

# **Biyodizel Endüstrisi Atıksularının Fiziksel-Kimyasal ve Biyolojik Yöntemlerle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi**

**Proje No: 108Y039**

Prof. Dr. İ. Ayhan ŞENGİL  
Doç. Dr. A. Filiz GÜREL  
Yrd. Doç. Dr. Meral YURTSEVER  
Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR  
Yrd. Doç. Dr. Kudret YILDIRIM  
Arş. Gör. Nursel KIRATLI YILMAZÇOBAN  
Öğr. Gör. Pınar TANATTI  
Uzm. Biyolog F. Elif ÇEPNİ  
Arş. Gör. Şafak İÇEL

NİSAN 2012  
SAKARYA

## ÖNSÖZ

Biodizel, bitkisel yağlardan elde edilen, fiziksel ve kimyasal özellikleriyle dizel yakıtına benzer özellikler gösteren, emisyon özelliklerini iyileştiren dizel motorları için önemli bir alternatif yakıttır. Petrolün 1991 yılı sonu itibarıyla, tüketim oranları göz önüne alındığında, yaklaşık 40 yıllık bir dayanma süresi olduğu düşünülmektedir. Bunun sonucunda ise, önümüzdeki 10-15 yıl içerisinde ucuz petrolün sonunun gelebileceği tahmin edilmektedir. Bu durum, biodizel gibi yenilenebilir alternatif enerji kaynaklarının önem kazanmasına yol açmaktadır. Biodizel üretimi çeşitli metotları yapılmakta birlikte günümüzde en yaygın olarak kullanılan yöntem transesterifikasyon yöntemidir. Transesterifikasyon; yağ asitlerinin (bitkisel yağlar, evsel atık yağlar, hayvansal yağlar) bazik bir katalizör eşliğinde alkol (metanol, etanol vb.) ile esterleşme reaksiyonudur. Bu üretim yönteminin son aşamasındaki metil ester yıkama işleminde 100 L biodizel üretimi başına 20 L atıksu açığa çıkmaktadır. Biodizel atıksuları çok miktarda yağ, metanol, sabun ve gliserin içermektedir. Bu atıksuların KOİ değeri 250 000- 450 000 mg/L arasında değişmektedir. Bütün bu gerçekler biodizel üretiminde açığa çıkan atıksuların arıtımının kompleksliğini göz önüne sermektedir. Bu atıksuların konvensiyonel aerobik biyolojik arıtma yöntemleri ile arıtılması mümkün olamamaktadır. Önerdiğimiz yeni proses, biyodizel atıksularının uygun solvent ekstraksiyonu veya elektrokoagülasyon yöntemleriyle ön arıtımından sonra aerobik biyolojik arıtımını içerir. Ayrıca bu proses, aerobik arıtımda etkin olan baskın mikroorganizmaların DNA tanısıyla belirlenerek, bu kültürlerin üretilmesi ve direkt biyolojik arıtım şartlarının araştırılmasını kapsamaktadır. Projede fiziksel, kimyasal, elektrokimyasal ve biyolojik çalışmaların yanı sıra moleküler biyolojik çalışmalar yapılmış olup, uygulamaya yönelik teknoloji de geliştirmeye çalışılmıştır. Bu yüzden projemizin, konu ile ilgili çalışan veya çalışmak isteyen akademisyenlere kaynak oluşturacağı kanaatindeyiz. Bu prosesin geliştirilmesini ve uygulanabilirliğinin test edilmesini destekleyen TÜBİTAK'a sonsuz teşekkürlerimizi sunarız. Ayrıca çalışma şartlarımızı destekleyen Sakarya Üniversitesi'ne de teşekkür ederiz. Projeye emeği geçen tüm proje takımını, çalışma arkadaşlarımızı, akademisyen tüm dostlarımızı ve öğrencilerimizi gönülden tebrik ediyoruz. Saygılarımızla.

Proje Ekibi

# İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xix
ÖZET.....	xxi
ABSTRACT.....	xxii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Biyodizel Üretim Yöntemleri.....	3
2.2. Biyodizel ve Atıksu Üretilmesi.....	4
2.3. Biyodizelin Rafinasyonu.....	5
2.4. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu.....	6
2.5. Elektrokoagülasyon.....	7
2.5.1. Elektrokoagülasyon Prosesindeki Elektrotların Reaksiyonları.....	10
2.5.1.1. Demir Elektrot.....	10
2.5.1.2. Alüminyum Elektrot.....	12
2.6. Biyolojik Arıtma.....	12
2.6.1. Yağ Asitlerinin Parçalanması.....	13
2.6.2. Nötral Yağlar ve Yağ Benzeri Depo Maddeleri.....	14
2.6.3. Gliserol Degradasyonu I.....	14
2.6.3.1. Bakteriye Ait Gliserol Degradasyon I Metabolik Yol.....	14
2.6.3.2. Maya' ya Ait Gliserol Degradasyon I Metabolik Yol.....	15
2.7. Aktif Çamur Mikrobiyolojisi.....	15
2.7.1. Bakteriler.....	16
2.7.2. Besin – Mikroorganizma Oranı (F:M).....	17
2.7.3. Protozoa ve Rotiferler.....	18
2.7.4. Amibler.....	18
2.7.5. Flagellatlar.....	19

2.7.6. Siliyatlar.....	19
2.7.7. Serbest Yüzücü Siliyatlar.....	19
2.7.8. Kayan Siliyatlar.....	19
2.7.9. Saplı Siliyat.....	19
2.7.10. Protozoları Etkileyen Faktörler.....	20
2.7.11. Rotiferler.....	20
2.7.12. Filamentli Mikroorganizmaların Tanımlanması.....	20
2.7.13. Tipik Aktif Çamurda Bulunan Protozoa ve Metazoalar.....	20
<b>3. GEREÇ VE YÖNTEM .....</b>	<b>22</b>
3.1. Analiz Yöntemleri.....	22
3.1.1. KOİ Analizi.....	22
3.1.2. BOİ Analizi.....	22
3.1.3. Yağ-Gres Analizi.....	22
3.1.4. TOK/TN Analizi.....	23
3.1.5. Sabun Analizi.....	23
3.1.6. Yağ Asidi Analizi.....	23
3.1.7. Gliserin Analizi.....	25
3.1.8. Askıda Katı Madde (AKM) Analizi.....	25
3.1.9. Uçucu Askıda Katı Madde (UAKM) Analizi.....	25
3.1.10. pH Ölçümü.....	25
3.1.11. Çözünmüş Oksijen Ölçümü.....	25
3.1.12. Bakteri Boyama Yöntemleri.....	26
3.1.12.1. Gram Boyama.....	26
3.1.12.2. Neisser Boyama (Albert Metodu).....	26
3.1.12.3. PHB Boyama.....	26
3.2. Biyodizel ve Atıksuyu Üretilmesi.....	26
3.3. Ekstraksiyon Çalışmaları.....	28
3.4. Elektrokoagülasyon Çalışmaları.....	29
3.5. Biyolojik Arıtma Çalışmaları.....	31
3.5.1. Aktif Çamur ile Biyolojik Arıtma Çalışmaları.....	31
3.5.1.1. Kimyasal Parametreleri Analizi.....	31
3.5.1.2. Nutrient İlaveleri.....	31

3.5.1.3. Sıcaklık Ölçümleri.....	31
3.5.1.4. Çözünmüş Oksijen Ölçümleri.....	31
3.5.1.5. pH Ölçümleri.....	31
3.5.1.6. BOİ Kinetik Parametreleri Hesaplanması.....	32
3.5.2. EBA, FeELBA, AIELBA ile Yapılan Kesikli Çalışmalar.....	32
3.5.2.1. EBA ve AIELBA ile Yapılan Ön Çalışmalar.....	32
3.5.3. Tam Karışımli Sürekli Reaktör.....	33
3.6. Aktif Çamur Fenotipik İdentifikasyon.....	34
3.7. Aktif Çamurdaki Mikroorganizmaların Moleküler Tanısına Yönelik Çalışmalar.....	37
3.7.1. Aktif Çamur Örneklemeleeri.....	37
3.7.2. Genomik DNA İzolasyonu.....	37
3.7.3.Moleküler Tanı için Mikroorganizma Gruplarının Seçimi ve Primerlerin Tasarımı.....	38
3.7.4. Polimeraz Zincir Reaksiyonu (PZR).....	40
3.7.5. PZR Ürünlerinin Analizi.....	41
3.8. Seçilen Mikroorganizmaların Aktif Çamurdan İzolasyonu.....	41
3.8.1. Minimum İnhibisyon Konsantasyonu Testleri (MİK).....	42
3.8.1.1. Seçilen İzolatların ve Satın Alınan Suşların Ham Biyodizel Atıksuyu (HBA)' nu Parçalama Eğilimi Testleri.....	43
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	44
4.1. Biyodizel Atıksuyunun Karakterizasyonu.....	44
4.2. Biyodizel Atıksuyunun Değişik Solventlerle Ekstraksiyonu.....	46
4.2.1. Hegzan ekstraksiyonu.....	47
4.2.1.1. Ekstraksiyon Üzerine pH Etkisi.....	47
4.2.1.2. pH' a Bağlı Olarak Dağılım Oranının İncelenmesi.....	53
4.2.1.3. Ekstraksiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi.....	56
4.2.1.4. Hegzan Ekstraksiyonunun Termodinamik Açından İncelenmesi.....	60
4.2.1.5. Ekstraksiyon Süresinin Etkisi.....	65
4.2.1.6. Ekstraksiyon Kinetiğinin İncelenmesi.....	69
4.2.1.7. Ekstraksiyon Üzerine Solvent Oranının Etkisi.....	70
4.2.2. Tersiyer Metil Butil Eter (TMBE) Ekstraksiyonu.....	73

4.2.2.1. Ekstraksiyon Üzerine pH Etkisi.....	73
4.2.2.2. pH' a Bağlı Olarak Dağılım Oranının İncelenmesi.....	77
4.2.2.3. Ekstraksiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi.....	78
4.2.2.4. TMBE Ekstraksiyonunun Termodinamik Açından İncelenmesi...	80
4.2.2.5. Ekstraksiyon Süresinin Etkisi.....	83
4.2.2.6. Ekstraksiyon Kinetiğinin İncelemesi.....	87
4.2.2.7. Ekstraksiyon Üzerine Solvent Oranının Etkisi.....	87
4.2.3. Hegzan ve TMBE' in Mukayesesi.....	88
4.2.3.1. pH Etkisinin Mukayesesi.....	89
4.2.3.2. Sıcaklık Etkisinin Mukayesesi.....	90
4.2.3.3. Termodinamik Parametrelerin Mukayesesi.....	90
4.2.3.4. Ekstraksiyon Süresinin Mukayesesi.....	92
4.2.3.5. Solvent Oranının Mukayesesi.....	93
4.3. Elektrokoagülasyon Çalışmaları.....	94
4.3.1. Elektrot Materyali Seçimi.....	94
4.3.2. Başlangıç pH' ının Etkisi.....	94
4.3.3. İletkenliğin Etkisi.....	97
4.3.4. Akım Yoğunluğunun Etkisi.....	113
4.3.5. Elektroliz Zamanının Etkisi.....	122
4.3.6. Sürekli Akımlı Reaktörde Elektroliz Zamanının Etkisi.....	125
4.3.7. Sürekli Akımlı Reaktörde Akım Yoğunluğunun Etkisi.....	136
4.3.8. Sürekli Akımlı Reaktörde Bekleme Süresinin Etkisi.....	138
4.4. Biyolojik Arıtma Çalışmaları.....	152
4.4.1. BOİ Deneyleri.....	152
4.4.1.1. BOİ Kinetik Sonuçları.....	155
4.4.2. EBA ile Yapılan Kesikli Ön Çalışma Sonuçları.....	156
4.4.2.1. EBA' nın Farklı Konsantrasyonlarda Kesikli Sistemde Biyolojik Arıtılabilirliği.....	156
4.4.3. EBA, FeELBA, AIELBA ile Yapılan Kesikli Çalışma Sonuçları.....	161
4.4.4. Aktif Çamur Sistemi ile Sürekli İşletme Çalışmaları.....	164
4.4.4.1. Sürekli İşletmeli Aktif Çamur Sisteminde Kinetik Katsayıların Tayini.....	166
4.4.4.2. Aktif Çamur Fenotipik İdentifikasyon.....	169

4.4.4.3. Aktif Çamurun Mikrobiyolojik Yapısı.....	174
4.4.5. Aktif Çamurdaki Mikroorganizmaların Moleküler Tanısına Yönelik Çalışmalar.....	179
4.4.5.1. EBA ve AIELBA' nın Arıtılmasında Kullanılan Aktif Çamurun PZR ile Genetik Tanısı.....	179
4.4.5.2. EBA ve AIELBA' nın Arıtılmasında Kullanılan Aktif Çamurun REP-PZR Sonuçları.....	188
4.4.6. Bakteri İzolasyonu ve İdentifikasyonu.....	193
4.4.7. Minimum İnhibisyon Konsantasyon (MİK) Değerleri.....	195
4.4.7.1. Seçilen İzolatların ve Satın Alınan Suşların Ham Biyodizel Atıksuyu (HBA)' nu Parçalama Eğilimi Test Sonuçlar.....	196
4.5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	198
KAYNAKLAR.....	201
PROJE ÖZET BILGI FORMU.....	205

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Türkiye' nin kurulu biyodizel üretim kapasiteleri .....	2
Şekil 2.1. Sulu ve organik faz arasındaki standart kimyasal potansiyeller temelinde fazlar arası dağılımda itici gücün kavramsal betimlenmesi.....	7
Şekil 2.2. <i>Escherichia coli</i> K12 substr. MG1655, <i>Saccharomyces cerevisiae</i> S288c' nin gliserol biyodegradasyonu.....	14
Şekil 2.3. Bakteri üreme dönemleri.....	17
Şekil 2.4. Mikroorganizmaların Göreceli Üstünlük Diyagramı.....	18
Şekil 3.1. BOİ <sub>5</sub> seti.....	22
Şekil 3.2. Yağ-gres cihazı .....	22
Şekil 3.3. TOK/TN cihazı .....	23
Şekil 3.4. GC/FID cihazı.....	24
Şekil 3.5. HPLC cihazı.....	25
Şekil 3.6. Üretilen esterler ve gliserin tabakasının çökelti olarak oluşumu.....	27
Şekil 3.7. İlk yıkama sonrası ester tabakası ve beyaz renk almış su tabakasının görünümü.....	28
Şekil 3.8. Ekstraksiyon sistemi .....	29
Şekil 3.9. Elektrokoagülatör (1: kesikli reaktör 2: dc güç kaynağı, 3; bipolar elektrotlar, 4: magnetik karıştırıcı).....	30
Şekil 3.10. Sürekli akımlı elektrokoagülasyon reaktörü .....	30
Şekil 3.11. Tam karışımli sürekli reaktör.....	33
Şekil 4.1. Biyodizel atıksuyunun GC kromatogramı. ....	44
Şekil 4.2. Saf gliserinin HPLC kromatogramı .....	45
Şekil 4.3. Biyodizel atıksuyunun HPLC kromatogramı.....	46
Şekil 4.4. Değişik pH larda hegzan ile ekstrakte edilen biyodizel atıksuyu .....	47
Şekil 4.5. Hegzan ekstraksiyonunda KOİ giderimi üzerine pH' ın etkisi.....	48
Şekil 4.6. Hegzan ekstraksiyonunda yağ-gres giderimi üzerine pH' ın etkisi .....	49
Şekil 4.7. Hegzan ekstraksiyonunda TOK giderimi üzerine pH' ın etkisi.....	50
Şekil 4.8. pH 2' de yapılan hegzan ekstraksiyonundan sonra elde edilen HPLC kromatogramı .....	50
Şekil 4.9. pH 2 de hegzan ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı .....	51
Şekil 4.10. pH 4 de hegzan ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı .....	51
Şekil 4.11. pH 6 da hegzan ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı .....	52
Şekil 4.12. pH 8 de hegzan ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı .....	52
Şekil 4.13. pH 10 da hegzan ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı .....	52



Şekil 4.14. pH 12 de hegzan ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı .....	53
Şekil 4.15. Ekstraksiyonda fazlarda bulunan türler.....	54
Şekil 4.16. Dağılım oranı ile pH arasındaki değişim .....	55
Şekil 4.17. Hegzan ekstraksiyonunda biyodizel atıksuyunun dağılım oranı ile pH 'ı arasındaki değişim .....	56
Şekil 4.18. Hegzan ekstraksiyonunda KOİ giderimi üzerine sıcaklığın etkisi.....	57
Şekil 4.19. Hegzan ekstraksiyonunda yağ-gres giderimi üzerine sıcaklığın etkisi .....	57
Şekil 4.20. Hegzan ekstraksiyonunda TOK giderimi üzerine sıcaklığın etkisi.....	58
Şekil 4.21. 60°C de hegzan ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı .....	58
Şekil 4.22. 50°C de hegzan ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı .....	59
Şekil 4.23. 40° C de hegzan ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı .....	59
Şekil 4.24. 30° C de hegzan ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı.....	59
Şekil 4.25. 20° C de hegzan ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı.....	60
Şekil 4.26. pH ın dağılım katsayısı üzerine etkisi.....	62
Şekil 4.27. pH ın ekstraksiyon serbest enerjisi üzerine etkisi .....	63
Şekil 4.28. Ekstraksiyon sıcaklığının $K_p$ üzerine etkisi .....	63
Şekil 4.29. Ekstraksiyon sıcaklığının, ekstraksiyon serbest enerjisi üzerine etkisi.....	63
Şekil 4.30. $\ln K_p - 1/T$ doğrusal grafiği .....	64
Şekil 4.31. Hegzan ekstraksiyonunda KOİ giderimi üzerine ekstraksiyon süresinin etkisi ....	66
Şekil 4.32. Hekzan ekstraksiyonunda yağ-gres giderimi üzerine ekstraksiyon süresinin etkisi .....	66
Şekil 4.33. Hegzan ekstraksiyonunda TOK giderimi üzerine ekstraksiyon süresinin etkisi .....	67
Şekil 4.34. 30 dakika süreyle hegzan ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı.....	67
Şekil 4.35. 20 dakika süreyle hegzan ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı.....	68
Şekil 4.36. 10 dakika süreyle hegzan ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı.....	68
Şekil 4.37. 5 dakika süreyle hegzan ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı.....	69
Şekil 4.38. 1 dakika süreyle hegzan ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı.....	69
Şekil 4.39. Hekzan ile atıksudan KOİ ekstraksiyonunun pseudo ikinci mertebe kinetiği grafiği .....	70
Şekil 4.40. Hegzan ekstraksiyonunda KOİ giderimi üzerine solvent/atıksu oranının etkisi .....	71

Şekil 4.41. Hegzan ekstraksiyonunda Yağ-gres giderimi üzerine solvent/atıksu oranının etkisi .....	72
Şekil 4.42. Hegzan ekstraksiyonunda TOK giderimi üzerine solvent/atıksu oranının etkisi .....	72
Şekil 4.43. TMBE ekstraksiyonunda KOİ ve yağ-gres giderimi üzerine pH' ın etkisi. ....	74
Şekil 4.44. pH 2 de TMBE ile ekstraksiyondan sonra ayrılan fazlar .....	74
Şekil 4.45. pH 10 da TMBE ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı .....	75
Şekil 4.46. pH 8 de TMBE ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı .....	75
Şekil 4.47. pH 6 da TMBE ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı .....	75
Şekil 4.48. pH 4 de TMBE ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı .....	76
Şekil 4.49. pH 2 de TMBE ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı .....	76
Şekil 4.50. TMBE ekstraksiyonunda biyodizel atıksuyunun dağılım oranı ile pH 'ı arasındaki değişimi .....	77
Şekil 4.51. TMBE ekstraksiyonunda KOİ ve yağ-gres giderimi üzerine sıcaklığın etkisi.....	78
Şekil 4.52. 50°C de TMBE ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı .....	79
Şekil 4.53. 30°C de TMBE ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı .....	79
Şekil 4.54. 20°C de TMBE ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı .....	80
Şekil 4.55. TMBE ekstraksiyonunda pH ın dağılım katsayısı üzerine etkisi.....	81
Şekil 4.56. TMBE ekstraksiyonunda pH ın ekstraksiyon serbest enerjisi üzerine etkisi.....	81
Şekil 4.57. TMBE ekstraksiyonunda, ekstraksiyon sıcaklığının dağılım katsayısı üzerine etkisi .....	82
Şekil 4.58. TMBE ekstraksiyonunda, ekstraksiyon sıcaklığının, ekstraksiyon serbest enerjisi üzerine etkisi .....	82
Şekil 4.59. TMBE ekstraksiyonunda, $\ln K_p - 1/T$ doğrusal grafiği.....	83
Şekil 4.60. TMBE ekstraksiyonunda KOİ giderimi üzerine ekstraksiyon süresinin etkisi.....	84
Şekil 4.61. 30 dak süreyle TMBE ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı.....	85
Şekil 4.62. 20 dak süreyle TMBE ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı.....	85
Şekil 4.63. 10 dak süreyle TMBE ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı.....	85
Şekil 4.64. 5 dak süreyle TMBE ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı .....	86
Şekil 4.65. 1 dak süreyle TMBE ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı .....	86

Şekil 4.66. TMBE ile atıksudan KOİ ekstraksiyonunun pseudo ikinci merteye kinetiği grafiği .....	87
Şekil 4.67. TMBE ekstraksiyonunda KOİ giderimi üzerine solvent/atıksu oranının etkisi. ....	88
Şekil 4.68. Hegzan ve TMBE ekstraksiyonu üzerine ekstraksiyon pH'ının mukayesesi.....	88
Şekil 4.69. Hegzan ve TMBE ekstraksiyonunda ekstraksiyon sıcaklığının mukayesesi.....	90
Şekil 4.70. Hegzan ve TMBE ekstraksiyonunda pH-serbest enerji değişimlerinin mukayesesi .....	91
Şekil 4.71. Hegzan ve TMBE ekstraksiyonunda sıcaklık-serbest enerji değişimlerinin mukayesesi .....	91
Şekil 4.72. Hegzan ve TMBE ekstraksiyonunda ekstraksiyon süresinin mukayesesi.....	92
Şekil 4.73. Hegzan ve TMBE ekstraksiyonunda solvent oranının mukayesesi.....	93
Şekil 4.74. KOİ giderme verimi üzerine başlangıç pH'ının etkisi .....	96
Şekil 4.75. TOK parametresi üzerine başlangıç pH'ının etkisi.....	96
Şekil 4.76. Yağ-gres giderme verimi üzerine başlangıç pH'ının etkisi .....	97
Şekil 4.77. Akım yoğunluğu üzerine NaCl miktarının etkisi.....	98
Şekil 4.78. 10 g/L NaCl miktarında KOİ giderme verimi ve enerji tüketimi üzerine zamanın etkisi.....	101
Şekil 4.79. 10 g/L NaCl miktarında TOK giderme verimi ve enerji tüketimi üzerine zamanın etkisi .....	102
Şekil 4.80. 10 g/L NaCl miktarında Yağ-gres giderme verimi üzerine zamanın etkisi.....	102
Şekil 4.81. 7 g/L NaCl miktarında KOİ giderme verimi ve enerji tüketimi üzerine zamanın etkisi .....	103
Şekil 4.82. 7 g/L NaCl miktarında TOK giderme verimi ve enerji tüketimi üzerine zamanın etkisi .....	104
Şekil 4.83. 7 g/L NaCl miktarında Yağ-gres giderme verimi üzerine zamanın etkisi... ..	104
Şekil 4.84. 5 g/L NaCl miktarında KOİ giderme verimi ve enerji tüketimi üzerine zamanın etkisi .....	105
Şekil 4.85. 5 g/L NaCl miktarında TOK giderme verimi ve enerji tüketimi üzerine zamanın etkisi .....	106
Şekil 4.86. 5 g/L NaCl miktarında Yağ-gres giderme verimi üzerine zamanın etkisi... ..	106
Şekil 4.87. 3 g/L NaCl miktarında KOİ giderme verimi ve enerji tüketimi üzerine zamanın etkisi .....	107
Şekil 4.88. 3 g/L NaCl miktarında TOK giderme verimi ve enerji tüketimi üzerine zamanın etkisi .....	108
Şekil 4.89. 3 g/L NaCl miktarında Yağ-gres giderme verimi üzerine zamanın etkisi... ..	109
Şekil 4.90. 1 g/L NaCl miktarında KOİ giderme verimi ve enerji tüketimi üzerine zamanın etkisi .....	109
Şekil 4.91. 1 g/L NaCl miktarında TOK giderme verimi ve enerji tüketimi üzerine zamanın etkisi .....	110
Şekil 4.92. 1 g/L NaCl miktarında Yağ-gres giderme verimi üzerine zamanın etkisi... ..	110
Şekil 4.93. 0.0065 kWh/kg KOİ değeri için NaCl konsantrasyonuna bağlı olarak zaman ve KOİ giderme verimleri .....	111

Şekil 4.94. 0.025 kWh/kg TOK değeri için NaCl konsantrasyonuna bağlı olarak zaman ve TOK giderme verimleri .....	112
Şekil 4.95. Optimum sürelerde NaCl konsantrasyonuna bağlı olarak KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi .....	112
Şekil 4.96. Optimum sürelerde NaCl konsantrasyonuna bağlı olarak TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi .....	113
Şekil 4.97. 10 dk elektroliz zamanında KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi .....	116
Şekil 4.98. 10 dk elektroliz zamanında TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi .....	116
Şekil 4.99. 10 dk elektroliz zamanında Yağ-gres giderme verimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi .....	117
Şekil 4.100. 2 dk elektroliz zamanında KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi .....	118
Şekil 4.101. 2 dk elektroliz zamanında TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi .....	118
Şekil 4.102. 2 dk elektroliz zamanında yağ-gres giderme verimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi .....	119
Şekil 4.103. 1 dk elektroliz zamanında KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi .....	120
Şekil 4.104. 1 dk elektroliz zamanında TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi .....	121
Şekil 4.105. 1 dk elektroliz zamanında yağ-gres giderme verimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi .....	121
Şekil 4.106. KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine elektroliz zamanının etkisi .....	124
Şekil 4.107. TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine elektroliz zamanının etkisi .....	124
Şekil 4.108. Yağ-gres giderme verimi üzerine elektroliz zamanının etkisi .....	125
Şekil 4.109. 0,102 mA/cm <sup>2</sup> akım yoğunluğunda KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine elektroliz zamanının etkisi .....	129
Şekil 4.110. 0,102 mA/cm <sup>2</sup> akım yoğunluğunda TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine elektroliz zamanının etkisi .....	130
Şekil 4.111. 0,208 mA/cm <sup>2</sup> akım yoğunluğunda KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine elektroliz zamanının etkisi .....	131
Şekil 4.112. 0,208 mA/cm <sup>2</sup> akım yoğunluğunda TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine elektroliz zamanının etkisi .....	132
Şekil 4.113. 0,312 mA/cm <sup>2</sup> akım yoğunluğunda KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine elektroliz zamanının etkisi .....	133
Şekil 4.114. 0,312 mA/cm <sup>2</sup> akım yoğunluğunda TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine elektroliz zamanının etkisi .....	134
Şekil 4.115. 1,91 mA/cm <sup>2</sup> akım yoğunluğunda KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine elektroliz zamanının etkisi .....	135

Şekil 4.116. 1,91 mA/cm <sup>2</sup> akım yoğunluğunda TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine elektroliz zamanının etkisi .....	136
Şekil 4.117. KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi .....	137
Şekil 4.118. 1,91 mA/cm <sup>2</sup> akım yoğunluğunda TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine elektroliz zamanının etkisi .....	138
Şekil 4.119. KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine 10 ml/dk debinin etkisi .....	142
Şekil 4.120. TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine 10 ml/dk debinin etkisi .....	143
Şekil 4.121. KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine 20 ml/dk debinin etkisi .....	144
Şekil 4.122. TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine 20 ml/dk debinin etkisi .....	145
Şekil 4.123. KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine 30 ml/dk debinin etkisi .....	145
Şekil 4.124. TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine 30 ml/dk debinin etkisi .....	146
Şekil 4.125. KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine 60 ml/dk debinin etkisi .....	147
Şekil 4.126. TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine 60 ml/dk debinin etkisi .....	148
Şekil 4.127. KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine 150 ml/dk debinin etkisi .....	149
Şekil 4.128. TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine 150 ml/dk debinin etkisi .....	150
Şekil 4.129. Yüksek giderimin başladığı ankaki numune alma zamanlarında KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine bekleme sürelerinin etkisi .....	151
Şekil 4.130. Yüksek giderimin başladığı ankaki numune alma zamanlarında TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine bekleme sürelerinin etkisi .....	151
Şekil 4.131. EBA, FeELBA, AIELBA nununelerine ait BOİ-Zaman grafiği.....	153
Şekil 4.132. Thomas Metodu ile BOİ ölçümlerinden k ve Lo değerlerinin tayini (EBA).....	154
Şekil 4.133. Thomas Metodu ile BOİ ölçümlerinden k ve Lo değerlerinin tayini (FeELBA).....	154
Şekil 4.134. Thomas Metodu ile BOİ ölçümlerinden k ve Lo değerlerinin tayini (AIELBA).....	155
Şekil 4.135. %10 ekstrakte biyodizel atıksuyu içeren deney düzeneğinin biyolojik arıtılma ile günlere göre TOK (mg/L) değişimi.....	157
Şekil 4.136. %15 ekstrakte biyodizel atıksuyu içeren deney düzeneğinin biyolojik arıtılma ile günlere göre TOK (mg/L) değişimi.....	157
Şekil 4.137. %25 ekstrakte biyodizel atıksuyu içeren deney düzeneğinin biyolojik arıtılma ile günlere göre TOK (mg/l) değişimi.....	158

Şekil 4.138. %50 ekstrakte biyodizel atıksuyu içeren deney düzeneğinin biyolojik arıtılma ile günlere göre TOK (mg/L) değişimi.....	159
Şekil 4.139. %75 ekstrakte biyodizel atıksuyu içeren deney düzeneğinin biyolojik arıtılma ile günlere göre TOK (mg/L) değişimi.....	158
Şekil 4.140. %100 ekstrakte biyodizel atıksuyu içeren deney düzeneğinin biyolojik arıtılma ile günlere göre TOK (mg/L) değişimi.....	160
Şekil 4.141. EBA ile beslenen kesikli sistemde farklı $S_0/X_0$ oranlarında aktif çamur biyokütlesinin zamanla TOK giderimi.....	162
Şekil 4.142. FeELBA ile beslenen kesikli sistemde farklı $S_0/X_0$ oranlarında aktif çamur biyokütlesinin zamanla TOK giderimi.....	163
Şekil 4.143. AIELBA ile beslenen kesikli sistemde farklı $S_0/X_0$ oranlarında aktif çamur biyokütlesinin zamanla TOK giderimi.....	163
Şekil 4.144. Aktif Çamurda kinetik katsayılar (EBA); $k$ ve $K_s$ ' in grafik ile bulunması.....	166
Şekil 4.145. Aktif Çamurda kinetik katsayılar (EBA); $k_d$ ve $Y'$ nin grafik ile bulunması.....	167
Şekil 4.146. Aktif Çamurda kinetik katsayılar (AIELBA); $k$ ve $K_s$ ' in grafik ile bulunması.....	167
Şekil 4.147. Aktif Çamurda kinetik katsayılar (AIELBA); $k_d$ ve $Y'$ nin grafik ile bulunması.....	168
Şekil 4.148. <i>Epystilis</i> sp. kolonisinin aktif çamur flok yapısında görünümü.....	171
Şekil 4.149. Aktif çamurda rastlanan bakteriler.....	171
Şekil 4.150. <i>Actinomyces</i> ' in rozet formu (a), Fungi (b).....	171
Şekil 4.151. Aktif çamur sisteminde (EBA' nın arıtılmasında) TOK, TN giriş ve çıkış konsantrasyonlarının zamanla değişimi.....	175
Şekil 4.152. Aktif çamur sisteminde (EBA' nın arıtılmasında) AKM ve UAKM konsantrasyonlarının zamanla değişimi.....	176
Şekil 4.153. Aktif çamur sisteminde (EBA' nın arıtılmasında) SVI ve UAKM' nin zamanla değişimi.....	176
Şekil 4.154. Aktif çamur sisteminde (AIELBA' nın arıtılmasında) TOK, TN giriş ve çıkış konsantrasyonlarının zamanla değişimi.....	177
Şekil 4.155. Aktif çamur sisteminde (EBA' nın arıtılmasında) AKM ve UAKM konsantrasyonlarının zamanla değişimi.....	178
Şekil 4.156. Aktif çamur sisteminde (EBA' nın arıtılmasında) SVI ve UAKM' nin zamanla değişimi.....	178
Şekil 4.157. EBA' nın (1-8) ve AIELBA' nın (9-17) arıtılmasında kullanılan aktif çamurun 341f, 341f-GC, 926r primerleri ile yapılan PZR analizi.....	180
Şekil 4.158. EBA' nın (1-8) ve AIELBA' nın (9-17) arıtılmasında kullanılan aktif çamurun CTO189f, CTO654r primerleri ile yapılan PZR analizi.....	181
Şekil 4.159. EBA' nın (1-8) ve AIELBA' nın (9-17) arıtılmasında kullanılan aktif çamurun 27f, 1492r primerleri ile yapılan PZR analizi.....	182
Şekil 4.160. EBA' nın (1-8) ve AIELBA' nın (9-17) arıtılmasında kullanılan aktif çamurun Ac436f, Ac676r, primerleri ile yapılan PZR analizi.....	183

Şekil 4.161. EBA' nın (1-8) ve AIELBA' nın (9-17) arıtılmasında kullanılan aktif çamurun F243, R1378, F984GC primerleri ile yapılan PZR analizi.....	184
Şekil 4.162. EBA' nın (1-8) ve AIELBA' nın (9-17) arıtılmasında kullanılan aktif çamurun 530F, 1392R primerleri ile yapılan PZR analizi.....	185
Şekil 4.163. EBA' nın (1-8) ve AIELBA' nın (9-17) arıtılmasında kullanılan aktif çamurun nu-SSU-0817-5', nu-SSU-1196-3' primerleri ile yapılan PZR analizi.....	186
Şekil 4.164. EBA' nın (1-8) ve AIELBA' nın (9-17) arıtılmasında kullanılan aktif çamurun nu-SSU-0817-5', nu-SSU-1536-3' primerleri ile yapılan PZR analizi.....	187
Şekil 4.165. EBA' nın (1-8) ve AIELBA' nın (9-17) arıtılmasında kullanılan aktif çamurun Vf, Vr primerleri ile yapılan PZR analizi.....	188
Şekil 4.166. EBA' nın (1-8) ve AIELBA' nın (9-17) arıtılmasında kullanılan aktif çamurun repF, repR primerleri ile yapılan PZR analizi.....	189

## TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Ayçiçeği, soya ve atık kızartma yağının içerdiği yağ asit oranları.....	3
Tablo 2.2. Ham biyodizeldeki safsızlıklar ve etkileri.....	4
Tablo 2.3. Biyodizel üretiminde kullanılan çeşitli yağların içeriği.....	5
Tablo 2.4. Biyodizel atıksuyundaki bazı değerler.....	6
Tablo 3.1. Filamentli bakterilerin teşhis anahtarı.....	35
Tablo 3.2. Aktif çamurun moleküler düzeyde tanısı için kullanılan primerler.....	39
Tablo 3.3. Aktif çamurda yaygın bulunan mikroorganizmalara özgü primerlerle yapılan PZR ve REP-PZR bileşenlerin miktarları.....	40
Tablo 3.4. Agaroz jel elektroforezinde kullanılan tamponlar.....	41
Tablo 3.5. Koloni Doğrulama Testleri.....	42
Tablo 3.6. Seri Sulandırma Sonrasında Kuyucuklarda Oluşan HBA miktarları.....	43
Tablo 4.1. Biyodizel atıksularının analiz sonuçları.....	44
Tablo 4.2. Biyodizel atıksuyunun hegzan ile ekstraksiyonunda pH ın etkisi.....	48
Tablo 4.3. Biyodizel atıksuyunun hegzan ile ekstraksiyonunda pH ın giderme verimleri üzerine etkisi.....	48
Tablo 4.4. Biyodizel atıksuyunun hegzan ile ekstraksiyonunda sıcaklığın etkisi.....	56
Tablo 4.5. Biyodizel atıksuyunun hegzan ile ekstraksiyonunda sıcaklığın giderme verimleri üzerine etkisi.....	57
Tablo 4.6. Değişik pH değerlerinde dağılım katsayıları ve serbest enerji değişimleri.....	62
Tablo 4.7. Değişik sıcaklık değerlerinde dağılım katsayıları ve serbest enerji değişimleri ...	62
Tablo 4.8. Hegzan ile biyodizel atıksuyunun ekstraksiyonuna ait termodinamik sabitler.....	65
Tablo 4.9. Değişik süreler için yapılan hegzan ekstraksiyonu sonunda atıksuda kalan parametre değerleri.....	65
Tablo 4.10. Biyodizel atıksuyunun hegzan ile ekstraksiyonunda sürenin giderme verimleri üzerine etkisi.....	66
Tablo 4.11. Değişik solvent/atıksu oranları için yapılan ekstraksiyon sonunda atıksuda kalan parametre değerleri.....	70
Tablo 4.12. Biyodizel atıksuyunun hegzan ile ekstraksiyonunda solvent/atıksu oranının giderme verimleri üzerine etkisi.....	71
Tablo 4.13. Biyodizel atıksuyunun TMBE ile ekstraksiyonunda pH ın etkisi.....	73
Tablo 4.14. Biyodizel atıksuyunun TMBE ile ekstraksiyonunda pH ın giderme verimleri üzerine etkisi.....	73
Tablo 4.15. Biyodizel atıksuyunun TMBE ile ekstraksiyonunda sıcaklığın etkisi.....	78
Tablo 4.16. Biyodizel atıksuyunun TMBE ile ekstraksiyonunda sıcaklığın giderme verimleri üzerine etkisi .....	78
Tablo 4.17. Değişik pH değerlerinde dağılım katsayıları ve serbest enerji değişimleri.....	80
Tablo 4.18. Değişik sıcaklık değerlerinde dağılım katsayıları ve serbest enerji değişimleri .....	81
Tablo 4.19. TMBE ile biyodizel atıksuyunun ekstraksiyonuna ait termodinamik sabitler.....	83



Tablo 4.20. Değişik süreler için yapılan ekstraksiyon sonunda atıksuda kalan parametre değerleri .....	84
Tablo 4.21. Biyodizel atıksuyunun TMBE ile ekstraksiyonunda sürenin giderme verimleri üzerine etkisi .....	84
Tablo 4.22. Değişik solvent/atıksu oranları için TMBE ile yapılan ekstraksiyon sonunda atıksuda kalan parametre değerleri .....	87
Tablo 4.23. Biyodizel atıksuyunun TMBE ile ekstraksiyonunda solvent/atıksu oranının giderme verimleri üzerine etkisi.....	88
Tablo 4.24. Hegzan ve TMBE ekstraksiyon termodinamik parametreleri .....	92
Tablo 4.25. Biyodizel atıksuyu parametreleri başlangıç değerleri.....	94
Tablo 4.26. Biyodizel atıksuyu üzerine pH etkisi .....	95
Tablo 4.27. Biyodizel atıksuyu parametreleri başlangıç değerleri.....	98
Tablo 4.28. Biyodizel atıksuyu üzerine NaCl miktarının etkisi.....	99
Tablo 4.29. Biyodizel atıksuyunda NaCl miktarına bağlı olarak elektriksel enerji tüketimi .....	100
Tablo 4.30. Biyodizel atıksuyu üzerine akım yoğunluğunun etkisi ve elektriksel enerji tüketimi.....	115
Tablo 4.31. Biyodizel atıksuyu üzerine elektroliz zamanın etkisi ve elektriksel enerji tüketimi .....	123
Tablo 4.32. . Sürekli akımlı reaktör için biyodizel atıksuyu parametreleri başlangıç değerleri .....	126
Tablo 4.33. Zamana bağlı olarak farklı akım yoğunluklarında TOK ve KOİ değerleri ile elektriksel enerji tüketimi.....	127
Tablo 4.34. Zamana bağlı olarak farklı bekleme sürelerinde TOK ve KOİ değerleri ile elektriksel enerji tüketimi.....	140
Tablo 4.35. EBA, FeELBA, AIELBA numunelerine ait BOİ değerleri.....	152
Tablo 4.36. Thomas Metodu için hesaplanan EBA, FeELBA, AIELBA numunelerinin BOİ değerleri.....	153
Tablo 4.37. Thomas Metodu için hesaplanan EBA, FeELBA, AIELBA numunelerinin BOİ Kinetik Sabitleri.....	155
Tablo 4.38. Kesikli sistemde biyolojik arıtmada kullanılan EBA' nın ve EBA' nın elde edildiği HBA' nın karakteristik özellikleri.....	156
Tablo 4.39. Farklı seyreltmelerde EBA' nın kesikli sistemde biyolojik arıtılma ile günlere göre Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ mg/L) değişimi ve % KOİ giderim verimi.....	160
Tablo 4.40. Kesikli sistemde biyolojik arıtmada kullanılan HBA, EBA, FeELBA ve AIELBA' nın karakteristik özellikleri.....	161
Tablo 4.41. EBA ile beslenen kesikli sistemde başlangıç KOİ ve AKM konsantrasyonları ile $S_0/X_0$ oranları ve KOİ giderim hızları.....	161
Tablo 4.42. FeELBA ile beslenen kesikli sistemde başlangıç KOİ ve AKM konsantrasyonları ile $S_0/X_0$ oranları ve KOİ giderim hızları.....	162
Tablo 4.43. AIELBA ile beslenen kesikli sistemde başlangıç KOİ ve AKM konsantrasyonları ile $S_0/X_0$ oranları ve KOİ giderim hızları.....	163
Tablo 4.44. Sürekli reaktör işletme koşulu.....	165

Tablo 4.45. Aktif çamur sürekli reaktörde EBA' nın, 4.35 saatlik hidrolik bekletme süresinde ve kararlı halde ortalama kirlilik parametrelerin giriş, çıkış değerleri ve arıtma verimleri.....	165
Tablo 4.46. Aktif çamur sürekli reaktörde AIELBA' nın, 4.35 saatlik hidrolik bekletme süresinde ve kararlı halde ortalama kirlilik parametrelerin giriş, çıkış değerleri ve arıtma verimleri.....	165
Tablo 4.47. EBA ve AIELBA' nın Sürekli İşletmeli Aktif Çamur Sisteminde Arıtılmasında Hesaplanan Kinetik Katsayılar.....	168
Tablo 4.48. EBA' nın Sürekli İşletmeli Aktif Çamur Sistemiyle Arıtılmasında Tespit Edilen Mikroorganizmalar.....	172
Tablo 4.49. AIELBA' nın Sürekli İşletmeli Aktif Çamur Sistemiyle Arıtılmasında Tespit Edilen Mikroorganizmalar.....	173
Tablo 4.50. REP-PZR Jel Analizör Verileri.....	190
Tablo 4.51. Ticari Olarak Satın Alınan ve İzolasyonu Yapılan Bakterilerin BD BBL Crystal (Bacton Dickinson) Sonuçları.....	194
Tablo 4.52. MİK Deney Sonuçları.....	195
Tablo 4.53. Satın Alınan Suşların Ham Biyodizel Atıksuyu (HBA)' nu Parçalama Eğilimi Testleri.....	196
Tablo 4.54. Seçilen İzolatların Ham Biyodizel Atıksuyu (HBA)' nu Parçalama Eğilimi Testleri.....	197

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Al	: Alüminyum
AÇ	: Aktif çamur
AKM	: Askıda katı madde
AlELBA	: Alüminyum elektrot ile elektrokoagüle edilen biyodizel atıksu
BOİ	: Biyokimyasal oksijen ihtiyacı
C <sub>0</sub>	: İlk konsantrasyon
c	: t zamanında sulu fazda kalan KOİ konsantrasyonu
cm <sup>2</sup>	: Santimetre kare
°C	: Santigrad derece
ÇO	: Çözünmüş Oksijen
ÇHİ	: Çamur hacim indeksi
D <sub>c</sub>	: Fazlar arasındaki dağılım oranı
DNA	: Deoksiriboz nükleik asit
dk	: Dakika
E	: Elektriksel enerji
EBA	: Ekstrakte edilmiş biyodizel atıksuyu
EC	: Elektrokoagülasyon
Fe	: Demir
FeELBA	: Demir elektrot ile elektrokoagüle edilen biyodizel atıksuyu
GC	: Gaz kromatografisi
g	: Gram
ΔG°	: Ekstraksiyon standart serbest enerjisi
ΔH°	: Standart ekstraksiyon entalpisi
[HA] <sub>1</sub>	: Solvent fazındaki yağ asidi konsantrasyonu
[HA] <sub>2</sub>	: Sulu fazdaki yağ asidi konsantrasyonu
HPLC	: Yüksek performans sıvı kromatografisi
I	: Akım
i	: Akım yoğunluğu
J	: Joule
K	: Kelvin
k'	: BOİ reaksiyon hız sabiti (zaman <sup>-1</sup> )
K <sub>a</sub>	: Yağ asidinin asitlik sabiti
K <sub>c</sub>	: Konsantrasyon katsayısı
kg	: Kilogram
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
KOİ <sub>0</sub>	: Başlangıç kimyasal oksijen ihtiyacı
[KOİ] <sub>aq</sub>	: Sulu fazdaki kimyasal oksijen ihtiyacı
[KOİ] <sub>org</sub>	: Solvent fazına transfer olan kimyasal oksijen ihtiyacı
K <sub>p</sub>	: Dağılım katsayısı
kWh	: Kilowattsaat
L	: Litre
L <sub>0</sub>	: nihai BOİ (mg/L)
mA	: Miliamper
mg	: Miligram
ml	: Mililitre
MİK	: Minimum İnhibisyon Konsantarsyon Testi

PZR	: Polimeraz Zincir Reaksiyonu
Q	: Debi
q	: Çamur geri devir debisi (L/sa)
$\Theta_H$	: Hidrolik bekleme süresi (sa)
$Q_0$	: Giriş atıksu debisi ( $m^3/gün$ )
R	: Genel gaz sabiti
R	: Giderme verimi
$R^2$	: Regresyon
rpm	: Karıştırma hızı
rRNA	: Ribozomal RNA
s	: Saniye
$S_0$	: Giriş atıksu KOİ değeri ( $kg/m^3$ )
$\Delta S^0$	: Standart ekstraksiyon entropisi
T	: Sıcaklık
t	: Zaman
$t_0$	: Bekleme süresi
$t_{EC}$	: EC proses zamanı
TMBE	: Tersiyer Metil Butil Eter
TN	: Toplam azot
TOK	: Toplam organik karbon
$TOK_0$	: Başlangıç toplam organik karbon
U	: Hücre voltajı
UAKM	: Uçucu askıda katı madde
V	: Hacim
Wh	: Watt saat
X	: Karışmış askıda katı madde ( $kg/m^3$ )
Yağ-gres <sub>0</sub>	: Başlangıç yağ-gres
YAME	: Yağ asidi metil esteri

## ÖZET

Bu projenin ana amacı, laboratuvar ölçeğinde çalışmalar yaparak esterifikasyon yöntemiyle üretilen biyodizel yıkama sularının arıtılabilirliğinin incelenmesidir. Biyodizel atıksuları yüksek oranda organik madde içerdiğinden dolayı (KOİ 300000-400000 mg/L, yağ-gres 17000-25000 mg/L) konvansiyonel yöntemlerle arıtılabilmesi mümkün olamamaktadır. Bu çalışma, iki ana fazda yürütülmüştür; Faz 1: atıksu solvent ekstraksiyonu prosesi ile veya elektrokoagülasyon ön arıtımından sonra kesikli ve sürekli aerobik biyolojik arıtma yapılmıştır, Faz 2: Aktif çamur mikrobiyel komünitesinin tanımlanması amacıyla, aktif çamurdan DNA izolasyonu yapılarak, PZR koşulları verimli şekilde optimize edilmiştir. Faz 1 de solvent ekstraksiyonunda en uygun solventlerin hegzan ve tersiyer metil butil eter olduğu belirlenmiştir. Her iki solventle de %95 civarında KOİ giderimi, %99 üzerinde yağ-gres giderimi sağlanmıştır. Elektrokoagülasyon ise demir ve alüminyum elektrotlar ile gerçekleştirilmiştir. Her iki elektrotla %95 civarında KOİ ve %99 üzerinde yağ-gres giderimi sağlanmıştır. Ekstraksiyon veya elektrokoagülasyondan prosesinden elde edilen atıksu ile yapılan kesikli aerobik biyolojik arıtma çalışmalarında, %50 seyreltme ve uygun besi maddelerinin ilavesi ile, KOİ değeri 150 mg/L değerine düşürülmüş ve %99 arıtma verimi elde edilmiştir. Sürekli aerobik arıtımda ise daha fazla seyreltme yapılması gerekmektedir. Solvent ekstraksiyonu sonrası atıksuyun sürekli aerobik biyolojik arıtılmasında aktif çamurda yaygın olan mikroorganizmaların *S.natans*, *Actinomyces*, *Zooglea ramigera* olduğu, elektrokoagülasyon sonrası atıksuyun sürekli aerobik biyolojik arıtılmasında aktif çamurda yaygın olan mikroorganizmaların ise çeşitli funguslar olduğu tespit edilmiştir. Faz 2 de ise mikroorganizma izolasyonu ile etkin tür olarak biyodizel atıksuyunu arıtılabileceği düşünülen *E.coli*, *P.aeroginosa* aktif çamur izolatları ve *E.coli* ATCC8739, *Pseudomonas aeroginosa* ATCC9027 mikroorganizmaları kültürleri arasında hangi mikroorganizmaların daha iyi olduğu araştırılmıştır. *E.coli* aktif çamur izolatu ve *E.coli* ATCC8739 arasında anlamlı bir fark tespit edilmemiş olmakla birlikte her iki mikroorganizmanın da ham biyodizelin biyodegradasyonunda etkin olduğu fakat *P.aeroginosa* izolatının, *Pseudomonas aeroginosa* ATCC9027 göre daha etkin olduğu gözlenmiştir. Sonuç olarak, biyodizel üretim tesislerinde açığa çıkan atık suların, solvent ekstraksiyonu veya elektrokoagülasyon prosesinden sonra, tesisteki yıkama suları ve evsel atıksularla birlikte kesikli aerobik sistemde yönetmelik sınır değerlerini sağlayabilecek şekilde arıtılabileceği belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Biodizel, atıksu, yağ ekstraksiyonu, elektrokoagülasyon, mikrobiyal degradasyon, PZR, genetik tiplendirme

## ABSTRACT

The initial aim of this study is, investigation of, treatability of the biodiesel washing water, maintained by the esterification process with fulfillment laboratory scale studies. Biodiesel wastewaters could not be treated with the conventional methods because of the high ratio of organic material (COD 300000-400000 mg/L, Oil and Grease 17000-25000 mg/L). This study was processed in two different phases. Phase 1: After the solvent extraction or initial treatment of electro-coagulation, batch and continuous biological treatment was applied. Phase 2: DNA was isolated from the activated sludge for determination of activated sludge community and PCR conditions optimized efficiently. In phase 1, hexane and tertiary methyl butyl ether are determined as the most appropriate solvents for the solvent extraction. With the both solvents almost 95% COD and 99% oil-grease removal was evaluated. Electro-coagulation is carried out for the iron and aluminum electrodes. With the both electrodes approximately 95% COD and 99% oil-grease removal was evaluated. In the batch aerobic biological treatment studies with wastewater evaluated from the extraction and electro-coagulation process, 50% dilution and with the addition of appropriate nutrient, COD amount was decreased to 150 mg/L and 99% efficiency of the treatment was obtained. For the continuous aerobic treatment, more dilution should be needed. After the solvent extraction, in the continuous aerobic and biological treatment of the wastewater, widespread microorganisms of *S.natans*, *Actinomyces*, *Zooglea ramigera* and after the electro-coagulation, in the continuous aerobic and biological treatment of the wastewater, common microorganisms of various fungi were determined in the activated sludge. In phase 2, with the isolation of microorganisms, biodiesel wastewater thought to be treated by, which microorganism is better between the dominant species of *E.coli*, *P.aeruginosa* activated sludge isolates and the *E.coli* ATCC8739, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC9027 microorganism cultures was investigated.. No significant difference was determined between the *E.coli* activated sludge isolate and *E.coli* ATCC8739. Both of the two microorganisms were effective for the unrefined biodiesel biodegradation, but *P.aeruginosa* isolate was more effective up to the *Pseudomonas aeruginosa* ATCC9027 for the unrefined biodiesel biodegradation. Finally, wastewaters occurred in the biodiesel production facilities, after the solvent extraction or electro-coagulation, in continuous discontinuous aerobic system with the washing waters and domestic wastewaters can be treated for providing the regulation boundary conditions.

**Keywords:** Biodiesel, wastewater, oil extraction, electro-coagulation, microbial degradation, PCR, genotyping

## 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. Petrol'ün 1991 yılı sonu itibariyle, tüketim oranları göz önüne alındığında, yaklaşık 40 yıllık bir dayanma süresi olduğu düşünülmektedir. Bunun sonucunda ise, önümüzdeki 10-15 yıl içerisinde ucuz petrolün sonunun gelebileceği tahmin edilmektedir (ISENBERG, 1999). Bu nedenden dolayı, içten yanmalı motorların yerlerini doldurabilecek başka makineler ve petrole alternatif yakıt arama çalışmaları başlatılmıştır. Bu durum, biyodizel gibi yenilenebilir alternatif enerji kaynaklarının önem kazanmasına yol açmaktadır. Alternatif yakıtlar hakkında yapılan çalışmalar, çeşitli zamanlarda ortaya çıkan petrol krizi dönemlerinde hız kazanmış ve kriz dönemleri sonrasında önemli ölçüde yavaşlama göstermiştir (YÜCESU ve ark., 2001).

Alternatif yakıtlara ilgi 1973 petrol krizi ardından artış göstermiş, 90'lı yıllarda ise uygulama ve araştırmalar yoğunluk kazanarak günümüze kadar ulaşmıştır. Biyodizel en önemli alternatif yakıtlardan biridir. Biyodizel, bitkisel yağlardan elde edilen, fiziksel ve kimyasal özellikleriyle dizel yakıtına benzer özellikler gösteren, emisyon özelliklerini iyileştiren dizel motorları için önemli bir alternatif yakıttır. 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 alınır, 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 (ÇİLDİR ve ÇANAKÇI, 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, 2009)

Türkiye, kurulu kapasitesini özellikle AB'nin kendi ihtiyacı için zorunlu kıldığı miktarları karşılayabilecek ve biyodizel üretiminde önemli bir ihracat merkezi olabilecektir.

Bu tesisler ülkemizin dört bir yanına dağılmıştır. Biyodizel Üreticileri özellikle ülkemizde gıdada kullanılmayan, bu nedenle tarımda yaratacağı etkileri biyodizele bağlı etkileri görülebilecek Kanola ve Aspri seçmiş, ülkemizin dört bir yanında sözleşmeli tarıma yönelmişlerdir.

Ancak gelinen noktada anlaşılmıştır ki “biyoyakıtlar kendisini ifade etmeyen bir kanun içinde yer aldıklarında eşyanın tabiatına aykırılık zuhur edecek ve gelişme sağlayamayacaklardır” denilmektedir (albiyobir.org, 2009). Bu sorunlar aşıldığında 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 imkânı 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 CO<sub>2</sub>'yi solunum yaparken kullandıklarından, yanma sonucu ortaya çıkan CO<sub>2</sub> 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 (POULTON,1994; ISENBERG, 1999; HOFFMANN, 2002; ANTOLİN ve ark., 2002; VİCENTE ve ark., 2007).

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Biyodizel Üretim Yöntemleri

Biyodizel üretimi bitkisel ve hayvansal yağların veya evsel atık yağların transesterifikasyonu ile üretilir. Tablo 2.1' de bazı bitkisel ve evsel atık yağların içerdiği yağ asit miktarları verilmiştir.

**Tablo 2.1.** Ayçiçeği, soya ve atık kızartma yağının içerdiği yağ asit oranları (DİZGE ve ark., 2009)

Yağ asitleri	Ayçiçek yağı	Soya yağı	Atık yemek yağları
Lurik (12:0)	-	-	0.05
Miristik (14:0)	0.06	0.07	0.19
Palmitik (16:0)	5.68	10.87	8.90
Palmitoleik (16:1)	0.14	0.10	0.22
Stearik (18:0)	3.61	3.66	3.85
Oleik (18:1)	34.27	23.59	30.71
Linoleik (18:2)	54.79	53.86	54.35
Linolenik (18:3)	0.07	6.49	0.27
Araşidik (20:0)	0.25	0.37	0.29
Gadoleik (20:1)	0.13	0.22	0.18
Behenik (22:0)	0.69	0.45	0.61
Lignoserik (24:0)	0.23	0.18	0.24

Bu yöntemde, trigliseridler alkol ile reaksiyona sokulur. Transesterifikasyonda bazik katalizörler, asidik katalizörler, iyon değiştirici reçineler, enzimler ve süperkritik sıvılar gibi farklı tipte katalizörler kullanılır (FREEDMAN, 1984; ARZAMENDİ ve ark., 2007; HE ve ark., 2007; JİKE ve ark., 2007; VİVEK ve GİRİDHAR, 2007; IMAHARA ve ark., 2008; RASHİD 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 transesterifikasyon, yağ asitlerinin bazik bir katalizör eşliğinde alkol (metanol, etanol vb.) ile esterleşme reaksiyonudur. Metanol, diğer alkollere göre daha ucuz olduğu için, en çok kullanılan alkoldür. Esterleşme

reaksiyonunun stokiometrisine göre 1 mol trigliseride 3 mol metanol gerekir. Reaksiyonun sonunda 3 mol yağ asidi metil esteri ve 1 mol gliserin meydana gelir. Aslında bu reaksiyon, ara ürün olarak digliseridler ve mono gliseridlerin olduğu 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. Biyodizel fazı, dizel yakıtı olarak kullanılmak üzere EN 14214 Standartına göre tam olarak saflaştırılmalıdır (VİCENTE, 2007).

Üretilen biyodizel tam olarak saflaştırılmadığı takdirde, motorun ömrünü azaltır. Bu yüzden saflaştırma kademesi biyodizel üretiminde en önemli kademedir. Saflaştırılmamış biyodizel bazı safsızlıklar içerir: serbest gliserin, sabun, metal iyonları, metanol, serbest yağ asitleri, katalizör, su ve gliseridler. Saflaştırılmamış biyodizelde bulunan safsızlıkların motor, motor performansı ve emisyonuna olan etkileri Tablo 2. 2' de gösterilmiştir.

**Tablo 2.2.** Ham biyodizeldeki safsızlıklar ve etkileri (BERRİOS ve SKELTON, 2008)

<b>Safsızlık</b>	<b>Etkisi</b>
Serbest yağ asitleri	Korozyon
Su	Hidroliz (yağ asidi teşekkülü) Korozyon Bakteriyel büyüme (filtre blokajı)
Metanol	Yoğunluk ve viskozitenin düşmesi Alevlenme noktasının düşmesi Al ve Zn parçaların korozyonu
Gliseridler	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 ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ ) oluşumu

## 2.2. Biyodizel ve Atıksu Üretilmesi

Proje döneminde biyodizel endüstrisinin biyodizel üretimine ara vermesi nedeniyle deneylerde kullanılacak olan biyodizel atıksuyu, laboratuvarında üretilmiştir. Deneylerde kullanılacak olan atıksularının elde edilebilmesi için önce biyodizel üretimi yapılmıştır.

Genellikle biyodizel üretiminde kullanılan yağların yağ asidi içerikleri Tablo 2.3' te verilmiştir.

**Tablo 2.3.** Biyodizel üretiminde kullanılan çeşitli yağların içeriği ([https://canola-council.merchantsecure.com/canola\\_resources/product45.aspx](https://canola-council.merchantsecure.com/canola_resources/product45.aspx), 2012)

Canola oil	7	21	11	61
Safflower oil	8	14	1	77
Flaxseed oil	9	16	57	18
Sunflower oil	12	71	1	16
Corn oil	13	57	1	29
Olive oil	15	9	1	75
Soybean oil	15	54	8	23
Peanut oil	19	33	*	48
Cottonseed oil	27	54	*	19
Lard	43	9	1	47
Palm oil	51	10	*	39
Butter	68	3	1	28
Coconut oil	91	2	7	

SOURCE: POS PILOT PLANT CORPORATION

SATURATED FAT		POLYUNSATURATED FAT		MONOUNSATURATED FAT	
			linoleic acid (an omega-6 fatty acid)		alpha-linolenic acid (an omega-3 fatty acid)
			oleic acid (an omega-9 fatty acid)		

\*Trace      Fatty acid content normalized to 100%

### 2.3. Biyodizelin Rafinasyonu

Biyodizeli rafinasyonu için genel olarak kabul gören iki yöntem vardır: ıslak ve kuru temizleme. Endüstriyel üretimde genellikle ıslak temizleme yöntemi kullanılmaktadır. Ancak, prosese ilave su katılması birçok dezavantajları da beraberinde getirir. Islak yöntemde, 100 L biyodizel üretimi başına 20 L atıksu açığa çıkmaktadır. Biyodizel atıksuları çok miktarda yağ, yağ asidi, metanol, sabun ve gliserol içermektedir.

Bu atıksuların KOİ değeri 250 000- 450 000 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 dezavantajlara rağmen su ile saflaştırma işleminin bazı avantajları da vardır. Gliserin ve metanol suda daha iyi çözünür. Bu yüzden su ile yıkanan biyodizel gliserin ve metanol

bakımından daha saf olmaktadır. Diğer taraftan biyodizelde bulunabilen safsızlıklardan yağ asitleri, tuzlar ve sabunlar da suda daha iyi çözünür. Biyodizel saflaştırmada kullanılmış olan bir atıksuyun bileşimi Tablo 2.4' 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 2.4.** Biyodizel atıksuyundaki bazı değerler (Suehara ve ark.,2005)

Parametre	Değer
pH	11.0
Yağ-Gres (g/L)	15.1
Karbon (g/L)	14.8
Azot (g/L)	0.0647
C/N oranı	229
Askıda katı (g/L)	2.67

Yüksek KOİ değerlerine sahip ve düşük oranda azot içeren biyodizel atıksuyunun, doğrudan biyolojik arıtmaya verilmesi aktif çamurda nutrient eksikliği ve yüksek besin şokuna sebep olarak aktif çamur sisteminin çökmesine sebep olacaktır. 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. Bu atıksuların konvensiyonel aerobik biyolojik arıtma yöntemleri ile arıtılması mümkün olamamaktadır.

Bu amaçla yüksek kirlilik değerine sahip olan bu atıksuyun kirliliğinin azaltılmasına yönelik SIVI-SIVI ekstraksiyonu ve elektrokoagülasyon çalışmaları yapılmıştır.

#### **2.4. 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 ŞENGİL, 2004):

$$\mu_o = \mu_o^0 + RT \ln[A]_o$$

$$\mu = \mu^0 + RT \ln[A]$$

Burada,

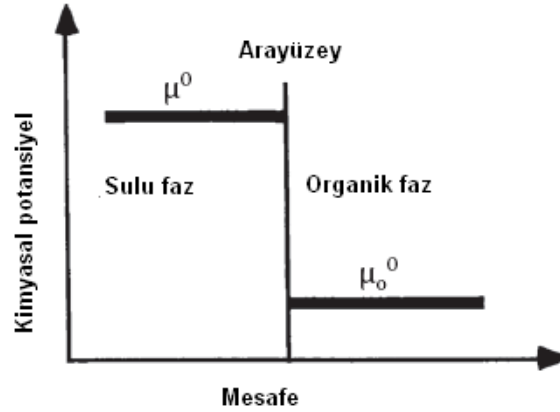
$\mu_o$  = Organik fazın kimyasal potansiyeli

$\mu$  = Sulu fazın kimyasal potansiyeli

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

$$[A]_o / [A] = \exp\left\{\frac{(\mu^0 - \mu_o^0)}{RT}\right\} = K_D$$

Burada  $K_D$  dağılım katsayısıdır.  $\mu_o$  ve  $\mu$  arasındaki bağlantı Şekil 2.1' de gösterilmiştir.



**Şekil 2.1.** Sulu ve organik faz arasındaki standart kimyasal potansiyeller temelinde fazlar arası dağılımında itici gücün kavramsal betimlenmesi.

## 2.5. 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.

- Elektrokimyasal çözünen elektrotun elektrolitik oksidasyonu ile koagülanların teşekkülü
- Kirlenmelerin, askıda katıların destabilizasyonu ve emülsiyonların kırılması
- Destabilize olan fazların yumaklaşması

Taneciklerin destabilizasyon mekanizması ve emülsiyonların kırılması, aşağıda kısaca özetlenmiştir.

1. Yüklü partiküllerin çevresindeki difüz tabakasının sıkılaşması,

Bu olay; çözeltiden akım geçişi sonucunda elektrokimyasal çözünen anodun çözülmesiyle meydana gelen iyonların girişimiyle gerçekteşir.

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 kademe ile gerçekteştiği kabul edilir (KABDAŞLI ve ark., 2009).

- Anot elektrodunun elektrolitik oksidasyonu ile koagülanların oluşumu
- Kirlenmelerin destabilizasyonu

- Destabilize olmuş çözeltinin 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 H<sub>2</sub> flotasyonudur (MERZOUK ve ark., 2009).

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

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

Aluminyum ve demir elektrotların seçilme nedeni, bunların çok yaygın kullanılmasından dolayıdır. Prosesde 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 (ASSELİN 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 aluminyum 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).

### **2.5.1. 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 çökelme tarafından matrislerin (kuru ve katyonların) giderimine sebep olarak üretilir.

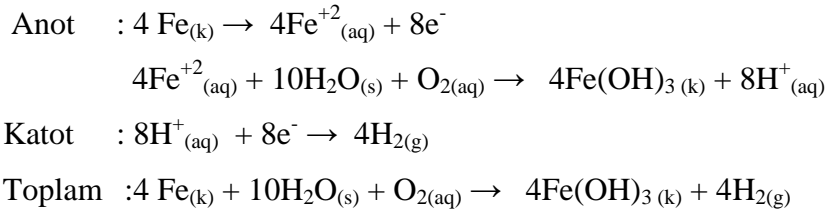
#### **2.5.1.1. Demir Elektrot**

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

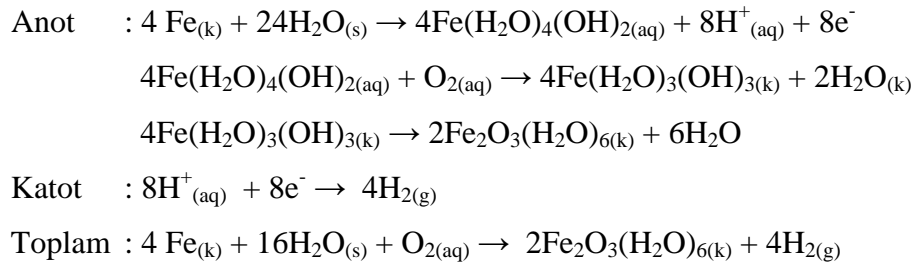


### Mekanizma 1

pH < 4

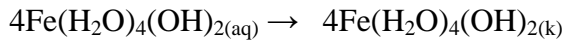


4 < pH < 7



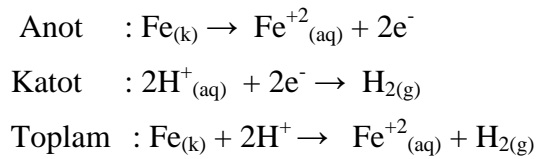
6 < pH < 9

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

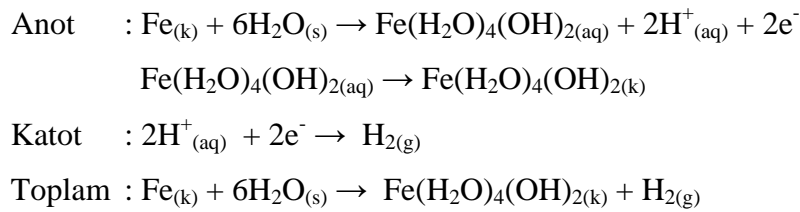


### Mekanizma 2

pH < 4

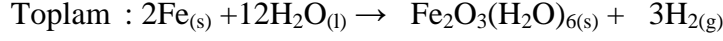
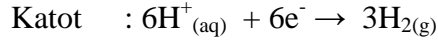
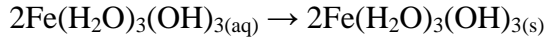


4 < pH < 7



### Mekanizma 3

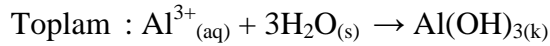
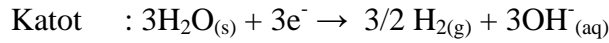
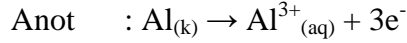
4 < pH < 9



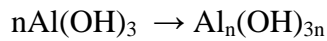
Düşük pH da ve oksijenli suda  $\text{Fe}^{+2}$  kolayca  $\text{Fe}^{+3}$  e dönüşmektedir. Koagülasyon, elektrostatik etkileşimin izlenmesiyle veya kompleksleşme ile atıksudan atık madde giderilebilirken, jel şeklindeki süspansiyon gibi sulu fazda kalıntılar  $\text{Fe}(\text{OH})_{n(k)}$  şeklinde olmaktadır. Ferrik iyonlarının elektro iletkenliklerine göre  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$ ,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{+2}$ ,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{+4}$ ,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4^{+2}$  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, 2004; MOLLAH ve ark., 2004).

### 2.5.1.2. Alüminyum Elektrot

$\text{Al}^{+3}$  ve  $\text{OH}^-$  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  $\text{Al}^{+3}$  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.



## 2.6. Biyolojik Arıtma

Biyodizelin çeşitli yağlardan etanol veya metanol ile NaOH ve KOH katalizörlüğünde transesterifikasyonu sonucu biyodizel atıksuyunda yağ, reaksiyona girmemiş yağ asitleri,

gliserol, metil esterleri, sabun artıkları, etanol veya metanol bulunabilmektedir. Fakat bu kirleticilerin ne oranda biyodizel atıksuyunda bulunduğu, biyodizel üretimine bağlıdır.

Schleicher ve arkadaşları, su ortamında bulunan çeşitli mikroorganizmaların mineral yağları, enerji kaynağı olarak tüketerek doğada bu maddeleri metabolize edebildiğini söylemektedir. Ko-metabolik olarak biyodizeli metabolize edebilen mikroorganizmalar, mineral yağ tüketimini de arttırabilirler (SCHLEICHER ve ark., 2009).

Literatürdeki bilgilerden yola çıkarak ham biyodizel atıksuyunda bulunan atıkların bakteriler ile biyodegrade edilip edilemeyeceği araştırılmış, hangi bakterinin seçileceğine ise mikroorganizmaların yağ, yağ asit ve gliserol degradasyon yollarına bakılarak karar verilmiştir. Aşağıda bu metabolik yollara kısaca değinilmiştir.

### **2.6.1. Yağ Asitlerinin Parçalanması**

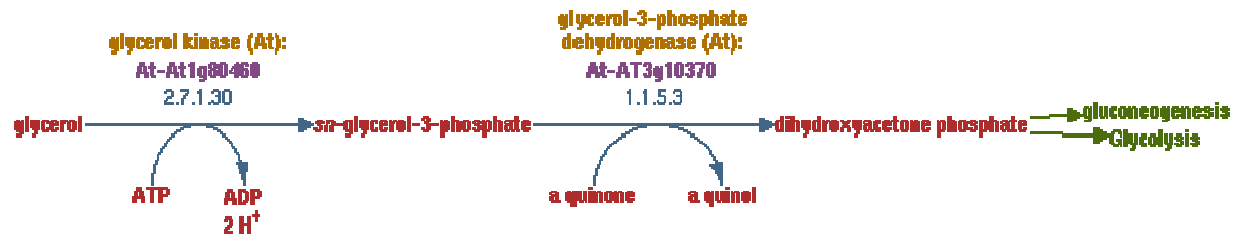
İster lipid, ister alkan parçalanmasıyla, ortaya çıkan yağ asitleri, CoA-SH üzerine taşınarak Asil-SCoA' ya dönüştükten sonra  $\beta$ -oksidasyon döngüsüne girer ve parçalanmaya devam ederler. Örneğin palmitik asitin Palmitil- CoA' ya dönüşümünde aslında iki kademeli bir reaksiyon söz konusudur. Önce ATP' in hidroliz ürünü Adenilat (AMP), yağ asidini üzerine alır ve enerjice zengin Palmitil-AMP oluşur, sonra CoA-SH' nın tiyol grubu ile Adenilat yer değiştirerek reaksiyonca aktif yağ asidi (Palmitil-SCoA) meydana gelir.  $\beta$ -oksidasyon döngüsüne giren Palmitil-SCoA, Asil-CoA dehidrogenaz enziminin katalize ettiği reaksiyonla dehidrogenasyona uğrar. Bir flavoprotein olan enzim, substratın hidrejenlerini FAD üzerine alırken 2,3–doymamış Palmitil-CoA oluşur. 3- Hidroksiasil-CoA hidroliz bir mol su ile yağ asidi zincirini 3.C atomunda hidroksil grubunu oluştururken enol bağı açar. 3- Hidroksiasil-CoA dehidrogenaz 2. Ve 3. C atomlarından hidrojen kopararak 3-ketopalmitil-CoA' yı meydana getirir. Bundan sonra tiyoklastik reaksiyon gerçekleşir ve  $\beta$ -Tiyoketolaz enzimi, molekülün 2. ve 3. C atomları arasındaki bağı kopmasını katalize eder. Asetil-CoA reaksiyondan ayrılırken Palmitil-SCoA' dan geriye kalan 14 C' lu zincir bir başka CoA-SH üzerine alınır ve Miristil-CoA,  $\beta$ - oksidasyon döngüsünde aynı şekilde ilerler. Böylece döngünün her dönüşünde 2 C' lu Asetil-CoA, döngüyü terk ederken zincirden 2 C eksilen yağ asidi parçalanmaya devam eder. Tiyoklastik reaksiyonla parçalanmadan doğan enerji Asetil-CoA içinde depolanırken, redükte piridin- nükleotidler ve flavo proteinler elektron taşıma

sisteminde tekrar okside olurlar. Asetil- CoA merkezi yoldan katabolizmaya katılır (TUNAİL, 2009).

## 2.6.2. Nötral Yağlar ve Yağ Benzeri Depo Maddeleri

Birçok mikroorganizma, nötral yağları (trigliseritleri) veya yağ benzeri maddeleri depolar. Kuvvetli ışık kıran bu yağ damlacıkları veya granüller etrafları sarılı tanecikler halinde kuru ağırlığının %80-90' ına ulaşırlar. Yağ ve benzeri depo maddelerinden trigliseritler en çok maya ve küflerde (ökaryotik hücre) vakuoller içinde depolanır, ayrıca ortama da salgılanırlar. Nötral yağların bu mikroorganizmalardaki sentez yolu yüksek canlılardaki gibi  $\beta$ - oksidasyon döngüsü üzerinden olur. Asetil-CoA derivatları olarak oluşan uzun zincirli yağ asitleri, gliserol ile ester bağları yaparak birleşir ve nötral yağları oluşturur. Hücrede membran veya intrasitoplazmik membran oluşumlarının bileşeni olan yapısal lipitler (lipopolisakaritler, lipoproteinler) ortam koşullarına bağlı olmaksızın sentezlenirken, depo yağları besiyerinde veya mikroorganizmanın bulunduğu doğal ortamda yüksek miktarda C kaynağı ve yetersiz düzeyde N kaynağı (yüksek C/N) olması durumunda hızla sentezlenir ve vakuoller içinde birikir. Yapısal lipitlerin hücreden izolasyonlarının zor olmasına karşılık depo yağları hücreden kolaylıkla izole edilebilir (WALTERMANN ve ark., 2005; TUNAİL, 2009).

## 2.6.3. Gliserol Degradasyonu I



Şekil 2.2. *Escherichia coli* K12 substr. MG1655, *Saccharomyces cerevisiae* S288c' nin gliserol biyodegradasyonu

### 2.6.3.1. Bakteriye Ait Gliserol Degradasyon I Metabolik Yol

Bakterilerde gliserol alımı, gliserol difüzyon kolaylaştırıcı integral membran protein yoluyla olur. Ki bu protein gliserolün sitoplazmik membranından geçişinde konsantrasyonunu hızlıca dengelenmesini katalizler. Gliserol kinaz, ATP' yi fosfor donörü olarak kullanarak intrasellular gliserolü *sn*-glycerol-3-phosphate dönüştürür. Glycerol-3-P, gliserol difüzyon kolaylaştırıcı substrat değildir. Bu yüzden hc. de kalır ve fazlası metabolize edilir. Sonuç

olarak, gliserol alımı için itici güç gliserol kinaz tarafından gliserol fosforilasyon ile oluşturulur.

*sn-glycerol-3-phosphate* sitoplazmadan ayrılmadığında, GlpT transporter ile hc. içine alınır. *E.coli*' de *sn-glycerol-3-phosphate* fazlası iki mambrana bağlayan enzim ile dihydroxyacetone phosphate a metabolize olur. Bu enzimler, bakterinin üreme şartlarına bağlıdır.

Aerobik koşullarda, homodimerik aerobik glycerol-3-P dehydrogenase (glpD geni tarafından kodlanır) üretilir. Ki bu oksijen veya nitratı elektron alıcısı olarak kullanır. (<http://biocyc.org/>, 2012).

### **2.6.3.2. Maya' ya Ait Gliserol Degradasyon I Metabolik Yol**

Aerobik şartlarda *Saccharomyces cerevisiae* S288c alttürü gliserolü karbon ve enerji kaynağı olarak kullanmaktadır. Gliserol degradasyonu, iki adımda gerçekleşmektedir. İlk adım, translokasyondur. Sitosolde gliserol fosforilasyonu meydana gelmektedir. Bunun sonucunda gliserol-3-fosfat ürün olarak meydana gelmektedir, gliserol-3-fosfat, mitokondriye girmektedir ve dihidroksiaseton fosfata dönüşmektedir. Dihidroksiaseton tekrar sitosole dönmektedir, glikolizis veya glukoneogenezise girmektedir.

Gliserol katabolizmasını kodlayan genler karbon kaynakları tarafından düzenlenmektedir. Gen ekspresyonu glukoz gibi fermente edilebilen karbon kaynakları ile ya da gliserol, etanol gibi fermente edilemeyen karbon kaynakları ile baskılanabilmektedir (<http://biocyc.org/>, 2012).

Ham biyodizel atıksuyun aktif çamurdan izole edilen *E.coli* ve *P.aeruginosa* ile artırılabilirliği çalışmalarında *E.coli*' nin tercih edilme sebebi yağ asitlerini ve gliserölü parçalayabilme yeteneğinin olmasındandır. *P.aeruginosa*' nın seçilme sebebi ise çok çeşitli hidrokarbon türevlerini rahatlıkla parçaladığının bilinmesidir.

## **2.7. Aktif Çamur Mikrobiyolojisi**

Ham biyodizel atıksuyunu ekstraksiyon veya elektrokoagülasyon işlemlerinden sonra hala alıcı ortama verilebilecek düzeyde değildir, bu sebeple ekstraksiyon ve elektrokoagülasyon sonrası atıksuların aktif çamura olan etkisi de incelenmiştir. Aşağıda aktif çamur mikrobiyolojisine kısaca değinilmiştir.

Aktif çamur, atıksudaki biyodegrade olabilen maddelerin mikroorganizma karışımı (heterotrofik flagellatlar, siliyatlar, rizopodlar ve küçük metazoonlar) ile sindirilmesi olarak tanımlanabilmektedir. Aktif çamur sisteminin optimum koşullarda işletilebilmesi için biyotik komponentlerin oldukça iyi bilinmesi gerekmektedir. Protistlerin geniş komüniteleri, bakteri popülasyonları ile beslenmektedir. Siliyatlı protistalar, aerobik biyolojik arıtma sistemlerinde önemli bir yer kaplamaktadırlar. İyi karışmış aktif çamur numunesinde siliyatlı protistaların yoğunluğu 10000 hücre/ml aktif çamur olmalıdır. Bu da yaklaşık olarak Askıda Katı Madde (AKM) nin %9 una karşılık gelmektedir. Aerobik sistemlerde 200' den fazla protist (33 flagellat, 25 rizopod, 6 artropod ve 160 siliyat) ve bol miktarda bakteri çeşitlerine rastlanabilmektedir (MADONİ, 2003).

Biyoloji arıtma tesislerinde aktif çamuru oluşturan mikrofauna aşağıda incelenmiştir;

### **2.7.1. Bakteriler**

Aktif çamur biokütlesinin %80' i bakterilerden oluşmaktadır. Bu tek hücreler atıksuda bulunan biyodegrade edilebilir protein, karbonhidrat, yağ ve diğer bileşikleri tüketebilmektedirler. Atıksuda yeterli besin maddesi varlığında bakteriler flagella içerebilmektedirler. Flagella, bakterinin besin etrafında hareketini sağlar. Bakteri belli bir büyüklüğe ulaştığında ikiye bölünür. Fakat besin maddesi eksikliğinde bakteriler flagellalarını kaybederler ve enerjilerini minimum miktarda harcamaya başlarlar. Ayrıca hücre duvarları etrafında ince bir tabaka oluştururlar.

Bakterilerin büyüme karakteristikleri aktif çamurun hangi aşamada olduğu hakkında fikir verir;

Sıvı besiyerine belirli sayıda bakteri ekilecek ve düzenli aralıklarla bu besiyerinden alınan örneklerde her milimetresindeki bakteri sayısı sayılacak olursa bunların düzenli ve aynı hızda üremedikleri görülür. Bakterilerin üremesi zamana bağlı olarak dört dönem halinde seyir gösterir.

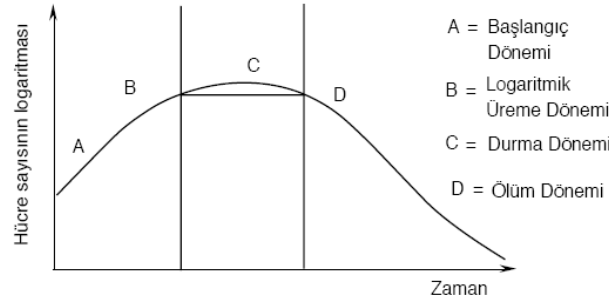
Bakteri üremesinde başlıca dört dönem vardır;

■ **Başlangıç Dönemi:** Bakteri bu dönemde çoğalma için hazırlıklarını yapar. Ortamdaki bakterilerin metabolizmaları artar. Bakteri bu dönemde cinsinin en büyük hacmine ulaşır. Bakterilerin üremesinde yavaş yavaş artma görülür.

■ **Logaritmik Üreme Dönemi:** Bakteri sayısının hızla arttığı dönemdir. Her 20 dakikada bakteri türünün sayıca iki katına çıkar. Bu dönemde bakteri cinsinin hacimce en küçük durumundadır. Hücreler dağınık olarak ortamda bulunurlar.

■ **Durma Dönemi:** Bakterilerin üremesi devam ederken bir yanda da bakterilerde ölüm görülür. Ölen bakteri ile üreyen bakteri birbirine eşit olduğundan ortamdaki bakteriler sayıca değişmez. Bakteriler bu dönemde ölmeye başlamıştır. Bazı bakteriler direnç kazanır, flagellalarını kaybeder ve hücre duvarları etrafında ince bir tabaka oluştururlar. Bu ince tabaka, bakterilerin flok oluşturmalarını sağlar. Flok yapısı büyüktür. Ve iyi çökelir.

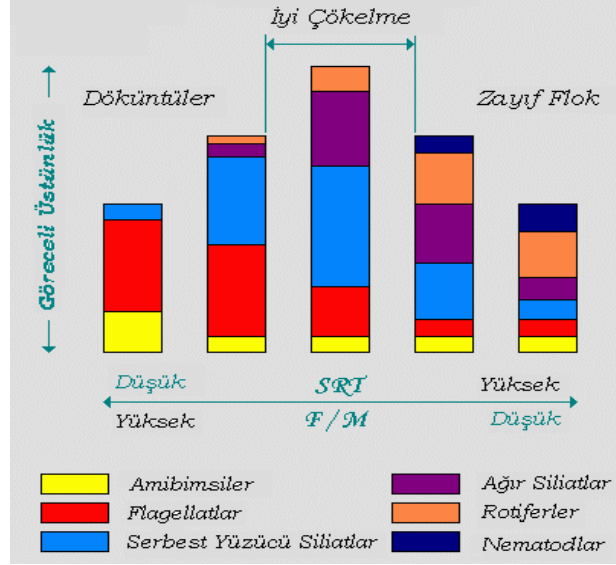
■ **Ölüm Dönemi:** Ölen bakteri hücreleri sayıca artmıştır. Daha sonra üreyen bakteri sayısı sifıra düşer ve bakteri ölümü giderek artar, sonuçta ortamda hiç canlı bakteri kalmaz.



Şekil 2.3. Bakteri üreme dönemleri

### 2.7.2. Besin – Mikroorganizma Oranı (F:M)

Mikroorganizmaların besin maddesi biyodegradasyonu, BOİ (Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı) veya KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) ile ölçülebilmektedir. Mikroorganizmaların ağırlığı, UAKM (uçucu askıda katı madde) ölçülerek belirlenmektedir. Bu bilgiler bize F:M oranı hakkında bilgi verir. F:M oranı, mikroorganizmaların büyümesi ve hücrenin durumu hakkında fikir vermektedir. Eğer bu oran yüksek ise yeterli besin var ve bakteri büyümesi hızlıdır, aktif çamur gençtir demektir. Eğer bu oran düşük ise besin maddesi azdır ve bakteri büyüme hızı yavaştır demektir.



Şekil 2.4. Mikroorganizmaların Göreceli Üstünlük Diyagramı

Aktif çamur sisteminde flok yapısı, çözülmüş oksijen miktarı, karıştırma etkisi, pH, besi maddesi kontrol altında tutularak iyi bir arıtma sağlanabilmektedir.

### 2.7.3. Protozoa ve Rotiferler

Aktif çamurda protozoaların bulunması, arıtmadan çıkan atıksuyun kalitesi ve sistemin işletme şartları hakkında fikir vermektedir. Aerobik biyolojik arıtmada protozalar ikincil öneme sahiptirler fakat suyun pürifikasyonunda oldukça önemlidirler.

Aktif çamurda bulunan protozoaları üç büyük sınıfa ayırmak mümkündür.

1. Amibler
2. Flagellatlar
3. Siliyatlar (saplı siliyat, serbest yüzücü siliyat, kayan siliyatlar)

### 2.7.4. Amibler

İlkel ve tek hücreli protozoanlardır. Düşük debili ve kısa süre havalanan ortamda, besi maddesinin bol bulunduğu ortamda bulunurlar. Amibler çok yavaş hareket edebilirler bu nedenle besi maddelerine zor ulaşırlar. Havalandırma tankında kısa sürede bulunurlar. Küçük organik partiküllerle beslenirler. Eğer ortamda amibler çok fazla miktarda bulunursa bu durum arıtma tesisine şok yüklemelerin yapıldığı ve çözülmüş oksijenin miktarının da düştüğü anlamına gelir.



### **2.7.5. Flagellatlar**

Flagellatların çoğu çözünmüş besi maddelerini absorbe ederek beslenirler. Amibler görünmemeye başlayınca ve hala çözünmüş besi maddesi miktarı fazla olunca ortamda flagellatlar gözlemlenmeye başlanır. Flagellat ve bakteriler çözünmüş organik madde miktarı azalma başlayınca rekabete girerler. Bu durumda flagellat sayısında azalma meydana gelebilmektedir.

Flagellat varlığının ortamda çok olması ortamda çözünmüş organik maddelerin bol bulunduğunu ifade etmektedir.

### **2.7.6. Siliyatlar**

Ortamda siliyatların bulunması, çözünmüş organik maddelerin ortamda bittiğinin göstergesidir. Siliyatlar tamamen diğer siliyatlarla beslenirler. Rotiferler ise ortamdaki bakterileri tüketirler. Ortamda siliyat varlığı iyi bir çamurun göstergesidir. Siliyatlar, flok oluştuktan ve organik nutriyentler tükenince ortaya çıkarlar.

### **2.7.7. Serbest Yüzücü Siliyatlar**

Bu siliyatlar, flagellatlar ortamda görünmemeye başlayınca ortaya çıkar. Bakteri popülasyonunun arttığı ve ortamda iyice yayıldığı, flok yapısı oluşmaya başladığı durumda serbest yüzücü siliyatlar ortamda dominant olmaya başlar. Çöktürme tankında yaygın olarak bulunurlar.

### **2.7.8. Kayan Siliyatlar**

Flok partikülleri büyüktür ve stabildir. Kayan siliyatlar, flok partiküllerin üzerinde veya flok içinde, biyofilm tabakasında bulunmaktadır. Çünkü ancak bu şekilde besinlerine ulaşabilirler.

### **2.7.9. Saplı Siliyat**

Substrat yüzeyine tutunarak sabitlenirler. Çamur floklarında veya biyofilmlerde yaygın bulunurlar. Çöktürme tankında aktif çamur ile dibe çökerler. Bazı siliyatlar predatör, bazıları da omnivordurlar (çeşitli küçük siliyatlar, flagellatlar ve ortamda dağınık bulunan bakteriler ile beslenirler). Saplı siliyatlar, olgun çamurda gözlenmektedir. Olgun çamurda kayan siliyatlar ve saplı siliyatlar dominanttır.

Bakteriler ile beslenen tüm siliyatlar, askıdaki bakterileri ağız bölgeleri ile tüketirler. Bunlara en yaygın örnek *Peritrichia*' dir. Birçok *Peritrich*' ler saplı siliyat şeklinde arıtma tesisinde

bulunurlar. Bu mikroorganizmaların saplı siliyat mı yoksa serbest yüzücü siliyatlardan mı ortamda ağırlıklı bulunacağı aktif çamur veya biyofilm oluşumu belirler. Çünkü serbest yüzücü siliyatlar ve saplı siliyatlar su ortamında dağılmış bulunan bakteriler için rekabet içindedirler. Partiküllerin yüzeyinde kayarak beslenen siliyatlar, besinlere daha kolay ulaşabilmektedirler.

#### **2.7.10. Protozoaları Etkileyen Faktörler**

Protozoaları Etkileyen Faktörler; Sıcaklık (15-25 C<sup>0</sup>), pH: 7.2-7.4 ve besi maddeleridir.

#### **2.7.11. Rotiferler**

Rotiferler, sık sık arıtma tesislerinde bulunurlar, bakterileri tüketerek beslenirler ve mukus salgılayarak flok yapısını şekillendirirler. Flok yapısına katılmayan bakterileri tüketirler ve bulanıklığın giderilmesini sağlarlar. Rotiferler, ortamda uzun bir süre sonra ortaya çıkarlar. Organik atıkların stabilizasyonunu sağlarlar.

#### **2.7.12. Filamentli Mikroorganizmaların Tanımlanması**

Filamentler mikroroganizmalar, Filament Şekli, Filament Boyu, Hücre şekli, Hücre Boyu, Hücre Septa, Kılıf (var/yok), Dallanma (doğru/yanlış), Epifit (eklenti oluşturarak üreme), Hareketlilik, İntrasellüler granül varlığına göre tanımlanabilmektedirler (Tablo 3.1) (HORAN, 2003).

#### **2.7.13. Tipik Aktif Çamurda Bulunan Protozoa ve Metazoalar**

Protistler, aktif çamur sistemlerinde atıksuyun arıtılmasında çok önemlidirler. Çünkü bakteriyel biyokütle ile beslenerek atıksuyun temizlenmesinde birincil rol üstlenmektedirler. Siliyatlı protista grubunun eksikliğinde atıksuyun BOİ si yükselir ve bulanıklık oldukça artar. Siliyatlar ayrıca patojenik ve fekal bakterilerle beslenirler. Siliyat yokluğunda ortamdaki *E.coli* %50 oranında varlığını sürdürmektedir. Fakat siliyat varlığında bu oran %5'e düşmektedir.

Aktif çamur sisteminde mikrofauna indikatör olarak kullanılabilir. Bunun için aktif çamurun şu karakteristiği göstermesi gerekir;

- Mikrofauna hücreleri yüksek yoğunlukta olmalı ( $\geq 10^6$  hücre/L)' dir.
- Mikrofauna, başlıca kayan siliyatlar, saplı siliyatlar ve yüzücü siliyatlardan oluşmalıdır.
- Mikrofauna çeşitliliği yüksek olmalı, türler arasında baskınlık olmamalıdır.

Mikrofaunada baskın grupların teşhisi ve identifikasyonu tesisin işletme şartları hakkında önemli bilgiler vermektedir. Eğer mikrofaunada saplı ve kayan siliyatların miktarı artıyorsa sistemin işletme performansı artıyor demektir. Ayrıca serbest yüzücü siliyatların baskınlığı, farklı kayan siliyat türlerinin ortaya çıkması çeşitli işletme şartları ile yakından ilişkilidir. Örneğin, çamur kalitesi düşük aktif çamurda, *Opercularia* ve *Trachelophyllum* genusları (cins), ve *Vorticella microstoma* türü bulunmaktadır. Çamur kalitesi yüksek aktif çamurda ise *Aeroplasma* sp., *Arcella* sp., *Carchesium* sp., *Epistylis* sp., *Euglypha* sp., *Euplotes* sp., order Monogonata, *Peranema* sp., *Trithigmostoma* sp., *Trochilia* sp., *Vorticella aquadulcis* ve *Zoothamnium* sp. bulunmaktadır. Ayrıca aktif çamurda Nemotoda alt sınıfı da yer almaktadır. *Opercularia* sp. ve *V. microstoma*' nın havalandırmanın yetersiz olduğu durumda ortaya çıktığı düşünülmektedir ( $0.2-0.5 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ ). *Aelosoma* sp., *Carchesium* sp., *Euglypha* sp., *Arcella* sp., order Monogonata, *Trochilia* sp., *Vorticella aquadulcis* ve *Zoothamnium* sp oksijen yeterli olduğunda ( $1-2 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ) ortaya çıkmaktadırlar. Nitrifikasyon proseslerinde *Aelosoma* sp., *Arcella* sp., *Carchesium* sp., *Coleps* sp., *Epistylis* sp., *Euplotes* sp., *Trochilia* sp., ve order Monogonata yoğun olarak bulunmaktadır. Ayrıca *Peranema* sp., ve *Vorticella microstoma* genç aktif çamur (birkaç günlük) için indikatör iken *Aelosoma* sp., *Arcella* sp., *Euglypha* sp., ve Digonata, Monogonata order varlığı ise yaşlı çamur (20 günden fazla) için indikatördür (GİNORİS ve ark., 2007). Protozoa ve metazoa komuniteleri, işletme şartları ile çok hızlı değişim göstermektedir ve her arıtma tesisinde düzenli olarak her gün faunal yapı gözlenmelidir. Arıtma tesislerinde faunal yapı dinamiklerinin anlaşılabilmesi için aylık olarak izlenmesi gerekmektedir (CHEN ve ark., 2004; AMARAL ve ark., 2008).

Bu çalışmada biyodizel yaş üretiminde ortaya çıkan atıksuyun arıtılabilirliğini incelemek üzere, öncelikle yüksek kirlilik değerine sahip atıksuyun kirliliğinin düşürülmesi için sıvı-sıvı ekstraksiyonu veya elektrokoagülasyon çalışmaları yapılmış ve arkasından bu atıksuyun geleneksel aktif çamur sistemlerine etkisinin ne olacağı incelenmiştir. Ayrıca doğrudan ham biyodizel atıksuyunun sadece seçilen bakteriler ile biyodegradasyon etkisi incelenmiştir.

### 3. GEREÇ VE YÖNTEM

#### 3.1. Analiz Yöntemleri

##### 3.1.1. KOİ Analizi

Kimyasal oksijen ihtiyacı analizleri Standart Methods 5220-B-COD-1998-P:5-14' e göre yapılmıştır.

##### 3.1.2. BOİ Analizi

BOİ analizleri HACH LANGE - WTW marka BOİ seti ile manometrik olarak ve Standart Methods 5210-C, BOD-1998-P:5-7' ye göre de yapılmıştır. Cihazın resmi Şekil 3.1' de görülmektedir.



Şekil 3.1. BOİ<sub>5</sub> seti

##### 3.1.3. Yağ-Gres Analizi

Yağ-gres analizleri FOSS marka yarı otomatik yağ-gres cihazıyla Standart Methods SM5520-D-YG-1998-P:5-38' e göre yapılmıştır. Yağ-gres cihazı Şekil 3.2' de görülmektedir.



Şekil 3.2. Yağ-gres cihazı

### 3.1.4. TOK/TN Analizi

TOK/TN analizleri HACH LANGE marka cihazla yapılmıştır. TOK/TN cihazının resmi Şekil 3.3' de görülmektedir.



Şekil 3.3. TOK/TN cihazı

### 3.1.5. Sabun Analizi

Biyodizel atıksuyundaki sabun miktarı, sabun değeri olarak bulunmuştur. Yapılan analizde 0.1 N HCL, Bromfenol Blue İndikatörü, İzopropil alkol (%99.5) kullanılmaktadır. Deney numunesinden 5-10 gr numune tartılarak 250 mL lik erlenmeyere konur. 50 mL İzopropil alkol ilave edilir. Bromfenol Blue İndikatörü eklenir. Kalıcı sarı renk verinceye kadar 0.1 N HCL ile titre edilir.

Ham biyodizel atıksuyu ile yapılan deney sonucunda sabun değeri: 19.52 mg sabun/ gr numune olarak elde edilmiştir.

### 3.1.6. Yağ Asidi Analizi

Biyodizel analizinde ester ve linonelik ester miktarını belirlemek için kullanılan EN-14103 yöntemi kullanılmaktadır. Diğer yöntemler ise EN-14105/ASTM D 6584 (serbest ve toplam gliserin ve mono, di ve trigliserid miktarı) ve EN-14110 (Kalıntı metanol) yöntemleridir. Biyodizel atık sularının analizinde YAME uygulamaları için EN-14103 yöntemi direkt olarak uygulanamamaktadır. Bu yüzden EN-14103 yöntemi biyodizel atık sularına uygulanarak, YAME uygulamaları geliştirilmeye çalışılmıştır. Geliştirilen yöntem C10:0 ve C19:0 arasındaki YAME için uygundur. GC analizlerinde kullanılan cihaz, Shimadzu GC-17 A (Şekil 3.4) dir, enjektör: split/splitless, dedektör: alev iyonlaşma dedektörü, otomatik örnekleyici AOC-20i dir. Cihaz, CLASS-GC-10: Shimadzu Software yazılımını kullanmaktadır.

### **GC Analizinde Kullanılan Materyal ve Reaktifler**

GC de kullanılan kolon, OPTIMA-I 25m 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)' dir.

Sodyum Sülfat Anhydrous'un kullanılabilmesi için 4 saat süre ile 450 °C 'de şartlandırılması ve 1 (Bir) gün süre ile bekletilmesi gerekmektedir.

### **GC Analizi için Numunelerin Hazırlanması**

4ml biyodizel atık suyu 5 ml n-Heksan (Merck, Extra Pure) 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 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (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 Analizinde Kullanılan Program**

Kolon Sıcaklığı: 120 °C –240 °C (10 °C/s ) 5dk, sonra 240 °C-280 °C (10 °C/s) 5, enjeksiyon sıcaklığı: 280 °C /split, dedektör sıcaklığı: 280 °C /FID, taşıyıcı gaz ( N<sub>2</sub>/Hava ), kolon basıncı (kPa): 68, kolon akışı (ml/dk): 2, doğrusal hız (cm/s): 38, toplam akış (ml/dk): 199, split oranı (1:X):1:100 olarak kullanılmıştır.



**Şekil 3.4.** GC/FID cihazı

### 3.1.7. Gliserin Analizi

Atıksu ve arıtılmış sulardaki gliserin analizleri Shimadzu LC-20AD marka HPLC cihazı ile yapılmıştır. Cihaz SPD-M20A diode array dedector sistemine sahiptir. Cihaz, Şekil 3.5' de görülmektedir. HPLC analitik şartları şöyledir: kolon, BONDAPAK C-18 (partikül çapı: 5 µm, uzunluk:30 cm); kolon sıcaklığı, 25°C; mobil faz, %50 metanol,%50 asetonitril; akış hızı, 1 mL/dak.; dalgaboyu, 254 nm. Standart olarak MERCK gliserin kullanılmıştır.



Şekil 3.5. HPLC cihazı

### 3.1.8. Askıda Katı Madde (AKM) Analizi

Askıda Katı Madde analizleri Standart Methods 2540-D-Total Suspended Solids Dried at 103-105 °C -1998-P:5-14' e göre yapılmıştır.

### 3.1.9. Uçucu Askıda Katı Madde (UAKM) Analizi

Uçucu Askıda Katı Madde analizleri Standart Methods 2540-E-Fixed and Volatile Solids Ignited at 550 °C' e göre yapılmıştır.

### 3.1.10. pH Ölçümü

pH, HANNA pH 211 marka pH metre ile ölçülmüştür.

### 3.1.11. Çözünmüş Oksijen Ölçümü

Çözünmüş Oksijen, WTW Oxi 315i taşınabilir Oksijen Metre, Cellox 325 elektrotlu proba ölçülmüştür.

### **3.1.12. Bakteri Boyama Yöntemleri**

#### **3.1.12.1. Gram Boyama**

Preparat hazırlanır, kurutulur ve tespit edilir. Kristal violet (veya metil violet) solüsyonu ile 2-3 dakika boyanır. Boya dökülür ve preparat üzerine lugol solüsyonu konarak 1-2 dakika beklenir. Lugol solüsyonu dökülür. Absolut alkolde dekolere edilir (alkol renksiz akıncaya dek). Su ile yıkanır. Safranin (veya eosin, sulu fuchsin) ile 5-10 saniye boyanır. Su ile yıkanarak boya giderilir. Kurutma kâğıdında (veya havada) kurutulur. Sedir yağı konarak immersiyon objektifi ile muayene edilir. Bu yöntemle mor görülen mikroorganizmalar Gram pozitif ve pembe görülenler de Gram negatif olarak değerlendirilirler. Genç kültürlerde bulunan mikroplar, genellikle, kuvvetli Gram pozitif görülmelerine rağmen, eski kültürlerde Gram negatifliğe doğru bir eğilim vardır (JENKİNS, RİCHARD ve DAİGGER, 2004).

#### **3.1.12.2. Neisser Boyama (Albert Metodu)**

Boyama anında bir tüp içinde iki kısım Neisser A, bir kısımda Neisser B eriyikleri karıştırılır. Havada kurutulmuş ve tespit edilmiş preparatın üzeri bu boya ile kaplanır. 10 sn bekledikten sonra yıkamadan, kurutma kağıtları arasında kurutulur. Preparatın üzerine krizoidin eriyiği dökülür, 3 sn tutulup hemen kurutma kağıtları arasında kurutulur ve bu boyada fazla tutulmamasına özen gösterilir. İmmersiyon objektifi ile bakıldığında sarı boyalı bakterilerin içlerinde (daha çok uç ve orta kısımlarında) koyu kahverengi-mor boyalı metakromatik cisimcikler görülür (JENKİNS, RİCHARD ve DAİGGER, 2004).

#### **3.1.12.3. PHB Boyama**

Preparat hazırlanır ve havada kurutulur. Lam üzerine 10 dakika Solusyon 1 dökülür. 1 saniye su ile yıkanır. 10 saniye Solusyon 2 ile lam muamele edilir. Lam yıkanır ve kurutulur. İmmersiyon yağlı objektifte incelenir. Gözlenen mavi-siyah granüller hücre içi PHB granülleridir (JENKİNS, RİCHARD ve DAİGGER, 2004).

### **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 yağın litresi başına 200 mL metanol, 3,5 - 4 g. KOH kullanılmıştır. İlk olarak, katalizör vazifesi görecektir KOH, metanol içerisinde



karıştırılmak suretiyle çözüldürülmüş, daha sonra alkol-katalizör karışımı o sırada başka bir kabin 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 çökelmeye başlamış ve iki faz oluşmuştur. Şekil 3.6' 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 3.6 ve 3.7' de görülmektedir. Yıkama sırasında emülsiyon oluşmamasına dikkat edilmiştir.



**Şekil 3.6.** Üretilen esterler ve gliserin tabakasının çökelti olarak oluşumu.



Şekil 3.7. 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<sup>0</sup>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 megnetik karıştırıcılı su banyosunda 100-250 mL lik erlenmeyerler içinde yapılmıştır (Şekil 3.9). Atıksuyun pH' ı 1:1 HCl ile ayarlanmıştır. Ekstraksiyon çalışmaları değişik pH, sıcaklık, solvent-atıksu oranı ve değişik süreler için tekrarlanmıştır.

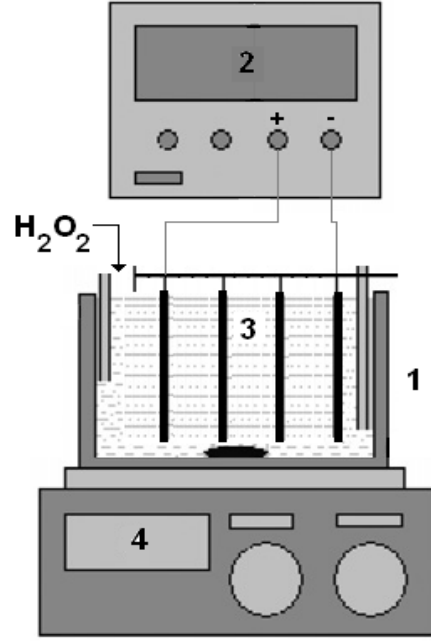


Şekil 3.8. Ekstraksiyon sistemi

### 3.4. Elektrokoagülasyon Çalışmaları

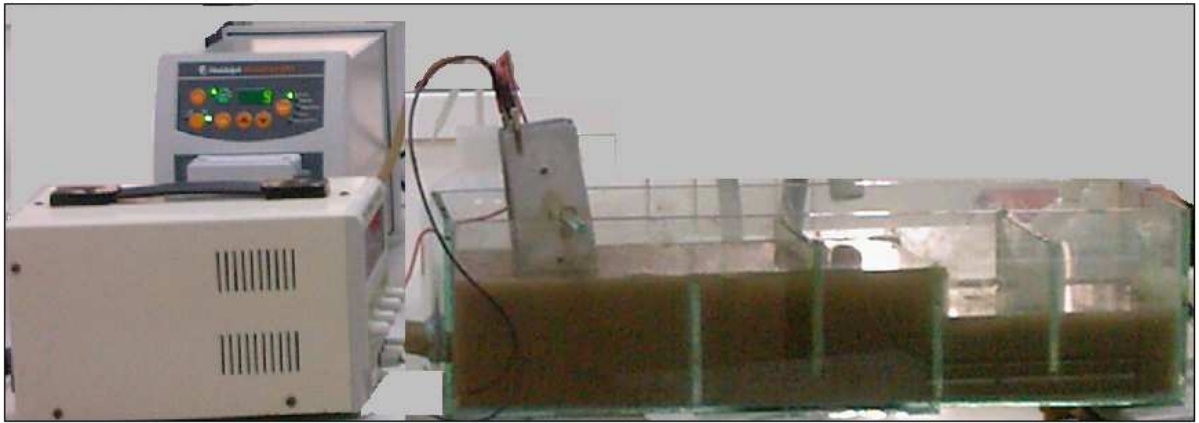
Elektrokoagülasyon demir ve alüminyum anotların çözünmesi sonucunda oluşan 3 değerli katyonları oluşturur. Bu katyonların koagülant etkisinin yanı sıra katotta oluşan hidrojen gazı yumakların ve yağ-gresin flote olmasını sağlar. Elektrokoagülasyon, özellikle yağlı atıksuların arıtılmasında çok etkilidir.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

Kesikli deneylerin yapıldığı elektrokimyasal reaktör Şekil 3.9' da 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 cm<sup>2</sup> 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 3.9.** Elektrokoagülator (1: kesikli reaktör 2: dc güç kaynağı, 3; bipolar elektrotlar, 4: magnetik karıştırıcı)

Sürekli deneylerin yapıldığı elektrokimyasal reaktör Şekil 3.10’ da 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 3.10.** Sürekli akımlı elektrokoagülasyon reaktörü

### **3.5. Biyolojik Arıtma Çalışmaları**

Biyolojik arıtma çalışmalarında ilk adım, tam karışımli sürekli aktif çamur sistemini kurmaktır. Bu nedenle tam karışımli sürekli aktif çamur biyoreaktör çalışmaları öncesinde ekstraksiyon ve elektrokoagülasyon sonrası atıksuların aktif çamura etkisini öngörmek için kesikli çalışmalar yapılmıştır. Çünkü bu atıksuların karakterin aktif çamur mikrobiyolojisine nasıl etki ettiği hakkında literatürde çalışma yer almamaktadır. İlk adım olarak biyoreaktör sisteminin verimli çalışabilmesi için optimum koşullar belirlenmiş, iki farklı atıksu numunelerinde önce pH, Çözünmüş Oksijen, Optimum süre, C/N oranı, Seyreltme oranları ayarlanmıştır. Daha sonra KOİ, BOİ, Yağ-Gres, TOK, TN, TP, AKM parametrelerin analizi yapılmış ve biyokinetik sabitler hesaplanmıştır.

#### **3.5.1. Aktif Çamur ile Biyolojik Arıtma Çalışmaları**

##### **3.5.1.1. Kimyasal Parametreleri Analizi**

Giriş: Filtrelenmemiş KOİ, TOK, pH

Çıkış: Filtrelenmemiş KOİ, TOK, pH

Reaktör: AKM, UAKM, Sıcaklık, pH, Çözünmüş Oksijen (ÇO)

##### **3.5.1.2. Nutrient İlaveleri**

Kesikli ve sürekli yapılan çalışmalarda KOİ:N:P oranları 100:6:1 olacak şekilde NH<sub>4</sub>Cl, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>\*7H<sub>2</sub>O çözeltilerinden gerekli azot ve fosfor ve iz element ilaveleri yapılmıştır.

##### **3.5.1.3. Sıcaklık Ölçümleri**

Kesikli ve sürekli çalışmalarda reaktör içindeki sıcaklık 25 ± 2<sup>0</sup>C arasında değişmiştir.

##### **3.5.1.4. Çözünmüş Oksijen Ölçümleri**

Kesikli ve sürekli çalışmalarda reaktör içindeki çözünmüş oksijen 2 mg/L' nin altına düşmeyecek şekilde kompresör ve hava pompası ile ayarlanmıştır.

##### **3.5.1.5. pH Ölçümleri**

Besleme suyunun pH değeri 7-7.5 arasında tutulmuştur.

### 3.5.1.6. BOİ Kinetik Parametreleri Hesaplanması

BOİ kinetik parametreleri Thomson yöntemi ile hesaplanmıştır. Aşağıda bu metot verilmektedir.

#### Thomas Grafik Metodu:

Bu bir yaklaşık metottur. Aşağıdaki eşitliğe dayanır (SINGH, 2004).

$$(t/y)^{1/3} = 1/(2.3 kL_o)^{1/3} + [(2.3 k)^{2/3}/6 L_o^{1/3}] \cdot t \quad (1.1)$$

$$k=2,61 \text{ (b/a)} \quad (1.2)$$

$$k'=2,303.k \quad (1.3)$$

$$L_o=1/(2,3.k.a^3) \quad (1.4)$$

BOİ deneyleri sonucunda elde edilen verilerlerden k, k' ve L<sub>o</sub> kinetik parametreleri yukarıda yer alan formüllere göre hesaplanmıştır.

### 3.5.2. EBA, FeELBA, AIELBA ile Yapılan Kesikli Çalışmalar

Karaman/SAKARYA biyolojik arıtma tesisinden alınan aktif çamur numunesi, laboratuvarında kurulan kesikli sistemlere konularak sürekli işletmeye alınmadan önce kesikli olarak çalıştırılmıştır.

Bu çalışmaların yapılmasındaki amaç;

- Ön çalışmalarla farklı seyreltmelerdeki EBA' nın kesikli sistemde arıtılabilirliğini ortaya koymak
- Çeşitli S<sub>0</sub>/X<sub>0</sub> değerlerinde TOK değişimini incelemektir.

#### 3.5.2.1. EBA ve AIELBA ile Yapılan Ön Çalışmalar

Karaman biyolojik arıtma tesisinden alınan aktif çamur numunesi, laboratuvarında kurulan kesikli sisteme konularak sürekli işletmeye alınmadan önce kesikli olarak çalıştırılmıştır. Bu çalışma, 10L hacminde cam akvaryum içine havalandırma taşları yerleştirilerek sürekli havalandırılarak yapılmıştır. Aktif çamur, belli bir konsantrasyona gelene kadar yaklaşık 14 gün kesikli olarak EBA ile beslenmiştir, her gün havalandırma durdurulduktan 30 dakika sonra üst sıvıdan 5 L alınıp atılmıştır. Daha sonra da EBA' dan 5 L ilave edilerek KOİ giderimi izlenmiş ve maksimum AKM 2500 mg/L olunca bu çalışma sonuçlanmıştır. Aynı çalışma AIELBA için de tekrarlanmıştır.

### 3.5.3. Tam Karışımli Sürekli Reaktör

Biyodizel atıksuyunun hegzan ile ekstraksiyonundan sonrası (EBA) ve Al elektrokoagülasyonu sonrası (ALELBA), biyolojik olarak arıtılabilirliğini incelemek üzere tam karışımli sürekli akımlı bir havalandırma reaktörü dizayn edilmiştir (Şekil 3.11).



Şekil 3.11. Tam karışımli sürekli reaktör

Havalandırma ünitesinin boyutları; 140 cm X 200 cm X 180 cm olup hacmi 5L' dir. Çöktürme ünitesinin de hacmi 2,7 L, son ünite de 106 cm x200 cm x103 cm boyutlarında olup 3.29 L hacmindedir.

Laboratuvarda kurulan tam karışımli sürekli aktif çamur sistemi; 4.35 saat hidrolik bekleme süresinde sürekli olarak 25.82 L/gün debide EBA ile beslenerek ve çözülmüş oksijen seviyesi 2-3 mg/L arasında havalandırılarak çalıştırılmıştır. Hidrolik bekleme süresi hesabı 1.5 no' lu denklem ile hesaplanmıştır.

$$\theta_h = \frac{V}{(Q+q)} \quad (1.5)$$

Burada;

V = aerobik arıtma reaktör hacmi (L)

$\Theta_H$  = hidrolik bekleme süresi (sa)

Q = giriş debi (L/sa)

q = çamur geri devir debisi (L/sa)

Literatürde konvansiyonel arıtma için F/M oranı 0.8 - 2 arasında olmasının uygun olacağı belirtilmektedir. EBA' nın ve ALELBA' nın konsantrasyonu, F/M oranına göre çalışılmıştır.

F/M oranı 1.6 no' lu denklem ile hesaplanmıştır.

$$\frac{F}{M} = \frac{S_0 Q_0}{XV} \quad (1.6)$$

Burada;

$S_0$  = Giriş atıksu KOİ değeri ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

$Q_0$  = Giriş atıksu debisi ( $\text{m}^3/\text{gün}$ )

$X$  = Karışmış askıda katı madde ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

$V$  = Reaktör hacmi ( $\text{m}^3$ )

Yukarıdaki işletme şartlarında işletilen ve kararlı haldeki biyoreaktörün, kirlilik parametrelerinin giriş, çıkış değerleri ve arıtma verimleri Tablo 4.44-4.45-4.46 da yer almaktadır. Aktif çamur kinetik katsayıları ise grafik metodu ile belirlenmiştir. Bu sonuçlar Şekil 4.144 -4.146 arasında yer almaktadır.

Kinetik sabitler elde edildikten sonra, biyoreaktör 2 ay süre ile işletilmiş ve haftalık olarak aktif çamur örneği DNA izolasyonu için toplanarak depolanmıştır. Bu süre boyunca, TOK, TN, AKM, UAKM, SV, SVI parametreleri analiz edilmiştir. Ayrıca mikroorganizmaların fenotipik identifikasyonu yapılmıştır.

### **3.6. Aktif Çamur Fenotipik İdentifikasyon**

Biyoreaktörden haftalık alınan numunelere Gr, Neisser, PHB boyama yapılarak ve canlı olarak mikroskopta incelenmiştir. Hazırlanan preparatlar, faz kontrast (Olympus BX51) özellikli, DP 20 Kameralı, BSW yazılım özelliği olan mikroskop ile incelenmiştir. Preparatlar Tablo 3.1' e göre tanımlanmış ve sonuçlar Tablo 4.48-4.49' de belirtilmiştir.



**Tablo 3.1.** Filamentli bakterilerin teşhis anahtarı

Filament Tipi	Gr Boyama	Neisser Trikom	Neisser Granaül	S Granül <i>in situ</i>	S Granül S Test	Diğer Hc. İnküzyonları	Trikom Genişliği	Trikom Uzunluğu	Trikom Şekli	Trikom Lokasyonu	Hc. Septası Açık Görülüyor	Girintili Hc. Septası	Kılıf	Eklentili Büyüme
<i>S.natans</i>	-	-	-	-	-	PHB	1.0-1.4	500	D	FY	+	+	+	-
Tip 1701	-	-	-	-	-	PHB	0.6-0.8	20-80	D-B	DŞ - FY	+	+	+	++
Tip 0041	+,D	-	-,+	-	-	-	1.4-1.6	100-500	D	DŞ - FY	+	-	+	++,-
Tip 0675	+,D	-	-,+	-	-	-	0.8-1.0	50-150	D	DŞ	+	-	+	++,-
Tip 021N	-	-	-,+	-,+	+	PHB	1.0-2.0	50-500	D-HK	FY	+	+	-	-
Thiothrix I	-,+	-	-,+	+, -	+	PHB	1.4-2.5	100-500	D-HK	FY	+	-	+	-
Thiothrix II	-	-	-,+	+, -	+	PHB	0.8-1.4	50-200	D-HK	FY	+	-	+	-
Tip 0914	-,+	-	-,+	-,+	-	PHB	1.0	50-200	D	FY - SFD	+	-	-	-
<i>Beggiatoa</i>	-,+	-	-,+	+, -	+	PHB	1.2-3.0	100-500	D	SFD	-+	-	-	-
Tip 1851	+	?	-	-	-	-	0.8	100-300	D-B	FY	+-	-	+	-,+
Tip 0803	-	-	-	-	-	-	0.8	50-150	D	FY - SFD	+	-	-	-

1: Gr, 2: Neisser (trikom), 3: Neisser (granül), 4: S granül (*in situ*), 5: S granül (S test), 6: Diğer Hc. İnküzyon, 7: Trikom genişliği, 8: Trikom uzunluğu, 9: Trikom şekli, 10: Trikom bölgesi, 11: Hc. Septası açık, 12: Girintili Hc. Septası, 13: Kılıf, 14: Eklentili Büyüme

+ : Pozitif, - : Negatif, D: Değişken +,- veya -,+ : Değişkenin 1.i daha çok gözleniyor, D: Düz, B: Bükülmüş, HK: Hafif Kıvrımlı, S: Spiral, DŞ: Düzensiz Şekil, FY: Flok Yüzeyinde yer alıyor, SFD: Serbest Flok Dışında yer alıyor.

Tablo3.1- devamı

Filament Tipi	Gr Boyama	Neisser Trikom	Neisser Granaül	S Granül <i>in situ</i>	S Granül S Test	Diğer Hc. İnküzyonları	Trikom Genişliği	Trikom Uzunluğu	Trikom Şekli	Trikom Lokasyonu	Hc. Septası Açık Görülüyor	Girintili Hc. Septası	Kılıf	Eklentili Büyüme
Tip 0092	-	+	-	-	-	+	0.8-1.0	20-60	D-B	DŞ	+-	-	-	-
Tip 0961	-	-	-	-	-	-	0.8-1.2	40-80	D	FY	+	-	-	-
<i>M. parvicella</i>	+	-	+	-	-	PHB	0.8	100-400	S	DŞ	-	-	-	-
<i>Nocardia</i>	+	-	+	-	-	PHB	1.0	10-20	DŞ	DŞ	+-	-	-	-
<i>N.limicola I</i>	+	+	-	-	-	-	0.8	100	S	DŞ -FY	-	-	-	-
<i>N.limicola II</i>	-, +	+, -	-	-	-	PHB	1.2-1.4	100-200	S	DŞ -FY	+	+	-	-
<i>N.limicola III</i>	+	+	-	-	-	PHB	2.0	200-300	S	DŞ-FY	+	+	-	-
<i>H. hydrossis</i>	-	-	-	-	-	-	0.5	20-100	D-B	FY- SFD	-	-	+	-, +
Tip 0581	-	-	-	-	-	-	0.5-0.8	100-200	S	DŞ	-	-	-	-
Tip 1863	-	-	-, +	-	-	-	0.8	20-50	B-DŞ	FY-SFD	+	+	-	-
Tip 0411	-	-	-	-	-	-	0.8	50-150	B-DŞ	FY	+	+	-	-

1: Gr, 2: Neisser (trikom), 3: Neisser (granül), 4: S granül (*in situ*), 5: S granül (S test), 6: Diğer Hc. İnküzyonları, 7: Trikom genişliği, 8: Trikom uzunluğu, 9: Trikom şekli, 10: Trikom bölgesi, 11: Hc. Septası Açık, 12: Girintili Hc. Septası, 13: Kılıf, 14: Eklentili Büyüme

+ : Pozitif, - : Negatif, D: Değişken +,- veya -,+ : Değişkenin 1.i daha çok gözleniyor, D: Düz, B: Bükülmüş, HK: Hafif Kıvrımlı, S: Spiral, DŞ: Düzensiz Şekil, FY: Flok Yüzeyinde yer alıyor, SFD: Serbest Flok Dışında yer alıyor.

### 3.7. Aktif Çamurdaki Mikroorganizmaların Moleküler Tanısına Yönelik Çalışmalar

#### 3.7.1. Aktif Çamur Örneklemeleri

EBA ve AIELBA' nın 2 aylık sürelerde arıtma çalışmaları sırasında aktif çamur örnekleri kullanılıncaya kadar – 20 °C' de depolandı. Daha sonra bu örneklerden, ticari olarak satılan *FastDNA® SPIN Kit for Soil* (MP Biomedicals) kitin protokolüne uyularak genomik DNA ekstraksiyonu yapıldı. Ve PZR çalışmalarına başlayıncaya kadar – 20 °C' de depolandı.

#### 3.7.2. Genomik DNA İzolasyonu

Haftalık olarak toplanan aktif çamurdan DNA saflaştırılması *FastDNA® SPIN Kit for Soil* kiti kullanılarak yapıldı. Kısaca; 500 mL aktif çamur örneği Lysing Matrix E tüpüne transfer edildi ve 978 µL Sodyum Fosfat Tamponu ile 122 µL MT tamponu eklendi. Numune 40 saniye süreyle homojenizatörde (Roche, MagNA Lyser) 7000 rpm de tutularak homojenize edildi. Numune daha sonra, 5-10 dak. 14,000 x g de santrifüjlendi ve üst sıvı alındı. Süpernatant yerine üst sıvı, temiz 2. 0 mL' lik mikrosantrifüj tüpüne aktarılarak 250 µL PPS (Protein Çöktürme Çözeltisi) ilave edildi ve el ile 10 defa karıştırıldı. Peletlerin çökmesi için 14,000 x g de 5 dakika santrifüj edildi. Süpernatant, 15 mL temiz tüpe aktarıldı. Yeniden süspansiyon edilen Binding Matrix Süspansiyonundan 1 mL, 15 mL tüpteki süpernatanta ilave edildi. Numune 2 dakika boyunca (DNA' nın bağlanması için) elde ya da vorteks yardımıyla karıştırıldı. Örnekler tüp sporuna konularak 3 dakika (silika matriksin çökmesi için) bekletildi. Binding Matrix in çökmediği tüpten 500 µL süpernatant, alınarak yeni tüpe transfer edildi. Engellenerek ayrılıp boşaltıldı. Süpernatantın kalan Binding Matrix, tekrar süspansiyon edilerek yaklaşık 600 µL karışmış numune, SPIN™ Filter ' a transfer edilip 14,000 x g de 1 dakika santrifüj edildi. Yakalama tüpü (catch tube) boşaltılıp SPIN™ Filter ' deki artı kalan karışım, tekrar önceki gibi santrifüj edildi. Yakalama tüpü (catch tube), tekrar boşaltıldı. Daha önce hazırlanmış olan SEWS-M' den 500 µL, numuneye (SPIN filterdaki içerik) ilave edilip ve pipetleme ile peletler nazikçe tekrar süspansiyon edildi. Numune, 14,000 x g de 1 dakika santrifüj edildi. Yakalama tüpü (catch tube), boşaltılıp ve yenisi ile değiştirildi. Herhangi bir sıvı ilave edilmeksizin numune, 14,000 x g de 2 dakika süresince ikinci defa santrifüj edildi (matriksin yıkama solüsyonu artıklarından kurtulması ve numunenin kurumması için). Yakalama tüpü çıkarılıp yerine yenisini takıldı. SPIN™ Filter, oda sıcaklığında 5 dakika havada (etanolin uçması kapak açık) kurutuldu. Binding Matrix (SPIN™ Filter üzerindeki), 50 - 100 µL DES (DNase/Pyrogen-free Water) ile nazikçe tekrar süspansiyon edildi. Temiz yakalama tüpü içinde

14,000 x g de 1 dakika santrifüjle yıkanmış DNA elde edildi. Genomik DNA örnekleri, -20 °C de uzun süre veya 4 °C de kullanıncaya kadar saklandı.

### **3.7.3. Moleküler Tanı için Mikroorganizma Gruplarının Seçimi ve Primerlerin Tasarımı**

Aktif çamur biyokütlesini oluşturan çeşitli mikroorganizmaları tanımlamak için; filamentli bakteriler, *Actinomycetes*, Amonyak okside eden bakteriler (AOB), çeşitli funguslar, *Acinetobacteria* ve çamur kabarmasını tanımlamak için mikroorganizmalara ait primerler tasarlanmıştır. Kullanılan primerler, Tablo 3.2' de yer almaktadır.

**Tablo 3.2.** Aktif çamurun moleküler düzeyde tanısı için kullanılan primerler.

Hedef Grup	rRNA Kaynağı	Primer Adı	Primer Dizisi (5'-3')	Boyut (Bç)	Kaynak
Filamentli Bakteriler	16S rRNA	341f 341f-GC 926r	CCTACGGGAGGCAGCAG CGCCCCCGCGCGCGGGCGGGCGGGGCACGGGGGG CCGTC AATTCCTTTGAGTTT	585	(GULEZ ve de los REYES, 2008)
<i>Actinomyces</i>	16S rRNA	F243 R1378 F984GC	GGATGAGCCCGCGGCCTA CGGTGTGTACAAGGCCCGGGAACG gc-AACGCGAAGAACCTTAC	1175 433	(HEUER ve ark., 1997)
Bakteri	16S rRNA	Vr Vf	ATTACCGGGCTGCTGG CCTACGGGAGGCAGCAG	193	
Amonyak Okside Eden Bakteriler (AOB)	16S rRNA	CTO654r CTO189r	CTAGCYTTGTAGTTTCAAACGC GAGRAAAGYAGGGGATCG	485	(PHOLCHAN ve ark., 2010)
Fungi	18S rRNA	530f 1392r nu-SSU-0817-5' nu-SSU-1196-3' nu-SSU-1536-3'	GTGCCAGCMGCCGCGG ACGGGCGGTGTGTRC TTAGCATGGAATAATTRRAATAGGA TCTGGACCTGGTGAGTTTCC ATTGCAATGCYCTATCCCA	862 400-500	(BORNEMAN ve Hartin, 2000)
Bakteri	16S rRNA	27f 1492r	AGA GTT TGA TCC TGG CTC AG TAC GGY TAC CTT GTT ACG ACT T	1505	(VANBROEKHOVEN ve ark., 2004)
<i>Acinetobacter</i>	16S rRNA	Ac436f Ac676r GCAc436r	TTT AAG CGA GGA GGA GG ATT CTA CCA TCC TCT CCC CGC CCG CCG CGC GCG GCG GGC GGG GCG GGG GCA CGG GGG G	240 460	
Çamur Kabarmasının Belirlenmesi	16S rRNA	repF repR	IICGICGICATCIGG CGICTTATCIGGCCTAC		(SOLTYSIK ve ark., 2011)

### 3.7.4. Polimeraz Zincir Reaksiyonu (PZR)

Öncelikle Aktif çamurdan izole edilen DNA örneklerinde yukarıda açıklanan primerlerle teşhise yönelik olarak polimeraz zincir reaksiyonu gerçekleştirildi. PZR bileşikleri ve miktarları Tablo 3.3' te verilmiştir

**Tablo 3.3.** Aktif çamurda yaygın bulunan mikroorganizmalara özgü primerlerle yapılan PZR ve REP-PZR bileşenlerin miktarları.

PZR Bileşenleri	PZR Bileşenlerin Miktarları (µl)	REP-PZR Bileşenlerin Miktarları (µl)
Genomik DNA (10ng/µl)	1	1
Primer 1 (ileri) (10 pmol)	1	1
Primer 2 (geri) (10 pmol)	1	1
dNTP karışımı (2.5mM)	1	2.5
MgCl <sub>2</sub> (25mM)	1	1
Enzim Tamponu (10x)	2.5	2.5
Taq DNA polimeraz (0.5U/1 µl)	1	1
Toplam hacim*	25	25

\*Karışım toplam hacme bidistile su ile tamamlanır.

PCR makinesinde (Progene Techne) ayarlanan döngülerin ısı ve süreleri Amonyak Okside eden bakteriler, Filamentli bakteriler ve *Acinebacteria* için 95°C'de 5 dakika ön-denatürasyon, 95°C' de 35 saniye, 56°C' de 55 saniye; 72°C' de 2 dakika olmak üzere toplam 35 döngü ve son olarak 72°C' de 10 dakikadır. Toplam eubakteriyal popülasyon ve funguslar için 95°C'de 5 dakika bekletildikten sonra 95°C' de 35 saniye, 57°C' de 55 saniye; 72°C' de 2 dakika olmak üzere toplam 35 döngü ve son olarak 72°C' de 10 dakikadır. *Actinomycetes'* ler için 95°C'de 5 dakika bekletildikten sonra 95°C' de 35 saniye, 63.5°C' de 55 saniye; 72°C' de 2 dakika olmak üzere toplam 35 döngü ve son olarak 72°C' de 10 dakikadır tutularak PZR sonlandırılmıştır.

REP-PZR için ise için 94°C' de 5 dakika bekletildikten sonra 94°C' de 1, 41°C' de 1 dakika; 72°C' de 2 dakika olmak üzere toplam 40 döngü ve son olarak 72°C' de 10 dakikadır tutularak PZR sonlandırılmıştır.

### 3.7.5. PZR Ürünlerinin Analizi

Tanı amaçlı PZR ürünlerinin analizi için %2' lik; REP-PZR da ise %1.5' lik agaroz jeller kullanıldı. Agaroz, 1X Tris - Asetat - EDTA (TAE) tamponunda (Tablo 3.4) eritildi ve DNA' nın ultraviyole ışık altında görünmesini sağlayan etidyum bromür (0.6 µl/ml) ilave edilerek elektroforez kasetine döküldü. Jel polimerize olduktan sonra 1X TAE içeren elektroforez tankına yerleştirildi. PZR ürünleri yükleme tamponu (Tablo 3.4) ile karıştırılarak DNA' nın kuyulara çökmesi sağlandı. DNA' lar, 80V elektrik akımında (Thermo EC 250-90) yaklaşık 60 dakika, REP-PZR çalışmalarında ise 90 dakika yürütüldü. Daha sonra 312 nm UV ışık altında (Dual-Intensity Transilluminatör B-689) fotoğraflandı. Ayrıca REP-PZR' da elde edilen bant boyutlarının görüntü analiz cihazı ve programı (KODAK Image Station 4000MM) kullanılarak belirlendi.

**Tablo 3.4.** Agaroz jel elektroforezinde kullanılan tamponlar

Tampon	İçerik	Miktar/100ml
Tris - Asetat - EDTA (TAE) Tamponu	Tris Bazı Glasiyal Asetik Asit EDTA (pH 8.0)	242 gr 57.1 ml 0.5 M (100 ml)
Elektroforez Yükleme Tamponu	Bromo fenol mavisi Sukroz	%0.25 %40

### 3.8. Seçilen Mikroorganizmaların Aktif Çamurdan İzolasyonu

Kararlı şartlarda işletilen biyoreaktördeki aktif çamur numunesinden, aseptik şartlarda  $10^{-1}$  -  $10^{-5}$  seyreltme hazırlanarak içinde durham tüp bulunan 10 mL lik Laktoz Buyyon ve Nutrient Buyyon tüplere 1 mL numune ilave edilmiştir. Hazırlanan tüpler, 48 saat süresince  $35 \pm 2$  °C de inkübe edilmiştir. 48 saat sonra Laktoz Buyyonda gaz oluşumu gözlenmiştir.

Kullanılan besiyerleri Nutrient Buyyon (NB, Merck), Laktoz Buyyon (LB, Merck) zenginleştirici besiyeri olarak kullanılmış, NB ve LB Buyyon' da üreyen mikroorganizmalar, Flourocult Violet Red Bile Agar (VRB-MUG Agar, Merck) *E. coli* aranması ve sayılması için selektif katı besiyeri olarak, Ceftrimid Agarda (Merck) *P. aeruginosa*' nın izolasyonu ve ön tanımlanması için selektif katı besiyeri olarak kullanılmıştır (Tablo 3.5).

**Tablo 3.5.** Koloni Doğrulama Testleri

Aranan Bakteri	Zenginleştirme	Besiyeri	Doğrulama Test
<i>Pseudomonas</i> spp.	NB-LB	Cetrimide Agar (Merck)	BBL Crystal E/□F
<i>Escherichia coli</i>	NB-LB	VRB- MUG Agar (Merck)	BBL Crystal E/NF

NB: Nutrient Buyyon, LB: Laktöz Buyyon, VRB-MUG Agar: Flourocult Violet Red Bile Agar

Doğrulama testleri için *E.coli* ve *P.aeroginosa* şüpheli kolonilerden Tryptic Soy Agar (TSA-Merck) ekim yapılarak 18-24 saat  $35 \pm 2$  °C de inkübe edilmiştir.

Aktif çamurdan izole edilen *E. coli*, Gram-negatif, oksidaz negatif, indol pozitifdir. *P. aeroginosa*, Gram-negatif, oksidaz ve indol pozitifdir. Yukarıdaki testlerden sonra BBL Crystal İdentifikasyon kitlerine Tryptic Soy Agar 24 saatlik taze kültürden ekim yapılmıştır. 24 saat inkübe edildikten sonra sonuçlar gözlenmiştir (Tablo 4.48). Aktif çamurdan izole edilen *E. coli* ve *P. aeroginosa* doğrulama testlerine ilave olarak, ticari satılan suşlarla yukarıdaki testlere paralel ekimler yapılarak identifikasyon tamamlanmıştır. Satın alınan suşlar, *E.coli* ATCC 8739 ve *P.aeroginosa* ATCC 9027' dir. İzole edilen *Escherichia coli* ve *Pseudomonas aeroginosa* biyodegradasyon çalışmalarında kullanılmak üzere -70 °C de dondurularak stoklanmıştır.

### 3.8.1. Minimum İnhibisyon Konsantasyonu Testleri (MİK)

Tanısı yapılan izolatların ve ticari olarak satın alınan suşların, mikroorganizmalar için toksik olabilecek maddelerin inhibisyon dozunu hesaplamak amacı ile Ham Biyodizel Atıksuyu (HBA) ile Minimum İnhibisyon Konsantrasyonu testleri uygulanmış, MİK değerleri bir sonraki adımda HBA' yu ile muamele edilecek izolatların ve ticari olarak satın alınan suşların HBA ilave edilme miktarları için belirleyici olarak kullanılmıştır. Deneylerde, biyodizel üretimi sırasında çıkan HBA otoklavda steril edildikten sonra kullanılmıştır. MİK deneylerinde 96 mikro kuyucuk bulunan steril plakalar kullanılmıştır. HBA, ilk kuyucukta 50 µl olmak üzere Tablo da belirtildiği şekilde sonraki kuyucukta petrol oranı mineral salt medium (MSM) ile seyreltilerek kuyucuklara eklenmiştir. 1 no' lu kuyucukta 50 µl HBA ve 50 µl bakteri solüsyonu mevcuttur. Bakterilerin buyyon kültürlerinden alınarak McFarland 3 ( $9 \times 10^8$  CFU/ml) bulanıklığa göre ayarlanarak hazırlanan bakteri solüsyonları 50 µl olarak kuyucuklara yerleştirilmiştir. Bakteri solüsyonu %8' lik FTS (fizyolojik tuzlu su) ile hazırlanmış ve böylece HBA dışında karbon kaynağı bulunması engellenmiştir. 10 numaralı son kuyucuğa sadece MSM ve bakteri solüsyonu konularak MİK testinin pozitif kontrolü



oluşturulmuştur. Kuyucuklar mikrop laka okuyucu ile okutularak bakteri üremesi kontrol edilmiştir (ÇİFTÇİ, 2008). Tüm kuyucuklara 1. kuyucukta 50 µl den başlayarak Tablo 3.6 da görüldüğü şekilde seri sulandırma yapılarak HBA eklenmiştir.

**Tablo 3.6.** Seri Sulandırma Sonrasında Kuyucuklarda Oluşan HBA miktarları

Kuyucuk Numarası	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
µl HBA	50	25	12.5	6.25	3.12	1.56	0.78	0.39	0.19	-
µl MSM	-	50	50	50	50	50	50	50	50	50
µl Bakteri	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50

### 3.8.1.1. Seçilen İzolatların ve Satın Alınan Suşların Ham Biyodizel Atıksuyu (HBA)' nu Parçalama Eğilimi Testleri

Tanısı yapılan izolatların ve ticari olarak satın alınan suşların, MİK sonuçları kaydedildikten sonra, her bir izolat için 250 ml' lik erlen içinde 50 ml MSM, 50 ml HBA ve 50 ml McFarland 3 ( $9 \times 10^8$  CFU/ml) bulanıklık testine göre hazırlanmış bakteri solüsyonundan oluşan düzenekler hazırlanmıştır.

Erlenler çalkalamalı etüvde 25 °C de 150 rpm' de 30 gün boyunca inkübasyona bırakılmış, 48 saatte bir pH, TOK, TN ölçümü yapılarak kaydedilmiştir (ÇİFTÇİ, 2008).

HBA parçalama yeteneklerinin belirlenmesi testleri 3 farklı grup oluşturularak yapılmıştır. 1. grupta satın alınan suşlar; *Echerichia coli* ATCC 8739, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027, 2. grupta bu iki türün karışımı (*Echerichia coli* ATCC 8739, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027) 3. grupta aktif çamur izolatları; *Echerichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, 4. grupta; aktif çamur izolatlarından iki türün karışımı (*Echerichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*) incelenmiştir.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

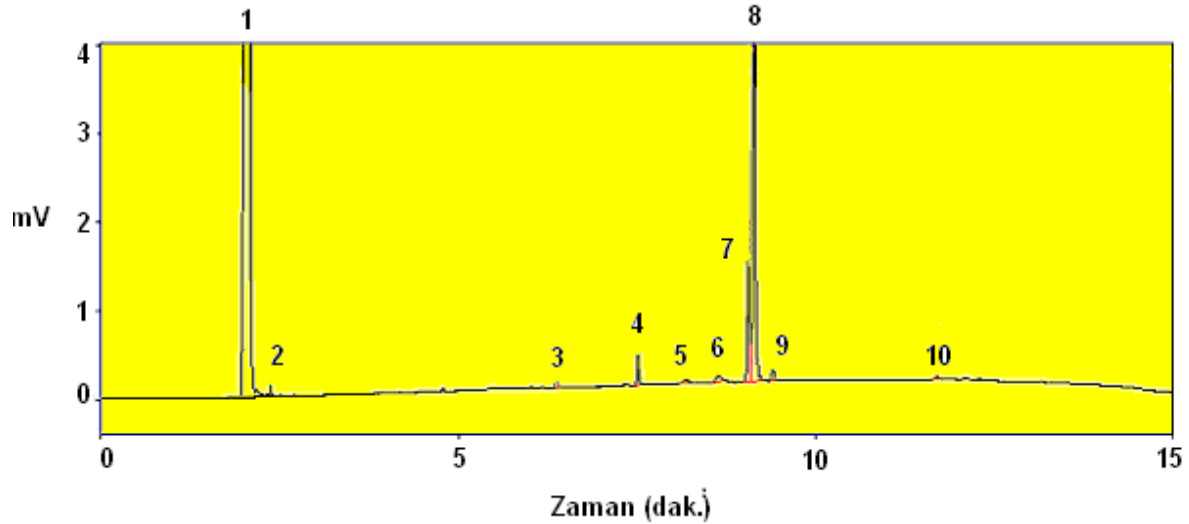
### 4.1. Biyodizel Atıksuyunun Karakterizasyonu

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
TN	0
BOİ <sub>5</sub>	210400
AKM	12800
BOİ <sub>5</sub> /KOİ	0.69 - 0.52
C/N	-

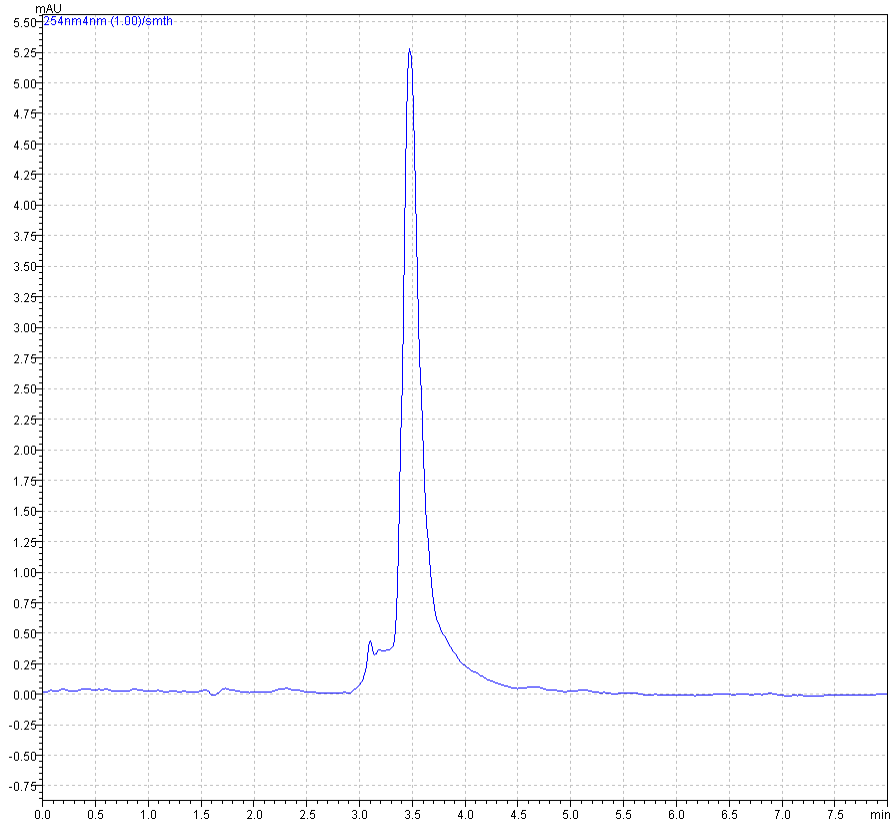
Biyodizel atıksularında yağ asitlerinin GC-FID ile yapılan analizlerine ait grafik Şekil 4.1’ de verilmiştir.



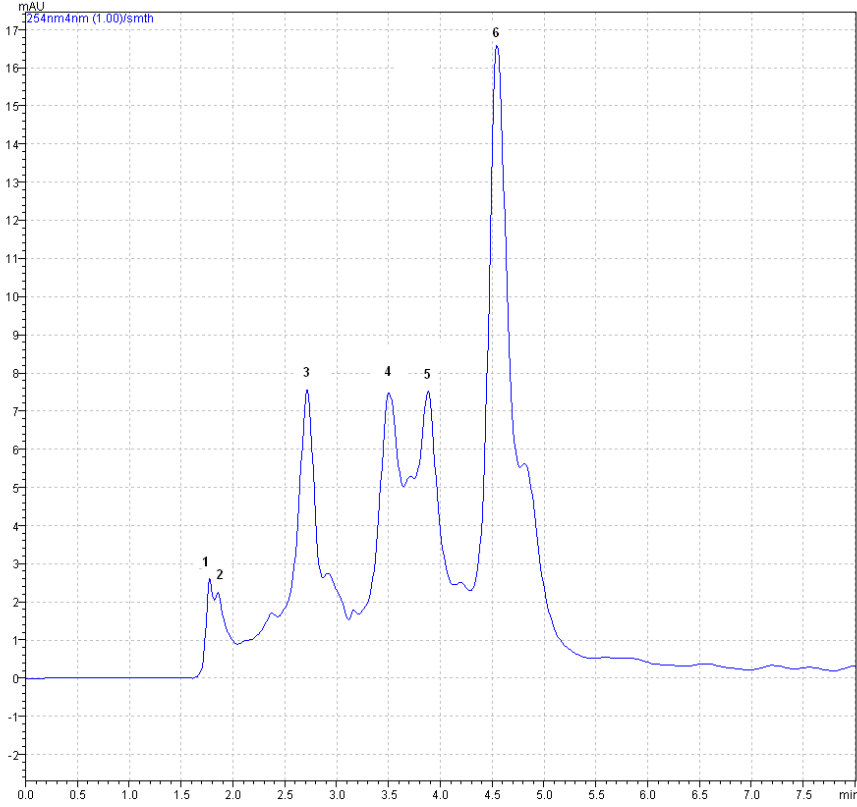
**Şekil 4.1.** Biyodizel atıksuyunun GC kromatogramı. 1-) Hegzan 2-) C12:0 3-)C:13:0 4-) C14:0 5-) C16:0 6-) C16:1 7-) C18:0 8-) C18:1 9-) C:18:2 10-) C18:3

Şekil 4.1’ den görüldüğü gibi, atıksuda temel olarak oleik ve linoleik yağ asitleri bulunmaktadır.

Biyodizelin yıkanması sırasında önemli miktarda gliserin atıksuya geçmektedir. Şekil 4.2' de saf gliserinin HPLC kromatogramı verilmiştir. Atıksuda HPLC ile yapılan gliserin analizine ait kromatogram Şekil 4.3' de görülmektedir.



Şekil 4.2. Saf gliserinin HPLC kromatogramı



**Şekil 4.3.** Biyodizel atıksuyunun HPLC kromatogramı (1-6 No' lu pikler atıksuda bulunan yağ asidi anyonlarına; 4 No' lu pik atıksuda bulunan gliserine aittir)

Şekil 4.3' den görüldüğü gibi, biyodizel atıksuyunda değişik yağ asidi anyonları ve gliserin bulunmaktadır.

## 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 in etkisi incelenmiştir. Tablo 4.2, 4.10 ve Şekil 4.5-4.7' de pH' ın KOİ, yağ-gres ve TOK giderimi üzerine etkileri görülmektedir. Şekil 4.4' 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 ve metil alkolün 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 4.4. Değişik pH larda hegzan ile ekstrakte edilen biyodizel atıksuyu

**Tablo 4.2.** Biyodizel atıksuyunun hegzan ile ekstraksiyonunda pH ın etkisi ( $C_{o,KOI}=403000\text{mg/L}$ ;  $C_{o,Yağ-gres}=25252\text{ mg/L}$ ;  $C_{o,TOK}= 54000\text{ mg/L}$ ; Karıştırma hızı: 385 rpm; sıcaklık: 25°C; ekstraksiyon süresi: 30 dak;  $V_{org}/V_{su}:5/5$ )

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

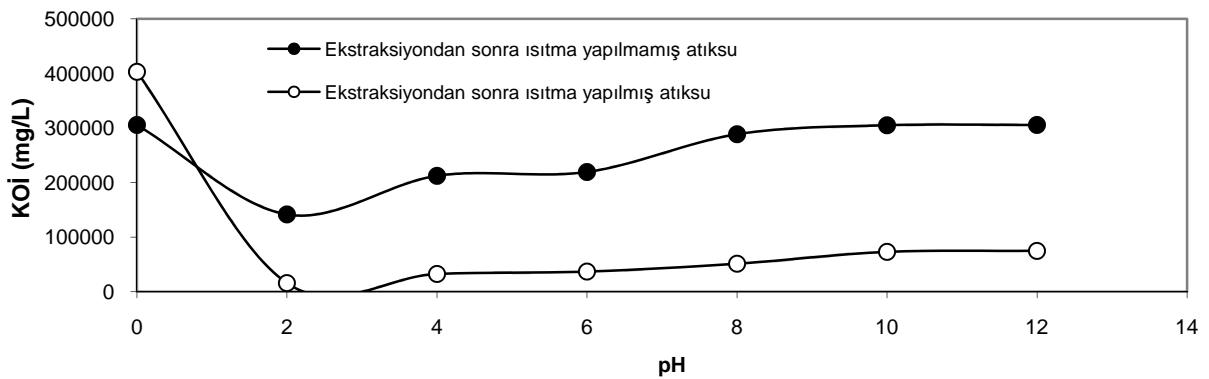
(1) Ekstraksiyondan sonra ısıtma işlemi yapılmamış  $C_{o,KOI}=305500\text{ mg/L}$ ;  $C_{o,Yağ-gres}= 17294\text{ mg/L}$ ;  $C_{o,TOK}= 110000\text{ mg/L}$

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

**Tablo 4.3.** Biyodizel atıksuyunun hegzan ile ekstraksiyonunda pH ın giderme verimleri üzerine etkisi

pH	2	4	6	8	10	12
<b>Giderme verimi<sup>(1)</sup> (%)</b>						
<b>KOİ</b>	53.6	30.4	28.1	5.5	0.16	0.16
<b>Yağ-gres</b>	99.5	90.8	70.0	65.9	1.7	1.5
<b>TOK</b>	83.0	78.3	78.2	69.5	67.0	66.8
<b>Giderme verimi<sup>(2)</sup> (%)</b>						
<b>KOİ</b>	96.0	91.9	90.8	87.2	81.8	81.3
<b>Yağ-gres</b>	99.8	94.0	70.7	74.0	49.1	10.7
<b>TOK</b>	91.0	89.8	88.7	86.3	82.0	81.1

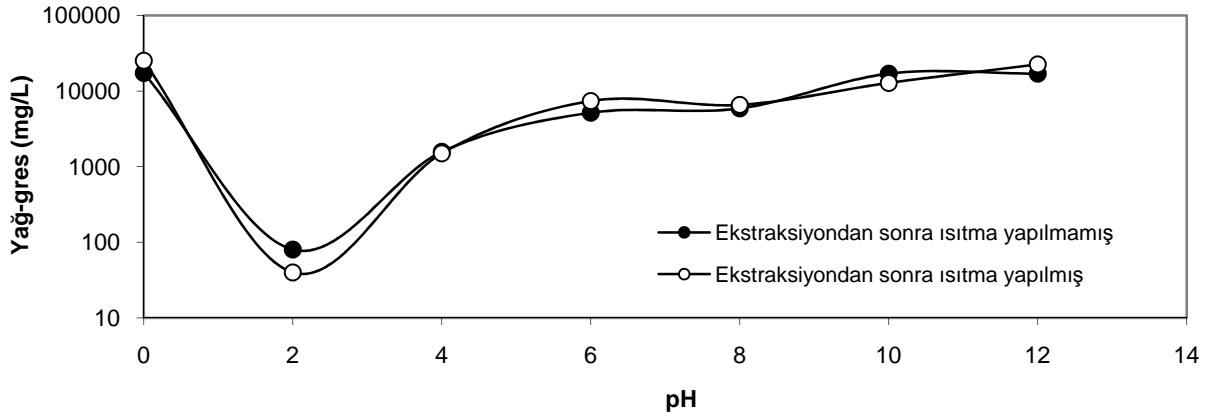
(1) Ekstraksiyondan sonra ısıtma işlemi yapılmamış (2) Ekstraksiyon işleminden sonra ısıtma işlemi yapılmış



**Şekil 4.5.** Hegzan ekstraksiyonunda KOİ giderimi üzerine pH ın etkisi (Karıştırma hızı: 385 rpm; sıcaklık: 25°C; ekstraksiyon süresi: 30 dak;  $V_{org}/V_{su}:5/5$ )

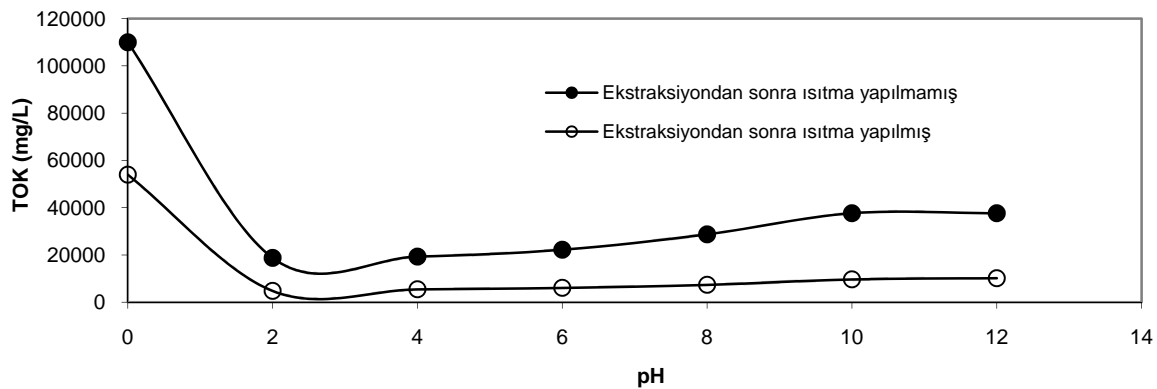
Şekil 4.5' den görüldüğü gibi, pH 2 de, hegzan ekstraksiyonu ile biyodizel atıksuyunun KOİ değeri 305500 mg/L değerinden 141600 mg/L değerine düşürülebilmektedir. KOİ giderme verimi %53 dür. Ancak, ekstraksiyondan sonra elde edilen atıksu 60°C de 30 dakika

ısıtıldığında ise, KOİ değeri 403000 mg/L değerinden 15780 mg/L değerine kadar düşmektedir.



Şekil 4.6. Hegzan ekstraksiyonunda yağ-gres giderimi üzerine pH'ın etkisi (Karıştırma hızı: 385 rpm; sıcaklık: 25°C; ekstraksiyon süresi: 30 dak;  $V_{org}/V_{su}$ : 5/5)

Şekil 4.6' dan 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.

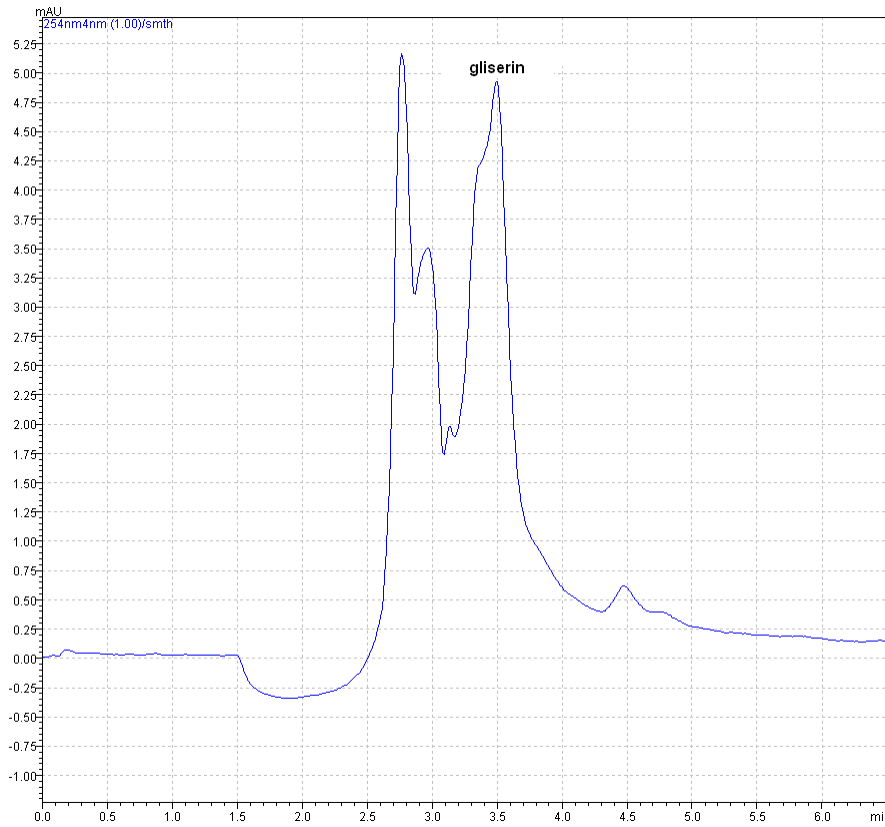


Şekil 4.7. Hegzan ekstraksiyonunda TOK giderimi üzerine pH'ın etkisi (Karıştırma hızı: 385 rpm; sıcaklık: 25°C; ekstraksiyon süresi: 30 dak;  $V_{org}/V_{su}$ : 5/5)

Şekil 4.7' 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' dür. 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.

Ekstraksiyon çalışmalarının sonucuna göre biyodizel atıksuyundaki organik maddenin yaklaşık yarısının sabun ve yağ asidi olduğu söylenebilir. Organik maddenin diğer kısmını ise gliserin oluşturmaktadır. Gliserin polar bir bileşiktir ve hidrofilik hidroksil grupları taşıdığından dolayı suda iyi çözünür. Bu nedenle solvent ekstraksiyonu ile atıksudan gliserinin uzaklaştırılması mümkün olamamaktadır. Şekil 4.8' de pH 2' de hegzan ile yapılan ekstraksiyondan sonra elde edilen suyun HPLC kromatogramı görülmektedir.

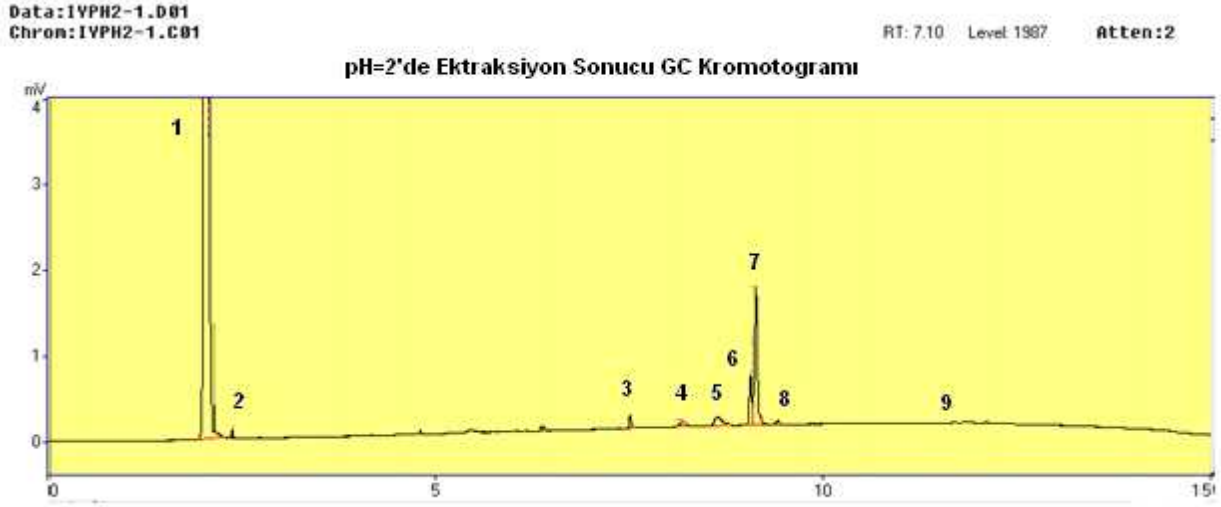


**Şekil 4.8.** pH 2' de yapılan hegzan ekstraksiyonundan sonra elde edilen HPLC kromatogramı

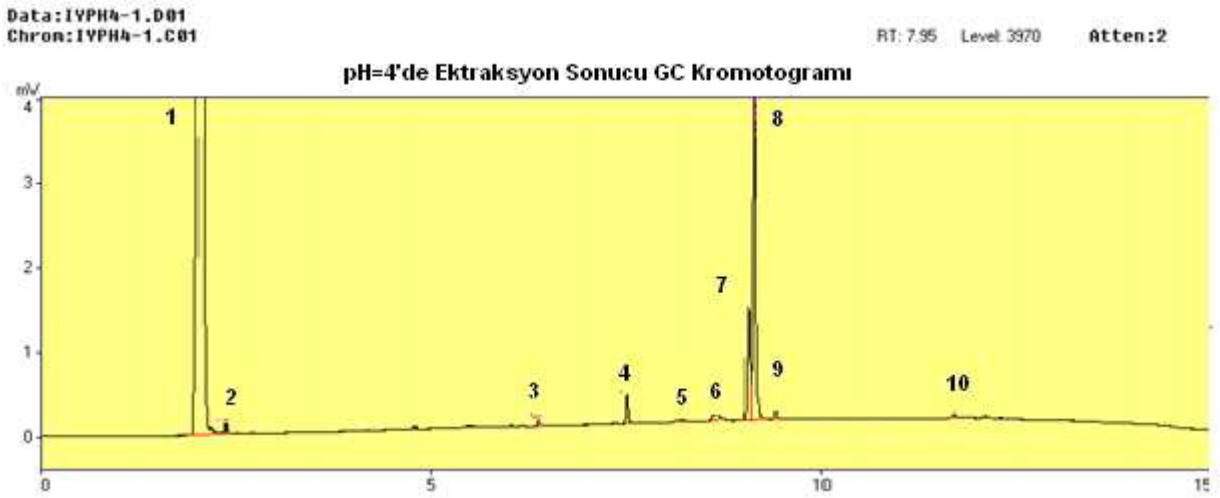
Şekil 4.3 ve Şekil 4.8 karşılaştırılacak olursa, ekstraksiyondan sonra yağ asitlerinin büyük ölçüde atıksudan uzaklaştırıldığı ve gliserinin atıksuda kaldığı anlaşılır.



Şekil 4.9-4.14' te hegzan ekstraksiyonundan sonra elde edilen atıksuyun GC kromatogramları verilmiştir.



Şekil 4.9. pH 2 de hegzan ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı 1-) Hegzan 2-) C10:0 3-)C15:0 4-) C16:0 5-) C18:0 6-) C18:1 7-) C18:2 8-)C18:3 9-)C20:0 (Ekstraksiyon şartları: Karıştırma hızı: 385 rpm; sıcaklık: 25°C; ekstraksiyon süresi: 30 dak;  $V_{org}/V_{su}$ :5 / 5)

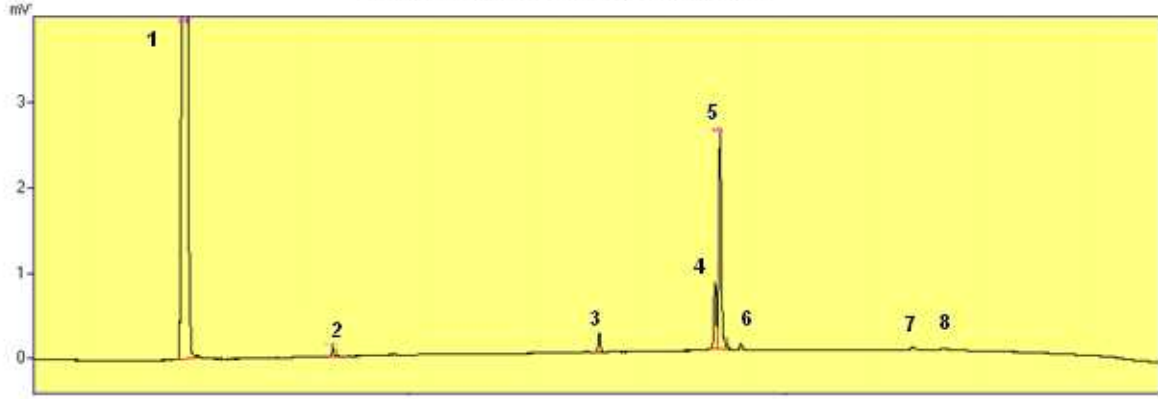


Şekil 4.10. pH 4 de hegzan ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı 1-)Hegzan 2-) C10:0 3-) C13:0 4-)C15:0 5-) C16:0 6-) C18:0 7-) C18:1 8-) C18:2 9-)C18:3 10-)C20:0 (Ekstraksiyon şartları: Karıştırma hızı: 385 rpm; sıcaklık: 25°C; ekstraksiyon süresi: 30 dak;  $V_{org}/V_{su}$ :5 / 5).

Data:PH6TKRRH.D01  
Chron:PH6TKRRH.C01

RT: 11.20 Level: 31730 Atten:2

#### pH=6'da Ekstraksiyon GC Kromatogramı

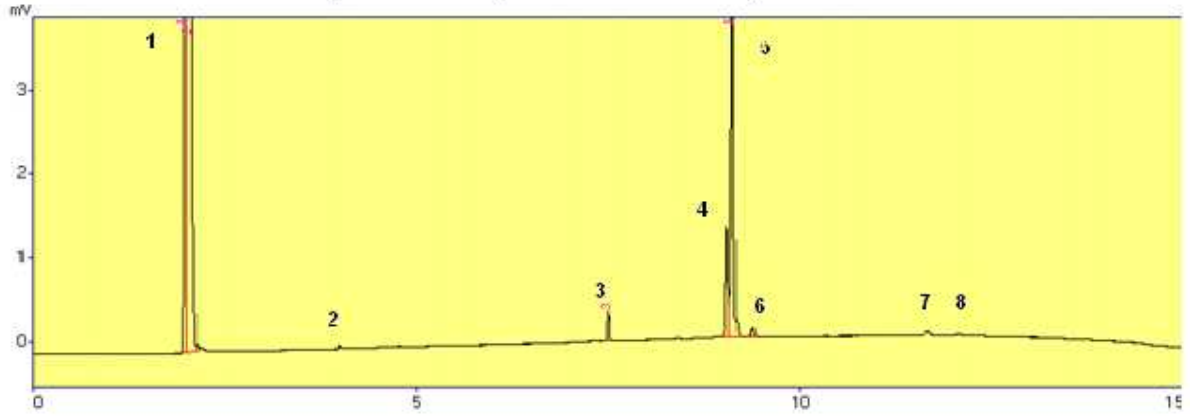


Şekil 4.11. pH 6 de hegzan ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı 1- Heksan 2-) C12:0 3-) C15:0 4-) C18:1 5-) C18:2 6-) C18:3 7-)C20:0 8-) C22:0 (Ekstraksiyon şartları: Karıştırma hızı: 385 rpm; sıcaklık: 25°C; ekstraksiyon süresi: 30 dak;  $V_{org}/V_{su}$ :5 / 5)

Data:PH8TKRRH.D01  
Chron:PH8TKRRH.C01

RT: 4.75 Level: 3639 Atten:2

#### pH=8'de Ekstraksiyon Sonucu GC Kromatogramı

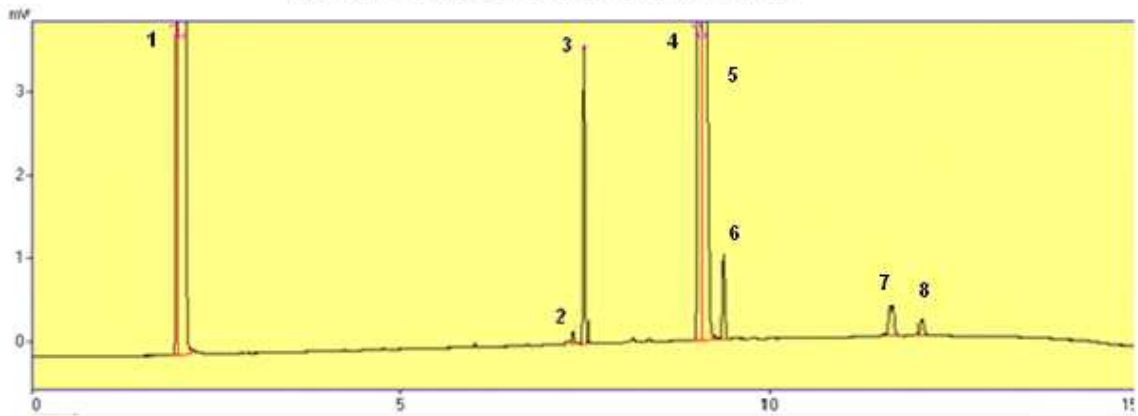


Şekil 4.12. pH 8 de hegzan ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı 1- )Hegzan 2-) C12:0 3-) C15:0 4-) C18:1 5-) C18:2 6-)C18:3 7-)C20:0 8-)C22:0 (Ekstraksiyon şartları: Karıştırma hızı: 385 rpm; sıcaklık: 25°C; ekstraksiyon süresi: 30 dak;  $V_{org}/V_{su}$ :5 / 5)

Data:PH10TKRH.D01  
Chron:PH10TKRH.C01

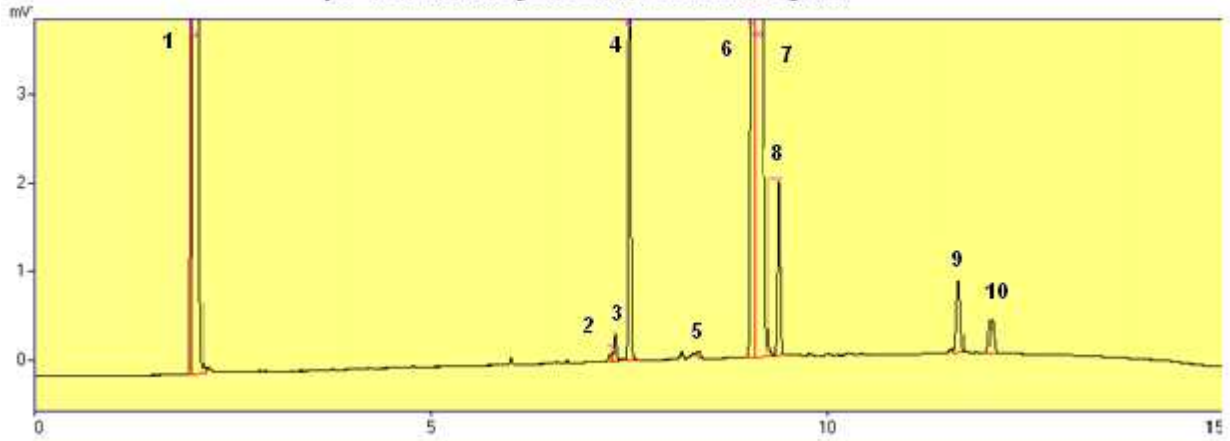
RT: 10.30 Level: 31819 Atten:2

#### pH=10'da Ekstraksiyon Sonucu GC Kromatogramı



Şekil 4.13. pH 10 de hegzan ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı 1- )Hegzan 2-) C15:0 3-)C16:0 4-) C18:1 5-) C18:2 6-) C18:3 7-) C20:0 8-)C22:0 (Ekstraksiyon şartları: Karıştırma hızı: 385 rpm; sıcaklık: 25°C; ekstraksiyon süresi: 30 dak;  $V_{org}/V_{su}$ :5 / 5)

pH=12'de Ekstraksiyon Sonucu GC Kromatogramı

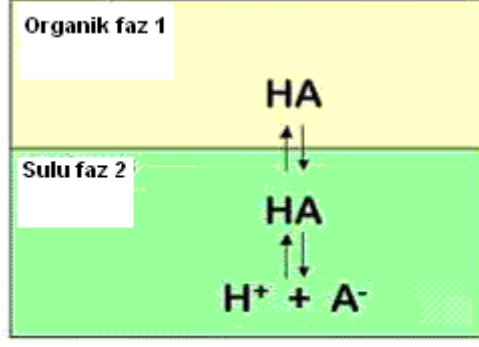


Şekil 4.14. pH 12 de hegzan ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı 1-)Hegzan 2-) C14:0 3-)C15:0 4-)C16:0 5-) C18:0 6-) C18:1 7-)C18:2 8-)C18:3 9-)C20:0 10-)C22:0 (Ekstraksiyon şartları: Karıştırma hızı: 385 rpm; sıcaklık: 25°C; ekstraksiyon süresi: 30 dak;  $V_{org}/V_{su}:5/5$ )

pH değerine bağlı olarak yukarıdaki kromatogramlar incelendiğinde YAME miktarlarında değişimler olduğu görülmektedir. Yüksek pH değerinde (pH=10 ve pH=12) Araşidik Asit Metil Esteri (C20:0) ve Behenik Asit Metil Esteri (C22:0) türlerine rastlanırken pH 8 'den düşük değerlerde Araşidik Asit Metil Ester (C20:0) ve Behenik Asit Metil Ester eser miktarda kalmıştır. Uzun Zincirli Yağ Asidi Metil Esterlerinin parçalandığı tespit edilmiştir. Yüksek pH değerlerinde (pH=12 ve pH=10), Stearik Asit metil Esteri (C18:0), Oleik Asit Metil Esteri (C18:1), Linoleik Asit Metil Esteri (C18:2), Linolenik Asit Metil Esteri (C18:3) miktarları yüksek iken pH değeri düşüldükçe YAME miktarlarında da düşme tespit edilmiştir. Palmitik Asit Metil Esterine pH=4 değerinin altında rastlanmıştır. Pentadekanoik Asit metil Esterleri, Capric Acid Metil Esteri (C10:0) ve Laurik Asit Metil Esterlerine (C12:0) düşük pH değerlerinde ortaya çıkmıştır. Şekil 4.9' dan, pH 2 de yapılan ekstraksiyondan metil esterlerinin önemli ölçüde azaldığı görülmektedir.

#### 4.2.1.2. pH' a Bağlı Olarak Dağılım Oranının İncelenmesi

Atıksuda mevcut bulunan sabunlar ve yağ asitleri pH' a bağlı olarak Şekil 4.15' de görüldüğü gibi iyonlaşarak değişik türler oluştururlar.



Şekil 4.15. Ekstraksiyonda fazlarda bulunan türler

Fazlar arasındaki dağılım oranı,

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

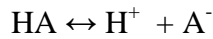
şeklinde gösterilebilir.

Burada,

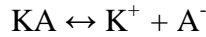
$[\text{Toplam yağ}]_1 = \text{Solvent fazındaki yağ konsantrasyonu}$

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

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



Burada HA, yağ asidini göstermektedir. Sabunlar suda aşağıdaki gibi dissosiyeye olur.



Düşük pH değerlerinde sabun anyonu ( $\text{A}^-$ ), 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,

$$K_p = \frac{[HA]_1}{[HA]_2}$$

şeklinde yazılabilir. Burada,

$[HA]_1$  = Solvent fazındaki yağ asidi konsantrasyonu

$[HA]_2$  = Sulu fazdaki yağ asidi konsantrasyonu

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

Burada,

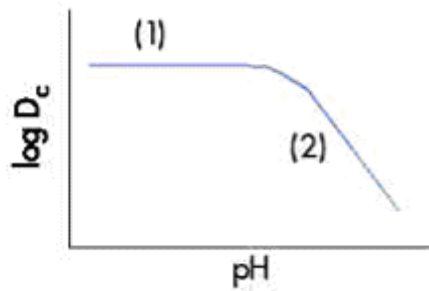
$K_a$  = Yağ asidinin asitlik sabiti

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

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

$$D_c = \frac{K_p [H^+]_2}{[H^+]_2 + K_a}$$

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

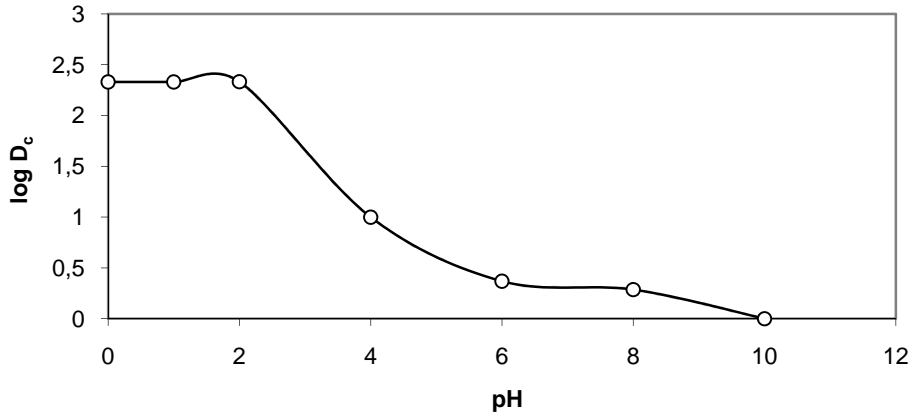


Şekil 4.16. Dağılım oranı ile pH arasındaki değişim

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 4.17' de verilmiştir.



Şekil 4.17. Hegzan ekstraksiyonunda biyodizel atıksuyunun dağılım oranı ile pH 'ı arasındaki değişim

Şekil 4.17' den görüldüğü gibi,  $pH \leq 2$  değerinde atıksudaki yağ asitleri iyonlaşmamaktadır.

#### 4.2.1.3. Estraksiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Tablo 4.4 ve Şekil 4.18-4.20' de biyodizel atıksuyunun hegzan ile ekstraksiyonu üzerine sıcaklığın etkisi görülmektedir.

Tablo 4.4. Biyodizel atıksuyunun hegzan ile ekstraksiyonunda sıcaklığın etkisi (Karıştırma hızı: 385 rpm; pH:2; ekstraksiyon süresi: 30 dak;  $V_{org}/V_{su}:5/5$ )

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

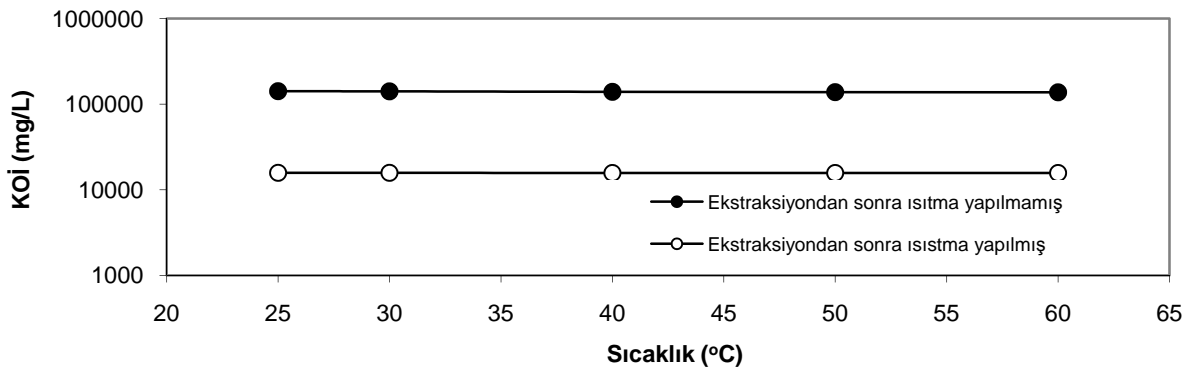
(1) Ekstraksiyondan sonra ısıtma işlemi yapılmamış  $C_{o,KOİ}=305500$  mg/L;  $C_{o,Yağ-gres}=17294$  mg/L;  $C_{o,TOK}=110000$  mg/L

(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

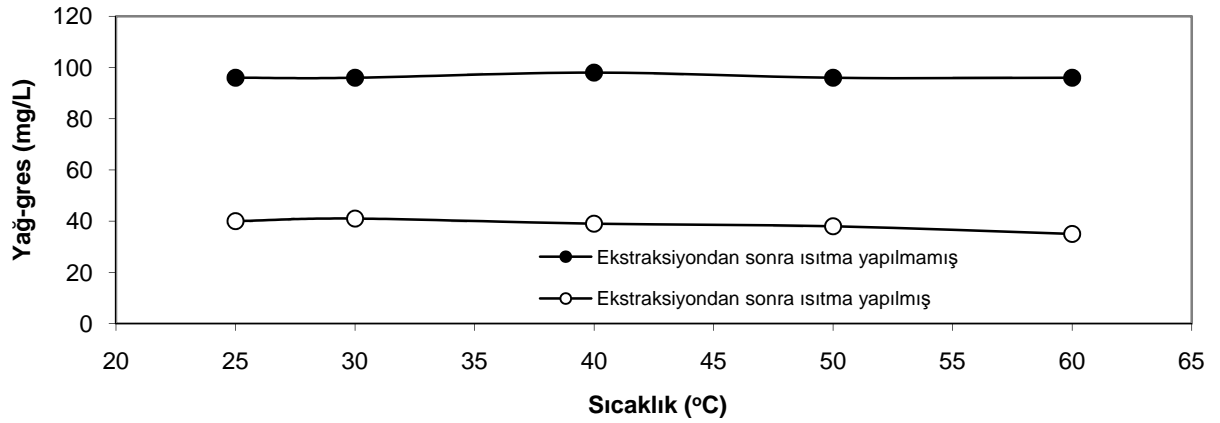
**Tablo 4.5.** Biyodizel atıksuyunun hegzan ile ekstraksiyonunda sıcaklığın giderme verimleri üzerine etkisi

Sıcaklık (K)	298	303	313	323	333
<b>Giderme verimi<sup>(1)</sup> (%)</b>					
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
<b>Giderme verimi<sup>(2)</sup> (%)</b>					
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

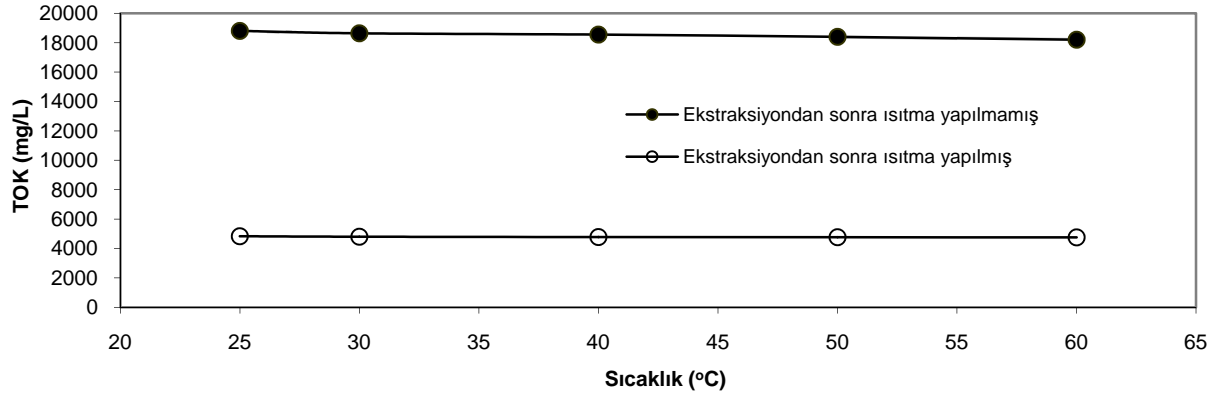
(1) Ekstraksiyondan sonra ısıtma işlemi yapılmamış (2) Ekstraksiyon işleminden sonra ısıtma işlemi yapılmış



**Şekil 4.18.** Hegzan ekstraksiyonunda KOİ giderimi üzerine sıcaklığın etkisi (Karıştırma hızı: 385 rpm; pH:2; ekstraksiyon süresi: 30 dak;  $V_{org}/V_{su}$ : 5/5)



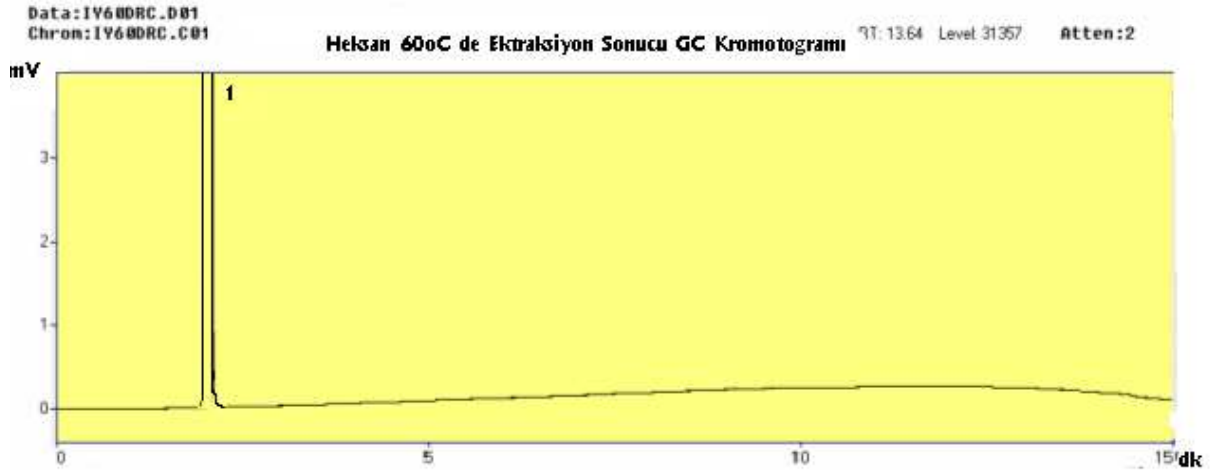
**Şekil 4.19.** Hegzan ekstraksiyonunda yağ-gres giderimi üzerine sıcaklığın etkisi (Karıştırma hızı: 385 rpm; pH:2; ekstraksiyon süresi: 30 dak;  $V_{org}/V_{su}$ :5/5)



**Şekil 4.20.** Hegzan ekstraksiyonunda TOK giderimi üzerine sıcaklığın etkisi (Karıştırma hızı: 385 rpm; pH:2; ekstraksiyon süresi: 30 dak;  $V_{org}/V_{su}$ : 5/5)

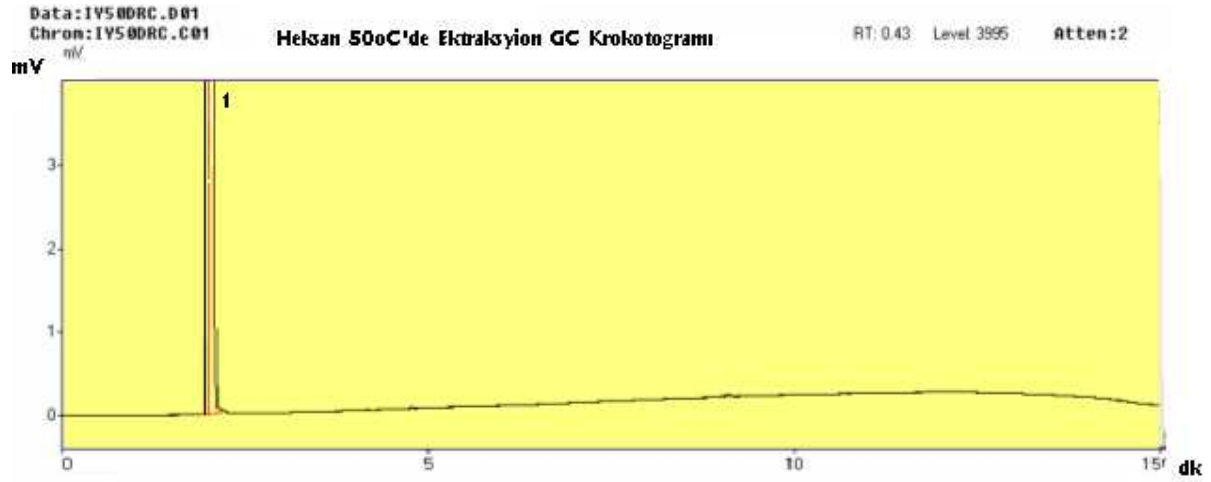
Tablo ve şekillerden görüldüğü gibi sıcaklığın ekstraksiyon üzerine fazla etkisi yoktur. Sıcaklığın 298 K' den 333 K'e artırılması halinde KOİ giderme veriminde %1.3 kadar bir artış olmaktadır. Ekstraksiyondan sonra atıksuyun ısıtılması surumunda KOİ giderme verimi yaklaşık %42 kadar artmaktadır.

Şekil 4.21- 4.25' te değişik sıcaklıklarda hegzan ile yapılan ekstraksiyondan sonra elde edilen biyodizel atıksuyunun GC kromatogramları verilmiştir.

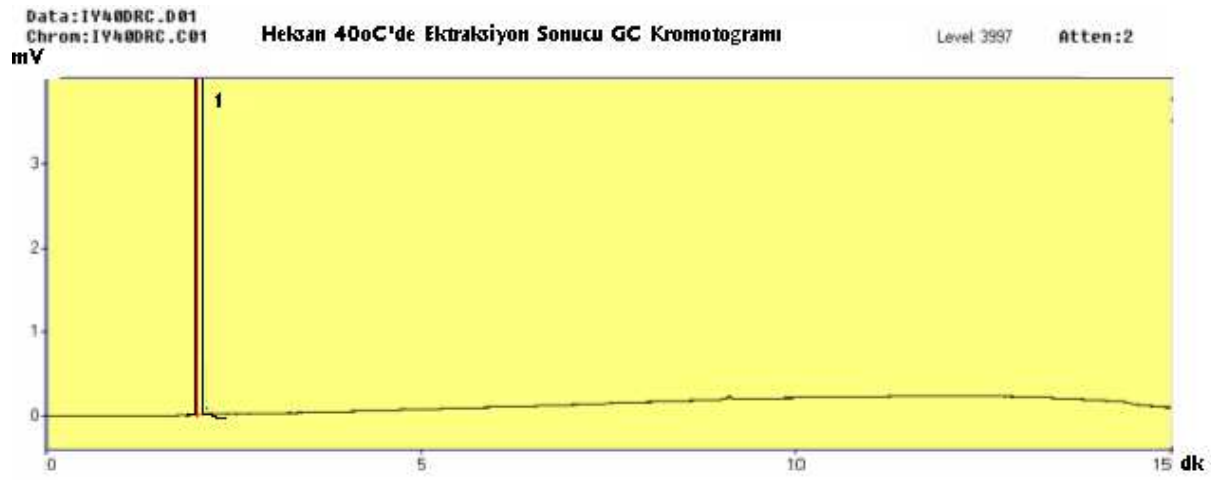


**Şekil 4.21.** 60°C de hegzan ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı (Ekstraksiyon şartları: pH:2; karıştırma hızı: 385 rpm; ekstraksiyon süresi: 30 dak;  $V_{org}/V_{su}$ : 5 / 5)

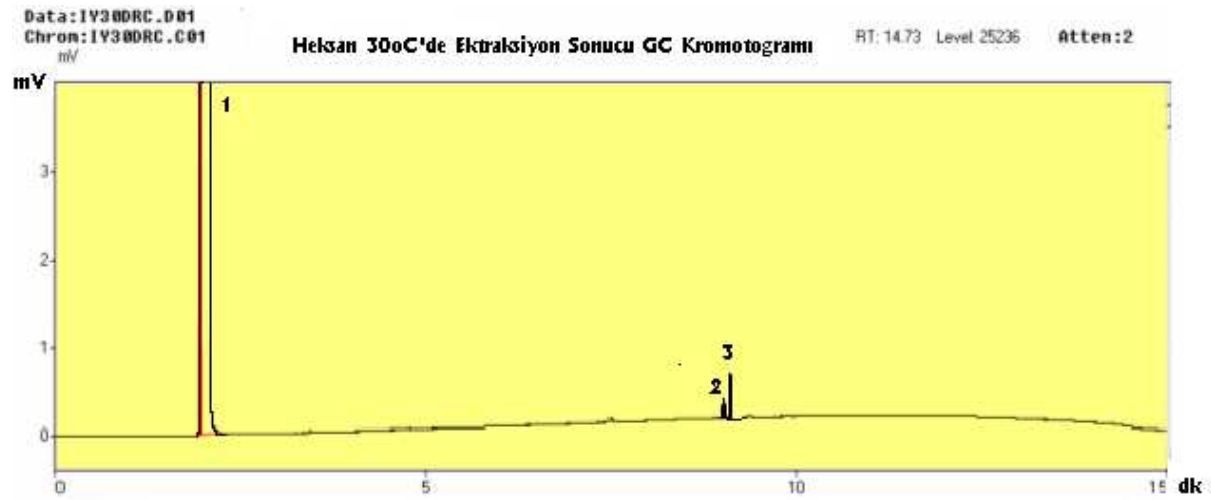




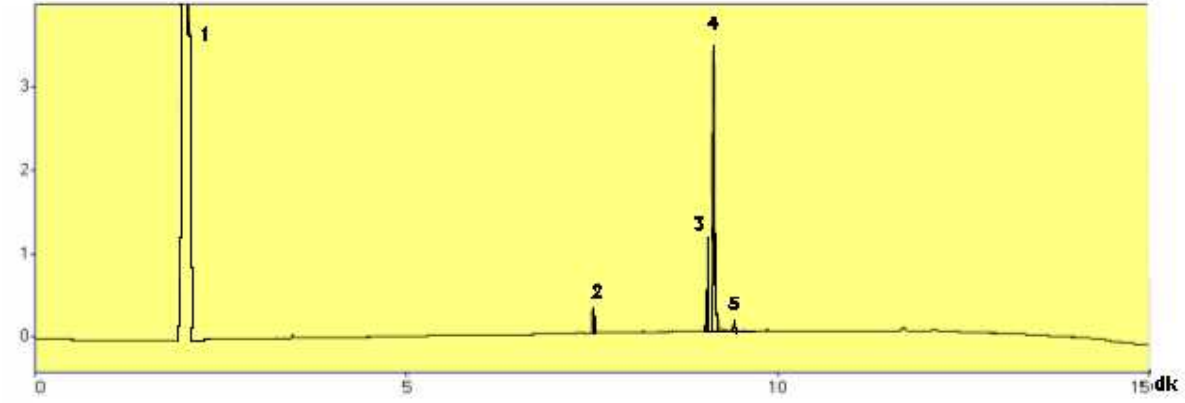
Şekil 4.22. 50°C de hegzan ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı (Ekstraksiyon şartları: pH:2; karıştırma hızı: 385 rpm; ekstraksiyon süresi: 30 dak;  $V_{org}/V_{su}:5 / 5$ )



Şekil 4.23. 40° C de hegzan ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı (Ekstraksiyon şartları: pH:2; karıştırma hızı: 385 rpm; ekstraksiyon süresi: 30 dak;  $V_{org}/V_{su}:5 / 5$ )



Şekil 4.24. 30° C de hegzan ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı 1-) Heksan 2-) C18:1 3-) C18:2 (Ekstraksiyon şartları: pH:2; karıştırma hızı: 385 rpm; ekstraksiyon süresi: 30 dak;  $V_{org}/V_{su}:5 / 5$ )



**Şekil 4.25.** 20°C de hegzan ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atksuyun GC kromatogramı 1-) Heksan 2-) C16:0 3-) C18:1 4-) C18:2 5-) C18:3 (Ekstraksiyon şartları: pH:2; karıştırma hızı: 385 rpm; ekstraksiyon süresi: 30 dak;  $V_{org}/V_{su}:5 / 5$ ).

Yukarıdaki kromatogramlar incelendiğinde 40°C' de yapılan ekstraksiyondan sonra yağ asitlerine ait pikler kaybolmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda yağ asitlerinin bulunamamasının sebebi bu yağ asitlerinin yüksek ekstraksiyon sıcaklıklarında daha fazla ekstrakte olması ile ilgili olmalıdır. Düşük sıcaklıklarda yapılan ekstraksiyonda ise Palmitik Asit Metil Esteri, Oleik Asit Metil Esteri (C18:1),Linoleik Asit Metil Esteri (C18:2),Linolenik Asit Metil Esteri (C18:3) tespit edilmiştir.

#### 4.2.1.4. Hekzan Ekstraksiyonunun Termodinamik Açidan İncelenmesi

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



$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln [KOİ]_{org} - RT \ln [KOİ]_{aq}$$

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \frac{[KOİ]_{org}}{[KOİ]_{aq}}$$

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

$$K_p = \frac{[KOI]_{org}}{[KOI]_{aq}}$$

$$\Delta G^o = -RT \ln K_p$$

Burada,

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

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

$\Delta G^o$  = 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, Tablo 4.7 ve Şekil 4.27, Şekil 4.29 ' 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  $\Delta G$  denklemi yardımıyla sıcaklığa bağlı olarak hesaplanan  $\Delta G$  değerleri Tablo 4.5, Şekil 4.26 ve Şekil 4.28' de verilmiştir.

**Tablo 4.6.** Değişik pH değerlerinde dağılım katsayıları ve serbest enerji değişimleri (Sıcaklık:298K; karıştırma hızı:385 rpm; karıştırma süresi: 30 dak;  $V_{org}/V_{su}$ : 5/5)

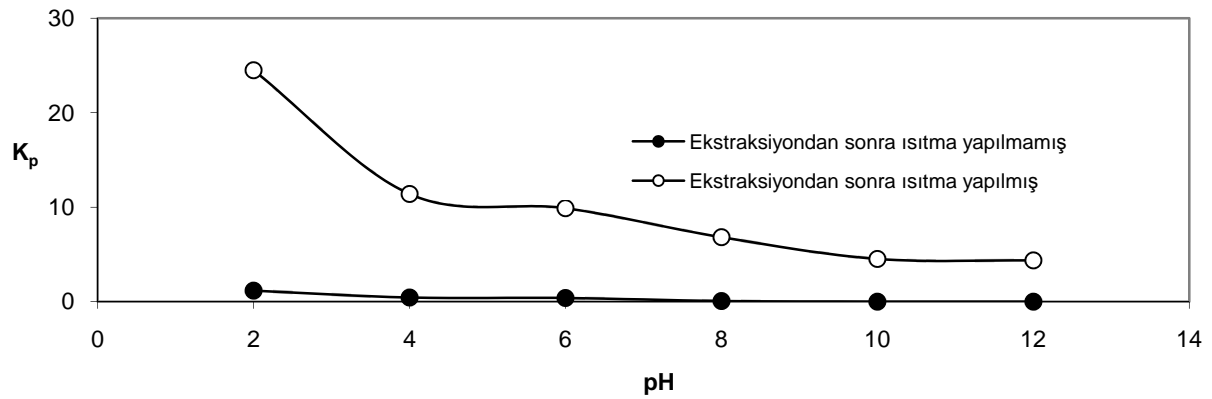
pH	2	4	6	8	10	12
$K_p^{(1)}$	1.157	0.437	0.391	0.059	$1.10^{-3}$	$3.2.10^{-6}$
$K_p^{(2)}$	24.50	11.40	9.89	6.82	4.52	4.37
$\Delta G^{(1)}$ (J/mol)	-361.30	2050.99	2326.55	7012.06	17114.46	31507.03
$\Delta G^{(2)}$ (J/mol)	-7924.94	-6029.45	-5677.42	-4756.59	-3737.45	-3653.83

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

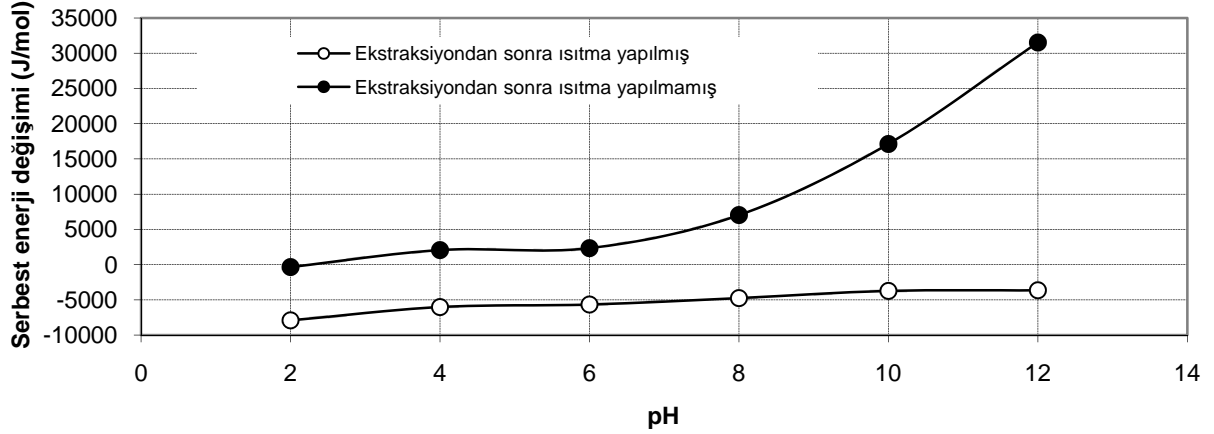
**Tablo 4.7.** Değişik sıcaklık değerlerinde dağılım katsayıları ve serbest enerji değişimleri (pH: 2; karıştırma hızı: 385 rpm; karıştırma süresi: 30 dak;  $V_{org}/V_{su}$ : 5/5)

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

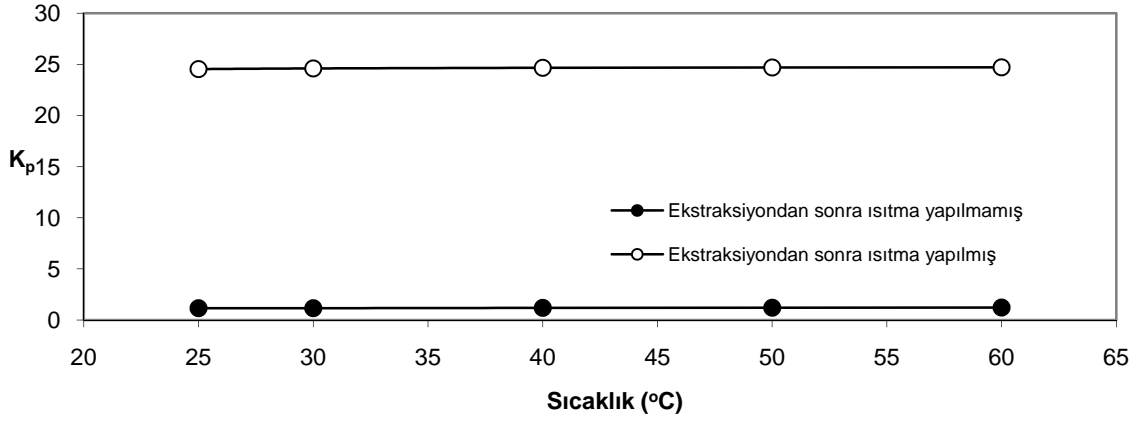
(1) Ekstraksiyondan sonra ısıtma işlemi yapılmamış (2) Ekstraksiyon işleminden sonra ısıtma işlemi yapılmış



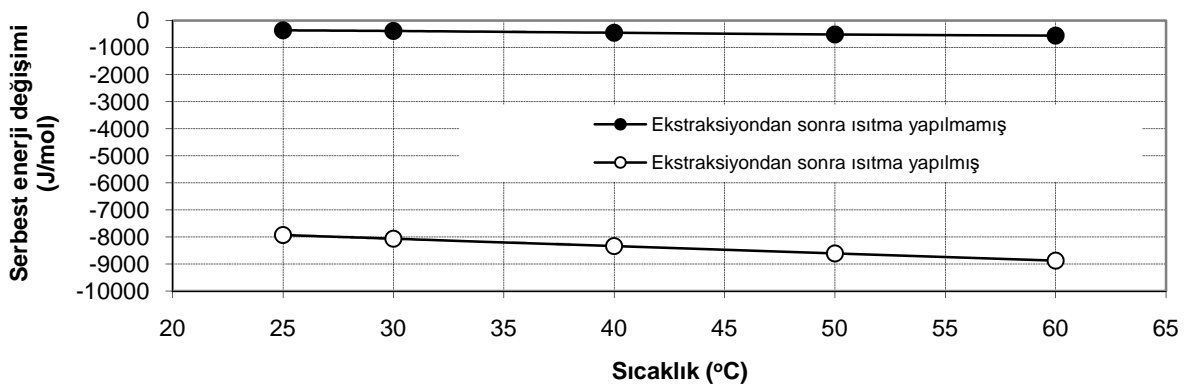
**Şekil 4.26.** pH ın dağılım katsayısı üzerine etkisi (Karıştırma hızı: 385 rpm; sıcaklık: 298 K; ekstraksiyon süresi: 30 dak;  $V_{org}/V_{su}$ : 5/5)



Şekil 4.27. pH in ekstraksiyon serbest enerjisi üzerine etkisi (Karıştırma hızı: 385 rpm; sıcaklık: 298 K; ekstraksiyon süresi: 30 dak;  $V_{org}/V_{su}$ : 5/5)



Şekil 4.28. Ekstraksiyon sıcaklığının  $K_p$  üzerine etkisi (Karıştırma hızı: 385 rpm; ekstraksiyon süresi: 30 dak; pH=2;  $V_{org}/V_{su}$ : 5/5)



Şekil 4.29. Ekstraksiyon sıcaklığının, ekstraksiyon serbest enerjisi üzerine etkisi (Karıştırma hızı: 385 rpm; ekstraksiyon süresi: 30 dak; pH=2;  $V_{org}/V_{su}$ : 5/5)

Tablo ve şekillerden,  $K_p$  ve  $\Delta G$  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,  $\Delta G$

değerleri ise büyük iken, 60°C’ de 30 dakika ısıtılarak elde edilen atıksuyun  $K_p$  değerleri büyük,  $\Delta G$  değerleri ise daha küçük olmaktadır. Bu sonuca göre, hegzan ile ekstraksiyon yapıldıktan sonra, atıksuyun ısıtılmasının uygun olacağı anlaşılmaktadır.

Diğer taraftan,

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

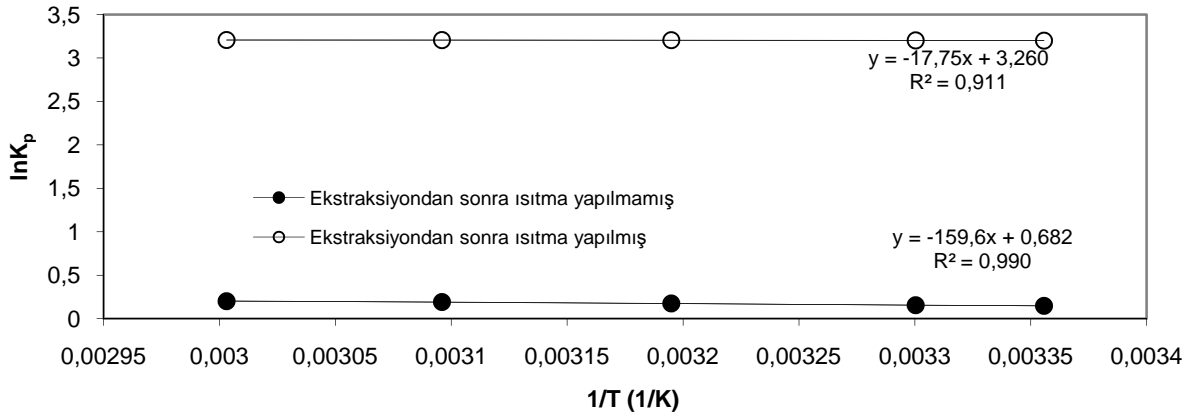
eşitliği yardımı ile  $\ln K_p$  ile  $1/T$  arasında çizilen grafikden (Şekil 4.30) ekstraksiyon işlemindeki standart entalpi ve standart entropi değişimleri hesaplanmıştır.

Burada,

$\Delta S^\circ$  = Standart ekstraksiyon entropisi (J/mol.K)

$\Delta H^\circ$  = Standart ekstraksiyon entalpisi (J/mol)

Bulunan sonuçlar Tablo 4.8’ de verilmiştir.



Şekil 4.30.  $\ln K_p$ - $1/T$  doğrusal grafiği (Karıştırma hızı: 385 rpm; ekstraksiyon süresi: 30 dak; pH=2;  $V_{org}/V_{su}$ : 5/5)

**Tablo 4.8.** Hegzan ile biyodizel atıksuyunun ekstraksiyonuna ait termodinamik sabitler (Sıcaklık: 298 K; pH: 2; karıştırma hızı:385 rpm; karıştırma süresi: 30 dak;  $V_{org}/V_{su}$ : 5/5)

Atıksu	Ekstraksiyondan sonra ısıtma işlemi yapılmamış	Ekstraksiyon işleminden sonra ısıtma işlemi yapılmış
$\Delta G^{\circ}$ (J/mol)	-362.3	-7924.94
$\Delta H^{\circ}$ (J/mol)	+1326.9	+147.64
$\Delta S^{\circ}$ (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. Estraksiyon Süresinin Etkisi

Biyodizel atıksuyunun hegzan ile ekstraksiyonunda sürenin etkisi incelenmiş ve Tablo 4.9-4.10 ve Şekil 4.31-4.33' de değişik parametrelerin süreye bağlı olarak atıksuda kalan miktarları gösterilmiştir.

**Tablo 4.9.** Değişik süreler için yapılan hegzan ekstraksiyonu sonunda atıksuda kalan parametre değerleri (pH: 2; karıştırma hızı:385 rpm;  $V_{org}/V_{su}$ : 5/5)

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

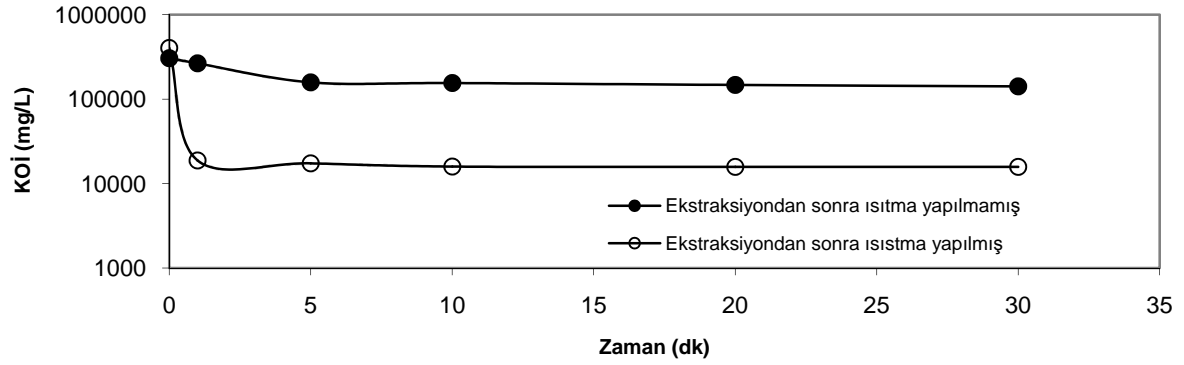
(1) Ekstraksiyondan sonra ısıtma işlemi yapılmamış  $C_{o,KOİ}=305500$  mg/L;  $C_{o,Yağ-gres}= 17294$  mg/L;  $C_{o,TOK}= 110000$  mg/L

(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

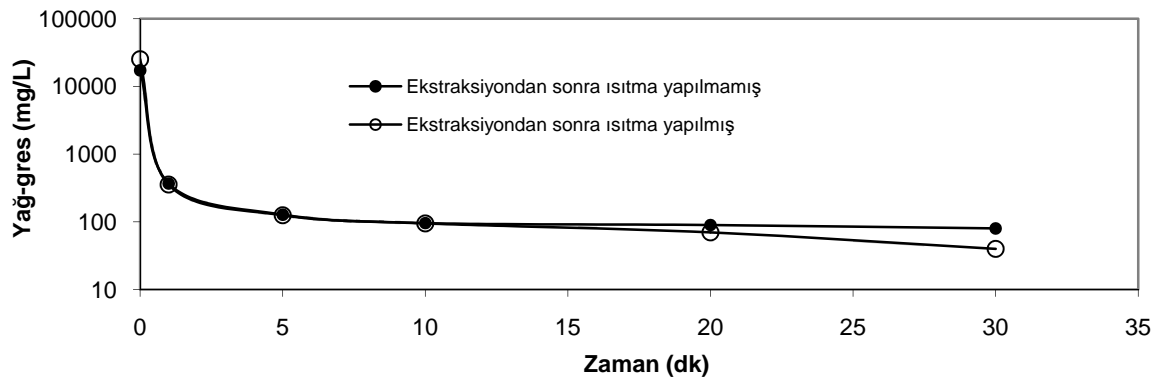
**Tablo 4.10.** Biyodizel atıksuyunun hegzan ile ekstraksiyonunda sürenin giderme verimleri üzerine etkisi

Süre (dak)	1	5	10	20	30
<b>Giderme verimi<sup>(1)</sup> (%)</b>					
<b>KOİ</b>	12.9	48.3	49.3	51.8	53.6
<b>Yağ-gres</b>	97.8	99.2	99.4	99.4	99.5
<b>TOK</b>	75.4	81.0	82.2	82.5	83.0
<b>Giderme verimi<sup>(2)</sup> (%)</b>					
<b>KOİ</b>	95.5	95.6	96.0	96.0	96.0
<b>Yağ-gres</b>	98.6	99.5	99.6	99.7	99.8
<b>TOK</b>	89.6	90.4	90.8	90.9	91.0

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

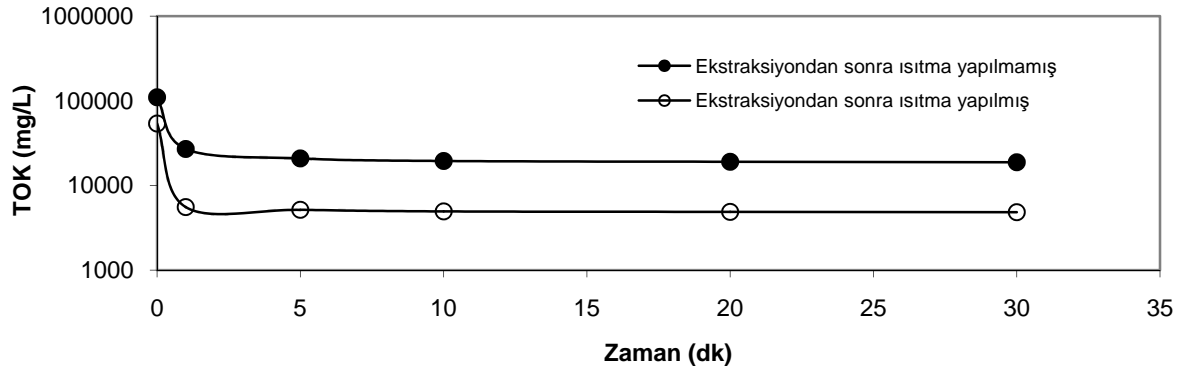


**Şekil 4.31.** Hekzan ekstraksiyonunda KOİ giderimi üzerine ekstraksiyon süresinin etkisi (Karıştırma hızı:385 rpm; pH:2; sıcaklık: 25°C;  $V_{org}/V_{su}$ : 5/ 5)



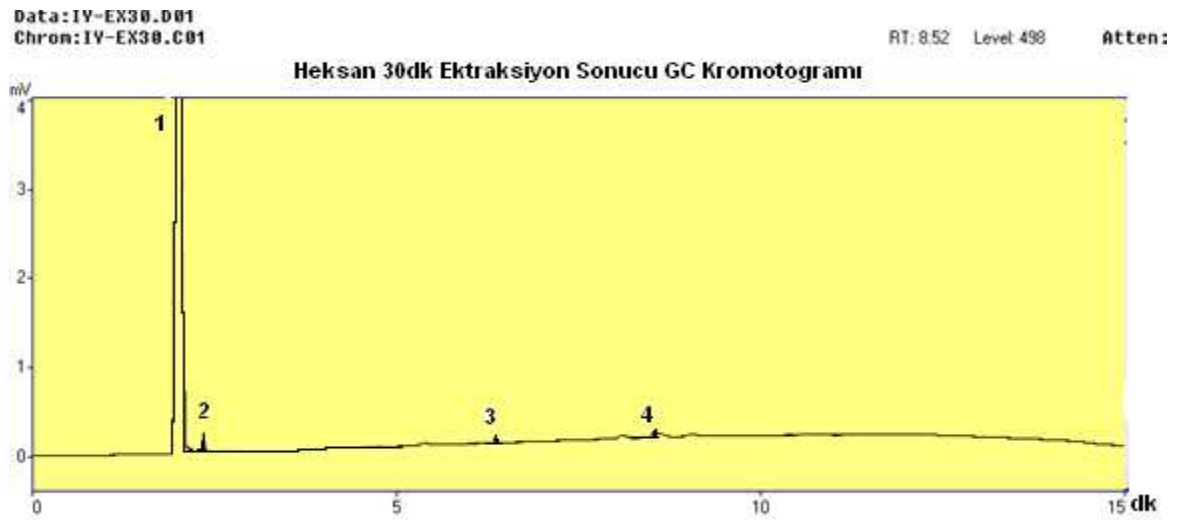
**Şekil 4.32.** Hekzan ekstraksiyonunda yağ-gres giderimi üzerine ekstraksiyon süresinin etkisi (Karıştırma hızı: 385 rpm; pH:2; sıcaklık: 25°C;  $V_{org}/V_{su}$ : 5/5)





**Şekil 4.33.** Hegzan ekstraksiyonunda TOK giderimi üzerine ekstraksiyon süresinin etkisi (Karıştırma hızı: 385 rpm; pH:2; sıcaklık: 25°C;  $V_{org}/V_{su}$ : 5/5)

Tablo ve şekiller incelendiğinde 5 dakikalık ekstraksiyon süresinin yeterli olacağı anlaşılmaktadır. Değişik sürelerde hegzan ile ekstrakte edilen atıksuların GC kromatogramları Şekil 4.34-4.38' de verilmiştir.

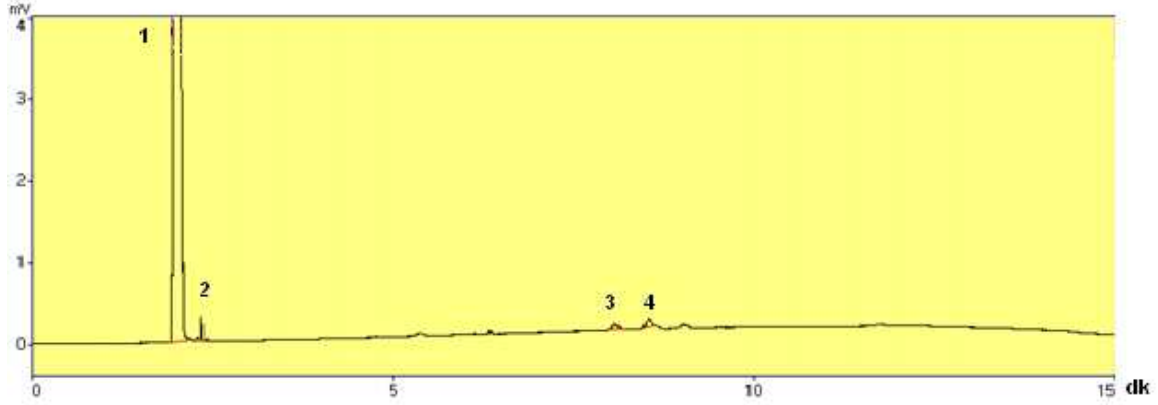


**Şekil 4.34.** 30 dakika süreyle hegzan ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı 1-) Hegzan 2-) C10:0 3-)C13:0 4-)C18:1 (Ekstraksiyon şartları: pH:2; sıcaklık: 25°C; karıştırma hızı: 385 rpm;  $V_{org}/V_{su}$ :5 / 5)

Data: IV-EX20.D01  
Chron: IV-EX20.C01

RT: 6.91 Level: 495 Atten: 2

### Heksan 20 dk Ekstraksiyon Sonucu GC Kromatogramı

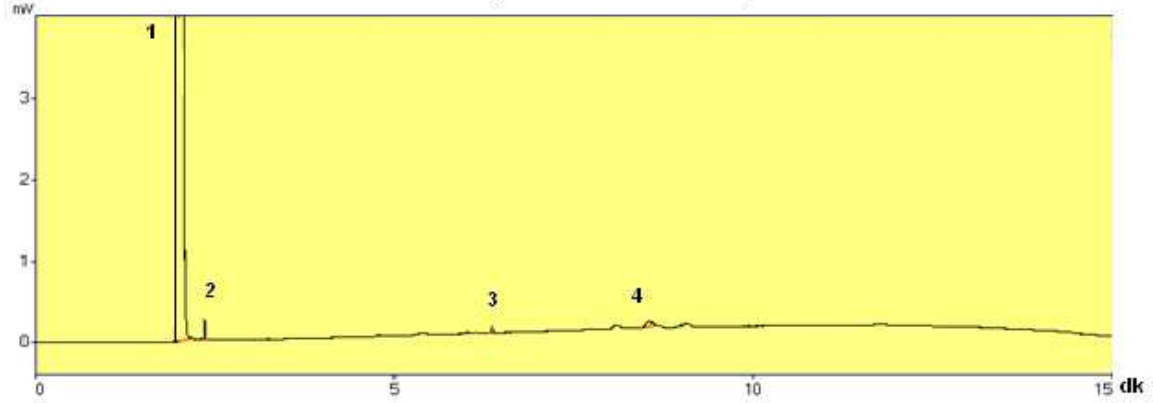


**Şekil 4.35.** 20 dakika süreyle hegzan ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı 1-) hegzan 2-) C10:0 3-) C18:1 4-)C18:2 (Ekstraksiyon şartları: pH:2; sıcaklık: 25°C; karıştırma hızı: 385 rpm;  $V_{org}/V_{su}$ :5 / 5).

Data: IV-EX10.D01  
Chron: IV-EX10.C01

RT: 11.90 Level: 488 Atten: 2

### Heksan 10dk Ekstraksiyon Sonucu GC kromatogramı

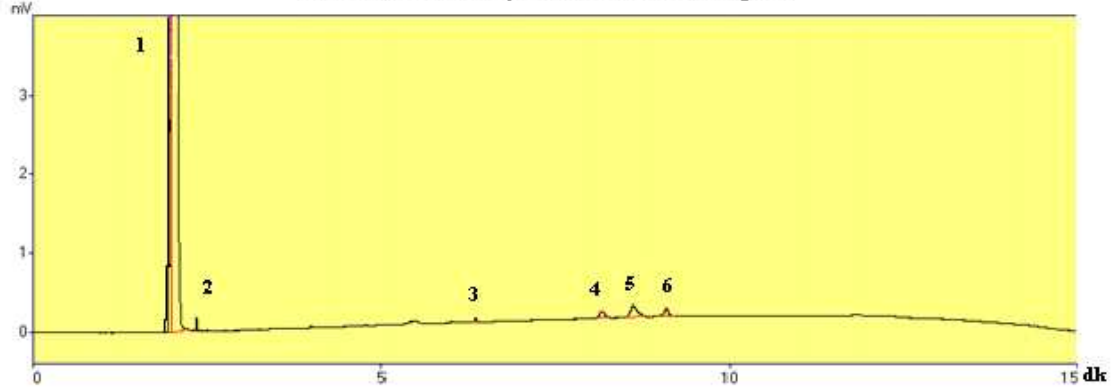


**Şekil 4.36.** 10 dakika süreyle hegzan ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı 1-)Hegzan 2-) C10:0 3-) C13:0 4-) C18:2 (Ekstraksiyon şartları: pH:2; sıcaklık: 25°C; karıştırma hızı: 385 rpm;  $V_{org}/V_{su}$ :5 / 5).

Data: IV-EX5.D01  
Chron: IV-EX5.C01

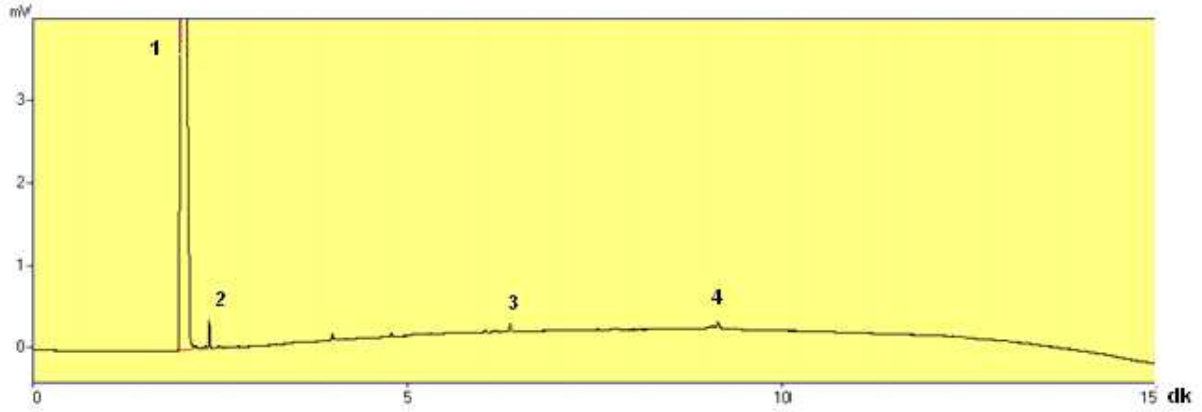
RT: 6.44 Level: 477 Atten: 2

### Heksan 5 dk Ekstraksiyon Sonucu GC Kromatogramı



**Şekil 4.37.** 5 dakika süreyle hegzan ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı 1-)Hegzan 2-) C10:0 3-) C13:0 4-) C18:1 5-) C18:2 6-) C18:3 (Ekstraksiyon şartları: pH:2; sıcaklık: 25°C; karıştırma hızı: 385 rpm;  $V_{org}/V_{su}$ :5 / 5)

Heksan 1 dk Ekstraksiyon Sonucu GC kromatogramı



**Şekil 4.38.** 1 dakika süreyle hegzan ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı 1-)Heksan 2-) C10:0 3-) C13:0 4-) C18:2 (Ekstraksiyon şartları: pH:2; sıcaklık: 25°C; karıştırma hızı: 385 rpm;  $V_{org}/V_{su}:5/5$ )

GC kromatogramları incelenecek olursa 1 dakikalık ekstraksiyon süresi içinde yağ asitlerinin ekstrakte olduğu görülür.

#### 4.2.1.6. Ekstraksiyon Kinetiğinin İncelenmesi

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

The linear pseudo ikinci mertebeye denklemi aşağıdaki gibi verilebilir (ÖZACAR ve ŞENGİL, 2004)

$$\frac{t}{c} = \frac{1}{k_2 K_c^2} + \frac{1}{K_c} t$$

Burada,

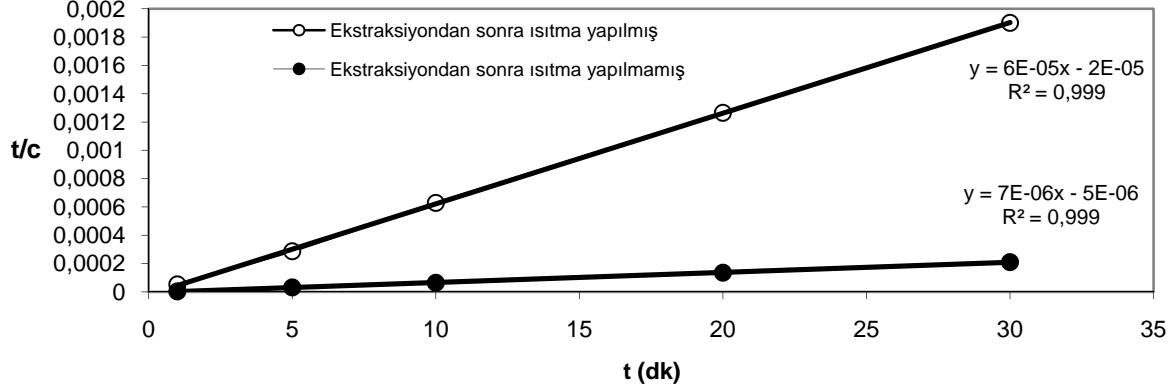
$k_2$  = Ekstraksiyon hız sabiti (L /mg.dak)

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

$K_c$  = Konsantrasyon katsayısı (mg/L)

Şekil 4.39, hegzan ile biyodizel atıksuyundan KOİ ekstraksiyonunun  $t/c$ ,  $t$  grafiğini göstermektedir. Linear pseudo ikinci mertebeye 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.dak ve  $K_c=1.428.10^5$ g/L, ekstraksiyondan sonra ısıtılan atıksuyun ekstraksiyonu için  $k_2=-1.81.10^{-4}$  L/mg.dak ve  $K_c=1.666.10^4$  mg/L bulunur.



**Şekil 4.39.** Hekzan ile atıksudan KOİ ekstraksiyonunun pseudo ikinci mertbe kinetiği grafiği (Karıştırma hızı: 385 rpm; pH:2; sıcaklık: 25°C;  $V_{org}/V_{su}$ : 5/5 )

#### 4.2.1.7. Estraksiyon 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 4.40-4.42' de verilmiştir.

**Tablo 4.11.** Değişik solvent/atıksu oranları için yapılan ekstraksiyon sonunda atıksuda kalan parametre değerleri (pH: 2; karıştırma hızı:385 rpm; karıştırma süresi: 30 dak.)

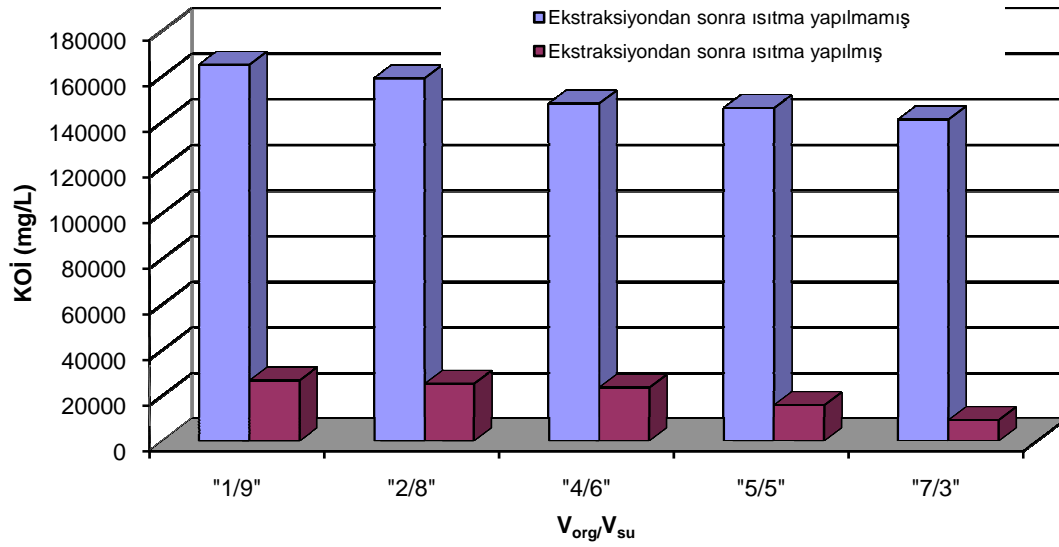
$V_{org}/V_{su}$	1/9	2/8	4/6	5/5	7/3
<b>Parametre<sup>(1)</sup> (mg/L)</b>					
<b>KOİ (mg/L)</b>	165000	159000	148000	146600	141000
<b>Yağ-gres (mg/L)</b>	424	300	142	80	78
<b>TOK (mg/L)</b>	20800	20310	19380	18900	18800
<b>Parametre<sup>(2)</sup> (mg/L)</b>					
<b>KOİ (mg/L)</b>	26600	25200	23500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

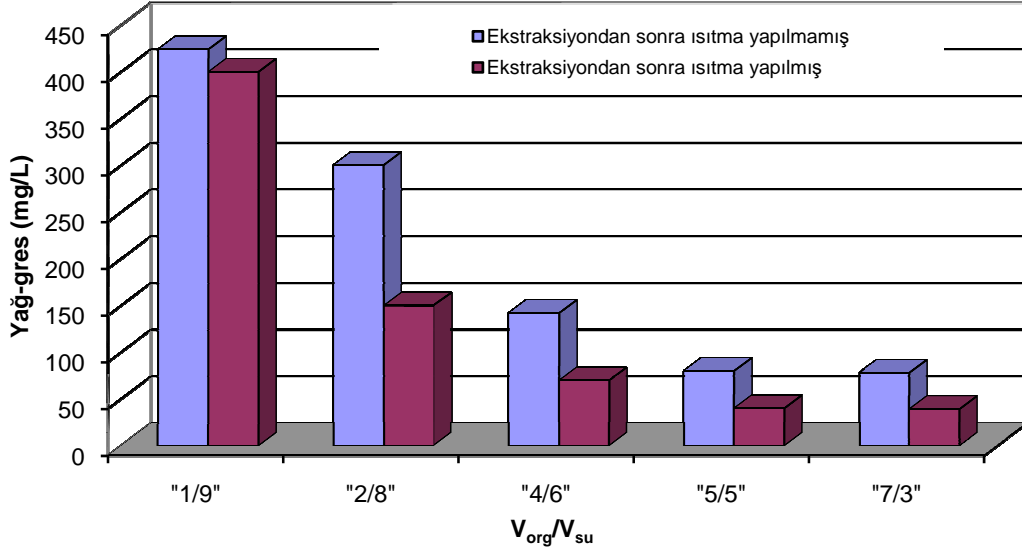
(2) Ekstraksiyon işleminden sonra ısıtma işlemi yapılmış  $C_{o,KOİ}=403000$ mg/L;  $C_{o,Yağ-gres}= 25252$  mg/L;  $C_{o,TOK}= 54000$  mg/L

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

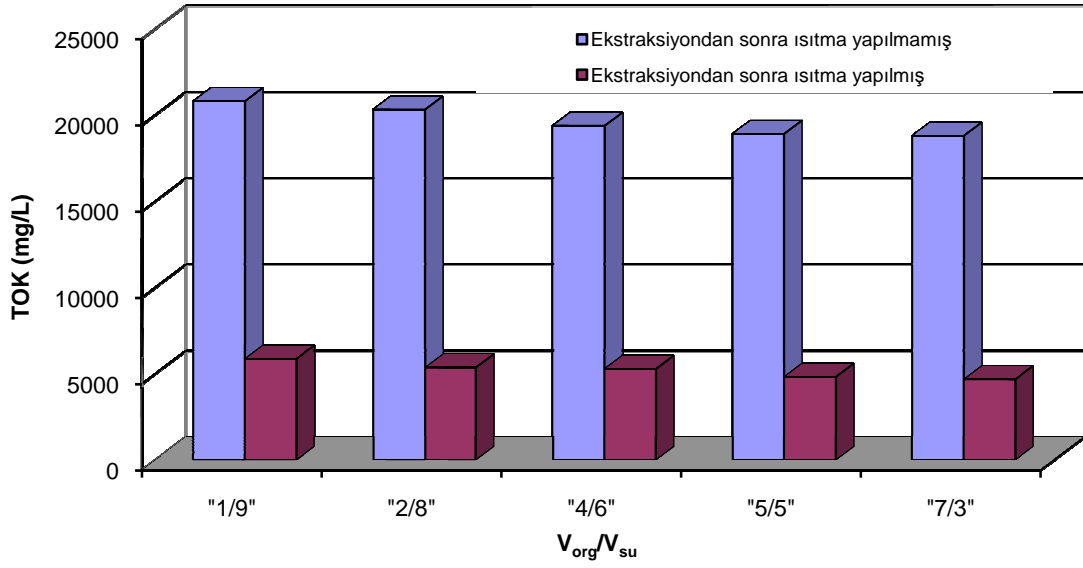
$V_{org}/V_{su}$	1/9	2/8	4/6	5/5	7/3
<b>Giderme verimi<sup>(1)</sup> (%)</b>					
<b>KOİ</b>	45.9	47.9	51.3	52.0	53.8
<b>Yağ-gres</b>	97.5	98.2	99.1	99.5	99.5
<b>TOK</b>	81.0	81.5	82.3	82.8	83.0
<b>Giderme verimi<sup>(2)</sup> (%)</b>					
<b>KOİ</b>	93.3	93.7	94.1	96.0	97.7
<b>Yağ-gres</b>	98.4	99.4	99.7	99.8	99.8
<b>TOK</b>	89.1	90.0	90.2	91.0	91.0



**Şekil 4.40.** Hegzan ekstraksiyonunda KOİ giderimi üzerine solvent/atıksu oranının etkisi (Karıştırma hızı: 385 rpm; pH:2; sıcaklık: 298K; ekstraksiyon süresi: 30 dak.)



**Şekil 4.41.** Hegzan ekstraksiyonunda Yağ-gres giderimi üzerine solvent/atıksu oranının etkisi (Karıştırma hızı: 385 rpm; pH:2; sıcaklık: 298K; ekstraksiyon süresi: 30 dak.)



**Şekil 4.42.** Hegzan ekstraksiyonunda TOK giderimi üzerine solvent/atıksu oranının etkisi (Karıştırma hızı: 385 rpm; pH:2; sıcaklık: 298K; ekstraksiyon süresi: 30 dak. )

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

#### 4.2.2. Tersiyer Metil Butil Eter (TMBE) Ekstraksiyonu

TMBE 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

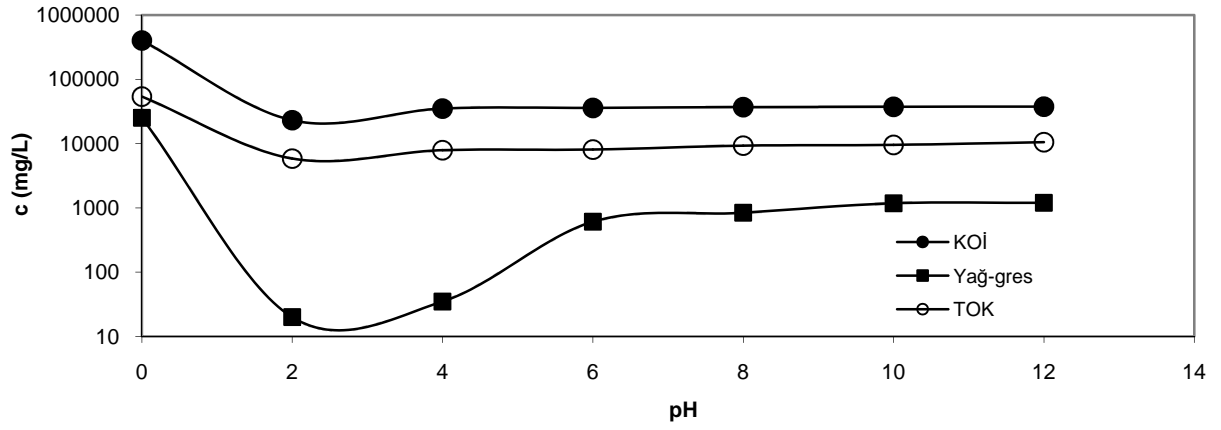
TMBE ile biyodizel atıksuyunun ekstraksiyonunda, ekstraksiyon verimi üzerine pH in etkisi incelenmiştir. Tablo 4.13, 4.14 ve Şekil 4.43’ de pH’ ın KOİ, yağ-gres giderimi üzerine etkileri görülmektedir. Şekil 4.44’ de değişik pH 2’ de ekstrakte edilen biyodizel atıksuyunun ekstraksiyondan sonraki durumları 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 4.13.** Biyodizel atıksuyunun TMBE ile ekstraksiyonunda pH in etkisi ( $C_{o,KOI} = 403000$  mg/L;  $C_{o,yağ-gres} = 25200$  mg/L;  $C_{o,TOK} : 54000$  mg/L; karıştırma hızı: 385 rpm; sıcaklık: 25°C; ekstraksiyon süresi: 30 dak;  $V_{org}/V_{su} : 5 / 5$ )

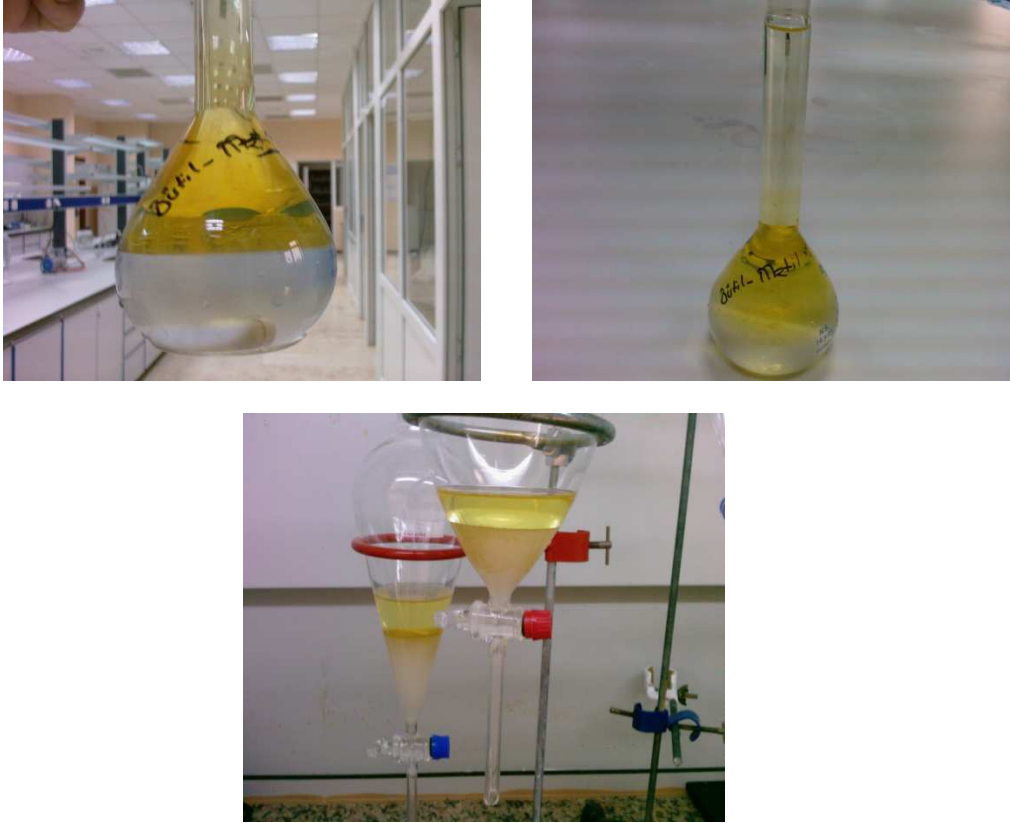
pH	2	4	6	8	10	12
<b>Parametre (mg/L)</b>						
<b>KOİ</b>	23200	35200	36000	37000	37400	37600
<b>Yağ-gres</b>	20	35	610	840	1180	1200
<b>TOK</b>	5860	7910	8100	9320	9560	10560

**Tablo 4. 14.** Biyodizel atıksuyunun TMBE ile ekstraksiyonunda pH in giderme verimleri üzerine etkisi

pH	2	4	6	8	10	12
<b>Giderme verimi (%)</b>						
<b>KOİ</b>	94.2	91.2	91.0	90.8	90.7	90.6
<b>Yağ-gres</b>	99.92	99.86	97.57	96.66	99.56	95.23
<b>TOK</b>	89.1	85.3	85.0	82.7	82.3	80.4



**Şekil 4.43.** TMBE ekstraksiyonunda KOİ ve yağ-gres giderimi üzerine pH'ın etkisi (Karıştırma hızı: 385 rpm; sıcaklık: 25°C; ekstraksiyon süresi: 30 dak;  $V_{org}/V_{su}:5/5$ )



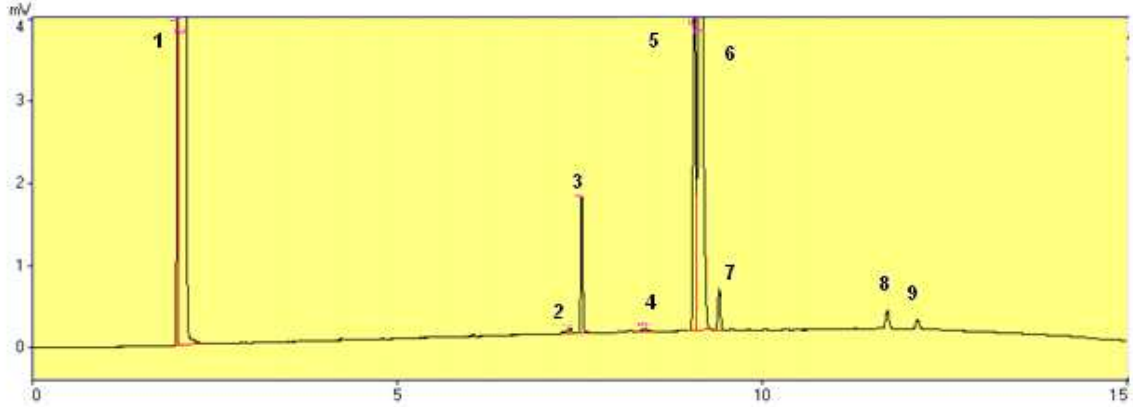
**Şekil 4.44.** pH 2' de TMBE ile ekstraksiyondan sonra ayrılan fazlar.



Data:PH10TKRM.D01  
Chron:PH10TKRM.C01

RT: 13.58 Level: 1813 Atten:2

pH=10'da Ekstraksiyon Sonucu GC Kromotogramı

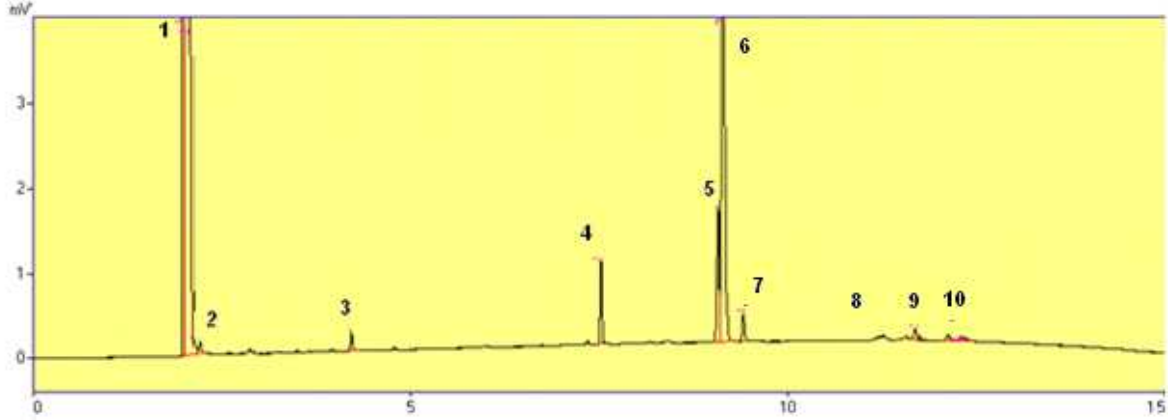


Şekil 4.45. pH 10 da TMBE ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı 1-) Hegzan 2-) C15:0 3-)C16:0 4-) C18:0 5-)C18:1 6-)C18:2 7-) C18:3 8-) C20:0 9-)C22:0 (Ekstraksiyon şartları: Karıştırma hızı: 385 rpm; sıcaklık: 25°C; ekstraksiyon süresi: 30 dak;  $V_{org}/V_{su}$ :5 / 5).

Data:PH8TKRMB.D01  
Chron:PH8TKRMB.C01

RT: 4.99 Level: 3902 Atten:2

pH=8'de Ekstraksiyon Sonucu GC Kromotogramı

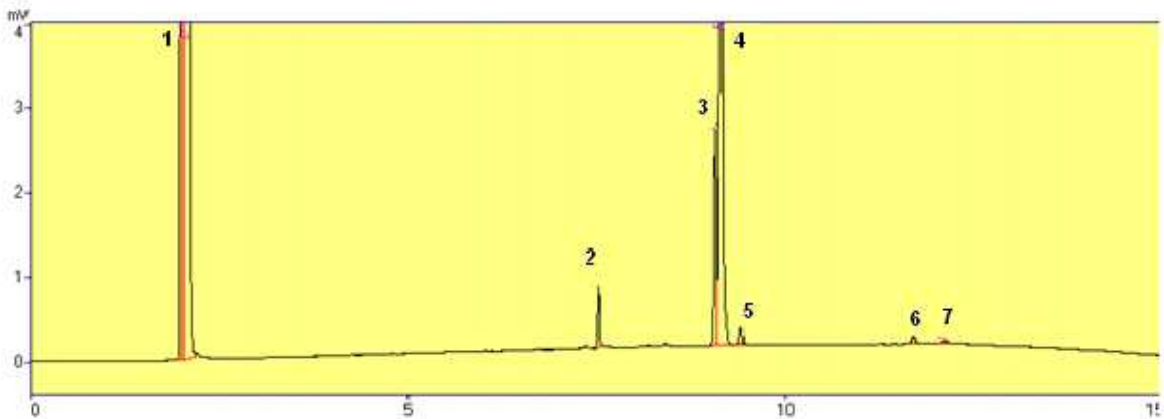


Şekil 4.46. pH 8 de TMBE ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı 1-)Hegzan 2-) C10:0 3-)C12:0 4-)C16:0 5-)C18:1 6-)C18:2 7-) C18:3 8-) C19:0 9-)C20:0 10-)C22:0 (Ekstraksiyon şartları: Karıştırma hızı: 385 rpm; sıcaklık: 25°C; ekstraksiyon süresi: 30 dak;  $V_{org}/V_{su}$ :5 / 5).

Data:PH6TKRMB.D01  
Chron:PH6TKRMB.C01

RT: 6.21 Level: 3906 Atten:2

pH=6'da Ekstraksiyon Sonucu GC Kromotogramı

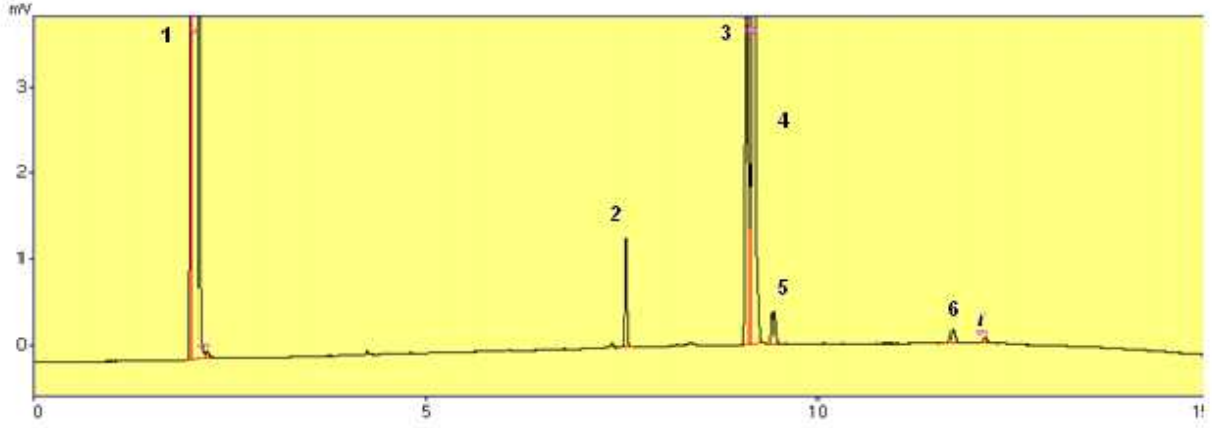


Şekil 4.47. pH 6 da TMBE ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı 1-)Hegzan 2-) C16:0 3-) C18:1 4-) C18:2 5-) C18:2 6-) C20:0 7-)C22:0 (Ekstraksiyon şartları: Karıştırma hızı: 385 rpm; sıcaklık: 25°C; ekstraksiyon süresi: 30 dak;  $V_{org}/V_{su}$ :5 / 5)

Data:PH4TKRMB.D01  
Chron:PH4TKRMB.C01

RT: 2.99 Level 3638 Atten:2

pH=4'de Ekstraksiyon Sonucu GC Kromatogramı

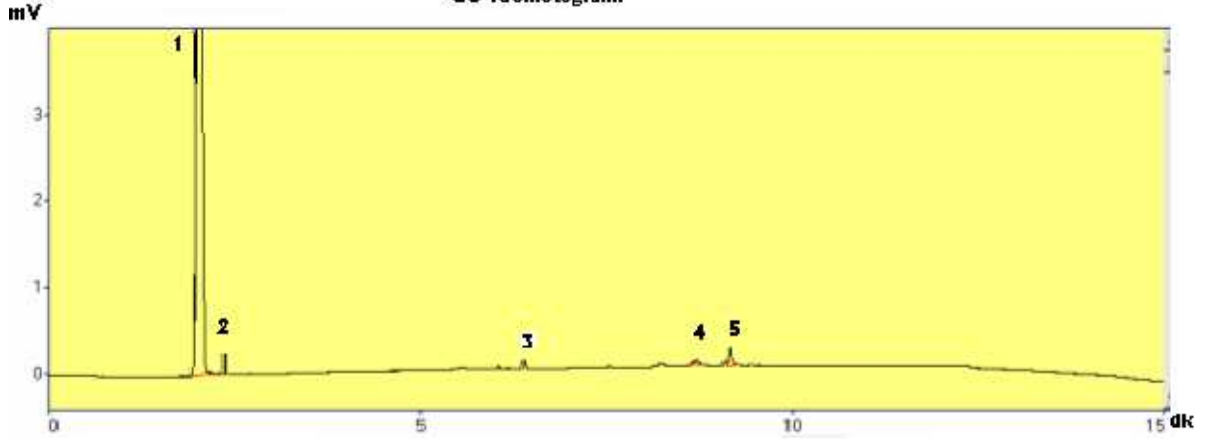


Şekil 4.48. pH 4 de TMBE ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı 1- )Hegzan 2-) C16:0 3-) C18:1 4-) C18:2 5-) C18:2 6-) C20:0 7-)C22:0 (Ekstraksiyon şartları: Karıştırma hızı: 385 rpm; sıcaklık: 25°C; ekstraksiyon süresi: 30 dak;  $V_{org}/V_{su}:5 / 5$ ).

Data:1V-HBT20.D01  
Chron:1V-HBT20.C01

Tersiyer Bütil Metil Eter 20oC'de Ekstraksiyon Sonucu  
GC Kromatogramı

RT: 5.08 Level 31846 Atten:2



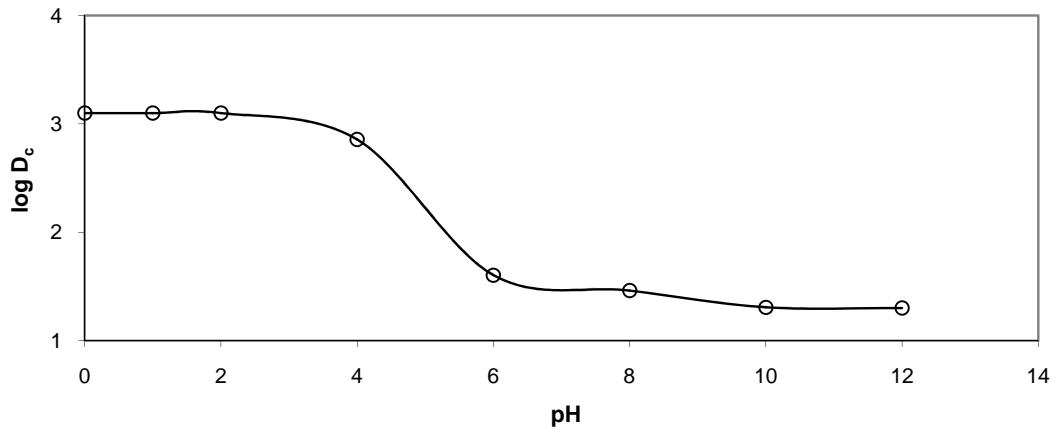
Şekil 4.49. pH 2 de TMBE ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı 0 1- )Hegzan 2-) C10:0 3-) C13:0 4-)C18:2 5-) C18:3 (Ekstraksiyon şartları: Karıştırma hızı: 385 rpm; sıcaklık: 25°C; ekstraksiyon süresi: 30 dak;  $V_{org}/V_{su}:5 / 5$ ).

Farklı pH değerlerinde Tersiyer Bütil Metil Eter ile yapılan ekstraksiyon sonucunda yukarıdaki kromatogramlar tespit edilmiştir. Hegzanla mukayese edilecek olursa Araşidik Asit Metil Esteri (C20:0) ve Behenik Asit Metil Esteri (C22:0) pikleri hegzan ile ekstraksiyondan sonra ortadan kalkmasına rağmen TBME ile herhangi bir değişiklik olmamıştır. Yüksek pH değerinde ( pH=10), Stearik Asit metil Esteri (C18:0), Oleik Asit Metil Esteri (C18:1), Linoleik Asit Metil Esteri (C18:2), Linolenik Asit Metil Esteri (C18:3) miktarları yüksektir. Palmitik Asit Metil Esterinde ise bir farklılık görülmemiştir. Ekstraksiyon sadece pH 2' de gerçekleşmiştir.

Çözücünün ekstraksiyona etkisi yukarıdaki kromotogramlar kıyaslandığında ortaya çıkmaktadır. Mesela heksan ile düşük pH değerlerinde Araşidik Asit Metil Ester (C20:0) ve Behenik Asit Metil Ester (C22:0) miktarlarında düşme gözlenirken TBME ekstraksiyonu ile aynı düşme görülmemiştir. Bunun yanında heksan ile düşük pH değerlerinde Pantadekanoik Asit Metil Esteri, Capric Acid Metil Esteri (C10:0) ve Laurik Asit Metil Esterlerine(C12:0) rastlanırken TBME ile yapılan çalışmalarda bu türlere rastlanmamıştır.

#### 4.2.2.2. pH' a Bağlı Olarak Dağılım Oranının İncelenmesi

Ham biyodizel atıksuyunun yağ-gres değeri ve Tablo 4.13' de verilen ekstrakte edilmiş atıksuların yağ-gres değerleri dikkate alınarak dağılım oranları hesaplanmış ve  $\log D_c$  değerlerinin pH ile değişimi Şekil 4.50' de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi  $\log D_c$  nin pH a göre değişimi Şekil 4.17' de hegzan için verilen grafiğe benzerdir. Grafikteki bu değişim  $\text{pH} < 2$  de yağ asitlerinin iyonlaşmadığını göstermektedir. Grafiğin absis eksenine paralel giden kısmında  $[\text{H}^+] \gg K_a$  ve  $D_c \approx K_p$  dir. Grafiğin 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 4.50. TMBE ekstraksiyonunda biyodizel atıksuyunun dağılım oranı ile pH 'ı arasındaki değişim

### 4.2.2.3. Estraksiyon Üzerine Sıcaklığın Etkisi

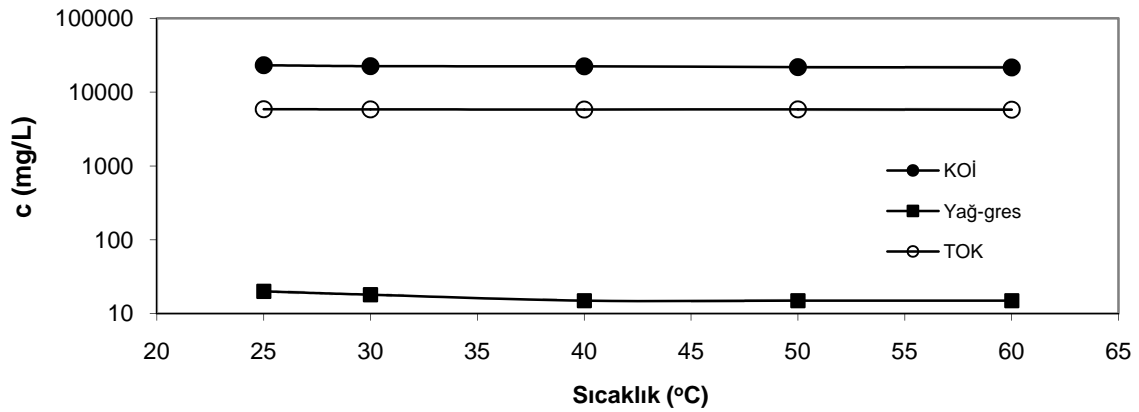
Tablo 4.15, 4.16 ve Şekil 4.51’ de biyodizel atıksuyunun TMBE ile ekstraksiyonu üzerine sıcaklığın etkisi görülmektedir.

**Tablo 4.15.** Biyodizel atıksuyunun TMBE ile ekstraksiyonunda sıcaklığın etkisi (Karıştırma hızı: 385 rpm; pH:2; ekstraksiyon süresi: 30 dak;  $V_{org}/V_{su}$ : 5/5)

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

**Tablo 4.16.** Biyodizel atıksuyunun TMBE ile ekstraksiyonunda sıcaklığın giderme verimleri üzerine etkisi

Sıcaklık (K)	298	303	313	323	333
<b>Giderme verimi (%)</b>					
<b>KOİ</b>	94.2	94.4	94.4	94.6	94.6
<b>Yağ-gres</b>	99.92	99.92	99.94	99.94	99.94
<b>TOK</b>	89.1	89.1	89.2	89.1	89.2

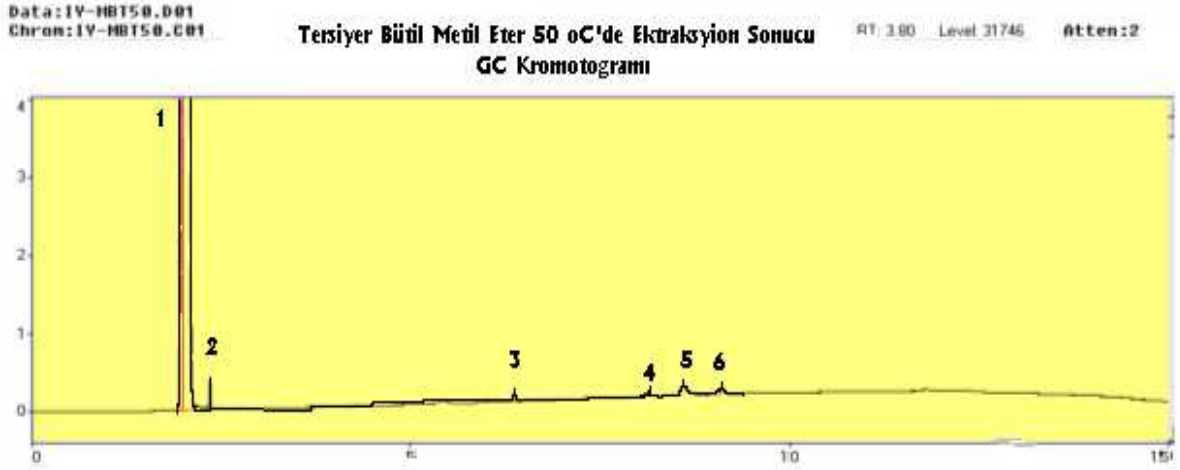


**Şekil 4.51.** TMBE ekstraksiyonunda KOİ ve yağ-gres giderimi üzerine sıcaklığın etkisi (Karıştırma hızı: 385 rpm; pH:2; ekstraksiyon süresi: 30 dak;  $V_{org}/V_{su}$ : 5/5)

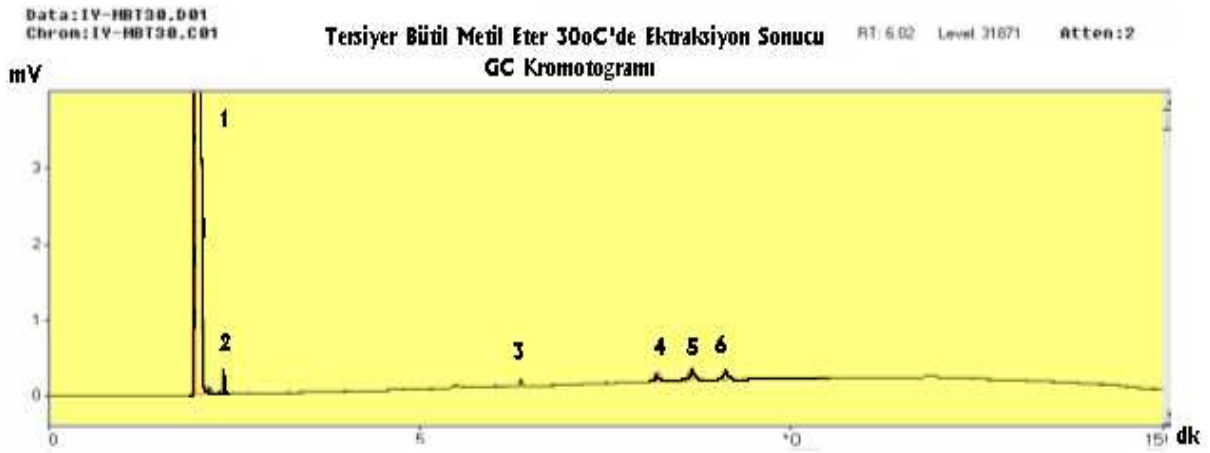
Tablo ve şekillerden incelenecek olursa hegzan ekstraksiyonunda olduğu gibi, TMBE ekstraksiyonunda da sıcaklığın ekstraksiyon üzerine fazla etkisi yoktur. Sıcaklığın 298 K’ den 333 K’ e artırılması halinde KOİ giderme veriminde %0.4 kadar bir artış olmaktadır. Sıcaklığın 298 K’ den 333 K’ e artırılması halinde yağ-gres giderme verimi ise %0.02 kadar

artmaktadır. Bu sonuca göre TMBE ekstraksiyonunu oda sıcaklığında yapmak uygun olacaktır.

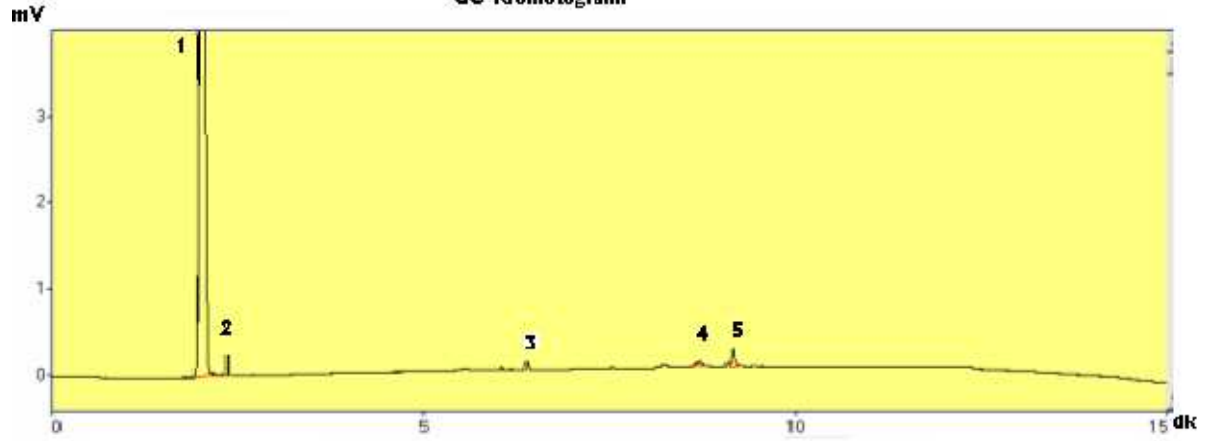
Şekil 4.52-4.54 de TMBE ile yapılan ekstraksiyonlardan sonra elde edilen atıksuların GC kromatogramları verilmiştir.



Şekil 4.52. 50°C de TMBE ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı 1-)Hegzan 2-) C10:0 3-) C13:0 4-)C18:2 5-) C18:3 (Ekstraksiyon şartları: Karıştırma hızı: 385 rpm; pH:2; ekstraksiyon süresi: 30 dak;  $V_{org}/V_{su}:5 / 5$ ).



Şekil 4.53. 30°C de TMBE ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı 1-)Heksan 2-) C10:0 3-) C13:0 4-)C18:2 5-) C18:3 (Ekstraksiyon şartları: Karıştırma hızı: 385 rpm; pH:2; ekstraksiyon süresi: 30 dak;  $V_{org}/V_{su}:5 / 5$ ).



Şekil 4.54. 20°C de TMBE ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı 1-)Hegzan 2-) C10:0 3-) C13:0 4-)C18:2 5-) C18:3 (Ekstraksiyon şartları: Karıştırma hızı: 385 rpm; pH:2; ekstraksiyon süresi: 30 dak;  $V_{org}/V_{su}$ :5 / 5).

Kromatogramlar incelenecek olursa, TBME ile yağ asidi metil esterlerinin ekstraksiyonu üzerine, ekstraksiyon sıcaklığının önemli bir etkisi yoktur.

#### 4.2.2.4. TMBE Ekstraksiyonunun Termodinamik Açından İncelenmesi

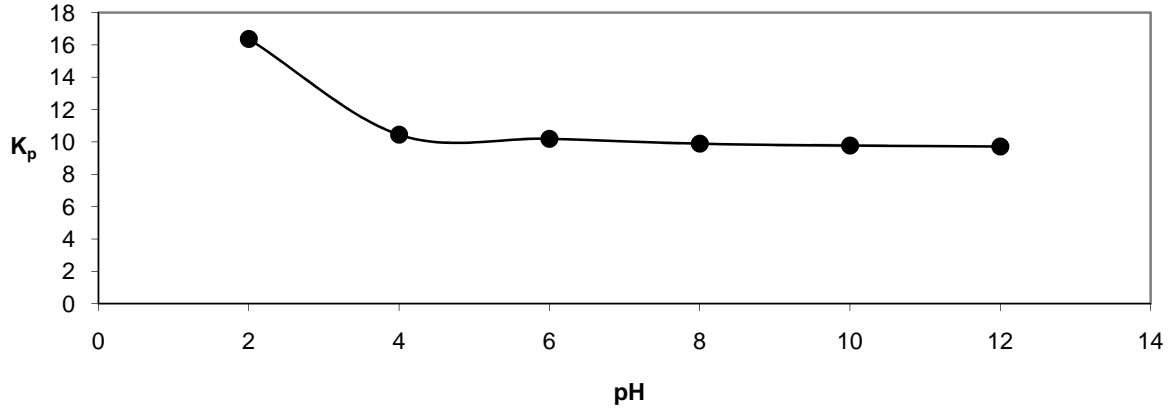
TMBE için pH değişimine bağlı olarak bulunan dağılım katsayıları ve serbest enerji değişimleri Tablo 4.17, Şekil 4.55 ve Şekil 4.56 ' da verilmiştir. Tablo ve şekillerden görüldüğü gibi pH değeri yükseldikçe ekstraksiyon verimi azaldığı için, hegzan ekstraksiyonunda olduğu gibi,  $K_p$  değerleri küçülmektedir. Ekstraksiyon pH larına bağlı olarak ekstraksiyon serbest enerji değişimleri incelendiğinde, bütün pH değerlerinde serbest enerji değişimlerinin negatif olduğu görülmektedir. Tablo 5.17' den görüldüğü gibi en büyük negatif  $\Delta G$  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  $\Delta G$  denklemi yardımıyla sıcaklığa bağlı olarak hesaplanan  $\Delta G$  değerleri Tablo 4.18, Şekil 4.57 ve Şekil 4.58' de verilmiştir.

Tablo 4.17. Değişik pH değerlerinde dağılım katsayıları ve serbest enerji değişimleri (Sıcaklık:298K; karıştırma hızı:385 rpm; karıştırma süresi: 30 dak;  $V_{org}/V_{su}$ : 5/5)

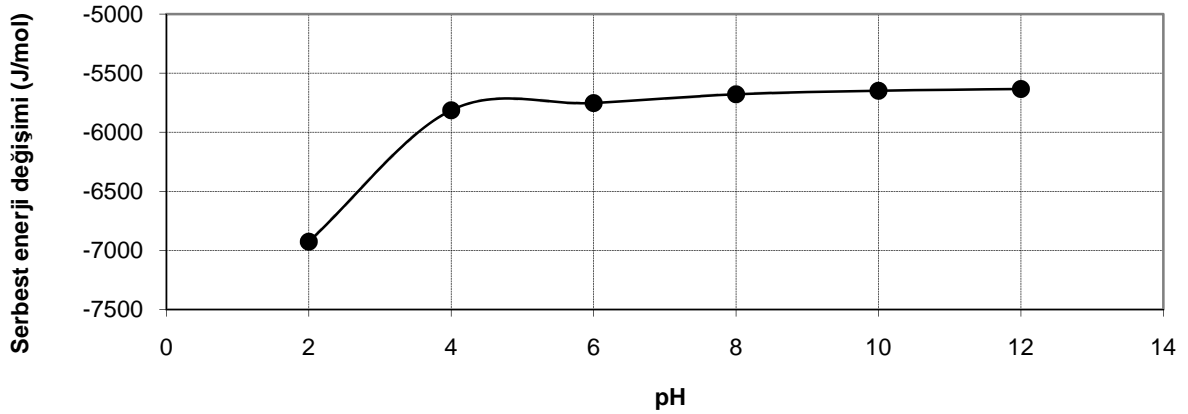
pH	2	4	6	8	10	12
$K_p$	16.37	10.44	10.19	9.89	9.77	9.71
$\Delta G$ (J/mol)	-6926.03	-5813.61	-5752.53	-5677.89	-5648.54	-5633.97

**Tablo 4.18.** Değişik sıcaklık değerlerinde dağılım katsayıları ve serbest enerji değişimleri (pH: 2; karıştırma hızı: 385 rpm; karıştırma süresi: 30 dak;  $V_{org}/V_{su}$ : 5/5)

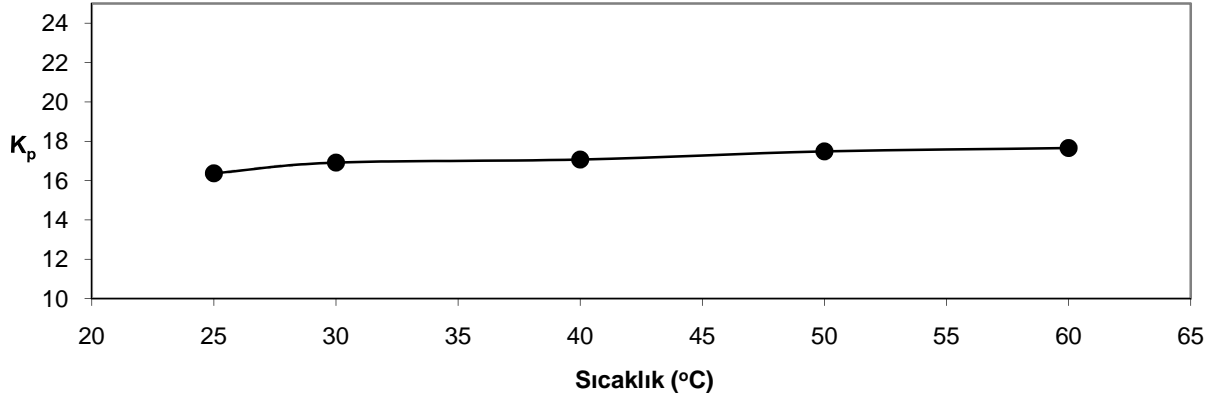
Sıcaklık (K)	298	303	313	323	333
$K_p$	16.37	16.91	17.07	17.48	17.65
$\Delta G$ (J/mol)	-6926.03	-7124.06	-7383.78	-7684.10	-7710.26



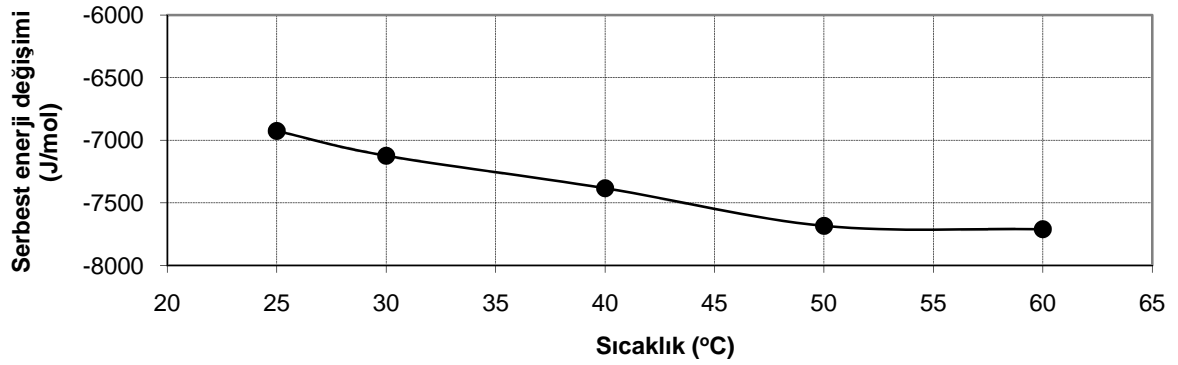
**Şekil 4.55.** TMBE ekstraksiyonunda pH in dağılım katsayısı üzerine etkisi (Karıştırma hızı: 385 rpm; sıcaklık: 298 K; ekstraksiyon süresi: 30 dak;  $V_{org}/V_{su}$ : 5/5)



**Şekil 4.56.** TMBE ekstraksiyonunda pH in ekstraksiyon serbest enerjisi üzerine etkisi (Karıştırma hızı: 385 rpm; sıcaklık: 298 K; ekstraksiyon süresi: 30 dak;  $V_{org}/V_{su}$ : 5/5)



**Şekil 4.57.** TMBE ekstraksiyonunda, ekstraksiyon sıcaklığının dağılım katsayısı üzerine etkisi (Karıştırma hızı: 385 rpm; ekstraksiyon süresi: 30 dak; pH=2;  $V_{org}/V_{su}$ : 5/5)



**Şekil 4.58.** TMBE ekstraksiyonunda, ekstraksiyon sıcaklığının, ekstraksiyon serbest enerjisi üzerine etkisi (Karıştırma hızı: 385 rpm; ekstraksiyon süresi: 30 dak; pH=2;  $V_{org}/V_{su}$ : 5/5)

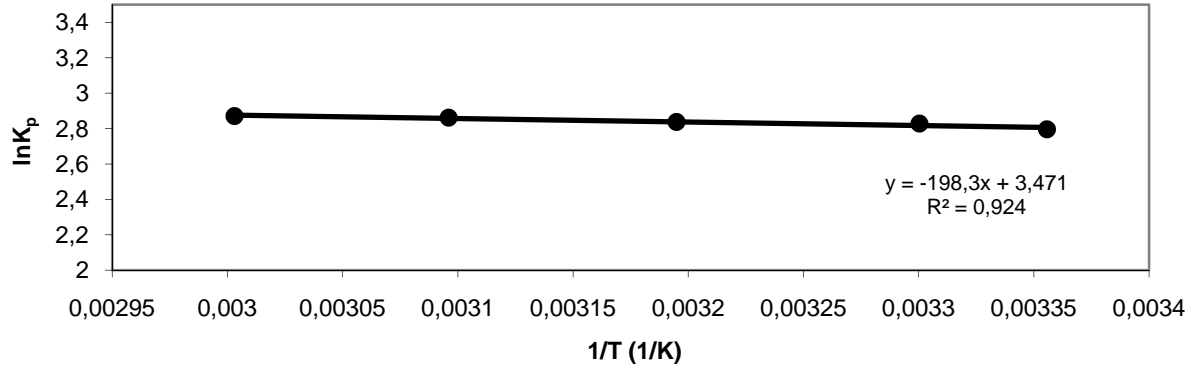
Tablo ve şekillerden, TMBE ile biyodizel atıksuyunun ekstraksiyonunda,  $K_p$  ve  $\Delta G$  değerlerinin fazla değişmediği görülmektedir. Ekstraksiyon sıcaklığını arttırmak termodinamik bakımdan ekstraksiyonu daha olası hale getirmekle birlikte, düşük sıcaklıklarda da ekstraksiyon serbest enerjisi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

Yukarıda verilen eşitlikler yardımı ile  $\ln K_p$  ile  $1/T$  arasında çizilen grafikten (Şekil 4.59) ekstraksiyon işlemindeki standart entalpi ve standart entropi değişimleri hesaplanarak Tablo 4.19' da verilmiştir.



**Tablo 4.19.** TMBE ile biyodizel atıksuyunun ekstraksiyonuna ait termodinamik sabitler (Sıcaklık: 298 K; pH: 2; karıştırma hızı:385 rpm; karıştırma süresi: 30 dak;  $V_{org}/V_{su}$ : 5/5)

$\Delta G^{\circ}$ (J/mol)	-6926.03
$\Delta H^{\circ}$ (J/mol)	+1649
$\Delta S^{\circ}$ (J/K.mol)	+28.86



**Şekil 4.59.** TMBE ekstraksiyonunda,  $\ln K_p$ -1/T doğrusal grafiği (Karıştırma hızı: 385 rpm; ekstraksiyon süresi: 30 dak; pH=2;  $V_{org}/V_{su}$ : 5/ 5)

Tablo 4.19’ daki değerler incelenecek olursa, TMBE 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

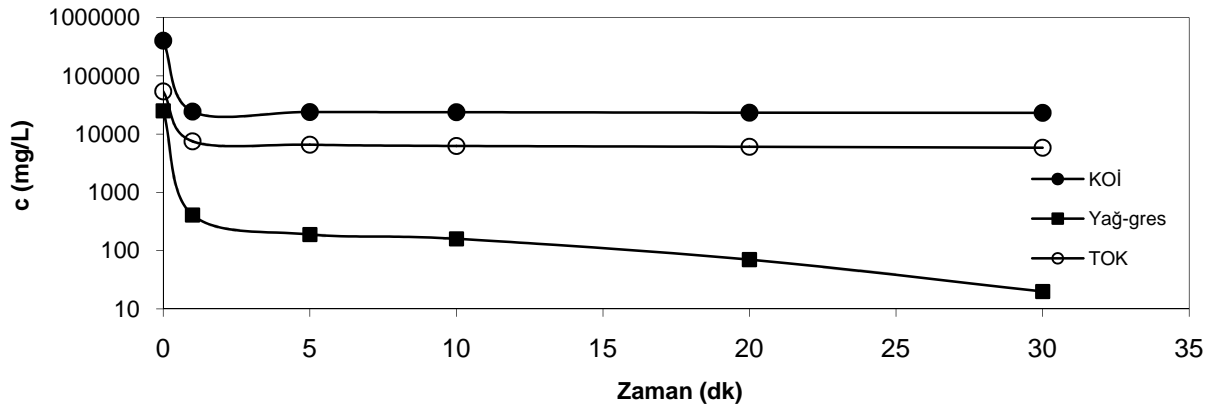
Biyodizel atıksuyunun TMBE ile ekstraksiyonunda sürenin etkisi incelenmiş ve Tablo 4.20 ve Şekil 4.60’ da değişik parametrelerin süreye bağlı olarak atıksuda kalan miktarları gösterilmiştir.

**Tablo 4.20.** Değişik süreler için yapılan ekstraksiyon sonunda atıksuda kalan parametre değerleri (pH: 2; karıştırma hızı:385 rpm;  $V_{org}/V_{su}$ : 5/5)

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

**Tablo 4.21.** Biyodizel atıksuyunun TMBE ile ekstraksiyonunda sürenin giderme verimleri üzerine etkisi

Süre (dak)	1	5	10	20	30
<b>Giderme verimi<sup>(1)</sup> (%)</b>					
<b>KOİ</b>	93.90	94.04	94.09	94.19	94.24
<b>Yağ-gres</b>	98.37	99.24	99.36	99.72	99.92
<b>TOK</b>	86.0	87.8	88.3	88.8	89.1



**Şekil 4.60.** TMBE ekstraksiyonunda KOİ giderimi üzerine ekstraksiyon süresinin etkisi (Karıştırma hızı: 385 rpm; pH:2; sıcaklık: 25°C;  $V_{org}/V_{su}$ : 5/ 5)

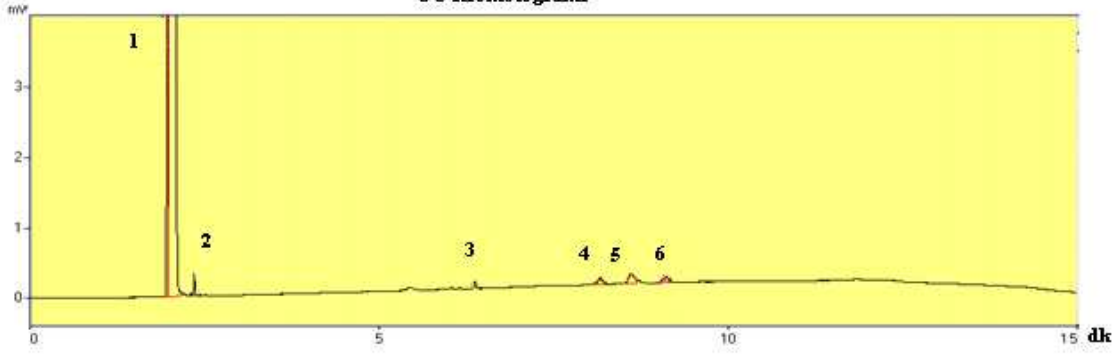
Tablo ve şekillerden görüldüğü gibi ekstraksiyon süresinin, ekstraksiyon verimi üzerine fazla bir etkisi yoktur. Ancak yağ-gres değerlerinin düşürülebilmesi bakımından ekstraksiyon süresinin 30 dakika alınması uygundur.

Şekil 4.61-4.65' de değişik sürelerle TMBE ile ekstraksiyondan sonra elde edilen biyodizel atıksularının GC kromatogramları görülmektedir.

Data: IYHB300K.D01  
Chron: IYHB300K.C01

Tersiyer Bütül Metil Eter 30 dk Ekstraksiyon Sonucu  
GC Kromatogramı

RT: 7.80 Level: 31872 Atten: 2

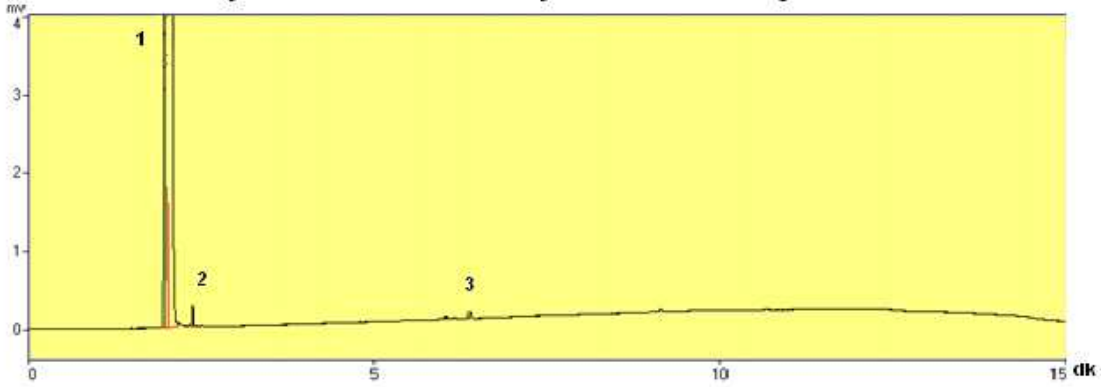


Şekil 4.61. 30 dak. süreyle TMBE ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı 1-)Hegzan 2-) C10:0 3-) C13:0 4-) C18:1 5-) C18:2 6-) C18:3 (Ekstraksiyon şartları: Karıştırma hızı: 385 rpm; pH:2; sıcaklık:25° C;  $V_{org}/V_{su}$ :5 / 5)

Data: IYHB200K.D01  
Chron: IYHB200K.C01

Tersiyer Bütül Metil Eter 20dk Ekstraksiyon Sonucu GC Kromatogramı

RT: 5.49 Level: 32006 Atten: 2

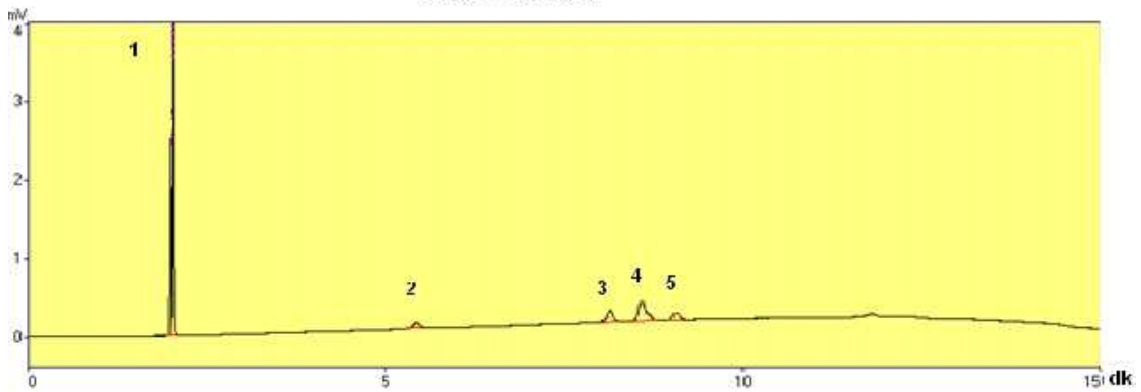


Şekil 4.62. 20 dak. süreyle TMBE ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı 1-)Hegzan 2-) C10:0 3-) C13:0 (Ekstraksiyon şartları: Karıştırma hızı: 385 rpm; pH:2; sıcaklık:25° C;  $V_{org}/V_{su}$ :5 / 5)

Data: IYHB100K.D01  
Chron: IYHB100K.C01

Tersiyer Bütül Metil Eter 10dk Ekstraksiyon Sonucu  
GC Kromatogramı

RT: 10.05 Level: 32003 Atten: 2

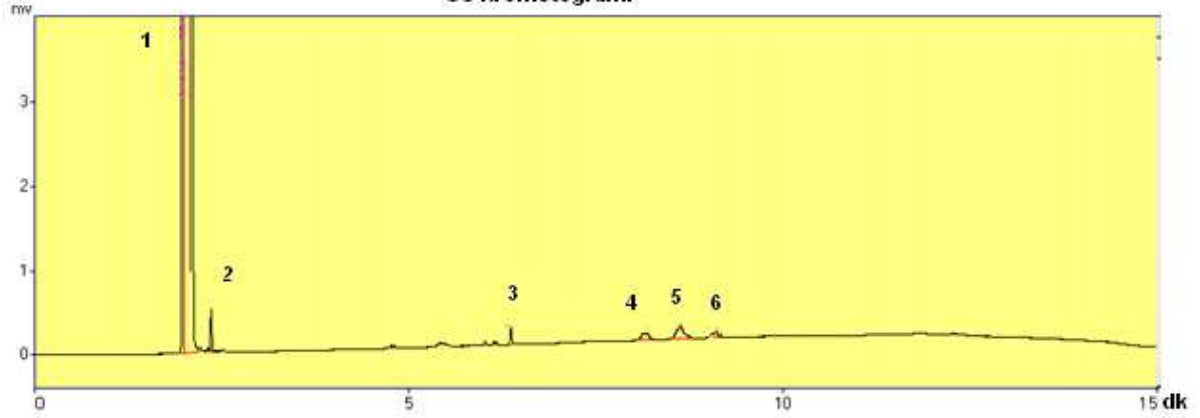


Şekil 4.63. 10 dak süreyle TMBE ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı 1-) Hegzan 2-) C12:1 3-)C18:1 4-) C18:2 5-) C18:3 (Ekstraksiyon şartları: Karıştırma hızı: 385 rpm; pH:2; sıcaklık:25° C;  $V_{org}/V_{su}$ :5 / 5)

Data: IV-HB5DK.D01  
Chron: IV-HB5DK.C01

Tersiyer Bütül Metil Eter 5dk Ekstraksiyon Sonucu  
GC Kromatogramı

RT: 3.38 Level: 31871 Atten: 2

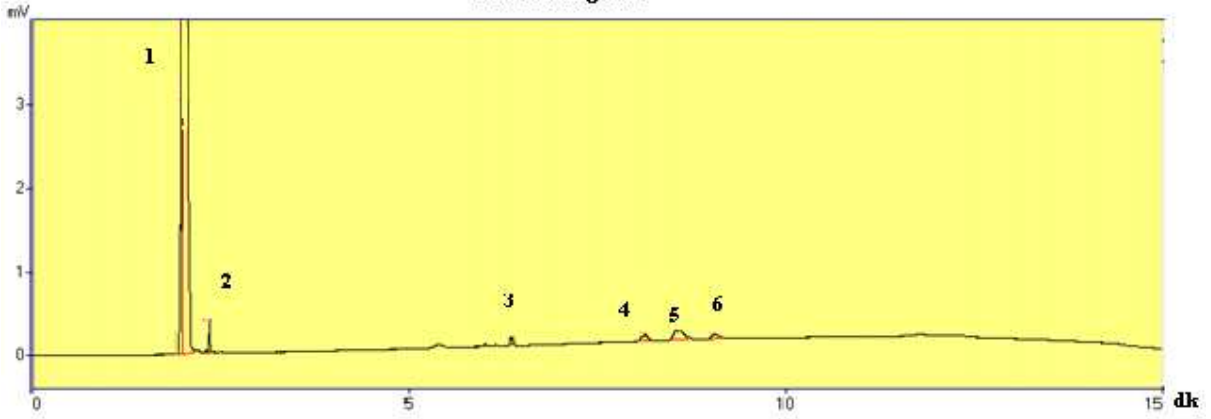


Şekil 4.64. 5 dak. süreyle TMBE ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı 1-) Heksan 2-) C10:0 3-) C13:0 4-) C18:1 5-) C18:2 6-) C18:3 (Ekstraksiyon şartları: Karıştırma hızı: 385 rpm; pH:2; sıcaklık:25°C;  $V_{org}/V_{su}$ :5 / 5)

Data: IV-HB1DK.D01  
Chron: IV-HB1DK.C01

Tersiyer Bütül Metil Eter 1 dk Ekstraksiyon Sonucu  
GC Kromatogramı

RT: 2.74 Level: 31744 Atten: 2

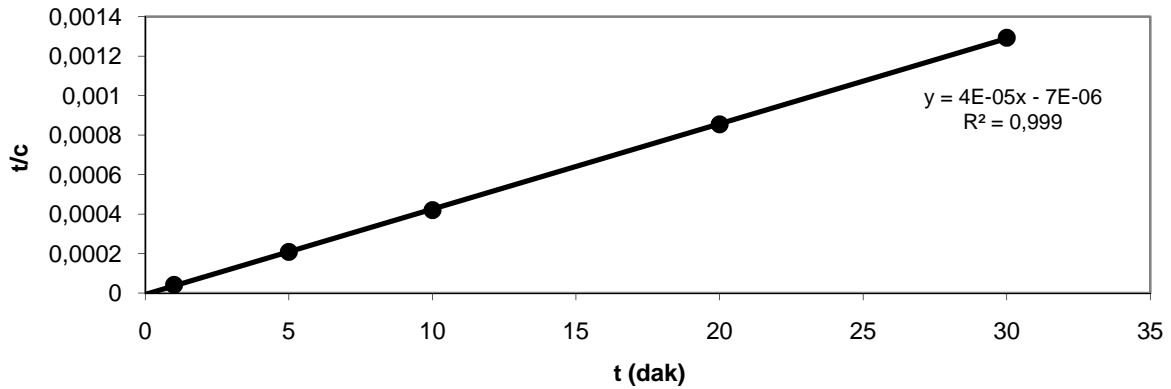


Şekil 4.65 1 dak. süreyle TMBE ile yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen atıksuyun GC kromatogramı 1-) Heksan 2-) C10:0 3-) C13:0 4-) C18:1 5-) C18:2 6-) C18:3 (Ekstraksiyon şartları: Karıştırma hızı: 385 rpm; pH:2; sıcaklık:25°C;  $V_{org}/V_{su}$ :5 / 5).

Yukarıdaki kromatogramlardan görüldüğü gibi ekstraksiyon süresinin YAME ekstraksiyonu üzerinde fazla bir etkisi yoktur. 1 dakika süreyle yapılan ekstraksiyon sonunda da yağ asidi metil esterleri büyük ölçüde ekstrakte edilebilmektedir.

#### 4.2.2.6. Ekstraksiyon Kinetiğinin İncelemesi

Şekil 4.66, TMBE ile biyodizel atıksuyundan KOİ ekstraksiyonunun  $t/c$ ,  $t$  grafiğini göstermektedir. Linear pseudo ikinci mertebe denklemine ait grafiğin korelasyon katsayısından ( $R^2=0.999$ ), bu modelin KOİ ekstraksiyon kinetiğini çok iyi temsil ettiğini göstermektedir. Grafikten TMBE ile atıksuyun ekstraksiyonu için  $k_2= -2.28.10^{-4}$  L/ mg.dak ve  $K_c= 2.5.10^4$  mg/L bulunur.



Şekil 4.66. TMBE ile atıksudan KOİ ekstraksiyonunun pseudo ikinci mertebe kinetiği grafiği (Karıştırma hızı: 385 rpm; pH:2; sıcaklık: 25°C;  $V_{org}/V_{su}$ : 5/5 )

#### 4.2.2.7. Ekstraksiyon Üzerine Solvent Oranının Etkisi

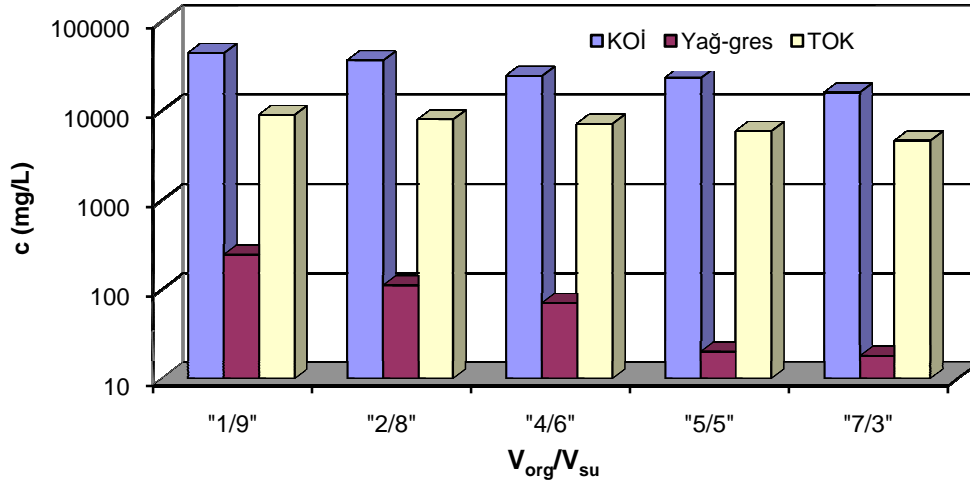
Biyodizel atıksuyunun TMBE ile ekstraksiyonunda solvent/atıksu oranının ekstraksiyon verimi üzerine etkisi incelenmiş ve bulunan sonuçlar Tablo 4.22-4.23 ve Şekil 4.67' de verilmiştir.

Tablo 4.22. Değişik solvent/atıksu oranları için TMBE ile yapılan ekstraksiyon sonunda atıksuda kalan parametre değerleri (pH: 2; karıştırma hızı:385 rpm; karıştırma süresi: 30 dak.)

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

**Tablo 4.23.** Biyodizel atıksuyunun TMBE ile ekstraksiyonunda solvent/atıksu oranının giderme verimleri üzerine etkisi

$V_{org}/V_{su}$	1/9	2/8	4/6	5/5	7/3
<b>Giderme verimi (%)</b>					
<b>KOİ</b>	89.0	91.0	93.9	94.2	96.0
<b>Yağ-gres</b>	99.03	99.50	99.72	99.92	99.92
<b>TOK</b>	83.5	85.3	86.8	89.1	91.5



**Şekil 4.67.** TMBE ekstraksiyonunda KOİ giderimi üzerine solvent/atıksu oranının etkisi (Karıştırma hızı: 385 rpm; pH:2; sıcaklık: 298K; ekstraksiyon süresi: 30 dak. )

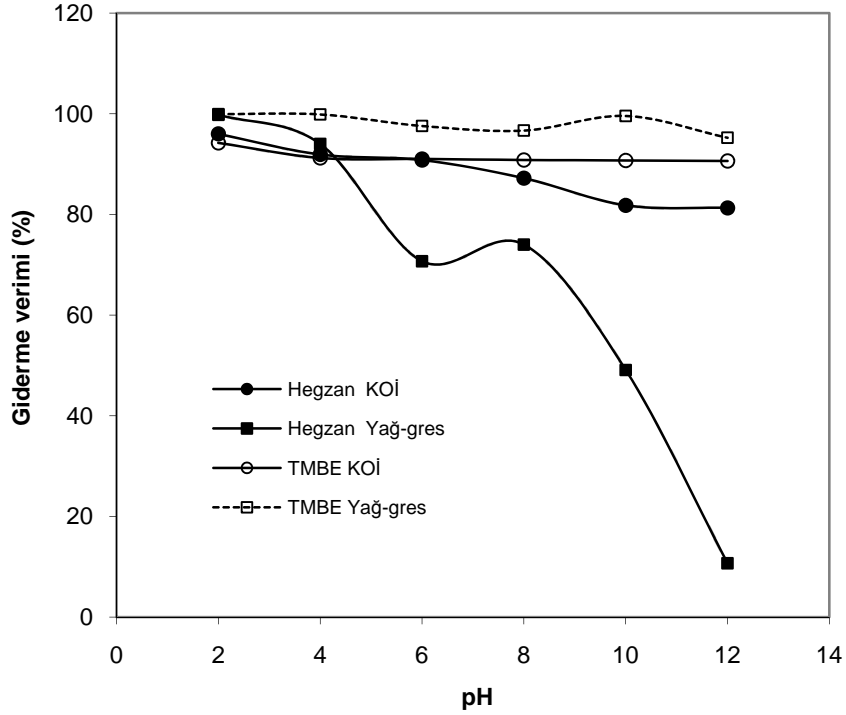
Tablo ve şekillerden görüldüğü gibi, solvent oranı arttıkça giderme verimleri artmaktadır. Fazla solvent kullanmanın ekstraksiyon reaktörlerinin daha büyük hacimde yapılmasını gerektirdiğinden 5/5 lik oranın uygun olacağı kabul edilebilir.

#### 4.2.3. Hegzan ve TMBE' 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 TMBE 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 4.68’ de hegzan ve TMBE ile biyodizel atıksuyunun ekstraksiyonunda, ilk pH’ ın giderme verimleri üzerine etkisi mukayeseli olarak gösterilmiştir.

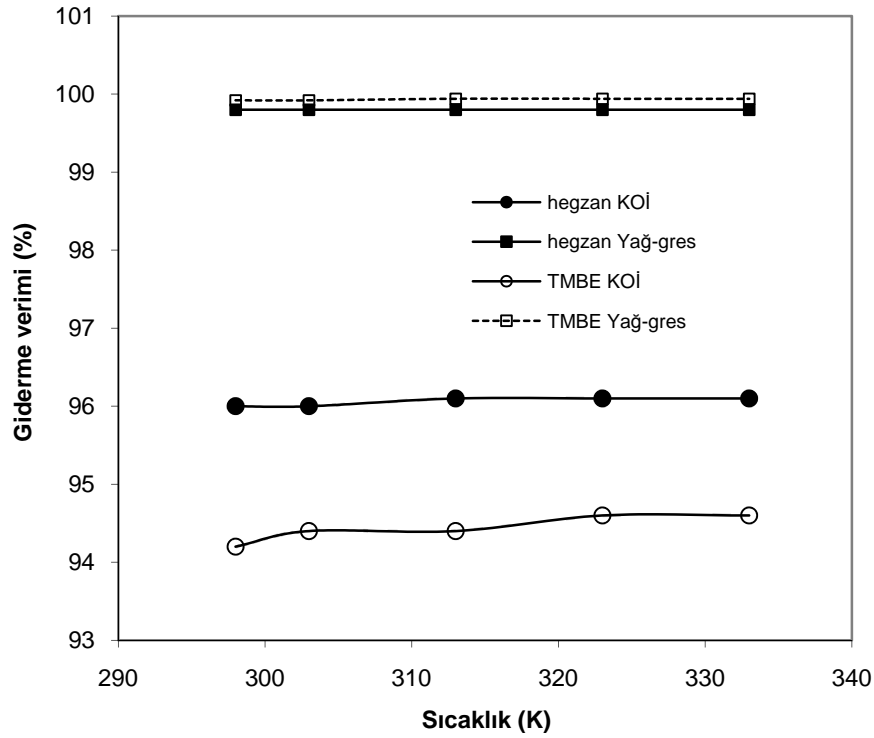


Şekil 4.68. Hegzan ve TMBE ekstraksiyonu üzerine ekstraksiyon pH ının mukayesesi

Şekil 4.68’ 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 TMBE 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 TMBE 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 artarken yağ giderme verimi etkili bir şekilde azalırken (pH=12 de %10.7) TMBE için değişim çok az olmaktadır (p=12 de %80.4). Sonuç olarak ekstraksiyonun pH 2’ de yapılması durumunda hegzanın daha etkili bir solvent olarak kullanılabileceği belirlenmiş olmaktadır.

#### 4.2.3.2. Sıcaklık Etkisinin Mukayesesi

Şekil 4.69’ da hegzan ve TMBE ile biyodizel atıksuyunun ekstraksiyonu üzerine, ekstraksiyon sıcaklığının etkisi mukayeseli olarak verilmiştir.



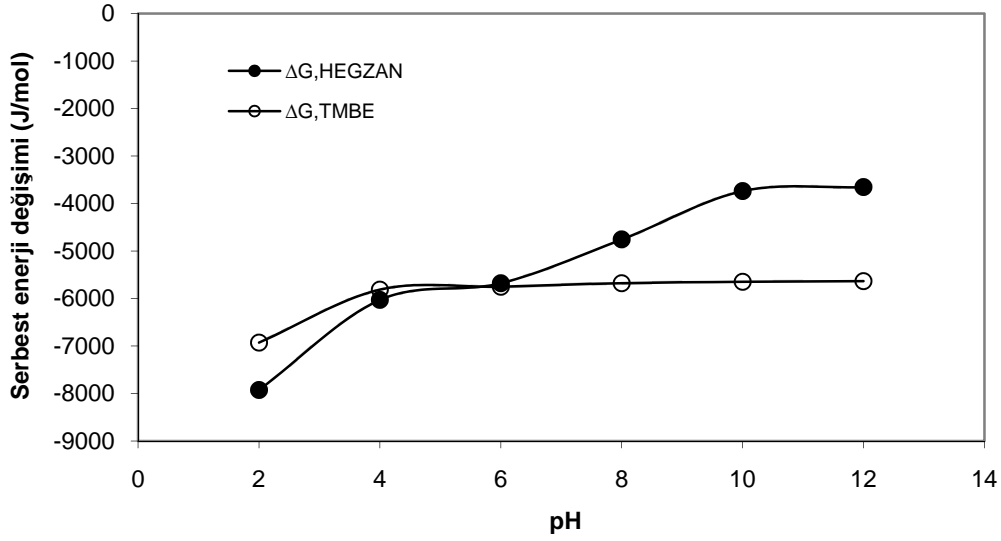
Şekil 4.69. Hegzan ve TMBE ekstraksiyonunda ekstraksiyon sıcaklığının mukayesesi

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

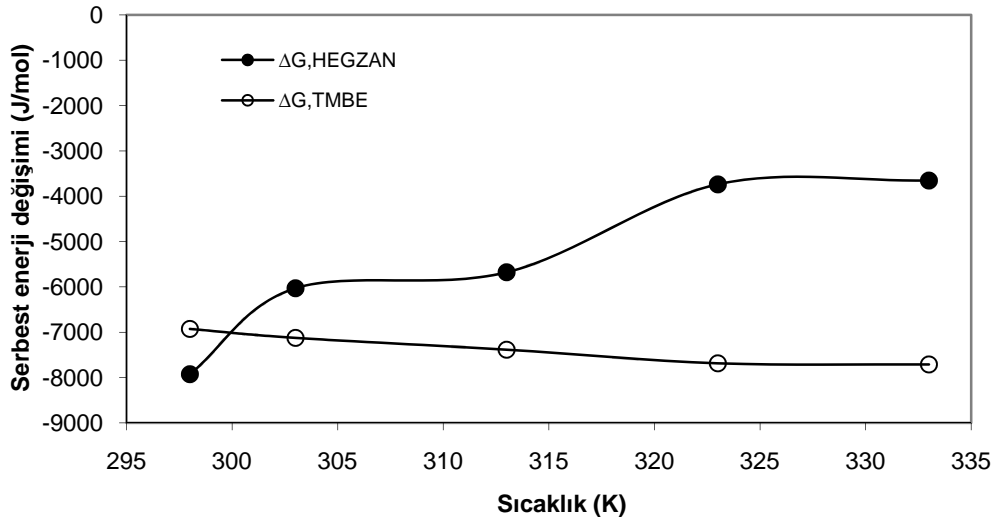
Hegzan ve TMBE için, ekstraksiyon pH'ının, ekstraksiyonun serbest enerji değişimi üzerine etkisi Şekil 4.70’ de, ekstraksiyon sıcaklığının, ekstraksiyonun serbest enerji değişimi üzerine etkisi Şekil 4.71’ de görülmektedir.





Şekil 4.70. Hegzan ve TMBE ekstraksiyonunda pH-serbest enerji değışimlerinin mukayesesi.

Şekil 4.70' den, hegzan ekstraksiyonunda pH arttıkça  $\Delta G$  değeri artarken, TMBE ekstraksiyonunda pH' 4 den sonra  $\Delta G$  değeri önemli bir değışiklik göstermemektedir.



Şekil 4.71. Hegzan ve TMBE ekstraksiyonunda sıcaklık-serbest enerji değışimlerinin mukayesesi.

Şekil 4.70' de, hegzan ekstraksiyon sıcaklığının ekstraksiyon serbest enerjisi üzerine daha fazla etkili olmasına karşılık TMBE ekstraksiyonunda sıcaklığın fazla etkili olmadığı görülmektedir. Bunun nedeni Tablo 4.24' de görüldüğü gibi, TMBE ekstraksiyon entalpisinin hegzaninkine göre daha büyük pozitif olmasındandır. TMBE ekstraksiyonunun, hegzana göre daha endotermik olması nedeniyle sıcaklık arttıkça serbest enerji değeri daha büyük negatif olmakta ve ekstraksiyon olasılığı artmaktadır. Ancak 298K' de hegzan ekstraksiyonunun

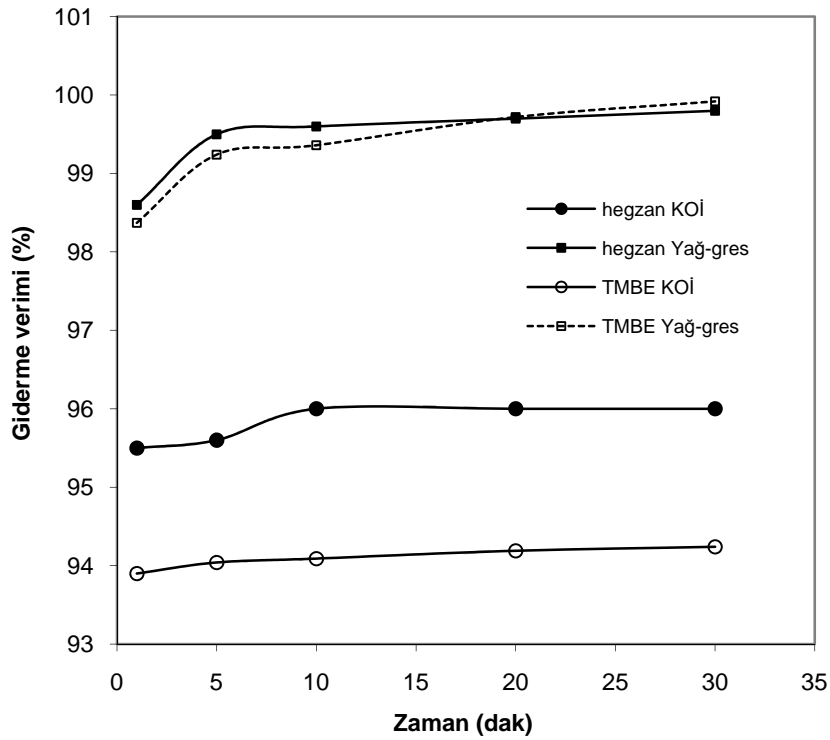
serbest enerji değeri TMBE ye göre daha negatiftir ve bu sıcaklıkta hegzan ile ekstraksiyon olasılığı TBME ye göre daha fazladır.

**Tablo 4.24.** Hegzan ve TMBE ekstraksiyon termodinamik parametreleri

Atıksu	HEGZAN	TMBE
$\Delta G^\circ$ (J/mol)	-7924.94	-6926.03
$\Delta H^\circ$ (J/mol)	+147.64	+1649
$\Delta S^\circ$ (J/K.mol)	+27.11	+28.86

#### 4.2.3.4. Ekstraksiyon Süresinin Mukayesesi

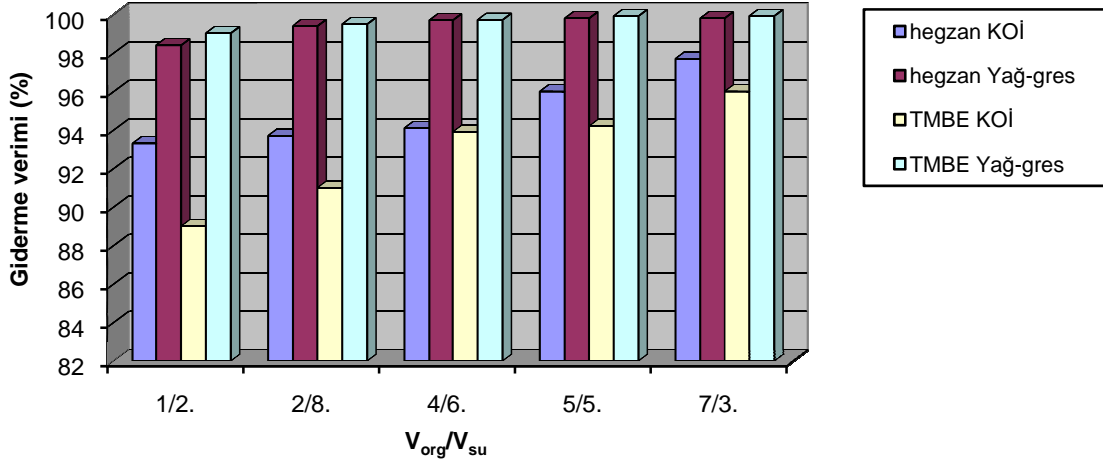
Hegzan ve TMBE ile biyodizel atıksuyunun ekstraksiyon sürelerinin giderme verimleri üzerine etkisi Şekil 4.72' de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi her iki solvent için de ekstraksiyon-süre trendi benzerdir ve 10 dakika ekstraksiyondan sonra giderme verimlerinde önemli bir değişiklik olamamaktadır. Ancak özellikle yağ-gres giderimi açısından her iki solvent için de ekstraksiyon süresinin 30 dakika alınması uygundur.



**Şekil 4.72.** Hegzan ve TMBE ekstraksiyonunda ekstraksiyon süresinin mukayesesi

#### 4.2.3.5. Solvent Oranının Mukayesesi

Şekil 4.73' de, hegzan ve TMBE ekstraksiyon verimleri üzerine solvent oranlarının etkisi görülmektedir.



Şekil 4.73. Hegzan ve TMBE 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 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' ının 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' lı atıksu numuneleri ile çalışılmıştır. Tablo 4.25' de TOK, KOİ ve yağ-gres başlangıç değerlerini göstermektedir.

**Tablo 4.25.** Biyodizel atıksuyu parametreleri başlangıç değerleri

<b>TOK<sub>0</sub> (mg/L)</b>	55000
<b>KOİ<sub>0</sub> (mg/L)</b>	255000
<b>Yağ-gres<sub>0</sub> (mg/L)</b>	7170

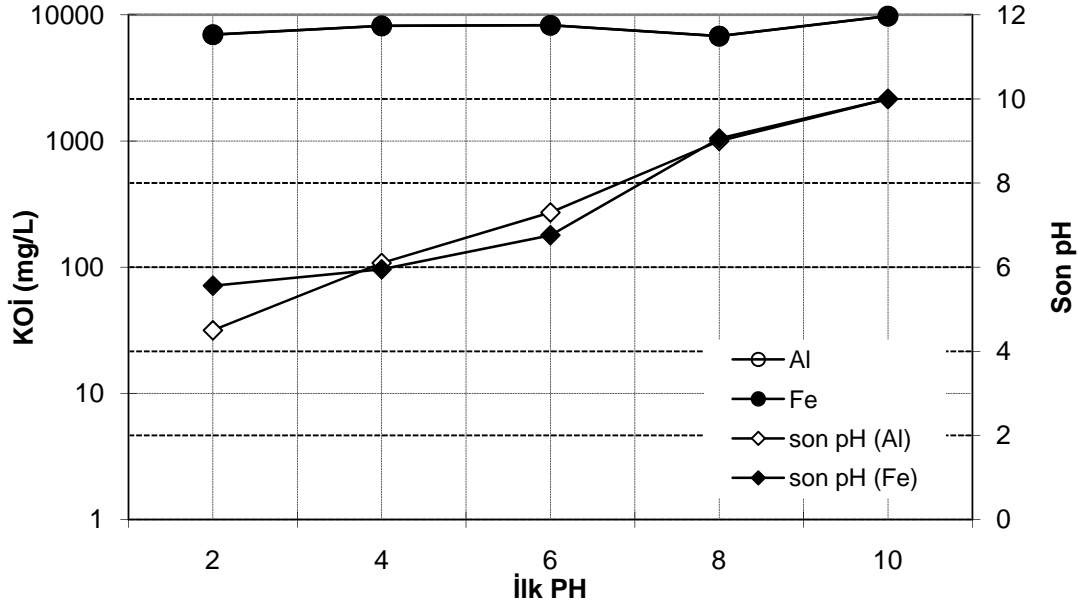
TOK, KOİ ve yağ-gres değerleri üzerine başlangıç pH' ının etkisi Tablo 4.26 da verilmiştir.

**Tablo 4.26.** Biyodizel atıksuyu üzerine pH 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

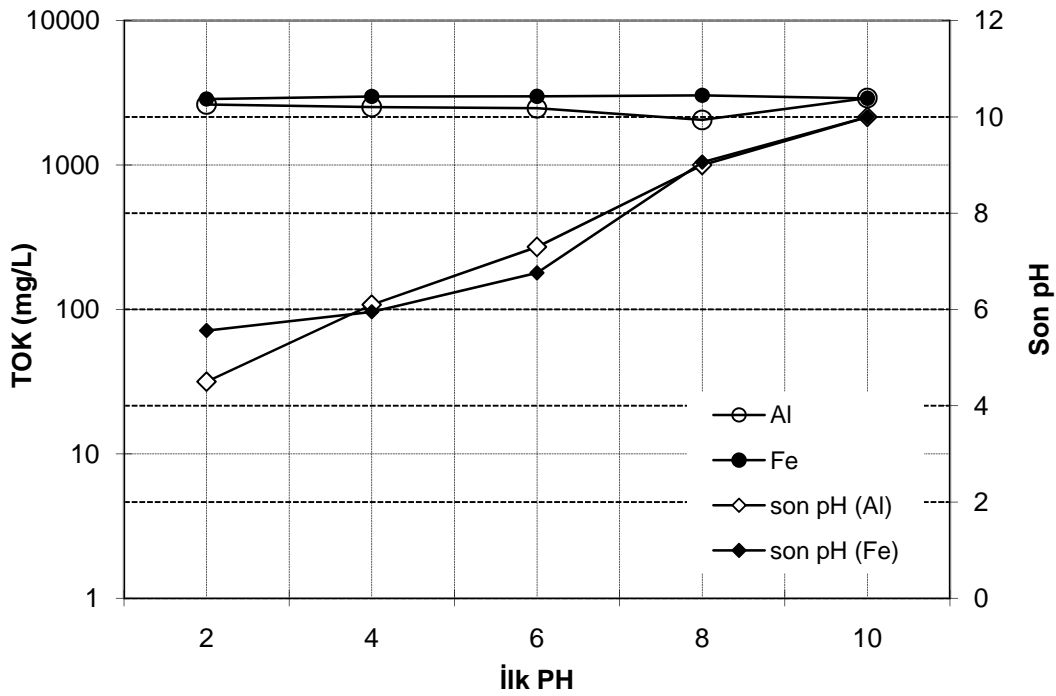
Şekil 4.74' den görüldüğü gibi, elektrokoagülasyon işlemi süresince çözeltinin pH' ı katotta hidrojenin deşarjı nedeniyle artmaktadır (VİK ve ark., 1984; CHEN, 2004). Elektrotların kimyasal çözünmesi ile hidrojen tüketilir ve pH artar (TİR ve MOSTEFA, 2008). Son pH elektrokoagülasyonda çok önemlidir. 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. pH 4 ün seçilme nedeni suyun biyolojik arıtmaya pH 6 civarında verilmek istenmesidir. pH 4 ün seçilme nedeni suyun biyolojik arıtmaya pH 6 civarında verilmek istenmesidir. Fe elektrot ile elektrokoagülasyon sırasında  $Fe(H_2O)_4(OH)_{2(k)}$  ve  $Fe_2O_3(H_2O)_{6(k)}$  oluşurken, düşük pH larda alüminyumun  $Al(OH)_2^+$  ve  $Al(OH)^{+2}$  türleri oluşmaktadır. pH 5,2 ve 8,8 arasında ise  $Al(OH)_3$  yumakları meydana gelir. Yüksek pH değerlerinde ise  $[Al(OH)_n]^{(n-3)}$  gibi hidrokomplesler oluşmaktadır (TANATTI, 2009).

Şekil 4.74' den 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  $4,839 \text{ mA/cm}^2$  lik akım yoğunluğunda gözlemlenmiştir. Her iki elektrot için KOİ giderme verimi yaklaşık %97' dir.



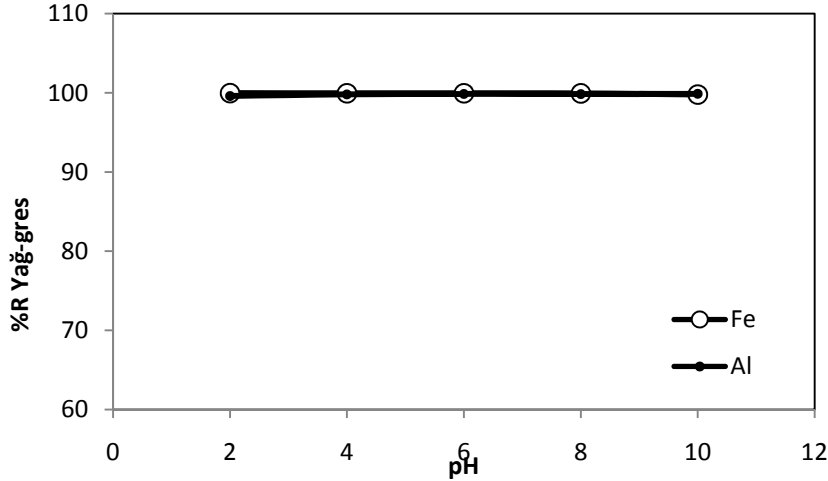
Şekil 4.74. KOİ giderme verimi üzerine başlangıç pH'ının etkisi, %R ( $i = 4,839 \text{ mA/cm}^2$ ;  $t = 10 \text{ dk.}$ ;  $C_0 = 255000 \text{ mg/L}$ ;  $T = 298 \text{ K}$ ;  $\text{NaCl} = 3 \text{ g/L}$ ;  $I = 0,3\text{A}$ ; Karıştırma hızı = 120 rpm)

Şekil 4.75' den görüldüğü gibi başlangıç pH'ının TOK giderme verimine etkisi her pH' ta aynıdır. 10 dakika elektroliz süresi için en iyi giderim sonuçları pH 4' te ve  $4,839 \text{ mA/cm}^2$  lik akım yoğunluğunda gözlemlenmiştir. Her iki elektrot için TOK giderme verimi yaklaşık %97' dir.



Şekil 4.75. TOK parametresi üzerine başlangıç pH'ının etkisi, %R ( $i = 4,839 \text{ mA/cm}^2$ ;  $t = 10 \text{ dk.}$ ;  $C_{\text{TOK}} = 55000 \text{ mg/L}$ ;  $T = 298 \text{ K}$ ;  $\text{NaCl} = 3 \text{ g/L}$ ; Karıştırma hızı = 120 rpm)

Yağ-gres gideriminde alüminyum ve demir elektrotun performansları Şekil 4.76' dan 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 4.76.** Yağ-gres giderme verimi üzerine başlangıç pH'ının etkisi, %R ( $i = 4,839 \text{ mA/cm}^2$ ;  $t = 10 \text{ dk.}$ ;  $C_{\text{Yağ-gres}} = 7170 \text{ mg/L}$ ;  $T = 298 \text{ K}$ ;  $\text{NaCl} = 3 \text{ g/L}$ ; Karıştırma hızı = 120 rpm)

Bu sonuçlara göre EC prosesi için biyodizel atıksuyunun başlangıç pH'ının 4'e ayarlanmasının uygun olacağı belirlenmiş olmaktadır. pH 4'ün seçilme nedeni suyun biyolojik arıtmaya pH 6 civarında verilmek istenmesidir.

#### 4.3.3. İletkenliğin Etkisi

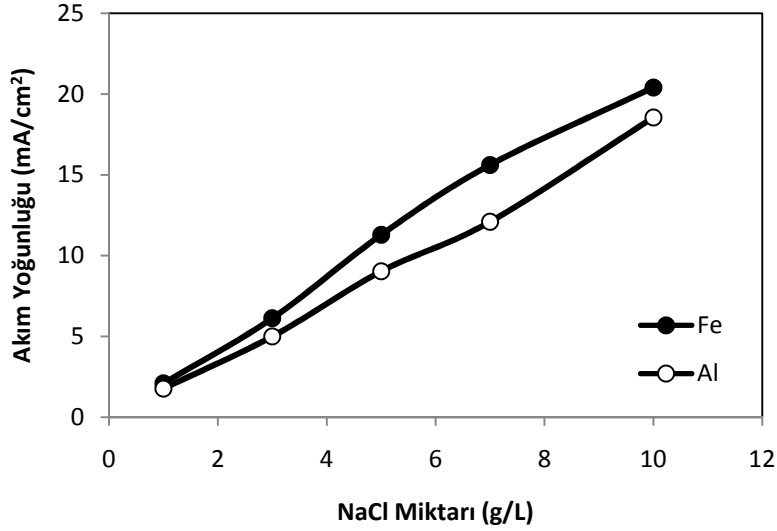
EC proste iletkenliği sağlamak için genellikle NaCl kullanılmaktadır. Elektrolitik hücrelerindeki elektriksel enerjinin hücre voltaj ve tüketimi çözelti iletkenliğinde akım verimliliğini etkilemektedir. Atıksuyun iletkenliği uygun miktarda NaCl' nin eklenmesi ile istenen seviyeye ayarlanmaktadır.

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 4.27' de TOK, KOİ ve yağ-gres başlangıç değerlerini göstermektedir.

**Tablo 4.27.** Biyodizel atıksuyu parametreleri başlangıç değerleri

<b>TOK<sub>0</sub>(mg/L)</b>	98120
<b>KOİ<sub>0</sub>(mg/L)</b>	399800
<b>Yağ-gres<sub>0</sub>(mg/L)</b>	10187

Tuz miktarlarına göre maksimum akım yoğunlukları hesaplanıp her bir tuz miktarında demir ve alüminyum elektrot için aynı akım yoğunluğu kullanılmıştır. Şekil 4.77' den görüldüğü gibi atıksudaki tuz miktarı arttıkça devreden geçen elektrik miktarı artmaktadır.



**Şekil 4.77.** Akım yoğunluğu üzerine NaCl miktarının etkisi, %R (t = 2 dk.; pH =4; T = 298 K; Karıştırma hızı = 120 rpm)

Tablo 4.28' 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.

$$E = UIt_{EC}$$

Burada,

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



**Tablo 4.28.** Biyodizel atıksuyu üzerine NaCl miktarının etkisi

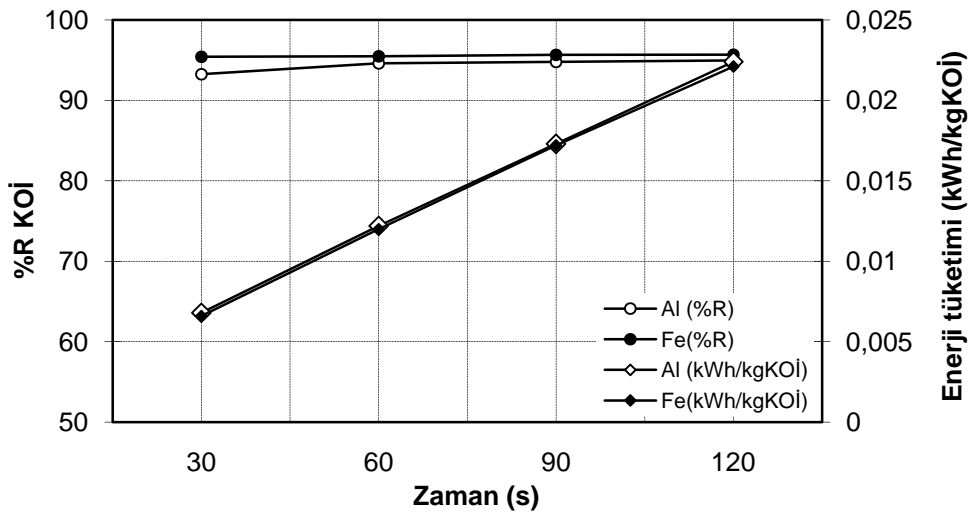
	t (dk)	TOK (mg/L)		KOİ (mg/L)		Giderilen TOK(g/L)		Giderilen KOİ (kg/L)		Wh/L	
		Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al
10g/L NaCl	0,5	5153	6253	18300	27000	92,967	91,867	0,3815	0,3728	2,53	2,54
	1	5082	5941	18100	21600	93,038	92,179	0,3817	0,3782	4,60	4,63
	1,5	5024	5722	17400	20800	93,096	92,398	0,3824	0,3790	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 4.29 da verilmiştir.

**Tablo 4.29.** Biyodizel atıksuyunda NaCl miktarına bağlı olarak elektriksel enerji tüketimi

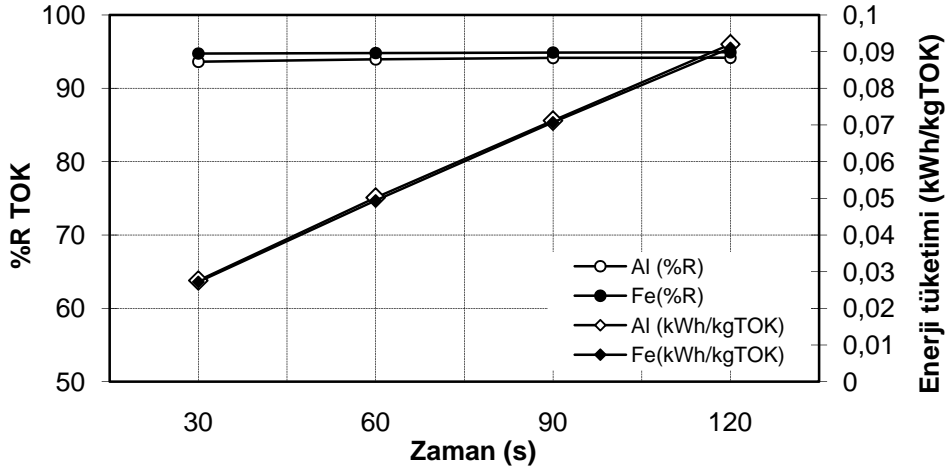
	t (dk)	kWh/kg TOK		kWh/kg KOİ		%R TOK		%R KOİ	
		Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al
10g/L NaCl	0,5	0,0272	0,0276	0,0066	0,0068	94,75	93,63	95,42	93,25
	1	0,0494	0,0502	0,0120	0,0122	94,82	93,95	95,47	94,60
	1,5	0,0707	0,0712	0,0172	0,0173	94,88	94,15	95,65	94,78
	2	0,0910	0,0920	0,0221	0,0223	94,91	94,17	95,67	94,97
	0,5	0,0177	0,0196	0,0043	0,0047	93,33	91,32	93,95	93,27
7 g/L NaCl	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
	0,5	0,0106	0,0141	0,0026	0,0034	92,78	91,17	94,15	92,12
5 g/L NaCl	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
	1	0,0110	0,0143	0,0027	0,0035	91,87	89,85	92,47	90,27
3 g/L NaCl	2	0,0218	0,0276	0,0052	0,0067	91,98	90,22	94,10	90,87
	3	0,0445	0,0500	0,0107	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
	2	0,0070	0,0076	0,0017	0,0019	91,74	89,84	93,87	90,00
1 g/L NaCl	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 4.78' den görüldüğü gibi, tuz konsantrasyonu 10 g/L olduğunda elektrokoagülasyon işlemi çok kısa sürede tamamlanmaktadır. Bu konsantrasyonda, akım yoğunluğu 16,129 mA/cm<sup>2</sup> olmakta ve demir elektrotta KOİ giderme verimi 30 sn sonunda %93,25 ve 120 sn için %95,67 olmaktadır. Alüminyum elektrot kullanıldığında, KOİ giderime verimi 30 sn sonunda %93,25 ve 120 sn 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 kullanılmalarıdır.



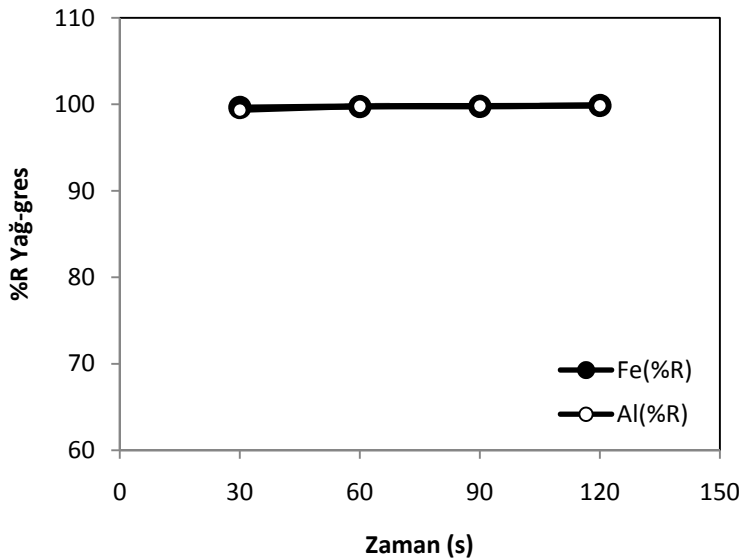
**Şekil 4.78.** 10 g/L NaCl miktarında KOİ giderme verimi ve enerji tüketimi üzerine zamanın etkisi ( $C_{KOİ} = 399800$  mg/L; pH = 4;  $i = 16,129$  mA/cm<sup>2</sup>; T = 298 K; Karıştırma hızı = 120 rpm)

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



Şekil 4.79. 10 g/L NaCl miktarında TOK giderme verimi ve enerji tüketimi üzerine zamanın etkisi ( $C_{TOK} = 98120$  mg/L; pH = 4;  $i = 16,129$  mA/cm<sup>2</sup>; T = 298 K; Karıştırma hızı = 120 rpm)

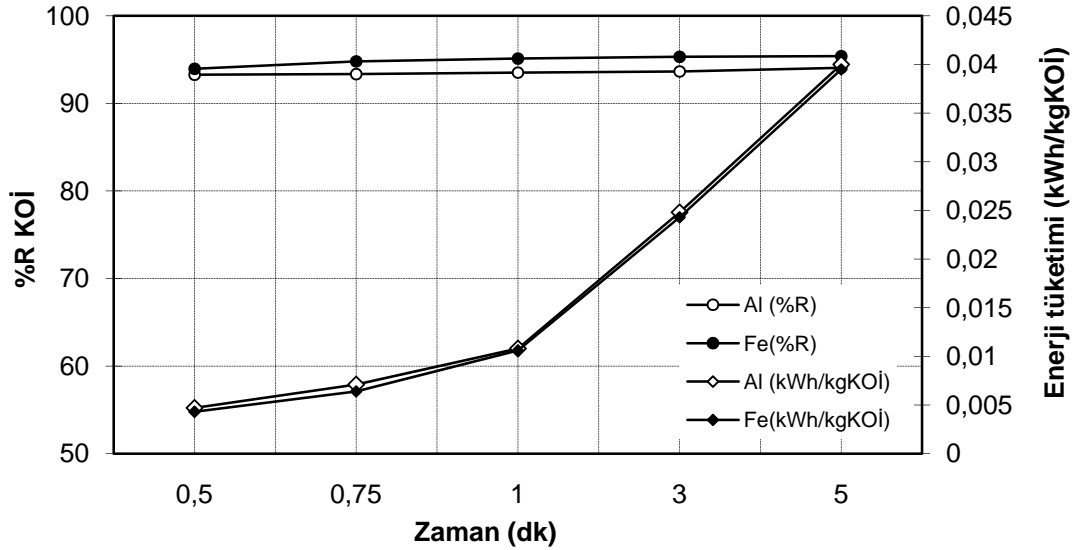
Yağ-gres gideriminde alüminyum ve demir elektrotun performansları Şekil 4.80' den görüldüğü gibi sürenin artışından etkilenmemektedir. Yağ-gres giderimi 30 saniye sonunda, Fe elektrotta ortalama %99,75 ve Al elektrotta ortalama %99,76 olduğu görülmektedir. Yağ-gres giderme verimi de süreden etkilenmektedir. 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 4.80. 10 g/L NaCl miktarında Yağ-gres giderme verimi üzerine zamanın etkisi ( $C_{Yağ-gres} = 10187$  mg/L; pH = 4;  $i = 16,129$  mA/cm<sup>2</sup>; T = 298 K; Karıştırma hızı = 120 rpm)

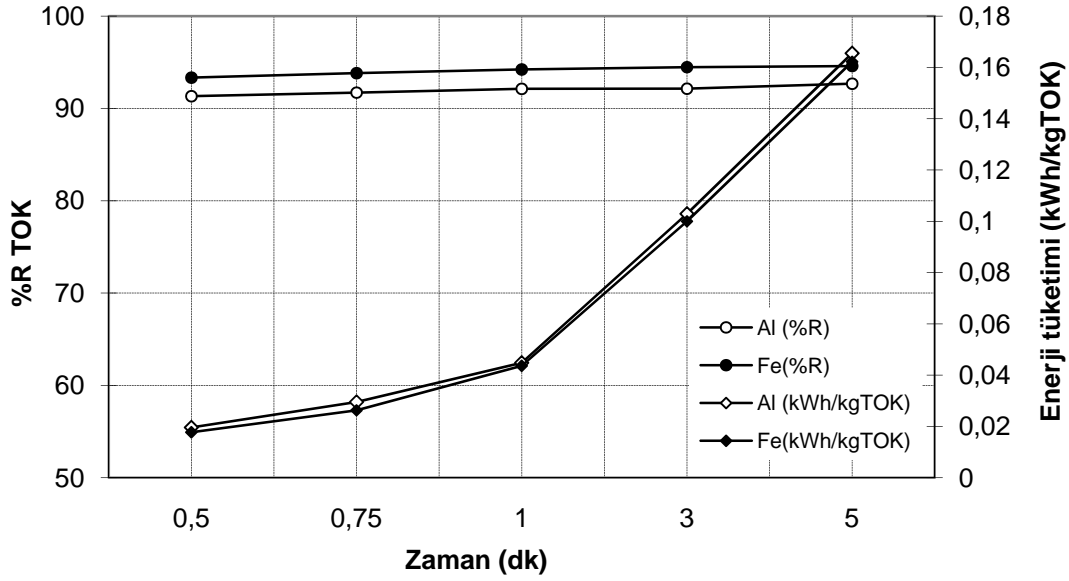
7 g/L NaCl miktarında 0,5 dk ile 5dk arasında, 11,290 mA/cm<sup>2</sup> ' lik akım yoğunluğunda elektrokoagülasyon işlemi yapılmıştır. Şekil 5.81' den görüldüğü gibi demir elektrotta KOİ

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.



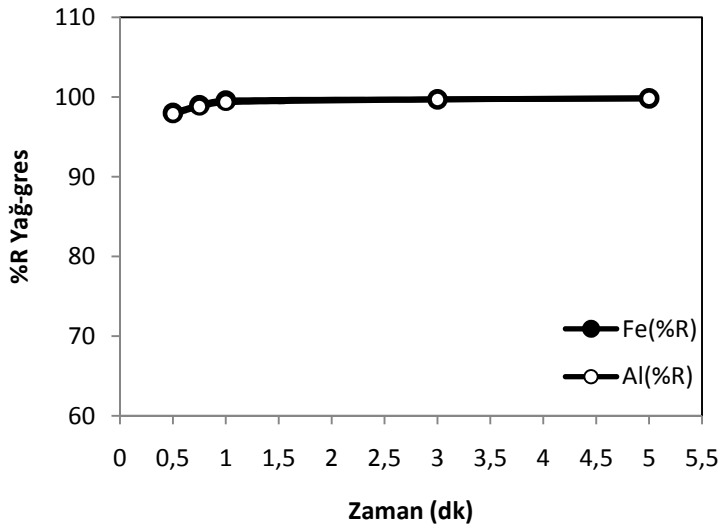
**Şekil 4.81.** 7 g/L NaCl miktarında KOİ giderme verimi ve enerji tüketimi üzerine zamanın etkisi ( $C_{KOI} = 399800$  mg/L; pH = 4;  $i = 11,290$  mA/cm<sup>2</sup>; T = 298 K; Karıştırma hızı = 120 rpm)

Şekil 4.82' 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 0,5dk 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 benze şekilde artmaktadır Fakat Fe elektrotun elektriksel enerji tüketimi Al elektrottan daha azdır.



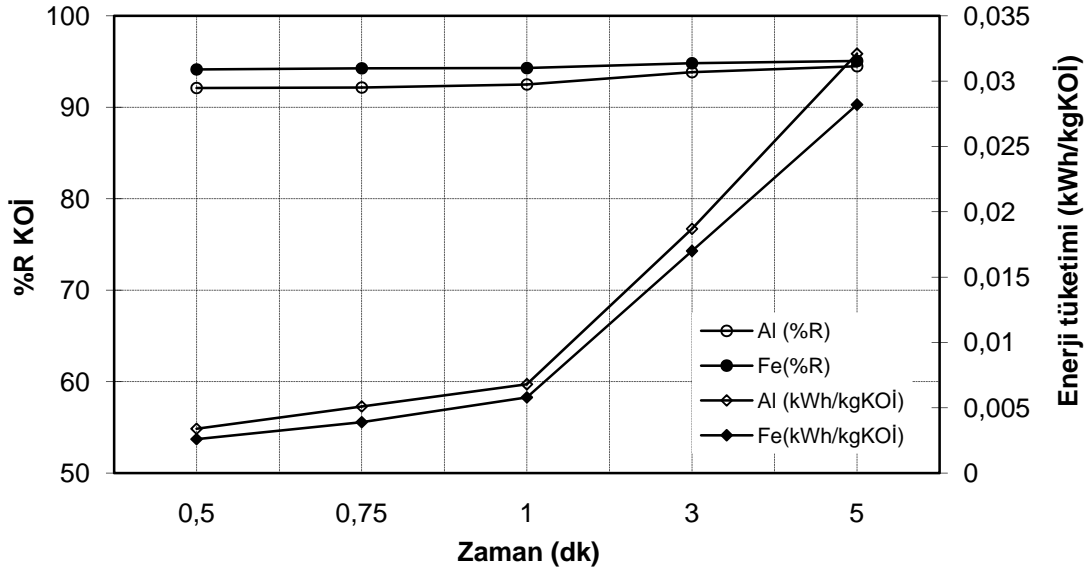
**Şekil 4.82.** 7 g/L NaCl miktarında TOK giderme verimi ve enerji tüketimi üzerine zamanın etkisi ( $C_{TOK} = 98120$  mg/L; pH = 4;  $i = 11,290$  mA/cm<sup>2</sup>; T = 298 K; Karıştırma hızı = 120 rpm)

Yağ-gres gideriminde alüminyum ve demir elektrotun performansları Şekil 4.83' den görüldüğü gibi sürenin artışıdan 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.



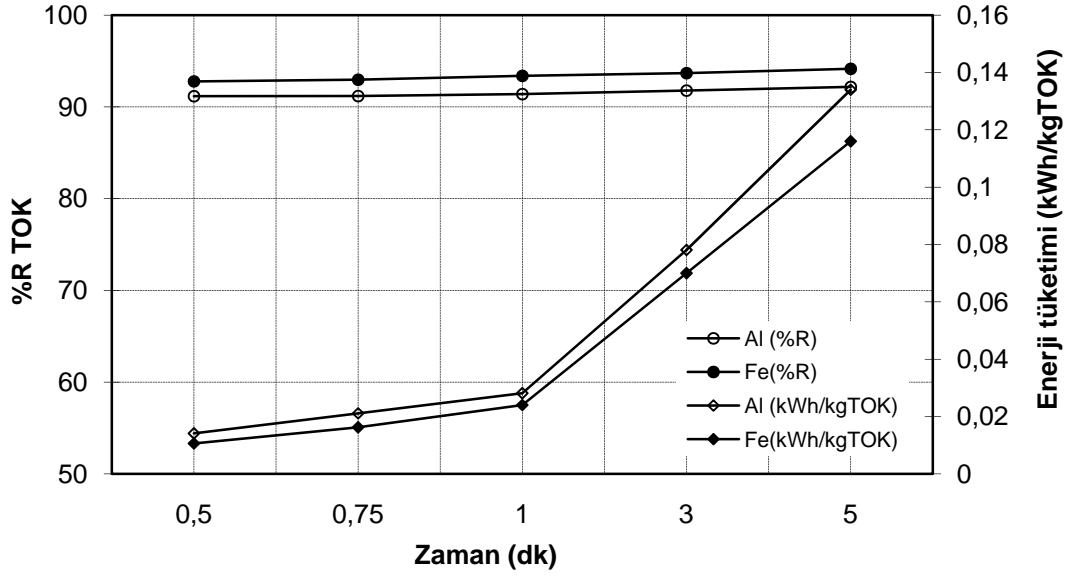
**Şekil 4.83.** 7 g/L NaCl miktarında Yağ-gres giderme verimi üzerine zamanın etkisi ( $C_{Yağ-gres} = 10187$  mg/L; pH = 4;  $i = 11,290$  mA/cm<sup>2</sup>; T = 298 K; Karıştırma hızı = 120 rpm)

5 g/L NaCl miktarında 0,5 dk ile 5dk arasında,  $8,065 \text{ mA/cm}^2$  ' lik akım yoğunluğunda elektrokoagülasyon işlemi yapılmıştır. Şekil 4.84' den 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.



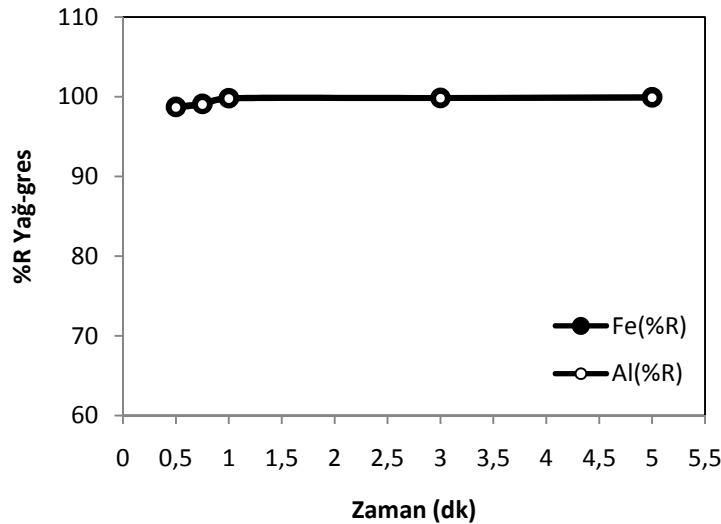
**Şekil 4.84.** 5 g/L NaCl miktarında KOİ giderme verimi ve enerji tüketimi üzerine zamanın etkisi ( $C_{KOİ} = 399800 \text{ mg/L}$ ;  $\text{pH} = 4$ ;  $i = 8,065 \text{ mA/cm}^2$ ;  $T = 298 \text{ K}$ ; Karıştırma hızı = 120 rpm)

Şekil 4.85' 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 4.85. 5 g/L NaCl miktarında TOK giderme verimi ve enerji tüketimi üzerine zamanın etkisi ( $C_{TOK} = 98120$  mg/L; pH = 4;  $i = 8,065$  mA/cm<sup>2</sup>; T = 298 K; Karıştırma hızı = 120 rpm)

Yağ-gres gideriminde alüminyum ve demir elektrotun performansları Şekil 4.86' dan 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.



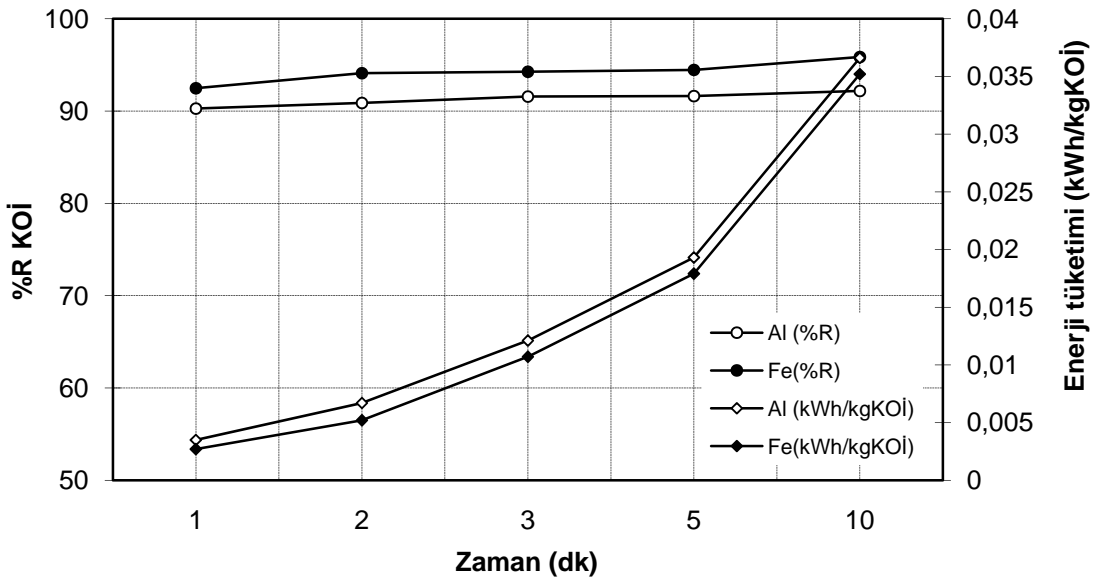
Şekil 4.86. 5 g/L NaCl miktarında Yağ-gres giderme verimi üzerine zamanın etkisi ( $C_{Yağ-gres} = 10187$  mg/L; pH = 4;  $i = 8,065$  mA/cm<sup>2</sup>; T = 298 K; Karıştırma hızı = 120 rpm)

Şekil 4.80 - 4.86' dan 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



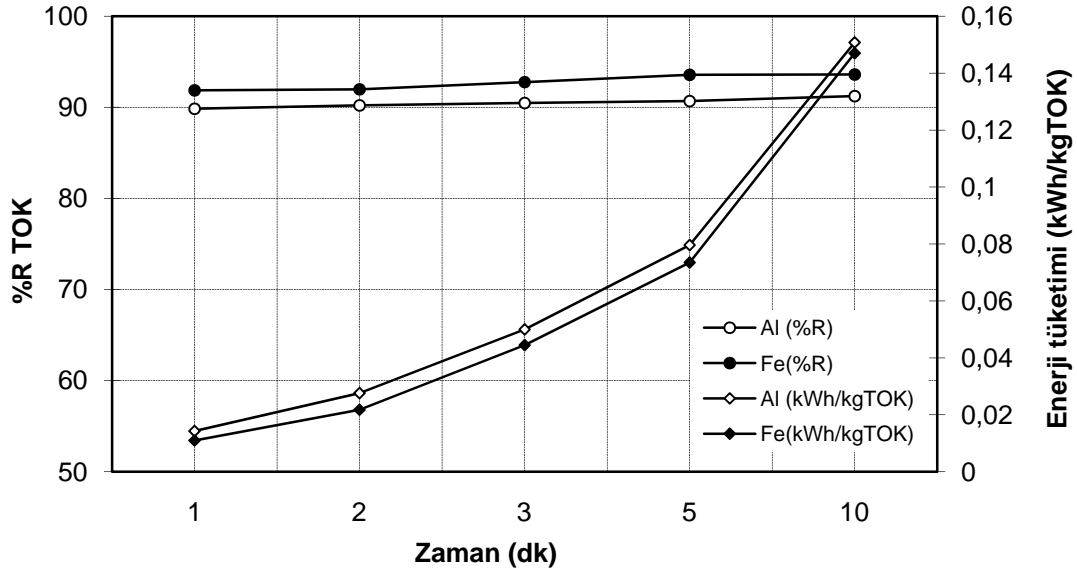
arttırmadığı anlaşılmaktadır. Her üç konsantrasyonda da 30 sn lik bir elektroliz süresi yeterli olmaktadır.

3 g/L NaCl konsantrasyonunda 1 dk ile 10 dk arasında,  $4,839 \text{ mA/cm}^2$  ' lik akım yoğunluğunda elektrokoagülasyon işlemi yapılmıştır. Şekil 4.87' den görüldüğü gibi demir elektrotta KOİ giderme verimi 1 dk için %92,47 ve 10 dk için %95,85 olarak bulunmuştur. Aluminyum 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 4.87.** 3 g/L NaCl miktarında KOİ giderme verimi ve enerji tüketimi üzerine zamanın etkisi ( $C_{\text{KOİ}} = 399800 \text{ mg/L}$ ;  $\text{pH} = 4$ ;  $i = 4,839 \text{ mA/cm}^2$ ;  $T = 298 \text{ K}$ ; Karıştırma hızı = 120 rpm)

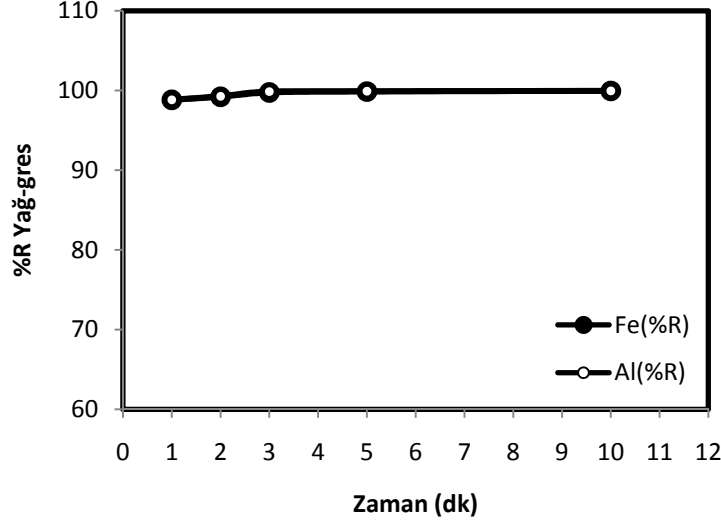
Şekil 4.88' den görüldüğü gibi demir elektrotta TOK giderme verimi 1 dk için %91,87 ve 10 dk için %93,61 olarak bulunmuştur. Aluminyum elektrotta TOK giderime verimi 1 dk için %89,85 ve 10 dk için %91,24 olarak bulunmuştur. Elektriksel enerji tüketimleri ise her iki elektrot için zaman arttıkça artmaktadır. Fakat Fe elektrotun elektriksel enerji tüketimi Al elektrottan daha azdır.



**Şekil 4.88.** 3 g/L NaCl miktarında TOK giderme verimi ve enerji tüketimi üzerine zamanın etkisi ( $C_{TOK} = 98120$  mg/L; pH = 4;  $i = 4,839$  mA/cm<sup>2</sup>; T = 298 K; Karıştırma hızı = 120 rpm)

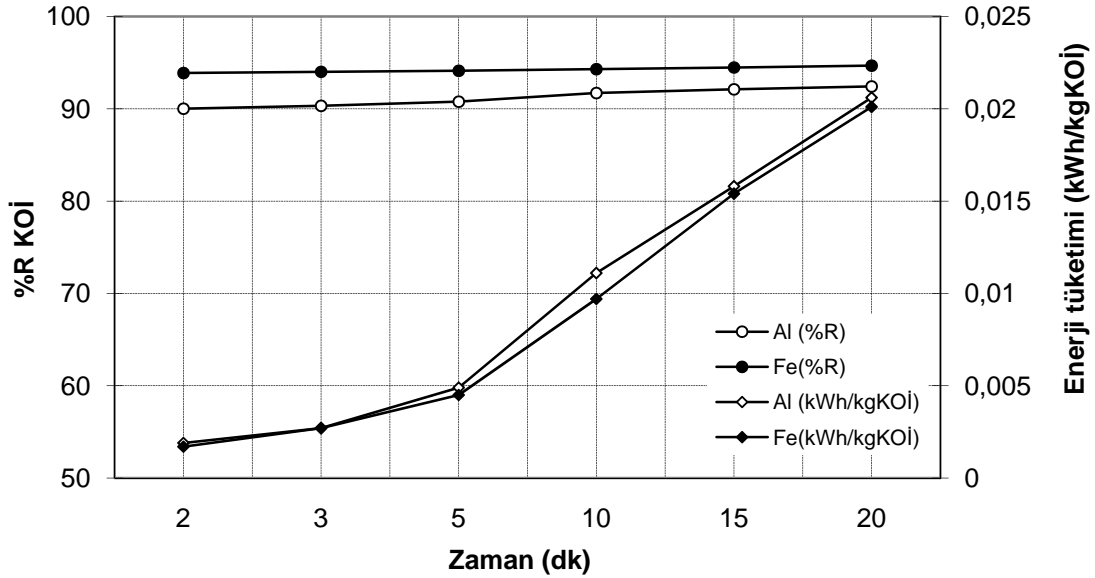
Yağ-gres gideriminde alüminyum ve demir elektrotun performansları Şekil 4.89' dan görüldüğü gibi sürenin artışından etkilenmemektedir. Yağ-gres giderimi Fe elektrotta 1 dk için %98,84 ve 10 dk için %99,95 olarak bulunmuştur. Al elektrotta 1 dk için %98,83 ve 10 dk için %99,96 olarak bulunmuştur.

Şekil 4.87-4.89' da 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 4.89.** 3 g/L NaCl miktarında Yağ-gres giderme verimi üzerine zamanın etkisi ( $C_{\text{Yağ-gres}} = 10187 \text{ mg/L}$ ;  $\text{pH} = 4$ ;  $i = 4,839 \text{ mA/cm}^2$ ;  $T = 298 \text{ K}$ ; Karıştırma hızı = 120 rpm)

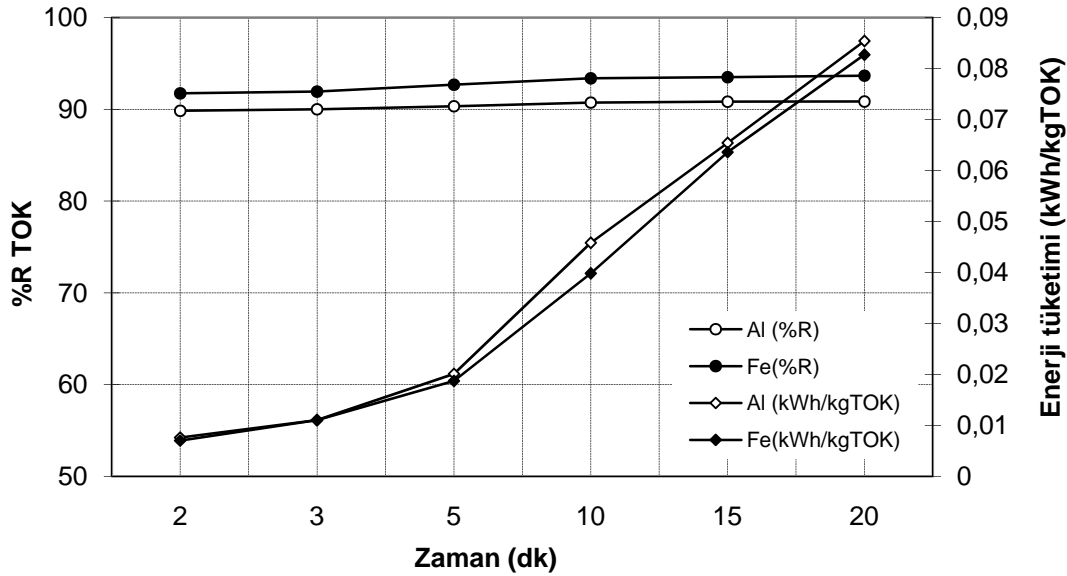
1 g/L NaCl miktarında 2 dk ile 20 dk arasında,  $1,613 \text{ mA/cm}^2$  ' lik akım yoğunluğunda elektrokoagülasyon işlemi yapılmıştır. Şekil 4.90' dan görüldüğü gibi demir elektrotta KOİ giderme verimi 1 dk için %92,47 ve 10 dk için %95,85 olarak bulunmuştur. Alüminyum elektrotta KOİ giderime verimi 1 dk için %90,27 ve 10 dk için %92,17 olarak bulunmuştur.



**Şekil 4.90.** 1 g/L NaCl miktarında KOİ giderme verimi ve enerji tüketimi üzerine zamanın etkisi ( $C_{\text{KOİ}} = 399800 \text{ mg/L}$ ;  $\text{pH} = 4$ ;  $i = 1,613 \text{ mA/cm}^2$ ;  $T = 298 \text{ K}$ ; Karıştırma hızı = 120 rpm)

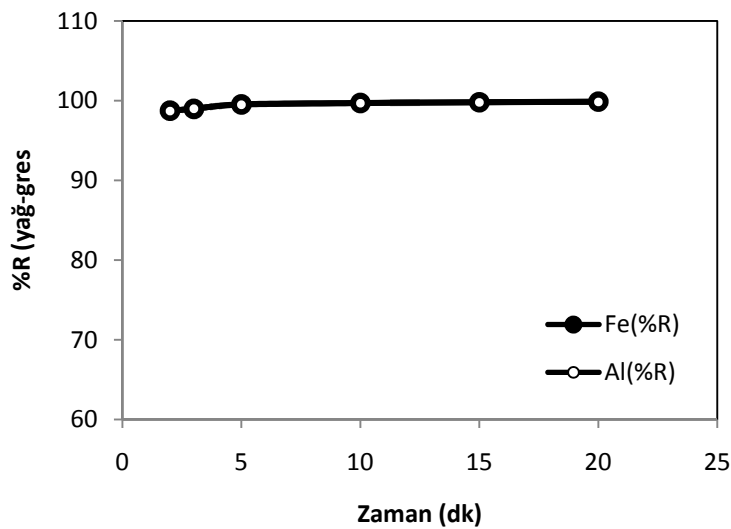
Şekil 4.91' den görüldüğü gibi demir elektrotta TOK giderme verimi 2 dk için %91,74 ve 20 dk için %93,67 olarak bulunmuştur. Alüminyum elektrotta TOK giderime verimi 2 dk

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



**Şekil 4.91.** 1 g/L NaCl miktarında TOK giderme verimi ve enerji tüketimi üzerine zamanın etkisi ( $C_{TOK} = 98120$  mg/L; pH = 4;  $i = 1,613$  mA/cm<sup>2</sup>; T = 298 K; NaCl = 1 g/L; Karıştırma hızı = 120 rpm)

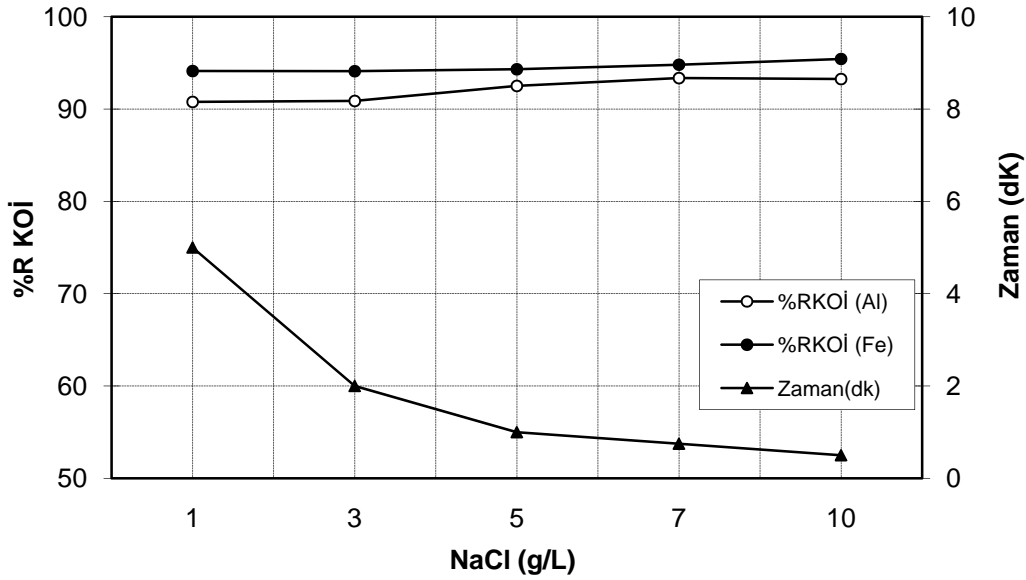
Yağ-gres gideriminde alüminyum ve demir elektrotun performansları Şekil 4.92' den görüldüğü gibi sürenin artışından etkilenmemektedir. Yağ-gres giderimi Fe elektrotta 2 dk için %98,76 ve 20 dk için %99,89 olarak bulunmuştur. Al elektrotta 2 dk için %98,70 ve 20 dk için %99,85 olarak bulunmuştur.



**Şekil 4.92.** 1 g/L NaCl miktarında Yağ-gres giderme verimi üzerine zamanın etkisi ( $C_{Yağ-gres} = 10187$  mg/L; pH = 4;  $i = 1,613$  mA/cm<sup>2</sup>; T = 298 K; Karıştırma hızı = 120 rpm)

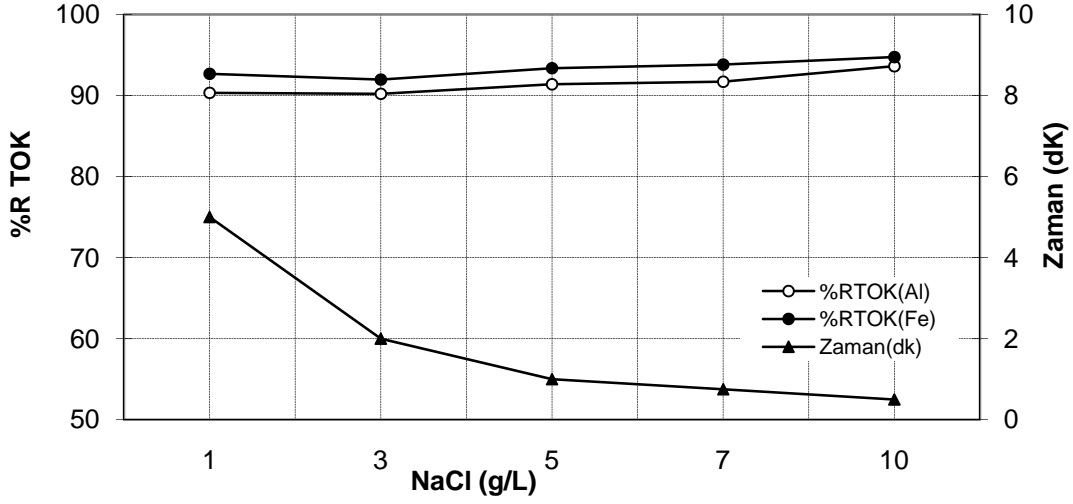
Şekil 4.90-4.92' den görüldüğü gibi 1 g/L NaCl konsantrasyonunda 2 dakikalık elektroliz süresi yeterli olmaktadır. Bu konsantrasyonda da elektroliz süresini arttırmanın giderme verimlerine etkisi olmamaktadır.

Şekil 4.93' 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.



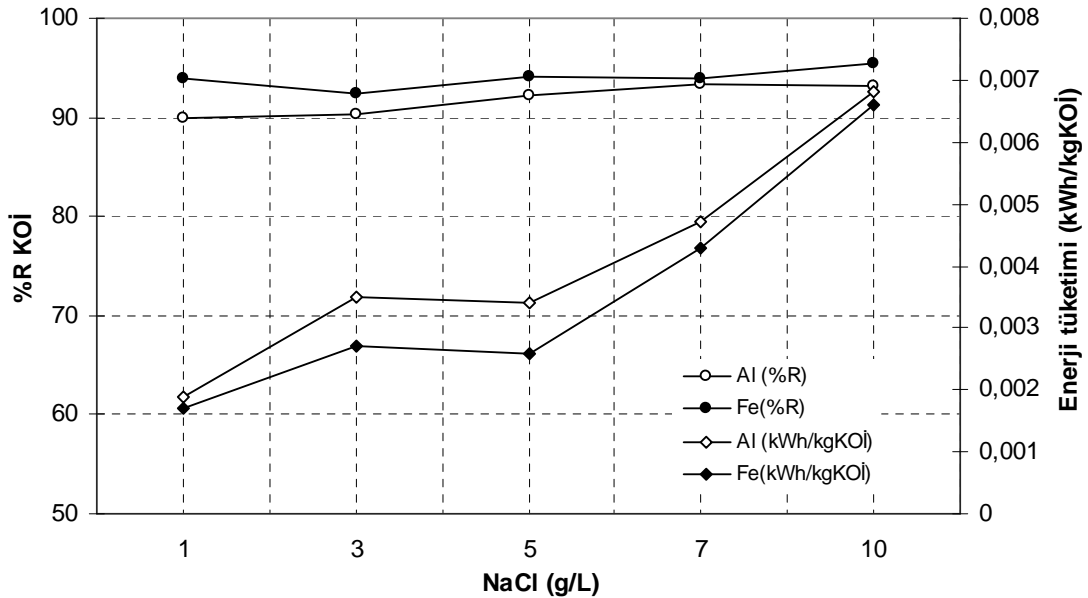
Şekil 4.93. 0.0065 kWh/kg KOİ değeri için NaCl konsantrasyonuna bağlı olarak zaman ve KOİ giderme verimleri

Şekil 4.94' 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.

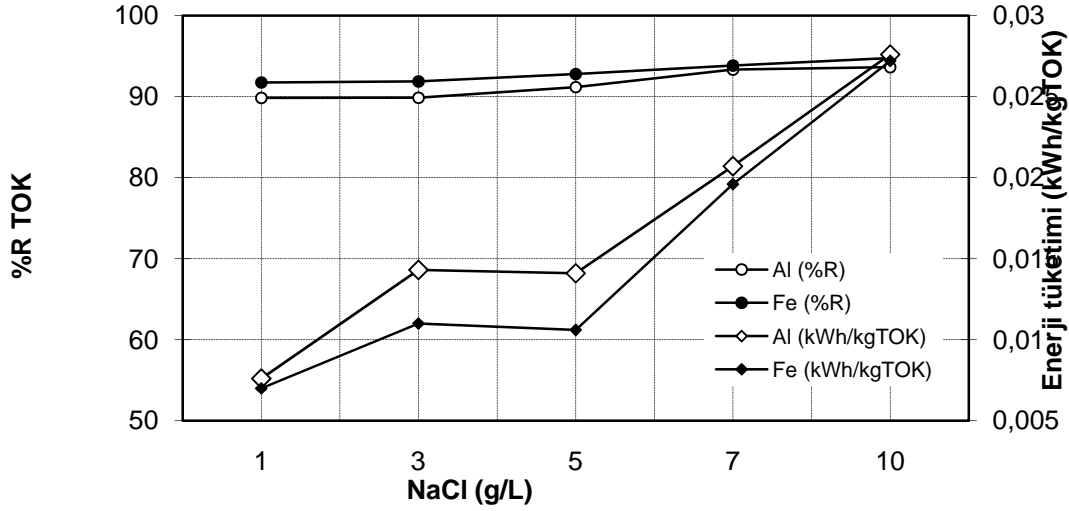


**Şekil 4.94.** 0.025 kWh/kg TOK değeri için NaCl konsantrasyonuna bağlı olarak zaman ve TOK giderme verimleri

Şekil 4.95 ve Şekil 5.96' da 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 değişim olmadığı halde, elektriksel enerji tüketimi, NaCl konsantrasyonunun artışına bağlı olarak, artmaktadır.



**Şekil 4.95.** 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 4.96.** 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 4.95-4.96' dan 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 0,3226 mA/cm<sup>2</sup>, 0,6452 mA/cm<sup>2</sup>, 0,9677 mA/cm<sup>2</sup>, 1,29 mA/cm<sup>2</sup>, 1,6129 mA/cm<sup>2</sup> ve 1,9355 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunlukları çalışılmıştır.

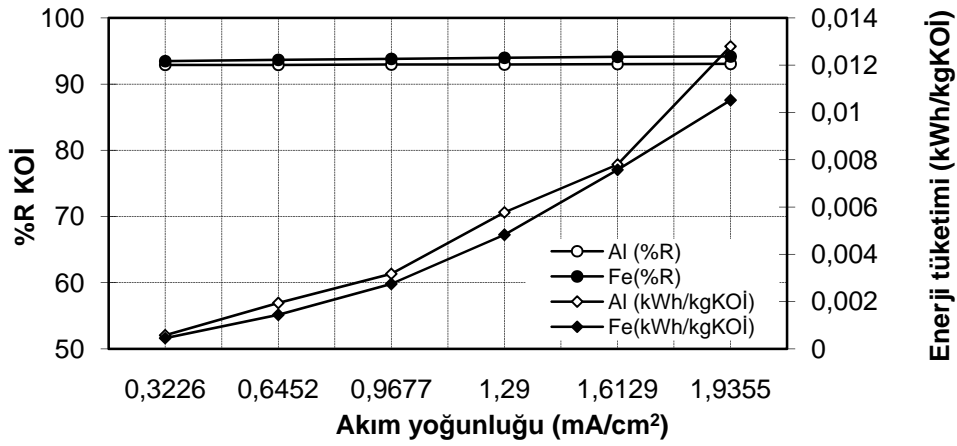
Tablo 4.30' da farklı akım yoğunluklarına bağı olarak TOK ve KOİ değerleri ile 1 litre için harcanan elektriksel enerji tüketimi verilmiştir. Atıksu arıtım metotlarının uygulanmasında en önemli parametrelerinden biri olan maliyetin büyük etkisi vardır.

Şekil 4.97' den görüldüğü gibi, farklı akım yoğunluklarının 10 dk elektrokoagülasyon işlemi boyunca KOİ giderme verimine etkisi olmadığı anlaşılmaktadır. 0,3226 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda demir elektrotta KOİ giderme verimi 10 dk sonunda %93,46 iken 1,9355 mA/cm<sup>2</sup> 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.



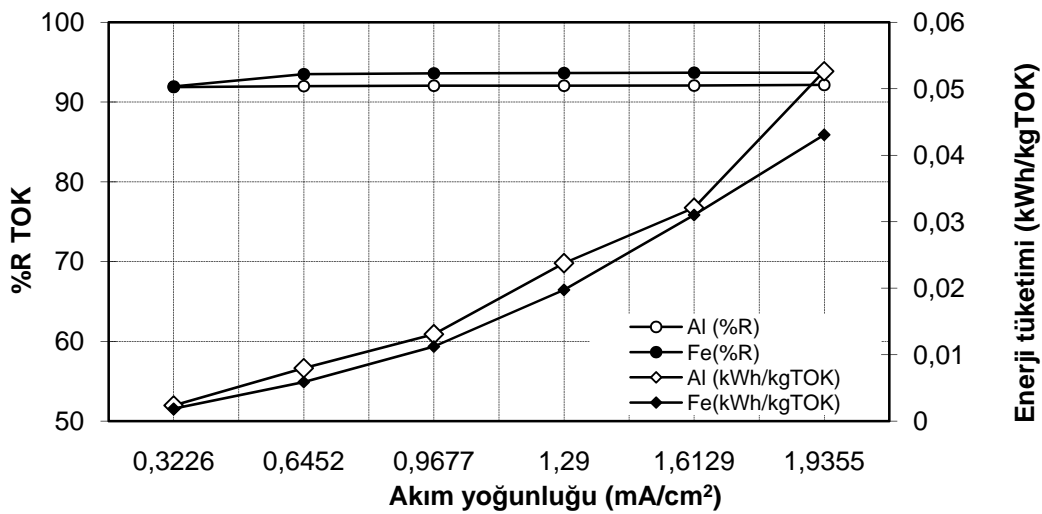
**Tablo 4.30.** Biyodizel atıksuyu üzerine akım yoğunluğunun etkisi ve elektriksel enerji tüketimi

	Akım yoğunluğu (mA/cm <sup>2</sup> )	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	0,3226	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
	0,6452	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
	0,9677	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
	1,29	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
	1,6129	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
	1,9355	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	0,3226	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
	0,6452	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
	0,9677	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
	1,29	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
	1,6129	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
	1,9355	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	0,3226	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
	0,6452	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
	0,9677	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
	1,29	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
	1,6129	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
	1,9355	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



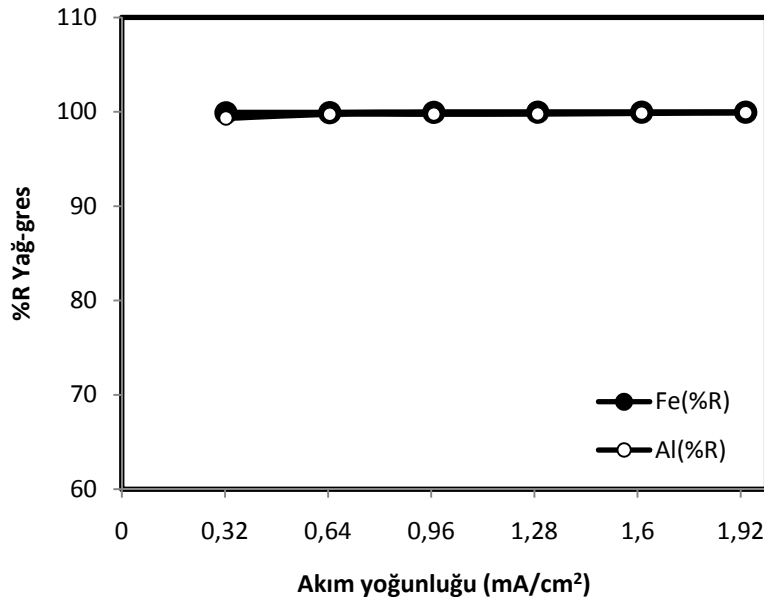
Şekil 4.97. 10 dk elektroliz zamanında KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi ( $C_{KOİ} = 399800$  mg/L; pH = 4; t = 10 dk; T = 298 K; Karıştırma hızı = 120 rpm)

Şekil 4.98’ de, TOK giderme verimi, zaman ve enerji tüketimleri arasındaki değişim verilmiştir. Şekil 4.98’ den görüldüğü gibi demir elektrotta TOK giderme verimi 0,3226 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu için %91,95 ve 1,9355 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu için %93,69 olarak bulunmuştur. Alüminyum elektrotta TOK giderime verimi 0,3226 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu için %91,88 ve 1,9355 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu için %92,16 olarak bulunmuştur. Akım yoğunluğunun artırılması KOİ gideriminde olduğu gibi, TOK giderme veriminde de artmaktadır.



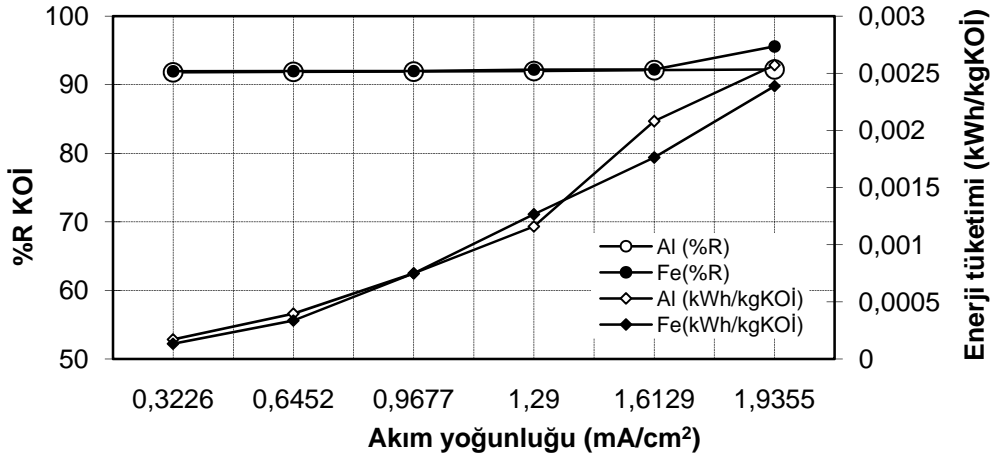
Şekil 4.98. 10 dk elektroliz zamanında TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi ( $C_{TOK} = 98120$  mg/L; pH = 4; t = 10 dk; T = 298 K; Karıştırma hızı = 120 rpm)

Yağ-gres gideriminde alüminyum ve demir elektrotun performansları Şekil 4.99' dan görüldüğü gibi sürenin artışıyla etkilenmemektedir. Yağ-gres gideriminin demir elektrotta 0,3226 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu için %99,91 ve 1,9355 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu için %99,97 olarak bulunmuştur. Alüminyum elektrot için 0,3226 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu için %99,34 ve 1,9355 mA/cm<sup>2</sup> 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.



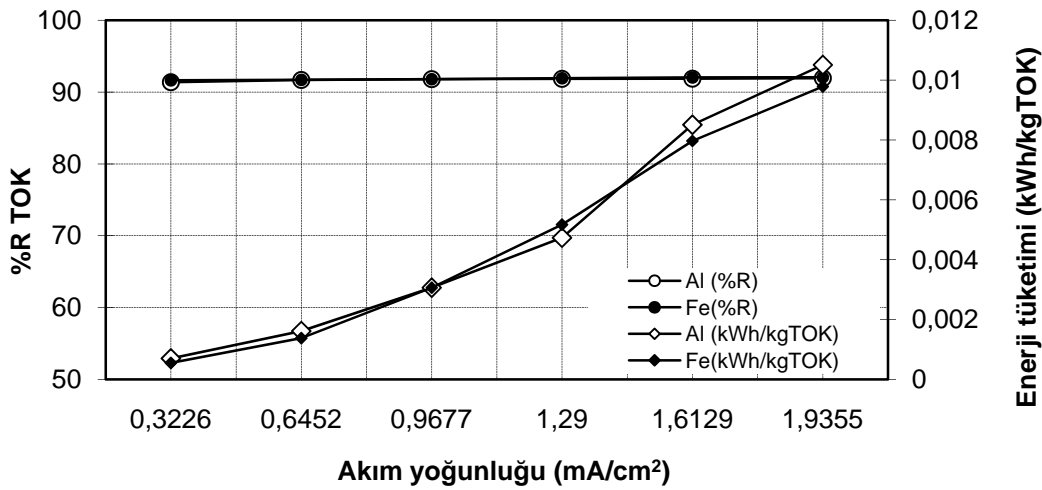
**Şekil 4.99.** 10 dk elektroliz zamanında Yağ-gres giderme verimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi ( $C_{\text{Yağ-gres}} = 10187 \text{ mg/L}$ ;  $\text{pH} = 4$ ;  $t = 10 \text{ dk}$ ;  $T = 298 \text{ K}$ ; Karıştırma hızı = 120 rpm)

Farklı akım yoğunluklarında 2 dk sürede elektrokoagülasyon işlemi yapılmıştır. Şekil 4.100' den görüldüğü gibi demir elektrotta KOİ giderme verimi 2 dk için 0,3226 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu için %91,96 ve 1,9355 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu için %95,58 olarak bulunmuştur. Alüminyum elektrot için 0,3226 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu için %91,81 ve 1,9355 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu için %92,23 olarak bulunmuştur. Elektriksel enerji tüketimleri ise her iki elektrot için benzer artış göstermektedir.



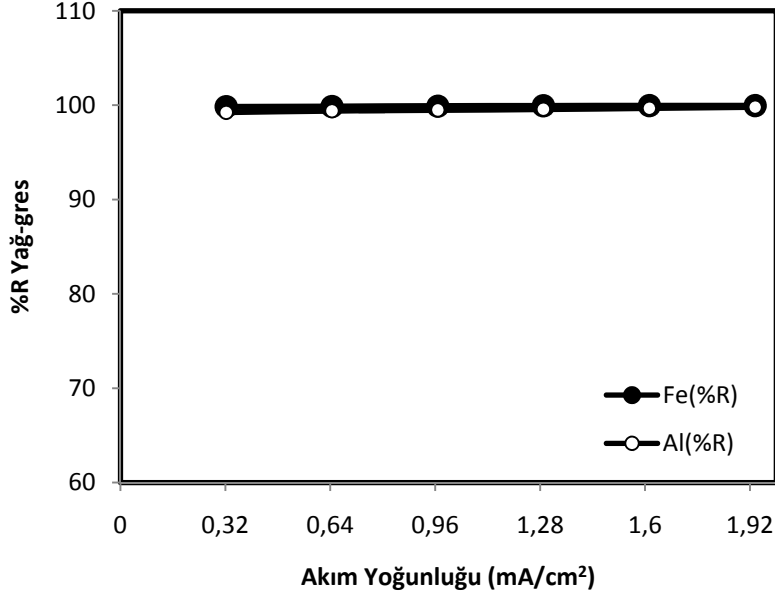
**Şekil 4.100.** 2 dk elektroliz zamanında KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi ( $C_{KOİ} = 399800$  mg/L; pH = 4; t = 2 dk; T = 298 K; Karıştırma hızı = 120 rpm)

Şekil 4.101' de farklı akım yoğunluğuna bağlı olarak TOK giderme verimleri ve enerji tüketimleri verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi demir elektrotta TOK giderme verimi 0,3226 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu için %91,64 ve 1,9355 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu için %92,06 olarak bulunmuştur. Alüminyum elektrotta TOK giderime verimi 0,3226 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu için %91,39 ve 1,9355 mA/cm<sup>2</sup> 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.



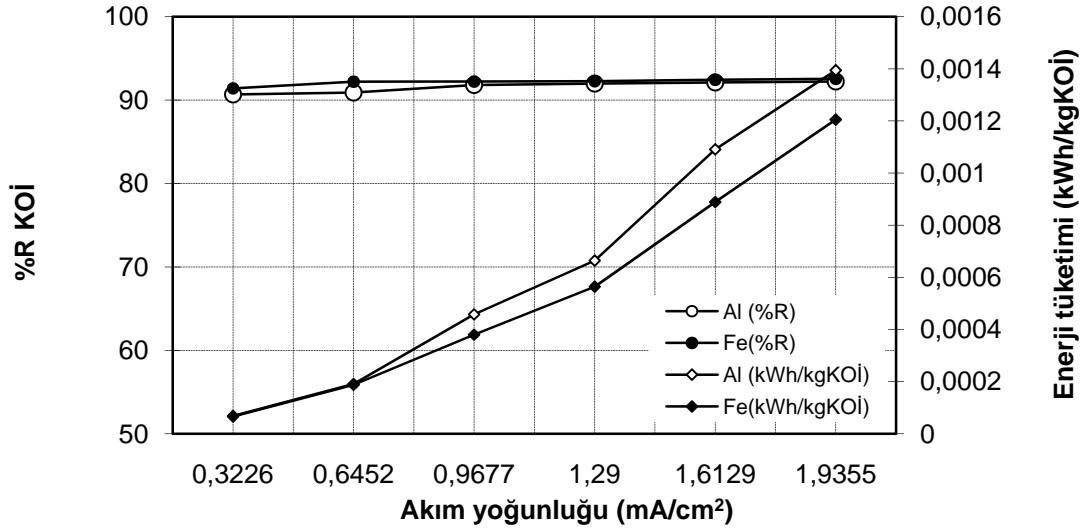
**Şekil 4.101.** 2 dk elektroliz zamanında TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi ( $C_{TOK} = 98120$  mg/L; pH = 4; t = 2 dk; T = 298 K; Karıştırma hızı = 120 rpm)

Yağ-gres gideriminde alüminyum ve demir elektrotun performansları Şekil 4.102' den görüldüğü gibi akım yoğunluğunun artışından etkilenmemektedir. Yağ-gres giderimi Fe elektrotta 0,3226 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu için %99,83 ve 1,9355 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu için %99,95 ve Al elektrot için %99,25 ve %99,81 olarak bulunmuştur. Elektrokoagülasyonda yağın flotasyonu çok hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir.



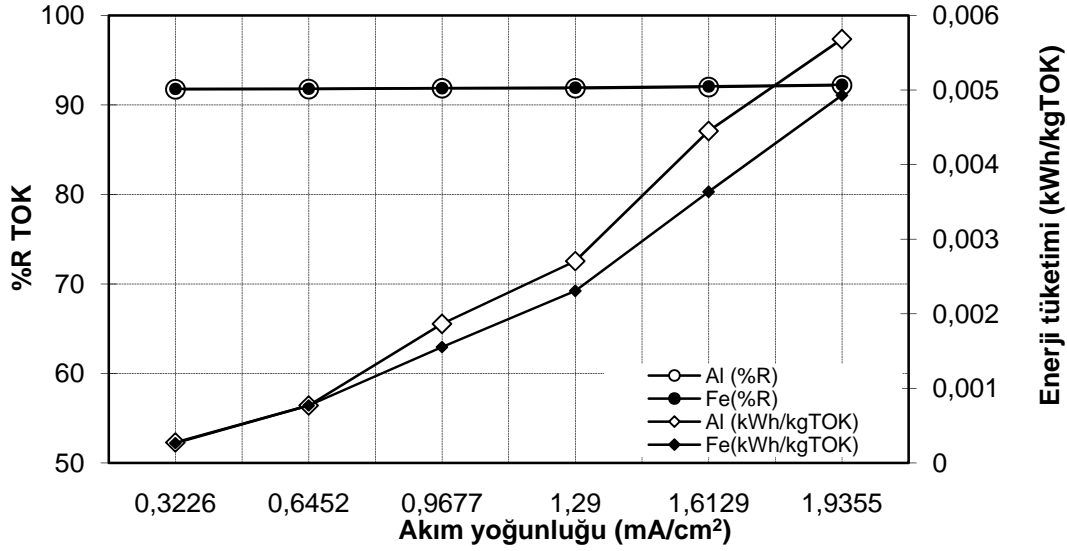
**Şekil 4.102.** 2 dk elektroliz zamanında yağ-gres giderme verimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi ( $C_{\text{Yağ-gres}} = 10187 \text{ mg/L}$ ; pH = 4; t = 2 dk; T = 298 K; Karıştırma hızı = 120 rpm)

Akım yoğunluklarında, 1 dk elektrokoagülasyon işlemi yapılmıştır. Şekil 4.103' den görüldüğü gibi demir elektrotta KOİ giderme verimi 0,3226 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu için %91,40 ve 1,9355 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu için %92,55 bulunmuştur. Alüminyum elektrotta KOİ giderime verimi 0,3226 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu için %90,67 ve 1,9355 mA/cm<sup>2</sup> 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.



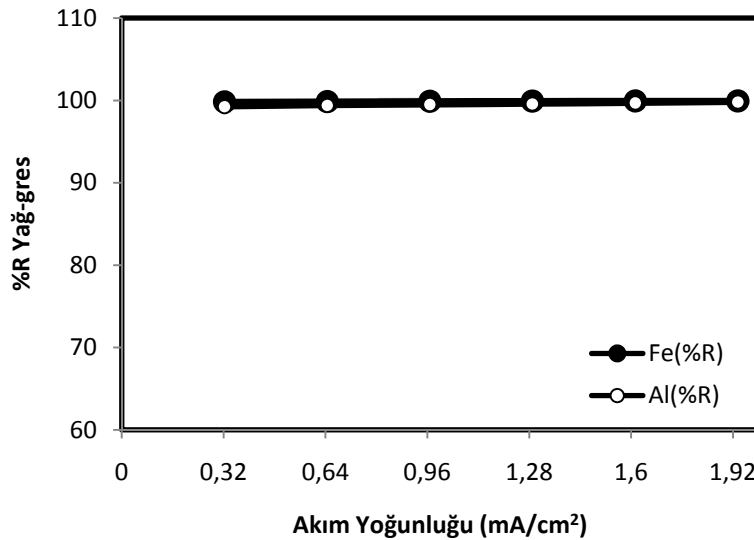
**Şekil 4.103.** 1 dk elektroliz zamanında KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi ( $C_{KOI} = 399800$  mg/L; pH = 4; t = 1 dk; T = 298 K; Karıştırma hızı = 120 rpm)

Şekil 4.104' den görüldüğü gibi demir elektrotta TOK giderme verimi demir elektrot için  $0,3226$  mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu için %91,79 ve  $1,9355$  mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu için %92,25 bulunmuştur. Alüminyum elektrotta için TOK giderime verimi ise  $0,3226$  mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu için %91,74 ve  $1,9355$  mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu için %92,20 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 4.104.** 1 dk elektroliz zamanında TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi ( $C_{TOK} = 98120$  mg/L; pH = 4; t = 1 dk; T = 298 K; Karıştırma hızı = 120 rpm)

Yağ-gres gideriminde alüminyum ve demir elektrotun performansları Şekil 4.105' den görüldüğü gibi akım yoğunluğunun artışından etkilenmemektedir. Yağ-gres giderimi Fe elektrotta  $0,3226$  mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu için %99,83 ve  $1,9355$  mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu için %99,85 bulunmuştur. Al elektrotta  $0,3226$  mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu için %99,25 ve  $1,9355$  mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu için %99,81 bulunmuştur.



**Şekil 4.105.** 1 dk elektroliz zamanında yağ-gres giderme verimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi ( $C_{Yağ-gres} = 10187$  mg/L; pH = 4; t = 2 dk; T = 298 K; Karıştırma hızı = 120 rpm)

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 0,3226 mA /cm<sup>2</sup> ve optimum sürenin 1 dk olduğu bulunmuştur. 0,3226 mA /cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda 1 dk elektroliz süreleri için enerji tüketimleri Fe elektrotta 0,0000657 kWh/kg KOİ, 0,000266 kWh/kg TOK ve Al elektrotta, 0,000068 kWh/kg KOİ, 0,000274 kWh/kg TOK olarak görülmektedir.

#### **4.3.5. Elektroliz Zamanının Etkisi**

Elektroliz zamanı (t) elektrotlarda iyonların üretim hızları ile belirlenmektedir. Biyodizel atıksuyunda 0,3226 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda KOİ, TOK ve yağ-gres giderme verimleri incelenmiştir. Daha önceki kesikli reaktör çalışmalarından yararlanarak pH 4 te çalışmalar yürütülmüştür.

Tablo 4.31' de farklı elektroliz zamanlarına bağlı olarak TOK ve KOİ değerleri ile 1 litre için harcanan elektriksel enerji tüketimi verilmiştir.

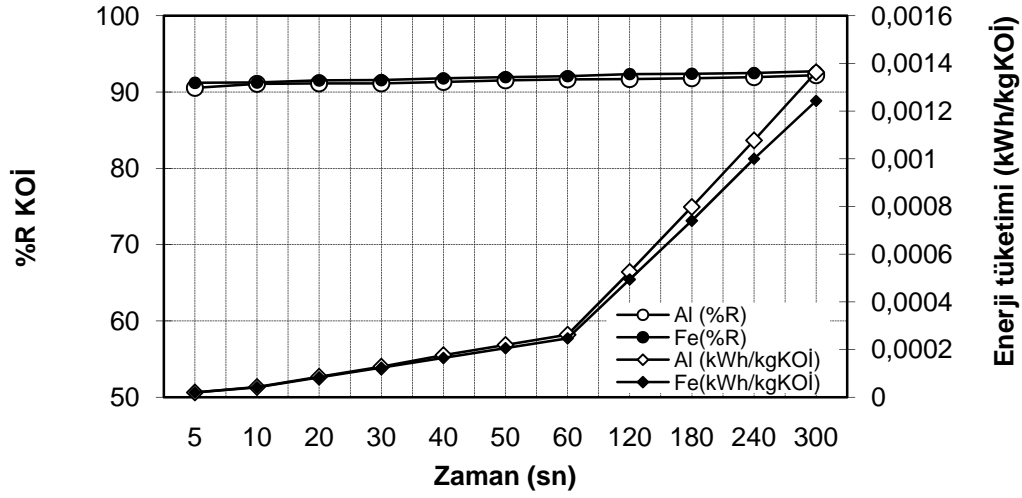
KOİ giderme verimi ile elektroliz zamanı arasındaki bağıntı Şekil 4.106' da gösterilmektedir. Elektroliz zamanı olarak 5 saniye ile 300 saniye arasında çalışılmıştır. Elektroliz zamanı 5 saniyeden 300 saniyeye kadar her iki elektrotun performansında yavaş yavaş artış gözlemlenmiştir. Demir elektrot için 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.



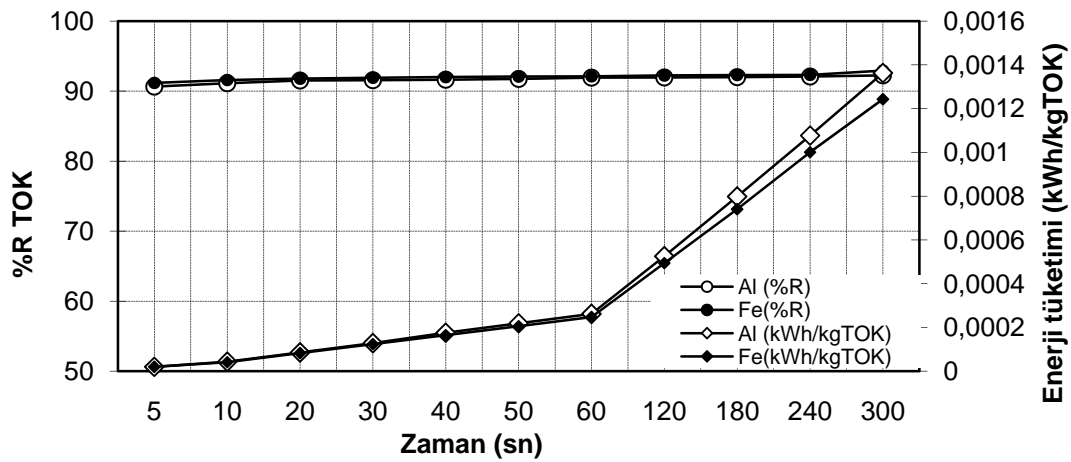
**Tablo 4.31.** Biyodizel atıksuyu üzerine elektroliz zamanın etkisi ve elektriksel enerji tüketimi

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	0,000002	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	0,36815	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	0,36975	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	0,37075	0,3686	0,001243	0,001363	0,0003057	0,0003346	92,94	92,24	92,73	92,2



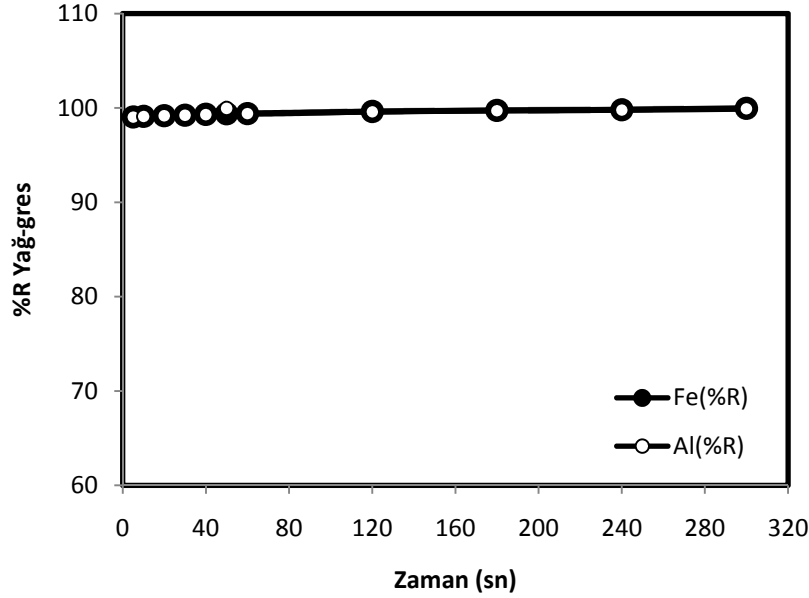
Şekil 4.106. KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine elektroliz zamanının etkisi ( $C_{KOİ} = 399800$  mg/L; pH = 4;  $i = 0,3226$  mA/cm<sup>2</sup>; T = 298 K; Karıştırma hızı = 120 rpm)

TOK giderme verimi ile elektrotliz zamanı arasındaki bağıntı Şekil 4.107’ de 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 yükselmiştir. Alüminyum elektrot için TOK giderme verimi ise 5 saniyede %90,65 ten 300 saniyede %92,24 ye yükselmiştir. Elektriksel enerji tüketimleri ise her iki elektrot için zaman arttıkça artmaktadır.



Şekil 4.107. TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine elektroliz zamanının etkisi ( $C_{TOK} = 98120$  mg/L; pH = 4;  $i = 0,3226$  mA/cm<sup>2</sup>; T = 298 K; Karıştırma hızı = 120 rpm)

Yağ-gres gideriminde alüminyum ve demir elektrotun performansları Şekil 4.108 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 4.108.** Yağ-gres giderme verimi üzerine elektroliz zamanının etkisi ( $C_{\text{Yağ-gres}} = 10187 \text{ mg/L}$ ;  $\text{pH} = 4$ ;  $i = 0,3226 \text{ mA/cm}^2$ ;  $T = 298 \text{ K}$ ; Karıştırma hızı = 120 rpm)

$\text{pH} 4'$  te  $0,3226 \text{ mA/cm}^2$  akım yoğunluğunda yapılan elektroliz süresi çalışmalarında optimum süre 1 dk olarak bulunmuştur. 1 dk elektroliz süresinde enerji tüketimleri ise Fe elektrotta  $0,0000607 \text{ kWh/kgKOİ}$ ,  $0,000247 \text{ kWh/kgTOK}$  ve Al elektrotta  $0,0000646 \text{ kWh/kgKOİ}$ ,  $0,000267 \text{ kWh/kgTOK}$  olarak bulunmuştur.

#### 4.3.6. Sürekli Akımlı Reaktörde Elektroliz Zamanının Etkisi

Biyodizel atıksuyunda kesikli reaktör çalışmalarından yararlanılarak  $1 \text{ g/L}$  tuz miktarları ve  $\text{pH} 4$  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  $0,104 \text{ mA/cm}^2$ ,  $0,208 \text{ mA/cm}^2$ ,  $0,312 \text{ mA/cm}^2$  ve  $1,91 \text{ mA/cm}^2$  akım yoğunluklarında ve  $10 \text{ ml/dk}$  debi ile çalışılmıştır. Biyodizel atıksuyunun başlangıç değerleri Tablo 4.32' de verilmektedir.

**Tablo 4.32** Sürekli akımlı reaktör için biyodizel atıksuyu parametreleri başlangıç değerleri

<b>TOK<sub>0</sub> (mg/L)</b>	54000
<b>KOI<sub>0</sub> (mg/L)</b>	400000

Tablo 4.33 de zamana bağlı olarak farklı akım yoğunluklarında TOK ve KOİ değerleri ile harcanan elektriksel enerji tüketimi verilmiştir.

**Tablo 4.33.** Zamana bağlı olarak farklı akım yoğunluklarında TOK ve KOİ değerleri ile elektriksel enerji tüketimi

Akım yoğunluğu (mA/cm <sup>2</sup> )	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
0,104 mA/cm <sup>2</sup>	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	0,3755	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	
0,208mA/cm <sup>2</sup>	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 <sup>2</sup> )	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
0,312mA/cm <sup>2</sup>	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	
1,91 mA/cm <sup>2</sup>	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	

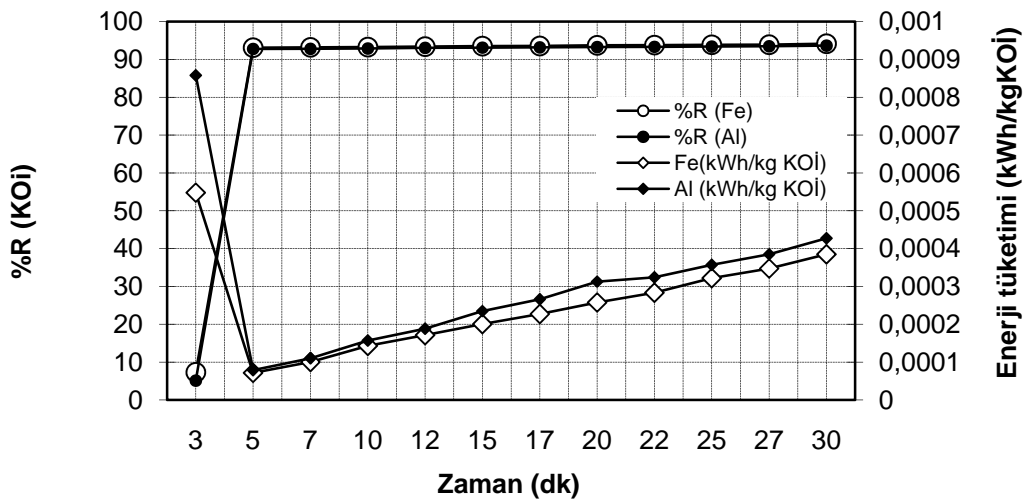
Elektriksel enerji tüketimi aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır.

$$E = UI t_{EC}$$

Burada,

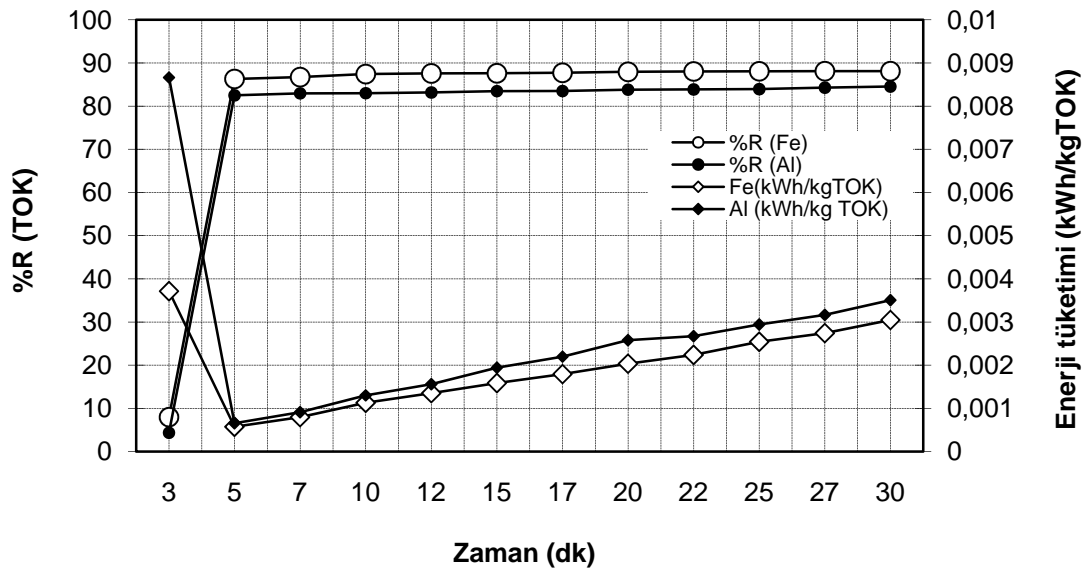
- $E$  : Elektriksel enerji (Wh)
- $U$  : Hücre voltajı (V)
- $I$  : Akım (A)
- $t_{EC}$  : EC proses zamanı

Şekil 4.109' dan görüldüğü gibi,  $0,102 \text{ mA/cm}^2$  akım yoğunluğunda 30 dk elektrokoagülasyon işlemi boyunca KOİ giderme veriminin 5. dakikadan sonra etkisi olmadığı anlaşılmaktadır.  $0,102 \text{ mA/cm}^2$  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 hızlıca artmaktadır. Bunun sebebi atıksuda bulunan yağ hızlıca flotostona uğramaktadır ve 5 dakikadan sonra ortamdan 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 4.109.  $0,102 \text{ mA/cm}^2$  akım yoğunluğunda KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine elektroliz zamanının etkisi ( $C_{KOİ} = 400000 \text{ mg/L}$ ;  $\text{pH} = 4$ ;  $i = 0,102 \text{ mA/cm}^2$ ;  $Q = 10 \text{ ml/dk}$ ;  $\text{NaCl} = 1 \text{ g/L}$ ;  $T = 298 \text{ K}$ ; Karıştırma hızı =  $120 \text{ rpm}$ )

Şekil 4.110' da zamana bağlı olarak TOK giderme verimleri ve enerji tüketimleri verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, 0,102 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda 30 dk elektrokoagülasyon işlemi boyunca TOK giderme veriminin 5. dakikadan sonra etkisi olmadığı anlaşılmaktadır. 0,102 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda demir elektrotta TOK giderme verimi 3 dk da %7,98 iken 30 dk sonunda %88,1 olmaktadır. Alüminyum elektrot kullanıldığında, TOK giderme 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.

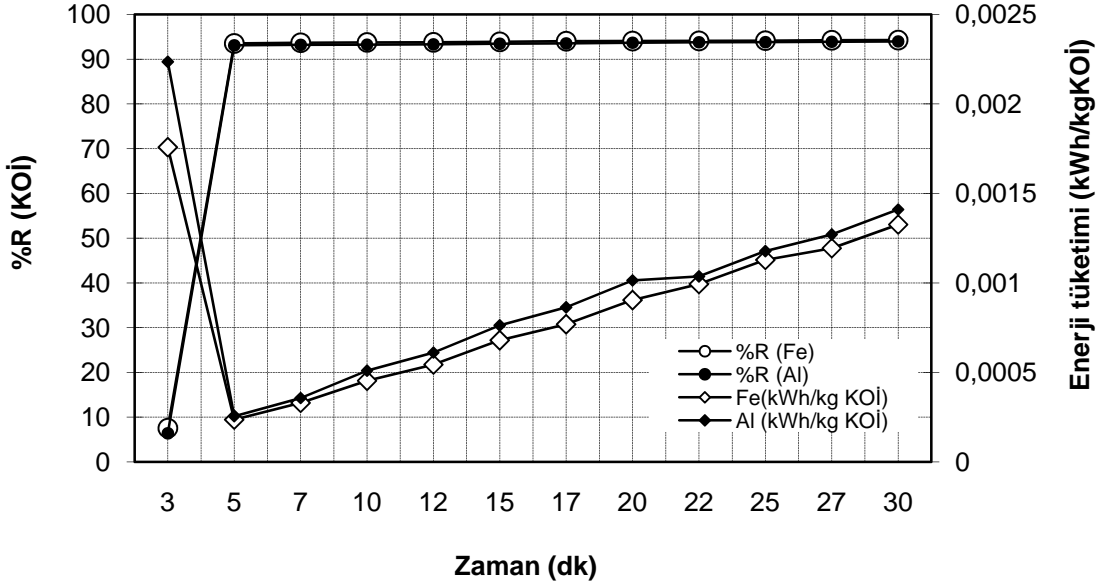


Şekil 4.110. 0,102 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine elektroliz zamanının etkisi (C<sub>TOK</sub> = 54000 mg/L; pH = 4; i = 0,102mA/cm<sup>2</sup>; Q= 10ml/dk; NaCl = 1g/L; T = 298 K; Karıştırma hızı = 120 rpm)

Şekil 4.111' den görüldüğü gibi, 0,208 mA/cm<sup>2</sup> 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. 0,208 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda demir elektrotta KOİ giderme verimi 3 dk da %7,54 iken 30 dk sonunda %94,26 olmaktadır. Alüminyum elektrot kullanıldığında, KOİ giderme verimi 3 dk

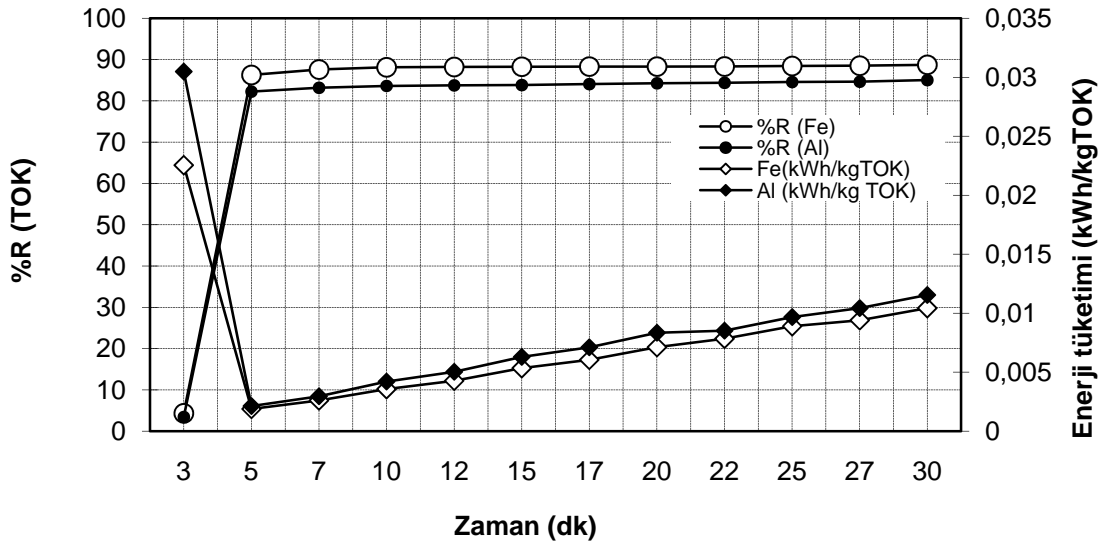


da %6,38 iken 30 dk sonunda %93,96 olmaktadır. Elektriksel enerji tüketimleri ise her iki elektrot için benzer şekilde artmaktadır. Bunun nedeni her iki elektrotta da yakın voltaj kullanmalarındır. Minimum enerji tüketimi 5. dk' da gerçekleşmektedir ve enerji tüketimi Fe ve Al elektrot için sırasıyla 0,000236 kWh/kgKOİ ve 0,000255 kWh/kgKOİ olarak görülmektedir.



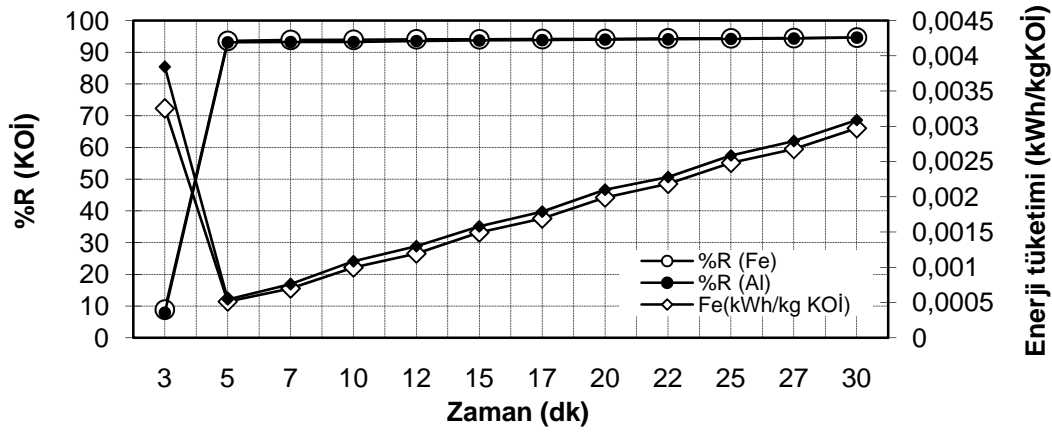
**Şekil 4.111.** 0,208 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine elektroliz zamanının etkisi ( $C_{KOİ} = 400000$  mg/L; pH = 4;  $i = 0,208$  mA/cm<sup>2</sup>; Q= 10ml/dk; NaCl = 1g/L; T = 298 K; Karıştırma hızı = 120 rpm)

Şekil 4.112' de 0,208 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğuna bağlı olarak TOK giderme verimleri ve enerji tüketimleri verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, 0,208 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda 30 dk elektrokoagülasyon işlemi boyunca TOK giderme veriminin 5. dakikadan sonra etkisi olmadığı anlaşılmaktadır. 0,208 mA/cm<sup>2</sup> 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 10 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.



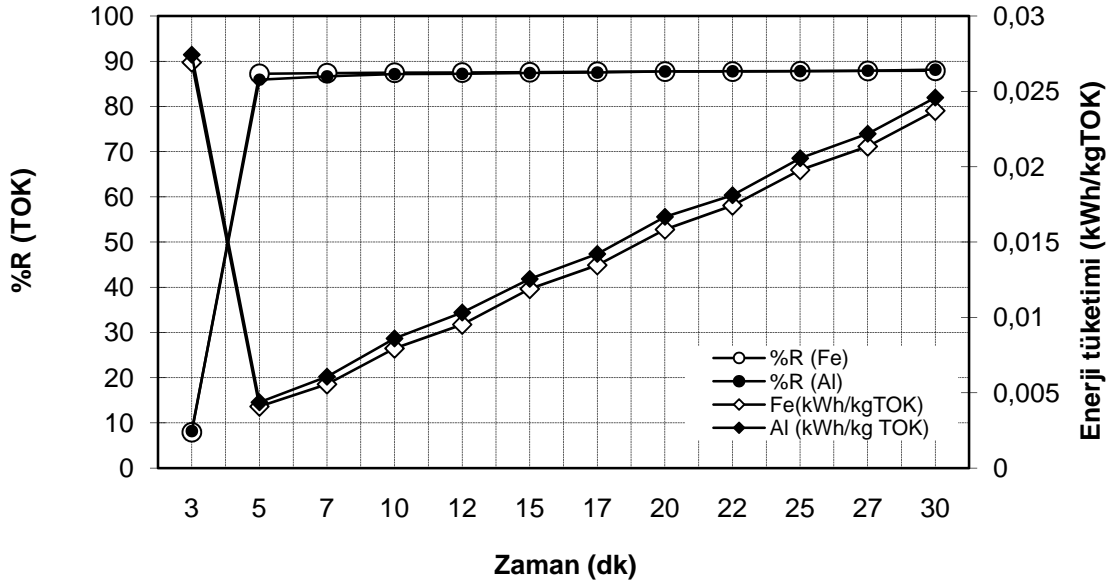
**Şekil 4.112.** 0,208 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine elektroliz zamanının etkisi (C<sub>TOK</sub> = 54000 mg/L; pH = 4; i = 0,208 mA/cm<sup>2</sup>; Q= 10ml/dk; NaCl = 1g/L; T = 298 K; Karıştırma hızı = 120 rpm)

Şekil 4.113' den görüldüğü gibi, 0,312 mA/cm<sup>2</sup> 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. 0,312 mA/cm<sup>2</sup> 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.



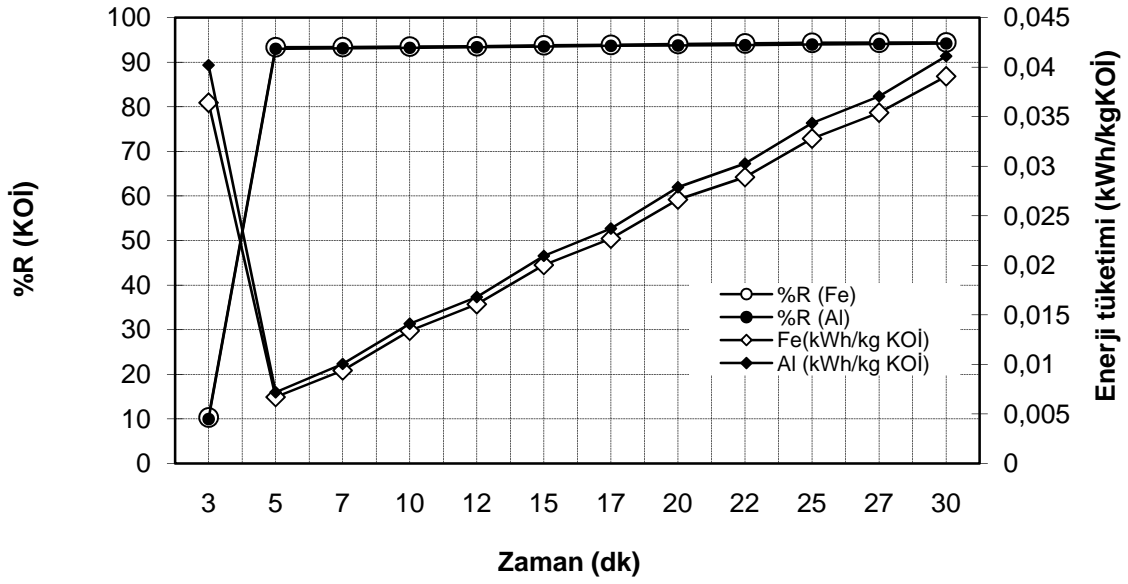
**Şekil 4.113.** 0,312 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine elektroliz zamanının etkisi (C<sub>KOİ</sub> = 400000 mg/L; pH = 4; i = 0,312 mA/cm<sup>2</sup>; Q = 10ml/dk; NaCl = 1g/L; T = 298 K; Karıştırma hızı = 120 rpm)

Şekil 4.114' de 0,312 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğuna bağlı olarak TOK giderme verimleri ve enerji tüketimleri verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, 0,312 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda 30 dk elektrokoagülasyon işlemi boyunca TOK giderme veriminin 5. dakikadan sonra etkisi olmadığı anlaşılmaktadır. 0,312 mA/cm<sup>2</sup> 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.



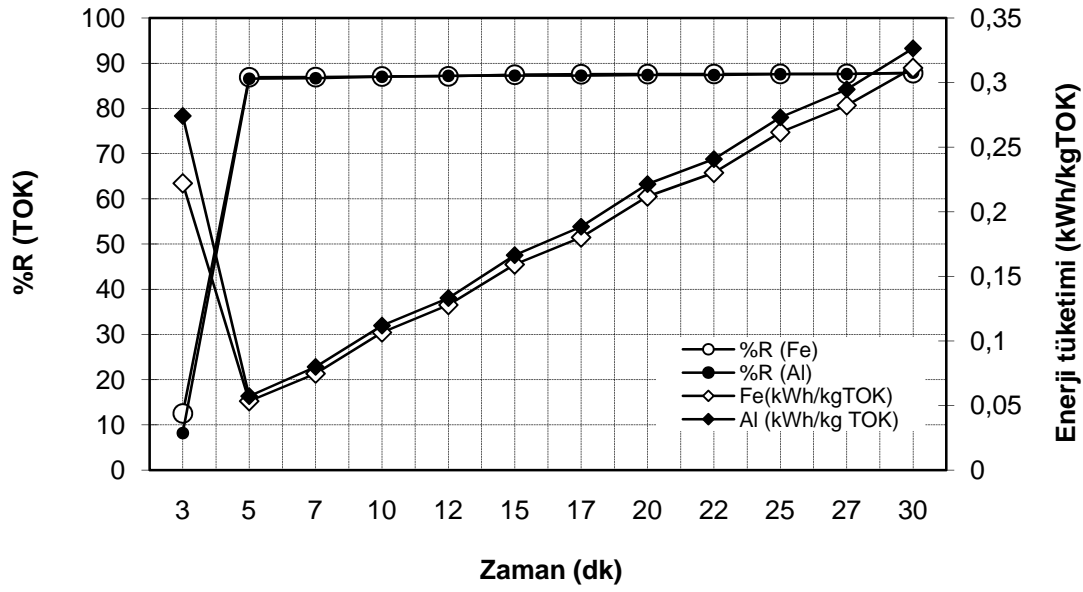
**Şekil 4.114.** 0,312 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine elektroliz zamanının etkisi ( $C_{TOK} = 54000$  mg/L; pH = 4;  $i = 0,312$  mA/cm<sup>2</sup>;  $Q = 10$  ml/dk; NaCl = 1g/L;  $T = 298$  K; Karıştırma hızı = 120 rpm)

Şekil 4.115' den görüldüğü gibi, 1,91 mA/cm<sup>2</sup> 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. 1,91 mA/cm<sup>2</sup> 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 4.115.** 1,91 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine elektroliz zamanının etkisi ( $C_{KOİ} = 400000$  mg/L; pH = 4;  $i = 1,91$  mA/cm<sup>2</sup>;  $Q = 10$  ml/dk; NaCl = 1g/L; T = 298 K; Karıştırma hızı = 120 rpm)

Şekil 4.116' da 1,91 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğuna bağlı olarak TOK giderme verimleri ve enerji tüketimleri verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, 1,91 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda 30 dk elektrokoagülasyon işlemi boyunca TOK giderme veriminin 5. dakikadan sonra etkisi olmadığı anlaşılmaktadır. 1,91 mA/cm<sup>2</sup> 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 10 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 4.116.** 1,91 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine elektroliz zamanının etkisi (C<sub>TOK</sub> = 54000 mg/L; pH = 4; i = 1,91 mA/cm<sup>2</sup>; Q= 10ml/dk; NaCl = 1g/L; T = 298 K; Karıştırma hızı = 120 rpm)

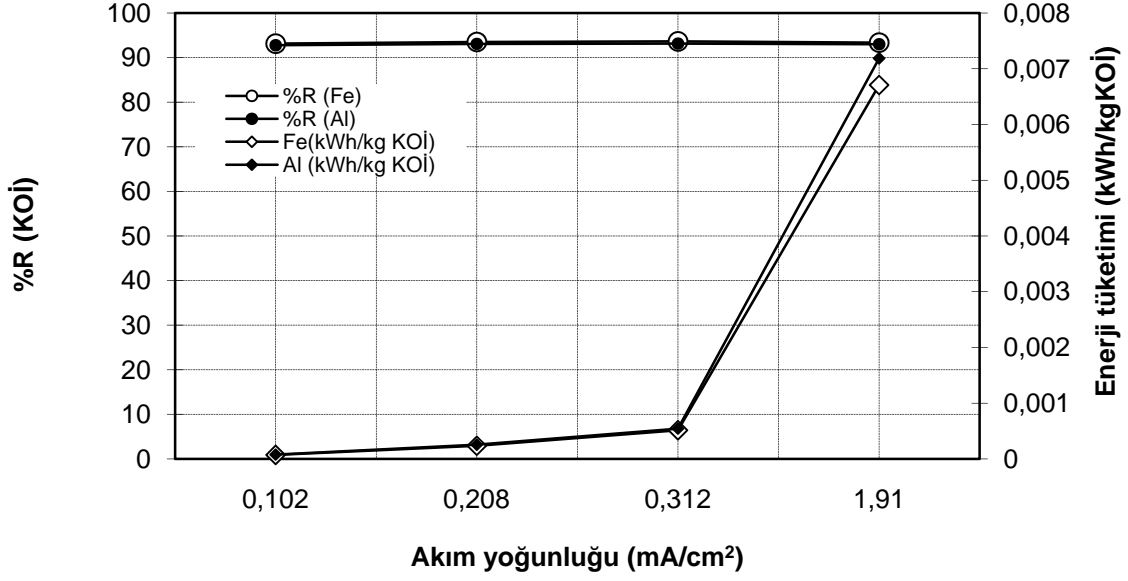
Dört farklı akım yoğunluğunda yapılan çalışmalara göre KOİ ve TOK giderimleri için optimum elektroliz süresi 5 dk olarak görülmektedir. Giderme verimlerinin yüksek olduğu ve enerji tüketimlerinin ise düşük olduğu optimum akım yoğunluğu 0,102 mA/cm<sup>2</sup> olarak görülmektedir.

#### 4.3.7. 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 0,102 mA/cm<sup>2</sup>, 0,2082 mA/cm<sup>2</sup>, 0,312 mA/cm<sup>2</sup>, 1,29 mA/cm<sup>2</sup>, 1,91 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunlukları çalışılmıştır.

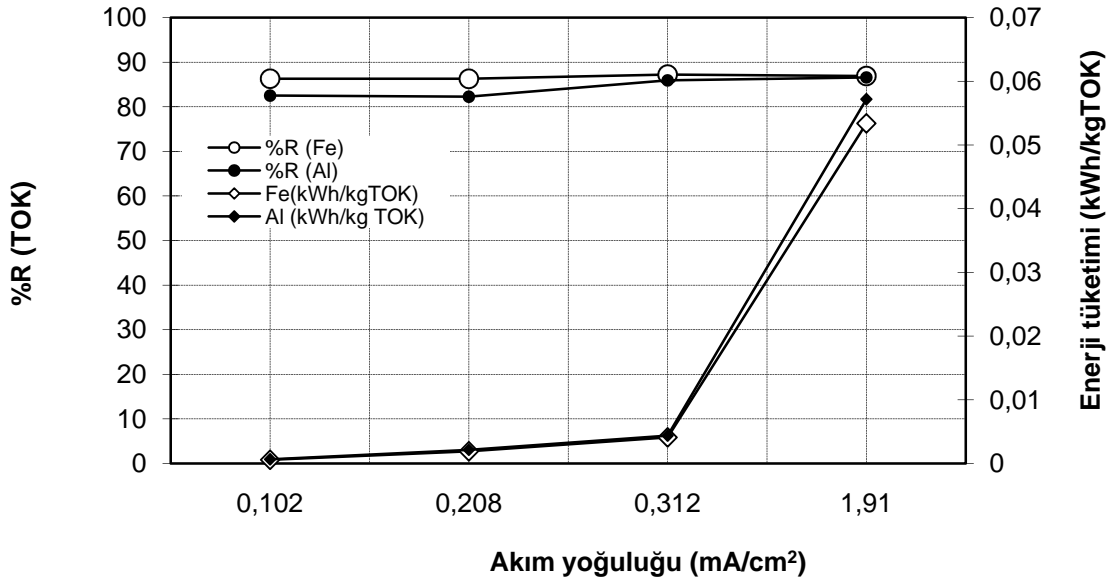
Şekil 4.117' den görüldüğü gibi, farklı akım yoğunluklarının 5 dk elektrokoagülasyon işlemi boyunca KOİ giderme verimine etkisi olmadığı anlaşılmaktadır. 0,102 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda demir elektrotta KOİ giderme verimi 5 dk sonunda %93,13 iken 1,91mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda %93,37 olmaktadır. Alüminyum elektrot kullanıldığında, KOİ giderime 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 1,91 mA/cm<sup>2</sup> hızlıca yükselmektedir. Bunun nedeni akım ve voltajdaki yükselmedir.



**Şekil 4.117.** KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi ( $C_{KOİ} = 400000$  mg/L; pH = 4; t = 5 dk; Q = 10 ml/dk NaCl = 1g/L; T = 298 K; Karıştırma hızı = 120 rpm)

Şekil 4.118' den görüldüğü gibi, farklı akım yoğunluklarının 5 dk elektrokoagülasyon işlemi boyunca TOK giderme verimine etkisi olmadığı anlaşılmaktadır. 0,102 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda demir elektrotta TOK giderme verimi 5 dk sonunda %86,3 iken 1,91mA/cm<sup>2</sup> 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 4.118.** 1,91 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine elektroliz zamanının etkisi (C<sub>TOK</sub> = 54000 mg/L; pH = 4; t = 5 dk; Q= 10 ml/dk NaCl = 1g/L; T = 298 K; Karıştırma hızı = 120 rpm)

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 biyolojik arıtmaya verilecek olan 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.

#### 4.3.8. 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 cm<sup>2</sup>, dir.

Sıvının reaktör içindeki bekleme süresi (t<sub>0</sub>) aşağıdaki denklemden bulunmaktadır.

$$t_0 = \frac{V}{Q}$$

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



Biyodizel atıksuyunda  $0,102 \text{ mA/ cm}^2$  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 4.34 de farklı bekleme sürelerine bağlı olarak TOK ve KOİ değerleri ile harcanan elektriksel enerji tüketimi verilmiştir.

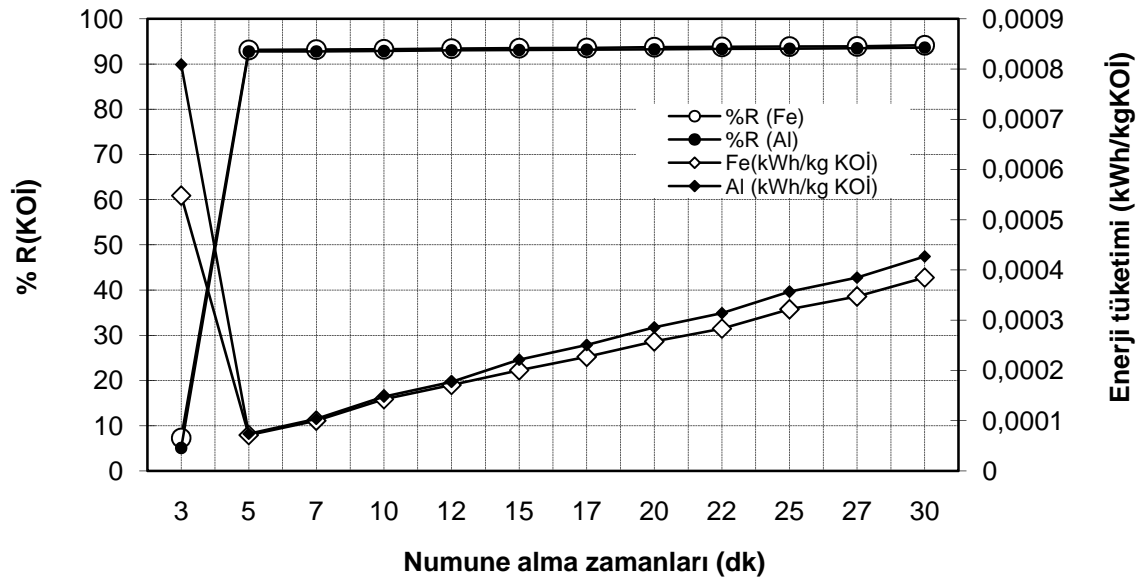
**Tablo 4.34.** Zamana bağlı olarak farklı bekleme sürelerinde TOK ve KOİ değerleri ile elektriksel enerji tüketimi

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	0,3755	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

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 10ml/dk debi arasındaki bağıntı Şekil 4.119’ da 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.

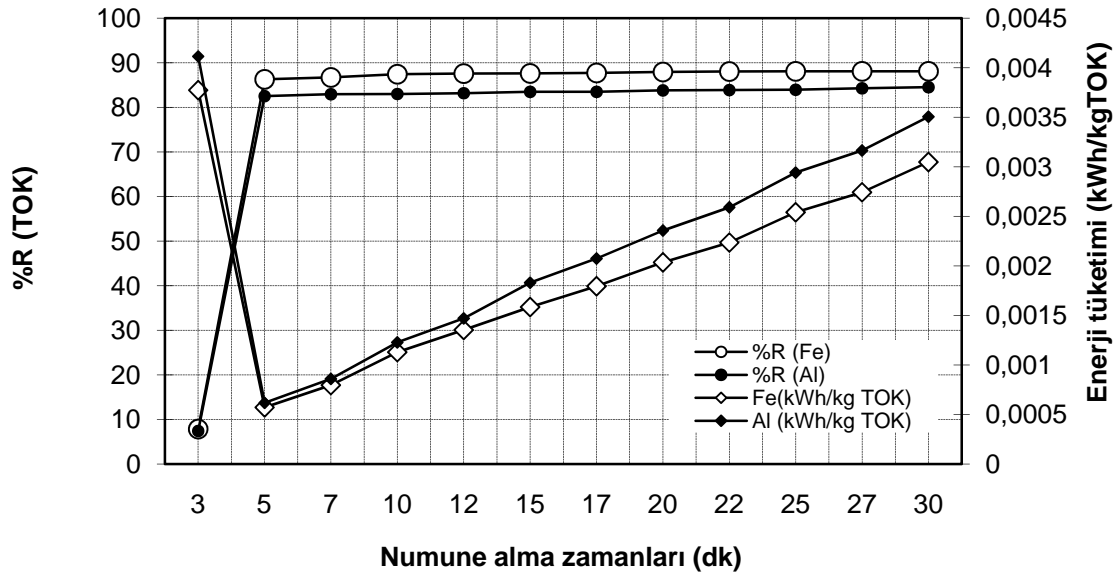
KOİ giderim verimi elektrotların üzerindeki hidroksit ve metal iyonlarının üretim konsantrasyonları üzerine doğrudan bağlı olmaktadır.



Şekil 4.119. KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine 10 ml/dk debinin etkisi ( $C_{KOİ} = 400000$  mg/L; pH = 4;  $i = 0,102$  mA/cm<sup>2</sup>; NaCl = 1g/L; T = 298 K; Karıştırma hızı = 120 rpm)

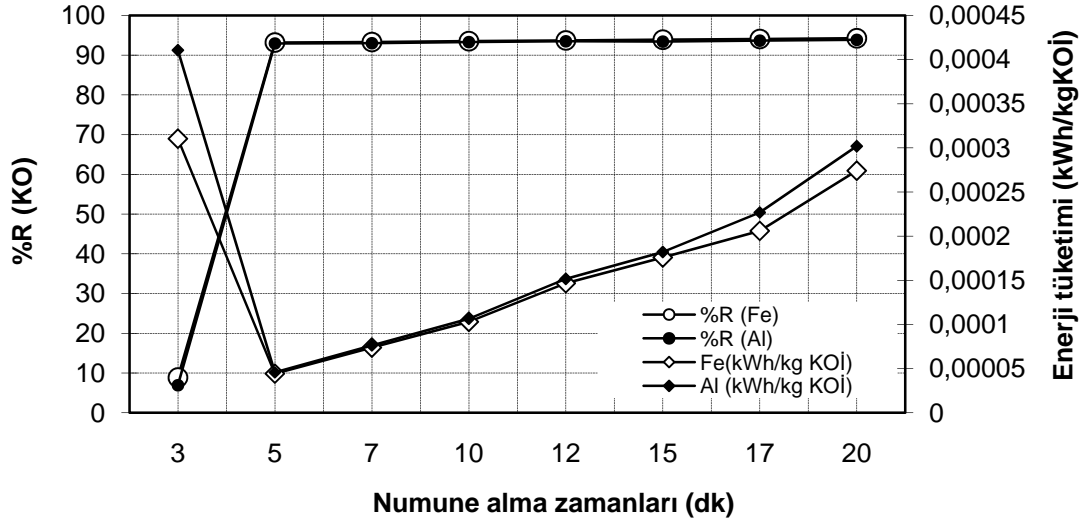
TOK giderme verimi ile 10 ml/dk debi arasındaki bağıntı Şekil 4.120’ de gösterilmektedir. Elektroliz zamanı olarak 3 dakika ile 30 dakika arasında çalışılmıştır. Elektroliz zamanı 5 dakika ile 30 dakika kadar her iki elektrotun performansında yavaş yavaş artış gözlemlenmiştir. Fakat 3. dk da her iki 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.



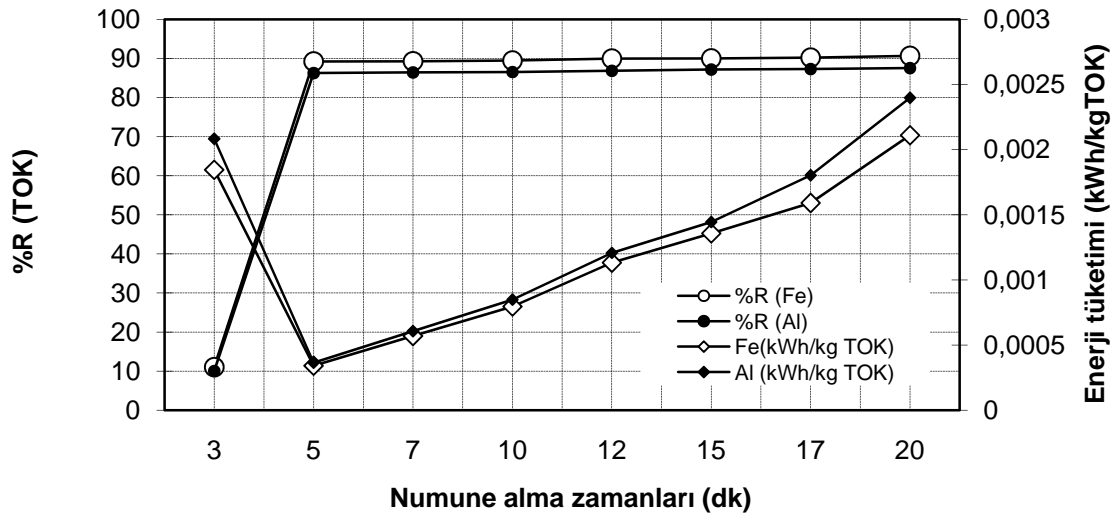
Şekil 4.120. TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine 30 dk bekleme süresinin etkisi ( $C_{TOK} = 54000$  mg/L; pH = 4; Q = 10 ml/dk;  $i = 0,102$  mA/cm<sup>2</sup>; NaCl = 1g/L; T = 298 K; Karıştırma hızı = 120 rpm)

KOİ giderme verimi ile 20 ml/dk debi arasındaki bağıntı Şekil 4.121' 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 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.



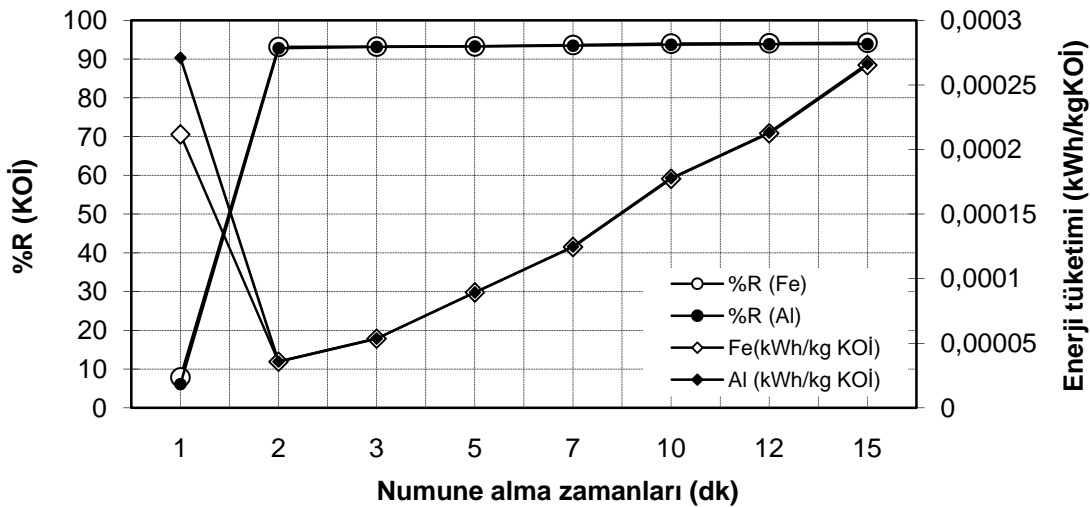
**Şekil 4.121.** KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine 20 ml/dk debinin etkisi ( $C_{KOİ} = 400000$  mg/L; pH = 4;  $i = 0,102$  mA/cm<sup>2</sup>; NaCl = 1g/L; T = 298 K; Karıştırma hızı = 120 rpm)

TOK giderme verimi ile 20 ml/dk debi arasındaki bağıntı Şekil 4.122' 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 2 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.



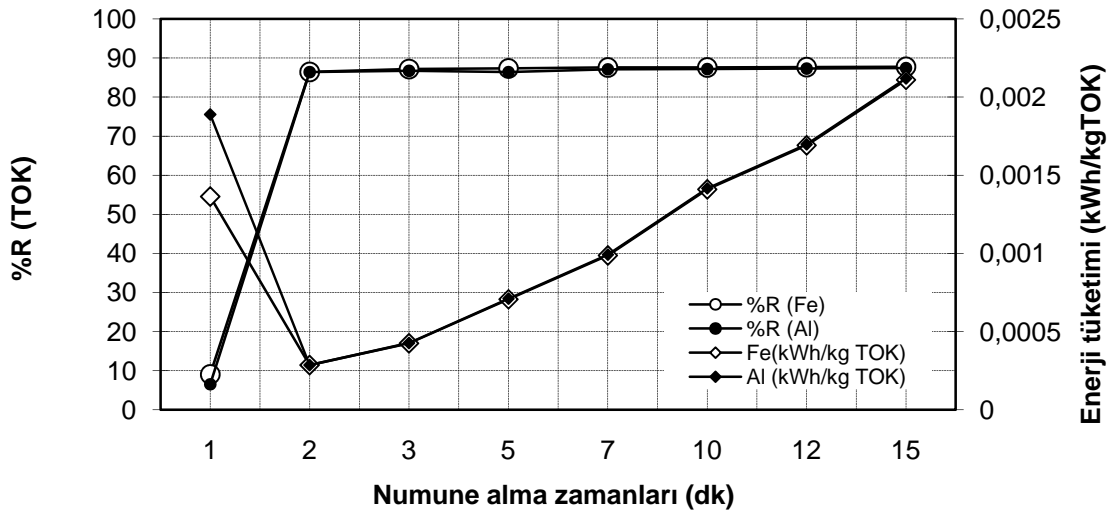
Şekil 4.122. TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine 20 ml/dk debinin etkisi ( $C_{TOK} = 54000$  mg/L; pH = 4;  $i = 0,102$  mA/cm<sup>2</sup>; NaCl = 1g/L; T = 298 K; Karıştırma hızı = 120 rpm)

KOİ giderme verimi ile 30 ml/dk debi arasındaki bağıntı Şekil 4.123’ de gösterilmektedir. Elektroliz zamanı olarak 1 dakika ile 15 dakika arasında çalışılmıştır. Elektroliz zamanı 2 dakika ile 15 dakika kadar her iki elektrotun performansında yavaş yavaş artış gözlemlenmiştir. Demir elektrot için KOİ giderme verimi 2 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’ ya 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 4.123. KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine 30 ml/dk debinin etkisi ( $C_{KOİ} = 400000$  mg/L; pH = 4;  $i = 0,102$  mA/cm<sup>2</sup>; NaCl = 1g/L; T = 298 K; Karıştırma hızı = 120 rpm)

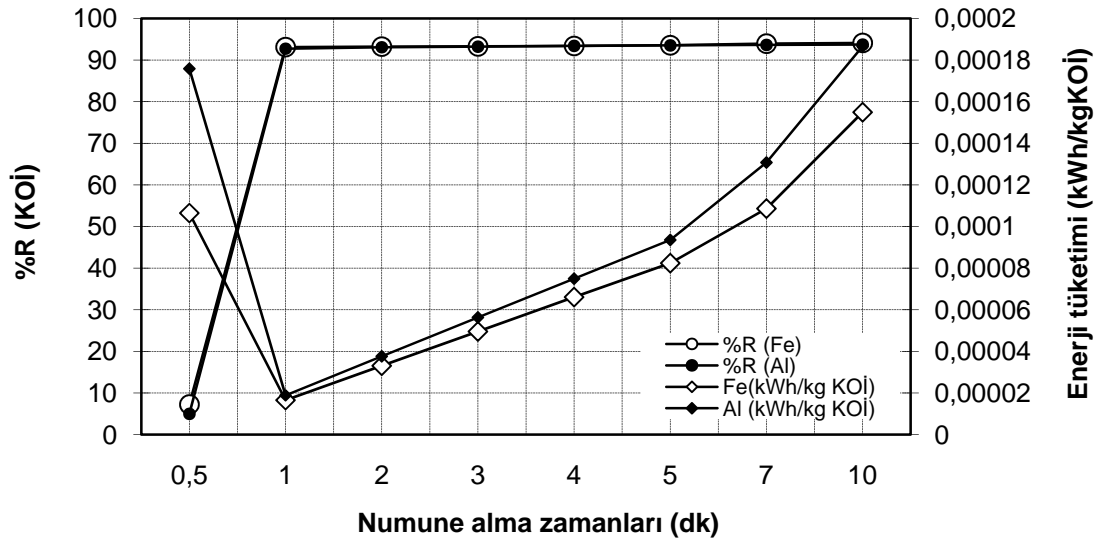
TOK giderme verimi ile 30 ml/dk debi arasındaki bağıntı Şekil 4.124' de gösterilmektedir. Elektroliz zamanı olarak 1 dakika ile 15 dakika arasında çalışılmıştır. Elektroliz zamanı 2 dakika ile 15 dakika kadar her iki elektrotun performansında yavaş yavaş artış gözlemlenmiştir. Demir elektrot için TOK giderme verimi 2 dakikada %9,06' den 15 dakikada %87,76' e 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 4.124. TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine 30 ml/dk debinin etkisi ( $C_{TOK} = 54000$  mg/L; pH = 4;  $i = 0,102$  mA/cm<sup>2</sup>; NaCl = 1g/L; T = 298 K; Karıştırma hızı = 120 rpm)

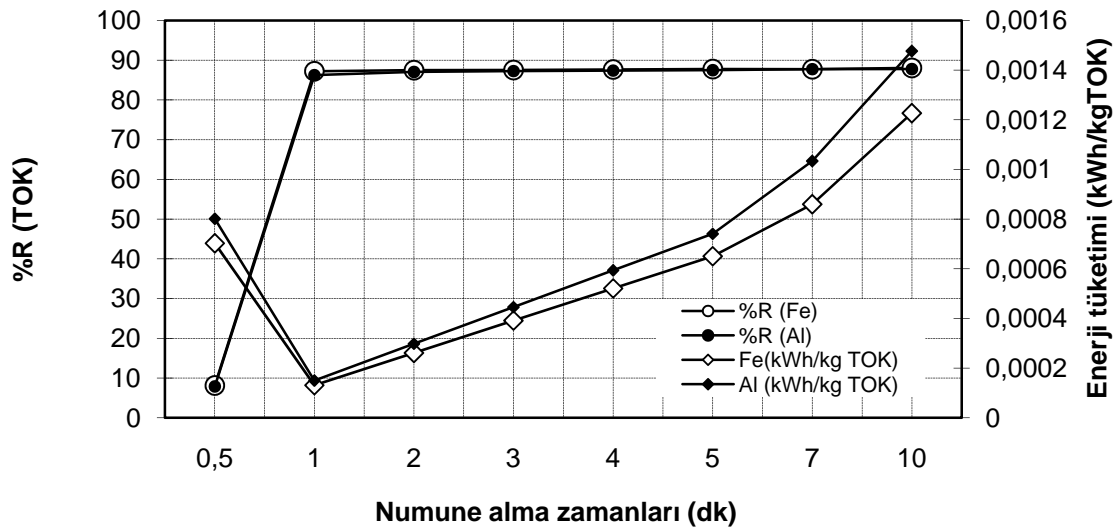
KOİ giderme verimi ile 60 ml/dk debi arasındaki bağıntı Şekil 4.125' de gösterilmektedir. Elektroliz zamanı olarak 0,5 dakika ile 10 dakika arasında çalışılmıştır. Elektroliz zamanı 1 dakika ile 10 dakika kadar her iki elektrotun performansında yavaş yavaş artış gözlemlenmiştir. Demir elektrot için KOİ 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.





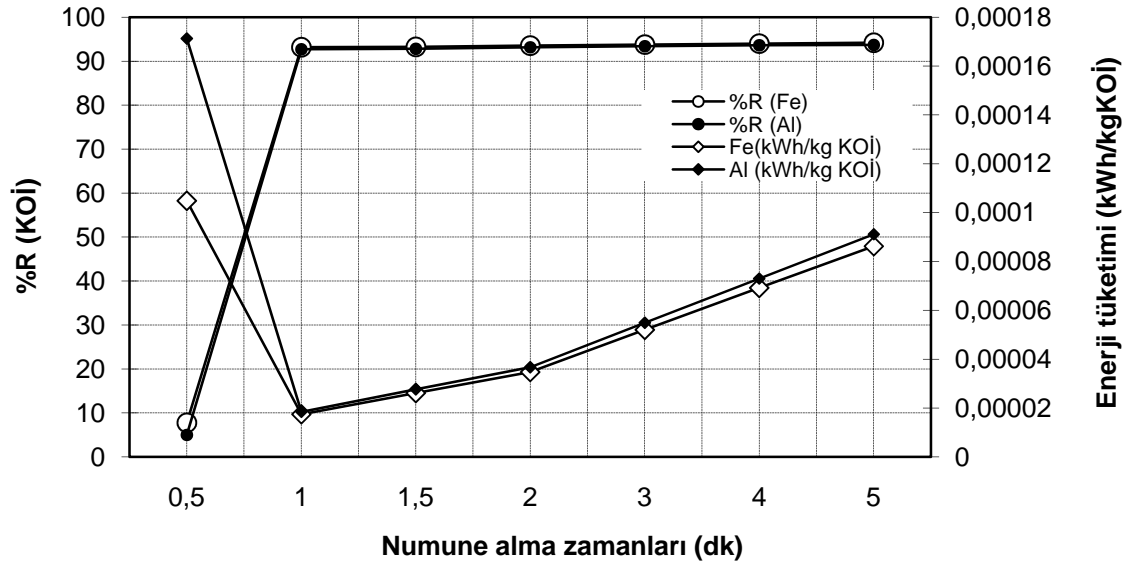
**Şekil 4.125.** KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine 60 ml/dk debinin etkisi ( $C_{KOI} = 400000$  mg/L; pH = 4;  $i = 0,102$  mA/cm<sup>2</sup>; NaCl = 1g/L; T = 298 K; Karıştırma hızı = 120 rpm)

TOK giderme verimi ile 60 ml/dk debi arasındaki bağıntı Şekil 4.126' da 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 TOK giderme verimi 0,5 dakikada %8,13' den 10 dakikada %88,07' e 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.



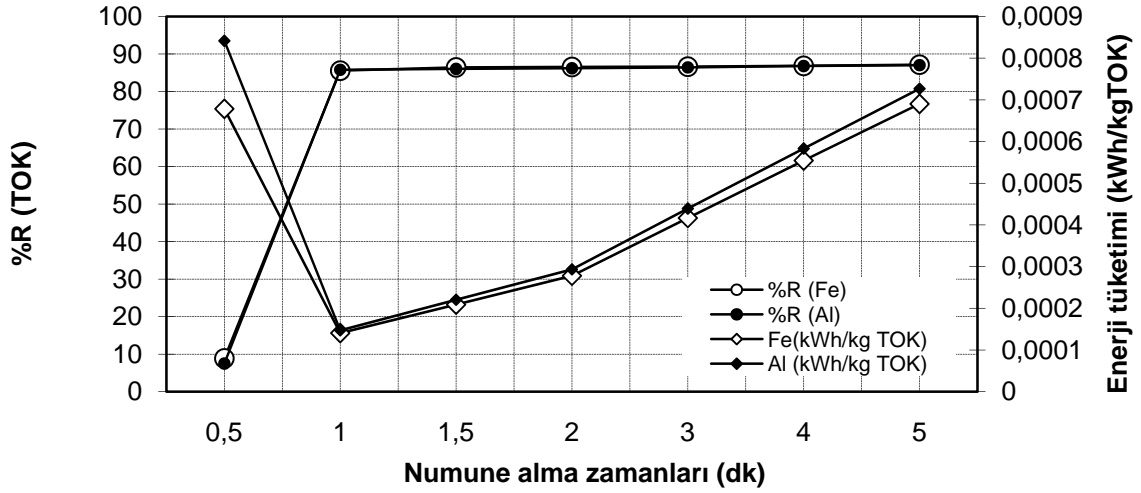
**Şekil 4.126.** TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine 60ml/dk debinin etkisi ( $C_{\text{TOK}} = 54000$  mg/L; pH = 4;  $i = 0,102$  mA/cm<sup>2</sup>; NaCl = 1g/L; T = 298 K; Karıştırma hızı = 120 rpm)

KOİ giderme verimi ile 150 ml/dk debi arasındaki bağıntı Şekil 4.127' 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 4.127.** KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine 150ml/dk debinin etkisi ( $C_{KOI} = 400000$  mg/L; pH = 4; Q = 150 ml/dk;  $i = 0,102$  mA/cm<sup>2</sup>; NaCl = 1g/L; T = 298 K; Karıştırma hızı = 120 rpm)

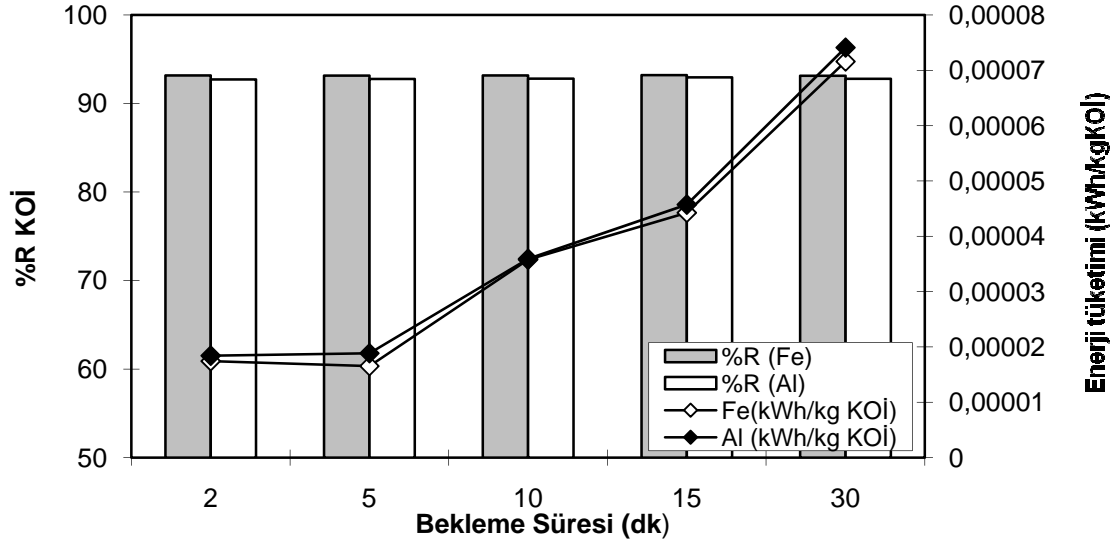
TOK giderme verimi ile 150 ml/dk debi arasındaki bağıntı Şekil 4.128' de gösterilmektedir. Elektroliz zamanı olarak 0,5 dakika ile 10 dakika arasında çalışılmıştır. Elektroliz zamanı 0,5 dakika ile 5 dakika kadar her iki elektrotun performansında yavaş yavaş artış gözlemlenmiştir. Demir elektrot için 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 4.128.** TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine 150 ml/dk debinin etkisi ( $C_{TOK} = 54000$  mg/L; pH = 4;  $i = 0,102$  mA/cm<sup>2</sup>; NaCl = 1g/L; T = 298 K; Karıştırma hızı = 120 rpm)

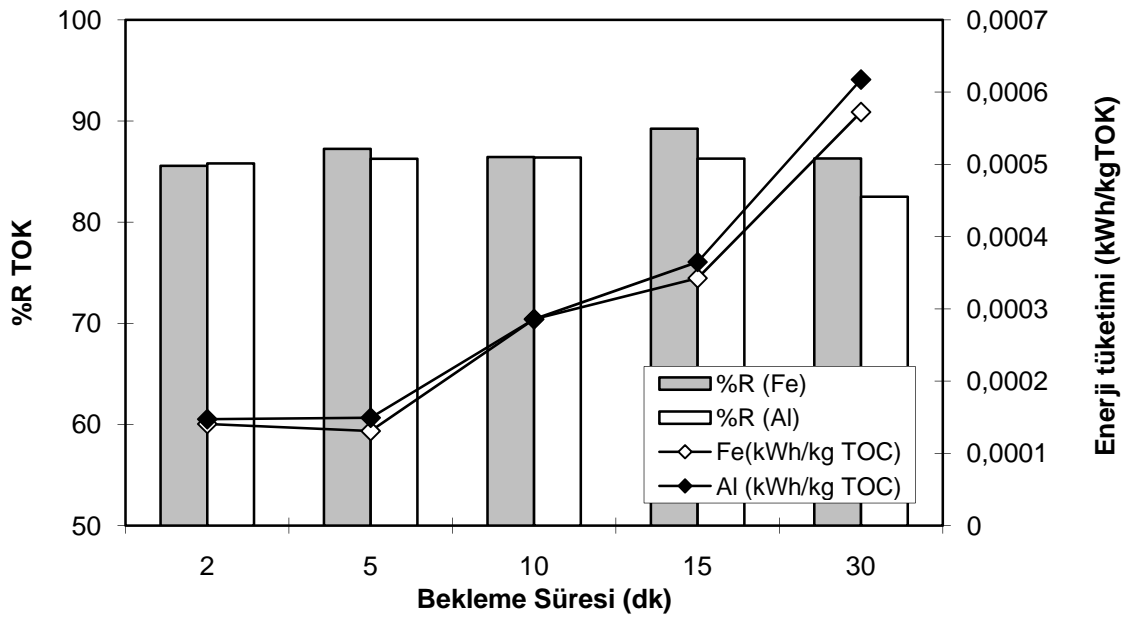
Beş farklı debi ile yapılan çalışmalarından şu sonuçlar çıkarılabilmektedir. KOİ giderimi her iki elektrotta çok az bir artış sergilemektedir. Elektrokoagülasyon kısa sürede olup giderme sağlanmaktadır. TOK giderimide KOİ giderimindekine benzer bir davranış sergilemektedir. Enerji tüketimi 150 ml/dk 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 4.129' da 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 4.129.** Yüksek giderimin başladığı ankaki numune alma zamanlarında KOİ giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine bekleme sürelerinin etkisi ( $C_{KOİ} = 400000$  mg/L; pH = 4;  $i = 0,102$  mA/cm<sup>2</sup>; NaCl = 1g/L; T = 298 K; Karıştırma hızı = 120 rpm)

TOK giderme verimi ile bekleme süresi arasındaki bağıntı Şekil 4.130' da 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 4.130.** Yüksek giderimin başladığı ankaki numune alma zamanlarında TOK giderme verimi ve elektriksel enerji tüketimi üzerine bekleme sürelerinin etkisi ( $C_{TOK} = 54000$  mg/L; pH = 4;  $i = 0,102$  mA/cm<sup>2</sup>; NaCl = 1g/L; T = 298 K; Karıştırma hızı = 120 rpm)

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. Biyolojik Arıtma Çalışmaları

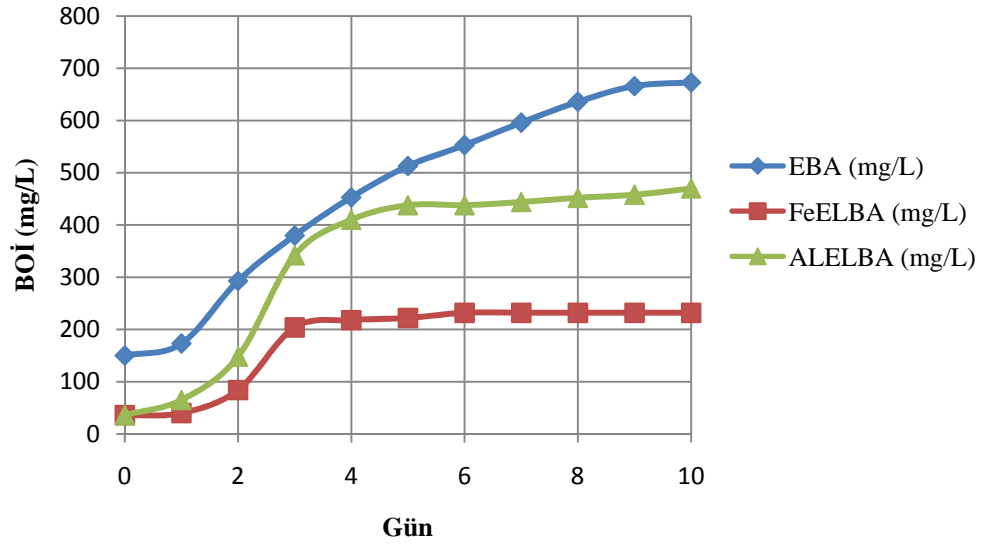
Deneylerde kullanılan biyodizel atıksuyu, materyal ve metot bölümünde de belirtildiği gibi laboratuvarımızda yaş yıkama yöntemi ile biyodizel üretimi sonucunda elde edilmiştir. Ham biyodizel atıksuyu, hegzan ile ekstrakte edildikten (EBA) sonra KOİ değeri 15 000 - 40 000 mg/L aralığında kalmaktadır. Ham biyodizel atıksuyu, Fe elektrot ile elektrokoagülasyon (FeELBA) sonrasında KOİ değeri 25 000 – 45 000 mg/L aralığında, Al elektrot ile elektrokoagülasyon (AIELBA) sonrasında ise KOİ değeri 26 000 – 30 000 mg/L aralığında kalmaktadır. Bu atıksuların, KOİ değerinin SKKY’ inde belirtilen deşarj limitlerine indirilebilmesi için biyolojik artılabirliği incelenmiştir.

##### 4.4.1. BOİ Deneyleri

EBA, FeELBA, AIELBA nununelerine ait BOİ değerleri aşağıdaki Tablo 4.35 ve Şekil 4.131-4.132-4.133-4.134’ te verilmiştir.

**Tablo 4.35.** EBA, FeELBA, AIELBA nununelerine ait BOİ değerleri

t (Gün)	EBA y, BOI (mg/L)	FeELBA y, BOI (mg/L)	AIELBA y, BOI (mg/L)
0	150	36	36
1	173	40	65
2	293	84	148
3	30	20	342
4	453	218	410
5	513	222	438
6	553	232	438
7	596	232	444
8	636	232	452
9	666	232	458
10	673	232	470



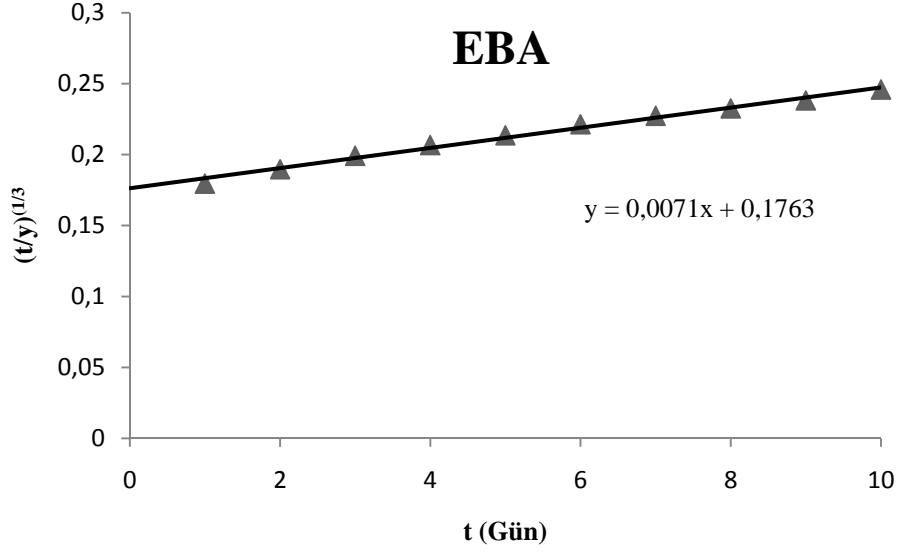
Şekil 4.131. EBA, FeELBA, AIELBA numunelerine ait BOİ-Zaman grafiği

Tablo 4.35' te yer alan deneysel veriler kullanılarak BOI kinetik parametreleri Thomson yöntemi ile hesaplanmıştır. Aşağıda bu sonuçlar verilmiştir.

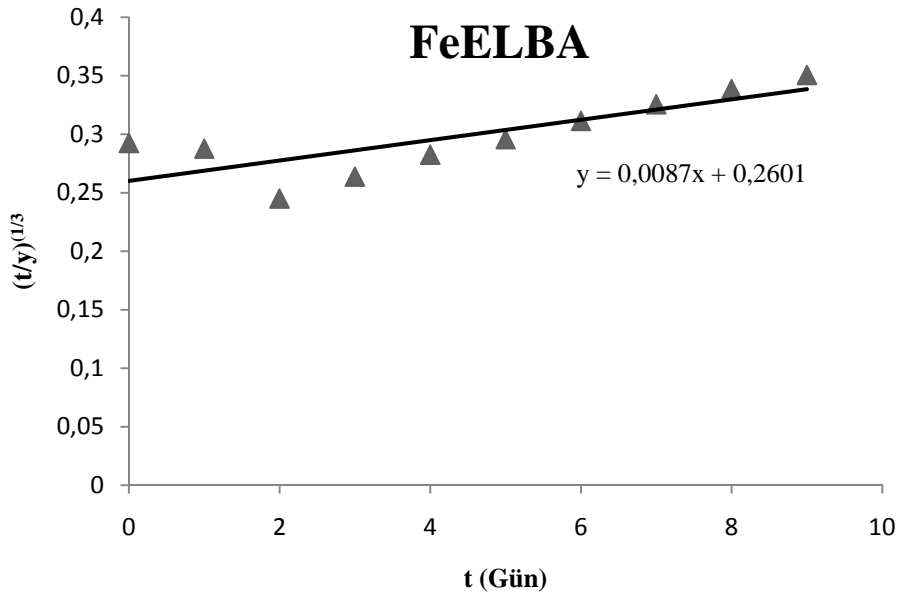
Tablo 4.36 Thomas Metodu için hesaplanan EBA, FeELBA, AIELBA numunelerinin BOI değerleri

t (Gün)	EBA y, BOI(mg/L)	EBA (t/y) <sup>1/3</sup>	FeELBA y, BOI(mg/L)	FeELBA (t/y) <sup>1/3</sup>	AIELBA y, BOI(mg/L)	AIELBA (t/y) <sup>1/3</sup>
0	150	-	36	-	36	-
1	173	0.179467	40	0.292402	65	0.248711
2	293	0.189694	84	0.287685	148	0.23819
3	380	0.199119	204	0.244999	342	0.206236
4	453	0.206691	218	0.263755	410	0.213677
5	513	0.213608	222	0.282405	438	0.225164
6	553	0.221382	232	0.295725	438	0.239272
7	596	0.227309	232	0.311317	444	0.250749
8	636	0.232565	232	0.325487	452	0.260606
9	666	0.23819	232	0.33852	458	0.269852
10	673	0.245845	232	0.350621	470	0.277098

Thomas Metoduna göre  $(t/y)^{1/3}$  , e karşı t değerlerinin grafiği çizilerek eğim ve kesim noktaları bulunur.

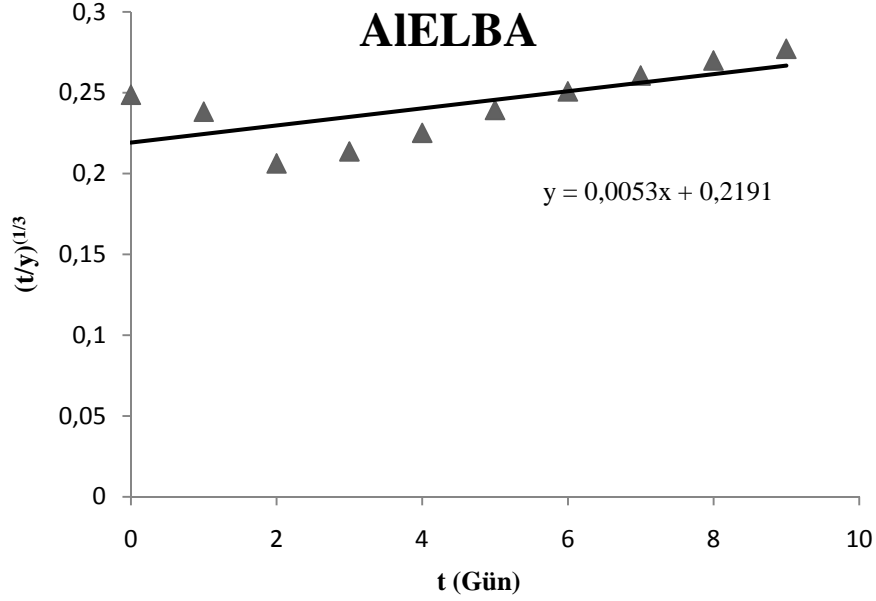


Şekil 4.132. Thomas Metodu ile BOİ ölçümlerinden k ve Lo değerlerinin tayini (EBA)



Şekil 4.133. Thomas Metodu ile BOİ ölçümlerinden k ve Lo değerlerinin tayini (FeELBA)





Şekil 4.134. Thomas Metodu ile BOİ ölçümlerinden k ve Lo değerlerinin tayini (AIELBA)

Grafiğin eğimi b ve ordinatı kesim noktası a değerini verir. 1.2, 1.3 ve 1.4 no' lu denklemler kullanılarak hesaplanan k, k' ve L<sub>o</sub> değerleri aşağıdaki Tablo 4.37' de verilmiştir.

Tablo 4.37. Thomas Metodu için hesaplanan EBA, FeELBA, AIELBA numunelerinin BOİ Kinetik Sabitleri

	Eğim (b)	Kesim (a)	k	k'	L <sub>o</sub> (mg/L)
EBA	0.0071	0.1763	0.105	0.242	754.864
FeELBA	0.0087	0.2601	0.087	0.201	283.029
AIELBA	0.0053	0.2191	0.06	0.145	654.743

#### 4.4.1.1. BOİ Kinetik Sonuçları

Tablo 4.37' de yer alan Thomas Metodu için hesaplanan EBA, FeELBA, AIELBA numunelerinin BOİ kinetik sabitleri sırasıyla 0.242, 0.201 ve 0.145 olarak elde edilmiştir. BOİ kinetik sabitlerine göre EBA en yüksek hızda biyodegrade olabilmektedir. Sonrasında FeELBA ve en son olarak ta AIELBA biyodegrade olabilmektedir.

Şekil 4.131' e göre her üç atıksuyun arıtılmasında bakteriler ortalama 1 gün kadar ortama adapte olmaya çalışmışlardır (Lag faz). BOİ eğrisinde bakterilerin logaritmik faz dönemi, arıtılacak atıksu karakterine göre değişkenlik göstermektedir. Elde edilen BOİ deneyi

sonuçlarına göre EBA' nın tamamı neredeyse biyodegrade olabilmektedir. Fakat FeELBA ve AIELBA da durum farklıdır. AIELBA biyodegradasyonu FeELBA biyodegradasyona göre daha iyidir. BOİ deney sonuçları, EBA' nın AIELBA' ya göre daha az toksik olduğu FeELBA nın ise en toksik olduğunu göstermektedir.

#### 4.4.2. EBA ile Yapılan Kesikli Ön Çalışma Sonuçları

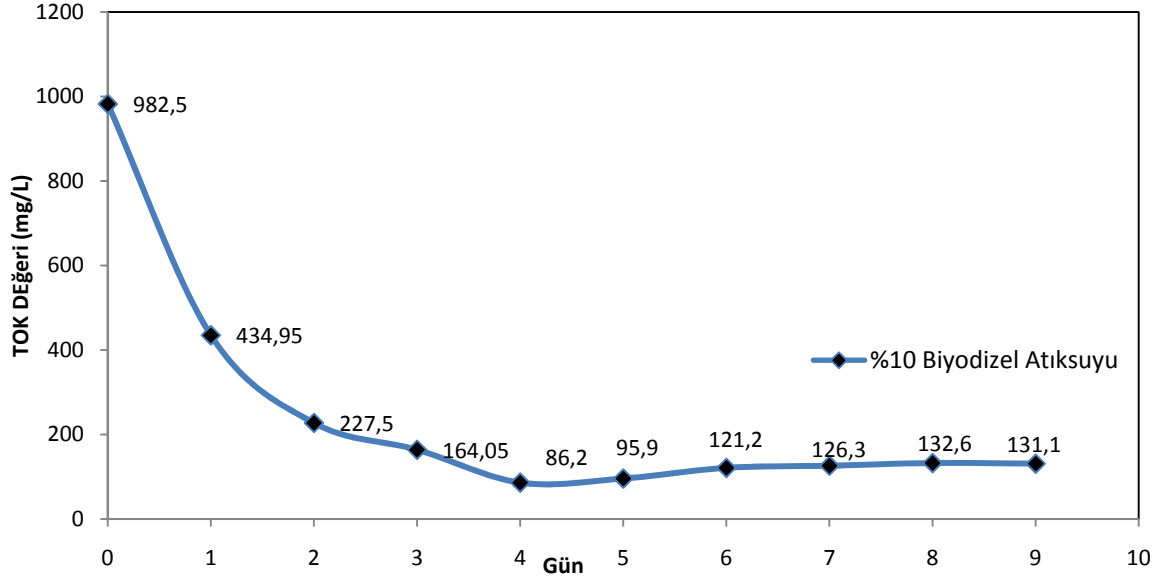
EBA' nın farklı konsantrasyonlarda kesikli işletme şartlarında 10 gün süre ile havalandırılarak TOK giderimini tespit etmek amacıyla Karaman biyolojik arıtma tesisinden alınan aktif çamur numunesi, laboratuvarda kurulan kesikli sistemlerde çalışılmıştır. Çünkü bu atıksuyun, klasik aktif çamur sistemlerine olan etkisini ortaya koyan literatür mevcut değildir. Biyolojik arıtma çalışmalarında kullanılan EBA' nın karakteristik özellikleri biyodizel üretimi sırasında değişiklik göstermektedir. Bu çalışmada kullanılan EBA' nın karakteristik özellikler Tablo 4.38' de gösterilmiştir.

**Tablo 4.38.** Kesikli sistemde biyolojik arıtmada kullanılan EBA' nın ve EBA' nın elde edildiği HBA' nın karakteristik özellikleri

Ölçülen Parametreler	HBA	EBA
KOİ (mg/L)	403000	23750
TOK (mg/L)	54000	12160
BOİ (mg/L)	185456	18860
TAKM (mg/L)	980	580
Yağ ve Gres (mg/L)	25000	1422
NH <sub>4</sub> -N (mg/L)	0.98	0.142
PO <sub>4</sub> -P (mg/L)	0.56	0.75

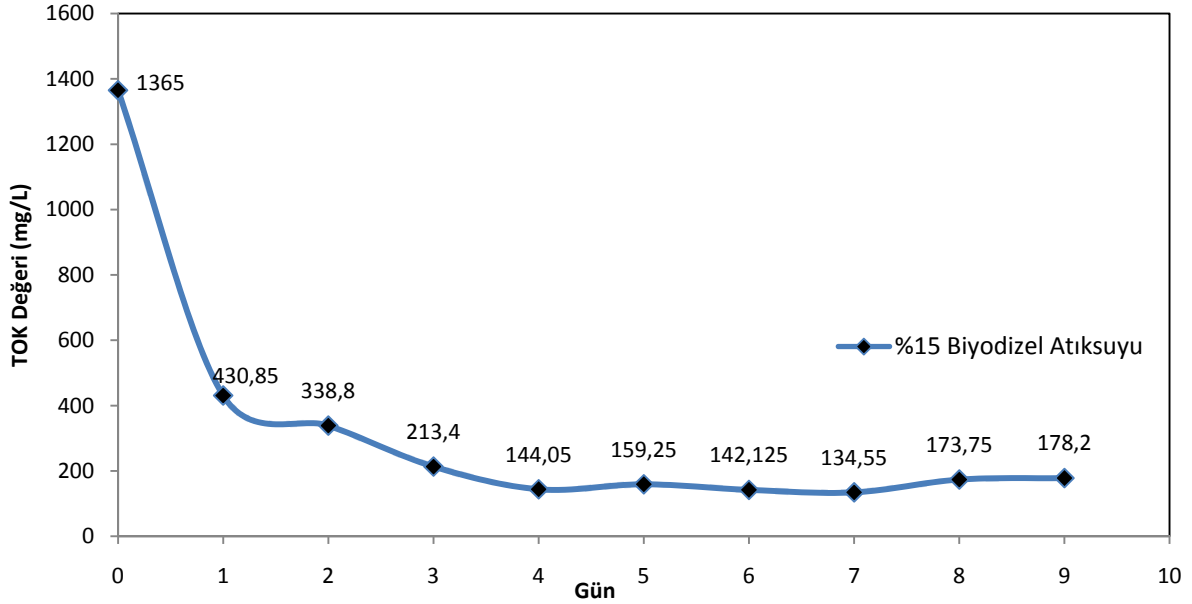
##### 4.4.2.1. EBA' nın Farklı Konsantrasyonlarda Kesikli Sistemde Biyolojik Arıtılabilirliği

%10, %15, %25, %50 %75 ve %100 EBA içeren deney düzeneklerinde biyolojik arıtılma sonucu elde edilen Toplam Organik Karbon (TOK) değerlerinin zamanla değişimi aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir. Bu çalışmalarda kullanılan EBA' nın kirlilik değerleri Tablo 4.38' de yer almaktadır. Atıksudaki N ve P eksikliği nedeniye Bölüm 3 te yer alan nutrientler ilave edilerek KOİ/N/P oranı ayarlanmıştır.



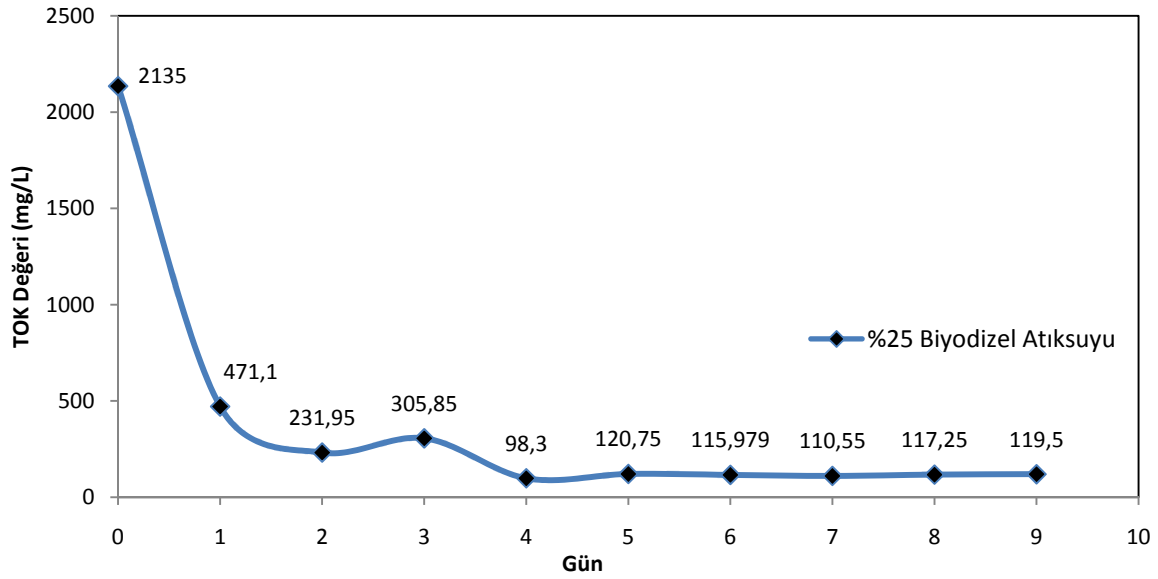
**Şekil 4.135.** %10 ekstrakte biyodizel atıksuyu içeren deney düzeneğinin biyolojik arıtılma ile günlere göre TOK (mg/L) değişimi

Şekil 4.135. de %10 ekstrakte biyodizel atıksuyu içeren deney düzeneğinde (4 gün içinde) TOK değerinin 982.5 mg/L den 86.2 mg/L ye düştüğü tespit edilmiştir.



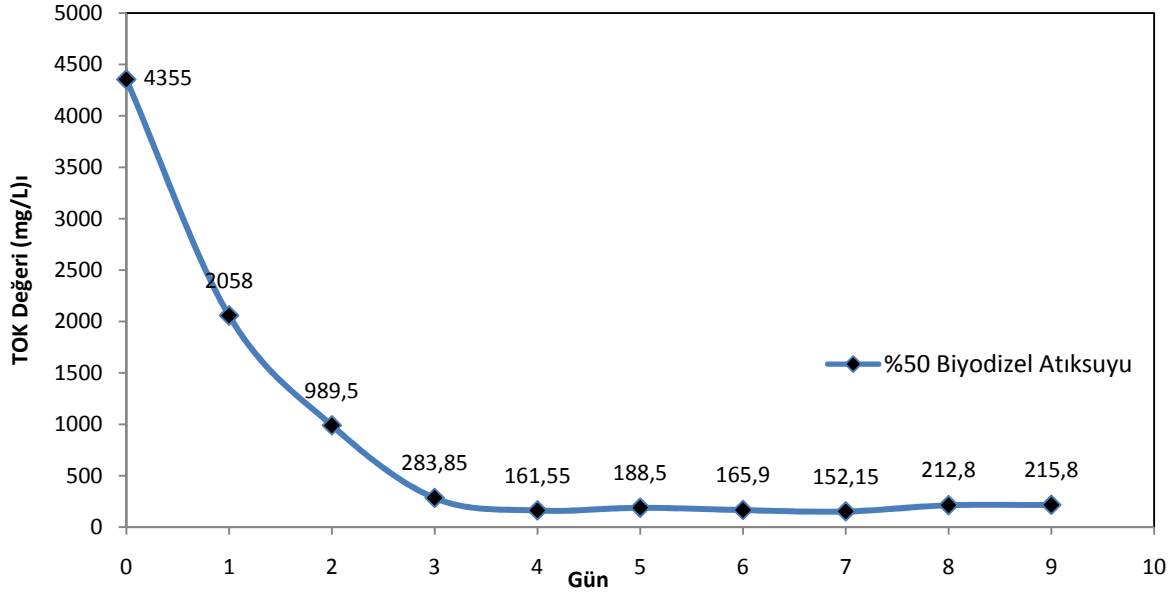
**Şekil 4.136.** %15 ekstrakte biyodizel atıksuyu içeren deney düzeneğinin biyolojik arıtılma ile günlere göre TOK (mg/L) değişimi

Şekil 4.136 da %15 ekstrakte biyodizel atıksuyu içeren deney düzeneğinde (4 gün içinde) TOK değerinin 1365 mg/L den 144.05 mg/L ye düştüğü tespit edilmiştir.



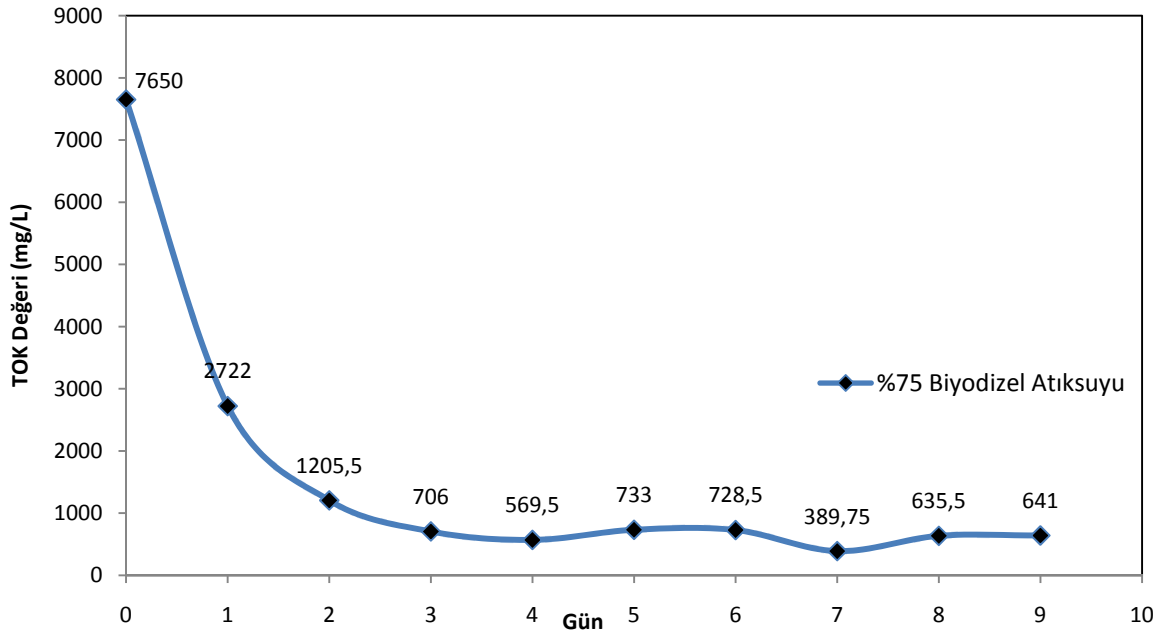
Şekil 4.137. %25 ekstrakte biyodizel atıksuyu içeren deney düzeneğinin biyolojik arıtılma ile günlere göre TOK (mg/l) değişimi

Şekil 4.137 te %25 ekstrakte biyodizel atıksuyu içeren deney düzeneğinde (4 gün içinde) TOK değerinin 2135 mg/L den 98.3 mg/L ye düştüğü tespit edilmiştir.



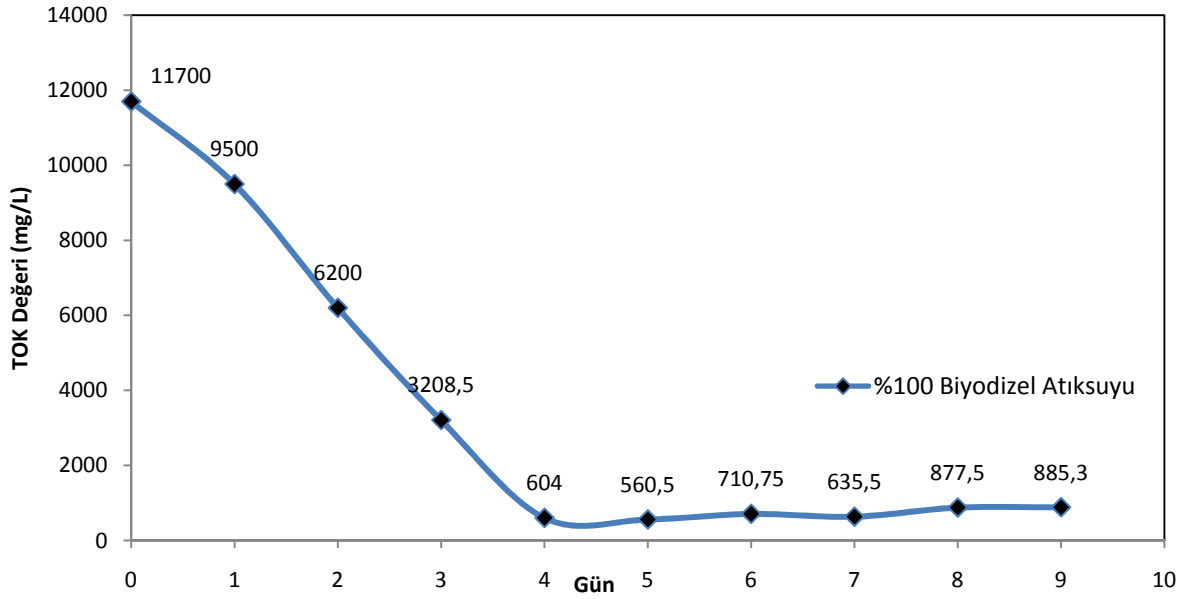
**Şekil 4. 138.** %50 ekstrakte biyodizel atıksuyu içeren deney düzeneğinin biyolojik arıtılma ile günlere göre TOK (mg/L) değişimi

Şekil 4.138 de %50ekstrakte biyodizel atıksuyu içeren deney düzeneğinde (4 gün içinde) TOK değerinin 4355 mg/L den 161.55 mg/L ye düştüğü tespit edilmiştir.



**Şekil 4.139.** %75 ekstrakte biyodizel atıksuyu içeren deney düzeneğinin biyolojik arıtılma ile günlere göre TOK (mg/L) değişimi

Şekil 4.139 da %75 ekstrakte biyodizel atıksuyu içeren deney düzeneğinde (4 gün içinde) TOK değerinin 7650 mg/L den 569.5 mg/L ye düştüğü tespit edilmiştir.



Şekil 4.140. %100 ekstrakte biyodizel atıksuyu içeren deney düzeneğinin biyolojik arıtılma ile günlere göre TOK (mg/L) değişimi

Şekil 4.140 da %100 ekstrakte biyodizel atıksuyu içeren deney düzeneğinde (4 gün içinde) TOK değerinin 11700 mg/L den 604 mg/L ye düştüğü tespit edilmiştir.

Yukarıdaki şekillerde yer alan sonuçlardan hesaplanan yüzde KOİ giderim verimleri Tablo 4.39 da yer almaktadır.

Tablo 4.39. Farklı seyreltmelerde EBA' nın kesikli sistemde biyolojik arıtılma ile günlere göre Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ mg/L) değişimi ve %KOİ giderim verimi

EKSTRAKTE ATIKSUYU ORANLARI	BİYODİZEL SEYRELTME	KOİ (mg/L) 0. Gün	KOİ (mg/L) 10. Gün	KOİ Giderim Verimi (%)
	10%	1890	114	93
	15%	3195	142	96
	25%	4720	102	98
	50%	15500	150	99
	75%	29000	510	98
	100%	25000	406	98

Yukarıdaki şekillerde de yer aldığı gibi EBA'nın çeşitli konsantrasyonlarda kesikli sistemde biyolojik arıtımının gerçekleştiği ve hiç seyreltme yapılmadan da TOK gideriminin 10 gün içerisinde %98 oranında gerçekleştiği tespit edilmiştir.

#### 4.4.3.EBA, FeELBA, AIELBA ile Yapılan Kesikli Çalışma Sonuçları

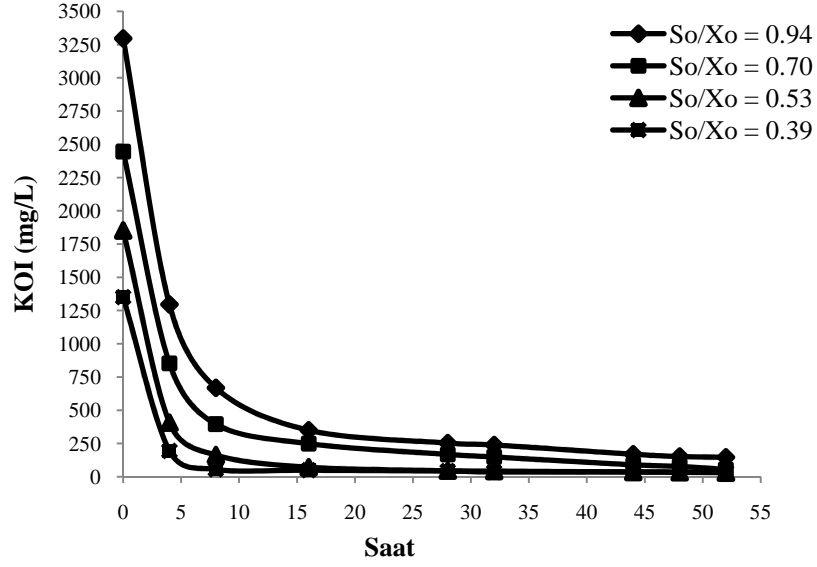
Karaman biyolojik arıtma tesisinden alınan aktif çamur numunesi, laboratuvarında kurulan kesikli sistemlerde bölüm 3.5.2.1. te yer alan koşullarda çalıştırılmıştır. Bu çalışmanın yapılma amacı, sürekli arıtmada kullanılacak atıksuların biyolojik arıtmaya etkisini ön görmektir. Biyolojik arıtma çalışmalarında kullanılan EBA, FeELBA, AIELBA' nın karakteristik özellikleri biyodizel üretimi sırasında değişiklik göstermektedir. Bu özellikler Tablo 4.40' ta gösterilmiştir.

**Tablo 4.40.** Kesikli sistemde biyolojik arıtmada kullanılan HBA, EBA, FeELBA ve AIELBA' nın karakteristik özellikleri

Ölçülen Parametreler	HBA	EBA	FeELBA	AIELBA
KOİ (mg/L)	362500	15400	27500	29440
TOK (mg/L)	65000	4400	7400	10475
BOİ (mg/L)	211680	14870	18560	18800
TAKM (mg/L)	2748	28	107	1162
Yağ ve Gres (mg/L)	9503	46.5	218	764
NH <sub>4</sub> -N (mg/L)	0.105	0.132	0.121	0.111
PO <sub>4</sub> -P (mg/L)	0.90	0.89	0.74	0.68

**Tablo 4.41.** EBA ile beslenen kesikli sistemde başlangıç KOİ ve AKM konsantrasyonları ile S<sub>0</sub>/X<sub>0</sub> oranları ve KOİ giderim hızları

Deney No	So (mg/L)	Xo (mg/L)	So/Xo	R <sub>KOI</sub> (mgKOİ/L.sa)
1	1350	3500	0.39	81
2	1851	3500	0.53	111
3	2445	3500	0.70	137
4	3296	3500	0.94	184

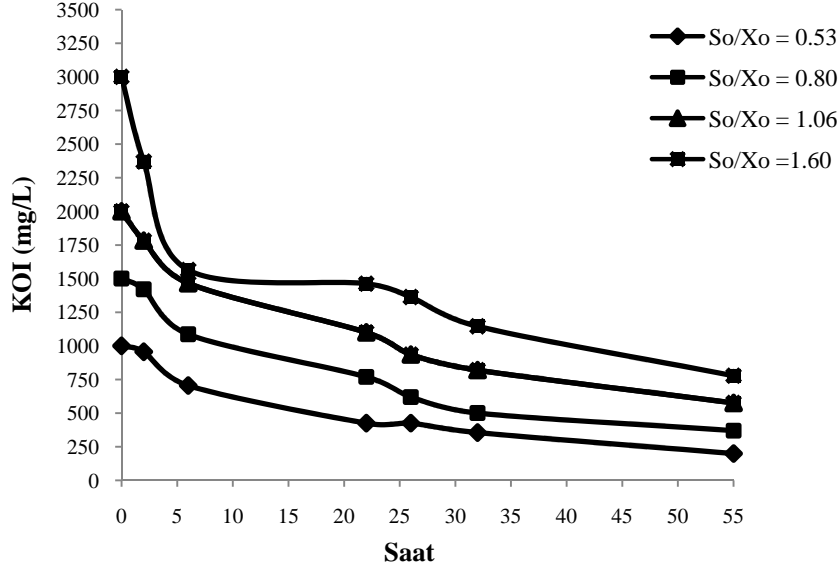


**Şekil 4.141.** EBA ile beslenen kesikli sistemde farklı  $S_0/X_0$  oranlarında aktif çamur biyokütlesinin zamanla TOK giderimi

**Tablo 4.42.** FeELBA ile beslenen kesikli sistemde başlangıç KOİ ve AKM konsantrasyonları ile  $S_0/X_0$  oranları ve KOİ giderim hızları

Deney No	So (mg/L)	Xo(mg/L)	So/Xo	$R_{KOİ}$ (mgKOİ/L.sa)
1	1000	1875	0.53	36
2	1500	1875	0.80	46
3	2000	1875	1.06	56
4	3000	1875	1.60	96

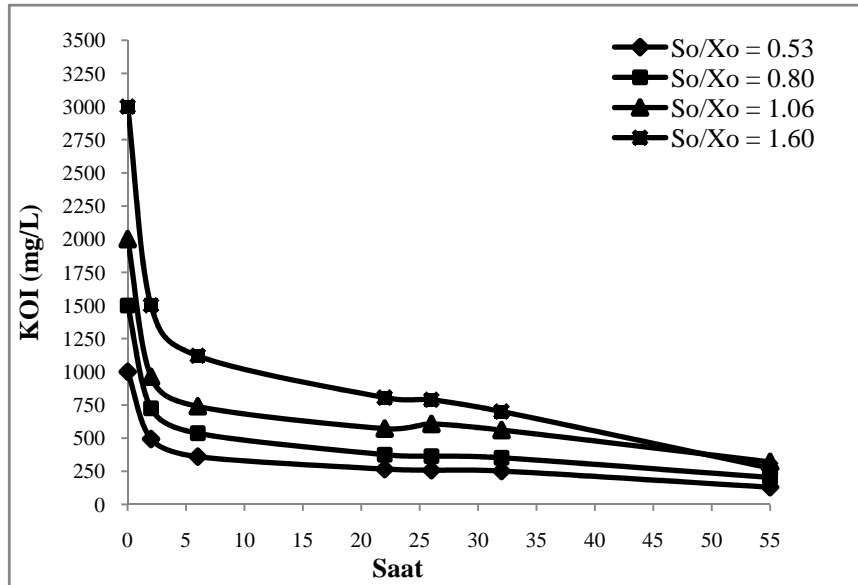




Şekil 4.142. FeELBA ile beslenen kesikli sistemde farklı  $S_0/X_0$  oranlarında aktif çamur biyokütlesinin zamanla TOK giderimi

Tablo 4.43. AIELBA ile beslenen kesikli sistemde başlangıç KOİ ve AKM konsantrasyonları ile  $S_0/X_0$  oranları ve KOİ giderim hızları

Deney No	So (mg/L)	Xo(mg/L)	So/Xo	$R_{KOİ}$ (mgKOİ/L.sa)
1	1000	1875	0.53	46
2	1500	1875	0.80	70
3	2000	1875	1.06	89
4	3000	1875	1.60	137



Şekil 4.143. AIELBA ile beslenen kesikli sistemde farklı  $S_0/X_0$  oranlarında aktif çamur biyokütlesinin zamanla TOK giderimi

EBA ile beslenen kesikli sistemde başlangıç KOİ ve AKM konsantrasyonları ile  $S_0/X_0$  oranları ve KOİ giderim hızları Tablo 4.41 ve Şekil 4.141 da yer almaktadır.  $S_0/X_0$  oranının en düşük olduğu aktif çamur sisteminde başlangıç KOİ giderim hızı ( $R_{KOİ}$ ) ilk 16 saat için hesaplanmıştır ve 81 mgKOİ/L.sa olmuştur.  $S_0/X_0$  oranı arttıkça başlangıç KOİ giderim hızları sırasıyla 81 mgKOİ/L.sa, 111 mgKOİ/L.sa, 137 mgKOİ/L.sa, 184 mgKOİ/L.sa olmuştur. KOİ giderim hızı, ilk 16 saatte başlangıç KOİ konsantrasyonu arttıkça artış göstermiş daha sonra ise yaklaşık sabit seviyelerde kalmıştır.

FeELBA ile beslenen kesikli sistemde başlangıç KOİ ve AKM konsantrasyonları ile  $S_0/X_0$  oranları ve KOİ giderim hızları Tablo 4.42 ve Şekil 4.142 de yer alan almaktadır.  $S_0/X_0$  oranının en düşük olduğu aktif çamur sisteminde başlangıç KOİ giderim hızı ( $R_{KOİ}$ ) ilk 16 saat için hesaplandığında, 36 mgKOİ/L.sa bulunmuştur.  $S_0/X_0$  oranı arttıkça başlangıç KOİ giderim hızları sırasıyla 36 mgKOİ/L.sa, 46 mgKOİ/L.sa, 56 mgKOİ/L.sa, 96 mgKOİ/L.sa olmuştur. KOİ giderim hızı, ilk 5 saatte başlangıç KOİ konsantrasyonu arttıkça artış göstermiş daha sonra ise yavaşça azalarak sabit seviyelerde kalmıştır.

AIELBA ile beslenen kesikli sistemde başlangıç KOİ ve AKM konsantrasyonları ile  $S_0/X_0$  oranları ve KOİ giderim hızları Tablo 4.43 ve Şekil 4.143 de yer alan almaktadır.  $S_0/X_0$  oranının en düşük olduğu aktif çamur sisteminde başlangıç KOİ giderim hızı ( $R_{KOİ}$ ) ilk 16 saat için, 46 mgKOİ/L.sa bulunmuştur.  $S_0/X_0$  oranı arttıkça başlangıç KOİ giderim hızları sırasıyla 46 mgKOİ/L.sa, 70 mgKOİ/L.sa, 89 mgKOİ/L.sa, 137 mgKOİ/L.sa olmuştur. KOİ giderim hızı, ilk 16 saatte başlangıç KOİ konsantrasyonu arttıkça artış göstermiş daha sonra ise yaklaşık sabit seviyelerde kalmıştır.

BOİ deney sonuçları ve kesikli çalışmalardan elde edilen sonuçlar, EBA ve AIELBA' nın FeELBA' ya göre aktif çamurda artılabilirliği daha iyi olacağını göstermektedir. Projenin sonraki aşamalarında bu sebeple sadece EBA ve AIELBA' nın aktif çamur ile artılabilirliği incelenmiştir.

#### **4.4.4. Aktif Çamur Sistemi ile Sürekli İşletme Çalışmaları**

Laboratuvar ölçekli tam karışımli sürekli reaktör, KOİ yükü ( $L_{KOİ}$ ) ve seçilen çamur yaşı ( $\Theta_c$ ) için kararlı durum halinde sisteme giren KOİ konsantrasyonu, atıksu debisi ve sistemin

havalandırma bölümü hacminden yararlanılarak hesaplanmıştır. Bu KOİ yükü, kararlı durumda tespit edilen ortalama UAKM konsantrasyonlarına bölünerek çamur yükü (F:M oranı) bulunmuştur (Tablo 4.44). Sürekli reaktör, hidrolik bekleme süresi 4.35 saat alınmış, EBA ve AIELBA' nın debisi 25.92 L/gün olarak işletilmiştir.

**Tablo 4.44.** Sürekli reaktör işletme koşulu

$\Theta_c$ (gün)	$L_{KOI}$ (kgKOİ/m <sup>3</sup> .gün)	F:M oranı (kgKOİ/kgUAKM. gün)	
		EBA	AIELBA
3	4.67	1.87	1.87
5	4.67	1.64	1.65
10	4.67	1.46	1.47
15	4.67	1.33	1.37

**Tablo 4.45.** Aktif çamur sürekli reaktörde EBA' nın, 4.35 saatlik hidrolik bekleme süresinde ve kararlı halde ortalama kirlilik parametrelerin giriş, çıkış değerleri ve arıtma verimleri

$\Theta_c$ (gün)	UAKM (mg/L)	KOİ			TN		
		Giriş (mg/L)	Çıkış (mg/L)	Verim (%)	Giriş (mg/L)	Çıkış (mg/L)	Verim (%)
3	2500	900	120	87	55	25	55
5	2850	900	63	93	55	22	60
10	3200	900	40	96	55	23	58
15	3500	900	24	97	55	18	67

Çamur yaşı 3, 5, 10, 15 gün olacak şekilde işletilen sürekli reaktörde KOİ giderim verimi sırasıyla %87, %93, %96, %97 ve TN giderim verimi %55, %60, %58, %67 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar, çamur yaşı arttıkça KOİ ve TN gideriminin arttığını göstermektedir.

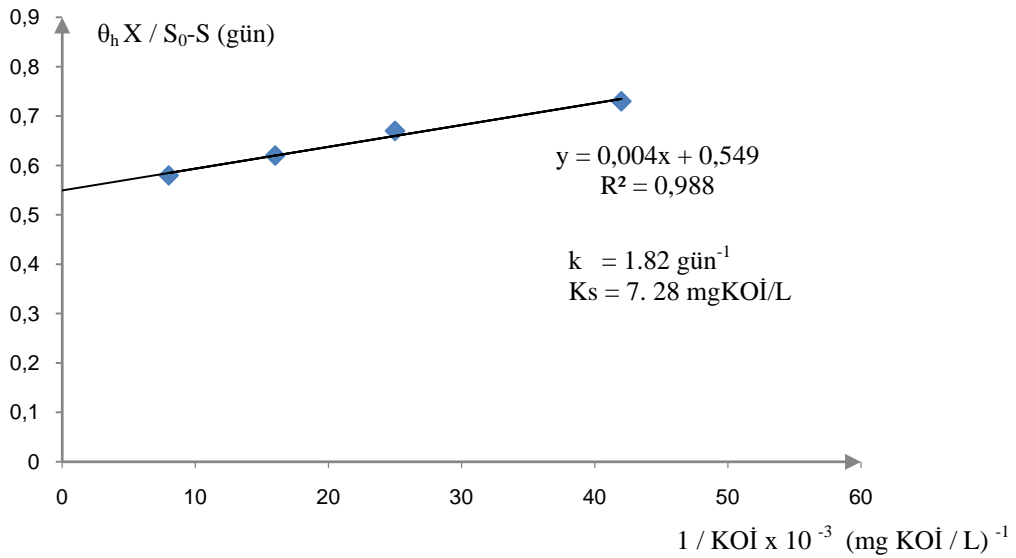
**Tablo 4.46.** Aktif çamur sürekli reaktörde AIELBA' nın, 4.35 saatlik hidrolik bekleme süresinde ve kararlı halde ortalama kirlilik parametrelerin giriş, çıkış değerleri ve arıtma verimleri

$\Theta_c$ (gün)	UAKM (mg/L)	KOİ			TN		
		Giriş (mg/L)	Çıkış (mg/L)	Verim (%)	Giriş (mg/L)	Çıkış (mg/L)	Verim (%)
3	2500	900	60	93	55	35	36
5	2836	900	80	91	55	29	47
10	3178	900	90	90	55	18	67
15	3400	900	88	88	55	10	82

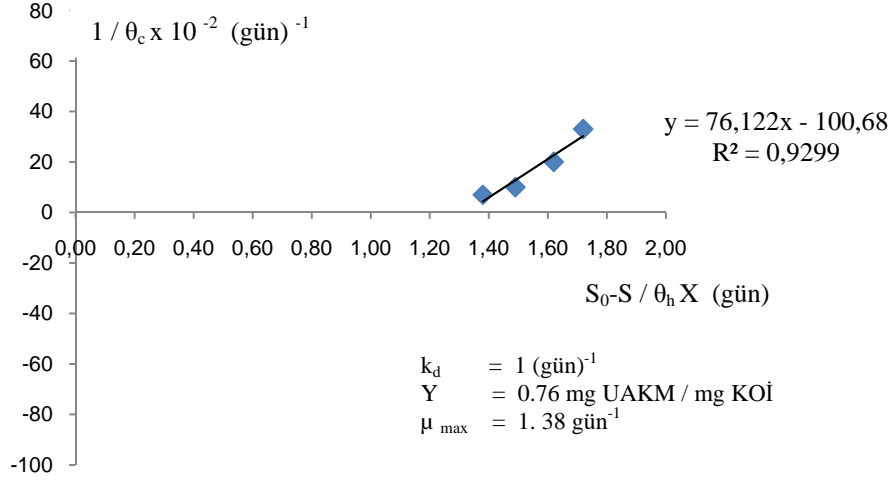
Çamur yaşı 3, 5, 10, 15 gün olacak şekilde işletilen sürekli reaktörde KOİ giderim verimi sırasıyla %93, %91, %90, %88 ve TN giderim verimi %36, %47, %67, %82 olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar, çamur yaşı arttıkça KOİ gideriminde anlamlı bir artış olmadığı fakat TN gideriminde artış olduğunu göstermektedir.

#### 4.4.4.1. Sürekli İşletmeli Aktif Çamur Sisteminde Kinetik Katsayıların Tayini

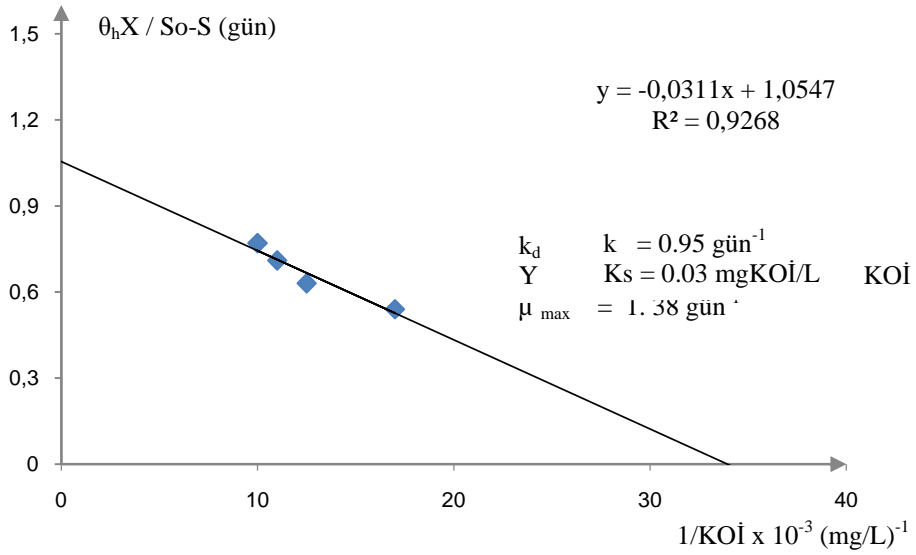
EBA ve ALELBA' nın sürekli işletmeli aktif çamur sistemi ile arıtımında Monod kinetiği kullanılarak maksimum KOİ kullanım hızı ( $k$ ), yarı doygunluk KOİ konsantrasyonu ( $K_s$ ), verim katsayısı ( $Y$ ), ölüm hız katsayısı ( $k_d$ ) ve maksimum spesifik büyüme hızı ( $\mu_{max}$ ) değerleri hesaplanmıştır. Kinetik parametreler; giriş, çıkış KOİ konsantrasyonları (Tablo 4.45-4.46) baz alınarak grafik metoduyla (Şekil 4.144-4.145-4.146-4.147) hesaplanmış olup, hesaplanan biyokinetik sabitler Tablo 4.47' te verilmektedir.



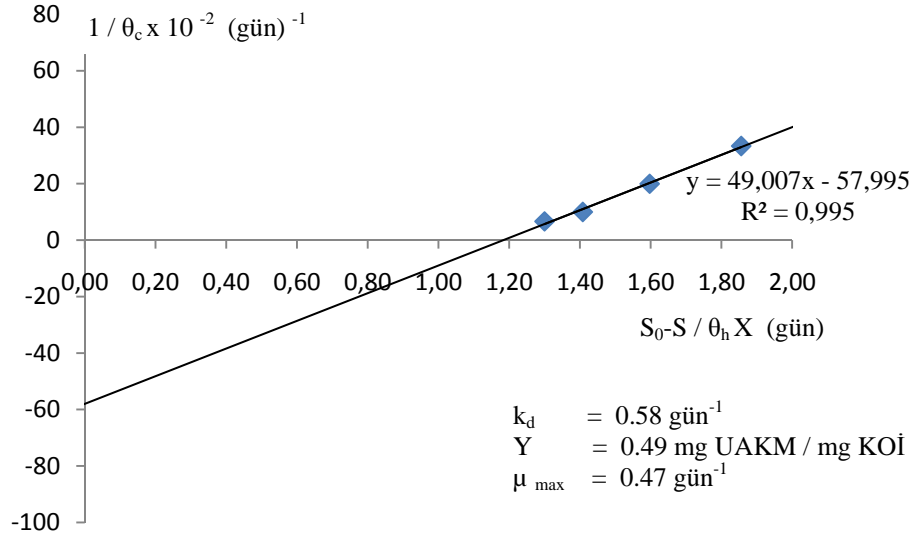
Şekil 4.144. Aktif Çamurda kinetik katsayılar (EBA);  $k$  ve  $K_s$ ' in grafik ile bulunması



**Şekil 4.145.** Aktif Çamurda kinetik katsayılar (EBA);  $k_d$  ve  $Y'$  nin grafik ile bulunması



**Şekil 4.146.** Aktif Çamurda kinetik katsayılar (AIELBA);  $k$  ve  $K_s$ ' in grafik ile bulunması



**Şekil 4.147.** Aktif Çamurda kinetik katsayılar (AIELBA);  $k_d$  ve  $Y'$  nin grafik ile bulunması

**Tablo 4.47.** EBA ve AIELBA' nın Sürekli İşletmeli Aktif Çamur Sisteminde Arıtılmasında Hesaplanan Kinetik Katsayılar

Kinetik Katsayılar	EBA	AIELBA
$k$ ( $\text{gün}^{-1}$ ) Maksimum KOİ Kullanım Hızı	1.82	0.95
$K_s$ ( $\text{mgKOİ/L}$ ) Yarı Doygunluk KOİ Konsantrasyonu	7.28	0.03
$k_d$ ( $\text{gün}^{-1}$ ) Ölüm Hızı	1	0.58
$Y$ ( $\text{mg UAKM / mg KOİ}$ ) Verim Katsayısı	0.76	0.49
$\mu_{\max}$ ( $\text{gün}^{-1}$ ) Maksimum Spesifik Büyüme Hızı	1.38	0.47

Tablo 4.47' te görüldüğü gibi EBA' nın sürekli işletmeli aktif çamur sistemi ile arıtılmasında elde edilen maksimum KOİ kullanım hızı  $1.82 \text{ gün}^{-1}$  dür. Yarı doygunluk KOİ konsantrasyonu  $7.28 \text{ mgKOİ/L}$  olarak hesaplanmıştır. Organik içerikli evsel atıksuların aktif çamur ile arıtılmasında literatürdeki  $K_s$  değeri, ortalama  $60 \text{ mgKOİ/L}$  civarındadır (MEDCALF-EDDY, 2003).  $K_s$  değerinin literatüre göre düşük olması, aktif çamur biyokütlesinin substrata (yani EBA' ya) ilgisinin yüksek olduğunun bir göstergesi olduğu düşündürmektedir. Verim katsayısı da 0.76, ölüm hızı ise  $1 \text{ gün}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Ölüm hızının yüksek olması, EBA' nın karakteri ile ilişkilidir. EBA' da biyodizel üretiminden kalan reaksiyona girmemiş metil esterleri ve kısa zincirli yağ asitleri bulunmaktadır. EBA' nın içeriğinin kolay parçalanabilen organik yapıda olması aktif çamur biyokütlesinde bazı türlerin

baskın hale gelmesi (*Zooglea ramigera*, *S.natans*, *Actinomyces* ve Fungus Tablo 4.48) ve tespit edilen bu türlerden (*Actinomyces* ve Fungus) bazılarının sekonder metabolit üretme yeteneklerin varlığıyla açıklanabilir. Bilindiği gibi *Actinomyces* ve funguslar çeşitli antibiyotikler üretmektedir.

AIELBA' nın sürekli işletmeli aktif çamur sistemi ile arıtılmasında elde edilen maksimum KOİ kullanım hızı  $0.95 \text{ gün}^{-1}$  dır (Tablo 4.47). Yarı doygunluk KOİ konsantrasyonu  $0.03 \text{ mgKOİ/L}$  olarak hesaplanmıştır. Ks değerinin literatüre (Metcalf-Eddy, 2003) göre çok düşük olması, aktif çamur biyokütlesinin substrata (yani AIELBA' ya) ilgisinin yüksek olduğunun bir göstergesi olduğu düşünülebilir fakat bu değer tek başına anlamlandırılması doğru değildir. Grafik yolu ile elde edilen kinetik katsayılarından verim katsayısı da 0.49, ölüm hızı ise  $0.58 \text{ gün}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Ölüm hızının yüksek olması, AIELBA' nın karakteri ile ilişkilidir. AIELBA' da elektrokoagülasyon sonrasında Al iyonları ve tuz bulunmaktadır. Bu durumda Al ve tuz, aktif çamur biyokütlesinde bazı türlerin daha baskın olmasına sebep olduğu düşünülmektedir. Aktif çamurun mikroskop ile gözlenmesi sırasında tespit edilen ve baskın olan türlerin, ağırlıklı olarak fungus türleri olduğu görülmüştür. EBA' da elde edilen sonuçlarda fungus varlığı net olarak gözlenmiştir. Fakat EBA' da diğer mikroorganizmalar da varlığını sürdürmüştür. Fakat AIELBA' da neredeyse genel olarak boyama ile gözlenebilen türlerin, baskın tür olan funguslardan (Tablo 4.49) ibaret olduğu gözlenmiştir. Fungusların çeşitli antibiyotik üretebilme yetenekleri ve toksik ortama hızlı olarak adapte olabilme yetenekleri onların baskın duruma geçmesinin sebebi olduğu düşünülmektedir.

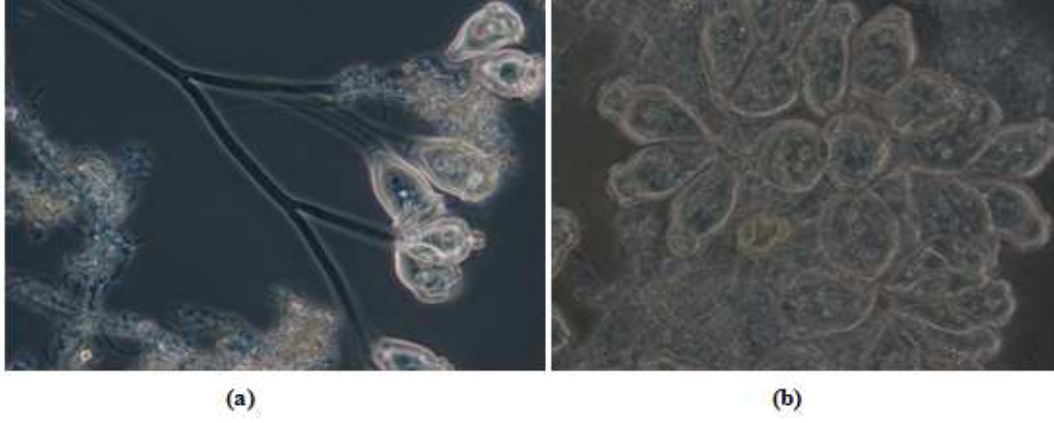
Bu sekonder ürünler, diğer mikroorganizmaları inhibe ederek ölümüne neden olabileceği sonucuna varılmıştır. Fakat biyoreaktörün işletilmesi sırasında biyokütlenin EBA' da çok hızlı arttığı da UAKM deneyleri ile gözlenmiştir. Fakat AIELBA' da biyokütlenin daha yavaş arttığı da gözlenmiştir. Daha net bir sonuca ulaşmak için respirometrik çalışmalara ihtiyaç vardır. Çünkü biyokinetikler, grafik metodu ile hesaplanmıştır.

#### **4.4.4.2. Aktif Çamur Fenotipik İdentifikasyon**

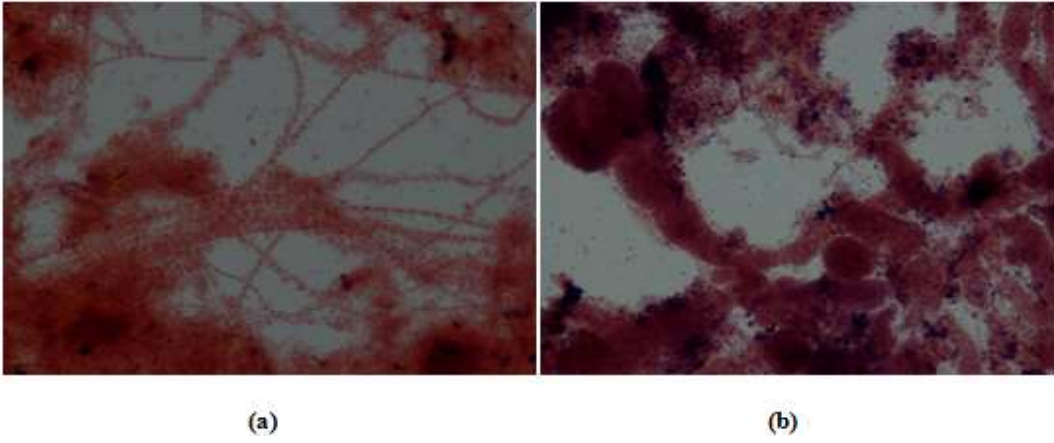
EBA' nın ve AIELBA' nın biyolojik arıtımında kullanılan sürekli işletmeli aktif çamur reaktör sistemi, 2 ay süre ile işletilmiş ve haftalık olarak aktif çamur örneği DNA izolasyonu için toplanarak depolanmıştır. Bu süre boyunca, TOK, TN, AKM, UAKM, SVI parametreleri

analiz edilmiştir. Aynı zamanda haftalık olarak fenotipik identifikasyon için EBA ve AIELBA' nın arıtılmasında kullanılan aktif çamurdan hazırlanan preparatlar; Gr, Neisser, PHB boyamaları yapılarak ışık mikroskopunda filamentli bakterilerin teşhis anahtarına (Tablo 3.1) göre tanımlanmış olup (Şekil 4.149-4.150), faz kontrastta canlı olarak gözlenen protozoalara da, Tablo 4.48-4.49 ve Şekil 4.148' de yer verilmiştir.

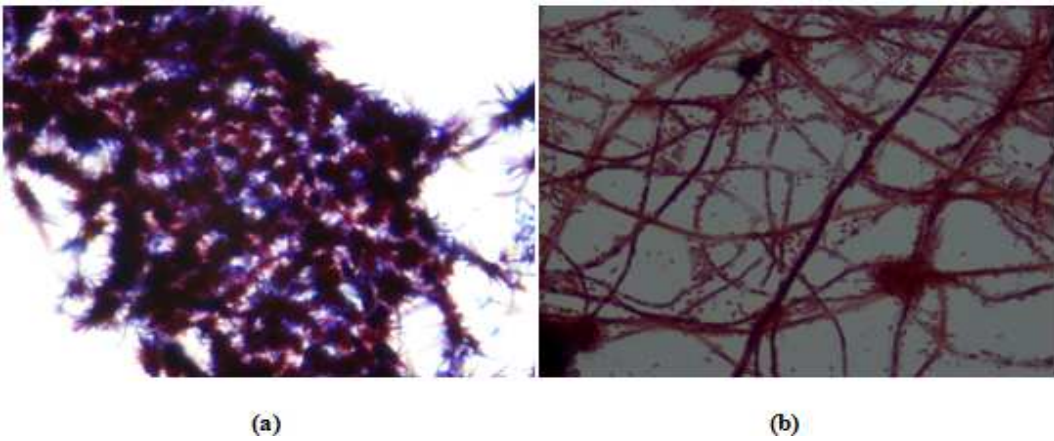




**Şekil 4.148.** *Epystilis* sp. kolonisinin aktif çamur flok yapısında görünümü (faz kontrast mikroskobu, 400X), (a) normal işletme şartlarında (b) çamur kabarması meydana geldiğindeki koloniler



**Şekil 4.149.** Aktif çamurda rastlanan bakteriler (gram boyama, ışık mikroskobu, 1000X), (a) Çamur kabarmasına neden olduğu bilinen filamentli bakteri *S.natans* (b) *Zooglea ramigera'* nın amorf yapısı



**Şekil 4.150.** *Actinomycetes'* in rozet formu (a), Fungi (b) (gram boyama, ışık mikroskobu, 1000X)

**Tablo 4.48.** EBA' nın Sürekli İşletmeli Aktif Çamur Sistemiyle Arıtılmasında Tespit Edilen Mikroorganizmalar

Boyama Uygulanmadan Gözlenen Mikroorganizmalar	Aktif Ç.	1. Hafta	2. Hafta	4. Hafta	5. Hafta	6. Hafta	7. Hafta	8. Hafta
Arcella	X	X						
<i>Amoeba proteus</i>	X	X		X				
Paranema	X							
Euglena	X	X		X			X	
Bodo	X	X						
Aspidisca	X	X						
Lecane			X		X			
Tardigradeler	X	X		X			X	
Paramecium	X	X						
Trachelophyllum			X		X		X	X
Chidonella	X	X		X				
Epistylis	X	X	X				X	X
Vorticella	X	X		X				X
Carchesium	X	X		X			X	
Notommata	X	X						
<i>Zooglea ramigera</i>	X	X	X	X	X	X	X	X
Boyamadan Sonra Gözlenen Filamentli Mikroorganizmalar	Aktif Ç.	1. Hafta	2. Hafta	4. Hafta	5. Hafta	6. Hafta	7. Hafta	8. Hafta
Actinomycetes	X	X	X	X	X	X	X	X
Fungi	X	X	X					
Flexibacter	X	X		X				
<i>N. limicola I</i>			X			X		
<i>N. limicola II</i>	X	X		X	X	X	X	
<i>S.natans</i>	X	X	X	X	X	X	X	X
<i>Thiotrix</i>			X					
<i>Beggiatoa</i>	X	X						
<i>M. parvicella</i>	X	X						
Tip 1701	X	X						
Tip 0092	X	X	X		X	X	X	X
Tip 021N				X	X			
Tip 1863				X				
Tip 0914							X	
Tip 0803	X	X						

**Tablo 4.49.** AIELBA' nın Sürekli İşletmeli Aktif Çamur Sistemiyle Arıtılmasında Tespit Edilen Mikroorganizmalar

Boyama Uygulanmadan Gözlenen Mikroorganizmalar	Aktif Ç	1. Hafta	2. Hafta	3. Hafta	4. Hafta	5. Hafta	6. Hafta	7. Hafta	8. Hafta
Arcella	X	X	X						
<i>Amoebae proteus</i>	X	X	X						
Euglena		X			X				X
Bodo		X							
Lecane	X		X			X			X
Paramecium	X	X							
Euchlanis sp.	X	X							
Epistylis sp.	X		X		X	X		X	
Vorticella	X	X				X			X
Carchesium	X	X					X		
Nematodlar					X				
Notommata		X							
<i>Zooglea ramigera</i>	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Boyamadan Sonra Gözlenen Filamentli Mikroorganizmalar	Aktif Ç	1. Hafta	2. Hafta	3. Hafta	4. Hafta	5. Hafta	6. Hafta	7. Hafta	8. Hafta
Actinomycetes	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Fungi		X	X	X	X	X	X	X	X
Flexibacter	X								
<i>N. limicola I</i>	X		X				X		
<i>N. limicola II</i>				X	X	X	X	X	X
<i>N. limicola III</i>	X			X					
<i>Gordona amarae</i>			X						
<i>S.natans</i>				X	X				
Tip 1701		X							

#### 4.4.4.3. Aktif Çamurun Mikrobiyolojik Yapısı

EBA' nın aktif çamur sistemi ile arıtılmasında aktif çamur flok yapısının değişken olduğu görülmektedir. Ayrıca Karaman Biyolojik Arıtma Tesisinden temin edilen aktif çamur örneğindeki bazı mikroorganizmaların biyoreaktörde üremeye devam ettikleri gözlenmiştir. Bu mikroorganizmaların bazıları çamur kabarmasına sebeptir. Fakat çalışma süresince sisteme, bu mikroorganizmaları yok etmek için herhangi bir müdahale yapılmamıştır.

Haftalık olarak alınan numunelerde yapılan canlı mikroskopik incelemelerde aktif çamur flok yapısının zengin bir mikrobiyolojik yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Flok yapıcı *Zooglea ramigera* aktif çamurda yer almaktadır. Çamur kabarmasına bağlı olarak çeşitli protozoa, rotifer ve ender olarak da nematodlara rastlanmıştır. Kamçılı protozoalardan *Bodo* spp. ve *Aspidisca* spp. ve silli protozoalardan *Paramecium* spp. ye rastlanmıştır. Saplı protozoaların, sistemin iyi işlediği durumlarda sayılarını arttırdığı gözlenmiştir. Bunlar arasında; *Epistylis* spp., *Vorticella* spp., *Carshesium* spp. yer almaktadır.

Metazoa grubundan olan rotiferlerin sayısının zaman zaman arttığı gözlenmiştir. Bu artış özellikle çamur kabarmasının meydana geldiği zamanda olmaktadır.

Aktif çamurda zaman zaman rastlanan Nematodlar, çamur yaşlandığının bir göstergesidir.

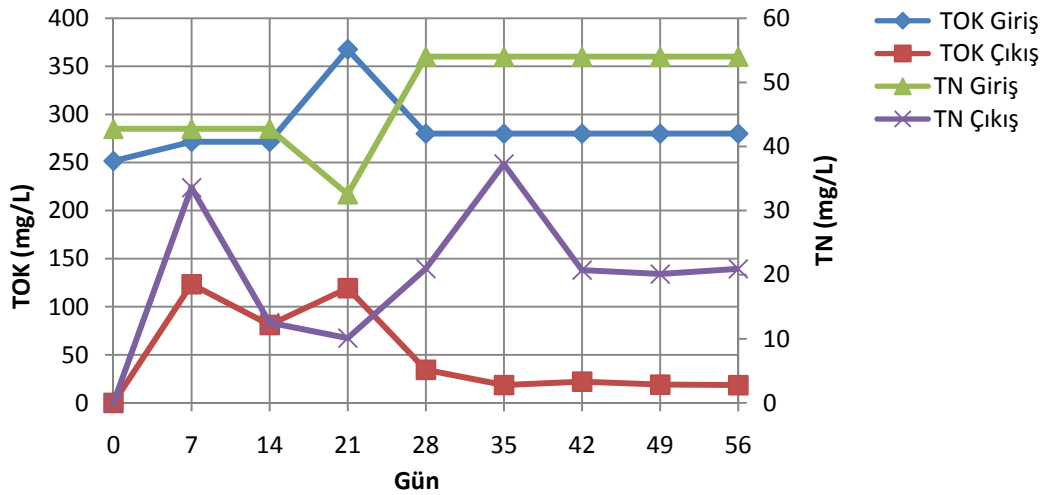
Filamentli mikroorganizmaları içeren preparatlar, boyama yapılarak mikroskopta incelenmiş ve literatürdeki filamentli bakteri tanımlarıyla karşılaştırılarak teşhis edilmiştir (ÖVEZ ve ark. 2006). Biyoreaktörde haftalık yapılan incelemelerde *Actinomyces*, *S.natans*, ve Tip 0092' nin sürekli olarak ortamda varlığını sürdürdüğü *N.limicola* II ve Tip 021N de zaman zaman bulunduğu tespit edilmiştir.

Ortamda *Actinomyces* ve *S.natans* varlığının sebebi ortamda küçük moleküllü organik bileşenlerin fazla olması ile ilişkili bir durumdur. Çünkü yeterli miktarda O<sub>2</sub>, N ve P mevcuttur. Tip 0092' nin fizyoloji ile ilgili literatürdeki bilgiler yetersizdir. Endüstriyel tesislerde su ile floklar arasında serbest olarak buldukları gözlenmiştir. *N.limicola* II ve Tip 021N' nin organik atık mevcudiyetinde geliştiği bilinmektedir (ÖVEZ ve ark. 2006). Aktif çamurda ökaryotik mikroorganizmalardan Fungi' ye de zaman zaman rastlanmıştır.

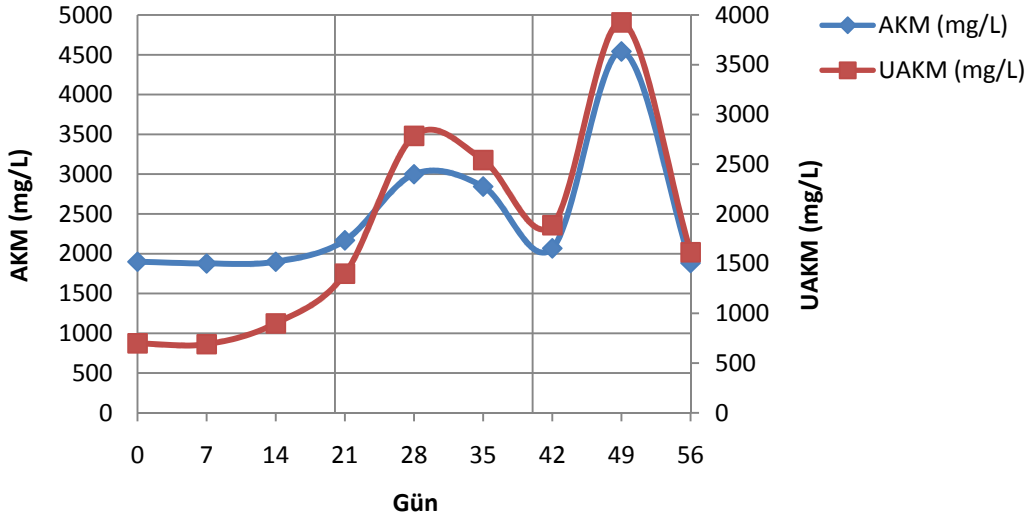
AIELBA' nın aktif çamur sistemi ile arıtılmasında aktif çamur flok yapısının EBA' nın arıtılması ile kıyaslandığında daha az çeşitlilik gösterdiği görülmektedir. Ayrıca Karaman Biyolojik Arıtma Tesisinden temin edilen aktif çamur örneğinde filamentli mikroorganizma çok az olduğu gözlenmiştir.

AIELBA' nın arıtılması sırasında haftalık olarak alınan numunelerde yapılan mikroskobik incelemelerde fungus ve *N. limicola* II varlığı sürekli olarak gözlenmiştir. Flok yapıcı *Zooglea ramigera* aktif çamurda yer almaktadır. Saplı protozoalardan *Epistylis* spp., *Vorticella* spp. gözlenmiştir. Özellikle *Epistylis* spp. varlığının zamanla arttığı görülmüştür.

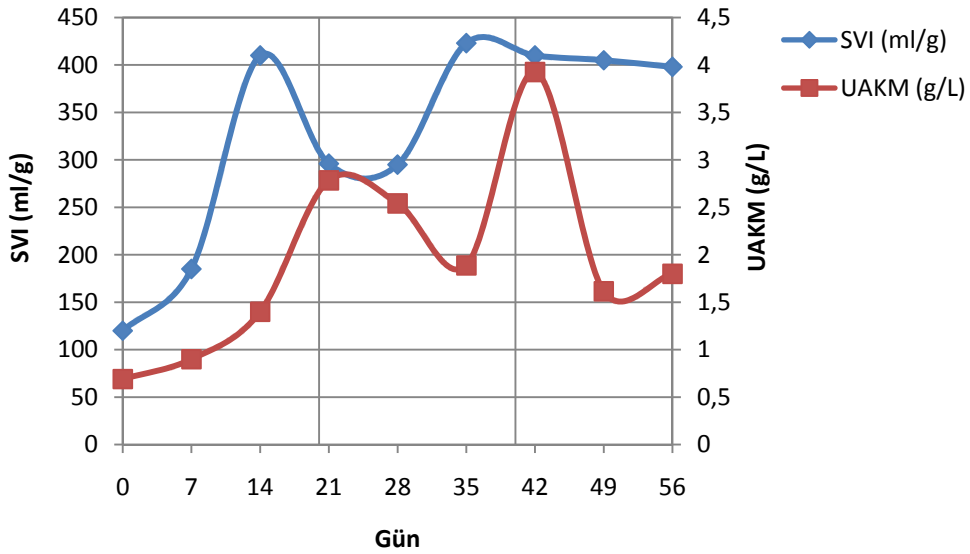
Bu çalışmalara paralel olarak TOK, TN, AKM, UAKM, SVI parametreleri analiz edilmiş ve sonuçlar aşağıdaki grafiklerde gösterilmiştir.



Şekil 4.151. Aktif çamur sisteminde (EBA' nın arıtılmasında) TOK, TN giriş ve çıkış konsantrasyonlarının zamanla değişimi



Şekil 4.152. Aktif çamur sisteminde (EBA' nın artırılmasında) AKM ve UAKM konsantrasyonlarının zamanla değişimi

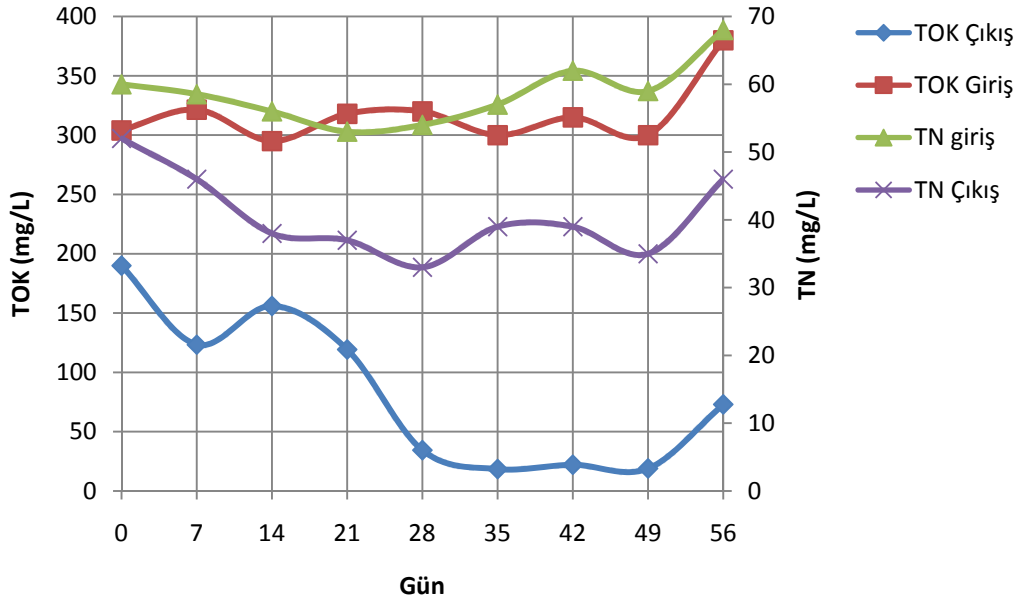


Şekil 4.153. Aktif çamur sisteminde (EBA' nın artırılmasında) SVI ve UAKM' nin zamanla değişimi

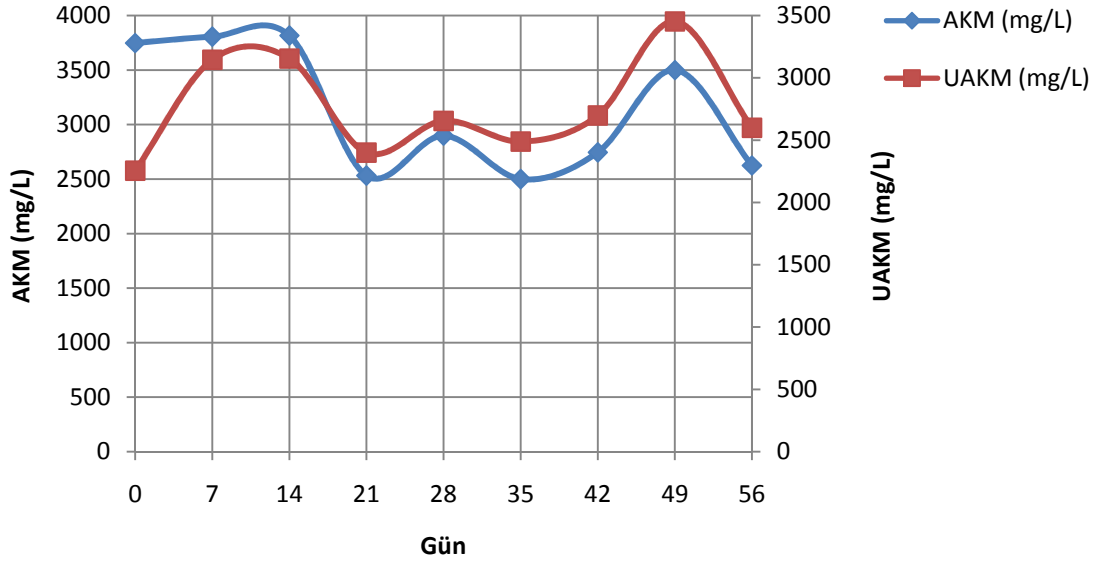
Sistemin işletilmesi esnasında TOK girişi değerinde 250-350 mg/L (Şekil 4.151) arasında değişimler meydana gelmiştir bu durumun nedeni atıksuyun hafif yağlı yapısından kaynaklanmaktadır. Atıksu sistemde kullanıldıkça altta kalan atıksu daha stabil hale gelmiştir. Bu duruma bağlı olarak da TN giriş değeri ayarlanmıştır.

TOK' un çıkış değeri 2. ayda daha stabil hale gelmiştir. Yine TN çıkış değeri daha dinamik bir yapı göstermektedir. Bunun sebebi biyokütlenin 2500-3000 mg/L arasında kalması için düzenli olarak atılan aktif çamur olduğu düşünülmektedir. Çünkü ototrofik biyokütle heterotrofik biyokütleyle göre daha uzun zamanda çoğalmaktadır.

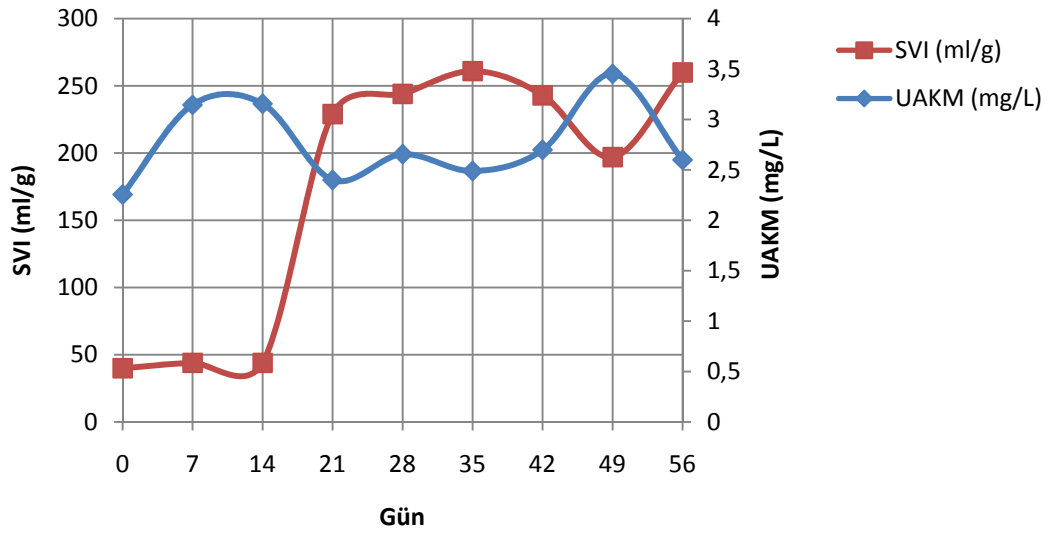
SVI değerleri 120-425 (Şekil 4.153) arasında değişmektedir. SVI değerinin artışına paralel olarak filamentli mikroorganizmalar da artmış ve filamentli çamur kabarması meydana gelmiştir. Bunun sebebinin EBA' nın karakterinden olduğu düşünülmektedir. Ayrıca laboratuvar ortamında geri devirli sürekli reaktör çalışmalarında çamur kabarması bir dezavantaj olarak meydana gelmektedir.



**Şekil 4.154.** Aktif çamur sisteminde (AIELBA' nın artırılmasında) TOK, TN giriş ve çıkış konsantrasyonlarının zamanla değişimi



Şekil 4.155. Aktif çamur sisteminde (EBA' nın artırılmasında) AKM ve UAKM konsantrasyonlarının zamanla değişimi



Şekil 4.156. Aktif çamur sisteminde (EBA' nın artırılmasında) SVI ve UAKM' nin zamanla değişimi

AIELBA' nın artırılmasında sürekli reaktörün işletilmesi esnasında TOK girişi değerinde 300-380 mg/L arasında değişmektedir. Bu duruma bağlı olarak da TN giriş değeri 53-68 mg/L olarak ayarlanmıştır.



TOK' un çıkış değeri 2. Ayda daha stabil hale gelmiştir. Yine TN çıkış değeri daha dinamik bir yapı göstermektedir. Bunun sebebi biyokütlenin 2500-3000 mg/L arasında kalması için düzenli olarak atılan aktif çamur olduğu düşünülmektedir. Çünkü ototrofik biyokütle heterotrofik biyokütleyle göre daha uzun zamanda çoğalmaktadır.

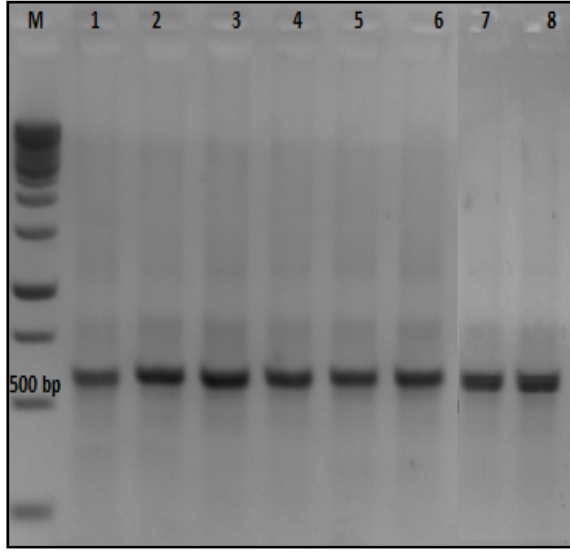
SVI değerleri 40-261 (Şekil 4.156) arasında değişmektedir. SVI değerinin artışına paralel olarak filamentli funguslar da artmış ve fungal çamur kabarması meydana gelmiştir. Bunun sebebinin AIELBA' nın toksik karakterinden olduğu düşünülmektedir.

#### **4.4.5. Aktif Çamurdaki Mikroorganizmaların Moleküler Tanısına Yönelik Çalışmalar**

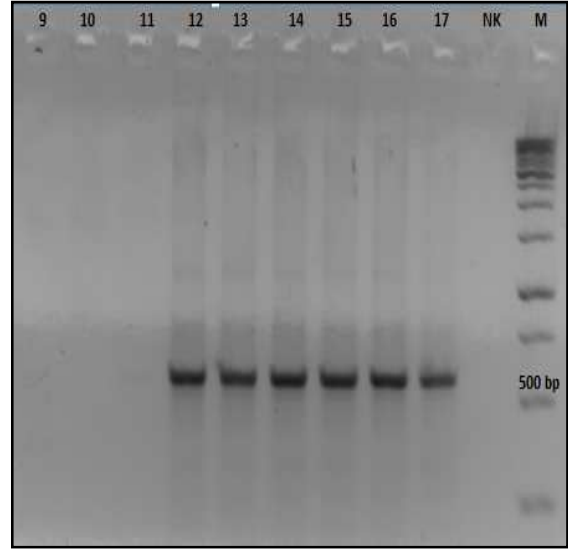
##### **4.4.5.1. EBA ve AIELBA' nın Arıtılmasında Kullanılan Aktif Çamurun PZR ile Genetik Tanısı**

Aktif Çamurun tanısında Tablo 3.2' de belirtilen sekiz farklı primer seti kullanıldığında beklenen boyutlarda bantlar elde edildi. 341f, 341f-GC, 926r primerleri (filamentli bakterilere ait) ile yapılan uygulamada 585 bç' lik (Şekil 4.157); CTO189f, CTO654r primerleri (Amonyak Okside Eden bakterilere ait) ile yapılan uygulamada 485 bç' lik (Şekil 4.158); 27f, 1492r primerleri (bakteriye ait) ile yapılan uygulamada 1505 bç' lik (Şekil 4.159); Ac436f, Ac676r primerleri (*Acinetobacter*' e ait) ile yapılan uygulamada 1500-240 bç' lik (Şekil 4.160); F243, R1378, F984GC primerleri (*Actinomycetes*' e ait) ile yapılan uygulamada 1175-433 bç' lik (Şekil 4.161); 530F, 1392R universal primerler ile yapılan uygulamada 862 bç' lik (Şekil 4.162); nu-SSU-0817-5', nu-SSU-1196-3' primerleri (fungi' ye ait) ile yapılan uygulamada 422 bç' lik (Şekil 4.163); nu-SSU-0817-5', nu-SSU-1536-3' primerleri (fungi' ye ait) ile yapılan uygulamada 762 bç' lik (Şekil 4.164); Vf, Vr primerleri (bakteriye ait) ile yapılan uygulamada 193 bç' lik (Şekil 4.165) bantlar elde edildi.

#### EBA Haftalık Numuneleri



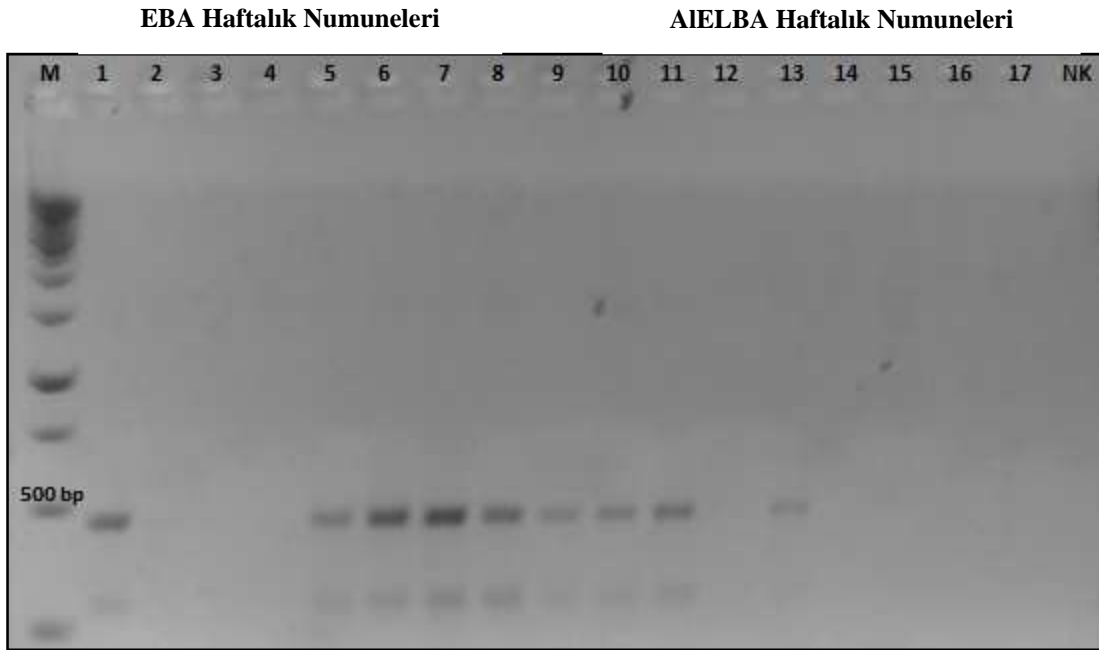
#### AIELBA Haftalık Numuneleri



**Şekil 4.157.** EBA' nın (1-8) ve AIELBA' nın (9-17) arıtılmasında kullanılan aktif çamurun 341f, 341f-GC, 926r primerleri ile yapılan PZR analizi. M: Markır, NK: Negatif Kontrol, 1: Başlangıç Aktif Çamur Numunesi (Karaman Biyolojik Arıtmadan temin edilen Aktif Çamur), 2: 1. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 3: 2. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 4: 4. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 5: 5. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 6: 6. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 7: 7. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 8: 8. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 9: Başlangıç Aktif Çamur Numunesi (Karaman Biyolojik Arıtmadan temin edilen Aktif Çamur), 10: 1. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 11: 2. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 12: 3. Hafta Aktif Çamur Numunesi 13: 14. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 15: 5. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 15: 6. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 16: 7. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 17: 8. Hafta Aktif Çamur Numunesi

Şekil 4.157 'de EBA ve AIELBA' nın aktif çamur ile yapılan arıtma çalışmalarında filamentli bakterilerin varlığı net olarak görülmektedir (-585 bç bant elde edilmiştir). 9, 10, 11 numuneleri (başlangıç ve ilk 2 hafta AIELBA ile arıtılması) ise filamentli bakterilerin ortamda bulunmadığının gözlemlendiği numunelerdir. Bunun sebebinin Karaman Biyolojik Arıtmadan temin edilen aşı aktif çamurun iyi olmamasından kaynaklanmaktadır. Bu durum, mikroskopik gözlemlerle de paralellik göstermektedir (Tablo 4.48-4.49).

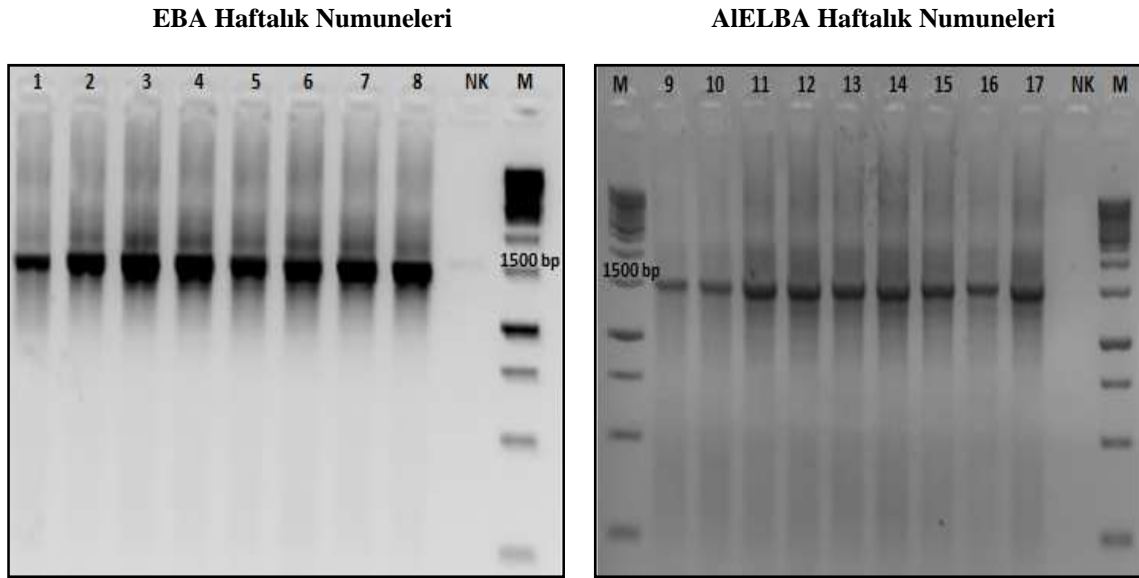
CTO189f, CTO654r primerleri (Amonyak Okside Eden bakterilere ait) ile yapılan uygulamada 485 bç' lik (Şekil 4.158) bantlar elde edildi.



**Şekil 4.158.** EBA' nın (1-8) ve AIELBA' nın (9-17) arıtılmasında kullanılan aktif çamurun CTO189f, CTO654r primerleri ile yapılan PZR analizi. M: Markır, NK: Negatif Kontrol, 1: Başlangıç Aktif Çamur Numunesi (Karaman Biyolojik Arıtmadan temin edilen Aktif Çamur), 2: 1. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 3: 2. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 4: 4. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 5: 5. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 6: 6. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 7: 7. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 8: 8. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 9: Başlangıç Aktif Çamur Numunesi (Karaman Biyolojik Arıtmadan temin edilen Aktif Çamur), 10: 1. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 11: 2. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 12: 3. Hafta Aktif Çamur Numunesi 13: 14. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 15: 5. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 15: 6. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 16: 7. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 17: 8. Hafta Aktif Çamur Numunesi

Şekil 4.158' de EBA ve AIELBA aktif çamur ile yapılan arıtma çalışmalarında amonyak okside eden bakterilerin (AOB) varlığı görülmektedir (-485 bç bant elde edilmiştir). 2, 3, 4 numunelerinde AOB' lerin üremelerin yavaş olması (ototrofik bakteriler) sebebiyle varlıklarının gözlenememesi ilerleyen haftalarda EBA ve AIELBA aktif çamur ile yapılan arıtma çalışmalarında AOB' ların varlığı net olarak gözlenmesi ile sonuçlanmıştır (5, 6, 7, 8). 9, 10, 11 numunelerindeki varlığının sebebi yine ortamda önceden bulunmaları ve ilerleyen haftalarda AIELBA' nın bu mikroorganizmalara toksik etkisin olabileceğini düşündürmektedir. Bu mikroorganizmaların varlığı mikroskopik olarak gözlenememekte ve özel besiyerleri ile izole edilebilmektedir. Fakat PZR ile varlığı kalitatif olarak saptanabilmiştir.

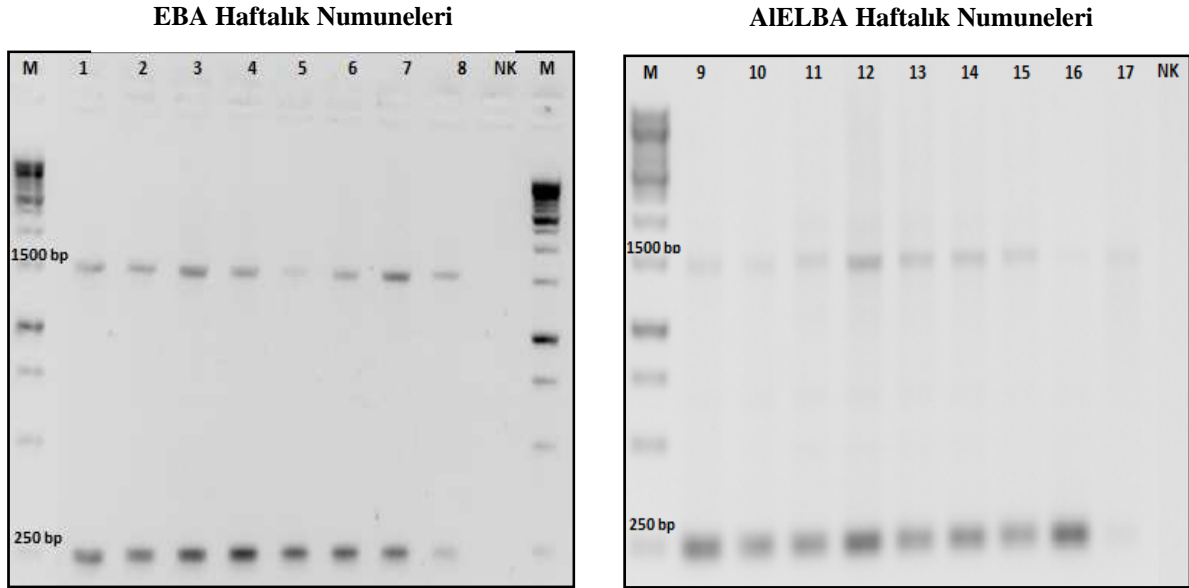
27f, 1492r primerleri (bakteriye ait) ile yapılan uygulamada 1500 bç' lik (Şekil 4.158) bantlar elde edildi.



**Şekil 4.159.** EBA' nın (1-8) ve AIELBA' nın (9-17) arıtılmasında kullanılan aktif çamurun 27f, 1492r primerleri ile yapılan PZR analizi. M: Markır, NK: Negatif Kontrol, 1: Başlangıç Aktif Çamur Numunesi (Karaman Biyolojik Arıtmadan temin edilen Aktif Çamur), 2: 1. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 3: 2. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 4: 4. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 5: 5. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 6: 6. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 7: 7. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 8: 8. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 9: Başlangıç Aktif Çamur Numunesi (Karaman Biyolojik Arıtmadan temin edilen Aktif Çamur), 10: 1. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 11: 2. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 12: 3. Hafta Aktif Çamur Numunesi 13: 4. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 14: 5. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 15: 6. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 16: 7. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 17: 8. Hafta Aktif Çamur Numunesi

Şekil 4.159' de EBA ve AIELBA aktif çamur ile yapılan arıtma çalışmalarında bakterilerin varlığı görülmektedir (-1505 bç bant elde edilmiştir). Elde edilen PZR ürünü, Nested PZR olarak *Acinetobacteria* tayininde kullanılmıştır.

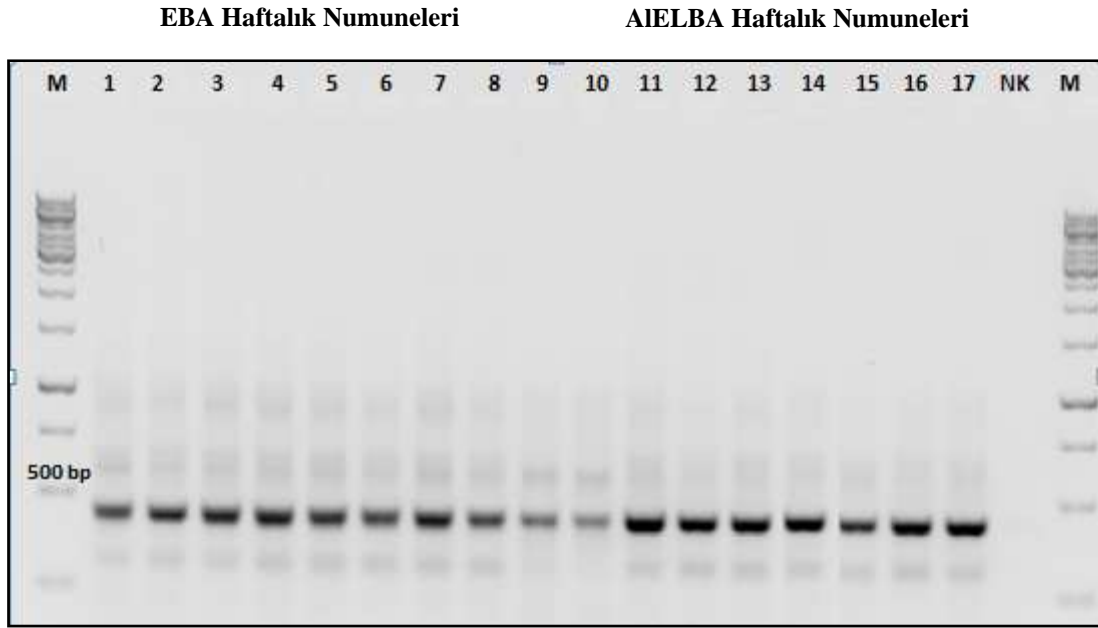
27f, 1492r primerleri kalıp olarak kullanılarak (Nested PZR) Ac436f, Ac676r primerleri (*Acinetobacter* e ait) ile yapılan uygulamada 1500-240 bç' lik (Şekil 4.160) bantlar elde edildi.



**Şekil 4.160.** EBA' nın (1-8) ve AIELBA' nın (9-17) arıtılmasında kullanılan aktif çamurun Ac436f, Ac676r, primerleri ile yapılan PZR analizi. M: Markır, NK: Negatif Kontrol, 1: Başlangıç Aktif Çamur Numunesi (Karaman Biyolojik Arıtmadan temin edilen Aktif Çamur), 2: 1. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 3: 2. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 4: 4. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 5: 5. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 6: 6. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 7: 7. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 8: 8. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 9: Başlangıç Aktif Çamur Numunesi (Karaman Biyolojik Arıtmadan temin edilen Aktif Çamur), 10: 1. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 11: 2. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 12: 3. Hafta Aktif Çamur Numunesi 13: 4. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 14: 5. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 15: 6. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 16: 7. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 17: 8. Hafta Aktif Çamur Numunesi

Şekil 4.160' da EBA ve AIELBA aktif çamur ile yapılan arıtma çalışmalarında *Acinetobacteria* varlığı görülmektedir (-1500-250 bç bant elde edilmiştir).

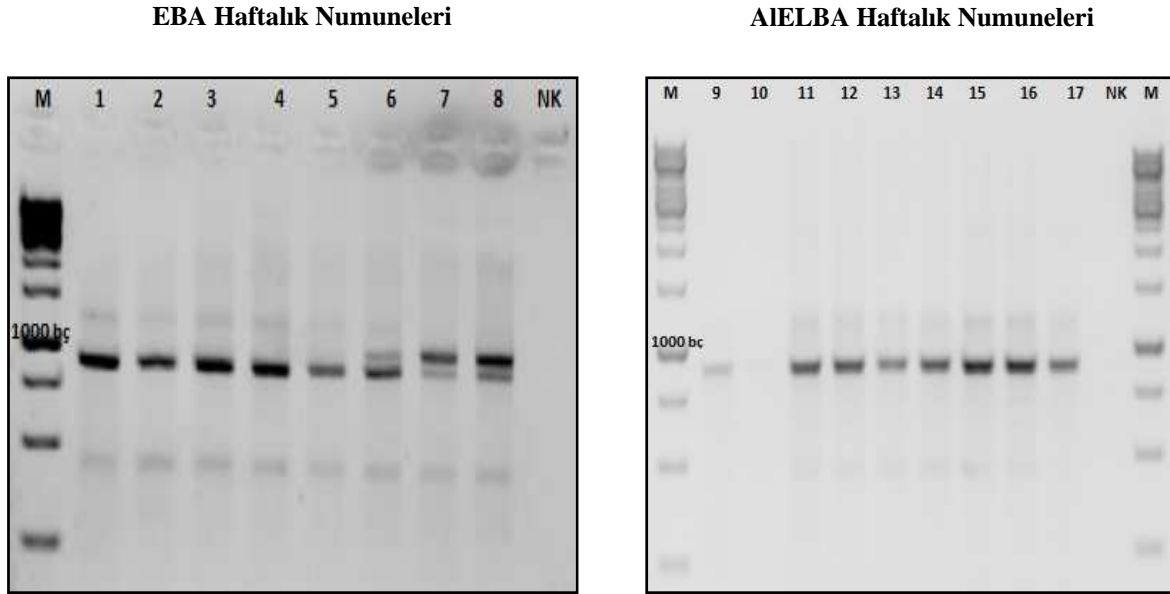
F243, R1378, F984GC primerleri (*Actinomyces*' e ait) ile yapılan uygulamada 433- 1175 bç' lik (Şekil 4.161) bantlar elde edildi.



**Şekil 4.161.** EBA' nın (1-8) ve AIELBA' nın (9-17) artırılmasında kullanılan aktif çamurun F243, R1378, F984GC primerleri ile yapılan PZR analizi. M: Markır, NK: Negatif Kontrol, 1: Başlangıç Aktif Çamur Numunesi (Karaman Biyolojik Arıtmadan temin edilen Aktif Çamur), 2: 1. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 3: 2. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 4: 4. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 5: 5. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 6: 6. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 7: 7. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 8: 8. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 9: Başlangıç Aktif Çamur Numunesi (Karaman Biyolojik Arıtmadan temin edilen Aktif Çamur), 10: 1. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 11: 2. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 12: 3. Hafta Aktif Çamur Numunesi 13: 14. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 15: 5. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 15: 6. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 16: 7. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 17: 8. Hafta Aktif Çamur Numunesi

Şekil 4.161’ de EBA ve AIELBA aktif çamur ile yapılan arıtma çalışmalarında *Actinomyces* varlığı görülmektedir (-433-1175 bç bant elde edilmiştir). *Actinomyces*’ lerin varlığı mikroskopik gözlemlerle de gözlenmiştir (Tablo 4.48-4.49).

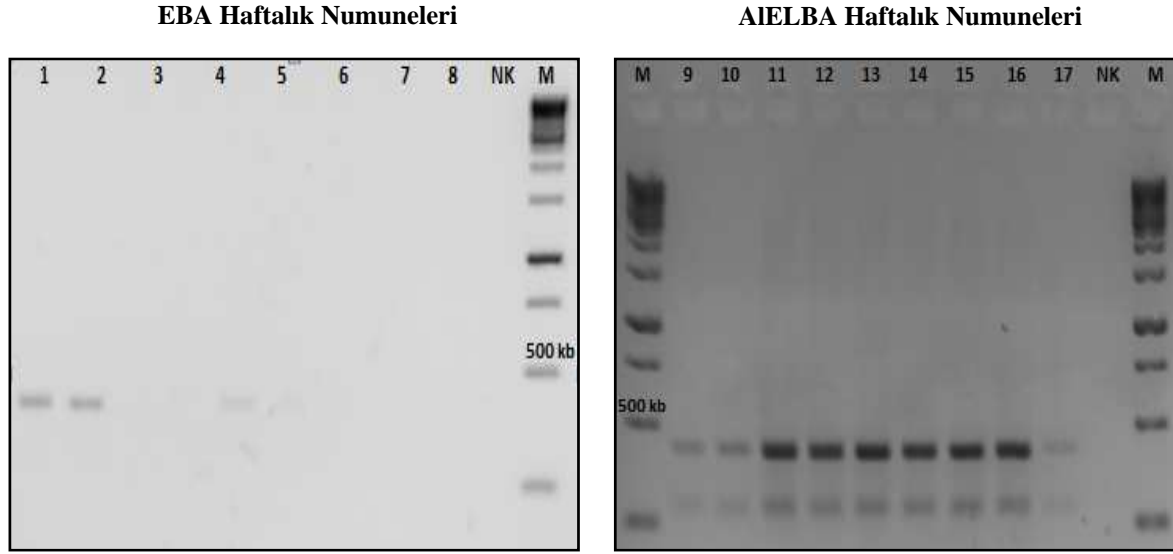
530F, 1392R universal primerler ile yapılan uygulamada 862 bç’ lik (Şekil 4.162) bantlar elde edildi.



**Şekil 4.162.** EBA’ nın (1-8) ve AIELBA’ nın (9-17) arıtılmasında kullanılan aktif çamurun 530F, 1392R primerleri ile yapılan PZR analizi. M: Markır, NK: Negatif Kontrol, 1: Başlangıç Aktif Çamur Numunesi (Karaman Biyolojik Arıtmadan temin edilen Aktif Çamur), 2: 1. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 3: 2. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 4: 4. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 5: 5. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 6: 6. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 7: 7. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 8: 8. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 9: Başlangıç Aktif Çamur Numunesi (Karaman Biyolojik Arıtmadan temin edilen Aktif Çamur), 10: 1. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 11: 2. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 12: 3. Hafta Aktif Çamur Numunesi 13: 14. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 15: 5. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 15: 6. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 16: 7. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 17: 8. Hafta Aktif Çamur Numunesi

Şekil 4.162’ de EBA’ da tüm numunelerde -862 bç bant elde edilmiştir. AIELBA’ da ise başlangıç ve ilk hafta hariç diğer haftalarda -862 bç bant elde edilmiştir.

nu-SSU-0817-5', nu-SSU-1196-3' primerleri (fungi' ye ait) ile yapılan uygulamada 422 bç' lik (Şekil 4.163) bantlar elde edildi.

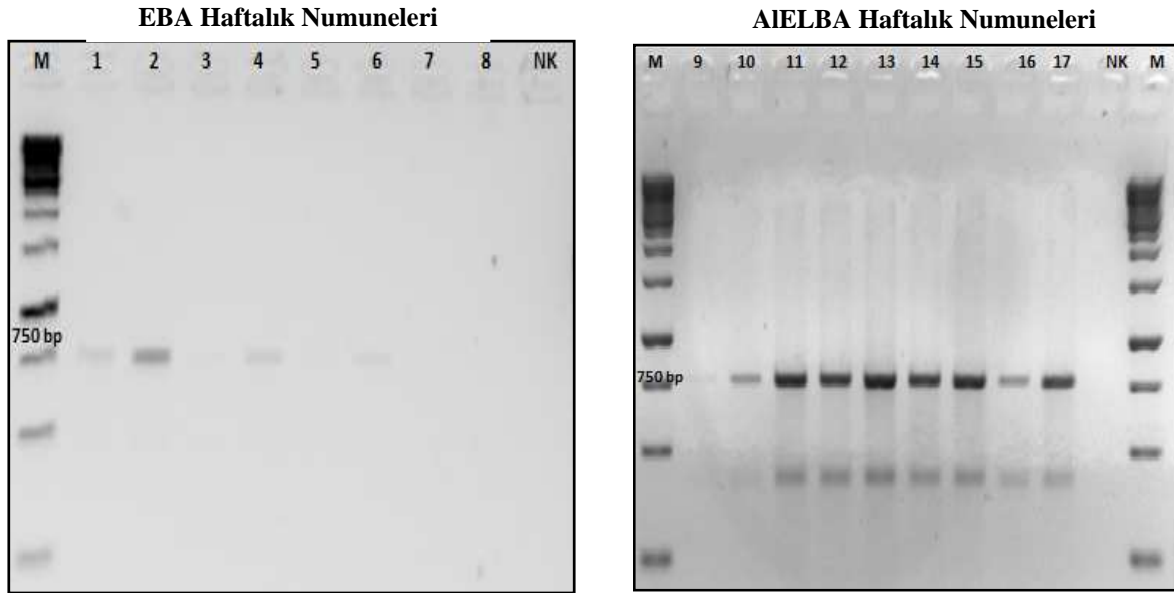


**Şekil 4.163.** EBA' nın (1-8) ve AIELBA' nın (9-17) arıtılmasında kullanılan aktif çamurun nu-SSU-0817-5', nu-SSU-1196-3' primerleri ile yapılan PZR analizi. M: Markır, NK: Negatif Kontrol, 1: Başlangıç Aktif Çamur Numunesi (Karaman Biyolojik Arıtmadan temin edilen Aktif Çamur), 2: 1. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 3: 2. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 4: 4. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 5: 5. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 6: 6. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 7: 7. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 8: 8. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 9: Başlangıç Aktif Çamur Numunesi (Karaman Biyolojik Arıtmadan temin edilen Aktif Çamur), 10: 1. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 11: 2. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 12: 3. Hafta Aktif Çamur Numunesi 13: 4. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 14: 5. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 15: 6. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 16: 7. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 17: 8. Hafta Aktif Çamur Numunesi

Şekil 4.163' de EBA ve AIELBA aktif çamur ile yapılan arıtma çalışmalarında fungus varlığı görülmektedir (-422 bç bant elde edilmiştir). EBA aktif çamur numunelerinde fungus varlığının AIELBA' ya göre oldukça az olduğu bantların jeldeki görüntüsünden anlaşılmaktadır. AIELBA da ise fungus varlığı oldukça belirgin olarak elde edilmiş, mikroskopik olarak da gözlenmiştir.



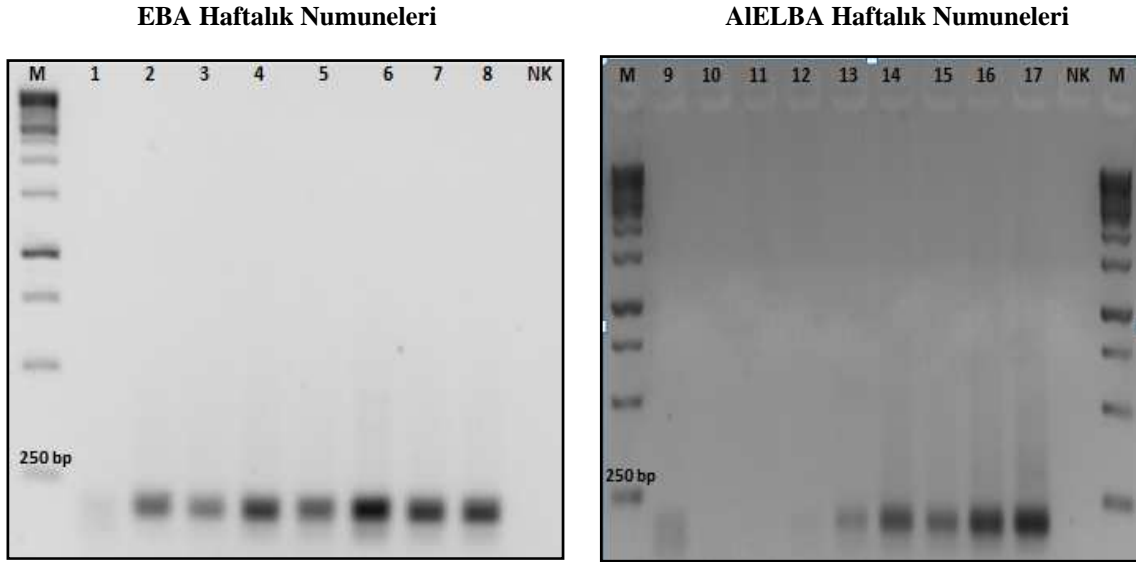
nu-SSU-0817-5', nu-SSU-1536-3' primerleri (fungi' ye ait) ile yapılan uygulamada 762 bç' lik (Şekil 4.164) bantlar elde edildi.



**Şekil 4.164.** EBA' nın (1-8) ve AIELBA' nın (9-17) arıtılmasında kullanılan aktif çamurun nu-SSU-0817-5', nu-SSU-1536-3' primerleri ile yapılan PZR analizi. M: Markır, NK: Negatif Kontrol, 1: Başlangıç Aktif Çamur Numunesi (Karaman Biyolojik Arıtmadan temin edilen Aktif Çamur), 2: 1. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 3: 2. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 4: 4. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 5: 5. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 6: 6. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 7: 7. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 8: 8. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 9: Başlangıç Aktif Çamur Numunesi (Karaman Biyolojik Arıtmadan temin edilen Aktif Çamur), 10: 1. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 11: 2. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 12: 3. Hafta Aktif Çamur Numunesi 13: 14. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 15: 5. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 15: 6. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 16: 7. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 17: 8. Hafta Aktif Çamur Numunesi

Şekil 4.164' te EBA ve AIELBA aktif çamur ile yapılan arıtma çalışmalarında fungus varlığı görülmektedir (-762 bç bant elde edilmiştir). EBA aktif çamur numunelerinde fungus varlığının AIELBA' ya göre oldukça az olduğu bantların jeldeki görüntüsünden anlaşılmaktadır. AIELBA da ise fungus varlığı oldukça belirgin olarak mikroskopik olarak da gözlenmiştir.

Vf, Vr primerleri (bakteriye ait) ile yapılan uygulamada 193 bç' lik (Şekil 4.165) bantlar elde edildi.

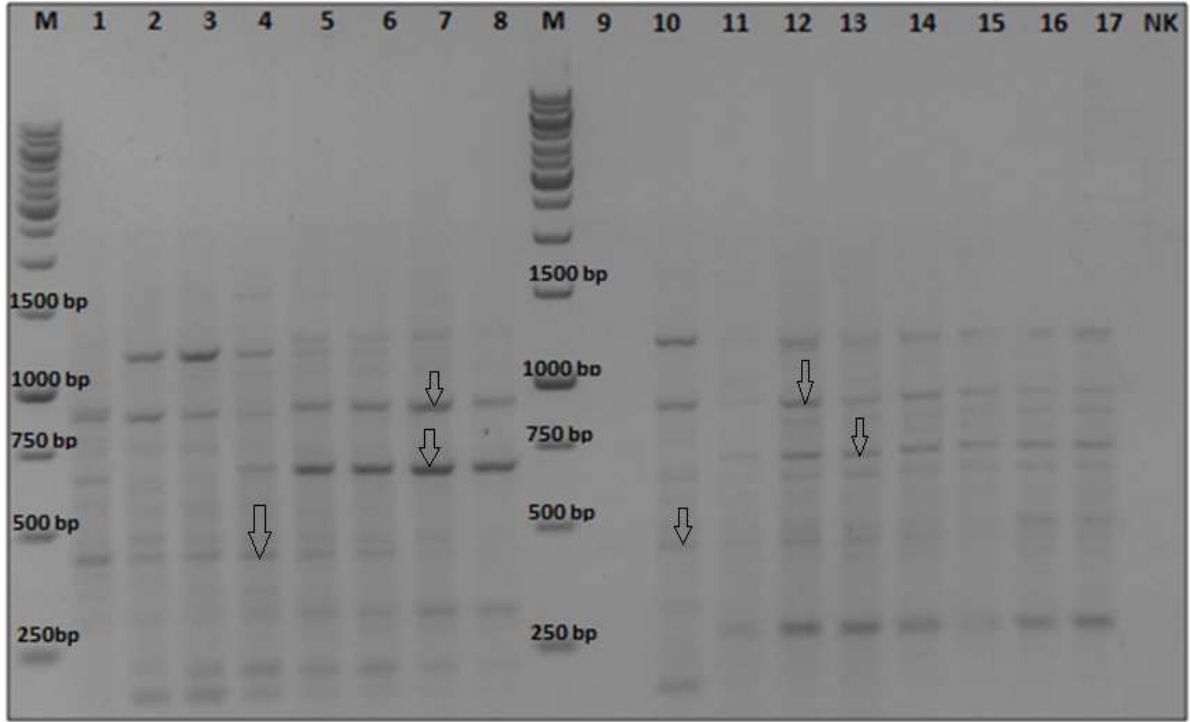


**Şekil 4.165.** EBA' nın (1-8) ve AIELBA' nın (9-17) arıtılmasında kullanılan aktif çamurun Vf, Vr primerleri ile yapılan PZR analizi. M: Markır (1kb), NK: Negatif Kontrol, 1: Başlangıç Aktif Çamur Numunesi (Karaman Biyolojik Arıtmadan temin edilen Aktif Çamur), 2: 1. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 3: 2. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 4: 4. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 5: 5. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 6: 6. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 7: 7. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 8: 8. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 9: Başlangıç Aktif Çamur Numunesi (Karaman Biyolojik Arıtmadan temin edilen Aktif Çamur), 10: 1. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 11: 2. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 12: 3. Hafta Aktif Çamur Numunesi 13: 14. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 15: 5. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 15: 6. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 16: 7. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 17: 8. Hafta Aktif Çamur Numunesi

Şekil 4.165' de EBA ve AIELBA aktif çamur ile yapılan arıtma çalışmalarında bakteri varlığı görülmektedir (-193 bç bant elde edilmiştir). EBA aktif çamur numunelerinde bakteri varlığının başlangıç haftası hariç oldukça yoğun olduğu, AIELBA' da ise ilk üç hafta bakterilerin neredeyse ortamda bulunmadıkları sonraki haftalarda ise arttığı görülmektedir.

#### 4.4.5.2. EBA ve AIELBA' nın Arıtılmasında Kullanılan Aktif Çamurun REP-PZR Sonuçları

Tablo 3.2' de belirtilen ve çamur kabarmasının tanımlanmasında kullanılan primer çiftlerini içeren karışımlarla yapılan REP-PZR uygulamasının sonucu Şekil 4.166' de yer almaktadır, elde edilen REP-PZR bant yoğunlukları jel analizör' de (Tablo 4.50) analiz edilmiştir.

**EBA Haftalık Numuneleri****AIELBA Haftalık Numuneleri**

**Şekil 4.166.** EBA' nın (1-8) ve AIELBA' nın (9-17) arıtılmasında kullanılan aktif çamurun repF, repR primerleri ile yapılan PZR analizi. M: Markır, NK: Negatif Kontrol, 1: Başlangıç Aktif Çamur Numunesi (Karaman Biyolojik Arıtmadan temin edilen Aktif Çamur), 2: 1. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 3: 2. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 4: 4. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 5: 5. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 6: 6. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 7: 7. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 8: 8. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 9: Başlangıç Aktif Çamur Numunesi (Karaman Biyolojik Arıtmadan temin edilen Aktif Çamur), 10: 1. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 11: 2. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 12: 3. Hafta Aktif Çamur Numunesi 13: 4. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 14: 5. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 15: 6. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 16: 7. Hafta Aktif Çamur Numunesi, 17: 8. Hafta Aktif Çamur Numunesi

**Tablo 4.50.** REP-PZR Jel Analizör Verileri

REP-PZR Jel Analizör Verileri																	
MW[bp]	EBA 0.Hafta	EBA 1.Hafta	EBA 2.Hafta	EBA 4.Hafta	EBA 5.Hafta	EBA6.Hafta	EBA 7.Hafta	EBA 8.Hafta	AIELBA 0.Hafta	AIELBA 1.Hafta	AIELBA 2.Hafta	AIELBA 3.Hafta	AIELBA 4.Hafta	AIELBA 5.Hafta	AIELBA 6.Hafta	AIELBA 7.Hafta	AIELBA 8.Hafta
2208.3															x		
1973						x											
1830											x	x	x				
1702				x	x												
1675.7							x										
1401			x														
1352	x				x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x
1250		x	x	x	x	x											
1180.3				x	x	x	x	x									
1098	x										x		x				
1032														x	x	x	x
982								x		x	x	x	x				
941				x	x	x	x							x	x	x	x
924	x	x	x									x	x				
855		x										x	x	x	x	x	x
815	x									x							
779	x	x	x		x						x	x	x	x	x	x	x
720.8																x	x
708				x	x	x	x	x						x	x		
683	x	x	x							x	x	x	x				
633		x	x							x	x	x	x	x	x	x	x
585		x	x	x	x	x											
552														x	x	x	x
537										x	x	x	x				
491.6	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x
477.5									x								
460.7	x	x	x	x	x	x	x					x	x	x	x	x	x
427	x	x	x	x	x	x											
387	x	x	x	x	x	x											
337.1	x	x	x	x	x	x	x	x									
353.9										x							
317											x	x	x	x	x	x	x
255										x		x	x	x		x	x
227.5		x	x	x	x	x	x	x									
219.1																x	x
205												x	x				
177		x	x	x	x	x	x										

Tüm örneklerden elde edilen REP-PZR ürünlerinin elektroforetik analizleri sonucunda 2200-180 bp arasında 37 farklı DNA bandı gözlemlendi (Şekil 4.166, Tablo 4.50). EBA’da farklı bant sayısı 25 (170- 2000bp arasında) iken, AIELBA’da farklı bant sayısı 26 (200-2200bp arasında) adettir. EBA için ilk 4 numunenin bant profilleri farklılık gösterirken 5-8 numuneler arasında daha benzer olarak gözlemlenmiştir. AIELBA’da ise 9. numune, REP-PZR profili diğer numunelere göre daha farklı bulunurken 10. numuneden sonra toplanan haftalık numunelerde REP-PZR profilleri çok benzer bulunmuştur. Ayrıca elde edilen bantlar içinde çoğu numunelerde ortak olan yaklaşık 450 bp, 700bp ve 950 bp’lik bantların varlığı “filamentli çamur kabarmasının meydana geldiği” ve “filamentli çamur kabarmasının meydana gelmediği” numuneler arasında farklılık gösterdiği bulunmuştur. EBA numunelerinde, 450bp, 950 bp ve 700 bp’ lik bantlar 2. aydan sonraki örneklerde bulunmamakta, 7. ve 8. haftalarda alınan örneklerde de gözlemlenmemektedir (Şekil 4.166). AIELBA numunelerinde, 950 bp bant bulunmazken; 3. haftadan (12-17 numuneler) itibaren 700bp.lik yeni markır oluşmuştur.

Son yıllarda moleküler biyolojideki hızlı gelişmeler nedeniyle su ve atıksudaki arıtımında kullanılan mikrobiyal komünitelerin hızlı ve kesin teşhisinde, morfolojik ve klasik biyokimyasal yöntemlerin yerini genetik tiplendirme almaktadır. Çünkü karışık ortamdaki mikroorganizmaların tanımlanmasında kullanılan konvensiyonel metotlar ile saf kültür elde edilmesi, zahmetli deneysel çalışmalar yapılmasını gerektirmektedir. Kültür-bağımlı teknikler ile doğadaki mikroorganizmaların ancak %1 tanımlanabilmektedir. Bu teknikler, zahmetli, zaman alıcı ve az bilgi verici olup kontaminasyona açıktır. Bu tekniklerle doğal mikrobiyel komünitenin çeşitliliği ve kompozisyonu hakkında kısa zamanda bilgi edinilmez. Dolayısıyla, bu tekniklerin ekosistem mühendisliğinde ve biyoçeşitlilik çalışmalarında kullanılması yaygın değildir. 1990’ lı yıllarda geliştirilmeye başlanan yeni moleküler teknikler mikrobiyal ekoloji çalışmalarında kullanılmaya başlanmıştır. Ribozomal RNA temelli sistematik çalışmalarda sadece organizmaların klasifikasyonunda değil aynı zamanda kompleks mikrobiyal komünite ile *in situ* çalışma yapılmasına olanak sağlamaktadır. Bu teknikler arasında, klonlama ve gen kütüphanelerin oluşturulması, ARDRA, RISA, T-RFLP gibi yöntemler yer almaktadır. Diğer yandan, PZR metoduna dayalı yöntemler kültüre edilemeyen mikroorganizmaların tanımlanması hızlı, güvenilir ve kolaydır. Özellikle tür tanısında rDNA genleri en kesin sonuçları vermektedir. Bakterilerdeki rDNA (ribozomal DNA) operonuna spesifik olarak tasarlanmış evrensel PCR primerleri ile çok sayıda bakteri

teşhis edilebilmektedir. Tür içi genetik yakınlıkların belirlenmesinde ve detaylı çeşitlilik analizlerinde ise gen dışı korunmuş tekrarlı bölgeler kullanılmaktadır (SHANNON ve ark., 2007; HERRERA ve ark., 2007). Bu diziler “tekrarlı gen dışı palindromik” (REP), “enterobakteriyel tekrarlı genler arası ortak diziler” (ERIC) ve BOX elementidir (VERSALOVİC ve ark., 1991; LOUWS ve ark., 1994).

Su ve atıksudaki arıtımında kullanılan mikrobiyal komünitelerin PZR yöntemi ile aktif çamuru oluşturan mikroorganizmalar türe özgül DNA dizilerine dayalı olarak tasarlanmış primerler yardımıyla kesin sonuçlar elde etmemizi sağlar. PZR sonuçlarının bir gün içinde değerlendirilmesi; genomik DNA kullanılabilmesi bu yöntemin avantajlarıdır (ÇEPNİ, 2007).

Bu çalışmada 16S-18S rDNA genlerine uygun primerler tasarlanmış ve PZR ile çoğaltılmıştır. Elektroforez ile de PZR ürünleri görünür hale getirilmiştir. Bu yöntem ile klasik zenginleştirme yöntemleriyle mikroorganizmaların çoğaltılması ve saflaştırılması adımı yapılmamış, hem maliyet, zaman ve analizin doğruluğu açısından üstünlük sağlanmıştır.

Çalışmamızda ayrıca REP-PZR kullanılarak iki farklı (EBA, AIELBA ile beslenen) aktif çamurda çok sayıda moleküler markırlar elde edilmiştir. Bu markırlar toplam bakteri popülasyonu kökenli olup farklı şartlarda oluşabilecek değişikliklere bağlı olarak polimorfizme işaret edebilir. REP-PZR’ ın aktif çamurda kullanımına yönelik literatürde tek bir çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmada, REP-PZR parmak izi metodu kullanılarak çamur kabarması olmadığı ve çamur kabarmasının meydana geldiği çamur örneklerindeki bakteriyel komünite değişimi belirlenmiştir. Karakteristik REP-PZR parmak izi profilleri, elde edilen bantların entegre optik yoğunluk (IOD) ölçülerek ve birbiri ile karşılaştırılmasıyla elde edilmiştir. Bu çalışmada elde edilen REP markırlarının yoğunluğu, 499 bp, 501 bp ve 685 bp’ lik olarak elde edilmiş ve çamur kabarmasının olduğu - çamur kabarmasının meydana gelmediği örneklerde karşılaştırılmıştır. Çamur kabarmasının meydana geldiği çamur örneklerinden 449 bp elde edilen bantlar çamur kabarmasının meydana gelmediği 499 bp lik bantlardan daha az yoğunlukta; 501 ve 685 bp’ lik bantların ise çamur kabarmasının meydana gelmediği bantlara göre daha az yoğun olarak bulunmuştur (SOLTYSIK ve ark., 2011).

Bizim çalışmada elde edilen REP markırlarının varlığı (450bp, 700bp ve 950 bp’ lik) çamur kabarması olmadığı ve çamur kabarmasının meydana geldiği çamur örneklerindeki numuneler arasında farklılık göstermiştir. 950 bp ve 700 bp’ lik bantların varlığı 2. aydan itibaren

artarken, 450bp' lik bantın varlığı 2. ayda azalmış hatta 7. ve 8. haftalarda gözlemlenememiştir (Şekil 4.161). Bu nedenle elde edilen sonuçlar, literatürde daha önce belirlenmiş sonuçlarla paralellik göstermiştir (Sołtysik ve ark., 2011). AIELBA numunelerinde, 950 bp bant varlığı azalırken 700 bp' lik bantların varlığı 3. haftadan (12-17 numuneler) itibaren ortaya çıkar, 450 bp' lik bantın yoğunluğu ise düşük yoğunlukta gözlemlenmektedir. AIELBA numunelerinde elde edilen bant profilleri EBA numunelerine göre farklılık göstermiştir. Çünkü, EBA numunelerinde filamentöz çamur kabarması (Şekil 4.149, Tablo 4.48) meydana gelirken AIELBA numunelerinde fungal çamur kabarması (Şekil 4.150, Tablo 4.49) meydana gelmiştir. Bu sonuç, mikroskopik gözlemlerle elde edilmiştir. Ve REP-PZR bant profilleri de bu sonucu doğrulamaktadır. Ayrıca reaktör, 2. ayda kararlı şartlarda işletilmiştir. DNA numuneleri reaktörün başlangıç ve kararlı işletme şartlarındaki mikrobiyel komünitenin değişimini ortaya koymak için haftalık olarak toplanmıştır. AIELBA' da kararlı şartlarının oluşumu daha hızlı olmuştur. Bu durumda, atıksuyun toksik karakterde olduğu ve bu atıksuda diğer mikroorganizmalara göre üstünlük kazanan mikroorganizmaların ürediği düşünülmektedir.

#### **4.4.6. Bakteri İzolasyonu ve İdentifikasyonu**

Kararlı şartlarda işletilen biyoreaktördeki aktif çamur numunesinden, aseptik şartlarda  $10^{-1}$  -  $10^{-5}$  seyreltme hazırlanarak içinde durham tüp bulunan 10 mL lik Laktoz Buyyon ve Nutrient Buyyon tüplere 1 mL numune ilave edilmiştir. Hazırlanan tüpler, 48 saat süresince  $35 \pm 2$  °C de inkübe edilmiştir. 48 saat sonra Laktoz Buyyonda gaz oluşumu gözlenmiştir.

Kullanılan besiyerleri Nutrient Buyyon (NB, Merck), Laktoz Buyyon (LB, Merck) zenginleştirici besiyeri olarak kullanılmış, NB ve LB Buyyon' da üreyen mikroorganizmalar, Flourocult Violet Red Bile Agar (VRB-MUG Agar, Merck) *E. coli* aranması ve sayılması için selektif katı besiyeri olarak, Cetrimid Agarda (Merck) *P. aeruginosa'* nın izolasyonu ve ön tanımlanması için selektif katı besiyeri olarak kullanılmıştır (Tablo 3.5).

**Tablo 4.51.** Ticari Olarak Satın Alınan ve İzolasyonu Yapılan Bakterilerin BD BBL Crystal (Bacton Dickinson) Sonuçları

Bakteri İsmi	ARA	MNS	SUC	MEL	RHA	SOR	MNT	ADO	GAL	INO	PHO	BGL	NPG	PRO	BPH
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 9027	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+	-
<i>Echerichia coli</i> ATCC 8739	+	+	-	+	+	+	+	-	+	-	-	+	+	-	+
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+	-
<i>Echerichia coli</i>	+	+	-	+	+	+	+	-	+	-	-	+	+	-	+

ARA: Arabinoz MNS: Mannoz SUC: Sükroz MEL: Melibioz RHA: Ramnoz SOR: Sorbitol MNT: Mannitol ADO: Adonitol GAL: Galaktoz INO: İnositol PHO: p-n-p-fosfat BGL: p-n-p- $\alpha$ - $\beta$ -glukozid NPG: p-n-p- $\alpha$ -galaktozid PRO: Proline nitroanilid BPH: p-n-p bis-fosfat

Bakteri İsmi	BXY	AAR	PHC	GLR	NAG	GGL	ESC	PHE	URE	GLY	CIT	MLO	TTC	ARG	LYS
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 9027	-	-	+	-	-	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+
<i>Echerichia coli</i> ATCC 8739	-	+	-	+	-	+	+	-	-	-	-	-	+	+	+
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	-	-	+	-	-	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+
<i>Echerichia coli</i>	-	+	-	+	-	+	+	-	-	-	-	-	+	+	+

BXY: p-n-p-ksilozid AAR: p-n-p- $\alpha$ -arabinozid PHC: p-n-p-fosforilkolin GLR: p-n-p- $\beta$ -glukuronid NAG: p-n-p-N-asetil glukozaminid GGL:  $\gamma$ -L-glutamil p-nitroanilid ESC: Eskulin PHE: p-nitro-DL-fenilalanin URE: Üre GLY: Glisin CIT: Sitrat MLO: Malonik asit TTC: Trifenil Tetrazolium Klorid ARG: Arjinin LYS: Lizin



#### 4.4.7. Minimum İnhibisyon Konsantasyon (MİK) Değerleri

HBA kullanılarak seçilen aktif çamur izolatları ve satın alınan suşların minimum inhibisyon konsantrasyon dozları Tablo 4.52' da özetlenmiştir.

MİK değeri için yapılan testlerde satın alınan (*Echerichia coli* ATCC 8739, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027), ve bu suşların karışımı (*Echerichia coli* ATCC 8739 ve *Pseudomonas aeruginosa* ATCC), Aktif Çamur İzolatları (*Echerichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*) ve yine bu izolatların (*Echerichia coli* ve *Pseudomonas aeruginosa*) karışımı %50 HBA da üreme göstermektedir.

**Tablo 4.52.** MİK Deney Sonuçları

Ham Biyodizel Atıksu (%)										
Bakteri	100	50	25	12.5	6.25	3.125	1.56	0.78	0.39	0
<i>Echerichia coli</i> ATCC 8739	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 9027	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Karışım ( <i>E.coli</i> ATCC 8739 ve <i>P. aeruginosa</i> ATCC 9027)	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
<i>Echerichia coli</i> (Aktif Çamur İzolatı)	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (Aktif Çamur İzolatı)	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Aktif Çamur İzolatlarının Karışımı ( <i>E. coli</i> ve <i>P. aeruginosa</i> )	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+

+: Üreme pozitif, -: Üreme negatif

#### 4.4.7.1. Seçilen İzolatların ve Satın Alınan Suşların Ham Biyodizel Atıksuyu (HBA)' nu Parçalama Eğilimi Test Sonuçları

Biyodizel atıksuyunu arıtmak için kullanılan sürekli reaktör aktif çamur sisteminden izole edilen ve satın alınan suşların ham biyodizel atıksuyunu (HBA) parçalama yeteneklerini belirlemek amacıyla testler yapılmıştır. Bu çalışmalar, Bölüm 3' te anlatıldığı şekilde hazırlanmıştır. Buna göre 30 gün boyunca 72 saatte bir numune alınarak TOK, KOİ, pH parametreleri analiz edilmiştir. Elde edilen değerler Tablo 4.53-4.54' te gösterilmiştir.

**Tablo 4.53.** Satın Alınan Suşların Ham Biyodizel Atıksuyu (HBA)' nu Parçalama Eğilimi Testleri

Gün	<i>E.coli</i> ATCC8739		<i>P.aeruginosa</i> ATCC9027		<i>E.coli</i> ATCC 8739 + <i>P.aeruginosa</i> ATCC9027		<i>E.coli</i> ATCC8739	<i>P.aeruginosa</i> ATCC9027	<i>E.coli</i> ATCC8739 + <i>P.aeruginosa</i> ATCC9027
	TOK (mg/L)	KOİ (mg/L)	TOK (mg/L)	KOİ (mg/L)	TOK (mg/L)	KOİ (mg/L)	pH		
0	16137	56457	16137	56457	16137	56457	7	7	7
3	11046	33140	11166	33555	9864	29563	7.5	7.5	7.5
6	6732	21206	9414	28242	6930	21275	7.5	7.5	7.5
9	9762	29380	11412	34236	8376	25346	7.5	7.4	8
12	7200	21600	10692	30000	5394	16182	7.5	7.3	8
15	5387	17293	9648	29427	4329	13187	7.5	6	8
18	3558	10959	9432	28400	4116	12348	7.5	5.5	8
21	3198	9786	9420	28260	3900	12967	7.5	5	8
24	3000	9600	8988	28762	3861	12559	7	6.5	8
27	2988	8964	7896	23725	3897	11568	7	6.5	7
30	2946	8892	7260	21780	3786	11358	7	6.5	7

Satın alınan suşlardan *E.coli* ATCC8739 ile yapılan deneyde başlangıçta 16137 mg/L TOK ve 56457 mg/L KOİ içeren HBA, 30 gün sonunda TOK değeri 2946 mg/L, KOİ değeri 8892 mg/L ye düşmüş, pH değeri 7-7.5 arasında değişkenlik göstermiştir. *P.aeruginosa* ATCC9027 ile yapılan deneyde ise başlangıçta 16137 mg/L TOK ve 56457 mg/L KOİ içeren HBA 30 gün sonunda TOK değeri 7260 mg/L, KOİ değeri 21780 mg/L ye düşmüş, pH değeri 7-6.5 arasında değişkenlik göstermiştir. *E.coli* ATCC8739 + *P.aeruginosa* ATCC9027 karışımı ile elde edilen sonuçlar ise başlangıçta 16137 mg/L TOK ve 56457 mg/L KOİ içeren HBA 30 gün sonunda TOK değeri 3786 mg/L, KOİ değeri 11358 mg/L ye düşmüş, pH değeri 7-8 arasında değişkenlik göstermiştir.

**Tablo 4.54.** Seçilen İzolatların Ham Biyodizel Atıksuyu (HBA)' nu Parçalama Eğilimi Testleri

Gün	<i>E.coli</i> AÇ. izolatı		<i>P.aeruginosa</i> AÇ. izolatı		<i>E.coli</i> AÇ. + <i>P.aeruginosa</i> AÇ. izolatları		<i>E.coli</i> AÇ. izolatı	<i>P.aeruginosa</i> AÇ. izolatı	<i>E.coli</i> AÇ. + <i>P.aeruginosa</i> AÇ. izolatları
	TOK (mg/L)	KOİ (mg/L)	TOK (mg/L)	KOİ (mg/L)	TOK (mg/L)	KOİ (mg/L)	pH		
0	16137	56457	16137	56457	16137	56457	7	7	7
3	9300	32550	9420	29425	10602	33345	7.5	7.5	7.5
6	8043	24129	7236	24346	7914	23742	7.5	7.5	7.5
9	8154	24523	7122	21365	7674	24487	7.6	7.5	7.5
12	6690	20846	4998	14993	5985	17955	7.8	8	7.5
15	5691	17165	4605	11233	5139	15417	7.9	8	7.8
18	4518	14753	4626	13800	3414	11096	8	8	8.8
21	3954	12796	4092	12285	4038	12114	8	8	8.8
24	3888	13000	3900	10000	3966	11890	8	8	8.8
27	3000	10068	3759	11239	3795	11385	7.5	7	7.5
30	2850	8476	3723	11000	3609	10430	7	7	7.5

AÇ: Aktif Çamur

Aktif Çamur izolatlarından olan *E.coli* ile yapılan deneyde başlangıçta 16137 mg/L TOK ve 56457 mg/L KOİ içeren HBA 30 gün sonunda TOK değeri 2850 mg/L, KOİ 8476 mg/L değerlerine düşmüş, pH değeri 7-8 arasında değişkenlik göstermiştir. *P.aeruginosa* izolatı ile yapılan deneyde ise başlangıçta 16137mg/L TOK ve 56457 mg/L KOİ içeren HBA 30 gün sonunda TOK değeri 3723 mg/L ye, KOİ 11000 mg/L değerlerine düşmüş, pH değeri 7-8 arasında değişkenlik göstermiştir. *E.coli* + *P.aeruginosa* karışımı ile elde edilen sonuçlar ise başlangıçta 16137 mg/L TOK ve 56457 mg/L KOİ içeren HBA 30 gün sonunda TOK değeri 3609 mg/L, KOİ de 10430 mg/L değerlerine düşmüş, pH değeri 7-8.8 arasında değişkenlik göstermiştir.

HBA' nın biyodegradasyonunda aktif çamur izolatları ve satın suşlar karşılaştırıldığında, *E.coli* aktif çamurdan izolatı ile *E.coli* ATCC8739 arasında anlamlı bir fark gözlenmezken *P.aeruginosa* AÇ. izolatı ve *P.aeruginosa* ATCC9027 arasında fark gözlenmiştir. HBA' nın biyodegradasyonunda *P.aeruginosa* AÇ. izolatının daha etkin olduğu gözlenmiştir. *E.coli* ATCC8739+*P.aeruginosa* ATCC 9027 karışımı ve *E.coli* AÇ. +*P.aeruginosa* AÇ. karışımı ile arasında ise anlamlı bir fark elde edilmemiştir.

## 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 tersiyer metil butil eter (TMBE) 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 TMBE kullanımının uygun olacağı anlaşılmıştır. Her iki solvent ile atıksuyun KOİ ve TOK değerleri %90 seviyesinde, yağ-gres değerleri ise %99 seviyesinde artırılmaktadır. Aşağıda diğer ayrıntılar verilmiştir;

3. Hegzan ve TMBE ile ekstraksiyonda optimum pH değeri 2 olarak bulunmuştur. Ekstraksiyonlardaki giderme verimleri şöyledir: Hegzan; KOİ %96, TOK %91, yağ-gres %99.5. TMBE; KOİ %94.2, TOK %89.1, yağ-gres %99.9.
4. Ekstraksiyon sıcaklığı giderme verimlerini etkilememektedir.
5. Hegzan ve TMBE ekstraksiyonda optimum şartlardaki KOİ gideriminin termodinamik parametreleri şöyle bulunmuştur: Hegzan;  $\Delta G^{\circ} = -7924.94 \text{ J}$  ;  $\Delta H^{\circ} = +147.64 \text{ J}$ ;  $\Delta S^{\circ} = +27.11 \text{ J}$ . TMBE;  $\Delta G^{\circ} = -6926.03 \text{ J}$  ;  $\Delta H^{\circ} = +1649 \text{ J}$ ;  $\Delta S^{\circ} = +28.86 \text{ J}$ . 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. 298K' de hegzan ekstraksiyonunun serbest enerji değeri TMBE ye göre daha negatiftir ve bu sıcaklıkta hegzan ile ekstraksiyon olasılığı TBME ye göre daha fazladır.
6. Hegzan ve TMBE ekstraksiyonda sürenin artması ekstraksiyon verimini değiştirmemektedir. Optimum ekstraksiyon süresi 1 dakika olarak bulunmuştur. Ekstraksiyon kinetiğini ifade eden en uygun model pseudo ikinci-mertebe denklemdir. Ekstraksiyon süresine ait hız sabitleri Hegzan için  $k_2 = -1.81 \cdot 10^{-4} \text{ L/mg.dak}$ , TMBE için  $k_2 = -2.28 \cdot 10^{-4} \text{ L/mg.dak}$  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. TMBE; KOİ %94.2, TOK %89.1, yağ-gres %99.92.
8. Kesikli EC prosesinde demir ve alüminyum elektrotlar kullanılmıştır.
9. Kesikli EC prosesinde, biyodizel atıksuyunun başlangıç pH ının 4 e ayarlanmasının uygun olacağı belirlenmiştir.

10. Kesikli EC nin minimum enerji tüketimiyle arıtımın gerçekleşmesi için optimum NaCl konsantrasyonu 1 g/L olarak belirlenmiştir.
11. Kesikli EC prosesinde her iki elektrot için, optimum akım yoğunluğu 0.3226 mA/cm<sup>2</sup> olarak bulunmuştur.
12. Kesikli EC prosesinde her iki elektrot için, optimum elektroliz süresi 1 dakikadır.
13. Kesikli EC prosesinde, optimum şartlarda (pH 4, 1g/L NaCl, 0.3226 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu ve 1 dakiaka 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 kWh/kgKOİ ve alüminyum elektrot için 0.0000646 kWh/kg KOİ olarak hesaplanmıştır.
14. EC prosesinin gerçekleştirildiği laboratuvar ölçekli sürekli akımlı reaktörde optimum şartlarda (pH 4, 1 g/L NaCl,0.102 mA/cm<sup>2</sup>) 150 mL/dk debide ve 2 dakika bekleme süresinde %93 KOİ giderme verimi elde edilmiş ve her iki elektrot için de yaklaşık 0.00002 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.

Hegzan ekstraksiyonu ve elektrokoagülasyon ile ön arıtmadan sonra atıksu biyolojik olarak arıtılmıştır. Biyolojik arıtma çalışmalarından elde edilen sonuçlar şöyledir;

15. Ön arıtmadan sonra, atıksuyun kesikli biyolojik reaktörde arıtılabilirliği çalışmalarında KOİ değerinin 25000 mg/L den 406 mg/L ye düştüğü tespit edilmiş ve %98 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. %50 seyreltilen ekstrakte atıksuyun kesikli biyolojik arıtma çalışmalarında ise KOİ değerinin 15500 mg/L den 150 mg/L ye düştüğü tespit edilmiştir ve böylece KOİ giderme verimi %99 olarak sonuçlanmıştır.
16. BOİ deney sonuçları, EBA' nın AIELBA' ya göre daha az toksik olduğu FeELBA nın ise en toksik olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, sürekli biyolojik arıtma çalışmaları sadece EBA ve AIELBA ile yapılmıştır.
17. Ekstraksiyon veya elektrokoagülasyondan elde edilen atıksuların, tam karışımli sürekli akımlı aktif çamur sisteminde direkt olarak arıtılması mümkün olmamaktadır. Ancak KOİ değeri 1000 mg/L civarına kadar seyreltilmesi durumunda arıtma sonuçları aşağıdaki gibi olmaktadır;
18. Ekstraksiyon sonrasında biyodizel atıksuyun tam karışımli sürekli akımlı aktif çamur reaktörünün kararlı şartlarda, hidrolik bekleme süresi 4.35 saat ve atıksu debisi 25.92

L/gün olarak işletilmiş ve TOK giderme verimi %92, TN giderme ise %44 olarak tespit edilmiştir.

19. Alüminyum elektrotlu elektrokoagülasyon prosesinden elde edilen atıksuyun tam karışımli aktif çamur sürekli reaktöründe TOK %90 ve TN %36 oranında giderilmiştir.
20. Bu çalışmaların sonucu olarak, ham biyodizel atıksuyunun hegzan ekstraksiyonu ve Al elektrotlu elektrokoagülasyonundan sonra kesikli reaktörde arıtılabileceği, tam karışımli sürekli akımlı aktif çamur sisteminde ise seyreltikten sonra arıtılabildiği anlaşılmıştır.
21. Aktif çamur mikrobiyel komunitasinin tanımlanması amacıyla, klasik biyolojik tekniklerin yanı sıra aktif çamurdan DNA izolasyonu yapılarak, PZR koşulları verimli şekilde optimize edilmiştir. Aynı zamanda mikroorganizmalar fenotipik olarak da tanımlanmıştır.
22. Ekstrakte biyodizel atıksuyunun tam karışımli aktif çamur sürekli reaktöründe arıtılmasında *S.natans*, *Actinomyces*, *Zooglea ramigera* türlerinin ağırlıkta olduğu belirlenmiştir. Elektrokoagülasyon sonrası aktif çamurda ise çeşitli fungusların yaygın olduğu gözlenmiştir.
23. Mikrobiyel tanımlama yapıldıktan sonra, gliserin biyodegradasyon yeteneği olan *E.coli* ve çeşitli toksik bileşenleri (hidrokarbonlar) metaboloize etme yeteneği olan ve bioremediyasyon çalışmalarında kullanılan *P.aeroginosa* aktif çamurdan izole edilmiştir.
24. İzole edilen mikroorganizmalarla ve satın alınan suşlar ile ham biyodizel atıksuyunda "Parçalama Eğilimi Testleri" yapılarak, atıksuyun biyolojik ayrışma durumu belirlenmiştir. Özellikle *P.aeroginosa* AÇ. izolatının biyodegradasyon yeteneği, satın alınan suşa göre farklılık göstermekle birlikte *E. coli*' de önemli bir fark elde edilmemiştir. İzole edilen mikroorganizmalarla yaklaşık %80 oranında KOİ giderme verimi sağlanmıştır.
25. Sonraki çalışmalarda, farklı kirlilik karakterindeki ortamlardan çok sayıda mikroorganizma (bakteri, fungus, maya) izolasyonu yapılarak, bunların tek tek ve karışım halindeki biyodegradasyon yetenekleri üzerinde çalışma yapılabilir. Etkin ayrıştırma sağlayan mikroorganizma kültürleriyle ham biyodizel atıksuyunun arıtılması üzerinde daha ayrıntılı çalışmalar yapılmalıdır.
26. Ham biyodizel atıksuyunun ekstraksiyon ve/veya elektrokoagülasyonundan sonra ileri oksidasyon yöntemleriyle arıtılması mümkün olabilir. Bu konuda literatürde boşluk vardır.
27. Ham biyodizel atıksuyunun anaerobik arıtımı üzerinde de çalışma yapmak gerekmektedir.

## KAYNAKLAR

- AMARAL, A.L., Ginoris, Y.P., Nicolau A., Coelho, M.A.Z., Ferriere, E.C., Stalked protozoa identification by image analysis and multivariable statistical techniques, *Anal Bioanal Chem*, 391, 1321-1325, (2008).
- ANTOLÍN, G., Tinaut F.V., Briceno Y., Castano V., Perez C., Ramirez A.I., Optimisation of Biodiesel Production by Sunflower Oil Transesterification, *Bioresource Technology*, 83, 111-114, (2002).
- ARZAMENDI, G., Campoa, I., Arguinarena, E., S´anchez, M., Montes, M., Gand´ıa LM., Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/alumina catalysts: Comparison with homogeneous NaOH, *Chemical Engineering Journal*, 134, 123–130, (2007).
- ASSELİN, M., Drogui, P., Benmoussa, H., Blais, J.F., Effectiveness of electrocoagulation process in removing organic compounds from slaughterhouse wastewater using monopolar and bipolar electrolytic cells, *Chemosphere*, 27, 1727-1733, (2008).
- BERRİOS, M., Skelton, R.L., Comparison of purification methods for biodiesel, *Chemical Engineering Journal*, 144, 459–465, (2008).
- BORNEMAN, J., Hartin, J. R., PCR Primers That Amplify Fungal rRNA Genes from Environmental Samples, *Applied and Environmental Microbiology*, 66 (10), 4356-4360, (2000).
- CENKİN, V.E., Belevstev, A.N., Electrochemical treatment of industrial wastewater, *Eff. Water. Treat. J.*, 25 (7), 243-249, (1985).
- CHEN, G., Electrochemical Technologies in wastewater treatment, *Sep. Purif. Technol.* 38, 11-41, (2004).
- CHEN, S., Xu M., Cao, H., Zhu, J., Zhou, K., Xu, J., Yang, X., Gan, Y., Liu, W., Zhai J., Shao, Y., The activated-sludge fauna and performance of five sewage treatment plants in Beijing, China, *European Journal of Protistology*, 40, 147-152, (2004).
- CHEN, X., Chen, G., Yue, P.L., Novel electrode system for electrocoagulation of wastewater, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 778-783, (2002).
- CLESCERL, L.S. (Editor), Greenberg, A.E. (Editor), Eaton, A.D. (Editor). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (21th ed.) American Public Health Association, Washington DC, (2005).
- CYPLİK, P., Schmidt, M., Szulc, A, Marecik, R, Lisiecki, P, Heipieper, HJ, Owsianiak, M, Vainshtein, M., Chrzanowski, Ł., Relative quantitative PCR to assess bacterial community dynamics during biodegradation of diesel and biodiesel fuels under various aeration conditions, *Bioresource Technology*, 102, 4347-4352, (2011).
- COOKE, B.S., Abrams, S., Bertram, B., Purification of biodiesel with adsorbent materials, US Patent 0509959P (2003).
- ÇEPNİ, E.F., *Bitkisel patojenlerin PCR' a dayalı yöntemlerle genetik tiplendirilmesi*, (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (2007).
- ÇİFTÇİ, S.P, *Marmara Denizi'nden İzole Edilen Bakterilerin Polisiklik Aromatik Hidrokarbonları (PAH) Parçalama Yeteneklerinin Araştırılması*, (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Üniversitesi Su Ürünleri Temel Bilimler ABD Deniz Biyolojisi Programı, (2008).
- ÇİLDİR, O., Çanakçı, M., Çeşitli bitkisel yağlardan biyodizel üretiminde katalizör ve alkol miktarının yakıt özellikleri üzerine etkisinin incelenmesi, *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der.*, 21, 2, 367-372, (2006).
- DİZGE, N., Aydiner, C., Imer, D.Y., Bayramoglu, M., Tanriseven, A., Keskinler, B., Biodiesel production from sunflower, soybean, and waste cooking oils by transesterification using lipase immobilized onto a novel microporous polymer, *Bioresource Technology*, 100, 1983–1991, (2009).
- FREEDMAN, B., Pryde, E.H., Mounts, T.L., Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61, 1638–1643, (1984).

- GÍNORÍS, Y.P., Amaral, A.L., Nicolau, A., Coelho, M.A.Z., Ferreira, E.C., Development of an image analysis procedure for identifying protozoa and metazoa typical of activated sludge system, *Water Research*, 41, 2581-2589, (2007).
- GULEZ, G., de Los Reyes III, L.F., Multiple approaches to assess filamentous bacterial growth in activated sludge under different carbon source conditions, *Journal of Applied Microbiology*, 106, 682-691, (2009).
- HE, H., Wang, T., Zhu, S., Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process, *Fuel*, 86, 442–447, (2007).
- HEUER, H., Krsek, M., Baker, P., Smalla, K., Wellington, E. M., Analysis of Actinomycete Community by Specific Amplification of Genes Encoding 16S rRNA and Gel-Electrophoretic Separation in Denaturing Gradients, *Applied and Environmental Microbiology*, 63(8), 3233-3241, (1997).
- HERRERA, A., Cockell, S., Exploring microbial diversity in volcanic environments: A review of methods in DNA extraction, *Journal of Microbiological Methods*, 70, 1–12, (2007).
- HERNÁNDEZ, I.L., Díaz, C.B., Morales, G.R., Bilyeu, B., Núñez, F.U., Influence of anodic material on electrocoagulation performance, *Chem. Eng. J.*, 148, 97-105, (2009).
- HOFFMANN, P., *Tomorrow's Energy: Hydrogen, Fuel Cells and the Prospects for a Cleaner Planet*, The MIT Press, Cambridge, Massachusetts and London, England, Third Printing, (2002).
- IMAHARA, H., Minami, E., Hari, S., Saka, S., Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol, *Fuel*, 87, 1–6, (2008).
- ISENBERG, G., Assessment of Automotive Fuels, *Journal of Power Sources*, 84, 214-217, (1999).
- JENKINS, D., Richard, G.M., Daigger, T.G., *Manual on the Causes and Control of Activated Sludge Bulking, Foaming, and Other Solids Separation Problems*, 3rd Edition, CRC Press Taylor and Francis Group, (2004).
- LU, J., Nie, K., Xie, F., Wang, F., Tan, T., Enzymatic synthesis of fatty acid methyl esters from lard with immobilized *Candida* sp. 99-125, *Process Biochemistry*, 42 (9), 1367–1370, (2007).
- KABDAŞLI, I., Vardar, B., Arslan-Alaton, I., Tünay, D., Effect of dye auxiliaries on color and COD removal from simulated reactive dyebath effluent by electrocoagulation, *Chem. Eng. J.*, 148, 89-96, (2009).
- KOREN, J.P.F., Syversen, U., State of the art electroflocculation, *Filtration and Separation*, 32, 2, (1995).
- LOUWS, F.J., Fulbright, D.W., Stephens, C.T., De Bruijn, F.J., Specific genomic fingerprint of phytopathogenic *Xanthomonas* and *Pseudomonas* pathovars and strains generated with repetitive sequences and PCR, *Applied and Environmental Microbiology*, 60 (7), 2286-2295, (1994).
- MADONÍ, P., Protozoa as indicators of wastewater treatment efficiency, *The Handbook of Water and Wastewater Microbiology*, Mara, D., Horan, N., Academic Press, Great Britain, (2003). Pp: 361-371.
- MARA, D., Horan, N., *The Handbook of Water and Wastewater Microbiology*, Academic Press, Great Britain, (2003).
- MEDCALF-EDDY, *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*, McGrawHill Publication, Fourth Edition, (2003).
- MERZOUK, B., Gourich, B., Sekki, A., Madani, K., Chibane, M., Removal turbidity and separation of heavy metals using electrocoagulation – electroflotation technique – case study, *J. Hazard. Mater.*, 164, 215-222, (2009).



- MOLLAH, M.Y.A., Schenach, R., Parga, J.P., Cocke, D.L., Electrocoagulation (EC) – science and applications, *J. Hazard. Mater.*, B84, 29-41, (2001).
- MOLLAH, M.Y.A., Morkovsky, P., Gomes, J.A.G., Kesmez, M., Parga, J., Cocke, D.L., Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, *J. Hazard. Mater.*, B 114, 199-210, (2004).
- ÖMÜRLÜ, B., RR 124 Reaktif boyarmaddenin elektrokoagülasyon metoduyla arıtımı, (Yüksek Lisans Tezi), Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (Ocak 2005).
- ÖZACAR, M., Şengil, İ.A., Two-stage batch sorber design using second-order kinetic model for the sorption of metal complex dyes onto pine sawdust, *Biochem. Eng. J.*, 21, 39–45, (2004).
- ÖVEZ, S., Orhon, D., Karahan, Ö., Murat, S., Örs, C., Filamentli bakterilerin neden olduğu kabarma ve köpük problemi ve popülasyon dinamiğine olan etkileri: deri endüstrisi aktif çamur arıtma sistemi, TÜBİTAK ÇAYDAG, (2006).
- PANTHEE, D., Pantalone, V., Saxton, A., Modifier, QTL for fatty acid composition in soybean oil, *Euphytica*, 152 (1), 67-73, (2006).
- PAULA DA SILVA, G., Mack, M., Contier, J., Glycerol: A promising and abundant carbon source for industrial microbiology, *Biotechnology Advances*, 27, 30-39, (2009).
- POULTON, M.L., *Alternative Fuels for Road Vehicles*, Computational Mechanics, Inc., UK, (1994).
- PHOLCHAN, K. M., Baptista, C.J., Davenport, J. R., Curtis, P.T., Systematic study of the effect of operating variables on reactor performance and microbial diversity in laboratory-scale activated sludge reactors, *Water Research*, 44, 1341-1352, (2010).
- RASHİD, U., Anwar, F., Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil, *Fuel*, 87, 265–273, (2008).
- ROYON, D., Daz, M., Ellenrieder, G., Locatelli, S., Enzymatic production of biodiesel from cotton seed oil using *t*-butanol as a solvent, *Bioresource Technology*, 98, 648–653, (2007).
- RUCH, F.R., Lengeler, J., Lin, C.C., Regulation of Glycerol Catabolism in *Klebsiella aerogenes*, *Journal of Bacteriology*, 50-56, (1974).
- RUPESH, M., Bande, B., Prasad, Mishra, I.M., Kailas, L.W., Oil field effluent water treatment for safe disposal by electroflotation, *Chemical Engineering Journal*, 137, 503–509, (2008).
- SONG, S., He, Z., Qiu, J., Xu, L. Chen, J. Ozone assisted electrocoagulation for decolorization of C. I. Reaktive Black 5 in aqueous solution: An investigation of the effect of operational parameters, *Sep. Purif. Technol.*, 55, 238-245, (2007).
- SOŁTYŚIK, D., Bednarek, I., Loch, T., Gałka, S., Sypniewski, D., Repetitive extragenic palindromic PCR (REP-PCR) as a method used for bulking process detection in activated sludge, *Environ Monit Assess*, 176:343–354, (2011).
- SUEHARA, K., Kawamoto, Y., Fujii, E., Kohda, J., Nakano, Y., Yano, T., Biological treatment of wastewater discharged from biodiesel fuel production plant with alkali-catalyzed transesterification, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 100, 437–442, (2005).
- SCHLEİCHER, T., Werkmeister, R., Russ, W., Meyer-Pittroff, R., Microbiological stability of biodiesel-diesel-mixtures, *Bioresour. Technol.*, 100, 724–730 (2009).
- SHANNON, K.E., Lee, Y., Trevors, J.T., Beaudette, L.A., Application of real-time quantitative PCR for the detection of selected bacterial pathogens during municipal wastewater treatment, *Science of the Total Environment*, 382, 121–129, (2007).
- SİNGH, B., *Determination of BOD Kinetic Parameters and Evaluation of Alternatif Methods*, (Yüksek Lisans Tezi), Thapar Institute of Engineering and Technology, Deemed University, Patiala, (2004).
- TANATTI, N.P., *Kanatlı hayvan kesimhane atıksularının elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılabilirliği*, (Yüksek Lisans Tezi), Sakarya Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, (2009).

TİR, M., Moulai-Mostefa, N., Optimization of oil removal from oily wastewater by electrocoagulation using response surface method, *Journal of Hazard. Materi.*, 158, 107–115, (2008).

TUNAİL, N., Mikrobiyoloji, Pelin Ofset, Ankara, (2009). S. 448.

VANBROEKHOVEN, K., Ryngaert, A., Wattiau, P., De Mont, R., Springael, D., Acinetobacter diversity in environmental samples assessed by 16S r RNA gene PCR-DGGE fingerprinting, *FEMS Microbiology Ecology*, 50, 37-50, (2004).

VERSALOVIC, J., Koeuth, T., Lupski, R.J., Distribution of repetitive DNA sequences in eubacteria and application to fingerprinting of bacterial genomes, *Nucleic Acids Research*, Vol.19, No:24, 6823-6831, (1991).

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

VİK, E. A., Carlson, D. A., Eikum, A. S., Gjessing E.T., Electrocoagulation of potable water, *Water Res.*, 18, 1355–1360, (1984).

VİVEK RATHORE, V., Giridhar Madras, G., Synthesis of biodiesel from edible and non-edible oils in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide, *Fuel*, 86, 2650–2659, (2007).

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

WATARAI, H., Suzuki, N., Partition kinetic studies of n-alkyl substituted  $\beta$ -diketones, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40, 1909–1912, (1978).

WÄLTERMANN, M., Hinz, A., Robenek, H., Troyer, D., Reichelt, R., Malkus, U., Galla, H.J., Kalscheuer, R., Stöveken, T., von Landenberg, P., Steinbüchel, A., Mechanism of lipid-body formation in prokaryotes: how bacteria fatten up., *Mol. Microbiol.*, 55 (3), 750-763, (2005).

YÜCESU, H.S., Altın, R., Çetinkaya, S., Dizel Motorlarında Alternatif Yakıt olarak Bitkisel Yağ Kullanımının Deneysel İncelenmesi, *Turk J. Engin. Environ. Sci.*, 25, 39-49, (2001).

Alternatif Enerji ve biyodizel Üreticileri Birliği, Türkiye'de Biyodizel, [http://www.albiyobir.org.tr/trde\\_b3.htm](http://www.albiyobir.org.tr/trde_b3.htm), (18.10.2009).

Canola Council of Canada, [https://canola-council.merchantsecure.com/canola\\_resources/product45.aspx](https://canola-council.merchantsecure.com/canola_resources/product45.aspx) , (23.03.2012).

MetaCyc Pathway: glycerol degradation I, <http://biocyc.org/META/NEW-IMAGE?type=PATHWAY&object=PWY-4261>,(23.03.2012)

**TÜBİTAK  
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

<b>Proje No:</b> 108Y039
<b>Proje Başlığı:</b> Biyodizel Endüstrisi Atıksularının Fiziksel-Kimyasal ve Biyolojik Yöntemlerle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi
<b>Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar:</b> Prof. Dr. İsmail Ayhan ŞENGİL, Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR, Doç. Dr. Filiz GÜREL, Yrd. Doç. Dr. Kudret YILDIRIM, Yrd. Doç. Dr. Meral YURTSEVER, Arş. Gör. Nursel KIRATLI YILMAZÇOBAN, Öğr. Gör. Pınar TANATTI, Uzm. Biyolog F. Elif ÇEPNİ, Arş. Gör. Şafak İÇEL
<b>Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:</b> Sakarya Üniversitesi, Müh. Fakültesi, Çevre Müh. Bölümü, M-2, 54187 Serdivan/SAKARYA
<b>Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:</b>
<b>Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:</b> 15.07.2008-15.04.2012
<b>Öz (en çok 70 kelime)</b> Biyodizel üretiminden açığa çıkan atıksuların, yüksek oranda organik içeriğinden dolayı, konvensiyonel aerobik biyolojik arıtma yöntemleri ile arıtılması mümkün olamamaktadır. Önerdiğimiz yeni proses, biyodizel atıksularının uygun solvent ekstraksiyonu veya elektrokoagülasyon yöntemleriyle ön arıtımından sonra aerobik biyolojik arıtımını içermektedir. Ayrıca aerobik arıtımda etkin olan baskın mikroorganizmaların DNA tanısıyla belirlenerek, bu kültürlerin üretilmesi ve direkt biyolojik arıtım şartları araştırılmıştır. Ham biyodizel atıksuyunun solvent ekstraksiyonu ve/veya elektrokoagülasyondan sonra kesikli reaktörde arıtılabileceği belirlenmiştir.
<b>Anahtar Kelimeler:</b> Biodizel, atıksu, yağ ekstraksiyonu, elektrokoagülasyon, mikrobiyal degradasyon, PZR, genetik tiplendirme
<b>Fikri Ürün Bildirim Formu</b> Sunuldu mu? Evet <input type="checkbox"/> Gerekli Değil <input checked="" type="checkbox"/>
<small>Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.</small>
<b>Projeden Yapılan Yayınlar:</b> ŞENGİL, İ.A., KIRATLI YILMAZÇOBAN, N., TANATTI, P., YURTSEVER, M., “Hekzanla Ekstrakte Edilmiş Biyodizel Atıksularının Aktif Çamur Metoduyla Arıtılabilirliği”, 20. Ulusal Biyoloji Kongresi, Sayfa 524, 21-25.06.2010, Denizli.