

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FENTON VE ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLERLE
EVSEL ATIKSULARIN ARITILABİLİRLİĞİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Yük. Müh. Uğur KURT

**FBE Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Mühendisliği Programında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi	: 29 Ocak 2007
Tez Danışmanı	: Prof. Dr. M.Talha GÖNÜLLÜ (YTÜ)
Jüri Üyeleri	: Prof. Dr. Ahmet DEMİR (YTÜ)
	: Prof. Dr. İsmail TORÖZ (İTÜ)
	: Prof. Dr. Ferruh ERTÜRK (YTÜ)
	: Prof. Dr. Mehmet KARPUZCU (GYTE)

İSTANBUL, 2007

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ.....	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. EVSEL ATIKSULARIN OLUŞUMU VE YÖNETİMİ	3
2.1 Evsel Atıksu oluşumu ve genel durum	3
2.2 Evsel Atıksuyun özellikleri	5
2.2.1 Fiziksel özellikleri	5
2.2.2 Kimyasal Bileşenler.....	6
2.2.3 Biyolojik bileşenler.....	6
2.3 Evsel atıksuların sınıflandırılması	7
2.4 Evsel atıksuların arıtılması	10
2.4.1 Fiziksel Arıtma Sistemleri	11
2.4.2 Biyolojik Arıtma Sistemleri.....	12
2.4.3 Kimyasal Arıtma Sistemleri	15
2.4.4 İleri Arıtma Sistemleri	17
2.5 İstanbul evsel atıksu arıtma tesisleri	17
2.6 Evsel atıksuların kimyasal arıtılması	20
2.7 Arıtma maliyetleri.....	24
3. KİMYASAL OKSİDASYON YÖNTEMLERİ	27
3.1 Kimyasal Oksidantlar	27
3.1.1 Oksijen.....	28
3.1.2 Klor (Cl ₂)	28
3.1.3 Potasyum Permanganat (KMnO ₄)	28
3.1.4 Ozon (O ₃).....	28
3.1.5 Hidrojen peroksit (H ₂ O ₂)	29
3.2 İleri Oksidasyon Prosesleri	30
4. FENTON REAKSİYONU	35
4.1 •OH radikali.....	37

4.2	Fenton Reaksiyonuna Etki Eden Faktörler	37
4.2.1	Demir İyonları Konsantrasyonunun Fenton Reaksiyonu Üzerindeki Etkisi	37
4.2.2	Demir İyonu Türünün Etkisi	38
4.2.3	H ₂ O ₂ Konsantrasyonunun Etkisi	38
4.2.4	Sıcaklığın Etkisi	39
4.2.5	pH'nın Etkisi	39
4.2.6	Reaksiyon Zamanının Etkisi	40
4.2.7	Klasik Fenton Reaksiyonu çalışmaları	40
5.	ELEKTROLİTİK ORTAMDA ARITMA	45
5.1	Elektroliz	45
5.2	Standart Elektrot Potansiyeli	46
5.3	Elektrokimyasal Prosesler	47
5.3.1	Elektrokoagülasyon	47
5.3.1.1	Elektrokoagülasyon Teorisi	49
5.3.1.2	Elektrokoagülasyon çalışmaları	50
5.3.2	Elektroflotasyon	54
5.3.3	Elektrokimyasal Oksidasyon	56
5.3.3.1	Elektro-Fenton Oksidasyonu	58
5.3.3.2	Elektro-Fenton çalışmaları	58
6.	DENEYSEL ARAŞTIRMALAR	61
6.1	EAS üzerinde Fenton araştırmaları	61
6.1.1	Materyaller ve Deneysel Yöntem	61
6.1.2	Organik kirlilik yükü nisbeten kuvvetli olan EAS'ların arıtılması çalışmaları	63
6.1.2.1	pH'nın etkisi	63
6.1.2.2	Fe ⁺² dozunun etkisi	66
6.1.2.3	H ₂ O ₂ dozunun etkisi	69
6.1.3	Organik kirlilik yükü orta kuvvette olan evsel atıksuların arıtılması çalışmaları	72
6.1.4	Fenton çalışması sonuçları	82
6.2	Evsel atıksuların kesikli sistemde elektrokimyasal yöntemlerle arıtılması çalışmaları	84
6.2.1	Evsel atıksuların EK yöntemiyle arıtılması	85
6.2.1.1	Organik kirlilik yükü nispeten kuvvetli olan EAS numuneleri üzerinde EK çalışmaları	85
6.2.1.2	Organik kirlilik yükü zayıf-orta kuvvette olan EAS numuneleri üzerinde EK çalışmaları	88
6.2.1.3	Düşük pH'da EK çalışması	97
6.2.1.4	Deniz suyu kullanılarak EAS arıtımında EK çalışmaları	99
6.2.1.5	EK çalışmalarının değerlendirilmesi	108
6.2.2	Evsel atıksuların EO yöntemiyle arıtılması	109
6.2.2.1	Organik kirlilik yükü nispeten kuvvetli olan EAS numuneleri üzerinde EO çalışmaları	110
6.2.2.2	Organik kirlilik yükü zayıf-orta kuvvette olan EAS numuneleri üzerinde EO çalışmaları	114
6.2.2.3	EAS'ların EF yöntemi ile arıtılması	124
6.2.2.4	EO çalışmalarının değerlendirilmesi	127
6.2.3	EK ve EO çalışmalarının karşılaştırılması	128
6.3	Sürekli sistemde elektrokimyasal arıtma çalışmaları	129
6.3.1	Sürekli sistemde EK uygulamaları	129

6.3.2	Sürekli sistemde EO uygulamaları	135
6.3.3	Sürekli sistemde elektrokimyasal arıtma sonuçları ve değerlendirme	140
6.4	EK arıtma yönteminde NH ₃ giderimi	141
6.5	EAS'ların İleri Arıtma Yöntemleri ile arıtılmasında oluşan arıtma çamuru özellikleri	143
6.6	İleri arıtma yöntemlerinin EAS üzerindeki dezenfektan etkisi.....	145
7.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	146
KAYNAKLAR.....		151
EKLER		158
Ek 1 SKKY ilgili tablolar		158
ÖZGEÇMİŞ.....		159

SİMGE LİSTESİ

A	Amper
A/cm ²	Akım yoğunluğu
e	Eşdeğer ağırlık
e ⁻	Elektron
E°	Standart elektrot potansiyeli (25 °C’de)
[Fe(II)]	Demir(II) iyonu konsantrasyonu (mol/l)
g	Gram
I	Akım şiddeti
k	Reaksiyon hız sabiti
kg	Kilogram
kW-saat	Kilowat-saat
l	Litre
M	Molarite
M ⁺	Metal iyonu
mg	Miligram
ml	Mililitre
mV	Milivolt
µm	Mikrometre
N	Normalite
NTU	Bulanıklık birimi
•OH	Hidroksil radikali
P _{O2}	Oksijen gazı kısmi basıncı (atm.)
rpm	Devir/dakika
t	Zaman (sn.)
V	Volt
W	Watt

KISALTMA LİSTESİ

AKM	Askıda Katı Madde
AOPs	İleri Oksidasyon Prosesleri
BDD	Elmas kaplı bor
BOİ ₅	5 günlük Biyolojik Oksijen İhtiyacı
BOİ _{5g}	BOİ ₅ giderimi
EAS	Evsel Atıksu
EDTA	Etilen-diamin-tetra-asetikasit
EF	Elektro-Fenton
EK	Elektrokoagülasyon
EMS	En muhtemel sayı
EO	Elektrooksidasyon
İSKİ	İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
KOİ _g	KOİ giderimi
OEK	Oksidant Etkinlik Katsayısı
ORP	Yükseltgenme – İndirgenme Potansiyeli
OTS	Oksidant Tükenme Süresi
SKKY	Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği
TKN	Toplam Kijeldhal Azotu
TOK	Toplam Organik Karbon
TP	Toplam Fosfor
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
UV	Ultraviyole
VSS	Uçucu Askıda Katı Madde
YTÜ	Yıldız Teknik Üniversitesi

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Yıllara göre İstanbul iline verilen su miktarları (iski.gov.tr)..... 4
Şekil 2.2	Yenikapı tesisi atıksuyunda kullanılan kimyasallara göre KOİ çıkış konsantrasyonu ve giderme verimleri (Debik, 1999). 23
Şekil 3.1	Sulu ortamdan oksijenin indirgenmesi sonucu oluşan oksidant türleri ve 25 °C deki standart oluşum potansiyelleri (Sawyer ve Nanni, 1981). 29
Şekil 3.2	Kimyasal reaksiyonlar için potansiyel enerji profili..... 32
Şekil 3.3	Seçilecek Oksidasyon Yöntemi– KOİ ilişkisi (Andreozzi vd., 1999)..... 33
Şekil 4.1	Fe formları için Pourbaix diyagramı (www.wellesley.edu). 35
Şekil 5.1	Elektroliz hücresi 45
Şekil 6.1	pH'nın oksidant bozunma hızına etkisi 65
Şekil 6.2	pH optimizasyonunda elde edilen kirlilik konsantrasyonları 65
Şekil 6.3	pH optimizasyonunda elde edilen kirlilik giderim verimleri..... 66
Şekil 6.4	Fe ⁺² konsantrasyonunun oksidant tükenme hızına etkisi..... 68
Şekil 6.5	Fe ⁺² optimizasyonunda elde edilen kirlilik konsantrasyonları 68
Şekil 6.6	Fe ⁺² optimizasyonunda elde edilen kirlilik giderim verimleri..... 69
Şekil 6.7	H ₂ O ₂ konsantrasyonunun oksidant tüketim hızı ilişkisi 71
Şekil 6.8	H ₂ O ₂ optimizasyonunda elde edilen kirlilik konsantrasyonları 71
Şekil 6.9	H ₂ O ₂ optimizasyonunda elde edilen kirlilik giderim verimleri 72
Şekil 6.10	167 mg H ₂ O ₂ /l çalışmaları sonrasında kirlilik konsantrasyonları 75
Şekil 6.11	167 mg H ₂ O ₂ /l çalışmaları sonrası kirlilik giderim verimleri..... 76
Şekil 6.12	Fe ⁺² konsantrasyonunun oksidasyon potansiyeline etkisi 77
Şekil 6.13	420 mg H ₂ O ₂ /l çalışmaları sonrasında kirlilik konsantrasyonları..... 78
Şekil 6.14	420 mg H ₂ O ₂ /l çalışmaları sonrası kirlilik giderim verimleri..... 78
Şekil 6.15	Fe ⁺² konsantrasyonunun oksidasyon potansiyeline etkisi 80
Şekil 6.16	830 mg H ₂ O ₂ /l çalışmaları bakiyesinde kirlilik konsantrasyonları 81
Şekil 6.17	830 mg H ₂ O ₂ /l çalışmaları sonrası kirlilik giderim verimleri..... 81
Şekil 6.18	Fenton uygulamasında KOİ ve KOİ giderim değerleri 82
Şekil 6.19	Elektrokimyasal deney düzeneği 84
Şekil 6.20	zaman-pH/ORP değişimi 86
Şekil 6.21	KOİ giderim performansları 87
Şekil 6.22	EK prosesinde enerji ve Fe-elektrot tüketimleri 88
Şekil 6.23	5,4 W çalışması için zaman-pH/ORP değişimleri 90
Şekil 6.24	5,4 W çalışması için KOİ giderim performansları..... 90
Şekil 6.25	5,4 W çalışması için enerji ve Fe-elektrot tüketimleri..... 91
Şekil 6.26	2,5 W çalışması için zaman-pH değişimi 92
Şekil 6.27	2,5 W çalışması için KOİ ve giderim değerleri 93
Şekil 6.28	2,5 W çalışması için enerji ve Fe-elektrot tüketim verileri 94
Şekil 6.29	0,6 W çalışması için zaman-pH ilişkisi 95
Şekil 6.30	0,6 W çalışması için KOİ ve giderim sonuçları..... 95
Şekil 6.31	0,6 W çalışması için enerji ve Fe-elektrot tüketim verileri 96
Şekil 6.32	pH:3,5 çalışması için zaman-pH/ORP 97
Şekil 6.33	pH:3,5 çalışması için KOİ ve giderim verileri..... 98
Şekil 6.34	pH:3,5 çalışması için enerji ve elektrot tüketim verileri..... 99
Şekil 6.35	% 0 deniz suyu çalışması için zaman-pH ilişkisi 101
Şekil 6.36	% 0 deniz suyu çalışması için kirlletici giderim verileri 101
Şekil 6.37	% 0 deniz suyu çalışması için enerji ve elektrot tüketim verileri 102
Şekil 6.38	% 3.4 deniz suyu ile yapılan çalışmada zaman-pH/ORP değişimi..... 103

Şekil 6.39	% 3.4 deniz suyu ile yapılan çalışmada kirletici giderim verileri.....	104
Şekil 6.40	% 3.4 deniz suyu ile yapılan çalışmada enerjive elektrot tüketimi.....	105
Şekil 6.41	% 7.4 deniz suyu ile yapılan çalışmada zaman-pH ilişkisi.....	106
Şekil 6.42	% 7.4 deniz suyu ile yapılan çalışmada kirletici ve giderim değerleri	106
Şekil 6.43	% 7.4 deniz suyu ile yapılan çalışmada enerji ve elektrot tüketimleri	107
Şekil 6.44	zaman-pH/ORP değişimi	110
Şekil 6.45	EO yönteminde H ₂ O ₂ tüketim hızı.....	111
Şekil 6.46	KOİ giderim performansları	112
Şekil 6.47	EO prosesinde enerji ve Fe-elektrot tüketimleri.....	113
Şekil 6.48	Oksidant tüketim hızı.....	115
Şekil 6.49	335 mg/l H ₂ O ₂ dozlu EO çalışmasında zaman - pH/ORP ilişkisi	115
Şekil 6.50	335 mg/l H ₂ O ₂ dozlu EO çalışmasında elde edilen sonuçlar.....	116
Şekil 6.51	335 mg/l H ₂ O ₂ dozlu EO çalışmasında tüketim ve giderim göstergeleri	117
Şekil 6.52	Oksidant tüketim hızı.....	118
Şekil 6.53	835 mg/l H ₂ O ₂ dozlu EO çalışmasında zaman - pH/ORP ilişkisi	119
Şekil 6.54	835 mg/l H ₂ O ₂ dozlu EO çalışmasından elde edilen sonuçlar.....	119
Şekil 6.55	835 mg/l H ₂ O ₂ dozlu EO çalışmasında tüketim ve giderim göstergeleri	120
Şekil 6.56	Oksidant tüketim hızı.....	121
Şekil 6.57	zaman - pH/ORP ilişkisi	122
Şekil 6.58	500 mg/l H ₂ O ₂ dozunda EO çalışması sonrası kirletici giderim performansları	122
Şekil 6.59	500 mg/l H ₂ O ₂ dozunda EO çalışmasında tüketim ve giderim göstergeleri.....	123
Şekil 6.60	EF prosesinde oksidant tüketim hızı.....	124
Şekil 6.61	EF çalışmasında zaman - pH/ORP ilişkisi.....	125
Şekil 6.62	EF çalışması KOİ giderim performansları.....	125
Şekil 6.63	EF çalışması enerji ve elektrot tüketimleri	126
Şekil 6.64	4.35 W EK çalışması için kirlilik giderim performansları	130
Şekil 6.65	4.35 W EK çalışmasında harcanan enerji ve elektrot miktarları	131
Şekil 6.66	14 W EK çalışması için kirlilik giderim performansları	132
Şekil 6.67	14 W EK çalışmasında enerji ve elektrot tüketim miktarları	133
Şekil 6.68	1.6 W EK çalışması için kirlilik giderim performansları	134
Şekil 6.69	1.6 W EK çalışmasında enerji ve elektrot tüketim miktarları	135
Şekil 6.70	0.75 W EO çalışmasında oksidant tüketim hızı.....	136
Şekil 6.71	0.75 W EO çalışmasında KOİ giderim performansları	136
Şekil 6.72	0.75 W EO çalışması enerji ve elektrot tüketimleri.....	137
Şekil 6.73	2.5 W EO çalışmasında oksidant tüketim hızı.....	138
Şekil 6.74	2.5 W EO çalışmasında KOİ giderim performansları	138
Şekil 6.75	2.5 W EF çalışmalarının enerji ve elektrot tüketimleri.....	139
Şekil 6.76	EK ile NH ₃ giderim sürecinde pH değerleri	142
Şekil 6.77	EK arıtma yönteminde NH ₃ giderim performansları.....	143
Şekil 6.78	EK ile NH ₃ gideriminde enerji ve elektrot tüketim göstergeleri	143
Şekil 6.79	Elektrokimyasal çalışmalarda oluşan çamur miktarı ve özellikleri.....	144

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1	2004 yılında İSKİ Ön arıtma Tesislerinden Marmara denizine deşarj edilen atıksu miktarları yükü 3
Çizelge 2.2	Evsel atıksuyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik bileşenleri (Metcalf , 2003) 5
Çizelge 2.3	Evsel atıksuların karakterizasyonu (Metcalf , 2003) 8
Çizelge 2.4	Evsel atıksulardaki organik madde kompozisyonu (Odegaard, 1989) 9
Çizelge 2.5	Evsel atıksulardaki kirleticilerin partikül boyutuna göre dağılımı (Odegaard, 1989) 9
Çizelge 2.6	Evsel atıksularda askıda katı maddeye tutunmuş ağır metal oranları (Odegaard, 1989) 10
Çizelge 2.7	Arıtma Proseslerine göre çeşitli kirlilik parametrelerinin giderim verimliliği (iski.gov.tr)..... 16
Çizelge 2.8	İSKİ Üsküdar Ön Arıtma Tesis aylara göre ortalama veriler (İSKİ Gn. Md.)19
Çizelge 2.9	Yenikapı EAS Ön Arıtma Tesis Atıksu Karakteristiği (Debik, 1999). 21
Çizelge 2.10	Yenikapı Tesis Atıksuyunda Alum ($Al_2(SO_4)_3$) çalışması sonuçları (Debik, 1999). 22
Çizelge 2.11	Yenikapı Tesis Atıksuyunda $FeCl_3$ çalışması sonuçları (Debik, 1999). 22
Çizelge 2.12	Yenikapı Tesis Atıksuyunda $Ca(OH)_2$ çalışması sonuçları (Debik, 1999). 23
Çizelge 2.13	Atıksu arıtımında yaklaşık ilk yatırım maliyetleri (Arceivala, 2002)..... 24
Çizelge 2.14	Atıksu arıtımında arazi ve enerji ihtiyaçları (Arceivala, 2002) 25
Çizelge 2.15	İleri evsel atıksu arıtma sistemi işletme giderleri (www.osbuk.org) 25
Çizelge 2.16	Kore'deki evsel atıksu arıtma sistemlerini işletme giderleri 26
Çizelge 2.17	İstanbul'daki bazı evsel atıksu arıtma tesislerinde birim atıksu için enerji tüketimi ve maliyetleri (İSKİ Gn. Md.) 26
Çizelge 3.1	Atıksu arıtımında kullanılan kimyasalların redoks potansiyelleri 31
Çizelge 3.2	İleri Oksidasyon katalizörleri ve etkili oldukları oksidantlar (Tang, 2003)..... 34
Çizelge 4.1	Bazı oksidant maddelerin oksidasyon gücü (Rodrigez, 2003)..... 37
Çizelge 4.2	Fenton reaksiyonunun ileri oksidasyon yöntemleri ile maliyet kıyaslaması (Azbar, 2004) 43
Çizelge 6.1	Fenton Çalışmasında kullanılan Atıksu Karakteristiği 63
Çizelge 6.2	pH'nın oksidant tüketim hızına olan etkisi 64
Çizelge 6.3	pH optimizasyonunda kirletici konsantrasyonları ve giderim verimleri..... 64
Çizelge 6.4	Fe^{+2} dozunun oksidant tüketim hızına olan etkisi..... 67
Çizelge 6.5	Fe^{+2} optimizasyonunda elde edilen kirletici konsantrasyonları ve giderim verimleri..... 67
Çizelge 6.6	H_2O_2 dozunun oksidant tüketim hızına olan etkisi..... 70
Çizelge 6.7	H_2O_2 optimizasyonunda elde edilen kirletici konsantrasyonları ve giderim verimleri..... 70
Çizelge 6.8	İSKİ-Üsküdar Ön Arıtma Tesis EAS Karakterizasyonu 73
Çizelge 6.9	167 mg/l H_2O_2 kullanılması ile elde edilen kirletici konsantrasyonları..... 74
Çizelge 6.10	420 mg/l H_2O_2 kullanılması ile elde edilen kirletici konsantrasyonları..... 77
Çizelge 6.11	830 mg/l H_2O_2 kullanılması ile elde edilen kirletici konsantrasyonları..... 79
Çizelge 6.12	Üsküdar EAS Karakteristikleri 85
Çizelge 6.13	EK çalışma sonuçları 86
Çizelge 6.14	EK çalışmaları enerji ve Fe-elektrot tüketimleri..... 87
Çizelge 6.15	Yenikapı EAS Karakteristikleri 89
Çizelge 6.16	5,4 W ile yapılan EK çalışması sonuçları 89
Çizelge 6.17	5,4 W çalışması için enerji ve Fe-elektrot tüketimleri..... 91

Çizelge 6.18	2,5 W ile yapılan EK çalışması sonuçları	92
Çizelge 6.19	2,5 W çalışması için enerji ve Fe-elektrot tüketim verileri.....	93
Çizelge 6.20	0,6 W ile yapılan EK çalışma sonuçları.....	94
Çizelge 6.21	0.6 W çalışması için enerji ve Fe-elektrot tüketim sonuçları.....	96
Çizelge 6.22	pH:3,5 de yapılan EK çalışma sonuçları.....	97
Çizelge 6.23	pH:3,5 çalışması için enerji ve elektrot tüketimleri	98
Çizelge 6.24	% 0 deniz suyu ile yapılan EK çalışma sonuçları	100
Çizelge 6.25	% 0 deniz suyu çalışması için enerji ve elektrot tüketim miktarları.....	102
Çizelge 6.26	% 3.4 deniz suyu ile yapılan EK çalışması sonuçları	103
Çizelge 6.27	% 3.4 deniz suyu ile yapılan çalışmada enerji ve elektrot tüketim verileri	104
Çizelge 6.28	% 7.4 deniz suyu ile yapılan EK çalışma sonuçları	105
Çizelge 6.29	% 7.4 deniz suyu ile yapılan çalışmada enerji ve elektrot tüketimleri.....	107
Çizelge 6.30	EK çalışmaların ayrıntılı sonuçları	109
Çizelge 6.31	EO çalışması sonuçları.....	110
Çizelge 6.32	EO çalışmaları enerji ve Fe-elektrot tüketimleri.....	112
Çizelge 6.33	335 mg/l H ₂ O ₂ dozunda EO çalışması sonuçları	114
Çizelge 6.34	335 mg/l H ₂ O ₂ dozlu EO çalışmasında enerji ve kimyasal sarfı	116
Çizelge 6.35	835 mg/l H ₂ O ₂ dozunda EO çalışması sonuçları	118
Çizelge 6.36	835 mg/l H ₂ O ₂ dozlu EO çalışmasında enerji ve kimyasal tüketimleri	120
Çizelge 6.37	500 mg/l H ₂ O ₂ dozunda EO çalışması sonuçları	121
Çizelge 6.38	500 mg/l H ₂ O ₂ dozunda EO çalışması enerji ve kimyasal tüketimleri	123
Çizelge 6.39	EF çalışması sonuçları	124
Çizelge 6.40	EF çalışması enerji ve kimyasal tüketimleri	126
Çizelge 6.41	EO çalışmalarının ayrıntılı sonuçları	128
Çizelge 6.42	4.35 W ile sürekli sistemde EK çalışması sonuçları	129
Çizelge 6.43	4.35 W EK çalışması için enerji ve elektrot tüketimleri.....	130
Çizelge 6.44	14 W ile yapılan EK çalışma sonuçları.....	131
Çizelge 6.45	14 W EK çalışması için enerji ve elektrot tüketim değerleri	132
Çizelge 6.46	1.6 W ile yapılan EK çalışma sonuçları.....	133
Çizelge 6.47	1.6 W EK çalışması enerji ve elektrot tüketim değerleri	134
Çizelge 6.48	0.75 W EO çalışması sonuçları.....	135
Çizelge 6.49	0.75 W EO çalışmasında enerji ve elektrot tüketim sonuçları.....	137
Çizelge 6.50	2.5 W EO çalışması sonuçları.....	138
Çizelge 6.51	2.5 W EO çalışmasında enerji ve elektrot tüketim sonuçları.....	139
Çizelge 6.52	Evsel atıksulardan EK yöntemi ile NH ₃ bertarafı verileri	142
Çizelge 6.53	EAS Askıda Katı Madde karakteristiği.....	144
Çizelge 6.54	EAS – Fenton sonrası arıtma çamuru özellikleri	144
Çizelge 6.55	İleri arıtma sonrası mikrobiyolojik analiz sonuçları	145
Çizelge 6.56	Fenton ve Koagülasyon-Flokülasyon mekanizmaları ile EAS dezenfeksiyonu (Moreno, 2003).....	145

ÖNSÖZ

Sanayi devrimi sonrasında yaşanan endüstrileşme ve üretim sürecine bağlı olarak artan kent nüfusu, alt yapı yatırımlarının paralel hızda yürütülememesi sonucunda sağlıklı ve kirlenmiş çevre koşullarının oluşmasına yol açmıştır. Bacalar soluduğumuz havayı kirletirken, ürettiğimiz çöpler vasıtasıyla toprak ile yeraltı suyu ve kullandığımız su ile de alıcı ortam olarak nitelediğimiz akarsular, göller ve denizler sorumsuzca kirletilmiştir.

İnsanoğlu soyunun ve tüm canlı türlerinin varlığını tehdit eder boyutlara ulaşan yeni dünya şartları karşısında çareler üretmeye, hızla ve acımasızca kirlettiğini hızlı ve etkili bir şekilde temizlemenin yöntemlerini araştırmaya koyulmuştur.

Bu amaca yönelik olarak, hava, su ve toprak kirliliğini önleme ve bertaraf teknolojileri geliştirilmiştir. Gelişmiş ülkeler bu alanda başı çekerken, geri kalmış ve gelişmekte olan ülkeler yaşadıkları ekonomik yetersizlikten dolayı yatırıma yönelememektedirler.

Su kaynaklarının kirlenmesi, yukarıda bahsettiğimiz ve yüzyüze bulunduğumuz kirlilik problemlerinin başlıcalarındandır. Alıcı ortam olarak nitelendirilen, nehirler, göller ve denizler, insanların suyu temel ihtiyaçlarına yönelik olarak kullanmaları sonrasında oluşan evsel atıksularla sürekli olarak kirletilmektedir.

Evsel atıksuların arıtılmasında yaygın olarak kullanılan arıtma yöntemi, biyolojik arıtma yöntemleridir. Bu konvansiyonel yöntemler yüksek verimliliklerinin yanında, gerek yatırım ve gerekse işletme açısından yüksek maliyet de gerektirmektedirler. Kimyasal arıtma metotları yaygın olarak ön arıtma maksatlı kullanılmış ve kimyasal madde sarfı ve ekonomik olmayışları nedeni ile pek tercih edilmemişlerdir. Son yıllarda bilim dünyasının üzerinde durduğu ve araştırmalarını hızlandırdığı ileri arıtma teknikleri, hız ve verimlilik açısından gösterdikleri üstün performanslarla ve ekonomik olmalarıyla arıtma teknolojileri içerisinde tercih edilebilir pozisyonlara gelmişler ve her geçen gün daha da gelişmektedirler.

Bu tez araştırması kapsamında, evsel atıksu gibi yüksek debili atıksuların hızlı, verimli ve ekonomik olarak, ileri oksidasyon proseslerinden olan Fenton prosesi ve elektrokimyasal arıtma teknikleri ile arıtılabilirliği araştırılmış ve proses şartları belirlenmiştir.

Bu tezin deneysel çalışmaları, Y.T.Ü. Çevre Mühendisliği Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Araştırma ve çalışmalarımın her aşamasında gösterdiği destek, sağladığı imkanlar ve yaptığı yönlendirmelerden dolayı tez danışmanım ve değerli hocam Sayın Prof. Dr. M. Talha GÖNÜLLÜ'ye şükranlarımı sunarım.

Fikirleri ile katkıda bulunan tez izleme jürisi üyeleri hocalarım, Sayın Prof. Dr. Ahmet DEMİR, Sayın Prof. Dr. İsmail TORÖZ'e ve tez savunması sırasında yapmış oldukları önemli katkıları dolayısıyla hocalarım Sayın Prof. Dr. Ferruh ERTÜRK ve Sayın Prof. Dr. Mehmet KARPUZCU'ya ayrıca teşekkür ederim.

Özellikle, çalışmalarım boyunca maddi ve manevi desteklerini her an yanımda hissettiğim sevgili eşime ve göz nurum çocuklarıma ziyadesi ile müteşekkirim.

Ocak 2007

Yük. Müh. Uğur KURT

ÖZET

Bu tez çalışması kapsamında, evsel atıksuların(EAS) Fenton, elektrokoagülasyon(EK), elektrooksidasyon(EO) ve elektrofenton(EF) gibi ileri arıtma yöntemleri ile arıtılabilirlik performansları araştırılmıştır.

EAS numuneleri İSKİ – Üsküdar ve Yenikapı EAS ön arıtma tesislerinden temin edilmiştir.

Fenton prosesinde en uygun işletme şartlarını sağlayacak KOİg/ H₂O₂/ Fe(II) oranları ile Oksidant Etkinlik Katsayısı (OEK) belirlenmiştir. Kesikli ve sürekli sistemlerde gerçekleştirilen elektrokimyasal arıtma yöntemlerinde ise, elektriksel gücün, iletkenliğin, akım şiddetinin, akım yoğunluğunun, oksidant olarak H₂O₂ dozunun ve pH'nın arıtma performansına olan etkileri ortaya konulmuştur.

KOİ: 770 mg/l ve KOİ: 450 mg/l olan EAS numuneleri üzerinde gerçekleştirilen Fenton prosesinde optimum verimlere 45. ve 15. dakikalarda ulaşılmıştır. KOİg/ H₂O₂/ Fe(II) oranları sırasıyla, 2.2/1.7/1 ve 7/3.5/1 olurken, OEK: 2.8 ve 4.4 olarak belirlenmiştir. AKM ve Bulanıklık %99'un üzerinde giderilmiştir. Çamur birikimi %8.5-%3.5 oranlarında oluşmuştur.

EK yöntemi ile KOİ: 380 mg/l olan EAS örneği 15 dakikalık sürede, $2,7 \cdot 10^{-3}$ A/cm² akım yoğunluğu ile 0.38 kW-saat/m³-atıksu enerji ve 0.08 kg Fe/ m³-atıksu elektrot tüketilerek deşarj limitleri sağlanabilmektedir.

Bu tip EAS örneğinin EO ile arıtılması 2-3 dakikada mümkün olabilirken, OEK: 4.6, KOİg/ H₂O₂/Fe: 10/5/1 şeklinde olmuştur. Enerji tüketimi de 0.4 kW-saat/m³-atıksu seviyesinde kalmıştır. AKM'nin ise tamamına yakını giderilmiştir. EO yönteminde çamur birikimi, EK yöntemindeki çamur birikiminin yarısı kadar daha az olmuştur.

KOİ: 610 mg/l olan EAS örneği için ise deşarj limitleri ancak EO yöntemi kullanılarak sağlanabilmektedir. OEK: 1.3, KOİg/ H₂O₂/Fe: 0.8/1.2/1 olarak gerçekleşmiştir.

Deneysel çalışmalar sonucunda EAS'ların, EK yöntemi ile küçük boyutlu arıtma tesisi kullanılarak deşarj limitlerini sağlar kalitede arıtılabileceği, buna ilave olarak EO yöntemi kullanımıyla çamur birikiminin yarı yarıya azaltılabileceği, Fenton ve EF yöntemleriyle de organik kirlilik yükü ve bakteriyolojik açıdan yeniden kullanılmaya uygun atıksu arıtımı yapılabileceği gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Evsel atıksu, Fenton prosesi, elektrokoagülasyon, elektrooksidasyon elektrofenton.

ABSTRACT

In this thesis study, the treatability performance of domestic wastewater (DWW) was investigated by using advanced treatment methods such as Fenton, electrocoagulation(EC), electrooxidation(EO) and Electro-Fenton(EF).

The samples were supplied from Uskudar and Yenikapi DWW pretreatment plants of Istanbul Water and Sewage Administration.

COD/H₂O₂/Fe(II) and Oxidant Activity Coefficient (OAC) as operational conditions was determined in Fenton process. For the treatment performance of the electrochemical methods on continuous and batch systems; effects of electrical power, conductivity, current intensity, current density, dose of H₂O₂ and pH were determined.

The optimum efficiencies were obtained at 45th and 15th minutes for the Fenton process applied on DWW samples having COD values of 770 mg/l and 450 mg/l, respectively. While the ratio of COD/H₂O₂/Fe(II) were 2.2/1.7/1 and 7/3.3/1 for the samples, OAC values were measured 2.8 and 4.4, respectively. 99% removal was achieved for Suspended solids(SS) and turbidity. The sludge accumulation was found as 8.5% and 3.5%, respectively.

With the EC methods, discharge limits were achieved for the DWW samples having COD value of 380 mg/l at 15 min. Optimum experimental conditions were determined as $2.7 \cdot 10^{-3}$ A/cm² current intensity, 0.38 kW-h/m³-DWW energy and 0.08 kg Fe/ m³-DWW electrode consumptions.

While the experimental time was 2 or 3 min. in EO system for this kind of samples, the OAC and COD/H₂O₂/Fe(II) values were found as 4.6 and 10/5/1, respectively. The energy consumption was maintained at 0.4 kW-h/m³-DWW. The entire SS was removed. The sludge accumulation in EO was less than 50% of that obtained in EC.

The discharge limits for the samples having COD value of 610 mg/l were obtained only by using EO. During the experimental analysis, OAC and COD/H₂O₂/Fe(II) values were determined as 1.3 and 0.8/1.2/1, respectively.

At the end of the experimental studies, it was found that, the EC method is sufficient to get attain the discharge limits with the small sized treatment plant. In addition to this, sludge quantity can be reduced by half in the EO method, and reuse of the treated wastewater according to results of organic and bacteriological parameters can be considered after the Fenton and EF treatment techniques.

Keywords: Domestic Wastewater, Fenton process, electrocoagulation, electrooxidation, Electro-Fenton.

1. GİRİŞ

Endüstrileşme ve üretim hızına bağlı olarak artan kent nüfusu, alt yapı yatırımlarının paralel hızda yürütülememesi sonucunda sağlıksız ve kirlenmiş çevre koşullarının oluşmasına yol açmıştır. Bacalar soluduğumuz havayı kirletirken, ürettiğimiz çöpler vasıtasıyla toprak ile yer altı suyu ve kullandığımız su ile de alıcı ortam olarak nitelediğimiz akarsular, göller ve denizler sorumsuzca kirletilmiştir. Bu kirletme sürecinde endüstrileşmiş ülkelerin payı oldukça fazladır. Günümüz dünyasında, endüstrileşmiş ülkeler %23'lük nüfus oranları ile kaynakların %78'lik kısmını kullanmakta ve oluşan atıkların %82 gibi ağırlıklı kısmını üretmektedir (Blanco ve Malato, 1996). Endüstrileşmiş ülkelerin bu konudaki kontrolsüzlüğü canlılar için temel yaşam kaynaklarını kirletmekte ve böylece global ölçekte bütün dünyayı kirletilmiş kaynakları kullanma gibi, canlı sağlığı ve türlerin varlığını tehdit eden büyük bir sorun ile yüz yüze bırakmaktadır.

Türkiye, su kaynakları açısından dünyanın diğer ülkeleri ile kıyaslandığında su kıtlığı çeken ülkeler arasında yer almamaktadır. Ancak, mevcut su potansiyelimizin israfa kaçmadan değerlendirilmesi, kullandığımız ve kirletilmiş atıksuların içersindeki kirlilik parametrelerinin çevre açısından risk oluşturmayacak kriterlere dönüştürülmesi uygar bir medeniyet anlayışının aktörleri ve uygulayıcıları olarak temel misyonumuzu oluşturmalıdır.

Kentlerin sosyal ve ekonomik kalkınmasında belirleyiciliği bulunan kanalizasyon alt yapısı ve atıksu arıtma sistemleri sürdürülebilir kalkınmanın vazgeçilmez şartı olan çevrenin korunması prensibine doğrudan hizmet etmektedirler. Ülkemizde kentleşme ile birlikte başlayan alt yapı yatırımları, mevcut kentleşmenin gerisinde kalmıştır. 2004 yılı itibarı ile belediye nüfusun yüzde 86'sına kanalizasyon şebekesi hizmeti ulaştırılmıştır. Toplam 3225 belideyeden ancak 322 tanesinin arıtma tesisi bulunmaktadır. Belediye nüfusunun yüzde 64'üne ise atıksu arıtma tesisi hizmeti henüz götürülememiştir(tuik.gov.tr). Bu durum, balık üretiminin azalması, oluşan katı maddeler sonucu ulaşım, elektrik üretimi, sulama ve dinlenme aktivitelerinin olumsuz etkilenmesi, turizm gelirlerinin azalması, kirlenme sonucu arazi değerinin azalması, sağlık giderlerinin artması gibi ekonomik kayıpları ve yerleşim birimlerinin farklılığına göre farklı yaşam standartlarının oluşması gibi sosyal kayıpları beraberinde getirmektedir.

Günümüzden yüzyıl öncesine gittiğimizde su kaynaklarındaki kirlenmenin ölçüsü yalnızca renk ve bulanıklık olarak görülürken, günümüze kadar olan süreçte kirletici türleri giderek ayrıntıya giren spesifik madde adları ve sınıflandırmalarla (fiziksel, kimyasal, biyolojik ve

radioaktif gibi) ifade edilir olmuştur.

Gelişmiş ülkeler bulunduğumuz yüzyıl içerisinde fekal, endüstriyel, nütrient kaynaklı kirlilik sorunlarını çözümlerken günümüzde sanayileşmenin yol açtığı mikro kirleticilerin bertarafı ile uğraşmaktadır. Gelişmekte olan ülkeler ise henüz evsel ve endüstriyel kaynaklı makro kirletici gradyanını azalma eğilimine dönüştürememişlerdir(Rodriguez , 2003).

Ülkemizin ekonomik ve sosyal şartları göz önünde bulundurularak, Avrupa Birliği'ne giriş arefesinde ve uyum sürecinde sağlıklı bir çevre temini için ekonomik, hızlı ve dönüşümü yüksek, uygulanabilir atıksu arıtma sistemlerine duyulan ihtiyaç, hızla gelişen dünyaya entegre olma açısından bir zorunluluk olarak giderek daha fazla hissedilmektedir.

Evsel atıksuların arıtılmasında geleneksel olarak biyolojik arıtma yöntemleri kullanılmaktadır. Biyolojik arıtma yöntemleri içinde ekseriyetle aerobik (aktif çamur) yöntemi tercih edilmektedir. Bu arıtma yöntemi, 8-12 saatlik hidrolik bekleme süreleri ile yüksek yatırım maliyetleri gerektirir. Bu tez çalışmasında ise, evsel kaynaklı atıksuların hızlı ve ekonomik arıtılabilirliğinin, ileri oksidasyon yöntemlerinden olan ve hidroksil radikali ($\bullet\text{OH}$) oluşumunu esas alan, Fenton, Elektrokoagülasyon, Elektrooksidasyon ve Elektro-Fenton prosesleri ile gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaca yönelik olarak, su kaynaklarının kirlenmesinde önemli bir yer tutan evsel atıksuların arıtılmasında zaman kazandırıcı, daha az miktarda ve daha kararlı çamur oluşturan alternatif yöntemler araştırılmıştır. Yapılacak deneysel araştırmalarla, Fenton, Elektrokoagülasyon ve Elektrooksidasyon ve Elektroko-Fenton gibi ileri arıtma uygulamalarında gerekli işletme şartları belirlenmiştir.

2. EVSEL ATIKSULARIN OLUŞUMU VE YÖNETİMİ

2.1 Evsel Atıksu oluşumu ve genel durum

Su canlı organizmaların işlevselliğini devam ettirebilmeleri için ihtiyaç duydukları olmazsa olmaz bir hayat kaynağıdır. Bir insan günde ortalama 2,5 litre su içer ve yaklaşık 200 litre suyu diğer ihtiyaçlarına kullanır. Temiz su kaynaklarından temin edilen su, insani-sıhhi ihtiyaçlar için kullanıldıktan sonra *evsel atıksu* (EAS) olarak tahliye edilmektedir.

Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) verilerine göre 2004 yılında ülkemizde oluşan toplam atıksu miktarı 2879 milyon m³'tür. 2010 yılında 4585 milyon metreküp, 2025 yılında 9756 milyon metreküp olacağı tahmin edilmektedir. Oluşan atıksuyun yüzde 36'sı Marmara Bölgesi, yüzde 16'sı İç Anadolu Bölgesi, yüzde 14'ü Ege Bölgesinde, yüzde 12'si Akdeniz Bölgesinde, yüzde 8'i Güneydoğu Anadolu Bölgesinde, yüzde 9'u Karadeniz Bölgesinde ve yüzde 5'i Doğu Anadolu Bölgesinde bulunan belediyelerden kaynaklanmaktadır (tuik.gov.tr).

Bir örnek teşkil etmesi açısından, İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi (İSKİ) 2004 yılı verileri baz alınarak İstanbul'daki mevcut evsel atıksu ön arıtma tesislerinden Marmara havzasına evsel kaynaklı kirletici taşınımı hesaplamaları yapılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 2.1 de gösterilmiştir.

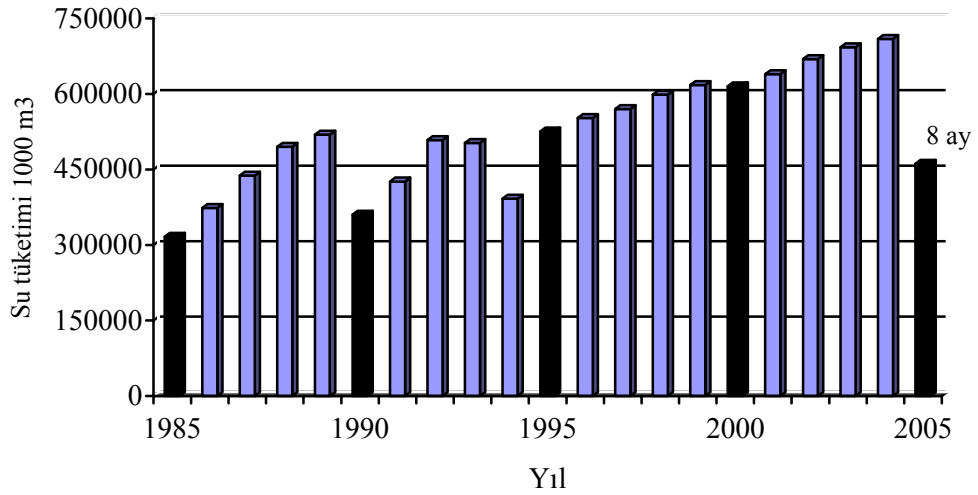
Çizelge 2.1 2004 yılında İSKİ Ön arıtma Tesislerinden Marmara denizine deşarj edilen atıksu miktarları yükü

	Atıksu Ön Arıtma Tesisleri							
	Yenikapı	Baltalimanı	Üsküdar	B.Çekmece	Kadıköy	K.Çekmece	Küçüksu	Toplam
Atıksu, 10 ³ m ³ /gün*	500	100	30	30	350	100	100	1210
KOI, 10 ³ kg/gün**	206	42	12	12	144	42	42	500
BOİ ₅ , 10 ³ kg/gün**	128	26	8	8	90	26	26	312
AKM, 10 ³ kg/gün**	103	21	6	6	72	21	21	250
Top. N, 10 ³ kg/gün**	26	5	1.5	1.5	19	5	5	63
Top. P, 10 ³ kg/gün**	5	1	0.3	0.3	3.4	1	1	12

*: 2004 yılı İSKİ verileri (iski.gov.tr) **:KOİ:400 mg/l, BOİ₅: 250 mg/l, AKM:200 mg/l, Top. N: 50 mg/l ve Top. P: 10 mg/l ortalama değerleri için hesaplandı.

Çizelge 2.1, Marmara havzasının evsel kaynaklı kirliliklerin tehdidi altında olduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Yüksek BOİ ve nütrient değerlerinin neden olduğu, anaerobik ortamlar ve/veya ötrofikasyon alıcı ortamdaki ekosistemin ve dolayısıyla tüm çevrenin olumsuz yönde etkilenmesine yol açmıştır. Geçmiş yıllarda yaşanan Haliç tecrübeleri bunun açık delillerindendir.

İnsanoğlunun var olduğu ve su kullandığı her türlü alan evsel atıksu kaynaklarını oluşturmaktadır. Evsel atıksuyun kirlilik konsantrasyonunu etkileyen temel parametreler nüfus yoğunluğu ve kullanılan su miktarıdır. Şekil 2.1’ de son 20 yıl içerisinde İstanbul iline verilen su miktarları gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Yıllara göre İstanbul iline verilen su miktarları (iski.gov.tr)

İstanbul, yaklaşık 12 milyon insanın yaşadığı dünyanın en büyük metropollerindendir. Böylesine kalabalık ve yoğun bir kentte kişi başına günde 150-170 litre su kullanılmaktadır. Oluşan atıksular şehir kanalizasyon şebekesi ile toplanmakta ve biyolojik arıtma veya fiziksel ön arıtma sonrasında derin deniz deşarjları ile alıcı ortama verilmektedir.

Maalesef ülkemizde çoğu şehir ve yerleşim birimi su kaynaklarının korunması bakımından ve tesisleşme açısından İstanbul kadar şanslı değildir. Bir çokları yüksek yatırım ve işletme maliyeti gerektiren arıtma tesislerini bırakın, atıksuları toplamak için kanalizasyon altyapısına dahi sahip değildirler. Mevcut akarsular atıksu kanalları olarak kullanılmakta ve bağlı oldukları alıcı ortamları doğrudan kirletmektedirler. İl, İlçe veya Belde belediyelerinin sahip oldukları sınırlı bütçe, yüksek maliyet gerektiren arıtma tesislerinin inşasına olanak tanımamaktadır.

Bu sorunun biran önce aşılması ekonomikliği ve uygulanabilirliği olan arıtma sistemlerinin tesis edilmesi ile ancak mümkün olabilecektir.

2.2 Evsel Atıksuyun özellikleri

Evsel atıksuların özelliklerini belirleyen fiziksel, kimyasal ve biyolojik birçok bileşenleri mevcuttur. Çizelge 2.2 de evsel atıksu bileşenleri birlikte gösterilmiştir.

2.2.1 Fiziksel özellikleri

Evsel atıksulardaki temel fiziksel parametre katı maddelerdir. Katı maddeler, Askıda katı maddeler, çözünabilir katı maddeler, çökelebilen katı maddeler ve uçucu (550 °C de yanabilen) katı maddeler olarak tanımlanırlar. Katı maddeler kanalizasyona, evsel, ticari ve erezyon kaynaklı olarak karışmaktadırlar.

Renk ve koku evsel atıksularda belirgin olarak hissedilen parametrelerdir. Her ne kadar günümüzde artık bu parametreler temel kirlilik parametreleri olarak kabul edilmesede, kirlenmenin habercileri oldukları kesindir. Evsel atıksulardaki sarımsı gri ile koyu gri şeklinde dönüşüm gösteren renk skalası, atıksuda anaerobik faaliyetler sonucunda oluşan sülfür bileşiklerinin oluştuğunu gösterir ki kokusu da çürük yumurta kokusudur.

Sıcaklık parametresi ise birtakım mikrobiyal faaliyetlerin meydana gelmesinde tetikleyici rol oynamaktadır.

Çizelge 2.2 Evsel atıksuyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik bileşenleri (Metcalf , 2003)

FİZİKSEL ÖZELLİKLER	KİMYASAL BİLEŞENLER			BİYOLOJİK BİLEŞENLER
	ORGANİKLER	İNORGANİKLER	GAZLAR	
1. Renk	1. Karbonhidratlar	1. Alkalinite	1. Metan	1. Canlı hücreler
2. Koku	2. Yağ ve Gres	2. Klorürler	2. Oksijen	2. Bitkiler
3. Katı maddeler	3. Pestisitler	3. Ağır metaller	3. Hidrojen sülfür	3. Tek hücreliler
4. Sıcaklık	4. Fenoller	4. Azot		4. Virüsler
	5. Proteinler	5. pH		
	6. Yüzey aktif maddeler	6. Fosfor		
		7. Sülfür		
		8. Toksik bileşenler		

2.2.2 Kimyasal Bileşenler

Evsel atıksularda kimyasal bileşenleri sırasıyla organik, inorganik ve çözünmüş gaz halindeki maddeler olarak sınıflandırabiliriz.

- *Organik Bileşenler:* Evsel atıksudaki AKM nin % 70 lik kısmı ile filtrata geçen çözünmüş maddelerin % 40 lık kısmını organik maddeler oluşturmaktadır. Organik maddelerin dağılımı ise, % 40-60 Proteinler, % 25-50 Karbonhidratlar ve % 10 Yağ-gresler şeklindedir. Deterjanlar, pestisitler ve fenoller evsel atıksu kompozisyonundaki mevcut diğer organik bileşenleri oluşturmaktadır.
- *İnorganik Bileşenler:* Alkalinite, klorür, ağır metaller, azot, fosfor, sülfür, toksik bileşenler, pH tüm bu parametreler gerek evsel atıksuyun kendi bünyesinde veya deşarj olduğu alıcı ortamda gerekse arıtma proseslerinde biyokimyasal faaliyetlerin muhteviyatını belirlemede etkili olurlar. Azot ve fosfor parametreleri bakteriler için besin niteliğinde olup nitrüent olarak tanımlanmaktadırlar. Yüksek konsantrasyonlardaki N ve P alıcı ortamlarda ötrofikasyona neden olur. Ağır metaller ve diğer toksik maddeler ve yüksek konsantrasyonlu klorür organizma faaliyetlerinin inhibisyonuna yol açmaktadır. Alkalinite parametresi ise özellikle biyolojik arıtma proseslerinde biyokimyasal reaksiyonlar sonucunda oluşan asitlerin tamponlanmasında ve biyolojik aktivitenin devamlılığında önemli rol oynar.
- *Çözünmüş Gazlar:* Metan ve hidrojen sülfür havasız ortamda anaerobik mikrobiyal faaliyetler sonucunda oluşan gaz türleridir. Kapalı kanalizasyon sistemlerinde bu gazlar yüksek oranda mevcuttur. Sülfür, atıksuda SO_4^{2-} iyonunun anaerobik ortamda indirgenmesi sonucunda oluşur. pH nın düşük olduğu koşullarda sülfür, H_2S gazına dönüşerek hem toksisite oluşturur, hemde kanalizasyon boru sistemi üzerinde korozyona neden olur. Protein yapılarının hidrolizi sonrasında aminoasitler ve nihayet amonyak gazı oluşur. Amonyak gazıda karakteristik kokulu bir gazdır. Atıksulardaki pH değerinin düşük olması azotun NH_3 gazı yerine NH_4^+ yapısında kalmasını sağlamaktadır.

2.2.3 Biyolojik bileşenler

Canlı hücreler, bitkiler, tek hücreliler, virüsler evsel atıksularda biyolojik bileşenleri oluşturmaktadırlar. Tek hücreliler grubuna dahil olan bakteriler, protozoalar ve algler olumlu veya olumsuz çevre şartlarının oluşmasında önemli rol oynamaktadırlar.

Bakteriler arıtma proseslerinde kirlilik olarak tanımladığımız maddeleri yiyen ve bünyelerindeki biyokimyasal reaksiyonlarla nihai ürünlere (CO_2 , H_2O ve NH_3) dönüştüren tek hücreli canlılardır. Bakteriler bu faaliyetlerini yürütürken diğer bir biyolojik tek hücreli tür olan protozoaları da besin maddesi olarak kullanırlar. Atıksu yapısında mevcut N, P ve eser miktarlardaki mineraller (Cu, Zn, Ni,...) bakterilerin ihtiyaç duyduğu diğer maddelerdir.

Besin maddeleri (N ve P) konsantrasyonundaki yükselmenin doğal bir sonucu olarak, özellikle durağan su kütleleri halindeki alıcı ortamlarda ötrofikasyon sonucu alg oluşmaktadır. Su yüzeyinde adeta bir film katmanı oluşturan algler güneş ışıklarının su kütlesinin derinliklerine ulaşmasını önler. Zamanla anaerobik bir ortamın oluşmasına zemin hazırlar.

2.3 Evsel atıksuların sınıflandırılması

Evsel atıksular içerdikleri kirlilik parametrelerinin konsantrasyonlarına göre kuvvetli, orta kuvvette ve zayıf kuvvette olarak 3 sınıfta toplanmaktadır. Çizelge 2.3 evsel atıksuların kuvvetine göre bileşen kompozisyonunu göstermektedir. Evsel atıksu içerisindeki katı maddelerin 2/3 lük kısmını çözünmüş formlar temsil ederken, 1/3 lük kısmını ise süspansiyon maddeler oluşturmaktadır. Çözünmüş katı madde formlarının ağırlıklı oranı inorganik maddelerden, süspansiyon maddelerin ağırlıklı oranı organik maddelerden meydana gelmektedir. Evsel atıksularda arıtma tesisi projelendirmesi için temel parametreleri oluşturan $\text{BOİ}_5 / \text{KOİ}$ oranı yaklaşık olarak 0.4 dür. Bu oran kullanılan su ve bölgesel yağış miktarına göre değişiklik gösterebilir. Yaz aylarında yükselirken, kış aylarında azalır. Evsel atıksular besin maddeleri (nütrientler) olarak nitelendirilen azot (N) ve fosfor (P) açısından da zengindirler. EAS içerisinde bulunan azot türleri, genellikle üre ile proteinlerin aminoasitlere, aminoasitlerin de amonyağa hidrolize olmasından kaynaklanmaktadır. Türkiye'deki EAS karakteristiği yüksek amonyak konsantrasyonu içermektedir. Bu değerler Çizelge 2.3 ile kıyaslandığında kuvvetli konsantrasyon aralığına düşmektedir. İstanbul için de durum bu seviyelerdedir (Üsküdar EAS için 45-55 mg NH_4^+ / l , Paşaköy EAS için 35-45 mg NH_4^+ / l). Fosfor ise DNA yapılarında var olması nedeniyle EAS karakterizasyonunda yer alır ve ağırlıklı olarak $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ yapısında bulunur. Evsel atıksuların diğer ağırlıklı bileşenlerini tuzluluktan kaynaklanan klorür, alkalinite ve yağlar oluşturur. Klorür canlı organizmaların biyolojik aktivitelerinin doğal sonucu olarak açığa çıkmaktadır. Alkalinite ise evsel atıksuların tamponlama kapasitesi olarak değerlendirilir. Alkalinite mevcudiyetinde aşırı pH

salınımları tamponlanarak kontrol altına alınabilmektedir. Evsel atıksularda bulunan yağlar büyük oranda mutfak atıklarından kaynaklanmaktadır. Yağlar ağır molekül yapıları ve su içersinde emülsüyon oluşturmaları nedeni ile biyolojik arıtma için dezavantaj oluşturmaktadır. Mikroorganizma yumaklarını saran yağ filmleri bakterilerin organik madde ile temasını engelleyerek evsel atıksuların arıtılmasında verimsizliğe yol açmaktadır.

Çizelge 2.3 Evsel atıksuların karakterizasyonu (Metcalf , 2003)

İçerik	Konsantrasyon, mg/l		
	Zayıf	Orta	Kuvvetli
Toplam Katı Madde	350	720	1200
Çözünmüş Katı Madde	250	500	850
• Sabit	145	300	525
• Uçucu	105	200	325
Askıda Katı Madde			
• Toplam	100	220	350
• Sabit	20	55	75
• Uçucu	80	165	275
Çökebilen Madde (ml/l)	5	10	20
BOİ ₅ , 20°C	110	220	400
Toplam Org. Karbon, TOK	80	160	290
Kimyasal Oksijen İhtiyacı, KOİ	250	500	1000
• Toplam N	20	40	85
• Organik N	8	15	35
• Amonyak - N	12	25	50
• Toplam P	4	8	15
• Organik P	1	3	5
• İnorganik P	3	5	10
Klorür	30	50	100
Alkalinite (CaCO ₃ olarak)	50	100	200
Yağ-gres	50	100	150

Odegaard (1989) yaptığı çalışmalarla evsel atıksuları kompozisyonundaki mevcut partiküllerin boyutlarına göre sınıflandırmıştır. Çözünmüş, kolloidal, supra-kolloidal (kolloid – çökebilir partikül arası) ve çökebilir yapılardaki partiküllerin organik parametreler ve kirlilik parametreleri açısından oransal temsil edilebilirliğini Çizelge 2.4 ve 2.5 de gösterildiği şekilde ortaya koymuştur. Benzer bir çalışma ile de evsel atıksulardaki ağır metal içeriklerinin partiküllere bağlı olan kesri yine Odegaard tarafından çizelge 2.6 ile verilmiştir. Çizelge 2.4’den görüleceği üzere, evsel atıksular içerisinde bulunan yağlar ve proteinler çözünmeye karşı daha dirençli davranırken, karbonhidratlar ağırlıklı oranda çözünmüş formlarla temsil edilmektedir. Biyolojik parçalanma hızı ise partikül boyutu ile

Çizelge 2.4 Evsel atıksulardaki organik madde kompozisyonu (Odegaard, 1989)

	Çözünmüş	Kolloial	Supra-Kolloidal	Çökebilir
Boyut aralığı	< 0.08 μm	0.08-1.0 μm	1-100 μm	> 100 μm
KOI, %	25	15	26	34
TOK, %	31	14	24	31
Organik madde, %				
Yağ	12	51	24	19
Protein	4	25	45	25
Karbonhidrat	58	7	11	24
BOİ hız sbt., k (gün^{-1})	0.39	0.22	0.09	0.08

Çizelge 2.5 Evsel atıksulardaki kirlleticilerin partikül boyutuna göre dağılımı (Odegaard, 1989)

	Çözünmüş	Kolloial	Supra-Kolloidal	Çökebilir
Boyut aralığı	< 0.025 μm	0.025-3.0 μm	3-106 μm	> 106 μm
BOİ, %	25	15	26	34
KOI, %	31	14	24	31
TOK, %	22	6	36	36
Top. P, %	63	3	12	22
Top. N, %	27	15	38	20

ters orantılı olarak değişmektedir. KOİ ve BOİ gibi kirlilik parametrelerinin aşağıda

belirtilen 4 farklı partikül boyutu aralığında dengeli olarak dağıldığını ve bu parametrelerin % 70-75 oranlarında çözünmemiş boyutlardaki partiküllerce temsil edildiğini Çizelge 2.5’den görmekteyiz.

Ağır metaller evsel atıksu muhtevasında serbest iyonlar halinde ve askıda katılara tutulu halde bulunurlar. Ağır metaller, düşük pH değerlerinde, EAS içerisinde iyon yapıları ile bulunurlar. Normal pH değerlerinde ise katı maddelere tutulmuş olarak EAS içerisinde yer alabilirler. Ağır metallerin nötr pH dolaylarında katı partiküllere tutunma kabiliyeti Cd için %80, Cr ve Pb için %70, Zn ve Cu için % 50 mertebelerinde olurken, Ni için % 10 mertebesinde olduğu Çizelge 2.6’dan görülmektedir.

Çizelge 2.6 Evsel atıksularda askıda katı maddeye tutunmuş ağır metal oranları (Odegaard, 1989)

Metal	Zn	Cu	Ni	Cr	Pb	Cd
% AKM	51	48	13	71	71	82

Henze (1992), evsel atıksu içerisindeki organik maddeleri, inert çözünmüş, biyolojik olarak kolay parçalanabilir (hidroliz hızı yüksek), biyolojik olarak zor parçalanabilir (hidroliz hızı yavaş), biyokütle ve inert askıda malzeme şeklinde sınıflandırmıştır. Bahsi geçen çalışmada, toplam KOİ nin % 20-25 kadarı inert KOİ ile, % 20 si kadarı kolay parçalanabilir organikler ile ve % 15-20 kadarı da heterotrofik biyokütle ile temsil edildiği ortaya konmuştur.

Evsel atıksulardaki bileşenlerin büyük bir kısmı partikül halinde bulunduğu için, evsel atıksuların arıtılması prosesleri muhakkak olarak ilk aşamada partikül giderim üniteleri ve mekanizmaları içermelidirler.

2.4 Evsel atıksuların arıtılması

Evsel atıksuların arıtılmasında yaygın olarak kullanılan konvansiyel arıtma yöntemi, biyolojik arıtmadır. Biyolojik arıtmada aktif çamur sistemleri uygun şartlar temin edildiğinde organik kirleticilerin bertarafında inkar edilemez avantajlara sahiptir. Ancak, bu sistemlerde suyun arıtma prosesindeki bekleme süresinin uzun olması, yüksek debideki atıksuların hızlı arıtılması için dezavantaj oluşturmaktadır. Biyolojik arıtma sistemlerde bu süre 10-12 saat kadardır. Arıtma tesisindeki hidrolik bekleme süresinin fazla olması, yüksek debili atıksular için arıtma tesisi projelendirmelerinde ilk yatırım maliyetini artırmaktadır.

Konvansiyonel arıtma yöntemleri olarak adlandırılan fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri yakın zamana kadar tüm dünyada atıksu arıtım amaçlı olarak sıkça kullanılmaktaydı. Bu arıtma yöntemlerinin yol açtığı yüksek maliyet ve bazı tür atıksular için su kalitesini arzu edilen seviyelere getiremeyişi, son yıllarda alternatif arıtma sistemleri arayışlarına yol açmış ve bu alanda yapılan araştırmaları hızlandırmıştır.

Günümüzde arıtma projeleri atıksuların arıtılması esasına göre değil, atıksuların arıtıldıktan sonra kullanılması düşünülerek dizayn edilmektedir. Bu maksatla, mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, ters osmoz, ozonlama, fenton, elektrokimyasal gibi ileri arıtma yöntemleri ve/veya bunların biyolojik arıtma yöntemleri ile kombine edilmiş sistemleri uygulanmaktadır.

Konvansiyonel arıtma sistemleri, kimyasal çöktürme ve flokülasyon – koagülasyon mekanizmaları ile ağır metaller ve partiküler askıda maddelerin gideriminde, aktif çamur mekanizmaları ile de hidrolize olabilen kolay parçalanır organik maddelerin gideriminde başarılı olabilmektedir. Ancak, atıksu ortamında mevcut olan çözünür fakat dirençli organik yapıların bertarafında bahsi geçen mekanizmalar yeterli başarıyı sağlayamamaktadır.

Atık su arıtma sistemlerinde kullanılan atık su arıtma üniteleri aşağıdaki gibi dört ana başlık ve alt başlıklar halinde toplanabilir.

2.4.1 Fiziksel Arıtma Sistemleri

Atıksu içerisindeki kirletici maddelerin fiziksel işlemlerle atık sudan alınması amacı ile kullanılan proseslerdir. Uygulamaları; ızgaralar, elekler, kum tutucular, yüzdürme sistemleri, çöktürme havuzları, dengeleme havuzlarıdır.

Izgaralar: Büyük hacimli maddelerin atıksudan ayrılarak pompa ve diğer teçhizata zarar vermelerini önlemek ve diğer arıtma ünitelerine gelecek yükü hafifletmek amacı ile kullanılan arıtım üniteleridir. İnce ve kaba ızgaralar olmak üzere aralık miktarlarına bağlı çeşitleri bulunmakta ve manuel veya otomatik temizlemeli olarak dizayn edilebilmektedirler.

Elekler: Atıksu içerisindeki katı maddelerin tutulması ve arıtma sistemine giriş kirlilik yüklerinin azaltılması amacı ile kullanılırlar.

Dengeleme Havuzları: Atıksuyun debi ve kirlilik yüklerinin dengelenmesi amacı ile kullanılırlar.

Kum Tutucular: Atıksu içerisinde bulunan kum, çakıl vb. ayrışmayan maddeleri sudan ayırarak makine ve teçhizatın aşınmasını önlemek, çöktürme havuzlarında kum ve çakıl birikiminin önüne geçmek amacı ile kullanılırlar.

Yüzdürme Sistemleri: Yüzdürme işlemi, çökeltme işleminin tersidir ve sudan daha düşük özgül ağırlığa sahip taneciklerin yükselmesi esasına dayanır. Yüzdürme sistemleri, atık su içerisinde bulunan yağ, sabun, gres, ahşap parçaları gibi sudan hafif maddeleri tutmak için kullanılırlar.

Çöktürme Havuzları: Sudan daha fazla yoğunluğa sahip katı maddelerin durağan koşullarda yer çekimi etkisi ile çöktürülerek uzaklaştırılması amacı ile kullanılırlar. Çöktürme havuzları, ön çöktürme veya biyolojik ve kimyasal arıtım işlemi ardından son çöktürme amacı ile kullanılabilirler.

Havayla sıyırma: Bir kule içerisinde hava ve arıtılacak kirli su akımları ters akımlı olarak temas ettirilir. Amonyak, diğer uçucu inorganik ve organik gazlar giderilir. Bu tür arıtma proseslerinde giderilecek maddenin kimyasal özelliği önemli rol oynar. pH ve sıcaklık gibi parametrelerin değişimi arıtma verimini etkiler.

Güneş yardımıyla buharlaştırma: Sıvı buharlaştırılır. Buharlaşma hızı, sıcaklığa, rüzgar hızına, havanın nem oranına ve sudaki katı madde içeriğine bağlıdır.

Depo gazı ile kurutma: Sıvı atık, depo gazı yakılarak elde edilen enerji ile kurutulur.

2.4.2 Biyolojik Arıtma Sistemleri

Biyolojik arıtma, atıksu içerisindeki çözünmüş organik maddelerin bakteriyolojik faaliyetlerle ayrıştırılarak giderilmesi işlemidir. Bakterilerin arıtma işlemini gerçekleştirebilmeleri için pH, sıcaklık, çözünmüş oksijen, toksik maddeler gibi parametrelerin kontrol altında tutulması gerekmektedir. Uygulamaları; aktif çamur sistemleri, biyofilm sistemleri, stabilizasyon havuzları, havalandırmalı lagünler ve damlatmalı filtrelerdir.

- **Aerobik arıtma sistemleri**

Aktif çamur: Aktif çamur sistemi dengeleme, havalandırma, çöktürme ve dezenfeksiyon ünitelerinden oluşmaktadır. Aktif çamur tekniğine göre çalışan sistemler uygulamada en çok kullanılan sistemlerdir. Aktif çamur kolloidal çözünmüş maddelerin mikroorganizmalar ile çökebilir biyolojik floklara dönüştürüldüğü prosestir ve bu proseste havalandırma havuzu

içindeki mikroorganizmaların askıda tutulması esastır. Biyolojik arıtma ünitesi havalandırma sonucu, organik maddelerin askıda büyüyen mikroorganizmalar tarafından parçalanması prensibiyle çalışır. Askıda büyüyen mikroorganizmalar suyun içerisinde bulunan organik maddeleri parçalayarak H_2O ve CO_2 'e çevirirler. Mikroorganizmaların organik maddeleri oksitlemesi sonucu organik maddeler ya okside olur, yada biyokütleye dönüşür. Havalandırma havuzunda gereken arıtma veriminin sağlanması amacıyla havuz içerisinde faaliyet gösteren mikroorganizma sayısını (MLSS) sabit bir değerde tutmak gerekmektedir. Bu nedenle biyokütlenin bir kısmı çöktürme kademesinde fazla çamur olarak sistemden atılırken diğer kısmı havalandırma bölümüne geri devrettirilir. Aktif çamur sistemlerinde bakteriler en önemli mikroorganizmalardır. Çünkü organik maddelerin parçalanmasından sorumludurlar. Aktif çamur sistemlerinin dizaynında çeşitli parametreler kullanılır. Bu parametrelerden bazıları çamur yükü, çamur yaşı ve bekletme süresidir.

Biyofilm: Damlatmalı filtre sistemlerinde üst kısımdan verilen atık sular damlatmalı filtre içine yerleştirilen dolgu malzemelerinin arasından aşağı doğru akar. Dolgu malzemeleri üzerinde mikroorganizmalar oluşur. Damlatmalı filtre tabanından verilen hava mikroorganizmaların yaşamı için gereklidir. Mikroorganizmalar da atık sudaki organik maddeleri tüketirler. Filtre malzemesi taş dolgu yada plastik dolgu malzemesidir. Biodisk sistemleri seri olarak yerleştirilmiş dairesel disklerden oluşur. Disklerin malzemesi polystrene veya polyvinyl kloriddir. Diskler atık suya batmıştır ve yavaş olarak dönerler. Mikroorganizmalar disklerin yüzeyine tutunup tabaka oluştururlar. Disklerin dönmesi biyokütleyi atık sudaki organik maddelerle temas ettirilir. Diskler sonra da atmosferdeki oksijenle temas eder. Disklerin dönmesi ile aerobik şartlar sağlanır.

Stabilizasyon Havuzları: Stabilizasyon havuzlarının işletilmesi basittir ve fazla mekanik ekipmana ihtiyaç göstermezler. Bu sistemler aerobik, anaerobik ve fakültatif stabilizasyon havuzları olarak sınıflandırılır.

Havalandırma Lagünleri: Diğer Bu sistemler havalandırma için doğal alanları kullanır. Gerekli oksijen difüzör veya yüzeysel havalandırıcılar vasıtasıyla temin edilir.

- **Anaerobik Arıtma Sistemleri**

Anaerobik arıtma sistemleri havasız ortamda gerçekleştirilen arıtma prosesleridir. Uygulamaları; sürekli karışimli reaktörler, anaerobik filtreler ve akışkan yataklı sistemlerdir.

Mikroorganizmalar oksijensiz ortamda işlevlerini yerine getirirler. Kompleks organikler çözünür hale getirilir ve sonrada işlenerek stabil bir forma getirilir. Ürün olarak metan, karbondioksit ve diğer organik maddeler çıkar.

Klasik Yöntem:Yüksek organik yüke sahip atıksular karıştırmalı bir reaktör içerisinde anaerobik bakteriler tarafından stabilize edilir. Bu reaktörlerin de standart hızlı, yüksek hızlı, tek ve çift kademeli tipleri bulunmaktadır.

Kontakt Prosesler: Organik maddeler tam karışımli bir reaktörde fazla miktarda bulundurulan bakteriler tarafından sindirilir. Bakteriler çöktürölür ve bakterilerin çoğunluğu tekrar devrettirilir.

Yukarı Akışlı ve Çamur Yataklı Prosesler: Atıksu reaktöre alt kısımdan girer ve anaerobik çamur yatağı boyunca ilerleyerek arıtılmış su üst kısımdan alınır.

Denitrifikasyon: Anaerobik bir ortamda nitrit ve nitratlar denitrifikasyon bakterilerinin faaliyetleri sonucunda azot gazına indirgenir. Bu bakteriler oksijen ihtiyaçlarını nitrit ve nitrat oksijeninden karşılamaktadırlar. Besin kaynağı olarak karbonlu organik bileşiklere ihtiyaç duyulur.

Anaerobik Filtreler: Reaktör biyolojik filtre materyalleri ile doldurulır. Atıksu yukarı doğru yol alır. Kısa bir hidrolik bekleme süresinde arıtma gerçekleşebilmektedir.

Genişletilmiş Akışkan Yatak Prosesleri: Reaktör kum, kömür ve çakıl gibi materyallerle doldurulur. Besleme ve geri besleme alt kısımdan pompalanarak yapılır. Organik maddeler geniş yüzeyli bakteri yataklarında stabilize edilir.

Döner Biyolojik Diskler: Merkezi bir şaft üzerine monte edilmiş bakteri plakalı diskler atıksu içerisinde dönerek organik maddeleri tüketirler.

Kombine Sistemler:Anaerobik bakteriler hem tam karışımli olarak, hemde sabit veya hareketli bir zemine mesnetlenmişlerdir.

Anoksik, Anaerobik, Aerobik kombine sistemi: Bu üçlü sistemde BOİ yanında azot ve fosfor giderilir. Anoksik reaktörler nitratı azot gazına dönüştürürler.

Sürekli Karışımli Tank Reaktörü: Sürekli karıştırılan tank tipinde olan bu reaktör atık suların anaerobik arıtılmasında kullanılan ve katı resirkülasyonu olmayan ilk kuşak reaktörlerden birisidir.

Anaerobik Filtre (Yukarı akışlı dolgu sütunu): Hareketsiz hücre reaktörlerinin bir uyarlaması olarak geliştirilen anaerobik filtre tipinde kullanılan dolgu malzemesi biyofilm gelişmesi için gerekli olan temas yüzeyini sağlar.

Akışkan Yataklı Sistemler: Bu sistemde yukarı akışlı reaktör, kısmen bir taşıyıcı malzeme (genellikle kum) ile doldurulur. Söz konusu reaktörde kum tanecikleri üzerinde biyofilm oluşturularak arıtmanın gerçekleştirilmesi amaçlanır.

2.4.3 Kimyasal Arıtma Sistemleri

Kimyasal arıtma sistemleri suda çözünmüş veya askıda halde bulunan maddelerin fiziksel durumunu değiştirerek çökelmelerini sağlamak üzere uygulanan arıtma prosesleridir. Kimyasal arıtma işleminde, uygun pH değerinde atıksuya kimyasal maddeler (koagülant, polielektrolit vb.) ilave edilmesi sonucu, çöktürülmek istenen maddeler çökelti olarak çamur halinde sudan ayrılır. Uygulamaları; nötralizasyon, flokülasyon ve koagülasyondur.

Nötralizasyon: Asidik ve bazik karakterdeki atıksuların uygun pH değerinin ayarlanması amacı ile yapılan asit veya baz ilavesi işlemidir.

Koagülasyon: Koagülant maddelerin uygun pH'da atıksuya ilave edilmesi ile atıksuyun bünyesindeki kolloidal ve askıda katı maddelerle birleşerek flok oluşturmaya hazır hale gelmesi işlemidir. Kolloidal partiküller üzerlerinde bulundurdıkları elektrik yükü nedeniyle stabil olmadıkları için, kendiliklerinden çökmez ve yumak teşkil edemedikleri için de ayrıca toplu biçimde çökme imkanı bulamazlar. Organikler, süspansiyon maddeler, fosfor, bazı metaller ve bulanıklık koagülasyonla giderilebilir. Alum, demir tuzları ve polielektrolit polimerler koagülant kimyasalların başlıcalarıdır.

Flokülasyon: Flokülasyon (yumaklaştırma), atıksuyun uygun hızda karıştırılması sonucunda koagülasyon işlemi ile oluşturulmuş küçük taneciklerin, birbiriyle birleşmesi ve kolay çökebilecek flokların oluşturulması işlemidir.

Kimyasal Çöktürme: Kimyasal çöktürme işleminde ortama ilave edilen kimyasallar(alum, ferro ve ferri demir tuzları) atıksu içindeki bileşenlerle reaksiyona girerek $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ gibi çözünmeyen jelatinimsi yumakları oluştururlar. Oluşan bu yumaklar atıksu ile beraber çökerler ve organik maddeleri de sürüklerler.

Çözünürlük kimyasal reaksiyon ile azaltılabilir. Sertlik, fosfor ve ağır metallerin ekserisi giderilebilir. Kimyasal çöktürme ile %80-90 süspanse katı madde giderimi, %40-70 BOİ

giderme, %30-60 KOİ giderme ve %80-90 bakteri giderme verimleri elde edilebilmektedir. Sadece çökeltme işleminin yapıldığı proseslerde ise %50-70 AKM, %30-40 organik madde giderim verimlerine ulaşılabilinmektedir (Şengül, 1997).

Bazı arıtma proseslerinin parametre bazında giderim verimliliği Çizelge 2.7’de verilmiştir.

Çizelge 2.7 Arıtma Proseslerine göre çeşitli kirlilik parametrelerinin giderim verimliliği (iski.gov.tr)

Arıtma Yöntemi	Giderim Yüzdesi (%)					
	BOİ ₅	KOİ	TAKM	TP	Org.N	NH ₃ -N
İlk Arıtma	-	-	5-10	-	-	-
İlk Çökeltme	30-40	30-40	50-65	10-20	10-20	0
Aktif Çamur	80-85	80-85	80-90	10-25	15-50	8-15
Damlatmalı Filtre	60-80	60-80	60-85	8-12	15-50	8-15
Pıhtılaştırma ve Çökeltme	40-70	40-70	50-80	70-90	50-90	-
Biyolojik arıtma içinde Pıhtılaştırma	80-90	80-90	70-90	75-85	60-90	-
Biyolojik arıtma sonrası tek kademe kireçleme	50-70	50-70	60-80	70-90	60-90	-
Biyolojik arıtma içinde tek kademe kireçleme	80-90	80-90	70-80	75-85	60-90	-
İlk arıtma ve biyolojik arıtma sonrası çift kademe kireçleme	50-85	50-85	50-90	85-95	70-90	-
BOİ giderimi ile birlikte nitrifikasyon	80-95	80-90	70-90	10-15	75-85	85-95
Nitrifikasyon (tek başına)	50-70	50-60	-	-	40-50	90-96
Denitrifikasyon	NO ₃ ⁻ -N giderimi %85-90					
Amonyak sıyırma	-	-	-	-	-	60-95
Kırılma noktası klorlaması	-	-	-	-	60-85	80-90
İyon Değiştirme	-	-	-	-	-	90-95
Filtrasyon	20-50	20-50	60-80	20-50	50-70	-
Karbon Adsorpsiyonu	50-85	50-85	50-80	20-30	30-50	-
Ters osmoz	90-100	90-100	-	90-100	90-100	60-90
Elektrodiyaliz	20-60	20-60	-	-	80-95	30-50

Gaz Transferi: Karıştırma, hava ile sıyırma ve basınç değişimi ile gazlar giderilebilir.

Kimyasal İndirgeme: Metal iyonları çöktürülerek toksik etkisi giderilmek için indirgenir. Çoğu metaller aynı zamanda bertaraf edilir. Oksidant kimyasallar indirgenir. SO₂, NaHSO₃,

FeSO₄ indirgen maddelerdir.

Aktif Karbon Adsorbsiyonu: Bakiye BOİ, KOİ, toksik ve yüksek moleküllü organiklerin giderilmesinde kullanılır. Bazı ağır metallerin tutulmasında da etkin bir yöntemdir. Adsorbsiyon olayı toz yada granüler aktif karbon yataklarında gerçekleştirilir.

Dezenfeksiyon: Arıtma tesisi çıkış suyu alıcı ortama verilmeden önce, suda bulunan bakteri ve virüslerin uzaklaştırılması işlemidir. Patojenlerin imhası için oksidant maddeler veya UV ışınlarından faydalanılır.

İyon Değiştirme: Sıvı fazdan iyon değiştiriciler vasıtasıyla inorganik iyonların ayrılması için başarılı bir yöntemdir.

2.4.4 İleri Arıtma Sistemleri

Azot Giderme: Atık suyun içerdiği amonyum iyonları azot bakterileri yardımıyla nitrifikasyon kademesinde önce nitrite ve sonra nitrata dönüştürülür. Daha sonra denitrifikasyon kademesinde anoksik şartlar altında azot gazı halinde sudan uzaklaştırılır.

Fosfor Giderme: Fosfor bileşiklerini gidermek için kimyasal ve biyolojik metotlar ayrı ayrı veya birlikte kullanılır. Kimyasal arıtmada kimyasal maddeler kullanılarak yüksek pH değerinde fosfor, fosfat tuzları halinde çöktürülür. Biyolojik metotlarla fosfor arıtımı, biyolojik arıtma sırasında fosfatın mikroorganizmalarca alınması ile sağlanır.

Adsorbsiyon: Suda çözünmüş maddelerin elverişli bir ara yüzeyde toplanması işlemidir.

Ters Osmoz: Atıksuyun yeniden kullanılabilmesini sağlamak amacıyla, genellikle endüstriyel atık su arıtımında kullanılan çözünmüş anorganik ve organik maddelerin sudan uzaklaştırılması yada geri kazanılması amacıyla yüksek basınç uygulanan bir sistemdir.

Ultrafiltrasyon: Yarı geçirgen membranların kullanıldığı ters osmoz işlemine benzeyen basınçlı membran filtrasyon metodudur. Bu yöntemde yağ/su emülsiyonu içerisinde disperse olan yağ damlacıkları ince bir membran yardımı ile filtre edilerek su fazından ayrılır. Ultrafiltrasyondan önce arıtılması düşünülen emülsiyonun bir ön arıtma işlemine tutulmasında fayda vardır. Bu işlem emülsiyon kırma maddeleri ile gerçekleştirilir ve yağ su fazı ayrılır.

2.5 İstanbul evsel atıksu arıtma tesisleri

Yaklaşık 12 milyon insanın yaşadığı İstanbul gibi büyük bir metropolde evsel atıksuların

kanallarla toplanması ve mevcut arıtma tesislerine getirilmesi, arıtdıktan sonrada derin deniz deşarjı yapılması oldukça zor bir organizasyondur. Bu amaçla İstanbul Büyükşehir Belediyesi Su ve Kanalizasyon İdaresi sorumluluğunda Evsel atıksuların arıtılmasına yönelik olarak İstanbul' un çeşitli bölgelerinde 12 adet arıtma tesisi faaliyet göstermektedir. Bu arıtma tesislerinden 7 tanesi ön arıtma, 3 tanesi biyolojik arıtma ve 2 tanesi de ileri biyolojik arıtma yapmaktadır. Tesislerin bulunduğu yerler ve arıtma türleri şu şekildedir,

- **Yenikapı Atıksu Ön Arıtma Tesisi :** İstanbul' da yaklaşık 3 milyon kadar insanın yaşadığı bir bölgeye hizmet etmektedir. İlave olarak Haliç kıyılarına yapılan su alma sistemleri ile Haliç üzerinde biriken kirli ve yağlı sular da bu tesise gönderilmektedir. Tesiste 2006 yılı itibarı ile günlük ortalama 490.000 m³ atıksu arıtılmıştır. Burada kaba ızgara, köpük sıyrıcı ve kum tutuculardan geçirilen atıksular 1180 m uzunluğunda, 1,6 m genişliğinde borularla – 64 m derinlikten Karadeniz'e akan boğaz dip akıntısına verilmektedir. Tesiste ayrıca alkali ozonlu su kullanılarak çalışan koku (H₂S) tutucu sistemde mevcuttur.
- **Baltalimanı Atıksu Ön Arıtma Tesisi :** 3 milyon nüfusa (625.000 m³/gün) hizmet edecek şekilde projelendirilen tesis 2006 yılı ortalamalarına göre günde 95.000 m³ atıksu arıtılmıştır. Arıtılan sular boğazda kıyıdan 350 m uzağa ve 70 m derinlikte dip akıntılara verilmektedir.
- **Kadıköy Atıksu Ön Arıtma Tesisi :** 833.000 m³/gün debi için projelendirilen tesisde 2006 yılı ortalamalarına göre 350.000 m³/gün debide atıksu arıtılarak 2308 m lik deşarj hattı ile boğazın -51,5 m derinliğinde Karadeniz'e doğru olan dip akıntılara verilmiştir.
- **Küçüksu Atıksu Ön Arıtma Tesisi:** 640.000 m³/gün debideki atıksuyu arıtabilecek kapasitede olarak inşa edilmiştir. 2006 yılı ortalamalarına göre 100.000 m³/gün atıksu arıtılarak 363 m uzunlukta deşarj hattı ile -67 m derinlikte Karadeniz dip akıntılara verilmiştir.
- **Üsküdar Atıksu Ön Arıtma Tesisi :** 77.760 m³/gün debi için projelendirilen tesisde 2006 yılı ortalamalarına göre 30.000 m³/gün debide atıksu arıtılarak boğazın -47 m derinliğinde dip akıntılara deşarj yapılmıştır. Bazı aylar için Üsküdar ilçesinde bulunan Evsel Atıksu Ön Arıtma Tesisine ait atıksu deşarj verileri ve birim atıksu miktarı başına tüketilen enerji ve toplanan katı madde miktarları Çizelge 2.8'de görülmektedir.

Çizelge 2.8 İSKİ Üsküdar Ön Arıtma Tesisi aylara göre ortalama veriler (İSKİ Gn. Md.)

		Ağustos 2004	Eylül 2004	Nisan 2005	Ortalama
Aylık ortalama arıtılan atıksu miktarı (m³/ay)		800.740	748.880	800.540	783.000
Aylık toplam çöp miktarı (Kg/ay)		5630	4270	2560	4150
Aylık toplam kum miktarı (Kg/ay)		14820	13860	4940	11200
Aylık tüketilen enerji miktarı (kWh/ay)		74.680	72.710	80.610	76.000
Ort.1 m³ atıksu için tüketilen enerji (kWh/ay)		0,093	0,097	0,101	0.1
Ort.1 m³ atıksudan katı atık miktarı (Kg)		25,54 E-03	24,21 E-03	9,37 E-03	19,7 E-03
Evsel Atıksu Karakterizasyonu	KOİ, mg/L	395	420	710	510
	BOİ ₅ , mg/L	200	270	380	290
	AKM, mg/L	160	280	285	285
	UAKM, mg/L	-	270	232	250
	NH ₄ -N, mg/L	26,4	58,2	54,9	46,3
	pH	7,5	6,9	7,5	7,3
	Tuzluluk, %	0,24	0,2	0,14	0,19
	İletkenlik, mS	4,58	3,98	-	4,28
	Yağ-Gres, mg/l	69,0	-	107,0	88,0

- **Büyükçekmece Atıksu Ön Arıtma Tesisi** : 155.000 m³/gün debideki atıksuyu arıtabilecek kapasitede olarak inşa edilmiştir. 2006 yılı ortalamalarına göre 32.000 m³/gün atıksu arıtılarak Marmara denizine kıyıdan 1900 m uzaklıkta ve -40 m derinlikte verilmiştir.
- **Küçükçekmece Atıksu Ön Arıtma Tesisi** : 130.000 m³/gün debideki atıksuyu arıtabilecek kapasitede olarak inşa edilmiştir. 2006 yılı ortalamalarına göre 92.000 m³/gün atıksu arıtılarak 1057 m uzunlukta deşarj hattı ile -27 m derinlikte Marmara denizine verilmiştir.
- **Ataköy Atıksu Biyolojik Arıtma Tesisi** : 7.650 m³/gün debi için, organik yükü 2.430 kg/gün, AKM yükü 4.050 kg/gün olarak projelendirilen tesiste 2006 yılı ortalamalarına göre 5.000 m³/gün atıksu arıtılmıştır. Tesiste atıksu sırasıyla, kum tutucu, ön çökeltim havuzu, damlatmalı filtre, son çökeltim havuzu, çamur toplama, belt pres ve çamur çürütme proseslerinden geçmektedir.

- **Bahçeşehir Atıksu Biyolojik Arıtma Tesisi :** Havalandırma havuzları kullanılarak biyolojik arıtma yapan bir tesistir. 7.400 m³/gün debi için projelendirilen tesiste 2006 yılı ortalamalarına göre 5.000 m³/gün atıksu arıtılmıştır.
- **Tuzla Atıksu Biyolojik Arıtma Tesisi :** Organik maddenin havalandırma havuzlarında bakterilerce nihai ürünlere dönüştürülmesi esasına dayalı biyolojik arıtma yapan bir tesistir. 150.400 m³/gün debi için projelendirilen tesiste 2006 yılı ortalamalarına göre 250.000 m³/gün atıksu arıtılmıştır.
- **Paşaköy Atıksu İleri Biyolojik Arıtma Tesisi :** Organik yükün yanında N ve P giderimini de hedefleyen İleri biyolojik arıtma tesisidir. 125.000 m³/gün debi için projelendirilen tesiste 2006 yılı ortalamalarına göre 60.000 m³/gün atıksu arıtılmıştır.
- **Terkos Atıksu İleri Biyolojik Arıtma Tesisi :** 1.700 m³/gün debi için projelendirilen tesiste 2006 yılı ortalamalarına göre 1.500 m³/gün atıksu arıtılmıştır.

2.6 Evsel atıksuların kimyasal arıtılması

Evsel atıksuların arıtılmasında en çok tercih edilen yöntemler fiziksel, mekanik ön arıtma ile biyolojik arıtma prosesleridir. Kimyasal arıtmadan genellikle yüksek maliyeti nedeni ile kaçınılmıştır.

Evsel atıksuların AKM muhtevalarının oldukça yüksek olması, bu tür suların yüzeysel sulardan daha iyi koagüle olmalarını sağlamaktadır. Kimyasal kullanılarak atıksu arıtılması işlemi 18. yüzyılın ortalarından II. Dünya savaşına kadar yaygın bir şekilde kullanılmıştır. 1934 yılında ABD de kimyasal çöktürme esasına göre çalışan 34 arıtma tesisi bulunuyordu. II. Dünya savaşı esnasında kimyasal temininde çekilen güçlük ve bu maddelerin pahalı oluşu kimyasallarla arıtma işlemine ara verilmesine yol açmıştır. İkincil arıtma adımı olarak kullanılan biyolojik arıtma ile çözünmüş yapıdaki kirletici formların daha verimli bir şekilde arıtılması tercihin artık bu yöne kaymasına neden olmuştur. Biyolojik arıtma her ne kadar çözünmüş formların (hidrolize olmuş) gideriminde kimyasal arıtmadan daha yüksek performans gösterebilir, katı madde muhteviyatı yüksek olan ve hidrolize olmayan kirlilik formlarının giderilmesi için kimyasal arıtma bir zorunluluk olmaktadır. Bu gibi durumlarda atıksu arıtma projelerinde birincil arıtma olarak kimyasal ön arıtmaya yer verilir. Diğer taraftan biyolojik arıtma sonrası AKM değerleri yüksek ise veya çamur yoğunlaştırma işlemlerinde kimyasal arıtma başvurulması gereken bir arıtma yöntemi olarak ön plana çıkmaktadır.

Kimyasal arıtmada koagülan maddeler olarak, Al^{+3} ($Al_2(SO_4)_3$), Fe^{+3} ($FeCl_3$), Fe^{+2} ($FeSO_4$) ve Ca^{+2} ($Ca(OH)_2$), yardımcı koagülanlar olarak anyonik, katyonik ve noniyonik polielektrolitler kullanılmaktadır. Organik kirleticiler negatif yüklü yapılar olarak pozitif yüklü çekirdeklerin (Al^{+3} , Fe^{+3}) etrafında toplanarak koagülasyonu gerçekleştirirler. Meydana gelen bu yapılar birbirlerine tutunarak veya polielektrolitler yardımı ile flokları oluştururlar. Suyun kaldırma kuvvetini yenen floklar dibe çöker, yenemeyenler yüzeyde toplanırlar. Böylelikle atıksu içerisindeki mevcut partiküler kirlilik formları giderilmiş olur. Kimyasal arıtmada oluşan floklar geniş yüzeyleri sayesinde adsorpsiyonda yapabilirler.

İstanbul için evsel atıksuların kimyasal arıtılabilirliğine ilişkin Debik (1999) tarafından kapsamlı bir çalışma yapılmıştır. İSKİ Yenikapı Ön Arıtma Tesisine gelen EAS numuneleri üzerinde $Ca(OH)_2$, $FeCl_3$ ve $Al_2(SO_4)_3$ kullanılarak atıksuyun kimyasal arıtılabilirliği çalışılmıştır. EAS üzerinde uygulanan jar test deneylerinde KOİ, AKM, TKN, TP, PO_4-P ve pH gibi temel kirlilik parametrelerinin ölçümleri yapılmıştır. Bu çalışmalara ait atıksu karakteristiği Çizelge 2.9'da, deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar, $Al_2(SO_4)_3$ için Çizelge 2.10, $FeCl_3$ için Çizelge 2.11 ve $Ca(OH)_2$ için Çizelge 2.12'de verilmiştir.

Çizelge 2.9 Yenikapı EAS Ön Arıtma Tesisi Atıksu Karakteristiği (Debik, 1999).

Parametre	Minimum	Maksimum	Ortalama
pH	7,43	7,90	7,67
KOİ, mg/l	410	510	440
TKN, mg/l	51	62	58
TP, mg/l	8,83	11,33	9,80
AKM, mg/l	214	392	303
NH_4-N , mg/l	36	39	38
PO_4-P , mg/l	4,51	5,85	5,10

Deneysel çalışma sonuçları birbirlerine yakınlık göstermektedir. Kullanılan kimyasal dozu artırıldıkça giderim verimlerinde de artış olmaktadır. 100 – 400 mg/l aralığındaki kimyasal dozları için % 55-%75 aralığında bir KOİ giderim verimliliği olurken bu oran AKM için % 85- % 95 aralığında seyretmektedir. TKN de ise % 20 - % 50 aralığında kalan bir indirgenme söz konusudur. Fosfor formları açısından incelendiğinde, TP için % 65 - % 95, PO_4-P için ise % 98-99 oranlarında giderim verimi elde edilmiştir.

Çizelge 2.10 Yenikapı Tesisi Atıksuyunda Alum ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) çalışması sonuçları (Debik, 1999).

Parametre	Ham numune	Uygulanan doz, mg/l						
		100	150	200	250	300	350	400
pH	7,68	7,38	7,13	7,01	6,95	6,83	6,59	6,52
KOİ, mg/l	406	167	167	136	132	118	118	105
Verim, %	---	59	59	67	68	71	71	74
TKN, mg/l	62	48	48	49	48	46	45	45
Verim, %	---	23	23	21	23	25	28	28
TP, mg/l	8,83	2,74	1,66	0,94	0,69	0,55	0,40	0,37
Verim, %	---	69	81	89	92	94	95	96
$\text{PO}_4\text{-P}$, mg/l	5,66	0,85	0,22	0,12	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Verim, %	---	83	96	98	>98	>98	>98	>98
AKM, mg/l	392	42	25	34	25	21	20	14
Verim, %	---	89	94	91	94	95	95	96

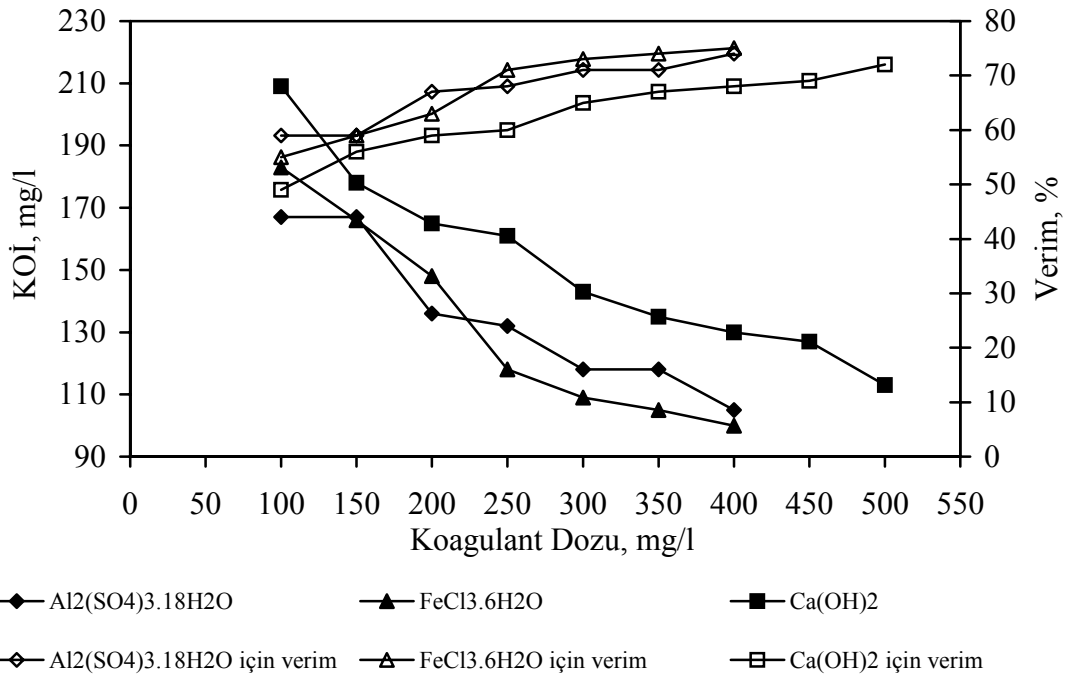
Çizelge 2.11 Yenikapı Tesisi Atıksuyunda FeCl_3 çalışması sonuçları (Debik, 1999).

Parametre	Ham numune	Uygulanan doz, mg/l						
		100	150	200	250	300	350	400
pH	7,68	7,35	7,17	6,98	6,76	6,53	6,42	6,42
KOİ, mg/l	406	183	166	148	118	109	105	100
Verim, %	---	55	59	63	71	73	74	75
TKN, mg/l	62	50	48	46	43	43	44	44
Verim, %	---	19	23	26	31	31	29	29
TP, mg/l	8,83	2,41	1,52	1,12	0,65	0,57	0,44	0,41
Verim, %	---	73	83	87	93	94	95	95
$\text{PO}_4\text{-P}$, mg/l	5,66	2,24	0,94	0,14	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Verim, %	---	54	81	97	>98	>98	>98	>98
AKM, mg/l	392	57	46	31	26	56	18	21
Verim, %	---	85	88	92	93	86	95	95

Çalışmalardan elde edilen KOİ ve KOİ giderimi sonuçlarının grafiksel gösterimi Şekil 2.2 ile aşağıda yapılmıştır. 100 mg/l koagülan dozu kullanıldığında, kireç ile % 49, FeCl_3 ile %55 ve Alum ile % 59 verime ulaşılmıştır. Ancak verimde % 20'lik bir iyileştirme için koagülan madde dozunu 4 katına çıkarmak gerekmektedir. Bu durumda çamur hacmi de aynı oranda artacaktır. Kireç kullanımında ise pH değeri aşırı yükselerek (> 10) deşarj limitlerini geçecektir.

Çizelge 2.12 Yenikapı Tesisi Atıksuyunda $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çalışması sonuçları (Debik, 1999).

Parametre	Ham numune	Uygulanan doz, mg/l							
		100	150	200	250	300	350	400	500
pH	7,68	9,30	9,52	9,57	9,67	9,98	10,23	10,68	11,14
KOİ, mg/l	406	209	178	165	161	143	135	130	113
Verim, %	---	49	56	59	60	65	67	68	72
TKN, mg/l	62	49	46	47	47	46	42	43	43
Verim, %	---	21	26	24	24	26	32	31	31
TP, mg/l	8,83	2,97	2,43	1,77	1,30	0,97	0,75	0,99	0,80
Verim, %	---	66	72	80	85	89	91	89	91
$\text{PO}_4\text{-P}$, mg/l	5,66	<0,10	0,59	0,50	0,33	0,26	0,17	0,15	<0,10
Verim, %	---	>98	88	90	93	95	97	97	>98
AKM, mg/l	392	86	75	103	115	94	107	80	74
Verim, %	---	78	81	74	71	76	73	80	81



Şekil 2.2 Yenikapı tesisi atıksuyunda kullanılan kimyasallara göre KOİ çıkış konsantrasyonu ve giderme verimleri (Debik, 1999).

Alpaslan vd. (1997) yaptıkları evsel atıksuların kireç ile arıtılabilirliği çalışmasında, 1 g/l kireç dozu için % 54 KOİ, ve % 90'ın üzerinde AKM ve fosfor giderimini rapor etmişlerdir. Kireç kullanılarak yapılan kimyasal arıtma proseslerinde oluşan yüksek hacimli çamur

probleme yol açmaktadır. Bu tür çamurlar atık borsalarında değerlendirilebileceği gibi, bu tarz arıtma yöntemleri daha çok mevsimsel bazda çalışan tesisler için önerilmektedir.

Evsel atıksuların koagülan maddeler kullanılarak kimyasal olarak arıtılması prosesinde koagülan yardımcısı olarak kullanılan sentetik polielektrolitlere alternatif olarak, ekonomik ve çevre dostu doğal minerallerin kullanılması kimyasal arıtma verimine ilave katkı sağlamaktadır. Dölgen vd. (2004) yaptıkları çalışmada, alum yanında, kaolin kilini (4 mg/l optimum doz) kullanarak, % 82 KOİ, % 70 AKM, % 86 Renk ve % 23 Yağ-gres giderimini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmalarda, pH değişmezken, bulanıklık tamamen giderilmiştir.

2.7 Arıtma maliyetleri

Atıksu arıtma maliyetleri atıksuyun özelliklerine, kullanılan arıtma proseslerine ve arıtma verimine göre değişmektedir. Uygulanan her bir arıtma prosesinin yatırım ve işletme harcamaları da farklılık gösterdiğinden bu proseslerin birbirleri ile kıyaslanmasında zorluklar meydana gelmektedir. Bunu aşmak için ilk yatırım maliyetinin, tesisin tahmini hizmet süresi içerisinde arıtılan atıksuyun birim hacmi için ifade edilebilir duruma getirilmesi gerekmektedir.

Bazı arıtma proseslerine ait arazi fiyatları hariç, kişi başına 180 l/gün atıksu ve 50 g BOİ₅/gün baz alınarak hesaplanan ilk yatırım maliyetleri Çizelge 2.13’de verilmiştir.

Çizelge 2.13 Atıksu arıtımında yaklaşık ilk yatırım maliyetleri (Arceivala, 2002)

Arıtma sistemi	\$/kişi	\$/1000 m ³ /gün
Klasik aktif çamur	12,3-14,4	0,68-0,8
Uzun havalandırılmalı aktif çamur	8,2-10,3	0,45-0,58
Anaerobik	8,2-10,3	0,45-0,58
Havalandırılmalı lagün	6,2-8,2	0,35-0,45
Stabilizasyon havuzu	3,1-4,1	0,16-0,22

İlk yatırım maliyeti, tesis işletmeye geçene kadar yapılan, mühendislik, projelendirme ve müşavirlik hizmetleri, vergiler dahil arazi bedeli, inşaat, ekipman ve montaj maliyetleri ile inşaat esnasında temin edilen kredi faizlerini içermektedir.

İşletme maliyeti, tesis çalışmaya başladıktan sonra yapılacak olan harcamaları ve

amortismanları içeren en önemli kalemdir. İşletme maliyetine ilişkin harcama kalemleri, personel, kimyasal maddeler, yakıt ve elektrik enerjisi giderleri, nakliye masrafları, bakım ve tamir giderleri, sigorta masrafları ve genel masraflardan oluşmaktadır. Farklı arıtma proseslerine ilişkin alan ve enerji ihtiyaçları yine kişi başına 180 l/gün atıksu ve 50 g BOİ₅/gün baz alınarak hesaplanmış ve elde edilen yaklaşık sonuçlar Çizelge 2.14’de verilmiştir.

Çizelge 2.14 Atıksu arıtımında arazi ve enerji ihtiyaçları (Arceivala, 2002)

Arıtma sistemi	Sıcak iklimler için arazi ihtiyacı (m²/kişi)	Enerji ihtiyacı (kW- saat/kişi-yıl)	Enerji ihtiyacı (kW- saat/m³)
Klasik aktif çamur	0.20-0.25	12-15	0.19-0.23
Uzun havalandırılmalı aktif çamur	0.15-0.20	16-19	0.25-0.29
Anaerobik + kısa bekletme	0.20-0.3	yok	Yok
Fakültatif havalandırılmalı lagün	0.30-0.40	12-15	0.19-0.23
Oksidasyon havuzu	1.0-2.8	yok	yok

Çizelge 2.15’de ise Avusturya’daki 100.000 kişilik bir yerleşim biriminde kurulu olan İleri Evsel Atıksu Arıtma Tesisine ait işletme maliyet kalemleri ve miktarları verilmiştir.

Çizelge 2.15 İleri evsel atıksu arıtma sistemi işletme giderleri (www.osbuk.org)

Arıtma sistemi	Tüketim (birim)	Birim fiyatı (Euro)	Euro /kişi-yıl
Enerji (Elektrik)	10 kW-saat/ kişi-yıl	0.12	1.2
Kimyasallar (P)	18 mol/kişi-yıl	0.06	1.1
Çamur uzaklaştırma	60 kg/ kişi-yıl	0.04	2.4
Onarım-bakım	İnşanın % 0.6’sı	333	2
Toplam personel	0.12 ort./1000 kişi-yıl	35	4.2
Diğer	%15	-	1.7
Top. İşletme gideri	-	-	12.5

Kore'deki 42 şehirde toplam 48 arıtma sistemi incelenmiştir. Bunların 39'u klasik aktif çamur olup diğerleri uzun havalandırılmalı aktif çamur, havasız lagün, oksidasyon hendeği ve döner biyodiskdir. Bu sistemlerde BOİ, KOİ ve AKM ile temsil edilen kirlilik parametreleri artırılmaktadır. Söz konusu evsel atıksu arıtma sistemlerine ait bilgiler Çizelge 2.16'da verilmiştir.

Çizelge 2.16 Kore'deki evsel atıksu arıtma sistemlerini işletme giderleri (www.osbuk.org)

Sistem sayısı	Sistem kapasitesi (1000 m ³ /gün)	Toplam fiyatı (1000\$/yıl)	Fiyat \$/m ³
26	2 654 951	122 519	0.46

Ülkemizdeki evsel atıksu arıtımındaki işletme maliyetleri ise 2005 yılı İ.S.K.İ. verileri baz alınarak Çizelge 2.17'de verilmiştir.

Çizelge 2.17 İstanbul'daki bazı evsel atıksu arıtma tesislerinde birim atıksu için enerji tüketimi ve maliyetleri (İSKİ Gn. Md.)

Arıtma tesisi	Günlük kapasitesi (1000 m ³ /gün)	Enerji tüketimi (kW-saat/ m ³)	Fiyat YTL /m ³
Tuzla (Biyo.)	250	0.18	0.07
Bahçeşehir (Biyo.)	7	0.23	0.17
Paşaköy (İleri biyo.)	60	0.45	0.17
Üsküdar (Ön arıtma)	30	0.08	0.099
Yenikapı (Ön arıtma)	200	0.08	0.024

Çizelge 2.17'deki rakamlar, bütün işletme kalemlerini kapsamaktadır. Arıtma tesislerinde uygulanan prosesler ve kullanılan ekipmanlar farklılık gösterdiğinden her bir arıtma tesisinde elde edilen maliyet hesaplarını kendi içersinde değerlendirmek daha doğru bir yaklaşım olacaktır.

3. KİMYASAL OKSİDASYON YÖNTEMLERİ

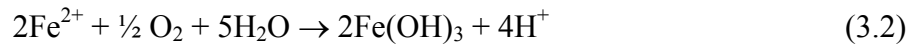
Organik maddelerin kimyasal oksidasyonu, basit olarak oksijenin karbonu yakmasına benzer biçimde açıklanır.



Kimyasal oksidasyon, bileşiğin oksidasyon mertebesinde arttırıldığı bir prosestir. Bu ise bileşiğin oksijen kazanımı, hidrojen kaybı ve elektron kaybetmesi gibi üç farklı şekilde gerçekleşir.

Su ve atıksu arıtımında kimyasal oksidasyonun kullanılmasındaki amaç, kimyasal maddeleri zararsız ürünlere dönüştürmektir. Mühendislik uygulamalarında eğer, oluşan ara ürünler zararsız iseler, oksidasyon prosesini nihai ürünler CO₂ ve H₂O oluşumuna kadar devam ettirmek zaman ve ekonomiklik açısından uygun görülmemektedir. Ancak, bu arada, oluşan ara ürünlerin mühendislikte kabul edildiği gibi basit bir tek üründen ibaret olmaması, çok sayıda değişik molekül yapısına sahip bileşiklerin aynı zamanda meydana gelmesi ve bunların durağan, stabil davranış içinde olmamaları ve süren reaksiyon veya reaksiyonlara girmek için bir ihtiyaç duyan radikallerden oluşmaları göz ardı edilmemelidir. Kimyasal oksidasyon ile arıtılabilen maddeleri inorganikler (Mn²⁺, Fe²⁺, S²⁻, CN⁻, SO₃²⁻, vb.), organikler (fenoller, aminler, hümitik asitler, renk ve tad oluşturan bileşikler, algler ve toksik bileşikler) şeklinde sıralayabiliriz.

Kimyasal oksidasyon üzerinde katalizörlerin de etkinliği söz konusudur. Örneğin Fe²⁺ iyonlarının redoks reaksiyonlarını katalizlediği bilinmektedir.



Bu reaksiyonun hız bağıntısı incelenmiş,

$$d[Fe(II)]/dt = k[Fe(II)][(OH^-)]^2 P_{O_2} \quad (3.3)$$

şeklinde bulunmuştur (Harris, 1973).

Kimyasal oksidasyon hızları, reaksiyonların serbest enerjisindeki değişimler, reaktiflerin aktivitesindeki değişimler ve OH⁻ veya H⁺ katalizör etkisi ile pH'dan da etkilenirler.

3.1 Kimyasal Oksidantlar

Kullanımı en yaygın olan kimyasal oksidantlar aşağıda alt başlıklar altında sıralanmıştır.

3.1.1 Oksijen

Soluduğumuz havanın % 21'i oksijendir ve O₂ en temel oksidanttır. Havadaki O₂ normal yaşam koşullarında, gerek moleküler yapıda olması ve gerekse azot gazı ile karışım halinde bulunması nedeni ile yavaş oksidasyon hızına sahiptir. Oksijenin sudaki çözünürlüğü de azdır (9 mg O₂/l, 20 °C ve 1 atm.) ve oksidasyon gücü flordan sonraki en yüksek elementtir. O₂'nin en temel redoks reaksiyonu,



şeklinde olmakla birlikte sulu ortamda O₂ nin indirgenmesi sonucu pH'ya bağlı olarak oluşan oksidant türler ve standart oluşum potansiyelleri Şekil 3.1'de verilmiştir.

Şekil 3.1'den görüleceği üzere, pH yükseldikçe O₂ nin oksidant türlere dönüşme potansiyeli azalmaktadır. Örneğin, pH : 0 için, O₂ → •OH dönüşümü standart potansiyeli E°: + 0.70 volt iken, pH:7 için E°: +0.29 volt ve pH:14 için E°: - 0.13 volt olmaktadır. Bu durum, düşük pH değerlerinde O₂'nin daha güçlü oksidant türlere dönüştüğünü ve daha etkili oksidasyon gerçekleştirdiğini ifade eder.

3.1.2 Klor (Cl₂)

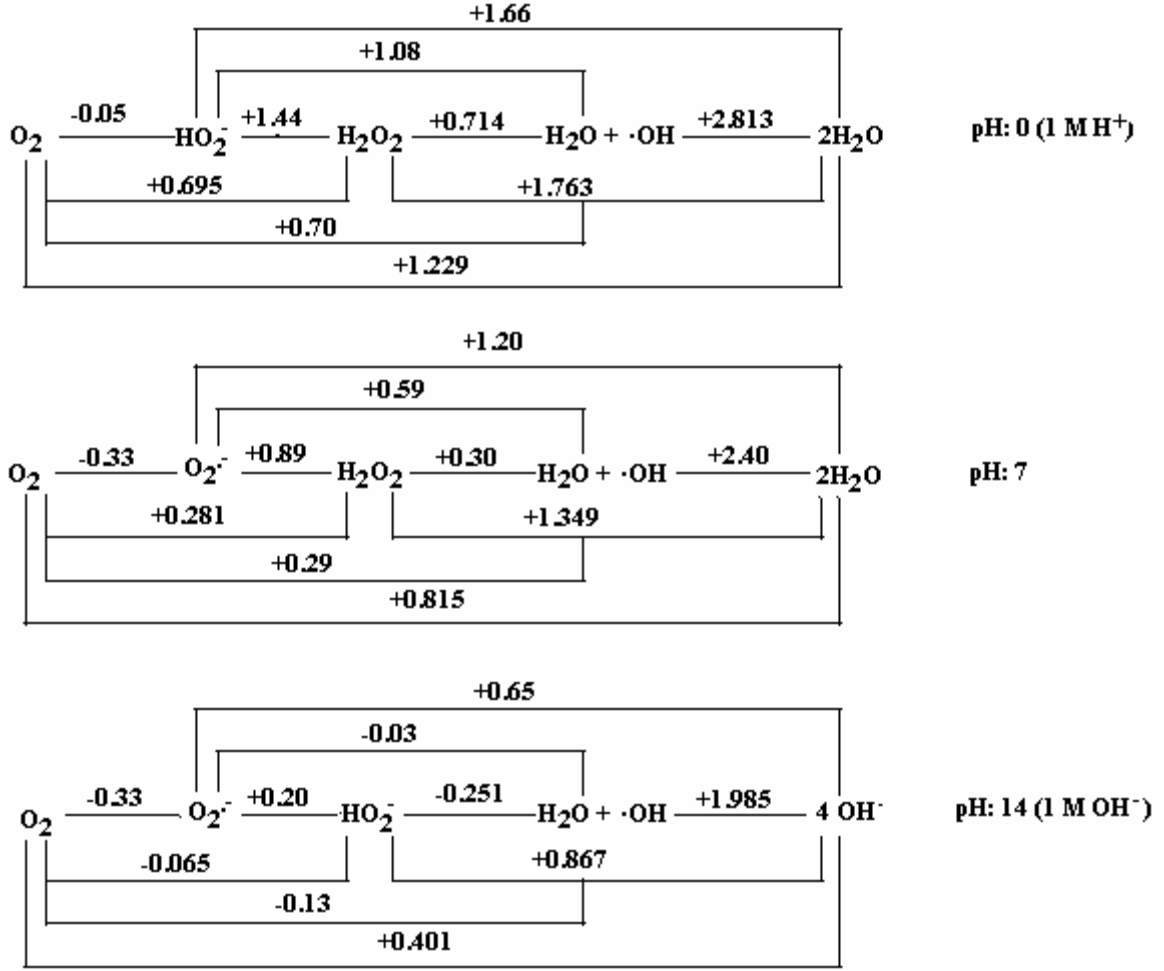
En iyi bilinen oksidant türüdür denilebilir. Ucuzdur, oksidasyon kapasitesi yüksektir ve aynı zamanda dezenfektandır. Ancak, bulunduğu ortamda klorlu organikler oluşturması nedeniyle günümüzde kullanımı giderek terkedilmektedir.

3.1.3 Potasyum Permanganat (KMnO₄)

Katı yada çözelti halinde kullanılabilir. Geniş bir pH aralığında etkindir. Oksidasyon gücü yüksektir. Olumsuz yönleri, pahalı olması, Mn gibi bir ağır metali ihtiva etmesi, reaksiyonlarında meydana gelen katı MnO₂ in uzaklaştırılmasının maliyet artırıcı etkisi şeklindedir.

3.1.4 Ozon (O₃)

Renk, koku, tat ve organik madde giderimine yönelik olarak kullanılan güçlü bir oksidanttır. Kararlı bir yapısı yoktur. Birkaç dakika içersinde bozunmaktadır. Sudaki çözünürlüğü azdır. Havanın veya saf oksijenin yüksek voltajdan geçirilmesi ile elde edilir ve bu yönüyle pahalıdır.



Şekil 3.1 Sulu ortamdan oksijenin indirgenmesi sonucu oluşan oksidant türleri ve 25 °C deki standart oluşum potansiyelleri (Sawyer ve Nanni, 1981).

3.1.5 Hidrojen peroksit (H₂O₂)

Hidrojen peroksitin moleküler yapısı H-O-O-H şeklinde lineerdir. Suda % 100 çözünür. Çözeltileri zayıf asidik özellik gösterir. % 30 luk çözeltisinde pH:3.5 dir. Doğrudan veya geçiş metalleri iyonlarının (Fe⁺² en yaygınları olmak kaydıyla, Al⁺³, Cu⁺², Cr⁺³ ...) katalizörlüğünde (Fenton reaksiyonu) kullanılabilir. Güçlü ve ucuz bir oksidant olup, uygulaması kolaydır. Diğer avantajları, renk ve toksin etkisi olan bileşikler üretmemesidir. Aynı zamanda UV ışını ile birlikte de kullanılabilir (Foto-Fenton). UV ışını ile ortamda radikal oksijen türlerini (•O, •OH, •O₂H) oluşturur. Bu konu 4.bölümde daha detaylı olarak ele alınacaktır. H₂O₂ , reaksiyon ortamında çözünmüş oksijenin indirgenmesi sonucunda da meydana gelebilmektedir. Şekil 3.1 de farklı pH larda H₂O₂ oluşma ve bozunmasına ait standart redoks potansiyelleri görülmektedir.

H₂O₂ yapısındaki O-O yada O-H bağları koparak radikal yapılar oluşur. Radikal oluşumu,



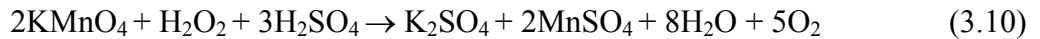
şeklindedir.

Hidrojen peroksit normal şartlar altında kararlılık gösterir ve bozunması oldukça zordur. Sıcaklık ve pH değerleri artırıldıkça hidrojen peroksitin bozunma hızında da artış meydana gelir. Perhidroksil (HOO⁻) anyonunun varlığında ise H₂O₂ hızla bozunur. Perhidroksil radikalının H₂O₂ üzerindeki redüktan aktifliği hidroksil (OH⁻) anyonu ile kıyaslandığında 200 kez daha fazladır. Asidik ortamlarda H₂O₂ daha kararlı yapıdadır.



Hidrojen peroksitin standart oksidasyon potansiyelleri, pH:0 için 1.8 volt, pH:14 için ise 0.87 voltur. pH'nın yükselmesinin H₂O₂'in oksidasyon yeteneğini sınırladığı verilen standart oksidasyon potansiyeli değerlerinden görülmektedir.

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



3.2 İleri Oksidasyon Prosesleri

İleri Oksidasyon Prosesleri (AOPs – Advanced Oxidation Processes), ortam sıcaklık ve basınç şartlarında, yüksek reaktivlikte hidroksil radikalleri oluşturarak suyu arıtmaya yönelik prosesler olarak tanımlanmaktadır.

Oksidasyon reaksiyonlarında reaksiyon hızı oksidasyon gücünün bir göstergesidir. Bir oksidasyon reaksiyonunda reaksiyon hızını belirleyen iki temel faktör vardır. Bunlardan

birincisi, reaksiyonun serbest enerjisi veya elektrik potansiyelidir. Bu değerler ne kadar yüksek olursa, reaksiyonun hızı da o kadar yüksek olur. Bazı oksidantlara ait oksidasyon potansiyelleri Çizelge 3.1’de verilmiştir. Çizelge 3.1’den hidroksil radikalının ($\bullet\text{OH}$) flor gazından sonra en yüksek oksidasyon potansiyeline sahip olduğunu görebilmekteyiz.

Çizelge 3.1 Atıksu arıtımında kullanılan kimyasalların redoks potansiyelleri (Sawyer,1981)

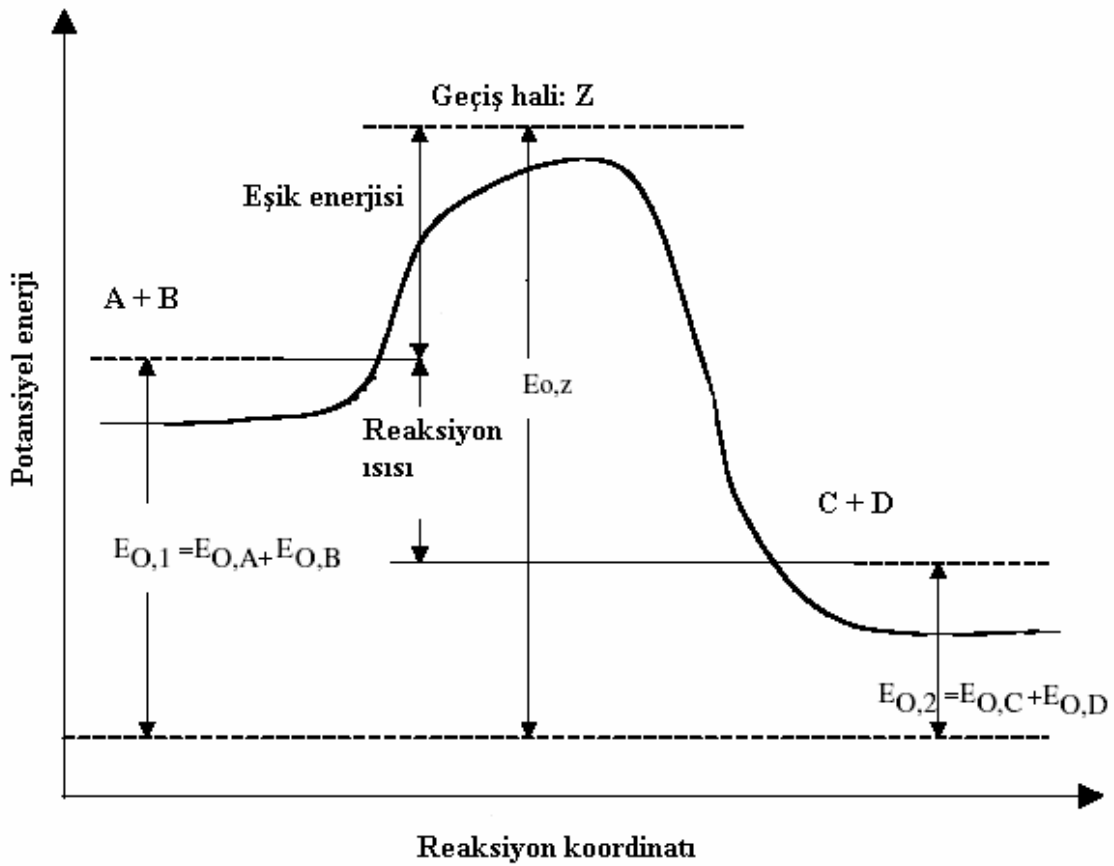
Reaksiyonlar	E ^o , volt
$\text{F}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{F}^-$	2.87
$\bullet\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2.33
$\text{O}_3 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.07
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1.76
$\text{MnO}_4^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	1.68
$\text{HClO}_2 + 3 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2 \text{H}_2\text{O}$	1.57
$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{+2} + 4 \text{H}_2\text{O}$	1.49
$\text{HOCl} + \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1.49
$\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$	1.36
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{OH}^-$	1.24
$\text{ClO}_2 \text{ (gaz)} + \text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_2^-$	1.15
$\text{ClO}_2 \text{ (çöz.)} + \text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_2^-$	0.95
$\text{OCl}^- + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2 \text{OH}^-$	0.90
$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow 3 \text{OH}^-$	0.87
$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-$	0.40

Hidroksil radikalleri kısa ömürlü olup son derece güçlü oksidant ajanlardır. Organik maddelerin $\bullet\text{OH}$ tarafından oksidasyonu üç şekilde gerçekleştirilebilir. Hidrojen özütleme (koparma), elektron transferi ve hidroksilasyon (Huang et al., 1993). Örnek reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.

- Hidrojen koparma: $\text{CH}_4 + \bullet\text{OH} \rightarrow \bullet\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- Elektron transferi: $2 \text{Cl}^- + 2 \bullet\text{OH} \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{OH}^-$

- Hidroksilasyon: $\text{CH}_4 + 2\bullet\text{OH} \rightarrow \text{H}_3\text{C-OH} + \text{H}_2\text{O}$

Oksidasyon hızını etkileyen ikinci temel faktör ise Geçiş Hali Teorisi (TST- Transition State Theory) ile açıklanabilir. Bu teori, İleri Oksidasyon prosesleri reaksiyon mekanizmalarına temel teşkil eder ve bu alandaki araştırmalara ışık tutar. Geçiş hali teorisine göre, hidroksil radikalleri organik maddeleri bilinen oksidantlara oranla daha hızlı ve daha verimli yapabilmektedir. Bu durum, hidroksil radikalının organik maddelerin oksitlenme reaksiyonundaki aktivasyon enerjisini, bilinen oksidant ajanlarına oranla daha fazla düşürmesinden kaynaklanmaktadır. Şekil 3.2 de, A ve B reaktanlarının C ve D ürünlerini



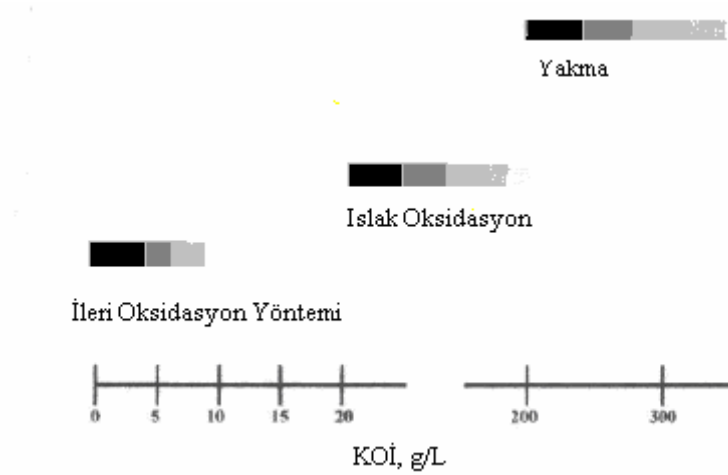
Şekil 3.2 Kimyasal reaksiyonlar için potansiyel enerji profili

oluşturabilmeleri için aktifleşmiş kompleks (Z) oluşturacak potansiyel enerjiye sahip olmaları gerekiyor. Önlerindeki eşiği geçebilecek enerjiye sahip tanecikler ancak tepkime vererek ürünleri oluşturur. Yeterli enerjiye sahip olmayan tanecikler ürünlere dönüşemezler. Katalizörlerin görevi eşik enerjisini düşürerek daha fazla taneciğin tepkime vermesini sağlamak ve böylece reaksiyon hızını artırmaktır. İleri oksidasyon proseslerinde bu ilke doğrultusunda oksijen, ozon ve hidrojen peroksit gibi oksidantların, geçiş metalleri, metal

oksitler, UV ışınları ve ultrason dalgaları ile oluşturdukları kombine sistemlerde hidroksil radikalleri üretilir.

İleri Oksidasyon Prosesleri, geniş ölçekli arazi kirlenmeleri, yüzeysel su kirlenmeleri, yer altı suyu kirlenmesi ve diğer arıtma yöntemlerinin başaramadığı türden dirençli ve spesifik (mikro kirleticiler) kirleticilerin bertarafında başarılı bir biçimde uygulanabilmektedir.

Atıksuyun kirlilik kuvveti, uygulanacak kimyasal oksidasyon yöntemini belirlemede etkin rol oynamaktadır. Şekil 3.3’de atıksuyun KOİ içeriğine göre arıtmada yeterlilik gösterebilecek oksidasyon yöntemleri gösterilmektedir.



Şekil 3.3 Seçilecek Oksidasyon Yöntemi– KOİ ilişkisi (Andreozzi vd., 1999)

İleri oksidasyon proseslerinde yaygın olarak kullanılan oksidant türleri ve bunların oksidasyon gücüne etki eden katalizör tipleri Çizelge 3.2’de gösterilmektedir.

Çizelge 3.2’ye baktığımızda, H_2O_2 nin hemen hemen bütün oksidant ve katalizör türleri ile etkili bir oksidasyonu gerçekleştirebildiğini görmekteyiz. Hidrojen peroksit yüksek pH değerlerinde etkinliğini kaybetmektedir. Ozonda etkili bir oksidanttır. Hatta ozon yüksek pH’da da etkili olabilmektedir. TiO_2 su içersinde herhangi bir oksidant bulunmaması durumunda dahi İleri oksidasyon prosesini yürütebilecek radikal türleri oluşturabilmektedir. TiO_2 ayrıca hidrojen peroksit, çözülmüş oksijen ve UV ışınlarını da katalizleyerek İleri oksidasyon reaksiyonlarını hızlandırmaktadır. UV ışınları sulu ortamda O_3 , H_2O_2 ve TiO_2 bileşiklerini katalizleyebilmektedir. UV ışınlarının bulanık ortamlarda etkili olamaması bu tip atıksuların UV kullanımlı ileri oksidasyon prosesleri uygulamalarında verimsizliğe yol

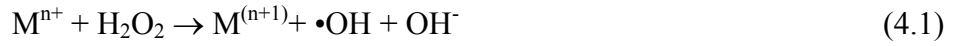
açmaktadır. Atıksuların yüksek frekanslı ses dalgaları (ultrasound) ile arıtılması da ileri oksidasyon prosesleri ile mümkün olabilmektedir. Yüksek frekanslı ses dalgaları hem kendi başlarına, hemde O_3 , H_2O_2 ve çözülmüş oksijen ile radikalleri meydana getirerek etkili bir oksidasyon gerçekleştirebilirler.

Çizelge 3.2 İleri Oksidasyon katalizörleri ve etkili oldukları oksidantlar (Tang, 2003)

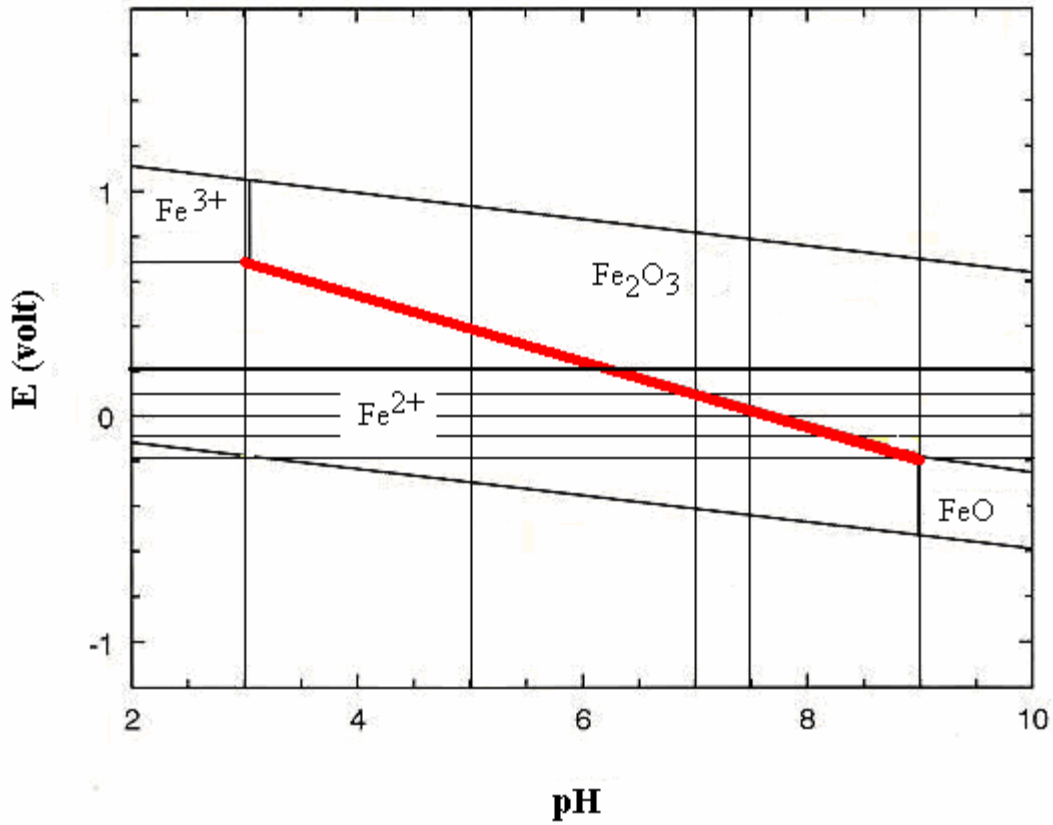
[illegible]

4. FENTON REAKSİYONU

Fenton reaksiyonu ilk olarak 1894 yılında H.J.Fenton tarafından bulunmuştur. Bu tarihten 40 yıl sonra (1934) Haber-Weiss mekanizması ile Fenton reaksiyonundaki baskın oksidant türün hidroksil radikali ($\bullet OH$) olduğu ortaya konmuştur. Daha sonraları bir çok araştırmacı bu reaksiyonun mekanizmasını açıklamaya yönelik çalışmalarda bulunmuşlardır (Walling, 1975; Sychev ve Isak, 1995). Fenton reaksiyonunun genel ifadesi, M bir geçiş metali (Fe, Mn, Cu, Cr,...) olmak üzere aşağıdaki gibidir:



Çoğu metaller katalitik etki ile oksidasyon olayını hızlandırma ve verimli kılma özelliğine sahiptir. Demir iyonunun varlığında H_2O_2 gibi bir oksidant ortama hidroksil radikalleri ($\bullet OH$) vermektedir. Katalitik etkiyi yapan Fe iyonu formlarının pH- Volt diyagramındaki (Pourbaix diyagramı) gösterimi Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1 Fe formları için Pourbaix diyagramı (www.wellesley.edu).

Fenton Reaksiyonu elektron alış verişine dayanan bir redoks tepkimesidir. Etkinliği ise meydana geldiği ortamda radikallerin oluşması ile ortaya çıkar. $\bullet OH$ radikali üretimi ise,

Şekil 4.1'den görüleceği üzere, demir iyonlarının çözünür yapıda olduğu, düşük pH ve indirgen şartlarda mümkün olabilmektedir.

Çok aktif yapılara sahip olan kimyasal radikaller, en hızlı reaksiyonları verirler. Fenton uygulamasında, hidroksil radikallerinin direkt olarak organik maddelerle tepkime vermesi istenir. Fenton reaksiyonu esnasında gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir (Sychev ve Isak, 1995; www.h2o2.com):



Fenton Prosesinin atıksu, yer altı suyu kirlenmesi, yüzeysel su kaynakları kirlenmesi, çamur yada kirlenmiş toprak üzerindeki etkilerini:

- Organik kirliliğin giderilmesi,
- Toksisitenin indirgenmesi,
- Biyolojik olarak parçalanabilirliğin artırılması,
- Renk ve koku giderimi olarak sıralayabiliriz (www.h2o2.com).

4.1 •OH radikali

Işık ve kompleks ligandların bulunmadığı, homojen, asidik ortamlarda Fenton reaksiyonu ile perhidroksil ($\text{•O}_2\text{H}$) ve hidroksil (•OH) radikalleri oluşur (De Laat, 1999; Gallard, 2000).

Hidroksil radikali, flor gazından (F_2) sonra gelen en kuvvetli oksitleyici özelliği taşımaktadır.

Aşağıda Çizelge 4.1 de hidroksil radikali, hidrojenperoksit, atomik oksijen ve perhidroksil radikali gibi Fenton reaksiyonu oksidant türlerinin ve diğer bazı oksidant türlerin oksidasyon güçleri, Cl_2 ile kıyaslamalı olarak verilmiştir.

Çizelge 4.1 Bazı oksidant maddelerin oksidasyon gücü (Rodrigez, 2003).

Oksidant Türü	Oksidasyon Gücü, Cl_2 :1.0
Flor Gazı	2.23
Hidroksil Radikali	2.06
Atomik Oksijen	1.78
Hidrojen Peroksit	1.31
Perhidroksil Radikali	1.25
Permanganat	1.24
Hipobromik Asit	1.17
Klordioksit	1.15
Hipoklorik Asit	1.10
Hipoiyodik Asit	1.07
Klor Gazı	1.00
Brom	0.80
İyot	0.54

4.2 Fenton Reaksiyonuna Etki Eden Faktörler

4.2.1 Demir İyonları Konsantrasyonunun Fenton Reaksiyonu Üzerindeki Etkisi

Demir iyonu yokluğunda ortamda hidroksil radikalini üretecek temel faktör bulunmadığından Fenton Reaksiyonuna dayalı etkin bir oksidasyon gerçekleşmemektedir. Ortamdaki demir konsantrasyonu arttıkça reaksiyonun hızı artmaktadır. Ancak belli bir konsantrasyona ulaşıldığında verim sabit kalmaktadır. Tesbit edilen bu konsantrasyon, organikleri içeren atıksu numunesi için Fenton uygulamasındaki optimum demir dozunu ifade eder.

Bir atıksuya Fenton prosesinin uygulanabilmesi için;

- Organik madde konsantrasyonuna bakılmaksızın reaksiyonun makul bir zaman diliminde gerçekleşmesi için, minimum demir konsantrasyonunun 3-15 mg/L arasında olması,
- Fe/Organik Kirlilik Yüğü=1/10-50(Ağırlık/Ağırlık) mertebesinde bulunması,
- Atıksuyun karakteristiğinin, Fe'i bağlayarak etkinliğini giderecek fosfat, EDTA, formaldehit, sitrik ve okzalik asit gibi maddeleri belirgin ölçüde içermemesi gerekmektedir.

Reaksiyonun gerçekleştirilmesi için, uygulamada, gerekli demir konsantrasyonu aynı zamanda Fe/H₂O₂ oranı şeklinde de ifade edilmektedir. Bu amaçla kullanılan genel aralık değerleri: 1/5-25 (Ağırlık/Ağırlık) şeklindedir.

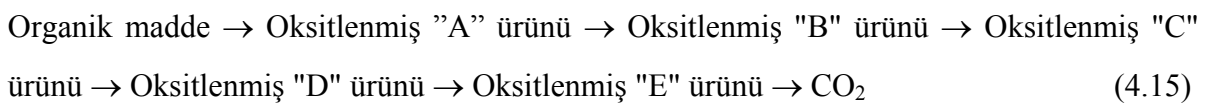
4.2.2 Demir İyonu Türünün Etkisi

Ortamda reaksiyon için yeteri kadar organik madde ve H₂O₂ bulunması durumunda katalitik dönüşüm zinciri derhal başlar. Reaksiyonları katalizlemek için Fe⁺² veya Fe⁺³ tuzlarının olması bu durumda önem arz etmez. Ancak düşük hidrojen peroksit konsantrasyonlarında (örneğin <10–25 mg/L H₂O₂) Fe⁺²'nin daha başarılı olduğu gözlemlenmiştir. Denklem 4.14'den da görüleceği üzere; demir iyonunun anyonları olarak ortamda klorür veya sülfat tuzlarının bulunması, yüksek hızlı uygulamalarda Cl₂ oluşumu dışında başka bir olumsuzluğa yol açmaz.



4.2.3 H₂O₂ Konsantrasyonunun Etkisi

Organik bileşikler okside edecek olan hidroksil radikalleri doğal olarak kendiliğinden oluşmamaktadır. Bu tür arıtma prosesi için laboratuardaki uygulamalarda zincirleme oluşan reaksiyonların profili açıklayıcı olabilmektedir. Buna göre tipik bir uygulamada; denklem 4.15'de gösterilen reaksiyon profiline göre reaksiyonlar cereyan edecektir:



Bilindiği üzere, her reaksiyon basamağının kendine özgü bir reaksiyon hızı vardır. Eğer

ortamda yeterince H_2O_2 bulunmuyorsa proses esnasında istenmeyen ara ürünler meydana gelebilir. Fazladan H_2O_2 ilavesiyle reaksiyonlar seri olarak devam ettirilebilir. Bu toksisite giderme maksatlı atıksu ön arıtımında sık sık gözlemlenebilir. H_2O_2 optimum dozuna ulaşıldığında KOİ giderimi ve toksisite indirgenmesinde ani artan verimlilikler gözlemlenir. Optimum dozun üzerindeki H_2O_2 ilavesi ise verimi artırmadığı gibi, verimlilik kontrolü için yapılacak olan KOİ, BOİ gibi deneysel çalışmalarda pozitif girişime neden olur.

4.2.4 Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık artışı Fenton reaksiyonunun hızını artırır. Bu hız artışı $20^{\circ}C$ 'nin altında daha güçlüdür. Sıcaklığın $40-50^{\circ}C$ 'nin üzerine çıkması H_2O_2 yi H_2O ve O_2 'ye bozunduracağından oksidasyon verimliliği düşer. Fenton uygulaması için optimum sıcaklık aralığı $20-40^{\circ}C$ 'dir.

Yüksek kirlilikteki atıkların ön arıtma işlemleri için Fenton uygulamasında sıcaklık yükselmesi kontrol edilmeli ve H_2O_2 ilavesi tedrici olarak ard arda yapılmalıdır. Reaksiyon ilerleyen safhalarda sıcaklığın yükselmesine neden olabilir. Bu H_2O_2 dozunun $10-20$ mg/L değerlerini aştığı durumlarda meydana gelir. Sıcaklık kontrolü sadece ekonomik açıdan değil aynı zamanda güvenlik açısından da önemlidir.

4.2.5 pH'nın Etkisi

Fenton uygulamalarında optimum pH :3-6 aralığındadır. Bazik bölgede verimin düşmesi, sulu Fe^{+2} iyonunun Fe^{+3} kolloidlerine dönüşerek katalitik etkinliğini kaybetmesi şeklinde açıklanır.

$FeSO_4$ ilavesi ile pH'da düşme meydana gelir. Bunun sebebi, $FeSO_4$ içerisinde serbest halde H_2SO_4 bulunmasıdır. H_2O_2 ilavesi ile pH'da daha büyük bir düşme meydana gelir. Organik maddelerin organik asitlere parçalanması da pH'nın düşmesine yol açar. pH değişimi sık sık kontrol edilerek reaksiyonun istenen düzeyde yürümesi sağlanmalıdır. pH'da düşme meydana gelmiyorsa H_2O_2 nin reaksiyonu inhibe edici tepkimelere meylettği ifade edilebilir.

Verimlilik açısından, yüksek kirliliğe sahip atıksuları (>10.000 mg/L KOİ) kademeli olarak oksidasyona tabi tutmak kaçınılmazdır. Her işlem basamağından sonra pH: 4-5 gibi değerlere ayarlanmalıdır. Aksi halde reaksiyonun durması engellenemeyecektir.

4.2.6 Reaksiyon Zamanının Etkisi

Reaksiyon zamanı atıksudaki kirlilik yükü ve organik madde yapılarına bağlı olarak değişebilir. Ağır kirlilik yüküne sahip kirli sularda başlangıçtaki demir ve H_2O_2 konsantrasyonunu yüksek tutmak reaksiyon performansı açısından fayda sağlamaktadır. Reaksiyonun tamamlandığını belirlemek zahmetlidir. Serbest H_2O_2 çoğu atıksu analizinde girişime neden olur. pH: 7-10 değerlerine yükseltilerek veya bisülfid ile nötralize ederek girişimi önlemek mümkündür. Serbest H_2O_2 nin varlığı atıksudaki renk değişimini takip ederek tespit edilebilir. Koyu renkli olan atıksuların, H_2O_2 varlığında rengi berraklaşır. Genelde reaksiyonun tamamlanabilmesi için, düşük organik içerikli atıksularda 1 saatin altında başarı sağlanırken, çok yüksek organik içerikli atıksularda 10-24 saat gibi yüksek sürelerde ancak istenen oksidasyon verimlerine ulaşılabilmektedir.

4.2.7 Klasik Fenton Reaksiyonu çalışmaları

İleri Oksidasyon Proseslerinden olan, Fenton arıtma prosesinin yatırım ve işletme maliyetleri ile hızlı ve verimli arıtılabilirlik performansları açısından biyolojik arıtma yöntemlerine oranla avantajlarının olması, Fenton prosesinin son dönem gelişmiş arıtma teknikleri arasındaki popülaritesini artırmıştır.

Konuyla ilgili literatür incelendiğinde sızıntı suyu, endüstriyel atıksular ve spesifik organik maddelerin yaygın şekilde Fenton reaksiyonu ile arıtılabilirliğine ilişkin çalışmaların yoğunluklu olarak yapıldığı, evsel atıksu arıtımında ise henüz kayda değer çalışmaların yer almadığı görülmektedir. Lin ve Chen (1997) ve Perez (2002)'in tekstil atıksuyu, Nerud (2001) ve Azbar (2004)'in sentetik boyalar, Arienzo (2001)'nin PCBs ve Lopez(2004), Gau (1996), Steensen (1997), Lin (2000) ve Sheng (2000)'in sızıntı suyu ile yapmış oldukları Fenton (Fe^{+2}/H_2O_2), Foto-Fenton (UV/ H_2O_2) ve Elektro-Fenton çalışmalarında Fenton Prosesi uygulamaları ile %70–95 seviyelerine ulaşan arıtma başarıları görülür. Benzer şekilde, Fenton uygulaması ile sızıntı suyunda kirlilik konsantrasyonu ve karakteristiğe bağlı olarak, reaksiyon süresinin (Saat-gün), optimum dozların (%40-85) ve giderme verimlerinin (%59-%75) değişkenlik gösterdiği belirlenmiştir (Kurt, 2000). Kurt vd. (2006), su bazlı boya atıksularını, karıştırmalı ve kolon reaktörlerde, haddehane atığı olan tufal'ı katalizör olarak kullandıkları Fenton prosesi ile arıtmışlardır.

Szpyrkowicz, v.d., 2001, dispers boyalar üzerinde uyguladıkları Fenton prosesi ile KOİ değerini 1400 mg/l den 100 mg/l ye indirgeyebilmişlerdir. Bu verim için belirlenen optimum pH:3 olurken, hidrojen peroksit ve demir sülfid dozları ise sırasıyla 600 ve 550 mg/l

olmuştur.

Szpyrkowicz, v.d., 2001, yaptıkları çalışma ile deri atıksuyu üzerinde Fenton prosesini başarı ile uygulamışlardır.

Wang vd.,2003, daha önceki yıllarda sızıntı suyunda renk ve KOİ'nin, ozon, UV, H₂O₂ ve FeSO₄'ün farklı kombinasyonlar oluşturularak arıtılmasına yönelik yapılan çalışmaları derlemiş ve renk giderim verimleri olarak, O₃ %90-100 , O₃ / UV ile %78-88 , H₂O₂/UV ile %96-99 değerlerini, KOİ giderim verimleri olarak da, O₃ ile % 25-80 , O₃ / H₂O₂ ile % 28-97, O₃ / UV ile %47-63, H₂O₂/UV ile %22-99, H₂O₂ / Fe²⁺ ile %45-75, H₂O₂ / Fe²⁺/UV ile %70-78 değerlerini rapor etmişlerdir.

Lopez vd., 2004, çalışmalarında, yerel deponilerde oluşan sızıntı suyunun biyolojik arıtımına yönelik olarak çeşitli parametreleri (özellikle BOİ/KOİ) uygun dereceye indirmek için etkin Fenton reaktiflerinden(Fe²⁺+ H₂O₂ + H⁺) yararlanmanın ölçüsünü belirlemeyi amaç edinmişlerdir. Çalışma boyunca yapılan tüm optimizasyon sonuçlarında BOİ/KOİ oranı ≥ 0,5 eldesine yönelik olarak belirlenmiş uygun şartlar, Fe²⁺: 275 mg/l, H₂O₂: 3300 mg/lt, başlangıç pH : 3 ve reaksiyon süresi : 2 saat şeklindedir.

Sheng vd., 1997, tekstil atıksuyu üzerinde uyguladıkları Fenton prosesinde % 67 verimde KOİ giderimi için gerekli optimum FeSO₄/H₂O₂ oranını 3/4 olarak kaydetmişlerdir.

Nerud vd., 2001, tekstil endüstrisi, azo boyar maddeleri üzerinde gerçekleştirdikleri 1 saatlik Fenton proseslerinde, %58 ile % 92 arasında değişen giderim verimliliği elde etmişlerdir. Aynı çalışma için organik peroksit kullanımıyla reaksiyon süresinin bir kat daha yavaş gerçekleştiği ve gün bazında ise % 99'luk verim değerlerine ulaşıldığı gözlenmiştir.

Shyh vd., 2001, yine tekstil atıksularının renksizleştirilmesine yönelik yaptıkları Fenton oksidasyonu ile renkli polivinil alkol (PVA) ve reaktif boyar maddeleri (R94H) arıtmışlardır. Hidroksil radikalleri 30 dakikalık sürede etkin bir renk giderimi (%96) sağlamış, fakat KOİ giderimini düşük (%36) seviyede kalmış. Çalışmada optimum pH 3-5 civarı bulunmuştur.

Kyoungphile v.d., 2001, Polisiklik Aromatik Hidrokarbonları (PAHs) (Naftalin (NAP), Fluoren (FLU), Fenantren (PHE), Antrasen (ANT), Piren (PYR), Krizen (CHR) ve Benzo(a)piren (BaP) Fenton ajanlarıyla (H₂O₂ + Fe²⁺) %84,5 - %96,7 oranında gidermeyi başarmışlardır.

Malik ve Saha, 2003, iki farklı boyanın (Blue 2B (B54), Red 12B (R31)), Fenton reagentleri kullanılarak oksidatif degradasyona uğratılmalarına yönelik olarak yaptıkları çalışma sonucunda, $Fe^{2+} : H_2O_2 : \text{boya oranları}$; 1 : 32,9 : 2,4 ve 1 : 16,5 : 1,8 şeklinde bulunmuştur. Optimum başlangıç oranlarıyla giderim miktarı 30 dakikalık temas süresi için ve 30°C'lik sıcaklıkta %97 lik bir parçalanma söz konusudur. Yine aynı çalışma da 60 dakikalık bir reaksiyon süresinden sonra KOİ giderimi %70 olarak ölçülmüş.

Sheng ve Chang, 2003, yapılan çalışmada yüksek dayanımlı yarı iletken bir atıksuyun arıtılmasını deneysel olarak araştırmışlardır. Atıksu karakterize edildiğinde, koyu siyah renkte, pH'ı $9,5 \pm 0,7$ düzeylerinde, yüksek KOİ içeriğine sahip ($71,300 \pm 3750$ mg/l), BOİ/KOİ oranı $0,124 \pm 0,018$ olan, uçucu organik karbon içeren, $3,244 \pm 312$ $\mu\text{mho/cm}$ iletkenliğe sahip, toplam askıda katı maddesi 10mg/l olan ve düşük biyopaçalanabilirliğe sahip olduğu göze çarpmaktadır. Bu tip bir atıksuyun böyle kombinasyonlar (fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler – Fenton reaksiyonu, kimyasal koagülasyon, hava ile sıyırma, ardışık kesikli reaktör) denenerek sinerjik bir etki oluşturması (yoksa geleneksel aktif çamur sistemi ile bu atıksuyun arıtılabilineceğine dikkat çekilmiş) beklendiği için bu çalışma yapılmış. Bu kombinasyon yöntemi incelendiğinde farklı optimum işletme şartları belirlenmiştir.

Bu çalışmada Fenton oksidasyonu 70°C'de, 5g/l $FeSO_4$ ve 45g/l H_2O_2 dozlanarak, 180 dakikalık bir ayrışmaya tabi tutulmuştur. Yapılan çalışma sonucunda 80000 mg/l'te civarında olan KOİ içeriği 100 mg/l'te indirgenebilirken, atıksuyun rengi tamamen giderilmiş. Uygulama sonucundaki su kalitesine bakıldığında deşraj limitlerinin çok üstünde bir su kalitesine erişildiği gözlemlenmiştir.

Azbar vd., 2004, yaptıkları çalışmada, polyester ve asetat fiber içeren çıkış sularında renk ve KOİ giderimi bakımından gelişmiş oksidasyon prosesleri (O_3 , O_3/UV , H_2O_2/UV , $O_3/H_2O_2/UV$, Fe^{2+}/H_2O_2) ile kimyasal arıtım metodlarının karşılaştırılmasını amaçlamışlar. Bu araştırmada her bir proses için proses verimlerini arttırabilmek için farklı pH'lar uyuglanmıştır. Kimyasal arıtım için pH: 8.5, Fenton prosesi için pH: 5, O_3 ve O_3/UV için pH:9, H_2O_2/UV , $O_3/H_2O_2/UV$ için ise pH: 3 olarak çalışılmış, sıcaklık ise hep 20°C olarak alınmış. Gelişmiş oksidasyon prosesleri (AOPs), konvansiyonel kimyasal arıtımla karşılaştırıldığında yüksek bir verim göstermiştir. Yapılan çalışmada kimyasal arıtım metotlarıyla (Demir klorür, Demir sülfat ve Alüminyum Sülfat dozlanmış) KOİ bazında %60'lık bir giderim sağlarken, renk bazında yalnızca %50 'lik bir giderim olduğu gözlemlenmiştir. Oysa ki, gelişmiş oksidasyon proseslerinden $O_3/H_2O_2/UV$ kombinasyonu

COD için % 99 'luk bir giderim verimi sağlarken renk içinde %96'lık bir verimle giderim söz konusudur. $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ile yapılan araştırmaların sonucunda ise % 90 'ın üzerinde bir verim oluşmuş, yapılan değerlendirmede bu kadarlık bir verimin yeterli olduğundan ve bu nedenle daha ekonomik olacağından dolayı bu yöntemin seçiminin daha mantıklı olacağını vurgulamışlar.

Rodriguez, 2003, Nitrobenzen ve Fenol mineralizasyonunu, Fenton, Foto-Fenton ve UV/ H_2O_2 yöntemlerini kullanarak başarıyla gerçekleştirmiş ve çalışmalarını kinetik veriler açısından incelediğinde, hız ifadelerinin 1. derece reaksiyon kinetiğine uyduğunu belirlemiştir. $[\text{bileşik}]/[\text{H}_2\text{O}_2] > 0.016$, $[\text{bileşik}]/[\text{Fe}^{+2}] > 0.17$ ve $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{+2}] > 11$ molar oranları olacak şekilde yapılan çalışmalarda, $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{bileşik}]$ molar oranı, nitrobenzen için 16, Fenol için 5'den daha büyük olduğu durumlarda, hız ifadesinin H_2O_2 konsantrasyonundan etkilenmediğini ortaya koymuştur.

Fenton Prosesinin ekonomik boyutunun diğer ileri oksidasyon yöntemleri ile kıyaslamasını ise yine Azbar (2004), aşağıdaki tablo ile ortaya koymuştur.

Çizelge 4.2 Fenton reaksiyonunun diğer ileri oksidasyon yöntemleri ile maliyet kıyaslaması (Azbar, 2004)

Proses	Maliyet (\$/m ³)	KOİ giderimi,%
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.07	60
Fenton reaktifleri	0.23	96
O_3	5.28	92
UV	1.1	-
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	1.26	90
O_3/UV	6.38	94
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	6.54	99

Badawy (2006), evsel ve endüstriyel atıksuları kombine ederek yaptıkları çalışmalarda, konvansiyel kimyasal ön arıtma yönteminde, 400 mg FeCl_3/l dozu ile % 63 KOİ ve % 44 renk giderimini başarabildiklerini ancak, pH:3, Fe^{+2} :400 mg/l ve H_2O_2 :550 mg/l operasyonel şartlarında uygulanan Fenton prosesinde ise giderim verimliliğinin renk için, %100, KOİ

için ise, % 90 seviyelerine yükseldiğini rapor etmişlerdir.

Kositzi vd. (2004), sentetik evsel atıksuların foto-katalitik olarak arıtılmasına yönelik yapmış oldukları araştırma çalışmasında, TiO_2 /oksidant (H_2O_2 ve $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) ve $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2$ sistemlerinin atıksu organik madde indirgeme proseslerini UV ışınları ile katalizlemişlerdir. Deneysel veriler, $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2$ sisteminin, 20 kJ/l enerji tüketimi ve % 80 oranında organik madde giderimi ile, 50 kJ/l enerji tüketimi ve % 55-73 (H_2O_2 ve $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) oranında organik madde giderimi elde edilen TiO_2 /oksidant sistemine göre daha verimli olduğunu ortaya koymuşlardır.

Literatür taramalarından Evsel atıksuyun Fenton Prosesi açısından bakır bir alan olduğu görülmüştür.

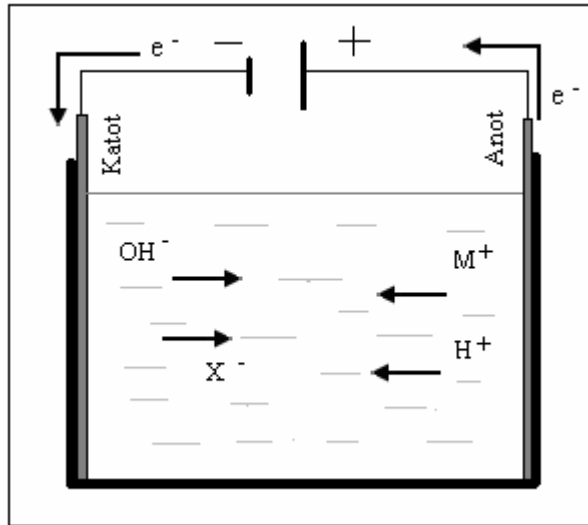
5. ELEKTROLİTİK ORTAMDA ARITMA

Elektrokimyasal arıtma yöntemleri, atıksu arıtma teknolojileri açısından oldukça yeni bir yöntemdir. Kimyasal madde kullanımının sınırlı düzeyde kalması, reaksiyonların hızlı gerçekleşmesi, elektrokimyasal proseslerin yeterli iletkenliğe sahip atıksularda çok düşük amper ve voltajlarda elektrik akımlarında dahi gerçekleşebilmeleri, son yıllarda bu alandaki araştırma çalışmalarının giderek yoğunlaşmasına yol açmıştır. Elektrokimyasal arıtma yöntemlerine geçmeden önce elektroliz ve standart elektrot potansiyeli (redoks potansiyelleri) terimlerinin iyi bilinmesi gerekmektedir.

5.1 Elektroliz

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

Şekil 5.1 de bir elektroliz hücresi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.1 Elektroliz hücresi

Bir elektroliz hücresinden 1 Faraday (96500 kulon) elektrik akımı geçirildiğinde anottan 1 eşdeğer gram madde (anot metali iyonu) açığa çıkar (veya eşdeğeri kadar O₂ gazı veya yükseltgen formlar oluşur) ve katotta 1 eşdeğer gram madde indirgenir (veya eşdeğeri kadar H₂ gazı veya indirgen formlar oluşur) .

$$M^+ = e \cdot I \cdot t / 96500 \quad (5.1)$$

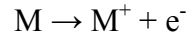
M^+ : Anotta açığa çıkan metal iyonu veya katotta toplanan (indirgenen) madde miktarı (gram).

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

I: Akım şiddeti (amper)

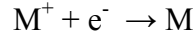
t: Elektroliz süresi (Sn)

Anot reaksiyonları:



Anotta yükseltgenme olur. Oksidasyon reaksiyonları hakimdir.

Katot reaksiyonları:



Katotta indirgenme olur. Redüksiyon reaksiyonları hakimdir.

5.2 Standart Elektrot Potansiyeli

25 °C de ve 1 M H^+ iyonu konsantrasyonuna sahip bir çözeltide, Pt elektrot üzerine bir tüp vasıtasıyla habbecikler halinde gönderilen H_2 gazının oluşturduğu yarı pil reaksiyonu (Standart hidrojen elektrodu) gerilimi 0.00 volt kabul edilir. Standart şartlarda, referans hidrojen elektroduna karşılık ölçülen her bir elementin yarı pil tepkimesi gerilimi o element için standart yükseltgenme veya indirgenme potansiyelini gösterir ve $E^0_{ind.}$ veya $E^0_{yük.}$ şeklinde ifade edilir.

$$E^0_{pil} = E^0_{ind.} + E^0_{yük.} \quad (5.4)$$

- $E^0_{pil} > 0$ ise reaksiyon yazıldığı yönde yürür,
- $E^0_{pil} < 0$ ise reaksiyon ters yönde yürür.

Bir reaksiyonun pil gerilimini, girenler ve oluşan ürünlerin konsantrasyonu ile ilişkilendiren temel bağıntı Nernst eşitliğidir.

$$E = E^{\circ} - (0.0591/n) \log Q \quad (5.5)$$

E : Pil gerilimi (volt)

E° : Standart pil gerilimi (volt)

n : Alınan-verilen e^{-} sayısı

Q : Denge kesri ($[\text{ürünler}]/[\text{girenler}]$)

Bir kimyasal reaksiyon için $E > 0$ olması reaksiyonun gerçekleştiğini gösterir ancak, reaksiyonun hızı hakkında bir fikir vermez. Reaksiyon hızı kinetiğin konusudur ve deneysel olarak belirlenir.

5.3 Elektrokimyasal Prosesler

Elektrokimyasal prosesler henüz ticari uygulamalara dönüştürülemedi. Bu konuda laboratuvar ve pilot ölçekli olarak çalışmalar mevcuttur.

Atıksu arıtımına yönelik olarak elektrokimyasal prosesler 3 şekilde gerçekleşmektedir :

- Elektrokoagülasyon
- Elektroflotasyon
- Elektrokoksizasyon

5.3.1 Elektrokoagülasyon

Elektrokoagülasyon ile arıtma uygulamalarının esası, koagülan maddenin elektroliz hücresinde, anot materyali olarak seçilmesi ve elektrik akımı ile ortama geçirilmesine dayanmaktadır. Klasik uygulamalarda, Fe^{+2} , Fe^{+3} ve Al^{+3} iyonlarının kimyasal madde olarak ilavesi şeklinde gerçekleştirilen koagülasyon işlemleri, bu tür uygulamalarda anot materyali olarak seçili Fe veya Al metalinin elektroliz esnasında çözünüp ortama geçmesi ile gerçekleşmektedir. Elektrokoagülasyonda katot reaksiyonları baskın gelmekte ve ortamın pH'ı giderek yükselmektedir. Metal iyonları ve hidroksil iyonlarının çözünürlük değerlerinin üzerinde konsantrasyonlara ulaşmaları neticesinde oluşan yeşil renkli $Fe(OH)_2$, kahverenkli $Fe(OH)_3$ veya beyaz renkli $Al(OH)_3$ flokları kirlilik gideriminde belirgin rol oynarlar. Bu metal hidroksitleri kirlilik oluşturan partikülleri içlerinde hapsederek birlikte çökelirler.

Elektrokoagülasyon küçük kolloidal partiküllerin kararlı hale getirilip giderilmesinde konvansiyonel koagülasyona oranla daha etkilidir. Elektrokoagülasyonda daha az ve daha kararlı çamur oluşuyor (Alinsafi vd., 2005).

Elektrokoagülasyonun diğer arıtım yöntemlerine oranla bazı önemli avantajları vardır. Bunlar genel olarak şöyledir;

Avantajları:

- 1) Basit araç gereç gerekmektedir. Ayrıca kolay işletme parametreleri ile iyi bir verim sunar.
- 2) Atık suların elektrokoagülasyon metoduyla arıtılmasıyla renk ve koku giderim iyi derecede sağlanır.
- 3) Elektrokoagülasyonun flok formları kimyasal floklara benzemesine rağmen elektrokoagülasyon flokları daha büyük olur ve daha kararlıdır. Ayrıca filtrasyonla da daha kolay ayrışabilirler.
- 4) Elektrokoagülasyon sonucu oluşan çamur formu çoğunlukla metal hidroksitler şeklindedir.
- 5) Elektrokoagülasyonda ilave kimyasal madde kullanılmaması sonucu arıtılmış suyun toplam çözünmüş katı içeriği kimyasal arıtmaya oranla daha düşük olur. Eğer bir su yeniden kullanılacaksa toplam çözünmüş katının az olması nedeni ile bu durum avantaj teşkil eder.
- 6) Kimyasal madde ilavesine gereksinim duyulmaması, kirletici gücü yüksek atıksularla çalışmaya da imkan tanır.
- 7) Birçok kirletici parametreyi bir arada giderir. Alternatif proseslerde birden çok kirlilik parametresini gidermede birkaç proses ardarda kullanılır. Ancak elektrokoagülasyon bu işlemi tek başına gerçekleştirebilmektedir. Örneğin anot bölgesinde, düşük pH'da oksidasyon işlemleri gerçekleşirken, katot bölgesinde, yüksek pH'da indirgenme reaksiyonları gerçekleşir.
- 8) Elektrokoagülasyon prosesi küçük kolloidal partiküllerin üzerinde kimyasal arıtmaya oranla daha verimlidir(Vik vd., 1984).
- 9) Çözünebilir yada kolloidal kirletici formları oluşan floklar üzerinde kısmen de olsa

adsorplanarak giderilebilir(Mollah, 2001).

- 10) Prosesde oluşan gaz kabarcıkları kirleticilerin taşınarak su ortamından ayrılmasını kolaylaştırır.
- 11) Elektrokoagülasyon prosesi düşük bir bakım maliyeti ve iş gücü gerektirir.
- 12) Düşük enerji ihtiyacı vardır.

Dezavantajları:

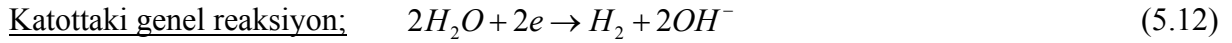
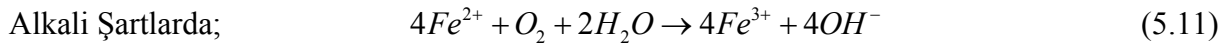
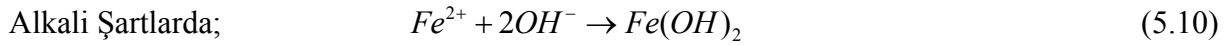
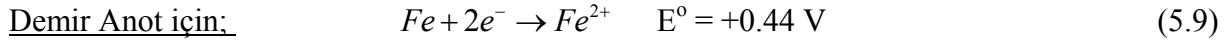
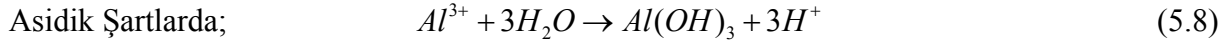
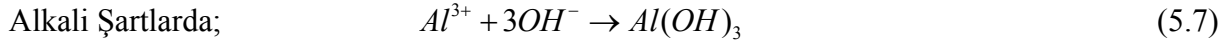
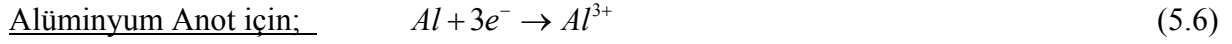
- 1) Elektrotlarda oksitlenme sonucu pas oluşumu gözlenir ve yüzeyler zamanla kaplanır.
- 2) Elektrik enerjisinde dışa bağımlı olan ülkeler için ekonomik risk her zaman vardır.
- 3) İletkenliği zayıf olan sularda reaksiyon süresi uzayabilir.
- 4) anot ve katot bölgelerinde oluşan reaksiyonlar birbirleri üzerinde girişim yapabilir.

5.3.1.1 Elektrokoagülasyon Teorisi

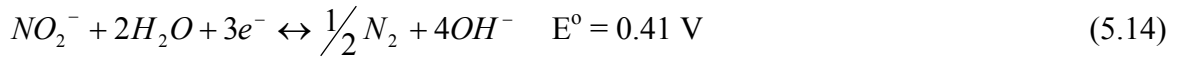
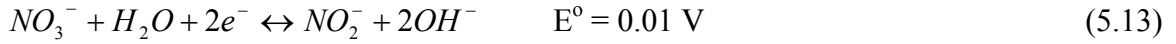
Arıtılacak atıksuyun içine aşınan elektrotların kattığı aktif koagülan çekirdeklerin (Genellikle alüminyum veya demir katyonları) etrafını sarmalayan negatif yüke sahip emülsifiye maddeler, askıda katı maddeler ve koloidal maddelerin meydana getirdiği pıhtılar elektriksel alanda yumaklaşarak çöklerler. Elektrokoagülasyonun genel mekanizmasında koagülasyon, adsorbsiyon, çöktürme ve flotasyon prosesleri bulunur (Ihara vd., 2004). Elektroliz esnasında oluşan gaz kabarcıkları oluşan hafif yumakların bazen yüzeyde toplanmasını da sağlar. Diğer taraftan çözünmüş organik ve inorganik yapıdaki kirlilik oluşturuucu maddelerin kısmen de olsa oluşan flokların yüzeyinde adsorplanarak giderilmesi sözkonusudur. Elektrokoagülasyon deneylerinde, oksitlenmiş formların öncelikli olarak oluştuğu, sisteme verilen enerjinin bu yapıların oluşumu için gerekli aktivasyon enerjisini sağladığı ve çözünür kirleticilerin birleşerek aside dayanıklı formda çökelti oluşturdıkları belirlenmiştir (Sayiner, 2003).

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

Elektroliz esnasında elektroliz hücresi içersinde, anot ve katot bölgelerinde meydana gelen temel reaksiyonlar şunlardır:



Elektrokoagülasyon nitrat gideriminde kullanılabilen bir yöntemdir. Bu metotta elektrokimyasal redüksiyon sonucu nitrat iyonları N_2 ve amonyuma dönüşür. Temel katodik reaksiyonlar aşağıdaki gibidir;



şeklinde gerçekleşir (Koparal ve Ögütveren, 2002).

5.3.1.2 Elektrokoagülasyon çalışmaları

Elektrokoagülasyon basit ve verimli bir yöntem olarak birçok su ve atıksu arıtımında kullanılmaktadır. Elektrokoagülasyon teknikleri ile tekstil atık suyu arıtımında yüksek verim elde edilebildiğinden tercih edilmektedir. Spesifik uygulamalarda, içme sularının deflorinasyonunda, endüstriyel sulardan ağır metal gideriminde, yağ içeren sularda, besin içeren atıksuların arıtımında, sızıntı sularından organik madde gideriminde, atıksulardan askıda katı madde gideriminde, kimyasal ve mekanik boyama atıklarının gideriminde, nitrat gideriminde, fenolik bileşiklerin arıtılmasında, arsenik gideriminde, poliaromatik organik kirliliğin, ligninin ve organik kirliliğin gideriminde elektrokoagülasyon yöntemi yaygın bir

şekilde kullanılabilir.

Mavrov ve ark. (2005) yaptıkları araştırmada, endüstriyel atıksularda bulunan ağır metallerin elektrokoagülasyonla birlikte mikrofiltrasyon uygulanarak giderilmesi ele almışlardır. Çalışmada; su içinde bulunan As ve Se ağırlıklı olmak üzere, Cd, Zn, Cu ve Pb giderimi de incelenmiştir. Deneysel Kurulum; Nötralizasyon–Sedimentasyon–Hidrojen Peroksit Uygulaması–Elektrokoagülasyon/Mikrofiltrasyon–Nötralizasyon şeklindedir. Demir hidroksitlerin su içindeki aktif rolleri ile birlikte, yaklaşık 30 µm lik por çaplı seramik tipli mikrofiltrasyon membranlar vasıtasıyla, iyi bir verimde su içerisindeki ağır metaller giderilmiştir. Sürekli olarak pH ayarlaması yapılarak uygulanan arıtım veriminin artırılmasına çalışılmıştır. Çalışma sonucunda; 4,8mA/cm² akım yoğunluğunda 20 dakikalık bir arıtım periyodunda giderim verimleri; Se: %98,7, As: % 99,9, Cu ve Pb: %98,0, Zn ve Cd: %99,9 şeklinde olmuştur.

Feng ve ark. (2003), elektrokoagülasyon ve elektrooksidasyon prosesleri olan pilot ölçekli bir (0,3 m³.h⁻¹) sistem üzerinde çalışmışlar ve başarılı sonuçlar elde etmişlerdir. Kullanılan elektrodlar Ti ve hidroksil radikali üreten Ti/RuO₂ – TiO₂ ve platin olarak belirlenmiştir. Yapılan çalışmada verimler göz önüne alınarak elektrokimyasal arıtımın yüksek konsantrasyonda askıda katı madde bulunan atıksularda önarıtım olarak kullanılabilirliği sonucuna varılmıştır. Bu çalışmadaki deneysel kurulum: Atıksu Tankı – Elektrokoagülasyon tankı (reaktör A- demir Elektrod) – Sedimentasyon Tankı – Elektrokoagülasyon tankı (reaktör B – Ti-RuO₂ elektrod) – Sedimentasyon Tankı şeklinde olmuştur. Yapılan sistemde elektrokoagülasyon için 15 dakika ve sedimentasyon tankında ise 1 saat bekleme süresi alınmıştır. Bu çalışma sonucunda evsel atıksularda giderim oranları; T-N %73, NH₄-N %81, T-P %99 ve KOİ %86 şeklindedir. Ayrıca alg içeren havuz sularında yapılan çalışmada ise giderimler; T-N % 83, T-P %90, BOİ %92 ve AKM % 97 oranında giderilirken klorofil-a'nın tamamına yakın bir kısmı giderilmiştir. Yalnız bu yüksek verimler atıksu arıtımında gözlenememiştir. Atıksu arıtımında yapılan çalışmalarda elektrokoagülasyonla T-N 852 'den yalnızca 724,2' e kadar (%15) indirgenebilmiştir. BOİ ise 1200'den 690 a kadar (%57,5) indirgenebilmiştir. Bu nedenle iyi bir verim elde edebilmek için atıksuların arıtılmasında elektrokoagülasyona ek olarak biyolojik arıtım yoluna gidilmiş ve oldukça da başarı sağlanmıştır.

Laure ve ark. (2003), süspanse haldeki latex partiküllerinin demir iyonlarıyla birlikte çöktürülmesi ve bunların filtre edilebilirliğini araştırmıştır. Ayrıca bu çalışmada kimyasal ve

elektriksele proseslerin pH değerleri ve demir iyon konsantrasyon değerleri gibi optimum işletme şartları da belirlenmiştir. Yapılan alışma ile elektrokoagölasyon prosesi için optimizasyon çalışması yapılarak optimum şartlar belirlenmiştir. Elektrokoagölasyonla hızlandırılmış bir şekilde flok oluşumu sağlandığı da ortaya konulmuştur.

Ağır metal ve boya ilacı gideriminde elektrokoagölasyon yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu uygulamalarda nitrat içeriği çıkış suyunu önemli ölçüde azalabiliyor. Bundan dolayı elektrokoagölasyon nitrat giderim metodu olarak değerlendirilebilir. Literatürde renk giderimi ile ilgili yapılan bir çalışmada tekstil atıksuyu ile 100A/m² akım yoğunluğunda 15 dakikalık bir reaksiyon süresi sonunda %99,9 oranında bir renk giderimi elde edilebilmiştir(Koby vd., 2006).

Sızıntı suyu ile ilgili yapılan bir çalışmada ise, katot bakır olmak üzere demir ve alüminyum anotlar denenerek KOİ giderimleri belirlenmiştir. Sızıntı sularında 10V ile 20 dakika süren bir çalışmada Fe-Cu elektrot çifti ile %41,8 TOK giderimi sağlanırken bu değer Al-Cu elektrot çifti için %39,6 olarak belirlenmiştir(Tsai vd., 1997).

Borlu atıksuların arıtımı için yapılan bir çalışmada ise 50 dakikalık süre sonunda 30mA/cm² akımda bor giderimi %92-96 seviyelerinde bulunmuştur. Gerekli optimizasyon sonrasında ise akım yoğunluğu 20mA/cm² seçilmiş ve 20-30 dakika süre sonunda %90'lık bir bor giderimi söz konusu olmuştur. Bu şartlar için elektrik ihtiyacı ise 2,5-4,5kw-sa/m³atıksu olarak belirlenmiştir(Sayiner, 2003).

Literatürde yapılan incelemelerde pH'nın elektrokoagölasyon prosesinin performansını etkileyen önemli işletme parametrelerinden biri olduğu açıkça göze çarpmaktadır. Elektrokoagölasyonda elektrot tipi-pH etkisini belirlemeye yönelik yapılan bir çalışmada Al elektrot kullanılmıştır. pH değeri 6'nın altında iken %65'lik bir KOİ verimi elde edilmiş, pH değeri 6'nın üzerine çıkarıldığında ise verimin giderek düştüğü gözlemlenmiştir (Koby vd., 2006).

Yapılan bir başka çalışmada 500 ml numune hacminde Fe ve Al elektrotlar kullanılarak sızıntı suyunun arıtılabilirliği karşılaştırılmıştır. Çalışma sonucunda Fe elektrotlar kullanıldığında %75 KOİ, %65 TOK, %95 renk ve %98'de krom giderimi sağlanmıştır. Al elektrotlar kullanıldığında ise %80'lik bir KOİ giderimi elde edilirken, %70 TOK, %97 renk ve %90 krom giderimi elde edilebilmiştir. Bu sonuçlar sızıntı suyu arıtımında elektrokoagölasyon yönteminin uygulanabileceğini ve alüminyum elektrotların sızıntı suyu için genel itibariyle daha verimli sonuçlar verdiğinin göstermektedir (Öztürk vd., 2005)

Kimyasal çöktürme fosfor gideriminde uygulanan bir yöntemdir. Alüminyum sülfat ya da ferriklorür ile fosfor giderimi sağlanabilir. Elektrokoagülasyon prosesi ile de demir ve alüminyum elektrotlar kullanıldığında nötral, asidik ya da alkali şartlarda çökelme gerçekleşebilmektedir. Ayrıca biyolojik arıtım öncesi bu zararlı maddelerin giderilmesi sağlanırken kimyasal dozlaması yapılmaması da önemli bir avantajdır. Yapılan çalışmalarda farklı formlarda fosforların elektrokoagülasyonla giderilebildiği belirlenmiştir. Bektaş vd., (2004) yaptıkları çalışmada başlangıç pH değerine bağlı olarak değişiklik göstermesine rağmen %80'lik bir fosfor giderimi elde edebilmişlerdir..

Literatürde yağlı atıksularla yapılan bir çalışmada optimum işletme şartları belirlenirken akım yoğunluğu $10-14 \text{ A/m}^2$ olarak ayarlanıp 30 dakikalık bir arıtım uygulanmıştır. Elektrokoagülasyon performansı incelenirken pH'ın 3-10 aralığında elektrokoagülasyon prosesi için çok önemli bir etkisi olmadığı belirlenmiştir. Optimum işletme şartlarında yapılan arıtım sonucunda ise %95 oranında bir yağ giderimi ve %75 oranında ise KOİ giderimi sağlanabilmiştir (Xu ve Zhu, 2004).

Benzer konuda İnan vd. (2004), zeytinyağı endüstrisi atıksularını farklı pH, elektrot tipi ve akım şartları altında arıtılabilirliğini araştırmışlardır. pH:6.2'de, 10 mA/cm^2 'lik akım yoğunluğu, 12 V voltaj ve 10 dakikalık elektroliz süresi sonrasında Al ve Fe elektrotlar için KOİ giderimleri, % 52 ve %42 olarak, renk giderimleri ise, %90 ve %97 olarak bulunmuştur.

Yapılan başka bir çalışmada ise, kimyasal koagülasyon ve elektrokoagülasyon prosesleri ardarda yerleri değiştirilmek koşuluyla uygulanmıştır. Bu çalışmada ilk olarak EK-KK prosesi uygulandığında %74.62 AKM giderimi, %81.4 KOİ giderimi ve %95.7 BOİ giderimi sağlanmıştır. KK-EK uygulamasında ise %80.6 oranında AKM giderimi, %71.0 oranında KOİ giderimi ve %89.6 oranında BOİ giderimi elde edilebilmiştir. Bu iki yöntem karşılaştırıldığında ise KOİ ve BOİ verimlerinin sırasıyla %10 ve %6'lık fark nedeniyle EK sonrası KK uygulamanın daha mantıklı olduğu belirlenmiştir. EK sonrası KK uygulamasında yalnızca EK uygulaması ile %15.2 oranında AKM giderimi %61.8 oranında KOİ giderimi ve %83.9 oranında BOİ giderimi sağlandığı da belirlenmiştir (Bejankiwar vd., 2002).

Pouet ve Grasmick (1995), evsel atıksuları, elektrokoagülasyon ve çözünmüş hava flotasyonunu birleştirdikleri sistemlerinde arıtmışlardır. Giderim verimlilikleri KOİ için % 75, AKM için % 85 ve bulanıklık için % 90 seviyelerinde gerçekleşmiştir. Aynı

araştırmacılar EAS örneğini FeCl₃ koagülasyonu + lamelli çöktürme sistemlerini kullanarak arıttıklarında verimin kısmen de olsa arttığını, KOİ için %80, AKM için %93 ve bulanıklık için %95 değerlerine ulaştıklarını rapor etmişlerdir.

Bir arıtım işleminde verim kadar maliyette önemlidir. Bu amaçla literatürde yapılmış ekonomik analizler de incelendi. Elektrokoagülasyon ile ilgili yapılan bir çalışmada toplam işletme maliyeti açısından değerlendirildiğinde demir elektrotlar için 0,015\$/kg KOİ ile karşılaşırken bu değer alüminyum için 0,027\$/kg KOİ mertebelerinde olarak belirlenmiştir(Bayramoğlu vd., 2006).

5.3.2 Elektroflotasyon

Atıksu arıtımında kullanım alanı bulan bir diğer elektrokimyasal arıtım yöntemi ise elektroflotasyondur. Genellikle tek başına değil de, bir diğer elektrokimyasal prosesle birlikte kullanılan bu yöntem; prosesin gereği elektrotlardan açığa çıkan gaz kabarcıkların kirleticileri adsorbe ederek yüzeye taşınması sonucu kirliliğin giderilmesi esasına dayanır. Elektrokoagülasyon prosesi esnasında da gerçekleşen bu proses sonucu giderim mekanizmaları literatürde yaygın şekilde bilinen flotasyonla benzeşmektedir. Yalnızca prosesin gereği ortamda olması gereken gaz kabarcıkları elektroflotasyonda belli ölçüde kendiliğinden oluşmaktadır. Elektroflotasyonda elektrotlarda oluşan reaksiyonlar şu şekildedir.



Elektroflotasyonda oluşan gaz kabarcıklarının boyutları çok küçük olmasına rağmen çok yüksek dispersiyona sahiptir. Bu proseste gaz kabarcıklarının rolü çok büyüktür. Bu nedenle gaz kabarcıklarının optimum yoğunluğunu belirlemek amacıyla etkili olan parametreler üzerinde oynamalar yapılarak optimizasyon çalışmaları yapmak gerekir. Elektrotun cinsi ve yüzey alanı en önemli parametre olmakla birlikte, akım yoğunluğu ve reaktör tipi de çok önemlidir. Genel olarak elektroflotasyon prosesinin işletme şartlarının optimizasyonunda ise akım, elektrot tipi, pH ve sıcaklık gibi parametreler üzerinde çeşitli oynamalar yaparak sistem için optimum işletme şartları belirlenmelidir.

Yapılan bir çalışmada pH'a bağlı olarak hidrojen gazlarının oluşturdukları kabarcıkların boyutlarının değişimi incelendi. Bu çalışmaya göre pH: 2 iken demir elektrotun oluşturduğu

hidrojen kabarcıkları 20-80 μm iken bu değer pH: 7’de 5-45 μm , pH 12’de ise 17-60 μm olarak belirlenmiştir. Diğer elektrotlar üzerinde denenen çalışmalarda da aynı değerler gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre elektroflotasyonun giderim verimi asidik ya da bazik bir ortamda nötral bir ortama göre daha yüksek olmaktadır (Chen, 2004).

Elektrokimyasal arıtım türlerinde önemli bir yeri olan elektroflotasyonun bazı avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Bunlar kısaca şöyle özetlenebilir(Akbulut, 2000);

- 1) Kabarcık sayısının ve boyutunu kontrol etmek için bir parametre olarak akım yoğunluğu uygun değere ayarlanabilir,
- 2) Yüklenmiş olan kabarcıklar bir bütün halini almazlar,
- 3) Yüksek flok stabilitesini bozmaz,
- 4) Yüksek sıcaklıklarda uygulanabilir,
- 5) Anodik klor dezenfektan gibi davranır,
- 6) Tank yüksekliği 1m’den azdır,
- 7) Elektrot korozyonu oluşur,
- 8) Elektrot pasivasyonu oluşur,

Atıksulardan elektroflotasyon yöntemiyle giderilen kirleticiler daha çok yağ ve emülsiyonlar gibi düşük yoğunluklu maddeler olabildiği gibi askıda katı maddelerde yüksek bir verimle giderilebilmektedir. Özellikle bazı tesislerde problem oluşturan giderilemeyen KOİ’nin bir kısmı da bu yöntemle giderilmiş olur. Bu gibi özelliklerinden dolayı elektroflotasyon çeşitli sanayilerde kullanılmaktadır. Bu sanayilere örnek olarak metal kaplama, tekstil, boya, kimya, tarım ve gıda endüstrisi verilebilir. Bir örnek teşkil etmesi açısından, Karpuzcu vd.(2002), tarım endüstrisi atıksularını muhtevastaki protein-gres karışımından elektroflotokoagölasyon yöntemi ile arındırmayı başarmışlardır.

Dimoglo vd. (2004), petrokimya endüstrisi atıksularında hidrokarbon konsantrasyonlarının indirgenmesi için elektroflotasyon ve elektrokoagölasyon yöntemlerini Al ve Fe elektrotlar kullanarak uygulamışlardır. Elektrofenton prosesinde giderim verimlilikleri KOİ için %75’ler, fenol için % 60’lar, hidrokarbon ve gres için %70’ler seviyelerinde elde edilmiştir. Elektrokoagölasyon prosesinde Fe ve Al elektrotların kıyaslaması yapılmıştır. Fe elektrot ile KOİ: % 80’ler, Fenol: %45’ler, hidrokarbon ve gres %80’ler mertebelerinde giderilmiştir. Al elektrot için ise, KOİ ve gres giderim verimliliklerinde benzer sonuçlar elde edilirken, fenol

giderimi 2 kat, hidrokarbon giderimi de kısmen artarak %90'lar seviyesine yükselmiştir.

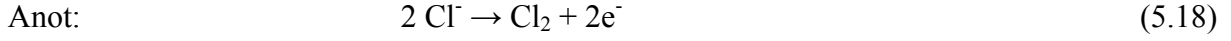
5.3.3 Elektrokimyasal Oksidasyon

Elektrooksidasyon yönteminde ana prensip çözünmeyen elektrotlar (Ti, Ru, Pt, paslanmaz çelik vb.) kullanılarak anot bölgesinde çıkan gazlar (O_2 ve Cl_2) ve oluşan H_2O_2 ve $\bullet OH$ ile istenilen oksidasyonun sağlanmasıdır. Bu işlemle birlikte birçok madde oksidasyona uğratılabilirken biyolojik olarak parçalanabilirliği zor olan bileşikler, biyolojik olarak kolay parçalanabilir organik bileşiklere veya CO_2 ve H_2O gibi son ürünlere dönüştürülür. Elektrooksidasyon prosesinde aktif rolü oynayan elektrot olarak anot göze çarpar. Bundan dolayı bu proste etkili olan parametrelerin başında anodun katalitik aktivitesi gelir. Ayrıca akım, sıcaklık, pH ve organik bileşiklerin ve diğer oksidantların difüzyon hızı etkilidir. Eğer anodun yeteri kadar yüksek potansiyeli varsa, atıksuda bulunan klorür iyonları veya organik bileşiklerin direkt oksidasyonu gibi ikincil reaksiyonlarda oluşabilir.

Elektrooksidasyon proseslerini incelediğimizde literatürde genellikle Ti, Pt, Ru, BDD vb. anotlar kullanıldığını görebilmekteyiz. Etkili giderim ve çamur oluşumunun çok az olması nedeniyle tercih edilen elektrokimyasal yöntemler arasında yer bulmaktadır. Arıtımın yanı sıra metal geri kazanımında da bu yöntem son yıllarda kullanılmaya başlamıştır (Chmielewski vd., 1997). Elektrooksidasyon sızıntı sularının arıtımı için etkili ve geleceği parlak bir yöntemdir. Bu tip atıksulara yönelik çalışmalar, Lopez (2004), Wu (2004) tarafından da başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Elektrooksidasyon ile önemli ölçüde KOİ giderimi sağlanırken hemen hemen tüm amonyak azotu ve özellikle renk giderilebilir. Tüm giderim verimleri ve enerji tüketimi özellikle akım yoğunluğu, iletkenlik(gerekirse elektrolit ilave edilmeli), pH, anot materyali ve ön arıtımla çok yakından ilgilidir (Deng vd., 2006). Ülkemizde de önemli bir endüstri kolu olan tekstil endüstrisinde, oluşan boyalı atıksuların elektrooksidasyon yöntemleri ile arıtılması da yaygın bir şekilde Szpyrkowicz (2000), Chen (2003) ve Daneshvar (2006) tarafından çalışılmıştır. İsrailides (1997), zeytinyağı atıksuları, Vlyssides (2002), Min (2004), Schrank (2004, 2005) ve Kurt(2006) deri atıksuları üzerinde yaptıkları çalışmalar ile elektrooksidasyonun başarısını göstermişlerdir.

Belirtilmesi gereken önemli bir konu ise çözeltilerin elektrolizi esnasında suyun oksidasyonu, ortamdaki mevcut organik maddelerin oksidasyonundan oldukça hızlı gerçekleşmektedir (Palau, 1998). Anotta, denklem 5.2 gereğince açığa çıkan O_2 gazı en temel oksidant olarak işlevselliğini kirlilik ortamında yaptığı gibi, ortamdaki diğer iyonlarda anot reaksiyonları gereğince yükseltgenerek, diğer oksidant formları oluşturabilmektedir. Bu

duruma bariz bir örnek olarak Cl^- iyonu gösterilebilir.



Cl_2 gazı kimyasal oksidant olarak kullanılan ilk maddedir ve suda hipoklorit (OCl^-) oluşturarak kimyasal oksidasyon ve dezenfeksiyon yapar (Panizza, 2003).



Burada gerçekleşen oksidasyon su içerisinde klorürün klora dönüşerek hipoklorit formuna geçmesiyle gerçekleşir ki, amonyak giderimi büyük ölçüde bu şekilde gerçekleşir (Cossu vd., 1998).



Spesifik organik maddelerin elektrooksidasyon yöntemi ile arıtılmasında, nitrobenzen, Comminellis, 1994; Colucci vd., 1999; fenol, Lanoutte, 1977; Smith ve Watkinson, 1981; Comminellis ve Pulgarin, 1993; Pulgarin vd.,1994; tekstil atıksularında renk giderimi, Lin ve Peng, 1994; Vlyssides vd.,1999,2000; Zappi vd.,2000; renk, bulanıklık ve KOİ nin koagülasyonla kombineli olarak giderimi, Lin ve Cheng,1997, tarafından çalışılmıştır.

Vlyssides ve ark. (2002); evsel atıksuların arıtılmasında elektrokimyasal arıtım teknikleri kullanılmıştır. Anod için Ti/Pt ve katot için ise paslanmaz çelik (304) kullanılmıştır. Çalışma sonunda güçlü oksidasyon potansiyeline sahip kimyasallar (klor, oksijen, hidroksil radikali ve diğer oksidantlar) oluşturularak organik kirleticiler ve nutrientler (organik azot ve fosfor) giderilmeye çalışılmıştır. Çalışma sürekli olarak yürütülmüş ve 40°C sıcaklıkta oksidasyon veriminin pH ile olan ilişkisi incelenmiştir. Alkali şartlarda elektroliz veriminin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. pH:9'da NaCl konsantrasyonu %0,8 (w/v), akım yoğunluğu 0,075 A/cm² ve elektroliz 1 saat sürmüştür. Bu süre sonunda KOİ %89 oranında giderilirken uçucu askıda katılar %90 oranında, amonyak azotu %82 oranında ve toplam fosforda %98 oranında giderilebilmiştir. Bu çalışma ile özellikle küçük işyerlerinde biyolojik arıtıma oranla elektrolitik oksidasyonun daha verimli olduğu sonucuna varılmıştır. pH'a bağlı olarak giderim oranları hakkında kısaca bilgi vermek gerekirse; pH:6'da 2,5 saatlik bir alıkonma süresinde KOİ 1047 mg/l'den 780 mg/l'te düşerken, pH:9'da 2 saatlik bir bekleme süresi sonucunda KOİ 1047 mg/l'den 5 mg/l'ye kadar düşmektedir. Benzer bir örneği uçucu katı

maddeler için pH=6'da VSS giderimi sadece %28 civarında iken pH:9'da yine 2 saatlik bekleme süresinde bu oran %100'e kadar çıkabilmiştir. Amonyak azotunda da benzer bir ilişki söz konusu olmuş, pH=7 civarında iken %30 'luk bir verim söz konusuysa pH:9 civarında bu verim %100'ü bulabilmiştir.

5.3.3.1 Elektro-Fenton Oksidasyonu

Elektro-Fenton yönteminde ortamda katalitik etkiyi yapacak olan Fe^{++} iyonları elektroliz ortamında oluşturulur ve Fe^{++} iyonları varlığında Fenton oksidasyon reaksiyonları gerçekleşir (bkz.Fenton reaksiyonu (4.1)).

5.3.3.2 Elektro-Fenton çalışmaları

Sheng ve Chih (2000) sızıntı suyu ile yaptıkları kimyasal koagülasyon sonrası elektro-fenton çalışmasında 23 dakika gibi kısa bir sürede, teorik H_2O_2 dozunun %37 sini kullanarak % 68 oranında KOİ giderme verimine ulaşmışlardır. Bu arıtılmış suyun %30 luk kısmını da BOİ temsil etmektedir.

Panizza ve Cerisola (2004), farklı deneysel şartlar altında BDD (Boron Doped Diamond) ,Ti-Ru-SnO₂ anodlarla birlikte elektroliz yaparak naftalinsülfonik asit içeren endüstriyel atıksuların elektrokimyasal oksidasyonu sağlamıştır. Her iki elektrod kullanımında da yüksek KOİ giderim verimi elde edilmiştir. BDD anodlar düşük akım yoğunluğunda yüksek oksidasyon hızına sahip olduğu belirlenmiştir. Naftalin sülfonik asit ile etkin hidroksil radikalleri elektrolitik olarak üretildikten sonra özellikle KOİ gideriminin %100'leri bulduğu gözlemlenmiştir. Hidroksil radikalleri vasıtasıyla iyi giderim sonuçları gözlenmiştir.

Lin ve Chang (2000) yaşlı sızıntı sularının kimyasal ve biyolojik arıtım metodlarıyla birlikte arıtılmasını çalışmışlardır. Kimyasal koagülasyon için Elektro-Fenton metodunu deneyerek sızıntı sularında bulunan dayanıklı organik ve inorganik bileşiklerin yüksek bir verimde etkin bir şekilde giderilmesi amaçlanmıştır. Daha sonra da SBR'de arıtılarak deşarj edilebilecek bir standarda ulaşılmıştır. Optimum işletme şartları her bir arıtım ünitesi için belirlenerek iyi bir verim elde edilmesi amaçlanmıştır. Deneysel Kurulum: Sızıntı suyu tankı – Kimyasal koagülasyon – Elektro-Fenton – SBR şeklinde olmuştur. Elektro-Fenton oksidasyonunda KOİ gideriminde yüksek verim elde edilebilmiştir. Bu aşama için optimum pH=4 olarak belirlenmiştir. Yine bu aşamada rengin %100'ü giderilebilmiştir. Bu amaçla uygulanan H_2O_2 dozu ise 750 mg/l'dir.

Aaron ve Oturan (2001), doğal sularda bulunan yüksek kirletici konsantrasyona sahip aromatik pestisitlerin gelişen elektrokimyasal ve fotokimyasal metodlarla kirliliğin önlenmesi üzerine çalışmışlardır. Sulu çözeltilerde aromatik pestisitlerin degradasyonu için foto-Fenton reaksiyonlarının, elektro-Fentona oranla daha hızlı gerçekleştiği belirlenmiştir. Her iki prosede de sulardan kirlilik giderimi sağlandığı görülmüştür. Son olarak kısa zamanda yüksek mineralizasyon değerleri elde edildiğinden dolayı Foto-Fenton ve Elektro-Fenton metodları verimli teknikler olarak kabul edilebilir sonucu ortaya çıkmıştır.

Arienzo ve ark. (2001), elektrokimyasal peroksidasyonla karışık metal kirleticilerle kirlenmiş olan sulu sistemlerin arıtılması araştırılmıştır. Çelik elektrodlar ve sulu H_2O_2 çözeltisi ile fenton reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca metal giderim verimine bağlı olarak elektrik akımı, proses süresi, hidrojen peroksit konsantrasyonu ve pH'ın etkisi üzerine çalışılmıştır. Etkin pH = 3,5 - 4,6 arası olarak belirlenirken, 3 dakikalık bir sürede 0,25A DC + 100 mg H_2O_2 l⁻¹ ile As, Cr, Pb, Se ve V giderim verimleri oldukça yüksek elde edilmiştir ($\geq$ %95) . Bununla birlikte H_2O_2 kullanarak elektrokimyasal peroksidasyon prosesinde önemli ölçüde adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlemlenmiş (As için %79,2 den %99,2'ye). Sonuç olarak optimum işletme şartları pH < 6 , H_2O_2 konsantrasyonu 100 mg/l ve proses süresi ise 3 dakikadan fazla olmayacak şekilde belirlenmiştir. Ayrıca kullanılan peroksitin HFO (Hydrous Ferric Oxides) formunda geri kazanılması çalışması yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda genellikle pH'ın artmasıyla bu geri kazanım oranı artmaktadır.

De Francesco ve Costamagna (2004), elektrokimyasal yöntemler ve elektrofentonla ilgili çalışmaların kullanılabilirliğinden bahsederek, bunları endüstriyel ölçekte kullanılması için reaktörlerin dizaynı ve fizibilite çalışması üzerinde durmuşlardır. Endüstriyel ölçekteki reaktörlerin tasarımı için en önemli parametreler; akım yoğunluğu, voltaj, reaksiyon kinetiği ve verim olarak sıralanmıştır. Bununla birlikte fizibilite için denge potansiyeli, akım ve deneysel kinetik verilerin önemi de belirtilmiştir. 60 ppm'lik bir kirliliği ortamdan elimine edebilmek için 300 GJ/m³ enerji gereklidir. Atıksulardaki belirli düzeydeki kirletici konsantrasyonunun belirli debide arıtılabilmesi için elektrot yüzeyi bakımından çeşitli elektrokimyasal prosesler arasında dikkati çeken bir farklılık göstermektedir.

Doran Moreno vd. (2004), klasik Fenton prosesine daha ekonomik bir alternatif olarak, evsel atıksu ve laboratuvar atıksuyu karışımından oluşan atıksu kombinasyonu üzerinde Elektro-fenton prosesinin arıtma performansını kesikli ve sürekli sistemlerde test etmişlerdir. Her iki çalışma da pH:3'de gerçekleştirilmiş olup, kesikli sistem için 2 litre hacimli elektrokimyasal

hücre ile paslanmaz çelikten anot ve grafit katot elektrotlar kullanılmıştır. Sürekli sistem olarak aynı elektroliz hücresine iki adet berraklaştırma tankı ve bir kum filtresi eklenerek elde edilen pilot tesis kullanılmıştır. Reaksiyon süreleri, 0-60 dakika ile, akım şiddeti, 0.2-1.0 amper aralığında kalacak şekilde yapılan testlerde, filtrasyonsuz elde edilen en iyi sonuçlara 1.0 amper ve 60 dakika şartlarında ulaşılmıştır. Aynı şartlarda, kesikli ve sürekli sistemlerden filtrasyon çıkışında elde edilen giderim verimleri sırasıyla, KOİ: %65-74.8, Bulanıklık: %77-92 ve Renk: %80-100 şeklinde olmuştur. Pilot tesis olarak dizayn edilen sürekli sistem çıkışında, fekal ve toplam koliform bakterilere rastlanmamıştır. Bu çalışmada atıksuyun sistemdeki ortalama hidrolik bekleme süresi 4 saat olmuş ve Fenton reaktiflerinin elektriksel ortamda üretilmesi ile maliyetin, ileri ön arıtma maliyet rakamlarının 1/5'i kadarına gerilediği ayrıca rapor edilmiştir.

6. DENEYSEL ARAŞTIRMALAR

Bu tez çalışmasının temel amacı, Fenton reaksiyonunun ve elektrokimyasal arıtma yöntemlerinin EAS numunelerinde kirlilik giderim performansını belirlemektir. Bu amaca yönelik olarak EAS numuneleri üzerinde;

- *Fenton*
- *Elektrokoagülasyon*
- *Elektrooksidasyon* çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışmalarda, İ.S.K.İ. Gn. Md.ne ait Üsküdar Ön Arıtma Tesisi ve Yenikapı Ön Arıtma Tesislerinin kum tutucu çıkışından alınan numuneler kullanılmıştır. Evsel Atıksuların hızla biyolojik bozunabilirlikleri söz konusu olduğundan numuneler kısa süre içerisinde YTÜ Çevre Laboratuvarına getirilmiş ve zaman kaybetmeden çalışmalar günlük olarak gerçekleştirilmiştir.

Her bir çalışma konusu aşağıda alt başlıklar halinde verilmiştir.

6.1 EAS üzerinde Fenton araştırmaları

6.1.1 Materyaller ve Deneysel Yöntem

Çalışmalarda Üsküdar EAS ön arıtma tesisi havalandırmalı kum tutucu çıkışından alınan numuneler kullanılmıştır. EAS karakterizasyonu ve kirlilik kuvveti meteorolojik koşullara göre farklılık göstermektedir. Çalışmalar yağış öncesi (KOİ: 770 mg/l) ve yağış sonrası (KOİ:450 mg/l) alınan iki farklı kirlilik kuvvetine sahip numunler üzerinde gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalarda 5 li IKA-WERK marka Jar test düzeneğinde 5 adet 1 litrelik reaksiyon kapları karıştırılmalı reaktörler olarak kullanılmıştır.

Tüm ölçüm ve analizler, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1998'deki yöntemlere göre yapılmıştır.

Kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri:

- H_2O_2 : 1,11 g/ml, % 30 luk (Merck analitik saflıkta)
- $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$: MA=278 g/mol (Merck analitik saflıkta)

- H_2SO_4 : 1,84 g/ml, % 98 lik (Merck analitik saflıkta)
- NaOH : 40 g/mol (Merck analitik saflıkta)
- KMnO_4 : 158 g/mol (Merck analitik saflıkta)
- Na_2SO_3 : 126 g/mol (Merck analitik saflıkta)

Klasik Fenton araştırmasının deneysel uygulamaları aşağıda sıralandığı şekli ile gerçekleştirilmiştir.

- pH optimizasyonu için 1 N H_2SO_4 ve 1 N NaOH kullanılarak pH ayarlaması yapılmıştır,
- Sırasıyla, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve H_2O_2 ortama ilave edilmiştir. 1 dakikalık hızlı karıştırma ve sonrasında 30 rpm yavaş karıştırma ile reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.
- Reaksiyonun seyri, periyodik aralıklarla alınan numunelerde ORP ve Permanganometrik tayinler yapılmak koşulu ile takip edilmiştir.
- H_2O_2 konsantrasyonunun etkinlik değerlerini yitirdiği anda kireç kullanılarak pH (pH $\approx$ 8,5-9,0) aralığına yükseltilmiş ve ortamdaki Fe^{+3} iyonları $\text{Fe}(\text{OH})_3$ şeklinde çöktürülmüştür.
- 1 saat süreli çöktürme işlemi sonrası berrak fazdan örnekleme yapılarak KOİ, BOİ, AKM ölçümleri yapılmıştır. Bakiye H_2O_2 nin KOİ ölçümleri üzerinde yapacağı pozitif girişimler, eşdeğer miktarda Na_2SO_3 ilavesi ile giderilmiştir.
- Teorik oksidant (H_2O_2) / KOİ oranı hesabı:



$$34 \text{ g} \quad 18 \text{ g} \quad 32/2 \text{ g}$$

$$1 \text{ gO}_2(1000 \text{ mgKOİ})=1/32(0.03125) \text{ mol O}_2 \equiv$$

$$0.0625 \text{ mol H}_2\text{O}_2=0.0625*34=2.125 \text{ g H}_2\text{O}_2$$

$$1 \text{ mg KOİ /L} = 2.125 \text{ mg H}_2\text{O}_2/\text{L}$$

- Permanganometrik yöntemle bakiye H_2O_2 tesbiti:

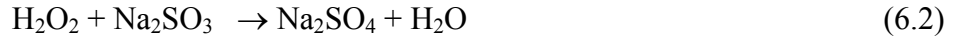
$$\text{mg H}_2\text{O}_2 = \text{N} * \text{A} * 17$$

N: KMnO_4 normalitesi

A: KMnO_4 sarfıyatı (ml)

17: H_2O_2 eşdeğer ağırlığı (g)

- Bakiye H_2O_2 'i bozundurmak için gerekli Na_2SO_3 hesabı:



34 126

1 mg H_2O_2 için $126/34 = 3,7$ mg Na_2SO_3

Çalışmalar neticesinde Oksidant Etkinlik Katsayısı (OEK) ve optimum KOİ giderimi/oksidant/katalizör ($\text{KOİg}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$) kütleli oranları belirlenmiştir.

OEK: H_2O_2 'nin Denklem 6.1'e göre stokiyometrik oranda giderebileceği KOİ'den kaç kat daha fazlasını giderebildiğini gösteren bir katsayıyı ifade eder.

$$\text{OEK} = (\text{KOİg}) \cdot (2.125) / (\text{H}_2\text{O}_2 \text{ tüketilen})$$

6.1.2 Organik kirlilik yükü nisbeten kuvvetli olan EAS'ların arıtılması çalışmaları

Üsküdar EAS Ön Arıtma Tesisi kum tutucu sonrasında alınan numunenin karakteristik verileri çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1 Fenton Çalışmasında kullanılan Atıksu Karakteristiği

PARAMETRE	Değer
pH	7,8
KOİ, mg/l	770
BOİ ₅ , mg/l	370
AKM, mg/l	590

6.1.2.1 pH'nın etkisi

EAS'ların Fenton prosesi ile arıtılmasında pH'nın etkisini belirlemeye yönelik çalışmalar, pH:2, pH:3, pH:4.3, pH:5, pH:6.3 ve hamsu pH: 7.8 değerleri için, 835 mg H_2O_2 /l (stokiyometrik miktarın % 50'si) ve 100 mg Fe^{+2} /l konsantrasyonları sabit tutulmak koşulu ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmaların sonuçları Çizelge 6.2 ve 6.3 ile Şekil 6.1, 6.2 ve 6.3'de

verilmiştir.

Şekil 6.1’den, pH:7.8 değerinde yapılan çalışmada H_2O_2 ’nin hızla bozunmakta olduğunu ve pH değeri düştükçe Fenton reaktiflerinin sağladığı oksidasyon potansiyelinin daha kararlı yapıda bulunduğunu görmekteyiz. Bu kararlılık ORP ölçümleri ile de kendini göstermektedir. pH düştükçe ortamın oksidasyon potansiyeli de o oranda artmaktadır. Bölüm 4’de anlatıldığı üzere, pH değeri yükseldikçe H_2O_2 hızla bozunarak organik kirlilikleri oksitleme özelliğini kaybetmektedir.

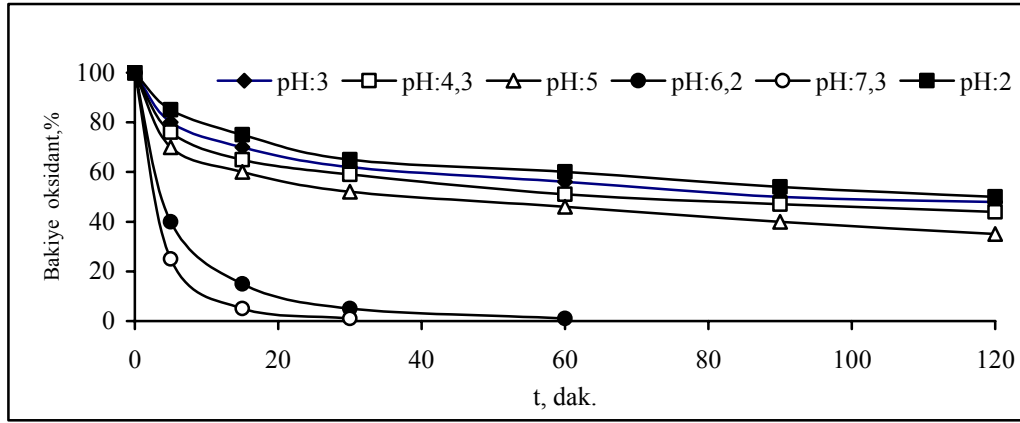
Çizelge 6.2 pH’nın oksidant tüketim hızına olan etkisi

t, dakika		0	5	15	30	60	90	120
Bakiye oksidant, %	pH:2,0	100	85	75	65	60	54	50
	pH:3,0	100	80	70	62	56	50	48
	pH:4,3	100	76	65	59	51	47	44
	pH:5,0	100	70	60	52	46	40	35
	pH:6,2	100	40	15	5	-	-	-
	pH:7,3	100	25	5	-	-	-	-

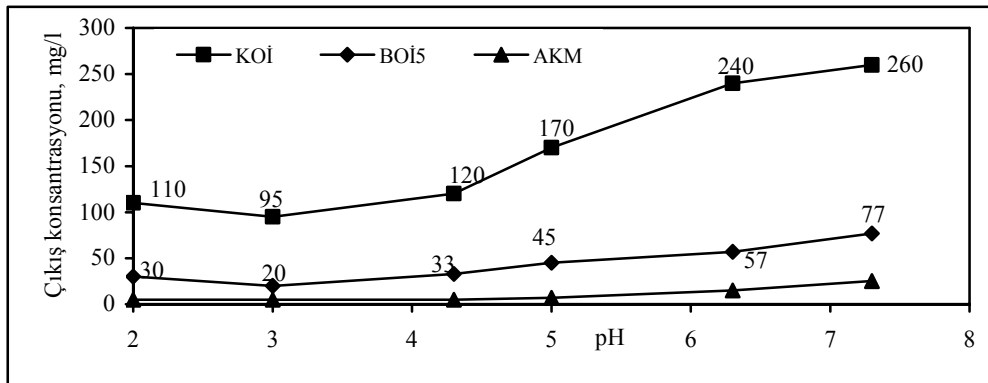
Çizelge 6.3 pH optimizasyonunda kirlletici konsantrasyonları ve giderim verimleri

Parametreler	Başlangıç	pH:2,0	pH:3,0	pH:4,3	pH:5,0	pH:6,2	pH:7,3
KOI, mg/l	770	110	95	120	170	240	260
KOI _{giderimi} , %	-	85	88	84	78	69	66
BOİ ₅ , mg/l	370	30	20	33	45	57	77
BOİ _{5giderimi} , %	-	92	95	91	88	85	79
AKM	590	<5	<5	<5	7	8	12
AKM _{giderimi} , %	-	> 99	> 99	> 99	99	98	97
Çamur, ml/l	-	60	60	60	60	60	60
Zaman(OTS), dak.	0	120	120	120	120	20	15
ORP, mV	-22.6	+ 590	+ 540	+ 408	+ 330	+ 203	+ 170

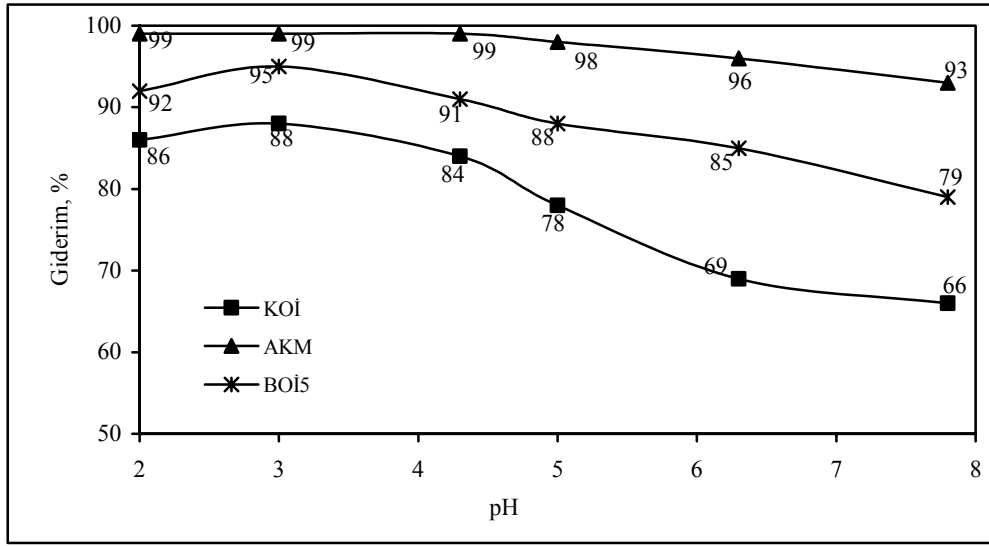
Orijinal pH'da yapılan çalışmada 100 mg/l FeSO_4 ve H_2O_2 ilavesi ile pH: 7.3 olarak kaydedilmiştir. Bu pH değerinde gerçekleştirilen oksidasyon çalışmasında oksidant (H_2O_2) 15 dakika gibi bir sürede tükenirken (Oksidant Tükenme Süresi: OTS), KOİ giderim verimi % 66 oranında gerçekleşmiştir. pH değeri düştükçe oksidasyon potansiyelindeki kararlılık reaksiyon süresini uzatmıştır. Bu çalışmalar 120 dakika ile sınırlandırılmıştır. Bakiye oksidantlar eşdeğer miktarda Na_2SO_3 ilavesi ile giderilmiş ve sonrasında KOİ ölçümleri yapılmıştır. KOİ giderimleri pH:2 için % 86, pH:3 için % 88, pH:4.3 için % 84, pH: 5 için % 78, pH:6.3 için ise % 69 düzeylerinde gerçekleşmiştir. BOİ₅ giderim verimleri yine pH'ya bağlı olarak % 95-79 aralığında gerçekleşirken, AKM'nin tamamına yakını çöktürülmüştür. Arıtılmış suda BOİ₅/KOİ oranları , 0.2 ile 0.3 aralığında seyretmiştir. Kullanılan 100 mg Fe^{+2} /l dozuna karşılık, tüm çalışmalarda hacimsel olarak %6 mertebelerinde çamur oluşmuştur.



Şekil 6.1 pH'nın oksidant bozunma hızına etkisi



Şekil 6.2 pH optimizasyonunda elde edilen kirlilik konsantrasyonları



Şekil 6.3 pH optimizasyonunda elde edilen kirlilik giderim verimleri

6.1.2.2 Fe⁺² dozunun etkisi

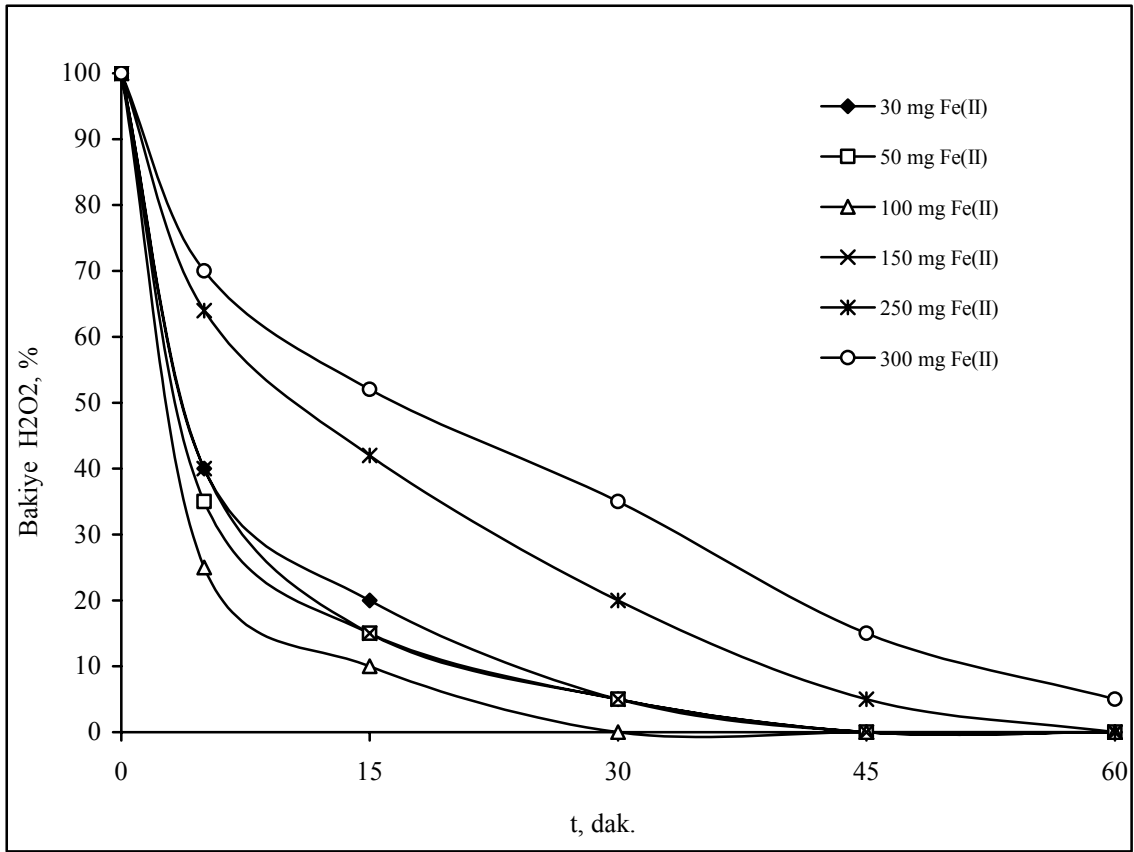
EAS örneğinin Fenton prosesi ile arıtılmasında katalizör olarak kullanılan Fe⁺² konsantrasyonunun arıtma performansına olan etkisi araştırıldı. Çalışmalar ham atıksu pH: 7.8 değeri ve 835 mg H₂O₂/l dozu ile gerçekleştirilmiştir. H₂O₂'nin ortamdaki oksidasyon etkinliğini kaybettiği anda pH:8.5-9.0 aralığına ayarlanarak ortamdaki demir iyonları Fe(OH)₃ şeklinde çöktürülmüş ve üst fazda kirlilik parametreleri ölçümleri yapılmıştır. Böylece, Fe⁺² iyonu konsantrasyonunun prosesin arıtma performansına olan etkisi belirlenmiştir. FeSO₄ ve H₂O₂ reaktiflerinin asidik karakterde olmaları çalışma pH'sını etkilemiştir. FeSO₄ ilavesi arttıkça pH değerlerindeki düşüş de artmıştır. Reaksiyonların sonlarında pH değerleri 150 mg Fe⁺² için 6.3, 250 mg Fe⁺² için 4.8 ve 300 mg Fe⁺² için 4.3 olarak okunmuştur. Gerçekten, Fe⁺²: 30, 50 ve 100 mg/l çalışmalarında olduğu gibi, Fe⁺² konsantrasyonundaki artışın H₂O₂ bozunmasını hızlandırması, dolayısıyla reaksiyon süresini kısaltması beklenir. Ancak, yukarıda da açıklandığı gibi, Fe⁺²: 100, 150, 250 ve 300 mg/l çalışmalarında düşük pH değerleri oksidant formların kararlılığını artırmış ve reaksiyon süresi uzamıştır. Çalışmalardan elde edilen sonuçlar Çizelge 6.4 ve 6.5 ile Şekil 6.4 , 6.5 ve 6.6'da verilmiştir.

Çizelge 6.4 Fe⁺² dozunun oksidant tüketim hızına olan etkisi

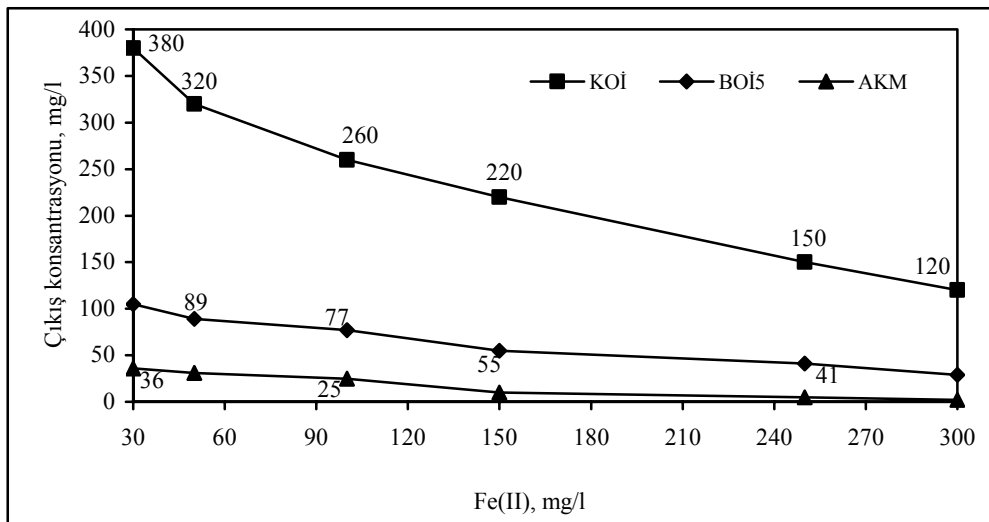
		pH	t, dakika					
			0	5	15	30	45	60
Bakiye oksidant, %	30 mg Fe ⁺² /l	7,7	100	40	20	5	-	-
	50 mg Fe ⁺² /l	7,6	100	35	15	5	-	-
	100 mg Fe ⁺² /l	7,3	100	25	10	-	-	-
	150 mg Fe ⁺² /l	6,3	100	40	15	5	-	-
	250 mg Fe ⁺² /l	4,8	100	64	42	20	5	-
	300 mg Fe ⁺² /l	4,3	100	70	52	35	15	5

Çizelge 6.5 Fe⁺² optimizasyonunda elde edilen kirletici konsantrasyonları ve giderim verimleri

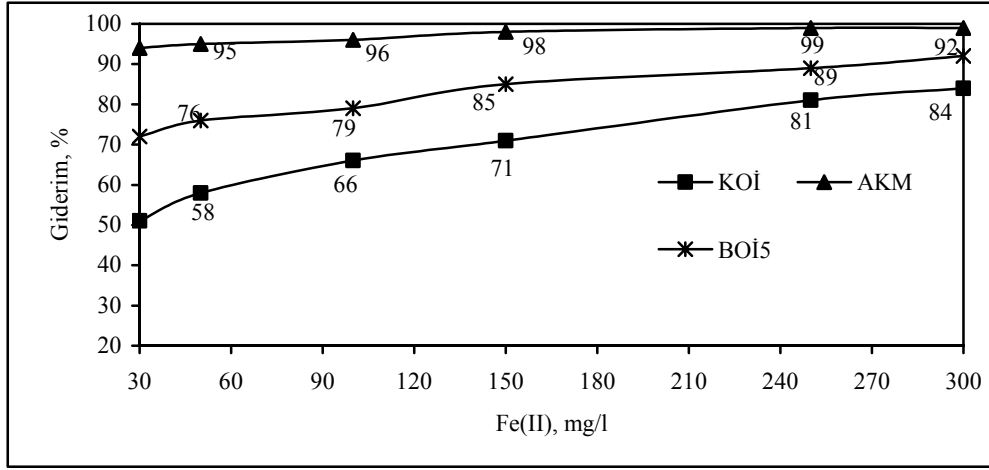
	Fe ⁺² , mg/l					
	30	50	100	150	250	300
KOI, mg/l	380	320	260	220	150	120
KOI _{giderimi} , %	51	58	66	71	81	84
BOİ ₅ , mg/l	105	89	77	55	41	29
BOİ _{5 giderimi} , %	72	76	79	85	89	92
AKM, mg/l	36	31	25	10	5	<5
AKM _{giderimi} , %	94	95	96	98	99	99
Çamur, ml/l	45	50	60	70	76	78
OTS, dakika	30	25	15	20	45	60



Şekil 6.4 Fe⁺² konsantrasyonunun oksidant tükenme hızına etkisi



Şekil 6.5 Fe⁺² optimizasyonunda elde edilen kirlilik konsantrasyonları



Şekil 6.6 Fe^{+2} optimizasyonunda elde edilen kirlilik giderim verimleri

Fe^{+2} optimizasyonu çalışmalarında en düşük KOİ değeri 120 mg KOİ/l olarak 300 mg/l Fe^{+2} kullanımı neticesinde (60 dakikalık reaksiyon süresinde ve pH: 4.3) elde edilmiştir. Bu değer SKKY (Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği) Tablo 21.4’de nüfusu 100.000 üzerinde olan yerleşim birimleri için ön görülen alıcı ortama deşarj limiti 120 mg KOİ/l, BOİ₅: 40 mg/l ve AKM: 40 mg/l değerlerini sağlamaktadır. Çamur oluşumu ise. % 8 hacimsel oranda gerçekleşmiştir.

6.1.2.3 H_2O_2 dozunun etkisi

H_2O_2 dozunu optimize etmek amacı ile en yüksek giderim verimine ulaşılan pH:4.3 ve 300 mg/l Fe^{+2} konsantrasyonu şartlarında H_2O_2 ’in sırasıyla, 167 mg/l, 333 mg/l, 500 mg/l, 835 mg/l ve 1000 mg/l’lik dozlamaları yapıldı ve reaksiyon sonucunda kirlilik giderim verimleri ölçüldü. Çalışmalardan elde edilen sonuçlar Çizelge 6.6 ve 6.7 ile şekil 6.7, 6.8 ve 6.9’da verilmiştir. Çizelge 6.6 verilerine bakıldığında ortamdaki H_2O_2 konsantrasyonu arttıkça doğal olarak reaksiyon süresi uzamaktadır. Fe^{+2} konsantrasyonunun da yüksek değerlerde olması (300 mg/l) bu süreyi 60 dakika ile sınırlamaktadır. Tüm çalışmalarda da AKM’nin tamamına yakını giderilmiştir. Çamur oluşumunda ise, H_2O_2 konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak tedrici bir azalma gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar S.K.K.Y.’nde Tablo 21.4 için yorumlandığında, 500 mg/l, 835 mg/l ve 1000 mg/l H_2O_2 dozlamalarının her üçünde de deşarj limit değerlerinin altına inilmiştir. 500 mg H_2O_2 /l dozu ile KOİ için, 105 mg/l, BOİ₅ için, 33 mg/l ve AKM için, < 5 mg/l değerleri ölçülmüştür. Bu sonuçlar bakiye kirlilik değerleri açısından 835 mg/l ve 1000 mg/l dozları ile elde edilen sonuçlarla kıyaslandığında daha yüksek olmasına rağmen, deşarj standartlarını sağladığından optimum doz olarak

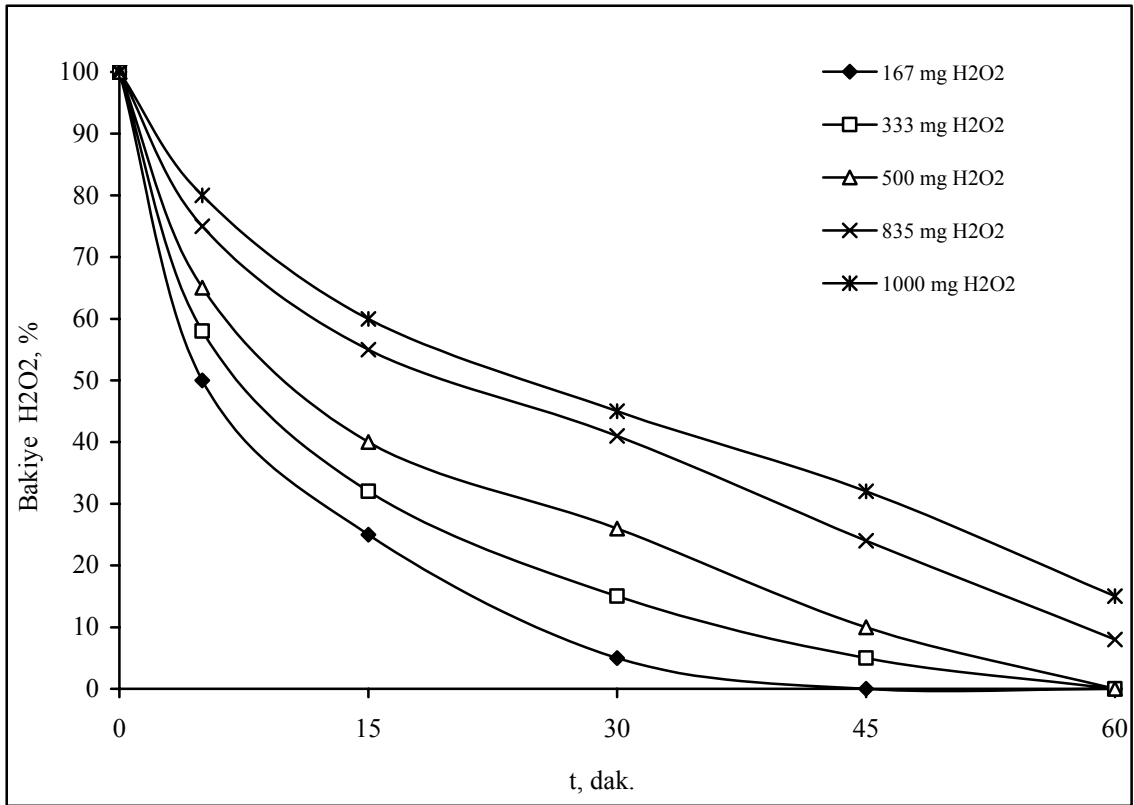
seçilmiştir.

Çizelge 6.6 H₂O₂ dozunun oksidant tüketim hızına olan etkisi

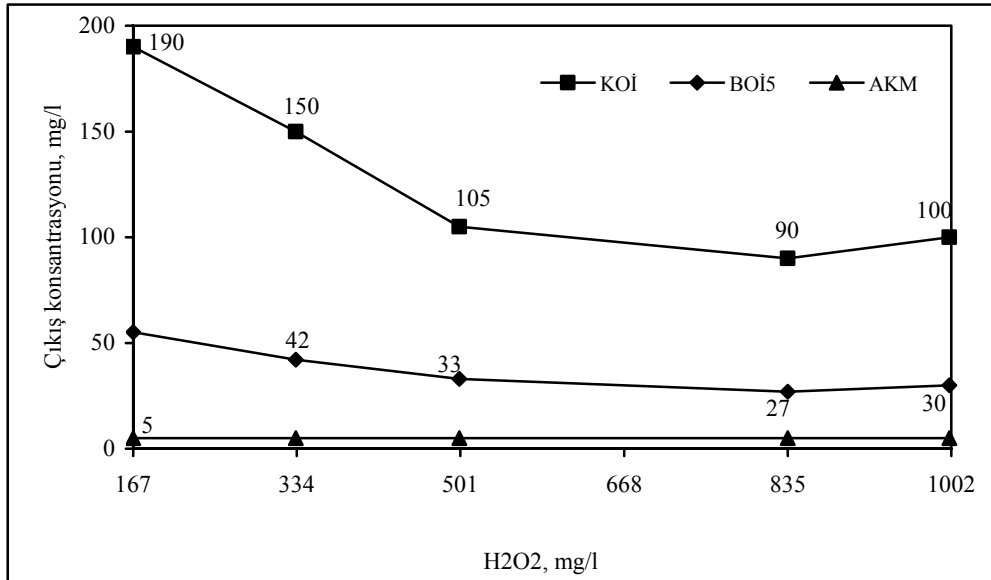
		t, dakika					
		0	5	15	30	45	60
Bakiye oksidant, %	167 mg H ₂ O ₂ /l	100	50	25	5	-	-
	333 mg H ₂ O ₂ /l	100	58	32	15	5	-
	500 mg H ₂ O ₂ /l	100	65	40	26	10	-
	835 mg H ₂ O ₂ /l	100	75	55	41	24	8
	1000 mg H ₂ O ₂ /l	100	80	60	45	32	15

Çizelge 6.7 H₂O₂ optimizasyonunda elde edilen kirletici konsantrasyonları ve giderim verimleri

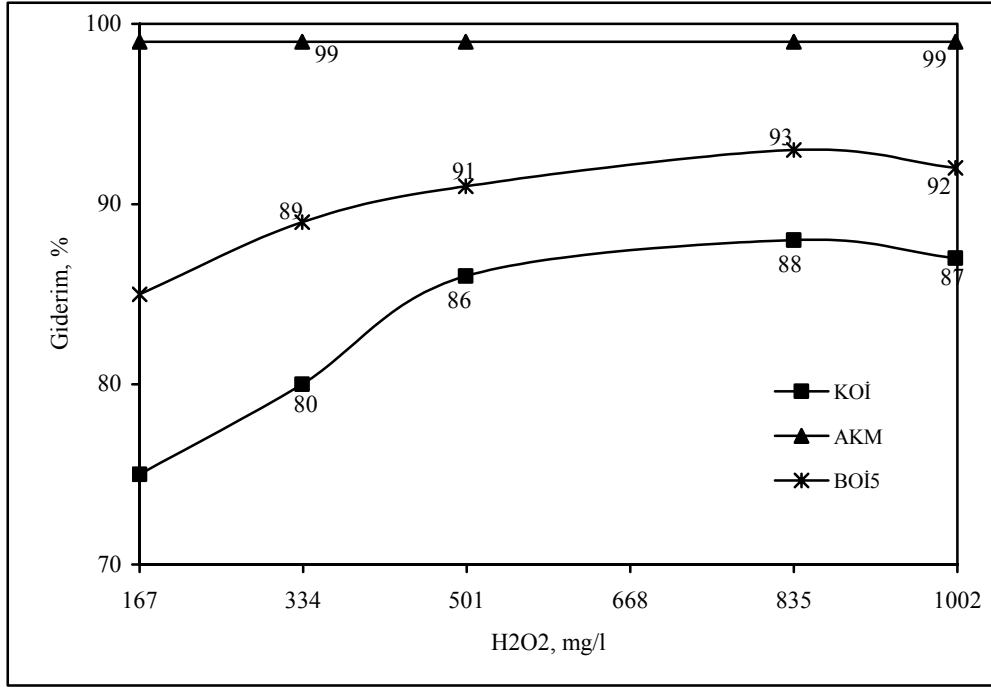
	H ₂ O ₂ , mg/l				
	167	333	500	835	1000
KOİ, mg/l	190	150	105	90	100
KOİ _{giderimi} , %	75	80	86	88	87
BOİ ₅ , mg/l	55	42	33	27	30
BOİ ₅ giderimi, %	85	89	91	93	92
AKM, mg/l	<5	<5	<5	<5	<5
AKM _{giderimi} , %	99	99	99	99	99
Çamur, ml/l	110	90	85	80	75
OTS, dakika	30	45	60	60	60



Şekil 6.7 H₂O₂ konsantrasyonunun oksidant tüketim hızı ilişkisi



Şekil 6.8 H₂O₂ optimizasyonunda elde edilen kirlilik konsantrasyonları



Şekil 6.9 H₂O₂ optimizasyonunda elde edilen kirlilik giderim verimleri

Ham EAS için KOİ değerinin 770 mg/l olduğu dikkate alındığında, teorik H₂O₂ ihtiyacının % 30'na karşılık gelen 500 mg H₂O₂/l konsantrasyonu ile, KOİ gideriminde % 86, BOİ₅ gideriminde % 91 ve AKM gideriminde % 99 gibi yüksek oranlarda verim elde edildiği görülmektedir. Fe⁺² için optimum konsantrasyon değeri 300 mg/l olarak ve bu şartlardaki pH:4.3 değeri optimum koşullar olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak kirlilik kuvveti 770 mgKOİ/l olan EAS numunesinin Fenton reaksiyonu ile arıtılmasında ortaya çıkan optimum **KOİg/ H₂O₂/ Fe⁺²** nin kütleli oranı, $665/500/300 = 2.2/1.67/1$, Oksidant Etkinlik Katsayısı (OEK): $665 \cdot 2.125/500 = 2.8$ olarak elde edilmişlerdir.

6.1.3 Organik kirlilik yükü orta kuvvette olan evsel atıksuların arıtılması çalışmaları

EAS karakterizasyonu coğrafi bölgelere, beslenme alışkanlıklarına göre mevsimsel değişimler gösterebilmektedir. Yağış sonrası evsel atıksularda nisbeten bir seyrelme olmakta ve kirlitici konsantrasyonları düşmektedir. Yağışlı günleri takiben İSKİ-Üsküdar Evsel Atıksu Ön Arıtma Tesisi kum tutucu ünitesi deşarj noktasından alınan evsel atıksu, kirlitici yükü açısından orta kuvvette EAS örneğini temsil etmekteydi. Yağmurla seyrelen bu EAS örneğinin Fenton prosesi ile arıtılabilirliği test edilmiş ve optimum çalışma koşulları ortaya konulmuştur. Üzerinde çalışılan EAS örneğine ait kirlitici karakterizasyonu ve kimyasal parametre değerleri Çizelge 6.8'de verilmiştir.

Çizelge 6.8 İSKİ-Üsküdar Ön Arıtma Tesisi EAS Karakterizasyonu

Parametre	Birim	Değer
KOİ	mg/l	450
BOİ ₅	mg/l	230
AKM	mg/l	370
UAKM	mg/l	345
Bulanıklık	NTU	255
NH ₃ -N	mg/l	105
S ⁻²	mg/l	2.2
Top.Fe	mg/l	0.37
Alkalinite	mg CaCO ₃ /l	420
İletkenlik	µS/cm	6970
Top.Çöz. Madde	mg/l	4640
pH	-	7.7-7.9
sıcaklık	°C	20.9

Deneysel yöntem

Klasik Fenton çalışmalarında EAS numunelerine farklı dozlarda, 0, 25, 50, 100, 200 ve 300 mg Fe⁺² (FeSO₄ olarak) ilave edilerek pH'daki değişime bakılmıştır. Sonrasında ise H₂O₂ dozlamaları (% 17 teorik doz, % 44 teo. doz ve % 87 teo. doz) yapılmış ve reaksiyonun seyri bakiye H₂O₂'in permanganometrik yöntem ile ölçümü yapılarak takip edilmiştir. Oksidant maddenin etkinliğini kaybettiği durumda pH: 8.5-9.0 aralığına getirilerek Fe(OH)₃ çökeltimi sağlanmış ve 30 dakikalık dinlenme sonrası üst fazda kirlilik parametreleri ölçümleri yapılmıştır.

Deneysel çalışmalarda kullanılan ham EAS numunesinin KOİ değeri, 450 mg KOİ/l olarak ölçülmüştür. Bu değere karşılık gelen eşdeğer H₂O₂ miktarı, 955 mg H₂O₂/l dir. Üç farklı oksidant dozu, altı farklı katalizör dozu için denenmiş ve deneysel bulgular çizelge ve şekillerle aşağıda verilmiştir.

- **167 mg/l H₂O₂ dozu** (Bu atıksu tipi için teorik H₂O₂ ihtiyacının % 17'sine karşılık gelmektedir) kullanılarak yapılan deneysel çalışmalar, H₂O₂'nin etkinliğini genel olarak kaybettiği 15. dakikada sonlandırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.9 ila

Şekil 6.10 ve 6.11 ile aşağıda verilmiştir.

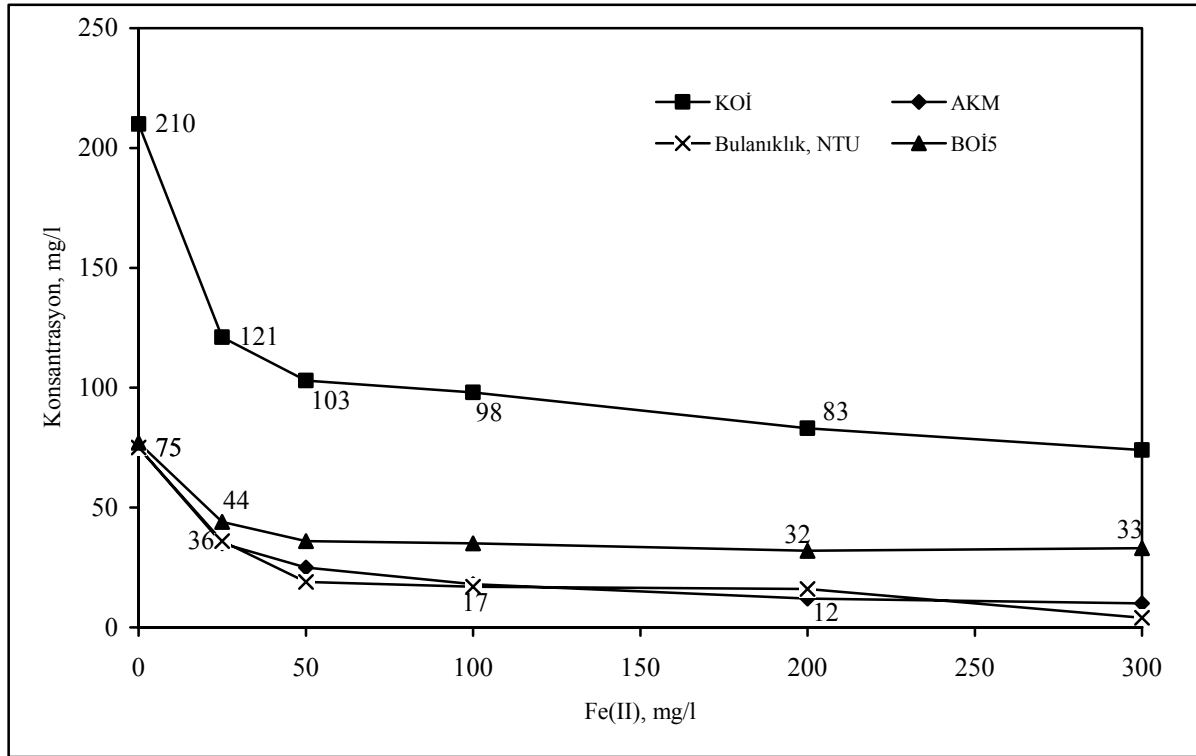
Çizelge 6.9 167 mg/l H₂O₂ kullanılması ile elde edilen kirlетici konsantrasyonları

Fe ⁺² , mg/l	0	25	50	100	200	300
pH ₀	7.7	7.5	7.2	6.7	5.7	3.9
pH _{OTS}	7.7	7.5	7.1	6.7	5.7	3.7
Bakiye oksidant, %	<5	<5	<5	<5	10	20
OTS, dakika	15	15	15	15	15	15
KOİ, mg/l	210	121	103	98	83	74
KOİ giderim, %	53	63	77	78	82	84
BOİ ₅ , mg/l	77	44	36	35	32	33
BOİ ₅ giderim, %	67	81	84	85	86	86
AKM, mg/l	75	35	25	18	12	10
AKM giderim, %	80	90	93	95	97	98
Çamur, ml/l	10	25	35	50	60	75
Bulanıklık, NTU	75	36	19	17	16	4
Üst fazda, Fe ⁺² , mg/l	0.64	0.83	0.39	0.34	0.44	0.34
NH ₃ -N, mg/l	98	103	103	104	106	109
NO ₃ ⁻ , mg/l	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.54

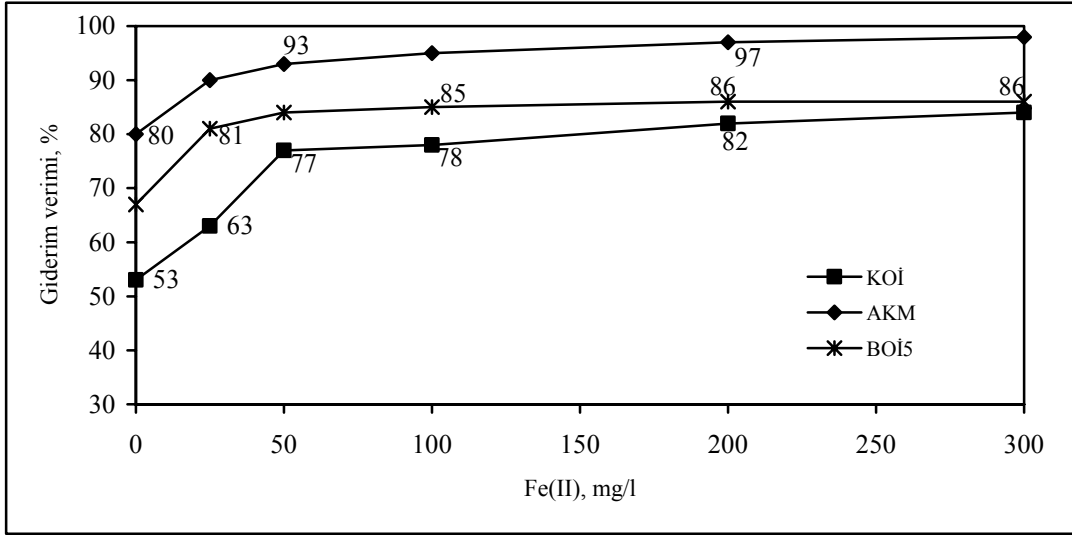
Deneysel çalışmalar esnasında pH değerlerinin kullanılan FeSO₄ dozuna bağlı olarak değiştiği, ortamdaki FeSO₄ dozu arttıkça pH'da düşmelerin olduğu gözlenmiştir. Ham EAS numunesinin başlangıçtaki pH:7.7 değeri 200 mg/l Fe(II) dozu ile pH:5.7 değerine, 300 mg/l Fe(II) dozu ile de pH:3.7 değerine indirgenmiştir. Reaksiyon sonlandırılıp 30 dakikalık dinlendirme sonrası üst fazda yapılan karakterizasyon ölçümleri yapılmıştır.

Şekil 6.10 ve 6.11'den, KOİ giderim veriminin, kullanılan Fe(II) konsantrasyonuna bağlı olarak arttığı görülmektedir. 15. dakika itibarı ile 25 mg Fe(II)/l katalizör konsantrasyonuna karşılık verim % 63 oranında gerçekleşirken, KOİ değeri de, 121 mg/l ile SKKY Tablo 21.4'deki alıcı ortama deşarj limiti olan 120 mg KOİ/l değerini yakalamıştır. BOİ₅ değeri 44 mg/l ile 40 mg/l'lik deşarj limit değerinin üzerinde kalmıştır. Bulanıklık değeri ise % 86 giderme verimi ile 255 NTU değerinde 36 NTU değerine düşmüştür. Amonyak

konsantrasyonunda ise sürenin kısa olması nedeniyle kayda değer bir değişim tesbit edilememiştir. Nötralizasyon esnasında oluşan çamur miktarı ise kullanılan Fe(II) konsantrasyonu ile paralellik göstererek, % 1 ila % 7.5 arasında değişen hacimsel oranlarda gerçekleşmiştir. Arıtılmış atıksuyun üst fazındaki bakiye kirlilik formlarının biyolojik olarak parçalanabilir fraksiyonunu temsil eden $BOİ_5/KOİ$ oranı ise % 35-45 mertebelerinde gerçekleşmiştir. Diğer taraftan çalışmada katalizör olarak kullanılan Fe(II) iyonlarının, kimyasal çökelme sonrasında üst fazdaki bakiye konsantrasyonları <1 mg Fe/l olarak ölçülmüştür. Bu çalışma için, SKKY Tablo 21.4'deki limit değerlerin tümünün, 50 mg Fe(II)/l katalizör dozu ile sağlandığı görülmektedir. **$KOİ_g/H_2O_2/Fe(II)$ kütleli oranı, $347/167/50: 7/3.3/1$, **OEK: $347 \cdot 2.125/167 = 4.4$ olarak belirlenmiştir.****



Şekil 6.10 167 mg H₂O₂ /l çalışmaları sonrasında kirlilik konsantrasyonları



Şekil 6.11 167 mg H₂O₂ /l çalışmaları sonrası kirlilik giderim verimleri

- **420 mg H₂O₂/l dozu** (Bu atıksu tipi için teorik H₂O₂ ihtiyacının % 44'üne karşılık gelmektedir) kullanılarak EAS örneğinin Fenton prosesi ile arıtılabilirlik çalışmaları tekrarlanmıştır. yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar Çizelge 6.10 ile Şekil 6.12, 6.13 ve 6.14 ile aşağıda verilmiştir.

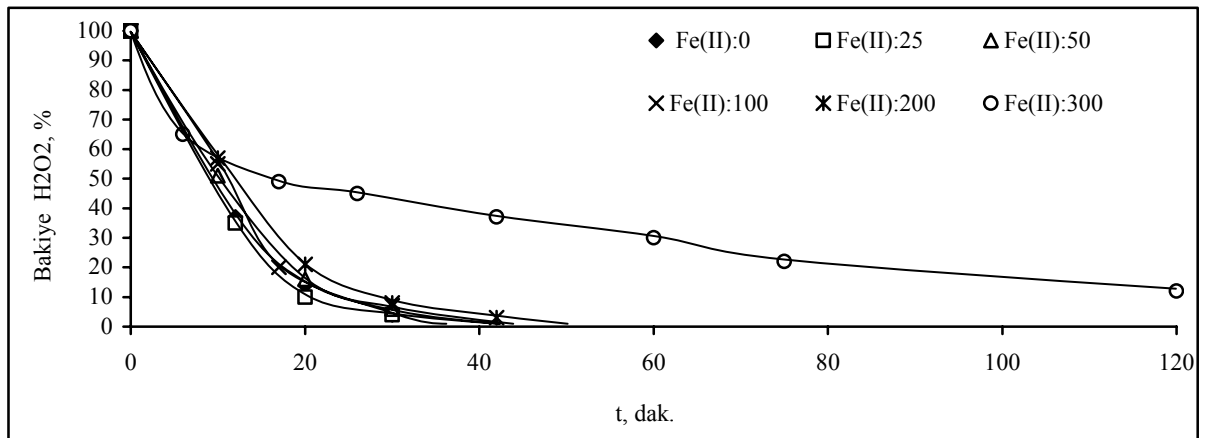
Bu çalışmada, kullanılan H₂O₂ dozu, teorik dozun % 44'ü oranına çıkarılmış olduğundan, oksidant bozunma süreçleri daha önceki çalışmaya nazaran uzamıştır. Yüksek dozda Fe(II) kullanılan çalışma setlerinde düşük pH'nında etkisiyle bu süreç, 200 mg Fe(II)/l için 45 dakika ve 300 mg Fe(II) /l için ise yaklaşık 2 saati bulmuştur (Şekil 6.12). Oksidant etkinliğinin kaybedildiği her çalışma setinde nötralizasyon sonrası 30 dakikalık dinlendirme yapılmış ve üst fazda yapılan kirlilik konsantrasyonları belirlenmiştir.

Şekil 6.13 ve 6.14'den, KOİ giderimi, 30. dakika itibarı ile, sadece H₂O₂ kullanımıyla % 56 mertebesinde gerçekleşmiş ve KOİ değeri de, 196 mg/l ile SKKY alıcı ortama deşarj limit değeri olan 120 mg KOİ/l değerinin üstünde kalmıştır. 25 mg Fe(II)/l katalizör konsantrasyonuna karşılık KOİ giderimi % 79, 300 mg Fe(II)/l konsantrasyonuna karşılık ise % 84 düzeylerine yükselmiştir. Düşük pH'da (pH:3.6) sürdürülen yüksek katalizör konsantrasyonlu çalışma seti için KOİ giderimi 2 saatlik süreç sonunda % 93 mertebesinde gerçekleşmiştir. Bulanıklık giderme verimi ise, % 80 ile 99 aralığında gerçekleşmiştir. Amonyak konsantrasyonundaki pH: 3.5 dolaylarındaki çalışma için gözlenen minimum seviyedeki artış organik azot formlarının mevcut şartlarda kısmen de olsa NH₄⁺dönüşümünü ifade etmektedir. Çamur hacimleri kullanılan Fe(II) konsantrasyonuna bağlı kalarak bir

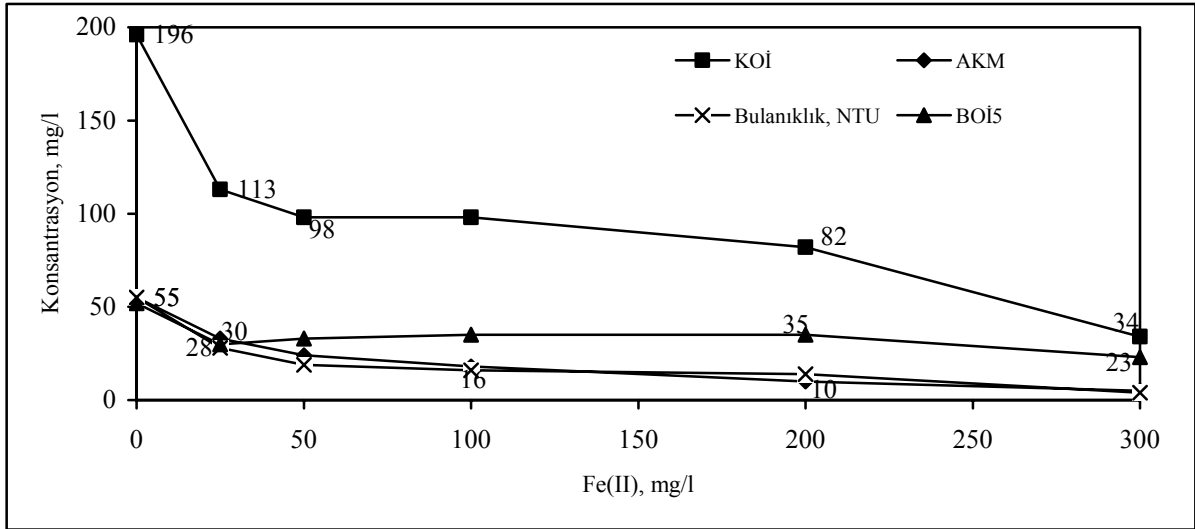
önceki çalışma ile paralellik arzettiştir.

Çizelge 6.10 420 mg/l H₂O₂ kullanılması ile elde edilen kirletici konsantrasyonları

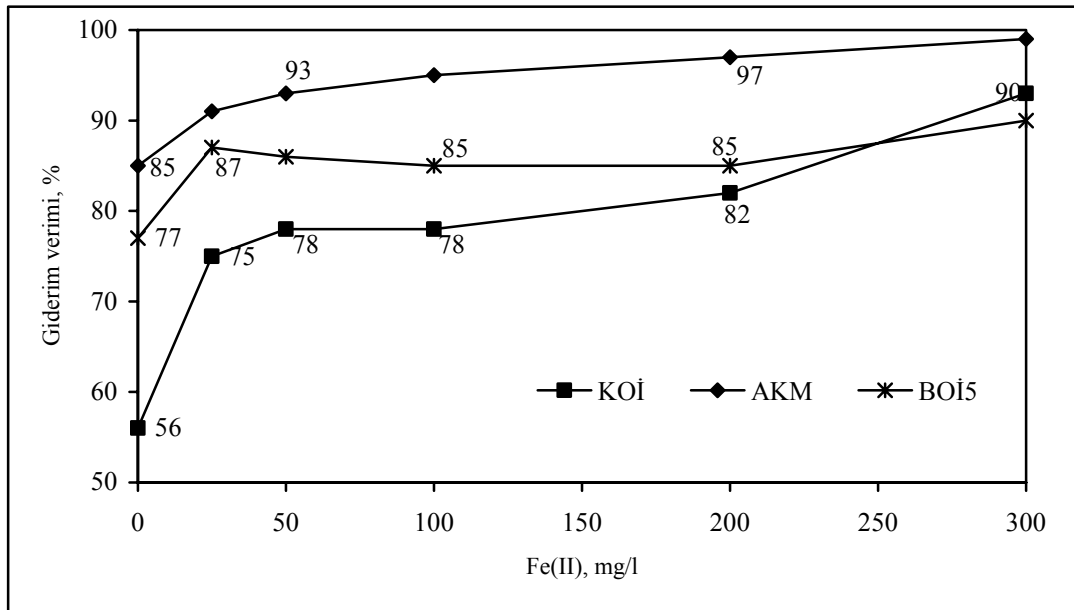
Fe ⁺² , mg/l	0	25	50	100	200	300
pH ₀	7.7	7.5	7.2	6.7	5.7	3.9
pH _t	7.7	7.5	7.1	6.7	5.7	3.6
Bakiye H ₂ O ₂ , %	<5	<5	5	8	<5	15
Zaman (OTS), dak.	30	30	30	30	45	120
KOI, mg/l	196	113	98	98	82	34
KOI giderim, %	56	75	78	78	82	93
Çamur, ml/l	9	22	32	45	54	70
Bulanıklık, NTU	55	28	19	16	14	4
BOİ ₅ , mg/l	52	30	33	35	35	23
BOİ ₅ giderim, %	77	87	86	85	85	90
AKM, mg/l	55	33	24	18	10	<5
AKM giderim, %	85	91	93	95	97	99
Üst fazda, Fe ⁺² , mg/l	0.44	0.83	0.34	0.44	0.83	0.92
NH ₃ -N, mg/l	95	95	97	97	109	116
NO ₃ ⁻ , mg/l	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.80



Şekil 6.12 Fe⁺² konsantrasyonunun oksidasyon potansiyeline etkisi



Şekil 6.13 420 mg H₂O₂ / l çalışmaları sonrasında kirlilik konsantrasyonları



Şekil 6.14 420 mg H₂O₂ / l çalışmaları sonrası kirlilik giderim verimleri

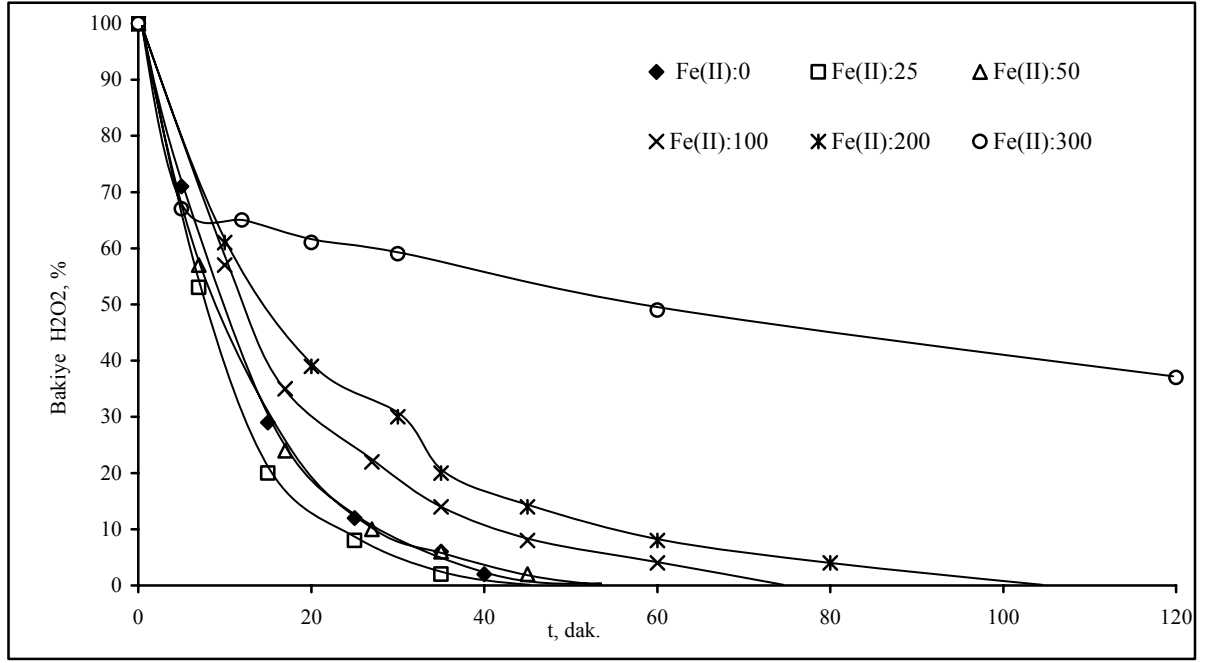
KOİg/ H₂O₂/ Fe(II) kütleli oranı, 337/420/25: **13.5/17/1**, **OEK:** 337*2.125/420= **1.7** olarak belirlenmiştir.

- **830 mg/l H₂O₂ dozu** (Bu atıksu tipi için teorik H₂O₂ ihtiyacının % 87'sine karşılık gelmektedir) kullanılarak yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar Çizelge 6.11 ile Şekil 6.15, 6.16 ve 6.17 ile aşağıda verilmiştir.

Çizelge 6.11 830 mg/l H₂O₂ kullanılması ile elde edilen kirletici konsantrasyonları

Fe⁺², mg/l	0	25	50	100	200	300
pH ₀	7.7	7.5	7.2	6.7	5.7	3.9
pH _{OTS}	8.3	8.1	7.7	7.1	6.2	3.4
Bakiye H ₂ O ₂ , %	<5	<5	<5	<5	<5	37
OTS, dakika	40	40	40	50	75	120
KOI, mg/l	174	98	83	83	78	41
KOI giderim, %	61	77	82	82	83	91
BOİ ₅ , mg/l	50	40	38	41	42	22
BOİ ₅ giderim, %	78	83	84	82	82	90
AKM, mg/l	50	30	20	15	10	<5
AKM giderim, %	86	92	95	96	97	99
Çamur, ml/l	8	20	30	42	52	70
Bulanıklık, NTU	64	37	24	15	13	4
Üst fazda, Fe ⁺² , mg/l	0.67	0.34	0.52	0.36	0.44	0.73
NH ₃ -N, mg/l	101	102	102	104	105	120
NO ₃ ⁻ , mg/l	<0.1	0.19	<0.1	0.24	0.30	3.14

Şekil 6.15'den, EAS örneğinin ihtiyaç duyduğu teorik H₂O₂ dozunun % 87'si oranında oksidant kullanılan bu seri çalışmada elde edilen oksidant bozunma süreçleri, bir önceki çalışmada elde edilen sonuçları destekler mahiyette olmuştur. Reaksiyon süreleri, çalışma pH'larının etkisinde pH: 7.7-5.7 aralığında kalmak kaydıyla 40 ila 75 dakika olarak gerçekleşirken, pH:3.4'de sürdürülen çalışma için, 2. saatte oksidant dozunun % 60 kadarının ancak bozunmaya uğradığı belirlenmiştir.

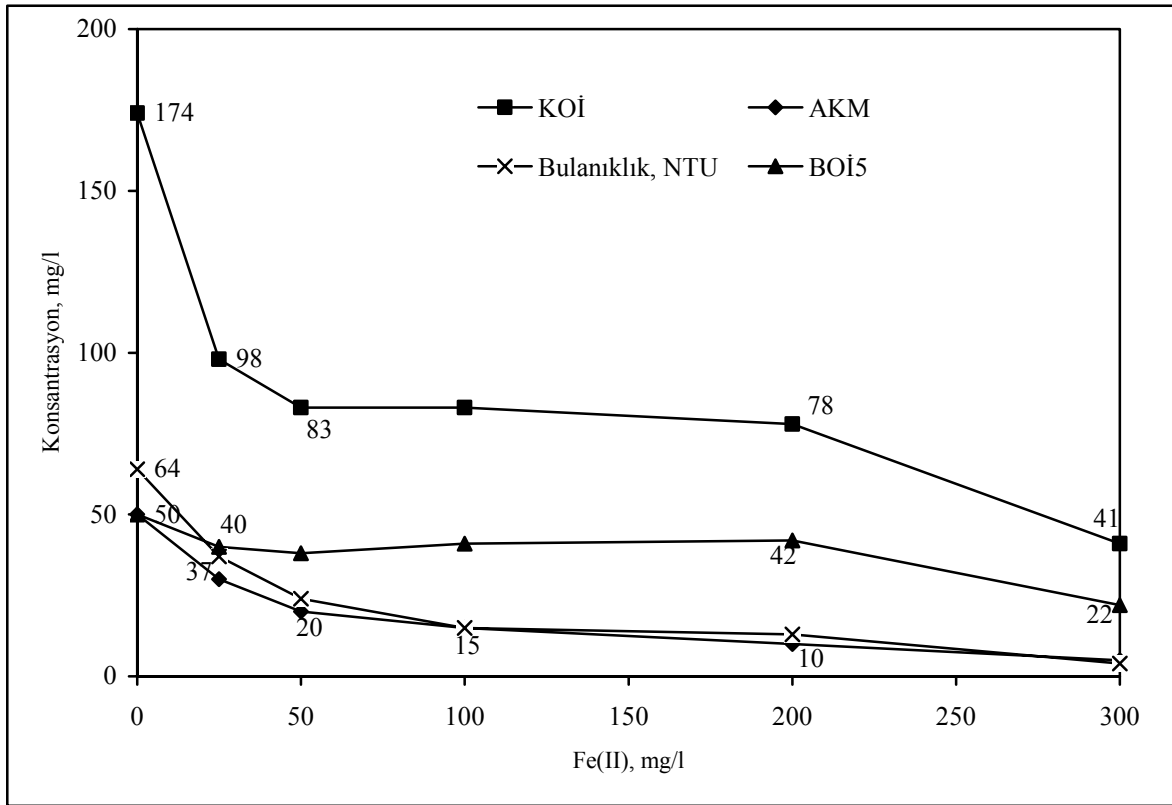


Şekil 6.15 Fe^{+2} konsantrasyonunun oksidasyon potansiyeline etkisi

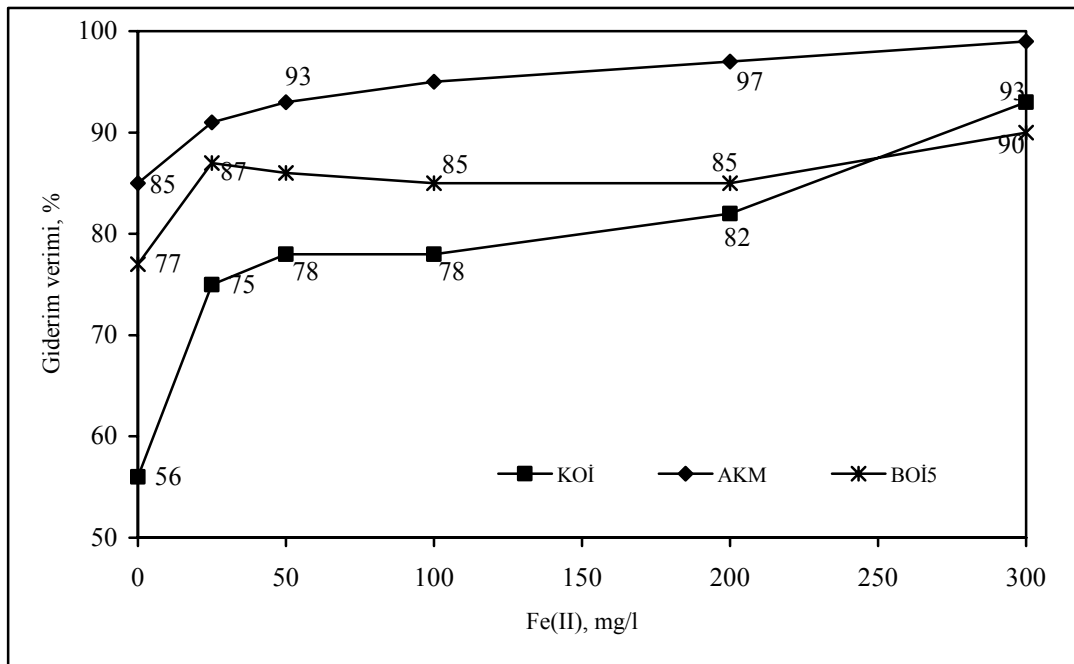
Şekil 6.16 ve 6.17'den, KOİ giderimi, 40. dakika itibarı ile, sadece H_2O_2 kullanımıyla % 61 mertebesinde gerçekleşmiş ve KOİ değeri de, 174 mg/l ile SKKY Tablo 21.4'deki alıcı ortama deşarj limit değeri olan 120 mg KOİ/l değerinin yine üstünde kalmıştır. 25 mg Fe(II)/l katalizör konsantrasyonuna karşılık KOİ giderimi % 77, 300 mg Fe(II)/l konsantrasyonunun kullanıldığı düşük pH (pH:3.4) şartlarında yürütülen çalışma seti için ise KOİ giderimi 2 saatlik süreç sonunda % 91 düzeylerinde gerçekleşmiştir. Bulanıklık giderme verimi ise, % 75 ile 99 aralığında gerçekleşmiştir. pH: 3.4 dolaylarında seyreden çalışma için amonyak konsantrasyonunda meydana gelen kısmi artış, bir önceki seri için yapılan açıklamayı destekler mahiyette olmuştur. Çamur hacimleri sonuçlarında daha önceki iki çalışmayla örtüşmüştür.

Üst fazdaki Fe(II) konsantrasyonlarında önceki çalışmaya benzer sonuçlar elde edilirken, pH:3,4'de gerçekleşen set için nitrat konsantrasyonunda meydana gelen artış organik azot formlarının süreç içerisinde nitrata okside olduğunun bir göstergesi olmuştur.

KOİg/ H_2O_2 / Fe(II) kütleli oranı, 352/830/25: **14/33/1**, **OEK:** 352*2.125/830= **0.9** olarak belirlenmiştir.

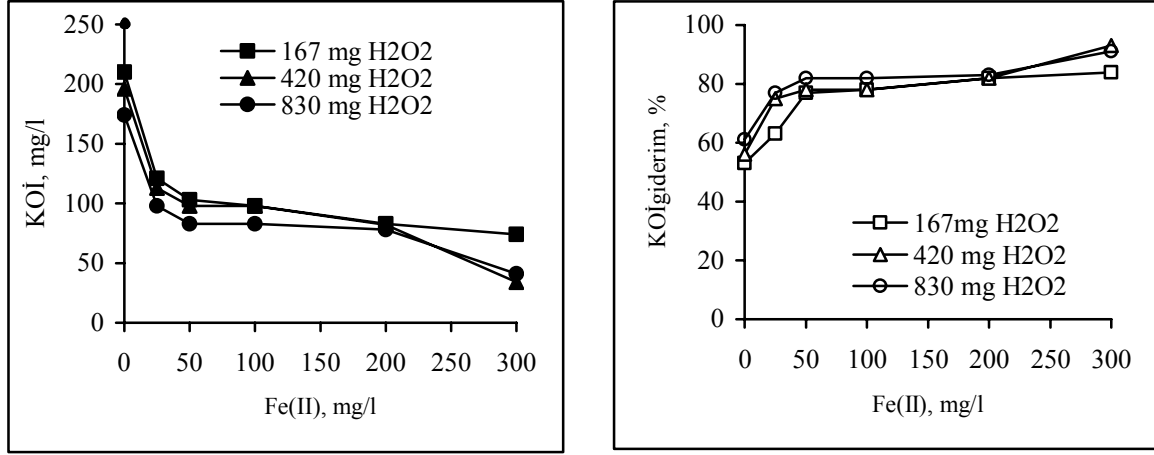


Şekil 6.16 830 mg H₂O₂ / l çalışmaları bakiyesinde kirlilik konsantrasyonları



Şekil 6.17 830 mg H₂O₂ / l çalışmaları sonrası kirlilik giderim verimleri

Üç farklı oksidant (H_2O_2) dozu ile altı farklı katalizör ($Fe(II)$) dozu kullanılarak gerçekleştirilen evsel atıksuların klasik Fenton yöntemi ile arıtılabilirliği çalışmalarında elde edilen KOI ve KOI giderim değerleri Şekil 6.18’de verilmiştir.



Şekil 6.18 Fenton uygulamasında KOI ve KOI giderim değerleri

Şekil 6.18’den, H_2O_2 ve $Fe(II)$ dozlarındaki artışın KOI giderimini tedrici olarak artırdığını ancak, 167 mg/l H_2O_2 ve 50 mg/l $Fe(II)$ dozları ile yeterli arıtımın yapılarak deşarj limitlerinin makul sürelerde sağlanmasının mümkün olabileceği görülmektedir.

6.1.4 Fenton çalışması sonuçları

Evsel atıksuların klasik Fenton yöntemi ile arıtılabilirliğine yönelik yapılan deneysel araştırmalarından elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmıştır.

- Fenton reaksiyonu, düşük pH değerlerinde ortamdaki mevcut oksidant formların daha uzun süre kararlı yapıda kalmalarından dolayı daha etkin olmakta, buna karşılık reaksiyon süresi de aynı oranda uzamaktadır. pH: 3-4 dolaylarında reaksiyon hızı nötr pH’daki reaksiyon hızına oranla 10-12 kat daha yavaş olmaktadır.
- Fenton oksidasyonunun etkin olduğu pH değerlerini yalnızca $FeSO_4$ ilavesi ile sağlamak da mümkündür. 300 mg $Fe(II)$ /l ilavesi ile pH:4.3 olabilmekte ve bu şartlar altında Fenton oksidasyonu etkinliğinde deşarj limitleri sağlanabilmektedir.
- Deneysel araştırmalarda, organik kirlilik yükü nisbeten kuvvetli evsel atıksu (KOI : 770 mg/l) için optimum çalışma koşulları olarak, 300 mg/l $Fe(II)$ dozu ile elde edilen pH:4.3 ve 500 mg H_2O_2 /l dozu belirlenmiştir.

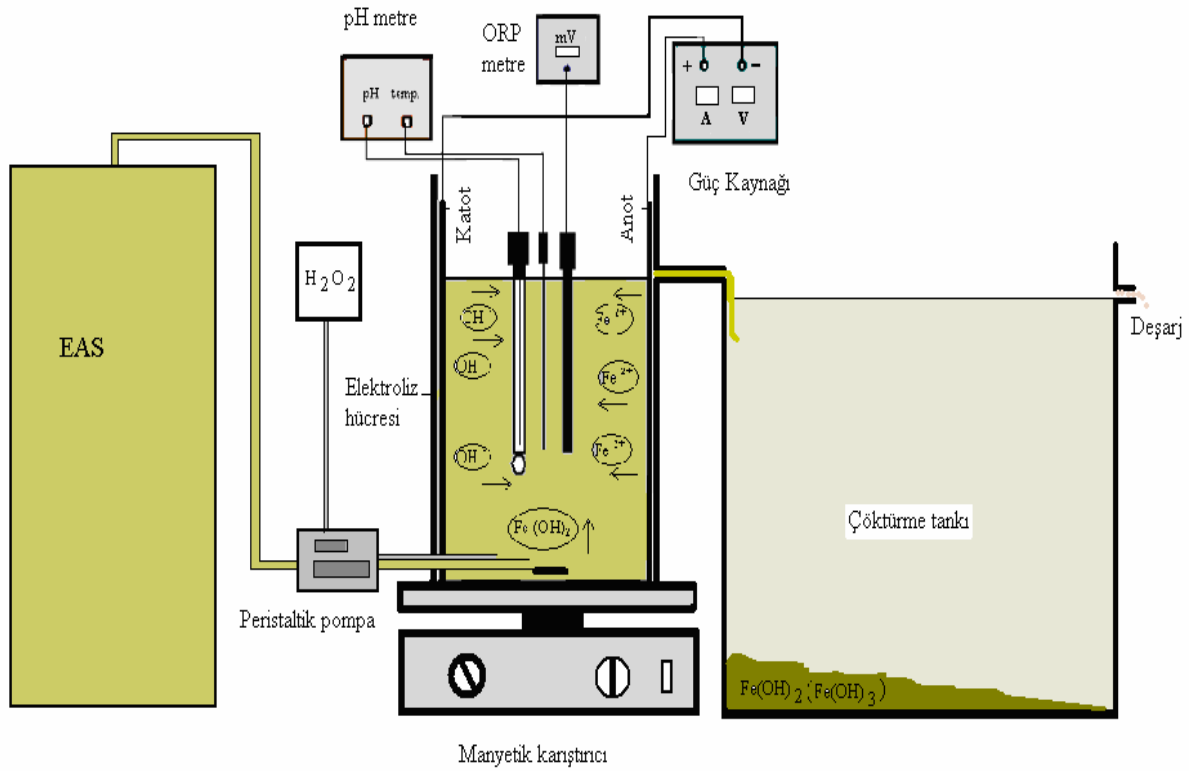
- Reaksiyon süresi 45 dakika olarak gerçekleşmiştir.
- Oluşan çamurun hacimsel oranı % 8.5 seviyelerinde kalmıştır.
- AKM ve bulanıklığın tamamına yakını giderilmiştir.
- Arıtılmış sudaki bakiye KOİ'nin 1/3'ü biyolojik olarak parçalanabilir formdadır.
- **KOİg/H₂O₂/Fe** kütleli oranları, **650/500/300 = 2.2/1.7/1** şeklinde elde edilmiştir. Bu verilere göre Oksidant Etkinlik Katsayısı (**OEK**): $650 \cdot 2,125 / 500 = 2.8$ olmuştur.
- Organik kirlilik yükü yağışla nisbeten azalmış olan EAS numunesinin (KOİ: 450 mg/l) arıtılmasında ise, SKKY Tablo 21.4 değerleri esas alındığında 50 mg/l Fe(II) ve 167 mg/l H₂O₂ dozu kullanılarak 15. dakikada % 77 ve 84 oranında giderme verimleri ile KOİ: 103 mg/l, BOİ₅: 36 mg/l değerlerine indirgenmiştir.
- AKM, % 93 verimle 25 mg/l değerine, bulanıklık da 255 NTU dan 20 NTU değerlerine düşmüştür. Arıtılmış suda kalan Fe konsantrasyonları 1 mg/l değerinin altında kalmıştır. NH₃ konsantrasyonlarında ise kayda değer bir değişim gözlenmemiştir. Bu sonuçta reaksiyon sürelerinin amonyağın oksitlenmesini sağlayacak yeterli uzunlukta olmaması etkili olmuştur.
- Oluşan çamurun hacimsel oranı % 3.5 seviyelerinde kalmıştır.
- Arıtılmış sudaki BOİ₅/KOİ oranı pH ve reaksiyon süresine bağlı olarak, 0.35-0.45 aralığında gerçekleşmiştir.
- **KOİg/H₂O₂/Fe** kütleli oranları, **347/167/50 = 7/3.3/1**, **OEK**: $347 \cdot 2,125 / 167 = 4.4$ olarak elde edilmiştir.
- Sonuç olarak, EAS'ların hızlı ve verimli bir şekilde arıtılması Fenton prosesi ile mümkün olabilmektedir. Arıtma verimi atıksuyun kirlilik yüküne bağlıdır. Organik kirlilik yükü kuvvetli olan EAS numunelerini arıtmak için gerekli olan düşük pH değerleri asit ilavesi yapılmadan FeSO₄ dozu artırılarak sağlanabilmekte ve evsel atıksu alıcı ortam deşarj limitlerine kısa sayılabilecek sürelerde inilmektedir. Düşük pH değerlerinde oksidant bozunma hızı kontrol altına alındığında kullanma suyu kalitesinde arıtılmış su elde etmek dahi mümkün olabilmektedir.
- Organik kirlilik yükü zayıfladıkça atıksuyun nötral pH değerlerinde dahi verimli bir şekilde arıtılması söz konusu olmaktadır.

6.2 Evsel atıksuların kesikli sistemde elektrokimyasal yöntemlerle arıtılması çalışmaları

Elektrolitik ortamda yapılan ve oksidant ilavesi yapılmayan arıtma prosesleri Elektrokoagülasyon prosesleri (EK) olarak, oksidant (H_2O_2) ilave edilerek gerçekleştirilen prosesler ise Elektro-oksidasyon prosesleri (EO) olarak adlandırılmışlardır.

Elektroliz ortamında KOİ, BOİ, AKM ve N gibi kirlilik parametrelerinin oksidasyon ve koagülasyon mekanizmaları ile giderim hızları, pH, elektriksel güç (watt), iletkenlik (mS), etkin akım yoğunluğu (A/cm^2) ve zaman değişkenleri açısından incelenmiştir.

Elektrokimyasal uygulamalarda kesikli reaktör olarak, d:8 cm ve h:12 cm olan silindirik karıştırmalı reaktör, sürekli reaktör olarak ise, 6*6*15 cm boyutlu bir elektroliz hücresi ve beraberinde 6*18*15 cm boyutlu dinlendirme tankından oluşan reaktör sistemi kullanılmıştır. Elektrokimyasal deney düzeneği Şekil 6.19’da görülmektedir.



Şekil 6.19 Elektrokimyasal deney düzeneği

EAS, oksidant (H_2O_2) ve deniz suyu (iletkenliği ayarlamak için) arzu edilen konsantrasyonları sağlayacak şekilde peristaltik pompalarla elektroliz hücresine yukarı akışlı olarak beslenmiştir. 60*150*1 mm boyutlu Fe plakalar, anot ve katot elektrotlar olarak kullanılmış ve pleksiglas malzemeden elektroliz hücresinin iç cidarlarına yapışık vaziyette

aralarında 1.5, 3 ve 6 cm mesafe ile konumlandırılmıştır. Böylece beslenen EAS numunelerinin tamamının elektrotlar arasından geçmesi sağlanmıştır. EAS numunelerinin maruz kaldığı elektriksel şarj süresi EAS besleme debisi ile ayarlanmıştır. Elektriksel güç kaynağı olarak, GW INSTEK, GPS 3030 DD Marka ve modeli 0-30 V gerilim ve 0-3 A akım kapasiteli güç kaynağı cihazı kullanılmıştır. Elektrokimyasal reaksiyonlara muhatap olan EAS, elektroliz hücresinden savaklanarak elektroliz hücresinin 3 katı büyüklüğünde olan dinlendirme tankında yatay akışlı olarak çökmeye bırakılıp, arıtılmış EAS üst fazdan deşarj edilmiştir. Deşarj noktasından periyodik olarak alınan numunelerde KOİ, BOİ, AKM, pH ve Fe ölçümleri yapılarak arıtma performansı belirlenmiştir.

6.2.1 Evsel atıksuların EK yöntemiyle arıtılması

6.2.1.1 Organik kirlilik yükü nispeten kuvvetli olan EAS numuneleri üzerinde EK çalışmaları

Organik kirlilik yükü nisbeten kuvvetli olan EAS örneklerine ilişkin EK uygulamaları, İ.S.K.İ. Üsküdar ve Yenikapı Ön Arıtma Tesisleri kum tutucu sonrasında alınan numuneler (Çizelge 6.12) üzerinde gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 6.12 Üsküdar EAS Karakteristikleri

Parametre	Analiz sonuçları
pH	7.5-7,8
KOİ, mg/l	770 - 395
NH ₃ -N, mg/l	34.1-26.6
AKM, mg/l	375-160
BOİ ₅ , mg/l	490-170
İletkenlik, mS	2.84
Cl ⁻ , mg/l	600

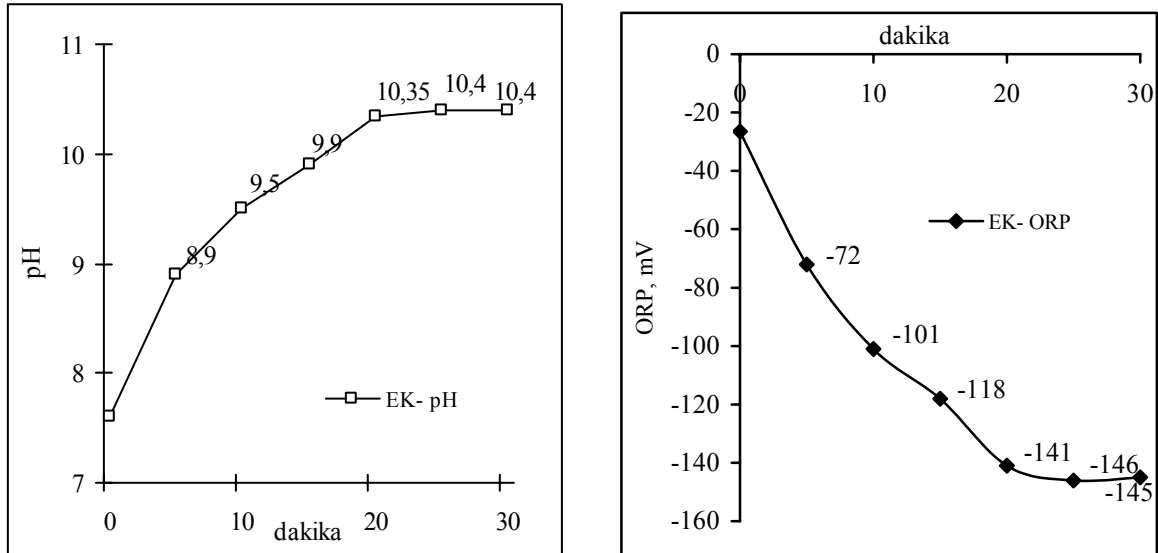
7,5 watt (A:0,5 / V:15,0) elektriksel güç, $11,1 \cdot 10^{-3}$ A/cm² akım yoğunluğu (Evsel atıksuyun kendi iletkenliğinde 2.84 mS) uygulanarak gerçekleştirilen çalışmalarda periyodik zaman aralıklarında alınan numunelerde proseslerin performanslarına ilişkin elde edilen sonuçlar, Çizelge 6.13 ile Şekil 6.20 ve 6.21 'de gösterilmiştir.

Çizelge 6.13 EK çalışma sonuçları

Zaman, dak.	0	5	10	15	20	25	30
pH	7.6	8.9	9.5	9.9	10.3	10.4	10.4
ORP (-mV)	26.5	72	101	118	141	146	145
KOI, mg/l	610	255	210	215	210	210	215
KOI giderimi, %	-	58	66	65	66	66	65

Şekil 6.20'den, orijinal evsel atıksu pH (7.6) değerinde gerçekleştirilen EK arıtma çalışmaları esnasında, ortamdan elektrik akımı geçirildikçe atıksuyun pH değeri giderek artmıştır. Bu durum, katot reaksiyonlarının elektrokimyasal arıtmada baskın rolü oynadığının bir göstergesi olmuştur.

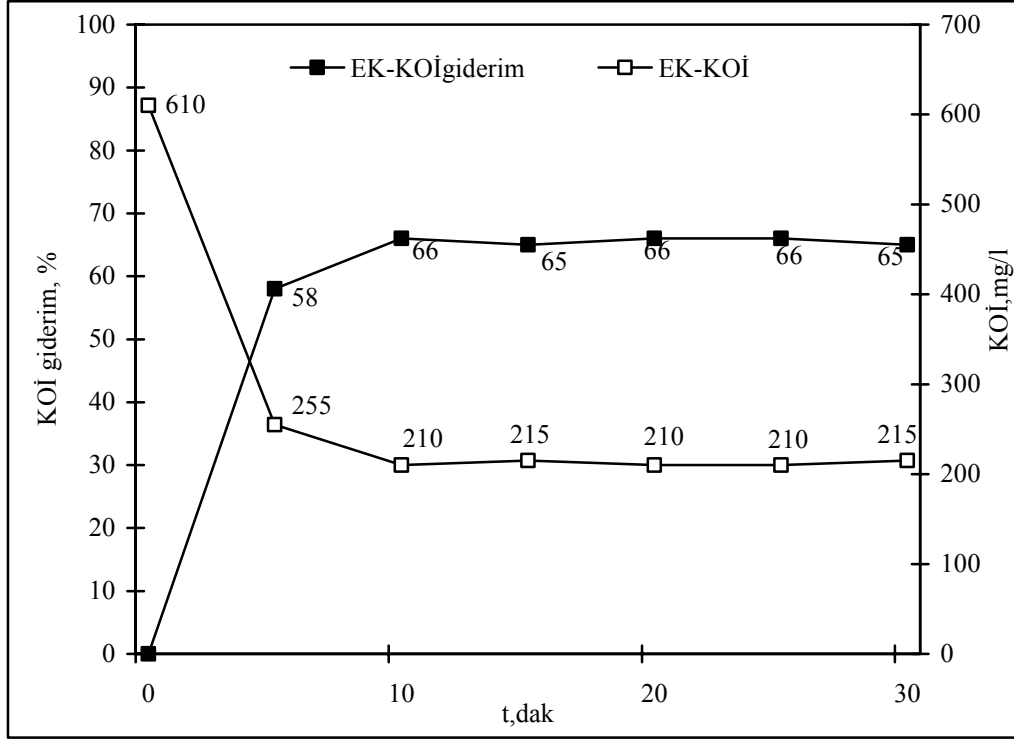
pH gidişatına aksi yönde bir görünüm arzeden ORP değerleri de, giderek azalarak sürekli olarak negatif değerlerde seyretmiştir. ORP ölçümlerinin negatif değerlerde kalması, ortamda oksidasyon reaksiyonlarının (yükseltgenme) değil, redüksiyon reaksiyonlarının (indirgenme) hakim olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.20 zaman-pH/ORP değişimi

Şekil 6.21 göstermektedir ki, EK prosesinde KOİ ile temsil edilen organik kirlenimlerin

2/3'lük oranı (210/610) ilk 10 dakika içerisinde giderilmektedir. İlerleyen süreçlerde verimin değişmediği görülmüştür. Bu yöntem ile EAS örnekleri SKKY Tablo 21.4'deki alıcı ortam deşarj limit değerlerini (120 mg KOİ/l) sağlayamamaktadır.

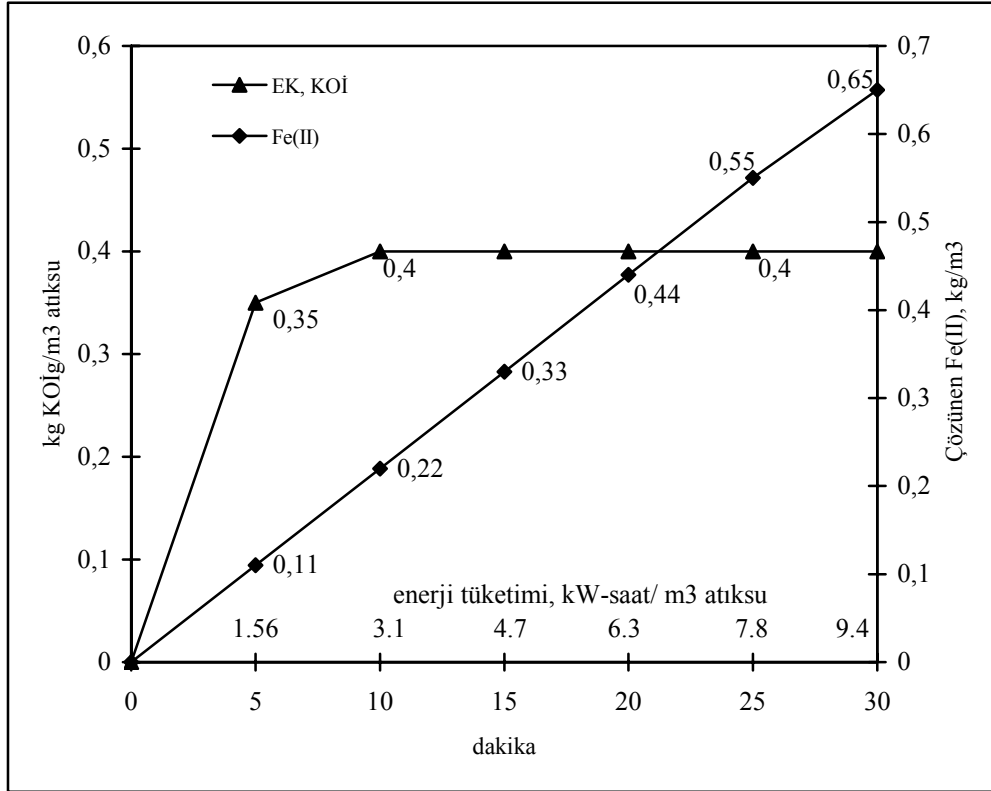


Şekil 6.21 KOİ giderim performansları

EK prosesinin tüketilen enerji ve harcanan Fe-elektrot bakımından ekonomik boyutu, arıtılan evsel atıksu (m^3) ve giderilen KOİ (kg) için Çizelge 6.14 ile Şekil 6.22'de verilmiştir.

Çizelge 6.14 EK çalışmaları enerji ve Fe-elektrot tüketimleri

Zaman, dak.	0	5	10	15	20	25	30
Enerji, kW-saat/ m^3 atıksu	-	1.56	3.12	4.69	6.25	7.81	9.38
EK, kg KOİ _g / m^3 atıksu	-	0.35	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
Çözünen Fe(II), kg/ m^3	-	0.11	0.22	0.33	0.44	0.55	0.65



Şekil 6.22 EK prosesinde enerji ve Fe-elektrot tüketimleri

Şekil 6.22'den, KOİ: 610 mg/l olan evsel atıksuyun EK prosesi ile arıtılmasına yönelik olarak yapılan araştırma çalışmalarının ekonomik boyutu göstermiştir ki, bu yöntem ile 5 dakika gibi kısa bir sürede 1 m³ evsel atıksu için 1,56 kW-saat enerji tüketilerek, ilave kimyasal madde kullanılmaksızın KOİ, %60 arıtma verimliliği ile 250 mg KOİ/l değerlerine indirgenebilmiştir. Bu arıtma yöntemi ile 5 dakikalık süreçte, anottan ortama geçen Fe(II) konsantrasyonu da 0.11 kg/m³ olarak hesaplanmıştır.

6.2.1.2 Organik kirlilik yükü zayıf-orta kuvvette olan EAS numuneleri üzerinde EK çalışmaları

Yenikapı Ön Arıtma Tesisi Evsel Atıksu örneğinin (Çizelge 6.15) mevcut elektrolitik gücü (1680 μ s/cm) ile Elektrokimyasal arıtma performansını belirlemek için, gerilim (volt) ve akım şiddeti (amper) değerleri kademeli olarak değiştirilmiştir. Bu çalışmalar esnasında güç kaynağı, 15 V/0.36 A, 10 V/ 0.25 A ve 5 V/0.12 A değerlerine manuel olarak ayarlanarak, sırasıyla, 5.4 W, 2.5 W ve 0.6 W elektriksel güç uygulanmıştır.

Çizelge 6.15 Yenikapı EAS Karakteristikleri

Parametre	Analiz sonuçları
pH	7.2 - 7.6
KOİ, mg/l	245-380
NH ₃ -N, mg/l	43.1-81.5
AKM, mg/l	77
BOİ ₅ , mg/l	90-140
İletkenlik, mS	1.41-1.68
Cl ⁻ , mg/l	300

Oksidasyon mekanizmalarının düşük pH değerlerinde etkin olduğu bilinmektedir. Fenton reaksiyonunda etkili olan radikal oksidant formlar ($\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2\text{H}$, ...) suyun elektrolizi esnasında da oluşmaktadır. Bunlara ilave olarak su içerisinde bulunan klorür iyonunun aktif klor formlarına dönüşerek oksidasyon reaksiyonlarına katkı sağladığı belirlenmiştir (Szpyrkowicz, L., et. al., 2001).



Elektrokoagülasyon arıtma verimliliği pH, iletkenlik ve akım yoğunluğu değişkenlerine karşı test edilmiştir.

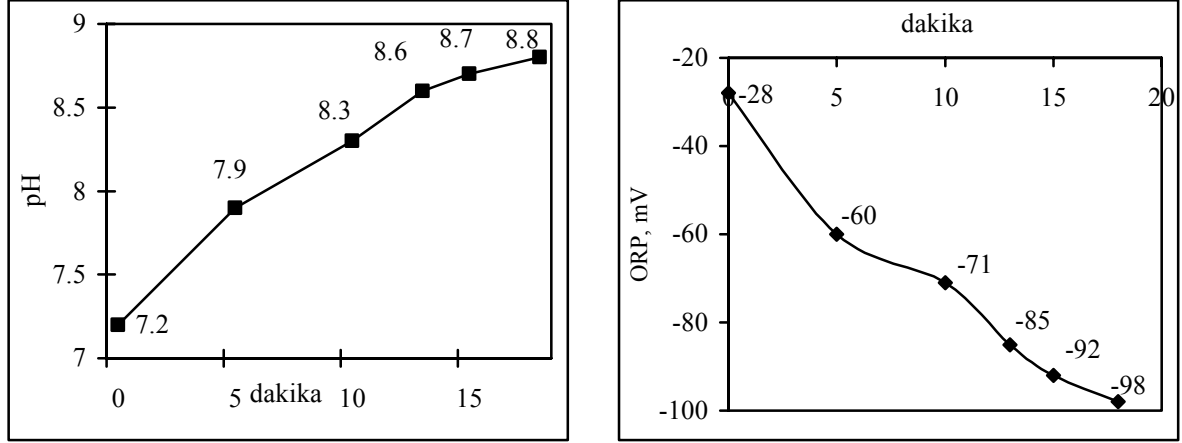
- **5,4 W (A:0,36 / V: 15,0) Çalışması**

Organik kirlilik yükü, KOİ: 380 mg/l olan Yenikapı evsel atıksu numuneleri ile pH:7.2, 5.4 W elektriksel güç ve 8.10^{-3} A/cm^2 akım yoğunluğunda yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar Çizelge 6.16 ile Şekil 6.23 ve 6.24'de verilmiştir.

Çizelge 6.16 5,4 W ile yapılan EK çalışması sonuçları

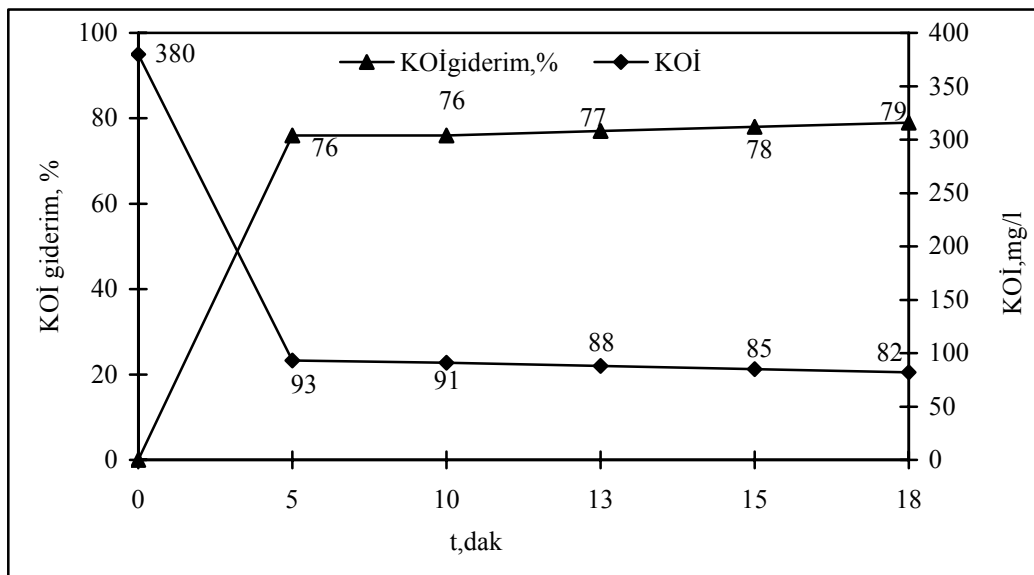
Zaman, dak.	0	5	10	13	15	18
pH	7.2	7.9	8.3	8.6	8.7	8.8
ORP, -mV	28	60	71	85	92	98
KOİ, mg/l	380	93	91	88	85	82
KOİ giderimi, %	0	76	76	77	78	79

Yenikapı evsel atıksuyunun kendi iyonik gücü (1.68 mS/cm) ile yapılan elektrokimyasal arıtma çalışmalarında pH ve mV parametrelerinde, daha önce Üsküdar evsel atıksuyu ile yapılan elektrokimyasal çalışmalarla paralellik arzeden sonuçlar elde edilmiştir. Katot reaksiyonlarının etkisinde pH'da yükselme olurken, bununla bağlantılı olarak ORP değerlerinde de düşüş meydana gelmiştir (Şekil 6.23).



Şekil 6.23 5,4 W çalışması için zaman-pH/ORP değişimleri

Şekil 6.24'den görüleceği gibi, 5.4 W elektriksel güç uygulanan çalışmalarda, KOİ değeri 5. dakika gibi çok kısa bir sürede % 76 giderim verimliliği ile 93 mg/l değerine gerilemiş ve SKKY alıcı ortam deşarj limit değerini sağlamıştır.

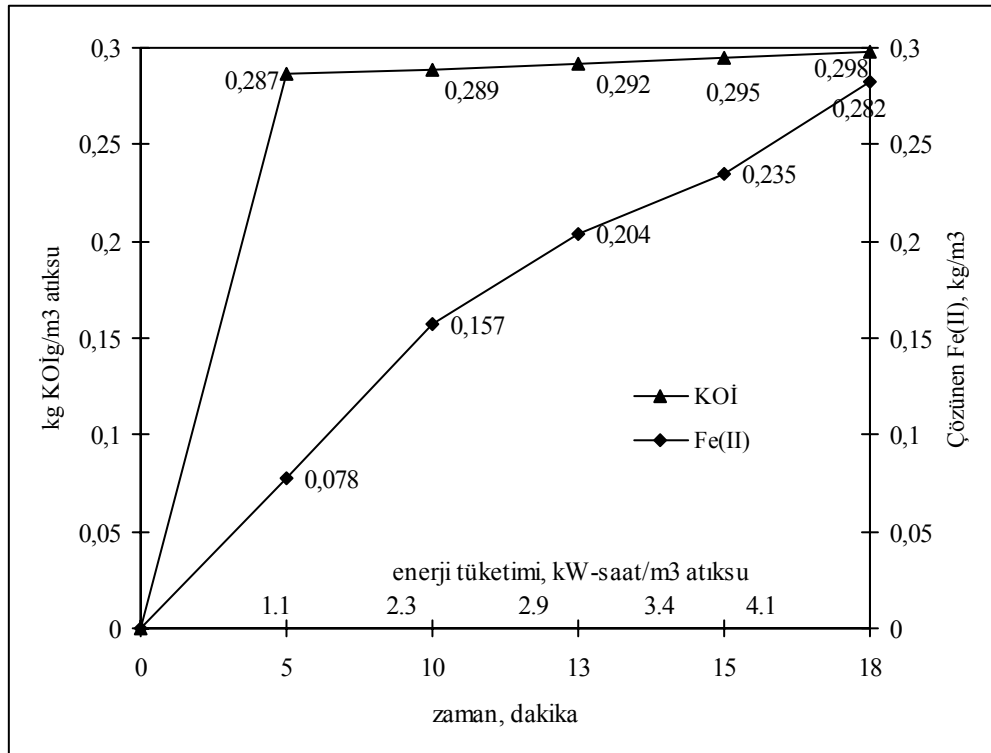


Şekil 6.24 5,4 W çalışması için KOİ giderim performansları

Yapılan çalışmanın ekonomik boyutuna ilişkin sonuçlar Çizelge 6.17 ile Şekil 6.25’de verilmiştir. Fe anotta meydana gelen çözünmenin göstergesi olarak ortama geçen Fe(II) iyonları konsantrasyonu da Şekil 6.25’de yer almıştır. Şekil 6.25’den görüleceği üzere, 1 m³ evsel atıksuyun KOİ değerini deşarj limitlerine çekebilmek için 0.9 kW-saat elektrik enerjisine ihtiyaç vardır. Fe(II) iyonları konsantrasyonunun zamana karşı gösterdiği doğrusal artış, proseste oluşan çamur miktarında da aynı oranda artış olduğunun ifadesidir. KOİ: 120 mg/l değeri baz alındığında anottan ortama geçmesi beklenen Fe(II) konsantrasyonu 0.06 kg/m³ olarak Şekil 6.26’dan görülebilmektedir.

Çizelge 6.17 5,4 W çalışması için enerji ve Fe-elektrot tüketimleri

Zaman, dak.	0	5	10	13	15	18
Enerji, kW-saat/m ³ atıksu	-	1.12	2.25	2.93	3.38	4.05
kg KOİ _g /m ³ atıksu	-	0.287	0.289	0.292	0.295	0.298
Çözünen Fe(II), kg/m ³	-	0.078	0.157	0.204	0.235	0.282



Şekil 6.25 5,4 W çalışması için enerji ve Fe-elektrot tüketimleri

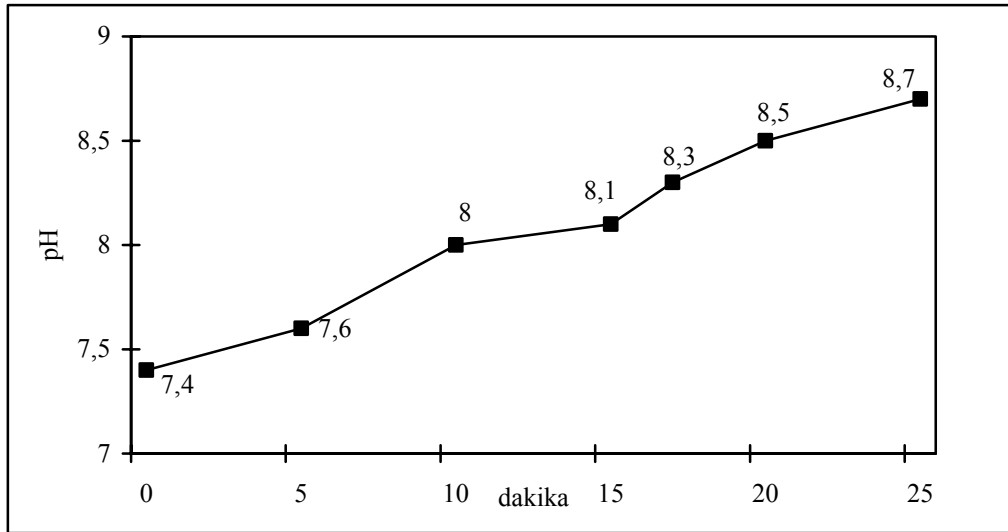
- **2,5 W (A:0,25 / V: 10,0) Çalışması**

Güç kaynağında gerilim 10 volt değerine manuel olarak sabitlendi ve $5,6 \cdot 10^{-3}$ A/cm² akım yoğunluğunda bir önceki adımda gerçekleştirilen çalışmalar tekrarlandı. Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.18 ile Şekil 6.26 ve 6.27’de verilmiştir.

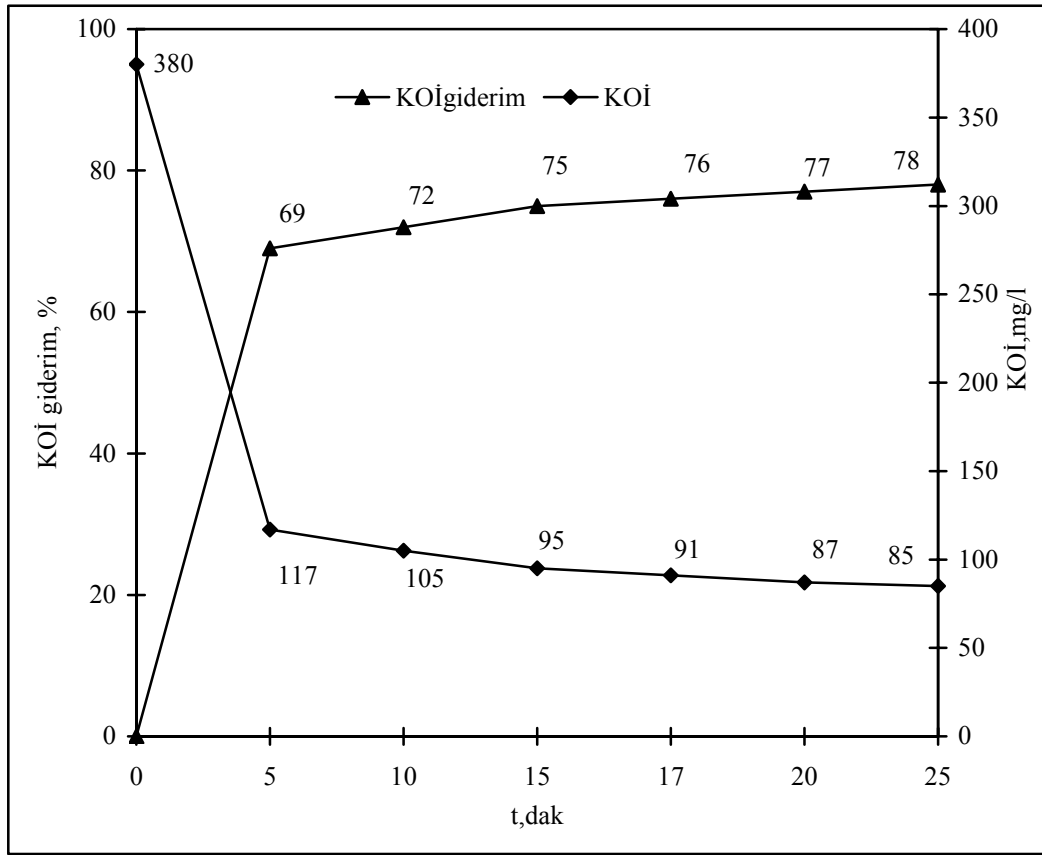
Çizelge 6.18 2,5 W ile yapılan EK çalışması sonuçları

Zaman, dak.	0	5	10	15	17	20	25
pH	7.2	7.6	8.0	8.1	8.3	8.5	8.7
ORP, -mV	29	49	65	71	79	90	102
KOI, mg/l	380	117	105	95	91	87	85
KOI giderimi, %	0	69	72	75	76	77	78

Şekil 6.26’dan, elektriksel gücün bir önceki çalışmanın yarısına düşürülmesi ile pH’nın aynı değerlere ulaşmanın süresi yaklaşık 2/3 oranında artmıştır. Şekil 6.27’den, yapılan elektrokimyasal arıtmaya yönelik çalışmada, evsel atıksuyun KOİ’sinin 5. dakikada deşarj limitlerini yakalayabildiğini ve 117 mg/l değerine gerilediğini Şekil 6.27’den görmekteyiz.



Şekil 6.26 2,5 W çalışması için zaman-pH değişimi

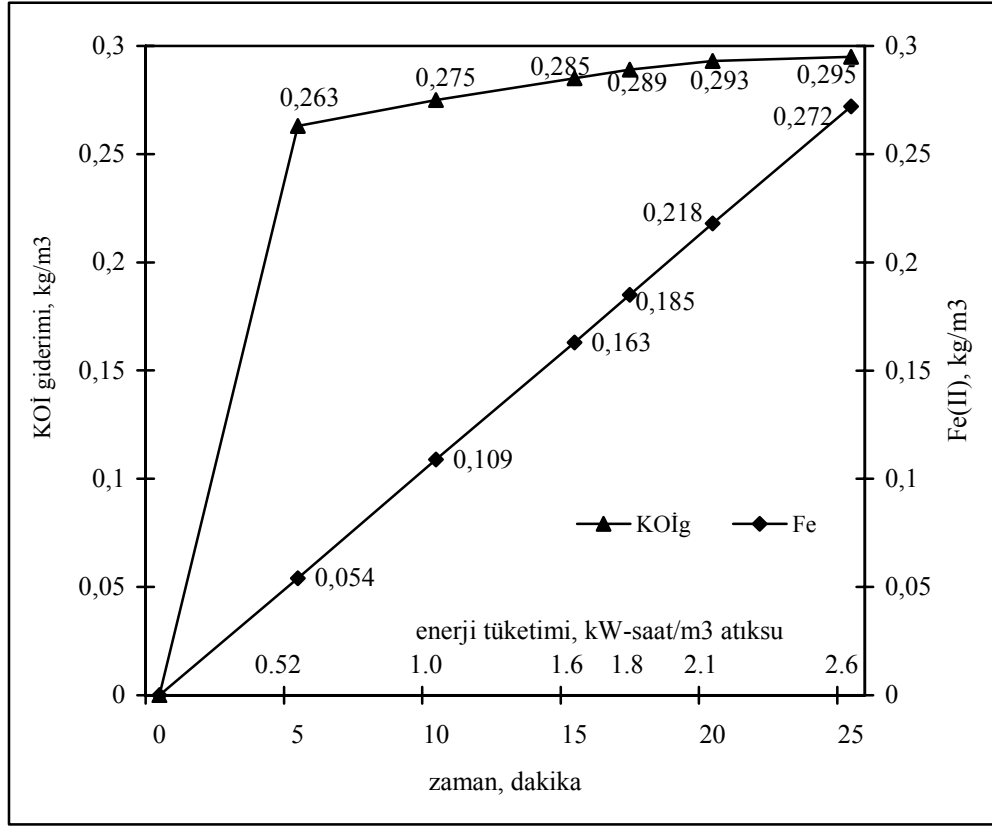


Şekil 6.27 2,5 W çalışması için KOİ ve giderim değerleri

Bu çalışmaya ait enerji tüketimi ve çözünen Fe(II) elektrot miktarının zamana karşı değişimleri ile 1 m³ atıksudan giderilen kg KOİ miktarları Çizelge 6.19 ile Şekil 6.28’de verilmiştir.

Çizelge 6.19 2,5 W çalışması için enerji ve Fe-elektrot tüketim verileri

Zaman, dak.	0	5	10	15	17	20	25
Enerji, kW-saat/m ³ atıksu	-	0.52	1.04	1.56	1.77	2.08	2.6
kg KOİ _g / m ³ atıksu	-	0.263	0.275	0.285	0.289	0.293	0.295
Çözünen Fe(II), kg/m ³	-	0.054	0.109	0.163	0.185	0.218	0.272



Şekil 6.28 2,5 W çalışması için enerji ve Fe-elektrot tüketim verileri

Şekil 6.28'den, 120 mg KOİ/l değerinin altına inilen 5. dakikada enerji tüketimi, 0.52 kW-saat olarak, anottan çözünen ve ortama geçen Fe(II) iyonu da 0.054 kg/m³ olarak okunabilmektedir.

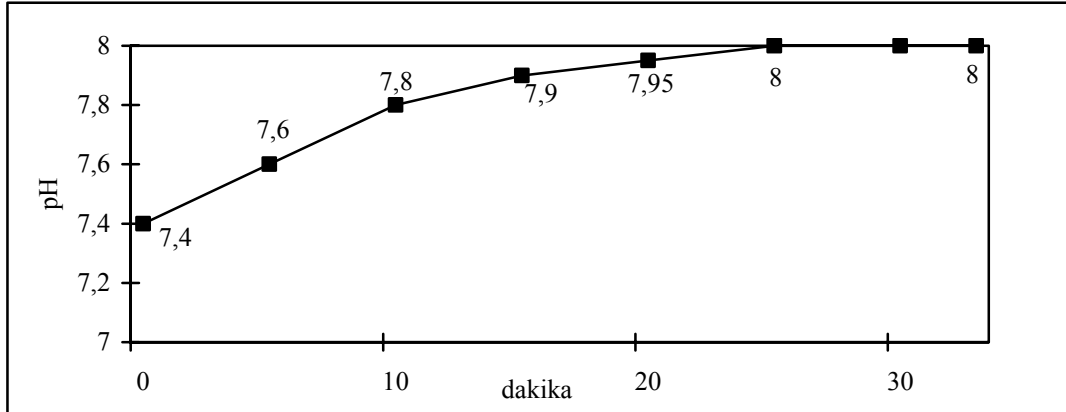
- **0,6 W(A:0,12 / V: 5,0) Çalışması**

Güç kaynağında gerilim 5 volt değerine getirilirken akım şiddeti 0.12 ampere, akım yoğunluğu da $2,7 \cdot 10^{-3}$ A/cm², ye gerilemiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçlar Çizelge 6.20 ile Şekil 6.29 ve 6.30'da verilmiştir.

Çizelge 6.20 0,6 W ile yapılan EK çalışma sonuçları

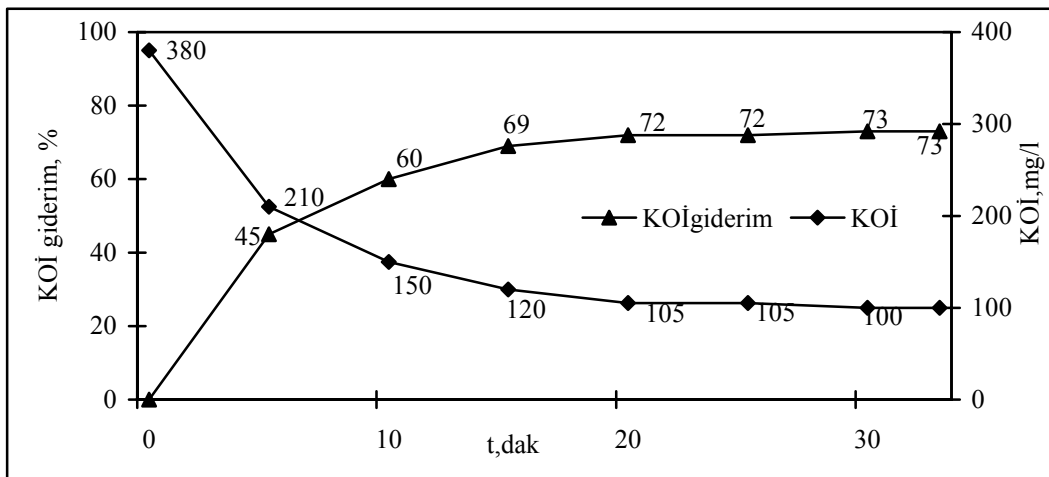
Zaman, dak.	0	5	10	15	20	25	30	33
pH	7.4	7.6	7.8	7.9	7.95	8.0	8.0	8.0
ORP, -mV	29	43	56	60	62	65	66	66
KOİ, mg/l	380	210	150	120	105	105	100	100
KOİ giderimi, %	0	45	60	69	72	72	73	73

Çizelge 6.20 ve Şekil 6.29'dan görüleceği gibi, elektrokimyasal arıtma prosesinde uygulanan elektriksel güç daha da düşürülerek 0.6 watt'a indirildiğinde pH ve ORP değerlerindeki değişim oldukça yavaşlamıştır. Bu çalışma ile de elektrokimyasal arıtmada katot reaksiyonlarının hakim reaksiyonlar olduğu, pH'nın yükselmesi ve ORP değerlerinin azalan negatif değerlerde seyretmesi ile bir kez daha tesbit edilmiştir.



Şekil 6.29 0,6 W çalışması için zaman-pH ilişkisi

Şekil 6.30'dan, evsel atıksuyun kirlilik yükü, 15. dakikada 120 mg KOİ/l değerine düşürülmüş ve buna karşılık % 69'luk KOİ giderim verimi elde edilmiştir. akım şiddeti azaldıkça deşarj limitlerini sağlamak daha uzun zaman almaktadır.



Şekil 6.30 0,6 W çalışması için KOİ ve giderim sonuçları

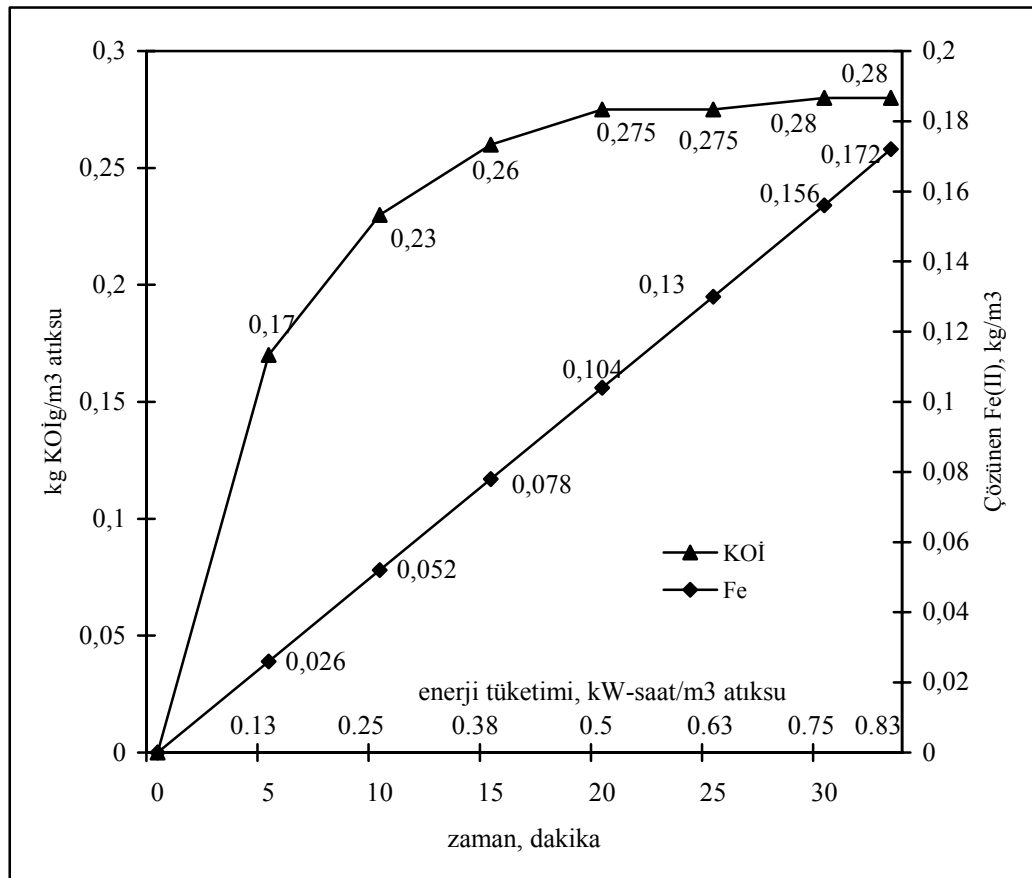
Bu çalışmaya ait elektrik tüketim değerleri ile ortama geçen Fe(II) miktarına ait sonuçlar

Çizelge 6.21 ve Şekil 6.31’de verilmiştir.

Çizelge 6.21 0.6 W çalışması için enerji ve Fe-elektrot tüketim sonuçları

Zaman, dak.	0	5	10	15	20	25	30	33
Enerji, kW-saat/m ³ atıksu	-	0.125	0.25	0.375	0.5	0.625	0.75	0.825
kg KOİ _g / m ³ atıksu	-	0.170	0.230	0.260	0.275	0.275	0.280	0.280
Çözünen Fe(II), kg/m ³	-	0.026	0.052	0.078	0.104	0.130	0.156	0.172

Şekil 6.31’den, 120 mg KOİ/l değerine ulaşılan 15. dakikada enerji tüketimi, 0.375 kW-saat/m³ atıksu olarak, anottan çözünen ve ortama geçen teorik Fe(II) iyonu da 0.078 kg/m³ atıksu olarak belirlenmiştir.



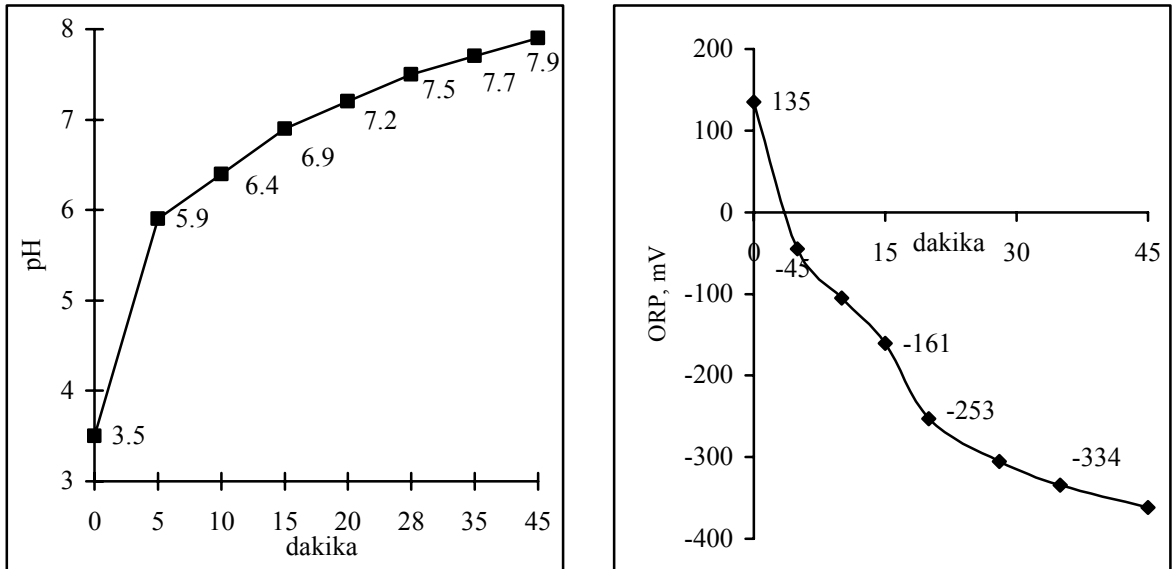
Şekil 6.31 0.6 W çalışması için enerji ve Fe-elektrot tüketim verileri

6.2.1.3 Düşük pH'da EK çalışması

pH'nın Elektrokimyasal arıtmada KOİ giderimine olan etkisini belirlemek için 1 N HCl asit çözeltisi kullanılarak pH:3.5, gerilim 10 volt değerlerine ayarlanmış ve elektroliz başlangıcında iletkenlik, 3.48 mS, akım şiddeti, 0.36 amper olarak ölçülmüştür. 3.6 watt güç ve 8.10^{-3} A/cm² akım yoğunluğunda yapılmış olan araştırma çalışmalarında düşük pH şartlarında, oksidasyon mekanizmalarının elektrokimyasal arıtma performansına olan katkılarını belirlemek hedeflenmiştir. Deneysel süreçte periyodik zaman aralıklarında pH, ORP ve KOİ ölçümleri yapılmış ve arıtma verimi belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.22 ile şekil 6.32 ve 6.33'de verilmiştir.

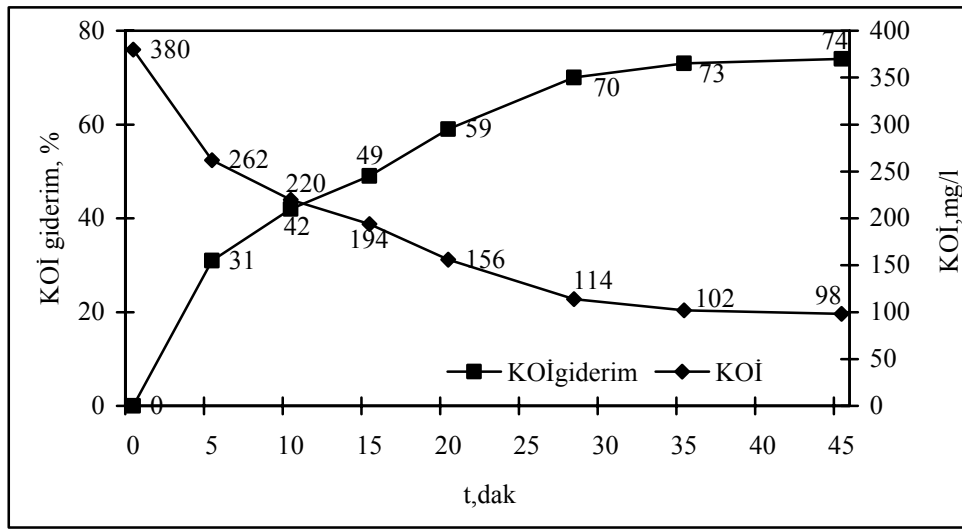
Çizelge 6.22 pH:3,5 de yapılan EK çalışma sonuçları

Zaman, dak.	0	5	10	15	20	28	35	45
pH	3.6	5.9	6.4	6.9	7.2	7.5	7.7	7.9
ORP, mV	135	-45	-105	-161	-253	-305	-334	-362
KOİ, mg/l	380	262	220	194	156	114	102	98
KOİ giderimi, %	0	31	42	49	59	70	73	74



Şekil 6.32 pH:3,5 çalışması için zaman-pH/ORP

KOİ: 380 mg/lolan atıksu örneği ile yapılan çalışmada KOİ gideriminde yüksek verime geç ulaşılmıştır. Bunda en büyük etken, pH'nın düşük değerde olması ve ortama geçen Fe(II) iyonlarının düşük pH değerlerinde etkin floklar oluşturamamasıdır. Elektrolizin ilk dakikalarında pozitif ORP değerleri çok kısa süre ile ortama hakim olmuş ve bu esnada kahverenkli $\text{Fe}(\text{OH})_3$ flokları gözlemlenmiştir. Buna rağmen beklenen oksidasyon mekanizmaları da etkili olamamıştır. pH'nın yükselmesi ve katottaki redüktan elektrokoagülasyon mekanizmaların KOİ değerinde arzu edilen indirgemeyi yapmaları önceki çalışmalara göre daha uzun zaman almıştır. Bu çalışmada 120 mg KOİ/l olan alıcı ortam deşarj limit değeri 28. dakikalarda ancak sağlanabilmiştir (Şekil 6.32 ve 6.33).



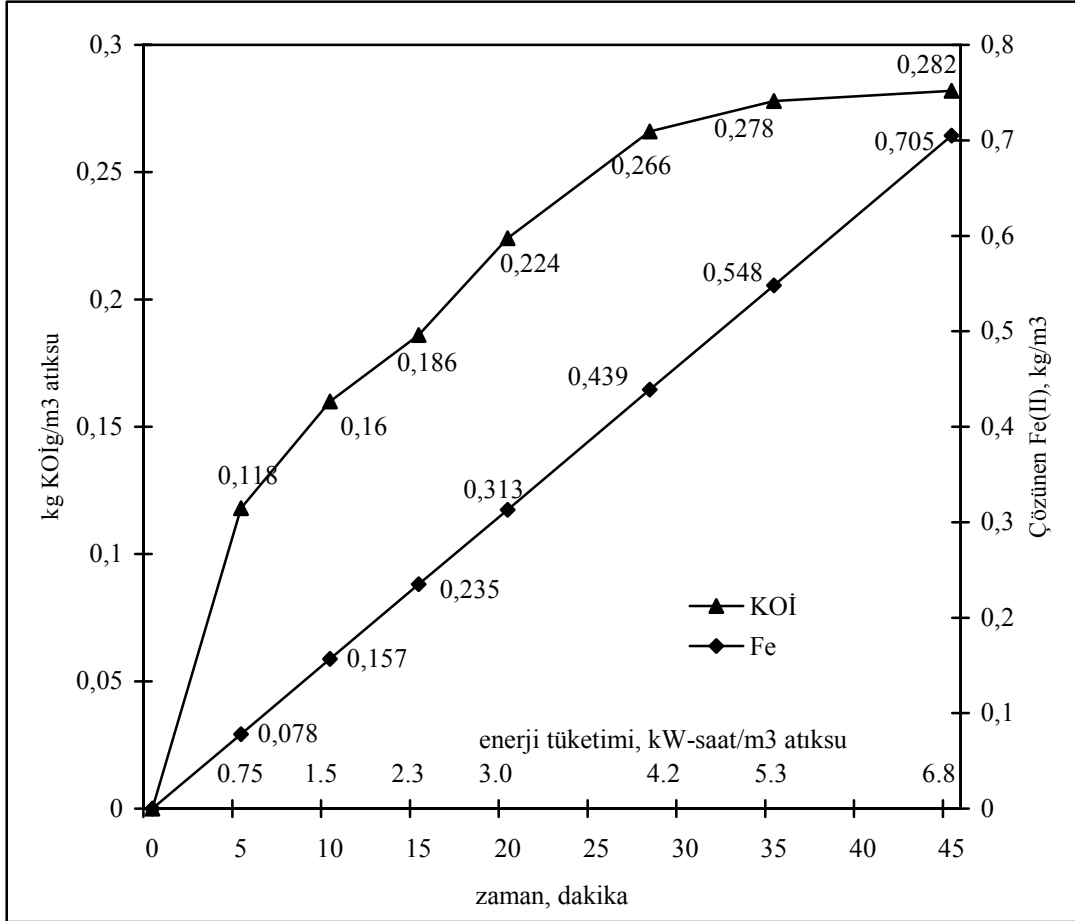
Şekil 6.33 pH:3,5 çalışması için KOİ ve giderim verileri

Bu çalışmaya ait elektrik tüketim değerleri ile ortama geçen Fe(II) miktarları Çizelge 6.23 ve Şekil 6.34'da verilmiştir.

Çizelge 6.23 pH:3,5 çalışması için enerji ve elektrot tüketimleri

Zaman, dak.	0	5	10	15	20	28	35	45
Enerji, kW-saat/m ³ atıksu	-	0.75	1.50	2.25	3.0	4.2	5.25	6.75
kg KOİ _g / m ³ atıksu	-	0.118	0.160	0.186	0.224	0.266	0.278	0.282
Çözünen Fe(II), kg/m ³	-	0.078	0.157	0.235	0.313	0.439	0.548	0.705

Şekil 6.34'den, 120 mg KOİ/l değerinin altına düşülen 28. dakikada enerji tüketimi, 4.2kW-saat/m³ atıksu olarak, anottan çözünen ve ortama geçen teorik Fe(II) iyonu da 0.439 kg/m³ atıksu olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar orijinal pH'da yapılan çalışmalarla kıyaslandığında, düşük pH değerinde çalışmanın KOİ giderimine ilave bir katkı sağlamadığı söylenebilir.



Şekil 6.34 pH:3,5 çalışması için enerji ve elektrot tüketim verileri

6.2.1.4 Deniz suyu kullanılarak EAS arıtımında EK çalışmaları

Su ortamındaki çözünmüş tuz konsantrasyonundaki artma, doğrudan iletkenliği de artırıcı yönde etki eder. İletkenliğin artması ise ortamdaki elektrik akımının daha kolay ve hızlı taşınmasına neden olur. Bir başka deyişle, akım şiddeti (amper) artar. Mevcut çalışmalarda, iletkenliği 1.68 mS olan Yenikapı EAS numunelerine Marmara denizi suyundan (*Pendik sahilinden 200 m açıktaki ve 2 m derinlikten alınmış olup, pH: 8.2, BOİ₅: 3.5 mg/l, Çöz. O₂: 8,0 mg/l, İletkenlik: 33.06 mS/cm, Tuzluluk: %0 23.1, Klorinite: %0 11.4*), % 3.4, % 7.5 ve % 15 oranlarında (Bu oranlar KOİ ölçümlerinde girişim oluşturacak 2000 mg Cl⁻/l değerinin

altında kalmaktadır.) deniz suyu ilave edilerek evsel atıksu örneklerinin iletkenlikleri sırasıyla, 2.82 mS, 4.07 mS ve 7.37 mS değerlerine çıkarılmıştır. Elektrokimyasal arıtma sürecinde, periyodik aralıklarla alınan numunelerde, pH, ORP, KOİ, BOİ₅, klorür, AKM ve iletkenlik parametreleri için ölçümler yapılarak, tuzluluğun elektrokimyasal arıtma performansına olan etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla farklı tuzluluk oranlarında ,3 W, 6 W, 9 W ve 15 W elektriksel güç kullanılarak yapılan çalışmalara ait bulgular aşağıda sıralanmıştır.

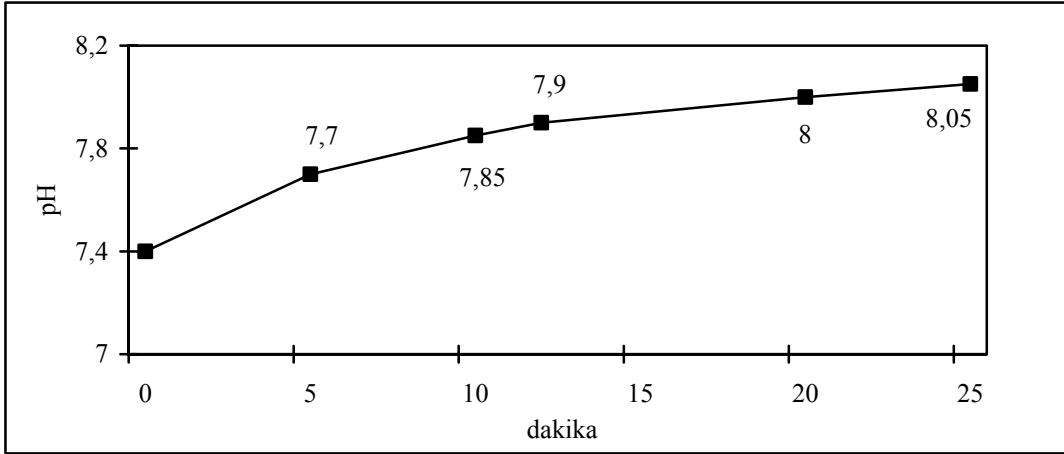
- **3 W (0.2 A, 15 V) - % 0 deniz suyu**

4,4.10⁻³ A/cm² akım yoğunluğunda gerçekleştirilen bu çalışmada elde edilen sonuçlar çizelge 6.24 ile Şekil 6.35 ve 6.36’da verilmiştir.

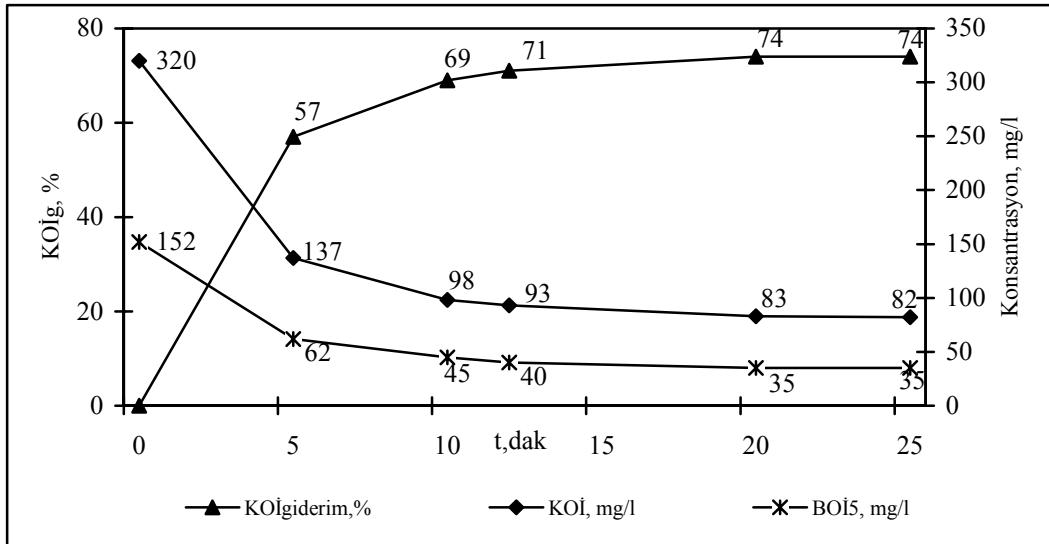
Çizelge 6.24 % 0 deniz suyu ile yapılan EK çalışma sonuçları

Zaman, dak.	0	5	10	12	20	25
pH	7.4	7.7	7.85	7.9	8.0	8.05
ORP, -mV	35	130	187	202	240	260
KOİ, mg/l	320	137	98	93	83	82
KOİ giderimi, %	0	57	69	71	74	74
BOİ ₅ , mg/l	152	62	45	40	35	35
AKM, mg/l	87	5	<5	<5	<5	<5
Cl ⁻ , mg/l	300	295	295	295	295	295
İletkenlik, mS	1,42	1,41	1.41	1.41	1.40	1,40

Çizelge 6.24’den, pH değerinin arıtma sürecinde deşarj edilebilir aralıkta kaldığını, AKM değerinin ise prosesin hemen başında (5.dakika) dahi 5 mg/l değerine düştüğünü, klorür ve iletkenlik değerlerinin ise hemen hemen değişmediğini görebilmekteyiz.



Şekil 6.35 % 0 deniz suyu çalışması için zaman-pH ilişkisi



Şekil 6.36 % 0 deniz suyu çalışması için kirletici giderim verileri

Şekil 6.36'dan KOİ değerlerinin 7. dakikada deşarj limit değerine gerilediğini (< 120 mg KOİ/l) ve BOİ₅ sonuçlarından da kalan KOİ'nin yarı yarıya biyolojik olarak bozunabilir kirlilik formlarında olduğunu görebilmekteyiz.

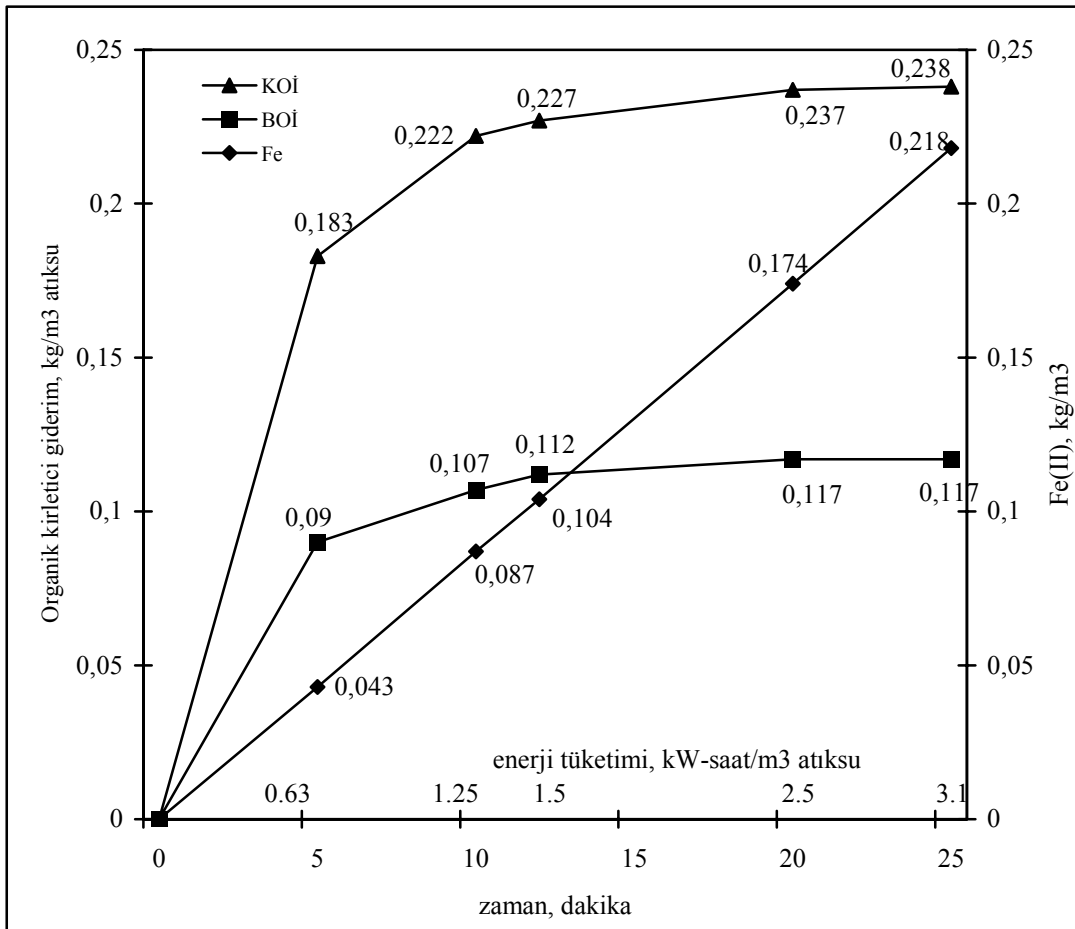
Çalışmada tüketilen enerji miktarı ile ortama anot materyali olarak geçen Fe(II) iyonlarının sonuçlar Çizelge 6.25 ve Şekil 6.37'de verilmiştir.

Şekil 6.37'den görüleceği üzere, evsel atıksuyun kendi tuzluluğunda ve orijinal pH değerinde, 120 mg KOİ/l değerinin altına düşülen 7. dakikada enerji tüketimi, 0.875 kW-saat/m³ atıksu olarak, anottan çözünen ve ortama geçen teorik Fe(II) iyonu da 0.06 kg/m³ atıksu olarak ve giderilen BOİ₅ değeri de 0.06 kg/m³ olarak görünmektedir. Buradaki BOİ₅

değerleri, evsel atıksuyun başlangıçtaki BOI_5 yükü ile elektrokimyasal süreçte oluşan ve biyolojik bozunabilirliği mevcut formların toplamının arıtma prosesi sonrasında artı kalan kısmını temsil eder.

Çizelge 6.25 % 0 deniz suyu çalışması için enerji ve elektrot tüketim miktarları

Zaman, dak.	0	5	10	12	20	25
Enerji, kW-saat/m ³ atıksu	-	0.625	1.25	1.5	2.5	3.125
kg KOI_g / m ³ atıksu	-	0.183	0.222	0.227	0.237	0.238
kg BOI_{5g} / m ³ atıksu	-	0.090	0.107	0.112	0.117	0.117
Çözünen Fe(II), kg/m ³	-	0.043	0.087	0.104	0.174	0.218



Şekil 6.37 % 0 deniz suyu çalışması için enerji ve elektrot tüketim verileri

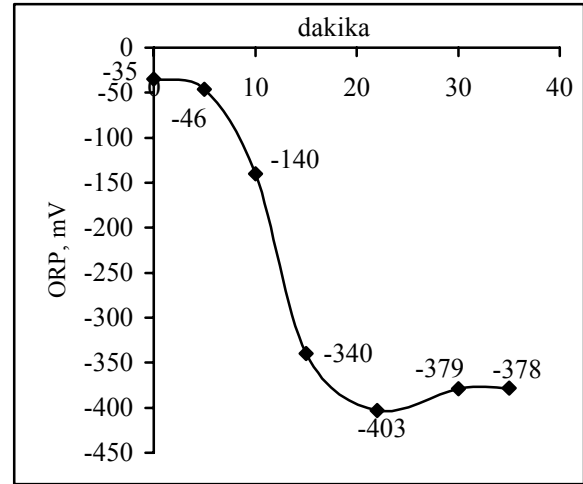
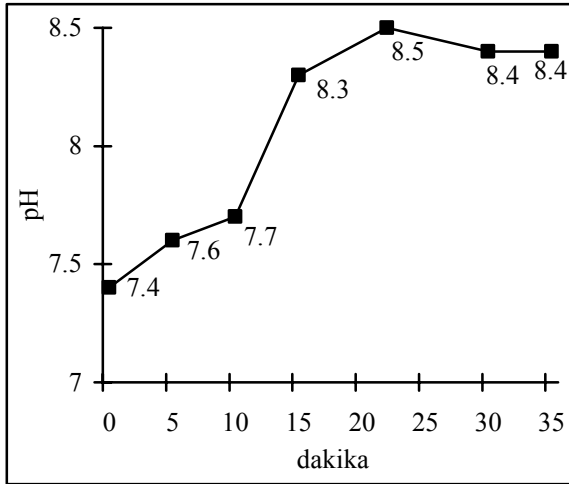
• **6 W (0.4 A, 15 V) - % 3.4 deniz suyu**

2.82 mS iletkenlik ve $8,9 \cdot 10^{-3}$ A/cm² akım yoğunluğu şartları altında gerçekleştirilen bu çalışmada elde edilen sonuçlar Çizelge 6.26 ile Şekil 6.38 ve 6.39’ da verilmiştir.

Çizelge 6.26 % 3.4 deniz suyu ile yapılan EK çalışması sonuçları

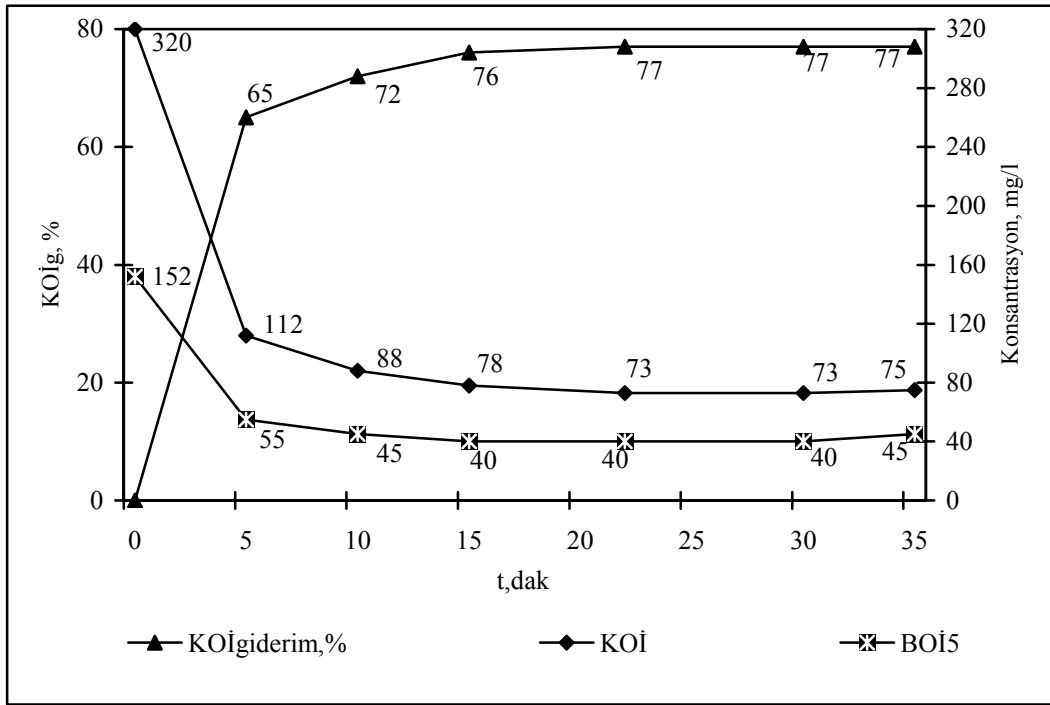
Zaman, dak.	0	5	10	15	22	30	35
pH	7.4	7.6	7.7	8.3	8.5	8.4	8.4
ORP, -mV	35	46	140	340	403	379	378
KOI, mg/l	320	112	88	78	73	73	75
KOI giderimi, %	0	65	72	76	77	77	77
BOİ ₅ , mg/l	152	55	45	40	40	40	45

Şekil 6.38’de görüleceği gibi, pH ve ORP değerlerindeki değişim artan akım şiddeti ile hızlanmıştır.



Şekil 6.38 % 3.4 deniz suyu ile yapılan çalışmada zaman-pH/ORP değişimi

Şekil 6.39’den kirlilik yükü 320 mg KOİ /l olan evsel atıksuyun elektrokimyasal arıtılması sürecinde KOİ değeri 5.dakikada 112 mg/l olarak ve bu değerin % 50 oranında da BOİ₅ ile temsil edildiği belirlenmiştir. Kirlilik parametreleri değerleri için ilk 5 dakikada gözlenen ani düşüş, 5.dakikadan sonra yavaşlamış hatta, 15. dakikadan sonra sabit kalmıştır.



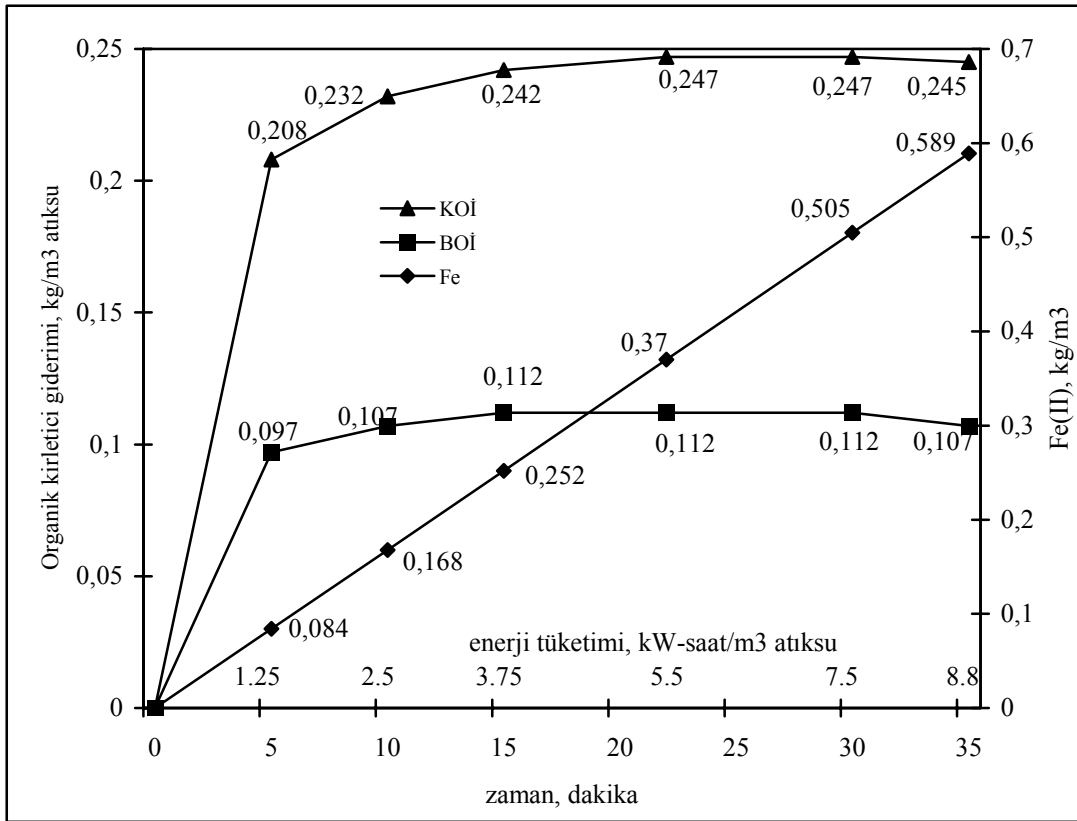
Şekil 6.39 % 3.4 deniz suyu ile yapılan çalışmada kirletici giderim verileri

Çalışmada tüketilen enerji miktarı ile ortama anot materyali olarak geçen Fe(II) iyonlarının miktarları Çizelge 6.27 ve Şekil 6.40'da verilmiştir.

Çizelge 6.27 % 3.4 deniz suyu ile yapılan çalışmada enerji ve elektrot tüketim verileri

Zaman, dak.	5	10	15	22	30	35
Enerji, kW-saat/m ³ atıksu	1.25	2.5	3.75	5.5	7.5	8.75
kg KOİ _g / m ³ atıksu	0.208	0.232	0.242	0.247	0.247	0.245
kg BOİ _{5g} / m ³ atıksu	0.097	0.107	0.112	0.112	0.112	0.107
Çözünen Fe (II), kg/m ³	0.084	0.168	0.252	0.370	0.505	0.589

Şekil 6.40'dan görüleceği üzere, evsel atıksuyun % 3.4 deniz suyu ilavesi ile akım şiddeti iki katına çıkarılmış (0.4 amper) orijinal pH değerinde, 120 mg KOİ/l değerinin altına düşülen 5. dakika dolaylarındaki enerji tüketimi, 1.25 kW-saat/m³ atıksu olarak, ortama geçen Fe(II) iyonu da 0.067 kg/m³ atıksu olarak ve giderilen BOİ₅ değeri de 0.1 kg/m³ olarak elde edilmiştir.



Şekil 6.40 % 3.4 deniz suyu ile yapılan çalışmada enerjive elektrot tüketimi

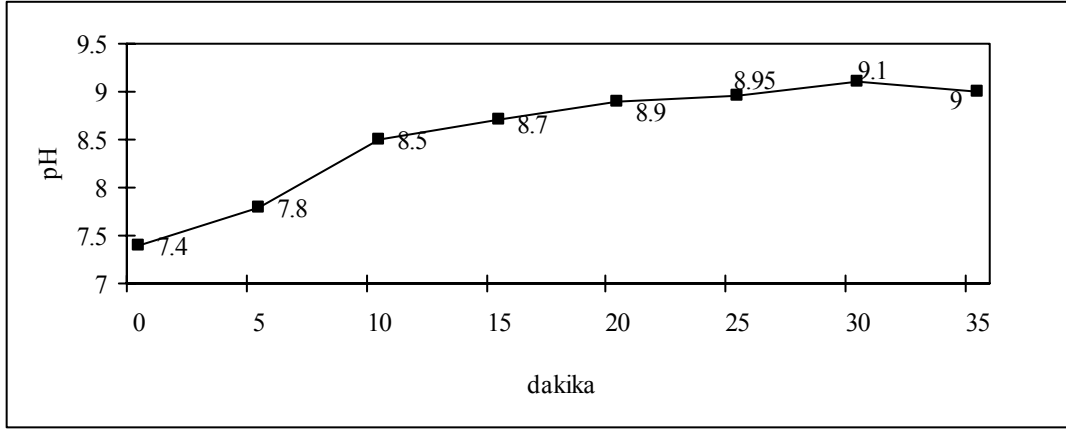
- **9 W (0.6 A, 15 V) - % 7.4 deniz suyu**

$12,5 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ akım yoğunluğunda ve 4.07 mS iletkenlikte gerçekleştirilen çalışmalardan elde edilen sonuçlar Çizelge 6.28 ile Şekil 6.41 ve 6.42’de verilmiştir.

Çizelge 6.28 % 7.4 deniz suyu ile yapılan EK çalışma sonuçları

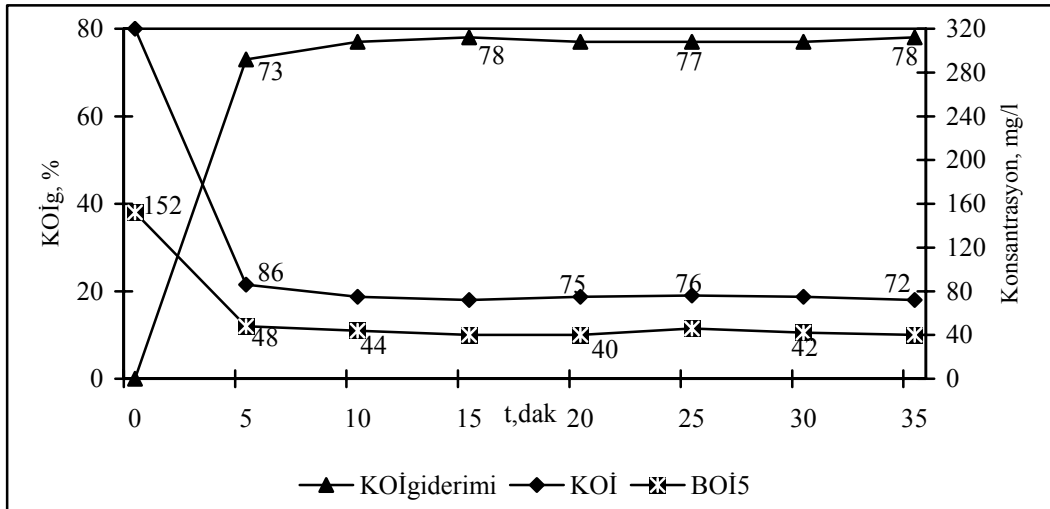
Zaman, dak.	0	5	10	15	20	25	30	35
pH	7.4	7.8	8.5	8.7	8.9	8.95	9.1	9.0
ORP, -mV	35	159	393	466	528	548	576	561
KOİ, mg/l	320	86	75	72	75	76	75	72
KOİ giderimi, %	0	73	77	78	77	77	77	78
BOİ ₅ , mg/l	152	48	44	40	40	46	42	40

Şekil 6.41'den % 7.4 deniz suyunun (9 W) kullanıldığı bu çalışma için, pH ve ORP değerlerinde zamana karşı daha hızlı bir değişimin gerçekleştiğini görmekteyiz. Artan akım şiddeti elektrokimyasal reaksiyonların hızlanmasına neden olmuştur. Bu durum, pH ve ORP değerlerinde hızlı değişimler olarak deney sonuçlarına yansımıştır.



Şekil 6.41 % 7.4 deniz suyu ile yapılan çalışmada zaman-pH ilişkisi

Şekil 6.42'den görüleceği gibi, kirlilik parametreleri (KOİ; BOİ) giderimi ilk 5 dakikada stabil hale gelmektedir. 4. dakika dolaylarında KOİ değeri 120 mg/l sınırına ulaşırken, 5. dakikada 85 mg/l değerine inmektedir. Elde edilen BOİ₅ sonuçlarının seyri de KOİ'ye paralel yürümüştür. Arıtma işlemi sonrasında BOİ₅/KOİ oranı artarak, başlangıçtaki % 40 mertebelerinden %50-60 aralığına taşınmıştır.



Şekil 6.42 % 7.4 deniz suyu ile yapılan çalışmada kirlilici ve giderim değerleri

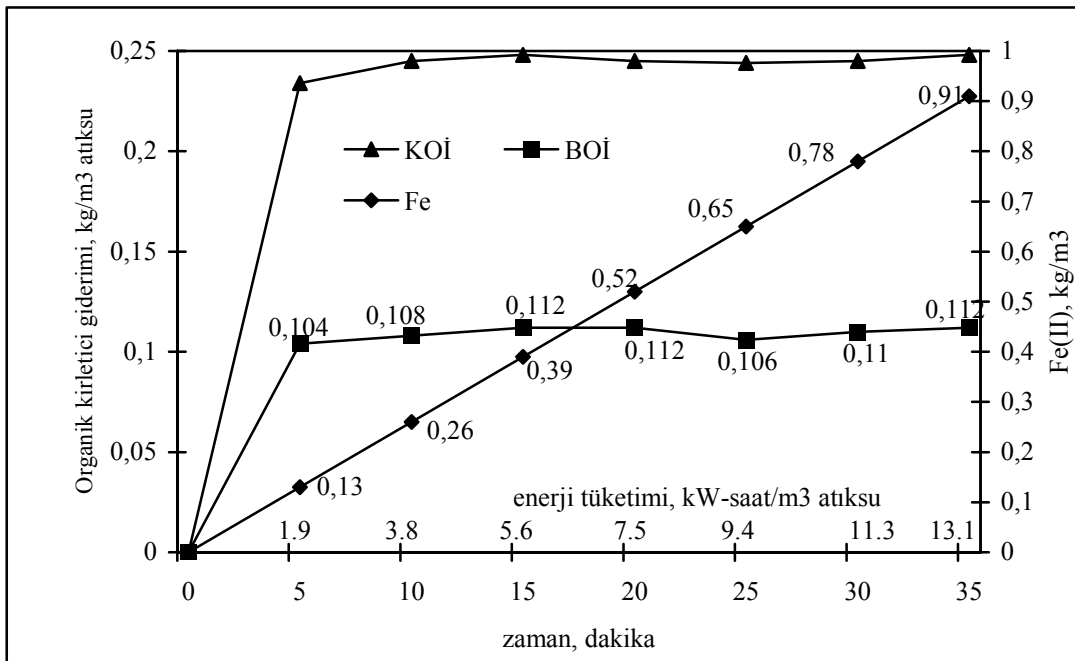
Çalışmanın enerji tüketimi ile ortama geçen Fe(II) iyonlarına ait veriler Çizelge 6.29 ve

Şekil 6.43'de verilmiştir.

Çizelge 6.29 % 7.4 deniz suyu ile yapılan çalışmada enerji ve elektrot tüketimleri

Zaman, dak.	5	10	15	20	25	30	35
Enerji, kW-saat/m ³ atıksu	1.875	3.75	5.625	7.5	9.375	11.25	13.125
kg KOİ _g / m ³ atıksu	0.234	0.245	0.248	0.245	0.244	0.245	0.248
kg BOİ _{5g} / m ³ atıksu	0.104	0.108	0.112	0.112	0.106	0.110	0.112
Çözünen Fe(II), kg/m ³	0.130	0.260	0.390	0.520	0.650	0.780	0.910

Şekil 6.43'den, evsel atıksuyun orijinal pH değerinde ve % 7.4 deniz suyu ilavesi ile akım şiddeti üç katına (0.6 amper) çıkarılmıştır. Elektrokimyasal arıtma sürecinde 120 mg KOİ/l değerinin altına düşülen 4. dakika dolaylarındaki enerji tüketimi, 1.5 kW-saat/m³ atıksu olarak, ortama geçen Fe(II) iyonu 0.105 kg/m³ atıksu olarak ve giderilen BOİ₅ değeri de 0.09 kg/m³ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.43 % 7.4 deniz suyu ile yapılan çalışmada enerji ve elektrot tüketimleri

6.2.1.5 EK çalışmalarının değerlendirilmesi

Üsküdar Ön Arıtma Tesisinin organik kirlilik yükü nisbeten kuvvetli (KOİ: 610 mg/l) ve Yenikapı Ön Arıtma Tesisinin zayıf-orta kuvvetteki (KOİ: 320-380 mg/l) evsel atıksu örnekleri üzerinde gerçekleştirilen elektrokimyasal arıtma performansına yönelik çalışmalardan SKKY Tablo 21.4’de yer alan alıcı ortam deşarj limitleri baz alınarak çıkarılan sonuçlar aşağıda sıralanmıştır,

- Kirletici yükü yüksek evsel atıksular, elektrokoagülasyon yöntem ile 5 dakika gibi kısa bir sürede, % 60 verimle arıtılabilmektedir. Bu tür evsel atıksuları EK yöntemi kullanılarak 0.5 A akım şiddetinde ve $11,1 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ akım yoğunluğunda arıtmak için ihtiyaç duyulan enerji tüketim miktarları 1.6 kW-saat/m^3 atıksu ve $4.5 \text{ kW-saat/kg KOİ}_g$ olmaktadır. 1 m^3 atıksuyu arıtmak için anot materyali olarak harcanan Fe miktarı ise 0.1 g kadardır.
- Evsel atıksuyun kirlilik kuvveti atıksu deşarj limitlerinin yakalanmasında önemli etken olmaktadır, atıksu kuvvetinin kirlilik derecesi arttıkça elektrokimyasal prosesin süresi uzamaktadır.
- Evsel atıksular üzerinde yapılan çalışmada, akım şiddeti (A) azaldıkça, aynı verimi elde etmek için gerekli elektroliz süresi artmaktadır.
- Organik kirletici yükü zayıf-orta (320 - 380 mg KOİ/l) kuvvetteki evsel atıksuların elektrokoagülasyon ile arıtılmasındaki deşarj limitlerinin sağlandığı optimum değerler, $2,7 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ akım yoğunluğu, 0.6 W elektriksel güç, 0.38 kW-saat/m^3 atıksu enerji sarfıyatı ve 0.08 kg Fe/ m^3 atıksu elektrot tüketimi olarak belirlenmiştir.
- pH:3.5’da ve kısa süreli de olsa pozitif ORP değerlerinde yapılan çalışmanın arıtma verimine ilave bir katkısı olmamış, aksine flokların geç teşekkül etmesine ve reaksiyon süresinin uzamasına neden olmuştur.
- Deniz suyu ilaveleri ile ortamın iletkenliğini, dolayısıyla akım şiddetini artırmak, reaksiyon hızlarını artırmıştır. Aynı verimlere, daha kısa sürelerde, fakat daha fazla elektrik harcanarak ulaşılmıştır.
- Elektrokoagülasyon arıtma prosesi sonrasında bakiye KOİ’nin % 40-60 oranlarında biyolojik olarak parçalanabilir formda olduğu görülmüştür.
- Bu süreler zarfında çamur birikimi % 1-2 hacimsel oranda oluşmaktadır.

Elektrokimyasal çalışmadan elde edilen sonuçların ayrıntılı detayı Çizelge 6.30’da verilmiştir.

Çizelge 6.30 EK çalışmaların ayrıntılı sonuçları

KOI, mg/l	pH	İletkenlik, mS/cm	Akım, A/cm ² *10 ⁻³	Elekt. Güç, (W)	t, süre (dakika) ¹	Enerji tük., (kW-saat/m ³ atıksu)	kgKOlğiderimi/m ³ atıksu	KOI verimi, %	Fe(II), kg/ m ³ atıksu
610	7.6	2.84	11.1	7.5	5*	1.56	0.35	60	0.11
380	7.2	1.68	8.0	5.4	4	0.9	0.26	69	0.06
380	7.4	1.68	5.6	2.5	5	0.52	0.26	69	0.05
380	7.4	1.68	2.7	0.6	15	0.38	0.26	69	0.08
380	3.5	3.48	8.0	3.6	27	4.1	0.26	69	0.43
320	7.4	1.42	4.4	3.0	7	0.9	0.20	63	0.06
320	7.4	2.82	8.9	6.0	5	1.25	0.20	63	0.07
320	7.4	4.10	12.5	9.0	4	1.5	0.20	63	0.10

¹: SKKY Tablo 21.4 (nüfusu > 100.00 olan yerleşim birimleri için) alıcı ortam deşarj limiti 120 mg KOİ/l değerine ulaşılan süre.

* : 250 mg KOİ/l değeri için.

6.2.2 Evsel atıksuların EO yöntemiyle arıtılması

Evsel atıksuların elektrooksidasyon yöntemi ile arıtılması çalışmalarında da elektrokoagülasyon çalışmalarında uygulanan yöntem takip edilmiştir. Buradaki tek farklılık ortama oksidant madde olarak H₂O₂’nin ilave edilmiş olmasıdır.

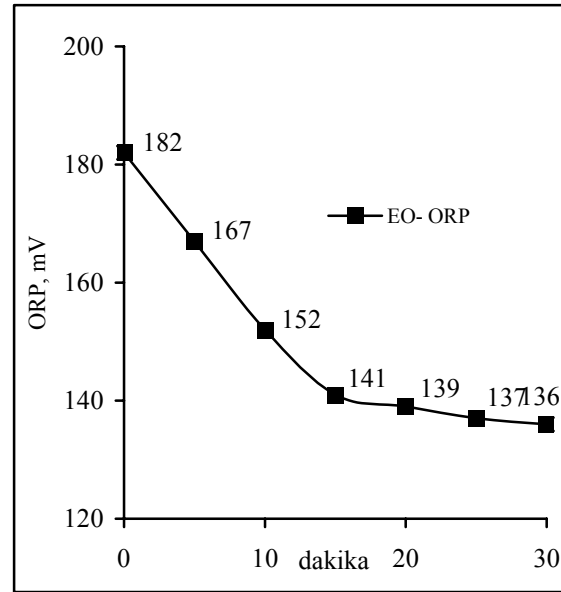
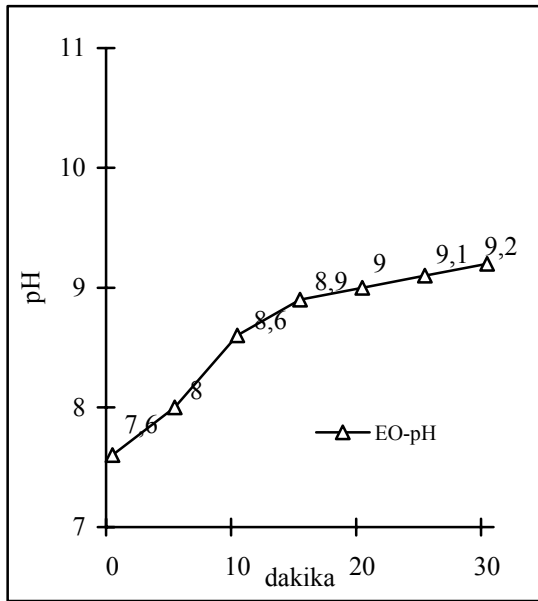
EO prosesleri genellikle anot olarak kullanılan çözünmez metallerin (Pt, Ti, Ru, Pb,...) yüksek oksidasyon potansiyelleri kullanılarak gerçekleştirilir. Çalışmaların bu bölümünde, oldukça pahalı olan bu tür metallerin yerine çözünür Fe metalini H₂O₂ ile birlikte kullanarak EAS örnekleri üzerinde elektrooksidasyon mekanizmalarının gerçekleşebilirliği ve arıtma verimine olan katkısını belirlemeye yönelik araştırmalar yapılmıştır.

6.2.2.1 Organik kirlilik yükü nispeten kuvvetli olan EAS numuneleri üzerinde EO çalışmaları

Karakteristik özellikleri Çizelge 6.12’de verilmiş olan Üsküdar EAS Ön Arıtma Tesisinden alınan numuneler (KOİ : 610 mg/l) üzerinde EO prosesi gerçekleştirilmiştir. 7,5 watt (A:0,5/V:15,0) elektriksel güç, $11,1 \cdot 10^{-3}$ A/cm² akım yoğunluğu (Evsel atıksuyun kendi iletkenliğinde 2.84 mS) ve EO için ilave olarak teorik H₂O₂ dozunun %65’i (840 mg H₂O₂/l) kullanılarak yapılan çalışmalarda, periyodik zaman aralıklarında alınan numunelerde proseslerin performanslarına ilişkin elde edilen sonuçlar, Çizelge 6.31 ile Şekil 6.44, 6.45 ve 6.46’da gösterilmiştir.

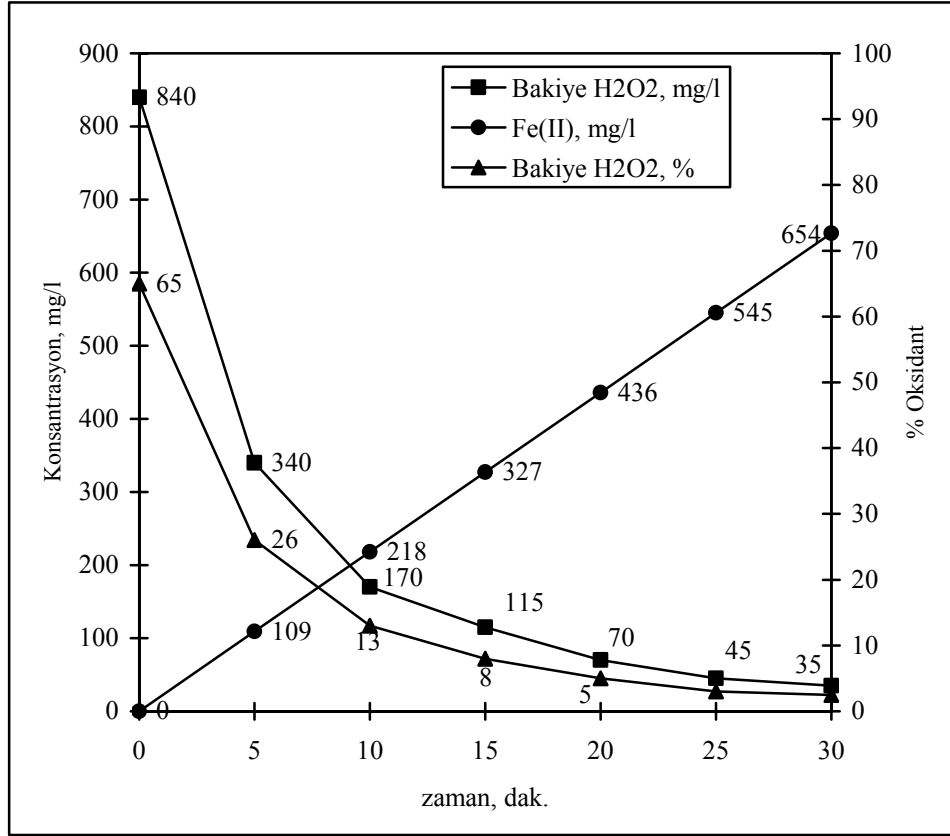
Çizelge 6.31 EO çalışması sonuçları

Zaman, dak.	0	5	10	15	20	25	30
pH	7.6	8.0	8.6	8.9	9.0	9.1	9.2
ORP, mV	182	167	152	141	139	137	136
KOİ, mg/l	610	245	195	200	200	155	118
KOİ giderimi, %	-	60	68	67	67	75	80



Şekil 6.44 zaman-pH/ORP değişimi

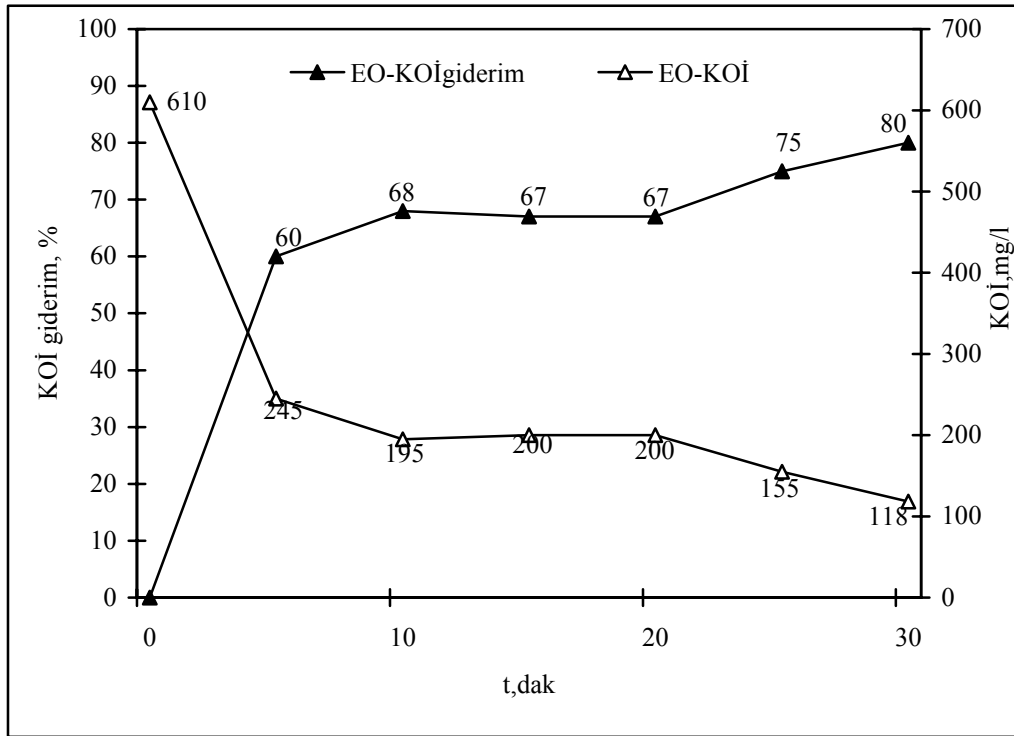
Evsel atıksuları Elektro-oksidadasyon (EO) prosesi ile arıtılmasına yönelik yapılan çalışmalarda da EK’da elde edilen sonuçlara benzer sonuçlar elde edilmiştir. Ancak, pH değerlerindeki artış ve ORP değerlerindeki düşüş daha yavaş ve daha kontrollü bir hızda olmuştur.



Şekil 6.45 EO yönteminde H₂O₂ tüketim hızı

Şekil 6.45’den, EO çalışmasında teorik H₂O₂ dozunun % 65’i (840 mg/l) kullanılmış ve reaksiyonun 5. dakikasına gelindiğinde H₂O₂’in % 60’ı bozunmuştur. EO reaksiyonu 30. dakikada oksidant maddenin tükenmesi ile sona ermiştir.

Şekil 6.46 göstermektedir ki, EO prosesinde de ilk 20. dakikaya kadar EK prosesine paralel bir durum gözlenmiştir. 20. dakikadan sonra EO prosesi aktivitesini yükselterek ortamdaki H₂O₂’in tükendiği 30. dakikada % 80 verime ulaşılmıştır. Bu süreç sonunda evsel atıksu için 118 mg KOİ/l değerine ulaştığı görülmektedir. Elde edilen KOİ değeri SKKY Tablo 21.4’deki alıcı ortam deşarj limit değerinin (120 mg KOİ/l) altında gerçekleşmiştir.

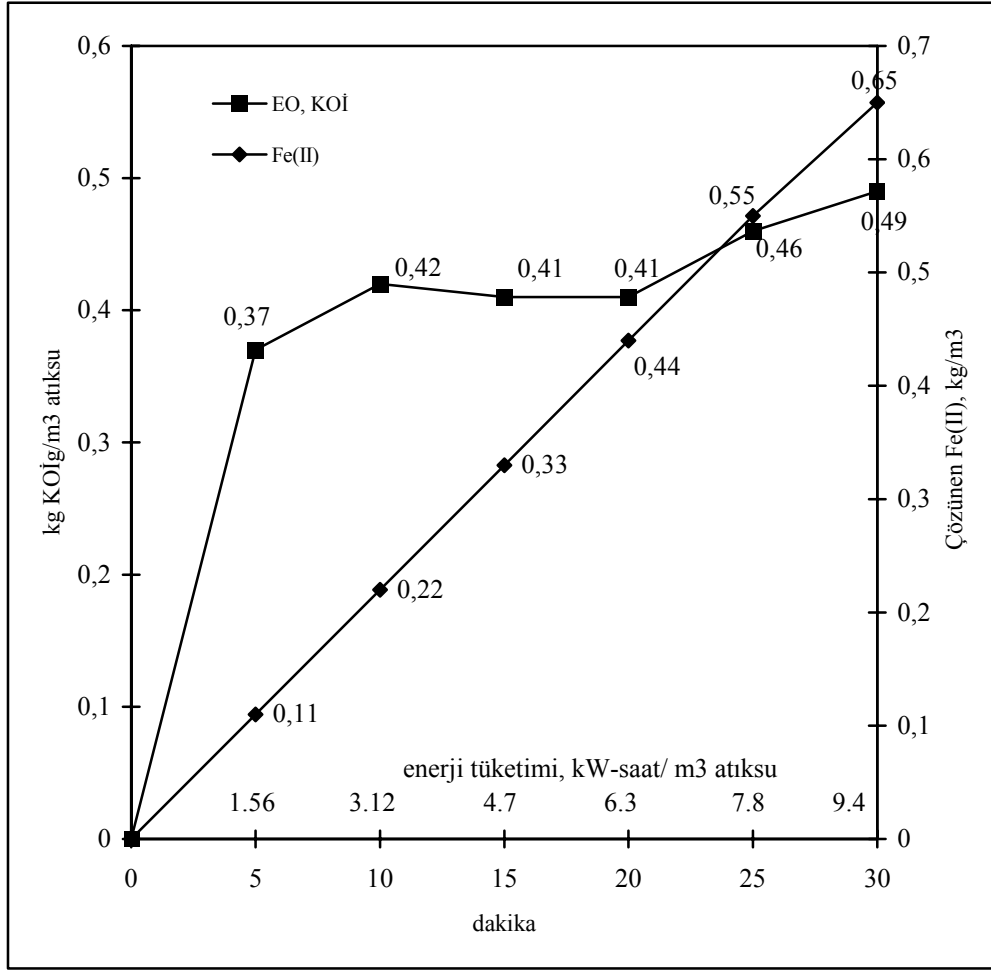


Şekil 6.46 KOİ giderim performansları

EO prosesinin tüketilen enerji ve harcanan Fe-elektrot bakımından ekonomik boyutu, arıtılan evsel atıksu (m^3) ve giderilen KOİ (kg) için Çizelge 6.32 ile Şekil 6.47’de verilmiştir.

Çizelge 6.32 EO çalışmaları enerji ve Fe-elektrot tüketimleri

Zaman, dak.	0	5	10	15	20	25	30
Enerji, kW-saat/ m^3 atıksu	-	1.56	3.12	4.69	6.25	7.81	9.38
EO, kg KOİ _g / m^3 atıksu	-	0.37	0.42	0.41	0.41	0.46	0.49
Çözünen Fe(II), kg/ m^3	-	0.11	0.22	0.33	0.44	0.55	0.65



Şekil 6.47 EO prosesinde enerji ve Fe-elektrot tüketimleri

Şekil 6.47’den, KOİ: 610 mg/l olan evsel atıksuyun EO prosesi ile arıtılmasında 20. dakikadan sonra oksidant etkinliğini göstermiş ve atıksu yapısındaki dirençli organik türleri oksitleyerek atıksu KOİ parametresinin deşarj edilebilir limitlerin altına çekilmesini (30. dakikada, KOİ: 118 mg/l) sağlamıştır. Ancak, buna karşılık enerji tüketimi, 8-9 kW-saat/m³ atıksu ve elektrotlardan ortama geçen Fe(II) konsantrasyonu da, 0.55-0.65 kg/m³ olarak belirlenmiştir. 30. dakika itibarı ile 0.8 kg H₂O₂/m³ atıksu dozunda oksidant kullanılmış ve prosesde 0.492 kg KOİ /m³ atıksu indirgemesi gerçekleşmiştir. Giderilen bu miktardaki KOİ’nin denklem 6.1’e göre stokiyometrik orandaki eşdeğeri 1.05 kg H₂O₂ dir. Bu verilere göre bu tip EAS örneği için uygulanan EO prosesinde oksidant etkinlik katsayısı (OEK), 1.05/0.8= 1.3 olmuştur. 30. dakika itibarı ile kütleli oranda, KOİg/ H₂O₂/Fe : 0.5/0.8/0.65 = 0.8/1.2/1 olarak gerçekleşmiştir.

6.2.2.2 Organik kirlilik yükü zayıf-orta kuvvette olan EAS numuneleri üzerinde EO çalışmaları

Oksidant dozunun etkisini belirlemek için atıksu KOİ'sine eşdeğer teorik H₂O₂ dozunun %40 (335 mg/l), %60 (500 mg/l) ve %100 (835 mg/l) kullanılmış ve H₂O₂'nin tükendiği anda reaksiyon sonlandırılmıştır. EO yönteminin arıtma performansı, pH, ORP, KOİ, BOİ ve çamur hacmi ölçümleri ile belirleme yoluna gidilmiştir.

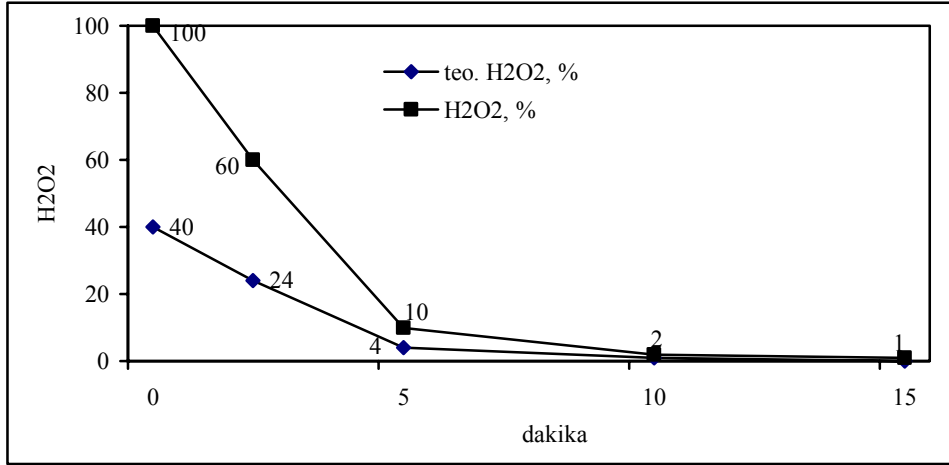
- **335 mg/l H₂O₂ dozu ile yapılan çalışmalar**

Bu çalışmada 4.5 W (A:0,30 / V: 15,0) elektriksel güç ve 6.4*10⁻³ A/cm² akım yoğunluğu kullanılmıştır. 335 mg/l H₂O₂ dozu atıksu KOİ değerinin teorik olarak % 40'ına eşdeğerdir. Çalışmalardan elde edilen sonuçlar Çizelge 6.33 ile Şekil 6.48 ile 6.50'de verilmiştir.

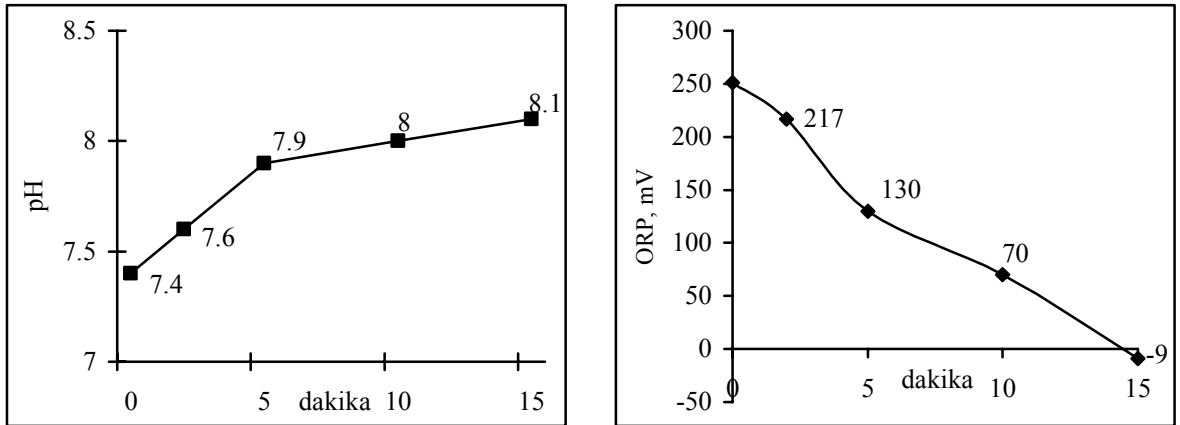
Çizelge 6.33 335 mg/l H₂O₂ dozunda EO çalışması sonuçları

Zaman, dak.	0	2	5	10	15
Bakiye H ₂ O ₂ , %	100	60	10	2	-
pH	7.4	7.6	7.9	8.0	8.1
ORP, mV	251	217	130	70	-9
KOİ, mg/l	380	90	80	75	75
KOİ giderimi, %	0	76	79	80	80
BOİ ₅ , mg/l	155	35	32	30	30
BOİ ₅ /KOİ*100	41	39	40	40	40
Çamur, %	-	1	2	3	4

Şekil 6.48'den görüleceği üzere, atıksuyun orijinal pH değerinde H₂O₂ hızla bozunmaktadır. 2. dakikada % 40 oranında H₂O₂ bozunmuş ve buna karşılık Şekil 6.56'dan görülebileceği gibi, % 76'lık KOİ giderimi sağlanmıştır. Kalan KOİ'nin ise % 40 oranında BOİ ile temsil edildiğini görmekteyiz. Oluşan çamur kahve renkli (Fe⁺³ rengi) olup, oldukça düşük seviyelerde kalmıştır. Başlangıçtaki H₂O₂'in % 40'ı evsel atıksu KOİ'sine eşdeğer teorik dozun % 16'sına karşılık gelmektedir. Elektrikli ortamda reaksiyonlar oldukça hızlı gerçekleşmiştir.

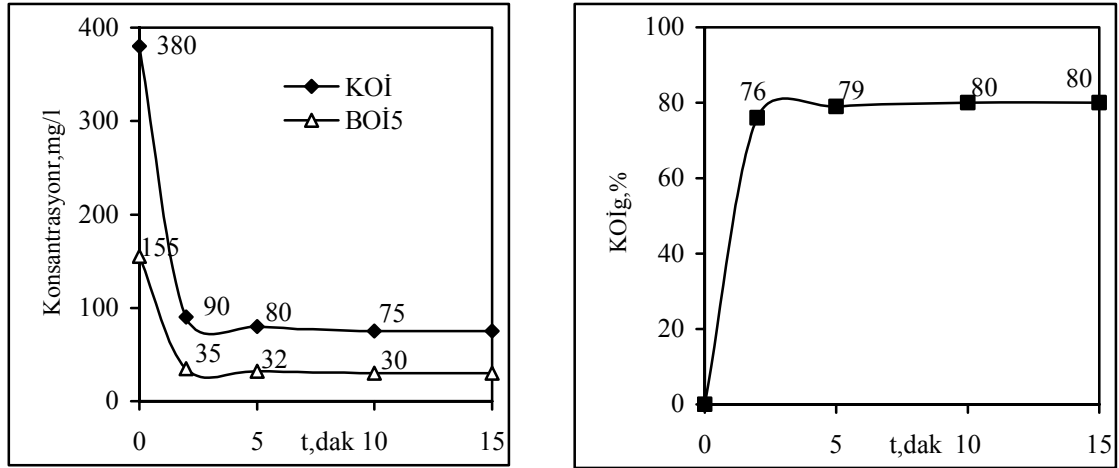


Şekil 6.48 Oksidant tüketim hızı

Şekil 6.49 335 mg/l H₂O₂ dozlu EO çalışmasında zaman - pH/ORP ilişkisi

Şekil 6.49'daki ORP verileri, anot olarak kullanılan Fe metalinin EO prosesinde ortamdaki oksidasyon potansiyelini koruyamadığını gösterir. Elektroliz esnasında elektrokimyasal reaksiyonlar olarak anotta, denklem (5.10) gereğince Fe metalinin çözünerek Fe(II) iyonu olarak ortama geçmesi, katotta ise, denklem (5.3) gereğince suyun elektrolizi ile H₂ gazı ve OH⁻ iyonlarının oluşması söz konusudur. Katot reaksiyonu ile ortama geçen OH⁻ iyonları ortamdaki mevcut H₂O₂'i hızla bozundurur ve oksidasyon potansiyelinin zayıflamasına neden olur. Ortamda Fe(II) ve H₂O₂'in varlığı her ne kadar güçlü oksidant formlar olan •OH ve •O₂H gibi radikalleri yeterli miktarda ve sürede oluşturamasa da, Fe(II) iyonlarını Fe(III) iyonlarına yükseltgeyerek artan pH ile birlikte Fe(OH)₃ (denklem 5.11) floklarının oluşmasına neden olur. Fe(OH)₃ flokları, EK proseslerde oluşan Fe(OH)₂ floklarından daha iyi çökelme ve sıkışma özelliğine sahiptir. EO prosesindeki çamur hacimlerinin EK

proseslerine nispetle daha az olması bunu gösterir.



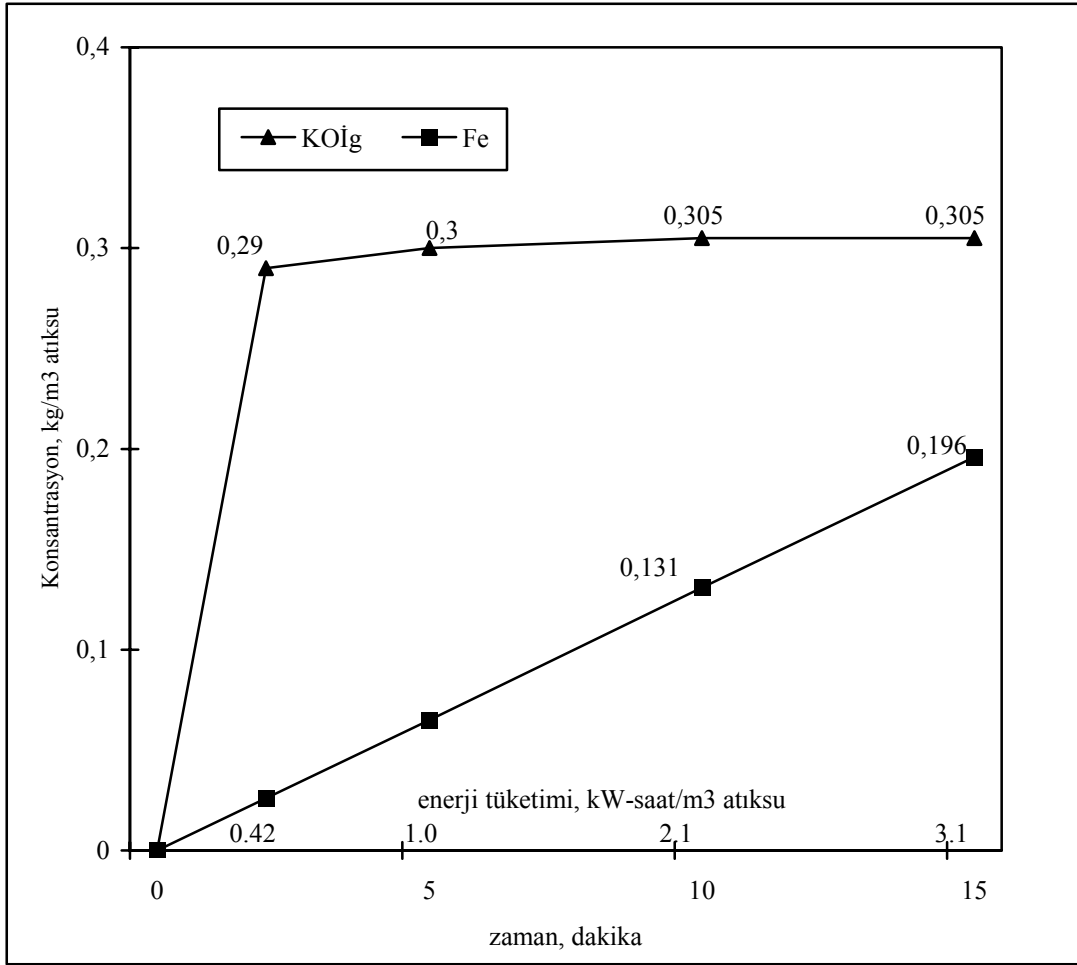
Şekil 6.50 335 mg/l H₂O₂ dozlu EO çalışmasında elde edilen sonuçlar

Çalışmanın ekonomik boyutuna ilişkin veriler Çizelge 6.34 ile Şekil 6.51’de verilmiştir.

Çizelge 6.34 335 mg/l H₂O₂ dozlu EO çalışmasında enerji ve kimyasal sarfı

Zaman, dak.	2	5	10	15
Enerji, kW-saat/m ³ atıksu	0.417	1.04	2.08	3.12
kg KOİ _g / m ³ atıksu	0.290	0.300	0.305	0.305
Çözünen Fe, kg/m ³	0.026	0.065	0.131	0.196
Tüketilen H ₂ O ₂ , kg/ m ³ atıksu	0.135	0.300	0.335	0.335

Şekil 6.51’den, akım yoğunluğunun $6.4 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ olarak uygulandığı EO arıtma sürecinde 120 mg KOİ/l değerinin altına düşülen 2. dakika dolaylarındaki enerji tüketimi, 0.42 kW-saat/m³ atıksu olarak, ortama geçen Fe(II) iyonu 0.026 kg/m³ atıksu ve tüketilen H₂O₂ 0.14 kg/m³ atıksu olarak bulunmuştur. Prosesde bu süre zarfında % 1 hacimsel oranda çamur oluşmaktadır. Oksidant etkinlik katsayısı (**OEK**) 2. dakika itibarı ile, $0.29 \cdot 2.125 / 0.135 = 4.6$ olarak 5. dakika için ise, $0.3 \cdot 2.125 / 0.3 = 2.1$ değerlerinde gerçekleşmiştir. 2. dakika için, arıtılan kirletici yükü/oksidant dozu/katalizör elektrot oranları, **KOİ_g/ H₂O₂ /Fe** : $0.29 / 0.14 / 0.03 = 10/5/1$ olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 6.51 335 mg/l H₂O₂ dozlu EO çalışmasında tüketim ve giderim göstergeleri

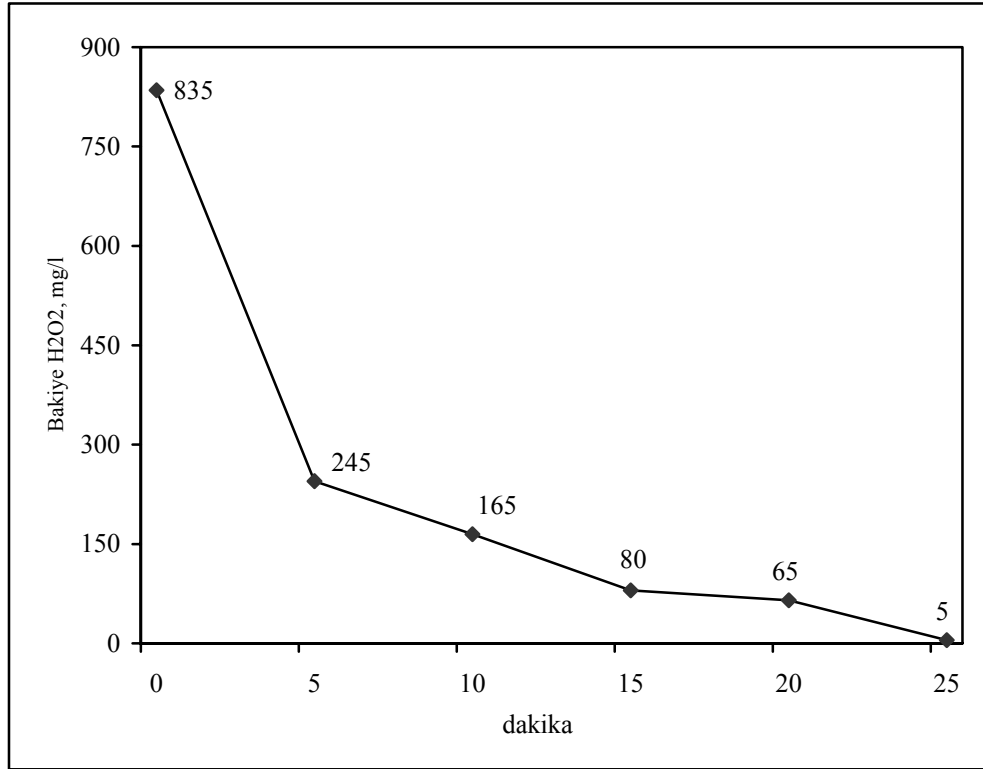
- **835 mg/l H₂O₂ dozu ile yapılan çalışmalar**

Evsel atıksuyun KOİ değerine eşdeğer miktarda H₂O₂ kullanılarak gerçekleştirilen bu çalışma, kullanılan oksidant dozu açısından diğer çalışmalara referans olacak bir çalışmadır. Araştırma çalışmaları neticesinde elde edilen sonuçlar Çizelge 6.35 ile Şekil 6.52 ile 6.54’de verilmiştir.

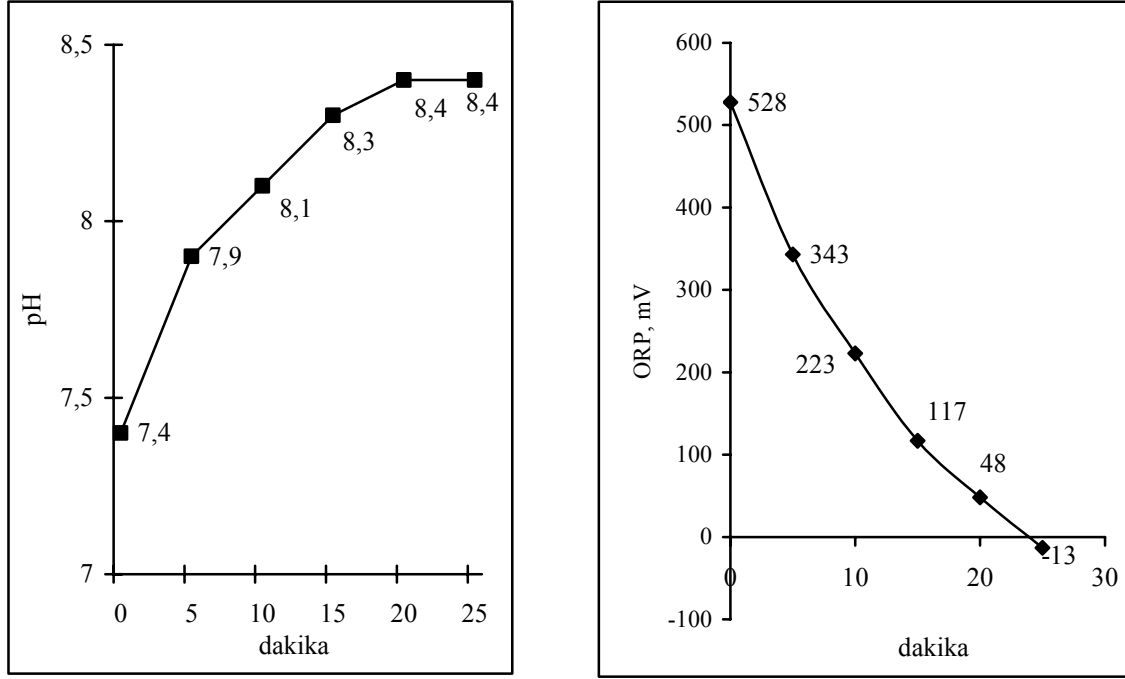
Şekil 6.52’den H₂O₂ bozunma sürecinin artan doz ile uzadığını görmekteyiz. Şekil 6.54’de ise, artan oksidant dozuna rağmen arıtma veriminde bir artış olmamaktadır. Bu durum, optimum dozun aşıldığına işaret eder. Yüksek oksidant dozunun bozunması zaman aldığından bir önceki çalışmada elde edilen verimlere gecikmeli olarak ulaşmak ancak mümkün olabilmektedir.

Çizelge 6.35 835 mg/l H₂O₂ dozunda EO çalışması sonuçları

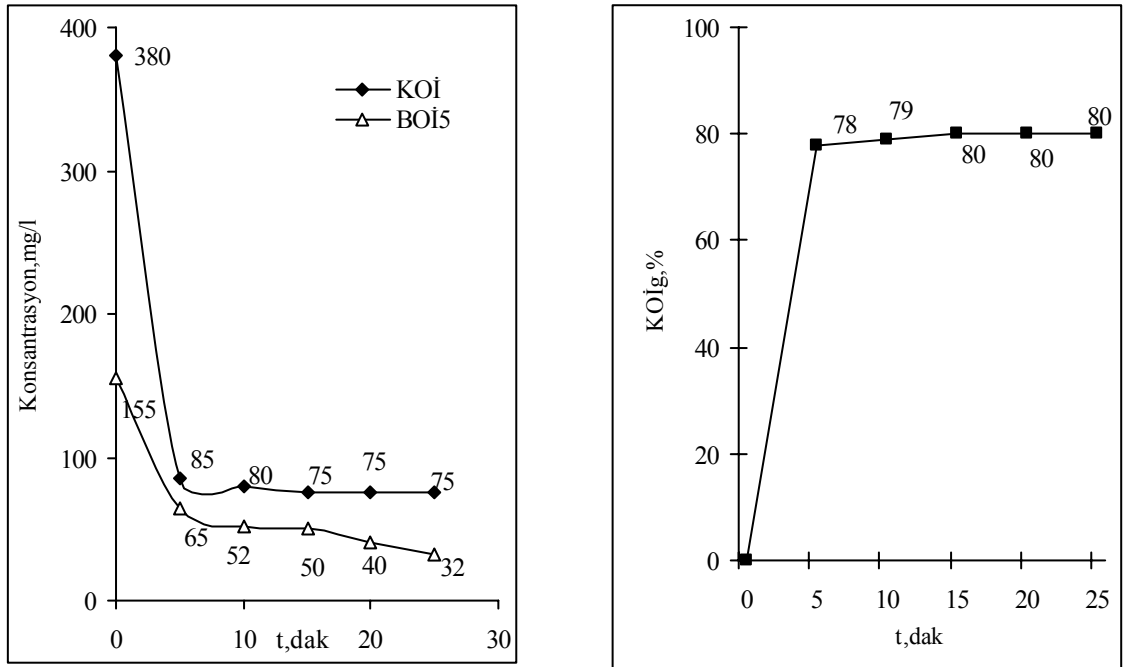
Zaman, dak.	0	5	10	15	20	25
Bakiye H ₂ O ₂ , %	100	30	10	9	3	-
pH	7.4	7.9	8.1	8.3	8.4	8.4
ORP, mV	528	343	223	117	48	-13
KOİ, mg/l	380	85	80	75	75	75
KOİ giderimi, %	0	78	79	80	80	80
BOİ ₅ , mg/l	155	45	42	40	40	32
BOİ ₅ /KOİ *100	41	53	51	53	53	43
Çamur, %	-	2	3	4	5	5



Şekil 6.52 Oksidant tüketim hızı



Şekil 6.53 835 mg/l H₂O₂ dozlu EO çalışmasında zaman - pH/ORP ilişkisi

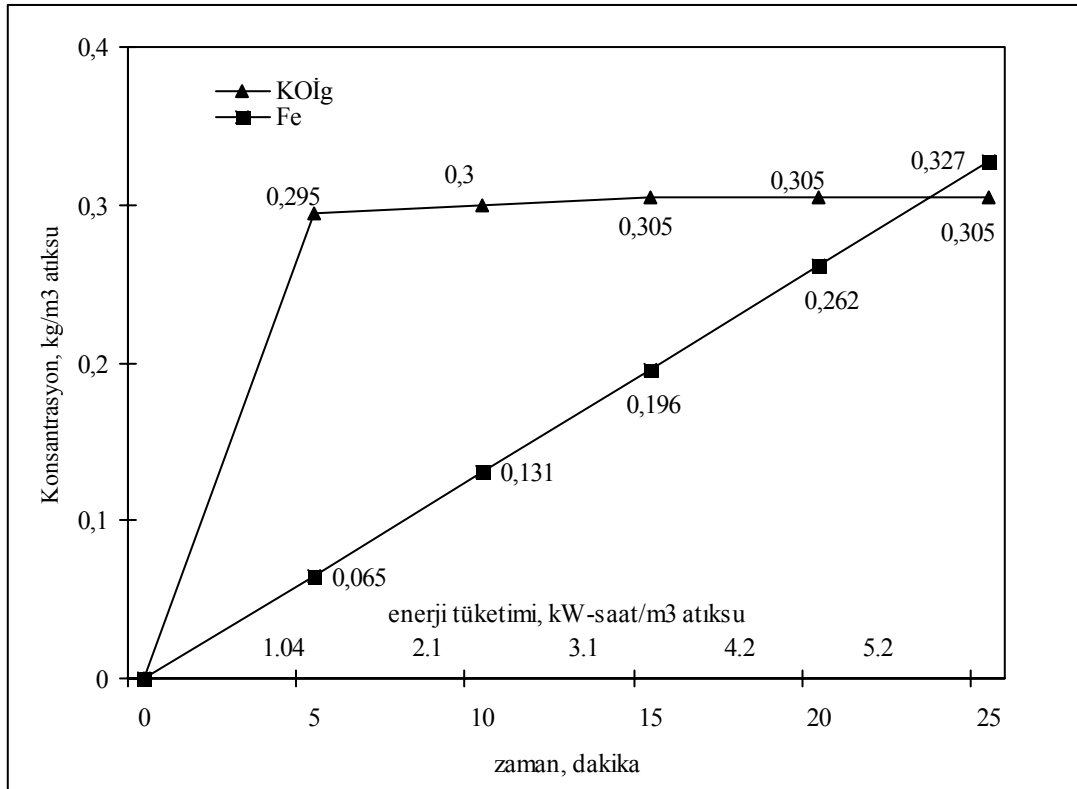


Şekil 6.54 835 mg/l H₂O₂ dozlu EO çalışmasından elde edilen sonuçlar

Çalışmada enerji, elektrot ve oksidant tüketimine ait sonuçları Çizelge 6.36 ile Şekil 6.55’de verilmiştir.

Çizelge 6.36 835 mg/l H₂O₂ dozlu EO çalışmasında enerji ve kimyasal tüketimleri

Zaman, dak.	5	10	15	20	25
Enerji, kW-saat/m ³ atıksu	1.04	2.08	3.12	4.16	5.20
kg KOİ _g / m ³ atıksu	0.295	0.300	0.305	0.305	0.305
Çözünen Fe, kg/m ³	0.065	0.131	0.196	0.262	0.327
Tüketilen H ₂ O ₂ , kg/ m ³	0.59	0.75	0.74	0.81	0.84



Şekil 6.55 835 mg/l H₂O₂ dozlu EO çalışmasında tüketim ve giderim göstergeleri

Şekil 6.55’den, akım yoğunluğunun $6,4 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ olarak ve atıksu KOİ değeri için teorik eşdeğeri dozda H₂O₂ uygulandığı EO arıtma sürecinde 120 mg KOİ/l değerine ulaşılan 4. dakika dolaylarındaki enerji tüketimi, 0.8 kW-saat/m³ atıksu olarak, ortama geçen Fe(II)

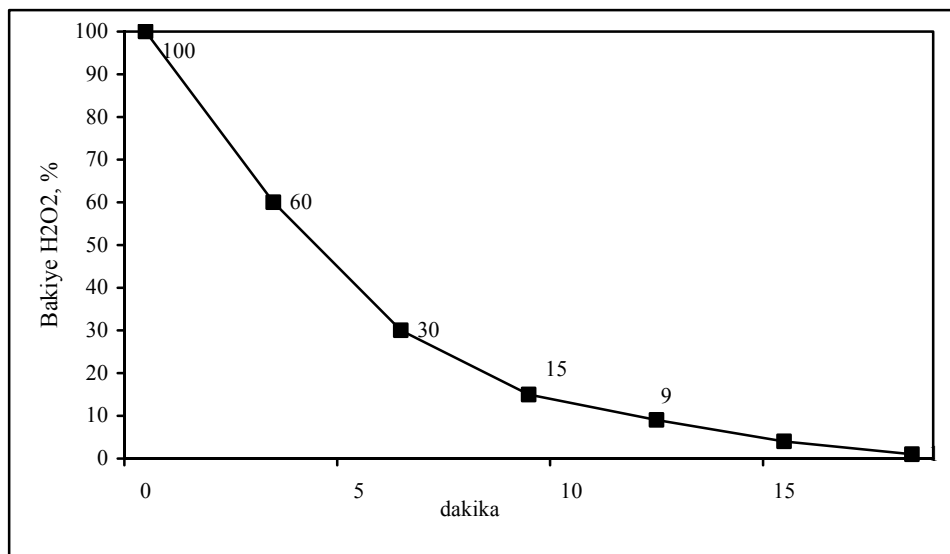
iyonu 0.05 kg/m^3 atıksu olarak ve tüketilen H_2O_2 0.5 kg/m^3 atıksu olarak bulunmuştur. Oksidant etkinlik katsayısı (**OEK**) 5. dakika itibarı ile, $0.295 \cdot 2.125 / 0.59 = 1.06$ olarak gerçekleşirken, 10. dakika için ise, $0.3 \cdot 2.125 / 0.75 = 0.85$ olmuştur. 5. dakika için, arıtılan kirletici yükü/oksidant dozu/katalizör elektrot oranları, **KOI_g/ H_2O_2 /Fe** : $0.3/0.6/0.06 = 5/10/1$ olarak gerçekleşmiştir.

- **500 mg/l H_2O_2 dozu ile yapılan çalışmalar**

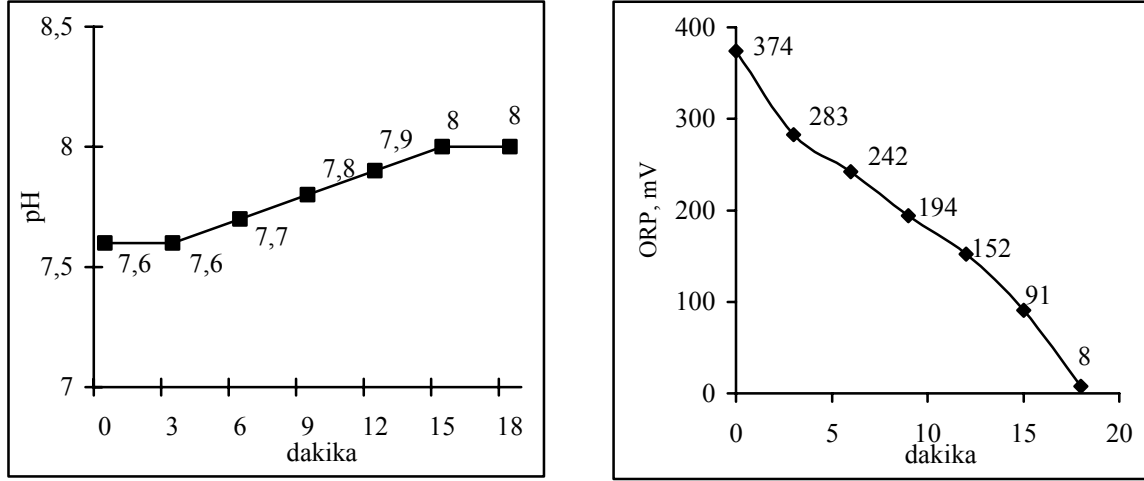
Atıksu KOİ değerinin teorik olarak %60'ına eşdeğer oranda, 500 mg/l H_2O_2 dozlaması yapılan bu çalışmada elde edilen sonuçlar Çizelge 6.37 ile Şekil 6.56 ila 6.58'de verilmiştir.

Çizelge 6.37 500 mg/l H_2O_2 dozunda EO çalışması sonuçları

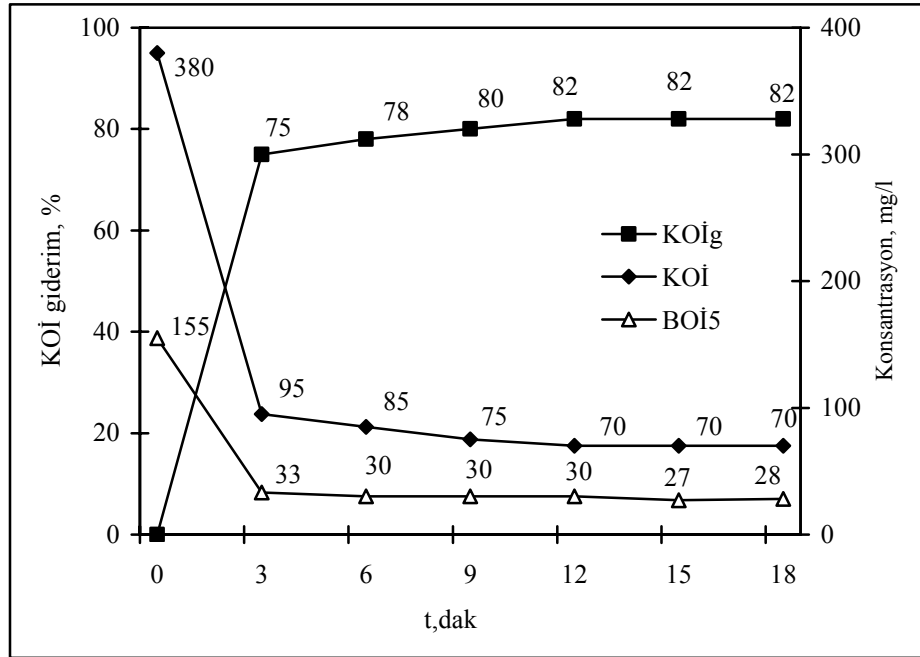
Zaman, dak.	0	3	6	9	12	15	18
Bakiye H_2O_2 , %	100	60	30	15	9	4	1
pH	7.6	7.6	7.7	7.8	7.9	8.0	8.0
ORP, mV	374	283	242	194	152	91	8
KOI, mg/l	380	95	85	75	70	70	70
KOI giderimi, %	0	75	78	80	82	82	82
Çamur, %	0	1	2	3	4	5	5



Şekil 6.56 Oksidant tüketim hızı



Şekil 6.57 zaman - pH/ORP ilişkisi

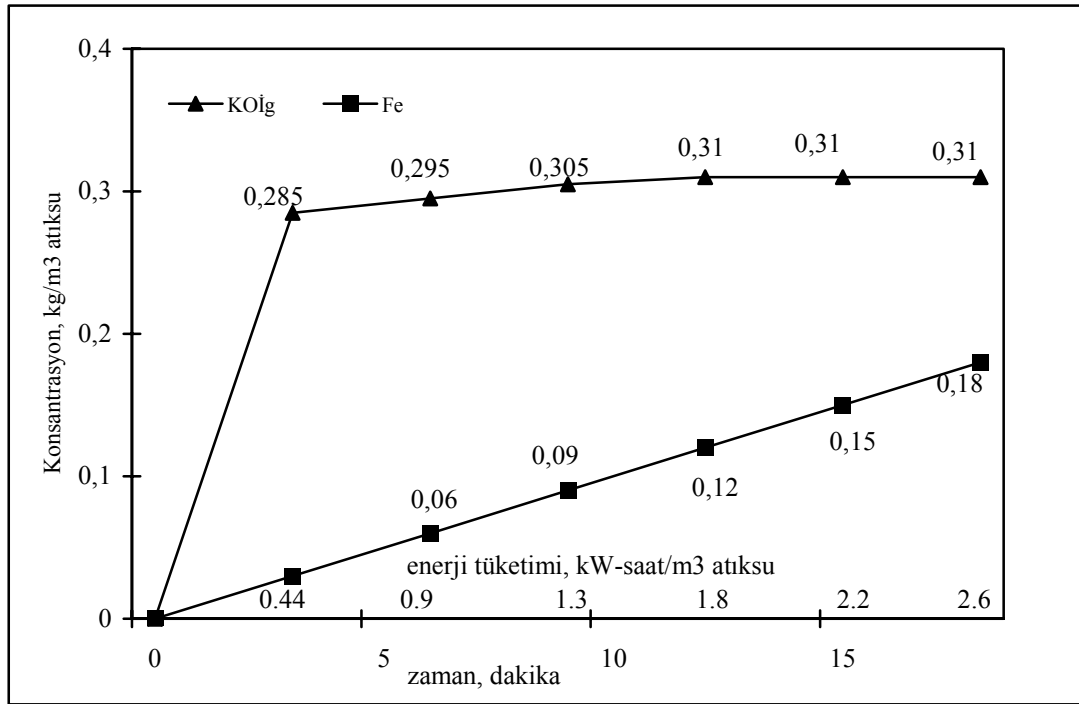
Şekil 6.58 500 mg/l H_2O_2 dozunda EO çalışması sonrası kirletici giderim performansları

Şekil 6.56, 6.57 ve 6.58' e bakıldığında sonuçların ilk çalışma olan 335 mg/l H_2O_2 dozu kullanılan çalışma ile benzeştiğini görmekteyiz. Kullanılan oksidant dozunun daha önceki iki çalışmada kullanılan dozların arasında bir değerde olması oksidant bozunma hızında aynı paralelde ilerlemesini sağlamıştır. Bu çalışmada, 18. dakikada ortamdaki oksidant madde tükenirken, 12. dakika itibarı ile KOİ: 70 mg/l değerine indirgenmiştir.

Çalışmanın enerji, elektrot ve oksidant tüketimine yönelik verileri Çizelge 6.38 ile Şekil 6.59’da verilmiştir.

Çizelge 6.38 500 mg/l H₂O₂ dozunda EO çalışması enerji ve kimyasal tüketimleri

Zaman, dak.	3	6	9	12	15	18
Enerji, kW-saat/m ³ atıksu	0.44	0.88	1.32	1.76	2.20	2.63
kg KOİ _g / m ³ atıksu	0.285	0.295	0.305	0.310	0.310	0.310
Çözünen Fe, kg/m ³	0.030	0.060	0.090	0.12	0.15	0.18
Tüketilen H ₂ O ₂ , kg/ m ³	0.2	0.35	0.43	0.45	0.48	0.50



Şekil 6.59 500 mg/l H₂O₂ dozunda EO çalışmasında tüketim ve giderim göstergeleri

Şekil 6.59’den, KOİ’nin 95 mg/l olarak ölçüldüğü 3. dakikada, elektrik enerjisi sarfıyatı 0.44 kW-saat/m³ atıksu olarak belirlenmiştir. Aynı süredeki Fe tüketimi 0.03 kg/m³ atıksu, H₂O₂ tüketimi ise 0.2 kg/m³ atıksu olarak bulunmuştur. Oksidant etkinlik katsayısı (OEK) 3. dakika itibarı ile, $0.285 \times 2.125 / 0.2 = 3$ olarak gerçekleşirken, 18. dakikada, $0.31 \times 2.125 / 0.5 = 1.3$ değerine düşmüştür. 3. dakika için, artıran kirletici yükü/oksidant dozu/katalizör elektrot

oranları, $KOI_g / H_2O_2 / Fe : 0.29/0.2/0.03 = 10/7/1$ olarak gerçekleşmiştir.

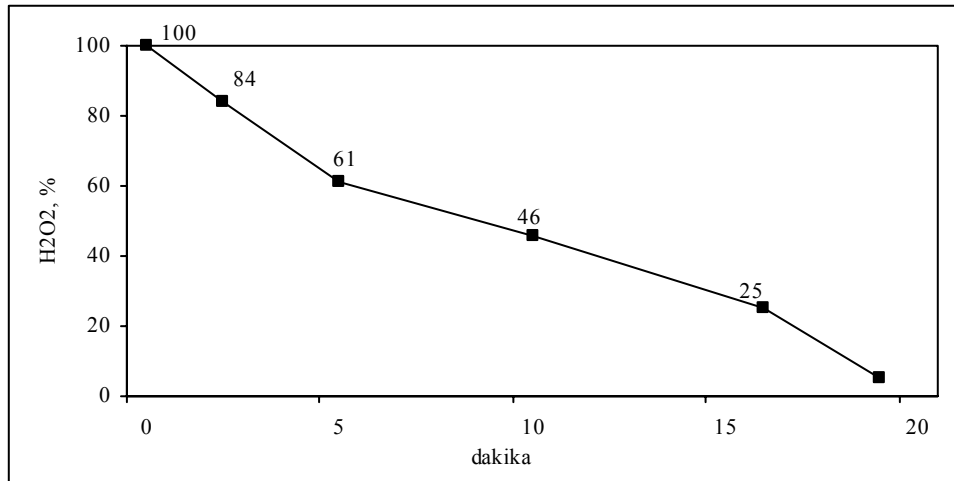
Çamur birikimi 3. dakika için %1 hacimsel oranda gerçekleşmiştir.

6.2.2.3 EAS'ların EF yöntemi ile arıtılması

EAS örneklerinin elektroliz ortamında sağlanan Elektro-Fenton (EF) prosesi ile arıtılabilirliği araştırılmıştır. Bu çalışmada, Fenton reaksiyonlarını aktif hale getirebilmek için 1 N HCl asit çözeltisi kullanılarak bu reaksiyonların etkin olduğu pH:3.0 şartı oluşturulmuştur. Elektroliz başlangıcında iletkenlik: 2,91 mS, A:0.32, V: 10.0 olarak ölçülmüştür. Oksidant dozu olarak 835 mg/l H_2O_2 dozu kullanılan EF çalışmasının performansına ait veriler Çizelge 6.39 ile Şekil 6.60 ile 6.62'de gösterilmiştir.

Çizelge 6.39 EF çalışması sonuçları

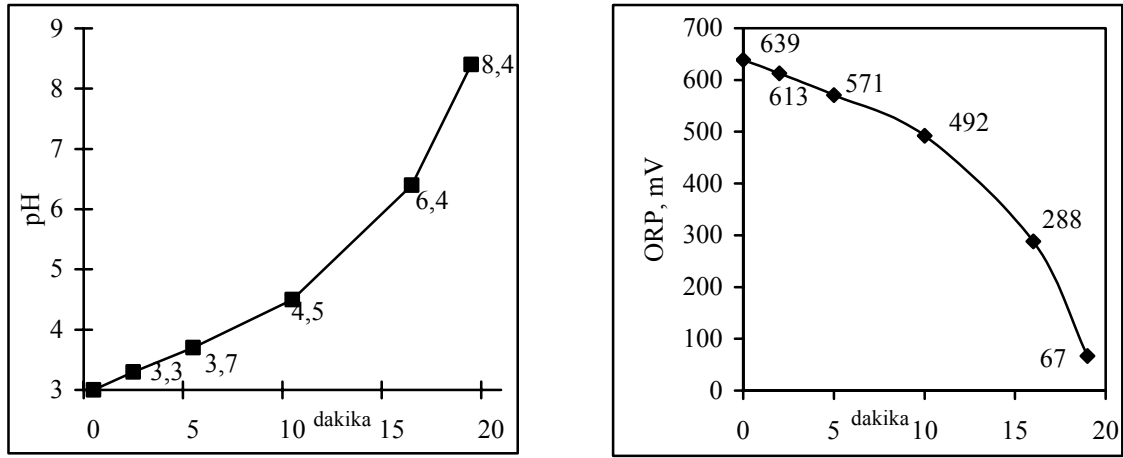
Zaman, dak.	0	5	10	16	19
Bakiye H_2O_2 , %	100	61	46	25	5
pH	3,0	3,7	4,5	6,4	8,4
ORP, mV	639	571	492	288	67
KOI, mg/l	380	45	32	29	23
KOI giderimi, %	0	88	92	92	94



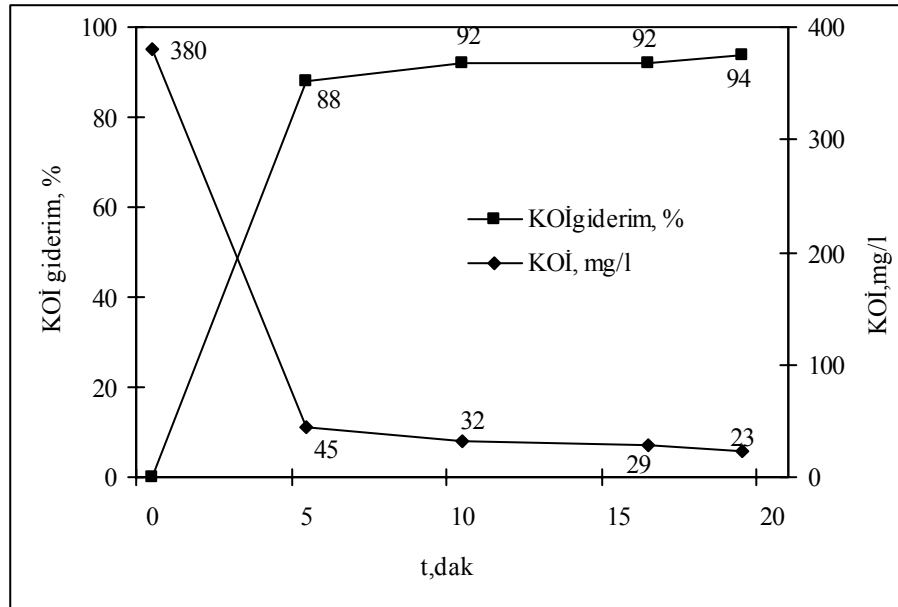
Şekil 6.60 EF prosesinde oksidant tüketim hızı

Şekil 6.61'den, yapılan çalışmada ORP değerlerinin reaksiyon süresi boyunca sürekli pozitif

değerlerde kaldığını görmekteyiz. Bu durum ortamda oksidasyon mekanizmalarının etkinliğine işaret etmektedir.



Şekil 6.61 EF çalışmasında zaman - pH/ORP ilişkisi



Şekil 6.62 EF çalışması KOİ giderim performansları

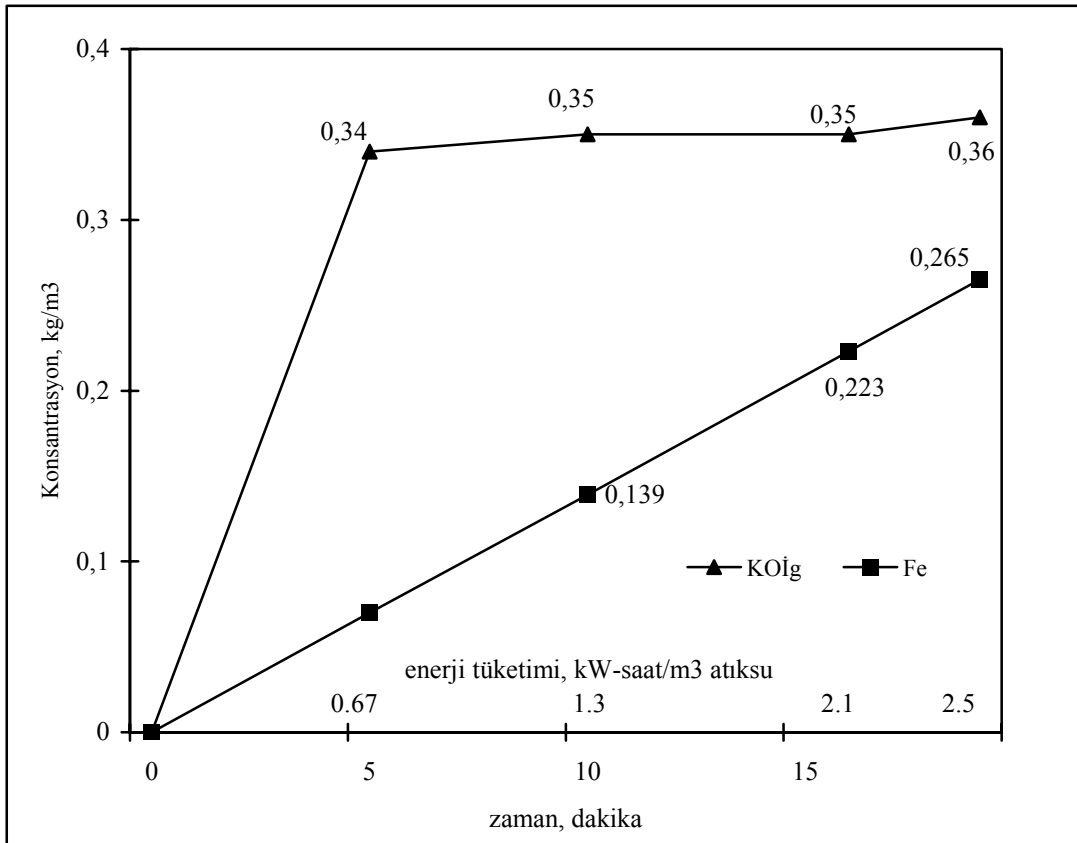
Şekil 6.62'den görüleceği gibi zayıf evsel atıksu ile yapılan çalışmalarda, 5. dakikada teorik H_2O_2 dozunun % 39'luk bir kısmı kullanılarak % 88'lik bir verime ulaşılmış ve KOİ: 45 mg/l değerine indirgenmiştir. Ortamdaki H_2O_2 'in tükendiği 19. dakika itibarı ile KOİ: 23 mg/l değerine kadar gerilemiştir. Benzer şartlarda yapılan elektrokimyasal arıtma yöntemi ile kıyaslandığında EF yöntemi ile kullanılabilir özellikte arıtılmış su elde edilebileceği

görülmektedir.

Çalışmanın enerji tüketimine ve çamur oluşturma potansiyeline yönelik verileri Çizelge 6.40 ile Şekil 6.63’de verilmiştir.

Çizelge 6.40 EF çalışması enerji ve kimyasal tüketimleri

Zaman, dak.	5	10	16	19
Enerji, kW-saat/m ³ atıksu	0.67	1.33	2.13	2.53
kg KOİ _g / m ³ atıksu	0.335	0.348	0.351	0.357
Çözünen Fe, kg/m ³	0.070	0.139	0.223	0.265
Tüketilen H ₂ O ₂ , kg/ m ³	0.33	0.45	0.63	0.79



Şekil 6.63 EF çalışması enerji ve elektrot tüketimleri

Şekil 6.63’den, yapılan Elektro-Fenton çalışmasında, 5.dakika için 45 mg KOİ/l değerine

0.67 kW-saat/ m³ atıksu elektrik enerjisi tüketimi ile ulaşılmakta ve bu süre zarfında çözünen anot materyali Fe konsantrasyonu 0.07 kg/ m³ atıksu , H₂O₂ dozu da 0.33 kg/ m³ atıksu olarak bulunmuştur. Oksidant etkinlik katsayısı (**OEK**) 5. dakika itibarı ile, $0.335 \cdot 2.125 / 0.33 = 2.2$ olarak gerçekleşirken, 10. dakika için, $0.35 \cdot 2.125 / 0.45 = 1.7$, 19. dakika için, $0.36 \cdot 2.125 / 0.79 = 1.0$ olmuştur.

5. dakika için, arıtılan kirletici yükü/oksidant dozu/katalizör elektrot oranları, **KOİ_g/ H₂O₂ /Fe** : $0.34 / 0.33 / 0.07 = 5/5/1$ olarak gerçekleşmiştir.

6.2.2.4 EO çalışmalarının değerlendirilmesi

Üsküdar Ön Arıtma Tesisinin organik kirlilik yükü, KOİ: 610 mg/l ve Yenikapı Ön Arıtma Tesisinin organik kirlilik yükü, KOİ: 380 mg/l olan evsel atıksu örnekleri üzerinde gerçekleştirilen Elektrooksidasyon arıtma performanslarına yönelik çalışmalardan SKKY alıcı ortam deşarj limiti, KOİ: 120 mg/l baz alınarak çıkarılan sonuçlar aşağıda sıralanmıştır,

- Organik kirlilik yükü nisbeten kuvvetli (**KOİ: 610 mg/l**) olan evsel atıksuların Elektrooksidasyon (EO) yöntemi ile arıtılması çalışmalarında ilk 20 dakika için elde edilen sonuçlar, elektrokoagülasyon (EK) arıtma çalışmalarında elde edilen sonuçlarla paralellik göstermiştir. 25. dakikadan sonra oksidasyon mekanizmalarının etkinliği kendini göstermiş ve elektrokoagülasyon ile giderilemeyen kirlilik formları indirgenerek, atıksu SKKY alıcı ortam deşarj kriterlerini sağlar kaliteye yükseltilmiştir. Bu kuvvetteki evsel atıksuyun 1 m³'ünü arzu edilen limit değerlere çekebilmek için, **9.4 kW-saat** elektrik enerjisi harcanırken, bu değer 1 kg KOİ gidermek için 19.1 kW-saat olmuştur.
- Bu kuvvetteki evsel atıksuların EO yöntemi ile alıcı ortama deşarj edilebilir seviyeye getirilmesi için oksidant olarak 0.8 kg H₂O₂ /m³ atıksu, elektrot olarakta 0.65 kg Fe/m³ atıksu kullanılmıştır.
- Kullanılan 0.8 kg H₂O₂ /m³ atıksu dozuna karşılık stokiyometrik oranın %30 daha fazlası KOİ giderme verimi elde edilmiştir. EO prosesi için oksidant etkinlik katsayısı (**OEK**):**1.3**, **KOİ_g/ H₂O₂/Fe**: $0.5 / 0.8 / 0.65 = 0.8/1.2/1$ olarak gerçekleşmiştir.
- Organik kirletici yükü, KOİ: 380 mg/l olan evsel atıksuların EO yöntemi ile arıtılması işleminde 2-3 dakika gibi çok kısa sürelerde deşarj limit değerleri sağlanabilmektedir. Enerji tüketimleri **0.4 kW-saat/ m³ atıksu** mertebesinde

olmuştur.

- Bu tip EAS örneğinde gerçekleştirilen EO çalışmasında **135 mg/l H_2O_2** dozu ile **OEK: 4.6** gibi yüksek bir değere ulaşılmıştır. Aynı çalışma için, **KOI/ H_2O_2 /Fe** kütleli oranları, **10/5/1** şeklinde oluşmuştur.
- Aynı atıksu örneği üzerinde pH:3 şartlarında gerçekleştirilen Elektro-Fenton (EF) çalışmasında da KOİ yüksek verimlilikle giderilmiştir. 20 dakikalık reaksiyon sonrası 20 mg /l KOİ değerleri ile deşarj edilecek atıksu kalitesi oldukça yüksek seviyelere çıkarılmıştır.
- EO arıtma prosesi sonrasında bakiye KOİ'nin % 30-40 oranlarında biyolojik olarak parçalanabilir yapıda olduğu görülmüştür.
- 2-3 dakikalık reaksiyon sürelerinde çamur birikimi % 1 hacimsel oranda olmaktadır.

EO çalışmalarından elde edilen sonuçların ayrıntılı detayı Çizelge 6.41'de verilmiştir.

Çizelge 6.41 EO çalışmalarının ayrıntılı sonuçları

KOI, mg/l	pH	iletkenlik, mS/cm	Akım, A/cm ² *10 ⁻³	Elekt. Güç, (W)	t, süre (dakika)	Enerji tük., (kW-saat/m ³ atıksu)	kgKOİ/g m ³ atıksu	KOI verimi, %	H ₂ O ₂ , kg/m ³	Fe, kg/ m ³
610	7.6	2.84	11.1	7.5	30	9.4	0.49	81	0.8	0.65
380	7.4	1.68	6.4	4.5	2	0.42	0.29	76	0.14	0.03
380	7.4	1.68	6.4	4.5	5	1.04	0.295	78	0.59	0.07
380	7.6	1.68	6.4	4.5	3	0.44	0.285	75	0.2	0.03
380	3.0	2.91	7.1	3.2	5	0.67	0.335	88	0.33	0.07

6.2.3 EK ve EO çalışmalarının karşılaştırılması

Organik kirlilik yükü kuvvetli olan evsel atıksuların arıtılmasında deşarj limitleri EO yöntemi ile sağlanabilirken, EK yöntemi yetersiz kalmıştır. Organik kirlilik yükü zayıf-orta kuvvette olan EAS için, EK yöntemi ile 5 dakika gibi kısa bir sürede deşarj limit değerlerine

inilebilmiştir. Aynı tip EAS örnekleri üzerinde uygulanan EO yöntemi, arıtılmış atıksu kalitesini iyileştirdiği gibi, pH:3 değerlerinde uygulanan EF prosesi ile organik kirlilik yükleri açısından yeniden kullanılmaya müsait arıtılmış su elde edilmiştir.

Her iki tip elektrokimyasal atıksu arıtma yönteminde de deşarj edilebilir kalitede atıksu temini için enerji tüketimleri 0.4 kW-saat/m³ atıksu mertebelerinde olmuştur.

Çalışma sonuçları göstermiştir ki, deşarj edilebilir kalitede EAS arıtımını sağlamak için organik kirlilik yükü nisbeten kuvvetli EAS için EO yönteminin, zayıf-orta kuvvetteki EAS için EK yönteminin tercih edilmesi gerekmektedir. Evsel atıksuların yeniden kullanılmaya yönelik arıtılması için ise, elektrokimyasal arıtma yöntemi olarak EF yöntemi tercih edilmelidir.

6.3 Sürekli sistemde elektrokimyasal arıtma çalışmaları

6.3.1 Sürekli sistemde EK uygulamaları

Şimdiye kadar yapılan tüm çalışmalar kesikli sistemlerde gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal arıtma yöntemlerinin sürekli sistemlerde etkinliğini görebilmek için Üsküdar EAS örnekleri (Çizelge 6.8) üzerinde aşağıdaki çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda 0.6 l hacimli elektroliz hücresine farklı debilerde atıksu beslenerek hidrolik bekleme süreleri ayarlanmıştır. Elektrokimyasal prosesler sonrası dinlendirme tankı bekleme süresi 30 dakikada tutulmuş ve üst fazda ölçümler yapılmıştır.

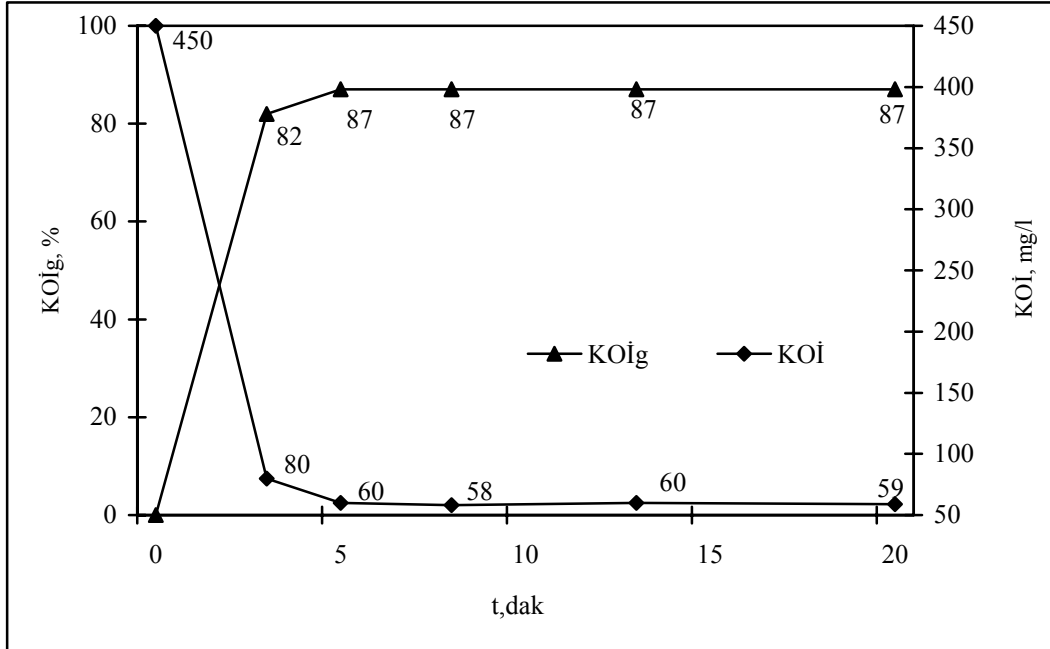
- **4.35 W (1.74 A, 2.5 V) ile EK çalışmaları**

5.8 10⁻³ A/cm² akım yoğunluğunda ve elektrotlar arası 1.5 cm mesafe ile yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar Çizelge 6.42 ile şekil 6.64' de verilmiştir.

Çizelge 6.42 4.35 W ile sürekli sistemde EK çalışması sonuçları

Zaman, dak.	0	3	5	8	13	20
pH	7.9	-	-	-	-	8.9
KOİ, mg/l	450	80	60	58	60	59
KOİ giderimi, %	-	82	87	87	87	87
Çamur, %	-	4	6	8	11	15

Bahsi geçen çalışmada KOİ ölçümleri yanında oluşan çamur hacmi de ölçülmüştür. Kirletici yükü, KOİ: 450 mg/l evsel atıksu numunelerinin kullanıldığı çalışmada 3 dakikalık hidrolik bekleme süresi neticesinde KOİ : 80 mg/l değeri ile % 82'lik giderim verimine ulaşılmıştır. Oluşan çamur hacmi oranı ise % 4 olarak ölçülmüştür.



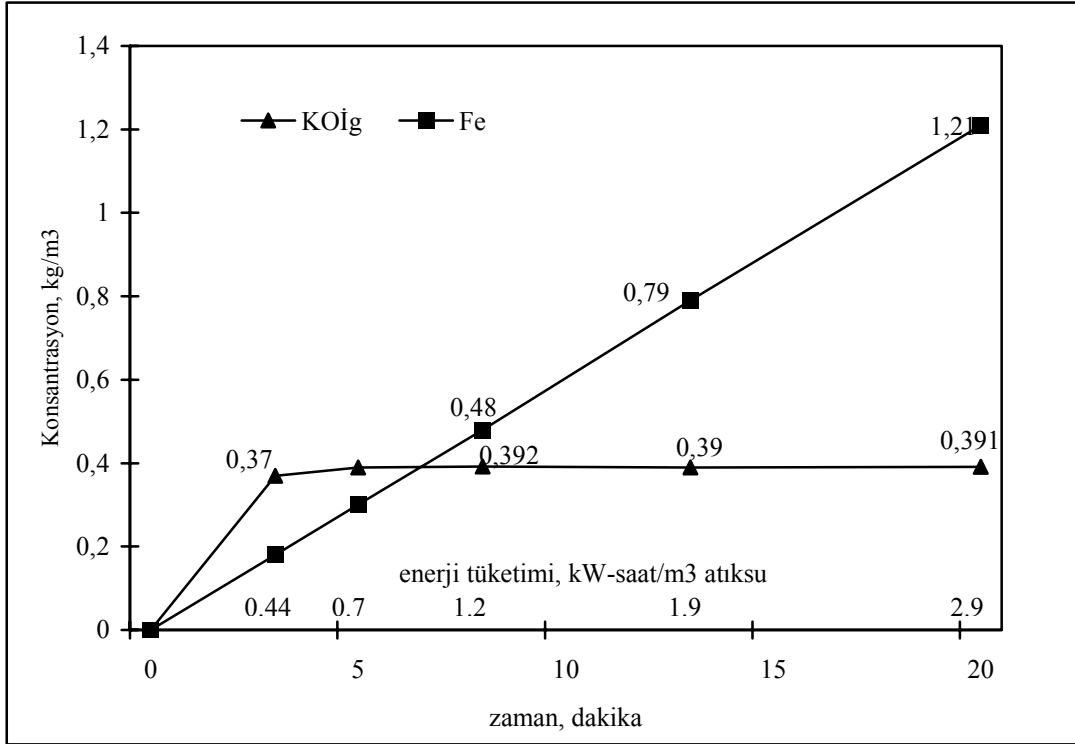
Şekil 6.64 4.35 W EK çalışması için kirlilik giderim performansları

Çalışmanın enerji tüketimi ile çözünen Fe miktarına ait verileri Çizelge 6.43 ve Şekil 6.65'de verilmiştir.

Çizelge 6.43 4.35 W EK çalışması için enerji ve elektrot tüketimleri

Zaman, dak.	3	5	8	13	20
Enerji, kW-saat/m ³ atıksu	0.44	0.73	1.16	1.89	2.9
kg KOİ _{giderimi} / m ³ atıksu	0.370	0.390	0.392	0.390	0.391
Çözünen Fe, kg/m ³	0.18	0.30	0.48	0.79	1.21

Şekil 6.65'den, $5,8 \cdot 10^{-3}$ A/cm² akım yoğunluğunda gerçekleştirilen EK arıtma sürecinde 3. dakika dolaylarındaki enerji tüketimi, 0.44 kW-saat/m³ atıksu olarak, ortama geçen Fe(II) iyonu 0.18 kg/m³ atıksu olarak bulunmuştur.



Şekil 6.65 4.35 W EK çalışmasında harcanan enerji ve elektrot miktarları

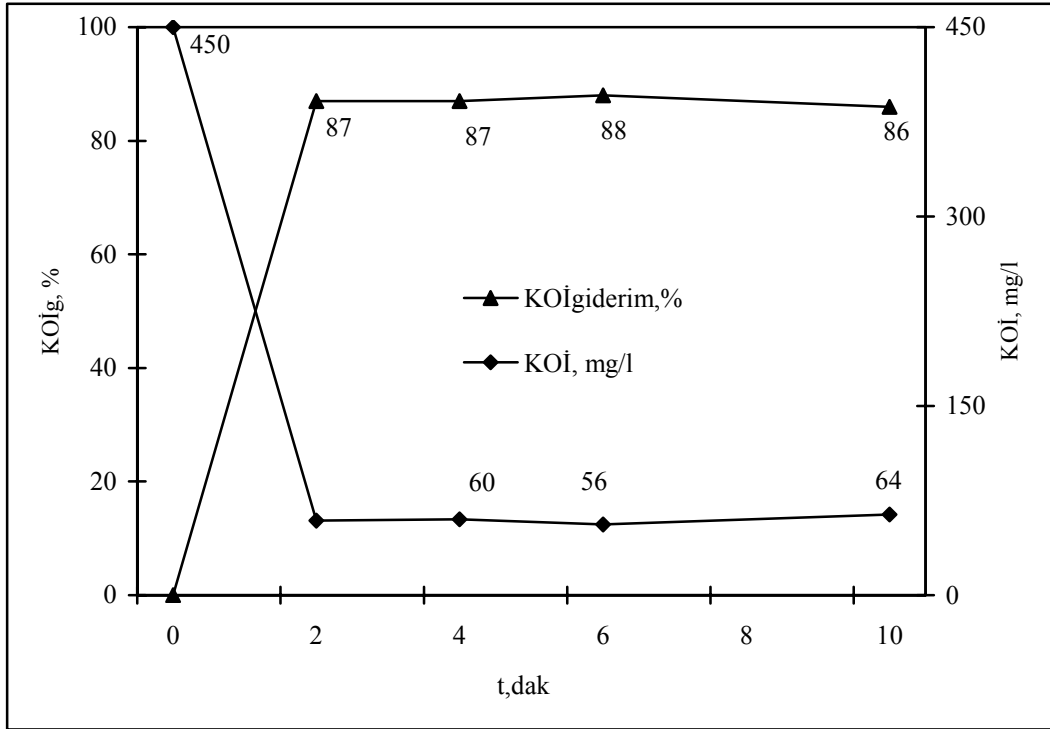
- **14 W (2.8 A, 5.0 V) ile EK çalışmaları**

$10 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ akım yoğunluğunda ve elektrotlar arası 1.5 cm mesafe ile yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar Çizelge 6.44 ile şekil 6.66’ da verilmiştir.

Çizelge 6.44 14 W ile yapılan EK çalışma sonuçları

Zaman, dak.	0	2	4	6	10
pH	7.9	-	-	-	9.9
KOİ, mg/l	450	59	60	56	64
KOİ giderimi, %	0	87	87	88	86
Çamur, %	-	4	6,5	8	11

Akım yoğunluğu bir önceki çalışmaya göre 2/3 oranında artırıldığında KOİ gideriminde daha yüksek verimlere daha kısa sürelerde ulaşılmıştır. 2. dakikalık hidrolik bekleme süresi için, KOİ : 60 mg/l değeri ile % 87’lik giderim verimine ulaşılmıştır. Oluşan çamur hacmi oranı ise % 4 olarak ölçülmüştür.



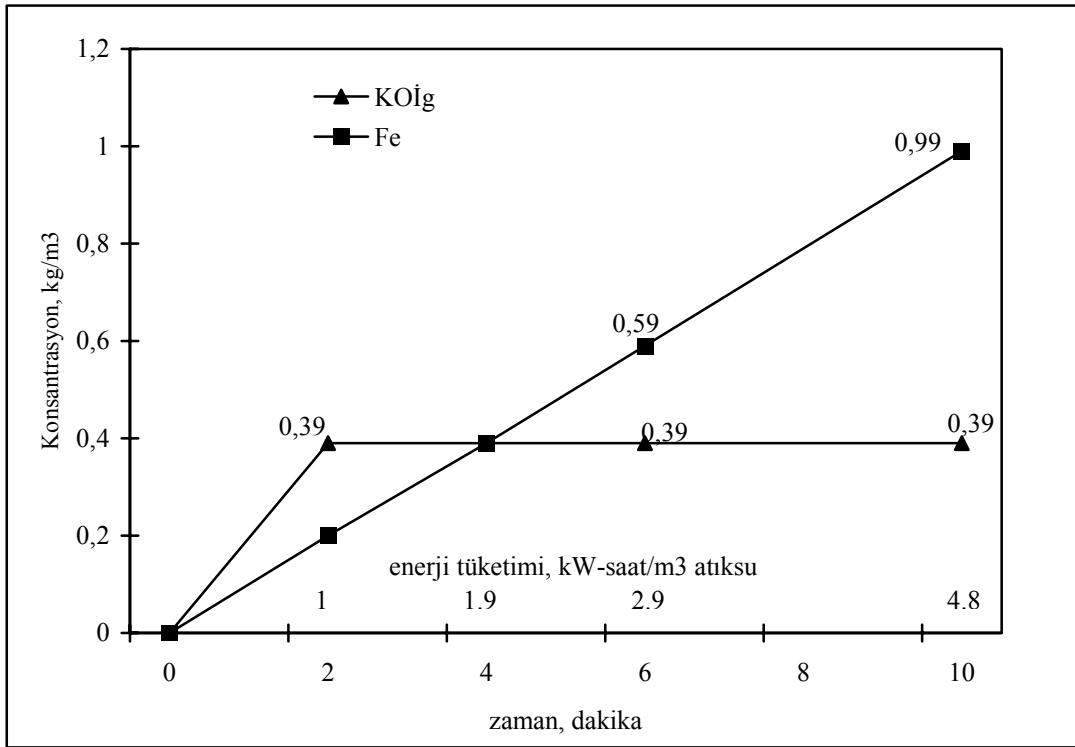
Şekil 6.66 14 W EK çalışması için kirlilik giderim performansları

Çalışmanın enerji tüketimi ile çözünen Fe miktarlarına ait veriler Çizelge 6.45 ve Şekil 6.67’de verilmiştir.

Çizelge 6.45 14 W EK çalışması için enerji ve elektrot tüketim değerleri

Zaman, dak.	2	4	6	10
Enerji, kW-saat/m ³ atıksu	0.95	1.9	2.85	4.75
kg KOİ _g / m ³ atıksu	0.391	0.390	0.394	0.386
Çözünen Fe, kg/m ³	0.20	0.39	0.59	0.99

Şekil 6.67’den, $10 \cdot 10^{-3}$ A/cm² akım yoğunluğunda gerçekleştirilen EK arıtma sürecinde 2. dakikadaki enerji tüketimi, 0.95 kW-saat/m³ atıksu olarak, ortama geçen Fe(II) iyonu 0.20 kg/m³ atıksu olarak bulunmuştur.



Şekil 6.67 14 W EK çalışmasında enerji ve elektrot tüketim miktarları

- **1.6 W (0.32 A, 5.0 V) / akım yoğunluğu: $5,3 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$**

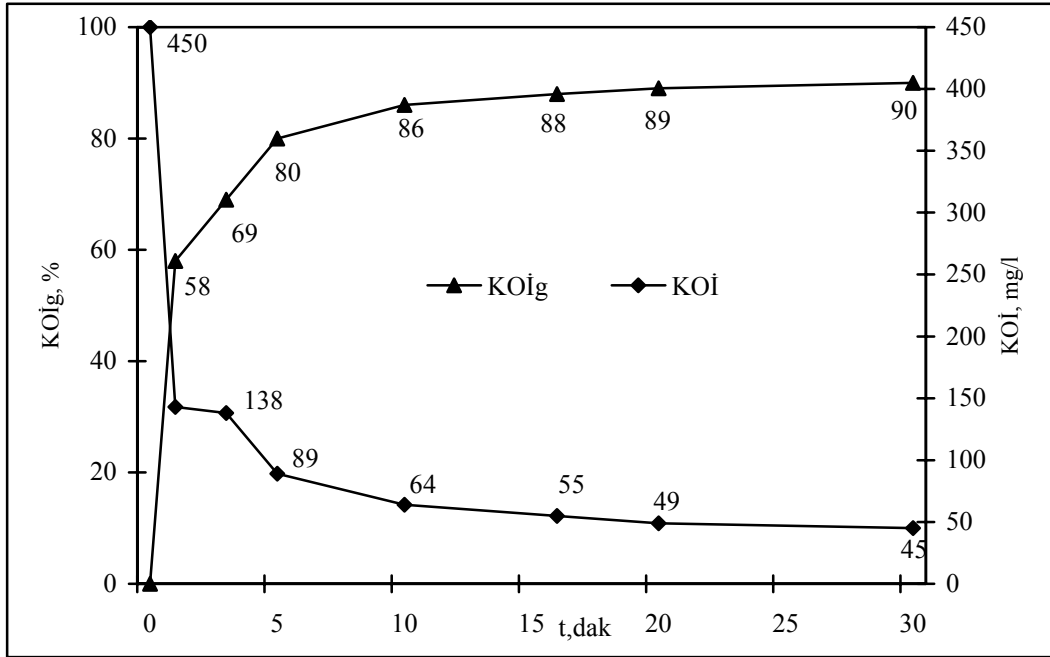
$5,3 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ akım yoğunluğunda ve elektrotlar arası 6 cm mesafe ile yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar Çizelge 6.46 ile şekil 6.68’ de verilmiştir.

Çizelge 6.46 1.6 W ile yapılan EK çalışma sonuçları

Zaman, dak.	0	1	3	5	10	16	20	30
pH	7.9	-	9.2	9.5	9.8	10.0	9.4	9.5
KOİ, mg/l	450	143	138	89	64	55	49	45
KOİ giderimi, %	0	68	69	80	86	88	89	90
Çamur, %	-	1	1,5	2,5	5	7	10	13

Akım yoğunluğunun birinci çalışma ile hemen hemen aynı olduğu ancak elektrotlar arası mesafenin 4 kat artırıldığı ve akım şiddetinin yaklaşık 1/5 oranına düşürüldüğü bu çalışmada atıksuyun SKKY deşarj kalitesini yakalaması 5 dakikalık hidrolik bekleme süresinde gerçekleşmiştir. 5 dakikalık elektroliz süresinde, KOİ : 89 mg/l değeri ile % 80’lik giderim

verimine ulaşılmıştır (Şekil 6.68).



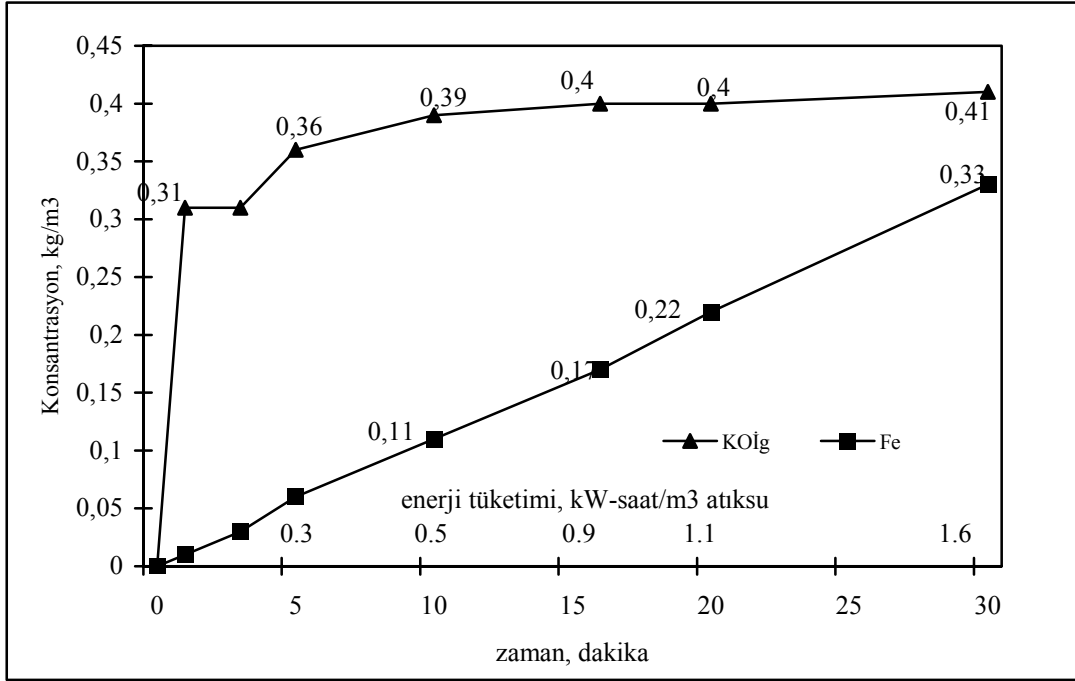
Şekil 6.68 1.6 W EK çalışması için kirlilik giderim performansları

Çalışmanın enerji tüketimi ile çözünen Fe elektrot miktarlarına ait veriler Çizelge 6.47 ve Şekil 6.69'da verilmiştir.

Çizelge 6.47 1.6 W EK çalışması enerji ve elektrot tüketim değerleri

Zaman, dak.	1	3	5	10	16	20	30
Enerji, kW-saat/m ³ atıksu	0.05	0.15	0.27	0.53	0.85	1.06	1.59
kg KOİ _g / m ³ atıksu	0.307	0.312	0.361	0.386	0.395	0.401	0.405
Çözünen Fe, kg/m ³	0.01	0.03	0.06	0.11	0.17	0.22	0.33

Şekil 6.69'dan, $5,3 \cdot 10^{-3}$ A/cm² akım yoğunluğunda gerçekleştirilen EK arıtma sürecinde 5. dakikadaki enerji tüketimi, 0.27 kW-saat/m³ atıksu olarak, ortama geçen Fe(II) iyonu 0.06 kg/m³ atıksu olarak bulunmuştur



Şekil 6.69 1.6 W EK çalışmasında enerji ve elektrot tüketim miktarları

6.3.2 Sürekli sistemde EO uygulamaları

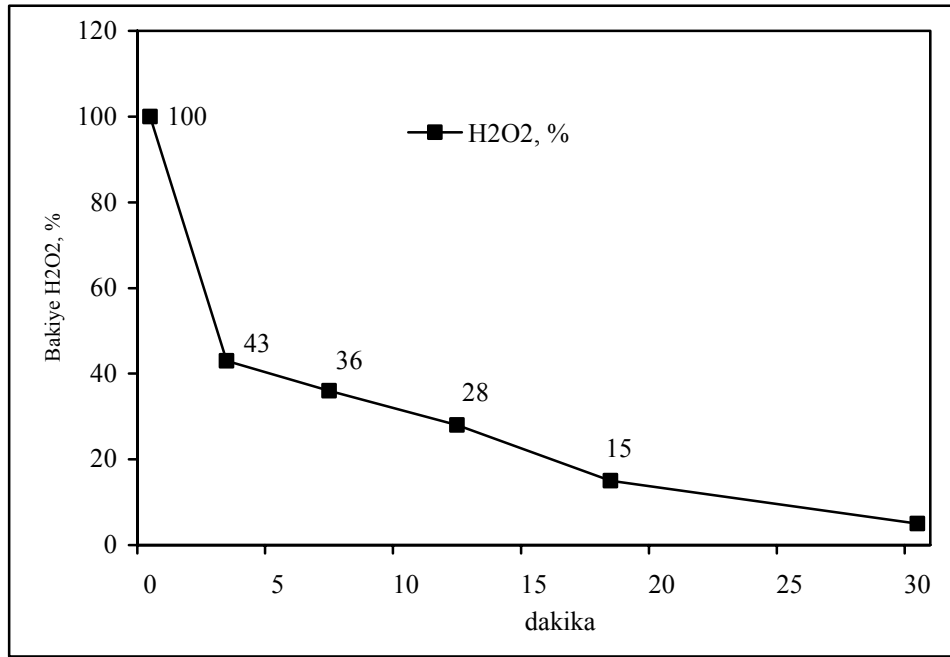
Sürekli beslemeli olarak dizayn edilen bir reaktör sisteminde farklı oksidant dozu ve akım yoğunluğunda, 1.5 cm aralıklarla konumlandırılmış 3*2 adet elektrotlu elektroliz sisteminde, Üsküdar EAS örnekleri kullanılan EO çalışmaları ve elde edilen sonuçlar şöyledir:

- **0.75 W (A:0,3-V: 2.5) EO çalışmaları**

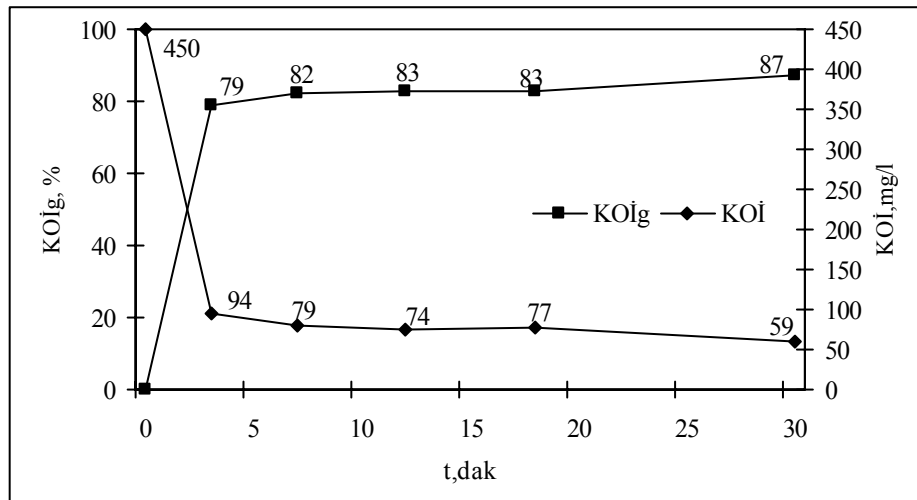
Akım yoğunluğu : $1,3 \cdot 10^{-3}$ (A/cm²), oksidant dozu: 335 mg H₂O₂ /l (Atıksu KOİ'sinin stokiyometrik oranda % 35'ine eşdeğer) kullanılan çalışmadan elde edilen sonuçlar çizelge 6.48 ile Şekil 6.70 ve 6.71'de verilmiştir.

Çizelge 6.48 0.75 W EO çalışması sonuçları

Zaman, dak.	0	3	7	12	18	30
Bakiye H ₂ O ₂ , %	100	43	36	28	15	5
pH	7.9	7.95	8.0	8.1	8.2	8.4
KOİ, mg/l	450	94	79	74	77	59
KOİ giderimi, %	0	79	82	83	87	87



Şekil 6.70 0.75 W EO çalışmasında oksidant tüketim hızı



Şekil 6.71 0.75 W EO çalışmasında KOİ giderim performansları

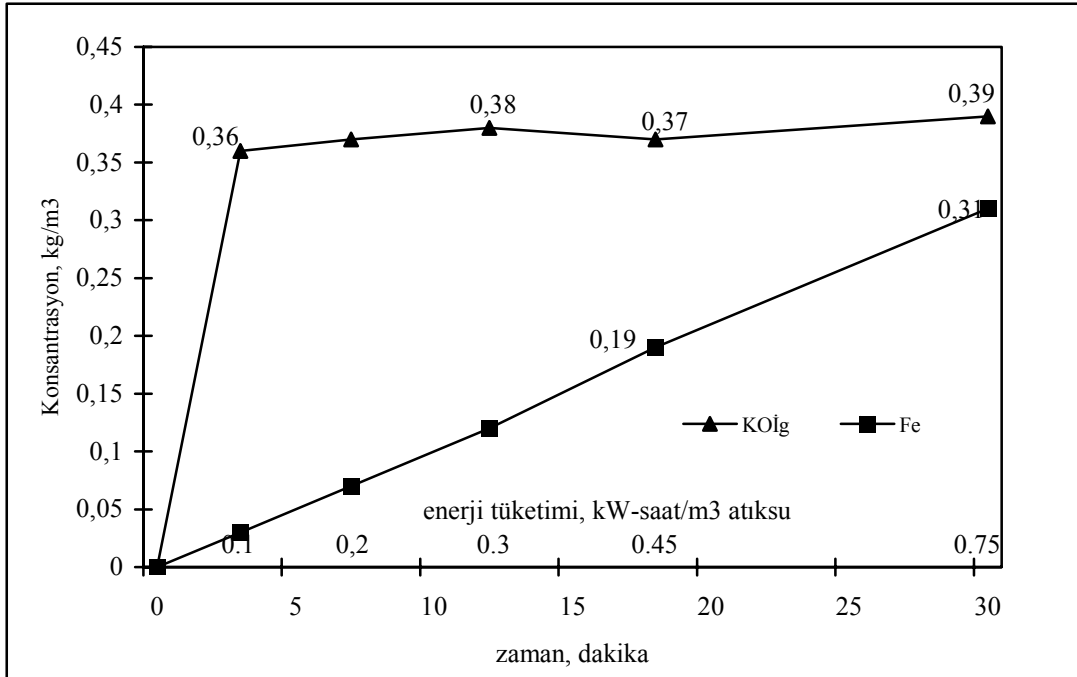
Şekil 6.70 ve 6.71'den, EO prosesinin 3. dakikasında teorik H_2O_2 dozunun % 20 kadarı kullanılarak, % 80 mertebelerinde KOİ giderme verimine ulaşılmıştır. Reaksiyonu uzatmak atıksu kalitesini de yükseltmiştir.

Çalışmanın enerji ve Fe elektrot tüketim miktarlarına ait verileri Çizelge 6.49 ve Şekil 6.72'de verilmiştir.

Çizelge 6.49 0.75 W EO çalışmasında enerji ve elektrot tüketim sonuçları

Zaman, dak.	3	7	12	18	30
Enerji, kW-saat/m ³ atıksu	0.075	0.175	0.3	0.45	0.75
kg KOİ _g / m ³ atıksu	0.356	0.371	0.376	0.373	0.391
Çözünen Fe, kg/m ³	0.03	0.07	0.125	0.19	0.31
Tüketilen H ₂ O ₂ , kg/ m ³	0.19	0.21	0.24	0.29	0.32

Şekil 6.72’den, 0.75 W için gerçekleştirilen EO arıtma sürecinde 3 dakikalık elektroliz süresi için enerji tüketimi, 0.075 kW-saat/m³ atıksu olurken, giderilen her kg KOİ için 0.21 kW-saat elektrik enerjisi harcanmıştır. Ortama geçen Fe elektrot miktarı 0.03 kg/m³ atıksu, , H₂O₂ dozu da 0.19 kg/ m³ atıksu olarak bulunmuştur. Oksidant etkinlik katsayısı (**OEK**) 3 dakikalık elektroliz süresinde $0.36 \cdot 2.125 / 0.19 = 4$ olarak gerçekleşirken, 30. dakika için, $0.39 \cdot 2.125 / 0.32 = 2.6$ olmuştur. Arıtılan kirletici yükü/oksidant dozu/katalizör elektrot kütleli oranları ise, **KOİ_g/ H₂O₂ /Fe** : 0.36/0.19/0.03 = **12/6/1** olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 6.72 0.75 W EO çalışması enerji ve elektrot tüketimleri

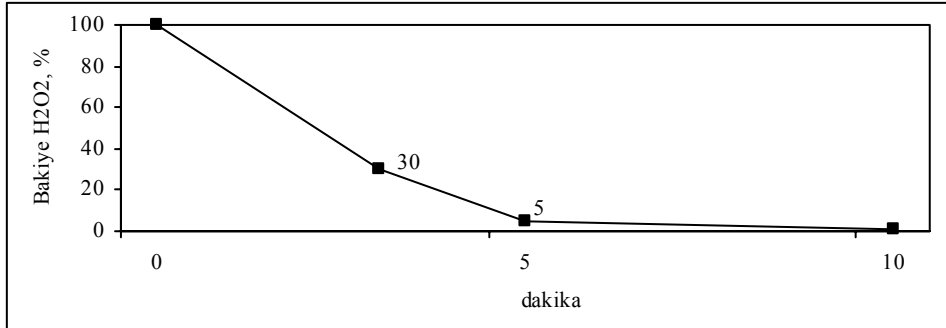
• **2.5 W (A:1.0- V: 2.5) EO çalışmaları**

Akım yoğunluğu : $3,3 \cdot 10^{-3}$ (A/cm²), oksidant dozu: 170 mg H₂O₂ /l (Atıksu KOİ'nin % 17'sine eşdeğer) olarak kullanılan çalışmadan elde edilen sonuçlar Çizelge 6.50 ile Şekiller 6.73 ve 6.74'de verilmiştir.

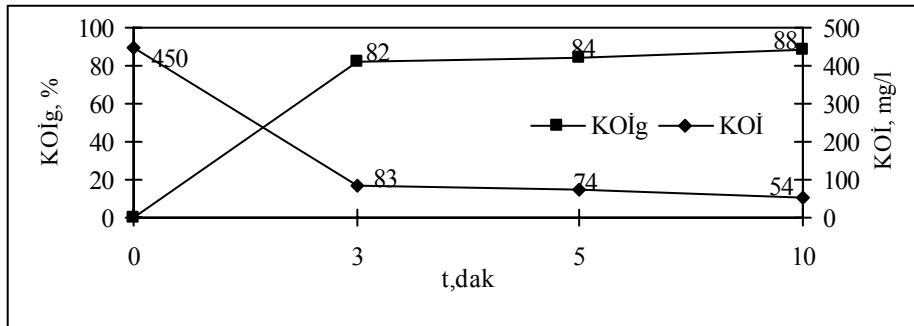
Çizelge 6.50 2.5 W EO çalışması sonuçları

Zaman, dak.	0	3	5	10
Bakiye H ₂ O ₂ , %	100	30	5	1
pH	7.9	8.0	8.0	8.1
KOİ, mg/l	450	83	74	54
KOİ giderimi, %	0	82	84	88

EO prosesinde akım şiddeti ve yoğunluğunun artırılması oksidant dozunun bozunma hızını aynı oranda artırmıştır. Bir önceki EO çalışması ile kıyaslandığında, reaksiyon süresi kısalmış olduğu görülmektedir(Çizelge 6.50 ve Şekil 6.73).



Şekil 6.73 2.5 W EO çalışmasında oksidant tüketim hızı



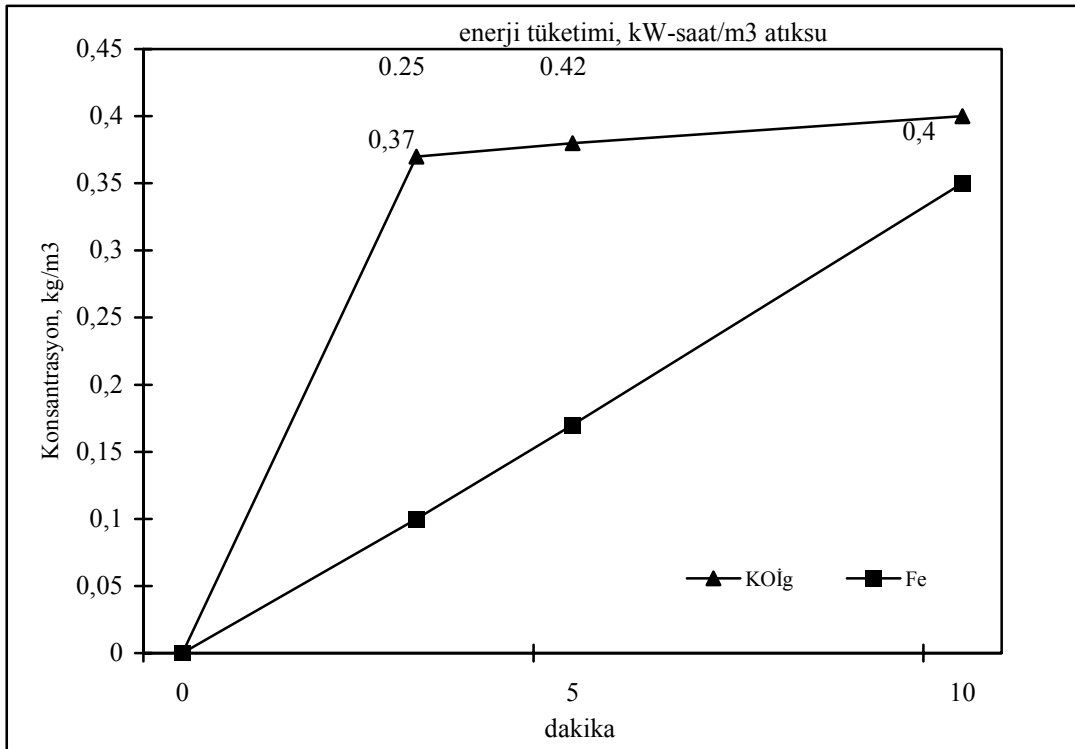
Şekil 6.74 2.5 W EO çalışmasında KOİ giderim performansları

Şekil 6.73 ve 6.74'den, EO prosesinin 3. dakikasında teorik H_2O_2 dozunun % 12 kadarı kullanılarak, % 82 mertebelerinde KOİ giderme verimine ulaşılmıştır. Reaksiyonu uzatmak atıksu kalitesini daha da iyileştirmiştir.

Çalışmanın enerji ve Fe elektrot tüketim miktarına ait sonuçları Çizelge 6.51 ve Şekil 6.75'de verilmiştir.

Çizelge 6.51 2.5 W EO çalışmasında enerji ve elektrot tüketim sonuçları

Zaman, dak.	3	5	10
Enerji, kW-saat/m ³ atıksu	0.25	0.42	0.83
kg KOİ _g / m ³ atıksu	0.367	0.376	0.396
Çözünen Fe, kg/m ³	0.10	0.17	0.35
Tüketilen H_2O_2 , kg/m ³	0.12	0.16	0.17



Şekil 6.75 2.5 W EF çalışmalarının enerji ve elektrot tüketimleri

Şekil 6.75'den, 2.5 W için gerçekleştirilen EO arıtma sürecinde 3 dakikalık elektroliz süresi için enerji tüketimi, 0.25 kW-saat/m³ atıksu olurken, giderilen her kg KOİ için 0.68 kW-saat elektrik enerjisi tüketilmiştir. Ortama geçen Fe miktarı 0.1 kg/m³ atıksu, H₂O₂ dozu da 0.12 kg/ m³ atıksu olarak bulunmuştur. Oksidant etkinlik katsayısı (**OEK**) 3 dakikalık elektroliz süresinde $0.37 \cdot 2.125 / 0.12 = 6.6$ olarak gerçekleşirken, 10. dakika için, $0.4 \cdot 2.125 / 0.17 = 5$ olmuştur. Arıtılan kirletici yükü/oksidant dozu/katalizör elektrot kütleli oranları ise, **KOİ_g/H₂O₂ /Fe** : $0.37 / 0.12 / 0.1 = 3.7 / 1.2 / 1$ olarak gerçekleşmiştir. Aynı elektroliz süresinde % 2 hacimsel oranda çamur oluşmuştur.

6.3.3 Sürekli sistemde elektrokimyasal arıtma sonuçları ve değerlendirme

- KOİ: 450 mg/l olan EAS numuneleri üzerinde, 4.35 watt elektriksel güç, $5,8 \cdot 10^{-3}$ A/cm² akım yoğunluğunda, 1.5 cm mesafeli olarak konumlandırılmış, 3 anot ve 3 katot elektrotlardan oluşan elektroliz hücresinde gerçekleştirilen elektrokoagülasyonun 3. dakikasında, % 82 giderme verimi ile, 80 mg KOİ/l değerlerine inilmiş ve bu süre zarfında % 4 hacimsel oranda çamur oluşmuştur. Enerji tüketimi ise, arıtılan 1 m³ atıksu için, 0.44 kW-saat olarak, giderilen 1 kg KOİ için, 1.18 kW-saat olarak gerçekleşmiştir. Anot materyali olarak eriyen ve çamura karışan Fe(II) miktarı 0.18 kg/ m³ atıksu olmuştur.
- 14.3 watt elektriksel güç, $1 \cdot 10^{-2}$ A/cm² akım yoğunluğunda gerçekleştirilen elektrokoagülasyonun 2. dakikasında, % 87 giderme verimi ile, 59 mg KOİ/l değerlerine inilmiş ve bu süre zarfında % 4 hacimsel oranda çamur oluşmuştur. Enerji tüketimi ise, arıtılan 1 m³ atıksu için, 0.95 kW-saat olarak, giderilen 1 kg KOİ için, 2.43 kW-saat olarak gerçekleşmiştir. Anot materyali olarak eriyen ve çamura karışan Fe(II): 200 mg/l kadardır.
- 1.6 watt elektriksel güç, $5,3 \cdot 10^{-3}$ A/cm² akım yoğunluğunda, 6 cm mesafeli olarak konumlandırılmış 1 anot ve 1 katot elektrotla dizayn edilmiş elektroliz hücresinde gerçekleştirilen elektrokoagülasyonun 5. dakikasında, % 80 giderme verimi ile, 89 mg KOİ/l değerlerine inilmiş ve bu süre zarfında % 2.5 hacimsel oranda çamur oluşmuştur. Enerji tüketimi ise, arıtılan 1 m³ atıksu için, 0.27 kW-saat/m³ atıksu olarak, giderilen 1 kg KOİ için, 0.75 kW-saat olarak gerçekleşmiştir. Anot materyali olarak eriyen ve çamura karışan Fe(II): 60 mg/l dir.

- 0.75 watt elektriksel güç, $1,3 \cdot 10^{-3}$ A/cm² akım yoğunluğunda, 1.5 cm mesafeli olarak konumlandırılmış, 3 anot ve 3 katot elektrotlardan oluşan elektroliz hücresinde gerçekleştirilen 3 dakikalık elektrooksidasyonda, **KOİ_g/H₂O₂ /Fe** : 0.36/0.19/0.03 = **12/6/1** ve **OEK: 4** olarak gerçekleşmiştir. Bu süre zarfında % 2 hacimsel oranda çamur oluşmuştur. Enerji tüketimi ise, arıtılan 1 m³ atıksu için, 0.075 kW-saat olarak, giderilen 1 kg KOİ için, 0.21 kW-saat olarak gerçekleşmiştir.
- 2.5 watt elektriksel güç, $3,3 \cdot 10^{-3}$ A/cm² akım yoğunluğu kullanılarak hücresinde gerçekleştirilen 3 dakikalık elektrooksidasyonda, **KOİ_g/ H₂O₂ /Fe**: 0.37/0.12/0.1 = **3.7/1.2/1** ve **OEK: 6.6** olarak gerçekleşmiştir. Bu süre zarfında % 2 hacimsel oranda çamur oluşmuştur. Enerji tüketimi ise, arıtılan 1 m³ atıksu için, 0.25 kW-saat olarak, giderilen 1 kg KOİ için, 0.68 kW-saat olarak gerçekleşmiştir.
- Organik kirlilik yükü orta kuvvette olan EAS (KOİ: 450 mg/l) örnekleri kesiksiz EK yöntemi ile 5 dakika gibi kısa bir sürede SKKY Tablo 21.4'deki deşarj limitlerini sağlayacak verimlilikte arıtılabilmektedir. Bu tip atıksuların deşarj limitlerini sağlamada EK yöntemi yeterli olmaktadır. EO yöntemi arıtılmış atıksu kalitesini yükseltmek için tercih edilmelidir.

6.4 EK arıtma yönteminde NH₃ giderimi

Evsel atıksular yüksek düzeyde NH₃ içermektedir. NH₃ mikroorganizmalar tarafından besin ögesi olarak kullanılmakta ve yüksek konsantrasyonlarda ötrofikasyon ve ardından gelen alg patlaması gibi çevre açısından oldukça olumsuz sonuçlar doğurmaktadır.

Ülkemizdeki evsel atıksular nütrientler açısından oldukça yüksek konsantrasyonlara sahiptir. Önlem alınmaması durumunda yukarıda bahsi geçen sorunlarla karşılaşmak kaçınılmaz olmaktadır. Bu nedenle nütrient giderimine yönelik arıtma faaliyetlerinin geliştirilmesi ekolojik dengenin sürekliliği açısından bir zorunluluk olarak karşımıza çıkmaktadır.

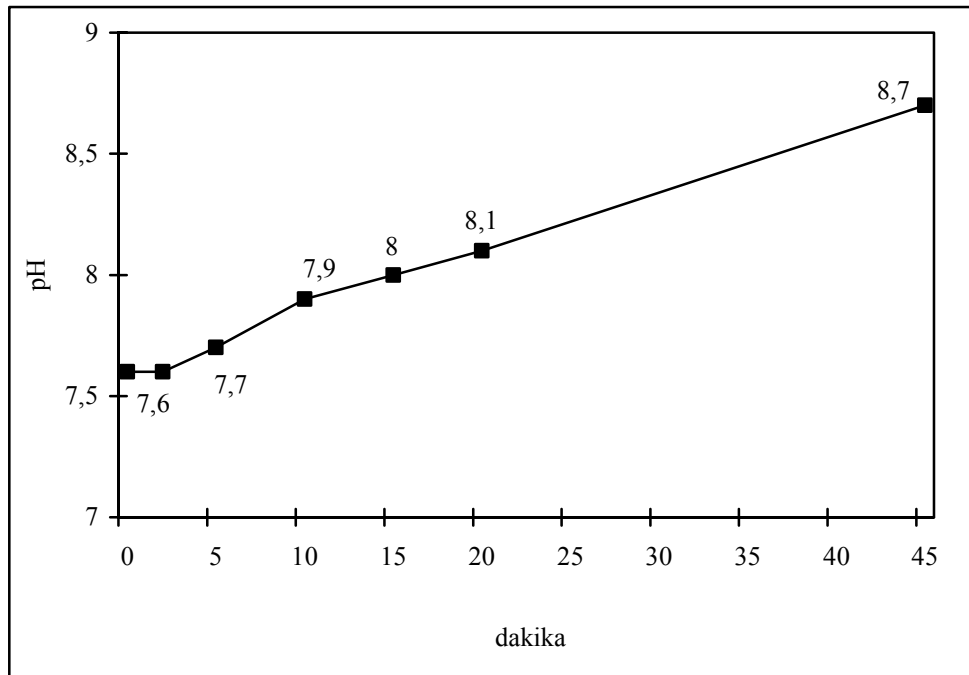
Son kuşak İleri Arıtma Proseslerinden olan elktrokimyasal arıtma yöntemlerinin, evsel atıksularda amonyak giderimine olan katkıları bu tez çalışmasının araştırma konularından biri olarak belirlenmiştir.

Elektrokimyasal arıtma prosesleri ile EAS içersinde çözünür NH₃ formlarının bertarafına yönelik yapılan çalışmaların sonuçları aşağıda Çizelge 6.52 ve Şekil 6.76 ile 6 77'de

verilmiştir.

Çizelge 6.52 Evsel atıksulardan EK yöntemi ile NH_3 bertarafı verileri

Zaman, dak.	0	2	5	10	15	20	45
pH	7.6	7.6	7.7	7.9	8.0	8.1	8.7
$\text{NH}_3\text{-N}$, mg/l	43.1	26.0	24.2	24.8	27.5	27.2	22.5
Giderim, %	0	40	44	42	36	36	48
Enerji, kW-saat/m ³ atıksu	-	0.33	0.83	1.67	2.5	3.33	7.5
Çözünen Fe, kg/m ³	-	0.023	0.057	0.113	0.170	0.226	0.508



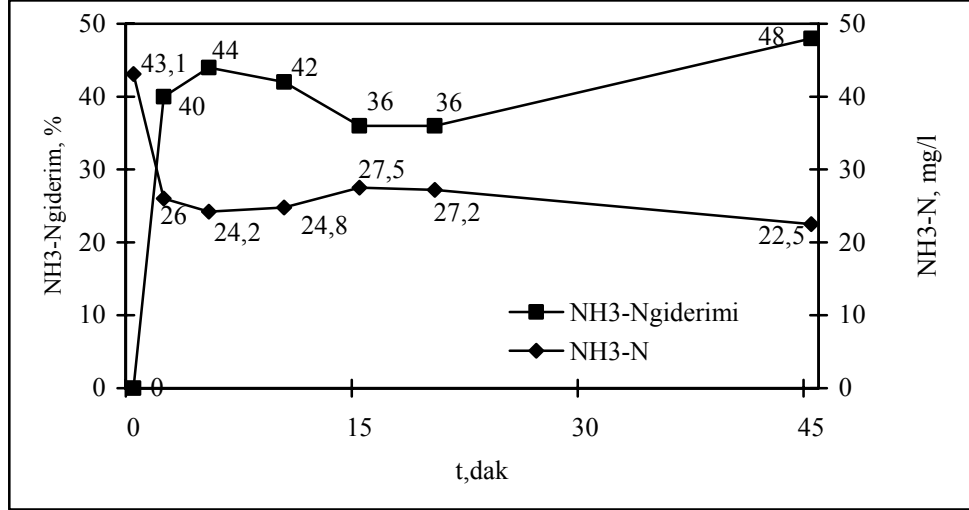
Şekil 6.76 EK ile NH_3 giderim sürecinde pH değerleri

Araştırma çalışmaları evsel atıksuyun kendi orijinal pH ve iletkenlik değerlerinde gerçekleştirilip, elektriksel güç olarak, 4 W (A: 0.26, V: 15) ve akım yoğunluğu olarak da, $14.4 \cdot 10^{-3}$ A/cm² uygulanmıştır. Amonyak giderim performansı, periyodik aralıklarla alınan üst faz numunelerinde pH ve NH_3 ölçümleri yapılarak tayin edilmiştir.

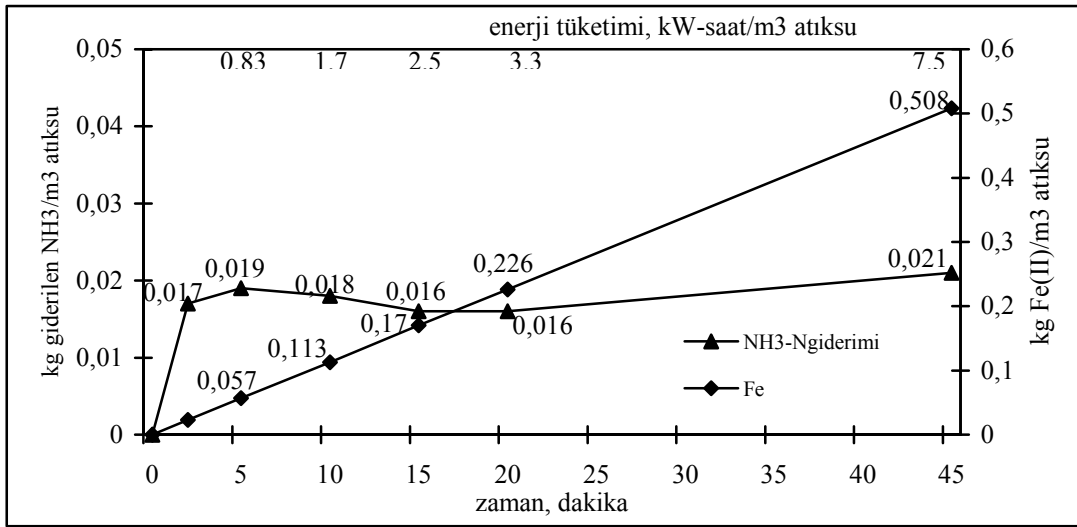
Şekil 6.77’den, 2. dakika itibarı ile % 40 gibi bir verime ulaşıldığı, ilerleyen süreçte pH’nın da artması ile 45. dakikada % 48’lik bir NH_3 giderim verimine çıkıldığı görülmektedir.

Çalışmada tüketilen enerji ile giderilen NH_3 arasındaki ilişki Şekil 6.78’de verilmiştir.

Şekil 6.78'den, 1 m³ evsel atıksudan 17 g NH₃ giderimi için 0.33 kW-saat elektrik enerjisine ihtiyaç olduğu görülmektedir.



Şekil 6.77 EK arıtma yönteminde NH₃ giderim performansları



Şekil 6.78 EK ile NH₃ gideriminde enerji ve elektrot tüketim göstergeleri

6.5 EAS'ların İleri Arıtma Yöntemleri ile arıtılmasında oluşan arıtma çamuru özellikleri

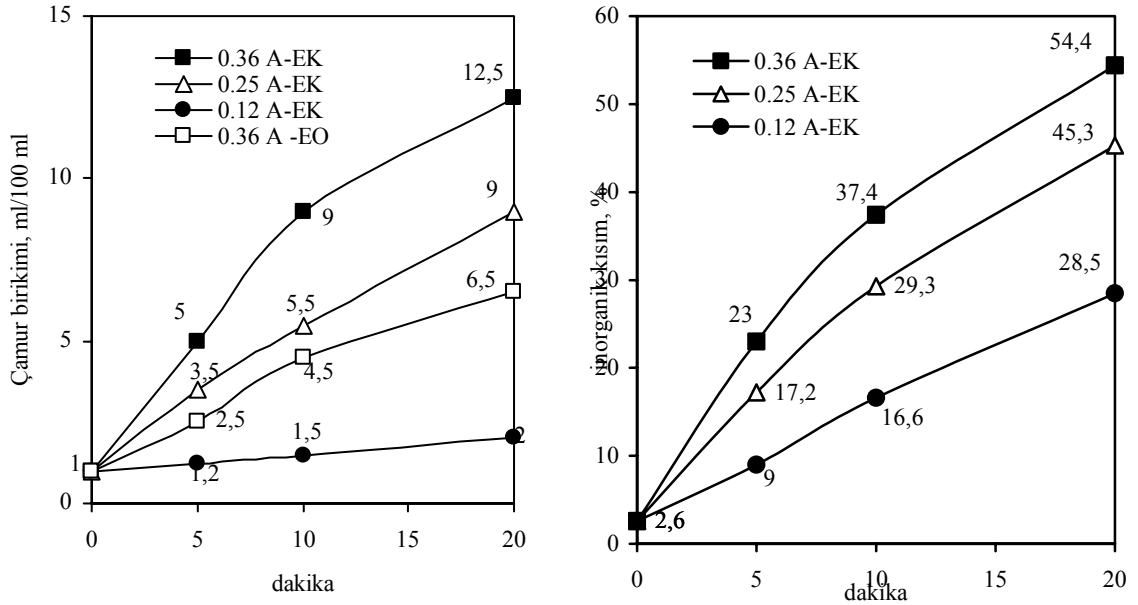
Evsel atıksuların AKM karakteristiği ile Fenton ve elektrokimyasal arıtma yöntemleri sonrasında oluşan çamur analiz edilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 6.53, 6.54 ve Şekil 6.79'da sunulmuştur.

Çizelge 6.53 EAS Askıda Katı Madde karakteristiği

Arıtma yöntemi	AKM, mg/l	Organik madde,%	İnorgan.madde,%
Evsel atıksu	375	97.4	2.6

Çizelge 6.54 EAS – Fenton sonrası arıtma çamuru özellikleri

Arıtma yöntemi	Kuru muhteva, %	Organik madde, %	İnorgan. madde, %
Fenton	1.63-2.04	39.1-45.4	54.6-60.9



Şekil 6.79 Elektrokimyasal çalışmalarda oluşan çamur miktarı ve özellikleri

Çizelge 6.53 ve 6.54 ile Şekil 6.79'daki çamur analiz sonuçları göstermiştir ki, evsel atıksuda AKM ile temsil edilen katı maddelerin tamamına yakını organik formda iken, Fenton prosesinde kullanılan ve oluşan kimyasal madde konsantrasyonuna (FeSO_4 ve $\text{Fe}(\text{OH})_3$) bağlı olarak %40-45 mertebelerine gerilemektedir.

Elektrokimyasal arıtma proseslerinde oluşan çamur kompozisyonu ise tamamen akım şiddeti ve reaksiyon süresine bağlı olarak değişmektedir. Uzun süreli elektroliz sonrasında oluşan

çamurun inorganik muhtevası elektrotlardan ortama geçen Fe(II) iyonları ile artmaktadır. EO çamurunun EK çamurunun yarısı kadar olduğunu görmekteyiz. Bu durum EO'da oluşan Fe(OH)₃ çamurunun EK'da oluşan Fe(OH)₂ çamurlarından daha iyi bir sıkışms özelliğine sahip olduğunu göstermektedir.

6.6 İleri arıtma yöntemlerinin EAS üzerindeki dezenfektan etkisi

Fenton ve Elektrokimyasal arıtma yöntemleri sonrasında üst fazda ölçülen Koliform bakteri sonuçları Çizelge 6.55'de verilmiştir.

Çizelge 6.55 İleri arıtma sonrası mikrobiyolojik analiz sonuçları

Parametre	Evsel atıksu	Fenton	EF	EK	EO
Top.Koliform, EMS/100 ml	4.10^6	< 10	< 10	$1,6.10^3$	2.10^2

Çizelge 6.55'den, 14.3 watt elektriksel güç ile gerçekleştirilen elektrokoagülasyonun 2. dakikasında koliform bakteri sayısı % 99,6 oranında giderilirken, 2,5 watt elektriksel güç ve teorik H₂O₂ dozunun % 17'si kullanılarak yapılan elektrofenton prosesinin 3. dakikasında bakteri giderim oranı % 99,95 olarak gerçekleşmiştir. Fenton reaksiyonu ile atıksuyun tamamen dezenfekte olduğu görülmektedir. Moreno vd. (2003), Meksika'daki şehir kanalizasyon suları üzerinde gerçekleştirdikleri benzer bir çalışma ile Fenton ve kimyasal koagülasyonun EAS üzerindeki dezenfektan etkilerini ortaya koymuşlardır (Çizelge 6.56).

Çizelge 6.56 Fenton ve Koagülasyon-Flokülasyon mekanizmaları ile EAS dezenfeksiyonu (Moreno, 2003)

Parametre	Evsel atıksu	Fenton	Koag.- Flok.
Top.Koliform, Adet/100 ml	$1.2.10^8$	< 2	3.10^4
Fekal Koliform, Adet/100 ml	5.10^6	< 2	1.10^3
Salmonella, Adet/100 ml	7.10^3	< 2	< 2

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- Fenton reaksiyonu, düşük pH değerlerinde ortamdaki mevcut oksidant formların daha uzun süre kararlı yapıda kalmalarından dolayı daha etkin olmakta, buna karşılık reaksiyon süresi de aynı oranda uzamaktadır. pH: 3-4 dolaylarında reaksiyon hızı nötr pH'daki reaksiyon hızına oranla 10-12 kat daha yavaş olmaktadır.
- Fenton oksidasyonunun etkin olduğu pH değerlerini yalnızca FeSO₄ ilavesi ile sağlamak da mümkündür. 300 mg Fe(II)/l ilavesi ile pH:4.3 olabilmekte ve bu şartlar altında Fenton oksidasyonu etkinliğinde deşarj limitleri sağlanabilmektedir.
- Deneysel araştırmalarda, organik kirlilik yükü nisbeten kuvvetli evsel atıksu (KOİ: 770 mg/l) için optimum çalışma koşulları olarak, 300 mg/l Fe(II) dozu ile elde edilen pH:4.3 ve 500 mg H₂O₂/l dozu belirlenmiştir.
- Reaksiyon süresi 45 dakika olarak gerçekleşmiştir.
- Oluşan çamurun hacimsel oranı % 8.5 seviyelerinde kalmıştır.
- AKM ve bulanıklığın tamamına yakını giderilmiştir.
- Arıtılmış sudaki bakiye KOİ'nin 1/3'ü biyolojik olarak parçalanabilir formdadır.
- **KOİg/H₂O₂/Fe** kütleli oranları, **650/500/300 = 2.2/1.7/1** şeklinde elde edilmiştir. Bu verilere göre Oksidant Etkinlik Katsayısı (**OEK**): $650 \cdot 2,125 / 500 = 2.8$ olmuştur.
- Organik kirlilik yükü yağışla nisbeten azalmış olan EAS numunesinin (KOİ: 450 mg/l) arıtılmasında ise, SKKY Tablo 21.4 değerleri esas alındığında 50 mg/l Fe(II) ve 167 mg/l H₂O₂ dozu kullanılarak 15. dakikada % 77 ve 84 oranında giderme verimleri ile KOİ: 103 mg/l, BOİ₅: 36 mg/l değerlerine indirgenmiştir.
- AKM, % 93 verimle 25 mg/l değerine, bulanıklık da 255 NTU dan 20 NTU değerlerine düşmüştür. Arıtılmış suda kalan Fe konsantrasyonları 1 mg/l değerinin altında kalmıştır. NH₃ konsantrasyonlarında ise kayda değer bir değişim gözlenmemiştir. Bu sonuçta reaksiyon sürelerinin amonyağın oksitlenmesini sağlayacak yeterli uzunlukta olmaması etkili olmuştur.
- Oluşan çamurun hacimsel oranı % 3.5 seviyelerinde kalmıştır.

- Arıtılmış sudaki $\text{BOİ}_5/\text{KOİ}$ oranı pH ve reaksiyon süresine bağlı olarak, 0.35-0.45 aralığında gerçekleşmiştir.
- $\text{KOİg}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$ kütleli oranları, $347/167/50 = 7/3.3/1$, OEK: $347 \cdot 2,125/167 = 4.4$ olarak elde edilmiştir.
- Sonuç olarak, EAS'ların hızlı ve verimli bir şekilde arıtılması Fenton prosesi ile mümkün olabilmektedir. Arıtma verimi atıksuyun kirlilik yüküne bağlıdır. Organik kirlilik yükü kuvvetli olan EAS numunelerini arıtmak için gerekli olan düşük pH değerleri asit ilavesi yapılmadan FeSO_4 dozu artırılarak sağlanabilmekte ve evsel atıksu alıcı ortam deşarj limitlerine kısa sayılabilecek sürelerde indirilmektedir. Düşük pH değerlerinde oksidant bozunma hızı kontrol altına alındığında ve Fentonun dezenfektan etkisi ile kullanma suyu kalitesinde arıtılmış su elde etmek dahi mümkün olabilmektedir. Organik kirlilik yükü zayıfladıkça atıksuyun nötral pH değerlerinde dahi verimli bir şekilde arıtılması söz konusu olmaktadır. Elde edilen çamur metalik karakterinden dolayı biyolojik arıtma çamurlarına göre daha stabil ve yaklaşık olarak %50 daha az hacimde oluşmaktadır. Bu yöntem, arıtılmış suların yeniden kullanılmasının söz konusu olduğu durumlarda tercih edilebilir.
- Evsel atıksuların elektrokimyasal olarak arıtılması hızlı ve verimli olmuştur. Organik kirletici yükü yüksek olan evsel atıksular (KOİ : 450 mg/l), elektrokoagülasyon yöntemi ile 5 dakika gibi kısa bir sürede, % 60 verimle arıtılabilmektedir. Bu tür evsel atıksuları EK yöntemi kullanılarak 0.5 A akım şiddetinde arıtmak için ihtiyaç duyulan enerji tüketim miktarları 1.6 kW-saat/m^3 atıksu ve $4.5 \text{ kW-saat/kg KOİ}$ giderilen olmaktadır. 1 m^3 atıksuyu arıtmak için anot materyali olarak harcanan Fe miktarı ise 0.1 g kadardır.
- Evsel atıksuyun kirlilik kuvveti atıksu deşarj limitlerinin yakalanmasında önemli etken olmaktadır, atıksu kuvvetinin kirlilik derecesi arttıkça elektrokimyasal prosesin süresi uzamaktadır.
- Evsel atıksular üzerinde yapılan çalışmada, akım şiddeti (A) azaldıkça, aynı verimi elde etmek için gerekli elektroliz süresi artmaktadır.
- Organik kirletici yükü zayıf-orta (320 - 380 mg KOİ/l) kuvvetteki evsel atıksuların elektrokoagülasyon ile arıtılmasındaki deşarj limitlerinin sağlandığı optimum değerler, $2,7 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ akım yoğunluğu, 0.6 W elektriksel güç, 0.38 kW-saat/m^3

atıksu enerji sarfıyatı ve 0.08 kg Fe/ m^3 atıksu elektrot tüketimi olarak belirlenmiştir.

- pH:3.5’da ve kısa süreli de olsa pozitif ORP değerlerinde yapılan çalışmanın arıtma verimine ilave bir katkısı olmamış, aksine flokların geç teşekkül etmesine ve reaksiyon süresinin uzamasına neden olmuştur.
- Deniz suyu ilaveleri ile ortamın iletkenliğini, dolayısıyla akım şiddetini artırmak, reaksiyon hızlarını artırmıştır. Aynı verimlere, daha kısa sürelerde, fakat daha fazla elektrik harcanarak ulaşılmıştır.
- Elektrokoagülasyon arıtma prosesi sonrasında bakiye KOİ’nin % 40-60 oranlarında biyolojik olarak parçalanabilir formda olduğu görülmüştür.
- Bu süreler zarfında oluşan çamur hacmi % 1-2 seviyelerinde olmaktadır.
- Organik kirlilik yükü nisbeten kuvvetli (KOİ: 610 mg/l) olan evsel atıksuların Elektrooksidasyon (EO) yöntemi ile arıtılması çalışmalarında ilk 20 dakika için elde edilen sonuçlar, elektrokoagülasyon (EK) arıtma çalışmalarında elde edilen sonuçlarla paralellik göstermiştir. 25. dakikadan sonra oksidasyon mekanizmalarının etkinliği kendini göstermiş ve elektrokoagülasyon ile giderilemeyen kirlilik formları indirgenerek, atıksu SKKY alıcı ortam deşerj kriterlerini sağlar kaliteye yükseltilmiştir. Bu kuvvetteki evsel atıksuyun 1 m^3 ’ünü arzu edilen limit değerlere çekebilmek için, 9.4 kW-saat elektrik enerjisi harcanırken, bu değer 1 kg KOİ gidermek için 19.1 kW-saat olmuştur.
- Bu kuvvetteki evsel atıksuların EO yöntemi ile alıcı ortama deşarj edilebilir seviyeye getirilmesi için $0.8 \text{ kg H}_2\text{O}_2 / \text{m}^3$ atıksu ve 0.65 kg Fe /m^3 atıksu kullanılmıştır.
- Kullanılan $0.8 \text{ kg H}_2\text{O}_2 / \text{m}^3$ atıksu dozuna karşılık stokiyometrik oranın %30 daha fazlası KOİ giderme verimi elde edilmiştir. EO prosesi için oksidant etkinlik katsayısı (OEK):1.3, $\text{KOİg/ H}_2\text{O}_2/\text{Fe: } 0.5/0.8/0.65 = \mathbf{0.8/1.2/1}$ olarak gerçekleşmiştir.
- Organik kirlilici yükü, KOİ: 380 mg/l olan evsel atıksuların EO yöntemi ile arıtılması işleminde 2-3 dakika gibi çok kısa sürelerde deşarj limit değerleri sağlanabilmektedir. Enerji tüketimleri $\mathbf{0.4 \text{ kW-saat/ m}^3 \text{ atıksu}}$ mertebesinde olmuştur.

- Bu tip EAS örneğinde gerçekleştirilen EO çalışmasında **135 mg/l H_2O_2** dozu ile **OEK: 4.6** gibi yüksek bir değere ulaşılmıştır. Aynı çalışma için, **KOI/ H_2O_2 /Fe** kütleli oranları, **10/5/1** şeklinde oluşmuştur.
- Aynı atıksu örneği üzerinde pH:3 şartlarında gerçekleştirilen Elektro-Fenton (EF) çalışmasında da KOİ yüksek verimlilikle giderilmiştir. 20 dakikalık reaksiyon sonrası 20 mg /l KOİ değerleri ile deşarj edilecek atıksu kalitesi oldukça yüksek seviyelere çıkarılmıştır.
- EO arıtma prosesi sonrasında kalan KOİ'nin % 30-40 dolaylarında BOİ₅ ile temsil edildiği görülmüştür.
- 2-3 dakikalık reaksiyon sürelerinde çamur birikimi % 1 hacimsel oranda olmaktadır.
- Sürekli sistemlerde, $5,8 \cdot 10^{-3}$ A/cm² akım yoğunluğunda, 1.5 cm mesafeli olarak konumlandırılmış, 3 anot ve 3 katot elektrotlardan oluşan elektroliz hücresinde gerçekleştirilen EK'nın 3. dakikasında, % 82 giderme verimi ile, 80 mg KOİ/l değerlerine inilmiş ve bu süre zarfında % 4 hacimsel oranda çamur oluşmuştur. Enerji tüketimi ise, arıtılan 1 m³ atıksu için, 0.44 kW-saat olarak gerçekleşmiştir. Anot materyali olarak eriyen ve çamura karışan Fe(II) miktarı 0.18 kg/ m³ atıksu olmuştur.
- Akım yoğunluğunun korunduğu elektrotlar arası mesafenin ise 4 kat artırıldığı benzer çalışma ile aynı verim değerleri 0.27 kW-saat/m³ atıksu enerji tüketimi ile elde edilmiştir. Çamur birikimi 1/2 oranında, Fe elektrot tüketimi ise 1/3 oranında daha az olmuştur.
- Akım yoğunluğunun yaklaşık iki kat artırılması ($1 \cdot 10^{-2}$ A/cm²), 2 dakikalık elektroliz süresinde % 87 giderme verimi ile KOİ: 59 mg/l değerlerinin elde edilmesine yol açmıştır. Bu süre zarfında enerji tüketimi ise akım yoğunluğu ile paralel olarak artmıştır.
- $3,3 \cdot 10^{-3}$ A/cm² akım yoğunluğu ve stokiometrik orandaki oksidant dozunun % 10'u kullanılarak gerçekleştirilen 3 dakikalık EO'da, **KOI_g/ H_2O_2 /Fe: 3.7/1.2/1** ve **OEK: 6.6** olmuştur. Bu süre zarfında % 2 hacimsel oranda çamur oluşmuştur. Enerji tüketimi ise, arıtılan 1 m³ atıksu için, 0.25 kW-saat olarak gerçekleşmiştir.

Deneyisel sonuçlara göre,

- Elektrokimyasal arıtma yöntemlerinden elektrokoagülasyon kullanılarak partiküler kirliliği yüksek evsel atıksular çok hızlı ve verimli bir şekilde arıtılabilmektedir. Elektrooksidasyon yönteminin elektrokoagülasyona oranla kirlilik gideriminde nisbeten katkısı gözükmeyle birlikte, EO yönteminde oluşan çamur miktarı, EK yönteminde oluşan çamur miktarının yarısı kadar olmaktadır.
- Çok hızlı olan elektrokimyasal arıtma prosesleri, daha küçük hacimli arıtma birimlerine ihtiyaç duyulacağından yatırım maliyetlerini azaltacaktır.
- Kimyasal madde gereksinimi olmaması ve düşük miktarlarda ve stabilitesi yüksek çamur oluşumu da işletme maliyeti açısından olumlu sonuçları doğurmaktadır.
- Fenton ve elektrokimyasal arıtma yöntemlerinin kirlilik giderim verimliliklerinin yanında dezenfektan etkilerinin de olması diğer bir avantajlı yönlerini oluşturmaktadır.
- Organik kirlilik yükü zayıf-orta kuvvetlilikte olan EAS'ların deşarj limitlerini sağlamasında EK yöntemi,
- Organik kirlilik yükü nisbeten kuvvetli olan EAS'ların deşarj limitlerini sağlamasında Fenton, EO ve EF yöntemleri,
- Organik kirlilik yükü ve bakteriyolojik açıdan yeniden kullanılmaya müsait atıksu özellikleri için ise Fenton ve EF yöntemleri tercih edilmelidir.
- Elektrokimyasal uygulamalar, arıtma prosesleri olarak tüm dünyada ilgi ile takip edilen konuların başında gelmektedir. Laboratuar ölçekli uygulamalarda önemli başarılar elde edilmiştir. Bu uygulamaların pilot ölçekli ve 1/1 ölçekli tesislere taşınması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- Aaron, J. J. and Oturan, M.A., (2001), “New Photo Chemical And Electrochemical Methods For The Degradation Of Pesticides In Aqueous Media Environmental Applications”, *Turk J. Chem.*, 25, 509 – 520.
- Akbulut H. Y., (2000), “Siyanür ve krom(VI) içeren galvanik atıksuların elektrokimyasal yöntemler kullanılarak arıtılması”, *GYTE-MFBE*.
- Alinsafi A., Khemis M., Pons M. N., Leclerc J. P., Yaacoubi A., Benhammou A., Nejmeddine A., (2005), “Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater”, *Chemical Engineering and Processing*, 44, 461-470.
- Alpaslan, N., Dölgen, D., Hacaloğlu, F., ve Çatalakaya, D., (1997), “Evsel Atıksuların Kireç ile Arıtılabilirliği”, *Çevre Korunmasında Kireç*, İstanbul.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. and Marotta, R., (1999), “Advanced Oxidation Processes (AOP) for water purification and recovery”, *Catalysis Today*, 53: 51-59.
- Arceivala, S. J., (2002), “Çevre Kirliliği Kontrolünde atıksu Arıtımı”, *Tata Mc Graw-Hill Company Limited*, 1.baskı, bölüm 2, sayfa: 55,59.
- Arienzo, M., Chiarenzelli, J., Scrudato, R., (2001), “Remediation Of Metal-Contaminated Aqueous Systems By Electrochemical Peroxidation : An Experimental Investigation”, *Journal Of Hazardous Materials*, B87, 187–198.
- Azbar, N., Yonar, T. and Kestioglu, K., (2004), “Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent”, *Chemosphere, Volume 55, Issue 1, Pages 35-43*.
- Badawy, M.I. and Ali, M.E.M., (Basım aşamasında), “Fenton’s peroxidation and coagulation processes for the treatment of combined industrial and domestic wastewater”, *Journal of Hazardous Materials*.
- Bayramoglu M., Kobya M., Eyvaz M., Senturk E., (2006), “Technical and economic analysis of electrocoagulation for the treatment of poultry slaughterhouse wastewater”, *Separation and Purification Technology*, 51, 404-408.
- Bektaş N., Akbulut H., Inan H., Dimoglo A., (2004), “Removal of phosphate from aqueous solutions by electro-coagulation”, *Journal of Hazardous Materials*, 106B, 101-105.
- Bejankiwar R. S., (2002), “Electrochemical treatment of cigarette industry wastewater: feasibility study”, *Water Research*, 36, 4386-4390.
- Blanco, J. and Malato, S., (1996), “Tecnología de Fotocatálisis Solar.” *Cuadernos Monográficos 31. Instituto de Estudios Almerienses de la Diputación de Almería, Almería, España.*
- Chen G., (2004), “Electrochemical Technologies in wastewater treatment”, *Separation and Purification Technology*, 38, 11-41.
- Chen, X., Chen, G. And Yue, P.L., (2003), “Anodic oxidation of dyes at novel Ti/B-diamond electrodes”, *Chemical Engineering Science*, 58, 995-1001.
- Chmielewski A. G., Urbański, Migdal W., (1997), “Separation Technologies for metals recovery from industrial wastes”, *Hydrometallurgy* 45, 333-344.

Colucci, J., Montalvo, V., Hernandez, R. and Pouillet, C., (1999), "Electrochemical oxidation potential of photocatalyst reducing agents", *Electrochimica Acta*, 44, 2507- 2514.

Comminellis, C., (1994), "Electrochemical oxidation of organic pollutants for waste water treatment", *Studies on Environmental Science*, 59, 108-112.

Comminellis, C. and Pulgarin, C., (1993), "Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO₂ anodes", *J. Appl. Electrochem.*, 23: 108-112.

Cossu R., Polcaro A. M., Lavagnolo M. C., Mascia M., Palmas S., Renoldi F., (1998), "Electrochemical treatment of landfill leachate: oxidation at Ti/PbO₂ and Ti/SnO₂ anodes", *Environmental Science and Technology* 32, 3570-3573.

Daneshvar, N., Oladegaragoze, A., Djafarzadeh, N., (2006), "Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters", *Journal of Hazardous Materials*, 129, 116-122.

De Francesco, M. And Costamagna, P. , (2004), "On The Design Of Electrochemical Reactors For The Treatment Of Polluted Water", *Journal Of Cleaner Production*, 12, 159–163.

De Laat, J. and Gallard, H., (1999), "Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modeling", *Environ. Sci. & Technol.*, 33: 2726-2732.

De Laat, J., Gallard, H. and Legube, B., (1999), "Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H₂O₂/UV, Fe(III)/UV, Fe(III)/H₂O₂/UV and Fe(II) or Fe(III)/H₂O₂", *Chemosphere*, 39: 2693-2706.

Debik, E., (1999), "Eysel Atıksuların Fiziko-Kimyasal Arıtılabilirliğinin Tam Ölçekli Bir Tesiste Araştırılması", Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul.

Deng Y. and Englehardt J. D., (Basım aşamasında), "Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment", *Waste Management*.

Dimoglo, A., Akbulut, H.Y., Cihan, F., Karpuzcu, M., (2004), "Petrochemical wastewater treatment by means of clean electrochemical Technologies" *Clean Techn Environ Policy*, 6, 288–295.

Dölgen, D., Hasçakır, B. And Akkuş, M., (2004), " Kil Minerallerinin Çevre Mühendisliğindeki Uygulamaları: Eysel Atıksu ile Yapılan Denemeler", V. Ulusal Ekoloji ve Çevre Kongresi, Ekim-2004, Bolu.

Doran Moreno, A., Frontana-uribe, B.A. and Ramirez Zamora, R.M., (2004), " Electro-Fenton as a Feasible Advanced Treatment Process to Produce Reclaimed Water", *Water Sci. and Tech.*, vol. 50, No. 2, pp 83-90.

Esen, S. E., (2002), "Türkiye'nin Kentsel Çevre Altyapısı (Atıksu Bertarafı) Yatırım İhtiyacı, Fayda-Maliyet Analizleri Ve Strateji Önerisi (2002-2023)", DPT Uzmanlık Tezi, Ankara.

Feng, C., Sugiura, N., Shimada, S., Maekawa, T., (2003), " Development Of A High Performance Electrochemical Wastewater Treatment System", *Journal Of Hazardous Materials*, B103, 65–78.

Gallard, H., De Laat, J. and Legube, B., (2000), "Spectrophotometric study of the formation

- of iron(III)-hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solutions”, *Wat. Res.*, 33: 2929-2936.
- Gau, S.H. ve Chang, F.S., (1996), “Improved Fenton Method To Remove Recalcitrant Organics In Landfill Leachate”, *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 34, No. 78, pp. 455-462.
- Harris, D.C. and Aisen, P. , (1973), “*Biochim. Biophys. Acta*”, 329, 156-158.
- Henze, M., (1992), “Characterization of Wastewater for Modelling of Activated Sludge Processes”, *water Sci. and Tech.*, Vol. 25, No. 6, pp. 1-15.
- Huang, C.P., Dong, C., and Tang, W.Z., (1993), “Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment”, *Waste Manage.*, 13, 361–377.
- Ihara I., Kanamura K., Shimada E., Watanabe T., (2004), “High Gradient Magnetic Separation Combined With Electrocoagulation and Electrochemical Oxidation for the Treatment of Landfill Leachate”, *Ieee Transactions On Applied Superconductivity*, 14-2, 1558-1560.
- İnan, H., Dimoglio, A., Şimşek,H., Karpuzcu, M., (2004), “Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation”, *Separation and Purification Technology* 36 23–31.
- Israilides, C.J., Vlyssides, A.G., Mourafeti, V.N., Karvouni,G., (1997), “Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system”, *Bioresource Technol.*, 61, 163–170.
- İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi Genel Müdürlüğü, (2005), “2004- 2005 Faaliyet raporu”, İSKİ, İstanbul.
- Karpuzcu, M., Dimoglo, A. and Akbulut, H.Y., (2002), “Purification of agro-industrial wastewater from the grease-protein mixture by means of electroflotocoagulation” *Water Science and Technology*, Vol 45 No 12 pp 233–240
- Koby M., Hiz H., Senturk E., Aydin C., Demirbas E., (2006), “Treatment of patato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation”, *Desalination*, 190, 201-211.
- Koby M., Demirbas E., Can O. T., Bayramoglu M., (2006), “Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation”, *Journal of Hazardous Materials*, B132, 183-188.
- Koparal A. S., Ögütveren B. U., (2002), “Removal of nitrate from water by electrocoagulation”, *Journal of Hazardous Materials* 89-1, 83-94.
- Kositzi, M., Poullos, I., Malato, S., Caceres, J., Campos, A., (2004), “ Solar Photocatalytic Treatment of Synthetic Municipal Wastewater”, *Water Research*, 38, 1147-1154.
- Kurt, U., (2000), “Sızıntı Sularının Demir Katalizli Hidrojenperoksit Oksidasyonu ile Arıtılabilirliğinin Araştırılması”, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Y. Lisans Tezi, İstanbul.
- Kurt ,U., Avsar,Y., Gönüllü,M. T., (2006), “ Treatability of water-based paint wastewater with Fenton process in different reactor types”, *Chemosphere*, 64, 1536–1540.
- Kurt, U., Apaydin, Ö., Gonullu, M. T. ,(Basım aşamasında) “Reduction of COD in wastewater from an organized tannery industrial region by electro-Fenton process” *Journal of Hazardous Materials*.
- Kyoungphile N., Wilson R., Jerome J. K., (2001),“Enhanced Degradation Of Polycyclic

Aromatic Hydrocarbons By Biodegradation Combined With A Modified Fenton Reaction”, *Chemosphere*, 45, 11-20.

Lanouette, K., (1977), “Treatment of phenolic wastes”, *Chem. Eng.*, 17: 99-106.

Laure, O., Vorobiev, E., Vu, C., Durand, B., (2003), “ Electrocoagulation And Coagulation By Iron Of Latex Particles In Aqueous Suspensions”, *Separation And Purification Technology*, 31, 177-192.

Lin, S. H. and Chang C. C., (2000), “ Treatment Of Landfill Leachate By Combined Electro-Fenton Oxidation And Sequencing Batch Reactor Method”, *Wat. Res.* Vol. 34, No. 17, Pp. 4243-4249.

Lin, S. and Cheng, M., (1997), “Treatment of textile wastewater by chemical methods for reuse”, *Wat. Res.*, 31: 868-876.

Lopez, A., Pagano, M., Volpe, A., (2004), “Fenton’s Pre-Treatment Of Mature Landfill Leachate”, *Chemosphere*, 54, 1005–1010.

Malik, P. K., Saha, S. K., (2003), “Oxidation Of Direct Dyes With Hydrogen Peroxide Using Ferrous Ion As Catalyst”, *Separation And Purification Technology*, 31, 241-250.

Mavrov, V., Stamenov, S., Todorova, E., Chmiel, H. And Erwe, T., (2005), “New Hybrid Electrocoagulation Membrane Process For Removing Selenium From Industrial Wastewater”, 9th International Conference On Environmental Science And Technology, September 2005, Rhodes Island, Greece.

Metcalf & Eddy, (2003), “ Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse”, 3rd ed., McGraw-Hill, New York, USA.

Min, K.S., Yu, J.J., Kim, Y.J., Yun, Z., (2004), “Removal of ammonium from tannery wastewater by electrochemical treatment”, *Journal of Environmental Science and Health Part A—Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, A39, 1867–1879.

Mollah M. Y. A., Schennach R., Parga J. R., Cocke D. L., (2001), “Electrocoagulation (EC) – science and application”, *Journal of Hazardous Materials*, B84, 29-41.

Moreno, A. D., Lorenzo, E. G., De Bazúa, C. D. , De La Torre, J. M. and Zamora, R.M., (2003), “Fenton’s reagent and coagulation-flocculation as pretreatments of combined wastewater for reuse”, *Water Science and Technology*, Vol 47 No 11 pp 145–151.

Nerud, F., Baldrian, P., Gabriel, J., Ogbeifun, D., (2001), “Decolorization Of Synthetic Dyes By The Fenton Reagent And The Cu/Pyridine/H₂O₂ System”, *Chemosphere*, 44, 957-961.

Odegaard, H., (1989), “ Appropriate Technology for Wastewater Treatment in Coastal Tourist Areas”, *Water Science and Tech.*, vol. 21, No. 21, pp. 1-17.

Ozturk T., Veli S., Dimoglo A., Oncel S., Ayberk S., (2005), “İzaydaş depo alanı sızıntı suyunun elektrokoagülasyon yöntemiyle arıtımı ”, 3. Ulusal Katı Atık Kongresi, İzmir.

Palau, R., (1998), “Contribución al estudio de la eliminación de contaminantes acuosos mediante reacciones electroquímicas - Degradación del herbicida MCPA”. Master Experimental en Química, Dpto. Ingeniería Química y Metalurgia, Universitat de Barcelona.

Panizza, M. And Cerisola, G., (2004), “Electrochemical Process For Wastewater Treatment”, *Environ Sci Technol.*, 15;38(20):5470-5.

- Panizza M, Cerisola G., (2003), "Electrochemical processes for wastewater treatment", ICheaP-6, Pisa, 895-900.
- Perez, M., Torrades, F., Domenech, X. and Peral, J., (2002), "Fenton and photo-Fentonoxidation of textile effluents", *Wat. Res.*, 36: 2703-2710.
- Pouet, M. F. and Grasmick, A., (1995), "Urban wastewater treatment by electricoagulation and flotation", *Water Sci. Tech.*, vol. 31, No. 3-4, pp. 275-283.
- Pulgarin, C., Adler, N., Peringer, P. and Comninellis, C., (1994), "Electrochemical Detoxification of a 1,4-Benzoquinone Solution in Waste-Water Treatment", *Wat. Res.*, 28: 887-893.
- Rodríguez, M., (2003), "Fenton and UV-vis. Based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement", PhD thesis, Universitat de Barcelona.
- Sawyer, D.T. and Nanni, E.J., (1981), "Redox chemistry of dioxygen species and their chemical reactivity, in *Oxygen and Oxy-Radicals in Chemistry and Biology*", Rodgers, M.A.J. and Powers, E.L., Eds., Academic Press, New York, 15-44.
- Sayiner G., (2003), "Borlu atıksuların elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılabilirliğinin incelenmesi", GYTE-MFBE.
- Sheng, H. Lin, Ming., Chen, L., (1997), "Purification Of Textile Wastewater Effluents By A Combined Fenton Process And Ion Exchange", *Desalination*, 109, 121-130.
- Sheng, H. L. and Chih, C. C., (2000), "Treatment of Landfill Leachate by Combined Electro-Fenton Oxidation and Sequencing Batch Reactor Method", *Water Research*, vol. 34, pp. 4243-4249.
- Sheng, H. L., Chang D. J., (2003), "Fenton Oxidation And Sequencing Batch Reactor (Sbr) Treatments Of High-Strength Semiconductor Wastewater", *Desalination*, 154, 107-116.
- Schrank, S.G., Jose, H.J., Moreira, R.F.P.M., Schröder, H.Fr., (2004), "Elucitation of the behavior of tannery wastewater under advanced oxidation conditions", *Chemosphere*, 56, 411-423.
- Schrank, S.G., Jose, H.J., Moreira, R.F.P.M., Schröder, H.Fr., (2005), "Applicability of Fenton and H₂O₂/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters", *Chemosphere*, 60, 644-655.
- Shyh, F.K., Chih, H. L., Shei, T.P., (2001), "Decolorization Of Textile Wastewater By Photo-Fenton Oxidation Technology", *Chemosphere*, 44, 957-961
- Smith, D. S., V. and Watkinson, A., (1981), "Anodic oxidation of phenol for wastewater treatment", *Can. J. Chem. Eng.*, 59: 52-59.
- Steensen M, (1997), "Chemical oxidation for the treatment of leachate – Process comparison and results from full-scale plants", *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 35, No. 4, pp. 249-256.
- Szpyrkowicz, L., Juzzolino, C., Kaul, S.N., Daniele, S., (2000), "Electrochemical oxidation of dyeing baths bearing disperse dyes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 3241-3248.
- Szpyrkowicz, L., Juzzolino, C. and Kaul, S.N., (2001), "A Comparative Study On Oxidation Of Disperse Dyes By Electrochemical Process, Ozone, Hypochlorite And Fenton Reagent", *Wat. Res.* Vol. 35, No. 9, pp. 2129-2136.

Szpyrkowicz, L., Kaul, S.N., Neti, R.N., (2005), "Tannery wastewater treatment by electro-oxidation coupled with a biological process", *Journal of Applied Electrochemistry* 35 381–390.

Szpyrkowicz, L., Kelsall, G.H., Kaul, S. N. and De Faveri, M., (2001), "Performance of electrochemical reactor for treatment of tannery wastewaters", *Chemical Engineering Science*, 56, 1579 – 1586.

Standard Methods, (1998), "APHA, AWWA and WEF", 20th, Edition, Washington, DC.

Sychev, A. Y. and Isak, V. G., (1995), "Iron compounds and the mechanisms of the homogeneous catalysis of the activation of O₂ and H₂O₂ and of the activation of organic substrates", *Russian Chemical Reviews*, 64: 1105-1129.

Şengül, F. ve Küçükgül, E.Y., (1997), "Çevre Mühendisliğinde Fiziksel – Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler", DEÜ- MMF Yayınları, İzmir.

Tang, W.Z., (2003), "Physicochemical treatment of Hazardous wastes", CRC book.

Tsai C. T., Lin S. T., Shue Y. C., Su P. L., (1997), "Electrolysis of soluble organic matter in leachate from landfills", *Water Research*, 31-12, 3073-3081.

Vik, E. A., Carlson, D. A., Eikum, A.S. and Gjessing, E.T., (1984), "Electrocoagulation of potable water", *Water Research*, Volume 18, Issue 11, Pages 1355-1360.

Vlyssides, A.G., Karlis, P.K., Rori, N., Zorpas, A.A., (2002), "Electrochemical treatment in relation to pH of domestic wastewater using Ti/Pt electrodes", *Journal of Hazardous Materials*, B95, 215–226.

Vlyssides, A.G., Karlis, P.K., Rori, N., Zorpas, A.A., (2002), "Electrochemical treatment in relation to pH of domestic wastewater using Ti/Pt electrodes", *Journal of Hazardous Materials*, B95, 215-226.

Vlyssides, A., Loizidou, M., Karlis, P. and Zorpas, A., (1999), "Textile dye wastewater treatment with the use of an electrolysis system", *Hazardous and Industrial Wastes*, 31: 147-156.

Vlyssides, A., Papaioannou, D., Loizidou, M., Karlis, P. and Zorpas, A., (2000), "Testing an electrochemical method for treatment of textile dye wastewater", *Waste Management*, 20: 569-574.

Walling, C., (1975), "Fenton's reagent revisited", *Acc. Chem. Res.*, 8: 125-131.

Wang, F.; Smith, D. W.; Gamal El-Din, M., (2003), "Application Of Advanced Oxidation Methods For Landfill Leachate Treatment – A Review", *Journal of Environmental Engineering and Science*, 2, 6; Academic Research Library, pg. 413

Wu, J.J., Wu, C.C., Ma, H.W., Chang, C.C., (2004), "Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation processes", *Chemosphere*, 54, 997-1003.

Xu X., Zhu X., (2004), "Treatment of refractory oily wastewater by electro-coagulation process", *Chemosphere* 56, 889-894.

Zappi, G., Arbesman, S. and Weinberg, N., (2000), "Novel electrochemical system for the destruction of organic contaminants". Annual conference and exposition on water quality and wastewater treatment, 73rd, Anaheim, CA, United State, Oct.14-18: 2966-2969.

INTERNET KAYNAKLARI

[1] www.h2o2.com

[2] www.iski.gov.tr/gis/iskabis_web/MASTERPLAN/3/cilt3/text/FR3Bol06.htm

[3] www.osbuk.org

[4] www.tuik.gov.tr/PreIstatistikTablo.do?istab_id=300

[5] www.wellesley.edu/chemistry/chem120/pour.html

EKLER

Ek 1 SKKY ilgili tablolar

TABLO 1: KITAİÇİ SU KAYNAKLARININ SINIFLARINA GÖRE KALİTE KRİTERLERİ

SU KALİTE PARAMETRELERİ	SU KALİTE SINIFLARI			
	I	II	III	IV
B) Organik parametreler				
1) Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) (mg/L)	25	50	70	> 70
2) Biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) (mg/L)	4	8	20	> 20
D) Bakteriyolojik parametreler				
1) Fekal koliform(EMS/100 mL)	10	200	2000	> 2000
2) Toplam koliform (EMS/100 mL)	100	20000	100000	> 100000

Tablo 21.4: Sektör: Evsel Nitelikli Atıksular(Sınıf 4: Kirlilik Yükü Ham BOİ Olarak 6000 Kg/Gün'den
Büyük, Nüfus > 100000)

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
BİYOKİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (BOİ ₅)	(mg/L)	40	35
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	120	90
ASKIDA KATI MADDE (AKM)	(mg/L)	40	25
pH	-	6-9	6-9

TABLO 22: DERİN DENİZ DEŞARJINA İZİN VERİLEBİLECEK ATIKSULARIN ÖZELLİKLERİ

PARAMETRE	SINIR	DÜŞÜNCELER
pH	6-9	-
Sıcaklık	35 °C	-
Askıda katı madde (mg/L)	350	-
Yağ ve gres (mg/L)	15	-
Yüzer maddeler	Bulunmayacaktır	-
5 günlük biyokimyasal oksijen ihtiyacı, BOİ ₅ (mg/L)	250	-
Kimyasal oksijen ihtiyacı, KOİ (mg/L)	400	-
Toplam azot (mg/L)	40	-
Toplam fosfor (mg/L)	10	-
Metilen mavisi ile reaksiyon veren yüzey aktif maddeleri(MBAS) (mg/L)	10	Biyolojik olarak parçalanması Türk Standartları Enstitüsü standartlarına uygun olmayan maddelerin boşaltımı prensip olarak yasaktır.
Diğer parametreler		Tehlikeli ve Zararlı Maddeler Tebliğinde bu parametreler için verilen sınır değerlere uymalıdır.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 18.05.1965

Doğum yeri Giresun

Lise 1978-1981 Giresun Lisesi

Lisans 1982-1987 Gazi Üniversitesi Müh.ve Mim.Fak.
Kimya Mühendisliği BölümüYüksek Lisans 1998-2000 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Müh. Anabilim DalıDoktora 2000-2006 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Müh. Anabilim Dalı**Çalıştığı kurum(lar)**

1990-91 Başkan Gıda San. Ltd. Şti.

1991-1997 T.C. M.E.B.

1997- Y.T.Ü. İnşaat Fakültesi Çevre Müh. Bölümü