



**MEZBAHA ATIKSULARININ ELEKTROOKSİDASYON
PROSESİ İLE KESİKLİ VE SÜREKLİ SİSTEMDE
ARITIMININ İNCELENMESİ**

Dilara ÖZTÜRK

Doktora Tezi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Çevre Teknolojisi Bilim Dalı
Prof. Dr. Alper Erdem YILMAZ
Doç. Dr. Zehra ŞAPCI AYAS
2019
Her Hakkı Saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**MEZBAHA ATIKSULARININ ELEKTROOKSİDASYON
PROSESİ İLE KESİKLİ VE SÜREKLİ SİSTEMDE ARITIMININ
İNCELENMESİ**

Dilara ÖZTÜRK

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Çevre Teknolojisi Bilim Dalı**

**ERZURUM
2019**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**MEZBAHA ATIKSULARININ ELEKTROOKSİDASYON PROSESİ İLE
KESİKLİ VE SÜREKLİ SİSTEMDE ARITIMININ İNCELENMESİ**

Prof. Dr. Alper Erdem YILMAZ danışmanlığında - Doç. Dr. Zehra ŞAPCI AYAS ortak danışmanlığında, Dilara ÖZTÜRK tarafından hazırlanan bu çalışma, 26/04/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Teknolojisi Bilim Dalı'nda doktora tezi olarak **oybirliği / oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Yalçın Şevki YILDIZ

İmza :

Üye : Prof. Dr. Ömer LAÇIN

İmza :

Üye : Prof. Dr. Ergün YILDIZ

İmza :

Üye : Prof. Dr. Alper Erdem YILMAZ

İmza :

Üye : Doç. Dr. Zehra ŞAPCI AYAS

İmza :

Üye : Doç. Dr. Baybars Ali FİL

İmza :

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Şahset İRDEMEZ

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 16.05.2019 tarih ve 21/25 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

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

MEZBAHA ATIKSULARININ ELEKTROOKSİDASYON PROSESİ İLE KESİKLİ VE SÜREKLİ SİSTEMDE ARITIMININ İNCELENMESİ

Dilara Öztürk

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Çevre Teknolojisi Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Alper Erdem YILMAZ
Ortak Danışman: Doç. Dr. Zehra ŞAPCI AYAS

Bu çalışmada mezbaha atıksularının kesikli ve sürekli sistem elektrooksidasyon yöntemiyle arıtım verimini etkileyen parametreler incelenmiştir. Her iki sistem için elektipi anot (Ti/Pt) ve katot (Ti) kullanılmıştır. 40 mm x 200 mm boyutlarındaki elektrotlar arası mesafe 3 mm olarak seçilmiştir. Denemelerde 7 cm iç çap ve 22 cm derinliğe sahip ısı ceketli cam reaktör kullanılmıştır. Kesikli sistem için elde edilen optimum değerler; uygulanan akım yoğunluğu: 4,73 mA/cm², destek elektrolit türü: NaCl, destek elektrolit konsantrasyonu: 0,025 M, atıksu seyreltme oranı: 1/1; sürekli sistem için elde edilen optimum değerler; uygulanan akım yoğunluğu: 18,94 mA/cm², destek elektrolit konsantrasyonu 0,1 M NaCl, atıksu seyreltme oranı: 1/1, atıksu besleme hızı: 10 mL/dk olup her iki sistem için optimum başlangıç atıksu pH değeri atıksuyun doğal pH değeri olan 7,03 olarak bulunmuştur. Kesikli sistem ile yapılan denemelerin optimum şartlarında TAKM, TOK, KOİ, TN ve renk giderim verimleri sırasıyla %99,50, %88,03, %92,29, %93,56 ve %99,92 olarak bulunmuştur. Bu şartlardaki enerji tüketim değerleri 153,57 kW-sa/m³, 14,12 kW-sa/kg KOİ olarak hesaplanmıştır. Sürekli sistem ile yapılan denemelerin optimum şartlarında TAKM, TOK, KOİ, TN ve renk giderim verimleri sırasıyla %99,80, %96,23, %99,25, %94,74 ve %98,03 olarak bulunmuştur. Bu şartlardaki enerji tüketim değerleri 253,53 kW-sa/m³, 35,21 kW-sa/kg KOİ olarak hesaplanmıştır. Mezbaha atıksuyunun elektrooksidasyon metoduyla kesikli ve sürekli sistem ile arıtımında TAKM, KOİ, TN çıkış suyu konsantrasyonları Van Büyükşehir Belediyesi Van Su ve Kanalizasyon İdaresinin belirlemiş olduğu deşarj limitlerini sağlamıştır.

2019, 124 sayfa

Anahtar Kelimeler: Mezbaha atıksuyu, Elektrooksidasyon, Ti/Pt elektrot, Atıksu arıtımı

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

INVESTIGATION OF THE TREATMENT OF SLAUGHTERHOUSE WASTEWATERS BY ELECTROOXIDATION PROCESS WITH BATCH AND CONTINUOUS SYSTEM

Dilara ÖZTÜRK

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

Supervisor: Prof. Dr. Alper Erdem YILMAZ
Co-Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Zehra ŞAPCI AYAS

In this study, the parameters affecting the treatment efficiency of the batch and continuous system electrooxidation of slaughterhouse wastewater were investigated. Sieve type anode (Ti/Pt) and cathode (Ti) were used for both systems. In size 40 mm x 200mm electrodes have gap between them chosen as 3mm. Heat jacketed glass reactor with 7 cm inner diameter and 22 cm depth was used in the experiments. Optimum values obtained for batch system; applied current density: 4,73 mA/cm², support electrolyte type: NaCl, support electrolyte concentration: 0,025 M, wastewater dilution ratio: 1/1; optimum values for the continuous system; applied current density: 18,94 mA/cm², support electrolyte concentration 0.1 M NaCl, wastewater dilution rate: 1/1, wastewater feed rate: 10 mL/min The optimum starting wastewater for both systems pH value of the natural pH of the wastewater found to be 7,03. In optimum conditions of the experiments with batch system, TSS, TOC, COD, TN and color removal efficiencies were found as 99,50%, 88,03%, 92,29%, 93,56% and 99,92% respectively. Energy consumption values of these conditions are calculated as 153,57 kW-h/m³ and 14,12 kW-sa/kg COD. In optimum conditions of the experiments with continuous system, TSS, TOC, COD, TN and color removal efficiencies were found as 99,80%, 96,23%, 99,25%, 94,74% and 98,03% respectively. Energy consumption values of these conditions are calculated as 253,53 kW-h/m³, 35,21 kW-sa/kg COD. In the batch and continuous system treatment of slaughterhouse wastewater by electrooxidation method, TSS, COD, TN effluent concentrations have provided discharge limits determined by Van Water and Sewerage Administration of Van Metropolitan Municipality.

2019, 124 pages

Keywords: Slaughterhouse wastewater, Electrooxidation, Ti/Pt electrode, Wastewater treatment

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca her türlü imkânı sağlayarak beni motive eden, bilgi ve önerilerinden sürekli faydalandığım ve bundan sonraki yaşantımda da bilgisine daima ihtiyaç duyacağım danışman hocam, Sayın Prof. Dr. Alper Erdem YILMAZ'a

Çalışmalarım sırasında değerlendirmeleri ve destekleri sebebiyle her zaman yardımlarını gördüğüm beni yönlendiren hocalarım Sayın Prof. Dr. Recep BONCUKCUOĞLU' na, Sayın Doç. Dr. Zehra ŞAPCI AYAS' a, Sayın Prof. Dr. Nahit AKTAŞ'a, Sayın Doç. Dr. Erkan DİŞLİ'ye ve Sayın Doç. Dr. Harun AYDIN'a

Yüksek lisans eğitimimde bana hem abilik hem danışmanlık yapan, doktora çalışmalarım boyunca da bilgisini, desteğini esirgemeyen saygıdeğer hocam Doç. Dr. Tekin ŞAHAN'a

Her konuda bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen yardımları ve katkılarıyla beni yönlendiren hocalarım Sayın Doç. Dr. Baybars Ali FİL' e ve Sayın Dr. Öğr. Üy. Sinan KUL'a

Bilgi ve fikirlerine danıştığım, laboratuvar çalışmalarım için hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan, beni daima destekleyen arkadaşlarım Arş. Gör. Erdinç ALADAĞ'a, Dr. Öğr. Üyesi Pınar ILGIN'a ve Dr. Öğr. Üyesi Esin ÜNAL'a

Eğitimim için teşvik ve takdirleriyle daima yanımda olan, hiçbir konuda fedakârlıktan kaçınmayarak bugünlere gelmemi sağlayan, her türlü sevincimi ve sıkıntımı benimle paylaşarak hayatımı anlamlı kılan çok değerli Annem Nazan HALLI ve Babam Bahattin HALLI'ya

Lisansüstü eğitimimin her aşamasında yanımda olan, laboratuvar çalışmalarımda beni geç saatlere kadar bekleyen, sonsuz sabır ve desteği için eşim Metin ÖZTÜRK' e ve vaktinden çaldığım kıymetli oğlum Eymen ÖZTÜRK' e teşekkür ederim.

Dilara ÖZTÜRK

Nisan, 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1. Mezbaha Düzeni.....	4
2.1.1. Kesme	5
2.1.2. Döş Açma	5
2.1.3. Karkas ayırma yıkama	6
2.2. Mezbaha Atıksularının Özellikleri	7
2.3. Elektrokimyasal Sistemlerin Genel Özellikleri	8
2.3.1. Atıksuların arıtımında elektrokimyasal işlemler	10
2.3.1.a. Elektrokoagülasyon	10
2.3.1.b. Elektroflotasyon	14
2.3.1.c. Elektrofilitasyon	15
2.3.1.d. Elektrodializ	16
2.3.1.e. Elektrofenton	18
2.3.1.f. Elektrooksidasyon	19
3. MATERYAL VE YÖNTEM	25
3.1. Materyal.....	25
3.1.1. Kimyasal maddeler	25
3.1.2. Atıksu temini ve özelliklerinin belirlenmesi	25
3.2. Elektrooksidasyon Denemelerinin Yapıldığı Düzenekler	26
3.3. Deney Şartları ve Çalışma Aralıkları	28
3.4. Yöntem	29

3.4.1. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) analizi.....	29
3.4.2. Toplam Organik Karbon (TOK) analizi.....	30
3.4.3. Toplam Azot (TN) analizi	31
3.4.4. Renk analizi	31
3.4.5. Toplam Askıda Katı Madde (TAKM) analizi	31
3.4.6. Klorür (Cl ⁻) analizi	32
3.4.7. Diğer analizler	33
3.5. Deneysel Verilerin Hesaplanması İçin Kullanılan Eşitlikler	33
3.5.1. Giderim veriminin hesaplanması.....	33
3.5.2. Enerji tüketiminin hesaplanması	34
3.5.3. Akım yoğunluğunun hesaplanması	34
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	35
4.1. Kesikli Çalışmalar	35
4.1.1. Atıksu başlangıç pH değerinin kirleticilerin giderim verimlerine etkisi	35
4.1.2. Uygulanan akım yoğunluğunun kirleticilerin giderim verimlerine etkisi	41
4.1.3. Destek elektrolit türünün kirleticilerin giderim verimlerine etkisi.....	46
4.1.4. Destek elektrolit konsantrasyonunun kirleticilerin giderim verimlerine etkisi	49
4.1.5. Atıksu seyreltme oranının kirleticilerin giderim verimlerine etkisi	53
4.1.6. Enerji tüketim değerleri.....	57
4.1.6.a. Atıksu başlangıç pH değeri.....	57
4.1.6.b. Uygulanan akım yoğunluğu	60
4.1.6.c. Destek elektrolit türü	62
4.1.6.d. Destek elektrolit konsantrasyonu	64
4.1.6.e. Atıksu seyreltme oranı.....	66
4.2. Sürekli Çalışmalar	67
4.2.1. Atıksu başlangıç pH değerinin kirleticilerin giderim verimlerine etkisi.....	67
4.2.2. Uygulanan akım yoğunluğunun kirleticilerin giderim verimlerine etkisi	73
4.2.3. Atıksu besleme hızının kirleticilerin giderim verimlerine etkisi.....	79
4.2.4. Destek elektrolit konsantrasyonunun kirleticilerin giderim verimlerine etkisi	82
4.2.5. Atıksu seyreltme oranının kirleticilerin giderim verimlerine etkisi	88
4.2.6. Enerji tüketim değerleri.....	92
4.2.6.a. Atıksu başlangıç pH değeri.....	92

4.2.6.b. Uygulanan akım yoğunluğu	94
4.2.6.c. Destek elektrolit konsantrasyonu.....	97
4.2.6.d. Atıksu seyreltme oranı.....	100
4.2.6.e. Atıksu besleme hızı	102
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	105
5.1. Atıksu Başlangıç pH Değerinin Etkisi	105
5.2. Uygulanan Akım Yoğunluğunun Etkisi	107
5.3. Atıksu Besleme Hızının Etkisi	110
5.4. Destek Elektrolit Türünün Etkisi.....	111
5.5. Destek Elektrolit Konsantrasyonunun Etkisi	113
5.6. Atıksu Seyreltme Oranı Etkisi.....	116
KAYNAKÇA.....	120
ÖZGEÇMİŞ	125

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A	Amper
A _s	Aktif yüzey alanı (cm ²)
BOİ	Biyokimyasal oksijen ihtiyacı (mg/L)
C _t	t Anında atıksuda kalan kirletici konsantrasyonu (mg/L)
C ₀	Başlangıçta atıksudaki kirletici konsantrasyonunu (mg/L)
DC	Doğru akım
DEK	Destek elektrolit konsantrasyonu
DET	Destek elektrolit türü
E	Enerji tüketimi
E°	Standart elektromotor kuvveti (pil gerilimi)
EF	Elektrofenton
EK	Elektrokoagülasyon
EO	Elektrooksidasyon
F	Faraday sabiti
FV	Fotovoltatik hücre
I	Akım şiddeti (Amper)
J	Akım yoğunluğu (mA/cm ²)
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı (mg/L)
kW	Kilowatt
mA	Mili amper
mg	Miligram
mS	Mili siemens
n _e	Reaksiyon sırasında alınan verilen elektron
n	Anot yüzeyinde adsorbe edilmiş olan 'OH' nin sayısı
μS	Mikro siemens
OH•	Hidroksil radikali
Q	Kütlelerin etkisi
Q _a	Atıksu besleme hızı (mL/dk)
R	Organik bileşik

R_g	Gaz sabiti
$R^\bullet$	Organik radikal
R^2	Korelasyon katsayısı
S.O	Seyreltme oranı
SKM	Sabit katı madde (mg/L)
t	Zaman
T	Sıcaklık
TAKM	Toplam askıda katı madde (mg/L)
TKN	Toplam kjeldahl azotu (mg/L)
TN	Toplam azot (mg/L)
TOK	Toplam organik karbon (mg/L)
v	Reaktördeki toplam çözelti hacmi (m ³)
V	Uygulanan potansiyel fark (Volt)
η	Arıtma verimi (%)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Mezbaha düzeni	4
Şekil 2.2. Küçük baş hayvanların karkasından deri ayırma işlemi	5
Şekil 2.3. Tek kutuplu paralel bağlı (a), tek kutuplu seri bağlı (b), çift kutuplu seri bağlı (c) elektrokoagülasyon reaktörlerinin şematik gösterimi	12
Şekil 2.4. Laboratuvar ölçekli bir elektroflotasyon reaktörünün görünümü.....	15
Şekil 2.5. Tipik elektrodializ hücresi	17
Şekil 2.6. Organik bileşiklerin aktif (a, c, d ve f reaksiyonları) ve aktif olmayan (a ve b reaksiyonları) anot yüzeyinde eş zamanlı olarak anodik oksidasyonu	20
Şekil 2.7. Organik bileşiklerin ortamda klor bulunması durumunda anot yüzeyinde dolaylı anodik oksidasyonu	21
Şekil 3.1. Denemeler süresince kullanılan elek tipi anot (a) ve katotlar (b)	26
Şekil 3.2. Kesikli denemelerin yapıldığı deneysel düzenek	27
Şekil 3.3. Sürekli denemelerin yapıldığı deneysel düzenek	28
Şekil 3.4. Mohr metodu ile Cl^- tayini düzeneği (sol), renk dönüşümü (sağ)	33
Şekil 4.1. Kesikli sistemde TAKM giderim verimi üzerine atıksu başlangıç pH değerinin etkisi	35
Şekil 4.2. Atıksuyun oksidasyon başlamadan (sol 1.falkon tüpü) ve oksidasyondan sonraki denatürasyonu durumları (sol 3.,4., 5. ve 6. falkon tüpleri)	36
Şekil 4.3. Kesikli sistemde KOİ giderim verimi üzerine atıksu başlangıç pH değerinin etkisi	37
Şekil 4.4. Kesikli sistemde TOK giderim verimi üzerine atıksu başlangıç pH değerinin etkisi	38
Şekil 4.5. Kesikli sistemde TN giderim verimi üzerine atıksu başlangıç pH değerinin etkisi	39
Şekil 4.6. Kesikli sistemde renk giderim verimi üzerine atıksu başlangıç pH değerinin etkisi	40
Şekil 4.7. Kesikli sistemde atıksu başlangıç pH değerlerinin reaksiyon boyunca değişimi	40

Şekil 4.8. Kesikli sistemde TAKM gideriminin uygulanan farklı akım yoğunlukları ve farklı atıksu başlangıç pH değerleri ile değişimi.....	42
Şekil 4.9. Kesikli sistemde TOK gideriminin uygulanan farklı akım yoğunlukları ve farklı atıksu başlangıç pH değerleri ile değişimi.....	42
Şekil 4.10. Kesikli sistemde KOİ gideriminin uygulanan farklı akım yoğunlukları ve farklı atıksu başlangıç pH değerleri ile değişimi.....	43
Şekil 4.11. Kesikli sistemde TN gideriminin uygulanan farklı akım yoğunlukları ve farklı atıksu başlangıç pH değerleri ile değişimi.....	44
Şekil 4.12. Kesikli sistemde renk gideriminin uygulanan farklı akım yoğunlukları ve farklı atıksu başlangıç pH değerleri ile değişimi.....	44
Şekil 4.13. Kesikli sistemde TAKM giderim verimi üzerine destek elektrolit türünün etkisi.....	46
Şekil 4.14. Kesikli sistemde KOİ giderim verimi üzerine destek elektrolit türünün etkisi	47
Şekil 4.15. Kesikli sistemde TOK giderim verimi üzerine destek elektrolit türünün etkisi	47
Şekil 4.16. Kesikli sistemde TN giderim verimi üzerine destek elektrolit türünün etkisi	48
Şekil 4.17. Kesikli sistemde renk giderim verimi üzerine destek elektrolit türünün etkisi	48
Şekil 4.18. Kesikli sistemde TAKM giderim verimi üzerine destek elektrolit konsantrasyonunun etkisi	50
Şekil 4.19. Kesikli sistemde TOK giderim verimi üzerine destek elektrolit konsantrasyonunun etkisi	51
Şekil 4.20. Kesikli sistemde KOİ giderim verimi üzerine destek elektrolit konsantrasyonunun etkisi	51
Şekil 4.21. Kesikli sistemde TN giderim verimi üzerine destek elektrolit konsantrasyonunun etkisi	52
Şekil 4.22. Kesikli sistemde renk giderim verimi üzerine destek elektrolit konsantrasyonunun etkisi	53
Şekil 4.23. Kesikli sistemde TAKM giderim verimi üzerine atıksu seyreltme oranının etkisi.....	54

Şekil 4.24. Kesikli sistemde TOK giderim verimi üzerine atıksu seyreltme oranının etkisi	55
Şekil 4.25. Kesikli sistemde KOİ giderim verimi üzerine atıksu seyreltme oranının etkisi	55
Şekil 4.26. Kesikli sistemde TN giderim verimi üzerine atıksu seyreltme oranının etkisi	56
Şekil 4.27. Kesikli sistemde renk giderim verimi üzerine atıksu seyreltme oranının etkisi	56
Şekil 4.28. Kesikli sistemde m ³ atıksu başına harcanan enerji tüketiminin farklı atıksu başlangıç pH değerleri ile değişimi	58
Şekil 4.29. Kesikli sistemde m ³ atıksu başına harcanan enerji tüketiminin farklı atıksu başlangıç pH değerleri ve uygulanan farklı akım yoğunlukları ile değişimi	58
Şekil 4.30. Kesikli sistemde giderilen kg KOİ başına tüketilen enerji değerlerinin farklı atıksu başlangıç pH değerleri ile değişimi.....	59
Şekil 4.31. Kesikli sistemde m ³ atıksu başına harcanan enerji tüketiminin 7,03 sabit atıksu başlangıç pH değerinde uygulanan farklı akım yoğunlukları ile değişimi	60
Şekil 4.32. Kesikli sistemde giderilen kg KOİ başına tüketilen enerji değerlerinin uygulanan farklı akım yoğunlukları ile değişimi	61
Şekil 4.33. Kesikli sistemde m ³ atıksu başına harcanan enerji tüketiminin farklı destek elektrolitler ile değişimi	63
Şekil 4.34. Kesikli sistemde giderilen kg KOİ başına tüketilen enerji değerlerinin farklı destek elektrolitler ile değişimi.....	63
Şekil 4.35. Kesikli sistemde m ³ atıksu başına harcanan enerji tüketiminin farklı destek elektrolit konsantrasyonları ile değişimi	64
Şekil 4.36. Kesikli sistemde giderilen kg KOİ başına tüketilen enerji değerlerinin farklı destek elektrolit konsantrasyonları ile değişimi	65
Şekil 4.37. Kesikli sistemde m ³ atıksu başına harcanan enerji tüketiminin farklı atıksu seyreltme oranları ile değişimi.....	66
Şekil 4.38. Kesikli sistemde giderilen kg KOİ başına tüketilen enerji değerlerinin farklı atıksu seyreltme oranları ile değişimi	67

Şekil 4.39. Sürekli sistemde TAKM giderim verimi üzerine atıksu başlangıç pH değerinin etkisi	68
Şekil 4.40. Sürekli sistemde TOK giderim verimi üzerine atıksu başlangıç pH değerinin etkisi	69
Şekil 4.41. Sürekli sistemde KOİ giderim verimi üzerine atıksu başlangıç pH değerinin etkisi	69
Şekil 4.42. Sürekli sistemde TN giderim verimi üzerine atıksu başlangıç pH değerinin etkisi	70
Şekil 4.43. Sürekli sistemde renk giderim verimi üzerine atıksu başlangıç pH değerinin etkisi	71
Şekil 4.44. Sürekli sistemde atıksu başlangıç pH değerlerinin reaksiyon boyunca değişimi	72
Şekil 4.45. Sürekli sistemde sabit pH 3 başlangıç atıksu değerinde giderim verimleri üzerine uygulanan farklı akım yoğunluklarının etkisi.....	73
Şekil 4.46. Sürekli sistemde sabit pH 5 başlangıç atıksu değerinde giderim verimleri üzerine uygulanan farklı akım yoğunluklarının etkisi.....	74
Şekil 4.47. Sürekli sistemde sabit pH 7,03 (doğal) başlangıç atıksu değerinde giderim verimleri üzerine uygulanan farklı akım yoğunluklarının etkisi	75
Şekil 4.48. Sürekli sistemde sabit pH 8 başlangıç atıksu değerinde giderim verimleri üzerine uygulanan farklı akım yoğunluklarının etkisi.....	76
Şekil 4.49. Sürekli sistemde sabit pH 9 başlangıç atıksu değerinde giderim verimleri üzerine uygulanan farklı akım yoğunluklarının etkisi.....	77
Şekil 4.50. Sürekli sistemde sabit 4,73 mA/cm ² akım yoğunluğunda giderim verimleri üzerine farklı atıksu besleme hızlarının etkisi	79
Şekil 4.51. Sürekli sistemde sabit 9,47 mA/cm ² akım yoğunluğunda giderim verimleri üzerine farklı atıksu besleme hızlarının etkisi	80
Şekil 4.52. Sürekli sistemde sabit 14,20 mA/cm ² akım yoğunluğunda giderim verimleri üzerine farklı atıksu besleme hızlarının etkisi	81
Şekil 4.53. Sürekli sistemde sabit 18,94 mA/cm ² akım yoğunluğunda giderim verimleri üzerine farklı atıksu besleme hızlarının etkisi	81
Şekil 4.54. Sürekli sistemde sabit 4,73 mA/cm ² akım yoğunluğunda TAKM giderim verimi üzerine destek elektrolit konsantrasyonunun etkisi	83

Şekil 4.55. Sürekli sistemde sabit 4,73 mA/cm ² akım yoğunluğunda TOK giderim verimi üzerine destek elektrolit konsantrasyonunun etkisi	83
Şekil 4.56. Sürekli sistemde sabit 4,73 mA/cm ² akım yoğunluğunda KOİ giderim verimi üzerine destek elektrolit konsantrasyonunun etkisi	84
Şekil 4.57. Sürekli sistemde sabit 4,73 mA/cm ² akım yoğunluğunda TN giderim verimi üzerine destek elektrolit konsantrasyonunun etkisi	85
Şekil 4.58. Sürekli sistemde sabit 4,73 mA/cm ² akım yoğunluğunda renk giderim verimi üzerine destek elektrolit konsantrasyonunun etkisi	85
Şekil 4.59. Sürekli sistemde sabit 0,1 M NaCl varlığında giderim verimleri üzerine farklı akım yoğunluklarının etkisi	86
Şekil 4.60. Sürekli sistemde klorür giderim verimi üzerine farklı akım yoğunluklarının etkisi	87
Şekil 4.61. Sürekli sistemde TAKM giderim verimi üzerine atıksu seyreltme oranının etkisi	88
Şekil 4.62. Sürekli sistemde TOK giderim verimi üzerine atıksu seyreltme oranının etkisi	89
Şekil 4.63. Sürekli sistemde KOİ giderim verimi üzerine atıksu seyreltme oranının etkisi	89
Şekil 4.64. Sürekli sistemde TN giderim verimi üzerine atıksu seyreltme oranının etkisi	90
Şekil 4.65. Sürekli sistemde renk giderim verimi üzerine atıksu seyreltme oranının etkisi	91
Şekil 4.66. Sürekli sistemde m ³ atıksu başına harcanan enerji tüketimin farklı atıksu başlangıç pH değerleri ile değişimi	92
Şekil 4.67. Sürekli sistemde giderilen kg KOİ başına tüketilen enerji değerlerinin 4,73 mA/cm ² sabit akım yoğunluğunda farklı atıksu başlangıç pH değeri ile değişimi	93
Şekil 4.68. Sürekli sistemde m ³ atıksu başına harcanan enerji tüketimin farklı atıksu başlangıç pH değerleri ve uygulanan farklı akım yoğunlukları ile değişimi	94

Şekil 4.69. Sürekli sistemde m^3 atıksu başına harcanan enerji tüketiminin 7,03 sabit atıksu başlangıç pH değerinde uygulanan farklı akım yoğunlukları ile değişimi	95
Şekil 4.70. Sürekli sistemde giderilen kg KOİ başına tüketilen enerji değerlerinin uygulanan farklı akım yoğunlukları ile değişimi	95
Şekil 4.71. Sürekli sistemde m^3 atıksu başına harcanan enerji tüketiminin uygulanan farklı akım yoğunlukları ile değişimi	96
Şekil 4.72. Sürekli sistemde m^3 atıksu başına harcanan enerji tüketiminin farklı destek elektrolit konsantrasyonları ile değişimi	98
Şekil 4.73. Sürekli sistemde giderilen kg KOİ başına tüketilen enerji değerlerinin farklı destek elektrolit konsantrasyonları ile değişimi	98
Şekil 4.74. Sürekli sistemde m^3 atıksu başına harcanan enerji tüketiminin sabit 0,1 M NaCl varlığında uygulanan farklı akım yoğunlukları ile değişimi	99
Şekil 4.75. Sürekli sistemde m^3 atıksu başına harcanan enerji tüketiminin farklı atıksu seyreltme oranları ile değişimi.....	101
Şekil 4.76. Sürekli sistemde giderilen kg KOİ başına tüketilen enerji değerlerinin farklı atıksu seyreltme oranları ile değişimi	102
Şekil 4.77. Sürekli sistemde m^3 atıksu başına harcanan enerji tüketiminin farklı atıksu besleme hızları ve farklı uygulanan akım yoğunlukları ile değişimi	103
Şekil 4.78. Sürekli sistemde giderilen kg KOİ başına tüketilen enerji değerlerinin farklı atıksu besleme hızları ve farklı uygulanan akım yoğunlukları ile değişimi	103
Şekil 5.1. Sürekli sistemde sabit 0,1 M NaCl varlığında uygulanan farklı akım yoğunluklarının klorür giderimi üzerindeki etkisi	115

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Mezbaha proseslerinden kaynaklanan atıksuların karakterizasyonu	6
Çizelge 2.2. Literatürde çalışılan mezbaha atıksularının karakteristiği	7
Çizelge 2.3. Hayvan kesimi yan ürünleri işleme ve benzeri tesisler için alıcı ortama deşarj standartları	8
Çizelge 2.4. Elektrokoagülasyon prosesinde meydana gelen reaksiyonlar	11
Çizelge 2.5. Elektrokoagülasyon prosesinin avantaj ve dezavantajları	13
Çizelge 2.6. Elektroflotasyon prosesinde meydana gelen reaksiyonlar.....	14
Çizelge 2.7. Elektrofenton prosesinde meydana gelen reaksiyonlar	18
Çizelge 2.8. Elektrooksidasyon prosesinde meydana gelen reaksiyonlar.....	22
Çizelge 2.9. Elektrooksidasyon prosesinin avantaj ve dezavantajları	24
Çizelge 3.1. Çalışılan atıksuyun karakterizasyon sonuçları.....	25
Çizelge 3.2. Kesikli denemelerde prosese etki eden parametrelerin çalışma aralıkları ve sabit tutulan değişkenler.....	28
Çizelge 3.3. Sürekli denemelerde prosese etki eden parametrelerin çalışma aralıkları ve sabit tutulan değişkenler.....	29
Çizelge 3.4. KOİ analizleri için kullanılan çözeltilerin hazırlanması.....	29
Çizelge 3.5. Stok organik karbon çözeltisi ve fosforik asit çözeltisinin hazırlanması ...	30
Çizelge 4.1. Kesikli sistemde sabit 0,1 M konsantrasyonlardaki farklı destek elektrolit türlerinin giderim verimlerine etkisi.....	49
Çizelge 4.2. Kesikli sistemde farklı atıksu seyreltme oranlarının giderim verimlerine etkisi	57
Çizelge 4.3. Kesikli sistemde enerji tüketimleri üzerine farklı atıksu başlangıç pH değerlerinin etkisi	59
Çizelge 4.4. Kesikli sistemde enerji tüketimleri üzerine uygulanan farklı akım yoğunluklarının etkisi	62
Çizelge 4.5. Kesikli sistemde enerji tüketimleri üzerine sabit 0,01 M konsantrasyonlardaki farklı destek elektrolit türlerinin etkisi	62
Çizelge 4.6. Kesikli sistemde enerji tüketimleri üzerine farklı NaCl konsantrasyonlarının etkisi	65

Çizelge 4.7. Kesikli sistemde enerji tüketimleri üzerine farklı atıksu seyreltme oranlarının etkisi	66
Çizelge 4.8. Sürekli sistemde giderim verimleri üzerine farklı atıksu başlangıç pH değerlerinin ve farklı akım yoğunluklarının etkisi	78
Çizelge 4.9. Sürekli sistemde farklı atıksu seyreltme oranlarının giderim verimlerine etkisi	91
Çizelge 4.10. Sürekli sistemde 4,73 mA/cm ² sabit akım yoğunluğunda enerji tüketimleri üzerine farklı atıksu başlangıç pH değerlerinin etkisi.....	94
Çizelge 4.11. Sürekli sistemde enerji tüketimleri üzerine 7,03 sabit atıksu başlangıç pH değerinde farklı akım yoğunluklarının etkisi.....	97
Çizelge 4.12. Sürekli sistemde 4,73 mA/cm ² sabit akım yoğunluğunda enerji tüketimleri üzerine farklı NaCl konsantrasyonlarının etkisi	100
Çizelge 4.13. Sürekli sistemde enerji tüketimleri üzerine farklı atıksu seyreltme oranlarının etkisi	100
Çizelge 4.14. Sürekli sistemde enerji tüketimleri üzerine farklı atıksu besleme hızlarının ve uygulanan farklı akım yoğunluklarının etkisi	104
Çizelge 5.1. Kesikli sistemde giderim verimi üzerine farklı atıksu başlangıç pH değerlerinin ve farklı akım yoğunluklarının etkisinin incelenmesi	105
Çizelge 5.2. Sürekli sistemde giderim verimi üzerine farklı atıksu başlangıç pH değerlerinin ve farklı akım yoğunluklarının etkisinin incelenmesi	106
Çizelge 5.3. Kesikli sistemde enerji tüketim değerleri üzerine uygulanan farklı akım yoğunluklarının ve farklı atıksu başlangıç pH değerlerinin etkisinin incelenmesi	108
Çizelge 5.4. Sürekli sistemde enerji tüketim değerleri üzerine uygulanan farklı akım yoğunluklarının farklı atıksu başlangıç pH değerlerinin etkisinin incelenmesi	109
Çizelge 5.5. Sürekli sistemde giderim verimleri ve enerji tüketimleri üzerine farklı atıksu besleme hızlarının ve farklı akım yoğunluklarının etkisinin incelenmesi	110
Çizelge 5.6. Kesikli sistemde giderim verimleri ve enerji tüketimleri üzerine farklı destek elektrolit türlerinin ve farklı destek elektrolit konsantrasyonlarının etkisinin incelenmesi	111

Çizelge 5.7. Sürekli sistemde 4,73 mA/cm ² sabit akım yoğunluğunda giderim verimleri ve enerji tüketimleri üzerine farklı NaCl konsantrasyonlarının etkisinin incelenmesi	114
Çizelge 5.8. Sürekli sistemde giderim verimleri ve enerji tüketimleri üzerine sabit 0,1 M NaCl konsantrasyonunda farklı akım yoğunluklarının etkisinin incelenmesi	114
Çizelge 5.9. Kesikli sistemde giderim verimleri ve enerji tüketimleri üzerine farklı atıksu seyreltme oranlarının etkisinin incelenmesi	116
Çizelge 5.10. Sürekli sistemde giderim verimleri ve enerji tüketimleri üzerine farklı atıksu seyreltme oranlarının etkisinin incelenmesi.....	117

1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun artması ve hızlı sanayileşme nedeniyle yoğun kirlilik tehdidi altındaki çevrenin korunması kritik önem taşımaktadır. Çevrenin doğal yapısının, bileşiminin bozulması ve değişmesi sonucu tüm canlı hayatın olumsuz yönde etkilenmesi durumu çevre kirlenmesi olarak tanımlanmaktadır. Çevre kirliliğine sebep olan etmenler doğal ve insan faaliyetleri sonucu oluşmaktadır. Doğal etmenler: Depremler, volkanik patlamalar, seller gibi doğadan kaynaklanan etmenlerdir. İnsan faaliyetlerinden kaynaklanan etmenler: Evler, iş yerleri ve taşıt araçlarında petrol, kalitesiz kömür gibi fosil yakıtların aşırı ve bilinçsiz tüketilmesi, endüstriyel ve evsel atıkların alıcı ortama arıtıma tabi tutulmadan deşarj edilmesi, kimyasal ve biyolojik silahların kullanılması, insan faaliyetleri sonucu oluşan orman yangınları, ağaçların kesilmesi, bilinçsiz ve zamansız avlanmalar, tarım ilaçları, böcek öldürücüler, soğutucu ve spreylerde zararlı gazlar üretilip kullanılması, nükleer silahlar, nükleer reaktörler ve nükleer denemeler gibi etmenlerle radyasyon yayılması olarak sıralanabilir. Endüstriyel atıksular, çeşitli organik veya inorganik kirleticiler içerebilir. Et insan beslenmesinin temel diyetinde olduğu için mezbahalar endüstrilerin geniş bir bölümünü oluşturmaktadır. Mezbahalar, hayvanların kesilmesi ve kesimhane tesislerinin temizliği faaliyetleri sonucu; organik bileşikler, askıda katı madde, yağ, kan, protein ve selüloz, kolloidal maddeler, azot, fosfor, deterjan, yağ ve gres içeren üretim içi ve üretim dışı birimlerden önemli miktarda atıksu üretmektedir. Ayrıca bu atıksular, antibiyotikler ve aşılar nedeniyle eser miktarlarda ilaç kalıntılarına sahiptir. Bu tür atıksular arıtılmadan alıcı ortama deşarj edilirse, çözünmüş oksijen seviyesini ve güneş ışığının penetrasyonunu azaltabilir, çökebilir katılar alıcı ortamın dip tabakasında birikerek zamanla sedimentasyona sebep olur ve biyolojik hayatı olumsuz etkileyebilirler. Bu nedenle atıksuların alıcı ortama verilmeden önce arıtılması gerekmektedir.

Kimyasal oksidasyon, kimyasal çöktürme, membran filtrasyonu, ters ozmos, aerobik reaktörler gibi biyolojik sistemler, yukarı akışlı çamur yataklı anaerobik reaktörler, anaerobik membran biyoreaktörleri, adsorpsiyon, elektrokimyasal ileri oksidasyon,

elektro-fenton (EF) ve elektrokoagülasyon prosesleri gibi birçok yöntem atıksu arıtımında kullanılmaktadır. Yaygın olarak, mezbaha atıksuyunun arıtımında aktif çamur, stabilizasyon havuzları, aerobik ve anaerobik reaktörler gibi biyolojik prosesler kullanılmaktadır. Bu prosesler genel itibari ile toksik olmayan atıksuları arıtmada başarılı olmasına ve ekonomik olmasına rağmen, genellikle uzun bir hidrolik kalış süresi, kurulum için geniş alan ihtiyacı ve büyük miktarlarda oluşturulan çamur gibi dezavantajlara sahiptir. Elektrokimyasal teknolojiler diğer teknolojilerle karşılaştırıldığında, çok fazla enerji tüketirler, ancak daha verimli ve kurulumunun daha kolay oldukları söylenebilir. Maliyet konusunda son zamanlarda yapılan çalışmalarla elektrokimyasal reaktörlerin, fotovoltaiik hücreler (FV) gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilebilen doğru akım ile kullanılabilirdiğini söylemek mümkündür. Literatürde benzer kullanımlar bildirilmiştir (Emamjomeh and Sivakumar 2009; Alvarez-Guerra *et al.* 2011; Sumathi *et al.* 2008; Ortiz *et al.* 2008; Ortiz *et al.* 2007).

Elektrooksidasyon (EO), biyolojik olarak parçalanabilirliği zor olan kirleticilerin çözünmeyen elektrotlar kullanılarak elektrik akımı yardımı ile kolay parçalanabilir maddelere dönüşmesi ya da CO₂ ve H₂O gibi son ürünlere dönüştürülmesi esasına dayanır. Organik ve zararlı kirleticiler temel olarak doğrudan anodik reaksiyon ile hidroksil radikalleri (OH•) gibi aktif oksijen ile veya elektrooksidasyon sırasında klor, hipoklorit ve ozon gibi oksidanların üretimi ile dolaylı anodik oksidasyon yoluyla parçalanır. Dolaylı oksidasyonda ara ve son ürün olarak klorlu organik bileşiklerin oluşması, bu teknolojinin uygulama alanlarını sınırlar. Oksidasyon işleminin süresi; kirleticilerin konsantrasyonuna, kullanılan destek elektrolitin türü ve konsantrasyonuna, atıksuyun pH'sına, elektrotların türü ve yüzey alanına, uygulanan akım yoğunluğuna bağlı olarak değişmektedir. EO'da aktif rol alan elektrot anotdur. Bu sebeple anodun katalitik aktivitesi oldukça önemlidir. Grafit, bor katkılı elmas, platin ve kaplanmış titanyum anotlar, EO işleminde en çok kullanılan elektrotlardır.

Bu çalışmanın amacı, yüksek konsantrasyonlarda organik kirlilik içeren mezbaha atıksularının elektrokimyasal arıtım proseslerinden biri olan elektrooksidasyon yöntemi ile kesikli ve sürekli sistemde Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), Toplam Organik Karbon

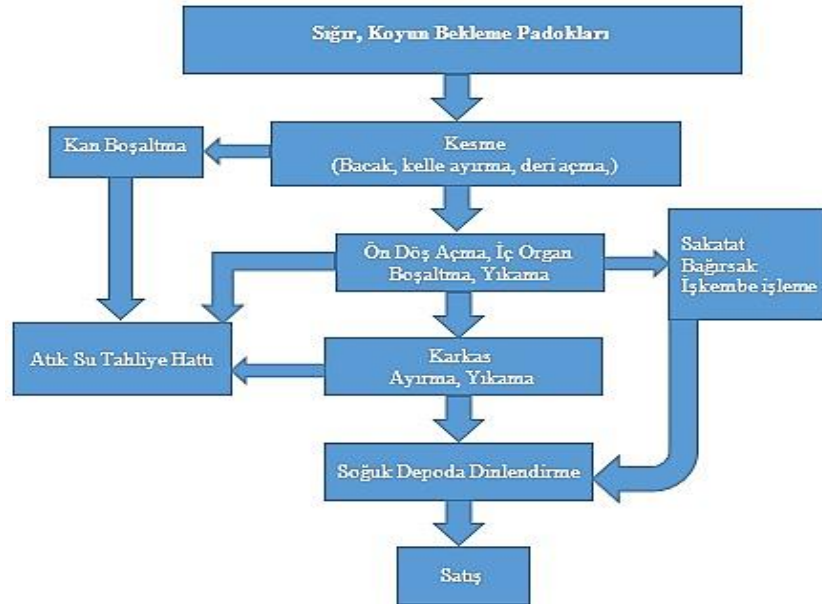
(TOK), Toplam Azot (TN), Toplam Askıda Katı madde (TAKM) ve renk giderim veriminin incelenmesi ve bu giderim verimlerine etki eden etki eden atıksu başlangıç pH değeri, uygulanan akım yoğunluğu, destek elektrolit türü, destek elektrolit konsantrasyonu, atıksu seyreltme oranı ve atıksu debisi gibi operasyonel parametrelerin etkilerini incelemektir. Çalışmalarda Van ilinde bulunan büyükbaş ve küçükbaş hayvan kesiminin yapıldığı bir mezbahadan alınan atıksular kullanılmıştır.



2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Mezbaha Düzeni

Et endüstrisinde en önemli hususların başında temiz, sağlıklı, kaliteli et ve et mamullerini tüketiciye ulaştırmak gelir. Bu sektörde temizlik konusu, gıda endüstrisinin diğer kolları gibi ürün kalitesinin bir göstergesi olarak kabul edilmektedir. Hatta üretimin doğal bir neticesi olsa da mezbaha tesislerinde en sık karşılaşılan sorunlardan biri olan kötü kokunun tesis etrafına yayılmaması için değişik önlemler alınmaktadır (Erarslan, 2006). Tesislerde oluşan atıklar mikroorganizma faaliyetleri için uygun ortam oluşturmaktadır. Bu nedenle tesislerde oluşan atıkların bertaraf edilmesinde ve temizlenmesinde bol miktarda su tüketimine ihtiyaç duyulmaktadır. Kesimhanedeki üretim düzeni barındırma ile başlayıp, kesimle elde edilen karkasın ve ortaya çıkan ürünlerin işlendiği bir dizi işlemi kapsamaktadır. Kesimhanenin düzeni Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1. Mezbaha düzeni

2.1.1. Kesme

Kesimden önce hayvanlar padoklarda toplanır. Kesme işleminde hayvanlar mekanik yöntemlerle kelle kısmından ayrılır ve öldürülür. Kesimden sonra da kanın iyice akıtılması için bir süre beklenir, ilk atıksu burada çıkar. Kesim işlemi aralarında yıkama yapılır. Bu işlem basınçlı su ile yerlerin ve kanalların yıkanmasıdır. Kesimhaneden çıkan tüm atıksular ayrı tahliye kanallarından tek bir toplama kuyusunda birleşmektedir.

2.1.2. Döş Açma

Hayvanın parçalanmasından önce derisi karkasından ayrılır (Şekil 2.2). Ardından karkasın yarılarak tüm iç organların alınması ve bunların yenilebilir-yenilemez olarak ayrılması işlemi uygulanır. Bu şekilde temizlenen karkas ve bazı iç organlar soğutmaya gönderilmeden önce yıkanmaktadır. İşkembe ve bağırsakların içlerinin temizlenmesi de burada gerçekleşmektedir. Yenilmeyen sakatatlar, bağırsakların içinden çıkan hayvan dışkıları ve diğer atıklar susuzlaştırılmak üzere sıkıştırılmakta ve üzerlerine sönmemiş kireç serpilerek katı atık depolama sahasına gönderilmektedir.



Şekil 2.2. Küçük baş hayvanların karkasından deri ayırma işlemi

2.1.3. Karkas ayırma yıkama

Karkasın satış için parçalanıp, kemiklerin ayrılması işlemidir. Hayvanlar tüm karkas, yarım veya çeyrek karkas olarak satışa sunulmaktadır. Parçalama sonucu ortaya çıkan et kırpıntıları ve kemikler susuzlaştırılmak üzere sıkıştırılmakta ve mikrobiyolojik faaliyetleri ve kontaminasyonu engellemek amacıyla üzerlerine sönmemiş kireç serpilerek katı atık depolama sahasına gönderilmektedir. Son olarak temizlenmiş, parçalanmış karkas tazyikli su ile yıkanarak soğuk hava depolarında satışa sunulmak üzere dinlendirilmektedirler.

Bir mezbaha tesisinde bulunan her bir prosten kaynaklanan atıksuyun tipik karakteristiği Çizelge 2.1’de verilmiştir (Erarslan 2006).

Çizelge 2.1. Mezbaha proseslerinden kaynaklanan atıksuların karakterizasyonu (Erarslan 2006)

Proses	Parametreler				
	BOİ ₅ (mg/L)	AKM (mg/L)	TKN (mg/L)	NH ₃ (mg/L)	Yağ-Gres (mg/L)
Kesme	825	220-320	140	6	-
Kan ve Kanal Suyu	32 000- 44 800	3 690- 191 200	5 605	205	-
Sindirim atıkları	28240	-	-	-	-
Bağırsak yıkama	13 200	15120	686-1 100	43	5 220
Et parçalama	520	610	36	2,5	-

Verilerden görüleceği üzere her bir üniteden çıkan atıksuyun kirlilik yükü farklıdır. Kan ve kanal suyu, bağırsakların yıkanması ve sindirim atıklarından oluşan atıksu, BOİ ve KOİ üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Ayrıca yağ ve gresin bağırsak yıkama prosesinden çıkan atıksuda önemli konsantrasyonda olması dikkat çekmektedir.

2.2. Mezbaha Atıksularının Özellikleri

Mezbaha atıksuyu, kompozisyonu açısından genellikle değişmezken kirleticilerin konsantrasyonları kesilen hayvan sayısına göre değişiklik göstermektedir. Literatürde çalışılan birkaç mezbaha atıksuyunun karakterizasyonu Çizelge 2.2’de verilmiştir. Bu atıksular, kesim prosesinde bulunan yağ, protein ve liflerin kompleks kompozisyonu nedeniyle dünya çapında zararlı sayılır (Wu and Mittal 2012). Kirilenmenin büyük bir kısmı kan, mide ve bağırsak içeriğinden kaynaklanır. Ayrıca bu atıksular yüksek seviyede organik madde, patojenik ve patojenik olmayan mikroorganizmalar, beslenme şekillerine göre ağır metal, veteriner faaliyetleri sonucu ilaç artıkları ve kesimhanenin temizlik faaliyetlerinde kullanılan deterjanlar ve dezenfektanlar içerir (Massé and Masse 2000; Debik ve Coskun 2009). Bu sebeple bu tür atıksular alıcı ortama deşarj edilmeden önce arıtıma tabi tutularak atıksuyun deşarj standartlarına uygunluğu sağlanmalıdır. Çizelge 2.3’te Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliğine (SKKY) göre bu tür atıksular için deşarj standartları verilmiştir (Resmî Gazete 2009).

Çizelge 2.2. Literatürde çalışılan mezbaha atıksularının karakteristiği

Parametreler	(Caixeta <i>et al.</i> 2002)	(Al-Mutairi <i>et al.</i> 2004)	(Bustillo-Lecompte <i>et al.</i> 2014)	(Bustillo-Lecompte and Mehrvar 2015)
pH	6,3 – 6,6	6,2 – 7,4	4,8 – 8,10	6,0 – 6,9
Bulanıklık (FAU)	90 – 130	20 – 26	200 – 300	271 – 279
Renk (mg/L Pt)	-	-	175 – 400	178 – 391
Yağ ve gres (mg/L)	40 – 600	9 – 27	-	-
Asidite (mg/L CaCO ₃)	900 – 1 780	-	-	-
KOİ (mg/L)	2 000 – 6 200	856 – 1 344	500 – 15 900	527 – 15 256
BOİ ₅ (mg/L)	1300 – 2 300	-	150 – 4 635	200 – 8 231
TOK (mg/L)	-	-	70 – 1 200	72,5 – 1 718
TAKM (mg/L)	850 – 6 300	1310 – 1690	270 – 6 400	0,39 – 9 998
UAKM (mg/L)	660 – 5 250	-	-	-
SKM (mg/L)	340 – 1 400	-	-	-
Toplam N (mg/L)	-	-	50 – 841	60 – 339
Org. N (mg/L)	50 – 210	-	-	-
TKN (mg/L)	-	110 – 230	-	-
NH ₃ -N (mg/L)	20 – 30	-	-	-
Toplam P (mg/L)	15 – 40	-	25 – 200	25,7 – 75,9
PO ₄ -P (mg/L)	-	-	20 – 100	30,1 – 77,3
K ⁺ (mg/L)	-	-	0,01 – 100	0,01 – 0,06

Çizelge 2.3. Hayvan kesimi yan ürünleri işleme ve benzeri tesisler için alıcı ortama deşarj standartları (SKKY; Resmî Gazete, 2009)

Parametre	Temsili anlık veya 2 saatlik kompozit numune
KOI (mg/L)	200
TAKM mg/L)	100
Yağ ve gres (mg/L)	30
pH	6-9

2.3. Elektrokimyasal Sistemlerin Genel Özellikleri

Elektrokimya, maddenin elektrik enerjisi ile etkileşimi sonucu ortaya çıkan kimyasal dönüşümler ile fiziksel değişiklikleri ve kimyasal enerjinin elektrik enerjisine çevrilmesini inceleyen bilim dalıdır. Benjamin Franklin 1747 yılında elektrik akımını açıklamak için elektriksel akış kavramını ileri sürmüştü ve elektriğin bir cisimden diğerine aktığını belirtmiştir. Bugün bile artı işaretli elektriğin elektriksel akışkan alan, eksi işaretli elektriğin ise elektriksel akışkan salan maddelerde ortaya çıktığı varsayılmıştır.

Elektroliz, elektrik akımı yardımıyla, bir sıvı içinde çözünmüş kimyasal bileşiklerin ayrıştırılması işlemidir. Elektrik sözcüğü ile açığa çıkarma anlamındaki yunanca sözcüğü lysis sözcüğü İngiliz bilim adamı Michael Faraday tarafından birleştirilerek elektrik ile ayırma anlamındaki elektroliz sözcüğü ortaya atılmıştır. Çözeltiyi iletken hale getiren bileşene elektrolit, çözeltiliye daldırıldığında yüzeylerinde kimyasal dönüşümlerin olduğu katı maddelere elektrot, indirgenmenin olduğu elektroda katot, yükseltgenmenin olduğu elektroda anot, çözeltilideki yüklü taneciklere iyon, artı yüklü iyonların elektroliz esnasında katoda doğru hareket etmeleri nedeniyle onlara katyon, eksi yüklü iyonlara ise anyon denmektedir. Anot ve katotta genellikle metal, karbon veya bir yarı iletken elektrot kullanılmaktadır.

Elektrolitik çözeltilerin termodinamiği ve iletkenliği yanında kimyasal ve elektriksel enerjilerin birbirine dönüşümü elektrokimya içinde yer alır. 1833 yılında Michael Faraday tarafından bulunmuş olan, elektrokimyasal reaksiyonlarda hücreden geçen

elektrik miktarıyla kimyasal değişme arasındaki ilişkiye göre elektrotlarda açığa çıkan maddelerin kütleleri, devreden geçen yük miktarıyla orantılıdır. Bu sebeple elektrokimyasal hücrelerde elektronlar, reaksiyona giren maddeler ve oluşan ürünler gibi değerlendirilip hesaplama yapılabilir. Elektrik yükü ise 1 A'lık bir akımın 1 saniyede taşıdığı elektrik yükü 1 C (coulomb) olup, 1 mol elektronun taşıdığı yük 96485 C yani 1 F (Faraday) olarak bilinmektedir (Baker 1991; Fil 2014; Kul 2015).

Kimyasal enerjiyi, elektrik enerjisine dönüştüren düzeneklere elektrokimyasal pil denir. Pil gerilimi, elektromotor kuvveti (emk) veya elektrokimyasal hücre potansiyeli olarak adlandırılan gerilim farkının değeri reaksiyonun bileşenlerine, sıcaklığa ve derişime bağlıdır. Elektrokimyasal hücre potansiyelinin birimi volt (V) olup, değeri elektrolit hacmine ve elektrotların boyutlarına bağlı olarak değişmez. Redoks reaksiyonlarının elektrokimyasal hücre potansiyelleri, hücreyi oluşturan yarı-reaksiyonların elektrot gerilimleri kullanılarak hesaplanabilir. Kendiliğinden yürüyen tepkimeler için sabit sıcaklık ve sabit basınçta $\Delta G < 0$ olacağından $E > 0$ olur. Yani sağ yarı hücrenin elektrot potansiyeli sol yarı hücrenin elektrot potansiyelinden daha büyüktür. Elektrokimyasal hücre potansiyelinin negatif olması reaksiyonun var olan koşullarda istemsiz olduğunu gösterir. Standart elektrokimyasal hücre potansiyeli elektrot gerilimleri dikkate alınarak hesaplandığından sadece basınç, derişimler ve sıcaklık için geçerlidir (Türk 1999). Bir elektrokimyasal hücrenin elektrokimyasal hücre potansiyelini hesaplamak için Nernst eşitliği olarak bilinen eşitlik kullanılabilir (Brett and Brett 1993; Türk 1999).

$$E = E^{\circ} - \frac{2,303 \times R \times T}{n \cdot F} \log Q \quad (2.1)$$

Burada; E° : Standart elektrokimyasal hücre potansiyeli, R: İdeal gaz sabiti, T: Mutlak sıcaklık, F: Faraday sabiti, n: Reaksiyon sırasında alınan verilen elektron sayısı, Q: Kütlelerin etkisi olarak ifade edilmektedir.

Son zamanlarda gerek su gerekse atıksu arıtımında elektrokimyasal arıtım metotları, kolay uygulanabilmeleri, basit işletme şartları ve yüksek arıtım verimi sağlamaları sebebiyle kullanımları yaygınlaşmaktadır.

Elektrokimyasal atıksu arıtım proseslerini birbirinden ayıran en önemli özellik kirleticilerin giderilmesini sağlayan elektrokimyasal prosesin şekli ve yapısıdır. Bu durumu belirleyen kullanılan elektrotların özellikleridir (Koğan 2009). Elektrokimyasal atıksu arıtımında en çok elektrooksidasyon (EO), elektroflotasyon (EF) ve elektrokoagülasyon (EK) prosesleri kullanılmaktadır. Bu prosesler birlikte veya tek olarak bir sistem içerisinde olabilir. Atıksuda bulunan kirleticiler EO prosesi ile okside olarak daha kolay parçalanabilir formlara dönüşebilmekte, EK ile çözünen metal elektrotlardan çözünen metal iyonları ortam koşullarına göre metal-polimer kompleksleri oluşturarak kirleticileri adsorplayarak koagüle olmakta, EF’de ise oksidasyondan ziyade çıkan gazlar (O_2 ve H_2) yardımıyla kirleticilerin reaktör yüzeyinde toplanarak ayrılması sağlanır (Akarsu 2014).

2.3.1. Atıksuların arıtımında elektrokimyasal işlemler

Elektrokimyasal teknolojilerde arıtımın gerçekleştiği üniteler çoğunlukla iki veya daha çok elektrottan oluşan hücrelerdir. Genellikle demir, alüminyum, paslanmaz çelik, karbon ve platin gibi metal ve yarı iletken malzemeler elektrot olarak kullanılmaktadır. Arıtım verimi pH, akım yoğunluğu, elektrot malzemesi, elektrot yerleşim düzeni ve reaksiyon hızı gibi birçok parametrelere bağlıdır (An *et al.* 2017). Elektrokimyasal prosesler (elektroflotasyon, elektrooksidasyon, elektrokoagülasyon, elektrofiltrasyon, elektrodializ, elektrofenton) atıksu su arıtımında ve temiz su eldesinde dünya çapında ve endüstriyel ölçekte yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar.

2.3.1.a. Elektrokoagülasyon

Elektrokoagülasyon (EK), kimyasal ilavesi olmadan bir elektrik akımı yardımıyla atıksulardan organik maddelerin, ağır metallerin ve hatta patojenlerin uzaklaştırılması için etkili bir teknolojidir. EK, Al, Fe, Pt, SnO_2 , TiO_2 gibi çözülebilir elektrotlara potansiyel fark uygulandığında indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları nedeniyle elektrotlardaki metal iyonlarının çözülerek ortama girmesi ile atıksuların arıtımında kullanılan bir elektrokimyasal yöntemdir. Sistemde arıtım metal hidroksitlerin

oluşmasıyla başlamaktadır. Adsorpsiyon kapasitesi çok yüksek olan metal hidroksitlerin sudaki değişik kirletici parametreleri adsorbe ederek çökelti yoluyla sudan uzaklaştırma prensibine dayanır. Bu işlem esnasında elektrotlarda oluşan elektrokimyasal işlemler sonucu sudan çok küçük gaz kabarcıkları çıkmaya başlar. Bu gaz kabarcıklarının da elektroflotasyonun temelini oluşturur. Bu sebeple kirletici giderim verimi yüksektir. Bu verim çeşitli işletme şartlarının optimizasyonu ile artırılabilir. Elektrot malzemesi olarak Al ve Fe elektrotlar ucuz ve etkili olmaları sebebiyle çoğunlukla tercih edilirler. Çizelge 2.4'te elektrot malzemesi olarak Fe ve Al kullanıldığı durumlarda gerçekleşen reaksiyonlar (Mollah *et al.* 2001) verilmiştir.

Elektrokoagülasyonda genellikle 3 temel proses söz konusudur;

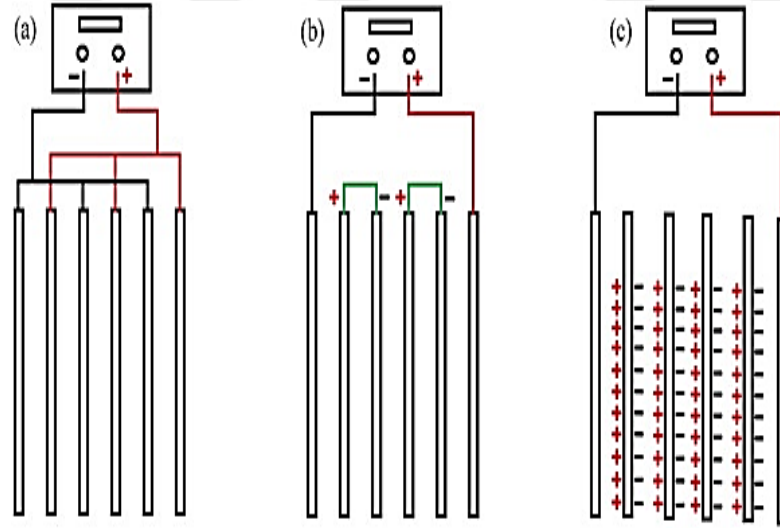
- 1- Elektrotların yüzeyinde oluşan elektrolitik reaksiyonlar
- 2- Sıvı fazda koagülantların oluşumu
- 3- Çözünebilir ya da koloidal kirleticilerin adsorpsiyon, koagülasyon, sedimentasyon veya flotasyon mekanizmaları ile giderilmesi (Mollah *et al.* 2001)

Çizelge 2.4. Elektrokoagülasyon prosesinde meydana gelen reaksiyonlar

Elektrot malzemesi	Reaksiyonun Gerçekleştiği Yer	Reaksiyon
Fe	Anot	$4\text{Fe}_{(s)} \rightarrow 4\text{Fe}_{2+}^{(aq)} + 8e^-$ $4\text{Fe}_{2+}^{(aq)} + 10\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} + 8\text{H}^{+}_{(aq)}$
	Katot	$8\text{H}^{+}_{(aq)} + 8e^- \rightarrow 4\text{H}_{2(g)}$
	Toplam Reaksiyon	$4\text{Fe}_{(s)} + 10\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} + 4\text{H}_{2(g)}$
Fe	Anot	$\text{Fe}_{(s)} \rightarrow \text{Fe}_{2+}^{(aq)} + 2e^-$ $\text{Fe}_{2+}^{(aq)} + 2\text{OH}^{-}_{(aq)} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$
	Katot	$2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2e^- \rightarrow \text{H}_{2(g)} + 2\text{OH}^{-}_{(aq)}$
	Toplam Reaksiyon	$\text{Fe}_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_{2(s)} + \text{H}_{2(g)}$
Al	Anot	$\text{Al} \rightarrow \text{Al}_{3+}^{(aq)} + 3e^-$
	Katot	$\text{Al}_{3+}^{(aq)} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^{+}_{(aq)}$
	Toplam Reaksiyon	$n\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$

Çizelgedeki reaksiyonlardan da görüleceği üzere EK prosesi H_2 gazının elektrotlardan üretiminin bir sonucu olarak flotasyon ve oluşan oksidantlar vasıtasıyla da oksidasyon ve metal hidroksitlerin koagülant özelliği ile koagülasyon işlemlerinin de bir arada gerçekleştiği bir prosestir.

EK işleminde, elektrotlar harici bir doğru akım (DC) güç kaynağına bağlanır ve tasarımda en önemli parametre anot ve katot elektrot malzemelerinin seçimidir. Anot elektrot olarak genellikle alüminyum ve demir kullanılırken katot elektrot için paslanmaz çelik, karbon çelik ve grafit elektrotlar da kullanılmaktadır (Khandegar and Saroha 2013, Moussa *et al.* 2017). EK da katot pasifleşmeye maruz kalırken anot malzemesi yükseltgenerek çözünür. Fakat çözünme hızını uygun bir seviyede tutmak için daha büyük yüzey alanına sahip elektrotların gerekliliği bu uygulama için bir handikaptır. Bu handikap, elektrotların tek kutuplu modda seri ya da paralel bağlanması ile aşılmıştır (Kul, 2015). Şekil 2.3'te tek ve çift kutuplu seri ve paralel bağlı EK reaktörlerinin şematik gösterimine yer verilmiştir.



Şekil 2.3. Tek kutuplu paralel bağlı (a), tek kutuplu seri bağlı (b), çift kutuplu seri bağlı (c) elektrokoagülasyon reaktörlerinin şematik gösterimi

Şekil 2.3'te görüldüğü üzere tek(b) ve çift(c) kutuplu seri bağlı elektrotların kullanıldığı reaktörlerde dış kısımlardaki elektrotlar güç kaynağına bağlanırken iç kısımdaki

elektrotlarda herhangi bir elektriksel bağlantı bulunmamaktadır. Paralel bağlı(a) elektrotların kullanıldığı reaktörlerde anot ve katotlar tek bir bağlantı noktasından güç kaynağına bağlanmıştır.

Kolay işletme ve elektrotların ucuz oluşu atıksu arıtımında elektrokoagülasyon prosesinin avantajlarıdır. Ancak anodun sürekli yükseltgenerek çözünmesi ve yenisiyle değiştirilmesi gerekliliği EK için bir dezavantaj olarak görülmektedir (Kul 2015). Çizelge 2.5'te elektrokoagülasyon sisteminin avantaj ve dezavantajları sıralanmıştır (Fil 2014).

Çizelge 2.5. Elektrokoagülasyon prosesinin avantaj ve dezavantajları

Elektrokoagülasyon prosesinin avantajları
✓ Daha az bakım gerektiren elektroliz hücresinin kontrolü kolay ve reaktiflerin alıkonma süreleri kısadır. ✓ Arıtılmış su temiz, renksiz ve kokusuz, oluşan çamur ise kolaylıkla çöktürülebilir ve susuzlaştırılabilir yapıdadır. ✓ Oluşan yumaklar daha büyük boyutlarda, daha az su tutmalarının yanı sıra asitlere karşı daha kararlı olduklarından filtrasyon ile daha hızlı ayrılabilirler. ✓ Suda çözünmüş katı madde içeriği kolaylıkla giderilebilir. Suyun yeniden kullanımı göz önüne alındığında daha düşük geri kazanım maliyeti sağlar. ✓ Koagülasyon prosesinde olduğu gibi kimyasal madde gereksinimi olmadığından ikincil bir kirlenmeye sebep olmaz. ✓ Oluşan gaz kabarcıklarının su yüzeyine çıkmasıyla, kirleticileri çözeltinin üst kısmına doğru taşıyabilir ve bu sayede kirleticiler kolaylıkla ana çözeltiden ayrılabilir. ✓ Güneş panellerinin sisteme entegre edilmesiyle elektrik bulunmayan kırsal alanlarda da kullanılabilir.
Elektrokoagülasyon prosesinin dezavantajları
✓ Yükseltgenmenin bir sonucu olarak çözünen anot materyalinin düzenli aralıklarla yenilenmesi gerekmektedir. ✓ Elektrik kullanımı çoğu yerde pahalı olabilmektedir. ✓ Katot yüzeyinde, geçirimsiz bir oksit tabakasının oluşumu sistem veriminin azalmasına neden olabilmektedir.

EK tekniğinde, yükseltgenme sebebi ile anodun etkinliğinin azalması kadar, katot yüzeyinde oluşan geçirimsiz oksit tabakası oluşumu da sık karşılaşılan problemlerden birisi olup bu durum EK hücresinin etkinliğini kaybetmesine sebep olmaktadır. Doğru akım EK tekniğinin bu problemleri, geçici ya da kurban elektrotlar olarak adlandırılan elektrotların ilavesi ile bir miktar azaltılmaktadır (Fil 2014).

2.3.1.b. Elektroflotasyon

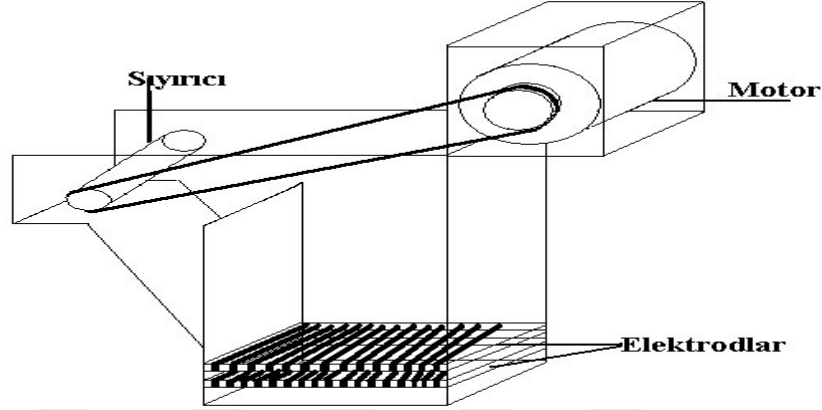
Elektroflotasyon, bir çözelti içerisindeki elektrotlara potansiyel farkı oluşturulduğunda elektroliz sonucu elektrotlarda oluşan gaz kabarcıklarının (H_2 , O_2 gibi) kirleticileri (AKM, yağ vb.) adsorbe ederek yüzeye çıkarması ile kirliliğin giderilmesi işlemidir. Bu gazların oluşum reaksiyonları Çizelge 2.6'da verilmiştir.

Çizelge 2.6. Elektroflotasyon prosesinde meydana gelen reaksiyonlar

Reaksiyonun gerçekleştiği yer	Reaksiyon
Anot	$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$
	$2H_2O \rightarrow O_{2(g)} \uparrow + 4H^+ + 4e^-$
	$4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$
	$2OH^- \rightarrow H_2O_2 + 2e^-$
	$H_2O_2 \rightarrow O_{2(g)} \uparrow + 2H^+ + 2e^-$
Katot	$2H_2O + O_{2(g)} \uparrow + 4e^- \rightarrow 4OH^-$
	$2H^+ + 2e^- \rightarrow 4H_{2(g)} \uparrow$
	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} \uparrow + 2OH^-$

Elektrotun yüzey alanına bağlı olarak oluşan kabarcıkların sayısı 10-20 milyon/cm² arasında değişmektedir (Koby *et al.* 2001; Romanov *et al.* 2000). Reaktör yüzeyinde toplanan kirleticiler köpük sıyrıcılar ile sıyrılarak ortamdan uzaklaştırılırlar. Ayırma verimi; oluşan kabarcıkların boyutuna ve sayısına, oluşan kabarcıkların boyutu ise; ortamın türbülansına, atıksuyun hidrolik kalış süresine, atıksuyun kimyasal özelliklerine, elektrotlar arası uygulanan potansiyel farka, elektrotun cinsi ve şekline (elek, levha ya da çubuk tip) bağlıdır. Operasyonel parametreler (Akım yoğunluğu, elektrot cinsi, ortam pH'sı, sıcaklık, destek elektrolit vb.) değiştirilerek oluşan kabarcıkların sayısı ve boyutu

kontrol edilebilmektedir (Romanov *et al.* 2000). Laboratuvar ölçekli bir EF reaktörünün görünümü Şekil 2.4’te verilmiştir (Romanov *et al.* 2000; Dedeli 2008).



Şekil 2.4. Laboratuvar ölçekli bir elektroflotasyon reaktörünün görünümü

EF; yağ-su emülsiyonları, metal kaplama, mandıra, boya, yemek üretim, tekstil, deri endüstri gibi birçok endüstrinin atıksularının arıtımında kullanılmaktadır. Ayrıca; değerli metallerin kazanımı işlemlerinde de kullanılmaktadır.

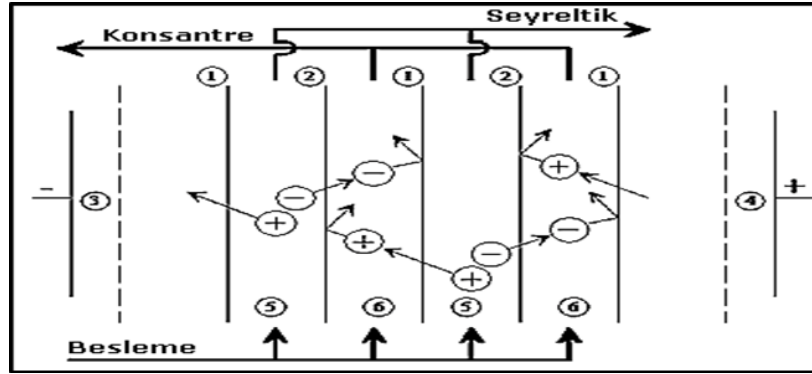
2.3.1.c. Elektrofiltrasyon

Elektrofiltrasyon, elektrik alanın bir filtre boyunca uygulandığı bir ayırma işlemidir. Bu yöntemde, bir doğru akım kaynağı yardımı ile filtrasyon ortamına uygun şiddette ve polaritede elektrik alanı uygulanarak filtre keki oluşumu yavaşlatılmakta, ayrıca ilave bir filtrasyon basıncı sağlanmaktadır. Temel prensip kolloidal parçacıkların bir elektrik yükü taşımasıdır. Elektrofiltrasyonda elektroforetik hareket parçacıkları filtreye doğru yönlendirir ve filtre yatağında partiküllerin yakalanmasına olanak sağlar. Tıkanan filtre yüzeyinin temizlenmesi için yine uygun bir elektrik alanı uygulanarak, kolloidal partiküller sıvı akışının tersi yönde hareket ettirilir, böylece Membranın yüzeyi tortudan arındırılmış olur. Elektrofiltrasyon işleminde, kek ve süzme ortamı özelliklerinin elektroosmotik akış hızında önemli bir etkisinin olmadığına inanılır, çünkü osmotik etki bir yüzey işlemidir. Bu akış, teorik olarak, uygulanan elektrik alan şiddeti ile artmaktadır.

Buna karşılık tanelerin elektroforetik hareketleri kek oluşumunu etkiler. Elektrofiltasyon konusunda yapılan çalışmalarda genellikle kek direncini azaltıcı önlemler üzerinde durulmuştur, çünkü klasik filtrasyon teorisinde öngörülen şekli ile (Ruth 1935), filtrasyon hızını kontrol eden esas direncin kek direnci olduğuna inanılmaktadır. Buna karşılık, yeni geliştirilen filtrasyon teorisi (Willis and Tosun 1980), filtrasyon hızını kontrol eden esas parametrenin süzme ortamı geçirgenliği olduğunu belirtmektedir.

2.3.1.d. Elektrodiyaliz

Elektrodiyaliz, ilk kez 1890 da Maigrot ve Sabates tarafından, elektroliz ve diyaliz kombinasyonu bir metot olarak amaçlanmıştır. Diyalizde ilk başta, doğal membranlar kullanılmıştır. Daha sonraki zamanlarda ise yüksek iyon değişim kapasiteli, mekanik olarak dirençli ve aside karşı dayanıklı sentetik membranlar üretilmiş ve kullanılmaya başlanmıştır (Tor 2004). Diyaliz, bir membranla birbirlerinden ayrılmış çözeltilerin, çözünen maddelerin aktivitelerindeki farklılığın etkisiyle, membran ile elektrolit taşınmasıdır. Diyaliz işleminde transfer, membran yapısı içerisindeki difüzyon farkı sebebiyle çözünen maddelerin geçişleri ile sağlanır (Ergün 2008). Membranın diğer tarafına küçük moleküller difüzlenirken, büyük yapıdaki difüzlenemeyen moleküller çözeltiden uzaklaştırılmış olur. Basit bir elektrodiyaliz sistemi, bir kalıp içinde, bir anot ve katot arasına yerleştirilmiş iyon değiştirici membranları içermektedir. İyon değiştirici membranlar, giderilmek istenen maddelere göre, sadece anyon değiştirici, sadece katyon değiştirici ya da hem anyon hem de katyon değiştirici membranlardan oluşabilmektedir. Tipik bir elektrodiyaliz hücresi Şekil 2.5'te gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Tipik elektrodializ hücresi

* 1-Kasyon Seçici Membran, 2- Anyon Seçici Membran, 3- Anot, 4-Katot, 5- Arıtılmış Sıvı Hücresi, 6- Derişik Sıvı Hücresi

Elektroliz hücresine belli bir potansiyel uygulanması ile, besleme çözeltisindeki katyonlar katoda doğru, anyonlar ise anoda doğru hareket etmektedirler. Anyon değiştirici membranlar anyonların, kation değiştirici membranlar ise katyonların geçmesine izin vererek, besleme çözeltisindeki anyon ve katyonlar birbirinden ayrılmış olur. Elektrodializ yüklü bileşenler için yüksek seçicilik sağlaması, yüksek ürün geri kazanma oranına sahip olması, besleme suyu bileşenlerini en az değişikliğe uğratması, besleme suyu için kimyasal madde gerektirmemesi, rejenerasyon gibi sıklıkla yapılan bakımlara ihtiyaç duymaması, silis gibi iyonlu maddelerin giderimine yardımcı olması, düşük enerji ve yatırım maliyeti ve sürekli işlem yapabilmesi gibi üstünlüklere sahiptir (Yazıcı 2012). Ancak her proste olduğu gibi elektrodializ prosesinin de bazı dezavantajları vardır. Bunlar;

- ✓ Elektrotlardan anotta yükseltgenme, katotta indirgenme reaksiyonları meydana gelebilir. Bu da elektrotlarda çözünme ve erozyona yol açabilir. Ayrıca, pH'a bağlı olarak klor ve/veya oksijen üretimine yol açabilmektedir. Diğer bir deyişle elektrooksidasyon reaksiyonları gerçekleşebilir.
- ✓ Membranların aralarındaki boşluklardan sızma sorunları olabilmektedir.

Elektrodializ yöntemi deniz, göl ve nehir sularından içilebilir düzeyde su elde edilmesi, ağır metal geri kazanımı/giderimi, deniz sularından tuz eldesi, atıksulardan çeşitli anyon ya da katyonların giderilmesi, meyve sularının asitliğinin ayarlanması ve klor-alkali

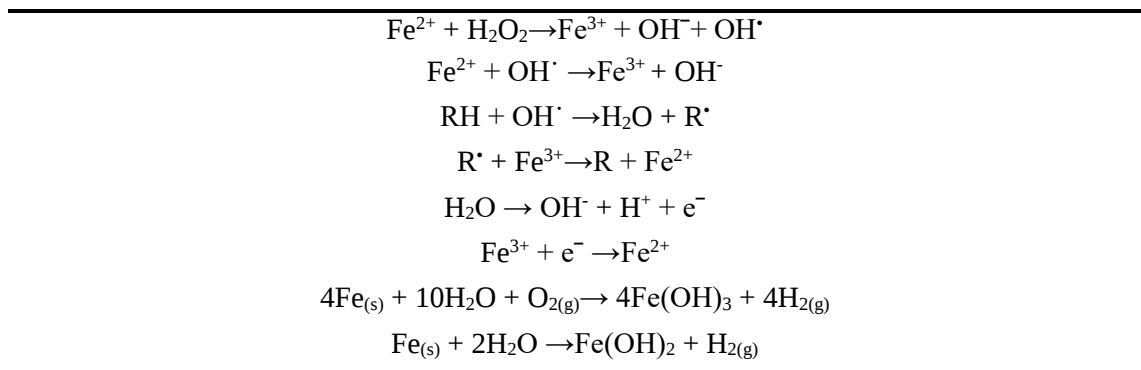
tesislerinde kostik soda üretimi gibi birçok endüstri alanında yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.3.1.e. Elektrofenton

Elektrofenton (EF), organik bileşikler içeren atıksuların arıtılması için etkili, uygulaması basit, kalifiye eleman gerektirmeyen, ucuz ve çevre dostu teknolojilerden biridir. Atıksuların arıtımında biyolojik prosesler geniş uygulama imkânı bulmasına karşın, kalıcı organik ve inorganik maddelerin hızlı ve etkili gideriminin sağlandığı sistemler için ileri oksidasyon prosesleri daha uygun hale gelmektedir. Fenton oksidasyonu da kalıcı organik kirlleticilerin gideriminin sağlandığı ileri oksidasyon prosesi olarak kullanılabilir. Elektrokimyasal yöntemlerin verimliliğinin artırılabilmesi için farklı oksidasyon proseslerinin aynı elektrokimyasal hücre içerisinde eş zamanlı olarak yürütüldüğü hibrit sistemler sıkça kullanılmaktadır. Özellikle EO ve EK'nın bir arada gerçekleştiği bir sistem olarak bilinen EF kirlilik yükü yüksek atıksuların arıtımında oldukça iyi sonuçlar vermektedir.

Asidik şartlarda ferro demir (Fe^{2+}) ile hidrojen peroksidin (H_2O_2) reaksiyonuna dayanan bu proseste, bilinen en güçlü ikinci oksidant radikal olan hidroksil ($\text{OH}^\bullet$) üretilmektedir. Seçici olmayan $\text{OH}^\bullet$ radikali, organik ve inorganik yapıli kirlleticileri hızlıca oksitleyebilmektedir. EF prosesinde meydana gelen başlıca reaksiyonlar Çizelge 2.7'de verilmiştir.

Çizelge 2.7. Elektrofenton prosesinde meydana gelen reaksiyonlar



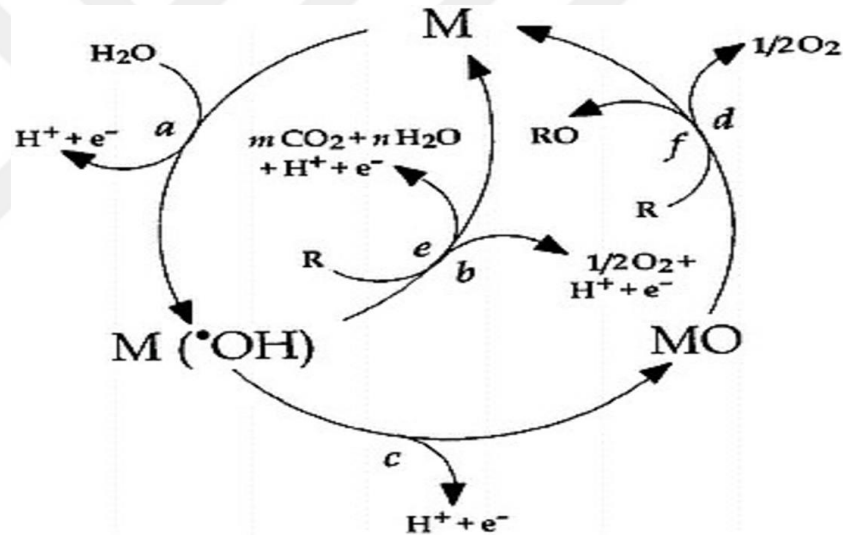
EF yönteminde görülen diğer bir arıtma mekanizması ise EK'dır. Sistemden anodik olarak üretilen Fe^{2+} ve Fe^{3+} bileşenleri ortam pH'sına bağlı olarak $\text{Fe}(\text{OH})_n$ türündeki yapılara dönüşür ve bu yapılar flokların polaritesine bağlı olarak kompleksleşme reaksiyonlarıyla kirleticilerin giderimi sağlanmaktadır.

Ancak sistemin dezavantajları; hidrojen peroksitin katot ara yüzeyinde birikmesi sonucu bozunabilmesi, potansiyel korozyon problemleri ve yüksek konsantrasyonlarda protonların elektronlar ile yarışması ve hidrojen gazı açığa çıkması ve H_2O_2 üretimi için akım verimini azaltması olarak sıralanabilir (Gözmen 2002; Kaplan 2007). EF prosesi kâğıt, tekstil, metal kaplama, boya, yağ sanayi gibi birçok endüstriyel proseste kullanım alanı bulmaktadır.

2.3.1.f. Elektrooksidasyon

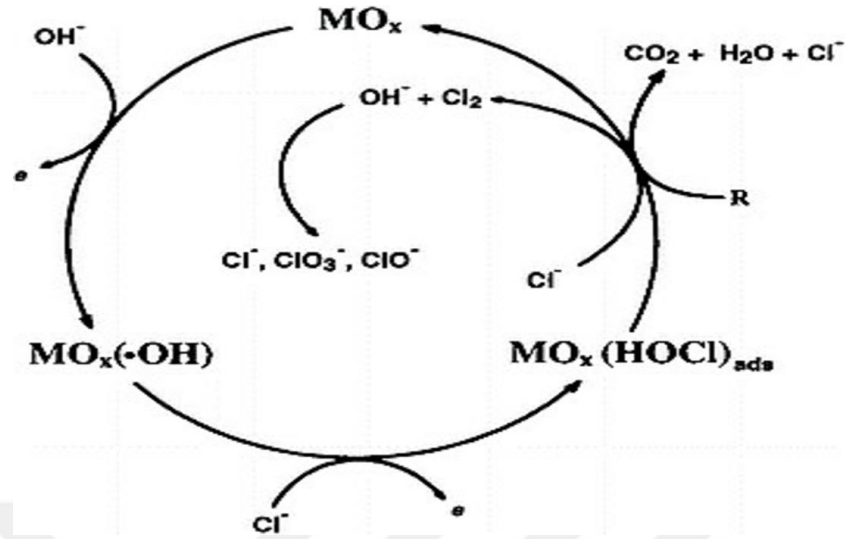
Çözünmeyen metal/metal oksit elektrotlar (Pt/Ti, Ti/Ru/Ir, Ni/Ti/Ga, çelik gibi) ile ortamdaki kirleticilerin oksitlendiği proses elektrooksidasyon prosesi olarak bilinir. Ana prensip, biyolojik olarak parçalanması zor olan kirleticilerin kolay parçalanabilir maddelere dönüşmesi veya tamamen parçalanarak CO_2 ve H_2O gibi son ürünlere dönüştürülmesidir. Elektrooksidasyonda (EO) aktif rol oynayan elektrot anottur. Dolayısıyla anotun katalitik aktivesi oldukça önemlidir (İlhan 2007). EO'da en iyi giderim veriminin metal oksit anotlarla elde edildiği literatür çalışmalarında (Szpyrkowicz *et al.* 1995; Rajeshwar *et al.* 1994) kanıtlanmıştır. RuO_2 , Co_3O_4 ve MnO_2 , titanyum üzerine kaplanması ile oluşturulan anotun diğer anotlara göre daha iyi katalitik aktivite göstermektedir. Bununla beraber, kurşun, saf titanyum ve grafit anotlar da oldukça başarılı sonuçlar vermektedir. Son zamanlarda oldukça etkili olan bor katkılı elmas elektrotlar elektrooksidasyon prosesinde kullanılan diğer elektrot materyallerine göre daha yüksek aşırı gerilim göstermektedirler. Bunun anlamı adsorplanan OH^- konsantrasyonunun çok daha fazla olması ve kirleticilerin daha çabuk bir şekilde oksidasyonunun sağlanmasıdır (Yazıcı 2017).

Organik kirleticilerin elektrokimyasal olarak oksidasyonu direk (anodik) veya indirek (dolaylı) oksidasyon yolu ile anot yüzeyinde oksitlenebilir (Grimm *et al.* 1998). Direk anodik proste kirleticiler önce anot yüzeyine adsorbe olurlar, daha sonra anot yüzeyinden elektron transferi gerçekleşir. Organik kirleticilerin direk oksidasyon hızı, anodun aktif noktalarına organik bileşiklerin difüzyon hızı ve uygulanan akım şiddeti yardımıyla anodun katalitik aktivitesine bağlıdır (Kul 2015; Fil 2014). Dolaylı elektrooksidasyon süresince organik maddelerin oksidasyonun da klor (Naumczyk *et al.* 1996), hipoklorit (Vlyssides *et al.* 1997), hidrojen peroksit (Brillas *et al.* 1995) ve ozon (Stucki *et al.* 1987) gibi etkili ajanlar anodik olarak üretilebilir. Her iki oksidasyon mekanizması için reaksiyon şemaları Şekil 2.6 ve Şekil 2.7’de verilmiştir.



Şekil 2.6. Organik bileşiklerin aktif (a, c, d ve f reaksiyonları) ve aktif olmayan (a ve b reaksiyonları) anot yüzeyinde eş zamanlı olarak anodik oksidasyonu

*(a)Hidroksil radikallerin oluşumu (•OH), (b)Hidroksil radikallerinin elektrokimyasal oksidasyonu tarafından oksijen dönüşümü, (c)Daha aktif metal oksit oluşumu (MO), (d)Daha aktif metal oksidin kimyasal ayrışması tarafından oksijenin dönüşümü, (e)Hidroksil radikalleri vasıtasıyla organik bileşiklerin (R) elektrokimyasal parçalanması, (f)Daha aktif metal oksit vasıtasıyla organik bileşiğin (R) elektrokimyasal dönüşümü



Şekil 2.7. Organik bileşiklerin ortamda klor bulunması durumunda anot yüzeyinde dolaylı anodik oksidasyonu

Atıksudaki organik kirleticilerin doğrudan EO hızı anodun; katalitik aktivitesine, uygulanan akım yoğunluğuna ve aktif noktalarındaki organik bileşiklerin difüzyon hızına bağlıdır. İndirek veya anodik oksidasyon hızı ise; sıcaklık, atıksuyun pH'sı ve atıksudaki ikincil oksitleyicilerin difüzyon hızına bağlıdır (Dedeli 2008). İkincil oksitleyici bileşikler atıksu içindeki organik bileşikleri CO_2 ve H_2O 'ya tamamen parçalanmasını sağlayamayabildiğinden atıksudaki kirleticilerin elektrooksidasyonu anodik elektrokimyasal prosese dayandırılmaktadır. Direk anodik oksidasyon elektrokimyasal çevrim ve elektrokimyasal parçalanma olarak iki farklı yolla gerçekleştirilir (Comninellis and Chen 2010). Elektroliz süresince aktif oksijenin iki oksit türü anot yüzeyinde elektrokimyasal olarak üretilir (MO_x). Bunlardan ilki elektrokimyasal çevrimden sorumlu olan kimyasal olarak adsorplanmış aktif oksijen (MO_{x+1}), diğeri elektrokimyasal parçalanmadan sorumlu olan fiziksel olarak adsorplanmış oksijendir (Kul 2015). Çizelge 2.8'de EO prosesinde meydana gelen reaksiyonlar gösterilmiştir.

Çizelge 2.8. Elektrokoksiasyon prosesinde meydana gelen reaksiyonlar

Reaksiyonun gerçekleştiği yer	Reaksiyon
Anot	$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ $6\text{HOCl} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{ClO}_3^- + 4\text{Cl}^- + 12\text{H}^+ + 1.5\text{O}_2 + 6\text{e}^-$ $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 6\text{e}^-$
Çözelti	$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ $\text{HOCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OCl}^-$
Katot	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$ $\text{OCl}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$

Yüksek organik kirlilik içeren atıksuların arıtımında elektrokimyasal proseslerin performansını etkileyen faktörler; ön arıtım, anot malzemesi, atıksu pH'sı, akım yoğunluğu, destek elektrolit türleri ve konsantrasyonlarıdır. EO prosesinden önce ön arıtım uygulanması bu prosesin verimini arttıracaktır (Kul 2015). Katı madde ayrımı yapılmış olan bir atıksuya EO uygulandığında anotların pasifizasyonu engellendiğinden aynı akım yoğunluklarında daha yüksek arıtma verimleri elde etmek mümkündür. Atıksudaki katı maddeler direnci artırarak akım yoğunluğunun verimini düşürmekte ve buna bağılı olarak verilen akım ısıya dönüşerek hem elektrik maliyetlerini artırmakta hem de arıtma verimlerini düşürmektedir (Fil 2014).

Anot malzemesi EO prosesini etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Anotların katalitik aktivitesi ve korozyona karşı olan direnci en önemli faktörlerdir. Çeşitli anot malzemeleri atıksu arıtımında kullanılmaktadır. Titanyum üzeri karışık metal oksit (MMO) kaplama, titanyum üzeri rutenyum oksit kaplama (Ti/RuO₂), titanyum üzeri iridyum oksit kaplama (Ti/IrO₂), PbO₂ ile kaplı titanyum (Ti/PbO₂), grafit, SnO₂ kaplı titanyum (Ti/SnO₂), platin kaplı titanyum (Ti/Pt), bor kaplı elmas (BDD) bunlardan bazılarıdır.

Reaksiyon hızını kontrol eden en önemli parametre olan akım yoğunluğu elektrokimyasal bütün proseslerde önemli bir yere sahiptir. Gerekenden fazla akım yoğunluğu uygulandığında maliyet artışı oluşabileceğı gibi az uygulanan akım yoğunluğu ise istenen verimin alınamaması ya da istenen verimin alınması için daha uzun reaksiyon süresine sebep olmakta bu da maliyeti artırmaktadır.

Destek elektrolit türü, atıksuyun iletkenliğinin artırılmasının yanında dolaylı elektrooksidasyonun hızını ve etkinliğini arttırmak içinde ilave edilir (Kul 2015). İlave edilen bu elektrolitler anodik, katodik veya çözelti içerisindeki gerçekleşen reaksiyonlar yardımıyla dolaylı elektrooksidasyonu artmasına yardımcı olan ara oksidantlara dönüşürler. Artan elektrolit konsantrasyonu oluşacak oksidant miktarını artıracığı için bir noktaya kadar elektrooksidasyonun etkinliğini artırmaktadır. Kullanılan destek elektrolitler genel olarak; NaCl, KCl, NaNO₃, NaSO₄ ve KNO₃'tür. Destek elektrolitin etkinliği sudaki çözünürlüğü, iyonlaşması ve oksitleyici türlere dönüşmesi ile ilgilidir. Genel olarak klor içeren destek elektrolitler hem suda kolay iyonlaşması hem de oksitleyici başka türlere dönüşmesi potansiyeli ile tercih edilirler ayrıca ucuz ve güvenli oluşları da tercih sebeplerini pekiştirmektedir.

Hidroksil radikallerinin oluşumundan birinci derece sorumlu olan atıksuyun pH değeri EO prosesini etkileyen diğer önemli parametrelerden biridir. Belli pH değerleri dışında hidroksil radikallerinin oluşum yüzdesi büyük oranda azalmaktadır. Ayrıca proses sonucunda da pH'nın değişimi de söz konusudur. Asidik pH şartlarında O₂, serbest klor, O₃ ve klor oksitler gibi ikincil oksitleyiciler baskınken (Vlyssides *et al.* 2000; Chen *et al.* 2000), orta alkali çözeltilerde klorür, klor gazına ve hipoklorit, klorür iyonuna dönüşmektedir. Kuvvetli alkali çözeltilerde ise kararlı klorat anyonu (ClO₃⁻) oluşumundan dolayı klorür klor gazı ve klorür iyonlarına indirgenen bir çevrim söz konusudur (Dedeli 2008).

Diğer bütün sistemlerde olduğu gibi EO sisteminin de bir takım avantaj ve dezavantajları vardır. Çizelge 2.9'da elektrooksidasyon prosesinin avantaj ve dezavantajlarına yer verilmiştir.

Çizelge 2.9. Elektrooksidasyon prosesinin avantaj ve dezavantajları

Elektrooksidasyon prosesinin avantajları	
✓	Sadece elektronlar kullanılarak istenilen kimyasal maddeler elde edilebildiğinden, kimyasal bir reaksiyon oluşturmak için herhangi bir kimyasal madde eklemeye gerek kalmaz. Bu durum kimyasal madde depolama ve taşıma problemini ortadan kaldırır.
✓	Basit ekipmanlar gerektirirler, genellikle düşük sıcaklık ve basınçta çalıştırılırlar ve özellikle elektriğin ucuz olduğu yerlerde oldukça düşük maliyetlidir.
✓	Kolay uygulanabilmektedir ve reaksiyon istenildiği gibi kontrol edilebilmektedir ve oldukça etkin sonuçlar vermektedir.
✓	Geleneksel metotlarla arıtilamayan toksik kirletici içeren atıksuların arıtılması sağlanabilmektedir.
Elektrooksidasyon prosesinin dezavantajları	
✓	Atıksuyun iletkenliğine bağlı olarak destek elektrolit kullanmak gerekebilmektedir.
✓	Elektrotların yüzeyinde geçirimsiz tabakalar oluştuğu için elektrotların sıklıkla temizlenmesi gerekmektedir.
✓	Ucuz ve uzun ömürlü elektrota ihtiyaç duyulmaktadır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kimyasal maddeler

Çalışmada kullanılan bütün kimyasal maddeler ticari olarak (Merck ve Sigma) temin edilmiştir. Kullanılan kimyasallar; NaCl (%99 saflıkta), Na₂SO₄ (%95 saflıkta), NaNO₃ (%95 saflıkta), HNO₃ (%98 saflıkta), NaOH (%99 saflıkta), Ag₂SO₄ (%99,5 saflıkta), K₂Cr₂O₇ (%99 saflıkta), HgSO₄ (%99,5 saflıkta), C₈H₅KO₄ (%99,95 saflıkta), ve H₃PO₄ (%85 saflıkta)'tür.

3.1.2. Atıksu temini ve özelliklerinin belirlenmesi

Çalışılan atıksu Van ilinde bulunan bir mezbaha tesisinden alınmıştır. Söz konusu tesiste günlük 300 büyük baş, 50 küçük baş hayvan kesimi düzenli olarak yapılmaktadır. Öldürme, parçalama, dös açma, iç organ boşaltma ve yıkama suları toplu halde bir boruya bağlanarak deşarj edilmektedir. Atıksu örneği, bir yıl boyunca her ayın ilk ve on beşinci günü bütün kesimler yapıldıktan sonra yerinden ve hiçbir arıtıma tabi tutulmadan önce alınmıştır (Çizelge 3.1). pH, sıcaklık, elektriksel iletkenlik ve çözünmüş oksijen ölçümleri deşarj hattında yerinde ölçülmüştür.

Çizelge 3.1. Çalışılan atıksuyun karakterizasyon sonuçları

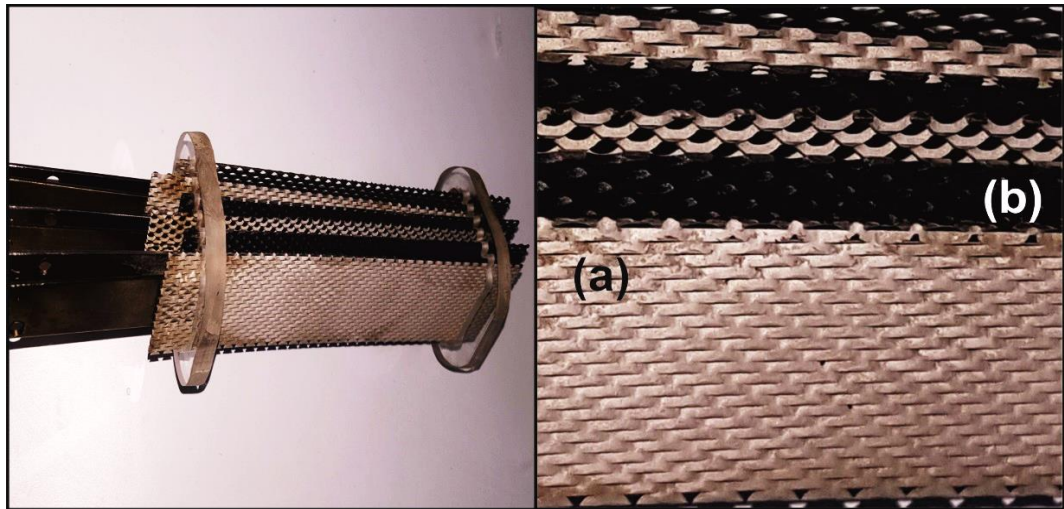
Parametre	Birim	Sonuç
Nitrat (NO ₃ ⁻)	mg/L	18,55 – 35,86
Sülfid (SO ₃ ⁻)	mg/L	15,31 – 89,28
Fosfat (PO ₄ ⁻³)	mg/L	72,25 – 190,48
Klorür (Cl ⁻)	mg/L	239,93 – 992,69
Toplam karbon (TK)	mg/L	4 535 – 10 494,62
Toplam organik karbon (TOK)	mg/L	4 429 – 10 250
İnorganik karbon (İK)	mg/L	105,70 – 244,62
Toplam azot (TN)	mg/L	800 – 1 546

Çizelge 3.1. (devam)

Amonyum azotu (NH ₄ -N)	mg/L	20 – 38
Toplam KOİ	mg/L	17 626 – 23 268
Çözülmüş KOİ	mg/L	13 658 – 18 029
Partiküler KOİ	mg/L	3 968 – 5 239
Askıda katı madde (AKM)	mg/L	475 – 1 800
Yağ-gress	mg/L	50-407
Biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ)	mg/L	2 810 – 3 743
Elektriksel iletkenlik (Eİ)	mS/cm	1,36 – 3,04
pH		7,03 – 8,23

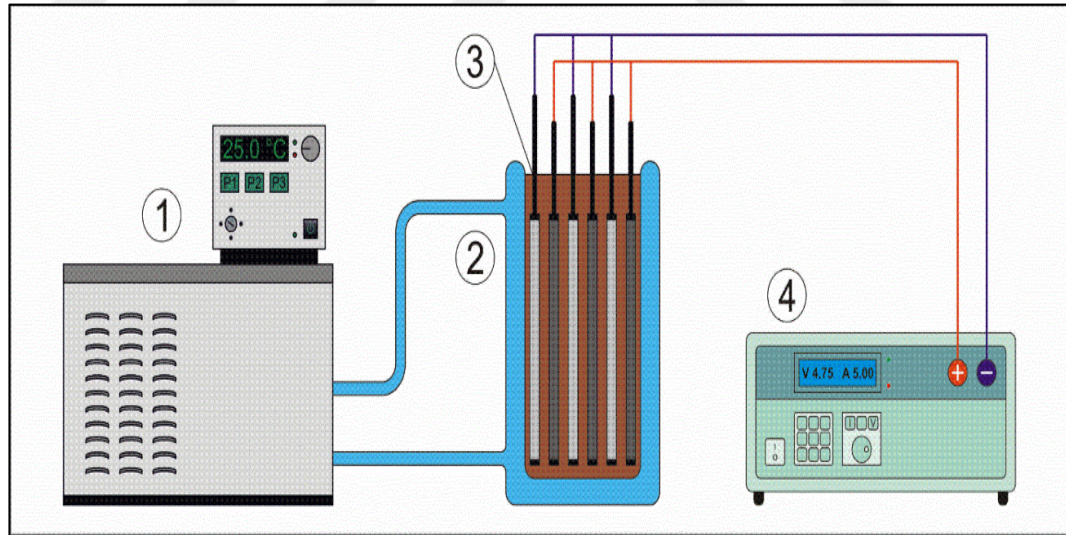
3.2. Elektrooksidasyon Denemelerinin Yapıldığı Düzenekler

Bu çalışmada elektrooksidasyon prosesi ile mezbaha atıksularından KOİ, TOK, TN, TAKM ve renk giderimini araştırmak için kesikli denemeler için; seyreltme oranı (S.O), atıksu başlangıç pH'sı, destek elektrolit türü (DET), destek elektrolit konsantrasyonu (DEK) ve akım yoğunluğu (J) parametrelerinin etkileri incelenirken sürekli denemelerde bu parametrelere ek olarak atıksu debisinin etkisi incelenmiştir. Mezbaha atıksuyunun elektrooksidasyon prosesi ile arıtımı için kullanılan elektrolitik hücre 7 cm iç çap ve 22 cm derinliğe sahip ısı ceketli reaktör camdan yapılmıştır. Şekil 3.1'de gösterildiği gibi anot materyali olarak Ti/Pt elek plaka, katot materyali olarak Ti elek plaka kullanılmıştır.



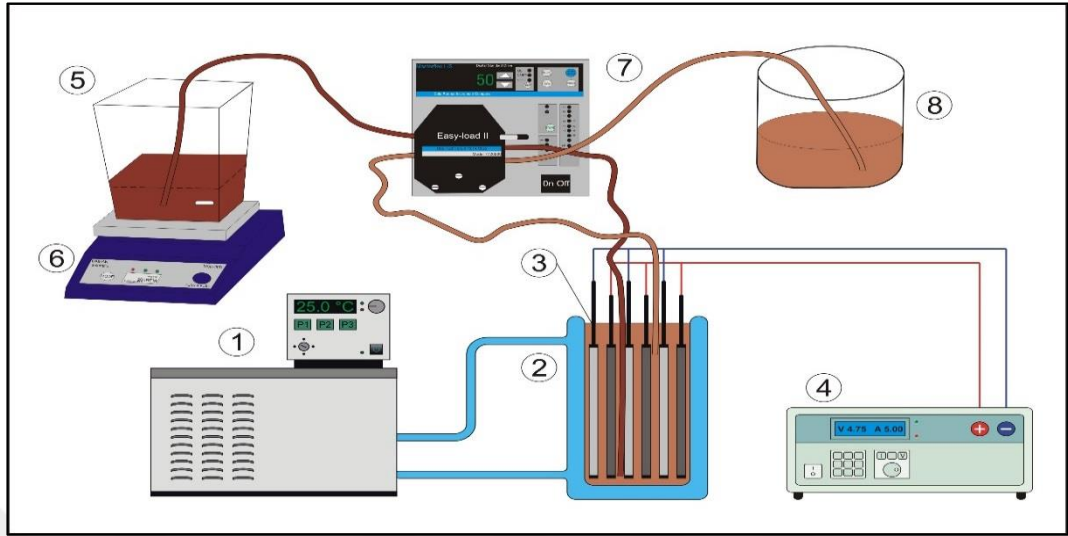
Şekil 3.1. Denemeler süresince kullanılan elek tipi anot (a) ve katotlar (b)

Çalışmalar için atıksu ile temas yüzeyinin artırılması amacıyla elektrotlar elek tipte seçilmiştir. Tüm elektrot boyutlarının toplam yaklaşık yüzey alanı 1056 cm² olarak hesaplanmıştır. Elektrotlar arası mesafe 3 mm olarak seçilmiş ve toplam 6 elektrot (3 anot ve 3 katot) ile çalışılmıştır. Bütün deneylerde kullanılan gerçek atıksuyun hacmi 700 mL olup deneysel çalışmalarda kullanılan anot ve katotlar birbirlerine paralel olacak şekilde konumlandırılmıştır ve sisteme mono polar olarak bağlanmıştır. Dijital kontrollü doğru akım güç kaynağı (TTI/QPX1200S) (0-60 V, 0-50 A) kullanılarak sisteme elektrik sağlanmıştır. EO işleminde sisteme verilen elektrik enerjisinin bir kısmı çeşitli sebeplerden dolayı ısı enerjisine dönüştüğünden dolayı reaktör içeriğini sabit sıcaklıkta tutmak için sıcaklık kontrollü bir sıvı sirkülatörü (Labo C200-H13) (-20, +80°C) kullanılmıştır. Tüm deneyler, atmosferik basınçta ve 4 saat reaksiyon süresi boyunca sabit sıcaklıkta (25°C) gerçekleştirilmiştir. Sürekli denemelerde atıksu debisini ayarlamak için peristaltik pompa (Masterfleks R/S) kullanılmıştır. Kesikli ve sürekli denemelerin yapıldığı deneysel düzenekler sırasıyla Şekil 3.2’de ve Şekil 3.3’te gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Kesikli denemelerin yapıldığı deneysel düzenek

*1-Sabit sıcaklık sıvı sirkülatörü, 2-Isı ceketli reaktör, 3-Elektrotlar, 4-Doğru akım güç kaynağı



Şekil 3.3. Sürekli denemelerin yapıldığı deneysel düzenek

*1-Sabit sıcaklık sıvı sirkülatörü, 2-Isı ceketli reaktör, 3-Elektrotlar, 4-Doğru akım güç kaynağı, 5-Atıksu haznesi, 6- Manyetik karıştırıcı, 7-Peristaltik Pompa, 8-Atıksu Çıkışı

3.3. Deney Şartları ve Çalışma Aralıkları

Yürütülen deneylerin şartları ve çalışma aralıkları kesikli ve sürekli denemeler için sırasıyla Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.2. Kesikli denemelerde prosese etki eden parametrelerin çalışma aralıkları ve sabit tutulan değişkenler

Parametre	Parametre Aralığı	Sabit tutulan değişkenler
J (mA/cm ²)	4,73, 9,47 ve 14,20	pH=7,03 (doğal), T=25°C, S.O= 1/1, Destek Elektrolitsiz
Atıksu başlangıç pH değeri	3, 5, 7,03 (doğal), 8 ve 9	J=4,73 mA/cm ² , S.O= 1/1, T=25°C, Destek Elektrolitsiz
DET	Na ₂ SO ₄ , NaNO ₃ ve NaCl	J=4,73 mA/cm ² , S.O= 1/1, T=25°C, pH=7,03 (doğal), 0,01 M destek elektrolit
DEK (M)	0,01, 0,025, 0,05 ve 0,1	J=4,73 mA/cm ² , S.O= 1/1, T=25°C, pH 7,03 (doğal)
Atıksu seyreltme oranı (S.O)	1/1(Ham), 1/2, 1/3 ve 1/4	J=4,73 mA/cm ² , T=25°C, Destek elektrolitsiz

Çizelge 3.3. Sürekli denemelerde prosese etki eden parametrelerin çalışma aralıkları ve sabit tutulan değişkenler

Parametre	Parametre Aralığı	Sabit tutulan değişkenler
J (mA/cm ²)	4,73, 9,47, 14,20, 18,94 ve 23,97	S.O= 1/1, T=25°C, Destek Elektrolitsiz, 25 mL/dk Atıksu debisi
Atıksu başlangıç pH değeri	3, 5, 7,03 (doğal), 8 ve 9	S.O= 1/1, T=25°C, Destek Elektrolitsiz, 25 mL/dk Atıksu debisi
DEK (M)	0,1, 0,5 ve 1 M NaCl	S.O= 1/1, T=25°C, pH 7,03 (doğal), Q _a =10 mL/dk
S.O	1/1(Ham), 1/2, 1/3 ve 1/4	T=25°C, pH 7,03 (doğal), Destek elektrolitsiz, 25 mL/dk Atıksu debisi
Atıksu Besleme Hızı (Q _a , mL/dk)	10, 25 ve 40	S.O= 1/1, T=25°C, pH 7,03 (doğal), Destek elektrolitsiz

3.4. Yöntem

3.4.1. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) analizi

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), atıksuların organik kirlilik derecesini belirlemede kullanılan önemli parametrelerden biridir. KOİ, standart ölçüm yöntemlerine göre kapalı reflüks kolorimetrik yöntemle ölçülmüştür (Federation 2005). Analizler için Çizelge 3.4'te hazırlanışı verilen çözeltiler kullanılmıştır.

Çizelge 3.4. KOİ analizleri için kullanılan çözeltilerin hazırlanması

Potasyum hidrojen fitalat (KHP)	105°C'de kurutulan 850 mg potasyum hidrojen fitalat saf su ile 1 L'ye tamamlanmış ve çözelti hazır hale getirilmiştir. Hazırlanan bu stok çözelti standart kalibrasyon eğrisinin hazırlanmasında kullanılmıştır.
Parçalama çözeltisi	2 saat süresince 105°C'de etüvde tutulan 10,216 gr K ₂ Cr ₂ O ₇ , 500 ml saf su içerisinde çözülmüş, daha sonra sırasıyla 167 mL derişik H ₂ SO ₄ ve 33 gr HgSO ₄ ilave edilmiştir. Elde edilen bu çözelti saf su ile bir litreye tamamlanmış ve çözelti hazır hale getirilmiştir.
Asit çözeltisi	5,5 gr Ag ₂ SO ₄ /kg H ₂ SO ₄ olacak şekilde Ag ₂ SO ₄ , 1 L derişik H ₂ SO ₄ içerisinde çözülerek 1 gün beklenmiş ve çözelti hazır hale getirilmiştir

Kalibrasyon eğrisini hazırlamak için model kirletici olarak 850 mg/L konsantrasyonunda $C_8H_5KO_4$ çözeltisi (1 000 mg KOİ/L) kullanılarak çözeltiler oluşturulmuş, daha sonra 1,5 mL örnek alınarak borosilikat tüplere konulmuştur. Üzerine 1 mL parçalama çözeltisi, 2 mL asit çözeltisi ilave edildikten sonra 148°C’de bir termoreaktörde (WTW CR 4200) 2 saat kaynatılmış ve oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 600 nm dalga boyunda spektrofotometre (Merck prove 300) yardımıyla absorbans değerleri okunarak KOİ eğrisi oluşturulmuştur.

3.4.2. Toplam Organik Karbon (TOK) analizi

TOK analizleri Shimadzu TOC-L analiz cihazı kullanılarak yapılmıştır. Analizler için Çizelge 3.5’te hazırlanışı verilen stok organik karbon çözeltisi ve fosforik asit çözeltisi kullanılmıştır.

Çizelge 3.5. Stok organik karbon çözeltisi ve fosforik asit çözeltisinin hazırlanması

Stok organik karbon çözeltisi	Stok organik karbon çözeltisini hazırlamak için hassas terazi kullanılarak 2,1254 gr susuz potasyum biftalat tartılmış ve 1 L saf suda çözülerek hazırlanmıştır. Hazırlanan bu stok çözelti standart kalibrasyon eğrisinin hazırlanmasında kullanılmıştır.
Fosforik asit çözeltisi	%21’lik fosforik asit çözeltisi; 50 mL %85’lik fosforik asit, saf su ile 200 mL’ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

Kalibrasyon eğrisini hazırlamak için model kirletici olarak 1 000 mg/L konsantrasyonda $C_8H_5KO_4$ (susuz potasyum hidrojen fitalat) kullanılarak 10-500 ppm aralığında çözeltiler oluşturulmuş, daha sonra bu seri çözeltiler kullanılarak Shimadzu TOC-L analiz cihazı yardımıyla kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Denemeler süresince zamanla alınan numunelerde de TK ve TOK ölçümleri yapılmadan önce santrifüj cihazı kullanılarak 15 dk. boyunca 9 000 rpm hızla santrifüj işlemi uygulanmış, mevcut katı madde numune içeriğinden uzaklaştırılmıştır. Daha sonra seyreltmeleri yapılan numunelerin ölçümleri hazırlanmış olan standart TOK eğrisi kullanılarak konsantrasyonları belirlenmiştir.

3.4.3. Toplam Azot (TN) analizi

TN analizleri, spektrofotometre yardımı ile nitrojen (toplam) hücre test kiti (peroksidisülfat oksidasyonu/2,6-dimetilfenol yöntemi) kullanılarak tamamlanmıştır. Numuneler analize hazırlanırken herhangi bir süzme ya da katı madde ayırımı yapılmadan seyreltmeleri yapıp test kitine konulmuş ve 1 saat boyunca 120°C sıcaklıkta termoreaktörde işlem görmüştür. Termoreaktörden çıkmış oda sıcaklığına gelen numuneler spektroquant-prove300 model spektrofotometreye ait 108 numaralı metotta okumaları yapılmıştır.

3.4.4. Renk analizi

Renk analizinden önce, numunelerin pH değerleri NCASI yönteminde (NCASI 1999) önerildiği gibi önce 7,60'a ayarlanmış daha sonra numunenin katı madde içeriği spektrofotometrede okunmadan önce 0,45 mm şırınga uçlu filtre ile filtrelenmiştir. Filtrelenen numuneler 50 mm'lik dikdörtgen quarz küvetlerde spektrofotometredeki (spektroquant-prove300) 180 numaralı metoda göre mg/L Pt/Co olarak okunmuştur. Analizlerde deiyonize su spektrofotometrede sıfır (Zero) ayarı için kullanılmıştır.

3.4.5. Toplam Askıda Katı Madde (TAKM) analizi

TAKM ölçümleri için Lovibond marka MD100 model fotometre cihazı kullanılmıştır. Askıda katı maddelerin fotometrik özellikleri, gravimetrik bir yöntemle dayanmaktadır. Bu, genellikle filtrelenmiş bir su numunesinin filtre kalıntısının, 103–105°C'de bir etüvde buharlaştırılmasına ve kurutulmuş kalıntının tartılmasına dayanmaktadır. Seçilen analiz yöntemini doğrulamak için fotometrik olarak okunan numunelerin gravimetrik tayini de gerçekleştirilmiştir. Fotometrik yöntemin sonuçları, $\pm$ %1 hata payı ile gravimetrik yöntemin sonuçları ile tutarlı olduğu sonucuna varılmıştır. Fotometrik yöntemde numuneler seyreltikten sonra bekletilmeden TAKM okumaları yapılmıştır.

3.4.6. Klorür (Cl⁻) analizi

Sürekli çalışmalarda arıtım sonrası ortamda kalan klorür konsantrasyonları arjantometrik esasa dayanan mohr metodu ile analiz edilmiştir. Bu yöntem en çok Cl⁻ ve Br⁻ iyonlarının analizinde kullanılır. Eşdeğer nokta titrant (AgNO₃) ile indikatör (CrO₄²⁻) arasında oluşan tuğla kırmızısı rengi Ag₂CrO₄ çökeleğinin oluşumu ile belirlenir. Titrasyon işleminde analit çözeltisine K₂CrO₄ eklendiğinde, çözeltinin rengi sarıdır, titrasyon başladığında tuğla renkli Ag₂CrO₄ çökeleği oluşsa bile çabucak kaybolur, çünkü Ag₂CrO₄, daha az çözünen AgCl haline dönüşür. Titrasyona devam edildiğinde analitin rengi tamamen tuğla rengine dönüşür bu noktada (eşdeğer nokta) ortamda Cl⁻ bulunmadığından, Ag₂CrO₄ oluşumu gözlenir. Titrasyonda iki önemli faktör vardır. Bunlardan biri CrO₄²⁻ derişimi, ikincisi ise çözelti pH'sıdır. Titrasyon işlemi: pH'sı 7-10 civarında olan numuneler doğrudan titre edilir. pH ları bu aralıkta olmayan numunelerin pH'ları NaOH veya H₂SO₄ ile ayarlanmalıdır.

Analizi yapılacak numuneler öncelikle 50-100 kat aralığında seyreltilmiştir. Ardından 0,45 µm şırınga uçlu filtreden geçirilerek çökeleğe karışabilecek katı maddeler uzaklaştırılmıştır. Daha sonra numunenin pH değerleri 0,01 M NaOH ve/veya 0,01 M H₂SO₄ ile 7'ye ayarlanmıştır. pH değeri ayarlanan 20 mL numuneye 2 damla CrO₄²⁻ indikatörü eklenmiştir. Ardından 0,0141 N AgNO₃ ile titre edilmiştir. Çözeltinin tamamı kiremit rengini aldığıında (Şekil 3.4) titrasyon işlemi sonlandırılmış ve sarfiyat kaydedilmiştir. Aynı işlemler kör numune içinde uygulanmıştır. Numunelerde bulunan klorür konsantrasyonu Eşitlik (3.1) ile hesaplanmıştır.

$$Klorür (Cl^{-}) \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{(V_{titrant} - V_{kör}) \times N_{titrant} \times 1000 \times 35,5}{V_{numune} (mL)} \quad (3.1)$$

Burada;

$V_{titrant}$: Numune için titrasyonda sarf edilen AgNO₃ miktarını (mL)

$V_{kör}$: Kör için titrasyonda sarf edilen AgNO₃ miktarını (mL)

$N_{titrant}$: AgNO₃'ün normalitesini

V_{numune} : Numune hacmini (mL) ifade eder.



Şekil 3.4. Mohr metodu ile Cl^- tayini düzeneği (sol), renk dönüşümü (sağ)

3.4.7. Diğer analizler

Çalışmanın tamamında çıkış suyu değerlerinin belirlenmesinin yanı sıra mezbaha atıksuyunun pH, iletkenlik, sıcaklık, volt ve akım yoğunluğu değişimleri de sürekli takip edilmiştir. Zamanla alınan numunelerin pH, elektriksel iletkenlik ve sıcaklık değişimleri multiparametre ölçer (WTW Multi 340i) kullanılarak belirlenmiştir. Bunun yanı sıra sabit akım verilen sistemde voltaj değişimleri ayarlanabilir güç kaynağı (TTI/QPX1200S) kullanılarak sürekli olarak takip edilmiştir.

3.5. Deneysel Verilerin Hesaplanması İçin Kullanılan Eşitlikler

3.5.1. Giderim veriminin hesaplanması

Kirletici parametrelerin giderim verimi Eşitlik (3.2) ile hesaplanmıştır.

$$\eta(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3.2)$$

Burada, C_0 başlangıçta atıksudaki kirletici konsantrasyonunu (mg/L), C_t t anında atıksuda kalan kirletici konsantrasyonunu (mg/L) göstermektedir.

3.5.2. Enerji tüketiminin hesaplanması

Enerji tüketim değerleri EO süresinde kaydedilen parametrelerin yardımı ile Eşitlik 3.3 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$E \left(\frac{kW-saat}{m^3} \right) = \frac{VxIxt}{v} \quad (3.3)$$

Burada, E: enerji tüketim değerini (kW-saat/m³), I: uygulanan akım şiddetini (A), V: sistemde oluşan potansiyel farkı (Volt), t: zamanı (saat) ve v: reaktördeki toplam çözelti hacmini göstermektedir (m³). Ayrıca kg KOİ başına harcanan enerji tüketimi Eşitlik 3.4 ile hesaplanmıştır.

$$E \left(\frac{kW-saat}{kg KOİ} \right) = \frac{VxIxt}{(C_0 - C_t)xv} \quad (3.4)$$

Burada, C_0 başlangıçta atıksudaki KOİ konsantrasyonunu (mg/L), C_t t anında atıksuda kalan KOİ konsantrasyonunu (mg/L) göstermektedir

3.5.3. Akım yoğunluğunun hesaplanması

EO prosesinde akım yoğunluğu reaksiyon hızını kontrol eden en önemli parametredir. Akım yoğunluğu Eşitlik 3.5 ile hesaplanmıştır.

$$J \left(\frac{mA}{cm^2} \right) = \frac{I}{A_s} \quad (3.5)$$

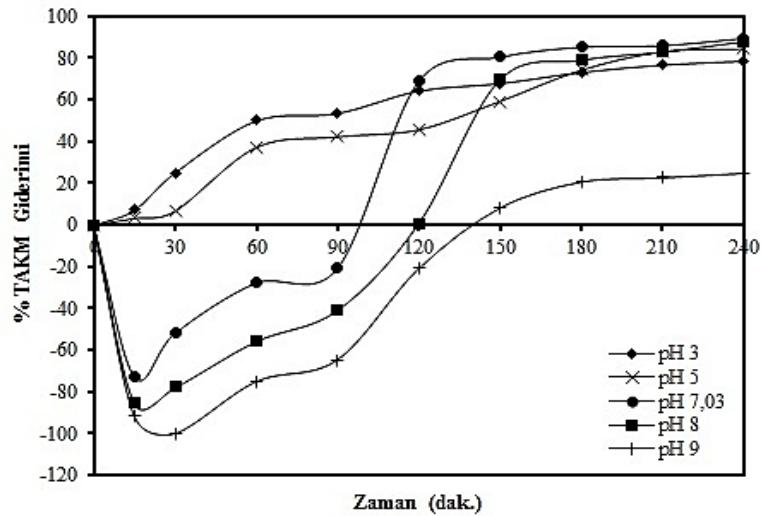
Burada, J akım yoğunluğunu (mA/cm²), I uygulanan akım şiddetini (A), A_s aktif elektrot yüzey alanını (cm²) göstermektedir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Kesikli Çalışmalar

4.1.1. Atıksu başlangıç pH değerinin kirleticilerin giderim verimlerine etkisi

Atıksu başlangıç pH değeri 3-9 arasında çalışılmış ve en uygun pH değeri araştırılmıştır. Başlangıç pH değerinin arıtma verimi üzerine etkisi; sabit 4,73 mA/cm² akım yoğunluğunda, sabit 25°C reaksiyon sıcaklığında, destek elektrolitsiz ortamda, 4 saatlik reaksiyon süresi için çalışılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.1- Şekil 4.6’da verilmiştir. pH, ortamda oluşan elektrolitik reaksiyonları direkt olarak etkilediği için EO prosesinde büyük öneme sahiptir (Fil 2014).



Şekil 4.1. Kesikli sistemde TAKM giderim verimi üzerine atıksu başlangıç pH değerinin etkisi

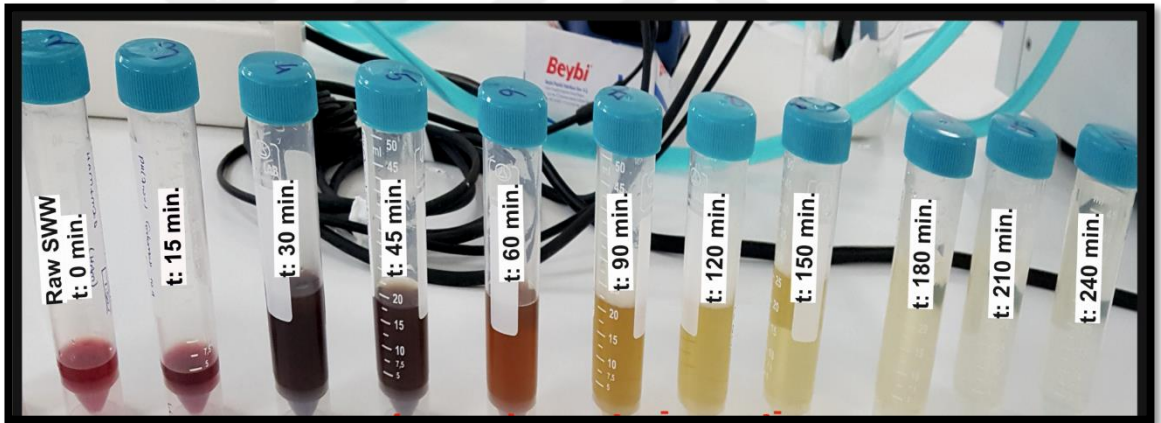
* J: 4,73 mA/cm², 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz

Şekil 4.1’den görüleceği üzere, TAKM’nin pH 7,03 (doğal), 8, 3, 5 ve 9’daki giderim verimi sırasıyla; %89,66, %88,15, %84,41, %78,57 ve %25’dir. Bu durum TAKM gideriminin büyük ölçüde atıksu başlangıç pH değerine bağlı olmadığını göstermektedir. Dolayısıyla Ti/Pt elektrotlar ile mezbaha atıksuyundan TAKM gideriminin geniş pH

aralıklarında iyi olduğunu ve TAKM giderimi için pH ayarının gerekli olmadığı anlamına gelir ve bu da pratik uygulamalarda sistem maliyetlerini azaltır.

TAKM gideriminin incelendiği denemelerde ilk 2 saatte başlangıç atıksu değerlerinin pH 7,03 (doğal), 8 ve 9 olduğu denemelerde TAKM konsantrasyonunun arttığı, daha sonra büyük bir ivme ile azaldığı görülmektedir (Şekil 4.1), bu durum proteinlerin denatürasyonu ile açıklanabilir.

Şekil 4.2 incelendiğinde soldan ilk falkon tüpü reaksiyona başlamadan önceki atıksuyun, sonraki falkon tüpleri ise reaksiyon başladıktan sonra belli zaman aralıklarında alınmış atıksu numunelerini göstermektedir.

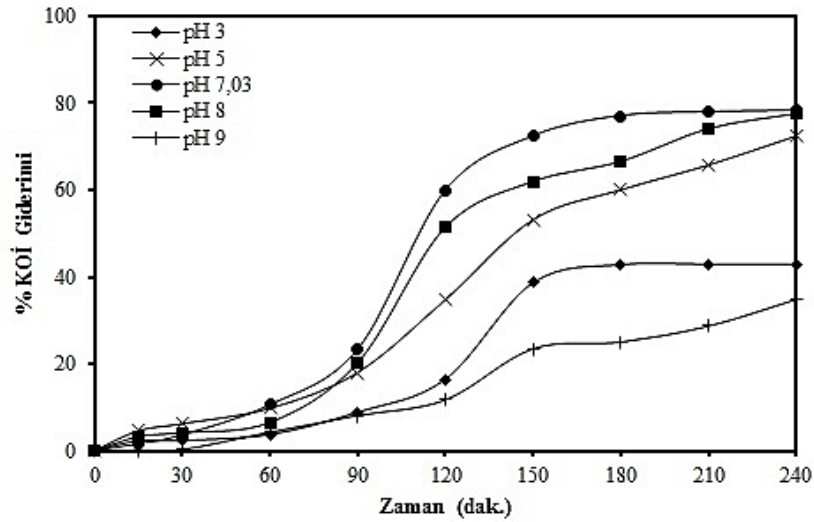


Şekil 4.2. Atıksuyun oksidasyon başlamadan (sol 1.falkon tüpü) ve oksidasyondan sonraki denatürasyonu durumları (sol 3.,4., 5. ve 6. falkon tüpleri)

Reaksiyon başladıktan sonra alınan atıksu numunelerine dikkatli bakıldığında denatüre olmuş proteinler sebebiyle artan TAKM ile numunelerin renginde koyulaşma olduğu düşünülmektedir. Mezbaha atıksuları çok miktarda kan, et ve kas proteini içerir. Bu proteinlerin denatürasyonu, ısı, ortam pH'sı, iyonik mukavemet, kimyasal maddeler ve dielektrik sabitine bağlı olarak meydana gelir ve dolayısıyla proteinler agregasyona karşı gelişmiş bir duyarlılık sergilerler (Giroux *et al.* 2010).

Bu çalışma için, 7,03'ten daha düşük pH değerinde görülmeyen, fakat 7,03 ve üzeri pH değerlerinde görülen TAKM'deki konsantrasyon artışı, proteinlerin stabilitesinin pH'a bağlı olarak bozunması ile açıklanabilir. İlk 2 saatte üç başlangıç atıksu pH değeri (7,03 (doğal), 8 ve 9) yaklaşık 8,5-9,5 arasında ölçülmüştür (Şekil 4.7). Bu pH değerleri, proteinlerin izoelektrik noktalarına yakındır. İzoelektrik noktada, protein yüzeyi üzerindeki negatif ve pozitif yükler birbirine eşittir ve moleküller arasında bir elektrostatik çekim meydana gelir ve artık benzer moleküller arasında elektrostatik itme olmayacağından proteinlerin koagüle olmasına neden olur. Ayrıca, reaksiyon sırasında üretilen OH^- ve H^+ iyonları da proteinlerin denatürasyonuna neden olur (Giroux *et al.* 2010).

KOİ giderim veriminin incelendiği Şekil 4.3'te giderim verimlerinin tüm pH değerleri için reaksiyonun ilk 60 dakikası boyunca fazla değişim göstermediği ancak 90-150 dakikalar arasında büyük değişim gösterdiği açıktır.

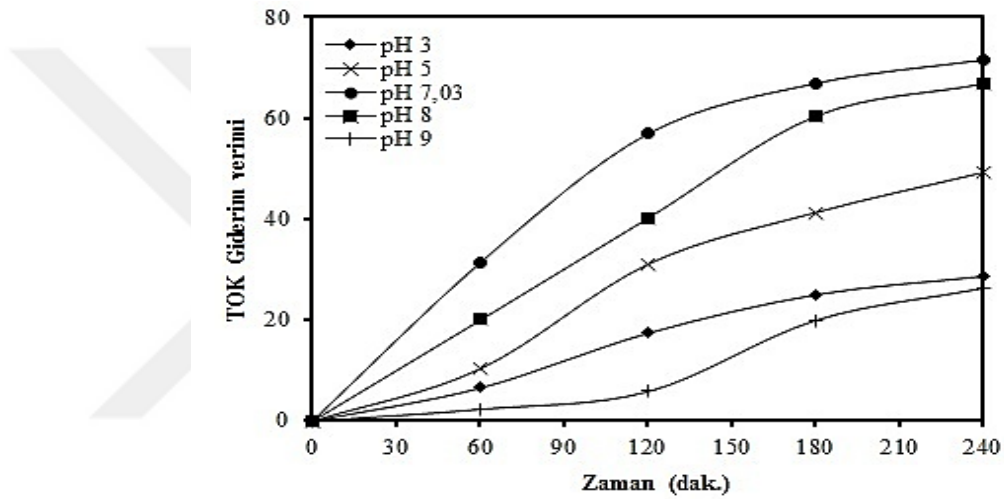


Şekil 4.3. Kesikli sistemde KOİ giderim verimi üzerine atıksu başlangıç pH değerinin etkisi

* J: 4,73 mA/cm², 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz

pH 7,03 atıksu başlangıç değerinde reaksiyon boyunca en yüksek giderim verimi gözlenmiş ve pH 8>5>3>9 sıralaması ile devam etmiştir. pH 7,03 (doğal), 8, 3, 5 ve 9'da

KOİ giderim verimleri yüzdesel olarak sırasıyla 78,21, 77,42, 42,9, 72,51 ve 34,97 olarak bulunmuştur. pH 8 değerinin pH 7,03 değerine yakın olmasıyla oluşan oksidantların konsantrasyonlarının ve türlerinin de birbirine yakın olması sebebi ile giderim verimleri de birbirine yakın gözlenmiştir. pH 5 değerinde oluşan oksidantlar (HOCl ve OCl^-) pH 3 ve pH 9 değerinde oluşan oksidantlardan daha fazla olduğu için daha yüksek giderim verimi gözlenmiştir. Aynı durum diğer kirletici parametrelerde de gözlenmiştir (Şekil 4.4-Şekil 4.6).

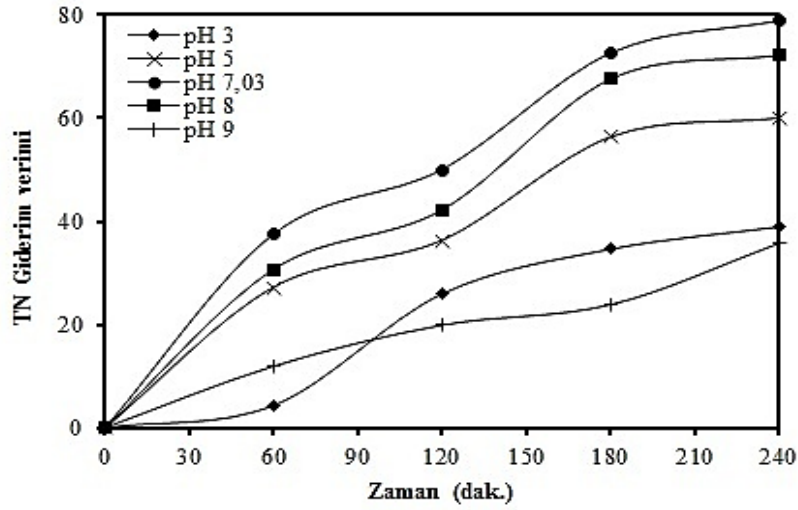


Şekil 4.4. Kesikli sistemde TOK giderim verimi üzerine atıksu başlangıç pH değerinin etkisi

* J: 4,73 mA/cm², 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz

TOK giderimi üzerine atıksu başlangıç pH değerinin etkisinin incelendiği Şekil 4.4'ten görüleceği üzere reaksiyonun ilk 60 dakikası boyunca %40'ı geçmeyen giderim verimleri 60. dakikadan sonra büyük bir artış göstermiştir. Bu durum parçalanması zor olan organik karbon bileşiklerinin 60. dakikadan sonra parçalanabilirliği kolay ara ürünlere dönüşmesi ile açıklanabilir. TOK giderim verimleri pH 7,03 (doğal), 8, 3, 5 ve 9'da yüzdesel olarak sırasıyla 71,52, 66,75, 28,65, 49,04 ve 26,29 olarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.5'te TN giderim verimlerinin atıksu başlangıç pH değerlerine göre değişimi gösterilmiştir.



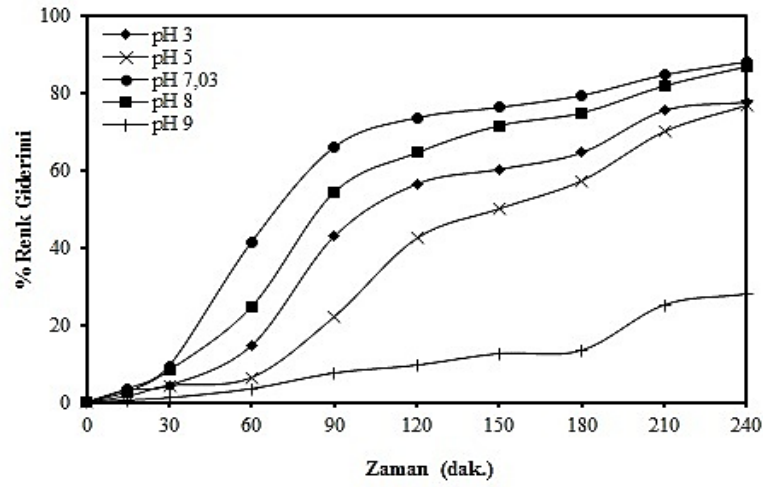
Şekil 4.5. Kesikli sistemde TN giderim verimi üzerine atıksu başlangıç pH değerinin etkisi

* J: 4,73 mA/cm², 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz

Çok düşük (pH 3) ve yüksek (pH 9) pH değerlerin de giderim verimlerinin düşük olmasının bu değerlerde oluşan oksidantların konsantrasyonlarının diğer pH değerlerine göre düşük olması ile açıklanabilir. TN giderim verimi pH 7,03 (doğal), 8, 3, 5 ve 9’da yüzdesel olarak sırasıyla 78,75, 72,31, 39,13, 60 ve 36 olarak hesaplanmıştır.

Renk giderim verimi üzerine atıksu başlangıç pH değerinin etkisinin gözlendiği Şekil 4.6’da reaksiyonun ilk 30 dakikasına kadar tüm pH değerleri için giderim verimlerinin birbirine yakın olduğu ve 60. dakikadan sonra giderim verimlerinin %80’e kadar yükseldiği gözlenmiştir.

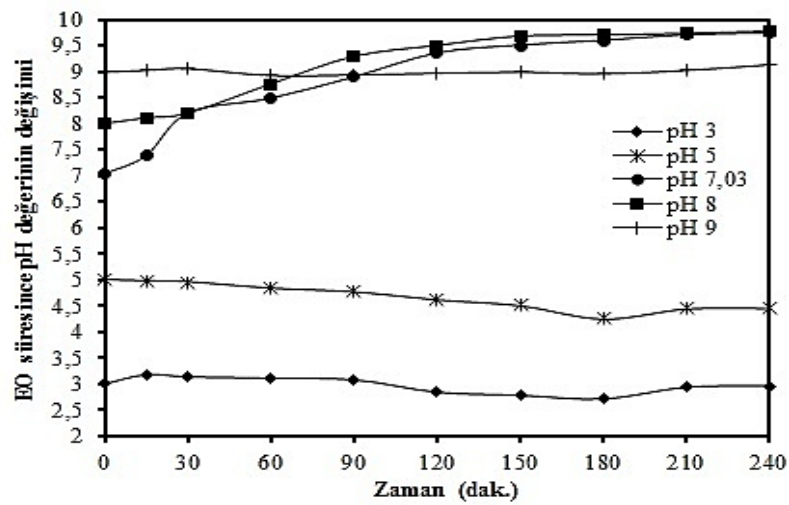
Diğer kirletici parametrelerde olduğu gibi renk parametresinde de en yüksek giderim verimi atıksuyun doğal pH değeri olan 7,03’te gözlenmiştir. pH 7,03 (doğal), 8, 3, 5 ve 9’da ki renk giderme verimleri yüzdesel olarak sırasıyla 88,18, 86,92, 77,66, 76,92 ve 23,91 olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.6).



Şekil 4.6. Kesikli sistemde renk giderim verimi üzerine atıksu başlangıç pH değerinin etkisi

* J: 4,73 mA/cm², 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz

Elektrooksidasyon için hidroksil radikallerinin ara ajanlarının oluşumunda pH birinci dereceden etkilidir. Reaksiyonlar sonucunda pH'nın değişimi de söz konusudur (Kaur *et al.* 2018). Anodik oksidasyonun baskın olduğu durumlarda pH'da sabit kalma veya bir miktar artma eğilimi gözlenmektedir. Giderim verimleri başlangıç pH değerine bağlı olduğu kadar son durumdaki pH değerlerine de bağlıdır (Deng and Englehardt 2006). Şekil 4.7'de her bir başlangıç atıksu pH'sının reaksiyon boyunca değişimi gösterilmiştir.



Şekil 4.7. Kesikli sistemde atıksu başlangıç pH değerlerinin reaksiyon boyunca değişimi

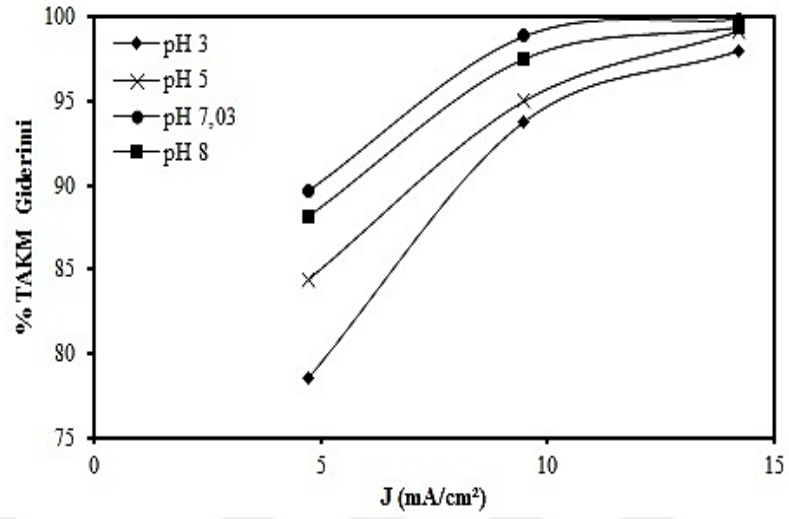
* J: 4,73 mA/cm², 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz

Mezbaha atıksuyundaki tüm seçilmiş kirleticiler için giderim veriminin mezbaha atıksuyunun doğal pH'sı olan 7,03'te en yüksek olduğu sonucu açıktır. Aynı zamanda, çok asidik (3) ve bazik (9) pH koşullarında giderim veriminin oldukça düşük olduğu görülmüştür. pH değerinin etkisinin gözlemlendiği bu çalışmalarda atıksu pH'sının reaksiyonun ilk 90 dakikası boyunca artış gösterdiği ve kalan reaksiyon süresince düşme eğilimi gösterdiği gözlenmiştir (Şekil 4.7). İlk 90 dakikada gözlenen pH artışları, katodik ve anodik reaksiyonlara bağlı olarak çözeltiye protonlardan daha fazla hidroksil iyonlarının salınmasından kaynaklanmıştır. 90 dakika sonrasında pH değerinin düşüşü ise HOCl^- veya OCl^- 'nin bu noktalarda baskın olması ile gerçekleşmiştir. Dolayısıyla, EO işleminin giderim verimliliğinin sadece atıksu başlangıç pH'sı ile değil aynı zamanda EO sırasında pH değerindeki değişime de bağlı olduğu söylenebilir. pH'nın reaksiyon boyunca değişimi organik bileşiklerin farklı pH'lardaki parçalanmasından kaynaklıdır. pH 7,03'te giderim veriminin yüksek oluşu bu durum ile açıklanabilir.

4.1.2. Uygulanan akım yoğunluğunun kirleticilerin giderim verimlerine etkisi

Akım yoğunluğunun TAKM, TOK, KOI , TN ve renk giderimi üzerindeki etkisini anlamak için her bir başlangıç atıksu pH değeri (3, 5, 7,03(doğal) ve 8) için 4,73, 9,47 ve 14,20 mA/cm^2 akım yoğunluğu uygulanmış olup 25°C reaksiyon sıcaklığında destek elektrolit kullanmaksızın 4 saat reaksiyon süresi boyunca incelenmiştir.

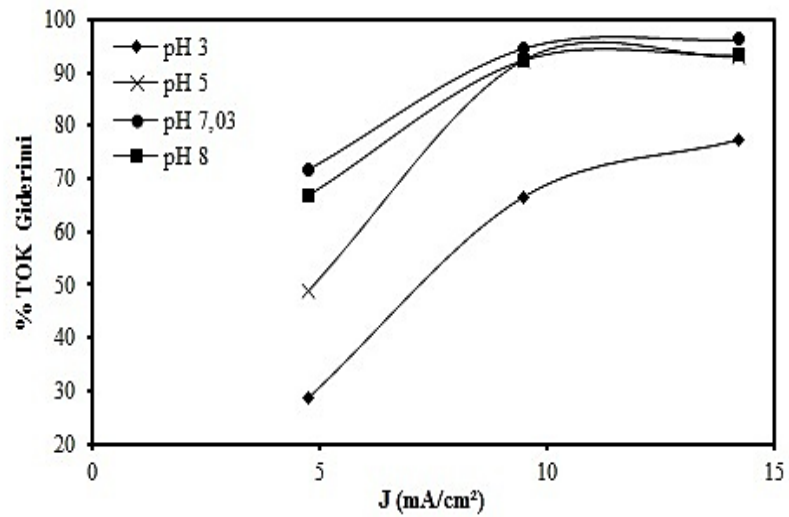
Şekil 4.8 TAKM giderimi üzerine atıksu başlangıç pH değerinin farklı akım yoğunluklarındaki değişimini göstermektedir.



Şekil 4.8. Kesikli sistemde TAKM gideriminin uygulanana farklı akım yoğunlukları ve farklı atıksu başlangıç pH değerleri ile değişimi

* 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz

TAKM gideriminin her bir atıksu başlangıç pH değerinde artan akım yoğunluğu ile arttığı Şekil 4.8'den görülmektedir. En yüksek giderim verimi atıksuyun doğal pH değeri olan 7,03'te gözlenmiştir. Şekil 4.9 TOK giderimi üzerine uygulanan akım yoğunluğunun farklı atıksu başlangıç pH değerlerindeki değişimini göstermektedir.

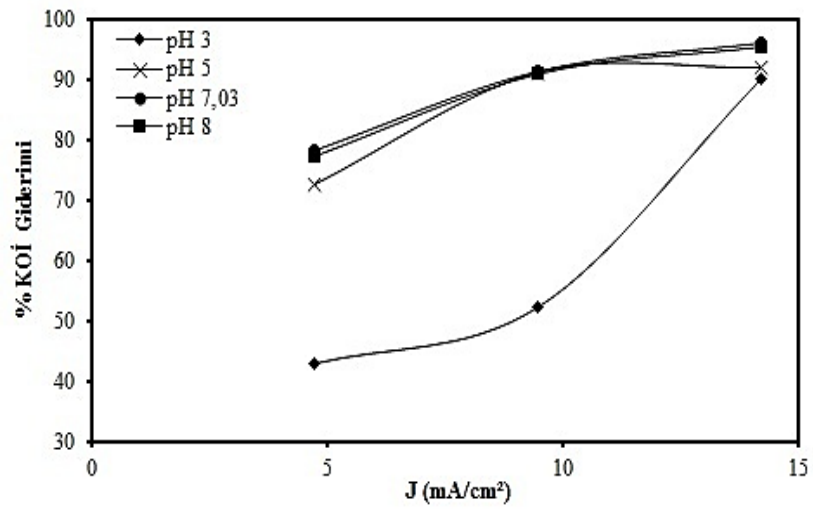


Şekil 4.9. Kesikli sistemde TOK gideriminin uygulanana farklı akım yoğunlukları ve farklı atıksu başlangıç pH değerleri ile değişimi

* 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz

Şekil 4.9'dan uygulanan akım yoğunluğunun artışı ile tüm pH değerlerinde TOK giderim verimlerinin arttığı görülmektedir. Ancak en yüksek giderim verimi diğer kirlenici parametrelerde olduğu gibi atıksuyun doğal pH değeri olan pH 7,03'te gözlenmiştir.

Şekil 4.10 Kesikli sistemde KOİ giderimi üzerine uygulanan akım yoğunluğunun farklı atıksu başlangıç pH değerlerindeki değişimini göstermektedir.

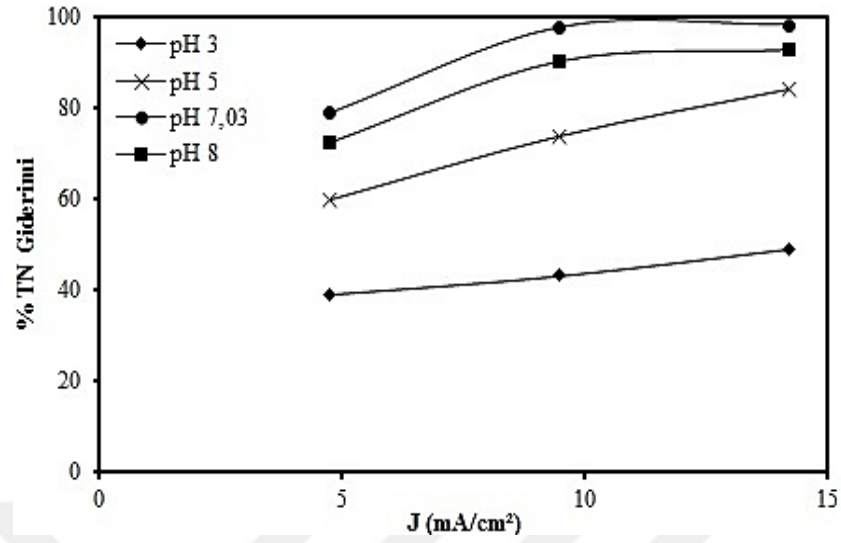


Şekil 4.10. Kesikli sistemde KOİ gideriminin uygulanan farklı akım yoğunlukları ve farklı atıksu başlangıç pH değerleri ile değişimi

* 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz

Şekil 4.10'dan görüldüğü gibi KOİ giderimi artan akım yoğunluğu ile her atıksu başlangıç pH değeri için artmakta ancak en yüksek giderim pH 7,03'te gözlenmiştir.

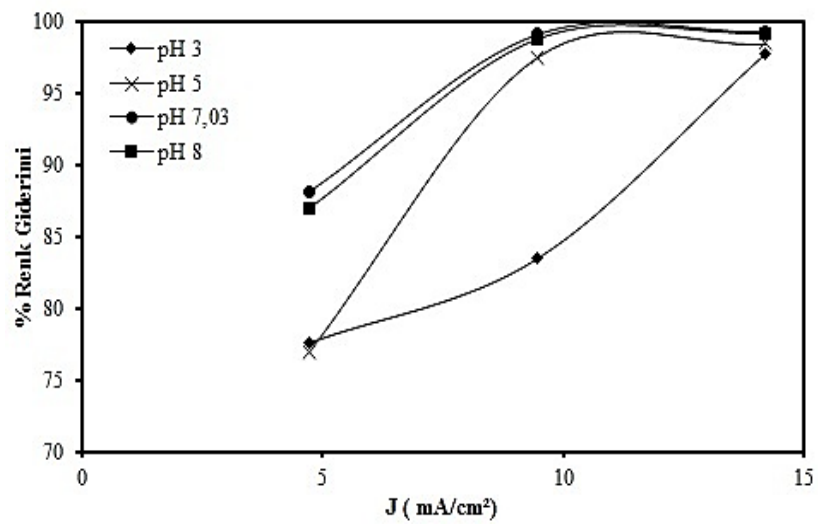
Şekil 4.11 Kesikli sistemde TN giderimi üzerine uygulanan akım yoğunluğunun farklı atıksu başlangıç pH değerlerindeki değişimini göstermektedir.



Şekil 4.11. Kesikli sistemde TN gideriminin uygulanan farklı akım yoğunlukları ve farklı atıksu başlangıç pH değerleri ile değişimi

* 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz

TN gideriminde de en yüksek giderim veriminin pH 7,03'te olduğu ve artan akım yoğunluğu ile giderim verimliliğinin arttığı Şekil 4.11'den görülmektedir. Şekil 4.12 Kesikli sistemde renk giderimi üzerine uygulanan akım yoğunluğunun farklı atıksu başlangıç pH değerlerindeki değişimini göstermektedir.



Şekil 4.12. Kesikli sistemde renk gideriminin uygulanan farklı akım yoğunlukları ve farklı atıksu başlangıç pH değerleri ile değişimi

* 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz

Renk gideriminde $4,73 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda pH 5 ve 3 için giderim verimliliğinin aynı olduğu Şekil 4.12'den görülmektedir. Ancak artan akım yoğunluğu ile oluşan oksitleyici ajanların konsantrasyonlarının ve türlerinin pH 3 değerinde oluşan oksitleyici ajanlardan fazla olması sebebi ile sonraki uygulanan akım yoğunluklarında pH 5 değerindeki renk giderim verimliliği pH 3 değerinde gözlenen renk giderim veriminden daha fazla gözlenmiştir. En yüksek giderim verimi pH 7,03 değerinde gözlenirken artan akım yoğunluğu tüm pH değerlerinde giderim verimini pozitif yönde etkilemiştir.

Elde edilen verilere göre akım yoğunluğu arttıkça, tüm kirlilik parametrelerinde hızlı ve yüksek bir verim gözlenmiştir. Akım yoğunluğundaki artışın, daha fazla elektron üretimi nedeniyle kirleticilerin giderilmesini büyük ölçüde hızlandırdığı söylenebilir (Maljaei *et al.* 2009), fakat daha yüksek akım yoğunluklarında, daha fazla elektron üretimi, hipoklorit konsantrasyonunun tükenmesine yol açan parazit kayıp reaksiyonlar gibi istenmeyen yan reaksiyonların gerçekleşmesine sebep olmaktadır (Szpyrkowicz *et al.* 2005; Mohan *et al.* 2007).

Elektrooksidasyon yöntemi kullanılarak yapılan benzer çalışmalarda, akım yoğunluğunun atıksudaki organik maddelerin oksitlenerek uzaklaştırılmasında ve endüstriyel atıksuların arıtımında belirgin bir etkiye sahip olduğu rapor edilmektedir (Panizza and Cerisola 2006). Elektrotun birim alanına uygulanan akım yoğunluğu, reaksiyon hızını kontrol etmesi açısından elektrokimyasal proseslerde önemli bir parametredir (Chen 2004; Piya-Areetham *et al.* 2006). I. Faraday yasasına göre de akım miktarı arttığı için elektrotlarda yükseltgenen ve indirgenen madde miktarları da artmış olacaktır (Fil 2014). Aynı zamanda akım yoğunluğundaki artış elektrooksidasyon süresince serbest klor üretimini artıracığından kirleticilerin dolaylı olarak parçalanmasında katkıda bulunmaktadır (Li *et al.* 2001; Govindaraj *et al.* 2010).

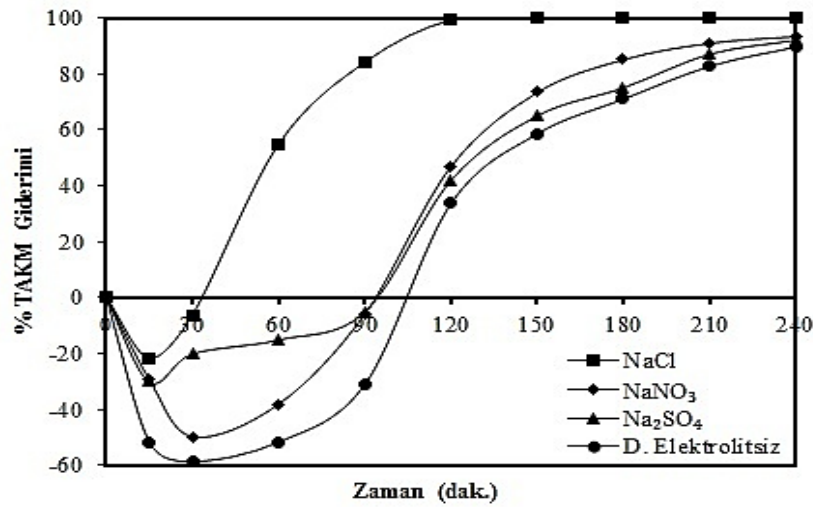
Sonuçlardan görüleceği üzere; En yüksek giderim verimi atıksuyun doğal pH değeri olan 7,03'te ve $14,20 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda gözlenmiştir. Diğer pH değerlerinde de artan akım yoğunluğu ile giderim veriminde artış gözlene de en yüksek giderimin

gözlendiği 7,03 optimum pH değeri olarak belirlenmiştir ve sonraki kesikli denemelerde bu pH değeri sabit tutulmuştur.

4.1.3. Destek elektrolit türünün kirleticilerin giderim verimlerine etkisi

Destek elektrolit türünün TAKM, KOİ, TOK, TN ve renk giderimi üzerindeki etkisi, farklı destekleyici elektrolitler (NaCl, NaNO₃ ve Na₂SO₄) kullanılarak sabit 4,73 mA/cm² akım yoğunluğunda, başlangıç atıksu doğal pH değerinde (7,03), 25°C reaksiyon sıcaklığında, sabit 0,1 M destek elektrolit konsantrasyonunda (DEK) ve 4 saat reaksiyon süresinde incelenmiştir.

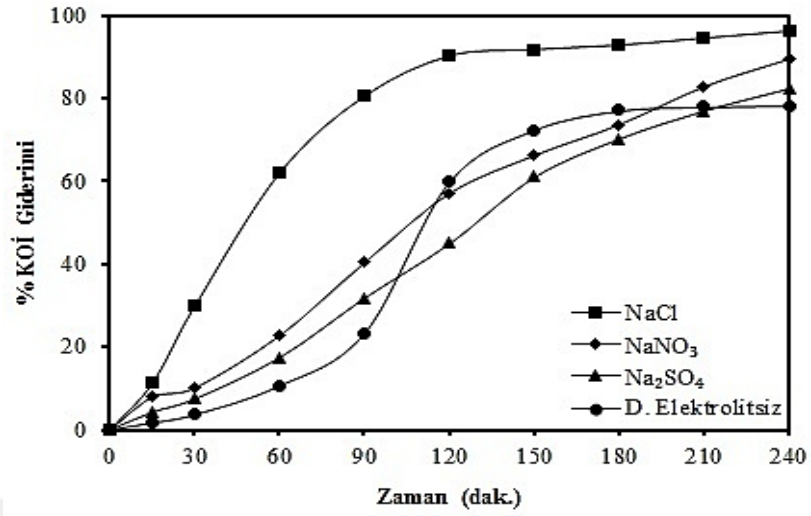
Şekil 4.13 TAKM giderim verimi üzerine destekleyici elektrolitlerin etkisini göstermektedir.



Şekil 4.13. Kesikli sistemde TAKM giderim verimi üzerine destek elektrolit türünün etkisi

* J: 4,73 mA/cm², pH_i (7,03) (doğal), 25°C reaksiyon sıcaklığı, DEK: 0,1 M, 25°C reaksiyon sıcaklığı

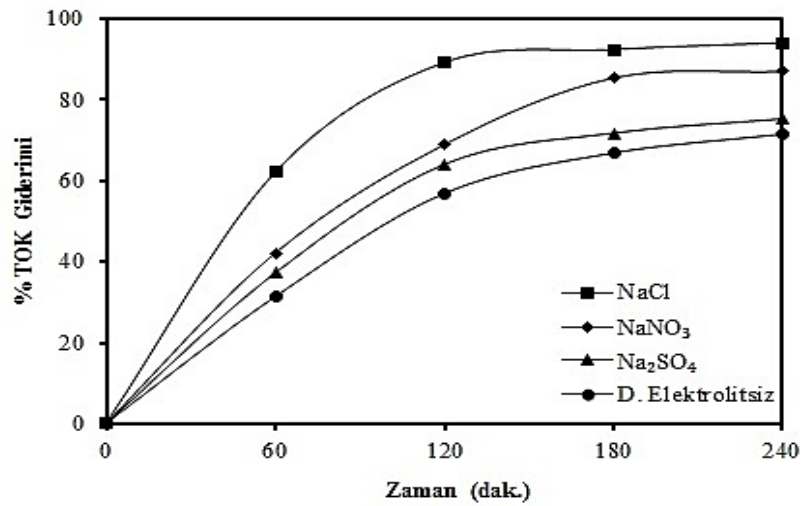
Şekil 4.13'ten görüldüğü gibi NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄ ve destek elektrolitsiz ortamda TAKM giderim verimleri sırasıyla; %100, %93,53, %92,00 ve %89,66 olarak bulunmuştur. Şekil 4.14 KOİ giderim verimi üzerine destek elektrolit türünün etkisini göstermektedir.



Şekil 4.14. Kesikli sistemde KOİ giderim verimi üzerine destek elektrolit türünün etkisi
 * J: 4,73 mA/cm², pH_i (7,03) (doğal), 25°C reaksiyon sıcaklığı, DEK: 0,1 M, 25°C reaksiyon sıcaklığı

Şekil 4.14'ten görüldüğü gibi NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄ ve destek elektrolitsiz ortamda KOİ giderim verimleri sırasıyla; %96,23, %89,32, %82,35 ve %78,21 olarak bulunmuştur.

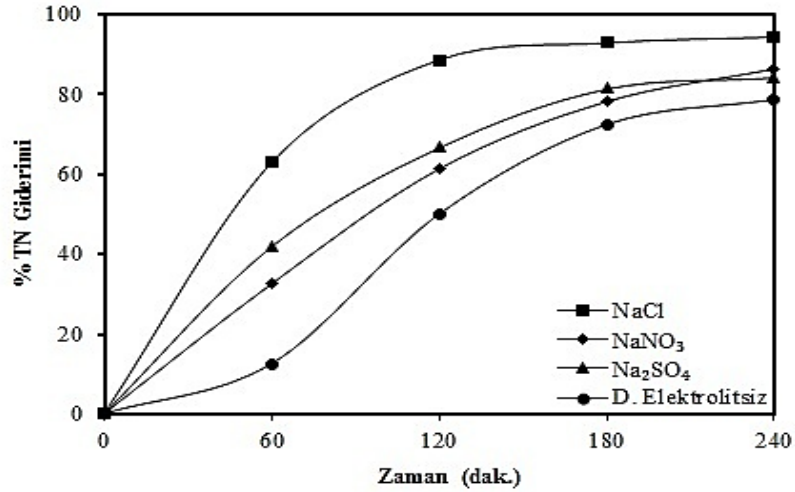
Şekil 4.15'te TOK giderim verimi üzerine destek elektrolit türünün etkisi gösterilmiştir.



Şekil 4.15. Kesikli sistemde TOK giderim verimi üzerine destek elektrolit türünün etkisi
 * J: 4,73 mA/cm², pH_i (7,03) (doğal), 25°C reaksiyon sıcaklığı, DEK: 0,1 M, 25°C reaksiyon sıcaklığı

Şekil 4.15'ten görüldüğü gibi NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄ ve destek elektrolitsiz ortamda TOK

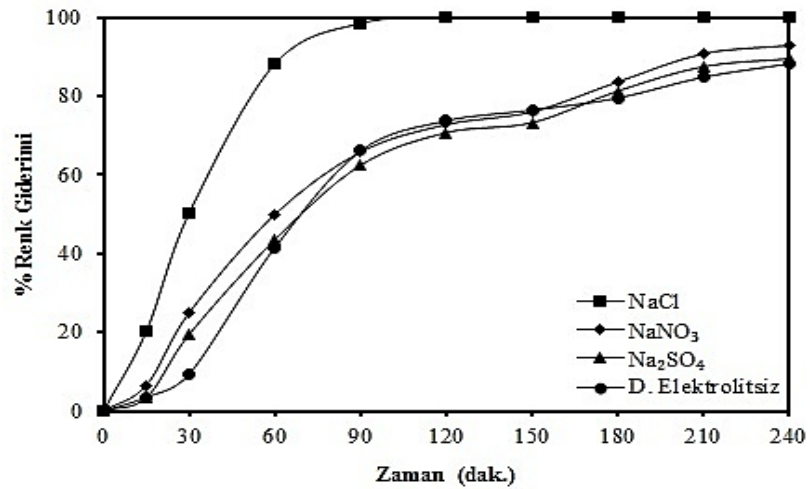
giderim verimleri sırasıyla; %93,97, %87,01, %75,11 ve %71,52 olarak bulunmuştur. TN giderim verimi üzerine destek elektrolit türünün etkisi Şekil 4.16'da gösterilmiştir.



Şekil 4.16. Kesikli sistemde TN giderim verimi üzerine destek elektrolit türünün etkisi

* J: 4,73 mA/cm², pH_i (7,03) (doğal), 25°C reaksiyon sıcaklığı, DEK: 0,1 M, 25°C reaksiyon sıcaklığı

Şekil 4.16'dan görüldüğü gibi NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄ ve destek elektrolitsiz ortamda TN giderim verimleri sırasıyla; %94,29, %86,25, %84,29 ve %78,75 olarak bulunmuştur. Renk giderim verimi üzerine destek elektrolit türünün etkisi Şekil 4.17'de gösterilmiştir.



Şekil 4.17. Kesikli sistemde renk giderim verimi üzerine destek elektrolit türünün etkisi

* J: 4,73 mA/cm², pH_i (7,03) (doğal), 25°C reaksiyon sıcaklığı, DEK: 0,1 M, 25°C reaksiyon sıcaklığı

Şekil 4.17’den görüldüğü gibi NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄ ve destek elektrolitsiz ortamda renk giderim verimleri sırasıyla; %100, %92,93, %89,34 ve %88,18 olarak bulunmuştur.

Tüm grafiklerden görüldüğü gibi NaCl, NaNO₃ ve Na₂SO₄ elektrolitleri için giderim verimliliği bütün kirlilik parametreleri için şu şekilde gözlenmiştir; NaCl>NaNO₃>Na₂SO₄. NaCl literatürde bildirilen gözlemlere (Iniesta *et al.* 2001; Bouya *et al.* 2013; Un *et al.* 2008; Carneiro *et al.* 2018; Farizoglu *et al.* 2018) benzer şekilde uzaklaştırma verimliliğine sahiptir. NaCl kullanıldığında, klor radikali, hipokloröz asit (HClO[•]) ve hipoklorit iyonu (ClO⁻) gibi güçlü oksitleyici türlerin oluşumu nedeniyle bu destek elektrolit türünde en yüksek verimin görüldüğü düşünülmektedir (Costa *et al.* 2009). Deneysel verilerin sayısal sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir. Çizelge 4.1 ve grafiklerden de görüldüğü üzere en yüksek giderim verimi NaCl de görülmüştür.

Çizelge 4.1. Kesikli sistemde sabit 0,1 M konsantrasyonlardaki farklı destek elektrolit türlerinin giderim verimlerine etkisi

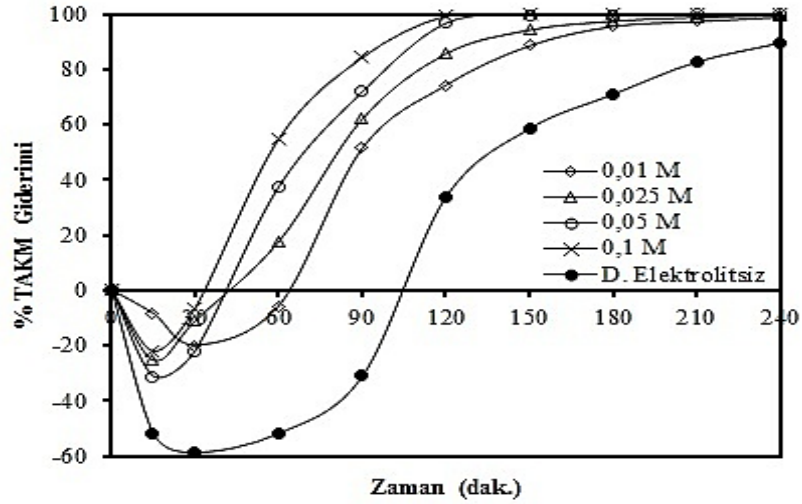
DET	TAKM (%)	KOİ (%)	TOK (%)	TN (%)	Renk (%)
D. Elektrolitsiz	89,66	78,21	71,52	78,75	88,18
NaCl	100	96,23	93,57	94,29	100
NaNO ₃	93,53	89,32	87,01	86,25	92,93
Na ₂ SO ₄	92,00	82,35	75,11	84,29	89,34

Destek elektrolit kullanılmadan yapılan denemelere göre NaCl kullanılan denemelerde renk ve TAKM kirleticileri için tam mineralizasyon sağlanırken KOİ, TOK ve TN kirleticileri için %90’nın üzerinde giderim sağlanmıştır. Sonuçlar ışığında mezbaha atıksuyunun kesikli sistemde elektrooksidasyon prosesi ile arıtımında en etkili destek elektrolit türü NaCl olarak karar verilmiştir.

4.1.4. Destek elektrolit konsantrasyonunun kirleticilerin giderim verimlerine etkisi

Giderim verimi üzerine destek elektrolit konsantrasyonunun etkisi; farklı konsantrasyonlarda (0,01, 0,025, 0,05, 0,1 M) NaCl için sabit 4,73 mA/cm² akım yoğunluğunda, pH (7,03) (doğal) atıksu başlangıç pH değerinde, 4 saat reaksiyon

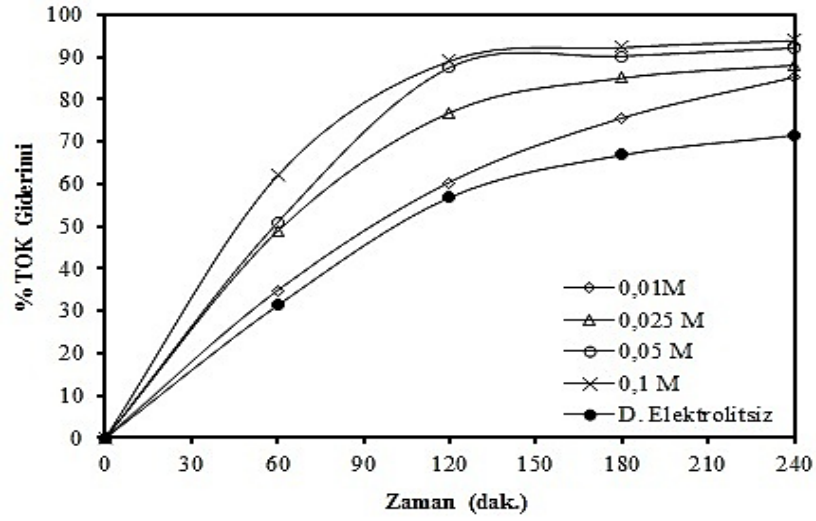
süresinde incelenmiştir. Şekil 4.18’de TAKM giderim verimi üzerine destek elektrolit konsantrasyonunun etkisi gösterilmiştir.



Şekil 4.18. Kesikli sistemde TAKM giderim verimi üzerine destek elektrolit konsantrasyonunun etkisi

* J: 4,73 mA/cm², pH_i (7,03) (doğal), 25°C reaksiyon sıcaklığı, DET: NaCl, 25°C reaksiyon sıcaklığı

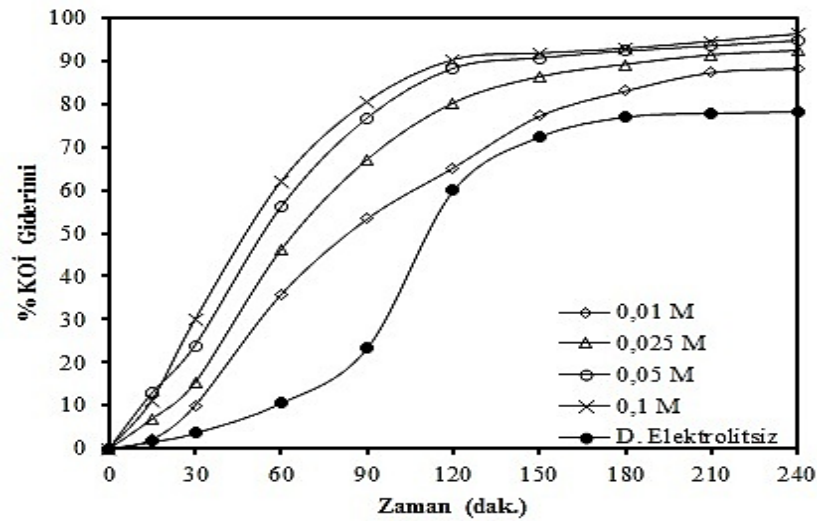
Şekil 4.18’den görüldüğü gibi destek elektrolitsiz ortamda, 0,01 M NaCl, 0,025 M NaCl, 0,05 M NaCl ve 0,1 M NaCl konsantrasyonlarında TAKM giderim verimleri sırasıyla; %89,66, %98,91, %99,50, %100 ve %100 olarak bulunmuştur. TOK giderim verimi üzerine destek elektrolit konsantrasyonunun etkisi Şekil 4.19’da gösterilmiştir. Şekil 4.19’dan görüldüğü gibi destek elektrolitsiz ortamda, 0,01 M NaCl, 0,025 M NaCl, 0,05 M NaCl ve 0,1 M NaCl konsantrasyonlarında TOK giderim verimleri sırasıyla; %71,52, %85,03, %88,03, %92,01 ve %93,97 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.19. Kesikli sistemde TOK giderim verimi üzerine destek elektrolit konsantrasyonunun etkisi

* J: 4,73 mA/cm², pH_i (7,03) (doğal), 25°C reaksiyon sıcaklığı, DET: NaCl, 25°C reaksiyon sıcaklığı

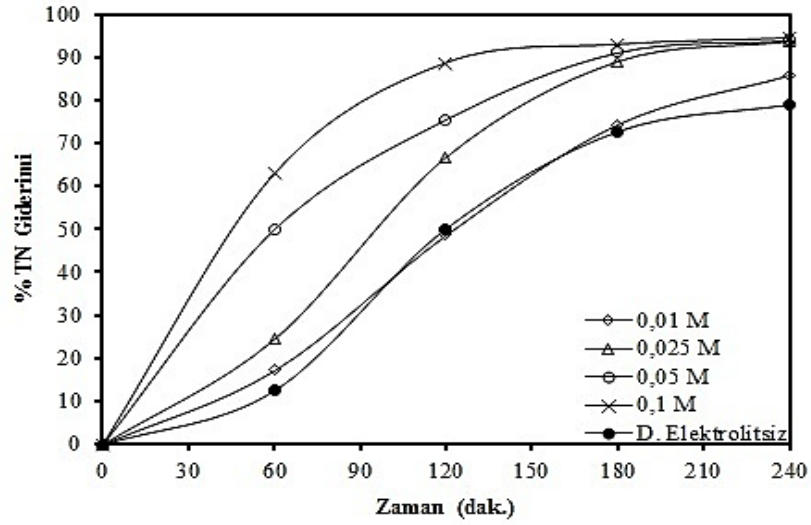
Şekil 4.20'de KOİ giderim verimi üzerine destek elektrolit konsantrasyonunun etkisi gösterilmiştir.



Şekil 4.20. Kesikli sistemde KOİ giderim verimi üzerine destek elektrolit konsantrasyonunun etkisi

* J: 4,73 mA/cm², pH_i (7,03) (doğal), 25°C reaksiyon sıcaklığı, DET: NaCl, 25°C reaksiyon sıcaklığı

Şekil 4.20'den görüldüğü gibi destek elektrolitsiz ortamda, 0,01 M NaCl, 0,025 M NaCl, 0,05 M NaCl ve 0,1 M NaCl konsantrasyonlarında KOİ giderim verimleri sırasıyla; %78,72, %88,22, %92,29, %94,64 ve %96,23 olarak bulunmuştur. TN giderim verimi üzerine destek elektrolit konsantrasyonunun etkisi Şekil 4.21'de gösterilmiştir.

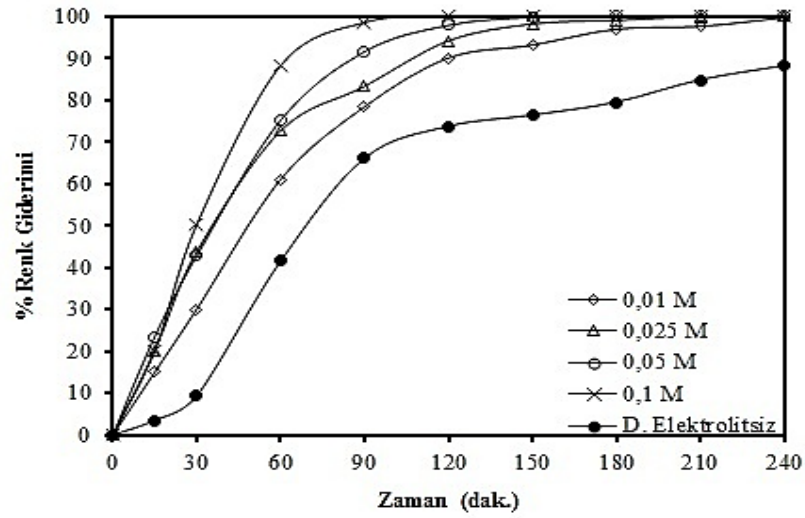


Şekil 4.21. Kesikli sistemde TN giderim verimi üzerine destek elektrolit konsantrasyonunun etkisi

* J: 4,73 mA/cm², pH_i (7,03) (doğal), 25°C reaksiyon sıcaklığı, DET: NaCl, 25°C reaksiyon sıcaklığı

Şekil 4.21'den görüldüğü gibi destek elektrolitsiz ortamda, 0,01 M NaCl, 0,025 M NaCl, 0,05 M NaCl ve 0,1 M NaCl konsantrasyonlarında TN giderim verimleri sırasıyla; %78,75, %85,71, %93,56, %93,89 ve %94,29 olarak bulunmuştur.

Renk giderim verimi üzerine destek elektrolit konsantrasyonunun etkisi Şekil 4.22'de gösterilmiştir. Şekil 4.22'den görüldüğü gibi destek elektrolitsiz ortamda, 0,01 M NaCl, 0,25 M NaCl, 0,05 M NaCl ve 0,1 M NaCl konsantrasyonlarında renk giderim verimleri sırasıyla; %88,18, %99,59, %99,92, %99,98 ve %100 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.22. Kesikli sistemde renk giderim verimi üzerine destek elektrolit konsantrasyonunun etkisi

* J: 4,73 mA/cm², pH_i (7,03) (doğal), 25°C reaksiyon sıcaklığı, DET: NaCl, 25°C reaksiyon sıcaklığı

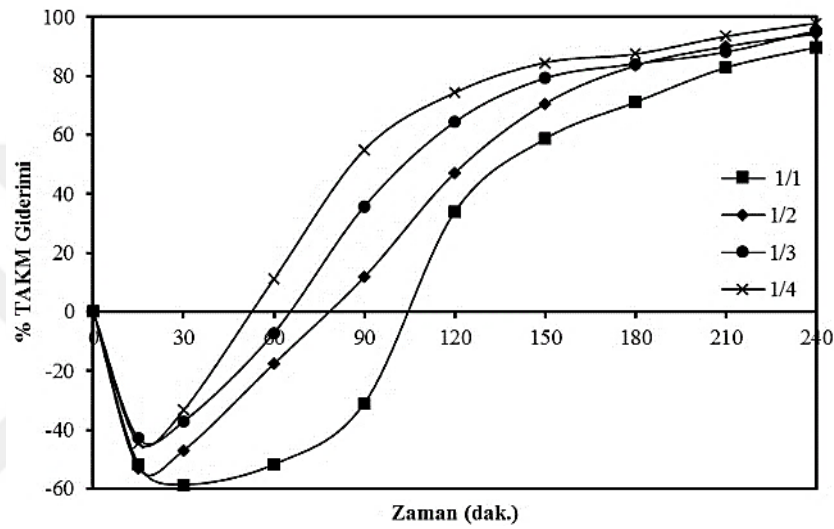
Hem sayısal sonuçlardan hemde şekillerden görülebileceği gibi tüm kirlleticilerin uzaklaştırılma verimliliği destek elektrolit kullanımı ile önemli ölçüde artmıştır fakat arıtma verimindeki bu artışın destek elektrolit konsantrasyonunun 0,05 M'a artırıldığında çok fazla değişmediği görülmektedir. Dolayısı ile kesikli denemeler için en uygun elektrolit konsantrasyonunun 0,025 M olabileceği sonucuna varılmıştır. Bu sonuçlar, hem düşük akım yoğunluğunda (4,73 mA/cm²) hem de düşük NaCl konsantrasyonu ile mezbaha atıksuyunun EO ile yüksek verimlilikle arıtılabileceğini göstermektedir.

4.1.5. Atıksu seyreltme oranının kirleticilerin giderim verimlerine etkisi

Mezbahaneler kesilen hayvan sayısına göre yıkama prosedürü içeren tesislerdir dolayısıyla mezbaha atıksularının içerdiği kirlilik konsantrasyonu da farklılıklar göstermektedir. Bu nedenle atıksu seyreltme oranı (S.O) laboratuvar ölçekli yapılan bu çalışmada gerçeği yansıtmaya açısından önem arz etmektedir. Bu amaçla seyreltme oranının etkisini araştırmak için, 1/1 (ham atıksu), 1/2, 1/3 ve 1/4 seyreltme oranları için sabit 4,73 mA/cm² akım yoğunluğunda, başlangıç atıksu doğal pH (7,03) değerinde, 25°C reaksiyon

sıcaklığında ve herhangi bir destek elektrolit kullanılmadan 4 saat reaksiyon süresi boyunca incelenmiştir.

TAKM giderim verimi üzerine atıksu seyreltme oranının etkisi Şekil 4.23'te gösterilmiştir.



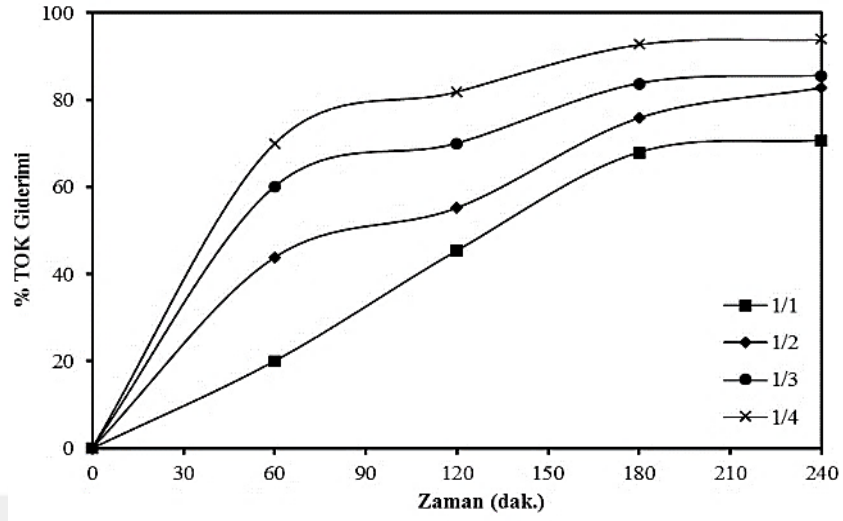
Şekil 4.23. Kesikli sistemde TAKM giderim verimi üzerine atıksu seyreltme oranının etkisi

* J: 4,73 mA/cm², pH_i (7,03) (doğal), 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz

Şekil 4.23'ten görüldüğü gibi 1/1 (ham atıksu), 1/2, 1/3 ve 1/4 seyreltme oranlarında TAKM giderim verimleri sırasıyla; %89,66, 94,35, %95,29 ve %97,78 olarak bulunmuştur.

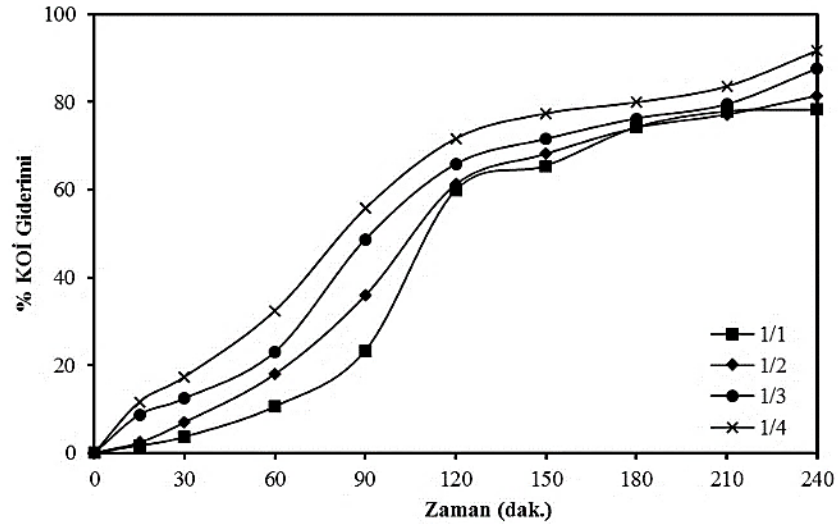
Şekil 4.24'te TOK giderim verimi üzerine atıksu seyreltme oranının etkisi gösterilmiştir.

Şekil 4.24'ten görüldüğü gibi 1/1 (ham atıksu), 1/2, 1/3 ve 1/4 seyreltme oranlarında TOK giderim verimleri sırasıyla; %71,52, %82,83, %85,60 ve %93,94 olarak bulunmuştur.



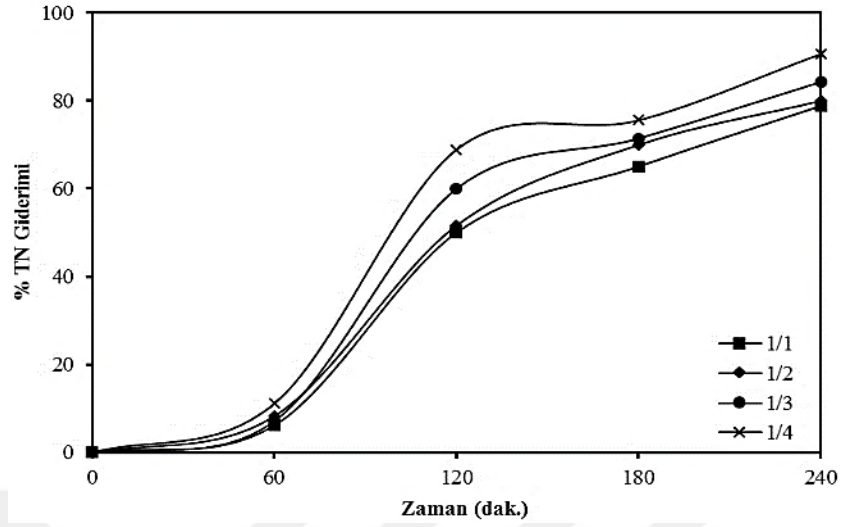
Şekil 4.24. Kesikli sistemde TOK giderim verimi üzerine atıksu seyreltme oranının etkisi
 * J: 4,73 mA/cm², pH_i (7,03) (doğal), 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz

Şekil 4.25'te KOİ giderim verimi üzerine atıksu seyreltme oranının etkisi gösterilmiştir. Şekil 4.25'ten görüldüğü gibi 1/1 (ham atıksu), 1/2, 1/3 ve 1/4 seyreltme oranlarında KOİ giderim verimleri sırasıyla; %78,21, %81,47, %87,51 ve %91,67 olarak bulunmuştur.



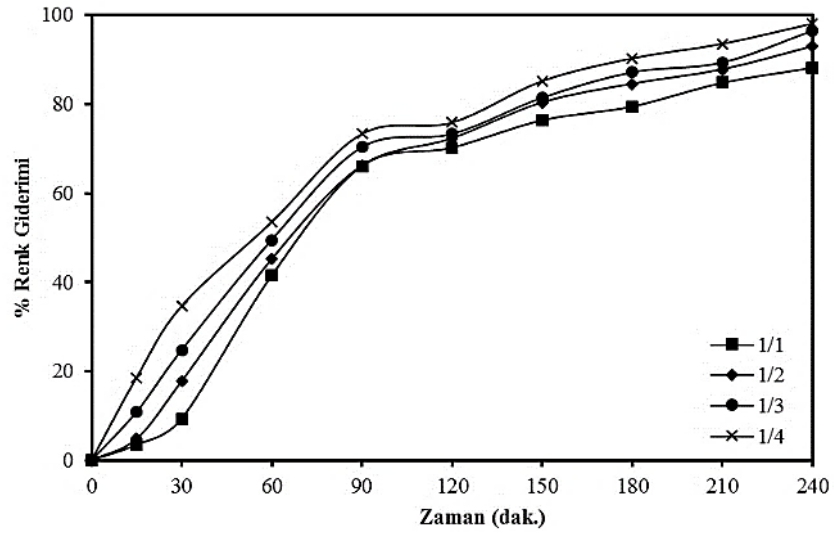
Şekil 4.25. Kesikli sistemde KOİ giderim verimi üzerine atıksu seyreltme oranının etkisi
 * J: 4,73 mA/cm², pH_i (7,03) (doğal), 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz

TN giderim verimi üzerine atıksu seyreltme oranının etkisi Şekil 4.26'da gösterilmiştir.



Şekil 4.26. Kesikli sistemde TN giderim verimi üzerine atıksu seyreltme oranının etkisi
 * J: 4,73 mA/cm², pH_i (7,03) (doğal), 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz

Şekil 4.26'dan görüldüğü gibi 1/1 (ham atıksu), 1/2, 1/3 ve 1/4 seyreltme oranlarında TN giderim verimleri sırasıyla; %78,75, %80, %84,29 ve %90,67 olarak bulunmuştur. Renk giderim verimi üzerine atıksu seyreltme oranının etkisi Şekil 4.27'de gösterilmiştir.



Şekil 4.27. Kesikli sistemde renk giderim verimi üzerine atıksu seyreltme oranının etkisi
 * J: 4,73 mA/cm², pH_i (7,03) (doğal), 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz

Şekil 4.27’den görüldüğü gibi 1/1 (ham atıksu), 1/2, 1/3 ve 1/4 seyreltme oranlarında renk giderim verimleri sırasıyla; %88,18, %92,90, %96,44 ve %98,02 olarak bulunmuştur.

Şekillerden ve Çizelge 4.2’den görüleceği üzere seyreltme oranındaki azalma, azaltılmış kirlilik konsantrasyonuna bağlı olarak giderim verimliliğinde artışa neden olmuştur. Benzer gözlemler literatürde mevcuttur (Gotsi *et al.* 2005; Kul vd 2015).

Çizelge 4.2. Kesikli sistemde farklı atıksu seyreltme oranlarının giderim verimlerine etkisi

S.O	TAKM (%)	KOİ (%)	TOK (%)	TN (%)	Renk (%)
1/1 (Ham atıksu)	89,66	78,21	71,52	78,75	88,18
1/2	94,35	81,47	82,83	80,00	92,90
1/3	95,29	87,51	85,60	84,29	96,44
1/4	97,78	91,67	93,94	90,67	98,02

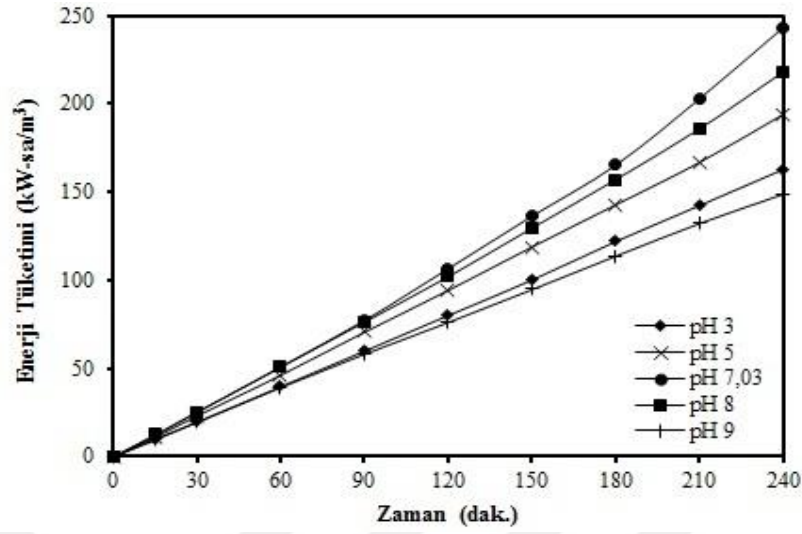
4.1.6. Enerji tüketim değerleri

Çalışma parametrelerinin enerji tüketimi üzerindeki etkisi eşitlik 3.3 ve 3.4 ile hesaplanmıştır.

4.1.6.a. Atıksu başlangıç pH değeri

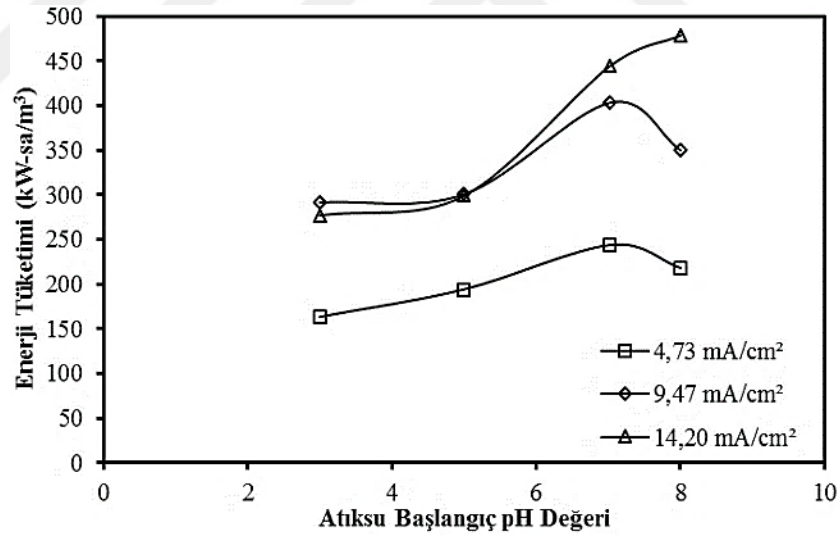
Atıksu başlangıç pH değerinin sabit 4,73 mA/cm² akım yoğunluğunda enerji tüketimi üzerindeki etkisi Şekil 4.28’de. 4,73, 9,47 ve 14,20 mA/cm² akım yoğunluklarında ve pH 3, 5, 7,03 ve 8 değerlerinde, 25°C reaksiyon sıcaklığında, destek elektrolitsiz ortamda gerçekleştirilen denemelerden elde edilen enerji tüketimi değerleri Şekil 4.29’da gösterilmiştir.

Şekil 4.28’den ve Şekil 4.29’dan görüldüğü gibi m³ atıksu başına enerji tüketimi değerleri maksimumdan minimum seviyeye doğru; pH7,03> pH8> pH5> pH3> pH9 şeklindedir.



Şekil 4.28. Kesikli sistemde m³ atıksu başına harcanan enerji tüketiminin farklı atıksu başlangıç pH değerleri ile değişimi

* J: 4,73 mA/cm², 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz



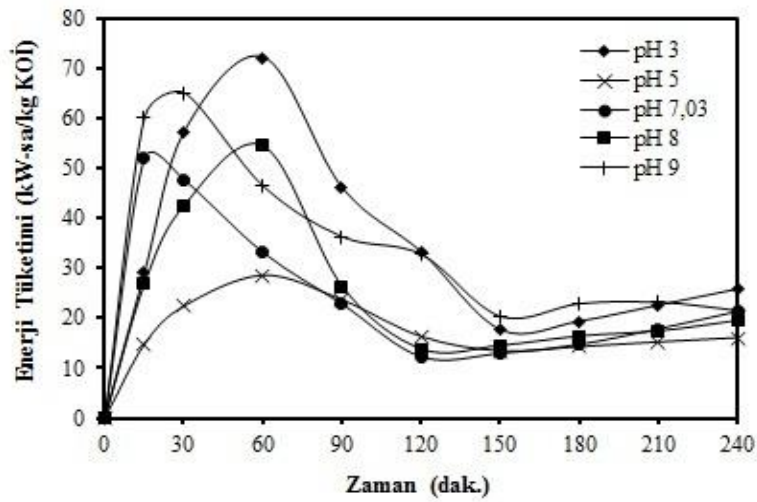
Şekil 4.29. Kesikli sistemde m³ atıksu başına harcanan enerji tüketiminin farklı atıksu başlangıç pH değerleri ve uygulanan farklı akım yoğunlukları ile değişimi

* 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz

Atıksu başlangıç pH değerinin 3, 5 ve 8 olduğu denemelerde akım yoğunluğu 4,73 mA/cm²'den 9,47 mA/cm²'ye yükseldiğinde enerji tüketim değerleri hızla artmakta, 9,47 mA/cm²'den 14,20 mA/cm²'ye yükseldiğinde daha yavaş bir artış görülmektedir. Ancak pH 7,03 değerinde enerji tüketimi akım yoğunluğunun artışına paralel olarak hızla

artmıştır. Bu durum ayarlı pH değerlerinde (3,5 ve 8) yapılan çalışmalarda atıksu ortamına eklenen asit ve baz ilavesi sebebi ile sistemde oluşan potansiyel farkın pH 7,03 (doğal) başlangıç değerinde yapılan denemelerden daha düşük oluşu ile açıklanabilir.

Şekil 4.30 zamana karşı kg KOİ başına tüketilen enerji miktarını göstermektedir. Tüm başlangıç pH değerleri için enerji tüketimi önce yükseliş daha sonra ise düşüş eğilimi göstermiştir.



Şekil 4.30. Kesikli sistemde giderilen kg KOİ başına tüketilen enerji değerlerinin farklı atıksu başlangıç pH değerleri ile değişimi

* J: 4,73 mA/cm², 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz

Şekil 4.30'dan görüldüğü gibi giderilen kg KOİ başına tüketilen enerji değerleri maksimumdan minimum seviyeye doğru pH 3> pH 9> pH 8> pH 7,03> pH 5 şeklindedir. Enerji tüketimi sıralamaları giderilen KOİ verimi ile ters orantılıdır. Enerji tüketimi değerleri Çizelge 4.3'te verilmiştir.

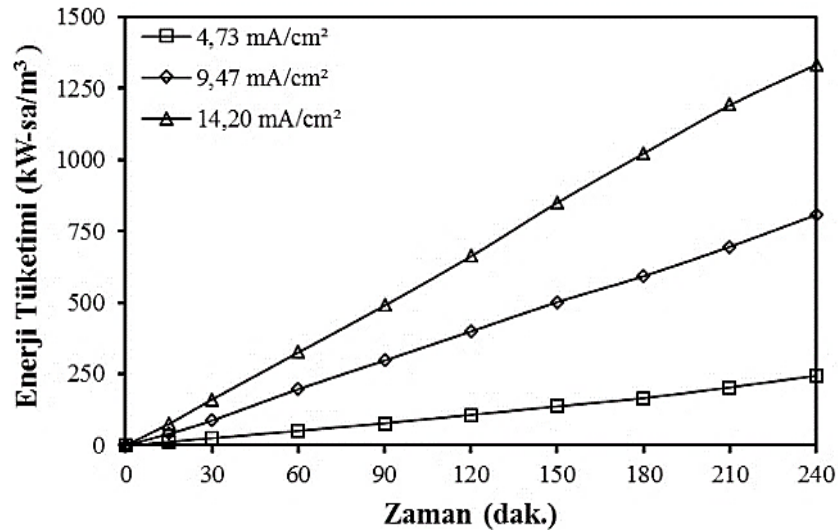
Çizelge 4.3. Kesikli sistemde enerji tüketimleri üzerine farklı atıksu başlangıç pH değerlerinin etkisi

Enerji Tüketimi	pH 3	pH 5	pH 7,03	pH 8	pH 9
kW-sa/m ³	163,00	193,83	243,31	217,6	148,91
kW-sa/kg KOİ	25,80	16,06	21,38	19,57	21,46

Çizelge 4.3'te enerji tüketim değerlerine bakıldığında, m^3 atıksu başına en düşük tüketim değerinin pH 9'da olduğu açıktır, kg KOİ başına en düşük tüketim değerinin ise pH 5'te olduğu görülmektedir. Maliyet avantajı elde etmek için yüksek uzaklaştırma verimliliği ve düşük enerji tüketimi seçilmelidir. Ancak maliyet uygulamalarının endüstriyel alanlara göre değerlendirildiği durumlarda, atıksuyun orjinal pH değerini değiştirmek için kullanılacak kimyasal miktarına bağlı olarak maliyetin artacağı aşıkardır. Bu gibi durumlarda karar vermek için farklı parametreler de değerlendirilmelidir. Daha da önemlisi, öncelikli hedefin giderim verimliliği mi maliyet avantajı mı olup olmadığı kararlaştırılmalıdır (Fil 2014).

4.1.6.b. Uygulanan akım yoğunluğu

Enerji tüketimi değerleri, sabit atıksu başlangıç pH değerinde 7,03 (doğal), 25°C reaksiyon sıcaklığında 4 saat reaksiyon süresinde ve destek elektrolitin kullanılmadığı çalışma koşulları için 4,73, 9,47 ve 14,20 mA/cm^2 akım yoğunluklarında hesaplanmıştır. Reaksiyon süresi boyunca akım yoğunluğunun enerji tüketimi üzerindeki etkisi Şekil 4.31'de verilmiştir.

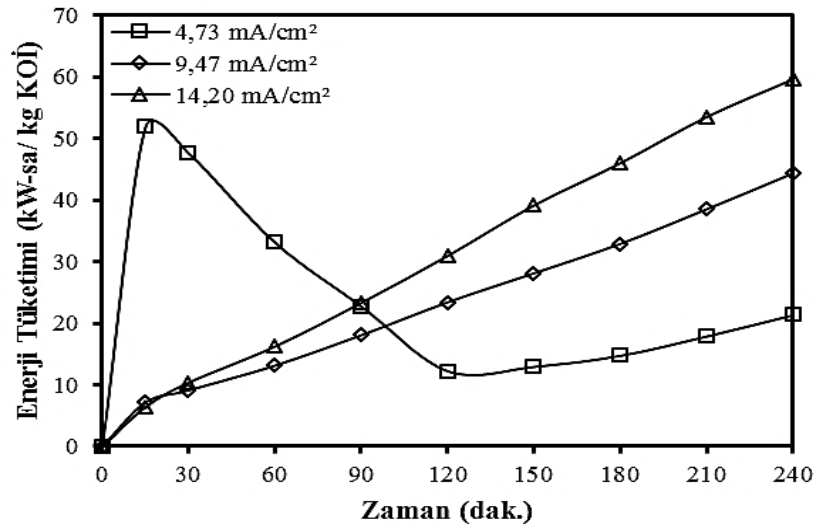


Şekil 4.31. Kesikli sistemde m^3 atıksu başına harcanan enerji tüketiminin 7,03 sabit atıksu başlangıç pH değerinde uygulanan farklı akım yoğunlukları ile değişimi

* pH_i (7,03) (doğal), 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz

Şekil 4.31'den de görüldüğü gibi, uygulanan akım yoğunluğu arttıkça, sisteme uygulanan potansiyel farkın artması sebebiyle reaksiyon süresi boyunca enerji tüketimi artmıştır.

Şekil 4.32'de giderilen kg KOİ başına tüketilen enerji değerlerinin uygulanan akım yoğunluğu ile değişimi verilmiştir.



Şekil 4.32. Kesikli sistemde giderilen kg KOİ başına tüketilen enerji değerlerinin uygulanan farklı akım yoğunlukları ile değişimi

* pH_i (7,03) (doğal), 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz

Şekil 4.32'den görüldüğü gibi, 4,73 mA/cm² akım yoğunluğu uygulandığında reaksiyonun ilk 15 dakikası boyunca tüketilen enerji miktarı artmış daha sonra azalarak devam devam etmiştir. Bu durum uygulanan akım yoğunluğunun düşük oluşu dolayısıyla atıksu da bulunan KOİ'nin gideriminin güç olması, bu sebeple sistemde artan potansiyel farktan dolayı enerji tüketiminin artması ile açıklanabilir. 9,47 ve 14,20 mA/cm² akım yoğunluklarında uygulanan akım yoğunluğu yüksek olduğu için KOİ'nin giderimi sırasında güçlük olmamış ve organik madde oksidasyonu hızla gerçekleşmiştir. Sayısal sonuçlar Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Kesikli sistemde enerji tüketimleri üzerine uygulanan farklı akım yoğunluklarının etkisi

J (mA/cm ²)	Enerji tüketim değeri (kW-sa/m ³)	Enerji tüketim değeri (kW-sa/kg KOİ)
4,73	243,31	21,38
9,47	805,77	44,33
14,20	1 334,14	59,62

Grafiklerden ve sayısal sonuçlardan görüleceği üzere artan akım yoğunluğu oksidasyonu hızlandırırken reaksiyon süresini azaltmaktadır ancak Faraday yasasına göre akım yoğunluğundaki artış kullanılan elektrotların tüketimini artırmaktadır (Alimohammadi vd 2019). Bu sebeple arıtım verimliliği, enerji tüketimi gibi hususların yanında kullanılan elektrotların tekrar kullanılabilirliği açısından akım yoğunluğunun çok yüksek değerlerde tutulması gerekmektedir.

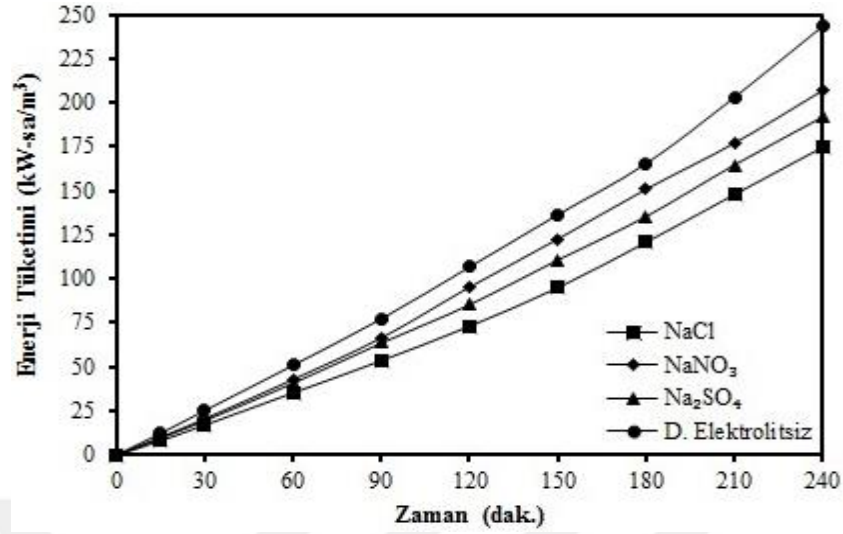
4.1.6.c. Destek elektrolit türü

Sabit 25°C reaksiyon sıcaklığında, atıksu başlangıç pH 7,03 değerinde ve 4 saat reaksiyon süresinde, 0,01 M sabit konsantrasyondaki NaCl, NaNO₃ ve Na₂SO₄ destek elektrolitler ile gerçekleştirilen denemeler için enerji tüketim değerleri hesaplanmıştır. Sayısal sonuçlar Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. Kesikli sistemde enerji tüketimleri üzerine sabit 0,01 M konsantrasyonlardaki farklı destek elektrolit türlerinin etkisi

DET	Enerji tüketim değeri (kW-sa/m ³ / kW-sa/kg KOİ)
D. Elektrolitsiz	243,31 / 21,37
NaNO ₃	206,86 / 21,29
Na ₂ SO ₄	191,80 / 21,02
NaCl	174,31 / 14,36

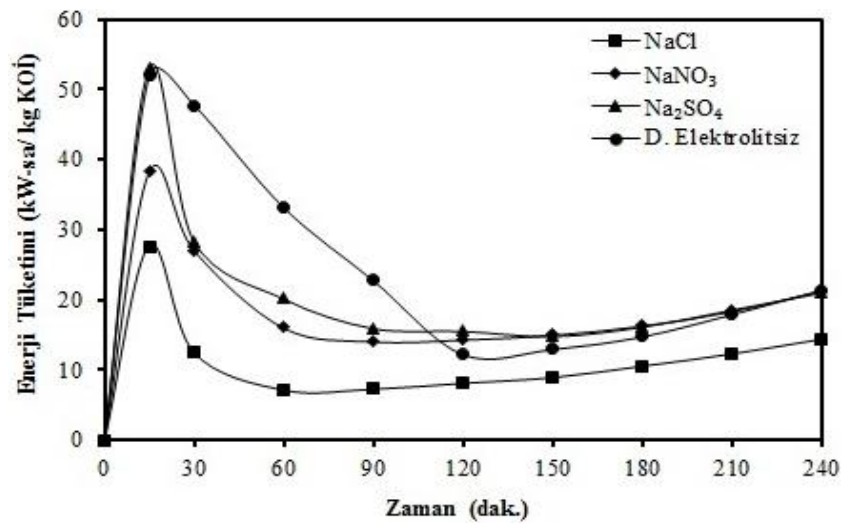
m³ atıksu başına harcanan enerji tüketimi değerlerinin farklı destek elektrolitler ile zamanla değişimi Şekil 4.33'te, kg KOİ başına enerji tüketimi değerlerinin farklı destek elektrolitler ile değişimi Şekil 4.34'te gösterilmiştir



Şekil 4.33. Kesikli sistemde m³ atıksu başına harcanan enerji tüketiminin farklı destek elektrolitler ile değişimi

* J: 4,73 mA/cm², pH_i (7,03) (doğal), 25°C reaksiyon sıcaklığı, DEK: 0,01 M

Şekil 4.33'ten görüldüğü üzere 4 saatlik reaksiyonun sonunda, enerji tüketimi değerleri; destek elektrolitsiz, NaNO₃, Na₂SO₄ ve NaCl için sırasıyla 243,31, 206,86, 191,80 ve 174,31 kW-sa/m³ olarak hesaplanmıştır. Çok düşük konsantrasyonda bile (0,01 M NaCl), destek elektrolit içermeyen denemelere kıyasla %28,35 daha az enerji tüketimi görülmüştür.



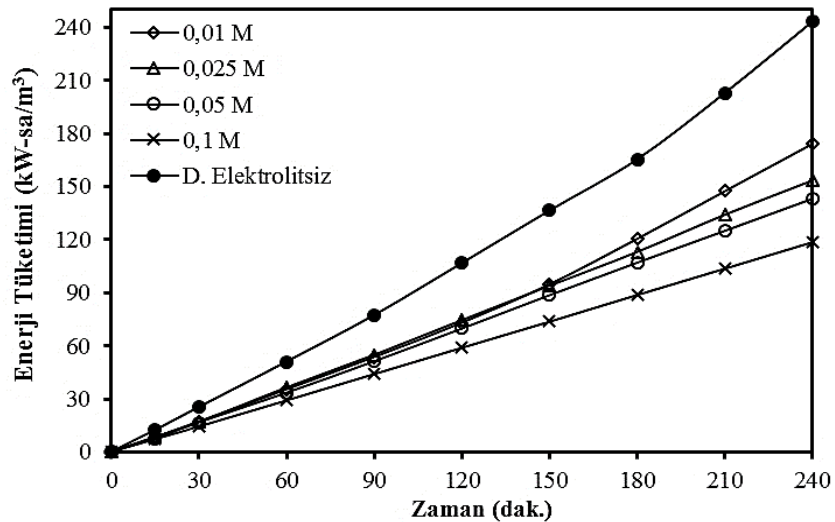
Şekil 4.34. Kesikli sistemde giderilen kg KOİ başına tüketilen enerji değerlerinin farklı destek elektrolitler ile değişimi

* J: 4,73 mA/cm², pH_i (7,03) (doğal), 25°C reaksiyon sıcaklığı, DEK: 0,01 M

Sonuçlar incelendiğinde, destek elektrolit türünün enerji tüketimini önemli ölçüde etkilediği görülmektedir. Her bir destek elektrolit türü için enerji tüketiminin, destek elektrolitsiz denemelerden elde edilen enerji tüketiminden daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, kullanılan destek elektrolitin çözünürlüğünün çok yüksek olması ve çözelti ortamında iyonizasyonunun iyi olması ve böylece atıksuyun elektriksel iletkenliğinin artmasıdır. Çözeltinin elektriksel iletkenliğindeki her bir artış, sabit akımda uygulanan potansiyel fark değerinde azalmaya neden olur, bu da düşük enerji tüketimi ile sonuçlanır.

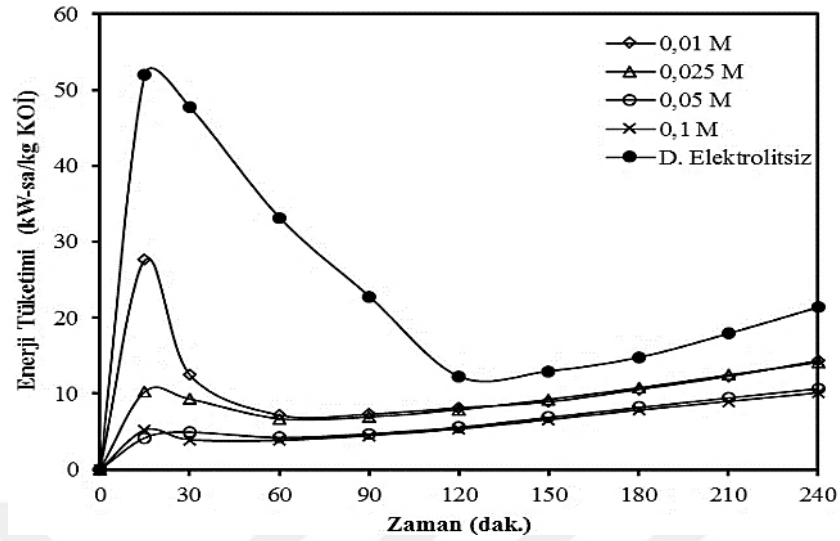
4.1.6.d. Destek elektrolit konsantrasyonu

Destek elektrolit konsantrasyonunun enerji tüketimi üzerindeki etkisini araştırmak için NaCl hedef elektrolit olarak seçilmiştir. Çalışmalar sabit 25°C reaksiyon sıcaklığında, 4,73 mA/cm² akım yoğunluğunda ve 4 saat reaksiyon süresinde 0,01, 0,025, 0,05 ve 0,1 M elektrolit konsantrasyonları ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.35 zamana karşı enerji tüketimini, Şekil 4.36 giderilen kg KOİ başına tüketilen enerji değerlerinin zamanla değişimini göstermektedir.



Şekil 4.35. Kesikli sistemde m³ atıksu başına harcanan enerji tüketiminin farklı destek elektrolit konsantrasyonları ile değişimi

* J: 4,73 mA/cm², pH_i (7,03) (doğal), 25°C reaksiyon sıcaklığı, DET: NaCl



Şekil 4.36. Kesikli sistemde giderilen kg KOİ başına tüketilen enerji değerlerinin farklı destek elektrolit konsantrasyonları ile değişimi

* J: 4,73 mA/cm², pH_i (7,03) (doğal), 25°C reaksiyon sıcaklığı, DET: NaCl

Şekil 4.35 ve Şekil 4.36 incelendiğinde, destek elektrolit konsantrasyonunun artırılmasının enerji tüketimini azalttığı görülmektedir. Bu durum; sisteme eklenen destek elektrolit miktarının artması nedeniyle atıksuyun iletkenliğinin artması ve bu da aynı akımın sistemden geçmesi için gerekli potansiyel farkın azalması sonucu sistemdeki enerji tüketiminin azalması ile açıklanabilir. Reaksiyonun sonunda, enerji tüketim değerleri 0,01 M, 0,025 M, 0,05 M ve 0,1 M NaCl konsantrasyonlarında; 174,31, 153,57, 143,43 ve 118,86 kW-sa/m³ olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.6). Ayrıca, destek elektrolitsiz, 0,01 NaCl, 0,025 NaCl, 0,05 NaCl ve 0,1 M NaCl konsantrasyonlarında kg KOİ giderimi üzerine enerji tüketim değerleri sırasıyla 21,37, 14,36, 14,12, 10,68 ve 10,06 kW-sa/kg KOİ olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.6).

Çizelge 4.6. Kesikli sistemde enerji tüketimleri üzerine farklı NaCl konsantrasyonlarının etkisi

DEK	Enerji tüketim değeri (kW-sa/ m ³)	Enerji tüketim değeri (kW-sa/ kg KOİ)
Destek elektrolitsiz	243,31	21,37
0,01 M	174,31	14,36
0,025 M	153,57	14,12
0,05 M	143,43	10,68
0,1 M	118,86	10,06

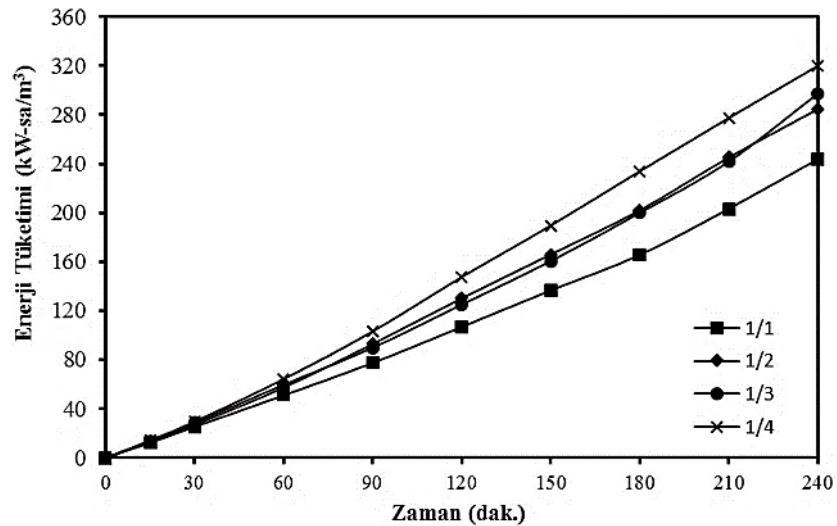
4.1.6.e. Atıksu seyreltme oranı

Seyreltme oranının (S.O) enerji tüketimi üzerindeki etkisini anlamak için, bu çalışma sabit 25°C reaksiyon sıcaklığında, 4,73 mA/cm² akım yoğunluğunda, atıksu başlangıç pH 7,03 (doğal) değerinde ve 4 saat reaksiyon süresinde destek elektrolitsiz ortamda gerçekleştirilmiştir. Sayısal sonuçlar Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Kesikli sistemde enerji tüketimleri üzerine farklı atıksu seyreltme oranlarının etkisi

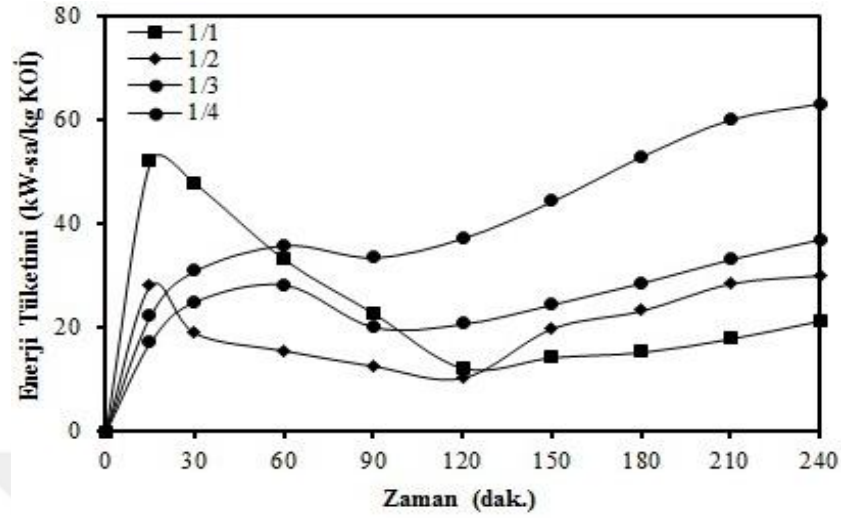
S.O	Enerji tüketim değeri (kW-sa/ m ³ / kW-sa/ kg KOİ)
1/1 (ham atıksu)	243,31 / 21,37
1/2	284,54 / 30,05
1/3	297,06 / 37,03
1/4	320,03 / 63,16

Şekil 4.37 m³ atıksu başına harcanan enerji tüketimi değerlerinin zamanla değişimini, Şekil 4.38 giderilen kg KOİ başına tüketilen enerji değerlerinin zamanla değişimini göstermektedir.



Şekil 4.37. Kesikli sistemde m³ atıksu başına harcanan enerji tüketiminin farklı atıksu seyreltme oranları ile değişimi

* J: 4,73 mA/cm², pH_i (7,03) (doğal), 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz



Şekil 4.38. Kesikli sistemde giderilen kg KOİ başına tüketilen enerji değerlerinin farklı atıksu seyreltme oranları ile değişimi

* J: 4,73 mA/cm², pH_i (7,03) (doğal), 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz

Grafiklerden de görüleceği üzere enerji tüketim değerleri artan seyreltme oranıyla artmıştır. Seyreltme oranındaki artış atıksudaki kirlilik miktarını azaltmakta, ancak diğer yandan, şebeke suyunun elektrik iletkenliğinin (bu çalışmada 0,285 mS/cm) mezbaha atıksuyunun elektriksel iletkenliğinden (3,04 mS/cm) düşük olması sebebiyle artan seyreltme atıksuyun elektrik iletkenliğini azaltmıştır. Elektriksel iletkenlik düştükçe sistemden geçen akım başına oluşan potansiyel fark artmış ve artan direncin bir sonucu olarak enerji tüketimi de artmıştır.

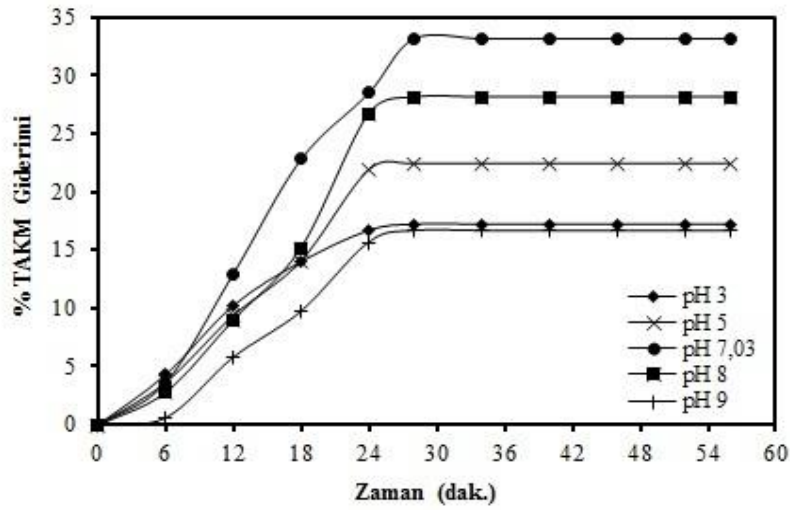
4.2. Sürekli Çalışmalar

4.2.1. Atıksu başlangıç pH değerinin kirleticilerin giderim verimlerine etkisi

Atıksu başlangıç pH değeri sürekli denemelerde 3-9 aralığında çalışılmış ve arıtım için en uygun pH değeri araştırılmıştır. Başlangıç pH değerinin arıtma verimi üzerine etkisi sabit 4,73 mA/cm² akım yoğunluğunda, 25 mL/dk atıksu besleme hızında (Q_a), sabit 25°C

reaksiyon sıcaklığında, destek elektrolitsiz ortamda, 700 mL reaktör hacminde 2 tam çevrim için 56 dakikalık reaksiyon süresi boyunca çalışılmıştır.

Şekil 4.39’da TAKM giderim verimi üzerine atıksu başlangıç pH değerinin etkisi gösterilmiştir.

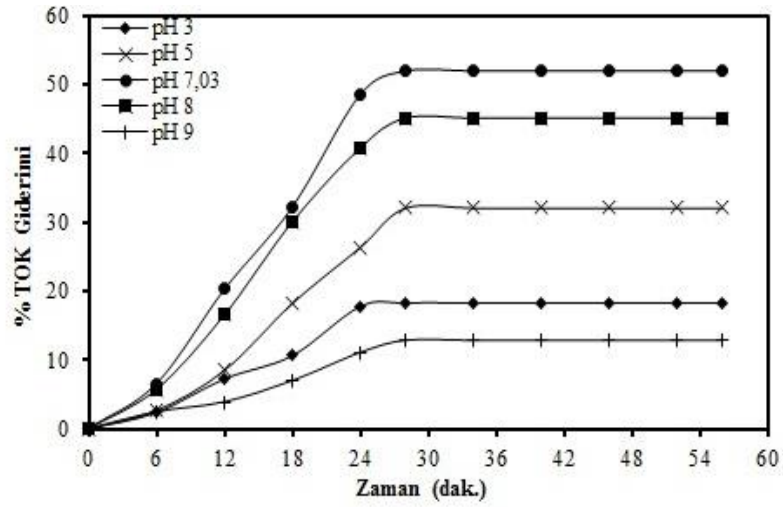


Şekil 4.39. Sürekli sistemde TAKM giderim verimi üzerine atıksu başlangıç pH değerinin etkisi

*J:4,73 mA/cm², 25°C reaksiyon sıcaklığı, Q_a: 25 mL/dk, destek elektrolitsiz

Şekil 4.39’dan görüldüğü gibi, TAKM’nin pH 7,03 (doğal), 8, 5, 3 ve 9’daki giderim verimleri sırasıyla; %33,16, %28,09, %22,40, %17,20 ve %16,63’tür. Kesikli denemelerde aynı akım şiddetinde, aynı atıksu başlangıç pH değerleri için TAKM giderim verimleri daha yüksek iken, sürekli sistemde daha düşük olması birim hacimdeki atıksuyun elektrooksidasyona maruziyet süresinin düşmesi ile ilgilidir. Şekil 4.39’dan da görüleceği üzere TAKM giderim verimi atıksu başlangıç pH değeri 9’dan 7,03’e değiştiğinde %50 den fazla artış göstermiştir.

TOK giderim verimi üzerine atıksu başlangıç pH değerinin etkisi Şekil 4.40’da gösterilmiştir.

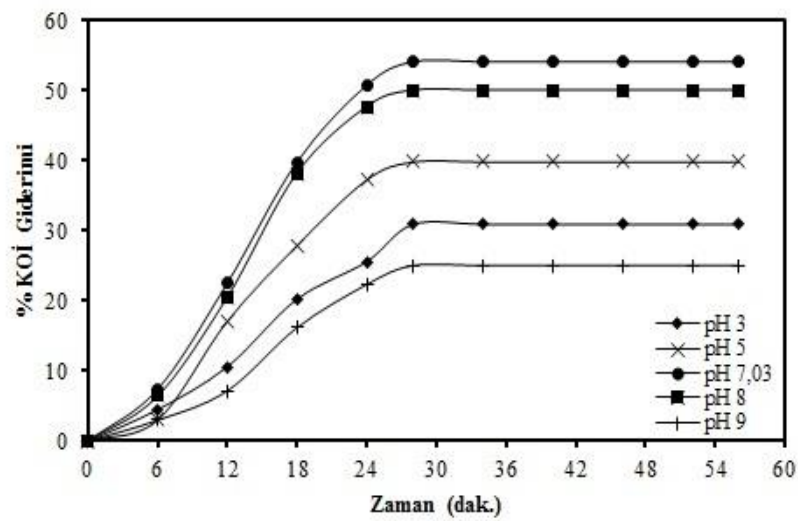


Şekil 4.40. Sürekli sistemde TOK giderim verimi üzerine atıksu başlangıç pH değerinin etkisi

*J:4,73 mA/cm², 25°C reaksiyon sıcaklığı, Q_a: 25 mL/dk, destek elektrolitsiz

Şekil 4.40'dan görüldüğü gibi pH 7,03 (doğal), 8, 5, 3 ve 9'değerindeki TOK giderim verimleri sırasıyla %52,12, %45,12, %32,17, %18,36 ve %12,82'dir.

Şekil 4.41'de KOİ giderim verimi üzerine atıksu başlangıç pH değerinin etkisi gösterilmiştir.

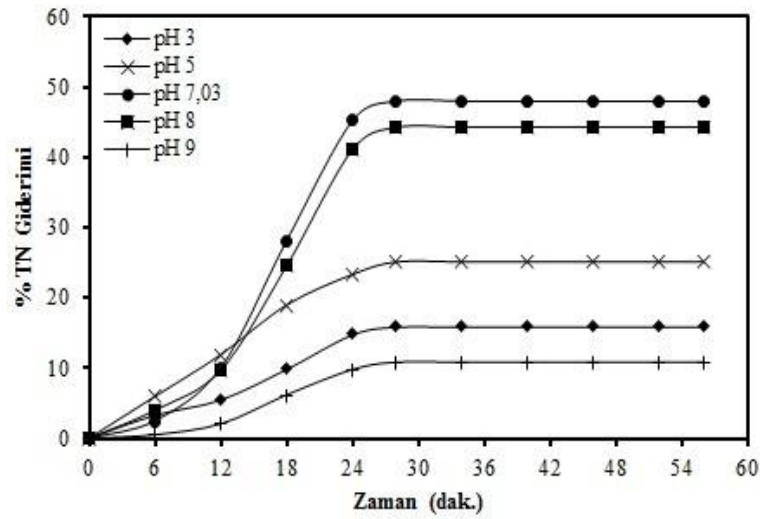


Şekil 4.41. Sürekli sistemde KOİ giderim verimi üzerine atıksu başlangıç pH değerinin etkisi

*J:4,73 mA/cm², 25°C reaksiyon sıcaklığı, Q_a: 25 mL/dk, destek elektrolitsiz

Şekil 4.41'den görüldüğü gibi pH 7,03 (doğal), 8, 5, 3 ve 9'da KOİ giderim verimleri sırasıyla %54,11, %50,02, %39,80, %30,90 ve %25'tir.

TN giderim verimi üzerine atıksu başlangıç pH değerinin etkisi Şekil 4.42'de gösterilmiştir.

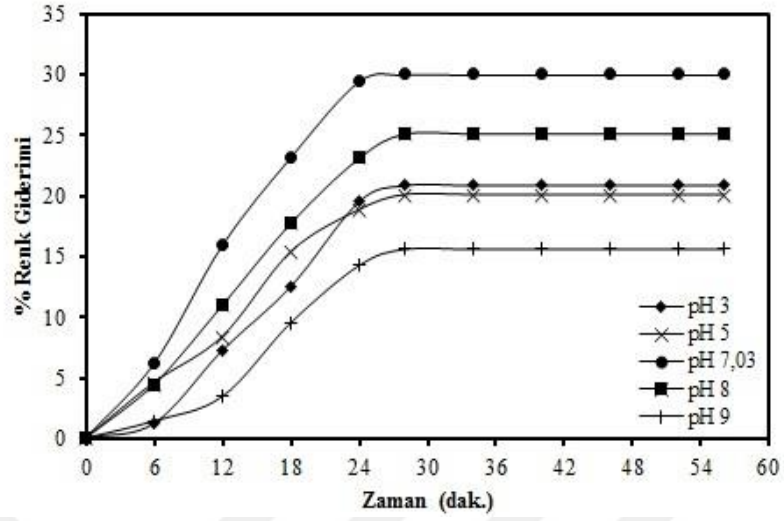


Şekil 4.42. Sürekli sistemde TN giderim verimi üzerine atıksu başlangıç pH değerinin etkisi

*J:4,73 mA/cm², 25°C reaksiyon sıcaklığı, Q_a: 25 mL/dk, destek elektrolitsiz

Şekil 4.42'den görüldüğü gibi pH 7,03 (doğal), 8, 5, 3 ve 9'da TN giderim verimleri sırasıyla %47,99, %44,29, %25,03, %15,93 ve %10,82'dir.

Renk giderim verimi üzerine atıksu başlangıç pH değerinin etkisi Şekil 4.43'te gösterilmiştir.



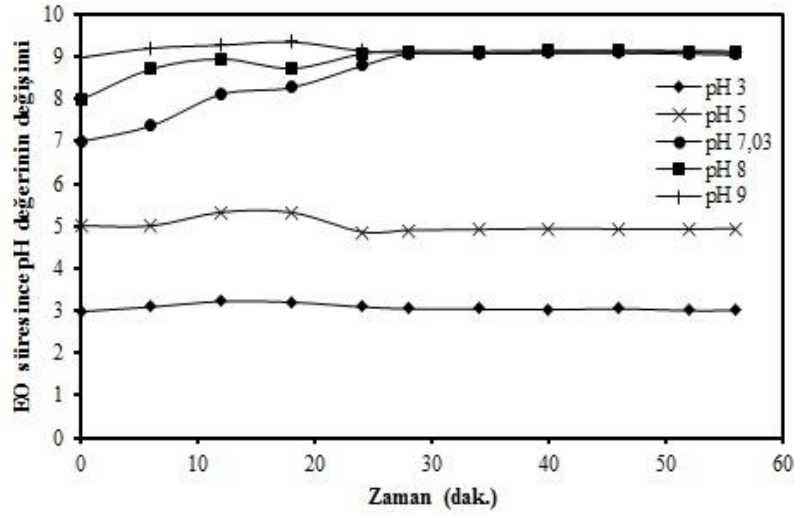
Şekil 4.43. Sürekli sistemde renk giderim verimi üzerine atıksu başlangıç pH değerinin etkisi

*J:4,73 mA/cm², 25°C reaksiyon sıcaklığı, Q_a: 25 mL/dk, destek elektrolitsiz

Şekil 4.43'ten görüldüğü gibi pH 7,03 (doğal), 8, 5, 3 ve 9'da renk giderim verimleri sırasıyla %30, %25,13, %20,05, %20,88 ve %15,64'tür.

Elde edilen sonuçlardan mezbaha atıksuyundaki tüm seçilmiş kirleticiler için giderim verimliliğinin mezbaha atıksuyunun doğal pH'sı olan 7,03'te en yüksek olduğu sonucu açıktır. Aynı zamanda, çok asidik (3) ve bazık (9) pH koşullarında giderim verimlerinin oldukça düşük olduğu kesikli denemelerde olduğu gibi sürekli denemelerde de görülmüştür.

Sürekli sistemde her bir başlangıç atıksu pH değerinin reaksiyon boyunca değişimi Şekil 4.44'te gösterilmiştir.



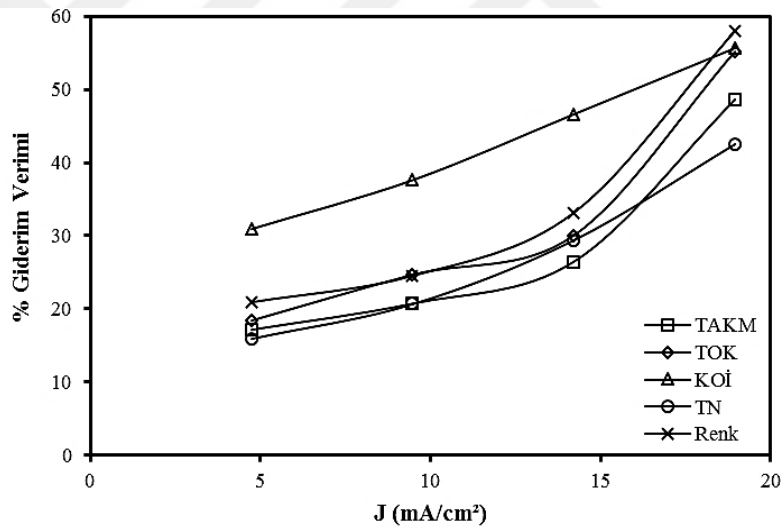
Şekil 4.44. Sürekli sistemde atıksu başlangıç pH değerlerinin reaksiyon boyunca değişimi
 * J: 4,73 mA/cm², 25°C reaksiyon sıcaklığı, Q_a: 25 mL/dk, destek elektrolitsiz

Şekil 4.44'ten nötr pH değerinde ve az bazik olduğu durumlarda reaktör çıkış pH değerinin ilk 30 dk arttığı daha sonra ise değişmediği görülmektedir. Asidik ve bazik pH değerlerinde ise reaksiyon süresince önemli ölçüde pH'nın değişmediği görülmektedir. 25mL/dk'lık atıksu besleme hızında 700 mL atıksu hacmi için reaksiyon 28 dakikada tamamlanmış olup kalan 28 dakika giderim veriminin stabilitesini doğrulamak amacıyla yapılmıştır. Dolayısıyla reaksiyonun son 28 dakikası boyunca giderim veriminin sabit olduğu sürede pH'nın da değişmemesi bu durumla bağdaştırılabilir. Başlangıçta gözlenen pH artışları, katodik ve anodik reaksiyonlara bağlı olarak çözeltiye protonlardan daha fazla hidroksil iyonlarının salınmasından kaynaklanmıştır ancak kesikli denemelerdeki reaksiyon süresinden daha kısa reaksiyon süresi söz konusu olduğu için atıksu başlangıç pH değerinin değişim davranışı aynı olup pH'nın ulaştığı değerler bu sebeple farklıdır. Kesikli denemelerde olduğu gibi sürekli denemelerde de pH 7,03 (doğal) te giderim veriminin yüksek oluşu mezbaha atıksuyundaki organik maddelerin bu başlangıç pH değerinde ve EO süresince uğradığı değişim değerlerinde en iyi parçalanması ile açıklanabilir.

4.2.2. Uygulanan akım yoğunluğunun kirleticilerin giderim verimlerine etkisi

Akım yoğunluğunun KOİ, TOK, TN, TAKM ve renk giderimi üzerindeki etkisini anlamak için her bir başlangıç atıksu pH değeri (3,5, (7,03) (doğal),8 ve 9) için 4,73, 9,47 14,20 ve 18,94 mA/cm² akım yoğunluğu uygulanmış olup, 25 mL/dk atıksu besleme hızında, 25°C reaksiyon sıcaklığında destek elektrolit kullanmaksızın 56 dakikalık reaksiyon süresi boyunca incelenmiştir.

Şekil 4.45'te atıksu başlangıç pH 3 değerinde TAKM, TOK, KOİ, TN ve renk giderim verimi üzerine 4,73, 9,47 14,20 ve 18,94 mA/cm² akım yoğunluklarının etkisi gösterilmiştir.



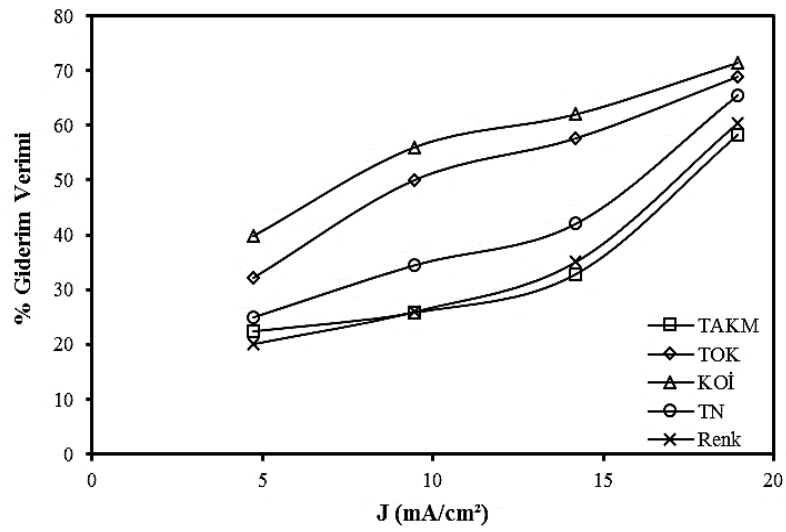
Şekil 4.45. Sürekli sistemde sabit pH 3 başlangıç atıksu değerinde giderim verimleri üzerine uygulanan farklı akım yoğunluklarının etkisi

* Q_a: 25 mL/dk, 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz

Şekil 4.45'ten görüldüğü gibi her bir kirletici parametrenin giderim verimliliği uygulanan akım yoğunluğunun artması ile artış göstermiştir. Kirletici parametrelerdeki giderim verimliliği en yüksek 18,94 mA/cm² akım yoğunluğunda görülmüş olup yüksekten düşüğe doğru renk > KOİ > TOK > TAKM > TN şeklindedir. En yüksek giderim verimliliği renk parametresinde olup %50'den fazladır. Ancak kesikli sistemde olduğu gibi sürekli

sistemde de atıksu başlangıç pH 3 değerinde tüm kirletici parametreler için tatmin edici giderim verimlilikleri gözlenmemiştir.

Şekil 4.46'da atıksu başlangıç pH 5 değerinde TAKM, TOK, KOİ, TN ve renk giderim verimi üzerine 4,73, 9,47 14,20 ve 18,94 mA/cm² akım yoğunluklarının etkisi gösterilmiştir.

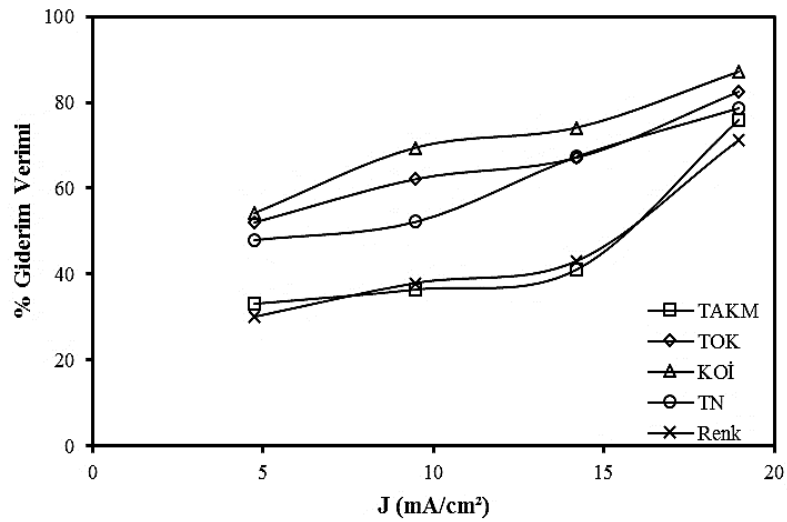


Şekil 4.46. Sürekli sistemde sabit pH 5 başlangıç atıksu değerinde giderim verimleri üzerine uygulanan farklı akım yoğunluklarının etkisi

* Q_a: 25 mL/dk, 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz

Şekil 4.46'dan görüldüğü gibi her bir kirletici parametrenin giderim verimliliği uygulanan akım yoğunluğunun artması ile artış göstermiştir. Kirletici parametrelerdeki giderim verimliliği en yüksek 18,94 mA/cm² akım yoğunluğunda görülmüş olup yüksekten düşüğe doğru KOİ>TOK> TN>renk>TAKM şeklindedir. En yüksek giderim verimliliği KOİ parametresinde olup %60'dan fazladır. Ancak kesikli sistemde olduğu gibi sürekli sistemde de atıksu başlangıç pH 5 değerinde tüm kirletici parametreler için tatmin edici giderim verimlilikleri gözlenmemiştir.

Şekil 4.47’de atıksu başlangıç pH 7,03 (doğal) değerinde TAKM, TOK, KOİ, TN ve renk giderim verimi üzerine 4,73, 9,47 14,20 ve 18,94 mA/cm² akım yoğunluklarının etkisi gösterilmiştir.

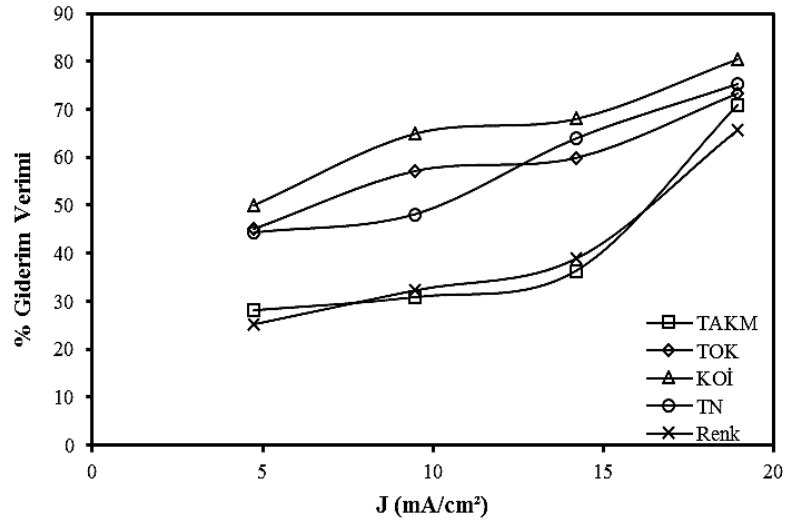


Şekil 4.47. Sürekli sistemde sabit pH 7,03 (doğal) başlangıç atıksu değerinde giderim verimleri üzerine uygulanan farklı akım yoğunluklarının etkisi

* Q_a: 25 mL/dk, 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz

Şekil 4.47’den görüldüğü gibi uygulanan akım yoğunluğunun artması ile her bir kirletici parametrenin giderim verimliliği artış göstermiştir. Kirletici parametrelerdeki giderim verimliliği en yüksek 18,94 mA/cm² akım yoğunluğunda görülmüş olup yüksekten düşüğe doğru KOİ>TOK> TN> TAKM>renk şeklindedir. En yüksek giderim verimliliği KOİ parametresinde olup %80’den fazladır. Kesikli sistemde olduğu gibi sürekli sistemde de atıksu başlangıç pH 7,03 değerinde tüm kirletici parametreler için tatmin edici giderim verimlilikleri gözlenmiştir.

Şekil 4.48’de atıksu başlangıç pH 8 değerinde TAKM, TOK, KOİ, TN ve renk giderim verimi üzerine 4,73, 9,47 14,20 ve 18,94 mA/cm² akım yoğunluklarının etkisi gösterilmiştir.

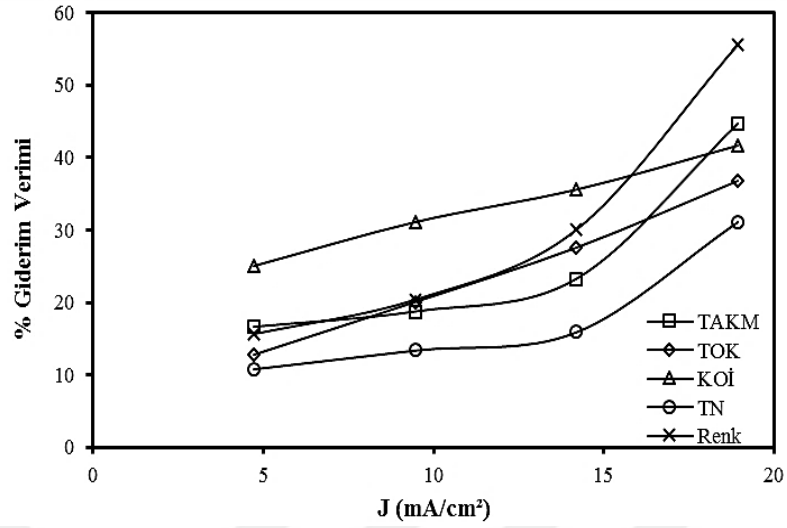


Şekil 4.48. Sürekli sistemde sabit pH 8 başlangıç atıksu değerinde giderim verimleri üzerine uygulanan farklı akım yoğunluklarının etkisi

* Q_a : 25 mL/dk, 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz

Şekil 4.48'den görüldüğü gibi uygulanan akım yoğunluğunun artması ile her bir kirletici parametrenin giderim verimliliği artış göstermiştir. Kirletici parametrelerdeki giderim verimliliği en yüksek 18,94 mA/cm² akım yoğunluğunda görülmüş olup yüksekte düşüğe doğru KOİ> TN> TOK> TAKM>renk şeklindedir. En yüksek giderim verimliliği KOİ parametresinde olup %80'e yakındır. Kesikli sistemde olduğu gibi sürekli sistemde de atıksu başlangıç pH 8 değerinde tüm kirletici parametreler için giderim verimlilikleri pH 7,03 değerinde gözlenen giderim verimliliklerine yakın olmakla birlikte pH 7,03'te gözlenen verimliliklere göre bir miktar azalma gözlenmiştir.

Şekil 4.49'da atıksu başlangıç pH 9 değerinde TAKM, TOK, KOİ, TN ve renk giderim verimi üzerine 4,73, 9,47 14,20 ve 18,94 mA/cm² akım yoğunluklarının etkisi gösterilmiştir.



Şekil 4.49. Sürekli sistemde sabit pH 9 başlangıç atıksu değerinde giderim verimleri üzerine uygulanan farklı akım yoğunluklarının etkisi

* Q_a : 25 mL/dk, 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz

Şekil 4.49'dan görüldüğü gibi uygulanan akım yoğunluğunun artması ile her bir kirlenici parametrenin giderim verimliliği artış göstermiştir. Kirlenici parametrelerdeki giderim verimliliği en yüksek 18,94 mA/cm² akım yoğunluğunda görülmüş olup yüksekte düşüğe doğru renk>TAKM>KOİ>TOK>TN şeklindedir. En yüksek giderim verimliliği KOİ parametresinde olup %60'a yakındır. Kesikli sistemde olduğu gibi sürekli sistemde de atıksu başlangıç pH 9 değerinde tüm kirlenici parametreler için giderim verimlilikleri pH 7,03 değerinde gözlenen giderim verimliliklerinden düşük olup tatmin edici değildir.

Sürekli sistemde tüm kirlilik parametreleri üzerine her bir başlangıç atıksu pH değerinin farklı akım yoğunluklarında giderim verimlerinin sayısal sonuçları Çizelge 4.8'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.8. Sürekli sistemde giderim verimleri üzerine farklı atıksu başlangıç pH değerlerinin ve farklı akım yoğunluklarının etkisi

Atıksu Başlangıç pH değeri	J (mA/cm ²)	TAKM Giderimi (%)	TOK Giderimi (%)	KOİ Giderimi (%)	TN Giderimi (%)	Renk Giderimi (%)
3	4,73	17,20	18,36	30,90	15,93	20,88
	9,47	20,78	24,66	37,58	20,69	24,51
	14,20	26,47	30,02	46,55	29,41	33,15
	18,94	48,57	55,24	55,58	42,55	58,05
5	4,73	22,40	32,17	39,80	25,03	20,05
	9,47	25,81	50,06	56,02	34,55	25,99
	14,20	32,86	57,66	62,01	42,11	35,11
	18,94	58,24	68,88	71,39	65,48	60,46
7,03 (doğal)	4,73	33,16	52,12	54,11	47,99	30,00
	9,47	36,47	62,20	69,44	52,27	37,88
	14,20	41,18	67,18	74,11	67,50	43,02
	18,94	75,86	82,45	87,13	78,77	71,15
8	4,73	28,09	45,12	50,02	44,29	25,13
	9,47	30,86	57,16	64,97	48,12	32,23
	14,20	36,36	59,90	68,06	63,89	38,83
	18,94	70,93	73,26	80,50	75,20	65,62
9	4,73	16,63	12,82	25,00	10,82	15,64
	9,47	18,75	20,08	31,11	13,41	20,41
	14,20	23,26	27,54	35,61	15,91	30,04
	18,94	44,68	36,71	41,71	31,07	55,60

Elde edilen veriler ışığında bütün kirlilik parametreleri için en yüksek giderim verimi kesikli denemelerde olduğu gibi sürekli denemelerde de pH 7,03 atıksu başlangıç değerinde görülmüş olup artan akım yoğunluğu ile verimin de arttığı açıktır. Elektrotun her birim alanına uygulanan akım yoğunluğu arttıkça, organik maddelerin elektrokimyasal oksidasyon hızı da artmaktadır ancak atıksuyun hidrolik kalış süresi kesikli denemelere kıyasla daha kısa olduğu için sürekli denemelerde en yüksek giderim verimi TAKM için %75,86, TOK için %82,45; KOİ için %87,13; TN için 78,77 ve renk için %71,15'te kalmıştır.

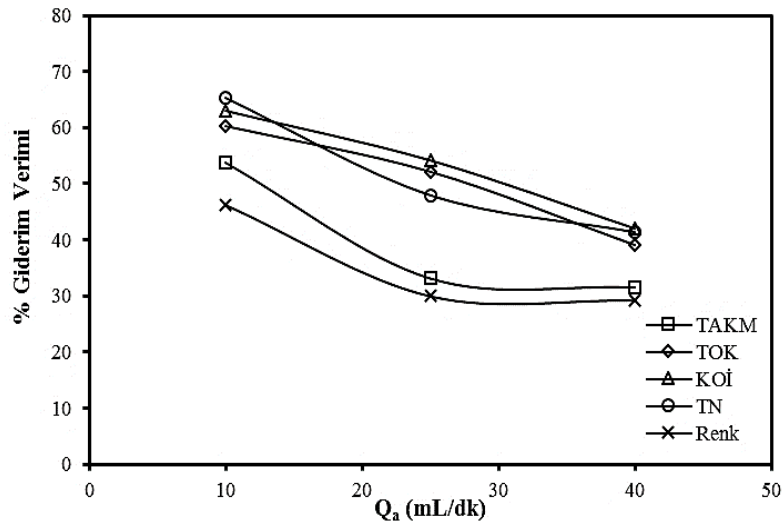
Optimum akım yoğunluğuna karar verilirken diğer işletme parametrelerinin (destek elektrolit türü ve konsantrasyonu, seyreltme oranı vb.) etkisinin de göz önünde

bulundurulması gerekmektedir çünkü akım yoğunluğunun artması ile arıtım veriminin artacağı kesindir. Dolayısı ile diğer parametreler göz önünde bulundurularak minimum enerji tüketimi ve maksimum giderim verimi sağlanacak şekilde optimum akım yoğunluğuna karar verilmelidir.

4.2.3. Atıksu besleme hızının kirleticilerin giderim verimlerine etkisi

Atıksu besleme hızı, atıksuyun elektrooksidasyon prosesindeki hidrolik kalış süresinin belirlenmesi açısından önemli rol oynar (Zhai vd 2019). Atıksu besleme hızının KOİ, TOK, TN, TAKM ve renk giderimi üzerindeki etkisini anlamak için bütün parametreler için en iyi giderimin sağlandığı atıksuyun doğal pH değerinde (7,03), 4,73, 9,47 14,20 ve 18,94 mA/cm² akım yoğunlukları uygulanmış olup, 10, 25 ve 40 mL/dk besleme hızlarında, 25°C reaksiyon sıcaklığında destek elektrolit kullanmaksızın gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.50’de sabit 4,73 mA/cm² akım yoğunluğunda TAKM, TOK, KOİ, TN ve renk giderim verimi üzerine 10, 25 ve 40 mL/dk atıksu besleme hızlarının etkisi gösterilmiştir.

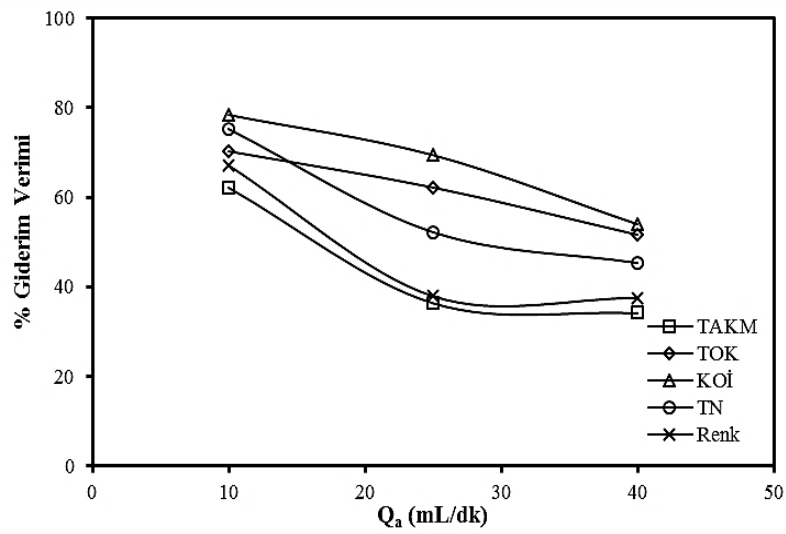


Şekil 4.50. Sürekli sistemde sabit 4,73 mA/cm² akım yoğunluğunda giderim verimleri üzerine farklı atıksu besleme hızlarının etkisi

* 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz

Şekil 4.50'den de görüldüğü gibi artan atıksu besleme hızı ile giderim parametrelerinin verimliliklerinde düşme görülmüştür. En yüksek giderim verimliliği TN parametresinde olup 10 mL/dk atıksu besleme hızında gözlenmiştir.

Şekil 4.51'de sabit 9,47 mA/cm² akım yoğunluğunda TAKM, TOK, KOİ, TN ve renk giderim verimi üzerine 10, 25 ve 40 mL/dk atıksu besleme hızlarının etkisi gösterilmiştir

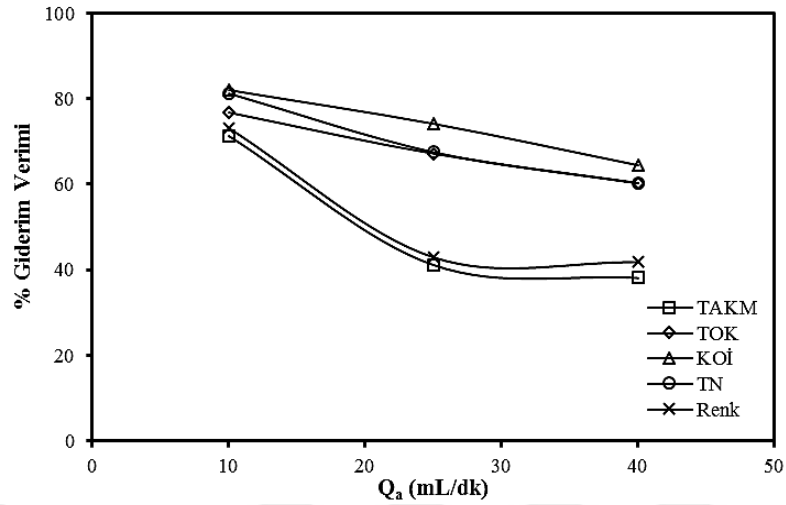


Şekil 4.51. Sürekli sistemde sabit 9,47 mA/cm² akım yoğunluğunda giderim verimleri üzerine farklı atıksu besleme hızlarının etkisi

* 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz

Şekil 4.51'den de görüldüğü gibi artan atıksu besleme hızı ile giderim parametrelerinin verimliliklerinde düşme görülmüştür. En yüksek giderim verimliliği KOİ parametresinde olup 10 mL/dk atıksu besleme hızında gözlenmiştir. Elde edilen veriler KOİ, TN ve TOK giderimi için iyi olsa da TAKM ve renk giderim parametreleri için tatmin edici değildir.

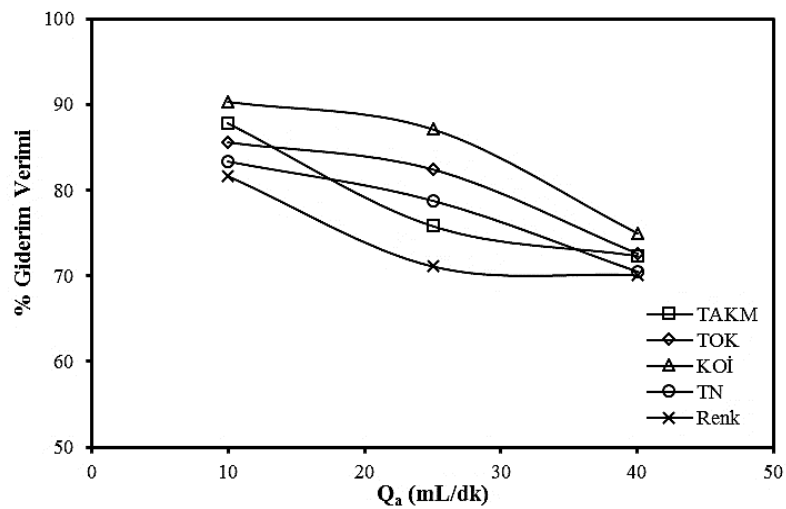
Şekil 4.52'de sabit 14,20 mA/cm² akım yoğunluğunda TAKM, TOK, KOİ, TN ve renk giderim verimi üzerine 10, 25 ve 40 mL/dk atıksu besleme hızlarının etkisi gösterilmiştir.



Şekil 4.52. Sürekli sistemde sabit 14,20 mA/cm² akım yoğunluğunda giderim verimleri üzerine farklı atıksu besleme hızlarının etkisi

* 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz

Şekil 4.52'den de görüldüğü gibi artan atıksu besleme hızı ile giderim parametrelerinin verimliliklerinde düşme görülmüştür. En yüksek giderim verimliliği KOİ parametresinde olup 10 mL/dk atıksu besleme hızında gözlenmiştir. Elde edilen veriler KOİ, TN ve TOK giderimi için iyi olsa da TAKM ve renk giderim parametreleri için tatmin edici değildir. Şekil 4.53'te 18,94 mA/cm² akım yoğunluğunda TAKM, TOK, KOİ, TN ve renk giderim verimi üzerine 10, 25 ve 40 mL/dk atıksu besleme hızlarının etkisi gösterilmiştir



Şekil 4.53. Sürekli sistemde sabit 18,94 mA/cm² akım yoğunluğunda giderim verimleri üzerine farklı atıksu besleme hızlarının etkisi

* 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz

Şekil 4.53'ten de görüldüğü gibi artan atıksu besleme hızı ile giderim parametrelerinin verimliliklerinde düşme görülmüştür. En yüksek giderim verimliliği KOİ parametresinde olup 10 mL/dk atıksu besleme hızında gözlenmiştir. Elde edilen veriler tüm giderim parametreleri için tatmin edicidir.

Elden edilen tüm veriler ışığında artan akım yoğunluğu ile her bir atıksu besleme hızı için giderim veriminin arttığı görülmektedir. En yüksek giderim verimi TAKM %87,86, TOK %85,63, KOİ %90,32, TN %83,33 ve renk %81,65 değerlerinde, 10 mL/dk atıksu besleme hızında, 18,94 mA/cm² akım yoğunluğunda, pH 7,03 (doğal) atıksu başlangıç değerinde, 25°C reaksiyon sıcaklığında 140 dakikalık reaksiyon süresince gözlenmiştir.

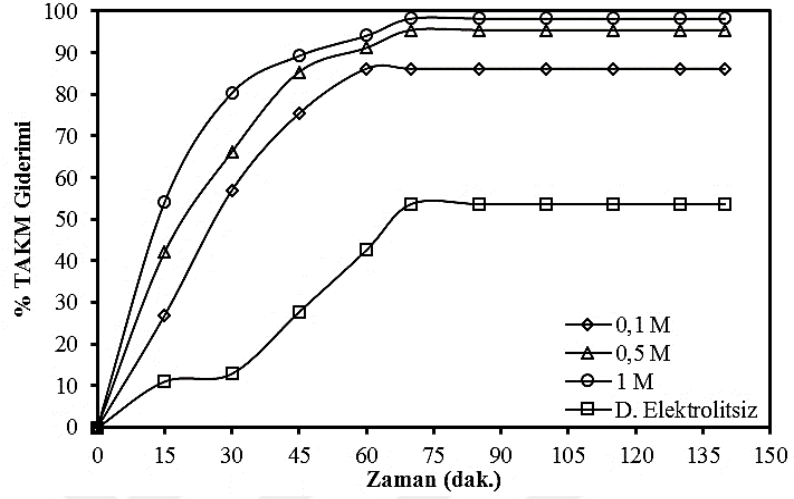
En düşük giderim verimi ise TAKM %31,58, TOK %39,06, KOİ %41,92, TN %41,38 ve renk %29,24 değerlerinde, 40 mL/dk atıksu besleme hızında, 4,73 mA/cm² akım yoğunluğunda, pH 7,03 (doğal) atıksu başlangıç değerinde, 25°C reaksiyon sıcaklığında 35 dakikalık reaksiyon süresince gözlenmiştir.

Atıksu besleme hızının artması tüm kirlilik parametrelerinde giderim veriminin azalmasına sebep olmuştur. Atıksuyun reaktörde kalış süresi azaldıkça elektrokimyasal olarak oksitlenmesi de azalmakta ve atıksu istenilen giderim verimlerine ulaşmadan prostesten çıkmaktadır. Bu sebeple EO süresince oluşan oksidantlar ile kirleticilerin tam temasın sağlanabilmesi için atıksuyun gerekli hidrolik kalış sürelerinin belirlenmesi gerekmektedir.

4.2.4. Destek elektrolit konsantrasyonunun kirleticilerin giderim verimlerine etkisi

Kesikli denemelerde elde edilen verilerden yola çıkılarak mezbaha atıksuyu için en etkili destek elektrolit türünün NaCl olması sebebiyle sürekli denemelerde destek elektrolit türü için NaCl seçilmiş olup giderim verimi üzerine destek elektrolit konsantrasyonunun etkisi; 0,1, 0,5 ve 1 M NaCl için 4,73 mA/cm² akım yoğunluğunda, pH (7,03) (doğal) atıksu başlangıç pH değerinde, 10 mL/dk atıksu besleme hızında 140 dakika reaksiyon süresinde incelenmiştir. Şekil 4.54'te TAKM giderim verimi üzerine 0,1, 0,5 ve 1 M NaCl

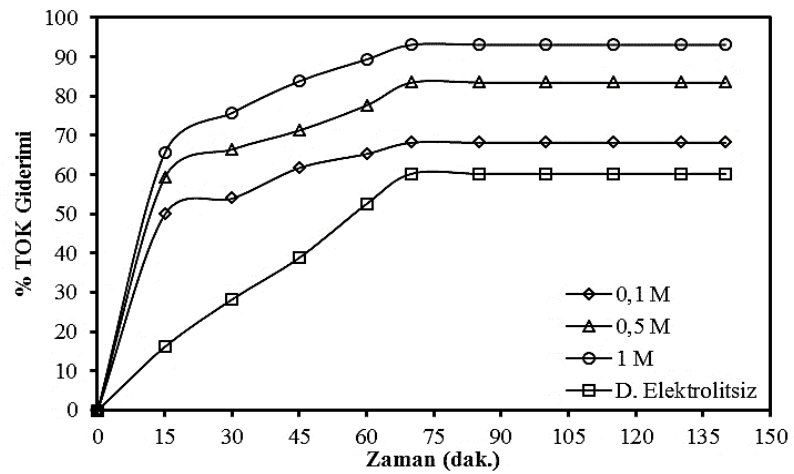
konsantrasyonlarının etkisi gösterilmiştir.



Şekil 4.54. Sürekli sistemde sabit 4,73 mA/cm² akım yoğunluğunda TAKM giderim verimi üzerine destek elektrolit konsantrasyonunun etkisi

* Qa: 10 mL/dk, pH_i: 7,03 (doğal), 25°C reaksiyon sıcaklığı, DET: NaCl

Şekil 4.54'ten de görüldüğü gibi en yüksek giderim verimi 1 M NaCl kullanılan denemelerdedir. TAKM giderim verimi %90'nın üzerinde görülmüştür. Şekil 4.55'te TOK giderim verimi üzerine 0,1, 0,5 ve 1 M NaCl konsantrasyonlarının etkisi gösterilmiştir.

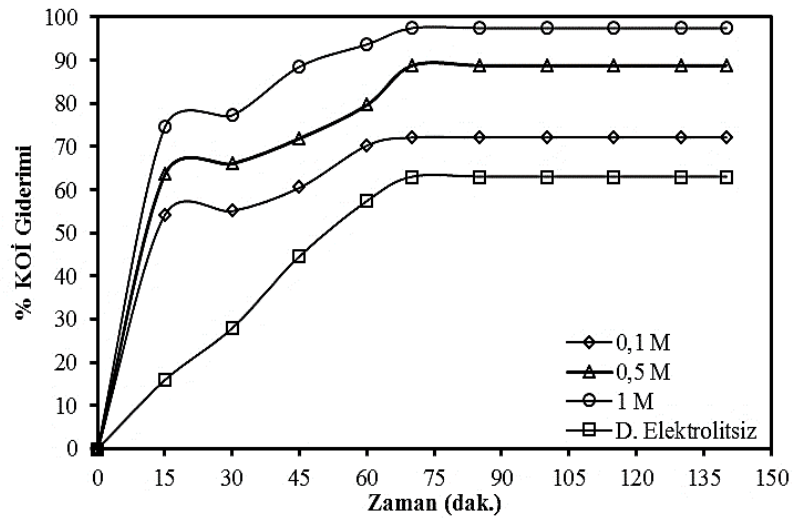


Şekil 4.55. Sürekli sistemde sabit 4,73 mA/cm² akım yoğunluğunda TOK giderim verimi üzerine destek elektrolit konsantrasyonunun etkisi

* Qa: 10 mL/dk, pH_i: 7,03 (doğal), 25°C reaksiyon sıcaklığı, DET: NaCl

En yüksek TOK gideriminin 1 M NaCl kullanılan denemelerde olduğu Şekil 4.55'ten görülmektedir. TOK giderim verimi %90'ın üzerinde gözlenmiştir.

Şekil 4.56'da KOİ giderim verimi üzerine 0,1, 0,5 ve 1 M NaCl konsantrasyonlarının etkisi gösterilmiştir.

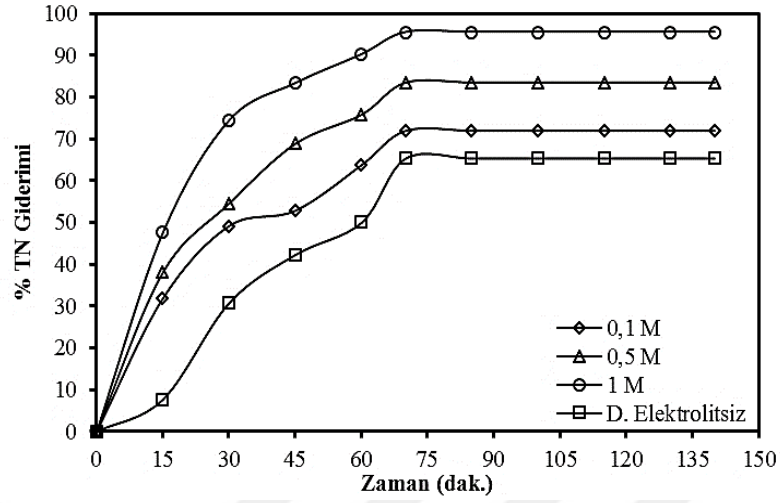


Şekil 4.56. Sürekli sistemde sabit 4,73 mA/cm² akım yoğunluğunda KOİ giderim verimi üzerine destek elektrolit konsantrasyonunun etkisi

* Qa: 10 mL/dk, pH_i: 7,03 (doğal), 25°C reaksiyon sıcaklığı, DET: NaCl

Şekil 4.56'dan görüldüğü gibi en yüksek KOİ giderimi 1 M NaCl kullanılan denemelerde gerçekleşmiştir. KOİ giderim verimi %100'e yakındır.

Şekil 4.57'de TN giderim verimi üzerine 0,1, 0,5 ve 1 M NaCl konsantrasyonlarının etkisi gösterilmiştir.

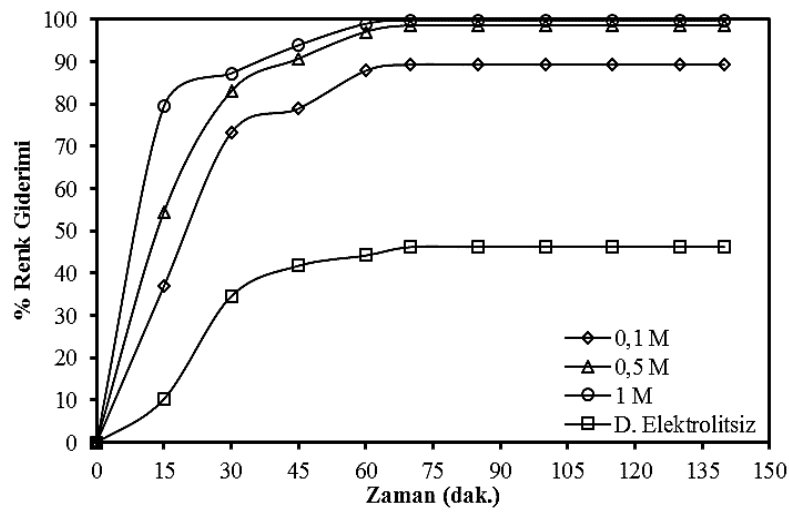


Şekil 4.57. Sürekli sistemde sabit 4,73 mA/cm² akım yoğunluğunda TN giderim verimi üzerine destek elektrolit konsantrasyonunun etkisi

* Qa: 10 mL/dk, pH_i: 7,03 (doğal), 25°C reaksiyon sıcaklığı, DET: NaCl

1M NaCl kullanılan denemelerde TN giderim veriminin %90'nın üzerinde olduğu Şekil 4.57'den açıkça görülmektedir.

Şekil 4.58'de renk giderim verimi üzerine 0,1, 0,5 ve 1 M NaCl konsantrasyonlarının etkisi gösterilmiştir.

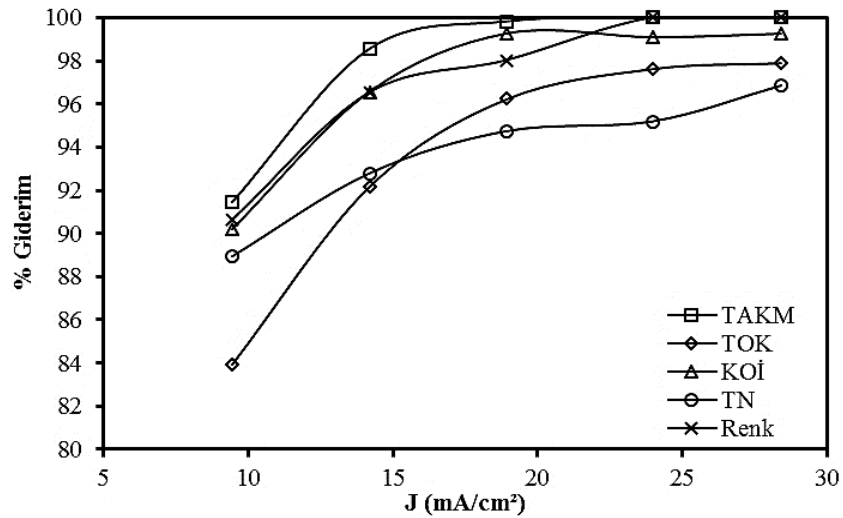


Şekil 4.58. Sürekli sistemde sabit 4,73 mA/cm² akım yoğunluğunda renk giderim verimi üzerine destek elektrolit konsantrasyonunun etkisi

* Qa: 10 mL/dk, pH_i: 7,03 (doğal), 25°C reaksiyon sıcaklığı, DET: NaCl

Renk gideriminin 1M ve 0,5 M NaCl kullanılan denemelerde neredeyse aynı olduğu, 0,1 M NaCl kullanımının ise destek elektrolitsiz ortamdaki denemelere kıyasla giderim verimini çok yüksek oranda arttırdığı Şekil 4.58’de görülmektedir.

Elde edilen tüm sonuçlardan da görüleceği üzere en yüksek giderim verimi 1 M destek elektrolit kullanılan denemelerde alınmış olup sonuçlar TAKM, TOK, KOİ, TN ve renk giderimleri için sırası ile %98,28, %93,05, %97,44, %95,53 ve %99,80 olarak bulunmuştur. Ancak 0,5 ve 1 M NaCl kullanılan denemelerde çıkış suyu elektriksel iletkenlik değerinin 0,1 M NaCl kullanılan denemelerdekinden yüksek olması, dolayısıyla arıtılmış atıksuda bulunan klorürün yüksek olması sebebiyle giderim verimini daha fazla konsantrasyonda destek elektrolit kullanmadan artırabilmek için sabit 0,1 M NaCl destek elektrolit konsantrasyonunda 9,47 mA/cm², 14,20 mA/cm², 18,94 mA/cm², 23,97 mA/cm² ve 28,40 mA/cm² akım yoğunlukları uygulanarak aynı şartlar için çalışılmıştır (Şekil 4.59).

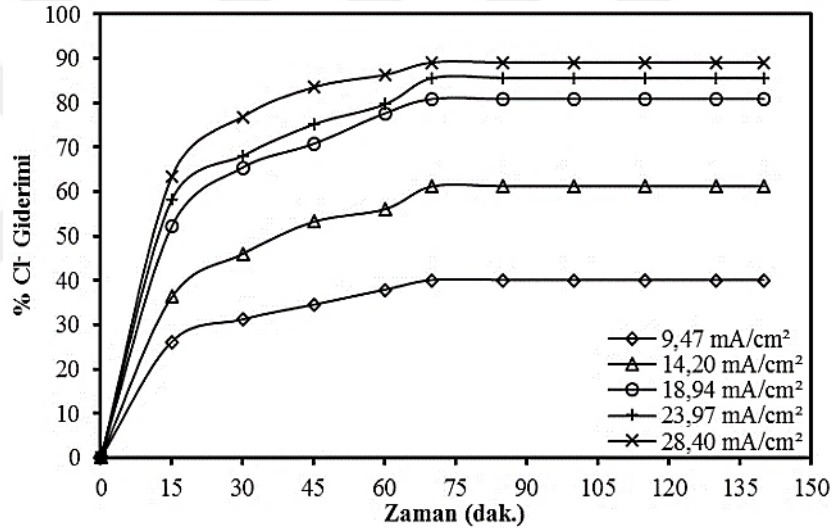


Şekil 4.59. Sürekli sistemde sabit 0,1 M NaCl varlığında giderim verimleri üzerine farklı akım yoğunluklarının etkisi

* Qa: 10 mL/dk, pH_i: 7,03 (doğal), 25°C reaksiyon sıcaklığı

Şekil 4.59’dan görüleceği üzere en yüksek giderim verimi 28,40 mA/cm² akım yoğunluğunda gözlenmiş olup 18,94 mA/cm² akım yoğunluğunun uygulandığı denemeler

ile arasında çok fark olmayışı ve daha düşük enerji tüketimi sebebiyle en uygun akım yoğunluğu $18,94 \text{ mA/cm}^2$ olarak ön görülmüştür. Bu akım yoğunluğunda TAKM, TOK, KOİ, TN ve renk giderimleri sırası ile %99,80, %96,23, %99,25, %94,74, %98,03 ve %80,78 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca $0,1 \text{ M NaCl}$ kullanılan denemeler için klorür giderim verimleri hesaplanmış olup (Şekil 4.60) artan akım yoğunluğu ile klorür giderim veriminin de arttığı gözlenmiştir. Bu durum artan akım yoğunluğu ile organik maddelerin elektrokimyasal tepkimeler sonucu daha fazla parçalanması klor türlerinin böylece ortamdan azalması ile ve reaksiyon sırasında klorürün klor gazı olarak sistemi terk edişi ile açıklanabilir.



Şekil 4.60. Sürekli sistemde klorür giderim verimi üzerine farklı akım yoğunluklarının etkisi

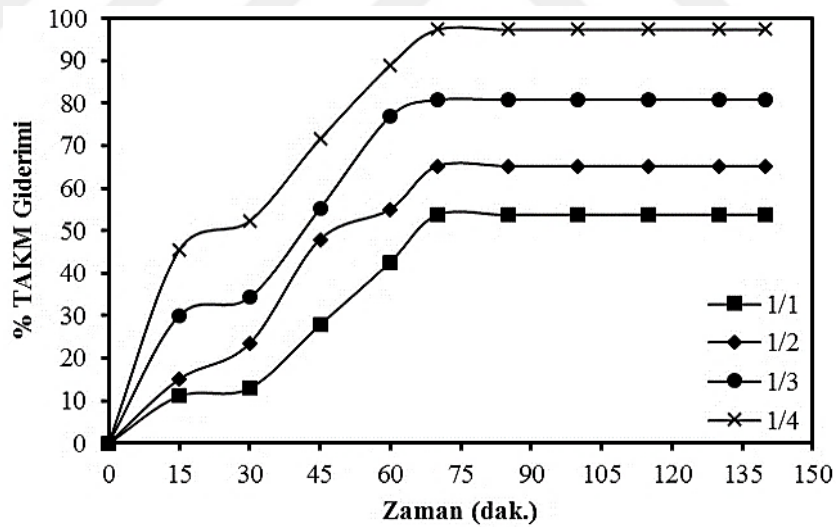
* Qa: 10 mL/dk , pH_i: 7,03 (doğal), 25°C reaksiyon sıcaklığı

Şekil 4.60'dan görüldüğü gibi en yüksek klorür giderim verimi $28,40 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda %89,00 olarak hesaplanırken bu denemeler için optimum olarak ön görülen $18,94 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda %80,78 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca optimum olarak öngörülen bu akım yoğunluğunda klorür giderim verimini üzerine akım yoğunluğunun etkisini daha iyi anlamak için destek elektrolitsiz ortamda ve aynı şartlarda deneme yapılmış ve klorür giderim veriminin %35,60 olduğu gözlenmiştir. Gerek arıtım sonrası ortamda kalan klorür miktarının az oluşu gerek kirlilik parametreleri üzerindeki

yüksek giderim verimi gerekse enerji tüketiminin az oluşu sebebiyle optimum NaCl konsantrasyonu 0,1 M, atıksu besleme hızı 10 mL/dk ve 18,94 mA/cm² akım yoğunluğu optimum çalışma şartları olarak öngörülmüştür.

4.2.5. Atıksu seyreltme oranının kirleticilerin giderim verimlerine etkisi

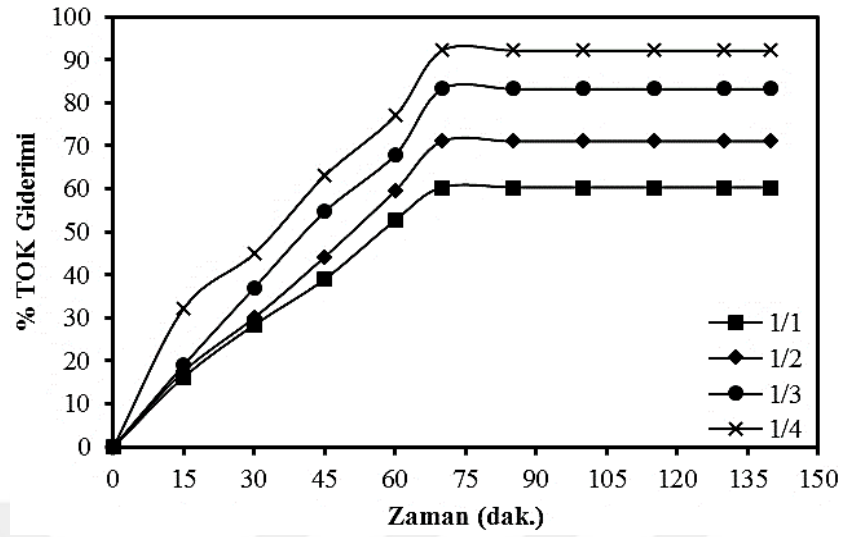
Sürekli sistemde seyreltme oranının (S.O) etkisini araştırmak için, kesikli sistemde olduğu gibi 1/1 (ham atıksu), 1/2, 1/3 ve 1/4 seyreltme oranları için sabit 4,73 mA/cm² akım yoğunluğunda, 10 mL/dk atıksu besleme hızında, başlangıç atıksu doğal pH (7,03) değerinde, 25°C reaksiyon sıcaklığında, destek elektrolitsiz ortamda 140 dakika reaksiyon süresi boyunca incelenmiştir. Seyreltmeler çeşme suyu ile yapılmıştır. Şekil 4.61’de TAKM giderim verimi üzerine 1/1, 1/2, 1/3 ve 1/4 seyreltme oranlarının etkisi gösterilmiştir.



Şekil 4.61. Sürekli sistemde TAKM giderim verimi üzerine atıksu seyreltme oranının etkisi

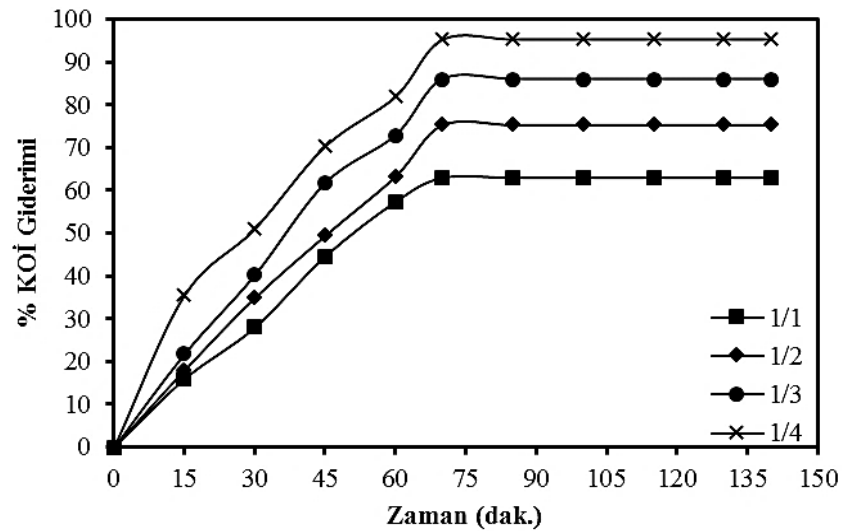
*Q_a: 10 mL/dk, J: 4,73 mA/cm², pH_i (7,03) (doğal), 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz

TAKM parametresi için en yüksek giderim verimliliğinin 1/4 S.O ile yapılan denemelerde olduğu Şekil 4.61’den görülmektedir. Şekil 4.62’de TOK giderim verimi üzerine 1/1, 1/2, 1/3 ve 1/4 seyreltme oranlarının etkisi gösterilmiştir.



Şekil 4.62. Sürekli sistemde TOK giderim verimi üzerine atıksu seyreltme oranının etkisi
 *Q_a: 10 mL/dk, J: 4,73 mA/cm², pH_i (7,03) (doğal), 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz

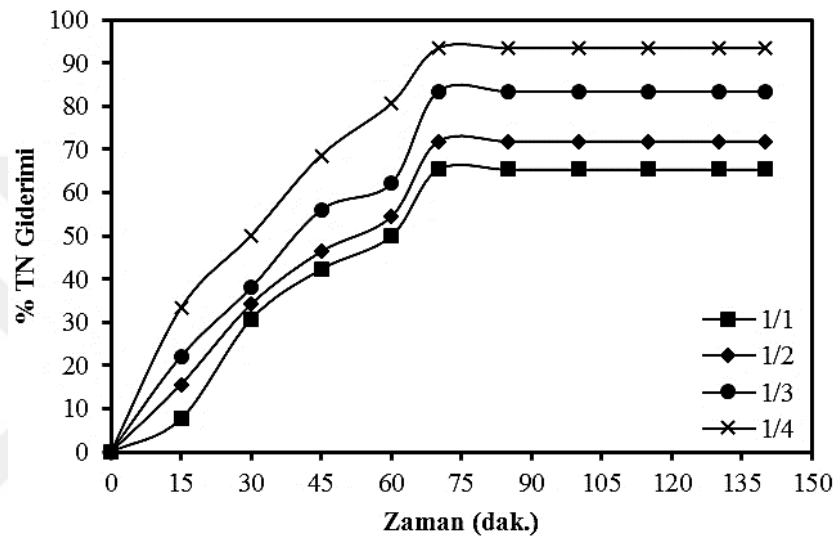
Şekil 4.62'den görüldüğü gibi TOK parametresinde en yüksek giderim %90'nın üzerinde 1/4 S.O ile yapılan denemelerden elde edilmiştir. Şekil 4.63'te KOİ giderim verimi üzerine 1/1, 1/2, 1/3 ve 1/4 seyreltme oranlarının etkisi gösterilmiştir.



Şekil 4.63. Sürekli sistemde KOİ giderim verimi üzerine atıksu seyreltme oranının etkisi
 *Q_a: 10 mL/dk, J: 4,73 mA/cm², pH_i (7,03) (doğal), 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz

En yüksek KOİ giderim veriminin 1/4 S.O ile yapılan denemelerden, en düşük giderim veriminin 1/1 S.O ile yapılan denemelerden elde edildiği Şekil 4.63'te görülmektedir.

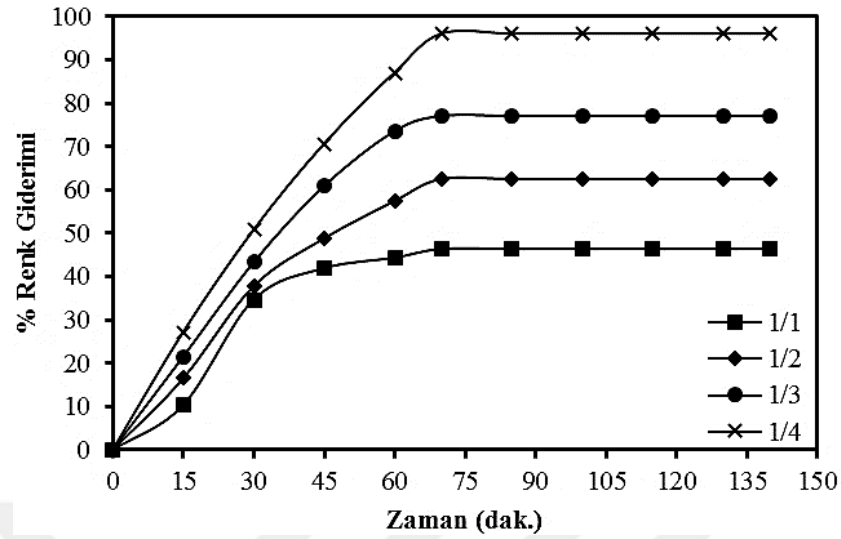
Şekil 4.64'te TN giderim verimi üzerine 1/1, 1/2, 1/3 ve 1/4 seyreltme oranlarının etkisi gösterilmiştir.



Şekil 4.64. Sürekli sistemde TN giderim verimi üzerine atıksu seyreltme oranının etkisi
 *Q_a: 10 mL/dk, J: 4,73 mA/cm², pH_i (7,03) (doğal), 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz

Şekil 4.64'ten görüldüğü gibi TN giderimi atıksuyun 1/1 oranında olduğu denemelerde %60 civarında iken 1/4 oranında seyreltildiğinde %90'nın üzerinde giderim verimi elde edilmiştir.

Şekil 4.65'te renk giderim verimi üzerine 1/1, 1/2, 1/3 ve 1/4 seyreltme oranlarının etkisi gösterilmiştir.



Şekil 4.65. Sürekli sistemde renk giderim verimi üzerine atıksu seyreltme oranının etkisi
 *Q_a: 10 mL/dk, J: 4,73 mA/cm², pH_i (7,03) (doğal), 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz

Şekil 4.65'ten görüldüğü gibi S.O 1/1'den 1/4'e değiştiğinde renk giderim verimi %40'dan yaklaşık %95'e yükselmiştir.

Şekillerden de görüleceği üzere seyreltme oranındaki azalma ile azaltılmış kirlilik konsantrasyonuna bağlı olarak giderim verimliliğinde artışa neden olmuştur. Tüm seyreltme oranları için sayısal sonuçlar Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Sürekli sistemde farklı atıksu seyreltme oranlarının giderim verimlerine etkisi

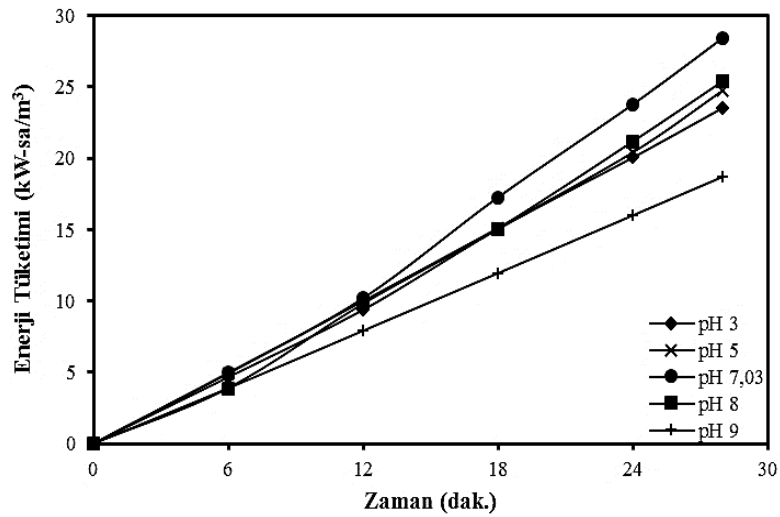
S.O	TAKM (%)	KOİ (%)	TOK (%)	TN (%)	Renk (%)
1/1 (Ham atıksu)	53,70	62,95	60,22	65,38	46,25
1/2	65,07	75,34	71,02	71,78	62,55
1/3	80,87	85,96	83,29	83,33	77,05
1/4	97,38	95,25	92,25	93,33	95,94

Seyreltme oranı 1/1'den 1/4'e değiştiğinde giderim verimi TAKM, KOİ, TOK, TN ve renk için sırasıyla %81,34, %51,31, %53,19, %42,75 ve %107,43 oranında artmıştır. Seyreltme ile atıksuda bulunan kirleticilerin konsantrasyonu azalmakta dolayısı ile elektrokimyasal parçalanmaları daha kolay ve daha hızlı gerçekleşmektedir.

4.2.6. Enerji tüketim değerleri

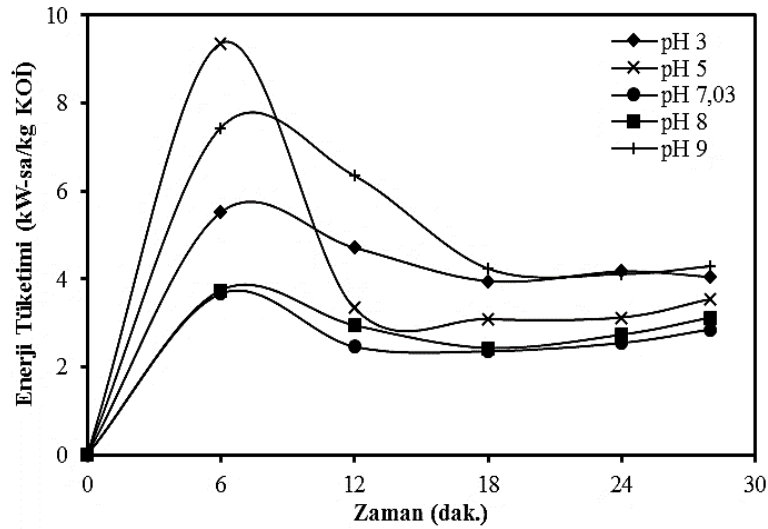
4.2.6.a. Atıksu başlangıç pH değeri

Enerji tüketim değerleri her bir atıksu başlangıç pH değeri için (3, 5, 7,03, 8, 9) dört farklı akım yoğunluğunda (4,73, 9,47, 14,20, 18,94) hesaplanmıştır. Şekil 4.66'da m^3 atıksu başına harcanan enerji tüketim değerlerinin farklı atıksu başlangıç pH değerleri ile değişimi verilmiştir, Şekil 4.67'de ise giderilen kg KOİ başına tüketilen enerji değerlerinin farklı atıksu başlangıç pH değeri ile değişimi verilmiştir.



Şekil 4.66. Sürekli sistemde m^3 atıksu başına harcanan enerji tüketimin farklı atıksu başlangıç pH değerleri ile değişimi

* J: 4,73 mA/cm², Q_a: 25 mL/dk, 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz

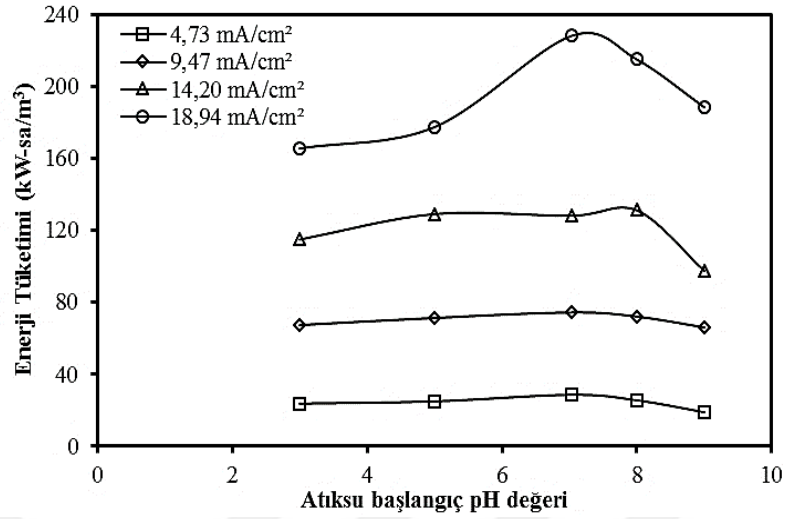


Şekil 4.67. Sürekli sistemde giderilen kg KOİ başına tüketilen enerji değerlerinin 4,73 mA/cm² sabit akım yoğunluğunda farklı atıksu başlangıç pH değeri ile değişimi

* J: 4,73 mA/cm², pH_i (7,03) (doğal), Q_a: 25 mL/dk, 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz

Şekil 4.66 ve Şekil 4.67'den görüldüğü gibi enerji tüketim değerlerinin kesikli sistemde olduğu gibi, ayarlanmış pH'larda (3, 5, 8, 9) en düşük ve atıksuyun doğal pH'sında (7,03) en yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum atıksuyun pH'sını ayarlamak için ilave edilen ve atıksuyun iletkenliğini artmasına sebep olan HNO₃ ve NaOH ile ilişkilidir ve sabit akım yoğunluğunda (4,73 mA/cm²) yapılan bu denemelerde atıksuyun reaksiyona başlamadan önceki iletkenliğini arttırmış ve sisteme uygulanan potansiyel farkı azaltmıştır bu da enerji tüketim değerlerinin düşüşüne sebep olmuştur. pH 7,03 ile 8 değerlerindeki enerji tüketim değerlerinin birbirine yakın olması atıksuyun başlangıç elektriksel iletkenliği ile ilişkilidir zira atıksuyun pH değerini 7,03 (doğal)'den 8'e yükseltmek için ilave edilen NaOH miktarı elektriksel iletkenliği fazla değiştirmemiştir. Bu durum her iki pH değerinin kirlilik parametreleri üzerindeki giderim verimlerinin birbirinden çok uzak olmaması ile gözlenmiştir.

Şekil 4.68'de enerji tüketim değerleri üzerine atıksu başlangıç pH değerinin farklı akım yoğunluklarında değişimi verilmiştir.



Şekil 4.68. Sürekli sistemde m³ atıksu başına harcanan enerji tüketiminin farklı atıksu başlangıç pH değerleri ve uygulanan farklı akım yoğunlukları ile değişimi

*Q_a: 25 mL/dk, 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz

Şekil 4.68'den görüldüğü gibi akım yoğunluğu 4,73 mA/cm²'den 18,94 mA/cm²'ye arttırıldığında artan akım yoğunluğu ve bunun bir sonucu olarak potansiyel farkın artması ile enerji tüketim değerlerinin de her pH değeri için arttığı gözlemlenmiştir. Potansiyel farkın artması sistemde oluşan enerji tüketimi değerlerinin artmasına, potansiyel farkın azalması ise sistemde oluşan enerji tüketimi değerlerinin azalmasına sebep olmaktadır. Sayısal sonuçlar Çizelge 4.10'da verilmiştir.

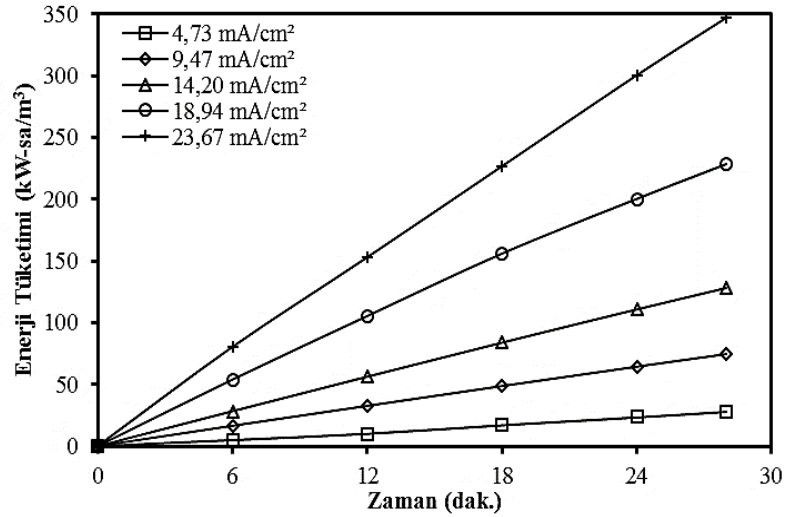
Çizelge 4.10. Sürekli sistemde 4,73 mA/cm² sabit akım yoğunluğunda enerji tüketimleri üzerine farklı atıksu başlangıç pH değerlerinin etkisi

Enerji Tüketimi	pH 3	pH 5	pH 7,03	pH 8	pH 9
kW-sa/m ³	23,52	24,75	28,38	25,37	18,72
kW-sa/kg KOİ	4,05	3,54	2,86	3,12	4,29

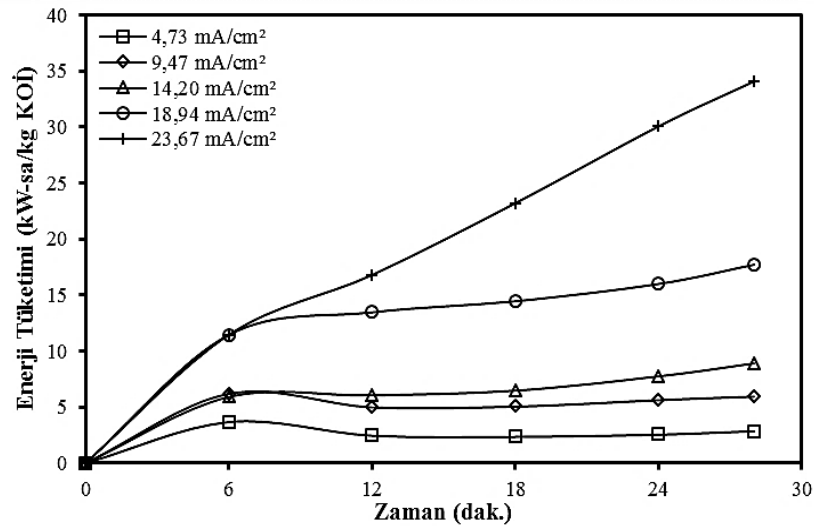
4.2.6.b. Uygulanan akım yoğunluğu

Akım yoğunluğunun giderim verimine etkisinin incelendiği denemelerde bütün kirlilik parametreleri için en iyi verim pH 7,03 (doğal) atıksu başlangıç değerinde görüldüğü için,

sabit 7,03 pH değerinde 4,73, 9,47, 14,20, 18,94, 23,67 mA/cm² akım yoğunluklarında denemeler yapılmış ve enerji tüketim değerleri Şekil 4.69 ve Şekil 4.70’te gösterilmiştir.



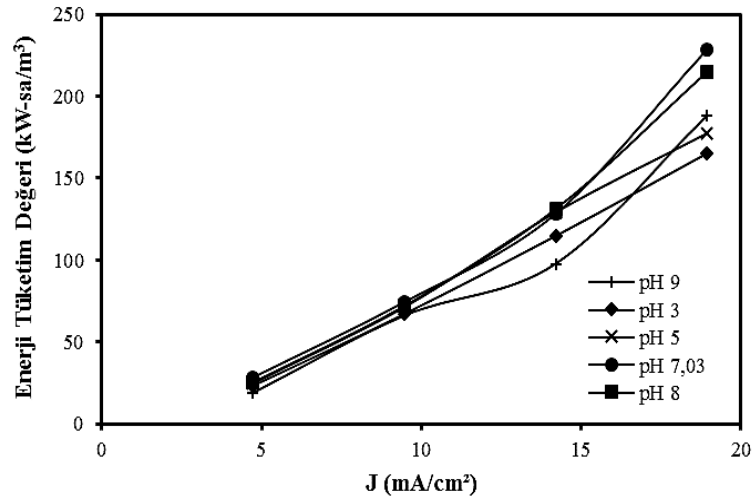
Şekil 4.69. Sürekli sistemde m³ atıksu başına harcanan enerji tüketiminin 7,03 sabit atıksu başlangıç pH değerinde uygulanan farklı akım yoğunlukları ile değişimi
*Q_a: 25 mL/dk, pH_i (7,03) (doğal), 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz



Şekil 4.70. Sürekli sistemde giderilen kg KOİ başına tüketilen enerji değerlerinin uygulanan farklı akım yoğunlukları ile değişimi
*Q_a: 25 mL/dk, pH_i (7,03) (doğal), 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz

Şekil 4.69 ve Şekil 4.70 incelendiğinde en yüksek enerji tüketiminin $23,67 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda olduğu görülmektedir. Bu durum ekonomik açıdan düşünüldüğünde her ne kadar uygulanan akım yoğunluğu yüksek olsa da atıksuyun hidrolik kalış süresinin kısa olmasından dolayı maliyet konusunda düşük akım şiddeti uzun hidrolik kalış sürelerine göre enerji tüketimi açısından denge sağlamakta, giderim verimliliği konusunda ise üstünlük sağlamaktadır.

Enerji tüketim değerlerinin atıksu başlangıç pH değerinin uygulanan akım yoğunluğu ile ilişkisini daha iyi anlamak için her bir atıksu başlangıç pH değeri için (3, 5, 7,03, 8, 9) beş farklı akım yoğunluğunda (4,73, 9,47, 14,20, 18,94) denemeler yapılmış ve enerji tüketim değerleri hesaplanmıştır (Şekil 4.71).



Şekil 4.71. Sürekli sistemde m^3 atıksu başına harcanan enerji tüketiminin uygulanan farklı akım yoğunlukları ile değişimi

* Q_a : 25 mL/dk, 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz

Şekil 4.71'den görüldüğü gibi uygulanan tüm akım yoğunluklarında en yüksek enerji tüketiminden en düşük enerji tüketimine göre sıralama $\text{pH } 7,03 > \text{pH } 8 > \text{pH } 5 > \text{pH } 3 > \text{pH } 9$ şeklindedir. Bu durum atıksuyun pH ayarlamasının yapılması esnasından eklenen asit

ve baz ilavesi neticesinden artan elektriksel iletkenlikle ilişkidir. Bu sebeple pH 7,03'te yapılan denemelerde pH ayarı yapılmadığı için elektriksel iletkenlik artmamıştır. Bu yüzden en yüksek enerji tüketimi, uygulanan her akım yoğunluğunda pH 7,03'te görülmüştür. Sayısal sonuçlar Çizelge 4.11'de verilmiştir.

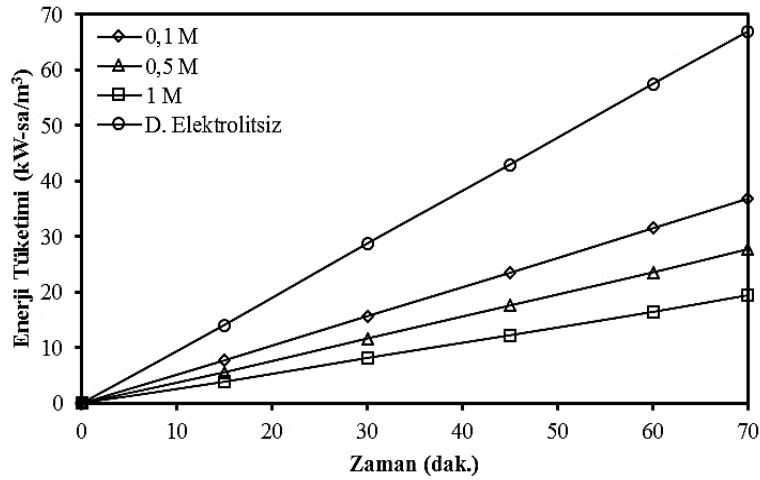
Çizelge 4.11. Sürekli sistemde enerji tüketimleri üzerine 7,03 sabit atıksu başlangıç pH değerinde farklı akım yoğunluklarının etkisi

Enerji Tüketimi	4,73 mA/cm²	9,47 mA/cm²	14,20 mA/cm²	18,94 mA/cm²	23,67 mA/cm²
kW-sa/m ³	28,38	74,35	128,12	228,23	346,63
kW-sa/kg KOİ	2,86	5,97	8,91	17,72	34,09

Sonuçlar doğrultusunda karar verilmesi gereken operasyonel parametrelerden hangisinin daha öncelikli olduğudur. Çünkü düşük akım yoğunluklarında elektrotların birim alanı başına düşen akım şiddeti düşük olduğundan sistemin enerji tüketimi azalmaktadır ancak organik maddelerin elektro oksidasyonu daha uzun reaksiyon süreleri gerektirdiği için istenen giderim verimi elde edilememektedir. Yüksek akım yoğunluklarında ise reaksiyon süresi kısılırken enerji tüketimi artmaktadır ve birim elektrot alanı başına düşen akım şiddeti arttığı için organik maddelerin oksitlenme oranı da artmaktadır. Sistem için optimum akım yoğunluğu seçilirken sadece arıtma hızının en yüksek olduğu değer değil, aynı zamanda düşük enerji tüketimi sağlayan akım yoğunluğu da düşünülmelidir.

4.2.6.c. Destek elektrolit konsantrasyonu

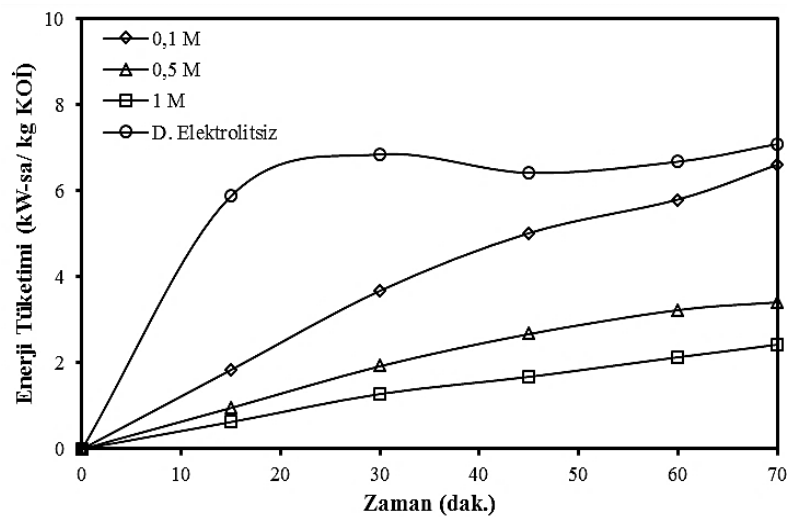
Destek elektrolit konsantrasyonunun (DEK) enerji tüketimi üzerindeki etkisini anlamak için 0,1, 0,5 ve 1 M NaCl konsantrasyonlarında sabit 4,73 mA/cm² akım yoğunluğunda, pH (7,03) (doğal) atıksu başlangıç pH değerinde, 10 mL/dk atıksu besleme hızında 140 dakika reaksiyon süresinde incelenmiştir (Şekil 4.72).



Şekil 4.72. Sürekli sistemde m³ atıksu başına harcanan enerji tüketiminin farklı destek elektrolit konsantrasyonları ile değişimi

* J: 4,73 mA/cm², Q_a: 10 mL/dk, pH_i: 7,03 (doğal), 25°C reaksiyon sıcaklığı, DET: NaCl

Şekil 4.72'den de görüleceği üzere artan DEK ile sistemin tükettiği enerji değerleri düşmüştür. 0,1 M, 0,5 ve 1 M NaCl kullanılan denemelerde aynı şartlardaki destek elektrolitsiz denemeye kıyasla sırası ile %46,99, %56,75 ve %71,09 oranında tüketilen enerji miktarı düşmüştür. Kesikli sistemde olduğu gibi sürekli sistem için de kg KOİ giderimi için enerji tüketimi üzerine destek elektrolit konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır (Şekil 4.73).

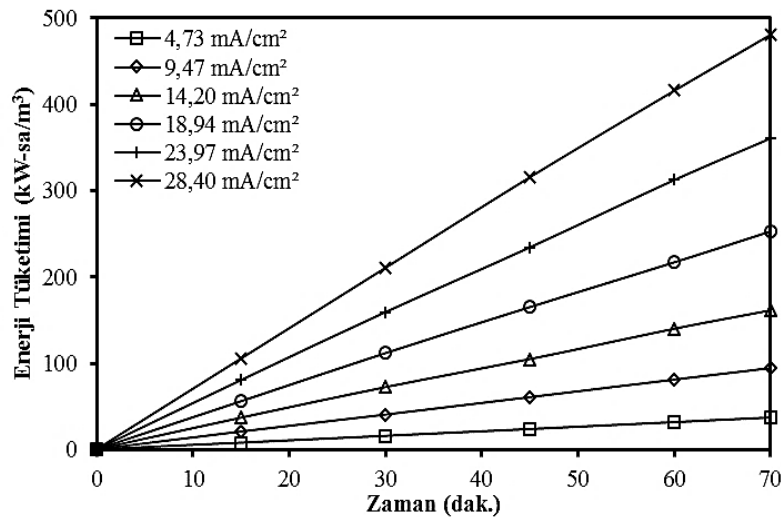


Şekil 4.73. Sürekli sistemde giderilen kg KOİ başına tüketilen enerji değerlerinin farklı destek elektrolit konsantrasyonları ile değişimi

* J: 4,73 mA/cm², Q_a: 10 mL/dk, pH_i: 7,03 (doğal), 25°C reaksiyon sıcaklığı, DET: NaCl

Destek elektrolitsiz ortamda, 0,1 M, 0,5 M ve 1 M NaCl konsantrasyonlarında kg KOİ giderimi üzerine enerji tüketim değerleri sırasıyla 7,10, 6,60, 3,41 ve 2,42 kW-sa / kg KOİ olarak hesaplanmıştır. Verilerden de görüleceği üzere 1 M NaCl kullanımı ile 1 kg KOİ giderimi için en düşük 2,42 kW-sa enerji tüketimi söz konusudur ve bu şartlardaki KOİ giderim verimi ise %95,53'tür.

Artan destek elektrolit konsantrasyonu atıksuyun elektriksel iletkenliğini artırmakta bu da sistemde oluşan potansiyel farkın düşmesine sebep olmaktadır. Böylece hem kirlilik parametrelerinin giderim verimi artar hem de daha düşük enerji tüketimi sağlanmaktadır. Ancak sisteme eklenen destek elektrolit miktarı endüstriyel uygulamalarda tonlarca olabileceğinden destek elektrolit kullanmanın ne kadar maliyete sebep olacağı da hesaplanmalıdır. Bu bağlamda alternatif olarak sistemin düşük elektrolit konsantrasyonunda (0,1 M NaCl) ve farklı akım yoğunluklarında enerji tüketim değerlerinin incelenebilmesi için ayrıca enerji tüketimi üzerine farklı akım yoğunluklarında incelenmiştir (Şekil 4.74).



Şekil 4.74. Sürekli sistemde m³ atıksu başına harcanan enerji tüketiminin sabit 0,1 M NaCl varlığında uygulanan farklı akım yoğunlukları ile değişimi

* Q_a: 10 mL/dk, pH_i: 7,03 (doğal), 25°C reaksiyon sıcaklığı, DET: NaCl, DEK: 0,1 M

En düşük enerji tüketimi $4,73 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda $36,90 \text{ kW-sa/m}^3$, en yüksek enerji tüketimi $28,40 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda $481,10 \text{ kW-sa/m}^3$ olarak gözlenmiştir. Optimum giderim veriminin gözlemlendiği $18,94 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğu için hesaplanan enerji tüketim değeri $253,53 \text{ kW-sa/m}^3$ olarak hesaplanmıştır. Sayısal sonuçlar Çizelge 4.12’de verilmiştir.

Çizelge 4.12. Sürekli sistemde $4,73 \text{ mA/cm}^2$ sabit akım yoğunluğunda enerji tüketimleri üzerine farklı NaCl konsantrasyonlarının etkisi

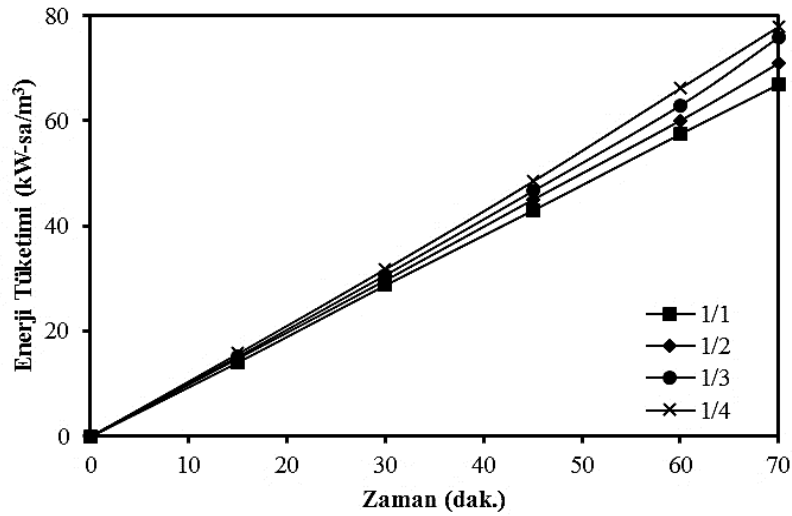
DEK	Enerji tüketim değeri (kW-sa/ m^3 / kW-sa/ kg KOİ)
D. Elektrolitsiz	66,93 / 7,10
0,1 M	36,90 / 6,60
0,5 M	27,76 / 3,41
1 M	19,43 / 2,42

4.2.6.d. Atıksu seyreltme oranı

Sürekli sistemde seyreltme oranının (S.O) etkisini araştırmak için, kesikli sistemde olduğu gibi 1/1 (ham atıksu), 1/2, 1/3 ve 1/4 seyreltme oranları seçilmiştir. Enerji tüketimi değerleri, sabit $4,73 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda, 25 mL/dk atıksu besleme hızında, başlangıç atıksu doğal pH (7,03) değerinde, 25°C reaksiyon sıcaklığında, destek elektrolitsiz ortamda 140 dakika reaksiyon süresi boyunca incelenmiştir. Seyreltmeler çeşme suyu ile yapılmıştır. Çizelge 4.13 enerji tüketim değerlerini, Şekil 4.75 enerji tüketiminin grafiğini göstermektedir.

Çizelge 4.13. Sürekli sistemde enerji tüketimleri üzerine farklı atıksu seyreltme oranlarının etkisi

S.O	Enerji tüketim değeri (kW-sa/ m^3 / kW-sa/ kg KOİ)
1/1 (ham)	66,93 / 7,10
1/2	70,96 / 8,91
1/3	75,94 / 16,58
1/4	77,89 / 23,92

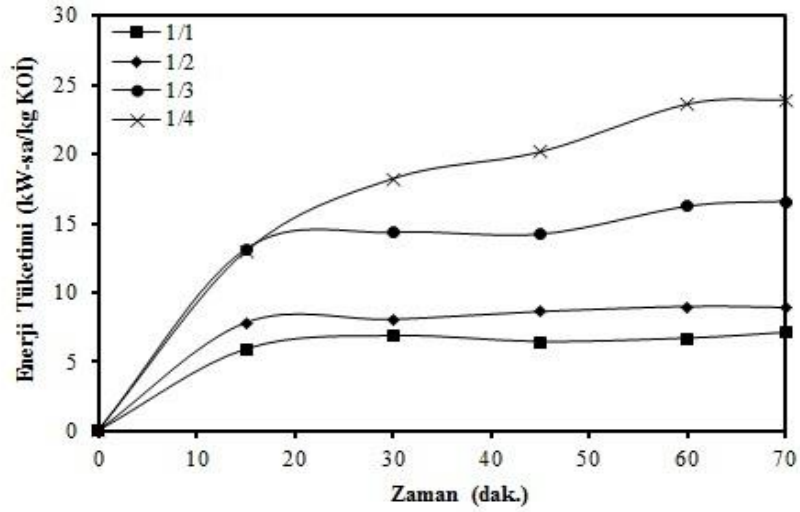


Şekil 4.75. Sürekli sistemde m^3 atıksu başına harcanan enerji tüketiminin farklı atıksu seyreltme oranları ile değişimi

* Q_a : 10 mL/dk J: 4,73 mA/cm², pH_i (7,03) (doğal), 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz

Verilerden de görüleceği üzere kesikli sistemde olduğu gibi enerji tüketim değerleri artan seyreltme oranıyla artmıştır. Seyreltme oranı 1/1'den 1/4'e arttığında sistemin tükettiği enerji miktarı da %24,91 oranında artış göstermiştir. Seyreltme oranındaki artış atıksudaki kirlilik miktarını azaltmakta, ancak diğer yandan, şebeke suyunun elektrik iletkenliğinin (bu çalışmada 0,285 mS/cm) mezbaha atıksuyunun elektriksel iletkenliğinden (3,04 mS/cm) düşük olması sebebiyle artan seyreltme mezbaha atıksuyunun elektrik iletkenliğini azaltmıştır. Elektriksel iletkenlik düştükçe sistemden geçen akım başına oluşan potansiyel fark artmış ve artan direncin bir sonucu olarak enerji tüketimi de artmıştır.

Şekil 4.76 giderilen kg KOİ başına enerji tüketimi değerlerinin farklı seyreltme oranları ile değişimini göstermektedir.



Şekil 4.76. Sürekli sistemde giderilen kg KOİ başına tüketilen enerji değerlerinin farklı atıksu seyreltme oranları ile değişimi

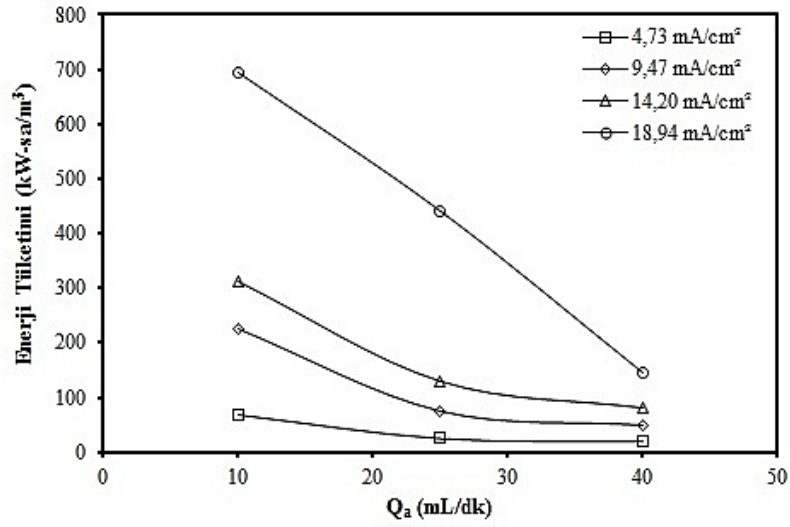
* Q_a : 10 mL/dk J: 4,73 mA/cm², pH_i (7,03) (doğal), 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz

Şekil 4.76'dan görüleceği üzere en düşük enerji tüketimi 1/1 seyreltme oranı ile 1 kg KOİ giderimi için 7,10 kW-sa'dır. Bu şartlardaki KOİ giderim verimi ise %62,95'tir. Artan seyreltme oranı ile enerji tüketim değerleri artarken atıksu ortamından giderilen KOİ oranı da artmaktadır. Bu durum artan seyreltme oranı ile azalan kirletici konsantrasyonu ile ilişkilidir.

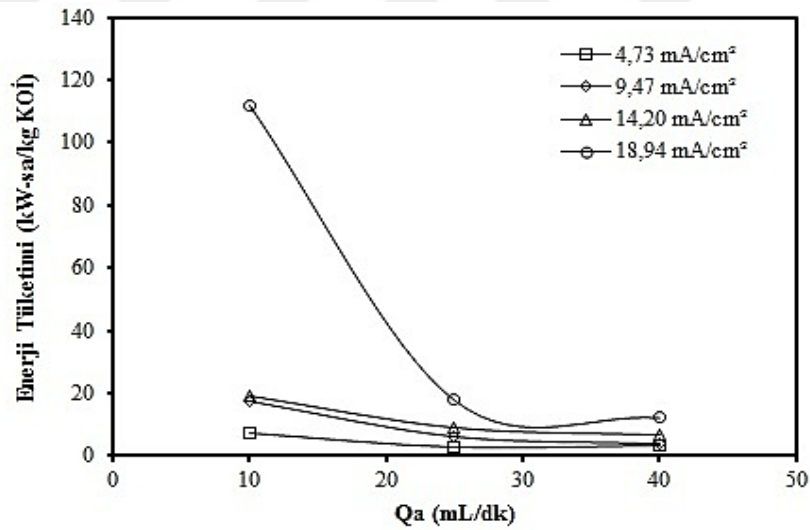
4.2.6.e. Atıksu besleme hızı

Atıksu besleme hızının giderim parametreleri üzerindeki etkisinin incelendiği denemelerde atıksu başlangıç pH değeri 7,03 (doğal)'te sabit olmak kaydı ile 10mL/dk, 25 mL/dk ve 40 mL/dk atıksu besleme hızlarının her biri için 4,73 mA/cm², 9,47 mA/cm², 14,20 mA/cm² ve 18,94 mA/cm² akım yoğunlukları uygulanmış olup reaksiyon sıcaklığı 25°C'de sabit tutulmuştur.

Şekil 4.77'de m³ atıksu başına harcanan enerji tüketim değerlerinin farklı uygulanan akım yoğunlukları ile değişimi gösterilmiştir. Şekil 4.78'de giderilen kg KOİ başına enerji tüketimi değerlerinin farklı uygulanan akım yoğunlukları ile değişimi verilmiştir.



Şekil 4.77. Sürekli sistemde m³ atıksu başına harcanan enerji tüketiminin farklı atıksu besleme hızları ve farklı uygulanan akım yoğunlukları ile değişimi
* pH_i: 7,03, 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz



Şekil 4.78. Sürekli sistemde giderilen kg KOİ başına tüketilen enerji değerlerinin farklı atıksu besleme hızları ve farklı uygulanan akım yoğunlukları ile değişimi
* J: 4,73 mA/cm², pH_i: 7,03, 25°C reaksiyon sıcaklığı, destek elektrolitsiz

Şekil 4.77 ve Şekil 4.78 incelendiğinde enerji tüketim değerleri atıksu besleme hızının artması ile her bir akım yoğunluğu için geçerli olmak üzere enerji tüketimi değerlerinin azalmasına sebep olmuştur. Elde edilen sayısal veriler Çizelge 4.14'te verilmiştir

Çizelge 4.14. Sürekli sistemde enerji tüketimleri üzerine farklı atıksu besleme hızlarının ve uygulanan farklı akım yoğunluklarının etkisi

Q _a (mL/dk)	Enerji tüketim değeri (kW-sa/ m ³ / kW-sa/kg KOİ)			
	J: 4,73 mA/cm ²	J: 9,47 mA/cm ²	J: 14,20 mA/cm ²	J: 18,94 mA/cm ²
10	66,93 / 7,10	225,83 / 17,58	311,30 / 19,21	695,00 / 111,71
25	25,37 / 2,55	74,35 / 5,97	128,12 / 8,91	228,23 / 17,72
40	20,17 / 3,10	48,64 / 3,61	79,41 / 6,56	145,45 / 12,16

Çizelge 4.14 incelendiğinde, düşük atıksu besleme hızlarında atıksuyun sistem içerisinde daha uzun süre kalmasından dolayı yüksek giderim verimi elde edilmesine rağmen enerji tüketiminin artması söz konusu olmaktadır. Bu durumda yüksek atıksu besleme hızlarında sisteme uygulanan akım yoğunluğunun artırılması bu sorun için uygun bir çözüm olmayacaktır. Çünkü, birim elektrot yüzey alanı başına düşen akım şiddetinin artması ile potansiyel fark artmakta bu durum enerji tüketiminin artmasına sebep olmaktadır. Bu sebeple EO ile optimum giderim verimlerinin elde edilebilmesi için atıksu besleme hızı ve akım yoğunluğunun hem giderim verimlerinin yüksek olduğu değerlerde hem de enerji tüketim değerlerinin az olduğu değerlerde olması gerekmektedir.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada, Van ilinde bulunan büyükbaş hayvan mezbahasından temin edilen atıksudan organik kirleticilerin elektrooksidasyon prosesi ile arıtımına etki eden parametreler incelenmiş ve sistem parametrelerinin giderim verimleri üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Proses verimliliği TAKM, TOK, KOİ, TN ve renk parametreleri ile ölçülerek belirlenmiştir. Bütün denemeler hem kesikli hem de sürekli sistemde gerçekleştirilmiştir.

Atıksuyun başlangıç pH değeri, uygulanan akım yoğunluğu, destek elektrolit türü, destek elektrolit konsantrasyonu, atıksu seyreltme oranı ve atıksu besleme hızı giderim verimlerini ve enerji tüketimi değerlerini etkileyebileceği düşünülerek değişken parametre olarak seçilmiştir.

5.1. Atıksu Başlangıç pH Değerinin Etkisi

Atıksu başlangıç pH değerinin etkisinin incelendiği kesikli sistem denemelerinde pH değerleri 3, 5, 7,03 (doğal) ve 8 olarak seçilmiştir. Denemeler 25 °C sabit sıcaklıkta ve 4,73 mA/cm², 9,47 mA/cm² ve 14,20 mA/cm² akım yoğunluklarında ve destek elektrolitsiz ortamda 4 saatlik reaksiyon süresince araştırılmıştır (Çizelge 5.1).

Çizelge 5.1. Kesikli sistemde giderim verimi üzerine farklı atıksu başlangıç pH değerlerinin ve farklı akım yoğunluklarının etkisinin incelenmesi

J (mA/cm ²)	Giderim verimi (%)	pH 3	pH 5	pH 7,03	pH 8
4,73	TAKM	78,57	84,41	89,66	88,15
	TOK	28,65	49,04	71,52	66,75
	KOİ	42,94	72,51	78,21	77,42
	TN	39,13	60,00	78,75	72,31
	Renk	77,66	76,92	88,18	86,92
9,47	TAKM	93,73	95,00	98,86	97,50
	TOK	66,61	92,39	94,57	92,35
	KOİ	52,34	91,18	91,45	91,11
	TN	43,08	73,85	97,69	90,34
	Renk	83,53	97,55	99,11	98,79

Çizelge 5.1. (devam)

14,20	TAKM	97,92	99,14	99,87	99,38
	TOK	77,28	92,91	96,22	93,24
	KOİ	90,19	91,92	96,17	95,61
	TN	48,80	84,00	98,28	92,86
	Renk	97,78	98,48	99,26	99,19

Atıksu başlangıç pH değerinin etkisinin incelendiği sürekli sistem denemelerinde pH değerleri 3, 5, 7,03 (doğal), 8 ve 9 olarak seçilmiştir. Denemeler 25 °C sabit sıcaklıkta ve 4,73 mA/cm², 9,47 mA/cm², 14,20 mA/cm² ve 18,94 mA/cm² akım yoğunluklarında, destek elektrolitsiz ortamda, 25 mL/dk atıksu besleme hızında 56 dakikalık reaksiyon süresince araştırılmıştır (Çizelge 5.2).

Çizelge 5.2. Sürekli sistemde giderim verimi üzerine farklı atıksu başlangıç pH değerlerinin ve farklı akım yoğunluklarının etkisinin incelenmesi

J (mA/cm ²)	Giderim Verimi (%)	pH 3	pH 5	pH 7,03	pH 8	pH 9
4,73	TAKM	17,20	22,40	33,16	28,09	16,63
	TOK	18,36	32,17	52,12	45,12	12,82
	KOİ	30,90	39,80	54,11	50,02	25,00
	TN	15,93	25,03	47,99	44,29	10,82
	Renk	20,88	20,05	30,00	25,13	15,64
9,47	TAKM	20,78	25,81	36,47	30,86	18,75
	TOK	24,66	50,06	62,20	57,16	20,08
	KOİ	37,58	56,02	69,44	64,97	31,11
	TN	20,69	34,55	52,27	48,12	13,41
	Renk	24,51	25,99	37,88	32,23	20,41
14,20	TAKM	26,47	32,86	41,18	36,36	23,26
	TOK	30,02	57,66	67,18	59,90	27,54
	KOİ	46,55	62,01	74,11	68,06	35,61
	TN	29,41	42,11	67,50	63,89	15,91
	Renk	33,15	35,11	43,02	38,83	30,04
18,94	TAKM	48,57	58,24	75,86	70,93	44,68
	TOK	55,24	68,88	82,45	73,26	36,71
	KOİ	55,58	71,39	87,13	80,50	41,71
	TN	42,55	65,48	78,77	75,20	31,07
	Renk	58,05	60,46	71,15	65,62	55,60

Her iki sistem denemeleri için bütün kirlilik parametrelerinde giderim verimi en yüksek atıksuyun doğal pH değeri olan 7,03'te elde edilmiştir. Asidik ve bazik pH koşullarında ise giderim veriminin düşük olduğu görülmüştür. pH'nın etkisinin gözlendiği çalışmalarda atıksu pH'sının reaksiyonun başlarında artış gösterdiği ve kalan reaksiyon süresince az miktar düşme eğilimi ya da sabit kalma eğilimi gösterdiği gözlenmiştir. Gözlenen pH artışları, katodik ve anodik reaksiyonlara bağlı olarak çözeltiye protonlardan daha fazla hidroksil iyonlarının salınmasından kaynaklanmıştır pH'nın düşüşü ise HOCl^- veya OCl^- nin bu noktalarda baskın olması ile gerçekleşmiştir. Dolayısıyla, EO işleminin giderim verimliliğinin sadece atıksu başlangıç pH'sı ile değil aynı zamanda EO sırasında pH değerindeki değişime de bağlı olduğu söylenebilir. pH'nın reaksiyon boyunca değişimi organik bileşiklerin farklı pH lardaki parçalanmasından kaynaklıdır. Mezbaha atıksuları için pH 7,03 (doğal)'te giderim veriminin yüksek oluşu bu durum ile açıklanabilir. Elde edilen veriler ile mezbaha atıksularının Ti/Pt anot yüzeyinde sürekli sistemde elektrooksidasyonu için optimum pH değerinin atıksuyun kendi doğal pH değeri olduğu söylenebilir.

5.2. Uygulanan Akım Yoğunluğunun Etkisi

Akım yoğunluğunun kesikli sistemde tüm kirlilik parametreleri için giderim verimleri üzerine etkisi incelenirken akım yoğunluğu değerleri 4,73 mA/cm², 9,47 mA/cm² ve 14,20 mA/cm² olarak seçilmiş, destek elektrolitsiz ortamda atıksuyun başlangıç pH'sı 3, 5, 7,03 (doğal) ve 8 değerlerinde, 25°C sabit reaksiyon sıcaklığında 4 saatlik reaksiyon süresinde çalışılmıştır (Çizelge 5.1). Kesikli sistemde tüm kirlilik parametreleri üzerine uygulanan akım yoğunluğunun etkisi bölüm 5.1'de açıklanmıştır.

Kesikli sistemde uygulanan akım yoğunluğunun farklı atıksu başlangıç pH değerlerindeki enerji tüketimi değerleri Çizelge 5.3'te verilmiştir.

Çizelge 5.3. Kesikli sistemde enerji tüketim değerleri üzerine uygulanan farklı akım yoğunluklarının ve farklı atıksu başlangıç pH değerlerinin etkisinin incelenmesi

J (mA/cm ²)	pH _i	Enerji tüketimi (kW-sa/m ³ / kW-sa/kg KOİ)
4,73	3	163,00 / 25,80
	5	193,83 / 16,06
	7,03	243,31 / 21,38
	8	217,60 / 19,57
9,47	3	583,43 / 89,67
	5	601,31 / 59,41
	7,03	805,77 / 44,33
	8	699,43 / 49,10
14,20	3	830,57 / 54,72
	5	897,00 / 60,17
	7,03	1 334,14 / 59,62
	8	1 435,46 / 83,35

Çizelge 5.3'ten görüldüğü gibi artan akım yoğunluğu çalışılan her pH değeri için enerji tüketiminde artışa sebep olmuştur. Birim elektrot alanı başına uygulanan akım yoğunluğunun artması sistemde oluşan potansiyel farkın artmasına sebep olmuş bu sebeple enerji tüketim değerleri artmıştır. En yüksek enerji tüketimi 14,20 mA/cm² akım yoğunluğunda atıksu başlangıç pH 8 değerinde yapılan denemelerde görülmüştür.

Akım yoğunluğunun sürekli sistemde tüm kirlilik parametreleri için giderim verimleri üzerine etkisi incelenirken akım yoğunluğu değerleri 4,73 mA/cm², 9,47 mA/cm², 14,20 mA/cm² ve 18,94 mA/cm² olarak seçilmiş, destek elektrolitsiz ortamda atıksuyun başlangıç pH'sı 3, 5, 7,03 (doğal), 8 ve 9 değerlerinde, 25°C sabit reaksiyon sıcaklığında, 25mL/dk atıksu besleme hızında, 28 dakikalık reaksiyon süresinde çalışılmıştır (Çizelge 5.2). Sürekli sistemde tüm kirlilik parametreleri üzerine uygulanan akım yoğunluğunun etkisi bölüm 5.1'de açıklanmıştır.

Çizelge 5.4. Sürekli sistemde enerji tüketim değerleri üzerine uygulanan farklı akım yoğunluklarının farklı atıksu başlangıç pH değerlerinin etkisinin incelenmesi

J (mA/cm ²)	pH _i	Enerji tüketimi (kW-sa/m ³ / kW-sa/kg KOİ)
4,73	3	23,52 / 4,05
	5	24,75 / 3,54
	7,03	28,38 / 2,86
	8	25,37 / 3,12
	9	18,72 / 4,29
9,47	3	67,41 / 13,36
	5	71,32 / 11,61
	7,03	74,35 / 5,97
	8	72,08 / 7,62
	9	66,10 / 20,33
14,20	3	114,98 / 8,86
	5	129,06 / 12,56
	7,03	128,12 / 8,91
	8	131,06 / 9,90
	9	97,65 / 21,64
18,94	3	165,40 / 19,54
	5	177,31 / 16,86
	7,03	228,23 / 17,72
	8	214,95 / 16,14
	9	188,28 / 26,71

Her iki sistem için akım yoğunluğu arttırıldıkça sistem içerisinde direk ve dolaylı elektrooksidasyonun hızı artmıştır ve bu durumun bir sonucu olarak giderim verimleri de büyük ölçüde artmıştır. Çünkü düşük akım yoğunluklarında sistem daha geç dengeye gelmekte ve ortamda bulunan organik maddelerin elektrooksidasyonu daha yavaş gerçekleşmektedir. Buna bağlı olarak da enerji tüketimi azalmaktadır. Ancak yüksek akım yoğunluklarında reaksiyon süresi kısılırken enerji tüketimi artmaktadır. En yüksek giderim veriminin gözlendiği pH 7,03 (doğal) değerinde en yüksek enerji tüketiminin görülmesinin sebebi, diğer pH değerlerini istenen değere ayarlamak için elektriksel iletkenliğin artmasına sebep olan HNO₃ ve NaOH kullanımıdır. Elektriksel iletkenliğinde artması ile sistem direncinin düşmesi, dolayısıyla potansiyel farkın düşmesi sonucu daha düşük enerji tüketimi gerçekleşmiştir. Optimum akım yoğunluğu seçilirken sadece arıtma hızının en yüksek olduğu değer değil, aynı zamanda düşük enerji tüketiminin gözlendiği akım yoğunluğu da göz önüne bulundurulmalıdır.

5.3. Atıksu Besleme Hızının Etkisi

Atıksu besleme hızının sürekli sistemde giderim parametreleri üzerindeki etkisinin incelendiği denemelerde atıksu başlangıç pH değeri 7,03 (doğal)'te sabit olmak üzere 10mL/dk, 25 mL/dk ve 40 mL/dk atıksu besleme hızlarının her biri için 4,73 mA/cm², 9,47 mA/cm², 14,20 mA/cm², 18,94 mA/cm² akım yoğunlukları çalışılmış ancak 10 mL/dk atıksu besleme hızında 18,94 mA/cm² akım yoğunluğunda çok yüksek enerji tüketimi olduğundan dolayı 23,97 mA/cm² akım yoğunluğu 25mL/dk ve 40 mL/dk atıksu besleme hızına uygulanmış olup destek elektrolitsiz ortamda reaksiyon sıcaklığı 25°C'de sabit tutulmuştur (Çizelge 5.5).

Çizelge 5.5. Sürekli sistemde giderim verimleri ve enerji tüketimleri üzerine farklı atıksu besleme hızlarının ve farklı akım yoğunluklarının etkisinin incelenmesi

J (mA/cm ²)	Q _a (mL/dk)	TAKM Giderimi (%)	TOK Giderimi (%)	KOİ Giderimi (%)	TN Giderimi (%)	Renk Giderimi (%)	Enerji tüketimi (kW-sa/m ³ / kW-sa/kg KOİ)
4,73	10	53,70	60,22	62,95	65,38	46,25	66,93 / 7,10
	25	33,16	52,12	54,11	47,99	30,00	25,37 / 2,55
	40	31,58	39,06	41,92	41,38	29,24	20,17 / 3,10
9,47	10	62,19	70,18	78,39	75,28	67,20	225,83 / 17,58
	25	36,47	62,20	69,44	52,27	37,88	74,35 / 5,97
	40	34,25	51,73	54,00	45,38	37,46	48,64 / 3,61
14,20	10	71,36	76,88	81,92	81,18	73,19	311,30 / 19,21
	25	41,18	67,18	74,11	67,50	43,02	128,12 / 8,91
	40	38,13	60,20	64,51	60,27	41,87	79,41 / 6,56
18,94	10	87,86	85,63	90,32	83,33	81,65	695,00 / 111,71
	25	75,86	82,45	87,13	78,77	71,15	228,23 / 17,72
	40	72,38	72,53	75,00	70,49	70,14	145,45 / 12,16
23,97	25	83,78	86,77	90,66	85,60	85,05	346,63 / 34,09
	40	81,94	78,94	80,26	72,86	83,08	210,53 / 17,90

Çizelge 5.5'ten görüldüğü gibi en yüksek giderim verimi 23,97 mA/cm² akım yoğunluğunda 25 mL/dk atıksu besleme hızında gözlemlenmiştir. Atıksu besleme hızının 40 mL/dk ya artması tüm kirlilik parametrelerinde giderim veriminin azalmasına sebep olmuştur. Atıksuyun reaktörde kalış süresi azaldıkça elektrokimyasal olarak oksitlenmesi

de azalmakta ve atıksu istenilen giderim verimlerine ulaşılmalıdır. Bu sebeple EO süresince oluşan oksidantlar ile kirleticilerin tam temasın sağlanabilmesi için atıksuyun gerekli hidrolik kalış sürelerinin belirlenmesi gerekmektedir.

Enerji tüketim değerleri atıksu besleme hızının artması ile her bir akım yoğunluğu için geçerli olmak üzere enerji tüketimi değerlerinin azalmasına sebep olmuştur. Atıksuyun sistem içerisinde daha uzun süre kalması daha yüksek giderim verimi elde edilmesini sağlasa da birim elektrot yüzey alanı başına düşen akım şiddetinin artması ve organik maddelerin oksitlenmesi ile gerçekleşen reaksiyonlar neticesinde potansiyel fark artmakta bu sebeple enerji tüketiminin artmasına sebep olmaktadır. Sonuçlardan yola çıkılarak kirletici giderim verimi ve enerji tüketim değerleri birlikte ele alınarak her iki parametrenin optimum değerleri için uygun bir akış hızı belirlenmelidir.

5.4. Destek Elektrolit Türünün Etkisi

Destek elektrolit türünün kesikli sistemde tüm kirletici parametreler ve enerji tüketimi üzerindeki etkisini araştırmak için NaCl, NaNO₃ ve Na₂SO₄ kullanılarak sabit 4,73 mA/cm² akım yoğunluğunda, başlangıç atıksu doğal pH değerinde (7,03), 25°C reaksiyon sıcaklığında, 0,01, 0,025, 0,05 ve 0,1 M elektrolit konsantrasyonlarında 4 saat reaksiyon süresinde incelenmiştir (Çizelge 5.6).

Çizelge 5.6. Kesikli sistemde giderim verimleri ve enerji tüketimleri üzerine farklı destek elektrolit türlerinin ve farklı destek elektrolit konsantrasyonlarının etkisinin incelenmesi

DET	DEK (M)	TAKM Giderimi (%)	TOK Giderimi (%)	KOİ Giderimi (%)	TN Giderimi (%)	Renk Giderimi (%)	Enerji tüketimi (kW-sa/m ³ / kW-sa/kg KOİ)
D. Elektrolitsiz	-	89,66	71,52	78,21	78,75	88,18	243,31 / 21,38
Na ₂ SO ₄	0,01	91,14	71,79	79,01	79,17	86,05	191,80 / 21,02
	0,025	91,94	72,35	80,00	80,39	86,90	174,60 / 17,65
	0,05	91,92	73,59	81,96	82,27	89,00	148,54 / 15,48
	0,1	92,00	75,11	82,35	84,29	89,34	138,51 / 14,97
NaNO ₃	0,01	92,50	72,98	81,19	79,79	88,04	206,86 / 21,29
	0,025	92,73	76,64	83,00	82,50	88,78	176,66 / 17,50
	0,05	92,94	85,00	87,82	84,00	90,10	153,80 / 14,36
	0,1	93,53	87,01	89,32	86,25	92,93	146,17 / 13,85

Çizelge 5.6. (devam)

NaCl	0,01	98,91	85,03	88,22	85,71	99,59	174,31 / 14,36
	0,025	99,50	88,03	92,29	93,56	99,92	153,57 / 14,12
	0,05	100,00	92,01	94,64	93,89	99,98	143,43 / 10,68
	0,1	100,00	93,97	96,23	94,29	100,00	118,86 / 10,06

Çizelge 5.6'dan görüldüğü gibi NaCl, NaNO₃ ve Na₂SO₄ elektrolitleri için bütün kirlilik parametrelerinde giderim verimliliği en yüksek, enerji tüketimi en düşük NaCl'de gözlenirken giderim verimliliği en düşük ve destek elektrolitler arasında enerji tüketim değeri en yüksek Na₂SO₄'te gözlenmiştir. NaCl kullanıldığında, klor radikali, hipokloröz asit (HClO[•]) ve hipoklorit iyonu (ClO[•]) gibi güçlü oksitleyici türlerin oluşumu nedeniyle bu destek elektrolit türünde en yüksek verimin görüldüğü düşünülmektedir aynı zamanda NaCl'nin suda daha iyi iyonize olması ve atıksuyun elektriksel iletkenliğini diğer elektrolit türlerine göre daha fazla yükseltmesi sebebiyle en düşük enerji tüketim değerleri bu elektrolitte gözlenmiştir. Kesikli sistem denemelerinden elde edilen verilere dayanarak en yüksek giderim veriminin ve en düşük enerji tüketiminin gözlemlendiği NaCl sürekli sistem için de elektrolit olarak kullanılmış olup, zaman, kimyasal madde sarfiyatı ve enerji tüketimi göz önüne alınarak destek elektrolit türü sürekli sistem için ayrıca çalışılmamıştır. Bu çalışmada kullanılan atıksuyun elektriksel iletkenlik değerinin zaten yüksek olması dolayısı ile sistemde destek elektrolitsiz şartlarda da aşırı direnç oluşmamakta ve enerji tüketimi değerlerinde anormal bir yükseklik görülmemektedir ayrıca, atıksuyun elektriksel iletkenliğinin yüksek oluşu bu atıksuyun elektrokimyasal proseslerle destek elektrolit kullanmaksızın da arıtılabileceğine olanak sağlamaktadır. Ancak reaksiyon süresini kısaltmak dolayısıyla daha kısa zamanda daha yüksek verim ve düşük enerji tüketimi için maliyetinin de ucuz olması sebebiyle mezbaha atıksularında Ti/Pt elektrotlar ile elektrooksidasyon prosesi ile arıtımında en uygun destek elektrolitin NaCl olduğu sonucuna varılmıştır.

5.5. Destek Elektrolit Konsantrasyonunun Etkisi

Destek elektrolit konsantrasyonunun kesikli sistemde tüm kirletici parametreler ve enerji tüketimi üzerindeki etkisini araştırmak için NaCl destek elektrolit seçilerek sabit 4,73 mA/cm² akım yoğunluğunda, atıksu başlangıç doğal pH değerinde (7,03), 25°C reaksiyon sıcaklığında, 0,01, 0,025, 0,05 ve 0,1 M elektrolit konsantrasyonlarında 4 saat reaksiyon süresinde incelenmiştir (Çizelge 5.6). Destek elektrolit kullanımı enerji tüketim değerlerini düşürmesinin yanı sıra elektriksel iletkenliği arttırarak kirletici parametrelerin elektrokimyasal parçalanabilirliklerini hızlandırmakta ve giderim verimlerinde artış sağlamaktadır. Çizelge 5.6'den görüleceği üzere 0,1 M Na₂SO₄, NaNO₃ ve NaCl kullanıldığında destek elektrolitsiz ortamda tüketilen enerji değeri sırasıyla %43,07, %39,92 ve %51,15 oranında düşmüştür. Destek elektrolit dolaylı elektrooksidasyonu pozitif yönde etkilediği için önemli bir parametredir. Kesikli denemelerden elde edilen sonuçlardan da görüleceği üzere 0,01 M'lık konsantrasyon destek elektrolitsiz denemelere kıyasla TAKM ve renk giderimi üzerinde çok yüksek bir verim sağlamış ve neredeyse tamamen giderim sağlanmıştır. TAKM ve renk giderimleri için 0,01 M'dan daha yüksek konsantrasyonlarda NaCl kullanmanın eklenen kimyasal madde maliyetini arttırmaktan başka sonuç doğurmayacağı dolayısı ile 0,01 M'ın TAKM ve renk giderimi için yeterli olduğu kanaatine varılmıştır. TN giderimi için en yüksek giderim verimi 0,05 M NaCl ile sağlanırken diğer kirlilik parametreleri için ise 0,025 M konsantrasyonda NaCl kullanımının yeterli olduğu ve bu konsantrasyonun yukarıdaki değerlerde sonucun anlamlı bir biçimde değişmediği gerçeğinden dolayı 0,025 M NaCl optimum elektrolit konsantrasyonu olarak karar verilmiştir.

Destek elektrolit konsantrasyonunun sürekli sistemde tüm kirletici parametreler ve enerji tüketimi üzerindeki etkisini araştırmak için NaCl destek elektrolit seçilerek sabit 4,73 mA/cm² akım yoğunluğunda 0,1, 0,5 ve 1 M destek elektrolit konsantrasyonunda başlangıç atıksu doğal pH değerinde (7,03), 10 mL/dk atıksu besleme hızında, 25°C reaksiyon sıcaklığında 70 dakikalık reaksiyon süresinde incelenmiştir (Çizelge 5.7).

Çizelge 5.7. Sürekli sistemde 4,73 mA/cm² sabit akım yoğunluğunda giderim verimleri ve enerji tüketimleri üzerine farklı NaCl konsantrasyonlarının etkisinin incelenmesi

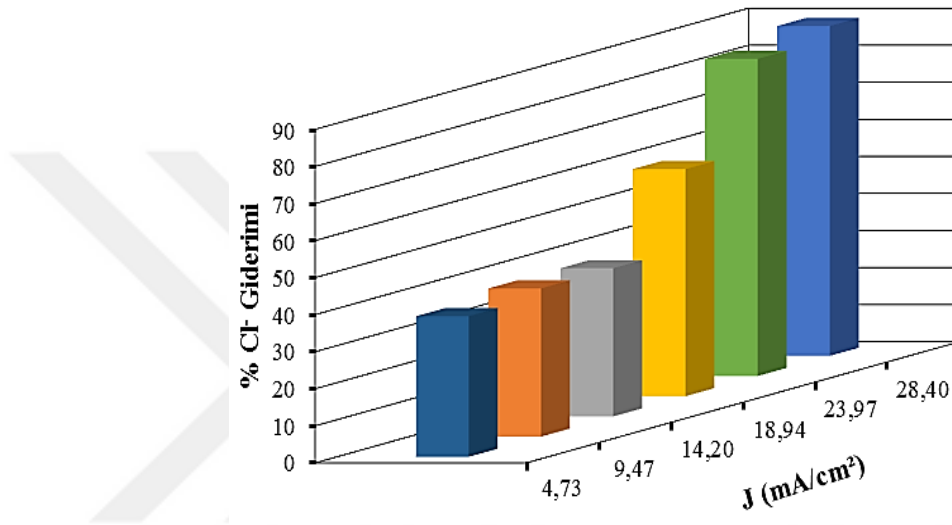
DET	DEK (M)	TAKM Giderimi (%)	TOK Giderimi (%)	KOİ Giderimi (%)	TN Giderimi (%)	Renk Giderimi (%)	Enerji tüketimi (kW-sa/m ³ / kW-sa/kg KOİ)
D. Elektrolitsiz	-	53,70	60,22	62,95	65,38	46,25	66,93 / 7,10
NaCl	0,1	86,15	68,26	72,22	71,82	89,38	36,90 / 6,60
	0,5	95,43	83,50	88,85	83,52	98,57	27,76 / 3,41
	1	98,28	93,05	97,44	95,53	99,80	19,43 / 2,42

Çizelge 5.7’den görüldüğü gibi en yüksek giderim 1 M NaCl kullanıldığında elde edilmiştir, her ne kadar destek elektrolit konsantrasyonunun yüksek oluşundan dolayı enerji tüketim değeri oldukça düşük çıksa da endüstriyel skalada düşünüldüğünde eklenmesi gereken NaCl tonlarca olabileceğinden maliyet optimizasyonu sağlayabilmek amacıyla destek elektrolit konsantrasyonunu düşük bir konsantrasyonda sabit tutularak farklı akım yoğunluklarında yeni deneysel program dizayn edilmiştir. Bu yeni dizayn; 9,47 mA/cm², 14,20 mA/cm², 18,94 mA/cm², 23,67 mA/cm² ve 28,40 mA/cm² akım yoğunluklarında, başlangıç atıksu doğal pH değerinde (7,03), 10 mL/dk atıksu besleme hızında, 25°C reaksiyon sıcaklığında, 0,1 M NaCl konsantrasyonunda 70 dakikalık reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiştir (Çizelge 5.8).

Çizelge 5.8. Sürekli sistemde giderim verimleri ve enerji tüketimleri üzerine sabit 0,1 M NaCl konsantrasyonunda farklı akım yoğunluklarının etkisinin incelenmesi

J (mA/cm ²)	DET	DEK	TAKM Giderimi (%)	TOK Giderimi (%)	KOİ Giderimi (%)	TN Giderimi (%)	Renk Giderimi (%)	Cl ⁻ Giderimi (%)	Enerji tüketimi (kW-sa/m ³ / kW-sa/kg KOİ)
4,73	NaCl	0,1	86,15	68,26	72,22	71,82	89,38	37,96	36,90 / 6,60
9,47	NaCl	0,1	91,43	83,95	90,18	88,95	90,64	40,00	94,47 / 14,30
14,20	NaCl	0,1	98,53	92,17	96,54	92,78	96,53	61,29	161,30 / 22,89
18,94	NaCl	0,1	99,80	96,23	99,25	94,74	98,03	80,78	253,53 / 35,21
18,94	-	-	87,86	85,63	90,32	83,33	81,65	35,60	696,67 / 115,95
23,97	NaCl	0,1	100,00	97,63	99,07	95,19	100,00	85,58	360,58 / 50,08
28,40	NaCl	0,1	100,00	97,89	99,23	96,84	100,00	89,00	481,10 / 67,31

Sürekli sistemde giderim verimi ve enerji tüketimi üzerine destek elektrolit türünün farklı akım yoğunluklarında incelendiği bu denemelerde mezbaha atıksuyunda bulunan klor muhteviyatının hali hazırda yüksek oluşu (bkz. Çizelge 3.1 ve Şekil 5.1) ve ilaveten NaCl kullanıldığından dolayı çıkış suyu klorür düzeyleri arjantometrik yöntem ile analiz edilmiştir.



Şekil 5.1. Sürekli sistemde sabit 0,1 M NaCl varlığında uygulanan farklı akım yoğunluklarının klorür giderimi üzerindeki etkisi

Q_a: 10 mL/dk, pH_i (7,03) (doğal), 25°C reaksiyon sıcaklığı, DET: NaCl, DEK: 0,1 M

Çizelge 5.8 ve Şekil 5.1 incelendiğinde destek elektrolit kullanılmadan ve 0,1 M NaCl kullanıldığında aynı operasyonel şartlarda yapılan denemelerde sırasıyla %35,60 ve %80,78 klorür giderimi gözlenmiştir. Destek elektrolit kullanılmasına ve dolayısıyla başlangıç klorür konsantrasyonu destek elektrolitsiz yapılan denemeden yüksek olmasına rağmen daha fazla klorür gideriminin sağlanması, destek elektrolit kullanımı ile artan elektriksel iletkenlik sebebiyle organik maddenin oksidasyonu sırasında destek elektrolitsiz denemeye kıyasla daha fazla klor türlerinin tüketilmesi ile ilgilidir. Aynı durum sabit destek elektrolit konsantrasyonunda artan akım yoğunluğu ile artan klorür giderim verimini de açıklar.

Atıksuların atıksu altyapı tesislerine deşarjında öngörülen Cl^- (Klorür) konsantrasyonu 10000 mg/L iken alıcı ortama deşarjda klorüre karşı hassas bitkilerin varlığı durumunda 400 mg/L limit değer olarak kabul edilmektedir. Ayrıca alıcı ortama deşarjda klorlu organik maddeler ve kloraminler balıklar ve diğer su canlıları için çok toksiktir. Bu sebeple destek elektrolit kullanımı ile kirlilik parametrelerinin giderim verimlerinde artış sağlansa da deşarj standartları göz önünde bulundurularak kirlilik parametrelerinde yüksek giderim veriminin, düşük enerji tüketiminin ve düşük çıkış suyu klorür konsantrasyonunun olduğu şartlarda optimum destek elektrolit konsantrasyonuna karar verilmelidir. Gerek arıtım sonrası ortamda kalan klorür miktarının az oluşu gerek kirlilik parametreleri üzerindeki yüksek giderim verimi gerekse enerji tüketiminin az oluşu sebebiyle optimum NaCl konsantrasyonu 0,1 M, atıksu besleme hızı 10 mL/dk ve 18,94 mA/cm² akım yoğunluğu optimum çalışma şartları olarak öngörülmüştür.

5.6. Atıksu Seyreltme Oranı Etkisi

Kesikli sistemde seyreltme oranının (S.O) etkisini araştırmak için, 1/1 (ham atıksu), 1/2, 1/3 ve 1/4 seyreltme oranları için sabit 4,73 mA/cm² akım yoğunluğunda, başlangıç atıksu doğal pH (7,03) değerinde, 25°C reaksiyon sıcaklığında ve herhangi bir destek elektrolit kullanılmadan 4 saat reaksiyon süresi boyunca incelenmiştir. Seyreltmeler çeşme suyu ile yapılmıştır. Elde edilen veriler Çizelge 5.9'da verilmiştir.

Çizelge 5.9. Kesikli sistemde giderim verimleri ve enerji tüketimleri üzerine farklı atıksu seyreltme oranlarının etkisinin incelenmesi

S.O	TAKM Giderimi (%)	TOK Giderimi (%)	KOİ Giderimi (%)	TN Giderimi (%)	Renk Giderimi (%)	Enerji tüketimi (kW-sa/m ³ / kW-sa/kg KOİ)
1/1 (Ham)	90,77	70,75	78,21	78,75	88,18	243,31 / 21,38
1/2	97,00	82,83	81,47	80,00	92,90	284,54 / 30,06
1/3	97,23	85,60	87,51	84,29	96,44	297,06 / 37,03
1/4	98,75	93,94	91,67	90,67	98,02	320,03 / 63,17

Sürekli sistemde seyreltme oranının etkisini araştırmak için, 1/1 (ham atıksu), 1/2, 1/3 ve 1/4 seyreltme oranları için sabit 4,73 mA/cm² akım yoğunluğunda, başlangıç atıksu doğal pH (7,03) değerinde, 25°C reaksiyon sıcaklığında, sabit 10 mL/dk atıksu besleme hızında ve destek elektrolitsiz ortamda 140 dakika reaksiyon süresi boyunca incelenmiştir. Seyreltmeler çeşme suyu ile yapılmıştır. Sürekli sistemde elde edilen veriler Çizelge 5.10. Sürekli sistemde Çizelge 5.10'da verilmiştir.

Çizelge 5.10. Sürekli sistemde giderim verimleri ve enerji tüketimleri üzerine farklı atıksu seyreltme oranlarının etkisinin incelenmesi

S.O	TAKM Giderimi (%)	TOK Giderimi (%)	KOİ Giderimi (%)	TN Giderimi (%)	Renk Giderimi (%)	Enerji tüketimi (kW-sa/m ³ / kW-sa/kg KOİ)
1/1	53,70	62,95	60,22	65,38	46,25	66,93 / 7,10
1/2	65,07	75,34	71,02	71,78	62,55	70,96 / 8,91
1/3	80,87	85,96	83,29	83,33	77,05	75,94 / 16,58
1/4	97,38	95,25	92,25	93,33	95,94	77,89 / 23,92

Çizelge 5.9 ve Çizelge 5.10'dan da görüldüğü üzere her iki sistem için seyreltme oranı arttıkça seyreden kirletici konsantrasyonuna bağlı olarak tüm kirletici parametreler için giderim verimi artarken şebeke suyunun elektriksel iletkenliğinin (bu çalışmada 0,285 mS/cm) mezbaha atıksuyunun elektriksel iletkenliğinden (3,04 mS/cm) düşük olması sebebiyle artan çeşme suyu kullanımı ile mezbaha atıksuyunun elektrik iletkenliğini azaltmıştır. Azalan elektriksel iletkenlik ile sistemden geçen akım başına oluşan potansiyel fark artmış ve artan direncin bir sonucu olarak enerji tüketimi de artmıştır. Sonuç olarak seyreltme oranı giderim parametrelerini olumlu etkilerken enerji tüketimini olumsuz etkilemiştir dolayısıyla elektrik enerjisinin ucuz ya da yeni ve yenilebilir enerji kaynaklarından sağlanabildiği mezbaha tesislerindeki atıksuyun EO prosesi ile arıtımındaki giderim verimliliğini artırmak için düşünülebilir ancak seyreltme için kullanılacak su tüketimini de göz önünde bulundurmak gerekmektedir.

Öneriler;

Mezbaha atıksuyunun elektrooksidasyon metodu ile arıtımın da etkisi incelenen tüm operasyonel parametrelerin sisteme uygulanmış aralıklarından elde edilen bütün sonuçlar ışığında hem kesikli hem de sürekli çalışmalarda sırasıyla TAKM, KOİ, TN çıkış suyu konsantrasyonları Van Büyükşehir Belediyesi Van Su ve Kanalizasyon İdaresinin belirlemiş olduğu 400 mg/L, 1000 mg/L, 100 mg/L deşarj limitlerini sağlamıştır. Ayrıca deşarj limitlerinde belirlenen 6-10 çıkış suyu pH değeri limiti yine her iki sistem için de sağlanmıştır. TOK ve renk parametreleri için Van Büyükşehir Belediyesi Van Su ve Kanalizasyon İdaresi (VASKİ) ayrıca deşarj limiti belirlememiştir. Mevcut veriler ışığında mezbaha atıksularının elektro oksidasyon metodu ile yetkili idare tarafından belirlenen limit değerlere kadar arıtılabildiğini ancak enerji tüketim değerlerini düşürmek için aşağıdaki parametrelerin dikkate alınması gerekmektedir;

Her iki sistem için hem deşarj standartlarını sağlamak hem de enerji tüketimini minimize edebilmek için;

- ✓ Doldur boşalt (Kesikli) sistem için uygun destek elektrolit türü olarak NaCl kullanılmalı, destek elektrolit konsantrasyonu en az 0,025 M ve uygulanan akım yoğunluğu en az 4,73 mA/cm² olmalıdır.
- ✓ Sürekli sistem için uygun destek elektrolit türü olarak NaCl kullanılmalı, destek elektrolit konsantrasyonu en az 1 M olmalı ve 4,73 mA/cm² akım yoğunluğu uygulamak yeterli olacaktır. Eğer destek elektrolit kullanımı azaltılmak isteniyorsa 0,1 M NaCl konsantrasyonunda en az 18,94 mA/cm² (Deşarj standartlarını sağlayabilmek için) akım yoğunluğu uygulanmalıdır.
- ✓ Günlük 300 büyükbaş hayvan kesiminin gerçekleştiği bir kesimhane tesisinden çıkan atıksuyun elektrooksidasyon yöntemi ile arıtımı için sürekli sistemde 10 mL/dk optimum atıksu debisinde VASKİ ve SKKY deşarj standartlarının sağlandığı görülmüştür.
- ✓ Kesilen hayvan sayısı başına 1 m³ atıksu çıkışı olduğu gözönüne alındığında günlük 300 m³ atıksu oluşmaktadır. Bu atıksu debisi için yaklaşık 15 m³ hacmindeki bir

reaktörde sürekli sistem için elde edilen optimum şartlar sağlanarak elektrooksidasyon ile atıksuyun arıtımı gerçekleştirilebilir.

Tez çalışmasından elde edilen veriler ışığında kesimhane tesisleri için tasarlanacak elektrooksidasyon arıtım prosesinde tüketilecek enerji değerinin (laboratuvar ölçekli reaktör hacminin 700 mL olduğu göz önüne alındığında) konvansiyonel arıtım proseslerinde tüketilen enerji değerleri ile rekabet edebilecek düzeyde olduğu anlaşılmaktadır.



KAYNAKÇA

- Akarsu, C., 2014. Elektrokoagülasyon Prosesi ile Endüstriyel Atıksu Arıtımı, ISITES2014 Karabük, Çevre Mühendisliği, Mühendislik Fakültesi, Mersin Üniversitesi, Türkiye.
- Alimohammadi, M., Mesdaghinia, A., Shayesteh, M.H., Mansoorian, H.J. and Khanjani, N., 2019. The efficiency of the electrocoagulation process in reducing fluoride: application of inductive alternating current and polarity inverter. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 1-16.
- Al-Mutairi, N., Hamoda, M. and Al-Ghusain, I., 2004. Coagulant selection and sludge conditioning in a slaughterhouse wastewater treatment plant. *Bioresource Technology*, 95 (2), 115-119.
- Alvarez-Guerra, E., Dominguez-Ramos, A. and Irabien, A., 2011. Design of the Photovoltaic Solar Electro-Oxidation (PSEO) process for wastewater treatment. *Chemical Engineering Research and Design*, 89 (12), 2679-2685.
- An, C., Huang, G., Yao, Y. and Zhao, S., 2017. Emerging usage of electrocoagulation technology for oil removal from wastewater: Review. *Science of Total Environment*, 579, 537-556.
- Baker, H., 1991. Genel Kimya, Trabzon.
- Bouya, H., Errami, M., Salghi, R., Ebenso, E.E., Zarrouk, A., Chakir, A. and Hammouti, B., 2013. Electrochemical oxidation of 2-nitrobenzaldehyde on boron-doped diamond anodes. *International Journal of Electrochemical Science*, 8, 7468-7478.
- Brett, C.M.A. and Brett, A.M.O., 1993. *Electrochemistry: Principles, methods, and applications*. Oxford university press.
- Brillas, E., Bastida, R.M., Llosa, E. and Casado, J., 1995. Electrochemical destruction of aniline and 4-chloroaniline for wastewater treatment using a carbon-PTFE O₂-fed cathode. *Journal of the Electrochemical Society*, 142 (6), 1733-1741.
- Bustillo-Lecompte, C.F. and Mehrvar, M., 2015. Slaughterhouse wastewater characteristics, treatment, and management in the meat processing industry: A review on trends and advances. *Journal of Environmental Management*, 161, 287-302.
- Bustillo-Lecompte, C.F., Mehrvar, M. and Quiñones-Bolaños, E., 2014. Cost-effectiveness analysis of TOC removal from slaughterhouse wastewater using combined anaerobic-aerobic and UV/H₂O₂ processes. *Journal of Environmental Management*, 134, 145-152.
- Caixeta, C.E., Cammarota, M.C. and Xavier, A.M., 2002. Slaughterhouse wastewater treatment: Evaluation of a new three-phase separation system in a UASB reactor. *Bioresource Technology*, 81(1), 61-69.
- Carneiro, J.F., Aquino, J.M., Silva, A.J., Barreiro, J.C., Cass, Q.B. and Rocha-Filho, R.C., 2018. The effect of the supporting electrolyte on the electrooxidation of enrofloxacin using a flow cell with a BDD anode: Kinetics and follow-up of oxidation intermediates and antimicrobial activity. *Chemosphere*, 206, 674-681.
- Chen, G., 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 38 (1), 11-41.

- Chen, G., Chen, X. and Yue, P.L., 2000. Electrocoagulation and electroflotation of restaurant wastewater. *Journal of Environmental Engineering*, 126 (9), 858-863.
- Comninellis, C., 1994. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica Acta*, 39 (11), 1857-1862.
- Costa, C.R., Montilla, F., Morallón, E. and Olivi, P., 2009. Electrochemical oxidation of acid black 210 dye on the boron-doped diamond electrode in the presence of phosphate ions: Effect of current density, pH, and chloride ions. *Electrochimica Acta*, 54 (27), 7048-7055.
- Debik, E. and Coskun, T., 2009. Use of the static granular bed reactor (SGBR) with anaerobic sludge to treat poultry slaughterhouse wastewater and kinetic modeling. *Bioresource Technology*, 100 (11), 2777-2782.
- Dedeli, A., 2008. Fosfatlama Banyosu Atıksularının Elektrokimyasal Arıtımı. Yüksek lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Deng, Y. and Englehardt, J.D., 2006. Treatment of landfill leachate by the fenton process. *Water research*, 40 (20), 3683-3694.
- Emamjomeh, M.M. and Sivakumar, M., 2009. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. *Journal of Environmental Management*, 90 (5), 1663-1679.
- Erarslan, S., 2006. Et Entegre Endüstrisi Arıtılmış Atıksularının Deşarj Kriterlerinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Ergün, E., 2008. Elektrodializ Yöntemiyle Sulardan Florür Giderilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Farizoğlu, B., Fil, B.A., Uzuner, S., Bicakci, S., Er, E. and Kara, E.N., 2018. Reactive black 5 removal with electro-oxidation method using Ti/IrO₂/RuO₂ anode and stainless steel cathode. *International Journal of Electrochemical Science*, 13 (4), 3288-3296.
- Federation, W.E., 2005. Standard methods for the examination of water and wastewater, Washington DC: American Public Health Association (APHA).
- Fil, B.A., 2014. Antep Fıstığı İşleme Atıksularının Elektrokimyasal Arıtılması. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- Gazete R, 2009. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, T.C Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Karar, 8289.
- Giroux, H.J., Houde, J. and Britten, M., 2010. Preparation of nanoparticles from denatured whey protein by pH-cycling treatment. *Food Hydrocolloids*, 24 (4), 341-346.
- Gotsi, M., Kalogerakis, N., Psillakis, E., Samaras, P. and Mantzavinos, D., 2005. Electrochemical oxidation of olive oil mill wastewaters. *Water research*, 39 (17), 4177-4187.
- Gözmen, B., 2002. Sulu Ortamda Refrakter Toksik Organik Bileşiklerin Elektrokimyasal Fenton Tepkimesi Aracılığı ile Parçalanmalarının İncelenmesi ve Değişik Çalışma Elektrotlarının Etkinliklerinin Kıyaslanması. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi, Adana.

- Grimm, J., Bessarabov, D. and Sanderson, R., 1998. Review of electro-assisted methods for water purification. *Desalination*, 115 (3), 285-294.
- Iniesta, J., Gonzalez-Garcia, J., Exposito, E., Montiel, V. and Aldaz, A., 2001. Influence of chloride ion on electrochemical degradation of phenol in alkaline medium using bismuth doped and pure PbO₂ anodes. *Water Research*, 35 (14), 3291-3300.
- İlhan, F., Kurt, U., Apaydın, Ö., Arslankaya, E. ve Gönüllü, M.T., 2007. Elektrokimyasal arıtım ve uygulamaları: katı atık sızıntı Suyu çalışması. *Türkay 2007. AB Sürecindeki Türkiye’de Katı Atık Yönetimi ve Çevre Sorunları Sempozyumu*, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 11 Ağustos.
- Kaplan, F., 2007. Zeytin Kara Suyundaki Toksik Fenolik Bileşiklerin, Farklı Karbon Elektrotlar Kullanılarak, Elektrofenton Yöntemi ile Parçalanmaları. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Kaur, R., Kushwaha, J.P. and singh, n., 2018. Electro-oxidation of ofloxacin antibiotic by dimensionally stable Ti/RuO₂ anode: Evaluation and mechanistic approach. *Chemosphere*, 193, 685-694.
- Kobya, M., Romanov, A., Dimoglo, A. and Aydinler, C., 2001. Atıksulardaki koloidal partiküllerin elektroflotokoagülasyonla giderimi, *Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi (SKKD)*, 11, 25-31.
- Kul, S., 2015. Zeytin Karasuyunun Elektrokoksiasyon Yöntemiyle ile Arıtımının İncelenmesi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- Kul, S., Boncukcuoğlu, R., Yilmaz, A.E. and Fil, B.A., 2015. Treatment of olive mill wastewater with electro-oxidation method. *Journal of the Electrochemical Society*, 162 (8), G41-G47.
- Li, X.M., Wang, M., Jiao, Z.K. and Chen, Z.Y., 2001. Study on electrolytic oxidation for landfill leachate treatment. *China Water and Wastewater*, 17 (8), 14–17.
- Maljaei, A., Arami, M. and Mahmoodi, N.M., 2009. Decolorization and aromatic ring degradation of colored textile wastewater using indirect electrochemical oxidation method. *Desalination*, 249 (3), 1074-1078.
- Massé, D. and Masse, L., 2000. Characterization of wastewater. *Canadian Agricultural Engineering*, 42 (3), 139-146.
- Mohan, N., Balasubramanian, N. and. Basha, C.A., 2007. Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse. *Journal of Hazardous Materials*, 147 (1-2), 644-651.
- Mollah, M.Y.A., Schennach, R., Parga, J.R. and Cocke, D.L., 2001. Electrocoagulation (EC) science and applications. *Journal of Hazardous Materials*, 84 (1), 29-41.
- Naumczyk, J., Szpyrkowicz, L. and Zilio-Grandi, F., 1996. Electrochemical treatment of textile wastewater. *Water Science and Technology*, 34 (11), 17-24.
- NCASI, 1999. Method for analysis of color of pulp and paper industrial wastewater. National Council for Air and Stream Improvement Inc. USA.
- Ortiz, J.M., Expósito, E., Gallud, F., Garcia-Garcia, V., Montiel, V. and Aldaz, A., 2008. Desalination of underground brackish waters using an electrodialysis system powered directly by photovoltaic energy. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92 (12), 1677-1688.

- Ortiz, J.M., Expósito, E., Gallud, F., Garcia-Garcia, V., Montiel, V. and Aldaz, A., 2007. Electrodialysis of brackish water powered by photovoltaic energy without batteries: direct connection behavior. *Desalination*, 208 (1-3), 89-100.
- Panizza, M. and Cerisola, G., 2006. Olive mill wastewater treatment by anodic oxidation with parallel plate electrodes. *Water Research*, 40 (6), 1179-1184.
- Piya-Areetham, P., Shenchunthichai, K. and Hunsom, M., 2006. Application of electrooxidation process for treating concentrated wastewater from distillery industry with a voluminous electrode. *Water Research*, 40 (15), 2857-2864.
- Rajakumar, R., Meenambal, T., Saravanan P.M. and Ananthanarayanan, P., 2012. Treatment of poultry slaughterhouse wastewater in hybrid upflow anaerobic sludge blanket reactor packed with pleated poly vinyl chloride rings. *Bioresource Technology*, 103 (1), 116-122.
- Rajeshwar K., Ibanez J.G. and Swai, G.M., 1994. Electrochemistry and the environment. *Journal of Applied Electrochemistry*, 24 (11), 1077-1091.
- Romanov A., Kobya, M. and Dimoglu, A., 2000. Atıksulardaki koloidal partiküllerin elektroflotokoagülasyonla giderimi, İTÜ 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Semp. İstanbul, 67-74.
- Ruth, B.F., 1933. Studies in filtration. II. Fundamental axiom of constant-pressure filtration. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 25, 153-161.
- Stucki, S., Baumann, H., Christen, H., Kötzt, R., 1987. Performance of a pressurized electrochemical ozone generator. *Journal of Applied Electrochemistry*, 17 (4), 773-778.
- Sumathi, S., Chai, S.P. and Mohamed, A.R., 2008. Utilization of oil palm as a source of renewable energy in Malaysia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12 (9), 2404-2421.
- Szpyrkowicz, L., Naumcazyk, J. and Zilio Grandi, F., 1995. Electrochemical treatment of tannery wastewater. *Water Research*, 29 (2), 517-524.
- Szpyrkowicz, L., Kaul, S.N. and Neti, R.N., 2005. Tannery wastewater treatment by electro-oxidation coupled with a biological process. *Journal of Applied Electrochemistry*, 35 (4), 381-390.
- Türk, H., 1999. Elektrokimya. Anadolu Üniversitesi Açıköğretim Fakültesi Yayınları, Eskişehir.
- Un, U.T., Altay, U., Koparal, A.S. and. Ogutveren, U.B., 2008. Complete treatment of olive mill wastewaters by electrooxidation. *Chemical Engineering Journal*, 139 (3), 445-452.
- Vlyssides, A.G., Papaioannou, D., Laizidou, M., Karlis, P.K. and Zorpas, A.A., 2000. Testing an electrochemical method for treatment of textile dye wastewater. *Waste Management*, 20 (7), 569-574.
- Vlyssides, A.G., Israilides, C., Loizidou, M., Karvouni, G. and Mourafeti, V., 1997. Electrochemical treatment of vinasse from beet molasses. *Water Science and Technology*, 36 (2), 271-278.
- Willis, M.S. and Tosun, I., 1980. A rigorous cake filtration theory. *Chemical Engineering Science*, 35 (12), 2427-2438.
- Wu, P.F. and Mittal G.S., 2012. Characterization of provincially inspected slaughterhouse wastewater in ontario, Canada. *Canadian Biosystems Engineering*, 54, 1-10.

- Yazıcı, S., 2012. Elektrodializ Bipolar Membran Proseslerin Tıkanma Mekanizması e Önleme Çalışmalarının Analizi-Sızıntı Suyu Örneği. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Zhai, S., Ji, M., Pavlostathis, S.G. and Zhao, Y., 2019. Impact of hydraulic retention time and current on the microbial community and denitrification genes in a continuous-flow biofilm electrode reactor. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 94 (3), 933-941.



ÖZGEÇMİŞ

Yazar 1986 yılında Van'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Van'da tamamladıktan sonra 2004 yılında Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği bölümünde lisans öğrenimine başladı. 2009 yılında mezun oldu ve 2013 yılında Yüzüncü yıl Üniversitesi Kimya Bölümü Fizikokimya anabilim dalında yüksek lisansını bitirdi. Aynı yıl Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği bölümünde doktora eğitime başladı ve 2019 yılında doktora eğitimini tamamladı. Halen Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.