



Treatment of sunflower oil industry wastewater by coagulation-flocculation and electro-Fenton methods

Baran Özyurt¹, Şule Camcıoğlu*¹, Toprak Karatokuş¹, Ceren Yüksek¹, Hale Hapoğlu¹
Ankara University, Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering, Tandoğan, Ankara, 06100, Turkey

Highlights:

- Application of electro-Fenton system to vegetable oil industry wastewater
- Determination of optimal operating conditions
- Obtaining water of dischargeable quality with treatment by means of sequential coagulation-flocculation-electro-Fenton method

Keywords:

- Sunflower oil industry wastewater
- Coagulation-flocculation
- Electro-Fenton
- Graphite electrode

Article Info:

Research Article
Received: 15.04.2019
Accepted: 11.07.2020

DOI:

10.17341/gazimmfd.553847

Acknowledgement:

This work was supported by Ankara University Scientific Research Projects Coordination Unit under the project number 16B0443001.

Correspondence:

Author: Şule Camcıoğlu
e-mail: camcioglu@eng.ankara.edu.tr
phone: +90 312 203 3465

Graphical/Tabular Abstract

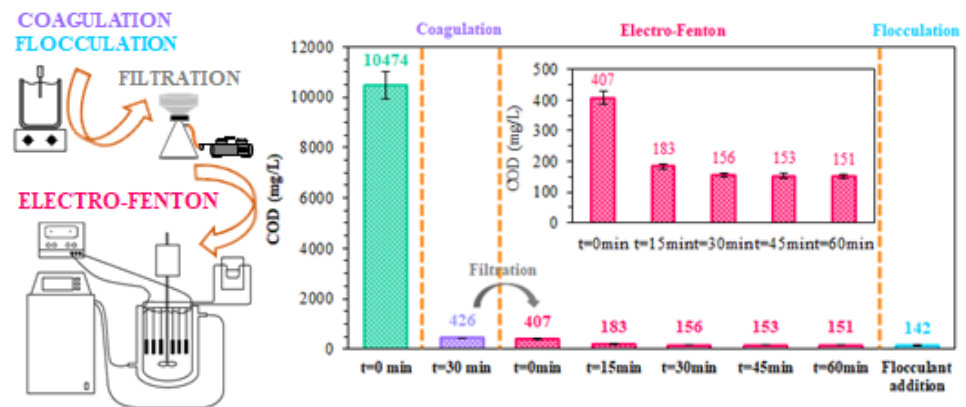


Figure A. Sequential operation of coagulation-flocculation and electro-Fenton processes

Purpose: In this work, coagulant concentration, flocculant concentration and pH effects on removal efficiency of coagulation-flocculation method and effects of current intensity, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ concentration, H_2O_2 concentration and pH on energy consumption and removal efficiency of electro-Fenton method and their sequential operation was investigated for the treatment of sunflower oil industry wastewater.

Theory and Methods: In order to determine optimum coagulant concentration, flocculant concentration and pH, coagulation-flocculation studies were carried out under 4, 10, 16 g/L as the concentrations of PACl and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ coagulants, 0.06, 0.18, 0.3 g/L as the concentrations of anionic commercial polyelectrolyte, 4, 6, 8 as pH values, respectively. Electro-Fenton studies were carried out under 1, 2.5, 4 A current intensity, 4.5, 9, 18 g/L $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ concentration, 117, 293, 469 mM H_2O_2 concentration, and 3, 5.5, 8 pH conditions to determine optimal values of the operational parameters. Sequential operation was performed with following steps; addition of coagulant to wastewater at optimum concentration, adjustment of pH to its optimum value, filtration, filtrate transfer to the electro-Fenton reactor, optimum amount of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and 3 ml saturated NaCl addition, adjustment of pH to its optimum value, addition of optimum amount of H_2O_2 , setting optimum current intensity. After treatment, optimum amount of flocculant was added to the reactor and the final pH was adjusted to 8. COD analyses were performed in accordance with Standard Method SM 5220 D and energy consumption per m^3 of wastewater was calculated.

Results: Optimum parameters were determined as 10 g/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 0.06 g/L flocculant concentration, pH 6 for coagulation-flocculation method and 97% COD removal was achieved. Optimum operational conditions for electro-Fenton method were obtained as 1 A, 9 g/L $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 469 mM H_2O_2 , 21.73 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ molar ratio and pH 3. Treatment under optimum conditions revealed 99% COD removal and 2.37 kWh/ m^3 energy consumption for electro-Fenton method. Sequential coagulation-flocculation-electro-Fenton method under optimum conditions resulted in 98% COD removal and 0.48 kWh/ m^3 energy consumption at 15 min operation.

Conclusion: Results show that sunflower oil industry wastewater treatment by means of sequential coagulation-flocculation and electro-Fenton processes yielded higher COD removal and lower power consumption in comparison with previously published studies reported in the literature



Ayçiçek yağı endüstrisi atık sularının koagülasyon-flokülasyon ve elektro-Fenton yöntemleriyle arıtılması

Baran Özyurt^{ID}, Şule Camcıoğlu*^{ID}, Toprak Karatokuş^{ID}, Ceren Yüksek^{ID}, Hale Hapoğlu^{ID}
Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Tandoğan, Ankara, 06100, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Elektro-Fenton sisteminin bitkisel yağ endüstrisi atık sularına uygulanması
- En uygun işletme koşullarının belirlenmesi
- Ardışık koagülasyon-flokülasyon-elektro-Fenton yöntemi ile deşarj edilebilir kalitede su eldesi

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi
Geliş: 15.04.2019
Kabul: 11.07.2020

DOI:

10.17341/gazimmfd.553847

Anahtar Kelimeler:

Ayçiçek yağı endüstrisi atık suyu,
koagülasyon-flokülasyon,
elektro-Fenton,
grafit elektrot

ÖZET

Bitkisel yağların üretimi sırasında oluşan yüksek miktarda organik kirlilik içeren endüstriyel atık sular, alıcı ortamlara deşarj edilmeden önce arıtılmalıdır. Yapılan çalışmada koagülasyon-flokülasyon ve elektro-Fenton yöntemleri ve iki yöntemin ardışık işletimi ile ayçiçek yağı endüstrisi atık suyunun arıtımı gerçekleştirilmiştir. Koagülasyon-flokülasyon yöntemiyle arıtımda en uygun koagülant türü ve derişimi, flokülant derişimi ve pH'nın belirlenmesi amacıyla PACl ve $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ koagülantları kullanılarak 4, 10, 16 g/L değerlerinde, flokülant olarak anyonik ticari polielektrolit kullanılarak 0,06, 0,18 ve 0,3 g/L değerlerinde ve pH 4, 6, 8 koşullarında çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Elde edilen en uygun değerlerde (10 g/L $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, 0,06 g/L flokülant, pH 6) yapılan çalışmada %97 kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderimine ulaşılmıştır. Elektro-Fenton yöntemi ile yapılan arıtım çalışmalarında 1, 2,5, 4 A akım şiddeti, 4,5, 9, 18 g/L $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ derişimi, 32,71, 81,77, 130,84 mM H_2O_2 derişimi, 3, 5,5, 8 pH değerleri çalışılmış ve en uygun işletim koşulları 1 A akım şiddeti, 9 g/L $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 130,84 mM H_2O_2 , 6,06 H_2O_2/Fe^{2+} mol oranı ve pH 3 olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda yapılan çalışmada %99 KOİ giderimi ve 2,37 kWh/m³ enerji tüketimi elde edilmiştir. Belirlenen en uygun işletim koşullarında ardışık koagülasyon-flokülasyon-elektro-Fenton yöntemi ile yapılan arıtımda ise 15 min sonunda %98 KOİ giderimi ve 0,48 kWh/m³ enerji tüketimi değerlerine ulaşılmış olup arıtım sonundaki KOİ değeri (183 mg/L) deşarj sınırlarının altında olduğundan deşarj edilebilir kalitede su eldesi sağlanmıştır.

Treatment of sunflower oil industry wastewater by coagulation-flocculation and electro-Fenton methods

H I G H L I G H T S

- Application of electro-Fenton system to vegetable oil industry wastewater
- Determination of optimal operating conditions
- Obtaining water of dischargeable quality with treatment by means of sequential coagulation-flocculation-electro-Fenton method

Article Info

Research Article
Received: 15.04.2019
Accepted: 11.07.2020

DOI:

10.17341/gazimmfd.553847

Keywords:

Sunflower oil industry
wastewater,
coagulation-flocculation,
electro-Fenton,
graphite electrode

ABSTRACT

High levels of organic pollutant containing industrial wastewaters which are generated during the production of vegetable oils must be treated before discharge to the receiving environments. In this work, treatment of sunflower oil industry wastewater was performed via coagulation-flocculation, electro-Fenton and sequential operation of these two methods. To determine optimum coagulant concentration, flocculant concentration and pH, coagulation-flocculation studies were carried out under 4, 10, 16 g/L PACl and $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ coagulant concentrations, 0.06, 0.18, 0.3 g/L anionic commercial polyelectrolyte concentrations and 4, 6, 8 pH values, respectively. Results showed a COD removal of 97% under optimum conditions of 10 g/L $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, 0.06 g/L flocculant concentration and pH 6. Electro-Fenton studies were performed under 1, 2.5, 4 A current intensity, 4.5, 9, 18 g/L $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ concentration, 32.71, 81.77, 130.84 mM H_2O_2 concentration, and 3, 5.5, 8 pH conditions. Optimum operating conditions for electro-Fenton method were obtained as 1 A, 9 g/L $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 130.84 mM H_2O_2 , 6.06 H_2O_2/Fe^{2+} molar ratio and pH 3. Treatment under optimum conditions revealed 99% COD removal and 2.37 kWh/m³ energy consumption for electro-Fenton method. Sequential coagulation-flocculation-electro-Fenton method under optimum conditions resulted in 98% COD removal and 0.48 kWh/m³ energy consumption at 15 min operation, thus the treated water is dischargeable since COD value (183 mg/L) is below discharge limits.

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: bozyurt@ankara.edu.tr, camcioglu@eng.ankara.edu.tr, toptrakaratokus@kabsan.com.tr, cerennyuksekk@gmail.com, hapoglu@eng.ankara.edu.tr / Tel: +90 312 203 3465

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Son yıllarda sanayileşme ve kentleşmenin hızla gelişmesiyle, petrol rafinasyonu, çelik üretimi, gıda, tekstil ve deri sanayi gibi çeşitli endüstri kollarında yüksek miktarda yağlı atık su açığa çıkmaktadır [1, 2]. Endüstri dallarına ve yapılan üretime bağlı olarak kirlilik parametreleri değişiklik göstermekte olup farklı karakterde atık sular oluşmaktadır [3]. Bu endüstri kollarından biri olan bitkisel yağ endüstrisinde soya fasulyesi, yer fıstığı, ayçiçeği, susam gibi tohumlardan rafine bitkisel yağlar elde etmek için yağlı tohumlara ön işlem uygulanması, yağların üretimi, rafine edilmesi ve modifikasyonu gibi birçok teknolojik süreç gerçekleştirilmektedir [4, 5]. Bitkisel yağ üretiminde oluşan atık sular, genellikle fosfatidler açısından zengin yağlı tohumlara uygulanan mülaj giderme, serbest yağ asitlerinin bazlarla nötralizasyonu şeklinde uygulanan asit giderme ve koku giderme adımlarında oluşmaktadır [4]. Kazanların boşaltılması ve ağartma toprağının yağdan arındırılmasıyla oluşan yıkama suyu da atıklara katkı yapmaktadır [6]. Söz konusu atık sularla ilişkilendirilen kirleticiler yağlar, çözünmüş organik bileşenler, proses kimyasalları, katılar, bakteriler, çözünmüş mineraller ve tuzluluk şeklinde sıralanmaktadır [7]. Sularda bulunabilecek her türlü maddenin derişimi belirli bir değerin üzerine çıktığı zaman sağlık için zararlıdır [8]. Bu atık sular arıtılmadan alıcı ortamlara verildiğinde yüzey ve yeraltı sularını kirleterek su ekosisteminde yaşayan canlıları ve insan sağlığını tehlikeye sokmakta [9], [10], bunun yanı sıra su yüzeyinden oksijen aktarımının azalmasına bağlı olarak suda yaşayan canlıların ölümü [11], toprak yapısının bozulması ve atık su tasfiye tesislerinde pompa ve boruların tıkanması gibi olumsuz etkilere neden olmaktadır [12]. Türkiye’de 2016 yılında yerli tohumdan 786000 ton, ithal tohumdan 620000 ton olmak üzere toplamda 1406000 ton bitkisel yağ üretimi gerçekleştirilmiştir [13]. Yağlı tohum işleme tesislerinde yüksek miktarda üretime bağlı olarak oluşan büyük hacimlerdeki atık sular alıcı ortamlar ve su kaynakları için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Bu nedenle söz konusu atık suların yüksek KOİ ve çözünmüş katı madde içerikleri ile oldukça değişken pH değerleri nedeniyle alıcı ortamlara deşarj edilmeden önce arıtılmaları zorunludur [14, 15].

Literatürde bitkisel yağ üretimi atık sularının adsorpsiyon [16], ters ozmoz [17], membran filtrasyonu [18], koagülasyon [6], sedimentasyon [7], siklon ayırma [7], kimyasal oksidasyon [7] ve anaerobik [19] yöntemlerle arıtımına yönelik çalışmalar bulunmaktadır. Siklon ayırma yönteminde geniş arıtma kapasitesi, küçük sistem hacmi, işletme kolaylığı ve kurulum avantajları olmasına rağmen yöntemde güçlü merkezkaç kuvveti oluşturmak için yüksek enerji gereksinimi, ince yağ tanecikleri için düşük ayırma verimi ve yüksek bakım maliyetleri dezavantajlar olarak bilinmektedir. Adsorpsiyon yönteminde basit işletme özelliği, iyi giderim verimi ve düşük işletme maliyeti olumlu özellikler olarak gözüke de ince yağ tanecikleri için düşük ayırma verimi, yağ sorbentlerinin maliyetinin yüksek olması ve yüksek yağ derişiminde verimin azalması olumsuz yönler

olarak sıralanmaktadır. Membran filtrasyonu yönteminde yağ giderim veriminin iyi olması ve kimyasal eklemesi olmamasından dolayı yağlı çamur oluşmamasına karşın ön işleme gereksinim olması ve tıkanma sorunundan dolayı membran performansının düşmesi yöntem için dezavantaj olarak gözükmektedir. Atık sularda dağınık halde bulunan parçacıklar mekanik yöntemlerle kolaylıkla uzaklaştırılırken koloidal parçacıklar giderilememektedir [20]. Kimyasal oksidasyon yöntemi ise yağ giderim veriminin iyi olması, kirleticilerin hızlı tahribatı ve kolay işletim özellikleri ile ön plana çıkmasına rağmen yükseltgen madde maliyetinin yüksek olması, istenmeyen yan ürünler oluşması ve yükseltgenlerin uygulanmasıyla ilgili güvenlik endişeleri dezavantajlarına sahiptir [7]. Biyolojik arıtım proseslerinin kullanılabilmesi için biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ)’nin KOİ’ye oranı 0,6’dan büyük olmalıdır [4]. Bununla birlikte, bitkisel yağ endüstrisinden kaynaklanan atık suların BOİ/KOİ oranı genellikle 0,2 civarındadır ve bu biyolojik olarak parçalanma için yararlı olan mikro organizmaların yok edilmesine neden olabilir [17]. Özetle, bu yöntemler yüksek maliyetlidir ve genellikle bir ön arıtım gerektirmektedir. Bu nedenlerden dolayı endüstriyel anlamda kolay kurulum [21] ve daha az kalma süresi gerektiren, deri tabaklama, tekstil, gıda, ilaç, petrol rafinasyon, kağıt geri kazanım, katı atık sızıntı suyu gibi yüksek kirlilik yükü içeren atık suların arıtımında, çözünmüş, askıda ve koloidal kirleticilerin gideriminde verimliliğini kanıtlamış [22] fiziko-kimyasal yöntemler öne çıkmaktadır [23]. Bitkisel yağ endüstrisi atık sularının arıtımında kullanılan fiziko-kimyasal yöntemler hem tek başına hem de mekanik, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle birlikte uygulanmaktadır. Söz konusu yöntemde askıda katılar, koloidal maddeler ve yağlı parçacıklar kararsız hale getirilmekte ve böylece kümellemeleri sağlanmaktadır [24]. Daha büyük floklar oluşturmak için kümellemeleri nedeniyle, flokların yoğunluğu suyun yoğunluğundan fazla olmakta ve böylelikle floklar çökerek giderilmektedir [25]. Bu tür kirleticileri gidermek için koagülasyon-flokülasyon yöntemine ihtiyaç duyulmaktadır [20]. Yüksek giderim verimlerine ulaşılabilen bu yöntemde kimyasal maliyetleri ve ikincil kirlilik olarak oluşan çamurun bertarafındaki zorluklar dezavantaj olarak görülmektedir [7, 26].

Tepkime süresince üretilen reaktif yükseltgen türlerle organik kimyasalları parçalayan elektrokimyasal ileri oksidasyon yöntemleri, bitkisel yağ üretim atık sularının arıtımında uygulanan yöntemlerdeki kısıtlamaları yenmek için umut verici bir yaklaşım olarak görülmektedir [26, 27]. Literatürde çeşitli bitkisel yağ atık sularının elektrokimyasal yöntemlerle arıtımı üzerine çalışmalar mevcuttur [28, 29]. Elektrokimyasal bir yöntem olan elektro-Fenton prosesi, geleneksel Fenton yöntemi ile elektrokimyasal oksidasyonu birleştiren bir yöntem olarak öne çıkmaktadır. Elektrik akımı Fenton reaktifinin olduğu yerde üretilmesini sağlamakta, bu sayede kullanılan H₂O₂ ve demir tuzlarının (Fe²⁺ ve Fe³⁺) miktarında önemli ölçüde azalma sağlanmaktadır [30, 31]. Elektro-Fenton yönteminde iki farklı düzenleme söz konusudur. İlk düzenlemede Fenton reaktifleri tepkime

ortamına dışardan eklenmekte ve yüksek katalitik aktiviteye sahip inert elektrotlar anot materyali olarak kullanılmakta iken ikinci düzenlemede dışarıdan sadece H₂O₂ ilavesi yapılmakta ve Fe²⁺ iyonları kurban demir anotlar aracılığıyla sağlanmaktadır. Elektro-Fenton yönteminde temiz enerji kaynağı olarak elektrik kullanıldığından ikincil kirlilik oluşmamakta, yöntem ayrıca zararlı reaktifler barındırmadığından atık su arıtımında çevre dostu olarak düşünülmektedir [32]. Tüm bu özelliklerinin yanında iyi tasarlanmış elektro-Fenton arıtımı ile elektrokimyasal oksidasyon, elektrokoagülasyon, elektroflotasyon gibi birçok işlev gerçekleştirilebilmekte olup bu prosesler karmaşık kirleticilerin gideriminde sinerjik olarak hareket etmektedir [33]. Söz konusu yöntemin dezavantajları uzun arıtma süresi ve fazla miktarda askıda katı madde bulunması durumunda yüksek akım yoğunluğu gereksinimleri olarak belirtilmektedir [34].

Bu çalışmada ayçiçek yağı endüstrisi atık sularının koagülasyon-flokülasyon ve düşük maliyetli grafit-grafit elektro-Fenton yöntemleri ile arıtımında en uygun işletme koşullarının belirlenmesinin ardından bu yöntemlerin ardışık olarak uygulanmasına dayanan yeni bir yaklaşım ile mevcut arıtım yöntemlerine kıyasla daha hızlı sonuç veren ve yüksek kirlitici giderimi ile düşük arıtım maliyeti avantajlarına sahip endüstriyel olarak uygulanabilir bir atık su arıtım yönteminin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Ayrıca çalışmada Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde (SKKY) sıvı yağ rafinasyonu atık suları için belirtilen deşarj standartlarından daha düşük değerler elde edilmesi amaçlanmıştır.

2. KOAGÜLASYON- FLOKÜLASYON YÖNTEMİ (COAGULATION-FLOCCULATION METHOD)

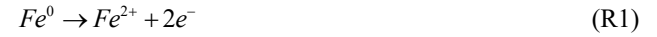
Koagülasyon-flokülasyon yöntemi, çoğunlukla katyonik inorganik metal tuzlarının koagülant, uzun zincirli iyonik olmayan veya anyonik polimerlerin de flokülant olarak kullanıldığı iki aşamalı bir proses olarak tanımlanan geleneksel atık su arıtım yöntemlerindedir [35, 36]. Atık sulardaki askıda katı maddelerin çoğunun sulu ortamda negatif yük taşıdığı bilinmektedir. İnorganik koagülant ilavesinden sonra metal tuzları, negatif yüklü kolloidal partiküller tarafından adsorplanan katyonik türler oluşturmak için izoelektrik noktada atık su içinde hızla hidroliz olmaktadır [35]. Koagülasyon yönteminin etki şekli, yük nötralizasyonu olarak bilinen negatif yüklü kolloidlerin yüklerinin katyonik hidroliz ürünleri tarafından nötrlenmesi ve çökelti oluşumu olarak bilinen safsızlıkların amorf hidroksit çökeleğinde birleşmesi olmak üzere iki farklı mekanizma ile açıklanmaktadır [37, 38]. Bu mekanizmaların önemi koagülantın çözünürlük sınırlarına ve dolayısıyla pH ve koagülant miktarı gibi faktörlere bağlı olmaktadır [36]. Çöken metal hidroksitlerinin yüzey yük karakteristikleri koagülasyonda büyük öneme sahiptir ve görünür yüzey yükünün sıfır olduğu bir izoelektrik nokta göstermektedirler. İzoelektrik noktanın altındaki pH değerlerinde çökelti pozitif yüklü iken yüksek pH değerlerinde negatif yüklüdür. pH ile birlikte değişen yükler koagülasyon prosesini önemli ölçüde etkilemektedir [37]. Yük nötralizasyonu pozitif yüklü koagülantlar ile negatif yüklü kolloidler arasında çökeltme ile sonuçlanan bir kimyasal tepkime dolayısıyla

gerçekleşmektedir. Koagülasyonun yük nötralizasyonu ile gerçekleşmesi için dar bir pH aralığı (4-5,5) uygundur. Çökelti oluşum mekanizması ise koşulların amorf katı faz Al(OH)_{3(k)}'in hızlı bir şekilde oluşumuna elverişli olduğu pH 6-8 aralığında gerçekleşmektedir [38].

Koagülasyon süreci, düşük sıcaklıkta meydana geldiğinde küçük floklarla sonuçlanabildiğinden veya fiziksel kuvvetlere maruz kaldığında dağılan, kırılabilir floklar üretilmediğinden her zaman başarılı sonuçlar vermemektedir. Sadece bu sorunların üstesinden gelmek değil aynı zamanda arıtılmış atık suyun kalitesini arttırmak ve oluşan flokların hızlı çökmesini sağlamak gerekmektedir. Bu nedenle, çökeltme, yüzdürme ve filtreleme adımlarında giderimlerini kolaylaştırmak amacıyla daha büyük ve daha yoğun floklar oluşturmak için koagülantlar tarafından oluşturulan ve yavaş çökme özelliğine sahip flokların bir araya getirilmesi ve kümelenmesi için anyonik/iyonik olmayan polimerik flokülantlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Flokülant kullanımı sadece oluşturulan flokların yoğunluğunu ve dayanıklılığını arttırmakla kalmaz, aynı zamanda koagülant tüketimini azaltır ve çalışmanın güvenilirliği ile arıtma tesisinin verimini de artırır [35].

3. ELEKTRO-FENTON YÖNTEMİ (ELECTRO-FENTON METHOD)

Fe²⁺ iyonları anodik çözünme (Reaksiyon (R1)) ve Fe³⁺ iyonlarının katotta indirgenmesiyle oluşturulur (Reaksiyon (R2)) [39].



Fe²⁺ iyonlarının dışarıdan eklenmesi durumunda, elektro-Fenton çalışmalarında anot olarak Pt, bor katkılı elmas ve grafit gibi elektrotlar kullanılmaktadır. Bu materyaller suyun yükseltgenmesini sağlamak ve anot yüzeyinde organik kirlilik gideriminde yardımcı olan hidroksil radikalleri oluşturmaktadır (Reaksiyon (R3)) [40]. Ayrıca anot yüzeyinde Reaksiyon (R4)'te verilen ve akım veriminin düşmesine neden olan oksijen oluşum reaksiyonu gerçekleşmektedir.

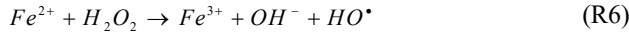


Oksijenin iki veya dört elektron sistemi ile elektrokimyasal indirgenmesi katotta gerçekleşmektedir [41]. Asidik çözeltilerde katot yüzeyinde Reaksiyon (R5)'e göre gerçekleşen oksijenin iki elektron indirgenme süreci ile H₂O₂ üretilmektedir. Bu şekilde H₂O₂ oluşumu çoğunlukla katot materyaline bağlıdır [40].



Oksijenin sudaki çözünürlüğünün az olması ve asidik koşullarda akım veriminin düşük olmasından dolayı Reaksiyon (R5) ile verilen H₂O₂ üretimi yavaştır [39]. Daha asidik koşullarda (pH ≤ 2), katot yüzeyinde hidrojen

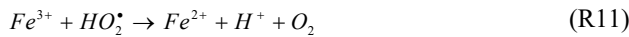
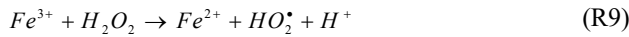
oluşumu gerçekleşmekte ve bu durum katot yüzeyinde oksijenin indirgenmesi (Reaksiyon (R5)) ve Fe^{2+} iyonlarının rejenerasyonu (Reaksiyon (R2)) için mevcut olan aktif bölgelerin önemli bir şekilde azalmasına neden olmaktadır [33]. Ortamda tepkime stokiyometrisi gereği Fe^{2+} oluşumu asidik pH'larda gerçekleşebilmekte ve böylece $Fe(OH)_3$ çamurunun oluşumunun önüne geçilmektedir [39]. Hidroksil radikali üretimi, çözelti yığımında elektrokimyasal Fenton tepkimesi ile gerçekleşmektedir (Reaksiyon (R6)) [42].



Hidroksil radikali oksitleme yeteneği en yüksek radikaldır ve organik maddeleri kolaylıkla parçalayabilir [43, 44]. Tepkime ortamında hidroksil radikali üretimi yüksek tepkimeye girebilirlik ve kuvvetli seçici olmayan oksidasyon sağlamaktadır [33]. Fenton reaksiyonu ile organik kirliliklerin giderim mekanizması Reaksiyon (R6), (R7) ve (R8)'de verilmiştir. Burada RH organik kirliticileri simgelemektedir [32].



Katalitik Fenton tepkimesi (Reaksiyon (R6)), Fe^{3+} türlerinin katotta H_2O_2 , organik radikal ara ürünler (R^*) ve/veya hidroperoksil radikali (HO_2^*) ile indirgenmesi sonucunda Fe^{2+} rejenerasyonu ile ilerlemektedir [45].



Reaksiyon (R9) ve (R11) ile verilen tepkimeler Fenton tepkimesinden (Reaksiyon (R6)) daha yavaştır [46]. Buna ek olarak Reaksiyon (R9)'da verilen tepkimede oksitleme gücü hidroksil radikale göre daha düşük olan HO_2^* oluşumu için H_2O_2 tüketilmektedir. Bu nedenle bu tepkime Fenton tepkimesi ile rekabet eden bir tepkime olarak görülmektedir [46]. Ayrıca, aşırı miktarda H_2O_2 ve Fe^{2+} varlığında başka parazit tepkimeler de (Reaksiyon (R12) ve (R13))

oluşabilmektedir. Sonuç olarak $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ oranının her durum için optimize edilmesi gerekmektedir [46].



İyi tasarlanmış bir elektro-Fenton sistemi elektrokimyasal oksidasyon, elektrokoagülasyon, elektrofлотasyon ve elektro-indirgeme gibi birçok işlemi gerçekleştirebilmektedir. Genelde elektro-Fenton sisteminde çözelti pH'ı uzun süreli tepkimeyle birlikte belirgin bir şekilde artma eğilimindedir ve Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının pH'a bağlı olarak $Fe(OH)_n$ yapılarına dönüştüğü elektrokoagülasyon mekanizması gelişmekte olup kirlilikler elektrostatik çekim ve/veya kompleksleşme tepkimeleri ile giderilmektedir [33, 43].

4. DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL METHOD)

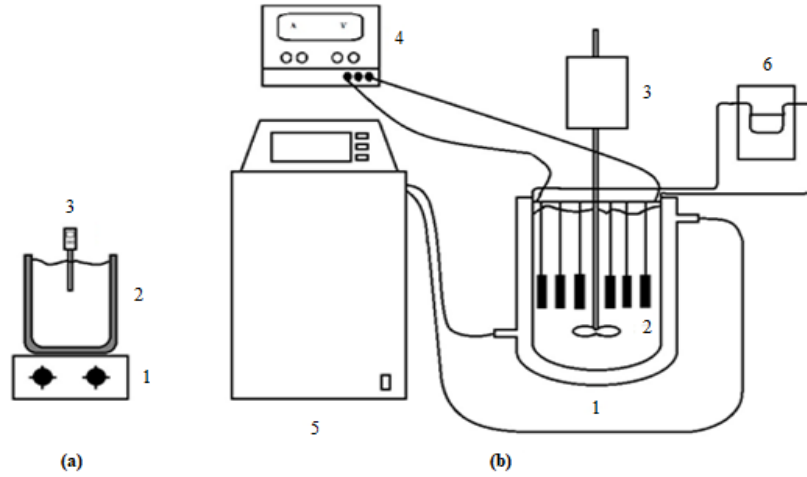
Deneysel çalışmalarda kullanılan atık su Edirne'de yer alan ve ayçiçek yağı üretimi yapan bir fabrikadan temin edilmiştir. Araştırmanın yapıldığı atık su karakteristik özelliklerinin zamanla değişmemesi, yöntemler üzerinde etkisi olan parametrelerinin etkisinin incelenmesi açısından önem taşımaktadır. Bu nedenle atık su numuneleri tarafımıza ulaştıktan sonra her deney için tek seferde kullanılacak miktarlarda şişelere doldurulmuş ve 4°C'de buzdolabında muhafaza edilmiştir. Numune alımında kompozit yöntemin uygulandığı bu atık suya ait karakteristik özellikler ve Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'nın Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde bu tip atık sular için belirtilen deşarj limitleri Tablo 1'de verilmiştir [47]. KOİ, renk ve toplam askıda katı madde analizleri sırasıyla SM 5220 D, SM 2120 C ve SM 2540 D numaralı Standart Yöntemlere uygun olacak şekilde yapılmıştır [48].

4.1. Koagülasyon-Flokülasyon Deney Yöntemi (Experimental Procedure of Coagulation-Flocculation)

Ayçiçek yağı endüstrisi atık suyunun koagülasyon-flokülasyon yöntemiyle arıtımında kullanılacak en uygun koagülant türü, derişimi, pH ve flokülant derişiminin belirlenmesi amacıyla deneysel çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda koagülant olarak PACl ve $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, flokülant olarak anyonik polielektrolit (Flochem 3016) kullanılmıştır. Şekil 1a'da görülen deney sisteminde ısıtıcılı

Tablo 1. Ayçiçek yağı endüstrisi atık suyu karakteristik özellikleri ve deşarj limitleri
(Characteristics of sunflower oil industry wastewater and discharge limits)

Parametre	Değer		Deşarj Limiti
	Minimum	Maksimum	
pH	7,16	7,26	6-9
İletkenlik (mS/cm)	1,66	1,86	-
Bulanıklık (NTU)	7624	7626	-
KOİ (mg/L)	11500	11700	200
Renk (PCU)	60074	60194	-
Toplam askıda katı madde (mg/L)	6891	6909	-



Şekil 1. (a) Koagülasyon-flokülasyon deney sistemi (1. Manyetik karıştırıcı 2. Beher 3. pH metre) (b) Elektro-Fenton deney sistemi (1. Reaktör 2. Elektrotlar 3. Mekanik karıştırıcı 4. Doğru akım güç kaynağı 5. Su sirkülatörü 6. Sirkülasyon pompası) ((a) Coagulation-flocculation experimental setup (1. Magnetic stirrer 2. Beaker 3. pH meter)) (b) Electro-Fenton experimental setup (1. Reactor, 2. Electrodes 3. Mechanical stirrer, 4. Direct current power supply 5. Water circulator, 6. Circulation pump)

manyetik karıştırıcı üzerinde (MTOPS MS300HS) karıştırılan 500 ml hacimdeki atık suya koagülant eklenmiş, 1 M H₂SO₄ ve 1 M Ca(OH)₂ çözeltileri kullanılarak atık su numunesinin pH ayarlaması yapılmış ve 5 min süre ile 1200 rpm hızda karıştırılmıştır. Ardından atık su numunesine flokülant eklenmiş ve atık su 25 min süre ile 200 rpm hızda karıştırılmıştır. 30 min çöktürmenin ardından numune alınarak SM 5220 D numaralı Standart Yönteme uygun olacak şekilde KOİ analizleri yapılmıştır.

Koagülant türü ve derişiminin etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalarda 4 g/L, 10 g/L, 16 g/L derişimlerde çalışılmış, bu çalışmalarda flokülant derişimi 0,18 g/L ve pH değeri 6 olarak orta nokta değerlerine ayarlanmıştır. Flokülant derişiminin etkisinin incelendiği çalışmalarda 0,06 g/L, 0,18 g/L, 0,3 g/L derişimlerde çalışılmış, bu çalışmalarda koagülant derişimi en uygun değerinde ve pH 6 orta nokta değerine ayarlanmıştır. pH etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalarda 4, 6, 8 değerlerinde çalışılmış, bu çalışmalarda koagülant ve flokülant derişimleri en uygun değerlerine ayarlanmıştır.

4.2. Elektro-Fenton Deney Yöntemi (Experimental Procedure of Electro-Fenton)

Ayçiçek yağı endüstrisi atık suyunun elektro-Fenton yöntemiyle arıtımında uygulanacak en uygun akım şiddetinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalarda 1,5 L atık su numunesine ilk olarak FeSO₄.7H₂O ilave edilmiştir. Ardından atık suyun iletkenliğinde, 0,3 mS/cm artış sağlayan, 3 ml 6,11 M NaCl çözeltisi eklenerek ve atık suyun pH'ı 1 M H₂SO₄ ve 1 M Ca(OH)₂ kullanılarak ayarlanmıştır. 2 L hacme sahip ceketli yarı-kesikli cam reaktörde toplam 0,0392 m² yüzey alanına sahip 3 adet katot ve 3 adet anot olmak üzere toplam 6 adet dikdörtgen grafit elektrot ile çalışılmıştır. Reaktör içinde homojen dağılımın sağlanması için mekanik karıştırıcı (MTOPS MS3040) ve reaktör çalışma sıcaklığının 25°C'yi geçmemesi amacıyla ceketten geçen suyun sıcaklığını ayarlamak için ısıtmalı/soğutmalı su

sirkülatörü (Hoefer RCB 20-PLUS) kullanılmıştır. Akım şiddeti doğru akım güç kaynağı (Marxlow PS305D) kullanılarak ayarlanmış ve ardından atık suya %30'luk (w/w) H₂O₂ eklenmiştir. Deneysel çalışmalar sırasında 15 min aralıklarla numuneler alınmış, bu numunelerin pH'ı, oksidasyon adımıyla oluşan Fe³⁺ tuzlarının koagülasyon ve sedimentasyonla diğer kirleticilerin giderimini de sağlaması amacıyla 8'e ayarlanmış [49] ve SM 5220 D numaralı Standart Yönteme uygun olacak şekilde KOİ analizleri yapılmıştır. Birim KOİ giderimi başına enerji tüketimi aşağıda verilen E_{ş. 1} kullanılarak hesaplanmıştır [34].

$$\text{Güç tüketimi (kWh / kg KOİ}_g) = \frac{I \times V_m \times t \times 1000}{([KOİ]_0 - [KOİ]_t) \times V_A} \quad (1)$$

Burada I, A biriminde uygulanan akım şiddetini, V_m, V biriminde uygulanan ortalama potansiyel farkını, t, h biriminde arıtım süresini, [KOİ]₀ ve [KOİ]_t, mg/L biriminde atık suyun sırasıyla ilk ve arıtım sonundaki KOİ değerlerini, KOİ_g mg/L biriminde giderilen KOİ miktarını, V_A, L biriminde arıtılan atık su hacmini göstermektedir.

Akım şiddetinin etkisinin incelendiği çalışmalarda 1 A, 2,5 A, 4 A değerlerinde çalışılmış, bu çalışmalarda FeSO₄.7H₂O miktarı 9 g/L (32,37 mM), H₂O₂ miktarı 8,33 ml/L (81,77 mM) ve pH 5,5 olarak orta nokta değerlerine ayarlanmıştır. En uygun FeSO₄.7H₂O miktarının belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalarda 4,5 g/L (16,19 mM), 9 g/L (32,37 mM), 18 g/L (64,74 mM) değerlerinde çalışılmış, akım şiddeti en uygun değerinde, H₂O₂ miktarı 8,33 ml/L (81,77 mM) ve pH 5,5 olarak orta nokta değerlerinde tutulmuştur. H₂O₂ miktarının etkisinin belirlenmesi için yapılan çalışmalarda 3,33 ml/L (32,71 mM), 8,33 ml/L (81,77 mM), 13,33 ml/L (130,84 mM) değerlerinde çalışılmış, akım şiddeti ve FeSO₄.7H₂O miktarı en uygun değerlerine, pH 5,5 olarak orta nokta değerine ayarlanmıştır. pH etkisinin incelendiği çalışmalarda ise 3, 5,5, 8 değerlerinde çalışılmış, akım

şiddeti, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ miktarı ve H_2O_2 miktarı en uygun değerlerine ayarlanmıştır.

4.3. Ardışık Koagülasyon-Flokülasyon Elektro-Fenton

Deney Yöntemi

(Experimental Procedure of Sequential Coagulation-Flocculation Electro-Fenton)

Koagülasyon-flokülasyon yöntemi için en uygun koagülant türü ve derişimi, flokülant derişimi ve pH; elektro-Fenton yöntemi için ise en uygun akım şiddeti, FeSO_4 miktarı, H_2O_2 miktarı ve pH belirlendikten sonra bu değerlerde ardışık işletim gerçekleştirilmiştir.

2 L hacimdeki atık suya seçilen en uygun derişimde koagülant eklenmiş ve atık su numunesinin pH'ı koagülasyon-flokülasyon yöntemi için belirlenen en uygun değerine ayarlanmıştır. Önce 5 min süre ile 1200 rpm hızda, sonra 25 min süre ile 200 rpm hızda karıştırılmıştır. 30 min çöktürmenin ardından vakum filtrasyon düzeneğinde 1,2 μm gözenek çaplı bağlayıcısız cam elyaf filtre ile süzülen atık suyun 1,5 L'si elektro-Fenton sistemine aktarılmıştır. Atık suya önce belirlenen en uygun miktarda $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ardından 3 ml 6,11 M NaCl eklenmiştir. Atık su numunesinin pH'ı elektro-Fenton yöntemi için belirlenen en uygun değerine ayarlanmış, daha sonra bulunmuş en uygun miktarda H_2O_2 ilave edilmiştir. Akım değeri en uygun değerine ayarlanarak 60 min süre ile elektro-Fenton arıtımı gerçekleştirilmiş, atık sudan 15 min aralıklarla numuneler alınarak her bir numunenin pH'ı 8'e ayarlanmıştır. Arıtım tamamlandıktan sonra reaktöre belirlenen en uygun miktarda flokülant eklenmiş, ardından 25 min süre ile 200 rpm hızda karıştırılmıştır. 30 min çöktürmenin ardından numune alınarak SM 5220 D numaralı Standart Yönteme uygun olacak şekilde KOİ analizleri yapılmıştır.

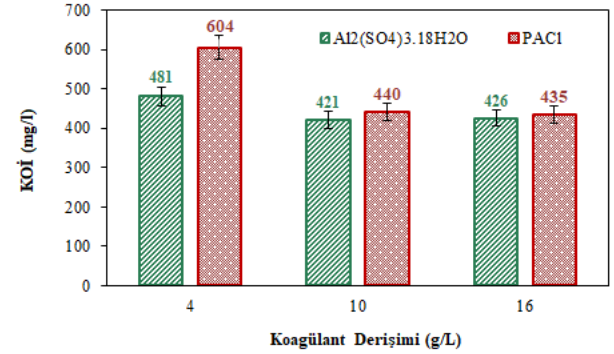
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

5.1. Koagülasyon-Flokülasyon Yönteminin En Uygun İşletme Parametrelerinin Belirlenmesi

(Determination of Optimum Operating Parameters of Coagulation-Flocculation Method)

Ayçiçek yağı endüstrisi atık sularının koagülasyon-flokülasyon yöntemi ile arıtımında en uygun koagülant türü ve derişiminin belirlenmesi amacıyla PACI ve $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ koagülantları ile yapılan çalışmaların sonuçları Şekil 2'de verilmiştir. Şekil 2, en uygun derişim değerinin belirlenmesi açısından incelendiğinde en düşük KOİ değerinin her iki koagülant için de 10 ve 16 g/L derişimde elde edildiği görülmektedir. Söz konusu iki derişimin sağlamış olduğu KOİ değerleri arasında anlamlı bir fark bulunmadığı için hem arıtım sonrasında oluşması muhtemel çamur miktarı hem de kullanılan kimyasalların maliyeti göz önünde bulundurularak 10 g/L derişim değerinde çalışmasının daha uygun olacağı düşünülmüştür. 10 g/L derişim koşulunda yapılan çalışmalar kullanılacak en uygun koagülantın belirlenmesi açısından incelendiğinde ise en düşük KOİ değerinin $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ koagülantı

kullanıldığında elde edildiği ve bu sonucun Devletoglu vd. [50] tarafından yapılan çalışmada elde edilen sonuçlarla uyumlu olduğu görülmüştür.



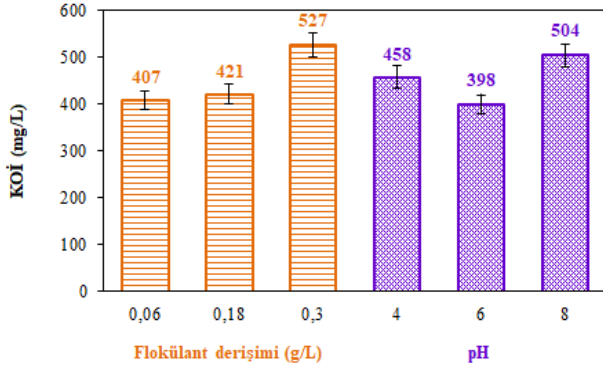
Şekil 2. PACI ve $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ derişiminin koagülasyon-flokülasyon yönteminde KOİ değerine etkisi (Flokülant derişimi= 0,18 g/L, pH= 6)

(Effects of PACI and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ concentration on COD in coagulation-flocculation method) (Flocculant concentration= 0.18 g/L, pH= 6)

Şekil 3'te ayçiçek yağı endüstrisi atık sularının koagülasyon-flokülasyon yöntemi ile arıtımında en uygun flokülant derişiminin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmaların sonuçları verilmiştir. Şekil incelendiğinde flokülant derişiminin 0,06 g/L'den 0,3 g/L değerine artırılmasının KOİ değerinde artış ile sonuçlandığı görülmektedir. Flokülant yük derişimi atık su içinde mevcut olan kolloidlerin toplam yükünden daha yüksek olduğunda, kolloidal kararlılığın kararsız hale geldiği floklaştırıcının yük geri dönüşü olgusu söz konusu olmaktadır [51]. Bu durum atık su içerisinde fazla miktarda flokülant olduğunda yüklerin tersine dönmesine ve dağılmasına bağlı olarak flokların parçalandığını göstermektedir [52]. Çalışmada en düşük KOİ değeri 0,06 g/L flokülant kullanıldığında elde edildiği için bu değer en uygun flokülant derişimi olarak seçilmiştir.

Ayçiçek yağı endüstrisi atık sularının koagülasyon-flokülasyon yöntemi ile arıtımında en uygun pH değerinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmaların sonuçları Şekil 3'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre en düşük KOİ değerine pH 6'da ulaşılmış olup söz konusu pH değeri SKKY deşarj limit aralığında yer almaktadır. Hafif asidik ve nötral pH'ta koagülasyon ile kirletici gideriminde iyi sonuçlar alınmaktadır [53]. Bu durum çözünmüş organik maddelerin koagülasyon yöntemi ile arıtımında farklı pH'larda iki ayrı mekanizmanın gerçekleşmesi ile açıklanabilir. Düşük pH'ta anyonik organik moleküller metal kanyonları ile etkileşime girmekte ve çözünmeyen metal bileşikleri oluşturmaktadırlar. Yüksek pH değerlerinde ise organik maddeler metal hidroksitlerin floklarına adsorplanmakta ve çökmektedirler [54]. Elde edilen tüm sonuçlar değerlendirildiğinde 10 g/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ koagülant, 0,06 g/L flokülant ve pH 6 koşullarında koagülasyon-flokülasyon yöntemiyle elde edilen en yüksek KOİ gideriminin %97 (398 mg KOİ/L) olduğu

görülmektedir. Bu değer SKKY'de belirtilen deşarj limiti 200 mg KOİ/L değerinden yüksek olup, arıtılan su deşarj edilebilir nitelikte değildir. Koagülasyon-flokülasyon yöntemi ayçiçek yağı endüstrisi atık sularının arıtımı için tek başına yeterli olmamakla birlikte, organik kirlilik yükünün önemli bir kısmını giderebilmesi nedeniyle biyolojik arıtım veya ileri oksidasyon teknikleri ile arıtım öncesinde faydalı bir ön işlem olarak değerlendirilebilmektedir.



Şekil 3. Koagülasyon-flokülasyon yönteminde flokülant derişimi ve pH'nın KOİ değerine etkisi ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ derişimi= 10 g/L)

(Effect of flocculant concentration and pH on COD in coagulation-flocculation method) ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ concentration= 10 g/L)

5.2. Elektro-Fenton Yönteminin En Uygun İşletme Parametrelerinin Belirlenmesi

(Determination of Optimum Operating Parameters of Electro-Fenton Method)

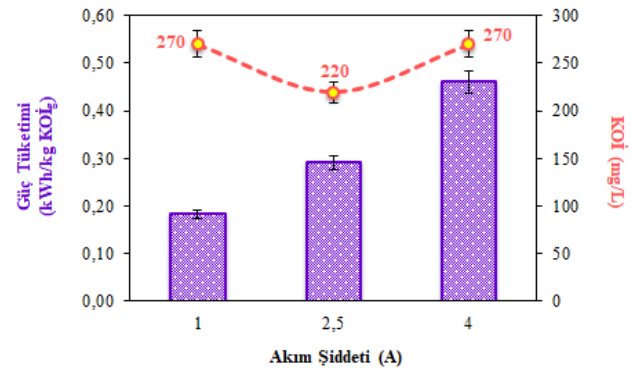
Ayçiçek yağı endüstrisi atık sularının elektro-Fenton yöntemi ile arıtımında en uygun akım şiddetinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmaların sonuçları Şekil 4'te verilmiştir. Şekil 4, KOİ sonuçları dikkate alınarak değerlendirildiğinde akım şiddetinin artırmanın belirli bir değere kadar olumlu etki yarattığı, bu noktadan sonra ise KOİ değerinde artışa sebep olduğu görülmektedir. Elde edilen sonuçlar belli bir akım şiddetinin üstünde çalışılması durumunda KOİ gideriminde azalma gözlemlendiğini vurgulayan Turan vd. [55] tarafından yapılan çalışmanın sonuçlarıyla uyumlu bulunmuştur.

Akım şiddetindeki artış, Fenton'un iki reaktifinden biri olan demir iyonunun elektrojenasyonu yoluyla HO^* üretimini arttırmaktadır. Bilindiği gibi elektro-Fenton işlemi akım şiddeti ve H_2O_2 derişimi HO^* üretiminden sorumludur. 1 A ve 2,5 A akım şiddetinde çalışıldığında sırasıyla 270 mg/L ve 220 mg/L KOİ değerleri elde edilmiştir. Ancak görüldüğü gibi, 4 A akım şiddeti değerinde KOİ giderim verimi azalmıştır. Bu bulgular, akım şiddetinin en uygun değerinin üstünde çalışıldığında aşırı miktarda elektrojenere edilmiş demir iyonunun Reaksiyon (R13)'e dayanarak hidroksil radikalini harcadığını ve zararlı bir etkisi olduğunu göstermektedir [56]. Artan akım şiddetiyle katot yüzeyinde hidrojen oluşumu artmakta, ve bu durum Reaksiyon (R5) ve Reaksiyon (R2) için mevcut olan aktif bölgelerin önemli bir şekilde azalmasına neden olmaktadır. Babuponnusami ve

Muthukumar [57], artan akım şiddetiyle KOİ giderimindeki azalmayı hidroksil radikallerinin Reaksiyon (R14) uyarınca H_2O_2 'ye dimerleşmesine ve tepkime ortamındaki H_2O_2 'nin Reaksiyon (R15) uyarınca harcanmasına bağlamıştır.



Şekil 4 aynı zamanda akım şiddetinin güç tüketimi üzerindeki etkisini ifade eden verileri içermektedir. Akım şiddetinin 1 A, 2,5 A ve 4 A değerlerinde uygulandığı çalışmalarda güç tüketimleri sırasıyla 0,18 kWh/kg KOİ_g, 0,29 kWh/kg KOİ_g ve 0,46 kWh/kg KOİ_g olarak elde edilmiştir. Bilindiği gibi akım şiddeti arttığında uygulanan voltaj da artmakta, ısı oluşumu ve yüksek güç tüketimi gibi yan etkilere maruz kalınmaması için akım şiddetini sınırlamak gerekmektedir [58]. Bu nedenle elde edilen sonuçlar hem atık suyun arıtım sonundaki KOİ değeri hem de güç tüketimi ve arıtım maliyeti açısından değerlendirilmiş ve en uygun akım şiddeti değeri 1 A olarak belirlenmiştir.



Şekil 4. Elektro-Fenton yönteminde akım şiddetinin güç tüketimi ve KOİ üzerine etkisi ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$ derişimi= 9 g/L, H_2O_2 derişimi= 81,77 mM, pH= 5,5)

(Effect of current intensity on power consumption and COD in electro-Fenton method) ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$ concentration= 9 g/L, H_2O_2 concentration= 81.77 mM, pH= 5.5)

Ayçiçek yağı endüstrisi atık sularının elektro-Fenton yöntemi ile arıtımında en uygun $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ derişiminin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmaların sonuçları Şekil 5'te verilmiştir. $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ derişimi 4,5 g/L (16,19 mM), 9 g/L (32,37 mM), 18 g/L (64,74 mM) iken KOİ değerleri sırasıyla 308 mg/L, 270 mg/L, 330 mg/L, güç tüketimleri ise sırasıyla 0,25 kWh/kg KOİ_g, 0,18 kWh/kg KOİ_g ve 0,23 kWh/kg KOİ_g olarak bulunmuştur.

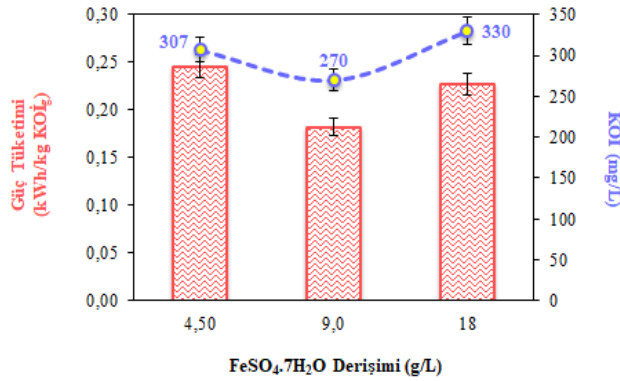
Elde edilen sonuçlar incelendiğinde $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ derişimini arttırmak belli bir değere kadar hem atık suyun arıtım sonundaki KOİ değeri hem de güç tüketimi üzerinde olumlu bir etki yaratmış, bu değer üstündeki derişimlerde KOİ ve güç tüketimi değerlerinde artış görülmüştür. Mousavi vd. [59] çalışmalarında en uygun değer üstündeki Fe^{2+} derişimlerinde elde edilen KOİ gideriminin en uygun değerde çalışıldığında elde edilen değerden daha düşük

olduğunu belirterek bu durumu Reaksiyon (R16) ve (R17)'de görüldüğü gibi H₂O₂ veya Fe²⁺ molekülü ile gerçekleşen tepkimeler sonucunda HO• radikallerinin harcanmasıyla açıklamışlardır.



FeSO₄.7H₂O derişiminin atık suyun arıtım sonundaki KOİ değeri ve birim KOİ giderimi başına güç tüketimi üzerine etkisi incelendiğinde en uygun değerin 9 g/L FeSO₄.7H₂O olduğu görülmüştür. FeSO₄.7H₂O derişiminin düşük değerlerinde Fenton tepkimesinin gerçekleşmesi için gerekli Fe²⁺ iyonu sağlanamazken, FeSO₄.7H₂O derişiminin yüksek durumda ise Reaksiyon (R13) uyarınca HO• radikalleri harcanmaktadır. Her iki durumda da KOİ giderim verimi düşük olduğundan dolayı birim KOİ giderimi başına enerji tüketiminde artış meydana gelmektedir.

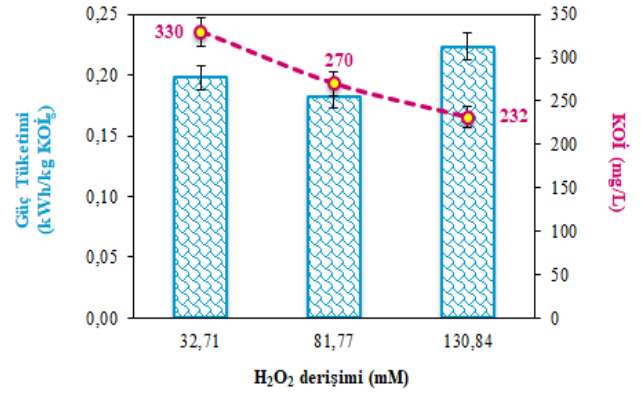
Bu sebeple Fe²⁺ molar derişimi ile H₂O₂ molar derişimi arasında uygun bir oran belirlenmesi hem kirlenici giderimi hem de enerji verimliliği açısından esastır.



Şekil 5. Elektro-Fenton yönteminde FeSO₄.7H₂O derişiminin güç tüketimi ve KOİ üzerine etkisi (Akım şiddeti= 1 A, H₂O₂ derişimi= 81,77 mM, pH= 5,5) (Effect of FeSO₄.7H₂O concentration on power consumption and COD in electro-Fenton method) (Current intensity= 1 A, H₂O₂ concentration= 81.77 mM, pH= 5.5)

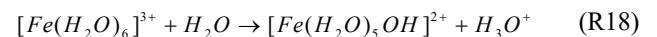
Şekil 6 ayçiçek yağı endüstrisi atık sularının elektro-Fenton yöntemiyle arıtımında H₂O₂ derişiminin atık suyun arıtım sonundaki KOİ değeri ve enerji tüketimi üzerindeki etkisini göstermektedir. H₂O₂ derişimi 32,71 mM (3,33 ml/L), 81,77 mM (8,33 ml/L) ve 130,84 mM (13,33 ml/L) iken KOİ değerleri sırasıyla 330 mg/L, 270 mg/L, 232 mg/L, güç tüketimleri ise sırasıyla 0,20 kWh/kg KOİ_g, 0,18 kWh/kg KOİ_g ve 0,22 kWh/kg KOİ_g olarak elde edilmiştir. Sonuçlar atık suyun arıtım sonundaki KOİ değerinin eklenen H₂O₂ miktarına bağlı olarak azaldığını göstermiş olup Can [60] tarafından yapılan çalışmada elde edilen sonuçlarla uyumlu bulunmuştur. KOİ giderimindeki bu artış organik bileşiklerin parçalanmasını sağlayan hidroksil radikalının daha fazla üretilmesi ile doğrudan ilişkilidir [56]. H₂O₂ derişiminin güç

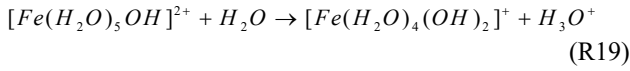
tüketimi üzerindeki etkilerine ait sonuçlar incelendiğinde derişimin 32,71 mM değerinden 81,77 mM değerine çıkarılması ile atık suyun arıtım sonundaki KOİ değeri ve güç tüketiminin azaldığı görülmüştür. H₂O₂ derişiminin 81,77 mM'dan 130,84 mM'a çıkarılması ise atık suyun iletkenliğinde meydana gelen azalma sebebiyle sabit akım koşulunu sağlamak için gerekli potansiyel farkının yükselmesine, dolayısıyla akım veriminin azalmasına ve güç tüketiminin artmasına sebep olmuş, bu durum H₂O₂ derişiminin atık suyun arıtım sonundaki KOİ değeri üzerindeki etkisinin önüne geçerek güç tüketiminin daha baskın özellik göstermesi ile sonuçlanmıştır. KOİ değerleri ve güç tüketimleri bir arada değerlendirildiğinde SKKY'de belirtilen deşarj limitine daha yakın bir sonuç elde edildiğinden ve güç tüketimi değerleri arasındaki farkın çok fazla olmaması nedeniyle en uygun H₂O₂ derişiminin 130,84 mM olmasına karar verilmiştir.



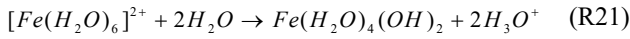
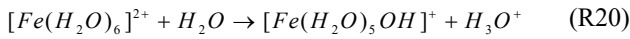
Şekil 6. Elektro-Fenton yönteminde H₂O₂ derişiminin güç tüketimi ve KOİ üzerine etkisi (Akım şiddeti= 1 A, FeSO₄.7H₂O derişimi= 9 g/L, pH= 5,5) (Effect of H₂O₂ concentration on power consumption and COD in electro-Fenton method) (Current intensity= 1 A, FeSO₄.7H₂O concentration= 9 g/L, pH= 5.5)

Ayçiçek yağı endüstrisi atık sularının elektro-Fenton yöntemiyle arıtımında en uygun pH değerinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmaların sonuçları Şekil 7'de verilmiştir. pH 3, 5,5 ve 8 değerlerinde gerçekleştirilen çalışmalarda KOİ değerleri sırasıyla 174 mg/L, 232 mg/L, 769 mg/L ve güç tüketimleri sırasıyla 0,22 kWh/kg KOİ_g, 0,22 kWh/kg KOİ_g, 0,24 kWh/kg KOİ_g bulunmuştur. Şekil 7 incelendiğinde en düşük KOİ değerinin pH 3 koşulunda elde edildiği ve elektro-Fenton yönteminin atık suyun başlangıç pH değerine önemli ölçüde bağlı olduğu görülmüştür. Farklı pH değerlerinde oluşan demir türleri bu pH'larda hidroksil radikallerinin oluşumunu etkileyen en temel parametredir. pH 3'te atık suya eklenen Fe³⁺ iyonu atık suda ağırlıklı olarak [Fe(H₂O)₆]³⁺ şeklinde bulunmakta olup Reaksiyon (R18) ve Reaksiyon (R19)'da görüldüğü gibi hidroliz olmaktadır. Daha basit bir tanımlama için söz konusu hidroliz ürünleri olan [Fe(H₂O)₆]³⁺, [Fe(H₂O)₅(OH)]²⁺ ve [Fe(H₂O)₄(OH)₂]⁺ bileşikleri Fe³⁺ olarak tanımlanmaktadır [61].

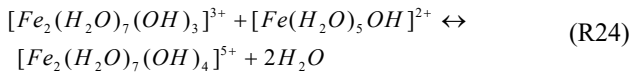
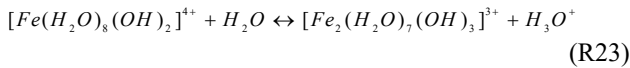
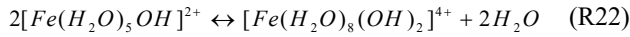




Asidik koşullarda Fe^{2+} iyonu atık suda çoğunlukla $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ şeklinde bulunmakta olup Reaksiyon (R20) ve Reaksiyon (R21)'e göre hidroliz olmaktadır. Hidroliz ürünleri olan $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, $[Fe(H_2O)_5(OH)]^{+}$ ve $Fe(H_2O)_4(OH)_2$ bileşikleri, su molekülleri atılarak sırasıyla Fe^{2+} , $FeOH^{+}$ ve $Fe(OH)_2$ olarak kısaltılmaktadır. pH 3'ten küçük olduğunda bu bileşikler arasında en baskın bulunan demir türü Fe^{2+} olarak bilinmektedir [39]. Bu nedenle Fenton reaksiyonlarının genellikle pH 3 koşulunda gerçekleşmesiyle daha yüksek kirlenici giderim verimi elde edilmektedir.



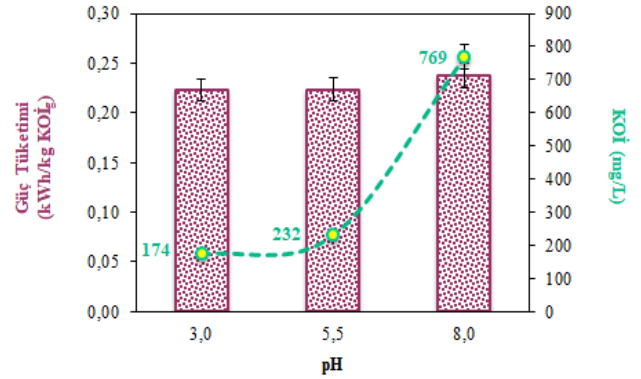
pH 3 değerinin üstüne çıkmaya başladığında Fe^{3+} bileşikleri ortamda $[Fe(H_2O)_8(OH)_2]^{4+}$, $[Fe_2(H_2O)_7(OH)_3]^{3+}$ ve $[Fe_2(H_2O)_7(OH)_4]^{5+}$ şeklinde bulunmaktadır (Reaksiyon (R22)-(R24)). Bu bileşikler pH 4-8 aralığında neredeyse tamamen çözünmez olduklarından dolayı ortamda hidroksil radikallerinin üretiminden çok organik kirlenicilerin koagülasyonuna neden olmaktadır [62]. Ayrıca pH'ın 3'ten büyük olduğu durumda sisteme oksijen beslemesi yapılması halinde Reaksiyon (R25)'ten görüleceği üzere Fe^{2+} iyonlarının Fe^{3+} iyonlarına oksidasyonu, Fenton reaksiyonları için gerekli olan Fe^{2+} iyonlarının miktarını azalttığından elektro-Fenton sisteminin verimini düşürmektedir [61].



Bunlara ek olarak hidrojen peroksit bazik çözeltilerde kararsızdır ve su ve oksijen vermek üzere parçalanarak oksidasyon yeteneğini kaybetmektedir. Dolayısıyla bazik pH'larda giderim verimi hidroksil radikallerinin üretimi için gerekli olan reaktiflerin başlangıç miktarından bağımsız hale gelmekte ve bu durum daha düşük kirlenici giderim veriminin elde edilmesine neden olmaktadır [63].

Elde edilen sonuçlar KOİ gideriminin pH'ın 3 değerine doğru azaltılmasıyla arttığını göstermektedir. Bu durum, pH > 3 koşulunda, H_2O_2 'nin Fe^{2+} tarafından HO^{\bullet} 'ne ayrıştırılmadığı, dolayısıyla H_2O_2 ile Fe^{2+} arasındaki reaksiyon hızının ve böylece giderim veriminin azaldığını göstermektedir [64]. Bu durumda birim KOİ giderimi başına

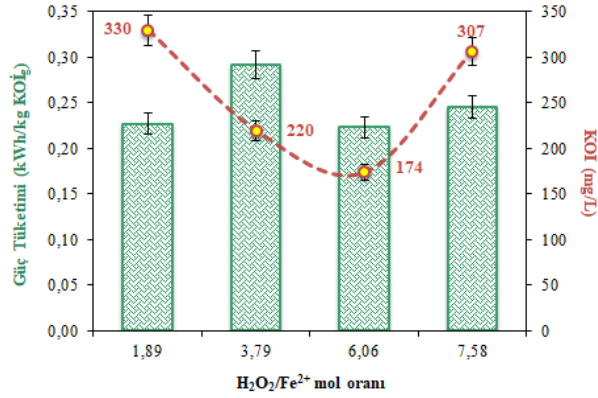
tüketilen enerji artacaktır. Bunun yanı sıra atık suyun başlangıç pH değerini 3'e ayarlamak için gerekli olan asit miktarı fazla olduğundan, ortama eklenen iyon derişiminin artışı atık suyun iletkenliğinde bir miktar artışa sebep olarak sabit akımın sağlanması için gerekli potansiyel farkında düşüş yarattığından dolayı düşük pH değerlerinde yüksek pH değerlerine kıyasla güç tüketiminde bir miktar azalma sağlanmaktadır.



Şekil 7. Elektro-Fenton yönteminde pH'ın güç tüketimi ve KOİ üzerine etkisi (Akım şiddeti= 1 A, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ derişimi= 9 g/L, H_2O_2 derişimi= 130,84 mM) (Effect of pH on power consumption and COD in electro-Fenton method) (Current intensity= 1 A, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ concentration= 9 g/L, H_2O_2 concentration= 130.84 mM)

Elektro-Fenton yönteminde demir ve hidrojen peroksit giderim verimini ve işletme maliyetini belirleyen iki temel kimyasaldır. Kullanılan kimyasalların miktarı, reaktiflerin mutlak derişimi ve molar oranları açısından da değerlendirilmelidir. Organik kirlilik yaratan maddelerin giderimi, kullanılan kimyasalların atık sudaki derişimi arttıkça iyileşmesine rağmen derişim eşik seviyesinin üzerine çıktığında giderim veriminde anlamlı bir derişim olmadığı gözlemlenmektedir. Elektro-Fenton yönteminde aşırı miktarda bulunan demir, toplam çözünmüş katı miktarı ve elektriksel iletkenlikte artışa sebep olmakta, aşırı miktarda hidrojen peroksit ise oluşan çamurun çökmesini engelleyen gaz kabarcıkları üretimine katkıda bulunmaktadır [65]. Bu nedenle Fenton reaktiflerinin mutlak en uygun değerlerinin belirlenmesi önem taşımaktadır. Bu amaçla yapılan çalışmada 4 farklı H_2O_2/Fe^{2+} mol oranının atık suyun arıtım sonundaki KOİ değeri ve enerji tüketimi üzerindeki etkileri incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 8'de verilmiştir. H_2O_2/Fe^{2+} mol oranı 1,89 değerinden 6,06 değerine yükseldiğinde KOİ değeri 330 mg/L'den 174 mg/L değerine düşmüştür. Bu değer SKKY'de belirtilen deşarj limiti 200 mg KOİ/L değerinden düşük olup, arıtılan su deşarj edilebilir niteliktedir. Giderim verimindeki bu artış atık suda Fenton reaksiyonlarının gerçekleşmesi, bunu takiben organik bileşikleri oksitleyen kuvvetli reaktif hidroksil radikallerinin oluşması ve oksidasyon hızının yükselmesi ile açıklanmaktadır [66, 67]. H_2O_2/Fe^{2+} mol oranının 6,06 değerinden 7,58 değerine artışı KOİ değerinin artması ve dolayısıyla giderim veriminin azalması ile sonuçlanmıştır. Bu durum Fenton reaksiyonlarının mekanizmasındaki derişime bağlıdır. Ortamda H_2O_2

miktarının fazla olması daha fazla hidroksil radikalının üretimi ile sonuçlanmamakta, aksine aşırı H_2O_2 organik maddelerle rekabet ederek hidroperoksil radikali oluşturmak üzere hidroksil radikali ile reaksiyona girmektedir (Reaksiyon (R12)). Oluşan hidroperoksil radikalının oksitleme gücü hidroksil radikalından daha az olduğu için giderim veriminde düşüş gözlemlenmektedir [67, 68]. Bununla birlikte hidrojen peroksitin fazlası su ve oksijene parçalanarak hidroksil radikali derişimi ve elektro-Fenton arıtım verimini düşürmektedir [69].



Şekil 8. Elektro-Fenton yönteminde H_2O_2/Fe^{2+} mol oranının güç tüketimi ve KOİ üzerine etkisi
(Effect of H_2O_2/Fe^{2+} molar ratio on power consumption and COD in electro-Fenton method)

H_2O_2/Fe^{2+} mol oranının artışı ile atık suyun iletkenliğinde azalma meydana gelmekte, dolayısıyla sabit akım koşulunu sağlamak için gerekli potansiyel farkı yükselmekte ve birim arıtılan atık su hacmi başına güç tüketimi artmaktadır. Ancak H_2O_2/Fe^{2+} mol oranı için uygun değerin tespiti, KOİ giderim veriminde artışa istinaden iletkenlik üzerindeki etkinin önüne geçerek birim KOİ giderimi başına güç tüketiminin azalması ile sonuçlanmıştır. Elektro-Fenton yöntemi ayçiçek yağı endüstrisi atık sularının arıtımı için tek başına yeterli bir yöntem olmakla birlikte, arıtılan birim atık su hacmi başına enerji tüketiminin azaltılması endüstriyel uygulanabilirlik açısından önemli bir kriterdir. Bu sebeple elektro-Fenton yönteminin koagülasyon-flokülasyon yöntemi gibi bir ön arıtım işleminin ardından ikinci arıtım olarak kullanılması pratik bir uygulama olacaktır.

5.3. Ardışık Koagülasyon-Flokülasyon & Elektro-Fenton Yöntemi ile Arıtım

(Treatment by Sequential Coagulation-Flocculation-Electro-Fenton Method)

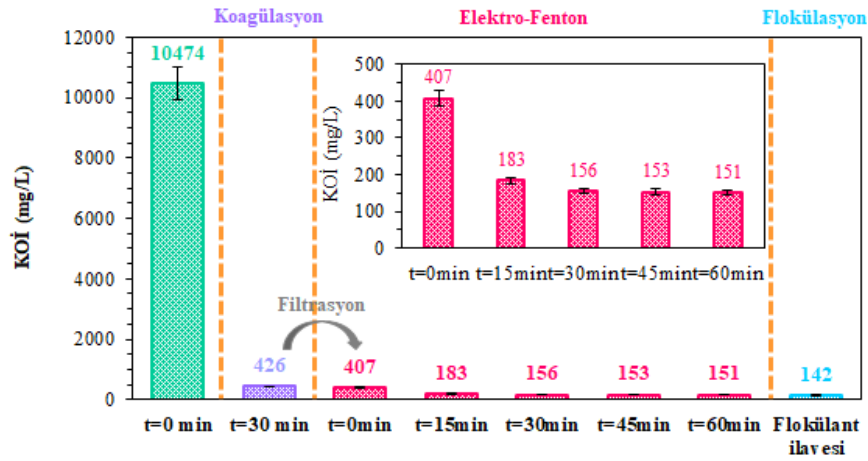
Koagülasyon-flokülasyon yöntemi ile arıtımda atık suyun arıtım sonundaki en düşük KOİ değeri ve güç tüketimi göz önünde bulundurularak 10 g/L $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, 0,06 g/L flokülant ve pH 6 koşullarında çalışılması uygun bulunmuş, bu parametrelerle yapılan çalışmada arıtım sonundaki KOİ değeri 398 mg/L olarak elde edilmiştir. Elektro-Fenton yönteminde en uygun işletme parametreleri 1 A akım şiddeti, 9 g/L $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 130,84 mM H_2O_2 , pH 3 olarak bulunmuş ve bu koşullarda gerçekleştirilen çalışmada 174 mg/L KOİ

değeri ve 0,22 kWh/kg KOİ_g (2,37 kWh/m³) güç tüketimi elde edilmiştir. Söz konusu iki yöntemin arıtım veriminin ayrı ayrı değerlendirilmesinin ardından bulunan en uygun koşullarda ardışık işletimin etkisi de incelenmiştir. Bu amaçla yapılan çalışmada atık su ardışık işletimin ilk basamağı olan koagülasyon yöntemi ile arıtıldıktan sonra çöktürme ve filtrasyon işlemi uygulanmış ve sonrasında elektro-Fenton yöntemine tabi tutulmuştur. Koagülasyon yöntemi ile 30 min süren arıtım sonunda KOİ değeri 426 mg/L değerine düşmüştür. Ön arıtım uygulanmış atık su süzütüsü elektro-Fenton yöntemi ile 60 min süresince arıtılmış, bu sürenin sonunda flokülasyon uygulaması yapılmıştır. Ardışık arıtım sonucunda elde edilen sonuçlar Şekil 9'da verilmiştir. Sonuçlardan görüleceği üzere elektro-Fenton yönteminde 30 min arıtmadan sonra KOİ değerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. 60 min elektro-Fenton uygulamasını takiben atık suya flokülant ilavesi yapıldığında KOİ değeri 156 mg/L'den 142 mg/L değerine inmiş ancak bu işlemin arıtıma çamur miktarını azaltmak dışında anlamlı bir katkı yapmadığı gözlemlenmiştir. Ülkemizde Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği uyarınca sıvı yağ rafinasyonu atık sularının alıcı ortamlara deşarj limiti KOİ değeri için 200 mg/L olarak belirlemiştir. Ardışık işletimin elektro-Fenton basamağında 15 min işletme süresi sonunda KOİ 183 mg/L değeri ile deşarj limitinin altına inmiş, güç tüketimi 2,15 kWh/kg KOİ_g (0,48 kWh/m³) olarak elde edilmiştir. Güç tüketimi ve arıtım maliyeti de göz önüne alınarak arıtıma bu süre itibarı ile son verilmesi uygun bulunmuştur. Ardışık koagülasyon-elektro-Fenton-flokülasyon sisteminde 10 g/L $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ve ardından 9 g/L $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ uygulanmasının sonucunda gerçekleşen arıtımda oluşan çamur miktarı 16,19 kg kuru çamur/m³ olarak belirlenmiştir. Arıtım sonucunda oluşan çamurun, içeriği itibarıyla, adsorban olarak kullanılabilceği belirtilmiştir [70].

5.4. Elde Edilen Sonuçların Literatürde Yapılan Çalışmalarla Karşılaştırılması

(Comparison of the Results with the Previously Published Studies)

Elde edilen sonuçlar, Tablo 2'de görüldüğü gibi literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Ahmad vd. [38] çalışmalarında palm yağı atık suyu kullanmışlar ve 15 g/L $Al_2(SO_4)_3$, 0,3 g/L flokülant ve pH 6 koşullarında gerçekleştirdikleri koagülasyon-flokülasyon çalışmasında %78 oranında su geri kazanımı elde etmişlerdir. Kurt vd. [71] tabakhane endüstrisi atık sularının elektro-Fenton yöntemi ile arıtımında demir anot ve katot kullanarak 1670 mg/L H_2O_2 , 15 W, pH 3 koşullarında gerçekleştirdikleri çalışmada 12 min sonunda %73 KOİ giderimi ve 3,6 kWh/kg KOİ_g güç tüketimi sonuçlarına ulaşmışlardır. Can [60] meyve suyu üretim tesisi atık sularının elektro-Fenton yöntemiyle arıtımında demir anot ve katot kullanarak 0,5 A, 40 ml/L H_2O_2 , pH 3,5 koşullarında 25 min süre sonunda %84 KOİ giderimi ile 0,77 kWh/kg KOİ_g güç tüketimi elde etmişlerdir. Tezcan Ün vd. [29] demir anot ve katot kullandıkları zeytin deşarjı atık sularının PACl katkılı elektro-Fenton arıtımı amacıyla 75 mA/cm², 0,5 g/L PACl, 23 ml/L H_2O_2 işletme parametreleri altında 180 min süre ile gerçekleştirdikleri çalışmada %86 KOİ giderimi sağlarken 188 kWh/m³ güç tüketimi elde



Şekil 9. Ardışık koagülasyon-elektro-Fenton-flokülasyon yöntemi ile arıtmada KOİ değerinin değişimi (Variation in COD values during treatment by consecutive coagulation- electro-Fenton- flocculation method)

Tablo 2. Literatürde yayınlanmış benzer çalışmaların karşılaştırması (Comparison of previously published similar studies)

Kaynak	Atık su	Yöntem	Deney koşulları	Elde edilen sonuçlar
Ahmad vd. [38]	Palm yağı atık suyu	Koagülasyon- Flokülasyon PACl katkı	15 g/L Al ₂ (SO ₄) ₃ 0,3 g/L flokülant pH= 6 75 mA/cm ²	%78 su geri kazanımı
Tezcan Ün vd. [29]	Zeytin değirmeni atık suyu	elektro-Fenton Anot: Demir Katot: Demir	0,5 g/L PACl 23 ml/L H ₂ O ₂ 180 min 0,5 A	%86 KOİ giderimi 188 kWh/m ³
Can [60]	Meyve suyu üretim tesisi atık suyu	Elektro-Fenton Anot: Demir Katot: Demir	40 ml/L H ₂ O ₂ pH=3,5 25 min	%84 KOİ Giderimi 0,77 kWh/kg KOİ _g
Kurt vd. [71]	Tabakhane endüstrisi atık suyu	Elektro-Fenton Anot: Demir Katot: Demir	1670 mg/L H ₂ O ₂ 15 W pH= 3 12 min	%73 KOİ giderimi 3,6 kWh/kg KOİ _g
Mevcut çalışma	Ayçiçek yağı endüstrisi atık suyu	Koagülasyon- Flokülasyon	10 g/L Al ₂ (SO ₄) ₃ 0,06 g/L flokülant pH= 6 30 min	398 mg KOİ/L %97 KOİ giderimi
		Elektro-Fenton	1 A 9 g/L FeSO ₄ 13,33 ml/L H ₂ O ₂ pH= 3 60 min	174 mg KOİ/L %99 KOİ giderimi 0,22 kWh/kg KOİ _g 2,37 kWh/m ³
		<u>Ardışık işletim</u> Koagülasyon	10 g/L Al ₂ (SO ₄) ₃ pH= 6 30 min	183 mg KOİ/L %98 KOİ giderimi 2,15 kWh/kg KOİ _g 0,48 kWh/m ³
		Elektro-Fenton	1 A 9 g/L FeSO ₄ 13,33 ml/L H ₂ O ₂ pH= 3 15 min	
Flokülasyon	0,06 g/L flokülant			

etmişlerdir. Mevcut çalışmada ise ayçiçek yağı endüstrisi atık suların koagülasyon-flokülasyon, elektro-Fenton ve ardışık yöntemle arıtımı incelenmiş ve yukarıdaki bölümlerde anlatılan en uygun koşullarda çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Özetle verilecek olursa koagülasyon-

flokülasyon yönteminde 10 g/L Al₂(SO₄)₃.18H₂O, 0,06 g/L flokülant, pH 6 koşullarında 30 min sonunda %97 KOİ giderimi (398 mg KOİ/L) ve elektro-Fenton yönteminde grafit anot ve katotlar kullanılarak 1 A, 9 g/L FeSO₄.7H₂O, 13,33 ml/L H₂O₂, pH 3 işletme parametreleri ile

Tablo 3. Çalışılan üç arıtım yöntemi ile elde edilen değerler ve bu değerlerin deşarj değeri ile karşılaştırılması
(Values obtained by three treatment methods studied and comparison of these values with the discharge value)

Arıtım yöntemi	Arıtım verimi	Arıtılmış su kalitesi	Deşarj değeri
Koagülasyon-flokülasyon (10 g/L Al ₂ (SO ₄) ₃ , 0,06 g/L flokülant, pH= 6, 30 min)	%97 KOİ giderimi	398 mg KOİ/L	200 mg KOİ/L
Elektro-Fenton (1 A, 9 g/L FeSO ₄ , 13,33 ml/L H ₂ O ₂ , pH= 3, 60 min)	%99 KOİ giderimi	174 mg KOİ/L	200 mg KOİ/L
Koagülasyon-flokülasyon-elektro-Fenton (Koagülasyon: 10 g/L Al ₂ (SO ₄) ₃ , pH= 6, 30 min) (Elektro-Fenton: 1 A, 9 g/L FeSO ₄ , 13,33 ml/L H ₂ O ₂ , pH= 3, 15 min) (Flokülasyon: 0,06 g/L flokülant)	%98 KOİ giderimi	183 mg KOİ/L	200 mg KOİ/L

çalışıldığında 60 min süren arıtımın sonunda %99 KOİ giderimi (174 mg KOİ/L) ve 0,22 kWh/kg KOİ_g (2,37 kWh/m³) güç tüketimi elde edilmiştir. Bu iki yöntemin en uygun işletme değerlerinde ardışık uygulanması sonucunda ise %98 KOİ giderimi (183 mg KOİ/L) ve 2,15 kWh/kg KOİ_g (0,48 kWh/m³) güç tüketimi bulunmuştur. Sonuçlar incelendiğinde mevcut koagülasyon-flokülasyon ve elektro-Fenton çalışmalarında literatürde yer alan benzer çalışmalara kıyasla daha yüksek kirlenici giderimi ile daha düşük güç tüketimi değerine ulaşılmıştır.

Koagülasyon-flokülasyon ve elektro-Fenton yöntemlerinin en uygun koşullarında yapılan arıtım çalışmaları için işletme maliyetleri sırasıyla 1,42 USD/m³, 2,92 USD/m³ olarak hesaplanmış, ardışık işletim için toplam çamur bertaraf maliyeti ise 3,83 USD/m³ olarak bulunmuştur. Literatürde palm yağı atık sularının koagülasyon ve elektrokoagülasyon yöntemleri ile arıtımının yapıldığı bir çalışmada elektrokoagülasyon maliyeti 6,76 baht/m³, koagülasyon maliyeti 29,88 baht/m³, iki yöntem için toplam çamur bertaraf maliyeti 41,5 baht/m³ olarak bulunmuştur [28]. Biyodizel atık sularının koagülasyon ve elektrokoagülasyon yöntemleri ile arıtıldığı bir çalışmada arıtım maliyetleri sırasıyla 1,11 USD/m³ ve 1,78 USD/m³ olarak elde edilmiştir [72]. Mevcut çalışmada elde edilen maliyet değerlerinin literatürde bulunan çalışmalara uyumlu olduğu görülmüştür.

6. SİMGELER (SYMBOLS)

BOİ	: Biyokimyasal oksijen ihtiyacı
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
KOİ ₀	: Başlangıç KOİ değeri
KOİ _g	: Giderilen KOİ değeri
KOİ _t	: Arıtım sonundaki KOİ değeri
SKKY	: Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği
I	: Uygulanan akım şiddeti
PCU	: Platin-Kobalt birimi
t	: Arıtım süresi
V _A	: Arıtılan atık su hacmi
V _m	: Uygulanan ortalama potansiyel farkı

7. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Yapılan çalışmada ayçiçek yağı endüstrisi atık sularının koagülasyon-flokülasyon ve elektro-Fenton yöntemleri ile

arıtımında en uygun işletme koşullarının bulunması ve bu koşullarda yapılan çalışmalar ile atık suyun KOİ değerinin alıcı ortamlara deşarj limit değerinin altına düşürülmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda koagülasyon-flokülasyon yöntemi için belirlenen en uygun koşullarda gerçekleştirilen deneysel çalışmada atık suyun arıtım sonundaki KOİ değeri 398 mg/L olarak bulunmuştur. En uygun koşullarda gerçekleştirilen elektro-Fenton yönteminde ise arıtım sonundaki KOİ değeri 174 mg/L olarak elde edilmiştir. Bu değer deşarj limitlerinin altında olup 0,22 kWh/kg KOİ_g (2,37 kWh/m³) güç tüketimi meydana getirmiştir. Koagülasyon ön arıtımının ardından elektro-Fenton yönteminin uygulanması şeklinde söz konusu iki arıtım yöntemi ardışık gerçekleştirildiğinde ise 15 min elektro-Fenton arıtımı sonunda atık suyun KOİ değeri 183 mg/L ve güç tüketimi 2,15 kWh/kg KOİ_g (0,48 kWh/m³) olarak elde edilmiştir. Her üç arıtım yöntemiyle elde edilen en iyi arıtım verimleri ve arıtılmış su kalitesi deşarj sınır değerleriyle kıyaslamayı da içerecek şekilde Tablo 3'te verilmiştir. Ardışık işletimde ulaşılan KOİ değeri deşarj sınırlarının altında olmakla birlikte elektro-Fenton yönteminin tek başına uygulanmasına kıyasla birim arıtılan atık su hacmi başına enerji tüketiminin %80 azaltıldığı tespit edilmiştir. Bu nedenle yapılan çalışma kapsamında ayçiçek yağı endüstrisi atık sularının arıtımında ardışık koagülasyon-flokülasyon ve elektro-Fenton yöntemlerinin kullanımının yüksek kirlenici giderimi ve düşük güç tüketimi gibi avantajlara sahip olduğu görülmüştür.

İSKİ yönetmeliğine göre çıkış sularının tam arıtmayla ve denize deşarjla sonlanan kanalizasyona deşarj sınır değerleri sırasıyla 1000 mg KOİ/L ve 600 mg KOİ/L, pH değer aralığı ise her iki durum için 6-12 olarak belirlenmiştir [73]. İZSU yönetmeliğine göre atık suların şehir atık su altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atık su standartlarında KOİ değeri 800 mg/L ve pH aralığı 6,5-9 olarak belirtilmiştir [74]. Bu çalışma kapsamında koagülasyon-flokülasyon, elektro-Fenton ve bu iki yöntemin ardışık uygulanması şeklinde gerçekleştirilen üç farklı arıtım sonucunda ilgili yönetmeliklerde verilen limit değerlerin başarı ile sağlandığı görülmüştür.

Elde edilen sonuçlar ardışık koagülasyon-flokülasyon ve elektro-Fenton yönteminin, yöntemlerin tek başına

uygulanmasına kıyasla daha avantajlı olduğunu gösterdiğinden yeni çalışmalar yapılarak ardışık yöntem için işletme parametrelerinin optimizasyonu çalışmalarının detaylı olarak irdelenmesinin faydalı olacağı düşünülmektedir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu araştırma Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi Koordinatörlüğü'nce desteklenmiştir. Proje No: 16B0443001

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Suzuki Y., Maruyama T., Removal of emulsified oil from water by coagulation and foam separation, *Sep. Sci. Technol.*, 40 (16), 3407–3418, 2005.
2. Kajitvichyanukul P., Hung Y.T., Wang L.K., Membrane Technologies for Oil–Water Separation, Membrane and Desalination Technologies, Cilt 13, Editörler: Wang L.K., Chen J.P., Hung Y.T., Shammas N.K., Humana Press, Totowa, NJ, 639–668, 2011.
3. Bayhan Y.K., Değermenci G.D., Investigation of kinetic and removal of organic matter from cosmetic wastewaters by fenton process, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32 (1), 181-188, 2017.
4. Tezcan Un U., Koparal A.S., Bakir Ogutveren U., Electrocoagulation of vegetable oil refinery wastewater using aluminum electrodes, *J. Environ. Manage.*, 90 (1), 428–433, 2009.
5. Chipasa K.B., Limits of physicochemical treatment of wastewater in the vegetable oil refining industry, *Polish Journal of Environmental Studies*, 10 (3), 141-147, 2001.
6. Azbar N., Yonar T., Comparative evaluation of a laboratory and full-scale treatment alternatives for the vegetable oil refining industry wastewater (VORW), *Process Biochem.*, 39 (7), 869–875, 2004.
7. An C., Huang G., Yao Y., Zhao S., Emerging usage of electrocoagulation technology for oil removal from wastewater: A review, *Sci. Total Environ.*, 579, 537–556, 2017.
8. Murathan A., Koçyiğit H., Removal of cadmium ions from aqueous solutions in fixed beds by using horse chestnut and oak valonia, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 28 (2), 303-306, 2013.
9. Fox C.H., O'Hara P.D., Bertazzon S., Morgan K., Underwood F.E., Paquet P.C., A preliminary spatial assessment of risk: Marine birds and chronic oil pollution on Canada's Pacific coast, *Sci. Total Environ.*, 573, 799–809, 2016.
10. Phillips L., Johnson M., Deener K., Bonanni C., EPA's Exposure Assessment Toolbox (EPA-Expo-Box), *Journal of Environmental Informatics*, 25 (2), 81-84, 2015.
11. Ergin G., Önel S., Determination and removal of copper ions (Cu^{2+}) in the waste electrolyte in an electrochemical machining application, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 29 (3), 487-494, 2014.
12. Bari S., Lim T.H., Yu C.W., Effects of preheating of crude palm oil (CPO) on injection system, performance and emission of a diesel engine, *Renewable Energy*, 27 (3), 339–351, 2002.
13. Onat B., Arıoğlu H., Güllüoğlu L., Kurt C., Bakal H., Dünya ve Türkiye'de yağlı tohum ve ham yağ üretimine bir bakış, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Doğa Bilimleri Dergisi*, 20, 149–153, 2017.
14. Demirci Y., Pekel L.C., Altınten A., Alpbaz M., Simultaneous control of pH, conductivity and temperature with fuzzy control method in the electrocoagulation reactors, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 31 (4), 987-996, 2016.
15. Açıkgöz Ç., Design of laboratory/pilot-scale membrane bioreactor (mbr) system and manufacture, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 33 (1), 43-50, 2018.
16. Sabah E., Çınar M., Çelik M.S., Decolorization of vegetable oils: Adsorption mechanism of β -carotene on acid-activated sepiolite, *Food Chem.*, 100 (4), 1661–1668, 2007.
17. Sridhar S., Kale A., Khan A.A., Reverse osmosis of edible vegetable oil industry effluent, *J. Membr. Sci.*, 205 (1), 83–90, 2002.
18. Mohammadi T., Esmaeelifar A., Wastewater treatment of a vegetable oil factory by a hybrid ultrafiltration-activated carbon process, *J. Membr. Sci.*, 254 (1), 129–137, 2005.
19. Saatci Y., Arslan E.I., Konar V., Removal of total lipids and fatty acids from sunflower oil factory effluent by UASB reactor, *Bioresour. Technol.*, 87 (3), 269–272, 2003.
20. Radoiu M.T., Martin D.I., Calinescu I., Iovu H., Preparation of polyelectrolytes for wastewater treatment, *J. Hazard. Mater.*, 106 (1), 27–37, 2004.
21. Bilen M., Ateş Ç., Bayraktar B., Determination of optimal conditions in boron factory wastewater chemical treatment process via response surface methodology, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 33 (1), 267-278, 2018.
22. Louhichi G., Bousselmi L., Ghrabi A., Khouni I., Process optimization via response surface methodology in the physico-chemical treatment of vegetable oil refinery wastewater, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 26 (19), 18993–19011, 2019.
23. Daghrrir R., Drogui P., François Blais J., Mercier G., Hybrid process combining electrocoagulation and electro-oxidation processes for the treatment of restaurant wastewaters, *J. Environ. Eng.*, 138 (11), 1146–1156, 2012.
24. Özyonar F., Karagözoğlu B., Removal of turbidity from drinking water by electrocoagulation and chemical coagulation, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 27 (1), 81-89, 2012.
25. Jamaly S., Giwa A., Hasan S.W., Recent improvements in oily wastewater treatment: Progress, challenges, and future opportunities, *J. Environ. Sci.*, 37, 15–30, 2015.

26. Sharma S., Aygun A., Simsek H., Electrochemical treatment of sunflower oil refinery wastewater and optimization of the parameters using response surface methodology, *Chemosphere*, 249, 126511, 2020.
27. Davarnejad R., Sabzehei M., Parvizi F., Heidari S., Rashidi A., Study on soybean oil plant wastewater treatment using the electro-Fenton technique, *Chem. Eng. Technol.*, 42 (12), 2717–2725, 2019.
28. Phalakornkule C., Mangmeemak J., Intrachod K., Nuntakumjorn B., Pretreatment of palm oil mill effluent by electrocoagulation and coagulation., *ScienceAsia*, 36 (2), 142–149, 2010.
29. Tezcan Ün Ü., Uğur S., Koparal A.S., Bakir Öğütveren Ü., Electrocoagulation of olive mill wastewaters, *Sep. Purif. Technol.*, 52 (1), 136–141, 2006.
30. Sirés I., Brillas E., Oturan M.A., Rodrigo M.A., Panizza M., Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 21 (14), 8336–8367, 2014.
31. Plakas K. V., Sklari S.D., Yiankakis D.A., Sideropoulos G.T., Zaspalis V.T., Karabelas A.J., Removal of organic micropollutants from drinking water by a novel electro-Fenton filter: Pilot-scale studies, *Water Res.*, 91, 183–194, 2016.
32. Nidheesh P.V, Gandhimathi R., Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview, *Desalination*, 299, 1–15, 2012.
33. Sun M., Chen F., Qu J., Liu H., Liu R., Optimization and control of Electro-Fenton process by pH inflection points: A case of treating acrylic fiber manufacturing wastewater, *Chem. Eng. J.*, 269, 399–407, 2015.
34. Özyurt B., Camcıoğlu Ş., Hapoğlu H., A consecutive electrocoagulation and electrooxidation treatment for pulp and paper mill wastewater, *Desalin. Water Treat.*, 93, 214–228, 2017.
35. Lee C.S., Robinson J., Chong M.F., A review on application of flocculants in wastewater treatment, *Process Saf. Environ. Prot.*, 92 (6), 489–508, 2014.
36. Harif T., Khai M., Adin A., Electrocoagulation versus chemical coagulation: Coagulation/flocculation mechanisms and resulting floc characteristics, *Water Res.*, 46 (10), 3177–3188, 2012.
37. Camcıoğlu Ş., Özyurt B., Zeybek Z., Hapoğlu H., Experimental application of one step ahead advanced pH control to water-based paint wastewater treatment, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 31 (3), 655-664, 2016.
38. Ahmad A.L., Ismail S., Bhatia S., Optimization of coagulation–flocculation process for palm oil mill effluent using response surface methodology, *Environ. Sci. Technol.*, 39 (8), 2828–2834, 2005.
39. Pignatello J.J., Oliveros E., MacKay A., Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36 (1), 1–84, 2006.
40. Nidheesh P.V., Gandhimathi R., Removal of Rhodamine B from aqueous solution using graphite-graphite electro-Fenton system, *Desalin. Water Treat.*, 52 (10–12), 1872–1877, 2014.
41. Wang C.T., Hu J.L., Chou W.L., Kuo Y.M., Removal of color from real dyeing wastewater by Electro-Fenton technology using a three-dimensional graphite cathode, *J. Hazard. Mater.*, 152 (2), 601–606, 2008.
42. Panizza M., Oturan M.A., Degradation of Alizarin Red by electro-Fenton process using a graphite-felt cathode, *Electrochim. Acta*, 56 (20), 7084–7087, 2011.
43. Atmaca E., Treatment of landfill leachate by using electro-Fenton method, *J. Hazard. Mater.*, 163 (1), 109–114, 2009.
44. Palas B., Ersöz G., Atalay S., Investigation of the kinetics of the micropollutant removal by using environmentally friendly wastewater treatment methods: Fenton like oxidation of Methylene Blue in the presence of LaFeO₃ perovskite type of catalysts, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32 (4), 1181-1191, 2017.
45. Brillas E., Sauleda R., Casado J., Degradation of 4-chlorophenol by anodic oxidation, electro-Fenton, photoelectro-Fenton, and peroxi-coagulation processes, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (3), 759–765, 1998.
46. Moreira F.C., Boaventura R.A.R., Brillas E., Vilar V.J.P., Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters, *Appl. Catal. B*, 202, 217–261, 2017.
47. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği. <https://www.mevzuat.gov.tr/mevzuat?MevzuatNo=7221&MevzuatTur=7&MevzuatTertip=5>. Yayın tarihi Aralık 12, 2004. Erişim tarihi Ağustos 6, 2020.
48. Eaton A.D., Clesceri L.S., Rice E.W. ve Greenberg A.E., Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater, 21. Baskı, American Public Health Association, A.B.D., 2005.
49. Gökkuş Ö., Çiner F., Investigation of color and cod removal from wastewater containing Disperse Yellow 119 and Disperse Red 167 using fenton oxidation process, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 25 (1), 49-55, 2010.
50. Dovletoglou O., Philippopoulos C., Grigoropoulou H., Coagulation for treatment of paint industry wastewater., *J. Environ. Sci. Health Part A Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.*, 37 (7), 1361–1377, 2002.
51. Bhatia S., Othman Z., Ahmad A.L., Pretreatment of palm oil mill effluent (POME) using Moringa oleifera seeds as natural coagulant, *J. Hazard. Mater.*, 145 (1–2), 120–126, 2007.
52. Birjandi N., Younesi H., Bahramifar N., Ghafari S., Zinatizadeh A.A., Sethupathi S., Optimization of coagulation-flocculation treatment on paper-recycling wastewater: Application of response surface methodology, *J. Environ. Sci. Health. Part A Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.*, 48 (12), 1573–1582, 2013.
53. Freitas T.K.F.S., Oliveira V.M., de Souza M.T.F., Geraldino H.C.L., Almeida V.C., Fávoro S.L., Garcia J.C., Optimization of coagulation-flocculation process for treatment of industrial textile wastewater using okra (*A. esculentus*) mucilage as natural coagulant, *Ind. Crops Prod.*, 76, 538–544, 2015.

54. Irfan M., Butt T., Imtiaz N., Abbas N., Khan R.A., Shafique A., The removal of COD, TSS and colour of black liquor by coagulation–flocculation process at optimized pH, settling and dosing rate, *Arab. J. Chem.*, 10, S2307–S2318, 2017.
55. Bakaraki Turan, N., Sari Erkan, H., Onkal Engin, G., The investigation of shale gas wastewater treatment by electro-Fenton process: Statistical optimization of operational parameters, *Process Safety and Environmental Protection*, 109, 203–213, 2017.
56. Jaafarzadeh N., Ghanbari F., Ahmadi M., Omidinasab M., Efficient integrated processes for pulp and paper wastewater treatment and phytotoxicity reduction: Permanganate, electro-Fenton and $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{UV}/\text{peroxymonosulfate}$, *Chem. Eng. J.*, 308, 142–150, 2017.
57. Babuponnusami A., Muthukumar K., Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes, *Chem. Eng. J.*, 183, 1–9, 2012.
58. Gümüş D., Akbal F., Comparison of Fenton and electro-Fenton processes for oxidation of phenol, *Process Safety and Environmental Protection*, 103, 252–258, 2016.
59. Mousavi S. A., Nazari S., Applying response surface methodology to optimize the Fenton oxidation process in the removal of reactive red 2, *Polish Journal of Environmental Studies*, 26 (2), 765–772, 2017.
60. Can O. T., COD removal from fruit-juice production wastewater by electrooxidation electrocoagulation and electro-Fenton processes, *Desalin. Water Treat.*, 52 (1–3), 65–73, 2014.
61. Nidheesh P.V, Gandhimathi R., Effect of solution pH on the performance of three electrolytic advanced oxidation processes for the treatment of textile wastewater and sludge characteristics, *RSC Adv.*, 4 (53), 27946–27954, 2014.
62. Neyens E., Baeyens J., A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *J. Hazard. Mater.*, 98 (1–3), 33–50, 2003.
63. Wang S., A comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater, *Dyes Pigm.*, 76 (3), 714–720, 2008.
64. Thirugnanasambandham K., Kandasamy S., Sivakumar V., Kumar R.K., Mohanavelu R., Modeling of by-product recovery and performance evaluation of Electro-Fenton treatment technique to treat poultry wastewater, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 46, 89–97, 2015.
65. Hermosilla D., Cortijo M., Huang C.P., Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes, *Sci. Total Environ.*, 407 (11), 3473–3481, 2009.
66. Moussavi G., Aghanejad M., The performance of electrochemical peroxidation process for COD reduction and biodegradability improvement of the wastewater from a paper recycling plant, *Sep. Purif. Technol.*, 132, 182–186, 2014.
67. Thirugnanasambandham K., Sivakumar V., Modeling and optimization of advanced oxidation treatment of beer industry wastewater using Electro-Fenton process, *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 34 (4), 1072–1079, 2015.
68. Shen Y., Xu Q., Gao D., Shi H., Degradation of an anthraquinone dye by ozone/Fenton: Response surface approach and degradation pathway, *Ozone: Science and Engineering*, 39 (4), 219–232, 2017.
69. Davarnejad R., Nikseresht M., Ajideh I., An efficient technique for dairy wastewater treatment, *Int. J. Dairy Technol.*, 71 (2), 532–538, 2018.
70. Yilmaz A. E., Boncukcuoğlu R., Kocakerim M., Karakaş İ. H., Waste utilization: The removal of textile dye (Bomplex Red CR-L) from aqueous solution on sludge waste from electrocoagulation as adsorbent, *Desalination*, 277 (1), 156–163, 2011.
71. Kurt U., Apaydin O., Gonullu M.T., Reduction of COD in wastewater from an organized tannery industrial region by Electro-Fenton process, *J. Hazard. Mater.*, 143 (1–2), 33–40, 2007.
72. Ngamlerdpokin K., Kumjadpai S., Chatanon P., Tungmanee U., Chuenchuanom S., Jaruwat P., Lertsathitphongs P., Hunsom M., Remediation of biodiesel wastewater by chemical- and electro-coagulation: A comparative study, *J. Environ. Manage.*, 92 (10), 2454–2460, 2011.
73. İSKİ Genel Müdürlüğü. İSKİ Atıksuların Kanalizasyona Deşarj Yönetmeliği. <https://www.iski.gov.tr/web/assets/SayfalarDocs/Mevzuat%20ve%20Y%C3%B6netmelikler/%C4%B0SK%C4%B0%20ATIKSULARIN%20KANALIZASYONUNUN%20YÖNETMELİĞİ.pdf>. Yayın tarihi Ocak 24, 2013. Erişim tarihi Temmuz 25, 2020.
74. İZSU. Atık Suların Kanalizasyon Şebekesine Deşarj Yönetmeliği. <https://www.izsu.gov.tr/tr/atiksularindesarjyonnetmeligi/51/119>. Yayın tarihi Haziran 2, 2016. Erişim tarihi Temmuz 25, 2020.