

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİYODİZEL ATIKSULARININ
ELEKTROKOAGÜLASYON VE İLERİ OKSİDASYON
YÖNTEMLERİ İLE ARITILABİLİRLİĞİ**

DOKTORA TEZİ

Nazire Pınar TANATTI

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. İ. Ayhan ŞENGİL

Eylül 2015

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

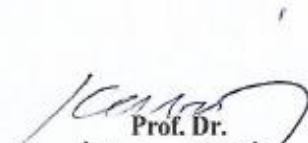
**BİYODİZEL ATIKSULARININ
ELEKTROKOAGÜLASYON VE İLERİ OKSİDASYON
YÖNTEMLERİ İLE ARITILABİLİRLİĞİ**


DOKTORA TEZİ

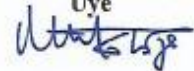
Nazire Pınar TANATTI

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 18/09/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


**Prof. Dr.
İ. Ayhan ŞENGİL
Jüri Başkanı**


**Prof. Dr.
Ahmet ALP
Üye**

**Prof. Dr.
Mehmet KOBYA
Üye**


**Doç. Dr.
Ertan DURMUŞOĞLU
Üye**

**Yrd. Doç. Dr.
Berna KIRIL MERT
Üye**


BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.



Nazire Pınar TANATTI

04.08.2015

TEŞEKKÜR

Bu araştırmayı büyük bir hassasiyetle yöneten, çalışmama yön veren, bilgi vetercrübesi ile ışık tutan, ilgi ve yardımlarını esirgemeyen kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. İ. Ayhan ŞENGİL'e sonsuz teőekkürlerimi sunarım. Doktora çalışmamda, tez izleme komitesinde bulunan hocalarım, Sayın Prof. Dr. Ahmet ALP ve Sayın Doç.Dr. Fatih KARADAĞLI'ya, tez çalışmamdaki eksik noktaların belirlenmesi ve düzeltilmesi sürecinde göstermiş oldukları destek ve ilgiden dolayı teőekkürlerimi sunarım. Ayrıca, tez çalışmamda bilgisini ve deneyimlerinin esirgemeyen, her zaman katkıda ve destekte bulunan Sayın Prof. Dr. Abdil ÖZDEMİR'e sonsuz teőekkürlerimi sunarım. Bu günlere gelmemde büyük pay sahibi olan aileme ve dostlarıma teőekkürlerimi sunarım.

Bu alışma 108Y039 proje numarası ile TÜBİTAK ÇAYDAG ve 2012-01-12-013 No'lu SAÜ DABAK tarafından desteklenmiştir. TÜBİTAK ÇAYDAG'a ve SAÜ BAPK'na desteklerinden dolayı teőekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
TABLolar LİSTESİ.....	xviii
ÖZET.....	xxi
SUMMARY	xxii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Amacı	3
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİLER	5
2.1. Biyodizel Üretim Yöntemleri.....	5
2.2. Biyodizel Üretilmesi ve Atıksu Atırımı	7
2.3. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu.....	10
2.4. Elektrokoagülasyon	11
2.4.1. Elektrokoagülasyon prosesindeki elektrotların reaksiyonları ..	14
2.4.1.1. Demir elektrot	15
2.4.1.2. Alüminyum elektrot	17
2.5. İleri Oksidasyon Prosesleri.....	17
2.5.1. Homojen ileri oksidasyon prosesleri	18
2.5.1.1. Fotokimyasal olmayan prosesler	18
2.5.1.1.1. Fenton prosesi.....	18

2.5.1.1.2. Ozonlama (O ₃).....	19
2.5.1.1.3. Hidrojen peroksit (H ₂ O ₂).....	20
2.5.1.1.4. O ₃ /H ₂ O ₂ prosesi	20
2.5.1.2. Fotokimyasal prosesler.....	21
2.5.1.2.1. Foto-Fenton prosesi	24
2.5.1.2.2. H ₂ O ₂ /UV prosesi.....	26
2.5.1.2.3. O ₃ /UVprosesi.....	26
2.5.1.2.4. O ₃ /H ₂ O ₂ /UV prosesi	27
2.5.2. Heterojen oksidasyon prosesi.....	26
BÖLÜM 3.	
GEREÇ VE YÖNTEM	30
3.1. Analiz Yöntemleri	30
3.1.1. KOİ analizi	30
3.1.2. Yağ-Gres analizi.....	30
3.1.3. TOK/TN analizi.....	30
3.1.4. Yağ asidi metil esteri analizi	30
3.1.5. pH ölçümü	31
3.1.6. Işık şiddeti ölçümü	32
3.1.7. Metanol analizi.....	32
3.2. Biyodizel ve Atıksu Üretilmesi	32
3.3. Ekstraksiyon Çalışmaları.....	34
3.4. Elektrokoagülasyon Çalışmaları	35
3.5. Foto-Fenton Çalışmaları.....	37
BÖLÜM 4.	
BULGULAR VE TARTIŞMA	38
4.1. Biyodizel Atıksuyunun Karakterizasyonu	38
4.2. Biyodizel Atıksuyunun Değişik Solventlerle Ekstraksiyonu	38
4.2.1. Hegzan ekstraksiyonu	39
4.2.1.1. Ekstraksiyon üzerine pH etkisi.....	39
4.2.1.2. pH'a bağlı olarak dağılım oranının incelenmesi	42

4.2.1.3. Ekstraksiyon üzerine sıcaklığın etkisi	45
4.2.1.4. Hegzan ekstraksiyonunun termodinamik açıdan incelenmesi	47
4.2.1.5. Ekstraksiyon süresinin etkisi	52
4.2.1.6. Ekstraksiyon kinetiğinin incelenmesi.....	54
4.2.1.7. Ekstraksiyon üzerine solvent oranının etkisi.....	55
4.2.1.8. Hegzan ekstraksiyonunun YAME üzerine etkisi	58
4.2.2. Metil Tersiyer Butil Eter (MTBE) ekstraksiyonu	61
4.2.2.1. Ekstraksiyon üzerine pH etkisi.....	61
4.2.2.2. pH'a bağlı olarak dağılım oranının incelenmesi	63
4.2.2.3. Ekstraksiyon üzerine sıcaklığın etkisi	63
4.2.2.4. MTBE ekstraksiyonunun termodinamik açıdan incelenmesi	64
4.2.2.5. Ekstraksiyon süresinin etkisi	68
4.2.2.6. Ekstraksiyon kinetiğinin incelenmesi.....	69
4.2.2.7. Ekstraksiyon üzerine solvent oranının etkisi.....	70
4.2.2.8. MTBE ekstraksiyonunun YAME üzerine etkisi	71
4.2.3. Hegzan ile MTBE' nin mukayesesi	73
4.2.3.1. pH etkisinin mukayesesi.....	73
4.2.3.2. Sıcaklık etkisinin mukayesesi	74
4.2.3.3. Termodinamik parametrelerin mukayesesi	75
4.2.3.4. Ekstraksiyon süresinin mukayesesi	77
4.2.3.5. Solvent oranının mukayesesi.....	78
4.3. Elektrokoagülasyon Çalışmaları	79
4.3.1. Elektrot materyali seçimi	79
4.3.2. Başlangıç pH'ının etkisi	80
4.3.3. İletkenliğin etkisi.....	83
4.3.4. Akım yoğunluğunun etkisi	99
4.3.5. Elektroliz süresinin etkisi	108
4.3.6. Elektrokoagülasyonun YAME üzerine etkisi.....	111
4.3.7. Sürekli akımlı reaktörde elektroliz süresinin etkisi.....	113
4.3.8. Sürekli akımlı reaktörde akım yoğunluğunun etkisi	124

4.3.9. Sürekli akımlı reaktörde bekleme süresinin etkisi	126
4.4. Foto-Fenton Çalışmaları.....	141
4.4.1. pH'nın etkisi.....	142
4.4.2. H ₂ O ₂ dozunun etkisi.....	145
4.4.3. Fe ⁺² dozunun etkisi.....	146
4.4.4. Oksidasyon süresinin etkisi.....	148
4.4.5. Oksidasyon kinetiğinin incelenmesi.....	151
BÖLÜM 5.	
SONUÇ VE ÖNERİLER	157
KAYNAKLAR	162
ÖZGEÇMİŞ	172

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Amper
AKM	: Askıda katı madde
Al	: Alüminyum
BOİ	: Biyokimyasal oksijen ihtiyacı
C_0	: İlk konsantrasyon
c	: t zamanında sulu fazda kalan KOİ konsantrasyonu
C_c	: Konsantrasyon katsayısı (mg/L)
cm^2	: Santimetre kare
$^{\circ}C$: Santigrad derece
D_c	: Fazlar arasındaki dağılım oranı
DAF	: Çözünmüş hava flotasyonu
dk	: Dakika
dm^3	: Desimetre küp
E	: Elektriksel enerji
EC	: Elektrokoagülasyon
ECBA	: Elektrokoagülasyondan sonra biyodizel atıksuyu
Fe	: Demir
GC/MS	: Gaz kromatografisi kütle spektrometresi
g	: Gram
ΔG°	: Ekstraksiyon standart serbest enerjisi
ΔH°	: Standart ekstraksiyon entalpisi
$[HA]_1$: Solvent fazındaki yağ asidi konsantrasyonu
$[HA]_2$: Sulu fazdaki yağ asidi konsantrasyonu
I	: Akım
i	: Akım yoğunluğu
İOP	: İleri oksidasyon prosesleri

J	: Joule
K	: Kelvin
k	: Oksidasyon hız sabiti (zaman^{-1})
k_2	: Oksidasyon hız sabiti (L /mg.dak)
K_a	: Yağ asidinin asitlik sabiti
K_c	: Konsantrasyon katsayısı
K_p	: Dağılım katsayısı
kg	: Kilogram
kJ	: Kilojoule
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
$KOİ_0$: Başlangıç kimyasal oksijen ihtiyacı
$[KOİ]_{aq}$: Sulu fazdaki kimyasal oksijen ihtiyacı
$[KOİ]_{org}$: Solvent fazına transfer olan kimyasal oksijen ihtiyacı
K_p	: Dağılım katsayısı
kWh	: Kilowattsaat
L	: Litre
mA	: Miliamper
MeOH	: Metanol
mg	: Miligram
ml	: Mililitre
MTBE	: Metil Tersiyer Butil Eter
Nm	: Nanometre
Q	: Debi
R	: Giderme verimi
R^2	: Regresyon
rpm	: Karıştırma hızı
s	: Saniye
S_0	: Giriş atıksu KOİ değeri (kg/m^3)
SNP	: Kromojenik ayıraç
ΔS°	: Standart ekstraksiyon entropisi
T	: Sıcaklık
t	: Zaman

t_0	: Bekleme süresi
t_{EC}	: EC proses zamanı
TN	: Toplam azot
TOK	: Toplam organik karbon
TOK_0	: Başlangıç toplam organik karbon
U	: Hücre voltajı
UV	: Ultraviyole
V	: Hacim
Wh	: Watt saat
Yağ-gres ₀	: Başlangıç yağ-gres
YAME	: Yağ asidi metil esterleri
μ_o	: Organik fazın kimyasal potansiyeli
μ	: Sulu fazın kimyasal potansiyeli

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Türkiye'nin kurulu biyodizel üretim kapasiteleri.....	2
Şekil 2.1.	Biyodizel üretiminde esterleşmenin kimyasal reaksiyonu	6
Şekil 2.2.	Sulu ve organik faz arasındaki standart kimyasal potansiyeller temelinde fazlar arası dağılımda itici gücün kavramsal betimlenmesi	11
Şekil 2.3.	Elektromagnetik spektrum.....	22
Şekil 2.4.	UV ışın yoğunluğunun su içerisindeki difüzyonu	24
Şekil 3.1.	Üretilen ester ve gliserin tabakasının çökelti olarak oluşumu.....	33
Şekil 3.2.	İlk yıkama sonrası ester tabakası ve beyaz renk almış su tabakasının görünümü.....	34
Şekil 3.3.	Ekstraksiyon sistemi	35
Şekil 3.4.	Elektrokoagülatör	36
Şekil 3.5.	Sürekli akımlı elektrokoagülasyon reaktörü.....	36
Şekil 3.6.	Kesikli tip fotoreaktör.....	37
Şekil 4.1.	Değişik pH'larda hegzan ile ekstrakte edilen biyodizel atıksuyu	39
Şekil 4.2.	Hegzan ekstraksiyonunda KOİ giderimi üzerine pH'nin etkisi	41
Şekil 4.3.	Hegzan ekstraksiyonunda yağ-gres giderimi üzerine pH'nin etkisi.....	41
Şekil 4.4.	Hegzan ekstraksiyonunda TOK giderimi üzerine pH'nin etkisi	42
Şekil 4.5.	Ekstraksiyonda fazlarda bulunan türler	42
Şekil 4.6.	Dağılım oranı ile pH arasındaki değişim.....	44
Şekil 4.7.	Hegzan ekstraksiyonunda biyodizel atıksuyunun dağılım oranı ile pH'ı arasındaki değişim.....	45
Şekil 4.8.	Hegzan ekstraksiyonunda KOİ giderimi üzerine sıcaklığın etkisi	46
Şekil 4.9.	Hegzan ekstraksiyonunda yağ-gres giderimi üzerine sıcaklığın etkisi	46
Şekil 4.10.	Hegzan ekstraksiyonunda TOK giderimi üzerine sıcaklığın etkisi	47

Şekil 4.11.	pH'in dağılım katsayısı üzerine etkisi	49
Şekil 4.12.	pH'in ekstraksiyon serbest enerjisi üzerine etkisi	50
Şekil 4.13.	Ekstraksiyon sıcaklığının K_p üzerine etkisi	50
Şekil 4.14.	Ekstraksiyon sıcaklığının, ekstraksiyon serbest enerjisi üzerine etkisi	50
Şekil 4.15.	$\ln K_p - 1/T$ doğrusal grafiği	51
Şekil 4.16.	Hegzan ekstraksiyonunda KOİ giderimi üzerine ekstraksiyon süresinin etkisi	53
Şekil 4.17.	Hegzan ekstraksiyonunda yağ-gres giderimi üzerine ekstraksiyon süresinin etkisi	53
Şekil 4.18.	Hegzan ekstraksiyonunda TOK giderimi üzerine ekstraksiyon süresinin etkisi	54
Şekil 4.19.	Hegzan ile atıksudan KOİ ekstraksiyonunun ikinci merteye kinetiği grafiği	55
Şekil 4.20.	Hegzan ekstraksiyonunda KOİ giderimi üzerine solvent/atıksu oranının etkisi	57
Şekil 4.21.	Hegzan ekstraksiyonunda Yağ-gres giderimi üzerine solvent/atıksu oranının etkisi	57
Şekil 4.22.	Hegzan ekstraksiyonunda TOK giderimi üzerine solvent/atıksu oranının etkisi	58
Şekil 4.23.	Biyodizel atıksuyunun GC/MS kromatogramı	59
Şekil 4.24.	Biyodizel atıksuyunun hegzan ekstraksiyonunda YAME kromatogramı	60
Şekil 4.25.	Hegzan ekstraksiyonunun YAME giderimi üzerine etkisi	60
Şekil 4.26.	MTBE ekstraksiyonunda KOİ, TOK ve yağ-gres giderimi üzerine pH'in etkisi	62
Şekil 4.27.	Farklı pH'larda MTBE ekstraksiyonundan sonra ayrılan fazlar	62
Şekil 4.28.	MTBE ekstraksiyonunda biyodizel atıksuyunun dağılım oranı ile pH'ı arasındaki değişimi	63
Şekil 4.29.	MTBE ekstraksiyonunda KOİ, TOK ve yağ-gres giderimi üzerine sıcaklığın etkisi	64
Şekil 4.30.	MTBE ekstraksiyonunda pH'in dağılım katsayısı üzerine etkisi	65

Şekil 4.31.	MTBE ekstraksiyonunda pH'ın ekstraksiyon serbest enerjisi üzerine etkisi	66
Şekil 4.32.	MTBE ekstraksiyonunda ekstraksiyon sıcaklığının dağılım katsayısı üzerine etkisi.....	66
Şekil 4.33.	MTBE ekstraksiyonunda ekstraksiyon sıcaklığının, ekstraksiyon serbest enerjisi üzerine etkisi.....	67
Şekil 4.34.	MTBE ekstraksiyonunda $\ln K_p-1/T$ doğrusal grafiği	68
Şekil 4.35.	MTBE ekstraksiyonunda KOİ, TOK ve yağ-gres giderimi üzerine ekstraksiyon süresinin etkisi.....	69
Şekil 4.36.	MTBE ile atıksudan KOİ ekstraksiyonunun ikinci mertebe kinetiği grafiği	70
Şekil 4.37.	MTBE ekstraksiyonunda KOİ, TOK ve yağ-gres giderimi üzerine solvent/atıksu oranının etkisi.....	71
Şekil 4.38.	Biyodizel atıksuyunun MTBE ekstraksiyonunda YAME kromatogramı	72
Şekil 4.39.	MTBE ekstraksiyonunun YAME giderimi üzerine etkisi	73
Şekil 4.40.	Hegzan ve MTBE ekstraksiyonu üzerine ekstraksiyon pH'ının mukayesesi	74
Şekil 4.41.	Hegzan ve MTBE ekstraksiyonunda ekstraksiyon sıcaklığının mukayesesi	75
Şekil 4.42.	Hegzan ve MTBE ekstraksiyonunda pH-serbest enerji değişimlerinin mukayesesi	76
Şekil 4.43.	Hegzan ve MTBE ekstraksiyonunda sıcaklık-serbest enerji değişimlerinin mukayesesi	76
Şekil 4.44.	Hegzan ve TMBE ekstraksiyonunda ekstraksiyon süresinin mukayesesi	78
Şekil 4.45.	Hegzan ve MTBE ekstraksiyonunda solvent oranının mukayesesi ...	78
Şekil 4.46.	KOİ giderimi üzerine başlangıç pH'ının etkisi	81
Şekil 4.47.	TOK giderimi üzerine başlangıç pH'ının etkisi	82
Şekil 4.48.	Yağ-gres giderme verimi üzerine başlangıç pH'ının etkisi.....	82
Şekil 4.49.	Akım yoğunluğu üzerine NaCl miktarının etkisi	84

Şekil 4.50.	10 g/L NaCl miktarında KOİ giderme verimi ve enerji tüketimi üzerine sürenin etkisi.....	87
Şekil 4.51.	10 g/L NaCl miktarında TOK giderme verimi ve enerji tüketimi üzerine sürenin etkisi.....	88
Şekil 4.52.	10 g/L NaCl miktarında Yağ-gres giderme verimi üzerine sürenin etkisi	88
Şekil 4.53.	7 g/L NaCl miktarında KOİ giderme verimi ve enerji tüketimi üzerine sürenin etkisi.....	89
Şekil 4.54.	7 g/L NaCl miktarında TOK giderme verimi ve enerji tüketimi üzerine sürenin etkisi.....	90
Şekil 4.55.	7 g/L NaCl miktarında Yağ-gres giderme verimi üzerine sürenin etkisi	90
Şekil 4.56.	5 g/L NaCl miktarında KOİ giderme verimi ve enerji tüketimi üzerine sürenin etkisi.....	91
Şekil 4.57.	5 g/L NaCl miktarında TOK giderme verimi ve enerji tüketimi üzerine sürenin etkisi.....	92
Şekil 4.58.	5 g/L NaCl miktarında Yağ-gres giderme verimi üzerine sürenin etkisi	92
Şekil 4.59.	3 g/L NaCl miktarında KOİ giderme verimi ve enerji tüketimi üzerine sürenin etkisi.....	93
Şekil 4.60.	3 g/L NaCl miktarında TOK giderme verimi ve enerji tüketimi üzerine sürenin etkisi.....	94
Şekil 4.61.	3 g/L NaCl miktarında Yağ-gres giderme verimi üzerine sürenin etkisi	95
Şekil 4.62.	1 g/L NaCl miktarında KOİ giderme verimi ve enerji tüketimi üzerine sürenin etkisi.....	95
Şekil 4.63.	1 g/L NaCl miktarında TOK giderme verimi ve enerji tüketimi üzerine sürenin etkisi.....	96
Şekil 4.64.	1 g/L NaCl miktarında Yağ-gres giderme verimi üzerine sürenin etkisi	96
Şekil 4.65.	0,0065 kWh/kg KOİ değeri için NaCl konsantrasyonuna bağlı olarak süre ve KOİ giderme verimleri.....	97

Şekil 4.66.	0,025 kWh/kg TOK değeri için NaCl konsantrasyonuna bağlı olarak süre ve TOK giderme verimleri.....	98
Şekil 4.67.	Optimum sürelerde NaCl konsantrasyonuna bağlı olarak KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi.....	98
Şekil 4.68.	Optimum sürelerde NaCl konsantrasyonuna bağlı olarak TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi.....	99
Şekil 4.69.	10 dk elektroliz süresinde KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi	102
Şekil 4.70.	10 dk elektroliz süresinde TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi	103
Şekil 4.71.	10 dk elektroliz süresinde Yağ-gres giderme verimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi	103
Şekil 4.72.	2 dk elektroliz süresinde KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi	104
Şekil 4.73.	2 dk elektroliz süresinde TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi	105
Şekil 4.74.	2 dk elektroliz süresinde yağ-gres giderme verimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi	105
Şekil 4.75.	1 dk elektroliz süresinde KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi	106
Şekil 4.76.	1 dk elektroliz süresinde TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi	107
Şekil 4.77.	1 dk elektroliz süresinde yağ-gres giderme verimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi	107
Şekil 4.78.	KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine elektroliz süresinin etkisi	110
Şekil 4.79.	TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine elektroliz süresinin etkisi	110
Şekil 4.80.	Yağ-gres giderme verimi üzerine elektroliz süresinin etkisi	111
Şekil 4.81.	Biyodizel atıksuyunun GC/MS kromatogramı.....	112
Şekil 4.82.	Biyodizel atıksuyunun elektrokoagülasyonunda YAME kromatogramı	113

Şekil 4.83.	Elektrokoagülasyonun YAME giderimi üzerine etkisi	113
Şekil 4.84.	0,1 mA/cm ² akım yoğunluğunda KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine elektroliz süresinin etkisi.....	117
Şekil 4.85.	0,1 mA/cm ² akım yoğunluğunda TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine elektroliz süresinin etkisi.....	118
Şekil 4.86.	0,2 mA/cm ² akım yoğunluğunda KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine elektroliz süresinin etkisi.....	119
Şekil 4.87.	0,2 mA/cm ² akım yoğunluğunda TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine elektroliz süresinin etkisi	120
Şekil 4.88.	0,3 mA/cm ² akım yoğunluğunda KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine elektroliz süresinin etkisi.....	121
Şekil 4.89.	0,3 mA/cm ² akım yoğunluğunda TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine elektroliz süresinin etkisi	122
Şekil 4.90.	1,9 mA/cm ² akım yoğunluğunda KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine elektroliz süresinin etkisi.....	123
Şekil 4.91.	1,9 mA/cm ² akım yoğunluğunda TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine elektroliz süresinin etkisi	124
Şekil 4.92.	KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi	125
Şekil 4.93.	TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi	126
Şekil 4.94.	KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine 10 ml/dk debinin etkisi	130
Şekil 4.95.	TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine 10 ml/dk debinin etkisi	131
Şekil 4.96.	KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine 20 ml/dk debinin etkisi	132
Şekil 4.97.	TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine 20 ml/dk debinin etkisi	133
Şekil 4.98.	KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine 30 ml/dk debinin etkisi	134

Şekil 4.99.	TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine 30 ml/dk debinin etkisi	135
Şekil 4.100.	KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine 60 ml/dk debinin etkisi	136
Şekil 4.101.	TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine 60 ml/dk debinin etkisi	137
Şekil 4.102.	KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine 150 ml/dk debinin etkisi	138
Şekil 4.103.	TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine 150 ml/dk debinin etkisi	139
Şekil 4.104.	Yüksek giderimin başladığı andaki numune alma sürelerinde KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine bekleme sürelerinin etkisi	140
Şekil 4.105.	Yüksek giderimin başladığı andaki numune alma sürelerinde TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine bekleme sürelerinin etkisi	141
Şekil 4.106.	KOİ giderme verimi üzerine pH'ın etkisi.....	143
Şekil 4.107.	TOK giderme verimi üzerine pH'ın etkisi.....	144
Şekil 4.108.	MeOH giderme verimi üzerine pH'ın etkisi.....	144
Şekil 4.109.	KOİ, TOK ve MeOH giderme verimi üzerinde H ₂ O ₂ dozunun etkisi	146
Şekil 4.110.	KOİ, TOK ve MeOH giderme verimi üzerinde Fe ⁺² dozunun etkisi	148
Şekil 4.111.	KOİ, TOK ve MeOH giderme verimi üzerinde oksidasyon süresinin etkisi	150
Şekil 4.112.	Foto-Fenton ile ECBA'dan KOİ, TOK ve MeOH oksidasyonunun birinci kademe için ikinci mertebe kinetiği grafiği	152
Şekil 4.113.	Foto-Fenton ile ECBA'dan KOİ, TOK ve MeOH oksidasyonunun ikinci kademe için ikinci mertebe kinetiği grafiği.....	152
Şekil 4.114.	Birinci kademedeki ikinci mertebe kinetik modeline göre KOİ giderme verimi.....	153
Şekil 4.115.	Birinci kademedeki ikinci mertebe kinetik modeline göre TOK giderme verimi.....	154

Şekil 4.116.	Birinci kademede ikinci mertebe kinetik modeline göre MeOH giderme verimi.....	154
Şekil 4.117.	İkinci kademede ikinci mertebe kinetik modeline göre KOİ giderme verimi	155
Şekil 4.118.	İkinci kademede ikinci mertebe kinetik modeline göre TOK giderme verimi.....	155
Şekil 4.119.	İkinci kademede ikinci mertebe kinetik modeline göre MeOH giderme verimi.....	156

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Ham biyodizeldeki safsızlıklar ve etkileri	7
Tablo 2.2.	Biyodizel atıksuyundaki bazı değerler	8
Tablo 2.3.	Önemli oksidanların oksidasyon potansiyelleri.....	18
Tablo 2.4.	Elektromagnetik spektrumda fotokimyasal sınırlar.....	22
Tablo 2.5.	Bağ enerjileri ve ilgili dalga boyları	24
Tablo 4.1.	Biyodizel atıksularının analiz sonuçları	38
Tablo 4.2.	Biyodizel atıksuyunun hegzan ile ekstraksiyonunda pH'ın etkisi.....	40
Tablo 4.3.	Biyodizel atıksuyunun hegzan ile ekstraksiyonunda pH'ın giderme verimleri üzerine etkisi	40
Tablo 4.4.	Biyodizel atıksuyunun hegzan ile ekstraksiyonunda sıcaklığın etkisi	45
Tablo 4.5.	Biyodizel atıksuyunun hegzan ile ekstraksiyonunda sıcaklığın giderme verimleri üzerine etkisi	46
Tablo 4.6.	Değişik pH değerlerinde dağılım katsayıları ve serbest enerji değişimleri	49
Tablo 4.7.	Değişik sıcaklık değerlerinde dağılım katsayıları ve serbest enerji değişimleri	49
Tablo 4.8.	Hegzan ile biyodizel atıksuyunun ekstraksiyonuna ait termodinamik sabitler	52
Tablo 4.9.	Değişik süreler için yapılan hegzan ekstraksiyonu sonunda atıksuda kalan parametre değerleri	52
Tablo 4.10.	Biyodizel atıksuyunun hegzan ile ekstraksiyonunda sürenin giderme verimleri üzerine etkisi	53
Tablo 4.11.	Değişik solvent/atıksu oranları için yapılan ekstraksiyon sonunda atıksuda kalan parametre değerleri.....	56
Tablo 4.12.	Biyodizel atıksuyunun hegzan ile ekstraksiyonunda solvent/atıksu oranının giderme verimleri üzerine etkisi	56

Tablo 4.13.	Biyodizel atıksuyu YAME analiz sonuçları	58
Tablo 4.14.	Biyodizel atıksuyunun hegzan ile ekstraksiyonunda YAME değerleri	59
Tablo 4.15.	Biyodizel atıksuyunun MTBE ile ekstraksiyonunda pH'ın etkisi	61
Tablo 4.16.	Biyodizel atıksuyunun MTBE ile ekstraksiyonunda pH'ın giderme verimleri üzerine etkisi	61
Tablo 4.17.	Biyodizel atıksuyunun MTBE ile ekstraksiyonunda sıcaklığın etkisi	63
Tablo 4.18.	Biyodizel atıksuyunun MTBE ile ekstraksiyonunda sıcaklığın giderme verimleri üzerine etkisi	64
Tablo 4.19.	Değişik pH değerlerinde dağılım katsayıları ve serbest enerji değişimleri	65
Tablo 4.20.	Değişik sıcaklık değerlerinde dağılım katsayıları ve serbest enerji değişimleri	65
Tablo 4.21.	MTBE ile biyodizel atıksuyunun ekstraksiyonuna ait termodinamik sabitler	67
Tablo 4.22.	Değişik süreler için yapılan ekstraksiyon sonunda atıksuda kalan parametre değerleri	68
Tablo 4.23.	Biyodizel atıksuyunun MTBE ile ekstraksiyonunda sürenin giderme verimleri üzerine etkisi	69
Tablo 4.24.	Değişik solvent/atıksu oranları için MTBE ile yapılan ekstraksiyon sonunda atıksuda kalan parametre değerleri	70
Tablo 4.25.	Biyodizel atıksuyunun MTBE ile ekstraksiyonunda solvent/atıksu oranının giderme verimleri üzerine etkisi	71
Tablo 4.26.	Biyodizel atıksuyunun MTBE ile ekstraksiyonunda YAME değerleri	72
Tablo 4.27.	Hegzan ve MTBE ekstraksiyon termodinamik parametreleri	77
Tablo 4.28.	Biyodizel atıksuyu parametreleri başlangıç değerleri	80
Tablo 4.29.	Biyodizel atıksuyu üzerine pH'ın etkisi	80
Tablo 4.30.	Biyodizel atıksuyu parametreleri başlangıç değerleri	83
Tablo 4.31.	Biyodizel atıksuyu üzerine NaCl miktarının etkisi	85
Tablo 4.32.	Biyodizel atıksuyunda NaCl miktarına bağlı olarak elektriksel enerji tüketimi	86

Tablo 4.33.	Biyodizel atıksuyu üzerine akım yoğunluğunun etkisi ve elektriksel enerji tüketimi.....	101
Tablo 4.34.	Biyodizel atıksuyu üzerine elektroliz süresinin etkisi ve elektriksel enerji tüketimi.....	109
Tablo 4.35.	Biyodizel atıksuyu YAME analiz sonuçları.....	112
Tablo 4.36.	Biyodizel atıksuyunun elektrokoagülasyonunda YAME değerleri..	112
Tablo 4.37.	Sürekli akımlı reaktör için biyodizel atıksuyu parametreleri başlangıç değerleri.....	114
Tablo 4.38.	Süreye bağlı olarak farklı akım yoğunluklarında TOK ve KOİ değerleri ile elektriksel enerji tüketimi.....	115
Tablo 4.39.	Süreye bağlı olarak farklı bekleme sürelerinde TOK ve KOİ değerleri ile elektriksel enerji tüketimi	128
Tablo 4.40.	ECBA’nda farklı İOP değerleri	142
Tablo 4.41.	ECBA değerleri başlangıç parametreleri.....	142
Tablo 4.42.	ECBA üzerine pH’ın etkisi.....	142
Tablo 4.43.	ECBA’nun foto-Fenton oksidasyonunda pH’ın giderme verimleri üzerine etkisi.....	142
Tablo 4.44.	ECBA üzerine H ₂ O ₂ dozunun etkisi.....	145
Tablo 4.45.	ECBA’nun foto-Fenton oksidasyonunda H ₂ O ₂ dozunun giderme verimleri üzerine etkisi	145
Tablo 4.46.	ECBA üzerine Fe ⁺² dozunun etkisi	147
Tablo.4.47.	ECBA’nun foto-Fenton oksidasyonunda Fe ⁺² dozunun giderme verimleri üzerine etkisi	147
Tablo 4.48.	Değişik süreler için yapılan foto-Fenton oksidasyonu sonunda atıksuda kalan parametre değerleri.....	149
Tablo 4.49.	ECBA’nun foto-Fenton oksidasyonunda sürenin giderme verimleri üzerine etkisi.....	149
Tablo 4.50.	Birinci kademe için birinci mertebe kinetik modelin katsayıları	151
Tablo 4.51.	İkinci kademe için birinci mertebe kinetik modelin katsayıları	151
Tablo 4.52.	Birinci kademe için ikinci mertebe kinetik modelin katsayıları.....	152
Tablo 4.53.	İkinci kademe için Pseudo mertebe kinetik modelin katsayıları	153

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Biyodizel atıksuyu, sıvı- sıvı ekstraksiyonu, elektrokoagülasyon, foto-Fenton

Biyodizel atıksuları çok miktarda yağ, metanol, sabun ve gliserin içermektedir. Bu atıksuların KOİ değeri 250 000 – 450 000 mg/L, TOK 54 000 – 110 000 mg/L, gliserin 800 – 1500 mg/L ve metanol 6 000 – 15 000 mg/L arasında değişmektedir. Atıksudaki yağ içeriği ise 15 000 mg/L kadar yüksek olabilmektedir. Bu nedenle biyodizel atıksuları, yağ – drenaj sistemlerin tıkanmasına, biyolojik arıtma sistemlerinde biyolojik aktivitenin azalmasına sebep olmaktadır. Bu çalışmanın ana amacı, laboratuvar ölçeğinde çalışmalar yaparak esterifikasyon yöntemiyle üretilen biyodizel atıksularının arıtılabilirliğinin incelenmesidir. Bu çalışma, iki ana bölümde yürütülmüştür; Bölüm 1: Biyodizel atıksuyuna solvent ekstraksiyonu ve elektrokoagülasyon ile ön arıtım yapılmıştır. Bölüm 2: Elektrokoagülasyonlu biyodizel atıksuyuna foto-Fenton ile son arıtım yapılmıştır. Bölüm 1’de solvent ekstraksiyonunda en uygun solventlerin hegzan ve metil tersiyer butil eter olduğu belirlenmiştir. Ekstraksiyon parametreleri araştırılmıştır ve her iki solventle de %95 civarında KOİ giderimi, %90 civarında TOK giderimi, %99 üzerinde yağ-gres giderimi sağlanmıştır. Elektrokoagülasyon ise demir ve alüminyum elektrotlar ile gerçekleştirilmiştir. Optimum elektrokoagülasyon şartlarında her iki elektrotla %95 civarında KOİ, %87 civarında TOK ve %99 üzerinde yağ-gres giderimi sağlanmıştır. Bölüm 2’de foto-Fenton ile arıtımda asidik şartlar altında UV reaktörde çalışılmıştır. Foto-Fenton ile arıtımda %98,7 KOİ, %97,1 TOK ve %99,4 MeOH giderme verimleri sağlanmıştır.

Sonuç olarak, biyodizel üretim tesislerinde açığa çıkan atık suların, solvent ekstraksiyonu veya elektrokoagülasyon prosesinden sonra, foto-Fenton prosesi ile yönetmelik sınır değerlerini sağlayabilecek şekilde arıtılabileceği belirlenmiştir.

TREATMENT OF BIODIESEL WASTEWATER WITH ELECTROCOAGULATION AND ADVANCED OXIDATION PROCESS

SUMMARY

Keywords: Biodiesel wastewater, liquid-liquid extraction, electrocoagulation, foto-Fenton's

The main components of the wastewater are the residual remaining oil, methanol, glycerol and soap. In general, wastewater from the biodiesel processing industry contains high concentrations of COD, TOC, glycerine, methanol and oil and/or grease such as 250 000 – 450 000 mg L⁻¹, 54 000 – 110 000 mg L⁻¹, 800 – 1500 mg L⁻¹, 6 000 – 15 000 mg L⁻¹ and 15 000 mg L⁻¹, respectively. In this respect, biodiesel wastewater should not be discharged into public drainage because the oil causes plugging of the drainage and decreases biological activity in sewage treatment. The initial aim of this study is, investigation of, treatability of the biodiesel wastewater, maintained by the esterification process with fulfillment laboratory scale studies. This study was processed in two different chapter. Chapter 1: Pre- treatment with the solvent extraction and electrocoagulation was in progress in biodiesel wastewater. Chapter 2: Final treatment with foto-Fenton was progress in biodiesel wastewater with electrocoagulation. In chapter 1, hexane and methyl tertiary butyl ether are determined as the most appropriate solvents for the solvent extraction. The extraction parameters were investigated and with the both solvents almost 95% COD, 90% TOC and 99% oil-grease removal was evaluated. Electrocoagulation is carried out for the iron and aluminum electrodes. The optimum electrocoagulation conditions with the both electrodes approximately 95% COD, 87% TOC and 99% oil-grease removal was evaluated. In chapter 2, the foto-Fenton treatment was studied under the acidic conditions by UV reactor. With the foto-Fenton treatment 98.7% COD, 97.1% TOC and 99.4% MeOH removal was evaluated.

Finally, wastewaters occurred in the biodiesel production facilities, after the solvent extraction or electrocoagulation, foto-Fenton process can be treated for providing the regulation boundary conditions.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Günümüz dünyasında ekonomik ve teknolojik gelişmelerin sürdürülebilir olması, güvenilir enerji kaynaklarına sahip olmakla mümkündür. Dünya üzerinde söz konusu enerjinin %90'ı bugün fosil enerji kaynaklarına bağlıdır. Ancak, fosil yakıtlar çok hızlı bir şekilde tükenmektedir (Isenberg, 1999). Fosil yakıtların tükenmesi, yakıt ihtiyacındaki artış ve çevre kirliliği alternatif yakıt arama çalışmalarını yoğunlaştırmıştır (Karme ve ark., 2015). Bu durum dünyada enerji krizlerine sebep olmuş ve biyodizel gibi yenilenebilir alternatif enerji kaynaklarının önem kazanmasına yol açmaktadır (Huang ve ark., 2010).

Alternatif yakıtlara ilgi 1973 petrol krizi ardından artış göstermiş, 90'lı yıllarda ise uygulama ve araştırmalar yoğunluk kazanarak günümüze kadar ulaşmıştır. Biyodizel yakın zamanda olağan üstü özelliklerinden dolayı petrolden elde edilen dizel yakıtın yerine geçebilecek en önemli alternatif yakıtlardan biridir (Marchetti, 2015). Biyodizel, bitkisel yağlardan elde edilen, fiziksel ve kimyasal özellikleriyle dizel yakıtına benzer özellikler gösteren, emisyon özelliklerini iyileştiren dizel motorları için önemli bir alternatif yakıttır (Gomes ve ark., 2015). Amerika'da soya ve kanola, Avrupa'da kanola bitkisi biyodizel yakıtı üretiminde temel hammadde olarak kullanılmaktadır. 2002 yılında Amerika Birleşik Devletleri'nde sadece atık hayvansal yağlardan $2,4 \times 10^4$ ton ile $3,2 \times 10^4$ ton arasında biyodizel üretimi gerçekleştirildiği tahmin edilmektedir. Türkiye'nin petrolde dışa bağımlılığı dikkate alınırsa, biyodizel üretiminin önemi daha iyi anlaşılır. Avrupa Komisyonu, biyoyakıtlara şu anda %2, 2020 yılına kadar ise %12'lik bir pazar payı öngörmektedir ve biyoyakıtların çok önemli bir kısmını ise biyodizel oluşturacaktır (Çildir ve Çanakçı, 2006). Türkiye biyodizel üretimi konusunda teşvik edilmiştir. Bu doğrultuda birçok tesis kurulmuştur. Fakat günümüzde bu tesislerin birçoğu ya biyodizel üretimini bırakmış ya da çok üretim yapmaktadır. Bu konuda Albiyobir Alternatif Enerji ve Biyodizel

Üreticileri Birliği Derneği' nin yaptığı açıklamaya göre; ‘‘Biyodizel en önemli alternatif yakıtlardan biridir. Türkiye' de biyodizel üretimi için 1,5 milyon ton kurulu kapasite bulunmaktadır. Şu anda Türkiye, kurulu biyodizel üretim kapasitesi itibarı ile Almanya'dan sonra dünya ikincisidir.



Şekil 1.1. Türkiye'nin kurulu biyodizel üretim kapasiteleri (albiyobir.org, 2015)

Türkiye, kurulu kapasitesini özellikle AB'nin kendi ihtiyaı için zorunluluğu kıldığı miktarları karŐılayabilecek ve biyodizel üretiminde önemli bir ihracat merkezi olabilecektir.

Bu tesisler ülkemizin dört bir yanına dađılmıŐtır. Biyodizel reticileri özellikle ülkemizde gıdada kullanılmayan, bu nedenle tarımda yaratacağı etkileri biyodizele bağlı etkileri görülebilecek Kanola ve Aspri seçmiŐ, ülkemizin dört bir yanında sözleŐmeli tarıma yönelmiŐlerdir.

Ancak gelinen noktada anlaşılmıştır ki ‘‘biyoyakıtlar kendisini ifade etmeyen bir kanun içinde yer aldıklarında eŐyanın tabiatına aykırılık zuhur edecek ve geliŐme sağlayamayacaklardır’’ denilmektedir (albiyobir.org, 2015). Bu sorunlar aŐıldıđında biyodizel üretimi gelecek vaat eden önemli bir yakıt olarak görülmektedir.

Biyodizel bitkisel ya da hayvansal kökenli yağların bir katalizör eşliğinde kısa zincirli bir alkol ile reaksiyonu sonucunda açığa çıkan yakıt amaçlı ürünün adıdır. Biyodizel kullanımında bazı avantajlar vardır. Fiziksel özellikleri bakımından petrol kökenli dizel yakıtıyla benzer özellikler göstermekte olup, hiçbir araç ve motor modifikasyonuna gerek duyulmadan günümüzün hafif ve ağır dizel motorlu araçlarında rahatlıkla kullanılabilir. Biyodizel, petrol esaslı dizel yakıtı ile her oranda tam olarak karıştırılabilir. Bu da dizelin kalitesini büyük oranda düzeltme imkanı sağlar. Yanma sonucu oluşan çevreye zararlı gazların emisyon değerini düşürür. Yakıldığı zaman CO, partikül ve hidrokarbon emisyonu düşüktür. Bu yakıt, bitki kökenli hammaddeden elde edildiği ve bitkiler CO₂'yi solunum yaparken kullandıklarından, yanma sonucu ortaya çıkan CO₂ kısmen amorti edilmekte ve böylece “sera etkisi” yapıcı nedenlerin önüne geçilebilmektedir. Bunun yanında çevre ile uyumlu bir yakıt olup, 21 gün içerisinde %99,6'ya varan oranlarda biyolojik olarak parçalanabilmektedir. Yakıtta kükürt yoktur. Motorda yağlama yapar. Bu yakıtın en önemli avantajlarından birisi de üretimde kullanılan temel hammaddenin doğal ve yenilenebilir olmasıdır. Bitkisel veya hayvansal yağların hepsi, biyolojik olarak ayrışabilir ve toksik değildir (Isenberg, 1999; Antolin ve ark., 2002; Hoffmann, 2002; Vicente ve ark., 2007; Fu ve ark., 2015; Veljkovic ve ark., 20015).

Ancak, transesterifikasyon biyodizel üretiminde yaygın olarak kullanılan procestir ve çıkan atıksular, yüksek oranda organik madde (KOİ 300000 – 400000 mg/L, TOK 54000 – 110000 mg/L, yağ-gres 17000 – 25000 mg/L, metanol 15000 – 6000 mg/L, gliserin 8000 – 1500 mg/L) içermektedir. Bu kirliliğe sahip atıksular, konvensiyonel yöntemlerle arıtılamamaktadır. Biyodizel atıksularının arıtılabilirliği ile ilgili literatürde az sayıda çalışma bulunmaktadır.

1.1. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Çalışmanın amacı, alkali kataliz transesterifikasyon yöntemi ile üretilen biyodizel atıksuyunun ön arıtımı olarak sıvı- sıvı ekstraksiyonu ve elektrokoagülasyon yöntemi

ile arıtılıp son arıtım olarak ileri oksidasyon yöntemlerinden foto- Fenton oksidasyon prosesi ile arıtımıdır. Ülkemizde biyodizel üretim trendinin artmaya devam etmesi nedeniyle, bu yöntemle üretim yapan tesislerin atıksularının arıtılması gerekmektedir. Biyodizel atıksularının arıtımda biyolojik arıtma yapabilmek için ön arıtım ve ikincil bir ileri arıtma yapılması gerekmektedir. Bunun sebebi ön arıtmadan sonra biyodizel atıksularında yüksek miktarlarda gliserin ve metanolün kalmasıdır. Bu çalışmada, biyodizel atıksularının ön arıtımla kirlilik yüklerinin azaltılması ve son arıtım ile arıtılmasını incelemiştir. Çalışmanın amacına ulaşması halinde, ülkemizin önemli bir çevre problemi çözülmüş olacaktır.

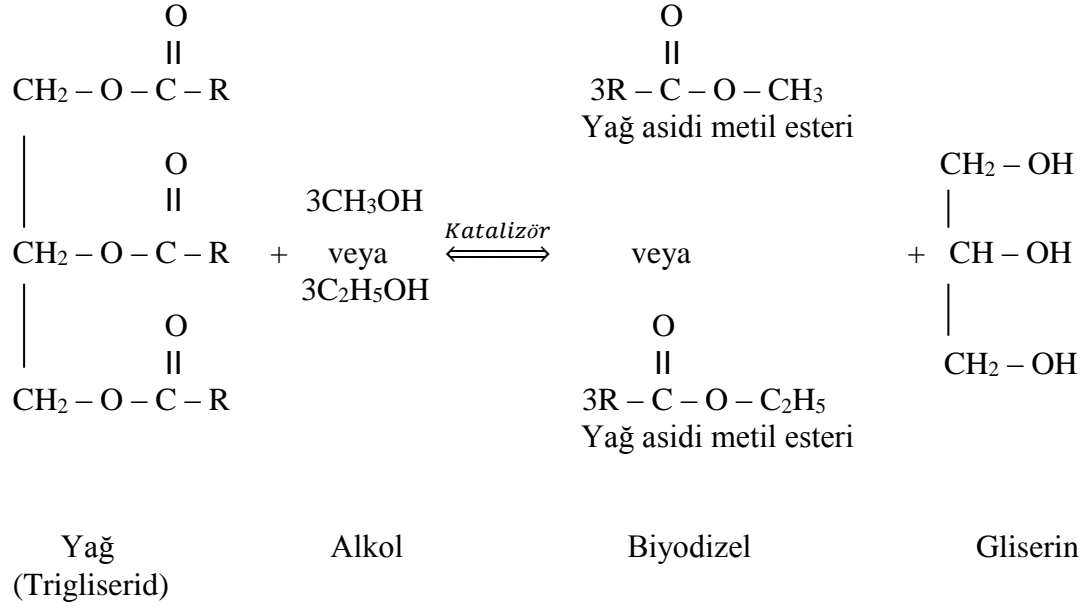
BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. Biyodizel Üretim Yöntemleri

Biyodizel üretimi bitkisel ve hayvansal veya evsel atık yağlardan uzun zincirli yağ asitlerin mono-alkil- transesterifikasyonu ile üretilir (Leung ve ark., 2010). Kanola, soya ve ayçiçeği yağı gibi bitkisel yağlar biyodizel üretiminde en fazla kullanılanlarıdır. Bu yağlardan biyodizel üretildiğinde yağ asidi bileşimi ağırlıklı olarak palmitik asit, stearik asit, oleik ve linoleik asit olmaktadır (Vega-Lizama ve ark., 2015). Diğer yağ asitleri ise lurik asit, miristik asit, palmitoleik asit, linolenik asit, araşit asit, gadoleik asit, behenik asit ve lignoserik asittir (Dizge ve ark., 2009; Avhad ve Marchetti, 2015).

Bu yöntemde, trigliseridler alkol ile reaksiyona sokulur. Yağ ve alkolün transesterifikasyonunda bazik katalizörler, asidik katalizörler, iyon değiştirici reçineler, enzimler ve süperkritik sıvılar gibi farklı tipte katalizörler kullanılmaktadır (Freedman, 1984; Arzamendi ve ark., 2007; He ve ark., 2007; Vivek ve Giridhar, 2007; Imahara ve ark., 2008; Rashid ve Anwar, 2008). Ancak, endüstriyel üretimde en çok bazik katalizörler kullanılmaktadır. Bazik katalizörler ile reaksiyon hem daha ılımlı şartlarda hem de daha süratli yürür (Royon ve ark., 2007). Bazik katalizör ile transesterifikasyonda, yağ asitlerinin bazik bir katalizör varlığında alkol (metanol, etanol vb.) ile esterleşme reaksiyonudur. Metanol, diğer alkollere göre daha ucuz olduğu için, en çok kullanılan alkoldür. Esterleşme reaksiyonunda 1 mol trigliseride 3 mol metanol gerekir. Reaksiyonun sonunda 3 mol yağ asidi metil esteri ve 1 mol gliserin meydana gelir (Asakuma ve ark., 2009). Aslında bu reaksiyon, ara ürün olarak digliseridler ve mono gliseridlerin oluştuğu üç adet ardışık tersinir reaksiyondan oluşmaktadır. Reaksiyonda açığa çıkan gliserin çöktürülerek veya santrifüjlenerek ayrılır. Elde edilen gliserin; eczacılık, kozmetik, hayvan yemi,

polimer, yüzey aktif madde, yağlayıcı madde ve gıda endüstrisinde kullanılmak üzere, ticari kullanım için saflaştırılır. (Vicente ve ark., 2007).



Şekil 2.1. Biyodizel üretiminde esterleşmenin kimyasal reaksiyonu (Koç, 2011)

Üretilen biyodizel tam olarak saflaştırılmadığı takdirde, motorun ömrünü azaltır. Bu yüzden saflaştırma kademesi biyodizel üretiminde en önemli kademesidir. Biyodizelde EN 14214 standardına göre metil ester bulunmamalıdır. Ham biyodizel bazı serbest gliserin, sabun, metal iyonları, metanol, serbest yağ asitleri, katalizör, su ve gliseridler gibi safsızlıklar içerir. Saflaştırılmamış biyodizelde bulunan safsızlıkların motor, motor perfonmansı ve emisyonu olan etkileri Tablo 2.1’de gösterilmiştir (Berrios ve Skelton, 2008).

Tablo 2.1. Ham biyodizeldaki safsızlıklar ve etkileri (Osarumwense ve ark., 2014)

Safsızlık	Etkisi
Serbest yağ asitleri	Termal kararsızlık ve Korozyon Aldehitler, ketonlar, epoksitler ve alkollerle oksidasyonu
Su	Korozyon ve Hidroliz (yağ asidi teşekkülü) Bakteriyel büyüme (filtre blokajı)
Metanol	Yoğunluk ve viskozitenin düşmesi Alevlenme noktasının düşmesi Al ve Zn parçaların korozyonu
Gliseridler	Diollerde oksidasyonu ve kararsızlık Yüksek viskozite Enjektörlerde birikme Kristallenme
Metaller, sabun ve katalizör	Enjektörlerde birikme Filtre blokajı (sülfatlı küller) Motorda güç kaybı
Gliserin	Çökme problemleri Emisyonda aldehit ve acrolein (CH ₂ =CH-CHO) oluşumu

2.2. Biyodizel Üretilmesi ve Atıksu Arıtımı

Deneyleerde kullanılacak olan atıksu özelliklerinin değişimini en aza indirmek için ve biyodizel endüstrisinin biyodizel üretimine ara vermesi nedeniyle deneyleerde kullanılacak olan biyodizel atıksuyu laboratuvarıda üretilmiştir. Deneyleerde kullanılacak olan biyodizel atıksularının elde edilebilmesi için önce biyodizel üretimi yapılmıştır.

Biyodizeli rafinasyonu için genel ıslak ve kuru temizleme yöntemleri kabul gören iki yöntemlerdir (Manique ve ark., 2011). Endüstriyel üretimde genellikle ıslak temizleme yöntemi kullanılmaktadır. Ancak, ıslak yöntemde biyodizel üretim prosesine ilave su katılması birçok dezavantajları da beraberinde getirir. Biyodizelin ıslak yöntem ile safsızlaştırılmasında 100 L biyodizel üretimi başına 20 L atıksu açığa çıkmaktadır (Suehara ve ark, 2007). Gliserol ve metanol suda yüksek çözünürlükte olduğundan ıslak yöntemle biyodizelden uzaklaştırılırlar (Kouzu ve Hidaka, 2013; Ferrero ve ark., 2014). Bu sebeple biyodizel atıksuları çok miktarda yağ, yağ asidi, metanol (MeOH), sabun ve gliserol içermektedir.

Biyodizel saflaştırmada kullanılmış olan bir atıksuyun bileşimi Tablo 2.2'de verilmiştir. Buna rağmen, son zamanlarda su ile yıkama işleminin yerini iyon

değiştirici reçine ile veya magnezyum silikat tozu ile temizleme yöntemi almaktadır. Her iki yöntem de endüstriyel tesislerde kullanılmaktadır (Cooke ve ark., 2003).

Tablo 2.2. Biyodizel atıksuyundaki bazı değerler (Chavalparit ve Ongwande,2009; Sawan ve ark., 2009)

Parametre	Değer
pH	8,5 – 10,5
Yağ-Gres (g/L)	7 – 44,33
KOİ (g/L)	60 – 545
Gliserol (g/L)	1,36
MeOH (g/L)	10,667
Askıda katı (g/L)	0,34 –28,79

Günümüzde, biyodizel atıksularının arıtılması için çeşitli biyolojik, kimyasal ve fizikokimyasal yöntemler için geliştirilmiştir. Ayrıca bu atıksuların doğrudan alıcı ortamlara verilmesi son derece ciddi çevre problemleri ortaya çıkarmasına sebep olacaktır. Bütün bu gerçekler biyodizel üretiminde açığa çıkan atıksuların arıtımının kompleksliğini göz önüne sermektedir.

Rhodotorula mucilaginosa HCU-1 kullanılarak yapılan biyolojik arıtmada C/N oranının 15,4 ve hegzanla ekstrakte edilmiş atıksuda askıda katı maddenin 1,7 g/L olması gerektiği ortaya konmuştur. Bu şartlarda 48 saat biyolojik aktivite sonunda yağ miktarının 0'a kadar düşürülebildiği gösterilmiştir (Suehara ve ark., 2005). Yüksek KOİ değerlerine sahip ve düşük oranda azot içeren biyodizel atıksuyunun, doğrudan biyolojik arıtmaya verilmesi uygun değildir. Biyolojik arıtma etkili bir arıtma olmasına rağmen yavaş ayrışan fazla miktarda çamur üretmektedir (Pitakpoolsil ve Hunsom, 2014) .

Biyodizel atıksuyunun hegzan ile ekstraksiyonu sonucu atıksuyun KOİ değeri 444 g/L'den 155 g/L'ye yağ-gres değeri ise 60 mg/L'ye kadar düşmektedir. Ancak hegzan ekstraksiyonu gliserin giderimi üzerinde fazla etkili değildir. Ham atıksuda bulunan 10,4 g/L gliserin hegzan ekstraksiyonundan sonra 9,3 g/L değerinde kalmaktadır (Erkantar 2007). Yağ ekstraksiyonundan sonra atıksuda kalan gliserin

klasik aktif çamur biokütlesi ile olarak kolayca ayrıştırılabilir. Fakat atıksuda kalan MeOH miktarı aktif çamur biokütlesi ile ayrıştırmak mümkün olmamaktadır.

Biyodizel atıksuyunun kimyasal ve elektrokimyasal arıtımında KOİ ve yağ gres giderme verimleri yüksektir. Fakat biyodizel atıksuyunun başlangıç değerleri göz önünde bulundurulduğunda ön arıtım olarak kullanılabilir. Demir klorür ile yapılan kimyasal koagülasyon ile KOİ ve yağ-gres giderimi %97 verimle giderilmiştir. KOİ başlangıç değeri 150000mg/L olarak belirtilmiştir. %97 verim ile KOİ değeri 4500 mg/L'ye düşmektedir (Sawain ve ark., 2009). Alüminyum sülfat ile koagülasyon yapıldığında %97,5 oranında KOİ giderme verimi elde edilmiştir. Elektrokoagülasyon yöntemi ile %99,6 oranında KOİ giderme verimi elde edilmiştir. Fakat giderme verimleri yüzdeleri yüksek olmasına rağmen kimyasal koagülasyon ile 6480 mg/L ve elektrokoagülasyon ile 1600 mg/L değerine ulaşılmaktadır (Ngamlerdpokin ve ark., 2011). Elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon yöntemi ile yağ gres giderme verimleri etkili bir yöntemdir. Polialüminyum klorür ile yapılan koagülasyon yönteminde yağ-gres giderme verimi %86 ve demir elektrot ile yapılan elektrokoagülasyon ile yapılan arıtmada %100 giderme verimi elde edilmiştir (Ahmadi ve ark., 2013). Biyodizel atıksuyu arıtımında asidifikasyon, koagülasyon ve en son olarak DAF ile arıtma yapılmıştır. Hidroklorik asit ve sülfürik asit ile asidifikasyon ile %80 yağ-gres ve %50 KOİ giderimi elde edilmiştir. Asidifikasyonsuz demir klorür ve polialüminyum klorür ile yapılan koagülasyonda %90 yağ-gres ve %30 KOİ giderimi elde edilmiştir. Asidifikasyon ve kimyasal koagülasyondan sonra biyodizel atıksuyuna DAF uygulandığında KOİ gideriminde %40-%50 verim elde edilmiştir (Rattanapan ve ark., 2011). Biyodizel atıksuyuna ön arıtım olarak asidifikasyon ve ardından son arıtım olarak Ti/RuO₂ ile elektrooksidasyon işlemi uygulandığında KOİ değeri 1,2 mg/L'ye düşmektedir (Jaruwat ve ark., 2010).

Biyodizel atıksuyu arıtımında kitosan tanecikleri adsorbent olarak kullanılmış ve adsorpsiyonun BOİ, KOİ ve yağ gres üzerine etkileri araştırılmıştır. Optimum adsorpsiyon koşullarında BOİ giderimi %76, KOİ giderimi %87,9 ve yağ-gres giderimi %66,2 olarak bulunmuştur (Pitakpoolsil ve Hunsom, 2013).

Biyodizel atıksuyuna foto-Fenton uygulandığında ise giderme verimleri oldukça düşük kalmıştır. KOİ giderme verimi %7, TOK giderme verimi %27,2 ve MeOH giderme verimi %23,8 olarak bulunmuş ve çalışma biyodizel atıksuyu 100 kat seyreltilerek de yapılmıştır. Biyodizel atıksuyu 100 kat seyreltildiğinde ise KOİ giderme verimi %80,3, TOK giderme verimi %85,7 ve MeOH giderme verimi %99,5 olarak bulunmuştur (Hincapié-Mejía ve ark., 2011).

Bu amaçla yüksek kirlilik değerine sahip olan bu atıksuyun kirliliğinin azaltılması ve deşarj standartlarını sağlamasına yönelik çalışılmıştır. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve elektrokoagülasyon yöntemleri ile ön arıtım yapılarak yüksek oranda yağ gres, KOİ, TOK ve YAME giderimleri elde edilmesi amaçlanmaktadır. Daha sonra foto-Fenton yöntemi ile son arıtım çalışmaları yapılarak ön arıtım ile giderilemeyen KOİ, TOK ve MeOH giderimi amaçlanmıştır.

2.3. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu

Solvent ekstraksiyonu iki fazlı bir sistemde çözülmüş bulunan bazı kimyasal türlerin çözünürlük farkını kullanan bir ayırma yöntemidir. Kimyasal bir maddenin bir organik fazda veya sulu fazdaki çözünürlüğü, çözünme serbest enerjisine bağlıdır. Bu yüzden solvent ekstraksiyonunun itici gücü, kimyasal maddenin, organik faz ve sulu faz arasındaki kimyasal potansiyel farkıdır. Organik ve sulu fazlardaki kimyasal potansiyeller aşağıdaki gibi ifade edilebilir (Watarai ve Suzuki,1978; Watarai ve Freiser,1983; Özacar ve Şengil, 2004):

$$\mu_o = \mu_o^0 + RT \ln[A]_o \quad (2.1)$$

$$\mu = \mu^0 + RT \ln[A] \quad (2.2)$$

Burada,

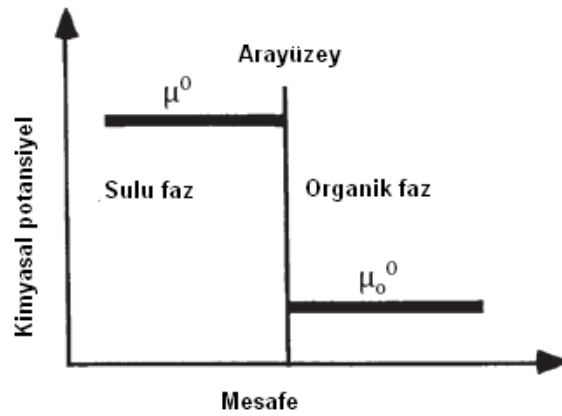
μ_o = Organik fazın kimyasal potansiyeli

μ = Sulu fazın kimyasal potansiyeli

Fazlar arası dağılım dengeye geldiği zaman $\mu_o = \mu$ olur ve aşağıdaki bağıntı elde edilir.

$$[A]_o / [A] = \exp\left\{\left(\mu^o - \mu_o^o\right)\right\} / RT = K_D \quad (2.3)$$

Burada K_D dağılım katsayısıdır. μ_o ve μ arasındaki bağlantı Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Sulu ve organik faz arasındaki standart kimyasal potansiyeller temelinde fazlar arası dağılımı itici gücün kavramsal betimlenmesi.

2.4. Elektrokoagülasyon

Elektrokoagülasyon uygun bir çözünür anot ile katottan oluşan bir elektroliz sistemidir. Bu sistemde anodun çözülmesiyle meydana gelen 3 değerli katyonlar çözeltide koagülan olarak rol oynarlar. Bu proseste elektroliz sırasında oluşan metal hidroksit flokları ile reaksiyona girerek atıksudan uzaklaştırılırlar.

Elektrokoagülasyon prosesi 3 adımı kapsar.

1. Elektrokimyasal çözünen elektrotun elektrolitik oksidasyonu ile koagülanların teşekkülü
2. Kirleticilerin, askıda katıların destabilizasyonu ve emülsiyonların kırılması
3. Destabilize olan fazların yumaklaşması

Taneciklerin destabilizasyon mekanizması ve emülsiyonların kırılması, aşağıda kısaca özetlenmiştir.

1. Yüklü partiküllerin çevresindeki difüz tabakasının sıkışması,
Bu olay; çözültiden akım geçişi sonucunda elektrokimyasal çözünen anodun çözülmesiyle meydana gelen iyonların girişimiyle gerçekleşir.

2. Atıksuda mevcut iyonik türlerin yük nötralizasyonu,
Bu durum, anodun çözülmesi sonucunda üretilen zıt yüklü iyonlarla sağlanır. Bu karşı iyonlar, tanecikler arasında elektrostatik itmeyi azaltır, böylece Van der Waals çekim güçleri etkin olur. Proseste net yükün sıfır olması söz konusudur.

3. Flok teşekkülü ve çamur tabakasının oluşması,
Oluşan çamur tabakası, bağlanmış olan kolloidal tanecikleri yakalayıp bağlayarak, onları da uzaklaştırır (Ömürlü, 2005).

Elektrokimyasal proses mekanizması oldukça komplekstir. Genelde mekanizmanın elektrokoagülasyon, elektroflotasyon ve elektrooksidasyonun karışımı olduğuna inanılır. Elektrokoagülasyon yönteminin üç kademeyle gerçekleştiği kabul edilir (Kabdaşlı ve ark., 2009).

1. Anot elektrodunun elektrolitik oksidasyonu ile koagülanların oluşumu
2. Kirleticilerin destabilizasyonu
3. Destabilize olmuş çözültinin bir araya gelerek flok oluşması ve flotasyonu (Hernández ve ark., 2009).

Yeterli güç sağlanmasıyla, küçük organik moleküller anotta koagülanlar tarafından yakalanır. Bazı organik moleküller ve askıda katı maddeleri elektrolitik oksidasyon ile meydana gelen koagülan tutar ki bu sedimentasyon veya H₂ flotasyonudur (Merzouk ve ark., 2009).

Elektrokoagülasyon kesikli ya da sürekli sisteminde işlem sonucu az miktarda çamur oluşur bu da flotasyon ile yüzdürülür (Cenkin ve Belevstev, 1985).

Elektrokoagülasyonun mekanizması, büyük ölçüde sulu ortamın kimyasına ve bilhassa iletkenliğine bağlıdır. İlaveten, pH, tanecik boyutu ve kimyasal bileşenlerin konsantrasyonları gibi diğer karakteristikler de elektrokoagülasyon prosesinde etkili olmaktadır.

Alüminyum ve demir elektrotların seçilme nedeni, bunların çok yaygın kullanılmasından dolayıdır. Proseste kullanılan elektrotlar hücre içerisine seri ve paralel şekillere bağlanabilir.

Seri bağlanan hücrelerde, direnç büyük olur. Bu yüzden, belirli bir akımın geçmesi için daha büyük bir potansiyel gerekir. Ancak, aynı akım bütün elektrotlardan geçer. Paralel bağlamada ise, elektrik akımı bütün elektrotlar arasında bölünür.

Bazı araştırmacılar, paralel bağlı “bipolar” elektrotlar kullanmışlardır. Bu düzenlemede, elektrokimyasal çözünen elektrotlar, iki paralel elektrodun arasında yerleştirilir ve birbirlerine bağlanmazlar. Sadece iki monopolar elektrot, güç kaynağına bağlanır. Bu çeşit bir düzenleme, kullanımında pratiklik sağlar. Elektrik akımı, iki elektrottan geçtiği zaman, iletken plakalar elektrikle yüklenir. Plakaların yüzeyindeki yük, yanındaki plakanın tersi olur (Asselin ve ark., 2008).

Mesela, güç kaynağının + ucuna bağlı monopolar elektroda komşu olan kurban anodun, monopolar elektroda bakan yüzeyi – yüklenirken, diğer yüzeyi de + yüklü olur. Bu şekilde düzenlenmesi halinde kurban elektrotlara, “bipolar” elektrotlar denilmektedir. Bipolar elektrot sistemlerinde elektroliz esnasında, pozitif yüzeylerde anodik reaksiyonlar olurken, negatif yüzeylerde katodik reaksiyonlar cereyan eder.

Sistemde sürekli iyon üretilebilmesi için elektrokimyasal çözünen elektrot olarak genellikle demir veya alüminyum gibi tüketilebilen metal plakalar kullanılır. Meydana gelen iyonlar, askıdaki katıların yüklerini nötralize eder ve bu suretle

koagülasyon meydana gelir. Açığa çıkan iyonlar, ya kimyasal reaksiyon ve çöktürmeyle ya da kolloidal maddenin bir araya getirilmesi ve elektrolitik flotasyonla sudaki kirlilik yapan maddeleri uzaklaştırırlar.

Ayrıca kolloidal tanecikleri, yağları ve diğer kirlilik yapan maddeleri ihtiva eden su, uygulanan elektrik alan içinde hareket ederken, su ve kirlilik yapan maddelerin, fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirebilen iyonizasyon, elektroliz, hidroliz ve serbest radikal teşekkülü gibi olaylar meydana gelir. Sonuç olarak bu durumda, suda kirlilik yapan maddeler, ya ayrışır ya da az çözünür duruma gelirler (Mollah ve ark., 2001).

Arıtma verimini optimize etmek için; pH, oksidasyon redüksiyon potansiyeli ve iletkenlik gibi parametreler, kirlilik yapan maddeye bağlı olarak ayarlanabilir. Elektrokoagülasyon prosesinde suya kısa bir zaman için elektrik alan uygulanır ve muamele edilmiş karışım, ayırma sistemine aktarılır. Burada su ve kirlilik yapan karışım flotasyona maruz bırakılır. Karışım, temiz su ile flote olmuş bir tabakalaşma meydana getirir (Koren ve Syversen, 1995).

2.4.1. Elektrokoagülasyon prosesindeki elektrotların reaksiyonları

Elektrokoagülasyonun karakteristiği kolay ekipman ve işlem, kısa bekleme süresi, çamur miktarının azalması ve eklenecek kimyasallar için önemsiz aletlerdir. Potansiyel yüzeysel bir güç kaynağından uygulandığında, anot materyali oksidasyona uğrarken elemental metallerin indirgenerek birikmesi veya redüksiyonu gerçekleşecektir (Mollah ve ark., 2004).

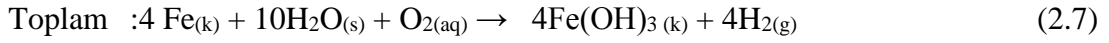
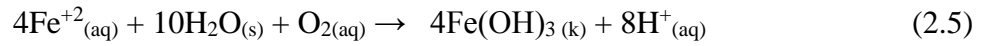
Eğer demir ve alüminyum elektrotlar kullanılıyorsa hidroksit veya polihidroksite karşılık olan üretim kendiliğinden olan reaksiyonlarda doğrudan $Fe^{+3}_{(aq)}$ veya $Al^{+3}_{(aq)}$ oluşur. Fe(II) iyonları yaygın iyon olarak çözülmüş demirde üretilir. Buna karşılık OH^- iyonları katotta üretilir. Karışım çözeltisinde, hidroksit türleri adsorpsiyon ve çökeltme tarafından matrislerin (kuru ve katyonların) giderimine sebep olarak üretilir.

2.4.1.1. Demir elektrot

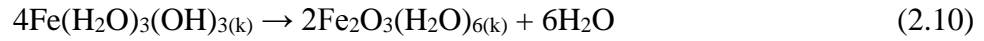
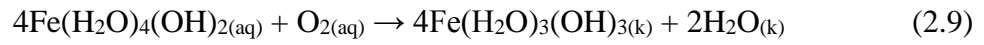
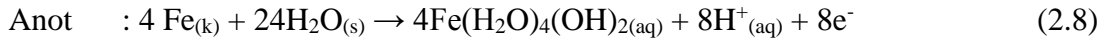
Bu çalışmada demir anotlarda, metal hidroksitlerin üretimi için iki mekanizma önerilmektedir (Chen ve ark., 2002; Chen, 2004).

Mekanizma 1

pH < 4

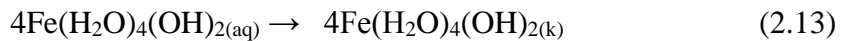


4 < pH < 7



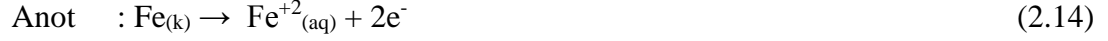
6 < pH < 9

Demir (III) hidroksitin ve demir (II) hidroksitin çökeltmesinde koyu yeşil flok meydana geldiği görülmektedir.

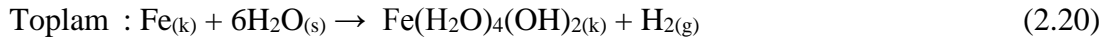
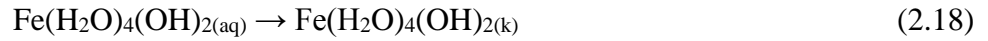
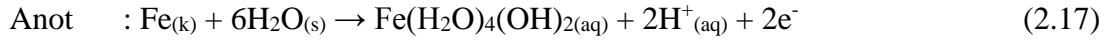


Mekanizma 2

pH < 4

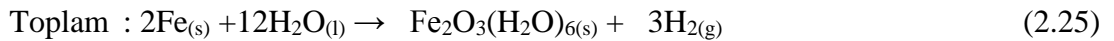
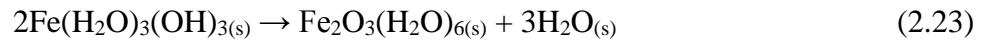
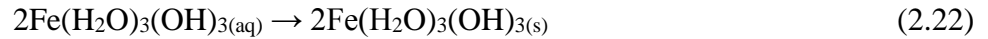
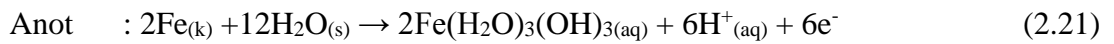


4 < pH < 7



Mekanizma 3

4 < pH < 9

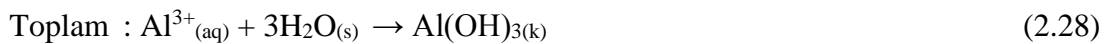
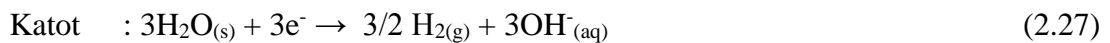


Düşük pH da ve oksijenli suda Fe^{+2} kolayca Fe^{+3} 'e dönüşmektedir. Koagülasyon, elektrostatik etkileşimin izlenmesiyle veya kompleksleşme ile atıksudan atık madde giderilebilirken, jel şeklindeki süspansiyon gibi sulu fazda kalıntılar $\text{Fe}(\text{OH})_{n(k)}$

şeklinde olmaktadır. Ferrik iyonlarının elektro iletkenliklerine göre $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{+2}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^{+1}$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{+4}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4^{+2}$ ve $\text{Fe}(\text{OH})^{-4}$ gibi hidroksit iyonları ve polimerik türler ile ferrik hidroksolar kompleks oluşturmaktadır (Chen, 2004). Kompleksler (hidroliz ürünleri gibi) pH 3,5–7 arasında polimerize olma eğilimindedirler (Chen ve ark., 2004; Mollah ve ark., 2004).

2.4.1.2. Alüminyum elektrot

Al^{+3} ve OH^{-} 'nin her biri $\text{Al}(\text{OH})_3$ şeklinde reaksiyon üretir (Chen, 2004; Mollah ve ark., 2004).



Alüminyum anodun elektrolitik çözünmesi ile düşük pH'da Al^{+3} ve $\text{Al}(\text{OH})^{+2}$ gibi katodik monometrik türler üretilmektedir. Uygun pH değerlerinde, başlangıçta $\text{Al}(\text{OH})_3$ iken bitişte polimerize $\text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$ dönüşmektedir.



2.5. İleri Oksidasyon Prosesleri

İleri oksidasyon proseslerinin (İOP) temeli yüksek oksidasyon potansiyeline sahip hidroksil radikallerinin üretilmesine dayanır. Hidroksil radikali ($\cdot\text{OH}$), ozon ve hidrojen peroksitten daha hızlı reaksiyona girerek, büyük ölçüde arıtma maliyetlerini ve sistem boyutunu azaltmaktadır. Ayrıca $\cdot\text{OH}$ radikali güçlü, seçici olmayan bir kimyasal oksidanttır (Azaboua ve ark., 2010). Bu radikaller UV radyasyonunun ozon ve H_2O_2 ile olan kombinasyonu ve foto kataliz reaksiyonları ile kompakt bir formda oluşmaktadır (Venkatadri ve Peters, 1993).

Pek çok ileri oksidasyon prosesinde yüksek reaktif radikal olarak üretilen hidroksil ($\cdot\text{OH}$) radikali Tablo 2.3'den de görülebileceği gibi yüksek termodinamik oksidasyon potansiyeline sahiptir (Legrini ve ark., 1993; Litter, 2005). O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, VUV, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Fenton, foto-Fenton, sonokimyasal oksidasyon ($\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2$, US/O_3 vb), fotokataliz prosesi gibi kombine ileri oksidasyon proseslerinin yüksek oksidasyon kapasitesine sahip radikal üretimi yapan prosesler olduğu belirtilmektedir (Legrini ve ark., 1993; Zhou ve Smith, 2002; Gogate ve Pandit, 2004; Yonar, 2005; Cortez ve ark., 2011; Kang ve ark., 2011; Karcı ve ark., 2014; Silva ve ark., 2015).

Tablo 2.3. Önemli oksidanların oksidasyon potansiyelleri (Zupanc ve ark., 2013)

Oksidan	Oksidasyon Potansiyeli (eV)
Flor	3,03
$\cdot\text{OH}$	2,80
$\text{O}_2^{\cdot-}$	2,42
O_3	2,0
HO_2^{\cdot}	1,90
H_2O_2	1,78
$\cdot\text{OOH}$	1,70
MnO_4^-	1,68
ClO_2	1,57
HClO	1,49
Cl_2	1,36

İleri oksidasyon prosesleri homojen ve heterojen olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır.

2.5.1. Homojen ileri oksidasyon prosesleri

2.5.1.1. Fotokimyasal olmayan prosesler

2.5.1.1.1. Fenton prosesi

Fenton prosesi asidik şartlar altında Fe^{+2} iyonunun hidrojen peroksitten (H_2O_2) katalitik dekompozisyonla hidroksil radikallerinin ($\cdot\text{OH}$) oluştuğu görülmüştür (Harber and Weiss, 1934; Andreozzi ve ark., 1999).

Fe^{+2} iyonlarının ve organik kirleticilerin bulunduğu ortama asidik şartlarda ($2 < pH < 5$) H_2O_2 ilave edilirse aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşir (Walling, 1975).



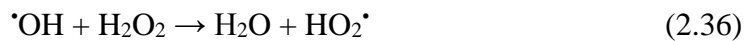
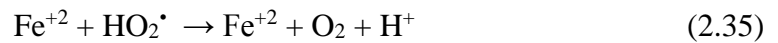
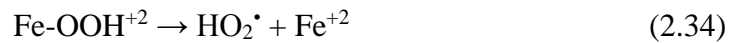
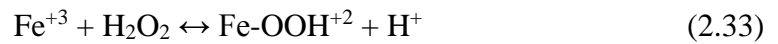
Demir iyonu, H_2O_2 'in ayrışmasını başlatır, kataliz eder ve hidroksil radikalleri oluşur. Radikallerin oluşumu sulu çözeltilerde bir kompleks reaksiyon zinciri şeklindedir (Temiz, 2015).



Oluşan $\cdot OH$ radikali organik maddelerle (RH) reaksiyona girerek CO_2 ve su gibi son ürünlere kadar parçalar:



Oluşan ferrik iyonları da hidrojen peroksiti kataliz ederek su ve oksijene ayrıştırır. (De la Cruz ve ark., 2012). Demir iyonları ve radikaller de reaksiyonlarda oluşur. Işıksız ve sudan başka ligandların bulunmadığı ortamda H_2O_2 'nin ayrışması sonucu $HO_2\cdot$ (hidroperoksil) ve $\cdot OH$ radikalleri oluşur. Fe^{+3} iyonunun H_2O_2 ile reaksiyonu Fenton benzeri proses olarak adlandırılmaktadır .

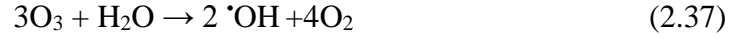


2.5.1.1.2. Ozonlama (O_3)

Ozon çok kuvvetli bir oksidandır ($E^\circ = + 2,07 V$). Suda çözüldüğü zaman organik maddelerle ozon moleküler ozon olarak direk oksidasyon ($pH \leq 2$) ya da hidroksil

radikali oluşturup dolaylı oksidasyon ($\text{pH} \geq 7$) olarak reaksiyona girer (Arslan ve ark., 2014).

Ozonun, $\cdot\text{OH}$ iyonlarıyla olan tam reaksiyonu aşağıdaki gibi ifade edilir:



Ozonlama prosesinin mekanizmasının yüksek pH değerlerinde değiştiğini görülmüştür ve kompleks bir zincir reaksiyon sonucu hidroksil radikali oluşmaktadır (Staehlin ve Hoigne, 1982). Bikarbonat, karbonat ve humik maddelerin organik içeriklerinin parçalanması, ozon ve hidroksit iyonunun kapalı zincir reaksiyonu ile $\cdot\text{OH}$ ve radikal-radikal çifti reaksiyon prosesleriyle parçalanır. Ayrıca, reaksiyon ortamındaki makro ve/veya mikro kirleticilerin de $\cdot\text{OH}$ radikallerince reaksiyona girmesi mümkün olmaktadır.

2.5.1.1.3. Hidrojen peroksit (H_2O_2)

H_2O_2 organik maddeler ile direk veya dolaylı olarak reaksiyona girer. Doğrudan ya oksitleyici olarak redoks reaksiyonlarında rol alır:



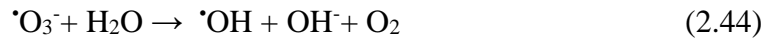
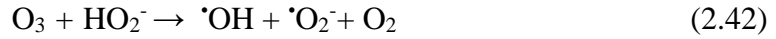
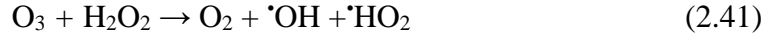
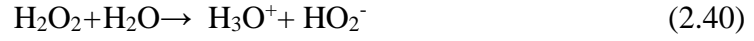
ya da indirgeyici olarak görev yapar:



2.5.1.1.4. $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ prosesi

Hidrojen peroksit su içerisinde ozon molekülleri ile çok yavaş reaksiyona girerken, hidrojen peroksitin sudaki reaksiyonu sonucu oluşan HO_2^- moleküler ozon ile çok hızlı bir şekilde reaksiyona girmektedir. Ozon kullanılarak gerçekleştirilen oksidasyon prosesine H_2O_2 eklenmesi, hidroksil radikalinin oluşumunu artırmakta ve böylece organik bileşiklerin giderimi daha kolay olmaktadır. Reaksiyonda temel

olarak kullanılan H_2O_2 aynı zamanda yüksek dozlarda reaksiyonu bozucu etki de göstermektedir. $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ prosesinde hidroksil radikali aşağıdaki eşitliklere göre oluşur.



Daha yüksek pH değerlerinde daha fazla H_2O_2 , HO_2^- iyonlarına ayrışır. Bunun nedenle ozon parçalanma oranı, pH değerlerinin artmasıyla artacaktır. $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ prosesi UV ışını varlığında da gerçekleştirilebilir. Bu durumda hidroksil radikalinin oluşumu $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ prosesine göre daha fazla olmaktadır (Akyol, 2010).

2.5.1.2. Fotokimyasal prosesler

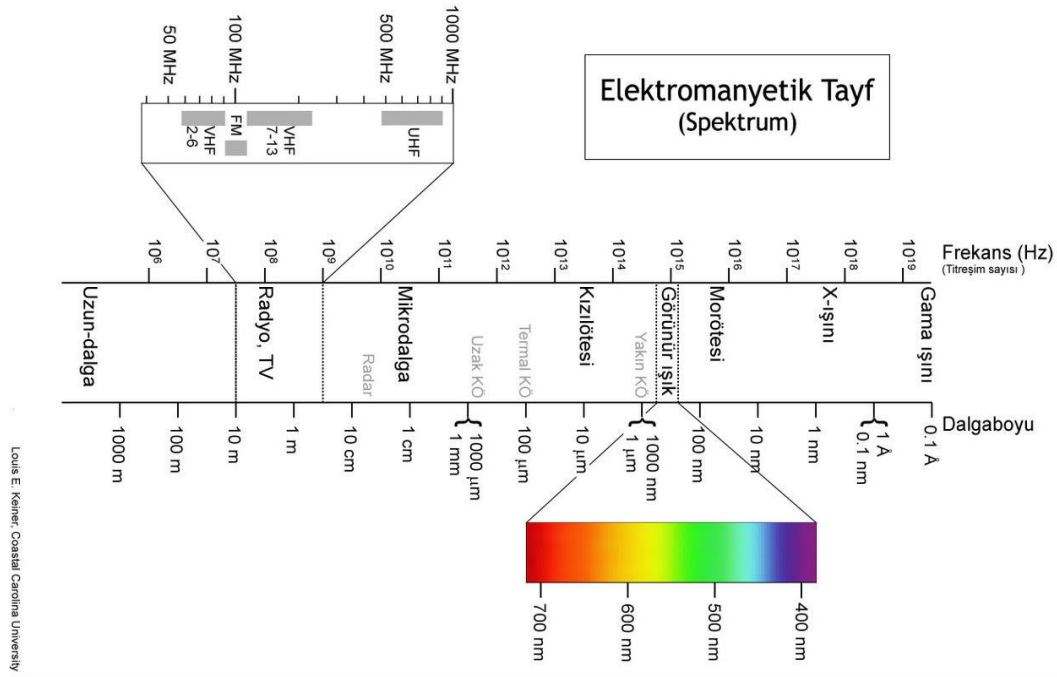
Fotokimyasal proseslerin gerçekleşmesi için gerekli olan temel iki parametre ışık ve bu ışıkla radikal oluşturacak veya radikale dönüşecek maddedir. Işık ile madde değişik şekillerde etkileşimde bulunmaktadır. Bunlar; foton, atom veya molekülden elektronu koparmak için yeterli enerjiye sahip değilse elektrona çarpıp yansımaktadır. Eğer yeterli enerjiye sahipse belli bir enerjiyi aşarsa enerjisini tamamen elektrona aktararak fotoelektrik etkiye neden olmaktadır. Elektronu koparmak için gerekli enerjiden ışığın enerjisi fazla ise ışık bu fazla enerjiyi elektrona kinetik enerjisi olarak aktarmaktadır.

Fotokimyasal reaksiyonların kinetiği ışınlama şiddetine, dalga boyuna, ışımanın optik yoluna, ışınlanan bileşiğin doğasına ve içinde bulunduğu çözeltiliye bağlıdır. Tablo 2.4'den de görüleceği üzere tüm fotonların dalga boyu sınırları spesifik olarak adlandırılan bantlara bölünmüştür (Bolton 2001; Tarr 2003).

Tablo 2.4. Elektromagnetik spektrumda fotokimyasal sınırlar

Sınır Adı	Dalga Boyu Sınırı (nm)	Dalga Sayısı Aralığı (cm ⁻¹)	Enerji Aralığı (kJ Einstein ⁻¹)
Yakın İnfrared	700-1000	10000-14286	120-171
Görünür	400-7000	14286-25000	171-299
Ultraviyole	UV-A	315-400	299-380
	UV-B	280-315	380-427
	UV-C	200-280	427-598
Vakum-UV	100-200	50000-100000	598-1196

Elektromanyetik radyasyon yedi kategori olmak üzere incelenir. Uzaydaki pek çok elektromagnetik dalgaların spektrumunun bir bölümü olan ışık, elektromagnetik spektrumda yüksek frekanstan düşük frekansa doğru Gama ışınları, X-ışınları, morötesi (UV ışınları), görünür (visible) ışık, kızılötesi (infrared) ışık, mikrodalga ve radyo dalgalarını kapsamaktadır. Bütün elektromanyetik dalgalar birbirlerine benzemekte olup var oluş şekli, en önemlisi maddelerle olan ilişkilerinin farklılığı ve etkileşimleri bakımından büyük farklılıklar sergilerler. Elektromanyetik spektrumu Şekil 2.3’de görülmektedir.



Şekil 2.3. Elektromagnetik spektrum (wikipedia, 2015)

Güneş spektrumunun özel bir bölümü ultraviyole radyasyonudur. UV ışınları, ışın yelpazesinde, X ışınları ve görünür ışık arasındadır. UV ışığı genel olarak UV-A (320-400 nm dalga boyu), UV-B (280-320 nm dalga boyu) ve UV-C (200-280 nm dalga boyu) olarak gruplandırılmaktadır.

UVA (315 - 380nm) ışığı: “siyah ışık” veya “uzun dalga boylu ışık” olarak da isimlendirilmektedir. Atmosfer UV-A'nın çok az bir kısmı absorbe edilmektedir. UV-A'nın yalnızca % 4'ü yeryüzüne ulaşır. UV-A ışığı adi camdan geçebilmekte ve deri daha derinlere işleyerek hem kanser hem de deride erken yaşlanmaya neden olmaktadır (Akyol., 2010). Fotokatalitik reaksiyonların en çok uygulandığı UV bölgesidir.

UVB (315-280 nm) ışığı: “orta dalga boylu” ışık olarak da isimlendirilmektedir. Biyolojik olarak zararlı olan UV-B radyasyonu statosferik ozonun konsantrasyonuna bağlı olarak yer yüzeyine ulaşır. UV-B'nin % 0,4'ü yeryüzüne ulaşır. UV-B ışınların atmosfer tarafından tamamen absorbe edilemediği için güneş yanıklarına ve hatta cilt kanserine, DNA'da değişikliklere neden olabilmektedir. Oksidatif reaksiyonlarla dokuları yıkabilmektedir. (Greenway ve Pratt, 2001; Akyol, 2010).

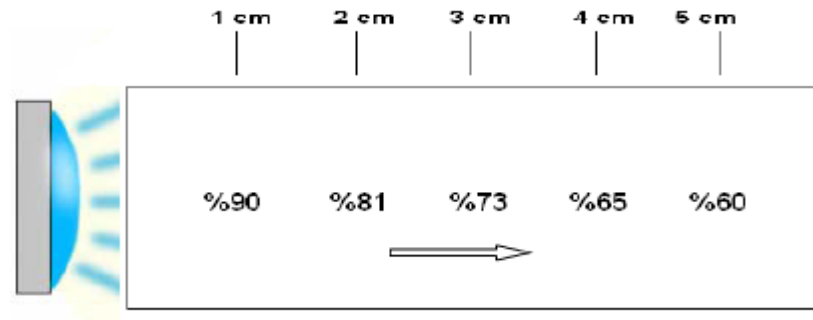
UVC (<280 nm) ışığı: “kısa dalga boylu” veya “germisidal ışık” olarak da isimlendirilmektedir. Biyolojik olarak en tehlikeli UV ışık çeşididir. UV-C atmosfer tarafından tamamen absorbe olduğundan doğal çevrede görülmemektedir. UV-C ışığı dezenfeksiyon uygulamalarında çok sık kullanılmaktadır (Akyol, 2010).

Morötesi (UV) ışınım oldukça enerjik olduğu için kimyasal bağları bozup çeşitli molekülleri iyonize edebilir veya katalizör etkisi gösterebilir. Fotokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi için; fotonların bağları kırarak veya yeni bağlar oluşturacak miktarda enerjiye sahip olması ve bu enerjinin reaksiyonları gerçekleştirmesi için absorblanması gerekir (Küşümler-Seylam, 2012). Tablo 2.5'de bağ enerjileri ile ilgili enerjileri ve dalga boyları verilmektedir.

Tablo 2.5. Bağ enerjileri ve ilgili dalga boyları

Bağ	Bağ enerjisi (kJ mol ⁻¹)	Dalga Boyu (nm)
O-H	460	260
C-H	410	290
N-H	390	310
C-O	370	320
C=C	830	140
C=N	850	140
C=O	740	160
C=N	600	200

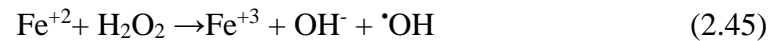
Fotokatalitik reaksiyonlar daha çok UV ışık enerjisi kullanılmaktadır. Fotokimyasal yöntemlerde UV radyasyonu genellikle civa ark lambalarıyla sağlanmaktadır. UV lambalarının sağlayabileceği UV dozu genellikle UV ışın yoğunluğu ve temas süresine bağlıdır. UV ışın yoğunluğu etkinlik açısından yeterince yüksek seviyede olmalı ve mümkün olduğunca ortam içerisinde homojen dağılmalıdır. UV lambasından yayılan ışının yoğunluğu sıvı ortam içerisinde UV kaynağından uzaklaştıkça azalmaktadır (Şekil 2.4). Bir başka parametre olan temas süresi ise ne kadar uzun olursa UV ışınının etkisi o kadar fazla olmaktadır (Ertugay, 2012).



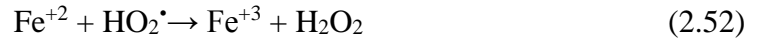
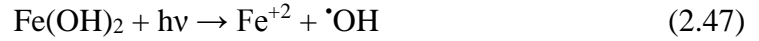
Şekil 2.4. UV ışın yoğunluğunun su içerisindeki difüzyonu

2.5.1.2.1. Foto-Fenton prosesi

Fenton reaksiyonu Fe⁺²'nin katalitik etkisi ile H₂O₂'nin bozunmasına temeline dayanır.



Oksidasyonun ilk adımı Fe^{+2} 'nin Fe^{+3} 'e dönüşmesi ve $\cdot OH$ radikallerinin üretimidir. Karanlıkta Fe^{+2} 'nin Fe^{+3} 'e tam dönüşmesinden sonra reaksiyon yavaşlar. Oksidanların kaybolmasından sonra daha fazla Fe^{+2} tükenmez. UV ışığının varlığında gerçekleşen Fenton prosesi, foto-Fenton prosesi olarak adlandırılmaktadır. UV varlığında, Fe^{+3} komplekslerinin fotolizi (Foto-Fenton benzeri) kullanılır ve oksidasyon artar (Olvera-Vargas ve ark., 2015). Fotoliz esnasında Fe^{+2} iyonları yeniden oluşturulabilir ve geri reaksiyon oluşur H_2O_2 'nin varlığından dolayı Fenton ve benzeri reaksiyon zinciri meydana gelir (Ekizoğlu, 2008). Bu proses asidik şartlarda (pH=3) reaksiyonları aşağıdaki eşitliklerdeki gibidir (Güyer, 2003).



H_2O_2 'in doğrudan fotolizi ile de $\cdot OH$ radikalleri üretilir. Fakat H_2O_2 'in güneş ışığını zayıfça absorbe etmesi nedeniyle $\cdot OH$ radikallerinin üretimi bu yöntemle oldukça yavaştır.



H_2O_2 'in Fe^{2+} iyonunun kompleksleri ile birlikte kullanımı, geniş çeşitlilikteki organik maddeleri okside etmekte etkili olmaktadır. Fe^{+2} komplekslerinin H_2O_2 ile reaksiyonu sonucu $\cdot OH$ radikalleri üretmek pH 3-8 aralığında verimli olmaktadır (Uçar, 2014).

2.5.1.2.2. H₂O₂/UV prosesi

280 nm'den daha düşük dalga boyuna sahip UV ışığı H₂O₂ ile etkileştiğinde, ısıtıl bozunma tepkimesi vererek hidroksil radikallerini aşağıdaki eşitliğe göre oluşturur (Zhang ve Li, 2014).

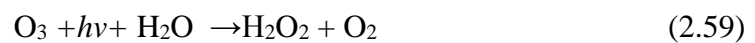


Bu tepkime pH'a bağlıdır. Alkali koşullarda H₂O₂'in ısıtıl bozunması artmaktadır. Bunun nedeni peroksit anyonunun (HO₂⁻) 254 nm'de molar absorpsiyon katsayısının (240 M⁻¹ cm⁻¹) daha büyük olmasıdır. Buna karşın, 254 nm'de H₂O₂'in molar absorpsiyon katsayısı 18,6 M⁻¹ cm⁻¹ ve molar absorpsiyon katsayısı düşük olduğundan özellikle su içerisindeki askıda katı maddeler ve organik bileşikler ile UV'yi absorblama rekabetine dayanıklı değildir (Akyol 2010). H₂O₂'nin suda kolay çözünür olması, organik kirlilikleri zararsız yan ürün oluşturarak mineralize etmesi, ısıtıl kararlılığı ve kolay işletilebilir olması H₂O₂/UV prosesin avantajlarından bazılarıdır (Sindelar ve ark., 2014).

2.5.1.2.3. O₃/UV prosesi

Ozonun sudaki fotolizi hidrojen peroksitin oluşumuna neden olur, ya da ozon UV radyasyonu ile reaksiyona girerek $\cdot\text{OH}$ radikali oluşumunu sağlar. Ozon/UV prosesi esnasında H₂O₂ ortaya çıktığı gözlemlenmiştir (Peyton ve Glaze, 1988). Bu reaksiyonlardan sonra gerçekleşen reaksiyonların UV/H₂O₂ prosesine benzer şekilde olduğu belirtilmektedir. Bu proses esnasında oluşan reaksiyonlar aşağıda verilmiştir; (Altıkat 2012)

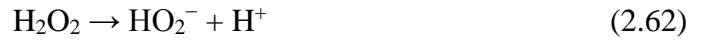
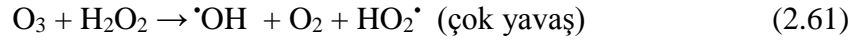
Bu proses esnasında oluşan reaksiyonlar hidroksil radikallerinin oluşum tepkimeleri aşağıdaki gibidir (Yalılı-Kılıç ve Kestioğlu, 2008).



Eşitliklere göre oluşan H_2O_2 , iki adet $\cdot OH$ radikali oluşturmak için daha sonra fotoliz olmaktadır. Bu duruma alternatif olarak H_2O_2 , ilk önce su içerisinde ayrışabilir ve hidroksil radikalleri oluşturmak için ozon ile birlikte zincirleme bir reaksiyon serisine katılabilir.

2.5.1.2.4. $O_3/H_2O_2/UV$ prosesi

$O_3/H_2O_2/UV$ prosesinde meydana gelen hidroksil radikalleri ile organik kirleticiler güçlü bir şekilde fotookside ve mineralize olurlar (Contreras ve ark., 2001). UV ışınlanması altındaki elektron transferiyle H_2O_2 , ozonun parçalanmasını başlatır ve bu reaksiyon sonucunda $\cdot OH$ radikalleri üretilir. Bu proseste reaksiyonlar aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir.



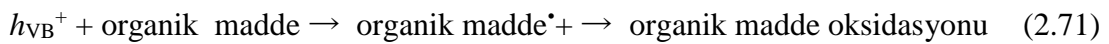
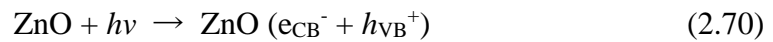
Organik kirliliklerin ozonla meydana gelen reaksiyonları, hidrojen peroksitin ilave edilmesiyle oluşan $\cdot OH$ radikallerinin etkisiyle birlikte oksidatif parçalanma oranlarını arttırmaktadır. Bu proses $\cdot OH$ radikallerinin fotokimyasal olarak oluşumunu hızlandırmaktadır.

2.5.2. Heterojen oksidasyon prosesleri

Sulu çözeltilerde kimyasal bileşiklerin fotokatalitik parçalanması bir yarı iletken kullanılması ile olur. Organik bileşikler iyi bir katalizör kullanılarak CO_2 'ye kadar

parçalanabilirler. Bu yarı iletkenlere, TiO₂, ZnO ve Fe(III) oksit örnek olarak verilebilir (Muruganandham ve Swaminathan, 2006, Lutterbeck ve ark., 2015). Bunlar arasında TiO₂, kararlı, uygun bir enerji aralığına (3,2 eV) ve yüksek fotoaktiviteye sahiptir. Ancak son yıllarda yapılan bazı çalışmalarda ZnO'nin de TiO₂ kadar etkili bir yarı iletken olduğu tespit edilmiştir. TiO₂ ile aynı enerji aralığı değerine sahip olan ZnO'nin (3,2 eV) parçalanma mekanizmasının da TiO₂ ile benzerlik gösterdiği belirlenmiştir. Fotokatalitik reaksiyonlarda önce yarı iletkenin yüzeyi ışık ile hareketlendirilir ve ardından katalizör yüzeyinde bir elektron-boşluk çifti oluşur.

Katalizördeki boşluğun ($h\nu_{VB}^+$) yüksek oksitleyici potansiyeli organik maddenin direk oksidasyonunu sağlar. Ayrıca kuvvetli $\cdot\text{OH}$ radikalleri de hem suyun bozunması ile hem de boşlukların OH^- ile reaksiyonuyla oluşur. Oluşan $\cdot\text{OH}$ radikalleri son derece güçlü, seçici olmayan ve organik maddeyi tam ya da kısmi mineralizasyona götüren radikallerdir.



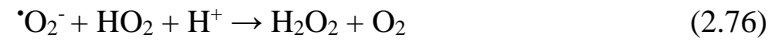
katalizör yüzeyinde iletkenlik bandında elektron (e_{CB}^-) moleküler oksijeni süperoksit anyona dönüştürür.



Bu radikal, organik tutucuların varlığında organik peroksitleri oluşturabilir.



ya da H₂O₂'yi oluşturur.



İletkenlik bandındaki elektronlar ayrıca $\cdot\text{OH}$ radikallerinin üretiminden sorumludur (Eren, 2009).

BÖLÜM 3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Analiz Yöntemleri

3.1.1. KOİ analizi

Kimyasal oksijen ihtiyacı analizleri Standart Methods 5220-D-COD-2005-P:5-20'e göre yapılmıştır.

3.1.2. Yağ-Gres analizi

Yağ-gres analizleri FOSS marka yarı otomatik yağ-gres cihazıyla Standart Methods SM5520-D-OG-2005-P:5-42'e göre yapılmıştır.

3.1.3. TOK/TN analizi

TOK/TN analizleri HACH LANGE marka cihazla Standart Methods SM5310-B-TOC-2005-P:5-23'e göre yapılmıştır.

3.1.4. Yağ asidi metil esterleri analizi

Yağ asidi metil esterleri SHIMADZU marka QP 2010 GC/MS cihazıyla EN-14103'e göre yapılmıştır. EN-14103 yöntemi biyodizel atık sularına uygulanarak, YAME uygulamaları geliştirilmeye çalışılmıştır. Geliştirilen yöntem C4:0 ve C24:0 arasındaki YAME için uygundur. GC/MS analizlerinde kullanılan cihazda; enjektör: split/splitless, dedektör: kütle spektrometrisi, otomatik örnekleyici AOC-20i'dir.

GC/MS analizinde kullanılan materyal ve reaktifler:

GC/MS de kullanılan kolon, Rt-2560 100m x 0,25mm x 0,25µm özelliğindedir. Analiz sırasında kullanılan kimyasal maddeler: n-Heksan (Merck, Extra Pure), Tert Bütül Metil Eter (Merck, Extra Pure), Sodyum Sülfat anhydrous (Merck, Extra Pure Food Grade)'dır. Sodyum Sülfat Anhydrous'un kullanılabilmesi için 4 saat süre ile 450 °C'de şartlandırılması ve 1 (bir) gün süre ile bekletilmesi gerekmektedir. Standart olarak YAME mix 37 kullanılmıştır.

GC/MS analizi için numunelerin hazırlanması:

5ml atıksu 5 ml n-Hegzan (Merck, Gas Chromatography Grade) ile 1 dk süre ile vida kapaklı cam tüp içinde çalkalandı. Bu işlem sonunda biyodizel atık suyu alt fazda, hegzan ise üst fazda toplanmıştır. Hegzan fazı 1 saat beklendikten sonra, içinde bir miktar Na₂SO₄ (450 °C'de şartlandırılan ve bir gün bekletilen-Merck, Extra Pure Food Grade) bulunan, vida kapaklı cam tüp içine aktarılmıştır. Cam tüp, hegzan içinde kalabilecek olan suların tutulması için 1 gün süre + 4 °C'de bekletilmiştir. Bu işlem sonunda kolonun tıkanmasını önlemek amacıyla enjeksiyon ucuna takılmış midipor aracılığıyla süzme işlemi yapılarak viallere doldurulmuştur.

GC/MS analizinde kullanılan program:

Kolon Sıcaklığı: 100 °C'de 4dk, sonra 220 °C (3 °C/dk) 36 dk, enjeksiyon sıcaklığı: 225 °C, split oranı 50:1, dedektör sıcaklığı: 225 °C, MS taşıyıcı gaz: Helyum, kolon basıncı (kPa): 82,5, kolon akışı (ml/dk): 0,33, doğrusal hız (cm/s): 11,8, toplam akış (ml/dk): 20,3 olarak kullanılmıştır.

3.1.5. pH Ölçümü

pH, HANNA pH 211 marka pH metre ile ölçülmüştür.

3.1.6. Işık şiddeti ölçümü

Işık şiddeti DELTAOHM marka radyometre ile ölçülmüştür.

3.1.7. Metanol analizi

Metanol analizi SHIMADZU UV/Vis 1700 Marka spektrofotometre ile ölçülmüştür.

Metanol analizinde kullanılan reaktifler:

100'er ml %10'luk (m/v) sodyum nitropruzit, %10'luk (m/v) potasyum ferrisiyanat ve %5'lik (m/v) sodyum hidroksit çözeltisi kullanılmıştır. Çözeltiler plastik kapta karıştırılarak 600 ml'ye saf su ile tamamlanmıştır ve kromojenik ayıraç (SNP) elde edilmiştir. MERK marka (Gas Chromatography Grade) Metanol stok çözeltide kullanılmıştır (Zhan ve ark., 2010).

Metanol analizi için numunelerin hazırlanması ve ölçülmesi:

1 ml numuneye 6 ml SNP eklenir ve 1 dk çalkalanır. Oda sıcaklığında 45 dk beklenir ve 481 nm dalga boyunda absorbanlıkları okunur (Zhan ve ark., 2010).

3.2. Biyodizel ve Atıksuyu Üretilmesi

Deneylerde kullanılacak olan atıksuyun özelliklerinin değişmemesi ve proje döneminde biyodizel üretimine ülke genelinde ara verilmesi sebebiyle laboratuvarında biyodizel ve atıksu üretilmiştir. Deneylerde kullanılacak olan atıksuların elde edilebilmesi için önce biyodizel üretimi yapılmıştır.

Metil ester üretimi için, reaksiyon girdisi olarak 1 L yağ için 200 ml metanol, 4,9 g KOH kullanılmıştır. İlk olarak, katalizör olarak kullanılacak olan KOH, metanol içerisinde karıştırılmak suretiyle çözündürülmüş, daha sonra alkol-katalizör karışımı

o sırada başka bir kabın içerisinde 40 °C'ye kadar ısıtılmış durumda bekleyen yağın içerisine boşaltılmıştır.

Daha sonra bu karışım, 1 saat boyunca 55-60 °C sabit sıcaklıkta karıştırılmaya tabi tutulmuştur. Karıştırma işlemi için sıcaklık termostatlı ve devir ayarlı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Karıştırma durdurulduğunda, açık kahverengi renkte “gliserin” tabakası çökmeye başlamış ve iki faz oluşmuştur. Şekil 3.1’de üretilen esterler ve gliserin tabakaları görülmektedir. Bir gece boyunca ayrışmanın tamamen gerçekleşebilmesi için bekletilen “ester + gliserin”, daha sonra birbirinden ayrılarak ester tabakası ayrı bir kaba alınmıştır. Elde edilen esterin içerisinde reaksiyondan arta kalan alkol, katalizör, gliserin vs. artıklarını uzaklaştırmak için yıkama işlemi yapılmıştır. Bu işlem için, bir kaba ester hacminin yarısı kadar saf su ilave edilmiş, hava pompası ve hava taşı vasıtasıyla kabarcıklı bir şekilde yıkama yapılmıştır. İlk yıkama yaklaşık 7-8 saat sürmüş, ihtiyaca göre tekrar edilmiştir. İlk yıkama sonrası elde edilen biyodizel ve yıkama suyu fazları Şekil 3.1-3.2’de görülmektedir. Yıkama sırasında emülsiyon oluşmamasına dikkat edilmiştir (Taymaz ve Çoban, 2013).



Şekil 3.1. Üretilen esterler ve gliserin tabakasının çökelti olarak oluşumu



Şekil 3.2. İlk yıkama sonrası ester tabakası ve beyaz renk almış su tabakasının görünümü

3.3. Ekstraksiyon Çalışmaları

Biyodizel atıksuyu 17294-25252 mg/L gibi çok yüksek değerlerde yağ-gres içermektedir. Yağ-gres, biyodizel üretimi sırasında, reaksiyonun tamamlanmamış olmasından dolayı esterleşmemiş olan yağdan ileri gelmektedir. Sabun ise serbest yağ asitlerinin KOH katalizörüyle reaksiyonu sonucunda meydana gelmektedir.

Atıksuyun KOİ ve TOK değerinin çok önemli bir kısmı bu yağ ve sabundan ileri gelmektedir. Yağ ve sabunun atıksudan uzaklaştırılması durumunda KOİ ve TOK değerinin önemli ölçüde azaltılabileceği beklenebilir. Bu safsızlıkların atıksudan alınabilmesi için değişik solventler ile ekstraksiyon çalışmaları yapılmıştır. Ekstraksiyon işlemiyle atıksudaki bütün uçucu olmayan hidrokarbonlar, sabunlar, vakslar, yağlar ve solvent fazına geçebilecek diğer maddeler ekstrakte edilebilir. Ekstraksiyonlarda organik faz olarak hekzan (Merck marka, %95 saflıkta ve 20 °C'de sudaki çözünürlüğü 0,0095 g/L), ve metil tersiyer bütül eter (Merck marka, %99 saflıkta ve suda çözünürlüğü olmayan) kullanılmıştır. Ekstraksiyon çalışmaları termostatlı ve magnetik karıştırıcılı su banyosunda 100-250 ml lik erlenmeyerler içinde yapılmıştır (Şekil 3.3). Atıksuyun pH'ı 1:1 HCl ile ayarlanmıştır. Ekstraksiyon çalışmaları değişik pH, sıcaklık, solvent-atıksu oranı ve değişik süreler için tekrarlanmıştır.

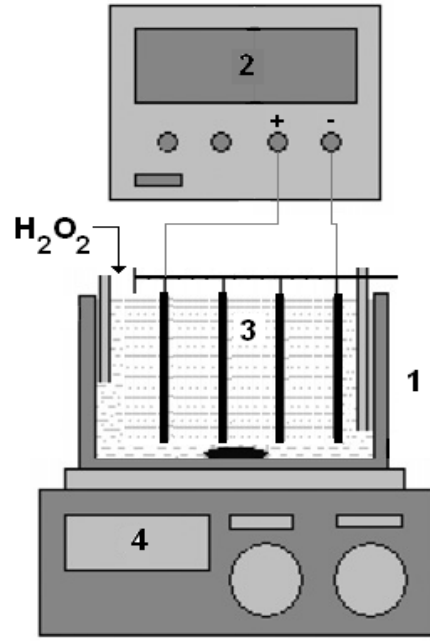


Şekil 3.3. Ekstraksiyon sistemi

3.4. Elektrokoagülasyon Çalışmaları

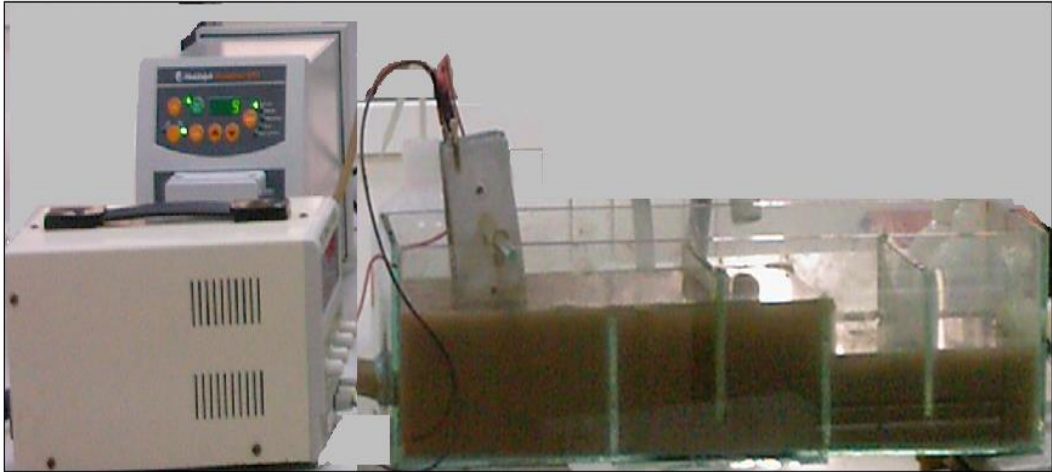
Elektrokoagülasyon demir ve alüminyum anotların çözünmesi sonucunda oluşan 3 değerli katyonları oluşturur. Bu katyonların koagülant etkisinin yanı sıra katotta oluşan hidrojen gazı yumakların ve yağ-gresin flote olmasını sağlar. Elektrokoagülasyon, özellikle yağlı atıksuların arıtılmasında çok etkilidir. Biyodizel atıksuları yüksek oranda yağ-gres içerdiğinden, ön arıtmada elektrokoagülasyon işleminden yararlanabileceği düşünülmüştür. Bu amaçla bir elektrokoagülatör sistemi ile kesikli çalışmalar yapılması amaçlanmaktadır.

Kesikli deneylerin yapıldığı elektrokimyasal reaktör Şekil 3.4'te görülmektedir. Demir veya alüminyum plakalardan yapılmış olan 4 adet elektrot bipolar şekilde bağlanmıştır. Reaktör, her bir elektrotun boyutu 6x12x0,15 cm ve toplam etkili elektrot alanı 288 cm² ve elektrotlar arası uzaklık 7,5 mm olacak şekilde dizayn edilmiştir. Güç kaynağı maksimum 0-30 V ve 0-5 A arasında çalışacak şekilde seçilmiştir. Her bir deneyden önce, elektrotların yüzeyinde bulunan oksit ve diğer kalıntıların giderilmesi için elektrotlar, HCl (%35;1/1) çözeltisine 5 dakika bekletilmiş ve daha sonra saf su ile çalkalanacaktır. Elektrokoagülasyon işlemi tamamlandıktan sonra numuneler santrifüjlenerek analiz edilecektir.



Şekil 3.4. Elektrokoagülator (1: kesikli reaktör 2: dc güç kaynağı, 3; bipolar elektrotlar, 4: magnetik karıştırıcı)

Sürekli deneylerin yapıldığı elektrokimyasal reaktör Şekil 3.5'te görülmektedir. Demir veya alüminyum plakalardan yapılmış olan 4 adet elektrot bipolar şekilde bağlanmıştır. Güç kaynağı ile elektrot boyutları ve yüzey alanı kesikli reaktördeki kullanıldığı şeklidir. Reaktörün toplam hacmi 750 ml olup elektrotların bulunduğu hacim 300 ml'dir. Pompa maksimum 360 ml/dk ile çalışabilmektedir.

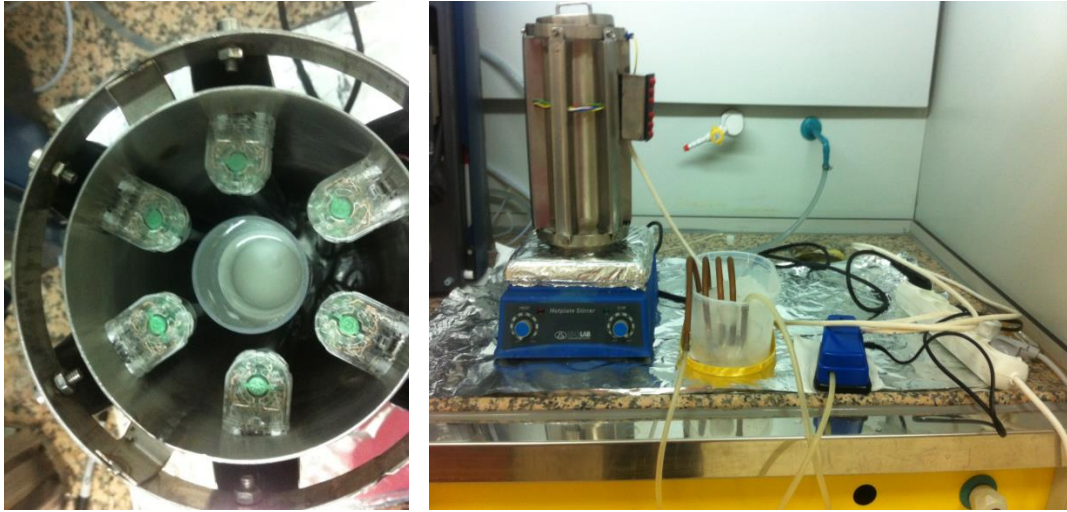


Şekil 3.5. Sürekli akımlı elektrokoagülasyon reaktörü

3.5. Foto-Fenton Çalışmaları

Foto- Fenton reaksiyonu asidik şartlarda UV varlığında Fe^{+2} 'nin katalitik etkisi ile H_2O_2 'nin bozunması ile $\cdot OH$ radikallerinin üretimi temeline dayanır. Ön arıtım ile biyodizel atıksuyu yüksek verimlilikte arıtılmasına rağmen KOİ ve TOK değerleri deşarj standartlarının çok fazla üzerindedir. Ön arıtım yapılmış biyodizel atıksuyunda MeOH oldukça fazla miktarda kalmaktadır ve geleneksel arıtma yöntemleri ile arıtılamamaktadır. Bu nedenle son arıtım olarak ileri arıtım olan foto-Fenton yönteminden yararlanılabileceği düşünülmüştür. Bu amaçla kesikli slurry fotoreaktör sistemi ile kesikli çalışmalar amaçlanmıştır.

Kesikli tip fotoreaktör Şekil 3.6'da gösterildiği gibi UV lamba sisteminin dış kısmı parlak krom çelikten yapılmış olup, yüksekliği 300 mm, çapı 100 mm olan bir silindir şeklindedir. Silindirin iç yüzeyine eşit aralıklarla, ayrı ayrı kontrol edilebilen, 6 adet 6 Watt'lık UV lamba yerleştirilmiştir.



Şekil 3.6. Kesikli tip fotoreaktör

BÖLÜM 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Biyodizel Atıksuyunun Karakterizasyonu

Üretilen biyodizel atıksularının analizi yapılmış ve Tablo 4.1'deki sonuçlar bulunmuştur.

Tablo 4.1. Biyodizel atıksularının analiz sonuçları

Parametre (mg/L)	Değer
pH	11
KOİ	305500 - 403540
Yağ-Gres	17294 - 25252
TOK	54000 - 110000
MeOH	12174
BOİ ₅	210400
AKM	12800

4.2. Biyodizel Atıksuyunun Değişik Solventlerle Ekstraksiyonu

Biyodizel atıksuyunda bulunan yağ ve sabunun sudan uzaklaştırılabilmesi için suda hiç çözünmeyen ve sudaki bu kirlilikleri kendi fazına çekebilecek bir solvent kullanmak gerekir. Bu amaçla, biyodizel atıksuyunun hegzan, toluen, benzen ve metil tersiyer butil eter gibi solventlerle ön ekstraksiyon deneyleri yapılarak KOİ, yağ-gres ve TOK giderim verimleri incelenmiştir. Bu çalışmalarda toluen ve benzenin suda bir miktar çözünmesinden dolayı uygun sonuçlar alınamamıştır. Ekstraksiyon için uygun solventlerin hegzan ve metil tersiyer butil eter olduğuna karar verilmiştir.

4.2.1. Hegzan ekstraksiyonu

4.2.1.1. Ekstraksiyon üzerine pH etkisi

Hegzan ile biyodizel atıksuyunun ekstraksiyonunda, ekstraksiyon verimi üzerine pH'nın etkisi incelenmiştir. Tablo 4.2, 4.3 ve Şekil 4.2-4.4'de pH'nın KOİ, TOK ve yağ-gres giderimi üzerine etkileri görülmektedir. Şekil 4.1'de değişik pH'larda hegzan ile ekstrakte edilen biyodizel atıksuyunun ekstraksiyondan sonraki durumları görülmektedir. Solvent ekstraksiyonundan sonra elde edilen atıksuyun 60 °C'de ısıtılması sonucunda, ekstraksiyon sırasında su içinde kalan solventin buharlaştırılarak atıksudan uzaklaştırılabileceği anlaşılmıştır. Ekstrakte edildikten sonra, atıksuyun ısıtılması sonucunda atıksuyun KOİ değerleri önemli ölçüde düşmüştür. Şekillerden görüldüğü gibi, maksimum arıtma verimi pH 2'de gerçekleşmektedir. Bu durum düşük pH değerlerinde yağ asidi anyonlarının, asit haline dönüşerek solvent fazına geçebilmesi ile ilgilidir. Yüksek pH değerlerinde oluşan sabun ve yağ asidi anyonları sulu fazda kalırlar.



Şekil 4.1. Değişik pH'larda hegzan ile ekstrakte edilen biyodizel atıksuyunun ekstraksiyondan sonraki durumları

Tablo 4.2. Biyodizel atıksuyunun hegzan ile ekstraksiyonunda pH'nin etkisi

pH	2	4	6	8	10	12
Parametre⁽¹⁾ (mg/L)						
KOİ	141600	212500	219500	288500	305000	305000
Yağ-gres	96	1574	5174	5896	17000	17020
TOK	18800	19330	22220	28740	37680	37700
Parametre⁽²⁾ (mg/L)						
KOİ	15780	32500	37000	51500	73000	75000
Yağ-gres	40	1500	7385	6565	12830	22535
TOK	4830	5475	6085	7380	9686	10200

(1) Ekstraksiyondan sonra ısıtma işlemi yapılmamış $C_{o,KOİ} = 305500$ mg/L; $C_{o,Yağ-gres} = 17294$ mg/L; $C_{o,TOK} = 110000$ mg/L

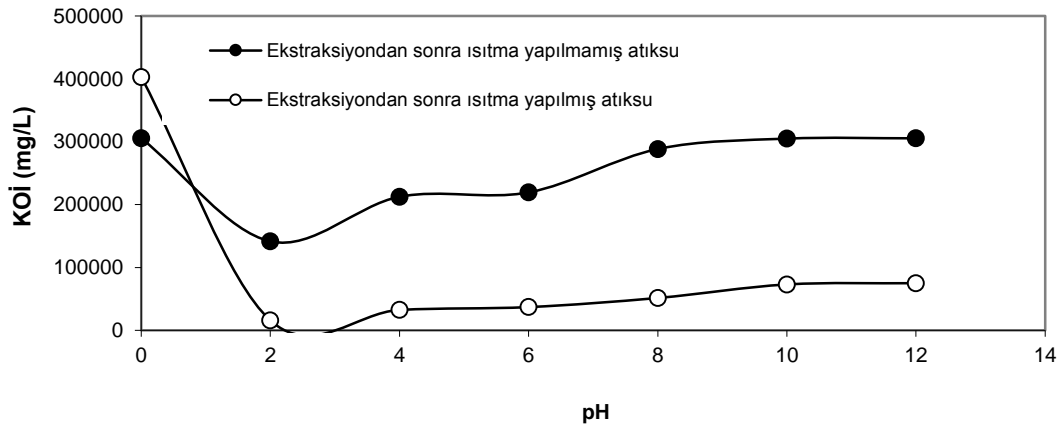
(2) Ekstraksiyon işleminden sonra ısıtma işlemi yapılmış $C_{o,KOİ} = 403000$ mg/L; $C_{o,Yağ-gres} = 25252$ mg/L; $C_{o,TOK} = 54000$ mg/L

Tablo 4.3. Biyodizel atıksuyunun hegzan ile ekstraksiyonunda pH'nin giderme verimleri üzerine etkisi

pH	2	4	6	8	10	12
Giderme verimi⁽¹⁾ (%)						
KOİ	53,6	30,4	28,1	5,5	0,16	0,16
Yağ-gres	99,5	90,8	70,0	65,9	1,7	1,5
TOK	83,0	78,3	78,2	69,5	67,0	66,8
Giderme verimi⁽²⁾ (%)						
KOİ	96,0	91,9	90,8	87,2	81,8	81,3
Yağ-gres	99,8	94,0	70,7	74,0	49,1	10,7
TOK	91,0	89,8	88,7	86,3	82,0	81,1

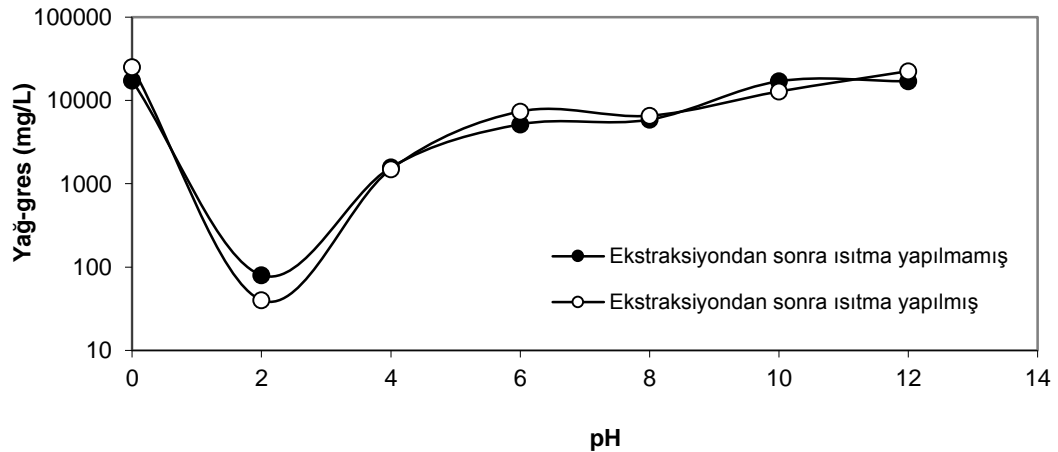
(1) Ekstraksiyondan sonra ısıtma işlemi yapılmamış (2) Ekstraksiyon işleminden sonra ısıtma işlemi yapılmış

Şekil 4.2'den görüldüğü gibi, pH 2'de, hegzan ekstraksiyonu ile biyodizel atıksuyunun KOİ değeri 305500 mg/L değerinden 141600 mg/L değerine düşürülebilmektedir. KOİ giderme verimi %53'dür. Ancak, ekstraksiyondan sonra elde edilen atıksu 60 °C'de 30 dakika ısıtıldığında ise, KOİ değeri 403000 mg/L değerinden 15780 mg/L değerine kadar düşmektedir.



Şekil 4.2. Hegzan ekstraksiyonunda KOİ giderimi üzerine pH'nin etkisi (Karıştırma hızı: 385 devir/dk; sıcaklık: 25 °C; ekstraksiyon süresi: 30 dk; V_{org}/V_{su} : 5 / 5)

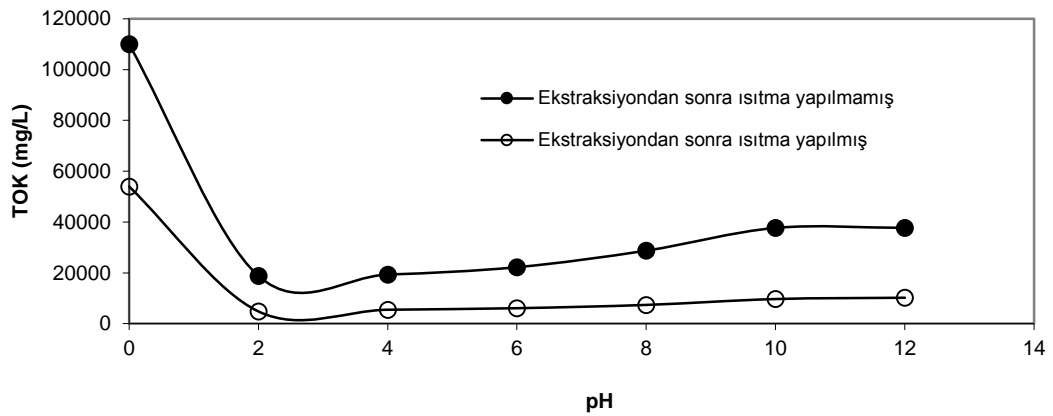
Şekil 4.3'ten görüldüğü gibi, pH 2'de ekstraksiyon ile yağ-gres değeri, 17294 mg/L değerinden 80 mg/L değerine düşürülebilmektedir. Biyodizel atıksuyundan ekstraksiyonunun gerçekleştirildiği şartlarda yağ-gres giderme verimi %99,5'dir. Ekstrakte edilen atıksuyun 60 °C 30 dakika ısıtılması durumunda ise yağ-gres giderme veriminde önemli bir değişiklik olmamıştır. Çünkü atıksudaki molekül ağırlığı yüksek ve uçucu olmayan yağ molekülleri, 60 °C'de buharlaşmazlar.



Şekil 4.3. Hegzan ekstraksiyonunda yağ-gres giderimi üzerine pH'nin etkisi (Karıştırma hızı: 385 devir/dk; sıcaklık: 25 °C; ekstraksiyon süresi: 30 dk; V_{org}/V_{su} : 5/5)

Şekil 4.4'den TOK için, diğer parametrelerde olduğu gibi en yüksek giderme verimi pH 2'de elde edilmiştir. Ekstraksiyondan sonra ısıtma yapılmayan atıksuda TOK

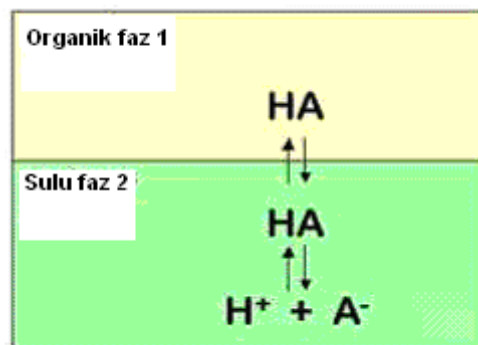
değerinin 110000 mg/L değerinden 18800 mg/L değerine düştüğü görülmektedir. Bu durumda TOK giderme verimi % 83'tür. Ancak ekstraksiyon sonrasında elde edilen atıksu 60 °C'de 30 dakika ısıtılacak olursa TOK değeri 54000 mg/L'den 4830 mg/L'ye düşmektedir. Bu durumda TOK giderme verimi % 91 olmaktadır. Ekstraksiyondan sonra ısıtma yapılması sonucunda suda kalan hegzanın önemli bir kısmı buharlaşmaktadır.



Şekil 4.4. Hegzan ekstraksiyonunda TOK giderimi üzerine pH'ın etkisi (Karıştırma hızı: 385 devir/dk; sıcaklık: 25 °C; ekstraksiyon süresi: 30 dk; V_{org}/V_{su} : 5/5)

4.2.1.2. pH'a bağlı olarak dağılım oranının incelenmesi

Atıksuda mevcut bulunan sabunlar ve yağ asitleri pH'a bağlı olarak Şekil 4.5'de görüldüğü gibi iyonlaşarak değişik türler oluştururlar.



Şekil 4.5. Ekstraksiyonda fazlarda bulunan türler

Fazlar arasındaki dağılım oranı,

$$D_c = \frac{[\text{Toplam yağ}]_1}{[\text{Toplam yağ}]_2} = \frac{C_1}{C_2} \quad (4.1)$$

şeklinde gösterilebilir.

Burada,

$[\text{Toplam yağ}]_1$ = Solvent fazındaki yağ konsantrasyonu

$[\text{Toplam yağ}]_2$ = Sulu fazdaki organik yağ konsantrasyonu

Bu oran sulu fazın pH'ına bağlı olarak değişir. Atıksudaki yağ asitleri yüksek pH değerlerinde ayrışır.



Burada HA, yağ asidini göstermektedir. Sabunlar suda aşağıdaki gibi dissosiyeler.



Düşük pH değerlerinde sabun anyonu (A^-), yağ asidine dönüşür. Anyonların solvent fazına geçmesi mümkün olmamakla birlikte, yağ asidinin solvent fazına transfer olması mümkündür. Bu yüzden pH ekstraksiyon verimini çok etkiler. Yağ asidinin fazlar arasındaki dağılım katsayısı,

$$K_p = \frac{[\text{HA}]_1}{[\text{HA}]_2} \quad (4.4)$$

şeklinde yazılabilir. Burada,

$[\text{HA}]_1$ = Solvent fazındaki yağ asidi konsantrasyonu

$[\text{HA}]_2$ = Sulu fazdaki yağ asidi konsantrasyonu

$$K_a = \frac{[H^+]_2 [A^-]_2}{[HA]_2} \quad (4.5)$$

Burada,

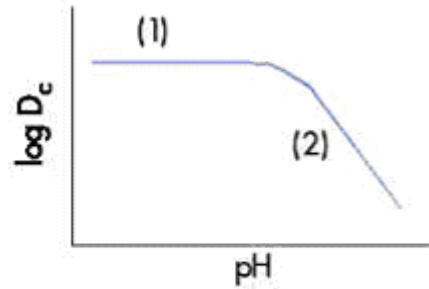
K_a = Yağ asidinin asitlik sabiti

$$D_c = \frac{[HA]_1}{[HA]_2 + [A^-]_2} \quad (4.6)$$

$$D_c = \frac{[HA]}{\frac{[HA]_1}{K_p} + \frac{K_a [HA]_1}{K_p [H^+]_2}} \quad (4.7)$$

$$D_c = \frac{K_p [H^+]_2}{[H^+]_2 + K_a} \quad (4.8)$$

Asidin zayıflığı ölçüsünde D_c , pH a bağlı olarak büyük ölçüde değişir. $\log D_c$ ile pH arasındaki grafik iki bölgeye sahiptir.

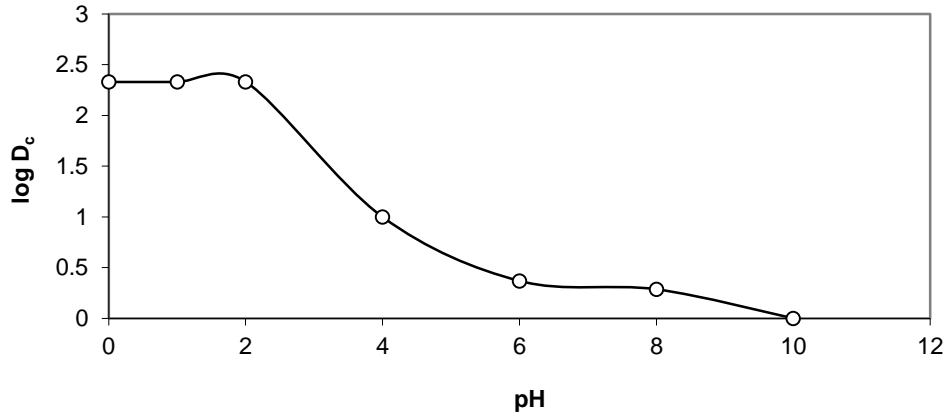


Şekil 4.6. Dağılım oranı ile pH arasındaki değişim

Grafiğe göre; 1. $[H^+] \gg K_a$ ise $D_c \approx K_p$

2. $[H^+] < K_a$ ise D_c , pH arttıkça azalır.

Ham biyodizel atıksuyunun yağ-gres değeri ve tabloda verilen ekstrakte edilmiş atıksuların yağ-gres değerleri dikkate alınarak dağılım oranları hesaplanmış ve $\log D_c$ değerlerinin pH ile değişimi Şekil 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.7. Hegzan ekstraksiyonunda biyodizel atıksuyunun dağılım oranı ile pH’ı arasındaki değişim

Şekil 4.7’den görüldüğü gibi, $\text{pH} \leq 2$ değerinde atıksudaki yağ asitleri iyonlaşmamaktadır.

4.2.1.3. Ekstraksiyon üzerine sıcaklığın etkisi

Tablo 4.4, Tablo 4.5 ve Şekil 4.8-4.10’da biyodizel atıksuyunun hegzan ile ekstraksiyonu üzerine sıcaklığın etkisi görülmektedir.

Tablo 4.4. Biyodizel atıksuyunun hegzan ile ekstraksiyonunda sıcaklığın etkisi

Sıcaklık (K)	298	303	313	323	333
Parametre⁽¹⁾ (mg/L)					
KOİ	141600	141000	139500	138200	137500
Yağ-gres	96	96	97	96	96
TOK	18800	18640	18550	18400	18200
Parametre⁽²⁾ (mg/L)					
KOİ	15780	15740	15710	15690	15680
Yağ-gres	40	41	39	38	35
TOK	4830	4800	4780	4760	4755

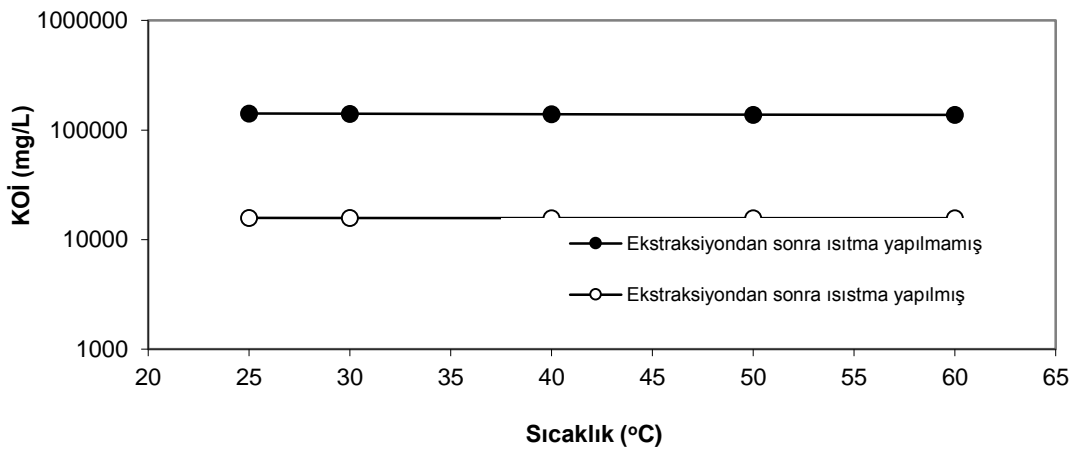
(1) Ekstraksiyondan sonra ısıtma işlemi yapılmamış $C_{o,KOİ} = 305500$ mg/L; $C_{o,Yağ-gres} = 17294$ mg/L; $C_{o,TOK} = 110000$ mg/L

(2) Ekstraksiyon işleminden sonra ısıtma işlemi yapılmış $C_{o,KOİ} = 403000$ mg/L; $C_{o,Yağ-gres} = 25252$ mg/L; $C_{o,TOK} = 54000$ mg/L

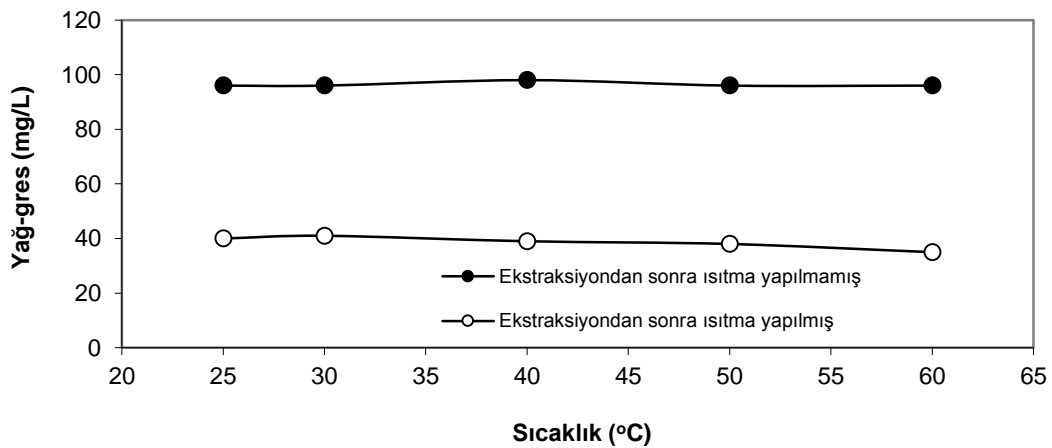
Tablo 4.5. Biyodizel atıksuyunun hegzan ile ekstraksiyonunda sıcaklığın giderme verimleri üzerine etkisi

Sıcaklık (K)	298	303	313	323	333
Giderme verimi⁽¹⁾ (%)					
KOİ	53,6	53,8	54,3	54,7	54,9
Yağ-gres	99,4	99,4	99,4	99,4	99,4
TOK	83,0	83,0	83,0	83,0	83,0
Giderme verimi⁽²⁾ (%)					
KOİ	96,0	96,0	96,1	96,1	96,1
Yağ-gres	99,8	99,8	99,8	99,8	99,8
TOK	91,0	91,1	91,1	91,2	91,2

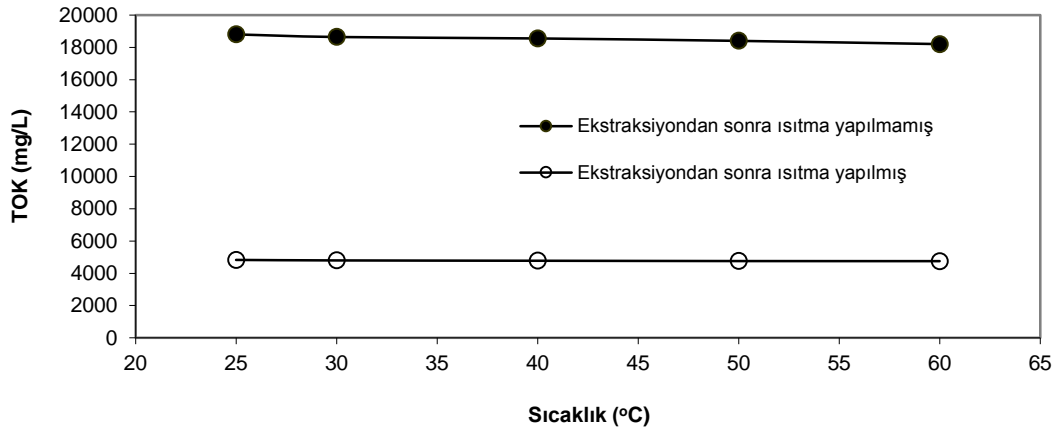
(1) Ekstraksiyondan sonra ısıtma işlemi yapılmamış (2) Ekstraksiyon işleminden sonra ısıtma işlemi yapılmış



Şekil 4.8. Hegzan ekstraksiyonunda KOİ giderimi üzerine sıcaklığın etkisi (Karıştırma hızı: 385 devir/dk; pH: 2; ekstraksiyon süresi: 30 dk; V_{org}/V_{su} : 5/5)



Şekil 4.9. Hegzan ekstraksiyonunda yağ-gres giderimi üzerine sıcaklığın etkisi (Karıştırma hızı: 385 devir/dk; pH: 2; ekstraksiyon süresi: 30 dk; V_{org}/V_{su} : 5/5)



Şekil 4.10. Hegzan ekstraksiyonunda TOK giderimi üzerine sıcaklığın etkisi (Karıştırma hızı: 385 devir/dk; pH: 2; ekstraksiyon süresi: 30 dk; V_{org}/V_{su} : 5/5)

Tablo ve şekillerden görüldüğü gibi sıcaklığın ekstraksiyon üzerine fazla etkisi yoktur. Sıcaklığın 298 K'den 333 K'e artırılması halinde KOİ giderme veriminde %1,3 kadar bir artış olmaktadır. Ekstraksiyondan sonra atıksuyun ısıtılması durumunda KOİ giderme verimi yaklaşık %42 kadar artmaktadır.

4.2.1.4. Hegzan ekstraksiyonunun termodinamik açıdan incelenmesi

KOİ'yi meydana getiren organik maddeler fazlar arasında çözünen türleri temsil eder. Bu nedenle aşağıdaki denge yazılabilir.



$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln [KOI]_{org} - RT \ln [KOI]_{aq} \quad (4.10)$$

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \frac{[KOI]_{org}}{[KOI]_{aq}} \quad (4.11)$$

$$\Delta G = 0 \text{ (Dengede)} \quad (4.12)$$

$$K_p = \frac{[KOİ]_{org}}{[KOİ]_{aq}} \quad (4.13)$$

$$\Delta G^o = -RT \ln K_p \quad (4.14)$$

Burada,

$[KOİ]_{aq}$ = Sulu fazdaki kimyasal oksijen ihtiyacı (mg/L)

$[KOİ]_{org}$ = Solvent fazına transfer olan kimyasal oksijen ihtiyacı (mg/L)

ΔG^o = Ekstraksiyon standart serbest enerjisi (J/mol)

K_p = Dağılım katsayısı

R = Genel gaz sabiti (J/mol.derece)

T = Sıcaklık (K)

Hegzan için pH değişimine bağlı olarak bulunan dağılım katsayıları ve serbest enerji değişimleri Tablo 4.6 ve Şekil 4.11, Şekil 4.12’de verilmiştir. Tablo ve şekillerden görüldüğü gibi pH değeri yükseldikçe ekstraksiyon verimi azaldığı için, K_p değerleri küçülmektedir. Diğer taraftan, ekstraksiyondan sonra ısıtılan atıksuda, ekstraksiyon verimi yüksek olduğu için, K_p değerleri daha büyüktür. Ekstraksiyon pH’larına bağlı olarak ekstraksiyon serbest enerji değişimleri incelendiğinde, ekstraksiyondan sonra ısıtılarak solventten sıyrılan atıksularda, bütün pH değerlerinde serbest enerji değişimlerinin negatif olmasına karşılık, ısıtılmayan atıksular için serbest enerji değişimlerinin bütün pH değerlerinde pozitif olduğu görülmektedir. Bu durum ekstraksiyondan sonra atıksuların ısıtılarak, suda kalan solventin uzaklaştırılması gerektiğini göstermektedir. Ayrıca, ısıtılarak kalıntı solventten sıyrılan atıksular için serbest enerji değişimleri düşük pH değerlerinde daha büyük negatif olduğundan, ekstraksiyonun düşük pH değerlerinde daha olası olduğu anlaşılmaktadır. Sıcaklığa bağlı olarak K_p değerindeki değişimler ve ΔG denklemi yardımıyla sıcaklığa bağlı olarak hesaplanan ΔG değerleri Tablo 4.7, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’de verilmiştir.

Tablo 4.6. Değişik pH değerlerinde dağılım katsayıları ve serbest enerji değişimleri

pH	2	4	6	8	10	12
$K_p^{(1)}$	1,157	0,437	0,391	0,059	1.10^{-3}	$3,2.10^{-6}$
$K_p^{(2)}$	24,50	11,40	9,89	6,82	4,52	4,37
$\Delta G^{(1)}$ (J/mol)	-361,30	2050,99	2326,55	7012,06	17114,46	31507,03
$\Delta G^{(2)}$ (J/mol)	-7924,94	-6029,45	-5677,42	-4756,59	-3737,45	-3653,83

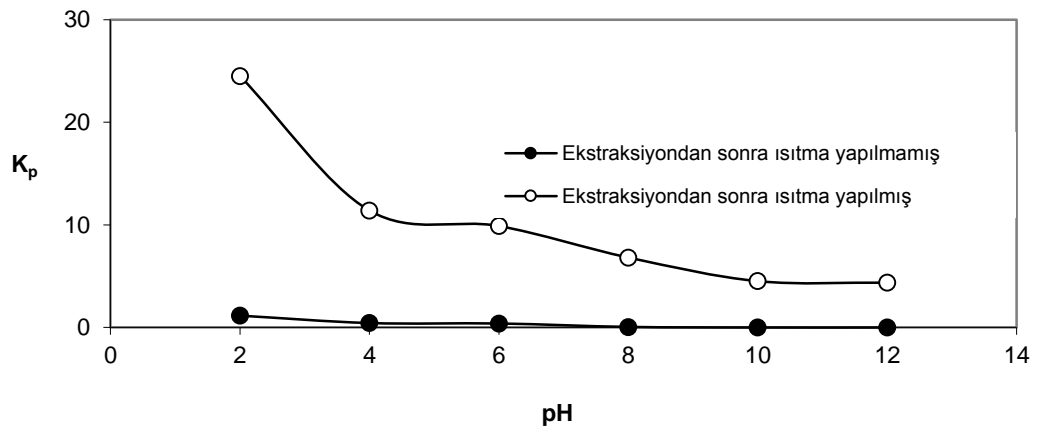
(1) Ekstraksiyondan sonra ısıtma işlemi yapılmamış $C_{o,KOI} = 305500$ mg/L; $C_{o,Yağ-gres} = 17294$ mg/L; $C_{o,TOK} = 110000$ mg/L

(2) Ekstraksiyon işleminden sonra ısıtma işlemi yapılmış $C_{o,KOI} = 403000$ mg/L; $C_{o,Yağ-gres} = 25252$ mg/L; $C_{o,TOK} = 54000$ mg/L

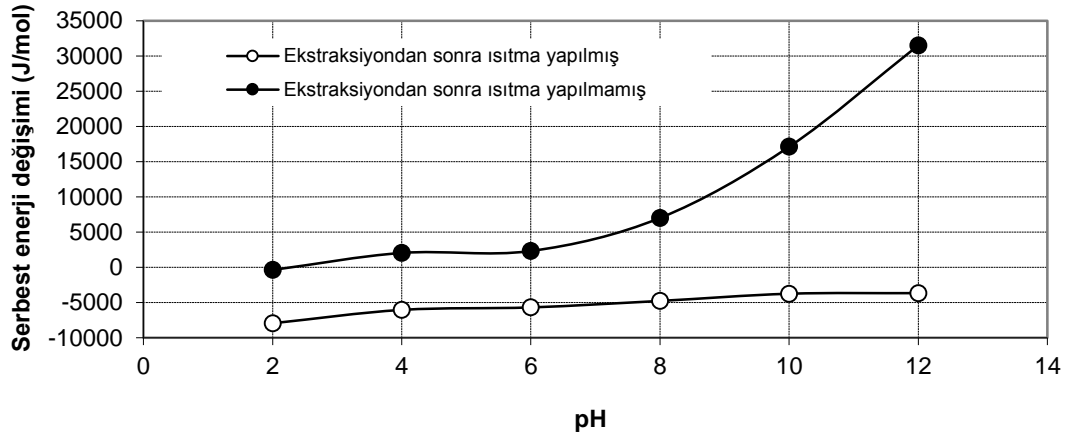
Tablo 4.7. Değişik sıcaklık değerlerinde dağılım katsayıları ve serbest enerji değişimleri

Sıcaklık (K)	298	303	313	323	333
$K_p^{(1)}$	1,157	1,166	1,189	1,210	1,221
$K_p^{(2)}$	24,538	24,603	24,652	24,685	24,701
$\Delta G^{(1)}$ (J/mol)	-362,34	-388,32	-452,59	-513,14	-554,65
$\Delta G^{(2)}$ (J/mol)	-7924,94	-6029,45	-5677,42	-3737,45	-3653,83

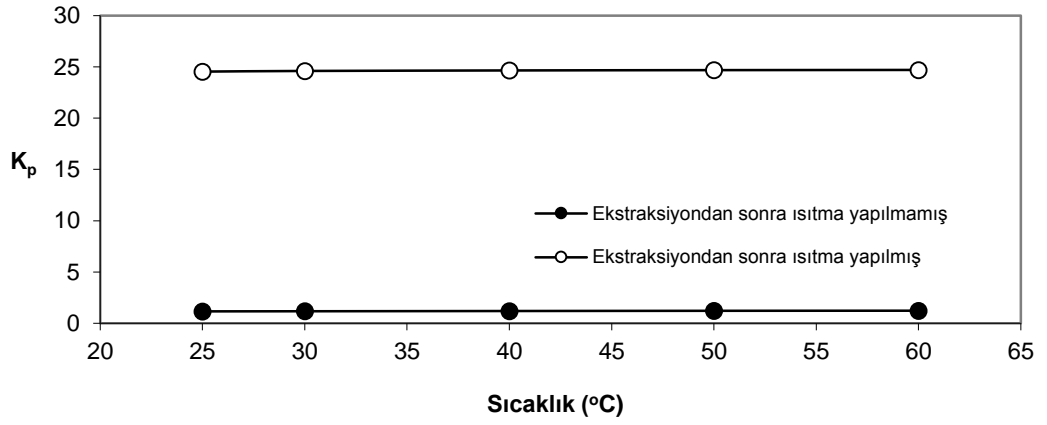
(1) Ekstraksiyondan sonra ısıtma işlemi yapılmamış (2) Ekstraksiyon işleminden sonra ısıtma işlemi yapılmış



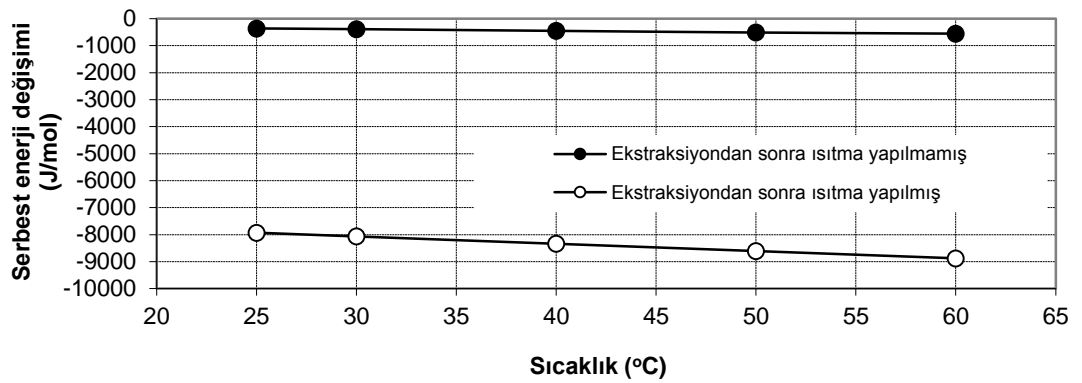
Şekil 4.11. pH'nin dağılım katsayısı üzerine etkisi (Karıştırma hızı: 385 devir/dk; sıcaklık: 298 K; ekstraksiyon süresi: 30 dk; V_{org}/V_{su} : 5/5)



Şekil 4.12. pH'nin ekstraksiyon serbest enerjisi üzerine etkisi (Karıştırma hızı: 385 devir/dk; sıcaklık: 298 K; ekstraksiyon süresi: 30 dk; V_{org}/V_{su} : 5/5)



Şekil 4.13. Ekstraksiyon sıcaklığının K_p üzerine etkisi (Karıştırma hızı: 385 devir/dk; ekstraksiyon süresi: 30 dk; pH: 2; V_{org}/V_{su} : 5/5)



Şekil 4.14. Ekstraksiyon sıcaklığının, ekstraksiyon serbest enerjisi üzerine etkisi (Karıştırma hızı: 385 devir/dk; ekstraksiyon süresi: 30 dk; pH: 2; V_{org}/V_{su} : 5/5)

Tablo ve şekillerden, K_p ve ΔG değerlerinin fazla değişmediği görülmektedir. Bu durumda hegzan ekstraksiyonunu oda sıcaklığında yapmak mümkündür. Diğer taraftan, sıcaklık değişimine göre, ekstraksiyondan sonra ısıtılmayan atıksuyun K_p değerleri küçük, ΔG değerleri ise büyük iken, 60 °C’de 30 dakika ısıtılarak elde edilen atıksuyun K_p değerleri büyük, ΔG değerleri ise daha küçük olmaktadır. Bu sonuca göre, hegzan ile ekstraksiyon yapıldıktan sonra, atıksuyun ısıtılmasının uygun olacağı anlaşılmaktadır.

Diğer taraftan,

$$\ln K_p = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} \quad (4.15)$$

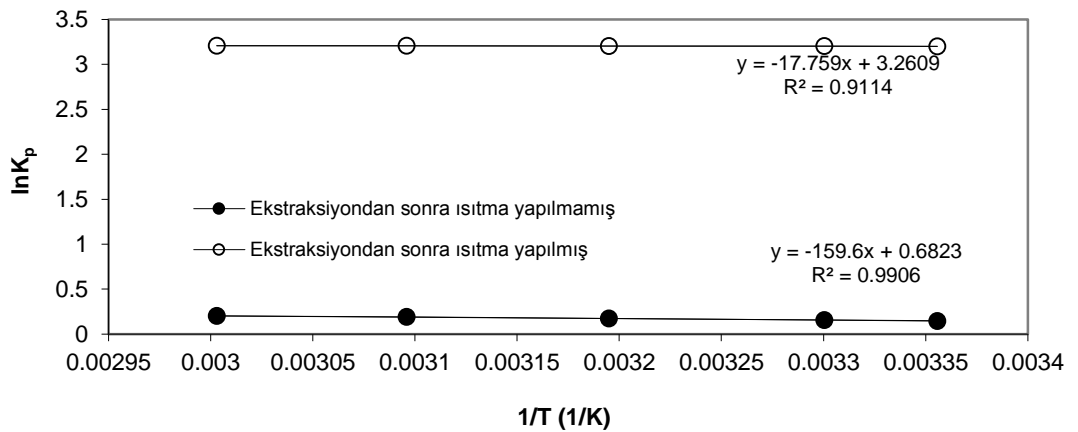
eşitliği yardımı ile $\ln K_p$ ile $1/T$ arasında çizilen grafikten (Şekil 4.15) ekstraksiyon işlemindeki standart entalpi ve standart entropi değişimleri hesaplanmıştır.

Burada,

ΔS° = Standart ekstraksiyon entropisi (J/mol.K)

ΔH° = Standart ekstraksiyon entalpisi (J/mol)

Bulunan sonuçlar Tablo 4.8’de verilmiştir.



Şekil 4.15. $\ln K_p$ - $1/T$ doğrusal grafiği (Karıştırma hızı: 385 devir/dk; ekstraksiyon süresi: 30 dk; pH: 2; V_{org}/V_{su} : 5/5)

Tablo 4.8. Hegzan ile biyodizel atıksuyunun ekstraksiyonuna ait termodinamik sabitler

Atıksu	Ekstraksiyondan sonra ısıtma işlemi yapılmamış	Ekstraksiyon işleminden sonra ısıtma işlemi yapılmış
ΔG° (J/mol)	-362,3	-7924,94
ΔH° (J/mol)	+1326,9	+147,64
ΔS° (J/K.mol)	+5,67	+27,11

Ekstraksiyon işlemi endotermiktir ve entropi değişimi pozitif olduğuna göre, organik madde solvent fazında daha düzensiz hale geçmektedir. Hegzan ekstraksiyonunda itici güç, solvent fazındaki entropi artışı ile bağlantılıdır.

4.2.1.5. Ekstraksiyon süresinin etkisi

Biyodizel atıksuyunun hegzan ile ekstraksiyonunda sürenin etkisi incelenmiş ve Tablo 4.9-4.10 ve Şekil 4.16-4.17'de değişik parametrelerin süreye bağlı olarak atıksuda kalan miktarları gösterilmiştir.

Tablo 4.9. Değişik süreler için yapılan hegzan ekstraksiyonu sonunda atıksuda kalan parametre değerleri

Süre (dak.)	1	5	10	20	30
Parametre⁽¹⁾ (mg/L)					
KOİ	265880	157962	154840	147000	141600
Yağ-gres	368	128	96	90	80
TOK	27000	20900	19500	19100	18800
Parametre⁽²⁾ (mg/L)					
KOİ	18800	17400	15900	15800	15780
Yağ-gres	355	125	95	70	40
TOK	5570	5160	4945	4890	4830

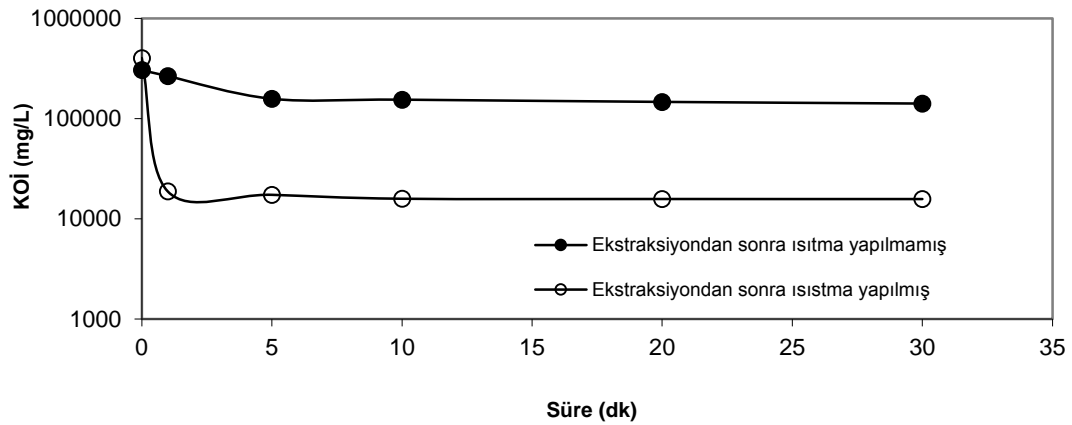
(1) Ekstraksiyondan sonra ısıtma işlemi yapılmamış $C_{o,KOİ} = 305500$ mg/L; $C_{o,Yağ-gres} = 17294$ mg/L; $C_{o,TOK} = 110000$ mg/L

(2) Ekstraksiyon işleminden sonra ısıtma işlemi yapılmış $C_{o,KOİ} = 403000$ mg/L; $C_{o,Yağ-gres} = 25252$ mg/L; $C_{o,TOK} = 54000$ mg/L

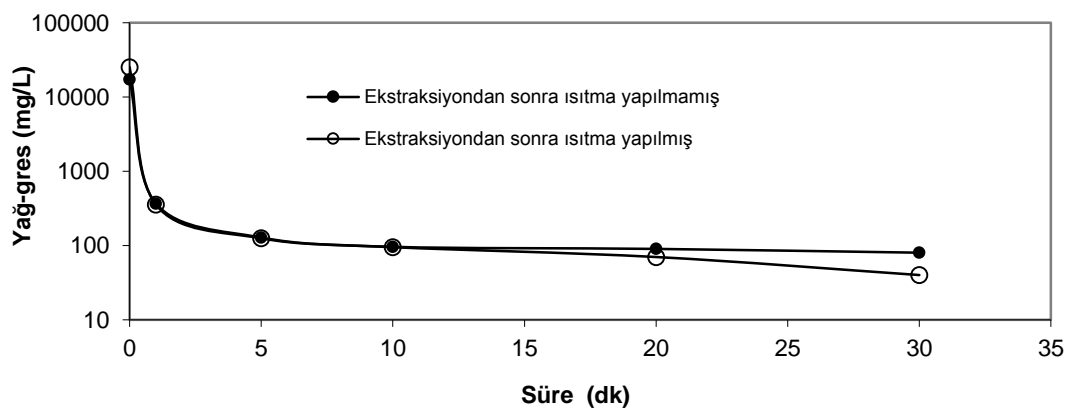
Tablo 4.10. Biyodizel atıksuyunun hegzan ile ekstraksiyonunda sürenin giderme verimleri üzerine etkisi

Süre (dak)	1	5	10	20	30
Giderme verimi⁽¹⁾ (%)					
KOİ	12,9	48,3	49,3	51,8	53,6
Yağ-gres	97,8	99,2	99,4	99,4	99,5
TOK	75,4	81,0	82,2	82,5	83,0
Giderme verimi⁽²⁾ (%)					
KOİ	95,5	95,6	96,0	96,0	96,0
Yağ-gres	98,6	99,5	99,6	99,7	99,8
TOK	89,6	90,4	90,8	90,9	91,0

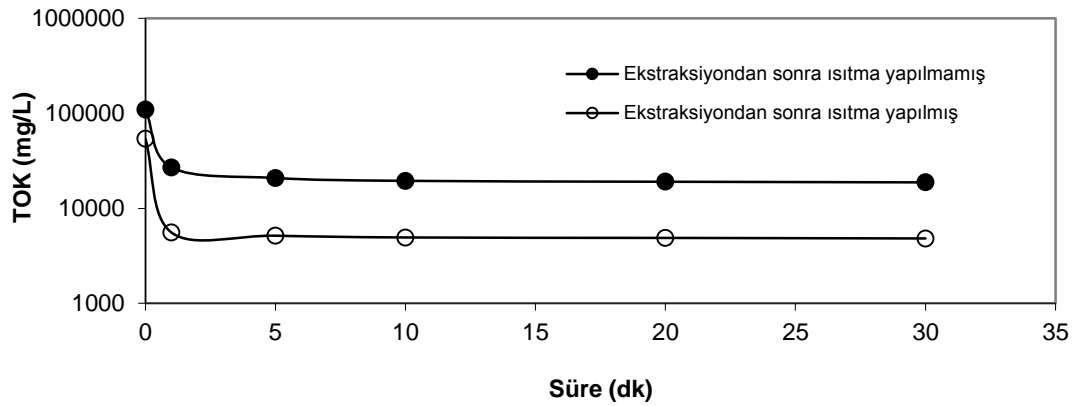
(1) Ekstraksiyondan sonra ısıtma işlemi yapılmamış (2) Ekstraksiyon işleminden sonra ısıtma işlemi yapılmış



Şekil 4.16. Hegzan ekstraksiyonunda KOİ giderimi üzerine ekstraksiyon süresinin etkisi (Karıştırma hızı: 385 devir/dk; pH: 2; sıcaklık: 25 °C; V_{org}/V_{su} : 5/5)



Şekil 4.17. Hegzan ekstraksiyonunda yağ-gres giderimi üzerine ekstraksiyon süresinin etkisi (Karıştırma hızı: 385 devir/dk; pH: 2; sıcaklık: 25 °C; V_{org}/V_{su} : 5/5)



Şekil 4.18. Hegzan ekstraksiyonunda TOK giderimi üzerine ekstraksiyon süresinin etkisi (Karıştırma hızı: 385 devir/dk; pH: 2; sıcaklık: 25 °C; V_{org}/V_{su} : 5/5)

Tablo ve şekiller incelendiğinde 10 dakikalık ekstraksiyon süresinin yeterli olacağı anlaşılmaktadır.

4.2.1.6. Ekstraksiyon kinetiğinin incelemesi

Biyodizel atıksuyunun hegzan ile ekstraksiyonu değişik kinetik modeller için incelenmiştir. Ekstraksiyon kinetiğini ifade eden en uygun model ikinci mertebe denklemdir.

İkinci mertebe denklemi aşağıdaki gibi verilebilir (Özacar ve Şengil, 2004).

$$\frac{t}{C} = \frac{1}{k_2 C_e^2} + \frac{1}{C_e} t \quad (4.16)$$

Burada,

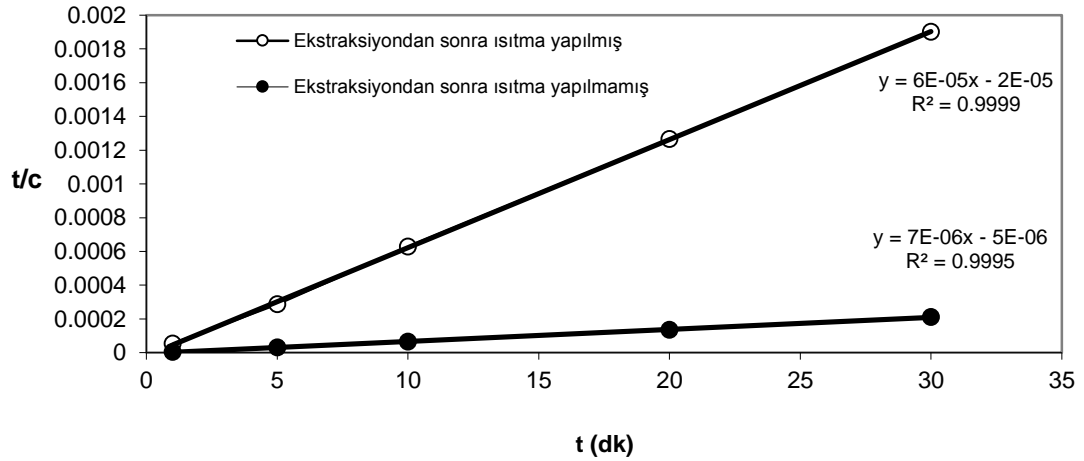
k_2 = Ekstraksiyon hız sabiti (L /mg.dak)

C = t zamanında sulu fazda kalan KOİ konsantrasyonu (mg/L)

C_e = Konsantrasyon katsayısı (mg/L)

Şekil 4.19, hegzan ile biyodizel atıksuyundan KOİ ekstraksiyonunun t/C , t grafiğini göstermektedir. İkinci mertebe denklemine ait grafiklerin korelasyon

katsayılarından ($R^2=0,999$), bu modelin KOİ ekstraksiyon kinetiğini çok iyi temsil ettiğini göstermektedir. Grafikteki doğrulardan, ekstraksiyondan sonra ısıtılmayan atıksuyun ekstraksiyonu için $k_2=9,8.10^{-6}$ L/mg.dk ve $C_e=1,428.10^5$ g/L, ekstraksiyondan sonra ısıtılan atıksuyun ekstraksiyonu için $k_2=1,81.10^{-4}$ L/mg.dk ve $C_e=1,666.10^4$ mg/L bulunur.



Şekil 4.19. Hegzan ile atıksudan KOİ ekstraksiyonunun ikinci mertebe kinetiği grafiği (Karıştırma hızı: 385 devir/dk; pH: 2; sıcaklık: 25°C; V_{org}/V_{su} : 5/5)

4.2.1.7. Ekstraksiyon üzerine solvent oranının etkisi

Biyodizel atıksuyunun hegzan ile ekstraksiyonunda solvent/atıksu oranının ekstraksiyon verimi üzerine etkisi incelenmiş ve bulunan sonuçlar Tablo 4.11-4.12 ve Şekil 4.20-4.22'de verilmiştir.

Tablo 4.11. Değişik solvent/atıksu oranları için yapılan ekstraksiyon sonunda atıksuda kalan parametre değerleri

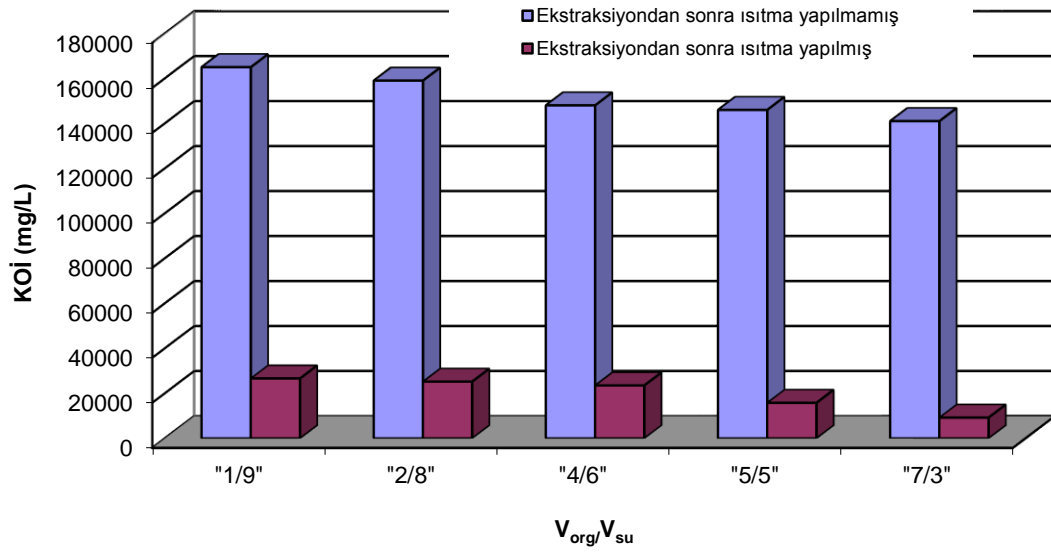
V_{org}/V_{su}	1/9	2/8	4/6	5/5	7/3
Parametre⁽¹⁾ (mg/L)					
KOİ (mg/L)	165000	159000	148000	146600	141000
Yağ-gres (mg/L)	424	300	142	80	78
TOK (mg/L)	20800	20310	19380	18900	18800
Parametre⁽²⁾ (mg/L)					
KOİ (mg/L)	26600	25200	23500	15780	9200
Yağ-gres (mg/L)	400	150	70	40	39
TOK (mg/L)	5870	5370	5290	4830	4680

(1) Ekstraksiyondan sonra ısıtma işlemi yapılmamış $C_{o,KOİ} = 305500$ mg/L; $C_{o,Yağ-gres} = 17294$ mg/L; $C_{o,TOK} = 110000$ mg/L

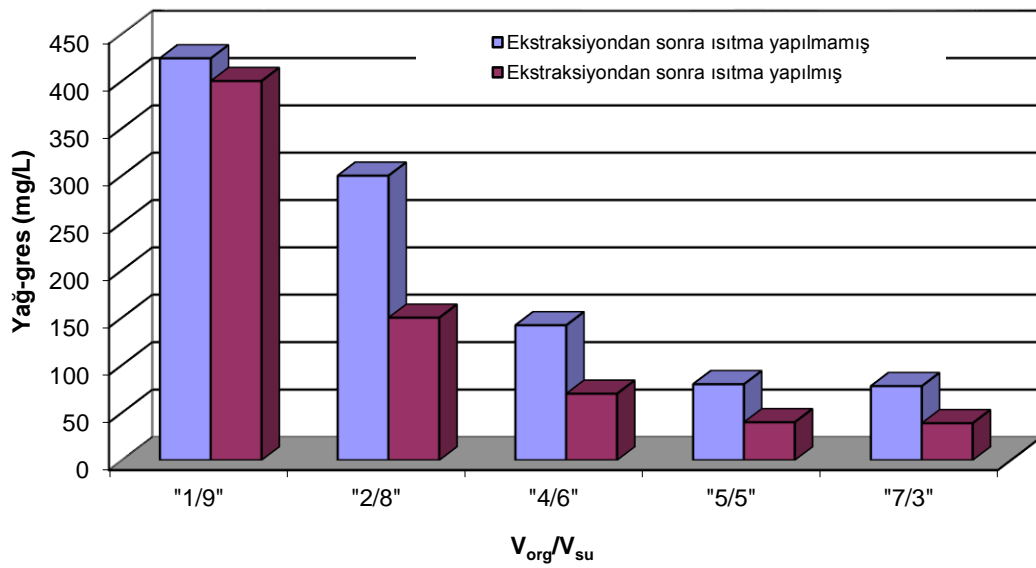
(2) Ekstraksiyon işleminden sonra ısıtma işlemi yapılmış $C_{o,KOİ} = 403000$ mg/L; $C_{o,Yağ-gres} = 25252$ mg/L; $C_{o,TOK} = 54000$ mg/L

Tablo 4.12. Biyodizel atıksuyunun hegzan ile ekstraksiyonunda solvent/atıksu oranının giderme verimleri üzerine etkisi

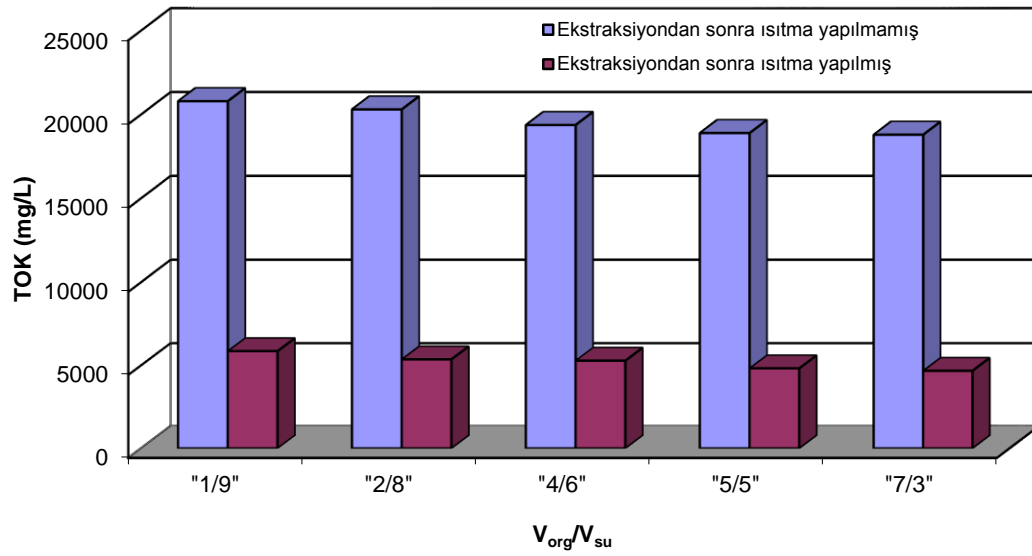
V_{org}/V_{su}	1/9	2/8	4/6	5/5	7/3
Giderme verimi⁽¹⁾ (%)					
KOİ	45,9	47,9	51,3	52,0	53,8
Yağ-gres	97,5	98,2	99,1	99,5	99,5
TOK	81,0	81,5	82,3	82,8	83,0
Giderme verimi⁽²⁾ (%)					
KOİ	93,3	93,7	94,1	96,0	97,7
Yağ-gres	98,4	99,4	99,7	99,8	99,8
TOK	89,1	90,0	90,2	91,0	91,0



Şekil 4.20. Hegzan ekstraksiyonunda KOİ giderimi üzerine solvent/atıksu oranının etkisi (Karıştırma hızı: 385 devir/dk; pH: 2; sıcaklık: 298K; ekstraksiyon süresi: 30 dk.)



Şekil 4.21. Hegzan ekstraksiyonunda Yağ-gres giderimi üzerine solvent/atıksu oranının etkisi (Karıştırma hızı: 385 devir/dk; pH: 2; sıcaklık: 298K; ekstraksiyon süresi: 30 dk.)



Şekil 4.22. Hegzan ekstraksiyonunda TOK giderimi üzerine solvent/atıksu oranının etkisi (Karıştırma hızı: 385 devir/dk; pH: 2; sıcaklık: 298K; ekstraksiyon süresi: 30 dk.)

Tablo ve şekillerden görüldüğü gibi, solvent hacmi ile atıksu hacmi eşit olduğunda en uygun arıtma verimi elde edilmektedir.

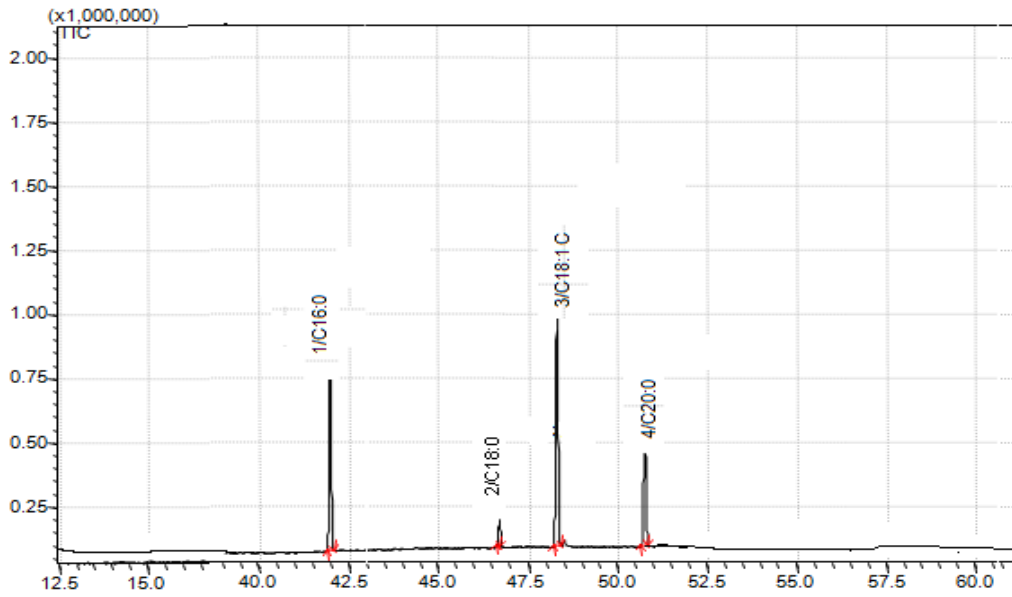
4.2.1.8. Hegzan ekstraksiyonunun YAME üzerine Etkisi

Biyodizel atıksularında yağ asitleri metil esterleri ve kromatogramı Tablo 4.13 ve Şekil 4.23'te verilmiştir.

Tablo 4.13. Biyodizel atıksuyu YAME analiz sonuçları

Parametre (mg/L)	Değer
C16:0	851,2
C18:0	100,8
C18:1 cis	990
C20:0	351,6

Şekil 4.23'den görüldüğü gibi, atıksuda palmitik asit metil ester (C 16:0), stearik asit metil ester (C 18:0), oleik asit metil ester (C 18:1 cis) ve araşık asit metil ester (C 20:0) bulunmaktadır.

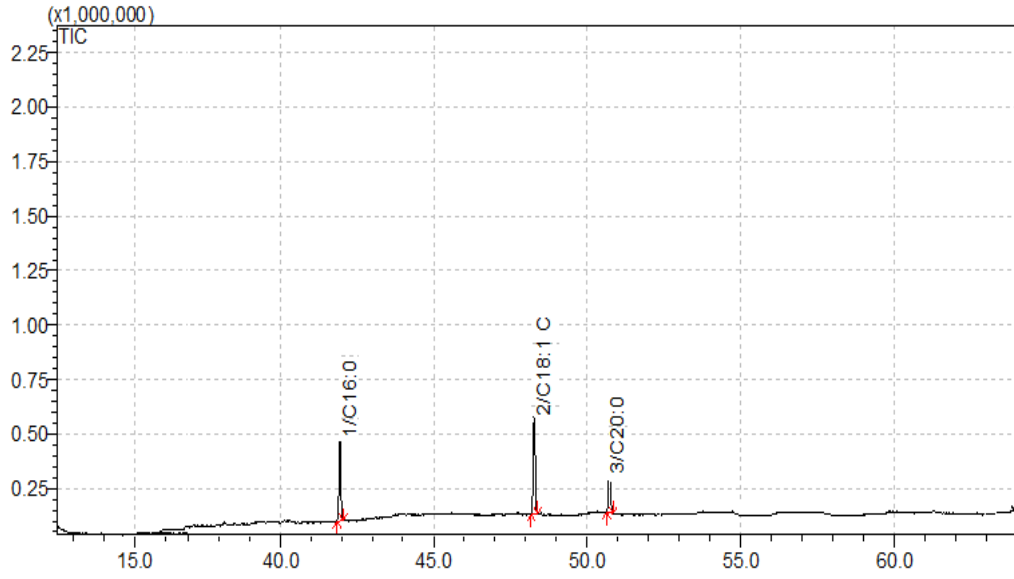


Şekil 4.23. Biyodizel atıksuyunun GC/MS kromatogramı

Hegzan ekstraksiyonu çalışmaları sonucu bulunan optimum ekstraksiyon şartlarında YAME'ler incelenmiştir ve Tablo 4.14'teki sonuçlar bulunmuştur. Ekstraksiyondan sonraki YAME kromatogramı ve sonuçlar Şekil 4.24-4.25'de verilmiştir.

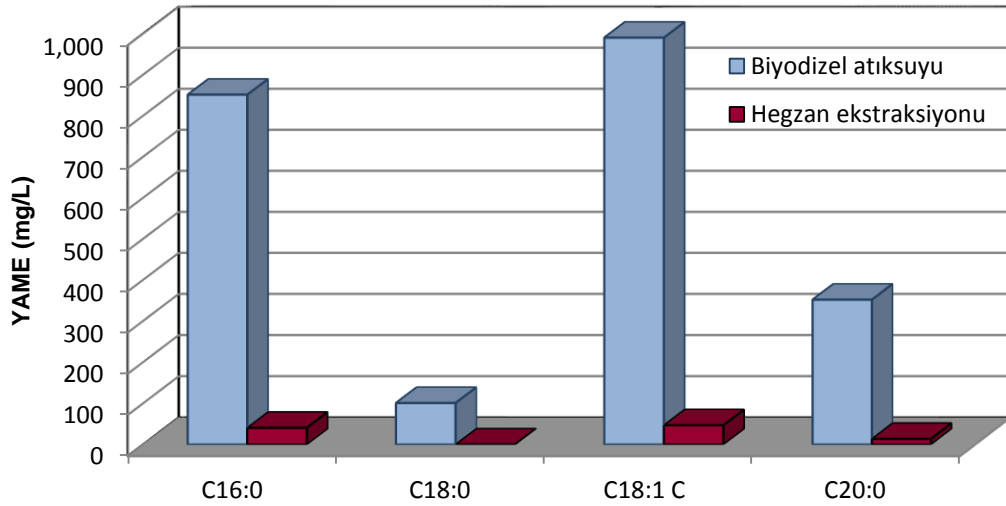
Tablo 4.14. Biyodizel atıksuyunun hegzan ile ekstraksiyonunda YAME değerleri

Parametre (mg/L)	Değer
C16:0	40,58
C18:0	0
C18:1 cis	46,85
C20:0	13,72



Şekil 4.24. Biyodizel atıksuyunun hegzan ekstraksiyonunda YAME kromatogramı

Şekil 4.25'ten görüldüğü gibi biyodizel atıksuyunun hegzan ile ekstraksiyonunda önemli ölçüde YAME giderimi sağlanmaktadır. YAME giderimi C16:0, C18:1 cis ve C20:0'de %95 iken C18:0'da %100 olmaktadır.



Şekil 4.25. Hegzan ekstraksiyonunun YAME giderimi üzerine etkisi ($C_{o,C16:0}$ = 851,2 mg/L; $C_{o,C18:0}$ = 100,8 mg/L; $C_{o,C18:1 \text{ cis}}$ = 990 mg/L; $C_{o,C20:0}$ = 351,6 mg/L; pH: 2; karıştırma hızı: 385 devir/dk; sıcaklık: 25°C; ekstraksiyon süresi: 5 dk; V_{org}/V_{su} : 5 / 5)

4.2.2. Metil Tersiyer Butil Eter (MTBE) ekstraksiyonu

MTBE ile biyodizel atıksuyunun ekstraksiyon çalışmalarında, daha önce hegzan ekstraksiyonunda yapıldığı gibi, ekstraksiyondan sonra elde edilen atıksu 30 dakika süreyle 60 °C'de ısıtılmıştır. Bu ısıtma sırasında, atıksuda ekstraksiyon sırasında ayrılmamış solventin buharlaştırılarak uzaklaşması sağlanmaktadır. Isıtılmamış atıksuyun KOİ değerleri çok yüksek çıkarken, ısıtma işleminden sonra KOİ değerleri önemli ölçüde düşmektedir.

4.2.2.1. Ekstraksiyon üzerine pH etkisi

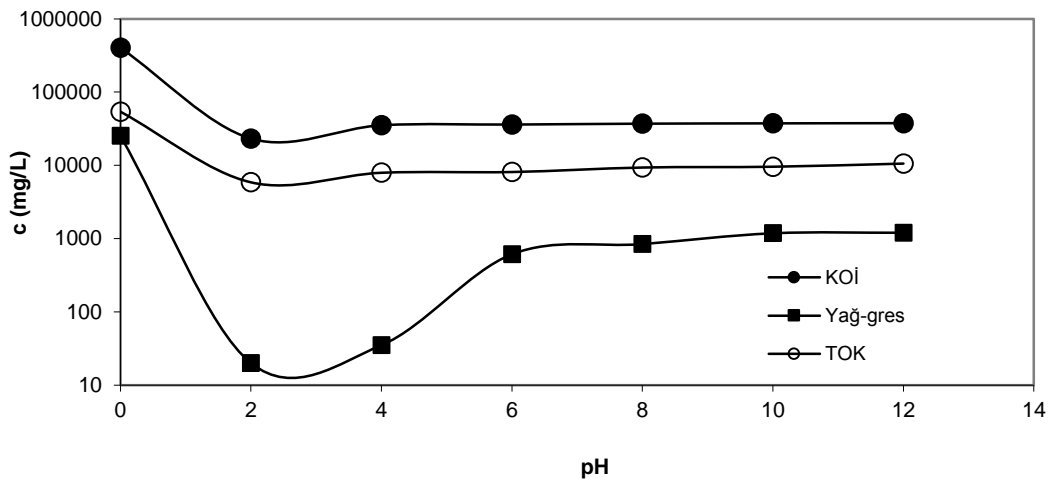
MTBE ile biyodizel atıksuyunun ekstraksiyonunda, ekstraksiyon verimi üzerine pH'ın etkisi incelenmiştir. Tablo 4.15, 4.16 ve Şekil 4.26'da pH'ın KOİ, TOK ve yağ-gres giderimi üzerine etkileri görülmektedir. Şekil 4.27'de farklı pH'larda ekstrakte edilen biyodizel atıksuyunun ekstraksiyondan sonraki durumları görülmektedir. Tablo ve şekillerden görüldüğü gibi, maksimum arıtma verimi pH 2'de gerçekleşmektedir. Bu durum daha önce de ifade edildiği gibi, düşük pH değerlerinde yağ asidi anyonlarının, asit haline dönüşerek solvent fazına geçebilmesi ile ilgilidir. Yüksek pH değerlerinde oluşan sabun ve yağ asidi anyonları sulu fazda kalırlar.

Tablo 4.15. Biyodizel atıksuyunun MTBE ile ekstraksiyonunda pH'ın etkisi

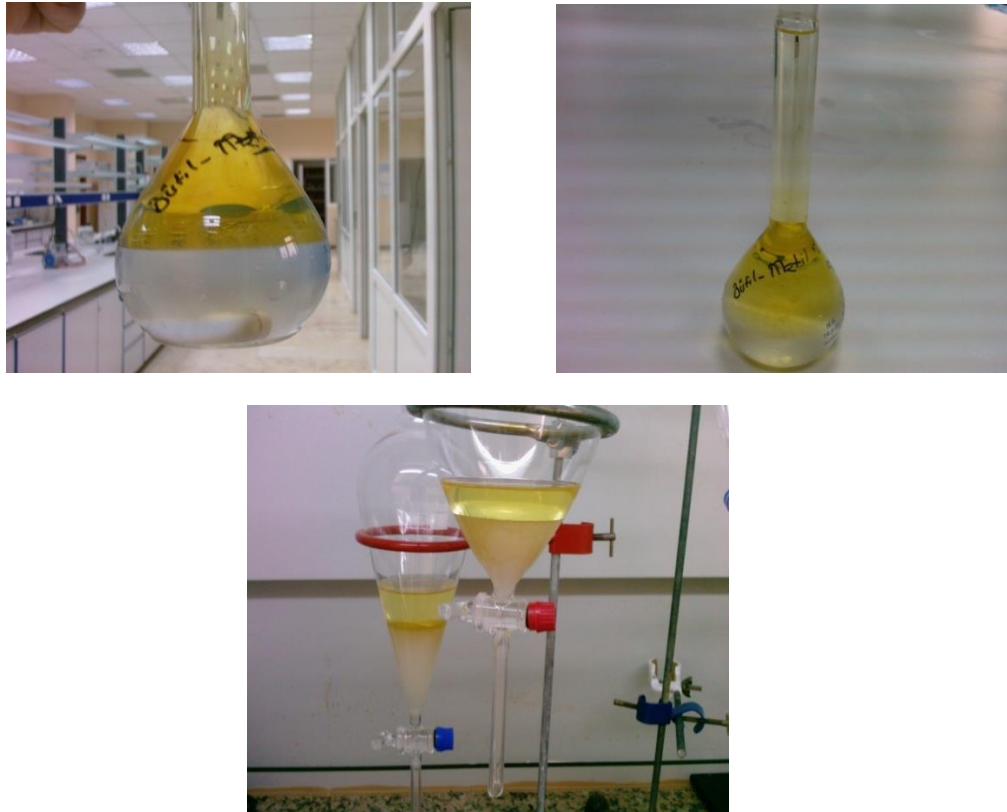
pH	2	4	6	8	10	12
Parametre (mg/L)						
KOİ	23200	35200	36000	37000	37400	37600
Yağ-gres	20	35	610	840	1180	1200
TOK	5860	7910	8100	9320	9560	10560

Tablo 4. 16. Biyodizel atıksuyunun MTBE ile ekstraksiyonunda pH'ın giderme verimleri üzerine etkisi

pH	2	4	6	8	10	12
Giderme verimi (%)						
KOİ	94,2	91,2	91,0	90,8	90,7	90,6
Yağ-gres	99,92	99,86	97,57	96,66	99,56	95,23
TOK	89,1	85,3	85,0	82,7	82,3	80,4



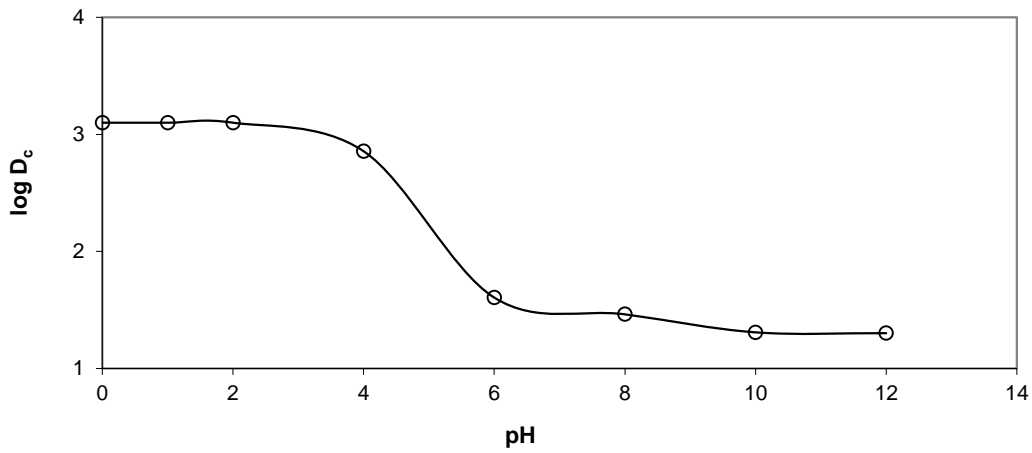
Şekil 4.26. MTBE ekstraksiyonunda KOİ, TOK ve yağ-gres giderimi üzerine pH'nin etkisi ($C_{o,KOİ} = 403000$ mg/L; $C_{o,yağ-gres} = 25200$ mg/L; $C_{o,TOK} = 54000$ mg/L; karıştırma hızı: 385 devir/dk; sıcaklık: 25°C; ekstraksiyon süresi: 30 dk; $V_{org}/V_{su}: 5 / 5$)



Şekil 4.27. Farklı pH'larda MTBE ekstraksiyonundan sonra ayrılan fazlar

4.2.2.2. pH'a bağlı olarak dağılım oranının incelenmesi

Ham biyodizel atıksuyunun yağ-gres değeri ve Tablo 4.15'de verilen ekstrakte edilmiş atıksuların yağ-gres değerleri dikkate alınarak dağılım oranları hesaplanmış ve $\log D_c$ değerlerinin pH ile değişimi Şekil 4.28'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi $\log D_c$ 'nin pH'a göre değişimi Şekil 4.7'de hegzan için verilen grafiğe benzerdir. Grafikteki bu değişim $\text{pH} < 2$ 'de yağ asitlerinin iyonlaşmadığını göstermektedir. Grafiğin apsis eksenine paralel giden kısmında $[\text{H}^+] \gg K_a$ ve $D_c \approx K_p$ dir. Grafiğin $\text{pH} 4$ 'den sonraki kısmında ise pH artarken $\log D_c$ değerlerinin azaldığı görülmektedir. Bu durum, $\text{pH} > 4$ değerleri için, $[\text{H}^+] < K_a$ olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.28. MTBE ekstraksiyonunda biyodizel atıksuyunun dağılım oranı ile pH'ı arasındaki değişim

4.2.2.3. Ekstraksiyon üzerine sıcaklığın etkisi

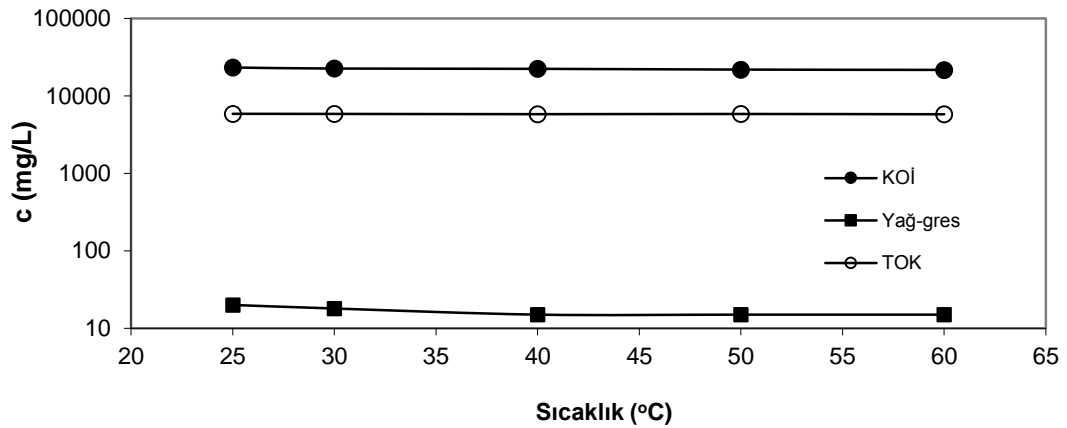
Tablo 4.17, 4.18 ve Şekil 4.29'da biyodizel atıksuyunun MTBE ile ekstraksiyonu üzerine sıcaklığın etkisi görülmektedir.

Tablo 4.17. Biyodizel atıksuyunun MTBE ile ekstraksiyonunda sıcaklığın etkisi

Sıcaklık (K)	298	303	313	323	333
Parametre (mg/L)					
KOİ	23200	22500	22300	21800	21600
Yağ-gres	20	18	15	15	15
TOK	5860	5840	5800	5830	5780

Tablo 4.18. Biyodizel atıksuyunun MTBE ile ekstraksiyonunda sıcaklığın giderme verimleri üzerine etkisi

Sıcaklık (K)	298	303	313	323	333
Giderme verimi (%)					
KOİ	94,2	94,4	94,4	94,6	94,6
Yağ-gres	99,92	99,92	99,94	99,94	99,94
TOK	89,1	89,1	89,2	89,1	89,2



Şekil 4.29. MTBE ekstraksiyonunda KOİ, TOK ve yağ-gres giderimi üzerine sıcaklığın etkisi ($C_{o,KOİ} = 403000$ mg/L; $C_{o,yağ-gres} = 25200$ mg/L; $C_{o,TOK} = 54000$ mg/L; karıştırma hızı: 385 devir/dk; pH: 2; ekstraksiyon süresi: 30 dk; $V_{org}/V_{su}: 5/5$)

Tablo ve şekillerden incelenecek olursa hegzan ekstraksiyonunda olduğu gibi, MTBE ekstraksiyonunda da sıcaklığın ekstraksiyon üzerine fazla etkisi yoktur. Sıcaklığın 298 K'den 333 K'e arttırılması halinde KOİ giderme veriminde %0,4 kadar bir artış olmaktadır. Sıcaklığın 298 K'den 333 K'e arttırılması halinde yağ-gres giderme verimi ise %0,02 kadar artmaktadır. Bu sonuca göre MTBE ekstraksiyonunu oda sıcaklığında yapmak uygun olacaktır.

4.2.2.4. MTBE ekstraksiyonunun termodinamik açıdan incelenmesi

MTBE için pH değişimine bağlı olarak bulunan dağılım katsayıları ve serbest enerji değişimleri Tablo 4.19, Şekil 4.30 ve Şekil 4.31'de verilmiştir. Tablo ve şekillerden görüldüğü gibi pH değeri yükseldikçe ekstraksiyon verimi azaldığı için, hegzan ekstraksiyonunda olduğu gibi, K_p değerleri küçülmektedir. Ekstraksiyon pH'larına bağlı olarak ekstraksiyon serbest enerji değişimleri incelendiğinde, bütün pH değerlerinde serbest enerji değişimlerinin negatif olduğu görülmektedir. Tablo 4.19'dan görüldüğü gibi en büyük negatif ΔG değeri pH 2'de gerçekleşmektedir. Bu

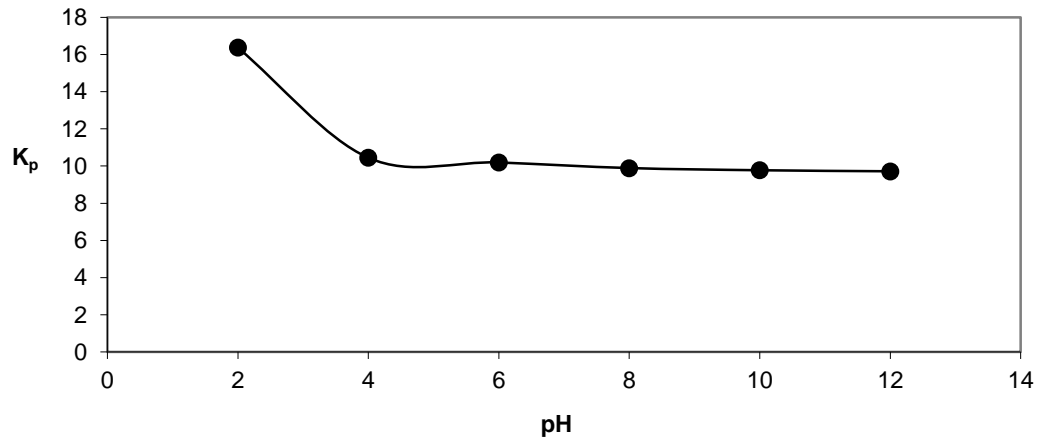
sonuca göre, pH 2'deki ekstraksiyon, termodinamik açıdan diğer pH'lardan daha olasıdır. Sıcaklığa bağlı olarak K_p değerindeki değişimler ve ΔG denklemi yardımıyla sıcaklığa bağlı olarak hesaplanan ΔG değerleri Tablo 4.20, Şekil 4.32 ve Şekil 4.33'de verilmiştir.

Tablo 4.19. Değişik pH değerlerinde dağılım katsayıları ve serbest enerji değişimleri

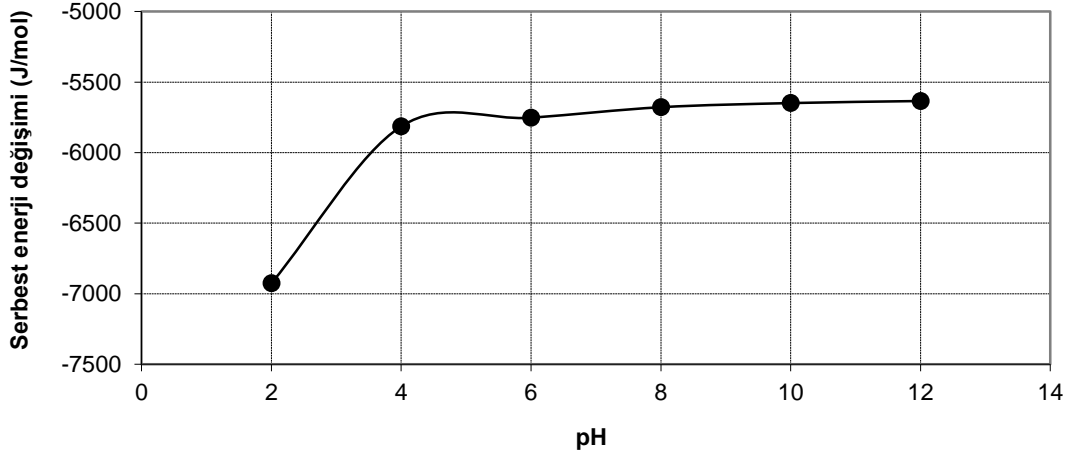
pH	2	4	6	8	10	12
K_p	16.37	10.44	10.19	9.89	9.77	9.71
ΔG (J/mol)	-6926,03	-5813,61	-5752,53	-5677,89	-5648,54	-5633,97

Tablo 4.20. Değişik sıcaklık değerlerinde dağılım katsayıları ve serbest enerji değişimleri

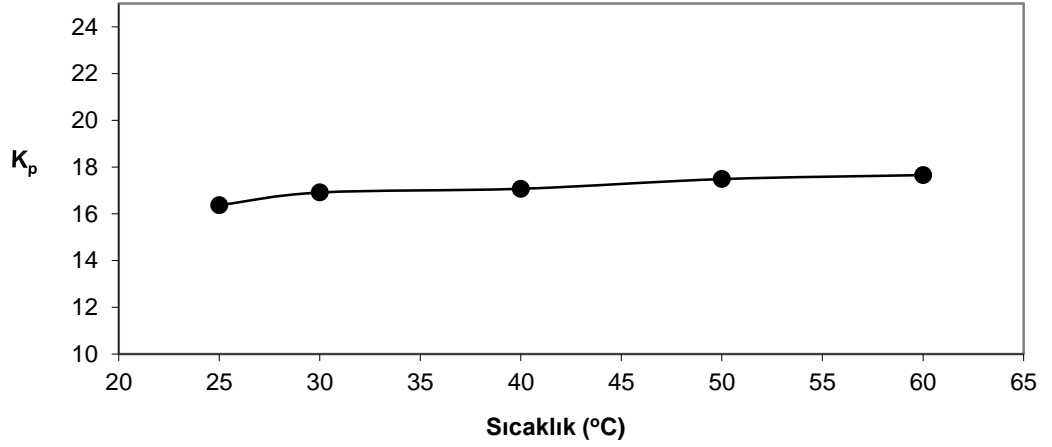
Sıcaklık (K)	298	303	313	323	333
K_p	16.37	16.91	17.07	17.48	17.65
ΔG (J/mol)	-6926,03	-7124,06	-7383,78	-7684,10	-7710,26



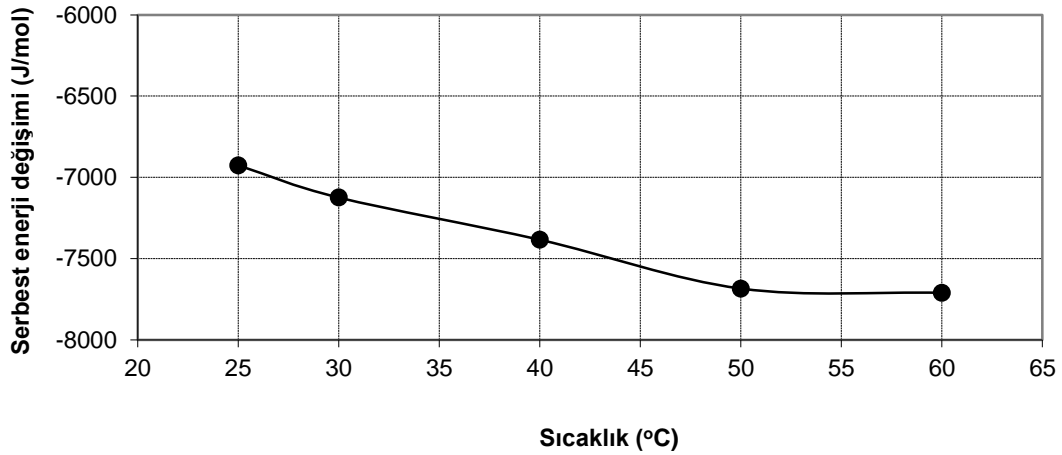
Şekil 4.30. MTBE ekstraksiyonunda pH'nın dağılım katsayısı üzerine etkisi ($C_{o,KOI} = 403000$ mg/L; $C_{o,yağ-gres} = 25200$ mg/L; $C_{o,TOK} = 54000$ mg/L; karıştırma hızı: 385 devir/dk; sıcaklık: 298 K; ekstraksiyon süresi: 30 dk; V_{org}/V_{su} : 5/5)



Şekil 4.31. MTBE ekstraksiyonunda pH'nin ekstraksiyon serbest enerjisi üzerine etkisi ($C_{o,KOI} = 403000$ mg/L; $C_{o,yağ-gres} = 25200$ mg/L; $C_{o,TOK} = 54000$ mg/L; karıştırma hızı: 385 devir/dk; sıcaklık: 298 K; ekstraksiyon süresi: 30 dk; V_{org}/V_{su} : 5/5)



Şekil 4.32. MTBE ekstraksiyonunda ekstraksiyon sıcaklığının dağılım katsayısı üzerine etkisi ($C_{o,KOI} = 403000$ mg/L; $C_{o,yağ-gres} = 25200$ mg/L; $C_{o,TOK} = 54000$ mg/L; karıştırma hızı: 385 devir/dk; ekstraksiyon süresi: 30 dk; pH: 2; V_{org}/V_{su} : 5/5)



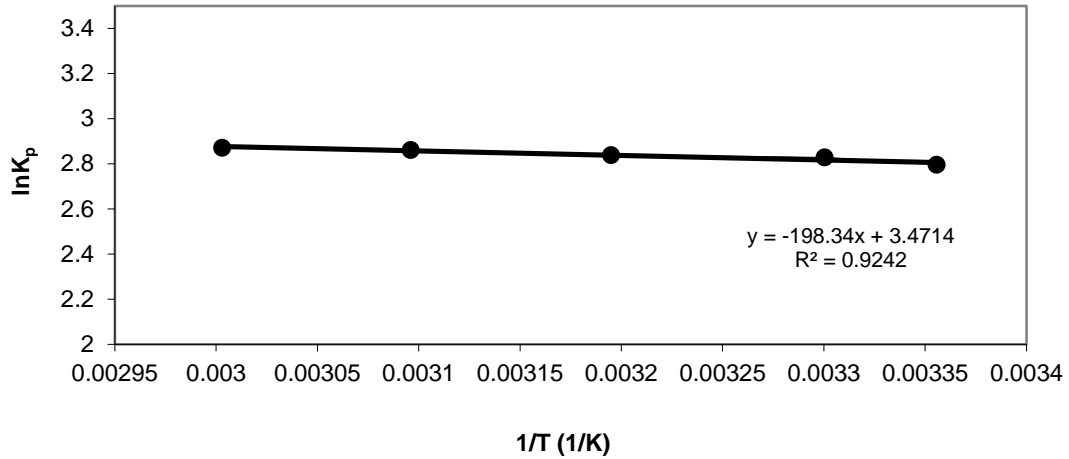
Şekil 4.33. MTBE ekstraksiyonunda ekstraksiyon sıcaklığının, ekstraksiyon serbest enerjisi üzerine etkisi ($C_{o,KOI} = 403000$ mg/L; $C_{o,yağ-gres} = 25200$ mg/L; $C_{o,TOK} = 54000$ mg/L; karıştırma hızı: 385 devir/dk; ekstraksiyon süresi: 30 dak; pH: 2; V_{org}/V_{su} : 5/5)

Tablo ve şekillerden, MTBE ile biyodizel atıksuyunun ekstraksiyonunda, K_p ve ΔG değerlerinin fazla değişmediği görülmektedir. Ekstraksiyon sıcaklığını arttırmak termodinamik bakımdan ekstraksiyonu daha olası hale getirmekle birlikte, düşük sıcaklıklarda da ekstraksiyon serbest enerjisi negatiftir. Bu sonuca göre MTBE ekstraksiyonunu oda sıcaklığında gerçekleştirmenin mümkün olduğu anlaşılmaktadır.

Yukarıda verilen eşitlikler yardımı ile $\ln K_p$ ile $1/T$ arasında çizilen grafikten (Şekil 4.34) ekstraksiyon işlemindeki standart entalpi ve standart entropi değişimleri hesaplanarak Tablo 4.21’de verilmiştir.

Tablo 4.21. MTBE ile biyodizel atıksuyunun ekstraksiyonuna ait termodinamik sabitler

ΔG° (J/mol)	-6926,03
ΔH° (J/mol)	+1649
ΔS° (J/K.mol)	+28,86



Şekil 4.34. MTBE ekstraksiyonunda $\ln K_p$ - $1/T$ doğrusal grafiği ($C_{o,KOI} = 403000$ mg/L; $C_{o,yağ-gres} = 25200$ mg/L; $C_{o,TOK} = 54000$ mg/L; karıştırma hızı: 385 devir/dk; ekstraksiyon süresi: 30 dk; pH: 2; $V_{org}/V_{su} = 5/5$)

Tablo 4.21'deki değerler incelenecek olursa, MTBE ile biyodizel atıksuyunun ekstraksiyonu da hegzan gibi endotermiktir. Ancak entalpi değeri büyük olmadığından sıcaklığın ekstraksiyon üzerine fazla bir etkisi yoktur. Ekstraksiyon entropisi pozitif olduğuna göre solvent fazında düzensizlik daha fazladır. Ekstraksiyon işlemi üzerindeki itici güç, solvent fazında entropinin daha büyük olması ile ilgilidir.

4.2.2.5. Ekstraksiyon süresinin etkisi

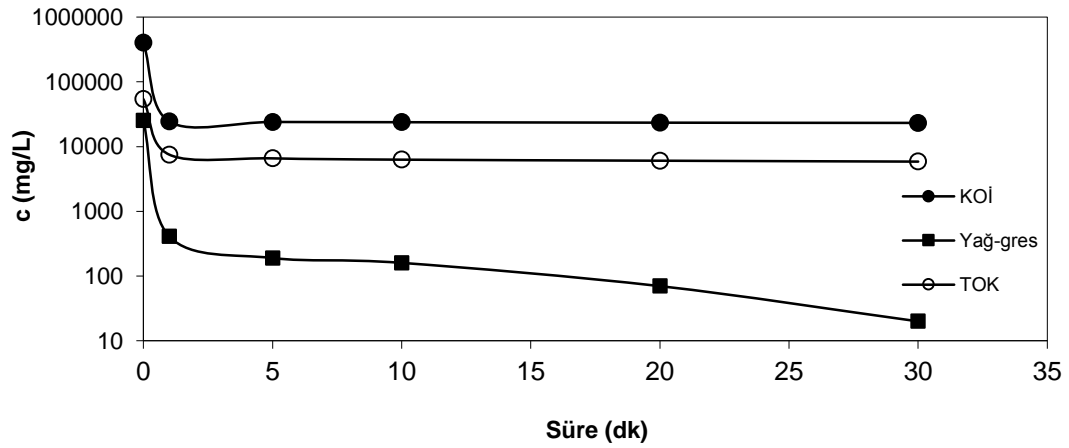
Biyodizel atıksuyunun MTBE ile ekstraksiyonunda sürenin etkisi incelenmiş ve Tablo 4.22-4.23 ve Şekil 4.35'de değişik parametrelerin süreye bağlı olarak atıksuda kalan miktarları gösterilmiştir.

Tablo 4.22. Değişik süreler için yapılan ekstraksiyon sonunda atıksuda kalan parametre değerleri

Süre (dak.)	1	5	10	20	30
Parametre (mg/L)					
KOI	24400	24000	23800	23400	23200
Yağ-gres	410	190	160	70	20
TOK	7510	6580	6280	6050	5860

Tablo 4.23. Biyodizel atıksuyunun MTBE ile ekstraksiyonunda sürenin giderme verimleri üzerine etkisi

Süre (dk)	1	5	10	20	30
Giderme verimi⁽¹⁾ (%)					
KOİ	93,90	94,04	94,09	94,19	94,24
Yağ-gres	98,37	99,24	99,36	99,72	99,92
TOK	86,0	87,8	88,3	88,8	89,1

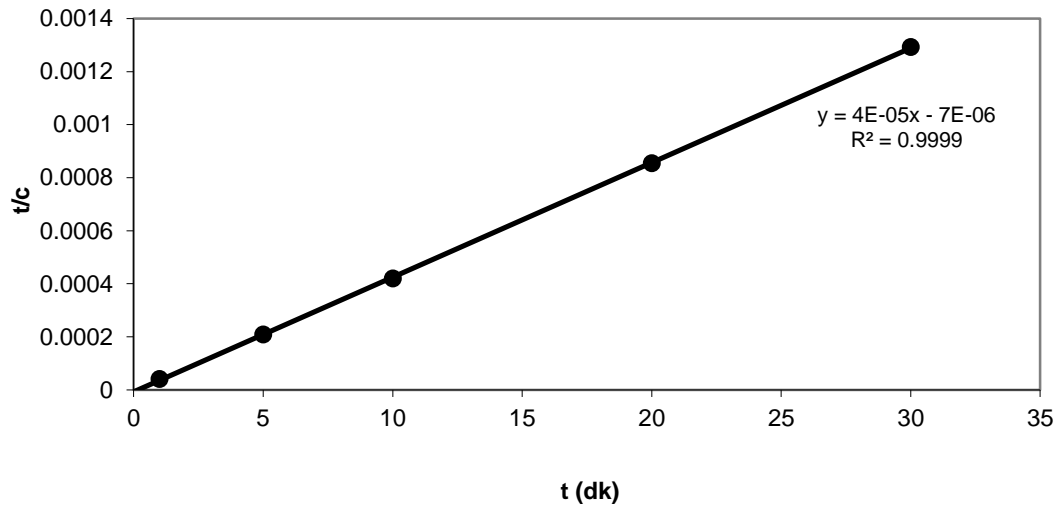


Şekil 4.35. MTBE ekstraksiyonunda KOİ, TOK ve yağ-gres giderimi üzerine ekstraksiyon süresinin etkisi ($C_{o,KOİ} = 403000$ mg/L; $C_{o,yağ-gres} = 25200$ mg/L; $C_{o,TOK} = 54000$ mg/L; karıştırma hızı: 385 devir/dk; pH: 2; sıcaklık: 25 °C; V_{org}/V_{su} : 5/ 5)

Tablo ve şekillerden görüldüğü gibi ekstraksiyon süresinin, ekstraksiyon verimi üzerine fazla bir etkisi yoktur. Ancak yağ-gres değerlerinin düşürülebilmesi bakımından ekstraksiyon süresinin 30 dakika alınması uygundur.

4.2.2.6. Ekstraksiyon kinetiğinin incelemesi

Şekil 4.36, MTBE ile biyodizel atıksuyundan KOİ ekstraksiyonunun $t/c, t$ grafiğini göstermektedir. İkinci mertebe denkleminde ait grafiğin korelasyon katsayısından ($R^2=0,999$), bu modelin KOİ ekstraksiyon kinetiğini çok iyi temsil ettiğini göstermektedir. Grafikten MTBE ile atıksuyun ekstraksiyonu için $k_2 = 2,28 \cdot 10^{-4}$ L/mg.dk ve $C_e = 2,5 \cdot 10^4$ mg/L bulunur.



Şekil 4.36. MTBE ile atıksudan KOİ ekstraksiyonunun ikinci mertebe kinetiği grafiği ($C_{o,KOİ} = 403000$ mg/L; $C_{o,yağ-gres} = 25200$ mg/L; $C_{o,TOK} = 54000$ mg/L; karıştırma hızı: 385 devir/dk; pH: 2; sıcaklık: 25°C; $V_{org}/V_{su} = 5/5$)

4.2.2.7. Ekstraksiyon üzerine solvent oranının etkisi

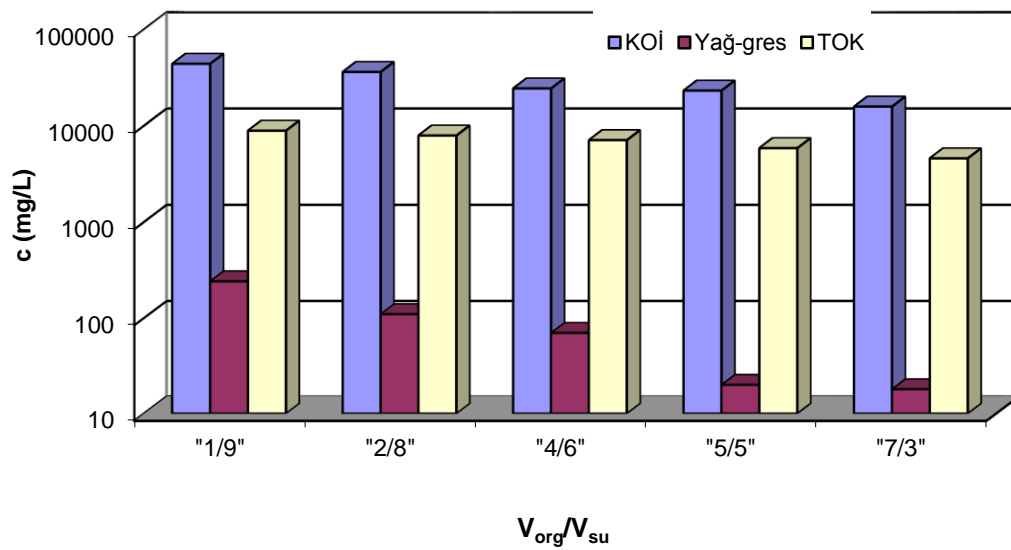
Biyodizel atıksuyunun MTBE ile ekstraksiyonunda solvent/atıksu oranının ekstraksiyon verimi üzerine etkisi incelenmiş ve bulunan sonuçlar Tablo 4.24-4.25 ve Şekil 4.37’de verilmiştir.

Tablo 4.24. Değişik solvent/atıksu oranları için MTBE ile yapılan ekstraksiyon sonunda atıksuda kalan parametre değerleri

V_{org}/V_{su}	1/9	2/8	4/6	5/5	7/3
Parametre (mg/L)					
KOİ	44000	36200	24400	23200	15800
Yağ-gres	243	110	70	20	18
TOK	8890	7920	7090	5860	4590

Tablo 4.25. Biyodizel atıksuyunun MTBE ile ekstraksiyonunda solvent/atıksu oranının giderme verimleri üzerine etkisi

V_{org}/V_{su}	1/9	2/8	4/6	5/5	7/3
Giderme verimi (%)					
KOİ	89,0	91,0	93,9	94,2	96,0
Yağ-gres	99,03	99,50	99,72	99,92	99,92
TOK	83,5	85,3	86,8	89,1	91,5



Şekil 4.37. MTBE ekstraksiyonunda KOİ, TOK ve yağ-gres giderimi üzerine solvent/atıksu oranının etkisi (Karıştırma hızı: 385 devir/dk; pH: 2; sıcaklık: 298 K; ekstraksiyon süresi: 30 dk)

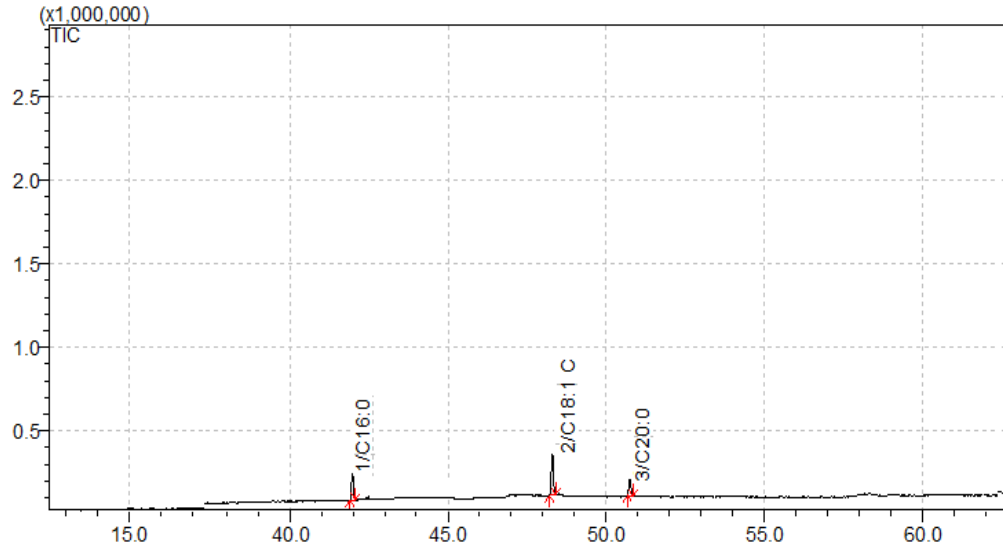
Tablo ve şekillerden görüldüğü gibi, solvent oranı arttıkça giderme verimleri artmaktadır. Fazla solvent kullanmanın ekstraksiyon reaktörlerinin daha büyük hacimde yapılmasını gerektirdiğinden 1/1'lik oranın uygun olacağı kabul edilebilir.

4.2.2.8. MTBE ekstraksiyonunun YAME üzerine etkisi

Biyodizel atıksuyunun YAME değerleri Tablo 4.13'te verilmişti. MTBE ekstraksiyonu çalışmaları sonucu bulunan optimum ekstraksiyon şartlarında YAME'ler incelenmiştir ve Tablo 4.26'daki sonuçlar bulunmuştur. Ekstraksiyondan sonraki YAME kromatogramı ve sonuçlar Şekil 4.38-4.39'da verilmiştir.

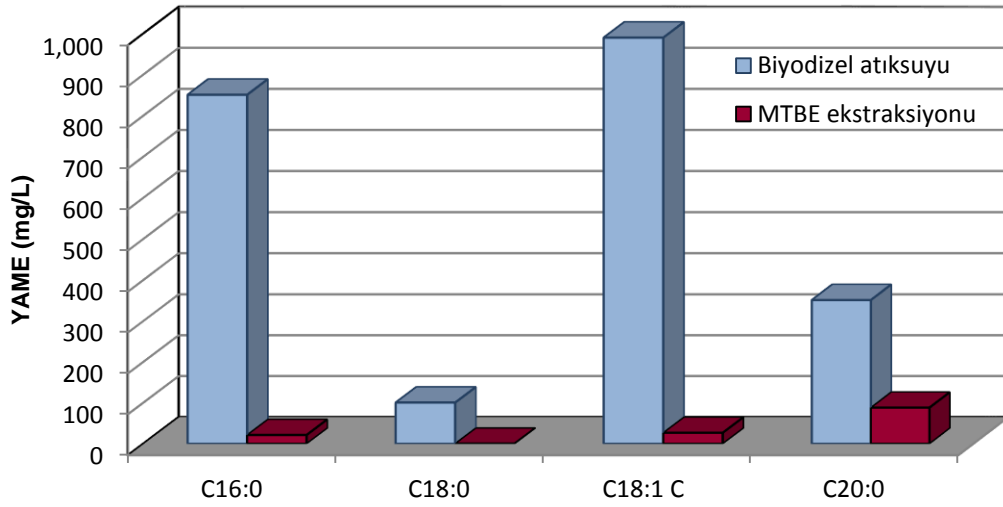
Tablo 4.26. Biyodizel atıksuyunun MTBE ile ekstraksiyonunda YAME değerleri

Parametre (mg/L)	Değer
C16:0	19,59
C18:0	0
C18:1 cis	25,8
C20:0	42



Şekil 4.38. Biyodizel atıksuyunun MTBE ekstraksiyonunda YAME kromatogramı

Şekil 4.39'dan görüldüğü gibi biyodizel atıksuyunun MTBE ile ekstraksiyonunda önemli ölçüde YAME giderimi sağlanmaktadır. YAME giderimi C16:0, C18:1 cis ve C20:0'de %97'lerde iken C18:0'da %100 olmaktadır. Hegzan ekstraksiyonu ve MTBE ekstraksiyonundan sonra giderilen YAME miktarları yakın çıkmıştır.



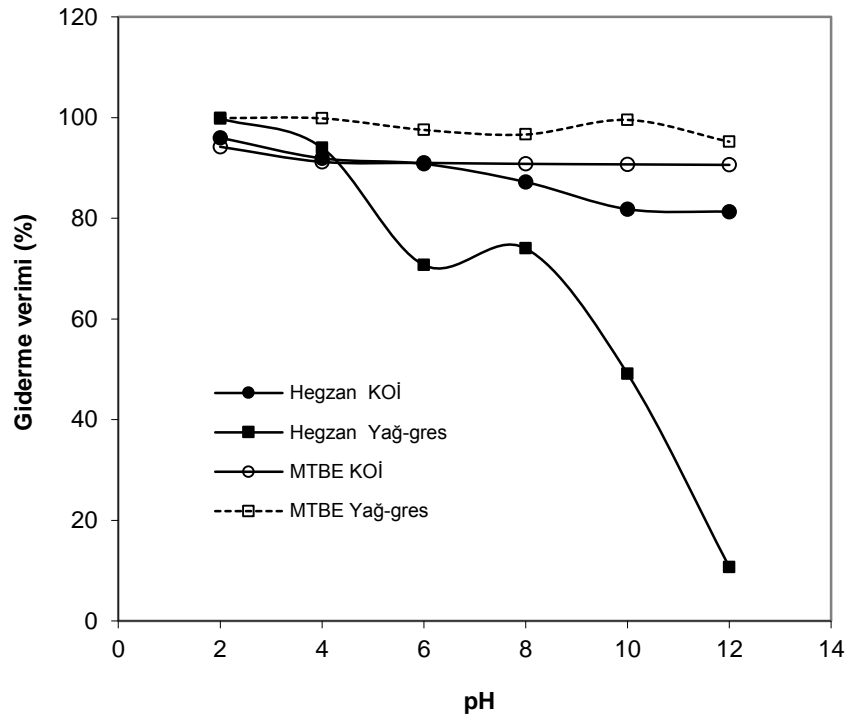
Şekil 4.39. MTBE ekstraksiyonun YAME giderimi üzerine etkisi ($C_{o,C16:0} = 851,2$ mg/L; $C_{o,C18:0} = 100,8$ mg/L; $C_{o,C18:1 \text{ cis}} = 990$ mg/L; $C_{o,C20:0} = 351,6$ mg/L; pH: 2; karıştırma hızı: 385 devir/dk; sıcaklık: 25°C; ekstraksiyon süresi: 30 dk; V_{org}/V_{su} : 5 / 5)

4.2.3. Hegzan ve MTBE'in mukayesesi

Yüksek organik içerikli biyodizel atıksularının arıtılmasında, biyolojik arıtmadan önce solvent ekstraksiyonu uygulaması, atıksuyun %90'lar mertebesinde arıtılmasını sağlamaktadır. Yapılan çalışmalarda solvent olarak hegzan ve MTBE kullanımının uygun olacağı anlaşılmıştır. Her iki solvent ile atıksuyun KOİ ve TOK değerleri %90 seviyesinde, yağ-gres değerleri ise %99 seviyesinde arıtılabilmektedir. Bu solventlerin biyodizel atıksuyunun arıtılmasındaki mukayeseleri aşağıda incelenmiştir.

4.2.3.1. pH etkisinin mukayesesi

Şekil 4.40'da hegzan ve MTBE ile biyodizel atıksuyunun ekstraksiyonunda, ilk pH'ın giderme verimleri üzerine etkisi mukayeseli olarak gösterilmiştir.

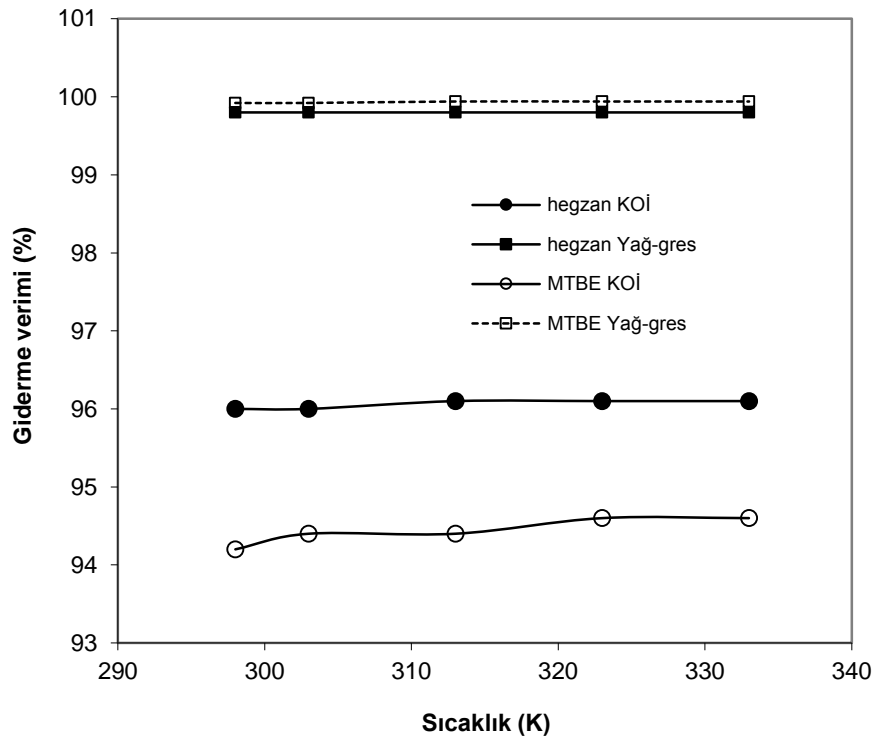


Şekil 4.40. Hegzan ve MTBE ekstraksiyonu üzerine ekstraksiyon pH'ının mukayesesi

Şekil 4.40'den görüldüğü gibi her iki solventin KOİ ekstraksiyon verimleri pH 2'de en yüksek değerdedir. pH 2'de, hegzan için KOİ giderme verimi %96 ve MTBE için %94,2'dir. Ancak hegzan ekstraksiyonunda pH'ın etkisi daha fazladır ve pH arttıkça giderme verimi önemli ölçüde azalmaktadır (pH=12'de %81,3). Buna karşılık MTBE ekstraksiyonunda pH'ın artışı giderme verimini daha az etkilemektedir (pH=12'de %90,6). Benzer şekilde pH 2'de her iki solvent için yağ-gres giderme verimleri aynıdır ve yüksek değerdedir (%99). Buna karşılık, hegzan için pH arttıkça yağ giderme verimi etkili bir şekilde azalırken (pH=12'de %10,7) MTBE için değişim çok az olmaktadır (pH=12'de %80,4). Sonuç olarak ekstraksiyonun pH 2'de yapılması durumunda hegzanın daha etkili bir solvent olarak kullanılabileceği belirlenmiştir.

4.2.3.2. Sıcaklık etkisinin mukayesesi

Şekil 4.41'de hegzan ve MTBE ile biyodizel atıksuyunun ekstraksiyonu üzerine, ekstraksiyon sıcaklığının etkisi mukayeseli olarak verilmiştir.

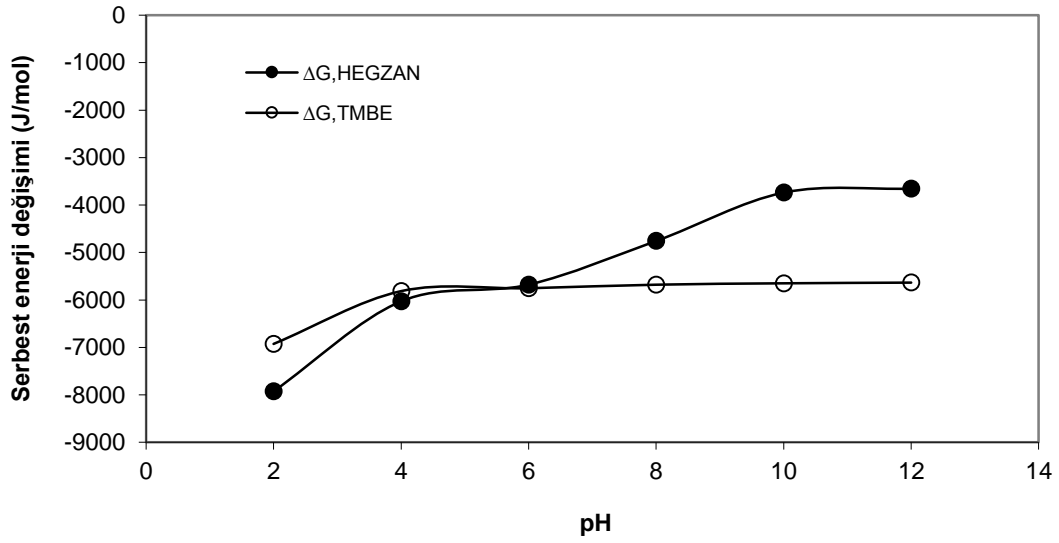


Şekil 4.41. Hegzan ve MTBE ekstraksiyonunda ekstraksiyon sıcaklığının mukayesesi

Şekilden görüldüğü gibi her iki solvent için, ekstraksiyon sıcaklığının KOİ ve yağ-giderme verimleri üzerine fazla bir etkisi yoktur.

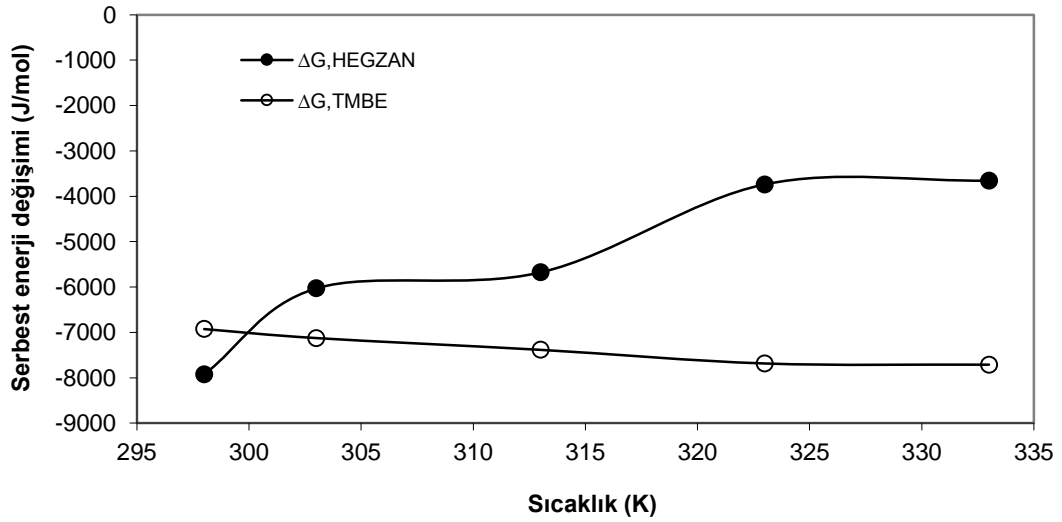
4.2.3.3. Termodinamik parametrelerin mukayesesi

Hegzan ve MTBE için, ekstraksiyon pH'ının, ekstraksiyonun serbest enerji değişimi üzerine etkisi Şekil 4.42'de, ekstraksiyon sıcaklığının, ekstraksiyonun serbest enerji değişimi üzerine etkisi Şekil 4.43'de görülmektedir.



Şekil 4.42. Hegzan ve MTBE ekstraksiyonunda pH-serbest enerji değişimlerinin mukayesesi.

Şekil 4.42'den, hegzan ekstraksiyonunda pH arttıkça ΔG değerleri artarken, MTBE ekstraksiyonunda pH 4'den sonra ΔG değerleri önemli bir değişiklik göstermemektedir.



Şekil 4.43. Hegzan ve MTBE ekstraksiyonunda sıcaklık-serbest enerji değişimlerinin mukayesesi.

Şekil 4.43'de, hegzan ekstraksiyon sıcaklığının ekstraksiyon serbest enerjisi üzerine daha fazla etkili olmasına karşılık MTBE ekstraksiyonunda sıcaklığın fazla etkili olmadığı görülmektedir. Bunun nedeni Tablo 4.27'de görüldüğü gibi, MTBE ekstraksiyon entalpisinin hegzaninkine göre daha büyük pozitif olmasındandır.

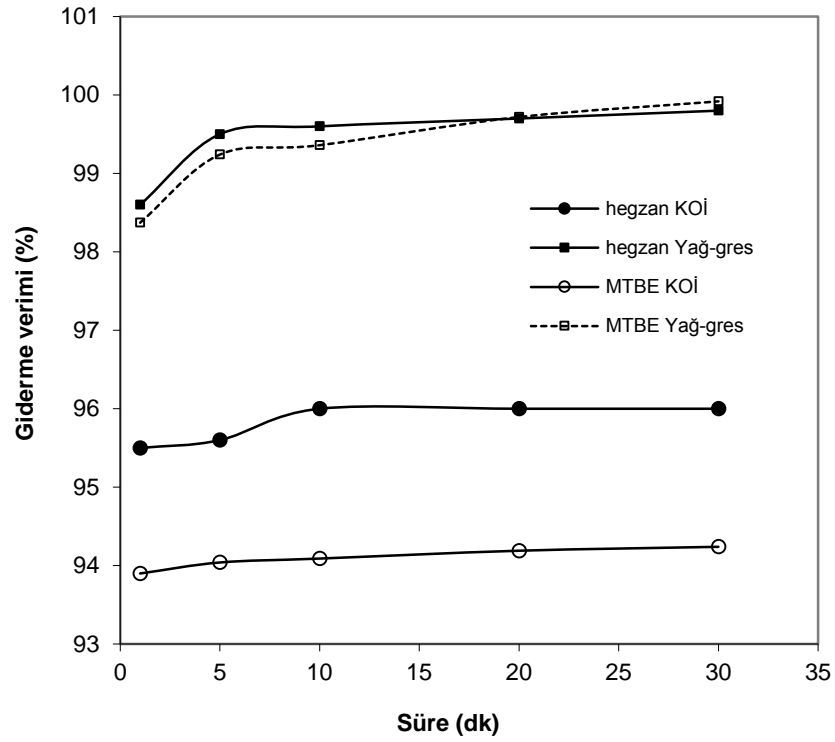
MTBE ekstraksiyonunun, hegzana göre daha endotermik olması nedeniyle sıcaklık arttıkça serbest enerji değeri daha büyük negatif olmakta ve ekstraksiyon olasılığı artmaktadır. Ancak 298 K'de hegzan ekstraksiyonunun serbest enerji değeri MTBE ye göre daha negatiftir ve bu sıcaklıkta hegzan ile ekstraksiyon olasılığı MTBE'ye göre daha fazladır.

Tablo 4.27. Hegzan ve MTBE ekstraksiyon termodinamik parametreleri

Atıksu	HEGZAN	MTBE
ΔG° (J/mol)	-7924,94	-6926,03
ΔH° (J/mol)	+147,64	+1649
ΔS° (J/K.mol)	+27,11	+28,86

4.2.3.4. Ekstraksiyon süresinin mukayesesi

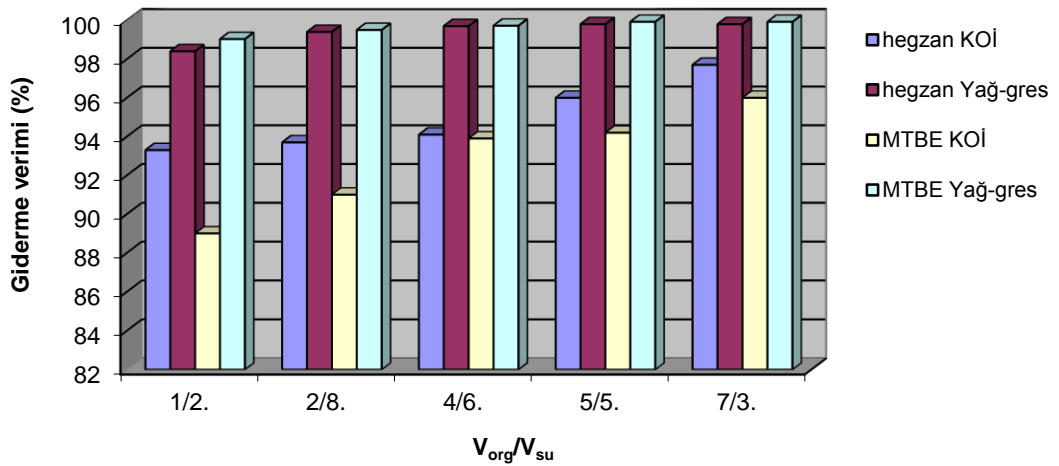
Hegzan ve MTBE ile biyodizel atıksuyunun ekstraksiyon sürelerinin giderme verimleri üzerine etkisi Şekil 4.44'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi her iki solvent için de ekstraksiyon-süre trendi benzerdir ve 10 dakika ekstraksiyondan sonra giderme verimlerinde önemli bir değişiklik olamamaktadır. Ancak özellikle yağ-gres giderimi açısından hegzan ekstraksiyonu için 10 dakika MTBE ekstraksiyonu için süresinin 30 dakika alınması uygundur.



Şekil 4.44. Hegzan ve MTBE ekstraksiyonunda ekstraksiyon süresinin mukayesesi

4.2.3.5. Solvent oranının mukayesesi

Şekil 4.45’de, hegzan ve MTBE ekstraksiyon verimleri üzerine solvent oranlarının etkisi görülmektedir.



Şekil 4.45. Hegzan ve MTBE ekstraksiyonunda solvent oranının mukayesesi.

Şekilden görüldüğü gibi her iki solvent için de, solvent oranı artarken ekstraksiyon verimleri artmaktadır. Yağ-gres giderme verimi bakımından her iki solvent için 2/8 oranı yeterli olurken, KOİ giderme verimi bakımından 7/3 lük oran daha uygundur. Ancak fazla solvent kullanmanın ekstraksiyon reaktörlerinin daha büyük hacimde yapılmasını gerektirdiğinden 5/5'lik oranın uygun olacağı kabul edilebilir.

Yukarıdaki veri ve yorumların sonucu olarak, biyodizel atıksuyunun ekstraksiyonunda en uygun solventin hegzan olduğu anlaşılmaktadır. Hegzan ile optimum şartlar olarak pH 2'de 25 °C sıcaklıkta, 1/1 solvent oranı ile 30 dakika süreyle yapılan ekstraksiyon ile KOİ %96, yağ-gres %99,8 ve TOK %91 oranında giderilebilmektedir. Ancak ekstraksiyon verimi yüksek olmasına rağmen, biyodizel atıksuyu çok yüksek organik içerikli olduğu için geri kalan KOİ ve TOK değerleri oldukça yüksektir. Optimum şartlarda yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen suyun KOİ değeri 15780 mg/L, TOK değeri 4830 mg/L olmaktadır. Hegzan fazına ekstrakte edilemeyen suda çözünmüş bu organiklerin giderilmesi için ekstraksiyondan sonra biyolojik arıtma yapılamamaktadır. Bu nedenle ileri oksidasyon prosesleri ile arıtma yapılmalıdır.

4.3. Elektrokoagülasyon Çalışmaları

4.3.1. Elektrot materyali seçimi

Elektrot seçimi EC sisteminde çok önemlidir. Yaygın olarak kullanılan elektrotlar demir ve alüminyumdur. Her iki elektrot da suda çözüldüğünde +3 değerlikli iyon verirler. Ayrıca ucuzdurlar.

Bu çalışmada demir ve alüminyum elektrotlar kullanılmıştır. Alüminyum elektrot ile yapılan deneylerde arıtılmış suyun rengi berraktır. Demir elektrot ile yapılan deneylerde arıtılmış suyun rengi yeşildir. Bunun sebebi, Fe(II) ve Fe(III) iyonlarından kaynaklanmaktadır. Santrifüj edildiğinde bu sorun ortadan kalkmaktadır.

4.3.2. Başlangıç pH'nın etkisi

Elektrokoagülasyon yönteminin performansını etkileyen en önemli parametre pH'dır. Çeşitli pH değerleri ile koagülant partikülleri yüzeyden geçerken kinetik olarak Fe^{+2} Fe^{+3} 'e dönüşmektedir (Song ve ark., 2007).

Biyodizel atıksuyunda pH'ın kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), toplam organik karbon (TOK) ve yağ-gres giderme verimleri üzerine etkisini incelemek için değişik pH değerlerinde atıksu numuneleri ile çalışılmıştır. Tablo 4.28'de TOK, KOİ ve yağ-gres başlangıç değerlerini göstermektedir.

Tablo 4.28. Biyodizel atıksuyu parametreleri başlangıç değerleri

TOK₀ (mg/L)	55000
KOİ₀ (mg/L)	255000
Yağ-gres₀ (mg/L)	7170

TOK, KOİ ve yağ-gres değerleri üzerine başlangıç pH'nın etkisi Tablo 4.29'da verilmiştir.

Tablo 4.29. Biyodizel atıksuyu üzerine pH'ın etkisi

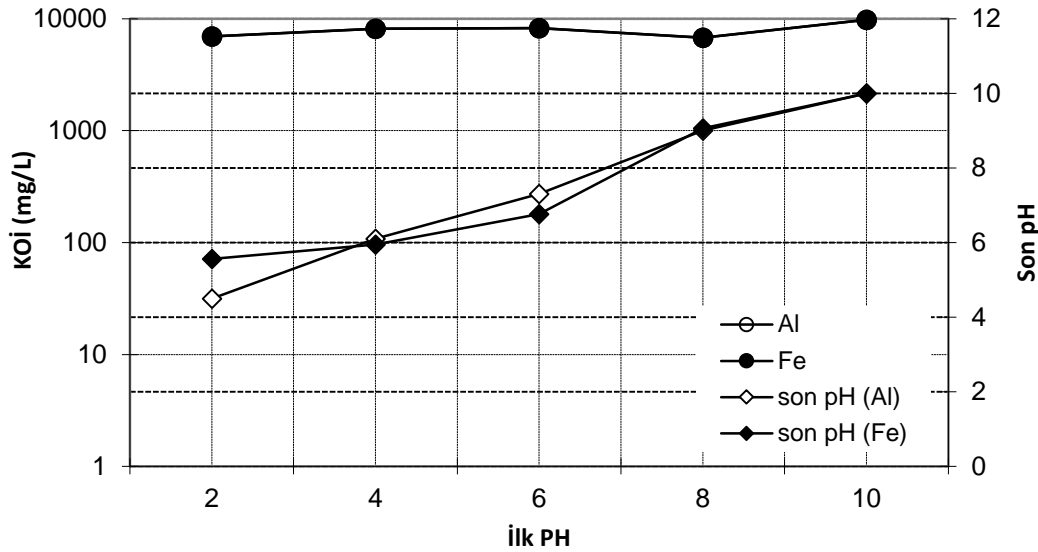
		pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10
TOK (mg/L)	Fe	2867	2986	2990	3038	2899
	Al	2630	2522	2476	2055	2911
KOİ (mg/L)	Fe	9920	10470	10300	10580	10040
	Al	6950	8160	8250	6770	9760
Yağ-gres (mg/L)	Fe	145,7	62,5	65,6	70,3	218,5
	Al	406,7	16	154,2	163	131,8

Şekil 4.46'den görüldüğü gibi, elektrokoagülasyon işlemi süresince çözeltinin pH'ı katotta hidrojenin deşarjı nedeniyle artmaktadır (Vik ve ark., 1984; Chen, 2004). Elektrotların kimyasal çözünmesi ile hidrojen tüketilir ve pH artar (Tir ve Mostefa, 2008). Son pH elektrokoagülasyonda çok önemlidir. Demir elektrot için başlangıç pH'ı 4 iken bitiş pH'ının 5,95 olduğu belirlenmiştir. Alüminyum elektrot için başlangıç pH'ı 4 iken bitiş pH'ının 6,10 olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre EC prosesi için biyodizel atıksuyunun başlangıç pH'ının 4'e ayarlanmasının uygun olacağı belirlenmiş olmaktadır. Foto-fenton prosesi asidik şartlarda

gerçekleştirmektedir fakat başlangıç pH'sı 2 olduğunda da son pH'lar pH 4'e yakındır. Fe elektrot ile elektrokoagülasyon sırasında $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_{2(k)}$ ve $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_{6(k)}$ oluşurken, düşük pH'larda alüminyumun $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ve $\text{Al}(\text{OH})^{+2}$ türleri oluşmaktadır. pH 5,2 ve 8,8 arasında ise $\text{Al}(\text{OH})_3$ yumakları meydana gelir. Yüksek pH değerlerinde ise $[\text{Al}(\text{OH})_n]^{(n-3)}$ gibi hidrokompleksler oluşmaktadır (Tanattı, 2009).

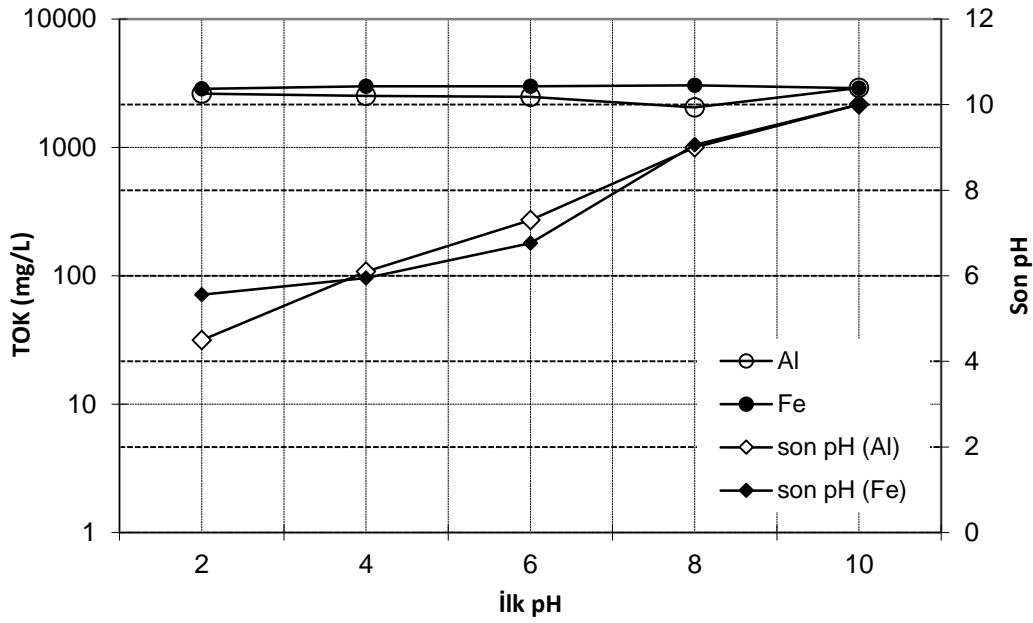
Şekil 4.46'dan görüldüğü gibi başlangıç pH'sının KOİ giderme verimine etkisi her pH'ta aynıdır. 10 dakika elektroliz süresi için en iyi giderim sonuçları pH 4'te ve 4,8 mA/cm^2 'lik akım yoğunluğunda gözlemlenmiştir. Her iki elektrot için KOİ giderme verimi yaklaşık

%97'dir.



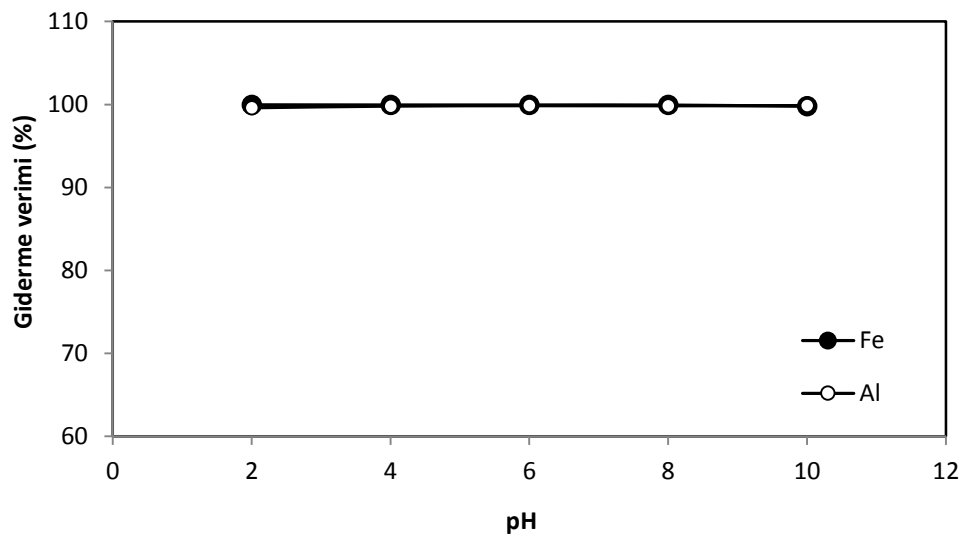
Şekil 4.46. KOİ giderimi üzerine başlangıç pH'ının etkisi ($C_{0,KOİ} = 255000 \text{ mg/L}$; $i = 4,8 \text{ mA/cm}^2$; $t = 10 \text{ dk.}$; sıcaklık: 298 K ; $\text{NaCl} = 3 \text{ g/L}$; $I = 0,3 \text{ A}$; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

Şekil 4.47'den görüldüğü gibi başlangıç pH'sının TOK giderme verimine etkisi her pH'da aynıdır. 10 dakika elektroliz süresi için en iyi giderim sonuçları pH 4'te ve 4,8 mA/cm^2 'lik akım yoğunluğunda gözlemlenmiştir. Her iki elektrot için TOK giderme verimi yaklaşık %97'dir.



Şekil 4.47. TOK giderimi üzerine başlangıç pH'nın etkisi ($C_{0TOK} = 55000$ mg/L; $i = 4,8$ mA/cm²; $t = 10$ dk.; sıcaklık: 298 K; NaCl: 3 g/L; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

Yağ-gres gideriminde alüminyum ve demir elektrotun performansları Şekil 4.48'den görüldüğü gibi pH artışından etkilenmemektedir. Yağ-gres giderimi alüminyum elektrotta pH 4'te %99,80 ve demir elektrotta pH 4'te %99,94 olarak görülmektedir. Elektrokoagülasyon süresi boyunca hidrojen gazı açığa çıkmaktadır. Gaz baloncukları yağ damlacıkları ile temas ederek oluşur ve sonra yağ-gaz bileşimi suyun yüzeyinde hızlıca birikir (Rupesh ve ark., 2008).



Şekil 4.48. Yağ-gres giderme verimi üzerine başlangıç pH'nın etkisi ($C_{0Yağ-gres} = 7170$ mg/L; $i = 4,8$ mA/cm²; $t = 10$ dk.; sıcaklık: 298 K; NaCl: 3 g/L; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

Bu sonuçlara göre EC prosesi için biyodizel atıksuyunun başlangıç pH'ının 4'e ayarlanmasının uygun olacağı belirlenmiş olmaktadır.

4.3.3. İletkenliğin etkisi

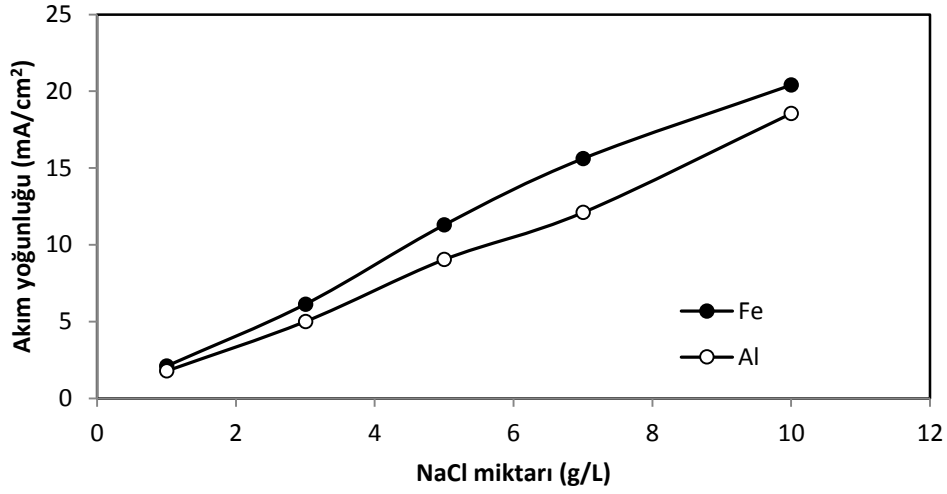
EC proste iletkenliği sağlamak için genellikle NaCl kullanılmaktadır. Elektrolitik hücrelerindeki elektriksel enerjinin hücre voltaj ve tüketimi çözelti iletkenliğinde akım verimliliğini etkilemektedir. Atıksuyun iletkenliği uygun miktarda NaCl'nin eklenmesi ile istenen seviyeye ayarlanmaktadır.

Biyodizel atıksuyunda 1g/L ile 10 g/L tuz miktarları arasında çalışılmıştır. Burada amaç biyodizel atıksuyunun iletkenliği çok düşük olduğu için atıksuyun iletkenliğini artırmaktır. En iyi sonuç veren tuz konsantrasyonunu bulmak için maksimum akımlarda çalışılmıştır ve elektriksel enerji tüketimleri hesaplanmıştır. Tablo 4.30'da KOİ, TOK ve yağ-gres başlangıç değerlerini göstermektedir.

Tablo 4.30. Biyodizel atıksuyu parametreleri başlangıç değerleri

KOİ₀ (mg/L)	399800
TOK₀ (mg/L)	98120
Yağ-gres₀(mg/L)	10187

Tuz miktarlarına göre maksimum akım yoğunlukları hesaplanıp her bir tuz miktarında demir ve alüminyum elektrot için aynı akım yoğunluğu kullanılmıştır. Şekil 4.49'dan görüldüğu gibi atıksudaki tuz miktarı arttıkça devreden geçen elektrik miktarı artmaktadır.



Şekil 4.49. Akım yoğunluğu üzerine NaCl miktarının etkisi, (t: 2 dk.; pH: 4; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

Tablo 4.31’de farklı sürelerde maksimum akım yoğunluklarında NaCl miktarlarına bağlı olarak TOK ve KOİ değerleri ile 1 litre için harcanan elektriksel enerji tüketimi verilmiştir.

Atıksu arıtım metotlarının uygulanmasında en önemli parametrelerinden biri olan maliyetin büyük etkisi vardır. Elektriksel enerji tüketimi aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır.

$$E = UIt_{EC} \quad (4.17)$$

Burada,

- E : Elektriksel enerji (Wh)
- U : Hücre voltajı (V)
- I : Akım (A)
- t_{EC} : EC proses zamanı

Tablo 4.31. Biyodizel atıksuyu üzerine NaCl miktarının etkisi

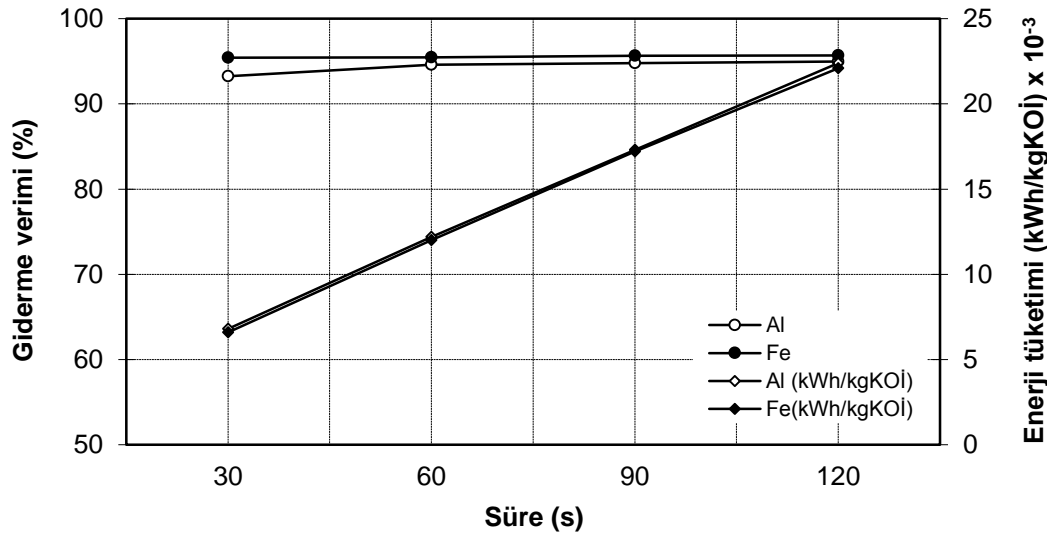
	t (dk)	TOK (mg/L)		KOİ (mg/L)		Giderilen TOK(g/L)		Giderilen KOİ (kg/L)		Wh/L	
		Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al
10 g/L NaCl	0,5	5153	6253	18300	27000	92,967	91,867	0,3815	0,3728	2,53	2,54
	1	5082	5941	18100	21600	93,038	92,179	0,3817	0,3782	4,60	4,63
	1,5	5024	5722	17400	20800	93,096	92,398	0,3824	0,3790	6,58	6,58
	2	4999	5717	17300	20100	93,121	92,403	0,3825	0,3797	8,47	8,50
7 g/L NaCl	0,5	6548	8521	24200	26900	91,572	89,599	0,3756	0,3729	1,62	1,77
	0,75	6063	8137	20800	26600	92,057	89,983	0,3790	0,3732	2,42	2,65
	1	5667	7729	19500	25900	92,453	90,391	0,3803	0,3739	4,03	4,05
	3	5426	7712	18700	25400	92,694	90,408	0,3811	0,3744	9,27	9,30
	5	5307	7178	18400	23700	92,813	90,942	0,3814	0,3761	15,05	15,05
5 g/L NaCl	0,5	7087	8661	23400	31500	91,033	89,459	0,3764	0,3683	0,96	1,26
	0,75	6896	8646	22900	31300	91,224	89,474	0,3769	0,3685	1,48	1,89
	1	6496	8442	22800	30000	91,624	89,678	0,3770	0,3698	2,20	2,52
	3	6204	8069	20700	24600	91,916	90,051	0,3791	0,3752	6,43	7,03
	5	5773	7669	19700	22000	92,347	90,451	0,3801	0,3778	10,71	12,13
3 g/L NaCl	1	7978	9959	30100	38900	90,142	88,161	0,3697	0,3609	0,99	1,26
	2	7870	9600	23600	36500	90,250	88,520	0,3762	0,3633	1,97	2,44
	3	7092	9346	23000	33700	91,028	88,774	0,3768	0,3661	4,05	4,44
	5	6314	9139	22200	33500	91,806	88,981	0,3776	0,3663	6,75	7,08
	10	6275	8598	16600	23600	91,845	89,522	0,3832	0,3685	13,50	13,50
1 g/L NaCl	2	8107	9967	24508	40000	90,013	88,123	0,3753	0,3598	0,63	0,67
	3	7918	9799	24000	38700	90,202	88,321	0,3758	0,3611	1,01	0,97
	5	7174	9475	23548	36900	90,946	88,645	0,3763	0,3629	1,70	1,78
	10	6498	9088	22829	33200	91,622	89,032	0,3770	0,3666	3,65	4,08
	15	6381	8983	22100	31600	91,739	89,144	0,3777	0,3682	5,83	5,83
	20	6210	8976	21300	31300	91,910	89,137	0,3775	0,3695	7,6	7,61

Denklemden hesaplanarak bulunan enerji tüketimleri Tablo 4.32’de verilmiştir.

Tablo 4.32. Biyodizel atıksuyunda NaCl miktarına bağlı olarak elektriksel enerji tüketimi

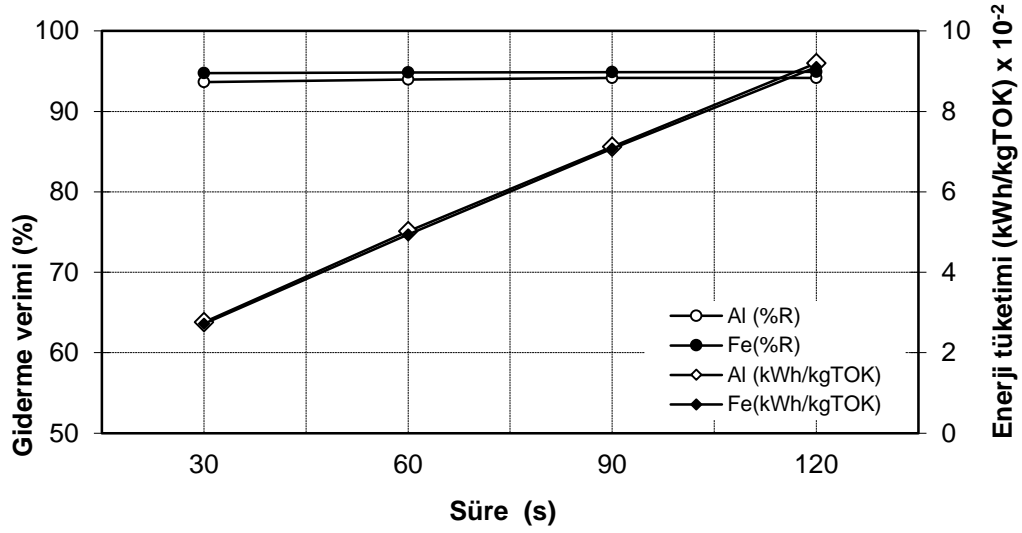
	t (dak)	kWh/kg TOK		kWh/kg KOİ		%R TOK		%R KOİ	
		Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al
10g/L NaCl	0,5	0,0272	0,0276	0,0066	0,0068	94,75	93,63	95,42	93,25
	1	0,0494	0,0502	0,0120	0,0122	94,82	93,95	95,47	94,60
	1,5	0,0707	0,0712	0,0172	0,0173	94,88	94,15	95,65	94,78
	2	0,0910	0,0920	0,0221	0,0223	94,91	94,17	95,67	94,97
7 g/L NaCl	0,5	0,0177	0,0196	0,0043	0,0047	93,33	91,32	93,95	93,27
	0,75	0,0263	0,0295	0,0064	0,0710	93,82	91,71	94,80	93,35
	1	0,0436	0,0448	0,0106	0,0108	94,22	92,12	95,12	93,52
	3	0,1000	0,1029	0,0243	0,0248	94,47	92,14	95,32	93,65
	5	0,1622	0,1655	0,0395	0,0400	94,59	92,68	95,40	94,07
5 g/L NaCl	0,5	0,0106	0,0141	0,0026	0,0034	92,78	91,17	94,15	92,12
	0,75	0,0162	0,0211	0,0039	0,0051	92,97	91,19	94,27	92,17
	1	0,0240	0,0281	0,0058	0,0068	93,38	91,40	94,30	92,50
	3	0,0700	0,0781	0,0170	0,0187	93,68	91,78	94,82	93,85
	5	0,1160	0,1340	0,0282	0,0321	94,12	92,18	95,07	94,50
3 g/L NaCl	1	0,0110	0,0143	0,0027	0,0035	91,87	89,85	92,47	90,27
	2	0,0218	0,0276	0,0052	0,0067	91,98	90,22	94,10	90,87
	3	0,0445	0,0500	0,010,7	0,0121	92,77	90,48	94,25	91,57
	5	0,0735	0,0796	0,0179	0,0193	93,57	90,69	94,45	91,62
	10	0,1470	0,1508	0,00352	0,0366	93,61	61,24	95,85	92,17
1 g/L NaCl	2	0,0070	0,0076	0,0017	0,0019	91,74	89,84	93,87	90,00
	3	0,0112	0,0110	0,0027	0,0027	91,93	90,01	94,0	90,32
	5	0,0187	0,0201	0,0045	0,0049	92,69	90,34	94,11	90,77
	10	0,0398	0,0458	0,0097	0,0111	93,38	90,74	94,29	91,70
	15	0,0636	0,0654	0,0154	0,0158	93,50	90,84	94,47	92,10
	20	0,0827	0,0854	0,0201	0,0206	93,67	90,85	94,67	92,42

Şekil 4.50'den görüldüğü gibi, tuz konsantrasyonu 10 g/L olduğunda elektrokoagülasyon işlemi çok kısa sürede tamamlanmaktadır. Bu konsantrasyonda, akım yoğunluğu 16 mA/cm² olmakta ve demir elektrotta KOİ giderme verimi 30 saniye sonunda %93,25 ve 120 saniye için %95,67 olmaktadır. Alüminyum elektrot kullanıldığında, KOİ giderime verimi 30 saniye sonunda %93,25 ve 120 saniye sonunda %94,97 olarak bulunmuştur. Şekilden görüldüğü gibi, elektroliz süresinin arttırılması giderme verimini fazla etkilememektedir. Elektriksel enerji tüketimleri ise her iki elektrot için benzer şekilde artmaktadır. Bunun nedeni her iki elektrotta da yakın voltaj kullanmalarıdır.



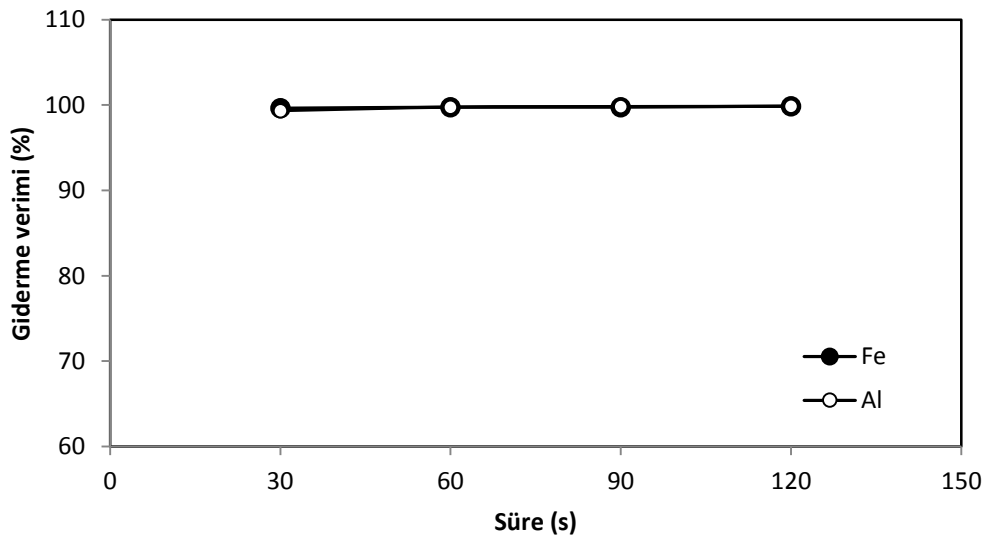
Şekil 4.50. 10 g/L NaCl miktarında KOİ giderme verimi ve enerji tüketimi üzerine sürenin etkisi ($C_{0,KOİ} = 399800$ mg/L; pH: 4; i : 16 mA/cm²; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

Şekil 4.51'de, TOK giderme verimi, zaman ve enerji tüketimleri arasındaki değişim verilmiştir. Şekil 4.79'dan görüldüğü gibi demir elektrotta TOK giderme verimi 30 saniye için %94,65 ve 120 saniye için %94,91 olarak bulunmuştur. Alüminyum elektrotta TOK giderime verimi 30 saniye için %93,63 ve 120 saniye için %94,17 olarak bulunmuştur. Elektroliz süresinin arttırılması KOİ gideriminde olduğu gibi, TOK giderme verimini de fazla etkilememektedir.



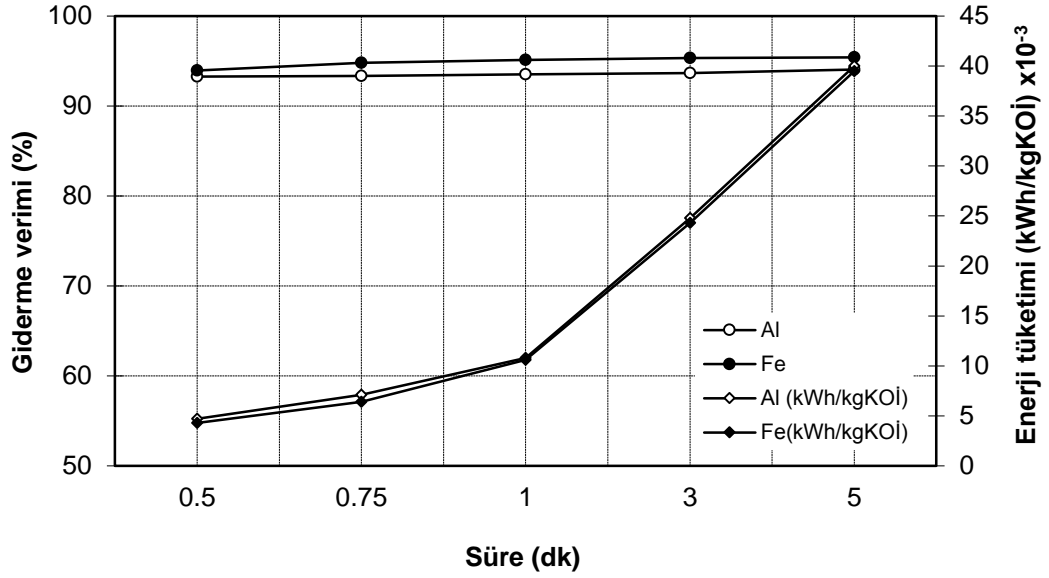
Şekil 4.51. 10 g/L NaCL miktarında TOK giderme verimi ve enerji tüketimi üzerine sürenin etkisi ($C_{0,TOK} = 98120$ mg/L; pH: 4; $i: 16$ mA/cm²; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

Yağ-gres gideriminde alüminyum ve demir elektrotun performansları Şekil 4.52'den görüldüğü gibi sürenin artışıyla etkilenmemektedir. Yağ-gres giderimi 30 saniye sonunda, Fe elektrotta ortalama %99,75 ve Al elektrotta ortalama %99,76 olduğu görülmektedir. Yağ-gres giderme verimi de süreden etkilenmektedir. Bunun sebebi elektrokoagülasyon süresi boyunca yağın çok hızlı bir şekilde flote olmasıdır. Elektrokoagülasyondan sonra oluşan floklar ve yağ ayrılarak yüksek verimlerde yağ-gres giderilmektedir.



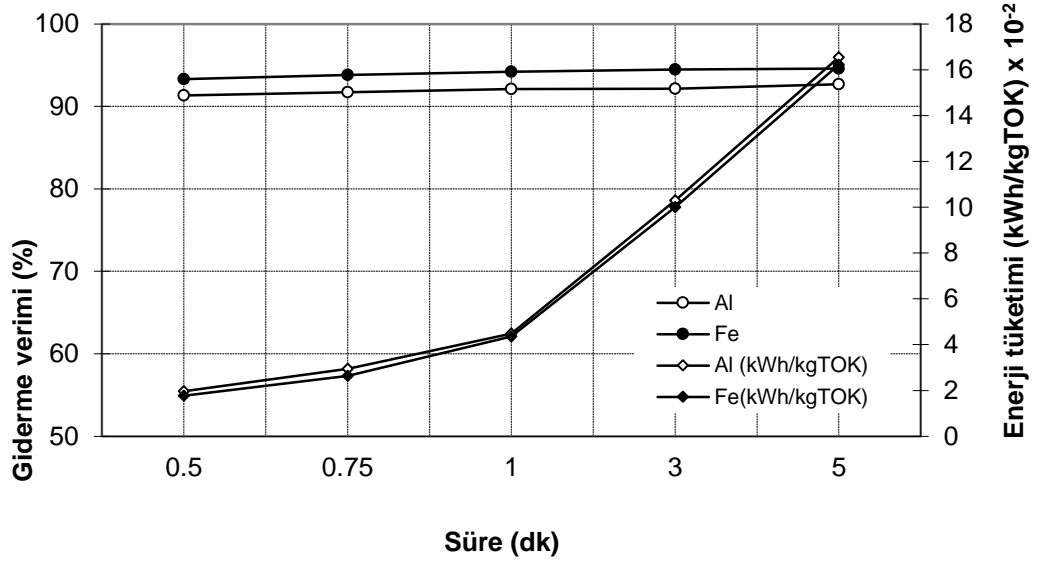
Şekil 4.52. 10 g/L NaCL miktarında Yağ-gres giderme verimi üzerine sürenin etkisi ($C_{0,Yağ-gres} = 10187$ mg/L; pH: 4; $i: 16$ mA/cm²; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı = 120 devir/dk)

7 g/L NaCl miktarında 0,5 dk ile 5dk arasında, 11 mA/cm²'lik akım yoğunluğunda elektrokoagülasyon işlemi yapılmıştır. Şekil 5.53'den görüldüğü gibi demir elektrotta KOİ giderme verimi 0,5 dk için %93,95 ve 5 dk için %95,40 olarak bulunmuştur. Alüminyum elektrotta KOİ giderime verimi 0,5 dk için %93,27 ve 5 dk için %94,07 olarak bulunmuştur. Elektriksel enerji tüketimleri ise her iki elektrot için benzer artış göstermektedir. Bunun nedeni her iki elektrotta da yakın voltaj kullanmalarıdır.



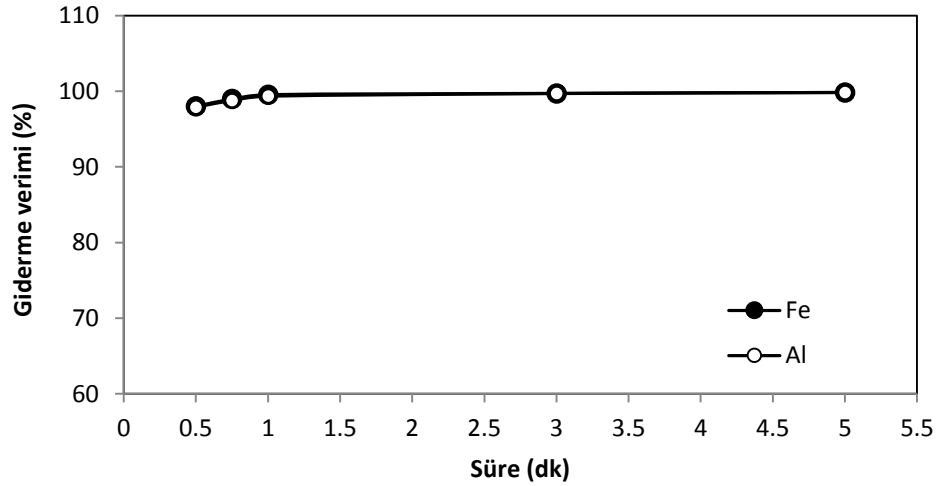
Şekil 4.53. 7 g/L NaCl miktarında KOİ giderme verimi ve enerji tüketimi üzerine sürenin etkisi ($C_{0,KOİ} = 399800$ mg/L; pH: 4; i : 11 mA/cm²; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

Şekil 4.54'de tuz konsantrasyonuna bağlı olarak TOK giderme verimleri ve enerji tüketimleri verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi demir elektrotta TOK giderme verimi 0,5 dk için %93,33 ve 5dk için %94,59 olarak bulunmuştur. Alüminyum elektrotta TOK giderime verimi 0,5 dk için %91,32 ve 5 dk için %92,68 olarak bulunmuştur. Burada; Fe ve Al elektrottun TOK giderme verimleri çok yakın olduğu anlaşılmaktadır. Elektriksel enerji tüketimleri ise her iki elektrot için yine benzer şekilde artmaktadır Fakat Fe elektrotun elektriksel enerji tüketimi Al elektrottan daha azdır.



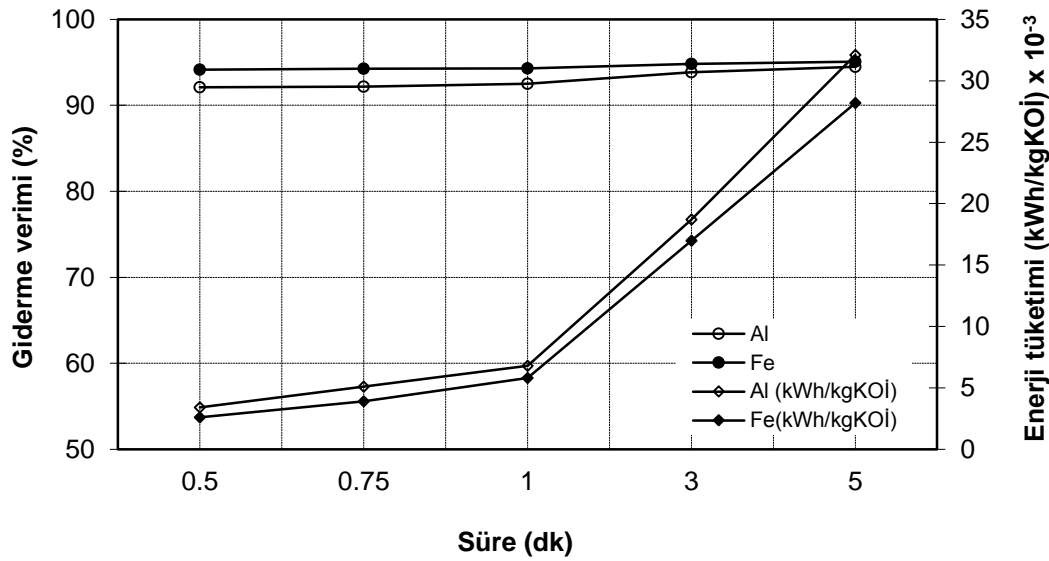
Şekil 4.54. 7 g/L NaCl miktarında TOK giderme verimi ve enerji tüketimi üzerine sürenin etkisi ($C_{0,TOK} = 98120$ mg/L; pH: 4; i : 11 mA/cm²; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

Yağ-gres gideriminde alüminyum ve demir elektrotun performansları Şekil 4.55'den görüldüğü gibi sürenin artışından etkilenmemektedir. Yağ-gres giderimi Fe elektrotta 0,5 dk için %98,01 ve 5 dk için %99,84 olarak bulunmuştur. Al elektrotta 0,5 dk için %97,89 ve 5 dk için %99,84 olarak bulunmuştur. Elektrokoagülasyonda yağın flotasyonu çok hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir.



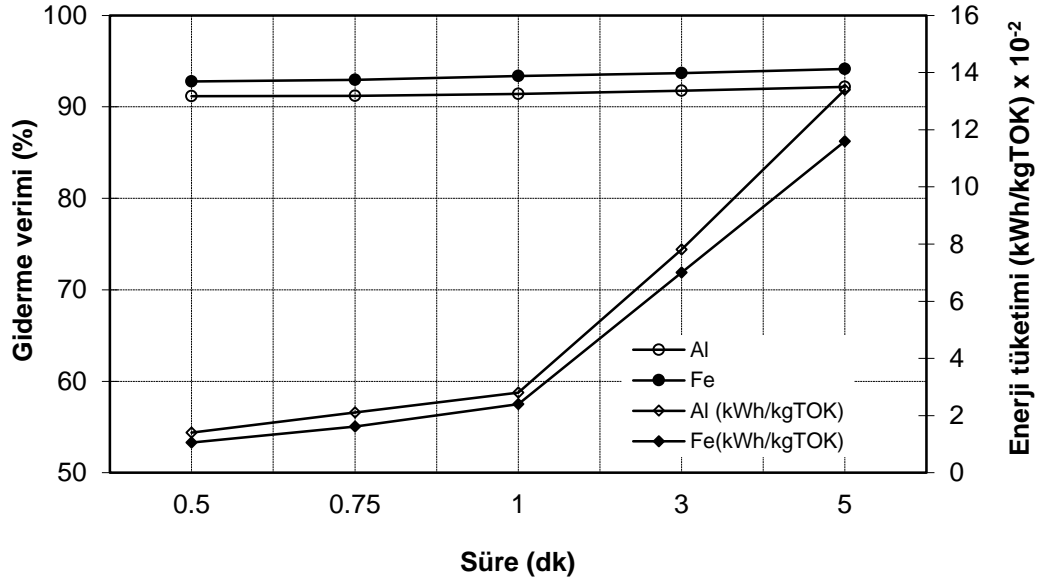
Şekil 4.55. 7 g/L NaCl miktarında Yağ-gres giderme verimi üzerine sürenin etkisi ($C_{0,Yağ-gres} = 10187$ mg/L; pH: 4; i : 11 mA/cm²; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

5 g/L NaCl miktarında 0,5 dk ile 5 dk arasında, 8 mA/cm²lik akım yoğunluğunda elektrokoagülasyon işlemi yapılmıştır. Şekil 4.56'dan görüldüğü gibi demir elektrotta KOİ giderme verimi 0,5 dk için %94,15 ve 5 dk için %95,07 olarak bulunmuştur. Alüminyum elektrotta KOİ giderime verimi 0,5 dk için %92,12 ve 5 dk için %94,50 olarak bulunmuştur. Elektriksel enerji tüketimleri ise her iki elektrot için zamana bağlı olarak artmaktadır. Fakat Fe elektrotun enerji tüketimi Al elektrottan daha azdır.



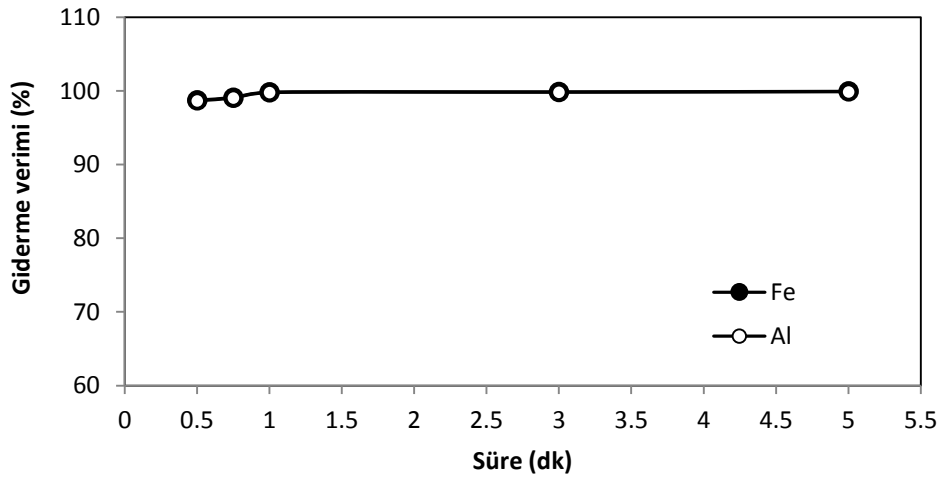
Şekil 4.56. 5 g/L NaCl miktarında KOİ giderme verimi ve enerji tüketimi üzerine sürenin etkisi ($C_{0,KOİ} = 399800$ mg/L; pH: 4; i : 8 mA/cm²; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

Şekil 4.57'den görüldüğü gibi demir elektrotta TOK giderme verimi 0,5 dk için %92,78 ve 5dk için %94,15 olarak bulunmuştur. Alüminyum elektrotta TOK giderime verimi 0,5dk için %91,17 ve 5 dk için %92,18 olarak bulunmuştur. Burada; Fe ve Al elektrottun TOK giderme verimleri çok yakın çıktığı anlaşılmıştır. Elektriksel enerji tüketimleri ise her iki elektrot için zaman arttıkça artmaktadır. Fakat Fe elektrotun elektriksel enerji tüketimi, KOİ gideriminde olduğu gibi, Al elektrottan daha azdır.



Şekil 4.57. 5 g/L NaCl miktarında TOK giderme verimi ve enerji tüketimi üzerine sürenin etkisi ($C_{0,TOK} = 98120$ mg/L; pH: 4; i : 8 mA/cm²; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

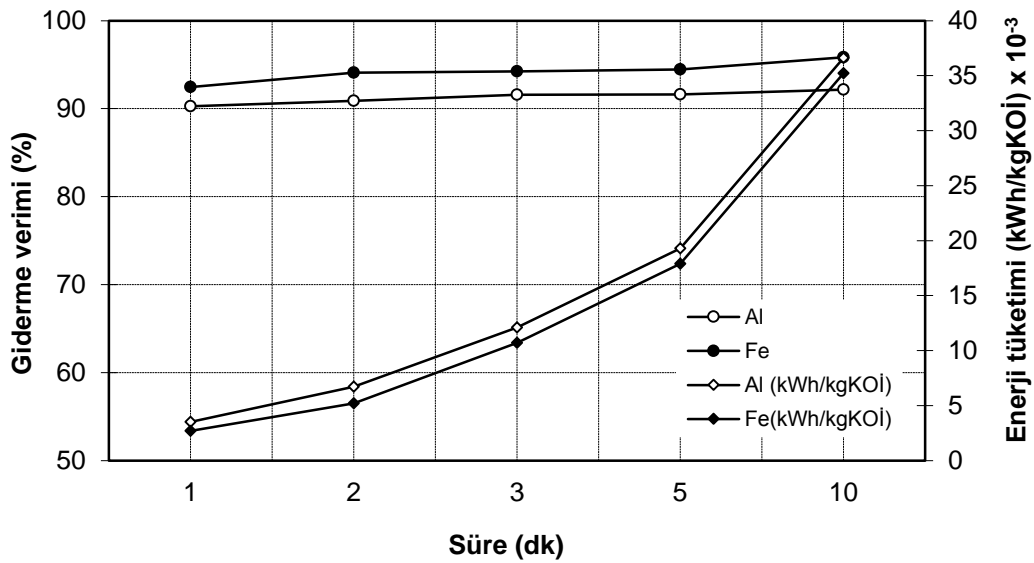
Yağ-gres gideriminde alüminyum ve demir elektrotun performansları Şekil 4.58'den görüldüğü gibi sürenin artışından etkilenmemektedir. Yağ-gres giderimi Fe elektrotta 0,5 dk için %98,74 ve 5 dk için %99,94 olarak bulunmuştur. Al elektrotta 0,5 dk için %98,66 ve 5 dk için %99,89 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.58. 5 g/L NaCl miktarında Yağ-gres giderme verimi üzerine sürenin etkisi ($C_{0,Yağ-gres} = 10187$ mg/L; pH: 4; i : 8 mA/cm²; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

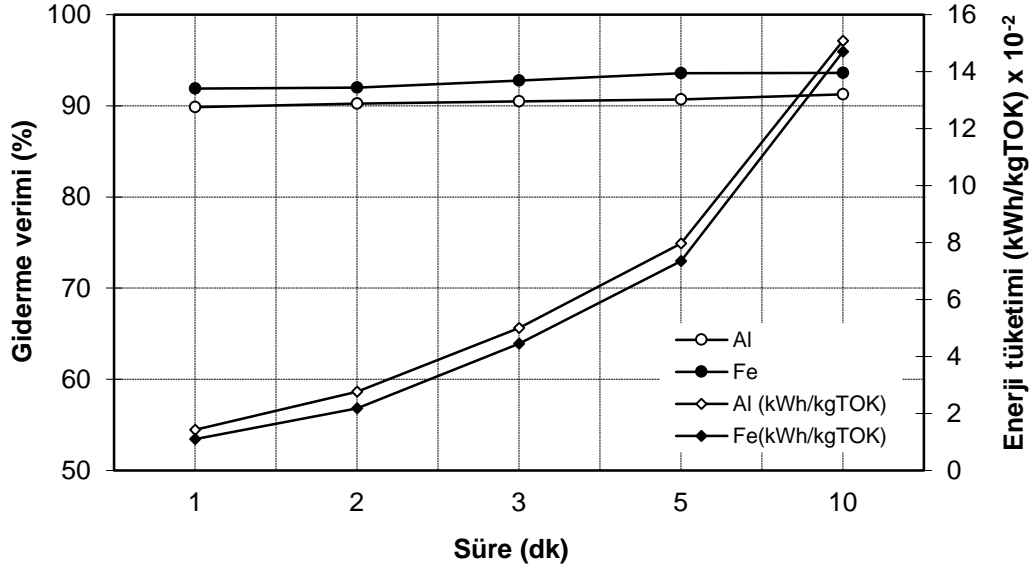
Şekil 4.52-4.58'den görüldüğü gibi, yukarıda incelenen 10 g/L tuz konsantrasyonuna benzer olarak, 7 g/L ve 5 g/L tuz konsantrasyonlarında da zamanı arttırmanın giderme verimlerini arttırmadığı anlaşılmaktadır. Her üç konsantrasyonda da 30 s'lik bir elektroliz süresi yeterli olmaktadır.

3 g/L NaCl konsantrasyonunda 1 dk ile 10 dk arasında, 4,8 mA/cm²'lik akım yoğunluğunda elektrokoagülasyon işlemi yapılmıştır. Şekil 4.59'dan görüldüğü gibi demir elektrotta KOİ giderme verimi 1 dk için %92,47 ve 10 dk için %95,85 olarak bulunmuştur. Alüminyum elektrotta KOİ giderime verimi 1 dk için %90,27 ve 10 dk için %92,17 olarak bulunmuştur. Elektriksel enerji tüketimleri ise her iki elektrot için benzer bir trend göstererek zamana bağlı olarak artmaktadır. Fakat Fe elektrottun enerji tüketimi Al elektrottan biraz daha azdır.



Şekil 4.59. 3 g/L NaCl miktarında KOİ giderme verimi ve enerji tüketimi üzerine sürenin etkisi ($C_{0,KOİ} = 399800$ mg/L; pH: 4; $i = 4,8$ mA/cm²; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

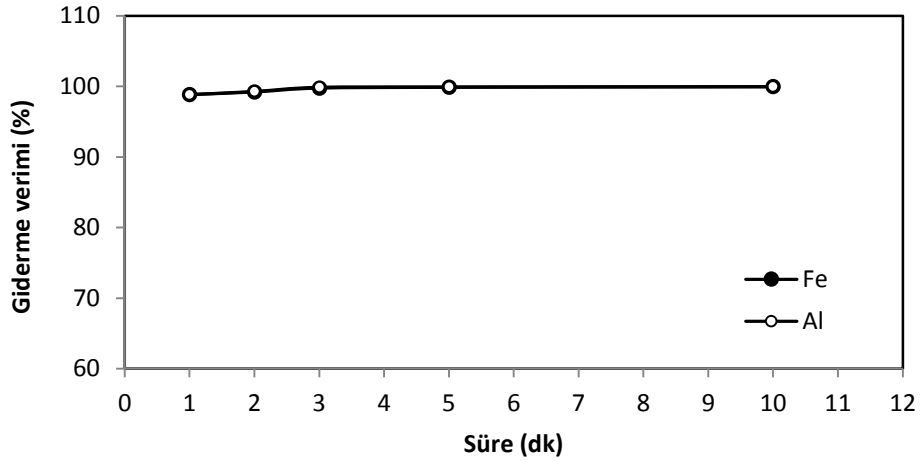
Şekil 4.60'dan görüldüğü gibi demir elektrotta TOK giderme verimi 1 dk için %91,87 ve 10 dk için %93,61 olarak bulunmuştur. Alüminyum elektrotta TOK giderime verimi 1 dk için %89,85 ve 10 dk için %91,24 olarak bulunmuştur. Elektriksel enerji tüketimleri ise her iki elektrot için zaman arttıkça artmaktadır. Fakat Fe elektrottun elektriksel enerji tüketimi Al elektrottan daha azdır.



Şekil 4.60. 3 g/L NaCl miktarında TOK giderme verimi ve enerji tüketimi üzerine sürenin etkisi ($C_{0,TOK} = 98120$ mg/L; pH: 4; i : 4,8 mA/cm²; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

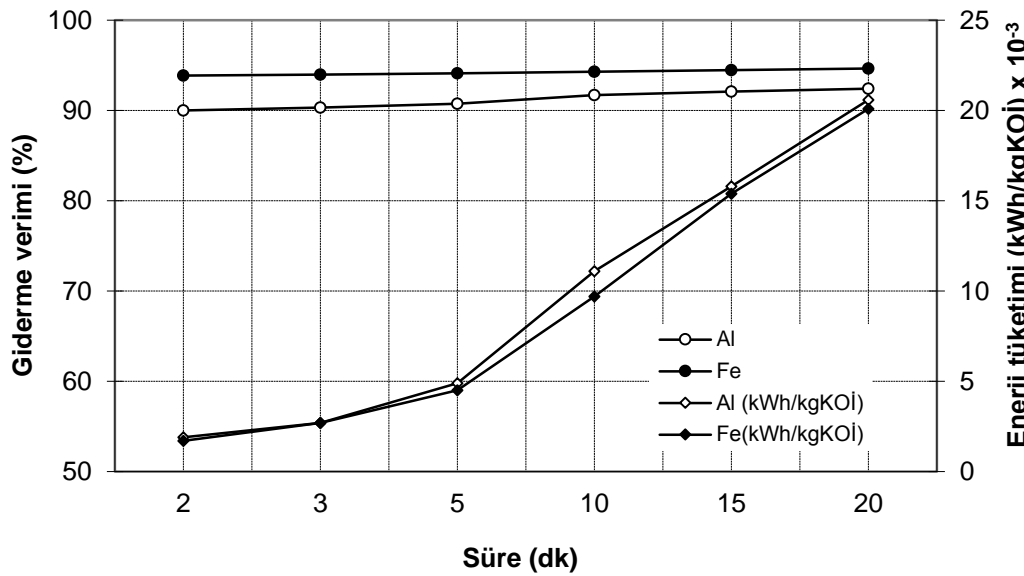
Yağ-gres gideriminde alüminyum ve demir elektrotun performansları Şekil 4.61'den görüldüğü gibi sürenin artışından etkilenmemektedir. Yağ-gres giderimi Fe elektrotta 1 dk için %98,84 ve 10 dk için %99,95 olarak bulunmuştur. Al elektrotta 1 dk için %98,83 ve 10 dk için %99,96 olarak bulunmuştur.

Şekil 4.59-4.61'de görüldüğü gibi, daha önce incelenen tuz konsantrasyonlarına benzer olarak 3 g/L NaCl konsantrasyonunda da elektroliz süresi giderme verimlerini önemli ölçüde etkilememektedir. 3g/L NaCl konsantrasyonu için 1 dakikalık elektroliz süresi yeterli olmaktadır.



Şekil 4.61. 3 g/L NaCl miktarında Yağ-gres giderme verimi üzerine sürenin etkisi ($C_{0,Yağ-gres} = 10187$ mg/L; pH: 4; i : 4,8 mA/cm²; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

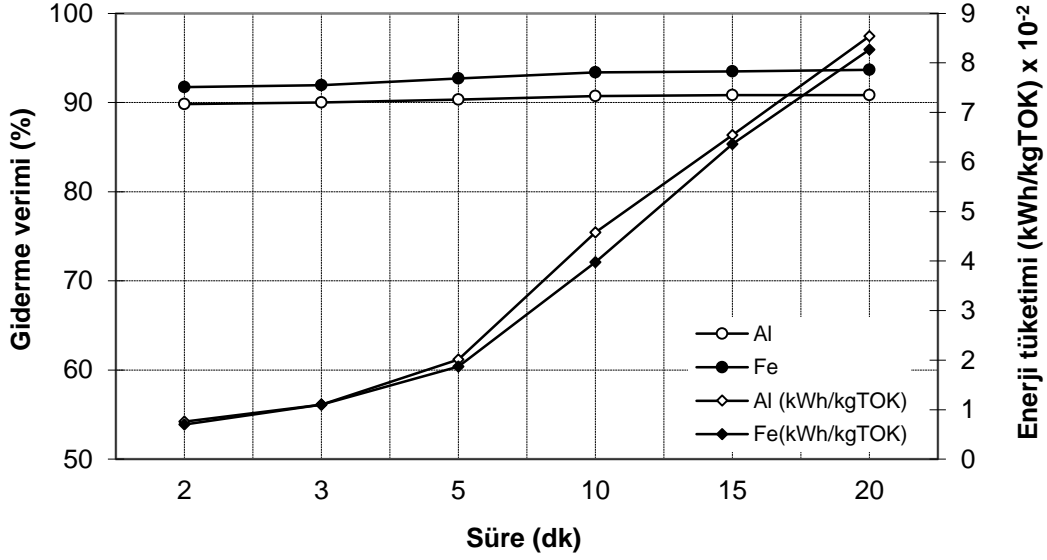
1 g/L NaCl miktarında 2 dk ile 20 dk arasında, 1,6 mA/cm²'lik akım yoğunluğunda elektrokoagülasyon işlemi yapılmıştır. Şekil 4.62'den görüldüğü gibi demir elektrotta KOİ giderme verimi 1 dk için %92,47 ve 10 dk için %95,85 olarak bulunmuştur. Alüminyum elektrotta KOİ giderime verimi 1 dk için %90,27 ve 10 dk için %92,17 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.62. 1 g/L NaCl miktarında KOİ giderme verimi ve enerji tüketimi üzerine sürenin etkisi ($C_{0,KOİ} = 399800$ mg/L; pH: 4; i : 1,6 mA/cm²; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

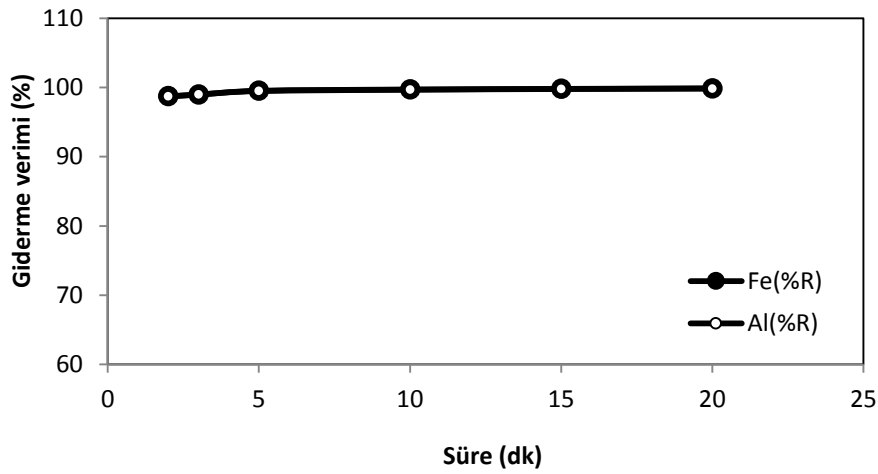
Şekil 4.63'den görüldüğü gibi demir elektrotta TOK giderme verimi 2 dk için %91,74 ve 20 dk için %93,67 olarak bulunmuştur. Alüminyum elektrotta TOK

giderime verimi 2 dk için %89,84 ve 20 dk için %90,85 olarak bulunmuştur. Fe elektrotun elektriksel enerji tüketimi Al elektrottan daha azdır.



Şekil 4.63. 1 g/L NaCl miktarında TOK giderme verimi ve enerji tüketimi üzerine sürenin etkisi ($C_{0,TOK} = 98120$ mg/L; pH: 4; $i: 1,6$ mA/cm²; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

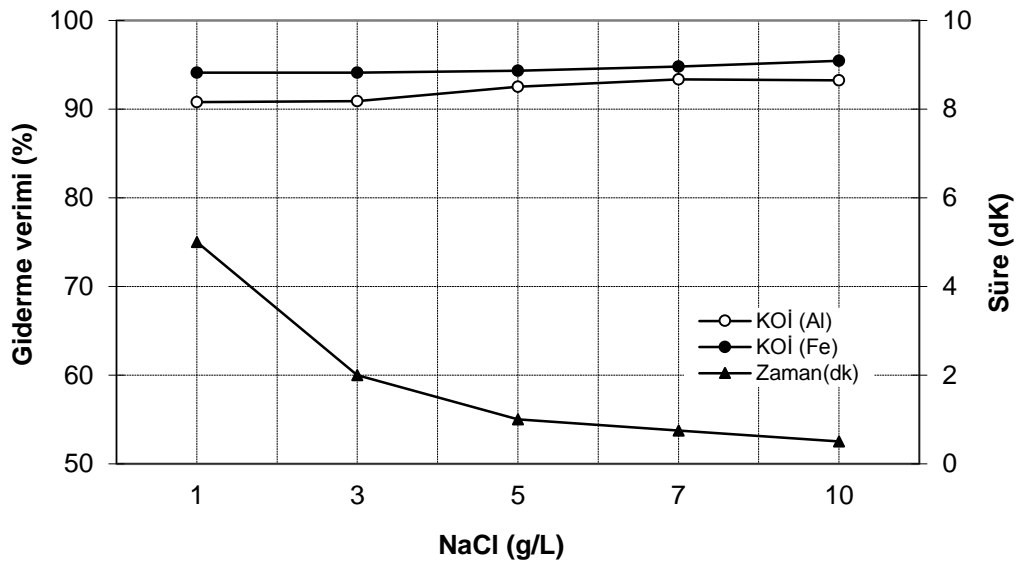
Yağ-gres gideriminde alüminyum ve demir elektrotun performansları Şekil 4.64'den görüldüğü gibi sürenin artışından etkilenmemektedir. Yağ-gres giderimi Fe elektrotta 2 dk için %98,76 ve 20 dk için %99,89 olarak bulunmuştur. Al elektrotta 2 dk için %98,70 ve 20 dk için %99,85 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.64. 1 g/L NaCl miktarında Yağ-gres giderme verimi üzerine sürenin etkisi ($C_{0,Yağ-gres} = 10187$ mg/L; pH: 4; $i: 1,6$ mA/cm²; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

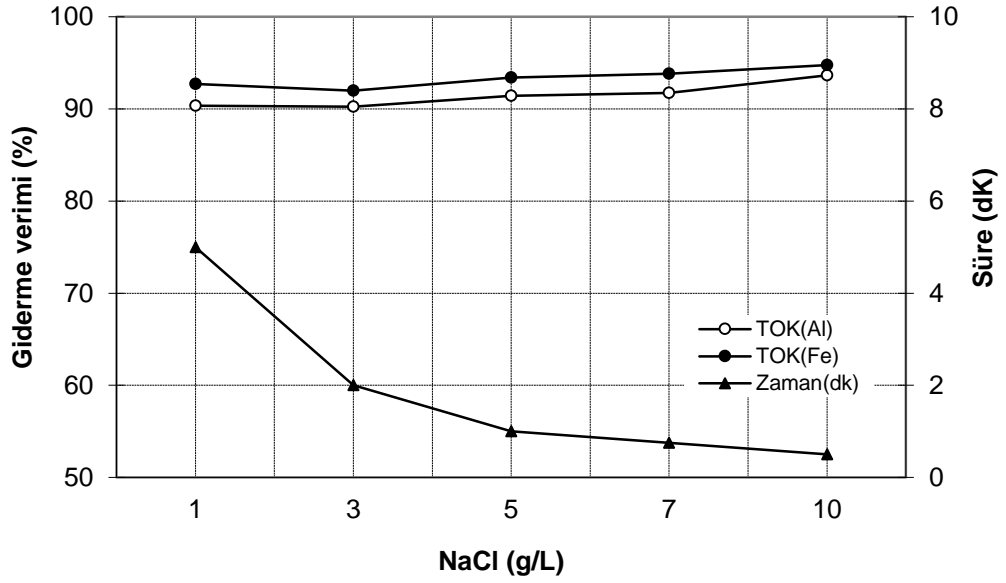
Şekil 4.62-4.64'den görüldüğü gibi 1 g/L NaCl konsantrasyonunda 2 dakikalık elektroliz süresi yeterli olmaktadır. Bu konsantrasyonda da elektroliz süresini arttırmanın giderme verimlerine etkisi olmamaktadır.

Şekil 4.65'de 1 kg KOİ giderebilmek için, NaCl miktarı, elektroliz süresi ve KOİ giderme verimleri arasındaki değişim görülmektedir. Bu grafik, 0,0065 kWh/kg KOİ baz alınarak çizilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi aynı elektriksel enerji tüketiminde NaCl miktarı arttıkça elektrokoagülasyon süresi azalmakta ve KOİ giderme verimleri yakın çıkmaktadır. NaCl miktarı ne seçilirse seçilsin elektroliz süresini uzun tutarak istenilen verim elde edilmektedir.



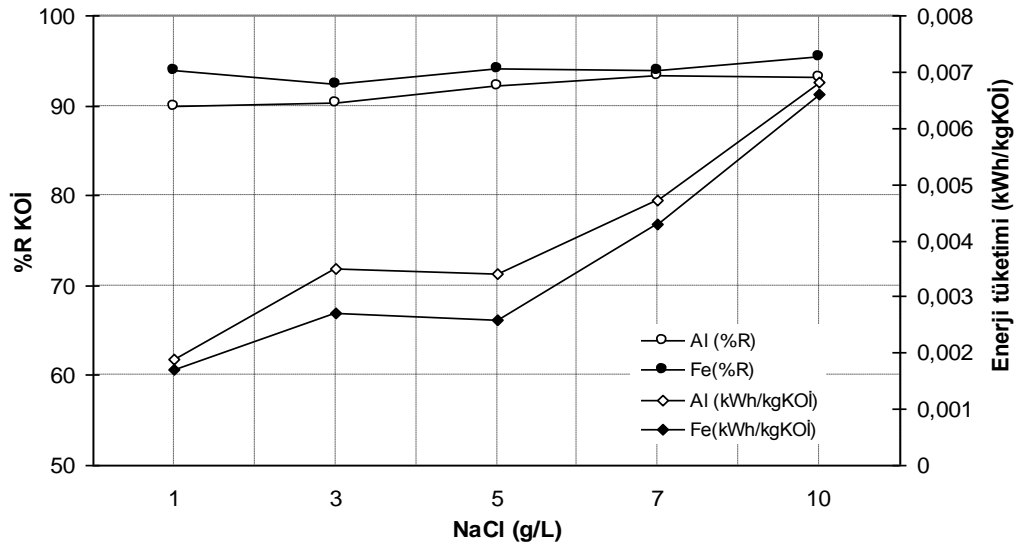
Şekil 4.65. 0.0065 kWh/kg KOİ değeri için NaCl konsantrasyonuna bağlı olarak süre ve KOİ giderme verimleri

Şekil 4.66'de de atıksudan 1 kg TOK giderebilmek için, NaCl miktarlarına göre harcanan zaman ve TOK giderme verimleri arasındaki değişim görülmektedir. 0,025 kWh/kg TOK baz alınarak grafik çizilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi aynı elektriksel enerji tüketiminde NaCl miktarı arttıkça elektrokoagülasyon süresi azalmakta ve TOK giderme verimleri Al elektrot için 1 g/L NaCl'de %90,34 iken 10 g/L NaCl'de %93,63 ve Fe elektrotta 1 g/L NaCl' de %92,69 iken 10 g/L NaCl'de %94,75 çıkmaktadır. NaCl miktarı ne seçilirse seçilsin elektroliz süresini uzun tutarak istenilen verim elde edilmektedir.

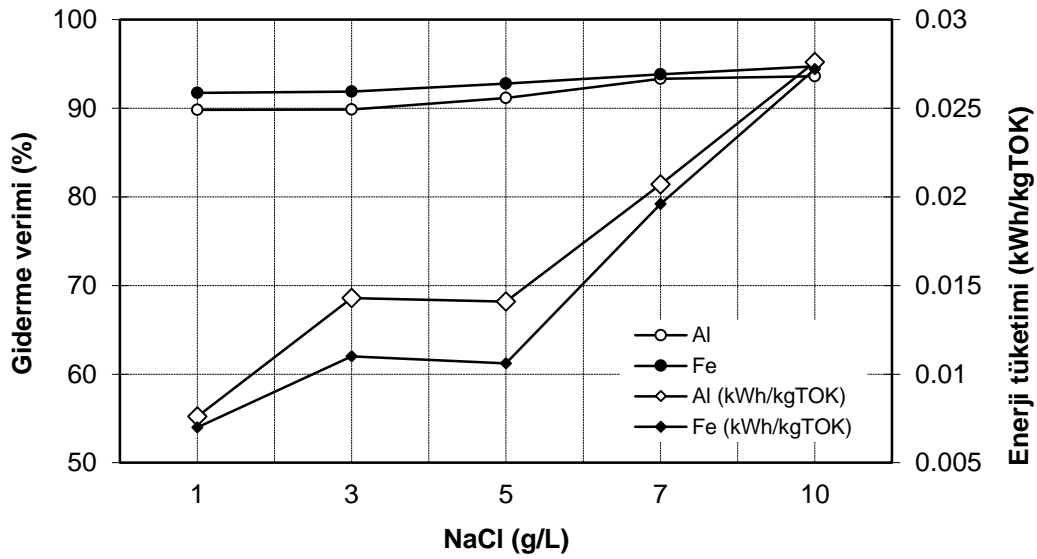


Şekil 4.66. 0,025 kWh/kg TOK değeri için NaCl konsantrasyonuna bağlı olarak süre ve TOK giderme verimleri

Şekil 4.67-4.67'de optimum sürelerde NaCl konsantrasyonuna bağlı olarak KOİ ve TOK giderme verimleri ile elektriksel enerji tüketimleri verilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi, NaCl konsantrasyonlarına bağlı olarak, giderme verimlerinde önemli bir değişme olmadığı halde, elektriksel enerji tüketimi, NaCl konsantrasyonun artmasına bağlı olarak, artmaktadır.



Şekil 4.67. Optimum sürelerde NaCl konsantrasyonuna bağlı olarak KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi (Optimum elektroliz süreleri; 1 g/L :2 dk; 3 g/L :1 dk.; 5-10 g/L : 0,5 dk)



Şekil 4.68. Optimum sürelerde NaCl konsantrasyonuna bağlı olarak TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi (Optimum elektroliz süreleri; 1 g/L :2 dk; 3 g/L :1 dk.; 5-10 g/L : 0,5 dk)

Şekil 4.67-4.68'den görüldüğü gibi, 1 g/L NaCl konsantrasyonunda 2 dakika süreyle elektroliz yaparak daha az elektriksel enerji tüketimi sağlamak mümkündür.

Şekillerden görüldüğü gibi, 1 g/L NaCl konsantrasyonunda 2 dakika süreyle elektroliz yaparak Fe elektrotta %92,42 ve Al elektrotta %90,27 KOİ giderimi ile sırası ile Fe ve Al elektrotta TOK giderimi %91,74 ve %89,84 olduğu görülmüştür. 1 g/L NaCl konsantrasyonunda Fe elektrotta 0,0017 kWh/kgKOİ ile 0,007 kWh/kgTOK ve Al elektrotta 0,0019 kWh/kgKOİ ile 0,0076 kWh/kgTOK elektriksel enerji tüketimi sağlamak mümkündür.

4.3.4. Akım yoğunluğunun etkisi

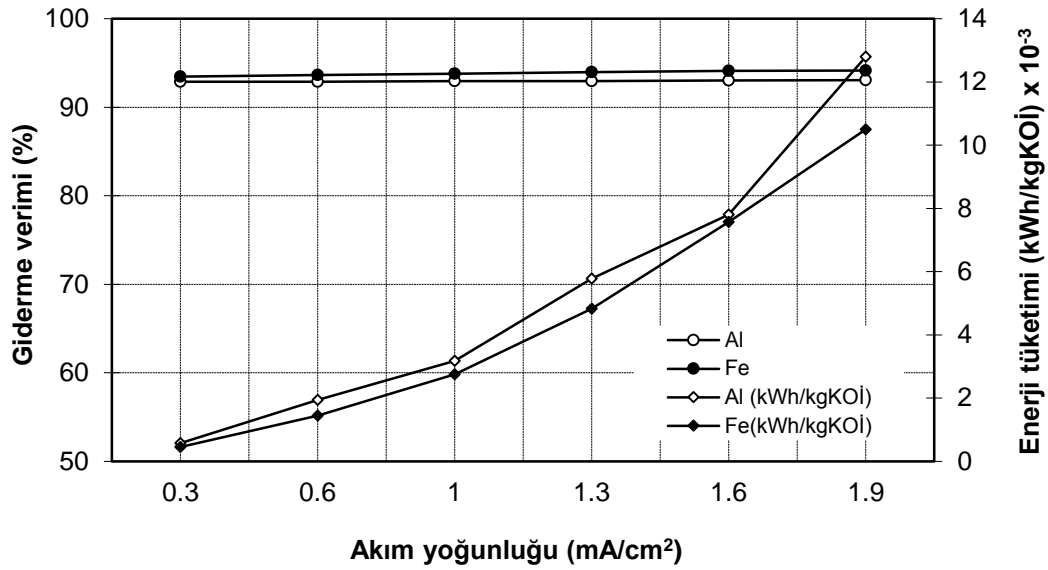
Biyodizel atıksuyunda tuz çalışmasından yararlanılarak 1g/L tuz miktarları seçilmiştir. Burada amaç biyodizel atıksuyunun farklı akım yoğunluklarına bağlı olarak atıksuyun giderme verimleri hangi akım yoğunluklarında minimum maliyetle giderildiğini araştırmaktır. Çalışmada üç farklı zaman (t = 10dk; 2dk; 1dk) için 0,3 mA/cm², 0,6 mA/cm², 1 mA/cm², 1,3 mA/cm², 1,6 mA/cm² ve 1,9 mA/cm² akım yoğunlukları çalışılmıştır.

Tablo 4.33’de farklı akım yoğunluklarına bağı olarak TOK ve KOİ değerleri ile 1 litre için harcanan elektriksel enerji tüketimi verilmiştir. Atıksu arıtım metotlarının uygulanmasında en önemli parametrelerinden biri olan maliyetin büyük etkisi vardır.

Şekil 4.69’dan görüldüğü gibi, farklı akım yoğunluklarının 10 dk elektrokoagülasyon işlemi boyunca KOİ giderme verimine etkisi olmadığı anlaşılmaktadır. 0,3 mA/cm² akım yoğunluğunda demir elektrotta KOİ giderme verimi 10 dk sonunda %93,46 iken 1,9 mA/cm² akım yoğunluğunda %94,16 olmaktadır. Alüminyum elektrot kullanıldığında, KOİ giderime verimi 10 dk sonunda ve aynı akım yoğunluklarında %92,90’dan %93,05’e artmıştır. Elektriksel enerji tüketimleri ise her iki elektrot için benzer şekilde artmaktadır. Bunun nedeni her iki elektrotta da yakın voltaj kullanmalarıdır.

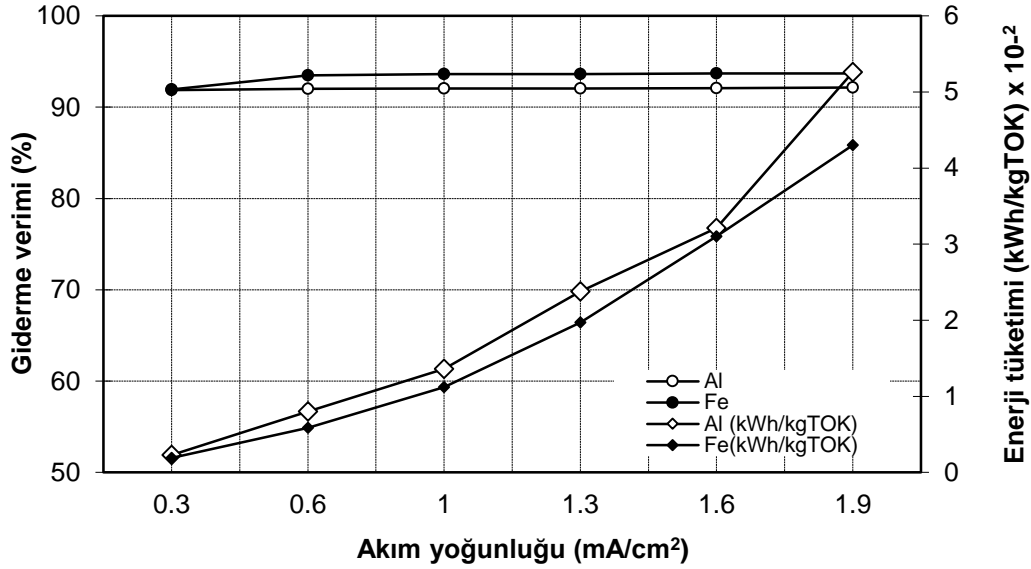
Tablo 4.33. Biyodizel atıksuyu üzerine akım yoğunluğunun etkisi ve elektriksel enerji tüketim

	Akım yoğunluğu (mA/cm ²)	TOK (mg/L)		KOİ (mg/L)		Giderilen TOK(g/L)		Giderilen KOİ (kg/L)		kWh/kg TOK		kWh/kg KOİ		%R TOK		%R KOİ	
		Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al
10 dk	0,3	7904	7964	26150	28400	90,216	90,156	0,3737	0,3714	0,001884	0,002366	0,000455	0,000574	91,95	91,88	93,46	92,9
	0,6	6382	7850	25350	28400	91,738	90,27	0,3745	0,3714	0,005886	0,007976	0,001442	0,001939	93,5	92	93,66	92,9
	1	6266	7798	24800	28200	91,854	90,322	0,3750	0,3716	0,011213	0,013064	0,002747	0,003176	93,61	92,05	93,8	92,95
	1,3	6240	7790	24100	28150	91,88	90,33	0,3757	0,37165	0,019736	0,023765	0,004827	0,005776	93,64	92,06	93,97	92,96
	1,6	6196	7767	23500	27900	91,924	90,353	0,3763	0,3719	0,031004	0,032096	0,007574	0,007798	93,69	92,08	94,12	93,02
	1,9	6194	7698	23350	27800	91,926	90,422	0,3765	0,372	0,043078	0,052642	0,010519	0,012796	93,69	92,16	94,16	93,05
2dk	0,3	8201	8451	32150	32750	89,919	89,669	0,36765	0,36705	0,000549	0,002366	0,000134	0,000171	91,64	91,39	91,96	91,81
	0,6	8139	8146	32050	32450	89,981	89,974	0,36775	0,36735	0,001378	0,001615	0,000337	0,000396	91,71	91,7	91,98	91,88
	1	8045	8036	32000	32300	90,075	90,084	0,3678	0,3675	0,003064	0,003064	0,000750	0,00075	91,8	91,81	92	91,92
	1,3	7912	7992	31150	32000	90,208	90,128	0,36865	0,3678	0,00517	0,004734	0,001266	0,001160	91,94	91,85	92,21	92
	1,6	7801	7988	31050	31450	90,319	90,132	0,36875	0,36835	0,00797	0,008506	0,001763	0,002081	92,05	91,86	92,23	92,13
	1,9	7794	7918	29650	31050	90,326	7,918	0,37015	0,36875	0,009787	0,01051	0,002388	0,002571	92,06	91,93	95,58	92,23
1 dk	0,3	8055	8106	34400	37300	90,065	90,014	0,3654	0,3625	0,000266	0,000274	0,000066	0,000068	91,79	91,74	91,40	90,67
	0,6	8032	8089	31200	36400	90,088	90,031	0,3686	0,3634	0,00077	0,00077	0,000188	0,000191	91,81	91,76	92,20	90,90
	1	7979	7989	31100	32800	90,141	90,131	0,3687	0,367	0,001553	0,001864	0,000380	0,000458	91,87	91,86	92,22	91,80
	1,3	7931	7957	31000	32050	90,189	90,163	0,3688	0,36775	0,002306	0,002706	0,000564	0,000664	91,92	91,89	92,25	91,98
	1,6	7780	7857	30250	31600	90,34	90,263	0,36955	0,3682	0,003634	0,00445	0,000889	0,001091	92,07	91,99	92,43	92,10
	1,9	7608	7645	29800	31100	90,512	90,475	0,37	0,3687	0,004928	0,005681	0,001205	0,001394	92,25	92,20	92,55	92,22



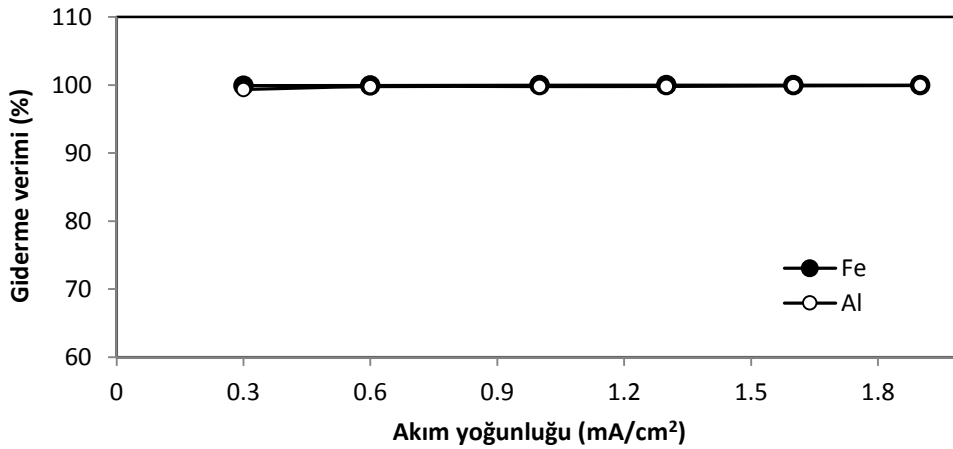
Şekil 4.69. 10 dk elektroliz süresinde KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi ($C_{0,KOİ} = 399800$ mg/L; pH: 4; t: 10 dk; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

Şekil 4.70'de, TOK giderme verimi, zaman ve enerji tüketimleri arasındaki değişim verilmiştir. Şekil 4.70'den görüldüğü gibi demir elektrotta TOK giderme verimi 0,3 mA/cm² akım yoğunluğu için %91,95 ve 1,9 mA/cm² akım yoğunluğu için %93,69 olarak bulunmuştur. Alüminyum elektrotta TOK giderme verimi 0,3 mA/cm² akım yoğunluğu için %91,88 ve 1,9 mA/cm² akım yoğunluğu için %92,16 olarak bulunmuştur. Akım yoğunluğunun artırılması KOİ gideriminde olduğu gibi, TOK giderme veriminde de artmaktadır.



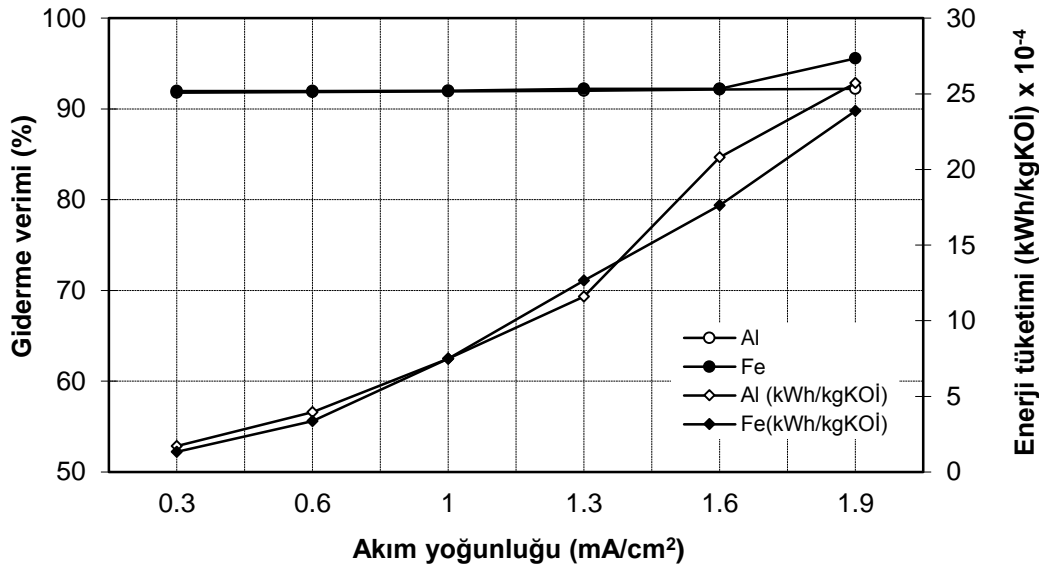
Şekil 4.70. 10 dk elektroliz süresinde TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi ($C_{0,TOK} = 98120$ mg/L; pH: 4; t: 10 dk; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

Yağ-gres gideriminde alüminyum ve demir elektrotun performansları Şekil 4.71'den görüldüğü gibi sürenin artışından etkilenmemektedir. Yağ-gres gideriminin demir elektrotta $0,3$ mA/cm² akım yoğunluğu için %99,91 ve $1,9$ mA/cm² akım yoğunluğu için %99,97 olarak bulunmuştur. Alüminyum elektrot için $0,3$ mA/cm² akım yoğunluğu için %99,34 ve $1,9$ mA/cm² akım yoğunluğu için %99,92 olarak bulunmuştur. Yüksek giderme veriminin sebebi elektrokoagülasyon süresi boyunca yağın çok hızlı bir şekilde flote olmasıdır. Elektrokoagülasyondan sonra oluşan floklar ve yağ ayrılarak yüksek verimlerde yağ-gres giderilmektedir.



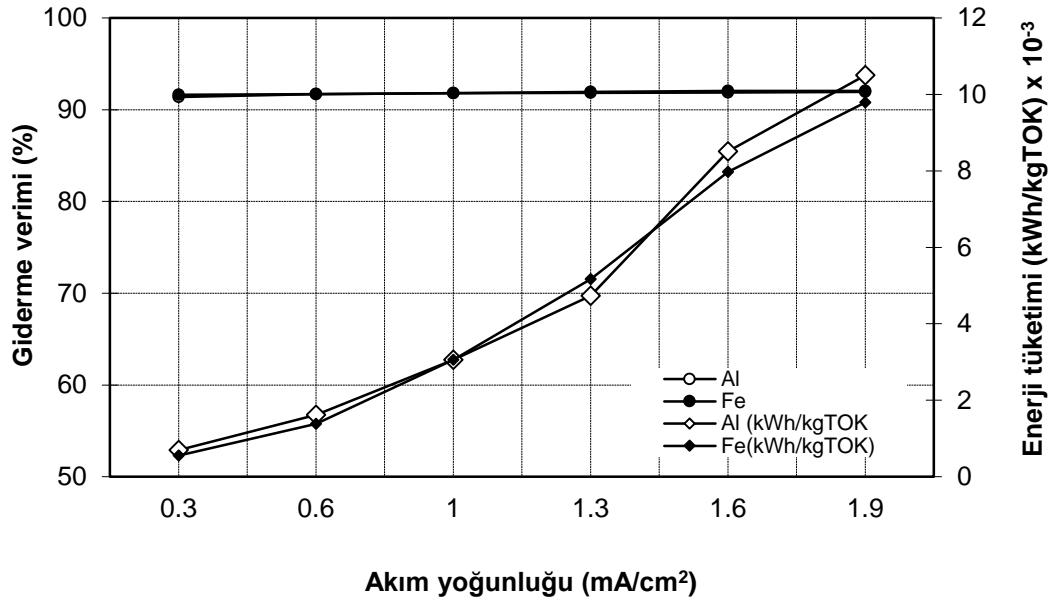
Şekil 4.71. 10 dk elektroliz süresinde Yağ-gres giderme verimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi ($C_{0,Yağ-gres} = 10187$ mg/L; pH: 4; t: 10 dk; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

Farklı akım yoğunluklarında 2 dk sürede elektrokoagülasyon işlemi yapılmıştır. Şekil 4.72'den görüldüğü gibi demir elektrotta KOİ giderme verimi 2 dk için 0,3 mA/cm² akım yoğunluğu için %91,96 ve 1,9 mA/cm² akım yoğunluğu için %95,58 olarak bulunmuştur. Alüminyum elektrot için 0,3 mA/cm² akım yoğunluğu için %91,81 ve 1,9 mA/cm² akım yoğunluğu için %92,23 olarak bulunmuştur. Elektriksel enerji tüketimleri ise her iki elektrot için benzer artış göstermektedir.



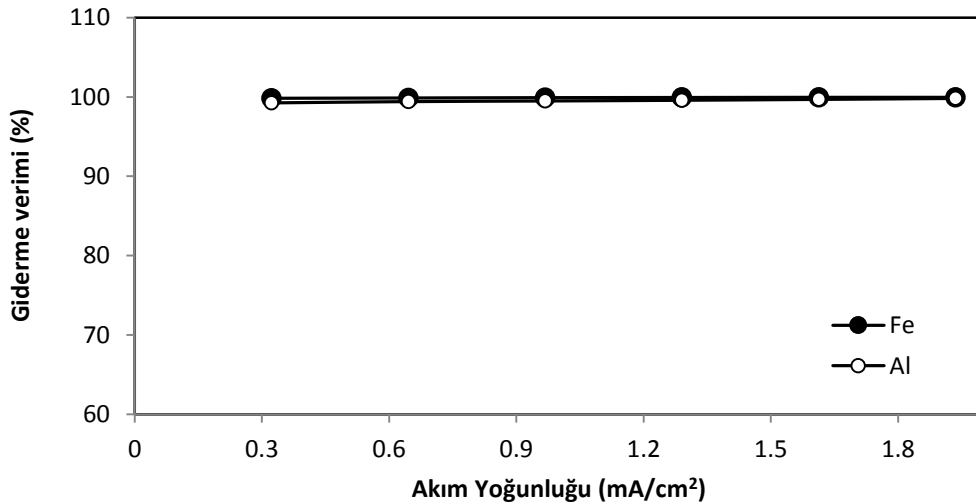
Şekil 4.72. 2 dk elektroliz süresinde KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi ($C_{0,KOİ} = 399800$ mg/L; pH: 4; t: 2 dk; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

Şekil 4.73'de farklı akım yoğunluğuna bağlı olarak TOK giderme verimleri ve enerji tüketimleri verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi demir elektrotta TOK giderme verimi 0,3 mA/cm² akım yoğunluğu için %91,64 ve 1,9 mA/cm² akım yoğunluğu için %92,06 olarak bulunmuştur. Alüminyum elektrotta TOK giderme verimi 0,3 mA/cm² akım yoğunluğu için %91,39 ve 1,9 mA/cm² akım yoğunluğu için %91,93 olarak bulunmuştur. Burada; Fe ve Al elektrottun TOK giderme verimleri çok yakın olduğu anlaşılmaktadır. Elektriksel enerji tüketimleri ise her iki elektrot için yine benzer şekilde artmaktadır. Fakat Fe elektrotun elektriksel enerji tüketimi Al elektrottan daha azdır.



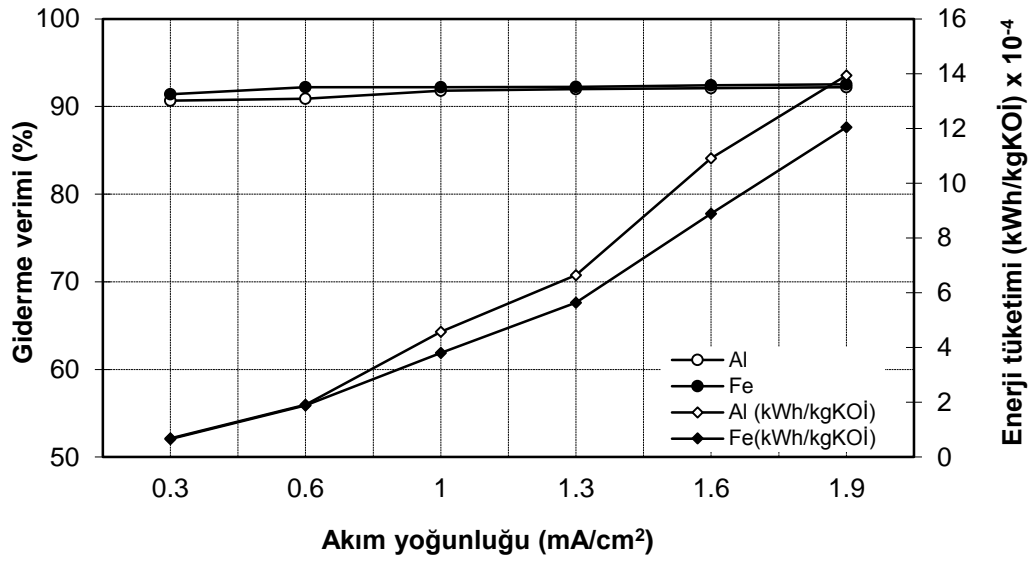
Şekil 4.73. 2 dk elektroliz süresinde TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi ($C_{0,TOK} = 98120$ mg/L; pH: 4; t: 2 dk; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

Yağ-gres gideriminde alüminyum ve demir elektrotun performansları Şekil 4.74'den görüldüğü gibi akım yoğunluğunun artışından etkilenmemektedir. Yağ-gres giderimi Fe elektrotta 0,3 mA/cm² akım yoğunluğu için %99,83 ve 1,9 mA/cm² akım yoğunluğu için %99,95 ve Al elektrot için %99,25 ve %99,81 olarak bulunmuştur. Elektrokoagülasyonda yağın flotasyonu çok hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir.



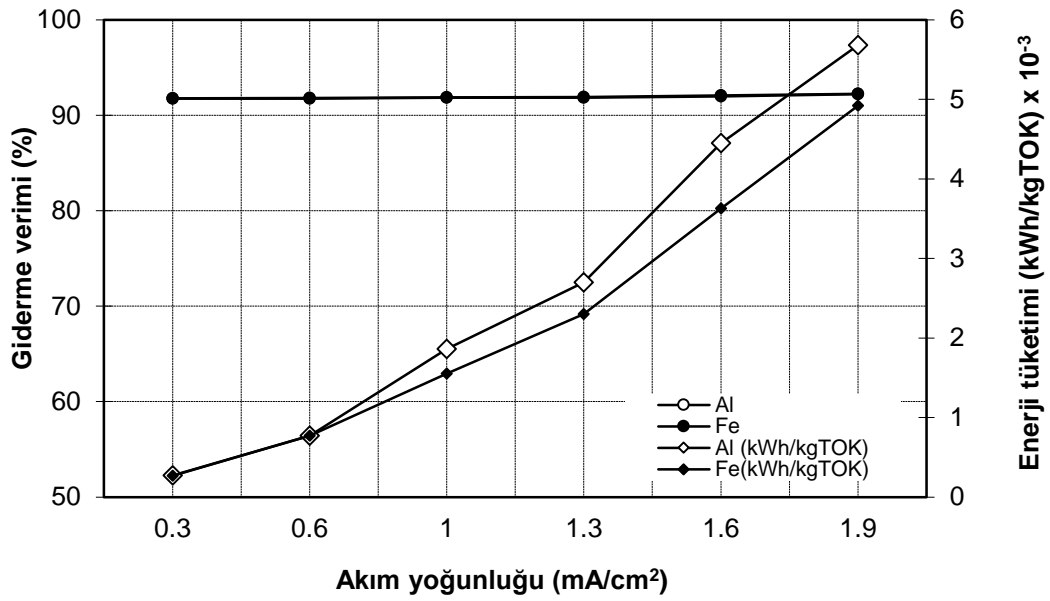
Şekil 4.74. 2 dk elektroliz süresinde yağ-gres giderme verimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi ($C_{0,Yağ-gres} = 10187$ mg/L; pH: 4; t: 2 dk; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

Akım yoğunluklarında, 1 dk elektrokoagülasyon işlemi yapılmıştır. Şekil 4.75'den görüldüğü gibi demir elektrotta KOİ giderme verimi 0,3 mA/cm² akım yoğunluğu için %91,40 ve 1,9 mA/cm² akım yoğunluğu için %92,55 bulunmuştur. Alüminyum elektrotta KOİ giderime verimi 0,3 mA/cm² akım yoğunluğu için %90,67 ve 1,9 mA/cm² akım yoğunluğu için %92,22 bulunmuştur. Elektriksel enerji tüketimleri ise her iki elektrot için zamana bağlı olarak artmaktadır. Fakat Fe elektrotun enerji tüketimi Al elektrottan daha azdır.



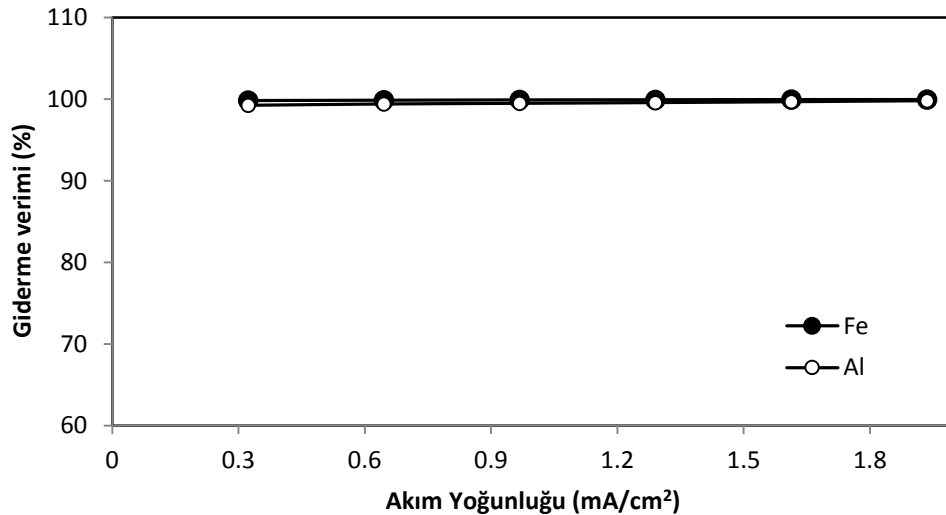
Şekil 4.75. 1 dk elektroliz süresinde KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi ($C_{0,KOİ} = 399800$ mg/L; pH: 4; t: 1 dk; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

Şekil 4.76'dan görüldüğü gibi demir elektrotta TOK giderme verimi demir elektrot için 0,3 mA/cm² akım yoğunluğu için %91,79 ve 1,9 mA/cm² akım yoğunluğu için %92,25 bulunmuştur. Alüminyum elektrotta için TOK giderime verimi ise 0,3 mA/cm² akım yoğunluğu için %91,74 ve 1,9 mA/cm² akım yoğunluğu için %92,20 bulunmuştur. Burada; Fe ve Al elektrottun TOK giderme verimleri çok yakın çıktıği anlaşılmıştır. Elektriksel enerji tüketimleri ise her iki elektrot için zaman arttıkça artmaktadır. Fakat Fe elektrotun elektriksel enerji tüketimi, KOİ gideriminde olduğu gibi, Al elektrottan daha azdır.



Şekil 4.76. 1 dk elektroliz süresinde TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi ($C_{0,TOK} = 98120$ mg/L; pH: 4; t: 1 dk; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

Yağ-gres gideriminde alüminyum ve demir elektrotun performansları Şekil 4.77'den görüldüğü gibi akım yoğunluğunun artışından etkilenmemektedir. Yağ-gres giderimi Fe elektrotta $0,3$ mA/cm² akım yoğunluğu için %99,83 ve $1,9$ mA/cm² akım yoğunluğu için %99,85 bulunmuştur. Al elektrotta $0,3$ mA/cm² akım yoğunluğu için %99,25 ve $1,9$ mA/cm² akım yoğunluğu için %99,81 bulunmuştur.



Şekil 4.77. 1 dk elektroliz süresinde yağ-gres giderme verimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi ($C_{0,Yağ-gres} = 10187$ mg/L; pH: 4; t: 2 dk; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

Üç farklı zamanda yapılan akım yoğunlukları çalışmalarından şu sonuçlar çıkarılabilmektedir. KOİ giderimi her iki elektrotta çok az bir artış sergilemektedir. Elektrokoagülasyon kısa sürede olup giderme sağlanmaktadır. TOK giderimide KOİ giderimindekine benzer bir davranış sergilemektedir. Yağ-gres ise akım yoğunluğunun artışından neredeyse etkilenmemektedir. Üç farklı zamanda yapılan çalışmalar sonucunda optimum akım yoğunluğunun $0,3 \text{ mA /cm}^2$ ve optimum sürenin 1 dk olduğu bulunmuştur. $0,3 \text{ mA /cm}^2$ akım yoğunluğunda 1 dk elektroliz süreleri için enerji tüketimleri Fe elektrotta $0,0000657 \text{ kWh/kg KOİ}$, $0,000266 \text{ kWh/kg TOK}$ ve Al elektrotta, $0,000068 \text{ kWh/kg KOİ}$, $0,000274 \text{ kWh/kg TOK}$ olarak görülmektedir.

4.3.5. Elektroliz süresinin etkisi

Elektroliz zamanı (t) elektrotlarda iyonların üretim hızları ile belirlenmektedir. Biyodizel atıksuyunda $0,3 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda KOİ, TOK ve yağ-gres giderme verimleri incelenmiştir. Daha önceki kesikli reaktör çalışmalarından yararlanarak pH 4'te çalışmalar yürütülmüştür.

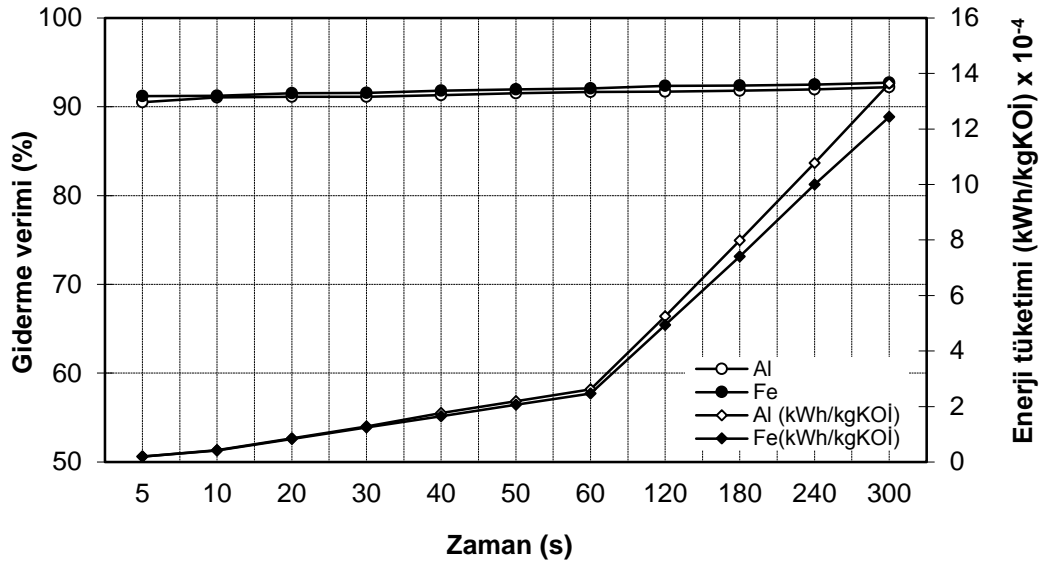
Tablo 4.34'de farklı elektroliz zamanlarına bağlı olarak TOK ve KOİ değerleri ile 1 litre için harcanan elektriksel enerji tüketimi verilmiştir.

KOİ giderme verimi ile elektroliz zamanı arasındaki bağıntı Şekil 4.78'de gösterilmektedir. Elektroliz zamanı olarak 5 saniye ile 300 saniye arasında çalışılmıştır. Elektroliz zamanı 5 saniyeden 300 saniyeye kadar her iki elektrotun performansında yavaş yavaş artış gözlemlenmiştir. Demir elektrot için KOİ giderme verimi 5 saniyede %91,20'den 300 saniyede %92,73'e yükselmiştir. Alüminyum elektrot için KOİ giderme verimi ise 5 saniyede %90,53'ten 300 saniyede %92,20'ye yükselmiştir. Elektriksel enerji tüketimleri ise her iki elektrot için zaman arttıkça artmaktadır.

KOİ giderim verimi elektrotların üzerindeki hidroksit ve metal iyonlarının üretim konsantrasyonları üzerine doğrudan bağlı olmaktadır.

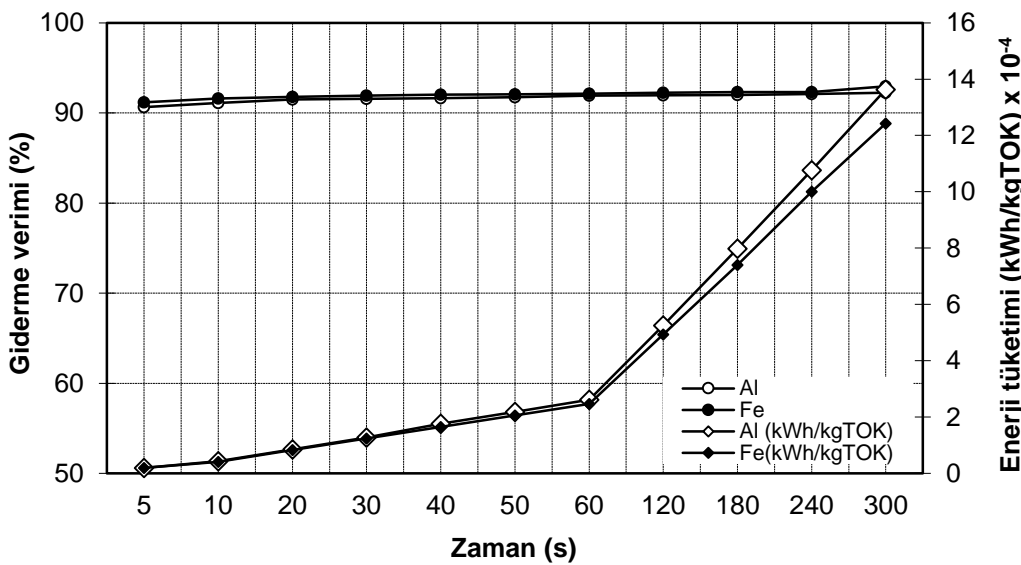
Tablo 4.34. Biyodizel atıksuyu üzerine elektroliz süresinin etkisi ve elektriksel enerji tüketimi

Zaman (s)	TOK (mg/L)		KOİ (mg/L)		Giderilen TOK(g/L)		Giderilen KOİ (kg/L)		kWh/kg TOK		kWh/kg KOİ		%R TOK		%R KOİ	
	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al
5	8650	9178	35200	37850	89,47	88,942	0,3646	0,36195	0,0000196	0,00002	0,0000048	0,0000049	91,18	90,65	91,2	90,53
10	8254	8709	35000	35750	89,866	89,411	0,3648	0,36405	0,0000414	0,0000429	0,0000102	0,0000105	91,59	91,12	91,25	91,06
20	8053	8330	33900	35450	90,067	89,79	0,3659	0,36435	0,0000827	0,0000854	0,0000204	0,000021	91,79	91,51	91,52	91,13
30	7936	8272	33700	35150	90,184	89,848	0,3661	0,36465	0,000124	0,000128	0,0000305	0,0000315	91,91	91,57	91,57	91,12
40	7847	8225	32800	34750	90,273	89,895	0,367	0,36505	0,000165	0,000176	0,0000406	0,0000432	92,02	91,62	91,8	91,31
50	7774	8100	32200	33900	90,346	90,02	0,3676	0,3659	0,000206	0,000219	0,0000506	0,0000539	92,08	91,75	91,95	91,52
60	7737	7916	31650	33350	90,383	90,204	0,3682	0,36645	0,000247	0,000262	0,0000607	0,0000646	92,12	91,92	92,08	91,66
120	7618	7899	30600	33200	90,502	90,221	0,3692	0,3666	0,000494	0,000525	0,0001210	0,0001291	92,24	91,95	92,35	91,7
180	7553	7847	30400	32800	90,567	90,273	0,3694	0,367	0,00074	0,000798	0,0001810	0,0001962	92,3	92	92,39	91,8
240	7539	7764	30050	32200	90,581	90,356	0,3698	0,3676	0,001001	0,001077	0,0002450	0,0002648	92,32	92,09	92,48	91,95
300	6928	7618	29050	31200	91,192	90,502	0,3708	0,3686	0,001243	0,001363	0,0003057	0,0003346	92,94	92,24	92,73	92,2



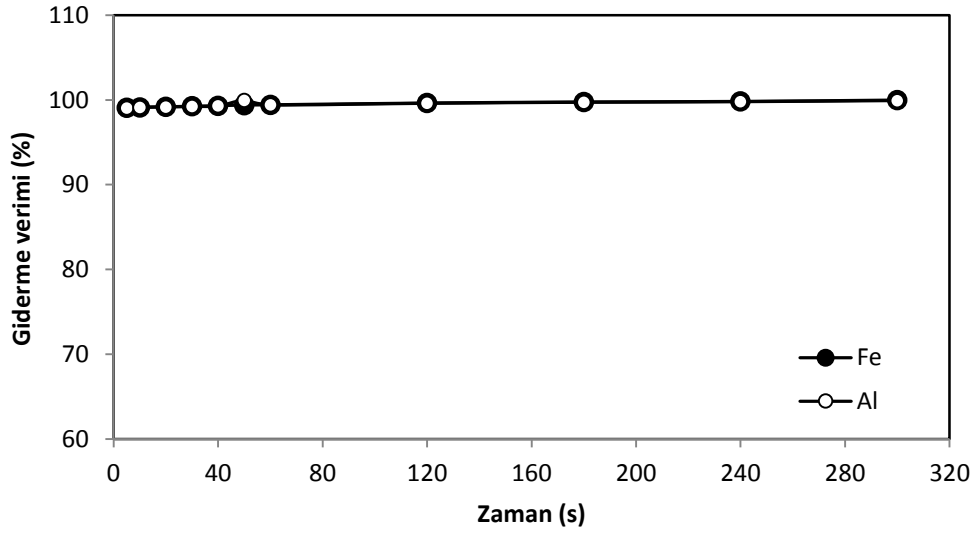
Şekil 4.78. KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine elektroliz süresinin etkisi ($C_{0,KOİ} = 399800$ mg/L; pH: 4; i : 0,3 mA/cm²; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

TOK giderme verimi ile elektrotliz zamanı arasındaki bağıntı Şekil 4.79'da gösterilmektedir. Elektrotliz zamanı 5 saniyeden 300 saniyeye kadar her iki elektrotun performansında yavaş yavaş artış gözlemlenmiştir. Demir elektrot için TOK giderme verimi 5 saniyede %91,18'den 300 saniyede %92,94'e yükselmiştir. Alüminyum elektrot için TOK giderme verimi ise 5 saniyede %90,65'ten 300 saniyede %92,24'e yükselmiştir. Elektriksel enerji tüketimleri ise her iki elektrot için zaman arttıkça artmaktadır.



Şekil 4.79. TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine elektroliz süresinin etkisi ($C_{0,TOK} = 98120$ mg/L; pH: 4; i : 0,3 mA/cm²; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

Yağ-gres gideriminde alüminyum ve demir elektrotun performansları Şekil 4.80'den görüldüğü gibi akım yoğunluğunun artışından etkilenmemektedir. Yağ-gres giderimi Fe elektrotta 5 saniye için %99,06 ve 300 saniye için %99,98 bulunmuştur. Al elektrotta 5 saniye için %99,04 ve 300 saniye için %99,92 bulunmuştur.



Şekil 4.80. Yağ-gres giderme verimi üzerine elektroliz süresinin etkisi ($C_{0.Yağ-gres} = 10187$ mg/L; pH: 4; $i = 0,3$ mA/cm²; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

pH 4'te 0,3 mA/cm² akım yoğunluğunda yapılan elektroliz süresi çalışmalarında optimum süre 1 dk olarak bulunmuştur. 1 dk elektroliz süresinde enerji tüketimleri ise Fe elektrotta 0,0000607 kWh/kgKOİ, 0,000247kWh/kgTOK ve Al elektrotta 0,0000646 kWh/kgKOİ, 0,000267 kWh/kgTOK olarak bulunmuştur.

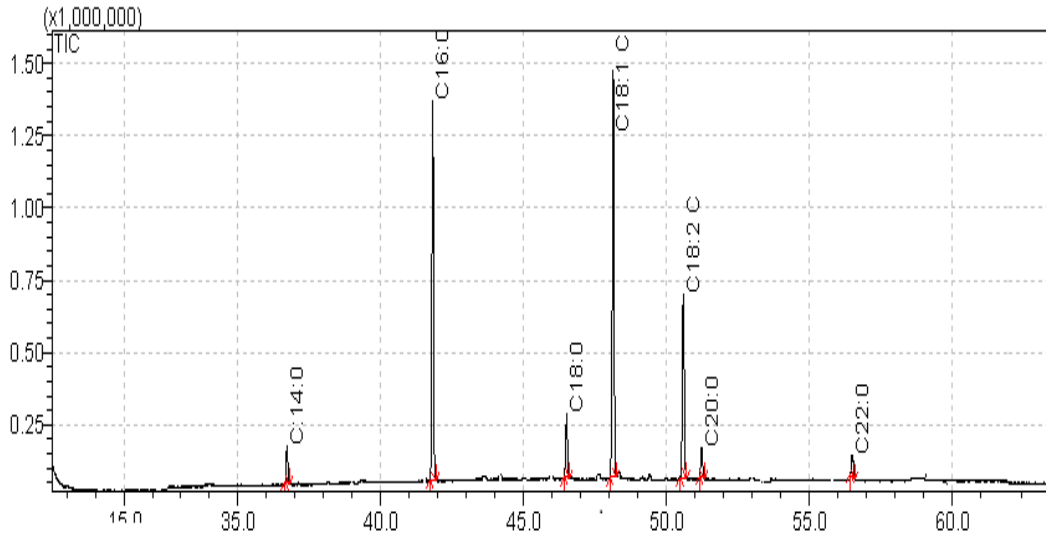
4.3.6. Elektrokoagülasyonun YAME üzerine etkisi

Biyodizel atıksuyunda yağ asitleri metil esterleri ve kromatogramı Tablo 4.35 ve Şekil 4.81'de verilmiştir.

Tablo 4.35. Biyodizel atıksu YAME analiz sonuçları

Parametre (mg/L)	Değer
C14:0	64,9
C16:0	970
C18:0	136,1
C18:1 cis	1042,5
C18:2 cis	615,2
C20:0	102
C22:0	79,6

Şekil 4.81'den görüldüğü gibi, atıksuda miristik asit metil ester (C 14:0), palmitik asit metil ester (C 16:0), stearik asit metil ester (C 18:0), oleik asit metil ester (C 18:1 cis), linoleik asit metil ester (C 18:2 cis), araziik asit metil ester (C 20:0) ve behenik asit metil ester (C 22:0) bulunmaktadır.

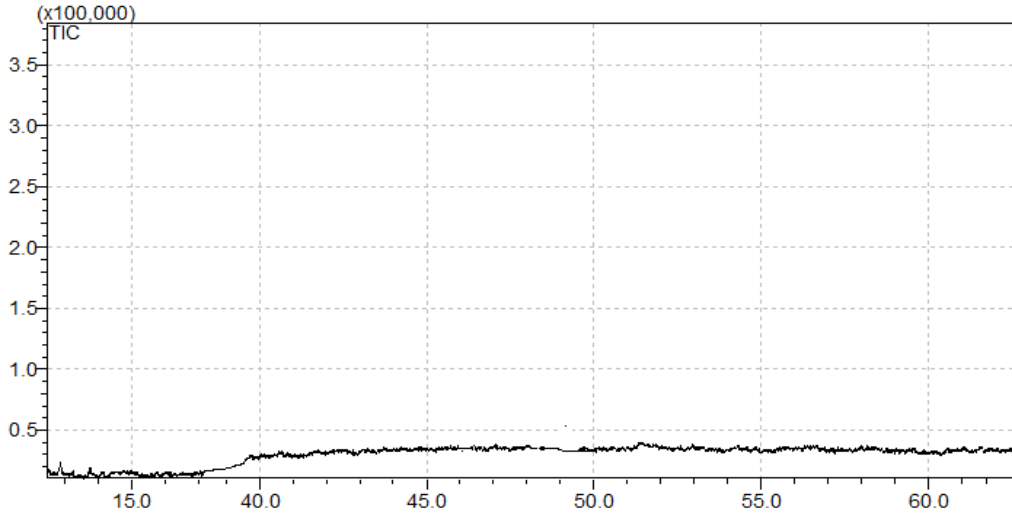


Şekil 4.81. Biyodizel atıksuyunun GC/MS kromatogramı

Elektrokoagülasyon çalışmaları sonucu bulunan optimum şartlarda YAME'ler incelenmiştir ve Tablo 4.36'daki sonuçlar bulunmuştur. Elektrokoagülasyondan sonraki YAME kromatogramı ve sonuçlar Şekil 4.82-4.83'de verilmiştir.

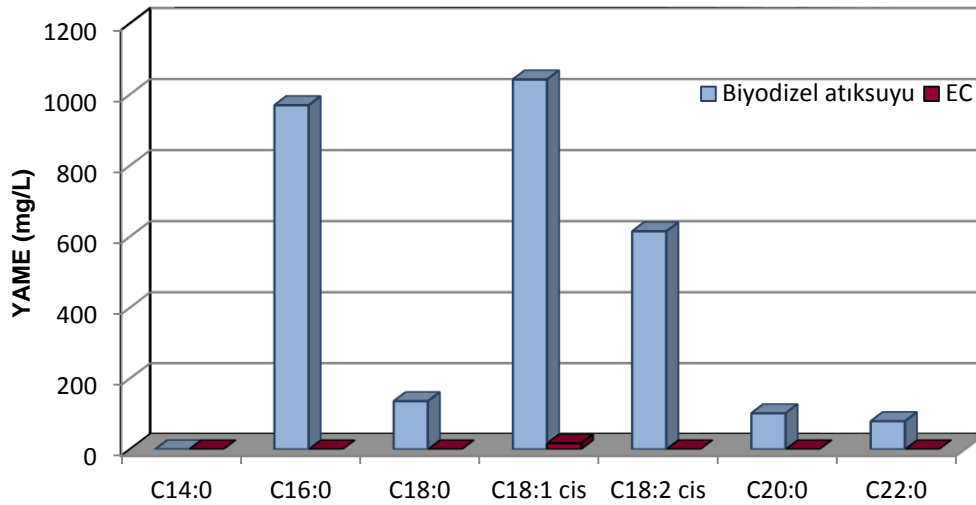
Tablo 4.36. Biyodizel atıksuyunun elektrokoagülasyonunda YAME değerleri

Parametre (mg/L)	Değer
C18:1 cis	17,2



Şekil 4.82. Biyodizel atıksuyunun elektrokoagülasyonunda YAME kromatogramı

Şekil 4.83'ten görüldüğü gibi biyodizel atıksuyunun elektrokoagülasyonunda çok yüksek oranda YAME giderimi sağlanmaktadır. YAME giderimi C14:0, C16:0, C18:0, C18:2 cis, C20:0 ve C22:0'de %100 iken C18:01 cis'de %98 olmaktadır.



Şekil 4.83. Elektrokoagülasyonun YAME giderimi üzerine etkisi ($C_{o,C14:0} = 64,9$ mg/L $C_{o,C16:0} = 970$ mg/L; $C_{o,C18:0} = 136,1$ mg/L; $C_{o,C18:1\ cis} = 1042,5$ mg/L; $C_{o,C18:2\ cis} = 615,2$ mg/L; $C_{o,C20:0} = 102$ mg/L; $C_{o,C22:0} = 79,6$ mg/L; pH: 4; i: 0,3 mA/cm²; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

4.3.7. Sürekli akımlı reaktörde elektroliz süresinin etkisi

Biyodizel atıksuyunda kesikli reaktör çalışmalarından yararlanılarak 1g/L tuz miktarları ve pH 4 seçilmiştir. Burada amaç biyodizel atıksuyunun zamana bağlı

olarak farklı akım yoğunluklarında atıksuyun giderme verimleri ve minimum maliyetle giderildiği araştırmaktır. Çalışmada 30 dakika elektroliz zamanı için 0,1 mA/cm², 0,2 mA/cm², 0,3 mA/cm² ve 1,9 mA/cm² akım yoğunluklarında ve 10 ml/dk debi ile çalışılmıştır. Biyodizel atıksuyunun başlangıç değerleri Tablo 4.37’de verilmektedir.

Tablo 4.37 Sürekli akımlı reaktör için biyodizel atıksuyu parametreleri başlangıç değerleri

TOK₀ (mg/L)	54000
KOI₀ (mg/L)	400000

Tablo 4.38’de zaman bağlı olarak farklı akım yoğunluklarında TOK ve KOİ değerleri ile harcanan elektriksel enerji tüketimi verilmiştir.

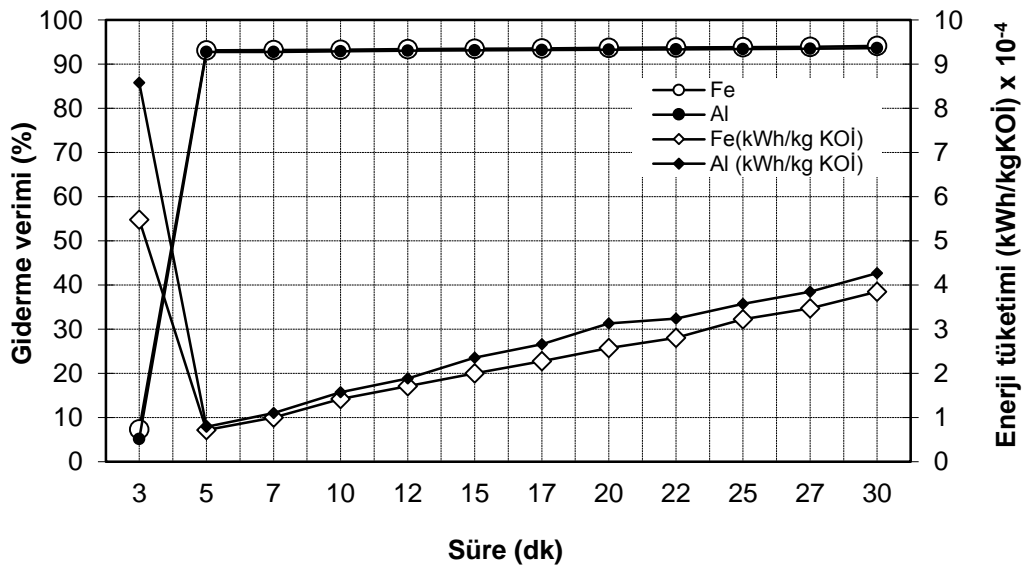
Tablo 4.38. Süreye bağlı olarak farklı akım yoğunluklarında TOK ve KOİ değerleri ile elektriksel enerji tüketimi

Akım yoğunluğu (mA/cm ²)	Zaman (dk)	TOK (mg/L)		KOİ (mg/L)		Giderilen TOK (g/L)		Giderilen KOİ (kg/L)		kWh/kg TOK		kWh/kg KOİ		%R TOK		%R KOİ	
		Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al
0,1 mA/cm ²	3	49690	51980	370800	379600	4,31	2,02	0,0292	0,0204	0,003712	0,008663	0,547945	0,000858	7,98	4,35	7,3	5,1
	5	7399	9444	27500	28900	46,601	44,556	0,3725	0,3711	0,000572	0,000655	0,071588	0,0000786	86,3	82,51	93,13	92,78
	7	7173	9202	27150	28800	46,827	44,798	0,37285	0,3712	0,000797	0,000911	0,10013	0,00011	86,72	82,96	93,21	92,8
	10	6788	9178	26900	28430	47,212	44,822	0,3731	0,37157	0,00113	0,001301	0,142946	0,000157	87,43	83	93,28	92,89
	12	6708	9084	26350	27800	47,292	44,916	0,37365	0,3722	0,001353	0,001558	0,171283	0,000188	87,58	83,18	93,41	93,05
	15	6684	8922	25900	27540	47,316	45,078	0,3741	0,37246	0,001585	0,001941	0,200481	0,000235	87,62	83,48	93,53	93,12
	17	6630	8910	25700	27250	47,37	45,09	0,3743	0,37275	0,001794	0,002199	0,227091	0,000266	87,72	83,5	93,58	93,19
	20	6512	8740	25050	26970	47,488	45,26	0,37495	0,37303	0,002036	0,002578	0,257812	0,000313	87,94	83,82	93,74	93,26
	22	6456	8704	24800	26650	47,544	45,296	0,3752	0,37335	0,002237	0,002671	0,283404	0,000324	88,04	83,88	93,8	93,34
	25	6438	8666	24500	26400	47,562	45,334	0,33755	0,3736	0,002541	0,002941	0,321793	0,000357	88,08	83,95	93,88	93,4
	27	6432	8496	24350	26030	47,568	45,504	0,37565	0,37397	0,002743	0,003165	0,347398	0,000385	88,09	84,27	93,91	93,49
30	6426	8352	23400	25410	47,574	45,648	0,3766	0,37459	0,003048	0,003505	0,385024	0,000427	88,1	84,53	94,15	93,65	
0,2 mA/cm ²	3	51650	52130	369850	374500	2,35	1,87	0,03015	0,0255	0,001758	0,002235	0,022553	0,030481	4,35	3,46	7,54	6,38
	5	7416	9580	25950	27670	46,584	44,42	0,37405	0,37233	0,000236	0,000255	0,001896	0,002139	86,27	82,26	93,51	93,08
	7	6700	9086	25300	27250	47,3	44,914	0,3747	0,37275	0,00033	0,000357	0,002615	0,002961	87,59	83,17	93,68	93,19
	10	6410	8840	25000	27080	47,59	45,16	0,375	0,37292	0,000453	0,000509	0,003572	0,004207	88,13	83,63	93,75	93,23
	12	6358	8766	24950	26750	47,642	45,234	0,37505	0,37325	0,000544	0,000611	0,004282	0,00504	88,23	83,77	93,76	93,31
	15	6330	8734	24500	26200	47,67	45,266	0,3755	0,3738	0,000679	0,000762	0,005349	0,006296	88,28	83,83	93,88	93,45
	17	6314	8598	23950	25980	47,686	45,402	0,37605	0,37402	0,000769	0,000864	0,00606	0,007114	88,31	84,08	94,01	93,51
	20	6312	8500	23800	25300	47,688	45,5	0,3762	0,3747	0,000904	0,001014	0,00713	0,008352	88,31	84,26	94,05	93,68
	22	6300	8430	23600	24850	47,7	45,57	0,3764	0,37515	0,000994	0,001036	0,007841	0,008529	88,33	84,39	94,1	93,79
	25	6232	8330	23460	24800	47,768	45,67	0,37654	0,3752	0,001129	0,001177	0,008897	0,009671	88,46	84,57	94,14	93,8
	27	6188	8294	23100	24460	47,812	45,706	0,3769	0,37554	0,001194	0,00127	0,009412	0,010436	88,54	84,64	94,23	93,89
30	6080	8084	22970	24150	47,92	45,916	0,37703	0,37585	0,001326	0,00141	0,010434	0,011543	88,74	85,03	94,26	93,96	

Akım yoğunluğu (mA/cm ²)	Zaman (dk)	TOK (mg/L)		KOİ (mg/L)		Giderilen TOK (g/L)		Giderilen KOİ (kg/L)		kWh/kg TOK		kWh/kg KOİ		%R TOK		%R KOİ	
		Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al
0,3 mA/cm ²	3	49710	49570	364500	368400	4,29	4,43	0,0355	0,0316	0,026923	0,027427	0,003254	0,003845	7,94	8,20	8,87	7,9
	5	6904	7606	25500	27400	47,096	46,394	0,3745	0,3726	0,004087	0,004365	0,000514	0,000543	87,22	85,92	93,63	93,15
	7	6832	7216	24300	27050	47,168	46,784	0,3757	0,37295	0,005565	0,00606	0,000699	0,00076	87,35	86,64	93,93	93,24
	10	6776	6938	24100	26890	47,224	47,062	0,3759	0,37311	0,007941	0,008606	0,000998	0,001085	87,45	87,15	93,97	93,28
	12	6750	6904	23500	25700	47,25	47,096	0,3765	0,3743	0,009524	0,010319	0,001195	0,001298	87,5	87,22	94,13	93,58
	15	6712	6812	23450	24950	47,288	47,188	0,37655	0,37505	0,011895	0,012556	0,001494	0,00158	87,57	87,39	94,14	93,76
	17	6664	6748	23200	24610	47,336	47,252	0,3768	0,37539	0,013468	0,014211	0,001692	0,001789	87,66	87,5	94,2	93,85
	20	6644	6622	23150	23850	47,356	47,378	0,37685	0,37615	0,015837	0,016674	0,00199	0,0021	87,7	87,74	94,21	94,04
	22	6644	6604	22350	23520	47,356	47,396	0,37765	0,37648	0,017421	0,018103	0,002185	0,002279	87,7	87,77	94,41	94,12
	25	6602	6582	22250	23100	47,398	47,418	0,37775	0,3769	0,019779	0,020562	0,002482	0,002587	87,77	87,81	94,44	94,23
	27	6554	6534	21980	22550	47,446	47,466	0,37802	0,37745	0,02134	0,022184	0,002678	0,00279	87,86	87,9	94,51	94,36
30	6546	6402	21400	21300	47,454	47,598	0,3786	0,3787	0,023707	0,024581	0,002971	0,00309	87,88	88,14	94,65	94,68	
1,9 mA/cm ²	3	47230	48150	358700	360100	6,77	5,85	0,0413	0,0399	0,222058	0,274217	0,0364	0,040205	12,54	8,2	10,33	9,98
	5	7068	7244	26540	27970	46,932	46,756	0,37346	0,37203	0,053387	0,057182	0,006709	0,007187	86,91	86,58	93,37	93,01
	7	7064	7196	26400	27630	46,936	46,804	0,3736	0,37237	0,074735	0,079973	0,009389	0,010052	86,92	86,67	93,4	93,09
	10	6986	7026	25950	27100	47,014	46,974	0,37405	0,3729	0,106588	0,111882	0,013397	0,014094	87,06	86,99	93,51	93,23
	12	6968	6908	25650	26640	47,032	47,092	0,37435	0,37336	0,127856	0,133144	0,016063	0,016793	87,1	87,21	93,59	93,34
	15	6776	6882	24800	25950	47,224	47,118	0,3752	0,37405	0,15917	0,166338	0,020034	0,020953	87,45	87,26	93,8	93,51
	17	6710	6872	24500	25300	47,29	47,128	0,3755	0,3747	0,180141	0,188476	0,022687	0,023706	87,57	87,27	93,88	93,68
	20	6690	6810	23640	25050	47,31	47,19	0,37636	0,37495	0,211842	0,221445	0,026629	0,02787	87,61	87,39	94,09	93,74
	22	6684	6808	23180	24740	47,316	47,192	0,37682	0,37526	0,230155	0,240731	0,0289	0,030274	87,62	87,39	94,21	93,82
	25	6678	6718	22550	24150	47,322	47,282	0,37745	0,37585	0,261506	0,273037	0,032786	0,034348	87,63	87,56	94,36	93,96
	27	6672	6692	22450	23760	47,328	47,308	0,37755	0,37624	0,282391	0,294718	0,035399	0,037057	87,64	87,61	94,39	94,06
30	6590	6536	22250	23200	47,41	47,464	0,37775	0,3768	0,311292	0,326388	0,039069	0,041114	87,8	87,9	94,44	94,2	

Elektriksel enerji tüketimi deklemler 4.17'ye göre hesaplanmıştır.

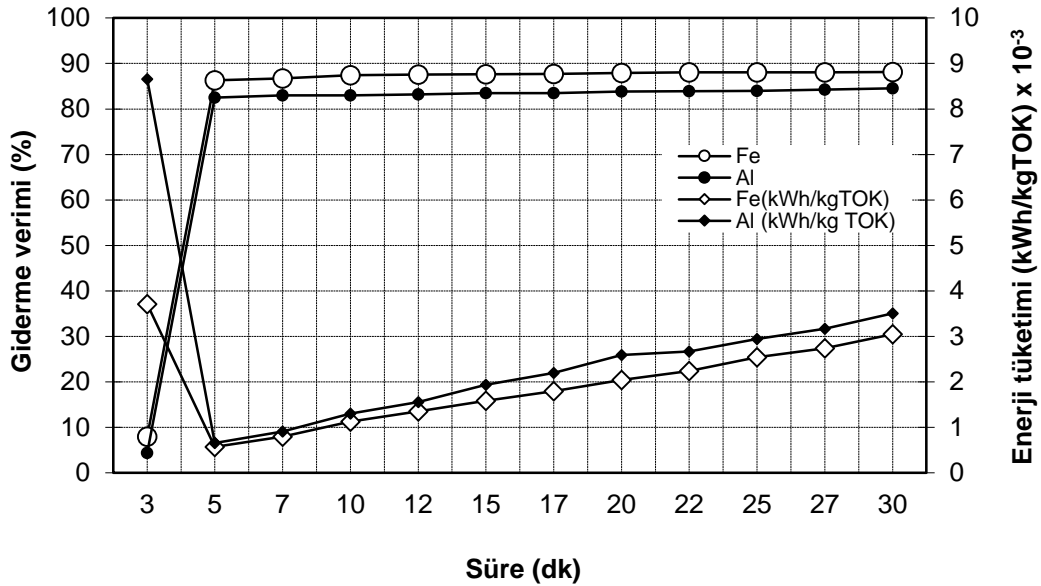
Şekil 4.84'den görüldüğü gibi, $0,1 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda 30 dk elektrokoagülasyon işlemi boyunca KOİ giderme veriminin 5. dakikadan sonra etkisi olmadığı anlaşılmaktadır. $0,1 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda demir elektrotta KOİ giderme verimi 3 dk'da %7,3 iken 30 dk sonunda %94,15 olmaktadır. Alüminyum elektrot kullanıldığında, KOİ giderme verimi 3 dk'da %5,1 iken 30 dk sonunda %93,65 olmaktadır. 3 dakikada giderilen KOİ miktarı düşüktür fakat 5 dakikada KOİ giderimi hızla artmaktadır. Bunun sebebi atıksuda bulunan yağ hızla flotostona uğramaktadır ve 5 dakikadan sonra ortamdaki yağ uzaklaşmaktadır. Bu nedenle giderilen KOİ değeri 3 dakikada düşük olduğundan elektriksel enerji tüketimi yüksek çıkmaktadır. 5 dakikadan sonra yüksek KOİ giderimi elde edildiği için enerji tüketimi 5 dakikada düşmektedir. Enerji tüketimi Fe elektrot için $0,0000716 \text{ kWh/kgKOİ}$ ve Al elektrot için $0,0000786 \text{ kWh/kgKOİ}$ olarak görülmektedir ve 5 dakikadan sonra zamana bağlı olarak artmaktadır.



Şekil 4.84. $0,1 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine elektroliz süresinin etkisi ($C_{0,KOİ} = 400000 \text{ mg/L}$; pH: 4; $i: 0,1 \text{ mA/cm}^2$; $Q: 10 \text{ ml/dk}$; NaCl: 1 g/L ; sıcaklık: 298 K ; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

Şekil 4.85'de zamana bağlı olarak TOK giderme verimleri ve enerji tüketimleri verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, $0,1 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda 30 dk elektrokoagülasyon işlemi boyunca TOK giderme veriminin 5. dakikadan sonra etkisi olmadığı anlaşılmaktadır. $0,1 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda demir elektrotta TOK

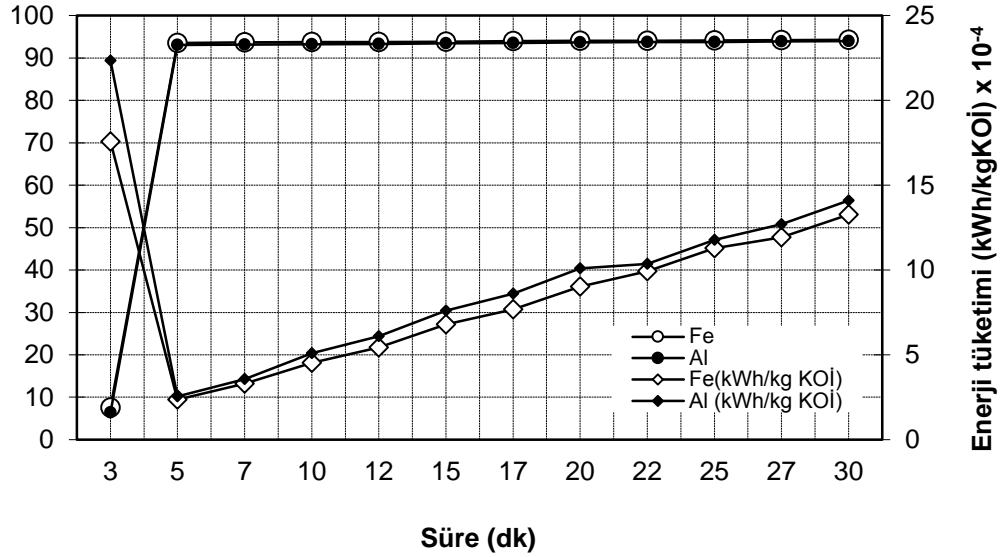
giderme verimi 3 dk'da %7,98 iken 30 dk sonunda %88,1 olmaktadır. Alüminyum elektrot kullanıldığında, TOK giderime verimi 10 verimi 3 dk'da %4,35 iken 30 dk sonunda %84,53 olmaktadır. 3 dakikada giderilen TOK miktarı düşüktür fakat 5 dakikada TOK giderimi hızlıca artmaktadır. TOK değeri 3 dakikada düşük olduğundan elektriksel enerji tüketimi yüksek çıkmaktadır. 5 dakikadan sonra yüksek TOK giderimi elde edildiği için enerji tüketimi 5 dakikada düşmektedir. Enerji tüketimi Fe elektrot için 0,000572 kWh/kgTOK ve Al elektrot için 0,000625 kWh/kgTOK olarak görülmektedir ve 5 dakikadan sonra zamana bağlı olarak artmaktadır.



Şekil 4.85. 0,1 mA/cm² akım yoğunluğunda TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine elektroliz süresinin etkisi ($C_{0,TOK} = 54000$ mg/L; pH: 4; i : 0,1 mA/cm²; Q : 10ml/dk; NaCl: 1g/L; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

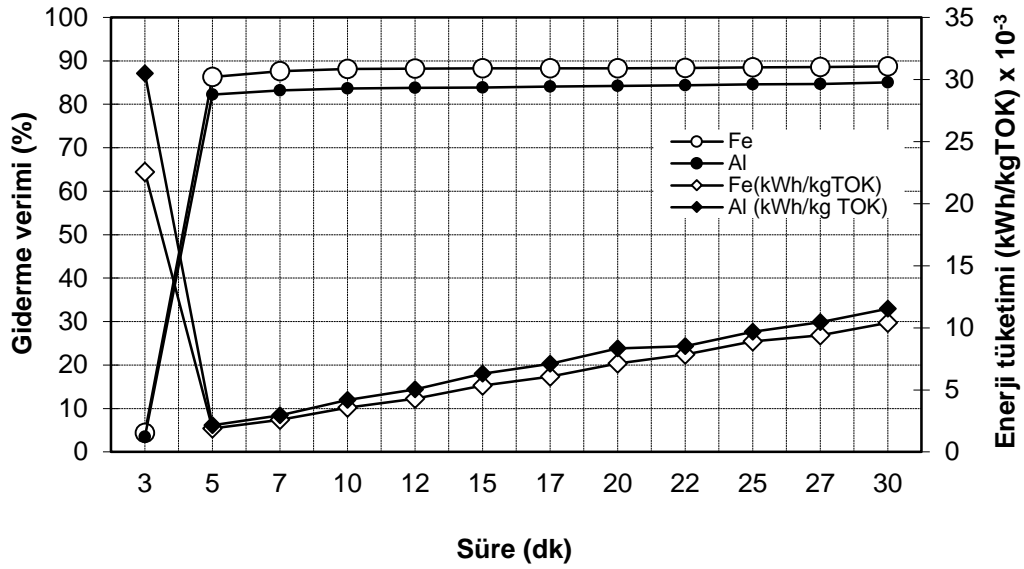
Şekil 4.86'dan görüldüğü gibi, 0,2 mA/cm² akım yoğunluğunda 30 dk elektrokoagülasyon işlemi boyunca KOİ giderme veriminin 3. dakikadan sonra hızlıca artmıştır ve 5. dk'dan sonra giderme veriminde çok düşük artışlar olduğu anlaşılmaktadır. 0,2 mA/cm² akım yoğunluğunda demir elektrotta KOİ giderme verimi 3 dk'da %7,54 iken 30 dk sonunda %94,26 olmaktadır. Alüminyum elektrot kullanıldığında, KOİ giderime verimi 3 dk'da %6,38 iken 30 dk sonunda %93,96 olmaktadır. Elektriksel enerji tüketimleri ise her iki elektrot için benzer şekilde artmaktadır. Bunun nedeni her iki elektrotta da yakın voltaj kullanmalarıdır. Minimum enerji tüketimi 5. dk'da gerçekleşmektedir ve enerji tüketimi Fe ve Al

elektrot için sırasıyla 0,000236 kWh/kgKOİ ve 0,000255 kWh/kgKOİ olarak görülmektedir.



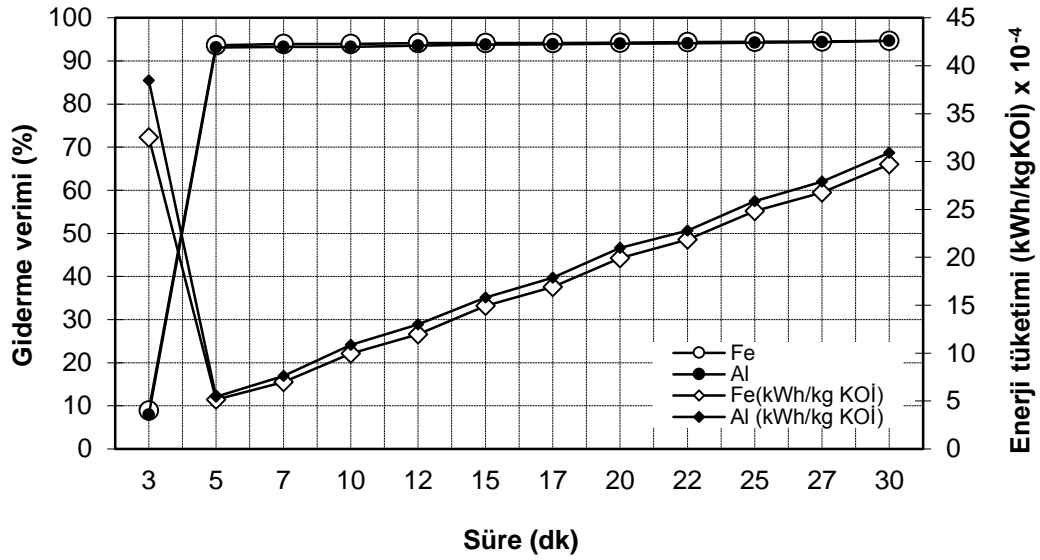
Şekil 4.86. 0,2 mA/cm² akım yoğunluğunda KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine elektroliz süresinin etkisi ($C_{0,KOİ} = 400000$ mg/L; pH: 4; i : 0,2 mA/cm²; Q : 10ml/dk; NaCl: 1g/L; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

Şekil 4.87'de 0,2 mA/cm² akım yoğunluğuna bağlı olarak TOK giderme verimleri ve enerji tüketimleri verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, 0,2 mA/cm² akım yoğunluğunda 30 dk elektrokoagülasyon işlemi boyunca TOK giderme veriminin 5. dakikadan sonra etkisi olmadığı anlaşılmaktadır. 0,2 mA/cm² akım yoğunluğunda demir elektrotta TOK giderme verimi 3 dk'da %4,35 iken 30 dk sonunda %88,76 olmaktadır. Alüminyum elektrot kullanıldığında, TOK giderme verimi 3 dk'da %3,46 iken 30 dk sonunda %85,03 olmaktadır. Elektriksel enerji tüketimleri ise her iki elektrot için yine benzer şekilde artmaktadır. Fakat Fe elektrotun elektriksel enerji tüketimi Al elektrottan daha azdır. Enerji tüketimleri Fe elektrot için 0,0019 kWh/kgTOK ve Al elektrot için 0,00214 kWh/kgTOK olarak görülmektedir.



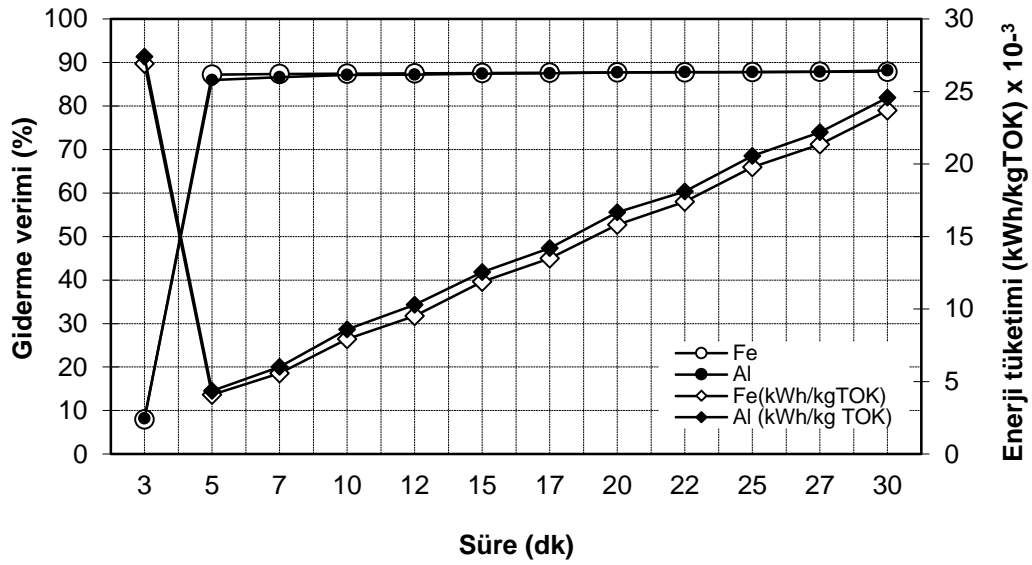
Şekil 4.87. 0,2 mA/cm² akım yoğunluğunda TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine elektroliz süresinin etkisi ($C_{0,TOK} = 54000$ mg/L; pH: 4; i : 0,2 mA/cm²; Q : 10ml/dk; NaCl: 1g/L; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

Şekil 4.88'den görüldüğü gibi, 0,3 mA/cm² akım yoğunluğunda 30 dk elektrokoagülasyon işlemi boyunca KOİ giderme veriminin 3. dakikadan sonra hızlıca artmıştır ve 5. dk'dan sonra giderme veriminde değişiklik olmadığı anlaşılmaktadır. 0,3 mA/cm² akım yoğunluğunda demir elektrotta KOİ giderme verimi 3 dk'da %8,87 iken 30 dk sonunda %94,65 olmaktadır. Alüminyum elektrot kullanıldığında, KOİ giderme verimi 3 dk'da %7,9 iken 30 dk sonunda %94,68 olmaktadır. Elektriksel enerji tüketimleri ise her iki elektrot için benzer şekilde artmaktadır. Bunun nedeni her iki elektrotta da yakın voltaj kullanılmalarıdır. Fe ve Al elektrotta sırası ile enerji tüketimleri 0,000514 kWh/kgKOİ ve 0,000544 kWh/kgKOİ olarak görülmektedir.



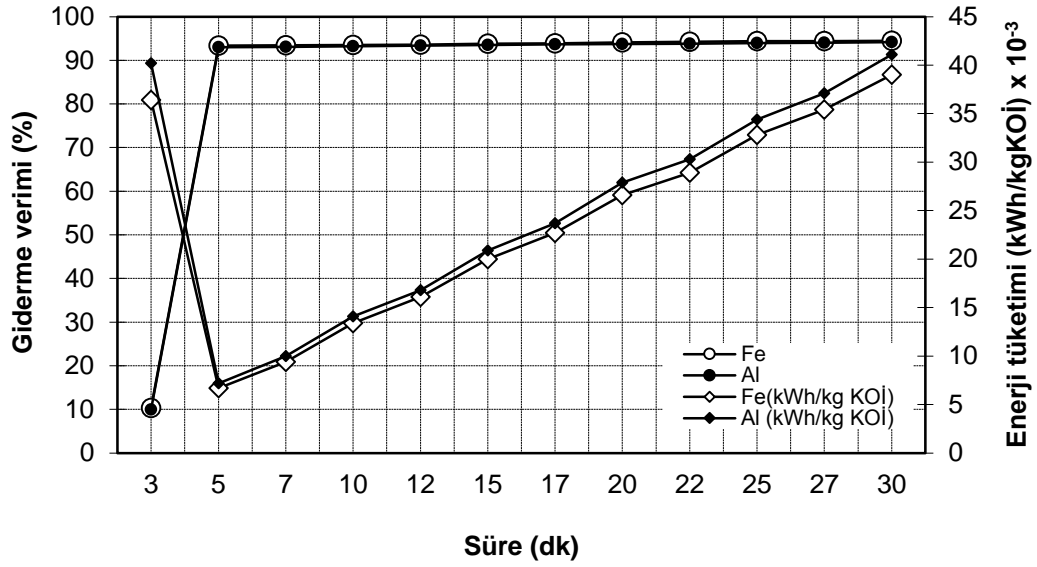
Şekil 4.88. 0,3 mA/cm² akım yoğunluğunda KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine elektroliz süresinin etkisi (C_{0,KOI} = 400000 mg/L; pH: 4; i: 0,3 mA/cm²; Q: 10ml/dk; NaCl: 1g/L; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

Şekil 4.89’da 0,3 mA/cm² akım yoğunluğuna bağlı olarak TOK giderme verimleri ve enerji tüketimleri verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, 0,3 mA/cm² akım yoğunluğunda 30 dk elektrokoagülasyon işlemi boyunca TOK giderme veriminin 5. dakikadan sonra etkisi olmadığı anlaşılmaktadır. 0,3 mA/cm² akım yoğunluğunda demir elektrotta TOK giderme verimi 3 dk’da %7,94 iken 30 dk sonunda %87,88 olmaktadır. Alüminyum elektrot kullanıldığında, TOK giderme verimi 10 verimi 3 dk’da %8,2 iken 30 dk sonunda %88,14 olmaktadır. Elektriksel enerji tüketimleri ise her iki elektrot için yine benzer şekilde artmaktadır. Fakat Fe elektrotun elektriksel enerji tüketimi Al elektrottan daha azdır. Fe elektrot için 0,00409 kWh/kgTOK ve Al elektrot için 0,00437 kWh/kgTOK olarak görülmektedir.



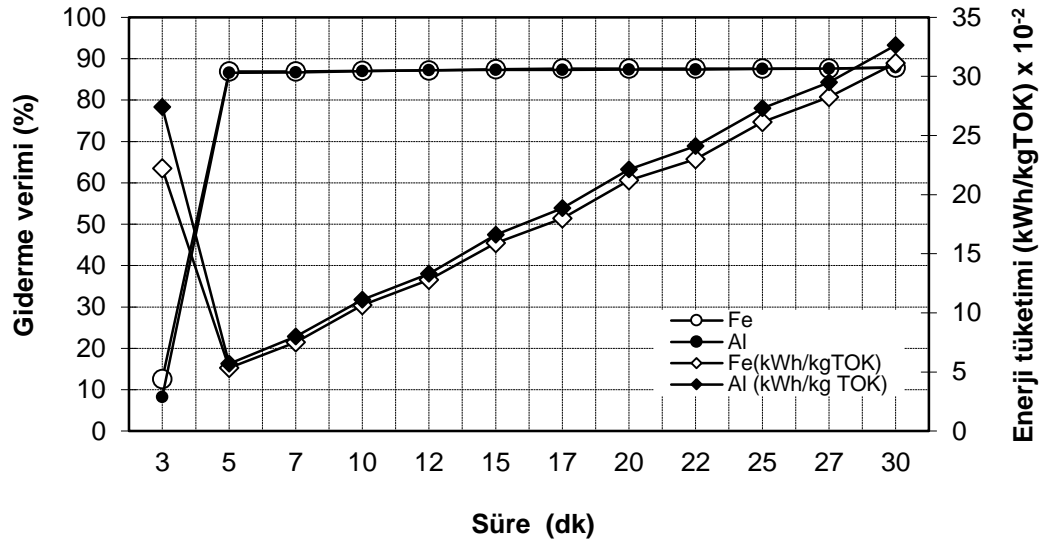
Şekil 4.89. 0,3 mA/cm² akım yoğunluğunda TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine elektroliz süresinin etkisi ($C_{0,TOK} = 54000$ mg/L; pH: 4; i : 0,3 mA/cm²; Q : 10ml/dk; NaCl: 1g/L; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

Şekil 4.90'dan görüldüğü gibi, 1,9 mA/cm² akım yoğunluğunda 30 dk elektrokoagülasyon işlemi boyunca KOİ giderme veriminin 3. dakikadan sonra hızla artmıştır ve 5. dk'dan sonra giderme veriminde değişiklik olmadığı anlaşılmaktadır. 1,9 mA/cm² akım yoğunluğunda demir elektrotta KOİ giderme verimi 3 dk'da %10,33 iken 30 dk sonunda %94,44 olmaktadır. Alüminyum elektrot kullanıldığında, KOİ giderme verimi 3 dk'da %9,98 iken 30 dk sonunda %94,2 olmaktadır. Enerji tüketimleri Fe ve Al elektrotta sırası ile 0,00671 kWh/kgKOİ ve 0,00719 kWh/kgKOİ olarak görülmektedir. Elektriksel enerji tüketimleri ise her iki elektrot için benzer şekilde artmaktadır. Bunun nedeni her iki elektrotta da yakın voltaj kullanmalarıdır.



Şekil 4.90. 1,9 mA/cm² akım yoğunluğunda KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine elektroliz süresinin etkisi (C_{0,KOİ} = 400000 mg/L; pH: 4; i: 1,9 mA/cm²; Q: 10ml/dk; NaCl: 1g/L; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

Şekil 4.91'de 1,9 mA/cm² akım yoğunluğuna bağlı olarak TOK giderme verimleri ve enerji tüketimleri verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, 1,9 mA/cm² akım yoğunluğunda 30 dk elektrokoagülasyon işlemi boyunca TOK giderme veriminin 5. dakikadan sonra etkisi olmadığı anlaşılmaktadır. 1,9 mA/cm² akım yoğunluğunda demir elektrotta TOK giderme verimi 3 dk'da %12,54 iken 30 dk sonunda %87,8 olmaktadır. Alüminyum elektrot kullanıldığında, TOK giderme verimi 3 dk'da %8,2 iken 30 dk sonunda %87,9 olmaktadır. Elektriksel enerji tüketimleri ise her iki elektrot için 5 dk'dan sonra benzer şekilde artmaktadır. Enerji tüketimleri Fe elektrot için 0,0534 kWh/kgTOK ve Al elektrot için 0,0572 kWh/kgTOK olarak görülmüştür. Buradan Fe elektrotun elektriksel enerji tüketimi Al elektrottan daha azdır.



Şekil 4.91. 1,9 mA/cm² akım yoğunluğunda TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine elektroliz süresinin etkisi (C_{0,TOK} = 54000 mg/L; pH: 4; i: 1,9 mA/cm²; Q: 10ml/dk; NaCl: 1g/L; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

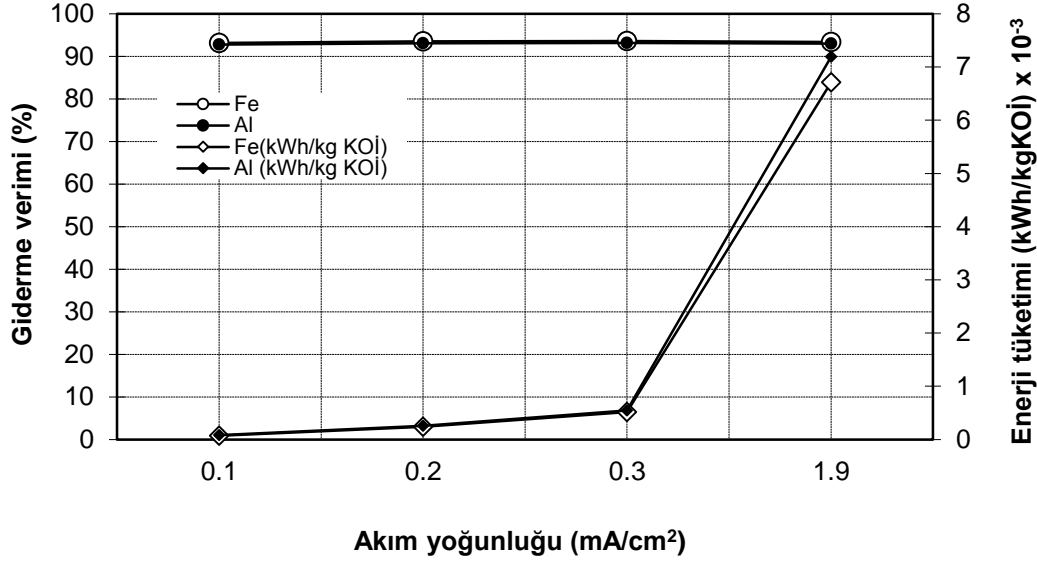
Dört farklı akım yoğunluğunda yapılan çalışmalara göre KOİ ve TOK giderimleri için optimum elektroliz süresi 5 dk olarak görülmektedir. Giderme verimlerinin yüksek olduğu ve enerji tüketimlerinin ise düşük olduğu optimum akım yoğunluğu 0,1 mA/cm² olarak görülmektedir.

4.3.8. Sürekli akımlı reaktörde akım yoğunluğunun etkisi

Burada amaç biyodizel atıksuyunun farklı akım yoğunluklarına bağlı olarak atıksuyun giderme verimleri hangi akım yoğunluklarında minimum maliyetle giderildiğini araştırmaktır. Çalışmada 5 dakika için 0,1 mA/cm², 0,2 mA/cm², 0,3 mA/cm² ve 1,9 mA/cm² akım yoğunlukları çalışılmıştır.

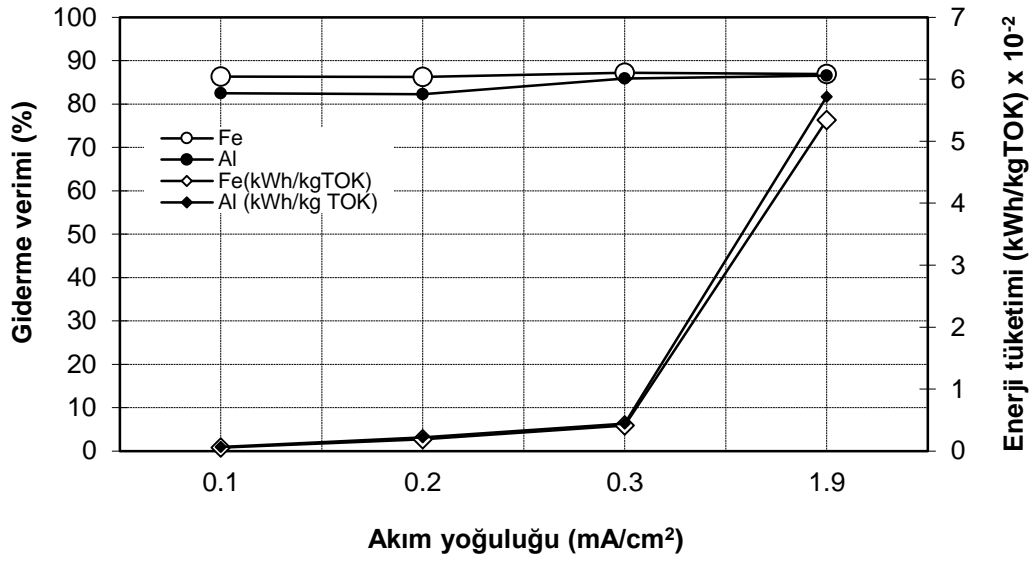
Şekil 4.92'den görüldüğü gibi, farklı akım yoğunluklarının 5 dk elektrokoagülasyon işlemi boyunca KOİ giderme verimine etkisi olmadığı anlaşılmaktadır. 0,1 mA/cm² akım yoğunluğunda demir elektrotta KOİ giderme verimi 5 dk sonunda %93,13 iken 1,9 mA/cm² akım yoğunluğunda %93,37 olmaktadır. Alüminyum elektrot kullanıldığında, KOİ giderme verimi 5 dk sonunda ve aynı akım yoğunluklarında %92,78'den %93,01'e artmıştır. Elektriksel enerji tüketimleri ise her iki elektrot için

benzer şekildedir. İlk üç akımda elektriksel enerji tüketimi yavaşça artarken 1,9 mA/cm² hızlıca yükselmektedir. Bunun nedeni akım ve voltajdaki yükselmedir.



Şekil 4.92. KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi ($C_{0,KOİ} = 400000$ mg/L; pH: 4; t: 5 dk; Q: 10 ml/dk NaCl: 1g/L; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

Şekil 4.93'den görüldüğü gibi, farklı akım yoğunluklarının 5 dk elektrokoagülasyon işlemi boyunca TOK giderme verimine etkisi olmadığı anlaşılmaktadır. 0,1 mA/cm² akım yoğunluğunda demir elektrotta TOK giderme verimi 5 dk sonunda %86,3 iken 1,9 mA/cm² akım yoğunluğunda %86,91 olmaktadır. Alüminyum elektrot kullanıldığında, KOİ giderime verimi 5 dk sonunda ve aynı akım yoğunluklarında %82,51'den %86,58'e artmıştır. Elektriksel enerji tüketimleri ise her iki elektrot için benzer şekildedir.



Şekil 4.93. TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi ($C_{0,TOK} = 54000$ mg/L; pH: 4; t: 5 dk; Q: 10 ml/dk NaCl: 1g/L; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

Sonuç olarak dört farklı akım yoğunluğunda 5 dk elektroliz süresi sonunda KOİ ve TOK giderme verimleri her iki elektrotta çok fazla artmamıştır. Fakat elektriksel enerji tüketimi voltaj ve akıma bağlı olarak artmaktadır. Bu nedenle foto-Fenton oksidasyonunun yapılacak suyun en düşük akım yoğunluğunda çalışılmasına karar verilmiştir. Ayrıca elektriksel enerji tüketimi Fe elektrot için 0,0000716 kWh/kgKOİ ile 0,000572 kWh/kgTOK ve Al elektrot için 0,000255 kWh/kgKOİ ile 0,00214 kWh/kgTOK olarak bulunmuştur.

4.3.9. Sürekli akımlı reaktörde bekleme süresinin etkisi

Sürekli akımlı reaktörde toplam reaktör hacmi 750 ml'dir. Elektrotların bulunduğu hacim 300 ml hacme sahiptir. Burada bekleme süreleri hesaplanırken 10 ml/dk, 20 ml/dk, 30 ml/dk, 60 ml/dk ve 150 ml/dk debiler seçilmiştir. Etkili elektrot alanı 288 cm²'dir.

Sıvının reaktör içindeki bekleme süresi (t_0) aşağıdaki denklemden bulunmaktadır.

$$t_0 = \frac{V}{Q} \quad (4.18)$$

Sürekli reaktör çalışmalarının beş farklı bekleme süresi çalışılarak KOİ, TOK giderme verimleri ile elektriksel enerji tüketimleri incelenmiştir.

Biyodizel atıksuyunda $0,1 \text{ mA/ cm}^2$ akım yoğunluğunda KOİ ve TOK giderme verimleri ile elektriksel enerji tüketimleri beş farklı bekleme süresinde incelenmiştir. Daha önceki kesikli reaktör çalışmalarından yararlanarak pH 4'te ve 1 g/L tuz miktarı ile çalışmalar yürütülmüştür.

Tablo 4.39'da farklı bekleme sürelerine bağlı olarak TOK ve KOİ değerleri ile harcanan elektriksel enerji tüketimi verilmiştir.

Tablo 4.39. Süreye bağlı olarak farklı bekleme sürelerinde TOK ve KOİ değerleri ile elektriksel enerji tüketimi

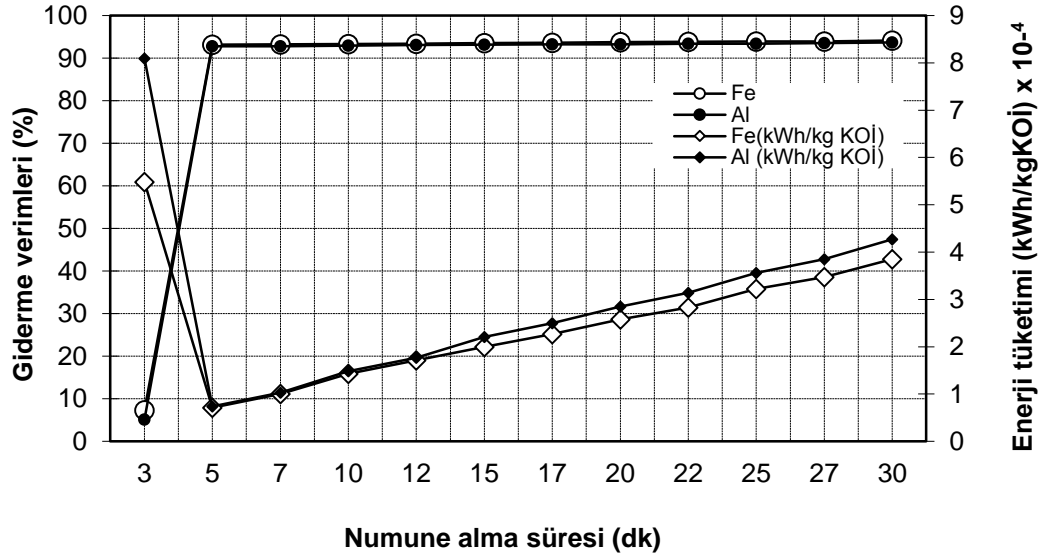
Bekleme Süresi (dk)	Zaman (dk)	TOK (mg/L)		KOİ (mg/L)		Giderilen TOK (g/L)		Giderilen KOİ (kg/L)		kWh/kg TOK		kWh/kg KOİ		%R TOK		%R KOİ	
		Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al
30 dk	3	49760	49990	470800	379600	4,24	4,02	0,0292	0,0204	0,000548	0,004115	0,547945	0,000858	7,85	7,43	7,3	5,1
	5	7399	9444	27500	28900	46,601	44,556	0,3725	0,3711	0,000572	0,000655	0,071588	0,000079	86,3	82,51	93,13	92,78
	7	7173	9202	27150	28800	46,827	44,798	0,37285	0,3712	0,000797	0,000911	0,10013	0,00011	86,72	82,96	93,21	92,8
	10	6788	9178	26900	28430	47,212	44,822	0,3731	0,37157	0,00113	0,001301	0,142946	0,000157	87,43	83	93,28	92,89
	12	6708	9084	26350	27800	47,292	44,916	0,37365	0,3722	0,001353	0,001558	0,171283	0,000188	87,58	83,18	93,41	93,05
	15	6684	8922	25900	27540	47,316	45,078	0,3741	0,37246	0,001585	0,001941	0,200481	0,000235	87,62	83,48	93,53	93,12
	17	6630	8910	25700	27250	47,37	45,09	0,3743	0,37275	0,001794	0,002199	0,227091	0,000266	87,72	83,5	93,58	93,19
	20	6512	8740	25050	26970	47,488	45,26	0,37495	0,37303	0,002036	0,002578	0,257812	0,000313	87,94	83,82	93,74	93,26
	22	6456	8704	24800	26650	47,544	45,296	0,3752	0,37335	0,002237	0,002671	0,283404	0,000324	88,04	83,88	93,8	93,34
	25	6438	8666	24500	26400	47,562	45,334	0,33755	0,3736	0,002541	0,002941	0,321793	0,000357	88,08	83,95	93,88	93,4
	27	6432	8496	24350	26030	47,568	45,504	0,37565	0,37397	0,002743	0,003165	0,347398	0,000385	88,09	84,27	93,91	93,49
30	6426	8352	23400	25410	47,574	45,648	0,3766	0,37459	0,003048	0,003505	0,385024	0,000427	88,1	84,53	94,15	93,65	
15 dk	2	48040	48560	364550	372400	5,96	5,44	0,03545	0,0276	0,001846	0,002083	0,00031	0,000411	11,04	10,07	8,86	6,9
	3	5810	7410	27200	28200	48,19	46,59	0,3728	0,3718	0,000342	0,000365	0,0000443	0,0000457	89,24	86,28	93,2	92,95
	5	5792	7328	26740	27940	48,208	46,672	0,37326	0,37206	0,00057	0,000607	0,0000737	0,0000762	89,27	86,43	93,32	93,02
	7	5684	7270	25800	26830	48,316	46,73	0,3742	0,37317	0,000797	0,000849	0,000103	0,000106	89,47	86,54	93,55	93,3
	10	5430	7100	25120	25950	48,57	46,9	0,37488	0,37405	0,001132	0,001208	0,000147	0,000151	89,94	86,85	93,72	93,51
	12	5396	6934	24430	26300	48,604	47,066	0,37557	0,3737	0,001358	0,001445	0,000176	0,000182	90	87,16	93,89	93,43
	15	5282	6862	23700	25320	48,718	47,138	0,3763	0,37468	0,001591	0,001803	0,000206	0,000227	90,22	87,29	94,08	93,67
	20	5046	6732	23020	24550	48,954	47,268	0,37698	0,37545	0,002111	0,002398	0,000274	0,000302	90,66	87,53	94,25	93,86

Tablo 4.39 Devamı

Bekleme süresi (dk)	Zaman (dk)	TOK (mg/L)		KOİ (mg/L)		Giderilen TOK (g/L)		Giderilen KOİ (kg/L)		kWh/kg TOK		kWh/kg KOİ		%R TOK		%R KOİ	
		Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al
10 dk	1	49110	50470	368500	375400	4,89	3,53	0,0315	0,0246	0,001363	0,001889	0,000212	0,000271	9,06	6,54	7,88	6,15
	2	7328	7350	27350	28760	46,672	46,65	0,37265	0,37124	0,000286	0,000286	0,000036	0,000036	86,43	86,39	93,16	92,81
	3	6922	7170	27060	27430	47,078	46,83	0,37294	0,37257	0,000425	0,000427	0,000054	0,000054	87,18	86,72	93,24	93,14
	5	6848	7088	26840	26880	47,152	46,912	0,37316	0,37312	0,000707	0,000711	0,000089	0,000089	87,32	86,38	93,29	93,28
	7	6712	6960	25400	26200	47,288	47,04	0,3746	0,3738	0,000987	0,000992	0,000125	0,000125	87,57	87,11	93,65	93,45
	10	6704	6926	23990	25120	47,296	47,074	0,37601	0,37488	0,00141	0,001416	0,000177	0,000178	87,58	87,17	94	93,72
	12	6688	6868	23600	24630	47,312	47,132	0,3764	0,37537	0,001691	0,001697	0,000213	0,000213	87,65	87,28	94,1	93,84
	15	6612	6798	23100	24500	47,388	47,202	0,3769	0,3755	0,00211	0,002119	0,000265	0,000266	87,76	87,41	94,23	93,88
5 dk	0,5	49610	49750	371050	380100	4,39	4,37	0,02895	0,0199	0,000702	0,000801	0,000107	0,000176	8,13	7,87	7,24	4,98
	1	6892	7114	27460	28980	47,108	46,886	0,37254	0,37102	0,000131	0,000149	0,000017	0,000019	87,24	86,26	93,14	92,76
	2	6750	6994	26980	27550	47,25	47,006	0,37302	0,37245	0,000261	0,000298	0,000033	0,000038	87,5	87,05	93,26	93,11
	3	6726	6870	26350	27050	47,274	47,13	0,37365	0,37295	0,000391	0,000446	0,00005	0,000056	87,54	87,28	93,32	93,24
	4	6652	6806	26710	26250	47,348	47,194	0,37329	0,37375	0,000521	0,000593	0,000066	0,000075	87,68	87,4	93,41	93,44
	5	6596	6748	25700	25800	47,404	47,252	0,3743	0,3742	0,00065	0,000741	0,000082	0,000094	87,79	87,5	93,58	93,55
	7	6512	6610	24130	25320	47,488	47,39	0,37587	0,37468	0,00086	0,001034	0,000109	0,000131	87,74	87,76	93,97	93,67
	10	6444	6592	23450	25010	47,556	47,408	0,37655	0,37499	0,001227	0,001477	0,000155	0,000187	88,07	87,79	94,14	93,75
2 dk	0,5	49210	49940	369000	380050	4,79	4,06	0,031	0,01995	0,000678	0,000842	0,000105	0,000171	8,87	7,52	7,75	4,99
	1	7794	7610	27320	29150	46,206	46,39	0,37268	0,37085	0,000141	0,000147	0,000017	0,000018	85,57	85,81	93,17	92,71
	1,5	7316	7542	26950	28740	46,684	46,458	0,37305	0,37126	0,000209	0,000221	0,000026	0,000028	86,45	86,03	93,26	92,82
	2	7264	7452	25800	27350	46,736	46,548	0,3742	0,37265	0,000278	0,000294	0,000035	0,000037	86,55	86,2	93,55	93,16
	3	7212	7324	24870	26450	46,788	46,676	0,37513	0,37355	0,000417	0,000439	0,000052	0,000055	86,64	86,44	93,78	93,39
	4	7108	7126	24020	25560	46,892	46,874	0,37598	0,37444	0,000554	0,000583	0,000069	0,000073	86,84	86,8	94	93,61
	5	6926	6998	23150	25200	47,074	47,002	0,37685	0,3748	0,00069	0,000727	0,000086	0,000091	87,17	87,04	94,21	93,7

KOİ giderme verimi ile 10 ml/dk debi arasındaki bağıntı Şekil 4.94'de gösterilmektedir. Elektroliz zamanı olarak 3 dakika ile 30 dakika arasında çalışılmıştır. Elektroliz zamanı 5 dakika ile 30 dakika kadar her iki elektrotun performansında yavaş yavaş artış gözlemlenmiştir. Fakat 3. dk'da her iki elektrot için giderme verimleri düşük elektriksel enerji tüketimleri yüksektir. Demir elektrot için KOİ giderme verimi 3 dakikada %9,3'den 30 dakikada %94,15'e yükselmiştir. Alüminyum elektrot için KOİ giderme verimi ise 3 dakikada %5,1'den 30 dakikada %93,65'e yükselmiştir. Elektriksel enerji tüketimleri ise her iki elektrot için zaman arttıkça artmaktadır. Yüksek giderme veriminin başladığı 5 dakikada enerji tüketimleri Fe elektrot 0,0000716 kWh/kgKOİ ile Al elektrot için 0,0000741 kWh/kgKOİ olarak görülmektedir.

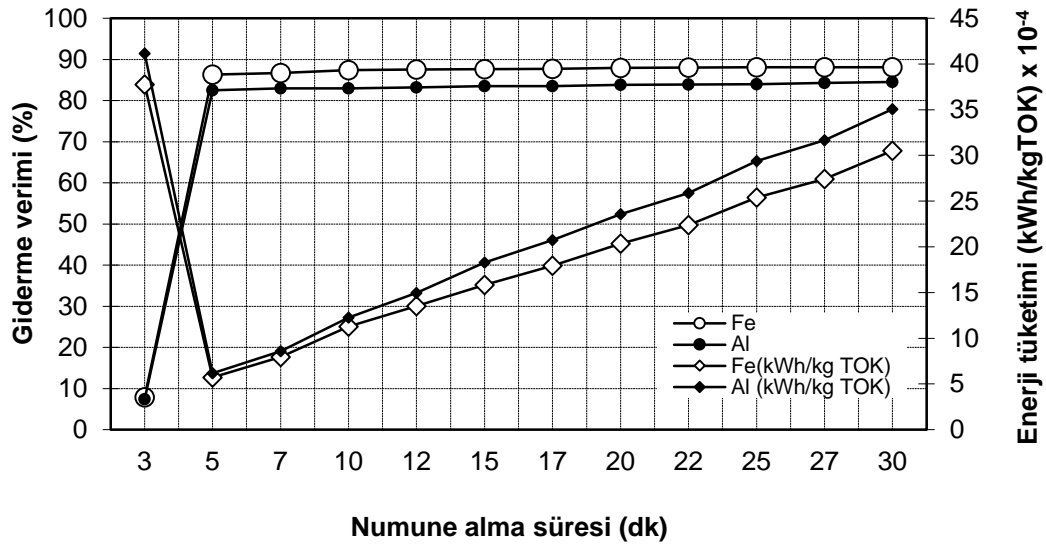
KOİ giderim verimi elektrotların üzerindeki hidroksit ve metal iyonlarının üretim konsantrasyonları üzerine doğrudan bağlı olmaktadır.



Şekil 4.94. KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine 10 ml/dk debinin etkisi ($C_{0,KOİ} = 400000$ mg/L; pH: 4; i : 0,1 mA/cm²; NaCl: 1g/L; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

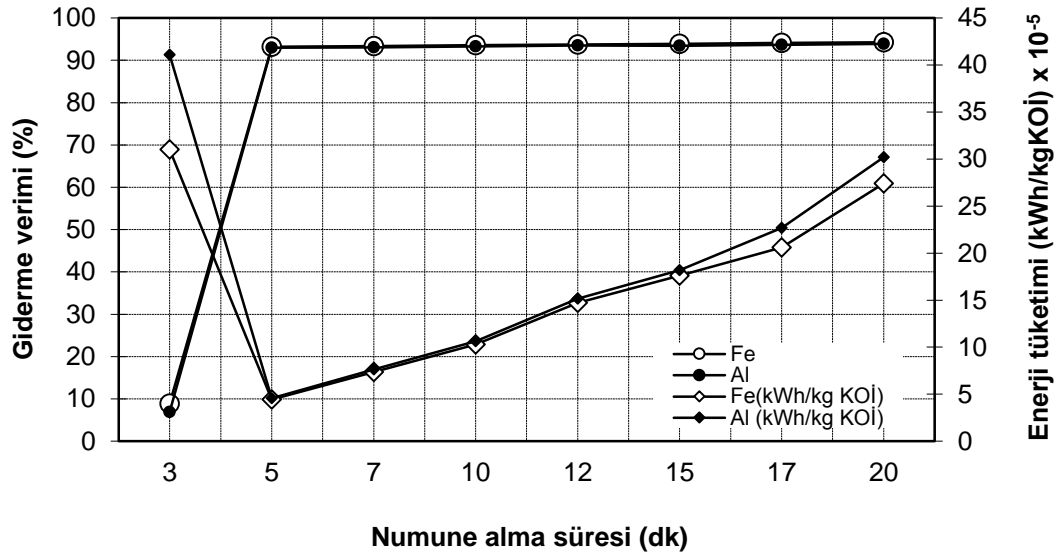
TOK giderme verimi ile 10 ml/dk debi arasındaki bağıntı Şekil 4.95'de gösterilmektedir. Elektroliz zamanı olarak 3 dakika ile 30 dakika arasında çalışılmıştır. Elektroliz zamanı 5 dakika ile 30 dakika kadar her iki elektrotun performansında yavaş yavaş artış gözlemlenmiştir. Fakat 3. dk'da her iki elektrot

için giderme verimleri düşük elektriksel enerji tüketimleri yüksektir. Demir elektrot için TOK giderme verimi 3 dakikada %7,85'den 30 dakikada %88,1'e yükselmiştir. Alüminyum elektrot için TOK giderme verimi ise 3 dakikada %7,43'ten 30 dakikada %84,53'e yükselmiştir. Elektriksel enerji tüketimleri ise her iki elektrot için zaman arttıkça artmaktadır. 10 ml/dk debide 5 dakika elektroliz süresinde enerji tüketimleri minimum olup Fe elektrotta 0,000572 kWh/kgTOK ve Al elektrotta 0,000617 kWh/kgTOK olarak görülmektedir.



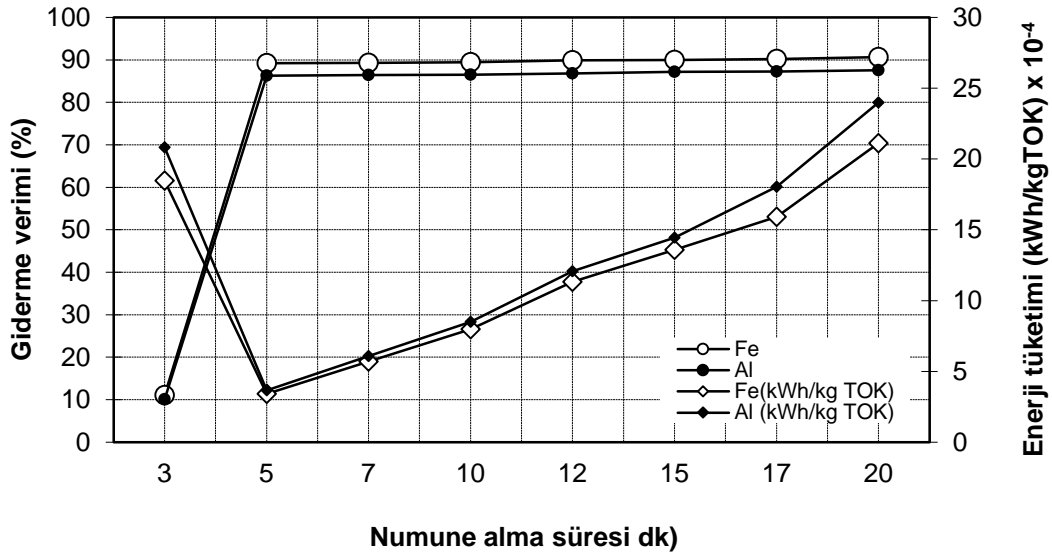
Şekil 4.95. TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine 10 ml// dk bekleme süresinin etkisi ($C_{0,TOK} = 54000$ mg/L; pH: 4; Q: 10 ml/dk; i: 0,1 mA/cm²; NaCl: 1g/L; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

KOİ giderme verimi ile 20 ml/dk debi arasındaki bağıntı Şekil 4.96'da gösterilmektedir. Elektroliz zamanı olarak 2 dakika ile 20 dakika arasında çalışılmıştır. Elektroliz zamanı 3 dakika ile 20 dakika kadar her iki elektrotun performansında yavaş yavaş artış gözlemlenmiştir. Demir elektrot için KOİ giderme verimi 2 dakikada %8,86'den 20 dakikada %94,25'e yükselmiştir. Alüminyum elektrot için KOİ giderme verimi ise 3 dakikada %6,9'dan 20 dakikada %93,86'ya yükselmiştir. Elektriksel enerji tüketimleri ise her iki elektrot için zaman arttıkça artmaktadır. Giderme verimleri 5 dakikadan sonra az bir artış göstermektedir fakat elektriksel enerji tüketimi artmaya devam etmektedir. 5 dakikadaki enerji tüketimi Fe ve Al elektrotta sırası ile 0,0000443 kWh/kgKOİ ve 0,0000547 kWh/kgKOİ olarak görülmektedir.



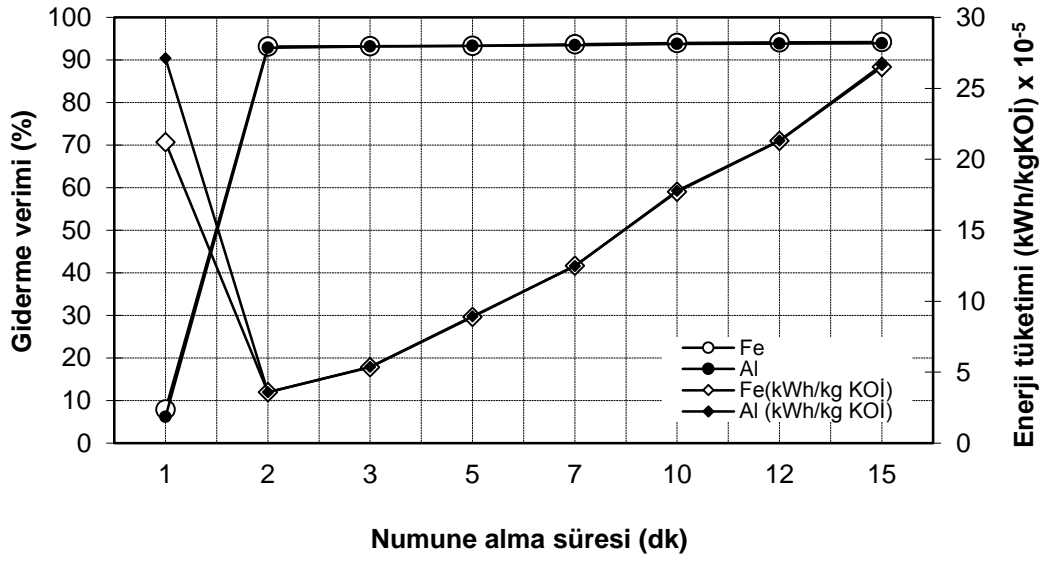
Şekil 4.96. KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine 20 ml/dk debinin etkisi ($C_{0,KOİ} = 400000$ mg/L; pH: 4; $i: 0,1$ mA/cm²; NaCl: 1g/L; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

TOK giderme verimi ile 20 ml/dk debi arasındaki bağıntı Şekil 4.97'de gösterilmektedir. Elektroliz zamanı olarak 2 dakika ile 20 dakika arasında çalışılmıştır. Elektroliz zamanı 3 dakika ile 20 dakika kadar her iki elektrotun performansında yavaş yavaş artış gözlemlenmiştir. Demir elektrot için TOK giderme verimi 3 dakikada %11,04'ten 20 dakikada %90,66'ya yükselmiştir. Alüminyum elektrot için TOK giderme verimi ise 3 dakikada %10,07'den 20 dakikada %87,53'e yükselmiştir. Elektriksel enerji tüketimleri ise her iki elektrot için zaman arttıkça artmaktadır. Giderme verimleri 5 dakikadan sonra az bir artış göstermektedir fakat elektriksel enerji tüketimi artmaya devam etmektedir. 5 dakikadaki enerji tüketimi Fe ve Al elektrotta sırası ile 00,000342 kWh/kgTOK ve 0,000365 kWh/kgTOK olarak görülmektedir.



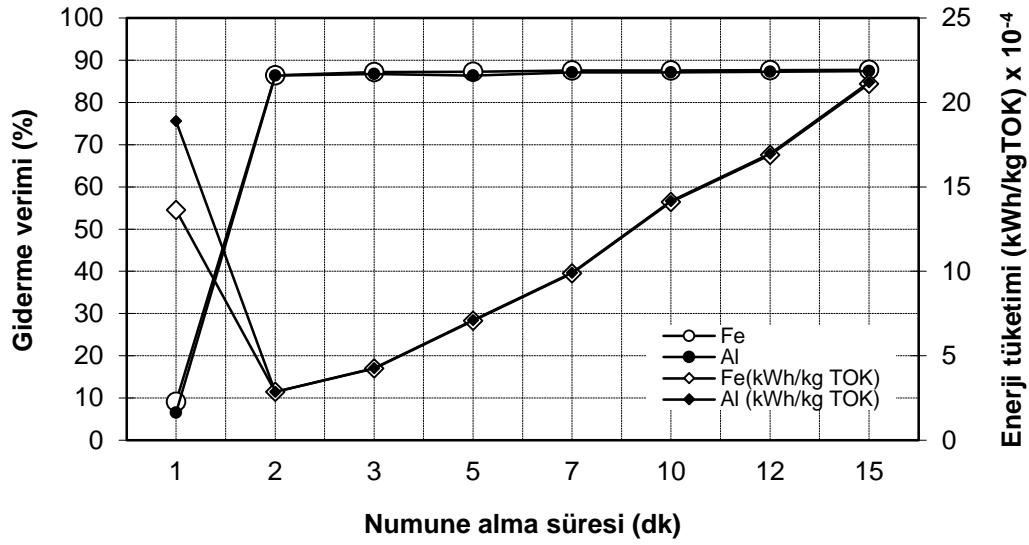
Şekil 4.97. TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine 20 ml/dk debinin etkisi ($C_{0,TOK} = 54000$ mg/L; pH: 4; i : 0,1 mA/cm²; NaCl: 1g/L; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

KOİ giderme verimi ile 30 ml/dk debi arasındaki bağıntı Şekil 4.98'de gösterilmektedir. Elektroliz zamanı olarak 1 dakika ile 15 dakika arasında çalışılmıştır. Elektrotliz zamanı 2 dakika ile 15 dakika kadar her iki elektrotun performansında yavaş yavaş artış gözlemlenmiştir. Demir elektrot için KOİ giderme verimi 1 dakikada %7,88'den 15 dakikada %94,23'e yükselmiştir. Alüminyum elektrot için KOİ giderme verimi ise 1 dakikada %6,15'den 15 dakikada %93,88'e yükselmiştir. Elektriksel enerji tüketimleri ise her iki elektrot için zaman arttıkça artmaktadır. 30 ml/dk debide minimum enerji tüketimleri 2. dakikada elde edilmiştir ve enerji tüketimleri Fe elektrot için 0,0000358 kWh/kgKOİ Al elektrot için 0,0000359 kWh/kgKOİ olarak görülmektedir.



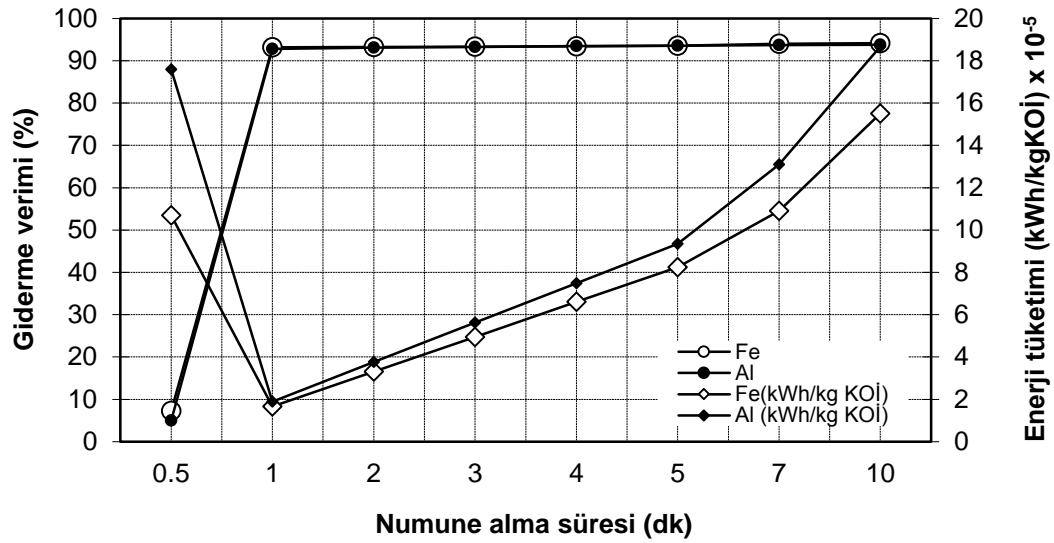
Şekil 4.98. KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji t sıcaklık: tüketimi üzerine 30 ml/dk debinin etkisi ($C_{0,KOİ} = 400000$ mg/L; pH: 4; i : 0,1 mA/cm²; NaCl: 1g/L; $T = 298$ K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

TOK giderme verimi ile 30 ml/dk debi arasındaki bağıntı Şekil 4.99'da gösterilmektedir. Elektroliz zamanı olarak 1 dakika ile 15 dakika arasında çalışılmıştır. Elektrotliz zamanı 2 dakika ile 15 dakika kadar her iki elektrotun performansında yavaş yavaş artış gözlemlenmiştir. Demir elektrot için TOK giderme verimi 1 dakikada %9,06'den 15 dakikada %87,76'ya yükselmiştir. Alüminyum elektrot için TOK giderme verimi ise 1 dakikada %6,54'den 15 dakikada %87,41'e yükselmiştir. Elektriksel enerji tüketimleri ise her iki elektrot için zaman arttıkça artmaktadır. Minimum elektriksel enerji tüketimi 2. dakikada olup Fe elektrot için 0,000286 kWh/kgTOK ve Al elektrot için 0,000286 kWh/kgTOK olarak görülmektedir.



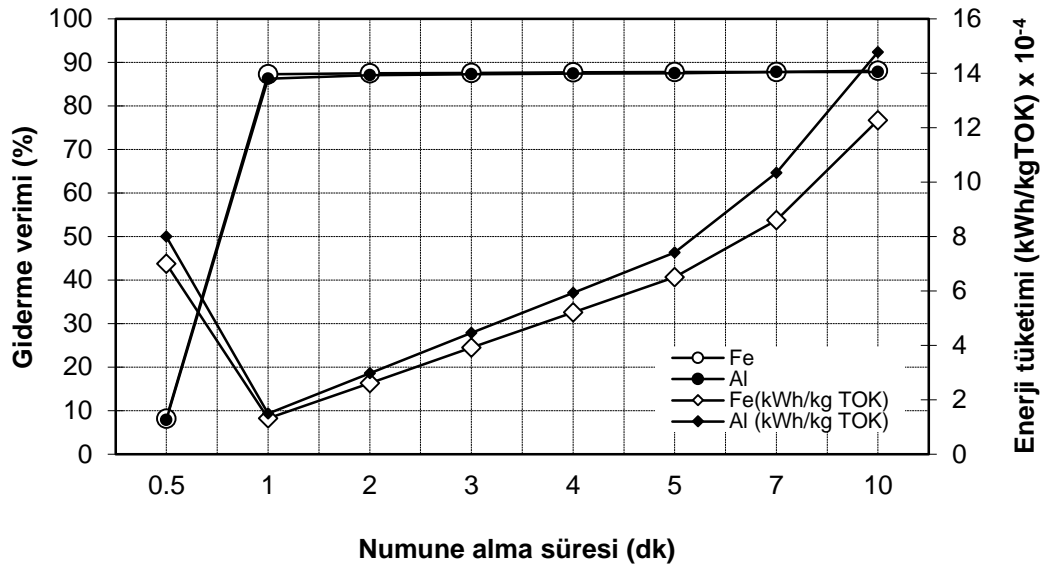
Şekil 4.99. TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine 30 ml/dk debinin etkisi ($C_{0,TOK} = 54000$ mg/L; pH: 4; i : 0,1 mA/cm²; NaCl: 1g/L; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

KOİ giderme verimi ile 60 ml/dk debi arasındaki bağıntı Şekil 4.100'de gösterilmektedir. Elektroliz zamanı olarak 0,5 dakika ile 10 dakika arasında çalışılmıştır. Elektroliz zamanı 1 dakika ile 10 dakika kadar her iki elektrotun performansında yavaş yavaş artış gözlemlenmiştir. Demir elektrot için KOİ giderme verimi 0,5 dakikada %7,24'den 10 dakikada %94,14'e yükselmiştir. Alüminyum elektrot için KOİ giderme verimi ise 0,5 dakikada %4,98'den 10 dakikada %93,75'e yükselmiştir. Elektriksel enerji tüketimleri ise her iki elektrot için zaman arttıkça artmaktadır. 1 dakikada minimum enerji tüketimleri elde edilmiş olup Fe elektrotta 0,0000166 kWh/kgKOİ ve Al elektrotta 0,0000189 kWh/kgKOİ olarak görülmektedir.



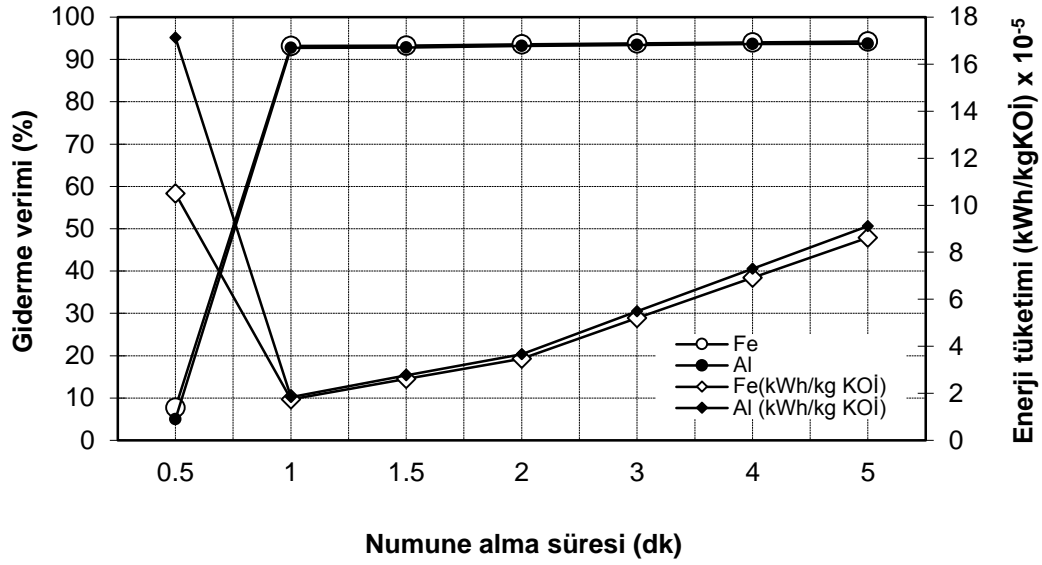
Şekil 4.100. KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine 60 ml/dk debinin etkisi ($C_{0,KOİ} = 400000$ mg/L; pH: 4; i : 0,1 mA/cm²; NaCl: 1g/L; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

TOK giderme verimi ile 60 ml/dk debi arasındaki bağıntı Şekil 4.101’de gösterilmektedir. Elektroliz zamanı olarak 0,5 dakika ile 10 dakika arasında çalışılmıştır. Elektrotlüz zamanı 1 dakika ile 10 dakika kadar her iki elektrotun performansında yavaş yavaş artış gözlemlenmiştir. Demir elektrot için TOK giderme verimi 0,5 dakikada %8,13’den 10 dakikada %88,07’ye yükselmiştir. Alüminyum elektrot için TOK giderme verimi ise 0,5 dakikada %7,87’den 10 dakikada %87,79’a yükselmiştir. Elektriksel enerji tüketimleri ise her iki elektrot için zaman arttıkça artmaktadır. 1 dakikada minimum enerji tüketimleri olup Fe ve Al elektrot için sırasıyla 0,000131 kWh/kgTOK ve 0,000149 kWh/kgTOK olarak görülmektedir.



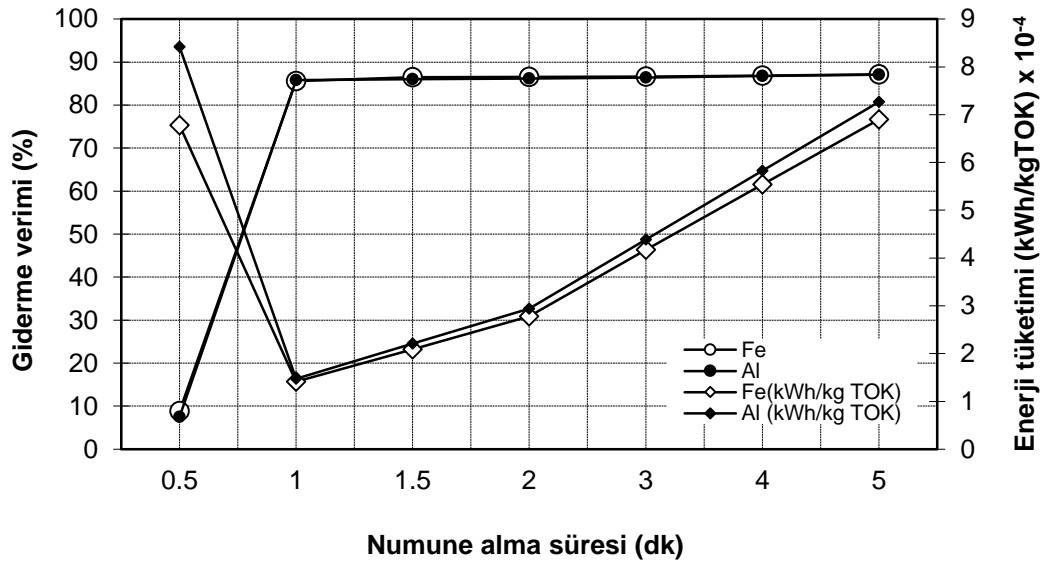
Şekil 4.101. TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine 60ml/dk debinin etkisi ($C_{0,TOK} = 54000$ mg/L; pH: 4; i : 0,1 mA/cm²; NaCl: 1g/L; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

KOİ giderme verimi ile 150 ml/dk debi arasındaki bağıntı Şekil 4.102’de gösterilmektedir. Elektroliz zamanı olarak 0,5 dakika ile 10 dakika arasında çalışılmıştır. Elektroliz zamanı 0,5 dakika ile 5 dakika kadar her iki elektrotun performansında yavaş yavaş artış gözlemlenmiştir. Demir elektrot için KOİ giderme verimi 0,5 dakikada %7,75’den 5 dakikada %94,21’e yükselmiştir. Alüminyum elektrot için KOİ giderme verimi ise 0,5 dakikada %4,99’den 5 dakikada %93,7’ye yükselmiştir. Elektriksel enerji tüketimleri ise her iki elektrot için zaman arttıkça artmaktadır. Minimum enerji tüketimleri 1. dakikada görülmektedir. Fe ve Al elektrot için enerji tüketimleri sırasıyla 0,0000174 kWh/kgKOİ ve 0,0000184 kWh/kgKOİ olarak görülmektedir.



Şekil 4.102. KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine 150ml/dk debinin etkisi ($C_{0,KOİ} = 400000$ mg/L; pH: 4; Q: 150 ml/dk; i: 0,1 mA/cm²; NaCl: 1g/L; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

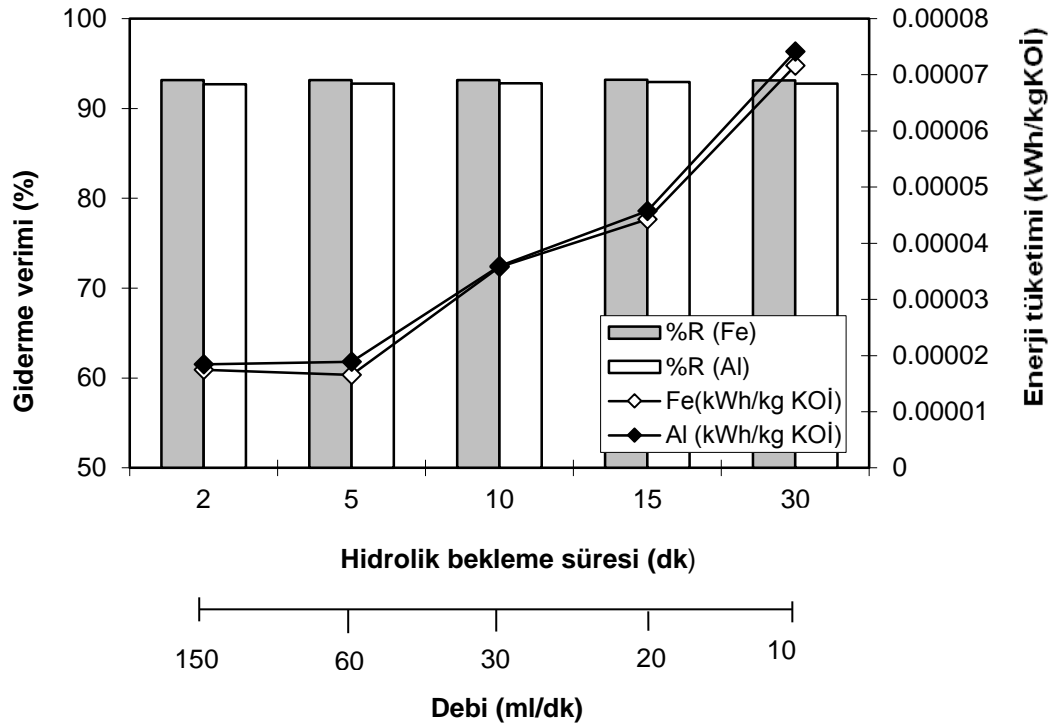
TOK giderme verimi ile 150 ml/dk debi arasındaki bağıntı Şekil 4.103'de gösterilmektedir. Elektroliz zamanı olarak 0,5 dakika ile 10 dakika arasında çalışılmıştır. Elektroliz zamanı 0,5 dakika ile 5 dakika kadar her iki elektrotun performansında yavaş yavaş artış gözlemlenmiştir. Demir elektrot için TOK giderme verimi 0,5 dakikada %8,87'den 5 dakikada %87,17'ye yükselmiştir. Alüminyum elektrot için TOK giderme verimi ise 0,5 dakikada %7,52'den 5 dakikada %87,04'e yükselmiştir. Elektriksel enerji tüketimleri ise her iki elektrot için zaman arttıkça artmaktadır. 1 dakikada minimum enerji tüketimleri görülmektedir. Enerji tüketimleri Fe elektrotta 0,000141 kWh/kgTOK ve Al elektrotta 0,000147 kWh/kgTOK olarak görülmektedir.



Şekil 4.103. TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine 150 ml/dk debinin etkisi ($C_{0,TOK} = 54000$ mg/L; pH: 4; $i: 0,1$ mA/cm²; NaCl: 1g/L; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

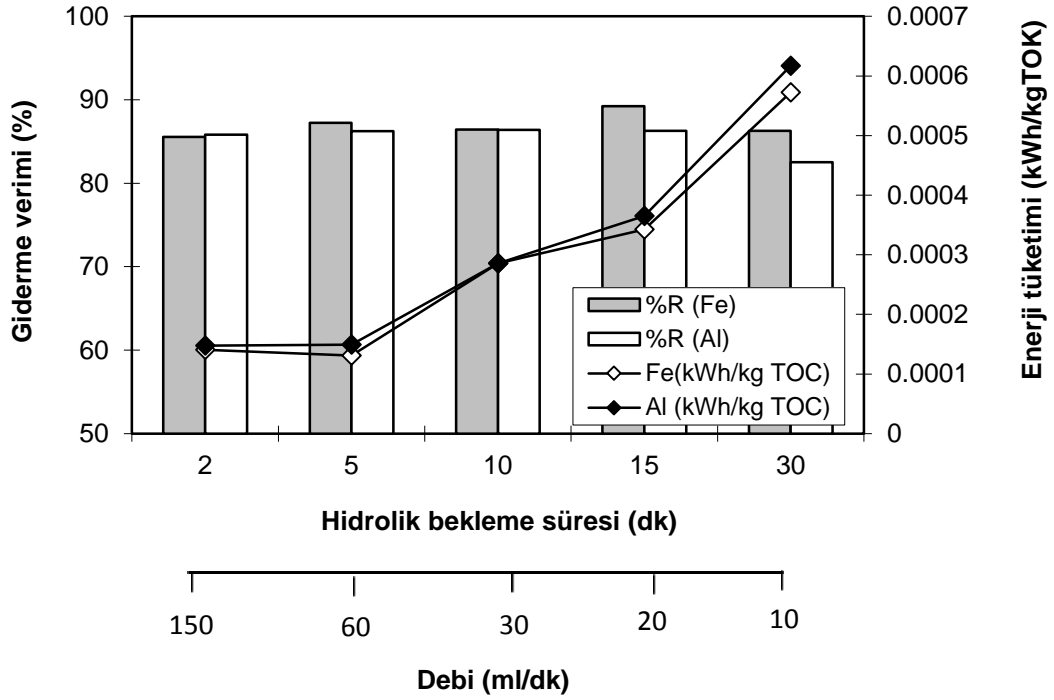
Beş farklı debi ile yapılan çalışmalarından şu sonuçlar çıkarılabilmektedir. KOİ giderimi her iki elektrotta çok az bir artış sergilemektedir. Elektrokoagülasyon kısa sürede olup giderme sağlanmaktadır. TOK giderimide KOİ giderimindekine benzer bir davranış sergilemektedir. Enerji tüketimi 150 ml/dk'da minimum seviyededir. Debi azaldıkça bekleme süresi artacağından enerji tüketimi artmaktadır fakat KOİ ve TOK giderimleri değişmemektedir.

KOİ giderme verimi ile bekleme süresi arasındaki bağıntı Şekil 4.104'de gösterilmektedir. Elektroliz zamanı olarak yüksek giderimin başladığı andaki numune alma süreleri incelenmiştir. Bekleme sürelerinde KOİ giderimi ortalama Fe elektrotta %93,16 iken Al elektrotta % 92,8 olarak gözlemlenmiştir. Elektriksel enerji tüketimleri ise her iki elektrot için numune süresi arttıkça artmaktadır.



Şekil 4.104. Yüksek giderimin başladığı ankaki numune alma sürelerinde KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine bekleme sürelerinin etkisi ($C_{0,KOİ} = 400000$ mg/L; pH: 4; i : 0,1 mA/cm²; NaCl: 1g/L; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

TOK giderme verimi ile bekleme süresi arasındaki bağıntı Şekil 4.105’de gösterilmektedir. Elektroliz zamanı olarak yüksek giderimin başladığı minimum numune alma süreleri incelenmiştir. Bekleme sürelerinde TOK giderimi ortalama Fe elektrotta %86,96 iken Al elektrotta % 85,45 olarak gözlemlenmiştir. Elektriksel enerji tüketimleri ise her iki elektrot için numune süresi arttıkça artmaktadır.



Şekil 4.105. Yüksek giderimin başladığı ankaki numune alma sürelerinde TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine bekleme sürelerinin etkisi ($C_{0,TOK} = 54000$ mg/L; pH: 4; i : 0,1 mA/cm²; NaCl: 1g/L; sıcaklık: 298 K; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

Şekillerden görüldüğü gibi bekleme süresi arttıkça giderme verimleri artmamaktadır. Enerji tüketimleri ile debiyi kıyasla sürekli akımlı reaktörde 150 ml/dk debide 2 dk için yüksek giderimler elde edilmekte ve enerji tüketimi daha az olmaktadır.

4.4. Foto-Fenton Çalışmaları

Biyodizel atıksuyunda kirlilikler yüksek oranda sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve elektrokoagülasyon ile giderilmiştir. Elektrokoagülasyon ile ön artım yapılan biyodizel atıksuyunda bulunan KOİ, TOK ve MeOH giderimi için farklı ileri oksidasyon yöntemleri (UV/Fenton, UV/H₂O₂, UV/TiO₂) ile ön çalışmalar denenmiştir. Tablo 4.40'da KOİ parametresi için 1 saatlik oksidasyon sonuçlar gösterilmektedir. Aynı sürede çalışıldığında foto-Fenton yöntemi ile arıtma yapılmasına karar verilmiştir.

Tablo 4.40. ECBA’unda farklı İOP değerleri

pH	3	6	9
Yöntem			
UV/TiO₂	10550	10850	12225
UV/H₂O₂	10702	9935	9987
UV/Fenton	3120	3275	3600

4.4.1. pH’nın etkisi

Elektrokoagülasyondan sonraki biyodizel atıksuyunda (ECBA) pH’ın kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), toplam organik karbon (TOK) ve metanol (MeOH) giderme verimleri üzerine etkisini incelemek için değişik pH’lı atıksu numuneleri ile çalışılmıştır. Tablo 4.41’de KOİ, TOK ve MeOH başlangıç değerlerini göstermektedir.

Tablo 4.41. ECBA parametreleri başlangıç değerleri

KOİ_{EC} (mg/L)	18210
TOK_{EC} (mg/L)	6000
MeOH_{EC} (mg/L)	6088

KOİ, TOK ve MeOH değerleri üzerine başlangıç pH’ının etkisi Tablo 4.42-4.43’de verilmiştir.

Tablo 4.42. ECBA üzerine pH’ın etkisi

pH	3	4	5	6	7	8	9	10
Parametre (mg/L)								
KOİ	3120	3145	3245	3275	3360	3470	3600	4105
TOK	1220	1253	1387	1451	1507	1582	1656	1723
MeOH	1544	1579	1637	1667	1737	1763	1790	1842

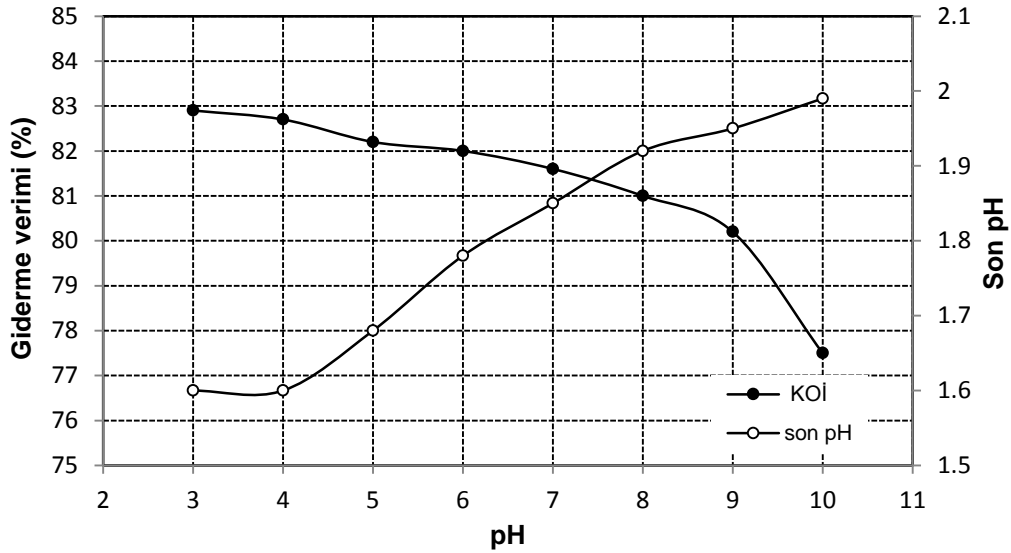
Tablo 4. 43. ECBA’nun foto-Fenton oksidasyonunda pH’ın giderme verimleri üzerine etkisi

pH	3	4	5	6	7	8	9	10
Giderme verimi (%)								
KOİ	82,9	82,7	82,2	82	81,6	81	80,2	77,5
TOK	79,7	79,1	76,9	75,8	74,9	73,6	72,4	71,3
MeOH	74,6	73,8	73,1	72,6	71,5	71	70,6	69,7

Şekil 4.106’den görüldüğü gibi, foto-Fenton oksidasyon işlemi süresince pH değeri düşmektedir. Fotoliz esnasında Fe⁺² indirgenen ve tekrar Fe⁺³ yükseltgenen demir iyonlarının geri çevrimi nedeni ile H₂O₂’nin ve varlığından dolayı Fenton ve benzeri

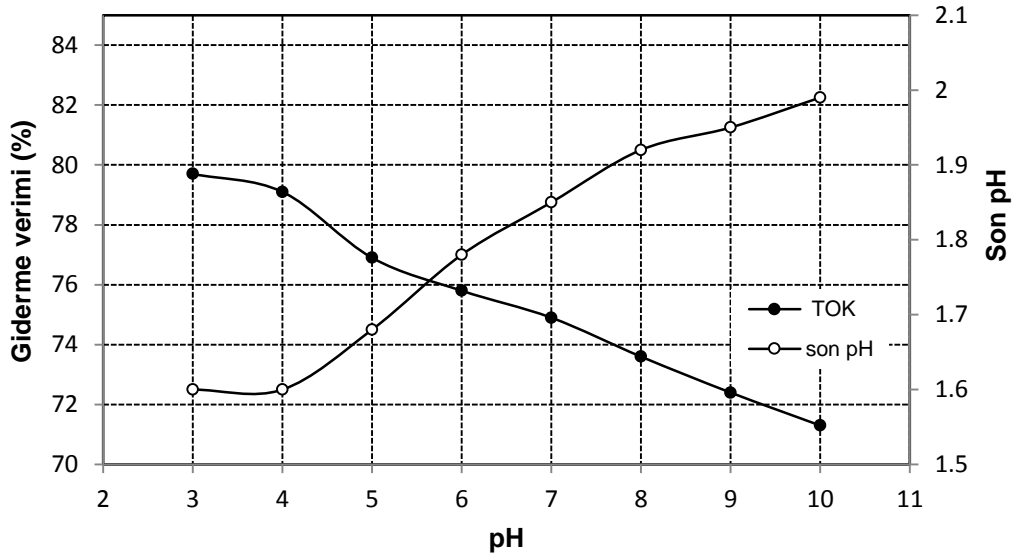
reaksiyon zinciri meydana gelir (Arslan-Alaton ve Gürses, 2004; Ekizoğlu, 2008). Başlangıç pH'ları hangi değerde olursa olsun foto-Fenton reaksiyonları oluşumunda son pH 1,5-2 civarına düşmektedir.

Başlangıç pH'sının KOİ giderme verimine etkisi Şekil 106'dan görüldüğü gibi pH artıkça azalmaktadır. KOİ giderme verimleri pH 3'te %82,9 iken pH 10'da %77,5 olmaktadır. 1 saat oksidasyon için en iyi giderim sonuçları pH 3'te gözlemlenmiştir. pH 3'te ECBA'nın KOİ değeri 18210 mg/L değerinden 3120 mg/L değerine düşürülebilmektedir.



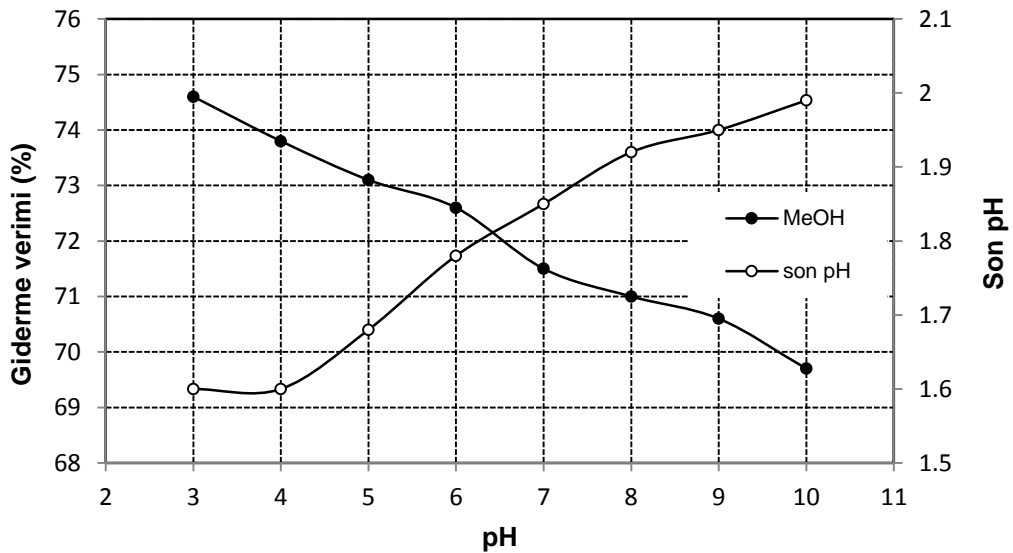
Şekil 4.106. KOİ giderme verimi üzerine pH'ın etkisi ($C_{0,KOİ} = 18210$ mg/L; H_2O_2 dozu: 40 g/L; Fe^{+2} dozu: 2,5 g/L; ışık şiddeti: 30Watt; foto-Fenton süresi: 1sa; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

Şekil 4.107'den görüldüğü gibi başlangıç pH'sının TOK giderme verimine etkisi pH artıkça azalmaktadır. TOK giderme verimleri pH 3'te %79,7 iken pH 10'da %71,3 olmaktadır. 1 saat oksidasyon için en iyi giderim sonuçları pH 3'te gözlemlenmiştir. pH 3'te ECBA'nın TOK değeri 6000 mg/L değerinden 1220 mg/L değerine düşürülebilmektedir.



Şekil 4.107. TOK giderime verimi üzerine pH'nin etkisi ($C_{0,TOK} = 6000$ mg/L; H_2O_2 dozu: 40 g/L; Fe^{+2} dozu: 2,5 g/L; ışık şiddeti: 30Watt; foto-Fenton süresi: 1sa; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

Şekil 4.108'den görüldüğü gibi başlangıç pH'sının MeOH giderme verimine etkisi pH artıka azalmaktadır. MeOH giderme verimleri pH 3'te %74,6 iken pH 10'da %69,7 olmaktadır. 1 saat oksidasyon için en iyi giderim sonuçları pH 3'te gözlemlenmiştir. pH 3'te ECBA'nın MeOH değeri 6088 mg/L değerinden 1544 mg/L değerine düşürülebilmektedir.



Şekil 4.108. MeOH giderme verimi üzerine pH'nin etkisi ($C_{0,MeOH} = 6088$ mg/L; H_2O_2 dozu: 40 g/L; Fe^{+2} dozu: 2,5 g/L; ışık şiddeti: 30Watt; foto-Fenton süresi: 1sa; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

Bu sonuçlara göre foto-Fenton prosesi için ECBA'nun başlangıç pH'ının 3'e ayarlanmasının uygun olacağı belirlenmiş olmaktadır. Çünkü arıtma prosesinde deşarj standartlarına ulaşılması hedeflenilmektedir.

4.4.2. H₂O₂ Dozunun etkisi

Başlangıçtaki H₂O₂ miktarı \cdot OH radikallerinin oluşumuna ve mineralizasyona etki etmektedir. Başlangıçtaki H₂O₂ miktarı arttıkça, ilave üretilen \cdot OH radikalleri nedeni ile organik madde oksidasyon verimi de artmaktadır. Fakat optimum miktardan daha fazla miktarda H₂O₂ bulunması, \cdot OH radikalleri ile reaksiyona girerek çok daha düşük oksidasyon potansiyeline sahip olan HO₂ \cdot radikallerinin oluşmasına neden olur. \cdot OH radikallerinin, H₂O₂ tarafından tüketildiği bu durumda oksidasyon potansiyeli dolayısıyla oksidasyon verimi azalır. Optimum miktardan daha az miktarda H₂O₂ bulunması durumunda ise \cdot OH radikali daha az miktarda oluşacağından oksidasyon verimi düşük olacaktır (Uçar, 2014).

ECBA'nda 20 g/L ile 150 g/L H₂O₂ miktarları arasında çalışılmıştır. Burada amaç ECBA'nun foto-Fenton prosesi ile arıtımında optimum H₂O₂ dozunu belirleyerek maximum giderme verimlerini araştırmaktır. KOİ, TOK ve MeOH giderimi üzerine Tablo 4.44'de ve giderme verimleri üzerine Tablo 4.45'de H₂O₂ dozunun etkisi verilmiştir

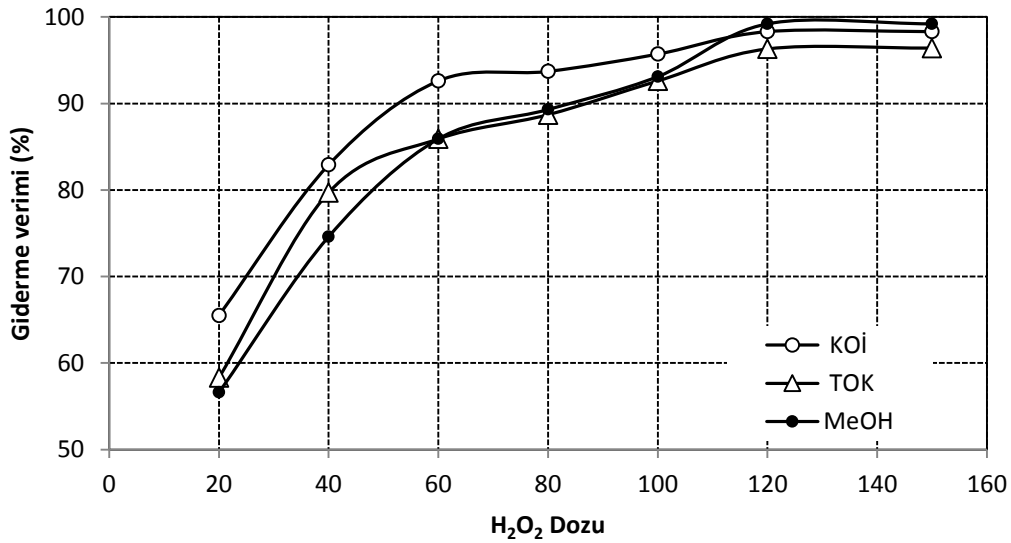
Tablo 4.44. ECBA üzerine H₂O₂ dozunun etkisi

H ₂ O ₂ (g/L)	20	40	60	80	100	120	150
	Parametre (mg/L)						
KOİ	6280	3120	1340	1155	785	312	313
TOK	2503	1220	848,7	680,6	445	225,5	217
MeOH	2640	1544	860	649	421	49,1	47,4

Tablo 4. 45. ECBA'nun foto-Fenton oksidasyonunda H₂O₂ dozunun giderme verimleri üzerine etkisi

H ₂ O ₂ (g/L)	20	40	60	80	100	120	150
	Giderme verimi (%)						
KOİ	65,5	82,9	92,6	93,7	95,7	98,3	98,3
TOK	58,3	79,7	85,9	88,7	92,6	96,3	96,4
MeOH	56,6	74,6	85,9	89,3	93,1	99,2	99,2

Şekil 4.109'dan görüldüğü gibi H_2O_2 dozunun KOİ, TOK ve MeOH giderme verimleri üzerine etkisi H_2O_2 dozu arttıkça artmaktadır fakat optimum H_2O_2 dozundan sonra giderme verimi üzerine etkisi olmamaktadır. KOİ, TOK ve MeOH en yüksek giderimleri 120 g/L H_2O_2 dozunda elde edilmiştir. pH 3'te 1 saat oksidasyon için en iyi KOİ, TOK ve MeOH giderme verimleri sırası ile %98,3, %96,3 ve %99,2'dir. 120 g/L H_2O_2 dozunda ECBA'nın KOİ değeri 18210 mg/L değerinden 312 mg/L'ye, TOK değeri 6000 mg/L'den 217 mg/L'ye ve MeOH değeri 6088 mg/L'den 49,1 mg/L değerine düşürülebilmektedir.



Şekil 4.109. KOİ, TOK ve MeOH giderme verimi üzerine H_2O_2 dozunun etkisi ($C_{0,KOİ} = 18210$ mg/L; $C_{0,TOK} = 6000$ mg/L; $C_{0,MeOH} = 6088$ mg/L; pH:3; Fe^{+2} dozu: 2,5 g/L; ışık şiddeti: 30Watt; foto-Fenton süresi: 1sa; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

Bu sonuçlara göre foto-Fenton prosesi için ECBA'nun H_2O_2 dozunun 120 g/L'ye ayarlanmasının uygun olacağı belirlenmiş olmaktadır. Daha yüksek H_2O_2 dozu seçilse dahi giderme verimlerini etkilemeyeceğinden yüksek giderme verimini sağlandığı H_2O_2 dozu seçilmiştir.

4.4.3. Fe^{+2} dozunun etkisi

Demir iyonlarının özelliği H_2O_2 üzerinde katalitik ayrıştırma etkisine sahip olmasıdır. Fenton reaksiyonunda katalisit olarak kullanılan demir iyonunun (Fe^{+2}/Fe^{+3}) değeri ve başlangıçtaki miktarı, H_2O_2 ile reaksiyonu neticesinde oluşan $\cdot OH$ radikalleri miktarına ve dolayısıyla organik madde oksidasyonuna etki etmesi

nedeni ile önemlidir. Demir konsantrasyonu arttıkça, organik madde giderimi hızlanır.

ECBA’nda 1g/L ile 3,5 g/L Fe^{+2} miktarları arasında çalışılmıştır. Çalışmada Demir (II) sülfat heptahidrat kullanılmıştır. Burada amaç ECBA’nun foto-Fenton prosesi ile arıtımında optimum Fe^{+2} dozunu belirleyerek maximum giderme verimlerini araştırmaktır. KOİ, TOK ve MeOH giderimi üzerine Tablo 4.46’da ve giderme verimleri üzerine Tablo 4.47’de Fe^{+2} dozunun etkisi verilmiştir.

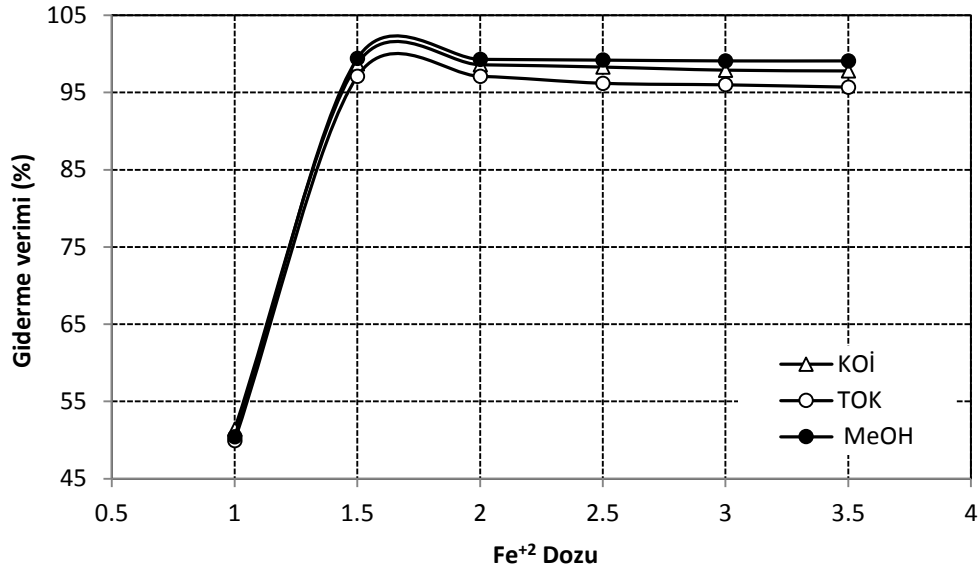
Tablo 4.46. ECBA üzerine Fe^{+2} dozunun etkisi

Fe^{+2} (g/L)	1	1,5	2	2,5	3	3,5
Parametre (mg/L)						
KOİ	8850	241	247	313	382	394
TOK	3005,8	172,2	172,8	225,5	242,3	255,6
MeOH	3018	35,1	40,4	49,1	52,6	56,1

Tablo 4. 47. ECBA nun foto-Fenton oksidasyonunda Fe^{+2} dozunun giderme verimleri üzerine etkisi

Fe^{+2} (g/L)	1	1,5	2	2,5	3	3,5
Giderme verimi (%)						
KOİ	51,4	98,7	98,6	98,3	97,9	97,8
TOK	49,9	97,1	97,1	96,2	96	95,7
MeOH	50,4	99,4	99,3	99,2	99,1	99,1

Şekil 4.110’den görüldüğü gibi Fe^{+2} dozunun KOİ, TOK ve MeOH giderme verimleri üzerine etkisi Fe^{+2} dozu sistemde mevcut H_2O_2 ile reaksiyon oluştuğundan fazla konsantrasyonlardaki Fe^{+2} dozunun giderme verimi üzerine etkisi olmamaktadır. KOİ, TOK ve MeOH en yüksek giderimleri 1,5 g/L Fe^{+2} dozunda elde edilmiştir. 1,5 g/L Fe^{+2} dozu ile oksidasyonda KOİ, TOK ve MeOH giderme verimleri sırası ile %98,7, %97,1 ve %99,3’tür. 1,5 g/L Fe^{+2} dozunda ECBA’nın KOİ değeri 18210 mg/L değerinden 241 mg/L’ye, TOK değeri 6000 mg/L’den 172,2 mg/L’ye ve MeOH değeri 6088 mg/L’den 35,1 mg/L değerine düşürülebilmektedir.



Şekil 4.110. KOİ, TOK ve MeOH giderme verimi üzerine Fe²⁺ dozunun etkisi (C_{0,KOI} = 18210 mg/L; C_{0,TOK} = 6000 mg/L; C_{0,MeOH} = 6088 mg/L; pH:3; H₂O₂ dozu: 120 g/L; ışık şiddeti: 30Watt; foto-Fenton süresi: 1sa; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

Bu sonuçlara göre foto-Fenton prosesi için ECBA'nun Fe²⁺ dozunun 1,5 g/L'ye ayarlanmasının uygun olacağı belirlenmiş olmaktadır. Ancak ortamda optimum miktardan daha fazla demir iyonu (Fe²⁺ veya Fe³⁺) olması durumunda, Fenton veya Fenton-benzeri reaksiyonlarından gelen çok fazla miktardaki Fe³⁺ iyonu, asidik ortamda kolaylıkla Fe(OH)²⁺ formuna geçerek demirhidroksil çamuru oluşumuna neden olur.

4.4.4. Oksidasyon süresinin etkisi

Tam bir foto-Fenton reaksiyonu için zaman, birçok değişkenden önce özellikle katalizör dozuna ve organik maddelerin dayanıklılığına bağlıdır.

ECBA'nun foto-Fenton oksidasyonunda sürenin etkisi incelenmiş ve Tablo 4.48-4.49'da KOİ, TOK ve MeOH parametrelerinin süreye bağlı olarak kalan miktarları ile giderme verimleri gösterilmiştir. ECBA'nun foto-Fenton prosesi ile arıtımında deşarj standartlarını sağlayabilecek optimum oksidasyon süresinin araştırılması amaçlanmıştır.

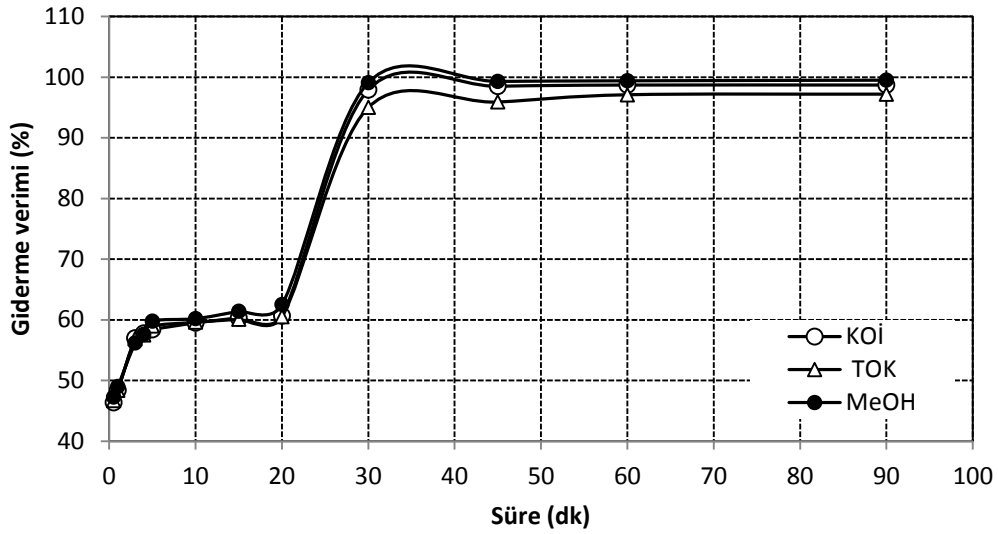
Tablo 4.48. Değişik süreler için yapılan foto-Fenton oksidasyonu sonunda atıksuda kalan parametre değerleri

Süre (dak)	Parametre (mg/L)	KOİ	TOK	MeOH
0,5		9760	3196,2	3211
1		9399	3097,5	3106
1,5		9069	3092,1	3070
2		8625	2896,8	2904
2,5		8258	2730,9	2737
3		7838	2582,5	2667
4		7688	2553,1	2579
5		7570	2461,3	2448
10		7370	2425,7	2421
15		7230	2396,1	2351
20		7150	2368,6	2281
30		385	302,7	53,5
45		277	245,6	45,6
60		241	172,2	35,1
90		239	170,1	32,5

Tablo 4.49. ECBA'nun foto-Fenton oksidasyonunda sürenin giderme verimleri üzerine etkisi

Süre (dak)	Giderme verimi (%)	KOİ	TOK	MeOH
0,5		46,4	46,7	47,3
1		48,4	48,4	49
1,5		50,2	48,5	49,6
2		52,6	51,7	52,3
2,5		54,6	54,5	55
3		57	56,9	56,2
4		57,8	57,5	57,6
5		58,4	59	59,8
10		59,5	59,6	60,2
15		60,3	60,1	61,4
20		60,7	60,5	62,5
30		97,9	95	99,1
45		98,5	95,9	99,3
60		98,7	97,1	99,4
90		98,7	97,2	99,5

KOİ, TOK ve MeOH giderme verimleri ile oksidasyon süresi arasındaki ilişki Şekil 4.111'de gösterilmektedir. Oksidasyon süresi olarak 0,5 dakika ile 90 dakika arasında çalışılmıştır. KOİ giderme verimi 0,5 dakikada %46,4'den 90 dakikada %98,7'ye yükselmiştir. TOK giderme verimi 0,5 dakikada %46,7'den 90 dakikada %97,2'ye yükselmiştir. MeOH giderme verimi ise 0,5 dakikada %47,3'den 90 dakikada %99,5'e yükselmiştir. Etkili oksidasyon için süre 60 dakika olarak seçilmiştir. 60 dakika foto-Fenton süresinde ECBA'nun KOİ değeri 18210 mg/L değerinden 241 mg/L'ye, TOK değeri 6000 mg/L'den 172,2 mg/L'ye ve MeOH değeri 6088 mg/L'den 35,1 mg/L değerine düşürülebilmektedir.



Şekil 4.111. KOİ, TOK ve MeOH giderme verimi üzerine oksidasyon süresinin etkisi ($C_{0,KOI} = 18210$ mg/L; $C_{0,TOK} = 6000$ mg/L; $C_{0,MeOH} = 6088$ mg/L; pH:3; H_2O_2 dozu: 120 g/L; Fe^{+2} dozu: 1,5 g/L; ışık şiddeti: 30Watt; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

Bu sonuçlara göre foto-Fenton prosesi için ECBA'nun pH 3'te, 120 g/L H_2O_2 dozu, 1,5 g/L Fe^{+2} dozu ve 30 watt ışık şiddetinde optimum oksidasyon süresi olarak 60 dakika bulunmuştur.

Organik maddenin oksidasyonunda kirliliğin giderilmesinde hangi hidroksil radikali tarafından gerçekleştiği önemlidir. Tipik bir uygulama aşağıdaki gibidir.



ECBA'nda süreye bağlı olarak oksidasyon iki kademede gerçekleşmektedir. İlk kademede çok hızlı şekilde okside olan maddeler giderilmektedir. İkinci kademede daha yavaş okside olan organik maddeler okside olmaktadır. Metanolün süreye bağlı oksidasyonu incelenecek olursa metanol formik aside mineralize olur. Literatürde formaldehit oksidasyonun hızlı bir şekilde gerçekleştiği belirtilmiştir ve formaldehitin formik asite dönüştüğü belirtilmektedir (Karcı ve ark., 2014). Formik asit ise $\cdot OH$ radikalleri ile reaksiyonlara duyarlıdır.

4.4.5 Oksidasyon kinetiğinin incelenmesi

ECBA'nun foto-fenton ile oksidasyonu kinetik modeller için iki kademeli olarak incelenmiştir. İlk kademedede 0-20 dk, ikinci kademe de 20-90 dk arası incelenmiştir.

Birinci merteye denklemi aşağıdaki gibi verilebilir;

$$\ln(C_e - C) = \ln C_e - k_1 t \quad (4.19)$$

Burada,

k_1 = Oksidasyon hız sabiti (1/dak)

C = t zamanında giderilen madde konsantrasyonu (mg/L)

C_e = Konsantrasyon katsayısı (mg/L)

Denklem (4.19)'a göre çizilen grafikten birinci merteye denklemine ait katsayılar bulunmuştur. Oksidasyon hız sabitleri ve korelasyon katsayıları Tablo 4.50-4.51'de verilmiştir.

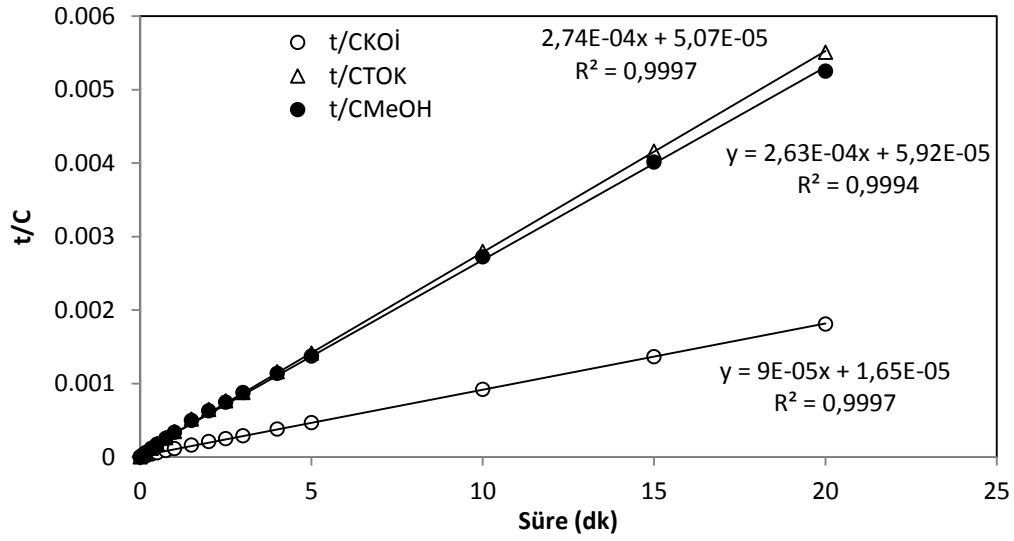
Tablo 4.50. Birinci kademe için birinci merteye kinetik modelin katsayıları

	C_e (mg/L)	k_1 (1/dak)	R^2
KOİ	2937,65	0,336	92,3
TOK	872,97	0,304	94,2
MeOH	1096,48	0,283	89,0

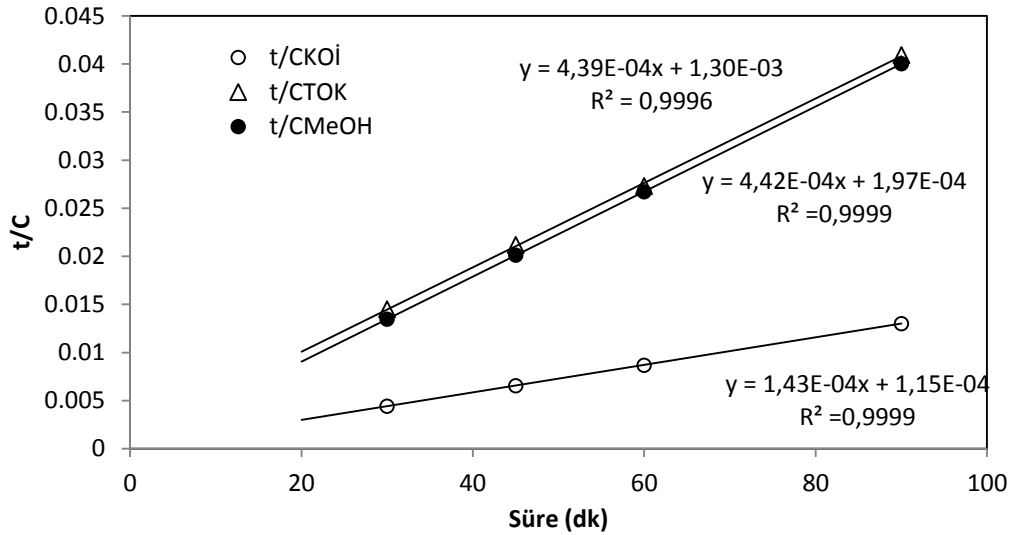
Tablo 4.51. İkinci kademe için birinci merteye kinetik modelin katsayıları

	C_e (mg/L)	k_1 (1/dak)	R^2
KOİ	1288,25	0,085	86,1
TOK	1741,81	0,088	83,8
MeOH	104,47	0,053	93,8

İkinci merteye denklemi 4.16'da verilmiştir. Denklem (4.16)'ya göre t/C 'ye karşı t grafiği çizilerek pseudo ikinci merteye denklemine ait katsayılar bulunmuştur. Şekil 4.112-4.113'den ikinci derece kinetik modeline göre KOİ, TOK ve MeOH giderme verimleri için en iyi sonuç verdiği gözlemlenmektedir.



Şekil 4.112. Foto-Fenton ile ECBA'ndan KOİ, TOK ve MeOH oksidasyonunun birinci kademe için ikinci mertebe kinetiği grafiği (pH: 3; H₂O₂ dozu: 120 g/L; Fe⁺² dozu: 1,5 g/L; ışık şiddeti: 30Watt; foto-Fenton süresi: 1sa; karıştırma hızı: 120 devir/dk)



Şekil 4.113. Foto-Fenton ile ECBA'ndan KOİ, TOK ve MeOH oksidasyonunun ikinci kademe için ikinci mertebe kinetiği grafiği (pH: 3; H₂O₂ dozu: 120 g/L; Fe⁺² dozu: 1,5 g/L; ışık şiddeti: 30Watt; foto-Fenton süresi: 1sa; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

İkinci mertebe kinetik modeline ait oksidasyon hız sabitleri ve korelasyon katsayıları

Tablo 4.52-4.53'de verilmiştir.

Tablo 4.52. Birinci kademe için ikinci mertebe kinetik modelin katsayıları

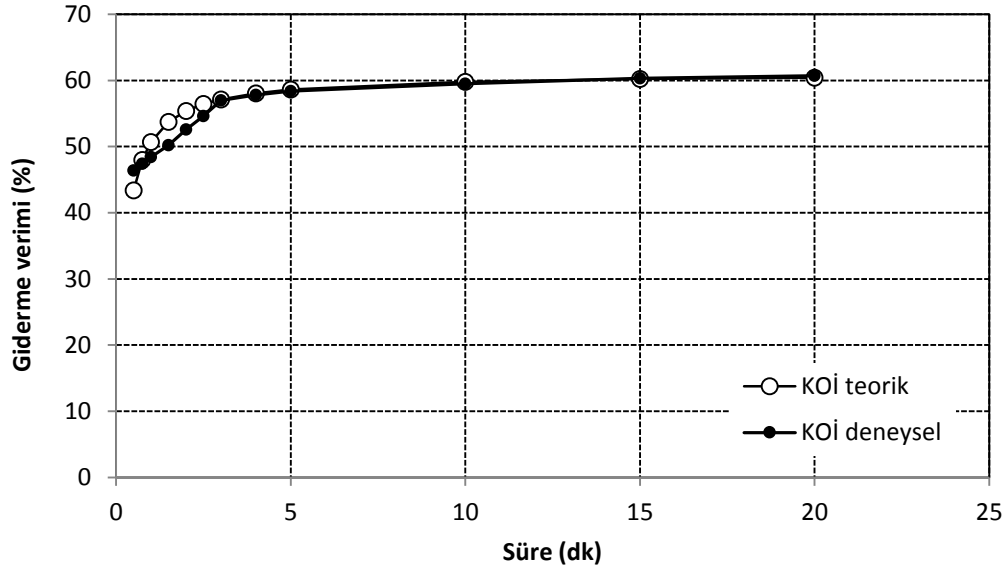
	C _e (mg/L)	k ₂ (L/mg.dak)	R ²
KOİ	11111	4,45.10 ⁻⁴	99,97
TOK	3663	1,33. 10 ⁻³	99,97
MeOH	3817	1,05. 10 ⁻³	99,94

Tablo 4.53. İkinci kademe için ikinci mertebe kinetik modelin katsayıları

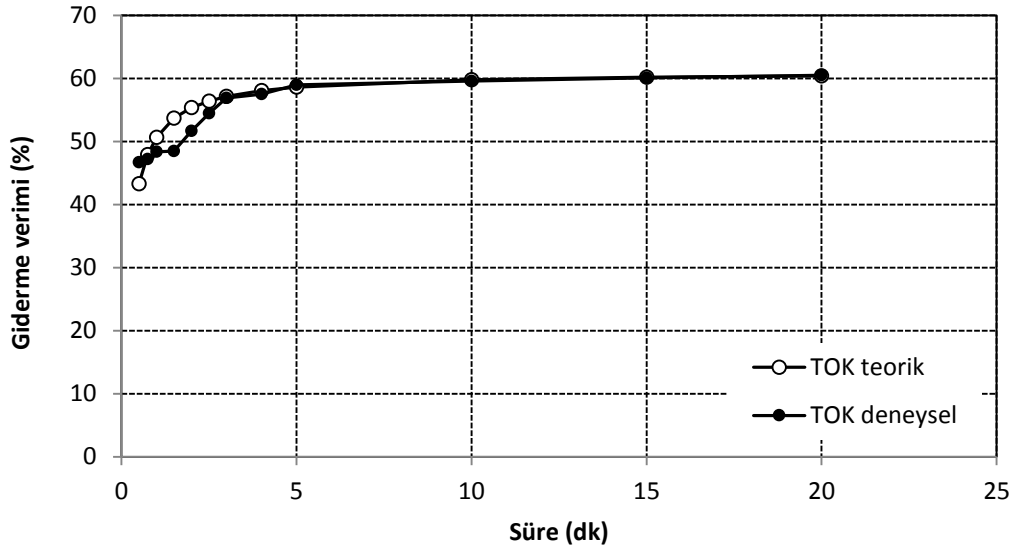
	C_e (mg/L)	k_2 (L/mg.dak)	R^2
KOİ	6993	$1,78.10^{-4}$	99,99
TOK	2278	$1,48.10^{-4}$	99,96
MeOH	2262	$1,97.10^{-4}$	99,99

İki farklı kinetik modelin korelasyon katsayıları oksidasyon için incelendiğinde en yüksek korelasyon katsayısı ikinci mertebe kinetik modelin görülmüştür.

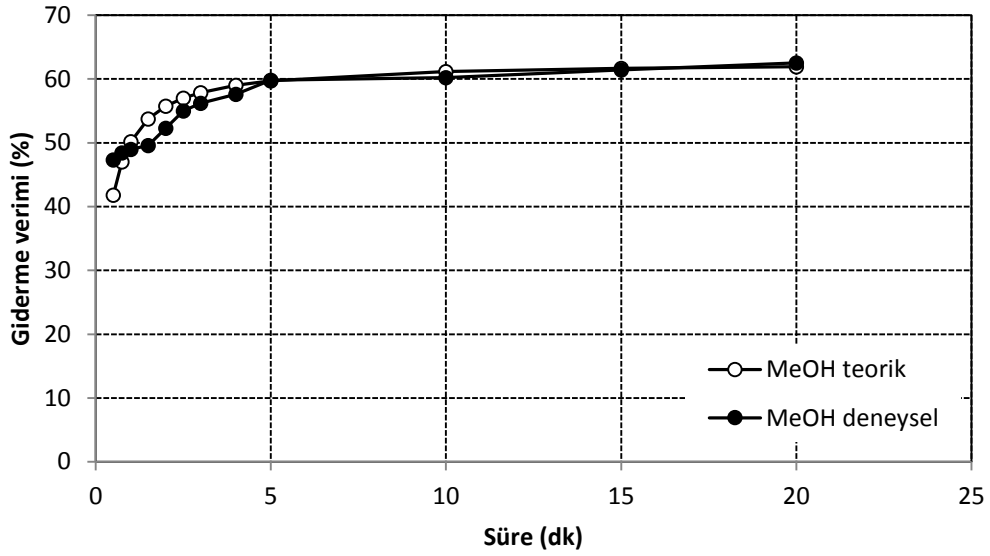
İkinci mertebe kinetiği kullanılarak teorik C_t değerleri hesaplanmıştır. Şekil 4.114-4.119 incelendiğinde ikinci mertebe denklemi KOİ, TOK ve MeOH kinetiğini çok iyi temsil ettiğini göstermektedir.



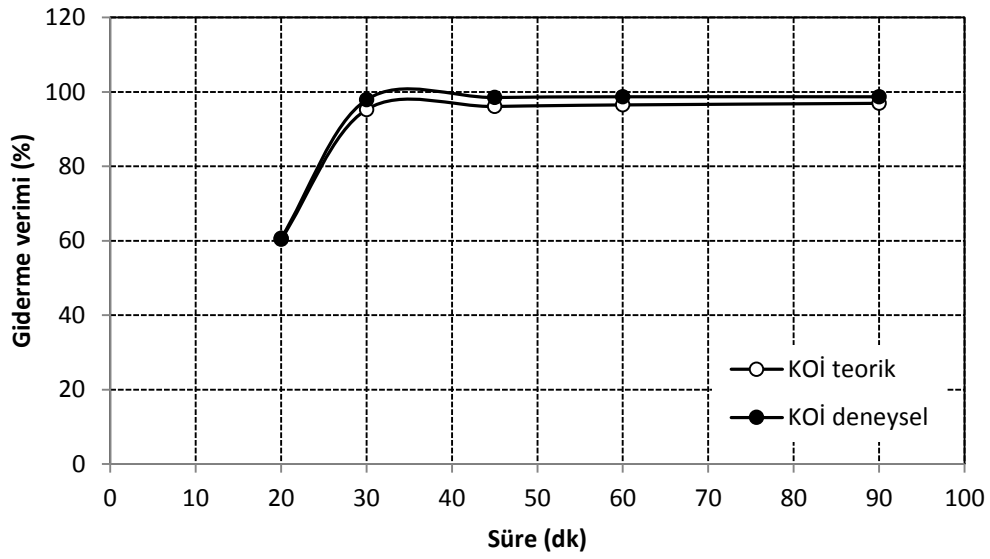
Şekil 4.114. Birinci kademe ikinci mertebe kinetik modeline göre KOİ giderme verimi (pH: 3; H₂O₂ dozu: 120 g/L; Fe⁺² dozu: 1,5 g/L; ışık şiddeti: 30Watt; foto-Fenton süresi: 1sa; karıştırma hızı: 120 devir/dk)



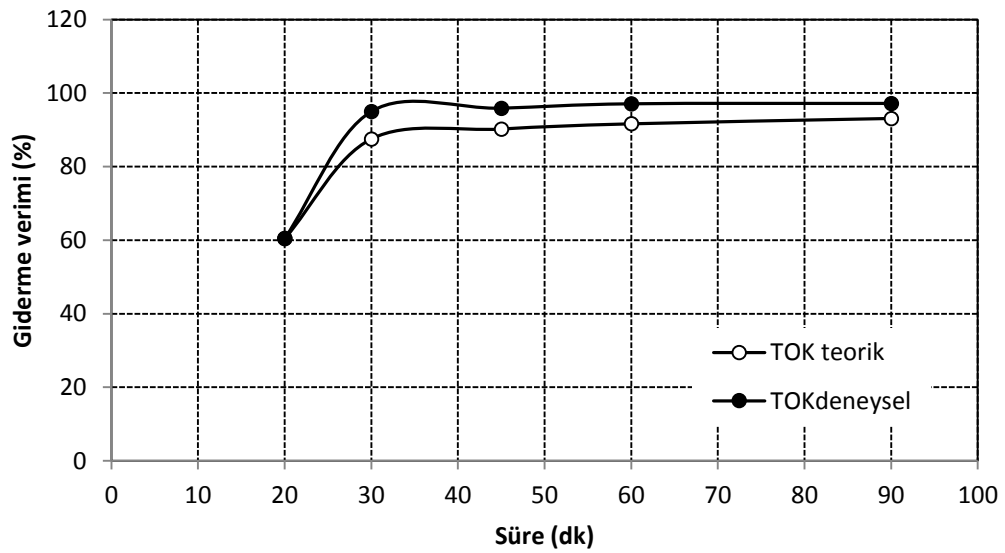
Şekil 4.115. Birinci kademede ikinci mertebe kinetik modeline göre TOK giderme verimi (pH: 3; H_2O_2 dozu: 120 g/L; Fe^{+2} dozu: 1,5 g/L; ışık şiddeti: 30Watt; foto-Fenton süresi: 1sa; karıştırma hızı: 120 devir/dk)



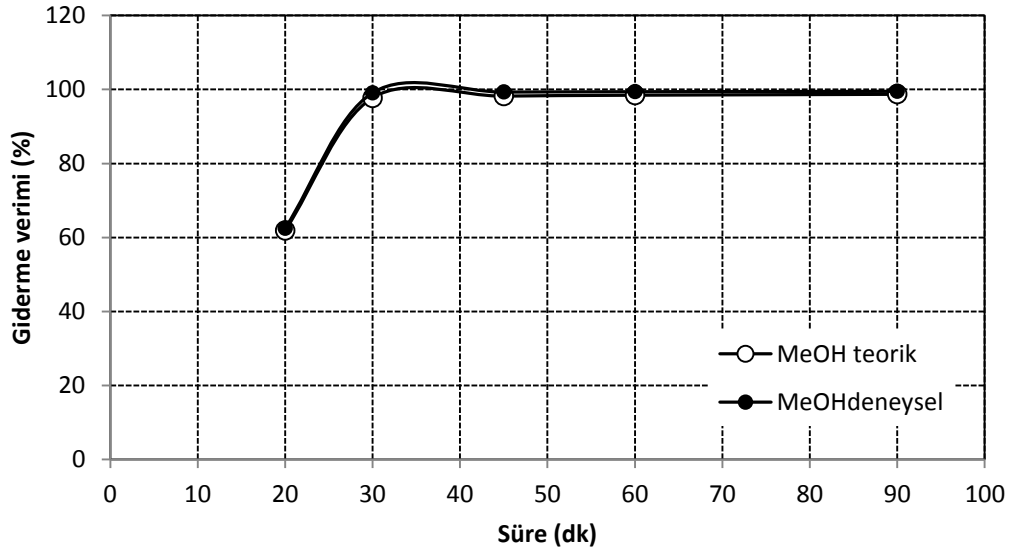
Şekil 4.116. Birinci kademede ikinci mertebe kinetik modeline göre MeOH giderme verimi (pH: 3; H_2O_2 dozu: 120 g/L; Fe^{+2} dozu: 1,5 g/L; ışık şiddeti: 30Watt; foto-Fenton süresi: 1sa; karıştırma hızı: 120 devir/dk)



Şekil 4.117. İkinci kademede ikinci mertebe kinetik modeline göre KOİ giderme verimi (pH: 3; H₂O₂ dozu: 120 g/L; Fe⁺² dozu: 1,5 g/L; ışık şiddeti: 30Watt; foto-Fenton süresi: 1sa; karıştırma hızı: 120 devir/dk)



Şekil 4.118. İkinci kademede ikinci mertebe kinetik modeline göre TOK giderme verimi (pH: 3; H₂O₂ dozu: 120 g/L; Fe⁺² dozu: 1,5 g/L; ışık şiddeti: 30Watt; foto-Fenton süresi: 1sa; karıştırma hızı: 120 devir/dk)



Şekil 4.119. İkinci kademede ikinci mertebe kinetik modeline göre MeOH giderme verimi (pH: 3; H₂O₂ dozu: 120 g/L; Fe⁺² dozu: 1,5 g/L; ışık şiddeti: 30Watt; foto-Fenton süresi: 1sa; karıştırma hızı: 120 devir/dk)

BÖLÜM 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

1. Biyodizel atıksuyunda yağ asitleri, metil esterleri, gliserin ve metanol gibi maddeler bulunmaktadır. Bu maddelerin atıksudan uzaklaştırılması için ön işlem olarak bazı solventlerle ekstraksiyon ve elektrokoagülasyon çalışmaları yapılmıştır.
2. Ekstraksiyon çalışmalarında, uygun solventlerin hegzan ve metil tersiyer butil eter (MTBE) olduğuna karar verilmiştir. Ekstraksiyondan sonra atıksu ısıtıldığında suda kalan solvent uzaklaşmaktadır. Bu yüzden yüksek arıtma verimlerine ulaşmak için ekstraksiyon sonunda atıksu 60°C'de 30 dakika süreyle ısıtılmıştır.

Yapılan çalışmalarda solvent olarak hegzan ve MTBE kullanımının uygun olacağı anlaşılmıştır. Her iki solvent ile atıksuyun KOİ ve TOK değerleri %90 seviyesinde, yağ-gres değerleri ise %99 seviyesinde artırılabilir. Aşağıda diğer ayrıntılar verilmiştir;

3. Hegzan ve MTBE ile ekstraksiyonda optimum pH değeri 2 olarak bulunmuştur. Ekstraksiyonlardaki giderme verimleri şöyledir: Hegzan; KOİ %96, TOK %91, yağ-gres %99,5. MTBE; KOİ %94,2, TOK %89,1, yağ-gres %99,9.
4. Ekstraksiyon sıcaklığı giderme verimlerini etkilememektedir.
5. Hegzan ve MTBE ekstraksiyonda optimum şartlardaki KOİ gideriminin termodinamik parametreleri şöyle bulunmuştur: Hegzan; $\Delta G^\circ = -7924,94 \text{ J}$; $\Delta H^\circ = +147,64 \text{ J}$; $\Delta S^\circ = +27,11 \text{ J}$. MTBE; $\Delta G^\circ = -6926,03 \text{ J}$; $\Delta H^\circ = +1649 \text{ J}$;

$\Delta S^\circ = +28,86$ J. Ekstraksiyon işlemi endotermiktir ve entropi değişimi pozitif olduğuna göre, organik madde solvent fazında daha düzensiz hale geçmektedir. Ekstraksiyonda itici güç, solvent fazındaki entropi artışı ile bağlantılıdır. 298 K'de hegzan ekstraksiyonunun serbest enerji değeri MTBE ye göre daha negatiftir ve bu sıcaklıkta hegzan ile ekstraksiyon olasılığı MTBE ye göre daha fazladır.

6. Hegzan ve MTBE ekstraksiyonda sürenin artması ekstraksiyon verimini değiştirmemektedir. Optimum ekstraksiyon süresi 10 dakika olarak bulunmuştur. Ekstraksiyon kinetiğini ifade eden en uygun model ikinci mertebe denklemdir. Ekstraksiyon süresine ait hız sabitleri Hegzan için $k_2=1,81.10^{-4}$ L/mg.dk, MTBE için $k_2=2,28.10^{-4}$ L/mg.dk olarak hesaplanmıştır.
7. Solvent hacmi ile atıksu hacmi eşit olduğunda (1/1) en uygun arıtma verimi elde edilmiştir. Giderme verimleri şöyle bulunmuştur: Hegzan; KOİ %96, TOK %91, yağ-gres %99,8. MTBE; KOİ %94,2, TOK %89,1, yağ-gres %99,92.
8. Hegzan ve MTBE ekstraksiyonunun YAME giderim verimi sağlanmaktadır. Optimum şartlarda (pH: 2; Karıştırma hızı: 385 devir/dk; sıcaklık: 25°C; ekstraksiyon süresi: 5 dk; $V_{org}/V_{su}:5/5$) giderme verimleri şöyle bulunmuştur. Hegzan; C16:0, C18:1 cis ve C20:0 %95, C18:1 %100. MTBE; C16:0, C18:1 cis ve C20:0 %97, C18:1 %100.
9. Kesikli EC prosesinde demir ve alüminyum elektrotlar kullanılmıştır.
10. Kesikli EC prosesinde, biyodizel atıksuyunun başlangıç pH'nın 4'e ayarlanmasının uygun olacağı belirlenmiştir.
11. Kesikli EC nin minimum enerji tüketimiyle arıtımın gerçekleşmesi için optimum NaCl konsantrasyonu 1 g/L olarak belirlenmiştir.

12. Kesikli EC prosesinde her iki elektrot için, optimum akım yoğunluğu $0,3 \text{ mA/cm}^2$ olarak bulunmuştur.
13. Kesikli EC prosesinde her iki elektrot için, optimum elektroliz süresi 1 dakikadır.
14. Kesikli EC prosesinde, optimum şartlarda (pH 4, 1 g/L NaCl , $0,3 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğu ve 1 dakika elektroliz süresi) KOİ giderme verimleri her iki elektrot için %93, TOK giderimleri demir için %91,95 ve alüminyum elektrot için %91,88, yağ-gres giderme verimleri demir elektrot için %99,85 ve alüminyum elektrot için %99,83 olup, enerji tüketimleri; demir elektrot için $0,0000607 \text{ kWh/kgKOİ}$ ve alüminyum elektrot için $0,0000646 \text{ kWh/kg KOİ}$ olarak hesaplanmıştır.
15. EC prosesinin gerçekleştirildiği laboratuvar ölçekli sürekli akımlı reaktörde optimum şartlarda (pH 4, 1 g/L NaCl , $0,1 \text{ mA/cm}^2$) 150 mL/dk debide ve 2 dakika bekleme süresinde %93 KOİ giderme verimi elde edilmiş ve her iki elektrot için de yaklaşık $0,00002 \text{ kWh/kgKOİ}$ enerji tüketimi gerçekleşmiştir. Demir ve alüminyum elektrot için TOK giderme verimleri ise sırasıyla %87,17 ve %87,04 olarak bulunmuştur. Görüldüğü gibi enerji tüketimleri her iki elektrot için yaklaşık aynıdır ve küçük bir değere sahiptir. Sonuç olarak biyodizel atıksuyunun EC ile ön arıtımı son derece ekonomik olarak gerçekleştirilebilir.
16. EC proses ile YAME giderimi hegzan ve MTBE ekstraksiyonunun daha fazladır. EC proses ile tüm YAME türleri %100'e yakın giderilmektedir.
17. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve elektrokoagülasyon kıyaslandığında elektrokoagülasyon ile giderme verimleri daha yüksek bulunmuştur. Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda reaksiyon süresi 30 dk iken EC'da 1 dk olarak bulunmuştur. İşletme koşullarında EC daha avantajlıdır.

18. Elektrokoagülasyon ile ön arıtmadan sonra atıksu foto-Fenton oksidasyonun ile arıtılmıştır.
19. Foto-Fenton oksidasyon prosesinde, biyodizel atıksuyunun başlangıç pH'ının 3'e ayarlanmasının uygun olacağı belirlenmiştir.
20. Foto- Fenton prosesinde optimum H_2O_2 dozu 120 g/L olarak belirlenmiştir.
21. Foto- Fenton prosesinde optimum Fe^{+2} dozu 1,5 g/L olarak belirlenmiştir.
22. Foto-Fenton prosesinde optimum oksidasyon süresi 60 dakikadır.
23. Ön arıtmadan sonra, atıksuyun kesikli foto-Fenton oksidasyon reaktörü ile arıtılabilirliği çalışmalarında KOİ değerinin 18210 mg/L'den 241 mg/L'ye, TOK değeri 6000 mg/L'den 172,2 mg/L'ye ve MeOH değeri 6088 mg/L'den 35,1 mg/L değerine düştüğü tespit edilmiştir ve böylece KOİ giderme verimi %98,7, TOK giderme verimi %97,1 ve MeOH giderme verimi %99,4 olarak bulunmuştur.
24. Foto-Fenton prosesinde sürenin artması ile giderme verimi iki kademeli olarak değişmektedir. Oksidasyon kinetiğini ifade eden en uygun model pseudo ikinci mertebe denklemdir. Oksidasyon süresine ait hız sabitleri birinci kademe için KOİ için $k_2=4,45.10^{-4}$ L/mg.dk, TOK için $k_2=1,33.10^{-3}$ L/mg.dk ve MeOH için $k_2=1,05.10^{-3}$ L/ mg.dk olarak hesaplanmıştır.İkinci kadamede pseudo ikinci-mertebe denklemdir. Oksidasyon süresine ait hız sabitleri KOİ için $k_2=1,78.10^{-4}$ L/mg.dak, TOK için $k_2= 1,48.10^{-4}$ L/mg.dk ve MeOH için $k_2= 1,97.10^{-4}$ L/mg.dak olarak hesaplanmıştır.
25. Biyodizel atıksuyunun elektrokoagülasyon ile ön arıtımı ve foto-Fenton oksidasyon ile son arıtımı yapıldığında SKKY Tablo 20.8 Biyodizel Tesisleri ile ilgili verilen deşarj standartını sağlamaktadır.

26. Ham biyodizel atıksuyunun ekstraksiyon ve/veya elektrokoagülasyonundan sonra ileri oksidasyon yöntemleriyle arıtılması mümkün olabilir. Bu konuda literatürde boşluk vardır.
27. Biyodizel atıksularının arıtımı farklı kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler ile de denenmelidir.

KAYNAKLAR

Ahmadi, S., Sardari, E., Javadian, H.R., Katal, R., Sefti, M.V. 2013. Removal of oil from biodiesel wastewater by electrocoagulation method. *Korean J. Chem. Eng.*, 30(3): 634-641.

Akyol, A. 2010. Fotokatalitik oksidasyon prosesi için uygun ZnO tutuklama yöntemi ve reaktör konfigürasyonunun geliştirilmesi. GYTE, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.

Altıkat, A. 2012. Fenollerin ileri oksidasyon prosesleriyle giderimi ve toksisite üzerine etkisinin incelenmesi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.

Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R. 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53, 51-59.

Antolin, G., Tinaut, F.V., Briceno, Y., Castano, V., Perez, C., Ramirez, A.I. 2002. Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification. *Bioresource Technology.*, 83, 111-114.

Arslan, A., Veli, S., Bingöl, D. 2014. Use of response surface methodology for pretreatment of hospital wastewater by O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂ processes. *Separation and Purification Technology*, 132, 561–567.

Arslan-Alaton, İ., Gürses, F. 2004. Penisilin prokain G antibiyotik formülasyon atıksuyunun fenton- benzeri ve Foto-fenton benzeri ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirliğinin incelenmesi. *Su Kirlenmesi ve Kontrolü Dergisi*, 1, 11-16.

Arzamendi, G., Campoa, I., Arguinarena, E., S´anchez, M., Montes, M., Gand´ia LM. 2007. Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/alumina catalysts: Comparison with homogeneous NaOH. *Chemical Engineering Journal*, 134, 123–130.

Asakuma, Y., Maeda, K., Kuramochi, H., Fukui, K. 2009. Theoretical study of the transesterification of triglycerides to biodiesel fuel. *Fuel*, 88, 786–791.

Asselin, M., Drogui, P., Benmoussa, H., Blais, J.F. 2008. Effectiveness of electrocoagulation process in removing organic compounds from slaughterhouse wastewater using monopolar and bipolar electrolytic cells. *Chemosphere*, 27, 1727-1733.

Avhad, M.R., Marchetti, J.M. 2015. A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 696–718.

Azaboua, S., Najjarb, W., Bouaziza, M., Ghorbelb, A., Sayadia, S. 2010. A compact process for the treatment of olive mill wastewater by combining wet hydrogen peroxide catalytic oxidation and biological techniques. *Journal of Hazardous Materials*, 183, 62–69.

Berrios, M., Skelton, R.L. 2008. Comparison of purification methods for biodiesel. *Chemical Engineering Journal*, 144, 459–465.

Bolton, J.R. 2001. *Ultraviolet Applications Handbook*. Bolton Photosciences Inc., Edmonton, Canada, p. 40.

Chavalparit, O., Ongwandee, M. 2009. Optimizing electrocoagulation process for the treatment of biodiesel wastewater using response surface methodology. *Journal of Environmental Sciences*, 21, 1491–1496.

Cenkin, V.E., Belevstev, A.N. 1985. Electrochemical treatment of industrial wastewater. *Eff. Water. Treat. J.*, 25 (7), 243-249.

Chen, X., Chen, G., Yue, P.L. 2002. Novel electrode system for electrocoagulation of wastewater. *Environmental Science Technology*, 36, 778-783.

Chen, G. 2004. Electrochemical Technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 38, 11-41.

Chen, S., Xu M., Cao, H., Zhu, J., Zhou, K., Xu, J., Yang, X., Gan, Y., Liu, W., Zhai J., Shao, Y. 2004. The activated-sludge fauna and performance of five sewage treatment plants in Beijing, China. *European Journal of Protistology*, 40, 147-152.

Clescerl, L.S. (Editor), Greenberg, A.E. (Editor), Eaton, A.D. (Editor). 2005. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (21th ed.) American Public Health Association. Washington DC.

Contreras, S., Rodriguez, M., Chamarro, E., Esplugas, S., Casado, J. 2001. Oxidation of Nitrobenzene by UV/O₃: the Influence of H₂O₂ and Fe(III) Experiences in a Pilot Plant. *Wat. Sci. Tech.*, 44, 39-46.

Cooke, B.S., Abrams, S., Bertram, B. 2003. Purification of biodiesel with adsorbent materials. US Patent 0509959P.

Cortez S., Teixeira, P., Oliveira, R. 2011. Manuel Mota Evaluation of Fenton and ozone-based advanced oxidation processes as mature landfill leachate pre-treatments. *Journal of Environmental Management*, 92, 749-755.

Çildir, O., Çanakçı, M. 2006. Çeşitli bitkisel yağlardan biyodizel üretiminde katalizör ve alkol miktarının yakıt özellikleri üzerine etkisinin incelenmesi. Gazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi, 21, 2, 367-372.

Daneshvar, N., Salari, D., Khataee, A.R. 2004. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 162, 317-322.

De la Cruz N., Giménez, J., Esplugas, S., Grandjean, D., De Alencastro, L.F., Pulgarín, C. 2012. Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. Water Research, 46, 1947-1957.

Dizge, N., Aydın, C., Imer, D.Y., Bayramoğlu, M., Tanriseven, A., Keskinler, B. 2009. Biodiesel production from sunflower, soybean, and waste cooking oils by transesterification using lipase immobilized onto a novel microporous polymer. Bioresource Technology, 100, 1983-1991.

Ekizoğlu, D. 2008. Demir III (Fe⁺³), Demir II (Fe⁺²), Bakır II (Cu⁺²), Seryum IV (Ce⁺⁴) iyonları ve bu iyonların karışımı ile modifiye edilmiş zeolit minerali varlığında Azo Boya çözeltisinin heterojen foto oksidasyonu. GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

Eren, Z. 2009. İleri oksidasyon prosesleri ile tekstil boyar maddelerinin ve tekstil atıksularının arıtılması. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.

Erkantar, B. 2007. Biodizel atıksularının hegzan ekstraksiyonu ile arıtılması. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

Ertugay, N. 2012. Homojen ve heterojen ileri oksidasyon sistemleri ile boyar madde giderimi. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.

Ferrero, G.O., Almeida, M.F., Alvim-Ferraz, M.C.M., Dias, J.M. 2014. Water-free process for eco-friendly purification of biodiesel obtained using a heterogeneous Ca-based catalyst. Fuel Process Technology, 121, 114-118.

Freedman, B., Pryde, E.H., Mounts, T.L. 1984. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. J. Am. Oil Chem. Soc., 61, 1638-1643.

Fu, Q., Song, C., Kansha, Y., Liu, Y., Ishizuka, M., Tsutsumi, A. 2015. Energy saving in a biodiesel production process based on self-heat recuperation technology. Chemical Engineering Journal, 278, 556-562.

Greenway, H.T., Pratt, S.G. 2001. Vitamins and Micronutrients in Aging and Photoaging Skin, Ch.8, in *Vegetables, Fruits, and Herbs in Health Promotion*. Ed. Watson R.R., CRC Press, USA, 109-116.

Gogate ,P.R., Pandit, A.B. 2004. A Review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 8, 501-551.

Gomes, M.G., Santos, D.Q., De Moraes, L.C., Pasquini, D. 2015. Purification of biodiesel by dry washing, employing starch and cellulose as natural adsorbents. *Fuel*, 155, 1–6.

Güyer, G.T. 2003. Degradability of synthetic dyestuff by acoustic cavitation: Impacts of system conditions and physical/chemical agents. *Boğaziçi Üniversitesi, Çevre Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*.

Harber, F., Weiss, J.J. 1934. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proc. Roy. Soc. A*, 147, 332-351.

He, H., Wang, T., Zhu, S. 2007. Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process. *Fuel*, 86, 442–447.

Hernández, I.L., Díaz, C.B., Morales, G.R., Bilyeu, B., Núñez, F.U. 2009. Influence of anodic material on electrocoagulation performance. *Chem. Eng. J.*, 148, 97-105.

Hincapié-Mejía, G.M., Ocampo, D., Restrepo, G.M., Marín, J.M. 2011. Heterogeneous photo catalysis and photo-Fenton applied to the wash water treatment of biodiesel production. *Inform Technol*, 22, 33 -42.

Hoffmann, P. 2002. *Tomorrow's Energy: Hydrogen, Fuel Cells and the Prospects for a Cleaner Planet*. The MIT Press, Cambridge, Massachusetts and London, England, Third Printing.

Huang, G., Chen, F., Wei, D., Zhang, X., Chen, G. 2010. Biodiesel production by microalgal biotechnology. *Applied Energy*, 87, 38-46.

Imahara, H., Minami, E., Hari, S., Saka, S. 2008. Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol. *Fuel*, 87, 1–6.

Isenberg, G. 1999. Assessment of Automotive Fuels, *Journal of Power Sources*. 84, 214-217.

Jaruwat, P., Kongjao, S., Hunsom, M. 2010. Management of biodiesel wastewater by the combined processes of chemical recovery and electrochemical treatment. *Energy Convers Management*, 51, 531–537.

- Kabdaşlı, I., Vardar, B., Arslan-Alaton, I., Tünay, D. 2009. Effect of dye auxiliaries on color and COD removal from simulated reactive dyebath effluent by electrocoagulation. *Chemical Engineering Journal*, 148, 89-96.
- Kang, J., Lu, L., Zhan W., Li, B., Li, D., Ren, Y., Liu, D. 2011. Photocatalytic pretreatment of oily wastewater from the restaurant by a vacuum ultraviolet/TiO₂ system. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 849–854.
- Karci, A., Arslan-Alaton, I., Bekbolet, M., Ozhan, G., Alpertunga, B. 2014. H₂O₂/UV-C and Photo-Fenton treatment of a nonylphenol polyethoxylate in synthetic freshwater: Follow-up of degradation products, acute toxicity and genotoxicity. *Chemical Engineering Journal*, 241, 43–51.
- Karmee, S. K., Linardi, D., Lee, J., Lin, C.S.K. 2015. Conversion of lipid from food waste to biodiesel. *Waste Management*, 41, 169–173.
- Koç, M. 2011. Biyodizel üretimine uygun Türkiye’de yetişen ve yetiştirilecek bitkilerin ve biyodizel teknolojilerinin belirlenmesi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Koren, J.P.F., Syversen, U. 1995. State of the art electroflocculation. *Filtration and Separation*, 32, 2.
- Kouzu, M., Hidaka, J. 2013. Purification to remove leached CaO catalyst from biodiesel with the help of cation-exchangeresin. *Fuel*, 105, 318–324.
- Küşümler-Seylam, A. 2011. Ultraviyole (UV-C) ışını uygulamasının patlıcan ve salatalıklarda soğuk zararlanması üzerine etkisi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Legrini O., Oliveros, E., Braun, A.M. 1993. Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.*, 93, 671–698.
- Leung, D.Y.C., Wu, X., Leung, M.K.H. 2010. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, 87, 1083–1095.
- Litter, M.I. 2005. Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment. vol. 2, Part M, Springer-Verlag, Berlin, 325– 366.
- Lutterbeck C.A., Wilde, M.L., Baginska, E., Leder, C., Machado, Ê.L., Kümmerer, K. 2015. Degradation of 5-FU by means of advanced (photo)oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/Fe²⁺/H₂O₂ and UV/TiO₂ — Comparison of transformation products, ready biodegradability and toxicity. *Science of the Total Environment*, 527–528, 232–245.
- Manique, M.C., Faccini, C.S., Onorevoli, B., Benvenutt, E.V., Caramão, E.B. 2011. Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil. *Fuel*, 92, 56–61.

Marchetti, J.M. 2012. A summary of the available Technologies for biodiesel production based on a comparison of different feedstock's properties. *Process Saf Environ Prot*, 90, 157–63.

Merzouk, B., Gourich, B., Sekki, A., Madani, K., Chibane, M. 2009. Removal turbidity and separation of heavy metals using electrocoagulation – electroflotation technique – case study. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 215-222.

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

Mollah, M.Y.A., Morkovsky, P., Gomes, J.A.G., Kesmez, M., Parga, J., Cocke, D.L. 2004. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, B 114, 199-210.

Muruganandham, M., Swaminathan, M. 2006. Advanced oxidative decolourisation of Reactive Yellow 14 azo dye by UV/TiO₂, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe²⁺ processes-a comparative study. *Separation and Purification Technology*, 48, 297–303.

Ngamlerdpokin, K., Kumjadpai, S., Chatanon, P., Tungmanee, U., Chuenchuanom, S., Jaruwat, P., Lertsathitphongs, P., Hunsom, M. 2011. Remediation of biodiesel wastewater by chemical- and electro-coagulation: A comparative study. *Journal of Envirometal Management*, 92, 2454-2460.

Olvera-Vargas, H., Oturan, N., Oturan, M.A., Brillas, E. 2015. Electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton treatments of the pharmaceutical ranitidine in pre-pilot flow plant scale. *Separation and Purification Technology*, 146, 127–135.

Osarumwense, J.O., Aluyor, E.O., Ekhaise, F.O., Audu, T.O.K. 2014. Management of downstream waste products from purification of crude biodiesel. *Fuel Australian Journal of Engineering Research*.

Ömürlü, B. 2005. RR 124 Reaktif boyarmaddenin elektrokoagülasyon metoduyla arıtımı. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

Özacar, M., Şengil, İ.A. 2004. Two-stage batch sorber design using second-order kinetic model for the sorption of metal complex dyes onto pine sawdust. *Biochemical Engineering Journal*, 21, 39–45.

Peyton, G.R., Glaze, W.H. 1982. Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 2. Natural Trihalomethane Precursors, *Environmental Science Technology*, 16(8), 454-458.

Pitakpoolsil, W., Hunsom, M. 2013. Adsorption of pollutants from biodiesel wastewater using chitosan flakes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44, 963–971.

Pitakpoolsil, W., Hunsom, M. 2014. Treatment of biodiesel wastewater by adsorption with commercial chitosan flakes: Parameter optimization and process kinetics. *Journal of Environmental Management*, 133, 284-292.

Rashid, U., Anwar, F. 2008. Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil. *Fuel*, 87, 265-273.

Rattanapan, C., Sawain, A., Suksaroj, T., Suksaroj, C. 2011. Enhanced efficiency of dissolved air flotation for biodiesel wastewater treatment by acidification and coagulation processes. *Desalination*, 280, 370-377.

Royon, D., Daz, M., Ellenrieder, G., Locatelli, S. 2007. Enzymatic production of biodiesel from cotton seed oil using *t*-butanol as a solvent. *Bioresource Technology*, 98, 648-653.

Rupesh, M., Bande, B., Prasad, Mishra, I.M., Kailas, L.W. 2008. Oil field effluent water treatment for safe disposal by electroflotation. *Chemical Engineering Journal*, 137, 503-509.

Sawain, A., Taweepreda, W., Puetpaiboon, U., Suksaroj, C. 2009. The effect of pH on the stability of grease and oil in wastewater from biodiesel production process. The 10th Annual Conference Of Thai Society Of Agricultural Engineering, 1-3 April.

Silva, S.S., Chiavone-Filho, O., Neto, E.L.B., Foletto, E.L. 2015. Oil removal from produced water by conjugation of flotation and photo-Fenton processes. *Journal of Environmental Management*, 147, 257-263.

Sindelar, H.R., Brown, M.T., Boyer, T.H. 2014. Evaluating UV/H₂O₂, UV/percarbonate, and UV/perborate for natural organic matter reduction from alternative water sources. *Chemosphere*, 105, 112-118.

Song, S., He, Z., Qiu, J., Xu, L. Chen, J. 2007. Ozone assisted electrocoagulation for decolorization of C. I. Reaktive Black 5 in aqueous solution: An investigation of the effect of operational parameters. *Separation and Purification Technology*, 55, 238-245.

Stahlin, J., Hoigne, J. 1982. Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environmental Science and Technology*, 16, 676-681.

Suehara, K., Kawamoto, Y., Fujii, E., Kohda, J., Nakano, Y., Yano, T. 2005. Biological treatment of wastewater discharged from biodiesel fuel production plant with alkali-catalyzed transesterification. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 100, 437-442.

Suehara, K., Owari, K., Kohda, J., Nakano, Y., Yano, T. 2007. Rapid and simple determination of oil and urea concentrations and solids content to monitor

biodegradation conditions of wastewater discharged from a biodiesel fuel production plant. *Journal of Near Infrared Spectrosc*, 15, 89–96.

Taymaz, I., Coban, M. 2013. **Performance and emissions of an engine fuelled with a biodiesel fuel produced from animal fats**. *Thermal Science*, 17, 233-240.

Tanattı, N.P. 2009. Kanatlı hayvan kesimhane atıksularının elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılabilirliği. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

Tarr, M.A. 2003. *Chemical degradation methods for wastes and pollutants, Environmental and Industrial Applications*. University of New Orleans, USA.

Temiz, K. 2015. Bir oktilfenol polietoksilatın persülfat ile aktive edilmiş sıfır değerlikli demir nanopartikülleri ile ileri oksidasyonu ve toksik etkisindeki değişim. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

Tir, M. 2008. Moulai-Mostefa, N., Optimization of oil removal from oily wastewater by electrocoagulation using response surface method. *Journal of Hazardous Materials*, 158, 107–115.

Uçar, N. 2014. Mekanik susuzlaştırılmış arıtma çamurlarının kuruma potansiyellerinin ve Stabilizasyonunun Fenton-Fotofenton Yöntemi ile iyileştirilmesi, Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

Vega-Lizama, T., Díaz-Ballote, L., Hernández-Mézquita, E., May-Crespo, F., Castro-Borges, P., Castillo-Atoche, A., González-García, G., Maldonado, L. 2015. Thermogravimetric analysis as a rapid and simple method to determine the degradation degree of soy biodiesel. *Fuel*, 156, 158–162.

Veljković, V.B., Banković-Ilić, I.B., Stamenković, O.S. 2015. Purification of crude biodiesel obtained by heterogeneously-catalyzed transesterification. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 49, 500–516.

Venkatadri, R., Peters, R.W. 1993. Chemical oxidation technologies: ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials*, 10, 107-149.

Vicente, G., Martínez, M., Aracil, J. 2007. Optimisation of integrated biodiesel production, Part I. A study of the biodiesel purity and yield. *Bioresource Technology*, 98, 1724–1733.

Vik, E. A., Carlson, D. A., Eikum, A. S., Gjessing E.T. 1984. Electrocoagulation of potable water. *Water Resource*, 18, 1355–1360.

Vivek V.R., Giridhar G.M. 2007. Synthesis of biodiesel from edible and non-edible oils in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide. *Fuel*, 86, 2650–2659.

Walling, C. 1975. Fenton's Reagent. Revised. *Acc. Chem. Res.*, 8, 125-131.

Wang, X., Zeng, G., Zhu, J. 2008. Treatment of jean-wash wastewater by combined coagulation, hydrolysis/acidification and Fenton oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 810–816.

Watarai, H., Freiser, H. 1983. Role of the interface in the extraction kinetics of zinc and nickel ions with alkyl-substituted dithizones. *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (2), 189–190.

Watarai, H., Suzuki, N. 1978. Partition kinetic studies of n-alkyl substituted β -diketones. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 40, 1909–1912.

Yalılı-Kılıç, M., Kestioğlu, K. 2008. Endüstriyel atıksuların arıtımında ileri oksidasyon proseslerinin uygulanabilirliğinin araştırılması. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 13.

Yonar, T. 2005. Fotokimyasal oksidasyon yöntemi ile organik kirliliklerin giderilmesi ve bu yöntemin küçük yerleşim bölgelerinden kaynaklanan atıksulara uygulanması., *Uludağ Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Doktora Tezi.*

Yüksel, E. 2009. Elektrofenton yöntemiyle yüzey aktif madde içeren atıksuların arıtılması. *Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.*

Zhan, Y.Y., Zhang, Y., Lia, Q.M., Xin-Zhen Du,X.Z. 2010. A Novel Visible Spectrophotometric Method for the Determination of Methanol Using Sodium Nitroprusside as Spectroscopic Probe. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 57, 230-235.

Zhang, A., Li, Y. 2014. Removal of phenolic endocrine disrupting compounds from waste activated sludge using UV, H₂O₂ and UV/H₂O₂ oxidation processes: Effects of reaction conditions and sludge matrix. *Science of the Total Environment*, 493, 307–323.

Zhou, H., Smith, D.W. 2002. Advanced Technologies in water and wastewater treatment. *Journal of Environmental Engineering Science*, 1, 247-264.

Zupanc, M., Kosjek, T., Petkovšek, M., Dular, M., Kompare, B., Širok, B., Blaz'eka, Z., Heath, E. 2013. Removal of pharmaceuticals from wastewater by biological processes, hydrodynamic cavitation and UV treatment. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20, 1104–1112.

Alternatif Enerji ve biyodizel Üreticileri Birliği, Türkiye'de Biyodizel, http://www.albiyobir.org.tr/trde_b3.htm, Erişim Tarihi: 08.05.2015.

Wikipedia,
https://tr.wikipedia.org/wiki/Elektromanyetik_tayf#/media/File:Elektromanyetik_Tayf, Erişim Tarihi: 09.05.2015.

ÖZGEÇMİŞ

Nazire Pınar TANATTI, 05.05.1983 tarihinde Sakarya'da doğdu. 2001 yılında Sakarya Ali Dilmen Süper Lisesi'nden mezun oldu. Lisans eğitimini Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde 2006 yılında tamamladı. Yüksek lisans eğitimini Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda 2009 yılında tamamladı. Aynı yıl Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda doktora eğitimine başladı. 2010-2012 yılları arasında Sakarya Üniversitesi Çevre Koruma ve Kontrol Bölümü ve 2012 yılından itibaren Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde Öğretim Görevlisi olarak görev yapmaktadır.