

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

MELANOİDİN VE MELANOİDİN İÇEREN
MAYA ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ
ELEKTROKİMYASAL ARITIMI

Erhan GENGEÇ
DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE
2012

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

MELANOİDİN VE MELANOİDİN İÇEREN
MAYA ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ
ELEKTROKİMYASAL ARITIMI

Erhan GENGEÇ

DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Doç. Dr. Mehmet KOBYA

GEBZE

2012



DOKTORA TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 24/05/2012 tarih ve 2012/19 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 19/06/2012 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Erhan GENGEÇ'in tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

BAŞKAN

Prof. Dr. İdil Arslan ALATON

ÜYE

Prof. Dr. Erhan DEMİRBAŞ

ÜYE

Doç. Dr. Sevil VELİ

ÜYE

Doç. Dr. M. Salim ÖNCEL

ÜYE (TEZ DANIŞMANI)

Doç. Dr. Mehmet KOBYA

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: MELANOİDİN VE MELANOİDİN İÇEREN MAYA ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ ELEKTROKİMYASAL ARITIMI

YAZARIN ADI: ERHAN GENGEÇ

Bu tezde alüminyum elektrot kullanılarak kesikli Elektrokoagülasyon (EC) reaktöründe sentetik ve doğal melanoidin içeren (Maya Endüstrisi Atıksuları, MEAS) atıksuların EC prosesi ile renk, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve toplam organik karbon (TOK) giderim verimleri araştırılmıştır. Sentetik melanoidin (başlangıç KOİ=112 mg/L ve $AU_{475nm}=0.5$) ile yapılan çalışmalarda %98'den fazla giderim verimleri elde edilmiştir. Ayrıca MEAS'ın anaerobik giriş (AI), anaerobik çıkış (AE) ve anaerobik-aerobik çıkışlarının (AAE) EC ile arıtım verimleri bağımsız değişkenlerin (başlangıç melanoidin konsantrasyonu, başlangıç pH_i, akım yoğunluğu ve EC zamanı) birbiri ile etkileşimleri de göz önüne alacak şekilde yüzey yanıt metodolojisi ile optimize edilmiştir. Başlangıç KOİ değerleri sırasıyla 27920, 2160 ve 544 mg/L ve başlangıçtaki absorbansları 2.5, 1.910 ve 0.661 AU_{475nm} olan AI, AE ve AAE için üçüncü dereceden bir model deneysel sonuçlarla oldukça yüksek oranda uyumluluk göstermiştir. Maksimum renk, KOİ ve TOK verimleri sırasıyla AE için %88, %48 ve %49, AAE içinse %86, %49 ve %43 şeklinde elde edilmiştir.

Bu çalışmada bağımsız değişkenlerin giderim verimleri üzerine etkileri incelendikten ve proses maliyetleri bakımından optimize edildikten sonra EC ile giderim mekanizmasının anlaşılması için MEAS içindeki fraksiyonların moleküler ağırlıklarının dağılımı biyolojik arıtım ve EC süresince HPSEC (High Performance Size Exclusion Chromatography - Yüksek Performans Boyut Eleme Kromatografisi) ile izlenmiştir. Refraktif indeks detektörü (RID) ve diode array detektörün (DAD) avantajlarının kombine edilmesi için HPSEC analizlerinde, her iki detektör beraber kullanılmıştır. Yüksek ve düşük molekül ağırlıklı fraksiyonların düşük konsantrasyona sahip oldukları ancak renge etkilerinin yüksek olduğu ve orta molekül ağırlıklı fraksiyonun yüksek konsantrasyona ve düşük renk yoğunluğuna sahip olduğu tespit edilmiştir. HPSEC sonuçlarına göre EC süresince büyük molekül ağırlıklı fraksiyonların giderim eğilimlerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Yüksek molekül ağırlıklı fraksiyon düşük konsantrasyona sahipken renge katkısı en

yüksek olan fraksiyondur. Bu durum EC prosesinde renk giderim veriminin KOI ve TOK giderim verimlerinden neden büyük olduğunu açıklamaktadır.

XAD reçineleri ile yapılan adsorpsiyon kromatografisi ile AE ve AAE, hidrofobik asit (HoA), hidrofobik baz (HoB), hidrofobik nötral (HoN) ve hidrofilik madde (HiM) kısımlarına ayrılmıştır. Adsorpsiyon kromatografi sonuçları her iki atıksuda da HoA'ın renge en fazla neden olan kısım olduğunu ve atıksuların sahip oldukları çözünmüş organik karbon (DOC)'a en önemli katkının atıksuların HiM fraksiyonlarının yaptığı ortaya koymuştur.

SUMMARY

THESIS TITLE: ELECTROCHEMICAL TREATMENT OF MELANOIDIN AND BAKER'S YEAST WASTEWATER CONTAINING MELANOIDIN

AUTHOR: ERHAN GENGEÇ

In this thesis electrocoagulation (EC) in a batch EC reactor using aluminum electrodes was employed for removals of color, chemical oxygen demand (COD) and total organic carbon (TOC) from synthetic and natural wastewater (baker's yeast wastewater (BYW)) which contain melanoidin. We were able to achieve a decolorization of synthetic melanoidin (initial COD=112 mg/L and initial $AU_{475nm}=0.5$) efficiency of >98%. Optimizations of anaerobic influent (AI), anaerobic effluent (AE) and anaerobic-aerobic effluents (AAE) were carried out by response surface methodology to describe interactive effects of the main process independent parameters (initial melanoidin concentration, initial pH_i, current density and operating time). AI, AE ve AAE have 27920, 2160 and 544 mg/L initial COD and 2.5, 1.910 and 0.661 AU_{475nm} initial absorbance. The quadratic model fitted very well with the experimental data. The maximum color, COD and TOC were 88%, 48% and 49% for AE and 86%, 49% and 43%, respectively.

In this thesis, the molecular weight distributions (MWDs) of BYW during AE and EC are investigated by HPSEC (High Performance Size Exclusion Chromatography) after investigation of independent parameters effect on removal efficiency. Refractive index detector and diode array detector were used in HPSEC together for combined the advantages of detectors. The high molecular weight and low molecular weight components are present in low concentrations but they contribute relatively high amount to color intensity whereas, the intermediate molecular weight components have high concentration with low amount to color intensity. The EC removes HMWCs more efficiently as compared to others. HMWCs have low concentration but they cause high color intensity. Thus, color removal efficiency is higher than COD and TOC during EC.

Adsorption chromatography with XAD resin was employed to AE and AAE for determination of hydrofobic acid (HoAs), hydrofobic bases, hydrofobic neutral

and hydrophilic matter (HiMs) fractions. The results of adsorption chromatography showed that the most colored components are HoAs and HiMs are contributed high amount to DOC.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, bana her zaman yol gösteren saygıdeğer tez yönetici hocam Sayın Doç. Dr. Mehmet KOBYA'ya en içten duygularıyla sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarında desteklerini gördüğüm Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nden Prof. Dr. Erhan DEMİRBAŞ ve Dr. Abdurrahman AKYOL'a gönülden teşekkür ederim.

Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünden Prof.Dr. Veli DENİZ ve Yrd. Dr. Ayşe ATAÇ'a destekleri ve bölüm laboratuvar imkânlarını bize sundukları için teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezin tamamlanması sırasında her zaman yanımda olan, benden manevi desteğini esirgemeyen eşim Nevin ATALAY GENGEÇ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tez çalışmamı annem Akife GENGEÇ ve babam merhum Aziz GENGEÇ'e ithaf ediyorum.

Erhan GENGEÇ

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	ix
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xviii
EKLER DİZİNİ	xx
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	3
2. MELANOİDİN VE MELANOİDİN İÇEREN ATIKSULARIN	6
ÖZELLİKLERİ VE ARITIMI	
2.1. Melanoidin İçeren Atıksuların Üretildikleri Prosesler	9
2.1.1. Şeker Üretim Prosesi	9
2.1.2. Etil Alkol Üretimi	11
2.1.3. Maya Üretimi	12
2.2. Melanoidin ve Melanoidin İçeren Atıksuların Arıtım Prosesleri	15
2.2.1. Fiziko-Kimyasal Arıtım Prosesleri	15
2.2.2. Biyolojik Arıtım Prosesleri	16
2.2.3. İleri Oksidasyon Arıtım Prosesleri	18
3. ELEKTROKOAGULASYON PROSESİ	24
3.1. Elektrokoagulasyon Teorisi	24
3.2. EC Mekanizması	28
3.3. Faraday Kanunu ve EC’de Akım Teknolojisi	35
3.4. EC’yi Etkileyen Faktörler	38
3.4.1. EC Üzerine İletkenlik (Elektrolit) Konsantrasyonunun Etkisi	38
3.4.2. EC Üzerine Akım Yoğunluğunun Etkisi	39
3.4.3. EC Proseste Elektrot Türünün ve Polarizasyon Etkileri	39
3.5. Literatürde EC ile Yapılan Çalışmalar	40

3.5.1. Elektrokimyasal Metotlarla Melanoidin ve Melanoidin İçeren Atık Sularının Giderimi	44
4. MATERYAL VE METOT	45
4.1. Kullanılan Atıksular ve Özellikleri	45
4.1.1. Sentetik Melanoidin İçeren Sular	45
4.1.2. Doğal Melanoidin İçeren Sular	47
4.2. Kullanılan EC Prosesi ve Hesaplamalarda Kullanılan Eşitlikler	49
4.3. Optimizasyon Çalışmalarında Kullanılan Metotlar	51
4.4. Kimyasal Analizler	55
4.4.1. Kirletici Parametrelerinin İzlenmesi ile İlgili Analizler	55
4.4.2. Yapı ve Mekanizmanın Aydınlatılmasına Dair Yapılan Analizler	56
4.4.2.1. FT-IR	56
4.4.2.2. Zeta Metre	56
4.4.2.3. Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi (HPLC)	57
4.4.2.4. Adsorpsiyon Kromatografisi	61
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	66
5.1. Sentetik Melanoidin İçeren Atıksuların EC ile Arıtımı	66
5.1.1. Başlangıç pH'ın Renk Giderimine Etkisi	66
5.1.2. Melanoidin Moleküllerinin Renk Giderim Mekanizması	70
5.1.2.1. Zeta Potansiyeli Ölçümleri	72
5.1.2.2. FTIR Spektrum Analizi	74
5.1.3. Akım Yoğunluğunun Etkisi	76
5.1.4. İletkenliğin Etkisi	79
5.1.5. Başlangıç Melanoidin Konsantrasyonunun Etkisi	81
5.1.6. Melanoidin Giderim Proses Maliyeti	82
5.2. Doğal Melanoidin İçeren Atıksuların EC ile Arıtımı	83
5.2.1. Maya Endüstrisi Atıksularının Optimizasyonu	84
5.2.2. Maya Endüstrisi Atıksularının (MEAS) Giderim Mekanizmalarının HPSEC ile İncelenmesi	105
5.2.2.1 Biyolojik Arıtımın Maya Endüstrisi Atıksularının MW Dağılımları Üzerine Etkileri	107

5.2.2.2 pH'ın Maya Endüstrisi Atıksularının MW Dağılımları Üzerine Etkileri	112
5.2.2.3 EC'nin Maya Endüstrisi Atıksularının MW Dağılımları Üzerine Etkileri	116
5.2.3. Maya Endüstrisi Atıksularının Giderim Mekanizmalarının Adsorpsiyon Kromatografisi ile İncelenmesi	119
6. SONUÇ	126
7. KAYNAKLAR	130
EKLER	146
ÖZGEÇMİŞ	148

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Sembol	Açıklamalar	Birim
EC	Elektrokoagulasyon	-
EF	Elektroflotasyon	-
NOM	Doğal Organik Madde	-
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı	mg/L
TOK	Toplam Organik Karbon	mg/L
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı	mg/L
κ	İletkenlik	$\mu\text{S}/\text{cm}$
j	Akım Yoğunluğu (AY)	A/m^2
(t_{EC})	EC zamanı	Dk.
UV	Ultraviyole	-
Vis	Visible	-
λ	Dalga Boyu	nm
GPC	Jel Filtrasyon Kromatografisi (Gel Permeation Chromatography)	-
CC	Kimyasal Koagulasyon	-
ζ	Zeta Potansiyeli	mV
TDS	Toplam Çözünmüş Katı Madde	mg/L
I	Akım Şiddeti	Amper
q	Hücreden Geçen Akımın Miktarı	Amper.sn
m	Çözünen Metalin Mol Miktarı	mol
n	Metalin Tesir Değerliği	-
F	Faraday Sabiti	C/mol
CE	Akım Verimi	-
Q_e	Akım Yüğü	Faraday/ m^3
Q_L	Debi	$\text{m}^3/\text{sa.}$
V	Elektrotlar Arası Potansiyel	Volt
DC	Doğru Akım	-

AC	Alternatif Akım	-
Da	Dalton	-
kDa	Kilo Dalton	-
MEAS	Maya Endüstrisi Atıksuları	-
MW	Molekül Ağırlığı	-
MWCO	Membranın Geçirdiği En Düşük Molekül Ağırlığı (Molecular Weight Cut-off)	kDa
AU	Absorbans Birimi	-
AI	Anaerobik Giriş	-
AE	Anaerobik Arıtım Çıkışı	-
AAE	Anaerobik-Aerobik Arıtım Çıkışı	-
TPM	Toplam Proses Maliyeti	€/m ³
YYM	Yüzey Yanıt Metodolojisi	-
MKT	Yüzey Merkezli Kompozit Tasarımı	-
C.V	Varyasyon Katsayısı	-
R ²	Regresyon Katsayısı	-
R _{adj} ²	Düzeltilmiş Regresyon Katsayısı	-
PRESS	Tahminlenmiş Kalıntı Hata Kareler Toplamı	-
AP	Yeterli Tahminleme (Adequite Precision) Değeri	-
NTU	Bulanıklık Birimi (Nephelometric Turbidity Unit)	-
Mpa	Mili Pascal	-
HPLC	Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi	-
HPSEC	Yüksek Performans Boyut Eleme Kromatografisi	-
RID	Refractive İndex Detektörü	-
DAD	Diode Array Detektörü	-
M _n	Sayıca Molekül Ağırlığı Ortalaması	-
M _w	Ağırlıkça Molekül Ağırlığı Ortalamasını	-
PDI	Polidispersite İndeksi / Homojenlik İndeksi	-
DOC	Çözünmüş Organik Karbon	mg/L
HoA	Hidrofobik Asit	-
HoN	Hidrofobik Nötral	-
HoB	Hidrofobik Bazik	-

HiM	Hidrofilik Maddeler	-
B	Şahit numune	-
C_0	Başlangıç Konsantrasyon	mg/L
pH _i	Başlangıç pH değeri	-
pH _s	Final pH değeri	-
MM	Melanoidin Molekülü	-
ELT	Elektrot Tüketimi	kg/m ³
ENT	Enerji Tüketimi	kWh/m ³
KMT	Kimyasal Madde Tüketimi	€/m ³
M_{ζ}	Çamur Miktarı	kg/m ³
C_i	Başlangıç Renk Konsantrasyonu	AU _{475nm}
MWDs	Molekül Ağırlığı Dağılımları	-

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
2.1.	Melanoidinin Genel Yapısı	8
2.2.	Değişik pH değerlerinde melanoidinin net elektrik yükleri	8
2.3.	Şeker üretim prosesi ve yan ürünlerinden enerji, alkol ve ekmek mayası üretimi	10
3.1.	Çift tabaka teoreminin şekilsel gösterimi	26
3.2.	Sulu ortamda oluşan alüminyum kompleksleri ve pH ilişkisi	31
3.3.	Sulu ortamda Fe^{3+} ve Fe^{2+} oluşturduğu kompleksler ve pH ilişkisi	33
3.4.	EC prosesinin şematik gösterimi	35
4.1.	Membran ile diyaliz olmayan sentetik melanoidin elde edilmesini gösteren şema	45
4.2.	Sentetik melanoidine ait kalibrasyon grafiği	45
4.3.	Başlangıç absorbansı $3.5 AU_{475nm}$ olan melanoidin içerikli atıksuyun seyreltilmesi ile elde edilen kalibrasyon grafiği	46
4.4.	Elektrokoagülasyonun gerçekleştiği reaktör düzeneği	48
4.5.	MKT Kısımları	51
4.6.	(a) HPSEC'in şematize edilmiş hali ve (b) HPSEC'de kolon vasıtasıyla ile işleyiş mekanizması.	59
4.7.	Amberlite markasının önerdiği reçine seçme prosedürü	62
4.8.	Reçine Adsorpsiyon prosedürü	63
5.1.	pH _i 2.0 ile 12.0 arasında 100 mg/L konsantrasyondaki melanoidin çözeltisinin renk yoğunluğu ve 475 nm'deki absorbans değişimi.	67
5.2.	(a) Başlangıç pH değerinin EC verimi üzerine etkisi ve (b) EC prosesi süresince pH değişimi	68
5.3.	Zeta potansiyeli ölçümleri (a) EC süresince melanoidin çözeltisinin zeta potansiyelleri (b) EC prosesinden sonra melanoidin çözeltisinin değişik pH'lardaki zeta potansiyeli.	72

5.4.	(a) Melanoidin, melanoidin içeren EC çamuru ve melanoidin içermeyen EC çamurlarına ait FT-IR absorbands sonuçları (b) EC öncesi melanoidinin ve EC sonrası melanoidin çamurlarının FT-IR absorbands sonuçları	74
5.5.	Akım yoğunluğunun melanoidinin çözeltisinde renk giderimi üzerine etkileri	76
5.6.	İletkenliğin EC prosesi üzerine etkileri	79
5.7.	Başlangıç melanoidin konsantrasyonunun EC prosesi giderim verimleri üzerine etkileri	81
5.8.	AI için elde edilmiş deneysel KOİ, Renk ve TOK giderim verimleri ile bu verilerin modelleri	91
5.9.	AE için elde edilmiş deneysel KOİ, Renk ve TOK giderim verimleri ile bu verilerin modelleri	92
5.10.	AAE için elde edilmiş deneysel KOİ, Renk ve TOK giderim verimleri ile bu verilerin modelleri	93
5.11.	AI atıksuyuna EC uygulanması ile elde edilen giderim verimlerine ait Perturbasyon grafikleri	95
5.12.	AE atıksuyuna EC uygulanması ile elde edilen giderim verimlerine ait Perturbasyon grafikleri	96
5.13.	AAE atıksuyuna EC uygulanması ile elde edilen giderim verimlerine ait Perturbasyon grafikleri	97
5.14.	Bağımsız değişkenlerin, EC ile AE nin arıtımında <i>ENT</i> ile <i>ELT</i> üzerine etkileri	99
5.15.	Bağımsız değişkenlerin, EC ile AE nin arıtımında <i>ENT</i> ile <i>ELT</i> üzerine etkileri	99
5.16.	Bağımsız değişkenlerin, EC ile AAE nin arıtımında <i>ENT</i> ile <i>ELT</i> üzerine etkileri	100
5.17.	Bağımsız değişkenlerin, AE ve AAE'nin EC ile arıtımında oluşan çamur miktarı üzerine etkileri	101
5.18.	Bağımsız değişkenlerin, AE ve AAE'nin EC ile arıtımında pH değişimi üzerine etkileri	102

5.19.	Biolojik arıtımın MW dağılımları üzerine etkileri (a) RID i, (b) DAD (Vis _{475 nm}) ve (c) DAD (UV _{254 nm}) ile elde edilen kromatogramlar	107
5.20.	pH 7’de DAD (AU _{254nm}) ile elde edilen AE’ye ait kromatogram ve bu kromatogramdaki piklerin elde edildikleri zamandaki piklere ait 190-500 nm dalga boylarındaki UV-Vis spektrumları.	110
5.21.	pH’ın bir fonksiyonu olarak AE’nin renk ve bulanıklık değişimleri	112
5.22.	pH’ın bir fonksiyonu olarak MEAS’nin HPSEC ile elde edilen kromatografi sonuçları (a) RID ile elde edilen kromatogramlar, (b) DAD (AU _{475nm}) ile elde edilen kromatogramlar ve (c) DAD (AU _{254 nm}) ile elde edilen kromatogramlar.	113
5.23.	EC süresince MEAS’nin MW dağılım değişimi (a) DAD (Vis _{475nm}) ile elde edilen kromatogramlar, (b) DAD (UV _{254nm}) ile elde edilen kromatogramlar ve (c) DAD (UV _{254nm}) ile elde edilen pik alanlarının değişimi.	117
5.24.	EC süresince MEAS’in MW dağılım değişimi (a) Değişik EC zamanlarında elde edilen RID kromatogramları ve (b) Değişik EC zamanlarında elde edilen DAD kromatogramları arasındaki fark.	118
5.25.	XAD-8 reçinesi ile fraksiyonlarına ayrılmış AE, AAE, TAE ve TAAE atıksularının fraksiyon oranları	121
5.26.	AE atıksuyunun kolon kromatografisi sonucu elde edilen fraksiyonlarının RID detektörü ile elde edilen molekül ağırlığı dağılımı	122
5.27.	AE atıksuyunun kolon kromatografisi sonucu elde edilen fraksiyonlarının 254 nm’deki molekül ağırlığı dağılımı (a) direkt ölçüm sonuçları (b) ölçüm sonuçlarında yapılan hesaplama ile elde edilen sonuçlar	123
5.28.	EC ile Arıtılmış AE atıksuyunun kolon kromatografisi sonucu elde edilen fraksiyonlarının molekül ağırlığı dağılımı	124

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Melanoidinin elementel kompozisyonu	9
2.2. Atıksu Arıtma Tesisindeki Melas Atıksuyunun Kimyasal Özellikleri	11
2.3. Maya atıksuyunda anaerobik giriş, çıkış ve aerobik çıkışa ait özellikler	13
2.4. Melanoidin ve melanoidin içeren atıksuların arıtım prosesleri (Fiziko-kimyasal Arıtım Prosesleri)	20
2.5. Melanoidin ve melanoidin içeren atıksuların arıtım prosesleri (Biyolojik Arıtım Prosesleri)	21
2.6. Melanoidin ve melanoidin içeren atıksuların arıtım prosesleri (İleri Oksidasyon Prosesleri)	23
3.1. EC süresince elektrot türüne bağlı olarak gerçekleşen reaksiyonlar	29
3.2. EC arıtım prosesi kullanılarak yapılan deneysel çalışmalar	41
4.1. Biyolojik olarak arıtılmış atık suların karakterizasyonu	47
4.2. Bazı parametrelerin hesaplamalarda kullanılan eşitlikler	49
4.3. Kolloidal dispersiyon ile zeta potansiyeli arasındaki ilişki	56
5.1. Melanoidin ve EC süresince üretilen çamura ait FTIR sonuçları	75
5.2. Değişik akım yoğunluklarında melanoidin renk giderim verimi	77
5.3. Optimum şartlardaki renk giderim veriminin maliyeti	82
5.4. AI için Tasarım değişkenleri ve seviyeleri	83
5.5. AE için Tasarım değişkenleri ve seviyeleri	83
5.6. AAE için tasarım değişkenleri ve seviyeleri	84
5.7. AI için tasarım değişkenlerin Merkezi Kompozit Tasarımı	85
5.8. AE için tasarım değişkenlerin Merkezi Kompozit Tasarımı	86

5.9.	AAE için tasarım değişkenlerin Merkezi Kompozit Tasarımı	87
5.10.	Cevap fonksiyonlarına ait katsayılar	88
5.11.	AI'ye uygulanan EC prosesi için ANOVA tablosu	88
5.12.	AE'ye uygulanan EC prosesi için ANOVA tablosu	89
5.13.	AAE'ye uygulanan EC prosesi için ANOVA tablosu	89
5.14.	AE ve AAE için Deneysel (Actual) ve Model (Predicted) cevaplar	90
5.15.	AI için optimizasyon kısıtları ve sonuçları	102
5.16.	AE ve AAE için optimizasyon kısıtları ve sonuçları	103
5.17.	AE ve AAE'nin DAD kromatogramlarına ait piklerin değişimi	108
5.18.	Değişik pH değerlerinde MEAS'ın M_n ve M_w sonuçları	115
5.19.	EC süresince elde edilen AE'ye ait M_n , M_w ve PDI sonuçları	115
5.20.	XAD-8 reçinesi ile fraksiyonlarına ayrılmış AE, AAE, TAE ve TAAE atıksularının DOC oran ve miktarları	119
5.21.	XAD-8 reçinesi ile fraksiyonlarına ayrılmış AE, AAE, TAE ve TAAE atıksularının 254 nm'deki fraksiyon oranları	119
5.22.	XAD-8 reçinesi ile fraksiyonlarına ayrılmış AE, AAE, TAE ve TAAE atıksularının 475 nm'deki fraksiyon oranları	120

EKLER DİZİNİ

<u>Ek</u>		<u>Sayfa</u>
1	Agilent 1100 Serisi HPLC cihazında kaydedilmiş ChemStation programında işlenen bir numuneye ait kromatogram.	145
2	Adsorpsiyon Kromatografisinde kullanılan kolon şekilleri	146

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Yüzlerce yıldır yeryüzünde yaşamını devam ettiren insanoğlu özellikle son iki asırda teknolojiye elde ettiği göreceli başarıya ve artan nüfus artışına paralel olarak su kaynakları başta olmak üzere tüm doğal kaynakları dengesizce kullanmıştır. Bununla beraber evsel ve endüstriyel kaynaklı olarak artan atıksu miktarı hem mevcut su kaynaklarını kirletmekte hem de ekosisteme ciddi zararlar vermektedir. Bu durum dünya çapında mümkün olduğunca düşük fiyatla yüksek arıtma veriminin elde edildiği ve olabildiğince fazla çeşitlilikte atıksuya uygulanabilen su ve atık su arıtma teknikleri ve bu tekniklerin uygulandığı arıtma tesisleri üzerindeki çalışmaları hızlandırmıştır. Konvansiyonel kimyasal ve biyolojik arıtma teknikleri bu güne kadar değişik atık sulara değişik başarı dereceleri ile uygulanmış olmasına rağmen sürdürülebilir su/atıksu yönetimi için fiyat-verim endeksli, geniş bir uygulama alanı olan aynı zamanda da olabildiğince az düzeyde atık oluştururken daha yüksek arıtım verimleri sağlayan proseslere ihtiyaç duyulmaktadır. Elektrokoagülasyon (EC) ve elektroflotasyon (EF) gibi elektrokimyasal tekniklerin az sayı ve miktarda kimyasal madde gereksinimi olması ve yine daha az miktarda atık oluşturması önemli bir potansiyele sahip olduklarını göstermektedir.

Elektrokimyasal proseslerde ana reaktif elektrottur. Proseste genellikle çok fazla ekstra reaktif gerekmemektedir. Elektrokimyasal ekipmanın üretimi, işletilmesi ve kontrolünün tasarlanması basit ve ucuzdur. Birçok ekipmana göre çok az bir alan işgal etmektedir. Düşük elektriksel akım dağılımları, voltaj düşmeleri ve yan reaksiyonlardan dolayı oluşan güç kayıplarını minimize etmek için uygun elektrot ve hücre dizaynları ile enerji verimleri artırılabilir. Böylece klasik sistemlere göre daha az enerji tüketimi ortaya çıkmış olmaktadır. Ayrıca elektrokimyasal proseslerde elektriksel değişkenler (voltaj ve akım gibi) genellikle veri elde etmeyi kolaylaştırma, proses kontrolü ve otomasyonu için uygun özelliklerdedir.

Bu sayılan avantajlarının yanı sıra EC sistemlerini ön plana çıkaran en büyük özelliklerden biri biyolojik arıtma karşı dirençli renkli atıksularda elde edilen yüksek

arıtım verimidir. EC prosesi renk gideriminde oldukça iyi giderim verimlerinin elde edildiği bir prosestir.

Yüzeysel sular ve yeraltı suları çoğunlukla bir renge sahiptir ve bu renk çoğunlukla humik maddeler (humik asit, fulvik asit vb.) gibi doğal organik materyallerden (NOM) kaynaklanmaktadır ve bu organik materyal suya kahverengi bir renk kazandırmaktadır. Genellikle evsel ve endüstriyel atık sular da renkli olup, renklilik seviyeleri üretildikleri endüstriyel proses ile toplama ve arıtma sistemlerinde geçirdikleri zamana göre değişmektedir. Örneğin ağaç türevli kağıt hamuru elde etme ve beyazlatma prosesleri oldukça büyük miktarda renkli atık suyun üretildiği prosesler olup bu proseslerde lignin türevleri ve diğer çözünmüş bitkisel yan ürünler oluşmaktadır. Lignin türevleri atık su içerisinde genellikle kahverengi bir renge neden olurlar ve söz konusu renk atık su arıtımında biyolojik parçalanmaya karşı oldukça dirençlidir. Diğer bir önemli endüstriyel proses olan şeker üretim prosesi sonucu yan ürün olarak oluşan melasın kullanıldığı maya ve alkol endüstrileri gibi fermantasyona dayanan proseslerde de melanoidin adı verilen komplekslerden kaynaklı renkli atıksular oluşmaktadır. Melanoidin içeren atıksularda da konvansiyonel arıtmalarda yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve toplam organik karbon (TOK) giderim verimleri elde edilse de renk giderim verimi istenilen seviyenin altındadır.

Yukarda sözü edilen atıksuların ortak yanları yüksek düzeyde kromoforik gruplar içermeleri nedeniyle renkli olmaları (çoğunlukla kahverengi), aromatik özellik göstermeleri ve biyolojik arıtıma karşı dirençli olmalarıdır. Söz konusu bu renkli atık sular deşarj edildikten sonra uzun bir süre bozulmadan kalmaktadır bu da görüntü sorunu yaratmakla beraber fotosentetik aktiviteyi engellenmekte, uzun dönemli biyolojik oksijen ihtiyacına (BOİ) neden olmakta, atık su arıtma maliyetini ve toksisiteyi artırmaktadır. Söz konusu sorunları engellemek ve yukarda değinilen su/atıksularda özellikle renk giderimi olmak üzere su/atıksuların kalitelerini arttırılmasına dair bir projeksiyon elde edebilmek amacıyla bu çalışmada Melanoidin içeren atıksuların EC ile arıtımı üzerine çalışılmıştır.

1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu çalışma kapsamında şeker üretim endüstrisi yan ürünü olan melası hammadde olarak kullanan maya ve alkol üretim prosesleri gibi endüstrilerin arıtma tesislerinde ortak sorun olan ve atıksuya sahip olduğu koyu kahverengi rengi kazandıran “melanoidin” kompleksinin EC prosesi ile arıtımı incelenmiştir. Bu çalışma kapsamında melanoidin içeren atıksuların EC ile arıtımında belirlenen temel hedefler ve bu doğrultuda yapılan çalışmalar kısaca ve maddeler halinde aşağıda sıralanmıştır.

- *Sentetik melanoidin kullanılarak EC prosesinin giderim verimini, verim fiyat endeksini, verimi etkileyen proses şartlarının etki düzeylerini belirlemek ve arıtma mekanizmasının anlaşılmasına katkı sağlamak:*

Bu hedef kapsamında sentetik melanoidin literatüre uygun bir biçimde elde edilmiş ve elde edilen sentetik melanoidin ile hazırlanan çözeltide prosesin verim düzeyi için önemli olan başlangıç melanoidin konsantrasyonu, pH, iletkenlik (κ), akım yoğunluğu (j) ve EC zamanı (t_{EC}) parametrelerin etki düzeyleri incelenmiştir. Bununla beraber EC prosesinin giderim mekanizmasının hakkında bilgi sahibi olmak için pH'ın ve EC zamanının zeta potansiyeli üzerine etkileri zeta metre ile belirlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca söz konusu çözeltide EC süresince meydana gelen kimyasal değişimler hakkında bilgi sahibi olmak için FT-IR ile arıtım öncesi ve sonrasına dair yapı analiz çalışmaları yapılmıştır.

- *Doğal melanoidin içeren atıksularda EC prosesinin kirletici giderim verimini, verim fiyat endeksini, verimi etkileyen proses şartlarının etki düzeylerini belirlemek ve arıtma mekanizmasının anlaşılmasına katkı sağlamak:*

Doğal melanoidin içeren atıksulardaki melanoidin konsantrasyonu hammaddenin elde edilişine, elde edilen hammaddenin proseste geçirdiği evrelere ve bu evreler sonucunda elde edilen atıksuyun maruz bırakıldığı artımın çeşit ve düzeylerine ve bütün bu şartlar esnasındaki iklimsel koşullara göre değişmektedir. Örneğin Brezilya'da şeker kamışından şeker elde edilmesi esnasında oluşan melasın

hammadde olarak kullanıldığı ve anaerobik şartlarda alkol üretiminin yapıldığı üretim prosesi sonucunda elde edilen atıksu ile Türkiye’de şeker pancarından şeker üretimi esnasında yan ürün olarak oluşan melastan aerobik şartlarda maya elde edilmesi sürecinde oluşan atıksu birbirinden oldukça farklı özellikler sergileyebilmektedir. Bu nedenle bu çalışma kapsamında doğal melanoidin içeren atıksulardan değişik konsantrasyonlarda melanoidin içeren çözeltiler hazırlanmış ve bu hazırlanan çözeltiler EC ile arıtıma tabi tutulmuştur. Bu sayede değişik konsantrasyonlarda melanoidin içeren atıksuların EC ile arıtımında bir öngörü elde edilmeye çalışılmıştır. Bu kapsamda pH, melanoidin konsantrasyonu, akım yoğunluğu ve akım zamanı gibi değişkenlerin arıtım verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Proses değişkenlerin fazla olması ve araştırılacak atıksuyun değişik konsantrasyonlarda hazırlanması nedeniyle çalışmada Yüzey Yanıt Metodolojisi kullanılmış ve sistem optimizasyonu yapılmıştır. Sistem optimizasyonunda proses maliyetleri minimum, kirletici giderim verimlerinin ise maksimum olması hedeflenmiştir.

- *Biyolojik olarak arıtıma tabi tutulmuş doğal melanoidin içeren atıksularda EC prosesinin kirletici giderim verimini, verim fiyat endeksini ve verimi etkileyen proses şartlarının etki düzeylerinin belirlemek:*

Yukarda da bahsedildiği gibi doğal melanoidin içeren atıksular çok değişik proseslere maruz kalmaktadır. Bu çalışma kapsamında kullanılan doğal melanoidin içeren atıksuların temin edildiği maya endüstrisi atıksuları anaerobik arıtmayı takip eden aerobik arıtmaya tabi tutulmakta bunun sonucunda da çöktürme tankından sonra deşarj edilmektedir. Söz konusu arıtma prosesleri ile yüksek BOİ, KOİ ve TOK giderimi sağlansa da, konvansiyonel biyolojik arıtım için yüksek alan gereksinimi ve melanoidinden kaynaklanan rengin giderim veriminin düşük seviyede gerçekleşmesi nedeniyle EC prosesi alternatif arıtma prosesi olarak irdelenmiştir. Bu nedenle prosesin hem anaerobik çıkışına hem de aerobik çıkışına EC prosesi uygulanmıştır. Bu uygulama esnasında diğer çalışmalarda yapıldığı gibi pH, akım yoğunluğu ve EC zamanının giderim verimi ve giderim maliyetleri üzerine etkisi incelenmiş ve sistemin optimizasyonu sağlanmıştır.

- *Biyolojik olarak arıtıma tabi tutulmuş doğal melanoidin içeren atıksularda EC prosesinin giderim mekanizmasının aydınlatılmasına katkı sağlamak:*

Biyolojik olarak arıtımda yüksek KOİ ve TOK giderim verimine karşı düşük renk giderim veriminin elde edildiği doğal melanoidin içeren atıksuların EC ile arıtımında kısa arıtma sürelerinde elde edilen yüksek renk giderim verimleri oldukça dikkat çekicidir. Bu kapsamda giderim verimlerinin değişkenliğinin nedenleri ve EC prosesi ile giderim mekanizmasının aydınlatılmasına yönelik olarak çalışmanın son kısmında değişik kromatografi teknikleri kullanılmıştır.

Reçinelerin afinitesine dayanan adsorpsiyon kromatografisi ile atıksu içindeki bileşenler hidrofobik asit, hidrofobik baz, hidrofobik nötral ve hidrofilik kısımlarına Amberlite XAD-8 reçinesi kullanılarak ayrılmıştır. Ayrılan kısımların renk ve çözünmüş organik karbon içerikleri ölçülmüştür. Bu sayede atıksu bünyesinde renge ve çözünmüş organik karbona katkı sağlayan bileşenler ve bunların afiniteleri belirlenmeye çalışılmıştır.

Bu çalışma kapsamında bileşenlerin molekül ağırlık dağılımının incelenmesi ve renge neden olan atıksu bileşenleri hakkında bilgi elde edilmesi amacıyla refraktif indeks ve diode array detektörler kullanılarak HPSEC ile ölçümler yapılmıştır.

2. MELANOİDİN VE MELANOİDİN İÇEREN ATIKSULARIN ÖZELLİKLERİ VE ARITIMI

Şeker pancarı, şeker kamışı ve meyan kökü gibi birçok bitki, gıda sanayinde hammadde olarak kullanılmaktadır. Günümüzde gıda sanayinde kullanılan bu hammaddelerden şeker ve şeker bileşikleri, alkol, maya, protein, değişik asitler gibi birçok ürün elde edilmektedir. Şeker pancarı, şeker kamışı ve meyan kökünün kullanıldığı üretim proseslerinde, kullanılan bu doğal hammaddelerin bileşiminde bulunan kompleks şekerler koyu kahverengi renge sahip proses atıksularının ortaya çıkmasına yol açmaktadır.

Şeker ve aminoasitlerin doğal yoğunlaşma ürünleri olan melanoidinler enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları (Millard reaksiyonları) ile oluşan azotlu polimer ve ko-polimerlerdir. Melanoidin içeren atıksular koyu kahve renklerinden dolayı su ortamına ışığın girmesine engel olmakta ve fotosentezi engellemektedirler. Ayrıca sahip oldukları yüksek oksijen ihtiyacı, nutrient ve koku dolayısıyla arıtmaları zorunlu atıksulardır.

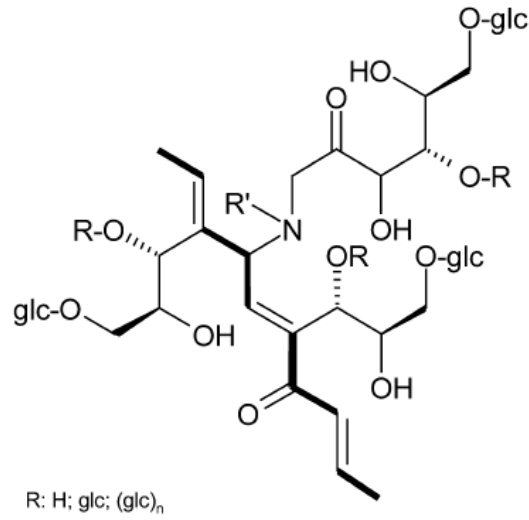
Üretim miktarlarının yüksek olması nedeniyle önem arz eden alkol, maya, sitrik asit üretimi gibi fermantasyon prosesini içeren endüstrilerin atıksularında melanoidinin bulunmasının temel nedeni bu endüstrilerin hammadde olarak yüksek karbon, azot ve nutrient içerikli hammaddeler kullanmalarıdır. Bunlardan en yaygın olanı şeker üretimi sonucunda yan ürün olarak oluşan melastır. Melas şeker içerdiği yüksek besin değerinden dolayı fermantasyon prosesi içeren endüstrilerde hammadde olarak kullanılır. Böylelikle şeker üretimi esnasında oluşan melanoidinler melasın hammadde olarak kullanıldığı endüstrilerin atıksuyunda da sorun olarak karşımıza çıkar.

Yukarıda ifade edildiği gibi koyu kahverengi bir renge sahip ve arıtımı oldukça zor olan melanoidinler; Millard reaksiyonları veya enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları olarak bilinen reaksiyonlardan (aminler ve indirgen şekerlerin neden olduğu karbonil bileşikleri arasında gerçekleşen reaksiyonlardan) kaynaklanmaktadır. Millard reaksiyonları ayrıca besin maddelerinin ısıtılması,

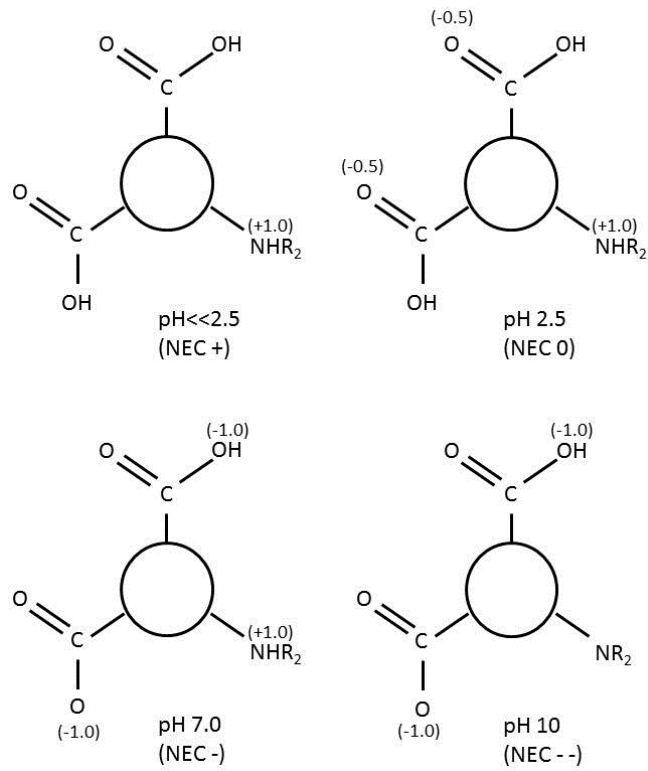
kurutulması, depolanması veya memeli organizmaların iç bünyelerinde de meydana gelmektedir. Ayrıca canlılarda glikoz ve proteinin etkileşimi yaşlanma ve diyabet gibi bazı hastalıklarda rol oynar [Fay and Brevars, 2005]. Canlı organizması içinde Millard reaksiyonları canlıların sahip oldukları sıcaklık ve pH koşullarında meydana gelir [Frye et al., 1998]. Millard reaksiyonları amino bileşikleri (aminoasitler, peptitler, proteinler) ve indirgen şekerler arasında gerçekleşir. Reaksiyonun ilk basamağında amino bileşikleri, indirgen şekerlerin karbonil grubu ile glikosilamini vermektir. Akabinde bu ara ürün furfural, furanones türevleri, hidroksiketonlar ve dikarbonil bileşikleri gibi çeşitli düşük molekül ağırlıklı türlere deoksioson'lar aracılığı ile yeniden düzenleme ve dehidrasyonlarla dönüşürler. Ardından Millard reaksiyonlarının son basamağı aminler, aminoasitler, aldehytler, hidrojen sülfid ve amonyum gibi diğer reaktif bileşiklerle bu moleküllerin reaksiyonunu kapsamaktadır. Bu düzen içerisinde dikarbonil bileşikleri sayesinde gerçekleşen Strecker aminoasit bozunması önemli bir reaksiyondur.

Aminoasitten karboksil ve amin uzaklaştırılarak bir aldehit elde edilir oysa dikarbonil bir α -amino keton veya amino alkole dönüşür. Bu reaksiyon aktif koku moleküllerinin pek çoğunun oluşmasına neden olur. Bu moleküller furan, prazin, pirrol, okzaol, tiyazol (sisteinin mevcut olduğu durumlarda) ve diğer heterosiklik bileşikler gibi gıdaların pişirilmesi ile oluşan aromalarla karakterize edilir. Proteince zengin besin maddelerinin pişirilmesi esnasında oluşan mutajenik heterosiklik aromatik aminlerin Millard reaksiyonlarının aşamalarında oluştuğu bilinmelidir [Fay and Brevars, 2005].

Millard reaksiyonlarının en son bölümünde kahverengi yüksek molekül ağırlıklı melanoidin polimerlerinin oluşumu pyrrole'ler ve pyrrole'lerin türevleri gibi siklik arabirimlerin yoğunlaşması ile başlar [Fay and Brevars, 2005]. Ethanol, sitrik asit ve ekmek mayası üretimi gibi fermentasyon endüstrilerinin atıksularında Millard reaksiyonları sonucu oluşan melanoidin bulunur [Rioja et al., 2008]. Yapılan son çalışmalarda Melanoidin ampirik formülü $C_{17-18}H_{26-27}O_{10}N$ olarak verilmiştir [Manisankar et al., 2004]. Melanoidinin temel yapısı Şekil 2.1.'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Melanoidinin Genel Yapısı [Cammerer et al., 2002]



Şekil 2.2. Değişik pH değerlerinde melanoidinin net elektrik yükleri [Migo et al, 1997].

Melanoidin humik asitlerle benzer yapı ve kimyasal özellik gösterir. Her ikisi de asidik, polimerik bir yapıya sahip olup karboksil ve hidroksil gruplarının iyonlaşmasından dolayı kolloidleri negatif yüklüdür [Manisankar et al., 2004].

Tablo 2.1. Melanoidinin elementel kompozisyonu [Migo et al., 1997].

Element	Sentetik Melanoidin	Doğal Melanoidin
C	45.50 ± 0.13	45.28 ± 0.26
H	5.38 ± 0.04	5.98 ± 0.04
O	6.68 ± 0.04	5.82 ± 0.005
N	41.44 ± 0.21	42.93 ± 0.22

Migo et al., (1997) sentetik melanoidinin net elektrik yüklerini yatay jel elektroforez ile belirlemiş ve 2400 Perkin Elmer CHN elemental analyzer ile sentetik ve alkol damıtma atıksuyundan elde edilen melanoidini analiz etmiş ve Tablo 2.1.'de yer alan sonuçları bulmuşlardır.

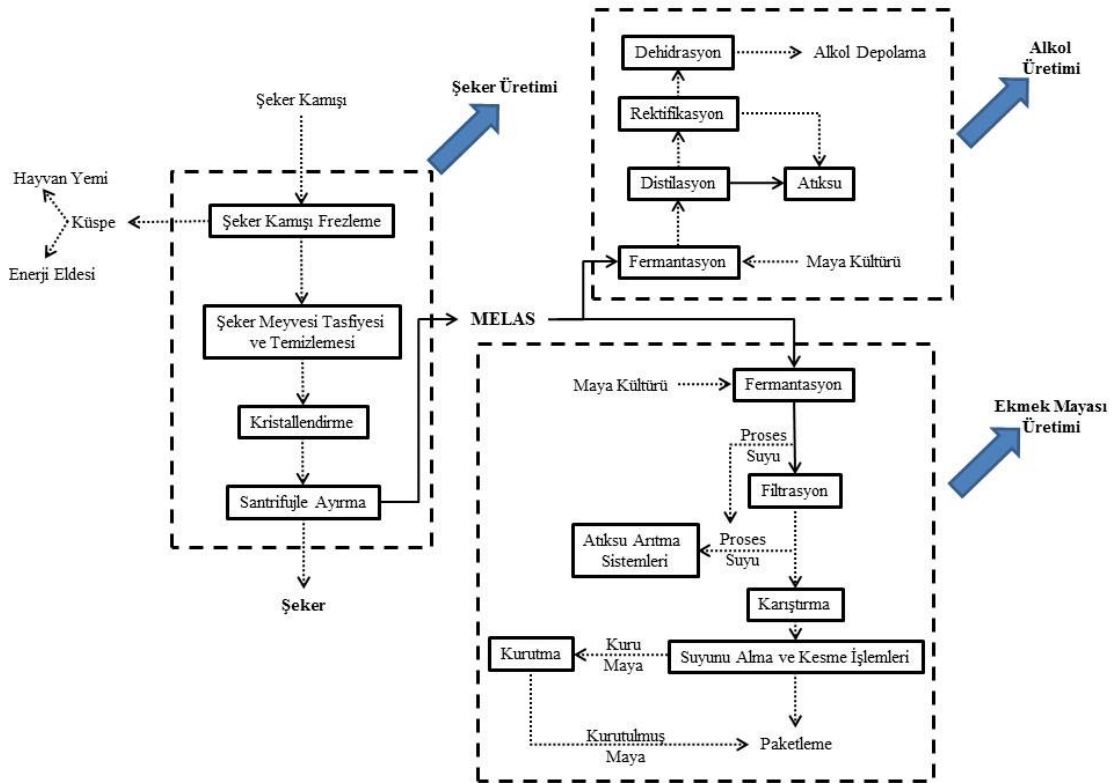
2.1. Melanoidin İçeren Atıksuların Üretildikleri Prosesler

2.1.1. Şeker Üretim Prosesi

Şeker oldukça önemli bir tüketim hammaddesidir. En fazla şeker üreten beş ülke olan Hindistan, Brezilya, Tayland, Avusturya ve Çin dünya şeker üretim kapasitesinin % 40'ına sahiptir. Ülkemiz en fazla şeker üreten 19. ülke konumunda olup ortalama yıllık şeker üretim kapasitesi 2 milyon ton seviyesindedir. Dünya çapında 67 ülke şeker; şeker kamışından, 39 ülke şeker pancarından ve 9 ülke de her ikisinden birden üretmektedir. Yani dünya şeker üretiminin %70'i şeker kamışından yapılmaktadır. Daha önceleri şeker endüstrisi sadece şeker üretimi yaparken gelişen teknoloji ile günümüzde endüstri şeker üretimine kombine olarak elektrik ve alkol gibi üretimlerde yapmaktadır. Şeker endüstrisinin genel üretim prosesi bu kapsamda aşağıda özetlenmiştir (Şekil 2.3).

Öncelikle şeker kamışı taş, toprak gibi materyalin uzaklaştırılması için yıkanır. Yıkamadan sonra şeker kamışı bir dizi seri freze cihazında işleme tabi tutularak şeker meyvesi ile küspe bir birinden ayrılır. Küspe elektrik üretimi için kojenerasyon

tesisine gönderilirken ham şeker meyvesi sınıflandırma ve arıtım için prosese alınır. Ham şeker meyvesi içerisinde bulunan şeker olmayan bileşenlerin uzaklaştırılması için sülfür ve kireç gibi kimyasal reaktanlar kullanılır. Bu safhada reaksiyonların gerçekleşmesi için zorunlu olarak ısıtma yapılır. Kimyasal reaksiyonlar şeker meyvesini sıvı ve katı olmak üzere iki kısma ayırır. Sıvı kısım şurup olarak adlandırılırken katı kısım ise filtre keki olarak adlandırılır. Küspeden üretilen buhar sayesinde ısıtılan şurup, susuzlaşmış ve kristal bir yapıya kavuşmuştur. Bu aşamada susuzlaştırma ile sakroz içerik artırılmış olmaktadır.



Şekil 2.3. Şeker üretim prosesi ve yan ürünlerinden enerji, alkol ve ekmek mayası üretimi [Chauhan et al., 2011].

Kristallendirmeden sonra şurup *Pans* adı verilen tanklarda santrifüjlenir ve bu sayede şeker ile melas birbirinden ayrılmış olur. Melas, şeker fabrikasyonu teknolojisinde mevcut teknik imkânlar ile sarf edilen emeği ve masrafı karşılayacak miktarda içinden kristal halde sakaroz elde edilemeyen en son şuruptur. Ardından elde edilen şeker büyüklüklerine göre sınıflandırmaya tabi tutulur.

Tablo 2.2. Atıksu Arıtma Tesisindeki Melas Atıksuyunun Kimyasal Özellikleri [Pathade, 1999; Mahimairaja and Bolan, 2004; Wilkie et al., 2000].

Özellikler	Şeker Kamışı Melası		Şeker Pancarı Melası
	Pathade, (1999)	Mahimairaja and Bolan, (2004)	Wilkie et al., (2000)
KOİ (mg/L)	65.000-130.000	104.000-134.400	91.100
BOİ (mg/L)	30.000-70.000	46.100-96.000	44.900
KOİ/BOİ Oranı	2.49		1.95
Toplam Katı (mg/L)	30.000-100.000		
Toplam Askıda Katı (mg/L)	350		
Toplam Çözünmüş Katı (mg/L)	80.000	79.000-87.990	
Toplam Azot (mg/L)	1.000-2.000	1.660-4.200	3569
Toplam Fosfor (mg/L)	800-1.200	225-3.038	163
Potasyum (mg/L)	8.000-12.000	9.600-17.475	10.030
Sülfür (SO ₄ olarak, mg/L)	2.000-6.000	3.240-3.425	3.716
pH	3-5.4	3.9-4.3	5.35

Melas hammaddesi kullanılarak alkol elde edilen endüstri kuruluşlarına ait atıksuların kimyasal özellikler Tablo 2.2.'de sunulmuş olup literatürde yer alan benzer çalışmalardaki değerlerde belirli bir aralık çerçevesinde tablodaki değerleri doğrulamaktadır.

2.1.2. Etil Alkol Üretimi

Damıtma metodu ile alkol eldesi; hammadde hazırlama, fermentasyon ve damıtma olmak üzere üç aşamada gerçekleşir (Şekil 2.3). Etanol eldesinde karbon kaynağı olarak şeker tabanlı (şeker kamışı ve pancarından elde edilen melas), nişasta tabanlı (mısır, buğday, pirinç vs.) ve selüloz tabanlı (şeker kamışı küspesi, odun, evsel katı atıklar vs.) materyaller kullanılabilmektedir. Bunlar içinde en fazla kullanılan materyal ise şeker tabanlı olanlardır. Çünkü şeker tabanlı materyal fermente olmaya hazır şeker içerir ve bu özelliği dolayısıyla tercih edilir. Maya kültürü laboratuvarında hazırlanır ve beslenen hammaddenin %10'u kadar maya (*Saccharomyces cerevisiae*) melasa aşılır. Etil alkol eldesi anaerobik bir süreçtir ve kontrollü şartlar altında yürütülür. Proseste ekzotermik bir reaksiyon işler ve

reaksiyon sonucunda etil alkol ve karbondioksit üretilmiş olur. Proseste etil alkol eldesinden sonra distilasyon yapılır. Distilasyon işlemi iki basamaklı olup ilk basamak analiz kolonu ikinci basamak ise rektifikasyon (arıtmak ya da yoğunlaştırmak amacıyla bir sıvının tekrarlanan (ard arda) distilasyonu) kolonunu içermektedir. Hücrelerin olmadığı besi ortamı atıksu (spentwash) kullanılarak ısı değişimi ile ön muamele olarak 90 °C'ye kadar ısıtılır ve içinde bulunan gazların uzaklaştırıldığı analiz kolonuna gönderilir. Burada sıvı ısıtılır ve %40-45 alkol içerecek şekilde fraksiyonlarına ayrıştırılır. Analiz kolonunun altında kalan kısım spentwash olarak adlandırılan atık kısımdır. Alkol buharı rektifikasyon kolonunda refluks edilerek yaklaşık %96'lık alkol elde edilir.

Fermantasyon ile etanol üreten endüstri kuruluşlarından kaynaklanan atıksular literatürde “stillages”, “spent wash” , “distillary slop” veya “vinasses” olarak adlandırılmaktadır. Geleneksel alkol fabrikalarında üretilen her litre etil alkol başına ortalama 9-14 L atıksu üretilmektedir [Yavuz, 2007].

Pathade'ye göre melas bazlı alkol damıtma atıksuları 15L/L gibi büyük hacimlerde atıksu üreten bir endüstri alanı olup koyu renge sahip atıksu 35,000–60,000 mg/L BOİ ve 60,000–100,000 mg/L KOİ içeriğine ve düşük pH'a (<4.0–4.5) sahiptir [Satyawali and Balakrishnan, 2008].

2.1.3. Maya Üretimi

Türkiye'de günlük ekmek yapımında gerekli olan yaş maya miktarı 585,45 ton civarındadır. Ekmek mayası (*Saccharomyces cerevisiae*) aerobik ve anaerobik metabolizmaya sahip mikroorganizmalara önemli bir örnektir. *Saccharomyces cerevisiae*, aerobik koşullarda üreme, anaerobik koşullarda ise fermantasyon gerçekleştirir. Ekmek mayası üretiminde hammadde olarak 1920'li yıllardan önce sadece nişastalı maddeler kullanılırken, 1930'lu yıllardan itibaren maliyetinin daha düşük olmasından dolayı şeker pancarı melası kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde nişastalı maddelerin yerini tamamen melas almıştır. Ekmek mayası üretiminde ana hammadde olan melas, mayaya karakteristik parlak kahverengi renk verir. Maya endüstrisi atıksuyunun arıtım prosesinin değişik aşamalarında sahip olduğu özelliklere ait bir örnek Tablo 2.3.'de verilmiştir.

Tablo 2.3. Maya atıksuyunda anaerobik giriş, çıkış ve aerobik çıkışa ait özellikler [Delipınar, 2007].

Parametreler	Proses Çıkış Suları (Anaerobik Giriş)	Anaerobik Çıkışı (Aerobik Giriş)	Aerobik Çıkışı
pH	5.9-6.12	7.6-8	7.6-8
KOİ (mg/L)	20100-22122	3746-4400	601-899
BOİ (mg/L)	14120-15420	2250-3004	90-148
Yağ ve Gres (mg/L)	9-10	9-10	9-10

Maya üretiminin ilk adımı mayalanma kabındaki saf maya kültüründen maya üretimini içerir [Safriet,1994]. Katı maya santrifüj edilerek konsantre edildikten sonra son fermantörden alınır. Katı maya bundan sonra filtre presle veya dönen vakum filtresiyle filtre edilir. Maya filtre keki biraz su, emülsiyonlar, kesilmiş yağlar ile mikserde karıştırılmaktadır. Maya kekler çıkarılır ve kuru maya yapımı için kurutulur. İlk önce melas karışımı karıştırılırken alkali bakteri oluşumunu sağlamak için pH 4.5- 5.0 arasında ayarlanır. Melas karışımı temizlenmekte ve yüksek basınçta sterilize edilmektedir. Sterilizasyondan sonra sulandırılmakta ve mayalanma sağlanıncaya kadar tanklarda tutulmaktadır. Maya üretiminde mayanın besleyici ve vitaminli olması gerekir. Besleyici ve mineraller, azot, potasyum, fosfat, magnezyum, kalsiyum, bir miktar demir, çinko, mangan ve molibden içerir. Normalde azot, besleme kabına amonyum tuzları, sulu amonyak veya susuz amonyak eklenmesiyle sağlanmaktadır. Fosforik asit veya fosfat tuzları ve magnezyum tuzları oluşumu için fosfat veya magnezyum tuzları eklenmektedir. Mayanın oluşumu için biotin, insitol, pantothenik asit, tiyamin gibi vitaminler gereklidir. Tiyamin besleme kabına eklenmektedir. Diğer pek çok vitamin ve besleyiciler melas maltında yeterli miktarda bulunmaktadır.

Maya hücreleri mayalanma kabında oluşmaktadır. Mayalanma kapları aerobik durumda çalışmaktadır. Çünkü anaerobik durumda mayalanabilir şekerler etanol ve karbondioksit oluşumunda bitmektedir, bu da düşük kalitede maya ürününün oluşumuna sebep olmaktadır. Maya üretiminin başlangıcı laboratuvarda yapılmaktadır. Saf maya kültürünün bir kısmı sterilize kapta melas maltları ile karıştırılmakta ve mayanın oluşması için 2- 4 gün bekletilmektedir. Saf kültür mayalanmaları kesikli mayalanmalardır. Burada maya 13-24 saat arasında bekletilmektedir. Saf kültür mayalanması esasen laboratuvar mayalanmasının

devamıdır. Saf kültür mayalanmaları ara fermantöre gönderilir. Daha sonraki mayalanma aşaması stok mayalanmadır. Ara fermantördeki maddeler stok fermantöre pompalanır. Bu aşamaya stok mayalanma denir. Çünkü mayalanma tamamlandıktan sonra maya santrifüjleme ile sıvı fermantörden ayrılır. Bundan sonraki adım pitch mayalanmadır. Şiddetli havalandırma yapılır, melaslar ve diğer besleyiciler artarak beslenir. Bundan sonra maya santrifüjleme ile ayrılır ve son ticari mayalanmada kullanımdan önce birkaç gün depolanır [Safriet, 1994].

Optimum miktarda oluşan maya, santrifüj maya ayırıcılarıyla ticari fermantörden alınır. Santrifüjlenen katı maya filtre pres veya dönen vakum filtresi ile konsantre edilir. Filtre preste % 27- 32 katı içeren filtre kekler oluşur. Dönen vakum filtresinde % 33 katı içeren kekler oluşur. Bu filtre kek su, emülsiyonlar ve kesilmiş yağ ile mikserde karıştırılır ve ürün oluşur. Maya ürününün çeşidine göre paketleme yapılır. Ekmek mayası endüstrisi atık suyu koyu renkli ve KOİ'e sahip olup biyolojik olarak parçalanamayan (nonbiodegradable) organik kirlilikleri içerir [Pala and Erden, 2005]. Renkli bileşikler genellikle bir tür şeker-azot karmaşık bileşikler olan yüksek molekül ağırlıklı melanoidin türü bileşiklerin varlığından kaynaklanmaktadır. Melanoidin bileşikler ise ekmek mayası endüstrisinde hammadde olarak kullanılan melastan üretimdeki çeşitli işlemler sonucunda atık suya geçmektedir [Mutlu et al., 2002]. Genellikle ekmek mayası endüstrisinde iki çeşit atık su bulunmaktadır. Birincisi yüksek kirlilikteki atık su olarak tanımlanan ve üretim sürecinde mayanın saflaştırılması, santrifüjlenmesi ve filtrelenmesi gibi işlemler sonucunda elde edilen yüksek KOİ'si olan koyu renkli atık sudur. Diğeri ise düşük kirlilikteki atık su olarak tanımlanan atık su olup nispeten daha az KOİ'ye sahip olan ve daha açık renkli sudur. Üretim sürecinde çeşitli yıkama işlemleri sonucunda elde edilir [Mutlu et al., 2002]. Biyolojik arıtma atık sularındaki organik bileşiklerin giderilmesinde oldukça yaygın uygulanan bir yöntem olmasına karşın atık maya endüstrisi atık suları gibi yüksek KOİ değerlerine (<10,000 mg/l) sahip olup biyolojik olarak çözünemeyen ve koyu renkli organik kirlilikleri içeren atık suların arıtılmasında yeterli bir yöntem değildir. Bunun için daha etkili süreçler olan ileri atık su arıtım yöntemleri kullanılabilmektedir [Altınbas et al., 2003].

2.2. Melanoidin ve Melanoidin İçeren Atıksuların Arıtım Prosesleri

Melanoidin ve melanoidin içeren atıksuların arıtımında genellikle fiziko-kimyasal, biyolojik ve ileri oksidasyon arıtım teknolojileri kullanılmakta olup, ilgili literatür bilgileri aşağıda özetlenmiştir.

2.2.1. Fiziko-Kimyasal Arıtım Prosesleri

Melanoidin ve melanoidin içeren atık suların arıtımında kullanılan proseslerden biri fiziko-kimyasal proseslerdir. Bunlar arasında adsorpsiyon, koagulasyon-flokulasyon en öne çıkanlardır.

Koagulasyon: Sentetik melanoidin içeren atıksuların koagulasyonunda optimum 57 mM (Fe^{2+} veya Al^{3+} olarak) FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ve $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ koagulant dozajında sırası ile %97, %96 ve %83 renk giderimi elde edilmiştir. Demir tuzları ile en yüksek renk gideriminde optimum pH 3.0-4.5 iken, alum ile ise optimum pH 4-6 olarak bulunmuştur. Optimum koagulant dozajı 536 mM Ca^{2+} derişimi ve pH>13 koşullarında CaO ve CaCl_2 koagulantları ile sırası ile %78 ve %47 renk giderim verimi sağlanmıştır [Migo et al, 1997].

Diğer taraftan 30 mg/L dozajında alum ilavesi yapılan sentetik melanoidin içeren çözeltide %75'lik renk giderimi elde edilmiştir [Dwyer et al., 2009].

Fiziko-kimyasal arıtım tekniklerinden olan koagulasyonda yüksek verim eldesine rağmen yüksek kimyasal ihtiyacı ve oluşan fazla çamur miktarı maliyeti etkilemesinden dolayı alternatif arıtma tekniklerinin değerlendirilmesi önemlidir.

Adsorpsiyon: Fiziko-kimyasal arıtma metotları içerisinde aktif karbon ile adsorpsiyon bu güne kadar bir çok renkli ve spesifik organik kirleticinin giderimi için kullanılmıştır. Aktif karbon geniş yüzey alanı, mikroporoz yapısı, yüksek adsorplama kapasitesi ve yüksek yüzey reaktivitesi nedeniyle oldukça iyi bilinen bir adsorbenttir. Literatürde yer alan aktif karbon ile melas tabanlı atıksuların arıtımında

ticari aktif karbon kadar laboratuvar koşullarında üretilen veya modifiye edilen aktif karbonda kullanılmıştır [Satyawali and Belakrishanan, 2008]. Yine sentetik olarak üretilen atıksuların ticari aktif karbon ve şeker kamışı küspesinden elde edilen aktif karbon ile arıtımı da literatürde araştırma konusu olmuştur [Satyawali and Belakrishanan, 2007]. Diğer taraftan Simaretanamongkol and Thiravetyan (2010) küspe alt külünden elde edilen aktif karbonla renk giderimi araştırılan sentetik melanoidin içeren çözeltinin 100 mg/L olan melanoidin konsantrasyonunun 10 mg/L'ye indiği ancak bunun için 1 m³'lük atık suya 8.3 kg aktif karbon ilave edildiği raporlanmıştır.

Adsorbsiyonda da adsorbent madde ihtiyacının fazla olması ve rejenerasyon için kimyasal madde ihtiyacının maliyeti etkilemesinden dolayı alternatif arıtma tekniklerinin değerlendirilmesi önemlidir.

2.2.2. Biyolojik Arıtım Prosesleri

Melanoidin içerikli atık sularının arıtımında kullanılan biyolojik prosesleri; anaerobik prosesler, aerobik prosesler, mantarlarla arıtım, bakterilerle arıtım, alglerle arıtım olarak sıralamak mümkündür.

Anaerobik ve Aerobik Prosesler: Melası hammadde olarak kullanan endüstrilerin atıksularının arıtımında birçok yöntem denenmiştir. Bu yöntemlerden en öne çıkanlarından biri yüksek organik içeriğe sahip atıksulardan enerji eldesi sağladığı için anaerobik arıttır. Ayrıca anaerobik arıttırda düşük çamur üretimi ve düşük nutrient ihtiyacı da önemli avantajlardandır. Ancak koku, yüksek adaptasyon süresi ve işletim problemleri bu metodun en önemli sorunlarındandır. Genellikle anaerobik arıttırın çıkış suyu ya alıcı ortama verilmekte ya da aerobik arıttır tabi tutulmaktadır [Satyawali and Balakrishnan, 2008]. Tek başına aerobik arıttır yüksek bekleme süresi, enerji tüketimi, yüksek çamur miktarı (yaklaşık olarak KOİ'nin %50'si çamura dönüşmektedir) ve havalandırma ihtiyacı gibi nedenlerden ötürü pek fizibil görünmemektedir. Zaten melanoidin içeren atıksuların konvansiyonel yöntemlerle renk giderimi sadece % 6-7 civarındadır [Gonzalez et al., 2000]. Bu nedenden dolayı melas içeren atıksularda renk gideriminin sağlanabilmesi için

değişik biyolojik metotlar uygulanmıştır. Bu metotlar saf mantar, alg ve bakteri kültürlerinin kullanılmasıdır.

Mantar ve Bakterilerle Arıtım: Mantar kültürü ile yapılan araştırmada melanoidinin renk gideriminde mantarların hücre içinde ürettikleri H_2O_2 'nin etkili olduğu gösterilmiştir [Miyata et al., 1998]. Diğer bir çalışmada; organik azotun varlığının inorganik azotun varlığından farklı olarak melanoidinin mantarlar tarafından renk giderimini azalttığı tespit edilmiştir [Miyata et al., 2000]. Bir mantar türü üzerine yapılan araştırmada sentetik ve doğal melanoidinin 6 gün sonunda %80'lerin üzerinde bir arıtım gerçekleştirdiği ve melanoidinin büyük moleküllü kısmının küçük molekül ağırlıklı kısmından daha hızlı renk giderimine uğradığı jel filtrasyon kromatografisi (GPC) ile tespit edilmiştir [Dahiya et al., 2001].

Renk gideriminde etkin olan bazı mantar türleri melanoidinin renk gideriminde de kullanılmıştır. Bunlardan *P. chrysosporium* JAG 40'ın 475 nm'de absorbanısı 3.5 olacak şekilde seyreltilmiş atıksuda kullanılması %80 oranında renk giderimi sağlamıştır [Kumar et al., 1998]. *Aspergillus* sp. türünün miselyumunda (mantarın ipliksi ve uzantılı tutunma ve gelişim organı) tutunmasıyla melanoidinin renk giderimi sağlanmıştır [Ohmomo et al., 1985]. Bir deniz filamentlisi üzerine yapılan araştırmada melanoidinin 30 gün süresi sonunda %75 renk giderimine maruz kaldığı belirlenmiştir [Kalavathi and Subramanian, 2001]. Bir bakteri türü olan *P. fluorescence* steril olmayan seyreltme atıksuyu ile %66 renk giderimi, 4 gün sonunda steril olan seyreltme suyu ile ise % 90 renk giderimi sağlamıştır [Dahiya et al., 2001].

Yukarda bahsedildiği gibi saf mantar, bakteri ve alg kültürleri son yıllarda melanoidinin renk gideriminde olumlu sonuçlar vermiştir. Bununla beraber bu arıtım metotlarında atıksuya azot ve karbon ilavesi gerekli olmaktadır. Çünkü mikrobiyal türler atıksu içindeki karbonu tek karbon kaynağı olarak kullanamamaktadırlar. Ayrıca arıtılmamış atıksularda 1:10 ve anaerobik olarak arıtılmış sularda 1:16-1:2 oranlarında seyreltme mikrobiyal aktivite için gerekli olmaktadır. Bu tür araştırmalar laboratuvar ölçeğinde kalmış ve endüstriyel uygulamaya geçirilememiştir [Satyawali et al, 2008].

2.2.3. İleri Oksidasyon Arıtım Prosesleri

İleri oksidasyon tekniklerinden ozonlama, elektrooksidasyon, Fenton ve H_2O_2 ile oksidasyon teknikleri ayrı ayrı veya çift olarak melanoidin içeren atıksularda renk giderimi için kullanılan teknikler olup bunlarla ilgili literatür bilgi aşağıda verilmiştir.

Ozonla Arıtım: Sentetik melanoidin $-1^{\circ}C$ derecede 10 – 90 dakika arasında ozonla giderimi araştırılmış ve % 84-97 arasında giderim sonuçları elde edilmiştir [Kim et al., 1985]. Ozon ve klorla kimyasal renk giderimi kromofor grubunun dönüşümü nedeniyle geçici renk giderimine neden olmaktadır. Bu nedenden dolayı tercih edilen bir çözüm değildir [Satyawali and Balakrishnan, 2008].

Bira melas fermantasyon atıksuyunda konvansiyonel arıtım teknikleri sonucunda kalan rengin giderimi için 30 dakika süresince her litre atıksu için 2.3g O_3 /saat hızla ozon verilmiş ve bunun sonucunda % 76'lık renk % 13'lük de KOİ giderimi elde edilmiştir. Araştırmacılar renk giderim verimini arttırmak amacıyla her litre atıksu için 2.3 g/saat ozona ilave olarak atıksuya 2×10^3 M H_2O_2 ilave etmişler ve bunun sonucunda % 89'luk renk giderimi ve % 23'lük KOİ giderimi sağlamışlardır [Coca et al., 2005a].

Hidrojen Peroksitle Arıtım: Hayase et al., (1984) diyaliz olmayan melanoidin hidrojen peroksit kullanarak arıtmaya çalışmış ve melanoidinin renk gideriminde değişen sıcaklık ve pH'a bağlı olarak % 64 ile % 97 arasında verim sağlamışlardır. Aynı çalışmada; melanoidinin hidrojen peroksit ile oksidasyonun eterle çözülmesinde elde edilen kısmın analizinde ana bileşiklerin 2-metil-2,4-pentanediol, N,N-dimetilasetamit, fenol, asetik asit, oksalik asit, metilpropandioik asit, propandioik asit, 2-furan karboksilik asit, butandioik asit, 2-hidroksi propanoik, 2,5-furan dikarboksilik asit ve 5-(hidroksimetil)-2-furan karboksilik asit olduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan su içindeki ana parçalanma ürünü glisin olarak tanımlanmıştır [Hayase et al., 1984].

Anaerobik ve aerobik ön arıtma sonrası kalan rengin giderimi için melanoidin içeren maya atıksuların 600 mg/L H_2O_2 ve 600 mg/L Fe^{+2} kullanılarak Fenton

oksidasyonu ile pH 4 ve 20 dakikalık reaksiyon süresince % 97'lik renk giderimi sağladıklarını raporlamışlardır [Pala and Erden, 2005].

Günlük 4000 m³ atıksu üreten bir maya fabrikası atıksuyunun Fenton oksidasyonu ile giderimi üzerine yapılan çalışmalarda 30 dakikalık reaksiyon süresinde KOİ ve renk giderim verimlerinin sırasıyla % 86 ve % 92 olduğu tespit edilmiştir [Altınbas et al., 2003].

Elektrokimyasal Yöntemlerle Arıtım: Alkol damıtma proses atıksularının elektrooksidasyonunda Grafit, Ti/PbO₂ ve Ti/RuO₂ elektrotlar ile arıtılmış olup, bu elektrotlar ile sırası ile %81, %91 ve %92 KOİ; %96, %99 ve %99.5 renk giderim değerleri elde edilmiştir [Manisankar et al., 2003].

Ayrıca Canizares et al., (2009a,b) sentetik melanoidinin elektrokimyasal oksidasyonda anot olarak iletken elmas ve katot olarak çelik kullanılmış ve akım yoğunluğu uygulamışlardır. Bu çalışmada elektrolit tuz ilavesinin enerji giderlerinin düşürdüğü ve giderim verimini arttırdığı görülmüştür. Ancak yüksek giderim verimlerine rağmen 300 A/m²'lik gibi yüksek akım yoğunluğunda bu verimin elde edilmesi elektrik giderleri açısından önemlidir.

UV/ H₂O₂ - UV/Fenton Prosesleriyle Arıtım: 16 W düşük basınçlı civa buhar lambası ile laboratuvar ölçeğinde yapılan araştırmalarda maya endüstrisi atıksularının renk giderimi araştırılmış olup UV/H₂O₂ ve foto-Fenton prosesleri kullanılmıştır. UV/H₂O₂ prosesi için optimum hidrojen peroksit konsantrasyonunun 5mM ve giderim zamanının pH 3'te 50 dakika olduğu belirlenmiştir. Foto-Fenton proses uygulamalarında 100 mM H₂O₂ , 1 mM Fe(II) ve pH 3'te 10 dakika içinde maksimum renk gideriminin % 96.4 olduğu raporlanmıştır.

Tablo 2.4. Melanoidin ve melanoidin içeren atıksuların arıtım prosesleri (Fiziko-kimyasal Arıtım Prosesleri)

Atıksu Kaynağı	Kullanılan Yöntem	KOI Gid. (%)	Renk Gid. (%)	Kaynak
Alkol damıtma	Koagulasyon	86	89	Navarro et al., 2005
Sentetik melanoidin	Koagulasyon (Polidemir hidroksi sülfat, FeCl ₃ , Fe ₂ (SO ₄) ₃ , Al ₂ (SO ₄) ₃ , CaO, CaCl ₂)	-	97	Migo et al., 1997
Alkol damıtma	Koagulasyon (FeCl ₃ , AlCl ₃ ve polialüminyum klorür (PAC))	72	92	Chaudhari et al., 2007
Sentetik melanoidin	Koagulasyon (Al ₂ (SO ₄).18H ₂ O)	-	75	Dwyer et al., 2009
Sentetik melanoidin	Adsorpsiyon (Aktif karbon ve küspe kütü)	-	90	Simaratanamongkol and Thiravetyan, 2010
Alkol damıtma	Adsorpsiyon	50-95	23-88	Satyawali et al., 2007
Alkol damıtma	Adsorpsiyon (Chitosan)	99	98	Lalov et al., 2001
Alkol damıtma	Adsorpsiyon (Kimyasal olarak modifiye edilmiş küspe)	25-40	50-51	Mane et al., 2006
Alkol damıtma	Adsorpsiyon (Kimyasal olarak modifiye edilmiş küspe)	23	50	Satyawali and Balakrishanan, 2008
Alkol damıtma	Adsorpsiyon (Aktif Karbon (ME))	76	93	Satyawali and Balakrishanan, 2008
Alkol damıtma	Adsorpsiyon (Aktif Karbon (LB))	88	95	Satyawali and Balakrishanan, 2008

Tablo 2.5. Melanoidin ve melanoidin içeren atıksuların arıtım prosesleri (Biyolojik Arıtım Prosesleri)

Atıksu Kaynağı	Kullanılan Yöntem	KOI Gid. (%)	Renk Gid. (%)	Kaynak
Sentetik melanoidin	Mantar (Coriolus sp. No. 20, Sorbose oxidase enzimi ile)	-	80	Watanabe et al., 1982
Alkol damıtma	Mantar (Phanerochaete Chrysosporium)	-	85	Fahy et al., 1997
Alkol damıtma	Mantar (Trametes versicolor)	75	80	Benito et al., 1997
Alkol damıtma	Mantar (Coriolus versicolor)	70	71.5	Kumar et al., 1998
Alkol damıtma	Mantar (Phanerochaete chrysosporium)	73	53.5	Kumar et al., 1998
Sentetik melanoidin	Mantar (Coriolus hirsutus, MiP ile MnP enzimleri ile (H ₂ O ₂ varlığında))	89	-	Miyata et al., 1998; Miyata et al., 2000
Alkol damıtma	Mantar(Coriolus hirsutus F044917)	-	45	Fujita et al., 2000
Alkol damıtma	Mantar(Flavodon flavus, Glikoz oksit enzimi ile)	-	80	Raghukumar and Rivonkar, 2001; Raghukumar et al.,2004
Maya üretim	Anaerobik arıtım(Bakteri)	-	36	Nakajima et al., 1999
Alkol damıtma	Anaerobik arıtım(Mantar)	82	84	Shayegan et al., 2005
Alkol damıtma	Anaerobik arıtım(Bakteri)	51	67	Mohana et al., 2007
Alkol damıtma	Anaerobik arıtım(Bakteri)	46	76	Sirianuntapiboon et al., 2004

Tablo 2.5. Melanoidin ve melanoidin içeren atıksuların arıtım prosesleri (Biyolojik Arıtım Prosesleri devamı...)

Atıksu Kaynağı	Kullanılan Yöntem	KOİ Gid. (%)	Renk Gid. (%)	Kaynak
Şeker üretimi	Aerobik arıtım(Bakteri)	86	76	Chaturvedi et al., 2006
Alkol damıtma	Anaerobik arıtım(Bakteri)	-	75	Kalavathi et al., 2001
Sentetik melanoidin	Aerobik arıtım(Bakteri)	53.9	45.1	Kumar and Chandra , 2006
Alkol damıtma	Anaerobik arıtım(Bakteri)	-	75	Sirianuntapiboon et al., 2004

Tablo 2.6. Melanoidin ve melanoidin içeren atıksuların arıtım prosesleri (İleri Oksidasyon Prosesleri)

Atıksu Kaynağı	Kullanılan Yöntem	KOİ Gid. (%)	Renk Gid. (%)	Kaynak
Sentetik melanoidin	Ozon (O ₃) ile Oksidasyon	-	84-97	Kim et al., 1985
Melas fermentasyon	Ozon (O ₃) ile Oksidasyon	15-25	71-93	Pena et al., 2003
Alkol damıtma	Ozon (O ₃) ile Oksidasyon	37	90	Coca et al., 2005
Sentetik melanoidin	H ₂ O ₂ ile Oksidasyon	-	64-97	Hayase et al., 1984
Likör üretim	Membran Filtrasyonu	-	70	Fujita et al., 2000
Alkol damıtma	Fenton Oksidasyon	88	99	Pala and Erden, 2005
Maya üretim	Fenton Oksidasyon	-	92	Altınbas et al., 2003
Maya üretim	UV/H ₂ O ₂ /Fenton Oksidasyonu	-	96.4	Catalkaya Sengul, 2006
Alkol damıtma	Ozon (O ₃) + H ₂ O ₂ ile Oksidasyon	-	89	Coca et al., 2005
Alkol damıtma	Revers Osmoz	99.9	-	Nataraj et al., 2006
Alkol damıtma	Nanofiltrasyon	97.1	100	Nataraj et al., 2006
Maya Üretim	Micro-ultra-nano filtrasyon	72	89	Mutlu et al., 2002
Maya Üretim	Fotooksidasyon (UV/ H ₂ O ₂ /TiO ₂)	60	-	Can, 2003
Alkol damıtma	Elektrooksidasyon (Grafit, Ti/RuO ₂ , Pb/Ti)	92.1	99.5	Manisankar et al., 2003
Sentetik melanoidin	Elektrooksidasyon(Elmas)	-	90	Canizares et al., 2009
Alkol damıtma	Elektrokoagülasyon, Elektrooksidasyon	92.6	-	Yavuz, 2007

3. ELEKTROKOAGULASYON PROSESİ

EC anotta çözünen metal elektrotların atık su tozlamada kullanıldığı yenilikçi ve sağlam bir arıtma alternatifi olarak karşımıza çıkmaktadır. Koagülasyon için gerekli olan aktif katyonların anotta üretilmesi ve bu üretim esnasında tuzluluğun artmaması EC'nin kimyasal koagülasyona (CC) göre en önemli avantajıdır. EC kirleticilerin sudan uzaklaştırılmasını sağlayan birçok kompleks prosesi kapsar. Bu prosesler aynı zamanda birbirini ile sinerjik etki yaratarak giderim veriminin artmasına neden olur. Literatürde ana giderim mekanizmaları ve reaktör konfigürasyonları ile ilgili oldukça yaygın çalışmalar mevcuttur.

3.1. Elektrokoagülasyon Teorisi

EC karşılıklı yerleştirilen elektrotlara elektrik akımı uygulanması ve bunun sonucunda anottaki elektrotun (çoğunlukla demir veya alüminyum) çözünmesini kapsar. Bu süreçte oluşan iyonlar metal hidroksitleri oluşturur. Oluşan metal hidroksitler atık su içindeki kirleticilerle kompleks oluşturarak ve/veya kirleticileri absorblayarak çöker. Ardında çöken materyal durultma, dekantasyon veya filtrasyon ile sudan uzaklaştırılır.

Su ve atık su içindeki kolloidal dispersiyonlar oldukça küçük boyutlara (1-200 nm) ve hidrasyon (bünyelerinde suyu bulundurma özellikleri) yapısına sahip olup yüzey elektrik yüklerinden dolayı süspansiyon içinde düzensiz olarak bulunmaktadır. Koagülasyon ve flokulasyonun kimyası öncelikli olarak partiküllerin elektriksel yüklerine bağlıdır. Benzer yükler birbirini iterken farklı yükler birbirini çekerler. 0.1 μm 'den daha ince yapıdaki partiküller elektrostatik yüklerinden dolayı (ki çoğunlukla negatif yüke sahiptirler) su veya atık su içinde sürekli hareketlidirler. Bu hareketliliğin nedeni birbirlerini sürekli olarak itmeleridir.

Kolloidler genel olarak hidrofobik ve hidrofilik olmak üzere ikiye ayrılır. Hidrofilikler sahip oldukları düşük negatif yükten dolayı suya karşı yüksek afiniteye

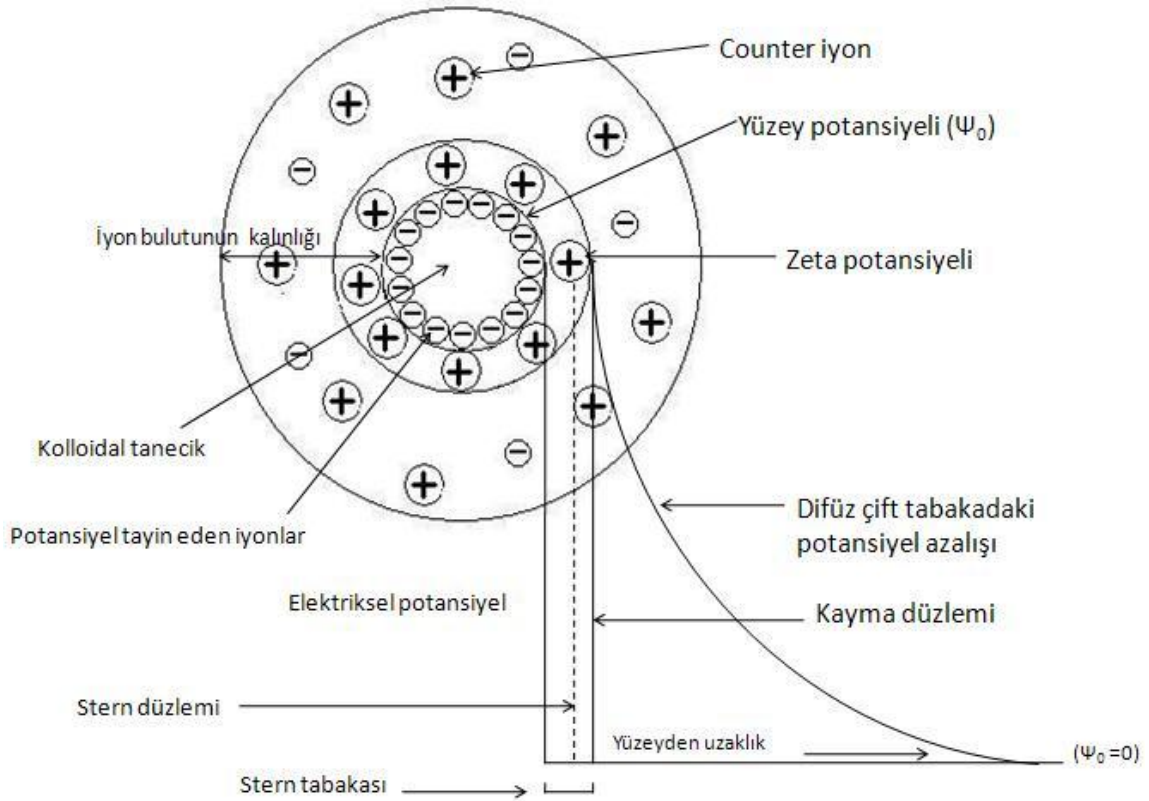
sahiptirler ve su içerisinde bu özelliklerinden dolayı dağılmaya daha meyilli ve stabildirler. Hidrofobik kolloidlerin ise suya karşı afiniteleri yoktur ve genellikle stabiliteleri sahip oldukları pozitif yükten kaynaklanmaktadır. Kolloidal partiküllerin birincil veya yüzey yükleri partiküller içindeki yüklü gruplardan veya yüklü partiküllerin adsorpsiyonundan kaynaklanmaktadır. Yüzey yükünün cinsi (- veya + olması) veya büyüklüğü kolloidlerin karakterinden, ortam pH'ından (genelde düşük pH'larda daha pozitif yükler meydana gelir), iyonik güç ve atık suyun karakteristik özelliğinden ileri gelmektedir. Kolloid yüzeyleri bir ζ -potansiyele (zeta potansiyeli) sahip olup bu potansiyel kayma yüzeyindeki yükün büyüklüğüne eşittir. ζ -potansiyeli elektriksel çift tabaka teoreminden türetilmiş olup hidrofobik kolloidler için gösterimi Şekil 3.1'de verilmiştir. Zeta potansiyeli Smoluchowski elektro kinetik hareketlilik eşitliğinden hesaplanabilir.

$$\mu = \frac{\zeta \varepsilon}{\eta} \quad (3.1)$$

Burada μ elektroforetik hareketlilik, ζ zeta potansiyeli, ε elektriksel geçirgenlik, η su veya atık suyun viskozitesidir. Zeta potansiyeli ayrıca elektrostatik güçler için aşağıdaki eşitlik kullanılarak da hesaplanabilir.

$$\zeta = \frac{4\pi qd}{D} \quad (3.2)$$

q ; alan başına düşen yük, d ; kayma yüzeyini çevreleyen tabakanın kalınlığı, π ; pi sayısı (3.142857) ve D ; sıvının dielektrik sabitidir.



Şekil 3.1. Çift tabaka teoreminin şekilsel gösterimi [Metcalf and Eddy, 1991].

Elektriksel çift tabaka Stern tabakası olarak ta adlandırılan iç bölge ve difuse veya hareketli bölge olan dış bölge olmak üzere iki bölümdür(Şekil 3.1). Stern tabakası yüzeye bağlı olarak oldukça güçlü bağlanmış olan iyonları, dış bölge ise elektrostatik güçlerin ve rastgele termal hareketlerin belirleyici olduğu bir denge halinde olan iyonları içerir. Kolloidin yüzeyindeki potansiyel, artan mesafe ile ters orantılı olarak azalır ve ya çözeltinin yüküne eşit olur. Yüklü çift tabakanın itme güçleri partiküllerin birbirinden uzaklaşmasına ve böylece aglomerasyonun gerçekleşmemesine neden olur. Yüksek zeta potansiyeline sahip olan partiküller oldukça stabildirler.

Zeta potansiyeli kolloidal partikülü çevreleyen elektriksel yük büyüklüğünün bir ölçüsüdür. Zeta potansiyelinin büyüklüğü kolloidal sistemlerin potansiyel stabilitesinin göstergesidir. Eğer zeta potansiyeli büyükse kolloidal partikülün destabilizasyonu için daha fazla koagulant gerekecektir. Eğer bütün partiküller büyük bir negatif veya pozitif yüke sahiplerse birbirlerini oldukça kuvvetli olarak itecek ve dispersiyon dengesi

oluşacaktır. Eğer partiküller düşük zeta potansiyeline sahiplerse partiküllerin bir araya gelmesini engelleyecek güçler olmadığı için dispersiyon dengesizliği vardır. Dengeli ve dengesiz (stabil ve stabil olmayan) sulu çözeltilerin ayırımı genellikle +30 ve -30mV ile sınırlandırılır.

Sulu çözeltilerde pH çözeltinin zeta potansiyelini etkileyen önemli bir faktördür. Çözelti şartları belirtilmeden ifade edilen bir zeta potansiyeli değeri çoğunlukla anlamsızdır. pH'a karşı zeta potansiyeli grafiği çizildiğinde zeta potansiyelinin sıfır olduğu pH değeri izoelektrik nokta olarak adlandırılır ve bu nokta koagülasyon mekanizmasının gerçekleşmesi için oldukça önemlidir. Çünkü bu nokta genellikle kolloidal sistemin en düşük stabiliteye (denge durumuna) sahip olduğu noktadır.

Çift tabakanın kalınlığı çözelti içindeki iyonların konsantrasyonuna bağlı olup ortamın iyonik kuvvetinden hesaplanabilir. Ayrıca iyonların sahip olduğu değerlilikde çift tabakanın kalınlığını etkilemektedir. Al^{3+} gibi bir üç değerlikli iyon Na^{+} gibi bir değerlikli bir iyonla göre çift tabakayı daha fazla sıkıştırır (kalınlığını azaltır). İnorganik iyonlar birkaç yolla yüklü yüzeylerle etkileşime girer; (i) izoelektrik noktanın önemli olmadığı spesifik olmayan iyon adsorpsiyonu (ii) izoelektrik noktanın değerinde değişiklik yapan spesifik iyon adsorpsiyonu. Bir partikül yüzeyindeki spesifik iyon adsorpsiyonu küçük konsantrasyonlarda bile partikül dispersiyonunun zeta potansiyeli üzerine oldukça büyük etkisi vardır. Bazı durumlarda spesifik iyon adsorpsiyonu geri dönüşümlü olarak yüzeyin değişmesine neden olabilmektedir. Suyun içinde bulunan bu iyonlar suyun iletkenliği ile yakından ilgili olduğu için zeta potansiyelini etkileyen diğer bir önemli parametrenin de iletkenlik olduğu söylenebilir.

Schulze 1982 yılında, ilk defa kolloidin yüküne ters yükte bir iyon ilavesinin kolloidal sistemin destabilizasyonuna neden olduğu göstermiştir [Benefield et al., 1982]. Koagülasyon; koagulant adı verilen kimyasal maddelerin su veya atık suya ilave edilerek dispers kolloidal partikülleri destabilize ettiği ve böylelikle agglomerasyonun (yığılma) gerçekleştiği prosestir. Koagülasyon prosesi *Moringa oleifera* gibi bitkiler kullanılarak da başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir [Kasser et al., 1990; Ogutveren et

al., 1992; Ndabigengesere et al.,1995; Mohammed, 2001; Bhuptawat and Chaudhari, 2003]. Koagulasyon amaçları; (i) kolloidal ve askıda partiküllerin destabilizasyonunu sağlayarak filtrasyon veya sedimantasyon ile giderimini sağlamak (ii) PO_4^{3-} , renk, doğal organik materyal (DOM-NOM) gibi çözünmüş maddeleri çöktürmektir. Koagulasyon prosesi birkaç basamak reaksiyon içerir; (i) çok değerlikli metal iyonlarının hidrolizi (ii) kolloidal partiküllerin destabilizasyonu (zeta potansiyelinin azalması) için katı-çözelti ara-yüzeyinde hidroliz türlerinin adsorpsiyonu (iii) partiküller arası köprü ile destabilize olmuş partiküllerin agregasyonu (yığınlaşması) (iv) van der Waals güçleri ve partikül taşınımı ile destabilize olmuş partiküllerin agregasyonu (v) proseste flok ajanslarının oluşması ve son olarak da (vi) metal hidroksitlerin çökmesidir [Stumm and O'Melia, 1968].

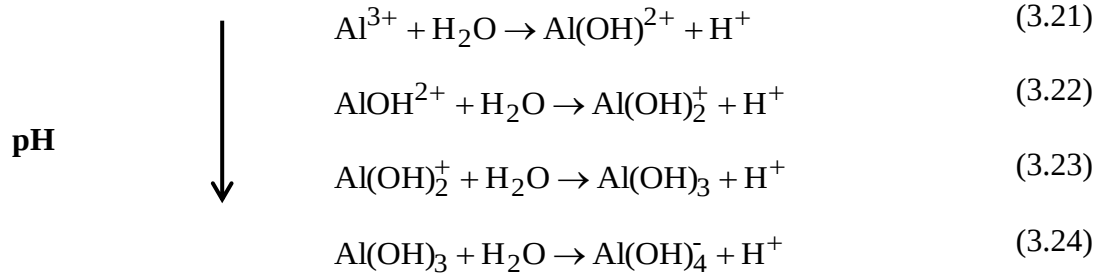
3.2. EC Mekanizması

EC'de levha, küre şeklinde akışkan yataklar, kablo ağlar, tüpler, çubuklar gibi değişik geometrilere sahip anot ve katotlarda elektrik akımı geçirilir ve bunun sonucunda anotta çözünme olur. Bu iyonlar daha sonra metal hidroksitleri oluşturarak kirleticilerle kompleks ve/veya adsorpsiyon yaparak su/atık suda çökerler. Kirleticiler çoğunlukla Tablo 3.1.'deki eşitliklere uygun bir biçimde elektrostatik çekim ve yüzeyde kompleks oluşturma ile uzaklaştırılırlar.

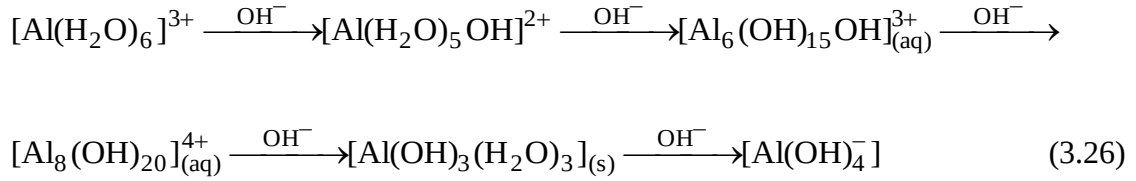
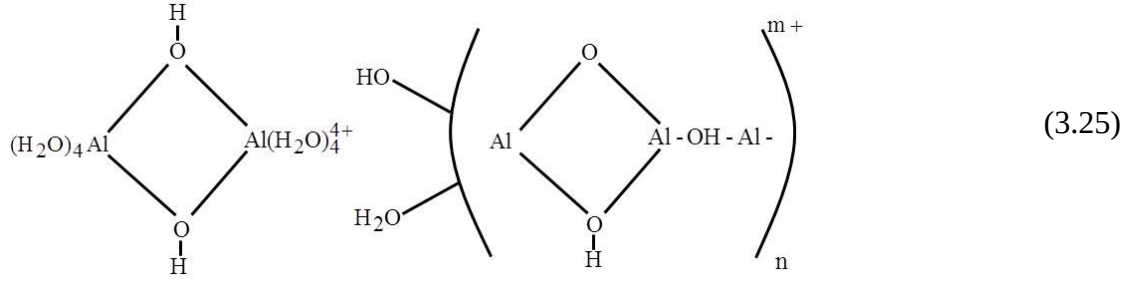
Tablo 3.1. EC süresince elektrot türüne bağlı olarak gerçekleşen reaksiyonlar [Etiegni et al., 2010].

Demir Elektrotlar İle		
Asidik Ortam	Anot:	
	$\text{Fe(s)} \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	(3.3)
	$4\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 10\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 4\text{Fe(OH)}_3(\text{s}) + 8\text{H}^{+}(\text{aq})$	(3.4)
	Katot:	
	$2\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	(3.5)
	Toplam;	
	$4\text{Fe(s)} + 10\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 4\text{Fe(OH)}_3(\text{s}) + 4\text{H}_2(\text{g})$	(3.6)
Bazik Ortam	Anot;	
	$\text{Fe(s)} \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	(3.7)
	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^{-}(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe(OH)}_2(\text{s})$	(3.8)
	Katot;	
	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^{-}(\text{aq})$	(3.9)
	Toplam;	
	$\text{Fe(s)} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe(OH)}_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$	(3.10)
	$\text{Flok} + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Yüzen floklar}$	(3.11)
Alüminyum Elektrotlar İle		
Asidik Ortam	Anot:	
	$\text{Al(s)} \rightarrow \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^{-}$	(3.12)
	$2\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Al(OH)}_3(\text{s}) + 2\text{H}^{+}(\text{aq})$	(3.13)
	Katot:	
	$2\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	(3.14)
	Toplam;	
	$4\text{Al(s)} + 4\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Al(OH)}_3(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g})$	(3.15)
Alkali ortam	Anot;	
	$\text{Al(s)} \rightarrow \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^{-}$	(3.16)
	$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{OH}^{-}(\text{aq}) \rightarrow \text{Al(OH)}_3(\text{s})$	(3.17)
	Katot;	
	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^{-}(\text{aq})$	(3.18)
	Toplam;	
	$2\text{Al(s)} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al(OH)}_3(\text{s}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g})$	(3.19)
	$\text{Flok} + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Yüzen floklar}$	(3.20)

Kasyonlar suda hidrolize olarak hidroksitleri oluştururlar. Aşağıdaki eşitlikler alüminyum için söz konusu hidroksitlerin oluşumunu göstermektedir.

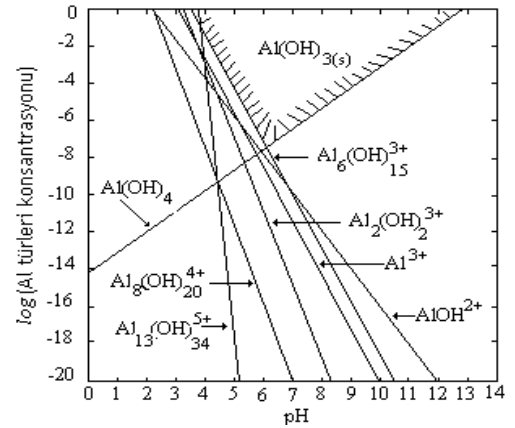


Alüminyum elektrotlar ile EC: EC'de çok sık kullanılan alüminyum elektrotların sulu ortamda oluşturacağı Al kompleksleri önemlidir. Sulu ortamda Al^{3+} 'ün oluşturduğı hidroksil kompleksleri ve bu komplekslerin oluşum sabitleri Şekil 3.2 'de verilmiştir. Şekil 3.2 içindeki tabloda gösterilen reaksiyonlardan da görüleceğı gibi sudaki hidroksil iyonları elektrotlarda çözünmüş olan Al^{3+} iyonları ile birleşerek ortamın pH değerine göre komplekslerin oluşumuna yol açacaktır [Benefield et al., 1982; Metcalf and Eddy, 1991]. Alüminyum anodun elektrolitik çözeltideki ürünleri düşük pH da katyonik tek moleküllü Al^{3+} ve $Al(OH)_2^+$ gibi türlerdir ki bunlar uygun pH değerlerinde önce $Al(OH)_3$ 'e ve sonuçta $Al_n(OH)_2^+$ 'e polimerleşirler [Holt et al., 2002]. EC'de Al elektrotlar kullanıldığında gerçekleşen reaksiyonlar Tablo 3.1.'de özetlenmiştir. Bununla birlikte sulu ortamın pH değerine bağlı olarak $Al(OH)^{2+}$, $Al_2(OH)_2^{4+}$ ve $Al(OH)_4^-$ gibi diğer iyonik türler sistemde mevcut olabilir. Örneğin, dimetrik ve polimerik Al^{3+} hidroksi komplekslerinin yapısı (3.25) no'lu eşitlikte gösterilmiştir [Gurses et al., 2002; Mollah et al., 2001; Rebhun ve Lurie, 1993].



$[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ monomerik ve $[\text{Al}_6(\text{OH})_{15}]^{3+}$, $[\text{Al}_7(\text{OH})_{17}]^{4+}$, $[\text{Al}_8(\text{OH})_{20}]^{4+}$, $[\text{Al}_{13}(\text{O}_4(\text{OH})_{12})]^{7+}$, $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}]^{5+}$ polimerik Al türleri oluşmaktadır.

Reaksiyon	$\log K$
$\text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	-5.02
$2\text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$	-6.27
$6\text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+} + 15\text{H}^+$	-47.00
$8\text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+} + 20\text{H}^+$	-68.70
$13\text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+} + 34\text{H}^+$	-97.39
$\text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$	-23.57
$\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\text{OH}^-_{(\text{aq})}$	32.34



Şekil 3.2. Sulu ortamda oluşan alüminyum kompleksleri ve pH ilişkisi [Metcalf and Eddy, 1991].

Demir elektrotlar ile EC: EC'de Fe elektrotlar kullanıldığında gerçekleşen reaksiyonlar Tablo 3.1.'de özetlenmiştir. Demir anodun elektrolitik çözeltideki ürünleri

düşük pH da anyonik $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ gibi türlerdir ki bunlar uygun pH değerlerinde önce $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'e, sonuçta $\text{Fe}_n(\text{OH})_{2n-3}$ 'e polimerleşirler.

Elektrostatik kompleksleşme ve takip eden koagülasyon yoluyla atık sudan kirleticileri ayıran $\text{Fe}(\text{OH})_{n(s)}$ akıntıda jelatinimsi bir süspansiyon oluşturur. Yüzey kompleksleşme modunda kirletici $\text{Fe}(\text{OH})_{n(s)}$ 'a kimyasal olarak bağlanan bir ligand gibi davranır.

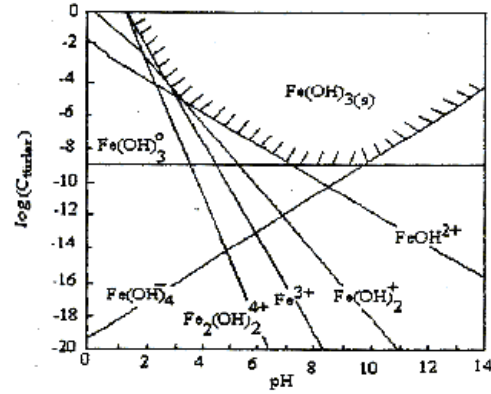


Aynı zamanda Fe^{3+} katyonlarının ön hidrolizi su arıtımı için reaktif halkaların teşkiline sebep olur. Bu oksî-hidroksi demir katyonları için yapısal modeller literatürde ifade edilmiştir [Mollah et al., 2001].

Redoks reaksiyonu ile üretilen H_2 , flotasyon yoluyla, çözünmüş veya askıdaki maddeleri giderebilir. Fe^{3+} iyonları çözeltinin pH sına bağlı olarak hidrasyon geçirebilirler ve $\text{Fe}(\text{OH})_3$ türleri asidik koşullar altında bulunurlar. Fe elektrotlar ile ilgili proses basamakları Tablo 3.1.'de gösterilmiştir. Alkali koşullar altında ayrıca $\text{Fe}(\text{OH})_6^+$ ve $\text{Fe}(\text{OH})_4^+$ iyonları da vardır. Hem anyonik hem de katyonik türlerin çözünen anot olarak demir plaka/çubuk kullanarak elektrokoagülasyonu oldukça kolay anlaşılır uygulamalardır. Fe^{3+} iyonlarının su arıtımında flokulasyon kimyasalı olarak avantajı alüminyuma göre toksik etkisinin olmamasıdır. EC 'da çok sık kullanılan çözünen Fe elektrotların sulu ortamda oluşturacağı Fe-hidroksi kompleksleri önemlidir. $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4]^{2+}$ ve sonuçta ise $\text{Fe}(\text{OH})_3$ veya $\text{Fe}(\text{OH})_2$ oluşacaktır. Sulu ortamda Fe^{3+} 'in oluşturduğu hidroksil kompleksleri ve bu komplekslerin oluşum sabitleri Şekil 3.3 'de verilmiştir [Benefield et

al., 1982; Metcalf and Eddy, 1991]. Şekilden hidroksil iyonları elektrotlardan çözünmüş olan Fe^{3+} iyonları ile birleşerek ortamın pH değerine göre Fe-hidroksi komplekslerinin oluştuğu görülmektedir [Benefield et al., 1982].

Reaksiyon	$\log K$
$\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	-3.00
$\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-6.40
$2\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$	-3.10
$\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3^0 + 3\text{H}^+$	-13.10
$\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$	-23.50
$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$	-8.30
$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2^0 + 2\text{H}^+$	-17.20
$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	-32.00
$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+$	-46.40



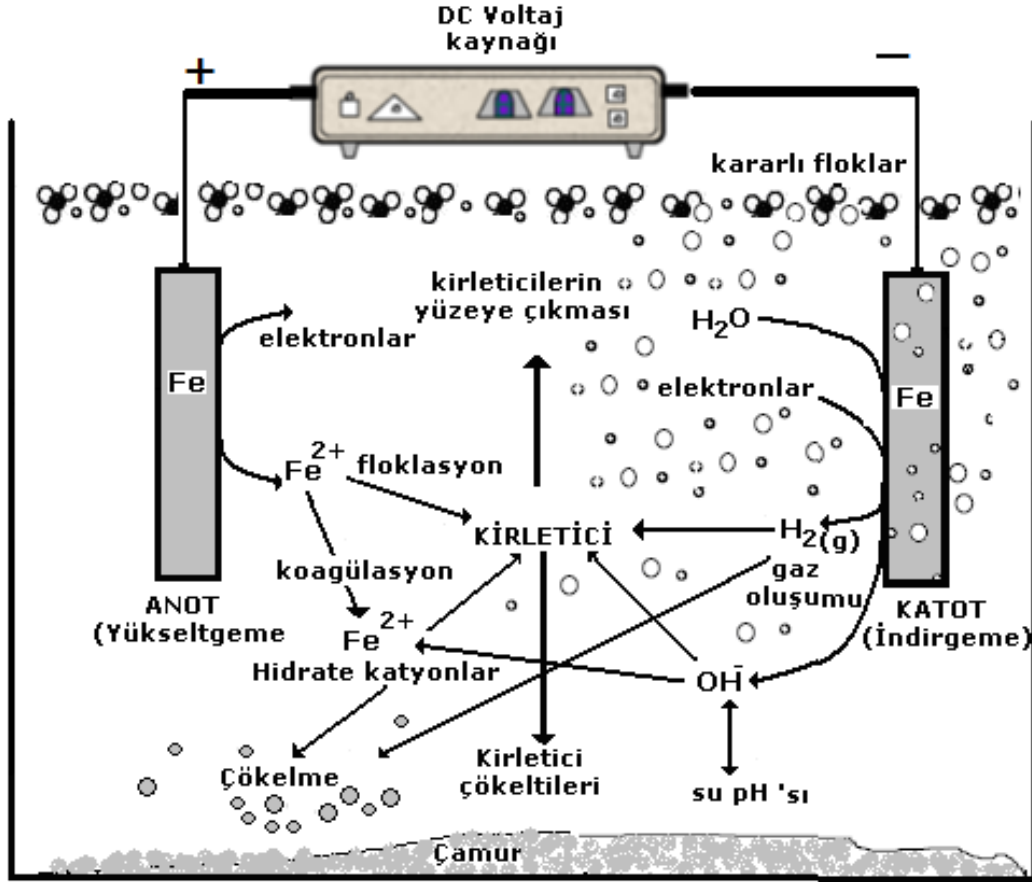
Şekil 3.3. Sulu ortamda Fe^{3+} ve Fe^{2+} 'nin oluşturduğu kompleksler ve pH ilişkisi [Metcalf and Eddy, 1991].

EC'nin tüm mekanizması eş zamanlı veya birbirini sinerjik şekilde etkileyen seri reaksiyonları içermektedir. Ana giderim mekanizması reaksiyonların ilerleyişi gibi dinamik prosesler süresince değişebilmektedir ve hemen hemen tamamen işletme ve çevresel parametreler ile atık tipine bağlı olarak değişimler kaymaktadır. Çok değerlikli katyonlar, çok değerlikli polihidroksit komplekslerinin oluşması ile kolloidal partikülleri destabilize etmektedir. Bu kompleksler yüksek adsorpsiyon özelliklerine sahip olup bu özellikleri sayesinde kirleticilerle yığın(agregatlar) oluştururlar. Kirleticiler muhtemelen demir veya alüminyum iyonları ile bağlanan ligandlar gibi rol oynamaktadır ve bunun sonucunda da amorf polimerik kompleksler (hidro-kompleksler) oluşmaktadır. Yüksek spesifik yüzey alanına sahip bu bileşikler oldukça aktif olup kirleticilerin koagülasyon ve adsorpsiyonunu mümkün kılarlar [Rajeshwar and Ibanez 1997; Scott, 1995]. Çok

değerlikli katyonların oluşmasına paralel olarak yukarıda da bahsedildiği gibi EC süresince oksijen ve hidrojen olan hidroliz gazları da üretilir.

Oluşan hidrojen gazı karıştırıcı ve flokulasyon amaçlı rol oynar. Floklar oluştuğunda elektrolitik gazlar ile bağlanarak flokların batmasını engeller ve bu sayede flotasyona neden olur. Bu durumda su yüzeyinde flok-köpük tabakasının oluşmasını sağlayarak kirleticilerin giderimini sağlar. Ağır olan diğer floklar ise reaktör tabanına çöker. Türlerin solüsyon içerisinde etkileşime girebileceği birçok yol olup bunlar aşağıda özetlenmiştir;

- a) Zıt yüklü elektrotların birbirine doğru hareketi ve yük nötralizasyonu sayesinde aggregasyon.
- b) Katyon veya hidroksil iyonlar (OH^-) kirleticilerle bir yığın oluştururlar. Bu yığınlar yüksek adsorpsiyon özelliğine sahiptirler ve böylece kirleticilere tutunurlar (köprü koagülasyon).
- c) Hidroksitler kafes şeklinde yapılar oluştururlar ve bu yapılar atık suyu süpürürler (sweep koagülasyon).
- d) Kirleticilerin daha az toksik türlere oksitlenmesi
- e) Kirleticileri oluşan gaz baloncuklar ile elektroflotasyon ve adezyonla giderimi (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. EC prosesinin şematik gösterimi [Mollah et al., 2004a].

3.3. Faraday Kanunu ve EC’de Akım Teknolojisi

Elektrokimyasal proseslerde kullanılan temel kanun Faraday Kanunu ve akım verim eşitlikleridir. Bir elektrokimyasal hücreden geçen akımın miktarı q ve akım şiddeti I ile t zamanı arasındaki ilişki [Pletcher and Walsh, 1990; Scott, 1995];

$$q = \int (I dt) \quad (3.30)$$

(3.30) reaksiyonu ile tanımlanır. Yukarıdaki eşitlikte çözünen metalin mol miktarı Faraday kanunu ile ifade edilirse [Pletcher and Walsh, 1990; Scott, 1995];

$$m = \frac{q}{n F} = \frac{I t}{n F} \quad (3.31)$$

şeklinde yazılır. Bu eşitlikte; m : çözünen metalin mol miktarı, n : çözünen metalin tesir değeri (Al için 3 ve Fe için 2), F : Faraday sabiti ve 96485 C/mol değerine eşittir. Bu proseslerde her bir elektrotta bir veya birden fazla reaksiyon eşzamanlı olarak gerçekleşir. Bu reaksiyonlar akım verimi ile ilişkili olup, elektrokimyasal sistemin verimini ölçmedeki en önemli kriterdir. Bir elektrokimyasal sistemde; Faraday değerindeki kayıp veya akım verimi CE ile ifade edilirse; akım verimi yük geçişine bağlı olarak tanımlanır [Scott, 1995; Pletcher and Walsh, 1990]:

$$CE = \frac{q_p}{q_T} \quad (3.32)$$

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

$$CE = \frac{m_{act}}{m} \quad (3.33)$$

şeklinde ifade edilir. (3.31) eşitliği (3.33) eşitliğinde yerine yazılırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$CE = \frac{m_{act} n F}{q} \quad (3.34)$$

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

$$I = \sum I_j \quad (3.35)$$

olacaktır. Elektrokimyasal proseste herhangi bir anda akım verimi, akıma bağlı olarak aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$CE = \frac{I_j}{I} \quad (3.36)$$

EC'de koagülasyonun yanı sıra elektroflotasyon, elektrooksidasyon ve adsorpsiyon mekanizmaları da gerçekleşebilmektedir. Bu mekanizmaların hepsi akım yüküne oldukça bağlıdır. Elektrik yükünün (Q_e) kesikli bir EC prosesinde atık sudan kirleticilerin giderimi üzerine etkisi aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$Q_e = \frac{nIt}{V} \quad (3.37)$$

Bu ifadede, n ; hücre sayısı, V ; EC reaktördeki atık su hacmi (L veya m^3) ve Q_e (Faraday/L veya m^3) akım yüküdür. Hem anotlardan Al veya Fe çözünmesi ve hem de katotlardan H_2 gazının oluşan miktarı Q_e ile orantılıdır. Sürekli sistemde akış hızı Q_L dikkate alınarak yukarıdaki eşitlik aşağıdaki şekilde yazılır:

$$Q_e = \frac{nI}{Q_L} \quad (3.38)$$

Genellikle Q_L 'nin artmasıyla Q_e azalacağı için kirleticilerin giderim verimi Q_L artışı ile azalacaktır. Akım yükünün artışı ile elektrolitik oksidasyon, çözünen anot miktarının artışı ve adsorpsiyon ile daha yüksek kirletici giderim verimi elde edilebilir, fakat elektroliz veya EC prosesinin voltajı hızlı bir şekilde artacağından elektrik tüketimi yani enerji maliyeti artacaktır. Bundan dolayı EC prosesinde optimum bir akım yükünün belirlenmesi gerekir.

3.4. EC'yi Etkileyen Faktörler

3.4.1. EC Üzerine İletkenlik (Elektrolit) Konsantrasyonunun Etkisi

Arıtmada çözeltinin iletkenliği elektrokimyasal prosesler için önemli bir faktördür. Çünkü böyle prosesler elektrot yüzeyinden çözeltiliye ve çözelti içinde heterojen iyon transfer reaksiyonlarına dayanmaktadır [Ogutveren et al., 1992]. Elektrolit konsantrasyonunun artmasıyla atık su iletkenliğinin değişimi EC prosesinde enerji tüketimini etkileyecektir. EC prosesinin voltajı ve enerji tüketimi iletkenlik ile değişir. Atık su iletkenliği (mS/cm veya μ S/cm) arttıkça EC prosesinde elektrotlar arası potansiyel (V) ve enerji tüketimi azalır. EC prosesinde atık suyun iletkenliği belli bir değerde ohmic direnci sınırlamak için yeterli olması gerekir.

EC ile restoran atık sularına NaCl ilave edilerek iletkenlik 443-2850 μ S/cm arasında değiştirilerek artırılmış olup, KOİ (>%85) ve yağ-gres (>%99) giderim veriminin iletkenlik artışıyla değişmediği saptanmıştır [Chen et al., 2000].

Reaktif Red RB 133 tekstil boyasının EC çalışmalarında çözelti iletkenliğinin 250-2500 μ S/cm aralığındaki artışla birlikte renk giderme veriminde düşüş, 2500 μ S/cm 'nin üstündeki iletkenlik değerlerde bu düşüşün bir dengeye vardığı ve iletkenlik artışıyla elektrotlar arası potansiyelin düştüğü ifade edilmiştir [Can, 2003]. İletkenlik 250 'den 4000 μ S/cm 'e artarken elektrotlar arası potansiyelin 31.9 'dan 3.4 V 'a azaldığı ve bunun sonucu anotik oksidasyonun azaldığı ve renk giderme veriminin düşmesine neden olduğu gözlenmiştir. İletkenlik artışıyla tekstil atık sularından renk ve organik bileşiklerin giderimin de elektrokimyasal oksidasyon önemli bir rol oynadığı bilinmekte olup, EC prosesinde anotta kısmen elektrokimyasal oksidasyonun gerçekleştiği ifade edilmektedir [Scott, 1995; Lin ve Peng, 1994].

3.4.2. EC Üzerine Akım Yoğunluğunun Etkisi

EC prosesinde çözünen metal miktarı (koagulant miktarı), EC'nin arıtım verimini etkileyecek gaz kabarcıklarının (H_2) oluşum hızı, flokların boyut ve büyüklüğü akım yoğunluğuna bağlıdır. Akım yoğunluğunun artması gaz kabarcıklarının (bubbles) yoğunluğunu artırır iken onların boyutunun azaltmasına neden olmakta; sonuçta yukarı doğru daha büyük akış ve kirleticilerin daha hızlı giderimi ve çamur flotasyonu gözlenmektedir [Khosla et al., 1991].

Akım yoğunluğunun birimi aktif elektrot yüzey alanı başına (m^2 veya cm^2) uygulanan veya kullanılan Amper (A) veya mili amper (mA) olarak akımdır. Faraday kanununa göre Al anot elektrot tüketim hızı akım (uygulanan potansiyel) ve EC süresi ile doğru orantılıdır. Bu eşitlikten akım yoğunluğu arttıkça çözünen anot miktarının artacağı ve yüksek akım yoğunluklarında önemli miktarda anot metalinin çözünerek bunun atık sudan giderilen kirleticilerin miktarını artıracak açıktır. Sonuçta bir optimum akım yoğunluğu elde edilecektir. Belirli bir akım yoğunluğundan (optimum akım yoğunluğu) sonra atık sudan kirleticilerin giderim verimi çok fazla değişmeyecektir. EC prosesinde EC reaktöründeki atık suyun veya çözeltinin ısınması gibi olumsuz etkilerin ortaya çıkmasını önlemenin yanı sıra aşırı O_2 oluşumundan kaçınmak için limit değerde bir akım yoğunluğu tavsiye edilir. Yüksek akım yoğunluklarında hızlı bir şekilde anot çözünerek çözeltiye alüminyum iyonları verecektir, ekivalent elektrot başına hesaplanan giderim veriminin azaldığı görülecektir. Flotasyon ile atık sudan $Al(OH)_3$ 'ün daha hızlı giderimi koagulant ve kirletici arasındaki olası çarpışmada bir azalmaya neden olacaktır [Holt et al., 2002].

3.4.3. EC Proseste Elektrot Türünün ve Polarizasyon Etkileri

EC'de en yaygın olarak Fe ve Al elektrotlar kullanılmaktadır. Al elektrotlar atık sulardan renk gideriminde Fe elektrotlardan daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür [Adhoum and Monser, 2004]. EC prosesinde anot olarak Fe elektrotlar kullanıldığında ilk olarak arıtım çıkışı yeşilimsi ve daha sonra sarı-kahverengimsi görünür. Bu EC

esnasında oluşan Fe^{2+} ve Fe^{3+} türlerinden kaynaklanmakta olup, demir türlerin aşırı oluşumu ve sarı-kahverengimsi bir özellik gösterecektir. Fe elektrotların elektrolizinde oluşan en yaygın iyon Fe^{2+} 'dir. Asitik ve nötr koşullarda sudaki O_2 ile Fe^{3+} iyonları kolaylıkla oksitlenir. Fe^{3+} sarımsı küçük $\text{Fe}(\text{OH})_3$ partikülleri şeklinde ve çökmesi zordur [Koby et al., 2003, Koby et al., 2005, Koby et al., 2008]. Ayrıca atık su içinde çözünür organik bileşiklerin çözünen Fe iyonları arasında kompleks reaksiyonlarda renk oluşumuna neden olabilir. EC prosesinde açık elektrolitik devredeki Fe elektrotlar korozyona uğramaktadır.

EC prosesi ile atık su arıtımında elektrot polarizasyonu önemlidir. Elektrot polaritesinde düzenli bir değişimi (her iki saatte bir), elektrotların homojen olarak çözünme ve korozyonu ve metal içeren katıların metal (elektrot) yüzeylerinin kirlenmesinin sınırlandırılmasına imkân sağlamaktadır.

3.5. Literatürde EC ile Yapılan Çalışmalar

Özellikle son 25 yıldır EC prosesi sahip olduğu avantajları nedeniyle doğal ve sentetik atıksuların arıtımında oldukça büyük miktarda literatür çalışmasına konu olmuştur. Ayrıca literatürde yapılan çalışmaların özetlendiği ve incelendiği oldukça iyi hazırlanmış derlemelerde mevcuttur. Bu çalışmalardan da görülebileceği gibi EC prosesi yüksek giderim verimleri nedeniyle önemli bir alternatif atıksu arıtma prosesi olarak göze çarpmaktadır. Tablo 3.2'de EC arıtım prosesi kullanılarak yapılan deneysel çalışmalardan renk içeren atıksular ile evsel ve endüstriyel atıksular ile ilgili çalışmaların bir bölümüne yer verilmiştir.

Tablo 3.2. EC arıtım prosesi kullanılarak yapılan deneysel çalışmalar

Referans	Kirletic	Elektrot	Arıtım Verimi (%)	Reaktör Tipi
Renk				
Ogutveren et al., (1992)	Boya	Grafit çubuk- Bipolar	98 - 100	Kesikli
Lin and Peng, (1994)	Tekstil atık suyu - boya	Fe- Monopolar	50 - 61	Kesikli ve Sürekli
Ibanez et al., (1998)	Boya	Fe/Çelik	-	10 mL'lik beher
Gurses et al., (2002)	Boya	Fe ve Al levha ve silindirik Grafit	85 - 99	Kesikli
Kim et al., (2002)	Boya	Al, Fe ve Paslanmaz Çelik -Monopolar	95 - 99.6	Sürekli
Can et al., (2003)	Boya	Al/Al- Monopolar	70 - 92.5	Kesikli
Daneshvar et al., (2004)	Boya	Fe (ST 37-2) ve çelik (grade 304)- Monopolar	32 - 95	Kesikli
Mollah et al., (2004b)	Boya	Karbon levha - Bipolar	97 - 99	Sürekli
Bayramoglu et al., (2004)	Tekstil atık suyu-Boya- ve Çiğ	Al/Fe- Monopolar	85 - 99	Kesikli
Fan et al., (2004)	Boya	Grafit levha- Bipolar	90 - 96	Sürekli
Kobya et al., (2005)	Boya	Al/Al –Monopolar	60 - 95	Kesikli
Golder et al., (2005)	Boya, KOİ	Çelik	Boya 80 - 99, COD 74 - 89	Kesikli
Can et al., (2006)	Tekstil atık suyu- Boya	Al/Al- Monopolar	70 - 80	Kesikli

Tablo 3.2. EC arıtım prosesi kullanılarak yapılan deneysel çalışmalar

Referans	Kirlenici	Elektrot	Arıtım Verimi (%)	Reaktör Tipi
Evsel ve Endüstriyel Atık Sular				
Novikova et al., (1982)	Deterjanlar	Fe Elektrot	65 - 78	Sürekli
Grechko et al., (1982)	Pestisitler	Al/Al	-	Sürekli
Vik et al., (1984)	Sucul humus, TOC	Al/Al Monopolar	40 - 70	Sürekli
Pouet and Persin, (1992)	Kanalizasyon atık suyu:	Al/Al	69 - 77	Sürekli
Pouet and Grasmick, (1995)	Belediye atık suyu: KOİ	Al/Al	70 - 80	Sürekli
Baklan and Kolesnikova, (1996)	Organik bileşikler	Fe ve Al	65 - 90	Kesikli
Hernlem and Tsai, (2000)	E- coli	Sanilek	-	Sürekli
Phutdhawong et al., (2000)	Fenolik bileşikler	Al	60 - 92	Kesikli
Shin et al., (2001)	Alkol Damıtma atık suyu	Al/Al- Monopolar	SS; 90, BOİ; 41	Kesikli
Larue et al., (2003)	Lateks partikül	Fe elektrot	-	Kesikli
Jiang et al., (2002a)	DOC, renk	Al/Al Monopolar	DOC; 51, Renk; 70	Sürekli
Kobya et al., (2003)	Tekstil atık suyu KOİ	Fe/Al- Monopolar	90 – 99.5	Kesikli
Ge et al., (2004)	KOİ, SS Çamaşırhane atık suyu	Al/titanyum- Bipolar	70 - 90	Sürekli
Kobya et al., (2005)	KOİ	Al ve Fe- Monopolar	65 - 93	Kesikli
Hutnan et al., (2005)	Belediye atık suyu-KOİ	Fe/Al elektrot-Monopolar	50 - 80	Sürekli
Zhu et al., (2005)	Virtüs	Fe/Çelik elektrot	99.99	Kesikli

3.5.1. Elektrokimyasal Metotlarla Melanoidin ve Melanoidin İçeren Atık Sularının Giderimi

Alkol damıtma proses atıksularının elektrooksidasyonunda Grafit, Ti/PbO₂ ve Ti/RuO₂ elektrotlar ile arıtılmış olup, bu elektrotlar ile sırası ile %81, %91 ve %92 KOİ; %96, %99 ve %99.5 renk giderim değerleri elde edilmiştir [Manisankar et al., 2003].

Ayrıca Canizares et al., (2009a,b) sentetik melanoidinin elektrokimyasal oksidasyonda anot olarak iletken elmas ve katot olarak çelik kullanılmış ve 300 A/m²'lik akım yoğunluğu uygulamışlardır. Bu çalışmada elektrolit tuz ilavesinin enerji giderlerinin düşürdüğü ve giderim verimini arttırdığı görülmüştür. Ancak yüksek giderim verimlerine rağmen 300 A/m² gibi yüksek akım yoğunluğunda bu verimin elde edilmesi elektrik giderleri açısından önemlidir.

Koby et al., (2008) doğal melanoidin içeren maya endüstrisi atıksularının EC ile arıtımında KOİ, TOK ve bulanıklık giderim verimlerini incelemişlerdir. Bu amaçla, monopolar paralel bağlı alüminyum elektrotların kullanıldığı bir elektrokimyasal reaktör tasarlanmıştır. KOİ, TOK ve bulanıklık giderimi üzerine pH, akım yorgunluğu ve zaman parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda, elektrokoagülasyon ile %66.4 KOİ; %40.8 TOK; %86.5 bulanıklık giderimleri sağlayan optimum şartlar; 100 A/m² akım yoğunluğu, 40 dakikalık deney süresi ve pH:6.5 olarak belirlenmiştir.

4. MATERİYAL VE METOT

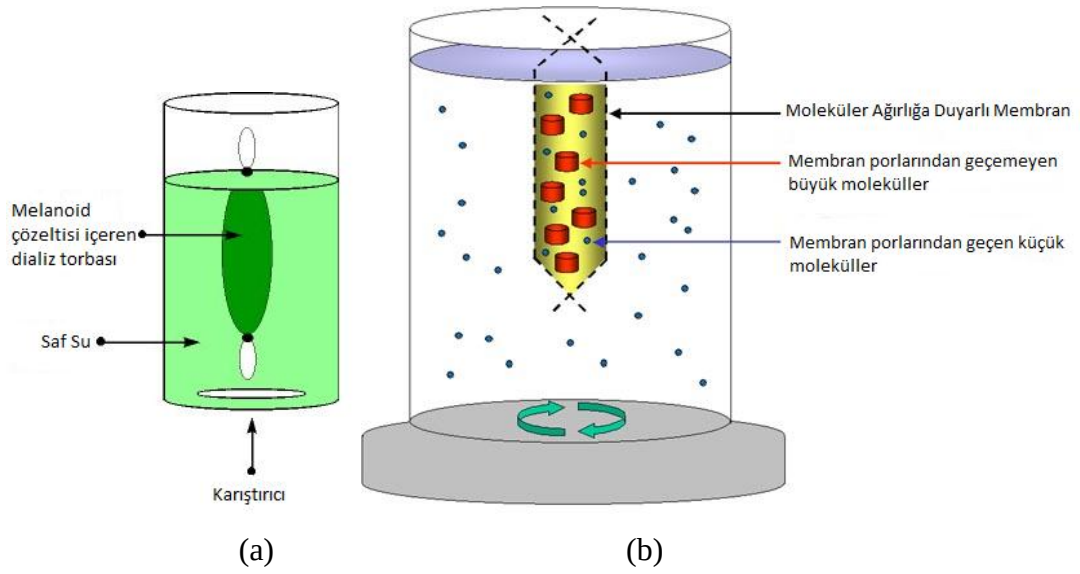
4.1. Kullanılan Atıksular ve Özellikleri

Bu çalışma kapsamında diyaliz olmayan sentetik melanoidin içeren atıksular, doğal melanoidin içeren maya endüstrisi atıksuları (MEAS) ve biyolojik olarak arıtıma tabi tutulmuş maya endüstrisi atıksularında melanoidinin EC ile giderimi üzerine çalışılmıştır. Aşağıda alt başlıklar halinde söz konusu atıksuların elde edilme metotları anlatılmaktadır.

4.1.1. Sentetik Melanoidin İçeren Sular

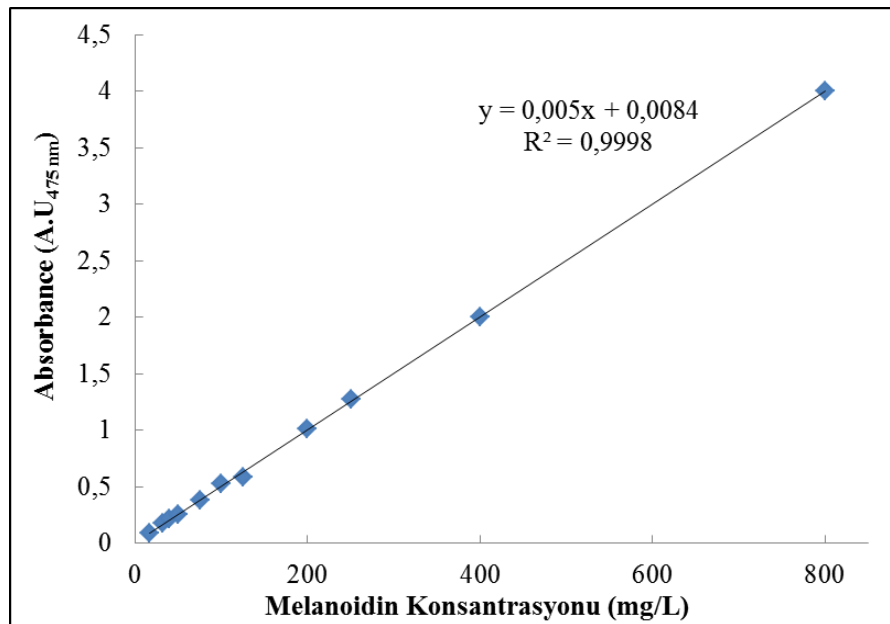
Diyaliz olmayan sentetik melanoidinin elde edilmesinde literatürde birkaç metot bulunmaktadır. Ancak bunlardan molekül ağırlığına (MW) göre en kesin ayırmayı ve yüksek miktarda melanoidin üretimini sağladığı için aşağıdaki tarif edilen metot seçilmiştir.

1 mol glikoz, 1 mol glisin ve 0.5 mol NaCO_3 bir litre suda çözülür ve çözelti 3 saat boyunca 121°C 'de otoklavda ağzı hava almaya müsait bir şekilde bekletilir. 3 saat sonunda oluşan kahverengi çözelti 10kDa MWCO (molecular weight cut-off) sahip membrana yerleştirilerek membranın ağzı, membran aparatı ile sıkıca kapatılır (Şekil 4.1.a). Bu çalışmada Cellu Sep marka H1 model (1-1050-25) membran kullanılmıştır. Daha sonra melanoidin içeren çözelti 2 hafta boyunca saf suya karşı diyaliz edilir [Dahiya et al., 2001]. Bu esnada molekül ağırlığı 10 kDa'dan küçük olan maddeler Şekil 4.1.b'de görüldüğü gibi saf suya geçer. 2 hafta sonunda membranda kalan kısım yani diyaliz olmayan kısım düşük sıcaklıkta (60°C) kurutulur ve toz haline getirilir.



Şekil 4.1. Membran ile diyaliz olmayan sentetik melanoidin elde edilmesini gösteren şema.

Toz halindeki madde dietil eter ile düşük moleküllü maddelerin giderimi için Soxhlet ekstraktöründe ekstrakte edilir [Ohmomo et al., 1985; Hayase et al., 1984]. Oluşturulan melanoidinden distile su ile hazırlanan 100 mg/L'lik sentetik melanoidin çözeltisinin özellikleri pH: 6.2, iletkenlik: 16 $\mu\text{S}/\text{cm}$, KOİ: 112 mg/L ve absorbansı 0.500 AU_{475nm}'dir. Hazırlanan sentetik melanoidin çözeltisinin konsantrasyona karşı absorbans grafiği Şekil 4.2.'de verilmiştir.

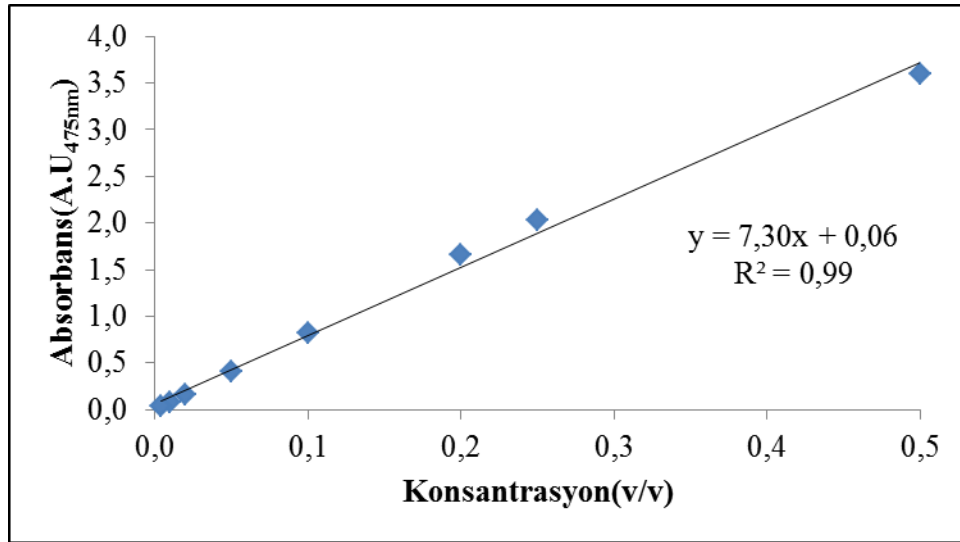


Şekil 4.2. Sentetik melanoidine ait kalibrasyon grafiği.

4.1.2. Doğal Melanoidin İçeren Sular

Doğal Melanoidin İçeren Sular: Doğal melanoidin içeren atık suyun alındığı fabrika maya üretimi yapan Kocaeli İlindeki bir sanayi kuruluşudur. Söz konusu fabrika maya üretiminde besi yeri olarak yüksek organik içeriğe sahip melası kullanmaktadır. Endüstri kuruluşu melası ülkemizde faaliyet gösteren şeker endüstrisinden karşılamaktadır.

Enerji kaynağı olarak kullanılan melas üzerinde maya mikroorganizmaları yetiştirilmekte ve bu süreç sonunda yüksek melanoidin içerikli atık sular oluşmaktadır. Bilindiği gibi melanoidin içeren atıksular üretildikleri proses özellikleri, geçirdikleri işlemler ve maruz kaldıkları arıtma yöntemlerine göre değişik renk yoğunluklarında bulunabilmektedirler. Bu nedenle çalışmamızda öncelikli olarak başlangıç absorbans değeri 3.5 AU_{475nm} olan atıksu distile su ile seyreltilmiş ve başlangıç absorbans değerleri ile ilgili yapılan deneylerde kullanılmak üzere kalibrasyon grafiği çizilmiştir (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. Başlangıç absorbansı 3.5 AU_{475nm} olan melanoidin içerikli atıksuyun seyreltilmesi ile elde edilen kalibrasyon grafiği

Biyolojik Olarak Arıtıma Tabi Tutulmuş Doğal Melanoidin İçeren Atıksuların Eldesi: Atıksuların temin edildiği endüstri kuruluşu prosesleri sonucunda oluşan atık suyun bir kısmını evaporasyonda işlemekte ve hayvan besi

madde olarak geri kazanmaktadır. Atık suyun diğeri bir bölümü ise önce anaerobik ve sonrada aerobik arıtmaya tabi tutulduktan sonra çöktürme tankında çöktürülerek deşarj edilmektedir.

Tablo 4.1. Biyolojik olarak arıtılmış atık suların karakterizasyonu

	Anaerobik Arıtım Girişi	Anaerobik Arıtım Çıkışı (AE)	Anaerobik- Aerobik Arıtım Çıkışı (AAE)	Deşarj Standartları*
pH	5.6	7.2	7.7	6-9
Sıcaklık (°C)	23.9	29.8	24.9	-
İletkenlik (mS/cm)	17.24	17.42	7.46	-
Toplam Katı(g/l)	22.224	15.152	5.082	-
Toplam Uçucu Katı(g/l)	10.286	4.476	0.722	-
Toplam Askıda Katı(g/l)	1.0039	5.0805	0.0368	0.2
Alkalinite(mg/l)	750	4130	1050	-
KOI(mg/l)	27920	2160	544	1200
TOK(mg/L)	6090	919	184	-
Renk (Abs _{475nm} /cm)	2.5	1.910	0.661	-
Renk (Pt-Co)	5683	2283	1512	300
Absorbans(Abs _{254nm} /cm)	2.921	2.776	2.722	-
TKN(mg/l)	648	421	39	-
NH ₃ -N(mg/l)	560	297	19	-
TP(mg/l)	17.5	12.8	2.05	-
PO ₄ -P(mg/l)	9.75	9.72	1.79	-

* Maya üretimi atıksuyunun Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğine göre alıcı ortama deşarj standartları (2 saatlik kompozit numune).

Söz konusu endüstrinin arıtım öncesi ve sonrası atık su karakterizasyonu Tablo 4.1’de verilmiştir. Atık suyun biyolojik olarak arıtımı sonunda % 80-90 oranında KOİ giderimi elde edilirken atık suyun rengi koyu kahverengi olarak kalmaktadır. Bu çalışma kapsamında hem anaerobik hem de anaerobik-aerobik olarak arıtılmış atık sularda EC ile renk giderimi üzerine çalışmalar yürütülmüştür. Atık sular, anaerobik çıkışı (AE) ve anaerobik-aerobik çıkışından (AAE) alınmış ve deney gerçekleştirilinceye kadar 4 °C’de buzdolabında saklanmıştır.

4.2. Kullanılan EC Prosesi ve Hesaplamalarda Kullanılan Eşitlikler

EC deneylerinin yapılacağı reaktör 100x100x130 mm ebatlarında olup içerisine yerleştirilen elektrotlar 80x50x80mm ölçülerine sahiptir. Bu çalışma kapsamında sadece alüminyum elektrotlar kullanılmıştır. Manyetik olarak karıştırılan reaktöre ait diyagram Şekil 4.4’de gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Elektrokoagülasyonun gerçekleştiği reaktör düzeneği

Her deney başlangıcında elektrotlar oksitlenmiş tabaka ve/veya pasivasyon tabakasının uzaklaştırılması için HCl (%35) ve hekzametilentetraamin (%2.8) çözeltisine daldırılır ve ardından bol su ile durulandıktan sonra etüvde 105 °C’de kurutulur. Kurutulan elektrot desikatörde ortam sıcaklığına dönmesi için bekletilir ve ardından hassas terazide tartılır. Tartılan elektrotlar EC reaktörünün içine yerleştirilir. Dışarıda pH’ı istenen düzeyde ayarlanmış atıksudan 0.8 L alınarak reaktör içerisine konur. İstenen akım yoğunluğu DC güç kaynağı (TDK-Lambda Genesys model; 50V-30A) ile ayarlanır ve deney başlatılır. Deney süresi sonunda elektrota zarar

vermeden elektrot üzerinde biriken partiküller fırça ile uzaklaştırılır ve elektrot etüvde kurutulur. Kurutulan elektrot desikatörde bir süre bekletilir ve tekrardan tartılır. Böylelikle deney esnasında tüketilen elektrot miktarı belirlenmiş olur. Deney esnasında harcanan enerji miktarının hesaplanması için deney süresinde DC güç kaynağından potansiyel okunur.

Tablo 4.2. Bazı parametrelerin hesaplamalarda kullanılan eşitlikler

Sembol	Parametre	Formül	Açıklama
j	Akım Yoğunluğu (A/m^2)	$j = \frac{i}{A}$	i : akım şiddeti (amper), A : aktif anot yüzey alanı (m^2)
M	Mol miktarı	$m = \frac{i \times t}{n \times F_s}$	Anotta çözünen maddenin mol miktarı t : zaman (saniye), n : iyon yükü (Al için +3), F_s : Faraday Sabiti (96485 C/mol)
E_e	Akım Verimliliği	$E_e = \frac{M_A}{M_{ATc}}$	M_{ATc} : anottaki teorik çözünme miktarı (g), M_A : anotta gerçekleşen çözünme miktarı (g)
M_T	Toplam çözünen elektrot miktarı (g)	$M_T = M_A + M_K$	M_K : pratikte katotta çözünen madde miktarı (g)
E	Enerji Tüketimi (Watt-Saat; Wh)	$E = V \times i \times t$	V : Volt
TPM	Toplam İşletme Maliyeti (\$/ m^3)	$TPM = aC_{\text{enerji}} + bC_{\text{elektrot}} + cC_{\text{kimyasal}}$	a : 0.08\$/kWh, b : 1.8 \$/kg Al, c : 0.0025 \$/ m^3

EC prosesinde elde edilen deneysel sonuçlar Tablo 4.2’de verilen eşitliklere göre hesaplanmış olup, ilgili sonuçlar ise bu çalışmanın Bölüm 5. Tartışma ve Sonuç kısmında sunulmuştur. İşletme maliyeti, EC prosesinde önemli olan enerji, elektrot

ve kimyasal madde tüketimlerine göre hesaplanmıştır. İşçi maliyeti, çamur işleme ve ilk yatırım gibi maliyetleri içeren kapsamlı bir maliyet analizi yapılmamış olup, bu detaylı diğer bir çalışma gerektirmektedir. Bu çalışmada grafikler ve korelasyonlar için ise Microsoft Excel 2010 ve Origin Pro 8.0 programları kullanılmıştır.

4.3. Optimizasyon Çalışmalarında Kullanılan Metotlar

Optimizasyon, prosesin belirlenen hedefler (yanıtlar) doğrultusunda, bağımsız değişkenlerin birbirleriyle olan etkileşimleri ve bu bağımsız değişkenlerin hedefe (yanıt) olan etkileri de göz önünde bulundurularak bir araya getirilip uygulanması işlemidir. Herhangi bir optimizasyon prosedürü, genellikle hedef fonksiyonu adı verilen önceden tanımlanmış kriterleri maksimize veya minimize etmek için (örneğin; ürün kalitesi veya giderim verimi) karar (bağımsız) değişkenleri adı verilen belirlenen koşulların değiştirilmesini içerir. Bu çalışmada optimizasyon ve istatistiksel analizler için Yanıt Yüzey Metodolojisi (YYM) kullanılmıştır.

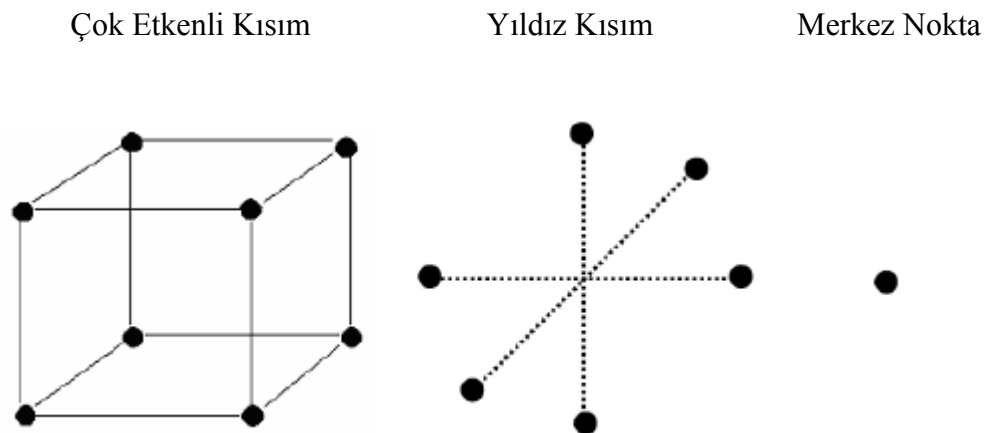
YYM “Denemelerin Optimum Koşullara Ulaşması” ismi ile 1951 yılında Box ve Wilson tarafından geliştirilmiş ve tanımlanmış olup ilk olarak kimya endüstrisine uygulanmıştır. YYM, proseslerin geliştirilmesi ve optimizasyonu için gerekli istatistiksel ve matematiksel tekniklerin birlikte kullanıldığı bir yöntem olarak tanımlanmıştır. YYM, proses değişkenlerinin deneysel uzayını araştırmak için deneysel stratejileri, sistemin yanıtı ve üzerinde etkili olan bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi belirlemek için kullanılan ampirik modelleme tekniklerini ve proses değişkenlerinin sistemin yanıtında arzu edilen etkiyi gösterdiği seviyelerinin bulunması için kullanılan optimizasyon tekniklerini içermektedir [Unsal, 2010].

Genel olarak YYM 3 aşamadan oluşmaktadır. Bunlar; deney tasarımı, matematiksel modelleme ve model doğrulamadır.

Deney Tasarımı: YYM çalışmalarında veri toplama aşamasının planlanması oldukça önemlidir. Geleneksel deney tasarım yöntemleri yüksek malzeme maliyeti, uzun zaman ve kaynak gerektiren yöntemlerdir. Her bir parametrenin deney üzerindeki etkisini araştırmak için diğer bütün parametreler sabit tutularak her

seferinde bir parametre denenir. Dolayısıyla; deney sayısının azaltılması, zamandan ve maliyetten tasarruf, kaynakların verimli kullanılması ve araştırma-geliştirme faaliyetlerinin hızlandırılması için sistemin incelenen cevabının ölçülmesini sağlayacak deneylerin tasarlanması gerekmektedir. Yanıt modellerini oluşturmak için gerekli veriler genellikle tam faktöriyel, kesirli faktöriyel veya merkezi kompozit tasarım gibi bir istatistiksel deney tasarım yöntemleri vasıtasıyla elde edilir. Bu çalışmada deney planı olarak ikinci dereceden model oluşturmada en iyi sonucu veren yüzey merkezli kompozit tasarımı (MKT) seçilmiştir. Box and Wilson 1951 yılında, 3^k faktöriyel tasarımlara alternatif olarak MKT'yı önermiştir. Önemli istatistiksel özelliklere sahip merkezi kompozit deneme düzeni ikinci dereceden bir cevap yüzeyi modelinin oluşturulması için en popüler yöntemlerden biridir [Montgomery, 2005]. Bir MKT aşağıdakilerden oluşmaktadır (Şekil 4.5) :

1. k faktör sayısı olmak üzere 2^k faktöriyel veya 2^{k-m} kesirli faktöriyel tasarım. Burada faktör seviyeleri -1, +1 değerleri ile kodlanır. Buna tasarımın faktöriyel parçası denir.
2. n_0 adet merkez noktası ($n_0 \geq 1$).
3. Her bir tasarım değişkeninin eksenini üzerinde, tasarım merkezine uzaklığı α olan iki yıldız (veya eksen) noktası. Bu kısım ise eksen parçası veya yıldız parçası olarak adlandırılır.



Şekil 4.5. MKT Kısımları.

Burada toplam tasarım noktası sayısı $N = 2^k + 2k + n_0$ olur. Oluşturulacak olan ikinci dereceden modelin ana etkileri ve birinci dereceden interaksiyon etkileri 2^k denemesinden elde edilirken, merkez noktalar yardımıyla sistemin eğriselliği test edilir.

Matematiksel Modelleme: Bir süreçteki girdi değişkenleri ile yanıt değişkenleri arasındaki ilişkinin yapısı bilindiğinde, girdi değişkenleri seviyeleri, optimum cevap değerini elde edecek şekilde seçilebilir. Ancak, yanıt ile girdi değişkenleri arasındaki ilişkinin gerçek yapısı bilinmediğinde, girdi değişkenlerinin yanıt üzerindeki etkilerinin ampirik olarak bulunması söz konusudur. Birçok yanıt yüzey yöntemi probleminde, yanıt ve bağımsız değişkenler arasındaki fonksiyonun matematiksel formu genellikle bilinmediğinden tahmin edilmesi gerekmektedir. Diğer bir deyişle, yanıt ile girdi değişkenleri arasındaki ilişkiyi temsil eden ampirik bir modelin bulunması söz konusudur. Dolayısıyla; birinci aşamada toplanan verilere en iyi uyumu sağlayacak matematiksel modelin bulunması önemlidir. Sistemin yanıtı, bağımsız değişkenin bir lineer fonksiyonu olarak iyi bir uyum veriyorsa, birinci dereceden lineer denklem, model olarak kullanılabilir. Bazı durumlarda birinci dereceden polinomiyal modeller gerçek yanıt yüzeyindeki eğriliği tahminlemede yetersiz kalmaktadır. Bu durumlarda ikinci dereceden polinomiyal denklemler (Eşitlik 4.1) gibi daha yüksek dereceli polinomiyal denklemler kullanılmalıdır.

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^N b_i X_i + \sum_{i=1}^N b_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j}^N b_{ij} X_i X_j \quad (4.1)$$

İkinci dereceden polinomiyal modellerin yanıt yüzey yönteminde yaygın olarak kullanımının pek çok nedeni vardır: Esnekliği nedeni ile çok çeşitli fonksiyonel formlar alabildiğinden gerçek yanıt fonksiyonun tahmin edilmesinde kolaylık sağlamakta, katsayı değerleri karmaşık hesaplamalar olmadan en küçük kareler yöntemi kullanılarak belirlenebilmektedir. Bunların yanı sıra; yanıtların temsilinde kübik, daha yüksek dereceli polinomiyal modeller, üssel ve exponansiyel modeller de kullanılabilir.

Model Doğrulama: Matematiksel model tahmin edildikten sonra bu denklemin ilişkii ne derece açıkladığının ve bu denklemi kullanarak yapılacak tahminlerin ne derece hassas olacağının araştırılması gerekmektedir. Yapılan varsayımlardan biri olan, seçilen modelin matematiksel formunun uygun olduğu, dolayısıyla gerçek ortalama yanıtı temsil edebildiği de test edilmelidir. Bu amaçla, varyasyon katsayısının (C.V) hesaplanması, regresyon analizine hipotez testlerinin uygulanması, hipotez testlerinin regresyon katsayılarına bireysel olarak uygulanması, regresyon katsayısının (R^2) ve düzeltilmiş regresyon katsayısının hesaplanması (R_{adj}^2), hesaplanması, yeterli tahminleme (adequite precision) değerinin hesaplanması, model uygunsuzluğunun test edilmesi (lack of fit testi) ve kalıntı analizi gibi farklı test yöntemleri uygulanmaktadır. Ayrıca, oluşturulan matematiksel modelin prosesi tam olarak temsil edip etmediğini belirleyebilmek için yukarıda belirtilen istatistiksel analizlerin yanı sıra birinci aşamada matematiksel modeli elde etmek için yapılan deneylerde incelenen parametrelerden birinin ve/veya bir kaçının seviyesini değiştirmek suretiyle doğrulama deneyleri yapılarak modelden elde edilen sonuçla karşılaştırılabilir. Doğrulama elde edilen sonuçlarla matematiksel modelden elde edilen sonuçlar arasındaki hatanın kabul edilebilir sınırlar arasında olması durumunda modelin prosesi temsil ettiği söylenebilir.

Optimizasyon: Optimizasyon, prosenin belirlenen hedefler (yanıtlar) doğrultusunda, bağımsız değişkenlerin birbirleriyle olan etkileşimleri ve bu bağımsız değişkenlerin hedefe (yanıt) olan etkileri de göz önünde bulundurularak bir araya getirilip uygulanması işlemidir. Herhangi bir optimizasyon prosedürü, genellikle hedef fonksiyonu adı verilen önceden tanımlanmış kriterleri maksimize veya minimize etmek için (örneğin; ürün kalitesi veya kâr) karar (bağımsız) değişkenleri adı verilen belirlenen koşulların değiştirilmesini içerir. Bugün, rekabete dayalı piyasada optimizasyon teorisinin ve tekniklerinin uygulanması gereklidir. Optimizasyon proses tasarımlarını verimli hale getirmek (üretimi ve kaliteyi iyileştirmek ve maliyeti minimize etmek) için kullanılmaktadır. YYM yardımıyla elde edilen prosesi temsil eden matematiksel model kullanılarak optimizasyon yapılabilir. Ayrıca, YYM'nin bir optimizasyon tekniği olmadığı da vurgulanmalıdır [Subaşı, 2010].

Verilerin regresyonunda ve grafiksel analizinde Design Expert software (8.0.3 trial version, Stat-Ease, Inc., Minneapolis, MN) programı kullanılmıştır.

4.4. Kimyasal Analizler

4.4.1. Kirletici Parametrelerinin İzlenmesi ile İlgili Analizler

KOİ ölçümleri: KOİ ölçümleri, APHA, 1998’de tarif edilmiş 3 yöntemden biri olan kapalı reflüks titrimetrik yöntemle yapılmıştır. KOİ analiz metoduna göre hazırlanan potasyum hidrojen ftalat ($C_8H_5KO_4$) standart çözeltisinden bir kalibrasyon eğrisi hazırlanmış ve bu kalibrasyona göre atıksuların uygun bir şekilde seyreltilmesi ile KOİ analizleri yapılmıştır

TOK ölçümleri: TOK ölçümleri, APHA, 1998’e göre yapılmıştır . Yüksek sıcaklıkta yakma “High-Temperature Combustion” metoduna göre 680 °C fırın sıcaklığı ve kuru hava kullanan bir TOK cihazı ile (Teledyne Tekmar Apollo 9000) ile yapılmıştır. TOK analizleri potasyum hidrojen ftalat standart çözeltisi kullanılarak hazırlanan kalibrasyon eğrisi ile gerçekleştirilmiştir

Renk: Çalışma için önemli olan renk 475 nm dalga boyunda UV-Vis spektrofotometre (Perkin Elmer 550 SE) kullanılarak tespit edilmiş olup AU_{475nm} olarak raporlanmıştır. Çünkü bu dalga boyundaki absorpsiyon kahverengi renge sahip olan melanoidin içeren atıksular için karakteristiktir [Dwyer et al., 2009].

Bulanıklık: Atıksuların sahip olduğu bulanıklık Hach Lange marka 2100Q IS model turbidimetre ile ölçülmüş olup sonuçlar NTU (nephelometric turbidity unit) birimi ile raporlanmıştır.

pH: Atıksuların pH’ı WTW marka Inolab pH 720 model pH metre ile gerçekleştirilmiş olup pH ayarlaması yapılması gereken çözeltiler ve/veya atıksularda 0.1 N NaOH ve 0.1 N H_2SO_4 kullanılmıştır.

İletkenlik: Atıksuların iletkenliği Elmetron marka CX-401 model multimetre ile yapılmış olup çalışma kapsamında $\mu S/cm$ olarak raporlanmıştır.

4.4.2. Yapı ve Mekanizmanın Aydınlatılmasına Dair Yapılan Analizler

4.4.2.1. FT-IR

FT-IR, Bio-Rad Tropical Option for FTS 175 C FT-IR spektrometre cihazı kullanılarak, $500-4000\text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında absorpsiyon spektrumu elde edilerek sentetik melanoidin ve sentetik melanoidinin EC'ye tabi tutulması sonucu oluşan çamurunun içerdiği bağ yapıları incelendi.

105 °C'de kurutulmuş sentetik melanoidin, sentetik melanoidinin EC ile arıtımında elde edilen çamuru ve arıtılmış atıksuyun numunelerinden 1 mg alınarak 200 mg Potasyum bromür (KBr) ile karıştırıldı ve 10 Mpa. basınç altında sıkıştırılarak 13 mm çapında yarı saydam diskler halinde analize hazır hale getirildi. Background olarak ta sadece KBr den hazırlanan disk kullanıldı.

4.4.2.2. Zeta Metre

Zeta potansiyeli kolloidal dispersiyonun stabilitesinin gösteren önemli bir parametredir. D4187-82 ASTM Zeta Potential Of Colloids In Water And Wastewater'e göre kolloidal dispersiyon ile zeta potansiyeli arasında Tablo 4.3.'te belirtilen bir ilişki mevcuttur.

Numunelerin zeta potansiyelleri Malvern Zetasizer Nano ZS cihazında yapılmıştır. Cihazda ölçümden önce herhangi bir ön işlem yapılmamıştır. Zeta potansiyeli ölçümleri hassas çalışmayı sağlamak için 3 defa tekrarlanmıştır.

Tablo 4.3. Kolloidal dispersiyon ile zeta potansiyeli arasındaki ilişki.

Denge Durumu	Zeta Potansiyeli, MV
Kuvvetli Koagulasyon- flokulasyon	+5/-5
Yeni başlayan dengesizlik	-10/-30
Orta kuvvette denge	-30/-40
İyi kuvvette denge	-41/-60
Çok kuvvetli denge	-61 ve üstü

4.4.2.3. Yüksek Performans Boyut Eleme Kromatografisi (HPSEC)

HPSEC polimer maddelerin karakterizasyonunda oldukça yaygın kullanılan bir yüksek performans sıvı kromatografi (HPLC) cihazıdır.

Bu çalışmada maya endüstrisi atıksularının moleküler ağırlık dağılımı Hewlett-Packard HPLC 1100-series system kullanılarak yapılmıştır. Söz konusu HPLC cihazı bir adet (G1362A, Agilent), bir adet diode array detektörü (DAD, G1315A) ile donatılmıştır. Kolon olarak ta iki adet ultrahydrogel (Waters, Product Number: WAT011530 ve WAT011525) kolon kullanılmıştır. Deiyonize su 1 mL/dk akış hızı ile mobil faz olarak kullanılmıştır. Enjeksiyon hacmi ise 20 µL olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçların yorumlanmasında ChemStation yazılım programı kullanılmıştır. HPSEC cihazı 1 g/L konsantrasyonda değişik molekül ağırlıklarına sahip polietilen oksit (25.3, 44.0, 78.3, 152.0 ve 326.0 kDa) ile kalibre edilmiştir.

Literatürde HPSEC ve GPC (Gel permeation chromatography) terimleri genellikle eğer HPLC’de molekül ağırlığı tayini yapılmaya uygun kollar kullanıyorsa ve mobil faz su ise HPSEC, mobil faz THF gibi bir solvent ise de GPC olarak adlandırılır.

HPLC biyoteknoloji ve farmosötik endüstrisi alanında yapılan çalışmaların araştırma aşamasından kalite kontrol ve onaylama aşamasına kadar olan bütün aşamalarında, moleküllerin tanımlanmasında, karakterizasyonunda ve saflaştırılmasında oldukça yaygın olarak kullanılan bir kromatografi tekniğidir. HPLC’nin bu kadar yaygın

olarak kullanılmasının nedenlerinden birisi, sıvı içerisinde çözünün moleküllerin ayrıştırılmasını ve saflaştırılmasını sağlayan eşiz bir kromatografi tekniği olmasıdır. Bunun yanı sıra, 1970’li yıllardan günümüze kadar HPLC alanında kaydedilen gelişmelere paralel olarak, araştırma konularının temel amacı moleküllerin saflaştırılması ve karakterizasyonu olan biyoteknoloji ve biyokimya alanında da oldukça önemli ilerlemelerin kaydedilmesine yol açmıştır.

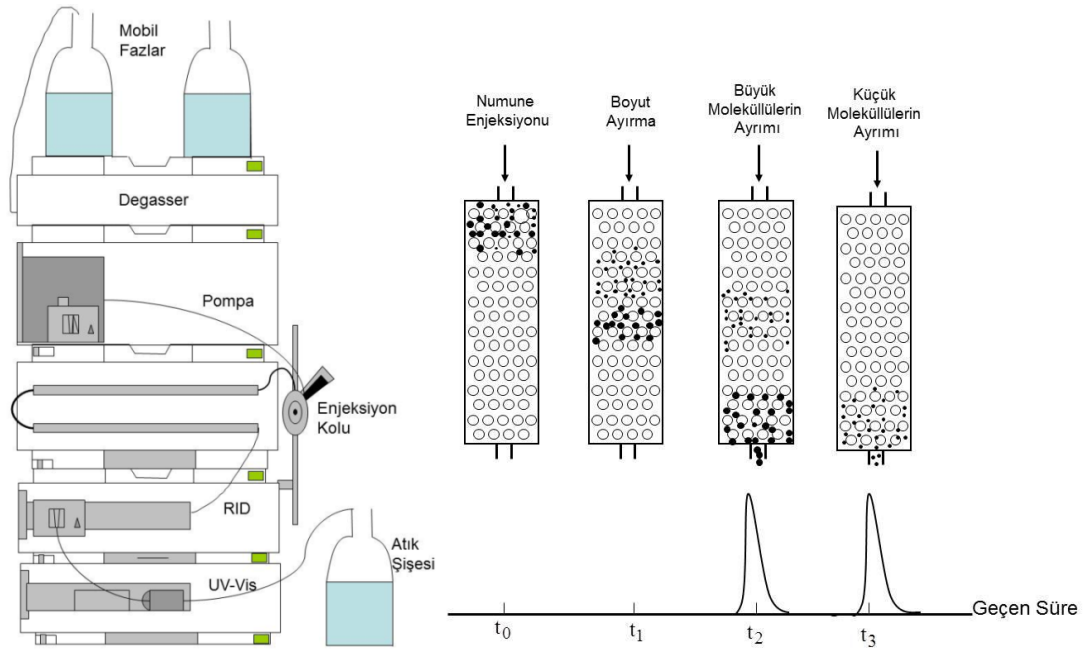
HPLC’de kromatografi kolonunun ayrıştırma gücü, kolon uzunluğu ve birim uzunluk başına düşen kuramsal levha sayısının artmasıyla artar. Buna rağmen, kolon uzunluğunun artması piklerin genişlemesine neden olduğundan, ancak belirli bir limite kadar kolonun uzunluğu artırılabilir. Kuramsal levha sayısı durgun fazın yüzey alanıyla ilişkili olduğundan, durgun fazın partikül boyutu küçüldükçe, daha iyi ayrıştırma sağlanır. Ancak, kolon içindeki durgun fazın partikül boyutu küçüldükçe, hareketli fazın akmasına karşı koyan direnç de artar ve buna bağlı olarak, akma direnci büyür. Akma direncinin büyümesi ise kolon içinde durgun fazın matriks yapısını bozabilecek bir geri-basıncın oluşmasına yol açar, böylece elüent akışı yavaşlar ve kolonun ayrıştırma gücü azalır. Yaklaşık 30 yıl kadar önce, kolon kromatografisi teknolojisinde bu basınca karşı dayanıklı, küçük partikül boyutlu durgun fazların kullanılabilirliğini sağlayan bir gelişme sağlanmıştır. Adsorbsiyon, dağılma (partisyon), iyon değiş-tokuş, jel filtrasyon ve affinite kromatografilerinde oluşturulan bu gelişmeler, daha hızlı ve daha iyi ayrıştırmanın sağlanması ile sonuçlanmış ve bunun sonucu olarak da son zamanlarda HPLC kullanımı artmıştır. HPLC tekniğinin yaygın olarak kullanılmasını sağlayan avantajlar ise şu şekilde sıralanabilir:

- Hızlı olması
- Yüksek çözünürlük sağlaması.
- Yüksek duyarlılık sağlaması
- Tekrarlanabilirlik ($\pm\%1$).
- Yüksek oranda geri-kazanım.
- Doğruluk.
- Otomasyon.
- Paslanmaz çelik kolonların uzun süre tekrar tekrar kullanılabilmesi.

HPLC tekniğinin sunmuş olduğu bütün bu avantajlara rağmen, bu tekniğin yaygın olarak kullanılmasını sınırlayan bazı faktörler de bulunmaktadır:

- Sistemin maliyeti.
- Sistemin kompleks olması.
- Bazı bileşikler için duyarlılığın düşük olması.
- Bazı durumlarda seri analizin zor olması.
- Kolon materyaline geri-dönüşümsüz olarak adsorblanan bileşiklerin belirlenememesi.
- Elüsyonları birlikte olan bileşiklerin belirlenmesindeki zorluklar.

HPLC sistemlerini oluşturan ekipmanlar, Şekil 4.6.'da şematize edildiği gibi bir hareketli faz rezervuarı, pompa, enjeksiyon valfi, kolon, detektör, veri kaydedici sistem ve fraksiyonların toplanması arzu edildiği durumlarda ise bir fraksiyon toplayıcıdan meydana gelmektedir. Böyle bir sistemin en önemli parçasını ise, örnek moleküllerinin ayrıştırılmasının gerçekleştirileceği yer olan kolon oluşturmaktadır. Kolon içerisine paketlenmiş olan gözenekli durgun faz materyallerinin partikül çapları oldukça küçük (3-10 μm) olduğundan, kolon boyunca hareketli fazın akışı yüksek basınç sağlayan bir pompa aracılığı ile gerçekleştirilmektedir. Kromatografik proses ise örnek materyalinin, örnek yükleme valfi aracılığı ile kolona yüklenmesi ile birlikte başlamaktadır. Örnek moleküllerinin ayrıştırılması ise kolon boyunca moleküllerin ve hareketli fazın pompalanması esnasında gerçekleşmektedir. Ayrıştırılması gerçekleşmiş olan moleküller ise hareketli faz ile birlikte kolonu terk ederek (elüe olarak) detektör tarafından dar bir bat (veya pik) olarak belirlenecektir. Kolondan elüsyonu gerçekleşen moleküllerin detektör aracılığı ile belirlenmesi ise önemlidir. Elüsyonu gerçekleşen moleküllerin seçici veya genel olarak belirlenmesi ise kullanılan detektörün tipine bağlıdır. Kolondan elüe olan her bir molekül için detektörde meydana gelen sapma, bir grafik kaydedici veya bilgisayar ekranında görüntülenir ve böylece kromatografik ayrıştırmanın kromatogramı elde edilmiş olur. Ayrıştırılması gerçekleştirilen moleküllerin toplanması isteniyorsa, elüentin belirli hacimlerde veya zaman aralıklarında toplanmasını sağlayan bir fraksiyon toplayıcı kullanılmalıdır. Kromatografik verilerin toplanması, saklanması ve analizi için ise genellikle bilgisayarlar kullanılmaktadır.



Şekil 4.6. (a) HPSEC'in şematize edilmiş hali ve (b) HPSEC'de kolon vasıtasıyla ile işleyiş mekanizması.

Çalışmamız kapsamında kullanılan RID ve DAD detektörlerin çalışma prensipleri sonuçların yorumlanması açısından önemli olduğundan aşağıda söz konusu iki detektör hakkında bilgi verilmiştir.

Refraktif İndeks Detektörleri: HPLC sistemlerinde kullanılan refraktif indeks detektörleri (RID) genel bir detektördür. RID'leri ile analitlerin belirlenme prensibi, kolondan ayrılarak akışlı-küvetten geçen elüsyon sıvısının refraktif (kırılma) indeksindeki değişikliğin ölçülmesine dayanmaktadır. Hareketli faz ile referans küveti arasındaki refraktif indeks (RI) farklılığı ne kadar büyük olursa, ışın demetindeki sapma da o kadar büyük olacaktır. Bu nedenle, hareketli faz ile referans örnek arasındaki refraktif indeks farklılığı ne kadar büyük olursa, detektörün duyarlılığı da o kadar büyük olmaktadır. Diğer taraftan, oldukça kompleks karışımların kolona yüklenmesi durumunda ise referans olarak kullanılan örnek, geniş bir refraktif indeks aralığına sahip bileşenlerden oluşabilir ve bu bileşenlerden bazılarının refraktif indeks değerleri, hareketli fazın refraktif indeksi ile aynı veya oldukça yakın olabilir. Bu durumda, hareketli fazdaki bileşiklerin belirlenmesi oldukça zor, hatta olanaksız olabilmektedir.

Diod-array detektörler: Değişken dalga boylu UV detektörlerinin diğer bir tipi ise Diod-array detektörleridir. Bu detektörler, elüsyon sıvısı akışlı-küvetlerden geçerken değişik dalga boylarındaki absorbans taramalarının ve istenilen dalga boylarındaki absorbans değerlerinin hassas olarak ölçülmesine izin vermektedirler. Diod-array detektörleri, 0.01 saniyede birçok dalga boyunda ya da bütün dalga boylarında elüsyon sıvısının absorbansının sürekli olarak ölçülmesine olanak sağladıklarından, analitlerin elüsyon zamanlarına bağlı olarak tanımlanmasının yanı sıra, analitlere ait kalitatif bilgilerin elde edilmesini de sağlamaktadırlar [Tuncer, 2008].

HPSEC cihazı ile hem sayıca molekül ağırlığı ortalaması (M_n) hem de ağırlıkça molekül ağırlığı ortalamasını (M_w) aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanabilmektedir.

$$M_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \quad (4.2)$$

$$M_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \quad (4.3)$$

Burada M_i ve n_i molekül ağırlığı ve her fraksiyonun i. hacmindeki i. fraksiyonunun yüksekliğidir. Ayrıca bu iki molekül ağırlık ortalamasının birbirine bölümünden (M_w/M_n) polidispersite indeksi veya homojenlik indeksi adı verilen ve verilen polimer örneğin dağılımındaki homojenliği gösteren birimsiz bir büyüklük hesaplanır.

4.4.2.4. Adsorpsiyon Kromatografisi

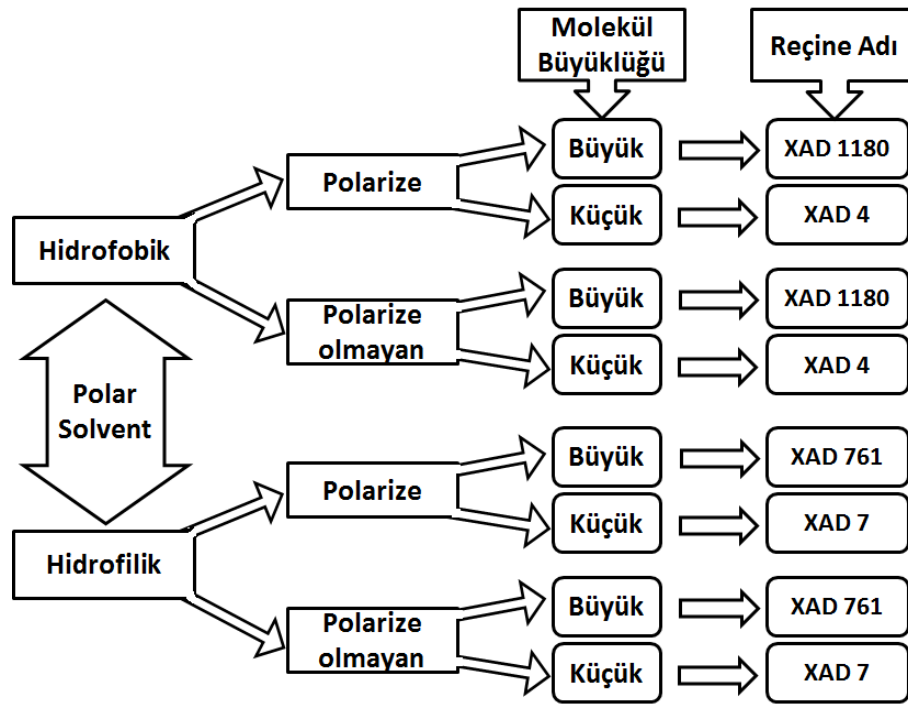
Melanoidin içeren atık sular hidrofobik asit-baz-nötral ve hidrofilik asit-baz-nötral olmak üzere 6 kısma ayrılmakta ve her kısmın KOİ ile renk üzerine etkisi farklı olmaktadır. Bu nedenle melanoidin içeren atık suların EC öncesi ve sonrası hidrofobik/hidrofilik kısımlarının nasıl değiştiği ve bu değişimin KOİ ve renk

parametrelerine nasıl yansıdığı kolon kromatografisi metodu kullanılarak araştırılmıştır.

Amberlite XAD reçineleri iyonik olmayan, makroporozlu kopolimerler olup oldukça büyük yüzey alanına sahiptir. Literatürde XAD reçineler kullanılarak gerçekleştirilen çok sayıda izolasyon, konsantre etme ve kromatografik ayırma çalışması raporlanmıştır. Yüksek stabilite ve diğer özelliklerinden dolayı iyonik reçinelerden XAD-8 (Amberlite, Sigma-Aldrich Co., USA) reçinesi tercih edilmiştir [Zhou et al., 2010; Aiken et al., 1979; Leenheer et al., 1981].

Reçine Özellikleri ve Reçinelere Uygulanan Ön İşlemler: Adsorpsiyon kromatografisinde en fazla tercih edilen Amberlite markasına ait reçine seçme prosedürü aşağıda özetlenmiştir.

Söz konusu prosedür gereği çalışmamıza en uygun reçineler XAD-1180N ve XAD-4'dür. Çünkü bunlardan XAD-1180 N polar solventlerde geniş bir molekül uzunluk aralığında hidrofobik molekülleri adsorplama kapasitesine sahiptir. XAD-4 ise yine polar solventlerde küçük molekül uzunluğuna sahip hidrofobik maddeleri adsorplamak üzerine geliştirilmiştir.

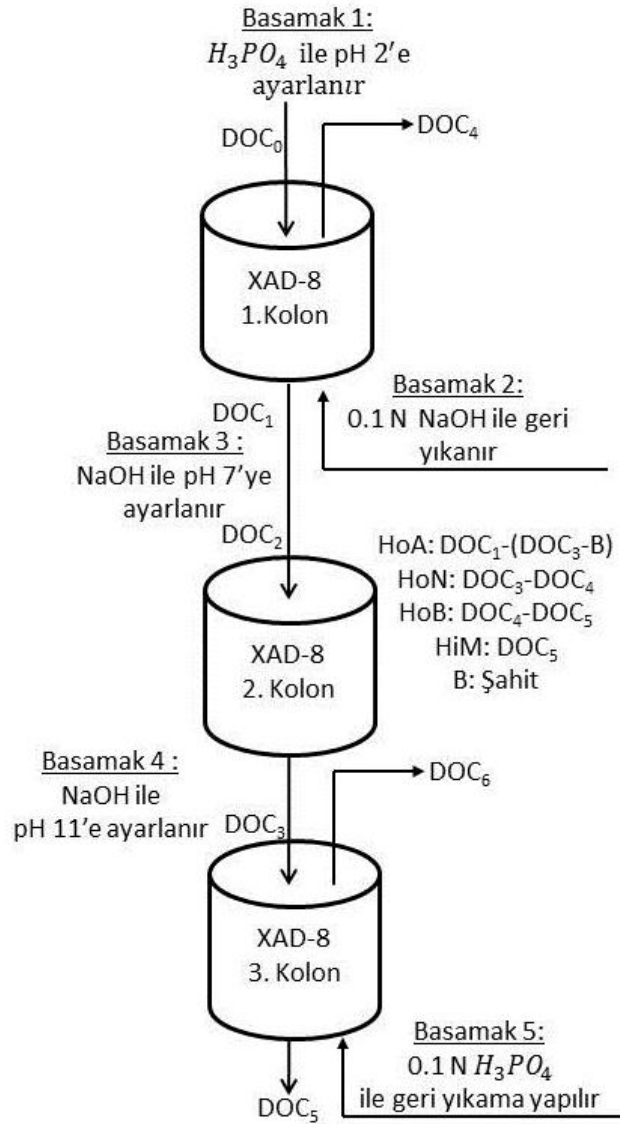


Şekil 4.7. Amberlite markasının önerdiği reçine seçme prosedürü.

Uygulanan Ayırma Prosedürü: Maya endüstrisi atık suları çok değişik tiplerde hidrofobik ve hidrofilik çözünmüş organik karbon (DOC) içermektedir. XAD-8 reçinesinden atık suyun geçirilmesi ile kontrollü polarite altında DOC fraksiyonlarına ayrılmaktadır [Vojvodic et al., 1994]. XAD-8 reçinesi hidrofobik kısımları tutmakta ve hidrofilik kısımları geçirmekte [Matilainen 2011; Sharp et al., 2006; Croue, 2004; Wei et al., 2008] olup sentetik ve doğal melanoidinler için Cosovic et al., (2010) ve Zhou et al., (2010) tarafından kullanılmıştır.

Bu çalışmada kullanılan reçine adsorpsiyon metodu Wei et al., (2008) ve Vojvodic et al., (1994)'den adapte edilmiştir. Reçineler Leenheer et al., (1981)'in tarif ettiği şekilde temizlenmiş ve şartlandırılmıştır. Reçineler Soxhlet ekstraktörü kullanılarak organik reçine bulaşmalarına karşı 24 saat boyunca aseton ve hekzan ile ekstrakte edilmiştir. Ardından reçine hekzan uzaklaştırılıncaya kadar metanolden geçirilmiştir. Son olarak reçine hacmini dört katı kadar 0.1 N NaOH ve 0.1 N H₃PO₄'den geçirilerek kullanılacağı ana kadar metanol içinde buzdolabında bekletilmiştir. HCl veya HNO₃ değil de H₃PO₄ seçilmesinin temel nedeni DOC'a olan minimum katkısındanadır. Atıksu yüklemesi saatte 30 kolon yatak hacminden

düşük olacak şekilde belirlenmiştir. Atıksuyun fraksiyonlanması sistematik bir biçimde Şekil 4.8’de gösterilmiştir.



Şekil 4.8. Reçine Adsorpsiyon prosedürü.

Reçine Adsorpsiyon prosedürü basamakları aşağıda maddeler halinde belirtilmiştir:

- (1) Askıda katı maddelerin uzaklaştırılması için atık su 0.45 μm 'lik filtreden geçirilir.
- (2) Atıksuyun pH'ı H_3PO_4 ile 2'ye ayarlanır.
- (3) Atıksu XAD-8 reçinesinden Hidrofobik Asit (HoA) kısmın ayrılması için geçirilir.

- (4) Kolon bir kolon yatak hacmi kadar 0.1 N NaOH ile geri yıkanarak HoA kısmı elde edilir.
- (5) Atıksuyun pH'ı NaOH ile 7'ye ayarlanır ve Hidrofobik Nötral (HoN) kısmın eldesi için ikinci XAD-8 reçinesinden geçirilir.
- (6) İkinci kolondan çıkan atıksuyun pH'ı NaOH ile 11'e ayarlanır ve Hidrofobik Bazik (HoB) kısmın eldesi için üçüncü XAD-8 reçinesinden geçirilir.
- (7) HoB kısmı bir kolon yatak hacmi kadar 0.1 N H₃PO₄ ile geri yıkanarak elde edilir.
- (8) Üçüncü kolondan çıkan atıksu hidrofilik maddelerdir (HiM).

Her bir fraksiyonun DOC, AU₂₅₄ ve AU₄₇₅ parametreleri yukarıda tarif edilen prosedür ile elde edilmiş, kısımlarının birbirinden çıkarılması sonucunda değerleri hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar aşağıda verilmiştir.

HoA: DOC₀-(DOC₁-B)

HoN: DOC₂-DOC₃

HoB: DOC₃-DOC₄

HiM: DOC₅

B: Şahit

Reçineler kullanılmadan hemen önce bir yatak hacmi kadar saf su reçine kolonundan geçirilmiş ve elde edilen numune şahit olarak kullanılmıştır. Bu çalışma kapsamında elde edilen şahitlerin DOC değeri 2,5 mg/L'den daha düşüktür.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bulgular ve tartışma bölümünde sırasıyla sentetik melanoidin içeren atıksular, doğal melanoidin içeren atıksular ve biyolojik arıtıma tabi tutulmuş doğal melanoidin içeren atıksuların EC prosesi ile alüminyum elektrotlar kullanılarak arıtım verimleri renk, KOİ ve TOK açısından incelenmiştir. Arıtım verimleri incelenirken proseslerin pH, akım yoğunluğu, EC zamanı, iletkenlik ve melanoidin konsantrasyonu gibi proses değişkenlerinin etkileri dikkate alınmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda arıtım verimleri, elektrik ve elektrot tüketim düzeyleri ve oluşan çamur miktarı gibi proses yanıtları bazında sonuçlar tartışılmıştır.

5.1. Sentetik Melanoidin İçeren Atıksuların EC ile Arıtımı

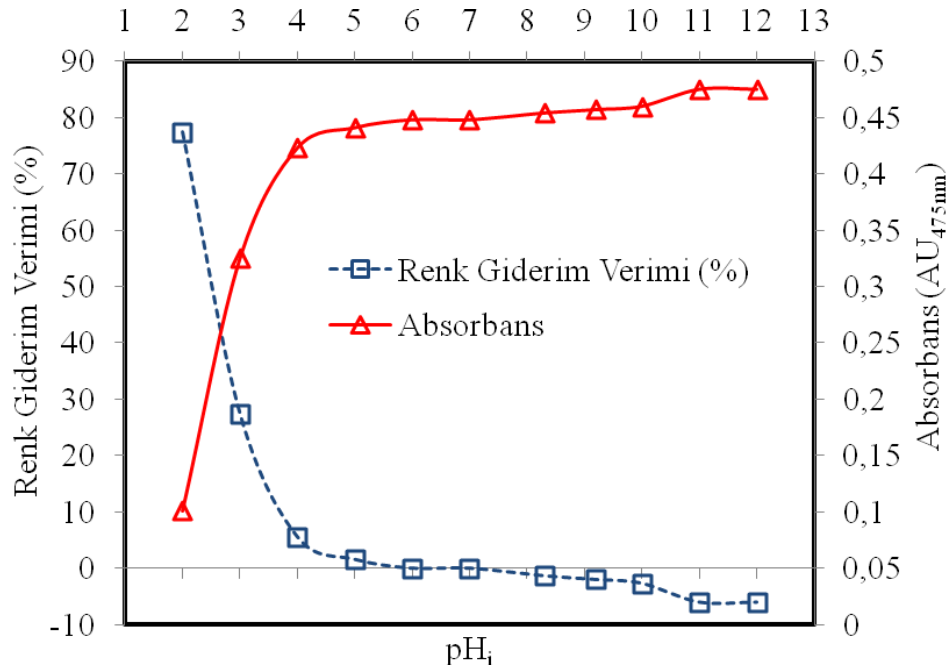
Melanoidin içeren doğal atıksularda melanoidin ile birlikte birçok farklı yapı ve özellikte kirleticide su içerisinde bulunmaktadır. Söz konusu kirleticilerin varlığı, melanoidinin EC ile arıtıma verdiği yanıtlar ve bu yanıtların düzeylerinin anlaşılmasını zorlaştırmaktadır. Yani kirleticiler melanoidinin EC ile arıtım mekanizmasının anlaşılmasında bir perde görevi görmektedirler. Bu nedenle çalışmanın ilk kısmında sentetik melanoidin içeren çözeltiler hazırlanmış ve sentetik melanoidinin EC ile arıtımı çalışılmıştır.

5.1.1. Başlangıç pH'ının Renk Giderimine Etkisi

pH, hem metal hidroksit türlerinin oluşumunu hem de atıksu içerisindeki kirletici parametrelerini etkilediği için EC prosesi ile arıtmada rol oynayan en önemli parametrelerden biridir [Koby et al., 2005; Koby et al., 2008]. pH değişiminin EC süresince üretilen metal hidroksit türleri üzerine etkisi bu çalışmanın Bölüm 3.2. kısmında detaylı bir şekilde açıklanmıştır.

pH değişimi melanoidin içeren atıksuların renk yoğunluğunu etkilemektedir. Melanoidinin su da çözünürlüğü suyun pH'ı değiştirilerek arttırılabildiği için pH değişimi melanoidinden kaynaklı renk yoğunluğu da değiştirecektir. Genel olarak yüksek pH değerlerinde kahverengi rengin artırdığı ve melanoidinin düşük pH'larda

ağardığı raporlanmıştır [Migo et al., 1997]. Bu nedenlerden dolayı 100 mg/L konsantrasyonda hazırlanmış melanoidin çözeltisinin pH'ı 2 ile 12 arasında değiştirilmiş ve herhangi bir arıtıma tabi tutulmaksızın renk değişimi 475 nm'de izlenmiştir (Şekil 5.1). Çalışmanın bu kısmının amacı melanoidin çözeltisinin değişik pH'lara karşı verdiği cevapların belirlenmesi ve değişik pH'larda uygulanacak olan EC prosesinin anlaşılmasına olanak sağlamaktır. Şekil 5.1'de de görüldüğü gibi melanoidinin polimerizasyon derecesi ortam pH'ına bağlı olarak değişiklik göstermekte ve bu değişiklikte kendini renk yoğunluğundaki değişim olarak göstermektedir. pH 4.2'de %5.0 oranında olan renk giderimi pH 2.0 seviyesine gelindiğinde %72.0'ye kadar çıkmaktadır. Bu durum düşük pH'da melanoidinin polimerizasyon derecesinin düşmesinden ve stabilizasyonu bozulmuş bir kısım polimerik yapının doğal floklar oluşturarak çökmesinden kaynaklanmaktadır. Zaten konu ile ilgili literatürde bulunan çalışmalar melanoidinin izoelektrik noktasının pH 2.5 seviyesinde olduğunu belirtmektedir [Migo et al., 1997]. Öyle anlaşılmaktadır ki pH değeri düştükçe melanoidin izoelektrik noktasına yaklaşmakta yani negatif olan net elektriksel yükü sıfıra doğru artmakta ve bu nedenle de oluşan floklarla renk giderimi gerçekleşmektedir. Literatürde yer almayan bir diğer olası nedende pH'ın düşmesi ile melanoidinin yüksek molekül ağırlık polimer yapısının bozularak daha düşük molekül ağırlığına sahip olmasıdır. Bu durum ilerleyen bölümlerde HPSEC ile molekül ağırlık dağılımı analizleri kısmında detaylı olarak tartışılacaktır.

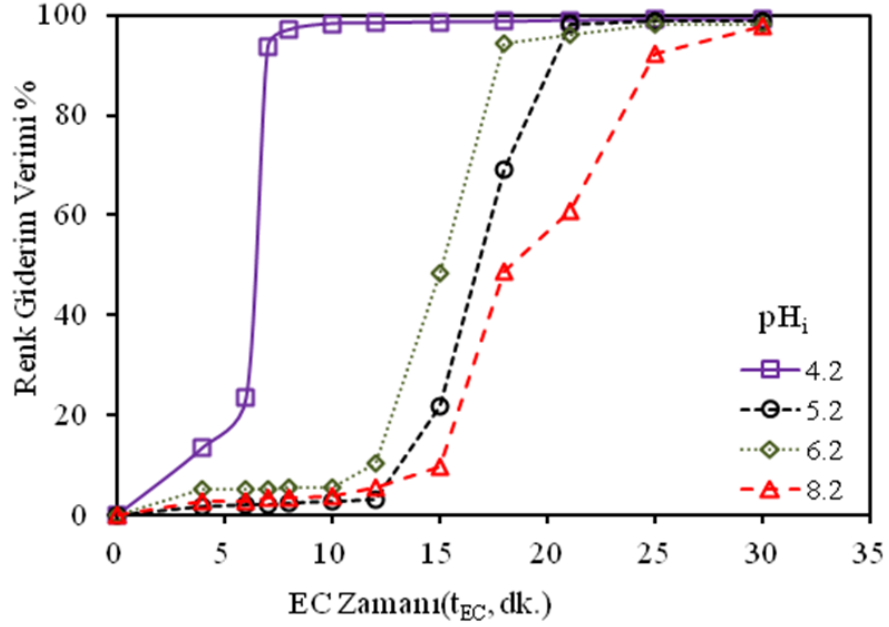


Şekil 5.1. pH_i 2.0 ile 12.0 arasında 100 mg/L konsantrasyondaki melanoidin çözeltisinin renk yoğunluğu ve 475 nm'deki absorbans değişimi.

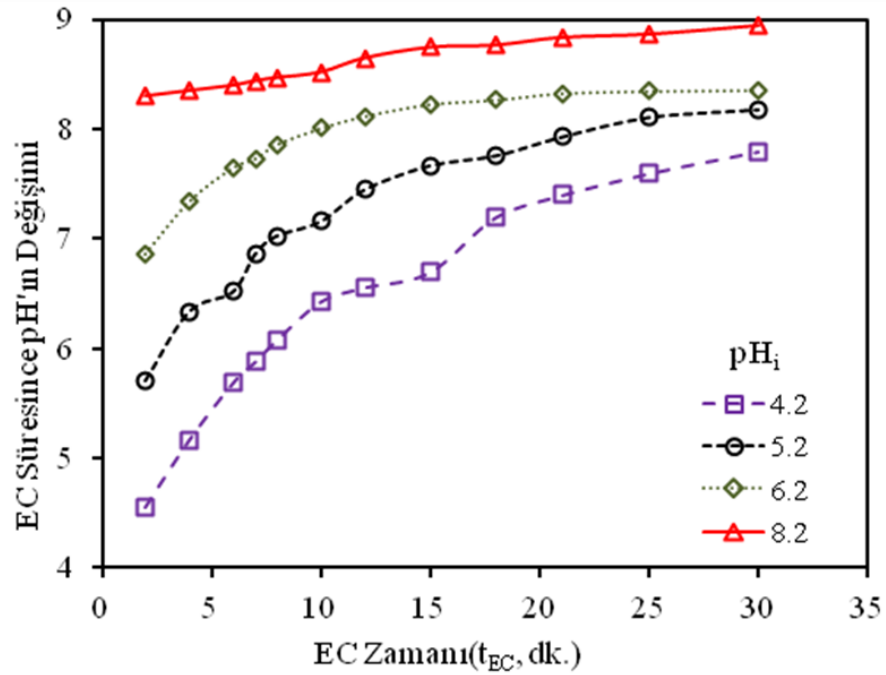
Şekil 5.1'de de görülebileceği gibi pH 4.2. ile 8.0 arasında bir stabil bölge bulunmaktadır ki bu bölge genelde melanoidin içeren çözeltilerin doğal pH'ının olduğu bölge olarak raporlanmıştır [Migo et al., 1997; Liang et al., 2009a,b; Kumar and Chandra, 2006; Mohana et al., 2007; Canizares et al., 2009]. pH 8.0'den 12.0'ye doğru basamaklı olarak yükseltildiğinde melanoidinin renk gideriminin -5'e kadar düştüğü, yani çözeltinin giderek daha koyu kahverengi bir renge büründüğü gözlenmiştir. Bu durumun olası nedeni pH'ın artması ile melanoidinin molekül ağırlığı artmakta ve bir seviyeden sonra molekül ağırlık artışı polimerik yapının çökmesine neden olmaktadır.

pH'ın EC prosesi süresince arıtım verimleri üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla EC deneyleri pH_i =4.2-8.2 aralığında değişik pH'larda ve sabit deneysel şartlarda ($j = 5 \text{ A/m}^2$, $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ ve $\kappa = 2500 \mu\text{S/cm}$) gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.2.(a)'da görüldüğü gibi renk giderim verimleri pH_i değerleri ve EC zamanı ile oldukça değişmektedir. Örneğin >%98'lik bir renk giderimi için gerekli olan süre pH_i 4.2, 5.2, 6.2 ve 8.2 için sırasıyla 10, 21, 25 ve 30 dakikadır. Sonuçlar, EC ile

melanoidin çözeltisinde renk giderim veriminin, çözeltinin pH_i 'na oldukça bağlı olduğunu ve pH 4.2 ile 8.2 aralığında düşük pH'larda yüksek ve hızlı bir arıtma gerçekleştiğini göstermektedir.



(a)



(b)

Şekil 5.2. (a) Başlangıç pH değerinin EC verimi üzerine etkisi ve (b) EC proses süresince pH değişimi (DeneySEL şartlar: $j = 5 \text{ A/m}^2$, $C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $\kappa = 2500 \text{ } \mu\text{S/cm}$)

Melanoidin çözeltisinin EC prosesi süresince pH değeri EC zamanı ve başlangıç pH değerine bağlı olarak artmaktadır. Bu artışın temel nedeni eşitlik 3.14'te verilen reaksiyon $[2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})]$ ve katotta üretilen hidroksil iyonlarıdır. Şekil 5.2.(b)'den de görüldüğü gibi pH_i değeri sırasıyla 4.2, 5.2, 6.2 ve 8.2'ye ayarlanmış melanoidin çözeltilerinin EC prosesinde %98'den fazla arıtım veriminin sağlandığı 10 ($\text{pH}_i=4.2$), 21 ($\text{pH}_i=5.2$), 25 ($\text{pH}_i=6.2$) ve 30 ($\text{pH}_i=8.2$) dakikalarındaki son pH (pH_s) değerleri sırasıyla 6.5, 7.9, 8.3 ve 8.9 şeklindedir. Görüldüğü gibi bütün başlangıç pH değerlerinde EC prosesi süresince pH yükselmiştir ancak düşük pH_i değerlerindeki yükseliş daha yüksek bir eğilime sahiptir.

EC reaktöründe anotta Faraday kanununa göre üretilen alüminyum iyonunun miktarı $\text{pH}_i=4.2$ için $3.95 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$, $\text{pH}_i=5.2$ için $8.29 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$, $\text{pH}_i=6.2$ için $9.87 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ ve $\text{pH}_i=8.2$ için $11.84 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ 'dür. Bu sonuçlarda göstermektedir ki EC prosesinde optimum pH_i proses süresini ve dolayısıyla da tüketilen elektrot miktarını artırmaktadır.

5.1.2. Melanoidin Moleküllerinin Renk Giderim Mekanizması

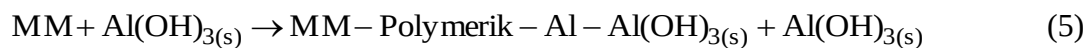
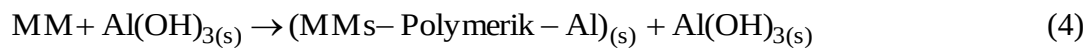
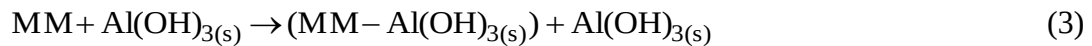
Melanoidin molekülleri humik maddeler gibi asidik, polimerik ve yüksek dispersiteye sahip koloitler olup karboksilik, hidroksilik ve fenolik grupların dissosiyasyonundan dolayı genellikle negatif yüklü moleküllerdir. Melanoidinler $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$ ve $-\text{NH}-\text{CH}=\text{O}$ gibi hidrofobik ve hidrofilik komponentler içerirler [Zhou et al., 2010; Ghernaout et al., 2009] ve hidrojen bağıyla fonksiyonel gruplara bağlıdır. En aktif fonksiyonel gruplar olan karboksilik, hidroksilik ve fenolik grupların dissosiyasyonu ortamın pH'ına bağlıdır. Ortam asidik ise karboksilik ve hidroksilik gruplar $-\text{COOH}$ ve $-\text{OH}$ şeklindedir. Ortam şartları alkaliye döndüğünde $-\text{COO}^-$ ve $-\text{O}^-$ şeklinde bulunurlar [Ghernaout et al., 2009; Simaratanamongkol and Thiravetyan, 2010]. Bu nedenle alkali şartlarda melanoidin molekülü daha fazla negatif bir hal alır ve yük nötralizasyonu için daha fazla pozitif yüklü iyonlara gereksinim oluşur.

Diğer taraftan değişik alüminyum bileşiklerinin oluşma düzeyleri ve türleri melanoidinin gideriminde önemli bir role sahiptir. Detayları literatürde ayrıntılı bir biçimde verilen [Migo et al., 1997] melanoidinlerin olası birkaç giderim mekanizması ortamın pH'ından oldukça etkilenir. Çünkü yukardaki bölümlerde de anlatıldığı gibi ortamın pH'ı hem melanoidinlerin yapılarını hem de anotta çözünen alüminyum iyonlarının oluşturacakları bileşikleri etkiler. Monomerik/polimerik alüminyum türleri ve $\text{Al}(\text{OH})_3$, pH 4 ile 9 arasında, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ise pH'ın 9'dan büyük olduğu durumlarda EC süresince oluşur. Amorf yapıdaki $\text{Al}(\text{OH})_3$ flokları (süpürme flokları) yüksek yüzey alanına sahip oldukları için melanoidin molekülleri gibi çözünmüş organik bileşikler yüzeylerinde absorblar [Liang et al., 2010; Zhou et al., 2008; Rebhun and Lurie, 1993]. Amorf $\text{Al}(\text{OH})_3$, pH 6.5 ile 7.8 arasında minimum çözünürlüğe sahiptir [Mollah et al., 2001]. Monomerik ve polimerik alüminyum türleri ve bu türlerin neden olduğu melanoidin moleküllerinin (MM) giderimi Eşitlik 1-5'de verilmiştir.

Yük Nötralizasyonu ve Çökme:



Adsorpsiyon ve süpürme koagülasyonu (pH >6.5):



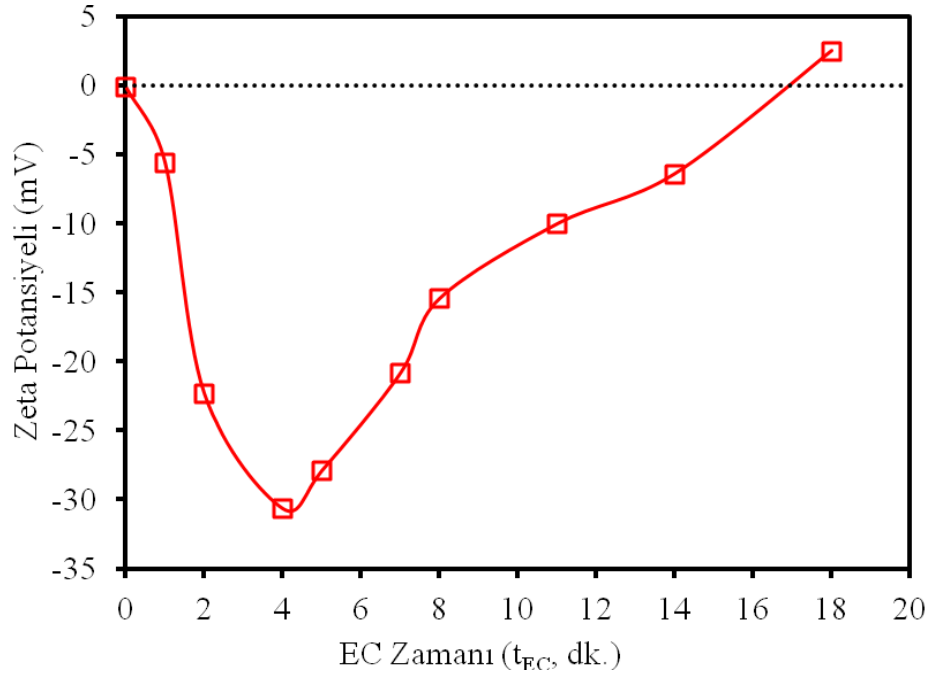
Melanoidin moleküllerinin giderim verimi 10. dk. sonunda %98.4'e yükselirken aynı zaman aralığında $\text{pH}_i = 4.2$ olan çözeltinin ve pH_s 'i 6.4'e kadar yükselmektedir. Şekil 5.2'deki sonuçlar melanoidin molekülünün pH 4.2 ve 6.5

aralığında oluşan alüminyum türlerine bağlı olarak yük nötralizasyonu ve çökme mekanizması ile giderildiğini göstermektedir. Yük nötralizasyonu negatif yüklü melanoidin moleküllerinin yüklerini anotta oluşan ve yüksek artı yüklü olan alüminyum türlerinin nötralize etmesi ile gerçekleşmekte ve bu sayede agglomerasyon ve çökme ile melanoidin molekülleri giderilmektedir. Şekil 5.2.'den de görüldüğü gibi pH 6.4'den daha alkali koşullarda ve 10 dakika ve üstü EC zamanlarında adsorpsiyon ve süpürme koagülasyonu gerçekleşmektedir. pH_i 5.2 ile 8.2 arasında ise EC'nin ilk 15 dakikasında melanoidin molekülleri yüksek derecede negatif yüklüyken söz konusu negatif yüklerin nötralizasyonunu sağlayacak yeterli miktarda pozitif iyon olmadığı için çökme ve yük nötralizasyonu gerçekleşmez bu yüzden de melanoidin giderim verimi düşüktür. 20. dakikadan sonra ise flok oluşumu meydana geldiği için melanoidin giderimi >%98 seviyesine çıkar ve bu esnada ki pH değeri ise >7.7 'dür.

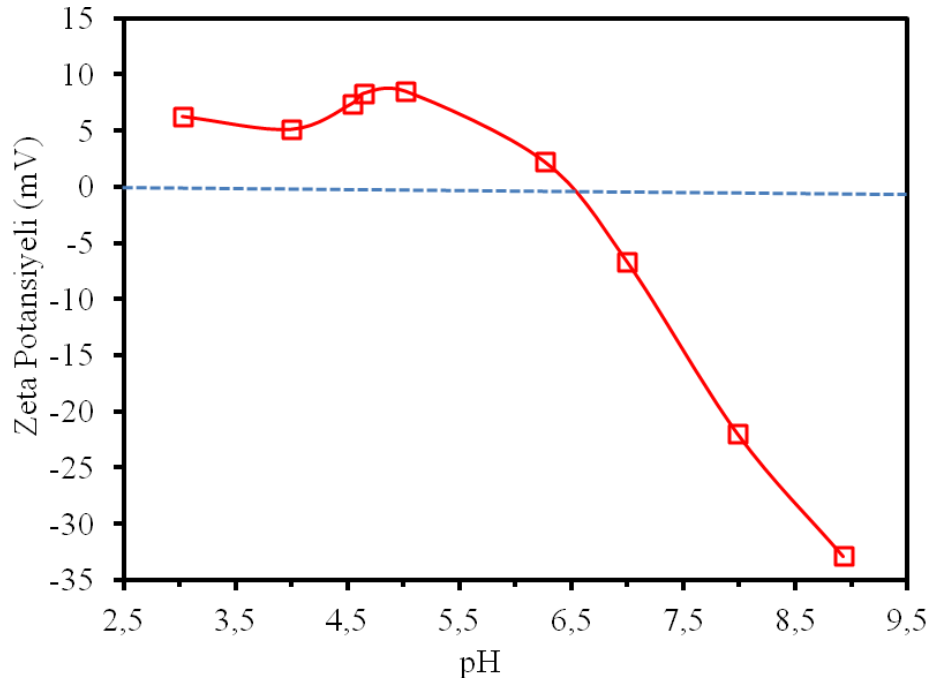
5.1.2.1. Zeta Potansiyeli Ölçümleri

Süspansiyon içindeki kolloidler partiküller arasındaki elektrostatik itme gücünden dolayı stabil bir haldedirler. Zeta potansiyeli ölçümü partiküllerin sahip oldukları yükün belirlenmesinde etkili bir yöntemdir. Alüminyum koagulantının ilavesi ile kolloidal partikül çevresindeki elektriksel çift tabaka çıkışır ve bu durumda kirleticilerin giderilmesini sağlar [Zhou et al., 2008; Jang et al., 2010].

Şekil 5.3.(a)'da görüldüğü gibi EC süresinin ilk dört dakikasında zeta potansiyeli hızlı bir şekilde düşmektedir. Muhtemelen bu durumun nedeni katotta oluşan OH⁻ iyonlarıdır. 4. dakikadan sonra polimerik Al türleri ve amorf yapıdaki Al(OH)₃, OH⁻ iyonları sayesinde oluştuğu için negatif iyonların miktarı azalır zeta potansiyeli artmaya başlar. Böylelikle melanoidin molekülleri polimerik Al-türleri sayesinde çöktürülür ve yük nötralizasyonu sağlanır son olarak ta Al(OH)₃ tarafından adsorplanır.



(a)



(b)

Şekil 5.3. Zeta potansiyeli ölçümleri (a) EC süresince melanoidin çözeltisinin zeta potansiyelleri (Deney şartları: $pH_i = 4.2$, $j = 2.5 \text{ A/m}^2$, $C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $\kappa = 2500 \text{ } \mu\text{S/cm}$) (b) EC prosesinden sonra melanoidin çözeltisinin değişik pH'lardaki zeta potansiyeli.

Ayrıca melanoidin molekülündeki karboksilik veya amino grupları katotta oluşan hidroksil iyonları ile reaksiyona girerek $-\text{COO}^-$ gibi yapıların oluşmasını ve muhtemelen de bu yapıların oluşması da ilk dört dakika içinde zeta potansiyelin düşmesini sağlamıştır. Yeterli miktarda koagulant anotta üretildiğinde koagulantlar melanoidinlerin negatif grupları ile etkileşime girerek yük nötralizasyonu sağlarlar ve böylelikle de zeta potansiyeli düşer.

EC'den sonra EC'ye tabi tutulmuş melanoidin çözeltisinin pH'ı 3.0 ile 9.0 arasında değişik değerlere ayarlanmış ve bu şekilde zeta potansiyelleri ölçülmüştür. Şekil 5.3.(b)'den de görülebileceği gibi pH 6.5'un üzerine çıkarıldığında zeta potansiyeli negatif değerler almakta ve pH artırıldıkça zeta potansiyelinin negatif olan değer de artmaktadır. Bu durum yukarda belirtilen açıklamaları desteklemektedir. pH artıkça hem $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ gibi negatif yüklü alüminyum türleri oluşmakta hem de melanoidinin karboksilik gibi fonksiyonel grupları deiyonize oldukları için negatif yüklü hale gelmektedirler. Söz edilen her iki durumda zeta potansiyelinin düşmesine neden olmaktadır.

5.1.2.2. FTIR Spektrum Analizi

Üretilen sentetik melanoidinin infrared spektrumu $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ aralığında kaydedilmiştir (Şekil 5.4.(a)). Değişen ve kayan fonksiyonel gruplar EC öncesi ve sonrası değişen melanoidin yapısının anlaşılmasında oldukça önemlidir.

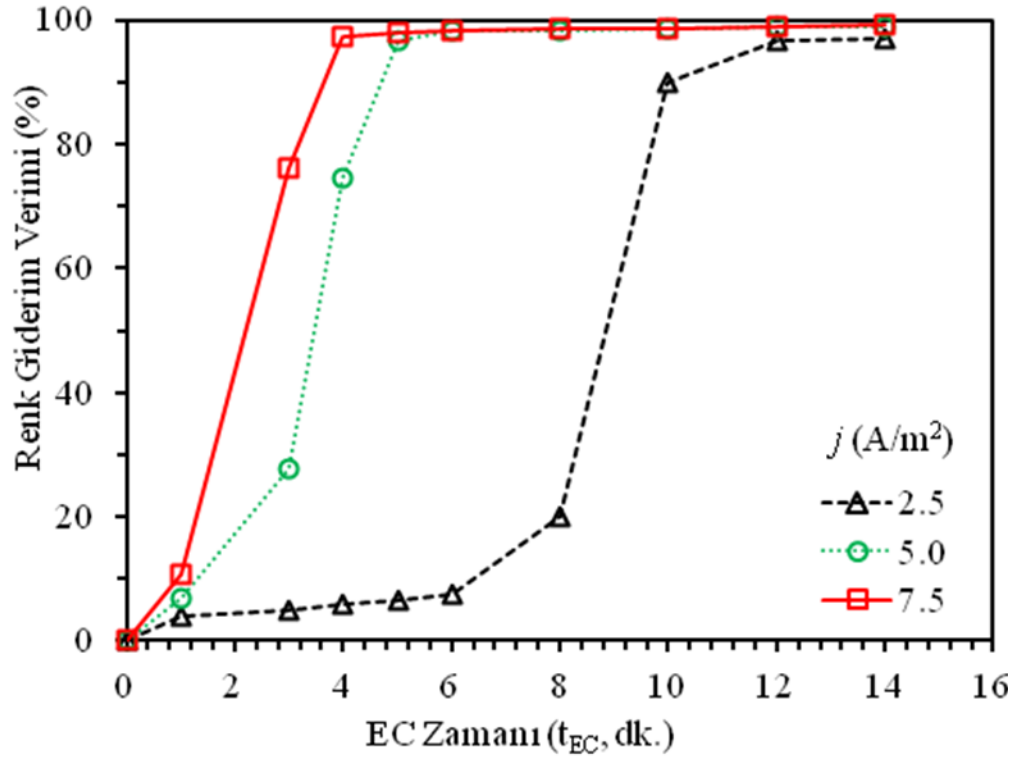
Tablo 5.1. Melanoidin ve EC süresince üretilen çamura ait FTIR sonuçları

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Grup
3400-3200	–COOH ve –COH’den kaynaklanan OH gerilimi
2800-3100	–CH, –CH ₂ , ve –CH ₃ ’den kaynaklanan C-H gerilimi
1739	C=C gerilimi
1641	H-O-H
1595	C=O gerilimi
1375, 1301	O-H gerilimi
1217	C-N gerilimi
1063	Al-O
972	Al-O-HO
1870	C-O-C asimetrik gerilim

3426, 2940, 1721, 1658, 1641, 1556 ve 1408 cm⁻¹ ‘deki frekans gerilimleri alkolik (–OH), –C-H gerilmesi, ketonik (C=O), aldehidik (–COH), karboksilik (–COOH), karbon-karbon çift bağı (–C=C–) ve asimetrik –NO₂ grubunun varlığından kaynaklanmaktadır (Tablo 5.1). 1739 cm⁻¹ deki pik konjuge karbon-karbon çift koyu kahverenge neden olmaktadır. Yukarda da sözü edildiği gibi piklerdeki kayma veya piklerin değişmesi fonksiyonel grupların değiştiği anlamına gelmektedir. Bu durumda bize EC süresince gerçekleşen arıtımın sadece fiziksel bir giderim olmadığını yukarda da bahsedildiği gibi melanoidinin fonksiyonel gruplarında rol oynadığı kimyasal bir giderim olduğunu göstermektedir.

5.1.3. Akım Yoğunluğunun Etkisi

Akım yoğunluğu ve EC zamanı hem giderim verimi için hem de operasyon maliyetleri açısından oldukça önemli parametrelerdir [Kobyas and Delipinar, 2008]. Renk giderim verimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi 2.5-7.5 A/m² aralığında incelenmiştir. Şekil 5.5’de görüldüğü gibi sadece 2.5 A/m² akım yoğunluğunda giderim veriminde basamaklı bir artış mevcuttur.



Şekil 5.5. Akım yoğunluğunun melanoidinin çözeltisinde renk giderimi üzerine etkileri (Deney şartları: $pH_i = 4.2$, $C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $\kappa = 2500 \text{ } \mu\text{S/cm}$)

14. dakikadaki maksimum renk giderim verimleri 2.5, 5.0 ve 7.5 A/m² için sırasıyla %96.9, %99.1 ve %99.2 şeklindedir. Ancak akım yoğunluğu EC zamanı 2.5'dan 7.5 A/m²'ye çıktığında EC zamanı 10'dan 4 dakikaya düşmektedir. Aynı giderim verimini elde etmek için düşük akım yoğunluğunda yüksek EC zamanı, yüksek akım yoğunluğunda ise düşük EC zamanına ihtiyaç duyulmasının temel nedeni Faraday eşitliğinden geçmektedir. Aşağıda verilen Faraday eşitliği uyarınca renk giderimi için gerekli olan koagulant miktarını artırmanın yolu diğer parametreler sabir olduğu için EC zamanının veya akım yoğunluğunun artırılmasıdır.

$$ELT = \frac{it_{EC}M}{zFv} \quad (5.1)$$

Burada, ELT ; elektrot tüketimi (veya koagulant üretim miktarı) (kg/m³), t_{EC} ; (s) EC zamanı, z ; oksidasyon veya redüksiyona katılan elektron sayısı (Al için 3, Fe için 2), M ; anot materyalinin atom ağırlığı (Al için 26.98 g/mol), F ; Faraday sabiti (96485 C/mol) ve v ; reaktör hacmi (m³)'dir.

Enerji kaynaklarının azaldığı, enerji tüketiminin arttığı bu durumlara paralel olarak enerji fiyatlarının hızla yükseldiği dünyamızda arıtım sistemlerinin enerji tüketim miktar ve verimleri arıtım sistemlerinin kullanılabilirliğini oldukça etkilemektedir. Bu nedenle EC prosesinde enerji tüketimi oldukça önemli bir parametredir. Eşitlik 5.2’de verilen ENT proses esnasında tüketilen enerji miktarı olup kWh/m^3 cinsinden ifade edilir.

$$ENT = \frac{Uit_{EC}}{v} \quad (5.2)$$

Burada, U ; hücredeki voltaj olup birimi Volt’tur. Değişik akım yoğunluğu ve EC zamanlarında elde edilen değişik ELT , ENT , akım yükü (Q_e), akım verimliliği ve giderim verimi (R_m) Tablo 5.2.’de özetlenmiştir.

Tablo 5.2. Değişik akım yoğunluklarında melanoidin renk giderim verimi

j (A/m^2)	i (Amper)	U (volt)	t_{EC} (dk.)	ENC (kWh/m^3)	ELC (kg/m^3)	Q_e (F/m^3)	C_E (%)	R_m (%)
2.5	0.06	1.44	10	0.0169	0.0043	0.439	108	96.5*
5.0	0.12	2.26	10	0.0532	0.0086	0.878	109	98.6
7.5	0.18	2.95	10	0.1041	0.0124	1.317	104	98.8
2.5	0.06	1.40	5	0.0082	0.0021	0.219	106	6.5
5.0	0.12	2.30	5	0.0271	0.0046	0.439	115	96.8*
7.5	0.18	2.95	5	0.0521	0.0062	0.658	103	97.9
2.5	0.06	1.40	4	0.0066	0.0017	0.176	106	5.8
5.0	0.12	2.30	4	0.0216	0.0033	0.351	103	74.4
7.5	0.18	2.95	4	0.0416	0.0051	0.527	106	97.5*

*Optimum renk giderim verimi

Tablodan ELT ve ENT ’nin artan akım yoğunluğuyla arttığı görülmektedir. EC prosesinde üretilen kogülant miktarı elektrot malzemesinden bağımsız olarak akım yükü (F/m^3) ile ifade edilir ve akım yükünün artması ile melanoidin giderimininde artması beklenir.

$$Q_e = \frac{it_{EC}}{Fv} \quad (5.3)$$

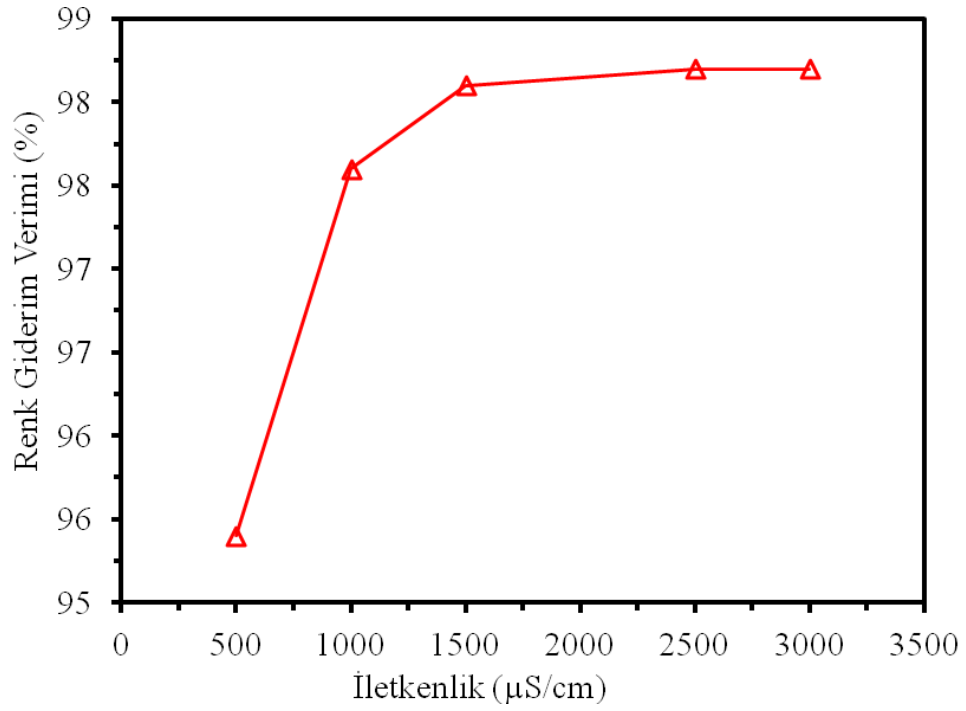
EC prosesinde yapılan deneyler optimum şartlarda renk giderimi için gerekli olan Al^{+3} iyon miktarı hakkında bilgiler sunmaktadır. Tablo 2 akım yükünün renk giderim verimi üzerine etkisinin göstermektedir. Artan akım yükü anotta çözünen koagulant miktarını arttırmakta bu durumda renk giderim veriminin artmasına neden olmaktadır. 2.5, 5.0 ve 7.5 A/m² akım yoğunluklarında %98 ve üzerin renk giderim verimlerinin elde edildiği 10, 5 ve 4. dakikalardaki akım yükü 0.439 F/m³ 'den büyüktür. Aynı şartlardaki gerekli Al elektrot miktarı ise 0.0044 kg/m³'dir. Faraday yasası gereğince verim veya akım verimi (C_E); gerçek elektrot tüketiminin (C_e), teorik elektrot tüketimine (C_t) oranıdır.

$$C_E(\%) = \frac{C_e}{C_t} \times 100 \quad (5.4)$$

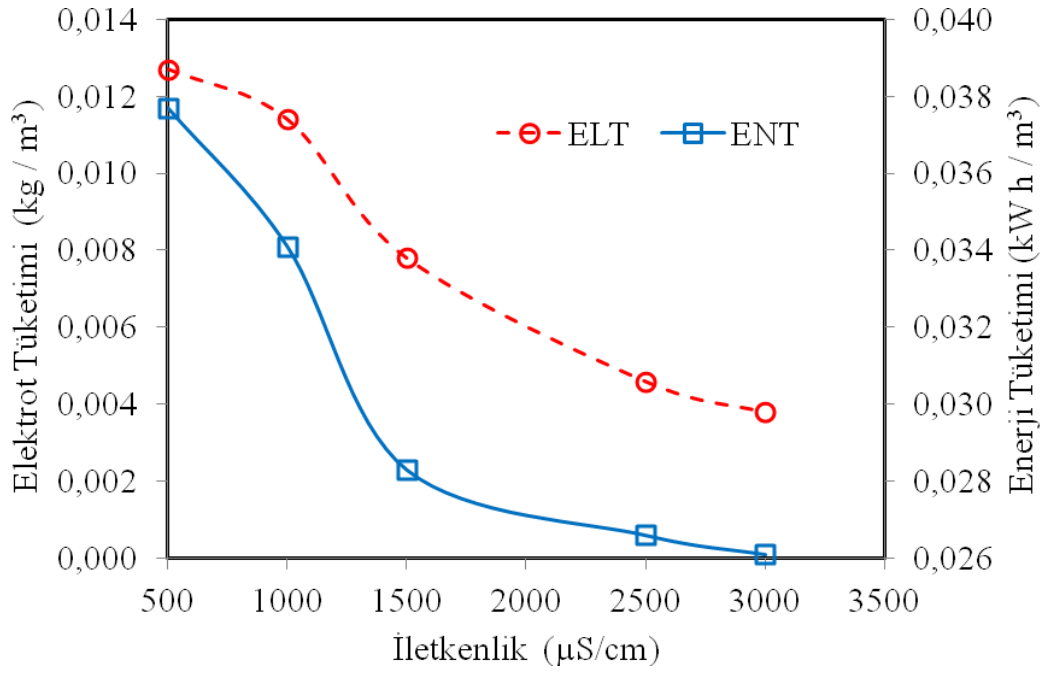
Tablo 5.2.'den de görülebileceği gibi bu çalışma boyunca elde edilen C_E , %103 ile %115 arasında değişmektedir. C_E 'deki bu durum muhtemelen çukurcuk korozyonu (pitting corrosion)'dan kaynaklanmaktadır. Çukurcuk korozyonu elektrot üzerinde oluşan çukurlar nedeniyle teorik olandan daha fazla elektrot materyalinin çözünmesine neden olur [Chen et al., 2000].

5.1.4. İletkenliğin Etkisi

Melanoidin çözeltisinin iletkenliği elektrotlar arasındaki gerilimi, enerji ve elektrot tüketimini etkileyen önemli bir faktördür. Çözeltinin elektriksel direnci elektrotlar arasındaki mesafenin azaltılması ve/veya çözeltinin iletkenliğinin artması ile sağlanabilmektedir [Kobyas and Demirbas, 2005; Can et al., 2003; Koparal et al., 2008; Koparal and Ogutveren, 2002]. NaCl EC prosesinde istenen iletkenliğin elde edilmesi için kullanılmıştır. Şekil 5.6'da görüldüğü gibi bu çalışmada iletkenliğin etkisinin incelenmesi için çözeltinin iletkenliği 500-3000 $\mu S/cm$ aralığında ayarlanmıştır.



(a)



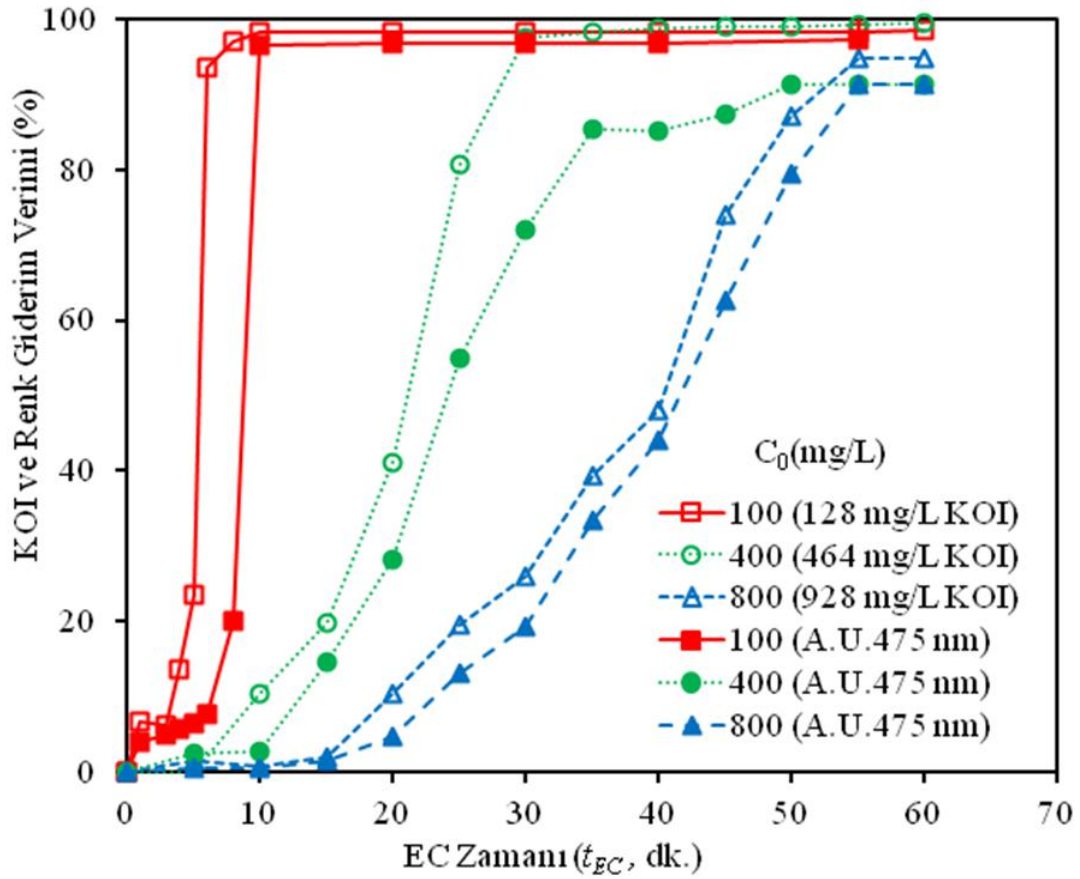
(b)

Şekil 5.6. İletkenliğin EC prosesi üzerine etkileri (Deney Şartları: $\text{pH}_i = 4.2$, $t_{EC} = 5$ dk., $C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $j = 5 \text{ A/m}^2$)

Şekil 5.6.(a)'da artan iletkenliğe bağlı olarak renk gideriminin %95.4'den %98.2'ye arttığı görülmektedir. Diğer taraftan Şekil 5.6.(b)'de de görüldüğü gibi enerji tüketimi 0.0377'den 0.0261 kWh/m³'e kadar düşmektedir. Çünkü artan iletkenlikle voltaj ters orantılı olarak 3.2'den sırasıyla 2.9, 2.5, 2.3 ve 2.2 Volt'a düşmektedir. Bu sonuçlar göstermektedir ki artan iletkenlik çözeltinin direncini düşürmekte bu durumda elektrotlar arasındaki gerilimin düşmesine neden olmaktadır. Sonuç olarak ta iletkenlik artıkça enerji tüketimi azalmaktadır. Benzer bir biçimde elektrot tüketimi de 0.0127 kg/m³ seviyesinden 0.0038 kg/m³ seviyesine düşmektedir. En yüksek giderim, en düşük elektrot ve enerji tüketimini en düşük miktarda NaCl ilavesi ile sağladığı için 2500 µS/cm optimum iletkenlik değeri olarak seçilmiştir.

5.1.5. Başlangıç Melanoidin Konsantrasyonunun Etkisi

Değişik başlangıç melanoidin konsantrasyonlarının (100-800 mg/L) EC prosesi üzerinde etkileri incelenmiştir. Şekil 5.7.'de de görülebileceği gibi pH_i= 4.2, $j = 5$ A/m², $\kappa = 2500$ µS/cm akım şartlarında başlangıç melanoidin konsantrasyonu 100, 400 ve 800 mg/L olan melanoidin çözeltilerinin %94 üzerindeki renk giderimleri için gerekli olan zaman sırasıyla 5, 30 ve 55 dakikadır. Artan melanoidin konsantrasyonunda etkili renk giderimi için daha fazla koagulanta ihtiyaç duyulmaktadır. Başlangıç renk konsantrasyonu 100 mg/L iken gerekli olan Al miktarı 0.0096 kg/m³ iken konsantrasyon 800 mg/l'ye yükseltildiğinde gerekli Al miktarı da 0.0742 kg/m³'e yükselmiştir.



Şekil 5.7. Başlangıç melanoidin konsantrasyonunun EC prosesi giderim verimleri üzerine etkileri (Deney şartları: $pH_i = 4.2$, $j = 5 \text{ A/m}^2$, $\kappa = 2500 \text{ } \mu\text{S/cm}$)

5.1.6. Melanoidin Giderim Proses Maliyeti

Toplam proses maliyeti bir arıtma sisteminin uygulanabilirliğinde en önemli etmenlerden biridir. Bu çalışma kapsamında yapılan proses maliyet(PM) incelemeleri elektrot tüketimi (ELT), enerji tüketimi (ENT) ve kimyasal madde tüketimini (KMT) kapsamakta olup €/m^3 cinsinden hesaplanmıştır.

$$TPM = aENT + bELT + cKMT \quad (5.4)$$

Eşitlik 5.4.'deki a , b ve c katsayıları Haziran 2011 tarihindeki Türkiye pazarındaki fiyatlar baz alınarak hesaplanmış olup sırasıyla ELT : 0.072 €/kWh , ENT : 1.65 €/kg Al ve KMT : 0.73 €/kg NaOH ve $0.29 \text{ €/kg H}_2\text{SO}_4$ olarak hesaplanmıştır. Optimum giderim verimleri için elde edilen optimum proses maliyetleri Tablo 5.3.'de verilmiştir.

Tablo 5.3. Optimum şartlardaki renk giderim veriminin maliyeti

No	Parametreler						Sonuçlar		
	C_0 (mg/L)	İletkenlik ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH_i (-)	j (A/m^2)	t_{EC} (min)	R_m (%)	ENT (kWh/m^3)	ELT (kg/m^3)	TPM ($\text{€}/\text{m}^3$)
1	100	2500	4.2	2.5	10	96.5	0.0169	0.0043	0.0084
2	100	2500	4.2	5.0	5	96.8	0.0266	0.0046	0.0096
3	100	2500	4.2	7.5	4	97.5	0.0417	0.0051	0.0115
4	100	500	4.2	5.0	5	95.2	0.0377	0.0127	0.0238
5	100	1000	4.2	5.0	5	95.8	0.0341	0.0114	0.0214
6	100	1500	4.2	5.0	5	96.2	0.0283	0.0078	0.0150
7	100	2500	4.2	5.0	5	96.8	0.0266	0.0046	0.0096
8	100	3000	4.2	5.0	5	96.8	0.0261	0.0038	0.0083
9	100	2500	4.2	5.0	5	96.8	0.0266	0.0046	0.0096
10	400	2500	4.2	5.0	30	95.6	0.0268	0.0239	0.0415
11	800	2500	4.2	5.0	55	94.2	0.0271	0.0437	0.0742

Tablo 5.3.'de görüldüğü gibi $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ konsantrasyonda $\text{pH}_i = 4.2$, $\kappa = 3000 \mu\text{S}/\text{cm}$ ve $j = 5 \text{ A}/\text{m}^2$ 'de proses maliyeti minimum değeri olan 0.0083 €/m^3 değerini almaktadır.

5.2. Doğal Melanoidin İçeren Atıksuların EC ile Arıtımı

Maya endüstrisinde faaliyet gösteren sanayi kuruluşunun anaerobik giriş (AI), anaerobik çıkış (AE) ve anaerobik-aerobik çıkışlarından (AAE) alınmış doğal melanoidin içeren maya endüstrisi atıksularının AI elektrot kullanılarak EC prosesi ile arıtıma tabi tutulması ve sistemlerinin optimizasyonu için yapılan işlemler aşağıdaki özetlenmiştir.

- Maya endüstrisi atıksuları AI, AE ve AAE'den temin edilmiştir.
- Sistem optimizasyonunda değişkenlerin (pH_i , akım yoğunluğu, EC zamanı, Renk yoğunluğu) seviyelerinin belirlenmesi için ön denemeler yapılmıştır.
- Ön denemelerden elde edilen bilgiler ışığında Design Expert 8.0.4 programında değişkenlerin aralıkları belirlenmiştir.
- Programın verdiği deney sırası ve değişkenler seviyelerine göre deneyler gerçekleştirilmiştir.
- Deneylerden elde edilen sonuçlar (KOİ , TOK , Renk verimleri, ENT , ELT , TPM ve oluşan çamur miktarı (M_c)), programa girilmiştir.

- Optimizasyon için kısıtlar ve hedefler belirlenmiş (maksimum yap, minimum yap veya aralıkta tut).
- Optimizasyon sonuçları yüzey yanıt metodolojisine (YYM) uygun olarak elde edilmiştir.

Çalışmanın bu bölümünde yukarıda maddeler halinde verilen deneysel ve optimizasyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar detaylı bir biçimde sunulacaktır.

5.2.1. Maya Endüstrisi Atıksularının Optimizasyonu

AI, AE ve AAE için EC prosesinde giderim verimlerini (R_e) ve toplam proses maliyetlerini (TPM) etkileyebileceği düşünülerek seçilen kontrol edilebilir deneysel tasarım değişkenleri (pH_i , AY , t_{EC} ve başlangıç renk konsantrasyonu (C_i)) ve bu değişkenlere ait ön denemelerle belirlenmiş seviyeler AI için Tablo 5.4, AE için Tablo 5.5 ve AAE için Tablo 5.6’da verilmiştir.

Tablo 5.4. AI için Tasarım değişkenleri ve seviyeleri

<i>Faktör</i>	<i>Tasarım Değişkenleri</i>	<i>Seviyeler</i>				
		-2	-1	0	+1	+2
A	pH_i	2.50	4.00	5.50	7.00	8.50
B	$AY (A/m^2)$	15.00	35.00	55.00	75.00	95.00
C	$t_{EC} (dk)$	10.00	20.00	30.00	40.00	50.00
D	C_i	0.50	1.25	2.00	2.75	3.50

Tablo 5.5. AE için Tasarım değişkenleri ve seviyeleri

<i>Faktör</i>	<i>Tasarım Değişkenleri</i>	<i>Seviyeler</i>				
		-2	-1	0	+1	+2
A	pH_i	3.32	4.00	5.00	6.00	6.68
B	$AY (A/m^2)$	39.77	50.00	65.00	80.00	90.23
C	$t_{EC} (dk)$	3.18	10.00	20.00	30.00	36.82

Tablo 5.6. AAE için tasarım değişkenleri ve seviyeleri

<i>Faktör</i>	<i>Tasarım Değişkenleri</i>	<i>Seviyeler</i>				
		-2	-1	0	+1	+2
A	pH _i	4.32	5.00	6.00	7.00	7.68
B	AY (A/m ²)	2.44	5.00	8.75	12.5	15.06
C	t _{EC} (dk)	3.18	10.00	20.00	30.00	36.82

Yukarıdaki tablodan da görülebileceği gibi her bir parametre 5 farklı seviyede incelenmiştir. Klasik deney tasarım metodlarından AE ve AAE için tam faktöriyel tasarım ile $5^3=125$ adet deney AI için $5^4= 625$ yapmak yerine AE ve AAE için 3 adet AI içinse 4 adet asıl değişkenin yanı sıra parametreler arasındaki bileşik etkilerin de incelenemediği merkezi kompozit tasarım (MKT) kullanılarak sadece AE ve AAE için 20 adet ($N = 2^k + 2k + n_o; k = 3; n_o = 6$), AI içinse 30 adet ($N = 2^k + 2k + n_o; k = 4; n_o = 6$) deney yapılmıştır. Deneyler yapıldıktan sonra elde edilen veriler Design Expert 8.0.4 paket programının deneme sürümü kullanılarak analiz edilmiştir. Söz konusu deneylere ait değişkenlerin deneysel (gerçek-kodlanmamış) seviyeleri, bu seviyelere uygun olarak yapılan deneylerden elde edilen giderim ve maliyet sonuçları ile her deneyden sonra ölçülen atıksuyun sahip olduğu son pH_s değeri AI için Tablo 5.7.'te, AE içinse Tablo 5.8.'te ve AAE için Tablo 5.9'da verilmiştir.

Tablo 5.7. AI için tasarım değişkenlerin Merkezi Kompozit Tasarımı

	<i>Değişkenler</i>				<i>Giderim Verimleri</i>			<i>Tüketim ve Maliyetler</i>		
	A: pH _i (-)	B: AY (A/m ²)	C: t _{EC} (dk)	D: C _i (AU)	R _{e, Renk} (%)	R _{e, KOI} (%)	R _{e, TOK} (%)	ENT (kWh/m ³)	ELT (kg/m ³)	TPM (€/m ³)
1	5.5	95	30	2.00	60	24	23	4.50	0.60	1.314
2	7.0	35	20	2.75	2	3	3	0.69	0.13	0.265
3	5.5	55	50	2.00	59	15	14	3.55	0.56	1.180
4	7.0	75	40	2.75	35	8	4	3.80	0.59	1.247
5	7.0	35	40	1.25	50	19	17	1.28	0.29	0.571
6	7.0	35	20	1.25	19	11	11	0.77	0.16	0.319
7	4.0	35	40	1.25	48	15	14	1.57	0.28	0.575
8	4.0	75	20	1.25	54	18	17	2.30	0.29	0.644
9	4.0	35	20	1.25	35	10	9	0.78	0.13	0.271
10	7.0	75	20	2.75	3	1	1	1.82	0.30	0.626
11	4.0	35	20	2.75	10	4	4	0.62	0.15	0.292
12	5.0	55	30	2.00	48	17	16	1.99	0.35	0.721
13	4.0	75	20	2.75	20	4	4	1.59	0.33	0.659
14	5.5	55	30	0.50	69	23	21	2.40	0.32	0.701
15	5.5	15	30	2.00	5	15	14	0.33	0.09	0.172
16	7.0	35	40	2.75	5	6	2	1.32	0.26	0.524
17	5.5	55	30	2.00	48	21	20	2.06	0.33	0.693
18	5.5	55	10	2.00	2	1	1	0.77	0.11	0.237
19	5.5	55	30	2.00	53	19	20	2.06	0.33	0.693
20	7.0	75	20	1.25	50	10	11	2.33	0.30	0.663
21	4.0	75	40	1.25	81	23	24	4.59	0.59	1.304
22	2.5	55	30	2.00	35	11	11	1.77	0.33	0.672
23	5.5	55	30	2.00	42	21	21	2.05	0.34	0.709
24	5.5	55	30	2.00	55	17	17	2.09	0.32	0.679
25	5.5	55	30	3.50	1	1	1	1.70	0.30	0.617
26	5.5	55	30	2.00	49	20	20	1.90	0.32	0.665
27	7.0	75	40	1.25	74	24	22	4.50	0.63	1.364
28	4.0	75	40	2.75	44	13	13	3.70	0.61	1.273
29	8.5	55	30	2.00	34	11	10	1.90	0.33	0.681
30	4.0	35	40	2.75	24	6	6	1.27	0.29	0.570

Tablo 5.8. AE için tasarım değişkenlerin Merkezi Kompozit Tasarımı

	<i>Değişkenler</i>			<i>Giderim Verimleri</i>			<i>Tüketim ve Maliyetler</i>				
	A: pH_i (-)	B: AY (A/m^2)	C: t_{EC} (dk)	$R_{e, Renk}$ (%)	$R_{e, KOI}$ (%)	$R_{e, TOK}$ (%)	ENT (kWh/m^3)	ELT (kg/m^3)	TPM ($€/m^3$)	M_C (kg/m^3)	pH_s
1	6.00	50.0	10.00	42	22	22	0.725	0.099	0.216	1.052	6.24
2	4.00	50.0	30.00	85	44	40	1.665	0.289	0.595	1.602	5.18
3	5.00	90.2	20.00	85	43	43	2.414	0.359	0.766	1.865	5.84
4	4.00	80.0	10.00	78	40	41	1.028	0.161	0.339	1.844	4.91
5	5.00	39.8	20.00	72	35	34	0.788	0.146	0.297	1.194	5.52
6	6.00	80.0	10.00	61	25	22	0.952	0.152	0.319	1.067	6.31
7	5.00	65.0	20.00	80	41	41	1.294	0.251	0.508	1.608	5.70
8	5.00	65.0	20.00	80	38	40	1.372	0.256	0.520	1.394	5.73
9	5.00	65.0	20.00	80	36	37	1.528	0.256	0.532	1.675	5.70
10	5.00	65.0	20.00	79	35	37	1.534	0.261	0.542	1.641	5.68
11	4.00	50.0	10.00	66	34	33	0.677	0.099	0.212	1.027	4.86
12	5.00	65.0	20.00	80	36	37	1.432	0.256	0.526	1.550	5.72
13	5.00	65.0	36.82	82	40	38	3.255	0.480	1.026	2.082	5.99
14	6.68	65.0	20.00	61	24	26	1.326	0.253	0.512	1.445	7.02
15	3.32	65.0	20.00	80	43	43	1.456	0.258	0.531	1.574	4.89
16	6.00	80.0	30.00	78	32	36	3.180	0.459	0.987	2.121	6.64
17	5.00	65.0	3.18	41	20	16	0.297	0.041	0.090	1.123	5.25
18	5.00	65.0	20.00	79	36	35	1.432	0.256	0.526	1.550	5.71
19	6.00	50.0	30.00	68	28	27	1.800	0.319	0.644	1.657	6.54
20	4.00	80.0	30.00	88	48	49	3.600	0.474	1.040	2.359	5.55

Deneyisel sonuçlar tasarım değişkenlerine bağlı matematiksel formülasyon şeklinde ifade edilemediğinden deneyisel sonuçlar ile tasarım değişkenleri arasındaki ilişki, kapalı bir fonksiyon olarak aşağıdaki eşitlikteki gibi tanımlanır:

$$Y = f(pH_i, J, t_{EC}) \quad (5.5)$$

ve YYM vasıtasıyla bağımsız tasarım değişkenleri ile istenilen sonuçlar arasındaki ilişkiyi belirleyen matematiksel bir model kurulur [Myers et al 1995; Subaşı, 2010].

Tablo 5.9. AAE için tasarım değişkenlerin Merkezi Kompozit Tasarımı

	<i>Değişkenler</i>			<i>Giderim Verimleri</i>			<i>Tüketim ve Maliyetler</i>				
	A: pH _i (-)	B: AY (A/m ²)	C: t _{EC} (dk)	R _{e, Renk} (%)	R _{e, KOİ} (%)	R _{e, TOK} (%)	ENT (kWh/m ³)	ELT (kg/m ³)	TPM (€/m ³)	M _Ç (kg/m ³)	pH _s
1	4.32	8.8	20.00	75	38	30	0.145	0.030	0.060	0.219	5.02
2	6.00	2.4	20.00	19	4	21	0.030	0.009	0.017	0.144	6.12
3	5.00	12.5	30.00	86	49	43	0.301	0.068	0.134	0.257	5.46
4	7.00	12.5	30.00	55	27	27	0.337	0.069	0.138	0.332	7.30
5	6.00	8.8	3.18	18	1	10	0.026	0.010	0.018	0.066	6.14
6	6.00	8.8	20.00	55	24	23	0.142	0.030	0.060	0.188	6.18
7	7.00	5.0	30.00	22	10	12	0.095	0.030	0.056	0.283	7.39
8	7.00	12.5	10.00	22	4	12	0.095	0.038	0.069	0.145	7.24
9	7.68	8.8	20.00	25	10	10	0.121	0.030	0.057	0.201	7.90
10	6.00	15.1	20.00	75	30	36	0.303	0.064	0.127	0.263	6.21
11	6.00	8.8	20.00	57	21	21	0.137	0.033	0.064	0.214	6.17
12	6.00	8.8	36.82	72	30	26	0.222	0.056	0.109	0.346	6.27
13	6.00	8.8	20.00	61	18	22	0.132	0.033	0.064	0.230	6.16
14	6.00	8.8	20.00	56	21	21	0.137	0.033	0.064	0.214	6.18
15	7.00	5.0	10.00	8	4	5	0.046	0.010	0.021	0.052	7.15
16	5.00	5.0	10.00	50	12	12	0.039	0.011	0.021	0.161	5.27
17	5.00	12.5	10.00	71	29	29	0.103	0.032	0.059	0.215	5.22
18	6.00	8.0	20.00	57	25	25	0.130	0.034	0.065	0.195	6.18
19	6.00	8.8	20.00	53	23	23	0,142	0,034	0,066	0,243	6.17
20	5.00	5.0	30.00	60	28	31	0,096	0,028	0,053	0,273	5.40

Bu çalışmada üçüncü dereceden polinomiyal model seçilmiş, istatistiksel ve deneysel analiz yardımıyla kurulan modellerin doğruluğu kanıtlanmıştır. Design Expert 8.0.4 programının hesapladığı polinomiyal modellere ait değişkenlerin katsayıları Tablo 5.10.'da, varyans analizi sonuçları Tablo 5.11., Tablo 5.12 ve Tablo 5.13'de, deneysel sonuçlar ile matematiksel modelden elde edilen sonuçların karşılaştırıldığı veriler Tablo 5.14'de, deneysel sonuçlar ile matematiksel modelden elde edilen sonuçların kıyaslandığı grafikleri ise Şekil 5.8-10'da verilmiştir.

Kurulan matematiksel modellerdeki terimlerin istatistiksel önemi varyans analizi F-Testi ile belirlenir. Seçilen %95 güvenirlikte kurulan modeller istatistiksel olarak önemlidir. bu durum modeldeki terimlerin istenilen yanıtlar üzerinde önemli bir

etkisi olduğunu belirtir. Diğer bir istatistiksel karşılaştırma metodu ise Düzeltilmiş Regresyon Katsayısı ($Adj R^2$) değeri olup bu değeri 0 ile 1 arasında bir değer olmaktadır. $Adj R^2$ değeri 1'e ne kadar yakınsa kurulan matematiksel modellerin bağımsız değişkenleri ile cevaplar arasındaki ilişkiyi iyi temsil ettiğinin bir göstergesidir.

Tablo 5.10. Cevap fonksiyonlarına ait katsayılar

	AE				AAE			
	$R_{e, Renk}$	$R_{e, KOI}$	$R_{e, TOK}$	TPM	$R_{e, Renk}$	$R_{e, KOI}$	$R_{e, TOK}$	TPM
	(%)	(%)	(%)	(€/m ³)	(%)	(%)	(%)	(€/m ³)
	79,629	36,996	37,811	0,525	56,501	21,944	22,525	0,064
A	-7,319	-6,660	-6,194	-0,004	-17,873	-8,793	-6,783	0,001
B	4,823	2,230	3,012	0,132	13,779	7,229	5,582	0,032
C	10,321	4,733	5,199	0,275	11,922	8,331	5,998	0,027
AxB	1,750	-0,375	-1,000	-0,016	0,000	-2,625	-0,875	0,001
AxC	1,750	-0,625	0,500	0,001	2,750	-0,875	-1,375	0,000
BxC	-2,250	-0,125	1,250	0,070	3,000	2,625	0,375	0,009
A ²	-2,996	-1,210	-1,033	0,000	-2,304	1,073	-1,047	-0,001
B ²	-0,168	0,735	0,381	0,003	-3,365	-1,402	1,959	0,004
C ²	-6,178	-2,447	-3,685	0,013	-4,072	-1,932	-1,754	0,001

Tablo 5.11. AI'ye uygulanan EC prosesi için ANOVA tablosu

Cevaplar	R^2	$Adj. R^2$	SD	CV	PRESS	F-Değeri	Prob>F	AP
$R_{e, Renk}$ (%)	0.97	0.93	5.97	16.07	2728.7	29.7	<0.0001	20.561
$R_{e, KOI}$ (%)	0.97	0.93	1.93	14.81	249.4	37.9	<0.0001	18.373
$R_{e, TOK}$ (%)	0.96	0.92	2.06	16.65	279.8	26.0	<0.0001	18.012
ENT (kWh/m ³)	0.99	0.99	0.068	3.30	0.30	630	<0.0001	88.461
ELT (kg/m ³)	0.99	0.99	0.011	3.20	0.017	277.9	<0.0001	57.455
M_C (kg/m ³)	0.99	0.99	0.018	2.59	0.019	725.6	<0.0001	91.157

R^2 : Regresyon Katsayısı, $Adj. R^2$: Düzeltilmiş Regresyon Katsayısı, SD: Standart Sapma, CV: Varyasyon Katsayısı, PRESS: Tahminlenmiş Kalıntı Hata Kareler Toplamı, AP: Yeterli Tahminleme (Adequite Precision) Değeri veya Doğru Kesinlik Değeri

Tablo 5.12. AE'ye uygulanan EC prosesi için ANOVA tablosu

<i>Cevaplar</i>	R^2	$Adj. R^2$	SD	CV	$PRESS$	F - <i>Değeri</i>	$Prob>F$	AP
$R_{e, Renk}$ (%)	0.96	0.92	6.26	12.56	2796	27	<0.0001	19.7
$R_{e, KOI}$ (%)	0.96	0.92	2.22	6.36	230	25	<0.0001	17.3
$R_{e, TOK}$ (%)	0.95	0.90	2.56	7.34	356	21	<0.0001	17.1
ENT (kWh/m ³)	0.99	0.99	0.10	6.37	0.55	162	<0.0001	43.9
ELT (kg/m ³)	0.99	0.99	<0.01	2.28	<0.10	1369	<0.0001	126.2
M_C (kg/m ³)	0.95	0.92	0.10	6.64	0.55	37	<0.0001	20.9

Tablo 5.13. AAE'ye uygulanan EC prosesi için ANOVA tablosu

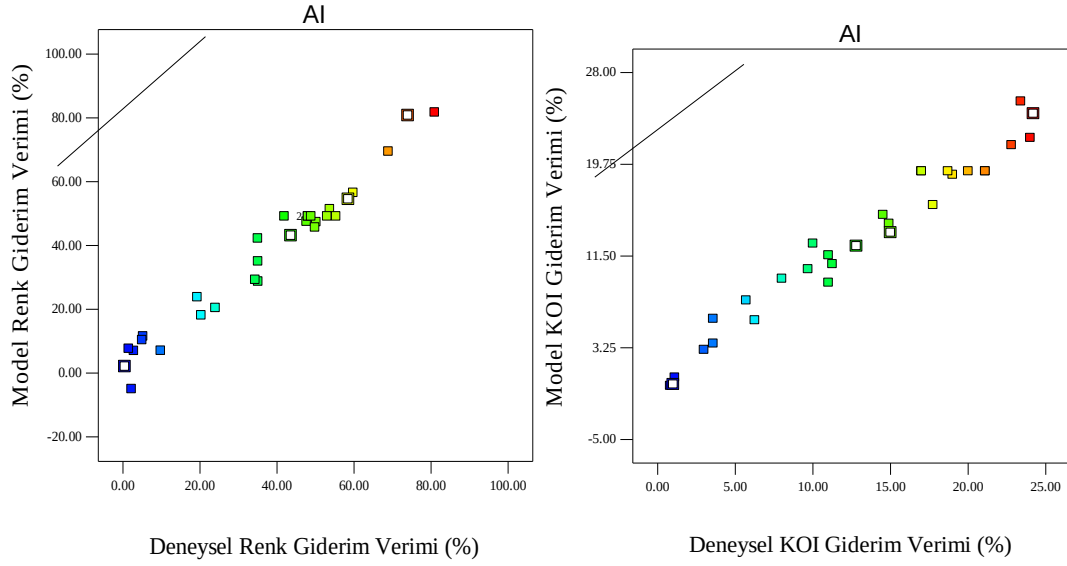
<i>Cevaplar</i>	R^2	$Adj. R^2$	SD	CV	$PRESS$	F - <i>Değeri</i>	$Prob>F$	AP
$R_{e, Renk}$ (%)	0.96	0.92	6.26	12.56	2796	27	<0.0001	19.7
$R_{e, KOI}$ (%)	0.98	0.96	2.62	12.79	352	48	<0.0001	26.4
$R_{e, TOK}$ (%)	0.96	0.93	2.61	11.91	481	28	<0.0001	19.9
ENT (kWh/m ³)	0.99	0.98	0.01	9.19	0.01	101	<0.0001	34.6
ELT (kg/m ³)	0.99	0.99	<0.01	6.08	<0.01	159	<0.0001	40.9
M_C (kg/m ³)	0.97	0.95	0.02	7.96	<0.01	60	<0.0001	30.7

Bağımsız değişkenler için kurulan matematiksel modellerin her biri için F değerleri ($Prob>F$) <0.001 olduğundan modeldeki terimlerin istenilen yanıtlar üzerinde önemli bir etkisi olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca Tablo 5.11-13'te görüldüğü gibi $Adj. R^2$ değerleri bütün bağımsız değişkenler ve cevaplar için >0.90 olduğundan deneylerden elde edilen sonuçlar ile matematiksel modelden hesaplanan sonuçlar karşılaştırıldığında uyumlu olduğu (Şekil 5.8-10 ile Tablo 5.14-15) görüldüğünden kurulan matematiksel modellerin bağımsız değişkenler ile cevaplar arasındaki ilişkiyi iyi temsil ettiği sonucuna varılmıştır.

Tablo 5.14. AE ve AAE için Deneyisel (Actual) ve Model (Predicted) cevaplar

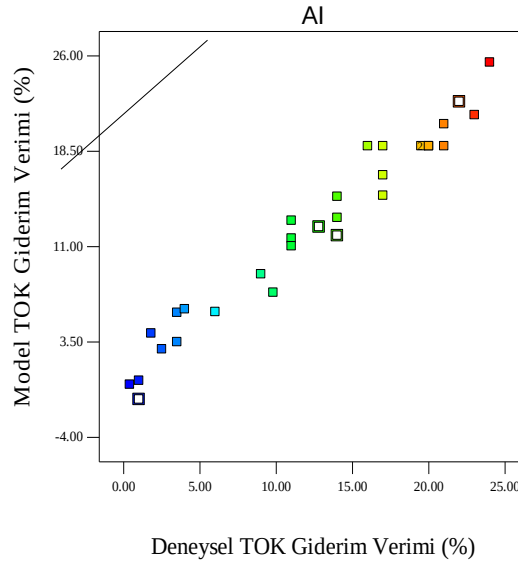
No	AE						AE					
	$R_{e, Renk}(\%)$			$R_{e, KOI}(\%)$			$R_{e, TOK}(\%)$			$R_{e, Renk}(\%)$		
	Model	Deney.	Model	Deney.	Model	Deney.	Model	Deney.	Model	Deney.	Model	Deney.
1	42.00	42.07	22.00	21.33	22.00	20.82	75.00	80.04	38.00	39.79	30.00	30.97
2	85.00	85.35	44.00	43.61	40.00	39.11	19.00	23.81	4.00	5.52	21.00	18.68
3	85.00	87.27	43.00	42.82	43.00	43.96	86.00	90.59	49.00	50.16	43.00	42.67
4	78.00	74.36	40.00	3.11	41.00	37.81	55.00	60.34	27.00	25.57	27.00	24.60
5	72.00	71.04	35.00	35.23	34.00	33.82	18.00	24.93	1.00	2.47	10.00	7.48
6	61.00	59.72	25.00	25.29	22.00	22.34	55.00	56.50	24.00	21.94	23.00	22.53
7	80.00	79.63	41.00	37.00	41.00	37.81	22.00	26.78	10.00	11.12	12.00	14.51
8	80.00	79.63	38.00	37.00	40.00	37.81	22.00	24.99	4.00	5.41	12.00	14.61
9	80.00	79.63	36.00	37.00	37.00	37.81	25.00	19.93	10.00	10.19	10.00	8.16
10	79.00	79.63	35.00	37.00	37.00	37.81	75.00	70.16	30.00	30.14	36.00	37.45
11	66.00	63.71	34.00	32.65	33.00	32.21	57.00	56.50	21.00	21.94	21.00	22.53
12	80.00	79.63	36.00	37.00	37.00	37.81	72.00	65.04	30.00	30.49	26.00	27.65
13	82.00	79.51	40.00	38.11	38.00	36.13	61.00	56.50	18.00	21.94	22.00	22.53
14	61.00	58.85	24.00	22.37	26.00	24.47	56.00	56.50	21.00	21.94	21.00	22.53
15	80.00	83.46	43.00	44.77	43.00	45.31	8.00	3.44	4.00	1.46	5.00	5.95
16	78.00	79.36	32.00	33.25	36.00	36.24	50.00	44.68	12.00	12.04	12.00	15.01
17	41.00	44.80	20.00	22.11	16.00	18.65	71.00	66.24	29.00	26.50	29.00	27.18
18	79.00	79.63	36.00	37.00	35.00	37.81	57.00	56.50	25.00	21.94	25.00	22.53
19	68.00	70.72	28.00	29.79	27.00	29.72	53.00	56.05	23.00	21.94	23.00	22.53
20	88.00	87.00	48.00	48.57	49.00	49.63	60.00	57.03	28.00	25.20	31.00	29.00

Varyasyon katsayısı (CV) bir olasılık dağılımı için bir normalize edilmiş istatistiksel yayılma ölçüsüdür ve Standart sapmanın ortalamaya bölünmesi ile bulunur.



(a)

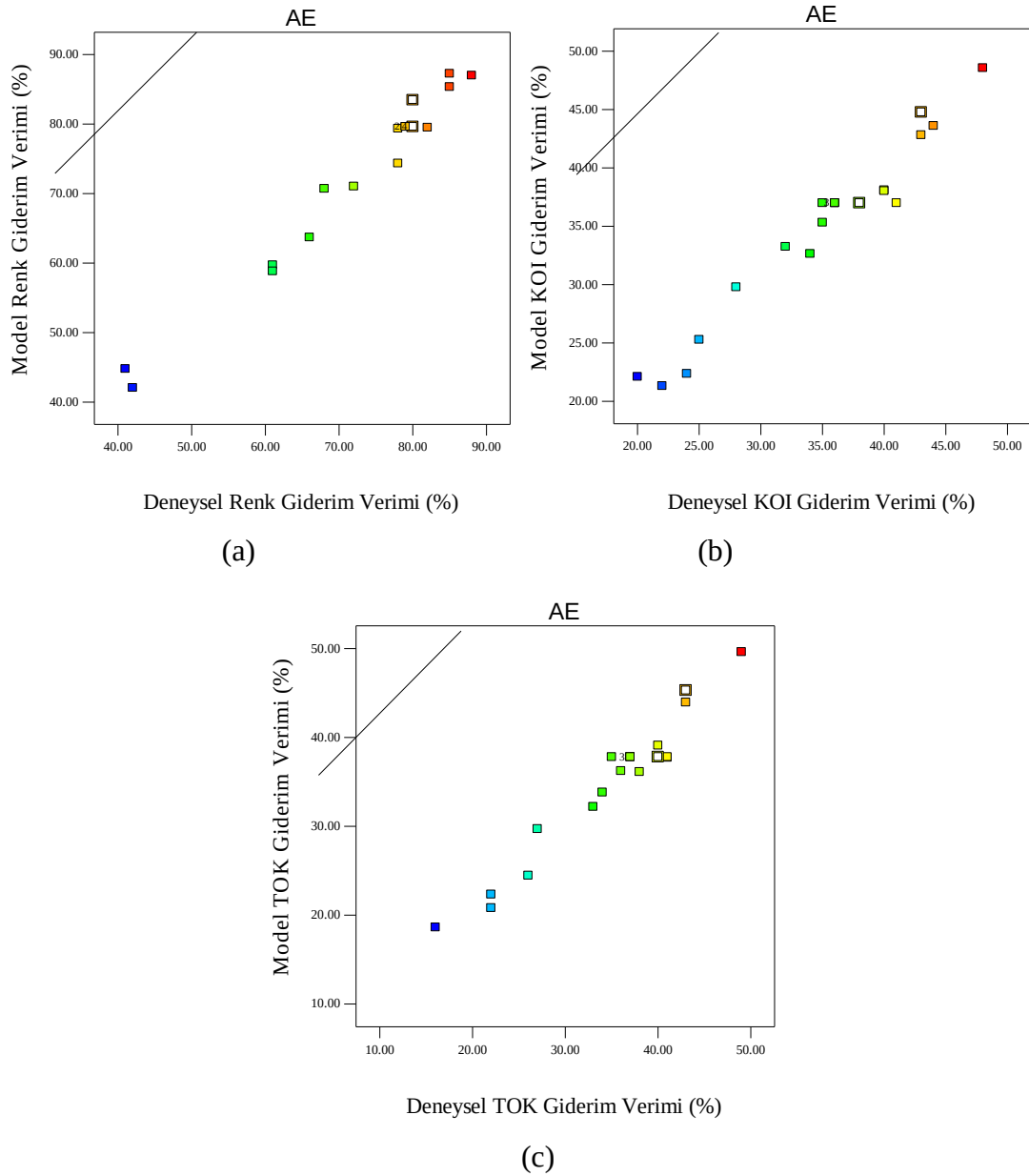
(b)



(c)

Şekil 5.8. AI için elde edilmiş deneysel KOİ, Renk ve TOK giderim verimleri ile bu verilerin modelleri

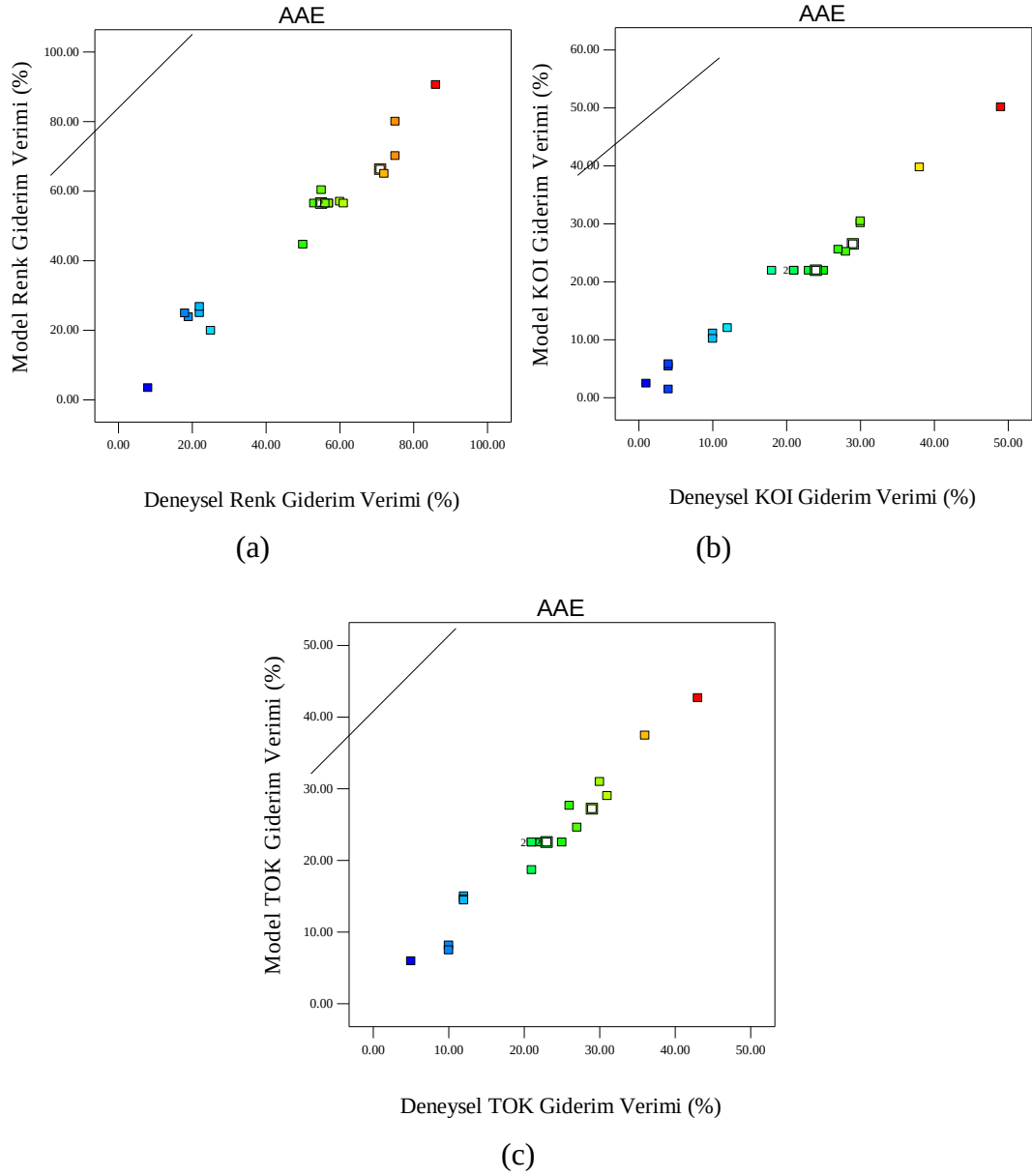
CV sonuçların tekrar üretilebilirliği hakkında bilgi verir ve genellikle %10'a yakın veya küçük olması istenir. Modelde doğru kesinlik (adequate precision; *AP*) değeri yanıtın hataya oranını ölçmektedir ve bu değerin 4'ten büyük olması istenmektedir. Tablo 5.11-13'te görüldüğü gibi bu çalışma kapsamında elde edilen bütün *AP* değerleri 4'ten büyüktür.



Şekil 5.9. AE için elde edilmiş deneysel KOİ, Renk ve TOK giderim verimleri ile bu verilerin modelleri

Deneysel veriler her bir deneyden elde edilen sonuçları göstermektedir. Model veriler ise deneysel verilerden belirlenmiş fonksiyonlar (bu çalışmada üçüncü

dereceden polinomiyal fonksiyonlar) ile hesaplanmış verilerdir. Şekil 5.8-10'da sırasıyla AI, AE ve AAE atıksularında için her bir cevaba yönelik olarak elde edilmiş deneysel veriler ve bu verilerden türetilmiş model veriler yer almaktadır. Deneysel veriler ve model veriler köşe çizgisine ne kadar yakın olursa oluşturulan modelin her bir cevabı tahminleme kesinliği o kadar yüksektir.



Şekil 5.10. AAE için elde edilmiş deneysel KOİ, Renk ve TOK giderim verimleri ile bu verilerin modelleri

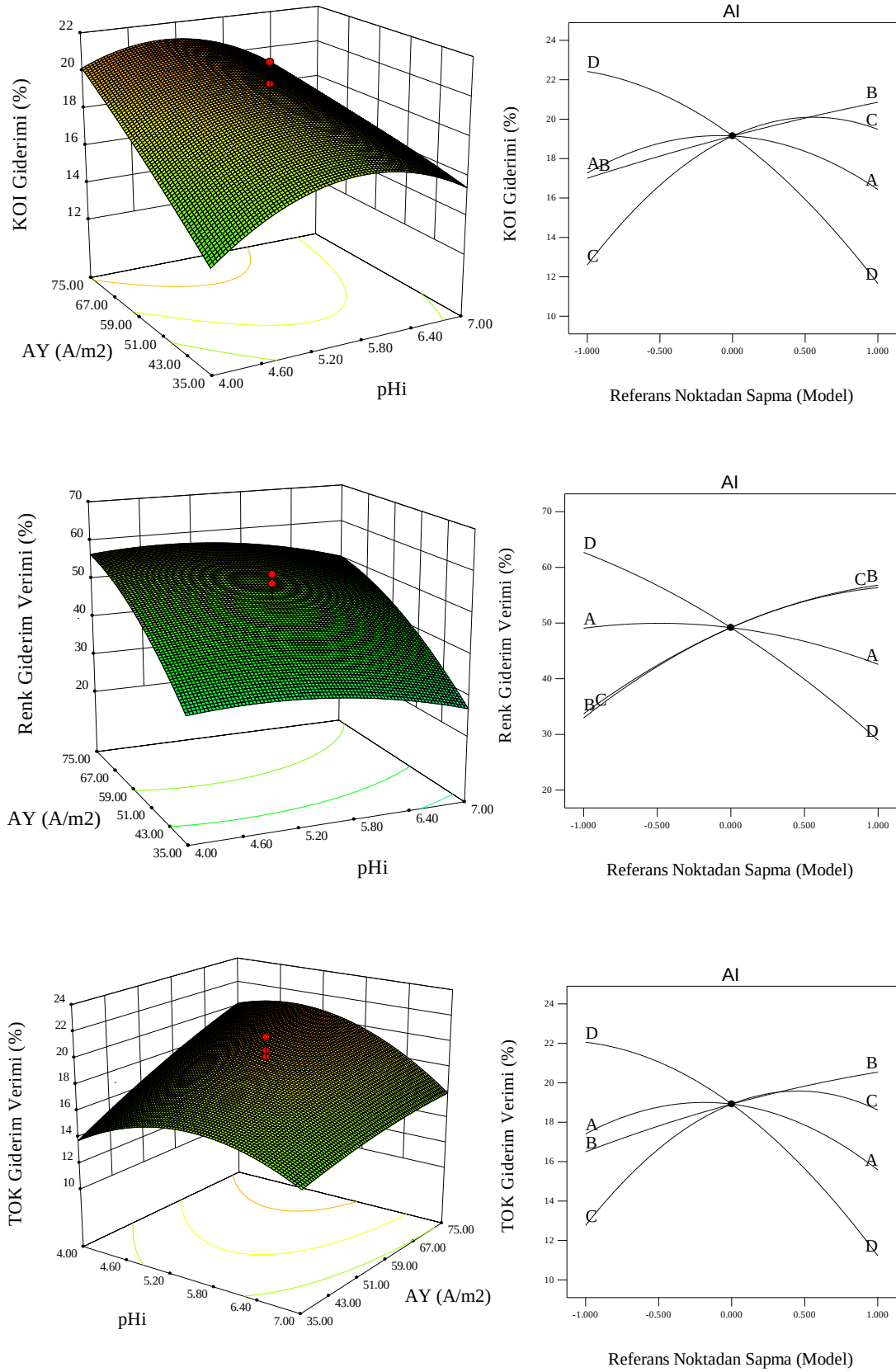
Şekil 5.8-10'dan her iki atıksu içinde elde edilen deneysel veriler ve model verilerin köşegen çizgisine oldukça yakın olduğu ve verilerde aşırı bir sapma

olmadığı görülmektedir. Bu sonuçlar yukarıda bahsedilen ANOVA analizi sonuçları ile birleştirildiğinde modelin değişkenlerin etkisi ve cevapların kesinliğini açıklamakta yeterli olduğu görülmektedir.

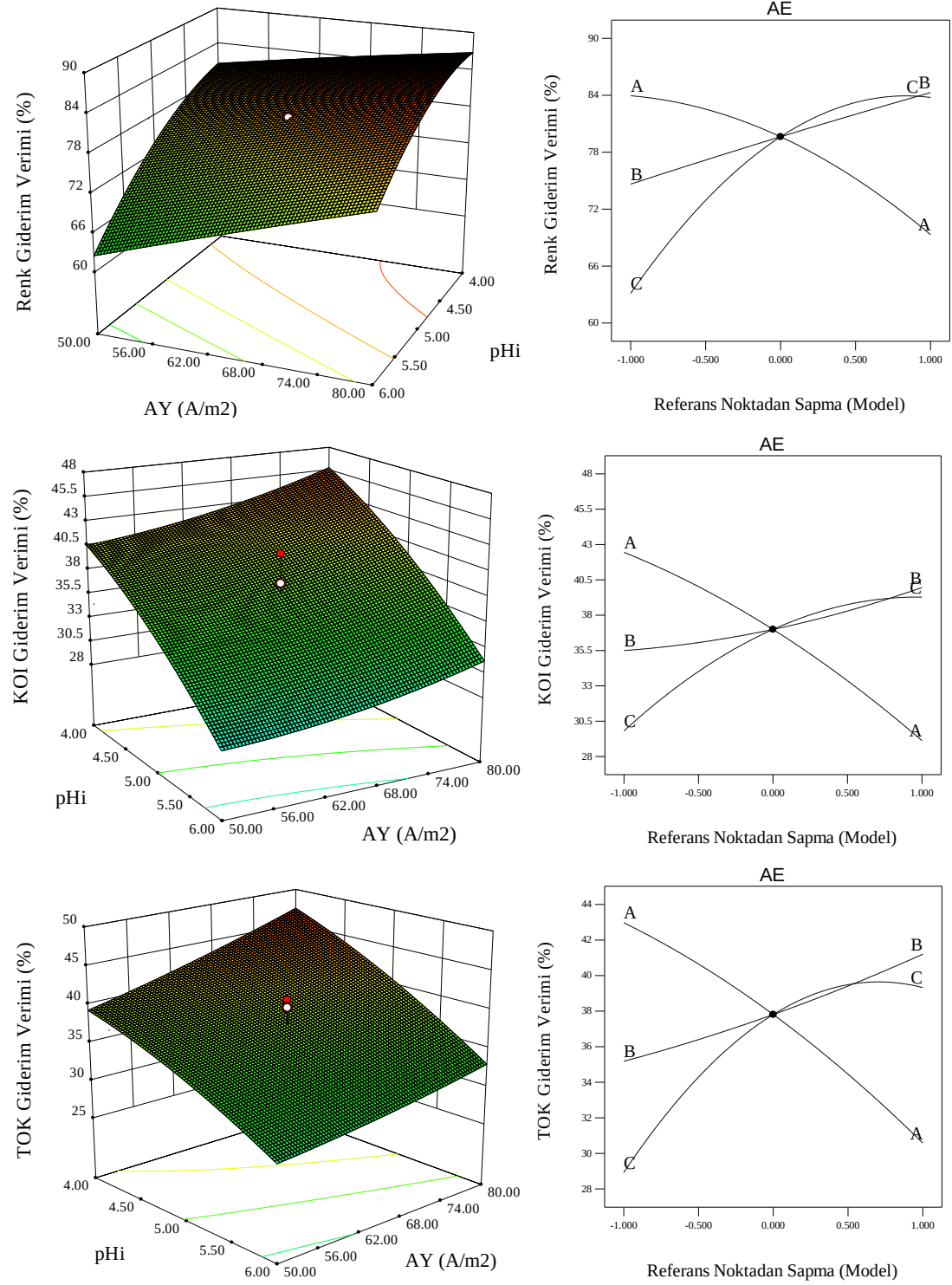
Bağımsız değişkenlerin cevaplar üzerinde etkisi Design Expert 8.0.8 programında grafiksel olarak yüzey grafikleri veya perturbasyon grafikleri incelenerek tespit edilebilmektedir. Aşağıda bağımsız değişkenlerin renk, KOİ ve TOK giderim verimleri üzerine etkisinin incelendiği perturbasyon grafikleri AI için Şekil 11’de, AE için Şekil 12’de ve AAE için ise Şekil 13’te verilmiştir.

pH, AY, t_{EC} ve C_i bağımsız değişkenlerinin renk, KOİ ve TOK giderim verimleri ve TPM üzerine etkileri uygun fonksiyonlarla hesaplanmış ve deneysel sonuçlar, üçüncü dereceden polinomiyal bir modele oldukça iyi uyumluluk göstermiştir. Şekil 5.11-13’ten görüldüğü gibi renk KOİ ve TOK giderim verimleri deneysel sonuçlarda farklı oranlarda olmasına rağmen benzer bir giderim eğilimi göstermişlerdir. Maksimum renk, KOİ ve TOK giderim verimleri Tablo 5.8 ve 5.9’da gösterildiği gibi sırasıyla AY; 80 A/m², pH_i; 4.0 ve t_{EC} ; 30 dk. deneysel şartlarında AE için %88, %48 ve %49 olarak gerçekleşmiştir. Diğer taraftan AAE için maksimum giderim verimleri AY; 12.5 A/m², pH_i; 5.0 ve t_{EC} ; 30 dk. deneysel şartlarında %86, %49 ve %43 şeklinde gerçekleşmiştir.

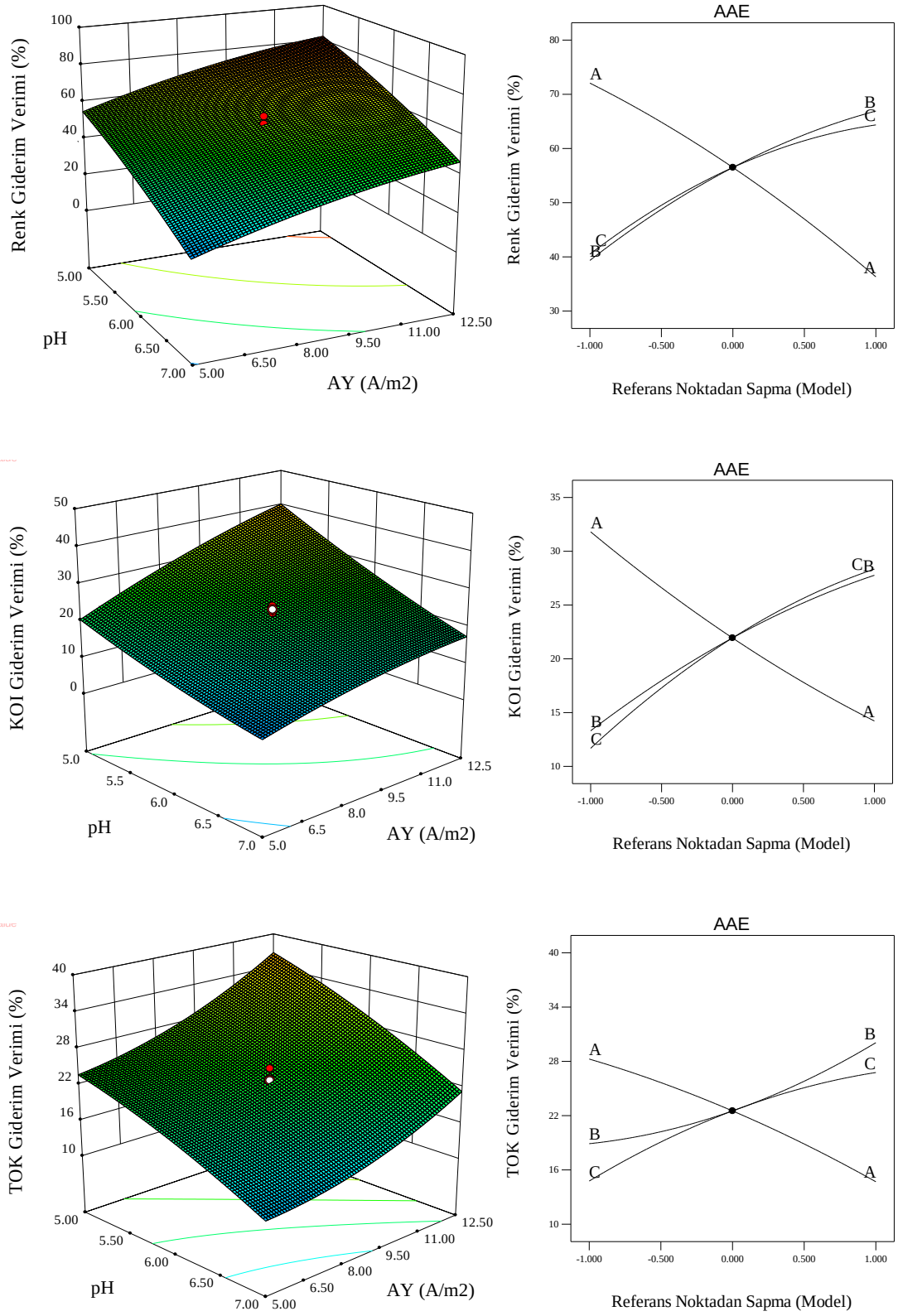
AY ve t_{EC} ’nin sadece üretilen koagulant miktarını değil proses esnasında üretilen hava kabarcıkları miktar ve boyutunu da etkilediği bunlara ilave olarak flokların oluşum biçiminide etkilediği çok iyi bilinmektedir. Kogulant miktarı, hava kabarcığı miktar ve boyutu ve flok oluşum düzeyi de atıksularda kirleticilerin giderimi üzerine önemli etkilere sahiptir.



Şekil 5.11. AI atıksuyuna EC uygulanması ile elde edilen giderim verimlerine ait Perturbasyon grafikleri



Şekil 5.12. AE atıksuyuna EC uygulanması ile elde edilen giderim verimlerine ait Perturbasyon grafikleri

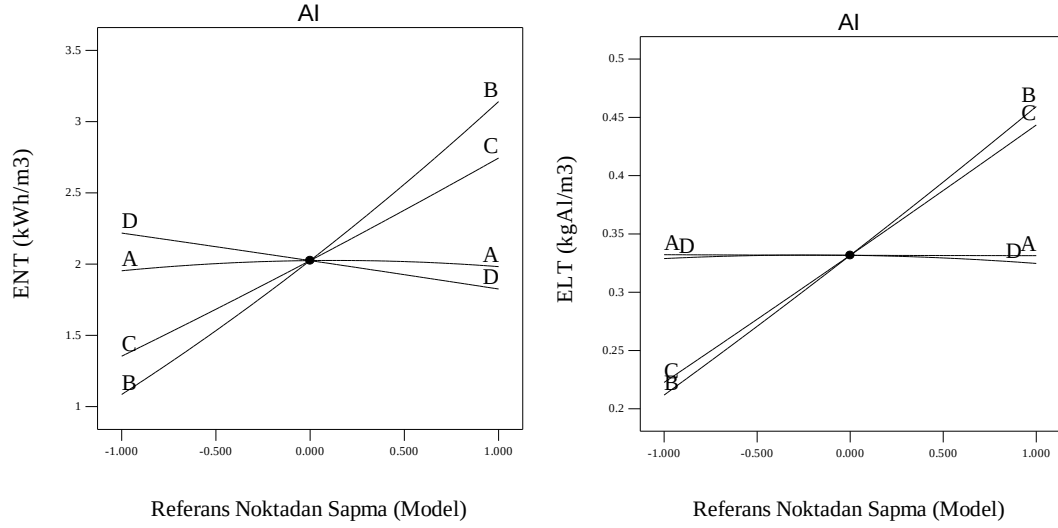


Şekil 5.13. AAE atıksuyuna EC uygulanması ile elde edilen giderim verimlerine ait Perturbasyon grafikleri

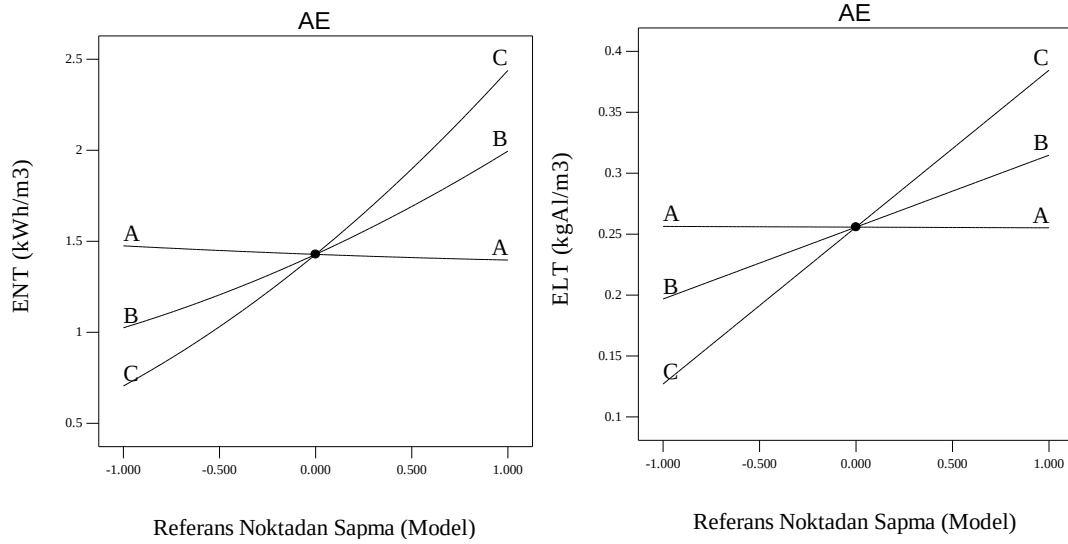
Tablo 5.4-6'da görüldüğü gibi AY 'nin giderim verimleri üzerine etkisi AI için 15-95 A/m² aralığında, AE için 39.77-90.23 A/m² aralığında AAE içinse 2.44-15.06 A/m² aralığında çalışılmıştır. Maksimum renk, KOİ ve TOK giderim verimleri AI için 75 A/m²'de %81, %23 ve %24 (Tablo 5.7. ; Deney No: 21), AE için (Tablo 5.8. ; Deney No: 20) 80 A/m²'de %88, %48 ve %49, AAE içinse (Tablo 5.9.; Deney No: 3) 12.5 A/m²'de %86, %49 ve %43 olarak sağlanmıştır. Diğer taraftan, t_{EC} 'nin artışı da AY 'nin artışı ile benzer bir giderim verimi eğilimi göstermektedir. Diğer bütün değişkenler sabit kaldığında (7., 13. ve 17. deney) Tablo 4'de görüldüğü AE için 3.2, 20.0 ve 36.82 dakikalarındaki renk giderim verimleri %41, %80 ve %82, AAE içinse 3.18, 20 ve 36.82 dakikalarında %18, %55 ve %72 şeklinde gerçekleşmiştir. Yukarıdaki bölümlerde de anlatıldığı gibi yüksek AY ve t_{EC} , Faraday Yasası uyarınca koagulant miktarının artmasına bu durumda giderim verimlerinin yükselmesine neden olmaktadır. Faraday Yasası gereği AY 'nin de t_{EC} 'nin de artması üretilen koagulant miktarını artırmaktadır çünkü EC prosesinde önemli olan toplamda anoda verilen yük miktarıdır. Verilen yük miktarına paralel olarak istenilen koagulant miktarı elde edilmiş olacaktır. Bu durumda istenilen yük miktarı (koagulant miktarına) erişmek için üç olası durum söz konusudur. Bunlardan birincisi AY 'nin yüksek tutulması, ikincisi t_{EC} 'nin yüksek tutulması ve üçüncüsü ise her ikisinin de ortalama bir değere ayarlanmasıdır. Yüksek AY ve t_{EC} süresinin kısalmasına neden olacağına daha kısa zamanda daha fazla atıksuyun arıtılmasına neden olacaktır. Bu durumda daha küçük hacimli EC rektörlerine ihtiyaç olacağı anlamına gelmektedir. Bu açıdan yüksek AY kurulum maliyetlerinin minimize edilmesi için önemlidir. Ancak yüksek AY 'nin elektrik potansiyelinin aşırı artışına neden olduğu da bilinmektedir. Bu durumda enerji maliyetlerini artıracığı için işletme maliyetlerini etkileyecektir. Söz konusu her iki durumda da üretilen çamur miktarının düzeyi maliyetleri etkileyen diğer önemli bir etkidir. Bu açıdan hangi durumda daha fazla çamur üretildiği önem kazanmaktadır. Yukarıda sayılan tüm bu olasılıkların değerlendirilmesi için EC sisteminin optimize edilmesi ve değişkenlerin verimler ve maliyetler üzerine etkilerinin irdelenmesi zorunludur.

Şekil 5.14-16'de sırasıyla AI, AE ve AAE için bağımsız değişkenlerin ENT ve ELT düzeylerini etkileme biçimlerini gösteren perturbasyon grafikleri yer almaktadır. ENT ve ELT üzerine en önemli etkileri AY ve t_{EC} göstermektedir ve beklendiği gibi

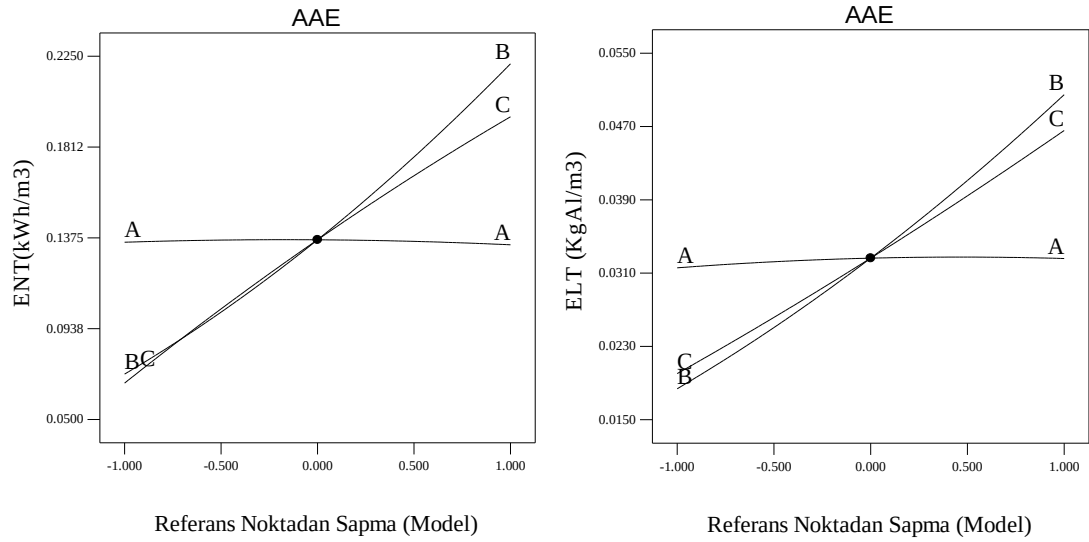
artan AY ve t_{EC} giderim verimlerini arttırdığı gibi maliyetleri de artırmaktadır. Bununla beraber pH_i 'nin ENT ve ELT üzerine önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir.



Şekil 5.14. Bağımsız değişkenlerin, EC ile AE nin arıtımında ENT ile ELT üzerine etkileri

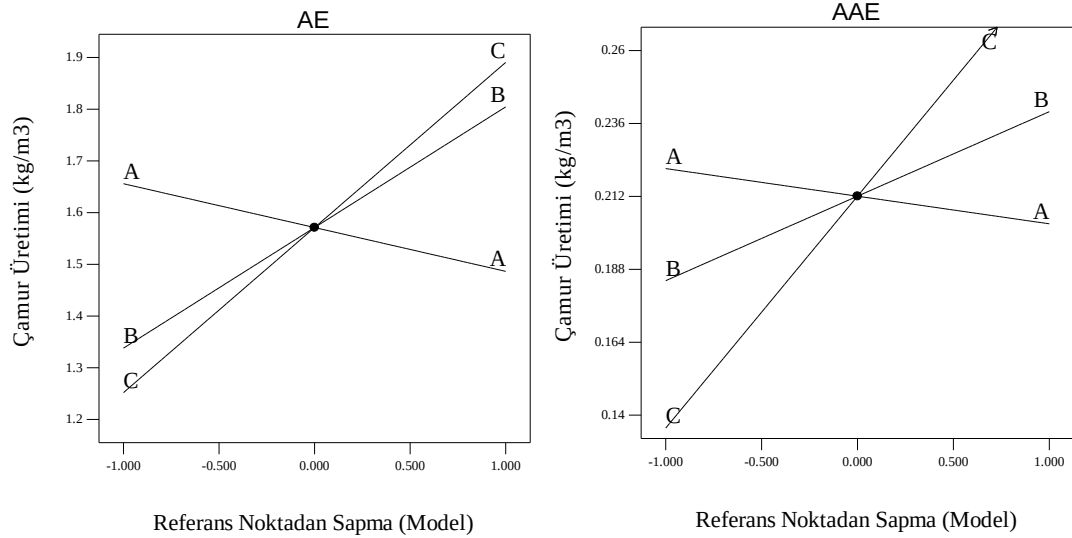


Şekil 5.15. Bağımsız değişkenlerin, EC ile AE nin arıtımında ENT ile ELT üzerine etkileri



Şekil 5.16. Bağımsız değişkenlerin, EC ile AAE nin artırımında *ENT* ile *ELT* üzerine etkileri

EC klasik CC ile kıyaslandığında daha az kimyasal ihtiyacına paralel olarak üretilen daha az çamur miktarı ile dikkati çekmektedir. Bu durum EC'nin klasik koagülasyonla kıyaslandığında en önemli avantajlarından biridir. Yine de EC esnasında üretilen çamur katı atık bertarafı yönüyle çevresel açıdan ve yüksek katı atık bertaraf maliyetlerinden dolayı da mali açıdan sorunlu bir alandır [Etiegni et al., 2010]. Bu nedenle düşük çamur üretim miktarı artırım prosesinin tercih edilmesinde oldukça önemli bir faktördür. Bu çalışma kapsamında bağımsız değişkenlerin üretilen çamur miktarı üzerine etkileri AE ve AAE için Şekil 5.17'de görülmektedir. EC prosesinde üretilen çamur miktarı giderim verimine, çözünen metal iyonu (üretilen koagülant) miktarına ve metal iyonunun çözeltideki türlerine bağlıdır [Etiegni et al., 2010]. EC sistemlerinde çamur elektrotlarda oluşan hava kabarcıkları ve çökme vasıtasıyla uzaklaştırılır. Bu çalışmada hem çöken hem de hava kabarcıkları ile yüzeye çıkan çamur miktarı dikkate alınmıştır. AY ve t_{EC} 'deki artış üretilen koagülant miktarını ve dolayısıyla da giderim verimini arttırdığı için beklenildiği gibi çamur miktarını da artırmaktadır. Örneğin diğer deneysel koşullar sabit kalmak üzere AE için AY 'yi sırasıyla 39.8, 65.0 ve 90.2 A/m²'ye (Tablo 5.8'de sırasıyla 5., 7. ve 3. deneyler) ayarladığımızda üretilen çamur miktarı 1.194, 1.608 ve 1.865 kg/m³'e yükselmektedir. Benzer şekilde AAE için AY 'yi sırasıyla 2.4, 8.0, 8.8 ve 15.1 A/m²'ye (Tablo 5.9'da sırasıyla 2., 18., 11. ve 10. deneyler) ayarladığımızda üretilen çamur miktarı 0.144, 0.195, 0.214 ve 0.263 kg/m³ şeklinde artmaktadır.

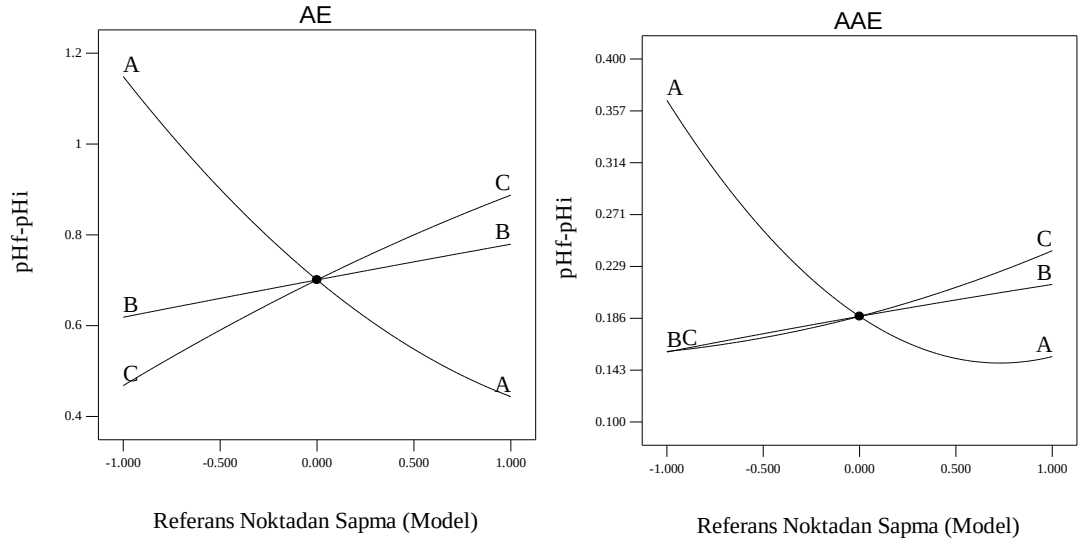


Şekil 5.17. Bağımsız değişkenlerin, AE ve AAE'nin EC ile arıtımında oluşan çamur miktarı üzerine etkileri

Çamur oluşum miktarının pH_i ile ters orantılı olduğu görülmektedir. Yani pH artıkça (alkali bölgeye doğru) üretilen çamur miktarı düşmektedir. Bu durumun temel iki nedeni vardır. Bunlardan birincisi; pH_i yükseldikçe arıtım verimi düşmekte, bu durumda oluşan çamur miktarının azalmasına neden olmaktadır, çünkü atıksudan giderilerek çamur formuna geçen kirletici miktarı azalmaktadır. Diğer önemli etmen ise pH alkali bölgede yükseltikçe oluşan alüminyum bileşiklerinin yapısı değişmektedir. Bölüm 3'te bahsedildiği gibi polimerik Al türleri yüksek pH'da oluşmamakta, molekül ağırlıkları fazla olan bu türler yerine molekül ağırlığı ve kirletici giderme verimi daha düşük olan $Al(OH)_4^-$ baskın hale gelmektedir.

EC prosesinde genellikle katotta üretilen OH^- iyonundan dolayı EC süresince pH artar. Atıksuyun EC prosesi sonunda sahip olduğu pH değeri (pH_s) atıksudaki giderim verimlerini etkilediği için önemlidir, çünkü yukarıda da bahsedildiği gibi yüksek pH'larda oluşan Al türlerinden dolayı verim düşmektedir. Atıksuyun pH'ını etkileyen en önemli üç değişken; pH_i , AY ve t_{EC} 'dir. Şekil 5.18'de de görüldüğü gibi, söz konusu değişkenlerden AY ve t_{EC} 'deki artış, katotta üretilen OH^- 'in miktarının artmasına neden olduğu için pH'ın belirli bir eğimle liner olarak artmasına neden olur. Ancak pH_i 'nin etkisi AY ve t_{EC} 'ye göre daha farklıdır. Düşük pH_i 'lerdeki pH değişimi oldukça yüksektir. pH_i artıkça bu fark bir parabol şeklinde düşmeye başlar. Yapılan bütün deneysel çalışmalarda pH'ın EC süresince arttığı

ancak bu artışın düşük pH_i değerlerinde yüksek, yüksek pH_i değerlerinde ise düşük olduğu görülmüştür.



Şekil 5.18. Bağımsız değişkenlerin, AE ve AAE'nin EC ile arıtımında pH değişimi üzerine etkileri

Bir optimizasyon çalışmasında öncelikle hedefler belirlenir. Bu hedefler bir değer maksimum veya minimum yapılması şeklindedir. Ardından söz konusu hedeflere ulaşmayı etkileyen değişkenlerin kısıtları belirlenir. Bu çalışmanın hedefleri EC prosesinde renk, KOİ ve TOK gideriminin maksimum, *ELT*, *ENT* ve *TPM* 'nin ise minimum yapılmasıdır.

Tablo 5.15. AI için optimizasyon kısıtları ve sonuçları

<i>Değişkenler ve Cevaplar</i>	<i>Hedefler</i>	Alt Limit	Üst Limit	Optimizasyon Sonucu	Önem
pH	Aralık	4	7	5.2	3
AY (A/m ²)	Aralık	35	75	61.3	3
EC Zamanı (dk.)	Aralık	20	40	33	3
C _i (Abs/cm)	Aralık	1.25	2.75	1.25	3
R _{e, Renk} (%)	Maks.	0.8	24.2	24	3
R _{e, KOİ} (%)	Maks.	0.46	80.92	71	5
R _{e, TOK} (%)	Maks.	0.4	24	24	3
TPM (€/m ³)	Min.	0.17226	1.3635	0.869	3

Tablo 5.16. AE ve AAE için optimizasyon kısıtları ve sonuçları

<i>Değişkenler ve Cevaplar</i>	<i>Hedefler</i>	<i>AE</i>			<i>AAE</i>		
		Alt Limit	Üst Limit	Optimizasyon Sonucu	Alt Limit	Üst Limit	Optimizasyon Sonucu
pH	Aralık	4	6	4	5	7	5
AY (A/m ²)	Aralık	50	80	50	5.0	12.5	11.0
EC Zamanı (dk.)	Aralık	10.0	30.0	22	10.0	30.0	18
$R_{e, Renk}$ (%)	Maks.	41	88	82	8	86	77
$R_{e, KOI}$ (%)	Maks.	20	48	41	1	49	36
$R_{e, TOK}$ (%)	Maks.	16	49	39	5	43	32
ENT (kWh/m ³)	Aralık	0.297	3.600	1.082	0.026	0.337	0.169
ELT (kgAl/m ³)	Aralık	0.041	0.480	0.208	0.009	0.069	0.039
TPM (€/m ³)	Min.	0.090	1.040	0.418	0.017	0.138	0.076
$M_{\dot{C}}$ (kg/m ³)	Min.	1.027	2.359	1.319	0.052	0.346	0.225
İstenebilirlik	Maks.	0	1	0.757	0	1	0.623

Değişkenler olan pH_i , AY ve t_{EC} sınırları ise ön denemelerle belirlenmiş ve en küçük kareler yöntemiyle Design Expert 8.0.4 programında tespit edilmiş olan optimizasyon sonuçları ile birlikte AI için Tablo 5.15., AE ve AAE içinse Tablo 5.16.'da verilmiştir.

Tablo 5.16'da görüldüğü gibi elde edilen optimum sonuçlar AE için 0.757 ve AAE için 0.623 istenebilirlik miktarına sahiptir. AE için 1128 ve AAE için 266 mg/l'ye inen KOİ değerleri 1200 mg/L olan ulusal standartları karşılamaktadır. Ayrıca arıtım esnasında gerçekleşen renk giderim miktarı sayesinde atıksuyun arıtım sonrası renk yoğunluğu ülkemiz renk standartlarının (300 birim Pt-Co) çok altındadır. Bu nedenle EC prosesinin her iki atıksu içinde uygulanabilir görülmektedir. Literatürde %86 KOİ ve %95 renk giderim veriminin 1.58 €/m³ maliyetle ozon ile arıtmada ve %71 KOİ ve %96 renk giderim veriminin 1.33 €/m³ maliyetle Fenton ile arıtmayla gerçekleştiği raporlanmıştır [Altınbaş et al., 2003]. Diğer bir çalışmada kireç ile arıtmada %84.3'lük renk giderimi 0.84 €/m³ 'lük işletme maliyeti ile elde edildiği raporlanmıştır [Inanc et al., 1999]. Bu nedenle EC'nin AAE'de sahip olduğu düşük işletim maliyetiyle özellikle renk gideriminde en önemli alternatifi oluşturduğu söylenebilir. Çünkü AAE'de EC'nin uygulanması literatürde yer alan diğer çalışmalarda elde edilen işletme maliyetlerine göre oldukça düşük bir seviyededir.

5.2.2. Maya Endüstrisi Atıksularının (MEAS) Giderim Mekanizmalarının HPSEC ile İncelenmesi

Ultrafiltrasyon, alan akış fraksiyonlaması, osmometre, küçük açı X-ray ışıması, ultrasantrifuj ve boyut ayırma kromatografisi molekül ağırlığı dağılımını (MWDs) belirlemekte kullanılan metotlardır. Bunlar içerisinde yüksek performanslı boyut ayırma (eleme) kromatografisi (HPSEC), molekül ağırlığı (MW) belirlemede; küçük örnek hacmi (μL), düşük düzeyde ön işlem gereksinimi, hızlı analiz şansı, hem sayıca molekül ağırlığı ortalaması (M_n) hem de ağırlıkça molekül ağırlığı ortalamasını (M_w) hesaplayabilme özelliği, kullanıcı hatalarını minimuma indirmesi ve tekrarlanabilirliğinin yüksek olması ile ön plana çıkmaktadır. Ayrıca aralarında çok açılı ışık saçılması, refraktif indeks detektörü (RID) ve diod-array detektöründe bulunduğu değişik detektörler HPSEC tekniğinde kullanılmaktadır [O'Loughlin, 2001]. Bu çalışmada RID ve DAD'ın kullanılmasının nedeni her iki detektörün avantajlarının kombine edilmesidir. Çünkü RID çözelti içindeki bütün bileşenlere karşı duyarlı olmasına rağmen duyarlılık seviyesi düşüktür. Diğer taraftan çalışmamızda önemli bir yer tutan atıksuların rengi konusunda herhangi bir veri sunmamaktadır. Halbuki DAD detektörü kolondan geçen atıksuların UV-Vis bölgesinde spektrumlarının elde edilmesini sağladığı için atıksu içindeki bileşenlerin rengi (Vis bölgede) ve aromatikliği (UV bölgesinde) hakkında bilgi verir ve duyarlılığı RID'ye göre oldukça yüksektir. DAD'ın bir diğer dezavantajı ise şeker, alkol, inorganik iyonlar gibi UV-Vis absorplamayan bileşenler hakkında bilgi içermemesidir.

Atıksular içerisinde bulunan lignin, tannin, humik asit ve değişik aromatik bileşikler gibi çok sayıda bileşik oldukça güçlü bir şekilde UV-Vis absorblar. UV detektörleri genellikle atıksuyun organik karbon konsantrasyonu, doğal organik madde içeriği ve bileşenlerin aromatikliği hakkında bilgi verdiği için çevre teknolojilerinde oldukça sık kullanılmaktadır. UV bölgesinde en sık kullanılan dalga boyu 254 nm'dir [APHA, 1998]. Vis detektörler ise genellikle 400 ile 500 nm arasındaki spesifik bir dalga boyunda atıksuyun renginin ölçülmesinde kullanılmaktadır. MEAS değişik dalga boylarında değişik molar absorplama yapan kromofor gruplarını içermektedir. Ancak literatürde oldukça yaygın olarak 475 nm

MEAS'nin renk ölçümünde kullanılmaktadır [Pena et al., 2003; Nakajima-Kambe et al., 1999; Gengec et al., 2003]. Yukarıda sayılan nedenlerden ötürü bu çalışmada 254 nm atıksuların organik içeriği ve aromatikliği hakkında bilgi vermesi, 475 nm ise atıksuyun renginin izlenmesi için kullanılmıştır.

Literatürde MEAS'nin MW dağılımları ile ilgili aşağıda kısaca özetlenen birkaç yayın bulunmaktadır. Ancak bunlardan hiç biri MEAS'nin EC ile arıtımı ile ilgili değildir. Çalışmamızın bu kısmı bu açıdan literatüre önemli bir katkı sağlamaktadır.

Nakajima-Kambe et al., (1999) anaerobik ve termofilik koşullarda MEAS'nin değişik mikroorganizmalarla renk giderimini incelemiş olup ayrıca RID ve DAD ($AU_{475\text{ nm}}$) detektörleri kullanarak HPLC ile MWD tayini yapmıştır. MEAS'nin MD-32 türü ile renk gideriminde sadece küçük moleküllü bileşiklerin değil büyük moleküllü bileşiklerinde giderildiğini belirtmişlerdir.

Mutlu et al., (2002) değişik MWCO'ye sahip mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon membranları kullanarak oluşturdukları membran tabanlı arıtmada Sephadex G-50 kolonu kullanarak $AU_{280\text{ nm}}$ 'de MW dağılım tayini yapmışlardır. Mutlu et al., (2002) MEAS'de MW dağılımı açısından bir dalgalanma olduğunu ve bütün MW dağılımların artan MWCO'ye bağlı olarak düşük MW'lere doğru bir kaymanın söz konusu olduğunu belirtmişlerdir.

Pena et al., (2003) kimyasal oksidasyon ile biyolojik olarak ön arıtıma tabi tutulmuş melas atıksularının renk giderimini araştırmış olup Ultrahydrogel kolonlar kullanarak HPSEC'de DAD ($AU_{475\text{ nm}}$ ve $AU_{270\text{ nm}}$) MW dağılımı tayini yapmışlardır. Pena et al., (2003) kromofor gruplarının konsantrasyonunun renk giderimi ile birlikte azaldığını ancak küçük moleküllü bileşiklerin oluşmadığını raporlamışlardır. Bu durum ozonun fonksiyonel grupları oksitlediğini ve bunun renk giderimine neden olduğunu ancak kahverengi yapıların ozon tarafından daha küçük bileşiklere parçalanmadığını göstermişlerdir.

Liang et al., (2009a,b) MEAS'nin CC ile arıtımını incelemiş ve HPSEC kullanarak MW dağılımındaki değişimi raporlamışlardır. Bunun için bu doktora

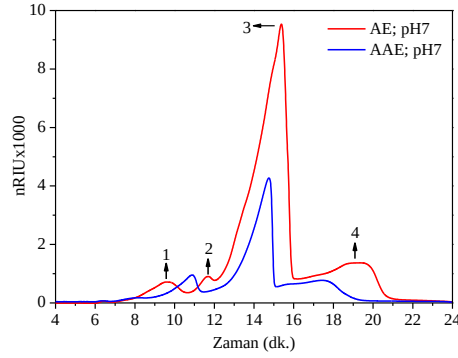
çalışmasında olduğu gibi Hewlett-Packard HPLC 110 serisi bir sistem kullanılmış ancak Liang et al., (2009a, b) tek detektörle çalışmışlardır. Liang et al., (2009a) melanoidinlerin düşük MW'li fraksiyonlarının hidrolitik demir tuzları ile daha tercihli olarak etkileşime girdikleri ve bunun neticesinde de çözünmez melanoidin-Fe(III) komplekslerinin oluştuğunu raporlamışlardır. Aynı zamanda araştırmacılar en düşük MW'li fraksiyonların koagulasyonla uzaklaştırılmaya meyilli olmadıklarını raporlamışlardır.

Yu et al., (2009) MEAS'in biodegradasyonunu artırmak amacıyla elektroliz prosesini kullanmışlar ve bu esnada MW dağılımındaki değişimleri HPSEC ile RID kullanarak raporlamışlardır. Araştırmacılar büyük MW'ye sahip bileşiklerin önemli derecede elektroliz prosesi ile azaldığını orta MW'ye sahip bileşiklerin çok düşük düzeyde değişim gösterdiğini ve düşük MW'ye sahip bileşiklerin ise arttığını raporlamışlardır.

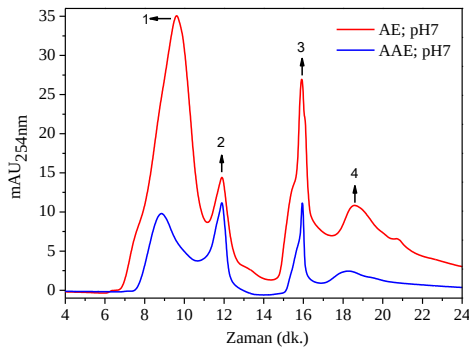
Yukarda özetlenen literatür çalışmaları; MW dağılımının arıtım teknolojilerinin giderim mekanizmalarının anlaşılmasında oldukça önemli bilgiler sunduğunu göstermektedir.

5.2.2.1 Biyolojik Arıtımın Maya Endüstrisi Atıksularının MW Dağılımları Üzerine Etkileri

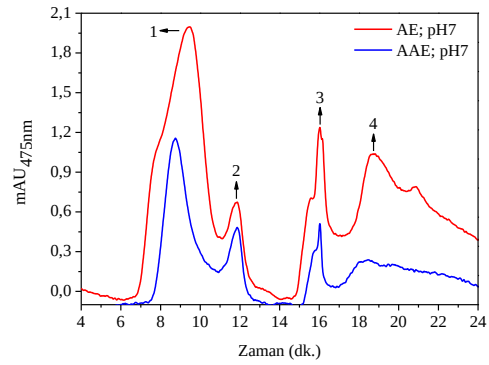
MEAS'nin anaerobik ve anaerobik-aerobik arıtımında yüksek KOİ (%92.2 ve %98.0) giderimine rağmen ve düşük renk giderimi (%23.6 ve %73.6) dikkat çekicidir. Bu durum atıksu içerisinde renge neden olan fraksiyonlar ile KOİ'ye neden olan fraksiyonların farklı olduğunu ve arıtım esnasında giderimlerinde bu nedenle farklı oranlarda gerçekleştiğini göstermektedir. Bu nedenle biyolojik arıtım esnasında MW dağılımlarının izlenmesi önemlidir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 5.19. Biolojik arıtımın MW dağılımı üzerine etkileri (a) RID ile elde edilen kromatogramlar, (b) DAD ($Vis_{475\text{ nm}}$) ile elde edilen kromatogramlar ve (c) DAD ($UV_{254\text{ nm}}$) ile elde edilen kromatogramlar

Şekil 5.19’da görüldüğü gibi AE ve AAE’nin RID ve DAD detektörleri ile elde edilen kromatogramlarında dört pik elde edilmektedir. Bu piklerden pik 1 en büyük molekül ağırlığa sahip fraksiyon olup molekül ağırlıkları pik numarası ile ters orantılı olarak azalmaktadır. RID (Şekil 5.19. (a)) ve DAD (Şekil 5.19.(b,c)) ile elde edilen kromatogramların birbirinden oldukça farklı olduğu görülmektedir. Diğer taraftan DAD ile edilen 475 nm ve 254 nm’deki kromatogramlar birbirlerine oldukça benzemektedirler. Ancak 254nm’de elde edilen kromatogramlar 475 nm’de elde edilenlere göre daha yüksek absorbansa sahiptir.

Şekil 5.19.(a)’daki RID kromatogramından görüldüğü gibi AE ve AAE’de pik 3’ün temsil ettiği orta molekül ağırlıklı bileşenler (IMWCs), yüksek molekül ağırlıklı

bileşenler (HMWCs, pik 1 ve pik 2) ve düşük molekül ağırlıklı bileşenlere (LMWCs; pik 4) göre oldukça yüksek nRIU'ye sahiptir. DAD kromatogram sonuçlarına (Şekil 5.19.(b,c)) göre ise en baskın ve en renkli fraksiyonlar HMWCs ve LMWCs'dir. Tablo 5.17'de görüldüğü gibi pik 1'in (HMWCs) 475 nm'deki toplam pik alanları (TPA) AE için %40.3 (TPA_{AE}) ve AAE için % 41.4 (TPA_{AAE}) ve pik 4'in (LMWCs) 475 nm'deki toplam pik alanları %40.2 (TPA_{AE}) ve %38.0 (TPA_{AAE}) olup her iki pikin her iki atıksuda da renge katkısı % 80 civarındadır.

Tablo 5.17. AE ve AAE'nin DAD kromatogramlarına ait piklerin değişimi

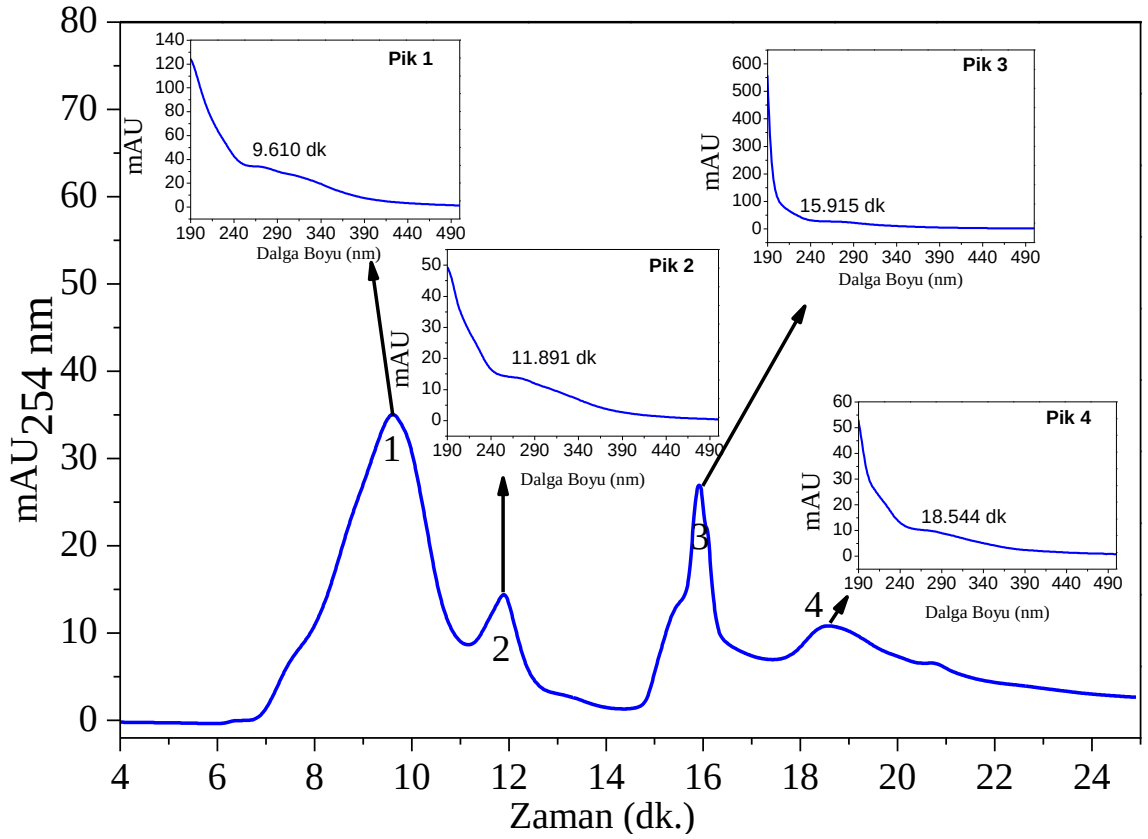
Pik No.	AU _{475 nm}					AU _{254 nm}				
	TPA_{AE} (-)	TPA_{AE} (%)	TPA_{AAE} (-)	TPA_{AAE} (%)	α (%)	TPA_{AE} (-)	TPA_{AE} (%)	TPA_{AAE} (-)	TPA_{AAE} (%)	α (%)
1	305	40,3	122	41,4	60,0	4716	46,8	1119	37,8	76,3
2	54	7,1	35	11,9	35,2	1067	10,6	707	23,9	33,7
3	94	12,4	26	8,8	72,3	1865	18,5	394	13,3	78,9
4	304	40,2	112	38,0	63,2	2438	24,2	738	24,9	69,7
Top.	757	100	295	100	61,0	10086	100	2958	100	70,7

TPA: UV-Vis spektrumlarının integrasyonu ile elde edilen toplam pik alanı ($AU \times Zaman$), α : AE ve AAE'nin TPA arasındaki fark (%), β : AE ve AAE'nin TPA arasındaki fark ($AU \times Zaman$).

Bu sonuçlar göstermektedir ki, MEAS içindeki fraksiyonlardan IMWCs, RID kromatogram sonuçlarına göre en yüksek konsantrasyona sahip olduğundan büyük olasılıkla en fazla KOİ'ye neden olan fraksiyondur. HMWCs ve LMWCs RID kromatogramlarında oldukça düşük bir konsantrasyona sahiptir ve bu sonuçta bize HMWCs ve LMWCs'in KOİ'ye katkısının düşük olduğunu göstermektedir. DAD kromatogramları ise açık bir şekilde HMWCs ve LMWCs'in en fazla renge neden olan fraksiyonlar olduğunu göstermektedir. Öyleyse IMWCs yüksek KOİ ama düşük renge, HMWCs ve LMWCs ise yüksek renge ama düşük KOİ'ye neden olmaktadır. Biyolojik arıtım sonucunda IMWCs'in HMWCs ve LMWCs'e göre RID kromatogramındaki büyük düşüşü bize biyolojik arıtımda IMWCs'in öncelikli olarak giderildiğini göstermektedir. Bu durumda biyolojik arıtımdaki yüksek KOİ ve düşük renk giderimini açıklamaktadır. Ayrıca bu sonuçlar bize IMWCs'in diğer fraksiyonlara göre daha fazla daha fazla biodegradasyona uğradığını ve biyo-parçalanabilir olduklarını göstermektedir.

Pik 1, 3 ve 4'ün 475 nm'deki pik alanlarının değişimi (α) pik 2'ye göre daha yüksek olup sırasıyla % 60.0, % 72.3 ve % 63.2'dir (Tablo 5.17.). Pik 2'nin renge katkısı ise en düşük seviyede olup (TPA_{AE}: %7.1 ve TPA_{AAE}: %11.9), biyolojik arıtmıdan da en az etkilenen fraksiyon olduğu görülmektedir. Pik için α 'nin aerobik arıtım süresince değişimi TPA_{AE} için %35.2 ve TPA_{AAE} içinse %11.9'dur. Bununla beraber AE ve AAE'nin RID sonuçları pik 1'de pik 2'ye doğru bir kayma olduğunu göstermektedir. Pik 2'deki düşük α değişiminin nedeni sözü edilen bu kayma olabilir ve bu sayede pik 2 biyolojik arıtmıdan en az etkilenen fraksiyon olarak görünüyor olabilir. Pik'lerin alanlarındaki azalmalar biodegradasyonun, piklerdeki kaymalar ise biotransformasyonun olduğunun bir göstergesidir. Bu sonuçlar alkol damıtma atıksuları ile yapılan literatürdeki çalışmalar [Baharagava et al., 2010] ile uyumluluk göstermektedir. RID kromatogramlarında Pik 3 en yüksek nRIU değerine sahip iken renge katkısı TPA_{AE} için %12.4 ve TPA_{AAE} %8.8'dir. Bu durum Pik 3'ü oluşturan IMWCs'in diğer fraksiyonlardan fiziksel ve kimyasal olarak daha farklı olduğunu göstermektedir.

Öte taraftan Şekil 5.20'de görülen AE'ye ait 254 nm'deki kromatogram sonuçları ve bu sonuçlarda elde edilen piklerin 190-500nm aralığındaki spektrumları bize IMWCs'in diğer fraksiyonlardan yapısal olarak ta farklı olduklarını göstermektedir.



Şekil 5.20. pH 7’de DAD (AU_{254nm}) ile elde edilen AE’ye ait kromatogram ve bu kromatogramdaki piklerin elde edildikleri zamandaki piklere ait 190-500 nm dalga boylarındaki UV-Vis spektrumları.

Şekil 5.120’de görüldüğü gibi pik1, pik 2 ve pik 4 birbirlerine oldukça benzemekle birlikte pik 3 diğerlerinden özellikle <240 nm’deki dalga boylarında farklılıklar göstermektedir. Pik 3’ün <240 nm dalga boylarında sahip olduğu yüksek absorbans bize pik 3’ün yapısının diğer fraksiyonlardan farklı olduğunu göstermektedir. Pik 1, pik 2 ve pik 4’ün spektrumları doğal humik maddelerin spektrumları ile oldukça benzerlik göstermektedir [Wang et al., 2001]. Zaten melanoidinlerin doğal humik maddelere olan benzerliği literatürde de belirtilmiştir [Satyawali Balakrishnan, 2008; Canizeras et al., 2009].

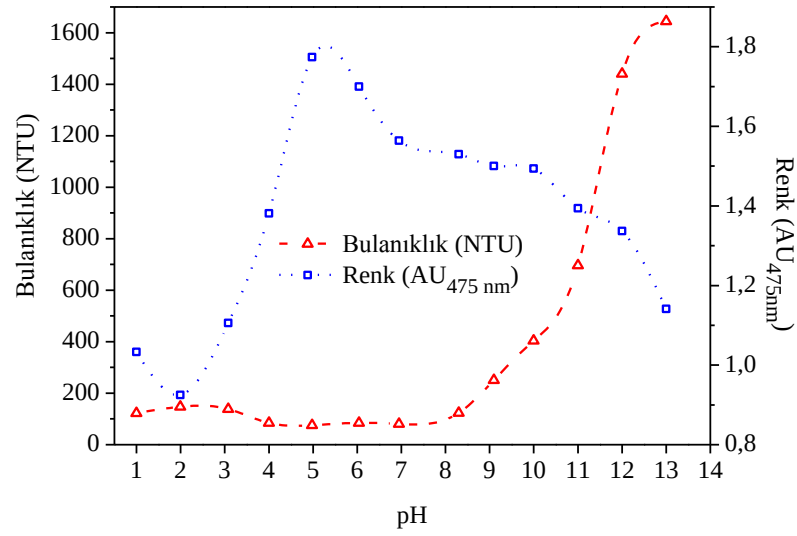
Ayrıca pik 3’ün 190-200nm aralığındaki yüksek absorbans değerleri organik bileşenler kadar azot içeren inorganik bileşenler gibi bileşenlerinde varlığından kaynaklanabilir.

5.2.2.2 pH'ın Maya Endüstrisi Atıksularının MW Dağılımı Üzerine Etkileri

MEAS'deki melanoidinlerin yapısı düşük moleküllerden oldukça büyük moleküllere kadar geniş bir dağılım göstermektedir. Söz konusu bu kompleks polimerler birbirini takip eden furan ve/veya pirol gibi birimleri içerirler. Bu birimler Millard reaksiyonlarının ileri aşamalarında oluşur ve polikondensiyon reaksiyonları ile birbirine bağlı şekilde durmaktadırlar [Tressl and Wondrak, 1998]. Buna ilave olarak Hoffman 1998 yılında melanoidinlerin düşük molekül ağırlıklı fraksiyonlarının aldo tip kondensiyon reaksiyonları ile polimerize olarak büyük moleküllü melanoidinleri oluşturduklarını raporlamışlardır. Melanoidinlerin kimyasal yapısı çoğunlukla başlangıç reaksiyon girdileri ve reaksiyon parametrelerine bağlı olarak değişen şeker degradasyon ürünlerine dayanmaktadır [Cammerer and Kroh, 1995; Bharagava and Chandra, 2010].

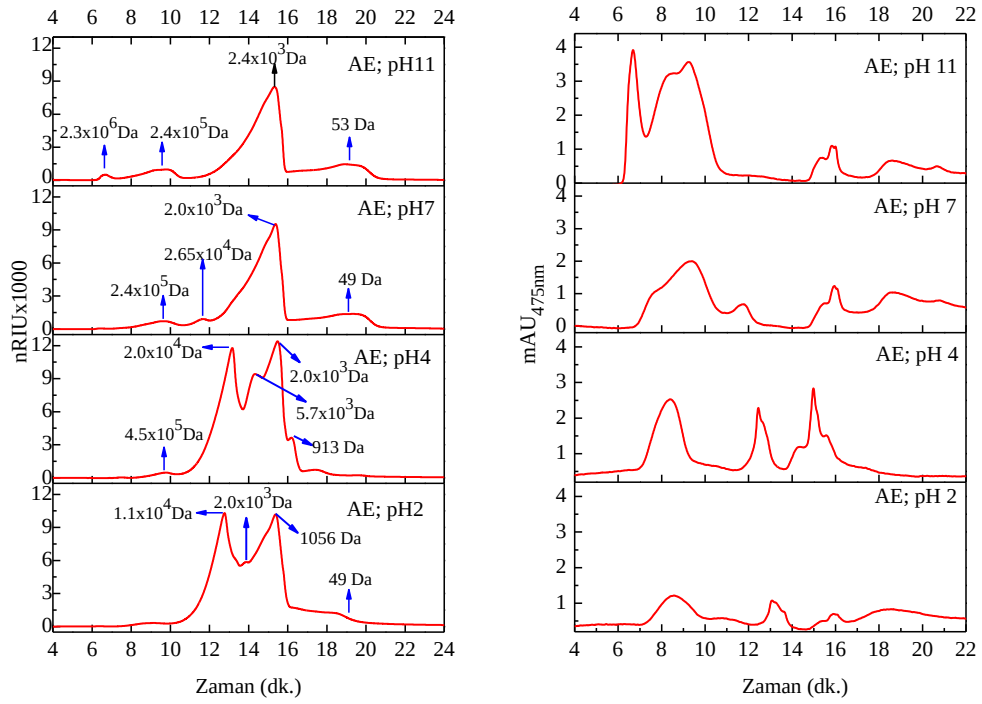
Melanoidinlerin yapılarına etkileyen reaksiyon parametrelerinden biri de pH'dır. pH'ın bir fonksiyonu olarak renk yoğunluğu ve bulanıklık birbirlerine göre tamamen ters bir şekilde değişiklik gösterirler (Şekil 5.21).

Şekil 5.21'de de görüldüğü gibi pH 1 ve 2 arasında renk yoğunluğu düşerken bulanıklık artmaktadır. pH 2 ile 5 arasında renk yoğunluğu hızlı bir şekilde artarken bulanıklığında dalgalı bir şekilde düştüğü görülmektedir.



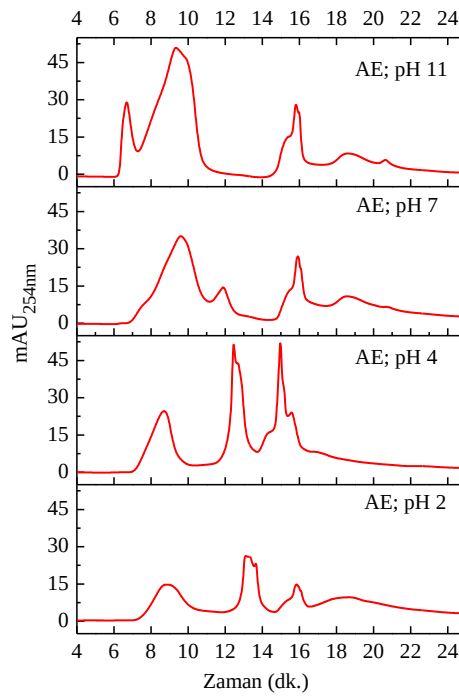
Şekil 5.21. pH'ın bir fonksiyonu olarak AE'nin renk ve bulanıklık değişimleri

Özellikle pH 4 ile 7.5 arasında bulanıklıkta stabil bir bölge mevcutken renk yoğunluğu pH 5 ile 13 arasında basamaklı bir şekilde düşmektedir. Liang et al., (2009b), MEAS'nin zeta potansiyelinin pH 2 civarında pozitif bölgeye en yakın değeri aldığını (-10 mV) ve bu değerin pH artıkcı basamaklı bir şekilde artarak pH 12'de en negatif halini aldığını (-40 mV) raporlamışlardır. pH 2'de görülen söz konusu renk giderimi ve bulanıklık artışının temel nedeni büyük olasılıkla zeta potansiyelindeki bu değişimdir. pH 2 seviyesinde zeta potansiyeli pozitif bölgeye doğru yaklaştığında doğal bir aggregasyon gerçekleşmekte bu durumda bulanıklık artışı ve renk azalışına neden olmaktadır. Benzer bir durum Migo et al., (1997) tarafından da raporlanmış olup doğal melanoidin içeren alkol damıtma atıksularının pH 2.5'da melanoidinin net elektrik yükünü sıfır olarak raporlanmıştır. Şu açıktır ki Şekil 5.21'de görülen pH 2 seviyesindeki renk düşmesi ve bulanıklık artışı zeta potansiyeli kaynaklıdır. Ancak yüksek pH'lardaki bulanıklık artışı ve renk azalmasının nedeni zeta potansiyeli olamaz, çünkü bu aralıkta zeta potansiyeli oldukça negatif değerler almaktadır. Yüksek pH'lardaki bu durumunun nedeninin anlaşılabilmesi için bu çalışma kapsamında AE'nin pH'ı 2, 4, 7 ve 11'e ayarlanmış ve HPSEC ile MW dağılım kromatogramları incelenmiştir (Şekil 5.22.).



(a)

(b)



(c)

Şekil 5.22. pH'nin bir fonksiyonu olarak MEAS'nin HPSEC ile elde edilen kromatografı sonuçları (a) RID, (b) DAD (AU_{475nm}) ve (c) DAD (AU_{254 nm}) ile elde edilen kromatogramlar.

Şekil 5.22.'de görüldüğü gibi hem DAD hem de RID kromatogramlarında net bir şekilde pH artışı ile küçük moleküllü yapıların basamaklı olarak büyük moleküllü yapılara dönüştüğü görülmektedir. Öyle ki nihai olarak pH 11'de yeni oluşan 2.3×10^6 - 2.4×10^5 Da molekül ağırlığına sahip pikler oldukça dikkat çekicidir. Sonuçlar bize göstermektedir ki basamaklı bir biçimde ve artan pH'ın bir fonksiyonu olarak molekül ağırlıkları artan yani polimerizasyon dereceleri artan bileşenler yüksek pH'lardaki bulanıklık artışının temel nedenidir. pH artıkcı polimerleşen bileşenler bir taraftan bulanıklığa neden olurken diğer taraftan da renk yoğunluğunun azalmasına neden olmaktadır. Bunun nedeni HPSEC cihazına numune enjeksiyonundan önce kolonların korunması için numune $0.45 \mu\text{m}$ 'lik filtre kâğıdından filtre edilmektedir. Bu filtrasyon işlemi esnasında molekül ağırlıkları artmış olan ve bu özellikleri ile bulanıklığa neden olan bileşenler filtre kâğıdında kalmakta, bu durumda renk yoğunluğunun azalmasına neden olmaktadır.

AE'nin değişik pH'larda yapılan MW dağılım analizleri esnasında elde edilen M_n , M_w ve PDI değerleri Tablo 5.18'te verilmiştir. M_n düşük M_w ise yüksek molekül ağırlıklı bileşenlere karşı daha duyarlıdır. M_w , pH 2 ile 11 arasında basamaklı olarak artmaktadır. pH 2, 7 ve 11'deki M_n değerleri birbirine yakın iken pH 4'de diğerlerine göre oldukça yüksek bir değer almaktadır. Ayrıca PDI değerleri pH 2, 7 ve 11'de ise anılan sırayla artış göstermesine rağmen pH'de en düşük değerini almakta ve söz konusu basamaklı artış eğilimini bozmaktadır. Bilindiği gibi PDI değerleri ne kadar küçük olursa molekül ağırlığı bakımından numune o kadar homojen demektir. PDI değerlerinin pH 4'te en düşük değerini aldığı yanı sıra en homojen olduğu pH aralığının pH 4 olduğu anlaşılmaktadır. Diğer taraftan MEAS'de pH 4 civarında CC ve EC ile yapılan giderim çalışmalarının iyi sonuçlar verdiği literatürde [Liang et al., 2009a,b] ve bu çalışma kapsamında raporlanmıştır. Liang et al., (2009a) Al için optimum pH_i aralığını CC'de 5.4-5.9 ve Fe için 4.3-4.6 olarak raporlamıştır. Bilindiği gibi bu çalışmada EC ile arıtımda Al elektrot için optimum pH_i değerleri AE için 4 ve AAE içinde 5 olarak belirlenmiştir. Anılan literatür çalışmalarında pH 4 ve 6 aralığında gerçekleşen yüksek giderim verimleri oluşan Al ve Fe türlerine bağlanmıştır. Elde edilen PDI değerleri göstermektedir ki pH 4-6 arasında elde edilen yüksek giderim verimleri oluşan metal hidroksit türleri ile birlikte atıksuyun bu aralıktaki homojenliği ile de bağlantılıdır.

Tablo 5.18. Değişik pH değerlerinde MEAS'nın M_n ve M_w sonuçları

	pH 2	pH 4	pH 7	pH 11
M_n (Da)	130	1394	94	119
M_w (Da)	12820	21380	21880	52800
PDI	99	15	233	445

5.2.2.3 EC'nin Maya Endüstrisi Atıksularının MW Dağılımları Üzerine Etkileri

MEAS'de MW dağılımlarının EC süresince değişiminin incelenmesi amacıyla ham atıksuyun (AE_R) ve EC'nin 4. ($AE_{4.dk}$), 12. ($AE_{12.dk}$), ve 20. ($AE_{20.dk}$) dakikalarında EC'ye tabi tutulmuş atıksuların MW dağılımları HPSEC ile analizlenmiştir. AE_R , $AE_{4.dk}$, $AE_{12.dk}$ ve $AE_{20.dk}$ için elde edilen M_n , M_w ve PDI sonuçları Tablo 5.19'da sunulmuştur.

Tablo 5.19. EC süresince elde edilen AE'e ait M_n , M_w ve PDI sonuçları

	Ham Atıksu (AE_R)	EC Zamanı, t_{EC} (dk.)		
		$AE_{4.dk}$	$AE_{12.dk}$	$AE_{20.dk}$
M_n (Da)	1394	760	605	299
M_w (Da)	21380	20590	15750	12240
PDI	15	27	29	41

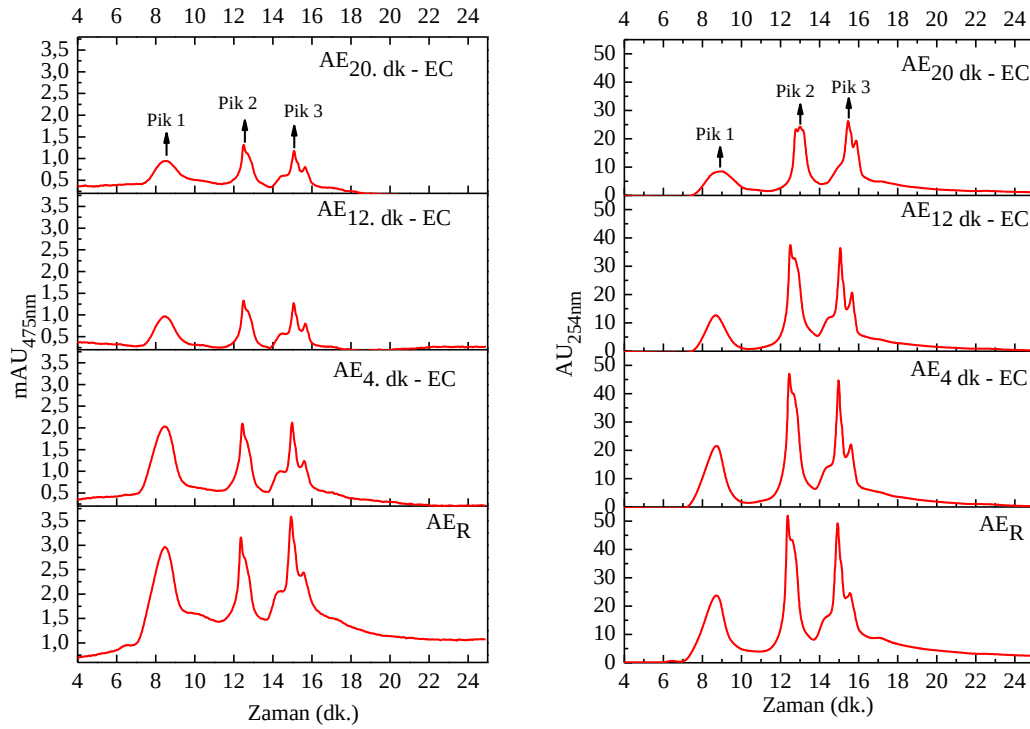
Tablo 5.19'da görüldüğü gibi EC süresince PDI değerleri artmaktadır. Bu durum düşük molekül ağırlıklı bileşenlere karşı duyarlı olan M_n ile yüksek molekül ağırlıklı bileşenlere karşı daha duyarlı olan M_w 'nin oransal olarak birbirlerinden gittikçe farklılaştığını yani atıksuyun bütün fraksiyonlarının EC süresince aynı oranda giderilmediğini göstermektedir. Değişik oranlarda giderilen fraksiyonlar ise atıksuyun homojenliğinin bozulmasına neden olmaktadır. Bu durumda EC süresince hangi fraksiyonun daha fazla giderildiği önem kazanmaktadır.

DAD ile elde edilen değişik EC zamanlarındaki kromatogramlar (Şekil 5.23.(a,b)) EC'nin MEAS'deki bütün fraksiyonların gideriminde etkili olduğunu

göstermektedir. Çünkü kromatogramlardaki bütün piklerde EC süresince bir azalma görülmektedir. Bununla beraber piklerin sahip oldukları alanların EC süresince değişimini gösteren Şekil 5.23.(c) EC'nin HMWCs gideriminde diğer fraksiyonlara göre daha etkili olduğunu göstermektedir. Çünkü $\ln(\text{Alan})$ 'a karşı çizilen zaman grafiğinde HMWCs'e ait pik 1'in eğilim denkleminin eğimi daha büyüktür. Bu sonuçlar literatürle uyumluluk göstermektedir [Randtke, 1998; Amy et al., 1992; Owen, 1995].

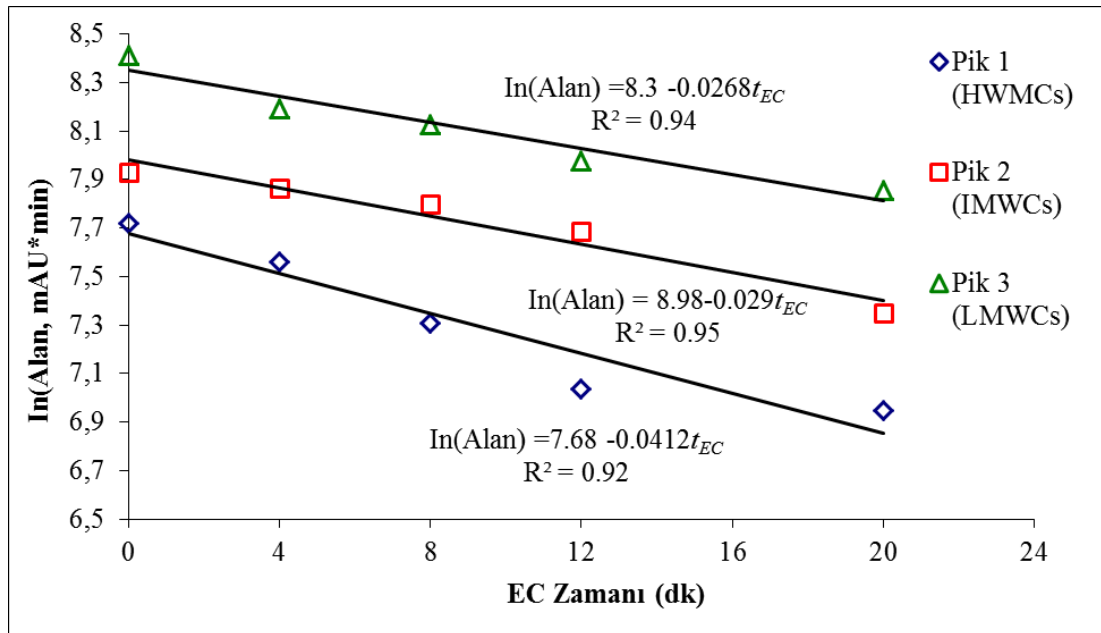
Değişik EC zamanlarında kaydedilen değişik RID kromatogram sonuçları da artan EC zamanı ile fraksiyonların giderim miktarının arttığını göstermektedir (Şekil 5.24). Şekil 5.21.b'de pozitif nRIU değerleri giderilen bileşenleri göstermekte olup bu kromatogramlardan HMWCs'in diğer fraksiyonlara göre EC'de daha etkili bir şekilde giderildiği görülmektedir. Diğer taraftan negatif RIU yeni oluşan bileşenlerin olduğunu göstermektedir. Yeni bileşenlerin oluşmasının temelde iki nedeni olabilir. Bunlardan birincisi EC süresince artan pH değeridir.

Artan pH değeri büyük molekül ağırlıklı bileşenlerin oluşmasına neden olabilmektedir. Diğer bir olası neden ise EC süresince uygulanan akım yoğunluğundan dolayı gerçekleşen oksidasyondan dolayı HMWCs'in LMWCs'e dönüşmesi ihtimalidir. Manka and Rebhum (1982)'de koagülasyon esnasında küçük molekül bileşenlerin oluştuğunu raporlamıştır.



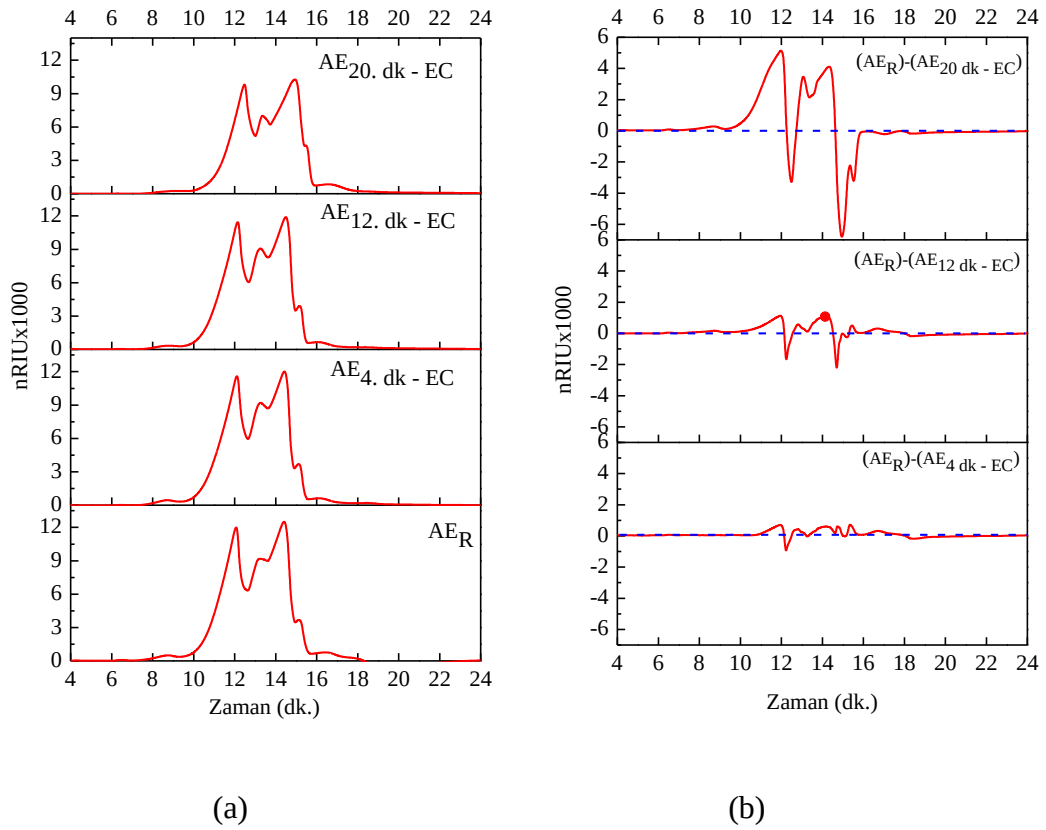
(a)

(b)



(c)

Şekil 5.23. EC süresince MEAS'nin MW dağılım değişimi (pH: 4.0, j : 80 A/m²) (a) DAD (Vis_{475nm}) ile elde edilen kromatogramlar, (b) DAD (UV_{254nm}) ile elde edilen kromatogramlar ve (c) DAD (UV_{254nm}) ile elde edilen pik alanlarının değişimi.



Şekil 5.24. EC süresince MEAS'nin MW dağılım değişimi (pH: 4.0, j : 80 A/m²) (a) Değişik EC zamanlarında elde edilen RID kromatogramları ve (b) Değişik EC zamanlarında elde edilen DAD kromatogramları arasındaki fark.

5.2.3. Maya Endüstrisi Atıksularının Giderim Mekanizmalarının Adsorpsiyon Kromatografisi ile İncelenmesi

Literatürde su/atıksu içerisindeki doğal organik materyalin hidrofobik ve hidrofilik fraksiyonlarına ayrılmasında Amberlite XAD reçinelere adsorplama genel yaklaşım olarak benimsenmiştir [Matilainen et al., 2011]. Pek çok araştırmacı reçine adsorpsiyonunu geliştirmiş veya modifiye etmiştir [Leenher, 1981; Thurman and Malcolm, 1981; Malcolm and MacCarthy, 1992]. Bu nedenle yöntem doğal organik materyalin fraksiyonlanmasında hala yaygın olarak kullanılmaktadır [Wei et al., 2008; Zhou et al., 2010; Zhang et al., 2008]. XAD 8 reçinesi hidrofobik fraksiyonları tuttuğundan dolayı özellikle humik maddelerin fraksiyonlanmasında yaygın olarak kullanılmıştır.

Maya endüstrisi atıksuları (AE ve AAE) ve bu atıksuların EC ile arıtımı neticesinde YYM ile belirlenmiş optimum deneysel şartlarında arıtılmış anaerobik çıkışı (TAE) ve anaerobik-aerobik çıkışı (TAAE) Bölüm 4’te detayları verilen XAD-8 reçinesi kullanarak adsorpsiyon kromatografisi ile fraksiyonlarına ayrılmıştır. Söz konusu dört atıksu sırasıyla HoA, HoN, HoB ve HiM fraksiyonlarına ayrılmış ardından her birinin 475 nm’de renk yoğunluğu ve TOK cihazı ile Çözünmüş Organik Karbon (DOC) miktarları belirlenmiştir. Yapılan fraksiyonlarına ayırma prosedürü neticesinde elde edilen sonuçlar Tablo 5.20-22 ve Şekil 5.25’de verilmiştir.

Tablo 5.20. XAD-8 reçinesi ile fraksiyonlarına ayrılmış AE, AAE, TAE ve TAAE atıksularının DOC oran ve miktarları

	DOC							
	AE		AAE		TAE		TAAE	
	mg/L	% Oran	mg/L	% Oran	mg/L	% Oran	mg/L	% Oran
Ölçülen Toplam	935.5	100.0	142.3	100.0	591.5	100.0	53.8	100.0
HoA	402.9	43.1	66.7	46.8	195.6	33.1	18.4	34.2
HoN	27.6	3.0	1.7	1.2	-19.9	-3.4	-0.6	-1.1
HoB	-62.1	-6.6	-8.0	-5.6	-4.2	-0.7	-2.6	-4.8
HiM	567.1	60.6	82.0	57.6	420.0	71.0	38.6	71.8
Hesaplanan Toplam	935.5	100.0	142.4	100.0	591.5	100.0	53.8	100.1

Tablo 5.21. XAD-8 reçinesi ile fraksiyonlarına ayrılmış AE, AAE, TAE ve TAAE atıksularının 254 nm’deki fraksiyon oranları

	254 nm							
	AE		AAE		TAE		TAAE	
	AU	% Oran	AU	% Oran	AU	% Oran	AU	% Oran
Ölçülen Toplam	0,204	100,0	0,06	100,0	0,064	100,0	0,054	100,0
HoA	0,166	71,6	0,033	50,8	0,006	6,0	0,011	12,9
HoN	0,002	0,9	-0,003	-4,3	0,001	1,0	0,001	1,2
HoB	0,003	1,3	-0,002	-3,4	0,029	28,9	0,025	28,7
HiM	0,061	26,3	0,037	56,9	0,064	64,1	0,049	57,2
Hesaplanan Toplam	0,232	100,0	0,065	100,0	0,100	100,0	0,086	100,0

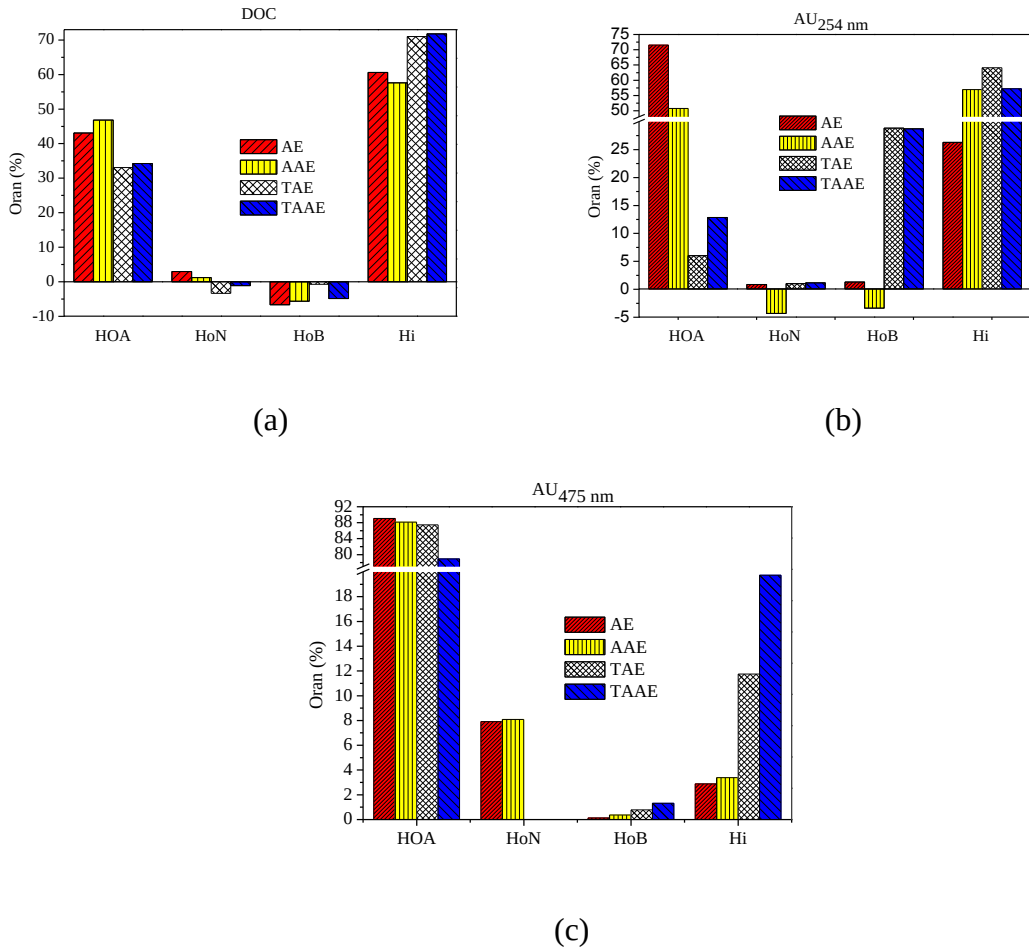
Tablo 5.22. XAD-8 reçinesi ile fraksiyonlarına ayrılmış AE, AAE, TAE ve TAAE atıksularının 475 nm'deki fraksiyon oranları

	475 nm							
	AE		AAE		TAE		TAAE	
	AU	% Oran	AU	% Oran	AU	% Oran	AU	% Oran
Ölçülen Toplam	1,491	100	0,381	100	0,150	100	0,044	100,000
HoA	1,328	89,1	0,338	88,2	0,134	87,5	0,036	78,9
HoN	0,118	7,9	0,031	8,1	0,000	0,0	0,000	0,0
HoB	0,002	0,1	0,001	0,4	0,001	0,8	0,001	1,3
HiM	0,043	2,9	0,013	3,4	0,018	11,7	0,009	19,7
Hesaplanan Toplam	1,491	100,0	0,383	100,0	0,153	100,0	0,046	100,0

Tablo 5.20.'de görülebileceği gibi fraksiyonlar içerisinde HiM fraksiyonu en fazla DOC yüzdesine sahip olup DOC miktarı AE, AAE, TAE ve TAAE için sırasıyla %60.6, %57.6, %71.0 ve %71,8'tir. HoN ve HoB'nin DOC'a katkısının ise oldukça düşük veya negatif olduğu görülmektedir. Sonuçların negatif çıkmasının nedeni; atıksuların HoA fraksiyonlarının ayrımı yapıldıktan sonra HoN ve HoB fraksiyonlarının ayrımının yapılması için pH'larının HoN için 7'ye, HoB için ise 11'e ayarlanmasıdır. Daha önce rapor edildiği gibi MEAS'nin pH'ı alkali bölgeye doğru yükseltildiğinde molekül ağırlıkları artan bileşenler bulanıklığa neden olmakta ve bulanıklığa neden olan partiküller filtrasyon işlemi esnasında giderilmektedir. Muhtemelen bu giderim nedeniyle atıksuların pH'ları yükseltildikçe DOC değerlerinde düşme gerçekleşmektedir. XAD-8 noniyonik Amberlite reçinelerle yapılan çalışmalarda HoN ve HoB fraksiyonların değerlerinin sıfır veya negatif olarak raporlandığı çalışmalar literatürde de mevcuttur [Zhou et al., 2010].

Tablo 5.21-22'de görüldüğü gibi söz konusu dört atıksuya (AE, AAE, TAE ve TAAE) renk olarak en fazla katkısı HoA fraksiyonu vermektedir. AE, AAE, TAE ve TAAE için HoA'nin renge katkısı sırasıyla %89.1, %88.2, %87.5 ve %78.9'tur. Diğer fraksiyonların renge katkısının oldukça düşük düzeyde olması atıksularda renk bakımından en önemli fraksiyonun HoA fraksiyonu olduğunu göstermektedir. Maya endüstrisi atıksularında rengi oluşturan baskın fraksiyonun HoA fraksiyonu olduğu literatürde de raporlanmıştır [Zhou et al., 2010].

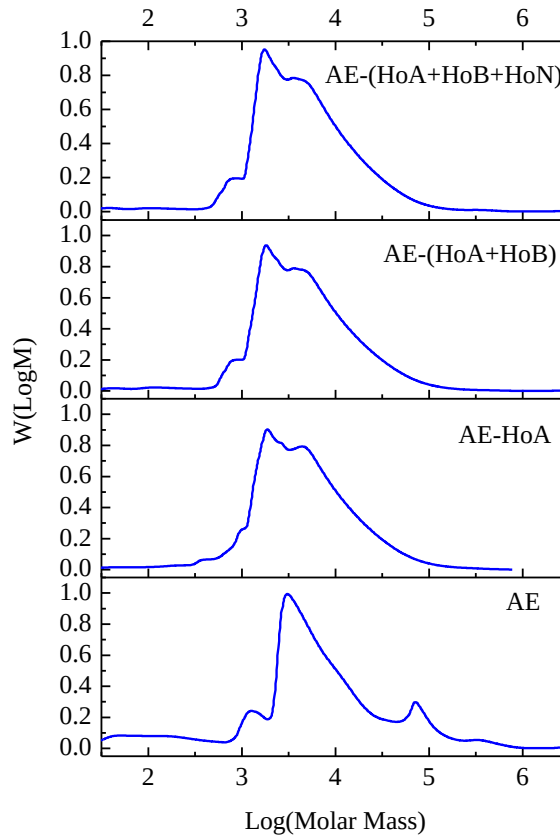
DOC miktarı açısından anaerobik arıtım sonrası HoA oranı artarken HoN ve HiM miktarı ise azalmıştır. HoB'deki fark ise belirgin değildir. EC ile arıtım sonrası DOC sonuçlarına göre HoA ve HoN oranı azalmışken HoB ve HiM oranları artmıştır. Atık suların renk değişimi açısından 475 nm'de yapılan ölçümlerde de benzer sonuçlar görülmektedir. Ölçümü yapılan iki dalga boyu ve DOC sonuçlarına göre HoB ve HoN kısımlarının hem DOC'a hem de renge önemli bir katkısının olmadığı görülmüştür.



Şekil 5.25. XAD-8 reçinesi ile fraksiyonlarına ayrılmış AE, AAE, TAE ve TAAE atıksularının fraksiyon oranları

EC ile arıtmada yüksek renk ve düşük KOİ giderim verimleri bize EC prosesinde öncelikli olarak HoA kısımlarının giderildiğini düşündürmektedir. Tablo 5.20'de görüldüğü gibi AE'nin EC ile arıtım öncesi 402.9 mg/L olan HoA fraksiyonu EC'den sonra 195.6'a düşerek yaklaşık %51'lik bir giderim sağlamıştır. Ancak HiM fraksiyonu 567.1 mg/L'den 420.0 mg/L'ye düşerek sadece % 25.9'lük bir giderime

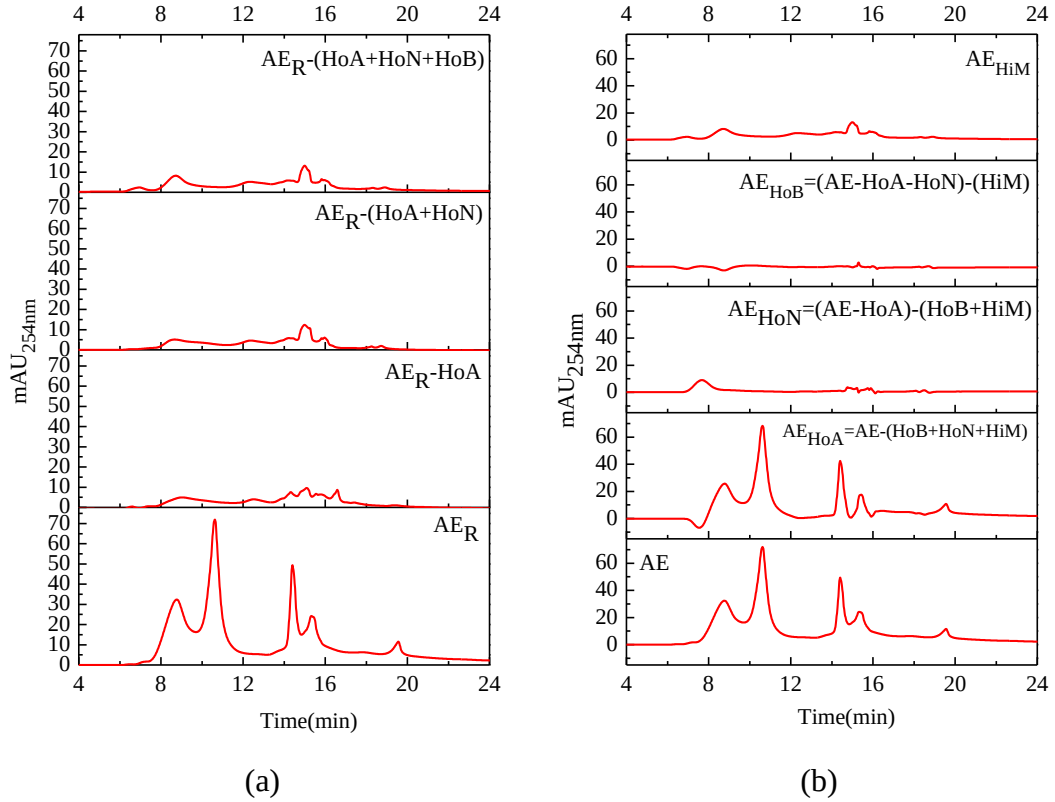
neden olmuştur. Benzer eğilimlere sahip değerler AAE'nin EC arıtımı içinde geçerlidir. AAE'nin HoA kısmı arıtım öncesi 66.7 mg/L'lik bir DOC'a sahip iken arıtım sonrası DOC miktarı 18.4 mg/L'ye düşmüş ve % 72.4'lük bir arıtım sağlamıştır. AAE'nin HiM kısmı ise arıtım öncesi 82.0 mg/L iken arıtım sonrası 38.6 mg/L olmuş ve %53.0'lik bir arıtım sağlamıştır. Bu sonuçlar göstermektedir ki EC ile arıtımda öncelikli olarak HoA fraksiyonu giderilmektedir.



Şekil 5.26. AE atıksuyunun kolon kromatografisi sonucu elde edilen fraksiyonlarının RID detektörü ile elde edilen molekül ağırlığı dağılımı

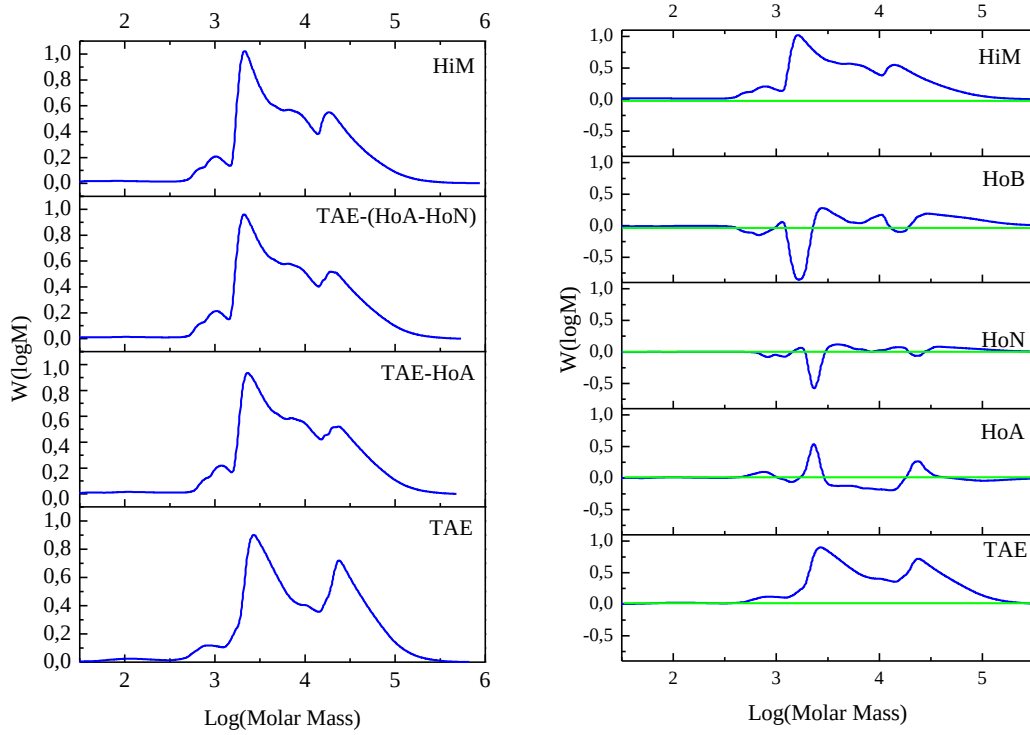
AE ve TAE adsorpsiyon kromatografisi ile HoA, HoN, HoB ve HiM fraksiyonlarına ayrılırken her bir basamakta numuneler alınarak HPSEC ile MW dağılımları belirlenmiştir (Şekil 5.26-27). Şekil 5.26-27'de elde edilen kromatogramların MW dağılımları üzerine hem fraksiyon ayrılmasının hem de fraksiyon ayırma prosedürü gereği pH ayarlamasının etkileri vardır. Yani hem pH ayarlaması yapıldığı için hem de fraksiyon ayırma nedeniyle fraksiyonların MW dağılımlarında bir değişim olmaktadır. Atıksuyun RID detektör sonuçlarında (Şekil

5.26) atıksu içerisindeki kirleticilerin baskın kısmının HiM fraksiyonu olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum Tablo 5.16'yı destekleyici niteliktedir. Diğer taraftan Şekil 5.27'te görülebileceği gibi renk yoğunluğu açısından atıksuyun en baskın fraksiyonu HoA kısmıdır. Bu sonuçlarda Tablo 5.18'i doğrulayıcı veriler sunmaktadır.



Şekil 5.27. AE atıksuyunun kolon kromatografisi sonucu elde edilen fraksiyonlarının 254 nm'deki molekül ağırlığı dağılımı (a) direkt ölçüm sonuçları (b) ölçüm sonuçlarında yapılan hesaplama ile elde edilen sonuçlar

AE'nin HoA fraksiyonunun hem RID hem de DAD ile elde edilen kromatogramları diğer fraksiyonlara göre daha büyük molekül ağırlıklı yapıları içermektedir (Şekil 5.26). HoN ve HoB kısımlarının hem organik yükünün hem de molekül ağırlığının HoA ile kıyaslandığında oldukça düşük olduğu görülmektedir (Şekil 5.26-27). Bu sonuçlar göstermektedir ki atıksular içinde renge neden olan hidrofobik asit fraksiyonu aynı zamanda atıksu içindeki fraksiyonlar içerisinde molekül ağırlığı bakımından en büyük moleküllerin olduğu fraksiyondur.



Şekil 5.28. EC ile Arıtılmış AE atıksuyunun kolon kromatografisi sonucu elde edilen fraksiyonlarının molekül ağırlığı dağılımı

TAE atıksuyunun reçine kolon adsorpsiyonu ile fraksiyonlanmış kısımlarına ait HPSEC sonuçları Şekil 5.28’te görülmektedir. Şekil 5.28.(a)’da elde edilen MW dağılımlarındaki değişimlerin net bir şekilde görülebilmesi için fraksiyon dağılımları birbirinden çıkarılmış ve Şekil 5.28.(b) elde edilmiştir. Şekil 5.28’de de görüldüğü gibi EC ile arıtılmış atıksuda büyük moleküllü ve hidrofobik yapıdaki maddelerin miktarının azaldığı hidrofilik ve küçük moleküllü yapıların miktarının ise hidrofobiklere kıyasla daha düşük bir seviyede azalmaktadır. Bu sonuçlar Şekil 5.27’deki sonuçları doğrular niteliktedir. Şekil 5.28.(b)’de de görüldüğü gibi fraksiyonlarına ayırma kısmında MW dağılımları açısından negatif bölgeler oluşmaktadır. Muhtemelen oluşan negatif bölgelerin temel nedeni pH ayarlamasından kaynaklanan MW değişimleridir.

6. SONUÇ

Bu çalışmada sentetik ve doğal melanoidin içeren atıksuların alüminyum elektrot kullanılarak EC prosesi ile arıtım verimleri incelenmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde EC'nin melanoidin içeren sentetik ve doğal atıksuların renk gideriminde oldukça etkili olduğu görülmüştür. $\kappa = 500-3000 \mu\text{S/cm}$, $\text{pH}_i = 4.2-8.2$, $j = 2.5-7.5 \text{ A/m}^2$, $C_o = 100-800 \text{ mg/L}$ ve $t_{EC} = 0-60 \text{ dk.}$ aralıklarında sentetik melanoidin ile yapılan EC çalışmaları neticesinde $\text{pH}_i = 4.2$, $j = 5 \text{ A/m}^2$, $\kappa = 2500 \mu\text{S/cm}$, $C_o = 100 \text{ mg/L}$ ve $t_{EC} = 10 \text{ dk.}$ deney şartlarında $> \%98$ renk giderim verimi, oldukça düşük (0.0096 €/m^3) bir proses işletme maliyeti ile elde edilmiştir. Sentetik melanoidinin EC prosesi ile renk giderim mekanizmasının anlaşılabilmesi için EC süresince zeta potansiyeli ölçümleri yapılmıştır. Yapılan zeta potansiyeli analizleri neticesinde EC'nin ilk dört dakikasında zeta potansiyelinin, muhtemelen katotta oluşan OH^- iyonları nedeniyle hızlı bir şekilde düştüğü daha sonra ise polimerik Al türleri ve amorf yapıdaki Al(OH)_3 'ın oluşmasından dolayı negatif iyonların miktarının azaldığı ve zeta potansiyelinin artmaya başladığı gözlemlenmiştir. $\text{pH}_s < 6.5$ 'de sentetik melanoidinin EC prosesinde gideriminin yük nötralizasyonu ve çökmeye, $\text{pH}_s > 6.5$ ise özellikle amorf Al(OH)_3 sayesinde adsorpsiyon ve süpürme (sweep) koagülasyonuna dayandığı anlaşılmaktadır. Ayrıca EC'den sonra EC'ye tabi tutulmuş melanoidin çözeltisinin pH'ın 3.0 ile 9.0 arasında değişik değerlere ayarlanmış ve bu şekilde zeta potansiyelleri ölçülmüştür. pH 6.5'un üzerine çıkarıldığında zeta potansiyelinin negatif değerler aldığı görülmüştür. Bu durumun nedenleri; pH arttıkça Al(OH)_4^- gibi negatif yüklü alüminyum türlerinin oluşması ve melanoidinin karboksilik gibi fonksiyonel gruplarının yüksek pH'da deiyonize olmaları sonucunda negatif yüklü hale gelmeleri olabilir.

MEAS'ın anaerobik çıkışında (AE) $\text{pH}_i = 4.0$, $j = 80 \text{ A/m}^2$, ve $t_{EC} = 30 \text{ dk.}$ deney şartlarında $\%88$ renk, $\%48 \text{ KOİ}$ ve $\%49 \text{ TOK}$, anaerobik-aerobik çıkışında (AAE) ise $\text{pH}_i = 5.0$, $j = 12.5 \text{ A/m}^2$ ve $t_{EC} = 30 \text{ dk.}$ deney şartlarında $\%86$ renk, $\%49 \text{ KOİ}$ ve $\%43 \text{ TOK}$ giderim verimleri elde edilmiştir. AE ve AAE'nin optimizasyonunda üçüncü dereceden bir modelin deneysel sonuçlarla oldukça yüksek oranda ($R^2 > \%95$) uyumluluk gösterdiği tespit edilmiştir.

Sentetik ve doğal melanoidin içeren atıksularda yapılan bütün deneysel çalışmalarda artan AY ve t_{EC} değerlerinin Faraday Yasası uyarınca anotta çözünen koagulant miktarını arttırdığı ve bununla giderim verimlerinin yükselmesine neden olduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan AI , AE ve AAE 'nin EC ile arıtımında artan AY ve t_{EC} 'nin giderim verimlerini ve maliyetleri artırdığı görülmüştür. Ayrıca AY ve t_{EC} 'deki artışın üretilen koagulant miktarını ve giderim verimini arttırdığı için çamur miktarını da artırdığı görülmüştür.

pH_i 'nin ENT ve ELT üzerine önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Ancak çamur oluşum miktarı pH_i ile ters orantılıdır. Yani pH artıkça (alkali bölgeye doğru) üretilen çamur miktarı düşmektedir. Bu durumun muhtemel nedenlerinden birincisi; pH_i yükseldikçe arıtım verimi düşmekte, bu durumda oluşan çamur miktarının azalmasına neden olmaktadır. Diğer önemli neden ise pH alkali bölgede yükselttikçe oluşan alüminyum bileşiklerinin yapısının değişmesidir. Polimerik Al türleri yüksek pH'da oluşmamakta, molekül ağırlıkları fazla olan bu türler yerine molekül ağırlığı ve kirletici giderme verimi daha düşük olan $Al(OH)_4^-$ baskın hale gelmektedir.

RID ve DAD detektörleri kullanılarak yapılan HPSEC analiz sonuçları her iki detektörün beraber kullanımının detektörlerin avantajlarının kombine edilmesi açısından oldukça yararlı olduğunu göstermiştir. MEAS içindeki fraksiyonlardan IMWCs'in RID kromatogram sonuçları IMWCs'in en yüksek konsantrasyona sahip fraksiyon olduğunu ve büyük olasılıkla en fazla KOI 'ye neden olan fraksiyon olduğunu göstermiştir. Ancak HMWCs ve LMWCs, RID kromatogramlarında oldukça düşük bir konsantrasyona sahiptir ve bu sonuçta bize HMWCs ve LMWCs'in KOI 'ye katkısının düşük olduğunu göstermiştir. DAD kromatogramları ise HMWCs ve LMWCs'in en fazla renge neden olan fraksiyonlar olduğunu göstermektedir. Öyleyse IMWCs yüksek KOI ama düşük renge, HMWCs ve LMWCs ise yüksek renge ama düşük KOI 'ye neden olmaktadır. Biyolojik arıtımda IMWCs'in öncelikli olarak giderildiği gözlenmiştir. Bu durum biyolojik arıtımdaki yüksek KOI ve düşük renk giderimini açıklamaktadır. Ayrıca bu sonuçlar bize IMWCs'in diğer fraksiyonlara göre daha fazla biyodegradasyona uğradığını göstermiştir.

Yine HPSEC sonuçları artan pH ile MEAS içindeki polimerik yapıların MW'lerinin arttığını göstermektedir. DAD ile elde edilen değişik EC zamanlarındaki kromatogramlar EC'nin MEAS'deki bütün fraksiyonların gideriminde etkili olduğunu ancak EC'nin büyük molekülü fraksiyonları daha öncelikli olarak giderdiği tespit edilmiştir. Yüksek renk yoğunluğuna sahip HMWCs'in öncelikli olarak, yüksek KOİ'ye neden olan IMWCs'in ise en yavaş giderilen fraksiyonlar olması EC'deki yüksek renk ama düşük KOİ giderimini açıklamaktadır.

XAD reçinelerle yapılan afinite adsorpsiyonuna dayanan kromatografi çalışmalarında ham ve EC ile arıtılmış atıksular HoA, HoB, HoN ve HiM fraksiyonlarına ayrılmıştır. MEAS'ın fraksiyonları içerisinde HiM fraksiyonunun en fazla DOC yüzdesine sahip olduğu ve HoA, HoN ve HoB'nin DOC'a katkısının oldukça düşük olduğu görülmüştür. HiM fraksiyonunun sahip olduğu DOC yüzdesi AE, AAE, TAE ve TAAE için sırasıyla %60.6, %57.6, %71.0 ve %71,8'tir. HoN ve HoB'nin DOC'a katkısının ise oldukça düşük veya negatif olduğu görülmektedir. Negatif değerlerin elde edilmesinin nedeni; kromatografi prosedürü gereği HoN ve HoB fraksiyonlarının ayrılması için atıksuların pH'ının önce 7'ye sonra da 11'e yükseltilmesidir. Yapılan çalışmalarda pH arttıkça atıksularda bulanıklığın arttığı ve doğal bir çökmenin meydana geldiği gözlenmiştir. Elde edilen negatif değerlere muhtemelen meydana gelen bu doğal çökme neden olmaktadır.

MEAS fraksiyonları içerisinde atıksuya renk olarak en fazla katkıyı HoA kısmı vermektedir. AE, AAE, TAE ve TAAE için HoA'nin renge katkısı sırasıyla %89.1, %88.2, %87.5 ve %78.9'tur. Diğer fraksiyonların renge katkısının oldukça düşük düzeyde olması atıksularda renk bakımından en önemli fraksiyonun HoA fraksiyonu olduğunu ve EC'nin öncelikle bu fraksiyonu giderdiğini göstermektedir. Kromatografi sonuçlarına göre HoB ve HoN kısımlarının hem DOC'a hem de renge önemli bir katkısının olmadığı görülmüştür. DOC miktarı açısından anaerobik arıtım sonrası HoA oranı artarken HoN ve HiM miktarı ise azalmıştır. HoB'deki fark ise belirgin değildir. EC ile arıtım sonrası ise göre HoA ve HoN oranı azalmışken HoB ve HiM oranları artmıştır.

MEAS adsorpsiyon kromatografisi ile HoA, HoN, HoB ve HiM fraksiyonlarına ayrılırken her bir basamakta numuneler alınarak HPSEC ile MW

dağılımları belirlenmiştir. Elde edilen kromatogramların MW dağılımları üzerine hem fraksiyon ayrılmasının hem de fraksiyon ayırma prosedürü gereği pH ayarlamasının etkileri olduğundan fraksiyonların MW dağılımlarında meydana gelen değişimin temel nedeni anlaşılmamaktadır. Ancak sözkonusu MW dağılımlarında, atıksuyun RID detektör sonuçlarında atıksu içerisindeki kirleticilerin baskın kısmının HiM fraksiyonu olduğu, renk yoğunluğu açısından atıksuyun en baskın fraksiyonunun ise HoA kısmı olduğu anlaşılmaktadır.

KAYNAKLAR

1. Adhoum, N., Monser, L., Bellakhal, N. and Belgaied, E. J., 2004. Treatment of Electroplating Wastewater Containing Cu^{2+} Zn^{2+} and Cr (VI) by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, B112, 207-213.
2. Aiken, G.R., Thurman, E.M., Malcolm, R.L., Walton, H.F., 1979. Comparison of XAD macroporous resins for the concentration of fulvic acid from aqueous solution, *Anal. Chem.*, 51 (11) 1799–1803.
3. Altınbas, M., Aydin, A. F., Sevimli, M. F., Ozturk I., 2003. Advanced oxidation of biologically pretreated baker's yeast industry effluents for high recalcitrant COD and color removal, *J. Env. Sci. Health*, 38 (10) 2229-2240
4. Amy, GL., Sierka, RA., Bedessem, J., Price, D., Tan, L., 1992. Molecular size distribution of dissolved organic matter. *Journal American Water Works Association* 84(6), 67-75.
5. APHA, 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed. American Public Health Association, Washington, DC.
6. Baklan, V.Y., Kolesnikova, I.P., 1996. Influence of electrode material on the electrocoagulation. *J. Aerosol. Sci.* 27 (1), S209–S210.
7. Bayramoglu, M., Kobya, M., Can, O.T., Sozbir, M., 2004. Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater. *Sep. Purif. Technol.* 37 (2), 117–125.
8. Benefield, L. D., Judkins, J. F. and Weand, B. L., 1982. *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*. Prentice - Hall Inc., 212.
9. Benito, G.G., Miranda, M.P., and Santos, D.R., 1997. Decolourization of wastewater from an alcoholic fermentation process with *Trametes versicolor*. *Bioresource Technology* 61: 33-37.

10. Bharagava, RN., Chandra, R., 2010. Biodegradation of the major color containing compounds in distillery wastewater by an aerobic bacterial culture and characterization of their metabolites. *Biodegradation* 21(5), 703-11.
11. Bhuptawat, H. K. & Chaudhari, S., 2003. Enhanced primary wastewater treatment with *Moringa oleifera* seeds. *Proceeding of The International Conference on Water and Environment (WE-2003)*, Bhopal, India.
12. Cammerer, B., Jalyschkov, V., Kroh, L.W., 2002. Carbohydrate structures as part of the melanoidin skeleton, *Inter. Congress Ser.*, 1245 (5) 269– 273.
13. Cammerer, B., Kroh, L.W., 1995. Investigation of the influence of reaction conditions on the elementary composition of melanoidins. *Food Chemistry* 53(1), 55-59.
14. Can, O.T., Bayramoglu, M., Kobya, M., 2003. Decolourization of reactive dye solutions by electrocoagulation using aluminium electrodes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 3391–3396.
15. Can, O.T., Kobya, M., Demirbas, E., Bayramoglu, M., 2006. Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation. *Chemosphere* 62 (2), 181–187.
16. Can, E., 2003. Atıkların Biyolojik Arıtılabilirliğine Fotokatalitik Oksidasyon Prosesinin Etkisi, *Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kocaeli.
17. Canizares, P., Hernandez, M., Rodrigo, M. A., Saez, C., Barrera, C. E., Roa, G., 2009a. Electrooxidation of brown-colored molasses wastewater. Effect of the electrolyte salt on the process efficiency, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48 (3), 1298-1301.

18. Canizares, P., Hernandez, M., Rodrigo, M.A., 2009b. A comparison between conductive-diamond electrochemical oxidation and other advanced oxidation processes for the treatment of synthetic melanoidins, *J. Hazard. Mater.*, 164(1) 120-125.
19. Catalkaya, E.C., Sengul, F., 2006. Application of box-Wilson experimental design method for the photodegradation of bakery's yeast industry with UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂/Fe(II) process, *J. Hazard. Mater.*, B128(2-3) 201-207.
20. Chaudhari, P.K., Mishra, I.M., Chandra, S., 2007. Decolourization and removal of chemical oxygen demand (COD) with energy recovery: Treatment of biogasifier effluent of a molasses-based alcohol distillery using inorganic coagulants, *Colloids and Surf. A*, 296 (1-3) 238–247.
21. Chauhan, M.K., Varun., Chaudhary, S., Kumar, S., Samar., 2011. Life cycle assessment of sugar industry: A review., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (7) 3445-3453.
22. Chaturvedi, S., Chandra, R., Rai, V., 2006. Isolation and characterization of *Phragmites australis* (L.) rhizosphere bacteria from contaminated site for bioremediation of colored distillery effluent, *Ecological Eng.*, 27 (3), 202-207.
23. Chen, X., Chen, G., Yue, P.L., 2000. Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. *Sep. Purif. Technol.* 19 (1–2), 65–76.
24. Coca, M., Pena, M., Gonzalez, G., 2005a. Variables affecting efficiency of molasses fermentation wastewater ozonation, *Chemosphere*, 60 (10) 1408–1415.
25. Coca, M., Pena, M., Gonzalez, G., 2005b. Chemical oxidation processes for decolorization of Brown-colored molasses wastewater, *Ozone: Science Eng.*, 27, 365-369.

26. Cosovic B., Vojvodic V., Boškovic N., Plavšić N., Lee C., 2010. Characterization of natural and synthetic humic substances (melanoidins) by chemical composition and adsorption measurements. *Organic Geochemistry*, 41, 200–205.
27. Croue, J.P., 2004. Isolation of humic and non-humic NOM fractions: structural characterization. *Environ. Monit. Assess.* 92, 193–207.
28. Dahiya, J., Singh, D., Nigam, P., 2001. Decolourisation of synthetic and spentwash melanoidins using the white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* JAG-40, *Bioresource Technol.*, 78 (1) 95-98.
29. Daneshvar, N., Sorkhabi, A.H., Kasiri, M.B., 2004. Decolorization of dye solution containing Acid Red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections. *J. Hazard. Mater. B112* (1–2), 55–62.
30. Delipınar, Ş., 2007. Maya endüstrisi atıksularının elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon ile arıtımı, *Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü*, Kocaeli.
31. Dwyer, J., Griffiths, P., Lant, Paul., 2009. Simultaneous colour and DON removal from sewage treatment plant effluent: Alum coagulation of melanoidin, *Water Research*, 43(2) 553-561.
32. Etiegni, L., Senalwa, K., Balozi, B.K., Ofusu-Asiedu K., Yitambe A., Oricho D.O., and Orori B.O., 2010. Treatment of wastewater by electrocoagulation method and the effect of low cost supporting electrolytes. *Fluid Waste Disposal*. Nova Science Publisher, Newyork..1-48.
33. Fahy, V., FitzGibbon, F.J., McMullan, G., Singh, D., and Marchant, R. 1997. Decolorization of molasses spent wash by *Phanerochaete chrysosporium*. *Biotechnology Letters*, 19: 97-99.

34. Fan, L., Yang, F., Yang, W., 2004. Performance of the decolorization of an Azo dye with bipolar packed bed cell. *Sep. Purif. Technol.* 34, 89–96.
35. Fay, L.B., Brevard, H., 2005. Contribution of mass spectrometry to the study of the maillard reaction in food, *Mass Spec. Rev.*, 24 (4) 487-507.
36. Frye, E.B, Degenhardt T.P, Thorpe S.R, 1998. Role of the maillard reaction in aging of tissue proteins, *J. Biol. Chem.*, 273 (30) 18714-18719.
37. Fujita, M., Era, A., Ike, M., Soda, S., Miyata, N., Hirao, T., 2000. Decolorization of heat-treatment liquor of waste sludge by a bioreactor using polyurethane foam-immobilized white rot fungus equipped with an ultramembrane filtration unit, *J. Bioscience and Bioeng.*, 90 (4) 387-394.
38. Ge, J., Qu, J., Lei, P., Liu, H., 2004. New bipolar electrocoagulation–electroflotation process for the treatment of laundry wastewater. *Sep. Purif. Technol.* 36 (1), 33–39.
39. Gengec, E., Kobya, M., Demirbas, E., Akyol, A., Oktor, K., 2012. Optimization of baker's yeast wastewater using response surface methodology by electrocoagulation. *Desalination* 286, 200-209.
40. Ghernaout D., Ghernaout B., Saiba A., Boucherit A., and Kellil A., 2009. Removal of humic acids by continuous electromagnetic treatment followed by electrocoagulation in batch using aluminium electrodes, *Desalination* 239, 295–308.
41. Golder, A.K., Hridaya, N., Samanta, A.N., Ray, S., 2005. Electrocoagulation of methylene blue and eosin yellowish using mild steel electrodes. *J. Hazard. Mater.* 127 (1–3), 134–140.

42. Gonzalez, T., Terron M.C., Yague S., Zapico E., Galletti G.C., Gonzalez A.E., 2000. Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry monitoring of fungal-biotreated distillery wastewater using *Trametes* sp. I-62 (CECT 20197), *Rapid Communic. in Mass Spec.*, 14 (15) 1417–1424.
43. Grechko, A.V., Marchenko, P.V., Shevchenko, M.A., 1982. Removal of pesticides from greenhouse drainage wastewater. *Soviet J. Water Chem. Technol.* 4 (1), 56–58.
44. Gurses, A., Yalcin, M., Dogar, C., 2002. Electrocoagulation of some reactive dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables. *Waste Manage.* 22 (5), 491–499.
45. Hayase, F., Kim, S.B, Kato H., 1984. Decolorization and degradation products of the melanoidins by hydrogen peroxide, *Agric. Biol. Chem.*, 48, 2711-2717.
46. Hernlem, B.J., Tsai, L.S., 2000. Chlorine generation and disinfection by electroflotation. *Food Engineering and Physical Properties* 65 (5), 834–837.
47. Hofmann, T., 1998. Studies on melanoidin-type colorants generated from the Maillard reaction of protein-bound lysine and furan-2-carboxaldehyde-chemical characterization of a red colored domain. *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung A* 206(4), 251-258.
48. Holt, P.K., Barton, G.W., Wark, M., Mitchell, C.A., 2002. A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. *Colloid Surface A.* 211 (2–3), 233–248.
49. Hutnan, M., Drtil, M., Kalina, A., 2005. Anaerobic stabilisation of sludge produced during municipal wastewater treatment by electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.* 131 (1–3), 163–169.

50. Ibanez, J., Singh, M.M., Szafran, Z., 1998. Laboratory experiments on electrochemical remediation of the environment. Part 4: color removal of simulated wastewater by electrocoagulation–electroflotation. *J. Chem. Educat.* 75 (8), 1040–1041.
51. Inanc, B., Ciner, F., Ozturk, I., 1999. Colour removal from fermentation industry effluents, *Water Sci. Technol.* 40, 331–338.
52. Jang, M., Lee, H., and Shim, Y., 2010. Rapid removal of fine particles from mine water using sequential processes of coagulation and flocculation, *Environ. Technol.* 31, 423–432.
53. Jiang, J.Q., Graham, N., Andre, C., Kelsall, G.H., Brandon, N., 2002a. Laboratory study of electro-coagulation-flotation for water treatment. *Water Res.* 36 (16), 4064–4078.
54. Jiang, J.Q., Graham, N., Andre, C., Kelsall, G.H., Brandon, N.P., Chipps, M.J., 2002b. Comparative performance of an electrocoagulation/flotation system with chemical coagulation-dissolved air flotation: a pilot-scale trial. *Water Sci. Technol.: Water Supply* 2 (1), 289–297.
55. Kalavathi, D.F., Subramanian G., 2001. Degradation and metabolization of the pigment-melanoidin in distillery effluent by the marine cyanobacterium *Oscillatoria boryana* BDU 92181, *Enzyme and Microbial Technol.*, 29, 246–251.
56. Kasser, F., Werner, C. and Nahayo, O., 1990. Rural water treatment using *Moringa oleifera* seeds as coagulant. Natural Resources Development, Institute for Scientific Corporation, Tubingen, Germany. 33, 33-47.
57. Khosla, N. K., Venkachalam, S. And Sonrasundaram, P., 1991. Pulsed Electrogeneration of Bubbles for Electroflotation. *J. Appl. Electrochem.*, 21, 986-990.

58. Kim, T.H., Park, C., Shin, E.B., Kim, S., 2002. Decolorization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process. *Desalination* 150 (2), 165–175.
59. Kim, S.B., Hayase F., Kato H., 1985. Decolorization and degradation products of melanoidins on ozonolysis, *Agric. Biol. Chem.*, 49, 785-792.
60. Kobya, M., Can, O.T., Bayramoglu, M., 2003. Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. *J. Hazard. Mater.* 100 (1–3), 163–178.
61. Kobya, M., Demirbas, E., Can, O.T., Bayramoglu, M., 2005. Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.* B132, 183–188.
62. Kobya, M., Delipinar, S., 2008. Treatment of the baker's yeast wastewater by electrocoagulation. *J Hazard Mater.* 154, 1133–1140.
63. Koparal, A.S., Yildiz, Y.S., Keskinler, B., and Demircioglu, N., 2008. Effect of initial pH on the removal of humic substances from wastewater by electrocoagulation, *Sep. Purif. Technol.* 59, 175–182.
64. Koparal, A.S., Ogutveren, U.B., 2002. Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.* 89 (1), 83–94.
65. Kumar, P., Chandra, R., 2006. Decolourisation and detoxification of synthetic molasses melanoidins by individual and mixed cultures of *Bacillus* spp., *Bioresource Technol.*, 97, 2096-2102.
66. Kumar, V., Wati L., FitzGibbon F., Nigam P., Banat I.M., Singh D., Marchant R., 1998. Decolorization and biodegradation of anaerobically digested sugarcane molasses spent wash effluent from biomethanation plants by white-rot fungi, *Biotechnol. Lett.*, 19, 311–313.

67. Lalov, I.G., Krysteya, M.A., and Phelouzat, J.L. 2001. Improvement of biogas production from vinasses via covalently immobilized methanogens. *Bioresource Technology* 79: 83-85.
68. Larue, O., Vorobiev, E., 2003. Floc size estimation in iron induced electrocoagulation and coagulation using sedimentation data. *Int. J. Miner. Process* 71 (1-4), 1–15.
69. Leenher, J.A., 1981. Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters, *Environ. Sci. Technol.*, 15, 578–587.
70. Liang, Z., Wang, Y., Zhou, Y., Liu, H., Wu, Z., 2009a. Variables affecting melanoidins removal from molasses wastewater by coagulation/flocculation. *Separation and Purification Technology* 68(3), 382-389.
71. Liang, Z., Wang, Y., Zhou, Y., Liu, H., 2009b. Coagulation removal of melanoidins from biologically treated molasses wastewater using ferric chloride. *Chemical Engineering Journal* 152(1), 88-94.
72. Lin, S.H., Peng, C., 1994. Treatment of textile wastewater by electrochemical method. *Water Res.* 28 (2), 277–282.
73. Mahimairaja, S., Bolan, N.S., 2004. Problems and prospects of agricultural use of distillery spentwash in India. In: *Third Australian and New Zealand Soil Science Societies Joint Conference, Sydney, Australia, 5–9 December 2004.*
74. Malcolm, R.L., MacCarthy, P., 1992. Quantitative evaluation of XAD-8 and XAD-4 resins used in tandem for removing organic solutes from water. *Environ. Int.* 18, 597–607.
75. Manisankar, P., Rani, C., Viswanathan, S., 2004. Effect of halides in the electrochemical treatment of distillery effluent, *Chemosphere*, 57, 961–966.

76. Manisankar, P., Viswanathan, S., Rani, C., 2003. Electrochemical treatment of distillery effluent using catalytic anodes, *Green Chem.*, 5, 270–274.
77. Manka, J., Rebhum, M., 1982. Organic groups and molecular weight distribution intertiary effluents and renovated waters. *Water Research* 16 (4), 399-403.
78. Matilainen, A, Gjessing, ET, Lahtinen, T, Hed, L, Bhatnagar, A, Sillanpää, M. 2011. An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment. *Chemosphere*. 83(11):1431-42.
79. Metcalf and Eddy, 1991. *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*, McGraw-Hill, Inc., NEWYORK.
80. Migo, V.P., Rosario, E.J.D., Matsumura, M., 1997. Flocculation of melanoidins induced by inorganic ions, *J. Ferment. Bioeng.*, 83(3) 287-291.
81. Miyata, N., Iwahori, K., Fujita, M., 1998. Manganese-independent and -dependent decolorization of melanoidin by extracellular hydrogen peroxide and peroxidases from *coriolus hirsutus* pellets, *J. Ferment. and Bioeng.*, 85, 550-553.
82. Miyata, N., Mori, T., Iwahori, K., Fujita, M., 2000. Microbial decolorization of melanoidin-containing wastewaters: combined use of activated sludge and the fungus *coriolus hirsutus*, *J. Biosci. and Bioeng.*, 89, 145-150.
83. Mohammed, A. H. B. (2001). Pilot plant studies with *Moringa oleifera* (kacang kelor) seed extract as a primary coagulant in surface water treatment. Master of Science Thesis. University Putra Malaysia, Serdang, Malaysia.
84. Mohana, S, Desai, C, Madamwar, D., 2007. Biodegradation and decolourization of anaerobically treated distillery spent wash by a novel bacterial consortium, *Bioresource Technol.*, 98, 333-339.

85. Mollah, M.Y.A., Morkovsky, P., Gomes, J.A.G., Kesmez, M., Parga, J., Cocke, D.L., 2004a. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.* 114 (1–3), 199–210.
86. Mollah, M.Y.A., Pathak, S.R., Patil, P.K., Vayuvegula, M., Agrawal, T.S., Gomes, J.A.G., Kesmez, M., Cocke, D.L., 2004b. Treatment of orange II azo-dye by electrocoagulation (EC) technique in a continuous flow cell using sacrificial iron electrodes. *J. Hazard. Mater.* 109 (1–3), 165–171.
87. Mollah, M.Y.A., Schennach, R., Parga, J.R., Cocke, D.L., 2001. Electrocoagulation (EC) – science and applications. *J. Hazard. Mater.* 84 (1), 29–41.
88. Montgomery, D.C., 2005. *Design and Analysis of Experiments*, John Wiley, New York.
89. Mutlu, S.H., Yetis, U., Gurkan, T., Yilmaz, L., 2002. Decolorization of wastewater of a baker's yeast plant by membrane processes, *Water Research* 36, 609–616.
90. Myers R.H., Montgomery D.C., 2002. *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*, 2nd ed. John Wiley and Sons, USA.
91. Nataraj, S.K., Hosamani, K.M., and Aminabhavi, T.M. 2006. Distillery wastewater treatment by the membrane-based nano-filtration and reverse osmosis processes. *Water Research* 40 (12): 2349-2356.
92. Navarro, R.R., Navarro, R.C., Alfafara, C.G., Demafelis, R.B., Tatsumi, K., 2005. Simultaneous treatment of semiconductor wastewater and distillery slops by mixing and precipitation-coagulation, *Chem. Technol. Biotechnol.*, 80, 1125–1130.

93. Nakajima-Kambe, T., Shimomura, M., Nomura, N., Chanpornpong, T., Nakahara, T., 1999. Decolorization of molasses wastewater by *Bacillus* sp. under thermophilic and anaerobic conditions, *J. Bioscience and Bioeng.*, 87(1) 119-121.
94. Ndabigengesere, A., Narasiah, K. S. & Talbot, B. G., 1995. Active agents and mechanism of coagulation of turbid waters using *Moringa oleifera*. *Water Research*, 29(2), 703-710.
95. Novikova, S.P., Shkorbatova, T.L., Sokol, E.Y., 1982. Purification of effluents from the production of synthetic detergents by electrocoagulation. *Soviet J. Water Chem. Technol.* 4 (4), 353–357.
96. Ohmomo, S., Aoshima I., Tozawa, Y., Sakurada, N., Ueda, K., 1985. Purification and Some Properties of Melanoidin Decolorizing Enzymes, P-III and P-IV, from Mycelia, *Agric. Biol. Chem.*, 49, 2047-2053.
97. Ogutveren, U.B., Gonen, N., Koparal, S., 1992. Removal of dye stuffs from wastewater: electrocoagulation of Acilan Blau using soluble anode. *J. Environ. Sci. Health.* A27 (5), 1237–1247.
98. Owen, D.M, Amy, G.L, Chowdhury, Z.K., Paode, R., McCoy, G., Viscosil, K., 1995. NOM characterization and treatability. *Journal American Water Works Association* 87 (1), 46-63.
99. O'Loughlin, E., Chin, Y.P., 2011. Effect of detector wavelength on the determination of the molecular weight of humic substances by high-performance size exclusion chromatography. *Water Research* 35(1), 333–338.
100. Pala, A., Erden, G., 2005. Decolorization of a baker's yeast industry effluent by fenton oxidaiton, *J. Hazard. Meter.*, B127, 141-148.

101. Pathade, G.R., 1999. A review of current technologies for distillery wastewater treatment. In: Goel, P.K. (Ed.), *Advances in Industrial Wastewater Treatment*. Technoscience Publications, Rajasthan, India, 180–239.
102. Pena, M., Coca, M., Gonzalez, G., Rioja, R., Garcia, M.T., 2003. Chemical oxidation of wastewater from molasses fermentation with ozone, *Chemosphere*, 51 893–900.
103. Phutdhawong, W., Chowwanapoonpohn, S., Buddhasukh, D., 2000. Electrocoagulation and subsequent recovery of phenolic compounds. *Anal. Sci.* 16, 1083–1084.
104. Pletcher, D. and Walsh, F. C., 1982. *Industrial Electrochemistry*. Chapman and Hall, London.
105. Pouet, M.F., Grasmick, A., 1995. Urban wastewater treatment by electrocoagulation and flotation. *Water Sci. Technol.* 31 (3–4), 275–283.
106. Pouet, M.F., Persin, F., 1992. Intensive treatment by electrocoagulation-flotationtangential flow microfiltration in areas of high seasonal population. *Water Sci. Technol.* 25 (12), 247–253.
107. Raghukumar, C., Mohandass, C., Kamat, S., Shailaja, M.S., 2004. Simultaneous detoxification and decolorization of molasses spent wash by the immobilized white-rot fungus *Flavodon flavus* isolated from a marine habitat, *Enzyme and Microbial Technol.*, 35, 197–202.
108. Raghukumar, C., and Rivonkar, G. 2001. Decolourization of molasses spent wash by the white-rot fungus *Flavodon flavus*, isolated from a marine habitat. *Applied Microbiology and Biotechnology* 55: 510-514.
109. Rajeshwar, K., Ibanez, J., 1997. Environmental electrochemistry: fundamentals and applications in pollution abatement. In: Tarr, Matthew A. (Ed.), *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants*. Academic USA Press, 720.

110. Randtke, S.J., 1988. Organic contaminant removal by coagulation and related process combinations. *Journal of American Water Works Association* 80(5), 40-56.
111. Rebhun, M. and Lurie, M., 1993. Control of organic matter by coagulation and floc separation, *Water Sci. Technol.* 27, 1–20.
112. Rioja, R., Garcia, M.T., Pena, M., Gonzalez, G., Rioja, R., 2008. Biological decolourisation of wastewater from molasses fermentation by *Trametes versicolor* in an airlift reactor, *J. Environ. Science and Health*, 43, 72-778.
113. Safriet, D., 1994. Yeast Production. U.S. Environmental Protection Agency, 4601-08,1- 35.35, (1994).
114. Satyawali, Y., Balakrishnan, M., 2007. Removal of color from biomethanated distillery spentwash by treatment with activated carbons, *Bioresource Technol.*, 98, 2629–2635.
115. Satyawali Y., Balakrishnan M., 2008. Wastewater treatment in molasses-based alcohol distilleries for COD and color removal: a review, *J. Environ. Manag.*, 86, 481-497.
116. Scott, K., 1995. *Electrochemical Processes for Clean Technology*, UK. The Royal Society of Chemistry.
117. Sharp, E.L., Jarvis, P., Parsons, S.A., Jefferson, B., 2006. Impact of fractional character on the coagulation of NOM. *Colloid Surf. A* 286, 104–111.
118. Shayegan, J., Pazouki M., Afshari A., 2005. Continuous decolorization of anaerobically digested distillery wastewater, *Process Biochem.*, 40, 1323-1329.
119. Shin, M.S., Lee, K.H., Kim, D.J., Han, M.Y. 2001. Treatment characteristics of livestock wastewater by electroflotation (EF). In: *Proceeding of IWA Water World Congress*, 15–19 October, Berlin.

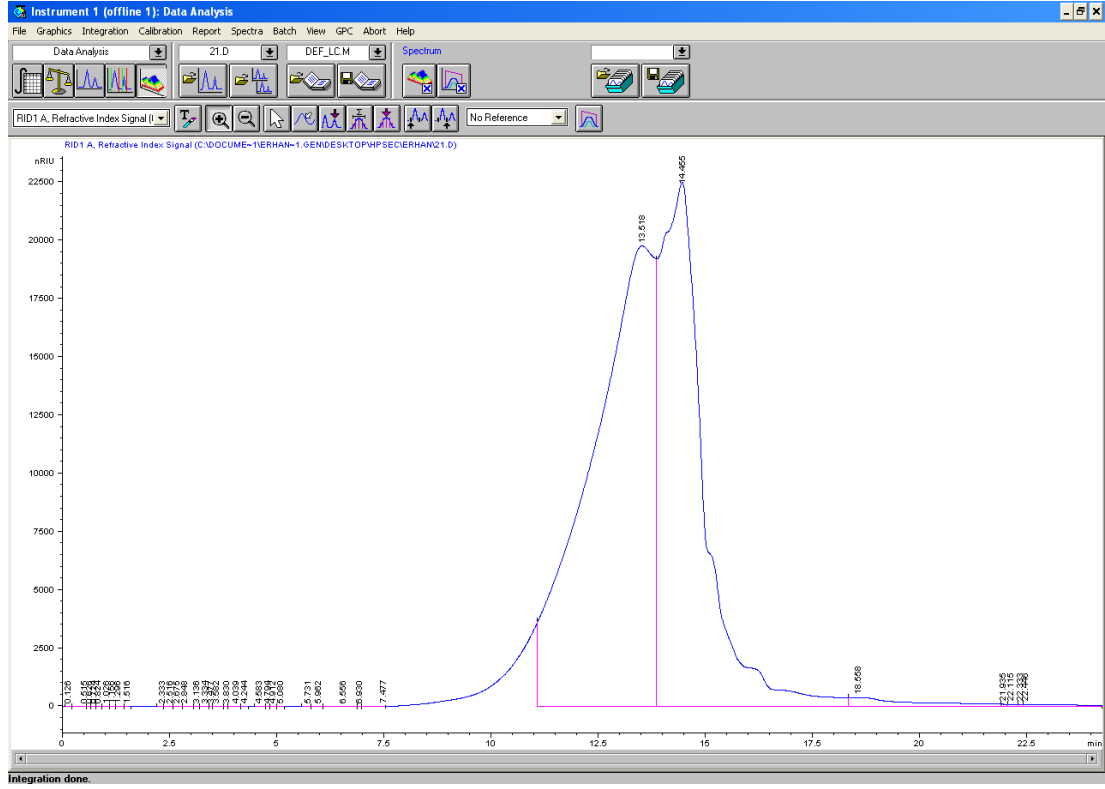
120. Sirianuntapiboon, S., Phothilangka, P. and Ohmomo, S., 2004. Decolorization of molasses wastewater by a strain No.BP103 of acetogenic bacteria, *Bioresource Technol.*, 92, 31–39.
121. Simaretanamongkol, A., Thiravetyan, P., 2010. Decolorization of melanoidin by activated carbon obtained from bagasse bottom ash, *J. Food Eng.*, 96 (1) 14-17.
122. Stumm, W. and O'Melia, C. R., 1968. Stoichiometry of coagulation. *J. Am. Water Works Assoc.*, 60(5), 514-539.
123. Subaşı, A., 2010. Yanıt yüzey yöntemi yardımı ile ısı değıştirici optimizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum.
124. Tressl, R., Wondrak, GT., 1998. New melanoidin-like Maillard polymer from 2-deoxypentoses. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 46(1), 104–110.
125. Thurman, E.M., Malcolm, R.L., 1981. Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 15, 463–466.
126. Tuncer M., 2008. Protein saflaştırma 1, Kromatografik Teknikler, Can Matbaacılık, Mersin.
127. Ünsal M., (2010) Kesikli proseste biyodizel üretiminin optimizasyonu ve en uygun teknikle üretilmesi, *Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı*, Gebze.
128. Üstün D., (1997) Sürekli etil alkol fermantasyonu parametrelerinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

129. Vik, E.A., Carlson, D.A., Eikum, A.S., Gjessing, E.T., 1984. Electrocoagulation of potable water. *Water Res.* 18 (11), 1355–1360.
130. Vojvodic V., Cosovic B., Miric V., 1994. Fractionation of surface active substances on the XAD-8 resin. Part I. Mixtures of model substances. *Analytica Chimica Acta*, 295 (1-2) 73-83.
131. Wang, GS., Hsieh, ST., 2001. Monitoring natural organic matter in water with scanning spectrophotometer. *Environment International* 26(4), 205-212.
132. Watanabe, Y., Sugi, R., Tanaka, Y., and Hayashida, S. 1982. Enzymatic decolourization of melanoidin by *Coriolus* sp. *Agricultural and biological chemistry* 46 (20): 1623-1630.
133. Wei, Q.S., Feng, C.H., Wang, D.S., Shi, B.Y., Zhang, L.T., Wei, Q., Tang H.X., 2008. Seasonal variations of chemical and physical characteristics of dissolved organic matter and trihalomethane precursors in a reservoir: a case study, *J. Hazard Mater.*, 150(2) 254-267.
134. Wilkie, A.C., Riedesel, K.J., Owens, J.M., 2000. Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks. *Biomass and Bioenergy* 19 (2), 63–102.
135. Yavuz, Y., 2007. EC and EF processes for the treatment of alcohol distillery wastewater, *Sep. Purif. Technol.*, 53, 135-140.
136. Yu, S., Hui, L., Xuan, Z., An, X., ChaoYong H., 2009. Mechanism on impact of internal-electrolysis pretreatment on biodegradability of yeast wastewater. *Chinese Science Bulletin*. 54 (12) 2124-2130
137. Zhang, T., Lu, J., Ma, J., Qiang, Z., 2008. Fluorescence spectroscopic characterization of DOM fractions isolated from a filtered river water after ozonation and catalytic ozonation. *Chemosphere* 71, 911–921.

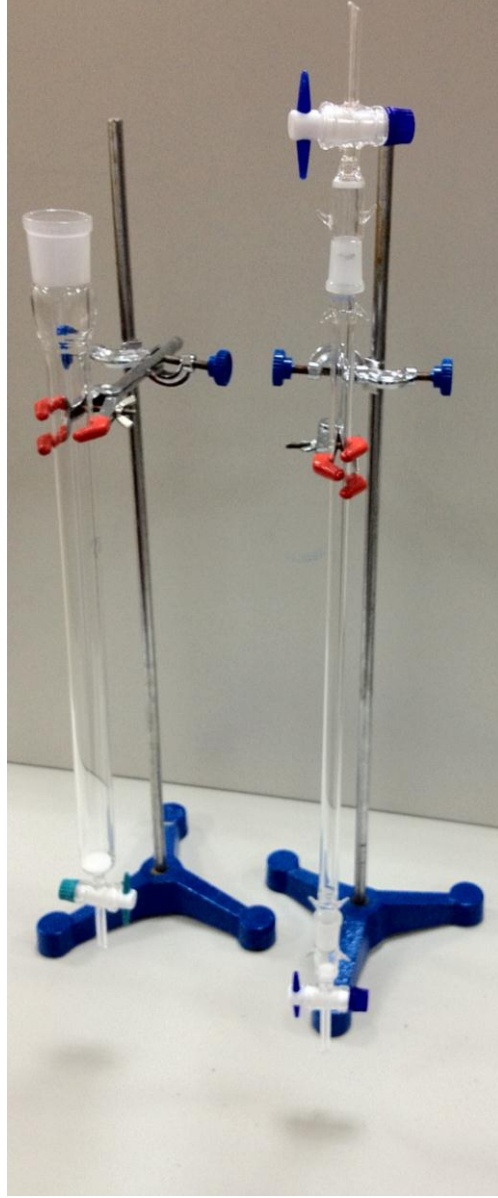
138. Zhou, Y., Liang, Z., and Wang, Y., 2008. Decolorization and COD removal of secondary yeast wastewater effluents by coagulation using aluminum sulfat, *Desalination* 225, 301–312.
139. Zhou, X., Liu, H., Liang, Y.Q., Zuo, M., 2010. The main components of color and dissolved organic matter from yeast industry effluent, 2nd Conference on Environmental Science and Information Application Technology.
140. Zhu, B., Clifford, D.A., Chellam, S., 2005. Comparison of electrocoagulation and chemical coagulation pretreatment for enhanced virus removal using microfiltration membranes. *Water Res.* 39 (13), 3098.

EKLER

EK 1.



EK 2.



Ek 2. Adsorpsiyon Kromatografisinde kullanılan kolon şekilleri

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Bingöl’de doğan Erhan GENGEÇ, ilk, orta öğrenimini Bingöl, lise öğrenimini ise Mersin’de tamamladı. 2001 yılında Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği bölümünde lisans öğrenimini 2004 yılında da aynı bölümde yüksek lisans öğrenimi tamamladı. 2005 yılında Kocaeli Üniversitesi Ali Rıza Veziroğlu Meslek Yüksek okulunda Çevre Koruma Teknolojileri bölümünde öğretim görevlisi olarak olarak göreve başladı. 2007 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsün’de doktora eğitimine başladı.