

**FENTON VE ELEKTROKOAGÜLASYON
YÖNTEMLERİYLE FISTIK İŞLEME SANAYİ
ATIKSULARININ ARITIMININ İNCELENMESİ**

Serkan BAYAR

Doktora Tezi

**Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Prof. Dr. Recep BONCUKCUOĞLU
2014**

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**FENTON VE ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMLERİYLE
FISTIK İŞLEME SANAYİ ATIKSULARININ ARITIMININ
İNCELENMESİ**

Serkan BAYAR

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**ERZURUM
2014**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**FENTON VE ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMLERİYLE FISTIK
İŞLEME SANAYİ ATIKSULARININ ARITIMININ İNCELENMESİ**

Prof.Dr. Recep BONCUKCUOĞLU danışmanlığında, Serkan BAYAR tarafından hazırlanan bu çalışma 19/03/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak ~~oybirliği/oy çokluğu~~ (...) ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof.Dr M.Muhtar KOCAKERİM

İmza :

Üye : Prof.Dr. Sinan YAPICI

İmza :

Üye : Prof.Dr. Recep BONCUKCUOĞLU

İmza :

Üye : Prof.Dr. Ensar OĞUZ

İmza :

Üye : Doç.Dr.Alper Erdem YILMAZ

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu. 22.05.2014 tarih ve 21/662 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Atatürk Üniversitesi BAP projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No:2011/147

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Doktora Tezi

FENTON VE ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMLERİYLE FISTIK İŞLEME SANAYİ ATIKSULARININ ARITILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

Serkan BAYAR

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Recep BONCUKCUOĞLU

Bu tez çalışması kapsamında, Fenton, Elektrokoagülasyon (EK) ve Elektrofenton (E-Fenton) gibi ileri arıtma prosesleri ile Fıstık İşleme Sanayi atıksularından (FİSA) KOİ–TOK ve TF’ün arıtılabilirlik performansları araştırılmıştır. Çalışma kapsamında kullanılan atıksu Gaziantep ili sınırları içerisinde faaliyet gösteren ve fıstık üretimi yapan yerel bir işletmeden temin edilmiştir.

Çalışmanın ilk kısmında Al ve Fe plaka elektrotlar kullanılarak EK deneyleri yapılmıştır. Deneylerde prosese karışıma hızının, pH’nın, akım yoğunluğunun ve destek elektrolit konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Al plaka elektrotlarla gerçekleştirilen EK deneylerinin sonuçları Fe plaka elektrotlarla yapılan deney sonuçlarına göre çok daha yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. Al plaka ile gerçekleştirilen EK denemelerinde en yüksek giderme verimleri pH= 4’te, 200 rpm karıştırma hızında, 6 mA cm⁻² akım yoğunluğunda ve 180 dakika deney süresi sonunda 41.4 kWsaat m⁻³ enerji tüketilerek %60.1 KOİ, %45.5 TOK ve %71.5 TF olarak gerçekleşmiştir. Fe plaka elektrot kullanıldığında ise en yüksek giderme verimleri %46 KOİ, %36.1 TOK ve %66 TF olarak gerçekleşmiş ve bu denemede 34.2 kWsaatm⁻³ enerji tüketilmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında ise gerek işlem süresini kısaltmak, enerji tüketimlerini azaltmak gerekse daha yüksek giderim verimleri elde etmek için farklı ek işlemler uygulanması yoluna gidilmiştir. Bunun için. Fenton prosesi ile elektrokimyasal metot uygulamalarının bir arada gerçekleştirildiği metot olan E-Fenton prosesi uygulanmıştır. Proseste farklı H₂O₂, pH ve akım yoğunlukları denenmiş ve optimum şartlarda %80.7 KOİ, %57.6 TOK ve %88.9 TF giderimi gerçekleşmiştir. Son olarak Fenton oksidasyonu ile yapılan çalışmalarda ise istenen KOİ, TOK ve TF giderim verimlerinin elde edilmesi için atıksu pH değerinin, H₂O₂ konsantrasyonunun ve Fe⁺²’nin optimum miktarları belirlenmiştir. Optimizasyon çalışmaları sonucunda Fenton oksidasyonunda optimum şartlar; pH 3; 1.30 grL⁻¹ Fe⁺², 19.2 grL⁻¹ H₂O₂ konsantrasyonu olarak belirlenmiş ve bu şartlar altında KOİ, TOK ve TF giderim verimleri sırasıyla %79.9-%54 ve %88.7 olarak bulunmuştur.

Deneyisel çalışmalar sonucunda H₂O₂ oksidantının belirgin bir etkisi gözlenmiştir zira en yüksek giderme verimleri E-Fenton prosesi ile yapılan denemelerde elde edilirken en düşük giderme verimleri ise Fe plaka elektrot kullanılarak gerçekleştirilen elektrokoagülasyon denemelerinde elde edilmiştir. Fenton ve E-Fenton proseslerinde KOİ, TOK ve TF iki aşamada oksidasyon ve koagülasyon mekanizmaları yardımıyla giderilmiştir. Deneyisel çalışmalarda işletme maliyetleri de hesaplanmıştır. 1 litre atıksuyun arıtımı için Al plaka EK prosesinde 3.43 kr, Fe plaka EK prosesinde 1.904 kr, Fenton prosesinde 8.55 kr, E–Fenton prosesinde 7.72 kr olarak hesaplanmıştır.

2014, 176 sayfa

Anahtar Kelimeler: Fıstık işleme sanayi atıksuyu, fenton prosesi, elektrokoagülasyon, elektrooksidasyon, elektro-fenton

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

INVESTIGATION OF TREATMENT OF PISTACHIO PROCESSING INDUSTRY WASTEWATERS BY FENTON AND ELECTROCOAGULATION METHODS

Serkan BAYAR

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Recep BONCUKCUOĞLU

In this thesis study, the treatability performance of of Pistachio Processing Industry Wastewaters (PPIW) was investigated by using advanced treatment methods such as Fenton, Electrocoagulation (EC) and Electrofenton (E-Fenton). We have examined the effect of the following parameters on the removal of chemical oxygen demand (COD), total organic carbon (TOC) and total phenols (TP) removal efficiency. The wastewater used in this work was obtained from a local pistachio processing plant, located in the city of Gaziantep.

During initial stage of the study, Electrocoagulation experiment using Al and Fe plate electrodes were tested. As system parameters; electrode type, stirring speed, initial pH, current density, and supporting electrolyte concentration were chosen. Showed Al plate electrode electrocoagulation experiment that the best removal efficiency under the following conditions: electrolysis time 180 min, stirring speed 200 rpm, constant pH of wastewater 6 and current density 6 mA cm⁻². These experimental conditions under COD, TOC and TP removal efficiency have been obtained 60.1%, 45.5 and % 71.5 % respectively. Under this experimental conditions as over determined energy consumption was 41.4 kW-h.m⁻³.

At the second stage of this study, E-Fenton experiments were performed. The experiments were carried out at the different H₂O₂ dosages, current density and pH. The optimum experimental conditions, % 80.7 COD, % 57.6 TOC and % 88.9 TP removal efficiency have been obtained. Finally, Fenton experiments were conducted. The experiments were carried out at the different H₂O₂ dosages, Fe⁺² dosages and pH. Fenton experiments when the concentration Fe⁺² is 1.30 grL⁻¹, the concentration of H₂O₂ is 19.2 gr.L⁻¹ and the initial pH is 3, COD, TOC and TP removal efficiency has reached respectively %79.9, %54 and %88.7.

As a result of experiments, the highest efficiency treatment with E-Fenton process to the achievement of the lowest efficiency of Fe plate electrocoagulation treatment experiments conducted. The operational cost of Fenton, E-Fenton and Elektrocoagulation processing was estimated as 8.55, 7.72, 3.43 and 1.904 kr.L⁻¹.wastewater, respectively.

2014, 176 Pages

Keywords: Pistachio processing industry wastewater, fenton process, electrocoagulation, electrooxidation, electro-fenton

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmamın yürütülmesinde, çalışmamın her aşamasında ilgisi ve desteğini esirgemeyen, bilgi birikimi ve önerileri ile beni yönlendiren, göstermiş olduğu yakınlıkla destek olan değerli hocam Sayın Prof.Dr. Recep BONCUKCUOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarında özgün görüşleri ve tecrübeleri ile katkıları olan tez izleme komitesi üyeleri Sayın Prof. Dr. Sinan YAPICI'ya ve Sayın Doç. Dr. Alper Erdem YILMAZ'a ayırdıkları zamanları ve yakın ilgileri için teşekkür ederim. Laboratuvar çalışmalarındaki yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen ve her konuda bana destek olan çok sevgili dostlarım Sayın Arş. Gör. Baybars Ali FİL, Sayın Uzman Nejdett DEĞERMENCİ' ye içtenlikle teşekkür ederim. Ayrıca laboratuvar çalışmalarım sırasında dostluklarını gördüğüm Sayın Arş. Gör. Sinan KUL' a, Sayın Arş. Gör. İbrahim Cengiz'e ve Çevre Mühendisliği Bölümünde görev yapan tüm Araştırma Görevlisi Arkadaşlarıma ve Bölüm Elemanlarına teşekkürlerimi sunarım

2011/147 nolu projeyle bu çalışmama destek veren Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, bu zor çalışma sürecinde gösterdikleri fedakârlık ve manevi desteklerinden dolayı kıymetli eşime, beni sabırla bekleyen çalışmalarım boyunca ilgimi eksik ettiğim biricik kızım Zeynep Rüya'ya ve hayatımın her aşamasında destekleri ve sevgileriyle her zaman yanımda olan anneme, babama ve kardeşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Serkan BAYAR

Mart 2014

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Fıstığın Tanımı ve Tarihçesi.....	3
2.2. Dünyada Antep Fıstığı Yetiştiriciliği	4
2.3. Türkiye’de Antep Fıstığı Yetiştiriciliği	6
2.4. Fıstık İşleme Sanayisinin Akım Şeması	10
2.5. Fıstık Üretiminin Genel Aşamaları	11
2.5.1. Islatma	11
2.5.2. Kavlatma	11
2.5.3. Yıkama ve kabuk ayırma.....	13
2.5.4. Boş-Dolu Ayırma	14
2.5.5. Kurutma.....	15
2.5.6. Çıtlatma	16
2.5.7. Kavurma	17
2.5.8. Depolama.....	18
2.6. Çevre Mühendisliğinde Elektrokimyasal İşlemler	19
2.6.1. Elektrokimyasal proseslerde önemli olan bazı tanımlar.....	20
2.6.2. Elektrokoagülasyon prosesi.....	23
2.6.2.a. Elektrotlarda gerçekleşen reaksiyonlar.....	24
2.6.2.b. Elektrokoagülasyonun avantajları	29
2.6.2.c. Elektrokoagülasyonun dezavantajları.....	30
2.6.3. Elektroflotasyon (EF) prosesi.....	31
2.6.3.a. Elektroflotasyonda elektrotların pasifleşmesi	33

2.6.4. Elektrokimyasal oksidasyon.....	35
2.6.5. Elektro-Fenton yöntemi.....	37
2.6.5.a. Elektro-Fenton sisteminin avantajları.....	38
2.6.5.b. Elektro-Fenton sisteminin dezavantajları.....	39
2.6.5.c. Çalışma elektrotlarının özellikleri	40
2.6.6. Fenton Oksidasyonu	41
2.6.6.a. Fenton prosesinin avantajları.....	42
2.6.6.b. Fenton Siteminin Dezavantajları	43
2.6.7. Hidrojen peroksit (H ₂ O ₂).....	44
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	46
3.1. Çalışmada Kullanılan Atıksu ve Özellikleri.....	46
3.2. Denemelerin Yapıldığı Düzenekler.....	48
3.2.1. Elektrokoagülasyon ve Elektro-Fenton deneyleri	48
3.2.2. Fenton deneyleri	49
3.3. Yöntem (Deneysel İşlem).....	50
3.3.1. Elektrokoagülasyon ve Elektro-Fenton denemeleri	50
3.3.2. Fenton denemeleri	51
3.4. Fenton ve Elektro-Fenton denemeleri İçin Teorik Oksidant (H ₂ O ₂) / KOİ oranının hesabı.....	53
3.5. Analiz Metotları	54
3.5.1. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) analizi.....	54
3.5.2. Toplam organik karbon (TOK) analizi.....	55
3.5.3. Toplam fenolik madde tayini	57
3.5.4. I ₃ ⁻ Metodu ile H ₂ O ₂ Analizi.....	58
3.6. Deneysel Olarak Tespit Edilen Verilerin Hesaplanması için Kullanılan Eşitlikler	60
3.6.1. Giderim (arıtma) veriminin hesaplanması.....	60
3.6.2. Enerji tüketiminin hesaplanması	60
3.6.3. Akım yoğunluğunun hesaplanması	60
3.6.4. Anotta çözünecek maddenin mol miktarının hesaplanması	61
3.6.5. Anot elektrottaki teorik çözünme miktarının [MATE (g)] hesaplanması.....	61
3.6.6. Akım veriminin hesaplanması (E).....	61
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	62

4.1. Elektrokoagülasyon Prosesi ile Gerçekleştirilen Denemeler	62
4.1.1. Alüminyum elektrot ile gerçekleştirilen denemeler	62
4.1.1.a. Karıştırma hızının sistem performansı üzerine etkisi	62
4.1.1.b. Atıksu başlangıç pH'nın sistem performansı üzerine etkisi	66
4.1.1.c. Atıksu sabit pH'sının sistem performansı üzerine etkisi	76
4.1.1.d. Akım yoğunluğunun sistem performansı üzerine etkisi	80
4.1.1.e. Destek elektrolit konsantrasyonunun sistem performansı üzerine etkisi	86
4.1.2. Demir elektrot ile gerçekleştirilen denemeler	89
4.1.2.a. Karıştırma hızının sistem performansı üzerindeki etkisi	89
4.1.2.b. Atıksu başlangıç pH'sının sistem değişkenleri üzerine etkisi	94
4.1.2.c. Sabit pH'nın sistem değişkenleri üzerine etkisi	101
4.1.2.d. Akım yoğunluğunun sistem performansı üzerindeki etkisi	106
4.1.2.e. Destek elektrolit konsantrasyonunun sistem performansı üzerine etkisi	110
4.2. Elektro – Fenton Prosesi ile Gerçekleştirilen Denemeler	115
4.2.1. Elektro – Fenton (E-Fenton)	115
4.2.1.a. H ₂ O ₂ Konsantrasyonun Sistem Performansı Üzerine Etkisi	115
4.2.1.b. Atıksu başlangıç pH'sının sistem performansı üzerine etkisi	119
4.2.1.c. Akım yoğunluğunun sistem performansı üzerine etkisi	122
4.3. Fenton Prosesi ile Gerçekleştirilen Denemeler	125
4.3.1. Fe ⁺² konsantrasyonunun sistem performansı üzerine etkisi	125
4.3.2. H ₂ O ₂ Konsantrasyonun sistem performansı üzerine etkisi	127
4.3.3. Atıksu başlangıç pH'sının sistem değişkenleri üzerine etkisi	129
4.4. Proseslerde Oluşan Çamurun Karakterizasyonu	133
4.5. Kimyasal Kinetik	135
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	160
5.1. Alüminyum Elektrotlar Kullanılarak Yürütülen Elektrokoagülasyon Deneyleri	160
5.2. Demir Elektrotlar Kullanılarak Yürütülen Elektrokoagülasyon Deneyleri	164
5.3. Elektro-Fenton Prosesi Kullanılarak Yürütülen Deneyler	166
5.4. Fenton Prosesi Kullanılarak Yürütülen Deneyler	168
KAYNAKLAR	171
ÖZGEÇMİŞ	177

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A	Amper
Al	Alüminyum
Ce	t Anında Atıksuda Kalan Kirletici Konsantrasyonunu (mg L^{-1})
Co	Başlangıçta Atıksudaki Kirletici Konsantrasyonunu (mg L^{-1})
E	Akım verimi (%)
Fe	Demir
DEK	Destek elektrolit konsantrasyonu
EK	Elektrokoagülasyon
EF	Elektroflotasyon
$\text{HO}_2^\bullet$	Hidroperoksil Radikali
I	Akım Yoğunluğu (mA cm^{-2})
J	Akım Şiddeti (Amper)
k	Reaksiyon Hız Sabiti
kr	Kuruş
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
KH	Karıştırma Hızı
kW	Kilowatt
mA	Mili Amper
M_{AP}	Anot Elektrottaki Pratikte Çözünme Miktarı (mg)
M_{ATe}	Anot Elektrottaki Teorik Çözünme Miktarı (mg)
mg	Miligram
μS	Mikro siemens
pH_i	Atıksuyun Başlangıç pH'sı
$\text{pH}_{(is)}$	Atıksuyun Sabit pH'sı
$\text{OH}^\bullet$	Hidroksil Radikali
$\text{R}^\bullet$	Organik Radikal
R^2	Korelasyon Katsayısı
t	Zaman
T	Sıcaklık

TF	Toplam Fenol
TOK	Toplam Organik Karbon
v	Reaktördeki Toplam Çözelti Hacmi (m^3)
V	Uygulanan Potansiyel Fark (volt)
W	Enerji Tüketimi ($kWsaat\ m^{-3}$)
η	Arıtma Verimi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Kabuklu antep fıstığı.....	10
Şekil 2.2. Fıstık işleme sanayisi akım şeması	10
Şekil 2.3. Kavlatma işlemi	12
Şekil 2.4. Titreşimli elek.....	14
Şekil 2.5. Fıstık atık suyunun katı sıvı ayırımı	15
Şekil 2.6. Kurutmanın İçi.....	16
Şekil 2.7. Çıtlatma Yapan İnsanlar	17
Şekil 2.8. Bir elektroliz hücresinin şematik olarak gösterimi.....	21
Şekil 2.9. Elektrokoagülasyon hücresinde gerçekleşen olayların şematize gösterimi....	24
Şekil 2.10. Bir EC-EF prosesinin şematik görünümü.....	33
Şekil 3.1. Deney düzeneğinin şematik görünüşü	49
Şekil 3.2. Fenton denemelerinin gerçekleştirildiği deney düzeneği	49
Şekil 3.3. KOİ analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi	55
Şekil 3.4. TOK analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi	56
Şekil 3.5. TF analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi.....	58
Şekil 3.6. Hidrojen peroksit analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi	59
Şekil 4.1. Karıştırma hızının KOİ giderim verimine etkisi.....	63
Şekil 4.2. Karıştırma hızının TOK giderim verimine etkisi.....	64
Şekil 4.3. Karıştırma hızının TF giderim verimine etkisi	64
Şekil 4.4. Karıştırma hızının TOK-KOİ-TF giderim verimlerine etkisi.....	65
Şekil 4.5. Karıştırma hızının enerji tüketimi üzerine etkisi	66
Şekil 4.6. Atıksu başlangıç pH'sının KOİ giderim verimine etkisi	68
Şekil 4.7. Atıksu başlangıç pH'sının TOK giderim verimine etkisi	69
Şekil 4.8. Atıksu başlangıç pH'sının TF giderim verimine etkisi.....	70
Şekil 4.9. Alüminyumun ortam pH'sına bağlı olarak aktivite diyagramı.....	72
Şekil 4.10. Atıksu başlangıç pH'sının KOİ, TOK ve TF giderim verimlerine etkisi	74
Şekil 4.11. Atıksu başlangıç pH'sının enerji tüketimi üzerine etkisi.....	75
Şekil 4.12. Atıksu başlangıç pH'sının KOİ giderim verimine etkisi	76
Şekil 4.13. Atıksu başlangıç pH'sının TOK giderim verimine etkisi	77

Şekil 4.14. Atıksu başlangıç pH'ının TF giderim verimine etkisi.....	77
Şekil 4.15. Atıksu başlangıç pH'ının KOİ-TOK ve TF giderim verimlerine etkisi	79
Şekil 4.16. Atıksu başlangıç pH'ının enerji tüketimi üzerine etkisi.....	80
Şekil 4.17. Akım yoğunluğunun KOİ giderim verimine etkisi.....	81
Şekil 4.18. Akım yoğunluğunun TOK giderim verimi üzerine etkisi.....	81
Şekil 4. 19. Akım yoğunluğunun TF giderim verimine etkisi	82
Şekil 4.20. Akım yoğunluğunun enerji tüketimi üzerine etkisi	84
Şekil 4.21. Akım yoğunluğunun KOİ, TOK ve TF giderim verimleri üzerine etkisi.....	85
Şekil 4.22. Destek elektrolit konsantrasyonunun KOİ giderme verimi üzerine etkisi	87
Şekil 4.23. Destek elektrolit konsantrasyonunun TOK giderme verimi üzerine etkisi	87
Şekil 4.24. Destek elektrolit konsantrasyonunun TF giderim verim üzerine etkisi.....	88
Şekil 4.25. Destek elektrolit konsantrasyonunun KOİ, TOK ve TF giderim verimlerine etkisi	88
Şekil 4.26. Destek elektrolit konsantrasyonunun enerji tüketimi üzerine etkisi.....	89
Şekil 4.27. Karıştırma hızının KOİ giderim verimi üzerine etkisi.....	90
Şekil 4.28. Karıştırma hızının TOK giderim verimi üzerine etkisi	91
Şekil 4.29. Karıştırma hızının TF giderim verimi üzerine etkisi	91
Şekil 4.30. KOİ, TOK ve TF giderim verimlerine karıştırma hızının etkisi.....	92
Şekil 4.31. Karıştırma hızının enerji tüketimi üzerine etkisi	93
Şekil 4.32. Atıksu başlangıç pH'ının KOİ giderim verimi üzerine etkisi	94
Şekil 4.33. Atıksu başlangıç pH'ının TOK giderim verimi üzerine etkisi	95
Şekil 4.34. Atıksu başlangıç pH'ının TF giderim verimi üzerine etkisi.....	95
Şekil 4.35. Fe(II)'nin ortamın pH'sına bağlı olarak aktivite diyagramı	98
Şekil 4.36. Fe(III)'ün ortamın pH'sına bağlı olarak aktivite diyagramı	99
Şekil 4.37. KOİ, TOK ve TF giderim verimlerine atıksu başlangıç pH'ının etkisi	100
Şekil 4.38. Atıksu başlangıç pH'ının enerji tüketimi üzerine etkisi.....	101
Şekil 4.39. Atıksu başlangıç pH'ının KOİ giderim verimine etkisi	102
Şekil 4.40. Atıksu başlangıç pH'ının TOK giderim verimine etkisi	103
Şekil 4.41. Atıksu başlangıç pH'ının TF giderim verimine etkisi.....	103
Şekil 4.42. KOİ, TOK ve TF giderim verimlerine atıksu başlangıç pH'ının etkisi	104
Şekil 4.43. Başlangıç atıksu pH'ının enerji tüketimi üzerine etkisi	105
Şekil 4.44. Akım yoğunluğunun KOİ giderim verimine etkisi.....	107

Şekil 4.45. Akım yoğunluğunun TOK giderim verimine etkisi.....	107
Şekil 4.46. Akım yoğunluğunun TF giderim verimine etkisi	108
Şekil 4.47. KOİ, TOK ve TF giderim verimlerine akım yoğunluğunun etkisi.....	109
Şekil 4.48. Akım yoğunluğunun enerji tüketimi üzerine etkisi	110
Şekil 4.49. Destek elektrolit konsantrasyonun KOİ giderim verimi üzerine etkisi	111
Şekil 4.50. Destek elektrolit konsantrasyonun TOK giderim verimi üzerine etkisi	111
Şekil 4.51. Destek elektrolit konsantrasyonun TOK giderim verimi üzerine etkisi	112
Şekil 4.52. KOİ, TOK ve TF giderim verimlerine destek elektrolit konsantrasyonun etkisi	113
Şekil 4.53. Destek elektrolit konsantrasyonun enerji tüketimi üzerine etkisi.....	114
Şekil 4.54. H ₂ O ₂ konsantrasyonunun KOİ giderim verimine etkisi	116
Şekil 4.55. H ₂ O ₂ konsantrasyonunun TOK giderim verimine etkisi	117
Şekil 4.56. H ₂ O ₂ konsantrasyonunun TF giderim verimine etkisi.....	117
Şekil 4.57. Elektrokoagülasyon ve E-Fenton proseslerinin karşılaştırılması	118
Şekil 4.58. Atıksu başlangıç pH'sının KOİ giderim verimine etkisi	120
Şekil 4.59. Atıksu başlangıç pH'sının hızının TOK giderim verimine etkisi.....	120
Şekil 4.60. Atıksu başlangıç pH'sının hızının TF giderim verimine etkisi	121
Şekil 4.61. Akım yoğunluğunun KOİ giderim verimine etkisi.....	123
Şekil 4.62. Akım yoğunluğunun TOK giderim verimine etkisi.....	123
Şekil 4.63. Akım yoğunluğunun TF giderim verimine etkisi	124
Şekil 4.64. KOİ, TOK ve TF giderim verimlerine Fe ⁺² konsantrasyonu'nun etkisi.....	126
Şekil 4.65. KOİ, TOK ve TF giderim verimlerine H ₂ O ₂ konsantrasyonu'nun etkisi ...	128
Şekil 4.66. KOİ, TOK ve TF giderim verimine atıksu başlangıç pH'sının etkisi.....	130
Şekil 4.67. KOİ, TOK ve TF giderim verimine reaksiyon süresinin etkisi	133
Şekil.4.68. Elektrokoagülasyon Proseslerinde optimum deney şartlarında elde edilen çamurun partikül boyut dağılımları.....	134
Şekil.4.69. Al plaka elektrot kullanılarak gerçekleştirilen elektrokoagülasyon denemelerinde optimum olarak kabul edilen karıştırma hızında $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X) - t$ grafiği.....	153
Şekil 4.71. Al Plaka Elektrot ile Gerçekleştirilen elektrokoagülasyon deneyleri için optimum akım yoğunluğunda $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X) - t$ grafiği.....	154

Şekil 4.72. Al Plaka Elektrot ile Gerçekleştirilen elektrokoagülasyon deneyleri için optimum NaCl konsantrasyonunda $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X) - t$ grafiği	154
Şekil 5.1. Al plaka elektrot kullanılarak gerçekleştirilen denmelerde optimum olarak kabul edilen deney şartlarında elde edilen giderme verimleri ve enerji tüketim değeri.....	164
Şekil 5.2. Al plaka elektrot kullanılarak gerçekleştirilen denmelerde optimum olarak kabul edilen deney şartlarında elde edilen giderme verimleri ve enerji tüketim değeri.....	166

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Ülkeler İtibariyle Dünya Antepfıstığı Üretim Alanı	5
Çizelge 2.2. Ülkeler İtibariyle Dünya Antepfıstığı Üretimi	6
Çizelge 2.3. Bölgelere göre Türkiye Antep Fıstığı alanları, üretimi ve verimi	8
Çizelge 2.4. İllere göre Türkiye Antep Fıstığı alanları, üretimi ve verimi	9
Çizelge 2.5. Elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları	22
Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan fıstık işleme sanayi atıksularının karakterizasyonu.....	47
Çizelge 3.2. Fıstık İşleme Sanayi Atıksularının elektrokoagülasyon prosesi ile arıtılmasında prosese etki eden parametrelerin çalışma aralıkları ve sabit tutulan değişkenler (Alüminyum elektrot kullanılarak yapılan denemeler)	52
Çizelge 3.3. Fıstık İşleme Sanayi Atıksularının elektrokoagülasyon prosesi ile arıtılmasında prosese etki eden parametrelerin çalışma aralıkları ve sabit tutulan değişkenler (Demir elektrot kullanılarak yapılan denemeler)	52
Çizelge 3.4. Fıstık İşleme Sanayi Atıksularının Elektro-Fenton prosesi ile arıtılmasında prosese etki eden parametrelerin çalışma aralıkları ve sabit tutulan değişkenler (Demir elektrot kullanılarak yapılan denemeler)	53
Çizelge 3.5. Fıstık İşleme Sanayi Atıksularının Fenton prosesi ile arıtılmasında prosese etki eden parametrelerin çalışma aralıkları ve sabit tutulan değişkenler.....	53
Çizelge 4. 1. Atıksu başlangıç pH'sının zamanın fonksiyonu olarak değişimi	71
Çizelge 4. 2. Atıksu başlangıç pH'sının zamanın fonksiyonu olarak akım yoğunluğu ile değişimi	84
Çizelge 4. 3. Atıksu başlangıç pH'sının KOİ, TOK ve TF giderimlerine etkisini incelemek için yapılan denemelerde elde edilen verilerin zamana bağlı pH değişimi	96
Çizelge 4. 4. Akım yoğunluğu değerlerine karşılık çözünen Fe ⁺² miktarı	124

Çizelge 4. 5. Akım yoğunluğu değerlerine karşılık çözünen Fe^{+2} miktarı	132
Çizelge 4. 6. Al plaka elektrotlar ile yapılan Elektrokoagülasyon deneyleri sonucunda giderim hız sabitlerinin karıştırma hızı ile değişimi.....	139
Çizelge 4. 7. Al plaka elektrotlar ile yapılan Elektrokoagülasyon deneyleri sonucunda giderim hız sabitlerinin atıksu başlangıç pH'sı ile değişimi.	140
Çizelge 4. 8. Al plaka elektrotlar ile yapılan Elektrokoagülasyon deneyleri sonucunda giderim hız sabitlerinin atıksu sabit başlangıç pH'sı ile değişimi (kontrollü pH çalışmaları)	141
Çizelge 4. 9. Al plaka elektrotlar ile yapılan Elektrokoagülasyon deneyleri sonucunda giderim hız sabitlerinin akım yoğunluğu ile değişimi.....	142
Çizelge 4. 10. Al plaka elektrotlar ile yapılan Elektrokoagülasyon deneyleri sonucunda giderim hız sabitlerinin destek elektrolit konsantrasyonu ile değişimi	143
Çizelge 4. 11. Fe plaka elektrotlar ile yapılan Elektrokoagülasyon deneyleri sonucunda giderim hız sabitlerinin karıştırma hızı ile değişimi.....	144
Çizelge 4. 12. Fe plaka elektrotlar ile yapılan Elektrokoagülasyon deneyleri sonucunda giderim hız sabitlerinin atıksu başlangıç pH'sı ile değişimi.	145
Çizelge 4. 13. Fe plaka elektrotlar ile yapılan Elektrokoagülasyon deneyleri sonucunda giderim hız sabitlerinin atıksu sabit başlangıç pH'sı ile değişimi (kontrollü pH çalışmaları).	146
Çizelge 4. 14. Fe plaka elektrotlar ile yapılan Elektrokoagülasyon deneyleri sonucunda giderim hız sabitlerinin akım yoğunluğu ile değişimi.....	147
Çizelge 4. 15. Fe plaka elektrotlar ile yapılan Elektrokoagülasyon deneyleri sonucunda giderim hız sabitlerinin destek elektrolit konsantrasyonu ile değişimi	148
Çizelge 4. 16. E–Fenton deneyleri sonucunda giderim hız sabitlerinin atıksu başlangıç pH'sı ile değişimi.	149
Çizelge 4. 17. E–Fenton deneyleri sonucunda giderim hız sabitlerinin H_2O_2 konsantrasyonu ile değişimi.	150

Çizelge 4. 18. E–Fenton deneyleri sonucunda giderim hız sabitlerinin atıksu başlangıç pH'sı ile değişimi.	151
Çizelge 4. 19. Reaksiyon kinetiği için integre hız denklemleri ve regresyon katsayıları	152
Çizelge 4. 20. Al plaka elektrotlar ile yapılan Elektrokoagülasyon deneyleri sonucunda giderim hız sabitlerinin karıştırma hızı ile değişimi.....	155
Çizelge 4. 21. Al plaka elektrotlar ile yapılan Elektrokoagülasyon deneyleri sonucunda giderim hız sabitlerinin atıksu başlangıç pH'sı ile değişimi	156
Çizelge 4. 22. Al plaka elektrotlar ile yapılan Elektrokoagülasyon deneyleri sonucunda giderim hız sabitlerinin atıksu sabit başlangıç pH'sı ile değişimi (kontrollü pH çalışmaları)	157
Çizelge 4. 23. Al plaka elektrotlar ile yapılan Elektrokoagülasyon deneyleri sonucunda giderim hız sabitlerinin akım yoğunluğu ile değişimi.....	158
Çizelge 4. 24. Al plaka elektrotlar ile yapılan Elektrokoagülasyon deneyleri sonucunda giderim hız sabitlerinin destek elektrolit konsantrasyonu ile değişimi	159

1. GİRİŞ

Dünyada ve ülkemizde nüfustaki hızlı artış, insanlığın ihtiyaçlarını karşılamak için kurulan endüstriyel işletmelerin artmasına neden olmuştur. Bu durum, kara, su ve hava gibi çevresel ortamların kirlenmesini de beraberinde getirmiştir. Ayrıca bu endüstriyel tesislerden çıkan atıksuların alıcı ortamlarda yaptığı tahribatla birlikte görsel olarak ta olumsuz etkiler doğurmaktadır. Fıstık işleme endüstrisi de sözü geçen endüstrilerden bir tanesidir. Fıstığın işlenmesi sırasında kullanılan sular kirlenmiş olarak tekrar alıcı su ortamlarına geri verilmektedir. Bundan dolayı ülkemizde fıstık endüstrisinin gelişmesine bağlı olarak atıksu deşarjları gün geçtikçe daha büyük sorun haline gelmektedir. Mevcut teknolojiler deşarj limitlerinin sağlanmasında çoğu zaman yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle yeni arıtma alternatifleri göz önüne alınmalıdır.

Gelişmekte olan ülkelerde atık suların yalnızca %5'nin arıtılabilmesi, geri kalan endüstriyel ve evsel atıkların ise çevreye, özellikle de akarsulara ve yer altı sularına kontrolsüz olarak verilmesi ise başlı başına bir sorundur. Dünya nüfusunun yaklaşık üçte birinin (yaklaşık 2.3 milyar insanın) su arıtma tesisleri yoktur. Kalkınmakta olan ülkelerde sanayi atıklarının %70'i, kanalizasyonun %90'ı doğrudan su kaynaklarına deşarj edilmektedir. Ülkemizin ekonomik ve sosyal şartları göz önünde bulundurularak, Avrupa Birliği'ne giriş arifesinde ve uyum sürecinde sağlıklı bir çevre temini için ekonomik, hızlı ve dönüşümü yüksek, uygulanabilir atıksu arıtma sistemlerine duyulan ihtiyaç, hızla gelişen dünyaya entegre olma açısından bir zorunluluk olarak giderek daha fazla hissedilmektedir.

Organik madde içeren atıksuların arıtımında genellikle ilk yatırım maliyetleri düşük olan biyolojik arıtım tekniklerinin kullanılması tercih edilir, fakat endüstriyel atıksuların arıtımında tercih edilen mevcut biyolojik arıtma teknikleri; atığın uygun özellikte olmaması durumunda istenen verimde çalışamaması, ani toksik kirletici yüklemelerini tolere edememesi, uzun hidrolik kalış süreleri ve çok fazla alan gereksinimleri gibi birçok dezavantajlara sahiptir. Bundan dolayıdır ki bu dezavantajları ortadan kaldıracak daha etkili, ekonomik ve işletme kolaylığı sağlayan arıtım sistemlerinin geliştirilmesine ihtiyaç

duyulmaktadır. Son zamanlarda gerek su gerekse atıksuların arıtımında elektrokimyasal arıtım metotları ve ileri oksidasyon prosesleri; kolay kontrol edilebilmeleri, daha az yer kaplayan reaktörlerin kullanımı ve artan etkinlikleri sebebiyle son zamanlarda oldukça önem kazanmakta olan cazip bir arıtım teknolojileri olarak ön plana çıkmıştır.

Dünya antep fıstığı üretiminde Türkiye yıllık yaklaşık 128 bin ton ile İran ve ABD'den sonra 3.sırada yer almaktadır. Bu durum antep fıstığının ülkemiz ekonomisine katma değeri açısından önemini göstermektedir. Bununla birlikte fıstığın üretim prosesleri sonucu oluşan atıksular, çevre şartlarında bozunmayan, biyolojik olarak ayrışması güç, yüksek KOİ, TOK, yüksek fenol ve toksik organik kirlilikler içermektedir. Yaklaşık olarak 1 ton fıstığın elde edilebilmesi için yaklaşık 6 ton temiz su kullanılmaktadır. Buda ülkemizin yıllık üretimi göz önünde bulundurulduğunda ortaya çıkan atıksuyun oldukça düşündürücü olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla fıstık işleme endüstrisi atıksularının arıtılmasında atıksuyun içeriğindeki kirliliği nihai şekilde arıtabilecek ve elde edilen suyu tesis içinde yeniden kullanılabilir duruma getirebilecek yeni ve etkili arıtma proseslerinin kullanılmasını zorunlu hale getirmiştir. Bu yüzden fıstık işleme tesislerinin organize sanayi şeklinde bir arada bulunması çevre kirliliği probleminin çözümünü de kolaylaştıracaktır.

Bu tez çalışmasının amacı, kırmızı kabuklu Antep fıstığının işlenmesi sonucu oluşan atıksuda bulunan KOİ, TOK ve TF gibi kirlilik parametrelerinin hızlı ve ekonomik arıtılabilirliğinin, ileri oksidasyon proseslerinden olan ve hidroksil radikali ($\text{OH}^\bullet$) oluşumunu esas alan, Fenton, Elektro-Fenton ve en yaygın kullanılan elektrokimyasal metotlardan biri olan Elektrokoagülasyon prosesi ile arıtılabilirliğini belirlemeye çalışmak ve bunu sağlamak için çeşitli işletme şartlarına bağlı olarak en uygun arıtma imkânlarını tespit etmektir. Literatürde fıstığın işlenmesi sonucu oluşan atıksuların arıtılabilirliğine ilişkin yürütülmüş bir çalışmaya rastlanılamamıştır. Yapılan bu çalışma, literatürdeki bu alanda görülen boşluğun doldurulması için bir başlangıç olacaktır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Fıstığın Tanımı ve Tarihçesi

Dünyanın en eski sert kabuklu meyvelerinden biri olan Antep fıstığının kökeni Batı-Orta Asya ve Suriye'den Afganistan'a kadar olan bölgeleri kapsamaktadır. Ancak gerek besin değerinin yüksek olması ve gerekse lezzeti bu ürünün tarih boyunca dünyanın birçok ülkesine yayılmasına ve farklı bölgelerde yetiştirilmesine neden olmuştur.

Adının geçtiği ilk çağlardan itibaren kral sofralarında dahi kendine yer edinmiş olması, Antep fıstığının çok eskilerden beri kültür çeşitlerinin bulunduğu ve meyve değerinin bilindiğini göstermektedir. Nitekim antepfıstığının antik çağlarda saraylar ve elit sınıflar için bir ayrıcalık olarak görüldüğü bilinmektedir. Konu ile ilgili en eski kaynaklar, Antep fıstığının ilk olarak Eti'ler tarafından Güney Anadolu'da kültüre alındığını belirtmektedir. Birinci yüzyılın başlarında ise en önemli doğal yetiştirme alanlarından biri olan Suriye'den İtalya'ya götürülmüş, ardından eşsiz lezzeti ile diğer Akdeniz ülkelerine de yayılarak yetiştirilmeye başlanmıştır.

Pistacia cinsinin hemen bütün türlerine sert kabuklu fıstık dense de, bu isim doğru olarak sadece "Pistacia vera L." türüne verilir. Pistacia cinsi içerisindeki 10 veya daha fazla sayıdaki türlerden sadece Pistacia vera L. (Antep Fıstığı) ticari alanda değere sahip olup, kuruyemiş olarak alınıp satılan ve meyveleri yenen bir ürün olarak kabul edilir.

Antep fıstığı, dünyada kuzey ve güney yarım kürelerin 30–45° paralellerinin uygun mikro iklimlerinde yetiştirmekte olup dünya üzerinde iki vatanı vardır. Bunlardan biri Anadolu, Kafkasya, İran ve Türkmenistan'ın yüksek kısımlarını içine alan "Yakın Doğu Gen merkezi", diğeri ise Hindistan'ın kuzeyi, Afganistan, Tacikistan ve Pakistan'ın yer aldığı "Orta Asya Gen Merkezi'dir. Antep fıstığının kültür formlarının gen merkezinin ise Anadolu, İran, Suriye, Afganistan ve Filistin olduğu bildirilmektedir.

Bu ürün yazları uzun, sıcak ve kurak, kışları ise nispeten soğuk olan bölgelerde ekonomik olarak yetişmektedir. Yaz aylarında, meyvenin gelişebilmesi ve olgunlaşması için oldukça fazla ve uzun süre yüksek sıcaklığa, kış aylarında ise belli bir süre düşük sıcaklığa ihtiyaç göstermektedir.

Toprak olarak, derin kumlu-tınlı bünyede ve kısmen kireç ihtiva eden topraklarda iyi gelişmektedir. Bunun yanında, kök yapısı itibariyle başka hiçbir bitkinin yetişemeyeceği sahalarda yaşamını devam ettirebilmekte, hatta ürün de verebilmektedir. Ancak, dikilen fidanın çabuk gelişmesi, erken meyveye yatması, bol ve düzenli ürün verilmesi için toprak şartlarının istenilen nitelikte olması ve bakım işlerinin iyi yapılması gerekir. Normal şartlar altında ağaçlar, 5 ila 8 yıl arasında meyve vermeye başlarken tam randıman 15-20 yıldan önce alınamaz. Ayrıca fıstık ağaçları bir yıl meyve verdikten sonra ertesi yıl ya daha küçük meyve verirler ya da vermezler.

Antep fıstığı lezzetli ve besin elementlerince oldukça zengin bir meyvedir. Protein ve diğer elementlerce zengin oluşu, Antep fıstığını daha cazip hale getirmektedir. 100 gram Antep fıstığı sıfır kolesterol içermektedir. Ayrıca 100 gramında; 500 mg fosfor, 1020 mg potasyum, 136 mg kalsiyum, 158mg magnezyum, 5mg E vitamini, 7 mg C vitamini bulunmaktadır. Antep fıstığının kandaki kolesterol düzeyini düşürerek koroner kalp hastalığı riskini azaltmak, kan şekerinin yükselmesini önlemek gibi olumlu etkileri vardır. Ayrıca besleyici özelliğinin yanı sıra sadece çerez olarak değil, aynı zamanda şeker ve şekerli ürünler sanayisinde de hammadde olarak kullanılmaktadır (Yavuz 2011).

2.2. Dünyada Antep Fıstığı Yetiştiriciliği

Dünyada Yakın Doğu, Akdeniz bölgesi ve Asya'nın batı bölgelerinde olmak üzere yaklaşık olarak 4,5 milyon da alanda Antep fıstığı yetiştirilmektedir. 2010 yılı rakamlarına göre üretim alanlarının %55'i İran'dadır. İran'ı üretim alanlarından aldığı %11 pay ile ABD, %10 ile Tunus ve %9 ile Türkiye takip etmektedir. Suriye ve Çin'in üretim alanlarından aldığı paylar sırasıyla %7 ve %4'ken diğer dünya ülkelerinin payı %1'e dahi ulaşamamaktadır.

Çizelge 2.1. Ülkeler İtibariyle Dünya Antepfıstığı Üretim Alanı (000 da) (Faostat 2011)

Ülkeler	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
İran	2.747	2.805	2.950	2.989	4.314	4.400	4.440	4.500	2.515	2.515	2.515
ABD	302	316	336	356	376	425	445	465	478	510	517
Tunus	217	216	160	220	320	360	490	450	452	450	450
Türkiye	363	370	374	376	376	400	404	407	410	431	423
Suriye	285	311	331	356	348	355	370	380	381	380	297
Çin	120	150	176	163	137	160	157	175	180	200	196
Yunanistan	55	51	54	56	47	49	50	49	49	52	51
İtalya	36	36	36	36	36	36	33	37	35	35	34
Afganistan	27	27	27	32	20	22	22	23	22	20	21
Diğer	19	20	21	21	32	32	30	33	34	35	36
Dünya	4.172	4.301	4.465	4.606	6.006	6.240	6.440	6.519	4.555	4.627	4.540

Dünya Antep fıstığı üretiminde en önemli ülke İran'dır. İran'da fıstığın yaklaşık olarak %66'sı üretim alanlarının da %72'sinin yer aldığı Kerman eyaletinde üretilmektedir. Razavi Horosan Eyaleti üretim alanlarından aldığı %9 ve üretimden aldığı %12 pay ile İran'ın ikinci önemli eyaletidir. Üçüncü sırada ise üretim alanlarından aldığı %7 ve üretimden aldığı %12 pay ile Yezd eyaleti yer almaktadır.

İran'da oldukça farklı fıstık çeşitleri bulunmakla birlikte uluslararası ticarete konu olan dört önemli çeşit vardır. Bunlar; üretim alanlarının %40'ını oluşturan Fandoghi, %20'sini oluşturan Kalleh- Ghouchi, %15'ini oluşturan Akbari ve %12'sini oluşturan Ahmad-Aghaei olup sayılan son iki çeşit üretiminde artış gözlenen çeşitlerdir (Anonim 2011).

Antep fıstığı üretiminde İran'ı sırasıyla ABD ve Türkiye izlemektedir. ABD'de Antep fıstığı ağırlıklı olarak Kaliforniya eyaletinde yetiştirilmektedir. Bu ülkeye fıstık ilk olarak 1848 yılında İran'dan getirilmiştir. ABD'de Kirman ve Peter tipi fıstıklar ağırlıklı olarak yetişen çeşitler olup bu çeşitlere ilave olarak İbrahmim, Ohadi, Safidi, Şasti ve Vahidi çeşitleri de vardır (Kosteh and Urutyan 2003).

Antep fıstığı üretim alanları ve üretimi açısından Çin de önemli bir ülkedir. Ancak Çin’de yetiştirilen Antep fıstığı farklı bir biyolojik familyadan (*Pistacia Chinensis*) gelmekte olup, söz konusu ağacın meyveleri insan tüketimine elverişli değildir. Ancak üretimine ağırlık verilmiş olan bu bitki biyodizel yakıt üretimi çalışmaları için yetiştirilmektedir (Babadoğan 2007).

2010 yılı rakamlarına göre yaklaşık olarak 912 bin ton olan Antep fıstığı üretiminin %49’u İran tarafından gerçekleştirilmiştir. İran’ı %23 pay ile ABD izlerken, Türkiye %14 pay ile üçüncü büyük üreticidir. Antep fıstığı üretimi Suriye, Yunanistan, Afganistan, Tunus ve İtalya gibi ülkelerde de yapılıyor olmasına karşın söz konusu ilk üç ülke toplam üretiminin %87’sini karşılamaktadır.

Çizelge 2.2. Ülkeler İtibariyle Dünya Antepfıstığı Üretimi (000 ton) (Faostat 2011)

Ülkeler	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
İran	112	249	249	306	185	230	250	316	447	447	447
ABD	110	73	137	54	157	128	108	189	126	175	213
Türkiye	75	30	35	90	30	60	110	73	120	82	128
Suriye	40	37	53	48	21	45	73	52	53	61	57
Çin	22	26	28	30	32	34	36	38	40	45	49
Yunanistan	10	10	9	8	8	9	8	8	8	6	9
Afganistan	3	3	3	2	2	2	2	4	3	3	3
Tunus	2	1	1	1	2	2	3	3	3	3	3
İtalya	3	2	2	2	2	3	1	3	2	2	2
Diğer	1	1	1	1	4	2	2	2	2	2	2
Dünya	377	432	518	542	444	514	593	687	804	825	912

2.3. Türkiye’de Antep Fıstığı Yetiştiriciliği

Türkiye’de Antep fıstığı üretimi çok eskilere dayanmakta olup kültüre alınışı profesyonel anlamda yetiştirilişi 1948 yılında 114 dekar alan ile Ceylanpınar Devlet Çiftliği’nde başlamıştır. Günümüzde ise ağırlıklı olarak Gaziantep yöresinde yetiştirilmektedir. Türkiye Antep fıstığı üretiminde son on yıla kadar dünya ikincisi iken son yıllarda artık

bu konumunu ABD'ye kaptırarak üçüncü sıraya gerilemiştir. Bunun nedeni İran ve ABD'de Antep fıstığı yetiştiriciliğinin sulu koşullarda yapılıyor olmasıdır. Türkiye'de ise Antep fıstığı hangi bölgede olursa olsun o bölgenin en kötü durumuna sahip alanlarında yetiştirilmektedir. Ayrıca bu alanlar kıraç, kayalık ve yamaç alanlardır. Oysa kuru koşullarda dekar başına ortalama 60–80 kg verim alınırken sulu koşullarda verim dekar başına 260 kg'a kadar çıkabilmektedir.

Türkiye'de 2010 yılı rakamlarına göre yaklaşık olarak 2,2 milyon dekar alanda Antep fıstığı yetiştiriciliği yapılmakta olup istatistikî bölge birimleri sınıflandırmasına (IBBS1) göre Güneydoğu Anadolu Bölgesi toplam Antep fıstığı alanlarının %95'ine sahiptir. Bu bölgeyi üretim alanlarından aldığı %3 ve %1'lik paylar ile Akdeniz ve Ege Bölgeleri takip etmektedir. Diğer bölgelerde de Antep fıstığı alanları mevcut olmasına rağmen bu üç bölgenin toplamı toplam Antep fıstığı alanlarının %99'unu oluşturmaktadır. Antep fıstığı alanlarının iller bazında dağılımında ise Gaziantep 830 bin dekar ile toplam Antep fıstığı alanların %38'ine sahiptir. Gaziantep'i sırasıyla Şanlıurfa, Adıyaman ve Siirt illeri takip etmektedir. Şanlıurfa Antep fıstığı alanlarından aldığı %35 pay ile ikinci büyük ildir. Adıyaman'ın Antep fıstığı alanları toplam Antep fıstığı alanlarının %11'ini oluştururken Siirt'in sahip olduğu Antep fıstığı alanları da toplam alanların %9'udur. Bu illerin sahip olduğu Antep fıstığı alanları ise toplam Antep fıstığı alanlarının %93'ünü oluşturmaktadır.

Antep fıstığı üretimi incelendiğinde; üretimin 2010 yılı rakamlarına göre 128 bin ton olduğu anlaşılmaktadır. Antep fıstığı üretiminde ilk sırayı Güneydoğu Anadolu Bölgesi almaktadır. Bu bölge 117 bin ton üretim ile toplam üretimin %91'ini karşılamaktadır. Güneydoğu Anadolu Bölgesini sırasıyla Akdeniz ve Ege Bölgeleri izlemektedir. Bu bölgelerin toplam Antep fıstığı üretiminden aldığı pay ise %4 ve %3'tür. Söz konusu üç bölge toplam Antep fıstığı üretiminin %98'i ile neredeyse tamamını karşılamaktadır. Antep fıstığı üretiminin iller bazında dağılımında ise Gaziantep 56 bin ton üretim ile toplam antep fıstığı üretiminin %41'ini karşılamaktadır. Gaziantep'i 39 bin ton üretim ile toplam Antep fıstığı üretiminin %30'unu karşılayan Şanlıurfa takip etmektedir. Siirt ve

Adıyaman illeri ise yaklaşık olarak 11 bin ton'luk üretimleri ile toplam Antep fıstığı üretiminden %9'ar pay almaktadır.

Antep fıstığı, üretim ve dış ticaretinde yıllar itibariyle gözlenen dalgalanmalara rağmen son yıllarda gerek üretimde ve gerekse ihracatında gözlenen artışlarla Türkiye ekonomisi açısından önem kazanmış bir üründür.

Türkiye'de Antep fıstığı üretimi açısından önemli gelişmeler kaydedilmiş olmasına karşılık ihracatta istenilen düzeye gelinememiştir. Bu konuda başta ABD olmak üzere dünya pazarlarında yaşanan rekabet, İran fıstıklarının yasal olmayan yollarla Türkiye üzerinden ihraç edilmesi ve fiyatların yüksek olması gibi nedenlerin başlıca sorunlar arasında yer aldığı tespit edilmiştir (Oruç 2003).

Çizelge 2.3. Bölgelere göre Türkiye Antep Fıstığı alanları, üretimi ve verimi (2010) (Tük 2011).

Bölge Adı	Toplu meyveliklerin alanı	Üretim		Ağaç başına ortalama verim	Meyve veren yaşıta ağaç sayısı	Meyve vermeyen yaşıta ağaç sayısı	Toplam ağaç sayısı
	(dekar)	(ton)	%	(kg)			
Kuzeydoğu Anadolu	10	0	0,0	0	360	0	360
Ortadoğu Anadolu	1.977	392	0,3	5	86.791	17.884	104.675
Güneydoğu Anadolu	2.110.284	117.012	91,4	4	26.335.730	9.322.514	35.658.244
Batı Marmara	6.097	862	0,7	2	434.324	135.532	569.856
Ege	26.053	3.763	2,9	2	1.507.933	648.952	2.156.885
Doğu Marmara	50	47	0,0	5	9.735	1.025	10.760
Batı Anadolu	1.250	477	0,4	3	143.130	22.000	165.130
Akdeniz	66.328	5.354	4,2	5	1.083.749	409.200	1.492.949
Orta Anadolu	65	1	0,0	7	150	4.280	4.430
Batı Karadeniz	115	92	0,1	6	15.200	1.100	16.300
Türkiye	2.212.229	128.000	100,0	4	29.617.102	10.562.487	40.179.589

Çizelge 2.4. İllere göre Türkiye Antep Fıstığı alanları, üretimi ve verimi (2010) (Tüik 2011)

İller	Toplu meyveliklerin alanı	Üretim		Ağaç başına ortalama verim	Meyve veren yaşıta ağaç sayısı	Meyve vermeyen yaşıta ağaç sayısı	Toplam ağaç sayısı
	(dekar)	(ton)	%	(kg)			
Gaziantep	830.464	52.558	41,1	5	10.288.002	1.286.211	11.574.213
Şanlıurfa	773.649	38.925	30,4	4	9.856.180	4.322.180	14.178.360
Siirt	205.050	11.128	8,7	5	2.416.500	2.395.100	4.811.600
Adıyaman	235.369	10.828	8,5	3	3.094.870	683.380	3.778.250
Kahramanmaraş	61.000	4.317	3,4	5	807.500	268.500	1.076.000
Kilis	31.170	1.534	1,2	6	250.390	57.200	307.590
İzmir	6.058	1.141	0,9	5	218.300	146.200	364.500
Manisa	8.616	1.109	0,9	2	665.656	153.550	819.206
Mersin	5.071	991	0,8	4	260.379	136.940	397.319
Mardin	8.935	762	0,6	5	158.084	161.456	319.540
Çanakkale	4.694	757	0,6	2	374.176	25.810	399.986
Batman	22.130	723	0,6	4	172.310	351.150	523.460
Denizli	443	586	0,5	4	148.365	8.510	156.875
Diyarbakır	3.390	515	0,4	6	89.162	61.597	150.759
Diğer	16.190	2.126	1,6	-	817.228	504.703	1.321.931
Türkiye	2.212.229	128.00	100,0	4	29.617.102	10.562.487	40.179.589

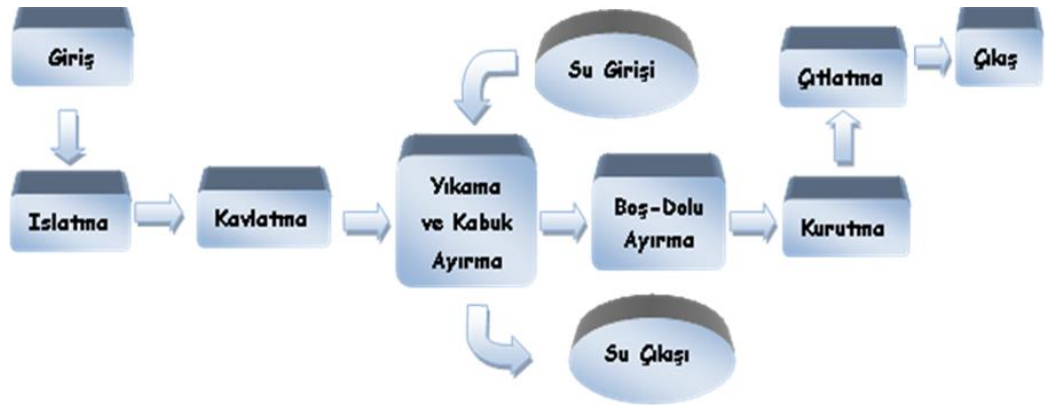
*Meyve alanları, plantasyon (toplu) alanlar olup, dağınık ağaçların alanları dahil edilmemiştir, Ağaç sayılarına dağınık ağaçlar dahildir.



Şekil 2.1. Kabuklu antep fıstığı

2.4. Fıstık İşleme Sanayisinin Akım Şeması

Antepfıstığının kırmızı dış kabuğunun soyulması birbirini izleyen 6 ayrı aşamadan oluşmaktadır. Bu aşamalar şematik olarak Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Fıstık işleme sanayisi akım şeması

2.5. Fıstık Üretiminin Genel Aşamaları

2.5.1. Islatma

Antepfıstığının üzerinde bulunan kırmızı (veya yeşil) kabuğunun, kemiksi sert kabuk üzerinden ayrılması işlemine kavlatma, bu şekilde kabuktan ayrılarak kemiksi kabukla kalan ürüne de “kavlak fıstık” denilmektedir.

Kavlatma işlemi, genellikle ürünün kurutularak depolanmasından sonra, tüketiciye ulaştırılmadan kısa süre önce yapılmaktadır.

Kuru antepfıstıklarında, kırmızı kabuğun kemiksi kabuklardan ayrılması zor olduğundan, bu kabuğun ıslatılması gerekmektedir. Kabuğun ıslatılması işlemi, sal adı verilen büyük havuzlar içinde, içilebilir nitelikteki suda bir süre bekletilmesi suretiyle yapılmaktadır. Bu havuzların standart bir ölçüsü olmamakla beraber, genellikle 2-5 ton kuru fıstık alabilecek kapasitede ve fıstıkların saldan çıkarılmasının kolay olması bakımından 1-1,5 m yüksekliğinde beton veya sacdan yapılmaktadır. Havuzlarda fıstıklar 5-6 saat kadar bekletilerek kırmızı kabuğun şişmesi sağlanmaktadır. Bu sürenin sonunda yumuşayan dış kabuk, kavlatma adı verilen bir proses ile üründen ayrılmaktadır. Dış kabuk ile ürünün ayrılması için ton ürün başına yaklaşık 6 m³ su kullanılmaktadır. Ülkemizde yıllık yaklaşık olarak 120.000 ton civarında Antep fıstığı yetiştirildiği göz önüne alınırsa, dış kabuğun üründen ayrılması için gerekli olan su hacmi oldukça düşündürücüdür. Islanan fıstıklar, havuzun alt tarafında bulunan tahliye borusu vasıtasıyla suyun boşaltılmasından sonra küreklerle havuzlardan çıkartılarak kavlatılmak için devlip taşına atılmaktadır.

2.5.2. Kavlatma

Kabuk soymanın 2. kademesi olan kavlatma, meyvede kırmızı kabuğun sert kabuktan ayrılarak çıkarılmasında en önemli kademeyi oluşturur. Bu nedenle kabuk soyulduktan sonra fıstığın adına da “kavlak fıstık” denilmektedir. Bu işlem ülkemizde genellikle kurutma ve depolamadan sonra işleme, pazarlama öncesi yapılır. A.B.D. ve İran’da

kavlatma meyve hasat edildiğinde yaşı iken yapılırken ülkemizde ise taze kavlatma yapılmamaktadır. Kavlak antepfıstıklarının kurutulmasına ve depolanmasına daha özen gösterilmelidir. Kavlak antepfıstıkları kuru kırmızı kabuklu antepfıstıklarına oranla daha fazla küf sporu enfeksiyonuna uğramaktadır. Kavlatma işleminde kırmızı kabuğun ayrılması devlip olarak adlandırılan sistemlerde ve modern kavlatma tesislerinde yapılmaktadır.



Şekil 2.3. Kavlatma işlemi

Kavlatma işlemi, değirmen olarak bilinen; düşey bir mil etrafında dönen silindirik bir taşla (devlip taşı), yatay sabit bir taş arasında sıkıştırılarak gerçekleştirilmektedir.

Islanıp gevşek bir yapı alan kırmızı kabuk, birisi hareketli iki taş arasında sürtünme ve sıkışma yoluyla sıyrılarak kemiksi kabuktan ayrılmaktadır.

Elektrik motoru ve diferansiyel sistemi sabit taşın altına yerleştirilmiş ve hareketli taşın hareket sahasının çevresine sacdan bir çerçeve eklenmiştir. Ayrıca, taş miline bir karıştırıcı eklenerek, fıstıkların otomatik olarak karıştırılmasını sağlarken diğer yandan

kırmızı kabuğun ayrılmasına yardımcı olmaktadır. Devliplere bir seferde 250 kg kadar antepfıstığı konulmaktadır. Devlipte kavlatma sırasında bazı fıstıklar kırılarak %1.0 oranında fire vermektedir.

Kavlatma tesislerinde yapılan kavlatma yönteminde ise; meyve su ile daha az bir süre temas etmekte, su sadece yıkama amacıyla kullanılmaktadır. Bu kavlatma makinasında da hareket yine bir elektrik motorundan alınmaktadır. Krom-nikel malzemeden yapılan bu makinalar 30-40 dakikada ortalama 400 kg kadar antepfıstığını kavlayabilmektedir. Kavlatma, antepfıstıklarının boşaltıldığı hazne içerisinde galvenize saçtan yapılan ve pütürlü bir yüzeye sahip olan rotörün dönüş hareketi sonucunda kabuklarının soyulması şeklinde gerçekleşmektedir. Kavlatma sonucu fıstık posaları ise rotör ile çerçeve arasındaki açıklıktan tahliye edilmektedir. Bu sistemde su meyve içerisine işlemediği için, tüm antepfıstığı işletmelerinin devlip usulünü bırakıp bu sisteme dönmesi ürün kalitesi yönünden çok büyük yararlar sağlayacaktır. İşletme sırasında oluşan atık suyun kirliliği bu üniteden kaynaklanmaktadır. Kavlatma esnasında günde ortalama olarak 200 ton atık su oluşmaktadır. Bu oran işletmenin büyüklüğüne bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir.

2.5.3. Yıkama ve kabuk ayırma

Devlipten alınan ürün, kırmızı kabukların tamamı ayrılmış değildir. Ayırma işlemi titreşimli eleklerde basınçlı su yardımıyla sağlanmaktadır. Sistemde bir elektrik motorundan alınan hareket, kayış-kasnak sistemi vasıtasıyla ve eksantrik bir sistem yardımıyla alternatif doğrusal harekete çevrilmekte ve bu hareket iki adet kol vasıtasıyla eleğe iletilmektedir. Bir miktar eğim verilen elek çalışırken, fıstığın elenmesi ve yıkanması işlemleri gerçekleştirilmekte ve aynı zamanda fıstık, bir uçtan diğer uca hareket ederek eleği terk etmektedir. Eleğin baş tarafında fıstıklar, burada kabukların alt tarafa geçmesiyle bir miktar temizlenmekte ve eleğin yarısından sonraki kısmın üst tarafına yapışmış olan tesisatla da su verilerek kavlak fıstığın yıkanıp temizlenmesi sağlanmaktadır. Titreşimli Elek; Bu eleklerde uzunluk 2-4 m arasında, genişlik ise 1-2 m

arasında değişmekte olup buradan elde edilen sert kabuklu fıstıklar içi boş ve dolu olanların ayırımı için havuzlara sevk edilmektedir.



Şekil 2.4. Titreşimli elek

2.5.4. Boş-Dolu Ayırma

Elekten çıkan yıkanmış kavlak fıstıklar, içinde bulunan boş fıstıkların ayrılması için, içi su dolu tekneye alınmaktadır. Bu tekneler, 70-80 cm eninde, 40 cm yüksekliğinde ve 150-200 cm uzunluğunda sacdan yapılırlar. Tekne içine alınan fıstıklardan dolu olanları suyun altına inmekte, içi tam dolu olmayan veya biraz hafif olan fıstıklar da içi boş olan fıstıklarla beraber su üstüne çıkmakta ve su üstündeki fıstıklardan boş fıstıkların ayrılması el maharetiyle yapılmaktadır.

Maalesef boş-dolu ayırma işlemi ülkemizde elle veya suyla yapılmaktadır. Bu işlem süratle yapılarak meyvenin su ile temasının mümkün olduğu kadar kısa sürede olması sağlanmalıdır. Fakat en ideal şekli mekanik olarak ayırmaktır.

Kavlatmadan gelen fıstık kabukları elendikten sonra pres işlemine tabi tutulur ve bu işlemle katı sıvı ayrımı yapılmış olur.

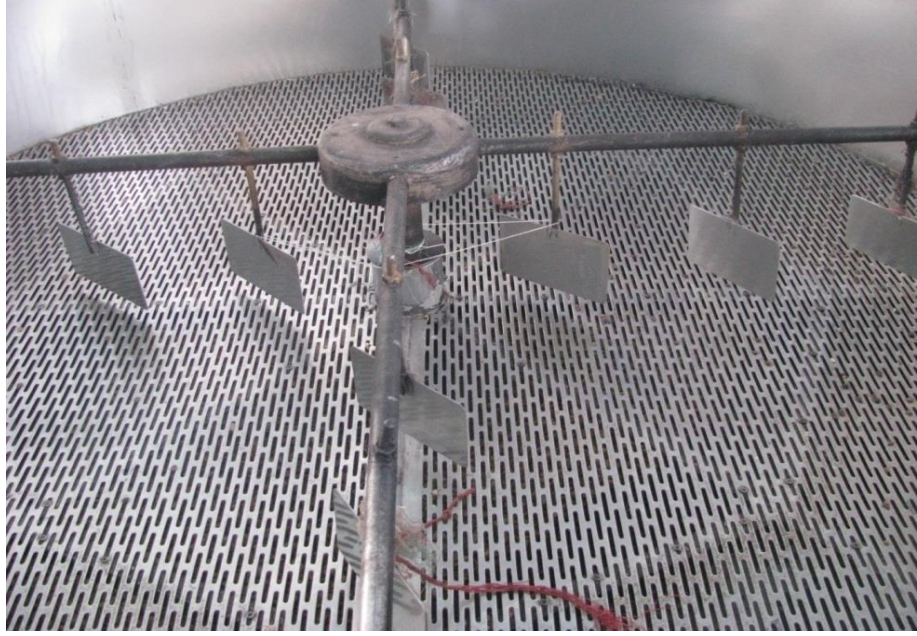


Şekil 2.5. Fıstık atık suyunun katı sıvı ayrımı

2.5.5. Kurutma

Ülkemizde hasat edilen meyveler sergi yerlerinde ayıklanıp, güneşte kurutulur. Sergi yerleri genellikle antepfıstığı bahçelerinin içerisinde. Yani hasat edilmiş taze antepfıstığının kırmızı kabuğundaki nem miktarı %78, sert kabuğundaki nem miktarı %24, iç meyvede ise bu oran %37'dir. Meyvenin tamamındaki toplam nem oranı %40-50 arasında değişmektedir. Uygun hava koşullarında sergi yerinde kurutmaya alınan antepfıstığı meyvelerindeki nem oranı 3-4 gün içinde %3-5'e düşmektedir. Nem oranı %6 olan antepfıstığı meyvesinin yumuşak kabuğu toplam ağırlığın %18.04, sert kabuk %37.93 iç ise %44.03'nü oluşturmaktadır. Sergi yerlerinde kurutma esnasında, meyvelerin toprakla temasının kesilmesi için kurutulacak antepfıstığı meyvelerinin bir bez üzerine serilmesi gerekmektedir. Kurutma işlemi ürün kalitesini doğrudan etkiler. Sergi yerlerinde kurutmaya alınan antepfıstıklarının, serim kalınlığı 3-5 cm'yi

geçmemelidir. İyi bir kurutma sağlamak için, yavaşça karıştırma yapılmalıdır. Karıştırma esnasında meyvenin kırmızı kabuğuna zarar verilmemelidir. Kurutulan fıstıklar, eleme ve boylama işlemi yapıldıktan sonra jüt çuvallara konulmalıdır.



Şekil 2.6. Kurutmanın İçi

2.5.6. Çıtlatma

Antep fıstığı meyvelerinin kemik dokusu meyvenin olgunlaşması sırasında kendiliğinden veya sonradan mekanik olarak açılmasına çıtlatma denir. Çıtlaklık, çeşit özelliğine göre değişim göstermektedir. Ancak normal kültürel tedbirlerin yapıldığı bahçelerden elde edilen ürünlerin genellikle %50-90'ı çıtlak olmaktadır. Çıtlaklık, çerezlik olarak tüketilen antepfıstıklarının kalitesinin en önemli kriterlerinden biridir. Bu nedenle çıtlak olmayan antepfıstıklarının mekanik veya elle çıtlatılması gerekir.



Şekil 2.7. Çıtlatma Yapan İnsanlar

Çıtlatma işlemi özel antepfıstığı penseleri ve çekiçlerle ev ve işletmelerde çocuklar ve kadınlar tarafından yapılmaktadır. Bir işçi günde 15-20 kg antepfıstığı çıtlatabilmektedir.

2.5.7. Kavurma

Antepfıstığının en yaygın tüketimi kavrulmuş tuzlu Antep fıstığı şeklindedir. Kavrulmuş tuzlu antepfıstığı, kavlak çıtlak antepfıstıklarının, belirli sıcaklık derecesinde, belirli tuz oranında, belirli süre karıştırılarak kavrulmasıyla elde edilir. Kavurmadan önce antepfıstıklarında boylama yapılırsa meyvelerin ısı ve tuz oranlarında bir örneklik sağlanmış olur. Boylama, antepfıstıklarına albeni kazandırdığından mutlaka yapılmalıdır. Antepfıstıkları kavrulmadan önce, ön ısıtmaya tabi tutulmalıdır. İşletmeler kendi usullerine göre ısıtma sürelerini ayarlamaktadır. Isıtılan antepfıstıklarına katılan tuz miktarları da işletmelere göre değişmektedir. Bazı işletmeler antepfıstığı miktarının 1/4' ü veya 1/5' i kadar tuzu, kavurma kazanlarına koymakta ve tuz azaldıkça ilaveler yapılmaktadır. Bu şekilde hazırlanan fıstıklar genellikle fazla tuzlu olmaktadır. Dış satım için hazırlanan antepfıstıkları tuz oranları iç piyasa için hazırlananlara oranla daha düşük

tutulmaktadır. Kavrulmuş antepfistıklarının tuz oranları genellikle %1 civarında olmaktadır. Bu oranın sağlanmasının en uygun yolu %25 olarak hazırlanmış tuz çözeltilerinde antepfistığının 5-10 dakika bekletilmesiyle sağlanabilmektedir (Yaman 2000). Antepfistığı Araştırma Enstitüsünde yerli antepfistığı kavurma parametreleri üzerine yapılan bir çalışmada uygun kavurma sıcaklığının 130 °C, en uygun uygulama zamanının 25 dakika olduğu tespit edilmiştir.

Gaziantep'te tuzlu antepfistığı yapan işletmelerde, yaklaşık 25 adet kavurma kazanı bulunmakta, kavurma kazanlarının kapasiteleri 200 kg kadardır. Antepfistığı kavurma kazanlarından çıkan antepfistıklarının soğutma şekli ve süresi de antepfistığının kalitesi üzerinde etkili olmaktadır.

Soğuma işlemi işletmelerde farklı şekilde uygulanmakta bazı işletmelerde serilerek soğutulurken, bazılarında ise üst üste yığılarak bir gece bu şekilde bekletilmekte yavaş yavaş soğutulması sağlanmaktadır.

2.5.8. Depolama

Kırmızı kabuklu antepfistığı, hasattan hemen sonra kavlatılmadan veya kavlatılarak satılmayacaksa, sergi yerlerinde kurutulduktan sonra, işlenip pazarlayıncaya kadar jüt çuvallara veya 50-70 kg'lık kanaviçe çuvallarla ambarlarda muhafaza edilmektedir. Ülkemizde modern donanımlı antepfistığı muhafaza depoları yoktur. Antepfistığı genellikle, ev veya işletmelerin kullanılmayan bir bölümünde ya da ucuz kiralanan boş dükkân veya ambarlarda muhafaza edilmektedir. Antepfistığı meyvelerinin üzerindeki kırmızı kabuğu ile muhafaza edilmesi, meyveyi dış etkenlerin zararlarından korumakta ve güvelenmeyi engellemektedir.

Kuru kırmızı kabuğuyla kurutulan fistıklar uygun depo şartlarında uzun süre (2-3 yıl kadar) bozulmadan saklanabilmektedir. Kavlak antepfistıkları ise, uzun süre depoda bekleyememekte ve yaklaşık olarak 3-4 ay sonra güvelenmeye ve kurtlanmaya başlamaktadır.

2.6. Çevre Mühendisliğinde Elektrokimyasal İşlemler

Günümüzde, endüstriyel aktivitelerdeki artışa paralel olarak su kaynakları sürekli bir kirlenmeye maruz kalmaktadır. Doğada alternatifi olmayan suyun artan ihtiyaçları karşılayabilmesi, bu kaynakların korunması ve verimli kullanımının yanı sıra, kullanılmış suların geri kazanılmasının da sağlanması gereklidir. Bu nedenle su kaynaklarındaki kirliliğin giderilmesi amacıyla çeşitli arıtım yöntemleri geliştirilmiştir. Biyolojik arıtımın mikroorganizmalar üzerine toksik etkisi, proses kontrolünün zorluğu, çamur miktarındaki fazlalık, kimyasal madde tüketiminin veya maliyetinin yüksekliği, verim düşüklüğü, arıtım için ihtiyaç duyulan tesis alanı büyüklüğünün fazla olması gibi birçok sınırlandırıcı dezavantajından dolayı, son yıllarda atıksuları arıtmak için elektrokimyasal arıtım prosesleri de artık literatürde yerini almaya başlamıştır. Elektrokimyasal arıtım yöntemleri, çeşitli avantajları olan, geniş perspektifli yöntemler olarak kabul edilmektedirler. Kolay kontrol edilebilmeleri, kısa sürede maksimum düzeyde kirliliği azaltmaları, işletimlerinin kolay olması, basit ve düşük maliyetli ekipmanlarla yapılması, kimyasal madde kullanımlarının sınırlı düzeyde olması, buna bağlı olarak da daha az çamur oluşması; (Gao *et al.* 2005) gibi özelliklerinden dolayı su ve atıksu arıtımında kullanımları da gün geçtikçe yaygınlaşmaktadır.

Elektrokimyasal prosesleri çevre kirliliği problemlerini önlemede ve çözümede ön plana çıkaran esas kriterler şu şekilde özetlenebilir (Rajeshwar *et al.* 1994):

Çok yönlülük: Elektrokimyasal prosesler birçok çevre probleminin çözümünde doğrudan veya dolaylı olarak kullanılabilir. Elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme sonucu, çözeltilerin derişik hale getirilmesi veya seyreltilmesi yani faz ayırmaları gerçekleştirilir. Sonuç olarak birçok kirleticinin ve maddenin çok düşük konsantrasyonlara kadar bile ayrılması söz konusudur.

Enerji etkinliği (verimliliği): Elektrokimyasal işlemler, genellikle elektrokimyasal olmayan işlemlerden daha düşük enerjiye ihtiyaç duyarlar (Isıl yakma gibi).Uygulanan potansiyeller kontrol edilebilir. Ayrıca zayıf akım dağılımından, voltaj düşüşlerinden ve

yan reaksiyonlar nedeniyle meydana gelebilecek güç kayıplarını en aza indirmek için elektrot ve hücreler dizayn edilebilir.

Otomasyona uygunluk: Elektrokimyasal işlemlerde kullanılan elektriksel değişkenler (voltaj ve akım) işlemin otomatik kontrolünü, otomasyonu ve veri alımını kolaylaştıran özelliklere sahiptir.

Çevresel uygulamalara uygunluk: Bu işlemlerde kullanılan reaktif “Temiz Reaktif” olarak bilinen elektrondur ve ilave bir reaktif gerektirmez. Bu işlemlerin çoğu yüksek seçiciliğe sahiptir ve istenmeyen yan ürünlerin oluşumunu önlemede kullanılabilir.

Maliyet etkinliği (verimliliği): Gerekli olan teçhizat ve işlemler genellikle basittir ve iyi dizayn edilirse ucuzdur.

2.6.1. Elektrokimyasal proseslerde önemli olan bazı tanımlar

Elektrokimyasal arıtma yöntemlerine geçmeden önce elektroliz ve standart elektrot potansiyeli (redoks potansiyelleri) terimlerinin bilinmesi gerekmektedir. 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 and Walsh 1990; Can 2010). Bir elektroliz hücresinin şematik olarak görünüşü Şekil 2.10’da, anot ve katot da gerçekleşen reaksiyonlar ise Çizelge 2.5’de verilmiştir (Larue and Vorobrew 2003).

Elektroliz; elektrik iletkenliğinin olduğu elektrolitik ortamda bir bileşiği bileşenlerine ayırmak veya elektrolitik çözeltideki katyonları katot olarak seçilen eşya üzerine kaplamak amacıyla sıkça kullanılan bir elektrokimyasal yöntemdir.

Bir elektroliz hücresinden 1 Faraday (96485 kulon) elektrik akımı geçirildiğinde anottan 1 eşdeğer gram madde (anot metali iyonu) açığa çıkar (veya eşdeğeri kadar O₂ gazı veya

yükseltgen formlar oluşur) ve katotta 1 eşdeğer gram madde indirgenir (veya eşdeğeri kadar H₂ gazı veya indirgen formlar oluşur)

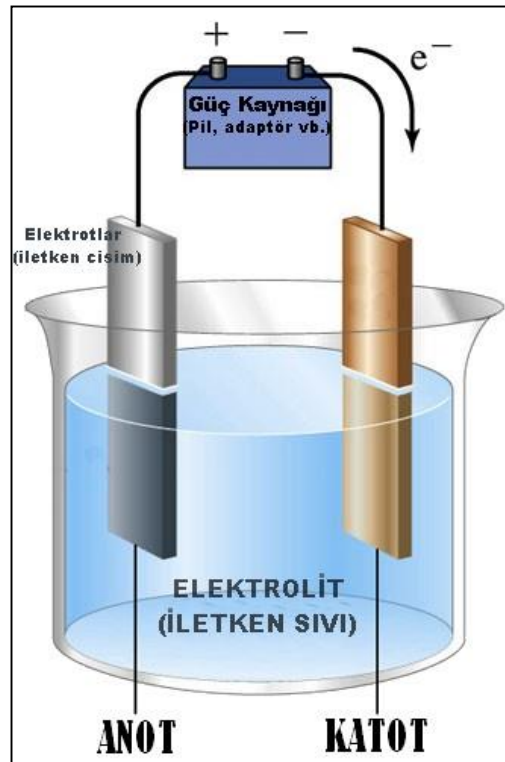
$$M^+ = \frac{e * I * t}{96.500} \quad (2.1)$$

Burada;

e: eşdeğer gram (ekivalent miktar = mol ağırlığı/etki değeri)

I: Akım şiddeti (amper)

t: Elektroliz süresi (saniye)



Şekil 2.8. Bir elektroliz hücresinin şematik olarak gösterimi

Çizelge 2.5. Elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları

Anot Reaksiyonları	Katot Reaksiyonları
•Anot elektron verir	•Katot elektron alır
•Anotta oksidasyon (yükseltgenme)	•Katotta redüksiyon (indirgenme)
• Anodik çözünme: $Al \rightarrow Al^{+3} + 3e^{-}$	•Katodik birikme: $Cu^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Cu$
•Anyonlar anotta toplanır	•Katyonlar katotta toplanır
•Anolit bölge oluşur	•Katolit bölge oluşur
•Anotta oksijen gazı çıkar $2H_2O + 4e^{-} \rightarrow O_{2\uparrow} + 4H^{+}$	•Katotta hidrojen gazı çıkar $2H_2O + 2e^{-} \rightarrow H_{2\uparrow} + 2OH^{-}$
•Ortamda klor var ise: $2Cl^{-} + 2e^{-} \rightarrow Cl_{2\uparrow}$	•Gaz redüksiyonu: $O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O$

Elektrokimyasal prosesler henüz tam anlamıyla ticari uygulamalara dönüştürülemediği için. Bu konuda laboratuvar ve pilot ölçekli olarak çalışmalar mevcuttur. Çevre Mühendisliğinde içme ve atıksu arıtımına yönelik olarak yaygın kullanılan elektrokimyasal prosesler 3 şekilde gerçekleşmektedir:

- Elektrokoagülasyon
- Elektroflotasyon
- Elektrooksidasyon

2.6.2. Elektrokoagülasyon prosesi

Elektrokoagülasyon, çözünebilen ve pıhtılaştırıcı özelliğe sahip metal (alüminyum ve demir gibi) bir elektrodun kullanıldığı elektrokimyasal atıksu arıtım sürecidir (Koparal *et al.* 1999). Elektrokoagülasyon kullanılan elektrot malzemesinin elektriksel olarak çözünmesiyle koagülantların oluşturulması prensibine dayanır. Elektrokoagülasyon ile kimyasal koagülasyon arasındaki fark alüminyum veya demirin ortama ilave edilme şeklidir (Donini *et al.* 1994; Yıldız 2003). Elektrokoagülasyon da, pıhtılaşma ve çökeltme mekanizmaları sisteme kimyasal madde ilavesi ile değil, elektrokimyasal reaktördeki elektrotlar aracılığı ile gerçekleştirilmektedir (Koparal *et al.* 1999). Dolayısıyla elektrokoagülasyon; kolloidlerin, süspansiyonların ve emülsiyonların elektriksel yüklerden etkilenmesi prensibine dayanır.

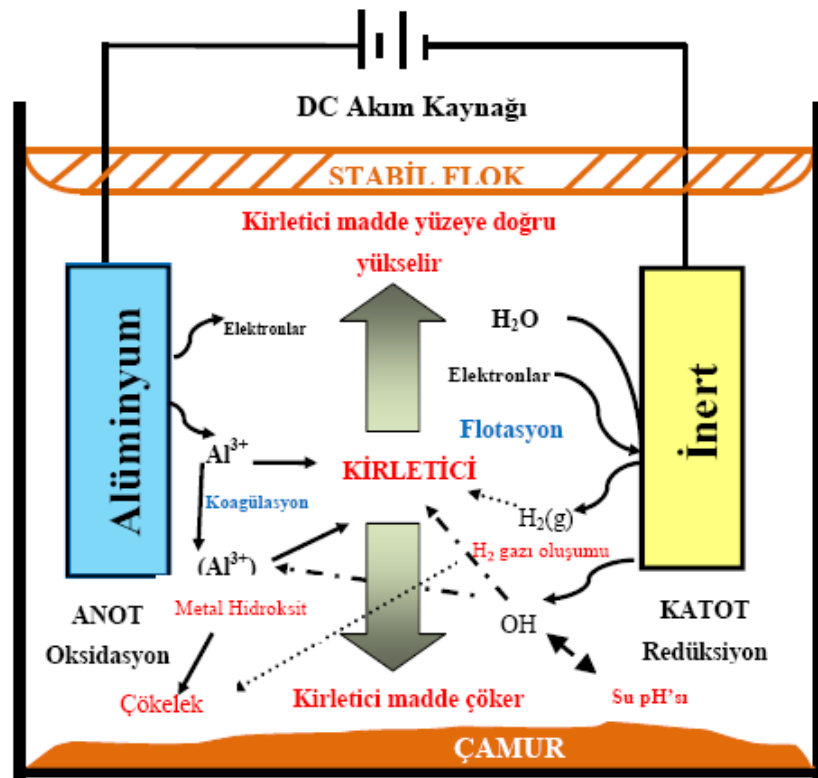
Elektrokoagülasyon prosesi, metal içerikli atıksular, yağlı atıklar, tekstil boyar maddeleri, flor bileşikler, polimerik atıklar, organik maddeler, süspanse partiküller, nitrat, fenolik bileşikler, arsenik, lignin ve EDTA gibi dirençli organik kirleticiler ve besin endüstrisi atıksuları gibi birçok endüstriyel atıksu arıtım tekniği için kullanılmaktadır. Bu uygulamaların yanı sıra, elektrokoagülasyon arıtım tekniği, içme sularının arıtımı için de kullanılabilir.

Elektrokimyasal çözünme neticesinde anotta metal iyonlar oluşurken, katotta hidrojen gazı serbest hale geçer ve ortamdan uzaklaşır. Katot yüzeyinde serbest hale geçen hidrojen gazı ortamdan uzaklaşırken, floküle olmuş partiküllerin su yüzeyine hareket etmelerine de yardımcı olur.

Elektrokoagülasyon işleminde elektrot malzemesinin seçimi, sistemin verimi üzerine çok önemli etkiye sahiptir. Bu sebeple uygun elektrot malzemesinin tercih edilmesi hayati önem arz eder. En yaygın elektrot malzemeleri demir ve alüminyumdur. Her iki malzeme de özellikle ucuz, kolay bulunabilen ve etkili elektrot malzemeleridir (Yıldız 2003).

2.6.2.a. Elektrotlarda gerçekleşen reaksiyonlar

Basit bir elektrokoagülasyon reaktörü bir anot ve bir katottan oluşur. Bir güç kaynağından potansiyel uygulandığında; anot malzemesi oksidasyona maruz kalırken, katotta elementel metaller indirgenmeye uğrarlar. Belirtilen elektrokimyasal işlemler aşağıda Şekil 2.10'da şematize edilmiştir.



Şekil 2.9. Elektrokoagülasyon hücresinde gerçekleşen olayların şematize gösterimi

Elektrot malzemesi olarak alüminyum kullanıldığında elektrot reaksiyonları (Mollah *et al.* 2001):

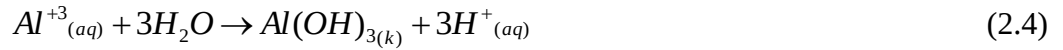
Katotta;



Anotta;



ve çözeltide;



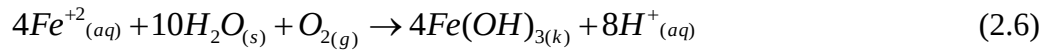
şeklinde özetlenebilir.

Ayrıca elektrot malzemesi olarak demir kullanılması durumunda ise reaksiyonlar katotta (2.2) no'lu reaksiyon oluşurken anot ve çözelti reaksiyonları aşağıdaki gibidir;

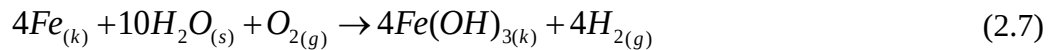
Anotta;



Çözeltide;



ve sonuç olarak toplam reaksiyon ise;



Yukarıdaki reaksiyonlardan görüldüğü üzere elektrokoagülasyon; yumaklaşma ve yüzdürme işlemlerinin bir bileşimidir. Katottan çıkan hidrojen gazı kabarcıkları, oluşan yumaklara yapışarak onların yüzeye iletilmelerine zorlar ve bu sonuç elektrokagülasyon işlemine elektroflotasyonun eşlik ettiğinin bir göstergesidir (Jiang *et al.* 2002).

Elektrot olarak demir ve alüminyum kullanıldığında, oluşan Fe^{+3} ve Al^{+3} iyonları hemen hidroksit ve/veya polihidroksitlerin üretiminin gerçekleştiği ileri reaksiyonlara maruz kalırlar. Örneğin; Al^{+3} iyonları $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{+2}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}^{+2}$ oluşturabilir ve hidroliz ürünleri geniş bir pH aralığında $\text{Al}(\text{OH})^{+2}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{+4}$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{+3}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{+4}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{+4}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{+7}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{+5}$ gibi birçok monomerik ve polimerik türleri oluşturabilirler. Benzer şekilde, demir elektrodun elektrokimyasal oksidasyonu sonucu oluşan Fe^{+3} iyonları sucul ortam pH'sına bağlı olarak, monomerik $\text{Fe}(\text{OH})_3$ iyonlarını ve $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{+2}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{+4}$ ve $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4^{+4}$ polimerik iyonlarını oluşturabilir. Bu hidroksit/polihidroksit/polihidroksimetallik bileşikler, koagülasyona sebep olan zıt yüklü iyonların yarattığı etki kadar disperse olmuş partiküller için güçlü etkiye sahiptir.

Elektrokoagülasyon prosesi sırasıyla anotta ve katotta açığa çıkan O_2 ve H_2 gaz kabarcıklarından dolayı elektroflotasyon prosesi ile yakından alakalıdır. Genelde elektrokoagülasyon prosesinde oluşan kabarcıklarının sucul ortamda normal hava kabarcıklarından çok daha küçük olduğuna inanılır ve kabarcık çaplarının küçük olması sucul ortamdaki partiküllerin yapışması için daha büyük yüzey alanı oluşturacağı için, elektroflotasyon prosesinin ayırma etkinliğinin daha iyi olmasını sağlar.

Elektrokoagülasyon prosesinin performansını artırmak için elektrotların polaritesini değiştirmek gerekir. Bununla birlikte, iki elektrotlu elektrokoagülasyon hücreleri gerekli olan metal iyonların çözünmesi için daha büyük yüzey alanına ihtiyaç duyulacağı için atıksu arıtımı için uygun değildir. Bu prosenin performansının artırılması paralel ya da seri bağlı monopolar elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilebilir. Paralel bağlı hücreler, iki paralel elektrot ve bir doğru akım güç kaynağı arasına yerleştirilmiş iletken metal plaka çiftlerinden oluşur. Seri bağlı hücrelerdeki monopolar elektrot düzenlemesi, elektriksel olarak birçok elektrota bağlı tek bir hücreye benzer. Elektrokoagülasyon prosesinde kullanılan iletken metal elektrotlar genelde kurban elektrot olarak adlandırılır. Kurban elektrotlar, anodun çözünme potansiyel farkını düşürür ve katotta elementel metalin indirgenmesini azaltır. Kurban elektrot ve katot aynı tür metalden yapılabileceği gibi farklı tür metallerden de seçilebilir.

Elektrokoagülasyon atıksuya iyon sağlayan çözünebilir elektrotlar kullanan birçok fiziksel ve kimyasal olayın gerçekleştiği karmaşık bir prosestir. Arıtılacak atıksuyun içine aşınan elektrotların kattığı aktif koagülant çekirdeklerin (Genellikle alüminyum veya demir katyonları) etrafını sarmalayan negatif yüke sahip emülsifiye maddeler, askıda katı maddeler ve koloidal maddelerin meydana getirdiği pıhtılar elektriksel alanda yumaklaşarak çökelirler. Elektrokoagülasyonun genel mekanizmasında koagülasyon, adsorbsiyon, çöktürme ve flotasyon prosesleri bulunur (Ihara *et al.* 2004).

Suyun elektrot kullanılarak elektrokimyasal arıtılması kavramı ilk olarak 1889 yılında İngiltere’de ortaya atılmıştır. Fakat çözünen alüminyum ve demir elektrot kullanılarak su arıtımına yönelik patent ilk olarak 1909 yılında Amerika’da alınmıştır.

Elektrokoagülasyon mekanizmalarının etkinliğini atıksuyun kirlilik yükü, partiküllerin büyüklüğü, suyun iletkenliği, pH değeri ile elektrot tipi, akım yoğunluğu ve elektroliz süresi belirler.

Elektrokoagülasyon işleminde üç basamağın gerçekleşmesi gerekir;

1. Anodun elektrolitik olarak yükseltgenmesi sonucu yumaklaştırıcının oluşması,
2. Kirleticilerin partiküler süspansiyonunun destabilizasyonu ve emülsiyonların kırılması,
3. Destabilize olmuş bileşenlerin yumak oluşturmak üzere bir araya gelmeleri.

Kirleticilerin ve süspanse haldeki partiküllerin destabilizasyon mekanizması ve emülsiyonların parçalanma mekanizması farklı aşamalarda gerçekleşir ve aşağıdaki gibi özetlenebilir:

Kurban elektrotun oksidasyonu ile iyonların karşılıklı etkileşimleri sonucunda yüklü türler etrafındaki difüze çift tabakanın sıkıştırılması.

Kurban elektrotun elektrokimyasal olarak çözünmesi sonucu üretilen zıt yüklü iyonlar vasıtası ile atıksuda bulunan iyonik türlerin yük nötralizasyonu. Bu zıt yüklü iyonlar partiküller arasındaki elektrostatik itmeyi azaltır ve prosesteki sıfır yük koagülasyonun oluşmasına sebep olur.

Flok oluşumu: Koagülasyonun bir sonucu olarak oluşan floklar, su ortamında mevcut kolloidal partikülleri yakalayan ve hapseden bir çamur yorganı oluşturur. Katı oksitler, hidroksitler ve oksihidroksitler kirletici türlerin adsorpsiyonu için aktif yüzey alanı oluştururlar. Bu proseste reaksiyonun başlaması için çözünmesi sağlanacak elektrot malzemesine elektrik akımı uygulanır. Elektrot malzemesi olarak temini kolay ve ucuz olduğundan dolayı genellikle demir ve alüminyum kullanılır ve aşağıdaki reaksiyonlar oluşur:

Fe/Al, sulu ortamda polimerik demir veya alüminyum hidroksitlere hidrolizlenen metal iyonlarının oluşumuna sebep olan anotta çözünürler. Oluşan bu polimerik hidroksitler çok iyi koagülant özelliğe sahiptirler. Çözünebilen kurban metal anot, anot etrafında sürekli olarak polimerik hidroksitleri oluşturmak için kullanılır. Koagülasyon, elektroforetik taşınma ile anot etrafına taşınan negatif partiküllerle, anotta oluşan metal katyonların birleşmesi sonucunda gerçekleşir. Atıksularda bulunan kirleticiler, ya kimyasal reaksiyonlar yardımıyla ve çöktürmeyle ya da elektrot erozyonu ile oluşan kolloidal maddelere fiziksel ve kimyasal yapışmaları neticesinde arıtılmış olurlar. Daha sonra bu oluşumlar, elektroflotasyonla ya da çöktürme ve filtrasyon işlemleri ile su ortamından uzaklaştırılır. Böylece, konvansiyonel koagülasyon prosesinde olduğu gibi ilave koagülant kullanmadan, bu proses yardımıyla koagülant ortamda üretilmiş olur.

Su, katotta hidroliz, anotta oksijen kabarcıklarının üretilmesiyle elektroliz olmuş olur. Bu kabarcıklar, floküle olmuş partikül ve kirleticilerin yüzeye taşınmasına da yardımcı olur.

Belirtilen reaksiyonlara ilaveten elektrokoagülasyon hücresinde aşağıda belirtilen reaksiyonlar da gerçekleşebilir;

- Atıksudaki kirleticilerin katodik indirgenmesi
- Koloidal partiküllerin koagülasyonu ve deşarjları
- Çözeltideki iyonların elektroforetik taşınımı
- Koagüle olmuş partiküllerin elektrotlarda oluşan O_2 ve H_2 gazları yardımı ile elektroflotasyonu
- Metal iyonlarının katotta indirgenmesi
- Diğer elektrokimyasal ve kimyasal prosesler

2.6.2.b. Elektrokoagülasyonun avantajları

1. Gerekli ekipmanlar basit ve işletilmesi kolaydır.
2. Arıtılmış su, temiz kokusuz ve renksiz kalitededir.
3. İşlem neticesinde oluşan çamur yüksek oranda metal oksitler ve/veya hidroksitlerden oluştuğu için çöktürülebilir ve filtrelenebilir özelliktedir.
4. Elektrokoagülasyon sonucunda oluşan yumaklar kimyasal olarak oluşanlara benzer yapıdadır, boyut olarak büyük yapıdadırlar. Daha az bağlı su bulundurma eğilimindedirler ve asitlere karşı dayanıklı, kararlı yapıya sahiptirler. Bu işlem neticesinde daha az toplam çözünmüş katı madde ihtiva eden su elde edilebilir.
5. Elektrokoagülasyon işleminde uygulanan elektriksel alan, yüklü tanecikleri daha hızlı hareket ettirerek taneciklerin yumaklaşmalarını kolaylaştırır.
6. Bu proste kimyasal madde kullanılmadığından ikincil bir kirlenme problemi oluşmaz.
7. Elektroliz esnasında oluşan gaz kabarcıkları yardımıyla kirleticiler kolaylıkla çözeltinin üst kısmına taşınarak çözeltiden ayrılabilir.
8. Bu proses, güneş panellerinin sisteme kazandırılması neticesinde elektrik olmayan bölgelerde de kolaylıkla uygulanabilir hal kazanabilir (Mollah *et al.* 2001).

2.6.2.c. Elektrokoagülasyonun dezavantajları

1. Yükseltgenme neticesinde anot çözünür ve sürekli olarak yenisi ile değiştirilmesi gerekir.
2. Elektrik maliyeti yüksek olabilir. Arıtımı yapılacak su yüksek iletkenliğe sahip olmalıdır.
3. Jelimsi yapıdaki hidroksitler bazen çözünme eğiliminde olabilir (Mollah et al. 2001).
4. EK reaktör dizaynı/işletimi ve elektrot güvenilirliği konusunda sistematik katılımın eksikliği mevcuttur (Holt et al. 2002).

Kumar et al. (2009) yaptıkları çalışmada Fe elektrot kullanarak kesikli elektrokoagülasyon prosesi ile biodister atıksularından (BDE) renk ve KOİ giderimini amaçlamışlardır. Çalışmada renk ve KOİ giderim verimi üzerine; akım yoğunluğunun, başlangıç atıksu pH'sının, elektrotlar arası mesafenin ve elektroliz süresinin etkinliği araştırılmıştır. Çalışma sonunda elektrokoagülasyon prosesinin BDE'nin KOİ ve renk gidermek için uygun bir proses olduğuna işaret edilmiştir. 44.65 Am^{-2} akım yoğunluğunda, 120 dakika'lık elektroliz süresinde, 8.2 cm elektrotlar arası mesafede ve başlangıç atıksu pH'nın orijinal atıksu pH'nın olduğu deney şartlarında maksimum KOİ ve renk giderim verimleri sırasıyla %50.5 ve %95.2 olarak gerçekleşmiştir.

Li et al. (2011) sızıntı sularından KOİ ve $\text{NH}_3\text{-N}$ 'i elektrokoagülasyon prosesi ile gidermeyi amaçlamışlardır. Çalışma parametreleri olarak elektrod materyali, akım yoğunluğu, elektroliz süresi, klor konsantrasyonu ve çözeltinin pH'sı seçilmiştir. Sistem kesikli olarak çalıştırılmış ve çalışma sonunda sızıntı sularının arıtılmasında elektrokoagülasyon prosesinin ön arıtım prosesi olarak uygulanabileceği görülmüştür. Fe elektrot kullanılarak en yüksek arıtım verimi 4.96 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda, orijinal pH'da, Cl konsantrasyonu 2319 mg L^{-1} , 90 dakikalık elektroliz süresi sonunda %49.8 KOİ ve %38.6 $\text{NH}_3\text{-N}$ giderim verimleri sağlanmıştır.

Bayar et al. (2011) Al elektrot kullanarak Elektrokoagülasyon prosesi ile tavuk sanayi atıksularından KOİ ve bulanıklık gidermeyi amaçlamışlardır. Çalışmada giderim

verimleri üzerine karıştırma hızı ve akım yoğunluğunun etkisi araştırılmıştır. Karıştırma hızı olarak 100, 150 ve 250 rpm olarak seçilmiştir. Optimum karıştırma hızı 150 rpm olarak belirlenmiştir. 100 rpm’de reaktör içerisinde yeterli bir karışımın sağlanamadığı ve reaktör içerisinde oluşan flokların kirleticiyle temas etmeden reaktör tabanında biriktiği, 250 rpm’de karıştırma hızında ise çok hızlı karışmadan dolayı reaktör içerisinde oluşan flokların parçalanmasından dolayı giderim verimlerinin az olduğu savunulmuştur. Akım yoğunluğu olarak ta 0.5; 1; 1.5 ve 2 mA cm⁻² olarak belirlenmiştir. Akım yoğunluğu arttıkça enerji tüketimi artmıştır.

Akyol (2012) boya fabrikası atıksularından KOİ, TOK ve toksititeyi Al ve Fe elektrot kullanarak gidermeyi amaçlamıştır. Çalışma şartları olarak başlangıç atıksu pH’sı, akım yoğunluğu ve işletme zamanı seçilmiştir. Atıksu başlangıç pH’sı 2-10 aralığı seçilmiş ve en iyi giderim verimi gerek Al elektrot gerekse Fe elektrot için pH 6.95 olarak belirlenmiştir. Çalışmada akım yoğunluğu arttıkça giderim veriminin arttığı gözlemlenmiş ve en yüksek KOİ giderim verimi 80 mAcm⁻² akım yoğunluğunda Al elektrot ile %94, Fe elektrot ile %96 olarak gerçekleşmiştir.

2.6.3. Elektroflotasyon (EF) prosesi

Elektroflotasyon, elektrolitik şartlara göre oluşan H₂ ve O₂ gibi gaz kabarcıkları tarafından kolloidal partiküllerin adsorplanarak su yüzeyine doğru hareket ettirilmesi vasıtasıyla toplanması işlemidir (Koby et al. 2001). Elektroflotasyon, flotasyonun (Yüzdürmenin) elektrokimyasal bir uygulamasıdır ve flotasyonda esas olarak ayrıldığı nokta işlemde kullanılan kabarcıkların üretilme şeklidir. Elektroflotasyonda kabarcıklar elektroliz ile üretilirler ve genellikle atıksuyun kendisi ya da gerekli görüldüğü durumlarda ise yardımcı bir elektrolit katkısı sağlanarak üretilirler. Elektroflotasyonda oluşan gazların oluşum reaksiyonları aşağıda verilmiştir

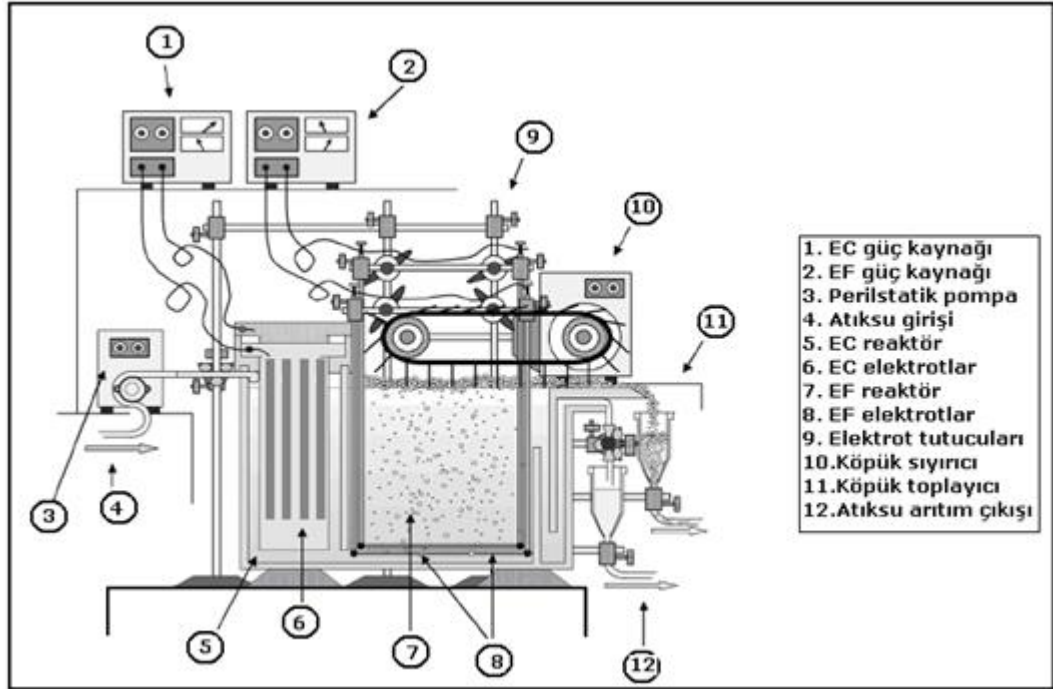


Oldukça yüksek dispersiyona sahip bu kabarcıklar 5-100 mm çapındadır. Elektrot yüzey alanına bağlı olarak kabarcıkların sayısı 10-20 milyon cm^{-2} arasında değişmektedir (Müller 1992; Koby *et al.* 2001). Bu işlemin yapıldığı reaktörlere elektroflotatör adı verilmektedir. Elektroflotatör yüzeyinde toplanan yumaklar köpük sıyrıcılar yardımıyla sıyrılarak filtrasyona gönderilir. EF'nun verimi; oluşan kabarcıkların hacmine ve sayısına, oluşan kabarcıkların boyutu ise; akım yoğunluğu, elektrot cinsi ve sekline bağlıdır. Akım yoğunluğun, elektrot materyali, pH ve sıcaklık değiştirilerek kabarcıkların sayısı ve büyüklüğü kontrol edilebilmekte olup, bu sayede EF'nun hızı arttırılabilmektedir (Romanov *et al.* 2000).

Elektroflotasyon ve uygulama alanlarının ve teknolojik olarak yaygınlaşmasını etkileyen önemli bir faktör, elektrot malzemesinin (bilhassa anodun) isabetli seçimidir. Anot malzemesi seçilirken mümkün olduğunca aşağıdaki özellikleri taşımasına dikkat edilmelidir.

- Mekanik olarak kolaylıkla işlenebilmeli.
- Ucuz ve dayanıklı olmalı.
- Yeterli iletkenliğe sahip olmalı.
- Gerek kimyasal gerekse elektrokimyasal olarak uzun süre kararlılığını koruyabilmelidir.

Elektrot malzemesinin seçimi; metal, karbon ve grafit malzemeler ve metallerin oksitleri, nitritleri, borit ve karbitler gibi iletken metal bileşikleri ve yarı iletkenler ile sınırlıdır. Metaller içerisinde platin ve altın hem bazik hemde asidik çözeltilerde uygulanabilir özelliklere sahiptir. Platin ve platin-iridyum elektrotlar; korozyon direnci, iyi teknoloji, homojen fizikokimyasal özellikler gibi özelliklere sahip olmalarına rağmen, pahalı olmaları sebebi ile elektroflotasyon ünitelerinin seri üretiminde kullanılmaları pek olası gözükmemektedir (Yıldız 2003).



Şekil 2.10. Bir EC-EF prosesinin şematik görünümü (Casqueira *et al.* 2006).

2.6.3.a. Elektroflotasyonda elektrotların pasifleşmesi

Elektroflotasyonun kullanımında elektrodun pasifleşmesi sıklıkla görülen bir olaydır. Bu olay elektrodun yüzeyinde gerek filmlerin gerekse değişik kökenli oluşumların meydana gelmesi ile bağlantılıdır. Anotlar için pasifleşme; Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 tipi oksit filmlerinin bertaraf edilmesinde değişik metotlar kullanılır. Bunlar;

- Elektrot kutupsallığının (polaritesinin) değiştirilmesi,
- Suyun sıcaklığının artırılması,
- Oksit filmlerinin mekanik olarak uzaklaştırılması,
- Akım yoğunluğunun uygulanması,
- Ortam pH'sının değiştirilmesi,
- Suyu pasifleşmeyi önleyici iyonların ilavesi, (Klorür iyonları gibi)
- Elektrotlar arasında hareket eden suyun hızının değiştirilmesi şeklinde özetlenebilir.

Anodun pasifleşmesinin yanında, katot üzerinde de filmlerin çökmesi sebebiyle de elektrodun pasifleştiği gözlenmiştir. İşlemde karbon sertliği nedeniyle oluşan tuzlardan dolayı elektrotların izole olduğu görülür.

Su içindeki katı süspansiyonların, yağların, emülsiyonların ve koloidal partiküllerin ve diğer organik maddelerin ayrılması deşarj edilecek atık suyun BOİ değerinin düşürülmesinde başlıca işlemdir. Flokülasyon kimyasallarının (Fe^{+3} gibi) eklenmesi veya hava flotasyonu genellikle çökmeden daha hızlı bir ayırım sağlar.

Flotasyon tekniği hidrofobik yüzeylerin oluşması veya varlığına bağlıdır ki, bunun için yüzey aktif maddeleri kullanılır. Bu maddeler, hava kabarcıkları ile temasta olan kirletici partiküllerin bir araya toplanmasına yardımcı olur. Partikül yoğunluğundaki değişim sonucu, disperse partiküller flokülatör yüzeyine yüzdürülerek köpük tabakasında kalması sağlanır. Bu tabaka daha sonra mekanik olarak sıyrılır. Flotasyondaki problem 20 mm'den daha küçük boyuttaki partiküllerin gideriminde ortaya çıkar. Bu problem, çözünmüş hava flotasyonu (DAF) veya elektroflotasyon ile oluşturulan ince gaz kabarcıkları ile çözümlenebilir. EF, çözeltilerden çözünmüş hava flotasyonuna nazaran daha küçük boyuttaki partiküllerin (8-15 mm) ayrılmasını sağlamış olmaktadır. Elektroflotatöre uygulanan akım yoğunluğu değiştirilerek farklı boyutlarda gaz kabarcıkları oluşturulabilir, böylece daha büyük bir yüzey alanı oluşur ki, gaz kabarcıkların çarpışması ve bir araya gelme olasılığı artırılmış olunur. Bu durumda ayırma verimi ve etkinliği artırılır. EF hücrelerinde tercih edilen akım yoğunlukları genellikle $0.1-10 \text{ mA cm}^{-2}$ 'dir. Hücre potansiyeli 10 V değerine çıktığında enerji tüketimi $0.2-0.4 \text{ kWsaatm}^{-3}$ aralığındadır. EF hücrelerinin kapasiteleri genelde yüksek olmayıp, maksimum arıtma oranı $150 \text{ m}^3 \text{ saat}^{-1}$ civarındadır (Pletcher and Walsh 1990).

Atıksulardan elektroflotasyon yöntemiyle giderilen kirleticiler daha çok yağ ve emülsiyonlar gibi düşük yoğunluklu maddeler olabildiği gibi askıda katı maddelerde yüksek bir verimle giderilebilmektedir. Özellikle bazı tesislerde problem oluşturan giderilemeyen KOİ'nin bir kısmı da bu yöntemle giderilmiş olur. Bu gibi özelliklerinden dolayı elektroflotasyon çeşitli sanayilerde kullanılmaktadır. Bu sanayilere örnek olarak

metal kaplama, tekstil, boya, kimya, tarım ve gıda endüstrisi verilebilir. Bir örnek teşkil etmesi açısından, Karpuzcu *et al.* (2002) tarım endüstrisi atıksularının muhtevastaki protein-gres karışımından elektroflotokoagölasyon yöntemi ile arındırmayı başarmışlardır.

Dimoglo *et al.* (2004), petrokimya endüstrisi atıksularından KOİ, bulanıklık, TF, hidrokarbon ve yağ gres'i elektroflotasyon ve elektrokoagölasyon yöntemlerini kullanarak gidermeyi amaçlamışlardır. Elektroflotasyon prosesinde anot olarak grafit katod olarak paslanmaz örgü çelik kullanılmış elektrokoagölasyon prosesinde ise Al ve Fe elektrot çiftlerini kullanılmıştır. Elektroflotasyon prosesinde giderim verimleri KOİ için %75'ler, TF için %60'lar, hidrokarbon ve gres için %70'ler seviyelerinde elde edilmiştir. Elektrokoagölasyon prosesinde Fe ve Al elektrotların kıyaslaması yapılmıştır. Fe elektrot ile KOİ: %80'ler, TF: %45'ler, hidrokarbon ve gres %80'ler mertebelerinde giderilmiştir. Al elektrot için ise, KOİ ve gres giderim verimliliklerinde benzer sonuçlar elde edilirken, TF giderimi 2 kat, hidrokarbon giderimi de kısmen artarak %90'lar seviyesine yükselmiştir.

Casqueira *et al.* (2006) sentetik olarak hazırlanan 20 mg L⁻¹ çinko içeren çözeltiden elektroflotasyon tekniğı ile çinkoyu gidermeyi amaçlamışlardır. Çalışmada platin anot ve çelik katot kullanmışlardır. Çinko giderme verimi üzerine akım yoğunluğunun, potansiyelin ve sodyum dodesil sülfat (SDS) konsantrasyonun etkisi araştırılmıştır. Çalışmada pH 7; 8 mA cm⁻² akım yoğunluğunda ve akım yoğunluğu/SDS 3:1 olduğunda en yüksek çinko giderme verimine (%96) ulaşılmıştır.

2.6.4. Elektrokimyasal oksidasyon

Elektrooksidasyon yönteminde ana prensip çözünmeyen elektrotlar (Ti, Ru, Pt, paslanmaz çelik vb.) kullanılarak anot bölgesinde çıkan gazlar (O₂ ve Cl₂) ve oluşan H₂O₂ ve OH• ile istenilen oksidasyonun sağlanmasıdır. Bu işlemle birlikte birçok madde oksidasyona uğratılabilirken biyolojik olarak parçalanabilirliği zor olan bileşikler, biyolojik olarak kolay parçalanabilir organik bileşiklere veya CO₂ ve H₂O gibi son

ürünlere dönüştürülür. Elektrooksidasyon prosesinde aktif rolü oynayan elektrot olarak anot göze çarpar. Bundan dolayı bu proste etkili olan parametrelerin başında anodun katalitik aktivitesi gelir. Ayrıca akım, sıcaklık, pH ve organik bileşiklerin ve diğer oksidantların difüzyon hızı etkilidir. Eğer anodun yeteri kadar yüksek potansiyeli varsa, atıksuda bulunan klorür iyonları veya organik bileşiklerin direkt oksidasyonu gibi ikincil reaksiyonlarda oluşabilir.

Literatürde genellikle Elektrooksidasyon proseslerini incelediğimizde Ti, Pt, Ru, BDD vb. anotlar kullanıldığını görebilmekteyiz. Etkili giderim ve çamur oluşumunun çok az olması nedeniyle tercih edilen elektrokimyasal yöntemler arasında yer bulmaktadır. Arıtımın yanı sıra bazı metallerin geri kazanımında da bu yöntem son yıllarda kullanılmaya başlamıştır (Chmielewski *et al.* 1997). Elektrooksidasyon sızıntı sularının arıtımı için etkili ve geleceği parlak bir yöntemdir. Bu tip atıksulara yönelik çalışmalar, (Urtiaga *et al.* 2000; Anglada *et al.* 2010; Panizza and Martinez-Huitle 2013) tarafından da başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Elektrooksidasyon ile önemli ölçüde KOİ giderimi sağlanırken hemen hemen tüm amonyak azotu ve özellikle renk giderilebilir. Tüm giderim verimleri ve enerji tüketimi özellikle akım yoğunluğu, iletkenlik (gerekirse elektrolit ilave edilmeli), pH, anot materyali ve ön arıtımla çok yakından ilgilidir (Deng and Englehardt 2007). Ülkemizde de önemli bir endüstri kolu olan tekstil endüstrisinde, oluşan boyalı atıksuların elektrooksidasyon yöntemleri ile arıtılması da yaygın bir şekilde Chou *et al.* (2011) tarafından çalışılmıştır. Un *et al.* (2008) zetinyağı atıksuları (Costa *et al.* 2010; Sundarapandiyar *et al.* 2010), deri sanayi atıksuları üzerinde yaptıkları çalışmalar ile elektrooksidasyonun başarısını göstermişlerdir.

Belirtilmesi gereken önemli bir konu ise çözeltilerin elektrolizi esnasında suyun oksidasyonu, ortamdaki mevcut organik maddelerin oksidasyonundan oldukça hızlı gerçekleşmektedir (Palau 1998). Anotta, eşitlik (2.8) gereğince açığa çıkan O₂ gazı en temel oksidant olarak işlevselliğini kirlilik ortamında yaptığı gibi, ortamdaki diğer iyonlarda anot reaksiyonları gereğince yükseltgenerek, diğer oksidant formları oluşturabilmektedir.

Bu duruma bariz bir örnek olarak Cl^- iyonu gösterilebilir.

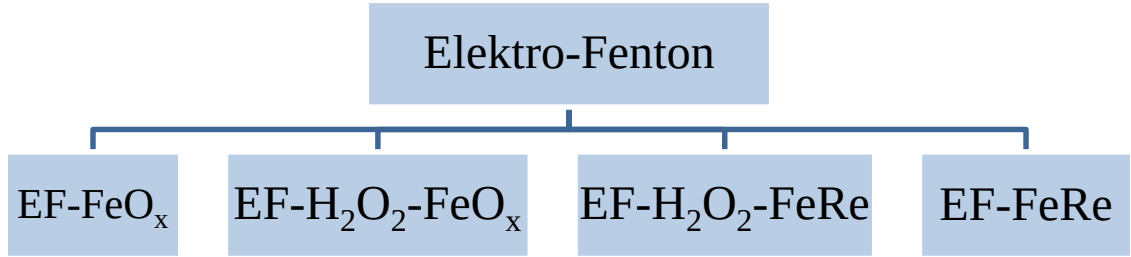


Cl_2 gazı kimyasal oksidant olarak kullanılan ilk maddedir ve suda hipoklorit (OCl^-) oluşturarak kimyasal oksidasyon ve dezenfeksiyon yapar (Panizza and Cerisola 2004).



2.6.5. Elektro-Fenton yöntemi

E-Fenton prosesleri geleneksel fenton proseslerinden geliştirilmiştir. E-fenton proseslerinde ya H_2O_2 ya Fe (II) ya da bunların her ikiside elektrokimyasal teknikler kullanılarak yerinde üretilir. Elektrokimyaya dayalı yeni bir ileri oksidasyon yöntemi (Liu *et al.* 2007; Zhang *et al.* 2007) olan E-Fenton yöntemi O_2 veya hava ile beslenen uygun bir katot yüzeyinde H_2O_2 nin elektrokimyasal olarak oluşturulması ve katalitik miktarda demir varlığında çözeltide hidroksil radikallerinin oluşturulması temel prensibine dayanır. Katot yüzeyinde eş zamanlı olarak O_2 ' nin indirgenmesiyle H_2O_2 ve Fe^{+3} 'nin indirgenmesi sonucunda ise Fe^{+2} oluşturulur. Oluşturulan H_2O_2 ve Fe^{+2} 'nin tepkimesi sonucunda homojen olarak hidroksil radikalleri oluşturulur. Toksik ve biyolojik olarak dirençli organik maddeler $\text{OH}^\bullet$ radikalleri ile reaksiyonlara girerek parçalanır ve işlem süresi yeterli olursa mineralize olurlar. Literatüre baktığımız zaman H_2O_2 ve Fe^{+2} eldesine göre 4 çeşit E-Fenton uygulamasına rastlamaktayız (Qiang *et al.* 2002; Qiang *et al.* 2003).



Bu tekniklerden;

EF-FeO_x tekniğinde; H₂O₂ dışardan ilave edilirken Fe⁺² kaynağı olarak kurban demir anot vasıtasıyla anotta üretilir ve ilaveten de elektrolitik hücrenin tasarımına göre Fe⁺² katotta sürekli olarak tekrardan üretilebilir (Pratap and Lemley 1998; Wang and Lemley, 2001).

EF-FeRe tekniğinde; hem H₂O₂ hemde Fe⁺² dışarıdan ilave edilir ancak Fe⁺² sürekli olarak katotta tekrardan üretilir (Tzedakis *et al.* 1989; Chou *et al.* 1999).

EF-H₂O₂-FeRe tekniğinde; hem H₂O₂ hem de Fe⁺² eş zamanlı olarak reaktör içerisinde elektrolitik olarak üretilir. Fe⁺² kaynağı olarak kurban Fe anot kullanılırken H₂O₂ kaynağı olarak katot yüzeyine O₂ gönderilir (Tzedakis *et al.* 1989).

EF-H₂O₂-FeO_x tekniğinde; ise H₂O₂ katotta üretilirken, Fe⁺²'de demir elektrot sayesinde anotta üretilir (Brillas *et al.* 1998).

2.6.5.a. Elektro-Fenton sisteminin avantajları

1. H₂O₂ ihtiyaç duyuldukça yerinde ve sürekli üretilebilir. Bu nakliye ve depolamayı ortadan kaldırır.
2. Seyreltik H₂O₂ çözeltisi işlem sırasında güvenliği artırır.
3. Üretim prosesi oda sıcaklığında ve basınçta basitçe gerçekleştirilir.
4. Fe⁺² katotta tekrar üretilebilir.

5. Oksijen veya hava gönderilmesi tepkime çözeltisinin karışımını artırır (Kaplan 2007).

2.6.5.b. Elektro-Fenton sisteminin dezavantajları

H_2O_2 katot ara yüzeyinde birikebilir ve belki kısmen bozunabilir. Yüksek derişimlerde protonlar elektronlar ile yarışır ve hidrojen gazı açığa çıkar. Her iki etkide H_2O_2 üretiminde akım verimini azaltır. Bu nedenle asidik çözeltelerde, katodik potansiyel ve çözelti pH' ı akım veriminin kontrolünde iki önemli faktördür (Kaplan 2007).

Asidik çözeltelerde, çözünmüş oksijenin katot yüzeyinde iki elektron alıp indirgenerek sürekli olarak hidrojen peroksit üretiminin sağlanması mümkündür. Bu olaya ait eşitlik 2.14 nolu denklemde verilmiştir.



Karbon, oksijenin indirgenmesinde iyi bir aktivite göstermesi sebebiyle, hidrojen gazının oluşumu için yüksek aşırı potansiyele sahip olması, hidrojen peroksidin parçalanmasında (bu parçalanma reaksiyonu (2.15) nolu eşitlikte verilmiştir) düşük katalitik rol oynaması gibi özellikler sergilemesi sebebiyle hidrojen peroksidin üretilmesinde katot malzemesi olarak oldukça yaygın kullanılan bir kullanım alanı bulmuştur.



Hidrojen peroksit tek başına kuvvetli bir yükseltgeyici değildir. Fakat ortamda Fe(II) iyonları ile birlikte kullanıldığında, büyük bir yükseltgeme aktivitesine sahip olan hidroksil radikallerinin oluşumuna sebep olur, bu olay (2.16) nolu eşitlikte özetlenmiştir.



ayrıca katot yüzeyinde Fe(III) iyonlarının (2.17) nolu reaksiyon uyarınca tekrar Fe(II)'ye indirgenmesi Fenton reaksiyonu'nun oluşumunu devam ettirir.



Bu tip bir çalışmada dikkat edilmesi gereken üç husus vardır. Bunlardan ilki; ortalama sıcaklığının 35-40 °C'nin üzerine çıkmasına müsaade edilmemesidir. Zira yüksek sıcaklıklarda yükseltgeme hızı artmasına rağmen, hidrojen peroksidin kendi kendine parçalanmasının (2.18 no'lu reaksiyon) artması sebebiyle akım verimi düşecektir.



İkinci husus; çözeltinin oksijenle doymuş halde olmasıdır. Zira (2.14) nolu eşitlik incelenecek olursa hidrojen peroksidin elektrolitik üretiminin çözünmüş oksijenle doğrudan ilişkisi görülmektedir. Üçüncü nokta ise ortam pH'sının 2-5 aralığında olması gerekliliğidir. Çünkü bu pH aralığında organik bileşiklerin Fenton Reaktifi ile yükseltgenme derecesi maksimum olmaktadır (Panizza and Cerisola 2001).

Katotta 2.13; 2.14; 2.15; 2.16; 2.17 ve 2.18 nolu reaksiyonlar gerçekleşirken anot bölümünde sadece suyun oksidasyonu sonucu moleküler oksijen üretilir (eşitlik 2.8). Sistemde kullanılan oksijenin %75'i bu reaksiyon sonucu oluşan oksijenden sağlanır.

2.6.5.c. Çalışma elektrotlarının özellikleri

1. Geniş bir potansiyel aralığında ve geniş bir kimyasal çeşitliliğe karşı elektrokimyasal ve kimyasal dayanıklılık,
2. Gözenek sisteminin yüksek akışkan geçirgenliği olması,
3. Hücre tasarımına uygun olarak kolayca şekil alabilmeli,
4. Homojen olmalı; ekonomik olmalıdır (Kaplan,2007).

2.6.6. Fenton Oksidasyonu

Fenton ve ilişkili reaksiyonlar organik ya da inorganik bileşikleri oksitleyen aktif oksijen türlerini oluşturmak için demir iyonlarıyla peroksidin (çoğunlukla H_2O_2) reaksiyonlarını kapsamaktadır. Fenton reaksiyonu ilk olarak 1894 yılında H.J.Fenton tarafından bulunmuştur. H.J.H Fenton tarafından 1894’de maleik asidin H_2O_2 ile oksidasyonunun Fe^{+2} tarafından katalizlendiği ve oluşan renkli ürünün dihidroksi-maleik asit olduğu belirlenmiştir. Daha sonra H_2O_2 / Metal iyonu kombinasyonları birçok maddenin oksidantı olarak kullanılmış; “Fenton Reaktifi” olarak adlandırılmıştır. Fenton reaktiflerinin bulunduğu bir sistemde, esas oksidantın $Fe(II)$ ve H_2O_2 arasında gerçekleşen tepkimeler sonrasında açığa çıkan $OH^\bullet$ radikalleri olduğu 1934’de Haber ve Weiss tarafından açıklanmıştır. Daha sonraları birçok araştırmacı bu reaksiyonun mekanizmasını açıklamaya yönelik çalışmalarda bulunmuşlardır. Son yıllarda $OH^\bullet$ radikallerinin önemi kabul edilmiş ve sulu çözeltilerde organik ve inorganik bileşikler ile $OH^\bullet$ radikallerinin reaksiyonu için 1700’ün üzerinde hız sabiti tablolastırılmıştır. Fenton reaksiyonunun genel ifadesi, M bir geçiş metali (Fe, Mn, Cu, Cr,) olmak üzere aşağıdaki gibidir:



Fenton reaksiyonu elektron alışverişine dayanan bir redoks tepkimesidir. Etkinliği ise meydana geldiği ortamda radikallerin oluşması ile ortaya çıkar. $OH^\bullet$ radikali üretimi ise, demir iyonlarının çözünür yapıda olduğu, düşük pH ve indirgen şartlarda mümkün olabilmektedir. Fenton prosesinde organik maddeler iki aşamada oksidasyon ve koagülasyon mekanizmaları ile giderilir. Fenton uygulamasında, hidroksil radikallerinin direkt olarak organik maddelerle tepkime vermesi istenir. pH değeri 2-5 aralığında olan (asidik şartlarda) Fe^{+2} ve organik madde içeren sulu bir çözeltiye H_2O_2 eklenirse aşağıdaki redoks reaksiyonları gerçekleşir (Altıkat 2012):





Katalitik döngüde Fe^{+2} yeniden oluşmaktadır. Sistemde H_2O_2 mevcut olduğu sürece, Fe^{+2} ve Fe^{+3} arasında sürekli bir döngü olacaktır. Oluşan $OH^{\bullet}$ radikali organik maddeye saldırır ve kirleticileri CO_2 ve su gibi son ürünlere kadar parçalar:



Organik serbest radikaller Fe^{+3} ile okside edilebilir, Fe^{+2} ile indirgenebilir veya dimerize edilebilir. Buradan oksidasyon, dimerizasyon ve indirgeme olmak üzere üç alternatif reaksiyon gerçekleşebilir:



veya



veya



2.6.6.a. Fenton prosesinin avantajları

1. Demirin sadece katalitik miktarı kullanılır,
2. Kullanılmayan Fe^{+2} çözeltiden kolaylıkla uzaklaştırılabilir,
3. Fe^{+2} tuzları ve H_2O_2 toksik maddeler değildirler,
4. H_2O_2 yine kendisi gibi toksik olmayan H_2O ve O_2 gibi maddelere bozunur,
5. Fenton reaksiyonu sonucu oluşan hidroksil radikallerinin sudaki mevcut kirleticileri mineralize etmedeki etkinliği çok yüksektir,
6. H_2O_2 ve Fe^{+2} tuzları ucuz ve kolay bulunmasından dolayı sistem ekonomiktir,

7. Klorlama ve ozonlama işlemlerindeki gibi oksidasyon prosesi sırasında klorluorganik bileşikler oluşmaz,
8. İstenirse organik kirleticiler tamamen H_2O ve CO_2 'e dönüştürülebilir (Kaplan 2007).

2.6.6.b. Fenton Siteminin Dezavantajları

1. İlave kimyasal maliyeti
2. Çamurun bertaraf maliyeti
3. Normal kimyasal reaksiyonların devam etmesi
4. Aşırı köpük oluşumu sayılabilir.

Konuyla ilgili literatür incelendiğinde sızıntı suları (Singh and Tang 2013), tekstil endüstrisi atıksuları (Karthikeyan *et al.* 2011), bambu endüstrisi atıksuları (Wu *et al.* 2013), zeytin karasuyu (Kiril Mert *et al.* 2010) ve akrilik fiber fabrikası atıksuları (Wei *et al.* 2013) gibi çok değişik endüstriyel atıksular ve spesifik organik maddelerin yaygın şekilde Fenton reaksiyonu ile arıtılabilirliğine ilişkin çalışmaların yoğunluklu olarak yapıldığı görülmektedir.

Kurt *et al.* (2006), su bazlı boya atıksularını, karıştırmalı ve kolon reaktörlerde, haddehane atığı olan tufal'ı katalizör olarak kullandıkları Fenton prosesi ile arıtmışlardır.

Liu *et al.* (2007) yaptıkları çalışmada, direkt (Everdirect supra turquoise blue FBL), asidik (Isolan orange S-RL) ve vat (Indanthrene red FBB) boyaların bozunması ve renksizleştirilmesi için Fenton ve UV/Fenton sistemlerini kullanmışlardır. Çözeltilerin pH'ı, Fe^{+2} ve H_2O_2 dozajlarının etkilerini görmek için jar testiyle çalışılmıştır. Fenton prosesin bu üç boya gideriminde etkili ve FBB ve FBL içinde toplam organik karbon (TOK) gideriminde etkili olduğu görülmüştür. UV/Fenton süreci ise, Fenton prosesine kıyasla FBB ve FBL için arıtma veriminde küçük bir artış göstermiştir. S-RL için, UV ışıınımlı ile %TOK giderimi artış göstermiştir

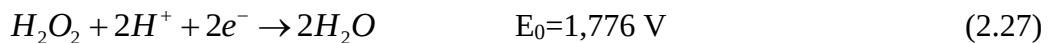
Li *et al.* (2012) yaptıkları çalışma akrilik fiber fabrikası atıksularında ön arıtım prosesi olarak Fenton oksidasyonunu başarı ile uygulamışlardır. Çalışmada H_2O_2 konsantrasyonu $100-800 \text{ mgL}^{-1}$; pH 1–7 ve reaksiyon zamanı 0.5 - 4 saat arası seçilmiştir. Çalışma sonunda optimum şartlar 300 mgL^{-1} ; Fe^{+2} ; H_2O_2 500 mgL^{-1} ; pH 3 ve reaksiyon süresi 2 saat olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda %65 KOİ giderimi elde edilmiştir. Ayrıca BOİ/KOİ oranı 0.529'a düşürülmüştür.

2.6.7. Hidrojen peroksit (H_2O_2)

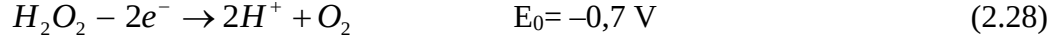
Hidrojen peroksitin moleküler yapısı $H - O - O - H$ şeklinde lineerdir. Suda %100 çözünür. Çözeltileri zayıf asidik özellik gösterir. %30 luk çözeltisinde pH: 3.5 dir. Doğrudan veya geçiş metalleri iyonlarının (Fe^{+2} en yaygınları olmak kaydıyla, Al^{+3} , Cu^{+2} , Cr^{+3} ...) katalizörlüğünde (Fenton reaksiyonu) kullanılabilir. Güçlü ve ucuz bir oksidant olup uygulaması kolaydır. Diğer avantajları, renk ve toksin etkisi olan bileşikler üretmemesidir. Aynı zamanda UV ışını ile birlikte de kullanılabilmektedir

Hidrojen peroksit normal şartlar altında kararlılık gösterir ve bozunması oldukça zordur. Sıcaklık ve pH değerleri artırıldıkça hidrojen peroksitin bozunma hızında da artış meydana gelir. Perhidroksil (HOO^-) anyonunun varlığında ise H_2O_2 hızla bozunur. Perhidroksil radikalinin H_2O_2 üzerindeki redüktan aktifliği hidroksil (OH^-) anyonu ile kıyaslandığında 200 kez daha fazladır. Asidik ortamlarda H_2O_2 daha kararlı yapıdadır. Hidrojen peroksitin standart oksidasyon potansiyelleri, pH= 0 için 1.8 volt, pH= 14 için ise 0.87 volttur. pH'nın yükselmesinin H_2O_2 in oksidasyon yeteneğini sınırladığı verilen standart oksidasyon potansiyeli değerlerinden görülmektedir. H_2O_2 organik maddeler ile doğrudan veya dolaylı olarak reaksiyona girer.

Doğrudan oksitleyici olarak redoks reaksiyonlarında;



ya da indirgeyici olarak görev yapar:



Dolaylı reaksiyonları sulu H_2O_2 'nin ozon, Fe^{+2} ya da UV ile bozunmasıyla oluşan serbest radikallerin oksitlemesi ile meydana gelir. Doğrudan reaksiyonlarının örneği, siyanür ve sülfür ya da ozon veya Fe^{+2} gibi inorganik bileşiklerle verdiği reaksiyonlardır. 1818 yılında Tenard tarafından keşfedilen, zayıf bir asit olan H_2O_2 suda, hidroperoksit iyonunu oluşturacak şekilde ayrışır (Tarr 2003; Eren 2009;)



Hidrojen peroksit çok sayıda organik ve inorganik maddeyi oksitleyebilir. Reaksiyon mekanizması kullanılan katalizörün tipine ve reaksiyon şartlarına göre değişiklik gösterir. Atıksularda organik maddelerin oksidasyonuna yönelik olarak kullanılabildiği gibi, sülfürlerin, siyanürlerin, nitritlerin ve hipokloritlerin oksidasyonunda da kullanılır. Diğer taraftan hidrojen peroksit aynı zamanda oksidant ajanları da indirgeyebilir. Aktif klor, Permanganat, dikromat gibi güçlü oksidant grupların bozundurulmasında da etkili olur.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Çalışmada Kullanılan Atıksu ve Özellikleri

Çalışmalarda kullanılan atıksu, günlük ortalama kapasitesi 24 ton gün⁻¹ fıstık işleyen sanayi tesisinden temin edilmiştir. Bu tesiste oluşan atıksu tesiste herhangi bir fiziksel, biyolojik ve kimyasal arıtım uygulanmadan kanalizasyona deşarj edilmektedir. Numune atıksuyun kavlatma prosesinde oluşan sudan alınmıştır. Atıksu homojenliği sağlamak amacıyla atıksudan çeşitli hacimlerden alınarak karıştırılmıştır. Daha sonra atıksu bidonlarla laboratuara getirilmiş ve soğutma sirkülatörü kullanılarak atıksuyun +4°C altında kullanılabilecek bozulmadan muhafazası sağlanmıştır. Çizelge 3.1’de bu atıksuyun 6 saat çökmeye bırakıldıktan sonraki karakterizasyonuna ilişkin yapılan analiz sonuçları verilmiştir.

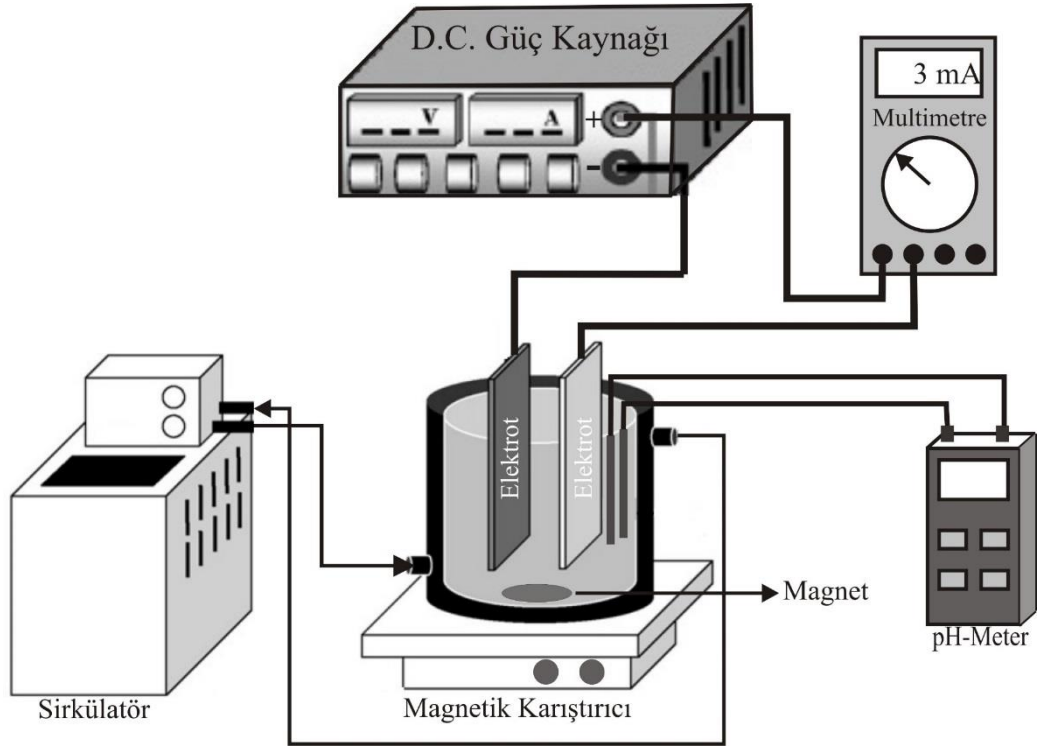
Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan fıstık işleme sanayi atıksularının karakterizasyonu

<u>Parametreler</u>	Birim	Değerler
İletkenlik	($\mu\text{s cm}^{-1}$)	5.500
Bulanıklık	(NTU)	176,6
pH	-	5,5
KOİ	(mg L^{-1})	22.000
TOK	(mg L^{-1})	5.300
TF	(mg L^{-1})	4.000
Yağ-Gres	(mg L^{-1})	55
Sb	($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0.046
As	($\mu\text{g L}^{-1}$)	1
Cu	($\mu\text{g L}^{-1}$)	45
B	($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0.05
Hg	($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0.02
Cd	($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0.05
Cr	($\mu\text{g L}^{-1}$)	91
Pb	($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0.099
Ni	($\mu\text{g L}^{-1}$)	35
Se	($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0.07
Zn	($\mu\text{g L}^{-1}$)	236
Fe	($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0.048
Al	($\mu\text{g L}^{-1}$)	452
Mn	($\mu\text{g L}^{-1}$)	192
Ba	($\mu\text{g L}^{-1}$)	128
Co	($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0.05
Cl	(mg L^{-1})	602
NO ₃	(mg L^{-1})	34
NO ₂	(mg L^{-1})	0
SO ₄	(mg L^{-1})	26
PO ₄ -P	(mg L^{-1})	0

3.2. Denemelerin Yapıldığı Düzenekler

3.2.1. Elektrokoagülasyon ve Elektro-Fenton deneyleri

Elektrokoagülasyon ve E-Fenton denemelerinde 2000 ml'lik fiberglastan yapılmış ceketli bir reaktör kullanılmıştır. Denemeler esnasında gerekli olan elektrik akımını sağlamak için bir adet GoodWill marka dijital kontrollü doğru akım güç kaynağı (GPC - 3060 D model, 0-30V, 1-6A) kullanılmıştır. Karıştırma ünitesinin iyi bir homojenizasyon sağlaması için dijital manyetik karıştırıcı (Heidolph MR-3004), reaksiyon başlangıcında atıksuyun pH, iletkenlik ve sıcaklık değerlerini ayarlayabilmek ve reaksiyon süresince bu değerleri online okuyabilmek için bir adet WTW marka multimetre sisteme monte edilmiştir. Denemeler boyunca reaksiyon sıcaklığının kontrolü için Julabo ME marka bir sıcaklık sirkülatörü kullanılmıştır. Tüm denemelerde kullanılan elektrotların ebatları ise 80x70x3 mm olup suya batan kısımları 1000 cm² yüzey alanına sahiptir ve elektrotlar arası mesafe 5 mm'dir. Elektrokoagülasyon denemelerinde alüminyum ve demir elektrotlar, E-Fenton denemelerinde ise sadece demir elektrotlar kullanılmıştır. Bütün sistemi kontrol etmek ve elde edilen bilgileri depolamak için ise bir adet bilgisayar kullanılmıştır. Elektrokoagülasyon ve E-Fenton denemelerin gerçekleştirildiği düzenek Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Deney düzeneğinin şematik görünüşü

3.2.2. Fenton deneyleri

Fenton denemeleri 6 haneli PHIPPS&BIRD marka Jar testi düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Denemelerde 500 ml atıksu kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Fenton denemelerinin gerçekleştirildiği deney düzeneği

3.3. Yöntem (Deneysel İşlem)

Fıstık işleme sanayi atıksularının arıtılabilirlik çalışmaları 3 farklı yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

- Elektrokoagülasyon (Al ve Fe plaka elektrot kullanarak)
- E-Fenton (Fe plaka elektrot ve H₂O₂ oksidantı)
- Fenton

3.3.1. Elektrokoagülasyon ve Elektro-Fenton denemeleri

Elektrotlar reaktöre yerleştirildikten sonra, 6 saat çökmeye bırakılan atıksudan 1000 ml reaktöre konulmuştur. Güç kaynağı üzerinde istenen akım ayarlaması yapıldıktan sonra çalıştırılmıştır ve her adımda voltaj kaydedilmiştir. Elektrot potansiyel etkisi ile ısınan elektrolitin sıcaklığı 25±1°C’de sabit tutulmaya çalışılmıştır. Elektrokoagülasyon işlemi esnasında oluşan hidrojen gazı yardımıyla bazı demir veya alüminyum flokların reaktörün üst kısmında toplanmış olduğu ve bir köpük tabakası oluşturduğu gözlenmiştir. Böylece reaktörün üst kısımlarında köpük tabakası oluşurken orta kısımda arıtılmış su en dipte ise çamur tabakası bulunmaktadır. Deney süresince zamana bağlı olarak alınan numuneler deney bitiminden hemen sonra çökmeye bırakılmış, çamur çöktükten sonra üst kısımdan alınan numuneler santrifüjlenerek analizlerde kullanılmıştır.

Her deneyden sonra elektrotların yüzeyinde birikmiş olan kalıntılar, HNO₃ karıştırılmasıyla elde edilen yıkama çözeltisine daldırılarak 5 dakika bekletilmiştir. Son olarak saf su ile yıkanan elektrotlar etüvde (Ecocell) 105°C’de kurutulup tekrar bir sonraki deneye başlanılmıştır. Ayrıca deney sırasında tükenen anot ve katot miktarını hesaplamak için, elektrotlar deneyden önce ve sonra hassas terazide tartılmıştır. Elektrokoagülasyon deneylerinde iki farklı elektrot türü kullanılarak (Al ve Fe elektrotlar) atıksuyun başlangıç pH değeri, akım yoğunluğu, karıştırma hızı ve destek elektrolit konsantrasyonu gibi parametrelerin KOİ, TOK ve TF giderim verimlerine etkisi

araştırılmıştır. pH ayarlaması için 1 M HNO₃, 1 M NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Kullanılan tüm kimyasal maddeler analitik saflıkta olup Merck markadır.

Fe elektrotlarla gerçekleştirilen elektrokoagülasyon ve fenton prosesin bir arada uygulandığı Elektro-Fenton denemelerinde yoğunluğu 1.11 gr ml⁻¹, %40'lık (Merck analitik saflıkta) hidrojen peroksit (H₂O₂) kullanılmıştır ve belirlenen H₂O₂ dozu deneyin başlangıcında tek adımda eklenip, atıksuyun pH' sı 2–6 aralığında istenilen pH değerine ayarlanıp elektrokoagülasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu denemelerde de KOİ, TOK ve TF giderim verimleri üzerine H₂O₂ konsantrasyonunun, akım yoğunluğunun ve atıksu başlangıç pH değerinin etkisi araştırılmıştır.

3.3.2. Fenton denemeleri

Klasik fenton araştırmasının deneysel uygulamaları aşağıda sıralandığı gibi gerçekleştirilmiştir.

- pH optimizasyonu için 1 M NaOH ve 1 M HNO₃ kullanılarak pH ayarlaması yapılmıştır,
- Sırasıyla belirlenen miktarlarda Fe⁺² (FeSO₄7H₂O katısından hazırlanan) ve H₂O₂ ilave edilmiştir.
- Jar testi ünitesinde önce 3 dakika hızlı karıştırma (160 rpm) sonra 57 dakika yavaş karıştırma (50 rpm) gerçekleştirilmiştir.
- 60 dakika deney süresi sonunda 1M'lik NaOH kullanılarak 1 L'lik beherler içersindeki atıksuların pH'sı pH= 8.5–10 aralığına getirilmiştir.
- 60 dakika süreli çöktürme işlemi sonrası berrak fazdan numune alınıp 0.45 µm membran filtreden geçirilerek KOİ, TOK ve TF ölçümleri yapılmıştır.

Bakiye H₂O₂'nin KOİ ölçümleri üzerinde yapacağı pozitif girişimler H₂O₂ analizi yapılarak ölçülmüştür.

Deney şartları ve çalışma aralıkları aşağıdaki çizelgelerde gösterilmiştir;

Çizelge 3.2. Fıstık İşleme Sanayi Atıksularının elektrokoagülasyon prosesi ile arıtılmasında prosese etki eden parametrelerin çalışma aralıkları ve sabit tutulan değişkenler (Alüminyum elektrot kullanılarak yapılan denemeler)

İncelenen parametre	Parametre aralığı	Sabit tutulan değişkenler
Atıksu başlangıç pH'sı (pHi)	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9	$I=3 \text{ mAcm}^{-2}$, $T=25\pm1 \text{ }^{\circ}\text{C}$, KH= 200 rpm
Akım yoğunluğu (mAcm^{-2})	1, 2, 3, 4, 5, 6	pHi:4, KH= 200 rpm, $T=25\pm1 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Destek elektrolit konsantrasyonu (NaCl, mM)	10, 20, 30, 40, 50, 100	pHi:4, $I=3 \text{ mAcm}^{-2}$, KH=200 rpm, $T=25\pm1 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Karıştırma hızı (rpm)	100, 200, 300, 400, 500	pHi:4, $I=3 \text{ mAcm}^{-2}$, $T=25\pm1 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Çizelge 3.3. Fıstık İşleme Sanayi Atıksularının elektrokoagülasyon prosesi ile arıtılmasında prosese etki eden parametrelerin çalışma aralıkları ve sabit tutulan değişkenler (Demir elektrot kullanılarak yapılan denemeler)

İncelenen parametre	Parametre aralığı	Sabit tutulan değişkenler
Atıksu başlangıç pH'sı (pHi)	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9	$I= 3 \text{ mAcm}^{-2}$, $T=25\pm1 \text{ }^{\circ}\text{C}$, KH= 200 rpm
Akım yoğunluğu (mAcm^{-2})	1, 2, 3, 4, 5, 6	pHi:7, KH= 200 rpm, $T=25\pm1 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Destek elektrolit konsantrasyonu (NaCl, mM)	10, 20, 30, 40, 50, 100	pHi=7, $T=25\pm1 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $I= 3 \text{ mAcm}^{-2}$, KH= 200 rpm
Karıştırma hızı (rpm)	100, 200, 300, 400, 500	pHi= 7, $T=25\pm1 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $I= 3 \text{ mAcm}^{-2}$

Çizelge 3.4. Fıstık İşleme Sanayi Atıksularının Elektro-Fenton prosesi ile arıtılmasında prosese etki eden parametrelerin çalışma aralıkları ve sabit tutulan değişkenler (Demir elektrot kullanılarak yapılan denemeler)

İncelenen parametre	Parametre aralığı	Sabit tutulan değişkenler
Atıksu başlangıç pH'sı (pHi)	2; 3; 4; 5.20; 6	I= 3 mAcm ⁻² , H ₂ O ₂ = 19.2 gr.L ⁻¹ , KH= 200 rpm
Akım yoğunluğu (mA cm ⁻²)	1, 2, 3, 4, 5, 6	pHi=5.20; H ₂ O ₂ = 19.2 gr.L ⁻¹ , KH= 200 rpm
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (gr L ⁻¹)	3.2; 6.4; 9.6; 12.8; 16; 19.2; 22.4	pHi=5.20; I= 3 mAcm ⁻² , H ₂ O ₂ = 19.2 gr.L ⁻¹ , KH= 200 rpm

Çizelge 3.5. Fıstık İşleme Sanayi Atıksularının Fenton prosesi ile arıtılmasında prosese etki eden parametrelerin çalışma aralıkları ve sabit tutulan değişkenler

İncelenen parametre	Parametre aralığı	Sabit tutulan değişkenler
Atıksu başlangıç pH'sı (pHi)	2; 3; 4; 5.2; 6; 7; 8	H ₂ O ₂ = 19.2 gr.L ⁻¹ , KH= 200 rpm
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (gr L ⁻¹)	3.2; 6.4; 9.6; 12.8; 16; 19.2; 22.4	pHi=5.20; H ₂ O ₂ = 19.2 gr.L ⁻¹ , KH= 200 rpm
Fe ⁺² konsantrasyonu (gr L ⁻¹)	0.26; 0.52; 0.78; 1.04; 1.30; 1.52 1.56	pHi=5.20; I= 3 mAcm ⁻² , H ₂ O ₂ = 19.2 gr.L ⁻¹ , KH= 200 rpm

3.4. Fenton ve Elektro-Fenton denemeleri İçin Teorik Oksidant (H₂O₂) / KOİ oranının hesabı.



$$1gr O_2 (1000mg KOİ) = \frac{1}{32} mol O_2 \quad (3.2)$$

$$0,0625 \text{ mL } H_2O_2 = 0,0625 * 34 = 2.125 \text{ mg } H_2O_2$$

$$\frac{1 \text{ mg KOI}}{L} = 2.125 \text{ mg } H_2O_2$$

3.5. Analiz Metotları

Fıstık işleme sanayi atıksularının fenton ve elektrokimyasal yöntemlerle arıtılabilirliği KOİ, TOK ve TF ölçümleriyle izlenmiştir. Fenton denemelerinde KOİ analizi yapılmadan önce Fe^{+2} , numunelerin pH'sı 8.5–10 aralığına getirilerek çöktürülmüş ve 0.45 µm membran filtreden süzülerek analiz yapılmıştır. Ayrıca Fenton ve E-Fenton deneylerinde KOİ analizlerinde H_2O_2 'nin sebep olduğu pozitif girişimi belirlemek için I_3^- Metodu ile H_2O_2 analizleri yapılmış ve KOİ'ye girişim yapan miktarlar belirlenmiştir. Numunelerin pH değerleri, WTW pH 330i pH metre cihazı ile belirlenmiştir.

3.5.1. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) analizi

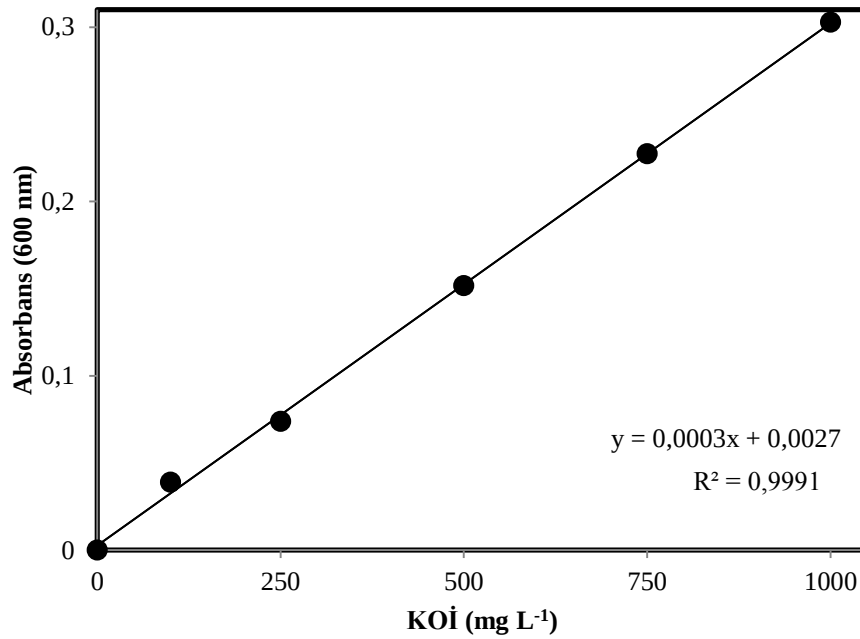
Kimyasal oksijen ihtiyacı analizleri standart metotlarda (AWWA 1985) belirtilen kapalı sistem (reflux) yöntemine göre yapılmıştır. KOİ ölçümleri için öncelikle potasyum hidrojen fitalat standart çözeltisi kullanılarak bir standart eğri hazırlanmış olup, kalibrasyon eğrisi grafiği Şekil 3.3'de verilmiştir.

Analizde kullanılan çözeltiler

- **Parçalama çözeltisi:** 10.216 gr $K_2Cr_2O_7$ ve 33 gr $HgSO_4$, 167 mL derişik H_2SO_4 içerisinde çözülmüş ve çözelti saf su ile bir litreye tamamlanmıştır.
- **Asit çözeltisi:** 11 gr Ag_2SO_4 derişik 1 litre H_2SO_4 içerisinde çözümlenerek hazırlanmıştır.
- **Potasyum Hidrojen Fitalat:** ($KHC_8H_4O_4$, $M_A=204.23 \text{ gr.mol}^{-1}$) KOİ testinde uygulanacak aralığa göre standart kalibrasyon eğrisinin hazırlanmasında kullanılmıştır.

Analizin yapılışı;

Belli zaman aralıklarında alınan numuneler 0.45 µm mebran filtreden süzöldükten sonra içerisinden 1,5 mL örneğ alınarak borosilikat tüplere konulmuştur. Üzerine 1 mL parçalama çözeltisi, 2 mL asit çözeltisi ilave edildikten sonra 148 °C’de bir termoreaktörde (WTW CR 3200) 2 saat kaynatılmış ve oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 600 nm dalga boyunda spektrofotometre (Shimadzu UV 160A) yardımıyla absorbans değeri okunarak standart KOİ eğrisinden KOİ konsantrasyonları tayin edilmiştir. Kalibrasyon eğrisini hazırlamak için de aynı yöntem uygulanmış ve model kirletici olarak potasyum-hidrojen-fitalat çözeltisi kullanılmıştır. Şekil 3.3’de KOİ analizlerinde kullanılan kalibrasyon eğrisi verilmiştir.



Şekil 3.3. KOİ analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi

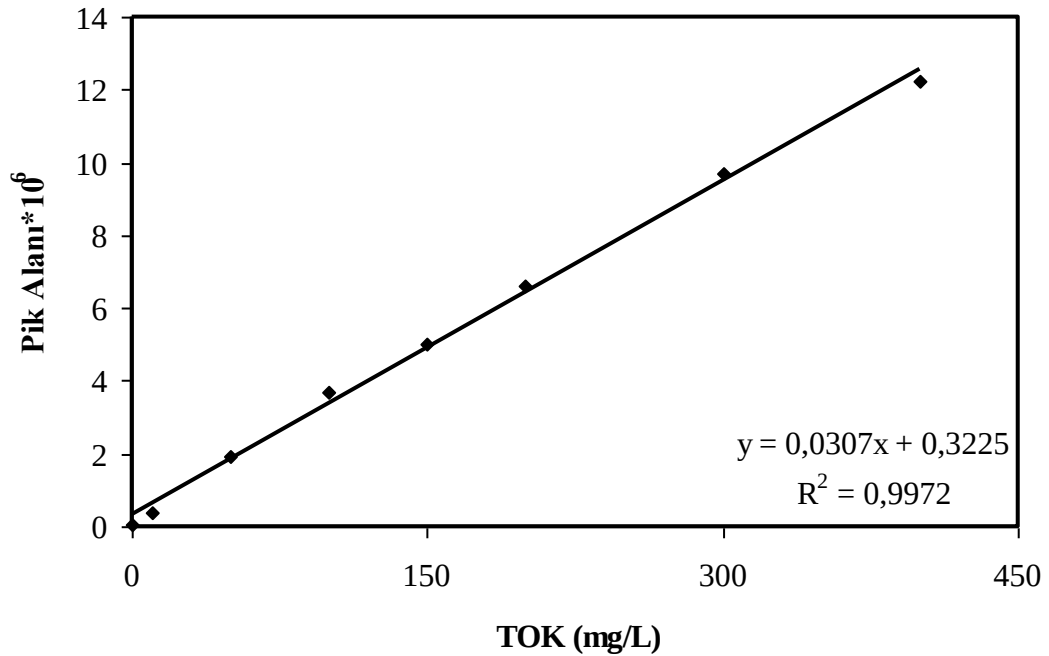
3.5.2. Toplam organik karbon (TOK) analizi

Toplam organik karbon analizleri Teldyne-Tekmar Apollo 9000 TOC-TN analiz cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Analizde kullanılan çözeltiler;

- **Organik Karbon Stok Çözeltisi:** 2.1254 gr susuz potasyum biftalat ($C_8H_5KO_4$) karbon içermeyen distile suda çözülerek 1 L'ye tamamlanmıştır. Bu çözeltinin karbon derişimi 1mL=1mg'dır. Çözelti H_3PO_4 ya da H_2SO_4 ile $pH \leq 2$ 'ye asitlendirilerek muhafaza edilmiştir. Hazırlanan bu stok çözelti standart kalibrasyon eğrisinin hazırlanmasında kullanılmıştır.
- **Fosforik Asit Çözeltisi:** İnorganik karbonu (IC) ayırmak için yapılan asitlendirmede konsantre H_3PO_4 ya da H_2SO_4 kullanılabilmesine rağmen (HCl'den özellikle kaçınılması gerekir) cihazın el kitabı dikkate alınarak %21'lik fosforik asit çözeltisi kullanılmıştır. Bu çözelti; 50 mL %85'lik fosforik asit, saf su ile 200 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

Şekil 3.4'de TOK analizlerinde kullanılan standart kalibrasyon eğrisi verilmiştir.



Şekil 3.4. TOK analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi

3.5.3. Toplam fenolik madde tayini

Toplam TF'ik madde tayini Folin-Ciocalteu spektrofotometrik yöntemi kullanılarak (Obanda and Owuor 1997) 3 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.

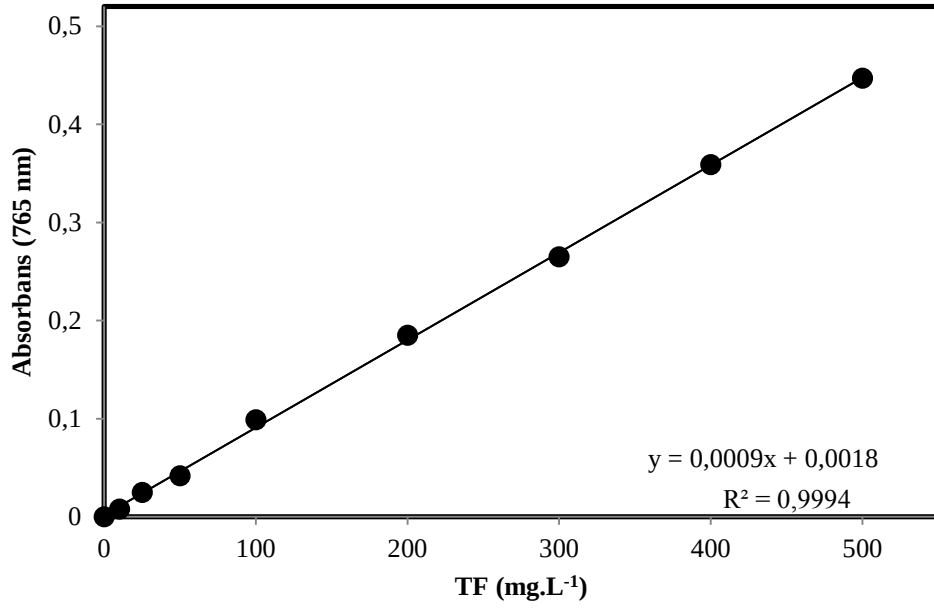
Toplam TF'ik madde analizi için gerekli çözeltilerin hazırlanması aşağıda verilmiştir;

- **Folin–Ciocalteu reagent çözeltisi;** 1:3 oranında saf su ile seyreltilmiştir.
- **Doygun sodyum karbonat (%35) çözeltisi;** 87.5 gr sodyum karbonat saf suda çözündürülüp 250 ml' ye tamamlanmıştır. Bir gece bekletilerek, filtre edilmiştir.
- **Gallik asit stok çözeltisinin (500 µg ml⁻¹) hazırlanması;** 100 ml saf suda 50 mg gallik asit çözündürülerek taze olarak hazırlanmıştır.

Deneyin Yapılışı;

- Numuneler 0.45 µm membran filtreden süzülür
- Membran filtreden süzülen numuneden 50 µl test tüpüne alınır.
- Test tüpündeki numunenin içerisine 3950 µl distile su ilavesi yapılır ve vorteksle karıştırılır.
- Daha sonra folin reaktifi çözeltisinden test tüpünün içerisine 250 µl eklenir ve vorteksle karıştırılır ve yaklaşık 3-4 dakika arası beklenilir.
- 4 dakikanın sonunda Na₂CO₃ çözeltisinden 750 µl eklenir ve vorteksle karıştırılarak yine 3 – 4 dakika arası beklenir.
- 4 dakikanın sonunda spektrofotometrede 765 nm'de köre karşı absorbans değerleri okunur.

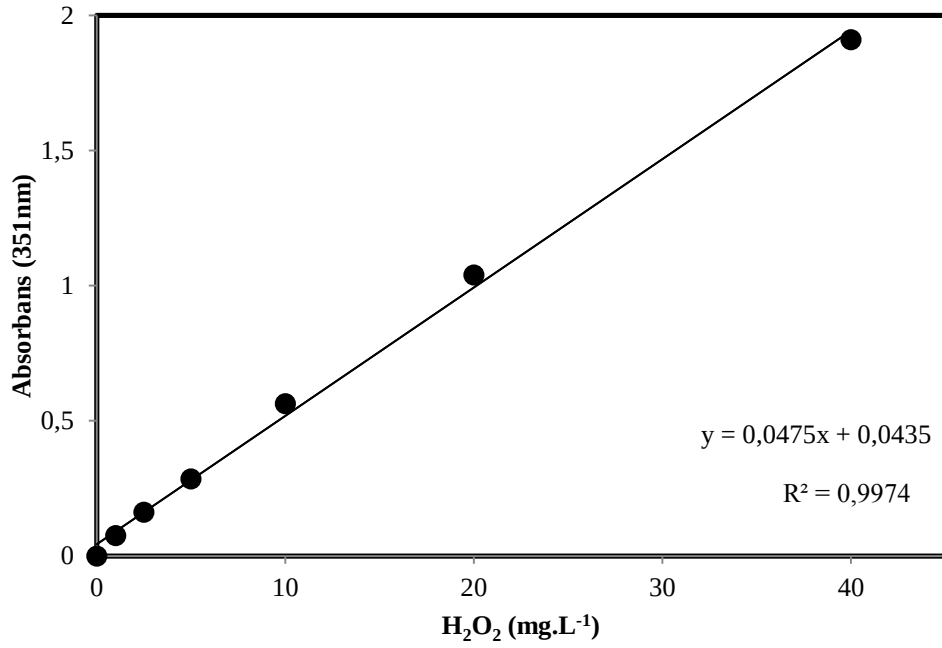
Standart çözelti eğrisine göre, köre karşı okunan numune absorbans değerlerinden numunedeki toplam TF konsantrasyonları belirlenir. Standartların ölçülen absorbans değerlerine ve konsantrasyonlarına göre grafik çizilir. Buradan örneğimizin ölçülmüş olan absorbans değerine göre konsantrasyonu bulunur.



Şekil 3.5. TF analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi

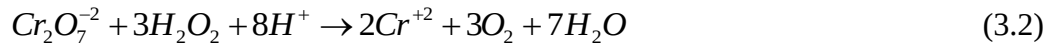
3.5.4. I₃⁻ Metodu ile H₂O₂ Analizi

Hidrojen peroksit analizi 351 nm’de absorbans değerine sahip triiyodür (I₃⁻) iyonunu oluşturmak üzere H₂O₂’nin ve iyodür (I⁻) iyonunun reaksiyonuna dayanır. A ve B çözeltileri verilen prosedüre göre hazırlanır (Klassen *et al.* 1994). A çözeltisi 250 mL’de 16.5 gr KI, 0.5 gr NaOH ve 0.1 gr amonyum molibdat tetra hidrat (katalizör) içermektedir. Çözelti amonyum molibdat tetra hidratın çözünmesi için 1 saat karıştırılır ve I⁻’ün oksidasyonunu engellemek için karanlıkta saklanır. B çözeltisi (tampon çözelti) ise 250 mL’de 5 gr KHP içermektedir. Analizi yapılacak numuneden alınan 1 mL çözelti üzerine 2.5 mL A ve 2.5 mL B çözeltisi eklenerek 10 mL’ye tamamlanır ve 351 nm’de hazırlanan kalibrasyon eğrisine göre absorbansı ölçülür. Kör için de aynı işlemler uygulanır. Hidrojen peroksit için hazırlanan kalibrasyon eğrisi Şekil 3.6’da verilmiştir.



Şekil 3.6. Hidrojen peroksit analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi

Ayrıca arıtılmış suda hidrojen peroksit kalması KOİ analizlerine pozitif girişim yaparak KOİ değerinin artmasına neden olmaktadır (Acarbabacan 2002).



Yapılan deneylerde (I_3^-) metoduyla belirlenen H_2O_2 'in KOİ'ye yaptığı girişimin önlenebilmesi için aşağıdaki düzeltme kullanılmıştır (Talinli and Anderson 1992; Slawomir 2008).

$$KOİ (mg L^{-1}) = KOİ_{ölçülen} - H_2O_2 (mg L^{-1}) * 0.25 \quad (3.5)$$

3.6. Deneysel Olarak Tespit Edilen Verilerin Hesaplanması için Kullanılan Eşitlikler

3.6.1. Giderim (arıtma) veriminin hesaplanması

$$\eta(\%) = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \quad (3.6)$$

Burada, C_0 başlangıçta atıksudaki kirletici konsantrasyonunu (mg L^{-1}), C_e t anında atıksuda kalan kirletici konsantrasyonunu (mg L^{-1}) göstermektedir.

3.6.2. Enerji tüketiminin hesaplanması

$$W (\text{kW saat m}^{-3}) = \left(\frac{V \times I \times t}{v} \right) \quad (3.7)$$

Burada, W enerji tüketim değerini, I uygulanan akım şiddetini, V sistemde oluşan potansiyel farkı, t zamanı ve V reaktördeki toplam çözelti hacmini göstermektedir.

3.6.3. Akım yoğunluğunun hesaplanması

$$I = \left(\frac{J}{A} \right) \quad (3.8)$$

Burada, I akım yoğunluğunu (mA cm^{-2}), J uygulanan akım şiddetini (amper), A aktif elektrot yüzey alanını (cm^2) göstermektedir.

3.6.4. Anotta çözünecek maddenin mol miktarının hesaplanması

(m): Anotta çözünecek maddenin mol miktarı elektrolizin Faraday kanunuyla hesaplanır ve m ile gösterilir. I uygulanan akım şiddeti (amper), t zaman (saniye), n iyon yükü (alüminyum ve demir için +3), F Faraday sabiti (96485 C mol^{-1}) olarak tanımlanır.

$$m = \frac{I \times t}{n \times F} \quad (3.9)$$

3.6.5. Anot elektrottaki teorik çözünme miktarının [M_{ATe} (g)] hesaplanması

$$M_{ATe} = Mm(MA) \quad (3.10)$$

Burada, M_{ATe} , teorikte anot elektrottaki çözünme miktarını (g), MA molekül ağırlığını (Alüminyum için 26,982 g, demir için 55,84 g) göstermektedir.

3.6.6. Akım veriminin hesaplanması (E)

$$E = \frac{M_{AP}}{M_{ATe}} \quad (3.11)$$

Burada, M_{AP} pratikte anot elektrottaki çözünme miktarını (g), M_{ATe} teorikte anot elektrottaki çözünme miktarını (g) göstermektedir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Elektrokoagülasyon Prosesi ile Gerçekleştirilen Denemeler

4.1.1. Alüminyum elektrot ile gerçekleştirilen denemeler

4.1.1.a. Karıştırma hızının sistem performansı üzerine etkisi

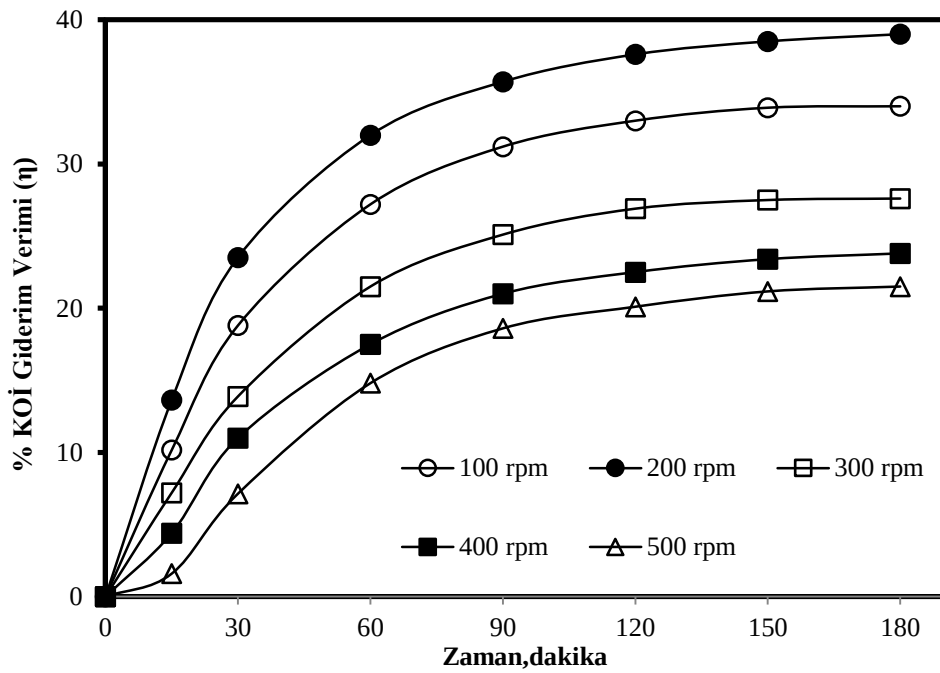
Karıştırma hızının KOİ, TOK ve TF giderim verimleri üzerindeki etkisi 100, 200, 300, 400 ve 500 rpm'lik karıştırma hızlarında incelenmiş olup, elde edilen veriler Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3'de grafiksel olarak gösterilmiştir. Denemeler atıksuyun kendi doğal pH değerinde (pH= 5.20) yapılmıştır. Denemeler süresince akım yoğunluğu 3 mA cm^{-2} ve sıcaklık $25 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de sabit tutulmuştur.

Karıştırma hızının ana fonksiyonu, elektrotların çözünmesi sayesinde oluşan yumaklaştırıcının makul bir şekilde reaktöre dağılımını sağlamaktır. Etkin dağılımın sağlanamaması, reaktör içeriğinin homojen olmamasına ve bölgesel farklılıkların oluşmasına sebep olur. Ayrıca karıştırma sistem içerisinde sıcaklık, pH vb. sistem değişkenlerinin homojenize olmasını da sağlar (Bingöl 2009).

Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3 incelendiğinde en iyi giderim verimleri 200 rpm'lik karıştırma hızı ile gerçekleştirilen denemelerde elde edildiği görülmüştür. Bu hız değerinin altındaki ve üstündeki değerlerle gerçekleştirilen denemelerde elde edilen giderim verimlerinde azalmalar görülmüştür. 100 rpm'lik karıştırma hızında giderim veriminin azalmasının sebebinin, elektrokimyasal olarak çözünen alüminyumun homojen dağılımının sağlanamaması ve kirletici ile reaksiyona girmeden reaktör tabanında birikmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 200 rpm'lik karıştırma hızından büyük değerlerde giderim veriminin belirgin bir şekilde azalmasının sebebinin ise, elektrokimyasal olarak çözünen alüminyumun homojen dağılımının sağlanmasına rağmen artan karıştırma

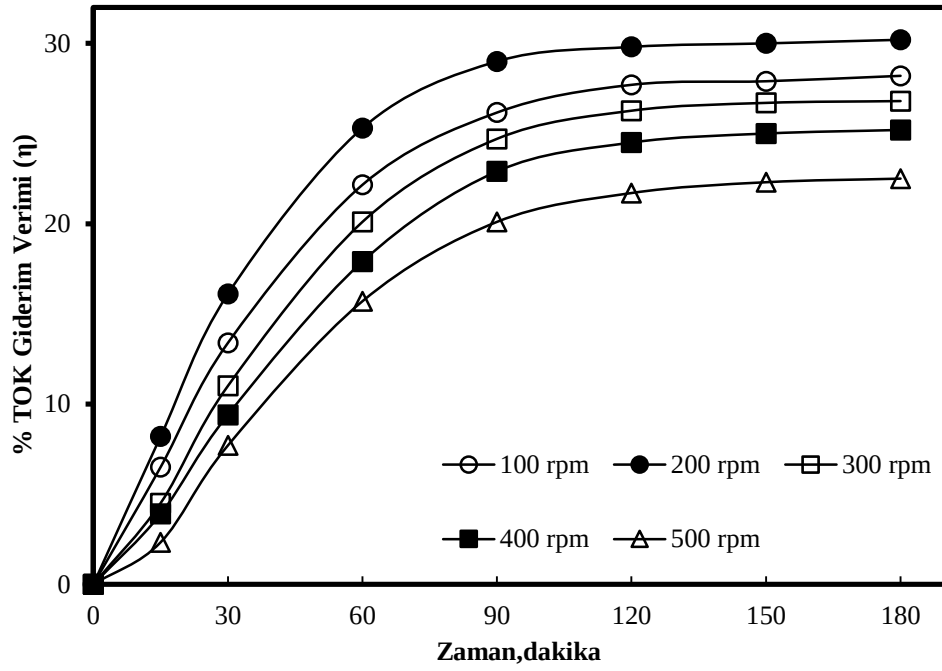
hızlarından dolayı flok oluşturma eğiliminin azalması ve oluşan flokların kesme kuvvetlerinin etkisinden dolayı tekrar parçalanması şeklinde düşünülmektedir.

Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3 incelendiğinde 100–500 rpm arasında değişen karıştırma hızlarında 180 dakika boyunca sistemde elde edilen KOİ giderim verimleri sırasıyla (η) %34; %39; %27.6; %23.8 ve %21.5, TOK giderim verimleri sırasıyla (η) %28.2; %30.2; %26.8; %25.2 ve %22.5 ve son olarak TF giderim verimleri ise sırasıyla (η) %66.4; %69.9; %63; %57.9 ve %55 olarak gerçekleşmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda da karıştırma hızının giderim verimleri üzerine benzer etkisi gözlenmiştir (Daneshvar *et al.* 2003; Yılmaz 2009).

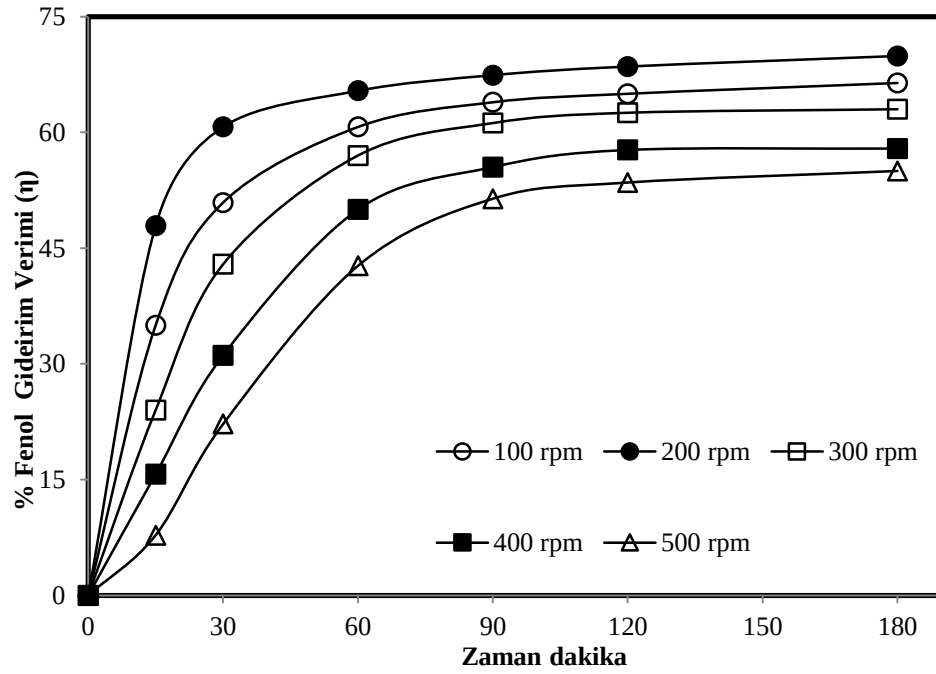


Şekil 4.1. Karıştırma hızının KOİ giderim verimine etkisi

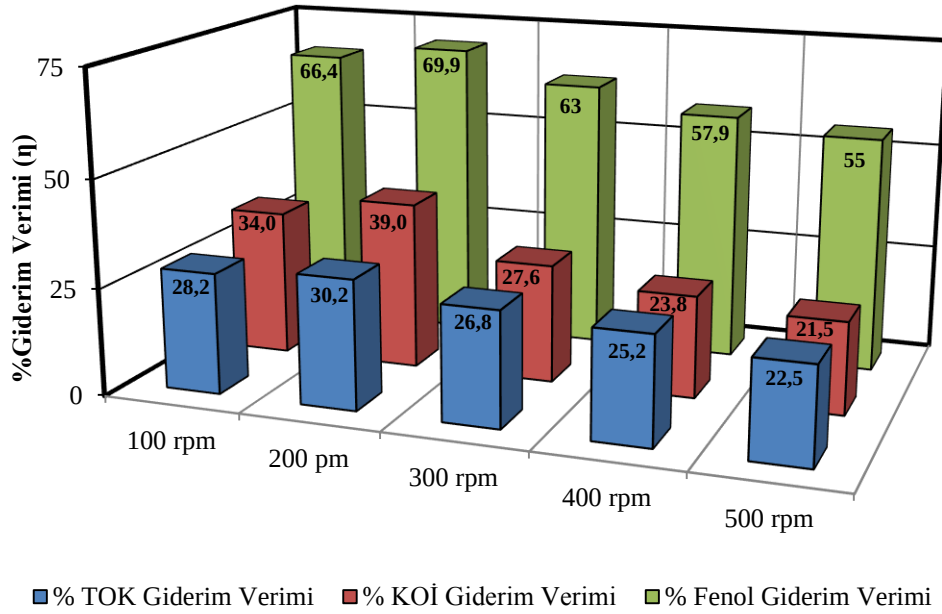
*($I = 3.0 \text{ mAcm}^{-2}$; $\text{pH} = 5.20$ ve $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$)



Şekil 4.2. Karıştırma hızının TOK giderim verimine etkisi
 *($I = 3 \text{ mAcm}^{-2}$, $\text{pH} = 5.20$ ve $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$)



Şekil 4.3. Karıştırma hızının TF giderim verimine etkisi
 *($I = 3 \text{ mAcm}^{-2}$, $\text{pH} = 5.20$ ve $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$)



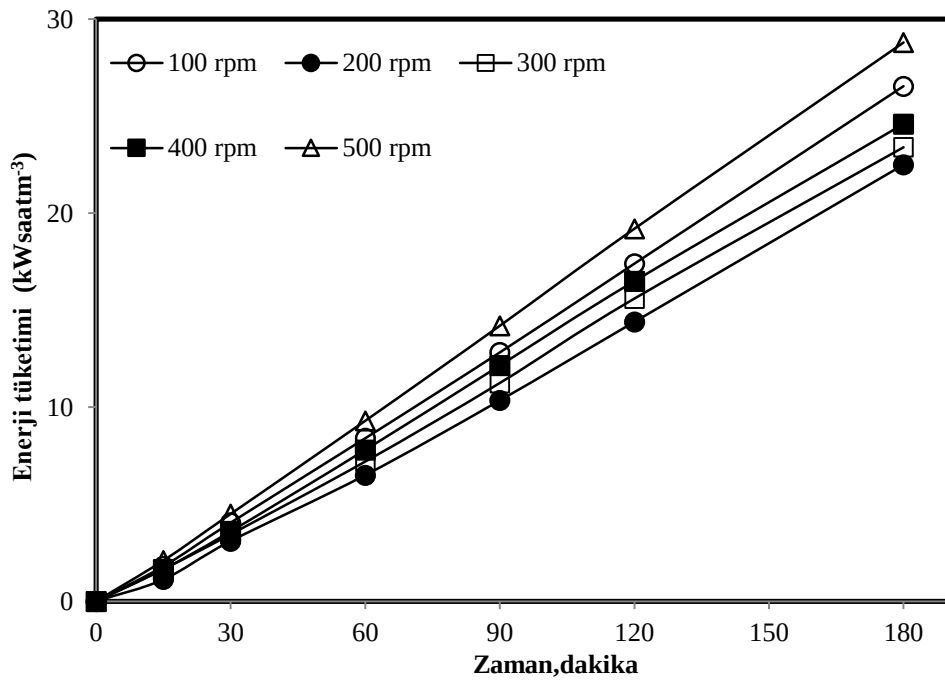
Şekil 4.4. Karıştırma hızının TOK-KOİ-TF giderim verimlerine etkisi
 *($I = 3 \text{ mAcm}^{-2}$, $\text{pH} = 5.20$ ve $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$)

Şekil 4.4’de KOİ, TOK ve TF giderim verimlerinin karıştırma hızıyla birbirine benzer eğilim gösterdiği görülmektedir. Her üç kirletici parametre içinde en yüksek giderim veriminin sağlandığı 200 rpm’lik karıştırma hızı optimum karıştırma hızı olarak belirlenmiştir.

Karıştırma hızının KOİ, TOK ve TF giderim verimine etkisinin incelendiği denemelerden elde edilen veriler yardımıyla, (3.7) eşitliği kullanılarak enerji tüketimi değerleri hesaplanmıştır. Farklı karıştırma hızları için sistemin enerji tüketiminin zamana göre değişimi Şekil 4.5’de grafiksel olarak gösterilmiştir.

Elde edilen grafiksel sonuçlar düşük karıştırma hızlarında reaktör içerisinde elektrokimyasal olarak çözünen alüminyumun homojen olarak karışamamasından dolayı elektrotlar arasında biriktiğini ve bu birikimin sonucu olarak da çözeltinin aynı iletkenlik değerine sahip olmasına rağmen hücre direncinin artmasına sebep olduğunu göstermiştir. Hücre direncinin artması, sabit akım yoğunluğu uygulanan sistemlerde potansiyel değerlerinin artmasına, dolayısı ile birim hacim başına tüketilen enerji miktarının

artmasına yol açmaktadır. Yüksek karıştırma hızlarının enerji tüketimi değerlerini artırmasının sebebinin ise, reaktör içerisinde oluşan yüksek hızın devreyi tamamlayan elektron akışı üzerinde olumsuz yönde oluşturduğu baskı neticesinde, elektron akışının yavaşlaması veya ilave bir direnç oluşturmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Yılmaz 2009)



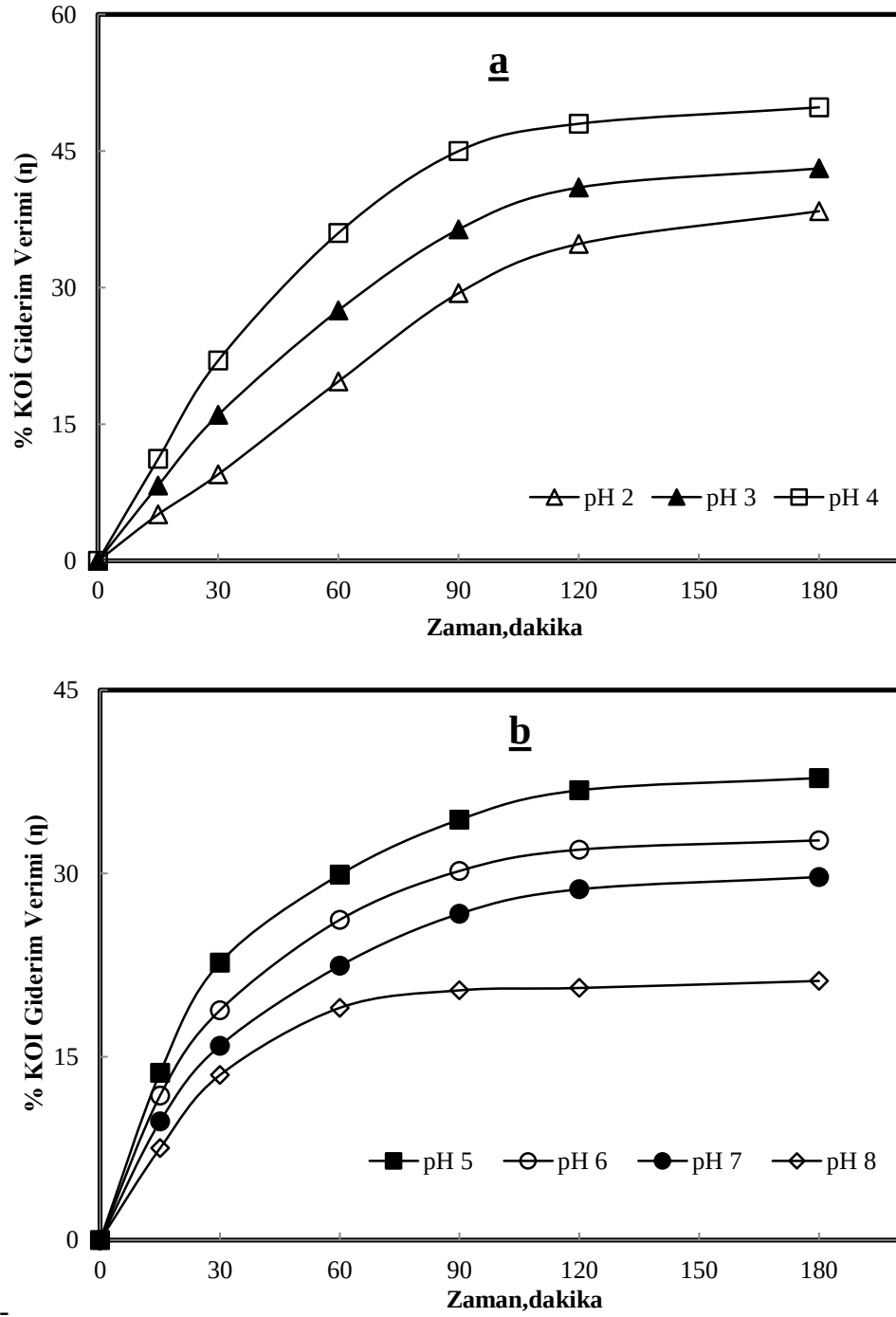
Şekil 4.5. Karıştırma hızının enerji tüketimi üzerine etkisi
 *($I = 3 \text{ mAcm}^{-2}$, $\text{pH } 5,20$ ve $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$)

4.1.1.b. Atıksu başlangıç pH'nın sistem performansı üzerine etkisi

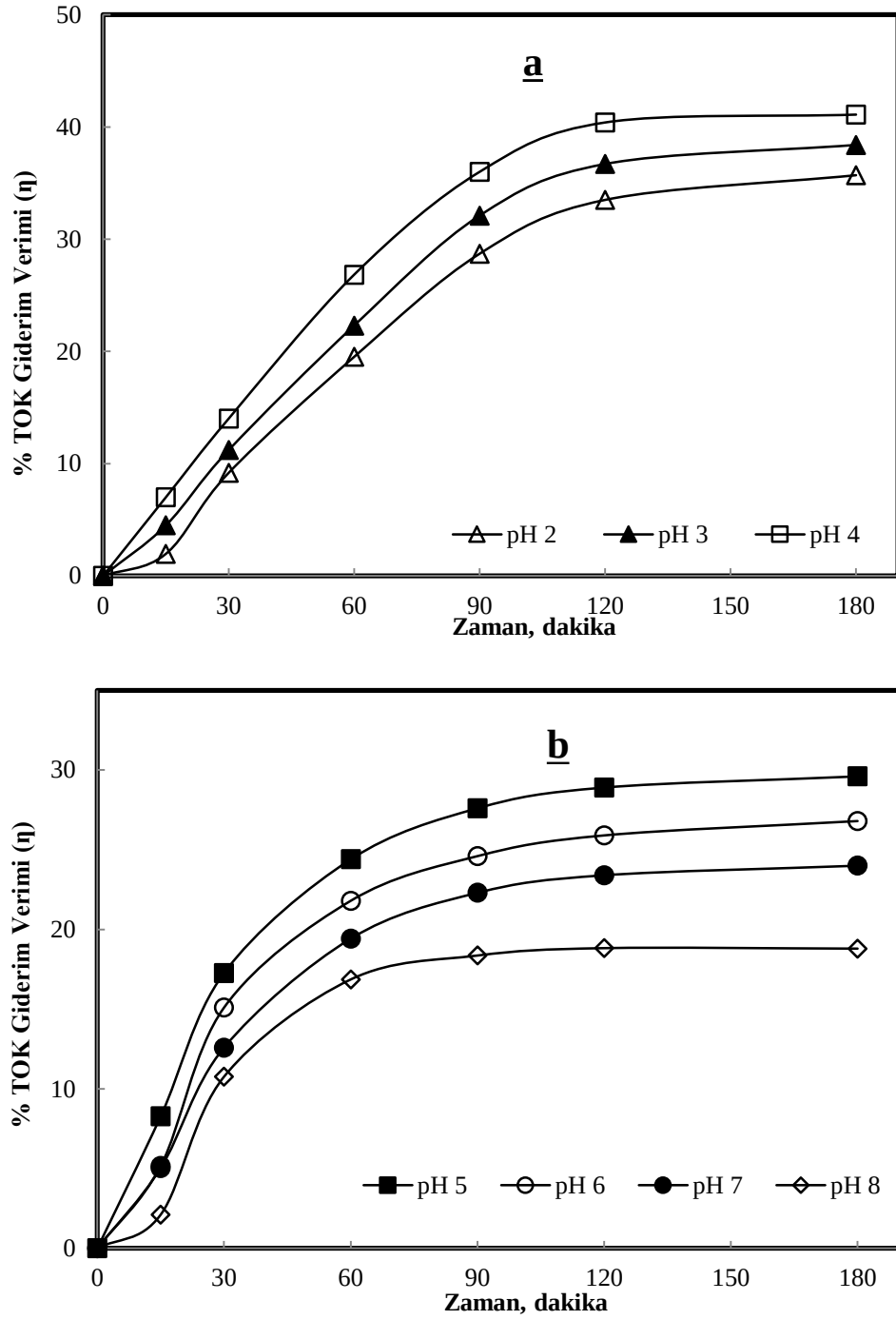
Elektrokoagülasyon prosesinde en önemli proses parametrelerinden birisi atıksu başlangıç pH'sıdır (Adhoum and Monser 2004; Kumar *et al.* 2009). Ham atıksuyun pH'sı oluşan hidroksit türlerinin kararlılığını etkilediğinden dolayı kirletici giderim verimi üzerine etkisi olumlu ya da olumsuz sonuçlar doğurmaktadır. Anot ve katot reaksiyonlarının sulu çözelti içerisindeki reaksiyonları sonucu atıksuyun pH değerinde değişimler olmaktadır. Bundan dolayıdır ki, atıksu pH değerlerine bağlı olarak elektrolitik olarak çözünen metal iyonları (Al^{+3} , Fe^{+2} gibi) farklı pH değerlerinde farklı metal hidroksit türleri oluştururlar. Ayrıca, pH'daki değişim partiküllerin yüzey yükünü

değiştirmekte ve bu da atıksuda dağılmış halde bulunan organik maddelerin giderimini etkilemektedir (Drogui *et al.* 2008).

Alüminyum elektrot kullanıldığında atıksuyun başlangıç pH'nın sistem performası üzerine etkisini incelemek amacı ile atıksuyun başlangıç pH'sı 2 – 8 aralığında değişen başlangıç pH değerlerine derişik nitrik asit (HNO₃) ve sodyum hidroksit (NaOH) kullanılarak ayarlanmış ve deney süresince pH değerlerine müdahale edilmeden denemeler yapılmıştır. Denemeler süresince akım doğru akım güç kaynağı kullanılarak 3 mAcm⁻² sabit akım yoğunluğunda, karıştırma hızı 200 rpm'de ve sıcaklık 25 °C' de sabit tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar şekil 4.6, 4.7 ve 4.8'de grafiksel olarak gösterilmiştir.

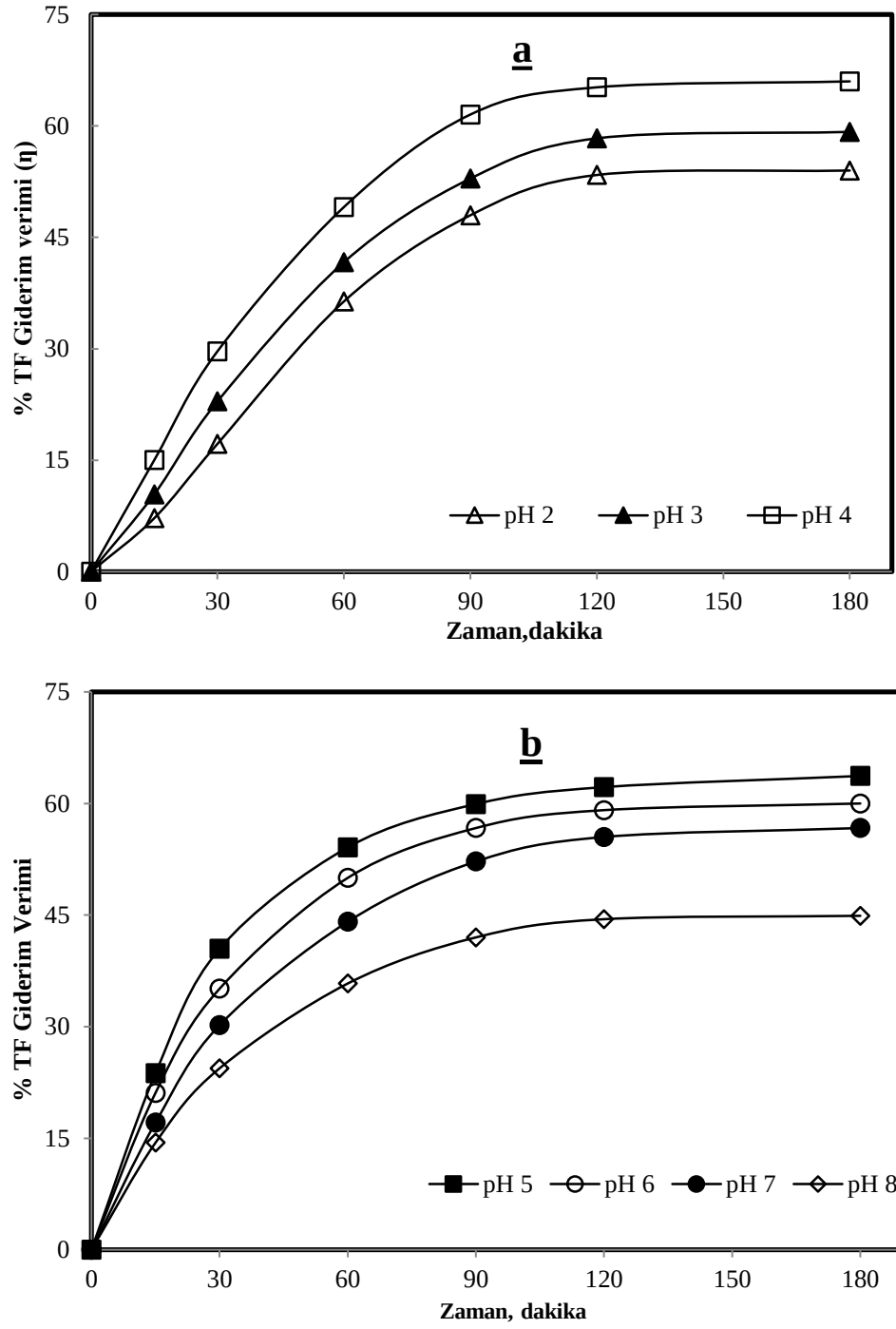


Şekil 4.6. Atıksu başlangıç pH'sının KOİ giderim verimine etkisi
 *($I = 3 \text{ mAcm}^{-2}$, $KH = 200 \text{ rpm}$, $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$)



Şekil 4.7. Atıksu başlangıç pH'sının TOK giderim verimine etkisi

*($I = 3 \text{ mAcm}^{-2}$, $KH = 200 \text{ rpm}$, $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$)



Şekil 4.8. Atıksu başlangıç pH'sının TF giderim verimine etkisi

*($I = 3 \text{ mAcm}^{-2}$, $KH = 200 \text{ rpm}$, $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$)

Çizelge 4. 1.Atıksu başlangıç pH'sının zamanın fonksiyonu olarak değişimi

Zaman (dakika)	pH 2	pH 3	pH4	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8
0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0
15	3,2	4,3	4,7	5,6	6,2	7,1	8,1
30	3,9	4,7	5,1	6,0	6,35	7,3	8,2
60	4,4	5,0	5,5	6,4	6,7	7,5	8,3
90	4,9	5,5	6,1	6,8	7,1	7,7	8,6
120	5,3	5,9	6,4	7,2	7,35	7,9	8,7
180	5,5	6,1	6,5	7,3	7,5	8,05	8,8

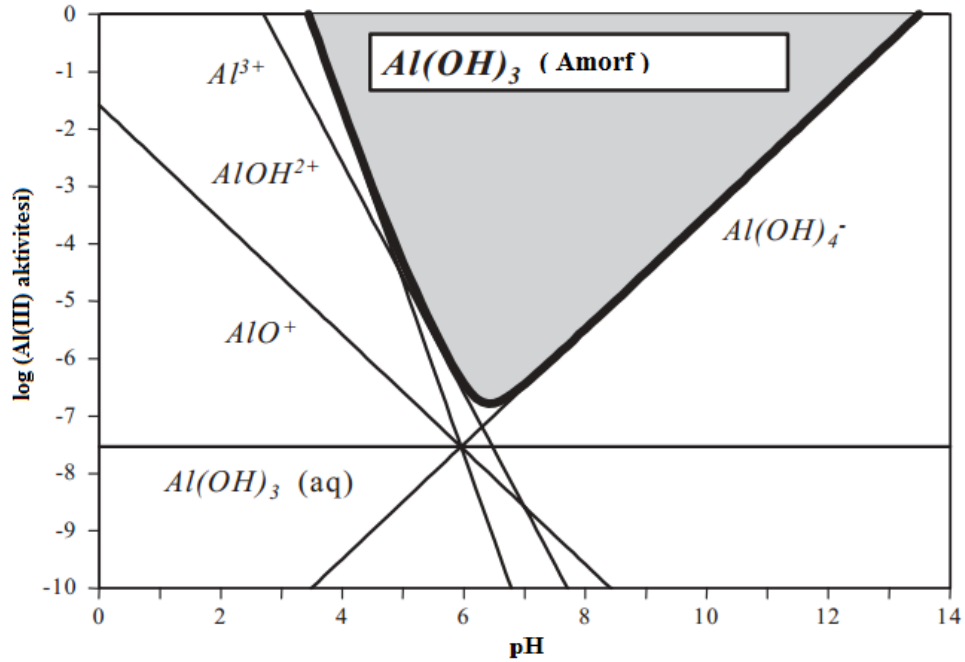
*(I= 3 mAcm⁻², KH= 200 rpm, T= 25±1 °C)

2–8 arasında değişen başlangıç pH değerlerinde 180 dakikalık bekletme süresi (t) sonunda elde edilen KOİ giderim verimleri (η) sırasıyla %38.4; %42. 8; %49.8; %37.8; %32.7; %29.7 ve %21.2, TOK giderim verimleri sırasıyla %35.7; %38.4; %41.1; %29.6; %23.1; %22.2 ve %18.8 ve TF giderim verimleri ise %53.4; %58.3; %65.2; %63.4; %59.1; %55.4 ve %44.1 olarak gerçekleşmiştir. Şekil 4.6, 4.7 ve 4.8 incelendiğinde, elektrokoagülasyon prosesi ile Fıstık İşleme Sanayi atık sularından KOİ, TOK ve TF giderme verimlerinin atıksuyun başlangıç pH değerlerine kuvvetle bağlı olduğu görülmektedir.

Bu durumun daha iyi anlaşılabilmesi için çalışılan tüm başlangıç pH değerlerinde denemeler süresince pH değişimleri incelenmiş ve Çizelge 4.1'de verilmiştir. Atıksu içerisinde anot ve katotta meydana gelen reaksiyonlar sonucu başlangıç pH değerinde değişimler olmaktadır. Meydana gelen bu değişim konunun iki farklı noktadan ele alınmasını gerektirmektedir. Bunlardan birincisi atıksuyun başlangıç pH'sının düşük olduğu denemelerde pH'daki yükselmenin zamana bağlı olarak hızlı olması, yüksek olduğu denemelerde ise pH'daki yükselmenin zamanla yavaşlaması hatta durmasıdır. İkincisi ise elektrokoagülasyon esnasında çözünen alüminyumun suyun pH'sına ve mevcut olan diğer kimyasallara bağlı olarak farklı formlarda bulunmasıdır.

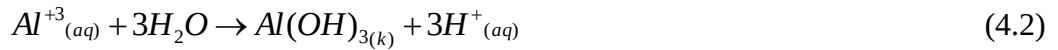
Alüminyum hidroliz ürünlerinin dağılımları üzerine pH'nın etkisini daha iyi anlayabilmek için Şekil 4.9'da alüminyumun ortam pH'sına bağlı olarak çözünme diyagramı verilmiştir. Alüminyum elektrotlar kullanılarak elektrolizle üretilen alüminyum iyonları, pH'ya bağlı olarak monomerik ve polimerik alüminyum hidroksit kompleks türlerini oluşturur (Mollah *et al.* 2001; Can *et al.* 2002; Özyonar 2007). Şekil 4.9 incelendiğinde düşük pH'larda alüminyumun koagülasyon etkisi önemsiz olan Al^{3+} formunda olduğu, pH 5.0–8.5 arasında ise kirleticiler için etkin koagülantlar olan $Al(OH)_3$, $Al(OH)^{+2}$, $Al_{17}(OH)_{32}^{+7}$ gibi monomerik ve polimerik alüminyum kompleksleri formunda olduğu görülmektedir. Daha yüksek pH değerlerinde $Al(OH)_3$ 'ün çözünürlüğü artacak ve (4.5) reaksiyonu ile atıksu arıtımında etkisiz olan çözülebilir $Al(OH)_4^-$ formuna dönüşecektir (Vasudevan *et al.* 2009; Zaided and Bellakhal 2009; Wang *et al.* 2009).

En çok bilinen monomerik türler; $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al_2(OH)_2^{4+}$, $Al(OH)_4^-$ ve en çok bilinen polimerik türler; $Al_6(OH)_{15}^{3+}$, $Al_7(OH)_{17}^{+4}$, $Al_8(OH)_{20}^{4+}$, $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$, $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$ 'dir.



Şekil 4.9. Alüminyumun ortam pH'sına bağlı olarak aktivite diyagramı (Jiang *et al.* 2002)

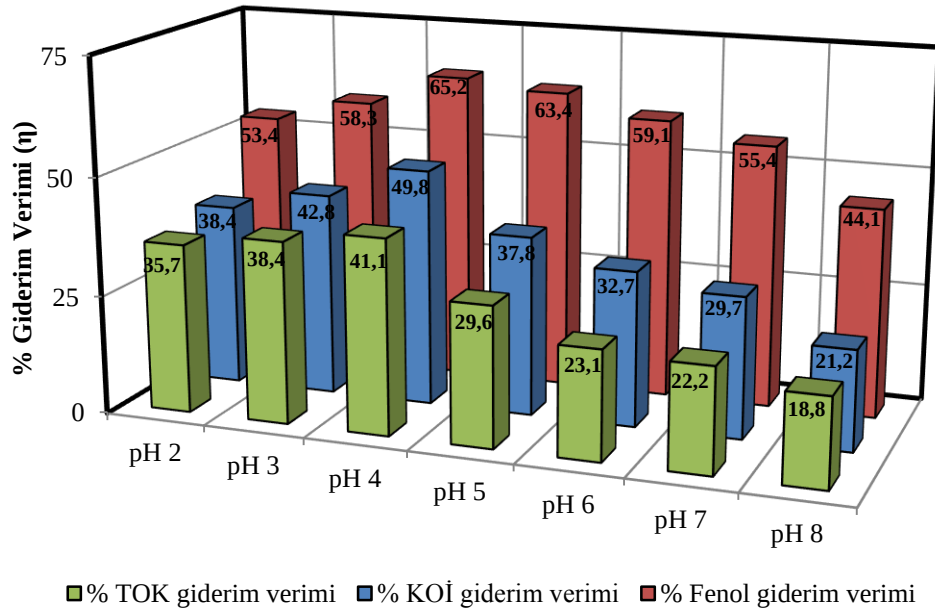
Alüminyum elektrot ile elektrokoagülasyon prosesinde Al^{+3} 'ün hidrolizi ve bunun sonucunda çeşitli alüminyum hidroksit polimer kompleks ve çökeltileri meydana gelmektedir (Mollah *et al.* 2001). Katotta suyun indirgenmesi sonrası hidrojen gazı oluşumu ve hidroksit birikmesi sonucu pH artmaktadır (eşitlik 4.4). Çizelge 4.1 incelendiğinde hızı farklılık göstermekle birlikte, çalışılan aralıkta atıksuyun pH'sının kademeli olarak yükseldiği görülmektedir. Sistemin bu davranışı daha önce yapılan çalışmalarda da gözlemlenmiştir (Koparal *et al.* 2008; Merzouk *et al.* 2009). Aşağıda anot ve katotta oluşabilecek reaksiyonlar verilmiştir.



$Al(OH)_3$ çok yüksek pH' larda amfoterik metal hidroksit özelliğinden dolayı mevcut OH^{-} iyonlarıyla reaksiyona girerek ortamın pH' sını düşürmektedir (Zaied and Bellakhal, 2009).

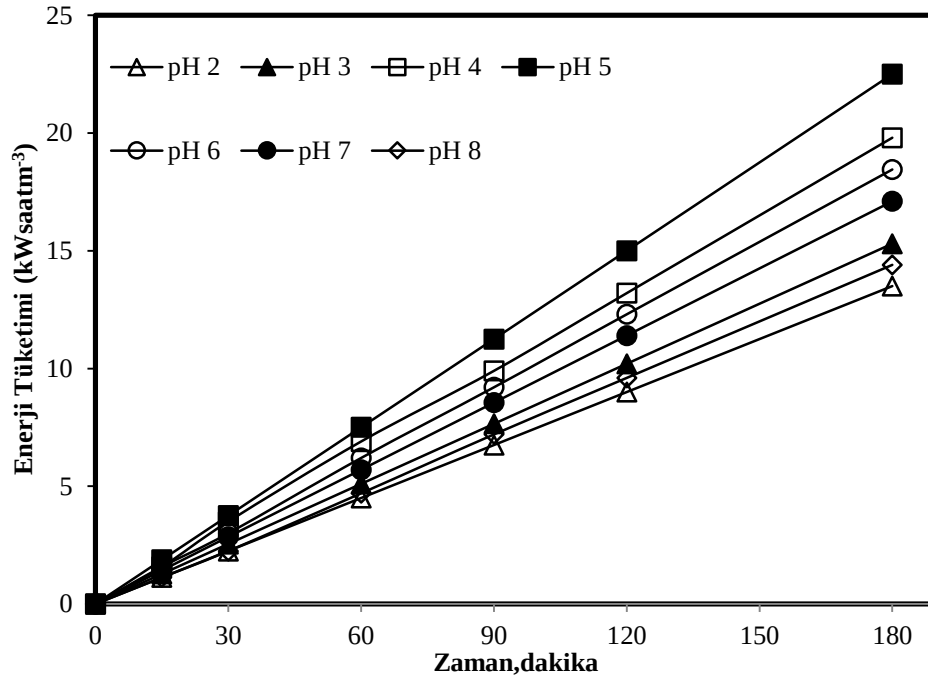


Şekil 4.10' da KOİ, TOK ve TF giderim verimlerinin atıksu başlangıç pH'sıyla değişimi birbirine benzer eğilim gösterdiği görülmektedir. Her üç kirletici parametre içinde en yüksek giderim veriminin sağlandığı atıksu başlangıç pH 4 optimum atıksu başlangıç pH'sı olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.10. Atıksu başlangıç pH'sının KOİ, TOK ve TF giderim verimlerine etkisi
 *($I = 3 \text{ mAcm}^{-2}$, $KH = 200 \text{ rpm}$ ve $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$)

Elektrokoagülasyon prosesi ile alüminyum elektrot kullanılarak atık suyun başlangıç pH değerinin KOİ, TOK ve TF giderim verimlerine etkilerinin incelendiği denemelerde, sisteme bağlanan volt ölçer yardımıyla zamana bağlı olarak sisteme uygulanan potansiyel farkları tespit edilmiştir. Elde edilen veriler yardımıyla her bir başlangıç pH değeri için KOİ, TOK ve TF giderimlerinin gerçekleştirildiği denemelerde sistemde ortaya çıkan enerji tüketimi değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.11'de grafiksel olarak gösterilmiştir.

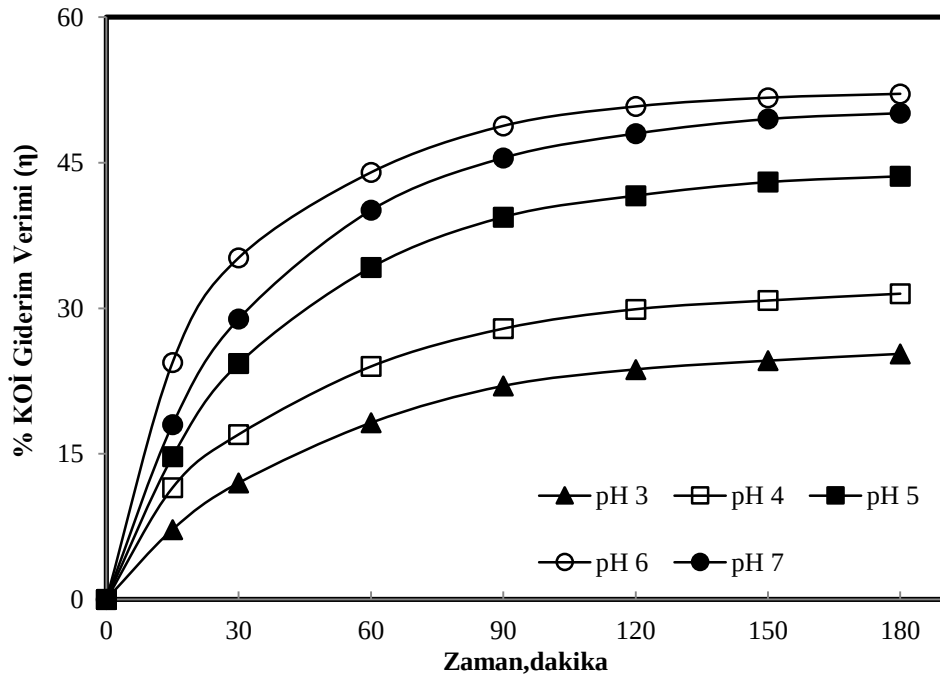


Şekil 4.11. Atıksu başlangıç pH'sının enerji tüketimi üzerine etkisi
 *($I = 3 \text{ mAcm}^{-2}$, $pH = 5.20$ ve $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$)

Şekil 4.11 incelendiğinde sistemden aynı akım geçmesine rağmen en düşük enerji tüketiminin başlangıç pH'sının 2 olması durumunda gerçekleştiği görülmektedir. Ardından ise başlangıç pH'sının 8 olduğu durum gelmektedir. Atıksuyun kendi doğal pH'sı 5.20'dir. Başlangıç atıksu pH değerlerini istenilen başlangıç pH değerlerine ayarlamak için atıksuya ilave edilen HNO_3 ve NaOH atıksuyun iletkenliğini artırmış ve iletkenliğin artması sabit akım yoğunluğu ile gerçekleştirilen denemelerde sisteme uygulanan potansiyel farkı düşürmüştür. Azalan potansiyel fark'ta daha düşük enerji tüketim değerlerine sebep olmuştur. Daha önce belirtildiği üzere maliyet avantajının sağlanabilmesi için yüksek giderme verimi ve düşük enerji tüketimini sağlayan başlangıç şartları seçilmelidir. Atıksuyun başlangıç pH fakat nadiren her iki şartı barındıran tek bir başlangıç koşulu mevcut olmaktadır. Böylesi durumlarda karar verebilmek için daha farklı parametrelerde değerlendirilmeli daha önemlisi ise hedeflenen giderme veriminin mi yoksa maliyet avantajının mı öncelikli olduğuna karar verilmelidir. Şekil 4.11'de enerji tüketimine göre en avantajlı başlangıç pH'sı 2 gibi gözükmesine rağmen giderme verimi dikkate alındığında başlangıç pH'sının 4 olması daha uygun gözükmektedir.

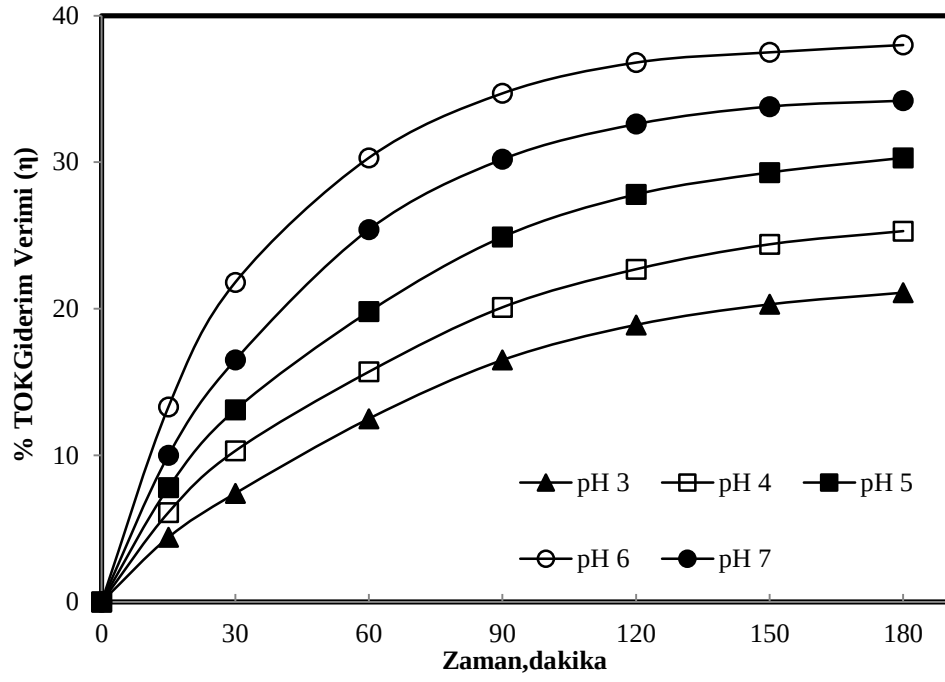
4.1.1.c. Atıksu sabit pH'sının sistem performansı üzerine etkisi

Sabit pH çalışmaları Şekil 3.1'de şematik olarak gösterilen deney düzeneğinde gerçekleştirilmiş ve elde edilen KOİ, TOK ve TF giderim verimleri sırasıyla Şekil 4.12, 4.13 ve 4.14'de grafiksel olarak gösterilmiştir. Denemeler 200 rpm karıştırma hızında, sıcaklık $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 'de, 3 mA cm^{-2} 'lik sabit akım yoğunluğunda ve 3–7 aralığında değişen başlangıç pH değerlerine ayarlanarak gerçekleştirilmiştir ve denemeler süresince pH değerlerine, atıksu hacminde önemli bir değişiklik olmaması için derişik HNO_3 ve derişik NaOH ile müdahale edilmiş ve pH değerleri ± 0.10 aralığında sabit tutularak denemeler yapılmıştır. Başlangıç pH değerleri belirlenirken Şekil 4.9'da ortamın pH'sına bağlı olarak alüminyumun çözünürlük diyagramı incelenmiştir. Diyagramdan pH'nın 5–8.5 arasındaki değerlerinde alüminyumun çözünürlüğünün çok düşük olduğu görülmektedir. Bu verilerin ışığında ortamda yeterli yumaklaştırıcının bulunması ve bu sıradaki pH'nın da alüminyumun en düşük çözünürlüğe sahip olduğu aralıkta olması sebebiyle en verimli arıtımın bu pH aralığında gerçekleşeceği düşünülmektedir. Bu sebepten dolayı atıksu başlangıç pH değerleri 3–7 aralığında seçilmiştir.

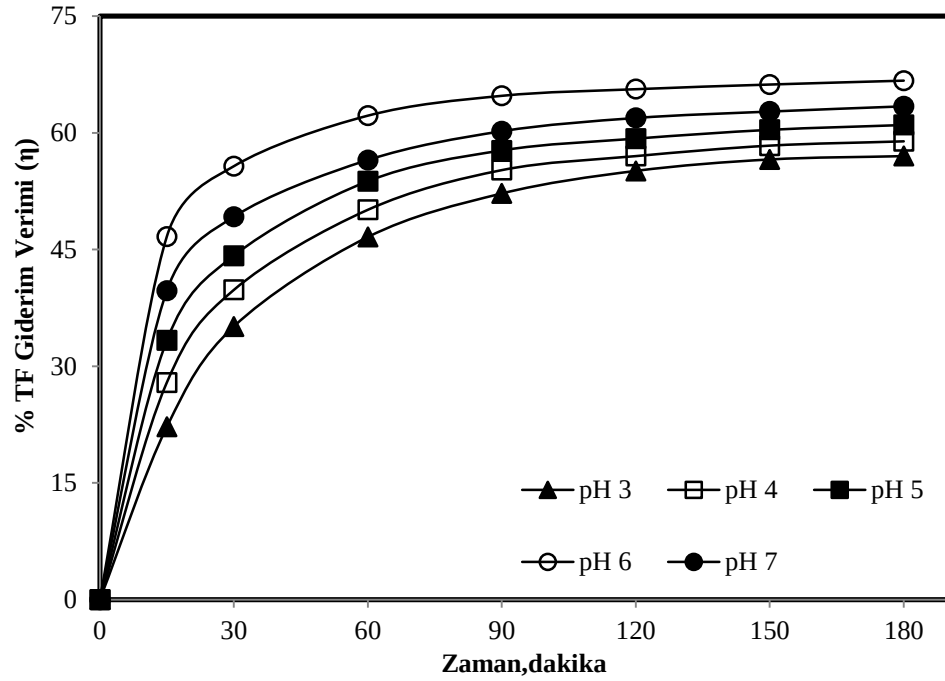


Şekil 4.12. Atıksu başlangıç pH'sının KOİ giderim verimine etkisi

*($I = 3 \text{ mA cm}^{-2}$, $KH = 200 \text{ rpm}$, $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$)

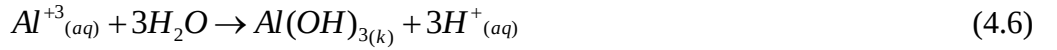


Şekil 4.13. Atıksu başlangıç pH'sının TOK giderim verimine etkisi
 *($I = 3 \text{ mAcm}^{-2}$, $KH = 200 \text{ rpm}$, $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$)



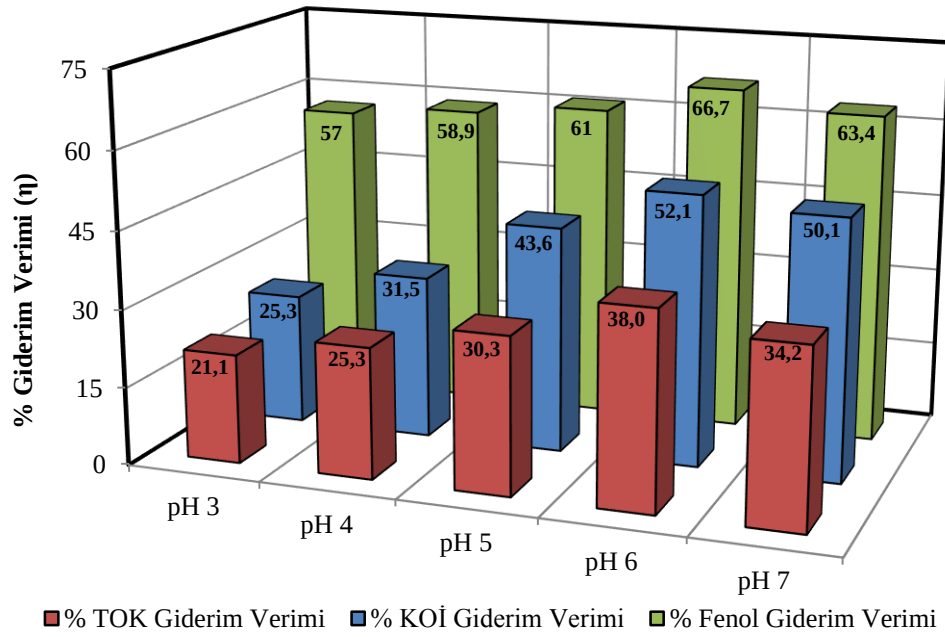
Şekil 4.14. Atıksu başlangıç pH'ının TF giderim verimine etkisi
 *($I = 3 \text{ mAcm}^{-2}$, $KH = 200 \text{ rpm}$, $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$)

Şekil 4.12, 4.13 ve 4.14 incelendiğinde en yüksek KOİ, TOK ve TF giderim verimleri atıksu başlangıç pH değerinin 6’da sabit tutulduğu denemede sırasıyla %52.1;%38 ve %66.7 olarak gerçekleşmiştir ve atıksu pH değerinin 3 ve 4’de sabit tutulması durumunda ise düşük giderim verimlerinin elde edildiği görülmektedir. Atıksu başlangıç pH’sının 4’ün altında olması durumunda;



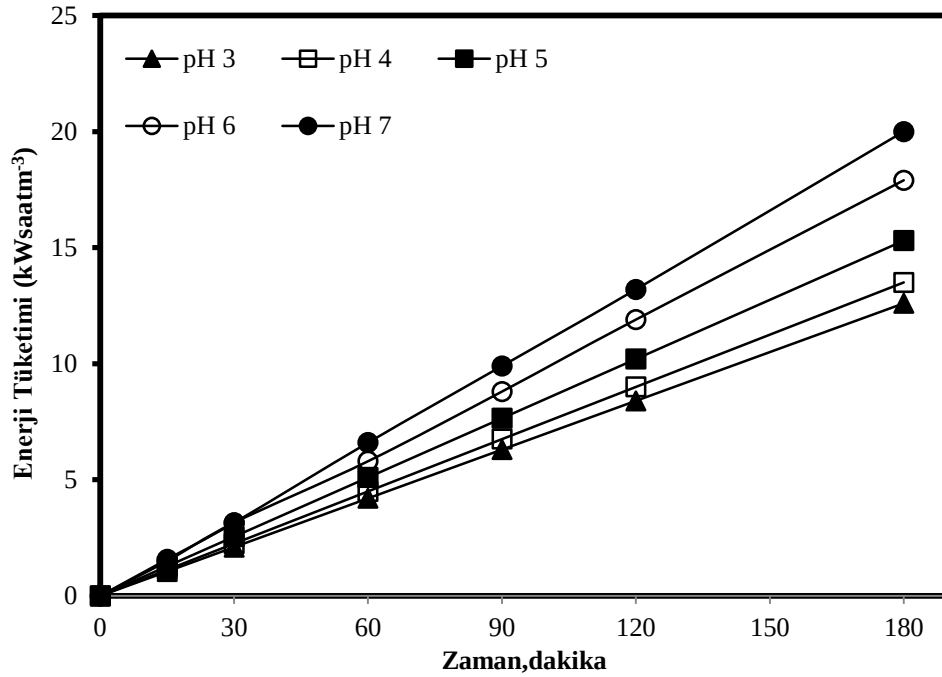
(4.6) nolu reaksiyon makul bir hızda alüminyum hidroksit kristalleri oluşturmaz. Bu sebeple ortama yumaklaştırıcı verilmesine devam edilmesine rağmen Al^{+3} iyonları hidratlaşmış formda ortamda kalırlar ve giderim mekanizması ağırlıklı olarak “Elektiriksel Çift Tabakanın Sıkıştırılması” mekanizması ile sağlanır. Bu durum giderim verimlerinin bu pH değerlerinde nispeten düşük kalmasına neden olmuştur. Atıksu başlangıç pH’sı 6 ve 7’de sabit tutulduğu zaman en yüksek giderim verimlerinin elde edilmesindeki temel sebep ise daha önce de bahsedildiği gibi bu pH değerlerinde alüminyumun düşük çözünürlüğe sahip olması ve ortamda yeterli yumaklaştırıcının $Al(OH)_{3(katı)}$ bulunmasıdır.

Şekil 4.15’de ise KOİ, TOK ve TF giderim verimleri bir grafikte gösterilmeye çalışılmıştır. Şekil incelendiğinde pH değerlerine bağlı olarak giderim verimlerinde gözlemlenen eğilimin her üç analiz türü içinde aynı olduğu görülmektedir.



Şekil 4.15. Atıksu başlangıç pH'sının KOİ-TOK ve TF giderim verimlerine etkisi
 *($I = 3 \text{ mAcm}^{-2}$, $KH = 200 \text{ rpm}$ ve $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$)

Ayrıca 4.16 incelendiğinde en düşük enerji tüketimi pH 3 ile gerçekleştirilen denemelerde elde edilmiştir. Bunun sebebi atıksuyun başlangıç pH'sı düşükse pH'daki yükselmenin zamana bağlı olarak hızlı olması, yüksek ise pH'daki yükselmenin zamanla azalması hatta durmasıdır. Bu durumda düşük başlangıç atıksu pH'sı ile yapılan denemelerde pH değerini sabit tutmak için atıksuya daha fazla derişik HNO_3 ilavesi atıksuyun iletkenliğini yükseltmiş ve sonuç olarak iletkenliğin artması sabit akım yoğunluğu ile gerçekleştirilen denemelerde sisteme uygulanan potansiyel farkı düşürmüştür. Potansiyel farkın azalmasında enerji tüketiminin daha düşük olmasına sebep olmaktadır. Benzer sonuçlar literatür ile de desteklenmektedir (Bingöl 2008).

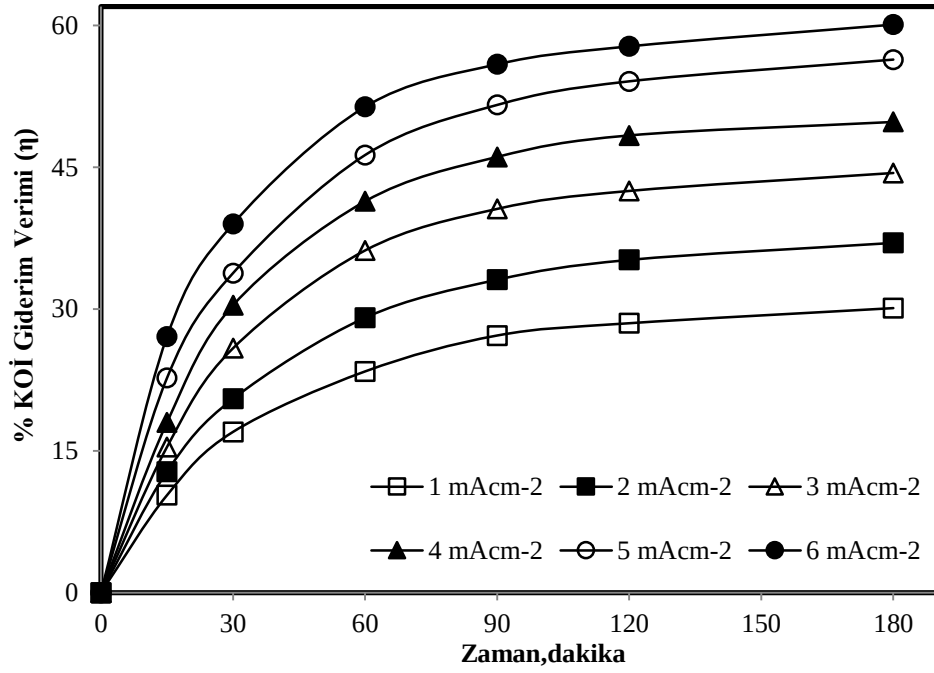


Şekil 4.16. Atıksu başlangıç pH'sının enerji tüketimi üzerine etkisi
 *($I = 3 \text{ mAcm}^{-2}$, $KH = 200 \text{ rpm}$ ve $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$)

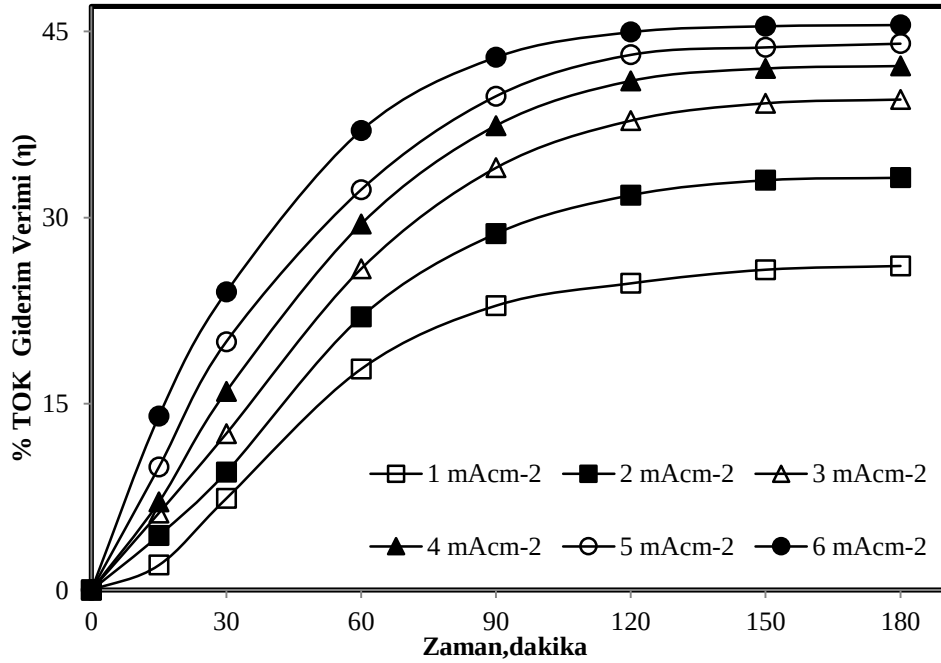
4.1.1.d. Akım yoğunluğunun sistem performansı üzerine etkisi

Akım yoğunluğu, birim elektrot alanına düşen akım olarak tanımlanmaktadır ve proses hızını belirleyen bir parametredir. Bu bölümde akım yoğunluğunun arıtma verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Akım yoğunluğu elektrotlardan ayrılan alüminyum ve demir miktarını, gaz kabarcıklarının oluşum hızını, büyüklüğünü ve flokların gelişimini belirlemektedir (Mollah *et al.* 2004; Ugurlu *et al.* 2008). Bu nedenle akım yoğunluğu kirlleticilerin giderim verimini etkileyen önemli parametrelerden biridir.

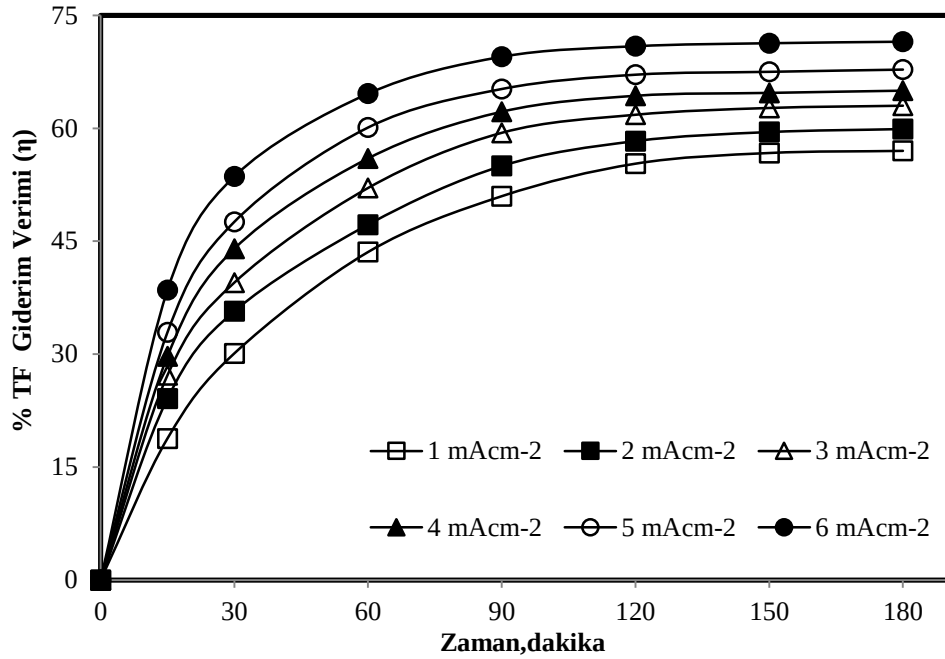
Fıstık işleme sanayi atıksularının elektrokoagülasyon prosesi ile arıtılmasında akım yoğunluğunun kirleticilerin giderim verimi üzerindeki etkisi 1, 2, 3, 4, 5 ve 6 mA cm^{-2} akım yoğunluklarında ve en iyi giderimin sağlandığı atıksu başlangıç pH 4 değerinde incelenmiştir. Denemeler esnasında karıştırma hızı 200 rpm'de sabit tutulmuştur. Şekil 4.17, 4.18 ve 4.19'da pH 4 değerinde 1–6 mA cm^{-2} akım yoğunluğu değerlerinde elde edilen KOİ, TOK ve TF giderim verimleri grafiksel olarak sunulmuştur.



Şekil 4.17. Akım yoğunluğunun KOİ giderim verimine etkisi
 *(pH= 4, KH= 200 rpm, T= 25±1°C)



Şekil 4.18. Akım yoğunluğunun TOK giderim verimi üzerine etkisi
 *(pH= 4, KH= 200 rpm, T= 25±1°C)



Şekil 4. 19. Akım yoğunluğunun TF giderim verimine etkisi
 *(pH= 4, KH= 200 rpm, T= 25±1°C)

Şekil 4.17; 4.18 ve 4.19 incelendiğinde uygulanan akım yoğunluğu arttıkça öncelikle giderme veriminin hızlı bir şekilde arttığı, daha sonra gerek arıtma süresinin gerekse enerji tüketiminin kademeli olarak artmasına rağmen giderme verimlerinde bu parametrelerdeki artışa oranla daha düşük bir iyileşmenin görüldüğü arıtma periyodu göze çarpmaktadır. Bu genel bir eğilim olup (İrdemez *et al.* 2006; Avsar *et al.* 2007; Yıldız *et al.* 2008) sistem işletilirken bu periyot yani platonun oluşmaya başladığı zaman aralığı dikkate alınmalıdır. En yüksek KOİ, TOK ve TF giderme verimleri 180 dakika deney süresi sonunda 6 mA cm⁻² akım yoğunluğunda sırasıyla %60.1; %45.5 ve %71.5 olarak gerçekleşmiştir. Bu süre sonunda tüketilen enerji 41.4 kWsaat m⁻³ olmuştur. Arıtma tekniğinin uygulanabilirliğini belirleyen en önemli parametrelerden birisi belki de en önemlisi sistemin işletme maliyetidir. Bu sebeple sistemin maliyet avantajı sağlayabilmesi açısından proses bu kritik nokta olan 120. dakikada işletilmesi gerekmektedir.

Sisteme uygulanan akım yoğunluğunun artması ile birlikte elektrokimyasal olarak alüminyumun çözünme hızı artmakta ve dolayısı ile sabit kirletici miktarı ile daha fazla $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{katı})$ reaksiyona girerek ortamdan daha fazla kirletici uzaklaştırılmaktadır. Ayrıca akım yoğunluğunun artmasıyla kabarcıkların yoğunluğu ve oluşum hızları artmakta ve boyutları küçülmektedir. Bu durum H_2 flotasyonun artmasına neden olmakta ve kirleticiler daha hızlı bir şekilde giderilmektedir (Abdelwahab *et al.* 2009; Merzouk *et al.* 2009). Literatürde bazı araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarda da akım yoğunluğu arttıkça KOİ giderim veriminin arttığı rapor edilmiştir (Tezcan Un *et al.* 2009; Yılmaz 2009)

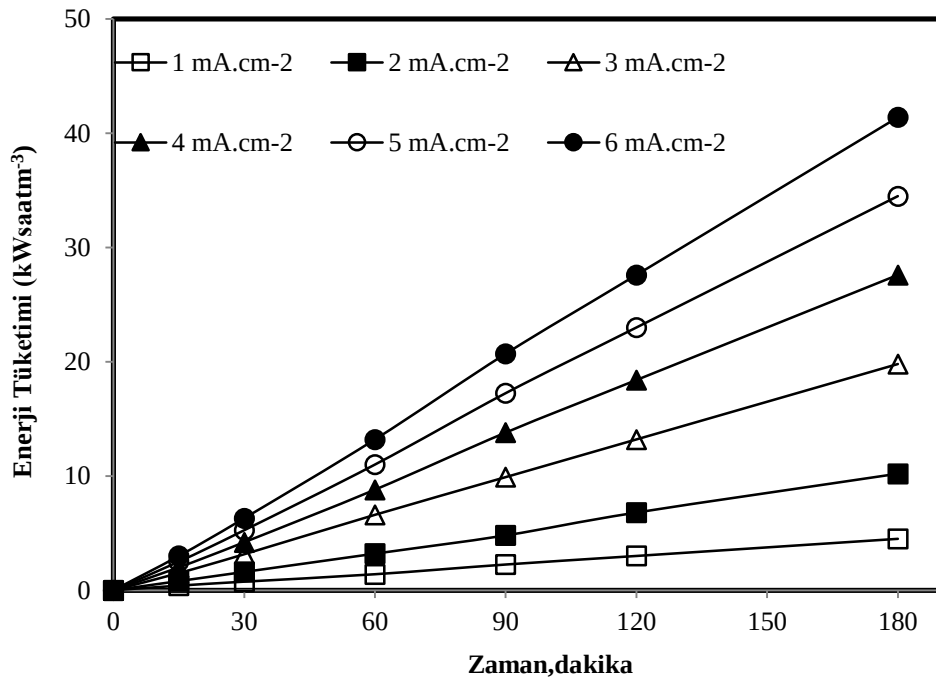
Ancak denemelerin yapıldığı akım yoğunluğunun miktarı artıkça, özellikle $4\text{--}6 \text{ mAcm}^{-2}$ akım yoğunluklarında, giderim verimlerindeki artışın beklenildiğinden daha düşük kaldığı görülmüştür. Bunun nedeninin, yüksek akım yoğunluğunun uygulandığı denemelerde reaktörde oluşan çamur miktarının çok fazla olması sebebiyle alüminyumun oluşan aşırı çamur miktarından dolayı yeterince çözünemediğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sebepten dolayı, yüksek akım şiddetleri ile yapılan denemelerde reaksiyonun ilk dakikalarında hızlı bir giderim verimi elde edilmesine rağmen müteakip dakikalarda giderim verimi düşük seviyelerde kalmaktadır. Şayet yüksek akım yoğunluklarında sistemde oluşan çamur reaksiyon boyunca ortamdan uzaklaştırılırsa düşük akım yoğunluklarında elde edilen giderim verimlerinin çok daha kısa zamanlarda elde edileceği düşünülmektedir. Sonuç olarak akım yoğunluğu artırıldıkça, ortama verilen alüminyumun çözünme hızı artmakta ve dolayısı ile kirletici giderim hızı da artmaktadır.

Çizelge 4.2’de akım yoğunluğu arttıkça atıksu pH’sının yükselme hızının da arttığı görülmektedir. Akım yoğunluğu arttıkça anottaki elektrot malzemesinin çözünmesi artacak ve buna paralel olarak katot bölgesinde suyun hidrolizi sonucu sürekli olarak ortama hidroksil iyonu verilmesinden dolayı reaktör içerisinde pH artışı olacaktır.

Çizelge 4. 2. Atıksu başlangıç pH'sının zamanın fonksiyonu olarak akım yoğunluğu ile değişimi

Zaman (dakika)	1 mAcm ⁻²	2 mAcm ⁻²	3 mAcm ⁻²	4 mAcm ⁻²	5 mAcm ⁻²	6 mAcm ⁻²
0	4	4	4	4	4	4
15	4,14	4,39	4,59	4,62	4,7	4,71
30	4,27	5,03	5,1	4,93	5,25	5,3
60	4,5	4,9	5,5	5,58	5,78	5,88
90	4,7	5,5	6,1	5,7	5,96	6,01
120	4,85	6,22	6,4	6,5	6,67	6,8
180	5,0	6,37	6,59	6,78	6,9	7,05

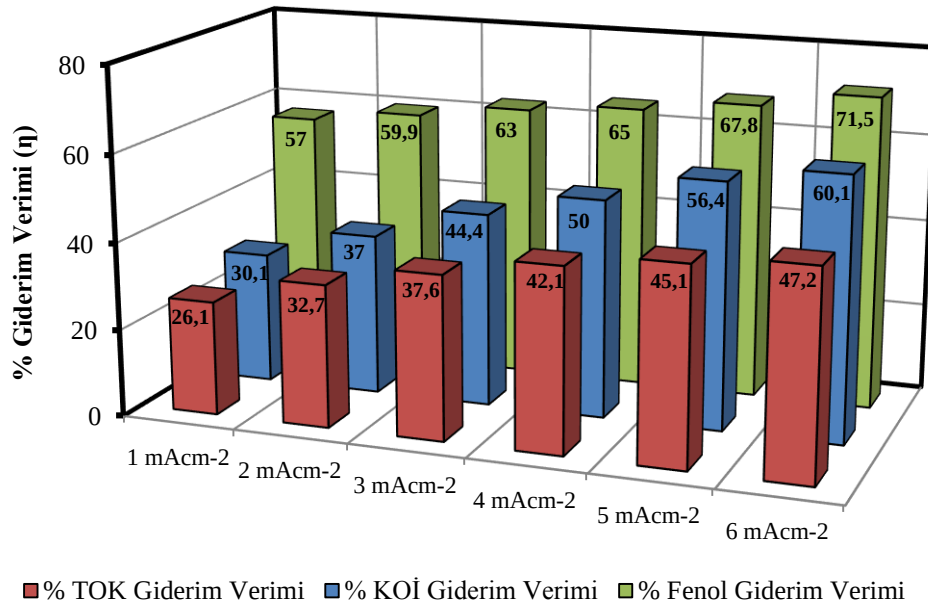
*(I= 3 mAcm⁻², KH= 200 rpm, T= 25±1 °C)



Şekil 4.20. Akım yoğunluğunun enerji tüketimi üzerine etkisi

*(pH= 4, KH= 200 rpm, T= 25±1 °C)

Fıstık işleme sanayi atıksularından kirleticilerin giderimine akım yoğunluğunun etkisinin incelendiği denemelerden elde edilen veriler yardımıyla, (3.7) eşitliği kullanılarak enerji tüketimi değerleri hesaplanmıştır. Bulunan değerler Şekil 4.20’de grafiksel olarak gösterilmiştir. 180. dakikada 1 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda KOİ giderim verimi %30.1 ve enerji tüketimi $4.5 \text{ kWsaat m}^{-3}$ iken 6 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda KOİ giderim verimi %60.1 ve enerji tüketimi $41.4 \text{ kWsaat m}^{-3}$ ’dür. Akım yoğunluğu arttıkça sisteme uygulanan potansiyel fark artmakta, potansiyel farkın artması da enerji tüketimini artırmaktadır. Ancak akım yoğunluğu ile potansiyel fark doğrusal olarak artarken enerji tüketimi üssel olarak artmaktadır. Ayrıca Faraday Yasası’na göre akım yoğunluğunun artması elektrot tüketimini de artırmaktadır. Sonuç olarak akım yoğunluğu arttıkça hem enerji hem de elektrot maliyeti yani toplam maliyet artmış olmakla birlikte giderim verimlerindeki artış çok az olmaktadır. Bu durum literatürde yapılan çalışmalar tarafından da desteklenmektedir (Kumar *et al.* 2004; Gao *et al.* 2005).



Şekil 4.21. Akım yoğunluğunun KOİ, TOK ve TF giderim verimleri üzerine etkisi
*(pH= 4, KH= 200 rpm, T= 25±1 °C)

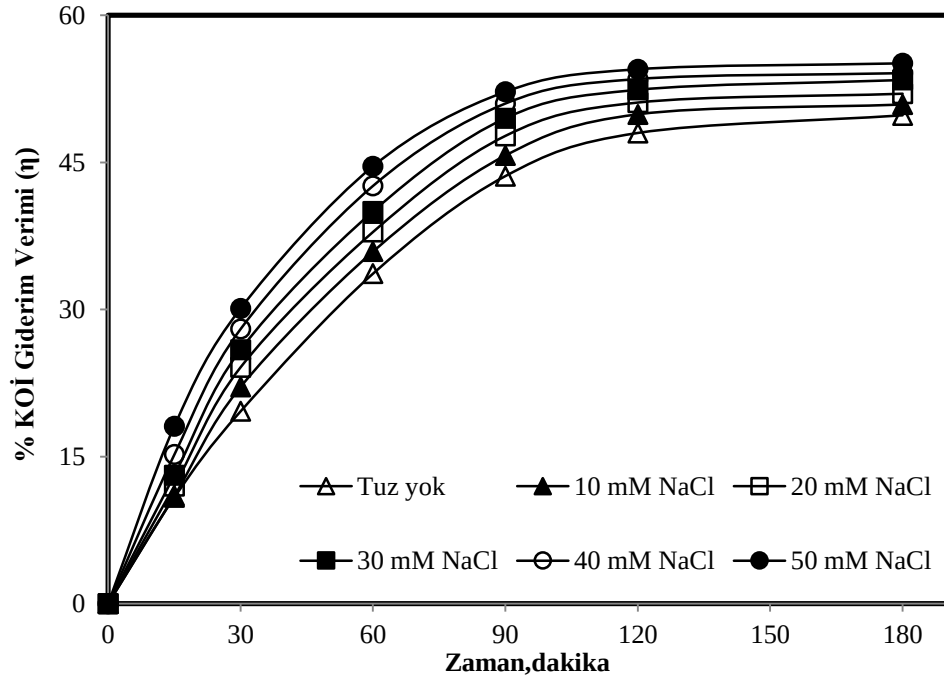
Şekil 4.21’de ise akım yoğunluğunun KOİ, TOK ve TF giderim verimleriyle ilişkisi tek grafik üzerinde gösterilmiştir. Grafikten görüleceği üzere akım yoğunluğundaki artış her üç kirletici parametresi içinde daha fazla giderim verimine sebep olmuştur.

4.1.1.e. Destek elektrolit konsantrasyonunun sistem performansı üzerine etkisi

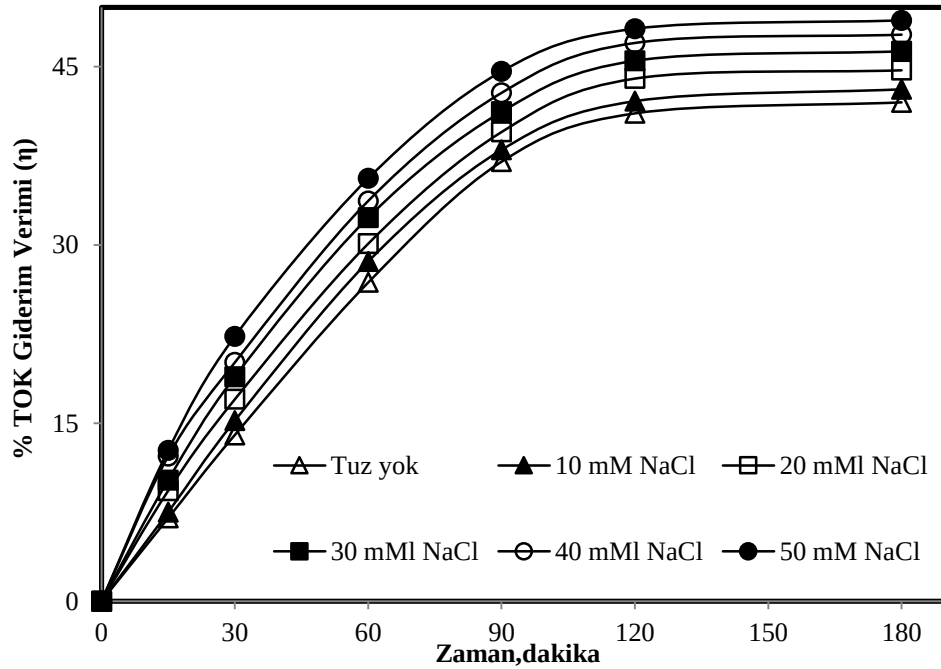
Atıksuların arıtımında atıksuyun iletkenliği elektrokimyasal prosesler için önemli bir faktördür. Çünkü böyle prosesler elektrot yüzeyinden çözeltiye ve çözelti içinde heterojen iyon transfer reaksiyonlarına dayanmaktadır. Elektrokoagülasyon prosesinin voltajı ve enerji tüketimi iletkenlik ile değişir. Atıksu iletkenliği arttıkça elektrokoagülasyon prosesinde sisteme uygulanan potansiyel fark ve enerji tüketimi azalır. Oldukça yüksek iletkenlik, yüksek çözünürlük, düşük klorür maliyeti ve aktif klorun güçlü oksitleme özellikleri nedeniyle elektrokimyasal proseslerde genellikle elektrolit olarak NaCl ilave edilmektedir (Kim *et al.* 2002). Klorür iyonlarının ortamda bulunan HCO_3^- ve SO_4^{2-} gibi iyonların olumsuz etkilerini önemli ölçüde azalttığı tespit edilmiştir. Karbonat ve sülfat iyonları Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarının çökmesine neden olarak elektrotların yüzeyinde geçirimsiz tabaka oluşturmaktadır. Oluşan bu tabaka sisteme uygulanan potansiyel farkı oldukça artırmakta ve akım veriminde düşüş gözlenmektedir. Su ortamında elektrokoagülasyon prosesinin etkin bir şekilde yürütülebilmesi için ortamda bulunan anyonların %20'sinin klorür iyonu olması önerilmektedir. Ayrıca NaCl ilavesi iletkenliği arttırdığı için güç tüketimini azaltmaktadır (Chen 2004).

Destek elektrolit konsantrasyonunun KOİ, TOK ve TF giderme verimi üzerine etkisi incelenirken, 3mAcm^{-2} akım yoğunluğunda, 200 rpm karıştırma hızında ve atıksu başlangıç pH 4'te denemeler yapılmış ve denemeler boyunca 10, 20, 30, 40, 50 mM konsantrasyonlarda sodyum-klorür (NaCl) kullanılmıştır. Elde edilen veriler Şekil 4.22, 4.23 ve 4.24'te grafiksel olarak gösterilmiştir.

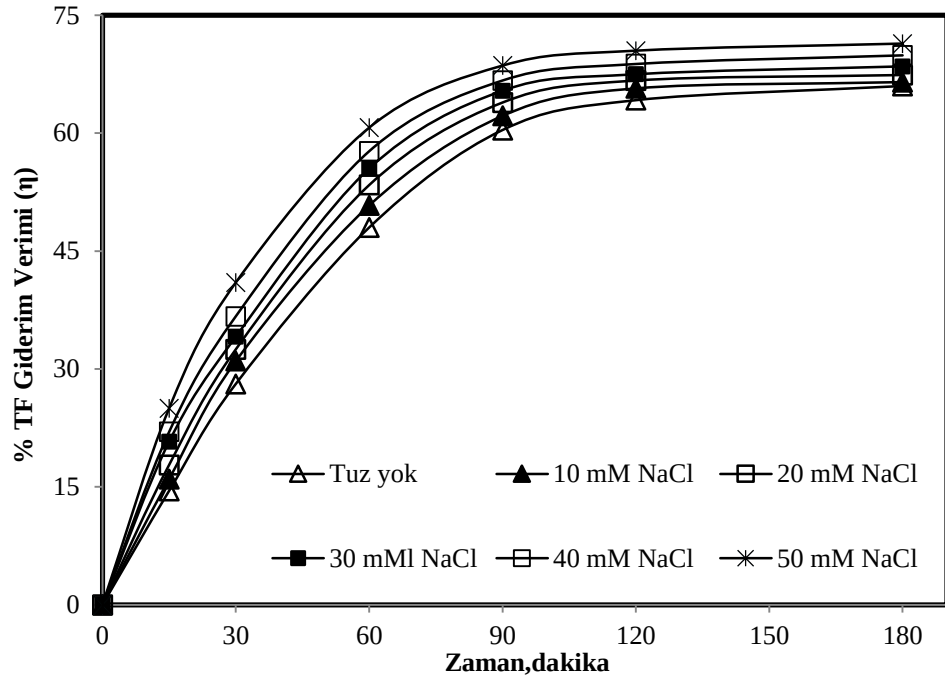
Şekil 4.22, 4.23 ve 4.24 incelendiğinde, yüksek elektriksel iletkenliğe sahip fıstık işleme sanayi atıksularında destek elektrolit konsantrasyonunun KOİ, TOK ve TF giderim verimlerine etkisinin çok düşük değerlerde artış gösterdiği görülmektedir. Esasen bu tür sistemlerde destek elektrolit, çözelti iletkenliğinin artmasını sağlayarak sistem içerisinde daha fazla yumaklaştırıcı oluşturmak için kullanılır. Dolayısı ile spesifik iletkenliği yüksek olan atıksular için destek elektrolit kullanımı genellikle giderim verimini artırıcı bir etki göstermemektedir.



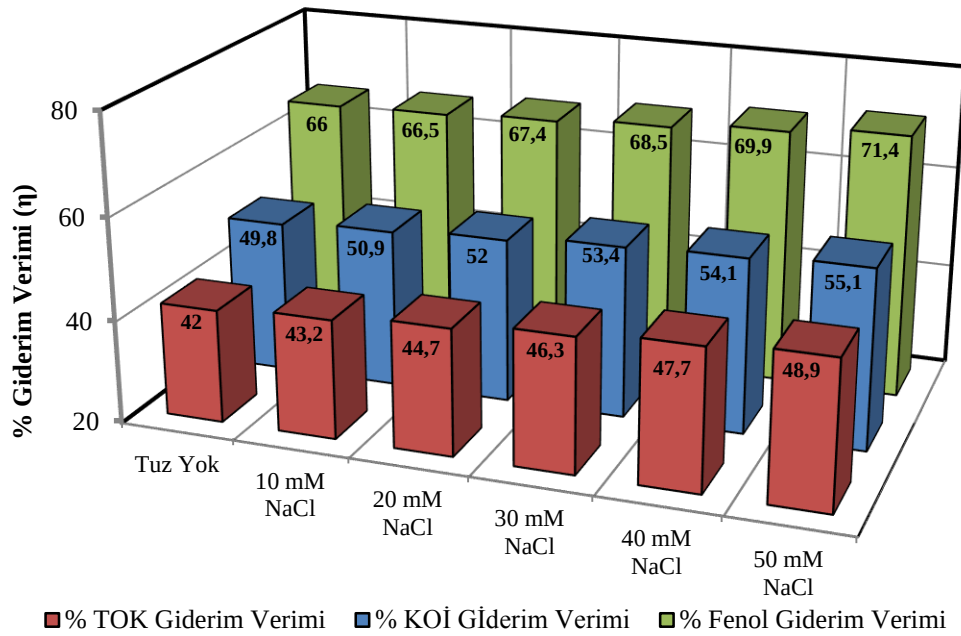
Şekil 4.22. Destek elektrolit konsantrasyonunun KOİ giderme verimi üzerine etkisi
 *($I=3 \text{ mA cm}^{-2}$, $KH=200 \text{ rpm}$, $T=25\pm1^\circ\text{C}$)



Şekil 4.23. Destek elektrolit konsantrasyonunun TOK giderme verimi üzerine etkisi
 *($I=3 \text{ mA cm}^{-2}$, $KH=200 \text{ rpm}$, $T=25\pm1^\circ\text{C}$)

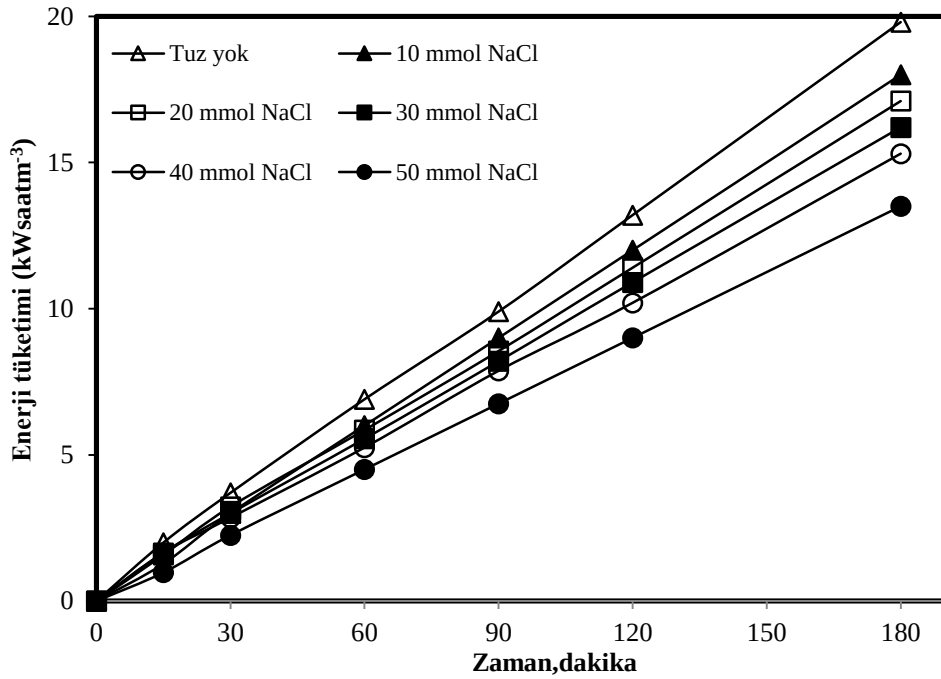


Şekil 4.24. Destek elektrolit konsantrasyonunun TF giderim verim üzerine etkisi
 *($I=3 \text{ mA.cm}^{-2}$, $KH= 200 \text{ rpm}$, $T= 25\pm 1^\circ\text{C}$)



Şekil 4.25. Destek elektrolit konsantrasyonunun KOİ, TOK ve TF giderim verimlerine etkisi
 *($I=3 \text{ mAcm}^{-2}$, $KH= 200 \text{ rpm}$, $T= 25\pm 1^\circ\text{C}$)

Destek elektrolit konsantrasyonunun KOİ, TOK ve TF giderim verimine etkisinin incelendiği denemelerden elde edilen veriler yardımıyla, (3.7) eşitliği kullanılarak enerji tüketimi değerleri hesaplanmıştır. Değişik destek elektrolit konsantrasyonları için sistemin enerji tüketiminin zamana göre değişimi Şekil 4.26’da grafiksel olarak gösterilmiştir. Şekil 4.26 incelendiğinde destek elektrolit konsantrasyonunun artırılmasının enerji tüketimini azalttığı görülmektedir. Çünkü sisteme ilave edilen destek elektrolit miktarı arttıkça atıksuyun iletkenliği artmakta bu durumda sistemden aynı akımın geçmesi için gerekli olan potansiyel farkın düşmesine neden olmaktadır. Bu durumda da sistemin enerji sarfiyatı düşmektedir.



Şekil 4.26. Destek elektrolit konsantrasyonunun enerji tüketimi üzerine etkisi
 *($I=3 \text{ mA cm}^{-2}$, $KH=200 \text{ rpm}$, $T=25\pm1^\circ\text{C}$)

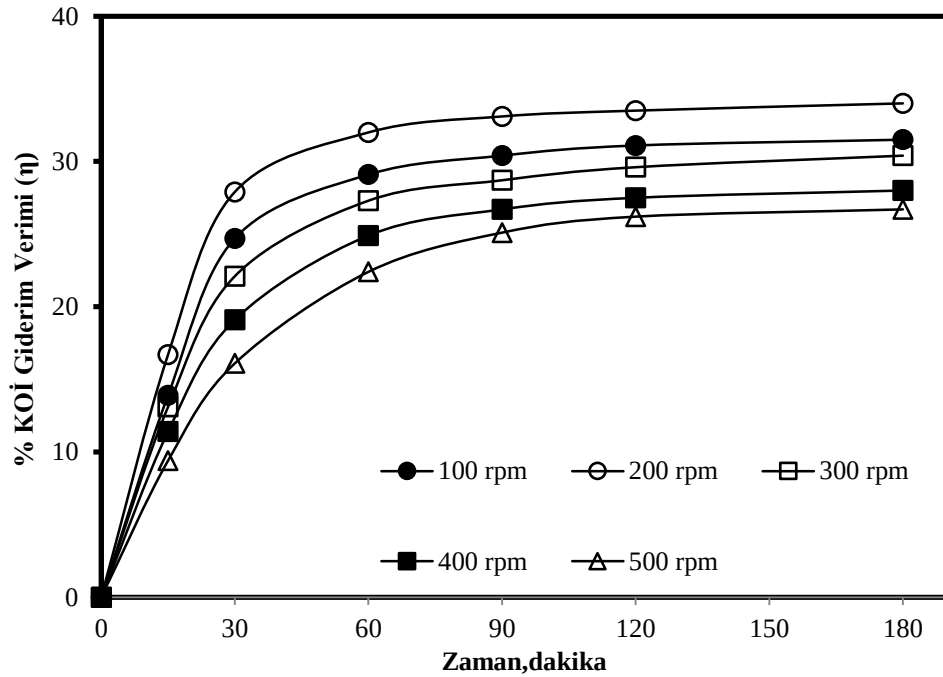
4.1.2. Demir elektrot ile gerçekleştirilen denemeler

4.1.2.a. Karıştırma hızının sistem performansı üzerindeki etkisi

Karıştırma hızının KOİ, TOK ve TF giderim verimi üzerine etkisini incelemek üzere daha önce yapılan deneylerden elde edilen veriler göz önüne alınarak başlangıç karıştırma

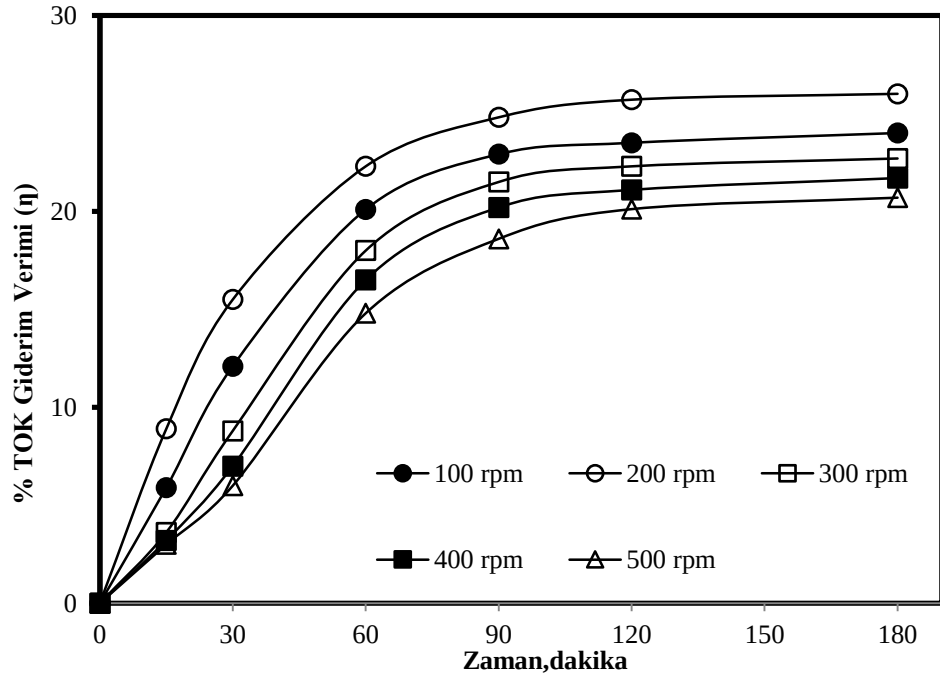
hızları 100, 200, 300, 400 ve 500 rpm olarak seçilmiştir. Denemeler atıksuyun kendi doğal pH değerinde ($\text{pH} = 5.20$) ve 3 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir. Denemler süresince sıcaklık $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ' de sabit tutulmuştur. Elde edilen veriler Şekil 4.27, 4.28 ve 4.29'da grafiksel olarak verilmiştir.

Şekil 4.27, 4.28 ve 4.29 incelendiğinde en yüksek KOİ, TOK TF giderim verimleri 200 rpm'lik karıştırma hızında yapılan denemelerde elde edildiği görülmektedir. 200 rpm'lik karıştırma hızında yapılan denemelerde 180 dakika sonunda elde edilen KOİ, TOK ve TF giderim verimleri sırasıyla %34; %26 ve %75.9 olarak gerçekleşmiştir.

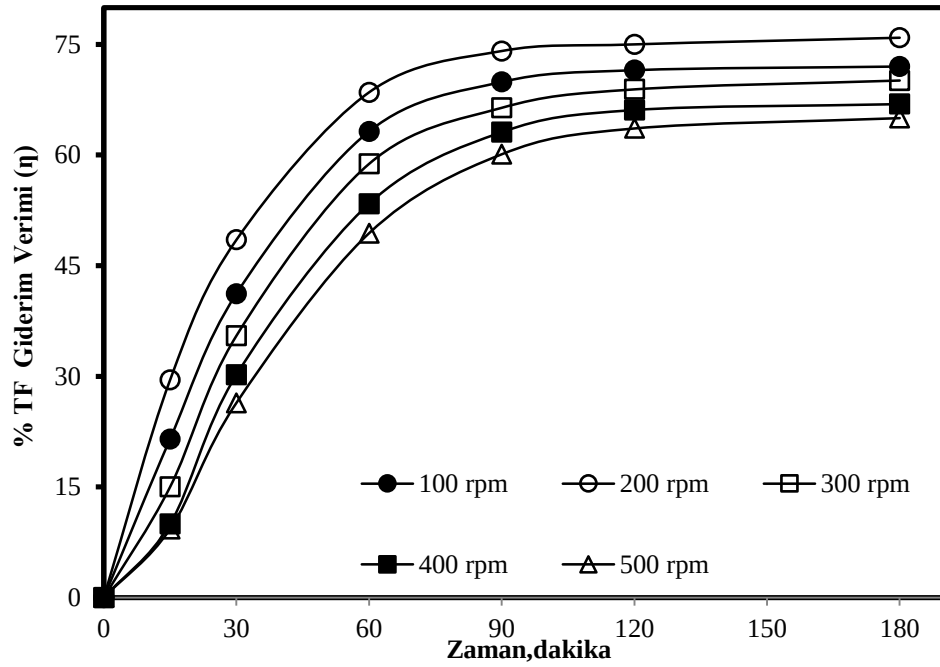


Şekil 4.27. Karıştırma hızının KOİ giderim verimi üzerine etkisi

*($I = 3 \text{ mA cm}^{-2}$; $\text{pH} = 5.20$; $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$)

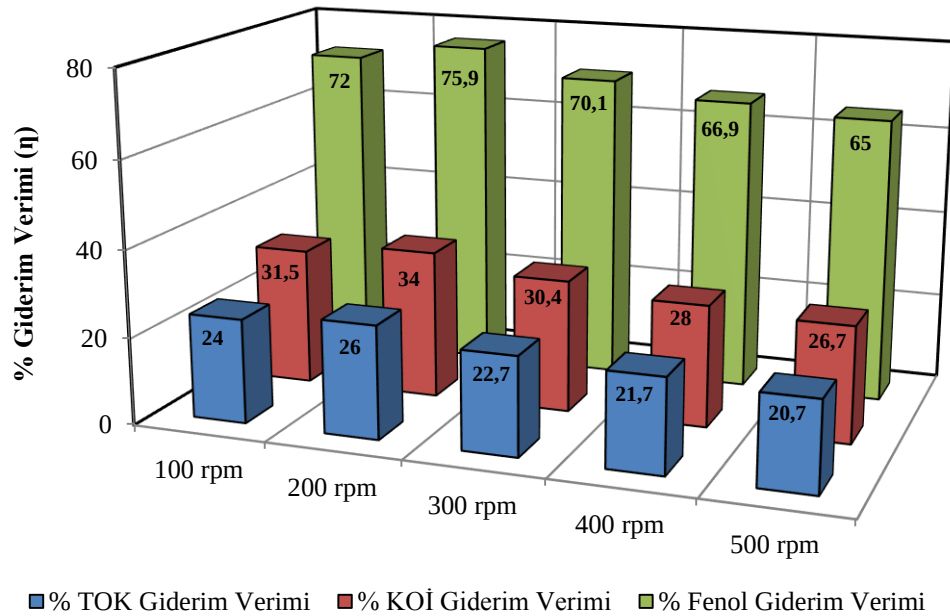


Şekil 4.28. Karıştırma hızının TOK giderim verimi üzerine etkisi
 *($I = 3 \text{ mA cm}^{-2}$; $\text{pH} = 5.20$; $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$)



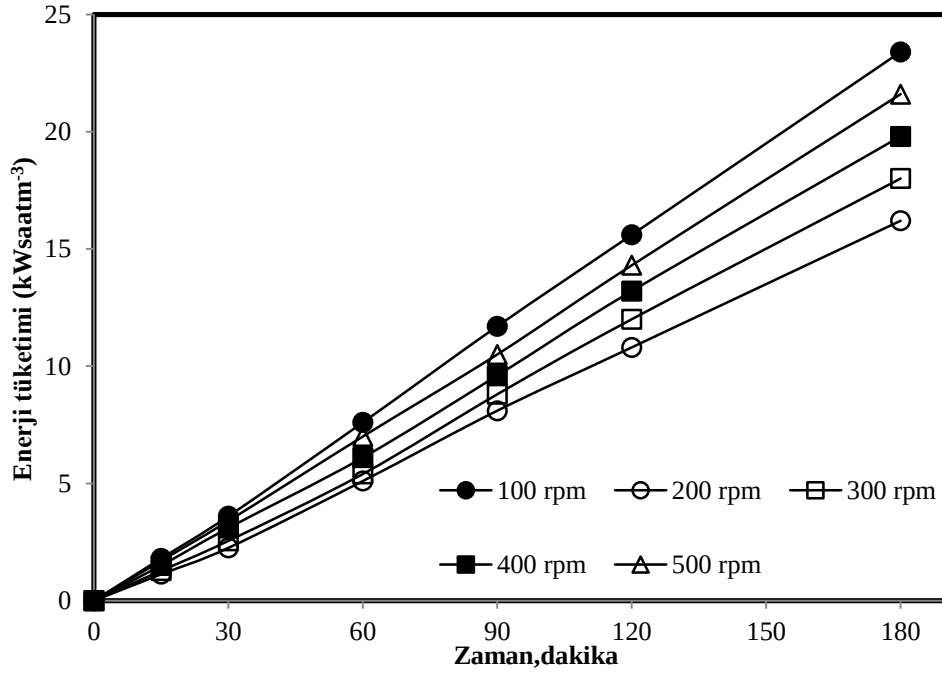
Şekil 4.29. Karıştırma hızının TF giderim verimi üzerine etkisi
 *($I = 3 \text{ mA cm}^{-2}$; $\text{pH} = 5.20$; $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$)

Karıştırma hızının temel işlevi elektrotların çözünmesi sayesinde oluşan yumaklaştırıcının makul bir şekilde reaktöre dağılımının sağlanmasıdır. Zira etkin dağılımın sağlanamaması reaktör içerisinde homojen olmaması ve bölgesel farklılıklar oluşmasına sebep olur. Yukarıda bahsedilen temel işlevin dışında karıştırma sistem içerisinde sıcaklık pH vb. sistem değişkenlerinin homojenize olmasını da sağlar. 100 rpm karıştırma hızında KOİ, TOK ve TF giderim veriminin azalmasının sebebinin, elektrokimyasal olarak çözünen demir'in homojen dağılımının sağlanamaması ve kirletici ile reaksiyona girmeden reaktör tabanında birikmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Optimum karıştırma hızı olarak belirlenen 200 rpm karıştırma hızından büyük değerlerde KOİ, TOK ve TF giderim veriminin belirgin bir şekilde azalmasının sebebinin ise, elektrokimyasal olarak çözünen demir'in homojen dağılımının sağlanmasına rağmen artan karıştırma hızlarından dolayı flok oluşturma eğiliminin azalması ve oluşacak flokların kesme kuvvetlerinin etkisinden dolayı tekrar parçalanması olduğu düşünülmektedir. Benzer sonuçlar literatür tarafından da desteklenmektedir (Bayar *et al.* 2011).



Şekil 4.30. KOİ, TOK ve TF giderim verimlerine karıştırma hızının etkisi
 *($I = 3 \text{ mA cm}^{-2}$; $\text{pH} = 5.20$ ve $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$)

Şekil 4.30 incelendiğinde KOİ, TOK ve TF giderim verimlerinin karıştırma hızıyla değişimi birbirine benzer eğilim göstermektedir. Her üç kirletici parametre içinde en yüksek giderim veriminin sağlandığı 200 rpm'lik karıştırma hızı optimum karıştırma hızı olarak belirlenmiştir.



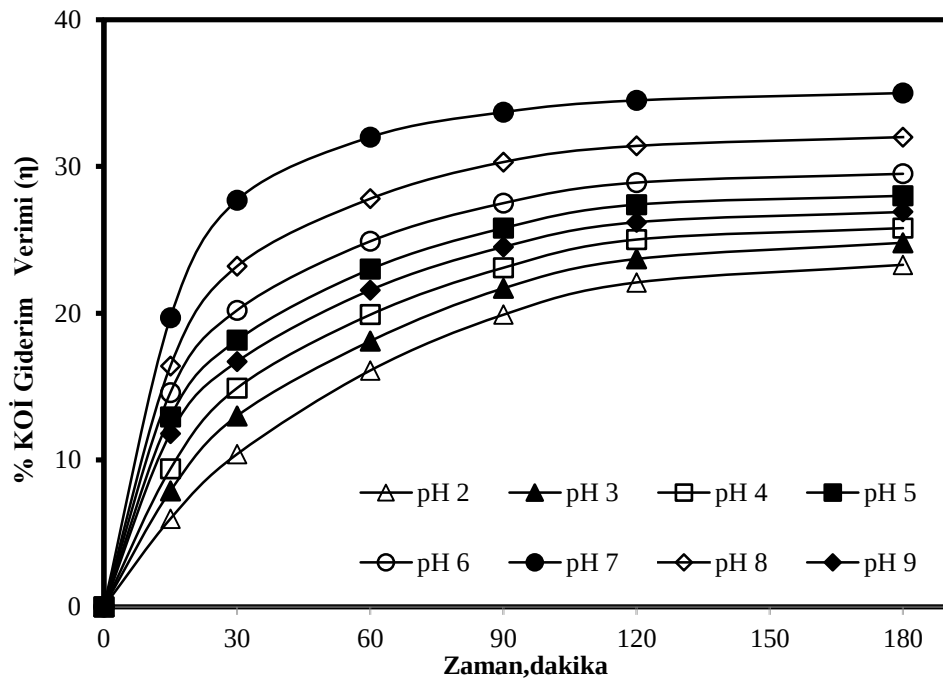
Şekil 4.31. Karıştırma hızının enerji tüketimi üzerine etkisi

*($I=3 \text{ mAcm}^{-2}$; $\text{pH}=5.20$ ve $T=25\pm1 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

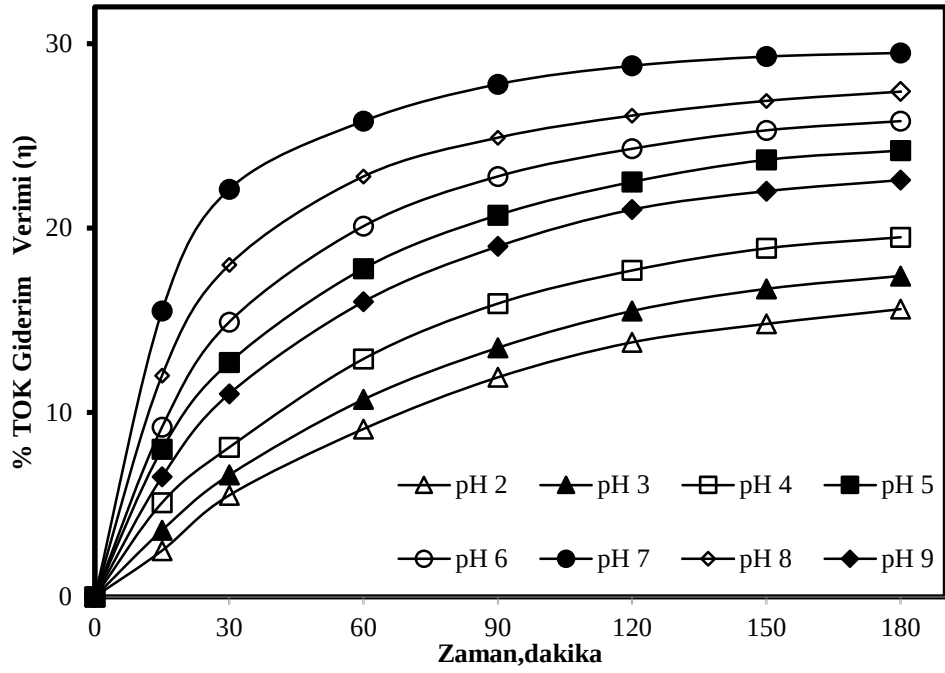
Şekil 4.31'de enerji tüketiminin zamanın fonksiyonu olarak karıştırma hızı ile değişimi verilmiştir. Şekil 4.31 incelendiğinde optimum karıştırma hızındaki enerji tüketim değerinin diğer karıştırma hızlarındaki enerji tüketim değerlerine oranla daha düşük olduğu görülmektedir. 200 rpm'lik karıştırma hızında enerji tüketimi $16.20 \text{ kWsaat m}^{-3}$ iken 100 rpm'de $23.40 \text{ kWsaat m}^{-3}$, 300 rpm'de 18 kWsaat m^{-3} , 400 rpm'de $19.80 \text{ kWsaat m}^{-3}$ ve 500 rpm'de $21.60 \text{ kWsaat m}^{-3}$ 'dür. Düşük karıştırma hızında çözünen demirin homojen olarak dağılamaması, yüksek karıştırma hızlarında ise sistem içerisindeki elektron akışının olumsuz yönde etkilenmesi ilave dirençlerin oluşmasına sebep olmuş ve bu durumda enerji tüketim değerlerinin artmasına yol açmıştır (Yılmaz, 2009).

4.1.2.b. Atıksu başlangıç pH'sının sistem değişkenleri üzerine etkisi

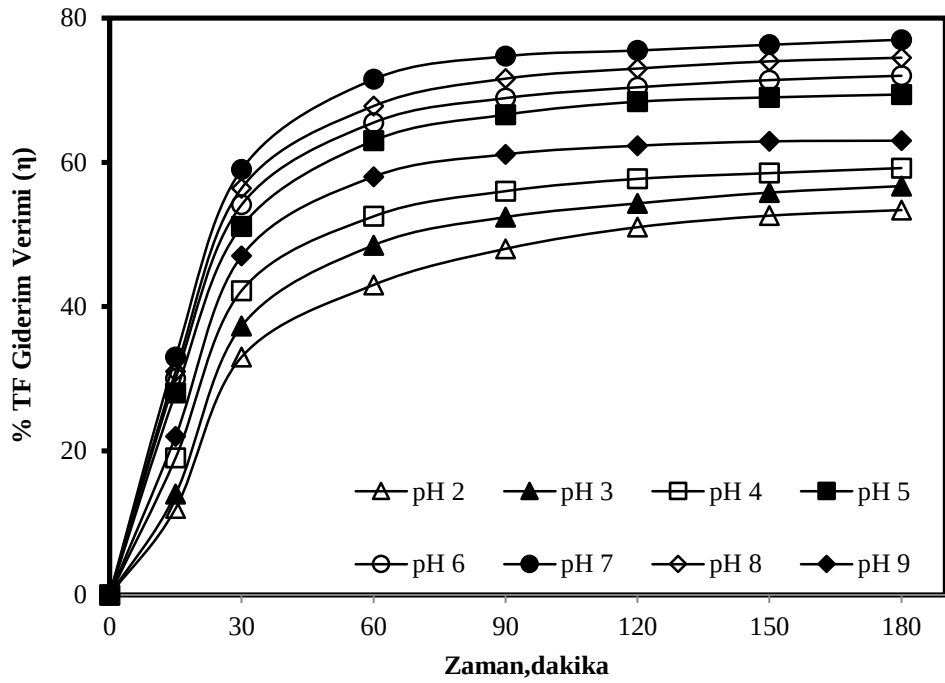
Demir elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyon prosesi ile fıstık işleme sanayi atıksularının arıtımında başlangıç atıksu pH'sının KOİ, TOK ve TF giderim verimleri üzerine etkisi 2-9 arasında değişen başlangıç pH değerlerinde incelenmiştir. Denemeler süresince pH değerlerine müdahale edilmeden denemeler yapılmıştır. Denemeler süresince akım yoğunluğu 3 mA cm^{-2} 'de, KH 200 rpm'de, sıcaklık 25°C 'de sabit tutulmuştur. Deney süresi alüminyum elektrotlarla yapılan denemelerde elde edilen veriler ile mukayese yapabilmek için 180 dakika olarak seçilmiştir. KOİ, TOK ve TF giderim verimleri için elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil 4.32-4.33 ve 4.34'de grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.32. Atıksu başlangıç pH'sının KOİ giderim verimi üzerine etkisi
($I=3 \text{ mA cm}^{-2}$; pH= 5.20 ve $T=25\pm1^\circ\text{C}$)



Şekil 4.33. Atıksu başlangıç pH'sının TOK giderim verimi üzerine etkisi ($I=3 \text{ mA cm}^{-2}$; $\text{pH}=5.20$ ve $T=25\pm1^\circ\text{C}$)



Şekil 4.34. Atıksu başlangıç pH'sının TF giderim verimi üzerine etkisi ($I=3 \text{ mA cm}^{-2}$; $\text{pH}=5.20$ ve $T=25\pm1^\circ\text{C}$)

Çizelge 4. 3.Atıksu başlangıç pH'sının KOİ, TOK ve TF giderimlerine etkisini incelemek için yapılan denemelerde elde edilen verilerin zamana bağlı pH değişimi

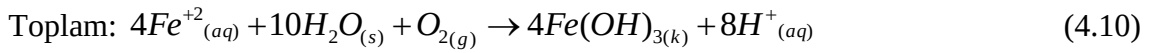
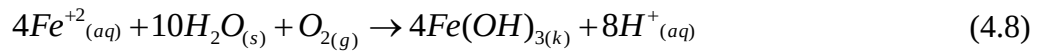
Zaman (dakika)	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8	pH 9
0	2,00	2,90	4,05	5,01	5,90	6,94	7,90	9,02
15	3,80	4,56	4,93	5,50	6,70	7,80	8,08	9,30
30	5,00	5,35	5,40	6,42	7,27	8,40	9,27	10,19
60	5,40	7,00	7,18	6,75	7,40	8,80	9,60	10,75
90	5,90	7,67	7,8	6,95	7,57	9,00	9,77	10,93
120	6,58	7,90	8,1	8,32	8,60	9,25	10,30	11,00
180	6,85	8,15	8,3	8,5	8,95	9,7	10,25	11,20

Şekil 4.32, 4.33; 4.34 ve Çizelge 4.3 birlikte incelendiğinde ortam pH'sının 10'un üzerine çıktığı başlangıç pH değerlerinde giderim verimlerinin de yavaşladığı görülmektedir. Bu nedenle bu tip bir sistem tasarımında sistemin pH değerinin 10'un üzerinde çalıştırılmasının verime çok fazla etkili olmadığı dikkate alınmalı ve başlangıç pH'sı düşük tutulmalıdır. Demir elektrotlar ile yapılan denemelerde 2-9 arasında değişen başlangıç pH değerlerinde 180 dakikalık reaksiyon süresi sonunda elde edilen KOİ giderim verimleri sırasıyla %23.3; %24.8; %25.8; %28.0; %29.5; %35.0; %32.0 ve %26.9 ve %25.9; TOK giderim verimleri sırasıyla %15.6, %17.4; %19.5; %24.2; %25.8; %29.5; %27.4 ve %22.6 ve TF giderim verimleri ise %53.4; %56.7; %59.2; %69.4; %72; %77; %74.5 ve %63 olarak elde edilmiştir.

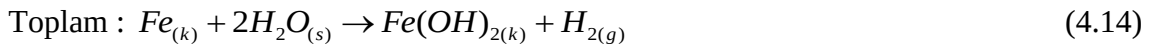
Elektrokoagülasyon prosesinde sıkça kullanılan demir elektrotların sulu ortamda oluşturacağı demir kompleksleri arıtım açısından oldukça önem taşımaktadır. Elektrokoagülasyon esnasında elektrotlardan çözünen Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonları sudaki hidroksil iyonları ile birleşerek ortamın pH değerlerine göre çok az çözünen $Fe(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$ gibi metal hidroksitler oluşturmaktadır.

Demir elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtım yapıldığında farklı pH değerlerinde metal hidroksitlerin oluşumu aşağıdaki mekanizmalardaki reaksiyonlara göre oluşmaktadır (Chen, 2004; Moreno-Casillas *et al.* 2007)

Mekanizma 1;



Mekanizma 2;

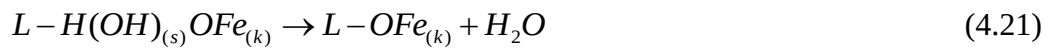


Oksidasyon;

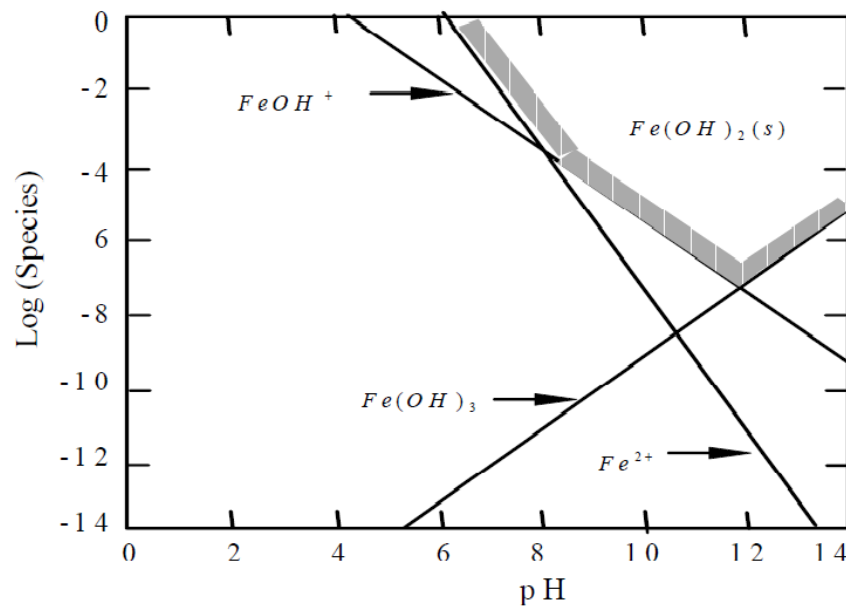




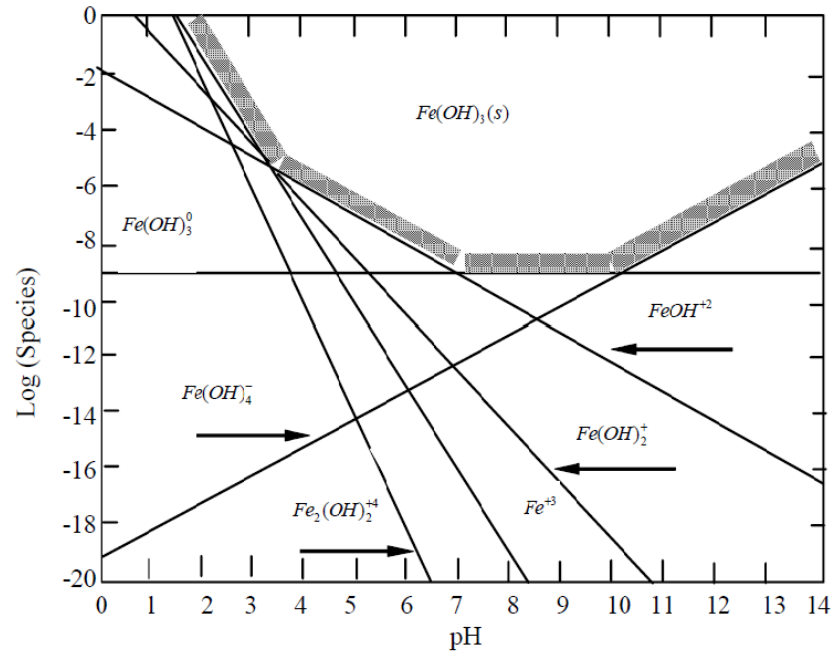
$Fe(OH)_{n(katı)}$ elektrostatik çekicilik veya kompleksleşme ve takip eden koagülasyon yoluyla atıksudan kirleticileri ayıran jelatinimsi bir süspansiyon olarak sucul ortamda kalır. Yüzey kompleksleşme durumunda kirletici $Fe(OH)_{n(k)}$ 'e kimyasal olarak bağlanan bir ligand gibi davranır (Şengil and Özacar 2009)



Şekil 4.35'de Fe(II)'nin ve Şekil 4.36'da Fe(III)'ün ortamın pH'sına bağlı olarak aktivite diyagramları (Benifield et al. 1982) verilmiştir. Şekiller incelendiğinde $Fe(OH)_3$ 'ün çözünürlüğünün bütün pH'larda sabit ve 10^{-9} mertebesinde olduğu, $Fe(OH)_2$ 'in ise pH 6 değerinden sonra çözünürlüğünün azalmaya başladığı görülmektedir. Elektriksel olarak üretilmiş demir iyonları pH'ya bağlı olarak monomerik iyonlar, polimerik türler ve hidroksil iyonları ile demir hidroksit kompleksleri şeklinde bulunurlar. Bunlar; $Fe(OH)^{-4}$, $Fe(H_2O)_5OH^{+2}$, $Fe(H_2O)_4(OH)^{+2}$, $Fe_2(H_2O)_8(OH)_2^{+4}$, $Fe_2(H_2O)_6(OH)_4^{+2}$ ve $Fe_2(H_2O)_6^{+3}$ 'dür.



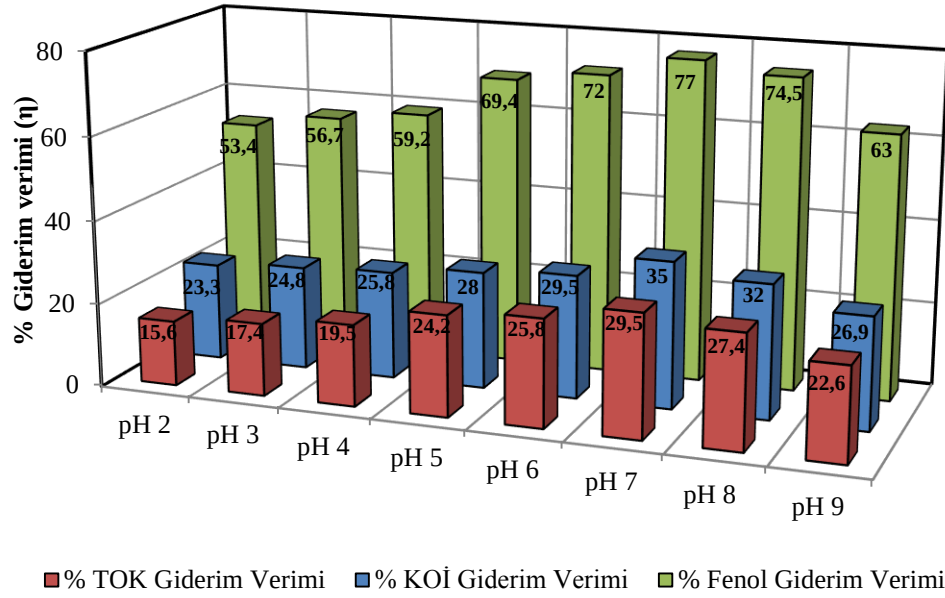
Şekil 4.35. Fe(II)'nin ortamın pH'sına bağlı olarak aktivite diyagramı



Şekil 4.36. Fe(III)'ün ortamın pH'sına bağlı olarak aktivite diyagramı

Elektrokoagülasyon proseslerinde kirleticilerin yük dengesinin bozunma mekanizması yukarıda bahsedilen demir komplekslerinin meydana gelişi sonucunda oluşur. Yük dengesi bozulan kirleticiler demir hidroksit türleri ile çökelti meydana getirerek ortamdan giderilirler (Mollah *et al.* 2001).

Sistemin performansı Şekil 4.35 ve 4.36'daki Fe(II) ve Fe(III)'ün aktivite diyagramları dikkate alınarak tekrar incelendiğinde en yüksek giderim verimlerinin ortam pH'sının $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'in yüksek miktarda bulunduğu ve çözünürlüğünün en düşük olduğu başlangıç pH değerlerinde ($\text{pH}_i=6-9$) elde edildiği görülmektedir. Başlangıç pH değeri 2 olduğunda katotta üretilen hidroksil iyonları H^+ iyonları ile nötralize olduğundan ve bu durum demir hidroksit komplekslerinin oluşumunu sınırladığından bu pH değerinde en düşük KOİ, TOK ve TF giderim verimleri elde edilmiştir. 8'den büyük başlangıç pH değerlerinde ise sistem pH'sı 10'un üzerine çıktığından ve bu pH'larda da $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'in çözünürlüğü yüksek olduğundan giderim verimleri düşmüştür.

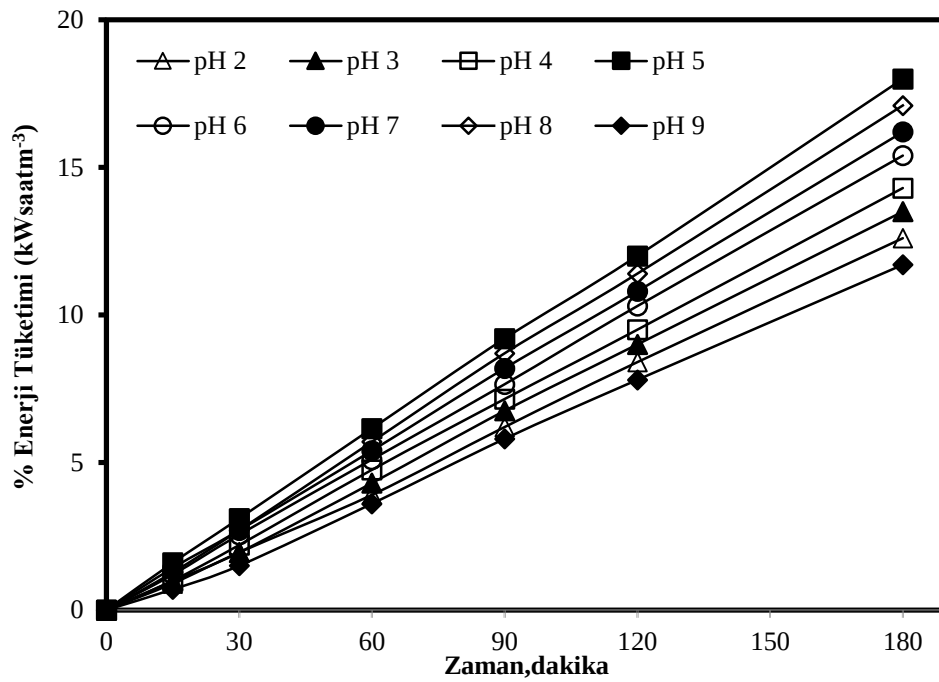


Şekil 4.37. KOİ, TOK ve TF giderim verimlerine atıksu başlangıç pH'sının etkisi
 *($I=3 \text{ mAc}m^{-2}$; $pH=5.20$ ve $T=25\pm1^\circ C$)

Şekil 4.37'de ise KOİ, TOK ve TF giderim verimlerinin atıksu başlangıç pH'sı ile değişimleri tek grafikte gösterilmeye çalışılmıştır. Şekil incelendiğinde pH değerlerine bağlı olarak giderim verimlerinde gözlemlenen eğiliminin her üç kirletici içinde aynı olduğu görülmektedir. En yüksek giderim veriminin gerçekleştiği atıksu başlangıç pH 7 değeri optimum olarak belirlenmiştir.

KOİ, TOK, TF giderim verimi için en yüksek verimin elde edildiği pH, sistemin uygulanabilirliği açısından önemlidir. Fakat tek başına bu pH'nın optimum olduğu söylenemez. Çünkü optimum pH'nın aynı zamanda en düşük enerji sarfiyatına da sahip olması işletme maliyeti açısından önemlidir. Bu nedenle optimum pH değerinin belirlenmesinde gerçekleştirilen bütün denemelerde sisteme bağlı dijital güç kaynağı ve ampermetre yardımı ile sabit Akım yoğunluğu altında zamana bağlı olarak sistemde oluşan potansiyel farklar ölçülmüş ve bu veriler ışığında (3.7) eşitliği kullanılarak elde edilen enerji tüketim eğrileri grafiksel olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.38’de sistemin enerji tüketiminin pH ’ya göre değişimi zamanın fonksiyonu olarak verilmiştir. Şekil 4.38 incelendiğinde sistemden aynı akımın geçmesine rağmen çözeltinin başlangıç pH değerinin 2 ve 9’a ayarlanarak gerçekleştirilen denemelerde enerji tüketimi değerleri düşük çıkmıştır. Ham atıksuyun kendi doğal pH değeri yaklaşık pH 5.20 olduğu için düşük pH değerlerinde çalışılırken atıksuyun pH’sı derişik nitrik asit (HNO_3) ve sodyum hidroksit (NaOH) ile ayarlanmıştır. Atıksuya derişik HNO_3 ve NaOH ilavesi atıksuyun iletkenliklerini yükseltmiş ve iletkenliğin artması sabit akım yoğunluğu ile gerçekleştirilen denemelerde sisteme uygulanan potansiyel farkı düşürmüştür. Azalan pH ile düşük değerlerde seyreden potansiyel fark doğal olarak enerji tüketimi eğrilerine yansımakta ve atıksuyun başlangıç pH değerinin 2 ve 9’a ayarlanarak gerçekleştirilen denemelerde enerji tüketimlerinin çok düşük olmasına sebep olmaktadır



Şekil 4.38. Atıksu başlangıç pH’sının enerji tüketimi üzerine etkisi

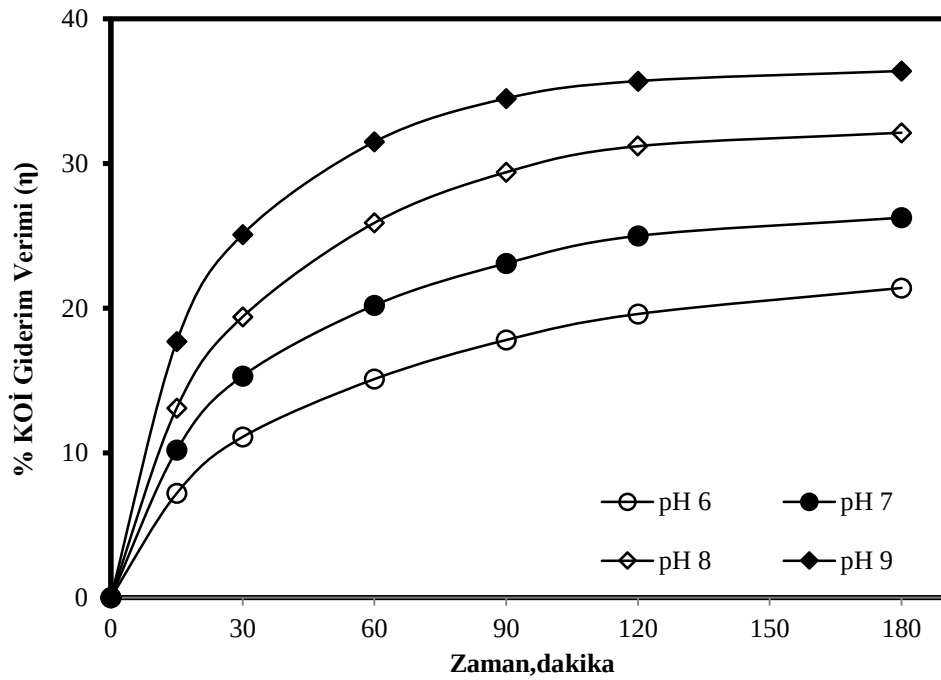
*($I=3 \text{ mA cm}^{-2}$; $KH=200 \text{ rpm}$ ve $T= 25\pm1^\circ\text{C}$)

4.1.2.c. Sabit pH’nın sistem değişkenleri üzerine etkisi

Demir elektrotlar kullanılarak fıstık işleme sanayi atıksularının elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılması denemeleri pH sabit tutularak da yürütülmüştür. Denemeler 200

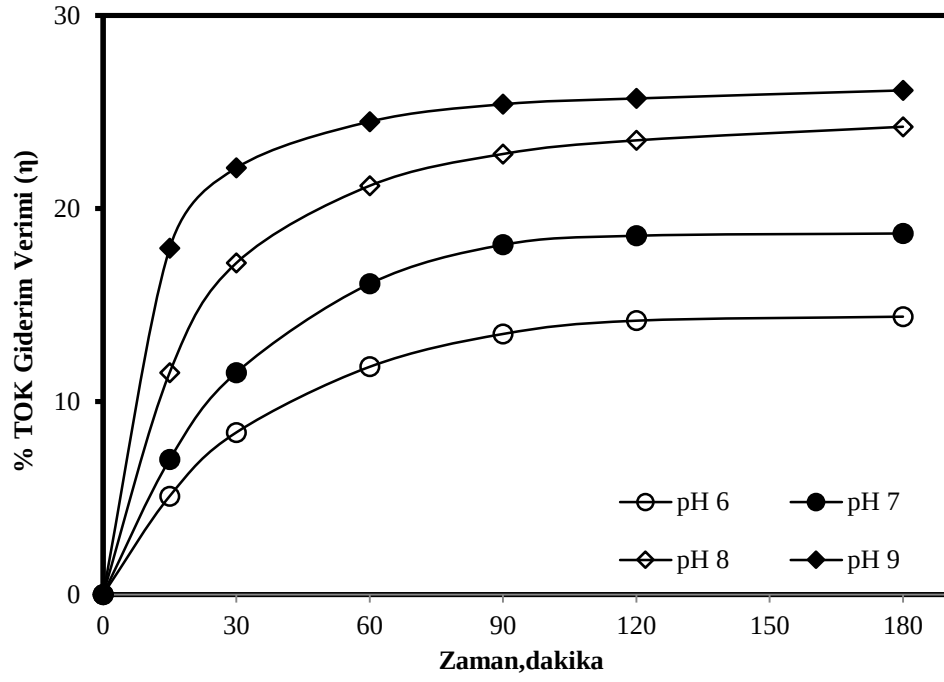
rpm'lik karıştırma hızında ve 3 mAcm^{-2} sabit akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir. Başlangıç atıksu pH değerleri 6 ile 9 arasına ayarlanmış ve derişik HNO_3 ve derişik NaOH ile pH değerleri ± 0.10 aralığında sabit tutularak denemeler yapılmıştır. Sabit (kontrollü) pH çalışmaları Şekil 3.1'de şematik olarak gösterilen deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir.

Başlangıç pH değerleri belirlenirken Şekil 4.35 ve 4.36'daki ortam pH'sına bağılı olarak Fe(II) ve Fe(III)'ün aktivite diyagramları incelenmiştir. Diyagramlardan ortam pH'sının 11-13 olduğı aralıkta $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 'in ortam pH'sının 7-10 olduğı aralıkta $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'in yüksek miktarda bulunması ve bu pH aralıklarında çözünürlüklerinin en düşük olması sebebiyle başlangıç pH değerleri ($\text{pH}_i=6-9$) aralığında seçilmiştir ve elde edilen KOİ, TOK ve TF giderim verimleri Şekil 4.39, 4.40 ve 4.41'de gösterilmiştir.

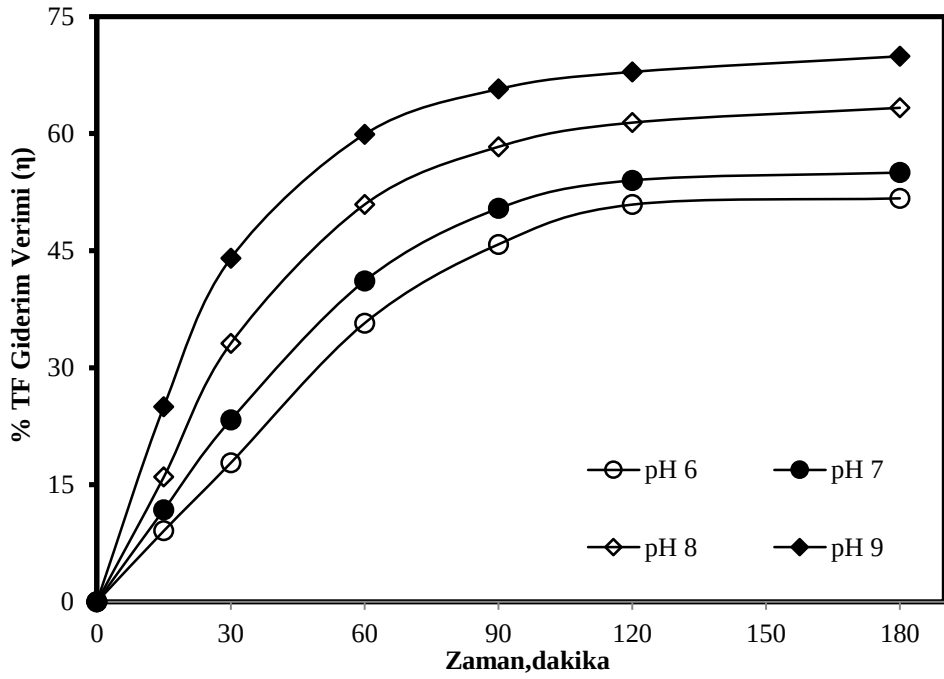


Şekil 4.39. Atıksu başlangıç pH'sının KOİ giderim verimine etkisi

*($I= 3 \text{ mAcm}^{-2}$, $\text{KH}= 200 \text{ rpm}$ ve $T= 25\pm 1^\circ\text{C}$)



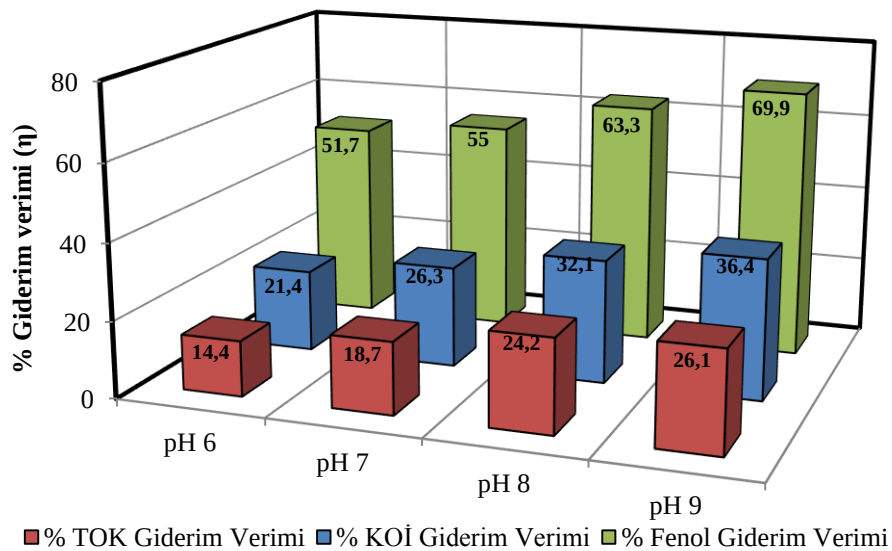
Şekil 4.40. Atıksu başlangıç pH'sının TOK giderim verimine etkisi
 *($I = 3 \text{ mA cm}^{-2}$, $KH = 200 \text{ rpm}$ ve $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$)



Şekil 4.41. Atıksu başlangıç pH'sının TF giderim verimine etkisi
 *($I = 3 \text{ mA cm}^{-2}$, $KH = 200 \text{ rpm}$ ve $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$)

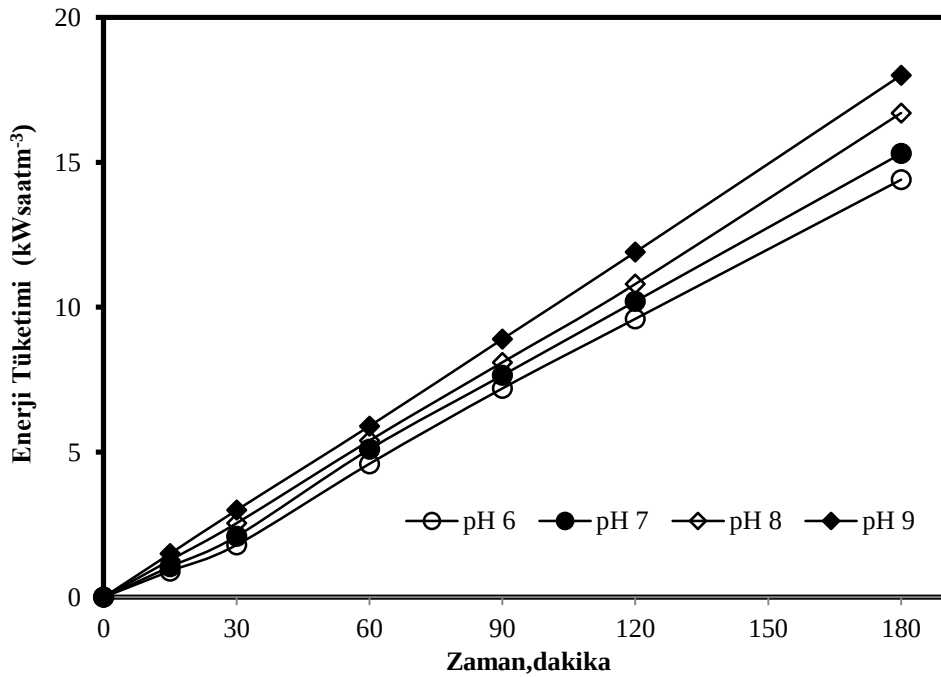
Şekiller incelendiğinde atıksuyun başlangıç pH'sının KOİ, TOK ve TF giderim verimleri üzerinde çok etkili olduğu görülmektedir. En yüksek KOİ, TOK ve TF giderim verimleri atıksuyun başlangıç pH'sının 9'da sabit tutulduğu denemelerde elde edilmiştir. Atıksuyun başlangıç pH'sının sistem değişkenleri üzerindeki etkisi incelenirken ele alınması gereken nokta başlangıç atıksu pH'sına göre demirin hidroliz ürünlerinin kendi aralarındaki dağılımlarıdır. Bu olgunun daha iyi anlaşılması için Şekil 4.30 ve Şekil 4.31'de ise demirin ortam pH'sına bağlı olarak çözünme diyagramları verilmiştir (Benefield *et al.* 1985).

Şekil 4.35 ve 4.36'daki Fe(II) ve Fe(III)'ün aktivite diyagramları dikkate alındığında ortam pH'sının 11-13 olduğu aralıkta Fe(OH)₂'in ve ortam pH'sının 7-10 olduğu aralıkta Fe(OH)₃'ün yüksek miktarda bulunması ve çözünürlüklerinin en düşük olması sebebiyle tüm başlangıç pH değerlerinde sistemin KOİ, TOK ve TF giderim verimleri oldukça yüksek çıkmıştır. Başlangıç pH değerleri düşük olduğunda katotta üretilen hidroksil iyonları H⁺ iyonları ile nötralize olduğundan ve bu durum demir hidroksit komplekslerinin oluşumunu sınırladığından bu pH değerinde diğer pH değerlerine göre daha düşük KOİ, TOK ve TF giderim verimleri elde edilmesine sebep olmuştur. Benzer eğilim literatür tarafında desteklenmektedir (Linares-Hernández *et al.* 2009).



Şekil 4.42. KOİ, TOK ve TF giderim verimlerine atıksu başlangıç pH'sının etkisi
 *(I= 3 mA cm⁻², KH= 200 rpm ve T= 25±1°C)

Şekil 4.42’de KOİ, TOK ve TF giderim verimlerinin atıksu başlangıç pH’sı ile değişim tek grafik üzerinde gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde en yüksek KOİ, TOK ve TF giderim verimleri atıksu başlangıç pH değeri 9’da sabit tutulduğu denemede %36.4 KOİ; %26.1 TOK ve %69.9 fenol olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 4.43. Başlangıç atıksu pH'sının enerji tüketimi üzerine etkisi

*($I = 3 \text{ mA cm}^{-2}$, $KH = 200 \text{ rpm}$ ve $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$)

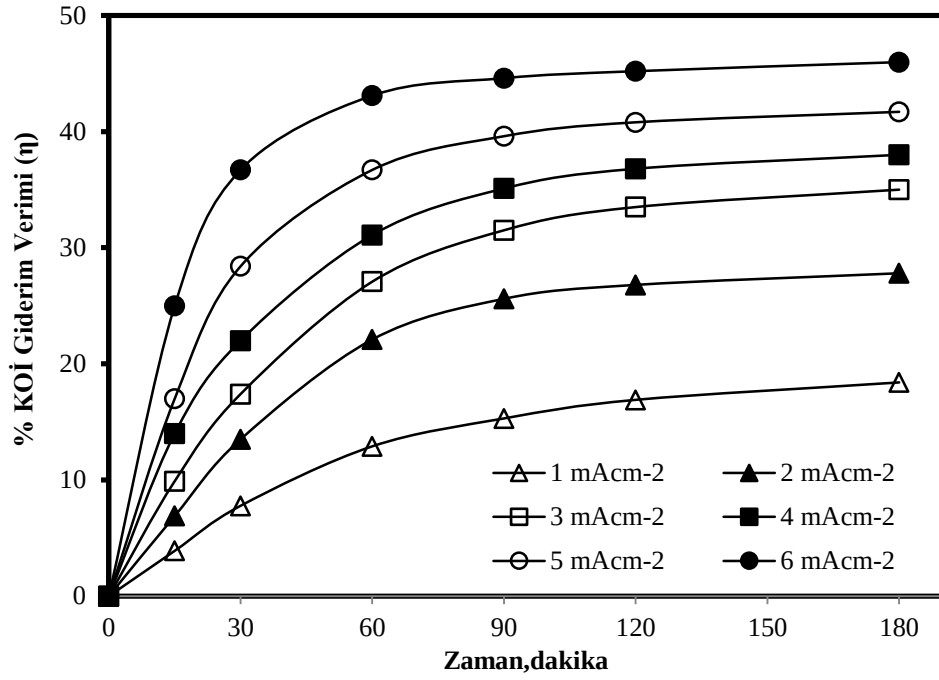
Şekil 4.43’de sistemin enerji tüketiminin pH’ ya göre değişimi zamanın fonksiyonu olarak verilmiştir. Şekil 4.43 incelendiğinde sistemden aynı akımın geçmesine rağmen atıksuyun başlangıç pH değerinin 6’ya ayarlanarak gerçekleştirilen denemelerde enerji tüketimi değeri düşük çıkmıştır. Daha önce bahsedildiği üzere eşitlik (4.4) reaksiyonu sonucu elektrokoagülasyon prosesinde pH sürekli olarak artma eğilimi göstermektedir ve bu artış düşük pH değerlerinde daha yüksek olmaktadır. pH 6 ile başlatılan denemelerde artma eğilimi daha fazla olacaktır. Sistemi bu pH değerinde sabit tutmak için ortama daha fazla ilave edilen NaOH atıksuyun iletkenlik değerinin yükselmesine ve potansiyel fark’ın ise azalmasına neden olacaktır. Bunun sonucu olarakta düşük başlangıç pH değerlerinde enerji tüketimi daha düşük olacaktır.

4.1.2.d. Akım yoğunluğunun sistem performansı üzerindeki etkisi

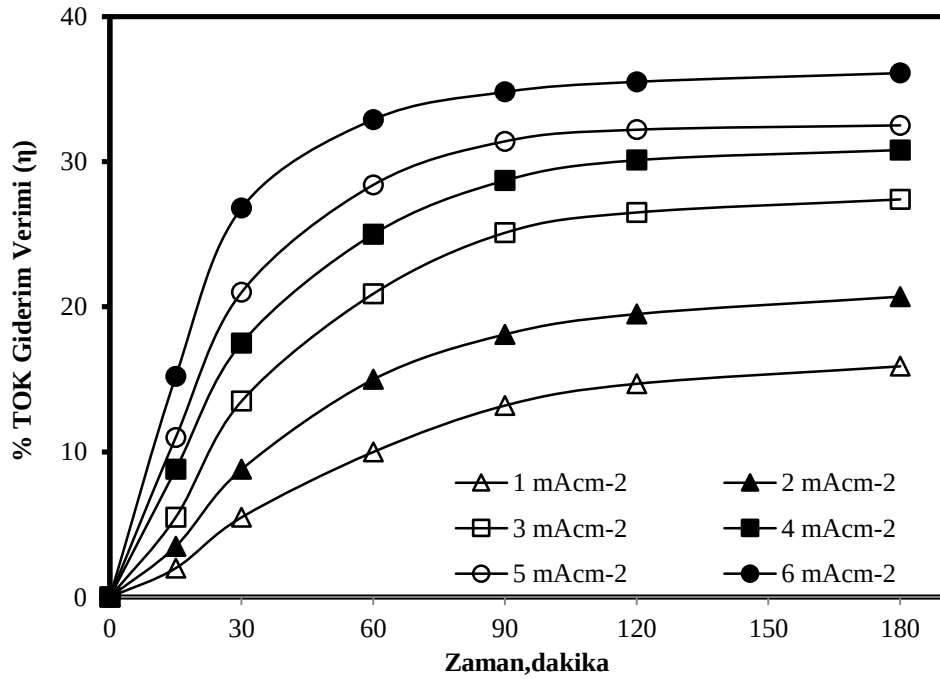
Akım yoğunluğu elektrotlardan ayrılan alüminyum ve demir miktarını, gaz kabarcıklarının oluşum hızını, büyüklüğünü ve flokların gelişimini belirlemektedir (Chen, 2004; Mollah *et al.* 2004; Ugurlu *et al.* 2008). Bu nedenle kirleticilerin giderim verimini etkileyen önemli parametrelerden biridir. KOİ, TOK ve TF giderim verimleri üzerinde akım yoğunluğunun etkisi 1 – 6 mAcm⁻² arası değişen akım yoğunluklarında incelenmiştir. Denemeler en iyi kirletici giderim veriminin gerçekleştiği 200 rpm'lik karıştırma hızında, atıksu başlangıç pH 7 değerinde ve sıcaklık 25±1°C'de gerçekleştirilmiştir. Denemelerden elde edilen KOİ, TOK ve TF giderim verimleri sırasıyla Şekil 4.44–4.45 ve 4.46'da grafiksel olarak sunulmuştur.

Şekil 4.44 – 4.45 ve 4.46 incelendiğinde akım yoğunluğunun KOİ, TOK ve TF giderimi üzerinde olumlu etkisinin olduğu görülmektedir. Akım yoğunluğu arttıkça kirletici giderim verimleri artmakta ve dengeye gelme süreleri kısalmaktadır. 180 dakika deney süresi sonunda KOİ, TOK ve TF giderme verimleri sırasıyla en yüksek giderim verimlerinin gerçekleştiği 6 mA cm⁻² akım yoğunluğunda sırasıyla, %46; %37 ve %66 olarak gerçekleşmiştir.

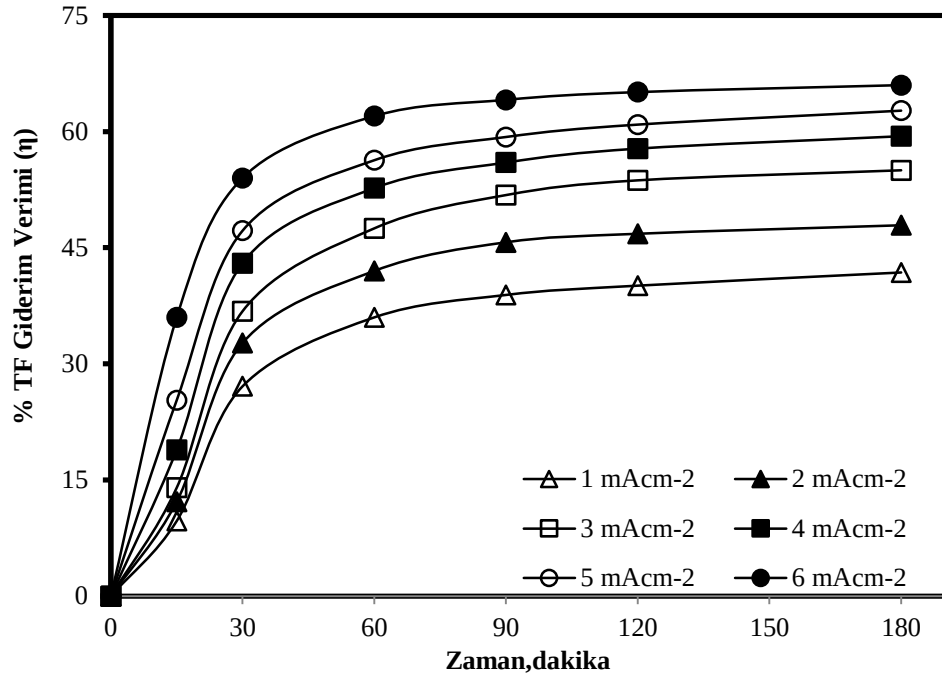
Sisteme uygulanan akım yoğunluğunun artması ile elektrokimyasal olarak demirin çözünme hızı artmakta bununla birlikte daha fazla yumaklaştırıcı ortamda bulunmakta ve sabit kirletici miktarı ile daha fazla Fe(OH)₂ ve Fe(OH)₃ reaksiyona girerek ortamdan daha fazla kirletici uzaklaştırılmaktadır. Akım yoğunluğunun artmasıyla KOİ, TOK ve TF giderim verimlerinin artması literatür ile de desteklenmektedir (Hansen *et al.* 2006; Bayar *et al.* 2011)



Şekil 4.44. Akım yoğunluğunun KOİ giderim verimine etkisi
 *(pH= 7 mA cm⁻², KH= 200 rpm ve T= 25±1°C)



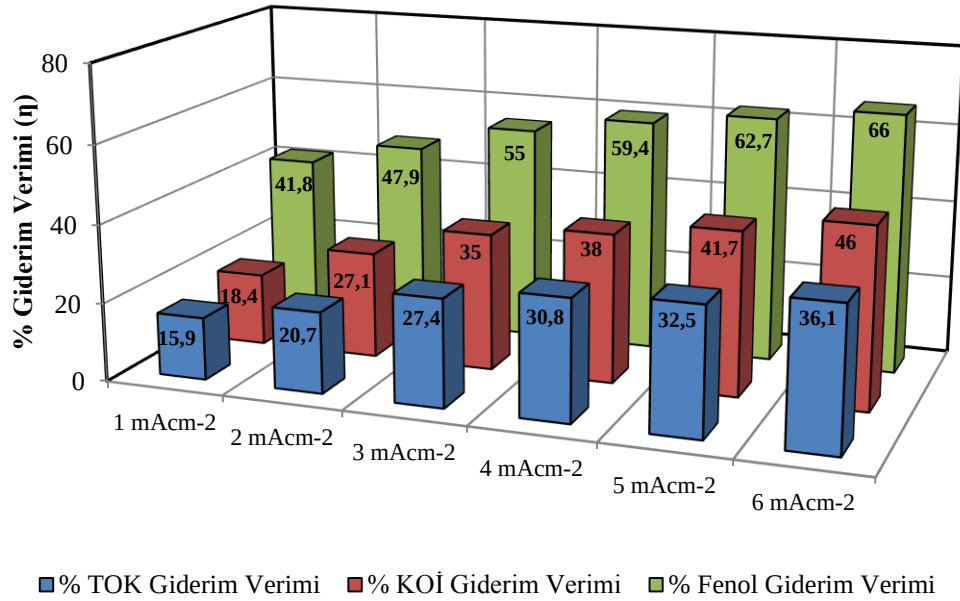
Şekil 4.45. Akım yoğunluğunun TOK giderim verimine etkisi
 *(pH= 7 mA cm⁻², KH= 200 rpm ve T= 25±1°C)



Şekil 4.46. Akım yoğunluğunun TF giderim verimine etkisi

*(pH= 7 mA cm⁻², KH= 200 rpm ve T= 25±1°C)

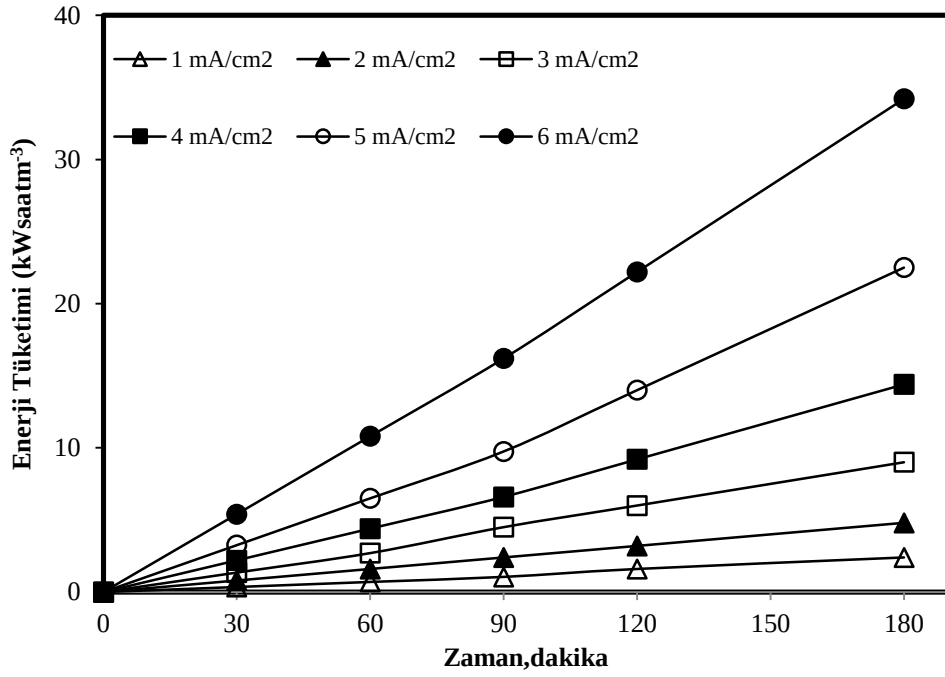
Şekil 4.47’de ise akım yoğunluğunun KOİ; TOK ve TF giderim verimleriyle ilişkisi tek grafik üzerinde gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi akım yoğunluğundaki artış her üç kirletici parametre içinde olumlu etkiler doğurmuştur.



Şekil 4.47. KOİ, TOK ve TF giderim verimlerine akım yoğunluğunun etkisi
 *(pH= 7 mAcm⁻², KH= 200 rpm ve T= 25±1°C)

Akım yoğunluğunun sistem performansı üzerine etkisinin incelendiği denemelerden elde edilen veriler yardımıyla, (3.7) eşitliği kullanılarak enerji tüketimi değerleri hesaplanmıştır. Bulunan değerler Şekil 4.48’de grafiksel olarak gösterilmiştir.

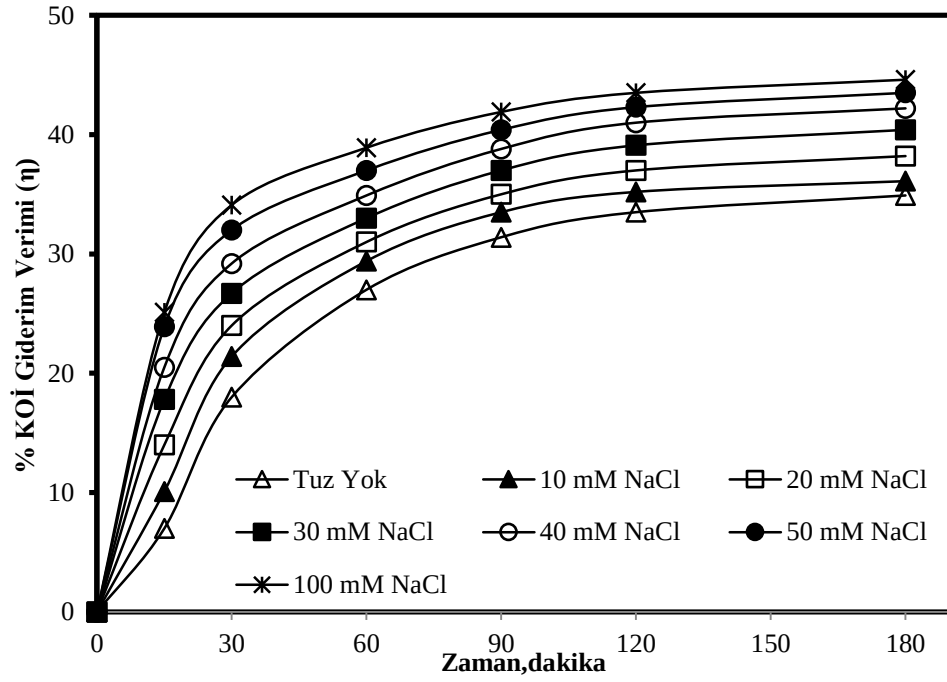
Akım yoğunluğu arttıkça sisteme uygulanan potansiyel fark artmakta, potansiyel farkın artması da enerji tüketimini artırmaktadır. Ayrıca Faraday Yasası’na göre akım yoğunluğunun artması elektrot tüketimini de arttırmaktadır (Kumar *et al.* 2004). Şekil 4.48 incelendiğinde en düşük enerji tüketim değeri 1 mAcm⁻² akım yoğunluğunda 180 dakikalık deney sonunda 2.4 kWsaat m⁻³ iken en yüksek enerji tüketim değeri 6 mA cm⁻² akım yoğunluğunda 34.2 kWsaat m⁻³ olarak gerçekleşmiştir. Burada akım yoğunluğu değerleri doğrusal artarken enerji tüketim değerleri logaritmik olarak artış göstermiştir.



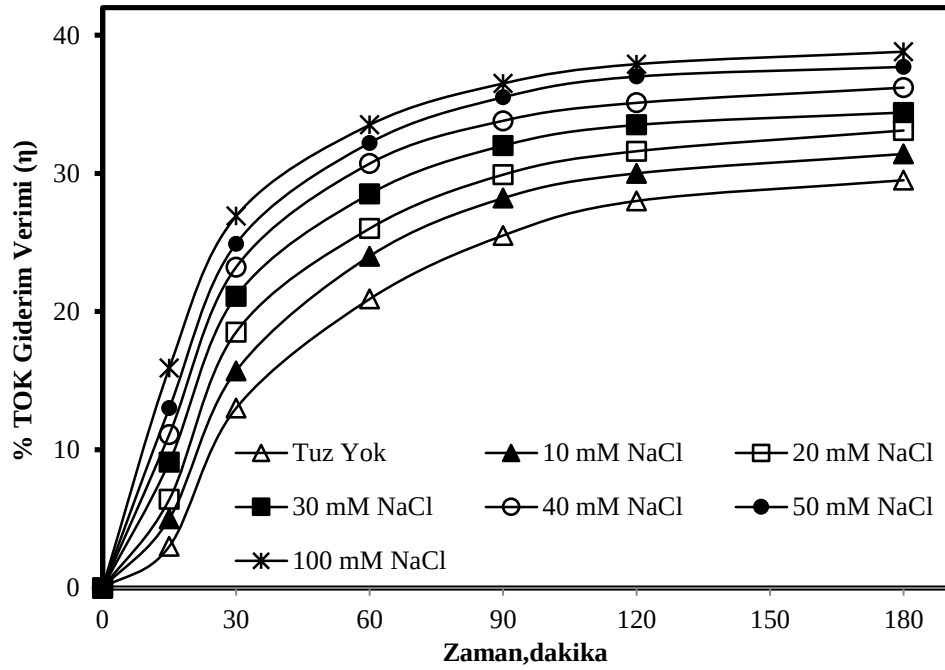
Şekil 4.48. Akım yoğunluğunun enerji tüketimi üzerine etkisi
 *(pH= 7; KH: 200 rpm, T: 25±1°C)

4.1.2.e. Destek elektrolit konsantrasyonunun sistem performansı üzerine etkisi

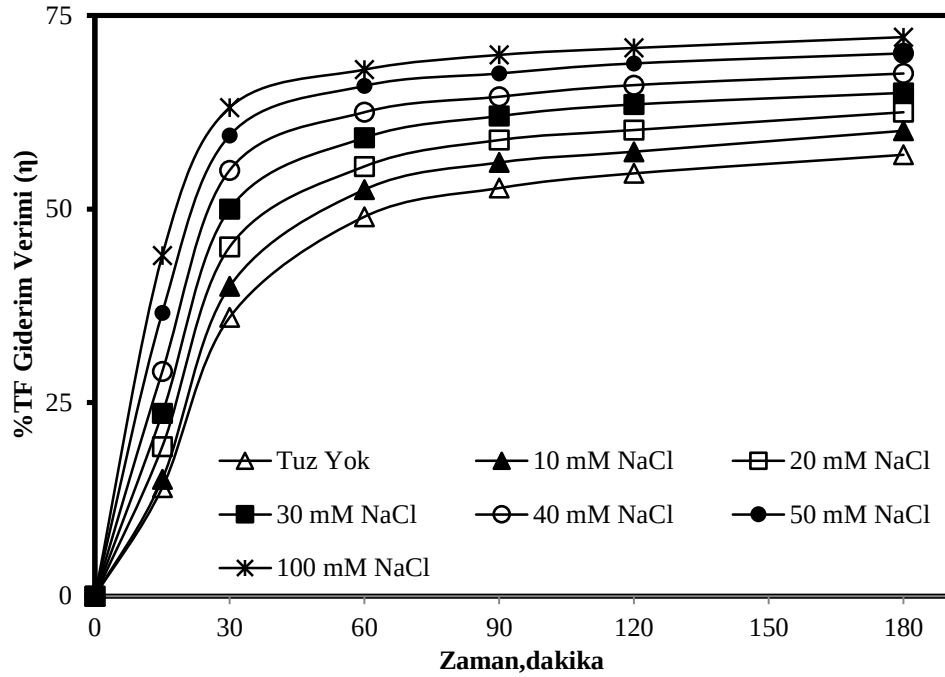
KOİ, TOK ve TF giderme verimi (η) üzerine destek elektrolit konsantrasyonunun etkisi 10-100 mM arasında değişen konsantrasyonlarda NaCl kullanılarak incelenmiştir. Denemeler 3 mA cm⁻² akım yoğunluğunda, 200 rpm karıştırma hızında ve atıksu başlangıç pH 7 değerinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler Şekil 4.49, 4.50 ve 4.51’de grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.49. Destek elektrolit konsantrasyonunun KOİ giderim verimi üzerine etkisi
 *($I = 3 \text{ mA cm}^{-2}$, $\text{pH} = 7$, $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$)



Şekil 4.50. Destek elektrolit konsantrasyonunun TOK giderim verimi üzerine etkisi
 *($I = 3 \text{ mA cm}^{-2}$, $\text{pH} = 7$, $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$)



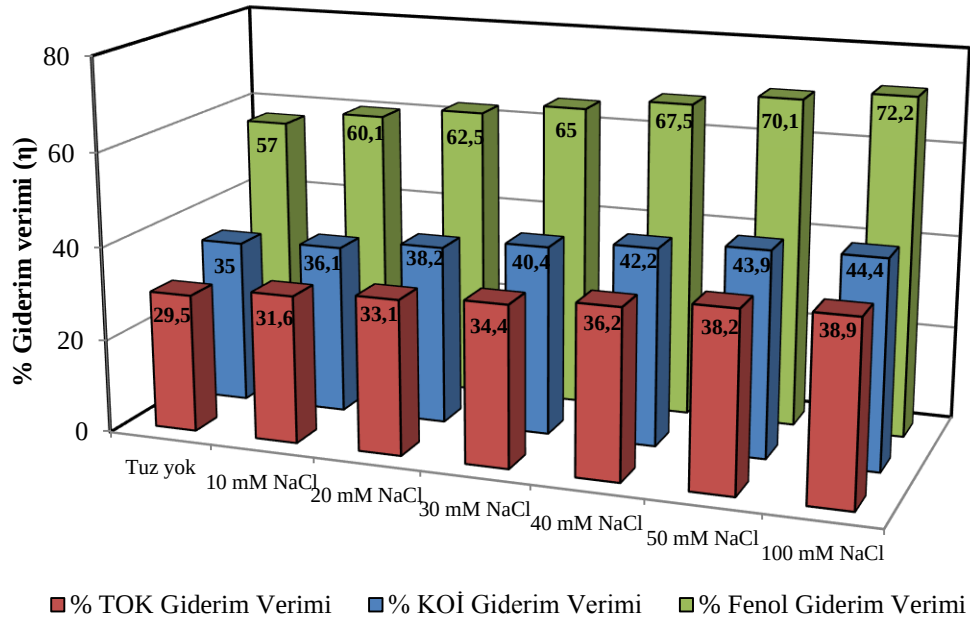
Şekil 4.51. Destek elektrolit konsantrasyonunun TOK giderim verimi üzerine etkisi
 *($I = 3 \text{ mA cm}^{-2}$, $\text{pH} = 7$, $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$)

Şekil 4.49–4.50, ve 4.51 incelendiğinde, yüksek elektriksel iletkenliğe sahip fıstık işleme sanayi atıksularında KOİ, TOK ve TF giderim verimlerine destek elektrolit konsantrasyonunun etkisinin çok düşük değerlerde artış gösterdiği görülmektedir.

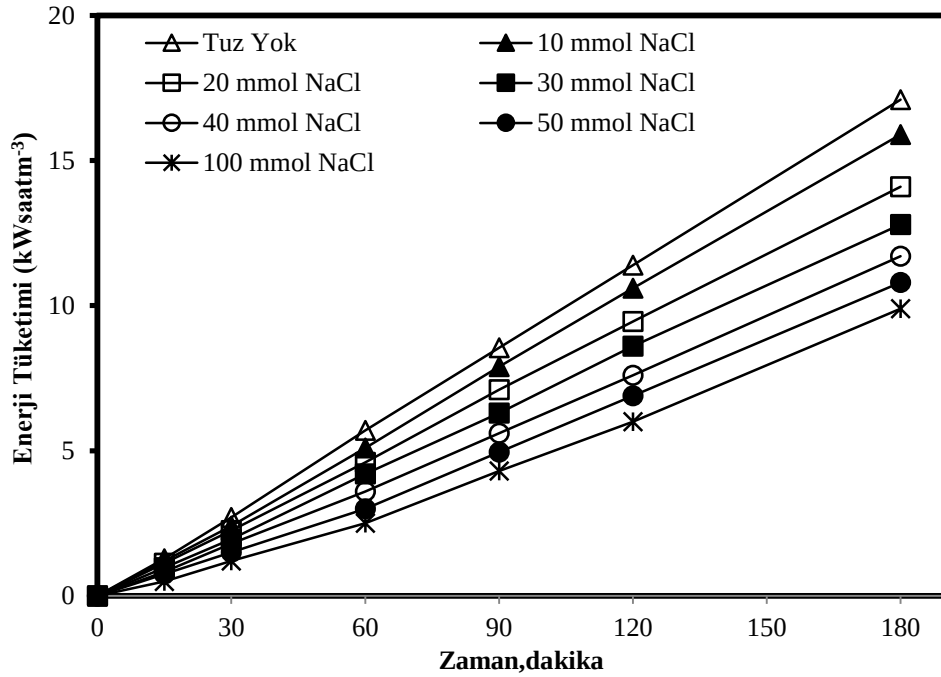
Esasen bu tür sistemlerde destek elektrolit, çözelti iletkenliğinin artmasını sağlayarak sistem içerisinde daha fazla yumaklaştırıcı oluşturmak için kullanılır. Dolayısı ile spesifik iletkenliği düşük olan atıksular için destek elektrolit kullanımı genellikle giderim verimini artırıcı bir etki göstermektedir.

Ortamda elektrolit olarak NaCl bulunması durumunda, elektrokoagülasyon prosesi esnasında klor (Cl_2) ve hipoklorit (OCl^-) oluşumu söz konusu olmaktadır (eşitlik 2.10, 2.11, 2.12) NaCl varlığında gerçekleşen elektrokoagülasyon prosesinde hem oksidasyon – redüksiyon hemde koagülasyon mekanizmaları etkin olacağından daha fazla giderim verimi elde edildiği söylenebilir. Ancak oksidasyon mekanizmasının etkili olabilmesi için prosesin pH'sının 11'in altında yürütülmesi gerekmektedir. Zira pH 11'in üzerinde ki değerlerde OCl_3^- ve OCl_4^- iyonlarının oluşumu nedeniyle oksidasyon gücünde önemli

düşüşler meydana gelmektedir. Bu nedenele elektrolit konsantrasyonunun proses verimi üzerine etkisinin incelendiği denemelerde atıksu başlangıç pH'sının 7'e ayarlanarak gerçekleştirilmesi oldukça isabetli olmuştur zira pH 7'ye ayarlanarak gerçekleştirilen denemede 180.dakika sonunda pH en fazla 10.25 olmuştur.



Şekil 4.52. KOİ, TOK ve TF giderim verimlerine destek elektrolit konsantrasyonunun etkisi
 *(I= 3 mA cm⁻², pH= 7, KH= 200 rpm; T= 25±1°C)



Şekil 4.53. Destek elektrolit konsantrasyonunun enerji tüketimi üzerine etkisi
 *($I = 3 \text{ mA cm}^{-2}$, $\text{pH} = 7$, $\text{KH} = 200 \text{ rpm}$; $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$)

Destek elektrolit konsantrasyonunun KOİ, TOK ve TF giderim verimine etkisinin incelendiği denemelerden elde edilen veriler yardımıyla, (3.7) eşitliği kullanılarak enerji tüketimi değerleri hesaplanmıştır. Değişik destek elektrolit konsantrasyonları için sistemin enerji tüketiminin zamana göre değişimi Şekil 4.53’de grafiksel olarak gösterilmiştir. Şekil 4.53 incelendiğinde destek elektrolit konsantrasyonunun artırılmasının enerji tüketimini azalttığı görülmektedir. Çünkü sisteme ilave edilen destek elektrolit miktarı arttıkça atıksuyun iletkenliği artmakta bu durumda sistemden aynı akımın geçmesi için gerekli olan potansiyel farkın düşmesine neden olmaktadır. Bu durumda da sistemin enerji sarfıyatı düşmektedir.

4.2. Elektro – Fenton Prosesi ile Gerçekleştirilen Denemeler

4.2.1. Elektro – Fenton (E-Fenton)

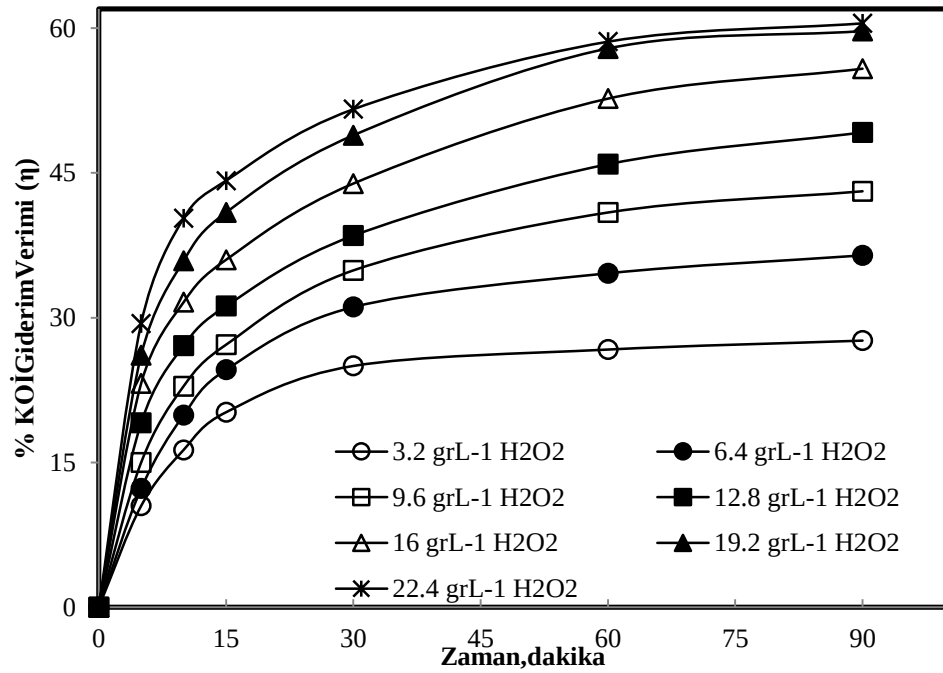
Demir elektrotlarla yapılan fıstık işleme sanayi atıksuyu elektrokoagülasyonu deneyleri optimum olarak kabul edilen 3 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda ve 15, 30, 45, 60, 90, 120 ve 180 dakika sürelerde gerçekleştirilmiştir. En yüksek verimler en uzun işlem süresi olan 180 dakika’da elde edilmiştir. Fakat bu sürenin uzun olması, harcanan enerji miktarlarının ve elektrot tüketimlerinin de fazla olmasına; dolayısıyla maliyetin yükselmesine yol açmıştır. İşlem süresini kısaltmak, enerji tüketimlerini azaltmak ve daha yüksek giderim verimleri elde etmek için farklı ek işlemler uygulanması yoluna gidilmiştir. Bunun için elektrokoagülasyon işlemi ve fenton prosesi bir arada uygulanmıştır. Fenton prosesi ile elektrokimyasal metot uygulamalarının bir arada gerçekleştirildiği metot “Elektro–Fenton (E–Fenton) Metot” olarak da adlandırılmaktadır.

Farklılık ortama oksidant madde olarak H_2O_2 ’in ilave edilmiş olmasıdır. Elektrofenton prosesleri anot olarak kullanılan çözünmez metallerin (Pt, Ti, Ru, Pb,...) yüksek oksidasyon potansiyelleri kullanılarak gerçekleştirilir. Çalışmaların bu bölümünde, oldukça pahalı olan bu tür metallerin yerine çözünür Fe metalini H_2O_2 ile birlikte kullanarak Fıstık işleme sanayi atıksuları örnekleri üzerinde E–Fenton mekanizmalarının gerçekleştirilebilirliği ve arıtma verimine olan katkısını belirlemeye yönelik araştırmalar yapılmıştır.

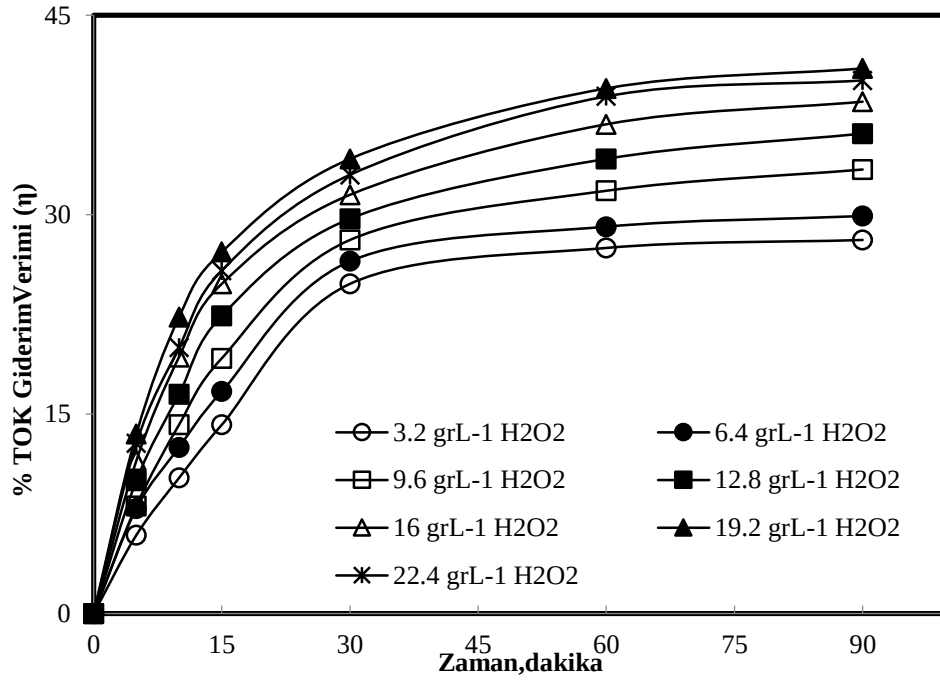
4.2.1.a. H_2O_2 Konsantrasyonun Sistem Performansı Üzerine Etkisi

E-Fenton prosesinde sisteme etki eden en önemli parametreler arasında hidrojen peroksit konsantrasyonu (H_2O_2), atıksu başlangıç pH’sı, ve akım yoğunluğunu sayılabilir. E-Fenton prosesinde sistemde üretilecek $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin ana kaynağı H_2O_2 ’dir. Fenton reaksiyonlarında H_2O_2 tüketilmesi, prosesin verimini sınırlayan en önemli etkenlerdendir. Fenton ve E-Fenton proseslerinde H_2O_2 konsantrasyonun optimum değerinin belirlenmesi hem arıtma verimi açısından hem de H_2O_2 ’in nin maliyetinden dolayı

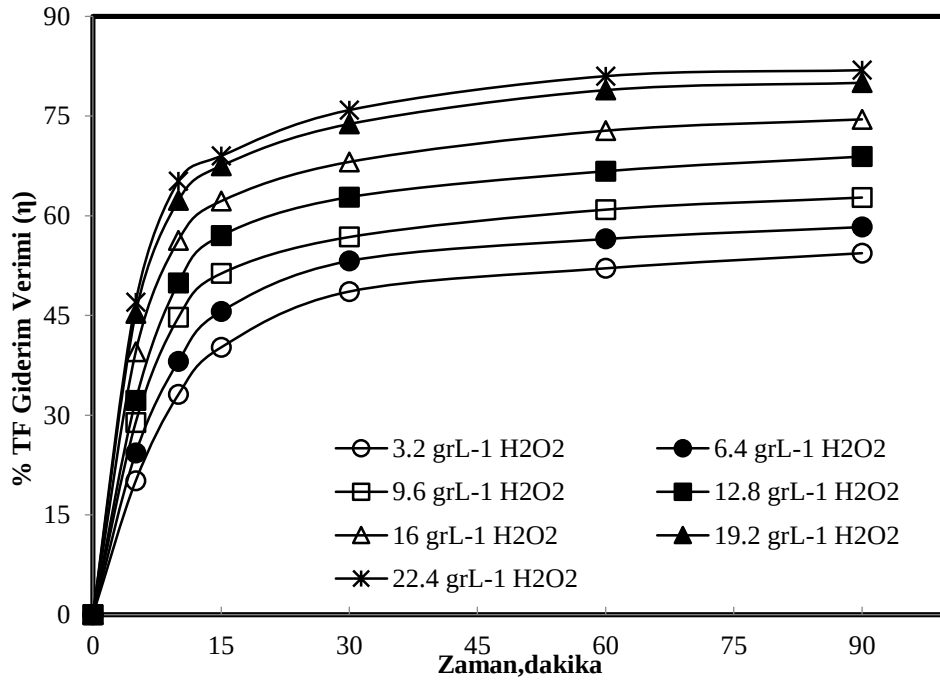
prosesinin uygulanabilirliği açısından önem taşımaktadır. Fenton proseslerinde H_2O_2 'nin kullanılmayan miktarı KOİ için pozitif girişim yapacağı için fazla miktarda H_2O_2 tavsiye edilmez. Aynı zamanda H_2O_2 organizmaların çoğusu için zararlı olabilir. H_2O_2 'nin diğer bir olumsuz etkisinde üretilen $OH^\bullet$ radikallerine süpürücü etkisidir. Bu gibi sebeplerden dolayı H_2O_2 konsantrasyonu iyi belirlenmesi gereklidir. E-Fenton prosesi ile yapılan çalışmalarda H_2O_2 konsantrasyonunun optimum değerinin belirlenmesi için atıksu kendi doğal pH değerinde (pH 5.20) akım yoğunluğu 3 mA cm^{-2} 'de, karıştırma hızı 200 rpm'de ve sıcaklık $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 'de sabit tutularak, atıksuya deneyin başlangıcında tek seferde 3.2–22.4 grL^{-1} arasında yedi farklı konsantrasyonda H_2O_2 ilavesi edilip sistem 90 dakika çalıştırılmıştır. H_2O_2 konsantrasyonu ile arıtma verimi arasındaki ilişkilerin belirlenebilmesi için yapılan deneyler sonucunda elde edilen KOİ, TOK ve TF giderim verimleri sırasıyla Şekil 4.54, 4.55 ve 4.56' da grafiksel olarak verilmiştir.



Şekil 4.54. H_2O_2 konsantrasyonunun KOİ giderim verimine etkisi
 *($I = 3 \text{ mAcm}^{-2}$, pH= 5.20, KH= 200 rpm ve $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$)

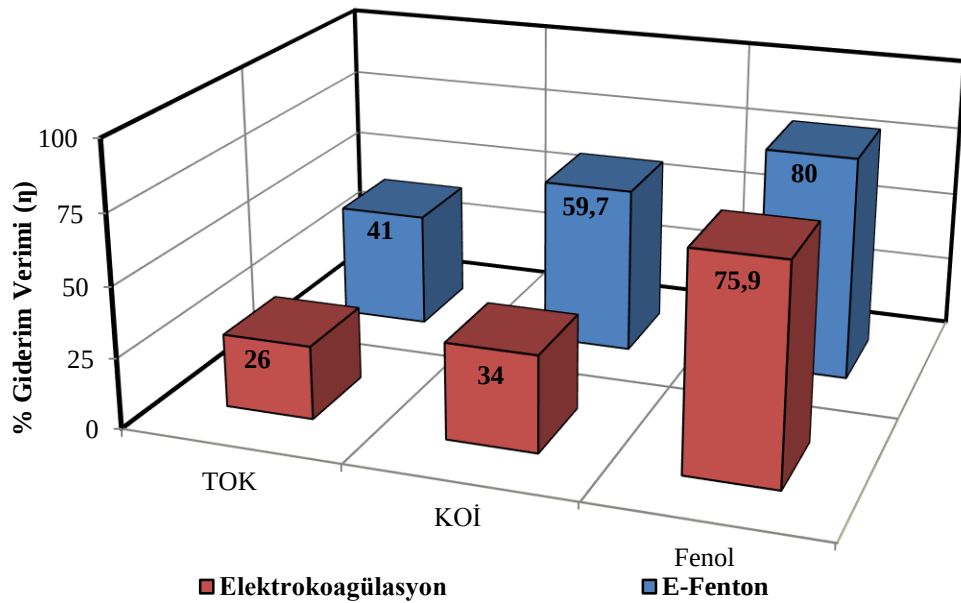


Şekil 4.55. H_2O_2 konsantrasyonunun TOK giderim verimine etkisi
 *($I = 3 \text{ mA cm}^{-2}$, $pH = 5.20$, $KH = 200 \text{ rpm}$ ve $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$)



Şekil 4.56. H_2O_2 konsantrasyonunun TF giderim verimine etkisi
 *($I = 3 \text{ mA cm}^{-2}$, $pH = 5.20$, $KH = 200 \text{ rpm}$ ve $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$)

Şekillerden görüldüğü gibi artan H_2O_2 konsantrasyonu ile beraber KOİ, TOK ve TF giderim verimleri de artmıştır. En yüksek giderim verimleri 22.4 grL^{-1} H_2O_2 ilavesinde gerçekleşmesine rağmen teorik H_2O_2 konsantrasyonun ($H_2O_2 = 19.2 \text{ grL}^{-1}$) üzerine çıkarıldığında giderim verimlerinde kayda değer bir değişim gözlenmediği için 19.2 grL^{-1} H_2O_2 dozu optimum olarak belirlenmiştir. Teorik olarak H_2O_2 aktif $OH^\bullet$ radikalının üretim kaynağıdır ve H_2O_2 konsantrasyonu arttıkça daha fazla $OH^\bullet$ radikalleri oluşacaktır. Ancak H_2O_2 'in yüksek konsantrasyonlarında eşitlik (4.22 – 4.24) gereğince radikal süpürücü gibi davrandığı, ortamdaki $OH^\bullet$ radikalleriyle tepkimeye girip daha düşük oksidasyon kapasitesine sahip $HO_2^\bullet$ radikallerini oluşturduğu ve oluşan $OH^\bullet$ radikallerinin tüketilmesine ve dolayısıyla giderim verimlerinin azalmasına neden olduğu bilinmektedir. Benzer eğilim literatür tarafında da desteklenmektedir (Altıkat, 2012; Pérez-Moya et al. 2007).

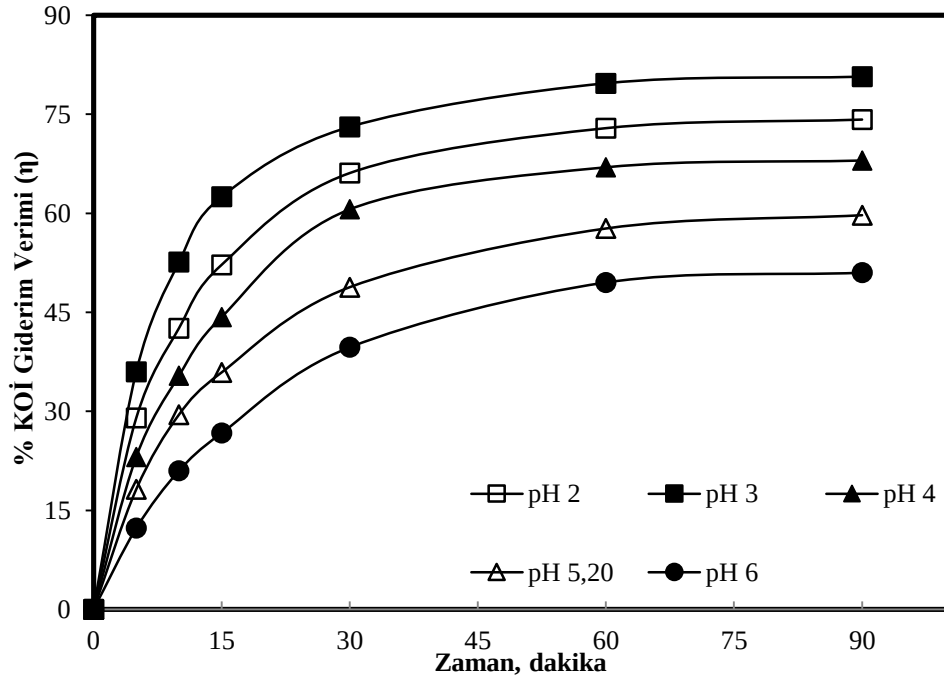


Şekil 4.57. Elektrokoagülasyon ve E-Fenton proseslerinin karşılaştırılması

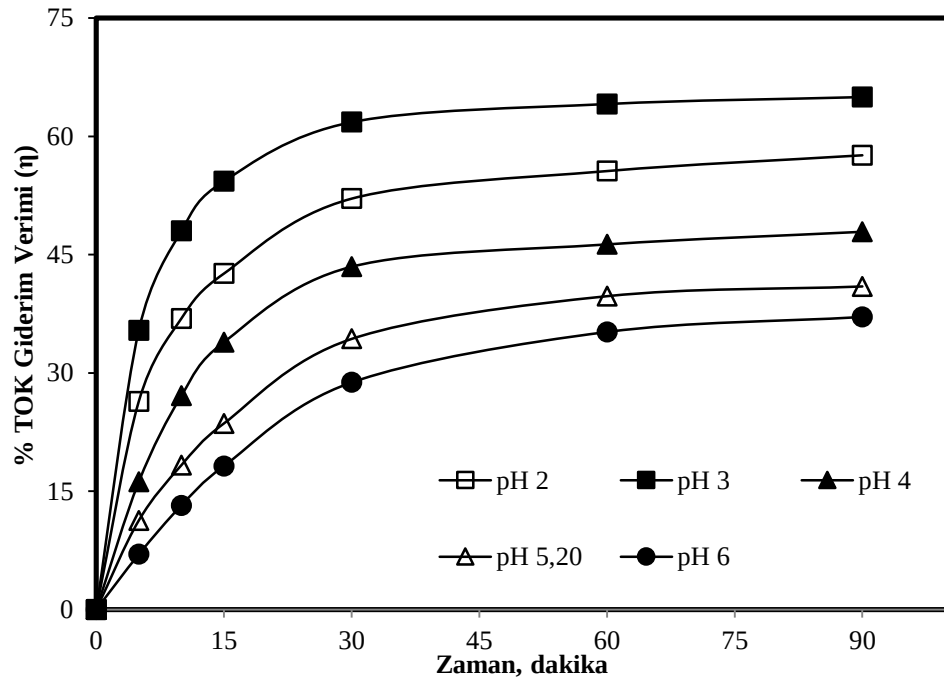
Şekil 4.57’de demir elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon prosesi ile aynı şartların sağlandığı ($I=3 \text{ mAcm}^{-2}$; $\text{pH}=5.20$; $t=90$ dakika; $\text{KH}=200 \text{ rpm}$) $19.2 \text{ gr L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ ilavesiyle gerçekleştirilen E-Fenton prosesleri sonucunda elde edilen KOİ, TOK ve TF giderim verimlerinin birbirleri ile karşılaştırılması verilmiştir. Şekil 4.57 incelendiğinde hidrojen peroksit (H_2O_2) oksidantının belirgin bir etkisi görülmektedir. Demir elektrodun kullanıldığı elektrokoagülasyon denemelerinin sonucunda elde edilen KOİ, TOK ve TF giderim verimleri sırasıyla %34; %26 ve %75.9 iken $19.2 \text{ grL}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ oksidant ilavesiyle gerçekleştirilen E-Fenton denemelerinin sonucunda KOİ, TOK ve TF giderim verimleri sırasıyla %59.7; %41 ve %80’ e yükselmiştir

4.2.1.b. Atıksu başlangıç pH’sının sistem performansı üzerine etkisi

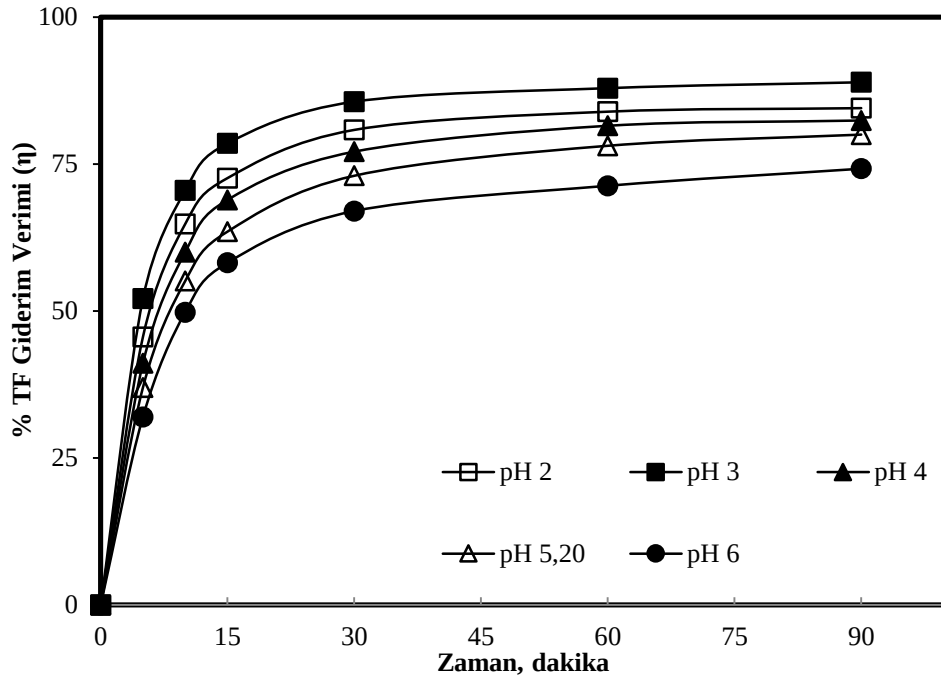
Atıksu başlangıç pH’sı prosesin arıtım verimini etkileyen önemli parametrelerden biridir. Fıstık işleme sanayi atıksularının E-Fenton prosesi ile arıtımı üzerine literatürde herhangi bir çalışma yapılmadığından, prosesin başlangıç pH’sının arıtma verimine üzerine etkisi hakkında bir bilgi bulunmamaktadır. Fakat literatürde farklı endüstri dallarında yapılan çalışmalarda fenton reaksiyonlarının diğer oksidasyon proseslerine göre düşük pH’larda gerçekleştiği ve fenton oksidasyonu için en uygun pH aralığının 2–5 aralığı olduğu anlaşılmıştır (Pérez-Moya *et al.* 2007; Sun *et al.* 2009). KOİ, TOK ve TF giderim verimleri üzerine atıksu başlangıç pH değerinin etkisi pH: 2 – 6 aralığında beş farklı pH değerinde incelenmiştir. Denemeler süresince akım yoğunluğu 3 mAcm^{-2} ’de, karıştırma hızı 200 rpm, sıcaklık $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ’ de sabit tutulmuştur. Denemeler esnasında H_2O_2 dozu olarak optimum olarak bulunan $19.2 \text{ grL}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ kullanılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen KOİ, TOK ve TF giderim verimlerinin atıksu başlangıç pH’sı ile değişimleri sırasıyla Şekil 4.58, 4.59 ve 4.60’da grafiksel olarak sunulmuştur.



Şekil 4.58. Atıksu başlangıç pH'sının KOİ giderim verimine etkisi
 *($I = 3 \text{ mA cm}^{-2}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 19.2 \text{ grL}^{-1}$, $\text{KH} = 200 \text{ rpm}$ ve $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$)



Şekil 4.59. Atıksu başlangıç pH'sının hızının TOK giderim verimine etkisi
 *($I = 3 \text{ mA cm}^{-2}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 19.2 \text{ grL}^{-1}$, $\text{KH} = 200 \text{ rpm}$ ve $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$)



Şekil 4.60. Atıksu başlangıç pH'sının hızının TF giderim verimine etkisi
 *($I = 3 \text{ mA cm}^{-2}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 19.2 \text{ grL}^{-1}$, $\text{KH} = 200 \text{ rpm}$ ve $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$)

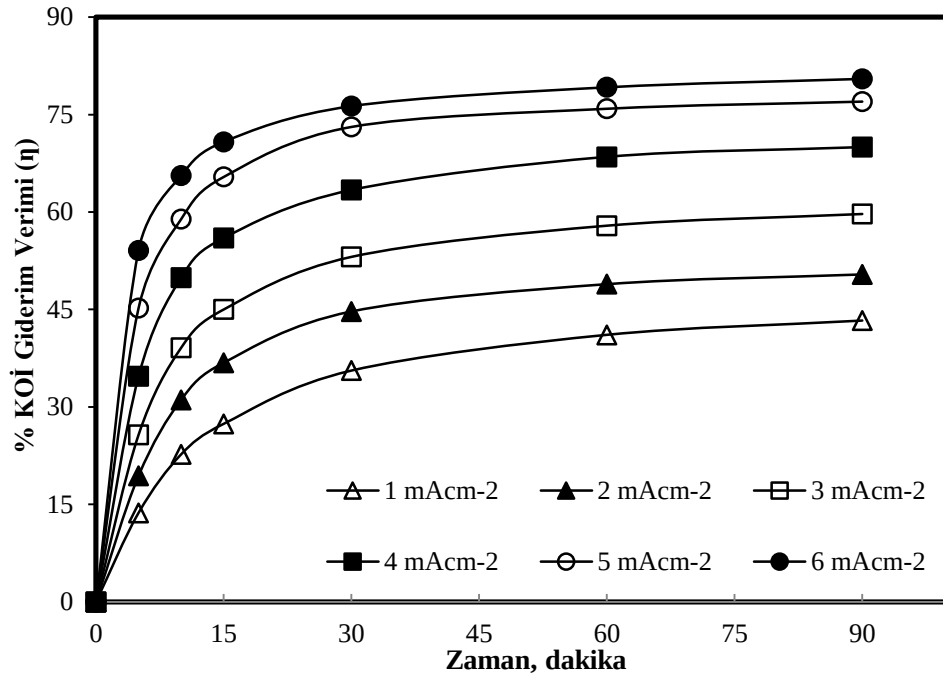
Şekil 4.58; 4.59 ve 4.60 incelendiğinde KOİ, TOK ve TF giderim verimlerinin birbirlerine paralellik gösterdiği ve en yüksek giderim verimlerinin 90 dakika deney süresi sonunda, atık suyun başlangıç pH değerinin 3 olduğu denemede KOİ giderim verimi %80.7; TOK giderim verimi %65 ve TF giderim veriminde %88.9 olarak gerçekleştiği görülmektedir. Sonuçlardan görüldüğü gibi pH değeri yükseldikçe giderim verimleri düşmektedir. Demir ve hidrojen peroksitin reaksiyonundan oluşan Fenton reaksiyonlarında en iyi verim asidik şartlarda meydana gelmekte ve $\text{OH}^\bullet$ radikalleriyle organik bileşikler asidik ortamda hızlı bir şekilde reaksiyona girebilmektedirler. pH değeri düştükçe Fenton reaktiflerinin sağladığı oksidasyon potansiyelinin daha kararlı yapıda bulunduğunu görmekteyiz. Reaksiyon şartlarında başlangıç pH'sı 3' den büyük olunca ortamdaki demir iyonları alkali şartlarda oluşan ve çökme eğilimi gösteren demir(III) hidroksit formuna dönüşerek sistemin verimini düşürmektedir. Ayrıca H_2O_2 hızla bozunarak organik kirlilikleri oksitleme özelliğini kaybetmektedir. Şekiller incelendiği zaman ilk 30 dakika içerisinde çok hızlı bir giderim verimlerinin elde edildiği 30. dakikadan sonra giderim verimlerindeki değişim hızının yavaşladığı görülmektedir. Bunun sebebi ortama ilave edilen H_2O_2 'nin hızlı bir şekilde tükenmesidir. 15. dakika da yapılan H_2O_2 analizinde

deneyin başlangıcında ilave edilen H_2O_2 'in yaklaşık %75'nin tükendiği görülmüştür. 30. dakikada ise H_2O_2 'nin yaklaşık %99'u tükenmiştir. 30. dakikadan sonra KOİ, TOK ve TF giderim verimleri ortamda H_2O_2 kalmadığı için E-Fenton prosesi ile değil elektrokoagülasyon prosesi ile gerçekleştiği düşünülmektedir.

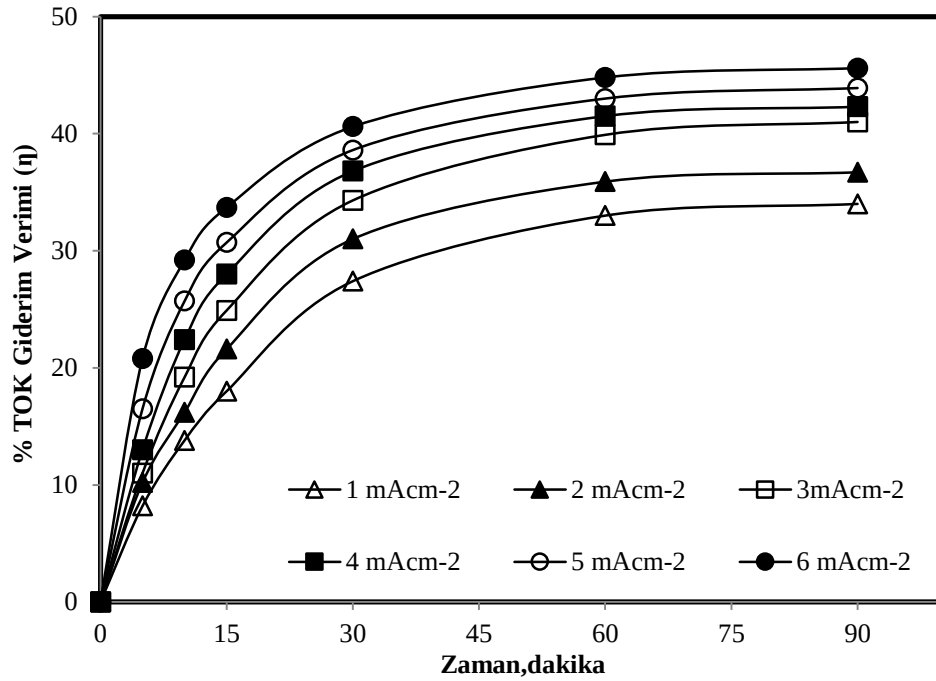
4.2.1.c. Akım yoğunluğunun sistem performansı üzerine etkisi

Elektro-Fenton prosesinde bir diğer etkili işletme parametresi, sistem içerisinde elektrotlara uygulanan akımın yoğunluğudur. Enerji tüketiminden kaynaklanan maliyetin artmaması için sistemde kullanılacak akım yoğunluğu değerinin iyi tespit edilmesi gerekmektedir. Elektrotlara gerekenden fazla akım yoğunluğu uygulandığında enerji maliyet artışı oluşturabileceği gibi prosesteki çamur oluşum hızı da artacaktır.

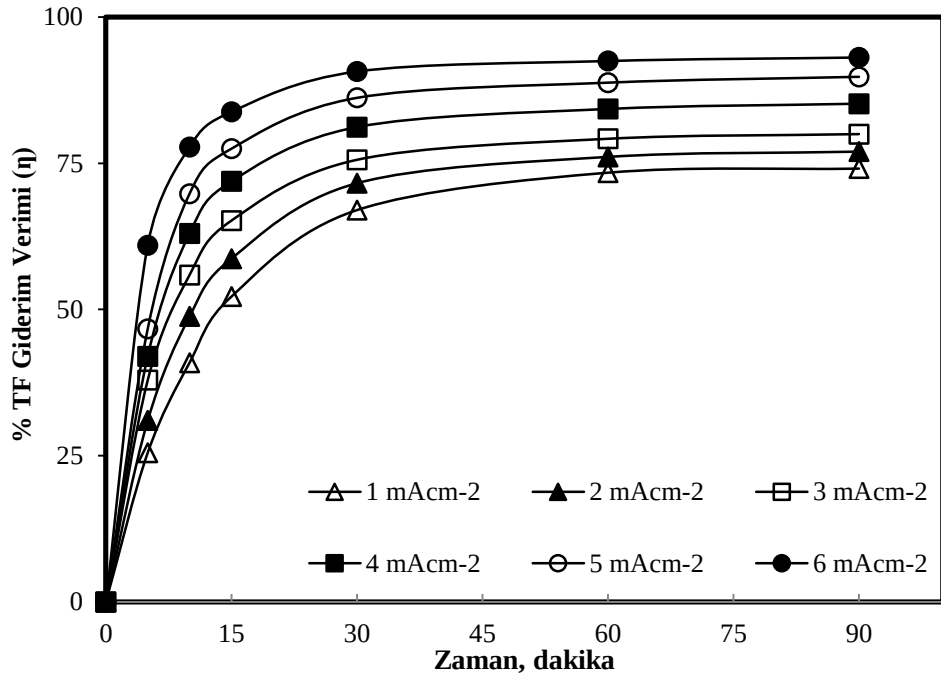
Akım yoğunluğu değerinin KOİ, TOK ve TF giderme verimleri üzerine etkisi incelenirken denemeler atıksuyun kendi gerçek pH değerinde (pH 5.20) yapılmıştır. Atıksuya uygulanan akım yoğunluğu $1-6 \text{ mA cm}^{-2}$ arasında seçilmiş, denemelerde H_2O_2 konsantersayonu 19.20 grL^{-1} , karıştırma hızı 200 rpm, ve sıcaklık $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 'de sabit tutulmuştur. Elde edilen deneysel veriler Şekil 4.61, 4.62 ve 4.63'de grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.61. Akım yoğunluğunun KOİ giderim verimine etkisi
 *(pH= 5.20, H_2O_2 19.2 grL⁻¹, KH= 200 rpm ve T= 25±1°C)



Şekil 4.62. Akım yoğunluğunun TOK giderim verimine etkisi
 *(pH= 5.20, H_2O_2 19.2 grL⁻¹, KH= 200 rpm ve T= 25±1°C)



Şekil 4.63. Akım yoğunluğunun TF giderim verimine etkisi

*(pH=5.20, H₂O₂=19.2 grL⁻¹, KH= 200 rpm ve T= 25±1°C)

Çizelge 4. 4. Akım yoğunluğu değerlerine karşılık çözünen Fe⁺² miktarı

Akım Yoğunluğu (mAcm ⁻²)	1	2	3	4	5	6
Çözünen Fe ⁺² miktarı (gr)	0.522	1.044	1.566	2.088	2.610	3.132

*(T=30 dakika)

Şekillerden de görüldüğü gibi, uygulanan akım yoğunluğu değeri arttıkça giderilen KOİ, TOK ve TF giderim verimleri de belirgin bir şekilde artmaktadır. Çalışma sonucunda 6 mAcm⁻² akım yoğunluğunda maksimum KOİ giderme verimi %80.5; TOK giderme verimi %45.6 ve TF giderme verimi %93.1 değerine ulaşmıştır. Yüksek akım yoğunluğu değerlerinde demirin anodik çözünmesi artması sonucunda, fenton oksidasyonu için gerekli olan Fe (II)'nin reaktöre girişi hızlandırılmış daha fazla Fe(OH)_{n(katı)} meydana gelmesine sebep olmuştur. Ayrıca reaksiyondaki demir iyonu konsantrasyonunun artması hidroksil radikallerinin oluşumuna sebep olacaktır.



Çalışılan bütün akım yoğunluklarında İlk 15 dakika içerisinde çok hızlı bir giderme verimleri elde edilmiştir. Yüksek akım yoğunluğu ile hızlı reaksiyonlar elde edilir. Yapılan deneysel çalışmalarda; enerji tüketimi, akım yoğunluğu azaldıkça azalmaktadır. Akım yoğunluğu değeri arttıkça gerek giderme verimleri gerekse enerji tüketim değerleri artış göstermiştir. E–Fenton denemelerinin sonucunda en yüksek KOİ, TOK ve TF gideriminin sağlandığı deneysel şartlarda (6 mAcm⁻²; 200 rpm; pH=3; 19.2 grL⁻¹ H₂O₂) (eşitlik 3.7 gereğince) 17.2 kWsaat m⁻³ enerji tüketilmiştir.

4.3. Fenton Prosesi ile Gerçekleştirilen Denemeler

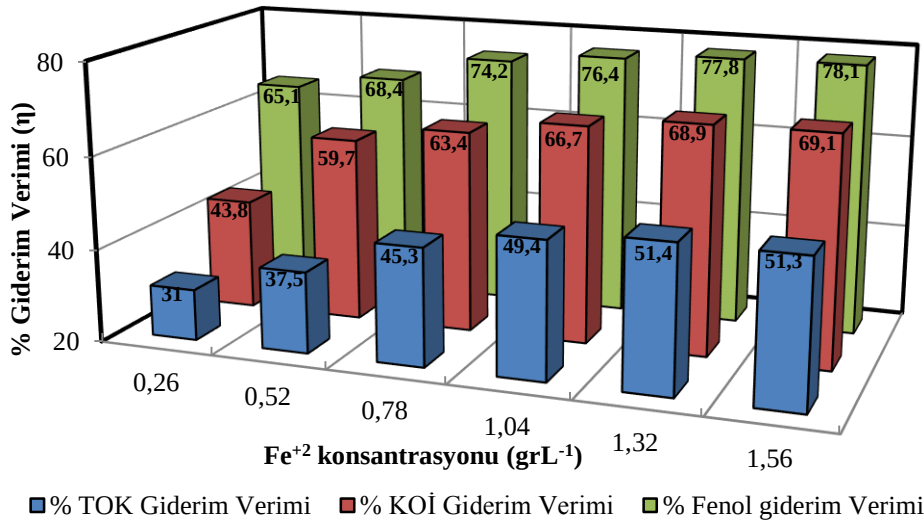
Fıstık işleme sanayi atıksularının Fenton oksidasyonu ile arıtılabilirliği incelenirken prosese; Fe⁺² konsantrasyonu, hidrojen peroksit konsantrasyonu, atıksu başlangıç pH'sı ve reaksiyon süresinin etkileri incelenmiştir. Öncelikle atıksuyun doğal pH değerinde (pH: 5,20) hesaplanan ortalama bir H₂O₂ dozunda farklı Fe⁺² konsantrasyonları denenmiş sonra bulunan en uygun Fe⁺² konsantrasyonunda farklı H₂O₂ dozları denenmiş, bulunan en uygun Fe⁺² ve hidrojen peroksit ve dozlarında farklı başlangıç atıksu pH'lar denenmiş ve en son en bulunan en uygun deney şartlarında reaksiyon süresinin etkisi incelenmiştir. Fenton denemeleri 6 haneli PHIPPS&BIRD marka karıştırıcıda gerçekleştirilmiştir. Çalışma hacmi 1 L' lik beherlerde 500 mL atıksu olacak şekilde belirlenmiştir. Atıksular 3 dk hızlı (160 rpm) ve 57 dakika yavaş (50 rpm) karıştırmaya tabii tutulmuştur.

4.3.1. Fe⁺² konsantrasyonunun sistem performansı üzerine etkisi

Fıstık işleme sanayi atıksularının Fenton oksidasyonu ile arıtılmasında katalizör olarak kullanılan Fe⁺² konsantrasyonunun arıtma performansına olan etkisi atıksuyun kendi doğal pH'sında (pH=5.20) incelenmiştir. Denemelerde teorik olarak hesaplanan 19.2 gr L⁻¹ H₂O₂ konsantrasyonu sabit tutularak 0.26–1.56 gr L⁻¹ arasında değişen 6 farklı Fe⁺²

konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. Denemeler sonunda atıksu örnekleri 1 saatlik bir süre ile çökmeye bırakılmıştır. H_2O_2 'nin ortamdaki oksidasyon etkinliğini kaybettiği anda pH:8.5–10 aralığına ayarlanarak ortamdaki demir iyonları $Fe(OH)_3$ şeklinde çöktürülmüş ve üst fazdan alınan atıksu numunesi örnekleri 0.45 μm membran filtreden süzülerek KOİ, TOK ve TF ölçümleri yapılmıştır. Şekil 4.64'de KOİ, TOK ve TF giderme verimi üzerine Fe^{+2} konsantrasyonunun etkisi gösterilmiştir.

$FeSO_4$ ve H_2O_2 reaktiflerinin asidik karakterde olmaları çalışma pH'sını etkilemiştir. Sisteme $FeSO_4$ ilavesi ile pH değerinde düşme meydana gelir. Bunun sebebi, $FeSO_4$ içerisinde serbest halde H_2SO_4 bulunmasıdır. H_2O_2 ilavesi ile pH'da daha büyük bir düşme meydana gelir. Organik maddelerin organik asitlere parçalanması da pH'nın düşmesine yol açar. pH değişimi sık sık kontrol edilerek reaksiyonun istenen düzeyde yürümesi sağlanmalıdır. pH' da düşme meydana gelmiyorsa H_2O_2 'nin reaksiyonu inhibe edici tepkimelere meylettği ifade edilebilir. Reaksiyonların sonlarında pH değerleri 0.26 $grL^{-1} Fe^{+2}$ için pH 4.43; 0.52 $grL^{-1} Fe^{+2}$ için pH 3.98; 0.78 $grL^{-1} Fe^{+2}$ için pH 3,48; 1.04 $grL^{-1} Fe^{+2}$ için pH:3.05; 1.30 $grL^{-1} Fe^{+2}$ için pH 2.87 ve 1.56 $grL^{-1} Fe^{+2}$ pH 2.51 olarak okunmuştur.



Şekil 4.64. KOİ, TOK ve TF giderim verimlerine Fe^{+2} konsantrasyonu'nun etkisi
 *($H_2O_2=19.2 \text{ grL}^{-1}$, pH= 5.20; t=60 dakika)

Demir iyonu yokluğunda ortamda hidroksil radikalini üretecek temel faktör bulunmadığından fenton reaksiyonuna dayalı etkin bir oksidasyon gerçekleşmemektedir. Fe^{+2} konsantrasyonu arttıkça teorik olarak daha fazla $OH^\bullet$ radikali üretilecektir. Şekil 4.64 incelendiğinde Fe^{+2} konsantrasyonun 1.30 grL^{-1} ye kadar artması giderme verimlerini olumlu etkilerken 1.30 grL^{-1} üzerinde Fe^{+2} ilavesi giderme verimlerine etkisi çok fazla olmamıştır. 0.26; 0.52; 0.78; 1.04; 1.30 ve 1.52 grL^{-1} konsantrasyonları için giderme verimleri sırasıyla KOİ için %43,8; %59,7; %63,4; %66,7; %68,9; %69,1, TOK için %31,0; %37,5; %45,3; %49,4; %51,4; %51,3 ve TF için %65,1; %68,4; %74,2; %76,4; %77,8; %78,1 olarak gerçekleşmiştir.

Teorik olarak hesaplanan H_2O_2 dozunda (19.2 grL^{-1}) Fe^{+2} dozu değiştirilerek yapılan çalışmada 1.30 grL^{-1} 'nin üzerindeki dozlamanın oksidasyon kapasitesini olumsuz etkilediği görülmektedir. Fe^{+2} 'nin yüksek konsantrasyonlarının eşitlik (2.22) uyarınca tıpkı H_2O_2 gibi ortamdaki $OH^\bullet$ radikallerinin tüketilmesine ve dolayısıyla giderim verimlerinin azalmasına neden olacaktır (Pérez-Moya *et al.* 2007).

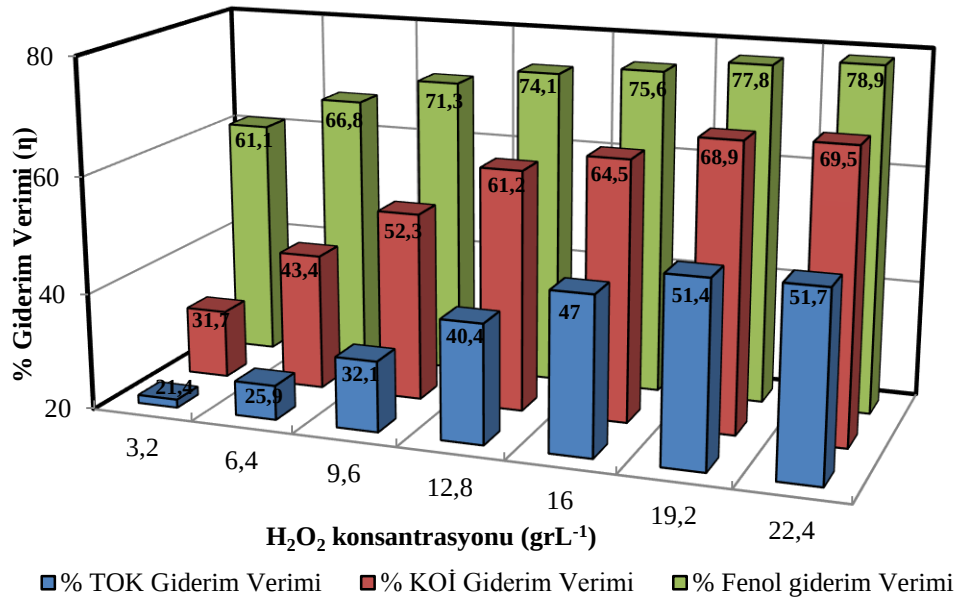
Ayrıca asidik çözeltide ortamda aşırı Fe^{+2} varsa, eşitlik (4.28) gereği H_2O_2 'nin suya dönüşmesiyle sonuçlanan ek bir reaksiyon meydana gelmektedir (Tarr, 2003).



4.3.2. H_2O_2 Konsantrasyonun sistem performansı üzerine etkisi

Fenton prosesinde önemli parametrelerden biriside H_2O_2 konsantrasyonudur. Fenton prosesinde H_2O_2 organik maddenin parçalanmasından sorumlu $OH^\bullet$ radikallerinin üretim kaynağı olarak çok önemli rol oynamaktadır (Sun *et al.* 2009). Fenton reaksiyonlarında H_2O_2 tüketilmesi, prosesin verimini sınırlayan en önemli etkenlerdendir. Fenton ve E-Fenton proseslerinde H_2O_2 konsantrasyonun optimum değerinin belirlenmesi hem arıtma verimi açısından hem de H_2O_2 'in nin maliyetinden dolayı prosesin uygulanabilirliği açısından önem taşımaktadır. Fenton proseslerinde H_2O_2 'in kullanılmayan miktarı KOİ analizlerinde pozitif bir girişim yapacağı için fazla miktarda H_2O_2 tavsiye edilmez. Aynı

zamanda fazla miktarda H_2O_2 ortamda bulunan mikroorganizmaların çoğu içinde zararlı etkiye sahip olduğu bilinmektedir. H_2O_2 'in O_2 ve H_2O 'ya bozunması ile birlikte çözeltinin sıcaklığında artış olacaktır (Ntampeglitis *et al.* 2006). Fıstık işleme sanayi atıksularının Fenton oksidasyonu ile arıtımı için optimum şartların bulunması amacıyla beherlere öncelikle 500 ml atıksu eklenmiş, ardından optimum olarak bulunan 1.30 grL^{-1} 'lik Fe^{+2} ilavesi yapılmış ve ardından hemen $3.2\text{--}22.4 \text{ grL}^{-1}$ aralığında H_2O_2 ilavesi yapılmıştır. Denemeler atıksuyun kendi doğal pH'sında (pH 5.20) gerçekleştirilmiştir. KOİ, TOK ve TF giderimine H_2O_2 konsantrasyonunun etkisi Şekil 4.65'te verilmiştir.



Şekil 4.65. KOİ, TOK ve TF giderim verimlerine H_2O_2 konsantrasyonu'nun etkisi
 *($Fe^{+2} = 1.30 \text{ grL}^{-1}$, pH= 5.20, t=60 dakika)

Şekil 4.65'de Fenton oksidasyonunda H_2O_2 konsantrasyonunun KOİ, TOK ve TF giderme verimleri üzerine etkisi gösterilmiştir. Şekil 4.65 incelendiğinde H_2O_2 dozu arttıkça, KOİ, TOK ve TF giderme verimlerinin de arttığı görülmektedir. Ancak H_2O_2 konsantrasyonu 19.2 grL^{-1} 'nin üzerine çıkarıldığında ise giderim verimlerinin fazla bir değişim göstermediği gözlenmiştir.

Teorik olarak H_2O_2 aktif $OH^\bullet$ radikalının üretim kaynağıdır ve H_2O_2 konsantrasyonu arttıkça daha fazla $OH^\bullet$ radikalleri oluşacaktır. Ancak H_2O_2 'in yüksek

konsantrasyonlarında eşitlik (4.29 – 4.31) gereğince radikal süpürücü gibi davrandığı, ortamdaki OH• radikalleriyle tepkimeye girip daha düşük oksidasyon kapasitesine sahip HO₂• radikallerini oluşturduğu ve oluşan OH• radikallerinin tüketilmesine ve dolayısıyla giderim verimlerinin azalmasına neden olduğu bilinmektedir. Benzer eğilim literatür tarafında da desteklenmektedir (Pérez-Moya *et al.* 2007; Altıkat, 2012).

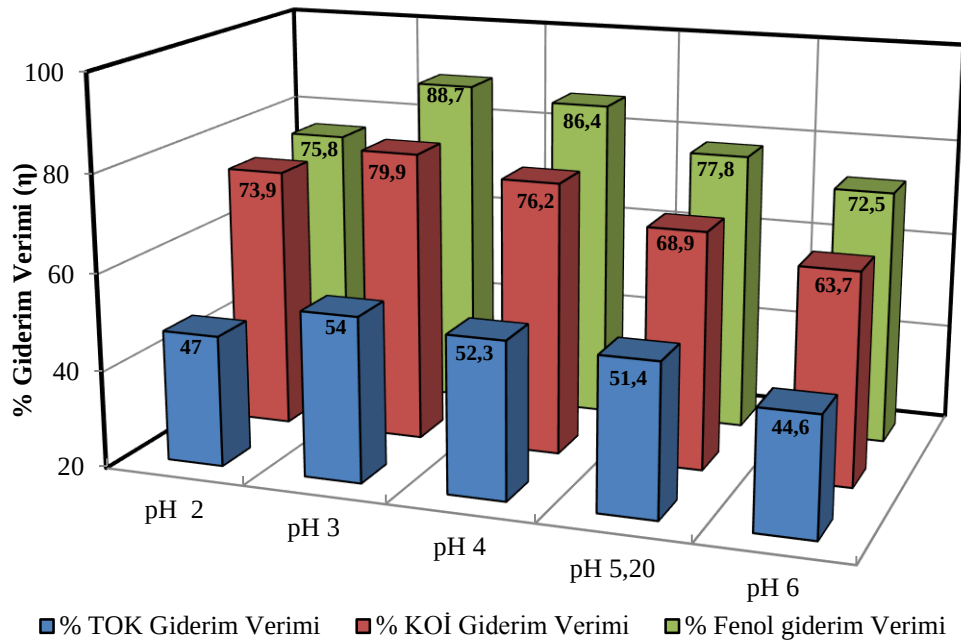


Yukarıda verilen reaksiyonlar gereği Fenton proseslerinde optimum H₂O₂ dozu 19.2 grL⁻¹ olarak belirlenmiştir ve bu dozda elde edilen KOİ, TOK ve TF giderme verimleri sırasıyla %68.9; %51.4 ve %77.8 olarak gerçekleşmiştir.

4.3.3. Atıksu başlangıç pH'sının sistem değişkenleri üzerine etkisi

Fenton prosesleri demir ve hidrojen peroksidin etkileşmesinden dolayı güçlü bir şekilde pH bağlıdır. Fenton prosesinde; pH değeri ve oksidasyon potansiyeli ($E^0 = 2.8$ V ve $E^{14} = 1.95$ V) arasındaki karşılıklı ilişkiden dolayı pH'nın OH• radikalının üzerinde belirleyici etkisi vardır (Li *et al.* 2012). Literatürde Fenton prosesi ile yapılan çalışmaların çoğunda hedef kirlenmeye bakılmaksızın en iyi giderim verimlerinin pH 2–5 aralığında (çoğunlukla pH 3) elde edildiği görülmektedir (Li *et al.* 2012; Singh & Tang, 2013). Fıstık işleme sanayi atıksularının Fenton prosesi ile arıtılmasında atıksu başlangıç pH'nın etkisini belirlemeye yönelik çalışmalar pH: 2–6 aralığında yapılmıştır. Ayrıca yüksek pH'larda demir iyonlarının çökebilme özelliğinden dolayı daha yüksek pH değerlerinde çalışılmamıştır. Her bir numuneye optimum olarak bulunan 19.2 grL⁻¹ H₂O₂ ve 1.30 grL⁻¹ Fe⁺² ilave edilerek, bölüm 3.5.3'de anlatılan deney prosedürü uygulanmıştır.

Fenton prosesi ile farklı pH değerlerindeki KOİ, TOK ve TF giderim verimleri Şekil 4.66' da verilmiştir.



Şekil 4.66. KOİ, TOK ve TF giderim verimine atıksu başlangıç pH'sının etkisi
 *($H_2O_2=19.2 \text{ grL}^{-1}$, $Fe^{+2}=1.30 \text{ grL}^{-1}$, $t=60$ dakika)

Şekil 4.66. incelendiğinde en yüksek giderim verimleri atıksu başlangıç pH değerinin 3 olduğu denemede elde edilmiştir. pH 3 değerinde en yüksek KOİ, TOK ve TF giderim verimleri sırasıyla %79.9; %54 ve %88.7 olarak gerçekleşmiştir. Yüksek pH değerlerinde H_2O_2 'nin oksijen ve su oluşturarak oksidasyon etkinliğini kaybettiği bilinmektedir (Kuo 1992). $pH < 3$ 'te $OH^\bullet$ radikallerinin üretimi azalır ve H^+ iyonları $OH^\bullet$ radikal süpürücü gibi davranır. $pH < 3$ değerinin altında $OH^\bullet$ radikali oluşumunun engellenmesi oksidasyonun devamlılığını sağlayan ve $Fe(OH)^{+2}$ ile $Fe(OH)_2^+$ oluşumundan sorumlu olan çözünür yapıdaki Fe^{+3} 'ün miktarının azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Lucas & Peres, 2006; Eren, 2009). Çok düşük pH değerlerinde ise ortamda, hidrojen peroksit ile diğer demir türlerinden daha yavaş reaksiyona giren demir kompleks bileşikleri ($[Fe(H_2O)_6]^{2+}$) mevcuttur. Ayrıca çok küçük pH değerlerinde (pH 1-2) H^+ iyonları $OH^\bullet$ radikal süpürücü gibi davranarak $OH^\bullet$ radikalinin etkinliğini azaltmaktadır (eşitlik 4.32). Bu nedenle çok düşük pH değerlerinde giderme verimleri düşmektedir (Muruganandham and Swaminathan 2004).



pH değeri düştükçe $\text{OH}^\bullet$ radikalinin oksidasyon potansiyeli de o oranda artmaktadır. Bu değer pH 3'te 2,65-2,80 V iken pH 7'de 1.90 V kadar düşer. $\text{pH} > 7$ 'nin üzerine çıktığı zaman $\text{OH}^\bullet$ radikalleri H_2O_2 ile daha yavaş reaksiyona giren $^\bullet\text{O}^-$ konjuge baza dönüşür. pH değeri yükseldikçe H_2O_2 hızla bozularak organik kirlilikleri oksitleme özelliğini kaybetmektedir. Bazik bölgede verimin düşmesi, sadece H_2O_2 'nin bozulması ile değil aynı zamanda sulu Fe^{+2} iyonunun Fe^{+3} kolloidlerine dönüşerek katalitik etkinliğini kaybetmesi şeklinde açıklanır.

Oldukça yüksek asidik ortamda kararlı halde bulunan H_2O_2 , ara ürün olan HO_2^- üretimini engeller:



Yüksek asidik koşullarda H_2O_2 kararlı halde bulunur ve $\text{Fe} - \text{OOH}^{+2}$ üretmek için Fe^{+3} ile reaksiyona giren HO_2^- ara ürünün üretimi engellenir. $\text{Fe} - \text{OOH}^{+2}$ ise bozularak Fe^{+2} 'yi oluşturur ve böylece $\text{OH}^\bullet$ radikali üretimi devam eder. HO_2^- aracılığıyla oluşan çözeltiden Fe^{+3} 'e elektron transferi engellenmiş olur. Yüksek alkali koşullarda ise Fe^{+2} ve Fe^{+3} çözünürlüğünün azalmasından dolayı giderme verimlerinde belirgin düşme gözlenir. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ve $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ oluşumu çözelti içerisinde Fe^{+3} iyonlarının azalmasıyla sonuçlanır. Akabinde Fe^{+2} iyonlarının konsantrasyonunda azalma meydana gelir ve Fe^{+2} doğrudan $\text{OH}^\bullet$ radikalini ürettiğinden dolayı Fe^{+3} 'ten daha etkilidir. Aynı zamanda pH çok yüksek ise Fe, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ olarak çöker.

Yüksek asidik koşullarda Fe^{+3} ile HO_2^- ara ürünü reaksiyona girerek $\text{Fe} - \text{OOH}^{+2}$ 'i oluşturur. $\text{Fe} - \text{OOH}^{+2}$ ise bozularak Fe^{+2} 'yi oluşturur ve $\text{OH}^\bullet$ radikali üretimi devam eder. Dolayısıyla çözeltiden Fe^{+3} 'e elektron transferi engellenmiş olur. Yüksek alkali pH'larda ise çözünebilir Fe^{+2} ve Fe^{+3} türlerinin azlığından dolayı reaksiyon hızı yavaşlar ve $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oluşumu Fe^{+3} miktarını azalttığı için doğrudan Fe^{+2} miktarı da azalır ve

oksidasyon yavaşlamış olur. pH çok yüksek ise H_2O_2 katalitik olarak oksijene bozunur ve çözeltideki konsantrasyonu azalır (Ntampeglitis *et al.* 2006).

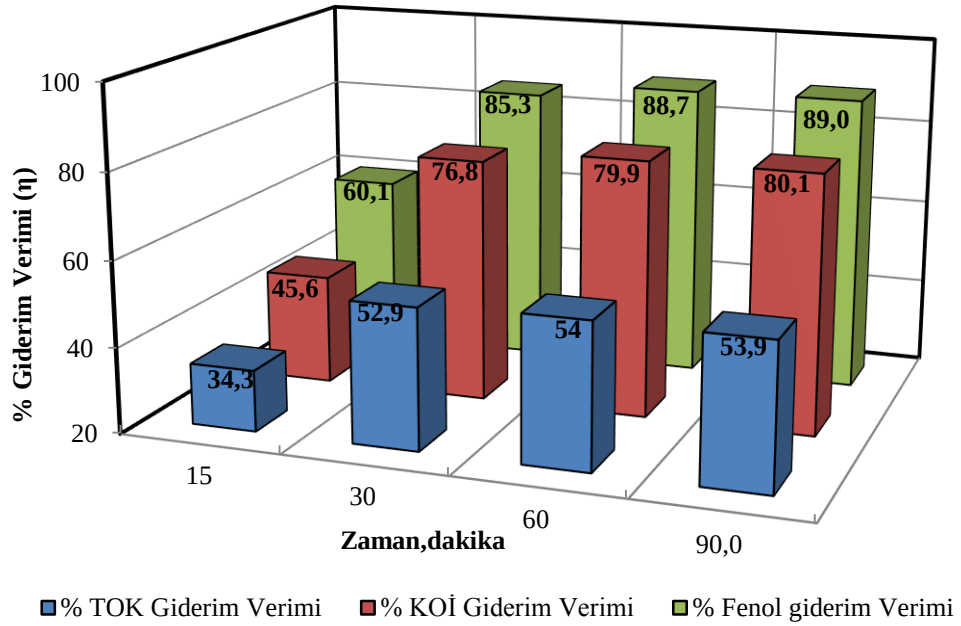
Denemelerde düşük pH şartlarında çalışılırken denemelerin sonunda pH değerlerinde çok küçük azalmalar gözlenirken, nötrale yakın pH değerleriyle yapılan denemelerin sonunda pH değişimi hızlı bir şekilde azalmıştır. Bunun sebebi fenolün parçalanması esnasında karboksilik asit, asetik asit ve formik asit gibi asitlerin oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Babuponnusami and Muthukumar 2012).

Çizelge 4. 5. Akım yoğunluğu değerlerine karşılık çözünen Fe^{+2} miktarı

Atıksu başlangıç pH'sı	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5,20	pH 6
Deney sonundaki pH	pH 1.80	pH 1.95	pH 2.10	pH 2.70	pH 3.13

Fenton prosesine ait tüm şartlar belirlendikten sonra belirlenen optimum şartlar altında 15, 30, 60 ve 90. dakikalarda numune alınarak KOİ, TOK ve TF giderim verimlerinin zamanla değişimi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.67'de sunulmuştur

Şekil 4.67 incelendiğinde 30 dakika reaksiyon süresinden sonra KOİ, TOK ve TF giderim verimlerinde önemli bir değişiklik elde edilmediği görülmektedir. 30.dakikada alınan numunede yapılan H_2O_2 analizinde ilave edilen H_2O_2 'in yaklaşık %99'u tükenmiştir. Ortamda bulunan Fe^{+2} ile reaksiyona girecek peroksitin kalmaması ve organik maddeleri okside edecek $OH^\bullet$ radikalinin oluşumu engellenmiş olacaktır.



Şekil 4.67. KOİ, TOK ve TF giderim verimine reaksiyon süresinin etkisi

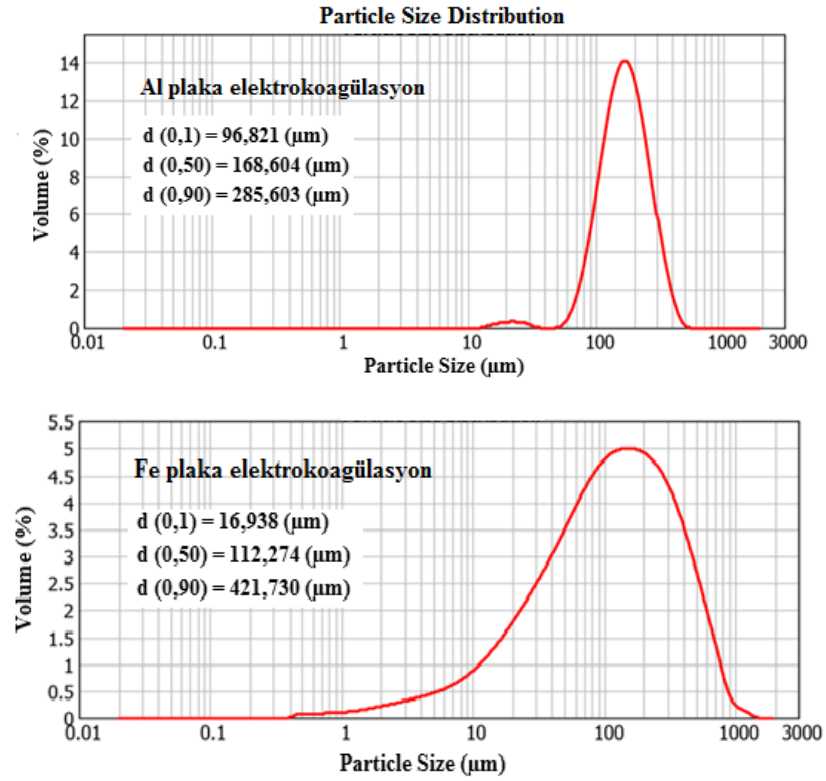
*($H_2O_2=19.2 \text{ grL}^{-1}$, $Fe^{+2}=1.30 \text{ grL}^{-1}$, $t=60 \text{ dakika}$)

4.4. Proseslerde Oluşan Çamurun Karakterizasyonu

Al ve Fe plaka elektrotlar ile yapılan elektrokoagülasyon deneylerinde optimum deney şartlarında elde edilen çamurların yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı Micromeritics Gemini VI marka cihazla yapılmaktadır. Çamurların azot adsorpsiyon – desorpsiyon izotermi çamurların mikro karakteristiğini analiz etmek için kullanılmıştır. Al plaka elektrot ile elde edilen çamurun BET spesifik yüzey alanı $78.4381 \text{ m}^2 \text{ gr}^{-1}$, Langmuir spesifik yüzey alanı $108.0494 \text{ m}^2 \text{ gr}^{-1}$, adsorpsiyon ortalama por çapı= 3.11880 nm ve desorpsiyon ortalama por çapı= 3.15814 nm olarak bulunmuştur. Fe plaka elektrot ile elde edilen çamurun ise BET spesifik yüzey alanı $39.3296 \text{ m}^2 \text{ gr}^{-1}$ langmuir spesifik yüzey alanı $56.5160 \text{ m}^2 \text{ gr}^{-1}$, adsorpsiyon ortalama por çapı= 20.29855 nm ve desorpsiyon ortalama por çapı: 21.18979 nm olarak bulunmuştur. Al plaka ile elde edilen çamurun daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu gözlenmiştir. Burada elde edilen çamur adsorbent olarak kullanılacak ise adsorbentin dikkat çekici özelliği yüzey alanıdır. Yüzey alanının büyüklüğü, adsorlamayı gerçekleştirecek gözenek hacminin de fazla olması anlamına gelmektedir. Bu gözeneklilik adsorbentin etkili kullanımının gereğidir. Al plaka

ile elde edilen çamurun daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu için daha iyi adsorbent özelliklerine sahip olduğu söylenebilir. Literatürde Elektrokoagülasyon çamurunun adsorpsiyon prosesinde adsorbent olarak kullanıldığına dair birçok çalışma mevcuttur.

Ayrıca Malvern Master Sizer 2000 lazer partikül boyut analiz cihazı ile Al ve Fe plaka elektrot kullanılarak optimum şartlarda elde edilen çamurun partikül büyüklük dağılımına bakılmıştır. Al plaka ile gerçekleştirilen elektrokoagülasyon deneylerinin sonucunda elde edilen çamurun partikül büyüklük dağılımı 1-1000 mm aralığında, Fe plaka ile elde edilen çamurda ise partikül büyüklük dağılımı 60 – 600 mm aralığında olduğu görülmüştür.



Şekil.4.68. Elektrokoagülasyon Proseslerinde optimum deney şartlarında elde edilen çamurun partikül boyut dağılımları

4.5. Kimyasal Kinetik

Kimyasal kinetik; öncelikle reaksiyona giren türler üzerine reaksiyon hızının nasıl bağlı olduğunu belirleyen bir kriterdir. Kimyasal kinetik; reaksiyonu etkileyen faktörleri araştırır, reaksiyonun hızını ölçer ve bulunan değerler için açıklamalar getirir. Teknolojik bir proses için reaktör tasarımında öncelikle reaksiyon kinetiğinin bilinmesi gerekir. Kimyasal kinetikte çözünme reaksiyonları reaktör içerisindeki fazın tipine ve sayısına göre iki sınıfa ayrılmaktadır (Levenspiel 1999).

Homojen reaksiyonlar: Reaksiyona giren reaktanlar ve reaksiyon ürünleri tek bir faz içinde bulunurlar. Faz katı, sıvı veya gaz olabilir. Fakat katı reaktantın çok gözenekli olduğu ve akışkanın tanecik içine kolayca nüfuz edebildiği durumlarda homojen reaksiyonların varlığından söz edilebilir. Bu durumda reaksiyon, katı faz içerisinde akışkan ile katı arasında homojen olarak meydana gelebilir. Homojen reaksiyonlar, kendi aralarında katalitik olan ve katalitik olmayan reaksiyonlar olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Katalitik reaksiyonlarda katalizör, reaksiyonun gerçekleştiği fazda olmalıdır.

Heterojen reaksiyonlar: Birçok hidrometalurjik ve pirometalurjik prosesler heterojendir. Heterojen reaksiyonlar sanayi için çok önemli bir yer tutmaktadır. Çözünme reaksiyonunun meydana gelebilmesi için en az iki olmak üzere birçok faz arasında meydana gelmektedir. Liç işlemi heterojen bir reaksiyon olduğu için ara yüzeylerde meydana gelmektedir. Bir ara yüzey reaksiyonunda kinetik açıdan etkili olabilen olaylar:

1. Katı tanecik çevresindeki akışkanın oluşturduğu film içinden reaktifin difüzyonu
2. Akışkanın gözenekli katı içine difüzyonu
3. Akışkanın katı yüzeyine difüzyonu
4. Akışkan ve katı arasındaki ara yüzey kimyasal reaksiyonu
5. Katı yüzeyden akışkan ürünlerin desorpsiyonu
6. Reaksiyon ürününün oluşturduğu gözenekli katı ve akışkanın oluşturduğu film içinden reaktif ve ürünlerin difüzyonu

Katı-akışkan arasında oluşan bu olaylar arasında en yavaş cereyan eden adım tüm reaksiyon kinetiğini meydana getirmektedir. Akışkanın türüne göre bu olaylardan bazıları daha önemli olabilmektedir. Katı-gaz sisteminde adsorpsiyon ve desorpsiyon olayları önem kazanırken katı-sıvı-gaz sistemleri daha fazla önem kazanmaktadır. Heterojen reaksiyonların hızını etkileyen faktörler:

- Kütle transfer katsayıları ve akışkan fazın difüzyon karakteristikleri
- Fazın temas şekilleri
- Kütlesel hız, türbülans derecesi gibi akışkan dinamiği ile ilgili faktörler,
- Fazlar arasında ara yüzey alanı
- Reaksiyon kabının geometrisi
- Aktivasyon enerjisi, reaktan konsantrasyonları gibi kimyasal kinetik faktörleri
- Sıcaklık ve basınç

Çözünme reaksiyonlarının kinetik incelenmesinde reaksiyon hızını kontrol eden olaylar:

1. Akışkan-katı arasındaki ara yüzey kimyasal reaksiyonu
2. Reaksiyon ürünün meydana getirdiği gözenekli katı ve akışkanın oluşturduğu film içinden reaktif ve ürünlerin difüzyonu
3. Katı tanecik çevresindeki akışkanın oluşturduğu film içinden reaktifin difüzyonu

Proseslerin kinetik incelemelerinde diferansiyel reaksiyon derecesi belirleme yöntemi uygulanmıştır. Bu yöntemde bileşenin konsantrasyonu zamana bağlı olarak ölçülür ve farklı reaksiyon dereceleri için denenerek kinetik hesaplamaları yapılır.

Sıfırıncı derece reaksiyon için reaksiyon hızı reaktant derişiminden bağımsızdır. Bu nedenle reaksiyon hızı zamanla değişmez sabit kalır.

$$r = k \quad (4.35)$$

Sıfırıncı dereceden bir reaksiyon için hız denklemi;

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \quad (4.36)$$

olur. Başlangıçtan belli bir t anına kadar hız denkleminin integrali alındığında

$$[A] = -kt + [A]_0 \quad (4.37)$$

elde edilir. Birinci dereceden bir reaksiyonda ise reaksiyon hızı sadece bir reaktantın (veya ürünün) derişimine bağlıdır. Birinci dereceden bir reaksiyon için hız denklemi;

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (4.38)$$

olur. Bu denklemde her iki tarafın başlangıçtan belirli bir t anına kadar integrali alındığında;

$$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0 \quad (4.39)$$

elde edilir. İkinci dereceden bir reaksiyonda ise reaksiyon hızı bir bileşenin veya iki bileşenin derişimlerine bağlı olabilir. Bu nedenle reaksiyon hız denklemi;

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad (4.40)$$

olur. Bu denklemde de başlangıçtan belirli bir t anına kadar integrali alındığında;

$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0} \quad (4.41)$$

elde edilir. Uygulanan tüm prosesler için Eşitlik 4.35–4.41 uyarınca denemeler yapılmış, elde edilen regrasyon katsayısının (R^2) büyüklüğüne bakılarak reaksiyon derecesine karar verilmiştir.

Farklı proseslerle gerçekleştirilen denemelere ait kinetik sonuçlar için genel çizelgeler yapılmıştır ve çalışılan reaksiyon süresi boyunca sistemin davranışı 0. ve I. derece reaksiyon kinetiğine oranla II. Derece reaksiyon kinetiği ile daha uyum içerisindedir.

Çizelge 4. 6. Al plaka elektrotlar ile yapılan Elektrokoagülasyon deneyleri sonucunda giderim hız sabitlerinin karıştırma hızı ile değişimi.

	KH (rpm)	Giderim Hız Sabitleri					
		0.Mertebe		1.Mertebe		2.Mertebe	
		k (mM.dak ⁻¹)	R ²	k x 10 ³ (dak ⁻¹)	R ²	k x 10 ³ (mM ⁻¹ .dak ⁻¹)	R ²
KOİ	100	0.261	0.87	-3.250	0.90	-2.4E-04	0.93
	200	0.287	0.83	-3.720	0.87	-3.1E-04	0.91
	300	0.218	0.90	-2.589	0.92	-1.9E-04	0.94
	400	0.189	0.91	-2.169	0.93	-1.5E-04	0.94
	500	0.181	0.94	-2.040	0.95	-1.4E-04	0.96
TOK	100	0.236	0.904	-2.806	0.92	-6.0E-04	0.94
	200	0.248	0.87	-3.013	0.89	-6.5E-04	0.92
	300	0.227	0.94	-2.662	0.95	-5.5E-04	0.97
	400	0.211	0.94	-2.444	0.95	-5.1E-04	0.96
	500	0.194	0.95	-2.200	0.96	-4.4E-04	0.96
TF	100	0.445	0.69	-7.813	0.80	-6.1E-03	0.89
	200	0.419	0.74	-7.726	0.85	-5.5E-03	0.90
	300	0.475	0.78	-7.977	0.86	-5.9E-03	0.92
	400	0.473	0.87	-7.385	0.92	-4.5E-03	0.95
	500	0.474	0.92	-6.944	0.95	-4.5E-03	0.97

Çizelge 4. 7. Al plaka elektrotlar ile yapılan Elektrokoagülasyon deneyleri sonucunda giderim hız sabitlerinin atıksu başlangıç pH'sı ile değişimi.

	pH _(i)	Giderim Hız Sabitleri					
		0.Mertebe		1.Mertebe		2.Mertebe	
		k (mM.dak ⁻¹)	R ²	k x 10 ³ (dak ⁻¹)	R ²	k x 10 ³ (mM ⁻¹ .dak ⁻¹)	R ²
KOİ	2	0.298	0.99	-3.68	0.99	-2.7E-04	0.99
	3	0.343	0.96	-4.47	0.99	-3.8E-04	0.99
	4	0.400	0.93	-5.60	0.96	-3.2E-04	0.98
	5	0.254	0.79	-3.19	0.83	-3.1E-04	0.87
	6	0.245	0.86	-3.02	0.89	-2.8E-04	0.92
	7	0.225	0.90	-2.71	0.92	-2.2E-04	0.95
	8	0.160	0.80	-1.83	0.82	-1.4E-04	0.83
TOK	2	0.299	0.98	-3.65	0.99	-8.1E-04	0.99
	3	0.320	0.98	-4.02	0.99	-9.4E-04	0.99
	4	0.354	0.97	-4.61	0.99	-1.1E-03	0.99
	5	0.191	0.78	-2.25	0.81	-5.3E-04	0.83
	6	0.191	0.82	-2.21	0.84	-4.9E-04	0.85
	7	0.187	0.85	-2.15	0.87	-4.9E-04	0.88
	8	0.165	0.83	-1.85	0.85	-3.8E-04	0.85
TF	2	0.469	0.97	-6.773	0.99	-4.1E-03	0.99
	3	0.498	0.95	-7.616	0.99	-5.1E-03	0.99
	4	0.547	0.93	-9.181	0.98	-6.1E-03	0.99
	5	0.472	0.81	-7.856	0.89	-5.0E-30	0.95
	6	0.459	0.85	-7.328	0.92	-4.1E-03	0.96
	7	0.441	0.88	-6.696	0.95	-5.2E-03	0.98
	8	0.351	0.88	-4.810	0.93	-3.8E-03	0.96

Çizelge 4. 8. Al plaka elektrotlar ile yapılan Elektrokoagülasyon deneyleri sonucunda giderim hız sabitlerinin atıksu sabit başlangıç pH'sı ile değişimi (kontrollü pH çalışmaları)

	pH _(is)	Giderim Hız Sabitleri					
		0.Mertebe		1.Mertebe		2.Mertebe	
		k (mM.dak ⁻¹)	R ²	k x 10 ³ (dak ⁻¹)	R ²	k x 10 ³ (mM ⁻¹ .dak ⁻¹)	R ²
KOİ	3	0.189	0.91	-2.189	0.93	-1.5E-04	0.94
	4	0.227	0.87	-2.763	0.89	-2.0E-04	0.92
	5	0.322	0.86	-4.304	0.90	-3.6E-04	0.94
	6	0.363	0.76	-5.339	0.84	-4.9E-04	0.90
	7	0.366	0.84	-5.205	0.90	-4.4E-04	0.94
TOK	3	0.155	0.97	-1.729	0.98	-2.9E-04	0.99
	4	0.181	0.95	-2.083	0.96	-3.9E-04	0.97
	5	0.221	0.94	-2.63	0.96	-5.7E-04	0.97
	6	0.282	0.85	-3.628	0.89	-8.9E-04	0.93
	7	0.259	0.91	-3.210	0.93	-7.7E-04	0.96
TF	3	0.412	0.82	-6.30	0.89	-2.9E-03	0.95
	4	0.407	0.76	-6.42	0.84	-3.8E-03	0.92
	5	0.404	0.70	-6.58	0.79	-3.4E-03	0.88
	6	0.403	0.56	-7.16	0.67	-6.5E-03	0.77
	7	0.398	0.63	-6.72	0.74	-4.6E-03	0.85

Çizelge 4. 9. Al plaka elektrotlar ile yapılan Elektrokoagülasyon deneyleri sonucunda giderim hız sabitlerinin akım yoğunluğu ile değişimi

	(I) (mAcm ⁻²)	Giderim Hız Sabitleri					
		0.Mertebe		1.Mertebe		2.Mertebe	
		k (mM.dak ⁻¹)	R ²	k x 10 ³ (dak ⁻¹)	R ²	k x 10 ³ (mM ⁻¹ .dak ⁻¹)	R ²
KOİ	1	0.228	0.85	-2.741	0.87	-1.9E-03	0.89
	2	0.287	0.87	-3.625	0.90	-2.8E-03	0.92
	3	0.341	0.87	-4.592	0.91	-3.7E-03	0.94
	4	0.363	0.83	-5.210	0.88	-4.5E-03	0.93
	5	0.399	0.81	-6.069	0.88	-5.8E-03	0.94
	6	0.417	0.76	-6.640	0.85	-6.7E-03	0.92
TOK	1	0.217	0.97	-2.525	0.98	-5.9E-04	0.98
	2	0.266	0.97	-3.219	0.98	-7.7E-04	0.99
	3	0.302	0.97	-3.794	0.98	-9.4E-04	0.99
	4	0.345	0.95	-4.510	0.97	-1.1E-03	0.99
	5	0.357	0.92	-4.844	0.95	-1.5E-03	0.97
	6	0.705	0.89	-5.154	0.93	-1.5E-03	0.97
TF	1	0.434	0.88	-6.440	0.93	-3.4E-03	0.97
	2	0.460	0.85	-7.187	0.91	-4.1E-03	0.96
	3	0.477	0.83	-7.869	0.90	-5.1E-03	0.96
	4	0.484	0.80	-8.278	0.88	-4.7E-03	0.95
	5	0.489	0.76	-8.676	0.85	-4.9E-03	0.94
	6	0.506	0.72	-9.613	0.83	-6.9E-03	0.91

Çizelge 4. 10. Al plaka elektrotlar ile yapılan Elektrokoagülasyon deneyleri sonucunda giderim hız sabitlerinin destek elektrolit konsantrasyonu ile değişimi

	(DEK) (mM)	Giderim Hız Sabitleri					
		0.Mertebe		1.Mertebe		2.Mertebe	
		k (mM.dak ⁻¹)	R ²	k x 10 ³ (dak ⁻¹)	R ²	k x 10 ³ (mM ⁻¹ .dak ⁻¹)	R ²
KOİ	10	0.415	0.94	-5.885	0.97	-5.2E-04	0.99
	20	0.423	0.93	-6.098	0.96	-5.4E-04	0.99
	30	0.432	0.91	-6.320	0.96	-5.7E-04	0.98
	40	0.437	0.89	-6.548	0.94	-6.1E-04	0.97
	50	0.431	0.87	-6.523	0.93	-6.3E-04	0.97
TOK	10	0.360	0.96	-4.74	0.98	-1.2E-03	0.99
	20	0.369	0.96	-4.94	0.98	-1.2E-03	0.99
	30	0.379	0.95	-5.15	0.97	-1.3E-03	0.99
	40	0.385	0.94	-5.32	0.97	-1.4E-03	0.99
	50	0.394	0.93	-5.52	0.96	-1.5E-03	0.95
TF	10	0.547	0.92	-9.27	0.97	-6.2E-03	0.99
	20	0.552	0.90	-9.54	0.96	-6.5E-03	0.98
	30	0.550	0.89	-9.71	0.95	-7.1E-03	0.98
	40	0.554	0.87	-9.98	0.94	-7.3E-03	0.98
	50	0.554	0.84	-10.30	0.93	-6.8E-03	0.97

Çizelge 4. 11. Fe plaka elektrotlar ile yapılan Elektrokoagülasyon deneyleri sonucunda giderim hız sabitlerinin karıştırma hızı ile değişimi.

	KH (rpm)	Giderim Hız Sabitleri					
		0.Mertebe		1.Mertebe		2.Mertebe	
		k (mM.dak ⁻¹)	R ²	k x 10 ³ (dak ⁻¹)	R ²	k x 10 ³ (mM ⁻¹ .dak ⁻¹)	R ²
KOİ	100	0.467	0.84	-5.598	0.87	-4.39E-04	0.89
	200	0.506	0.82	-6.194	0.85	-4.79E-04	0.88
	300	0.443	0.87	-5.262	0.89	-4.01E-04	0.92
	400	0.396	0.87	-4.595	0.90	-3.60E-04	0.92
	500	0.360	0.93	-4.117	0.95	-2.98E-04	0.97
TOK	100	0.256	0.94	-2.947	0.95	-6.74E-04	0.97
	200	0.264	0.89	-3.088	0.91	-7.25E-04	0.93
	300	0.250	0.97	-2.831	0.98	-6.43E-04	0.98
	400	0.236	0.98	-2.656	0.98	-5.95E-04	0.98
	500	0.217	0.98	-2.401	0.98	-5.32E-04	0.99
TF	100	0.767	0.92	-1.372	0.97	-6.7E-03	0.99
	200	0.780	0.87	-1.502	0.95	-9.3E-03	0.99
	300	0.755	0.94	-1.274	0.97	-5.9E-03	0.99
	400	0.733	0.96	-1.177	0.98	-6.2E-03	0.99
	500	0.697	0.97	-1.073	0.99	-5.7E-03	0.99

Çizelge 4. 12. Fe plaka elektrotlar ile yapılan Elektrokoagülasyon deneyleri sonucunda giderim hız sabitlerinin atıksu başlangıç pH'sı ile değişimi.

	pH _(i)	Giderim Hız Sabitleri					
		0.Mertebe		1.Mertebe		2.Mertebe	
		k (mM.dak ⁻¹)	R ²	k x 10 ³ (dak ⁻¹)	R ²	k x 10 ³ (mM ⁻¹ .dak ⁻¹)	R ²
KOİ	2	0.213	0.96	-2.40	0.97	-1.7E-04	0.98
	3	0.226	0.91	-2.57	0.93	-1.9E-04	0.95
	4	0.236	0.88	-2.72	0.90	-2.1E-04	0.92
	5	0.253	0.81	-2.98	0.84	-2.2E-04	0.87
	6	0.266	0.78	-3.17	0.82	-2.4E-04	0.85
	7	0.292	0.76	-3.58	0.80	-3.1E-04	0.84
	8	0.488	0.78	-5.97	0.82	-4.7E-04	0.85
	9	0.243	0.83	-2.83	0.86	-2.2E-04	0.89
TOK	2	0.131	0.98	-1.41	0.984	-3.6E-04	0.98
	3	0.147	0.96	-1.59	0.975	-5.4E-04	0.98
	4	0.169	0.95	-1.86	0.963	-5.7E-04	0.97
	5	0.215	0.89	-2.44	0.916	-7.65E-04	0.94
	6	0.235	0.87	-2.71	0.895	-8.3E-04	0.92
	7	0.248	0.80	-2.91	0.837	-8.2E-04	0.86
	8	0.395	0.79	-4.63	0.821	-1.3E-03	0.85
	9	0.201	0.92	-2.25	0.938	-6.0E-04	0.96
TF	2	0.529	0.87	-7.37	0.91	-2.5E-03	0.95
	3	0.822	0.92	-6.15	0.90	-2.1E-03	0.92
	4	0.598	0.82	-9.11	0.88	-4.8E-03	0.93
	5	0.687	0.80	-11.97	0.88	-6.3E-03	0.95
	6	0.705	0.78	-12.71	0.88	-7.9E-03	0.95
	7	0.732	0.78	-13.72	0.88	-1.2E-02	0.96
	8	0.764	0.78	-15.1	0.89	-1.2E-02	0.96
	9	0.648	0.81	-10.48	0.87	-9.0E-03	0.93

Çizelge 4. 13. Fe plaka elektrotlar ile yapılan Elektrokoagülasyon deneyleri sonucunda giderim hız sabitlerinin atıksu sabit başlangıç pH'sı ile değişimi (kontrollü pH çalışmaları).

	pH _(is)	Giderim Hız Sabitleri					
		0.Mertebe		1.Mertebe		2.Mertebe	
		k (mM.dak ⁻¹)	R ²	k x 10 ³ (dak ⁻¹)	R ²	k x 10 ³ (mM ⁻¹ .dak ⁻¹)	R ²
KOİ	6	0.182	0.89	-2.02	0.91	-1.6E-04	0.93
	7	0.233	0.86	-2.69	0.89	-2.1E-04	0.91
	8	0.297	0.86	-3.58	0.89	-2.8E-04	0.92
	9	0.339	0.79	-4.26	0.84	-3.5E-04	0.88
TOK	6	0.189	0.93	-2.02	0.94	-5.7E-04	0.95
	7	0.257	0.93	-2.82	0.94	-7.3E-04	0.95
	8	0.330	0.84	-3.74	0.87	-1.1E-03	0.88
	9	0.359	0.70	-4.16	0.71	-1.2E-03	0.74
TF	6	0.412	0.82	-6.30	0.89	-2.9E-03	0.95
	7	0.407	0.76	-6.42	0.84	-3.9E-03	0.92
	8	0.404	0.70	-6.58	0.79	-3.4E-03	0.88
	9	0.398	0.63	-6.72	0.74	-4.6E-03	0.85

Çizelge 4. 14. Fe plaka elektrotlar ile yapılan Elektrokoagülasyon deneyleri sonucunda giderim hız sabitlerinin akım yoğunluğu ile değişimi

	(I) (mAcm ⁻²)	Giderim Hız Sabitleri					
		0.Mertebe		1.Mertebe		2.Mertebe	
		k (mM.dak ⁻¹)	R ²	k x 10 ³ (dak ⁻¹)	R ²	k x 10 ³ (mM ⁻¹ .dak ⁻¹)	R ²
KOİ	1	0.213	0.99	-2.295	0.99	-1.7E-04	0.99
	2	0.365	0.99	-4.149	0.99	-3.2E-04	0.99
	3	0.441	0.97	-5.188	0.99	-4.2E-04	0.99
	4	0.495	0.93	-7.411	0.93	-6.1E-04	0.97
	5	0.586	0.89	-7.411	0.93	-6.2E-04	0.96
	6	0.665	0.81	-8.894	0.86	-6.2E-04	0.91
TOK	1	0.170	0.99	-1.798	0.99	-3.8E-04	0.99
	2	0.253	0.99	-2.758	0.99	-6.8E-04	0.99
	3	0.352	0.97	-3.972	0.98	-1.1E-03	0.99
	4	0.411	0.95	-4.772	0.97	-1.3E-03	0.98
	5	0.464	0.92	-5.511	0.95	-1.5E-03	0.97
	6	0.528	0.87	-6.492	0.91	-1.9E-03	0.93
TF	1	0.613	0.93	-7.669	0.95	-3.3E-03	0.96
	2	0.712	0.91	-9.349	0.94	-4.6E-03	0.95
	3	0.804	0.92	-11.058	0.94	-5.7E-03	0.96
	4	0.877	0.89	-12.708	0.93	-6.6E-03	0.96
	5	0.910	0.86	-13.741	0.92	-6.6E-03	0.96
	6	0.960	0.80	-15.516	0.88	-8.6E-03	0.95

Çizelge 4. 15. Fe plaka elektrotlar ile yapılan Elektrokoagülasyon deneyleri sonucunda giderim hız sabitlerinin destek elektrolit konsantrasyonu ile değişimi

	DEK (mM)	Giderim Hız Sabitleri					
		0.Mertebe		1.Mertebe		2.Mertebe	
		k (mM.dak ⁻¹)	R ²	k x 10 ³ (dak ⁻¹)	R ²	k x 10 ³ (mM ⁻¹ .dak ⁻¹)	R ²
KOİ	10	0.322	0.93	-3.810	0.95	-2.9E-04	0.96
	20	0.335	0.91	-4.025	0.93	-3.0E-04	0.95
	30	0.349	0.88	-4.270	0.91	-3.4E-04	0.93
	40	0.362	0.86	-4.509	0.89	-3.5E-04	0.92
	50	0.323	0.71	-4.098	0.76	-3.2E-04	0.82
	100	0.371	0.81	-4.741	0.86	-3.9E-04	0.89
TOK	10	0.322	0.93	-3.817	0.95	-2.9E-04	0.96
	20	0.335	0.91	-4.035	0.93	-3.0E-04	0.95
	30	0.349	0.88	-4.276	0.91	-3.4E-04	0.93
	40	0.362	0.86	-4.515	0.90	-3.5E-04	0.92
	50	0.323	0.71	-4.094	0.76	-3.2E-04	0.82
	100	0.371	0.82	-4.757	0.86	-3.9E-04	0.89
TF	10	0.889	0.92	-12.807	0.95	-5.4E-03	0.97
	20	0.927	0.89	-13.809	0.93	-5.9E-03	0.96
	30	0.975	0.87	-15.157	0.92	-6.3E-03	0.95
	40	1.010	0.84	-16.388	0.892	-8.4E-03	0.93
	50	1.033	0.79	-17.566	0.87	-7.8E-03	0.93
	100	1.034	0.73	-18.127	0.83	-9.5E-03	0.90

Çizelge 4. 16. E-Fenton deneyleri sonucunda giderim hız sabitlerinin atıksu başlangıç pH'sı ile değişimi.

	(I) (mAc ^{m-2})	Giderim Hız Sabitleri					
		0.Mertebe		1.Mertebe		2.Mertebe	
		k (mM.dak ⁻¹)	R ²	k x10 ³ (dak ⁻¹)	R ²	k x 10 ³ (mM ⁻¹ .dak ⁻¹)	R ²
KOİ	1	1.097	0.86	-13.840	0.90	-9.4E-04	0.94
	2	1.352	0.80	-18.460	0.86	-1.3E-03	0.92
	3	1.571	0.77	-23.304	0.84	-1.9E-03	0.91
	4	1.823	0.70	-30.556	0.81	-2.8E-03	0.91
	5	2.033	0.65	-39.312	0.81	-4.2E-03	0.93
	6	2.030	0.57	-41.511	0.73	-4.9E-03	0.88
TOK	1	0.872	0.95	-10.323	0.97	-1.7E-03	0.99
	2	0.979	0.93	-11.822	0.96	-2.6E-03	0.98
	3	1.088	0.91	-13.513	0.95	-3.1E-03	0.97
	4	1.152	0.88	-14.648	0.92	-3.4E-03	0.95
	5	1.169	0.83	-15.195	0.88	-3.7E-03	0.93
	6	1.184	0.76	-15.647	0.82	-3.9E-03	0.88
TF	1	2.079	0.87	-35.956	0.96	-1.7E-02	0.99
	2	2.170	0.81	-40.354	0.93	-2.1E-02	0.99
	3	2.225	0.75	-44.547	0.90	-4.6E-02	0.99
	4	1.939	0.77	-31.885	0.85	-1.7E-02	0.91
	5	2.485	0.68	-62.862	0.89	-9.8E-02	0.99
	6	2.455	0.60	-72.876	0.86	-7.3E-02	0.99

Çizelge 4. 17. E-Fenton deneyleri sonucunda giderim hız sabitlerinin H_2O_2 konsantrasyonu ile değişimi.

	H_2O_2 (grL^{-1})	Giderim Hız Sabitleri					
		0.Mertebe		1.Mertebe		2.Mertebe	
		k (mM.dak^{-1})	R^2	k (dak^{-1})	R^2	$\text{k} \times 10^3$ ($\text{mM}^{-1}.\text{dak}^{-1}$)	R^2
KOİ	3.2	0.695	0.77	-8.021	0.80	-5.8E-04	0.82
	6.4	0.957	0.86	-11.681	0.89	-8.5E-04	0.92
	9.6	1.054	0.83	-13.252	0.89	-9.6E-04	0.92
	12.8	1.129	0.78	-14.634	0.84	-1.1E-03	0.89
	16	1.269	0.76	-17.247	0.83	-1.1E-03	0.89
	19.2	1.412	0.74	-20.118	0.82	-1.4E-03	0.90
	22.4	1.462	0.70	-21.411	0.78	-1.6E-03	0.87
TOK	3.2	0.806	0.99	-9.343	0.99	-1.9E-03	0.99
	6.4	0.842	0.96	-9.95	0.98	-2.1E-03	0.99
	9.6	0.902	0.95	-10.724	0.97	-2.4E-03	0.98
	12.8	0.941	0.90	-11.333	0.93	-2.5E-03	0.96
	16	0.985	0.87	-12.046	0.90	-2.8E-03	0.94
	19.2	1.052	0.84	-13.147	0.88	-3.0E-03	0.92
	22.4	1.022	0.87	-12.648	0.90	-4.5E-03	0.94
TF	3.2	2.672	0.95	-34.419	0.98	-1.6E-02	0.99
	6.4	3.012	0.94	-40.568	0.97	-2.1E-02	0.99
	9.6	3.394	0.92	-48.242	0.96	-2.6E-02	0.99
	12.8	3.774	0.92	-56.725	0.97	-2.2E-02	0.99
	16	4.068	0.88	-64.484	0.94	-3.7E-02	0.98
	19.2	4.390	0.85	-74.896	0.93	-3.5E-02	0.98
	22.4	4.504	0.84	-78.687	0.92	-3.4E-02	0.97

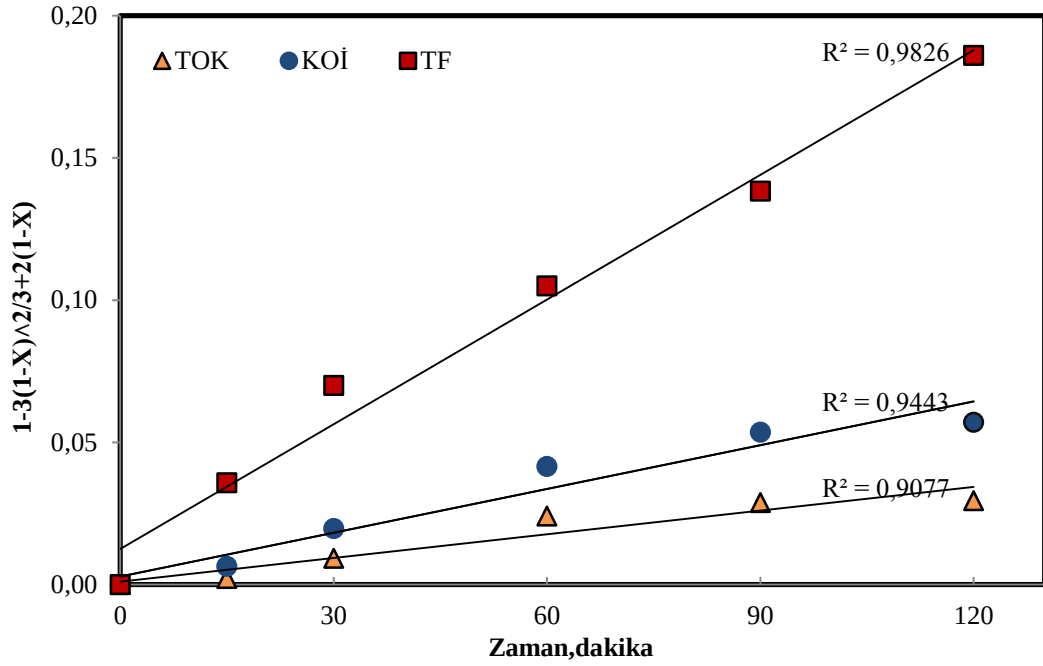
Çizelge 4. 18. E–Fenton deneyleri sonucunda giderim hız sabitlerinin atıksu başlangıç pH'sı ile değişimi.

	pH _(i)	Giderim Hız Sabitleri					
		0.Mertebe		1.Mertebe		2.Mertebe	
		k (mM.dak ⁻¹)	R ²	k x 10 ³ (dak ⁻¹)	R ²	k x 10 ³ (mM ⁻¹ .dak ⁻¹)	R ²
KOİ	2	1.996	0.83	-34.312	0.94	-3.1E-03	0.99
	3	2.162	0.76	-41.431	0.90	-4.5E-03	0.98
	4	1.870	0.89	-29.832	0.97	-2.5E-03	0.99
	5.20	1.509	0.88	-21.295	0.94	-1.4E-03	0.98
	6	1.257	0.94	-16.311	0.97	-1.1E-03	0.99
TOK	2	1.522	0.77	-22.367	0.86	-5.4E-03	0.93
	3	1.765	0.68	-29.245	0.80	-8.7E-03	0.90
	4	1.352	0.86	-18.191	0.92	-4.2E-03	0.96
	5.20	1.080	0.93	-13.456	0.96	-3.1E-03	0.98
	6	0.939	0.97	-11.187	0.99	-1.9E-03	0.99
TF	2	2.308	0.68	-51.392	0.86	-6.2E-02	0.98
	3	2.397	0.64	-60.214	0.85	-7.2E-02	0.98
	4	2.239	0.71	-45.981	0.86	-4.4E-02	0.97
	5.20	2.142	0.73	-41.056	0.87	-2.2E-02	0.97
	6	1.994	0.75	-34.956	0.86	-2.3E-02	0.95

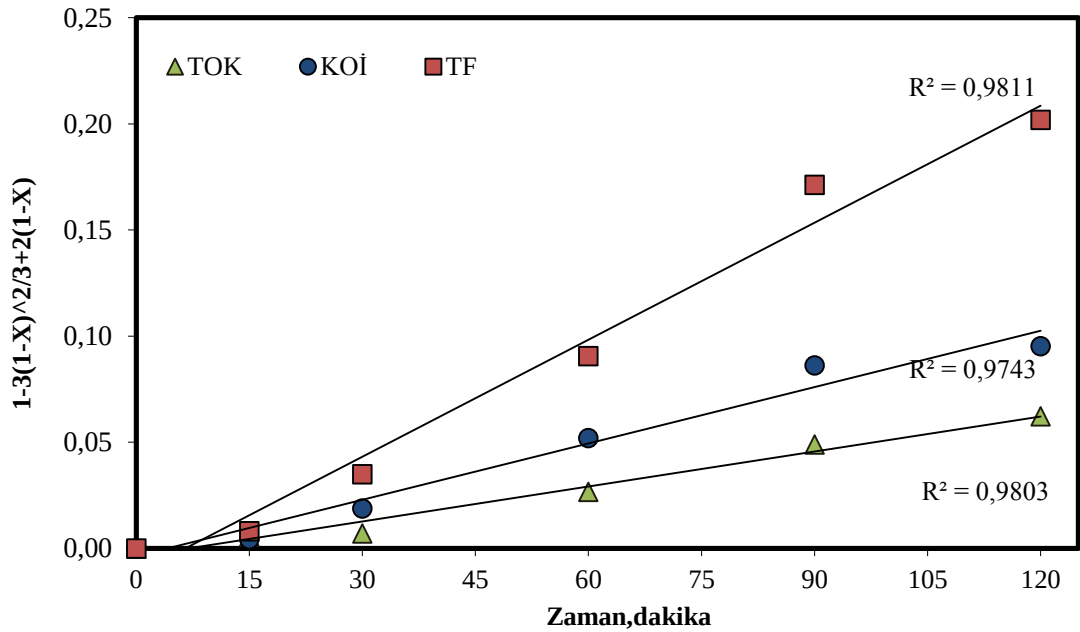
Bu prosesin hangi hız denklemi ile kontrol edildiğini bulmak için, kontrol mekanizmalarına göre reaksiyon hız denklemleri denenmiş ve ilgili regresyon katsayıları Çizelge 4.19’da verilmiştir

Çizelge 4. 19. Reaksiyon kinetiği için integre hız denklemleri ve regresyon katsayıları

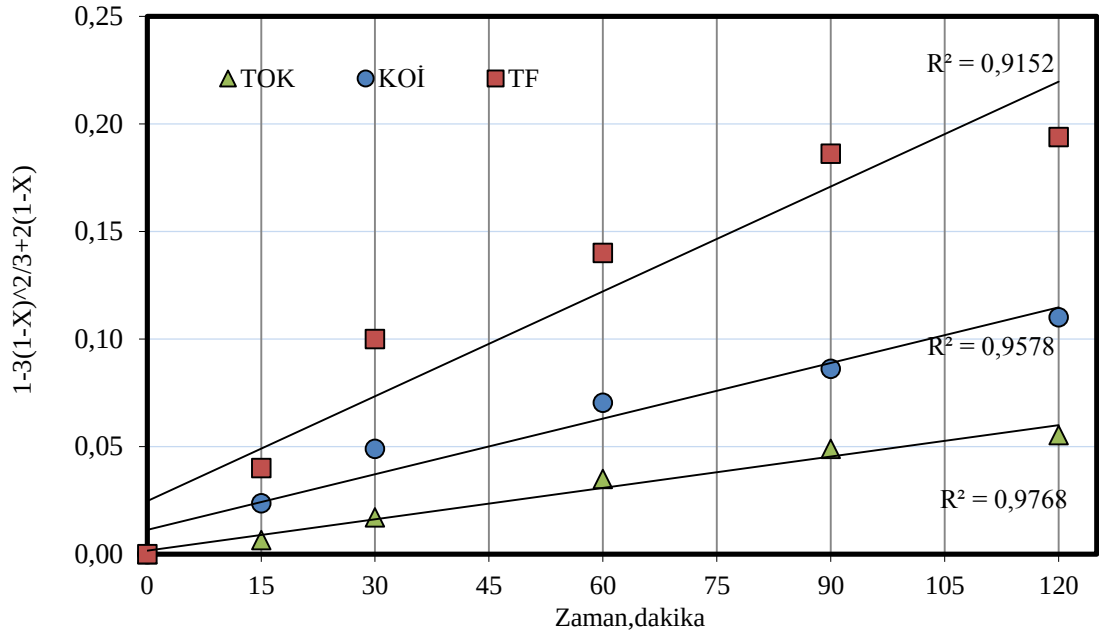
Hız denklemleri	Hız kontrol şekilleri	r^2
$k.t=1-(1-X)^{1/3}$	Sabit boyutlu tanecikler için akışkan film difüzyon kontrollü	0,9721
$k.t=1-(1-X)^{1/2}$	Büzülen tanecik için akışkan film difüzyon kontrollü, büyük taneler	0,9839
$k.t=1-(1-X)^{2/3}$	Büzülen tanecik için akışkan film difüzyon kontrollü, küçük taneler	0,9699
$k.t=1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$	Sabit boyutlu tanecikler için kül film difüzyon kontrollü	0,9797
$k.t=X/1-X$	Homojen 2.mertebe reaksiyon modeli	0.9666
$k.t= -\ln(1-X)$	Homojen 1.mertebe reaksiyon modeli	0.9790



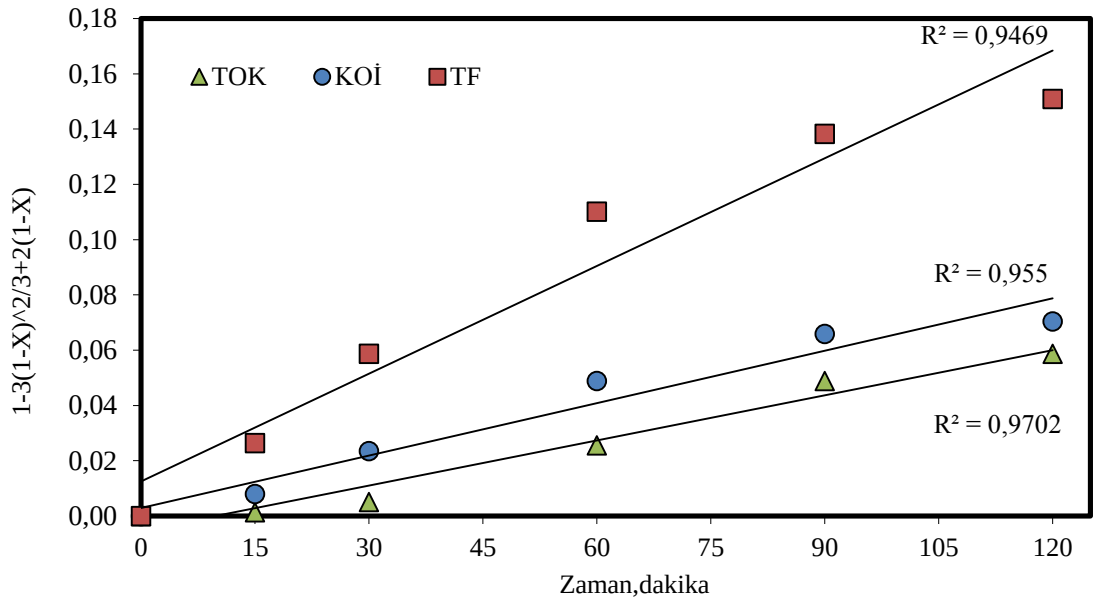
Şekil.4.69. Al plaka elektrot kullanılarak gerçekleştirilen elektrokoagülasyon denemelerinde optimum olarak kabul edilen karıştırma hızında $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X) - t$ grafiği.



Şekil 4.70. Al plaka elektrot kullanılarak gerçekleştirilen elektrokoagülasyon denemelerinde optimum olarak kabul edilen atıksu başlangıç pH'sında $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X) - t$ grafiği.



Şekil 4.71. Al Plaka Elektrot ile Gerçekleştirilen elektrokoagülasyon deneyleri için optimum akım yoğunluğunda $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X) - t$ grafiği



Şekil 4.72. Al Plaka Elektrot ile Gerçekleştirilen elektrokoagülasyon deneyleri için optimum NaCl konsantrasyonunda $1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X) - t$ grafiği

Çizelge 4. 20. Al plaka elektrotlar ile yapılan Elektrokoagülasyon deneyleri sonucunda giderim hız sabitlerinin karıştırma hızı ile değişimi.

	KH (rpm)	Giderim Hız Sabitleri						
		Sabit boyutlu tanecikler için akışkan film difüzyon kontrollü	Büzülen tanecik için akışkan film difüzyon kontrollü, büyük taneler	Büzülen tanecik için akışkan film difüzyon kontrollü, küçük taneler	Sabit boyutlu tanecikler için küll film difüzyon kontrollü	Homojen 2.mertebe reaksiyon modeli	Homojen 1.mertebe reaksiyon modeli	Korelasyon Katsayısı (R^2)
KOİ	100	0,947	0,947	0,929	0,991	0,974	0,962	0,947
	200	0,911	0,911	0,887	0,972	0,949	0,932	0,911
	300	0,945	0,945	0,933	0,984	0,964	0,955	0,945
	400	0,966	0,966	0,957	0,995	0,980	0,973	0,966
	500	0,964	0,964	0,961	0,963	0,969	0,966	0,964
TOK	100	0,943	0,943	0,931	0,981	0,962	0,953	0,943
	200	0,926	0,926	0,913	0,970	0,948	0,938	0,926
	300	0,965	0,965	0,957	0,989	0,979	0,973	0,965
	400	0,975	0,975	0,970	0,985	0,983	0,980	0,975
	500	0,970	0,970	0,966	0,985	0,978	0,974	0,970
TF	100	0,816	0,816	0,769	0,917	0,903	0,863	0,816
	200	0,804	0,804	0,765	0,893	0,887	0,847	0,804
	300	0,906	0,906	0,864	0,976	0,970	0,943	0,906
	400	0,924	0,924	0,890	0,976	0,971	0,951	0,924
	500	0,950	0,950	0,931	0,978	0,977	0,966	0,950

Çizelge 4. 21. Al plaka elektrotlar ile yapılan Elektrokoagülasyon deneyleri sonucunda giderim hız sabitlerinin atıksu başlangıç pH'sı ile değişimi.

	pH	Giderim Hız Sabitleri						
		Sabit boyutlu tanecikler için akışkan film difüzyon kontrollü	Büzülen tanecik için akışkan film difüzyon kontrollü, büyük taneler	Büzülen tanecik için akışkan film difüzyon kontrollü, küçük taneler	Sabit boyutlu tanecikler için kül film difüzyon kontrollü	Homojen 2.mertebe reaksiyon modeli	Homojen 1.mertebe reaksiyon modeli	Korelasyon Katsayısı (R^2)
KOİ	2	0,997	0,997	0,992	0,977	0,999	1,000	0,997
	3	0,974	0,974	0,960	0,995	0,994	0,986	0,974
	4	0,957	0,957	0,935	0,987	0,985	0,974	0,957
	5	0,920	0,920	0,894	0,986	0,961	0,943	0,920
	6	0,929	0,929	0,908	0,989	0,962	0,947	0,929
	7	0,937	0,937	0,920	0,993	0,965	0,952	0,937
	8	0,837	0,837	0,898	0,732	0,733	0,772	0,837
TOK	2	0,988	0,988	0,982	0,983	0,994	0,992	0,988
	3	0,989	0,989	0,981	0,986	0,996	0,994	0,989
	4	0,975	0,975	0,959	0,990	0,993	0,986	0,975
	5	0,896	0,896	0,875	0,981	0,934	0,916	0,896
	6	0,925	0,925	0,915	0,971	0,943	0,934	0,925
	7	0,938	0,938	0,928	0,982	0,955	0,947	0,938
	8	0,891	0,891	0,885	0,942	0,903	0,897	0,891
TF	2	0,981	0,981	0,968	0,984	0,992	0,989	0,981
	3	0,973	0,973	0,950	0,992	0,997	0,989	0,973
	4	0,966	0,966	0,929	0,991	0,995	0,989	0,966
	5	0,899	0,899	0,845	0,976	0,974	0,943	0,899
	6	0,919	0,919	0,872	0,984	0,981	0,956	0,919
	7	0,939	0,939	0,901	0,990	0,986	0,968	0,939
	8	0,937	0,937	0,909	0,989	0,977	0,960	0,937

Çizelge 4. 22. Al plaka elektrotlar ile yapılan Elektrokoagülasyon deneyleri sonucunda giderim hız sabitlerinin atıksu sabit başlangıç pH'sı ile değişimi (kontrollü pH çalışmaları)

	pH _(is)	Giderim Hız Sabitleri						
		Sabit boyutlu tanecikler için akışkan film difüzyon kontrollü	Büzülen tanecik için akışkan film difüzyon kontrollü, büyük taneler	Büzülen tanecik için akışkan film difüzyon kontrollü, küçük taneler	Sabit boyutlu tanecikler için kül film difüzyon kontrollü	Homojen 2.mertebe reaksiyon modeli	Homojen 1.mertebe reaksiyon modeli	Korelasyon Katsayısı (R ²)
KOİ	3	0,952	0,952	0,942	0,988	0,967	0,960	0,952
	4	0,912	0,912	0,894	0,987	0,944	0,929	0,912
	5	0,915	0,915	0,890	0,981	0,956	0,938	0,915
	6	0,867	0,867	0,817	0,979	0,949	0,912	0,867
	7	0,916	0,916	0,887	0,979	0,962	0,941	0,916
TOK	3	0,980	0,980	0,976	0,991	0,987	0,984	0,980
	4	0,615	0,615	0,602	0,704	0,639	0,627	0,615
	5	0,963	0,963	0,951	0,995	0,981	0,973	0,963
	6	0,927	0,927	0,902	0,988	0,965	0,948	0,927
	7	0,941	0,941	0,924	0,991	0,968	0,956	0,941
TF	3	0,879	0,879	0,834	0,976	0,952	0,920	0,879
	4	0,850	0,850	0,798	0,959	0,937	0,898	0,850
	5	0,824	0,824	0,765	0,946	0,925	0,880	0,824
	6	0,715	0,715	0,660	0,851	0,845	0,780	0,715
	7	0,769	0,769	0,709	0,913	0,893	0,834	0,769

Çizelge 4. 23. Al plaka elektrotlar ile yapılan Elektrokoagülasyon deneyleri sonucunda giderim hız sabitlerinin akım yoğunluğu ile değişimi

	(I) (mAcm ⁻²)	Giderim Hız Sabitleri						
		Sabit boyutlu tanecikler için akışkan film difüzyon kontrollü	Büzülen tanecik için akışkan film difüzyon kontrollü, büyük taneler	Büzülen tanecik için akışkan film difüzyon kontrollü, küçük taneler	Sabit boyutlu tanecikler için kül film difüzyon kontrollü	Homojen 2.mertebe reaksiyon modeli	Homojen 1.mertebe reaksiyon modeli	Korelasyon Katsayısı (R ²)
KOİ	1	0,899	0,899	0,883	0,974	0,928	0,914	0,899
	2	0,908	0,908	0,886	0,981	0,945	0,927	0,908
	3	0,915	0,915	0,887	0,977	0,957	0,939	0,915
	4	0,894	0,894	0,861	0,964	0,946	0,923	0,894
	5	0,893	0,893	0,848	0,973	0,958	0,931	0,893
	6	0,875	0,875	0,819	0,970	0,959	0,923	0,875
TOK	1	0,962	0,962	0,958	0,973	0,969	0,966	0,962
	2	0,964	0,964	0,959	0,975	0,973	0,969	0,964
	3	0,981	0,981	0,973	0,985	0,992	0,988	0,981
	4	0,978	0,978	0,965	0,988	0,993	0,988	0,978
	5	0,957	0,957	0,938	0,990	0,985	0,973	0,957
	6	0,927	0,927	0,903	0,973	0,961	0,946	0,927
TF	1	0,925	0,925	0,887	0,991	0,979	0,956	0,925
	2	0,895	0,895	0,848	0,980	0,965	0,934	0,895
	3	0,882	0,882	0,828	0,973	0,962	0,928	0,882
	4	0,872	0,872	0,810	0,969	0,964	0,925	0,872
	5	0,868	0,868	0,796	0,972	0,970	0,930	0,868
	6	0,838	0,838	0,754	0,964	0,973	0,918	0,838

Çizelge 4. 24. Al plaka elektrotlar ile yapılan Elektrokoagülasyon deneyleri sonucunda giderim hız sabitlerinin destek elektrolit konsantrasyonu ile değişimi

	(DEK) (mM)	Giderim Hız Sabitleri						
		Sabit boyutlu tanecikler için akışkan film difüzyon kontrollü	Büzülen tanecik için akışkan film difüzyon kontrollü, büyük taneler	Büzülen tanecik için akışkan film difüzyon kontrollü, küçük taneler	Sabit boyutlu tanecikler için kül film difüzyon kontrollü	Homojen 2.mertebe reaksiyon modeli	Homojen 1.mertebe reaksiyon modeli	Korelasyon Katsayısı (R ²)
KOİ	10	0,963	0,963	0,941	0,994	0,992	0,984	0,963
	20	0,963	0,963	0,938	0,991	0,991	0,981	0,963
	30	0,946	0,946	0,918	0,989	0,984	0,969	0,946
	40	0,947	0,947	0,916	0,987	0,985	0,970	0,947
	50	0,938	0,938	0,899	0,992	0,987	0,968	0,938
TOK	10	0,982	0,982	0,971	0,986	0,994	0,990	0,982
	20	0,980	0,980	0,966	0,989	0,995	0,990	0,980
	30	0,972	0,972	0,954	0,988	0,991	0,984	0,972
	40	0,971	0,971	0,949	0,995	0,996	0,987	0,971
	50	0,959	0,959	0,932	0,996	0,992	0,979	0,959
TF	10	0,962	0,962	0,932	0,981	0,986	0,980	0,962
	20	0,956	0,956	0,920	0,985	0,989	0,980	0,956
	30	0,945	0,945	0,907	0,978	0,981	0,971	0,945
	40	0,943	0,943	0,898	0,983	0,989	0,973	0,943
	50	0,901	0,901	0,847	0,962	0,966	0,942	0,901

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada, Gaziantep ilinde bulunan yerel bir fıstık işleme tesisinden temin edilen atıksudan organik kirleticilerin Fenton ve E-Fenton prosesleri ile plaka elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyon prosesi ile arıtılabilirliği incelenmiş ve sistem parametrelerinin giderim verimleri üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Sistem performansı KOİ, TOK ve TF parametreleri ölçülerek belirlenmiştir. Bütün denemeler, kesikli modda gerçekleştirilmiştir.

Sistem performansı üzerine etki eden parametreler;

Elektrokoagülasyon prosesinde; kullanılan elektrot malzemesi, atıksuyun başlangıç pH'sı, atıksuyun sabit pH'sı, uygulanan akım yoğunluğu, karıştırma hızı ve destek elektrolit konsantrasyonu,

E-Fenton prosesinde; Atıksu başlangıç pH'sı, uygulanan akım yoğunluğu, H_2O_2 konsantrasyonu,

Fenton oksidasyonunda; Fe^{+2} konsantrasyonu, H_2O_2 konsantrasyonu ve atıksuyu başlangıç pH'sı olarak seçilmiştir.

Elektrot malzemesi olarak genellikle kolay bulunabilen, ucuz ve etkili malzemeler olan alüminyum ve demir elektrotlar kullanılmıştır.

5.1. Alüminyum Elektrotlar Kullanılarak Yürütülen Elektrokoagülasyon Deneyleri

Karıştırma hızının KOİ, TOK ve TF giderim verimi üzerine etkisi incelenirken denemelerde karıştırma hızı aralıkları 100, 200, 300, 400 ve 500 rpm olarak seçilmiş ve akım yoğunluğu 3 mAcm^{-2} olarak sabit tutulmuştur. Denemeler atıksuyun orijinal pH değeri olan pH 5.20'de gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık 25°C 'ye ayarlanmış ve sabit sıcaklık

sirkülatörü yardımıyla ceketli reaktörde sabit tutulmuştur. Karıştırma hızının etkisi sistemde oluşan $\text{Al}(\text{OH})_3$ yumaklarının homojen bir şekilde reaktör içerisinde dağılımının sağlanması ve kirletici ile temasının sağlanması noktasında önem kazanmaktadır. Seçilen aralıklar içerisinde en iyi giderim verimini 200 rpm'lik karıştırma hızı ile elde edilmiştir ve bu hızın altında ve üstünde seçilen değerlerde giderim verimleri düşmüştür. 100 rpm hız ile gerçekleştirilen denemelerde oluşan yumakların bölgesel olarak çökme eğilimi gösterdiği, 200 rpm hızın üzerinde çalışılan hız aralıklarında ise oluşan yumakların reaktörde homojen bir şekilde dağılmasına rağmen parçalanma eğilimi gösterdiği gözlenmiştir. Belirtilen sebeplerden dolayı alt ve üst sınırlardaki hız aralıklarında giderim verimleri önemli ölçüde azalmıştır.

Alüminyum elektrotlar kullanılarak, atıksu başlangıç pH'sının KOİ, TOK ve TF giderim verimlerine etkisinin incelendiği elektrokoagülasyon denemelerinden edilen veriler, atıksu başlangıç pH'sının giderme verimlerini önemli şekilde etkilediğini göstermiştir. Denemelerde en yüksek giderim verimleri atıksuyun başlangıç pH değeri 4'e ayarlanarak gerçekleştirilen denemelerde elde edilmiştir. Deneyler süresince atıksuyun pH'sının sürekli olarak arttığı gözlenmiştir. Düşük pH değerleri ile gerçekleştirilen denemelerde, pH artışı reaksiyonun başlangıcında çok hızlı bir şekilde artmakta ve bu artma eğilimi reaksiyon sonuna kadar azalan bir ivme ile devam etmektedir. Reaktör içerisindeki pH artışı, anotta elektrot malzemesinin çözünmesine paralel olarak katot bölgesinde suyun hidrolizi sonucu sürekli olarak ortama hidroksil iyonunun verilmesinden ve H_2 gazının çıkmasından kaynaklanmaktadır. pH'nın kontrol edilmeden gerçekleştirilen denemelerde, düşük pH değerlerinde giderim verimleri, yüksek başlangıç değerlerine nispeten daha yüksek değerlere ulaşmaktadır. KOİ, TOK ve TF giderim verimlerinin pH ile bu denli değişiklik göstermesi, reaktör içerisinde elektrokimyasal olarak çözünen elektrot malzemesinin sulu ortamda pH'ya bağlı olarak değişik formlarda bulunmasından kaynaklanmaktadır. Alüminyumun pH'ya bağlı olarak çözünme diyagramlarının incelenmesi neticesinde, yumak oluşturma eğilimi yüksek olan $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'in ortamda en fazla bulunduğu pH aralığı 5.0 – 8.5'dur. Bu pH aralığında $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'in çözünürlüğü en az durumda olan, atıksu başlangıç pH değerinin KOİ, TOK ve TF giderim verimlerine etkisinin incelendiği denemelerden elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, kontrol

edilmeyen pH denemelerinde bütün başlangıç pH değerleri için en iyi giderim veriminin pH 4 civarında gerçekleştiği, bu değer altında ve üstünde giderim verimlerinin azaldığı gözlenmiştir. Bu değerde giderim verimleri için en yüksek değerin elde edilmesi, alüminyum pH'ya bağlı olarak sulu ortamda bulunduğu formu gösteren diyagramlar ile de uyum içerisinde olduğundan dolayı, arzulanan giderim verimine ulaşılmasa bile başlangıç atıksu pH'sı kontrol edilmeden gerçekleştirilen denemelerde optimum pH değerinin 4 olduğu kabul edilmiştir.

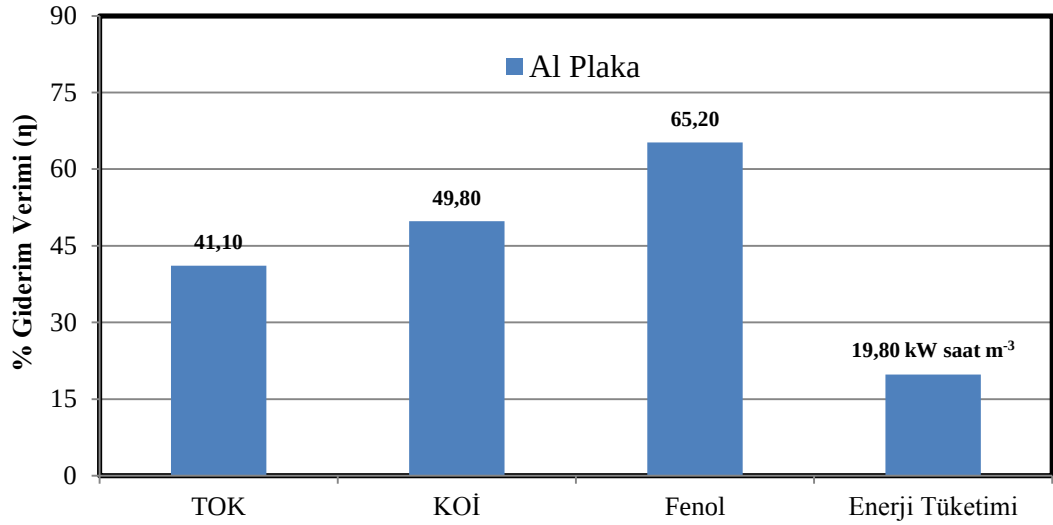
Atıksu başlangıç pH'sının KOİ, TOK ve TF giderim verimine etkisi başlangıç atıksu pH değerleri sabit tutularak ta incelenmiştir. Alüminyumun pH'ya bağlı olarak çözünme diyagramlarının incelenmesi neticesinde atıksu başlangıç pH değerleri 3 – 7 aralığında seçilmiştir. Atıksu başlangıç pH değerinin kontrol altında tutulduğu sabit pH çalışmalarında pH değerinin 6'da sabit tutulduğu denemede en iyi giderim verimleri sağlanmıştır. Deneyler sonucunda pH değerlerinin artması giderim verimlerini artırmış ancak pH 7'den sonra giderim verimleri düşmüştür. Bu giderim verimlerindeki düşmenin sebebi, pH'nın sabit tutulmasından dolayı düşük pH aralıklarında ortamda yeterince $Al(OH)_3$ oluşumunun gerçekleşmemiş olmasından kaynaklanmaktadır. Yüksek pH değerlerinde giderim veriminin düşük olmasının nedeni, yine bu pH değerlerinde alüminyumun yumak oluşturacak formda bulunmamasından kaynaklanmaktadır.

Akım yoğunluğunun KOİ, TOK ve TF giderim verimleri üzerine etkisi incelenirken denemeler $1 - 6 \text{ mA cm}^{-2}$ aralığında gerçekleştirilmiştir. Atıksuyun başlangıç pH'sı 4'e ayarlanmış ve karıştırma hızı 200 rpm'de sabit tutulmuştur. Bu şartlarda akım yoğunluğunu artırdıkça giderim verimlerinin arttığı gözlenmiştir. Yüksek akım yoğunluklarında karşılaşılan problem, reaktör içerisinde aşırı çamur oluşumunun gözlenmesidir. Çamur miktarındaki artış, plakalar arasındaki çamur birikmesini artırmakta ve dolayısı ile hem elektrot malzemesinin çözünmesini azaltmakta hem de sistemde oluşan toplam direnci artırarak enerji tüketiminin artmasına yol açmaktadır. Dolayısıyla, yüksek akım yoğunlukları uygulandığında istenilen verimin elde edilebilmesi için oluşan aşırı miktardaki çamurun ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Artan akım yoğunluğu giderim verimini beklenildiği kadar

yükseltmemesine rağmen, enerji tüketimi değerlerini oldukça yükselmektedir. Akım yoğunluğunun artması ile atıksuyun elektriksel iletkenlik değerinin sabit kalmasından dolayı sistemde uygulanan potansiyel fark artmaktadır. Hem akım yoğunluğunun artması hem de potansiyel farkın artması enerji tüketiminin üstel olarak artmasına neden olmaktadır. Gerek sistemin bekletme süresi gerekse ortama verilen alüminyumun etkin kullanımı ve enerji tüketimi açısından 3 mAcm^{-2} akım yoğunluğunda çalışılmasının uygun olduğuna karar verilmiştir.

Herhangi bir elektrokimyasal arıtma prosesinin uygulanabilmesi için özellikle enerji maliyetinin düşük olması gereklidir. Bu şartın sağlanması ise ancak arıtılacak suyun/atıksuyun yüksek iletkenliğe sahip olması durumunda mümkündür. Fıstık işleme sanayi atıksularına bu açıdan bakıldığında son derece uygun özellik göstermektedir. Destek elektrolit kullanılmasının KOİ, TOK ve TF giderim verimleri üzerine etkisini incelemek amacıyla 10–50 mM konsantrasyonlarında NaCl sisteme ilave edilmiştir. Elde edilen verilerden destek elektrolit konsantrasyonu artırmak giderim verimlerini az da olsa artırmıştır. Ayrıca denemelerde destek elektrolit kullanılması atıksuyun elektriksel iletkenliğini artırdığı için enerji tüketiminin nispi olarak düşük kalmasını sağlamıştır. Destek elektrolit (50 mM NaCl) ilavesiyle KOİ-TOK ve TF giderim verimleri sırasıyla %55.1; %48.9 ve 71.4 olurken enerji tüketimi ise $13.5 \text{ kWsaatm}^{-3}$ 'e düşmüştür.

Alüminyum elektrot kullanılması durumunda optimum şartlarda; KOİ, TOK ve TF değişimleri aşağıdaki grafikte özetlenmiştir. Başlangıç pH'sı 4'e, akım yoğunluğu 3 mA cm^{-2} 'ye, karıştırma hızı 200 rpm'ye ayarlanarak gerçekleştirilen 180 dakikalık deneme sonunda elde edilen giderim verimleri %49.8 KOİ; %41.1 TOK ve %65.2 TF olarak gerçekleşmiştir. Bu şartlarda sistemin enerji tüketimi $19.8 \text{ kWsaat m}^{-3}$ olmuştur.



Şekil 5.1. Al plaka elektrot kullanılarak gerçekleştirilen denemelerde optimum olarak kabul edilen deney şartlarında elde edilen giderme verimleri ve enerji tüketim değeri

5.2. Demir Elektrotlar Kullanılarak Yürütülen Elektrokoagülasyon Deneyleri

Demir elektrot ile gerçekleştirilen denemelerde alüminyum elektrot ile gerçekleştirilen denemelerde kullanılan parametreler incelenmiştir. Karıştırma hızının KOİ, TOK ve TF giderim verimi üzerine etkisi incelenirken denemelerde karıştırma hızı aralıkları 100–500 rpm aralığında seçilmiş ve akım yoğunluğu 3 mAcm^{-2} olarak sabit tutulmuştur. Denemeler atıksuyun orijinal pH değeri olan pH 5.20’de gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ’ye ayarlanmış ve sabit sıcaklık sirkülatörü yardımıyla ceketli reaktörde sabit tutulmuştur. Karıştırma hızının etkisi sistemde oluşan Fe(OH)_2 ve Fe(OH)_3 yumaklarının homojen bir şekilde reaktör içerisinde dağılımının sağlanması ve kirletici ile temasının sağlanması noktasında önem kazanmaktadır. Seçilen aralıklar içerisinde en iyi giderim verimini 200 rpm’lik karıştırma hızı ile elde edilmiştir ve bu hızın altında ve üstünde seçilen değerlerde giderim verimi düşmüştür.

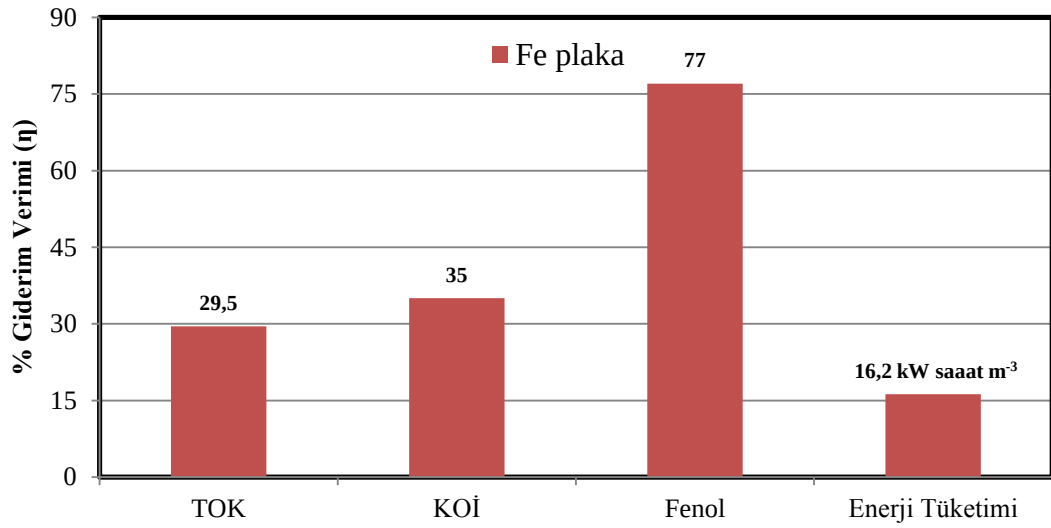
Demir elektrotlar kullanılarak, atıksu başlangıç pH’sının KOİ, TOK ve TF giderim verimlerine etkisinin incelendiği denemelerden edilen veriler, atıksu başlangıç pH’sının giderim verimlerine önemli şekilde etki ettiğini göstermiştir. En yüksek giderim verimleri atıksuyun başlangıç pH değeri 7’ye ayarlanarak gerçekleştirilen denemelerde elde

edilmiştir. Elektrokoagülasyon esnasında elektrotlardan çözünen demir iyonları sudaki hidroksil iyonları ile birleşerek ortamın pH değerlerine göre çok az çözünen $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ve $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gibi metal hidroksitler oluşturmaktadır. Demir'in pH'ya bağlı olarak çözünme diyagramlarının incelenmesi neticesinde, yumak oluşturma eğilimi yüksek olan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'ün ortamda en fazla bulunduğu pH aralığı 6-9'dur. Atıksu başlangıç pH 7 değerinde giderim verimleri için en yüksek değerin elde edilmesi, demirin pH'ya bağlı olarak sulu ortamda bulunduğu formu gösteren diyagramlar ile de uyum içerisindedir. Atıksu başlangıç pH'sının KOİ, TOK ve TF giderim verimine etkisi atıksu başlangıç pH değerleri sabit tutularak ta incelenmiştir. Atıksu başlangıç pH değerinin kontrol altında tutulduğu sabit pH çalışmalarında pH değerinin 9'da sabit tutulduğu denemede en iyi giderim verimleri sağlanmıştır.

Akım yoğunluğunun KOİ, TOK ve TF giderim verimleri üzerine etkisi incelenirken akım yoğunluğu değerleri 1 – 6 mAcm^{-2} aralığında seçilmiştir. Atıksuyun başlangıç pH'sı 7'e ayarlanmış ve karıştırma hızı 200 rpm'de sabit tutulmuştur. Bu şartlarda akım yoğunluğunu artırıldıkça reaktör içerisinde daha fazla demirin çözülmesi ve dolayısı ile uygun pH değerlerinde daha fazla yumaklaştırıcının ortamda bulunması sonucu giderim verimleri artmıştır. Akım yoğunluğundaki artışla elektrotlar arası potansiyel farkının artmasından dolayı elektrot tüketimi ve enerji sarfıyatı artmıştır. Akım yoğunluğunun artırılmasıyla reaktör içerisinde oluşan çamur miktarındaki artış Al plaka elektrotlarla yapılan deneylerde olduğu gibi Fe plaka elektrotlarla yapılan deneylerde de gözlenmiştir. Bu yüzden gerek sistemin bekletme süresi gerekse ortama verilen demirin etkin kullanımı ve enerji tüketimi açısından 3 mAcm^{-2} akım yoğunluğunda sistemin çalıştırılmasının uygun olduğuna karar verilmiştir.

Destek elektrolit kullanılmasının KOİ, TOK ve TF giderim verimleri üzerine etkisini incelemek amacıyla 10 – 100 mM konsantrasyonlarında NaCl sisteme ilave edilmiştir. Elde edilen verilerden destek elektrolit konsantrasyonu giderim verimlerini çok az artırdığı görülmüştür. Ayrıca denemelerde destek elektrolit kullanılması atıksuyun elektriksel iletkenliğini artırdığı için enerji tüketiminin nispi olarak düşük kalmasını sağlamıştır.

Demir elektrot kullanılması durumunda optimum şartlarda; KOİ, TOK ve TF değişimleri aşağıdaki grafikte özetlenmiştir. Başlangıç pH'sı 7'e, akım yoğunluğu 3 mAcm^{-2} , karıştırma hızı 200 rpm'ye, ayarlanarak gerçekleştirilen 180 dakikalık deneme sonunda elde edilen giderim verimleri %35 KOİ; %29.5 TOK ve %77 TF olarak gerçekleşmiştir. Bu şartlarda sistemin enerji tüketimi $16.2 \text{ kWsaatm}^{-3}$ olmuştur.



Şekil 5.2. Al plaka elektrot kullanılarak gerçekleştirilen denemelerde optimum olarak kabul edilen deney şartlarında elde edilen giderme verimleri ve enerji tüketim değeri

5.3. Elektro-Fenton Prosesi Kullanılarak Yürütülen Deneyler

E-Fenton prosesinde sisteme etki eden en önemli parametrelerden biri atıksu başlangıç pH'sıdır. KOİ, TOK ve TF giderim verimi üzerine pH'nın etkisini belirlemek amacıyla 2- 7 aralığında yedi farklı pH değeri ile çalışılmış ve optimum atıksu başlangıç pH'sı 3 olarak belirlenmiştir. Her üç kirletici parametre içinde atıksu başlangıç pH'sının artırılmasıyla beraber giderim verimlerinde azalma gözlenmiştir. Demir ve hidrojen peroksitin reaksiyonundan oluşan Fenton reaksiyonlarında en iyi verim asidik şartlarda meydana gelmektedir. Çünkü pH demir bileşiklerinin ortamda bulunma formunu etkileyen en önemli faktörlerden biridir ve radikal oluşturmak üzere H_2O_2 ile reaksiyona girecek olan Fe^{+2} ancak asidik şartlarda bulunmaktadır. Reaksiyon şartlarında başlangıç

pH'sı 5' den büyük olunca ortamdaki demir iyonları alkali şartlarda oluşan ve çökme eğilimi gösteren $\text{Fe}(\text{OH})_3$ formuna dönüşerek sistemin verimini düşürmektedir.

Akım yoğunluğu; önemli işletme parametrelerinden birisidir. Gerekenden fazla akım yoğunluğu uygulandığında maliyet artışı olabileceği gibi çamur oluşumu da artacaktır. Arıtma çalışmalarında; arıtma süresiyle akım yoğunluğu birbiriyle alakalıdır. Yüksek akım yoğunluklarında demirin anodik çözünmesi arttıkça, daha fazla Fe^{2+} ve $\text{Fe}(\text{OH})_{n(\text{kati})}$ meydana gelir. Ayrıca reaksiyondaki demir iyonu konsantrasyonu arttıkça hidroksil radikalleri oluşacaktır. Her üç kirletici içinde akım yoğunluğunun artırılmasıyla giderim verimleri artmaktadır.

E-Fenton prosesinde diğer önemli bir işletme parametresi de H_2O_2 konsantrasyonudur. KOİ, TOK ve TF giderim verimleri üzerine H_2O_2 'in olumlu bir etkisi olduğu görülmüştür. H_2O_2 yokluğunda gerçekleştirilen denemelerde giderim verimleri oldukça düşük kalırken sisteme ilave edilen H_2O_2 konsantrasyonu giderim verimlerini belirgin bir şekilde artırmıştır. En yüksek giderme verimleri H_2O_2 konsantrasyonu teorik doz olan 19.2 grL^{-1} olduğu denemede %59.7 KOİ, %41 TOK ve %80 TF giderim verimleri elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar her üç kirletici için de H_2O_2 miktarı arttıkça giderim verimlerini artırdığını göstermiştir. Hidroksil radikalleri ortamda oluştukları andan itibaren aktif haldedirler ve çok kısa bir sürede de organik maddeyle reaksiyona girerek giderime katkıda bulunurlar. H_2O_2 artışıyla meydana gelen giderme verimindeki artış Fenton reaksiyonuyla meydana gelen $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin artışına bağlanabilir. Geleneksel Fenton reaktifi demir sülfat (FeSO_4) ve H_2O_2 'ten oluşmaktadır. Bu çalışmada ise dışardan eklenen H_2O_2 ve elektrokimyasal proseste üretilen demir iyonları reaksiyona girerek hidroksil radikallerini $\text{OH}^\bullet$ oluşturmaktadır. Giderim veriminde etkili olan $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin oluşumuna doğrudan katkıda bulunan H_2O_2 miktarı arttıkça giderim verimi de artmıştır.

E-Fenton prosesinin önemli bir sonucu olan, arıtım sonrasında oluşan çamurların çökme karakteristikleri ise oldukça iyidir. Buna karşın uygun H_2O_2 konsantrasyonları ve başlangıç pH'larında, daha büyük ve daha iyi çökebilen flokların elde edilmesi

mümkündür. Bu özellikteki çamurların büyük ölçekli arıtım sistemlerinde, çamur bertaraf maliyetlerini önemli derecede azaltacağı düşünülmektedir.

5.4. Fenton Prosesi Kullanılarak Yürütülen Deneyler

Fenton prosesiyle arıtılabilirlik çalışmalarında 3 aşamalı bir yöntem izlenmiştir. Proses verimine etki eden atıksu başlangıç pH değeri 2–6; H_2O_2 konsantrasyonu $3.2\text{--}22.4\text{ grL}^{-1}$ Fe^{+2} konsantrasyonu $0.26\text{--}1.56\text{ grL}^{-1}$ aralıklarında seçilmiş ve etki eden bu parametrelerden her aşamada bir parametre değiştirilmiş, diğer 2 parametre sabit tutularak her bir parametrenin optimum değeri bulunmuştur.

Demir iyonu yokluğunda ortamda hidroksil radikalini üretecek temel faktör bulunmadığından fenton reaksiyonuna dayalı etkin bir oksidasyon gerçekleşmemektedir. Fe^{+2} konsantrasyonu arttıkça daha fazla $\text{OH}^\bullet$ radikali üretilecektir. Fe^{+2} konsantrasyonun 1.30 grL^{-1} ye kadar artması giderme verimlerini olumlu etkilerken 1.30 grL^{-1} üzerinde Fe^{+2} ilavesi giderme verimlerine etkisi çok fazla olmamıştır. Fe^{+2} dozu değiştirilerek yapılan çalışmada 1.52 grL^{-1} 'nin üzerindeki dozlamaların oksidasyon kapasitesini olumsuz etkilediği görülmektedir. Fe^{+2} 'nin yüksek konsantrasyonlarının eşitlik (2.2) uyarınca tıpkı H_2O_2 'de olduğu gibi ortamdaki $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin tüketilmesine ve dolayısıyla giderim verimlerinin azalmasına neden olacaktır. Ayrıca asidik çözeltide ortamda aşırı Fe^{+2} varsa, eşitlik (4.28) gereği H_2O_2 'nin suya dönüşmesiyle sonuçlanan ek bir reaksiyon meydana gelmektedir.

Uygun H_2O_2 miktarını belirlemek için, H_2O_2 konsantrasyonları $3.2\text{--}22.4\text{ grL}^{-1}$ arasında seçilmiş ve sabit 1.3 grL^{-1} Fe^{+2} konsantrasyonunda çalışılmıştır. Deneyler sonucunda artan H_2O_2 miktarı giderim verimlerine pozitif etki yapmıştır. En yüksek giderim verimleri KOİ, TOK ve TF için sırasıyla $19.2\text{ grL}^{-1}\text{H}_2\text{O}_2$ konsantrasyonda %68.9; %51.4 ve %77.8 olarak gerçekleşmiştir. Elde edilen sonuçlar her üç kirletici için de H_2O_2 miktarı arttıkça giderim verimlerini artırdığını göstermiştir. Hidroksil radikalleri ortamda oluştukları andan itibaren aktif haldedirler ve çok kısa bir sürede de organik maddeyle reaksiyona girerek giderime katkıda bulunurlar. H_2O_2 artışıyla meydana gelen giderme

verimindeki artış Fenton reaksiyonu ile meydana gelen $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin artışına bağlanabilir.

Fenton prosesinde; pH değeri ($E^0 = 2,8 \text{ V}$ ve $E^{14} = 1,95 \text{ V}$) ve oksidasyon potansiyeli arasındaki karşılıklı ilişkiden dolayı pH'nın $\text{OH}^\bullet$ radikalının üzerinde belirleyici etkisi vardır. Yüksek pH değerlerinde H_2O_2 'nin oksijen ve su oluşturarak oksidasyon etkinliğini kaybettiğinden $\text{pH} < 3$ 'te $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin üretimi azalır. $\text{OH}^\bullet$ radikali oluşumunun engellenmesi oksidasyonun devamlılığını sağlayan ve $\text{Fe}(\text{OH})^{+2}$ ile $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ oluşumuna sebep olan Fe^{+3} 'ün çözünen miktarının azalmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca düşük pH değerlerinde H^+ iyonları $\text{OH}^\bullet$ radikalının etkinliğini azaltmaktadır. Bu nedenle çok düşük pH değerlerinde giderme verimleri düşmektedir. $\text{pH} > 3$ atıksuda çökelmeler meydana gelir. Bunun sebebi pH 3'ün üstünde $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin oluşumu azalır, çünkü yüksek pH'larda ortamdaki demir iyonları alkali şartlarda oluşan ve çökme eğilimi gösteren $\text{Fe}(\text{OH})_3$ formuna dönüşerek sistemin verimini düşürmektedir. Fenton çalışmalarında en iyi giderim verimleri pH 3'te elde edilmiştir.

Öneriler;

Yapılan bütün bu çalışmalar ışığında incelenen parametrelerden elde edilen veriler dikkate alındığında yüksek kirliliğe sahip FİSA'dan organik kirleticilerin giderilmesinde elektrokoagülasyon prosesi ön arıtım prosesi olarak kullanımı önerilebilir. Ayrıca enerji tüketim değerleri açısından değerlendirildiğinde demir elektrot avantajlı olmasına rağmen, alüminyum elektrot ile daha yüksek giderme verimlerine ulaşılması ve demir elektrotların açık havada dahi oksitlenmesi gibi sebeplerden dolayı FİSA'nın arıtılmasında Al plaka elektrot'un kullanılması tercih edilmelidir.

Fenton ve E-Fenton prosesleriyle 30 dakika gibi çok kısa reaksiyon sürelerinde, daha az enerji sarfiyatıyla çok yüksek KOİ, TOK ve TF giderme verimleri elde edilmiştir. E-Fenton prosesinin önemli bir sonucu olan, arıtım sonrasında oluşan çamurların çökme karakteristikleri ise oldukça iyidir. Buna karşın uygun H_2O_2 konsantrasyonları ve başlangıç pH'larında, daha büyük ve daha iyi çökebilen flokların elde edilmesi

mümkündür. Bu özellikteki çamurların büyük ölçekli arıtım sistemlerinde, çamur bertaraf maliyetlerini önemli derecede azaltacağı düşünülmektedir.

Atıksuyun mevsimsel olması, fıstık üretim tesislerinin küçük ve orta ölçekli işletmeler şeklinde dağınık olması arıtma maliyetinin pahalı gözükmemesine neden olsa da, yasal mevzuatlar ve ciddi yaptırımların olması sebebiyle Fıstık İşleme sanayi atıksularının Elektrokoagülasyon - Fenton yada Elektrokoagülasyon-E-Fenton kombine sistemleri ile arıtılarak belediyenin kanalizasyon sistemine verilebilir hale getirilmesi mümkündür.

Ayrıca Gaziantep yöresindeki küçük, orta ve büyük fıstık işletmelerinin organize sanayi şeklinde bir arada toplanması problemin çözümünü daha kolaylaştıracak ve arıtma sistemleri için harcanacak maliyeti daha da azaltacaktır.

KAYNAKLAR

- Abdelwahab, O., Amin, N.K., El-Ashtoukhy, E.S.Z. 2009. Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 163(2-3), 711-716.
- Adhoum, N., Monser, L. 2004. Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 43(10), 1281-1287.
- Akyol, A. 2012. Treatment of paint manufacturing wastewater by electrocoagulation. *Desalination*, 285(0), 91-99.
- Altıkat, A. 2012. Fenollerin İeri Oksidasyon Prosesleriyle Giderimi Ve Toksisite Üzerine Etkisinin İncelenmesi. in: Atatürk Üniveristesı Fen Bilimleri Enstitüsü. Erzurum.
- Anonim, 2011. www.iranpstachio.org.
- Anglada, Á., Urtiaga, A.M., Ortiz, I. 2010. Laboratory and pilot plant scale study on the electrochemical oxidation of landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1-3), 729-735.
- Avsar, Y., Kurt, U., Gonullu, T. 2007. Comparison of classical chemical and electrochemical processes for treating rose processing wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 148(1-2), 340-345.
- Babadoğan, G. 2007. Antep Fıstığı, (Ed.) T.C.D.T.M.İ.G.G.E.M. (İGEME).
- Babuponnusami, A., Muthukumar, K. 2012. Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. *Chemical Engineering Journal*, 183 (1- 9)
- Bayar, S., Yıldız, Y.Ş., Yılmaz, A.E., İrdemez, Ş. 2011. The effect of stirring speed and current density on removal efficiency of poultry slaughterhouse wastewater by electrocoagulation method. *Desalination*, 280(1-3), 103-107.
- Bingül, Z. 2009. Deri Sanayi Atıksularının Elektrokoagülasyon Yöntemi ile Arıtımı. in: Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Erzurum.
- Brillas, E., Sauleda, R., Casado, J. 1998. Aniline mineralization by AOP's: Anodic oxidation, photocatalysis, electro-fenton, photoelectro-fenton and peroxi-coagulation processess. *Journal of The Electrochemical Society.*, 145(3), 759-765.
- Can, B.Z. 2010. Sulu Çözeltilerden Arsenik Ve Borun Birilkte Ve Seçimli Olarak Elektrokoagülasyon Yöntemi İle Giderimi. in: Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi. Erzurum.
- Can, O., Bayramoğlu, M., Koby, M. 2002. Atıksulardan tekstil boyalarının elektrokoagülasyon ile giderilmesi. in: I, Ulusal Çevre Sorunları Sempozyumu. Erzurum, pp. 631-642.
- Casqueira, R.G., Torem, M.L., Kohler, H.M. 2006. The removal of zinc from liquid streams by electroflotation. *Minerals Engineering*, 19(13), 1388-1392.
- Chen, G. 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 38(1), 11-41.
- Chmielewski, C.E., Hernández, L.M., Quesada, A., Pozas, J.A., Picabea, L., Prada, F.A. 1997. Effects of ethanol on the inner layers of chick retina during development. *Alcohol*, 14(4), 313-317.

- Chou, S., Huang, Y.-H., Lee, S.-N., Huang, G.-H., Huang, C. 1999. Treatment of high strength hexamine-containing wastewater by electro-Fenton method. *Water Research*, 33(3), 751-759.
- Chou, W.-L., Wang, C.-T., Chang, C.-P. 2011. Comparison of removal of Acid Orange 7 by electrooxidation using various anode materials. *Desalination*, 266(1-3), 201-207.
- Costa, C.R., Montilla, F., Morallón, E., Olivi, P. 2010. Electrochemical oxidation of synthetic tannery wastewater in chloride-free aqueous media. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1-3), 429-435.
- Daneshvar, N., Sorkhabi, H.A., Tizpar, A. 2003. Decolorization of orange II by electrocoagulation method. *Separation and Purification Technology*, 31, 153-162.
- Deng, Y., Englehardt, J.D. 2007. Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment. *Waste Management*, 27(3), 380-388.
- Dimoglo, A., Akbulut, H.Y., Cihan, F., Karpuzcu, M. 2004. Petrochemical wastewater treatment by means of clean electrochemical technologies. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 6(4), 288-295.
- Donini, J.C., Kan, J., Szykarczuk, J., Hassan, T.A., Kar, K.L. 1994. The operating cost of electrocoagulation. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 72(6), 1007-1012.
- Drogué, P., Asselin, M., Brar, S.K., Benmoussa, H., Blais, J.-F. 2008. Electrochemical removal of pollutants from agro-industry wastewaters. *Separation and Purification Technology*, 61(3), 301-310.
- Eren, Z. 2009. İleri Oksidasyon Prosesleri ile Tekstil Boyarmaddelerinin ve Tekstil Atıksularının Arıtılması. in: Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Erzurum.
- Gao, P., Chen, X., Shen, F., Chen, G. 2005. Removal of chromium(VI) from wastewater by combined electrocoagulation-electroflotation without a filter. *Separation and Purification Technology*, 43(2), 117-123.
- Hansen, H.K., Núñez, P., Grandon, R. 2006. Electrocoagulation as a remediation tool for wastewaters containing arsenic. *Minerals Engineering*, 19(5), 521-524.
- Holt, P.K., Barton, G.W., Wark, M., Mitchell, C.A. 2002. A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 211(2-3), 233-248.
- Ihara, I., Kanamura, K., Shimada, E., Watanabe, T. 2004. High gradient magnetic separation combined with electrocoagulation and electrochemical oxidation for the treatment of landfill leachate. *Applied Superconductivity, IEEE Transactions on*, 14(2), 1558-1560.
- İrdemez, Ş., Demircioğlu, N., Yildiz, Y.Ş. 2006. The effects of pH on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with iron plate electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 137(2), 1231-1235.
- Jiang, J.-Q., Graham, N., André, C., Kelsall, G.H., Brandon, N. 2002. Laboratory study of electro-coagulation-flotation for water treatment. *Water Research*, 36(16), 4064-4078.
- Kaplan, F. 2007. Zeytin kara suyundaki toksik fenolik bileşiklerin, Farklı karbon elektrotlar kullanılarak, elektrofenton yöntemi ile parçalanmaları in: Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Adana.

- Karpuzcu, M., Dimoglo, A., Akbulut, H.Y. 2002. Purification of agro-industrial wastewater from the grease-protein mixture by means of electroflotocoagulation. *Water Science and Technology*, 45(12), 233-240.
- Karthikeyan, S., Titus, A., Gnanamani, A., Mandal, A.B., Sekaran, G. 2011. Treatment of textile wastewater by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation processes. *Desalination*, 281(0), 438-445.
- Kim, T.-H., Park, C., Shin, E.-B., Kim, S. 2002. Decolorization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process. *Desalination*, 150(2), 165-175.
- Kiril Mert, B., Yonar, T., Yalili Kiliç, M., Kestioğlu, K. 2010. Pre-treatment studies on olive oil mill effluent using physicochemical, Fenton and Fenton-like oxidations processes. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1–3), 122-128.
- Klassen, N.V., Marchington, D., McGowan, H.C.E. 1994. H₂O₂ Determination by the I₃- Method and by KMnO₄ Titration. *Analytical Chemistry*, 66(18), 2921-2925.
- Kobyas, M., Romanov, A., Dimoglo, A., Aydın, C. 2001. Atıksulardaki koloidal partiküllerin elektroflotokoagülasyonla giderimi. *Su Kirliliği ve Kontrolü Dergisi*, 11(1), 25-31.
- Koparal, A.S., Gökçen, Ş., Ögütveren, Ü. 1999. Petrol formasyon suyunun elektrokimya ve geleneksel yöntemler ile arıtılabilirliğinin incelenmesi. in: *Türkiye’de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu III*, . İstanbul, pp. 370-390.
- Koparal, A.S., Yıldız, Y.Ş., Keskinler, B., Demircioğlu, N. 2008. Effect of initial pH on the removal of humic substances from wastewater by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*, 59(2), 175-182.
- Kosteh, K., Urutyan, V.E. 2003. Global Pistachio Production and Marketing Challenges, <http://www.economics.ca/2003/papers/0460.pdf>.
- Kumar, M., Ponselvan, F.I.A., Malviya, J.R., Srivastava, V.C., Mall, I.D. 2009. Treatment of bio-digester effluent by electrocoagulation using iron electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1–3), 345-352.
- Kumar, P.R., Chaudhari, S., Khilar, K.C., Mahajan, S.P. 2004. Removal of arsenic from water by electrocoagulation. *Chemosphere*, 55(9), 1245-1252.
- Li, J., Luan, Z., Yu, L., Ji, Z. 2012. Pretreatment of acrylic fiber manufacturing wastewater by the Fenton process. *Desalination*, 284(0), 62-65.
- Li, X., Song, J., Guo, J., Wang, Z., Feng, Q. 2011. Landfill leachate treatment using electrocoagulation. *Procedia Environmental Sciences*, 10, Part B(0), 1159-1164.
- Linares-Hernández, I., Barrera-Díaz, C., Roa-Morales, G., Bilyeu, B., Ureña-Núñez, F. 2009. Influence of the anodic material on electrocoagulation performance. *Chemical Engineering Journal*, 148(1), 97-105.
- Liu, H., Li, X.Z., Leng, Y.J., Wang, C. 2007. Kinetic modeling of electro-Fenton reaction in aqueous solution. *Water Research*, 41(5), 1161-1167.
- Lucas, M.S., Peres, J.A. 2006. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes and Pigments*, 71(3), 236-244.
- Martins, R.C., Rossi, A.F., Quinta-Ferreira, R.M. 2010. Fenton's oxidation process for phenolic wastewater remediation and biodegradability enhancement. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1–3), 716-721.
- Merzouk, B., Gourich, B., Sekki, A., Madani, K., Chibane, M. 2009. Removal turbidity and separation of heavy metals using electrocoagulation–electroflotation technique: A case study. *Journal of Hazardous Materials*, 164(1), 215-222.

- Mollah, M.Y.A., Morkovsky, P., Gomes, J.A.G., Kesmez, M., Parga, J., Cocke, D.L. 2004. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials B*, 114, 199-210.
- Mollah, M.Y.A., Schennach, R., Parga, J.R., Cocke, D.L. 2001. Electrocoagulation (EC) — science and applications. *Journal of Hazardous Materials*, 84(1), 29-41.
- Moreno-Casillas, H.A., Cocke, D.L., Gomes, J.A.G., Morkovsky, P., Parga, J.R., Peterson, E. 2007. Electrocoagulation mechanism for COD removal. *Separation and Purification Technology*, 56(2), 204-211.
- Muruganandham, M., Swaminathan, M. 2004. Decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology. *Dyes and Pigments*, 63(3), 315-321.
- Müller, K. 1992. Electroflotation: From the Double Layer to Troubled Waters in: *Electrochemistry in Transition* (Eds.) O.J. Murphy, S. Srinivasan, Plenum Press. New York and London.
- Ntampegliotis, K., Riga, A., Karayannis, V., Bontozoglou, V., Papapolymerou, G. 2006. Decolorization kinetics of Procion H-exl dyes from textile dyeing using Fenton-like reactions. *Journal of Hazardous Materials*, 136(1), 75-84.
- Oruç, Ş. 2003. Antep Fıstığı Sektör Etüdü. <http://www.ito.org.tr/Dokuman/Sektor/1-2.pdf>.
- Özyonar, F. 2007. Entegre Et ve Et Ürünleri Tesisleri Atıksularının Kimyasal Koagülasyon ve Elektrokoagülasyon Yöntemleriyle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi. in: Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Sivas.
- Palau, R. 1998. Contribución al estudio de la eliminación de contaminantes acuosos mediante reacciones electroquímicas - Degradación del herbicida MCPA, (Eds.) Master, D.I.Q.y.M. Experimental en Química, Universitat de , Barcelon.
- Panizza, M., Cerisola, G. 2004. Electrochemical Oxidation as a Final Treatment of Synthetic Tannery Wastewater. *Environmental Science & Technology*, 38(20), 5470-5475.
- Panizza, M., Cerisola, G. 2001. Removal of organic pollutants from industrial wastewater by electrogenerated Fenton's reagent. *Water Research*, 35(16), 3987-3992.
- Panizza, M., Martinez-Huitle, C.A. 2013. Role of electrode materials for the anodic oxidation of a real landfill leachate – Comparison between Ti–Ru–Sn ternary oxide, PbO₂ and boron-doped diamond anode. *Chemosphere*, 90(4), 1455-1460.
- Pérez-Moya, M., Graells, M., del Valle, L.J., Centelles, E., Mansilla, H.D. 2007. Fenton and photo-Fenton degradation of 2-chlorophenol: Multivariate analysis and toxicity monitoring. *Catalysis Today*, 124(3–4), 163-171.
- Pletcher, D., Walsh, F. 1990. *Industrial Electrochemistry*. , The Universty Press Cambridge.
- Pratap, K., Lemley, A.T. 1998. Fenton Electrochemical Treatment Of Aqueous Atrazine And Metolachlor *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 46(8), 3285 - 3291.
- Qiang, Z., Chang, J.-H., Huang, C.-P. 2002. Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions. *Water Research*, 36(1), 85-94.
- Qiang, Z., Chang, J.-H., Huang, C.-P. 2003. Electrochemical regeneration of Fe²⁺ in Fenton oxidation processes. *Water Research*, 37(6), 1308-1319.
- Rajeshwar, K., Ibanez, J.G., Swain, G.M. 1994. Electrochemistry and the environment. *Journal of Applied Electrochemistry*, 24(11), 1077-1091.

- Romanov, A., Kobya, M., Dımoğlu, A. 2000. Atıksulardaki kolloidal partiküllerin elektroflotokoagülasyonla giderimi. in: İTÜ 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu. İstanbul, pp. 67-74.
- Singh, S.K., Tang, W.Z. 2013. Statistical analysis of optimum Fenton oxidation conditions for landfill leachate treatment. *Waste Management*, 33(1), 81-88.
- Sun, S.-P., Li, C.-J., Sun, J.-H., Shi, S.-H., Fan, M.-H., Zhou, Q. 2009. Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3), 1052-1057.
- Sundarapandiyan, S., Chandrasekar, R., Ramanaiah, B., Krishnan, S., Saravanan, P. 2010. Electrochemical oxidation and reuse of tannery saline wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1-3), 197-203.
- Şengil, İ.A., Özacar, M. 2009. The decolorization of C.I. Reactive Black 5 in aqueous solution by electrocoagulation using sacrificial iron electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3), 1369-1376.
- Tarr, M.A. 2003. *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants: Environmental and Industrial Applications*, University of New Orleans. USA, pp. CRC Press.
- Tezcan Un, U., Koparal, A.S., Bakir Oğutveren, U. 2009. Electrocoagulation of vegetable oil refinery wastewater using aluminum electrodes. *J Environ Manage*, 90(1), 428-433.
- Tzedakis, T., Savall, A., Clifton, M.J. 1989. The electrochemical regeneration of Fenton's reagent in the hydroxylation of aromatic substrates: Batch and continuous process. *Journal of Applied Electrochemistry*, 19 (6), 911-921.
- Uğurlu, M., Gurses, A., Dogar, C., Yalcin, M. 2008. The removal of lignin and phenol from paper mill effluents by electrocoagulation. *J Environ Manage*, 87(3), 420-8.
- Un, U.T., Altay, U., Koparal, A.S., Oğutveren, U.B. 2008. Complete treatment of olive mill wastewaters by electrooxidation. *Chemical Engineering Journal*, 139(3), 445-452.
- Urriaga, A.M., Alonso, A., Ortiz, I., Daoud, J.A., El-Reefy, S.A., Ortiz, S.P.d., Gallego, T. 2000. Comparison of liquid membrane processes for the removal of cadmium from wet phosphoric acid. *J.Membrane Sci*, 164, 229-240.
- Vasudevan, S., Lakshmi, J., Jayaraj, J., Sozhan, G. 2009. Remediation of phosphate-contaminated water by electrocoagulation with aluminium, aluminium alloy and mild steel anodes. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2-3), 1480-1486.
- Wang, C.-T., Chou, W.-L., Kuo, Y.-M. 2009. Removal of COD from laundry wastewater by electrocoagulation/electroflotation. *Journal of Hazardous Materials*, 164(1), 81-86.
- Wang, Q., Lemley, A.T. 2001. Kinetic Model and Optimization of 2,4-D Degradation by Anodic Fenton treatment. *Environmental Science and Technology*, 35(22), 4509-4514.
- Wei, J., Song, Y., Tu, X., Zhao, L., Zhi, E. 2013. Pretreatment of dry-spun acrylic fiber manufacturing wastewater by Fenton process: Optimization, kinetics and mechanisms. *Chemical Engineering Journal*, 218(0), 319-326.
- Wu, D.-L., Wang, W., Guo, Q.-W., Shen, Y.-H. 2013. Combined Fenton-SBR process for bamboo industry wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 214(0), 278-284.

- Yavuz, G.G. 2011. Sert Kabuklu Meyveler/Antep Fıstığı. Tarımsal Ekonomi Ve Politika Geliştirme Enstitüsü 1303–8346.
- Yıldız, Y.S. 2003. Humik Maddeler İçeren Atık Suların Elektrokoagülasyon Metodu ile Arıtımı. in: Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Erzurum.
- Yıldız, Y.S., Koparal, A.S., Keskinler, B. 2008. Effect of initial pH and supporting electrolyte on the treatment of water containing high concentration of humic substances by electrocoagulation. Chemical Engineering Journal, 138, 63-72.
- Yılmaz, A.E. 2009. Endüstriyel Atıksulardan Elektrokoagülasyon Yöntemi İle Bor Giderimi. in: Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Erzurum.
- Zaied, M., Bellakhal, N. 2009. Electrocoagulation treatment of black liquor from paper industry. Journal of Hazardous Materials, 163(2–3), 995-1000.
- Zhang, H., Fei, C., Zhang, D., Tang, F. 2007. Degradation of 4-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method. Journal of Hazardous Materials, 145(1–2), 227-232.

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Erzurum’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Erzurum’da tamamladı. 1999 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nden 2003 yılında mezun oldu. Aynı yıl Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda yüksek lisans öğrenimine başladı ve 2007 yılında “Tavuk İşleme Sanayi Aıksularının Elektrokoagülasyon Yöntemi ile Arıtılması” isimli çalışma ile yüksek lisans öğrenimini tamamladı. Aynı yıl Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda doktora öğrenimine başladı. 2007 yılından itibaren Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır. Evli ve 1 çocuk babasıdır.