



**DERİ ENDÜSTRİSİ ATIKSUYUNUN
ULTRASONİK VE ELEKTROKİMYASAL
YÖNTEMLERLE ARITILMASI VE
TOKSİSİTESİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ**

Doktora Tezi

Seval YILMAZ

Eskişehir, 2019

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı
tarafından desteklenmiştir. Proje No: 1607F631**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Seval YILMAZ'ın “Deri Endüstrisi Atıksuyunun Ultrasonik ve Elektrokimyasal Yöntemlerle Arıtılması ve Toksisitesinin Değerlendirilmesi” başlıklı tezi 11/06/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek “Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği”nin ilgili maddeleri uyarınca, Çevre Mühendisliği Anabilim dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Unvanı Adı Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı)	: Dr. Öğr. Üyesi Filiz BAYRAKCI KAREL	
Üye	: Prof. Dr. Ali Savaş KOPARAL	
Üye	: Prof. Dr. Yusuf YAVUZ	
Üye	: Prof. Dr. Aydın DOĞAN	
Üye	: Doç. Dr. Belgin KARABACAKOĞLU	

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

10/07/2019

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Seval YILMAZ

ÖZET

Doktora Tezi

DERİ ENDÜSTRİSİ ATIKSUYUNUN ULTRASONİK VE ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLERLE ARITILMASI VE TOKSİSİTESİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Seval YILMAZ

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Filiz BAYRAKCI KAREL
2019, 143 sayfa

Deri üretimi sonucunda oluşan atıksuyun içeriğinde bulunan kirleticilerin canlı hayatı için ciddi bir tehdit oluşturmaları ve canlılarda kalıcı hasarlar oluşturma potansiyeli bu tezde deri üretiminden kaynaklanan atıksuyun arıtımının araştırma konusu olarak seçilmesinin temelini oluşturmaktadır. Gerçekleştirilen bu tezde, deri endüstrisi atıksuyunun arıtımında geleneksel arıtım yöntemlerinin sağladığı giderim verimini arttırmak amacıyla ileri arıtım yöntemleri uygulanmıştır. İzmir’de faaliyetlerine devam eden deri üretim ve işleme tesisinden alınan atıksu ile arıtım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Deri endüstrisi atıksuyun deşarjında dikkate alınan Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği’nde (SKKY) yer alan kirlilik parametreleri göz önüne alınarak, arıtımın verimliliğinin ortaya konulması amaçlanmıştır. Deri endüstrisi atıksuyunun deşarjında dikkate alınan Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği’nde (SKKY) yer alan kirlilik parametreleri göz önüne alınarak, arıtımın verimliliğinin ortaya konulması amaçlanmıştır. Elektrokimyasal, ultrasonik ve sonoelektrokimyasal sistemlerin uygulanması ile deri endüstrisi atıksuyunun arıtım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu tezde giderim verimini arttırmak amacıyla elektrokimyasal ve ultrasonik sistemlerin hibrit (sonoelektrokimyasal) olarak uygulanması ile özgün bir arıtım sistemi tasarlanmıştır. Bahsi geçen arıtım süreçleri sonrasında, en iyi giderim verimine ulaşıldığı koşullarda toksisite değerlendirilmesi yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Deri Endüstrisi Atıksuyu, Elektrokimyasal Arıtım, Ultrasonik Arıtım, Sonoelektrokimyasal Arıtım, Hibrit/İleri Arıtım Sistemleri, Toksisite.

ABSTRACT

PhD Dissertation

TREATMENT OF LEATHER INDUSTRY WASTEWATER BY ULTRASONIC AND ELECTROCHEMICAL METHODS AND TOXICITY EVALUATION

Seval YILMAZ

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Environmental Engineering Program**

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Filiz BAYRAKCI KAREL

2019, 143 pages

Pollutants in the content of wastewater produced as a result of leather production constitute a serious threat to living life and have the potential to create permanent damage to living things. For these reasons, the subject of this thesis is based on the treatment of tannery wastewater. In this thesis, advanced treatment methods were applied in order to increase the removal efficiency provided by conventional treatment methods. In the experimental study, leather industry wastewater was taken from a leather processing factory in Izmir. The aim of this study is to determine the efficiency of the treatment by considering the pollution parameters in the Water Pollution Control Regulation which is considered in the discharge of the leather industry wastewater. With the application of electrochemical, ultrasonic and sonoelectrochemical systems, treatment of the leather industry wastewater was carried out. In this thesis, an original treatment system has been designed with hybrid (sonoelectrochemical) application of electrochemical and ultrasonic systems in order to increase the removal efficiency. After these treatment processes, toxicities were evaluated in the conditions where the best removal efficiencies were achieved.

Keywords: Leather industry wastewater, Electrochemical treatment, Ultrasound, Sonoelectrochemical treatment, Hybrid/Advanced Treatment Systems, Toxicity.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince her konuda desteğini, hoşgörüsünü ve yardımlarını esirgemeyen beni sürekli destekleyen değerli danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Filiz BAYRAKCI KAREL'e,

Değerli görüşleriyle çalışmama ışık tutan, engin bilgi ve önerileriyle katkıda bulunan değerli hocam Prof. Dr. Ali Savaş KOPARAL'a,

Değerli yardımları ve önerileri için Prof. Dr. Yusuf YAVUZ, Sn. Şevket TEKİN, Prof. Dr. Aydın DOĞAN ve çalışma grubuna,

Çalışmalarım sırasında laboratuvar imkanlarıyla deneysel çalışmalarına katkı sağlayan ilgi ve destekleriyle çalışmalarına yardımcı olan Çevre Sorunları Uygulama ve Araştırma Merkezi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü ve Bitki, İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi hocalarıma,

Bugüne kadar her durumda sevgileri ve her türlü destekleri ile yanımda olan sevgili aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Seval YILMAZ

Haziran 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. DERİ ENDÜSTRİSİ VE ATIKSU	3
2.1. Deri Üretim Prosesleri	3
2.1.1. Ön işlemler	3
2.1.2. Tabaklama.....	5
2.1.3. Islak bitirme işlemleri	6
2.1.4 Son işlemler	7
2.2. Deri İşleme ve Tabaklama Endüstrisi Hakkında Genel Bilgiler	7
2.3. Deri Endüstrisi Faaliyetleri Sonucu Oluşan Atıksu ve Atıksu Deşarj Limitleri	8
3. DERİ ENDÜSTRİSİ ATIKSUYUNUN ARITIMI	12
3.1. Kimyasal Arıtım (Koagülasyon ve Flokülasyon)	12
3.2. Biyolojik Arıtım.....	13
3.4. İleri Arıtım Yöntemleri.....	14
3.4.1. Adsorpsiyon.....	14
3.4.2. Membran Prosesler	15
3.4.3. İleri oksidasyon yöntemleri	15
3.4.4. Elektrokimyasal arıtım	17
3.5. Hibrit Arıtım Yöntemleri	19
3.6. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Arıtım Yöntemleri	21
3.6.1. Elektrooksidasyon yöntemi ile arıtım (EO)	21
3.6.2. Ultrasonik arıtım (US)	22
3.6.3. Sonoelektrokimyasal arıtım (US+EO).....	25
4. ATIKSULARIN TOKSİSİTESİ.....	27
4.1. Atıksularda Toksisite Belirlemede Kullanılan Test Türleri.....	27
4.1.1. Balık biyodeneyleleri	28

4.1.2. Omurgasız organizmalar üzerinde yapılan biyodeneyleler.....	28
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	32
5.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Reaktör Tasarımı.....	32
5.1.1. Deney düzeneklerinin kurulumu.....	32
5.2. Deri Endüstrisinden Temin Edilen Atıksu	37
5.3. Elektrooksidasyon Yöntemi ile Arıtım Çalışmaları.....	37
5.4. Ultrasonik Sistemler ile Arıtım Çalışmaları	37
5.4.1. Düşük frekanslı ultrasonik reaktör ile arıtım çalışmaları.....	38
5.4.2. Yüksek frekanslı ultrasonik reaktör ile arıtım çalışmaları	38
5.5. Sonoelektrokimyasal Arıtım Çalışmaları (US+EO).....	38
5.6. Optimum Koşullarda Gerçekleştirilen Atıksu ve Çamur Analizleri	39
6. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI	41
6.1. Deri Endüstrisinden Temin Edilen Atıksuyun Karakterizasyonu	41
6.2. Elektrooksidasyon Yönteminin Etkinliğinin İncelenmesi	41
6.2.1. Akım yoğunluğunun arıtım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelenmesi	42
6.2.2. pH'ın arıtım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelenmesi	46
6.2.3. Na ₂ SO ₄ derişiminin arıtım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelenmesi	50
6.2.4. Elektroliz süresinin arıtım verimi üzerine etkisinin incelenmesi.....	53
6.3. Ultrasonik Sistemlerin Etkinliğinin İncelenmesi.....	55
6.3.1. Düşük frekansın etkisinin incelenmesi	55
6.3.2. Yüksek frekansın etkisinin incelenmesi.....	57
6.5. Sonoelektrokimyasal Sistemlerin Etkinliğinin İncelenmesi	57
6.5.1. 20 kHz frekansta gerçekleştirilen çalışmalarda gücün arıtım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelenmesi	58
6.5.2. 40 kHz frekansta gerçekleştirilen çalışmalarda gücün arıtım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelenmesi	63
6.5.3. 450 kHz frekansta gerçekleştirilen çalışmalarda gücün arıtım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelenmesi.....	67
6.6. Optimum Koşullarda Gerçekleştirilen Deneysel Çalışmalar.....	73
6.6.1. SEM, EDX analiz sonuçları	79
6.6.2. XRF ve XRD analizler sonuçları.....	115

6.6.3. Toksisite analiz sonuçları.....	121
7. BULGULARIN TARTIŞILMASI.....	125
7.1. Elektrooksidasyon Yöntemi ile Arıtım.....	125
7.1.1. Akım yoğunluğunun arıtım verimi ve enerji tüketimine etkisi.....	125
7.1.2. pH'ın arıtım verimi ve enerji tüketimine etkisi	126
7.1.3. Na ₂ SO ₄ derişiminin arıtım verimi ve enerji tüketimine etkisi.....	126
7.1.4. Elektroliz süresinin arıtım verimine etkisi.....	126
7.2. Ultrasonik Sistemler ile Arıtım	127
7.3. Sonoelektrokimyasal Sistemler ile Arıtım	127
7.3.1. 20 kHz frekansta gerçekleştirilen çalışmalarda gücün arıtım verimine etkisi.....	128
7.3.2. 40 kHz frekansta gerçekleştirilen çalışmalarda gücün arıtım verimine etkisi.....	128
7.3.3. 450 kHz frekansta gerçekleştirilen çalışmalarda gücün arıtım verimine etkisi.....	128
7.4. Optimum Koşullarda Gerçekleştirilen Deneysel Çalışmalar.....	129
7.4.1. SEM, EDX analizleri	131
7.4.2. XRF ve XRD analizleri	132
7.4.2. Toksisite Analizleri	132
8. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	134
KAYNAKÇA.....	135

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2. 1. Deri tabaklama endüstrisinde tipik bir proses akış şeması.....	3
Şekil 3. 1. Deri tabaklama endüstrisi atıksuyu arıtımında kullanılan arıtma yöntemlerinin gelişiminin şematik diyagramı	12
Şekil 5. 1. Elektrokimyasal, ultrasonik ve sonoelektrokimyasal deney düzeneğinin teknik resmi.....	34
Şekil 5. 2. Elektrokimyasal, ultrasonik ve sonoelektrokimyasal reaktör görünüşü.....	35
Şekil 5. 3. Çalışmalarda kullanılan deney düzeneği.....	36
Şekil 5. 4. Deri endüstrisi atıksu numunesi	37
Şekil 5. 5. (a) Yalıtkan plaka, (b) mengene ile sıkıştırılmış düşük frekanslı transducer, (c) mengene ile sıkıştırılmış yüksek frekanslı transducer	38
Şekil 6. 1. Farklı akım yoğunluklarına bağlı olarak zamanla KOİ derişimi (mg/L) (pH 3,90)	45
Şekil 6. 2. Farklı akım yoğunluklarına bağlı olarak zamanla KOİ giderimi (%) (pH 3,90)	45
Şekil 6. 3. Farklı akım yoğunluklarına bağlı olarak zamanla enerji tüketimi (kWh/m ³) (pH 3,90)	46
Şekil 6. 4. Farklı başlangıç pH değerlerine bağlı olarak zamanla KOİ derişimi (mg/L) (I= 30,00 mA/cm ²)	48
Şekil 6. 5. Farklı başlangıç pH değerlerine bağlı olarak zamanla KOİ giderimi (%) (I= 30,00 mA/cm ²)	49
Şekil 6. 6. Farklı başlangıç pH değişimine bağlı olarak zamanla enerji tüketimi (kWh/m ³) (I= 30,00 mA/cm ²)	49
Şekil 6. 7. Farklı Na ₂ SO ₄ derişimlerine bağlı olarak zamanla KOİ derişimlerinin (mg/L) değişimi (I= 30,00 mA/cm ² , pH 7,00)	52

Şekil 6. 8. Farklı Na_2SO_4 derişimlerine bağı olarak zamanla KOİ giderimlerinin (%) değışimi ($I = 30,00 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH } 7,00$)	52
Şekil 6. 9. Farklı Na_2SO_4 derişimlerine bağı olarak zamanla enerji tüketimi ($I = 30,00 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH } 7,00$)	53
Şekil 6. 10. Elektrooksidasyon yönteminin optimum koşullarda zamanla KOİ giderimi (%) ($\text{pH} = 7$; $I = 30,00 \text{ mA/cm}^2$, $t=240 \text{ dak}$)	55
Şekil 6. 11. 20 kHz frekans değıerinde 54 W ve 105 W güç uygulandıında zamanla KOİ derişimi (mg/L) ($\text{pH } 3,90$)	56
Şekil 6. 12. 40 kHz frekans değıerinde 54 W ve 105 W güç uygulandıında zamanla KOİ derişimi (mg/L) ($\text{pH } 3,90$)	56
Şekil 6. 13. 450 kHz frekans değıerinde 54 W ve 105 W güç uygulandıında zamanla KOİ derişimi (mg/L) ($\text{pH } 3,90$)	57
Şekil 6. 14. Farklı güç değıerlerine bağı olarak zamanla KOİ derişimi (mg/L) (20 kHz; $\text{pH}_{(t=0)} 7$; $30,00 \text{ mA/cm}^2$)	62
Şekil 6. 15. Farklı güç değıerlerine bağı olarak zamanla KOİ giderimi (%) (20 kHz; $\text{pH}_{(t=0)} 7$; $30,00 \text{ mA/cm}^2$).....	62
Şekil 6. 16. Farklı güç değıerlerine bağı olarak zamanla KOİ derişimi (mg/L) (40 kHz; $\text{pH}_{(t=0)} 7$; $30,00 \text{ mA/cm}^2$)	67
Şekil 6. 17. Farklı güç değıerlerine bağı olarak zamanla KOİ giderimi (%) (40 kHz; $\text{pH}_{(t=0)} 7$; $30,00 \text{ mA/cm}^2$).....	67
Şekil 6. 18. Farklı güç değıerlerine bağı olarak zamanla KOİ derişimi (mg/L) (450 kHz; $\text{pH}_{(t=0)} 7$; $30,00 \text{ mA/cm}^2$)	72
Şekil 6. 19. Farklı güç değıerlerine bağı olarak zamanla KOİ giderimi (%) (450 kHz; $\text{pH}_{(t=0)} 7$; $30,00 \text{ mA/cm}^2$).....	72
Şekil 6. 20. Optimum koşullarda atıksuyun KOİ derişimleri (mg/L).....	73

Şekil 6. 21. Optimum koşullarda atıksuyun BOİ ₅ derişimleri (mg/L).....	74
Şekil 6. 22. Optimum koşullarda atıksuyun AKM derişimleri (mg/L)	74
Şekil 6. 23. Optimum koşullarda atıksuyun bulanıklık değerleri (NTU)	75
Şekil 6. 24. Optimum koşullarda atıksuyun TOK derişimleri (mg/L).....	75
Şekil 6. 25. Optimum koşullarda atıksuyun toplam krom derişimleri (mg/L)	76
Şekil 6. 26. Optimum koşullarda atıksuyun renk değerleri (Pt-Co)	76
Şekil 6. 27. Optimum koşullarda atıksuyun pH derişimleri.....	77
Şekil 6. 28. Optimum koşullarda atıksuyun sıcaklık derişimleri	77
Şekil 6. 29. Optimum koşullarda atıksuyun elektriksel iletkenlik (mS/cm) derişimleri.....	78
Şekil 6. 30. Optimum koşullarda çamurun toplam krom derişimleri (mg/L).....	78
Şekil 6. 31. Optimum koşullarda çamur miktarları (g).....	79
Şekil 6. 32. Optimum koşullarda çamur miktarları (g) ve görüntüleri	79
Şekil 6. 33. 1,0 kX ve 5,0 kX büyütme değerlerinde deri atıksuyu başlangıç çamur görüntüleri (1. bölge)	80
Şekil 6. 34. SEM/EDX kullanılarak oluşturulan Cl, Na, S, O, Cr, C, Mg, Ca element haritası.....	81
Şekil 6. 35. Deri atıksuyu başlangıç çamurunun EDX grafiğı (1. bölge).....	82
Şekil 6. 36. 1,0 kX ve 5,0 kX büyütme değerlerinde deri atıksuyu başlangıç çamur görüntüleri (2. bölge)	82
Şekil 6. 37. SEM/EDX kullanılarak oluşturulan Cl, Na, O, Cr, C, Mg, Ca, Al element haritası.....	83
Şekil 6. 38. Deri atıksuyu başlangıç çamurunun EDX grafiğı (2. bölge).....	84

Şekil 6. 39. 1,0 kX ve 5,0 kX büyütme değerlerinde optimum koşullarda gerçekleştirilen EO çalışmasının çamur görüntüleri (1. bölge)	85
Şekil 6. 40. SEM/EDX kullanılarak oluşturulan O, Na, Cl, Cr, S, Mg, C, Ca, Fe element haritası	86
Şekil 6. 41. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO çalışmasında oluşan çamurun EDX grafiği (1. bölge)	87
Şekil 6. 42. 1,0 kX ve 5,0 kX büyütme değerlerinde optimum koşullarda gerçekleştirilen EO çalışmasının çamur görüntüleri (2. bölge)	88
Şekil 6. 43. SEM/EDX kullanılarak oluşturulan Cl, Na, S, O, Ca, C, Mg, Cr element haritası.....	89
Şekil 6. 44. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO çalışmasında oluşan çamurun EDX grafiği (2. bölge)	90
Şekil 6. 45. 1,0 kX ve 5,0 kX büyütme değerlerinde optimum koşullarda gerçekleştirilen US (20 kHz) çalışmasının çamur görüntüleri (1. bölge)	91
Şekil 6. 46. SEM/EDX kullanılarak oluşturulan Al, Cl, Na, O, S, Cu, Mg, Cr element haritası.....	92
Şekil 6. 47. Optimum koşullarda gerçekleştirilen US (20 kHz) çalışmasında oluşan çamurun EDX grafiği (1. bölge)	93
Şekil 6. 48. 1,0 kX ve 5,0 kX büyütme değerlerinde optimum koşullarda gerçekleştirilen US (20 kHz) çalışmasının çamur görüntüleri (2. bölge)	94
Şekil 6. 49. SEM/EDX kullanılarak oluşturulan Cl, Na, O, C, Al, Cr, Mg, Ca element haritası.....	95
Şekil 6. 50. Optimum koşullarda gerçekleştirilen US (20 kHz) çalışmasında oluşan çamurun EDX grafiği (2. bölge)	96

Şekil 6. 51. 1,0 kX ve 5,0 kX büyütme değerlerinde optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (20 kHz) çalışmasının çamur görüntüleri (1. bölge).....	97
Şekil 6. 52. SEM/EDX kullanılarak oluşturulan Cl, Na, O, Cr, Mg, C element haritası.....	98
Şekil 6. 53. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (20 kHz) çalışmasında oluşan çamurun EDX grafiği (1. bölge).....	99
Şekil 6. 54. 1,0 kX ve 5,0 kX büyütme değerlerinde optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (20 kHz) çalışmasının çamur görüntüleri (2. bölge).....	100
Şekil 6. 55. SEM/EDX kullanılarak oluşturulan Cl, Na, O, Cr, Mg, C element haritası.....	101
Şekil 6. 56. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (20 kHz) çalışmasında oluşan çamurun EDX grafiği (2. bölge).....	102
Şekil 6. 57. 1,0 kX ve 5,0 kX büyütme değerlerinde optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (40 kHz) çalışmasının çamur görüntüleri (1. bölge).....	103
Şekil 6. 58. SEM/EDX kullanılarak oluşturulan Cl, Na, S, O, Cr, Mg, C, Al, Ca element haritası	104
Şekil 6. 59. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (40 kHz) çalışmasında oluşan çamurun EDX grafiği (1. bölge).....	105
Şekil 6. 60 1,0 kX ve 5,0 kX büyütme değerlerinde optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (40 kHz) çalışmasının çamur görüntüleri (2. bölge).....	106
Şekil 6. 61. SEM/EDX kullanılarak oluşturulan O, Cl, Na, Cr, Mg, C, K element haritası.....	107

Şekil 6. 62. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (40 kHz) çalışmasında oluşan çamurun EDX grafiği (2. bölge).....	108
Şekil 6. 63. 1,0 kX ve 5,0 kX büyütme değerlerinde optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (450 kHz) çalışmasının çamur görüntüleri (1. bölge).....	109
Şekil 6. 64. SEM/EDX kullanılarak oluşturulan O, Na, S, Cl, Mg, Cr, C element haritası.....	110
Şekil 6. 65. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (450 kHz) çalışmasında oluşan çamurun EDX grafiği (1. bölge).....	111
Şekil 6. 66. 1,0 kX ve 5,0 kX büyütme değerlerinde optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (450 kHz) çalışmasının çamur görüntüleri (2. bölge).....	112
Şekil 6. 67. SEM/EDX kullanılarak oluşturulan O, Cl, Na, Cr, S, Mg, C, K, Ca, Fe element haritası	113
Şekil 6. 68. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (450 kHz) çalışmasında oluşan çamurun EDX grafiği (2. bölge).....	114
Şekil 6. 69. Deri atıksuyu başlangıç çamurunun XRD grafiği	116
Şekil 6. 70. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO çalışmasında oluşan çamurun XRD grafiği	117
Şekil 6. 71. Optimum koşullarda gerçekleştirilen US (20 kHz) çalışmasında oluşan çamurun XRD grafiği	118
Şekil 6. 72. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (20 kHz) çalışmasında oluşan çamurun XRD grafiği	119
Şekil 6. 73. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (40 kHz) çalışmasında oluşan çamurun XRD grafiği	120

Şekil 6. 74. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (450 kHz) çalışmasında oluşan çamurun XRD grafiği	121
Şekil 6. 75. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO çalışmasında zamanla toksisite değişimi	122
Şekil 6. 76. Optimum koşullarda gerçekleştirilen US (20 kHz) çalışmasında zamanla toksisite değişimi	122
Şekil 6. 77. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (20 kHz) çalışmasında zamanla toksisite değişimi	123
Şekil 6. 78. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (40 kHz) çalışmasında zamanla toksisite değişimi	123
Şekil 6. 79. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (450 kHz) çalışmasında zamanla toksisite değişimi	124

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 2. 1. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği, Tablo 12: Deri, Deri Mamulleri ve Benzeri Sanayilerin Atıksularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları (SKKY, 2004)	10
Tablo 6. 1. Deri endüstrisi atıksuyunun kirlilik parametreleri	41
Tablo 6. 2. 5,00 mA/cm ² akım yoğunluğu ile yapılan çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m ³) değerleri (pH _(t=0) = ~3,90)	42
Tablo 6. 3. 10,00 mA/cm ² akım yoğunluğu ile yapılan çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m ³) değerleri (pH _(t=0) = ~3,90)	43
Tablo 6. 4. 20,00 mA/cm ² akım yoğunluğu ile yapılan çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m ³) değerleri (pH _(t=0) = ~3,90)	43
Tablo 6. 5. 30,00 mA/cm ² akım yoğunluğu ile yapılan çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m ³) değerleri (pH _(t=0) = ~3,90)	44
Tablo 6. 6. 50,00 mA/cm ² akım yoğunluğu ile yapılan çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m ³) değerleri (V = 600 ml; pH = 3,90)	44
Tablo 6. 7. Başlangıç pH'ının etkisinin incelendiği çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m ³) değerleri (30,00 mA/cm ² , pH _(t=0) = ~3,90)	47
Tablo 6. 8. Başlangıç pH'ının etkisinin incelendiği çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m ³) değerleri (30,00 mA/cm ² , pH _(t=0) = 7)	47

Tablo 6. 9. Başlangıç pH'ının etkisinin incelendiği çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m ³) değerleri (30,00 mA/cm ² , pH _(t=0) =9)	48
Tablo 6. 10. Na ₂ SO ₄ derişiminin etkisinin incelendiği çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/l), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m ³) değerleri (pH _(t=0) 7; 30,00 mA/cm ² ; 0,00 M Na ₂ SO ₄).....	50
Tablo 6. 11. Na ₂ SO ₄ derişiminin etkisinin incelendiği çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/l), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m ³) değerleri (pH 7; 30,00 mA/cm ² ; 0,05 M Na ₂ SO ₄).....	51
Tablo 6. 12. Na ₂ SO ₄ derişiminin etkisinin incelendiği çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/l), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m ³) değerleri (pH 7; 30,00 mA/cm ² ; 0,10 M Na ₂ SO ₄).....	51
Tablo 6. 13. Elektroliz süresinin belirlenmesi için yapılan çalışmalarda KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi değerleri (pH=7; I= 30,00 mA/cm ² , t=180 dak).....	54
Tablo 6. 14. 25 W güç uygulanarak yapılan çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m ³) değerleri (20 kHz; pH _(t=0) 7; 30,00 mA/cm ²).....	58
Tablo 6. 15. 54 W güç uygulanarak yapılan çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m ³) değerleri (20 kHz; pH _(t=0) 7; 30,00 mA/cm ²).....	59
Tablo 6. 16. 105 W güç uygulanarak yapılan çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m ³) değerleri (20 kHz; pH _(t=0) 7; 30,00 mA/cm ²).....	60
Tablo 6. 17. 250 W güç uygulanarak yapılan çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m ³) değerleri (20 kHz; pH _(t=0) 7; 30,00 mA/cm ²).....	61

Tablo 6. 18. 25 W güç uygulanarak yapılan çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m ³) değerleri (40 kHz; pH _(t=0) 7; 30,00 mA/cm ²).....	63
Tablo 6. 19. 54 W güç uygulanarak yapılan çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m ³) değerleri (40 kHz; pH _(t=0) 7; 30,00 mA/cm ²).....	64
Tablo 6. 20. 105 W güç uygulanarak yapılan çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m ³) değerleri (40 kHz; pH _(t=0) 7; 30,00 mA/cm ²).....	65
Tablo 6. 21. 250 W güç uygulanarak yapılan çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m ³) değerleri (40 kHz; pH _(t=0) 7; 30,00 mA/cm ²).....	66
Tablo 6. 22. 25 W güç uygulanarak yapılan çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m ³) değerleri (450 kHz; pH _(t=0) 7; 30,00 mA/cm ²).....	68
Tablo 6. 23. 54 W güç uygulanarak yapılan çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m ³) değerleri (450 kHz; pH _(t=0) 7; 30,00 mA/cm ²).....	69
Tablo 6. 24. 105 W güç uygulanarak yapılan çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m ³) değerleri (450 kHz; pH _(t=0) 7; 30,00 mA/cm ²).....	70
Tablo 6. 25. 250 W güç uygulanarak yapılan çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m ³) değerleri (450 kHz; pH _(t=0) 7; 30,00 mA/cm ²).....	71
Tablo 6. 26. Deri atıksuyu başlangıç çamurunun EDX sonucu (1. bölge).....	82
Tablo 6. 27. Deri atıksuyu başlangıç çamurunun EDX sonucu (2. bölge).....	84

Tablo 6. 28. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO çalışmasında oluşan amurun EDX sonucu (1. bölge)	87
Tablo 6. 29. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO çalışmasında oluşan amurun EDX sonucu (2. bölge)	90
Tablo 6. 30. Optimum koşullarda gerçekleştirilen US (20 kHz) alışmasında oluşan amurun EDX sonucu (1. bölge)	93
Tablo 6. 31. Optimum koşullarda gerçekleştirilen US (20 kHz) alışmasında oluşan amurun EDX sonucu (2. bölge)	96
Tablo 6. 32. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (20 kHz) alışmasında oluşan amurun EDX sonucu (1. bölge)	99
Tablo 6. 33. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (20 kHz) alışmasında oluşan amurun EDX sonucu (2. bölge)	102
Tablo 6. 34. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (40 kHz) alışmasında oluşan amurun EDX sonucu (1. bölge)	105
Tablo 6. 35. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (40 kHz) alışmasında oluşan amurun EDX sonucu (2. bölge)	108
Tablo 6. 36. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (450 kHz) alışmasında oluşan amurun EDX sonucu (1. bölge)	111
Tablo 6. 37. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (450 kHz) alışmasında oluşan amurun EDX sonucu (2. bölge)	114
Tablo 6. 38. Optimum koşullarda amurun XRF analiz sonuçları	115

1. GİRİŞ

Endüstriyel faaliyetler sonucu ortaya çıkan atıksuyun yapısına katılan kimyasal maddeler alıcı ortamlarda toksik etki sergileyerek, doğal hayatı tehdit etmekte ve yeraltı sularına karışabilmektedir. Kentleşme ve endüstriyel faaliyetlerin genişlemesiyle birlikte, ağır metaller tarafından çevresel kirlenme dünya çapında bir sorun haline gelmiştir (Bagheri ve ark., 2018). Sudaki yüksek miktardaki ağır metaller çevre ve insan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir (Nasiri Azad ve ark., 2016). Endüstriyel çalışmalar sırasında veya sonrasında kirleticilerin su ortamından uzaklaştırılması önem arz etmektedir. Endüstriyel gelişmeler ile suya duyulan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır. Buna karşın endüstriyel atıksu miktarındaki artış da çevre üzerinde olumsuz etkilere sahiptir.

Deri endüstrisi atıksuları, büyük miktarlarda organik, inorganik ve potansiyel toksik madde içeren endüstrilerden birisidir. Bu tip atıksular değişken pH değerleri, yüksek konsantrasyonda askıda katı maddeler, biyolojik oksijen ihtiyacı, krom, kimyasal oksijen ihtiyacı ve sülfür içeriği ile düşük biyolojik parçalanma özelliğine sahiptirler (Deghles and Kurt, 2015; Zhao ve ark., 2017b). Bu durum deri endüstrisi atıksularının arıtıma tabi tutulmadan alıcı ortama verilmemesi ile ilgili yasal mevzuatın oluşmasına neden olmuş olup, atıksu arıtımında kullanılan yöntemlerin verimliliği üzerine de araştırmalar yapılması gerekliliğini doğurmuştur. Derinin işlenmesi sırasında proses değişikliğinden dolayı farklı özelliklere sahip atıksular oluşmakta olup bu atıksular giren ham maddelerin ve istenilen ürünün özelliğine göre değişkenlik göstermektedir (Küçükpelvan, Yarımtepe and Öz, 2017). Kontaminantların sergilediği farklı özellikler göz önüne alındığında, tüm kimyasallara mutlak bir çözüm sağlayan tek bir arıtım prosesi yoktur. Atıksuları istenilen deşarj standartlarına ulaştırabilmek için bir dizi farklı arıtım işlemi dizisi uygun görülmektedir. Bu arıtım yöntemlerini iyileştirmek ve daha verimli hale getirmek için daha fazla araştırma yapmak gereklidir (Fatta-Kassinou, Dionysiou ve Kümmeler, 2016).

Atıksu içinde bulunan kirleticilerin çevreye ve canlılara verdiği zararlar göz önünde bulundurularak uygun arıtım yöntemleri ile etkisiz hale getirilmesi ya da uzaklaştırılması gerekmektedir. Endüstriyel atıksuların yüksek miktarda kalıntı içermesi ve buna bağlı olarak arıtım koşullarının zorluğu sebebiyle biyolojik ve fiziksel yöntemler gibi geleneksel arıtım yöntemleri yetersiz kalabilmektedir (Jamshidi ve ark., 2015). Bu nedenle geleneksel arıtım yöntemleri yerine ileri oksidasyon yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Gerçekleştirilen bu tez ile geleneksel arıtım yöntemleri yerine, ileri

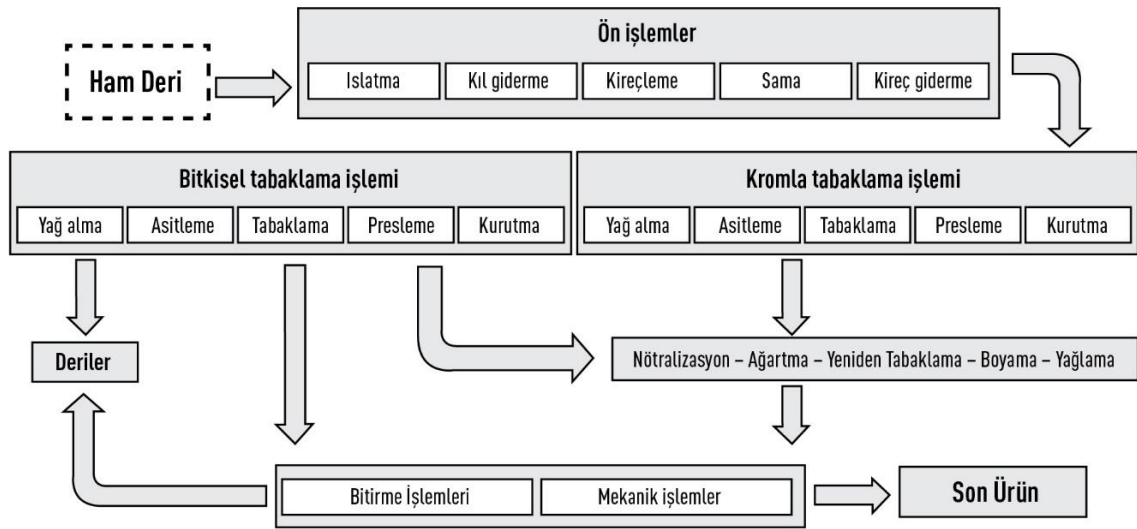
arıtım yöntemleri uygulanarak atıksu arıtımı gerçekleştirilmiş olup uygulanan arıtım yöntemleri ile sürdürülebilir fayda sağlanarak, ülke ekonomisine katkıda bulunulması hedeflenmektedir. Böylelikle deneysel çalışmalardan elde edilecek verilerin deri endüstrisi atıksuyu ile ilgili literatüre önemli katkı sağlaması amaçlanmaktadır. Elde edilen sonuçların diğer benzer endüstri kaynaklı atıksuların arıtımına önemli bir örnek teşkil edeceği düşünülmektedir.

Doktora tezi kapsamında gerçekleştirilen bu çalışmada deri endüstrisi atıksuyunun içerdiği kirleticilerin arıtım süreci ile atıksu ortamından uzaklaştırılması için deri endüstrisi atıksuyu elektrooksidasyon, ultrasound ve sonoelektrokimyasal süreçlere tabii tutularak KOİ giderimi üzerindeki etkinliği incelenmiştir. Uygulanan arıtım yöntemlerinin en iyi KOİ giderime ulaşıldığı koşullarda BOİ₅, toplam krom, AKM, TOK, TKN, bulanıklık, yağ ve gres gibi parametrelerin giderim verimleri incelenmiştir. Bu koşullarda oluşan çamurların SEM görüntüleri, EDX, XRF ve XRD analizleri gerçekleştirilerek arıtım yöntemlerinin karşılaştırmaları yapılmıştır. Ayrıca, her bir arıtım yöntemi için elde edilen optimum koşullarda toksisite analizleri gerçekleştirilmiştir.

2. DERİ ENDÜSTRİSİ VE ATIKSU

2.1. Deri Üretim Prosesleri

Deri üretiminde kullanılan prosesler, işlenecek ham deri türüne ve üretim tesisinin yapısına göre farklı olmakla birlikte deri üretim prosesleri genel olarak dört ana bölümde incelenmektedir. Bu prosesler; ön işlemler (pre-tanning), tabaklama (tanning), ıslak bitirme işlemleri (post-tanning) ve son işlemler (finishing) olarak adlandırılmaktadır. Şekil 2.1’de deri tabaklama endüstrisinde tipik bir proses akış şeması yer almaktadır (Lofrano ve ark., 2013).



Şekil 2. 1. Deri tabaklama endüstrisinde tipik bir proses akış şeması

2.1.1. Ön işlemler

Bu aşamada deri üzerinde bulunan et parçaları uzaklaştırılarak sonraki proseslerde kullanılacak olan kimyasalların deriye nüfus etmesi kolaylaştırılmaktadır.

Islatma

Ham deri genellikle koruma ve ihtiyaca göre kullanılmak üzere geçici olarak tuzlanıp saklanmaktadır. Islatma işleminin amacı derideki tuzu gidermek ve derinin kaybetmiş olduğu nemi tekrar sağlamaktır. Bu amaçla ıslatma aşamasında oldukça fazla miktarda su ve az miktarda koruyucu maddeler kullanılır. Bu aşamada kullanılan katkı maddeleri yüzey aktif madde, enzim preparatları, bakterisitler ve alkali ürünlerdir.

Çözünmüş halde bulunan sodyum klorürün atıksudan uzaklaştırılması oldukça zordur. Islatma işleminden sonra deriden ayrılan tuz, deri endüstrisinden kaynaklanan kirliliğin önemli bileşenlerinden birini oluşturmaktadır. Bu işlem uygulandıktan sonra oluşan kirleticiler BOI_5 , KOI , AKM, tuz, bakterisitler ile çözünmüş maddelerdir (Lofrano ve ark., 2013; Küçükpelvan, Yarımtepe ve Öz, 2017).

Kireçleme-kıl giderme

Kireçleme-kıl giderme en önemli ön işlemlerden biri olup, bu işlemdeki amaç derideki kıl, tüy, yağ, doku ve et kalıntılarının giderilmesidir. Doku giderme işleminden sonra kıl; kireç (Ca(OH)_2) ve sodyum sülfür (Na_2S) ile eritilerek giderildiği gibi kimyasallar ile zayıflatılıp mekanik olarak da giderilebilmektedir. Bu işlemde kireç ve sodyum sülfür ile birlikte önemli ölçüde su kullanılmakta olup işlem sonrasında meydana gelen atıksuyun yapısında kıl, kireç, çamur, BOI_5 , KOI , alkali maddeler, $\text{NH}_3\text{-N}$, organik azot, AKM ve sülfür bulunmaktadır (Thanikaivelan ve ark., 2005; Küçükpelvan, Yarımtepe and Öz, 2017).

Kireç giderme ve sama

Kireç giderme ve sama prosesinin amacı, derinin işlenmesi için daha sonra gerçekleştirilecek işlemlerde kullanılacak kimyasallara direnç göstermemesini sağlamak için pH seviyesini düşürerek nötralize olmamasını sağlamaktır. Amonyum tuzları kireç giderme işleminde kireci uzaklaştırmak için kullanıldığından, bu işlem sonunda oluşan atıksuda azot yükü fazla olmakla beraber BOI_5 , KOI , alkali maddeler, AKM ve sülfür bulunmaktadır. Sama işleminde istenmeyen proteinler ve kısa tüyler enzimatik uygulama ile tamamen uzaklaştırılmaktadır. Bu işlem sonucu deri; pürüzsüzleştirilir, kırıksıklığı giderilir ve kayganlaştırılır. Bu işlem sonucunda oluşan atıksuyun yapısında protein ve proteaz gibi maddeler bulunmaktadır (Thanikaivelan ve ark., 2005; Küçükpelvan, Yarımtepe ve Öz, 2017).

Pikle işlemi

Pikle işlemi kromun deri üzerinde çökmesini önlemek için gerçekleştirilmektedir. Bu işlemde sodyum klorür (NaCl), asitler (özellikle formik asit ve sülfirik asit), fungusitler ve tuzlar kullanılır. Tuzlar, asit ilavesi nedeniyle derinin kabarmasını

önlemek; fungusit ve bakterisitler ise koruma amaçlı kullanılmaktadır. Pikle işleminde, derinin asit çözeltileri ile pH'ı yaklaşık 3'e getirilerek, bir sonraki basamak olan tabaklama işleminde kullanılan maddelerin deriye homojen bir şekilde nüfuz etmeleri sağlanmaktadır. Pikle işlemi sonucunda oluşan atıksuda ise sülfürik asit, tuz, BOI_5 , KOI , fungusit ve çözünmüş protein bulunmaktadır (Thanikaivelan ve ark., 2005).

2.1.2. Tabaklama

Tabaklama, deriye kararlı bir form vermek ve yüksek ısı direnci sağlamak için gerçekleştirilir. Tabaklamada kullanılan maddeler krom tuzları, bitkisel maddeler, aldehytler, yağlar ve sentetik organik maddeler olarak sıralanabilir (Lofrano ve ark., 2013). Kromla tabaklama işleminden geçen deri daha yumuşak, hafif ve parlak bir yapıya sahip olmaktadır. Dünya çapında üretilen derilerin %90'ı krom içermektedir (Thanikaivelan ve ark., 2005).

Kromla tabaklama işlemi

Kromla tabaklama işleminde düşük pH seviyelerinde krom (III) tuzları ilave edilir ve kromu deriye sabitlemek için pH değeri baz eklenerek yükseltilir. Bu işlem, kollajen dokusundaki serbest karboksil gruplarının krom iyonlarıyla çapraz bağlanmasına dayanmaktadır. Bu işlem sonrasında derinin ısıya ve bakteri üremesine karşı dayanıklılığı artırılmış olup, hidrotermal kararlılığı ve farklı uygulama özellikleri sağlanmaktadır (Thanikaivelan ve ark., 2005; Küçükpelvan, Yarıntepe ve Öz, 2017).

Bitkisel tabaklama işlemi

Bitkisel tabaklama işlemine tabi tutulan deri daha mat ve kahverengi olup güneş ışığına maruz kaldıkça koyulaşmaya meyil etmektedir. Krom tabaklamanın aksine düşük hidrotermal kararlılık ve hidrofilik özellik sergilemektedir. Tabaklama maddesinin derinin içine işlemesi yaklaşık 3 hafta sürmekte olup, bu süreç sonrasında istenilen kalınlıkta deri elde etmek için tıraşlama işlemi uygulanmaktadır (Thanikaivelan ve ark., 2005).

2.1.3. Islak bitirme işlemleri

Islak bitirme işlemleri arasında nötrleştirme, ağartma, retenaj, boyama ve yağlama yer almaktadır.

Nötralizasyon işlemi

Nötralizasyon işleminde tabaklanmış olan derinin pH'ı retenaj, boyama ve yağlama işlemlerine uygun hale getirilmektedir. Sodyum veya amonyum bikarbonat, format veya asetat gibi zayıf alkali maddeler kullanılarak nötralizasyon işlemi gerçekleştirilir.

Ağartma işlemi

Ağartma işlemi bitkisel tabaklama uygulanmış derilerde oluşan lekeleri yok etmek için veya retenaj ve boyama işleminden önce derinin rengini açmak için ağartma işlemi uygulanır. Bu işlem ağartıcı kimyasallardan faydalanılarak veya kullanılacak olan deriyi güneş ışığına maruz bırakarak gerçekleştirilmektedir.

Retenaj işlemi

Retenaj işlemi deride mevcut olan yapısal farklılıkların giderilmesi ve kusursuz bir yapı oluşturulması için uygulanmaktadır. Retenaj işleminde bitkisel tabaklama ekstraktları, aldehitler, reçineler ve mineral tabaklama maddeleri gibi birçok kimyasal kullanılmaktadır.

Boyama işlemi;

Boyama işlemi derilerin istenen renkte olması için uygulanmaktadır. Bu işlem sırasında asidik ve direkt boyalar kullanılmasının yanında düşük miktarda çözücü içeren su bazlı boyalar da kullanılabilir. Prosesin atıksuyunda renk pigmentleri ve boya kalıntıları oluşmaktadır.

Yağlama işlemi

Yağlama işlemi deriye özgü özelliklerin kazandırılması ve önceki işlemlerde kaybedilen yağın geri kazanılması için uygulanmaktadır. Bu işlemde kullanılan maddeler bitkisel veya hayvansal yağlar olmasının yanı sıra mineral yağ bazlı sentetik ürünler de olabilmektedir. Bu işlemden sonra deri, fiksasyon için formik asitle asitlendirilir ve

genellikle dışındaki yağın içine geçmesi için yıkanır (Küçükpelvan, Yarımtepe ve Öz, 2017).

2.1.4 Son işlemler

Son işlemler çoğunlukla kurutma, gergef ve budama gibi atıksu üretimi olmadan derinin işlenmiş ürün haline getirildiği son aşamadır. Bu işlemlerin amacı lekeler ve aşınmaya karşı renk direncinin artırılmasını, deriyi daha yumuşak hale getirilmesini ve küçük hataların kapatılmasını kapsamaktadır. Deri organik çözücü veya su bazlı boya ve vernik ile işlenerek derinin direnci artırılır, görünümü düzelir ve yüzeyi homojen bir hal alır. Bu işlemden sonra deriye son şekli verilerek işlem konfeksiyon aşamasıyla sonlandırılmaktadır (Lofrano ve ark., 2013; Küçükpelvan, Yarımtepe ve Öz, 2017).

2.2. Deri İşleme ve Tabaklama Endüstrisi Hakkında Genel Bilgiler

Palto, çanta, ayakkabı gibi temel giyim ürünlerinin üretiminde bir hammadde olan hayvan derisinin kullanımına paralel olarak deri endüstrisi birçok ülkede ön plana çıkmaktadır (Pinto ve ark., 2019).

Türkiye, deri ve deri ürünleri sanayinde Avrupa Birliği ülkeler arasında ürün kalitesi ve üretim hacmi bakımından İtalya'dan sonra ikinci, dünya deri üreticisi ülkeleri arasında da ilk onda yer almaktadır (T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2012). 2010 İGEME verilerine göre, Türkiye'de deri işleme sanayisine bakıldığında; Tuzla (İstanbul), Menemen (İzmir), Çorlu (Tekirdağ), Uşak, Bursa, Gönen (Balıkesir), Gerede (Bolu), Isparta, Hatay ve Kula'da (Manisa) yoğunlaşmış olduğu ifade edilmektedir. Sektörde irili ufaklı yaklaşık 1.500 adet firma bulunmakta olup, 23 bin çalışana istihdam imkanı vermektedir. Sektör imalat sanayinde %2, istihdam içinde %1,5'lik bir paya sahiptir (BAKA, 2012; Ekonomi Bakanlığı, 2016).

Herhangi bir işleme tabi tutulmadığında kolaylıkla kokuşabilen ve kurduğunda kırılğan hale gelen ham deri, başka "tabaklama" olmak üzere kimyasal ve mekanik işleme tabi tutulduktan sonra, kullanmakta olduğumuz derinin fiziksel özelliklerine erişir. 20. yüzyıldan önce deri üretiminde yağ, şap ve bitkisel tanenler kullanılırken; 20. yüzyılın başlarında tabaklama prosesi sırasında krom tuzları kullanılmaya başlanmıştır. Bu durum, deri üretiminde önemli ölçüde değişikliklere sebep olmuş ve proses süresi önemli ölçüde kısalmıştır. Buna ek olarak, derinin hem fiziksel hem de kimyasal yapısı değişmiş ısıya, ışığa ve yırtılmaya karşı direnci artmıştır. Böylelikle deriye, yumuşaklık kazandırılmış ve

boyanabilirliği sağlanmıştır (Şengil, Kulaç ve Özacar, 2009; T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2012). Günümüzde tabaklanan derilerin %80-90'ında krom tuzları kullanılmaktadır (T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2012; Lofrano ve ark., 2013).

500 yılı aşkın süredir bilgi birikimine sahip olunmasının yanı sıra, talebe bağlı olarak son yıllardaki deri sektöründeki üretimin artması ve bununla doğrudan ilişkili olarak atıkların artması söz konusudur. Ayrıca, üretimde rekabetin artması ile ürün kalitesini ve ömrünü arttırmak amacıyla üretim prosesine farklı kimyasalların dahil edilmesi sonucunda, Türk deri sanayisi konumunu ve donanımını değiştirmek durumunda kalmıştır. Kullanılan kimyasalların çeşitliliği ve miktarları göz önüne alındığında çevresel açıdan önemli bir tehdit olup önemli bir arıtma ihtiyacı doğurmaktadır. Bu gereklilikler dikkate alınarak Türkiye genelinde deri üretim bölgeleri organize sanayii bölgelerine dönüştürülmeye başlamış ve kaçınılmaz olarak en gelişmiş ve modern yapıya sahip arıtma tesisi yatırımlarını gerçekleştirmişler ve hala da gerçekleştirme çabası içindedirler. Ancak mevcut tesislere bakılarak değerlendirme yapılacak olursa, bu yatırımlar çoğu zaman bilinçsizce ve amaçlanan arıtmayı sağlayamayacak şekilde gerçekleşmiştir. Bu durumun önemli sebeplerinden biri ürün çeşitliliğine bağlı olarak üretim sonucunda oluşan atıksuların kompleks yapıya sahip olmalarıdır (Yıldız Töre ve ark., 2004; Pinto ve ark., 2019).

Ülkemizde deri tipine göre toplam deri üretim miktarları göz önüne alındığında, toplam koyun derisi üretimi 166.400 ton (yaklaşık 39,300,000 m²); toplam keçi derisi üretimi 120.000 ton (yaklaşık 14,400,000 m²) ve toplam ayakkabılık deri üretimi 5.000 ton şeklindedir. Ham derinin işlenmesi küresel anlamda arz talep değişimlerine göre farklılık göstermektedir. Ülkemizde ham derinin ihracatı veya ithalatı pazara bağlı olarak yıllar içinde değişim göstermektedir (Yıldız Töre ve ark., 2004).

Deri üretimin kapasitesine bağlı olarak üretim sonucunda oluşan atıksu miktarı da doğrudan etkilemektedir. Yıkama ve tabaklama işleminde yüksek miktarlarda su kullanılır. Deri endüstrisinde üretim sürecinde kullanılan suların hepsi atıksuya dönüşmekle birlikte 1 kg derinin işlenmesi için yaklaşık 80 ila 100 litre arasında su kullanılmaktadır (Garrote ve ark., 1995; Şengil, Kulaç ve Özacar, 2009).

2.3. Deri Endüstrisi Faaliyetleri Sonucu Oluşan Atıksu ve Atıksu Deşarj Limitleri

Atıksuların ihtiva ettiği kirleticilerin giderimi ile ilgili sorunlar hızlı sanayileşme ile birlikte günden güne artmaktadır. Canlılar için toksik etkilere sahip olan ağır metaller;

yağlar, askıda katı maddeler, organik, çözücü ve çeşitli kimyasal maddeler deri, tekstil, boya, baskı, gıda endüstrileri gibi endüstri dallarından kaynaklanmaktadır (Özdemir ve ark., 2004; Gasemloo ve ark., 2019). Deri endüstrisi atıksuları önemli ölçüde yüksek ve değişken konsantrasyonlarda kirleticiler içermeleri sebebiyle çevresel bir tehdit ve ciddi bir sağlık riski oluşturmaktadır (Lofrano ve ark., 2013; Vilardi, Palma and Verdone, 2018; Moradi ve Moussavi, 2019).

Deri üretimi ve tabaklama endüstrisi gelişmekte olan ülkelerde başlıca kirlilik kaynaklarından birisidir. Deri endüstrisinde sektördeki diğer endüstri dallarına göre çok daha fazla kimyasal ve su kullanılması, üretim sonucunda fazla miktarda çamur ve atıksu oluşumuna neden olmaktadır. Tabakhanelerde üretim türüne bağlı olarak, 1 ton ham deri başına yaklaşık 80 ila 100 m³ atıksu ve 45 ila 150 kg kurutulmuş çamur oluşmaktadır. Tabaklama prosesi sırasında krom tuzlarının kullanılmasının yaygın olmasına paralel olarak, oluşan çamurların içerisinde canlılar için tehlikeli olan krom bileşeni yer almaktadır. Krom hem insan sağlığı hem de diğer canlıların sağlığı için önemli bir tehdit oluşturmaktadır. Farklı ağır metal türleri arasında, krom suda çözünabilirlik yüzdesinin yüksek olması sebebiyle yüzey ve yeraltı sularının en önemli kirlilik kaynaklarından biridir (Co, 2015; Jamshidi ve ark., 2015). Ağır metaller, insan dokularında, kaslarında, kemiklerinde ve eklemlerinde birikir ve çeşitli hastalıklara neden olur (Gasemloo ve ark., 2019). Özellikle altı değerlikli kromun toprak veya su ortamına kontaminasyonu canlılar üzerinde yüksek derecede toksik, mutajenik ve kanserojik etkiye sahiptir. Kromun en kararlı oksidasyon basamağı sucul sistemlerde Cr(III) ve Cr(IV) formunda gözlemlenmektedir. Cr(III), insan vücudunda Cr(VI) ile karşılaştırıldığında daha az toksik etkiye sahiptir (Erdem ve ark., 2005; Jamshidi ve ark., 2015; Zhao ve ark., 2017a). Bununla beraber, insanlar günde en az 5-10 litre su içtiği varsayılarak, içme suyunda krom miktarının sınır değeri 0,05 ppm olarak belirlenmiştir. Böylelikle insan vücuduna girebilecek krom miktarının sınırı 0,25 ile 0,5 mg/gün olmaktadır (Co, 2015; Gasemloo ve ark., 2019).

Endüstriyel faaliyetler süresince sudaki organik kirleticiler ve ağır metaller gibi çeşitli kirleticilerin giderilmesi önemlidir. Endüstriyel faaliyetlerdeki gelişmelerle suya duyulan ihtiyaç gün geçtikçe artmakta ve böylelikle endüstriyel atıksu miktarı da artış göstermektedir. İşletmenin arıtım ihtiyaçlarını karşılayamaması veya uygun olmayan bir arıtım sistemine sahip olması ile atıksuyun deşarjı halinde toprak ve su sistemlerine çeşitli organik ve inorganik kirleticilerin kontaminasyona neden olarak çevresel tahribata yol

açması kaçınılmazdır (Gasemloo ve ark., 2019). Atıksuyun arıtıldıktan sonra hem deşarj ortamına verilmesi hem de prosese geri kazandırılması için uyulması gereken belirli azami şartlar vardır. Deri endüstrisi atıksuyu arıtım verileri değerlendirilirken Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Tablo 12’de yer alan parametreler dikkate alınmadır. Bu değerlere Çizelge 2.1.’de yer verilmiştir (SKKY, 2004).

Tablo 2. 1. *Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği, Tablo 12: Deri, Deri Mamulleri ve Benzeri Sanayilerin Atıksularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları (SKKY, 2004)*

Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 saatlik	Kompozit Numune 24 saatlik
KOİ	(mg/L)	300	200
AKM	(mg/L)	125	-
TK-N	(mg/L)	20	15
Yağ ve Gres	(mg/L)	30	20
Sülfür (S ²⁻)	(mg/L)	2	1
Krom (Cr ⁺⁶)	(mg/L)	0,5	0,3
Toplam Krom	(mg/L)	3	2
ZSF	-	4	4
pH	-	6-9	6-9
Renk	(Pt-Co)	280	260

Atıksu içinde bulunan kirleticilerin çevreye ve canlılara verdiği zararlar göz önünde bulundurularak uygun arıtım yöntemleri ile etkisiz hale getirilmesi ya da uzaklaştırılması gerekmektedir. Endüstriyel atıksuların yüksek miktarda kalıntı içermesi ve buna bağlı olarak arıtım koşullarının zorluğu sebebiyle biyolojik ve fiziksel yöntemler gibi geleneksel arıtım yöntemleri yetersiz kalabilmektedir (Jamshidi ve ark., 2015). Bu nedenle geleneksel arıtım yöntemleri yerine ileri oksidasyon yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. İleri oksidasyon yöntemlerinin dayandığı temel prensip hidroksil radikallerinin üretilmesi ve kirleticilerin oksitlenerek parçalanmasıdır. O₃, O₃/H₂O₂, H₂O₂/UV, O₃/UV, O₃/H₂O₂/UV, Fenton, foto-Fenton, sonokimyasal oksidasyon, fotokataliz gibi yöntemler yüksek oksidasyon kapasitesine sahip radikal üretimi yapan ileri oksidasyon yöntemleridir (Yılmaz, 2014). Kurt ve arkadaşlarına göre. (2007), elektrokimyasal yöntemlerin oksidasyon kinetiği biyolojik yöntemlerinkinden yaklaşık 100 kat daha hızlıdır (Kurt, Apaydin ve Gonullu, 2007). Deri endüstrisi atıksularının arıtımında yüksek konsantrasyonlarda iyonların özellikle kloritlerin varlığının

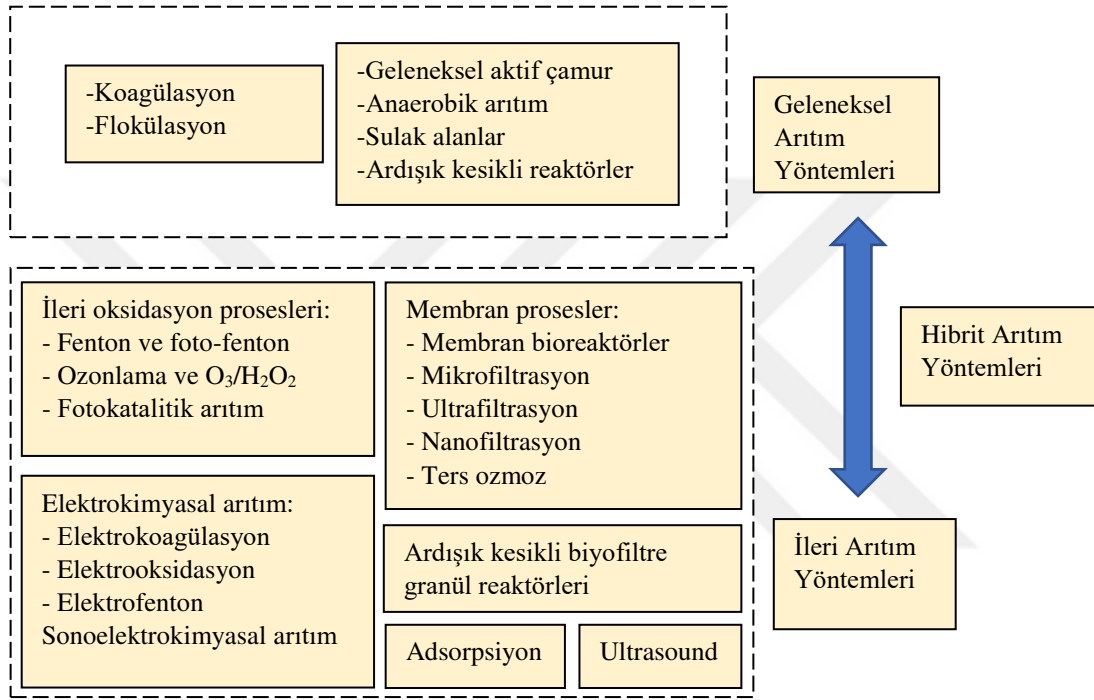
elektrooksidasyon yönteminin arıtım sürecini desteklediği bildirilmiştir (Naumczyk ve Kucharska, 2017; Caliari ve ark., 2019).

Yapılan tezde deri endüstrisi atıksuyunun arıtımında ultrasonik, elektrokimyasal, sonoelektrokimyasal sistemlerle çalışılmış olup uygulanan arıtım yöntemlerinin birbirlerine olan üstünlükleri araştırılmıştır.



3. DERİ ENDÜSTRİSİ ATIKSUYUNUN ARITIMI

Deri endüstrisi atıksuyu hem geleneksel hem de ileri arıtım yöntemleri ile arıtılmaktadır. Bunlardan literatürde yer alan belli başlı çalışmalar ve tezde kullanılan arıtım yöntemleri aşağıda yer almaktadır. Şekil 3.1’de deri tabaklama endüstrisi atıksuyunun arıtımında kullanılan arıtma yöntemlerinin gelişiminin şematik diyagramı gösterilmektedir (Lofrano ve ark., 2013).



Şekil 3. 1. Deri tabaklama endüstrisi atıksuyu arıtımında kullanılan arıtma yöntemlerinin gelişiminin şematik diyagramı

3.1. Kimyasal Arıtım (Koagülasyon ve Flokülasyon)

Koagülasyon ve flokülasyon, su ve atıksu ortamında askıda ve kolloidal haldeki maddelerin yumaklar haline gelmesi anlamına gelmektedir. Oluşan bu yumaklar, daha sonra çökelme ile sudan uzaklaştırılmakta ve sudaki kolloidal ve askıdaki maddeler giderilmektedir. Kimyasal arıtmanın ilk aşamasında atıksu içine yük dengesini bozmak ve pıhtı oluşturmak amacıyla karıştırılacak koagülant kimyasal çözeltilerinin ($Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ vb.) atıksu ile etkin şekilde karıştırılması sağlanır. Bu aşamada aynı zamanda pH metre kontrolünde kireç+kostik ilavesi yapılarak koagülant ilavesi ile pH'ı düşen atıksuyun pH'ı uygun seviyelere ayarlanır. Hızlı karıştırma işleminden sonra atıksu, kimyasal arıtımın ikinci aşaması olan yavaş karıştırma işlemine tabi tutulur. Bu

aşamada, hızlı karıştırma aşamasında oluşturulan pıhtıların yumaklaşması işlemi gerçekleştirilir. Yavaş karıştırma işleminin ardından kimyasal arıtmanın son aşaması olan çöktürme işlemi gerçekleştirilir. Çöktürme, özgül ağırlığı sudan daha fazla olan, floklar haline getirilmiş maddelerin, sudan ayrılması işlemidir. Bu işlem sonunda kirlilik oluşturan maddeler, floklar halinde havuz tabanında toplanırken, kimyasal olarak arıtılmış olan atıksu ise çıkış yapısında savaklanır. Arıtılmış atıksu tasarım gereği ya alıcı ortama deşarj edilir ya da biyolojik arıtma yapılarak arıtma sürecine devam edilir (Çelik, 2011). Literatürde deri endüstrisi atıksuyunun arıtımında koagülasyon ve flokülasyon yöntemlerinin kullanıldığı çalışmalar yer almaktadır (Garrote ve ark., 1995; Chowdhury ve ark., 2013; Pinto ve ark., 2019).

3.2. Biyolojik Arıtım

Biyolojik atıksu arıtımı, atıksu arıtma sisteminin önemli ve ayrılmaz bir aşamasıdır. Genellikle, birincil arıtmadan sonra kalan kirleticileri gidermek için kullanılır ve ikincil arıtım olarak adlandırılır. Atıksuyun kimyasal olarak arıtılması, atıksuyun içinde bulunan kirletici maddelerin reaksiyona girerek giderilmesi için kimyasalların kullanılması prensibine, atıksuyun biyolojik olarak arıtılması ise atıksuda bulunan kirletici maddelerin indirgenmesi için mikroorganizmaların kullanılması prensibine dayanır. Biyolojik arıtım, bakteriler, algler, mantarlar ve protozoaların hücresel aktiviteleri ile kararsız organik atıkları parçalayarak kararlı inorganik formlara dönüştürmesine dayanır. Proses bazında, atıksu yöntemlerinin biyolojik arıtımı büyük ölçüde aerobik arıtım ve anaerobik arıtım olarak ikiye ayrılır.

Deri endüstrisi atıksularının biyolojik arıtımı üzerine literatürde çalışmalar bulunmaktadır. İki aşamalı yukarı akışlı anaerobik çamur yatağı reaktörler (El-Sheikh ve ark., 2011), sürekli iki fazlı ayrıştırıcı biyoreaktörler (Mosca Angelucci ve ark., 2017) ve halofilik, filamentli bakteriler kullanılarak sıralı oksik-anoksik biyoreaktörler (Maharaja ve ark., 2017) ile arıtım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Tabakhane atıksuyunun anaerobik arıtımı, metan geri kazanımı ve sera gazı emisyonlarını azaltma için ASBR (Anaerobik Ardışık Kesikli Reaktör) kullanılmıştır (Mannucci ve ark., 2010; Priebe ve ark., 2016; Mekonnen, Leta ve Njau, 2017). Bir başka çalışmada tabakhane atık suyunun alternatif bir arıtımı olarak biyogaz üretimi ve buğday samanının anaerobik parçalanmasından CH₄ verimini artırmak için ön arıtım prosesi olarak kullanımını araştırılmıştır (Vazifekhoran, Shin ve Triolo, 2018).

Biyolojik yöntemlerle ilgili olarak biyoremediasyon, çok çeşitli kirleticilerden etkilenen bölgelerin restorasyonu için tercih edilen bir yaklaşım haline gelmiştir. Biyostimülasyon ve biyobüyütme işlemlerini kullanarak biyoremediasyon, kirlenmiş alanların geri kazanımı için kabul edilmiş, çevre dostu ve uygun maliyetli bir teknolojidir (Fernandez ve ark., 2019). *Scenedesmus* sp. mikroalg ile biyokütle üretimi ve besinlerin uzaklaştırılması üzerine yapılan çalışmanın tabakhane atıksuyunun alternatif yetiştirme ortamı olarak kullanılması amaçlanmıştır (da Fontoura ve ark., 2017).

3.4. İleri Arıtım Yöntemleri

3.4.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, pek çok fiziksel, biyolojik ve kimyasal sistemde uygulanabilen, aktif karbon ve çeşitli sentetik reçineler gibi katı maddeler kullanılarak, sanayideki atıksuların arıtımında yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Adsorpsiyon, bir faz içinde bulunan iyonların veya moleküllerin diğer faz yüzeyinde birikmesidir. Adsorpsiyon, ara yüzeylerdeki iki faz arasında gerçekleşir ve sıvı-sıvı, sıvı-gaz veya sıvı-katı olabilirler. Adsorpsiyon fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon şeklinde gerçekleşebilir. Dipollerin çekiminin oluşturduğu Van Der Waals kuvvetlerine dayanan adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyon olarak adlandırılır. Van Der Walls kuvvetleri uzun mesafede etkili olmalarına rağmen zayıf kuvvetlerdir. Bu nedenle, fiziksel adsorpsiyon ile bir faza bağlı olan moleküler yapıyı değiştirmez, yoğunlaştığında birden fazla molekül tabakası adsorbe edilebilir ve bağlı olduğu yüzeyde nispeten hareketlidir. Kirleticilerin bir çözeltiden adsorpsiyon ile uzaklaştırılması üç İkinci aşamada, yüzeyin gözeneklerindeki bağlanma noktalarına ulaşmak için difüzyon yoluyla sınırdan geçer. Son aşamada ise bağlanma meydana gelir (Bakırcıoğlu, 2004).

Tabakhane endüstrilerinde ve deri sanayi atıksularında krom (VI) iyonunun uzaklaştırılması için adsorpsiyon yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Deri endüstrisinden kaynaklanan kromun kalsine hidrotalsit, bentonit kili, aktifleştirilmiş klinoptilolit ve doğal zeolit malzeme tarafından adsorpsiyonu üzerine çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Toprak ve Girgin, 2000; Tahir ve Naseem, 2007; Muñoz ve ark., 2011; Rangasamy, Alagirisamy ve Santiago, 2013; Abalı ve ark., 2014). Tabakhane atıksularından BOI_5 ve KOI giderimi için biyo-türevli MgO nano tozları ile adsorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir (Oladiipo ve ark., 2017).

3.4.2. Membran Prosesler

Membran iki fazı veya ortamı birbirinden ayıran ve maddelerin bir taraftan diğer tarafa seçici bir şekilde taşınmasını sağlayan geçirgen ince bir tabaka olarak tanımlanır. Membranlarda ayırma işlemi, itici güçlerin etkisiyle gerçekleşir ve besleme akımı, membrandan geçebilen ve geçemeyen iki ayrı akıma ayrılır (Işıklı Bektüre, 2017) .

Düşük molekül ağırlıklı iyonları ve molekülleri ayırmak, geri kazanmak ve deri ürünlerinden (proteinler, peptitler...) suyu geri kazanmak için çeşitli ön işlemlerle birleştirilen basınçla çalışan membran prosesleri (ters ozmoz RO, nanofiltrasyon NF, ultrafiltrasyon UF ve mikrofiltrasyon MF) literatürde ayrıntılı olarak incelenmiştir (Tamersit, Bouhidel ve Zidani, 2018). Farklı tip membranların ayırma işlemleri, ticari uygulama için umut vaat etmektedir. Ters ozmoz yönteminin temel prensibi, sadece su geçişine izin vermesi olup su dışındaki tüm maddeler membran üzerinde tutulur. Ters ozmoz uygulaması, yüksek basınç gereksinimi ve düşük su geçirgenliği nedeniyle atıksu arıtma uygulamasında sınırlı kalabilmektedir. Mikrofiltrasyon membranı, sıvılarda veya gazlarda mikron veya daha küçük partikülleri ayırmak için kullanılan en yaygın basınç sürücülü membran prosesidir. Ultrafiltrasyon işlemi, çözünmüş molekülleri ve küçük parçacıkları akışkandan ayırmak için kullanılmakta ve düşük basınç değerlerinde uygulanabilmektedir. Nanofiltrasyon membranı, çapı 0.001 µm ve 0.005 µm'den küçük olan tek değerlikli iyonların geçişine izin verirken, iki değerlikli iyonların geçmesine izin vermemektedir (Muthukrishnan ve Guha, 2006; Işıklı Bektüre, 2017).

Sülfatlanmış karboksimetil selüloz membran nanofiltre kullanılarak deri endüstrisi atıksularından Cr(VI) iyonlarının uzaklaştırılması (Gasemloo ve ark., 2019) ve tabakhanede işlenmemiş atıksuların tuzdan arındırılması ve arıtılması için elektrodializ membranının konfigürasyonu araştırılmıştır (Tamersit, Bouhidel ve Zidani, 2018).

3.4.3. İleri oksidasyon yöntemleri

Fenton

Fenton reaksiyonları hidrojen peroksit (H_2O_2) ve demir tuzları arasındaki reaksiyon yoluyla hidroksil radikallerinin üretimine dayanması sebebiyle organik maddenin parçalanması için etkilidir. Tepkimeler öncelikle yerinde hidroksil radikalleri ($OH^\cdot$) üretmeyi ve toksik, kalsitran ve biyolojik olarak parçalanabilirliği düşük olan ürünleri CO_2 , H_2O ve inorganik iyonlara dönüştürmeyi amaçlar. Pek çok atıksuda olduğu

gibi tabakhane atıksularının arıtılması ve biyolojik bozunma değerlendirmesi amacıyla geleneksel fenton oksidasyonu ile arıtım çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Borba ve ark., 2018).

Ozonlama

Ozonlama oksijen moleküllerini yüksek elektrik voltajına maruz bırakarak üretilen bir gaz olan ozon infüzyonu yoluyla organik kirleticileri parçalayan ve mikroorganizmaları yok eden bir su arıtma prosesidir. Yapılan bir çalışmada ozonlama prosesinin, alkalileşmiş tabakhane atık sularının özelliklerine etkisi incelenmiştir (Houshyar, Khoshfetrat ve Fatehifar, 2012).

Gerçekleştirilen bir çalışmada, laboratuvar ve pilot ölçekli çalışmalarda farklı ileri oksidasyon işlemlerinin (Fenton, Ozonlama, O₃/Fenton) gerçek tabakhane atıksularının arıtılmasında etkinliği incelenmiştir (Sivagami, Sakthivel ve Nambi, 2018).

Fotokatalitik Arıtım

Fotokatalitik sistemler, güneş enerjisinin kimyasal enerjiye dönüşümü olarak tanımlanabilir. Bu dönüşüm sırasında hidroksil radikali oluşur. Bu radikal çok güçlü bir oksitleyicidir ve sudaki pek çok organik kirletici maddelerle reaksiyona girerek organik maddelerin CO₂'ye oksidasyonunda önemli rol oynar (Acar, 2011). Fotokatalitik sistemler ultraviyole radyasyona maruz kaldığı zaman kimyasal tepkimeye girerek ayrışmakta ve aktif oksijen açığa çıkarmaktadır. Aktif oksijen yapı içerisinde organik maddelerin yükseltgenmesi, bozundurulması, bakterilerin giderilmesi ve havanın istenmeyen kokulardan arındırılması gibi özelliklere sahiptir. Yarı iletken bir çok malzeme bulunmasına rağmen geniş enerji bant aralığı ve uygun optik soğurma enerjileri nedeni ile titanyum dioksit (TiO₂) ve benzeri özelliklere sahip SnO₂ ve ZnO fotokatalitik uygulamalarda en sık kullanılan malzemelerin başında gelmektedir. Ayrıca, bu malzemelerin toksik özelliklerinin bulunmaması ve kararlı kimyasal yapıları nedeni ile dış etkenlere dayanıklı oluşları da bir diğer önemli faktördür (Karakaş ve ark., 2008).

Yapılan bir çalışmada tabakhane atıksularının fotokatalitik arıtımı için cam küreler üzerindeki ZnO partiküllerini immobilize edilerek arıtmadaki etkinliği incelenmiştir (Vaiano ve Iervolino, 2018). Gerçekleştirilen bir başka çalışmada, yeşil titanyum dioksit (TiO₂) nanopartikülleri sentezlenmiş ve ikincil (biyolojik) arıtma işleminden sonra tabakhane endüstrisi atıksuyunun fotokatalitik arıtımı için performans değerlendirmesi

yapılmıştır (Goutam ve ark., 2018). Deri endüstrisi atıksularının krom konsantrasyonu oldukça yüksektir. Benzer krom konsantrasyonuna sahip olan krom kaplama endüstrisi atıksularında Cr(VI) 'nın indirgenmesi üzerine yapılan bir çalışmada vakum-UV fotoreaktör kullanarak arıtımın etkinliği incelenmiştir (Moussavi, Jiani ve Shekoohian, 2015).

3.4.4. Elektrokimyasal arıtım

Elektrokimyasal atıksu arıtımı, elektrokimya ve elektrokimya mühendisliğinin temel ilkelerinin kullanıldığı arıtım yöntemidir. Elektrokimyasal reaktörlerde gerçekleşen elektrot tepkimeleri, katı-sıvı ara yüzeylerinde yer alan heterojen indirgeme ve yükseltgeme tepkimeleridir. Elektrokimyasal arıtım yöntemleri ile atıksu arıtımı gerçekleştirilmektedir. Doğrudan veya dolaylı elektrokimyasal arıtım için kullanılan yöntemler şunlardır: Elektrokimyasal yükseltgeme, elektroyüzdürme, elektroadsorpsiyon, elektrofenton, elektrokoagülasyon (Yavuz, 2004). Elektrokimyasal yükseltgeme ilk olarak ortaya çıkan elektrokimyasal arıtım sürecidir. 19. yüzyılda siyanürün parçalanması üzerine yapılan çalışmalar ile başlamıştır. İletken çözelti ortamına iki metalik iletken yerleştirilerek doğru akım kaynağı sayesinde elektrik akımı yaratmak ve geçen akım sayesinde elektrokimyasal reaksiyonları başlatmak ve hızlandırmak bu işlemin temel prensibidir (Özdemir, 2008).

Elektrokoagülasyon

Elektrokoagülasyon yaygın olarak kullanılan bir elektrokimyasal süreçtir. Bir elektrokimyasal süreçte en önemli şartlardan biri elektrot cinsidir. Elektrokimyasal pıhtılaşmada yaygın olarak alüminyum ve demir elektrotlar kullanılmaktadır. Bunun nedeni metalik iyonların adsorpsiyon kapasitesi yüksek nedeniyle iyi bir pıhtılaştırıcı olmasından kaynaklanmaktadır. Bu elektrotlar sürecin işletme aşamasında suyla tepkimeye girerek $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$ gibi metal hidroksitler oluşturmaktadır. Sistemde arıtım; metal hidroksitlerin oluşmasıyla başlamaktadır. Yöntem, soğurma kapasitesi çok yüksek olan metal hidroksitlerin sudaki kirletici parametreleri adsorplama ve çökeltme yoluyla sudan uzaklaştırma prensibine dayanan bir arıtmadır. Bu işlem esnasında elektrotlarda oluşan elektrokimyasal işlemler sonucu sudan çok küçük gaz kabarcıkları çıkmaya başlar. Bu gaz kabarcıklarının da elektroyüzdürmenin temelini oluşturduğu düşünülürse; bazı kirleticilerin elektrokimyasal pıhtılaştırma esnasında

elektroyüzdürme yöntemiyle sudan uzaklaştırılacağı söylenebilir. Belirli ölçüde elektroyüzdürme de meydana geldiği için kirletici giderim verimi yüksektir. Bu verim çeşitli işletme şartlarının optimize edilmesiyle daha da arttırılabilir (Mollah ve ark., 2001).

Elektrokoagülasyon prosesinde genellikle 3 temel süreç söz konusudur. Buna göre; elektrotların yüzeyinde gerçekleşen tepkimeler, sıvı fazda pıhtılaştırıcıların (metalik iyonların) oluşumu, çözünebilir ya da kolloidal kirleticilerin adsorplama, pıhtılaşma, çökelme veya yüzdürme mekanizmaları ile giderilmesi. Elektrokimyasal çöktürmede pıhtılaşma ve çökelme mekanizmaları sisteme kimyasal madde ilavesi ile değil, elektrokimyasal reaktördeki elektrotlar aracılığı ile gerçekleştirilmektedir. Literatürde demir ve/veya alüminyum elektrotlar ile elektrokoagülasyon yöntemi kullanılarak deri endüstrisi atıksuyunun arıtımının etkinliğinin incelendiği pek çok çalışma yer almaktadır (FENG ve ark., 2007; Bazrafshan, 2008; Espinoza-Quiñones ve ark., 2009; Şengil, Kulaç ve Özacar, 2009; Benhadji, Ahmed ve Maachi, 2011; Dermentzis ve ark., 2011; Zongo ve ark., 2012; Varank ve ark., 2014; Elabbas ve ark., 2016; Luz-pedro, Mart ve Bañuelos, 2019).

Elektrofenton

Elektrofenton atıksu arıtımında elektrofenton yöntemi genellikle iki farklı uygulamaya sahiptir. Bu uygulamalardan ilki fenton reaktantlarının (Fe(II) ve H_2O_2) reaktöre dışardan eklemesi ve yüksek katalitik aktivite inert elektrotların anot malzeme olarak kullanılmasıdır. Diğerisi ise H_2O_2 'nin dışardan reaktöre eklenmesidir. Kullanılan Fe(II) ise zamanla aşınarak ve anot olarak görev yapmaktadır (Atmaca, 2009). Fenton süreci, asidik şartlar altında Fe^{+2} iyonunun hidrojen peroksit ile reaksiyonuna dayanır. Bu reaksiyon sonucunda hidroksil radikaller meydana gelmektedir. Elektrofenton sürecinde hidrojen peroksit ve Fe^{+2} eş zamanlı veya ayrı ayrı olarak elektrokimyasal yöntemle üretilir. Hidrojen peroksit çözünmüş oksijenin indirgenmesiyle elektrokimyasal olarak oluşturulabilir. Fe^{+3} ise Fe^{+2} iyonuna indirgenmesi ile veya çözünebilir demir anotunun yükseltgenmesi ile elde edilebilir.

Sulu çözeltilerde radikallerin oluşumu kompleks reaksiyon zinciri şeklinde oluşur. Reaksiyon sonucu oluşan ferrik iyonları hidrojen peroksiti kataliz ederek su ve oksijen olarak ayrışır. Elektrofenton sürecinin avantajı hidroksil radikallerin kontrollü üretimidir. Hidrojen peroksitin sürekli üretimi ve Fe^{+3} iyonunun katalitik indirgenmesi ile Fe^{+2}

iyonların oluşması daha fazla miktarda hidroksil radikali üretimini sağlar (Yavuz, 2004). Deri tabaklama endüstrisi atıksularının ileri arıtım yöntemlerinden biri olan elektrofenton oksidasyonu ile KOİ giderim potansiyeli deneysel olarak değerlendirilmiştir (Kurt, Apaydin ve Gonullu, 2007).

3.5. Hibrit Arıtım Yöntemleri

Tabaklama endüstrisi atıksuyunun arıtımında literatürde pek çok farklı arıtım yönteminin birlikte ya da ardışık kullanıldığı çalışmalar yer almaktadır. Deri/tabaklama endüstrisi atıksularının kompleks bir yapıya sahip olması sebebiyle literatürde arıtım metodlarının tek başlarına uygulanmasından daha çok hibrit olarak arıtıldığı gözlemlenmektedir. Koagülasyon, aerobik biyolojik, membran bioreaktör, adsorpsiyon, demir nanopartiküller, fenton, elektrokoagülasyon, elektrodializ, elektrooksidasyon, elektrofenton, biyodegradasyon, fotokatalitik, fotoperoksi, fotoelektrokataliz, mikrofiltrasyon, ozonlama, ters ozmoz, ultrasound, hidrodinamik ve akustik kavitasyon gibi pek çok arıtım yönteminin farklı kombinasyonları ile hibrit olarak deri/tabaklama endüstrisi atıksularının arıtımında kullanıldığı gözlemlenmiş ve bu çalışmalardan bazıları aşağıda sunulmuştur.

Koagülasyon ve çöktürme ön işleminden sonra tabakhane atıksuyunun giderimi için membran bioreaktör (MBR) ve granül aktif karbon (GAC) ile arıtım çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Fettig ve ark., 2016). Deri sanayi atıksularının aerobik biyolojik ve fenton oksidasyon yöntemleriyle hibrit olarak arıtım çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Mandal ve ark., 2010). Tabaklama endüstrisi atıksuyunun arıtımında geleneksel fenton yöntemi ile karşılaştırma yapılarak heterojen fenton oksidasyon prosesinde demir nanopartiküllerin arıtmadaki etkinliği incelenmiştir (Vilardi, Palma ve Verdone, 2018). Tabakhane atıksularının arıtımı ve krom geri kazanımı amacıyla fenton oksidasyonu ve sabit yataklı sütunlarda heterojen katalizör olarak demir bazlı kaplanmış biyokütle kullanılarak adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Vilardi ve ark., 2018). Deri tabaklama endüstrisinde kullanılan sintanın atıksudan uzaklaştırılması amacıyla fenton oksidasyonu ve ardından granül aktif karbon ile adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Thankappan ve ark., 2015). Deri endüstrisi atıksuyunun arıtımı için alüminyum elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyon ve adsorpsiyon çalışmaları hem ayrı ayrı hem de eşanlı olarak çalışılmış ve uygulanan yöntemlerin giderim verimine etkileri incelenmiştir (Ait Ouaisa ve ark., 2012). Tabaklama endüstrisi atıksularının

biyolojik olarak parçalanmalarının ozonlama ve Fenton'ın oksidasyon süreci ile artırılmasına yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Kalyanaraman, Kameswari ve Rao, 2015). Demir ve alüminyum elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilen elektrokoagülasyon ve elektrodializ arıtım yöntemlerinin tabaklama endüstrisi atıksuyunun arıtımı ve geri kazanımı üzerine çalışılmıştır (Deghles ve Kurt, 2016). Tabaklama atıksularının elektrooksidasyonunun (anot: $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2\text{-TiO}_2$, katot: titanyum mesh elektrot) ardından biyodegradasyon prosesi uygulanarak entegre bir yaklaşım izlenmiştir (Kuppusamy ve ark., 2017). Tabakhane atıksularının arıtımında elektrokoagülasyon yöntemi ile birlikte UVC/VUV fotokatalitik arıtım yöntemi eşanlı olarak çalışılmıştır (Moradi ve Moussavi, 2019). Boyar madde içeren tabaklama endüstrisi atıksuyunun arıtımında elektrofenton/BDD uygulaması gerçekleştirilmiştir (Cruz-Rizo ve ark., 2017). Kesikli sistemdeki tabaklama endüstrisi atıksuyundan kirletici maddelerin uzaklaştırılmasında fotofenton-elektrokoagülasyon yöntemlerinin performans değerlendirmesi gerçekleştirilmiştir (Módenes ve ark., 2012). Tabaklama endüstrisi atıksunun arıtımı için fotoperoksi-elektrokoagülasyon arıtım yönteminin en uygun arıtım koşullarının belirlenmesi için arıtım çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Módenes ve ark., 2018). Tabaklama endüstrisi atıksularından toksik Cr(VI) 'nın uzaklaştırılması için sentetik TiO_2 küreler ile fotoelektrokataliz yoluyla arıtım çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Zhao ve ark., 2017b). Tabaklama endüstrisi atıksularındaki organik kirleticilerin entegre Anoksik/Oksik (A/O) ve Fenton prosesleri ile giderilmesi üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Wang ve ark., 2014). Tabaklama endüstrisi atıksuyunun arıtımı ve geri kazanımı için seramik mikrofiltrasyon ardından ters ozmoz uygulanmıştır (Bandyopadhyay ve ark., 2013). Tabaklama endüstrisi atıksularının mineralizasyonu ve biyobozunurluğunun artırılması için alum ile koagülasyon çalışmaları ile birlikte hidrodinamik ve akustik kavitasyonu içeren ileri ön arıtma yöntemi uygulanmıştır (Saxena ve ark., 2018). Tabaklama endüstrisi atıksularının arıtılması için hibrit hidrodinamik kavitasyon ($\text{HC}+\text{ozon}$, $\text{HC}+\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{HC}+\text{Fenton}$) kullanılarak geliştirilmiş yöntemlerin sinerjistik bozunma verimliliği araştırılmıştır (Saxena, Saharan ve George, 2018).

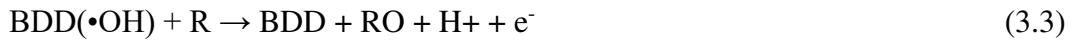
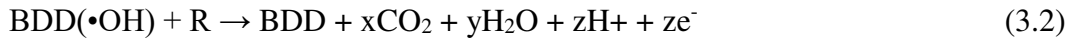
3.6. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Arıtım Yöntemleri

3.6.1. Elektrooksidasyon yöntemi ile arıtım (EO)

Elektrooksidasyon yönteminde temel prensip çözünmeyen elektrotlar (Ti, Ru, Pt, paslanmaz çelik vb.) kullanılarak proses süresince oluşan gazlar (O₂ ve H₂) ile istenilen yükseltgemenin sağlanmasıdır. Bu arıtım yöntemi ile birçok kirletici madde yükseltgemeye uğratılabilirken biyolojik olarak parçalanması güç olan bileşikler biyolojik olarak kolay parçalanabilir organik bileşiklere veya CO₂ ve H₂O gibi son ürünlere dönüştürülmektedir. Elektrooksidasyon süreçlerinde literatürde genellikle Ti/Pt-Ir, Ti/RhO_x-TiO₂, Ti/PdO-CO₃O₄, TiO₂/TiRuO₂, Ti/Pt, PbO₂/SnO₂, PbO₂/Ti, SnO₂, PbO₂, BDD vb. anot elektrotlar kullanılmaktadır. Elektrooksidasyon prosesi etkili giderim ve çamur oluşumunun az olması sebebiyle elektrokimyasal yöntemler arasında tercih edilen bir yöntem olarak yer almaktadır (İlhan ve ark., 2007).

Elektrokimyasal oksidasyonun etkinliği büyük ölçüde anot malzemesinin özelliğine bağlıdır. Bor katkılı elmas (BDD) yüksek kimyasal stabilitesi, inert yüzeyi ve uzun ömürlü olması nedeniyle tercih edilen bir anot malzemesidir. BDD elektrotlar yaygın olarak kullanılan anot materyallerinin çoğundan daha yüksek akım verimi sunmaktadır. Ayrıca, organik bileşiklerin oksidasyonunda daha yüksek verime ulaşılmaktadır.

BDD anotlar ayrıca O₂ oluşumu ve fazla miktarda zayıf adsorblanmış OH radikali üretimi için yüksek aşırı-gerilim sunmaktadır (3.1). Böylece organik kirleticilerin hızlı ve etkili bir şekilde bozunmasına (R) (3.2) ve daha fazla okside olmuş ürünlerin oluşmasına (RO) imkan vermektedir.



BDD yüzeyindeki suyun anodik yükseltilmesi ile oluşan hidroksil radikalleri, organik kirleticilerin elektrokimyasal olarak yanmasından sorumlu ana türlerden biridir. Bunun yanı sıra, BDD anodu, H₂O₂ ve O₃ gibi güçlü oksidan türlerinin aynı anda oluşumuna da imkan sağlar ve eşitlik 3.4 ve 3.5'e ek olarak, klorür iyonu varlığında klorlu oksidanlar oluşmaktadır (eşitlik 3.6-3.8).





(Caliari ve ark., 2019).

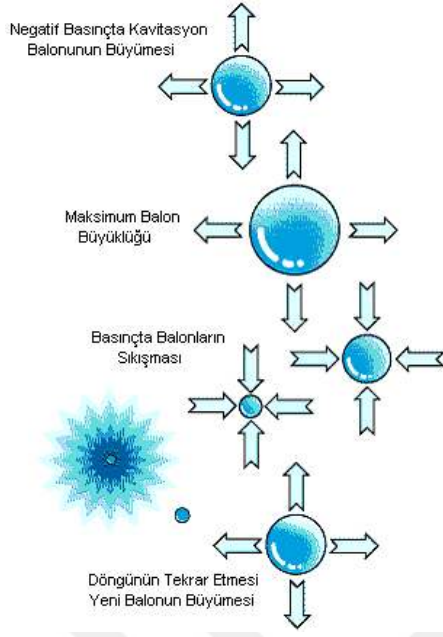
Literatürde deri ve tabaklama endüstrisi atıksularının arıtımında elektrooksidasyon yönteminin kullanıldığı çalışmalar yer almaktadır. Çok yüksek organik yük ve sülfid içeriği olan gerçek bir tabakhane atık suyunun elektrokimyasal oksidasyonu, farklı elektrot malzemeleri, Ti / Pt / PbO₂, Ti / Pt / SnO₂-Sb₂O₄ ve BDD kullanılarak galvanostatik elektroliz ile değerlendirilmiştir (Caliari ve ark., 2019). Yapılan bir başka çalışmada, tabakhane atıksularının grafit elektrotlar ile elektrooksidasyonu ve tabakhane atıksularının yeniden kullanımı incelenmiştir (Sundarapandiyan ve ark., 2010). Hayvansal derinin işlenmesinde kullanılan 30 bileşik ile hazırlanan sentetik tabakhane atıksuyunun DSA anodu kullanılarak elektrokimyasal arıtımı incelenmiştir (Costa ve Olivi, 2009). Bir başka çalışmada, tabakhane işlemlerinde kullanılan çeşitli bileşiklerle hazırlanan sentetik tabakhane atıksuyunun elektrokimyasal olarak arıtılması işlemi klorür içermeyen ortamda incelenmiştir. Yapılan bu çalışmada, bor katkılı elmas (Si/BDD), antimon katkılı kalay dioksit (Ti/SnO₂-Sb) ve iridyum-antimon katkılı kalay dioksit (Ti/SnO₂-Sb-Ir) anot olarak kullanılmış ve etkinlikleri karşılaştırılmıştır (Costa ve ark., 2010).

3.6.2. Ultrasonik arıtım (US)

Ultrases insanın duyma limitinin üzerindeki ses dalgalarının bilimidir. Ultrases enerjisi, dalgalar şeklinde bir ortamda yayılır. Çeşitli dalga türleri olmasına karşı bütün teşhis uygulamalarında “boyuna dalgalar” dan yararlanır. Ortamı oluşturan tanecikler denge durumları civarında ileri ve geriye doğru titreşirler. Bu şekilde enerji, taneciklerin titreşimlerine paralel bir doğrultuda ortama taşınır. Ultrases, atomların veya moleküllerin denge konumları etrafındaki titreşimidir. Dolayısı ile ultrases mekanik bir enerjidir (Duran, Bahtiyari ve Ekmekçi Körlü, 2006). Ultrasesin kimyasal reaksiyonlara etkisi ilk olarak 1927’de Richards ve Romire tarafından araştırılıp bir makale şeklinde yayınlanmıştır. Bu makaleden sonra bilim dünyası ultrasesin kimyasal reaksiyonlar üzerindeki etkilerini araştırmaya başlamış ve diğer geleneksel yöntemler ile ultrasesin kullanılabilirliği araştırılmıştır (Yılmaz, 2014). Ultrasonik uygulamaların kullanım alanları giderek artarken bilim ve teknolojiye ultrases teknolojisi uzun zamandır kullanılmaktadır. Ultrases teknolojisi endüstrinin farklı alanlarında çeşitli fiziksel ve

kimyasal reaksiyonlarda uzun yıllardır kullanılmaktadır. Sıvı ortamdaki uygulamaları; temizleme, katı maddelerin ayrıştırılması, lehimleme, sterilize etme, zımparalama, filtreleme, aşındırma testi, atomizasyon, hücre ayrımı, kristal büyümesi, bitkilerden çıkarma, eritme kristalleşmesi, emülsiyonlaştırma, gaz almadır (Gümüşdere, 2007).

Ultrases prosesinde uygun sıcaklık ve basınçta sucul ortama verilen ses dalgaları suyun fiziksel ve kimyasal bileşimini değiştirerek sıvı içerisinde $H\cdot$, $OH\cdot$, H_2O_2 gibi radikallerin oluşmasına neden olmaktadır. Bu radikaller atıksudaki toksik ve organik bileşiklerin CO_2 , N_2 , NO_3 , $COOH$ gibi kararlı son ürünlere veya daha az zararlı bileşiklere dönüşmesini sağlamaktadır. Ultrases uygun ortamda sıkışıp seyrilmeler şeklinde ilerleyen bir enerjidir. Ultrases dalgalarının seyrilme fazında boşluk biçiminde bir kesilme olur. Bu boşluk ise verilen sıvının doymuş buharı ile doludur. Sıkıştırma fazında buhar yoğunlaşır, boşluk çeperleri üst yüzey geriliminin ve artan basıncın etkisi sonucu bozunur. Sıkışma son bulduğunda ortamda hızla buharlaşan etrafı çevrili sıvı içinde, saniyelik şok dalgaları oluşur. “Kavitasyon” olarak adlandırılan bu olay sonucunda 1000 atm’nin üzerinde basınç ve 2000-5000K gibi yüksek sıcaklık oluşur. Bu enerji, kabarcıkların bulunduğu bölgeyi ısıtır ve kimyasal reaksiyonlara neden olur. Ultrasesin temel prensibi de açığa çıkan bu yüksek ısı ve enerjinin kullanılabilirliği üzerinedir (İldırar ve Fındık, 2015). Gücü, bir halden diğerine dönüştüren herhangi bir aygıt dönüştürücü (transducer) olarak adlandırılır. Bazı dönüştürücüler ses ötesi dalgalar yaratabilirler. Ses ötesi dalgaların kimyasal ve mekanik etkileri, kavitasyon kabarcıkları tarafından meydana gelmektedir (Gümüşdere, 2007).



Şekil 3.1 Kaviteasyon (Duran, Bahtiyari ve Ekmekçi Körlü, 2006)

Kaviteasyona etki eden parametreler şunlardır:

- Frekans,
- Çözücü viskozitesi,
- Çözücü yüzey gerilimi,
- Çözücü buhar basıncı,
- Sıcaklık,
- Dış basınç,
- Yoğunluk,
- Sesin azalması (Bayrakçı Karel, 2011).

Ultrases prosesinin uygun koşullarda yürütülmesi ile gerçekleşen ilk olay su moleküllerinin $H\cdot$ ve $OH\cdot$ radikallerine dönüşmesidir. $OH\cdot$ radikali kuvvetli oksitleyici olup organik kirleticilerle reaksiyona girebilir. Ultrasonik bozunma iki temel mekanizma ile meydana gelir: Birinci mekanizma çöken oyuğun içinde ve civarında yüksek sıcaklığın etkisiyle pirolitik bozunmadır. İkinci mekanizmada ise çözelti yada çözelti/oyuk arayüzündeki organik maddeler $OH\cdot$ radikalleri ile oksitlenir. $OH\cdot$ radikalleri ile oksidasyon ve piroliz oranı çözeltide bulunan organik bileşiğin fiziksel özelliklerine bağlıdır. Genelde tetraklorometan, benzen ve klorobenzen gibi hidrofobik ve uçucu bileşikler oyuk içinde ısı bozunmaya uğrar. Oyuk içindeki enerji kimyasal bağları kırmak için yeterlidir. Fenol, klorofenol gibi buhar basıncı düşük hidrofilik bileşikler ise

oyuk/çözelti ara yüzeyinde veya çözelti içinde OH  radikalleri ile oksitlenir (Ild r ve F nd k, 2015).

3.6.3. Sonoelektrokimyasal arıtım (US+EO)

Sonoelektrokimya ultrasonik   şınının ve elektrokimyasal hücre içerisinde elektrot yüzeyi ile sıvı arasında gerçekleşen prosesin kombinasyonu olarak ifade edilmektedir. Bu iki sistemin birlikte olan etkinliği 1934 yılında ultrasonik sistemlerin atıksu arıtımında kullanılmasından sonra ke fedilmi tir (Arnau, 2008). Ultrasonik-elektrokimyasal (US/EC) arıtım sistemleri geleneksel arıtım yöntemlerine kıyasla   st n özelliklere sahiptir, geleneksel atıksu arıtım yöntemleri ile kirleticiler sadece faz de i tirir ve çamur gibi ikincil kirleticilerin oluşmasına sebep olur. Sonoelektrokimyasal arıtım sistemleri oda sıcaklığında etkin bir şekilde çalışabilmesi ve kimyasal ilavesine sebep olmaması açısından tercih edilmektedir. US/EC yönteminin en önemli üstünlüklerinden biri iki farklı arıtım sisteminin birbiri üzerindeki olumlu sinerjik etkisinin giderim verimine ek olarak maliyet açısından da avantaj sağlamasıdır (Thokchom ve ark., 2015).

Sonikasyonun elektrokimyasal sürece dahil edilmesi durumunda gerçekleşebilecek avantajlar aşağıda yer almaktadır:

(a) Elektroliz sırasında elektrot yüzeyindeki herhangi bir gazın oluşumu, akımın geçişine mekanik olarak müdahale eder. Bu tür bir elektroliz ses dalgalarına tabi tutulursa, elektrot yüzeyindeki her kabarcı ın oluşumu kavitasyon için bir çekirdek sa lar. Böylelikle kabarcıklar, ultrasonik tahri in bilinen gaz giderme etkisinin bir sonucu olarak oluştuğu ve atmosfere havalandırıldı ı gibi yüzeyden yer de i tirir. Bu nedenle, elektroliz sırasında uygulanan sonikasyonun, elektrotta gaz kabarcığı birikmesini önlemesi beklenir.

(b) Elektrot yüzeyindeki kavitasyonel yıkım, elektrot yüzeyinde çift katmanının bozulmasına ve  alkalanmasına neden olur. Bu durum, bölgedeki iyon tüketimini azaltır ve elektrokimyasal işlem süresince iyon taşınmasına yardımcı olur.

(c) Sonikasyon, elektrot yüzeyini temizlemek ve aktive etme görevi yapar. Bu durum, elektrotun kirlenmesini önler ve özellikle elektrokaplama da faydalıdır (Mason, 1990).

US/EC yöntemlerinin birlikte çalışılması ilk kez 1934 yılında Moriguchi tarafından platin elektrotlarla gerçekleştirilmiştir. Sonoelektrokimyasal sistemlerde, ultrasound yöntemi kütle transferini hızlandırarak elektrokimyasal prosesin daha etkin bir

şekilde gerçekleşmesine katkı sağlamaktadır (Thokchom ve ark., 2015). 1962 yılından bu yana, organik kirleticileri sudan uzaklaştırmak için ultrasonik dalgaların (20 kHz-1 MHz) kullanıldığı kabul edilmektedir (P  trier, 2014). Yapılan bu tezde, organik kirlilik y  k   fazla olan deri end  strisi atıksuyun gideriminde   st  n   zellikleri dikkate alınarak sonoelektrokimyasal sistemlerin etkinliği araştırılmıştır.

Yağ içeriği y  ksek olan tabaklama end  strisi atıksularının elektrokoag  lasyon ile arıtılmasında demir ve al  minyum hibrit elektrotların ve ultrasoundun KO     zerine etkisi incelenmiştir (Maha Lakshmi ve Sivashanmugam, 2013). Deri end  strisi atıksunun al  minyum elektrotlar kullanılarak elektrokimyasal (EC) ve ultrasesin (US) tekli ve birleşik (US/EC) kullanımları ile arıtımı sonucunda KO  , renk ve bulanıklık giderimleri incelenmiştir (Doğu ve ark., 2017). Tabaklama end  strisi atıksuyunun, paslanmaz   elik ve kurşun katot ve titanyum anotlar kullanılarak ultrasound destekli elektrokimyasal arıtım ger  ekleştirilmiştir (Farooq ve ark., 2013).

4. ATIKSULARIN TOKSİSİTESİ

Toksik ve biyolojik olarak parçalanmaya direnç gösteren maddeleri yapısında bulunduran atıksuların ileri arıtım yöntemleri ile arıtım çalışmaları ile toksisite analizleri önem kazanmaya başlamıştır. Toksisite, toksin (zehir) kaynaklı hasarın temel düzeyde tanımlanması, oluşum mekanizmasının aydınlatılması, öngörülmesi ve önlenmesi ile ilgili çalışma alanı olarak tanımlanır. Toksikoloji, kimyasalların toksisite verilerini elde etmek ve kimyasalların insanlara ve çevreye verdiği zararı tayin etmek için kullanılmaktadır. Türkiye'de geçerli olan Su Kirliliği Kontrol ve Yönetmeliği'ne göre toksisite "su ortamında toksik olarak tanımlanan bir maddenin belirli bir konsantrasyondan fazla mevcudiyetinden insan ve çeşitli indikatör organizmaların sağlığının ve ekosistem dengesinin bozulup akut veya kronik hastalıklara, teratojenik, genetik bozukluklar ve ölümlere sebep olması" olarak tanımlanmaktadır. Zehirlilik Seyrelme Faktörü (ZSF), atık suyun toksisitesini belirlemek için kullanılan bir birim olarak tanımlanmaktadır.

Deri endüstrisi atıksuları, büyük miktarlarda organik, inorganik ve potansiyel toksik madde içeren sektörlerden birisidir. Ayrıca deri endüstrisinde kullanılan Cr^{+3} tuzları, atıksular ile ortama salındığında yükseltgenme ve biyolojik değişim döngüleri ile Cr^{+6} 'ya dönüşmektedir. Cr^{+6} , toksisite açısından akut, kronik, dermal, genetik, karsinojenik, karaciğer hücrelerine de toksik etki gösterdiği için insanlara ve deney hayvanlarına fizyolojik olarak ciddi etkileri olmaktadır (Deghles ve Kurt, 2015; Zhao ve ark., 2017b).

4.1. Atıksularda Toksisite Belirlemesinde Kullanılan Test Türleri

Toksisitenin değerlendirilmesinde, çevresel kirleticilerin insan ve çevre üzerindeki etkileri, akut ve kronik toksisite değerlendirilmesi ile belirlenmektedir. Akut toksisite, kirleticinin tehlike tanımına aniden maruz kalması durumunda karşılaşılan etki anlamına gelmektedir. Ölçüsü, ölüm etkisini Letal Doz (LD50) olarak tanımlanan canlı organizma popülasyonunun ortalama %50'sinde gösteren dozdur. Zararsızlık sınırı, deneklerin %1'ini öldüren dozun hayatta kalanların sayısına oranının hesaplanmasıyla belirlenir (LD01/LD99).

Kronik toksisitenin değerlendirilmesi, sürekli maruz kalma durumlarında toksisite değerlendirmesidir. NOAEL (No Observed Advers Effect Level), tanımlanan kirleticisi maddeye maruz kalması durumunda gözlenen en yüksek etkisizlik düzeyi olarak tanımlanmaktadır. Ek olarak, LOAEL (Lowest Observed Advers Effect Level), kirleticisi

maddeye maruz kalması durumunda gözlenen en düşük seviyeyi ifade etmektedir. Toksikite değerlendirmelerinin temel ilkesi, hayvan deneylerinde bu koşulları mümkün olduğunca taklit etmek için kimyasal maruz kalma yollarını (oral yol solunum yolu, akut, kronik vb.) analiz etmek ve insanda meydana gelebilecek toksik etkilere en yakın sonucu sağlamaya çalışmaktır. Toksikite biyodeneylerinde kullanılabilecek bazı test türleri aşağıda kısaca verilmiştir.

4.1.1. Balık biyodeneyleri

Atıksuların indikatör organizmalar olarak kullanılan balık türleri üzerindeki toksisitesini belirlemek ve 48 saat, 72 saat, 96 saat sonra balıkların farklı seyreltilmiş atıksularda yaşama yüzdelerini belirlemek ve seyreltme oranlarına göre toksisiteyi tanımlamak için kullanılan standart bir testtir. Genel olarak, balık biyodeneyleri hassasiyet ve gerçek zamanlı analiz için uygundur, ancak standardizasyon, zaman, iyi eğitimli personel ve özel alet ve ekipman ihtiyacı nedeniyle problemler yaratmaktadırlar.

4.1.2. Omurgasız organizmalar üzerinde yapılan biyodeneyler

Omurgasız organizmalar, sucul ortamlarda kronik toksisite ve risk belirleme testlerinde sıklıkla test numuneleri olarak kullanılmaktadırlar. Bu tür biyodeneylerde, belirli koşullarda test organizmasına toksik maddelerin tatbik edilmesinden sonra organizmanın üreme ve ölüm oranına göre sonuç verilmektedir.

4.1.3. Bitki ve alg biyodeneyleri

Bitkiler ve algler üzerindeki toksisite biyodeneyleri çok az kullanılsa da, üreme oranı, biyokütle ağırlığı ve enzim aktiviteleri gibi çok çeşitli tespitler, özellikle düşük kullanım maliyetleri ve hızlı test aktivasyonu ile katı atıklardaki ekotoksik potansiyelin belirlenmesinde birçok avantaj sunmaktadır.

4.1.4. Biyosensörler

Biyosensörler, enzimler, DNA gibi biyolojik elementleri tespit eden veya mikroorganizmaların biyolojik sinyallerini değerlendirilebilir hale getiren transducerlerle çalışan analitik cihazlardır. Seri üretim fırsatları, kullanım kolaylığı, hızlı sonuçlar ve

gerçek zamanlı izleme sistemleri, son yıllarda gelişen biyosensörlere olan ilginin artmasına yol açmıştır.

4.1.5. Bakteri biyodeneyleleri

Toksisite seviyesini belirlemek için birkaç bakteri bazlı test sistemi kurulmuştur. Hızlı, hassas ve düşük maliyetli yaklaşım sayesinde, seçilen parametre ölçümüne göre birçok bakteriyel biyodene standardize edilmiştir. Bu bakteri testleri günümüzde, atıksu arıtma tesisinin arıtma işlemleri sırasında ve sonrasında toksisite seviyesini belirlemek için kullanılmaktadır (Farré ve Barceló, 2003).

Toksisite değerlendirmesi için genotoksisite (Umu-C–Salmonella sp.), mutajenite (AMES-Salmonella typhimurium ve E.coli) ve sitotoksisite (Microtox-Vibrio fischeri) değerlendirmeleri için çeşitli bakteri kullanılarak geliştirilmiş toksisite prosedürleri bulunmaktadır.

Mikrozomal mutajenite testi (AMES)

Ames testi olarak da bilinen Salmonella/mikrozom mutajenite testi, mutajenik/kanserojen etkiye sahip en iyi bilinen kimyasal maddelerin kısa sürede tespit edilmesi için en çok kabul edilen bakteriyel test sistemlerinden biridir. Deney, bakterinin temel durumunda foksiyonel olmayan histidine ve triptophan sentezinin test numunesine maruziyet durumunda gerçekleşen mutajenite ile aktif duruma geçmesini esas almaktadır. Geleneksel AMES testinde, amino asit ile takviye edilmiş bakteri mutajenik kirleticie maruz bırakılır ve ekimden sonra kontrol grubunun ve maruz kalma grubunun koloni sayımı gerçekleştirilir. Amino asit destekli kontrol grubunda histidine ve triptophan sentezi yapılmadığı için hiçbir büyüme gözlenmezken, mutajene maruz kalan grupta histidine ve triptophan sentezi nedeniyle bakteri üremesi gözlenir. Bu yöntemde mutajenitenin mikroparka spektrofotometresi ile geleneksel yöntemle kıyasla daha düşük miktarlarda test numunesi ile çok yollu pipetler kullanılarak ve kolorimetrik okuma yöntemiyle gerçekleştirilmektedir. Düşük test numunesi, yüksek verim ve hızlı kolay sonuçlar alınmasından dolayı diğer bakteri bazlı toksisite testlerine göre tercih edilmektedir (Ames MPF™ Mutagenicity Assay Technical Documentation, 2012).

Umu-C aqua genotoksisite testi

Genotoksisite (Umu-C un Salmonella sp) testi, Salmonella typhimurium bakteri kullanılarak genotoksik potansiyel ile incelenecek numunelere maruz kalmanın etkilerini incelemeye dayanmaktadır. UmuC Kolay CS Analizi, bir günlük mikropilaka formatında yapılacak olan genotoksisite değerlendirmesine dayanmaktadır. Genotoksik lezyonlar test bileşimi tarafından üretilirse, Umu-C geni bakteriyel acil durum yanıtının bir parçası olarak uyarılır. PSK1002 plazmidi, lacZ haberci genine kaynaştırılmış umuC genini içerir. Lac Z indüksiyonu, renksiz ONPG (o-nitrofenil-β-D-galaktopiranosid) substratının lacZ kodlu β-galaktosidaz ile sarı ürün onitrofenole dönüştürülmesiyle ölçülmektedir. Farklı genotoksik lezyon çeşitleri acil durum tepkisini tetiklediğinden, tüm bakteri genotoksin sınıflarını belirlemek için Salmonella typhimurium suşu ile uygun bir haberci gen yapısı yeterlidir. Diğer bakteriyel genotoksisite ve mutajenite analizlerinde, S9 mikrozomal fare karaciğer özü ilavesi, etkinlik için metabolik aktivasyon gerektiren bileşikler tespit edilebilmektedir (Microplate ve Genotoxicity, 2012).

Microtox-Vibrio fischeri testi

Vibrio fischeri bakterisinin floresans özelliğinden yararlanarak, farklı konsantrasyonlardaki bir dizi seyreltme, hazırlanan test örneğine maruz kalma sonucu EC50 değerlerinin belirlenmesine dayanmaktadır. Microtox sistemi AzurEnviromental'tan (Carlsbad, CA) temin edilmektedir. Test için gerekli olan aletler ve malzemeler, liyofilize bakteri reaktif Vibrio fischeri'den, deneysel çalışma için gereken solüsyonlardan ve test mikroorganizmaları olarak Model 500 Toksisite Analizöründen oluşmaktadır. Kısa sürede sonuçlanan bu bakteriyel toksisite testi, her numune için bir kontrol numunesinden ve örneğin dört seri seyreltilerinden oluşturulur. Hazırlanan bir seri dilüsyona sahip test numunesine Vibrio fischeri bakterisi 5 ve 15 dakika 15 C'de inkübe edilir. İnkübasyonun sonunda, V. Fischeri bakterilerinin 5 dakika ve 15 dakika boyunca maruz kalma süresince ışık yayma azalma yüzdeleri kaydedilir. Lüminesans bakteriyel toksisite testi (LBTA), zaman tasarrufu, maliyet etkinliği ve uygulama kolaylığı nedeniyle çevre kirliliğinin izlenmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu tez çalışmalarında da kullanılan Biyoluminesans Bakteriyel Toksisite testi bir gram negatif deniz bakterisi olan *Vibrio fischeri* kullanılarak yapılmaktadır. Bu bakteri kültürleri, tezde yer alan Microtox standart test kitlerinde kullanılmaktadır. Testlerde biyoaydınlık (biyoluminesans) üretimi bakteri popülasyonunun metabolik aktivitesi ile

doğru orantılıdır. Dolayısıyla toksisite nedeniyle bakterilerin enzim aktivitesinde azalma olduğunda aydınlanma azalır.

Deneysel çalışmalarda deri endüstrisi atıksularının arıtılmasında kullanılan ileri arıtım sistemlerinin toksisite giderimi üzerinde etkinliği Microtox-Vibrio fischeri testi ile incelenmiştir. Yapılan analizlerde toksisite sonuçları, bağıl zehirlilik indeksi (RTI) olarak verilmiştir. Toksisite değerlendirilmesi çalışmaları ile deri endüstrisi atıksuyunun arıtılmasında kullanılan ultrasonik, elektrokimyasal ve sonoelektrokimyasal arıtım sistemlerinin toksisite giderimi üzerinde etkinliği incelenmiştir.



5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Reaktör Tasarımı

Deneysel çalışmalarda kullanılan reaktör tez çalışmasına özgü olup elektrokimyasal ve ultrasonik sistemlerin (20 kHz, 40 kHz ve 450 kHz olmak üzere üç farklı transducer ile) ayrı ayrı kullanılmasına olanak sağlayıp, aynı zamanda eşanlı çalıştırılarak hibrit arıtım gerçekleştirilebilmektedir. Böylelikle arıtım yöntemlerinin tek başına yeterli olmadığı durumlarda iki farklı yöntem bir araya getirilerek etkin bir bozundurma sağlanabilecektir. Reaktör hem kesikli hem de sürekli sistemde çalışmaya uygun olarak tasarlanmıştır. Farklı frekanslarda ses üreten, farklı güçlerde çalıştırılabilen, elektrokimyasal arıtım sırasında elektrot yüzeyinde gerçekleşebilecek pasifikasyonu önleyecek şekilde reaktörün tabanına konumlandırılmış transducer kullanılarak atıksudaki kirleticilerin giderilmesi sağlanabilecektir. Atıksudaki kirleticilerin parçalanması, tasarlanan reaktör ile kütle aktarımını artırarak ve bunun yanında gerek ortamda oluşan kavitasyon etkisi gerekse sistemde üretilen radikaller ile gerçekleştirilecektir. Tasarlanan reaktör ile giderim verimini artırma, arıtım süresini kısaltma ve buna bağlı olarak da maliyeti düşürme avantajı sağlanabilecektir.

5.1.1. Deney düzeneklerinin kurulumu

Elektrokimyasal, ultrasonik ve sonoelektrokimyasal atıksu arıtım reaktörü genel olarak; transducerlar ile sağlanan ultrasonik sistemi ve elektrotlar ile gerçekleştirilecek elektrokimyasal arıtım sistemini içermektedir. Ultrasonik sistem için frekans ve güç, elektrokimyasal sistemler için akım, pH, destek elektrolit ve elektroliz süresi belirlenerek atıksu arıtımı gerçekleştirilebilmektedir.

Elektrokimyasal, ultrasonik ve sonoelektrokimyasal atıksu arıtım reaktörü denge ayakları üzerinde yer alan silindir şeklinde gövde, soğutma suyu girişi ve soğutma suyu çıkışına sahip olan soğutucu mantoyla çevrilmektedir. Gerekli olması durumunda sürekli sistem için atıksu girişi ve atıksu çıkışı bulunmaktadır. Atıksu girişi sisteme giren atıksuyun girişini, atıksu çıkışı ise sistemde arıtılan suyun çıkışını sağlamaktadır. Gövde pleksiglas malzemeden imal edilmiştir.

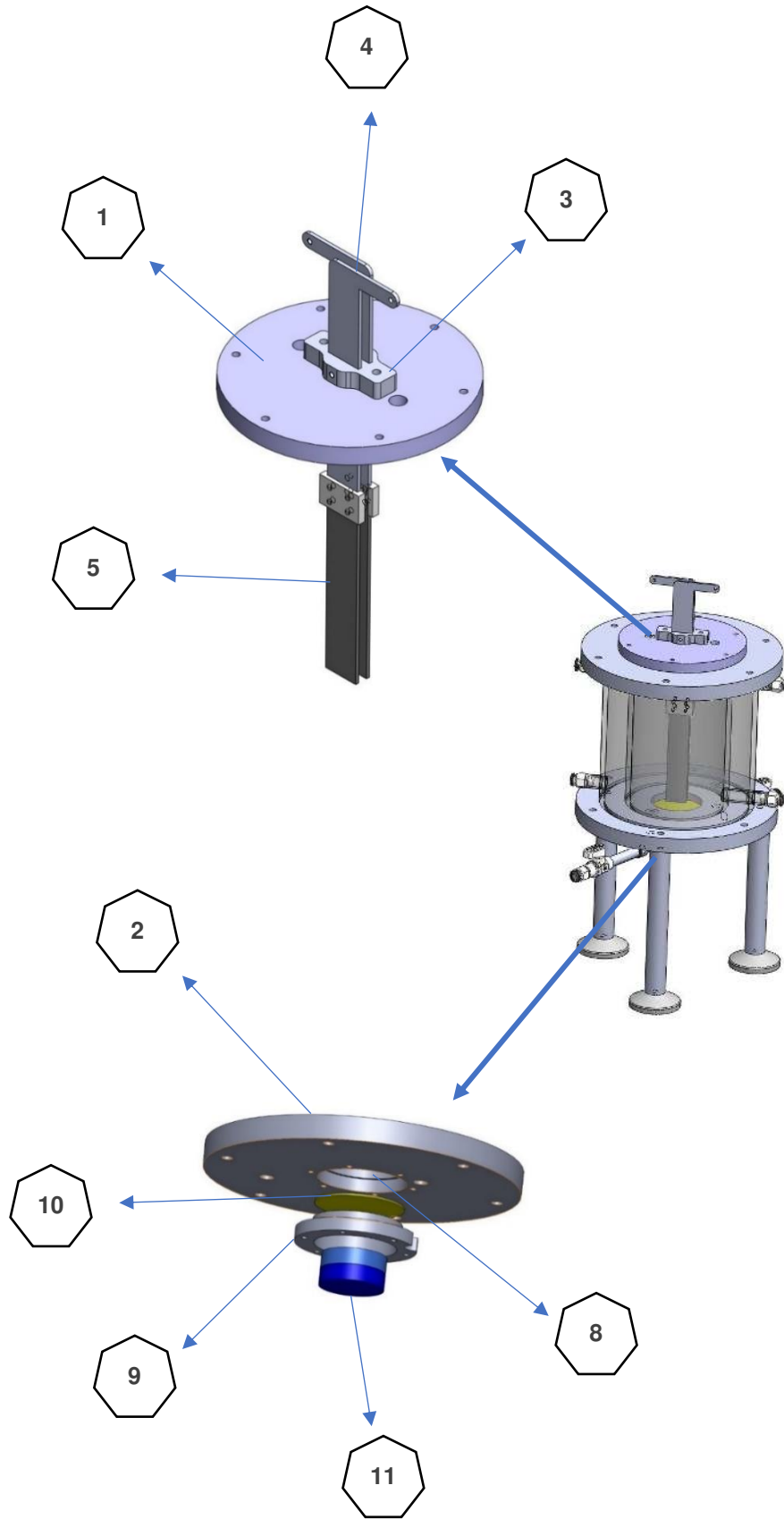
Transducer reaktör alt kapağında yer alan ve 20 kHz, 40 kHz ve 450 kHz ultrasonik dalga üretilmesini sağlamakta, farklı güçlerde çalıştırılarak sistemdeki kütle aktarımını artırılmasını ve kirleticilerin parçalanmasını sağlamaktadır.

Paralel plaka şeklinde olan elektrotlar, silindir şekline sahip çift çeperli gövdenin içinde bulunan atıksuya daldırılmakta ve elektrot bağlantı aparatı ile güç kaynağına bağlanmaktadır. Elektrotlar nano kaplamalı bor katkılı elmas (BDD) demetinden oluşmaktadır. Reaktörün üst kapak kısmında yer alan elektrot yuvalarına monte edilen elektrot bağlantı aparatları dikey ekseninde hareket etme özelliğine sahiptir.

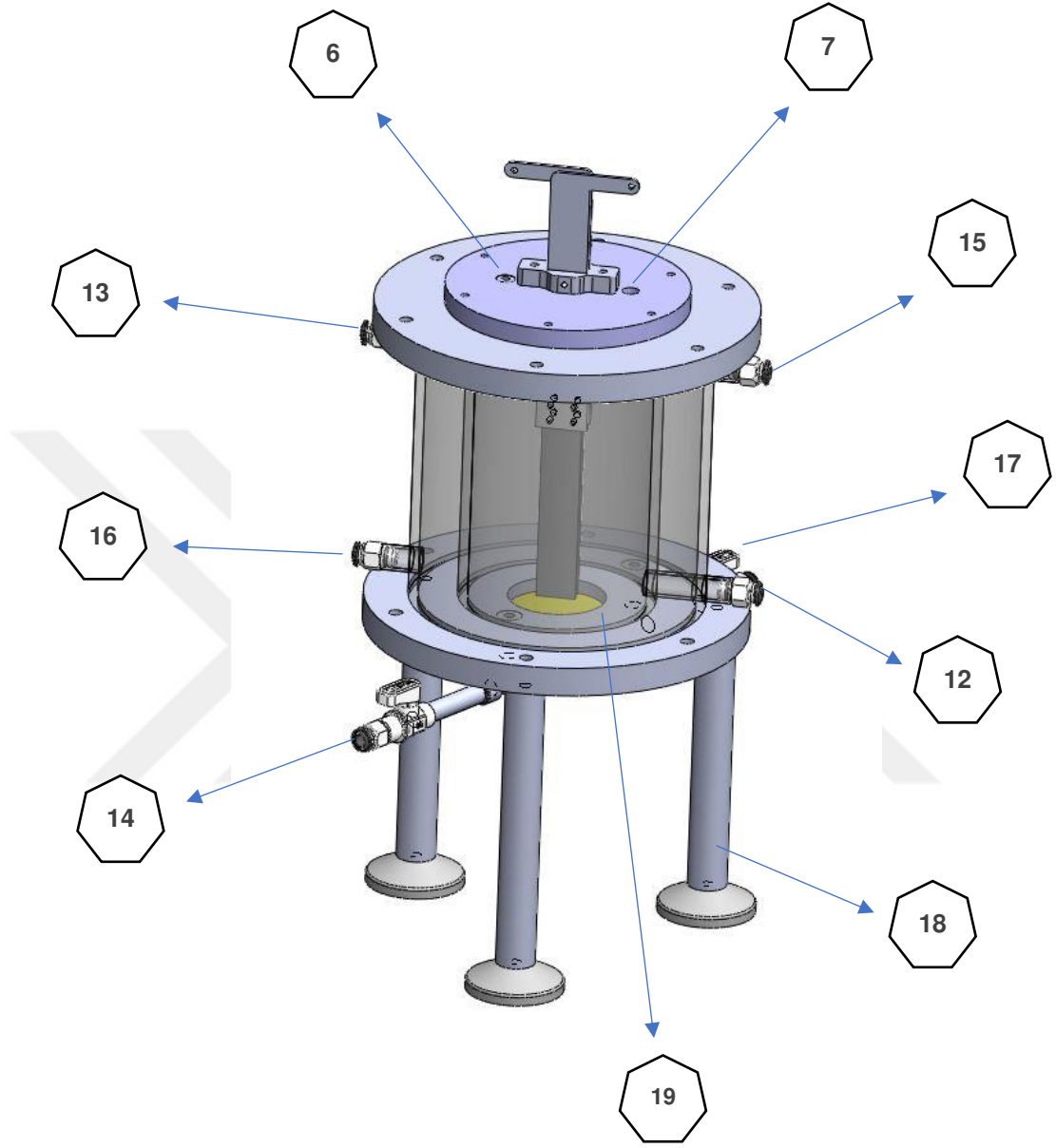
Tasarlanan reaktörün flanşlı sistemi sayesinde reaktörün alt kapağında bulunan transducer yuvasına monte edilecek olan transducerın istenilen frekansa göre değiştirilmesi sağlanabilmektedir.

Tasarlanan reaktör görüntüsünün teknik çizimleri Şekil 5.1 ve Şekil 5.2’de gösterilmektedir. Şekil 5.1 ve Şekil 5.2’deki parçalar numaralandırılmış olup karşılıkları aşağıda adlandırılmıştır.

1. Reaktör Üst Kapak
2. Reaktör Alt Kapak
3. Elektrot Yuvası
4. Elektrot Bağlantı Aparatları
5. Elektrotlar
6. Numune Alma Deliği
7. Gaz Çıkış Deliği
8. Transducer Yuvası
9. Transducer Bağlantı Flanşı
10. Elektrik İletimini Engelleyici Plaka
11. Transducer
12. Atıksu Girişi
13. Atıksu Çıkışı
14. Atıksu Boşaltma Vanası
15. Soğutma Suyu Girişi
16. Soğutma Suyu Çıkışı
17. Soğutma Suyu Boşaltma Vanası
18. Reaktör Denge Ayakları
19. Çift Çeperli Gövde

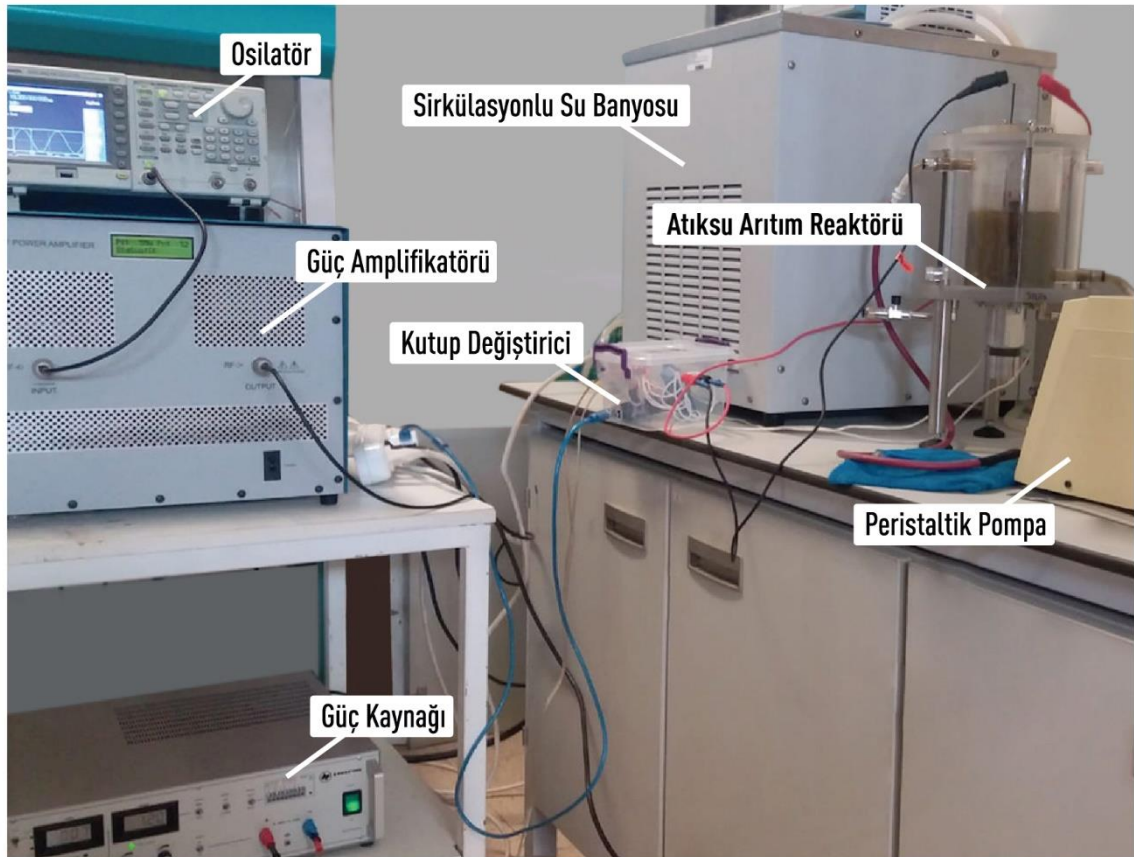


Şekil 5. 1. Elektrokimyasal, ultrasonik ve sonoelektrokimyasal deney düzeneğinin teknik resmi



Şekil 5. 2. Elektrokimyasal, ultrasonik ve sonoelektrokimyasal reaktör görünüşü

Elektrokimyasal, ultrasonik ve sonoelektrokimyasal arıtım çalışmalarının gerçekleştirildiği deney düzeneği Şekil 5.3'teki gibidir. Deneysel çalışmalar süresince atıksu sirkülasyonu peristaltik pompa (Masterflex L/S / model 7518-00) ile gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın ani artış gösterdiği durumlarda sirkülatörlü ve ısıtıcı-soğutuculu su banyosu (Polyscience) kullanılmıştır. Elektrokimyasal ve sonoelektrokimyasal arıtım çalışmaları süresince BDD elektrotlar güç kaynağına (Statron 3262,3 model, 0–5 A/0–80 V) bağlanmış olup belirli zaman aralıklarında elektrotların kutup değiştirici ile anot ve katot kutuplarının değiştirilmesi sağlanmıştır. Ultrasound ve sonoelektrokimyasal arıtım çalışmaları süresince farklı frekans değerlerine sahip (20 kHz, 40 kHz ve 450 kHz) transducerlar RF güç amplifikatörü (Acquitek) ve osilatöre (Tektronix AFG 3021B) bağlanarak arıtım çalışmaları gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.3. Çalışmalarda kullanılan deney düzeneği

5.2. Deri Endüstrisinden Temin Edilen Atıksu

Numune koruma ve saklama teknikleri genellikle pH kontrolü, kimyasal madde ilavesi, soğutma ve dondurma işlemleri ile sınırlıdır (Samsunlu, 2005). Deri endüstrisi atıksuyunun pH değeri neredeyse kimyasal ilaveye ihtiyaç duyulmayacak değerlerdedir. Deri endüstrisi atıksuyu proses gereği üretime bağlı olarak dönemsel meydana gelmektedir. Tabaklamadan çıkan atıksu yüksek yoğunluklu polietilen tehlikeli atık numune kapları içerisinde, soğuk zincir saklama şartları ile Anadolu Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümündeki laboratuvara getirilmiştir. Kullanımı süresince numune (buzdolabında) düşük sıcaklıkta (+4 °C’de) Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği, Numune Alma ve Analiz Metotları Tebliği’ne uygun olarak muhafaza edilmiştir. Şekil 5.4’te deri endüstrisi atıksu numunesinin gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda bir görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 5. 4. Deri endüstrisi atıksu numunesi

5.3. Elektrooksidasyon Yöntemi ile Arıtım Çalışmaları

Gerçekleştirilen tezin ilk aşamasında elektrokimyasal arıtım yöntemlerinden biri olan elektrooksidasyon yöntemi ile arıtım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Elektrooksidasyon çalışmaları süresince 40 cm² toplam yüzey alanlı paralel plakalardan oluşan BDD elektrotlar kullanılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda akım yoğunluğu, pH, destek elektrolit (Na₂SO₄) ve reaksiyon süresi gibi arıtım verimini ve enerji tüketimini etkileyen parametreler incelenmiştir.

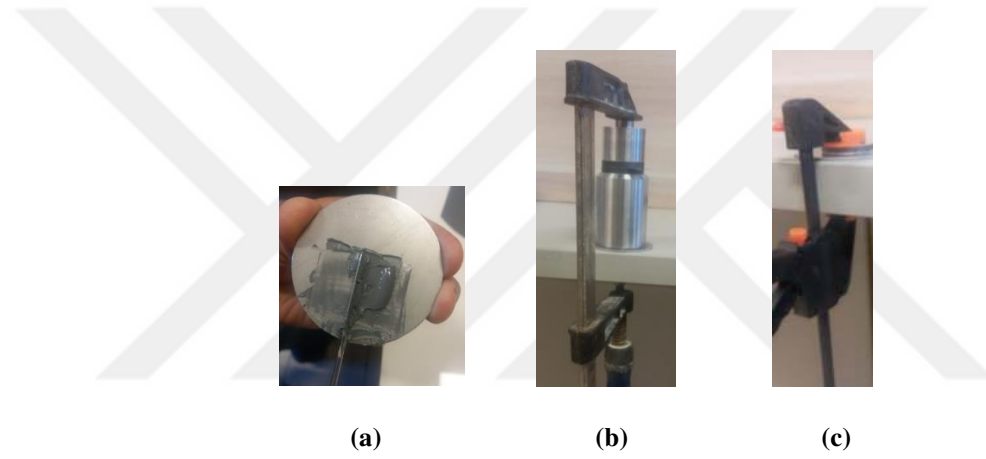
5.4. Ultrasonik Sistemler ile Arıtım Çalışmaları

Tasarlanan reaktörün alt kapağında bulunan flanşlı sistem sayesinde istenilen frekansa göre farklı frekans değerine sahip olan trasducerlar arıtım sistemine entegre edilmiştir. Ultrasonik sistemler ile gerçekleştirilen arıtım çalışmalarında düşük frekans

(20 kHz ve 40 kHz) ve yüksek frekans (450 kHz) değerlerinin zamanla KOİ giderimine etkisi incelenmiştir. Çalışmalar 600 mL atıksu ile gerçekleştirilmiştir.

5.4.1. Düşük frekanslı ultrasonik reaktör ile arıtım çalışmaları

Düşük frekanslı ultrasonik reaktör tasarımı için 20 kHz ve 40 kHz frekans değerine sahip olan transducerlar tasarlanan reaktöre entegre edilebilmek için epoksi yardımıyla yalıtkan bir plakaya yapıştırılmış (Şekil 5.5(a)) ve ardından mengene yardımıyla Şekil 5.5(b)'deki gibi sabitlenmiştir. Düşük frekanslı ultrasonik reaktörler ile gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda 60 dakika süreyle 54 W ve 105 W güç uygulandığında KOİ derişiminin değişimi gözlemlenmiştir.



Şekil 5. 5. (a) Yalıtkan plaka, (b) mengene ile sıkıştırılmış düşük frekanslı transducer, (c) mengene ile sıkıştırılmış yüksek frekanslı transducer

5.4.2. Yüksek frekanslı ultrasonik reaktör ile arıtım çalışmaları

Yüksek frekanslı ultrasonik reaktör tasarımı için 450 kHz frekans değerine sahip olan transducer tasarlanan reaktöre entegre edilebilmek için iletken (conductive) epoksi ile yapıştırılmış ve ardından mengene yardımıyla Şekil 5.8(c)'deki gibi sabitlenmiştir. Yüksek frekanslı ultrasonik reaktör ile gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda 60 dakika süreyle 54 W ve 105 W güç uygulandığında KOİ derişiminin değişimi gözlemlenmiştir.

5.5. Sonoelektrokimyasal Arıtım Çalışmaları (US+EO)

Elektrooksidasyon (EO) yönteminin optimum koşullarının tayin edilmesinin ardından ultrasound (US) yöntemiyle eşanlı uygulanarak hibrit (EO+US) arıtım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sonoelektrokimyasal arıtım sisteminde üç farklı

transducer ile 20 kHz, 40 kHz ve 450 kHz frekans değerlerinde 25 W, 54 W, 105 W ve 250 W gücün giderim verimi, sıcaklık, pH ve elektriksel iletkenlik değişimine etkisi incelenmiştir. Çalışmalar 600 mL atıksu ile gerçekleştirilmiştir.

5.6. Optimum Koşullarda Gerçekleştirilen Atıksu ve Çamur Analizleri

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) analizleri Standard Methods 5220'ye göre gerçekleştirilmiştir. KOİ analizlerinde Velp Scientifica/ECO25 termoreaktör kullanılmıştır. KOİ analizleri gerçekleştirilmeden önce santrifüj cihazı (Nüve NF 800R) ile santrifüjlenmiştir. Biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ₅) analizleri Standard Methods SM 5210B'ye göre yapılmıştır. Yağ ve gres analizi Standard Methods 5520'ye göre yapılmıştır. Toplam kjeldahl azotu (TK-N) tayini Gethardt/Vapodest cihazı ile Standard Methods D3590'a göre gerçekleştirilmiştir. Askıda katı madde (AKM) tayini Standard Methods SM 2540'a göre yapılmıştır (http-1). Toplam organik karbon (TOK) analizi Hanau elementar / liquiTOC elementar cihazı kullanılarak yapılmıştır. Atıksuyun bulanıklık tayini HF Scientific Micro100 Turbidimeter ile ölçülmüştür. Renk analizi fotometrik yöntem kullanılarak Shimadzu/UVprobe ile gerçekleştirilmiştir. Deneyler süresince pH, sıcaklık, elektriksel iletkenlik ölçümleri Thermo Scientific/ Orion Star A215 ile yapılmıştır. Atıksu numuneleri 105 °C'de etüvde (Ecocell MMM) kurutulmuş ve çamur numunesi elde edilmiştir. Optimum şartların belirlenmesinin ardından gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda atıksu ve çamurun toplam krom analizleri ICP-OES cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Optimum şartlarda arıtım sonunda oluşan çamurun SEM görüntüleri ve EDX analizleri SEM/TM 3030 Plus Tabletop Microscope HITACHI cihazı kullanılmıştır. Optimum şartlarda arıtım sonunda oluşan çamurun XRD analizleri Rigagu MiniFlex 600 ve XRF analizleri Bruker/ Tiger s8 ile gerçekleştirilmiştir. Uygulanan farklı arıtım yöntemlerinin optimum koşullarının tayin edilmesinin ardından, çıkış suyunun toksisite değerlendirilmesi lüminesan bakteri testi AZUREnvironmental protokolü uygulanarak *Vibrio fischeri* ile gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışmalarda KOİ, BOİ₅, AKM, TOK ve toplam krom için giderim verimi (%) aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

$$\text{Giderim verimi (\%)} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

C_0 = Başlangıçtaki KOİ, BOİ₅, AKM, TOK ve toplam krom derişimi (mg/L),

C_t = Reaktörden çıkan atıksudaki KOİ, BOİ₅, AKM, TOK ve toplam krom derişimi (mg/L).

Elektrooksidasyon ve sonoelektrokimyasal arıtım çalışmalarda enerji tüketimi (E.T.) aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

$$\text{E. T.} = \frac{V \times I \times t}{v} \quad (2)$$

E.T. m³ başına W.h cinsinden enerji tüketimi, V gerilim (V), I uygulanan akım (A) ve v çözelti hacmi (m³) ve t zaman (sa).

6. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI

6.1. Deri Endüstrisinden Temin Edilen Atıksuyun Karakterizasyonu

Yapılan arıtım çalışmaları öncesinde İzmir’de faaliyetlerine devam eden deri üretim ve işleme tesisinden temin edilen atıksuyun karakterizasyonu yapılmıştır. Bahsedilen fabrikada oluşan atıksu, gerçekleşen endüstriyel faaliyetler sonucu talep ve dolayısı ile üretime bağlı olarak meydana gelmektedir. Bu nedenle oluşan atıksu sabit bir debi değerine sahip değildir. Deri tabaklama tankından çıkan atıksu, üretim prosesinde kirlilik yükünün en yüksek olduğu bölümdür ve yapılan çalışmalarda kullanılan atıksu bu bölgeden temin edilmektedir. Deneysel çalışmalarda kullanılan deri endüstrisi atıksuyunun ihtiva ettiği kirletici parametreleri ve buna karşılık değerleri Tablo 6.1’de yer almaktadır.

Deneysel çalışmalar KOİ parametresi üzerinden incelenmiş olup her bir yöntem için optimum koşulların tayin edilmesinin ardından BOİ₅, yağ ve gres, TK-N, AKM, TOK, bulanıklık, renk ve toplam krom analizleri gerçekleştirilmiştir.

Tablo 6. 1. Deri endüstrisi atıksuyunun kirlilik parametreleri

Parametre	Değer
pH	~3,90
Elektriksel iletkenlik (mS/cm)	~34,00
KOİ (mg/L)	~1000,00
BOİ ₅ (mg/L)	~178,00
AKM (mg/L)	~128,00
Toplam Krom (mg/L)	~1290,00
Cr ⁺⁶ (mg/L)	~0,028
Bulanıklık (NTU)	~9,40
Renk (Pt-Co)	~1362,00
Sülfat (SO ₄ ⁻²) (mg/L)	~47,00
Yağ ve Gres (mg/L)	~14,00
TOK (mg/L)	~570,00

6.2. Elektrooksidasyon Yönteminin Etkinliğinin İncelenmesi

Yapılan elektrokimyasal arıtım çalışmalarında nano kaplamalı bor katkılı elmas elektrotlar (BDD) ile çalışılmış olup akım yoğunluğu, pH, destek elektrolit (Na₂SO₄) ve elektroliz süresinin ve arıtım verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir.

6.2.1. Akım yoğunluğunun arıtım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelenmesi

Hazırlanan elektrokimyasal arıtım düzeneğinde akım yoğunluğunun arıtım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisi incelenmiştir. Gerilimin zamanla değişimi çalışmalar sırasında kaydedilmiş ve belirli zaman aralıklarında (0, 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 dk.) reaktörden numune alınmıştır. Bu numuneler 5 dakika boyunca 7000 devir/dakika hızında santrifüjlenmiş ve daha sonra KOİ analizleri gerçekleştirilmiştir. Atıksuyun doğal pH'ı olan pH 3,90'da sırasıyla 5,00 mA/cm², 10,00 mA/cm², 20,00 mA/cm², 30,00 mA/cm² ve 50,00 mA/cm² akım yoğunluklarında deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Tablo 6.2, 6.3, 6.4, 6.5 ve 6.6'da atıksuyun doğal pH'ı olan pH 3,90'da sırasıyla 5,00 mA/cm², 10,00 mA/cm², 20,00 mA/cm², 30,00 mA/cm² ve 50,00 mA/cm² akım yoğunlukları ile yapılan çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m³) değerleri listelenmiştir. Şekil 6.1, Şekil 6.2 ve Şekil 6.3'te atıksuyun doğal pH'ı olan pH 3,90'da farklı akım yoğunluklarına bağlı olarak sırasıyla zamanla KOİ derişimi (mg/L), KOİ giderimi (%) ve enerji tüketimi (kWh/m³) yer almaktadır.

Tablo 6. 2. 5,00 mA/cm² akım yoğunluğu ile yapılan çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m³) değerleri (pH_(t=0) = ~3,90)

Zaman (dak)	Volt (V)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	E. T (kWh/m ³)
0	4,1	1028,67	0,00	0,00
10	4,3	1003,70	2,43	0,24
20	4,4	969,04	5,80	0,48
30	4,4	969,34	5,77	0,73
40	4,4	960,84	6,59	0,97
50	4,3	946,67	7,97	1,21
60	4,3	909,40	11,59	1,45
V = 600 ml, Sıcaklık _(t=0) = 15 °C, Sıcaklık _(t=180) = 21,5 °C, pH _(t=0) = 3,86, pH _(t=180) = 3,58, Elektriksel iletkenlik _(t=0) = 33,91 mS/cm, Elektriksel iletkenlik _(t=180) = 32,44 mS/cm				

Tablo 6. 3. 10,00 mA/cm² akım yoğunluğu ile yapılan çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m³) değerleri (pH_(t=0) = ~3,90)

Zaman (dak)	Volt (V)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	E. T (kWh/m ³)
0	5,1	1054,00	0,00	0,00
10	5,1	985,35	6,51	0,57
20	5,0	959,14	9,00	1,12
30	5,0	946,65	10,19	1,68
40	4,9	922,25	12,50	2,22
50	4,9	881,35	16,38	2,77
60	4,9	833,98	20,88	3,31
V = 600 ml, Sıcaklık _(t=0) = 15 °C, Sıcaklık _(t=180) = 23,20 °C, pH _(t=0) = 3,95, pH _(t=180) = 3,89, Elektiriksel iletkenlik _(t=0) = 33,70 mS/cm, Elektiriksel iletkenlik _(t=180) = 33,33 mS/cm				

Tablo 6. 4. 20,00 mA/cm² akım yoğunluğu ile yapılan çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m³) değerleri (pH_(t=0) = ~3,90)

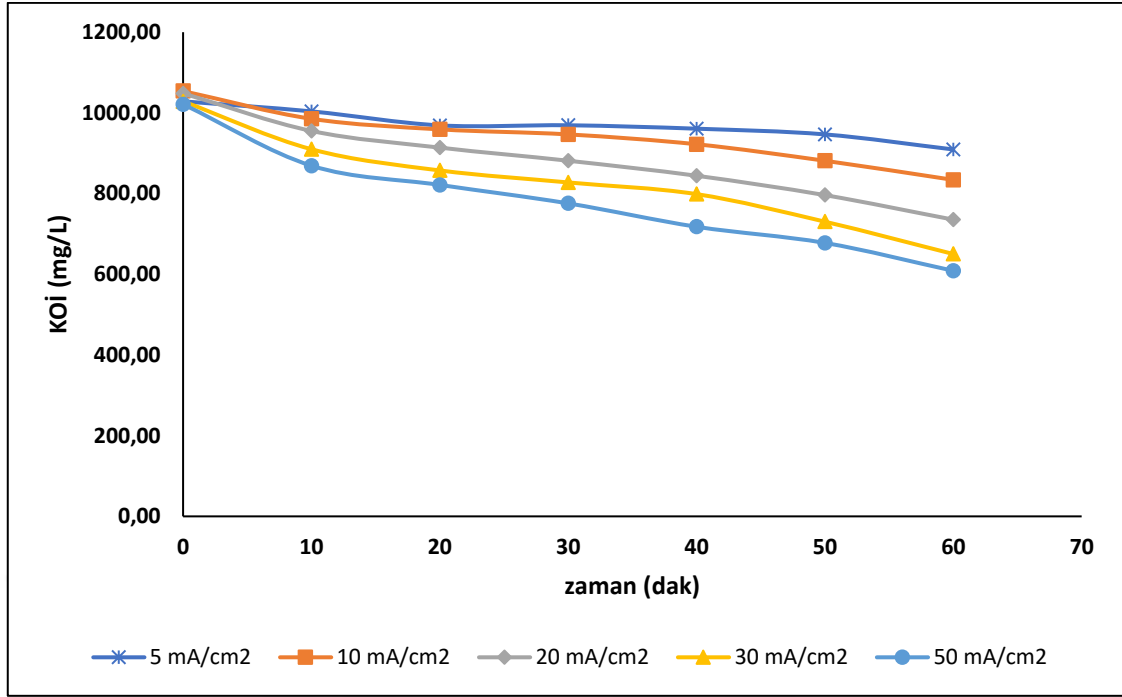
Zaman (dak)	Volt (V)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	E. T (kWh/m ³)
0	6,4	1048,32	0,00	0,00
10	6,0	955,28	8,88	1,33
20	6,0	913,92	12,82	2,67
30	5,9	881,44	15,92	3,98
40	5,8	844,21	19,47	5,27
50	6,1	796,21	24,05	6,62
60	6,2	735,39	29,85	8,00
V = 600 ml, Sıcaklık _(t=0) = 15 °C, Sıcaklık _(t=180) = 24 °C, pH _(t=0) = 3,95, pH _(t=180) = 3,96, Elektiriksel iletkenlik _(t=0) = 33,00 mS/cm, Elektiriksel iletkenlik _(t=180) = 32,50 mS/cm				

Tablo 6. 5. 30,00 mA/cm² akım yoğunluğu ile yapılan çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m³) değerleri (pH_(t=0) = ~3,90)

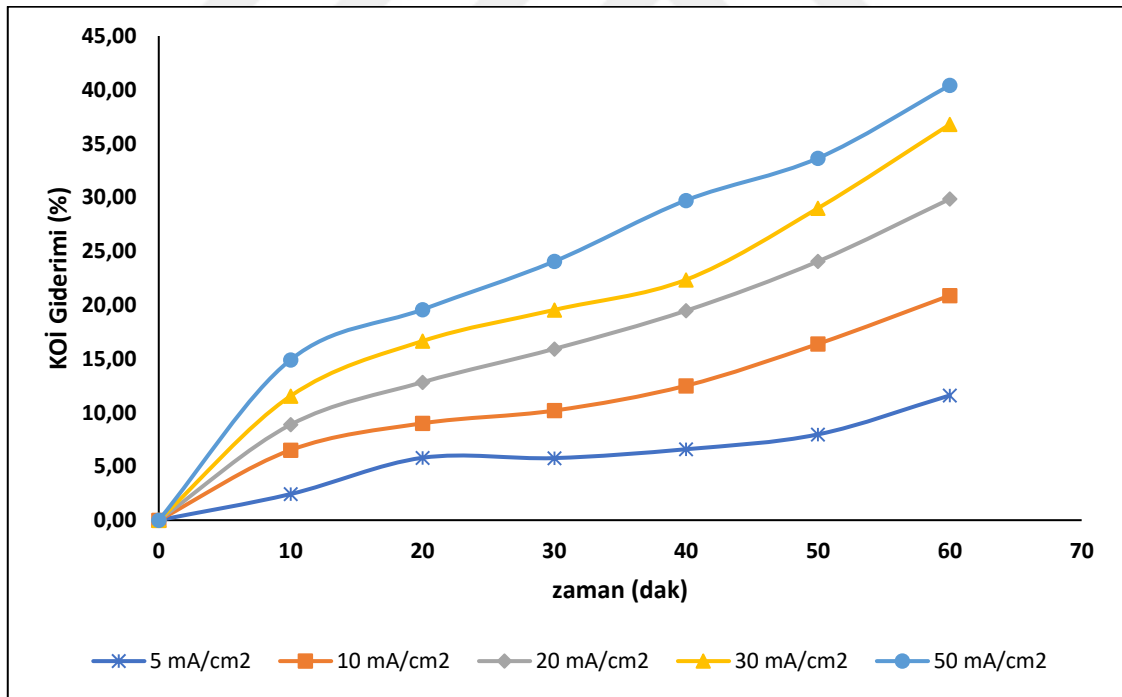
Zaman (dak)	Volt (V)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	E. T (kWh/m ³)
0	7,2	1028,58	0,00	0,00
10	6,8	909,90	11,54	2,27
20	6,8	857,39	16,64	4,53
30	6,8	827,59	19,54	6,80
40	6,7	798,69	22,35	9,03
50	6,7	730,38	28,99	11,27
60	6,7	650,25	36,78	13,50
V = 600 ml, Sıcaklık _(t=0) = 15 °C, Sıcaklık _(t=180) = 24 °C, pH _(t=0) = 3,83, pH _(t=180) = 4,01, Elektriksel iletkenlik _(t=0) = 34,70 mS/cm, Elektriksel iletkenlik _(t=180) = 34,50 mS/cm				

Tablo 6. 6. 50,00 mA/cm² akım yoğunluğu ile yapılan çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m³) değerleri (V = 600 ml; pH = 3,90)

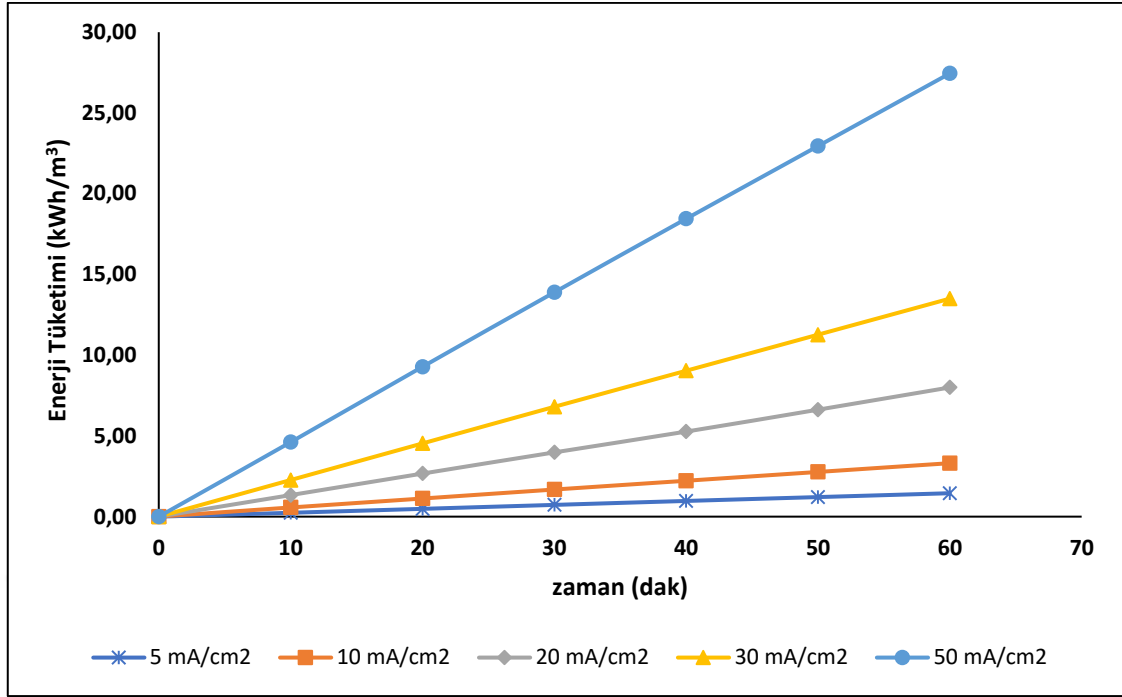
Zaman (dak)	Volt (V)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	E. T (kWh/m ³)
0	8,5	1021,40	0,00	0,00
10	8,3	869,12	14,91	4,61
20	8,4	821,45	19,58	9,28
30	8,3	775,75	24,05	13,89
40	8,2	717,77	29,73	18,44
50	8,1	677,74	33,65	22,94
60	8,1	608,65	40,41	27,44
V = 600 ml, Sıcaklık _(t=0) = 15 °C, Sıcaklık _(t=180) = 27 °C, pH _(t=0) = 3,86, pH _(t=180) = 4,24, Elektriksel iletkenlik _(t=0) = 34,90 mS/cm, Elektriksel iletkenlik _(t=180) = 35,20 mS/cm				



Şekil 6. 1. Farklı akım yoğunluklarına bağlı olarak zamanla KOİ derişimi (mg/L) (pH 3,90)



Şekil 6. 2. Farklı akım yoğunluklarına bağlı olarak zamanla KOİ giderimi (%) (pH 3,90)



Şekil 6. 3. Farklı akım yoğunluklarına bağlı olarak zamanla enerji tüketimi (kWh/m³) (pH 3,90)

6.2.2. pH'ın arıtım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelenmesi

Optimum akım yoğunluğu belirlendikten sonra başlangıç pH'ının arıtım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisi incelenmiştir. 30.00 mA/cm² akım yoğunluğunda sırasıyla atıksuyun doğal pH'ı (3.80), pH 7.00 ve pH 9.00'da deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Tablo 6.7, 6.8 ve 6.9'da 30.00 mA/cm² akım yoğunluğunda sırasıyla atıksuyun doğal pH'ı (3.80), pH 7.00 ve pH 9.00 ile yapılan çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m³) değerleri listelenmiştir. Şekil 6.4, Şekil 6.5 ve Şekil 6.6'da 30.00 mA/cm² akım yoğunluğunda farklı başlangıç pH değerlerine bağlı olarak sırasıyla zamanla KOİ derişimi (mg/L), KOİ giderimi (%) ve enerji tüketimi yer almaktadır.

Tablo 6. 7. Başlangıç pH'ının etkisinin incelendiği çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m³) değerleri (30,00 mA/cm², pH_(t=0) = ~3,90)

Zaman (dak)	Volt (V)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	E. T (kWh/m ³)
0	7,2	1028,58	0,00	0,00
10	6,8	909,90	11,54	2,27
20	6,8	857,39	16,64	4,53
30	6,8	827,59	19,54	6,80
40	6,7	798,69	22,35	9,03
50	6,7	730,38	28,99	11,27
60	6,7	650,25	36,78	13,50
V = 600 ml, Sıcaklık _(t=0) = 15 °C, Sıcaklık _(t=180) = 24 °C, pH _(t=0) = 3,83, pH _(t=180) = 4,01, Elektiriksel iletkenlik _(t=0) = 34,70 mS/cm, Elektiriksel iletkenlik _(t=180) = 34,50 mS/cm				

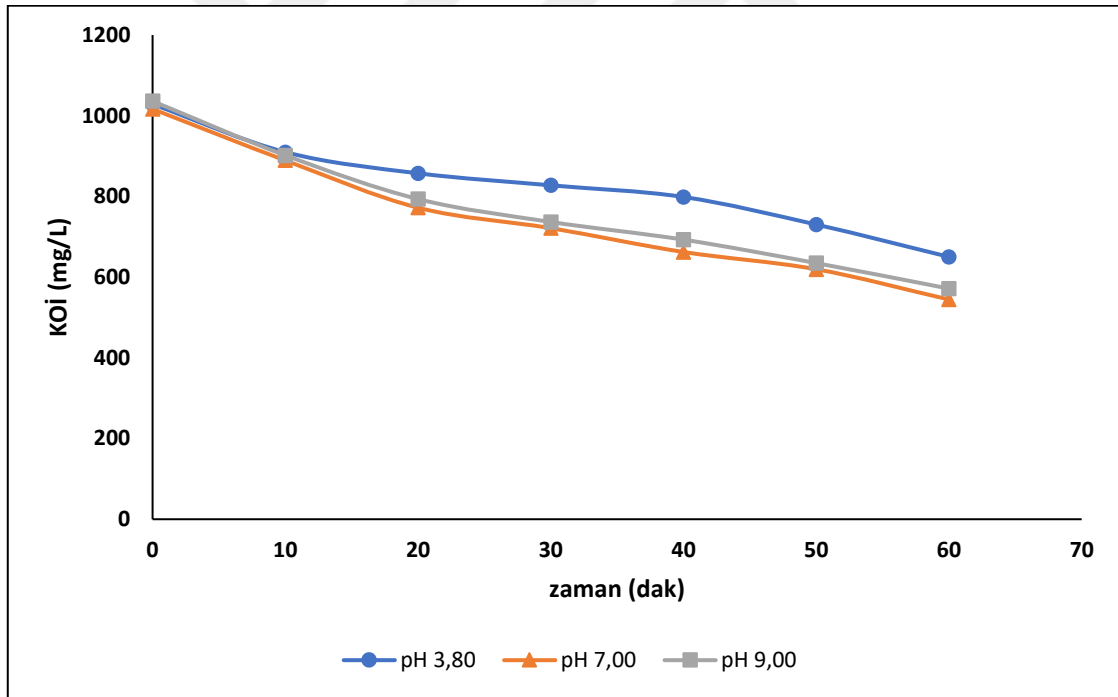
Tablo 6. 8. Başlangıç pH'ının etkisinin incelendiği çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m³) değerleri (30,00 mA/cm², pH_(t=0) = 7)

Zaman (dak)	Volt (V)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	E. T (kWh/m ³)
0	6,8	1016,73	0,00	0,00
10	6,7	889,33	12,53	2,23
20	6,7	772,11	24,06	4,47
30	6,4	721,37	29,05	6,60
40	6,4	662,30	34,86	8,73
50	6,4	619,53	39,07	10,87
60	6,5	544,59	46,44	13,03
V = 600 ml, Sıcaklık _(t=0) = 15 °C, Sıcaklık _(t=180) = 25,5 °C, pH _(t=0) = 7,00, pH _(t=180) = 5,60, Elektiriksel iletkenlik _(t=0) = 34,10 mS/cm, Elektiriksel iletkenlik _(t=180) = 33,23 mS/cm				

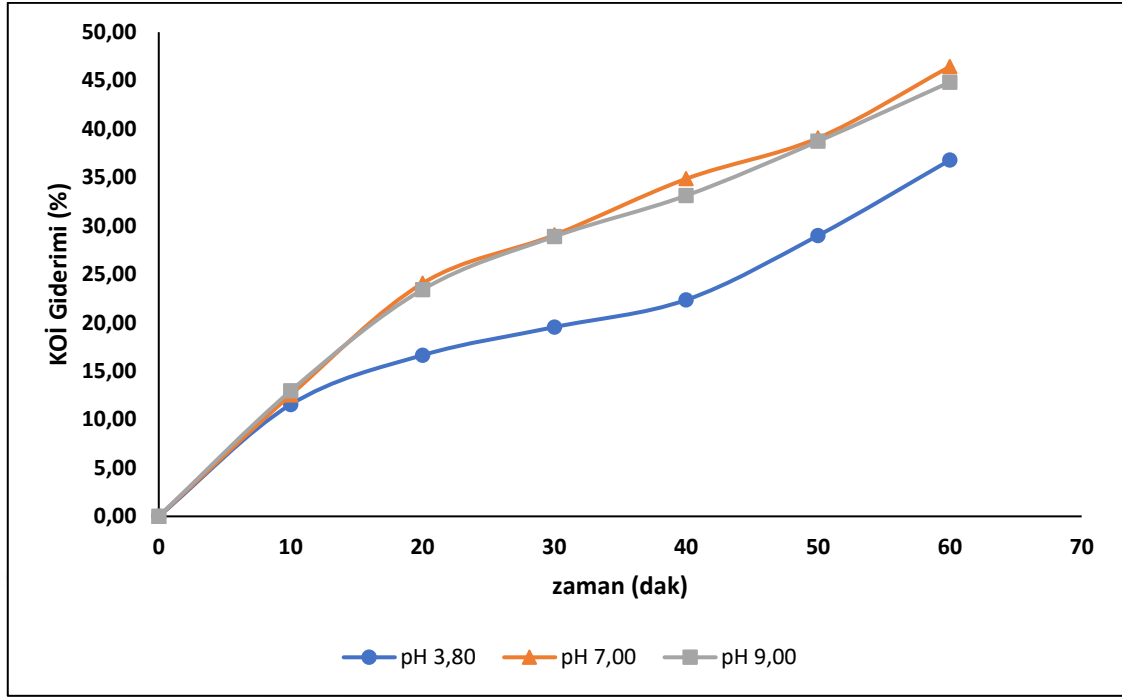
Tablo 6. 9. Başlangıç pH'ının etkisinin incelendiği çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m³) değerleri (30,00 mA/cm², pH_(t=0) =9)

Zaman (dak)	Volt (V)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	E. T (kWh/m ³)
0	6,8	1036,14	0,00	0,00
10	6,7	901,95	12,95	2,23
20	6,7	793,56	23,41	4,40
30	6,4	736,78	28,89	6,57
40	6,4	692,91	33,13	8,73
50	6,4	634,85	38,73	10,87
60	6,5	571,62	44,83	13,03

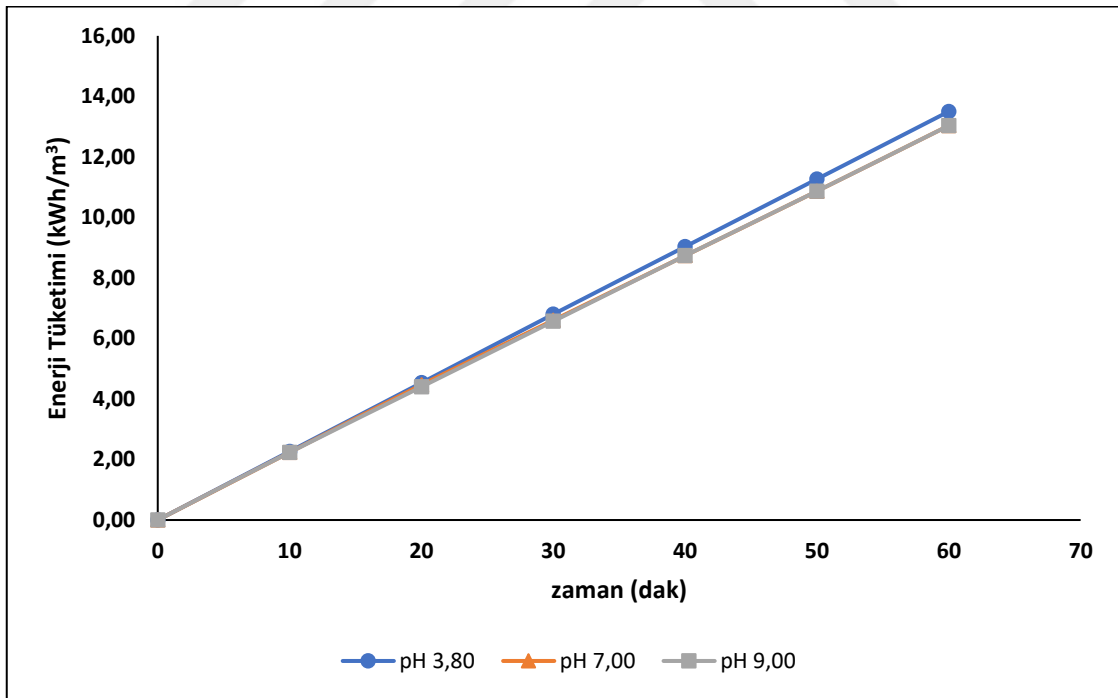
V = 600 ml, Sıcaklık_(t=0) = 15 °C, Sıcaklık_(t=180) = 26 °C, pH_(t=0) = 9,00, pH_(t=180) = 7,65,
 Elektriksel iletkenlik_(t=0) = 34,70 mS/cm, Elektriksel iletkenlik_(t=180) = 33,90 mS/cm



Şekil 6. 4. Farklı başlangıç pH değerlerine bağlı olarak zamanla KOİ derişimi (mg/L) (I= 30,00 mA/cm²)



Şekil 6. 5. Farklı başlangıç pH değerlerine bağlı olarak zamanla KOİ giderimi (%) ($I = 30,00 \text{ mA/cm}^2$)



Şekil 6. 6. Farklı başlangıç pH değerlerine bağlı olarak zamanla enerji tüketimi (kWh/m^3) ($I = 30,00 \text{ mA/cm}^2$)

6.2.3. Na₂SO₄ derişiminin arıtım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelenmesi

Optimum akım yoğunluğu ve pH değeri belirlendikten sonra Na₂SO₄ derişiminin arıtım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisi incelenmiştir. 30.00 mA/cm² akım yoğunluğunda ve pH 7’de sırasıyla 0.00 M, 0.05 M ve 0.10 M Na₂SO₄ derişimi ile deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Tablo 6.10, 6.11 ve 6.12’de 30.00 mA/cm² akım yoğunluğunda ve pH 7’de sırasıyla 0.00 M, 0.05 M, 0.10 M Na₂SO₄ derişimi ile yapılan çalışmalarda KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi değerleri listelenmiştir. Şekil 6.7, Şekil 6.8 ve Şekil 6.9’da 30.00 mA/cm² akım yoğunluğunda ve pH 7’de farklı Na₂SO₄ derişimlerine bağılı olarak sırasıyla zamanla KOİ derişimi (mg/L), KOİ giderimi (%) ve enerji tüketimi yer almaktadır.

Tablo 6. 10. Na₂SO₄ derişiminin etkisinin incelendiğı çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/l), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m³) değerleri (pH_(t=0) 7; 30,00 mA/cm²; 0,00 M Na₂SO₄)

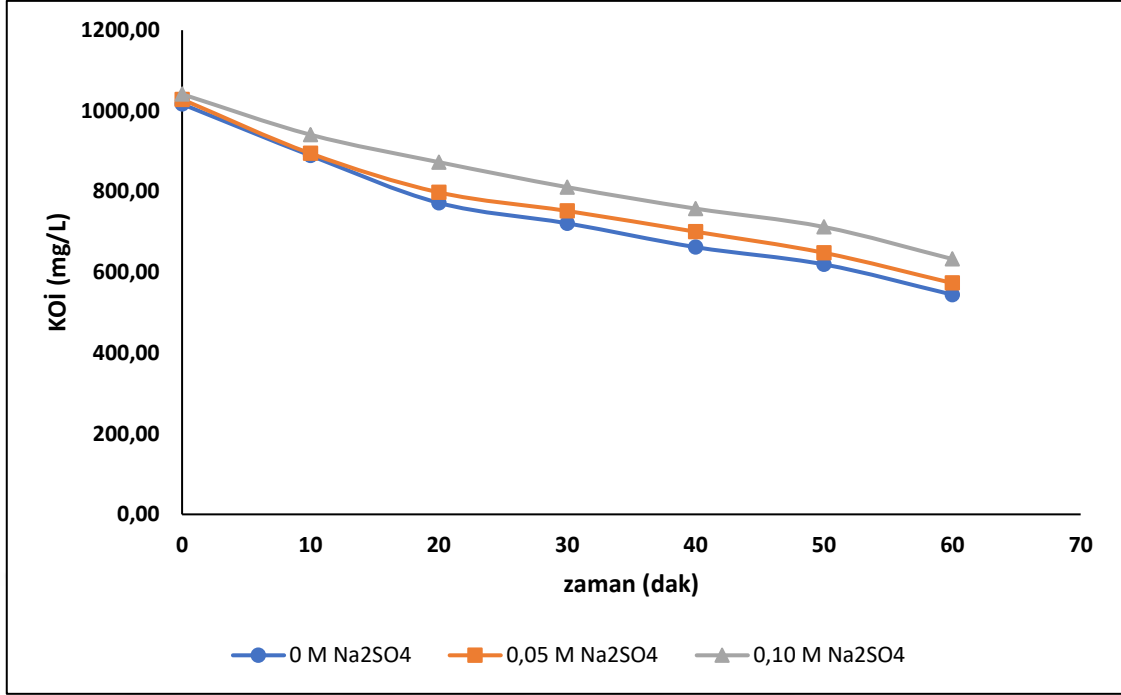
Zaman (dak)	Volt (V)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	E. T (kWh/m ³)
0	6,8	1016,73	0,00	0,00
10	6,7	889,33	12,53	2,23
20	6,7	772,11	24,06	4,47
30	6,4	721,37	29,05	6,60
40	6,4	662,30	34,86	8,73
50	6,4	619,53	39,07	10,87
60	6,5	544,59	46,44	13,03
V = 600 ml, Sıcaklık _(t=0) = 15 °C, Sıcaklık _(t=180) = 25,5 °C, pH _(t=0) = 7,00, pH _(t=180) = 5,60, Elektriksel iletkenlik _(t=0) = 34,10 mS/cm, Elektriksel iletkenlik _(t=180) = 33,23 mS/cm				

Tablo 6. 11. Na_2SO_4 derişiminin etkisinin incelendiği çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/l), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m³) değerleri (pH 7; 30,00 mA/cm²; 0,05 M Na_2SO_4)

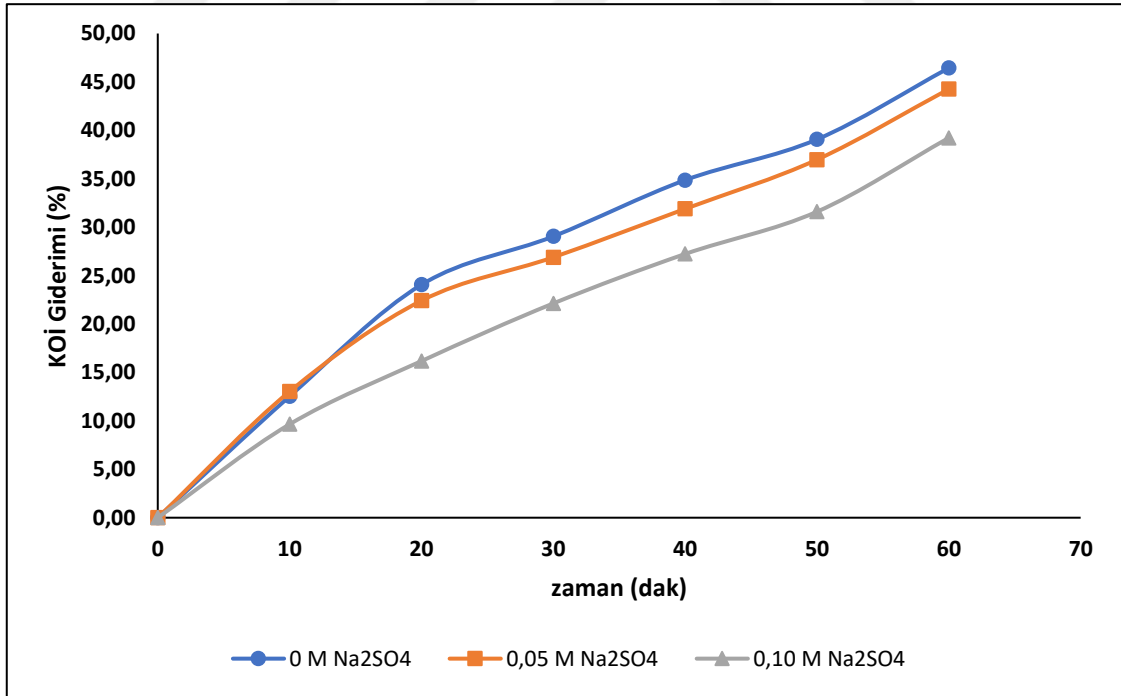
Zaman (dak)	Volt (V)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	E. T (kWh/m ³)
0	7,1	1028,58	0,00	0,00
10	6,6	894,61	13,03	2,20
20	6,6	798,09	22,41	4,40
30	6,5	751,99	26,89	6,57
40	6,4	700,56	31,89	8,70
50	6,4	648,26	36,97	10,83
60	6,4	573,33	44,26	12,97
V = 600 ml, Sıcaklık _(t=0) = 15 °C, Sıcaklık _(t=180) = 25 °C, pH _(t=0) = 7,00, pH _(t=180) = 5,89, Elektiriksel iletkenlik _(t=0) = 42,40 mS/cm, Elektiriksel iletkenlik _(t=180) = 42,50 mS/cm				

Tablo 6. 12. Na_2SO_4 derişiminin etkisinin incelendiği çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/l), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m³) değerleri (pH 7; 30,00 mA/cm²; 0,10 M Na_2SO_4)

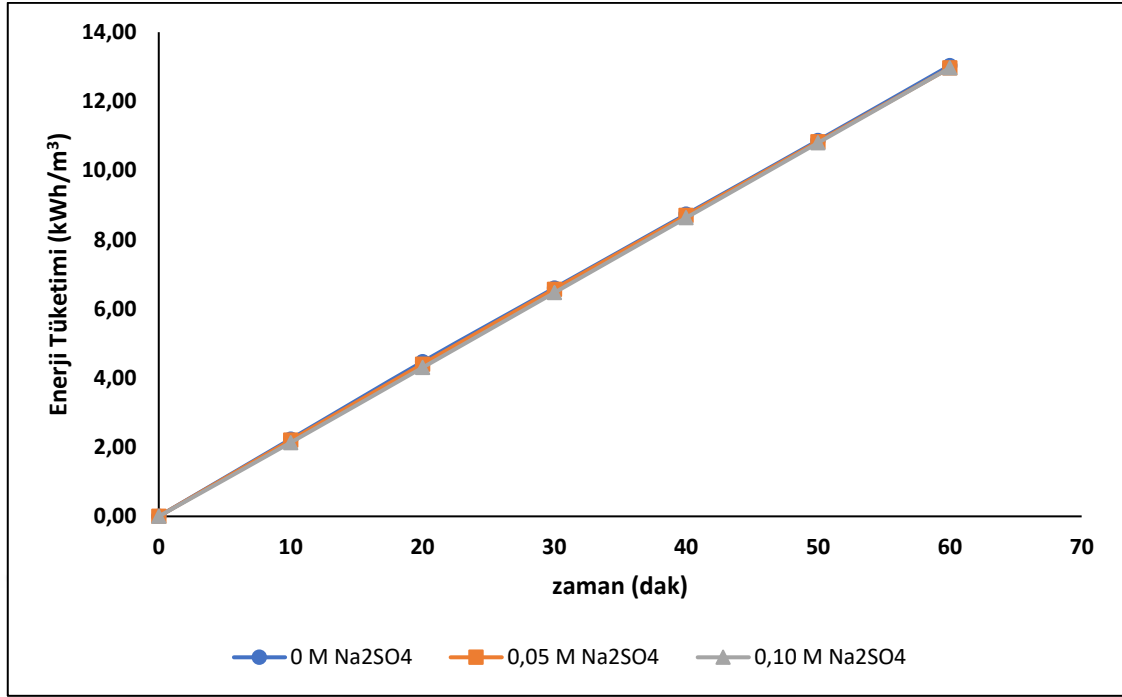
Zaman (dak)	Volt (V)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	E. T (kWh/m ³)
0	7,1	1041,39	0,00	0,00
10	6,4	940,94	9,65	2,20
20	6,5	873,00	16,17	4,40
30	6,5	810,95	22,13	6,57
40	6,5	757,78	27,23	8,70
50	6,5	712,36	31,60	10,83
60	6,5	632,96	39,22	12,97
V = 600 ml, Sıcaklık _(t=0) = 15 °C, Sıcaklık _(t=180) = 25 °C, pH _(t=0) = 7,00, pH _(t=180) = 5,82, Elektiriksel iletkenlik _(t=0) = 44,10 mS/cm, Elektiriksel iletkenlik _(t=180) = 42,01 mS/cm				



Şekil 6. 7. Farklı Na_2SO_4 derişimlerine bağı olarak zamanla KOİ derişimlerinin (mg/L) değışimi ($I=30,00 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH } 7,00$)



Şekil 6. 8. Farklı Na_2SO_4 derişimlerine bağı olarak zamanla KOİ giderimlerinin (%) değışimi ($I=30,00 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH } 7,00$)



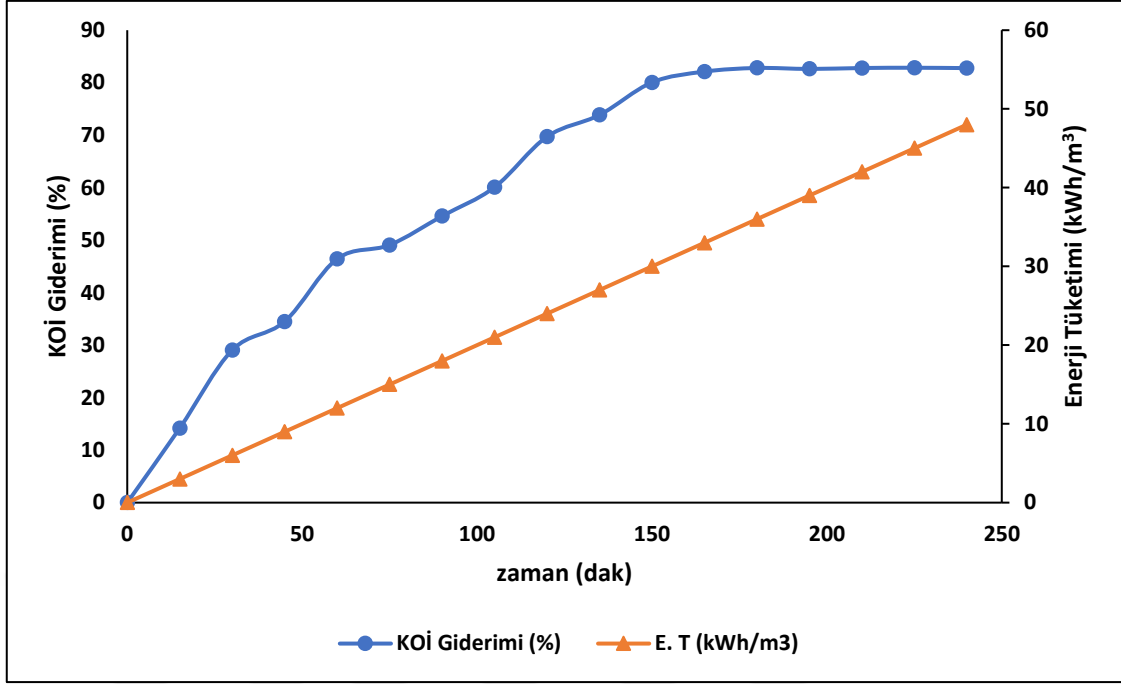
Şekil 6. 9. Farklı Na₂SO₄ derişimlerine bağı olarak zamanla enerji tüketimi ($I = 30,00 \text{ mA/cm}^2$, pH 7,00)

6.2.4. Elektroliz süresinin arıtım verimi üzerine etkisinin incelenmesi

Optimum akım yoğunluğu, pH değeri ve Na₂SO₄ derişimi belirlendikten sonra elektroliz süresinin arıtım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisi incelenmiştir. Hazırlanan elektrokimyasal arıtım düzeneğinde 30.00 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ve pH 7’de 240 dakika süreyle deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Tablo 6.13’te atıksuyun 30.00 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ve pH 7’de 240 dakika süresince 15 dakika aralıklarla KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%) ve enerji tüketimlerinin değışimi gösterilmektedir. Şekil 6.10’da optimum koşullarda gerçekleştirilen elektrooksidasyon yönteminin KOİ giderim (%) grafiğı yer almaktadır.

Tablo 6. 13. Elektroliz süresinin belirlenmesi için yapılan çalışmalarda KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi değerleri (pH=7; $I= 30,00 \text{ mA/cm}^2$, $t=180 \text{ dak}$)

Zaman (dak)	Volt (V)	KOİ	KOİ Giderimi (%)	E. T (kWh/m ³)
0	7,0	1012,86	0,00	0,0
15	6,0	869,25	14,18	3,0
30	6,0	718,62	29,05	6,0
45	6,0	663,42	34,50	9,0
60	6,0	542,51	46,44	12,0
75	6,0	515,72	49,08	15,0
90	6,0	459,97	54,59	18,0
105	6,0	404,21	60,09	21,0
120	6,0	306,65	69,72	24,0
135	6,0	264,83	73,85	27,0
150	6,0	202,11	80,05	30,0
165	6,0	181,20	82,11	33,0
180	6,0	174,23	82,80	36,0
195	6,0	176,05	82,62	39,0
210	6,0	174,24	82,80	42,0
225	6,0	173,75	82,85	45,0
240	6,0	174,42	82,78	48,0
V = 600 ml, Sıcaklık _(t=0) = 15 °C, Sıcaklık _(t=240) = 31 °C, pH _(t=0) = 7,00, pH _(t=240) = 6,29, Elektriksel iletkenlik _(t=0) = 34,57 mS/cm, Elektriksel iletkenlik _(t=240) = 34,17 mS/cm				



Şekil 6. 10. Elektrooksidasyon yönteminin optimum koşullarda zamanla KOİ giderimi (%) (pH = 7; I= 30,00 mA/cm², t=240 dak)

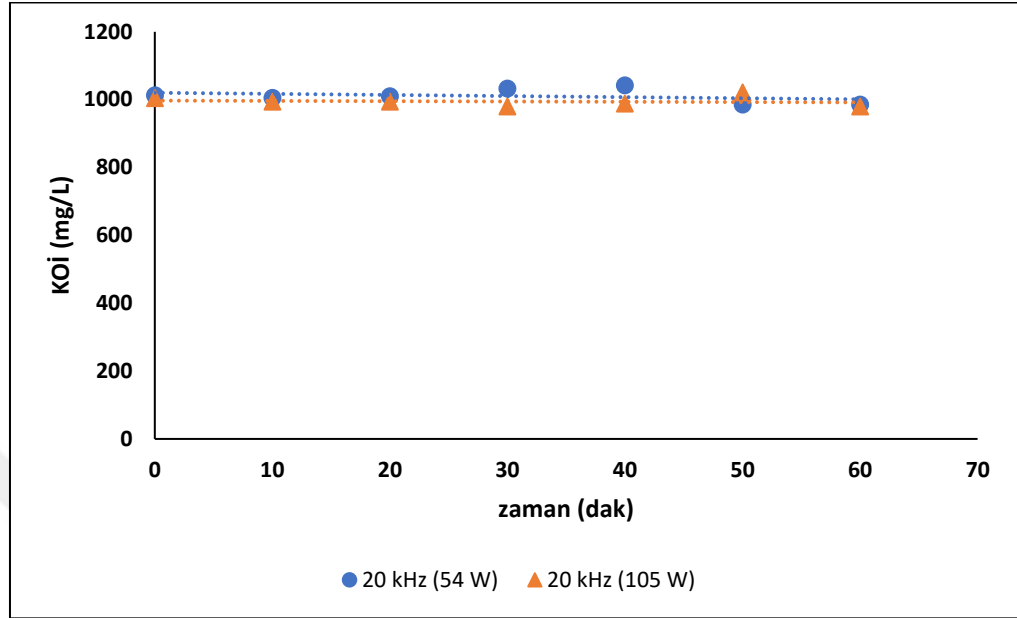
6.3. Ultrasonik Sistemlerin Etkinliğinin İncelenmesi

Hazırlanan ultrasonik arıtım düzeneğinde üç farklı frekans değerine sahip olan transducerlar kullanılarak düşük frekanslı (20 kHz, 40 kHz) ve yüksek frekanslı (450 kHz) ultrasonik arıtım sistemlerinin farklı güç değerleri uygulandığında KOİ giderimine olan etkisi incelenmiştir.

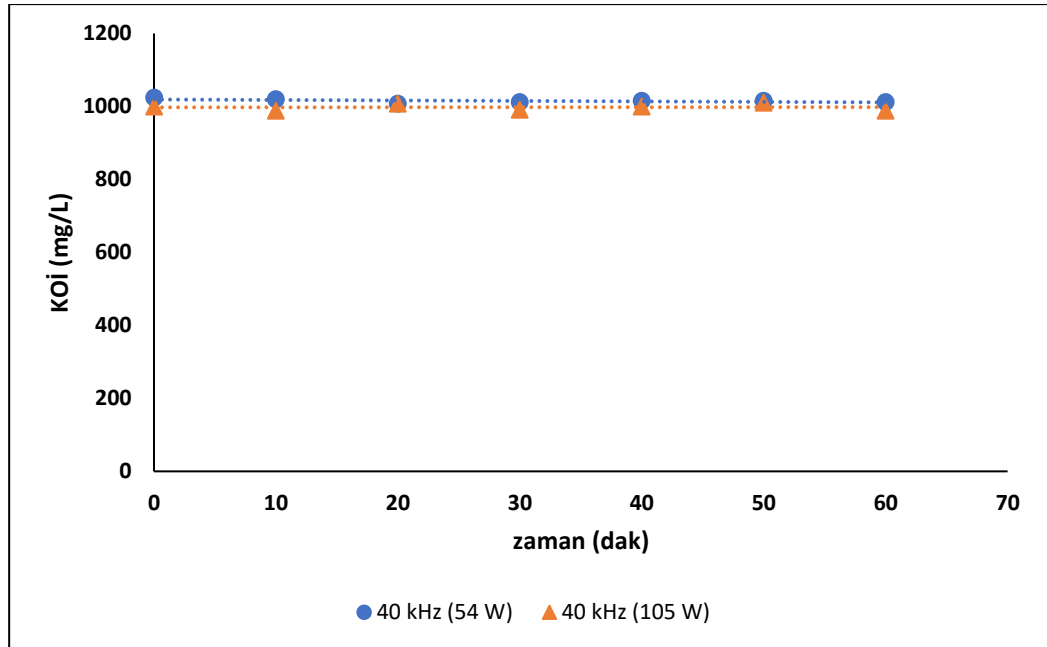
6.3.1. Düşük frekansın etkisinin incelenmesi

Düşük frekans değerinin etkisinin incelendiği çalışmalarda farklı frekans değerlerinde (20 kHz ve 40 kHz) uygulanan gücün KOİ giderimine etkisi incelenmiştir. Deney süresince belirli zaman aralıklarında (0, 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 dk.) reaktörden numune alınmıştır. Bu numuneler 5 dakika boyunca 7000 devir/dakika hızında santrifüjlenmiş ve daha sonra KOİ analizleri gerçekleştirilmiştir. Atıksuyun doğal pH'ı olan pH 3,90'da 20 kHz ve 40 kHz frekans değerlerine sahip iki farklı transducer ile sırasıyla 54 W ve 105 W güç uygulanarak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.11' de atıksuyun doğal pH'ı olan pH 3,90'da 20 kHz frekans değerine sahip transducerın 54 W ve 105 W güç uygulandığında zamanla KOİ derişimi (mg/L) karşılaştırma grafiği ile gösterilmektedir. Şekil 6.12' de ise atıksuyun doğal pH'ı olan pH

3,90’da 40 kHz frekans değeriine sahip transducerin 54 W ve 105 W güç uygulandığında zamanla KOİ derişimi (mg/L) karşılaştırma grafiğı ile gösterilmektedir.



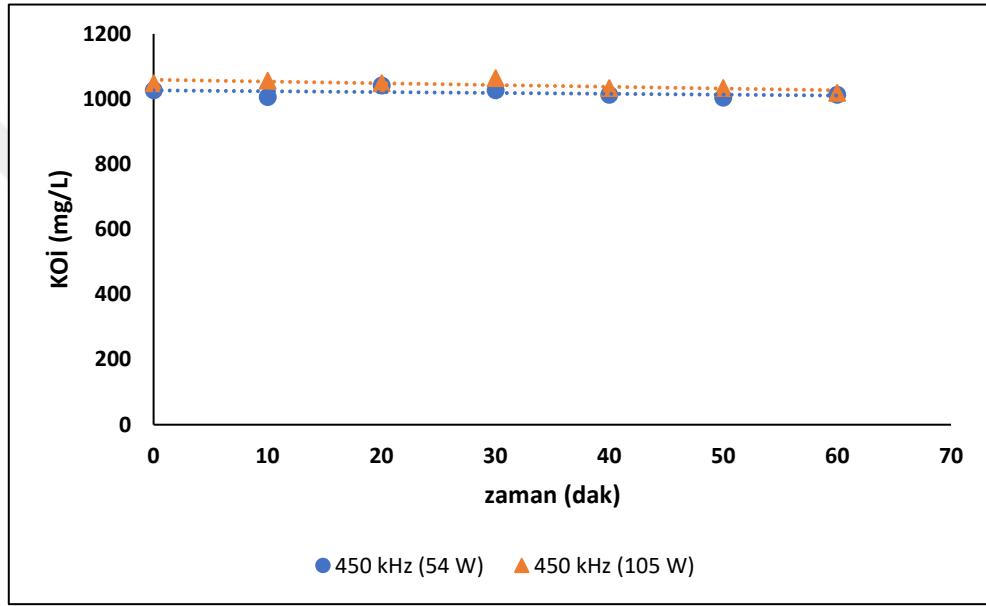
Şekil 6. 11. 20 kHz frekans değeriinde 54 W ve 105 W güç uygulandığında zamanla KOİ derişimi (mg/L) (pH 3,90)



Şekil 6. 12. 40 kHz frekans değeriinde 54 W ve 105 W güç uygulandığında zamanla KOİ derişimi (mg/L) (pH 3,90)

6.3.2. Yüksek frekansın etkisinin incelenmesi

Yüksek frekans değerinin etkisinin incelendiği çalışmalarda 450 kHz değerinde uygulanan gücün KOİ giderimine etkisi incelenmiştir. Atıksuyun doğal pH'ı olan pH 3,90'da 450 kHz frekans değerine sahip transducer ile sırasıyla 54 W ve 105 W güç uygulanarak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.13'te atıksuyun doğal pH'ı olan pH 3,90'da 450 kHz frekans değerine sahip transducerın 54 W ve 105 W güç uygulandığında zamanla KOİ derişimi (mg/L) karşılaştırma grafiğı ile gösterilmektedir.



Şekil 6. 13. 450 kHz frekans değerinde 54 W ve 105 W güç uygulandığında zamanla KOİ derişimi (mg/L) (pH 3,90)

6.5. Sonoelektrokimyasal Sistemlerin Etkinliğinin İncelenmesi

Elektrokimyasal ve ultrasonik arıtım sistemlerinin KOİ giderim verimine etkilerinin ayrı ayrı incelenmesinin ardından eşanlı uygulanarak sonoelektrokimyasal arıtım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Elektrooksidasyon yöntemi ile gerçekleştirilen arıtım çalışmaları sonucunda ulaşılan optimum koşullarda (30,00 mA/cm² akım yoğunluğu, pH 7, 0,00 M Na₂SO₄) düşük frekans (20 kHz ve 40 kHz) ve yüksek frekans (450 kHz) uygulanarak arıtım çalışmaları gerçekleştirilmiş ve farklı ultrasonik güç değerlerinin (25 W, 54 W, 105 W ve 250 W) KOİ giderimine etkisi incelenmiştir.

6.5.1. 20 kHz frekansta gerçekleştirilen çalışmalarda gücün artım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelenmesi

30,00 mA/cm² akım yoğunluğu, pH 7 ve 20 kHz frekans değerinde sırasıyla 25 W, 54 W, 105 W ve 250 W gücü uygulanarak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Tablo 6.14, 6.15, 6.16 ve 6.17’de 20 kHz frekans değerinde 25 W, 54 W, 105 W ve 250 W gücü uygulanarak yapılan çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m³) değerleri listelenmiştir. şekil 6.14 ve şekil 6.15’te 20 kHz frekans değerinde farklı gücü değerlerine bağlı olarak sırasıyla zamanla KOİ derişimi (mg/L) ve KOİ giderimi (%) yer almaktadır.

Tablo 6. 14. 25 W gücü uygulanarak yapılan çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m³) değerleri (20 kHz; pH_(t=0) 7; 30,00 mA/cm²)

Zaman (dak)	Volt (V)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	E. T (kWh/m ³)
0	7,0	1012,84	0,00	0,0
15	6,0	933,57	7,83	3,0
30	6,0	871,92	13,91	6,0
45	6,0	766,24	24,35	9,0
60	6,0	660,55	34,78	12,0
75	6,0	528,44	47,83	15,0
90	6,0	413,94	59,13	18,0
105	6,0	343,48	66,09	21,0
120	6,0	220,18	78,26	24,0
135	6,0	123,30	87,83	27,0
150	6,0	77,38	92,36	30,0
165	6,0	72,52	92,84	33,0
180	6,0	69,68	93,12	36,0

V = 600 ml, Sıcaklık_(t=0) = 15 °C, Sıcaklık_(t=180) = 28 °C, pH_(t=0) = 7, pH_(t=180) = 5,40, Elektriksel iletkenlik_(t=0) = 34,60 mS/cm, Elektriksel iletkenlik_(t=180) = 36,02 mS/cm

Tablo 6. 15. 54 W güç uygulanarak yapılan çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m³) değerleri (20 kHz; pH_(t=0) 7; 30,00 mA/cm²)

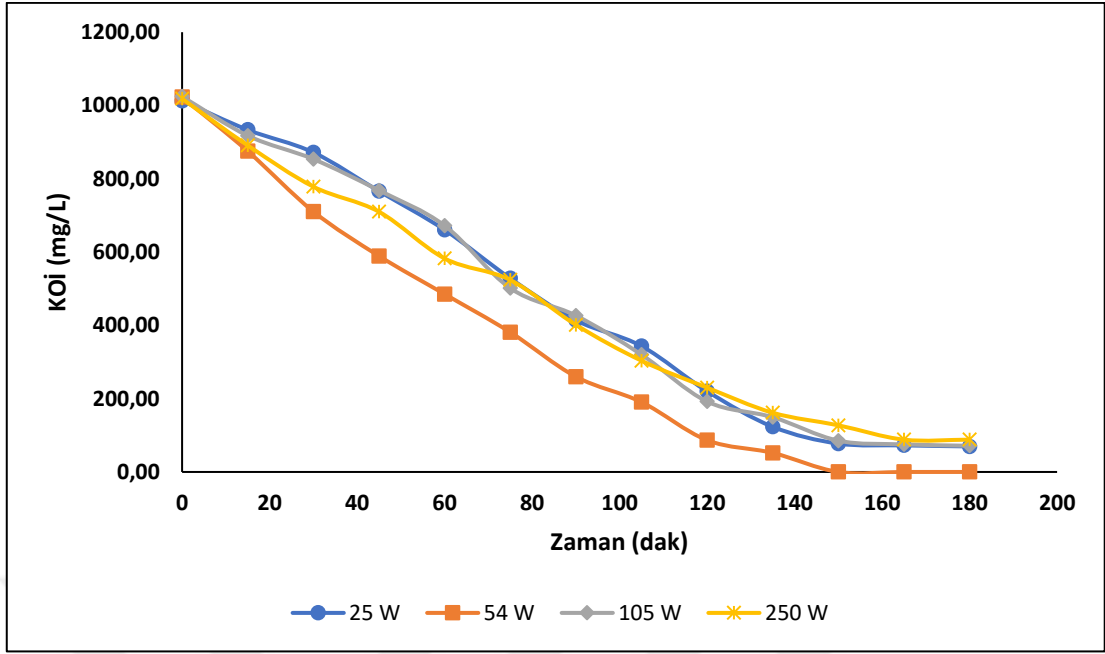
Zaman (dak)	Volt (V)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	E. T (kWh/m ³)
0	7,0	1012,84	0,00	0,0
15	6,0	866,92	14,41	3,0
30	6,0	703,84	30,51	6,0
45	6,0	583,70	42,37	9,0
60	6,0	480,67	52,54	12,0
75	6,0	377,69	62,71	15,0
90	6,0	257,46	74,58	18,0
105	6,0	188,83	81,36	21,0
120	6,0	85,83	91,53	24,0
135	6,0	51,50	94,92	27,0
150	6,0	0,00	100,00	30,0
165	6,0	0,00	100,00	33,0
180	6,0	0,00	100,00	36,0
V = 600 ml, Sıcaklık(t=0) = 15 0C, Sıcaklık(t=180) = 34 0C, pH(t=0) = 7, pH(t=180) = 6,25, Elektiriksel iletkenlik(t=0) = 33,52 mS/cm, Elektiriksel iletkenlik(t=180) = 36,24 mS/cm				

Tablo 6. 16. 105 W güç uygulanarak yapılan çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m³) değerleri (20 kHz; pH_(t=0) 7; 30,00 mA/cm²)

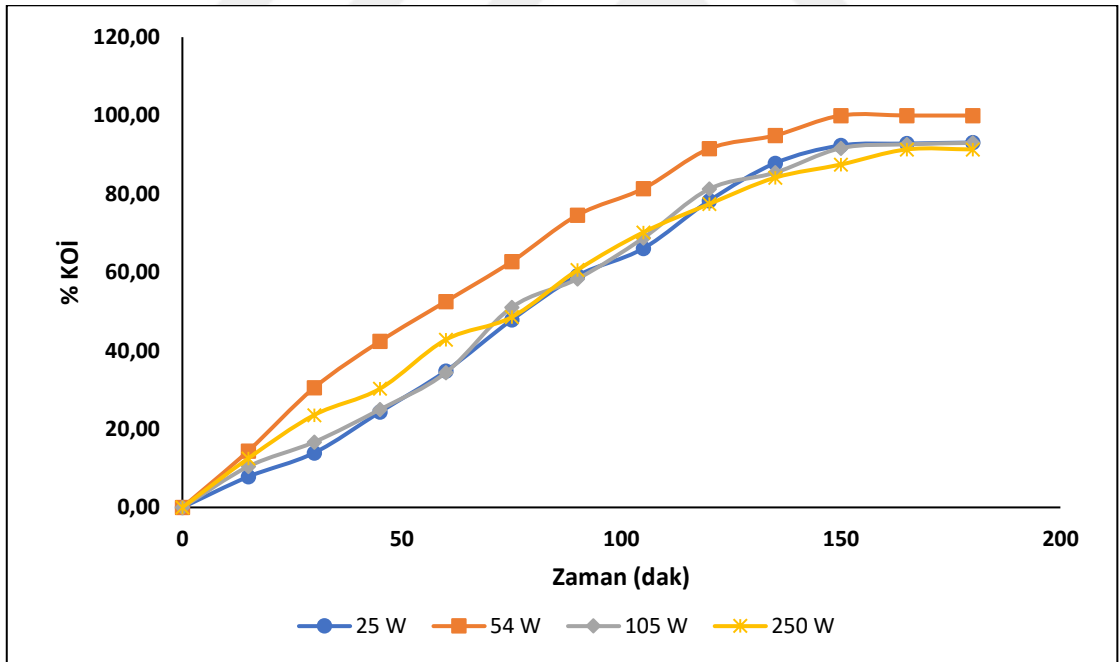
Zaman (dak)	Volt (V)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	E. T (kWh/m ³)
0	7,0	1012,84	0,00	0,0
15	6,0	907,34	10,42	3,0
30	6,0	844,03	16,67	6,0
45	6,0	759,63	25,00	9,0
60	6,0	664,68	34,38	12,0
75	6,0	495,87	51,04	15,0
90	6,0	422,02	58,33	18,0
105	6,0	316,51	68,75	21,0
120	6,0	189,91	81,25	24,0
135	6,0	147,71	85,42	27,0
150	6,0	84,40	91,67	30,0
165	6,0	74,44	92,65	33,0
180	6,0	70,70	93,02	36,0
V = 600 ml, Sıcaklık _(t=0) = 15 °C, Sıcaklık _(t=180) = 30 °C, pH _(t=0) = 7, pH _(t=180) = 5,43, Elektriksel iletkenlik _(t=0) = 34,70 mS/cm, Elektriksel iletkenlik _(t=180) = 35,84 mS/cm				

Tablo 6. 17. 250 W güç uygulanarak yapılan çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m³) değerleri (20 kHz; pH_(t=0) 7; 30,00 mA/cm²)

Zaman (dak)	Volt (V)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	E. T (kWh/m ³)
0	7,0	1012,84	0,00	0,0
15	6,0	886,24	12,50	3,0
30	6,0	774,24	23,56	6,0
45	6,0	706,07	30,29	9,0
60	6,0	579,46	42,79	12,0
75	6,0	521,03	48,56	15,0
90	6,0	399,29	60,58	18,0
105	6,0	301,90	70,19	21,0
120	6,0	228,86	77,40	24,0
135	6,0	160,69	84,13	27,0
150	6,0	126,61	87,50	30,0
165	6,0	87,65	91,35	33,0
180	6,0	87,65	91,35	36,0
V = 600 ml, Sıcaklık _(t=0) = 15 °C, Sıcaklık _(t=180) = 36 °C, pH _(t=0) = 7, pH _(t=180) = 4,67, Elektriksel iletkenlik _(t=0) = 34,77 mS/cm, Elektriksel iletkenlik _(t=180) = 35,67 mS/cm				



Şekil 6. 14. Farklı güç değerlerine bağlı olarak zamanla KOİ derişimi (mg/L) (20 kHz; $pH_{(t=0)}$ 7; 30,00 mA/cm²)



Şekil 6. 15. Farklı güç değerlerine bağlı olarak zamanla KOİ giderimi (%) (20 kHz; $pH_{(t=0)}$ 7; 30,00 mA/cm²)

6.5.2. 40 kHz frekansta gerçekleştirilen çalışmalarda gücün artım verimi ve enerji tknetimi üzerine etkisinin incelenmesi

30,00 mA/cm² akım yoğunluğu, pH 7 ve 40 kHz frekans değerinde sırasıyla 25 W, 54 W, 105 W ve 250 W gücü uygulanarak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Tablo 6.18, 6.19, 6.20 ve 6.21’de 40 kHz frekans değerinde 25 W, 54 W, 105 W ve 250 W gücü uygulanarak yapılan çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tknetimi (kWh/m³) değerleri listelenmiştir. şekil 6.16 ve şekil 6.17’de 40 kHz frekans değerinde farklı gücü değerlerine bağlı olarak sırasıyla zamanla KOİ derişimi (mg/L) ve KOİ giderimi (%) yer almaktadır.

Tablo 6. 18. 25 W gücü uygulanarak yapılan çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tknetimi (kWh/m³) değerleri (40 kHz; pH_(t=0) 7; 30,00 mA/cm²)

Zaman (dak)	Volt (V)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	E. T (kWh/m ³)
0	7,0	1018,84	0,00	0,0
15	6,0	900,87	11,58	3,0
30	6,0	825,80	18,95	6,0
45	6,0	729,27	28,42	9,0
60	6,0	579,13	43,16	12,0
75	6,0	461,16	54,74	15,0
90	6,0	332,46	67,37	18,0
105	6,0	257,39	74,74	21,0
120	6,0	193,04	81,05	24,0
135	6,0	128,70	87,37	27,0
150	6,0	71,50	92,98	30,0
165	6,0	64,35	93,68	33,0
180	6,0	62,20	93,89	36,0
V = 600 ml, Sıcaklık _(t=0) = 15 °C, Sıcaklık _(t=180) = 32 °C, pH _(t=0) = 7, pH _(t=180) = 5,09, Elektriksel iletkenlik _(t=0) = 33,39 mS/cm, Elektriksel iletkenlik _(t=180) = 35,54 mS/cm				

Tablo 6. 19. 54 W güç uygulanarak yapılan çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m³) değerleri (40 kHz; pH_(t=0) 7; 30,00 mA/cm²)

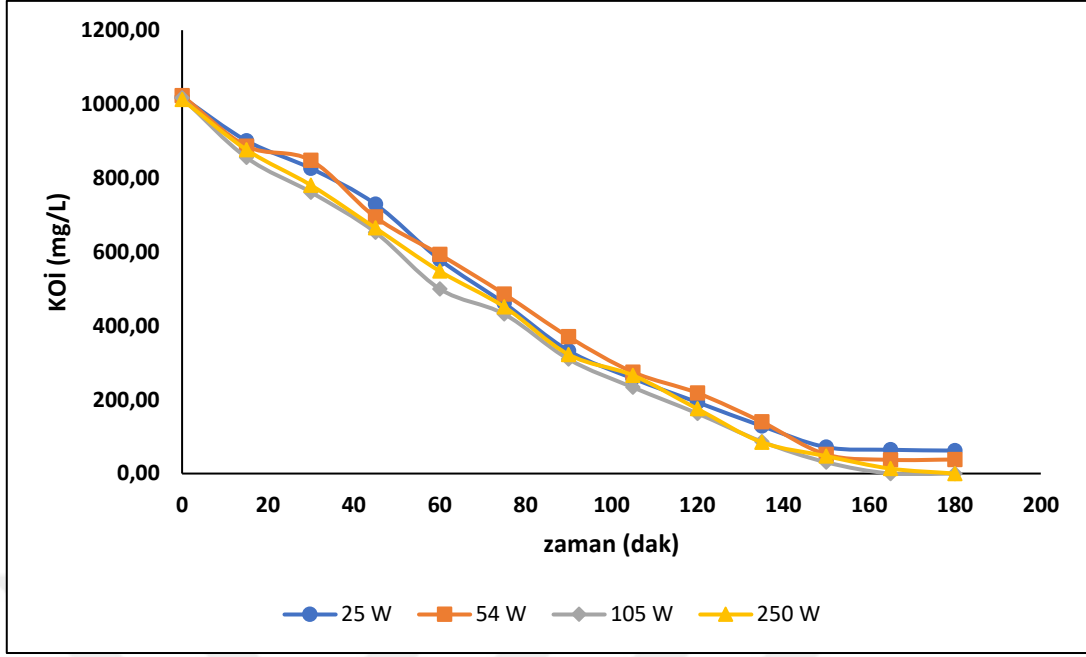
Zaman (dak)	Volt (V)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	E. T (kWh/m ³)
0	7,0	1022,68	0,00	0,0
15	6,0	886,25	13,34	3,0
30	6,0	847,59	17,12	6,0
45	6,0	694,15	32,12	9,0
60	6,0	592,92	42,02	12,0
75	6,0	486,07	52,47	15,0
90	6,0	370,07	63,81	18,0
105	6,0	274,57	73,15	21,0
120	6,0	218,04	78,68	24,0
135	6,0	139,87	86,32	27,0
150	6,0	51,73	94,94	30,0
165	6,0	37,23	96,36	33,0
180	6,0	38,04	96,28	36,0
V = 600 ml, Sıcaklık _(t=0) = 15 °C, Sıcaklık _(t=180) = 30 °C, pH _(t=0) = 7, pH _(t=180) = 5,63, Elektriksel iletkenlik _(t=0) = 33,58 mS/cm, Elektriksel iletkenlik _(t=180) = 34,64 mS/cm, soğutma suyu = +5 °C				

Tablo 6. 20. 105 W güç uygulanarak yapılan çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m³) değerleri (40 kHz; pH_(t=0) 7; 30,00 mA/cm²)

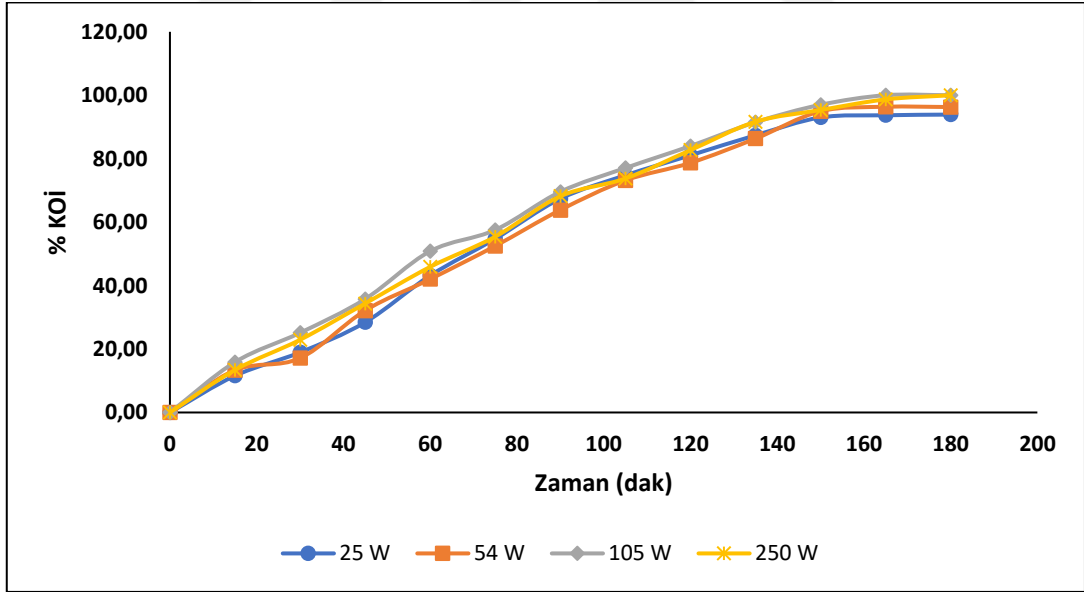
Zaman (dak)	Volt (V)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	E. T (kWh/m ³)
0	7,0	1016,64	0,00	0,0
15	6,0	855,27	15,87	3,0
30	6,0	761,38	25,11	6,0
45	6,0	653,15	35,75	9,0
60	6,0	499,80	50,84	12,0
75	6,0	431,65	57,54	15,0
90	6,0	309,54	69,55	18,0
105	6,0	233,26	77,06	21,0
120	6,0	162,84	83,98	24,0
135	6,0	86,55	91,49	27,0
150	6,0	30,70	96,98	30,0
165	6,0	0,00	100,00	33,0
180	6,0	0,00	100,00	36,0
V = 600 ml, Sıcaklık _(t=0) = 15 °C, Sıcaklık _(t=180) = 28 °C, pH _(t=0) = 7, pH _(t=180) = 5,46, Elektriksel iletkenlik _(t=0) = 33,54 mS/cm, Elektriksel iletkenlik _(t=180) = 34,80 mS/cm, soğutma suyu = +5 °C				

Tablo 6. 21. 250 W güç uygulanarak yapılan çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m³) değerleri (40 kHz; pH_(t=0) 7; 30,00 mA/cm²)

Zaman (dak)	Volt (V)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	E. T (kWh/m ³)
0	7,0	1012,26	0,00	0,0
15	6,0	876,54	13,41	3,0
30	6,0	780,40	22,91	6,0
45	6,0	664,62	34,34	9,0
60	6,0	547,76	45,89	12,0
75	6,0	451,35	55,41	15,0
90	6,0	322,34	68,16	18,0
105	6,0	265,79	73,74	21,0
120	6,0	175,31	82,68	24,0
135	6,0	84,83	91,62	27,0
150	6,0	47,33	95,32	30,0
165	6,0	13,36	98,68	33,0
180	6,0	0,00	100,00	36,0
V = 600 ml, Sıcaklık _(t=0) = 15 °C, Sıcaklık _(t=180) = 32 °C, pH _(t=0) = 7, pH _(t=180) = 5,78, Elektriksel iletkenlik _(t=0) = 33,84 mS/cm, Elektriksel iletkenlik _(t=180) = 35,47 mS/cm, soğutma suyu = +5 °C				



Şekil 6. 16. Farklı güç değerlerine bağlı olarak zamanla KOİ derişimi (mg/L) (40 kHz; $pH_{(t=0)}$ 7; 30,00 mA/cm²)



Şekil 6. 17. Farklı güç değerlerine bağlı olarak zamanla KOİ giderimi (%) (40 kHz; $pH_{(t=0)}$ 7; 30,00 mA/cm²)

6.5.3. 450 kHz frekansta gerçekleştirilen çalışmalarda gücün arıtım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisinin incelenmesi

30,00 mA/cm² akım yoğunluğu, pH 7 ve 450 kHz frekans değerinde sırasıyla 25 W, 54 W, 105 W ve 250 W güç uygulanarak deneysel çalışmalarda gerçekleştirilmiştir. Tablo

6.22, 6.23, 6.24 ve 6.25'te 450 kHz frekans değerinde 25 W, 54 W, 105 W ve 250 W güç uygulanarak yapılan çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m³) değerleri listelenmiştir. Şekil 6.18 ve Şekil 6.19'da 450 kHz frekans değerinde farklı güç değerlerine bağlı olarak sırasıyla zamanla KOİ derişimi (mg/L) ve KOİ giderimi (%) yer almaktadır.

Tablo 6. 22. 25 W güç uygulanarak yapılan çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m³) değerleri (450 kHz; pH_(t=0) 7; 30,00 mA/cm²)

Zaman (dak)	Volt (V)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	E. T (kWh/m ³)
0	6,0	1008,64	0,00	0,0
15	6,0	867,57	13,99	3,0
30	6,0	743,43	26,29	6,0
45	6,0	703,51	30,25	9,0
60	6,0	596,72	40,84	12,0
75	6,0	498,40	50,59	15,0
90	6,0	468,14	53,59	18,0
105	6,0	442,60	56,12	21,0
120	6,0	338,14	66,48	24,0
135	6,0	255,48	74,67	27,0
150	6,0	179,30	82,22	30,0
165	6,0	195,17	80,65	33,0
180	6,0	186,70	81,49	36,0
V = 600 ml, Sıcaklık _(t=0) = 15 °C, Sıcaklık _(t=180) = 33 °C, pH _(t=0) = 7,00, pH _(t=180) = 5,40, Elektriksel iletkenlik _(t=0) = 34,52 mS/cm, Elektriksel iletkenlik _(t=180) = 33,78 mS/cm				

Tablo 6. 23. 54 W güç uygulanarak yapılan çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m³) değerleri (450 kHz; pH_(t=0) 7; 30,00 mA/cm²)

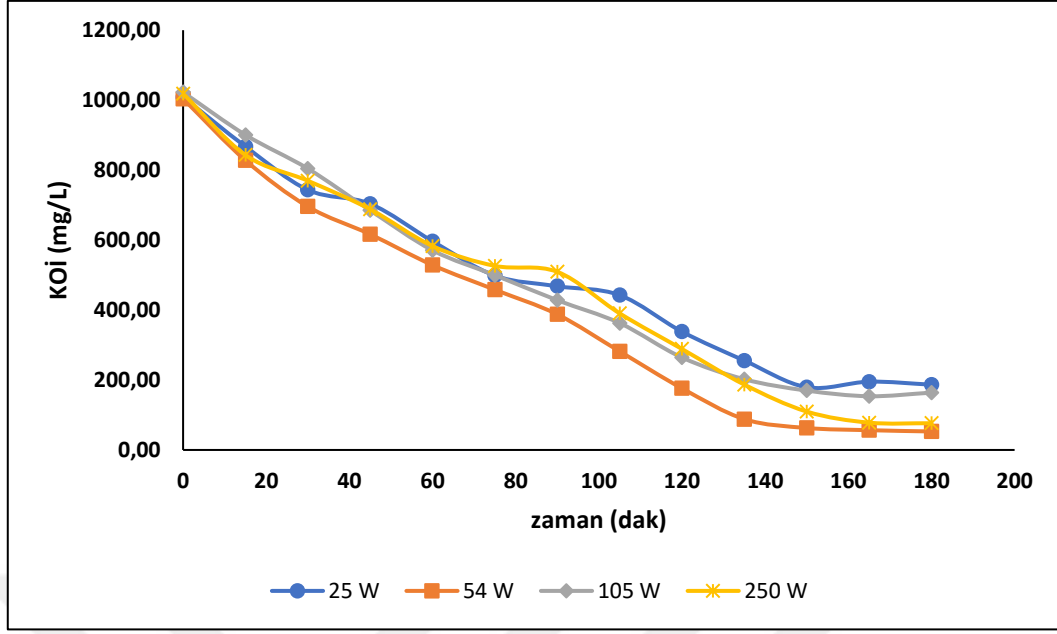
Zaman (dak)	Volt (V)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	E. T (kWh/m ³)
0	7,0	1004,04	0,00	0,0
15	6,0	827,89	17,54	3,0
30	6,0	695,78	30,70	6,0
45	6,0	616,52	38,60	9,0
60	6,0	528,44	47,37	12,0
75	6,0	457,98	54,39	15,0
90	6,0	387,52	61,40	18,0
105	6,0	281,84	71,93	21,0
120	6,0	176,15	82,46	24,0
135	6,0	88,07	91,23	27,0
150	6,0	62,88	93,74	30,0
165	6,0	56,54	94,37	33,0
180	6,0	52,84	94,74	36,0
V = 600 ml, Sıcaklık _(t=0) = 15 °C, Sıcaklık _(t=180) = 30 °C, pH _(t=0) = 7, pH _(t=180) = 5,91, Elektriksel iletkenlik _(t=0) = 33,17 mS/cm, Elektriksel iletkenlik _(t=180) = 35,20 mS/cm, soğutma suyu = +5 °C				

Tablo 6. 24. 105 W güç uygulanarak yapılan çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m³) değerleri (450 kHz; pH_(t=0) 7; 30,00 mA/cm²)

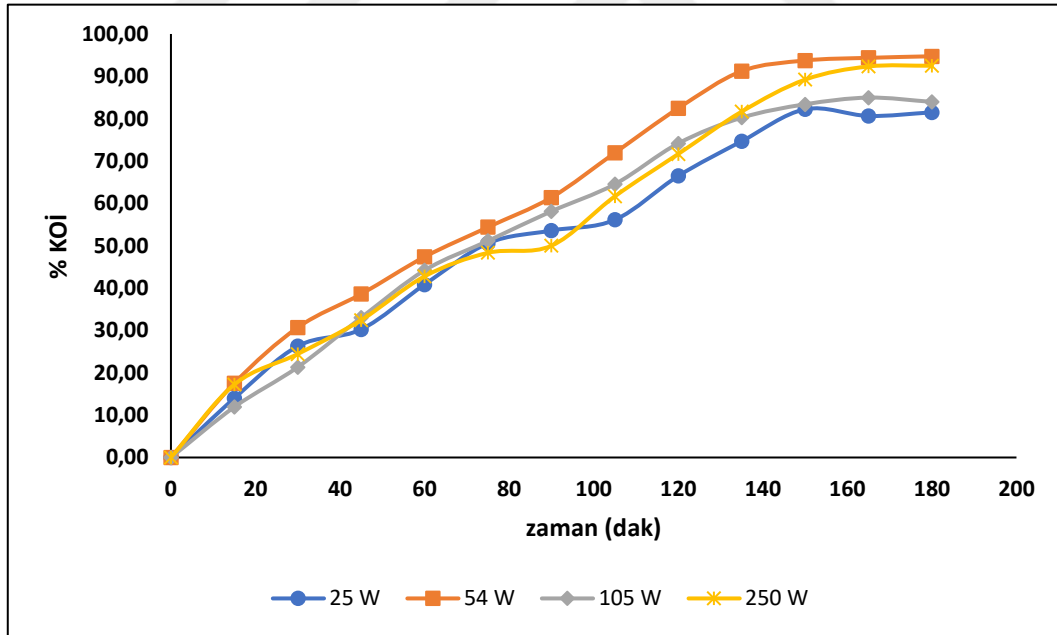
Zaman (dak)	Volt (V)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	E. T (kWh/m ³)
0	7,0	1022,52	0,00	0,0
15	6,0	900,65	11,92	3,0
30	6,0	804,22	21,35	6,0
45	6,0	684,85	33,02	9,0
60	6,0	570,71	44,19	12,0
75	6,0	499,61	51,14	15,0
90	6,0	428,03	58,14	18,0
105	6,0	362,64	64,53	21,0
120	6,0	264,19	74,16	24,0
135	6,0	202,13	80,23	27,0
150	6,0	169,79	83,40	30,0
165	6,0	153,62	84,98	33,0
180	6,0	163,84	83,98	36,0
V = 600 ml, Sıcaklık _(t=0) = 15 °C, Sıcaklık _(t=180) = 40 °C, pH _(t=0) = 7, pH _(t=180) = 5,20, Elektriksel iletkenlik _(t=0) = 33,89 mS/cm, Elektriksel iletkenlik _(t=180) = 34,50 mS/cm, soğutma suyu = +5 °C				

Tablo 6. 25. 250 W güç uygulanarak yapılan çalışmalarda volt (V), KOİ (mg/L), KOİ giderimi (%), enerji tüketimi (kWh/m³) değerleri (450 kHz; pH_(t=0) 7; 30,00 mA/cm²)

Zaman (dak)	Volt (V)	KOİ (mg/L)	KOİ Giderimi (%)	E. T (kWh/m ³)
0	7,0	1018,48	0,00	0,0
15	6,0	843,08	17,22	3,0
30	6,0	769,52	24,44	6,0
45	6,0	688,04	32,44	9,0
60	6,0	582,80	42,78	12,0
75	6,0	526,21	48,33	15,0
90	6,0	509,24	50,00	18,0
105	6,0	390,42	61,67	21,0
120	6,0	288,57	71,67	24,0
135	6,0	186,72	81,67	27,0
150	6,0	109,77	89,22	30,0
165	6,0	78,08	92,33	33,0
180	6,0	76,39	92,50	36,0
V = 600 ml, Sıcaklık _(t=0) = 15 °C, Sıcaklık _(t=180) = 38 °C, pH _(t=0) = 7, pH _(t=180) = 5,91, Elektriksel iletkenlik _(t=0) = 33,29 mS/cm, Elektriksel iletkenlik _(t=180) = 35,45 mS/cm, soğutma suyu = +5 °C				



Şekil 6. 18. Farklı güç değerlerine bağlı olarak zamanla KOİ derişimi (mg/L) (450 kHz; $pH_{(t=0)}$ 7; 30,00 mA/cm²)



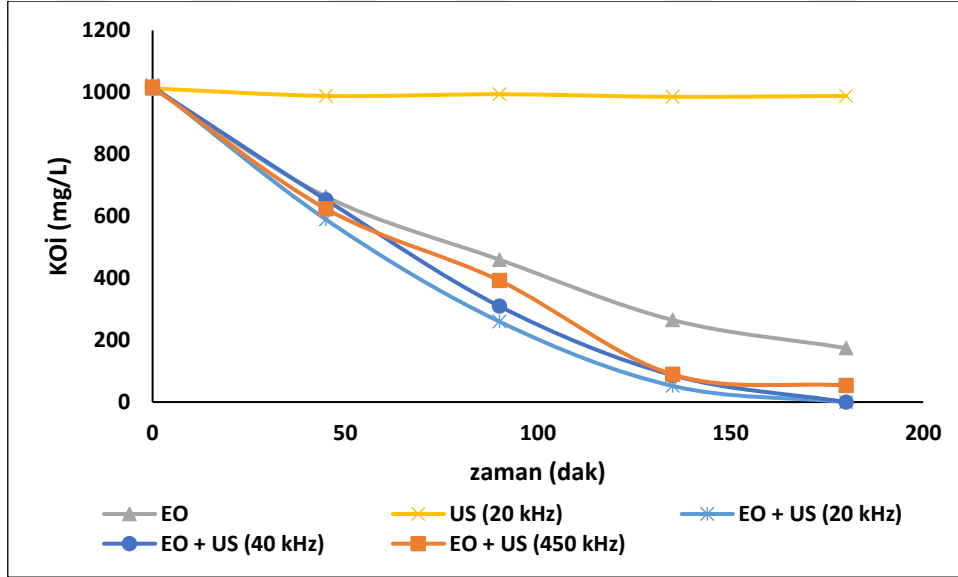
Şekil 6. 19. Farklı güç değerlerine bağlı olarak zamanla KOİ giderimi (%) (450 kHz; $pH_{(t=0)}$ 7; 30,00 mA/cm²)

6.6. Optimum Koşullarda Gerçekleştirilen Deneysel Çalışmalar

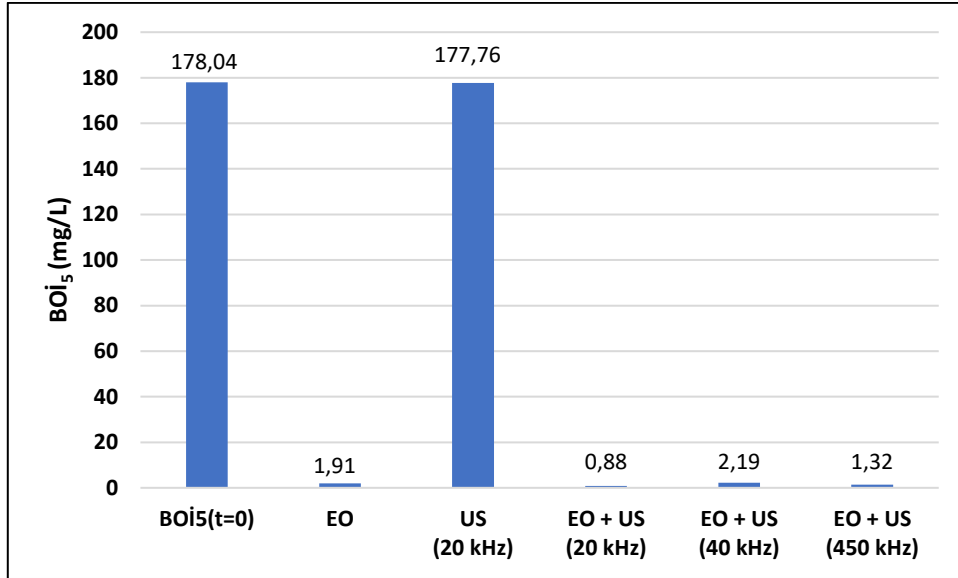
Elektrooksidasyon (EO) ve ultrasound (US) arıtım yöntemlerinin tek başlarına ve birlikte (EO+US) çalışıldığı optimum koşullarda atıksuyun sırasıyla KOİ (mg/L), BOİ (mg/L), AKM (mg/L), bulanıklık (NTU), TOK (mg/L), toplam krom (mg/L) analizleri karşılaştırma grafikleri olarak Şekil 6.20, Şekil 6.21, Şekil 6.22, Şekil 6.23, Şekil 6.24, Şekil 6.25 ve Şekil 6.26'da yer almaktadır. Deneysel çalışmalar süresince atıksuyun sırasıyla pH, sıcaklık (°C) ve elektriksel iletkenlik (mS/cm) değerleri kaydedilmiş ve karşılaştırma grafikleri olarak Şekil 6.27, Şekil 6.28 ve Şekil 6.29'da gösterilmiştir.

Optimum koşullarda gerçekleştirilen atıksuyun analizlerine ek olarak oluşan çamurun da analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.30'da oluşan çamurun toplam krom derişimlerinin karşılaştırma grafikleri gösterilmektedir. Şekil 6.31 ve Şekil 6.32'de optimum koşullarda çamur miktarları (g) ve görüntüleri yer almaktadır.

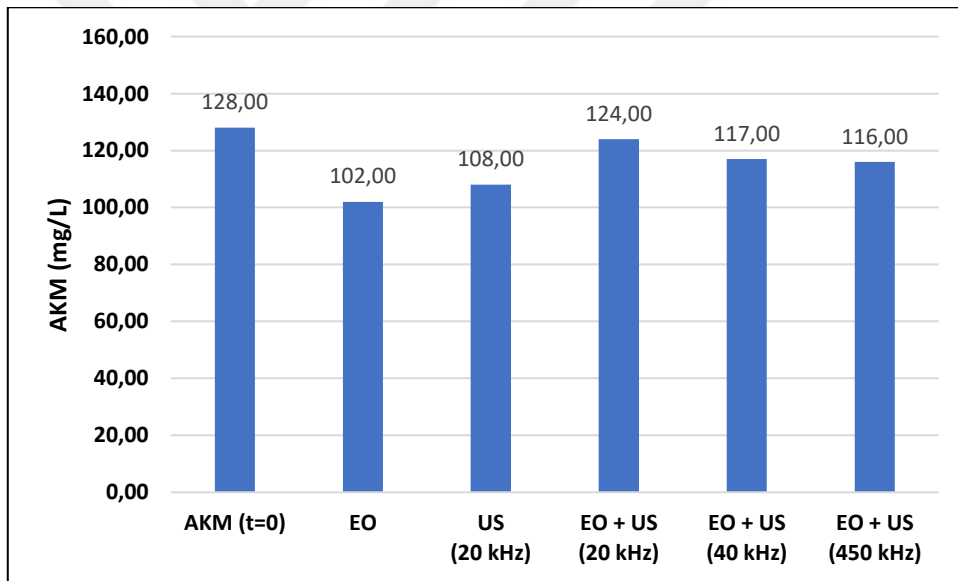
Giriş atıksuyunun yağ ve gres derişimi (14,00 mg/L) ve toplam kjeldahl azotu derişimi (0,00 mg/L) deşarj standardının altında olduğu için arıtım sonrası analizleri gerçekleştirilmemiştir.



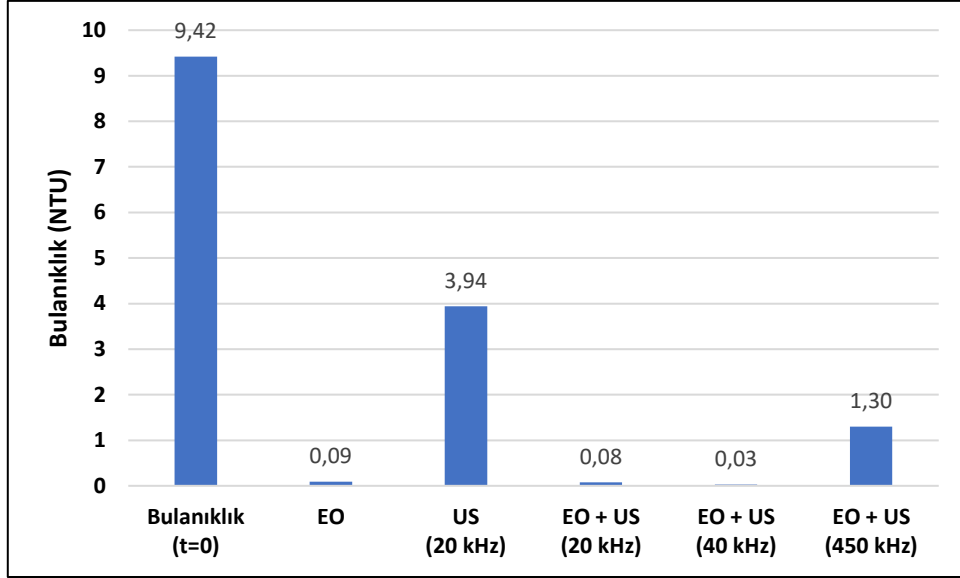
Şekil 6. 20. Optimum koşullarda atıksuyun KOİ derişimleri (mg/L)



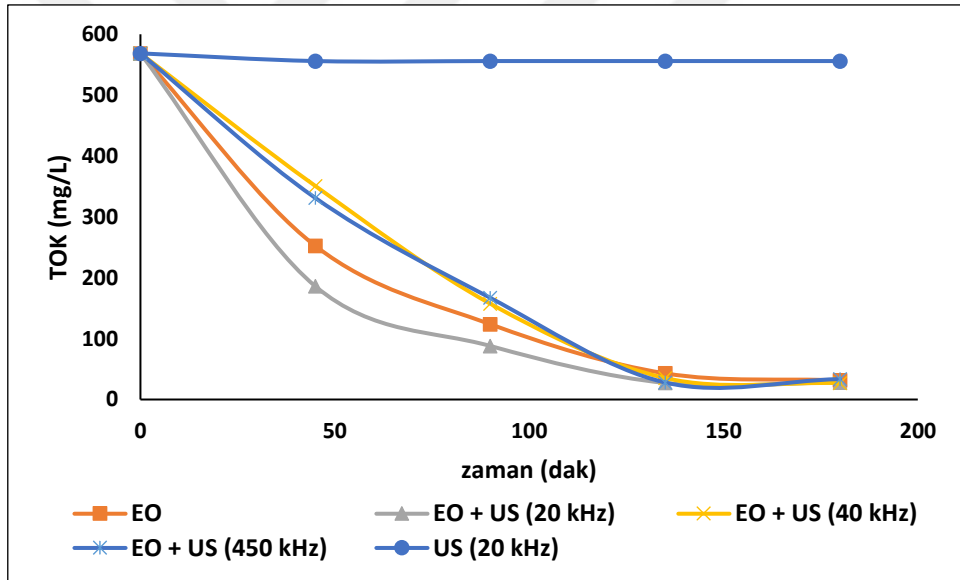
Şekil 6. 21. Optimum koşullarda atıksuyun BOI₅ derişimleri (mg/L)



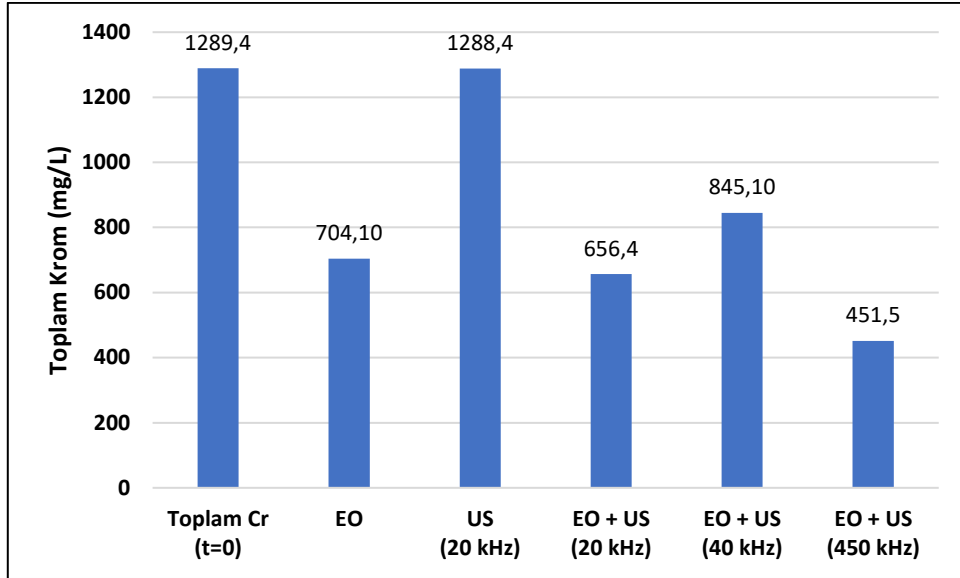
Şekil 6. 22. Optimum koşullarda atıksuyun AKM derişimleri (mg/L)



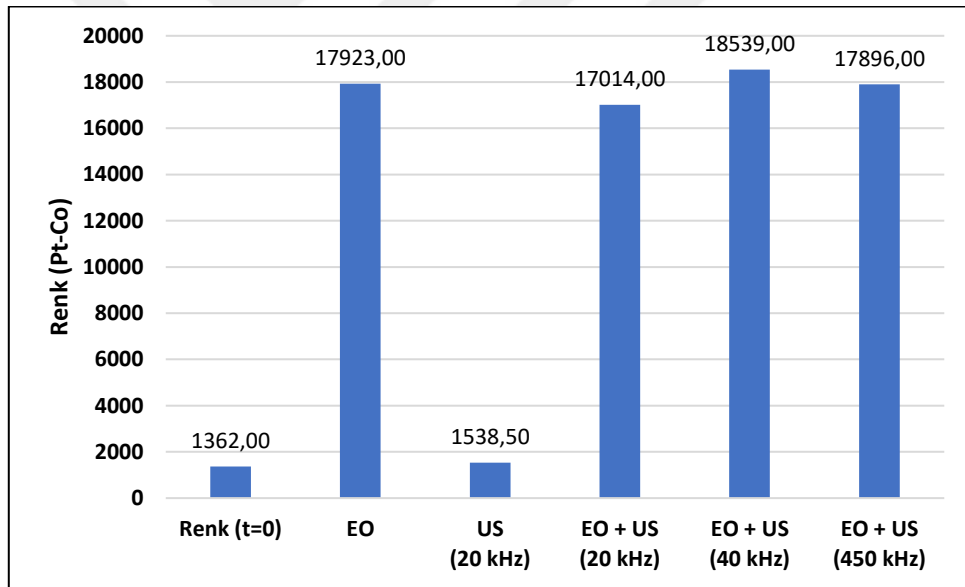
Şekil 6. 23. Optimum koşullarda atıksuyun bulanıklık değerleri (NTU)



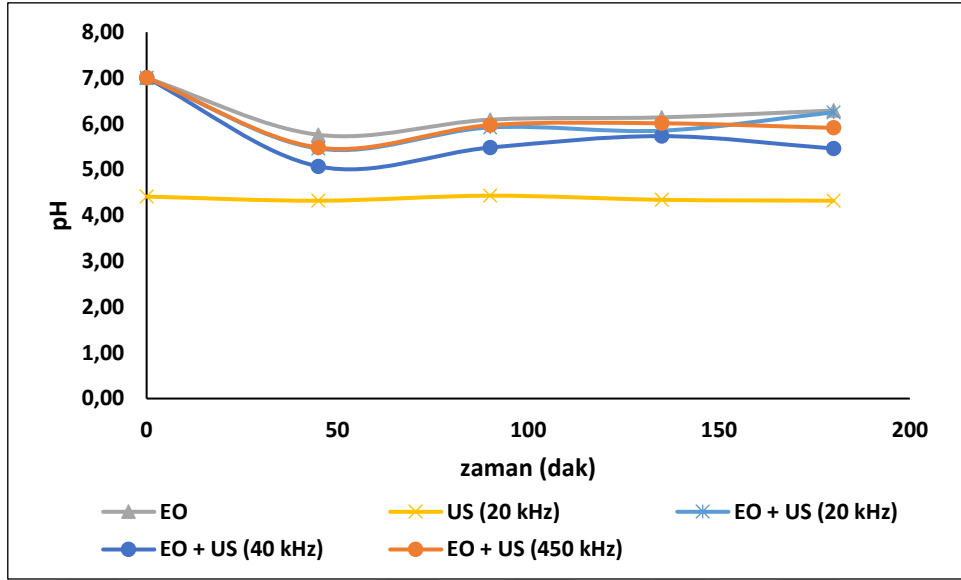
Şekil 6. 24. Optimum koşullarda atıksuyun TOK derişimleri (mg/L)



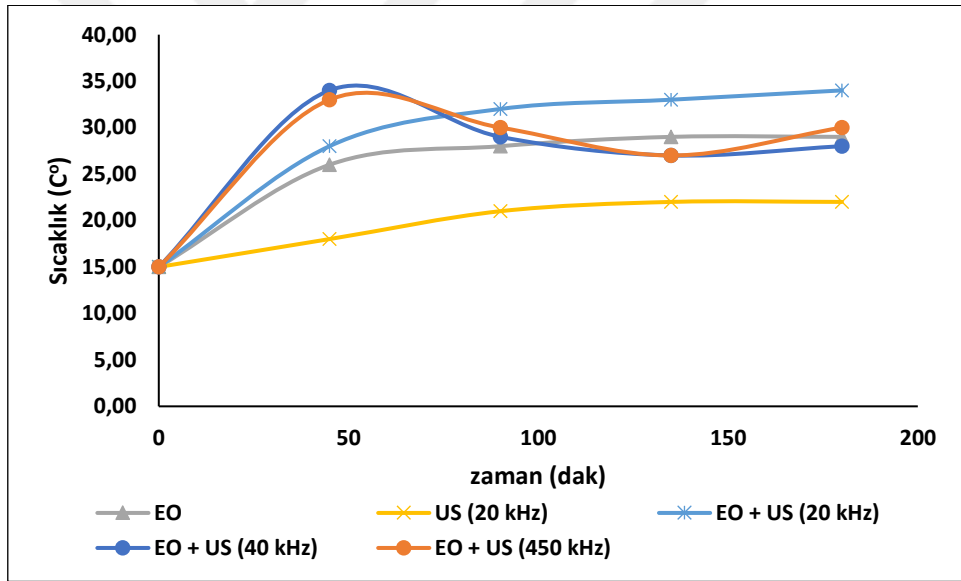
Şekil 6. 25. Optimum koşullarda atıksuyun toplam krom derişimleri (mg/L)



Şekil 6. 26. Optimum koşullarda atıksuyun renk değerleri (Pt-Co)

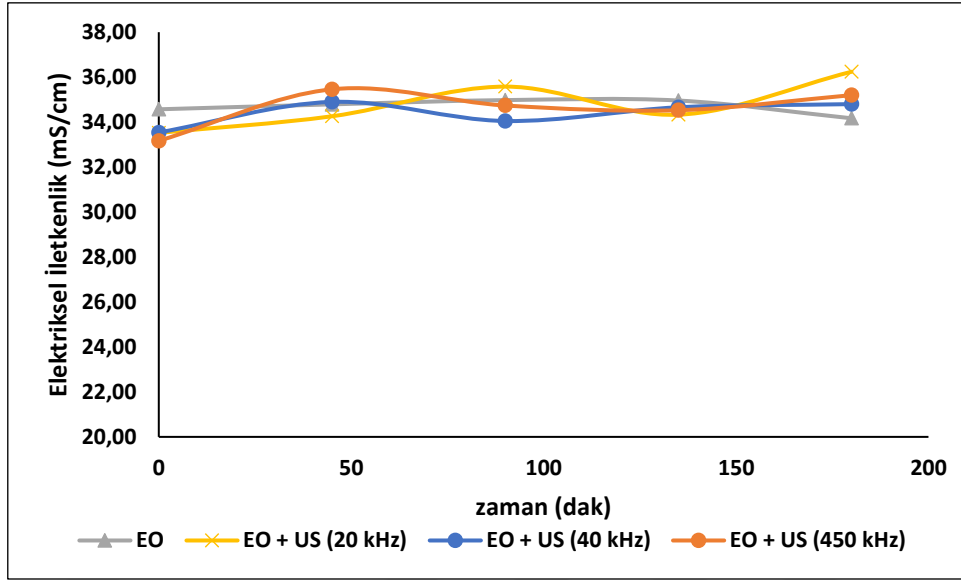


Şekil 6. 27. Optimum koşullarda atıksuyun pH değişimleri

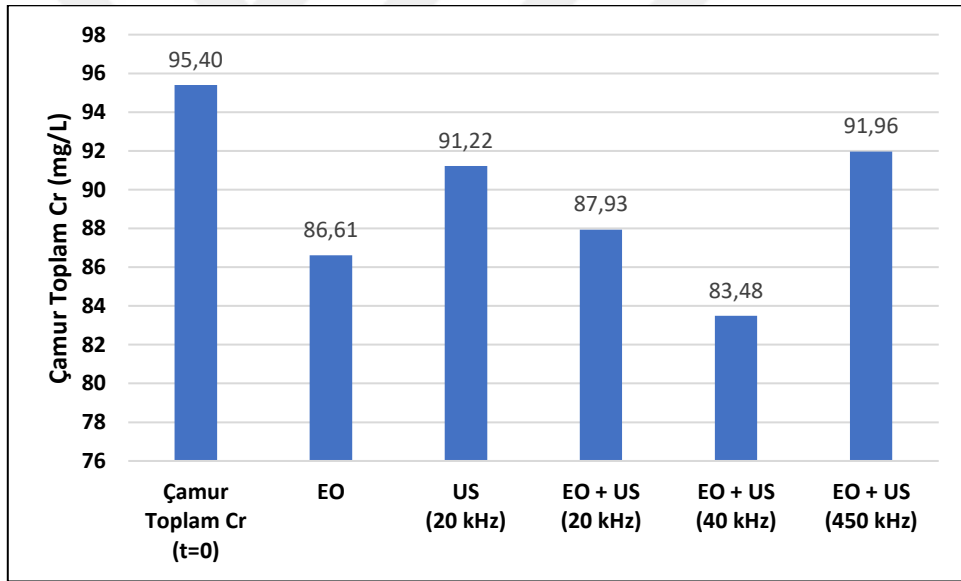


Şekil 6. 28. Optimum koşullarda atıksuyun sıcaklık değişimleri

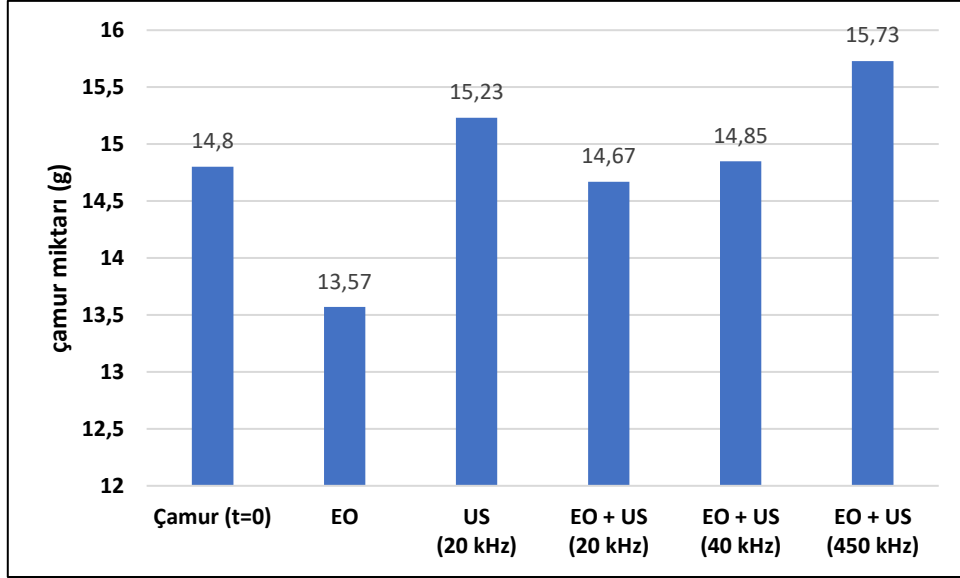
Ani sıcaklık artışı nedeniyle EO + US (40 kHz) ve EO + US (450 kHz) 45. dakikası +5 °C soğutma suyu sisteme dahil edilmiştir.



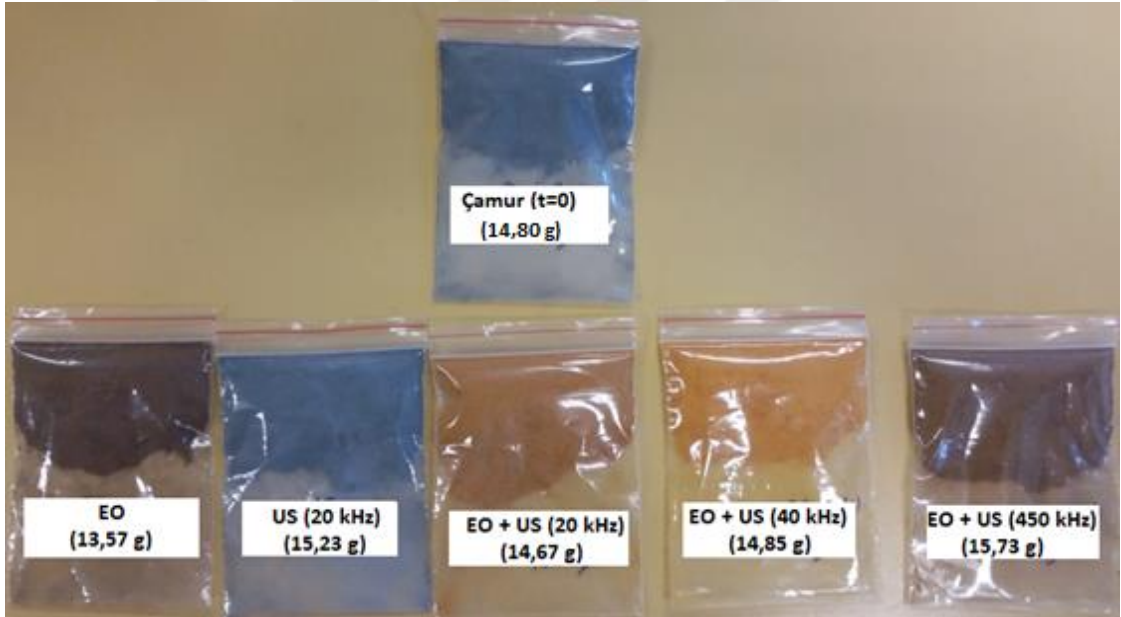
Şekil 6. 29. Optimum koşullarda atıksuyun elektriksel iletkenlik (mS/cm) değişimleri



Şekil 6. 30. Optimum koşullarda çamurun toplam krom derişimleri (mg/L)



Şekil 6. 31. Optimum koşullarda çamur miktarları (g)



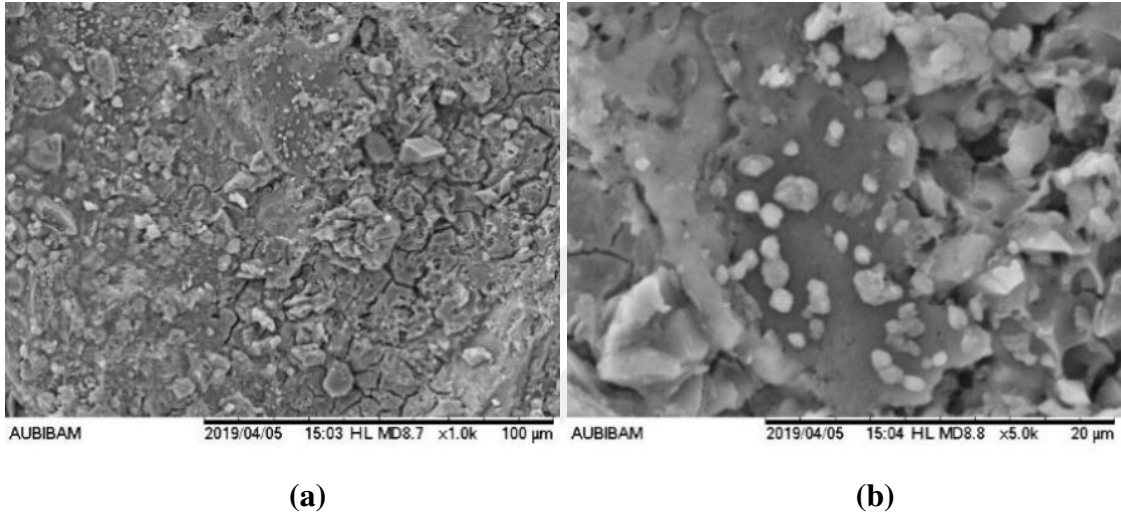
Şekil 6. 32. Optimum koşullarda çamur miktarları (g) ve görüntüleri

6.6.1. SEM, EDX analiz sonuçları

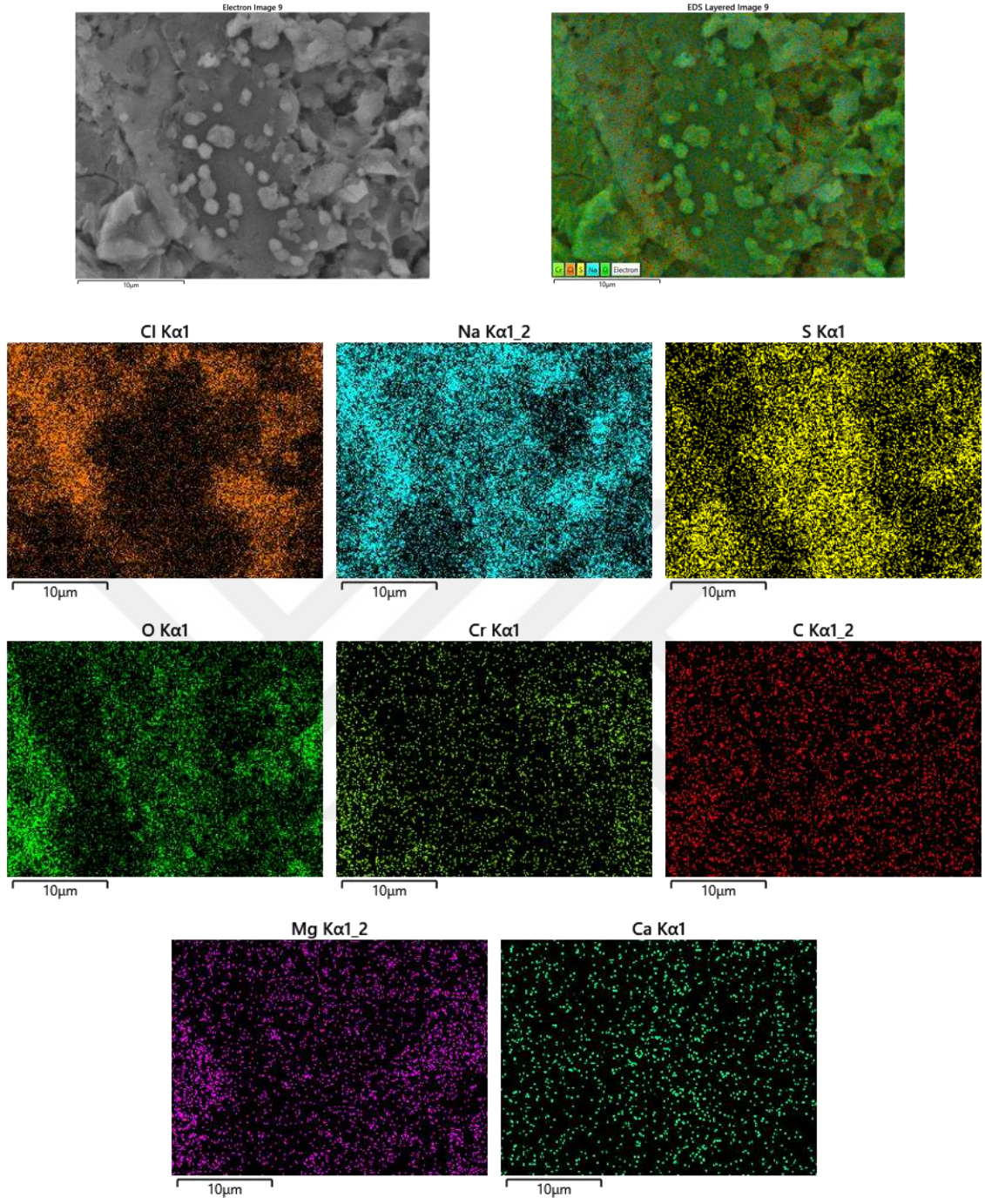
SEM ve EDX analizleri için optimum koşullarda oluşan çamur numunelerini temsil edecek şekilde iki farklı bölgeden 1,0 kX ve 5,0 kX büyütme ile SEM görüntüleri alınmış ve bu bölgelerdeki EDX analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan EDX analizlerinde çamurun içeriğinde oluşabilecek bileşiklerle ilgili bilgi vermesinden dolayı görüntülerin element haritaları sunulmuştur.

Deri başlangıç (1. bölge)

Deri tabaklama endüstrisi atıksuyu hiçbir işleme tabi tutulmadan önce 105 °C’de etüvde kurutulmuş ve çamur numunesi elde edilmiştir. Oluşan çamur numunesini temsil edecek şekilde iki farklı bölgeden 1,0 kX ve 5,0 kX büyütme ile alınan SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 6.33 ve Şekil 6.36’da yer almaktadır. Bu bölgelerde gerçekleştirilen EDX analizleri sonucu oluşturulan element haritaları sırasıyla Şekil 6.34 ve Şekil 6.37’de yer almaktadır. Gerçekleştirilen EDX analiz sonuçları sırasıyla Tablo 6.26 ve Tablo 6.27’de, EDX grafikleri ise Şekil 6.35 ve Şekil 6.38’de gösterilmektedir.



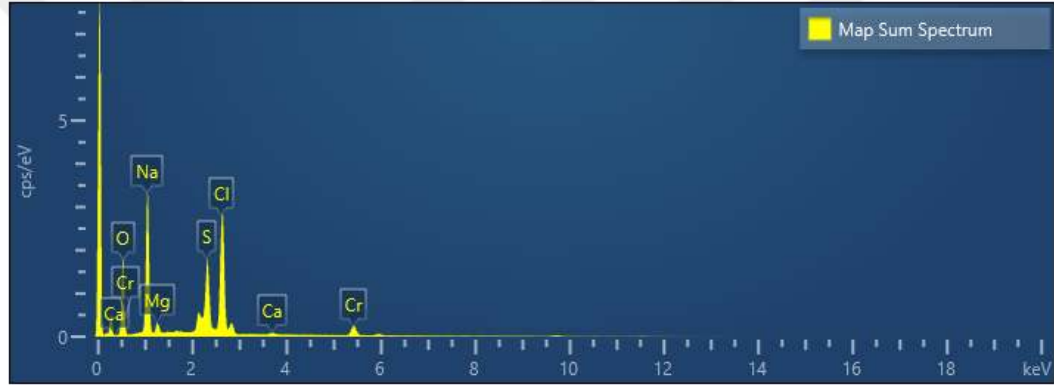
Şekil 6. 33. 1,0 kX ve 5,0 kX büyütme değerlerinde deri atıksuyu başlangıç çamur görüntüleri (1. bölge)



Şekil 6. 34. SEM/EDX kullanılarak oluşturulan Cl, Na, S, O, Cr, C, Mg, Ca element haritası

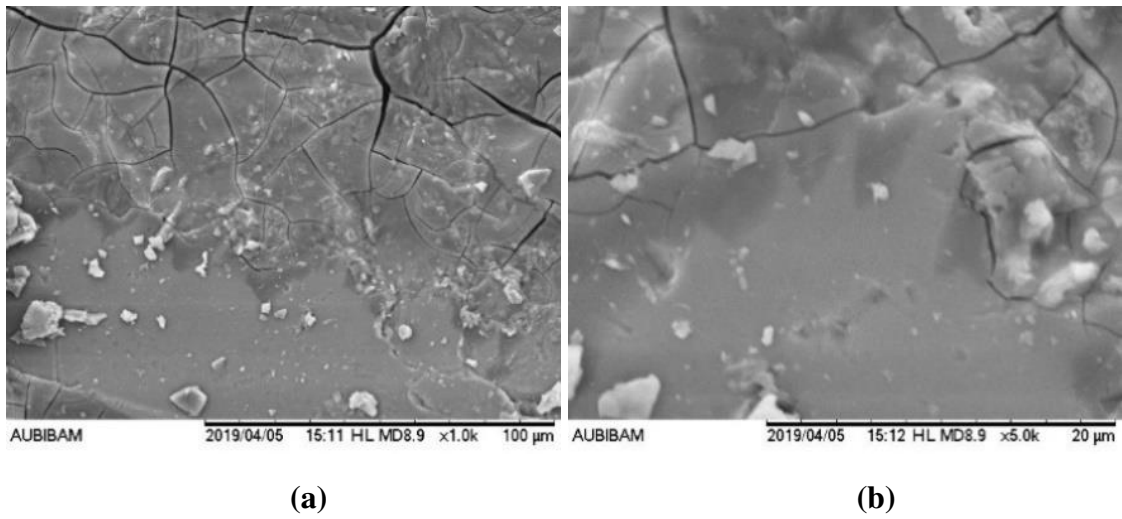
Tablo 6. 26. *Deri atıksuyu başlangıç çamurunun EDX sonucu (1. bölge)*

Element	Ağırlık %	Atomik %
O	32,46	34,67
Na	14,20	10,55
S	6,10	3,25
Cl	11,99	5,78
C	30,89	43,95
Mg	0,92	0,65
Cr	3,22	0,65
Ca	0,22	1,06
Toplam	100,00	100,00

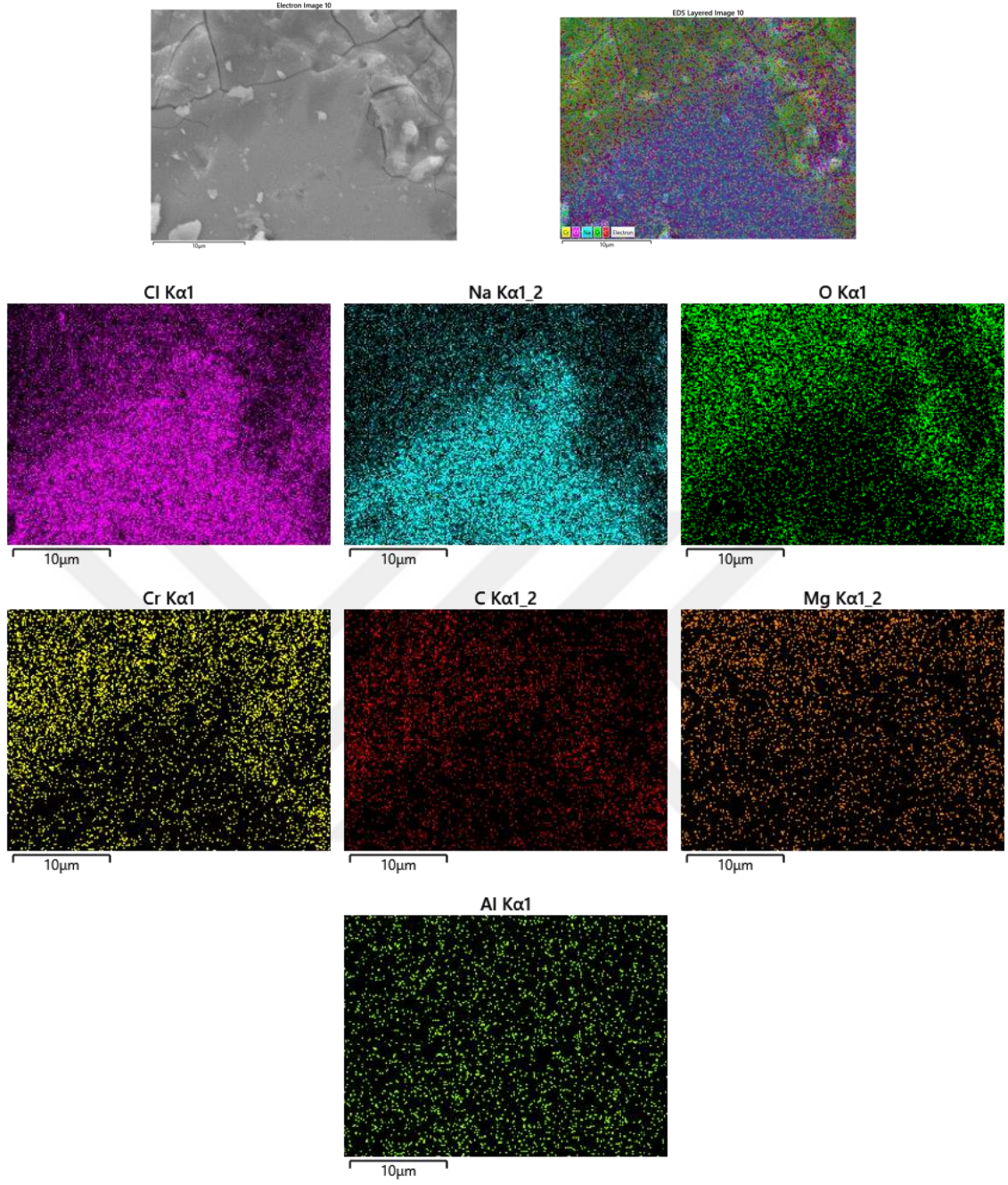


Şekil 6. 35. *Deri atıksuyu başlangıç çamurunun EDX grafiği (1. bölge)*

Deri Başlangıç (2. bölge)



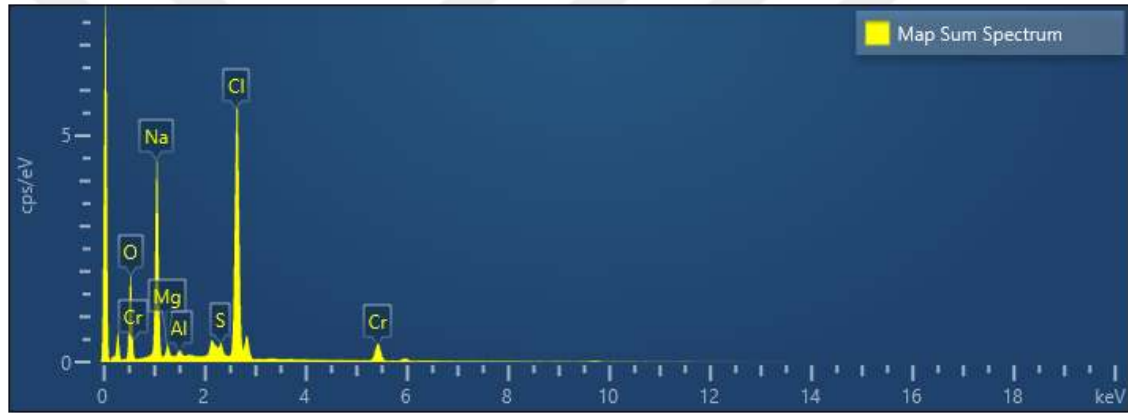
Şekil 6. 36. *1,0 kX ve 5,0 kX büyütme değerlerinde deri atıksuyu başlangıç çamur görüntüleri (2. bölge)*



Şekil 6. 37. SEM/EDX kullanılarak oluşturulan Cl, Na, O, Cr, C, Mg, Ca, Al element haritası

Tablo 6. 27. Deri atıksuyu başlangıç çamurunun EDX sonucu (2. bölge)

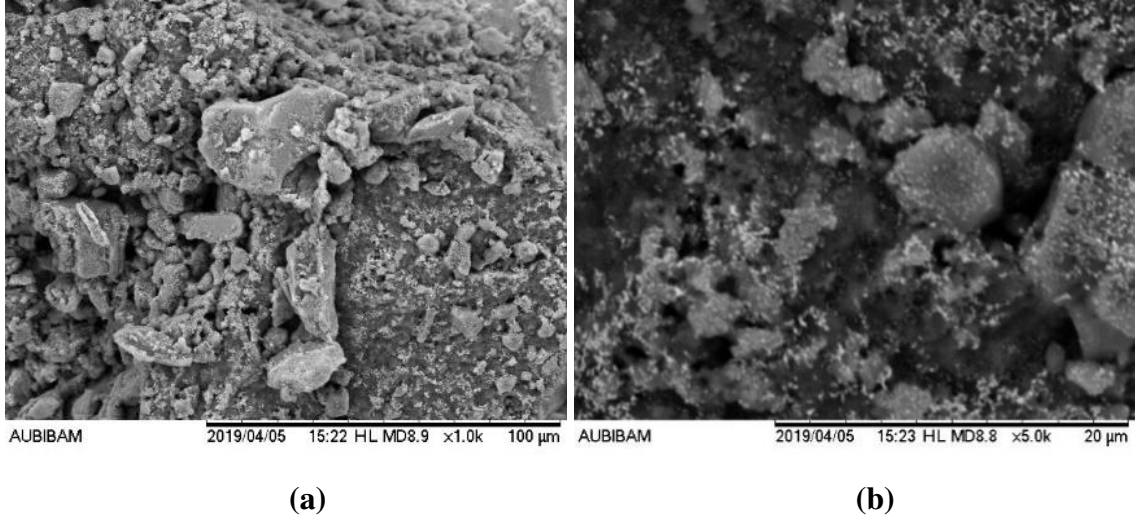
Element	Ağırlık %	Atomik %
C	32,43	46,69
O	28,32	30,61
Na	14,96	11,25
Cl	18,05	8,81
Cr	4,32	1,44
Mg	0,80	0,57
Al	0,33	0,21
S	0,78	0,42
Toplam	100,00	100,00



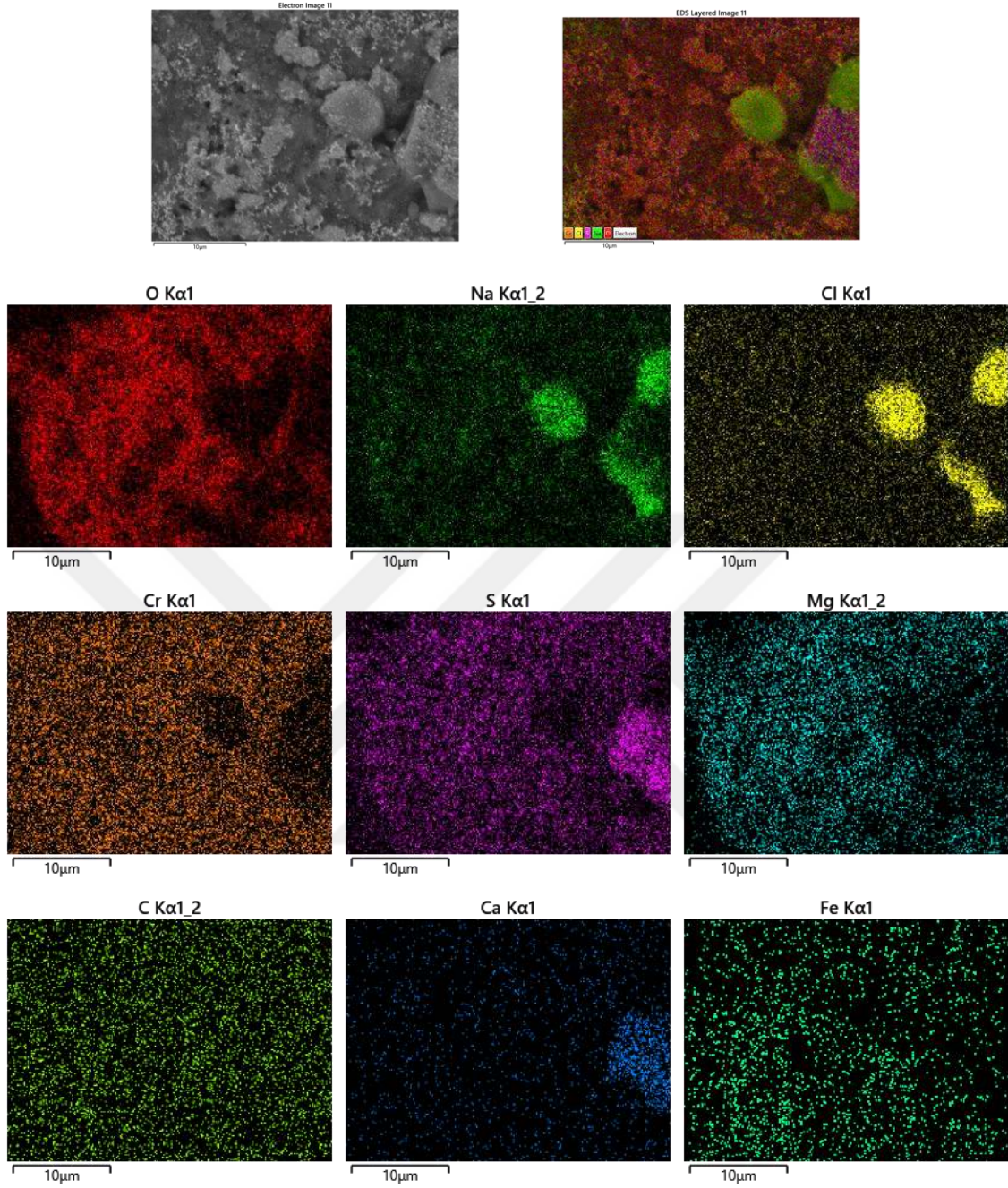
Şekil 6. 38. Deri atıksuyu başlangıç çamurunun EDX grafiği (2. bölge)

EO (1. bölge)

Deri tabaklama endüstrisi atıksuyu elektrooksidasyon (EO) yönteminin optimum koşullarında arıtım sonrası 105 °C’de etüvde kurutulmuş ve çamur numunesi elde edilmiştir. Oluşan çamur numunesini temsil edecek şekilde iki farklı bölgeden 1,0 kX ve 5,0 kX büyütme ile alınan SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 6.39 ve Şekil 6.42’de yer almaktadır. Bu bölgelerde gerçekleştirilen EDX analizleri sonucu oluşturulan element haritaları sırasıyla Şekil 6.40 ve Şekil 6.43’te yer almaktadır. Gerçekleştirilen EDX analiz sonuçları sırasıyla Tablo 6.28 ve Tablo 6.29’da, EDX grafikleri ise Şekil 6.41 ve Şekil 6.44’te gösterilmektedir.



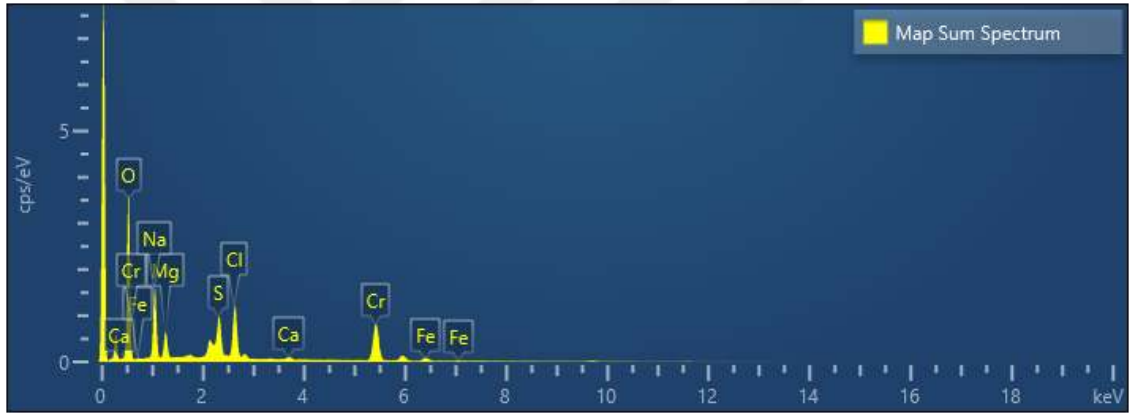
Şekil 6. 39. *1,0 kX ve 5,0 kX büyütme değerlerinde optimum koşullarda gerçekleştirilen EO çalışmasının çamur görüntüleri (1. bölge)*



Şekil 6. 40. SEM/EDX kullanılarak oluşturulan O, Na, Cl, Cr, S, Mg, C, Ca, Fe element haritası

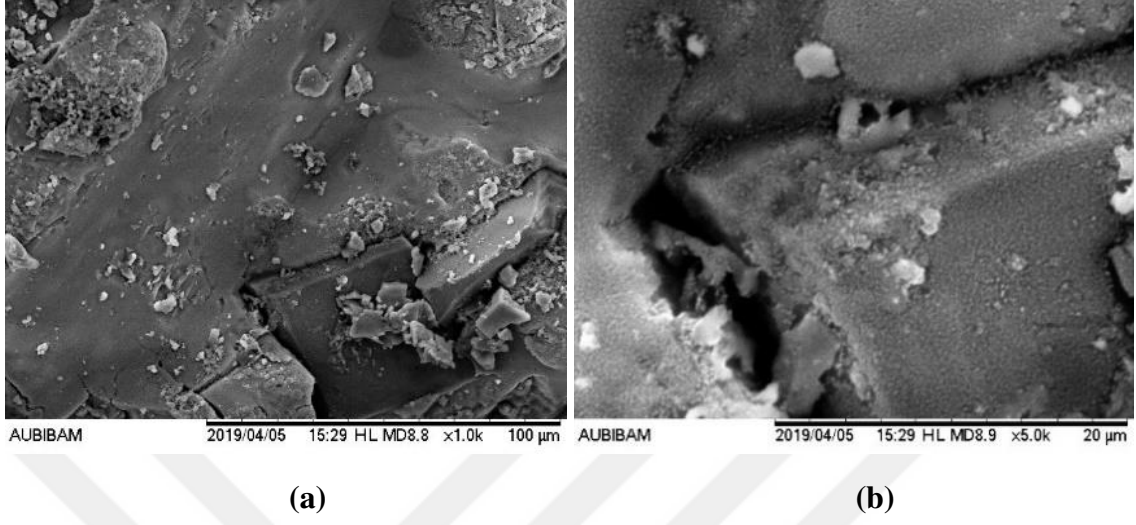
Tablo 6. 28. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO çalışmasında oluşan çamurun EDX sonucu (1. bölge)

Element	Ağırlık %	Atomik %
O	45,04	49,34
Na	8,01	6,11
Mg	2,28	1,65
S	3,30	1,80
Cl	4,70	2,32
Cr	11,26	3,80
C	23,54	34,35
Fe	1,53	0,48
Ca	0,33	0,15
Toplam	100,00	100,00

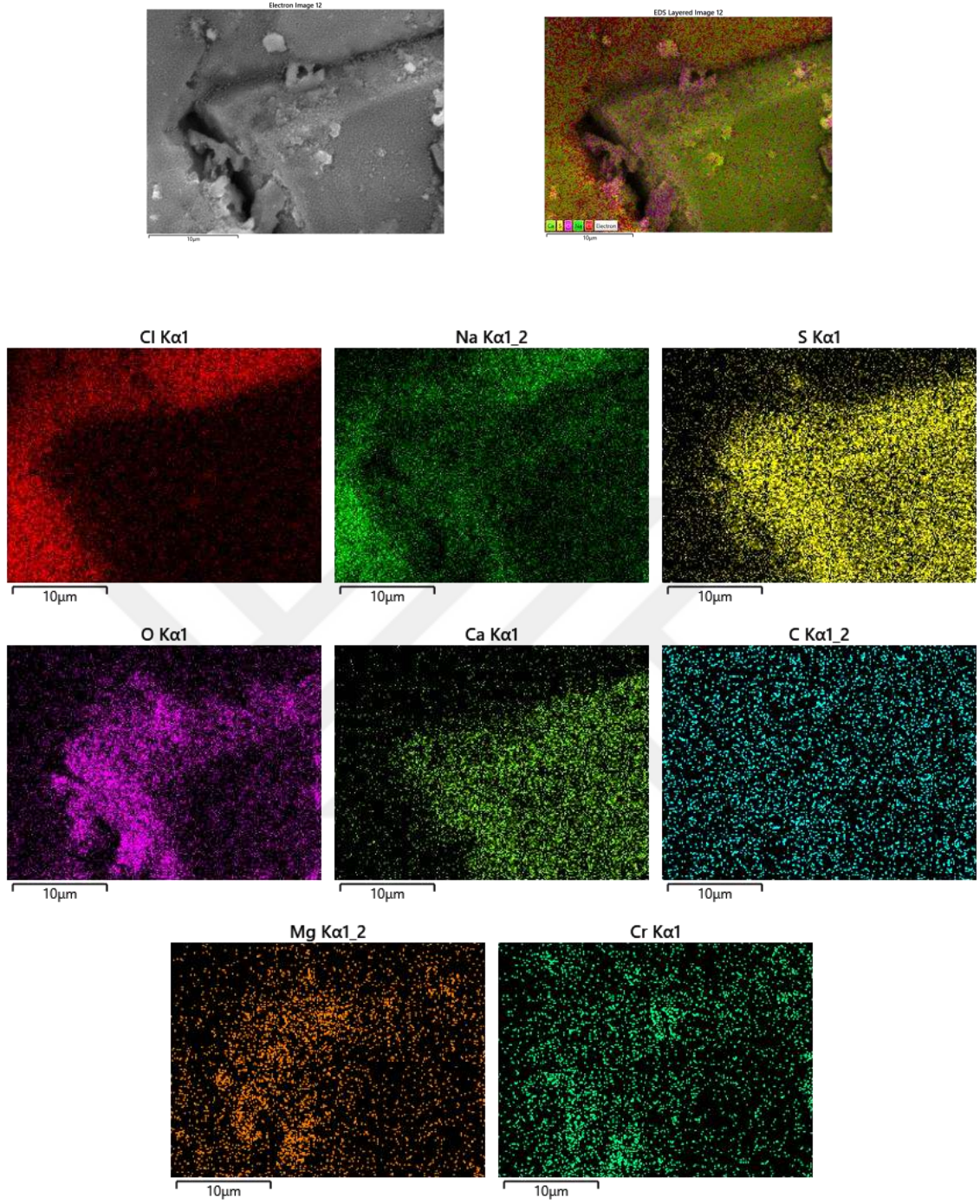


Şekil 6. 41. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO çalışmasında oluşan çamurun EDX grafiği (1. bölge)

EO (2. bölge)



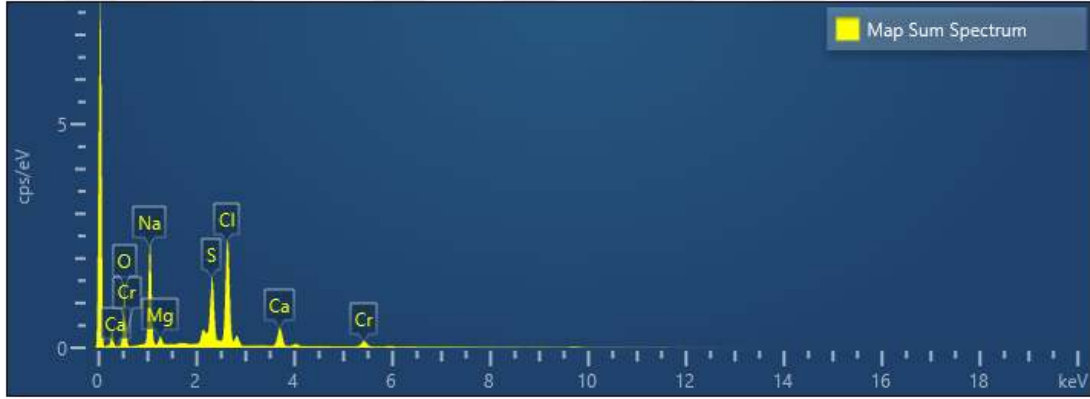
Şekil 6. 42. 1,0 kX ve 5,0 kX büyütme değerlerinde optimum koşullarda gerçekleştirilen EO çalışmasının çamur görüntüleri (2. bölge)



Şekil 6. 43. SEM/EDX kullanılarak oluşturulan Cl, Na, S, O, Ca, C, Mg, Cr element haritası

Tablo 6. 29. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO çalışmasında oluşan amurun EDX sonucu (2. bölge)

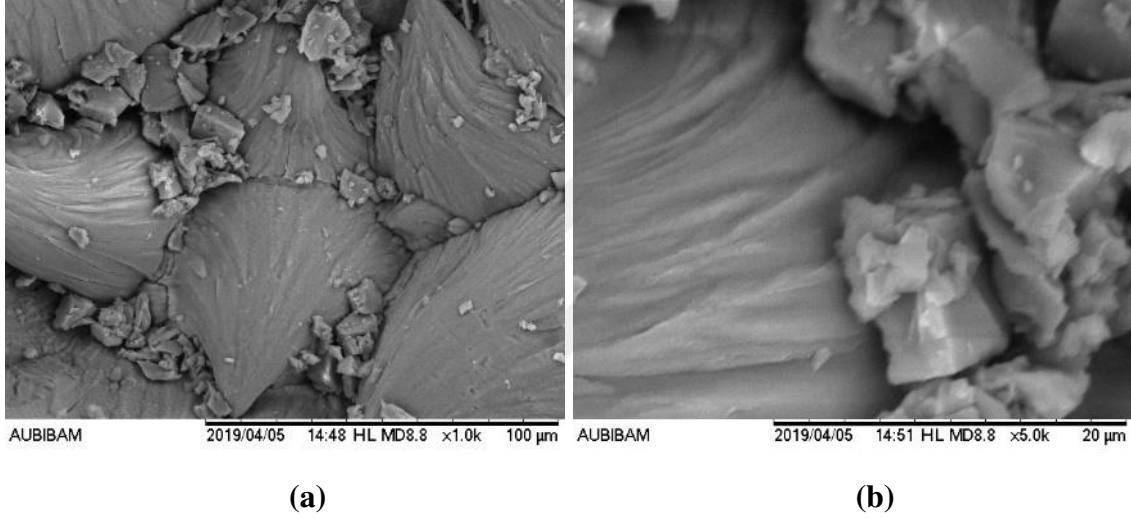
Element	Ağırlık %	Atomik %
Cl	12,14	5,92
O	32,73	35,35
S	6,67	3,59
Na	12,19	9,16
Ca	3,21	1,38
C	30,11	43,31
Cr	2,16	0,72
Mg	0,08	0,57
Toplam	100,00	100,00



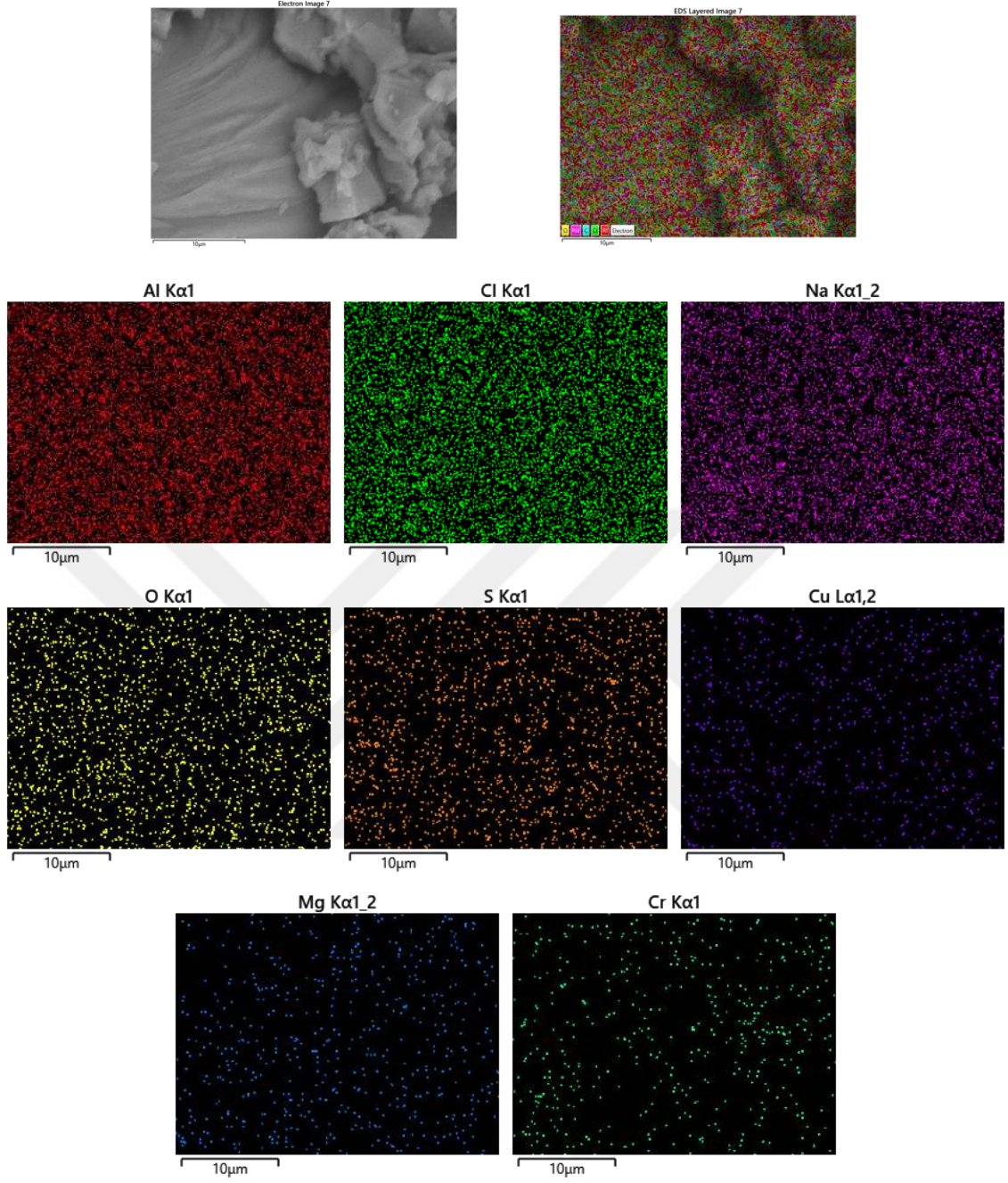
şekil 6. 44. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO çalışmasında oluşan amurun EDX grafiği (2. bölge)

US (20kHz) (1. bölge)

Deri tabaklama endüstrisi atıksuyu ultrasound (US) yönteminin optimum koşullarında arıtım sonrası 105 °C’de etüvde kurutulmuş ve çamur numunesi elde edilmiştir. Oluşan çamur numunesini temsil edecek şekilde iki farklı bölgeden 1,0 kX ve 5,0 kX büyütme ile alınan SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 6.45 ve Şekil 6.48’de yer almaktadır. Bu bölgelerde gerçekleştirilen EDX analizleri sonucu oluşturulan element haritaları sırasıyla Şekil 6.46 ve Şekil 6.49’da yer almaktadır. Gerçekleştirilen EDX analiz sonuçları sırasıyla Tablo 6.30 ve Tablo 6.31’de, EDX grafikleri ise Şekil 6.47 ve Şekil 6.50’de gösterilmektedir.



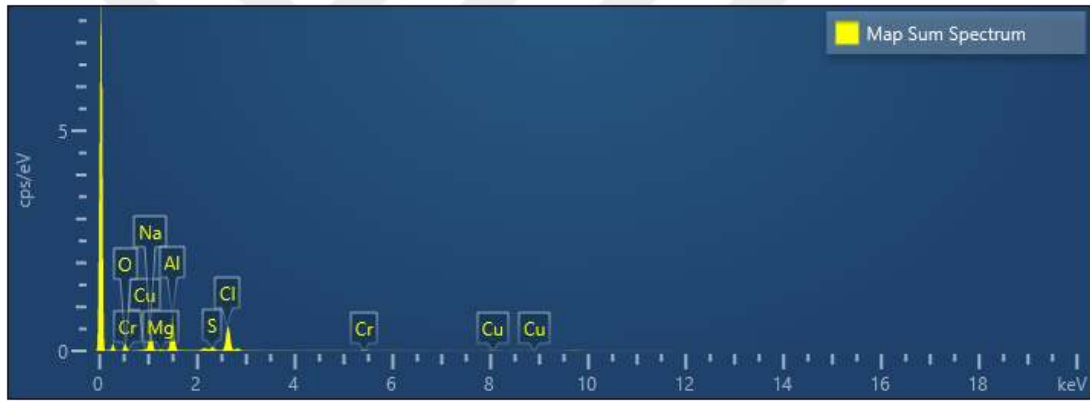
Şekil 6. 45. 1,0 kX ve 5,0 kX büyütme değerlerinde optimum koşullarda gerçekleştirilen US (20 kHz) çalışmasının çamur görüntüleri (1. bölge)



Şekil 6. 46. SEM/EDX kullanılarak oluşturulan Al, Cl, Na, O, S, Cu, Mg, Cr element haritası

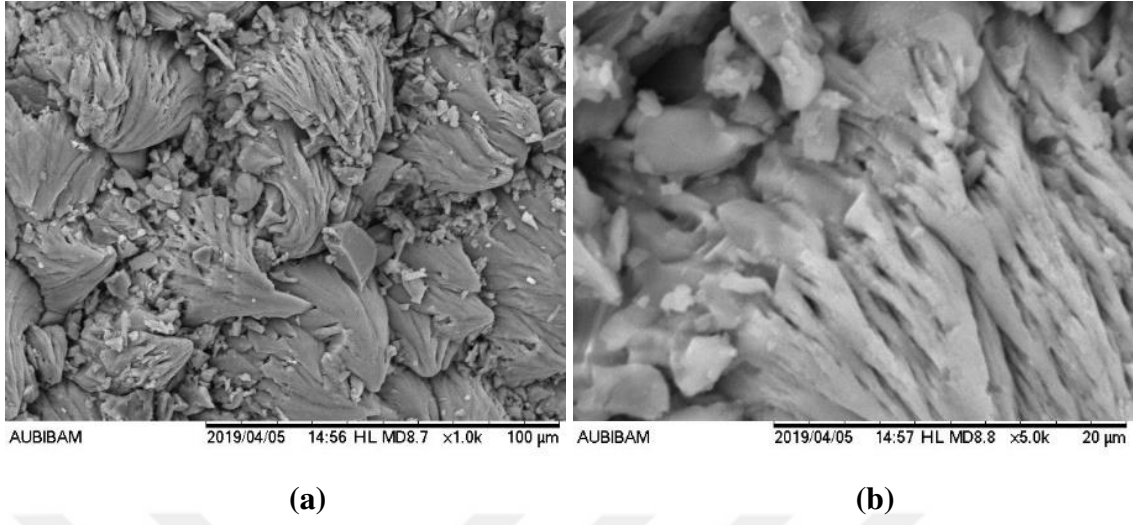
Tablo 6. 30. Optimum koşullarda gerçekleştirilen US (20 kHz) alışmasında oluşan amurun EDX sonucu (1. bölge)

Element	Ağırlık %	Atomik %
Al	11,56	6,92
Cl	11,63	5,30
C	45,33	61,01
Na	10,34	7,27
O	18,04	18,22
S	1,36	0,68
Cr	0,84	0,26
Cu	0,67	0,17
Mg	0,23	0,15
Toplam	100,00	100,00

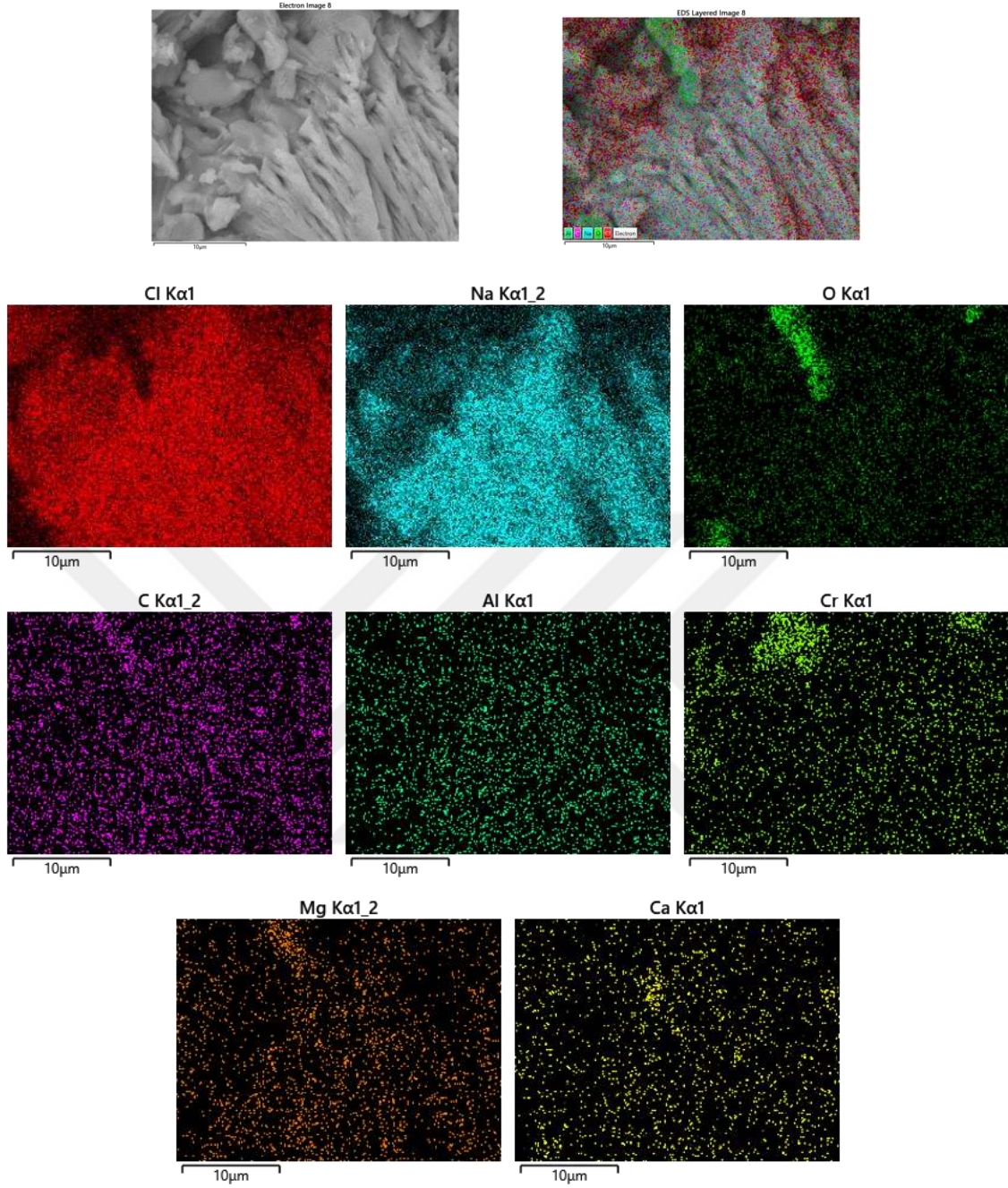


şekil 6. 47. Optimum koşullarda gerçekleştirilen US (20 kHz) alışmasında oluşan amurun EDX grafiği (1. bölge)

US (20kHz) (2. bölge)



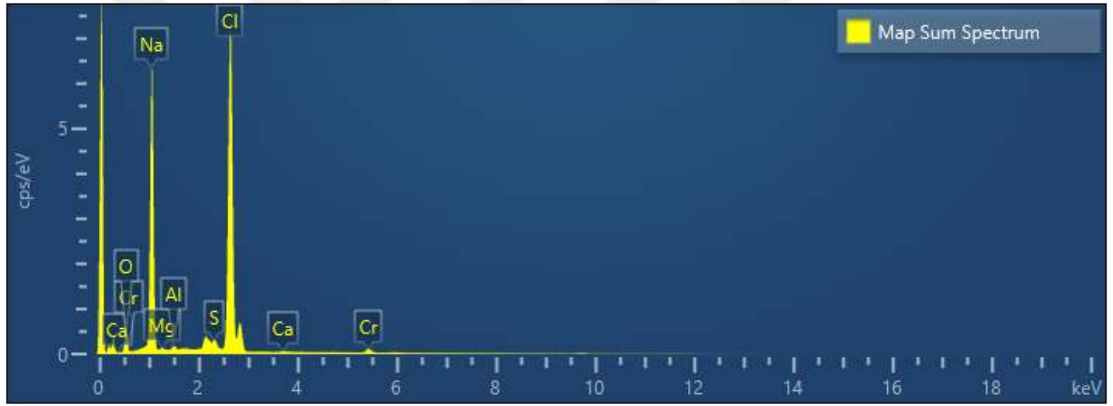
Şekil 6. 48. 1,0 kX ve 5,0 kX büyütme değerlerinde optimum koşullarda gerçekleştirilen US (20 kHz) çalışmasının çamur görüntüleri (2. bölge)



Şekil 6. 49. SEM/EDX kullanılarak oluşturulan Cl, Na, O, C, Al, Cr, Mg, Ca element haritası

Tablo 6. 31. Optimum koşullarda gerçekleştirilen US (20 kHz) çalışmasında oluşan çamurun EDX sonucu (2. bölge)

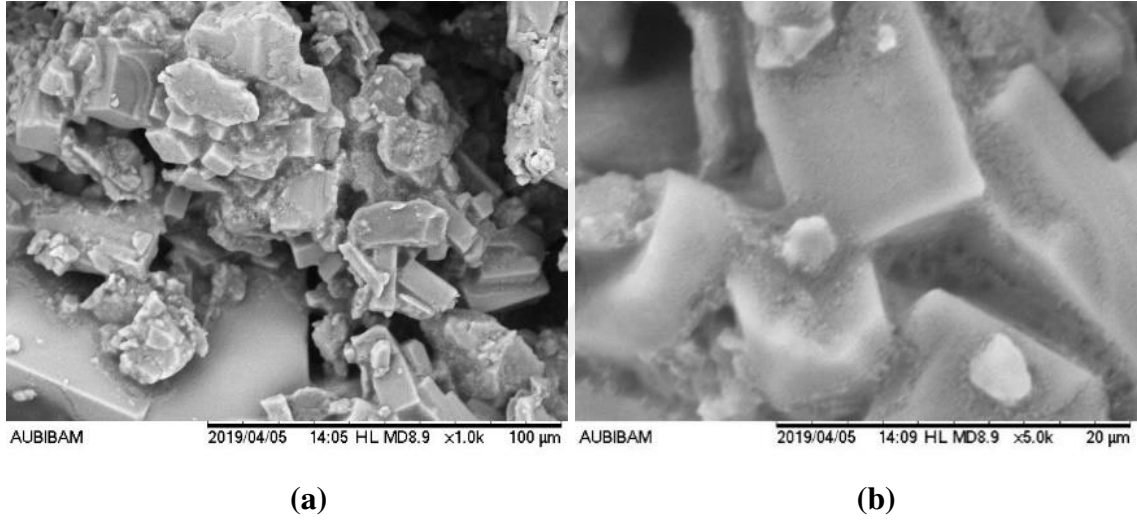
Element	Ağırlık %	Atomik %
O	11,41	12,94
Na	22,42	17,70
Cl	28,21	14,44
C	35,59	53,77
Cr	1,12	0,39
Al	0,27	0,18
Ca	0,10	0,04
Mg	0,17	0,13
S	0,71	0,40
Toplam	100,00	100,00



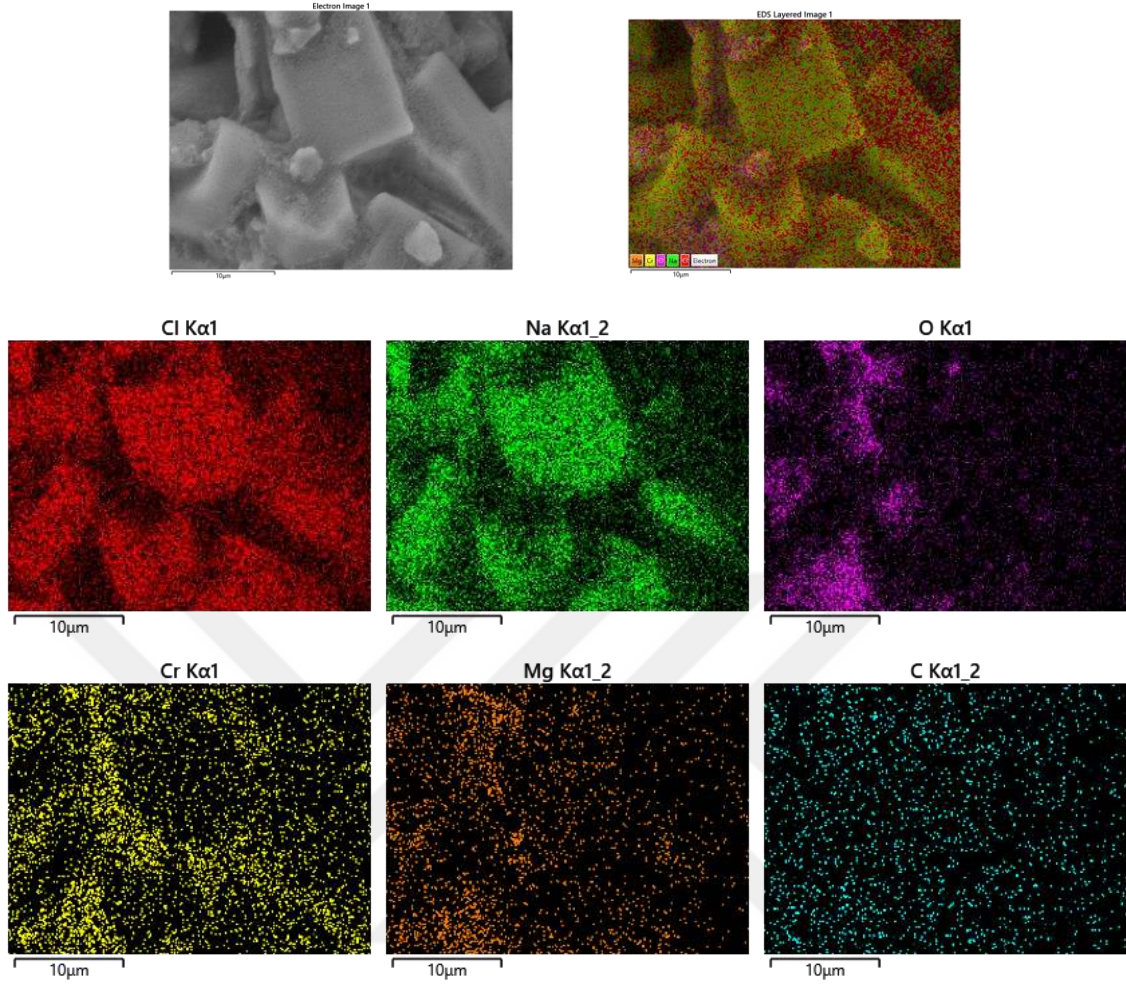
Şekil 6. 50. Optimum koşullarda gerçekleştirilen US (20 kHz) çalışmasında oluşan çamurun EDX grafiği (2. bölge)

EO+US (20kHz) (1. bölge)

Deri tabaklama endüstrisi atıksuyu sonoelektrokimyasal / EO+US (20kHz) yöntemin optimum koşullarında arıtım sonrası 105 °C’de etüvde kurutulmuş ve çamur numunesi elde edilmiştir. Oluşan çamur numunesini temsil edecek şekilde iki farklı bölgeden 1,0 kX ve 5,0 kX büyütme ile alınan SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 6.51 ve Şekil 6.54’te yer almaktadır. Bu bölgelerde gerçekleştirilen EDX analizleri sonucu oluşturulan element haritaları sırasıyla Şekil 6.52 ve Şekil 6.55’te yer almaktadır. Gerçekleştirilen EDX analiz sonuçları sırasıyla Tablo 6.32 ve Tablo 6.33’te, EDX grafikleri ise Şekil 6.53 ve Şekil 6.56’da gösterilmektedir.



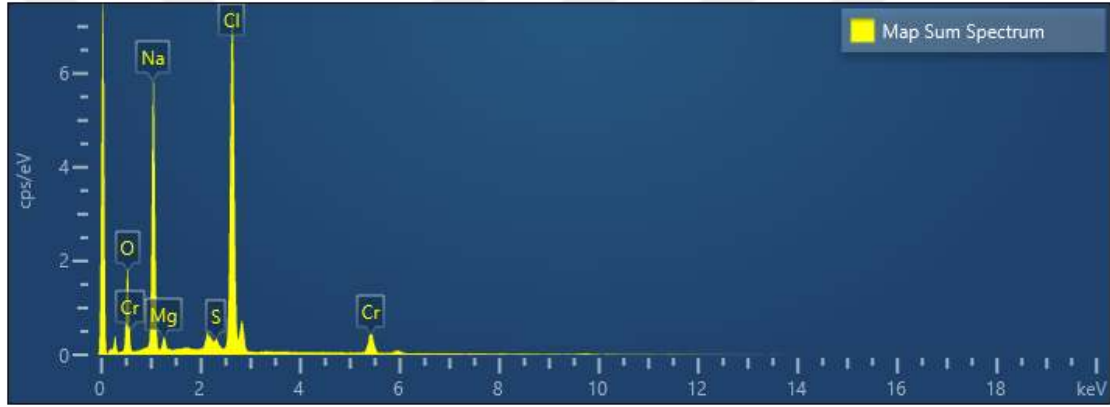
Şekil 6. 51. 1,0 kX ve 5,0 kX büyütme değerlerinde optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (20 kHz) çalışmasının çamur görüntüleri (1. bölge)



Şekil 6. 52. SEM/EDX kullanılarak oluşturulan Cl, Na, O, Cr, Mg, C element haritası

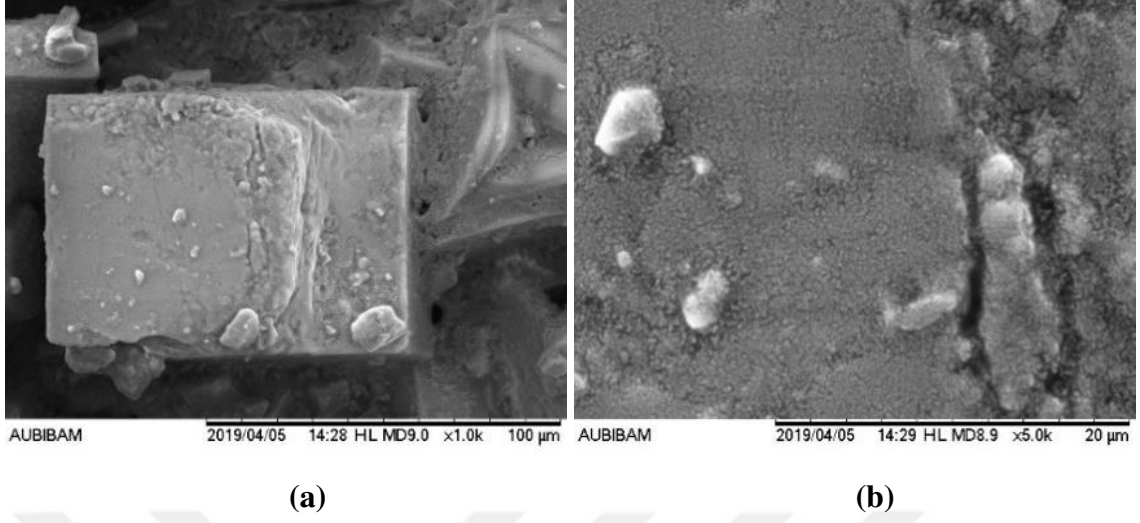
Tablo 6. 32. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (20 kHz) alışmasında oluşan amurun EDX sonucu (1. bölge)

Element	Ağırlık %	Atomik %
O	26,4	31,26
Na	19,78	16,25
Cl	23,88	12,72
C	23,50	36,95
Cr	4,87	1,77
Mg	0,91	0,71
S	0,57	0,34
Toplam	100,00	100,00

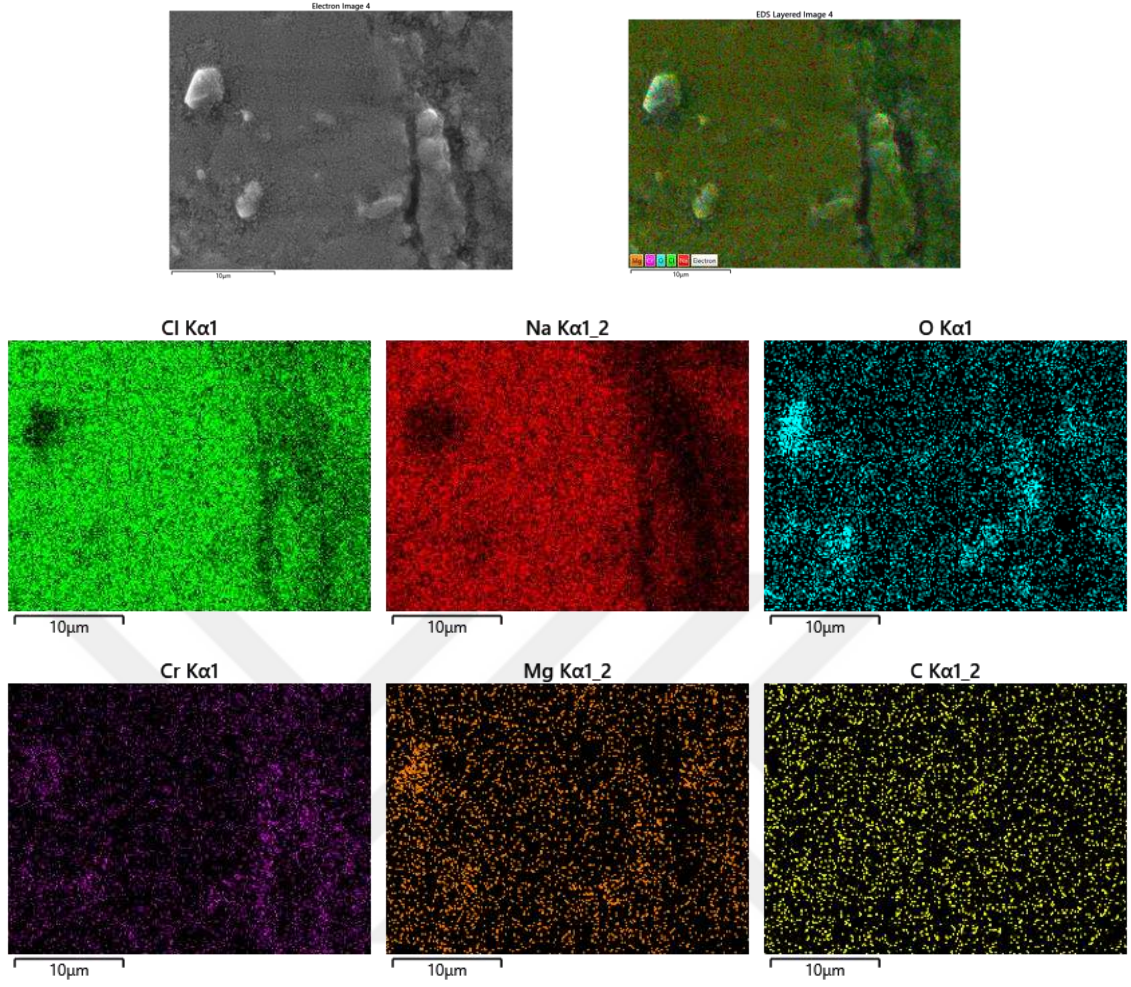


şekil 6. 53. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (20 kHz) alışmasında oluşan amurun EDX grafiği (1. bölge)

EO+US (20kHz) (2. bölge)



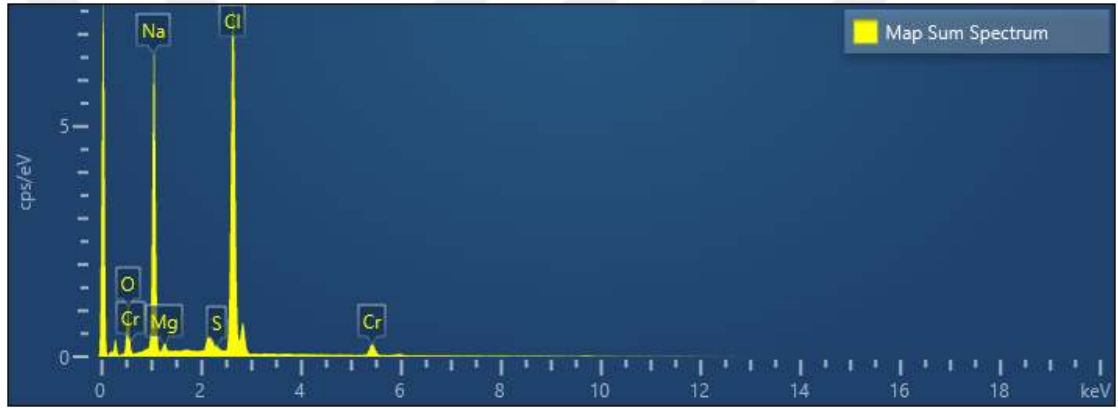
Şekil 6. 54. *1,0 kX ve 5,0 kX büyütmeye değerlerinde optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (20 kHz) çalışmasının çamur görüntüleri (2. bölge)*



Şekil 6. 55. SEM/EDX kullanılarak oluşturulan Cl, Na, O, Cr, Mg, C element haritası

Tablo 6. 33. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (20 kHz) alışmasında oluşan amurun EDX sonucu (2. bölge)

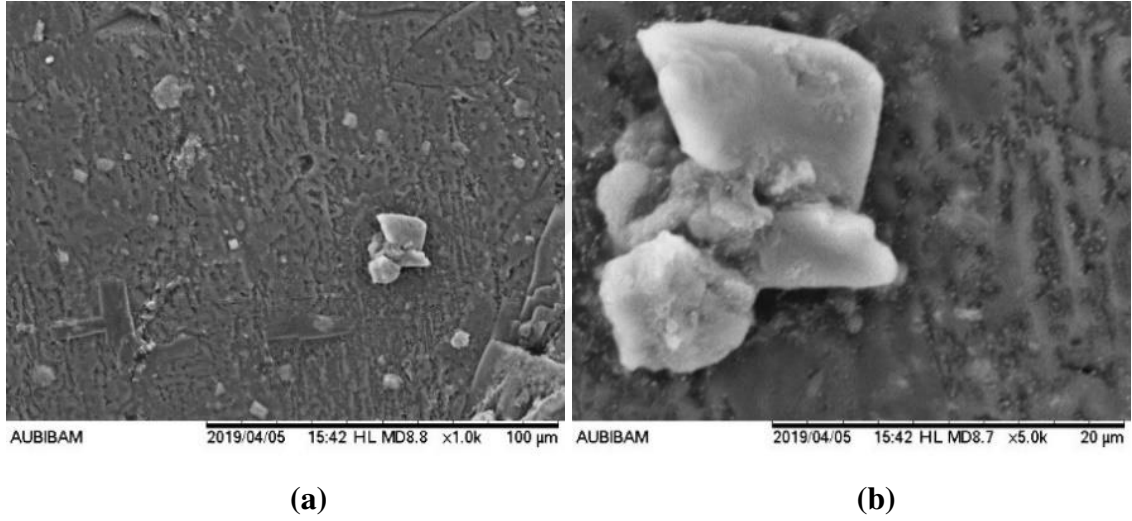
Element	Ağırlık %	Atomik %
O	19,00	22,26
Na	22,39	18,26
Cl	26,80	14,17
Cr	2,97	1,07
C	27,93	43,59
Mg	0,65	0,50
S	0,26	0,15
Toplam	100,00	100,00



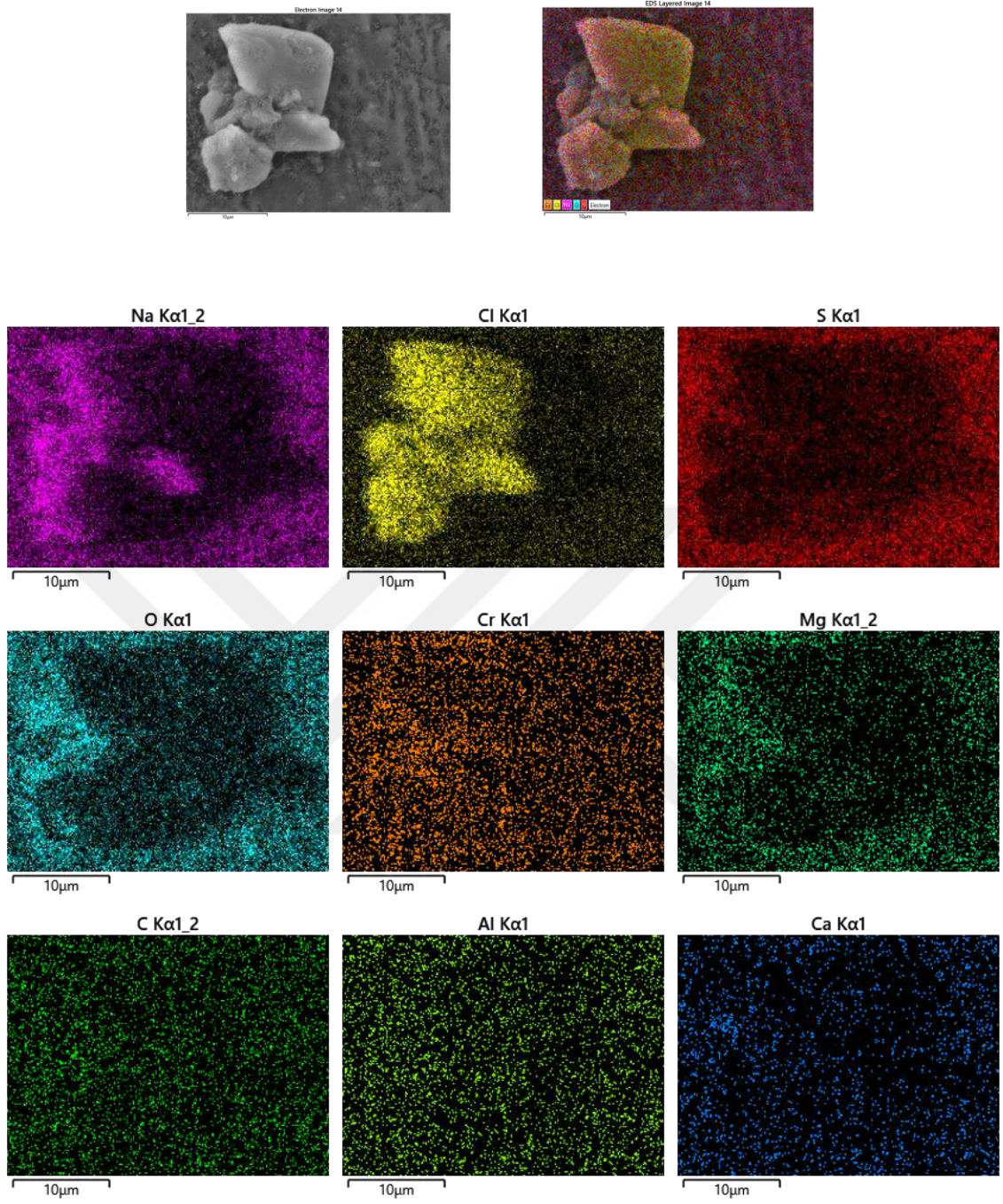
şekil 6. 56. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (20 kHz) alışmasında oluşan amurun EDX grafiği (2. bölge)

EO+US (40kHz) (1. bölge)

Deri tabaklama endüstrisi atıksuyu sonoelektrokimyasal / EO+US (40kHz) yöntemin optimum koşullarında arıtım sonrası 105 °C’de etüvde kurutulmuş ve çamur numunesi elde edilmiştir. Oluşan çamur numunesini temsil edecek şekilde iki farklı bölgeden 1,0 kX ve 5,0 kX büyütme ile alınan SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 6.57 ve Şekil 6.60’da yer almaktadır. Bu bölgelerde gerçekleştirilen EDX analizleri sonucu oluşturulan element haritaları sırasıyla Şekil 6.58 ve Şekil 6.61’de yer almaktadır. Gerçekleştirilen EDX analiz sonuçları sırasıyla Tablo 6.34 ve Tablo 6.35’te, EDX grafikleri ise Şekil 6.59 ve Şekil 6.62’de gösterilmektedir.



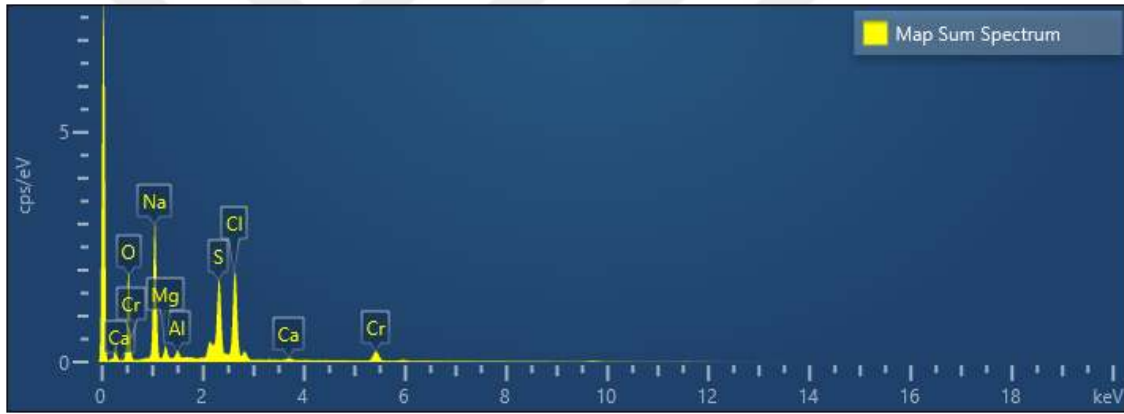
Şekil 6. 57. 1,0 kX ve 5,0 kX büyütme değerlerinde optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (40 kHz) çalışmasının çamur görüntüleri (1. bölge)



Şekil 6. 58. SEM/EDX kullanılarak oluşturulan Cl, Na, S, O, Cr, Mg, C, Al, Ca element haritası

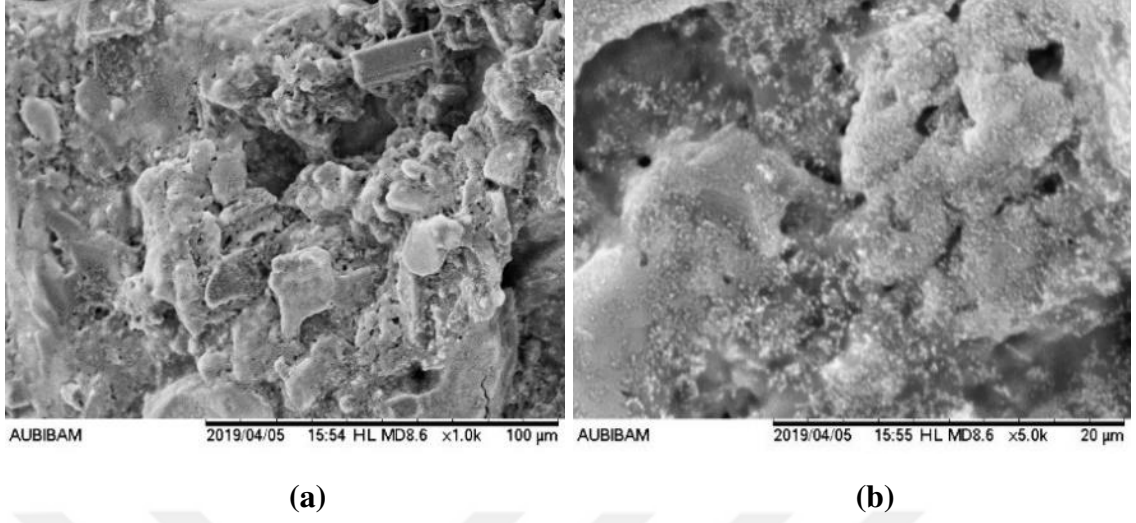
Tablo 6. 34. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (40 kHz) alışmasında oluşan amurun EDX sonucu (1. bölge)

Element	Ağırlık %	Atomik %
O	35,95	38,81
Na	14,79	11,11
S	7,32	3,94
Cl	9,30	4,53
Cr	3,33	1,11
C	27,23	39,16
Mg	1,16	0,83
Al	0,60	0,38
Ca	0,30	0,13
Toplam	100,00	100,00

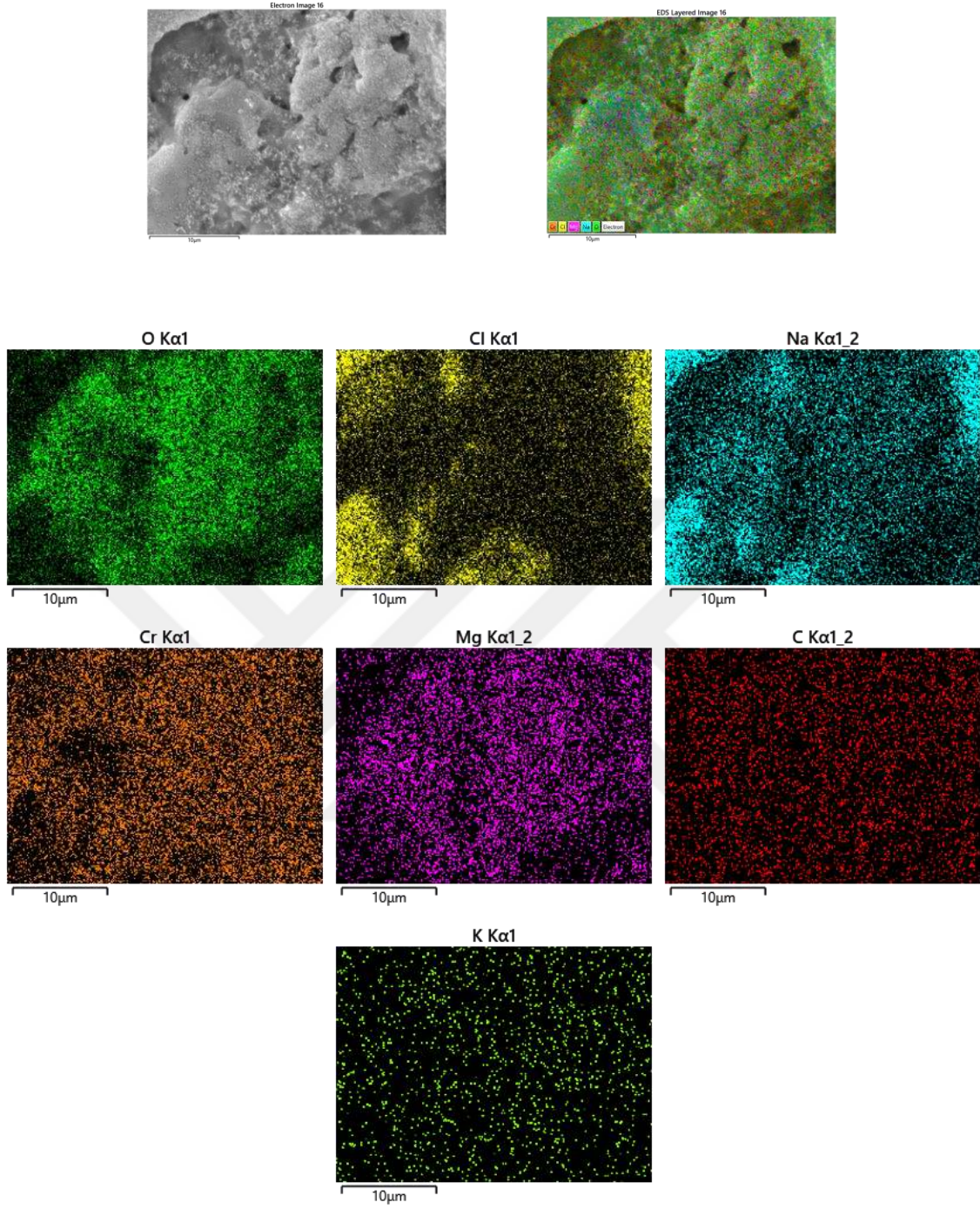


şekil 6. 59. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (40 kHz) alışmasında oluşan amurun EDX grafiği (1. bölge)

EO+US (40kHz) (2. bölge)



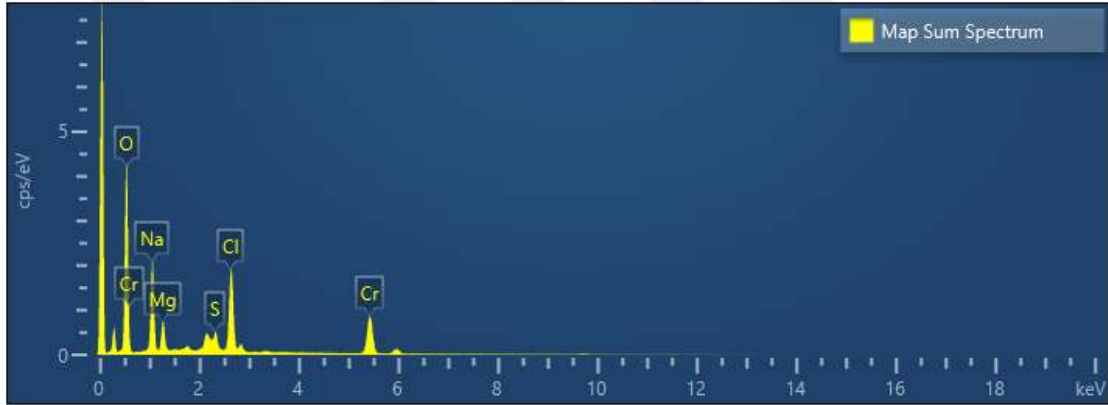
Şekil 6. 60 *1,0 kX ve 5,0 kX büyütme değerlerinde optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (40 kHz) çalışmasının çamur görüntüleri (2. bölge)*



Şekil 6. 61. SEM/EDX kullanılarak oluşturulan O, Cl, Na, Cr, Mg, C, K element haritası

Tablo 6. 35. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (40 kHz) alışmasında oluşan amurun EDX sonucu (2. bölge)

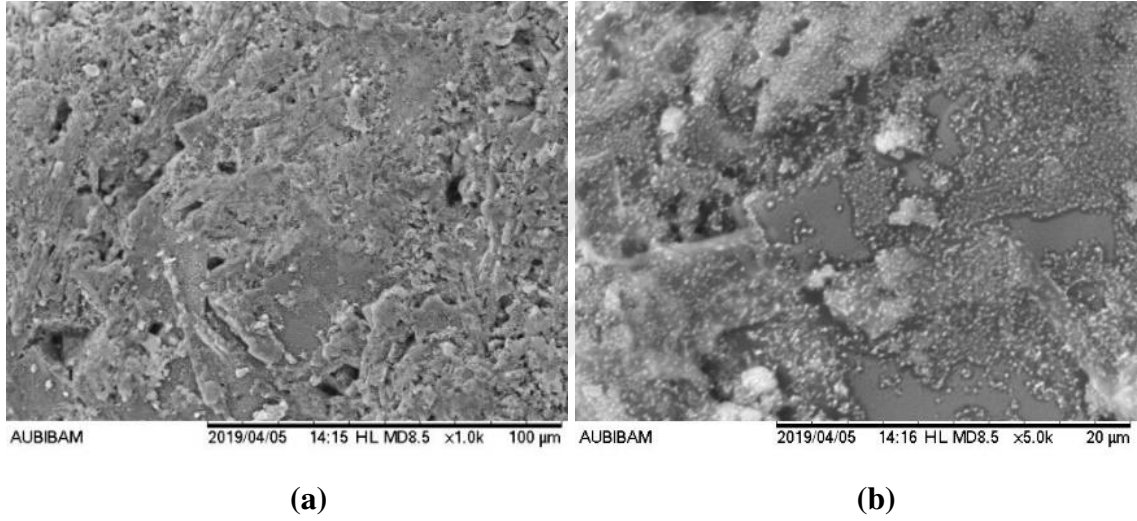
Element	Ağırlık %	Atomik %
O	46,94	50,81
Na	9,09	6,85
Mg	2,31	1,64
Cl	6,72	3,28
Cr	10,49	3,49
C	22,99	33,15
K	0,15	0,07
S	1,30	0,70
Toplam	100,00	100,00



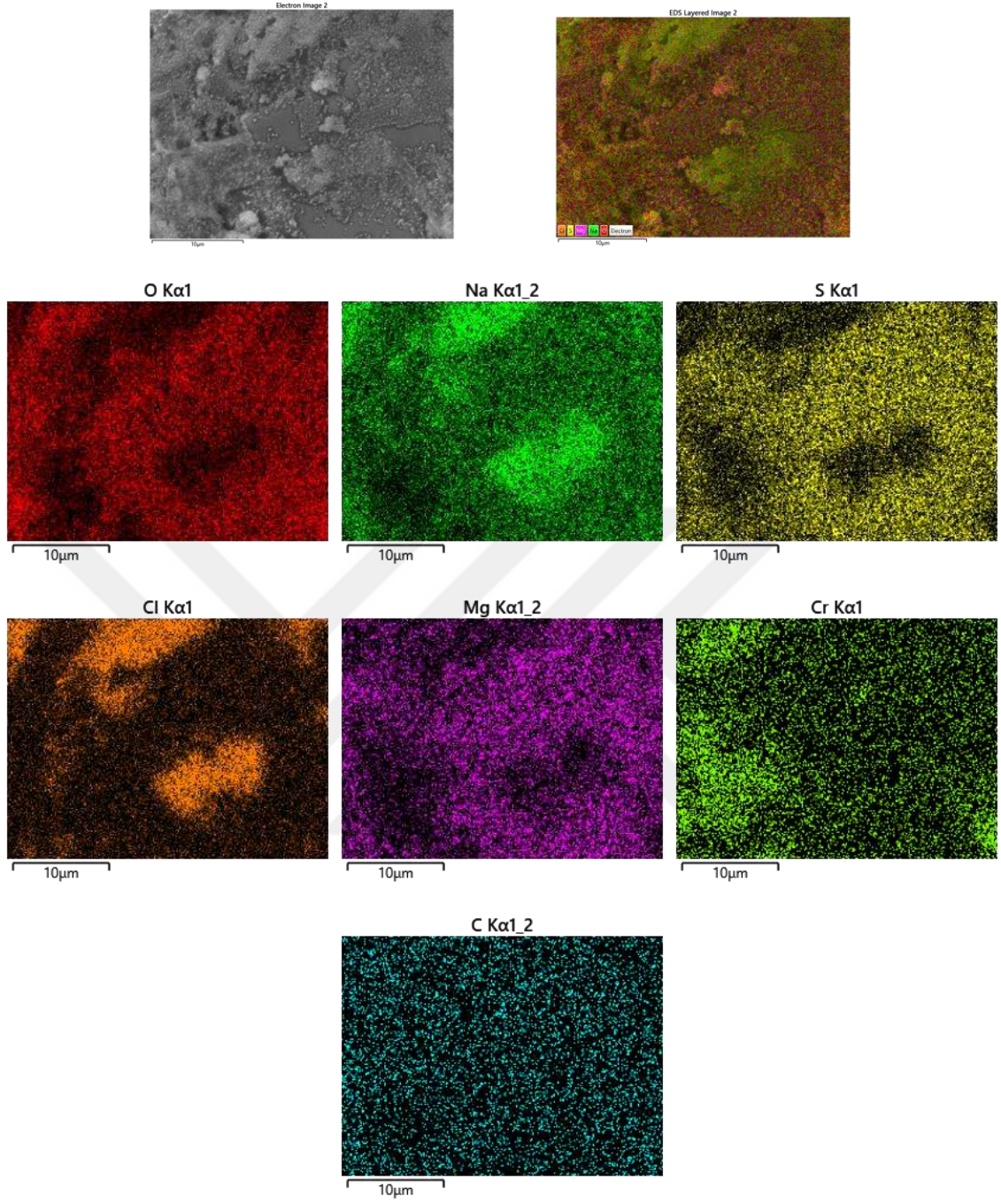
şekil 6. 62. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (40 kHz) alışmasında oluşan amurun EDX grafiği (2. bölge)

EO+US (450kHz) (1. bölge)

Deri tabaklama endüstrisi atıksuyu sonoelektrokimyasal / EO+US (450kHz) yöntemin optimum koşullarında arıtım sonrası 105 °C’de etüvde kurutulmuş ve çamur numunesi elde edilmiştir. Oluşan çamur numunesini temsil edecek şekilde iki farklı bölgeden 1,0 kX ve 5,0 kX büyütme ile alınan SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 6.63 ve Şekil 6.66’da yer almaktadır. Bu bölgelerde gerçekleştirilen EDX analizleri sonucu oluşturulan element haritaları sırasıyla Şekil 6.64 ve Şekil 6.67’de yer almaktadır. Gerçekleştirilen EDX analiz sonuçları sırasıyla Tablo 6.36 ve Tablo 6.37’de, EDX grafikleri ise Şekil 6.65 ve Şekil 6.68’de gösterilmektedir.



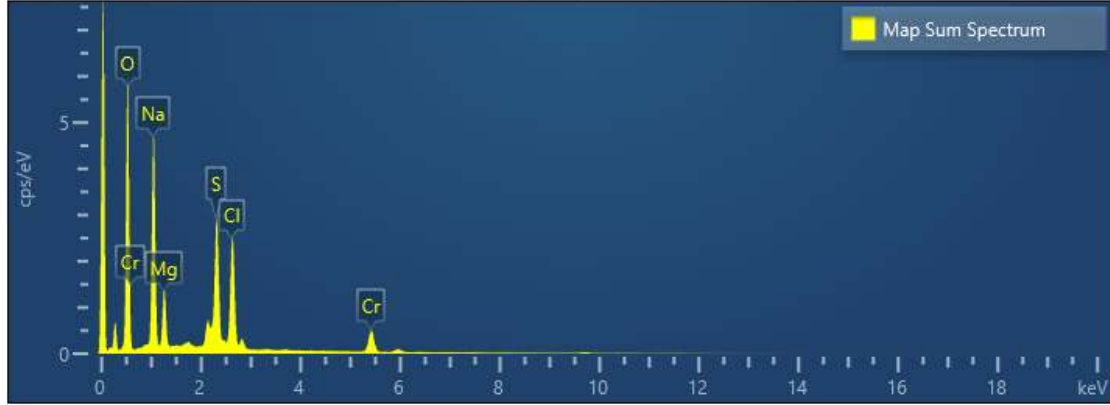
Şekil 6. 63. 1,0 kX ve 5,0 kX büyütme değerlerinde optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (450 kHz) çalışmasının çamur görüntüleri (1. bölge)



Şekil 6. 64. SEM/EDX kullanılarak oluşturulan O, Na, S, Cl, Mg, Cr, C element haritası

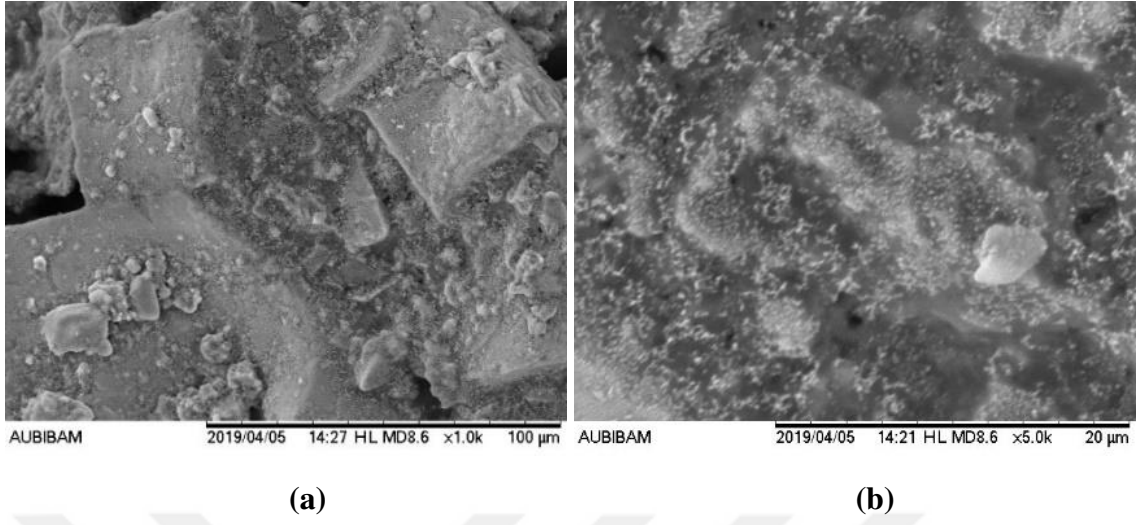
Tablo 6. 36. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (450 kHz) alışmasında oluşan amurun EDX sonucu (1. bölge)

Element	Ağırlık %	Atomik %
O	46,82	50,74
Na	13,18	9,94
Mg	3,08	2,20
S	6,34	3,43
Cl	6,31	3,08
Cr	3,99	1,33
C	20,28	29,27
Toplam	100,00	100,00

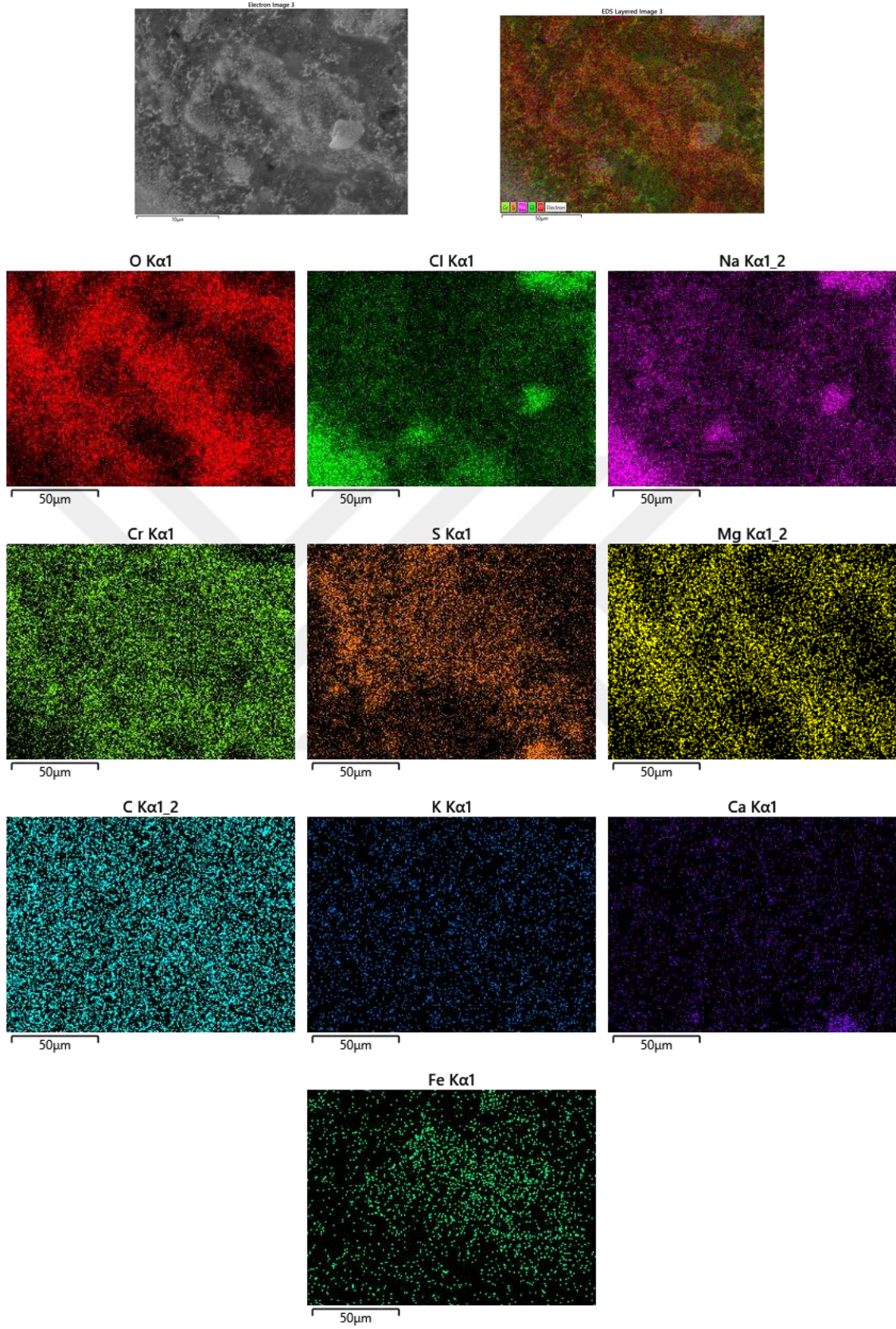


şekil 6. 65. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (450 kHz) alışmasında oluşan amurun EDX grafiği (1. bölge)

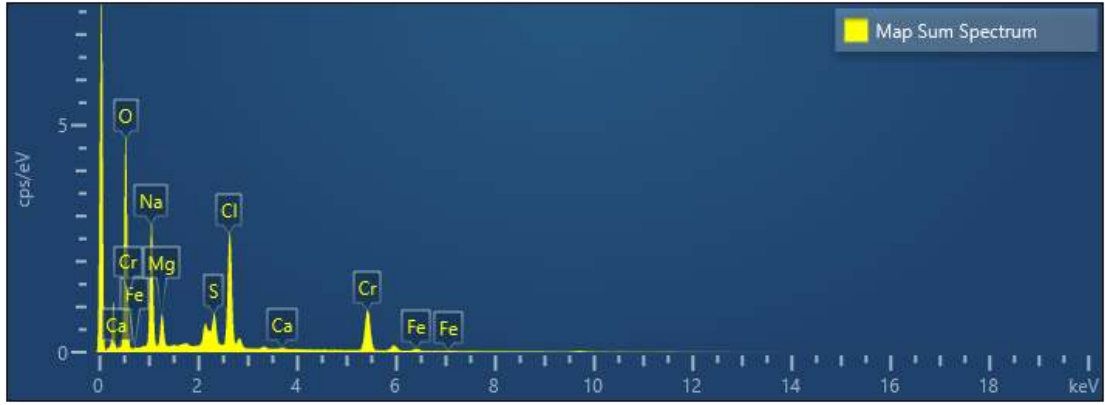
EO+US (450kHz) (2. bölge)



Şekil 6. 66. *1,0 kX ve 5,0 kX büyütme değerlerinde optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (450 kHz) çalışmasının çamur görüntüleri (2. bölge)*



Şekil 6. 67. SEM/EDX kullanılarak oluşturulan O, Cl, Na, Cr, S, Mg, C, K, Ca, Fe element haritası



Şekil 6. 68. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (450 kHz) çalışmasında oluşan çamurun EDX grafiği (2. bölge)

Tablo 6. 37. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (450 kHz) çalışmasında oluşan çamurun EDX sonucu (2. bölge)

Element	Ağırlık %	Atomik %
C	30,51	42,08
O	42,53	44,04
Na	8,43	6,07
Mg	1,70	11,16
S	1,64	0,85
Cl	6,39	2,98
Cr	7,90	2,52
Fe	0,63	0,19
K	0,17	0,07
Ca	0,11	0,05
Toplam	100,00	100,00

6.6.2. XRF ve XRD analizler sonuçları

XRF analiz sonuçları

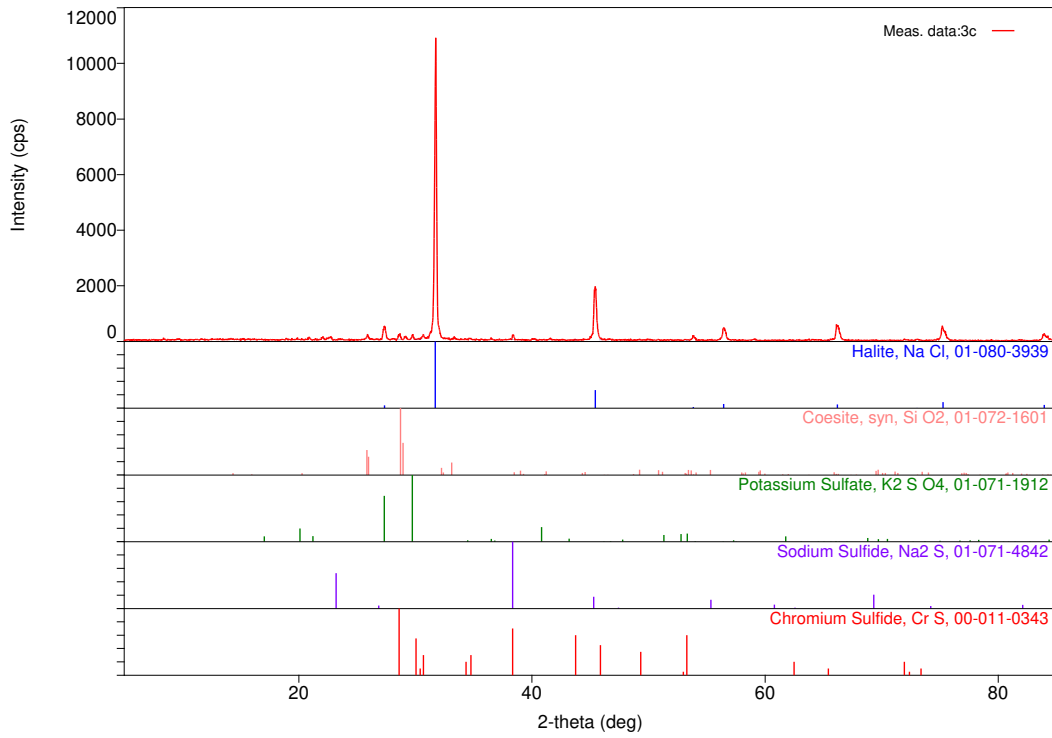
Başlangıç atıksuyunda ve optimum koşullarda arıtıldıktan sonra oluşan çamurun fazlarını karşılaştırabilmek amacıyla XRF analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu koşullardaki çamur numunelerinin XRF analizleri Tablo 6.38’de gösterilmektedir. XRF analizinin gerçekleştirilirken çamur numunelerinin yakılması sebebiyle çamur numunelerinin içinde bulunan elementlerin oksitli formları bulunmaktadır.

Tablo 6. 38. *Optimum koşullarda çamurun XRF analiz sonuçları*

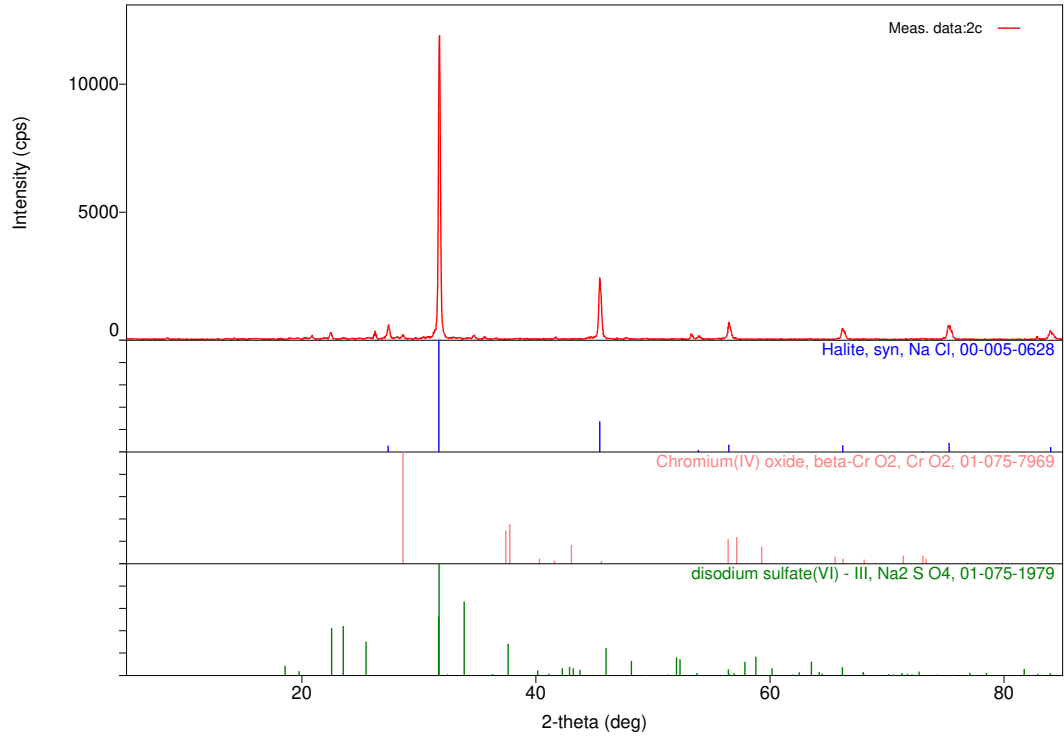
Element/ Bileşik	Başlangıç	EO	US (20 kHz)	EO+US (20 kHz)	EO+US (40 kHz)	EO+US (450 kHz)
Na ₂ O	55,55%	56,02%	55,24%	55,97%	60,04%	55,29%
Cl	17,78%	16,56%	19,24%	16,40%	14,44%	16,91%
SO ₃	16,90%	15,69%	15,17%	17,38%	15,63%	15,59%
Cr ₂ O ₃	5,52%	6,37%	5,31%	6,11%	6,27%	6,15%
MgO	2,88%	2,37%	2,97%	2,52%	2,06%	2,46%
CaO	0,94%	1,00%	0,98%	0,88%	0,97%	0,95%
Fe ₂ O ₃	-	0,74%	0,06%	0,04%	0,04%	1,15%
SiO ₂	0,37%	0,60%	0,91%	0,64%	0,46%	0,96%
Al ₂ O ₃	-	0,47%	-	-	-	0,31%
K ₂ O	0,07%	0,09%	0,11%	0,07%	0,08%	0,07%
NiO	-	0,08%	-	-	-	0,15%

XRD analiz sonuçları

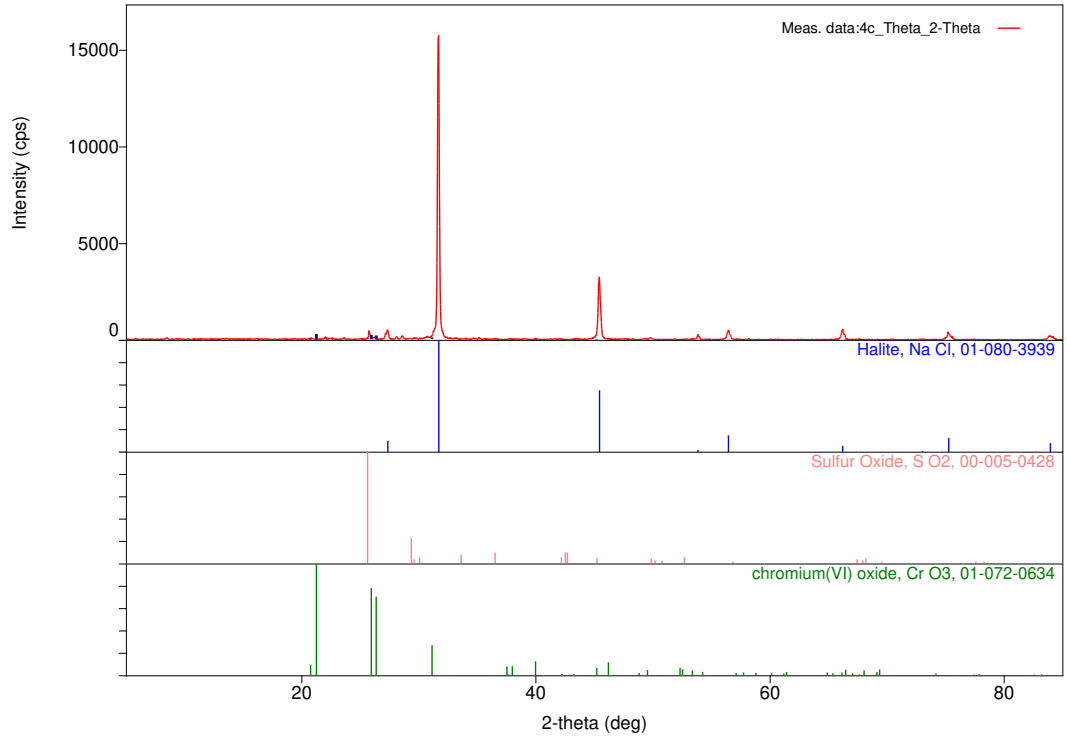
Deri atıksuyunun başlangıç çamurunun XRD grafiği Şekil 6.69’da yer almaktadır. Optimum koşullarda gerçekleştirilen elektrooksidasyon (EO) ve ultrasound (US) çalışmalarında oluşan çamurun XRD grafikleri sırasıyla Şekil 6.70 ve Şekil 6.71’de gösterilmektedir. Sonoelektrokimyasal arıtım sistemlerinin farklı frekanslar (20 kHz, 40 kHz ve 450 kHz) uygulanarak gerçekleştirilen arıtım sonucunda oluşan çamurların XRD grafikleri sırasıyla Şekil 6.72, Şekil 6.73 ve Şekil 6.74’ te yer almaktadır.



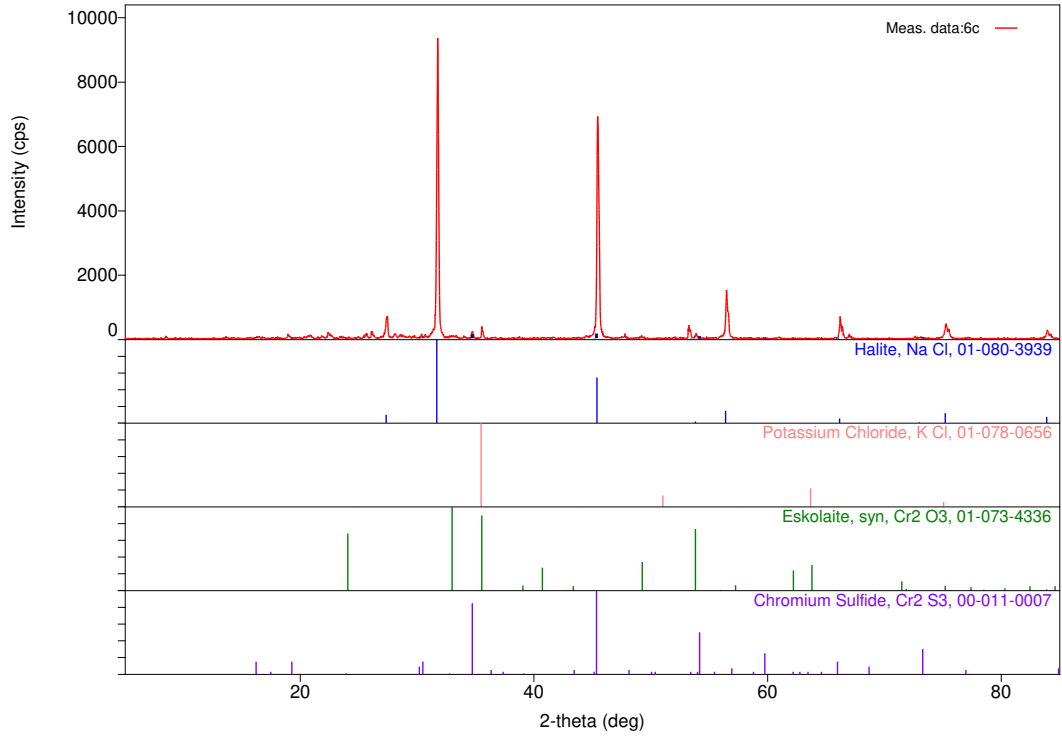
Şekil 6. 69. Deri atıksuyu başlangıç çamurunun XRD grafiği



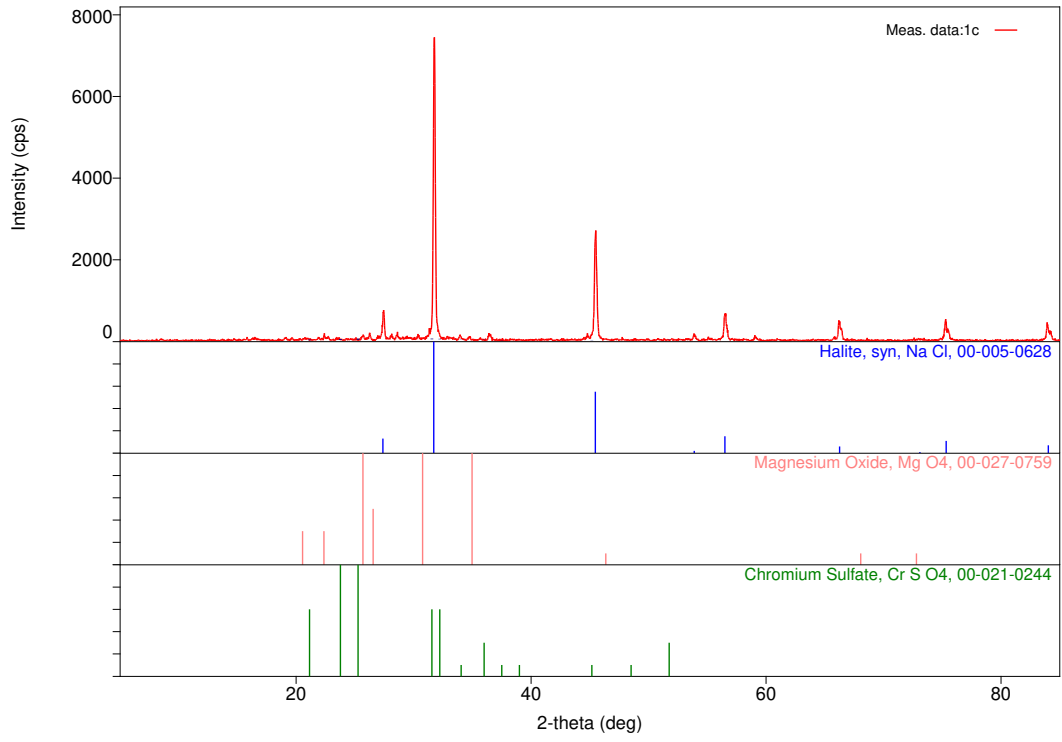
Şekil 6. 70. *Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO çalışmasında oluşan çamurun XRD grafiği*



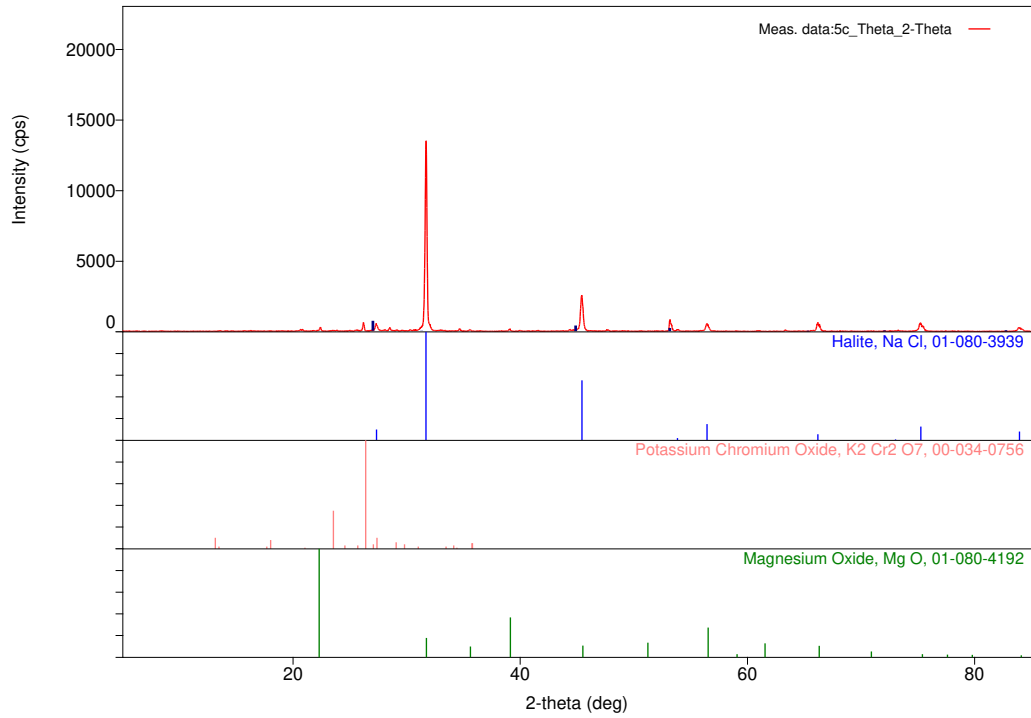
Şekil 6. 71. *Optimum koşullarda gerçekleştirilen US (20 kHz) çalışmasında oluşan çamurun XRD grafiği*



Şekil 6. 72. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (20 kHz) çalışmasında oluşan çamurun XRD grafiği



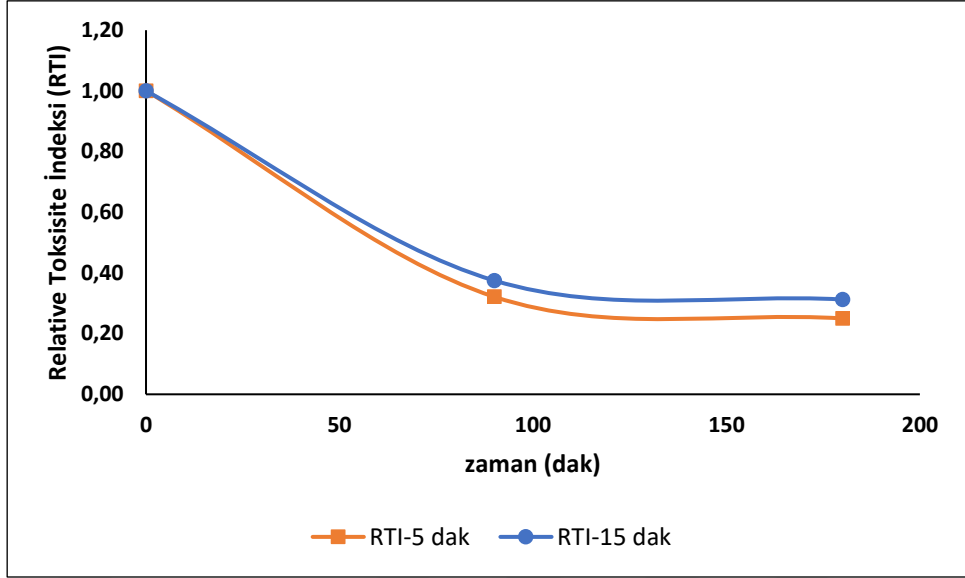
Şekil 6. 73. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (40 kHz) çalışmasında oluşan çamurun XRD grafiği



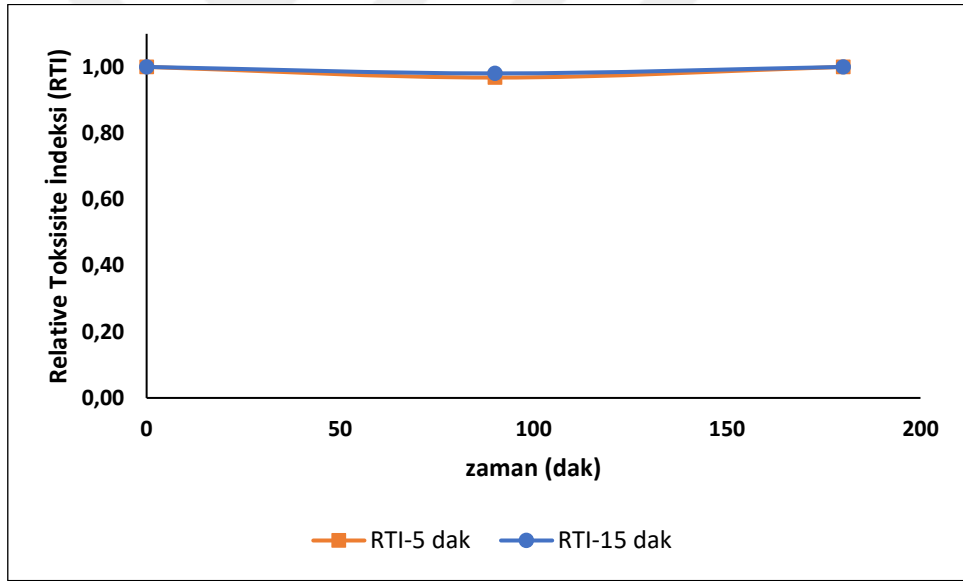
Şekil 6. 74. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (450 kHz) çalışmasında oluşan çamurun XRD grafiği

6.6.3. Toksisite analiz sonuçları

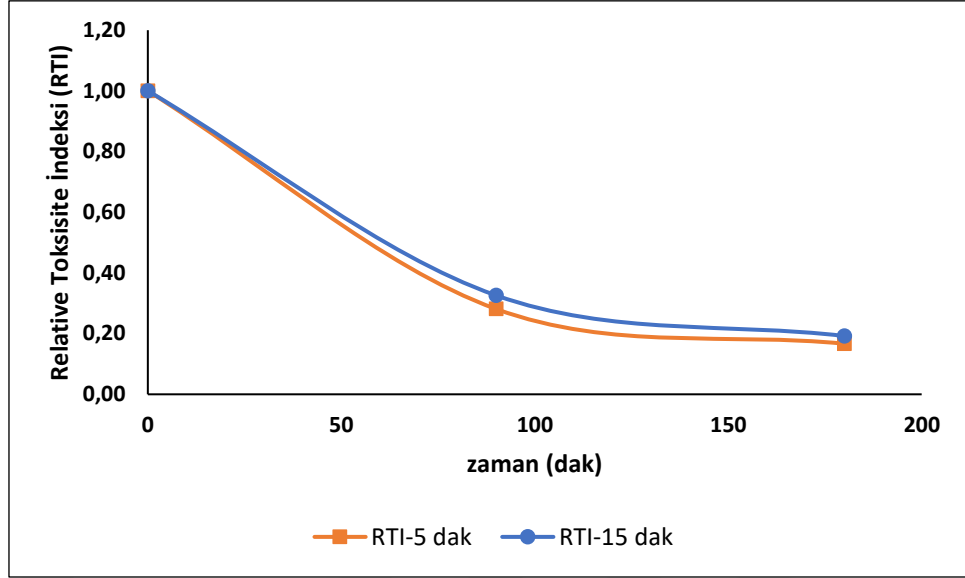
Optimum koşullarda gerçekleştirilen arıtım çalışmalarında 0., 90. ve 180. dakikada alınan örneklerde toksisite analizleri yapılmıştır. Alınan örneklerle 5 ve 15 dakika süre ile maruz bırakılan *Vibrio fischeri* bakterisinin EC₅₀ değerleri belirlenmiştir. Arıtım süresince elde edilen EC₅₀ değerleri bakterinin 5 ve 15 dakika süre ile giriş atıksuyuna maruziyet sonucundaki EC₅₀ değerine oranlanarak RTI (Relative Toksisite İndeksi) değerleri hesaplanmıştır. $RTI = \%EC_{50} (t = 0) / \%EC_{50} (t = t)$, burada %EC₅₀ (t = 0) ve %EC₅₀ (t = t), sırasıyla 0 ve t zamanlarında numunenin 5 dakika ve 15 dakika Microtox toksisitesidir. Optimum koşullarda gerçekleştirilen elektrooksidasyon (EO) ve ultrasound (US) arıtım çalışmalarının Microtox-Vibrio fischeri testi ile toksisite değerlendirmesi grafikleri sırasıyla Şekil 6.75 ve Şekil 6.76'da gösterilmektedir. Sonoelektrokimyasal arıtım sistemlerinin farklı frekanslar (20 kHz, 40 kHz ve 450 kHz) uygulanarak gerçekleştirilen arıtım çalışmalarının Microtox-Vibrio fischeri testi ile toksisite değerlendirmesi grafikleri ise sırasıyla Şekil 6.77, Şekil 6.78 ve Şekil 6.79'da gösterilmektedir.



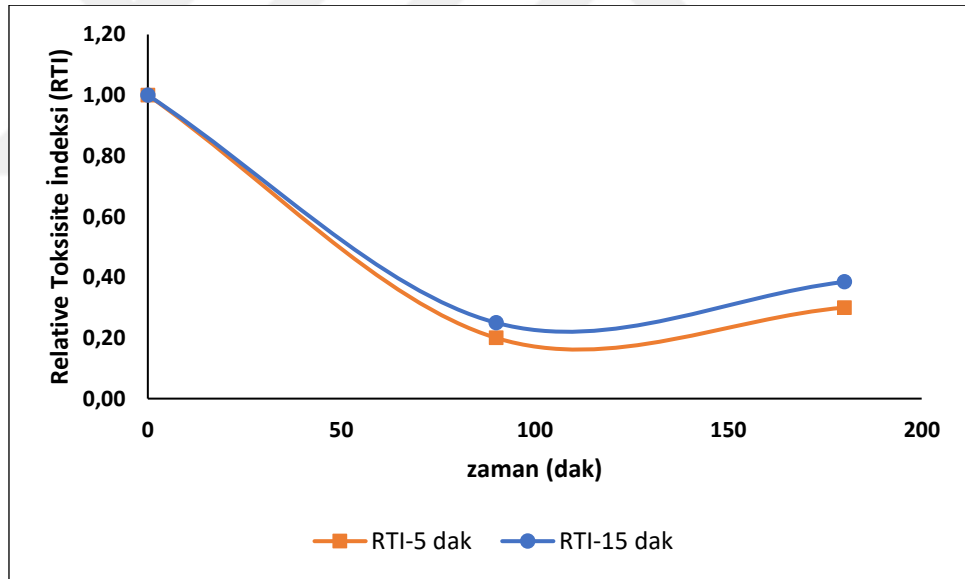
Şekil 6. 75. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO çalışmasında zamanla toksisite değişimi



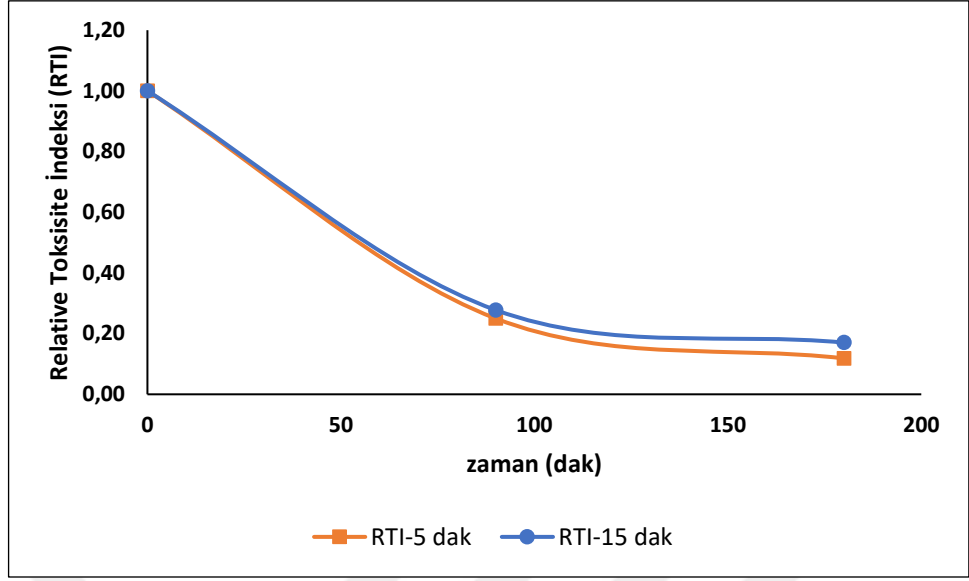
Şekil 6. 76. Optimum koşullarda gerçekleştirilen US (20 kHz) çalışmasında zamanla toksisite değişimi



Şekil 6. 77. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (20 kHz) çalışmasında zamanla toksisite değişimi



Şekil 6. 78. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (40 kHz) çalışmasında zamanla toksisite değişimi



Şekil 6. 79. Optimum koşullarda gerçekleştirilen EO+US (450 kHz) çalışmasında zamanla toksisite değişimi

7. BULGULARIN TARTIŞILMASI

Deneysel çalışmalarda kullanılan deri endüstrisi atıksuyunun arıtım çalışmalarına başlamadan önce karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Tablo 6.1). Deneysel çalışmalar KOİ parametresi üzerinden incelenmiş olup her bir yöntem için optimum koşulların tayin edilmesinin ardından BOİ, yağ ve gres, TK-N, AKM, TOK, bulanıklık, renk ve toplam krom analizleri gerçekleştirilmiş ve karşılaştırma grafikleri ile birbirlerine olan üstünlükleri gösterilmiştir. Ayrıca bu koşullarda, deneysel çalışmalar süresince pH, sıcaklık ve elektriksel iletkenlik değerleri kaydedilmiştir. Optimum koşullarda gerçekleştirilen atıksuyun analizlerine ek olarak oluşan çamurun da SEM, EDX, XRF ve XRD analizleri gerçekleştirilmiş olup deri endüstrisinden temin edilen gerçek atıksuyun karmaşık yapısı göz önüne alındığında önemli aydınlatıcı bilgiler elde edilmiştir. Aşağıda sırasıyla elektrooksidasyon, ultrasound ve sonoelektrokimyasal arıtım yöntemleri ile gerçekleştirilen deneysel çalışma sonuçları yer almaktadır.

7.1. Elektrooksidasyon Yöntemi ile Arıtım

Elektrooksidasyon çalışmalarında BDD elektrotlarla çalışılmış olup akım yoğunluğu, pH, destek elektrolit (Na_2SO_4) ve elektroliz süresinin ve arıtım verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir.

7.1.1. Akım yoğunluğunun arıtım verimi ve enerji tüketimine etkisi

Optimum KOİ giderimi ve minimum enerji tüketimini sağlamak için öncelikle etkin akım yoğunluğu üzerine çalışılmıştır. 5 mA/cm^2 , $10,00 \text{ mA/cm}^2$, $20,00 \text{ mA/cm}^2$, 30 mA/cm^2 ve $50,00 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunlukları ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal arıtım çalışmalarında literatürde pek çok çalışmada olduğu gibi akım yoğunluğunun artmasıyla KOİ giderim verimlerinin arttığı gözlemlenmiştir (Önder, Koparal ve Ögütveren, 2007; Nariyan, Sillanpää ve Wolkersdorfer, 2017; Changmai, Pasawan ve Purkait, 2019; Hansen ve ark., 2019). Ancak, $50,00 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda daha iyi giderim (%40,41) elde edilmesine rağmen $30,00 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda elde edilen giderim (%36,78) enerji tüketimi de göz önünde bulundurulduğunda uygulanan arıtım yöntemi için daha uygun olduğuna karar verilmiştir (Şekil 6.3).

7.1.2. pH'ın arıtım verimi ve enerji tüketimine etkisi

Akım yoğunluğunun ($30,00 \text{ mA/cm}^2$) belirlenmesinin ardından optimum KOİ giderimi ve minimum enerji tüketimini sağlamak için etkin başlangıç pH'ı üzerine çalışılmıştır. Farklı başlangıç pH değerleri ayarlanarak yapılan çalışmalar sonucunda başlangıç pH değerinin nötral (pH 7,00) olduğu koşulların KOİ giderimi (% 46,44) için en uygun olduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 6.5). Yapılan çalışmalarda başlangıç pH'ının enerji tüketimi üzerinde anlamlı bir fark yaratmadığı gözlemlenmiştir (Şekil 6.6).

7.1.3. Na_2SO_4 derişiminin arıtım verimi ve enerji tüketimine etkisi

Atıksuyun iletkenliği elektrokimyasal arıtımı etkileyebilir, çünkü ortamdaki elektron aktarımının kolaylığı ile doğrudan ilgilidir. Sonuç olarak, elektrolit konsantrasyonu ve çözelti iletkenlik arasında doğrudan bir ilişki vardır. Na_2SO_4 konsantrasyonu arttıkça, çözeltinin iletkenliği artar (Khosa ve ark., 2013). Yapılan deneysel çalışmalarda atıksuyun elektriksel iletkenliğini artırmak ve konsantrasyonun KOİ giderim verimi üzerindeki etkisini gözlemlemek için optimum koşullarda ($30,00 \text{ mA/cm}^2$, pH 7) sisteme 0,05 ve 0,10 M Na_2SO_4 ilave edilmiştir. 0,00 M, 0,05 M ve 0,10 M Na_2SO_4 için atıksuyun elektriksel iletkenlikleri sırasıyla 34,10 mS/cm, 42,40 mS/cm ve 44,10 mS/cm olarak ölçülmüş olup, Na_2SO_4 derişimi arttıkça, atıksuyun iletkenliğinin arttığı gözlemlenmiştir. Şekil 6.7'de görüldüğü gibi, Na_2SO_4 ilavesi arttıkça (0,05 ve 0,10 M), 60 dakikalık reaksiyondan sonra KOİ giderim verimi % 46,44'den sırasıyla % 44,26 ve % 39,22'ye düşmüştür. Literatürde de benzer sonuçlar gözlemlenmiş olup, KOİ giderim verimindeki bu azalma yüksek tuz konsantrasyonlarında, sistemdeki fazla SO_4^{2-} iyonlarının hidroksil iyonları ile etkileşime girmiş olmasından kaynaklanabilmektedir. Böylece aşırı SO_4^{2-} hidroksil iyonlarının etkisini azaltır (Tezcan Ün, Koparal ve Öğütveren, 2008; Gengec, 2017). Deneysel sonuçlar, Na_2SO_4 ilavesine ihtiyaç olmadığını ve atıksuyun orijinal elektriksel iletkenliğinin elektrokimyasal reaksiyonların etkin bir şekilde gerçekleşmesi için yeterli olduğu sonucuna varılmıştır.

7.1.4. Elektroliz süresinin arıtım verimine etkisi

Optimum akım yoğunluğu, pH değeri ve Na_2SO_4 derişimi belirlendikten sonra elektroliz süresinin arıtım verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisi incelenmiştir. Hazırlanan elektrokimyasal arıtım düzeneğinde $30,00 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda ve pH

7’de 240 dakika süreyle deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Tablo 6.13’te görüldüğü gibi 150 dakikadan sonra KOİ gideriminde anlamlı bir fark gözlemlenmemiştir. 150. dakikadan sonra KOİ giderimindeki değişikliğe kıyasla enerji tüketiminde ciddi bir artış gözlemlenmiştir. Elektrooksidasyon prosesinin ultrasound ile hibrit olarak gerçekleştirildiği sonoelektrokimyasal arıtım çalışmalarında elektroliz süresi, 150. dakikadan sonra Şekil 6.10’da gözlemlenen platonun gösterilmesi amacıyla 180 dakika olarak seçilmiştir. Literatürde deri endüstrisi atıksuyunun BDD elektrotlarla yapılan arıtım çalışmalarında da elektroliz süresi 180 dakika olarak belirlenmiştir (Isarain-chávez ve ark., 2014).

7.2. Ultrasonik Sistemler ile Arıtım

Hazırlanan ultrasonik arıtım düzeneğinde üç farklı frekans değerine sahip olan transducerlar kullanılarak atıksuyun doğal pH’ı olan pH 3,90’da düşük frekanslı (20 kHz, 40 kHz) ve yüksek frekanslı (450 kHz) ultrasonik arıtım sistemlerinin farklı güç değerleri (54 W, 105 W) uygulandığında KOİ giderimine olan etkisi incelenmiştir. Şekil 6.11 ve Şekil 6.12’de düşük frekanslı (20 kHz ve 40 kHz) ultrasonik arıtım sistemlerinin farklı güç değerleri (54 W, 105 W) uygulandığında KOİ giderimlerinde anlamlı bir değişim olmadığı görülmektedir. Benzer bir şekilde, Şekil 6.13’te yüksek frekanslı (450 kHz) ultrasonik arıtım sisteminin farklı güç değerleri (54 W, 105 W) uygulandığında KOİ gideriminde anlamlı bir fark gözlemlenmemiştir. Literatürde ultrasoundun tek başına uygulandığında KOİ giderim veriminin oldukça düşük olduğu benzer çalışmalar bulunmaktadır (Doğu ve ark., 2017). Ultrasound yönteminin etkili olamamasının sebeplerinden biri deri endüstrisi ürün çeşitliliğine bağlı olarak üretim sonucunda oluşan atıksuların oldukça kompleks yapıya sahip olmalarıdır (Yıldız Töre ve ark., 2004; Pinto ve ark., 2019). Deri/tabaklama endüstrisi atıksularının kompleks bir yapıya sahip olması sebebiyle literatürde de arıtım metodlarının tek başlarına uygulanmasından daha çok hibrit olarak arıtıldığı gözlemlenmektedir. Bu nedenle tezde hibrit arıtım yöntemlerinden biri olan sonoelektrokimyasal sistemler ile arıtım çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

7.3. Sonoelektrokimyasal Sistemler ile Arıtım

Elektrokimyasal ve ultrasonik arıtım sistemlerinin KOİ giderim verimine etkilerinin ayrı ayrı incelenmesinin ardından eşanlı uygulanarak sonoelektrokimyasal arıtım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Elektrooksidasyon yöntemi ile gerçekleştirilen

arıtım çalışmaları sonucunda ulaşılan optimum koşullarda (30,00 mA/cm² akım yoğunluğu, pH 7, 0,00 M Na₂SO₄) düşük frekans (20 kHz ve 40 kHz) ve yüksek frekans (450 kHz) uygulanarak arıtım çalışmaları gerçekleştirilmiş ve farklı ultrasonik güç değerlerinin (25 W, 54 W, 105 W ve 250 W) KOİ giderimine ve enerji tüketimine etkisi incelenmiştir. Sonoelektrokimyasal arıtım çalışmalarında hibrit arıtım sisteminde elektrooksidasyon prosesinin baskın olması ve arıtımın optimize edilen değerler ile gerçekleştirilmesi sebebiyle enerji tüketimleri değişmediği gözlemlenmiştir (Tablo 6.14 - Tablo 6.25). Bu nedenle farklı ultrasonik frekans ve ultrasonik güç değerlerinin etkisi KOİ parametresi üzerinden takip edilmiştir.

7.3.1. 20 kHz frekansta gerçekleştirilen çalışmalarda gücün arıtım verimine etkisi

30,00 mA/cm² akım yoğunluğu, pH 7 ve 20 kHz frekans değerinde sırasıyla 25 W, 54 W, 105 W ve 250 W güç uygulanarak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.15'te 20 kHz frekans değerinde farklı güç değerleri ile gerçekleştirilen çalışmalarda 54 W güç uygulandığında daha iyi KOİ giderimi gerçekleştiği görülmektedir. Tablo 6.15'te görüldüğü üzere bu koşullarda KOİ giderimi 150. dakikadan sonra %100 olarak kaydedilmiştir.

7.3.2. 40 kHz frekansta gerçekleştirilen çalışmalarda gücün arıtım verimine etkisi

30,00 mA/cm² akım yoğunluğu, pH 7 ve 40 kHz frekans değerinde sırasıyla 25 W, 54 W, 105 W ve 250 W güç uygulanarak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.17'de 40 kHz frekans değerinde farklı güç değerleri ile gerçekleştirilen çalışmalarda 105 W güç uygulandığında daha iyi KOİ giderimi gerçekleştiği görülmektedir. Tablo 6.20'de görüldüğü üzere bu koşullarda KOİ giderimi 165. dakikadan sonra %100 olarak kaydedilmiştir.

7.3.3. 450 kHz frekansta gerçekleştirilen çalışmalarda gücün arıtım verimine etkisi

30,00 mA/cm² akım yoğunluğu, pH 7 ve 450 kHz frekans değerinde sırasıyla 25 W, 54 W, 105 W ve 250 W güç uygulanarak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.19'da 450 kHz frekans değerinde farklı güç değerleri ile gerçekleştirilen çalışmalarda 54 W güç uygulandığında daha iyi KOİ giderimi gerçekleştiği görülmektedir. Tablo 6.23'te görüldüğü üzere bu koşullarda KOİ giderimi 150. dakikadan sonra %94 olarak kaydedilmiştir.

7.4. Optimum Koşullarda Gerçekleştirilen Deneysel Çalışmalar

Elektrooksidasyon (EO), ultrasound (US), sonoelektrokimyasal arıtım sistemlerinin optimum koşullarında KOİ (mg/L), BOİ (mg/L), AKM (mg/L), bulanıklık (NTU), TOK (mg/L), toplam krom (mg/L), pH, sıcaklık (°C) ve elektriksel iletkenlik (mS/cm) parametrelerinin 180 dakika süresince karşılaştırma grafikleri ile birbirlerine olan üstünlükleri gösterilmiştir.

Elektrooksidasyon (EO), ultrasound (US) ve farklı frekans değerlerindeki sonoelektrokimyasal arıtım sistemlerinin KOİ giderimleri karşılaştırıldığında EO+US (20 kHz) = EO+US (40 kHz) > EO+US (450 kHz) > EO > US (20kHz) şeklinde bir sıralama gözlemlenmektedir (Şekil 6.20).

Uygulanan arıtım yöntemlerinin BOİ₅ giderimleri üzerindeki etkinlikleri dikkate alındığında elektrooksidasyon ve sonoelektrokimyasal arıtım sistemleri ile yaklaşık %99 giderime ulaşıldığı gözlemlenmekte olup sıralama EO+US (20 kHz) > EO+US (450 kHz) > EO > EO+US (40 kHz) > US (20kHz) şeklindedir (Şekil 6.21).

Deneysel çalışmalarda kullanılan atıksuyun başlangıç BOİ/KOİ oranı 0,18'dir. Biyobozunurluğu oldukça düşük olan deri endüstrisi atıksu ile benzer karakteristik özelliğe sahip atıksu örnekleri literatürde yer almaktadır (Benhadji, Taleb Ahmed ve Maachi, 2011; Abalı *ve ark.*, 2014; Isarain-Chávez *ve ark.*, 2014).

Başlangıç AKM derişimine (128 mg/L) ve optimum koşullarda gerçekleştirilen arıtım çalışmalarının AKM değişimlerine göre sıralama AKM(t=0) > EO > US (20kHz) > EO+US (450 kHz) > EO+US (40 kHz) > EO+US (20 kHz) şeklindedir (Şekil 6.22).

Elektrooksidasyon, 20 kHz ve 40 kHz frekanslarda çalışılan sonoelektrokimyasal arıtım yöntemleri ile başlangıç bulanıklık değeri olan 9,42 NTU'dan <0,10 NTU değerlerine düştüğü gözlemlenmiştir. Uygulanan tüm arıtım yöntemleri dikkate alındığında bulanıklık giderimleri EO+US (40 kHz) > EO+US (20 kHz) > EO > EO+US (450 kHz) > US (20kHz) şeklindedir (Şekil 6.23).

Uygulanan arıtım yöntemlerinin TOK giderimleri üzerindeki etkinlikleri dikkate alındığında elektrooksidasyon ve sonoelektrokimyasal arıtım sistemleri ile %94-95 giderime ulaşıldığı gözlemlenmekte olup sıralama EO+US (40 kHz) > EO+US (20 kHz) > EO > EO+US (450 kHz) > US (20kHz) şeklindedir (Şekil 6.24).

Atıksuyun başlangıç toplam krom derişimine (1290 mg/L) göre EO+US (450 kHz) ile gerçekleştirilen çalışmada % 65 giderim (450 mg/L) gerçekleştirmiş olup, diğer yöntemlerin toplam krom giderimlerine göre sıralama EO+US (450 kHz) > EO+US (20

kHz) > EO > EO+US (40 kHz) > US (20kHz) şeklindedir (Şekil 6.25). Aynı koşullarda oluşan çamurun da toplam krom analizleri gerçekleştirilmiş olup giderim verimlerine göre sıralama EO+US (40 kHz) > EO > EO+US (20 kHz) > US (20kHz) > EO+US (40 kHz) şeklindedir (Şekil 6.30).

Uygulanan arıtım yöntemlerinin renk giderimleri üzerindeki etkinlikleri dikkate alındığında başlangıç renk değerine (1362,00 Pt-Co) göre arıtım sonundaki renk değerlerinin arttığı gözlemlenmektedir. Yapılan arıtım çalışmaları sonucunda en yüksek renk değerine (18530,00 Pt-Co) 40 kHz frekansta çalışılan sonoelektrokimyasal arıtım yöntemi ile gözlemlenmiş olup renk değerleri arasında sıralama EO+US (40 kHz) > EO > EO+US (450 kHz) > EO+US (20 kHz) > US (20kHz) şeklindedir (Şekil 6.26). Fakat SKKY’nde yer alan deşarj standardı (280 Pt-Co) göz önüne alındığında renk değerindeki artışın deşarj açısından sorun teşkil etmediği sonucuna varılmıştır.

Elektrooksidasyon ve sonoelektrokimyasal arıtım çalışmalarının optimum koşulları pH 7’de olduğu için başlangıç pH değerleri pH 7’ye ayarlanmış olup, uygulanan bu arıtım yöntemleri için 50. dakikada pH değerleri 5-6 arasına inmiş ve bu aralıkta seyretmiştir. Ultrasound ile yapılan çalışmalar süresince ise başlangıç pH değerinin (3,90) sabit kaldığı gözlemlenmiştir (Şekil 6.27).

Elektrooksidasyon ve sonoelektrokimyasal arıtım çalışmaları süresince sisteme verilen elektrik enerjinin bir kısmı kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi için harcanırken diğer bir kısmı sisteme ısı girişine böylelikle sıcaklık artışına sebep olur. Aşırı sıcaklık artışı bu arıtım sistemleri için atıksuyun buharlaşmasına ve başlangıç atıksu hacminin zamanla azalmasına sebep olur. Bu nedenle soğutma suyunun devreye alınıp sistemin sıcaklığının kontrol edilmesi sağlanmaktadır. Atıksuyunun başlangıç sıcaklık değerine (15 °C) göre artışı EO+US (20 kHz) > EO+US (450 kHz) > EO > EO+US (40 kHz) > US (20kHz) şeklindedir (Şekil 6.28). Fakat, ani sıcaklık artışı nedeniyle EO + US (40 kHz) ve EO + US (450 kHz) 45. dakikası +5 °C soğutma suyu sisteme dahil edilmiştir.

Atıksuyun kendi elektriksel iletkenlik değeri (34,00 mS/cm) elektrooksidasyon ve sonoelektrokimyasal arıtım sistemleri için yeterli olduğu ve arıtım süresince 34-36 mS/cm değerleri arasında seyrettiği gözlemlenmiştir (Şekil 6.29).

Uygulanan arıtım yöntemlerinin arıtım sonunda oluşan çamur miktarları dikkate alındığında başlangıç çamur miktarına (14,80 g) göre arıtım sonundaki çamur miktarları arasında sıralama EO+US (450 kHz) > US (20kHz) > Çamur_(t=0) > EO+US (40 kHz) > EO+US (20 kHz) > EO şeklindedir (Şekil 6.31).

Giriş atıksuyunun yağ ve gres derişimi 14,00 mg/L ve toplam kjeldahl azotu derişimi 0,00 mg/L olarak tayin edilmiş olup literatürde başlangıçtaki yağ ve gres derişimine sahip benzer atıksu örnekleri yer almaktadır (Isarain-chávez *ve ark.*, 2014). Yağ ve gres ve toplam kjeldahl azotu derişimi deşarj standardının altında olduğu için arıtım sonrası analizleri gerçekleştirilmemiştir.

7.4.1. SEM, EDX analizleri

Deri tabaklama endüstrisi atıksuyu hiçbir işleme tabi tutulmadan önce ve arıtım çalışmalarından sonra 105 °C’de etüvde kurutulmuş ve çamur numuneleri elde edilmiştir. Oluşan çamur numunelerinin SEM görüntüleri alınmış ve bu bölgelerdeki EDX analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan EDX analizlerinde çamurun içeriğinde oluşabilecek bileşiklerle ilgili aydınlatıcı olması sebebiyle görüntülerin element haritaları çıkarılmıştır.

Başlangıç çamurunun iki farklı bölgesinden SEM görüntüleri alınmış ve bu bölgelerdeki EDX analizlerinde Cl, Na, S, O, Cr, C, Mg, Ca, Al elementleri görülmüştür (Şekil 6.35, Şekil 6.38). Deri endüstrisi atıksuyunun elektrooksidasyon (EO) yöntemi ile arıtımının ardından oluşan çamurun iki farklı bölgesinden SEM görüntüleri alınmış ve bu bölgelerdeki EDX analizlerinde Cl, Na, S, O, Ca, C, Mg, Cr, Fe elementleri görülmüştür (Şekil 6.41, Şekil 6.44). Deri endüstrisi atıksuyunun 20 kHz frekansta ultrasound (US) yöntemi ile arıtımının ardından oluşan çamurun iki farklı bölgesinden SEM görüntüleri alınmış ve bu bölgelerdeki EDX analizlerinde Cl, Na, O, C, Al, Cr, Mg, Ca, S, Cu elementleri görülmüştür (Şekil 6.46, Şekil 6.49). Deri endüstrisi atıksuyunun 20 kHz frekansta sonoelektrokimyasal (EO+US) yöntemi ile arıtımının ardından oluşan çamurun iki farklı bölgesinden SEM görüntüleri alınmış ve bu bölgelerdeki EDX analizlerinde Cl, Na, O, Cr, Mg, C, S elementleri görülmüştür (Şekil 6.52, Şekil 6.55). Deri endüstrisi atıksuyunun 40 kHz frekansta sonoelektrokimyasal (EO+US) yöntemi ile arıtımının ardından oluşan çamurun iki farklı bölgesinden SEM görüntüleri alınmış ve bu bölgelerdeki EDX analizlerinde Cl, Na, S, O, Cr, Mg, C, Al, Ca, K elementleri görülmüştür (Şekil 6.58, Şekil 6.61). Deri endüstrisi atıksuyunun 450 kHz frekansta sonoelektrokimyasal (EO+US) yöntemi ile arıtımının ardından oluşan çamurun iki farklı bölgesinden SEM görüntüleri alınmış ve bu bölgelerdeki EDX analizlerinde Cl, Na, O, Cr, S, Mg, C, K, Ca, Fe elementleri görülmüştür (Şekil 6.64, Şekil 6.67).

7.4.2. XRF ve XRD analizleri

XRF analizleri

Başlangıç çamurunda ve optimum koşullarda arıtıldıktan sonra oluşan çamurun fazlarını karşılaştırmak amacıyla XRF analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu koşullardaki çamur numunelerinin XRF analizleri sonucu oluşan bileşikler: Na_2O , Cl , SO_3 , Cr_2O_3 , MgO , CaO , Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , NiO şeklindedir (Tablo 6.38).

XRD analizleri

Oluşan çamur numunelerinde ağırlıklı olarak halit (NaCl) tuzları gözlemlenmiş olup uygulanan yöntemle göre çamur numunelerinde gözlemlenen diğer pikler aşağıdaki gibidir. Deri atıksuyunun başlangıç çamurunun XRD analizleri sonucunda halit (NaCl), koesit (SiO_2), potasyum sülfat (K_2SO_4), sodyum sülfat (Na_2S) ve krom sülfat (CrS) pikleri gözlemlenmiştir (Şekil 6.69). Deri endüstrisi atıksuyunun elektrooksidasyon (EO) yöntemi ile arıtımının ardından oluşan çamurun XRD analizleri sonucunda halit (NaCl), krom(IV)oksit (CrO_2) ve disodyum sülfat(VI) (Na_2SO_4) pikleri gözlemlenmiştir (Şekil 6.70). Deri endüstrisi atıksuyunun ultrasound (US) yöntemi ile arıtımının ardından oluşan çamurun XRD analizleri sonucunda halit (NaCl), sülfür oksit (SO_2) ve krom(IV)oksit (CrO_2) pikleri gözlemlenmiştir (Şekil 6.71). Deri endüstrisi atıksuyunun 20 kHz frekansta sonoelektrokimyasal (EO+US) yöntemi ile arıtımının ardından oluşan çamurun XRD analizleri sonucunda halit (NaCl), potasyum klorür (KCl), krom(III)oksit (Cr_2O_3) ve krom sülfür (Cr_2S_3) pikleri gözlemlenmiştir (Şekil 6.72). Deri endüstrisi atıksuyunun 40 kHz frekansta sonoelektrokimyasal (EO+US) yöntemi ile arıtımının ardından oluşan çamurun XRD analizleri sonucunda halit (NaCl), magnezyum oksit (MgO) ve krom sülfat (CrSO_4) pikleri gözlemlenmiştir (Şekil 6.73). Deri endüstrisi atıksuyunun 450 kHz frekansta sonoelektrokimyasal (EO+US) yöntemi ile arıtımının ardından oluşan çamurun XRD analizleri sonucunda halit (NaCl), potasyum krom oksit ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) ve magnezyum oksit (MgO) pikleri gözlemlenmiştir (Şekil 6.74).

7.4.2. Toksisite Analizleri

Atıksu numunelerin toksisitesini değerlendirmek için Microtox'a karşı lüminesans inhibisyon yüzdesine dayanan toksisite derecelendirmeleri: EC_{50} (%) 25 = yüksek derecede toksik; 25-50 = orta derecede toksik; 51-75 = toksik; > 75 = az toksik; > 100 = toksik değil, şeklindedir (Yavuz ve Shahbazi, 2012). Toksisite derecelerine göre;

başlangıçta (EC50-5dak: %9, EC50-15dak: %15) yüksek derecede toksik olan deri endüstrisi atıksuyunun EC50 değeri elektrooksidasyon yönteminin uygulanmasının ardından (EC50-5dak: %36, EC50-15dak: %48) orta derecede toksik değere düşmüştür (Şekil 6.75). Ultrasound yönteminin uygulandığı çalışmalarda (EC50-5dak: %9, EC50-15dak: %15) başlangıçta yüksek derecede toksik olan deri endüstrisi atıksuyunun EC50 değeri hala yüksek derecede toksik etki göstermektedir (Şekil 6.76). Fakat ultrasound tek başına etki göstermezken hibrit arıtım çalışmalarında elektrooksidasyon prosesi ile sinerjik etkisi toksisite çalışmalarında da gözlemlenmiştir. Sonoelektrokimyasal arıtım sistemlerinin farklı frekanslar (20 kHz, 40 kHz ve 450 kHz) uygulanarak gerçekleştirilen arıtım çalışmalarında başlangıçta yüksek derecede toksik olan deri endüstrisi atıksuyunun EC50 değerleri sırasıyla toksik (EC50-5dak: %54, EC50-15dak: %78), orta derecede toksik (EC50-5dak: %30, EC50-15dak: %39) ve toksik (EC50-5dak: %76, EC50-15dak: %88) değere düşmüştür (Şekil 6.77, Şekil 6.78 ve Şekil 6.79).

Bu derecelendirmelere göre, ultrasound yöntemi ile toksisite giderimi gerçekleştirilemezken elektrooksidasyon ve sonoelektrokimyasal arıtım yöntemleri ile atıksuyun ilk toksisiteleri dikkate alındığında, arıtım sonunda toksisiteleri daha kabul edilebilir seviyelere düşürülmüştür. Bu yöntemler için BDD elektrotlar kullanarak toksisite giderimi önemli bir başarıdır. Elektrooksidasyon ve sonoelektrokimyasal arıtım yöntemlerinin KOİ, BOİ₅, TOK gibi parametrelerin giderim verimlerine ek olarak toksisite giderimlerinde de başarılı olduğu sonucuna varılmıştır.

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Doktora tezi kapsamında gerçekleştirilen bu çalışmada deri endüstrisi atıksuyunun içerdiği kirleticilerin arıtım süreci ile atıksu ortamından uzaklaştırılması için elektooksidasyon, ultrasound ve sonoelektrokimyasal yöntemlerle KOİ giderimi üzerindeki etkinliği araştırılmıştır. Uygulanan arıtım yöntemlerinin en iyi KOİ giderime ulaşıldığı koşullarda BOİ₅, toplam krom, AKM, TOK, TKN, bulanıklık, yağ ve gres gibi parametrelerin giderim verimleri incelenmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda deri endüstrisi atıksuyunun arıtımında elektooksidasyon yönteminin oldukça etkili olduğu, fakat ultrasound yönteminin giderim verimine hemen hiç etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir. İki ayrı yöntemin hibrit olarak eşanlı çalışıldığı koşullarda elektooksidasyon yönteminin tek başına yaptığı etkiye kıyasla anlamlı bir artış söz konusudur. Bu durum ultrasound ile arıtımın tek başına etkili olmadığı durumlarda hibrit olarak çalışıldığında ortaya çıkan sinerjik etkisini desteklemektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda deri endüstrisi atıksuyunun arıtımında sonoelektrokimyasal arıtım yönteminin başarılı olduğu sonucuna varılmıştır.

Atıksuyun arıtımına ek olarak optimum koşullarda oluşan çamurların SEM görüntüleri, EDX, XRF ve XRD analizleri gerçekleştirilerek arıtım yöntemleri karşılaştırılmıştır. Atıksuyun karmaşık yapısı da göz önünde bulundurularak, genel olarak çamur numunelerinde bulunan elementler ve olası bileşikleri tayin etmede kullanılan EDX, XRF ve XRD analiz sonuçlarının birbirini destekler nitelikte olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, her bir arıtım yöntemi için elde edilen optimum koşullarda toksisite analizleri gerçekleştirilmiş ve ultrasound yönteminin tek başına uygulandığı arıtım sistemi hariç elektooksidasyon ve sonoelektrokimyasal arıtım çalışmalarında başlangıç toksisite değerlerine göre anlamlı bir giderim gerçekleşmiştir.

Gerçekleştirilen arıtım süreci projeye özgü olup, literatüre ve farklı endüstriyel atıksularının arıtımının incelenmesine öncülük edeceği ön görülmektedir. Yapılan çalışmalar küçük ölçekli (laboratuvar ortamında) gerçekleştirilmiş olup bu çalışma sonucuna göre çalışmaların pilot ölçekli ve daha büyük sistemlerde denenmesi önerilebilir.

KAYNAKÇA

- Abalı, Y., Öztekin, B., Çanlı, M., ve Şirin, K. (2014). Deri Sanayi Atık Sularından Krom (VI) İyonunun Adsorbsiyonu. *C.B.U. Journal of Science*, 10(1), 11–24.
- Acar, A. (2011). *Su Ortamındaki Bazı Organik Bileşiklerin Fotokatalitik Yöntemle Giderimi*. Yüksek Lisans Tezi. Muğla: Muğla Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ait Ouaisa, Y., Chabani, M., Amrane, A., ve Bensmaili, A. (2012). Integration of electro coagulation and adsorption for the treatment of tannery wastewater - The case of an Algerian factory, Rouiba. *Procedia Engineering*, 33(2009), 98–101.
- Ames MPFTM *Mutagenicity Assay Technical Documentation*. (2012).
- Arnau, A. (2008). *Piezoelectric Transducers and Applications* (Second Edition).
- Bagheri, A. R., Ghaedi, M., Dashtian, K., Hajati, S., ve Bazrafshan, A. A. (2018). Simultaneous removal of Cu²⁺ and Cr³⁺ ions from aqueous solution based on Complexation with Eriochrome cyanine-R and derivative spectrophotometric method. *Applied Organometallic Chemistry*, 32(1), 1–12.
- BAKA. (2012). *Deri ve Deri Ürünleri Sektörü Raporu*.
- Bakırcıoğlu, D. (2004). *Pirinç Kabuğu ve Külü Üzerinde Bazı Eser Elementlerin Adsorpsiyonunun ve Desorpsiyonunun İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Edirne: Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Bandyopadhyay, S., Ghosh, S., Roy, A., Mukhopadhyay, A., Sarkar, S., Majumdar, S., Chakraborty, S. (2013). Combination technology of ceramic microfiltration and reverse osmosis for tannery wastewater recovery. *Water Resources and Industry*, 3, 48–62.
- Bayrakçı Karel, F. (2011). *Ultrasonik Sistemler ile Suda Staphylococcus aureus Dezenfeksiyonu*. Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Bazrafshan, E. (2008). Performance Evaluation of Electrocoagulation Process for Removal of Chromium (VI) from Synthetic Chromium Solutions Using Iron and Aluminum Electrodes. *Turkish J. Eng. Env. Sci.*, 32, 59–66.
- Benhadji, A., Ahmed, M. T., ve Maachi, R. (2011). Electrocoagulation and effect of cathode materials on the removal of pollutants from tannery wastewater of Rouiba. *DES*, 277(1–3), 128–134.
- Borba, F. H., Pellenz, L., Bueno, F., Inticher, J. J., Braun, L., Espinoza-Quiñones, F. R., Módenes, A. N. (2018). Pollutant removal and biodegradation assessment of tannery effluent treated by conventional Fenton oxidation process. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(6), 7070–7079.
- Caliari, P. C., Pacheco, M. J., Ciriaco, L., ve Lopes, A. (2019). Tannery wastewater: Organic load and sulfide removal dynamics by electrochemical oxidation at

- different anode materials. *Environmental Technology ve Innovation*, 100345.
- Çelik, A. (2011). *Süt Endüstrisi Atıksularının Arıtma Alternatifleri*. Yüksek Lisans Tezi. Tekirdağ: Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Changmai, M., Pasawan, M., ve Purkait, M. K. (2019). Separation and Purification Technology Treatment of oily wastewater from drilling site using electrocoagulation followed by micro filtration. *Separation and Purification Technology*, 210(June 2018), 463–472.
- Chowdhury, M., Mostafa, M. G., Kumar, T., ve Kumar, A. (2013). Treatment of leather industrial effluents by filtration and coagulation processes, 3, 11–22.
- Co, S. S. (2015). Prospects of EM Technology In controlling Leather Industry Pollution.
- Costa, C. R., Montilla, F., Morallón, E., ve Olivi, P. (2010). Electrochemical oxidation of synthetic tannery wastewater in chloride-free aqueous media. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1–3), 429–435.
- Costa, C. R., ve Olivi, P. (2009). Effect of chloride concentration on the electrochemical treatment of a synthetic tannery wastewater. *Electrochimica Acta*, 54(7), 2046–2052.
- Cruz-Rizo, A., Gutiérrez-Granados, S., Salazar, R., ve Peralta-Hernández, J. M. (2017). Application of electro-Fenton/BDD process for treating tannery wastewaters with industrial dyes. *Separation and Purification Technology*, 172, 296–302.
- Fontoura, J. T., Rolim, G. S., Farenzena, M., ve Gutterres, M. (2017). Influence of light intensity and tannery wastewater concentration on biomass production and nutrient removal by microalgae *Scenedesmus* sp. *Process Safety and Environmental Protection*, 111, 355–362.
- Deghles, A., ve Kurt, U. (2015). Treatment of raw tannery wastewater by electrocoagulation technique: optimization of effective parameters using Taguchi method. *Desalination and Water Treatment*, 3994, 1–12.
- Dermentzis, K., Christoforidis, A., Valsamidou, E., Lazaridou, A., ve Kokkinos, N. (2011). Removal of Hexavalent Chromium From Electroplating Wastewater By Electrocoagulation with Iron Electrodes, 13(4), 412–418.
- Doğu, İ., Yalçın, M., İleri, B., ve Ayyıldız, Ö. (2017). Deri Atıksuyunun Sono-Elektrokimyasal Arıtımı, 1–23.
- Duran, K., Bahtiyari, İ., ve Ekmekçi Körlü, A. (2006). Ultrason Teknolojisi. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 3, 155–158. Retrieved from
- Ekonomi Bakanlığı, T. C. (2016). *Deri ve Deri Mamulleri*.
- El-Sheikh, M. A., Saleh, H. I., Flora, J. R., ve Abdel-Ghany, M. R. (2011). Biological tannery wastewater treatment using two stage UASB reactors. *Desalination*, 276(1–3), 253–259.

- Elabbas, S., Ouazzani, N., Mandi, L., Berrekhis, F., Perdicakis, M., Pontvianne, S., ... Leclerc, J.-P. (2016). Treatment of highly concentrated tannery wastewater using electrocoagulation: Influence of the quality of aluminium used for the electrode. *Journal of Hazardous Materials*, 319, 69–77.
- Erdem, M., Altundoğan, H. S., Turan, M. D., ve Tümen, F. (2005). Hexavalent chromium removal by ferrochromium slag. *Journal of Hazardous Materials*, 126(1–3), 176–182.
- Espinoza-Quiñones, F. R., Fornari, M. M. T., Módenes, A. N., Palácio, S. M., da Silva, F. G., Szymanski, N., ... Trigueros, D. E. G. (2009). Pollutant removal from tannery effluent by electrocoagulation. *Chemical Engineering Journal*, 151(1–3), 59–65.
- Farooq, R., Durrani, M., Ahmed, Z., Gilani, M. A., Mahmood, Q., Shaukat, S. F., ... Yaqub, A. (2013). Treatment of tanneries waste water by ultrasound assisted electrolysis process. *J. Chem. Soc. Pak.*, 35(3), 599–603.
- Farré, M., ve Barceló, D. (2003). Toxicity testing of wastewater and sewage sludge by biosensors, bioassays and chemical analysis. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 22(5), 299–310.
- Fatta-Kassinos, D., Dionysiou, D. D., ve Kümmerer, K. (2016). *Advanced Treatment Technologies for Urban Wastewater Reuse. Handbook of Environmental Chemistry*.
- FENG, J. wei, SUN, Y. bing, ZHENG, Z., ZHANG, J. biao, LI, S., ve TIAN, Y. chun. (2007). Treatment of tannery wastewater by electrocoagulation. *Journal of Environmental Sciences*, 19(12), 1409–1415.
- Fernandez, M., Paisio, C. E., Perotti, R., Pereira, P. P., Agostini, E., ve González, P. S. (2019). Laboratory and field microcosms as useful experimental systems to study the bioaugmentation treatment of tannery effluents. *Journal of Environmental Management*, 234(January), 503–511.
- Fettig, J., Pick, V., Oldenburg, M., ve Phuoc, N. V. (2016). Treatment of tannery wastewater for reuse by physico-chemical processes and a membrane bioreactor. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 7(4), 420–428.
- Garrote, J. I., Bao, M., Castro, P., ve Bao, M. J. (1995). Treatment of tannery effluents by a two step coagulation/flocculation process. *Water Research*, 29(11), 2605–2608.
- Gasemloo, S., Khosravi, M., Sohrabi, M. R., Dastmalchi, S., ve Gharbani, P. (2019). Response surface methodology (RSM) modeling to improve removal of Cr (VI) ions from tannery wastewater using sulfated carboxymethyl cellulose nanofilter. *Journal of Cleaner Production*, 208, 736–742.
- Gengec, E. (2017). Ecotoxicology and Environmental Safety Treatment of highly toxic cardboard plant wastewater by a combination of electrocoagulation and electrooxidation processes. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 145(June), 184–192.

- Goutam, S. P., Saxena, G., Singh, V., Yadav, A. K., Bharagava, R. N., ve Thapa, K. B. (2018). Green synthesis of TiO₂ nanoparticles using leaf extract of *Jatropha curcas* L. for photocatalytic degradation of tannery wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 336, 386–396.
- Gümüşdere, H. T. (2007). *Zararlı Organik Bileşiklerin Bozundurulmasına Ses Ötesi Dalgaların (Ultrasound) Etkisi*. Ankara Üniversitesi. Retrieved from
- Hansen, H. K., Franco, S., Gutiérrez, C., Lazo, A., Lazo, P., Ottosen, L. M., ... Santa, F. (2019). Selenium removal from petroleum refinery wastewater using an electrocoagulation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 364(October 2018), 78–81.
- Houshyar, Z., Khoshfetrat, A. B., ve Fatehifar, E. (2012). Influence of ozonation process on characteristics of pre-alkalized tannery effluents. *Chemical Engineering Journal*, 191, 59–65.
- Ildırar, D., ve Fındık, S. (2015). Maya Endüstrisi Atıksuyunun Ultrases ile Renk Gideriminde Çeşitli Tuzların Etkisi. *Anadolu University Journal of Science and Technology-A Applied Sciences and Engineering*, 16(2), 179–188.
- İlhan, F., Kurt, U., Apaydın, Ö., Arslankaya, E., ve Gönüllü, M. T. (2007). Elektrokimyasal Arıtım ve Uygulamaları: Katı Atık Sızıntı Suyu Çalışması. *AB Sürecinde Türkiye’de Katı Atık Yönetimi ve Çevre Sorunları Sempozyumu*.
- Isarain-chávez, E., De, C., Godínez, L. A., Brillas, E., ve Peralta-hernández, J. M. (2014). Comparative study of electrochemical water treatment processes for a tannery wastewater effluent, 713, 62–69.
- Isarain-Chávez, E., De La Rosa, C., Godínez, L. A., Brillas, E., ve Peralta-Hernández, J. M. (2014). Comparative study of electrochemical water treatment processes for a tannery wastewater effluent. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 713, 62–69.
- Işıklı Bektüre, S. (2017). *Nanofiltrasyon Yöntemi ile Deri ve Zeytinyağı Atıksularından Renk Giderimi*.
- Jamshidi, M., Ghaedi, M., Dashtian, K., ve Hajati, S. (2015). New ion-imprinted polymer-functionalized mesoporous SBA-15 for selective separation and preconcentration of Cr(III) ions: Modeling and optimization. *RSC Advances*, 5(128), 105789–105799.
- Kalyanaraman, C., Kameswari, K. S. B., ve Rao, J. R. (2015). Studies on enhancing the biodegradation of tannins by ozonation and Fenton’s oxidation process. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 25, 329–337.
- Karakaş, G., Bakır, U., Ersöz, T. İ., Koç, B., ve Bayram, B. (2008). *Çok İşlevli Cam ve Seramik Ürünleri İçin Yarı İletken Fotokatalitik İnce Filmlerin Geliştirilmesi*. Ankara.
- Khosa, M. K., Jamal, M. A., Hussain, A., Muneer, M., Zia, K. M., ve Hafeez, S. (2013). Efficiency of aluminum and iron electrodes for the removal of heavy metals [(Ni

- (II), Pb (II), Cd (II)] by electrocoagulation method. *Journal of the Korean Chemical Society*, 57(3), 316–321.
- Küçükpelvan, H., Yarımtepe, C. C., ve Öz, N. A. (2017). Deri Atıksuyunun Arıtım Metotları, 3(1), 59–96.
- Kuppusamy, S., Jayaraman, N., Jagannathan, M., Kadarkarai, M., ve Aruliah, R. (2017). Electrochemical decolorization and biodegradation of tannery effluent for reduction of chemical oxygen demand and hexavalent chromium. *Journal of Water Process Engineering*, 20(September), 22–28.
- Kurt, U., Apaydin, O., ve Gonullu, M. T. (2007). Reduction of COD in wastewater from an organized tannery industrial region by Electro-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1–2), 33–40.
- Lofrano, G., Meriç, S., Emel, G., ve Orhon, D. (2013). Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters : A review, 462, 265–281.
- Luz-pedro, A. De, Mart, F., ve Bañuelos, J. A. (2019). Pollutant Removal from Wastewater at Different Stages of the Tanning Process by Electrocoagulation, 2019.
- Maha Lakshmi, P., ve Sivashanmugam, P. (2013). Treatment of oil tanning effluent by electrocoagulation: Influence of ultrasound and hybrid electrode on COD removal. *Separation and Purification Technology*, 116, 378–384.
- Maharaja, P., Mahesh, M., Chitra, C., Kalaivani, D., Srividya, R., Swarnalatha, S., ve Sekaran, G. (2017). Sequential oxic-anoxic bio reactor for the treatment of tannery saline wastewater using halophilic and filamentous bacteria. *Journal of Water Process Engineering*, 18, 47–57.
- Mandal, T., Dasgupta, D., Mandal, S., ve Datta, S. (2010). Treatment of leather industry wastewater by aerobic biological and Fenton oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1–3), 204–211.
- Mannucci, A., Munz, G., Mori, G., ve Lubello, C. (2010). Anaerobic treatment of vegetable tannery wastewaters: A review. *Desalination*, 264(1–2), 1–8.
- Mason, T. J. (1990). *Chemistry with Ultrasound*.
- Mekonnen, A., Leta, S., ve Njau, K. N. (2017). Anaerobic treatment of tannery wastewater using ASBR for methane recovery and greenhouse gas emission mitigation. *Journal of Water Process Engineering*, 19(July), 231–238.
- Microplate, D., ve Genotoxicity, F. (2012). *umuC Easy CS 1-Day Microplate Format Genotoxicity Assay for testing of concentrated samples*.
- Módenes, A. N., Espinoza-Quñones, F. R., Borba, F. H., ve Manenti, D. R. (2012). Performance evaluation of an integrated photo-Fenton - Electrocoagulation process applied to pollutant removal from tannery effluent in batch system. *Chemical*

- Módenes, Aparecido N., Borba, F. H., Borba, C. E., Espinoza-Quñones, F. R., Pellenz, L., Seibert, D., ve Bergamasco, R. (2018). Desirability function applied to the optimization of the Photoperoxi-Electrocoagulation process conditions in the treatment of tannery industrial wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, 23(April), 207–216.
- Mollah, M. Y., Schennach, R., Parga, J. R., ve Cocke, D. L. (2001). Electrocoagulation (EC)--Science and Applications. *Journal of Hazardous Materials*, 84(1), 29–41.
- Moradi, M., ve Moussavi, G. (2019). Enhanced treatment of tannery wastewater using the electrocoagulation process combined with UVC/VUV photoreactor: Parametric and mechanistic evaluation. *Chemical Engineering Journal*, 358(April 2018), 1038–1046.
- Mosca Angelucci, D., Stazi, V., Daugulis, A. J., ve Tomei, M. C. (2017). Treatment of synthetic tannery wastewater in a continuous two-phase partitioning bioreactor: Biodegradation of the organic fraction and chromium separation. *Journal of Cleaner Production*, 152, 321–329.
- Moussavi, G., Jiani, F., ve Shekoohian, S. (2015). Advanced reduction of Cr(VI) in real chrome-plating wastewater using a VUV photoreactor: Batch and continuous-flow experiments. *Separation and Purification Technology*, 151, 218–224.
- Muñoz, B. E. L., Robles, R. R., García, J. L. I., ve Gutiérrez, M. T. O. (2011). Adsorption of basic chromium sulfate used in the tannery industries by calcined hydrotalcite. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 55(3), 137–141.
- Muthukrishnan, M., ve Guha, B. K. (2006). Heavy metal separation by using surface modified nanofiltration membrane, 200(September), 351–353.
- Nariyan, E., Sillanpää, M., ve Wolkersdorfer, C. (2017). Electrocoagulation treatment of mine water from the deepest working European metal mine – Performance , isotherm and kinetic studies. *Separation and Purification Technology*, 177, 363–373.
- Nasiri Azad, F., Ghaedi, M., Dashtian, K., Jamshidi, A., Hassani, G., Montazerzohori, M., Bazrafshan, A. A. (2016). Preparation and characterization of an AC-Fe₃O₄-Au hybrid for the simultaneous removal of Cd²⁺, Pb²⁺, Cr³⁺ and Ni²⁺ ions from aqueous solution via complexation with 2-((2,4-dichloro-benzylidene)-amino)-benzenethiol: Taguchi optimization. *RSC Advances*, 6(24), 19780–19791.
- Naumczyk, J. H., ve Kucharska, M. A. (2017). Toxic / Hazardous Substances and Environmental Engineering Electrochemical treatment of tannery wastewater - Raw, coagulated , and pretreated by AOPs, 4529.
- Oladipo, A. A., Adeleye, O. J., Oladipo, A. S., ve Aleshinloye, A. O. (2017). Bio-derived MgO nanopowders for BOD and COD reduction from tannery wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, 16, 142–148.

- Önder, E., Koparal, A. S., ve Öğütveren, Ü. B. (2007). An alternative method for the removal of surfactants from water: Electrochemical coagulation. *Separation and Purification Technology*, 52(3), 527–532.
- Özdemir, C., Argun, M. E., Dursun, Ş., Karataş, M., Doğan, S., ve Albayrak, M. (2004). Deri Endüstrisi Atık Sularının Başyayla (Karaman) Yöresi Pekmez Toprağı Kullanılarak Arıtılabilirliklerinin İncelenmesi. *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 6(3), 57–64.
- Pétrie, C. (2014). *The use of power ultrasound for water treatment. Power Ultrasonics: Applications of High-Intensity Ultrasound*.
- Pinto, M. B., Samanamud, G. R. L., Baston, E. P., França, A. B., Naves, L. L. R., Loures, C. C. A., ve Naves, F. L. (2019). Multivariate and multiobjective optimization of tannery industry effluent treatment using Musa sp flower extract in the coagulation and flocculation process. *Journal of Cleaner Production*, 219, 655–666.
- Priebe, G. P. S., Kipper, E., Gusmao, A. L., Marcilio, N. R., ve Gutterres, M. (2016). Anaerobic digestion of chrome-tanned leather waste for biogas production. *Journal of Cleaner Production Journal*, 129, 410–416.
- Rangasamy, S., Alagirisamy, B., ve Santiago, M. (2013). Effect of Natural Zeolite Material on Hexavalent Chromium Adsorption. *Journal of Industrial Pollution Control*.
- Saxena, S., Rajoriya, S., Saharan, V. K., ve George, S. (2018). An advanced pretreatment strategy involving hydrodynamic and acoustic cavitation along with alum coagulation for the mineralization and biodegradability enhancement of tannery waste effluent. *Ultrasonics Sonochemistry*, 44(February), 299–309.
- Saxena, S., Saharan, V. K., ve George, S. (2018). Enhanced synergistic degradation efficiency using hybrid hydrodynamic cavitation for treatment of tannery waste effluent. *Journal of Cleaner Production*, 198, 1406–1421.
- Şengil, I. A., Kulaç, S., ve Özacar, M. (2009). Treatment of tannery liming drum wastewater by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1–3), 940–946.
- Sivagami, K., Sakthivel, K. P., ve Nambi, I. M. (2018). Advanced oxidation processes for the treatment of tannery wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(3), 3656–3663.
- SKKY. (2004). *Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği*.
- Sundarapandiyan, S., Chandrasekar, R., Ramanaiah, B., Krishnan, S., ve Saravanan, P. (2010). Electrochemical oxidation and reuse of tannery saline wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1–3), 197–203.
- T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Ç. Y. G. M. (2012). *Türkiye’de Sanayiden Kaynaklanan Tehlikeli Atıkların Yönetiminin İyileştirilmesi*.

- Tahir, S. S., ve Naseem, R. (2007). Removal of Cr (III) from tannery wastewater by adsorption onto bentonite clay, 53, 312–321.
- Tamersit, S., Bouhidel, K. E., ve Zidani, Z. (2018). Investigation of electrodialysis anti-fouling configuration for desalting and treating tannery unhairing wastewater: Feasibility of by-products recovery and water recycling. *Journal of Environmental Management*, 207, 334–340.
- Tezcan Ün, Ü., Koparal, A. S., ve Ögütveren, Ü. B. (2008). Treatment of slaughterhouse wastewater with iron electrodes. *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, 111, 545–551.
- Thanikaivelan, P., Rao, J. R., Nair, B. U., ve Ramasami, T. (2005). Recent trends in leather making: Processes, problems, and pathways. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 35(1), 37–79.
- Thankappan, R., Nguyen, T. V., Srinivasan, S. V., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., ve Loganathan, P. (2015). Removal of leather tanning agent syntan from aqueous solution using Fenton oxidation followed by GAC adsorption. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 483–488.
- Thokchom, B., Pandit, A. B., Qiu, P., Park, B., Choi, J., ve Khim, J. (2015). A review on sonoelectrochemical technology as an upcoming alternative for pollutant degradation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 27, 210–234.
- Toprak, R., ve Girgin, İ. (2000). Aktifleştirilmiş Klinoptilolit ile Deri Sanayii Atık Sularından Kromun Giderilmesi. *Turk J Engin Environ Sci*, 24, 343–351.
- Vaiano, V., ve Iervolino, G. (2018). Facile method to immobilize ZnO particles on glass spheres for the photocatalytic treatment of tannery wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science*, 518, 192–199.
- Varank, G., Erkan, H., Yazıcı, S., Demir, A., ve Engin, G. (2014). Electrocoagulation of Tannery Wastewater using Monopolar Electrodes: Process Optimization by Response Surface Methodology. *Int. J. Environ. Res.*, 8(1), 165–180.
- Vazifehkhoran, A. H., Shin, S. G., ve Triolo, J. M. (2018). Use of tannery wastewater as an alternative substrate and a pre-treatment medium for biogas production. *Bioresource Technology*, 258(February), 64–69.
- Vilardi, G., Ochando-pulido, J. M., Stoller, M., Verdone, N., ve Di, L. (2018). Fenton oxidation and chromium recovery from tannery wastewater by means of iron-based coated biomass as heterogeneous catalyst in fixed-bed columns. *Chemical Engineering Journal*, 351, 1–11.
- Vilardi, G., Palma, L. Di, ve Verdone, N. (2018). On the critical use of zero valent iron nanoparticles and Fenton processes for the treatment of tannery wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, 22(November 2017), 109–122.
- Wang, Y., Li, W., Irini, A., ve Su, C. (2014). Removal of organic pollutants in tannery

wastewater from wet-blue fur processing by integrated Anoxic/Oxic (A/O) and Fenton: Process optimization. *Chemical Engineering Journal*, 252, 22–29.

Yavuz, Y. (2004). *Fenolün Elektrokimyasal Yöntemlerle Sudan Giderimi*. Anadolu Üniversitesi.

Yıldız Töre, G., Kuru, N., Ubay Çokgör, E., ve Orhon, D. (2004). Çorlu Deri Organize Sanayi Bölgesi Üretim Profili ve Atıksularının Biyolojik Arıtılabilirlik Esaslı Karakterizasyonu. *SKKD*, 14, 16–22.

Yılmaz, E. (2014). *Maya Endüstrisi Atıksuyunun Ses Ötesi Dalgalarla Arıtılması*. Hitit Üniversitesi.

Zhao, Y., Chang, W., Huang, Z., Feng, X., Ma, L., Qi, X., ve Li, Z. (2017a). Applied Surface Science Enhanced removal of toxic Cr (VI) in tannery wastewater by photoelectrocatalysis with synthetic TiO₂ hollow spheres. *Applied Surface Science*, 405, 102–110.

Zhao, Y., Chang, W., Huang, Z., Feng, X., Ma, L., Qi, X., ve Li, Z. (2017b). Enhanced removal of toxic Cr(VI) in tannery wastewater by photoelectrocatalysis with synthetic TiO₂ hollow spheres. *Applied Surface Science*, 405, 102–110.

Zongo, I., Merzouk, B., Palm, K., ve Wethe, J. (2012). Study of an electrocoagulation (EC) unit for the treatment of industrial effluent of Ouagadougou, Burkina Faso. *Advances in Applied*, 3(1), 572–582.