

PEYNİR ALTI SUYUNUN ELEKTROKOAGÜLASYON

YÖNTEMİ İLE ARITIMI

Ayşe KANDEMİR

Yüksek Lisans Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Eylül – 2011

Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 1101 F007

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Ayşe Kandemir'in Peynir Altı Suyunun Elektrokoagülasyon Yöntemi İle Arıtımı başlıklı **Çevre Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 08.09.2011 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı):	Doç.Dr. ÜMRAN TEZCAN ÜN
Üye	:Doç. Dr. EMELÖZEL
Üye	:Yard. Doç. Dr. BELGİN KARABACAKOĞLU.....

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunu'nun..... tarih vesayılı kararı ile onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PEYNİR ALTI SUYUNUN ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMİ İLE ARITIMI

Ayşe KANDEMİR

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Ümran Tezcan ÜN

2011, 101 sayfa

Peynir altı suyu, süt endüstrisinin bir yan ürünüdür. Peynir yapımında, sütteki kazeinin çöktürülüp ayrılmasından sonra kalan, sarı-yeşil renkli sıvı peynir altı suyudur. Başlıca bileşenleri, laktöz(44–52 g/L), protein(6–9 g/L) ve mineral tuzlardır (4–9 g/L). Dünya çapında yılda 145×10^6 tondan daha fazla peynir altı suyu üretilmektedir ve üretilen peynir altı suyunun yarısından fazlası çevreye verilmektedir. Peynir altı suyu özel bileşimi ve yüksek organik yükü nedeniyle bugünlerde tüm peynir üretimi yapan ülkelerde ciddi çevre sorunudur. Son 50 yılı aşkın süredir, peynir altı suyunu değerlendirmek için çeşitli olasılıklar incelenmesine rağmen aşağı yukarı dünyanın yarısı üretilen peynir altı suyunu arıtmadan deşarj etmektedir.

Bu çalışmada, peynir altı suyu elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılmıştır. Peynir altı suyunu arıtmak için özgün iki elektrokoagülasyon reaktörü tasarlanmıştır. Peynir altı suyunun arıtımı, iki farklı boyuttaki demir reaktörler kullanılarak, reaktör performansı hem kesikli hem de sürekli işletim sistemlerinde değerlendirilmiştir. Bu çalışmada kesikli elektrokoagülasyon reaktöründe akım yoğunluğu, pH, destek elektrolit tipi, destek elektrolit derişimi, H_2O_2 derişimi, H_2O_2 ekleme şekli, polielektrolit ve zaman'ın etkileri; sürekli elektrokoagülasyon reaktöründe ise deney tasarımı yapılarak akım yoğunluğu, pH, akış hızı ve H_2O_2 etkisinin KOİ giderimi üzerindeki etkileri incelenmiş ve sonuçlar yüzey cevap yöntem modeli çalıştırılarak değerlendirilmiştir. Peynir altı suyu 15500 mg/L başlangıç KOİ derişimden elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılarak kesikli işletim sistemi ile 1408 mg/L'ye; sürekli işletim sistemi ile de 1760mg/L KOİ derişimine düşürülerek sırası ile % 90,92 ve 89,65 giderim sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: KOİ giderimi, Elektrokoagülasyon, Demir Elektrot

ABSTRACT

Master of Science Thesis

ELECTROCOAGULATION OF CHEESE WHEY WASTEWATER

Ayşe KANDEMİR

Anadolu University
Graduate School of Sciences
Environmental Engineering Program

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Ümran Tezcan ÜN
2011, 101pages

Cheese whey waste water is a by-product of the dairy industry. Cheese whey is yellow-green liquid which remained after the precipitation and removal of milk casein during cheesemaking. Major components are lactose (44–52 g/L), proteins (6–8 g/L) and mineral salts (4–9 g/L). Whey waste water is produced more than 145×10^6 tonnes per year in the world-wide and more than half of whey produced is disposed of in the environment. It is a protein and lactose rich by-product of the cheese industry and its cost-effective utilization or disposal has become increasingly important due to more stringent legislative requirements for effluent quality. Although several possibilities for cheese whey exploitation have been examined over the last 50 years, approximately half of world cheese whey production is not treated, but is discharged as effluent.

In this study, cheese whey waste water was treated with electrocoagulation. Two unique electrocoagulation reactors were designed to treat cheese whey waste water. Whey was treated with two different types of iron reactors. Reactors performance were estimated in both batch EC reactor and continuous EC reactor. The effect of current density, pH, supporting electrolyte type, supporting electrolyte concentration, concentration of H_2O_2 , addition type of H_2O_2 , polyelectrolyte and time were investigated for batch EC reactor. Current density, pH, flow rate and effect of H_2O_2 were examined by designing of an experiment the COD removal efficiency for continuous EC reactor. COD value of 15 500 mg/L cheese whey waste water was treated with electrocoagulation. It is decreased 1408 mg/L COD with batch EC reactor; 1760 mg/L COD with continuous EC reactor. Respectively, COD removal efficiencies are %90,92 and %88,65.

Keywords: COD removal, Electrocoagulation, Iron electrodes

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışmam da birikimlerini ve manevi desteğini hiçbir zaman benden esirgemeyen danışman hocam **Sn. Doç. Dr. Ümran Tezcan Ün'e** ve model çalışmasında yüzey çözüm yöntemindeki katkılarından dolayı Sn. Doç. Dr. Nihal ERGİNER'e,

Hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, sevgili ailem; annem, babam ve kardeşime en içten sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayşe KANDEMİR

Eylül

2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR	xiii
1.GİRİŞ	1
2.PEYNİR ALTI SUYU VE ÖZELLİKLERİ	3
2.1. Peynir Suyunun Tanımı Ve Bileşimi	3
2.2. Peynir Üretimi	5
3.PEYNİR ALTI SUYUNUN ÇEVRESEL ETKİLERİ VE DEĞERLENDİRİLMESİ	8
3.1. Peynir Suyunun Önemi	8
3.2. Peynir Suyunun Değerlendirilmesi	9
3.2.1. Peyniraltı suyunun (PAS) değerlendirilmesinde kullanılan yöntemler	10
3.2.2. Peynir suyu tozu üretimi	11
3.2.3. Peynir suyundan protein eldesi	12
3.3. Peynir Altı Suyunun Çevresel Etkileri	13
4.PEYNİR ALTI SUYUNUN GİDERİM YÖNTEMLERİ	17
4.1. Biyolojik Arıtım	17
4.2. Membran ile Arıtma Teknikleri	20
4.3. Elektrokoagülasyon	22
4.4. Diğer Yöntemler	24
5. ELEKTROKOAGÜLASYON (EC)	25
5.1. Elektrokoagülasyonun Olumlu ve Olumsuz Yönleri	28
5.1.1. Elektrokoagülasyonun olumlu yönleri	28
5.1.2. Elektrokoagülasyonun olumsuz yönleri	29

6. PEYNİR ALTI SUYUNUN KESİKLİ REAKTÖRDE ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMİYLE ARITIMI	30
6.1. Deneysel Çalışmalar.....	30
6.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	32
6.1.2. Kullanılan yardımcı araçlar	32
6.1.3. Tayin.....	33
6.1.4. Deney Sonuçlarının Hesaplanmasında Kullanılan Eşitlikler.....	33
6.2. Akım yoğunluğunun etkisinin incelendiği deney sonuçları	34
6.3. Başlangıç pH Değişiminin Etkisinin İncelendiği Deney Sonuçları	37
6.4. Destek elektrolit derişiminin etkisinin incelendiği deney sonuçları	40
6.5. Polielektrolit ilavesi etkisinin incelendiği deney sonuçları	43
6.6. Hidrojen Peroksit (H ₂ O ₂) derişimi etkisinin incelendiği deney sonuçları..	45
6.7. Hidrojen Peroksit Ekleme Şeklinin etkisinin incelendiği deney sonuçları	50
6.8. Destek elektrolit tiplerinin etkisinin incelendiği deney sonuçları	52
6.9. En iyi koşullar belirlenerek yapılan deney sonuçları	56
6.10. Peynir Altı Suyunun Elektrokoagülasyonu Sonucu Oluşan Katı Ürünün Karakterizasyonu	58
7. PEYNİR ALTI SUYUNUN SÜREKLİ REAKTÖRDE ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMİYLE ARITIMI	65
7.1 Deneysel Çalışmalar.....	65
7.2. Cevap Yüzey Yöntemi	66
7.3. Akım yoğunluğunun etkisinin incelendiği deney sonuçları	78
7.4. Akış Hızı Etkisinin İncelendiği Deney Sonuçları	82
7.5. pH Değişiminin Etkisinin İncelendiği Deney Sonuçları	85
7.6. Hidrojen Peroksit (H ₂ O ₂) Etkisinin İncelendiği Deney Sonuçları	87
7.7. Peynir Altı Suyu Arıtımda Kullanılan Yöntemlerin Enerji Tüketimleri....	89
8.SONUÇLAR	91
8.1. Kesikli Reaktör Deney Sonuçları	91
8.2. Sürekli Reaktör Deney Sonuçları	93
KAYNAKLAR	96

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Beyaz Peynir Proses Akım Şeması	6
2.2. Kaşar Peyniri Proses Akım Şeması	7
3.1. Koyulaştırılma ve kurutma akış şeması	11
5.1. EC reaktörünün şematik görünüşü	25
5.2. Sulu Ortamda Demir Kompleksleri ve pH ilişkisi	28
6.1 Deneysel çalışmaların yapıldığı deneysel düzenek fotoğrafı.....	31
6.2 Deneysel çalışmaların yapıldığı deneysel düzenek.....	31
6.3 peynir altı suyunun elektrokoagülasyonu için kullanılan anot.....	32
6.4. Akım Yoğunluğu – KOİ İlişki	36
6.5. Akım Yoğunluğu – % KOİ Giderim.....	36
6.6. Akım Yoğunluğu-Enerji Tüketimi.....	37
6.7. Fe formları için Pourbaix diyagramı.....	37
6.8. pH Değişimi- KOİ İlişkisi.....	39
6.9. pH – % KOİ Giderim	40
6.10. Destek Elektrolit – KOİ İlişkisi.....	42
6.11. Destek Elektrolit – % KOİ Giderim.....	42
6.12. Destek Elektrolit – Enerji Tüketimi	43
6.13. Polielektrolit-KOİ İlişkisi	44
6.14.Polielektrolit-%KOİ Giderim.....	44
6.15.Polielektrolit-Enerji Tüketimi	45
6.16. H ₂ O ₂ – KOİ İlişkisi	49
6.17. H ₂ O ₂ – % KOİ Giderim.....	49
6.18. Ekleme Şekli – KOİ İlişkisi	51
6.19. Ekleme Şekli – %KOİ Giderim	51

6.20. Destek Elektrolit Tipleri – KOİ İlişkisi.....	54
6.21. Destek Elektrolit Tipleri – %KOİ Giderim.....	55
6.22. Destek Elektrolit Tipleri – Enerji Tüketimi	55
6.23. En iyi koşullarda KOİ Derişimi	57
6.24. En iyi koşullarda % KOİ Giderimi	57
6.25. En iyi koşullarda Enerji Tüketimi.....	58
6.26. Peynir altı suyunun demir elektrotla elektrokoagülasyonunda t=15 dk. da oluşan katı ürünün XRD analizi (pH 3, $i = 40 \text{ mA/cm}^2$, $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,20 \text{ M}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,20 \text{ M}$, polielektrolit=0,21 g/L)	60
6.27. Peynir altı suyunun demir elektrotla elektrokoagülasyonunda t=45 dk. da oluşan katı ürünün XRD analizi (pH 3, $i = 40 \text{ mA/cm}^2$, $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,20 \text{ M}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,20 \text{ M}$, polielektrolit=0,21 g/L)	60
6.28. Peynir altı suyunun demir elektrotla elektrokoagülasyonunda t=60 dk. da oluşan katı ürünün XRD analizi (pH 3, $i = 40 \text{ mA/cm}^2$, $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,20 \text{ M}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,20 \text{ M}$, polielektrolit=0,21 g/L)	61
6.29. Peynir altı suyunun demir elektrotla elektrokoagülasyonunda t=90 dk. da oluşan katı ürünün XRD analizi (pH 3, $i = 40 \text{ mA/cm}^2$, $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,20 \text{ M}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,20 \text{ M}$, polielektrolit=0,21 g/L)	61
6.30. Peynir altı suyunun demir elektrotla elektrokoagülasyonunda t=150 dk. da oluşan katı ürünün XRD analizi (pH 3, $i = 40 \text{ mA/cm}^2$, $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,20 \text{ M}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,20 \text{ M}$, polielektrolit=0,21 g/L)	62
6.31. Peynir altı suyunun demir elektrotla elektrokoagülasyonunda t=180 dk. da oluşan katı ürünün XRD analizi (pH 3, $i = 40 \text{ mA/cm}^2$, $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,20 \text{ M}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,20 \text{ M}$, polielektrolit=0,21 g/L)	62
6.32. Peynir altı suyunun demir elektrotla elektrokoagülasyonunda t=210 dk. da oluşan katı ürünün XRD analizi (pH 3, $i = 40 \text{ mA/cm}^2$, $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,20 \text{ M}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,20 \text{ M}$, polielektrolit=0,21 g/L)	63
7.1. Deneysel çalışmaların yapıldığı düzenek.....	65
7.2. Hataların Normal Dağılım Grafiği.....	73

7.3. Tahmin Değerlerine Göre Hataların Dağılımı	74
7.4. Deney Yapılış Sırasına Göre Hataların Dağılımları.....	75
7.5. Akış ile akım yoğunluğunun KOİ üzerine etkisi	75
7.6. Akış ile ph'ın KOİ üzerine etkisi	76
7.7. Akım yoğunluğu ile ph'ın KOİ üzerine etkisi	76
7.8. Faktör optimizasyonu.....	77
7.9. Akım yoğunluğunun KOİ derişimine etkisi.....	80
7.10. Akım yoğunluğunun KOİ derişimine etkisi.....	80
7.11. Akım yoğunluğu %KOİ giderim.....	81
7.12. Akım yoğunluğu %KOİ giderim.....	81
7.13. Akım yoğunluğu- Enerji tüketimi	82
7.14. Akış hızının KOİ derişimine etkisi	84
7.15. Akış hızı- %KOİ giderim	84
7.16. Akış hızı- Enerji Tüketimi	85
7.17. pH değişimin KOİ derişimine etkisi	86
7.18. pH - %KOİ giderim.....	87
7.19. H ₂ O ₂ ilavesinin KOİ derişimine etkisi	88
7.20. H ₂ O ₂ - %KOİ giderim.....	89

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Peynir suyunun bileşimi.....	3
2.2. Pıhtılaşma Şeklinin Peynir Suyu Bileşimi Üzerine Etkisi	4
3.1. Peynir suyu tozu bileşimi	12
3.2. Sektör Gıda Sanayi (Süt Ve Süt Ürünleri).....	16
3.3. Kanala deşarj standartları	16
4.1. TO, NF, UF, ve MF karşılaştırılması	20
5.1. Elektrokoagülasyon Anodik Reaksiyonlar.....	26
5.2. Sulu Ortamda Fe^{3+} 'ün Oluşturduğu Hidroksi Kompleks Türleri	27
6.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan araç ve gereçler	33
6.2. $i = 30 \text{ mA/cm}^2$, $0,15\text{M Na}_2\text{SO}_4$, pH:5,00 ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları.....	34
6.3. $i = 35 \text{ mA/cm}^2$, $0,15\text{M Na}_2\text{SO}_4$, pH:5,00 ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları.....	35
6.4. $i = 40 \text{ mA/cm}^2$, $0,15\text{M Na}_2\text{SO}_4$, pH:5,00 ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları.....	35
6.5. pH=3, $i = 35 \text{ mA/cm}^2$, $0,15\text{M Na}_2\text{SO}_4$ destek elektrolit derişimi ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları	38
6.6. pH=7, $i = 35 \text{ mA/cm}^2$, $0,15\text{M Na}_2\text{SO}_4$ destek elektrolit derişimi ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları	38
6.7. pH=9, $i = 35 \text{ mA/cm}^2$, $0,15\text{M Na}_2\text{SO}_4$ destek elektrolit derişimi ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları	39
6.8. $i = 35 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğu, pH:3, $0,10 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ destek elektrolit derişimi ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları	41
6.9. $i = 35 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğu, pH:3, $0,20\text{M Na}_2\text{SO}_4$ destek elektrolit derişimi ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları	41

6.10. pH=3, $i = 35 \text{ mA/cm}^2$, destek elektrolit derişimi 0,15 M ve 0,21 g/L polielektrolit ilavesi ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları	43
6.11. $i = 35 \text{ mA/cm}^2$, pH=3, 0,15M Na_2SO_4 , 0,21 gr. Polielektrolit ilaveli, 0,05 M H_2O_2 ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları	47
6.12. $i = 35 \text{ mA/cm}^2$, pH=3, 0,15M Na_2SO_4 , 0,21 gr. Polielektrolit ilaveli, 0,10 M H_2O_2 ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları	48
6.13. $i = 35 \text{ mA/cm}^2$, pH=3, 0,15M Na_2SO_4 , 0,21 gr. Polielektrolit ilaveli, 0,20 M H_2O_2 ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları	48
6.14. $i = 35 \text{ mA/cm}^2$, pH=3, 0,15M Na_2SO_4 , 0,21 g. Polielektrolit ilaveli, 0,20 M H_2O_2 ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları (t:0dk 5.2ml, t:4dk, 4ml, t:8dk, 4ml, t:12dk 4ml).....	50
6.15. $i = 35 \text{ mA/cm}^2$, pH=3, 0,15 M KNO_3 ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları.....	52
6.16. $i = 35 \text{ mA/cm}^2$, pH=3, 0,15 M KCl ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları.....	52
6.17. $i = 35 \text{ mA/cm}^2$, pH=3, 0,15 M NaCl ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları.....	53
6.18. $i = 35 \text{ mA/cm}^2$, pH=3, 0,15 M Na_2SO_4 ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları.....	53
6.19. $i = 35 \text{ mA/cm}^2$, pH=3, 0,15 M NaNO_3 ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları.....	53
6.20. $i = 35 \text{ mA/cm}^2$, pH=3, 0,15 M K_2SO_4 ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları.....	54
6.21. $i = 40 \text{ mA/cm}^2$, pH 3, 0,2M Na_2SO_4 , 0,2M H_2O_2 ve 0,21 g/L polielektrolit ilavesi ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları	56
6.22. Peynir altı suyunun demir elektrotla elektrokoagülasyonunda oluşan katı ürünün XRF analizi (pH 3, $i = 40 \text{ mA/cm}^2$, $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,20 \text{ M}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,20 \text{ M}$, polielektrolit=0,21 g/L9).....	59
7.1. İncelenen Deneme Değerleri.....	66

7.2. $i = 50 \text{ mA/cm}^2$, akış hızı= 16,7 ml/dk, pH:3 , 0,15M Na_2SO_4 , 0,4 g/l polielektrolit ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları.....	67
7.3. $i = 40 \text{ mA/cm}^2$, akış hızı= 25 ml/dk, pH:3 , 0,15M Na_2SO_4 , 0,4 g/l polielektrolit ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları.....	67
7.4. $i = 60 \text{ mA/cm}^2$, akış hızı= 50 ml/dk, pH:5 , 0,15M Na_2SO_4 , 0,4 g/l polielektrolit ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları.....	67
7.5. $i = 40 \text{ mA/cm}^2$, akış hızı= 25 ml/dk, pH:7 , 0,15M Na_2SO_4 , 0,4 g/l polielektrolit ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları.....	68
7.6. $i = 50 \text{ mA/cm}^2$, akış hızı= 16,7 ml/dk, pH:7 , 0,15M Na_2SO_4 , 0,4 g/l polielektrolit ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları.....	68
7.7. $i = 50 \text{ mA/cm}^2$, akış hızı= 50 ml/dk, pH:7 , 0,15M Na_2SO_4 , 0,4 g/l polielektrolit ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları.....	68
7.8. $i = 60 \text{ mA/cm}^2$, akış hızı= 16,7 ml/dk, pH:5 , 0,15M Na_2SO_4 , 0,4 g/l polielektrolit ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları.....	69
7.9. $i = 50 \text{ mA/cm}^2$, akış hızı= 16,7 ml/dk, pH:3 , 0,15M Na_2SO_4 , 0,4 g/l polielektrolit ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları.....	69
7.10. $i = 60 \text{ mA/cm}^2$, akış hızı= 25ml/dk, pH:3 , 0,15M Na_2SO_4 , 0,4 g/l polielektrolit ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları.....	69
7.11. $i = 60 \text{ mA/cm}^2$, akış hızı= 25ml/dk, pH:7 , 0,15M Na_2SO_4 , 0,4 g/l polielektrolit ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları.....	70
7.12. $i = 50 \text{ mA/cm}^2$, akış hızı= 25ml/dk, pH:5 , 0,15M Na_2SO_4 , 0,4 g/l polielektrolit ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları.....	70
7.13. $i = 50 \text{ mA/cm}^2$, akış hızı= 25ml/dk, pH:5 , 0,15M Na_2SO_4 , 0,4 g/l polielektrolit ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları.....	70
7.14. $i = 40 \text{ mA/cm}^2$, akış hızı= 16,7 ml/dk, pH:5 , 0,15M Na_2SO_4 , 0,4 g/l polielektrolit ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları.....	71
7.15. $i = 40 \text{ mA/cm}^2$, akış hızı=50 ml/dk, pH:5 , 0,15M Na_2SO_4 , 0,4 g/l polielektrolit ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları.....	71

7.16. $i = 50 \text{ mA/cm}^2$, akış hızı= 25 ml/dk, pH:5 , 0,15M Na_2SO_4 , 0,4 g/l polielektrolit ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları.....	71
7.17. Analiz sonuçları	72
7.18. $i = 50 \text{ mA/cm}^2$, akış hızı= 25 ml/dk, pH:7 , 0,15M Na_2SO_4 , 0,4g/l polielektrolit ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları.....	78
7.19. $i = 50 \text{ mA/cm}^2$, akış hızı= 16,7 ml/dk, pH:5 , 0,15M Na_2SO_4 , 0,4g/l polielektrolit ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları.....	79
7.20. Yapılan deneysel çalışmaların enerji tüketim değerleri	79
7.21. $i = 60 \text{ mA/cm}^2$, akış hızı= 25ml/dk, pH:5 , 0,15M Na_2SO_4 , 0,4 g/l polielektrolit ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları.....	83
7.22. Yapılan deneysel çalışmaların enerji tüketim değerleri	83
7.23. $i = 60 \text{ mA/cm}^2$, akış hızı= 25 ml/dk, pH:5 , 0,15M Na_2SO_4 , 0,4 g/l polielektrolit ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları.....	86
7.24 . $i = 60 \text{ mA/cm}^2$, akış hızı= 50 ml/dk, pH:5 , 0,15M Na_2SO_4 , 0,4 g/l polielektrolit ve 0,2M H_2O_2 ilave ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları	88

SİMGELER ve KISALTMALAR

SİMGELER

i	: Akım Yoğunluğu
I	: Amper
%	: Yüzde
⁰ C	: Derece Santrigat
e ⁻	: Elektron
m ²	: Metrekare
μ	: Mikro
μS	: Mikro Siemens
cm ²	: Santimetrekare
n	: Tanecik sayısı
t	: Zaman

KISALTMALAR

AKM	: Askıda Katı Madde
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
C	: Derişim
C ₀	: Başlangıç Derişimi
cm	: Santimetre
DC	: Direct Current (Doğru Akım)
dk	: Dakika
EC	: ElectroCoagulation (Elektrokoagülasyon)
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
kg	: Kilogram
kWh	: KilowattHour (Kilowatt Saat)
L	: Litre
m	: Metre
mA	: Miliamper
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
V	: Voltaj (Gerilim)
V	: Akış hızı
XRD	: X-Ray Difraktometre
XRF	: X-Ray FlorasanSpektrofotometre

1.GİRİŞ

Süt fabrikası atıklarının, çevre kirlenmesine neden olmadan bertaraf edilmesi önemlidir. Süt fabrikaları atıkları içerisinde mikroorganizmaların çoğalması için gerekli olan besin maddeleri bulunmaktadır. Bununla beraber bu atıklar sinekler, böcekler, kemiriciler içinde önemli bir besin kaynağıdır. Mikroorganizmalar için iyi bir ortam oluşturması ve içerisindeki organik ve inorganik maddeler nedeniyle toksik maddelerin meydana gelmesi, hatta patojen organizmaların bulunması nedeniyle, süt fabrikası atıkları halk sağlığı açısından olduğu kadar, diğer canlılar açısından da potansiyel bir kontaminasyon kaynağıdır.

Sütün üretilmesi, taşınması, depolanması ve satışı sırasında meydana gelen atıklar gaz, sıvı ve katı halde bulunurlar. Özellikle atıkların, herhangi bir işlem yapılmadan atılmaları halinde uygun hava koşulları altında meydana gelecek biyolojik parçaların, birçok kötü kokulu gazın çevreye yayılmasına, toksik maddelerin oluşmasına ve çevrede yaşayan tüm canlıların zarara uğramasına neden olurlar. [1]

Bugün Dünyada ve ülkemizde miktar ve bileşim bakımında en önemli sütçülük artığının elde edildiği kaynak hiç kuşkusuz "peynir teknolojisi"dir.1 litre peynir altı suyu yaklaşık olarak 50.000 mg/L laktoz, 9.000 mg/L protein, 150 mg/L fosfor, 1.500 mg/L azot içerir. Endüstriyel bir ürün olarak işlenmesi halinde çok kıymetli olan bu sıvı, bir atık olarak düşünüldüğünde ise arıtılması çok zor olan bir sıvıdır. Peynir altı suyunun karakteristik özelliklerine bakıldığında, kirlilik değeri açısından BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı) değeri 1 litre için 32.000 mgO₂/L gibi yüksek bir değere ulaşmaktadır. Bu BOİ değerine sahip 1 litre peynir altı suyu aynı zamanda yaklaşık 60.000 mg/L KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) değerini taşımaktadır. Bu değerlerle 1 litre peynir altı suyunun yapmış olduğu kirlilik yaklaşık 40-45 kişinin yarattığı kirliliğe eşittir. Peynir üretiminde sıvı atık olarak ortaya çıkan peynir altı suyunun pH'ı 5.4-5.7, Yağ-gres derişimi 100-500 mg/L, AKM'si 1.000-2.000 mg/L'dir.Son 50 yılı aşkın süredir, peynir altı suyunu değerlendirmek için çeşitli olasılıklar incelenmesine rağmen aşağı yukarı dünyanın yarısı üretilen peynir altı suyunu arıtmadan deşarj etmektedir.[2]

Bu çalışmada yerel bir peynir üretim tesisinden alınan 15.500 mg/L KOİ derişimine ve pH 5 değerine sahip peynir altı suyu kullanılmıştır. Peynir altı suyunu arıtmak için yatay dönen helezonik demir anot ve U formda bir katot tasarlanmıştır. Özgün tasarlanan bu formda, farklı ölçülerde 2 ayrı elektrokoagülasyon reaktörü kullanılmıştır. Reaktör performansı hem kesikli hem de sürekli işletim sistemlerinde değerlendirilmiştir. İki bölümden oluşan bu çalışma da; kesikli elektrokoagülasyon reaktöründe akım yoğunluğu, pH, destek elektrolit tipi, destek elektrolit derişimi, H₂O₂ derişimi, H₂O₂ ekleme şekli, polielektrolit ve zaman'ın etkileri; sürekli elektrokoagülasyon reaktöründe ise deney tasarımı yapılarak akım yoğunluğu, pH, akış hızı ve H₂O₂ etkisinin KOİ giderimi üzerindeki etkileri incelenmiştir.

2. PEYNİR ALTI SUYU VE ÖZELLİKLERİ

2.1. Peynir Altı Suyunun Tanımı ve Bileşimi

Sütün kendi kendine ekşitilmesi, asit katılarak veya maya enzimiyle pıhtılaştırılmasıyla elde edilen ürünlerden pıhtının alınmasından sonra geri kalan sıvıya peynir suyu denir. Süt kuru maddesinin yaklaşık %45-50 si peynir suyuna geçer. Peynir suyu, suda eriyen vitaminleri, mineralleri, az miktarda protein ve laktik asidi içeren, peynir üretiminden sonra arta kalan yeşilimsi sarı renkte sıvıdır. Bu renk laktokromdan ileri gelir. Peynir suyu bileşimi, üretilen peynir çeşidine göre değişmektedir. Çizelge 2.1’de peynir suyunun bileşimi verilmiştir.

Çizelge 2.1. Peynir suyunun bileşimi [1]

Bileşenler	Peynir suyundaki miktarı (%)
Su	93,3
Kuru madde	6,7
Yağ	0,9
Protein	0,9
Süt şekeri	4,4
Kül	0,5

Peynir suyu iki şekilde elde edilmektedir. İlki asitliğin arttırılmasıyla oluşan ürünlerin artığı olan “asit peynir suyu”, ikincisi ise peynir teknolojisinde kullanıldığı gibi maya enzimi ile oluşan “maya peynir suyu” dur. Sütü pıhtılaştırmada kullanılan maddenin maya veya asit oluşuna göre, elde edilen peynir suyunun bileşimi farklı olur. Genel olarak asitle pıhtılaştırılmış peynir suyunun maya peynir suyundan besin değeri açısından daha zengin olduğu görülür. (Çizelge 2.2). Ancak peynir suyu dendiği zaman akla gelen, maya enzimiyle pıhtılaştırılması sonucu arta kalan sıvıdır. Bir başka deyişle peynir üretimi sırasında peynir mayası yardımıyla sütteki kazeinin çöktürülmesi sonucu kalan sıvıdır.

Çizelge 2.2. Pıhtılaşma şeklinin Peynir Suyu Bileşimi Üzerine Etkisi[2]

Bileşimi (%)	Maya	Asit
Su	93,00	93,00
Kuru madde	7,00	7,00
Yağ	0,30	0,10
Protein	0,90	1,00
Laktoz	4,90	5,10
Mineral madde	0,60	0,70

Peynir yapımında sütün kazeini kullanıldığı için peynir suyunda kalan protein, serum proteinleri dediğimiz laktoalbumin ve laktoglobulinden ibarettir. Sütün başlıca proteini ise bilindiği gibi kazeindir. Sütün içinde bulunan laktozun peynir yapımında hemen hemen tamamı peynir suyuna geçmektedir. Bu bakımdan peynir suyu tozunun önemli bir kısmını laktoz oluşturmaktadır.

Sütün bileşimine, kalitesine ve peynir imalat tekniğine, pıhtılaşmada kullanılan maya asit miktar ve kalitesine, pıhtılaştırma sıcaklığına ve süresine, pıhtının parçalanma biçimine, telemin pişirilip pişirilmemesine veya bu aşamada su katılıp katılmamasına ve peynir randımanına göre peynir suyu değişik miktar ve içerikte oluşmaktadır.

Ülkemizde genel olarak peynir iřleme teknięinin yetersizlięi yerli peynirlerde randımanı dūřürürken, peynir suyunun miktar ve bileřimini zenginleřtirmektedir. Özellikle yaę ve proteinin önemli bir kısmı peynir suyuna geçmektedir.

Peynir suları suda eriyen vitaminlerce de çok zengindir. Peynircilikte iyi bir teknik uygulandığında peynir sularındaki yağ miktarları %0,3-0,5 oranlarında iken, bizde genellikle peynir sularının %1,0-1,5 oranlarında yağ içeriği görülmektedir. Peynir sularındaki protein içinde geçerli olan bu hususlar nedeniyle yabancı ölkelerde yapılan peynirlerin suyunda %1 civarında olan azotlu maddeler miktarı bizde %1,5 u aşmaktadır.[2]

2.2. Peynir Üretimi

Beyaz Peynir Üretimi:

Beyaz Peynir Üretimi için; toplanan çiğ sütler filtre işleminden sonra 85°C 'de pastörize edilir. Mayalanma sıcaklığına ulaştığında sütler tenekelere doldurulup içine yardımcı maddeler (kültür, kalsiyum maya) ilave edilip mayalanma işlemi yapılır. Mayalanan süt baskılanarak peynir kıvamında sertleşmesi beklenir. Baskılanan peynir eşit ebatlarda kalıplar halinde kesilir. Kesilen peynirlere pastörizeden geçirilmiş tuzlu su salamurası verilir. Ambalajlanmış peynirler dinlenme sürelerini tamamlamak üzere buzhaneye sevk edilir. Daha sonra ise buzhaneden tüketime hazır bir hale gelmiş olur.[3]

Tam Yağlı Beyaz Peynirden:

1 kg tam yağlı inek sütünden 0,175 kg tam yağlı beyaz peynir elde edilmektedir. 0,825 kg peynir altı suyu oluşmaktadır.

Yağlı Beyaz Peynirden:

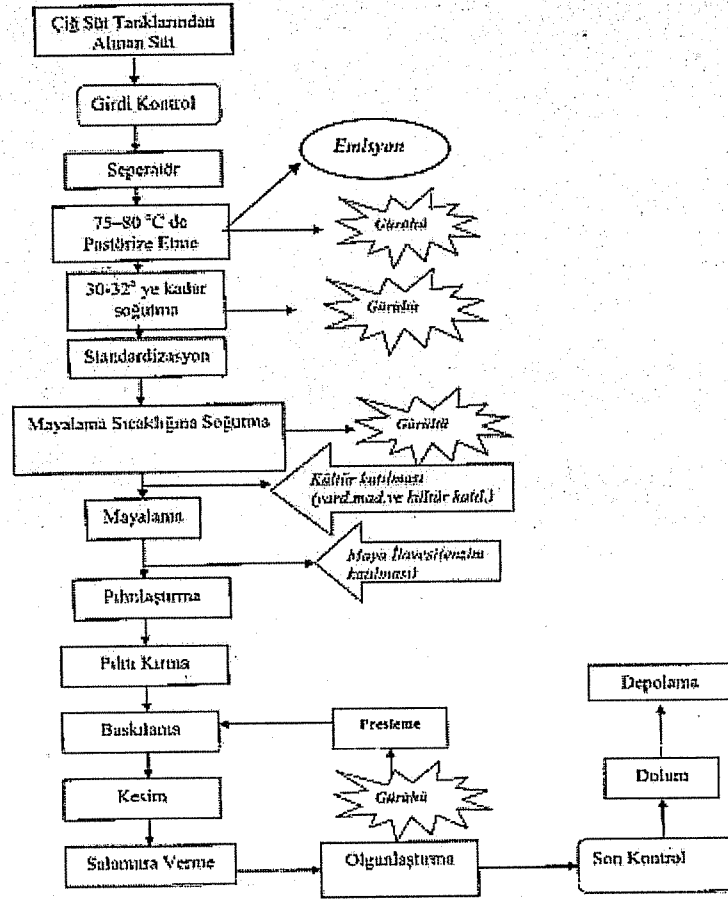
1 kg tam yağlı inek sütünden 0,165 kg yağlı beyaz peynir elde edilmektedir. 0,835 kg peynir altı suyu oluşmaktadır.

Yarım Yağlı Beyaz Peynirden:

1 kg tam yağlı inek sütünden 0,145 kg yarım yağlı beyaz peynir elde edilmektedir. 0,855 kg peynir altı suyu oluşmaktadır.

Yağsız Beyaz Peynirden:

1 kg tam yağlı inek sütünden 0,124 kg yağsız beyaz peynir elde edilmektedir. 0,876 kg peynir altı suyu oluşmaktadır. Beyaz peynir proses akım şeması Şekil 2.1.'de gösterilmiştir.

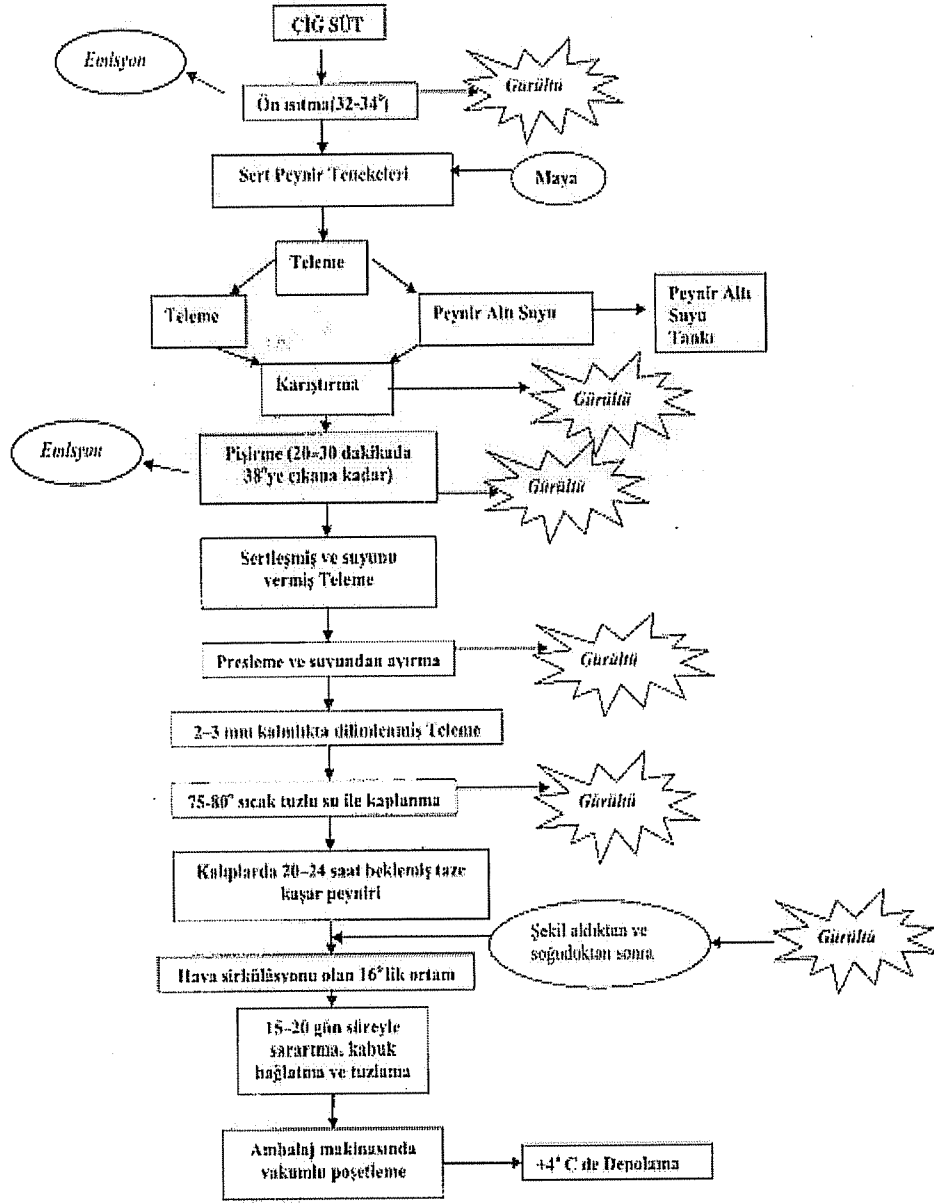


Şekil 2.1. Beyaz Peynir Proses Akım Şeması[3]

Kaşar Peynir Üretimi:

Laboratuvarda sütün kimyasal ve mikrobiyolojik analizleri yapıldıktan sonra 75°C de pastörize edilir. Pastörize edilen süt buhar yardımıyla mayalama ısısına kadar ısıtılır ve maya katılarak mayalanır. Teleme oluştuktan sonra teleme kırımı işlemi yapılarak içerisindeki sarı su boşaltılır. Protez tankındaki teleme, tenekelere alınır, dinlendirilir ve doğranır. Doğrama işleminden sonra haşlama makinesine sevk edilir. Dinlendirme odalarında dinlendirilen kaşar peyniri kalıplardan çıkarılır. Kalıplardan çıkartılan kaşarlar kurumaya bırakılır. Daha sonra kaşarlar vakum makinesi ile paketlenerek buzhaneye sevk edilir.

1 kg inek sütünden de 0,09 kg kaşar peynir elde edilmekte 0,91 kg peynir altı suyu oluşmaktadır. Kaşar Peyniri Proses Akım Şeması Şekil 2.2'de gösterilmiştir.[3]



Şekil 2.2. Kaşar Peyniri Proses Akım Şeması [3]

3. PEYNİR ALTI SUYUNUN ÇEVRESEL ETKİLERİ VE DEĞERLENDİRİLMESİ

3.1. Peynir Suyunun Önemi

İçerdiği besin öğeleri ve özellikle peynir üretiminde de fazla miktarda elde edilmesi peynir suyunun değerlendirilmesinin önemini arttırır. Besin öğeleri kadar önemli bir konuda peynir suyunun çevreye verdiği zararlarıdır.

Sanayi artıklarının artması ve bunların gelişi güzel doğaya atılması, doğanın oksijen dengesini bozar ve canlı varlıkları tehdit eder. Çevre kirlenmesine neden olan sanayi artıklarının arasında peynir suyu da bulunur. Bu konuda birçok ülkede yasaklamalar vardır ve ülkemizde bu konuda gelişmeler kaydedilmeye başlanmıştır.

Çevre kirlenmesinde ölçü olarak BOİ değeri olarak ifade edilen ve biyokimyasal oksijen gereksinimini ifade eden bir değer kullanılır. Bu değer, kirli sulardaki organik maddeleri parçalamak için mikroorganizmaların kullandığı oksijen miktarını belirtir. Bir litre peynir suyu için bu değer 40 g/lt olarak saptanmıştır. Oysa bir insanın günlük artıklarının parçalanması için BOİ değeri 60 g/lt' dir. Yani bir litre peynir suyunun parçalanması için gerekli oksijen miktarı yaklaşık 0,7 kişinin bir günlük artıklarının parçalanması için harcanan oksijen miktarına yakındır. Bu yüzden peynir suyunu değerlendiremeyen süt işletmeleri arıtma tesisi kurmak zorunda kalıp ekonomik kayba uğrarlar.

Peynir suyunun besin maddeleri içeriğinin az olmasına karşın çeşitli oluşu ve bir yılda üretilen miktar dikkate alındığında bu artığın, artıklıktan çıkıp önemli bir gelir kaynağı haline gelmesi gayet doğaldır. Yurdumuzda yılda üretilen 6.000.000 ton sütün yaklaşık %60 kadarı yani 3.600.000 tonu tereyağı ve peynire işlenir. Bunlardan elde edilen artıkların çok az bir kısmı basit şekilde değerlendirilmekle beraber önemli bir bölümü işletmelerin dağılık oluşu, olanaksızlık ve bilgisizlikten değerlendirilememektedir. Bu nedenle peynir suyunun dökülmesiyle ülkemizde 9942 ton yağ, 9120 ton protein, 48245 ton laktoz, 6182 ton mineral madde kaybı olabileceği hesaplanmıştır. Görüldüğü gibi son yıllara kadar atık gözüyle bakılan sütçülük artıkları ülkemizin hayvansal protein gereksinimine büyük ölçüde katkıda bulunacak durumdadır. Böylesine

değerli artıkların değerlendirilmesi ülke ekonomisi ve toplumun dengeli beslenmesi için mutlaka gereklidir. [2]

3.2. Peynir Suyunun Değerlendirilmesi

Süt endüstrisinden kaynaklanan atık sularda, en büyük kirletici kaynağı, peynir üretimi sonucu oluşan ve kirletici vasfı yüksek olan peynir altı suları oluşturmaktadır. Kısaca belirtmek gerekirse peynir için işlenen 100 kg sütün, yaklaşık 90 kg'ı peynir altı suyu olarak oluşmaktadır. Bu durumda hem önemli ölçüde besin israfına hem de artılmadan alıcı ortamlara verilebilen bu tür atık sular çevre kirliliğine neden olmaktadır. Sütçülükle uğraşan işletmelerin genellikle çok düşük kapasiteli olması pek çok yan ürünün üretilmesini engellemektedir. Özellikle peynir işletmelerinde, peynir altı suyundan lor, laktoz, albitimün ve kurutulmuş peynir suyu gibi yan ürünler elde edilir. Püskürtme yöntemi ile kurutulmuş peynir suyu ve laktoz insan tüketimi için uygun bir besindir. Peynir suyundaki yüksek süt şekeri içeriği dolayısıyla bazı tesisler bu şekerin bir kısmını kristalize laktoz olarak elde ederler, daha sonra temizlenerek ilaç ve şekerleme endüstrisinde kullanılmaktadır. Büyük kapasiteli işletmelerde peynir suyunun değerlendirilmesi yoluna gidilmektedir. Ancak, peynir üretimimizin büyük bir çoğunluğunun yapıldığı mandıralarda böyle bir değerlendirme yapılamamaktadır.

Avrupa ülkelerinde Hollanda başta olmak üzere İtalya, Fransa gibi ülkelerde peynir altı suyu kurutulmuş olarak değerlendirilmektedir. Birçok küçük işletme peynir altı suyunu değerlendirmek amacıyla, bu suyu kaynatarak lor elde ediyorsa da, bunun ekonomik değeri nispeten sınırlı kalmaktadır. Peynir altı suyundaki %1.5 oranındaki katı madde lor olarak alınmaktadır. Ancak, peynir altı suyunda %5.5-6.6 oranında katı madde bulunmaktadır. Toz haline getirildiğinde bunun tamamı alınmaktadır. Küçük işletmeler tarafından yapılan bu lor alma işleminden sonra yine atık su oluşmakta, dolayısıyla kirletici etkisi giderilememektedir. Toz haline getirme işlemiyle, su tamamen uçurulduğu için herhangi bir atık su oluşmamakta ve durum çevre kirliliğinin önlenmesi açısından önem taşımaktadır. Peynir altı suyunun asit ve yağ oranı yüksek bir materyal olması nedeniyle

arılması da pahalı olmaktadır. Bugün ülkemizde süt işletmeciliği yapan tesislerin çoğunun ilkel şartlarda çalışan küçük kapasiteli işletmeler olması arıtma için gerekli olan altyapının yapılmasını ekonomik açıdan güçleştirmekte, bu nedenle çoğu işletme arıtma tesisi yapmaktansa bu suları doğrudan alıcı ortama vermeyi tercih etmektedirler.

Çevre kirliliğinin önlenmesi ve süt işletmeleri atık sularının değerlendirilebilmesi için Hollanda, İtalya, Fransa gibi Avrupa ülkelerinde olduğu gibi bu tür atıkları değerlendiren yatırımlar desteklenerek gerçekleştirilmelidir. Bu konuda ülkemizde peynir altı suyundan toz üretimi yapan MİS (Balıkesir-Gönen), PINAR (İzmir), MAMSAN (Edirne-Havsa) ve MAYBİ (Tekirdağ-Malkara) olmak üzere 4 tane işletme bulunmaktadır. Bununla birlikte, küçük işletmelerin, prosesleri sonucu oluşturdukları peynir altı suyunu doğrudan veya dolaylı olarak alıcı ortamlara deşarjı yerine, yakın bölgelerinde bulunan ve bu tür atıkları değerlendiren işletmelere vermeleri teşvik edilmelidir.[4]

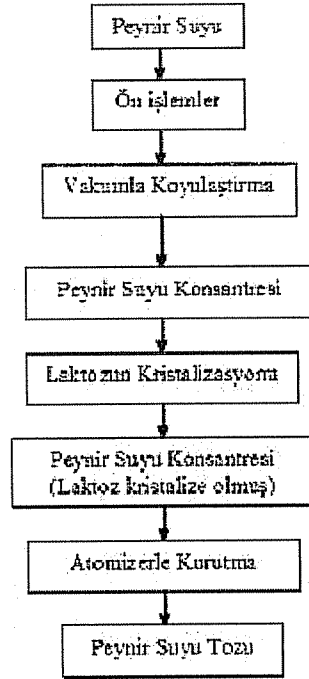
3.2.1. Peyniraltı suyunun (PAS) değerlendirilmesinde kullanılan yöntemler

Peynir altı suyundan protein ve laktozun eldesin de iki yöntem kullanılabilir. Proteinlerin ayrılmasında membranlı ayırma teknikleri MF (mikrofiltrasyon), UF (ultrafiltrasyon), NF (nanofiltrasyon), TO (ters ozmos); Laktoz, mineral tuzların ve diğer iyonların giderilmesinde ise ED (elektrodializ), NF, TO ve iyon-değişirme (ion-exchange, ID) teknikleri kullanılabilir. Bu teknikler 30 yıldan uzun bir süredir dünyada çeşitli ülkelerde milyonlarca ton atık peynir altı suyunun değerlendirilmesi amacıyla incelenmiş, araştırılmış, üzerinde çalışılarak patentler alınmış ve proseslerin ekonomik analizleri yapılmıştır. Bu proseslerde işin ekonomisi kadar proseslerin sürdürülebilirlikleri de önem kazanmaktadır. ID ve ED prosesleri sürdürülebilirlik açısından incelendiğinde enerji tüketimi ve atık su miktarı oldukça yüksek olan teknikler ortaya çıkmaktadır. [1]

3.2.2. Peynir suyu tozu üretimi

Peynir suyunun değerlendirilmesinde yaygın olarak koyulaştırma ve kurutma kullanılmaktadır. Peynir suyundaki besin elementlerinin tümü bünyede kaldığı için, besin değeri açısından bu yöntem belli bir üstünlüğe sahiptir. Süt tozu tesisi bulunan süt fabrikalarında peynir suyu tozu haline getirilir. Bu şekilde peynir suyundaki kuru maddeyi meydana getiren bütün maddelerden yararlanılmış olunur.

Peynir suyu tozu kısaca şöyle elde edilmektedir. Önce peynir suyundaki nemin % 50' sine yakın bir kısmı vakum kazanlarında uçurulur. Daha sonra kondanse peynir suyu vals veya püskürtme metodu ile % 95 kuru madde içerecek şekilde peynir suyu tozu haline getirilir.



Şekil 3.1. Koyulaştırılma ve kurutma akış şeması[2]

Peynir suyu tozunun bileşiminde görüldüğü gibi peynir suyu tozu süt şekeri bakımından çok zengindir (Çizelge 3.1). Peynir suyu tozu hayvan yemi olarak

kullanılabilir. Eritme peynirine yaklaşık % 10 oranında katılabilir. Renk ve tatta iyileşme sağlamak için unlu mamullere kuru maddenin %3' ü oranında ilave edilebilir.

Çizelge 3.1. Peynir suyu tozu bileşimi[2]

Bileşim	Tatlı peynir suyu tozu (%)	Ekşi peynir suyu tozu (%)
Kuru madde	95-98	94-98
Su	2-5	2,6
Yağ	0,5-2	0,5-2
Laktoz	70-77	57-65
Proetin	10-14	10-14
Mineral madde	7-11	11-14
Kül	0,7-10	0,7-10
pH değeri	6,1-6,4	4,6

3.2.3. Peynir suyundan protein eldesi

Peynir suyunda % 0.8 e yakın protein vardır. Bu proteinler laktoalbumin ve laktoglobulindir. Bunlara serum proteinleri denir ve biyolojik değeri son derece yüksektir.

Peynir suyundaki proteinlerin çoğunluğu sıcaklıkla pıhtılaşan proteinler olduğu için genelde sıcaklık uygulamasına maruz bırakılmasıyla değerlendirilir. Öncelikle peynir suyunun pH değeri 4.4-4.8 e ayarlanır. Sonra 90-95°C'a ısıtılır ve 30-35 dakika tutulur. Sıcaklıkla çöken protein, süzme torbalarına aktarılıp, preslenir. Sonuçta kurumadde oranı en az % 20 olan laktoalbumin elde edilir. Bu ürün taze olarak tüketilebildiği gibi, % 3-5 oranında tuzlanarak tenekelere doldurulup, soğuk hava depolarında şoklanabilir, ayrıca kurutulup, öğütülüp daha sonra plastik astarlı kağıt ile ambalajlanabilir.

Peynir suyu proteinlerinin elde edilebilmesi için ultrafiltrasyon yöntemi en çağdaş yöntemdir. Basınç altında uygulanan membranlar yardımıyla proteince

zengin bir fraksiyon (retentat) ve fakir bir fraksiyon (permeat) ayrılabilir. Retentat kuru maddesindeki protein oranı % 70' in üzerindedir. Bu konsantratu bebek maması üretiminde diet ürünlerin üretiminde, çeşitli gıdaların proteince zenginleştirilmesinde, köpüklü süt ürünlerinde kullanılmaktadır.

Peyniraltı suyu Protein Konsantralarının Teknolojik Çeşitleri ve Özellikleri

Peyniraltı suyu protein konsantralarının elde edilmelerinde değişik yöntemler uygulanarak (püskürtmeli kurutma, tersosmoz, ultrafiltrasyon, iyon değişimi gibi) farklı özelliklerde ticari ürünler elde edilmektedir. Bunların başlıcaları;

- Peyniraltı suyu tozu (% 13 oranında protein içerir).
- Peyniraltı suyu proteini konsantratu (% 35 oranında protein içerir).
- % 50 lik Peyniraltı suyu protein konsantratu.
- % 80 lik Peyniraltı suyu protein konsantratu.
- Laktoalbumin (% 85 – 90 düzeyinde protein içeren özel Peyniraltı suyu proteini konsantratu).
- Peyniraltı suyu proteini izolatu (% 90 oranında)

olarak sıralayabiliriz.

Peyniraltı suyu proteinlerinin teknolojik özelliklerini protein su, protein – protein, protein – yağ ve protein – gaz fazı etkileşimleri şeklinde belirtebiliriz. Peyniraltı suyu proteinlerinin su absorbe ederek şişme, çözünebilirlik, tam karışmayan iki farklı maddeyi bir arada tutmada emülsiyon yapma özelliği, jel oluşturma, viskoelastikiyet, tat ve aroma koruma, lipid bağlama gibi özellikleri bilinmektedir. Peyniraltı suyu protein izolatları ve hidrolizatları lesitinle birlikte kullanıldığı zaman ürünün emülsiyon özelliği artmaktadır. Peyniraltı suyu proteinlerinin modifikasyonu sonucu, daha büyük polimerleri ve daha küçük moleküllü doymuş hidrolazları veya gelişen soğuk jelatinizasyonla ürünün bilinen özellikleri ile karıştırılıp yeni modifiye gıda ürünleri ortaya çıkartılmaya çalışılmaktadır.

3.3. Peynir Altı Suyunun Çevresel Etkileri

Sanayi atıklarının artması ve bunların gelişi güzel doğaya atılması, doğanın oksijen dengesini bozar ve canlı varlıkları tehdit eder. Çevre kirlenmesine

neden olan sanayi artıklarının arasında peynir suyu da bulunur. Bu konuda birçok ülkede yasaklamalar vardır ve ülkemizde bu konuda gelişmeler kaydedilmeye başlanmıştır.

Peynir suyunun besin maddeleri içeriğinin az olmasına karşın çeşitli oluşu ve bir yılda üretilen miktar dikkate alındığında bu artığın, artıklıktan çıkıp önemli bir gelir kaynağı haline gelmesi gayet doğaldır. 1 kg peynir üretiminde, yaklaşık olarak 10 l, yüksek karbonhidrat, protein ve yağ içerikli, peynir altı suyu kirletici olarak ortaya çıkmaktadır.[5]

Yurdumuzda yılda üretilen 6.000.000 ton sütün yaklaşık %60 kadarı yani 3.600.000 tonu tereyağı ve peynire işlenir. Bunlardan elde edilen artıkların çok az bir kısmı basit şekilde değerlendirilmekle beraber önemli bir bölümü işletmelerin dağınık oluşu, olanaksızlık ve bilgisizlikten değerlendirilememektedir. Bu nedenle peynir suyunun dökülmesiyle ülkemizde 9942 ton yağ, 9120 ton protein, 48245 ton laktöz, 6182 ton mineral madde kaybı olabileceği hesaplanmıştır.[2]

Biyokimyasal Oksijen İstemi (BOİ₅): Evsel ve endüstriyel atık suların oksijen gereksinimini ölçmede yaygın olarak kullanılır. Atıklardaki BOİ su kaynaklarına verildiğinde, ortamda çözülmüş durumda bulunan oksijeni azaltarak suda yaşayan canlıları etkiler. Oksijen derişimi azaldıkça balıklar ve sudaki havalı ortamda yaşamın diğer unsurlarının da yaşama koşulları ortadan kalkar. Oksijen tamamen tükendiğinde havasız ortamda ayrışma baş gösterir ve metan, hidrojen sülfür gibi istenmeyen ayrışma ürünleri oluşur.

Askıda Katı Madde: Suda çözülmüş halde bulunmayan maddeleri kapsar. Askıda katı maddeler çevre sularında dipsel birikimlere ve bulanıklığa yol açar. Ayrıca balıkların solunum yollarını da tahriş ederler.

Yağ ve Gres: Yağ ve gres sınıfına girebilen serbest ve emülsiyon halinde bulunabilen çok çeşitli maddeleri içerir. Bu maddeler evsel, hayvan ve bitki veya petrol türevleri kaynaklı olabilir. Genelde yağ ve gresler su yaşamına, kanalizasyon ağına ve alıcı ortama zararlı maddelerdir. Yüzücü yağ ve gres su üstünde bir film oluşturur, ışık geçişini ve oksijen aktarımını azaltır, hatta tamamen engelleyebilir. Canlılara ve suda bulunan araçlara bulaşarak onları kirletir. Emülsiyon haldeki yağlar balıklara zehir etkisi yapar. Bu etki daha çok

balıkların solunum yollarının yağla kaplanması sonucu oluşur. Yağ ve gres dibe çökerse dipsel yaşamı özellikle balık yumurtalarını tahrip eder.[6]

Peynir altı suyu (PAS), süt endüstrisinin tekrar işlenebilen ve kullanım amacına göre çeşitli ürünlere dönüştürülebilen bir yan ürünü olmakla birlikte içerdiği yüksek organik kirlilik yükünden dolayı değerlendirilemediği durumlarda, yaklaşık 50.000mg/l laktoz, 9.000 mg/l protein, 150 mg/l azot, 5.4 – 5.7 pH, 100-500 mg/l yağ-gres konsantrasyonu, 1.000-2000 mg/l AKM'si, 32.000 mgO₂/l BOİ ve 60.000 mg/l KOİ değerleri ile mutlaka arıtılması gereken bir atık durumundadır. [1,7]

Çevre sorunları, anayasanın 56. Maddesi hükmü gereğince 2872 sayılı Çevre Kanunu ile bir bütün halinde ele alınarak yasal bir çerçeveye oturtulmuştur. Çevre Kanunu'nun işlerlik kazanabilmesi, bu konuda öngörülen yönetmeliklere bağlı olduğundan, 2872 sayılı Çevre Kanunu'nun 8, 9, 11, 12 ve 13. Maddeleri uyarınca hazırlanan "Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği" 31 Aralık 2004 tarih ve 25687 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanarak yürürlüğe girmiştir.

Noktasal kirlilik kaynakları olarak kabul edilen kentsel yerleşimlerde ve çeşitli Endüstriler de oluşan atık suların alıcı su ortamlarına boşaltımından önce uygun bir arıtma yapması zorunluluğu getirilmiştir. Bu amaçla, Yönetmelikte, özellikle Endüstriler için uygun gruplandırmalar yapıp, ortak sektör standartları getirilmiştir. Yönetmelikte, endüstriler üretim tiplerine göre gruplandırılmış ve 16 tane sektöroluşturulmuştur. Her sektör için atık su boşaltım standartları ayrı ayrı belirlenmiştir. Gıda sanayi sektörü için boşaltım standardı Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Su kirliliğinin denetimi açısından her türlü kirletici kaynak izne bağlanmaktadır. Örneğin, sanayi atık su kaynaklarının izne bağlanabilmesi için endüstri tipi, üretim miktarları, üretim akım şemaları ve üretim sırasında çıkan, katı ve sıvı atıkların miktar ve özellikleri, tehlikeli atıkları bulunup bulunmadığı konularındaki bilgiler endüstri kuruluşları tarafından ilgili idareye bildirilmektedir. İlgili idare tarafından da boşaltımlardan doğrudan örnek alınarak denetimler yapılmaktadır.[7]Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde gıda sektöründe yer alan süt ve süt ürünlerini işleyerek üretim yapan İşletmelerin, oluşturdukları atık suları

arıttıktan sonra, alıcı ortamlara vermeleri gereken deşarj standartları aşığıdaki tabloda yer almaktadır.[6]

Çizelge 3.2. Sektör Gıda Sanayi (Süt Ve Süt Ürünleri)[6]

PARAMETRELER	Komposit Numune (2 Saatlik)	Komposit Numune (24 Saatlik)
Kimyasal Oksijen İhtiyacı, mg/l	150	160
Yağ ve Gres, mg/l	60	30
pH	6-9	6-9

Çizelge 3.3. Kanala deşarj standartları[8]

Parametre	Kanalizasyon Sistemleri Tam Arıtma İle Sonuçlanan Atık Su Altyapı Tesislerinde
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), mg/L	4000
Yağ ve gres, mg/L	250
pH	6.5-10.0

4. PEYNİR ALTI SUYUNUN GİDERİM YÖNTEMLERİ

Günümüzde; biyolojik arıtım, membranla arıtım ve elektrokoagülasyon peynir altı suyunu arıtmak için kullanılan yöntemlerdendir. [9]

4.1. Biyolojik Arıtım

Biyolojik arıtma atık suyun içinde bulunan askıda veya çözünmüş organik maddelerin bakterilerce parçalanması ve çökebilen biyolojik yumaklarla sıvının içinde kalan veya gaz olarak havaya kaçan sabit inorganik bileşiklere dönüşmesidir. Biyolojik arıtmanın esası organik kirleticilerin doğada yok edilmeleri için yer alan biyolojik yumaklaştırma ve mineralleştirme süreçlerinin kontrolü ile çevrede ve en uygun koşullarda tekrarlanmasıdır. Böylece doğadaki tepkimelerinin hızlandırılarak daha kısa bir sürede, güvenli ortamda gerçekleştirilmeleri sağlanmaktadır. Biyolojik arıtma sistemleri havalı (aerobik) ve havasız (anaerobik) olarak sınıflandırılırlar [10].

Aktaş çalışmasında [7], yukarı akışlı çamur yataklı havasız reaktörlerde (YAHÇYR) granül oluşumuna etki eden faktörlerin belirlenmesi araştırılmıştır. $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ve $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ eklentilerinin granül oluşumuna ve gelişimine olan etkileri incelenmiştir. Reaktör sistemine besleme olarak, Atatürk Orman Çiftliği (AOÇ) Peynir Üretim Tesisinden alınan, başlangıçta 70000 mgKOİ/L organik yüke sahip peyniraltı suyu ve Ankara Şeker Fabrikasından (Türkiye Şeker Fabrikaları A.Ş.) sağlanan, 10 g/L melas çözeltisinde organik yükü 4550 mgKOİ/L olan melas kullanılmıştır. 3,4 litre hacminde paralel çalışan iki YAHÇY reaktör (R1 ve R2) PAS çalışmasında kullanılmış, PAS'da 1/20, 1/10, 1/5, 1/4, 1/3 ve 1/2 seyreltmeler yapılarak besleme olarak kullanılmış ve değişen bu organik yüklerde granül gelişimi incelenmiştir. 50 gün sonunda R1'de yatak yüksekliği 6,5 cm % KOİ giderimi 38,51; R2'de yatak yüksekliği 8,0 cm ve KOİ giderimi %38,22 olarak bulunmuştur.

Öztürk çalışmasında [11], peynir altı suyunun kesikli sistemde, anaerobik özümleyiciden alınan arıtma çamuru karışımı ile anaerobik arıtımı incelemiştir. Reaktör karışımını; peynir altı suyu ve aşı mikroorganizma içeren anaerobik özümleyicilerden alınan arıtma çamuru oluşturmaktadır. Bu çalışmada, anaerobik

arıtım üzerine sıcaklık (X_1), pH (X_2) ve arıtma çamurunun hacimsel yüzdesinin (X_3) etkisi incelenmiştir. Deneyle, Box-Wilson deneysel tasarım yöntemine göre tasarlanmıştır. Deneysel sonuçlar "Design Expert 7.0.3 Trial" paket programı ile istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Kullanılan modelde KOİ'ndeki en yüksek azalma yüzdesi, 37.8°C sıcaklık, 7.19 pH ve 14.20 arıtma çamuru hacimsel yüzdesinde %39,17 olarak bulunmuştur. KOİ'deki azalma yüzdesi üzerine en etkin parametrenin sıcaklık olduğu, sıcaklıktan sonra etkin olan parametrenin çamur hacim oranı olduğu belirlenmiştir. Bir diğer bağımsız değişken olan pH'ın ise KOİ'deki azalma yüzdesi üzerine birinci dereceden etkisinin ihmal edilebilir olduğu ancak; diğer parametrelerle ikili etkileşimlerinin önemli olduğu belirlenmiştir.

Kalyuzhnyi ve arkadaşları çalışmalarında [12], peynir altı suyunun anaerobik arıtımını çalışılmışlardır. Laboratuvar ve pilot ölçekte yukarı akışlı çamur yataklı reaktör kullanılmıştır. Laboratuvar ölçekte çalışılan peynir altı suyunun 77 g KOİ/L içeriği %95 verimle giderilmiştir.

Frigon ve arkadaşları [13], 20C° 'de 400 litre peynir altı suyunu önce anaerobik arıtım onu takip eden basamakta da aerobik arıtım yaparak, kademeli arıtımıştır. Anaerobik basamak 48 döngüde gerçekleştirilmiştir. 2. , 3. ve 4. günde alınan örneklerde sırasıyla %89 ± 4, %97 ± 3 ve %98 ± 2% giderim sağlanmıştır. Ölçülen KOİ değerleri de sırasıyla 0.56, 1.04 ve 0.78 g KOİ L⁻¹ d⁻¹ dir. Aerobik basamakta 16 döngüde gerçekleştirilmiş, 2 gün sonunda % 88 ± 3 giderim sağlanmıştır. Ölçülen KOİ değeri de 1.55 g KOİ L⁻¹ d⁻¹ dir.

Bonnet ve arkadaşları ise çalışmalarında da[14]; küçük bir peynir üretim birimden alınan peynir altı suyuna, pilot ölçekte biyolojik arıtım uygulanmışlardır. 6 gün sonunda %86 KOİ giderimi sağlanmıştır. En etkili giderimin T. Pyriformis 'le gerçekleştirildiği gözlenmiştir.

Kavacık ve Topaloğlu çalışmalarında [15] mezofilik koşullarda 26 litrelik bir anaerobik reaktörde 20 litrelik çalışma hacminde peynir altı suyunun fermantasyonu ve biyogaz üretim potansiyelini incelemişlerdir. Deneyle katı madde arıtım verimi %51, uçucu katı madde arıtım verimi %48 ve KOİ arıtım verimi %54 olarak bulunmuştur.

Mockaitis ve arkadaşları [16], peynir altı suyunun mekanik karıştırıcılı ardışık kesikli reaktörde arıtımını çalışmıştır. 500, 1000, 2000 ve 4000 mg/L KOİ başlangıç derişimlerinin tümünde aşağı yukarı %90'lık giderim verimi sağlanmıştır.

Malaspina ve arkadaşları [17], yukarı - aşağı akışlı hibrit tasarlanan reaktörde peynir altı suyunun ve peynir fabrikası atık suyunun biyolojik arıtımını çalışmışlardır. Tasarlanan bu reaktörle 10g/Lgün KOİ %98 verimle giderilmiştir.

Aktaş ve arkadaşları [18], laktoz giderimi çalışmışlardır. Peynir altı suyundan protein uzaklaştırılmasının deney tasarımlarını yüzey cevap yöntemini kullanarak ve kesikli sistemde biyolojik arıtım ile gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalar sonucunda optimum işletim koşulları, 31°C, pH 6 45 g/l peynir altı suyu konsantrasyonunda ve 4g/l amonyum tuzu derişimi olarak bulunmuştur. Bulunan uygun koşullar altında yapılan çalışmada %95 laktoz giderimi sağlanmıştır.

Farizoğlu ve arkadaşları [19], çalışmalarında kompakt bir reaktör olan jet loop membran biyoreaktör sisteminde peynir altı suyunun arıtım performansını incelemişlerdir. Çalışma esnasında, 22 kgKOİ/m³.gün organik yük için %97 arıtım verimi elde edilmiştir.

Kılıç çalışmasında [20], ortalama 17750 mg/L KOİ değerindeki süt atık su ile farklı dolgu malzemeli ardışık kesikli reaktörleri beslemiştir. Taşıyıcı malzemesiz AKR'de ilk 6 gün içerisinde KOİ giderim verimi yaklaşık olarak % 88 değerlerinde, Kaldnes taşıyıcı malzemeli AKR reaktöründe ilk 6 günlük sürede KOİ giderim verimi %90 değerlerinde ve ilk haftanın KOİ giderim verimi LINPOR taşıyıcı malzemeli AKR reaktöründe %91 değerinde gözlenmiştir.

Okur çalışmasında [21], peynir altı suyundan etil alkol üretilmesinin modellenmesini incelemiştir. Uygun maya seçimini ve modelleme ile optimum koşulları değerlendirmiştir. Bu optimum koşullarda, *Kluyveromyces marxianus* Y-1175 maya kültürü 30 °C ve 60 g/L PAS ortamında 27 saat içinde %45.3 verimle 18.7 g/L derişimin de etil alkol üretmiş ve 48 saat içinde laktozun tamamını kullanmıştır.

Yiğit çalışmasında [22], Atatürk Orman Çiftliği (AOÇ) Peynir Üretim Tesislerinden alınan ve başlangıçta 70 000 mg KOİ/L değerinde organik yüke

sahip olan peynir altı suyunun yukarı akışlı çamur yataklı anaerobik (YAÇYA) reaktörlerde arıtılabilirliğini ve biyogaz üretimi için uygun koşulları araştırmıştır. Peynir altı sularında 1/20, 1/10, 1/5, 1/4, 1/3 ve 1/2 oranında seyreltmeler yapılarak besleme olarak kullanılmış ve bu parametrelerin biyogaz üretimi üzerine olan etkilerini incelemiştir. 1/10 seyreltme oranında verilen PAS ile 50 gün sonunda ilk reaktörde %KOİ giderimi 38,51; ikinci reaktörde %KOİ giderimi 38,22 olarak bulunmuştur. Değişik KOİ derişimlerinde verilen beslemeler içinden en yüksek biyogaz ve dönüşüm verimi PAS'ın 1/2 oranında seyreltilmesi ile elde edilmiştir.

4.2. Membran ile Arıtma Teknikleri

Süt endüstrisinde işlenen litre süte karşılık 0,2 ile 10 litre arasında atık ortaya çıkmaktadır. Yüksek ekonomik değere ve çevreyi kirletme özelliğine sahip atığın, membranlı ayırma teknikleri ile değerlendirilmesi ekonomik getirisi yüksek olan ve uzun yıllardır önerilen bir yöntemdir. Membranlı ayırma tekniklerinden MF, UF, NF ve TO birbirine benzemekte, fakat aralarında bazı farklılıklar bulunmaktadır. Bu teknikler birbirleriyle karşılaştırılarak Çizelge 4.1.'de gösterilmiştir.[2]

Çizelge 4.1. TO, NF, UF, ve MF karşılaştırılması[2]

Teknik	Ters-Ozmoz	Nanofiltrasyon	Ultrafiltrasyon	Mikrofiltrasyon
Tuttuğu maddeler	Sodyum klorür, Glikoz, aminoasit	YMABileşikler, mono-, di- ve oligosakkaritler, polivalent iyonlar	Makro moleküller, Proteinler, Virüsler	Partiküller, Kil, Bakteriler
MWCO	< 200 bar	100-1000 Da	3-100 kDa	0,1 mikron 50-500 kDa
İşlem basıncı	15-150 bar	5-35 bar	1-10 bar	< 2 bar

Mikrofiltrasyon (MF)

Molekül ağırlığı 50 ile 500 kDa arasında olan moleküllerin karakterize edilmesi için kullanılan basınç destekli (< 2 bar) membranlı bir ayırma tekniğidir. PAS'daki büyük protein moleküllerinin küçük protein moleküllerinden ayrılmasında; yağların, protein olmayan azotun, laktozun ve düşük molekülü minerallerin tutulmasında mikrofiltrasyon tekniği kullanılır. PAS'dan mekanik yolla yağ giderilmesindeki kısıtlamalar PAS konsantrisinde yüksek oranda yüksek oranda yağ kalmasına neden olmaktadır. PAS konsantrisinde genelde %80-84 olan protein oranını sınırlamaktadır. PAS izolatında son ürün içindeki yağ oranı %0,5 den küçük olmalıdır. Bazı özel MF membranları ile PAS konsantrisi ve izolatında %99,99 oranında bakteriler ve sporları tutabilirler.

Ultrafiltrasyon(UF)

Molekül ağırlığı 3 ile 100 kDa arasında olan moleküllerin karakterize edilmesi için kullanılan basınç destekli (1-10 bar) bir membran ayırma tekniğidir. Süt endüstrisinde en çok 10 kDa için kullanılır. Bu PAS konsantrisinin %35 den %85 e laktozun ayrılarak PAS proteini elde etmek için geleneksel bir büyüklüktür. Yağın, PAS proteininin, protein olmayan azotun, laktoz ve minerallerin ayrılmasında ve tutulmasında kullanılır. UF; %35-65 PAS konsantrisi üretiminde ve %70-85 PAS konsantre üretiminde kullanılır. Ham maddenin özelliğine bağlı olarak MF ve UF'nun birlikte kullanılması daha ekonomik olmaktadır.

Nanofiltrasyon (NF)

Molekül ağırlığı 100 ile 1000 Da arasında olan moleküller karakterize edilmesi için kullanılan basınç destekli (5-35 bar) bir membranlı ayırma tekniğidir. Nanofiltrasyon membranları, PAS'daki tek yüklü iyonlar haricinde bütün çözünenleri tutar. Membrandan geçen permeat içinde; su, tek iyonlu tuzlar ve suyun tetrahedral yapısını taklit eden bazı organik asitler bulunur. NF membranları ile; PAS'dan külün ayırımı ve UF permeatının konsantre edilmesi ancak %24 lük toplam katı oranına kadar gerçekleştirilebilir. Yapılan bir çalışmada NF'dan sonra kül oranı %30 azalmış ve özellikle Cl⁻, K⁺, Na⁺ gibi monovalent iyonlar %70 oranında giderildiği görülmüştür.

Ters-ozmos (TO)

Molekül ağırlığı 200 Da'nın altında olan moleküllerin karakterize edilmesinde kullanılan basınç destekli (15-150 bar) bir membranlı ayırma tekniğidir. TO tekniği PAS'daki çözünenlerin hepsini tutar. Membrandan geçen permeat içinde; su ve suyun tetrahedral yapısını taklit eden bazı organik asitler bulunur. TO membranları ile; PAS ve UF permeatının konsantre edilmesi ancak %20 toplam katı oranına kadar gerçekleştirilebilir. Membranlı ayırma teknikleri tek aşamalı olarak; UF, NF ya da TO şeklinde, iki aşamalı olarak ise; F+TO, NF+NF, TO+TO şeklinde uygulanabilir. Süt endüstrisinde tekrar kullanılabilir su elde etmek amacıyla seramik membranlar ya da organik membranlar kullanılabilir.[1]

Fachin ve Viotto [23], peynir altı suyunun ultrafiltrasyon yöntemi ile arıtımında sıcaklık ve pH değişkenlerinin etkisini incelemiştir. Çalışma yüzey cevap yöntem ile modellenmiştir. pH değişkeni ile karesel bir ilişki gözlenirken sıcaklık değişkeni arıtımı doğrusal etkilemiştir.

Yorgun ve arkadaşları [24], 100g/l başlangıç KOİ sine sahip peynir altı suyunu ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters ozmoz sistemlerini kullanarak arıtmışlardır. Çalışma sonunda ultrafiltrasyon ile %42,8, ters ozmoz ile %92,57 ve %97,46 nanofiltrasyon ile KOİ giderimi sağlanmıştır.

Outinen ve arkadaşları [25], çalışmalarında peynir altı suyu bileşiminin arıtım üzerinde etkisini incelemiştir. Yüksek ısı, ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon arıtım yöntemleri denenmiştir. Isı ile sütte ki ve peynir altı suyunda ki protein derişimi etkilenirken, geri kazanım oranı etkilenmemektedir. Artan peynir altı suyu protein derişimlerin de mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon da %22 daha az peynir altı suyu oluşumu gözlenmiştir.

4.3. Elektrokoagülasyon

En yaygın olarak kullanılan elektrokimyasal proses elektrokoagülasyondur. Bir elektrokimyasal proste en önemli şartlardan biri elektrot cinsidir. Elektrokoagülasyon da yaygın olarak alüminyum (Al^{+3}) ve demir (Fe^{+3} , Fe^{+2}) elektrotlar kullanılmaktadır. Bu elektrotların prosesin işletme aşamasında suyla reaksiyona girerek $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$ gibi metal

hidroksitler oluşturmaktadır. Sistemde arıtım metal hidroksitlerin oluşmasıyla başlamaktadır. Adsorpsiyon kapasitesi çok yüksek olan metal hidroksitlerin sudaki değişik kirletici parametreleri adsorbe ederek çökelti yoluyla sudan uzaklaştırma prensibine dayanan bu arıtım metodu günümüzde birçok yerde kullanım alanı bulmaktadır. Bu işlem esnasında elektrotlarda oluşan elektrokimyasal işlemler sonucu sudan çok küçük gaz kabarcıkları çıkmaya başlar. Bu gaz kabarcıklarının da elektroflotasyonun temelini oluşturduğunu düşünürsek bazı kirleticilerde elektrokoagülasyon esnasında elektroflotasyon yöntemiyle sudan uzaklaştırılacağı söylenebilir. Belirli ölçüde elektroflotasyon da olduğundan dolayı kirletici giderim verimi yüksektir. Bu verim çeşitli işletme şartlarının optimizasyonu ile daha da arttırılabilir.[26]

Guven ve arkadaşları[27], elektrokimyasal yöntemle peynir altı suyundan KOİ giderimi çalışmışlardır. Optimum koşulları belirleyip, 25°C de 11.29 V da çalışarak; 40 g/L laktoz içeren peynir altı suyunda 8 saate maksimum %53.32 KOİ giderimi sağlanmıştır.

Şengil ve Özacar [28], mandıra atık suyundan elektrokoagülasyon yöntemi ile KOİ ve yağ- gres giderimi çalışmışlardır. Elektrokoagülasyon da başlangıç pH ve KOİ değerlerinin, sürenin, iletkenliğin ve akım yoğunluğunun giderime etkileri incelenmiştir. Kesikli işletim sisteminde etkili olarak KOİ ve yağ- gres giderimi sağlanmıştır. Giderim verimleri sıra ile % 98 ve %99' a ulaşılmıştır. 18,300 mg /L KOİ başlangıç derişimi ve 4570 mg /L yağ- gres için optimum akım yoğunluğu 0.6 mA/cm², pH 7, elektroliz süresi 1 dakika ve enerji tüketimi 0.003 kWh/kg KOİ'dir.

Tchamango ve arkadaşları [29], çalışmalarında elektrokoagülasyonun mandıra atık suları üzerinde giderim verimini incelemişlerdir. Elektrokogülasyonda çözülebilen alüminyum anot ve süt tozundan yapılmış %30.8 protein, % 44.7 laktoz, %14.2 yağ, %1.05 kalsiyum, %0.8 fosfor ve %0.095 magnezyum içeren yapay solüsyon kullanılmıştır. Arıtım süresinde oluşan yumaklar filtrasyon işlemi ile ayrılmıştır. Analizler sonucu KOİ gideriminin %61 olduğu belirlenmiştir.

Kushwaha ve arkadaşları [30], elektrokoagülasyon yöntemi ile çalışmalarında simule edilen mandıra atık suyunu demir elektrotlar kullanarak

artımlardır. Arıtım sırasında akım yoğunluğu, NaCl derişimi, süre ve pH parametreleri 5 farklı seviyede incelenmiş ve en yüksek KOİ giderim verimi (%70 giderim) için optimum koşullar sıra ile 61.73–308.64A/m², 0–2 g/l, 10–90 min ve 5–11 olarak belirlenmiştir.

4.4. Diğer Yöntemler

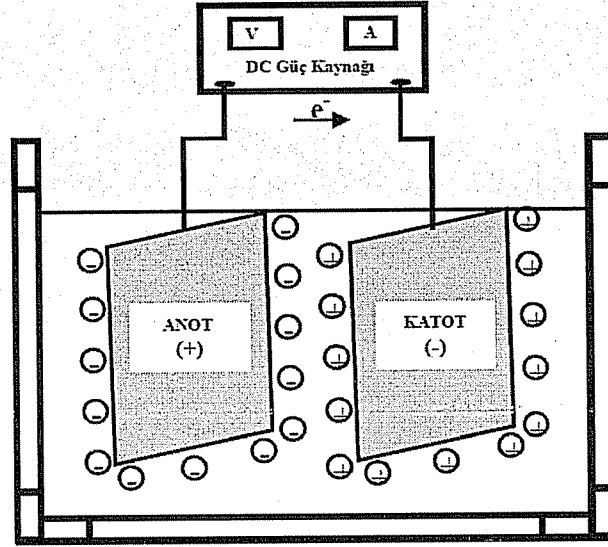
Kushwaha ve arkadaşları [31], çalışmalarında inorganik koagülantlarla model mandıra atık suyunun arıtımını incelemişlerdir. İnorganik koagülant olarak 300 mg/L Poli alüminyum klorit (PAC), 800 mg/L demir sülfat (FeSO₄), ve 500 mg/L potasyum şapı (KAl(SO₄)₂.12H₂O) kullanılmıştır. Yarım saat koagülasyondan sonra sıra ile %69.2, %66.5 ve %63.8 KOİ giderim verimi sağlanmıştır.

Arslan ve arkadaşları [32], süperkritik su ortamında peynir altı atık suyunun oksitleyici madde olarak H₂O₂ kullanarak arıtılması gerçekleştirilmiştir. Süperkritik su oksidasyonu (SCWO) yöntemiyle çok kısa reaksiyon sürelerinde (6–21 s) Toplam Organik Karbon (TOC) temelinde % 99.78'e varan arıtma verimleri elde edilmiştir.

Canlı çalışmasında [33], peynir altı suyunun arıtımını 3 farklı kısımda incelemiştir. İlk kısım deneyler de 1 FeCl₃, FeSO₄, karboksimetil selüloz, kalsiyum oksit, alüminyum sülfat ve kitosan kullanılarak başlangıç KOİ derişimi 67 200 mg/l olan peynir altı suyu kimyasal çöktürme işlemi ile arıtılmıştır. Kimyasal koagülasyon yöntemi ile en yüksek KOİ giderim verimi %59 olarak Kitosan ve FeCl₃ karışımı ile elde edilmiştir. Deneylerin ikinci kısmında, ön arıtım ile ileri arıtım yöntemlerini kombine denenmiştir. Fiziksel ön arıtım ve mikrofiltrasyon kombinasyonu ile %54 KOİ giderimi sağlanırken, kimyasal ve fiziksel ön arıtım ardından gerçekleştirilen mikrofiltrasyon ile giderim verimi %65 olmuştur. Çalışmanın üçüncü kısmında 67 200 mg/l KOİ derişimdeki peynir altı suyunun 3 080 mg/l 'ye seyreltilerek sadece mikrofiltrasyonu incelenmiştir. Arıtım sonunda %13 KOİ giderim verimi elde edilmiştir.

5. ELEKTROKOAGÜLASYON (EC)

EC reaktörü, basit olarak anot ve katot elektrotun bulunduğu elektrolitik hücre ile anot ve katot elektrotların bağlandığı DC Güç Kaynağından oluşmaktadır. Basit EC reaktörü Şekil 5.1’de görülmektedir.



Şekil 5.1. EC reaktörünün şematik görünüşü[34]

EC'nin birbirini izleyen 3 aşamada gerçekleştiği kabul edilmektedir.

- 1.Aşama: Kullanılan elektrodun, elektrolitik oksidasyonu ile koagülantların oluşturulması.
- 2.Aşama: Kirleticilerin, askıdaki partiküllerin destabilizasyonu ve emülsiyonların kırılması.
- 3.Aşama: Flokları oluşturmak için destabilize fazların birleşmesi ya da toplanması.

Kirleticilerin, askıdaki partiküllerin destabilizasyonu ve emülsiyonların kırılma mekanizmaları aşağıdaki basamaklarla özetlenebilir.

- a) Solüsyon içerisinde akımın geçmesi ve kullanılan elektrodun çözünmesi ile üretilen iyonların etkileşimi sonucu meydana gelmiş yüklü türler etrafındaki difüze çift tabakanın sıkıştırılması.

b) Kullanılan elektrotların elektrokimyasal olarak çözünmesi ile üretilen zıt iyonların sebep olduğu, atıksu içerisindeki mevcut iyonik türlerin yük nötralizasyonu (Bu zıt iyonlar, elektrostatik partiküllerin içsel itme kuvvetini azaltmasından dolayı Van der Waals kuvvetleri baskın hale gelerek koagülasyon prosesini etkin hale getirir.)

c) Flok yapısı ve koagülasyon sonucundaki flok oluşumu, kompleksleşmeyen koloidal partikülleri yakalayan ve köprü kuran çamur tabakası.[34]

Elektrokoagülasyon reaksiyonları aşağıda yer alan Çizelge 5.1.'de gösterilmektedir.

Çizelge 5.1. Elektrokoagülasyon Anodik Reaksiyonlar.[35]

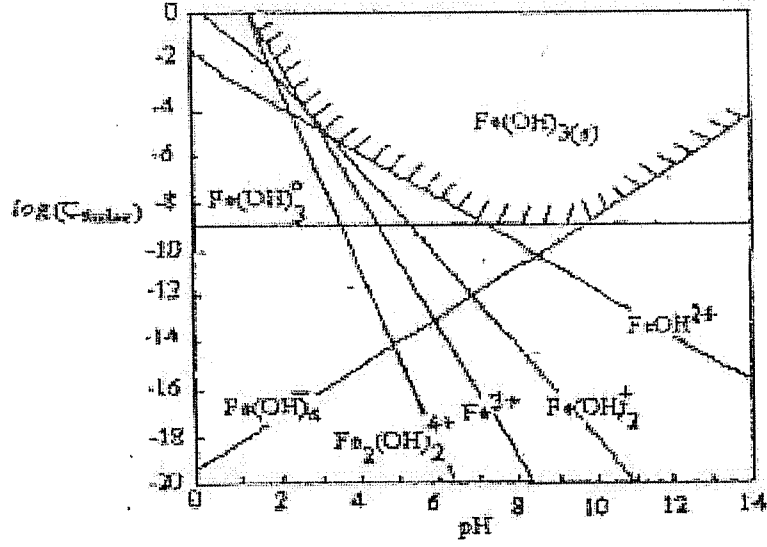
Elektrot Tipi	
Alüminyum Elektrot	<p>Anodik Reaksiyonlar</p> $\text{Al} - 3\text{e} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ <p>(Alkali Şartlarda)</p> $\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3$ <p>(Asidik Şartlarda)</p> $\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+ \quad \downarrow$ $\text{Al}(\text{OH})^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+ \quad \downarrow \text{ pH düşer}$ $\text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}^+ \quad \downarrow$ $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+$
Demir Elektrot	<p>Anodik Reaksiyonlar</p> $\text{Fe} - 2\text{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ <p>(Alkali Şartlarda)</p> $\text{Fe}^{2+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$ <p>(Asidik Şartlarda)</p> $4\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 4\text{Fe}^{3+} + 4\text{OH}^-$

Elektrokoagülasyonda çok sık kullanılan çözünen demir elektrotların sulu ortam da oluşturacağı demir kompleksleri önemlidir. Sulu ortamda Fe^{3+} 'ün oluşturduğu hidroksil kompleksleri ve bu komplekslerin oluşum sabitleri Çizelge 5.2.' de verilmiştir. Çizelge 5.2.' de gösterilen reaksiyonlardan görüleceği gibi sudaki hidroksil iyonları elektrotlardan çözünmüş olan Fe^{3+} iyonları ile birleşerek ortamın pH değerlerine göre komplekslerin oluşumuna yol açacaktır.[35]

Bu proseste çözünmüş madde içeriğine bağlı olarak minimum seviyede çamur oluşmaktadır. Oluşan bu çamur temel olarak metal oksitleri/hidroksitleri içermesi nedeniyle kolay çökebilir ve susuzlaştırılabilir bir yapı sergilemektedir.[36]

Çizelge 5.2. Sulu Ortamda Fe^{3+} 'ün Oluşturduğu Hidroksi Kompleks Türleri[35]

Reaksiyon	logK
$Fe^{3+} \Leftrightarrow Fe(OH)^{2+} + H^+$	-3.00
$Fe^{3+} \Leftrightarrow Fe(OH)_2^+ + 2H^+$	-6.40
$2Fe^{3+} \Leftrightarrow Fe_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$	-5.10
$Fe^{3+} \Leftrightarrow Fe(OH)_3^0 + 3H^+$	-13.10
$Fe^{3+} \Leftrightarrow Fe(OH)_4^- + 4H^+$	-23.50
$Fe^{2+} \Leftrightarrow Fe(OH)^+ + H^+$	-8.30
$Fe^{2+} \Leftrightarrow Fe(OH)_2^0 + 2H^+$	-17.20
$Fe^{2+} \Leftrightarrow Fe(OH)_3^- + 3H^+$	-32.00
$Fe^{2+} \Leftrightarrow Fe(OH)_4^{2-} + 4H^+$	-46.40



Şekil 5.2. Sulu Ortamda Demir Kompleksleri ve pH ilişkisi[35]

20. yüzyılda atık suların arıtımında elektrokoagülasyon prosesinin kullanım düşüncesi sınırlı iken, özellikle son 20 yıl içerisinde popülaritesi ve etkinliği özellikle Avrupa ve Güney Amerika ülkelerinde kullanımının arttığını görmekteyiz. [37]

Ayrıca gıda [38], yağ [39], boya [40,41], maden üretim işlemleri atık suları [34], kağıt endüstrisi [42], tekstil endüstrisi [43], zeytin işleme prosesi [44], arsenik ve nitrat içerikli atık sular [45], tabakhane atık suyu [46] ve krom içerikli [47] atık sular gibi bir çok atık suyun elektrokoagülasyon ile arıtılması çalışılmıştır.

5.1. Elektrokoagülasyonun Olumlu ve Olumsuz Yönleri

5.1.1. Elektrokoagülasyonun olumlu yönleri

- Basit ekipmanlar ve işletme şartları gerektirir.
- Arıtım çıkışı renksiz, kokusuz ve berraktır.
- Oluşan çamur, metal oksit ve metal hidroksitlerden oluştuğu için kolaylıkla stabilhale getirilir ve susuzlaştırılabilir. Çamur miktarı azdır.

- Oluşan floklar kimyasal floklara benzemekle birlikte; daha büyük floklar olma eğiliminde ve daha az bağl su içermektedirler. Asidik ortama dirençli ve stabil olup, filtrasyonla daha hızlı ayrılabilirler.
- Kimyasal arıtma ile karşılaştırıldığında elektrokoagülasyon çıkış suyu daha az toplam çözünmüş katılar içerir.
- Elektrokoagülasyon prosesler en küçük kollidal parçacıkları giderme avantajına sahiptirler. Çünkü cihazların uyguladığı elektrik alan onların daha hızlı hareket etmelerini sağlayarak koagülasyonu kolaylaştırır.
- Elektrokoagülasyonda kimyasal madde kullanımından kaçınılır ve böylece kimyasal koagülasyonda ilave edilen yüksek konsantrasyondaki kimyasal maddenin sebep olduğu ikincil kirlenme olasılığı ve aşırı kimyasalların nötralizasyonu problemi ortadan kaldırılmış olur.
- Elektroliz sırasında üretilen gaz kabarcıkları kirleticileri çözelti yüzeyine taşıyabilir, daha kolay ayrılmaları sağlanır.
- Elektrokoagülasyon hücresi içindeki elektrotlar sabit konumda olup, elektriksel olarak kontrol edilir, böylece daha az bakım gerektirir.
- Elektrokoagülasyon prosesi için, kırsal alanlarda elektrik prosese ilave edilen güneş panellerinden temin edilebilir.

5.1.2. Elektrokoagülasyonun olumsuz yönleri

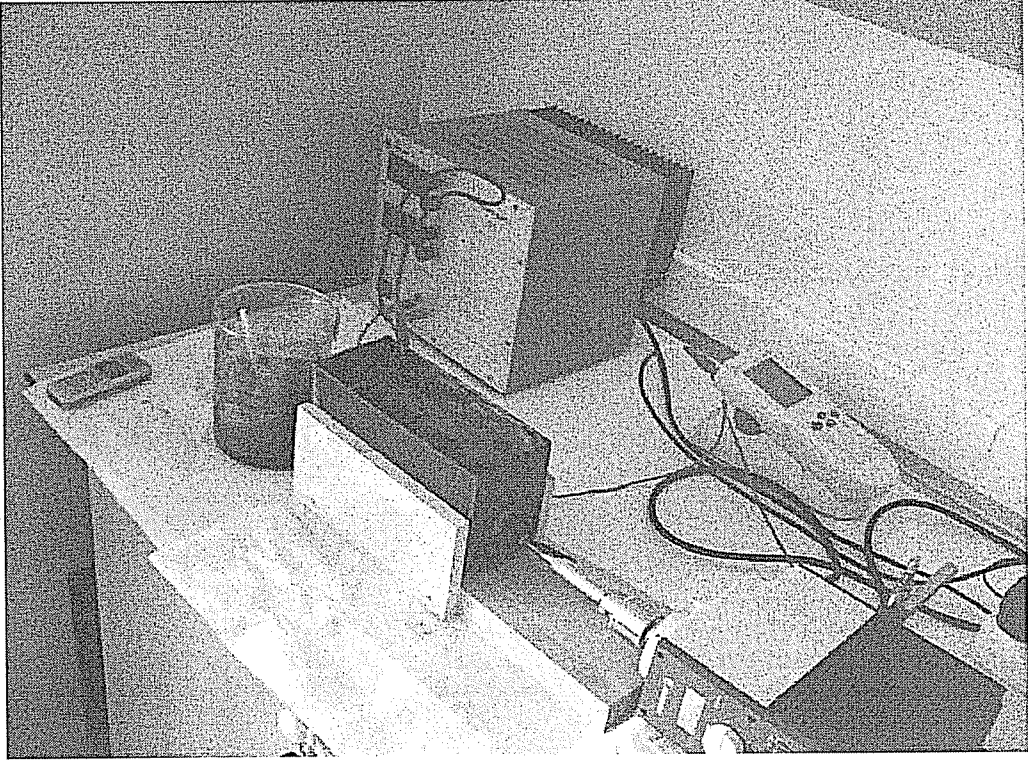
- Çözünen harcanan elektrotların düzenli olarak yenilenmesi gerekmektedir.
- Bazı yerlerde elektrik kullanımı pahalı olabilir.
- Katot üzerinde geçirimsiz bir film tabakası oluşumu prosesin verimliliğini düşürebilir.
- Atıksu çözeltilerinin yüksek iletkenliğe sahip olması gerekir.
- Bazı durumlarda jelatinli hidrosit çözünme yönüne meyledebilir.[35]

6. PEYNİR ALTI SUYUNUN ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMİ İLE ARITIMI

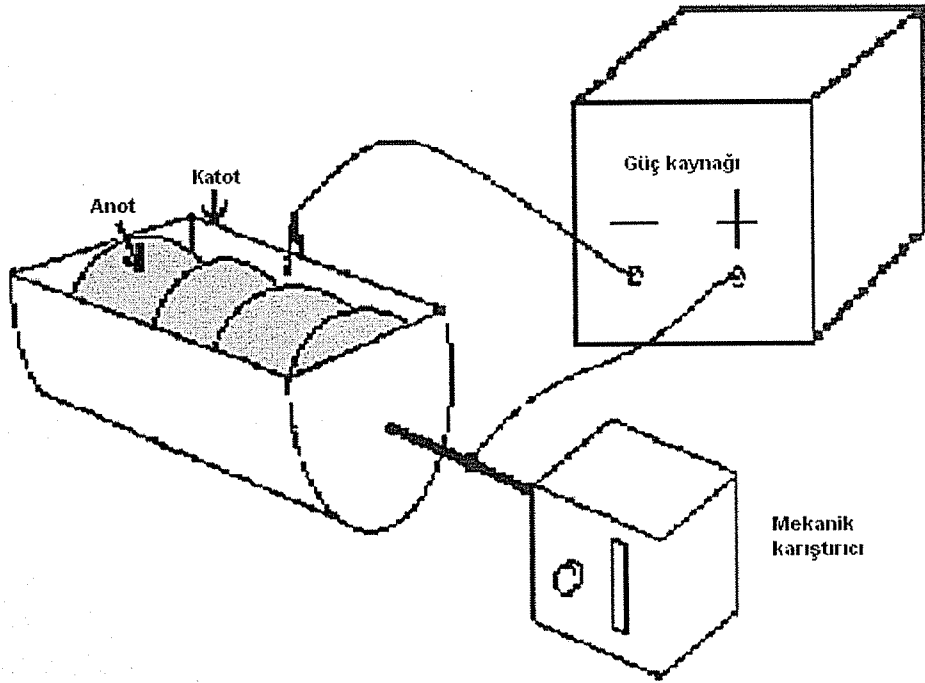
6.1. Deneysel Çalışmalar

Bu çalışmada yerel bir peynir üretim tesisinden alınan peynir altı suyu elektrokoagülasyon yöntemi ile kesikli reaktörde arıtılmıştır. Peynir altı suyunun KOİ derişimi 15.500 mg/L ve pH 5,2 'dir. Arıtımda Şekil 6.1. ve 6.2.'de görülen 20 cm yüksekliğinde 8cm çapında U formda demir reaktör ile Şekil 6.1'de görülen 350 cm² yüzey alanına sahip demir dönen formda anot kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda 1L atık su reaktöre konulup 50 rpm'de mekanik karıştırma başlatılmıştır. Atık su destek elektrolit ilavesi ve pH ayarlanmasından sonra 90dk. elektrokoagülasyona tabi tutulmuştur. Reaktörde pH, sıcaklık, iletkenlik değişimleri zamana karşı izlenmiş ve belirli zaman aralıkları ile reaktörden alınan örneklerde KOİ derişimi belirlenmiştir.

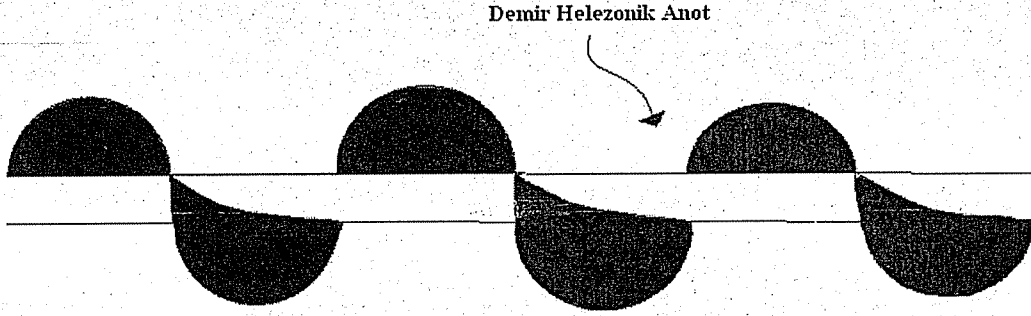
Peynir altı suyunun elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtımında akım yoğunluğu pH, destek elektrolit tipi, destek elektrolit derişimi, polielektrolit ilavesi, hidrojen peroksit derişimi, hidrojen peroksit ekleme şekli ve zaman gibi işletme parametrelerinin KOİ giderimine etkileri belirlenmiştir.



Şekil 6.1 Deneysel çalışmaların yapıldığı deneysel düzenek fotoğrafı



Şekil 6.2 Deneysel çalışmaların yapıldığı deneysel düzenek



Şekil 6.3 peynir altı suyunun elektrokoagülasyonu için kullanılan anot

6.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Peyniraltı suyuyla yapılan çalışmada destek elektrolit olarak kolay sağlanabilmesi ve ucuz olmasından dolayı sodyum sülfat (Na_2SO_4) kullanılmıştır. Ayrıca pH ayarlaması için de sülfürik asit (H_2SO_4) ve sodyum hidroksit (NaOH) çözeltiler kullanılmıştır.

Numunelerin hazırlanması ve KOH tayini için gümüş sülfat (Ag_2SO_4), potasyum bikromat (K_2CrO_7), demir(II)amonyum sülfat ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$) çözeltileri ve ferroin belirteci kullanılmıştır.

Arıtım derecesini yükseltmek için pıhtılaştırmaya yardımcı olarak anyonik polielektrolit kullanılmıştır.

6.1.2. Kullanılan yardımcı araçlar

Çalışmalarda; akım; 50V - 45A girişli Statron marka güç kaynağından sağlanmıştır.

Analizler için kullanılan diğer araçlar ise Çizelge 6.1'de belirtilmiştir.

Çizelge 6.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan araç ve gereçler

Araç ve Gereçler	Marka ve Modeli
Santrifüj	Hettich EBA 20 (6000 devir/dk)
KOİ reaktörü	230 V- 1,2 A Girişli Hach Marka
pH Metre	WTW İNOLAB pH 720
İletkenlik Ölçer	HANNA HI 8633
Hassas Tartı	Scaltech SBC 31
Peristaltik Pompa	Heilldoft

6.1.3. Tayin

Belirli zaman aralıklarında alınan numunelerde; pH, iletkenlik, sıcaklık ve KOİ derişimleri belirlenmiştir. Alınan numuneler öncelikle 5 dakika süreyle 5000 devir/dak hızla santrifüjlenmiş üstteki berrak sıvının daha sonra analizleri yapılmıştır. KOİ derişimleri standart metotla 5220 no'lu yöntem kullanarak ölçülmüştür. pH ve sıcaklık İnolab marka pH metreyle, iletkenlik ise Hanna marka iletkenlik ölçer yardımıyla ölçülmüştür.

6.1.4. Deney sonuçlarının hesaplanmasında kullanılan eşitlikler

Deneysel çalışmaların sonuçlarının hesaplanmasında aşağıdaki eşitlikler kullanılmıştır:

KOİ hesaplanması

$$\text{KOİ (mg/L)} = \frac{8000 \times C \times (V_1 - V_2)}{V_0} \quad (6.1)$$

C: Standardizasyon değeri

V₁: Kör için harcanan DAS hacmi

V₂: Örneğin titrasyon için harcanan DAS hacmi

V₀: Analiz edilen örnek hacmi

Yüzde giderim

$$\%Giderim = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (6.2)$$

C₀:Başlangıç KOİ derişimi

C:t anındaki KOİ derişimi

6.2. Akım Yoğunluğunun Etkisinin İncelendiği Deney Sonuçları

Peynir altı suyunun elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtımında akım yoğunluğunun etkisi 30, 35 ve 40 mA/cm² değerlerinde incelenmiştir. Atık suyun orijinal pH'ı olan pH 5'te ve 0,15M Na₂SO₄ ilavesi ile gerçekleştirilen deney sonuçlar Çizelge 6.2. – 6.4.'te verilmiştir. KOİ derişimleri, yüzde KOİ giderimlerinin zamanla değişimi ve enerji tüketimi grafikleri Şekil 6.4.- 6.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 6.2.i – 30 mA/cm², 0,15M Na₂SO₄, pH:5,00 ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları

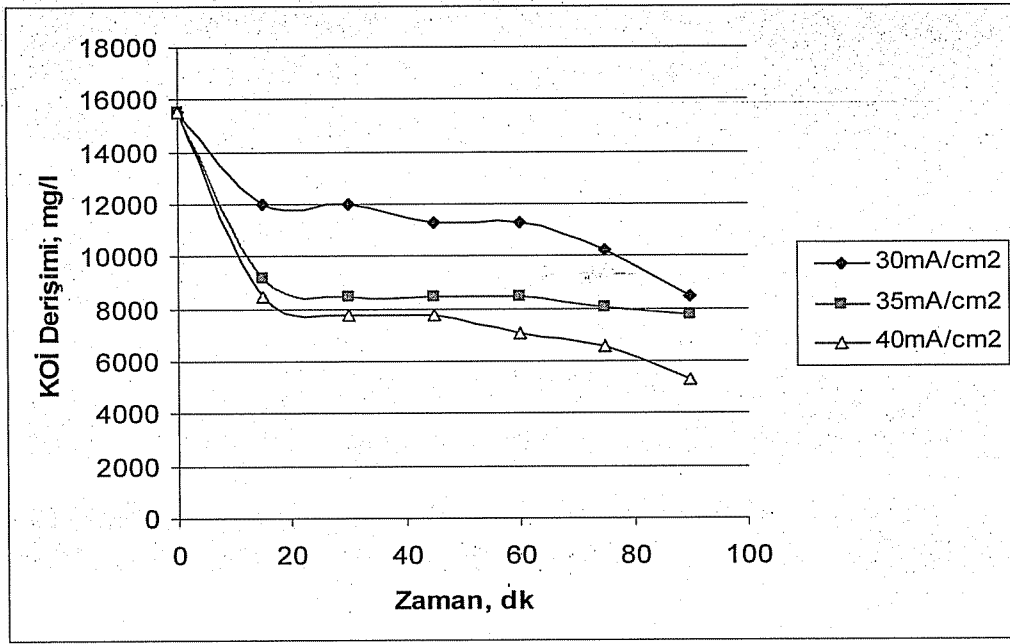
Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi %	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	21,00	5,00	9,00	17,00	15500	0,00	0,00
15	21,90	7,00	7,40	16,70	12000	22,58	19,43
30	23,40	10,00	6,80	19,80	11968	22,79	37,28
45	23,60	11,00	6,80	21,30	11260	27,35	55,13
60	25,10	11,90	7,40	21,00	11260	27,35	74,55
75	26,50	12,00	7,40	21,80	10260	33,81	93,98
90	28,40	12,40	7,60	21,70	8448	45,50	113,93

Çizelge 6.3. $i = 35 \text{ mA/cm}^2$, $0,15\text{M Na}_2\text{SO}_4$, $\text{pH}:5,00$ ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları

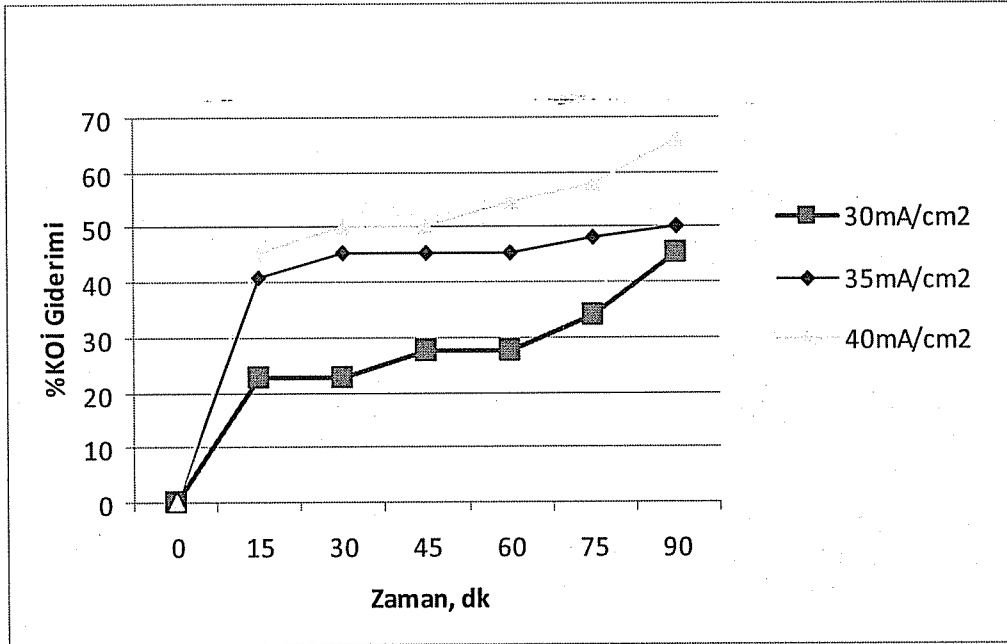
Zaman (dk)	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi %	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	21,00	5,00	6,00	17,00	15500	0,00	0,00
15	22,70	8,00	5,60	18,16	9152	40,95	17,08
30	24,00	10,90	6,60	19,22	8448	45,50	37,21
45	27,00	11,30	7,00	23,10	8448	45,50	58,56
60	30,00	12,00	10,00	26,60	8448	45,50	89,06
75	30,40	11,98	10,80	22,20	8040	48,13	122,00
90	31,8	12,36	12,00	26,6	7744	50,04	158,60

Çizelge 6. 4. $i = 40 \text{ mA/cm}^2$, $0,15\text{M Na}_2\text{SO}_4$, $\text{pH}:5,00$ ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları

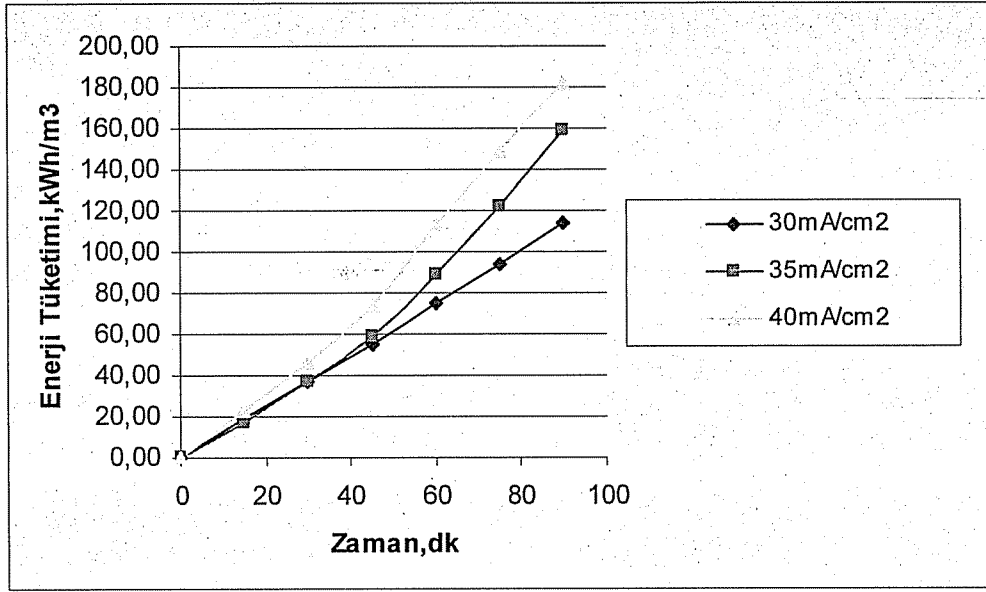
Zaman (dk)	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi %	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	19,10	5,00	8,50	17,00	15500	0,00	0,00
15	26,10	7,50	6,50	19,88	8448	45,50	22,75
30	33,60	10,99	6,70	23,70	7744	50,04	46,20
45	34,60	11,02	8,00	28,10	7744	50,04	74,20
60	42,00	11,70	11,00	26,00	7040	54,58	112,70
75	38,70	12,06	10,50	29,50	6540	57,81	149,45
90	44,10	11,40	9,20	26,00	5280	65,94	181,65



Şekil 6.4. Akım Yoğunluğu – KOİ İlişki



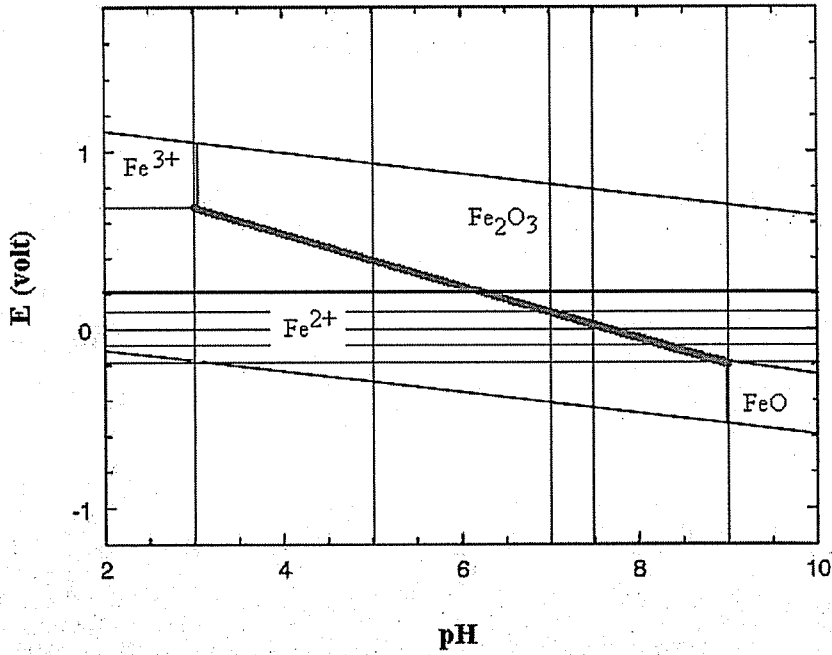
Şekil 6.5. Akım Yoğunluğu – % KOİ Giderim



Şekil 6.6. Akım Yoğunluğu-Enerji Tüketimi

6.3. Başlangıç pH Değişiminin Etkisinin İncelendiği Deney Sonuçları

Katalitik etkiyi yapan Fe iyonu formlarının pH- Volt diyagramındaki (Pourbaix diyagramı) gösterimi Şekil 6.7’de verilmiştir.



Şekil 6.7. Fe formları için Pourbaix diyagramı[48]

Atık suyun başlangıç pH'ları 3, 5, 7 ve 9 olarak ayarlanarak yapılan deneyler sonucu her bir pH için elde edilen deneysel sonuçlar Çizelge 6.5 – 6.7'de verilmiştir. Şekil 6.8 ve 6.9'dan da görüleceği gibi en iyi KOİ giderimi pH 3 olarak bulunmuştur. Bu nedenle çalışmanın devamında diğer parametrelerin etkileri pH:3 'te incelenmiştir.

Çizelge 6.5. pH=3, $i = 35 \text{ mA/cm}^2$, 0,15M Na_2SO_4 destek elektrolit derişimi ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları

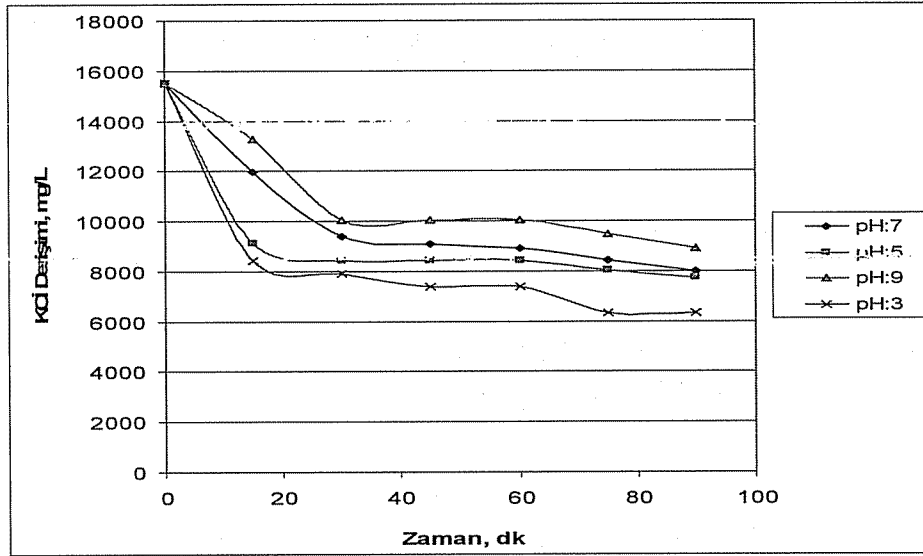
Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi %
0	19,00	3,00	10,60	17,00	15500	0,00
15	26,30	8,76	8,30	14,25	8448	45,50
30	28,90	10,50	8,70	15,12	7392	49,03
45	31,60	11,38	8,90	16,92	7900	52,31
60	35,80	10,99	9,30	18,62	7392	52,31
75	43,70	11,31	10,00	17,00	6336	59,12
90	46,60	11,17	10,60	15,21	6336	59,12

Çizelge 6.6. pH=7, $i = 35 \text{ mA/cm}^2$, 0,15M Na_2SO_4 destek elektrolit derişimi ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları

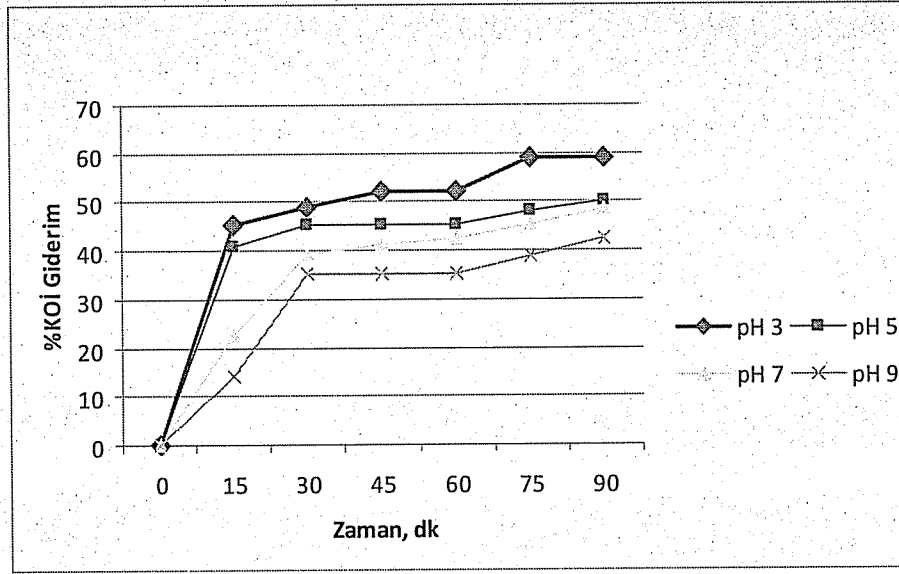
Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi %
0	21,00	7,00	5,60	17,00	15500	0,00
15	22,00	10,00	6,00	18,79	11968	22,79
30	26,20	11,82	6,60	21,30	9400	39,35
45	32,80	9,80	8,00	27,50	9100	41,29
60	34,50	12,00	9,10	29,10	8900	42,58
75	46,60	11,40	10,40	33,00	8448	45,50
90	50,00	11,45	9,80	36,00	8000	48,39

Çizelge 6.7. pH=9, $i = 35 \text{ mA/cm}^2$, $0,15\text{M Na}_2\text{SO}_4$ destek elektrolit derişimi ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları

Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi %
0	21,00	9,00	5,60	17,00	15500	0,00
15	23,00	9,66	5,30	18,47	13300	14,19
30	26,00	11,75	6,00	21,80	10032	35,28
45	32,50	12,00	10,00	28,00	10032	35,28
60	41,00	11,50	12,00	36,00	10032	35,28
75	43,50	12,00	11,50	40,00	9500	38,71
90	46,00	9,00	10,00	38,00	8900	42,58



Şekil 6.8. pH Değişimi- KOİ İlişkisi



Şekil 6.9. pH – % KOİ Giderim

6.4. Destek Elektrolit Derişiminin Etkisinin İncelendiği Deney Sonuçları

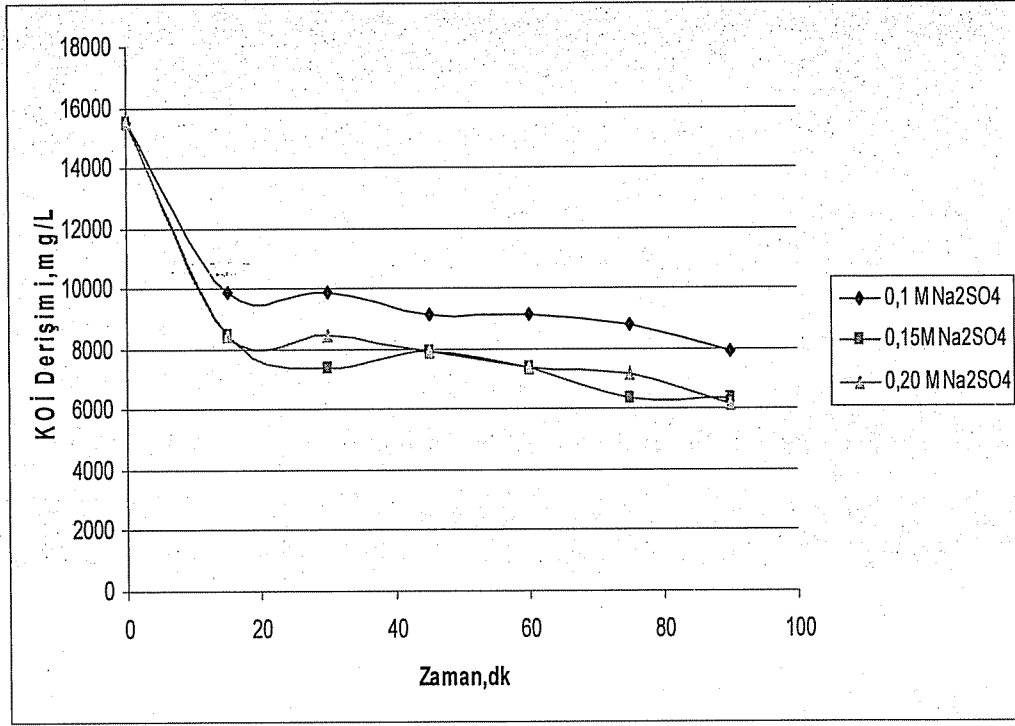
35 mA/cm² akım yoğunluğu ve pH:3'te destek elektrolit olarak Na₂SO₄ farklı derişimler de kullanılarak yapılan deneysel çalışmalarda KOİ derişimi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.5. ve 6.8. - 6.9.' da gösterilmiştir. Şekil 6.10 ve 6. 11'den de görüldüğü gibi Na₂SO₄ derişimi azaldığında giderim düşerken, derişimin 0,2 M'a artırılması da giderimi çok arttırmamıştır. Bu nedenle kimyasal kullanımını minimum tutmak için bundan sonraki deneyler 0,15 M Na₂SO₄ kullanılarak yapılmıştır. Şekil 6.12'de enerji tüketimleri karşılaştırılmıştır.

Çizelge 6.8. $i = 35 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğu, pH:3, 0,10 M Na_2SO_4 destek elektrolit derişimi ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları

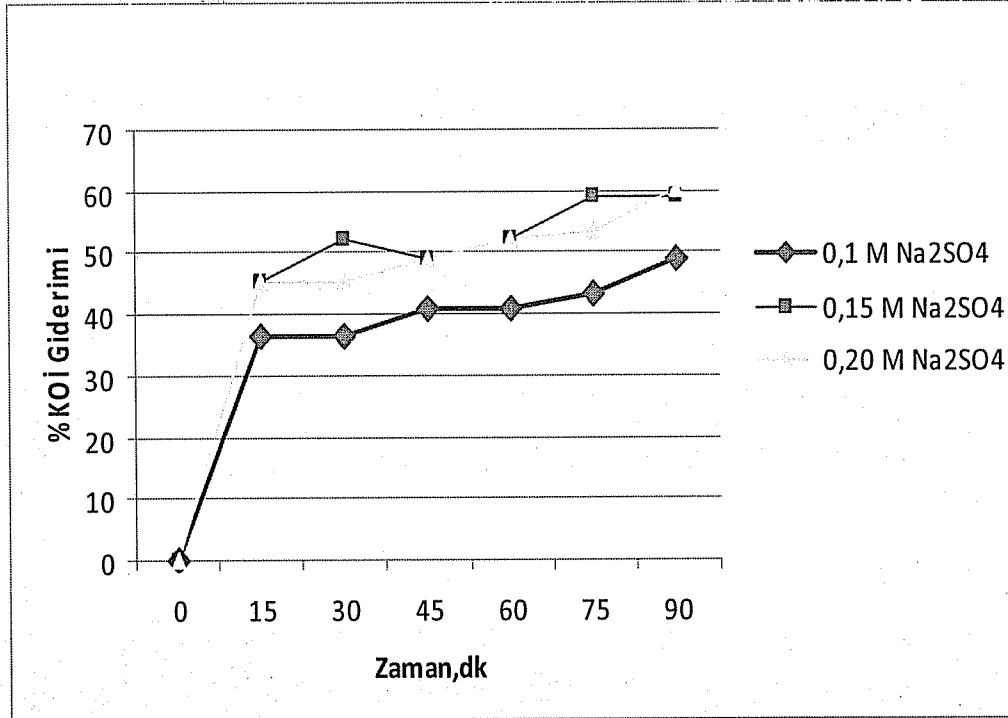
Zaman (dk)	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi %	Enerji Tüketimi (kWh/m^3)
0	19,00	3,00	10,50	17,00	15500	0,00	0,00
15	22,00	7,00	9,40	16,16	9856	36,41	28,67
30	30,70	8,72	9,30	17,41	9856	36,41	57,04
45	36,60	9,70	9,70	16,92	9152	40,95	86,62
60	42,20	8,51	11,90	18,00	9152	40,95	122,92
75	49,30	10,51	12,20	18,50	8800	43,23	160,13
90	50,00	9,00	12,50	17,90	7920	48,90	198,25

Çizelge 6.9. $i = 35 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğu, pH:3,0,20M Na_2SO_4 destek elektrolit derişimi ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları

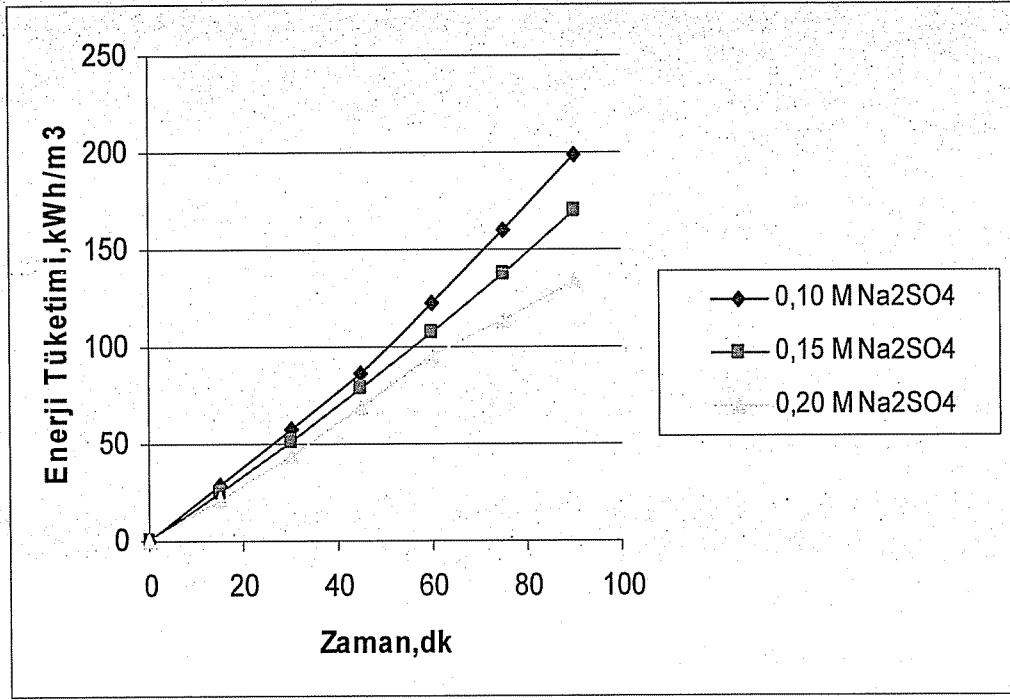
Zaman (dk)	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi %	Enerji Tüketimi (kWh/m^3)
0	21,00	3,00	11,00	17,00	15500	0,00	0,00
15	26,00	6,28	6,80	18,00	8448	45,50	20,74
30	26,70	6,81	7,70	24,4	8448	45,50	44,23
45	29,20	10,35	8,00	28,60	7900	49,03	68,63
60	36,40	9,35	8,70	26,20	7392	52,31	95,16
75	37,10	9,00	6,10	34,00	7192	53,60	113,77
90	42,70	10,40	6,50	35,90	6160	60,26	133,59



Şekil 6.10. Destek Elektrolit – KOİ İlişkisi



Şekil 6.11. Destek Elektrolit – % KOİ Giderim



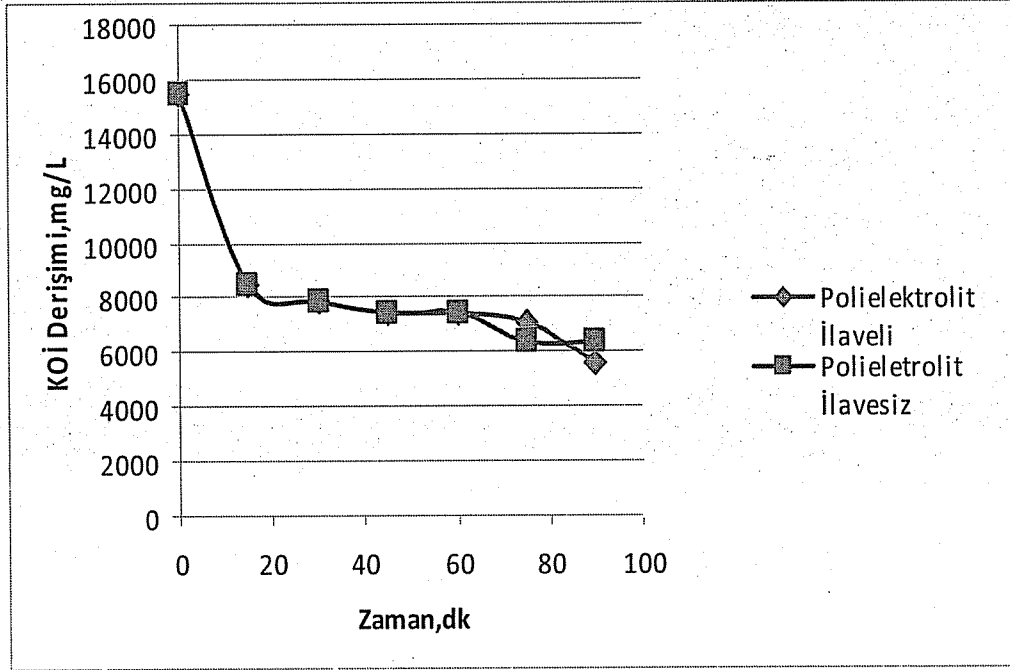
Şekil 6.12. Destek Elektrolit – Enerji Tüketimi

6.5. Polielektrolit İlavesi Etkisinin İncelendiği Deney Sonuçları

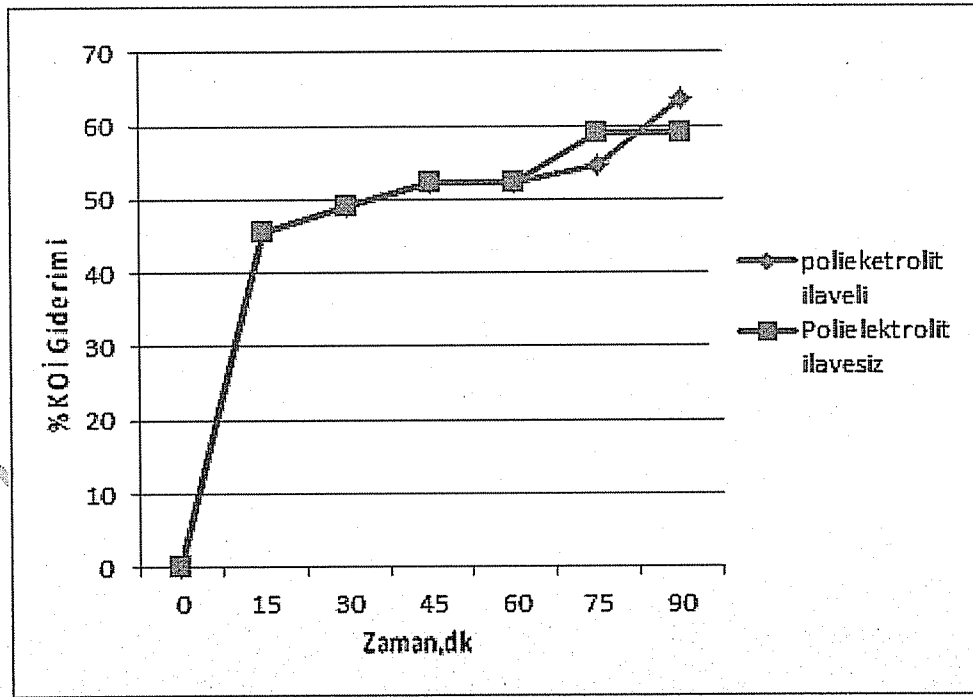
35 mA/cm² akım yoğunluğunda, 0,15 M Na₂SO₄ derişimin de 0,21 g/L anyonik polielektrolit ilavesi ile yapılan deney sonuçları Çizelge 6.10 ve Şekil 6.13- 6.15 'te verilmiştir.

Çizelge 6.10. pH=3, i = 35 mA/cm², destek elektrolit derişimi 0,15 M ve 0,21 g/L polielektrolit ilavesi ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları

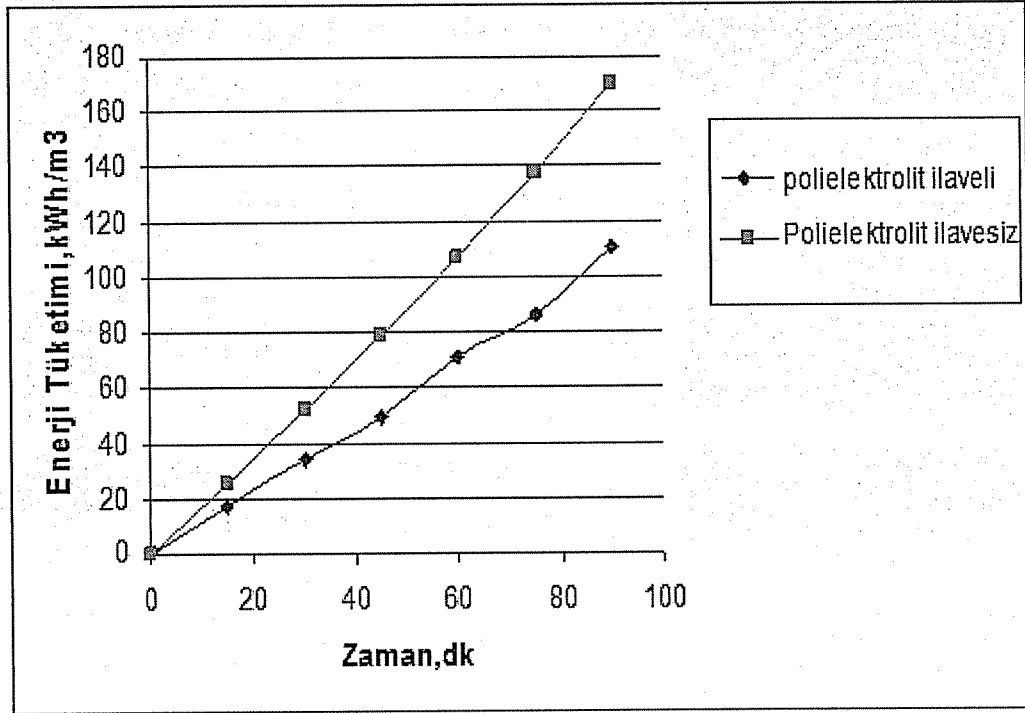
Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi %	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	17,00	3,00	9,00	17,00	15500	0,00	0,00
15	24,40	6,00	5,70	18,47	8448	45,50	17,39
30	33,50	6,65	5,40	25,90	7900	49,03	33,86
45	34,80	8,50	5,10	28,50	7392	52,31	49,41
60	40,00	11,38	7,10	32,80	7392	52,31	71,07
75	41,00	9,00	5,00	27,00	7040	54,58	86,32
90	46,00	11,55	8,00	33,30	5632	63,66	110,72



Şekil 6.13. Polielektrolit-KOİ İlişkisi



Şekil 6.14. Polielektrolit-%KOİ Giderim



Şekil 6.15.Polielektrolit-Enerji Tüketimi

6.6. Hidrojen Peroksit (H₂O₂) Derişimi Etkisinin İncelendiği Deney Sonuçları

Fenton reaksiyonları

Fenton reaksiyonu ilk olarak 1894 yılında H.J.Fenton tarafından bulunmuştur.40 yıl sonra (1934) Haber-Weiss mekanizması ile Fenton reaksiyonundaki baskın oksidant türün hidroksil radikali (•OH) olduğu ortaya konmuştur. Daha sonraları birçok araştırmacı bu reaksiyonun mekanizmasını açıklamaya yönelik çalışmalarda bulunmuşlardır.

Fenton reaksiyonunun genel ifadesi, M bir geçiş metali (Fe,Mn, Cu, Cr,) olmak üzere aşağıdaki gibidir.



Çoğu metaller katalitik etki ile oksidasyon olayını hızlandırma ve verimli kılma özelliğine sahiptir. Demir iyonunun varlığında H_2O_2 gibi bir oksidant ortama hidroksil radikalleri ($\bullet OH$) vermektedir.

Elektro-Fenton yönteminde ortamda katalitik etkiyi yapacak olan Fe^{+2} iyonları elektroliz ortamında oluşturulur ve Fe^{+2} iyonları varlığında Fenton oksidasyon reaksiyonları gerçekleşir. Çok aktif yapılara sahip olan kimyasal radikaller, en hızlı reaksiyonları verirler. Fenton uygulamasında, hidroksil radikallerinin doğrudan organik maddelerle tepkime vermesi istenir. Fenton reaksiyonu esnasında gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir.[48]





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

- Organik kirliliğin giderilmesi,
- Toksisitenin indirgenmesi,
- Biyolojik olarak parçalanabilirliğin artırılması,
- Renk ve koku giderimi olarak sıralayabiliriz.[48]

Bu deneysel çalışmada, 35 mA/cm² akım yoğunluğu, 0,15 M Na₂SO₄ ilavesi ve pH 3’de 0,05 M, 0,10M ve 0,20 M H₂O₂ ilavesi ile deneyler yapılmış ve sonuçlar incelenmiştir. Bu deneysel çalışmada elektrokimyasal reaktör atıksu ile doldurulduktan, Na₂SO₄ ilavesi ve pH ayarlaması yapıldıktan sonra belirtilen H₂O₂ miktarları reaktöre tek seferde ilave edildikten hemen sonra güç kaynağı açılarak elektrokimyasal işlem başlatılmıştır. Artan H₂O₂ derişiminin KOİ giderim veriminin artmasına sebep olduğu görülmüştür. Deney sonuçları sırasıyla Çizelge 6.11 – 6.13.’te ve Şekil 6.16 ve 6.14’te verilmiştir.

Çizelge 6.11. $i = 35 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH}=3$, $0,15\text{M Na}_2\text{SO}_4$, $0,21 \text{ gr. Polielektrolit ilaveli}$, $0,05 \text{ M H}_2\text{O}_2$ ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları

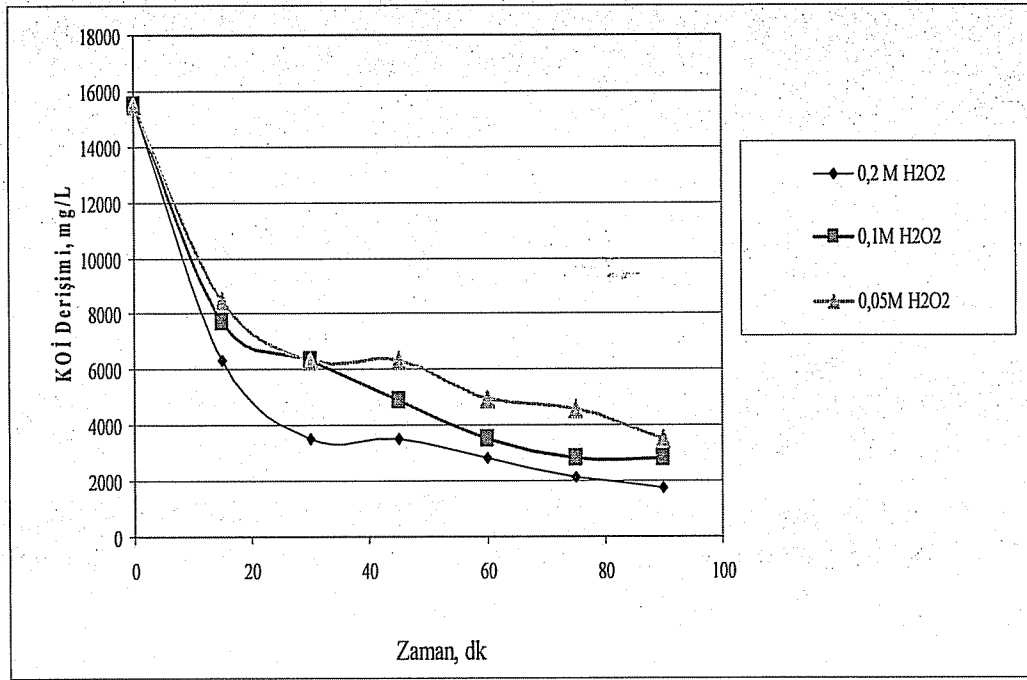
Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi %
0	21,00	3,00	11,20	17,00	15500	0,00
15	31,00	6,00	7,60	26,00	8448	45,50
30	37,00	7,00	7,40	25,90	6336	59,12
45	41,00	10,00	7,20	30,00	4224	72,75
60	47,00	11,38	7,70	34,00	4928	68,21
75	50,00	11,00	10,60	26,00	4576	70,48
90	52,00	11,19	11,60	33,30	3520	77,29

Çizelge 6.12. $i = 35 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH}=3$, $0,15\text{M Na}_2\text{SO}_4$, $0,21 \text{ gr. Polielektrolit ilaveli}$, $0,10 \text{ M H}_2\text{O}_2$ ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları

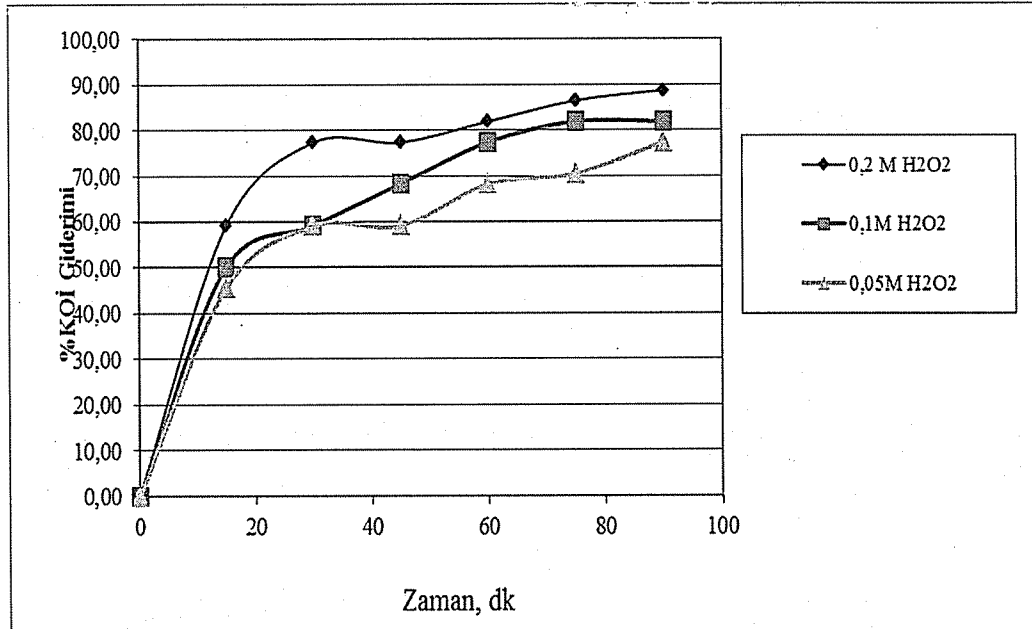
Zaman (dk)	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi %
0	9,50	3,00	6,70	19,75	15500	0,00
15	21,50	12,59	5,10	18,80	7744	50,04
30	21,90	13,44	5,30	15,40	6336	59,12
45	22,00	13,58	5,30	13,90	4920	68,26
60	22,20	13,61	4,50	13,20	3520	77,29
75	22,20	13,63	4,40	11,80	2816	81,83
90	22,30	13,65	4,30	10,50	2816	81,83

Çizelge 6.13. $i = 35 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH}=3$, $0,15\text{M Na}_2\text{SO}_4$, $0,21 \text{ gr. Polielektrolit ilaveli}$, $0,20 \text{ M H}_2\text{O}_2$ ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları

Zaman (dk)	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi %
0	21,30	3,00	10,80	17,00	15500	0,00
15	36,00	3,83	6,20	18,80	6336	59,12
30	40,00	5,40	5,80	15,40	3520	77,29
45	42,00	6,00	5,80	13,90	3520	77,29
60	45,00	6,31	5,80	13,20	2816	81,83
75	48,50	6,55	6,00	11,80	2112	86,37
90	48,00	10,33	6,40	10,50	1760	88,65



Şekil 6.16. H₂O₂ – KOİ İlişkisi.



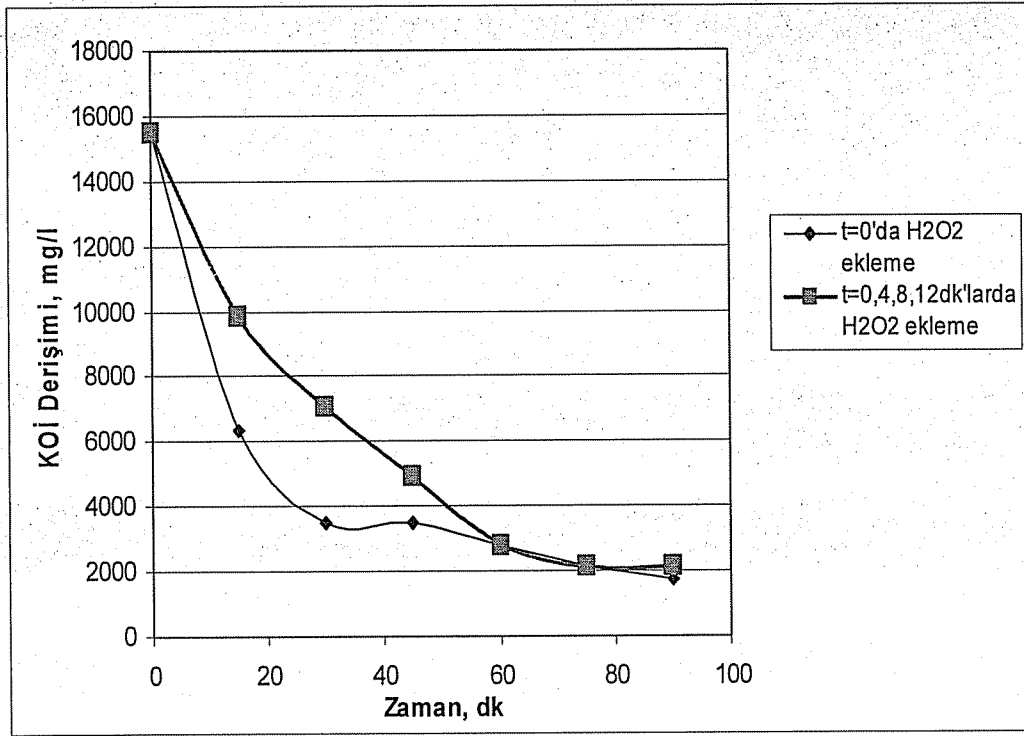
Şekil 6.17. H₂O₂ – % KOİ Giderim

6.7. Hidrojen Peroksit Ekleme Şeklinin Etkisinin İncelendiği Deneysel Sonuçları

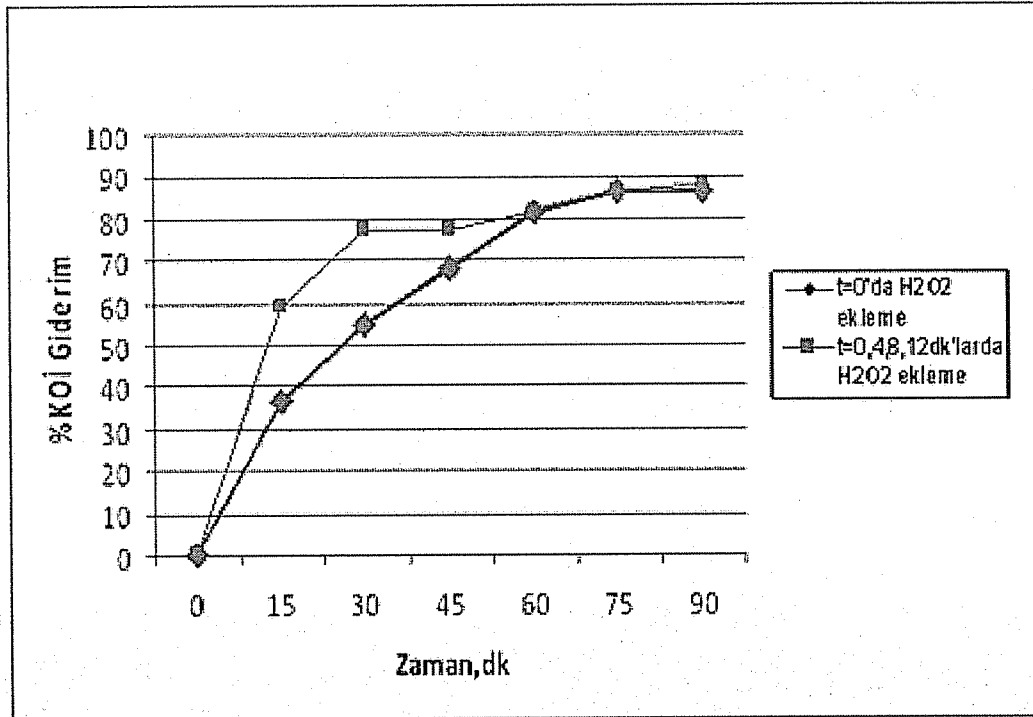
35 mA/cm² akım yoğunluğu, 0,15 M Na₂SO₄ ilavesi ve pH 3 ve 0,21g/l polielektrolit ilavesi ile deneyler yapılmıştır. 0,2M H₂O₂ (17,2ml %33'lük H₂O₂) kullanılarak iki farklı ekleme şekli denenmiştir. Birinci durumda t:0 anında tek seferde 17,2 ml H₂O₂ eklenerek hemen elektrokimyasal işlem başlatılırken ikinci ekleme şeklinde ise H₂O₂ miktarı t:0, t:4, t:8 ve t:12 dakikalarda olmak üzere dört kısımda ilave edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.14'te görülmektedir. En iyi KOİ giderim verimi Şekil 6.18. ve 6.19'dan da görüldüğü gibi başlangıçta tek seferde ilave edilen H₂O₂ olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 6.14. $i = 35 \text{ mA/cm}^2$, pH=3, 0,15M Na₂SO₄, 0,21 g. Polielektrolit ilaveli, 0,20 M H₂O₂ ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları (t:0dk 5.2ml, t:4dk, 4ml, t:8dk, 4ml, t:12dk 4ml)

Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi %
0	18,00	3,00	8,60	17,00	15500	0,00
15	22,00	5,00	6,20	24,00	9856	36,41
30	30,00	6,00	5,90	25,4	7040	54,58
45	35,00	6,50	6,00	27,00	4928	68,21
60	37,00	7,20	6,20	29,00	2816	81,83
75	45,00	9,20	6,10	27,2	2112	86,37
90	51,00	11,20	7,20	30,00	2122	86,31



Şekil 6.18. Ekleme Şekli – KOİ İlişkisi



Şekil 6.19. Ekleme Şekli – %KOİ Giderim

6.8. Destek Elektrolit Tiplerinin Etkisinin İncelendiği Deney Sonuçları

35 mA/cm² akım yoğunluğu ve pH:3 başlangıç değerinde gerçekleştirilen deneylerde 0,15M derişimin de farklı destek elektrolitler ilave edilerek destek elektrolit tiplerinin giderime olan etkileri incelenmiştir. Sırası ile 0,15 M derişimde NaNO₃, KNO₃, KCl, NaCl, Na₂SO₄, K₂SO₄ eklenerek yapılan deneylerin sonuçları Çizelge 6.16. – 6.21’de verilmiştir.

Çizelge 6.15. $i = 35 \text{ mA/cm}^2$, pH=3, 0,15 M KNO₃ ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları

Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi %	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	19,70	3,00	7,50	17,00	15500	0,00	0,00
15	21,70	9,47	7,90	15,24	11264	27,33	24,10
30	22,20	9,90	7,50	15,40	10560	31,87	46,97
45	21,90	10,47	7,80	14,40	10560	31,87	70,76
60	21,70	11,60	8,10	13,75	9856	36,41	95,47
75	22,00	11,82	7,80	14,38	9152	40,95	119,26
90	23,30	12,07	7,70	14,75	8448	45,50	142,74

Çizelge 6.16. $i = 35 \text{ mA/cm}^2$, pH=3, 0,15 M KCl ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları

Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi %	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	17,70	3,00	5,90	17,00	15500	0,00	0,00
15	23,60	7,00	6,00	17,32	10560	31,87	18,30
30	24,30	7,39	6,10	16,57	10560	31,87	36,91
45	27,30	7,84	6,10	16,55	9856	36,41	55,51
60	33,20	10,26	5,90	17,93	9856	36,41	73,51
75	34,80	11,61	6,00	20,00	8848	42,92	91,81
90	40,00	10,24	7,00	23,80	8848	42,92	113,16

Çizelge 6.17. $i = 35 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH}=3$, $0,15 \text{ M NaCl}$ ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları

Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi %	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	19,00	3,00	10,60	17,00	15500	0,00	0,00
15	26,30	8,76	8,30	14,25	9152	40,95	25,32
30	28,90	10,50	8,70	15,12	9152	40,95	51,85
45	31,60	11,38	8,90	16,92	9152	40,95	79,00
60	35,80	10,99	9,30	18,62	8844	42,94	107,36
75	43,70	11,31	10,00	17,00	8844	42,94	137,86
90	46,60	11,17	10,60	15,21	7920	48,90	170,19

Çizelge 6.18. $i = 35 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH}=3$, $0,15 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları

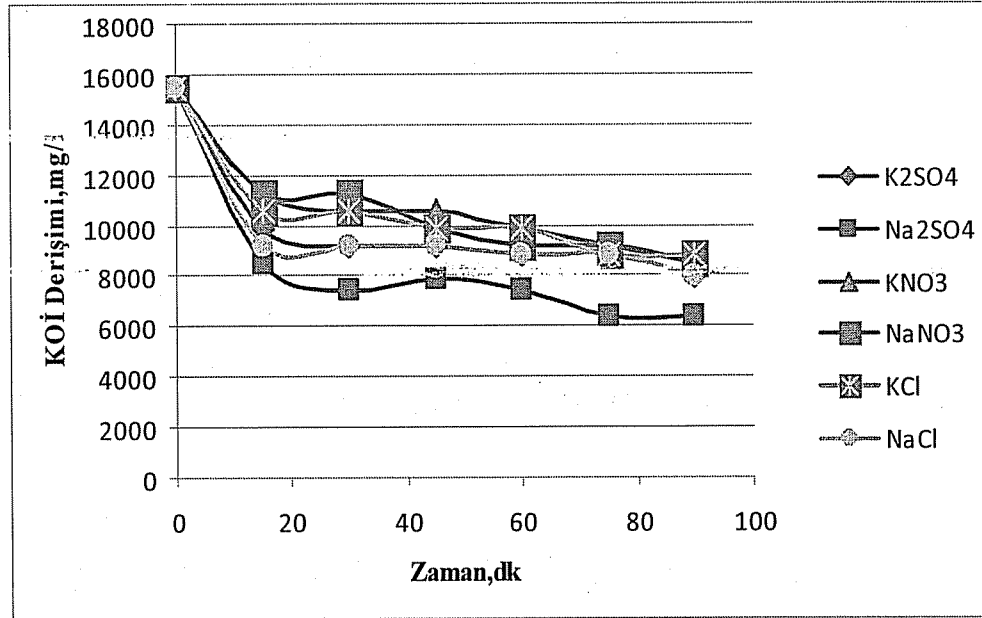
Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi %	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	19,00	3,00	10,50	17,00	15500	0,00	0,00
15	26,30	8,76	9,40	14,25	8448	45,50	28,67
30	28,90	10,50	9,30	15,12	7392	52,31	57,04
45	31,60	11,38	9,70	16,92	7900	49,03	86,62
60	35,80	10,99	11,90	18,62	7392	52,31	122,92
75	43,70	11,31	12,20	17,00	6336	59,12	160,13
90	46,60	11,17	12,50	15,21	6336	59,12	198,25

Çizelge 6.19. $i = 35 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH}=3$, $0,15 \text{ M NaNO}_3$ ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları

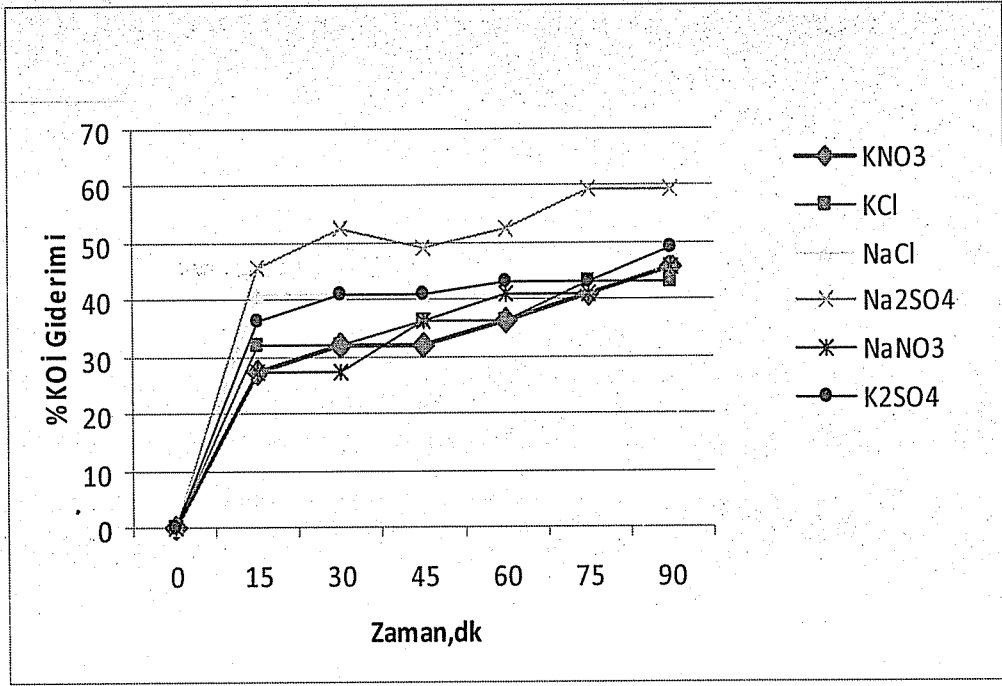
Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi %	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	18,00	3,00	7,60	17,00	15500	0,00	0,00
15	21,60	7,50	8,20	16,62	11264	27,33	25,01
30	21,00	9,30	8,50	12,36	11264	27,33	50,94
45	21,30	10,30	8,70	11,82	9856	36,41	77,47
60	22,20	11,05	8,70	11,45	9152	40,95	104,01
75	21,80	11,29	8,90	11,57	9152	40,95	131,15
90	23,00	11,60	8,40	11,93	8448	45,50	156,77

Çizelge 6.20. $i = 35 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH}=3$, $0,15 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları

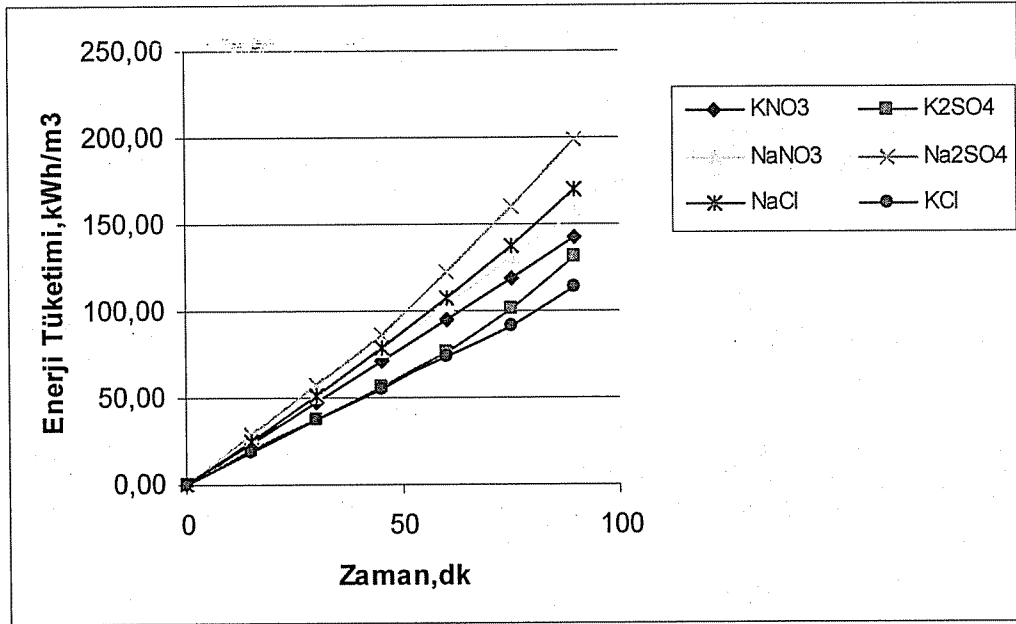
Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi %	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	17,00	3,00	8,50	18,24	15500	0,00	0,00
15	18,00	7,74	6,50	20,60	9856	36,41	19,83
30	24,90	9,26	5,90	23,50	9152	40,95	37,82
45	31,30	9,20	6,20	26,70	9152	40,95	56,73
60	36,70	12,35	6,50	31,30	8844	42,94	76,56
75	42,00	12,31	8,30	38,50	8844	42,94	101,87
90	38,70	10,39	9,80	35,70	7920	48,90	131,76



Şekil 6.20. Destek Elektrolit Tipleri – KOİ İlişkisi



Şekil 6.21. Destek Elektrolit Tipleri – %KOİ Giderim



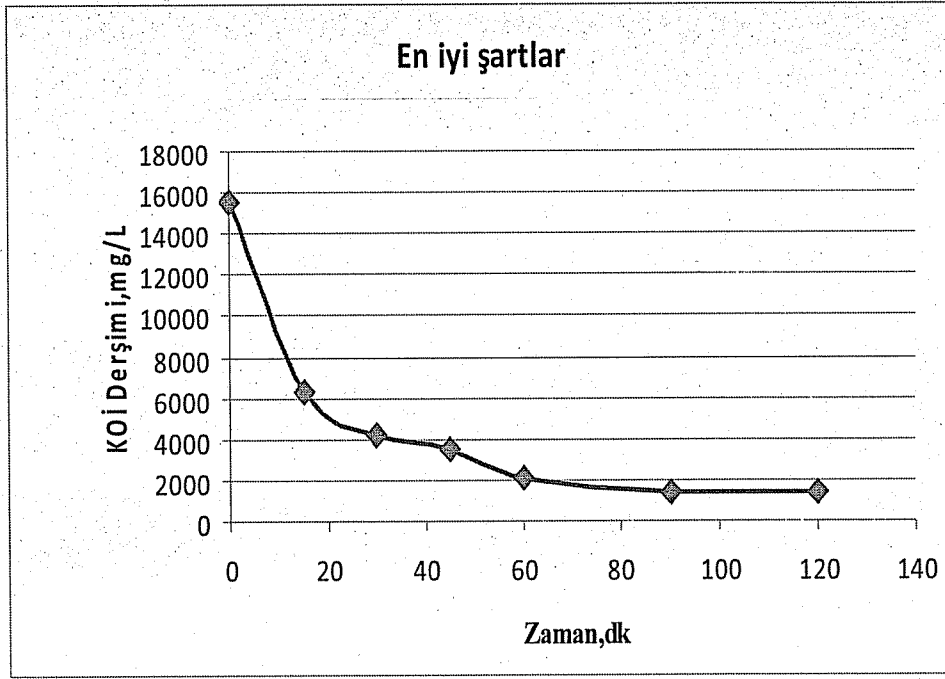
Şekil 6.22. Destek Elektrolit Tipleri – Enerji Tüketimi

6.9. En İyi Koşullar Belirlenerek Yapılan Deney Sonuçları

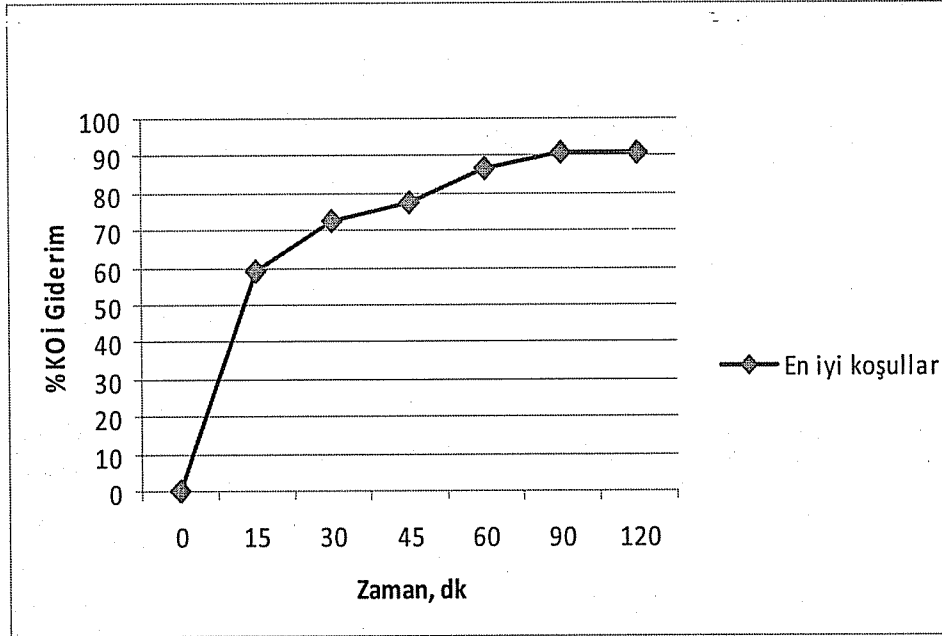
Deneysel parametrelerin incelendiği çalışmalarda en yüksek giderimin sağlandığı koşullar seçilerek bir deneysel çalışma gerçekleştirilmiş ve KOİ giderim veriminin en yüksek düzeye ulaştığı gözlenmiştir. (Çizelge 6.21.) En yüksek giderimin elde edildiği koşullar; akım yoğunluğu 40 mA/cm², pH 3, 0,2M Na₂SO₄, 0,2M H₂O₂ ve 0,21 g/L polielektrolit ilavesi olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.23 ve 6.24'te, enerji tüketimi Şekil 6.25'de verilmektedir.

Çizelge 6.21. $i = 40 \text{ mA/cm}^2$, pH 3, 0,2M Na₂SO₄, 0,2M H₂O₂ ve 0,21 g/L polielektrolit ilavesi ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları

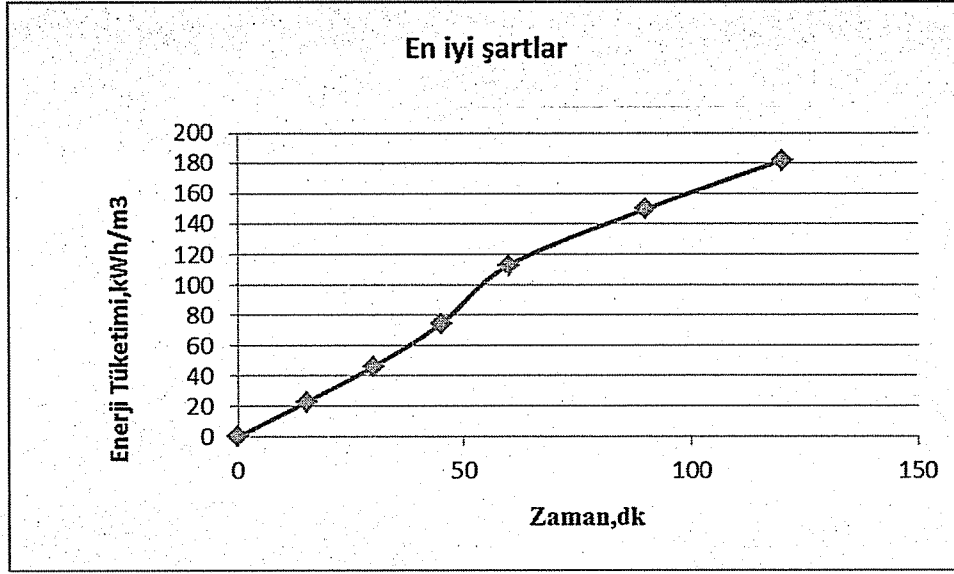
Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi %	Enerji Tüketimi (kWh/m ³)
0	22,00	3,00	13,00	17,00	15500	0,00	0,00
15	35,60	6,00	6,00	35,00	6336	59,12	22,75
30	45,00	6,45	5,70	35,60	4224	72,75	46,20
45	46,00	4,75	5,60	35,00	3520	77,29	74,20
60	55,00	6,86	6,00	40,00	2112	86,37	112,70
90	51,00	8,90	5,90	35,40	1408	90,92	149,45
120	52,00	11,60	6,40	32,30	1408	90,92	181,65



Şekil 6.23. En iyi koşullarda KOİ Derişimi



Şekil 6.24. En iyi koşullarda % KOİ Giderimi



Şekil 6.25. En iyi koşullarda Enerji Tüketimi

6.10. Peynir Altı Suyunun Elektrokoagülasyonu Sonucu Oluşan Katı Ürünün Karakterizasyonu

Demir elektrotlar ile peynir altı suyunun elektrokoagülasyonundan oluşan katı ürünlerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla katı ürünlerin kuantitatif kimyasal analizi X-ışınları floresan spektroskopisi(XRF)(Rigaku ZSX Primus), faz kompozisyonu ise X-ışınları difraktometresi (XRD) (Rigaku Rint 2200) ile belirlenmiştir.

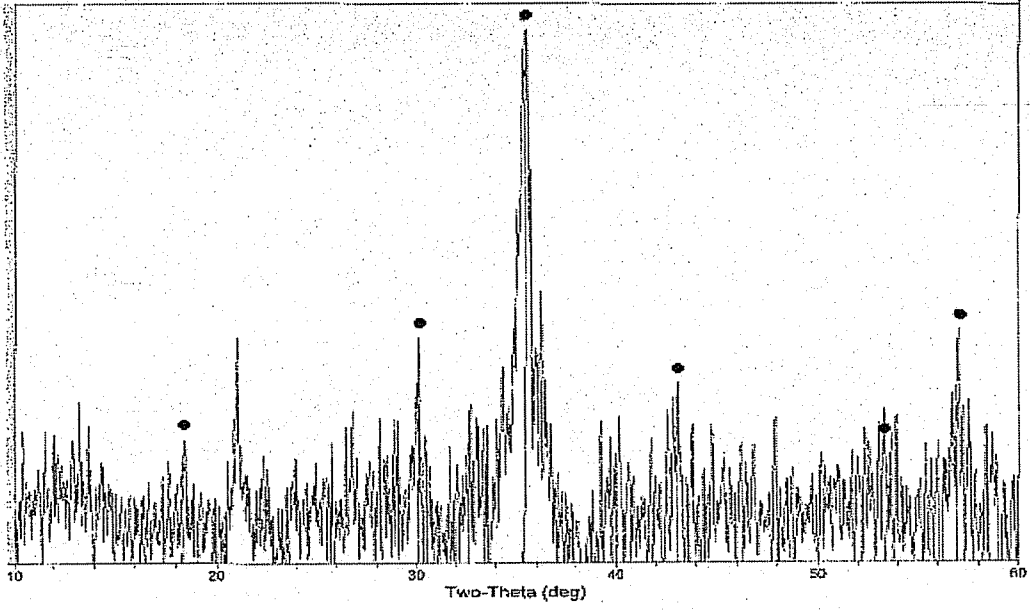
Deneysel şartların akım yoğunluğu 40mA/cm^2 , pH 3, destek elektrolit derişimi $0,20\text{M Na}_2\text{SO}_4$, $0,2\text{M H}_2\text{O}_2$ ve $0,21\text{ g/L}$ polielektrolit ilavesi olduğu durumda elde edilen katı ürünün Çizelge 6.23'te görüldüğü üzere kütlece % 74,52'ini Fe_2O_3 oluşturmaktadır.

Çizelge 6.22. Peynir altı suyunun demir elektrotla elektrokoagülasyonunda oluşan katı ürünün XRF analizi (pH 3, $i = 40 \text{ mA/cm}^2$, $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,20 \text{ M}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,20 \text{ M}$, polielektrolit=0,21 g/L)

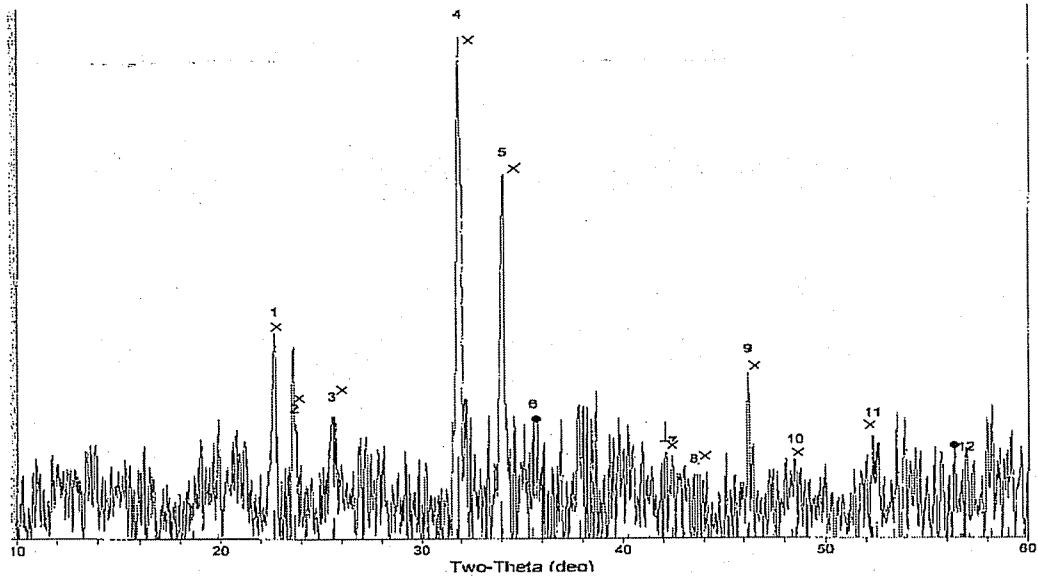
Bileşen	Sonuç %
Na ₂ O	10,51
MgO	0,06
P ₂ O ₅	0,09
SiO ₂	0,24
SO ₃	13,09
Cl	0,17
K ₂ O	0,29
CaO	0,26
Fe₂O₃	74,52
MnO	0,53
CuO	0,09
NiO	0,05
Cr ₂ O ₃	0,04

Deneysel şartların akım yoğunluğu 40 mA/cm^2 , pH 3, destek elektrolit derişimi $0,20 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, $0,2 \text{ M H}_2\text{O}_2$, ve $0,21 \text{ g/L}$ polielektrolit ilavesi olduğu durumda gerçekleştirilen elektrokoagülasyon işleminde t: 15, 45, 60, 90, 150, 180 ve 210 dakikalarında reaktörden alınan örnek santrifüj işlemine tabi tutulmuş ve kurutulmuştur.

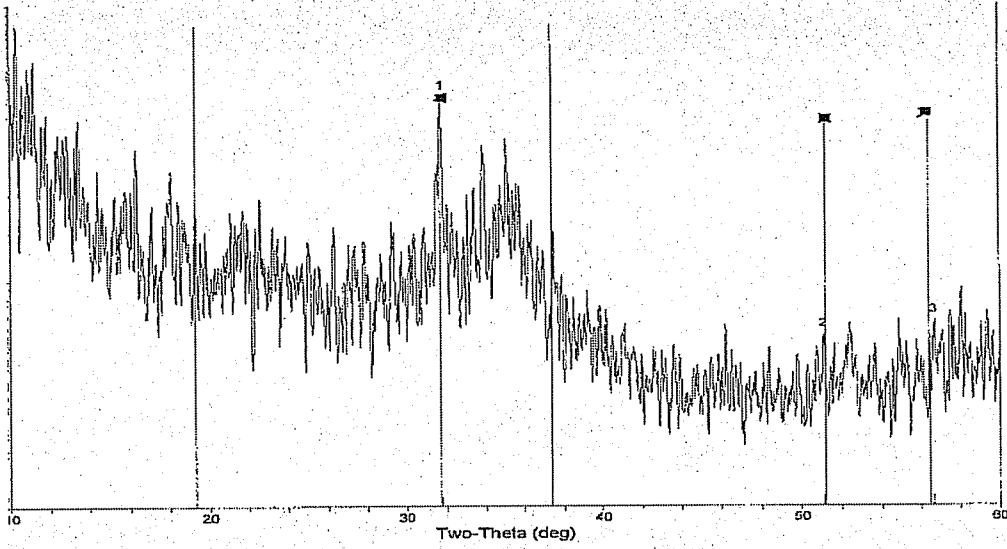
Oluşan katı ürünün faz kompozisyonu X-ray difraktometre (XRD) (Rigaku Rint 2200) ile belirlenmiş .



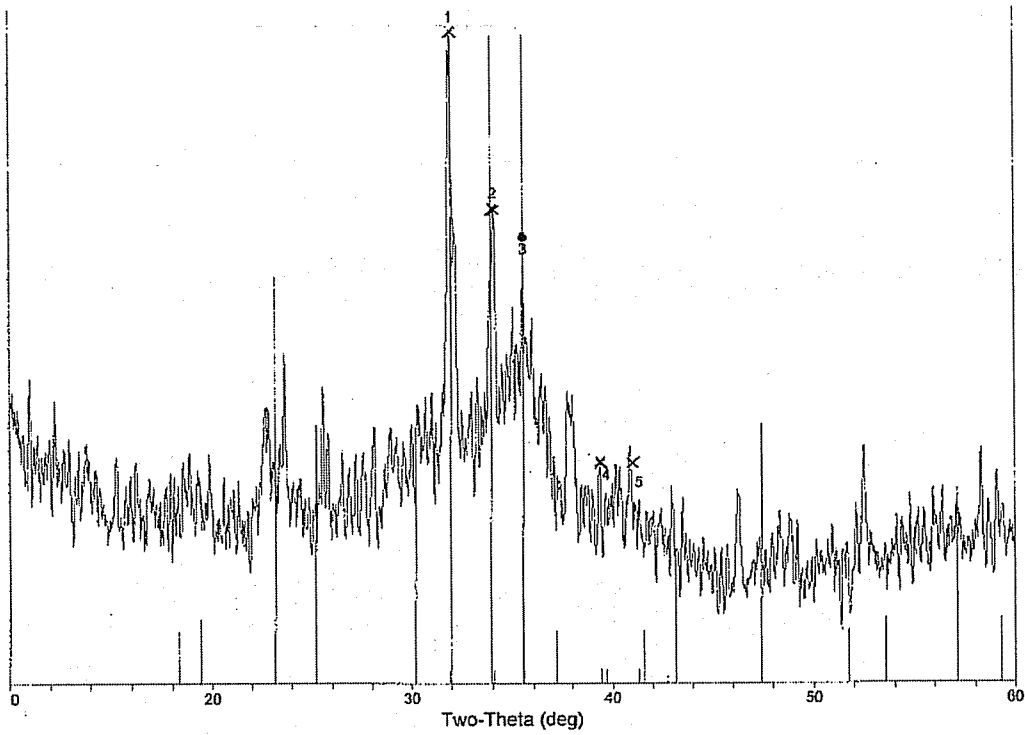
Şekil 6.26. Peynir altı suyunun demir elektrotla elektrokoagülasyonunda $t=15$ dk. da oluşan katı ürünün XRD analizi ($\text{pH } 3$, $i = 40 \text{ mA/cm}^2$, $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,20 \text{ M}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,20 \text{ M}$, polielektrolit= $0,21 \text{ g/L}$) (●:JPDS card no= 019-0629-Manyetit)



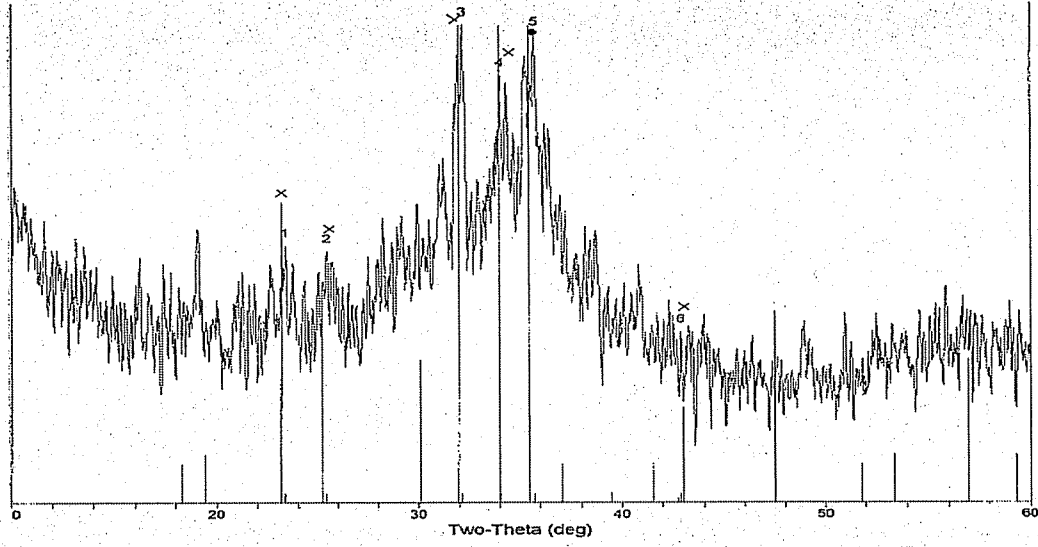
Şekil 6.27. Peynir altı suyunun demir elektrotla elektrokoagülasyonunda $t=45$ dk. da oluşan katı ürünün XRD analizi ($\text{pH } 3$, $i = 40 \text{ mA/cm}^2$, $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,20 \text{ M}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,20 \text{ M}$, polielektrolit= $0,21 \text{ g/L}$) (●:JPDS card no= 019-0629-Manyetit, X:JPDS card no=024-1132 Sodyum Sülfat)



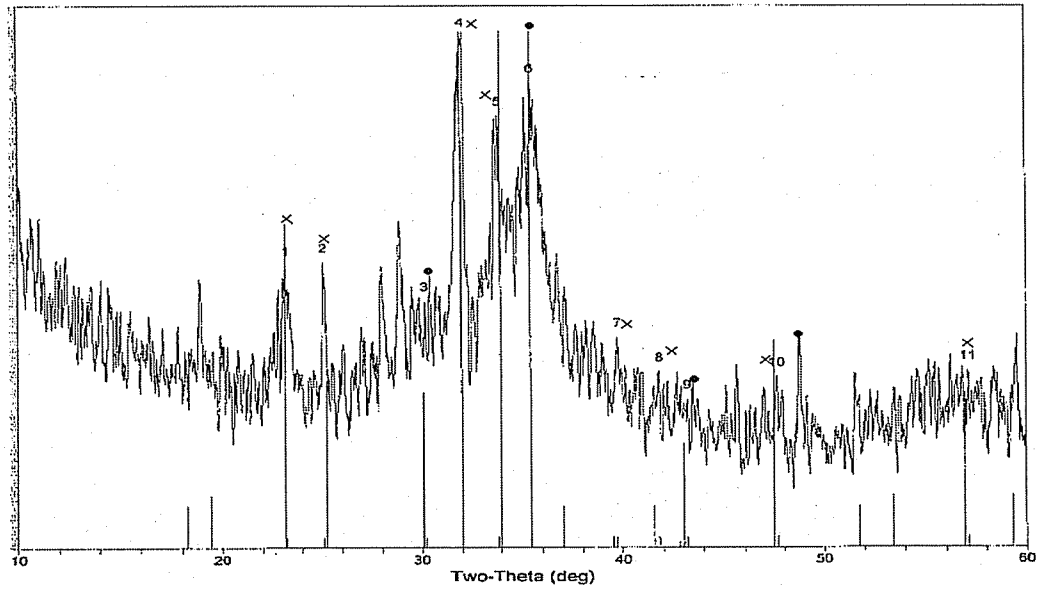
Şekil 6.28. Peynir altı suyunun demir elektrotla elektrokoagülasyonunda $t=60$ dk. da oluşan katı ürünün XRD analizi ($\text{pH } 3$, $i = 40 \text{ mA/cm}^2$, $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,20 \text{ M}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,20 \text{ M}$, polielektrolit= $0,21 \text{ g/L}$) (■ :JPDS card no= 013-0089 Demir Hidroksit)



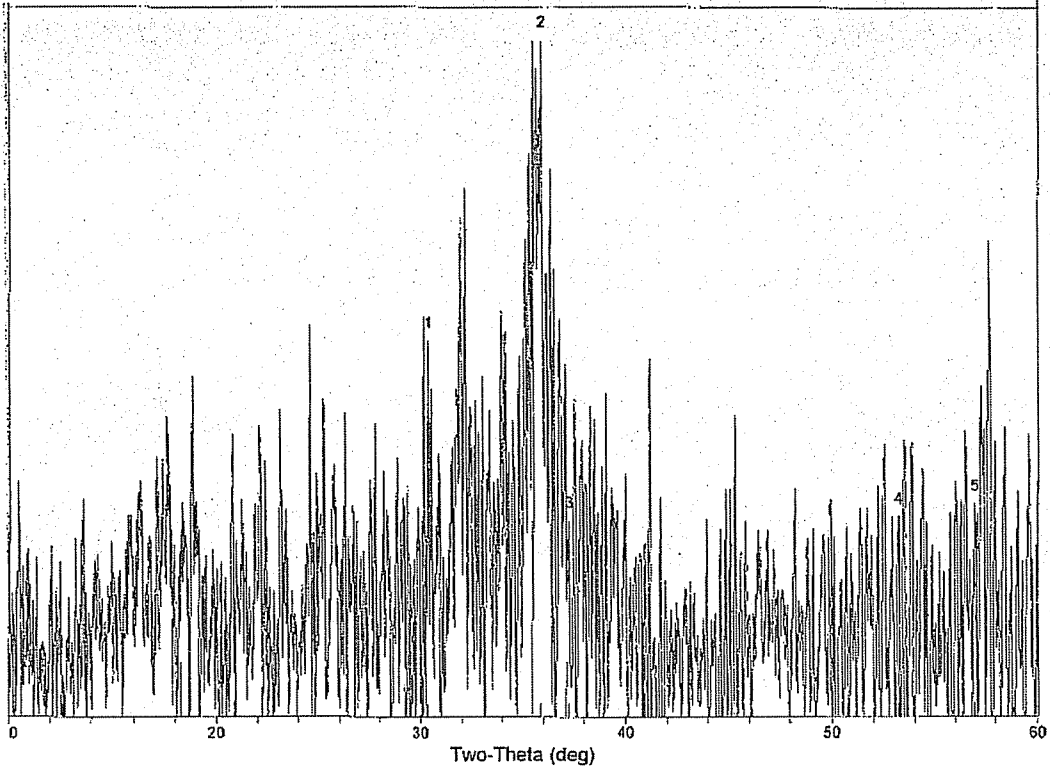
Şekil 6.29. Peynir altı suyunun demir elektrotla elektrokoagülasyonunda $t=90$ dk. da oluşan katı ürünün XRD analizi ($\text{pH } 3$, $i = 40 \text{ mA/cm}^2$, $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,20 \text{ M}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,20 \text{ M}$, polielektrolit= $0,21 \text{ g/L}$) (●:JPDS card no= 019-0629-Manyetit, ✕:JPDS card no=024-1132 Sodyum Sülfat)



Şekil 6.30. Peynir altı suyunun demir elektrotla elektrokoagülasyonunda $t=150$ dk. da oluşan katı ürünün XRD analizi (pH 3, $i = 40 \text{ mA/cm}^2$, $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,20 \text{ M}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,20 \text{ M}$, polielektrolit=0,21 g/L) (•:JPDS card no= 019-0629-Manyetit, X :JPDS card no=024-1132 Sodyum Sülfat)



Şekil 6.31. Peynir altı suyunun demir elektrotla elektrokoagülasyonunda $t=180$ dk. da oluşan katı ürünün XRD analizi (pH 3, $i = 40 \text{ mA/cm}^2$, $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,20 \text{ M}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,20 \text{ M}$, polielektrolit=0,21 g/L)(•:JPDS card no= 019-0629-Manyetit, X :JPDS card no=024-1132 Sodyum Sülfat)



Şekil 6.32. Peynir altı suyunun demir elektrotla elektrokoagülasyonunda t=210 dk. da oluşan katı ürünün XRD analizi (pH 3, $i = 40 \text{ mA/cm}^2$, $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,20 \text{ M}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,20 \text{ M}$, polielektrolit=0,21 g/L)(JPDS card no= 019-0629-Manyetit)

Elektrokoagülasyon sırasın da gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda ki gibidir.[49]

Anot Reaksiyonu,



Bazik Koşullar için:



Asidik Koşullar için:



Oksijen Oluşum Reaksiyonu,



Katot Reaksiyonu,



XRD analizi sonucuna göre sadece, Şekil 6.28'de görülen pike karşılık gelen faz demir hidroksit ($\text{Fe}(\text{OH})_2$)'dir. 60. dakikada ortam pH'ı bazikleşmiştir.

Bazik koşullarda oluşan reaksiyonlar incelendiğın Fe(OH)₂ 'in oluşması görülen bir durumdur.

Elektrokoagülasyon sonucu oluşan katı ürünün X-ray difraksiyon spektrumları incelendiğinde destek elektrolit olarak eklenen Na₂SO₄ 'a karşılık gelen piklerin de olduğu görülmektedir. Bu durum çamurunbuharlaştırılması sonucu kalan Na₂SO₄'ınkristalize olmasından kaynaklanmıştır. Piklerin şekilleri değerlendirildiğinde ise başta kristalize olan katı ürünün zamanla amorf bir yapıya döndüğü görülmüştür.

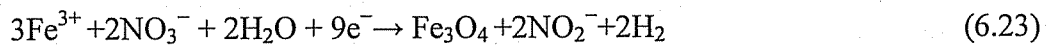
Şekil 6.32'de de görüleceği gibi difraksiyon genelinde manyetit'e karşılık gelen pikler vermiştir. XRD analizinin sonucunda Çizelge 6.23' e göre oluşan Fe₂O₃'ün fazının manyetit olduğu belirlenmiştir.

Manyetit doğada bulunan en manyetik mineraldir. Demir hidroksitin manyetite dönüşümünde demir hidroksit (Fe(OH)₂) suyun protonları ile oksitlenerek manyetit ve moleküler hidrojeni oluşturur.



İyi kristalize olmuş manyetit demir (II) hidroksitten termodinamik olarak daha kararlıdır.[50] Manyetit EC tarafından da üretilebilir.[51] Termodinamik hususlar EC'nin son ürünlerini belirlerler. Ortamın pH'ına bağlı olarak geotit (FeOOH) ya da manyetit (Fe₃O₄) üretilebilir.[52]

Katot etrafında pH artışı Fe(OH)₃'ün çökmesine neden olur. Daha sonra demir (III) hidroksitleri manyetit Fe₃O₄ oluşturmak için aşağıdaki reaksiyonları meydana getirir. [53]



7. PEYNİR ALTI SUYUNUN SÜREKLİ REAKTÖRDE ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMİYLE ARITIMI

7.1 Deneysel Çalışmalar

Bu çalışma da yerel bir peynir üretim tesisinden alınan 15.500 mg/L KOİ derişimine ve pH 5,2 değerine sahip peynir altı suyu elektrokoagülasyon yöntemiyle arıtılmıştır. Arıtımda 4,5 cm çapında 50 cm boyunda silindirik demir reaktör ile 100cm² yüzey alanına sahip demir dönen formda anot kullanılmıştır. Peynir altı suyu bir pompa yardımıyla reaktöre beslenerek belirli zaman aralıkları ile reaktörden çıkan atık sudan alınan örneklerde KOİ derişimi, pH, sıcaklık, iletkenlik gibi çeşitli parametreler belirlenmiştir.

Peynir altı suyunun arıtılmasında etkili, ekonomik olan akım yoğunluğu ve akış hızının belirlenmesi için çeşitli akım yoğunlukları ve akış hızlarında deneyler yapılmıştır. Atık su arıtımını etkileyecek pH gibi diğer işletme parametreleri de araştırılarak KOİ giderimine etkileri belirlenmiştir. Deneysel çalışmaların yapıldığı düzenek Şekil 7.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 7.1. Deneysel çalışmaların yapıldığı düzenek

7.2. Cevap Yüzey Yöntemi

Cevap Yüzey yöntemi Metodolojisi, çeşitli bağımsız değişkenlerin söz konusu olduğu bir fonksiyonun çıktı değerinin optimize edilmesi için uygulanan bir seri deney prosedürüdür. Yanıt öngörmede oldukça yararlı bir yöntemdir.

Bu çalışmada, peynir altı suyunun elektrokoagülasyon yöntemiyle arıtımında faktörlerin en iyi değerlerinin bulunması için MINITAB 14.0 paket programı ile analizler yapılmıştır. Optimizasyon çalışması için 3 parametrenin 3 farklı değerinde 15 adet deney gerçekleştirilmiştir. Akım yoğunluğu, pH, reaktörde kalış süresi (akış hızı) gibi 3 faktör; minimum, maksimum ve orta değerler olacak şekilde 3 düzlemde incelenmiştir. Bu deneme değerleri Çizelge 7.1. de gösterildiği gibidir.

Çizelge 7.1. İncelenen Deneme Değerleri

Akım Yoğunluğu	40mA/cm ²	50 mA/cm ²	60mA/cm ²
	-1	0	+1
Reaktörde Kalış Süresi (Akış Hızı)	20dk. (50mL/dk)	40dk. (25mL/dk)	60dk. (16,7mL/dk)
	-1	0	+1
pH	3	5	7
	-1	0	+1

Belirlenen noktalarda Box Behnken Design model tasarımı ile gerçekleştirilen deney sonuçları, yapıma sırası ile Çizelge 7.2. – Çizelge 7.16. de gösterilmiştir.

Çizelge 7.2. $i = 50 \text{ mA/cm}^2$, akış hızı= 16,7 ml/dk, pH:3 , 0,15M Na_2SO_4 , 0,4 g/l polielektrolit ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları

Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi %
0	21,00	3,00	2,00	17,00	15500	0,00
15	22,00	5,20	2,10	19,00	9856	36,41
30	22,70	5,70	2,00	22,00	7040	54,58
45	23,50	6,10	2,20	23,10	7040	54,58
60	24,20	7,00	2,40	23,00	6336	59,12
75	24,90	8,70	2,40	24,70	6336	59,12
90	25,40	9,20	2,40	25,20	5632	63,66

Çizelge 7.3. $i = 40 \text{ mA/cm}^2$, akış hızı= 25 ml/dk, pH:3 , 0,15M Na_2SO_4 , 0,4 g/l polielektrolit ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları

Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi %
0	21,00	3,00	2,10	17,00	15500	0,00
15	21,70	6,00	2,40	19,00	8448	45,50
30	22,80	7,60	2,00	23,00	7744	50,04
45	22,80	7,50	2,00	22,70	7040	54,58
60	22,70	7,30	2,00	23,40	5632	63,66
75	23,00	7,20	2,00	23,90	5632	63,66
90	23,80	7,28	2,00	24,30	5632	63,66

Çizelge 7.4. $i = 60 \text{ mA/cm}^2$, akış hızı= 50 ml/dk, pH:5 , 0,15M Na_2SO_4 , 0,4 g/l polielektrolit ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları

Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi %
0	21,00	5,00	2,40	17,00	15500	0,00
15	23,80	9,00	2,40	17,32	6336	59,12
30	24,00	9,50	2,40	15,00	5632	63,66
45	25,90	10,68	2,30	13,00	4932	68,18
60	26,20	10,70	2,30	14,00	4224	72,75
75	26,70	10,78	2,40	15,63	3520	77,29
90	26,70	11,11	2,50	19,62	2112	86,37

Çizelge 7.5. $i = 40 \text{ mA/cm}^2$, akış hızı= 25 ml/dk, pH:7 , 0,15M Na_2SO_4 , 0,4 g/l polielektrolit ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları

Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi %
0	21,00	7,00	2,20	17,25	15500	0,00
15	22,10	9,50	2,30	17,20	9856	36,41
30	22,50	10,40	2,30	17,72	9565	38,29
45	22,50	12,00	2,30	18,10	9152	40,95
60	22,80	10,00	2,30	18,50	8448	45,50
75	23,00	9,59	2,20	18,20	7744	50,04
90	23,40	10,75	2,20	19,00	7744	50,04

Çizelge 7.6. $i = 50 \text{ mA/cm}^2$, akış hızı= 16,7 ml/dk, pH:7 , 0,15M Na_2SO_4 , 0,4 g/l polielektrolit ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları

Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi %
0	21,00	7,00	2,80	17,00	15500	0,00
15	21,70	8,10	3,40	17,10	9565	38,29
30	22,40	9,20	3,40	17,52	8448	45,50
45	22,50	10,90	3,60	17,35	7744	50,04
60	22,70	9,90	3,50	18,20	7040	54,58
75	23,50	11,00	3,40	18,70	6688	56,85
90	24,60	11,03	3,30	19,00	6688	56,85

Çizelge 7.7. $i = 50 \text{ mA/cm}^2$, akış hızı= 50 ml/dk, pH:7 , 0,15M Na_2SO_4 , 0,4 g/l polielektrolit ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları

Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi %
0	21,00	7,00	2,80	17,10	15500	0,00
15	21,00	8,90	3,40	17,10	8448	45,50
30	22,10	9,40	3,40	17,52	7744	50,04
45	22,70	9,40	3,60	17,35	7040	54,58
60	23,00	10,90	3,50	18,20	6688	56,85
75	23,20	10,87	3,40	18,70	6336	59,12
90	23,50	10,35	3,30	19,00	6336	59,12

Çizelge 7.8. $i = 60 \text{ mA/cm}^2$, akış hızı= 16,7 ml/dk, pH:5 , 0,15M Na_2SO_4 , 0,4 g/l polielektrolit ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları

Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi %
0	21,00	5,00	3,00	17,00	15500	0,00
15	21,00	8,43	3,60	17,10	8448	45,50
30	22,10	9,00	3,30	17,52	6336	59,12
45	22,70	10,00	3,50	19,75	6336	59,12
60	23,00	11,27	3,60	20,00	5632	63,66
75	23,20	11,00	4,00	20,10	4224	72,75
90	23,50	10,88	4,10	20,10	3872	75,02

Çizelge 7.9. $i = 50 \text{ mA/cm}^2$, akış hızı= 16,7 ml/dk, pH:3 , 0,15M Na_2SO_4 , 0,4 g/l polielektrolit ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları

Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi %
0	21,00	3,00	3,00	17,00	15500	0,00
15	23,60	6,90	2,80	24,70	9856	36,41
30	23,90	6,92	2,50	24,80	7744	50,04
45	24,90	6,97	2,30	25,10	6336	59,12
60	24,80	7,10	2,20	24,80	6336	59,12
75	25,20	7,30	2,20	23,80	5632	63,66
90	25,40	7,80	2,20	23,20	5632	63,66

Çizelge 7.10. $i = 60 \text{ mA/cm}^2$, akış hızı= 25ml/dk, pH:3 , 0,15M Na_2SO_4 , 0,4 g/l polielektrolit ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları

Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi %
0	21,00	3,00	2,30	17,00	15500	0,00
15	23,60	5,80	2,40	23,80	7040	54,58
30	23,90	5,90	2,50	24,20	6336	59,12
45	24,90	6,00	2,40	24,10	6336	59,12
60	24,80	6,10	2,50	24,70	5632	63,66
75	25,20	7,40	2,50	25,00	5632	63,66
90	25,40	7,57	2,50	25,10	4224	72,75

Çizelge 7.11. $i = 60 \text{ mA/cm}^2$, akış hızı= 25ml/dk, pH:7 , 0,15M Na_2SO_4 , 0,4 g/l polielektrolit ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları

Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi %
0	21,00	7,00	2,70	17,00	15500	0,00
15	21,70	9,00	2,60	17,60	9152	40,95
30	22,30	10,52	2,60	17,40	8448	45,50
45	23,20	11,54	2,70	17,50	7744	50,04
60	23,30	11,80	2,70	18,20	6688	56,85
75	23,70	11,98	2,70	18,50	6688	56,85
90	24,20	11,79	3,00	19,00	6353	59,01

Çizelge 7.12. $i = 50 \text{ mA/cm}^2$, akış hızı= 25ml/dk, pH:5 , 0,15M Na_2SO_4 , 0,4 g/l polielektrolit ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları

Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi %
0	21,00	5,00	2,20	17,00	15500	0,00
15	22,50	7,10	2,70	18,00	7744	50,04
30	22,00	8,20	2,80	18,70	6336	59,12
45	22,50	9,50	3,00	19,00	6336	59,12
60	22,70	9,70	3,00	19,20	6336	59,12
75	23,00	8,77	3,10	19,70	5632	63,66
90	23,20	9,88	3,20	19,50	4224	72,75

Çizelge 7.13. $i = 50 \text{ mA/cm}^2$, akış hızı= 25ml/dk, pH:5 , 0,15M Na_2SO_4 , 0,4 g/l polielektrolit ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları

Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi %
0	21,00	5,00	2,20	17,00	15500	0,00
15	21,70	7,20	2,50	18,00	7744	50,04
30	22,20	8,30	2,70	18,70	6336	59,12
45	22,50	9,50	3,00	19,00	6336	59,12
60	22,70	9,80	3,00	19,20	5632	63,66
75	23,00	9,00	3,10	19,70	4224	72,75
90	27,70	9,70	3,20	19,50	4224	72,75

Çizelge 7.14. $i = 40 \text{ mA/cm}^2$, akış hızı= 16,7 ml/dk, pH:5 , 0,15M Na_2SO_4 , 0,4 g/l polielektrolit ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları

Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi %
0	21,00	5,00	2,90	17,00	15500	0,00
15	21,60	7,74	3,00	18,69	9856	36,41
30	22,10	9,87	2,30	18,80	7744	50,04
45	23,40	11,42	2,30	18,86	7568	51,17
60	24,50	10,80	2,40	19,00	7040	54,58
75	23,50	10,99	2,40	21,00	7040	54,58
90	23,80	11,16	2,40	22,10	6336	59,12

Çizelge 7.15. $i = 40 \text{ mA/cm}^2$, akış hızı=50 ml/dk, pH:5 , 0,15M Na_2SO_4 , 0,4 g/l polielektrolit ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları

Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi %
0	21,00	5,00	2,90	17,00	15500	0,00
15	21,10	7,50	3,00	18,00	9565	38,29
30	21,20	8,70	2,30	18,70	8448	45,50
45	21,80	9,02	2,30	19,00	7744	50,04
60	21,80	9,02	2,40	20,00	7040	54,58
75	22,00	9,30	2,40	21,70	6336	59,12
90	22,00	9,44	2,40	22,10	5632	63,66

Çizelge 7.16. $i = 50 \text{ mA/cm}^2$, akış hızı= 25 ml/dk, pH:5 , 0,15M Na_2SO_4 , 0,4 g/l polielektrolit ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları

Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi %
0	21,00	5,00	2,30	17,00	15500	0,00
15	21,70	7,00	2,70	17,90	7744	50,04
30	22,00	8,10	2,90	18,50	6336	59,12
45	22,30	8,70	2,90	19,00	6336	59,12
60	22,10	9,50	3,00	19,50	5632	63,66
75	22,70	9,70	3,00	19,20	4928	68,21
90	23,00	9,50	3,10	19,70	4224	72,75

İstatistik analizlerinin temel amacı, üzerinde durulan özellik bakımından örnek değerlerinden yararlanılarak parametreler hakkında bilgi edinmektir. Üzerinde durulan özellik bakımından iki ve daha fazla bağımsız grup ortalaması arasında ki farkın irdelenmesinde en yaygın kullanılan istatistik teknik, varyans analizi tekniğidir (ANOVA). [54]

Peynir altı suyunun elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtımında Cevap Yüzeyi Yöntemi ile araştırma konusu olan faktörlerin ana etkileri ile beraber etkileşim etkileri test edilmiş ve istatistiksel olarak anlamlı olup olmadığı belirlenmiştir.

ANOVA Tablosuna göre KOİ üzerine doğrusal ve kareli modellerin etkin olduğu görülmektedir. Kareli terimlerden $\alpha=0,10$ güven seviyesinde etkin olmayan terimler (akış kare) ve (akım kare) modelden çıkarılmıştır. $\alpha=0,10$ güven seviyesinde (ph kare)nin etkin olduğu görülmüştür. Dolayısıyla pH kare modelde bırakılmıştır. Analiz sonuçları Çizelge 7.17. 'de gösterildiği gibidir.

Çizelge 7.17. Analiz sonuçları

Response Surface Regression: KOİ versus akim; akis; ph
The analysis was done using coded units.
Estimated Regression Coefficients for KOİ

Term	Coef	SE Coef	T	P
Constant	4377	208,9	20,950	0,000
akim	-1100	195,4	-5,628	0,000
akis	354	195,4	1,812	0,100
ph	750	195,4	3,838	0,003
ph*ph	1653	286,1	5,777	0,000

S = 552,8 R-Sq = 89,3% R-Sq(adj) = 85,0%

Analysis of Variance for KOİ

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	4	25383746	25383746	6345937	20,77	0,000
Linear	3	15184736	15184736	5061579	16,56	0,000
Square	1	10199010	10199010	10199010	33,37	0,000
Residual Error	10	3055914	3055914	305591		
Lack-of-Fit	8	3055914	3055914	381989	*	*
Pure Error	2	0	0	0		
Total	14	28439660				

Estimated Regression Coefficients for KOİ using data in uncoded units

Yine doğrusal terimlerin $\alpha=0,10$ güven seviyesinde etkin olduğu görülerek akış, akım ve ph bileşenleri modelde bırakılmıştır. Matematiksel model aşağıdaki gibi oluşturulmuştur.

Matematiksel model:

$$\hat{y} = 4377 - 1100x_1 + 354x_2 + 750x_3 + 1653x_3^2 \quad (7.1)$$

$$\frac{d\hat{y}}{dx_3} = 750 + 2(1653)x_3 = 0, \quad (7.2)$$

$$x_3 = -0,22686$$

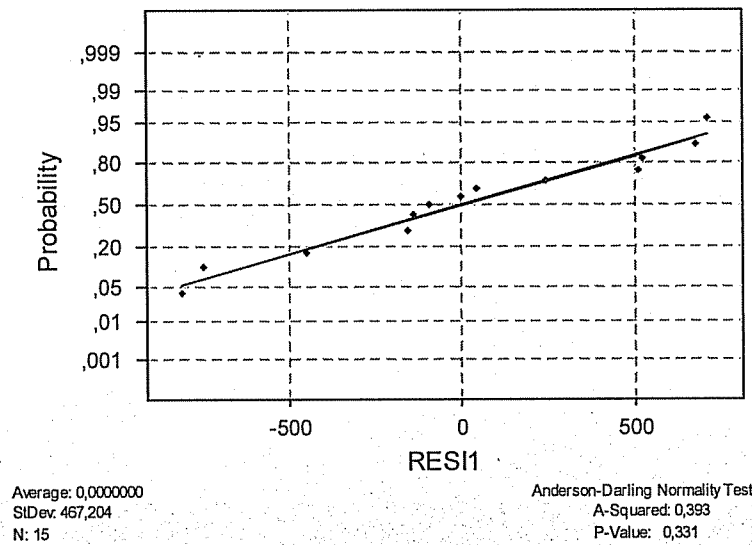
$$\frac{d^2\hat{y}}{dx_3^2} = 3306 > 0, \text{ minimum değeri var.} \quad (7.3)$$

Belirlilik katsayısı $R^2(\text{adj})=85,04$, kurulan regresyon denklemleri ile KÖİ'deki değişkenliğin açıklanabilir kısmı %85'dir. Bu yeterli bir orandır. Modelin geçerli olabilmesi için model varsayımlarının da incelenmesi gereklidir.

Matematiksel modelin varsayımları:

- 1) Hatalar Normal Dağılır.

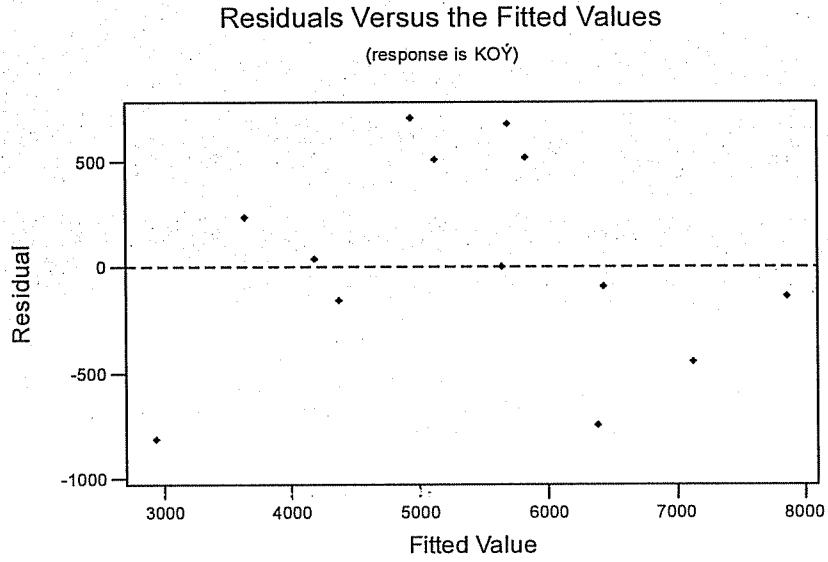
Normal Probability Plot



Şekil 7.2. Hataların Normal Dağılım Grafiği

Şekil 7.2. 'den de görüleceği üzere p değeri $> 0,05$ olduğundan model hataları Normal dağılmaktadır.

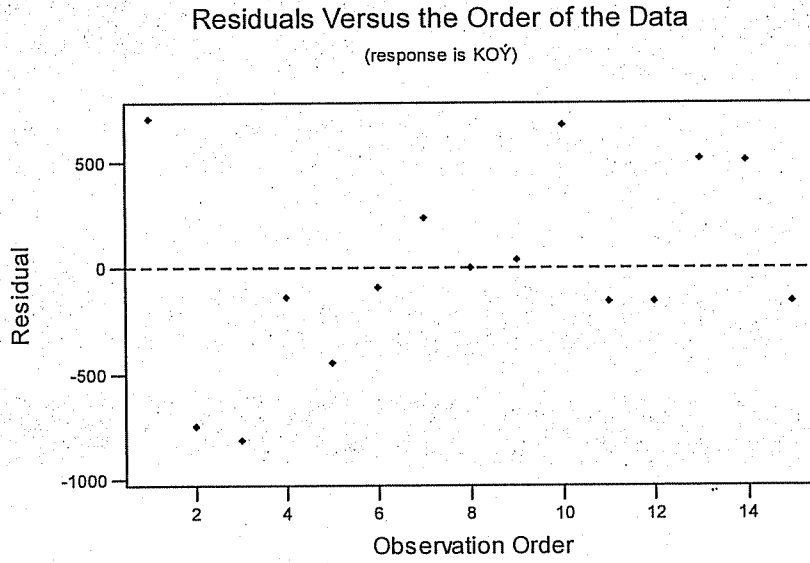
2) Hatalar sabit varyansa sahiptir.



Şekil 7.3. Tahmin Değerlerine Göre Hataların Dağılımı

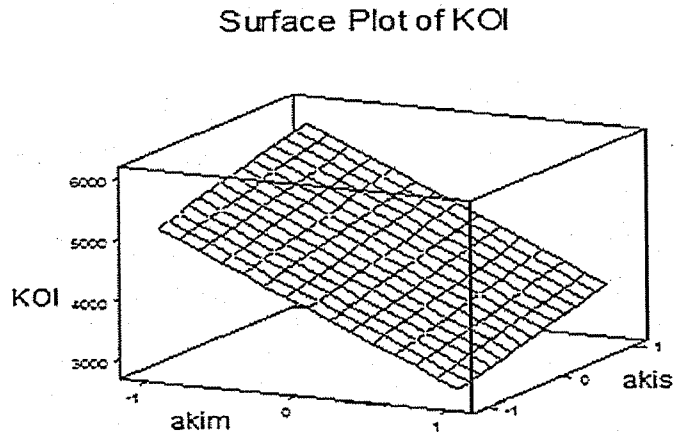
Hataların matematiksel modelden elde edilen değerlere göre dağılımları Şekil 7.3'te görüldüğü üzere belirli bir aralıkta rassal dağılmıştır. Dolayısıyla hataların sabit varyansa sahip olduğu söylenebilir.

3) Hatalar bağımsızdır.



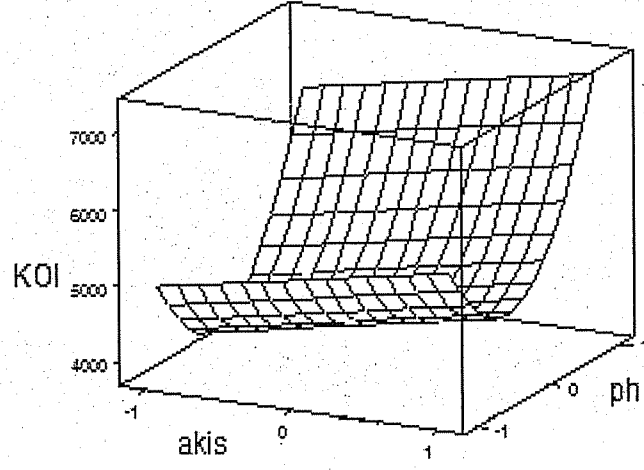
Şekil 7.4. Deney Yapılış Sırasına Göre Hataların Dağılımları

Hatalar deneyin yapılış sırasına göre dizildiğinde belirli bir düzen izlemediği Şekil 7.4. dan görülmektedir. Bu sebeple hatalar bağımsızdır denilebilir.



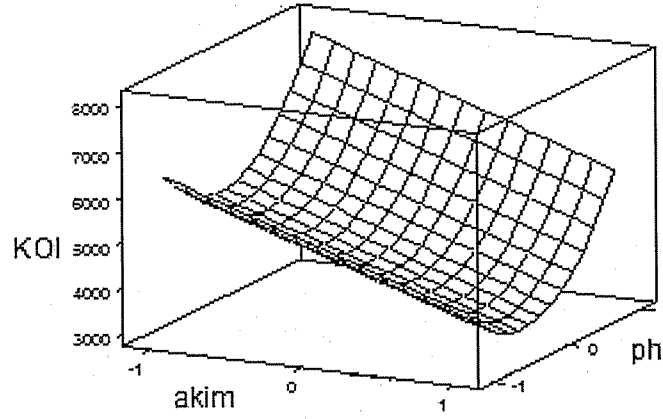
Şekil 7.5. Akış ile akım yoğunluğunun KOİ üzerine etkisi

Surface Plot of KOI

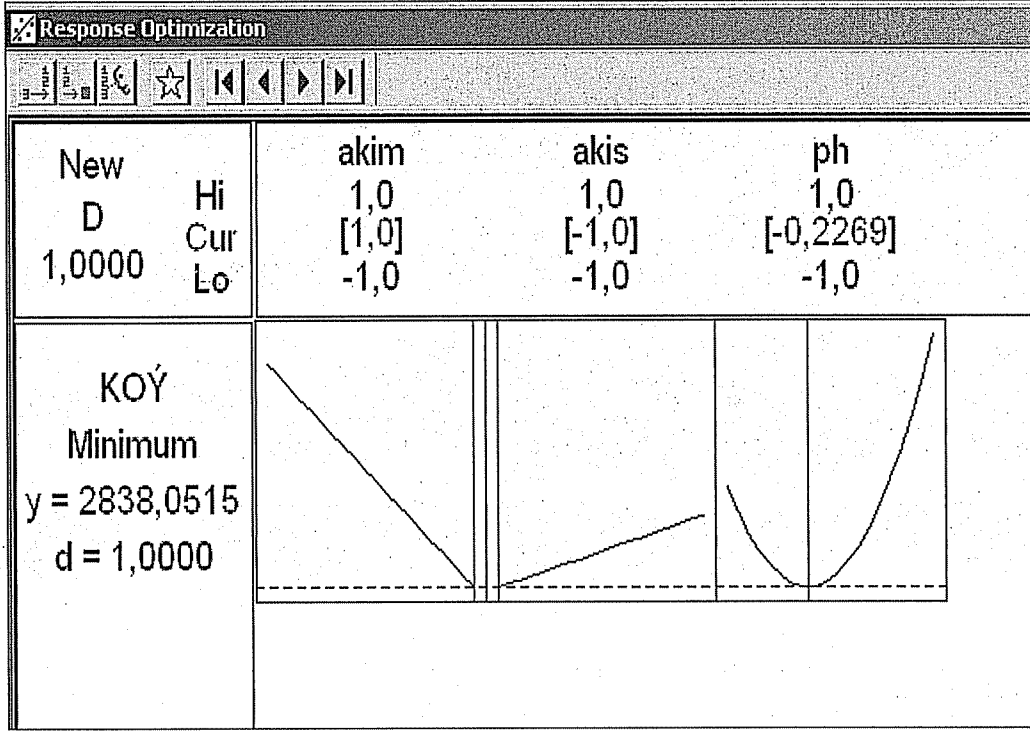


Şekil 7.6: Akış ile ph'm KOİ üzerine etkisi

Surface Plot of KOI



Şekil 7.7. Akım yoğunluğu ile ph'm KOİ üzerine etkisi



Şekil 7.8. Faktör optimizasyonu

KOİ derişim değerleri, -1, 0 ve +1' e karşı gelecek akım yoğunluğu, akış ve pH değerlerinde grafiğe geğirilmiştir. Akım yoğunluğu ve akış KOİ derişimi üzerinde Şekil 7.5. de görüldüğü gibi doğrusal etkilidir. KOİ derişimi, akım yoğunluğunun +1 değerine, akış faktörünün -1 değerine doğru azalmaktadır. Çizelge 7.17.'ye göre akım yoğunluğunun kat sayısı akış hızının kat sayısından daha büyük olduğu için, akım yoğunluğunun KOİ derişimi üzerinde akış faktörüne göre daha yüksek bir etkisi vardır.

Şekil 7.6. da akış ve pH 'ın ; Şekil 7.7.'de akım yoğunluğu ve pH'ın KOİ derişimi üzerinde ki etkisi gösterilmiştir.KOİ derişiminin en az değeri $pH = -0,2238$ 'dir. Şekil 7.8. de modelde öngörülen minimum KOİ derişimi (2838 mg/L)ve faktörler için en iyi değerler gösterilmiştir. Bunlar kodlanmış değerler olduğu için bu değerler $pH = 4,538$, akım yoğunluğu 60 mA/cm^2 ve akış 50 mL/dk 'ya karşılık gelmektedir..

Bu sebep ile en iyi KOİ giderim verimi için belirlenen faktörlerin en iyi değerleri, maksimum akım yoğunluğu değeri (60 mA/cm^2), minimum reaktörde

kalış süresi (20 dk) yani yüksek akış hızı (50mL/dk.) ve yaklaşık pH 4.5 olduğu verilen matematiksel model ile belirlenmiştir.

7.3. Akım Yoğunluğunun Etkisinin İncelendiği Deneysel Sonuçları

Peynir altı suyunun elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtımında akım yoğunluğunun etkisi 40,50 ve 60 mA/cm² ; pH: 5 ve pH: 7 değerlerinde, cevap yüzey yöntemi kapsamında gerçekleştirilen deneylere (Çizelge 7.5, 7.8, 7.11 ve 7.14) ek deneyler yapılarak incelenmiştir. Atık su 0,15M Na₂SO₄ ve 0,4 g/l ilavesi ile gerçekleştirilen sonuçlar Çizelge 7.18 – 7.19'da verilmiştir. Zamanla değişimleri ise Şekil 7.9. ve 7.10.'da gösterilmiştir. Şekillerde de görüldüğü gibi akım yoğunluğunun artmasıyla, giderim verimi artmıştır. Enerji tüketimleri Çizelge 7.20'de gösterildiği gibidir.

Çizelge 7.18.i = 50 mA/cm² , akış hızı= 25 ml/dk, pH:7 , 0,15M Na₂SO₄, 0,4g/l polielektrolit ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları

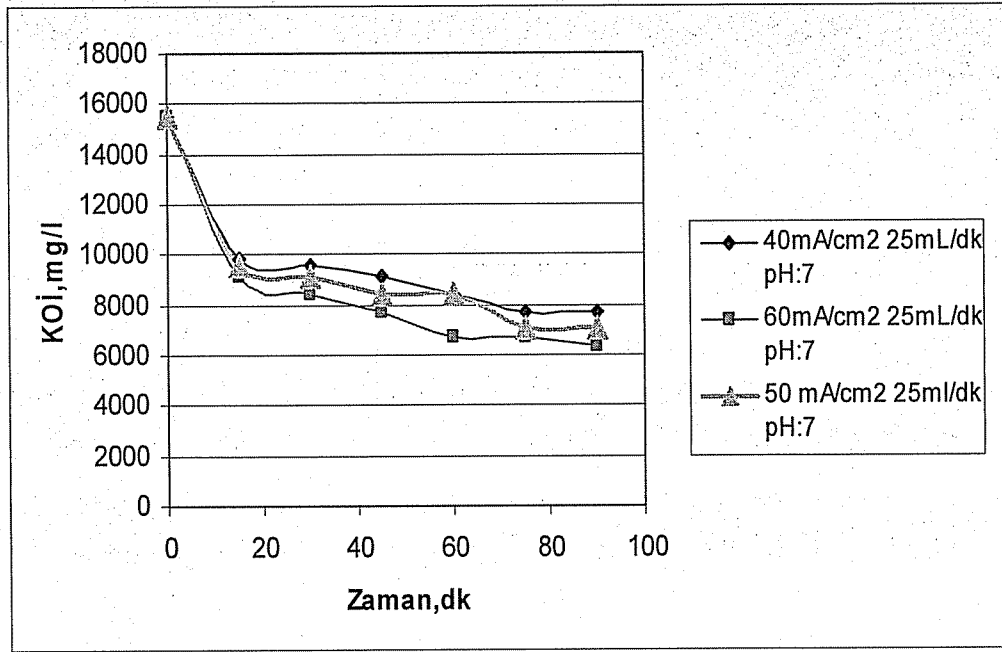
Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi %
0	21,00	7,00	2,20	17,25	15500	0,00
15	22,70	9,00	2,30	17,60	9565	38,29
30	23,50	10,40	2,30	17,82	9152	40,95
45	23,50	10,70	2,30	18,10	8448	45,50
60	23,66	10,00	2,30	17,50	8448	45,50
75	24,00	9,59	2,30	18,99	7040	54,58
90	24,40	10,05	2,30	19,70	7040	54,58

Çizelge 7.19.i = 50 mA/cm² , akış hızı= 16,7 ml/dk, pH:5 , 0,15M Na₂SO₄, 0,4g/l polielektrolit ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları

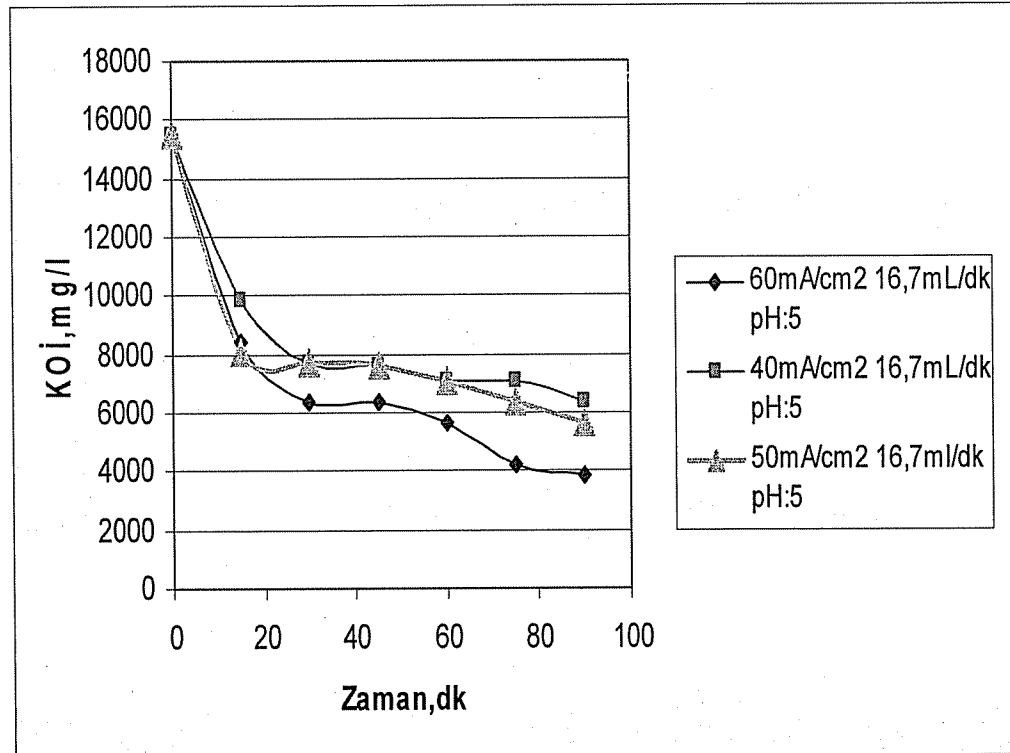
Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi %
0	21,00	5,00	2,90	17,25	15500	0,00
15	23,00	8,17	2,60	17,60	8025	48,23
30	23,50	8,00	2,60	17,82	7744	50,04
45	23,50	8,20	2,40	18,10	7568	51,17
60	23,66	8,20	2,20	17,50	7040	54,58
75	24,00	8,25	2,20	18,99	6336	59,12
90	25,20	8,40	2,20	19,70	5632	63,66

Çizelge 7.20. Yapılan deneysel çalışmaların enerji tüketim değerleri

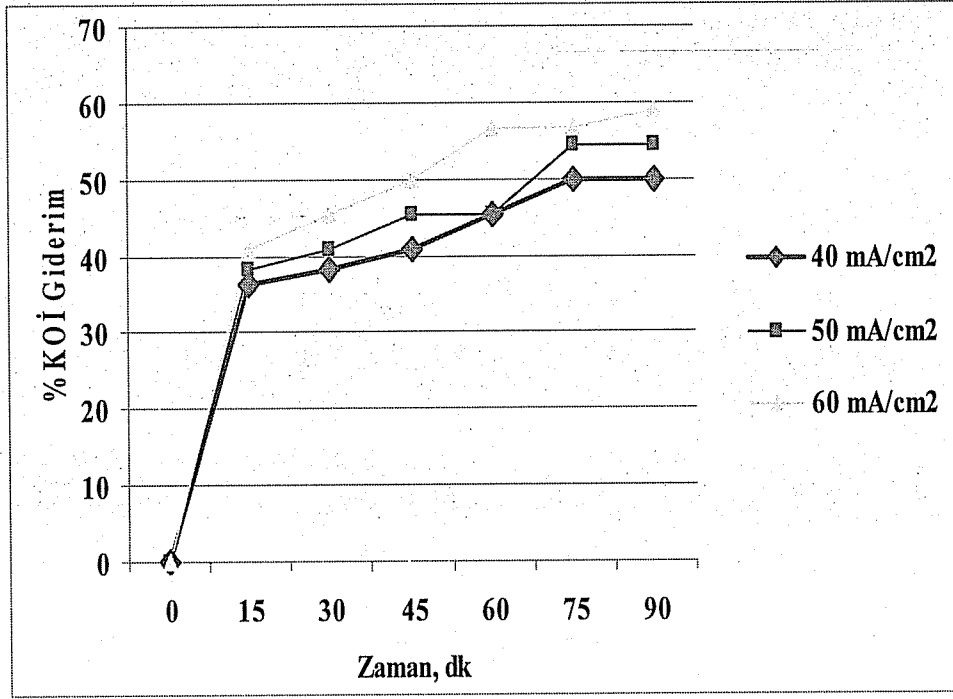
Akım Yoğunluğu mA/cm ²	Enerji Tüketimi, kwh/m ³	
	pH: 7 Akış Hızı 25 ml/dk	pH: 5 Akış Hızı 16,7ml/dk
40	6,00	10,40
50	7,67	12,00
60	10,80	15,60



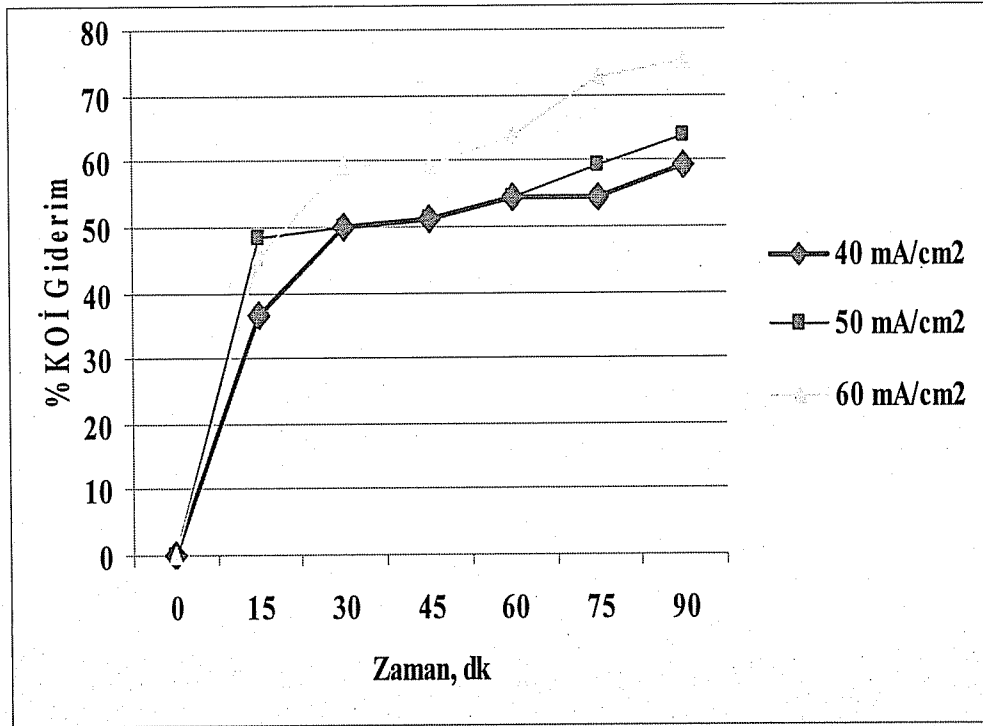
Şekil 7.9. Akım yoğunluğunun KOİ derişimine etkisi



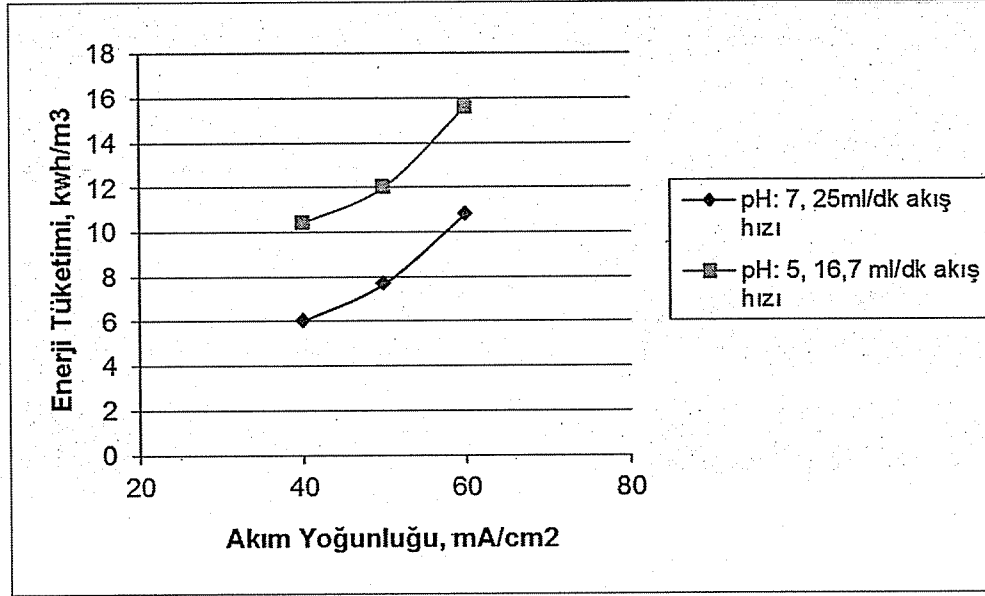
Şekil 7.10. Akım yoğunluğunun KOİ derişimine etkisi



Şekil 7.11. Akım yoğunluğu %KOİ giderim



Şekil 7.12. Akım yoğunluğu %KOİ giderim



Şekil 7.13. Akım yoğunluğu- Enerji tüketimi.

7.4. Akış Hızı Etkisinin İncelendiği DeneY Sonuçları

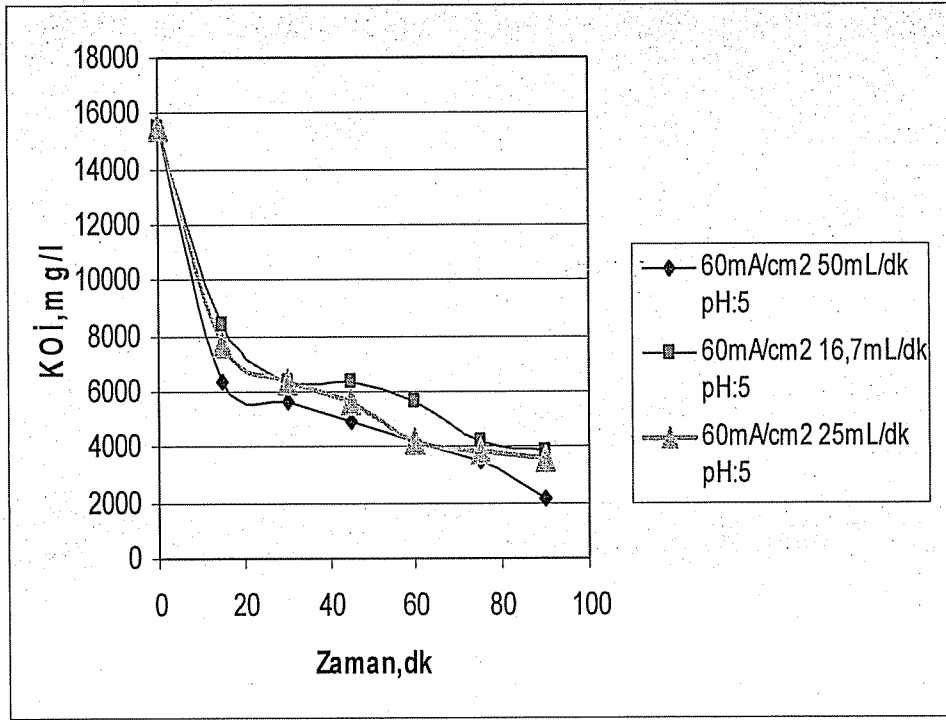
Atıksuyun başlangıç pH 'ı 5 ve akım yoğunluğu 60 mA/cm^2 de yapılan deneylerde $16,7 \text{ mL/dk}$, 25 mL/dk ve 50 mL/dk akış hızları denenmiştir. Yüzey cevap yöntemi kapsamında yapılan deneylere (Çizelge 7.4 ve 7.8) ek olarak gerçekleştirilen deney sonuçları Çizelge 7.21.'de verilmiştir. KOİ giderimi en iyi, şekil 7.14 ve 7.15'den de görüldüğü gibi akış hızının maksimum olduğu deneylerde gerçekleştirilmiştir. Akış hızının artması reaktörde kalış süresini azaltmıştır bu sebeple reaktörde kalış süresi azaldıkça KOİ giderim verimi artmıştır denilebilir. Enerji tüketimi Şekil 7.22'de verilmiştir.

Çizelge 7.21. $i = 60 \text{ mA/cm}^2$, akış hızı= 25ml/dk, pH:5 , 0,15M Na_2SO_4 , 0,4 g/l polielektrolit ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları

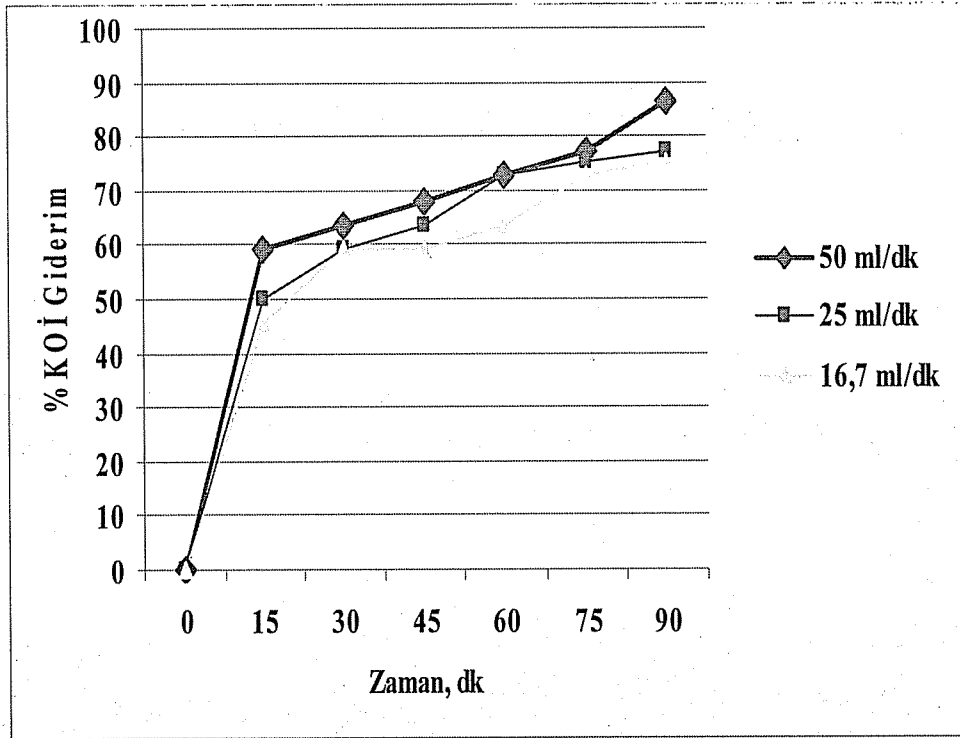
Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOI (mg/L)	KOI Giderimi %
0	21,00	5,00	3,80	17,80	15500	0,00
15	21,60	6,35	3,20	17,10	7744	50,04
30	22,00	6,80	3,10	17,00	6336	59,12
45	22,30	7,60	3,20	18,20	5632	63,66
60	23,00	8,27	2,40	19,00	4224	72,75
75	24,20	8,90	2,40	19,10	3872	75,02
90	25,50	9,20	2,40	20,10	3570	76,97

Çizelge 7.22. Yapılan deneysel çalışmaların enerji tüketim değerleri

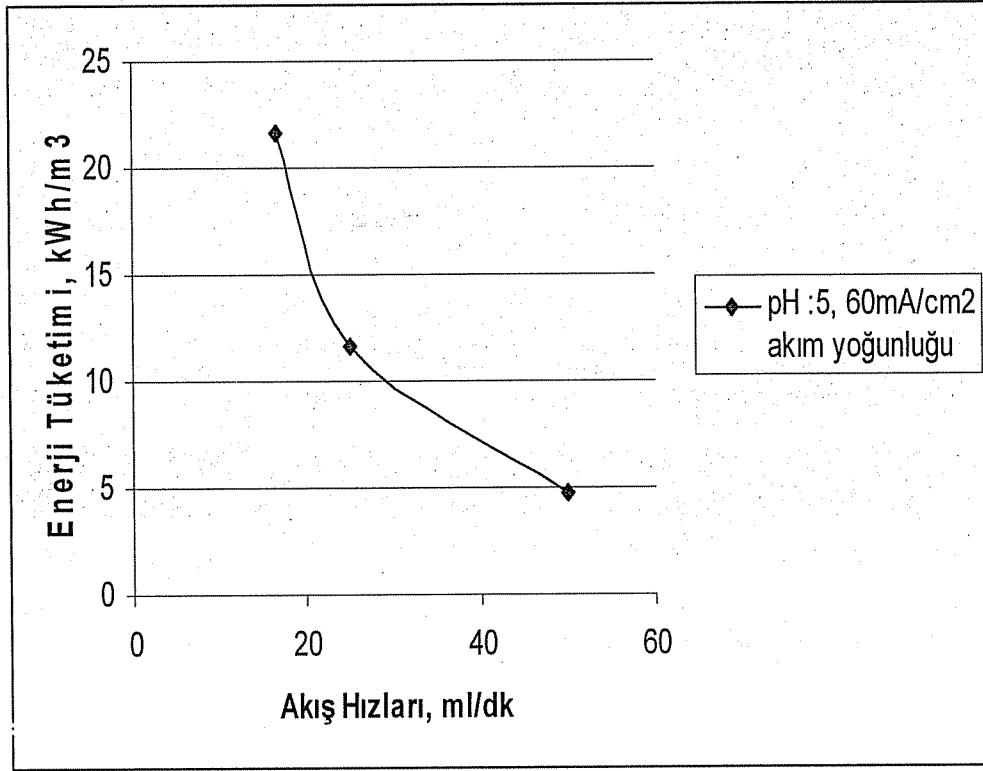
Akış Hızı ml/dk	Enerji Tüketimi, kwh/m ³
16,7	21,6
25	11,6
50	4,70



Şekil 7.14. Akış hızının KOİ derişimine etkisi



Şekil 7.15. Akış hızı- %KOİ giderim



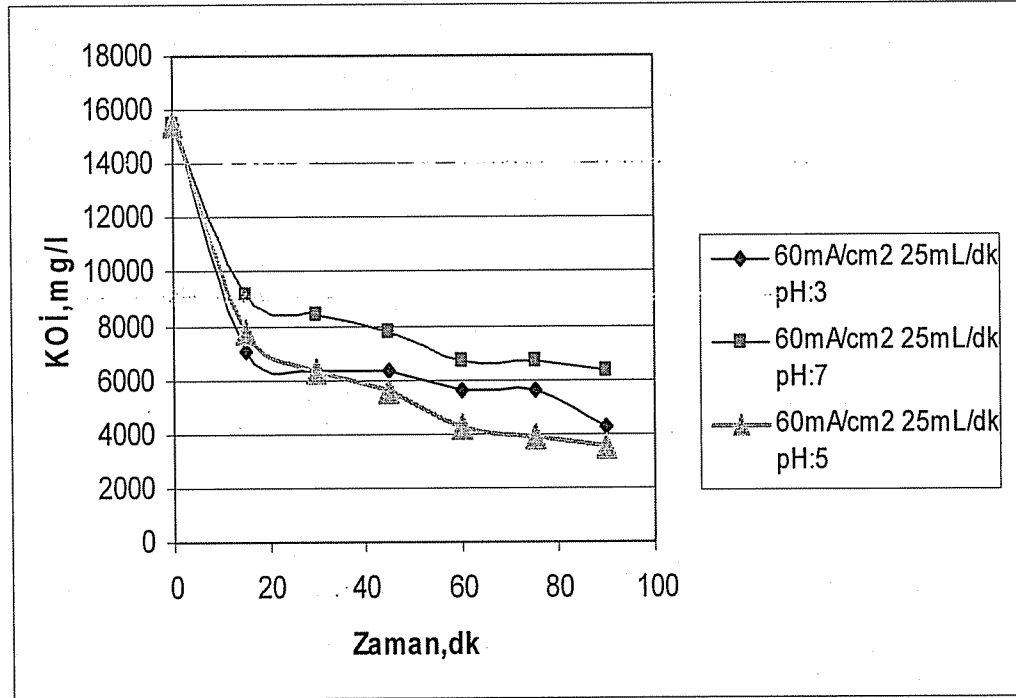
Şekil 7.16. Akış hızı- Enerji Tüketimi

7.5. pH Değişiminin Etkisinin İncelendiği Deney Sonuçları

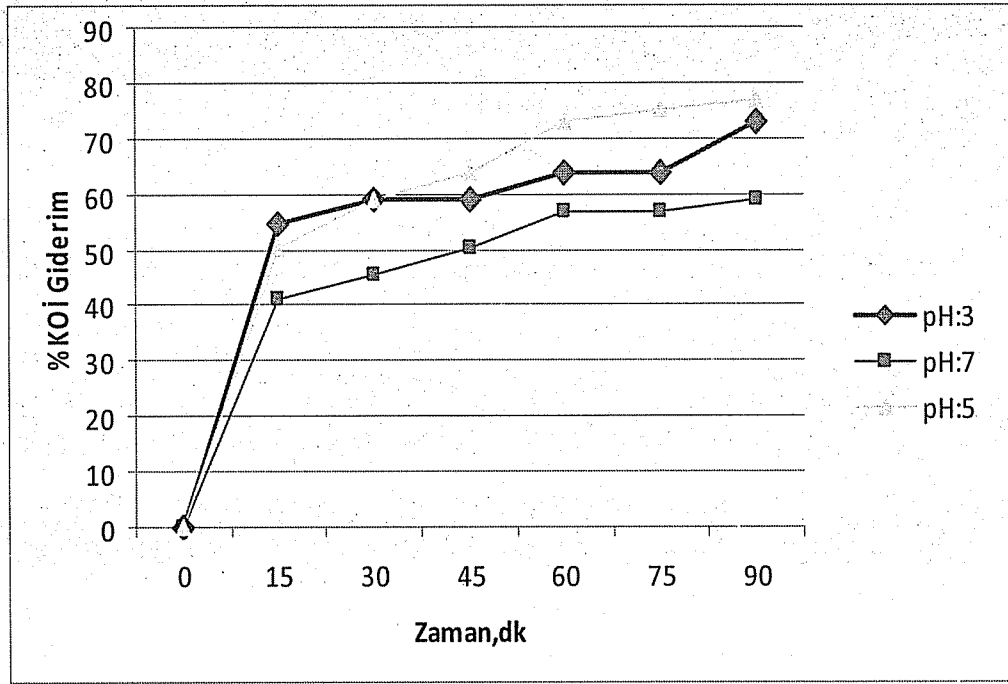
Atıksuyun başlangıç pH'ı ayarlanıp deneyler yapılmıştır. Deneysel sonuçlar çizelge 7.23.'da verilmiştir. Çizelge 7.10 ve 7.11'de gösterilen deneylerde birlikte değerlendirilen ve elde edilen en iyi KOİ giderimi, Şekil 7.17. ve 7.18'den de görüleceği gibi pH5 'de denilebilir.

Çizelge 7.23. $i = 60 \text{ mA/cm}^2$, akış hızı= 25 ml/dk, pH:5 , 0,15M Na_2SO_4 , 0,4 g/l polielektrolit ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları

Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi %
0	21,00	5,00	3,80	17,80	15500	0,00
15	21,60	6,35	3,20	17,10	7744	50,04
30	22,00	6,80	3,10	17,00	6336	59,12
45	22,30	7,60	3,20	18,20	5632	63,66
60	23,00	8,27	2,40	19,00	4224	72,75
75	24,20	8,90	2,40	19,10	3872	75,02
90	25,50	9,20	2,40	20,10	3570	76,97



Şekil 7.17. pH değişiminin KOİ derişimine etkisi



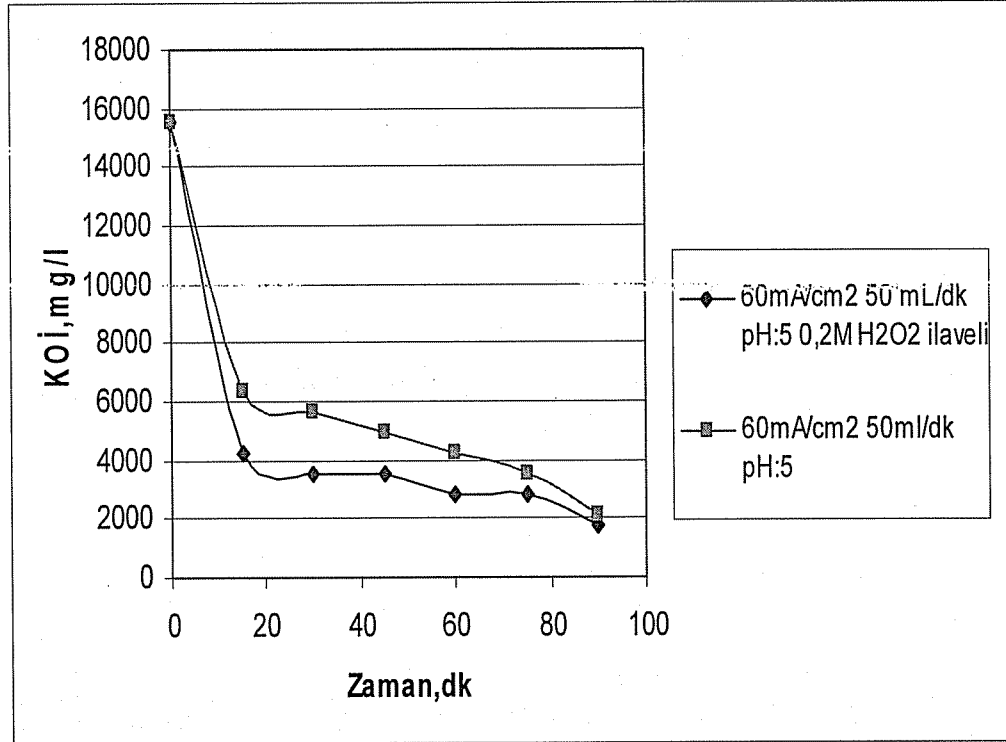
Şekil 7.18. pH - %KOİ giderim

7.6. Hidrojen Peroksit (H_2O_2) Etkisinin İncelendiği Deneysel Sonuçları

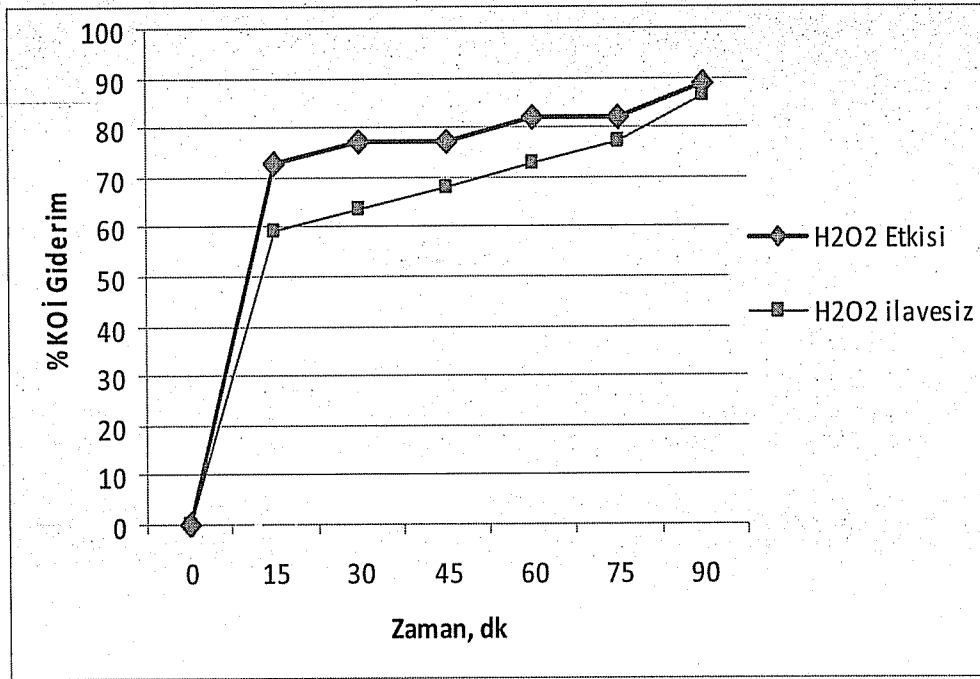
Bu deneysel çalışmada, 60 mA/cm^2 akım yoğunluğu, $0,15 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, $0,4 \text{ g/L}$ polielektrolit ilavesi ve pH 5'de $0,20 \text{ M H}_2\text{O}_2$ ilavesi ile deneyler yapılmış ve sonuçlar incelenmiştir. Reaktör 1 litre atık su ile doldurulduktan sonra Na_2SO_4 , polielektrolit ilavesi, pH ayarlaması yapılır ve belirtilen H_2O_2 miktarı reaktöre tek seferde ilave edildikten hemen sonra güç kaynağı açılarak elektrokimyasal işlem başlatılmıştır. Deney boyunca, destek elektrolit ve polielektrolit ilaveli 250 ml 'lik parçalar halinde hazırlanan atık su, $0,2 \text{ M H}_2\text{O}_2$ ilavesi yapılarak pompa ile reaktöre beslenmiştir. Eklenen H_2O_2 'in KOİ giderim veriminin artmasına sebep olduğu görülmüştür. Deneysel sonuçları sırasıyla Çizelge 7.32.'de ve Şekil 7.19'da verilmiştir.

Çizelge 7.24 . $i = 60 \text{ mA/cm}^2$, akış hızı= 50 ml/dk, pH:5 , 0,15M Na_2SO_4 , 0,4 g/l polielektrolit ve 0,2M H_2O_2 ilave ile yapılan deneysel çalışmanın sonuçları

Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)	pH	Gerilim (V)	İletkenlik (mS/cm)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi %
0	21,00	5,00	3,60	17,50	15500	0,00
15	23,60	5,40	3,80	18,00	4224	72,75
30	27,20	5,90	4,10	18,15	3520	77,29
45	30,70	5,59	3,60	18,44	3520	77,29
60	28,40	6,13	3,60	21,00	2816	81,83
75	30,20	6,14	3,70	20,70	2816	81,83
90	30,10	5,88	3,40	30,10	1760	88,65



Şekil 7.19. H_2O_2 ilavesinin KOİ derişimine etkisi



Şekil.7.20. H₂O₂ - %KOİ giderim .

7.7. Peynir Altı Suyu Arıtımda Kullanılan Yöntemlerin Enerji Tüketimleri

Peynir altı suyunun sürekli işletim sistemi için en iyi koşulların belirlenip elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtımın da 7,6 kWh/m³ enerji tüketimi ile %88,65 KOİ giderimi sağlanmıştır.

Literatür taramasında peynir altı suyunun arıtımın da kullanılan diğer yöntemlerin enerji tüketimleri ise iyon değiştirici [2], elektrodializ [2], Nanaofiltrasyon , Ters ozmoz[33] ve Mikrofiltrasyon [55] için sırası ile 35,23 kWh/m³ , 12,74 kWh/m³ ,6 kWh/m³ ve 1 kWh/m³ 0.15-0.3 kWh/m³ olarak verilmiştir.

Peynir altı suyunun arıtımında kullanılan membran sistemlerin enerji tüketimleri ve giderim verimleri, membrana verilen suyun ön arıtıma tabi tutulup tutulmamasına yada uygulanan ön arıtım türüne göre çeşitlik göstermektedir.

Ayrıca yüksek organik yükü sebebi ile biyolojik arıtımda peynir altı suyunun bertarafında literatürde çok sık karşılaşılan bir yöntemdir. Özellikle KOİ>1500 mg/L olan atık suların anaerobik arıtımı, aerobik arıtmaya göre önemli

oranda daha ekonomiktir. Çünkü Aerobik olarak 1 kg kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) dengi organik maddenin arıtılması için gereken 1,5-6 kWh'lik oksijen sağlama gideri, anaerobik sistemlerde ortadan kalkmaktadır. Ayrıca, 1 kg KOİ dengi organik maddenin anaerobik arıtımı sonucu yaklaşık 3,6 kWh değeri metan gazı ortaya çıkmaktadır. Ancak anaerobik arıtımda, çıkan metan gazının bazı atıklar için reaktörü ısıtmaya yetmemesi nedeni ile çalışılan sıcaklığa bağlı olarak değişen ek enerji gereksinimi oluşmaktadır [15].

8.SONUÇLAR

Yapılan bu çalışmada, özgün şekil ve boyutlarda iki adet hücre tasarlanmış ve bu reaktörlerle peynir altı suyunun arıtımı yapılarak reaktörlerin performansları belirlenmiştir. Reaktör performansları kesikli ve sürekli işletim sistemleri kullanılarak akım yoğunluğu, pH, destek elektrolit tipi, destek elektrolit derişimi, H₂O₂ derişimi, H₂O₂ ekleme şekli, polielektrolit ilavesi gibi çeşitli parametreler değerlendirilmiştir.

8.1. Kesikli Reaktör Deney Sonuçları

Akım Yoğunluğu

Kesikli işletim sistemi ile yapılan çalışmada akım yoğunluğunun giderim üzerindeki etkisini incelemek amacı ile akım yoğunluğu 30, 35 ve 40 mA/cm² olarak ayarlanmış ve deneyler yapılmıştır. KOİ derişimi 15500 mg/L 'den sırası ile 8448, 7744 ve 5280 mg/L 'ye düşürülmüştür. Akım yoğunluğu ile kirlenici giderim verimleri doğru orantılı artmaktadır. Elektrokimyasal süreçler elektron aktarımı ile gerçekleştiğinden akım yoğunluğu ile birlikte giderimin artması beklenen bir durumdur. 40mA/cm² akım yoğunluğunda %65,94 KOİ giderimi elde edilmiştir. Enerji tüketimi de akım yoğunluğu ile doğru orantılı artmaktadır, enerji tüketimleri sırası ile 113.93, 158.60 ve 181.65 kWh/m³ olarak hesaplanmıştır.

pH

Atık suyun başlangıç pH'sının arıtım üzerinde ki etkisini anlamak için atık suyun başlangıç pH'sı 3, 5, 7 ve 9 olarak ayarlanmış ve KOİ değerleri sırasıyla 6336, 7744, 8000 ve 8900 mg/L olarak bulunmuştur. En iyi giderim verimi %59.12 ile pH 3 de bulunmuştur.

Destek elektrolit Tipi ve derişimi

Destek elektrolit tipinin arıtma verimi üzerinde Na₂SO₄, K₂SO₄, KNO₃, NaNO₃, KCl ve NaCl etkisi incelenmiştir. KOİ değerleri sırası ile 6336, 7920, 8448, 8448, 8848 ve 7920 mg/L olarak bulunmuştur. Enerji tüketimleri sıra ile; 198,25, 131,76, 142,74, 156,77, 113,155 ve 170,19 kWh/m³ hesaplanmıştır.

En iyi giderim %59,12 verim ile destek elektrolit olarak Na_2SO_4 ' ın kullanıldığı deneylerde elde edilmiştir. Ayrıca kolay temin edilebilen, ucuz ve etkin olmasından dolayı yapılan deneysel çalışmaların tamamında Na_2SO_4 kullanılmıştır. Destek elektrolit olarak seçilen Na_2SO_4 ' ın 0.10, 0.15 ve 0.20 M derişimlerinde sırası ile 7920, 6336 ve 6160 mg/L KOİ değerleri bulunmuştur. Enerji tüketimleri sırayla 198,25, 170,19 ve 133,59 kWh/m³ olarak hesaplanmıştır. 0,20 M Na_2SO_4 derişiminde en yüksek (%60,26) KOİ giderim verimi elde edilirken en düşük enerji tüketimi gözlenmiştir. Elektrokimyasal süreçlerde, elektriksel iletkenliği düşük atık su uygulamaları için destek elektrolit kullanımı son derece yaygındır. Yüksek iletkenlikle çözültide bulunan katyonların ve anyonların daha kolay hareketi sağlanarak düşük gerilim uygulanması olanaklı kılınmaktadır. Bu sebep ile yüksek destek elektrolit derişimi enerji tüketimini azaltmıştır.

Polielektrolit ilavesi

Polielektrolit ilavesinin artıma verimi üzerinde etkisinin incelendiği deney de atık suya 0,21g/L anyonik polieketrolit eklenerek çalışılmıştır. KOİ değeri 5632 mg/L olarak bulunmuştur. Polielektrolit oluşturulan koagülant floklarını olumlu etkileyerek verimi arttırmış ve %63,66 KOİ giderimi sağlanmıştır. Ayrıca polielektrolit ilavesi ile 170,19kWh/m³ olan enerji tüketimi 110,715 kWh/m³ e düşürülmüştür.

H₂O₂ ilavesi

H₂O₂ ilavesinin giderim üzerindeki etkisini incelemek amacı ile 0.05, 0.10 ve 0.20 M H₂O₂ ilave edilerek deneyler yapılmıştır. KOİ derişimi 15500 mg/L 'den sırası ile 3520, 2816 ve 1760 mg/L 'ye düşürülmüş ve %77,29, %81,83 ve %88,65 KOİ giderimi elde edilmiştir. Yapılan bu deneyler de H₂O₂ ilavesi reaktöre tek sefer de ilave edilmiştir. Ekleme şeklinin giderim üzerinde ki etkisini incelemek için 0.2 M H₂O₂ 0,4, 8 ve 12'inci dakikalarda eşit parçalar halinde reaktöre eklenmiştir. %86,31 KOİ giderimi sağlanmıştır ve KOİ değeri 2122 mg/L olarak bulunmuştur. H₂O₂ ilavesi giderimin önemli ölçüde artmasını sağlamıştır ancak tek seferde eklenen H₂O₂ daha etkili olmuştur.

Süre

En iyi koşullar belirlenerek elektrokoagülasyon süresinin KOİ giderimi üzerindeki etkisini incelemek için 40mA/cm^2 , $0.20\text{ M Na}_2\text{SO}_4$, 0.21 g/L polielektrolit ve $0.20\text{ M H}_2\text{O}_2$ tek seferde, pH 3 'de eklenerek 120 dk. boyunca elektrokoagülasyon yapılmıştır. KOİ derişimi 90 . Dakikada 15500 mg/L 'den $\%90,92$ KOİ giderimi ile 1408 mg/L 'ye düşürülmüştür ve bu derişim değeri 120 . dakika sonunda da değişmemiştir. Enerji tüketimleri 90 . dakika sonunda $102,2\text{ kWh/m}^3$ iken 120 . dakika sonunda enerji tüketimi $124,6\text{ kWh/m}^3$ 'e çıkmıştır. Kaynakların doğru değerlendirilmesi için optimum koşullarda çalışılmalıdır. Bu sebeple peynir altı suyunun elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtımda kesikli işletim sistemi için 90 dakika uygulanması yeterlidir.

Sonuç olarak başlangıç KOİ'si 15500mg/L olan peynir altı suyunun tasarlanan kesikli elektrokimyasal reaktörde elektrokoagülasyonu gerçekleştirilerek ($\%90,92$ giderim verimi ile) KOİ'si 1408 mg/L 'ye düşürülmüştür. Bu değer sonu tam arıtma ile biten kanala değarj sınırlarını sağlamaktadır.

8.2. Sürekli Reaktör Deney Sonuçları

Akım Yoğunluğu

Arıtımda akım yoğunluğunun etkisi 40 , 50 ve 60 mA/cm^2 ; pH 7 ve pH 5 değerlerinde incelenmiştir. Atık suya $0,15\text{M Na}_2\text{SO}_4$ ve $0,4\text{ g/l}$ katyonik polielektrolit ilavesi ile gerçekleştirilmiştir. KOİ değerleri pH 7 ve 25mL/dk akış hızında sırası ile 7744 mg/L ($\%50,04$ giderim), 7040 mg/L ($\%54,58$ giderim) ve 6353 mg/L ($\%59,01$ giderim); pH 5 ve $16,7\text{ mL/dk}$ akış hızında sırası ile 6336 mg/L ($\%59,12$ giderim), 5632 mg/L ($\%63,66$ giderim) ve 3872 mg/L ($\%75,02$ giderim) olarak bulunmuştur. pH 5 ve 7 incelendiğinde görülmektedir ki akım yoğunluğunun artışı verimi arttırmaktadır. Enerji tüketimleri sıra ile 6 , $7,67$, $10,80$, $10,40$, 12 , ve $15,60\text{ kWh/m}^3$ olarak hesaplanmıştır. Akım yoğunluğunda ki artışın enerji tüketimini de arttırdığı gözükmemektedir.

Box Behnken Design yöntemi ile tasarlanan deneylerin Yüzey Cevap Yöntem analiz sonuçların dan da görülmektedir ki akım yoğunluğu ile giderim verimi doğru orantılı artmaktadır.

Akış Hızı

Atık suyun başlangıç pH 'ı 5 ve akım yoğunluğu $60\text{mA}/\text{cm}^2$ de yapılan deneylerde $16,7\text{mL}/\text{dk}$, $25\text{mL}/\text{dk}$ ve $50\text{mL}/\text{dk}$ akış hızları denenmiştir. Her bir akış hızı için elde edilen KOİ derişimleri sırası ile 3872, 3570 ve 2112 mg/L olarak bulunmuştur. Enerji tüketimleri ise 4,7, 11,6 ve $21,6\text{ kWh}/\text{m}^3$ olarak hesaplanmıştır. KOİ giderimi en iyi, akış hızının maksimum olduğu $50\text{mL}/\text{dk}$ da (%86,37 giderim) gözlenmiştir. Akış hızının artması reaktörde kalış süresini azaltmıştır bu sebeple reaktörde kalış süresi azaldıkça KOİ giderim verimi artmıştır denilebilir. Akış hızının artması ile giderimin artması sonucu sistemimizin kütle aktarım kontrollü olduğunu göstermektedir. Ayrıca reaktörde kalış süresi arttıkça enerji tüketimi de artmaktadır.

Akış hızı ile ilgili Yüzey Cevap Yöntem analiz sonuçları incelendiğinde atık suyun reaktörde kalış süresi ile KOİ derişim ilişkisinin doğru orantılı olduğu gözlenmektedir. Akış hızının artması ile reaktörde kalış süresi azalır ve KOİ derişimi azalmaktadır. Akış hızının artması KOİ giderim verimini arttırmaktadır.

pH

Atıksuyun başlangıç pH'ları 3, 5 ve 7 olarak ayarlanıp $60\text{mA}/\text{cm}^2$ akım yoğunluğunda ve $25\text{mL}/\text{dk}$ akış hızında deneyler yapılmıştır. Her bir pH için elde edilen KOİ giderim değerleri sırası ile 4224, 3570 ve 6353 mg/L olarak bulunmuştur. pH 3 'de yapılan deneyde %72,75 KOİ giderimi sağlanırken bu değer pH 5 için %76,97 dir. Birbirine yakın değerler olmasına rağmen pH 5 için KOİ giderimi daha yüksektir.

MINITAB 14.0 paket programı ile yapılan analizlerde hesaplanan optimum pH 4,538 dir. Bu sebeple en yüksek KOİ giderimi için uygun pH 4,5 denilebilir.

H₂O₂ etkisi

Peynir altı suyunun elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtımında en iyi KOİ giderimi yüksek akım yoğunluğu ve akış hızında gerçekleştirilmiştir. Bu sebeple $60\text{ mA}/\text{cm}^2$ akım yoğunluğunda, $50\text{ mL}/\text{dk}$ akış hızında, $0,15\text{ M Na}_2\text{SO}_4$, $0,4\text{ g/L}$ katyonik polielektrolit ilavesi ve pH 5'de $0,20\text{ M H}_2\text{O}_2$ ilavesi ile H₂O₂ etkisinin

incelendiği deneylerde KOİ derişimi 15500 mg/L'den 1760mg/L 'ye düşürülerek %88,65 KOİ giderimi sağlanmıştır. Enerji tüketimi ise 7,6 kWh/m³ olarak hesaplanmıştır.

Peynir altı suyunun elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtımında kesikli işletim sistemi için en düşük KOİ derişimi pH 3 başlangıç değerinde sağlanmıştır. Sürekli işletim sisteminde ise MINITAB 14.0 paket programı ile yapılan analizlerde hesaplanan optimum pH değeri 4,5 olarak belirlenmiştir. Peynir altı suyunun orijinal pH'ı 5dir. Başlangıç pH'ı, elektrokoagülasyon yöntemi için etkisi çok önemli olan bir parametredir. Bu sebeple sürekli işletim sisteminin; hem optimum pH değerinin peynir altı suyunun başlangıç pH'ına yakınlığı ile hem de çok yüksek miktarlarda proses çıkışı olan atık suyun kesikli işletim sistemi ile aynı sürede daha fazla miktarlarda arıtımına olanak sağlaması ile daha avantajlı olduğu söylenebilir. Bununla birlikte çalışılan yüksek akımlar kesikli reaktörde sıcaklık artışına sebep olurken sürekli reaktörlerde böyle bir sorun ile karşılaşılmalıdır. Ayrıca enerji tüketimleri de karşılaştırıldığında sürekli işletim sistemi ile arıtımın daha avantajlı olduğu görülmektedir.

Cevap Yüzey Yöntemi ile değerlendirilen analiz sonuçlarında, akım yoğunluğu ve akış hızının KOİ derişimine etkisi incelendiğinde; akım yoğunluğunun kat sayısının akış hızının kat sayısından daha büyük olduğu görülmektedir. Bu sebep ile akım yoğunluğunun KOİ derişimi üzerinde akış hızına göre daha etkili bir parametredir. Atık su çıkış hızının düşük olduğu işletmelerde sürekli işletim sistemi; akım yoğunluğu ayarlanarak istenilen giderimin elde edilmesi için alternatif bir yöntem olarak değerlendirilebilir. Ayrıca elektro – fenton deneyi ile hibrid arıtım gerçekleştirilmiş ve arıtım değerleri daha da artırılmıştır.

Sonuç olarak peynir altı suyunun özgün olarak tasarlanan demir reaktörler kullanılarak kesikli ve sürekli işletim sisteminde, elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılabildiği anlaşılmıştır. Peynir altı suyunun KOİ'si bu reaktörlerde uygun işletim parametreleri ile elektrokoagülasyon işlemine tabi tutulduğunda kanalizasyona vermek için Çevre Mevzuatında ki belirtilen derişim değerlerinin altına indirilebileceği görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] Otles S., *Gıda Endüstrisinde Atıkların Değerlendirilmesi*, Ege Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Eylül 2011, <http://eng.ege.edu.tr/~otles/foodwaste-milk.tripod.com/default.htm>
- [2] Anonim, Eylül, 2011, www.forumfood.org/zyr/dosyalar/11aafba5e8.doc
- [3] Çevresel Etki Değerlendirme Genel Müdürlüğü raporu, Eylül, 2011. http://www.cedgm.gov.tr/CED/Files/cedsureci/ced_basvuru_dosyasi/1178_ptd.pdf
- [4] Anonim, Eylül, 2011, <http://www.izafet.com/bilim-and-teknik/112082-peynir-alti-suyu-nasil-degerlendirilirc.html>
- [5] Özmihçı S., Kargı F., *Sürekli Sistemde Peynir Altı Tozu İle Etanol Fermentasyonunda Alıkonma Süresinin Etkileri*, 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi Yaşam Çevre Teknoloji, İzmir, 2007.
- [6] Anonim, <http://www.cevreorman.gov.tr/COB/mevzuatBaslik.aspx?sflang=tr>, 2011.
- [7] Aktaş A., *Yukarı Akışlı Havasız Çamur Yataklı Reaktörlerde Çamur Granüllerinin Oluşmasına Etki Eden Faktörlerin Belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2008.
- [8] Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü, Deşarj Standartları, 2011, <http://www.cygm.gov.tr/CYGM/Files/Projeler/Ulusal/DESARJ%20STANDA RTLARI.pdf>
- [9] Arvanitoyannis I.S., Kasaveti A., *Dairy Waste Management: Treatment Methods and Potential Uses of Treated Waste*, 801-860, 2008.
- [10] Öztürk, İ., Timur, H., Koşkan, U., 2011, *Atıksu Arıtımının Esasları: Eysel, Endüstriyel Atıksu Arıtımı ve Arıtma Çamurlarının Kontrolü*, <http://web.deu.edu.tr/atıksu/ana58/kapak.pdf>
- [11] Öztürk E., *Peyniraltı Suyunun Anaerobik Arıtma Çamuru Reaktöründe Arıtımında En Uygun Koşulların Belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.

- [12] Kalyuzhnyi S.V.J., Martinez, E. P. , Martinez R., *Anaerobic treatment of high-strength cheese- whey wastewaters in laboratory and pilot UASB-reactors*, *Bioresource Technology* **60**, 59-65, 1997.
- [13] Frigon J.-C., Breton J., Bruneau T., Moletta R., Guiota S.R., *The treatment of cheese whey wastewater by sequential anaerobic and aerobic steps in a single digester at pilot scale*, *Bioresource Technology* **100**, 4156–4163, 2009.
- [14] Bonnet J.L., Bogaerts P., *Biological treatment of whey by tetrahymena pyriformis and impact study on laboratory-scale wastewater lagoon process*, *Bohatier Chemosphere*, **38**, 2979-2993, 1999.
- [15] Kavacık B., Topaloğlu B., *Peynir altı suyu ve gübre karışımından biyogaz üretimi* , 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi Yaşam Çevre Teknoloji, İzmir , 2007.
- [16] Mockaitis G., Ratuszneia S.M., Rodriguesa J.A.D. , Zaiatb M. , Foresti E. *Anaerobic whey treatment by a stirred sequencing batch reactor (ASBR): effects of organic loading and supplemented alkalinity* , *Journal of Environmental Management*, **79**, 198-206, 2006.
- [17] Malaspina F., Stantel L., Cellamare C.M. and Tilche A., *Cheese whey and cheese factory wastewater treatment with a biological anaerobic-aerobic process*, *Water Science and Technology*, **32**, 59-72, 1995.
- [18] Aktas N., Boyacı I. H., Mutlu M., Tanyolac A. *Optimization of lactose utilization in deproteinated whey by Kluyveromyces marxianus using response surface methodology (RSM)*, *Bioresour Technol.* 2006, <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16364636>
- [19] Farizoğlu B., Keskinler B., Yıldız E., Çakıcı A., *Peynir altı sularının arıtıldığı jet loop membran biyoreaktörün membran filtrasyon özelliklerinin araştırılması*, *SKKD* **14**, 1-8, 2004.
- [20] Kılıç A., *Süt Endüstrisi Atık Sularının Arıtımında Ardışık Kesikli Reaktör (SBR) 'de Hareketli Biofilm Uygulaması*, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği, 2006.
- [21] Okur O., *Peynir Altı Atık Suyundan Etil Alkol Üretilmesinin Modellenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.

- [22] Yiğit N., *Peyniraltı Suyundan Sürekli Sistemde Biyogaz Üretimi için En Uygun Koşulların Belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
- [23] Fachin L., Viotto W.H., *Effect of pH and heat treatment of cheese whey on solubility and emulsifying properties of whey protein concentrate produced by ultrafiltration*, International Dairy Journal, **15**, 325-332, 2005.
- [24] Yorguna M.S., Balcioglu I. A., Saygin O., *Performance comparison of ultrafiltration, nanofiltration and reverse osmosis on whey treatment*, Desalination, **229**, 204-216, 2008.
- [25] Outinen M., Heino A., Uusi-Rauva J., *Pre-treatment methods of Edam cheese milk. Effect on the whey composition*, LWT - Food Science and Technology, **43**, 647-654, 2010.
- [26] İlhan F., Kurt, U., Apaydın, Ö., Arslankaya, E., Gönüllü, M.T., *Elektrokimyasal arıtım ve uygulamaları Katı atık sızıntı suyu çalışması*, Turkey, İstanbul, 2007.
- [27] Guven G., Perendeci A., Tanyolac A., *Electrochemical treatment of deproteinated whey wastewater and optimization of treatment conditions with response surface methodology*, Journal of Hazardous Materials, **157**, 69-78, 2008 .
- [28] Sengill. A, OzacarM., *Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes*, Journal of Hazardous Materials, **137**, 1197-1205, 2006 .
- [29] Tchamango S. , Nanseu-Njiki C. P., Ngameni E. , Hadjiev D., Darchen A. , *Treatment of dairy effluents by electrocoagulation using aluminium electrodes*, Science of The Total Environment, **408**, 947-952, 2010 .
- [30] Kushwaha J. P., Srivastava V.C., Mall I. D., *Organics removal from dairy wastewater by electrochemical treatment and residue disposal*, Separation and Purification Technology, **76**, 198-205, 2010 .
- [31] Kushwaha J. P., Srivastava V.C., Mall I. D., *Treatment of dairy wastewater by inorganic coagulants: Parametric and disposal studies*, Water Research, **44**, 5867-587, 2010 .

- [32] Arslan T., Söğüt O. Ö., Akgün M., *Süperkritik Su Oksidasyonu ile Peyniraltı Suyunun Arıtılması*, Fatih Üniversitesi 3. Çevre Sorunları Kongresi, 2008.
- [33] Canlı Ö., *Physicochemical Treatment Of Cheese Whey Effluent*, Yüksek Lisans Tezi, çevre Mühendisliği, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, 2005.
- [34] Solak, M., *Elektrokoagülasyon Prosesi ile Mermer Atıksularının Arıtılması*, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 2007.
- [35] Abamor, H.E., *Elektrokoagülasyon metoduyla paşaköy ileri biyolojik atıksu arıtma tesisi atıksuyundaki fosforun giderilebilirliğinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2008.
- [36] Arslan T., Kabdaşlı I, Arslan-Alaton İ., Ölmez T., Tünay O., *Kompleks olarak bağlı metal içeren atık suların Elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımı*, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Ayazağa, İstanbul İtü dergisi, Su Kirlenmesi Kontrolü, **18**, 42-52, 2008.
- [37] Tatar M., *Demir Elektrotlar Kullanarak Elektrokoagülasyon Yöntemiyle Sulu Çözeltilerden Scn^- İyonlarının Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2006.
- [38] Kobya M., Hiza H., Senturk E., Aydiner C., Demirbas E. *Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation*, Desalination, **190**, 1-3, 201-211, 2006.
- [39] Agustin, M.B., Sengpracha, W. P., Phutdhawong, W., "Electrocoagulation of Palm Oil Mill Effluent", Int. J. Environ. Res. Public Health, **5**, 177-180, 2008.
- [40] Kashefialasl, M., Khosravi, M., Marandi, R., Seyyedi, K., "Treatment of Dye Solution Containing Colored Index Acid Yellow 36 by Electrocoagulation Using Iron Electrodes", Int. J. Environ. Sci. Tech., **2**, 365-371, 2006.
- [41] Orkun, O. M., Kuleyin, A., "Elektrokoagülasyon Yöntemi Kullanılarak Kristal Viyole Boyar Maddesinin Gideriminin İncelenmesi", 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi Yaşam Çevre Teknolojisi, 766 – 768, İzmir, 2007.
- [42] Terrazas E., Vázquez A., Briones R., Lázaro I., Rodríguez I. *EC treatment for reuse of tissue paper wastewater: Aspects that affect energy consumption*, Journal of Hazardous Materials, **181**, 809-816, 2010.

- [43] Zongo, I, Maiga, A. H., W  th  , J., Valentin, G., Leclerc, J. P., Paternotte, G., Lapicque, F., “*Electrocoagulation for The Treatment of Textile Wastewaters With Al or Fe Electrodes: Compared Variations of COD Levels, Turbidity and Absorbance*”, Journal of Hazardous Materials, **169**, 70–76, 2009.
- [44] KartalZ.,   lmez HancıT., Arslan  . Alaton, *Bir zeytinyağı karasuyunun koagülasyon ve elektrokoagülasyon prosesleriyle kimyasal arıtılabilirliğinin incelenmesi*,  t  dergisi, **18**, 2-3, 2008.
- [45] Kumar, N. S., Goel, S, “*Factors Influencing Arsenic and Nitrate Removal From Drinking Water in a Continuous Flow Electrocoagulation (EC) Process*”, Journal of Hazardous Materials, **173**, 528–533, 2010.
- [46] Babu, R. R., Bhadrinarayana, N. S., Meera, Sheriffa Begum, K. M., Anantharaman, N., “*Treatment Of Tannery Wastewater By Electrocoagulation*” Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, **42**, 201-206, 2007.
- [47] Zongo, I., Leclerc, J. P., Maiga, H. A., Wethe, J., Lapicque, J., “*Removal of Hexavalent Chromium From Industrial Wastewater by Electrocoagulation: A Comprehensive Comparison of Aluminium and Iron Electrodes*”, Separation and Purification Technology, **66**, 159–166, 2009.
- [48] Kurt U., *Fenton Ve Elektrokimyasal y ntemlerle Evsel Atık suların Arıtılabilirliğinin Araştırılması*, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007.
- [49] Chen G. , *Electrochemical technologies in wastewater treatment*, Department of Chemical Engineering, Hong Kong University of Science & Technology, Clear Water Bay, Kowloon, Hong Kong, 2003.
- [50] Anonim, <http://tr.wikipedia.org/wiki/Demir>, 2011.
- [51] Tsouris C., DePaoli D.W, Shor J.T. Hu M.Z.-C., YingT.-Y, *Electrocoagulation for magnetic seeding of colloidal particles , Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **177**, 223, 2000 .
- [52] Mollah M. Y.A., Pathak S. R., Patil P. K., Vayuvegula M., Agrawal T. S., Gomes J. A.G, Kesmez M., Cock D. L., *Treatment of orange II azo-dye by electrocoagulation (EC) technique in a continuous flow cell using sacrificial iron electrodes*, Journal of Hazardous Materials, **109**, 165-171, 2004.

- [53] Ibrahima M., Serrano K. G., Noe L., Garcia C., Verelsta M. , *Electro-precipitation of magnetite nanoparticles: An electrochemical study*, *Electrochimica Acta*, 55, 155-158, 2009 .
- [54] Mendes M., *Anova F ve K Testlerinin III. Tip Hata Olasılıkları Bakımından Karşılaştırılması*, *Tarım Bilimleri Dergisi*, 10 , 121-126 , 2002.
- [55] Durham B., *Endüstride Atık Suyun Yeniden Kullanımının Uzun Dönem İşletme Deneyimi*, IV. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi Ve Sergisi Bildiriler Kitabı, MMO Yayın No : 229/1, İzmir, 1999.