T. C.
CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ULTRASES DESTEKLİ ELEKTROKİMYASAL METOD İLE SULU ÇÖZELTİLERDEKİ İLAÇ KALINTI MADDESİ TETRACYCLINE GİDERİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ömer Faruk ALACAHAN
(201492101200)

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Fuat ÖZYONAR

SİVAS
2017

Ömer Faruk ALACAHAN'ın hazırladığı ve **"Ultrases Destekli Elektrokimyasal Metod ile Sulu Çözeltilerdeki İlaç Kalıntı Maddesi Tetracycline Giderimi"** adlı bu çalışma jüri tarafından **ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı: **Yrd. Doç. Dr. Fuat ÖZYONAR** …….....
Cumhuriyet Üniversitesi

Jüri Üyeleri: **Yrd. Doç. Dr. Ömür GÖKKUŞ** …….....
Erciyes Üniversitesi

Yrd.Doç.Dr. Bünyamin KARAGÖZOĞLU ……..
Cumhuriyet Üniversitesi

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. İdris ZORLUTUNA
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (CÜBAP) Komisyonu tarafından M-654 Nolu proje ile desteklenmiştir.

Bütün hakları saklıdır.

Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

© Ömer Faruk ALACAHAN, 2017

Vatan savunmasında canını feda eden bütün aziz şehitlerimize, çalışma sırasında bana destek olan aileme ve tüm dostlarıma…

ETİK

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- ✓ Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- ✓ Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu ve atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü, Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

12/04/2017

Ömer Faruk ALACAHAN

KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR

Bilgi ve deneyimlerinden sürekli yararlandığım, tezin her aşamasında bilgi ve deneyimleriyle yol gösteren, yardımlarını esirgemeyen çok değerli danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Fuat ÖZYONAR'a çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışması süresince maddi ve manevi her türlü yardımı esirgemeyen canım babam Yrd. Doç. Dr. Osman ALACAHAN'a ve canım anneme çok teşekkür ederim.

ÖZET

ULTRASES DESTEKLİ ELEKTROKİMYASAL METOD İLE SULU ÇÖZELTİLERDEKİ İLAÇ KALINTI MADDESI TETRACYCLINE GİDERİMİ

Ömer Faruk ALACAHAN

Yüksek Lisans Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Fuat ÖZYONAR

2017, 102+xvii sayfa

Bu çalışmada, Tetracycline antibiyotik etken maddesinin; elektrokoagülasyon, ultrases, ultrases destekli elektrokoagülasyon prosesleriyle sulu çözeltilerden arıtmı araştırılmıştır. Elektrokoagülasyon prosesinde farklı elektrot bağlantı türlerinde; MP-P (monopolar paralel), MP-S (monopolar seri), BP-S (Bipolar seri) ve hibrit demir ve alüminyum elektrotlar kullanılarak Tetracycline giderim verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Elektrokoagülasyon prosesine etki eden parametrelerden; elektrot türü, başlangıç pH, akım yoğunluğu, Tetracycline konsantrasyonu, çözelti iletkenliği, hava enjeksiyon debisi ve bağlantı türünün Tetracycline ve KOİ giderimi üzerine etkisi araştırılmıştır. 5 dakikalık işletme süresinde Elektrokoagülasyon prosesi için optimum işletme şartları; başlangıç pH 6, Al-Fe-Fe-Fe (anot-katot-anot-katot) elektrot türü, bağlantı türü MP-P, akım yoğunluğu 50 A/m^2, Tetracycline konsantrasyonu 100 mg/L, hava debisi 2 L/dak ve iletkenlik 1000 µs/cm olarak bulunmuştur. Bu koşullar altında, Tetracycline ve KOİ giderme verimleri sırasıyla %96,3 ve %91,2 olarak elde edilmiştir. Bununla birlikte sabit güç (150 W) ve frekansta (40 kHz) ultrases kaynağıyla entegre edilmiş elektrokoagülasyon prosesinin optimum şartları altında 5 dakikada Tetracycline giderimi ve KOİ giderimi sonuçlarında; Tetracycline ve KOİ giderimi sırasıyla %100 ve %97,5 olarak elde edilmiştir. Ayrıca arıtılmış ve ham su numunelerinin UV-Vis spektrum taramaları yapılarak Tetracyclineli ve arıtılmış numuler arasındaki absorbans pikleri karşılaştırılmıştır. İşletme maliyeti elektrot, enerji, kimyasal madde ve ultrases enerji

dikkate alınarak optimum şartlarda EK için 0,215 €/m^3 ve EK+US için 0,76 €/m^3 elde edilmiştir. Sonuç olarak, antibiyotik kalıntı maddelerinden biri olan Tetracyclinein sulu çözeltilerden gideriminde elektrokoagülasyon ve ultrases destekli elektrokoagülasyon proseslerinin etkili olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Elektrokoagülasyon prosesi, Sonoelektrokimyasal proses, Ultrases, Tetracycline giderimi, İlaç kalıntı maddesi, Al-Fe elektrot, Hibrit elektrot, İşletme maliyeti.

ABSTRACT

REMOVAL OF TETRACYCLINE OF DRUG RESIDUAL MATTER IN THE AQUEOUS SOLUTIONS BY ULTRASOUND ASSISTED ELECTROCHEMICAL METHOD

Ömer Faruk ALACAHAN

Master of Science Thesisi

Department of Environmental Engineering

Supervisor: Yrd. Doç. Dr. Fuat ÖZYONAR

2017, 102+xvii pages

In this study, removal of Tetracycline from aqueous solution by electrocoagulation, ultrasound and ultrasound assisted electrocoagulation processes was investigated. The effects of removal tetracycline with electrocoagulation process using hybrid aluminum and iron electrodes (eight different combinations) and three different connection modes (monopolar parallel (MP-P), Monopolar series (MP-S) and bipolar series (BP-S)) was focused. The effects of electrocoagulation parameters such as hybrid electrode combination, initial pH, current density, initial tetracycline concentration, air injection flow, solution conductivity and connection mode on TC and COD removal efficiencies were evaluated. At the 2.5 min elctrocoagulation time, optimum operational conditions were found to be as Al-Fe-Fe-Fe (anode-cathode-anode-cathode) electrode combination, the initial pH 6, current density of 50 A/m2, TC concentration of 100 mg/L, air injection flow 2 L/min, solution conductivity 1000 μs/cm and connection mode of monopolar series (MP-S). Under these conditions, removal efficiencies for TC and COD were respectively observed as 96.3% and 91.2%. Moreover, removal efficiencies of TC and COD at the optimum operational conditions in the ultrasound integrated electrocoagulation process using fixed power and frequency were obtained 100% and 97.5 % respectively. Moreover,

the UV absorbance was determined before and after the treatments by electrocoagulation (EC), ultrasound and ultrasound assisted electrocoagulation processes. The operating costs including electrode, energy and chemical consumptions were calculated as 0.215 €/m^3 for EC and 0.76 €/m^3 for EC+US. As a result, ultrasound assisted electrocoagulation and electrocoagulation process was found to be quite efficient for removal of tetracycline from aqueous solutions.

Keywords: Electrocoagulation process, Sonoelectrocoagulation, Removal of tetracycline, Drug Residual matter, Al-Fe electrode, Hybrite electrode, Operation cost.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR ..... **vi**
ÖZET ..... **vii**
ABSTRACT ..... **ix**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **xiii**
TABLOLAR DİZİNİ ..... **xv**
KISALTMALAR DİZİNİ ..... **xvii**

1. GİRİŞ **1**
1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi 1
1.2. Amaç ve Kapsam 2
2. GENEL BİLGİLER **4**
2.1. İlaç Sanayisi, Antibiyotikler ve Tetracyclineler 4
2.1.1. İlaç sanayi 4
2.1.2. İlaç sanayisinin sınıflandırılması 5
2.1.3. Proseslerin tanımı ve atık özellikleri 6
2.1.4. Fermantasyon tesisleri 7
2.1.5. Sentezlenmiş organik kimyasal tesisleri 7
2.1.6. Fermantasyon / sentetik organik kimyasal tesisleri 11
2.1.7. Biyolojik üretim tesisleri 12
2.1.8. Formülasyon, ilaç karıştırma ve hazırlama tesisleri 13
2.2. Antibiyotikler 14
2.2.1. Tetracycline (TC) ve çevresel etkileri 17
3. ELEKTROKİMYASAL VE ULTRASES PROSESLERİ **20**
3.1. Elektrooksidasyon (EOx) 22
3.2. Elektroflotasyon (EF) 24
3.3. Elektrokoagülasyon (EK) 25
3.3.1. Elektrotlardaki reaksiyonlar 27
3.3.2. Elektrokoagülasyon prosesinde bağlantı türleri 31
3.3.3. Elektrokoagülasyon prosesine etki eden parametreler 32
3.3.4. Elektrokoagülasyon prosesinin avantajları ve dezavantajları 37
3.3.5. Elektrokoagülasyon prosesinin uygulama alanları 39
3.4. Ultrases (Ultrasound) 39
3.4.1. Ultrases dalgalarının üretimi, piezoelektrik olay ve dönüştürücü 40
3.4.2. Kavitasyon 42
3.4.3. Ultrases prosesine etki parametreler 51
3.5. Yapılan Çalışmalar 52
3.5.1. Elektrokoagülasyon arıtım prosesleriyle yapılan bazı çalışmalar 52
3.5.2. Sonokimyasal proseslerle yapılan bazı çalışmalar 57
3.5.3. Tetracycline giderimi üzerine yapılan bazı çalışmalar 60
4. MATERYAL VE METOD **61**
4.1. Kullanılan Materyal 61
4.2. Metod ve Deneyin Yapılışı 61
4.3. Deneysel İşlem 63
4.4. Analitik Metodlar 64

4.5. Hesaplamalar ve Kullanılan Eşitlikler 66
5. DENEYSEL BULGULAR 68
5.1. Elektrokoagülasyon Prosesine Elektrot Tipinin Etkisi 68
5.2. Elektrokoagülasyon Prosesine Başlangıç pH'ın Etkisi 70
5.3. Elektrokoagülasyon Prosesine Üzerine Akım Yoğunluğunun Etkisi 72
5.4. Elektrokoagülasyon Prosesine Başlangıç TC Konsantrasyonun Etkisi 74
5.5. Elektrokoagülasyon Prosesine Çözelti İletkenliğinin Etkisi 75
5.6. Elektrokoagülasyon Prosesine Farklı Bağlantı Türlerinin Etkisi 77
5.7. Elektrokoagülasyon Prosesine Hava Enjeksiyonun Etkisi 79
5.8. Ultrases Destekli Elektrokoagülasyon Prosesinde TC Giderimi 80

6. SONUÇLAR 86

KAYNAKLAR 89

ÖZGEÇMİŞ

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. İnsan ve hayvan tıbbında kullanılan ilaç bileşiklerinin kaynakları ve çevresel etkileri 2
Şekil 2.1. Antibiyotiklerin çevreye yayılma yolları 16
Şekil 3.1. Elektro-Fenton prosesiyle organik kirleticilerin oksidasyon mekanizması 24
Şekil 3.2. Temel elektrokoagülasyon ünitesi 27
Şekil 3.3. Fe'nin oluşturabileceği kararlı bileşikler 31
Şekil 3.4. Al'nin oluşturabileceği kararlı bileşikler 31
Şekil 3.5. Elektrotların farklı bağlantı türleri 32
Şekil 3.6. Ultrases aralığı diyagramı 40
Şekil 3.7. Klasik Langevin dönüştürücüsü 41
Şekil 3.8. Çeşitli ultrasonik reaktörler 42
Şekil 3.9. Geçici akustik kavitasyonun şematik gösterimi 45
Şekil 3.10. Kavitasyon Kabarcıklarının Oluşumu 46
Şekil 3.11. Kavitasyon kabarcağının oluşumu 46
Şekil 3.12. Kavitasyon kabarcığı bölgeleri 49
Şekil 4.1. Tetracyclinein kimyasal formülü ve yapısı 61
Şekil 4.2. (A) Çalışmada kullanılan elektrokoagülasyon deney düzeneğinin şematik görünüşü 62
Şekil 4.3. EC prosesinde üç farklı bağlantı türünün şematik görünüşü 63
Şekil 4.4. Ultrases ve Ultrases-Elektrokoagülasyon reaktörünün şematik görünüşü. 63
Şekil 4.5. Tetracycline'nin absorbans anahtar eğrisi 65
Şekil 4.6. Tetracycline'nin KOİ anahtar eğrisi 65
Şekil 4.7. Tetracycline spektrum taraması 66
Şekil 5.1. Elektrokoagülasyon prosesinde elektrot tipinin TC giderim verimi üzerine etkisi 69
Şekil 5.2. Elektrokoagülasyon prosesinde başlangıç pH'ın TC giderme verimleri üzerine etkisi 71
Şekil 5.3. Elektrokaogülasyon prosesinde akım yoğunluğunun TC giderme verimine etkisi 73
Şekil 5.4. Sabit akım yoğunluğunda farklı konsantrasyonların TC giderimi üzerine etkisi 75
Şekil 5.5. Elektrokoagülasyon prosesinde çözelti iletkenliğinin TC giderim verimi üzerine etkisi 76
Şekil 5.6. Elektrokoagülasyon prosesinde farklı akım yoğunluğunda MP-P, MP-S, BP-S elektrot bağlantı tipinin TC giderme verimi üzerine etkisi 78
Şekil 5.7. Elektrokoagülasyon prosesinde hava debisinin TC giderimi üzerine etkisi 80
Şekil 5.8. Çeşitli proseslerin zamana bağlı olarak TC giderim verimleri 81
Şekil 5.9. 1-15 dakika Ultrases sürelerinde ham ve arıtılmış suyun UV-Vis spektrumu 84
Şekil 5.10. 1-15 dakika Elektrokoagülasyon sürelerinde ham ve arıtılmış suyun UV-Vis spektrumu 84

Şekil 5.11. 1-15 dakika Ultrases destekli Elektrokoagülasyon sürelerinde ham ve arıtılmış suyun UV-Vis spektrumu 85

TABLOLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1. İlaçların sınıfları ve tipik örnekleri 6
Tablo 2.2. Tipik Harcanmış Fermantasyon Besiyerinin Özellikleri 7
Tablo 2.3. İşlenmemiş Sentetik İlaç Atıklarının Özellikleri 8
Tablo 2.4. Atıksudaki Sentetik Organik Kimyasalların Özellikleri 9
Tablo 2.5. Hyderabad'da Sentetik İlaç Fabrikasının Alkali Atıksuyunun Özellikleri 10
Tablo 2.6. Hyderabad'da Sentetik İlaç Fabrikasının Yoğunlaşmış Atıksuyunun Özellikleri 10
Tablo 2.7. Hyderabad'da Sentetik İlaç Fabrikasının Asit Atıksuyunun Özellikleri 11
Tablo 2.8. Hyderabad'da Sentetik İlaç Fabrikasının Kombine Atıksuyunun Özellikleri 11
Tablo 2.9. Allopatik İlaç Üretimi Yapan İlaç Sanayisinin Atıksu Özellikleri 11
Tablo 2.10. Biyolojik İlaç Üretimi Yapan İlaç Fabrikasında Karaciğer ve Sığır Eti Üretiminden Ortaya Çıkan Atıksuyun Özellikleri 13
Tablo 2.11. Tipik Biyolojik İlaç Üretim Tesisinde Oluşan Kullanılmış Sıvıların Özellikleri 13
Tablo 2.12. İnsan ve hayvan tıbbında kullanılan bazı önemli antibiyotikler 15
Tablo 3.1. Elektrokoagülasyon ve elektrokoagülasyon tekniğiyle diğer arıtım tekniklerinin birlikte kullanılarak yapılan çalışmalar 53
Tablo 3.2. Elektrokoagülasyon ve elektrokoagülasyon tekniğiyle diğer arıtım tekniklerinin birlikte kullanılarak yapılan çalışmalar (devamı) 54
Tablo 3.3. Elektrokoagülasyon ve elektrokoagülasyon tekniğiyle diğer arıtım tekniklerinin birlikte kullanılarak yapılan çalışmalar (devamı) 55
Tablo 3.4. Elektrokoagülasyon ve elektrokoagülasyon tekniğiyle diğer arıtım tekniklerinin birlikte kullanılarak yapılan çalışmalar (devamı) 56
Tablo 3.5. Ultrases prosesi ve ultrases destekli diğer arıtım teknikleriyle yapılan çalışmalar 58
Tablo 3.6. Ultrases prosesi ve ultrases destekli diğer arıtım teknikleriyle yapılan çalışmalar (devamı) 59
Tablo 5.1. Al-Fe-Fe-Fe elektrot türünün zamana bağlı KOİ giderim verimi 70
Tablo 5.2. 2,5 dk'lık EK süresinde farklı pH'larda KOİ giderim verimleri 72
Tablo 5.3. 2,5 dk'lık EC süresinde farklı akım yoğunluklarının KOİ giderme verimleri 74
Tablo 5.4. 2,5 dk'lık EC süresinde farklı Tetracycline konsantrasyonlarının KOİ giderim verimleri 75
Tablo 5.5. Farklı çözelti iletkenliklerinde 2,5 dk'lık elektrokoagülasyon deney sonuçları 76
Tablo 5.6. 2,5 dk'lık EC süresinde farklı çözelti iletkenliklerinin KOİ giderim verimleri 77
Tablo 5.7. 2,5 dk'lık EC süresinde farklı bağlantı türü ve akım yoğunluklarında KOİ giderim verimleri 78
Tablo 5.8. 2,5, 5 ve 15 dk'lık EK süresinde farklı hava debilerinde KOİ giderim verimleri 80

Tablo 5.9. Elektrokoagülasyon Prosesinin Zamana Bağlı KOİ Giderim Verimleri, Çamur Miktarları ve İşletme Maliyetleri 82
Tablo 5.10. Ultrases Prosesinin Zamana Bağlı KOİ Giderim Verimleri, Çamur Miktarları ve İşletme Maliyetleri 82
Tablo 5.11 Ultrases Destekli Elektrokoagülasyon Prosesinin Zamana Bağlı KOİ Giderim Verimleri, Çamur Miktarları ve İşletme Maliyetleri 83

KISALTMALAR DİZİNİ

BOİ: Biyolojik Oksijen İhtiyacı

KOİ: Kimyasal Oksijen İhtiyacı

TOK: Toplam Organik Karbon

KK: Kimyasal Koagülasyon

EK: Elektrokoagülasyon

EOx: Elektrooksidasyon

EF: Elektroflotasyon

US: Ultrases

TC: Tetracycline

1. GİRİŞ

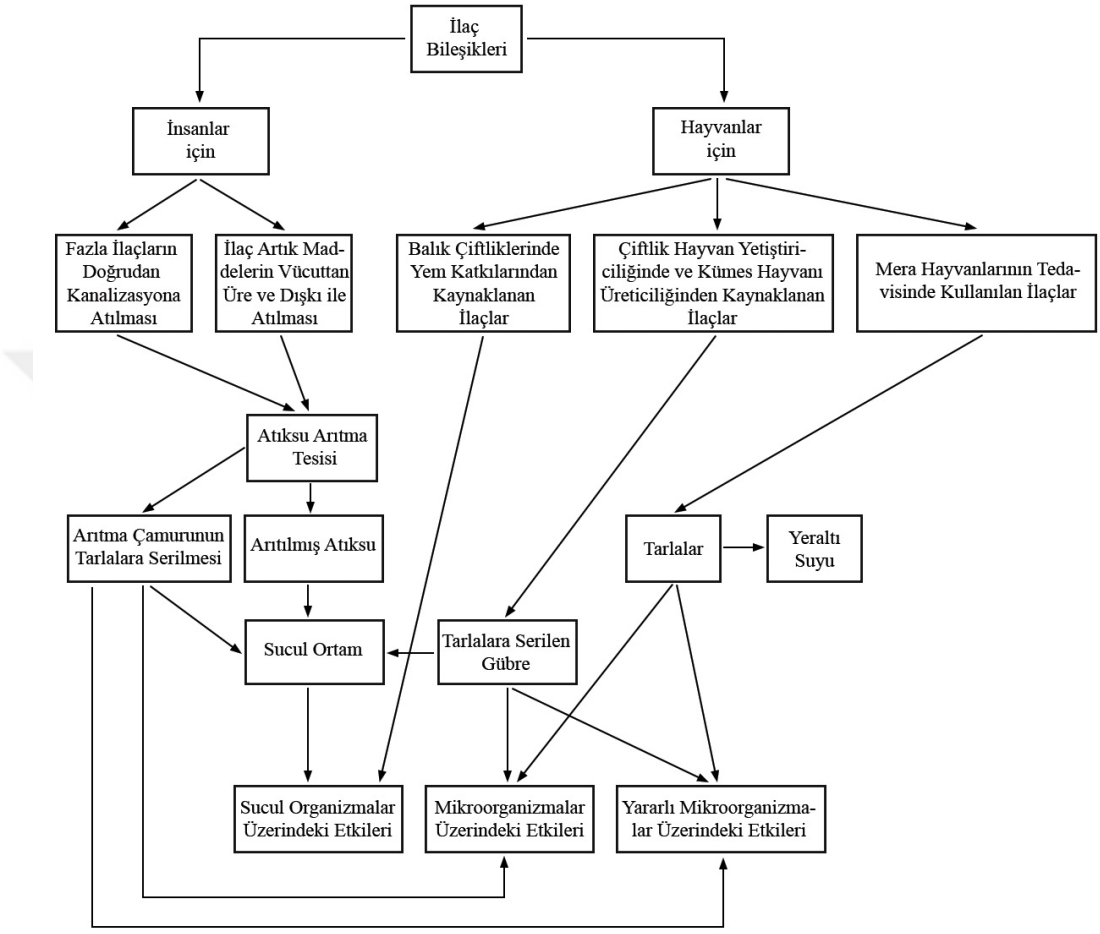
1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi

Küresel nüfüs artışı ve hızlı kentleşme, su taleplerini ve tüketimini arttırmakta daha sonra çevre için zararlı olabilecek kullanılmış ve kirli su (atıksu) üretimini arttırmaktadır (Krzeminski vd., 2017). Nüfusta, kentleşmede ve sanayileşmede hızlı büyüme, birçok inorganik ve organik kirleticiyle birlikte çevre kirliliğinde orantılı bir artışa neden olmuştur. Sıklıkla kullanılan ilaçların farklı çevresel bölgelerde yüksek konsantrasyonlarda bulunması ve ekosistem için potansiyel riskleri olmasından dolayı, ortaya çıkan kirletici maddeler arasında ilaçlarda düşünülür. İlaçlar, çoğunlukla organik olarak farklı fiziko-kimyasal ve tedavi edici özelliklere sahip karmaşık moleküllerdir. Bu ilaç bileşikleri imalat tesisleri, hastaneler, tarım ve arazi akışı, evsel kullanım ve uygun olmayan bertaraf yöntemleri gibi noktasal kaynaklardan yayılması sonucunda çevrenin bir parçası haline gelmiştir (Ashfaq vd., 2017).

Antibiyotikler, insan tıbbında ve çiftlik hayvanlarında koruyucu, tedavi edici ve büyüme arttırıcı gibi amaçlarla yaygın olarak kullanılmaktadır. Antibiyotik uygulamasından sonra antibiyotik artıkları dışkı veya idrarın boşaltılması yoluyla alıcı ortamlara deşarj edilebilir. Böylece insan sağlığı ve ekosistem için olası tehlikeler oluşturabilir. İnsanlarda ve hayvanlarda antibiyotik kullanımı aynı zamanda ortamda antibiyotik dirençli bakterilerin ve antibiyotik direnç genlerinin gelişmesine ve yayılmasına neden olabilir. Bu yüzden antibiyotikler ve antibiyotik dirençli genler çevrenin çeşitli ortamlarında tespit edilmiş ve ortaya çıkan çevresel kirleticiler olarak görülmüştür (Chen vd., 2016).

İnsan sağlığı ve veteriner hizmetlerinde yaygın kullanılan antibiyotikler, ilaç birleşiklerinin geniş bir üyesidir. Tüm antibiyotiklerin arasından, Tetracycline büyük tedavi değerlerinden dolayı hastalık kontrolünde yoğun olarak kullanılmaktadır. Ayrıca hayvancılık sektöründe büyümeyi sağlamak ve hastalığı önlemek için hayvan yemlerinde kullanılır. Tetracyclinein biyolojik etkilerinin ve çevreye potansiyel risk oluşturmasının sucul sistemlerde ve topraklarda tespit edilmesi halk sağlığı vb. konularda kaygıları arttırmaktadır. Tetracyclineler; antibakteriyel yapılarından dolayı klasik biyolojik yöntemlerle etkili bir şekilde giderilemez. Konvansiyonel fiziksel veya konvansiyonel fiziko-kimyasal arıtım yöntemleriyle Tetracyclinein hareketliliği

ve yayılması kontrol altına alınabilir fakat ileri arıtım yöntemleri ile ortadan kaldırılması gereklidir (Wu vd., 2012). Şekil 1.1., insan ve hayvan tıbbında kullanılan ilaç bileşiklerinin kaynaklarını ve çevresel etkileri göstermektedir (Halling-Sorensen vd., 1998).



Şekil 1.1. İnsan ve hayvan tıbbında kullanılan ilaç bileşiklerinin kaynakları ve çevresel etkileri (Halling-Sorensen vd., 1998)

Son yıllarda yapılan araştırmalarda ilaç kalıntı maddeleri üzerine yapılan çalışmalara yoğunluk verilmiş, elektrokimyasal arıtım yöntemleri, ultrasonik yöntem ve ultrasonik yöntemle entegre edilmiş çeşitli arıtım teknolojileri ile ilaç atıksuyunun arıtımı konusunda çalışmalarda artış olmuştur.

1.2. Amaç ve Kapsam

Yapılan çalışmada hibrit alüminyum (Al) ve demir (Fe) elektrotlarının 8 farklı kombinasyonu ve 3 farklı bağlantı modu (MP-P, MP-S, BP-S) elektrokoagülasyon

yöntemi, ultrasonik yöntem ve elektrokoagülasyon ile ultrasonik yöntem birlikte üç farklı yöntem kullanılarak Tetracycline (TC) giderimi incelenmiştir.

Elektrokoagülasyon prosesine etki eden parametrelerden farklı elektrot kombinasyonlarının, başlangıç pH'ın, bağlantı modunun, başlangıç Tetracycline konsantrasyonun, akım yoğunluğunun, hava miktarının ve çözelti iletkenliğinin Tetracycline (TC) ve KOİ giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. Ayrıca sabit frekans ve güçte ultrasonik proses ve optimum şartlarda elektrokoagülasyon birleştirilerek ultrasonik destekli elektrokoagülatörde Tetracycline (TC) ve KOİ giderimi incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. İlaç Sanayisi, Antibiyotikler ve Tetracyclineler

2.1.1. İlaç sanayi

İlaç sanayisi, insan ve hayvan hastalıklarının kontrol altına alınmasında ve tedavi edilmesinde üretilen ilaç hammaddelerinin ve diğer katkı maddelerinin üretimini kapsar. Üretim çeşitliliğine ve uygulanan prosese, üretim miktarına, üretim maddelerinin tesis içi geri kazanım proseslerine göre ilaç sanayisi kaynaklı atıksular farklılık kazanır. İlaç üretimi yarı kesikli, kesikli ve sürekli sistemlerde gerçekleştirilmektedir (USEPA,1982)

İlaç üretim sanayisi standart sanayi sınıflandırma kod numaraları 2831, 2833 ve 2834 olan biyolojik ürünler, tedavi edici kimyasallar, bitkisel ürünler ve diğer tıbbi malzemeleri kapsadığı ilaç ürünleri üretmektedir. Bu sektör ürün çeşitliliğine, üretim proseslerine, tesis büyüklüklerine, atıksu miktarına ve atıksu kalitesine göre karakterize edilir. Aslında ilaç sanayi, ürünlerin işlemlerine ve proseslerine kadar farklı sanayileri temsil eder. Bu sanayinin böyle bir çeşitlilik göstermesi sebebiyle tipik ilaç atığının tanımının yapılması neredeyse imkansızdır. İkinci Dünya Savaşı boyunca silahlı güçlerin hayat kurtaran ürünler için muazzam talepleri nedeniyle ilaç üretim sanayilerinin büyümesi büyük oranda hızlandırılmış, savaş sırasında ve sonrasında üretilen yeni ürünlerin özellikle antibiyotiklerin üretimi, bu endüstriden kaynaklanan atıksuların arıtılması sorununu şiddetlendirmiştir. Son yıllardaki sanayileşme katı, sıvı ve gaz emisyonlarının boşaltılmasına ve sonucunda çevrenin bozulmasına neden olmuştur. Bu durum, birçok ülkede geniş bir yelpazede ilaç üretimine ihtiyaç duyan çeşitli hastalık türlerinde artışa neden olmuştur. Bunun sonucunda da atıksu arıtımında ve bertarafında sorunları arttırmıştır (Gupta ve Gupta, 2004). ABD Jeolojik Araştırması' nın ilk defa 1999-2000 yılları arasında bütün ülke çapında 30 eyalette 139 akarsu şebekesinde ilaç maddelerinin, hormonların ve diğer organik atıksu kirleticilerinin ortaya çıkması konusunda ilk keşif çalışmasını gerçekleştirmiştir. Çalışma, akarsu şebekelerinin %80'ninde organik atıksu kirleticilerinin bulunduğunu göstermiştir. En sık rastlanan ilaç kökenli bileşikler temel olarak, kafein (uyarıcı), kolesterol (bitki ve hayvan steroidleri), koprostanol (fekal steroid), N, N-dietiltüoamid (böcek öldürücü), triklosan (antimikrobiyal

dezenfektan), tri(2-kloroetil) fosfat (yangın geciktirici), 4-nonilfenol (noniyonik deterjan metaboliti) olarak tespit edilmiştir (Kolpin vd., 2002).

2.1.2. İlaç sanayisinin sınıflandırılması

İlaçlar, fermantasyon, kimyasal sentez, ekstraksiyon ve diğer karmaşık yöntemlerde dahil olmak üzere çeşitli işlemlerle üretilirler. Üstelik ilaç sanayisi hem farklı türde hammadde ve hemde işlemleri kullanarak birçok ürün üretmektedir. Dolayısıyla ilaç sanayisini genelleştirmek oldukça zordur. İlaç sanayisinin aşırı çeşitlilik gösteren proseslerini, hammaddelerini, nihai ürünlerini ve eşsiz bitkilerini aşağıda sıralandığı şekliyle:

- Benzer işlemlerine,
- Atık bertaraf problemlerine,
- Tedavi yöntemlerine

göre kategorize edilmiştir.

İlaç sanayileri, imalatta kullanılan proseslere göre beş ana alt kategoriye ayrılabilir:

- Fermantasyon tesisleri;
- Sentezlenmiş organik kimyasal tesisleri;
- Fermantasyon / sentezlenmiş organik kimyasal tesisleri (genellikle orta ila büyük tesisler)
- Biyolojik üretim tesisleri (antitoksinler-aşı üretimi)
- Formülasyon, ilaç karıştırma ve hazırlama tesisleri (solüsyonlar, tabletler, kapsüller, vb.)

Fermantasyon tesislerinde, tıbbi saf kimyasallar üretmek için fermantasyon prosesleri uygulanmaktadır. Buna karşın sentezlenmiş organik kimsayal tesisleri, tıbbi kimyasalları organik sentez prosesleriyle üretildiğini göstermektedir. Aslında çoğu tesisler bu iki tesisin birleşimiyle üçüncü bir alt kategorisi olan fermantasyon / sentezlenmiş organik kimyasal tesislerini oluşturmaktadır. Biyolojik üretim tesislerinde aşılar ve antitoksinler üretilmekte, beşinci kategori ise tabletler, kapsüller, merhemler vb. gibi nihai ürünlerin üretildiği formülasyon, ilaç karıştırma ve hazırlama tesisleridir (Gupta ve Gupta, 2004).

Struzeski (1980), Ulusal İcra Araştırma Merkezi (NEIC, Washington D.C.)'nde yaptığı bir çalışmada nihai ürünlerin üretimine dayalı olarak ilaç sanayisini Tablo

2.1.'de gösterildiği gibi üç ana kategoriye ayırmıştır (Gupta ve Gupta, 2004). Tablo 2.1. aşağıda gösterilmiştir:

Tablo 2.1. İlaçların sınıfları ve tipik örnekleri (Struzeski, 1980; Gupta ve Gupta, 2004).

Sınıflar	Alt Sınıflar (Tipik Örneklerle)
Tıbbi/Tedavi edici	Antibiyotikler (penisilinler, Tetracyclineler vd.) Vitaminler (A, B, C, E, vd.) Anti-enfektif ajanlar (sülfonamidler vd.) Merkezi depresanlar ve uyarıcılar (analjezikler, ateş düşürücüler, uyku hapları vd.) Mide-bağırsak ajanları ve iyileştirici beslenme Hormonlar ve hormon yerine geçenler Otonomik ilaçlar Antihistaminler Dermatolojik ajanlar-lokal anastezi Balgam söktürücü ilaçlar ve mukolitik ajanlar Böbrek rolündeki ve ödemi azaltıcı ajanlar
Biyolojikler	Antijenler/toksoidler/aşılar/serumlar
Bitkiseller	Morfin (uyuşturucu)/kürar (ok zehiri)/rezerpin (tansiyon düşürücü)/kinin (sıtma tedavisi) Çeşitli alkoloidler, kodein, kafein (uyarıcı) vb.

2.1.3. Proseslerin tanımı ve atık özellikleri

İlaç atığı, önemli kompleks ve zehirli sanayi atıklarından biridir (Seif vd., 1992). İlaç sanayisi tarafından ulusal talepleri karşılamak için gereken nihai ilaç ürünlerini imal etmek için çok çeşitli hammaddeler ve çeşitli prosesler kullanılmaktadır. Sonuçta ilaç sanayisi, bazı spesifik ilaç talepleri karşılamak için tesiste, zamana hatta mevsime bağlı olarak farklı hacimde ve farklı karakteristikte atıksular oluşturur. Belirli bir ilaç sanayisinde genellikle mevsimsel olarak birçok ürünün kullanılması nedeniyle üretimin yıl boyunca değiştiği ve bu durumun mevsime göre ilaç atıksularının özelliklerini değiştirdiği bildirilmiştir (Gupta ve Gupta, 2004). Dolayısıyla, bu sanayiden çıkan atıksuyun özelliklerini genellemek zordur.

Struzeski (1980)'e göre, fermantasyon tesisleri son derece güçlü ve yüksek organik içerikli atıklar, sentetik organik kimyasal tesisleri ise güçlü, geri dönüşümü, arıtılması veya bertaraf edilmesi zor ve çoğunlukla biyolojik sistemleri kısıtlayıcı atıklar üretmektedir. Antitoksin ve aşı üretimi yapılan biyolojik tesislerde biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), toplam katıları (TK), koloidal katıları, toksisitesi ve kokusu çok yüksek olan atıksu oluşumu söz konusudur. (Gupta ve Gupta, 2004).

2.1.4. Fermantasyon tesisleri

Bu tesislerde fermantasyon teknikleriyle çeşitli ilaçlar üretilmektedir. Tipik sıvıların formülasyonu, fermantasyon kimyası ve çeşitli ilaçların imalat aşamalarını içeren fermantasyon prosesinin ayrıntılı bir açıklaması NEIC (National Enforcement Investigations Center) raporunda verilmektedir. Fermantasyon prosesinde yer alan temel birim işlemleri genelde tohum üretimi, büyüme ve besiyerinin, buharlaştırma, filtrasyon ve kurutmanın kimyasal olarak düzenlenmesinden oluşur. Fermantasyon prosesinde oluşan atığa, ilaç aktif bileşenlerinin ekstrakte edilmesinden sonra fermantasyon tankının artık içeriğini temsil eden içeriğine fermantasyon besiyerisi adı verilmektedir. Ticari bir keton çözücüsünün yaklaşık 2000 kg/L BOİ' ye denk geldiği veya arıtılmamış evsel atıksudan 9000 kat daha güçlü olduğu bildirilmiştir. Keton çözücüsünün 1000 galonluk BOİ değerinin, 77000 nüfuslu bir şehrin atığının BOİ değerine denk geldiği hesaplanmıştır. Bir başka yaygın çözücü olan amil asetat, benzer şekilde, yaklaşık 1 kg/L BOİ değerine ve asetonun yaklaşık 400000 mg/L BOİ değerine sahip olduğu bildirilmektedir. (Struzeski, 1980), Tipik bir harcanmış fermantasyon besiyerinin yapısı ve bileşimi Tablo 2.2' de verilmiştir (Gupta ve Gupta, 2004).

Tablo 2.2. Tipik Harcanmış Fermantasyon Besiyerinin Özellikleri (Struzeski, 1980; Gupta ve Gupta, 2004)

Bileşim	
Toplam katılar	%1-5
Toplam katılar içeriği	
Protein	%15-40
Yağ	%1-2
Lifler	%1-6
Kül	%5-35
Karbonhidratlar	%5-27
Steroidler, antibiyotikler	Mevcut
Katıların vitamin içeriği	Tiamin, Riboflavin, Piridoksin, Hidroklorik asit, Folik asit 4-2000 µg/g
Amonyak azotu (NH_3-N)	100-250 mg/L
BOİ	5000-20000 mg/L
pH	3-7

2.1.5. Sentezlenmiş organik kimyasal tesisleri

Bu tesislerde çok çeşitli ilaç ürünlerinin üretimi için çeşitli organik kimyasal hammaddelerinin sentezi kullanılmaktadır. Genellikle temel birim işlemleri; kaplardaki kimyasal reaksiyonları, çözücü ekstraksiyonunu, kristalleştirmeyi, filtrasyonu ve kurutmayı içerir. Bu tesislerden oluşan atıksuların tipik içeriğini

soğutma suları, diplerde yoğunlaşmış buharlar, ana çözeltiler, kristal son ürün yıkanması ve işlemden çıkan çözücüler oluşturmaktadır, Bu proseste üretilen atıklar güçlü, arıtımı, geri dönüşümü, bertarafı zor ve çoğunlukla biyolojik sistemlerde engelleyici etki oluşturmaktadır. Ayrıca, tesis içindeki kimyasal ara üretim ile üretilmiş nispeten yüksek konsantrasyonda bulunan çeşitli kimyasal bileşenlerin oluşturduğu geniş bir yelpazeyi içermektedir. Hindistan' da bulunmakta olan bir ilaç tesisinin arıtılmamış sentetik organik kimyasal atıklarının tipik bir örneği Tablo 2.3.'te verilmiştir (Gupta ve Gupta, 2004).

Tablo 2.3. İşlenmemiş Sentetik İlaç Atıklarının Özellikleri (Patil vd., 1962; Gupta ve Gupta, 2004)

Parametre	Konsantrasyon Aralığı (mg/L)
p-amino fenol, p-nitrofenolat, p-nitroklorobenzen	150-200
Amino-nitroz, amino-benzen, antipirin sülfat	170-200
Klorlu çözücüler	600-700
Çeşitli alkoller	2500-3000
Benzen, tolüen	400-700
Sülfanilik asit	800-1000
Sülfonamid	400-700
Benzer Maddeler	150-200
Kalsiyum klorür	600-700
Sodyum klorür	1500-2500
Amonyum sülfat	15000-20000
Kalsiyum sülfat	800-21000
Sodyum sülfat	800-10000

Bu tesiste üretim prosesine bağlı olarak çeşitli atıksular oluşturulmuş atık, güçlü proses atıksuyu, seyreltme prosesi atıksuyu, soğutma suyu ve kompozit atıksuyu gibi çeşitli atıksulara ayrılmıştır. Humaco, Portoriko' da bulunan Squibb Anonim'de sentetik penisilin ve antifungal üretilen tesisindeki çeşitli atıksuların içerikleri Tablo 2.4.'te verilmiştir (Gupta ve Gupta, 2004).

Tablo 2.4. Atıksudaki Sentetik Organik Kimyasalların Özellikleri (Lawson vd., 1970; Gupta ve Gupta, 2004)

	Debi (g/gün)				BOİ yükleme (kg/gün)		KOİ yükleme (kg/gün)	
Atıksu	Ortalama	En fazla	BOİ (mg/lt)	KOİ (mg/lt)	Ortalama	En fazla	Ortalama	En fazla
Güçlü Proses Atıksuyu	11800	17400	480000	687000	47300	74200	67600	105800
Seyreltme Prosesi Atıksuyu	33800	37400	640	890	180	190	250	280
Servis Suyu	35300	-	-	-	-	-	-	-
Kompozit Atıksuyu	80900	-	70365	109585	47500	-	67900	-

Başka bir çalışmada ise araştırmacılar, Hindistan'ın Hyderabad kentinde bulunan sentetik organik kimyasal ilaç tesisinde oluşan atıksuları, yoğunlaşma atıksuyu, asit atıksuyu ve alkali atıksuyu olarak bilinen zemin yıkama gibi farklı atıksu akışlarına ayırmıştır. Asya'daki türünün en büyüğü olan bu tesis antipiretik (ateş düşürücü), antitüberküler ilaçlar (izonikotinik asit hidraz), kurtlara karşı etkili ilaç, sulfa ilaçları, vitamin gibi çeşitli ilaçların üretiminde yer almaktadır. Hyderabad'daki sentetik ilaç fabrikasının oluşturduğu kombine atıksuların özellikleri Tablo 2.5., 2.6., 2.7. ve 2.8.'de kadar verilmiştir (Gupta ve Gupta, 2004). Bu tesisten çıkan atıksu, tesiste oluşan diğer atıksulara göre önemli BOİ değişikliği göstermiştir. Yoğunlaşmış atıksuyunun BOİ değerinin diğer atıksulara kıyasla çok düşük olduğu tespit edilmiştir. pH değeri 0,6 ve debisi 600 m^3/gün olan asit atığı, toplam atık debisinin %50' sine katkıda bulunmuştur. Kombine atıksuyunun pH değeri 0.8 (asitli atıksu da dahil) iken, asitli atıksu olmayan kombine atıksuyun pH değerinin 9.3 olduğu bildirilmiştir. Alkali yoğuşma ve kombine atıksuyun BOİ/KOİ oranının yaklaşık 0,5-0,6 olduğu, buna karşın asidik atıksuyun BOİ/KOİ oranının sadece 0,4 civarında olduğunu ve bu atıksuların hepsinin biyolojik olarak arıtılabilir olduğunu göstermiştir. Kombine atıksuyun, Toplam Organik Karbon (TOK), Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) ve Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ) ortalama değerlerinin sırasıyla 2109 mg/L, 4377 mg/L ve 2221 mg/L olduğu tespit edilmiştir. Mevcut katıların birçoğu çözülmüş halde olduğu ve hemen hemen askıda katı maddenin bulunmadığı ve atıksuyun yeterli azot miktarını içerdiği fakat biyolojik arıtım için gerekli besleyici olan fosforun eksik olduğu tespit edilmiştir (Gupta ve Gupta, 2004).

Bombay (Hindistan)' da bulunan, çeşitli türde allopatik ilaç üretimi yapan tipik bir ilaç sanayisi atıksuyunun özellikleri Tablo 2.9.'da verilmiştir (Gupta ve Gupta, 2004).

Tablo 2.5. Hyderabad'da Sentetik İlaç Fabrikasının Alkali Atıksuyunun Özellikleri(Murthy vd., 1984; Desmukh vd., 1984; Gupta ve Gupta, 2004)

	Aralıklar (En azdan en fazlaya)	
Parametre	Desmukh vd., (1984)	Murthy vd., (1984)
Debi (m^3/gün)	1400-1920 (1710)	1710
pH	4,1-7,5	2,3-11,2
Toplam Alkalinite ($CaCO_3$ türünden)	1279-2140	624-5630
Toplam Katılar	% 1,29-2,55	11825-23265 mg/L
Toplam Uçucu Katılar	Toplam Katıların %13,1-32,6' sı	1457-2389 mg/L
Toplam Azot (mg/L)	284-1036 (Toplam Kjeldhal Azotu türünden)	226-669
Toplam Fosfor (mg/L)	14-42	10-64,8
$BOİ_5$ (mg/L)	2874-4300	2980-3780
KOİ (mg/L)	5426-7848	5480-7465
BOİ/KOİ	-	0,506-0,587
BOİ/N/P	-	100/(8,9-17,7)/(0,265-1,82)
Askıda Katılar (mg/L)	-	11-126
Klorürler (Cl^- türünden, mg/L)	-	2900-4500

Tablo 2.6. Hyderabad'da Sentetik İlaç Fabrikasının Yoğunlaşmış Atıksuyunun Özellikleri (Murthy vd., 1984; Desmukh vd., 1984; Gupta ve Gupta, 2004)

	Aralıklar (En azdan en fazlaya)	
Parametre	Desmukh vd., (1984)	Murthy vd., (1984)
Debi (m^3/gün)	1570-2225 (1990)	1570-2225 (1990)
pH	2,1-7,3	7-7,8
Toplam Alkalinite ($CaCO_3$ türünden)	498-603	424-520
Toplam Katılar	%0,31-1,22	2742-4150 mg/L
Toplam Uçucu Katılar	Toplam Katıların %13,6-37,2' si	363-800 mg/L
Toplam Azot (mg/L)	120-240 (Toplam Kjeldhal Azotu türünden)	120-131
Toplam Fosfor (mg/L)	2,8-5	3,1-28,8
$BOİ_5$ (mg/L)	1275-1600	754-1385
KOİ (mg/L)	2530-3809	1640-2500
BOİ/KOİ	-	0,4-0,688
BOİ/N/P	-	100/(10,9-16,71)/0,28-3,82)
Askıda Katılar (mg/L)	-	39-200
Klorürler (Cl^- türünden, mg/L)	-	700-790

Tablo 2.7. Hyderabad'da Sentetik İlaç Fabrikasının Asit Atıksuyunun Özellikleri (Murthy vd., 1984; Gupta ve Gupta, 2004)

Parametre	Aralıklar (En azdan en fazlaya)
Debi (m^3/gün)	435
pH	0,4-0,65
$BOİ_5$ (mg/L)	2920-3260
KOİ (mg/L)	7190-9674
BOİ/KOİ	0,34-0,41
Toplam Katılar (mg/L)	18650-23880
Toplam Uçucu Katılar (mg/L)	15767-20891
Askıda Katılar (mg/L)	Eser miktarda
Toplam Azot	352
Toplam Fosfor	9,4
Toplam Asidite ($CaCO_3$ türünden)	29850-48050
Klorürler (Cl^- türünden, mg/L)	6500
Sülfatlar (SO_4^{-2} türünden, mg/L)	15000

Tablo 2.8. Hyderabad'da Sentetik İlaç Fabrikasının Kombine Atıksuyunun Özellikleri (Deshmukh vd., 1984; Gupta ve Gupta, 2004)

Parametre	Aralık	Standart Sapma
pH	2,9-7,6	-
$BOİ_5$ (mg/L)	1840-2835	2221 ± 301
KOİ (mg/L)	4000-5194	4377 ± 338
BOİ/KOİ	0,46-0,54	-
Toplam Organik Karbon (mg/L)	1965-2190	2109 ± 73
BOİ sarfetme hızı sabiti (k)	0,24-,36	0,28 ± 0,02

Tablo 2.9. Allopatik İlaç Üretimi Yapan İlaç Sanayisinin Atıksu Özellikleri (Mayabhate vd., 1988; Gupta ve Gupta, 2004)

Parametre	Konsantrasyon Aralığı	Ortalama Konsantrasyon
pH	6,5-7	7
BOİ (mg/L)	1200-1700	1500
KOİ (mg/L)	2000-3000	2700
BOİ/KOİ	0,57-0,6	0,55
Askıda Katılar (mg/L)	300-400	400
Uçucu Asitler (mg/L)	50-80	60
Alkalinite ($CaCO_3$ türünden)	50-100	60
Fenoller (mg/L)	65-72	65

2.1.6. Fermantasyon / sentetik organik kimyasal tesisleri

Bu tesisler, çeşitli ilaçların üretiminde fermantasyon teknikleriyle birlikte organik kimyasalların sentezini de yapmaktadır. Tipik olarak, çeşitli ilaçların özel şartlarına

bağlı olarak fermantasyon ve organik sentez yoluyla toplu olarak çalıştırılmaktadır (Gupta ve Gupta, 2004).

2.1.7. Biyolojik üretim tesisleri

Bu tesisler başlıca antioksinlerin, antiserumların, aşıların, serumların, toksoidlerin ve antijenlerin üretiminde yer almaktadır. Antitoksinlerin, antiserumların ve aşıların üretimi; hayvan gübresi, hayvan organları, bebek sıvıları, kan, yağlar, yumurta sıvısı ve yumurta kabuğu, tahıl artıkları, biyolojik kültür, medya, tüyler, çözücüler, antiseptik ajanlar, herbisidal bileşenler, sıhhi tesisat yükleri ve teçhizatlar ile zemin yıkama sularını içeren atıksular oluşturmaktadır. Biyolojik üretim tesisleri tarafından toplamda 180000 galon/gün atıksu üretmektedir. Bu tesiste oluşan atıksular:

- Denek hayvanlarından meydana gelen atıklar;
- Hayvan hastalıkları üzerine yapılan araştırmalardan olan bulaşıcı, hastalık oluşturan organizma ve madde atıkları;
- Bakteriyolojik, bitkisel ve hayvansal sorunlar üzerine yapılan araştırmalardan kaynaklanan zehirli kimyasal atıklar;
- Antiserum ve antitoksinlerin üretiminden kaynaklanan atıklar;
- Sıhhi atıklar (Gupta ve Gupta, 2004)' dan kaynaklanmaktadır.

Biyolojik ilaç üretimi yapan ilaç fabrikasında karaciğer ve sığır eti üretiminden ortaya çıkan sıvı atıkların özellikleri Tablo 2.10.'da verilmiştir. Bu atıkların BOİ, KOİ, toplam katı, askıda katı, zehirlilik, renk ve koku değerleri çok yüksek olabileceği, BOİ/KOİ oranının 0,66 civarında olduğu, atıkta bulunan toplam katıların %95'nin uçucu katıları içerdiği ayrıca atığın yağlar ve proteinler gibi kolay bozulabilir polimerleri içerdiği bildirilmiştir. Tipik bir biyolojik üretim tesisinde üretilen kullanılmış suların özellikleri Tablo 2.11.'de sunulmuştur (Gupta ve Gupta, 2004).

Tablo 2.10. Biyolojik İlaç Üretimi Yapan İlaç Fabrikasında Karaciğer ve Sığır Eti Üretiminden Ortaya Çıkan Atıksuyun Özellikleri (Yeole vd., 1996; Gupta ve Gupta, 2004)

Bileşenler	Aralık	Ortalama
pH	5-6,3	5,8
Sıcaklık (^{o}C)	26,5-30	28
$BOİ_5$ (mg/L)	11400-16100	14200
KOİ (mg/L)	17100-24200	21200
BOİ/KOİ	0,66-0,67	0,67
Toplam Katılar (mg/L)	16500-21600	20000
Uçucu Katılar (mg/L)	15900-19600	19200
Toplam Kjeldhal Azotu (mg/L)	2160-2340	2200
Ham yağ (mg/L)	3800-4350	4200
Uçucu yağ asitleri (mg/L)	1060-1680	1460

Tablo 2.11. Tipik Biyolojik İlaç Üretim Tesisinde Oluşan Kullanılmış Sıvıların Özellikleri (Howe ve Coates, 1955; Gupta ve Gupta, 2004)

Parametre	Değer
Debi (galon/gün)	15000
pH	7,3-7,6
BOİ (mg/L)	1000-1700
Toplam Katılar (mg/L)	40000-8500
Askıda Katılar (mg/L)	200-800
Yüzdece Askıda Katılar (%)	%5-10

2.1.8. Formülasyon, ilaç karıştırma ve hazırlama tesisleri

İlaç formüle eden işlemler sıvılar veya katıları karıştırma, paletleme, kapsülleme ve ambalajlamayı içemektedir. İlaç formülatörü ve paketleyicisi tarafından kullanılan hammaddeler;

- Şeker
- Mısır Şurubu
- Kakao
- Laktoz
- Kalsiyum
- Jelatin
- Silisli toprak
- Şarap
- Gliserin
- Alkol
- Aspirin
- Penisilin vb. maddeleri içerebilir.

Bu tesisler ağırlıklı olarak;

- Eklem iltihabı
- Öksürük
- Soğuk algınlığı
- Saman nezlesi
- Sinüs
- Bakteriyel iltihaplar
- Sakinleştirici
- Sindirim yardımcıları
- Cilt için güneş kremi ilaçları dahil olmak üzere reçetesiz ilaçların üretimiyle ilgilenmektedir (Gupta ve Gupta, 2004).

Bu tür tesislerin, mevsimlik talepleri karşılamak için üretilen ilaçlara bağlı olarak oluşan atıksuların özellikleri mevsime göre değişiklik göstermektedir. Bununla birlikte atıksu hafif asidik, yüksek organik dayanıklılığa sahip (BOİ=750-2000 mg/L), nispeten düşük askıda katı maddeler içeren (200-400 mg/L) ve bir derece zehirlilik özellikleri gösteren olarak sınıflandırılabilir. Öksürük ve soğuk algınlığı ilaçlarının hazırlandığı süre boyunca, atıksuyun yüksek konsantrasyonlarda mono ve disakkaritler içerebileceği ve azot yetersizliği gösterebileceği belirtilmiştir. İlaç formülasyon tesisleri çoğunlukla haftada beş gün tek vardiya çalışmakta ve bu tesiste toplam atığın büyük bir kısmını yoğun çalışmadan kaynaklı oluşan sıhhi atıklar oluşturmaktadır. Bu sebeple bu tür tesislerden oluşan atık yükleri, toplu ilaç üretim tesislerinin diğer alt gruplarına kıyasla çok düşüktür (Gupta ve Gupta, 2004).

2.2. Antibiyotikler

Antibiyotikler, küçük rahatsızlıklardan kaynaklanan hastalıklardan hayatı tehdit eden enfeksiyonlara kadar tedavi eden en sık verilen reçeteli ilaçlardandır. Antibiyotikler, hem insan hem de veteriner hekimliğinde artan oranda kullanılan biyolojik açıdan aktif moleküllerdir (Gonzalez-Pleiter vd., 2013). Hastanelerdeki birçok antibiyotiğin yanlış kullanımı sebebiyle ne yazık ki bakteriler gittikçe daha fazla antibiyotik direnci kazanmaktadır. Her yıl Avrupa'da çok ilaca dirençli seçici bakterilerle 25000'den fazla insan bulaşıcı hastalıktan ölmektedir. Bakterilerin antibiyotiklere direnç mekanizması şunları içermektedir:

- Bakteriler, antibiyotikleri parçalamak için ve antibakteriyel etkinliğine karşı çıkmak için hidrolitik enzimler üretir;

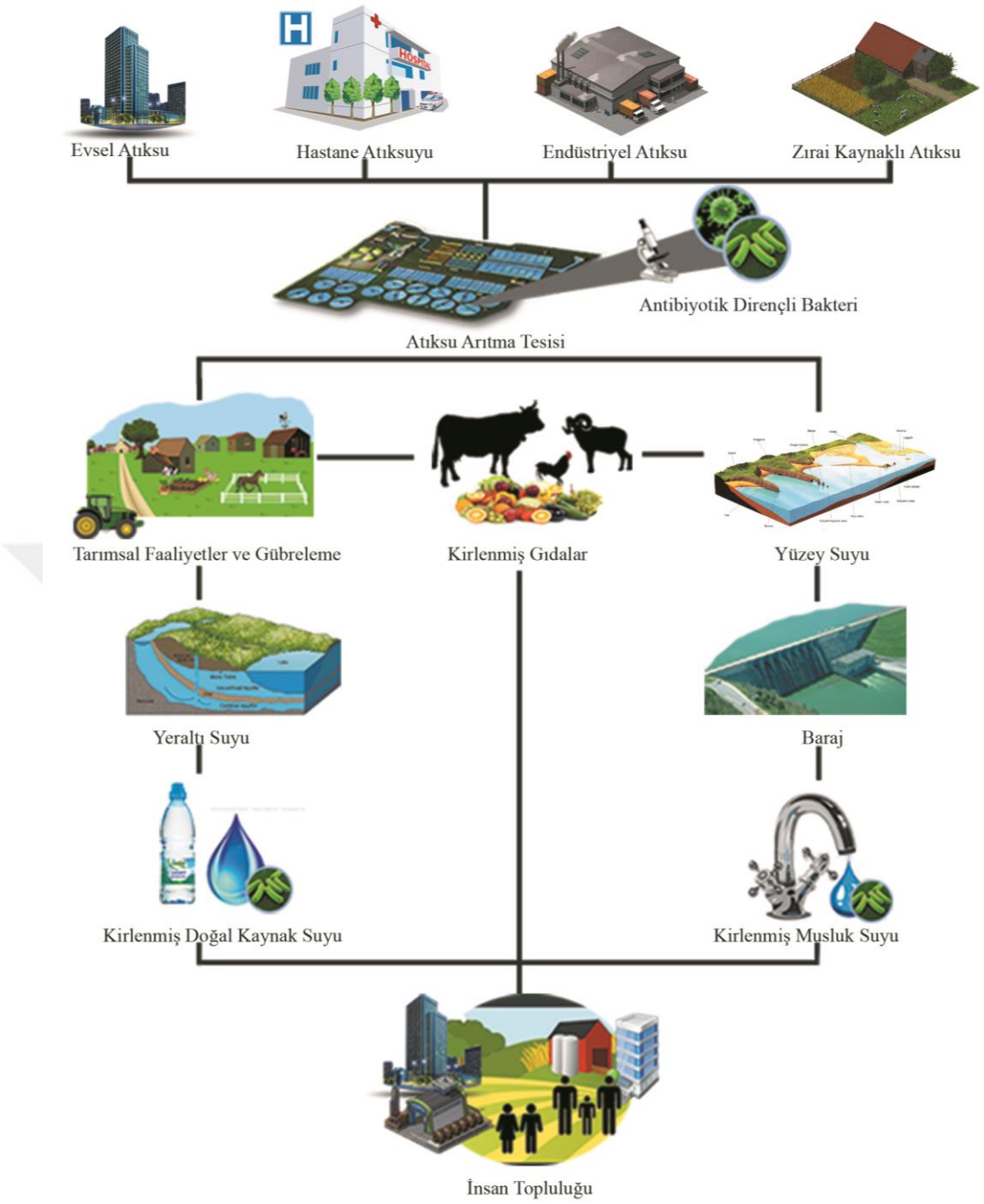
- Bakteri yapısı veya gen mutasyonu sonucunda antibiyotik hedefleri değişir;
- Bakteriler, antibiyotiklerin hücre içi hedeflere girmesini önlemek için hücre zarı geçirgenliklerini azaltır veya antibiyotiklerin hücrelerden pompalanması için ilaç akıtıcı pompaları oluşturur (Yu vd., 2012).

Avrupa Birliği'nde 2006 yılından beri hayvan beslemede büyüme destekleyicisi olarak yasaklanmış olmasına rağmen çiftlik hayvanları üretiminde tedavi edici ve büyüme destekçisi, balık çiftliklerindeki yem katkı maddeleri olarak ve bakteriler tarafından tahrip edilen ürün hasarını önlemek için kullanılan antibiyotikler, çiftlik hayvancılığı sanayilerinde ve modern çiftçilikte önemli bir rol almaktadır. Hayvanlara uygulanan antibiyotiklerin büyük bir miktarı sindirilmeden vücuttan atılır, toprak ıslahı için kullanılan gübre ile dağılır ve sonunda yüzey sularına ulaşır. Balık çiftliklerinde kullanılan antibiyotiklerin %70-80'lik büyük bölümünün çevreye ulaştığı bildirilmiştir (Gonzalez-Pleiter vd., 2013). İnsan ve hayvan tıbbında kullanılan bazı önemli antibiyotiklerin sınıflandırılması, bileşikleri, birincil kullanımları ve olası yan etkileri Tablo 2.12.'de verilmiştir (Kemper, 2008).

Tablo 2.12. İnsan ve hayvan tıbbında kullanılan bazı önemli antibiyotikler (Kemper, 2008)

Sınıf	Bileşikler	Birincil Kullanım	Olası Yan Etkiler
Aminoglikozitler	Gentamisin	Tüm hayvanlar, insanlar	Nörotoksik
	Kanamisin	Köpek, domuz, sığır, at	Nefrotoksik
	Neomisin	Tüm hayvanlar	Ototoksik,
	Sisomisin	Sadece insan	Nefrotoksik
Beta-Laktamlar:	Amoksisilin	Tüm hayvanlar	Alerjik reaksiyonlar
Penisilinler	Ampisilin	Tüm hayvanlar	
	Methisilin	İnsan	
	Penicilin G	İnsan	
Sefalosporinler	Sefaleksin	Köpek	Beta laktamlara karşı
	Sefalotin	İnsan	çarpraz alerjik
	Seftifor	Sığır, domuz	reaksiyonlar
Fenikoller	Kloroamfenikol	Kedi, köpek	Kansızlık
Fluorokinolonlar	Siproflaksasin	İnsanlar	Genç hayvanlarda
	Enrofloksasin	Hayvanlar	eklem rahatsızlıkları
Linkosamidler	Klindamisin	Köpek, insan	Mide ve bağırsakla
	Linkomisin	Domuz, kedi, köpek, sığır	ilgili sorunlar
Makrolidler	Azitromisin		
	Spiramisin		
Sülfonamidler	Sülfonamid	İnsan	Nefrotoksik
	Sülfadimetoksin	Sığır, domuz, tavuk	
Tetracyclineler	Chlortetracycline	Sığır, domuz	
	Doxycycline	İnsan, kedi, köpek	
	Oxytetracycline	İnsan, sığır, domuz, koyun	
	Tetracycline	İnsan, at, domuz, koyun	

Ayrıca antibiyotiklerin çevreye yayılma yolları ise Şekil 2.1.'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Antibiyotiklerin çevreye yayılma yolları

Yapılan bir çok çalışmada ilaçların, kişisel bakım ürünlerinin, antibiyotik kalıntıları ve antibiyotik dirençli genlerin çevrede bulunduğu yerler; yeraltı suyu (Kümmerer, 2009 ; Balzer vd., 2016; Chen vd., 2016), nehir suyu (Kolpin vd., 2002; Minh vd., 2016; Tuc vd., 2017), içme suyu arıtma tesisi (Xu vd., 2016; Zhang vd., 2016; Lin vd., 2016) , arıtma çamuru (Rosal vd., 2010; Suanon vd., 2017), tatlı su balık çiftlikleri (Huang vd., 2017), domuz çifliği atıkları ve atıksuyu (He vd., 2016; Ben vd., 2017; Huang vd., 2017), gübre ve tarım topraklarında (Sarmah vd., 2006; Ji vd.,

2012; Ben vd., 2017) ve atıksu arıtma tesisi sularında (Rosal vd., 2010b; Dong vd., 2016; Luprano vd., 2016; Tuc vd., 2017) olduğu tespit edilmiştir.

Atıksu arıtma tesisleri, atıksu arıtma çamurları ve içme suyu arıtma tesisleri ilaç, kişisel bakım ürünleri, antibiyotik kalıntıları ve antibiyotik dirençlı genlerin çevresel bulunma kaynaklarından olmasının sebebi, klasik atıksu arıtma tesisleri ve klasik içme suyu arıtma tesislerinde bu kirleticilerin arıtılamaması ve yüzey sularına ulaşarak çevreye yayılmasındandır. (Rosal vd., 2010b; Jia vd., 2016; Becker vd., 2016).

2.2.1. Tetracycline (TC) ve çevresel etkileri

Tetracycline, Streptomyces rimosus isimli bakteri tarafından üretilen bir antibiyotiktir. Birçok bakteriyel enfeksiyonlarda kullanılır. 1950'lili yıllarda, Pfizer şirketinde Lloyd Conover tarafından keşfedilmiştir. Formülü $C_{22}H_{24}N_2O_8$ ve moleküler ağırlığı 444,435 g/mol'dür. 1955 yılında ise patenti alınmıştır. Kimyevi olarak sarı renkli sodyum tuzudur. Alkol, aseton ve propilen glikolde çözünür. pH seviyesi 2-5 arasında değişir ve 185 ^{o}C sıcaklıkta bozunur. Gram (+), gram (-) bakteriler, Riketsialar, Klamidyalar, mikroplamazlar ve amipler gibi büyük bir mikrobik saha içinde etkilidir. Çok geniş bir spektrumu olsa da en az selektif antibiyotiklerdendir (Wikipedia, 2017).

İnsanlar ve hayvanların, Tetracycline bileşiklerinin çevresel ortamlarda düşük parçalanma hızında ve vücutta eser miktarlarda bulunmasında bile fizyolojik olarak etkilendiği bilinmektedir. Ancak diğer kimyasallarla birlikte karışım halinde bulunduğu zaman insan ve sucul sistemlere olan olası etkileri halen bilinmemektedir (Taşkan,2014).

Son yıllarda artan bir endişe, su ortamlarında ilaçların varlığına odaklanmaktadır. Çünkü Avrupa'da antibiyotikler ve ağrı kesiciler dahil olmak üzere yaygın olarak kullanılan 3000 farklı ilaç bulunmaktadır (Wang vd., 2011). Bununla birlikte, dünya çapında sözde yeni ortaya çıkan kirleticiler olarak sınıflandırılan ilaçların artan kullanımı yeni bir çevre sorunu haline gelmiştir ve bilim insanları arasında büyük endişeler doğurmuştur (Ouaissa vd., 2014). Endişeli Bilim İnsanları Birliği raporuna göre, ABD' de yaklaşık 16000 ton antimikrobiyal bileşik, Yeni Zelanda'da yaklaşık 93 ton antibiyotik ve Kenya'da kullanılan 14600 ton antimikrobiyal kullanılmaktadır. Ancak bu ilaçların insanların veya hayvanların vücudunda tamamen metabolize

edilmesi çok zordur. Birçok ilacın uygunsuz şekilde atılması, kentsel atıksuları ve atıksu arıtma tesislerinden çıkan akıntıları sürekli olarak kirletmiş ve bu da yüzey, toprak ve içme suyu dahil olmak üzere çok geniş bir yelpazede kirletilmiş çevresel matrislerle sonuçlanmaktadır (Wang vd., 2011).

Tetracyclinelerin zehirli etkilerine ek olarak çok az miktarlarda da olsa mikroorganizma genomunda geri dönülemez değişikliklere neden olduğundan ve Tetracycline kalıntılarının sucul ortamlarda ve çevrede mevcudiyeti ciddi problemler oluşturmaktadır. Çünkü bu bileşikler;

- Biyolojik olarak parçalanmaya oldukça dirençlidir ve klasik atıksu arıtma tesislerinden genellikle bozulmadan çıktıklarından atıksuların yeniden kullanımını kısıtlamaktadır.
- İnsan ve diğer canlı yapılarına bilinen ve bilinmeyen birçok zehirli etkisi vardır.
- Tetracycline bileşikleri eser miktarlarda bulunduğundan belirlenmesi zordur (Taşkan, 2014).

Günümüzde Tetracycline antibiyotikleri, antibiyotiklerin üretimi ve kullanımında dünya çapında ikinci sıradadır. Veterinerlik ilaçları arasında Tetracycline türevli antibiyotikler geniş ölçüde reçete edilir. 2004 yılında, Fransa'da satılan antibiyotiklerin %50'sini Tetracycline türevlerinin oluşturulduğu bildirilmiştir (Ouaissa vd., 2014). Tetracycline hayvanların büyüme oranını daha düşük maliyetle arttırmak için gıda katkı maddesi olarak da kullanır (Wang vd., 2011). Tetracyclinelerin toprakta, yüzey sularında, yeraltı sularında ve hava ortamında bulunduğu bildirilmiştir (Wang vd., 2011; Ouaissa vd., 2014). Tetracycline antibiyotiklerin sık uygulanması, karasal ortamdaki mikrooganizmaların artan antibiyotik direnci ve antibiyotiklerin bitki büyümesine etkisi hakkında endişeye sebep olmaktadır. Doğal ortamlarda Tetracycline ve diğer antibiyotiklerin varlığı ekosistem işlevlerini ve insan sağlığını tehdit eden bakterilerin antibiyotiklere dirençli genler kazanmasına ve yaymasına neden olabilir (Ouaissa vd., 2014). Ayrıca çok düşük miktarlarda olsa dahi insanlarda ve hayvanlarda fizyolojik etkilerinden şüphelenilen Tetracycline, biyolojik olarak parçalanmaya karşı dirençli olduğundan klasik su ve atıksu arıtma tesislerinden bozunmadan çıkarlar (Taşkan, 2014). Bu sebeplerden dolayı Tetracycline ve diğer antibiyotikleri içeren suların ve atıksuların,

arıtma tesislerine verilmeden önce veya sonra ileri arıtım tekniklerinin kullanılmasının gerekli olduğu düşünülmektedir.

3. ELEKTROKİMYASAL VE ULTRASES PROSESLERİ

Endüstriyel prosesler, çeşitli amaçlar için büyük miktarda ham su tüketirler ve sonuçta fazla miktarlarda atıksu üretirler. Atıksular farklı organik ve inorganik bileşiklerin kompleks bir karışımıdır. Atıksulardan bazıları toksik ve parçalanması zor olabilir. Atıksular esas olarak aerobik, anaerobik ve kimyasal koagülasyon gibi klasik teknolojilerle işlem görür. Bununla birlikte, bu teknikler atıksudaki tüm zararlı bileşiklerin yok edilmesi ya da az miktarda çamur üretme kapasitesine sahip değildir. Bu nedenle, arıtma sonuçlarını geliştirmek için bu tekniklerle birlikte başka yöntemlerinde uygulanması gerektiğidir. Bunlar membran teknolojileri, fotokataliz, adsorpsiyon, ileri oksidasyon prosesleri ve ozonlama proseslerini içerir. Klasik teknolojilerin başka yöntemlerle uygulanması klasik teknolojilerin dezavantajıdır. (Sarkka vd., 2015).

Su arıtımında elektriğin kullanılması ilk kez 1889 yılında İngiltere'de önerilmiş ve 1904 yılında, mineral zenginleştirmede elektroliz uygulaması Elmore tarafından patentlenmiş, 1909 yılında ABD'de, alüminyum ve demir elektrotlar kullanılarak yapılan elektrokoagülasyon (EK) tekniğinin patenti alınmıştır. 1946 yılında ABD'de büyük oranda ilk kez içme suyunun elektrokoagülasyonu uygulanmıştır. O yıllarda sermaye yatırımının ve elektriğin pahalı elde edilmesinden dolayı elektrokimyasal prosesler, dünya çapında su veya atıksu arıtımı teknolojisinde geniş uygulama alanı bulamamıştır (Chen, 2004).

Son yirmi yılda, su arıtma alanında elektrooksidasyon (EO_x), elektrokimyasal koagülasyon (EK) ve elektrokimyasal flotasyon (EF) gibi daha gelişmiş elektrokimyasal yöntemler devreye sokulmuş ve yaygın olarak kullanılmıştır. Elektrokimyasal yöntemler oldukça basittir ve birçok zararlı kirleticiyi alıcı su ortamına ulaşmadan indirgeyebilir. Elektrokimyasal yöntemler, su arıtımını kolaylaştırmak için kimyasallara çok az veya hiç ihtiyacı olmaması, yüksek arıtım verimine sahip olması, temiz enerji dönüşümünü sağlama, emisyon kaynaklı kirlilik oluşturmama, kolay işletilmesi gibi avantajlarından dolayı "yeşil teknoloji" yöntemleri olarak da adlandırılabilirler. Yeni elektrot malzemelerinin geliştirilmesi arıtım verimliliğini arttırmak için büyük potansiyele sahiptir. Elektrokimyasal teknikler atıksuların, endüstriyel proses sularının ve içme suyunun dezenfekte edilmesinde daha etkili bir yöntem sunabilir (Mook vd., 2014; Sarkka vd., 2015).

Elektrokimyasal prosesler kirlilik problemlerinin önlenmesi ve giderilmesinde diğer teknolojilere kıyasla daha önce bahsedilen avantajlara ilaveten birçok farklı avantaj sunar. Bu avantajlar şunlardır:

Çevresel uyumluluk: Kullanılan ana reaktif elektron olup, temiz reaktiftir ve genellikle fazladan kimyasal reaktif eklemeye gerek yoktur. Buna ek olarak bu proseslerin birçoğunun yüksek seçiciliği, istenmeyen yan ürünlerin üretimini önlemek için kullanılabilir (Rajeshwar vd., 1994; Rajeshwar ve Ibanez, 1997).

Çok yönlülük: Doğrudan veya dolaylı oksidasyon ve indirgenme içeren elektrokimyasal prosesler nötr, pozitif veya negatif yüklü inorganik, organik veya biyokimyasal türler oluşturabilir. Ayrıca katı, sıvı ve gaz kirleticilerine uygulanabilir ve çökeltilerin, gazlı kirleticilerin, pH değişimlerinin veya yük nötralizasyonunun oluşmasına sebep olabilir. Reaktörler ve elektrotlar birçok farklı şekil ve yapılarda kullanılabilir. Aynı reaktör çoğunlukla farklı elektrokimyasal reaksiyonlar için kullanılabilir. Kimyasalların kullanım yeri (örneğin suyun dezenfeksiyonu için) elektrokimyasal tekniklerle kolaylaştırılmıştır. Son olarak makro litreden milyon litrelere kadar olan sıvı hacimleri arıtılabilir (Rajeshwar vd., 1994; Rajeshwar ve Ibanez, 1997).

Enerji verimliliği: Elektrokimyasal prosesler, termal yakma ve süperkritik oksidasyon gibi elektrokimyasal olmayan eşdeğer proseslere göre daha düşük sıcaklık ve basınç şartlarına sahiptir. Elektrokimyasal proseslerde uygulanan potansiyeller konrol edilebilir. Elektrokimyasal reaktörler ve elektrotlar zayıf akım dağılımından, voltaj düşüşlerinden ve yan reaksiyonlardan kaynaklanan güç kayıplarını en aza indirmek için tasarlanabilir (Rajeshwar vd., 1994; Rajeshwar ve Ibanez, 1997).

Güvenlik: Elektrokimyasal prosesler genellikle hafif şartlarda işletilmesi, eklenen kimyasalların zararsız ve az miktarda olmasından dolayı güvenlidir (Rajeshwar vd., 1994; Rajeshwar ve Ibanez, 1997).

Seçicilik: Uygulanan potansiyel birçok durumda seçilmiş bağlara saldırır ve böylece istenmeyen yan ürünlerin oluşumu önlemek için kontrol edilebilir (Rajeshwar vd., 1994; Rajeshwar ve Ibanez, 1997).

Otomasyona uygunluk: Elektrokimyasal proseslerde kullanılan elektriksel değişkenler (akım/gerilim) özellikle veri toplama, proses otomasyonunu ve

kontrolünü kolaylaştırmak için uygundur (Rajeshwar vd., 1994; Rajeshwar ve Ibanez, 1997).

Maliyet etkinliği: Elektrokimyasal proseslerde gerekli olan donanım ve işlemler normalde basittir ve uygun şekilde tasarlanırsa nispeten ucuz yapılabilir (Rajeshwar vd., 1994; Rajeshwar ve Ibanez, 1997).

Elektrokimyasal teknikler tabakhane, ağır metal, galvanik kaplama, süt, gıda maddeleri, yağ atığı, tekstil boyası, çöp sızıntı suyu vb. kaynaklı oluşan çeşitli atıksuların arıtılması, içme suyunun dezenfekte edilmesi ve kirli topraklarda iyileştirmenin sağlanması için yaygın olarak uygulanmıştır (Mollah vd., 2001, 2004; Chen., 2004; Sarkka vd., 2015).

3.1. Elektrooksidasyon (EOx)

Elektrooksidasyon; doğrudan anodik oksidasyon ve dolaylı elektrooksidasyon olarak iki parçaya ayrılabilir (Chen, 2004; Mook vd., 2014; Sarkka vd., 2015). Doğrudan anodik oksidasyonda, anot yüzeyinde hidroksit radikallerinin (•OH) fiziksel adsorpsiyonuyla kirleticiler doğrudan oksitlenir veya "aktif oksijen" (MO_{x+1}) şeklinde kimyasal olarak adsorbe edilirler. Üç ana parametre bu prosese etki eder:

- Fiziksel veya kimyasal olarak adsorbe edilen hidroksil (•OH) radikallerini oluşturma kabiliyeti;
- Anot materyalinin özellikleri;
- Kirleticileri oksitlemek için uygulanan akım ve oksijen oluşturma reaksiyonu olarak bildirilmiştir (Chen, 2004; Mook vd., 2014).

Hidroksil radikalleri elektrofillerdir ve elektron zengini organik bileşiklerle hızlı bir şekilde tepkimeye girerler. Organik bileşikler, hidroksil radikallerine maruz kaldıklarında tamamen oksitlenirler. RuO_2 ve IrO_2 gibi boyutsal olarak kararlı anotlarda kimyasal adsorbe edilen "aktif oksijen" kirletici maddelerle reaksiyona girer. Suyun anotta elektrolizi sırasında oksijen oluşur ve oksijen elektrooksidasyon işleminin etkinliğini azaltan bir faktör olarak düşünülür. Denklem 3.1 ve Denklem 3.2' de gösterilen reaksiyonlar ayrıca fiziksel ve kimyasal olarak adsorbe edilmiş hidroksil radikallerinin oksijen üretimini arttırdığını göstermektedir. Bu nedenle, oksidasyonun verimliliği arttırmak için oksitleyici ajanların ilavesi önerilmektedir (Chen, 2004; Mook vd., 2014).

$$MO_x(OH)_z \rightarrow MO_x + O_2 + zH^+ + ze^- \quad (3.1)$$

$$MO_{x+1} \rightarrow O_2 + MO_x \quad (3.2)$$

Klorin, hipoklorit, Fenton reaktifi, peroksodisülfat, ozon gibi oksidasyon ajanları genellikle dolaylı elektrooksidasyon proseslerinde kullanılır. Klor ve hipoklorit oksitlenebilir kirleticileri ortadan kaldırmak için yaygın olarak kullanılır. Çünkü oksit elektrotları Cl_2 üretimi için çok aktiftir. Bununla birlikte, bu tür ajanların ortak payı mutajenik ve kanserojen olduğu düşünülen organik klorlu ara ürünlerin (RCl) oluşumudur. Denklem (3.3-3.10) organik kirleticilerin (R) klorlu dolaylı anodik oksidasyon ile organik kirleticilerin bozunma mekanizmasını göstermektedir (Mook vd., 2014; Sarkka vd., 2015).

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^- \quad (3.3)$$

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HOCl + H^+ + Cl^- \quad (3.4)$$

$$HOCl \rightarrow H^+ + OCl^- \quad (3.5)$$

$$OCl^- + R \rightarrow CO_2 + \text{inorganik iyonlar} + H^+ + e^- \quad (3.6)$$

$$OCl^- + RCl \rightarrow R \quad (3.7)$$

$$2OH^- \rightarrow H_2O_2 \quad (3.8)$$

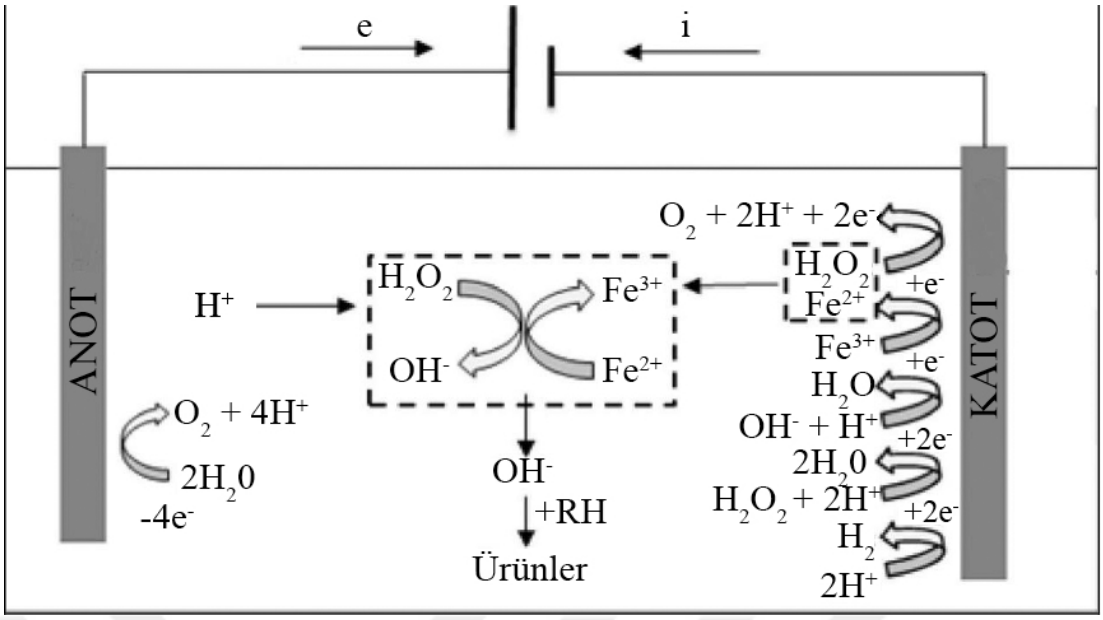
$$H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^- \quad (3.9)$$

$$O_2 + O \rightarrow O_3 \quad (3.10)$$

Diğer bir yaygın oksitleyici ajan, hidrojen peroksit (H_2O_2) ve ferroin (Fe^{2+}) iyonu karışımı olan Fenton reaktifi olup, pH 3 civarında etkili bir şekilde tepkimeye girer. Elektro-Fenton prosesinin iki fazı vardır:

- Yüksek katalitik aktivitesi olan elektrotlar içeren reaktörü, Fenton reaktifi, harici bir anot malzemesi olarak besler.
- H_2O_2 eklenir ve demir anodun oksidasyonu ile Fe^{2+} iyonları beslenir.

Elektro-Fenton prosesi genellikle pH, Fe/H_2O_2 oranı, diğer anyonların varlığı, kenetlenme ajanı ve humik maddeler gibi parametrelerden etkilenir. Bu işlem klasik Fenton prosesine kıyasla daha çevre dostu ve ekonomik olarak uygulanabilirdir. Elektro-Fenton prosesinde organik kirleticilerin oksidasyon mekanizması Şekil 3.1.' de gösterilmiştir (Mook vd., 2014).



Şekil 3.1. Elektro-Fenton prosesiyle organik kirleticilerin oksidasyon mekanizması (Mook vd., 2014)

3.2. Elektroflotasyon (EF)

Muller (1992), yirmibirinci yüzyılda, elektrokimyasal merkezli teknolojinin temelinin elektroflotasyon olacağını belirtmiştir (Alam ve Shang, 2016).

Elektroflotasyon, suyun elektrolizinden elde edilen hidrojen (H_2) ve oksijen (O_2) gaz kabarcıkları yoluyla düşük dereceli cevherler, evsel ve endüstriyel atıksular gibi katı ve sıvıların ayrıştırılmasında ve arıtılmasında etkili olan elektrokimyasal bir teknolojidir. Elektroflotasyonun klasik flotasyona göre avantajları tanımlanmıştır:

- Kirli parçacıkları hızlı bir şekilde uzaklaştırılmasıyla tanımlanır.
- Flotasyon ortamında değişen akım yoğunluğu ile elektrolitik kabarcıkların boyutu ve yoğunluğu kontrol edilebilir. Böylelikle kabarcık parçacağı çarpışmasının olasılığı artar.
- Elektrolizden oluşan gaz kabarcıkları, klasik flotasyon sistemindeki hava kabarcıklarına göre daha ince ve daha üniformdur.
- Kabarcıkların üniform dağılması sayesinde askıdaki parçacıklarla kabarcıklar arasındaki temas alanı artar. Böylece arıtım verimli ve hızlı olur.
- Flotasyon ve koagülasyon proseslerinde daha az çamur üretir.
- Elektroflotasyon reaktörü kısıtlı alanlarda kurulabilir.
- Uygun elektrot yüzeyi ve çözelti koşullarının seçilmesi yoluyla optimum sonuçların elde edilmesi için belirli bir ayırma uygulaması tasarlanabilir.

- Uygulanan akım yoğunluğu kontrol altına alınarak otomasyon işlemini oldukça kolaylaştırır. Bu da basitlik ve ucuz işletme maliyetleri sunar (Kotti vd., 2014; Aoudj vd., 2016; Alam ve Shang, 2016).

Bu nedenle, ince minerallerin, petrol-su emülsiyonlarından elde edilen yağların ve endüstriyel atıksu arıtımında elektroflotasyon uygulamaları son araştırmaların bir konusu haline gelmiştir (Alam ve Shang, 2016).

Bir elektrolit çözeltisi zıt yüklü iki elektrot arasına getirildiğinde, doğru akım pozitif kutuptan (anot) negatif kutbuna (katot) geçer ve bir elektrik alanı oluşur. Elektroliz reaksiyonlarının sonucunda anot ve katottan gaz kabarcıkları şeklinde sırasıyla oksijen, hidrojen gazı oluşur ve serbest kalır. Bu da katı elektrolitik parçacıkların sulu bir çözeltiden toplanmasını ve ayrılmasını sağlar (Melchiors vd., 2016; Alam ve Shang, 2016).

Denklem (3.11-3.13) anotta, katotta ve toplamda olan elektroliz reaksiyonlarını göstermektedir (Kotti vd., 2013; Melchiors vd., 2016; Aoudj vd., 2016; Alam ve Shang, 2016).

Anot Reaksiyonu:

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4\ e^- \quad (3.11)$$

Katot Reaksiyonu:

$$4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2 \quad (3.12)$$

Toplam Elektroliz Reaksiyonu:

$$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2 \quad (3.13)$$

3.3. Elektrokoagülasyon (EK)

Elektrokoagülasyon (EK), tüketilebilir elektrotları kullanarak atıksuya iyonları sağlayan birçok kimyasal ve fiziksel olayı içeren karmaşık bir prosestir. Elektrokoagülasyon prosesi üç ana basamakta gerçekleşir:

- Elektrotun elektrolitik oksidasyonu ile koagülantların oluşumu
- Kirleticilerin, parçacık süspansiyonun destabilizasyonu ve emülsiyonların parçalanması
- Destabilize fazların flokları oluşturması için yüzeyde toplanması

İkinci basamaktaki destabilizasyon ve parçalanma mekanizması geniş adımlarla tanımlanmıştır ve aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- Anotun oksidasyonu sırasında oluşan iyonların etkileşimi ile atıksudaki yüklü türlerin etrafındaki dağınık iki katmanın sıkıştırılması,
- Atıksuda bulunan iyonik türlerin yükleri, anotun elektrokimyasal olarak çözünmesi sonucunda oluşan karşıt iyonlarla nötralize olur. Van der Waals etkileşiminin üstün olduğu elektrostatik parçacıklar arasındaki itme kuvvetini bu karşıt yüklü iyonlar azaltır ve böylece koagülasyona neden olur.
- Koagülasyon sonucu oluşan flok, su ortamında kalan kollodial parçacıkları yakalayan bir çamur tabakası oluşturur (Mollah vd., 2001, 2004).

Katı oksitler, hidroksitler ve oksihidroksitler, kirletici türlerin adsorpsiyonu için aktif yüzeyler sağlar. Elektrokoagülasyon prosesinde genellikle demir ya da alüminyumdan imal edilmiş metal elektrotlara iki farklı reaksiyona neden olan bir potansiyel uygulanır. Bu reaksiyonlar şunlardır:

- Demir (Fe) veya alüminyum (Al) gibi metal iyonları üreten anot çözünerek hemen polimerik demir hidroksite veya polimerik alüminyum hidroksite hidrolize olur. Bu polimerik hidroksitler mükemmel koagülasyon ajanlarıdır. Anotun çevresinde polimerik hidroksitleri sürekli üretmek için tüketilir anot kullanılır. Bu metal katyonlar, elektroforetik hareketle anoda doğru taşınan negatif yüklü parçacıklarla birleştiğinde koagülasyon gerçekleşir. Atıksuda bulunan kirleticiler, elektrot erezyonu ile üretilen kolloidal maddelere fiziksel veya kimyasal olarak bağlanacak şekilde işleme tabi tutulur. Daha sonra elektroflotasyon veya çöktürme ve süzme ile uzaklaştırılırlar (Mollah vd., 2004).
- Aynı zamanda su, paralel bir reaksiyonla elektrolize olurak anotta oksijen gazı kabarcıkları ve katotta hidrojen gazı kabarcıkları üretir. Bu gaz kabarcıkları floklaşan parçacıkları çeker ve doğal yüzdürme yoluyla floklaşmış kirleticileri su yüzeyine çıkarır(Mollah vd., 2004). Hidrojen gazı, floklaşan kirleticileri su yüzeyine çıkarmaya yardımcı olur (Chen, 2004).

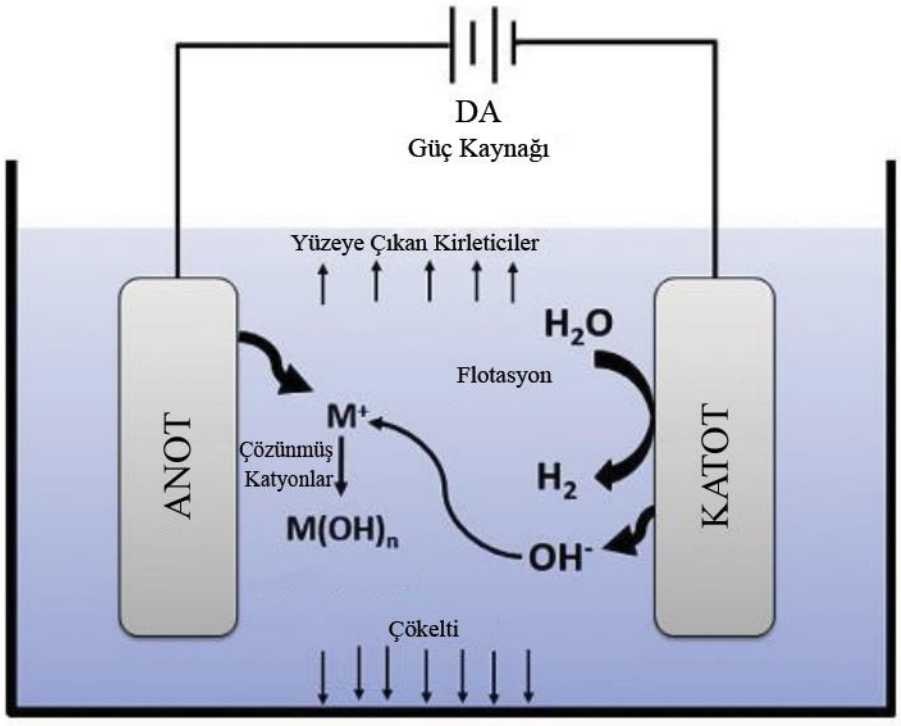
Bunlara ek olarak aşağıdaki fizikokimyasal elektrokoagülasyon hücresinde de gerçekleşebilir:

- Atıksuda bulunan kirliliklerin katodik olarak indirgenmesi,

- Kolloidal parçacıkların boşaltılması ve koagülasyonu,
- Çözeltideki iyonların elektroforetik göçü,
- Elektrotlarda üretilen oksijen ve hidrojen kabarcıklarıyla koagüle parçacıkların elektroflotasyonu,
- Katottaki metal iyonların indirgenmesi,
- Diğer elektrokimyasal ve kimyasal işlemler (Mollah vd., 2004).

3.3.1. Elektrotlardaki reaksiyonlar

Temel elektrokoagülasyon (EK) ünitesi, bir anot ve katot metal elektrotları, bir doğru akım (DC) güç kaynağına harici olarak bağlanmış ve Şekil 3.2.' de gösterildiği gibi arıtılacak çözeltiye batırılmış tipik bir elektrolitik hücreden oluşur (Moussa vd., 2017). Harici güç kaynağından bir potansiyel uygulandığında, anot oksidasyona uğrarken katot redüksiyona uğrar (Mollah vd., 2004).



Şekil 3.2. Temel elektrokoagülasyon ünitesi (Moussa vd., 2017)

Anot olarak metal (M) ile olan elektrokimyasal reaksiyonlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

Anotta:

$$M_{(k)} \rightarrow M_{(su)}^{n+} + ne^- \quad (3.14)$$

$$2H_2O_{(sıvı)} \rightarrow 4H^+ + O_{2(g)} + 4e^- \quad (3.15)$$

Katotta:

$$M_{(su)}^{n+} + ne^- \rightarrow M_{(k)} \quad (3.16)$$

$$2H_2O_{(sıvı)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^- \quad (3.17)$$

Elektrokoagülasyon reaktörü en basit biçimde, bir anot ve bir katot ihtiva eden bir elektrolitik hücreden yapılabilir. Harici bir güç kaynağı bağlandığında, katot pasivasyona uğrarken, anot oksitlenme nedeniyle elektrokimyasal olarak korozyona uğrayacaktır (Mollah vd., 2001).

Demir veya alüminyum elektrotlar kullanılırsa, üretilen $Fe_{(su)}^{+3}$ veya $Al_{(su)}^{+3}$ hidroksitler ve/veya polihidroksitler üretmek için hemen kendiliğinden reaksiyona girer (Mollah vd., 2004). EK hücreleri için en yaygın kullanılan metaller demir ve alüminyum elektrotlardır. Çünkü bu metaller düşük maliyeti, kullanılabilirliği, verimliliği, güvenilirliği olması ve toksik olmaması gibi avantajlarından dolayı yaygın olarak kullanılır (Melchiors vd., 2016; Moussa vd., 2017). Alüminyum anotlar genellikle su arıtımı için kullanılırken demir anotlar atıksu arıtımı için kullanılır (Chen, 2004).

Elektrokoagülasyon mekanizması sulu ortamın kimyasına, özellikle de iletkenliğine oldukça bağımlıdır. Buna ek olarak pH, parçacık boyutu ve kimyasal bileşen konsantrasyonları gibi diğer özellikler de elektrokoagülasyon prosesini etkileyecektir. İyonların elektrokoagülasyon tarafından uzaklaştırılma mekanizmaları atıksuyu arıtmada yaygın kullanılan alüminyum ve demir metal içeren iki özel örnekle açıklanmıştır (Mollah vd., 2001).

Aşağıdaki reaksiyonlara göre; alüminyum anodun düşük pH değerinde elektrolitik çözünmesinden Al^{+3} ve $Al(OH)_2$ katyonik monomerik yapılar oluşur. Uygun pH değerlerinde başlangıçta $Al(OH)_3$'e ve $Al_n(OH)_{3n}$'e polimerize olurlar (Mollah vd., 2001). Katottaki gerçekleşen reaksiyon Denklem 3.21'de verilmiştir (Alinsafi vd., 2005).

$$Al \rightarrow Al_{(su)}^{3+} + 3e^- \quad (3.18)$$

$$Al_{(su)}^{3+} + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3H^+ \quad (3.19)$$

$$nAl(OH)_3 \rightarrow Al_n(OH)_{3n} \quad (3.20)$$

$$3H_2O + 3e^- \rightarrow 3/2\ H_2O + 3OH^- \quad (3.21)$$

Buna ek olarak katot yüksek pH değerlerinde H_2 ile birlikte üretilen OH^- iyonları tarafından kimyasal olarak saldırıya uğrayabilir (Alinsafi vd., 2005; Martinez-Huitle ve Brillas, 2009, 2015).

$$2Al + 6H_2O + 2OH^- \rightarrow 2Al(OH)_4^- + 3H_2 \quad (3.22)$$

Alüminyum elektrottan üretilen Al^{3+} iyonları hidrolize olarak, $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5OH^-$, $Al(H_2O)_4(OH)^{2+}$ gibi hidroliz ürünleri üretebilir. Bu hidroliz ürünleri geniş pH aralığında $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_2^{4+}$, $Al(OH)_4^-$, $Al_6(OH)_{15}^{3+}$, $Al_7(OH)_{17}^{4+}$, $Al_8(OH)_{20}^{4+}$, $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$, $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$ gibi birçok monomerik ve polimerik türler oluşturabilir (Mollah vd., 2004).

Demir elektrot, elektrolitik sistemde oksidasyona uğradığında, n=2 veya 3 olan demir hidroksit ($Fe(OH)_n$)' i üretir. $Fe(OH)_n$ üretimi için iki mekanizma önerilmiştir (Mollah vd., 2001).

Mekanizma 1:

Anot reaksiyonu:

$$4Fe_{(k)} \rightarrow 4Fe_{(su)}^{2+} + 8e^- \quad (3.23)$$

$$4Fe_{(su)}^{2+} + 10H_2O_{(sıvı)} + O_{2(g)} \rightarrow 4Fe(OH)_{3(k)} + 8H_{(su)}^+ \quad (3.24)$$

Katot reaksyionu:

$$8H_{(su)}^+ + 8e^- \rightarrow 4H_{2(g)} \quad (3.25)$$

Toplam reaksiyon:

$$4Fe_{(k)} + 10H_2O_{(sıvı)} + O_{2(g)} \rightarrow 4Fe(OH)_{3(k)} + 4H_{2(g)} \quad (3.26)$$

Mekanizma 2:

Anot reaksiyonu:

$$Fe_{(k)} \rightarrow Fe_{(su)}^{2+} + 2e^- \quad (3.27)$$

$$Fe_{(su)}^{2+} + 2OH_{(su)}^- \rightarrow Fe(OH)_{2(k)} \quad (3.28)$$

Katot reaksyionu:

$$2H_2O_{(sıvı)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2OH_{(su)}^- \quad (3.29)$$

Toplam reaksiyon:

$$Fe_{(k)} + 2H_2O_{(sıvı)} \rightarrow Fe(OH)_{2(k)} + H_{2(g)} \quad (3.30)$$

Oluşan $Fe(OH)_{n(k)}$, sulu akımda jelatinimsi bir süspansiyon olarak kalır. Bu da kirleticileri ya kompleksleştirme ya da elektrostatik çekimle ardından koagülasyon yoluyla atıksulardan uzaklaştırır. Yüzey kompleksleştirme modunda sulu demirin kimyasal olarak bağlanması için kirletici madde bir ligent (L) görevi görür (Mollah vd.,2001).

$$L - H_{(su)}(OH)OFe_{(k)} \rightarrow L - OFe_{(k)} + 2H_2O_{(sıvı)} \quad (3.31)$$

Fe^{3+} katyonlarının ön hidrolizi su arıtımında reaktif kümelerin oluşumuna yol açar. Bu oksihidroksi demir katyonlarının yapısal modelleri literatürde kapsamlı olarak bildirilmiştir (Mollah vd., 2001).

Çözünmüş organik maddeleri veya askıdaki maddeleri, redoks reaksiyonu sonucu üretilen H_2 flotasyon yoluyla giderebilir. Fe^{3+} iyonları çözeltinin pH'ına bağlı olarak hidrasyon geçirebilir ve $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^{+}$ ve $Fe(OH)_3$ türleri asidik koşullar altında çözeltide bulunurlar (Mollah vd., 2001).

$$Fe_{(su)}^{3+} + H_2O_{(sıvı)} \rightarrow Fe(OH)_{(su)}^{2+} + 2H_{(su)}^{+} \quad (3.32)$$

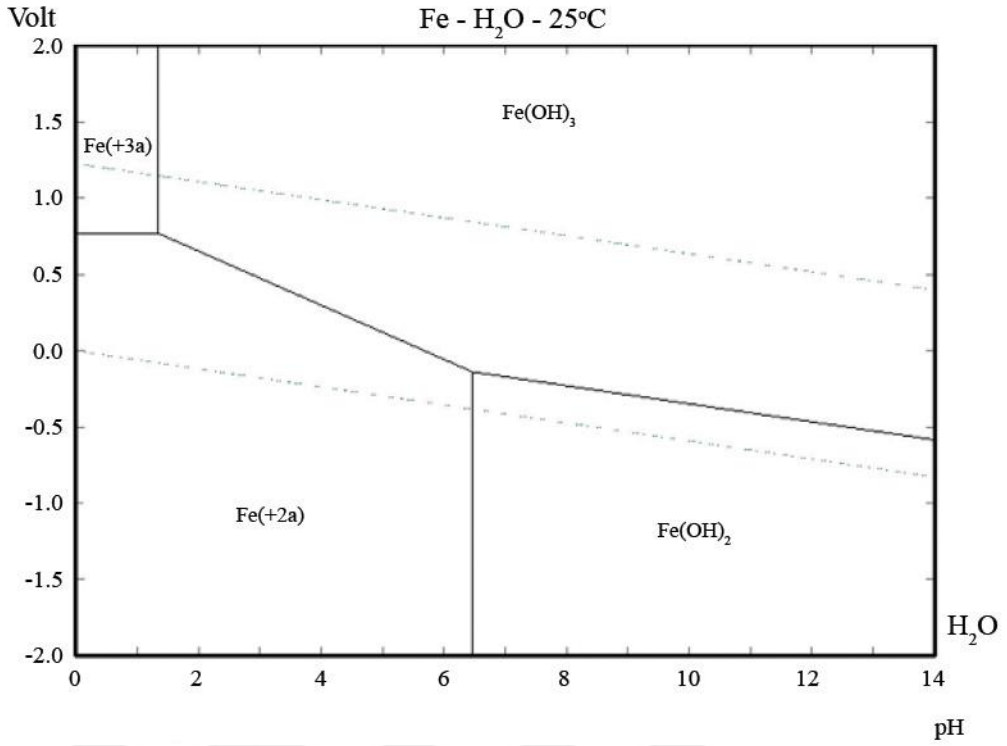
$$Fe_{(su)}^{3+} + 2H_2O_{(sıvı)} \rightarrow Fe(OH)_{2(su)}^{+} + 2H_{(su)}^{+} \quad (3.33)$$

$$Fe_{(su)}^{3+} + 3H_2O_{(sıvı)} \rightarrow Fe(OH)_3 + 3H_{(su)}^{+} \quad (3.34)$$

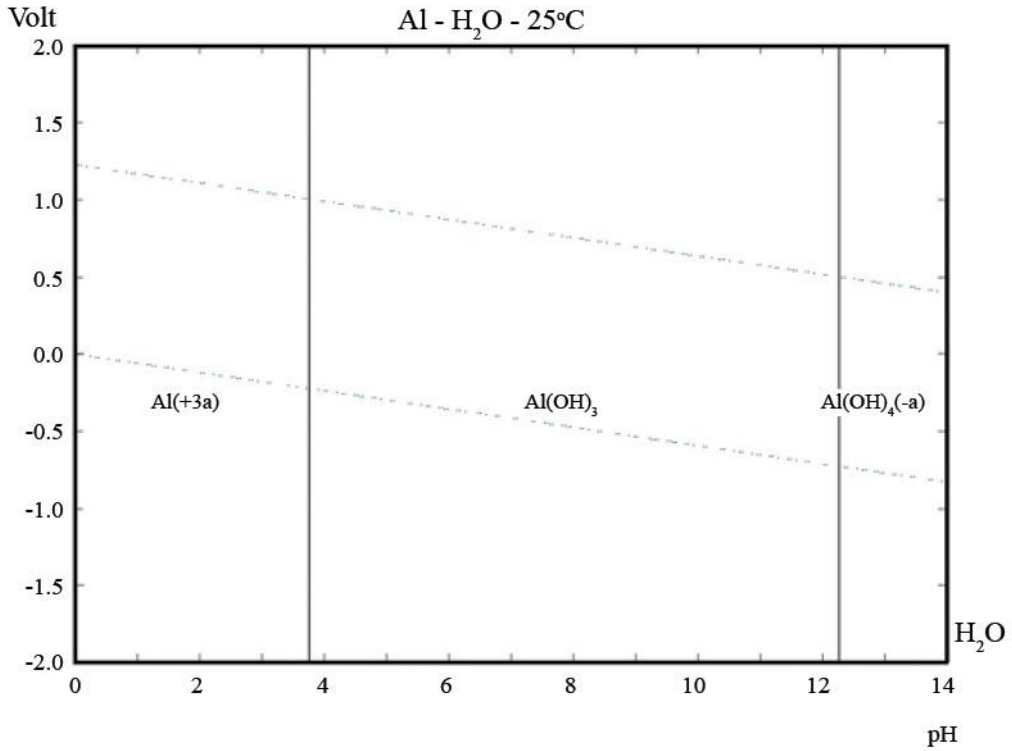
$Fe(OH)_6^{-}$ ve $Fe(OH)_4^{-}$ iyonları alkali koşullar altında mevcut olabilir (Mollah vd., 2001).

Demir elektrodun elektrokimyasal oksidasyonu ile üretilen ferrik iyonlar sulu ortamının pH'ına bağlı olarak monomerik iyonlar, $Fe(OH)_3$ ve $Fe(H_2O)_6^{3+}$, $Fe(H_2O)_5(OH)^{2+}$, $Fe(H_2O)_4(OH)_2^{+}$, $Fe(H_2O)_8(OH)_2^{+4}$ ve $Fe(H_2O)_6(OH)_4^{+4}$ gibi polimerik hidroksi kompleksleri oluşturabilirler (Mollah vd., 2004).

Şekil 3.3. ve 3.4'te sulu çözeltilerde ortamın pH'ına ve potansiyeline bağlı olarak demir ve alüminyumun oluşturabileceği kararlı bileşiklerin diyagramları verilmiştir (Moussa vd., 2017).



Şekil 3.3. Fe'nin oluşturabileceği kararlı bileşikler (Moussa vd., 2017)



Şekil 3.4. Al'nin oluşturabileceği kararlı bileşikler (Moussa vd., 2017)

3.3.2. Elektrokoagülasyon prosesinde bağlantı türleri

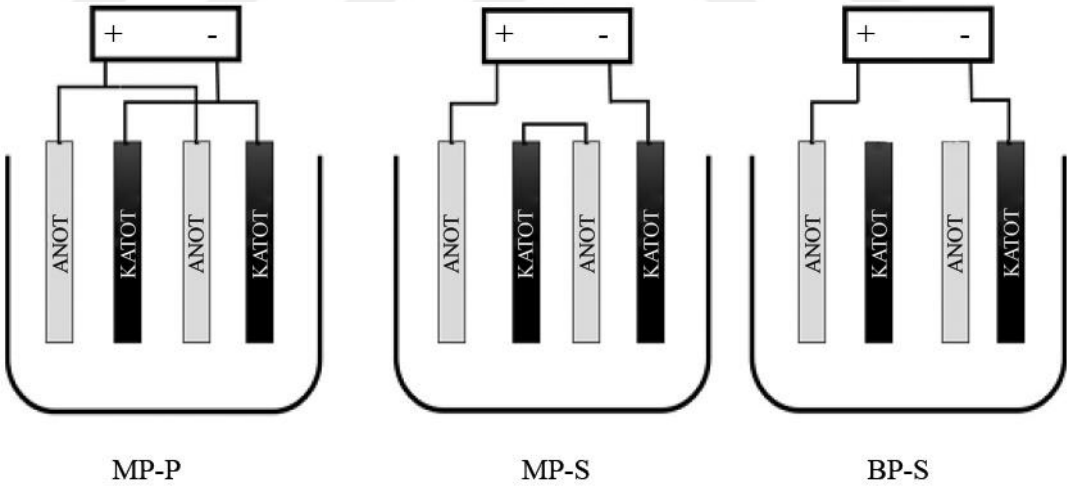
Monopolar paralel bağlı elektrotlar (MP-P): Monopolar paralel bağlantıda tüm anotlar birbirlerine ve harici DC beslemesine bağlıdır ve aynı şey katot elektrotları

için geçerlidir. Bu bağlantıda, akım elektrotlar arasında bölünür ve seri bağlanmış elektrotlara kıyasla daha düşük bir potansiyel farkı meydana getirir (Sahu vd., 2014; Bazrafshan vd., 2015; Moussa vd., 2017).

Monopolar seri bağlı elektrotlar (MP-S): Monopolar seri bağlantısı, iki dış elektrot, anodu ve katotu oluşturan harici devrelere bağlandığında, her bir iç elektrot çifti dış elektrotlara bir bağlantı olmadan birbirine bağlandığında elde edilir. Bu durumda hücre gerilimi eklenerek daha yüksek bir potansiyel elde edilir. İç elektrotların görevi, anodun harcanımını ve katodun pasivasyonunu azaltmaktır (Sahu vd., 2014; Bazrafshan vd., 2015; Moussa vd., 2017).

Bipolar seri bağlı elektrotlar (BP-S): Üçüncü seçenek olan bipolar seri bağlantısında, en dıştaki elektrotlar harici güç kaynağına doğrudan bağlıdır ve iç elektrotların hiçbir şekilde bağlı değildir. Akım bağlı elektrotlardan geçtiğinde, iç elektrotların komşu tarafı polarize olur ve yakındaki elektrotun yükünün tersi bir yük taşır. Bu bağlantıda en dıştaki iki elektrotun monopolar olduğu bilinirken, iç elektrotlar bipolardır (Sahu vd., 2014; Bazrafshan vd., 2015; Moussa vd., 2017).

EK reaktöründe elektrotların bağlantı türleri Şekil 2.5' de gösterilmektedir.



Şekil 3.5. Elektrotların farklı bağlantı türleri (Moussa vd., 2017)

3.3.3. Elektrokoagülasyon prosesine etki eden parametreler

1. Elektrot bağlantı türü: Uygun elektrot bağlantısının seçimi arıtma verimi ve arıtma maliyeti ile belirlenir. Yapılan birkaç çalışmanın sonucunda monopolar bağlantının, bipolar bağlantıya göre daha yüksek akım verimliliği ve daha düşük işletme maliyeti sağladığını ortaya koymuştur (Moussa vd., 2017).

2. Elektrot malzemesi seçimi: Uygun elektrot malzemesinin seçilmesi, gerçekleşecek reaksiyonları belirlediğinden kritik önem taşır. Daha önce belirtildiği gibi, güvenlirliği ve bulunabilirliği kanıtlanmış olmasından dolayı Fe ve Al elektrotlar en yaygın şekilde kullanılır. Yapılan çalışmalar Fe^{2+}'nin düşük pozitif yükünden dolayı Fe^{3+} ile karşılaştırıldığında, Fe^{2+}'nin zayıf bir koagülan olduğu bulunmuştur. Daha düşük bir pozitif yük, iyonun elektrikli çift katmanı ve kararsızlaştırılmış kolloidleri sıkıştırma kabiliyetinin zayıf olduğunu gösterir. Çalışmaların çoğunda genel olarak Al elektrotların Fe elektrotlara göre kirleticilerin arıtılma etkinliğini daha iyi arttırdığı kanıtlanmıştır (Moussa vd., 2017).

Elektrokoagülasyon prosesinde elektrotların şekli kirleticilerin arıtma verimliliğini etkiler. Delikli elektrotların düzlemsel elektrotlara kıyasla daha yüksek bir arıtma verimine neden olacağı beklenmektedir. Literatürde elektrot şeklinin elektrostatik çökelticinin performansına etkisini gösteren çok az çalışma yapılmıştır. Düzlemsel elektrota kıyasla delikli elektrot için daha yüksek deşarj akımı ve daha yüksek toplama verimi elde edildiği, delikli elektrotların kenarındaki elektrik alan şiddeti düzlemsel elektrottan 1,2 kat daha fazla yüksek olduğu ve delikli elektrottaki deşarj akımında bir artış meydana geldiği bildirilmiştir (Bazrafshan vd., 2015).

3. Güç kaynağının tipi: DC (Doğru akım) güç kaynağı tipik elektrokoagülasyon hücreleri için kullanılır. Bununla birlikte DC kaynağının kullanılması, anotun oksitlenmesine/tüketilmesine ve katotta katot pasivasyonu olarak bilinen bir oksit tabakasının oluşmasına yol açar. Pasivasyon, pasif potansiyelde fazla artışa neden olur. Bu da daha yüksek güç tüketimine neden olur. Pasif tabaka aynı zamanda iki elektrot arasında akımın azalmasına ve EK'nin verimliliğin düşmesine neden olur. AC (alternatif akım) güç kaynağının kullanarak yapılan birçok çalışma umut verici sonuçlar verdiği bildirilmiştir (Moussa vd., 2017). AC güç kaynağı verdiği çevrimsel enerjiden dolayı klasik elektrot tüketimini geciktirir. AC güç kaynağı DC güç kaynağına göre makul bir elektrot ömrü sağlar (Mollah vd., 2001). Sulardan kirletici madde giderimi üzerine yapılan çalışmalarda elektrokoagülasyon prosesine alternatif akım ve doğru akımın etkileri araştırılmıştır. Sonuçta alternatif akım kullanılarak daha düşük enerji tüketimi, daha yüksek kirletici giderme verimi elde edildiğini ve doğru akımın kullanıldığı durumlardaki gibi giderme veriminin zamanla azalmadığını bildirmişlerdir. Ayrıca direk akım sistemi yerine alternatif akım sistemi

elektrokoagülasyon prosesinde kullanıldığında, işletme maliyetinin çok düştüğünü ve daha ekonomik olduğunu bildirilmiştir (Moussa vd., 2017).

4. Akım yoğunluğu: Akım yoğunluğu, elektrokoagülasyon prosesinin etkinliğini etkileyebilecek olan koagülan dozaj oranını, kabarcık üretim oranını, flokların boyutunu ve büyümesini belirlediğinden ve doğrudan kontrol edilebilen tek operasyonel parametre olduğundan çok önemlidir. Elektrokoagülasyon sistemlerinde elektrot aralığı sabittir ve akım sürekli beslenir. Akım yoğunluğundaki artış ile anotta çözünme oranı artar. Bu da kirletici giderimi verimliliğinde artışa neden olan metal hidroksit floklarının sayısının artmasına neden olur. Akım yoğunluğunda optimum akım yoğunluğunun üstünde bir artış kirletici giderme verimliliğinde bir artışa neden olmaz. Çünkü optimum akım yoğunluğunda, kirleticinin çökelmesi için yeterli miktarda metal hidroksit floku ortamda bulunur (Sahu vd., 2014; Bazrafshan vd., 2015).

5. Anyonların konsantrasyonu ve çözelti iletkenliği: Farklı anyonların varlığı, metal iyonlarının destabilizasyon özellikleri üzerinde farklı etkilere sahiptir. Sülfat iyonlarının elektrotların korozyonunu/metal çözünmesini önlediği bilinmektedir (Moussa vd., 2017). Bu nedenle kolloidlerin destabilizasyonunu sağlar ve mevcut verimi azaltır. Çözeltide tuz konsantrasyonu yeterince yüksek olduğunda, elektrotlar üzerinde tuzların çökelmesine neden olan sülfat iyonlarının olumsuz etkisini klorür iyonlarının varlığı önemli ölçüde azaltır. Elektrotlar üzerinde oluşan çökelti, akım verimliliğini düşüren bir izolasyon katmanı oluştururak elektrotlar arasındaki potansiyeli arttırır.

Çözeltinin iletkenliği elektrokoagülasyon prosesinin verimliliğini ve güç tüketimini etkileyen önemli bir faktördür. İletkenlik ne kadar yüksek olursa kirletici giderme veriminde artış olur. Ayrıca güç tüketimini de düşürür. Bu nedenle NaCl gibi tuzlar biçiminde anyonlar eklenerek çözeltinin iletkenliği arttırılır. Ayrıca klor iyonlarının varlığının su dezenfeksiyonunda etkili bir şekilde katkıda bulunduğu bildirilmiştir (Moussa vd., 2017).

6. pH'ın etkisi: Çözeltinin iletkenliğini, zeta potansiyelini ve elektrotların çözünmesini etkilediğinden, pH elektrokoagülasyon prosesinde önemli bir parametredir. Bununla birlikte elektrokoagülasyon işlemiyle muamele edilen suyun pH'ı değiştiğinden, çözeltinin pH'ı ile elektrokoagülasyonun etkinliği arasında net

bir ilişki kurulması zordur. Bu nedenle genellikle çözeltinin ilk pH değeri referans alınır. Alüminyum ve demir anot elektrokoagülasyon sırasında aşağıda açıklandığı gibi farklı bir şekilde davranır (Moussa vd., 2017):

6.1. Alüminyum anot: Anot alüminyum kullanıldığında, denklem 3.35'de gösterilen üç değerlikli alüminyum iyonları oluşturur ve ardından çözeltinin pH'ına bağlı olarak çeşitli türler oluşturmak üzere (denklem 3.36) kendiliğinden hidrolize olur.

$$Al_{(k)} \rightarrow Al_{(su)}^{3+} + 3e^{-} \quad (3.35)$$

$$Al_{(su)}^{3+} + nH_2O \rightarrow Al(OH)_n^{3-n} + nH^{+} \quad (3.36)$$

Anodik reaksiyonlar anottaki bölgeyi biraz asidik hale getirirken, Denklem 2.36'e göre H^+ ve OH^- iyonlarının üretimi nedeniyle katot çevresi hafif bazik halde olmaktadır. Çözeltinin başlangıç pH'ı yüksek asidik (pH < 3) veya yüksek bazik (pH > 11) olduğunda genellikle ilk pH'da önemli bir önemli bir değişiklik olmaz. Bununla birlikte çözeltinin başlangıç pH'ı bu değerlerin dışında asidik olduğunda, elektrokoagülasyon prosesi boyunca pH'ın yükselmesi beklenir ve başlangıç pH'ı bazik olduğunda, elektrokoagülasyon prosesi boyunca pH'ın düşmesi beklenir. Bundan dolayı alüminyum anot kullanılan elektrokoagülasyon, bir pH nötrleştirici olarak düşünülür (Moussa vd., 2017).

Yapılan bir çalışmada, farklı pH değerlerinde bulunan baskın alüminyum türleri ve başlangıç pH'ın KOİ'nin giderimi üzerisindeki etkisi incelenmiş ve pH 3,5'dan küçük olduğunda mevcut en büyük tür Al^{3+}, pH 4 ve 9,5 arasındaki değerlerde $Al(OH)_{3(k)}$ baskın olduğu ve pH'ın 10'dan büyük olduğunda ise $Al(OH)_4^-$ türünün oluştuğu bulunmuştur. KOİ gideriminde ise en iyi verimi başlangıç pH'ı 6-8 arasında elde edilmiş ve en düşük giderme verimi pH 12'de elde edilmiştir. $Al(OH)_{3(k)}$ kolloidlerle/kirleticilerle birlikte sulu çözeltinin dibine çöktüğünden elde edilen sonuçlar oldukça mantıklıdır. Diğer yandan $Al(OH)_4^-$, kolloidleri destabilize edemeyen ve suda çok çözünen negatif yüklü zayıf bir koagülan olarak bilinir (Moussa vd.,2017).

Diğer yapılan birçok çalışmada, alüminyum anotların kullanıldığı elektrokoagülasyon prosesinin en iyi performansının nötr pH civarında elde edildiği konusunda araştırmacıların aynı sonuca vardıkları bildirilmiştir (Moussa vd., 2017).

6.2. Demir Anot: Alüminyum anottan farklı olarak demir anot, çözeltinin pH'ına ve hücre potansiyeline bağlı olarak çözeltide çözülmeyen demir bileşiklerini oluşturmak için hidrolize olarak iki veya üç değerlikli katyonlar oluşturmak için çözünür.

$$Fe_{(k)} \rightarrow Fe^{+n} + ne^{-} \quad (3.37)$$

$$4Fe_{(su)}^{2+} + 10H_2O + O_{2(su)} \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 8H^{+} \quad (3.38)$$

Yapılan bir çalışmada, literatürde bildirilen bulguları doğrulamak için farklı pH aralıklarında elektrokoagülasyon sırasında oluşan demir türlerinin deneysel analizi gerçekleştirilmiştir. Demirin elektrolizasyonu sonucunda Fe^{2+}'yi oluşturduğu, uygun pH ve çözünmüş oksijen varlığında oksidasyona uğrayarak Fe^{3+}'ü oluşturduğu ve en sonunda da çözeltide çözünmeyen $Fe(OH)_{3(k)}/FeOOH_{(k)}$ oluşturmak üzere hidrolize olduğu sonucu ortaya çıkmıştır. Elektrokoagülasyon sırasında katotta üretilen OH^{-} iyonları, Fe^{2+} tarafından tüketilmeden önce geçici olarak pH değerini yükseltir. Bu da Fe^{2+}'nin Fe^{3+}'e oksidasyonunu hızlandırır. Anotta OH^{-} iyonları tüketildiğinde pH düşer. Ayrıca düşük pH'da (6,5-7,5) Fe^{2+}' nin oksidasyonu ve hidrolizi yavaş olması çözeltinin pH'ında ve çözeltide çözünen demir iyonları ile çözünmeyen $Fe(OH)_{3(k)}/FeOOH_{(k)}$'ın oluşumunda artışa neden olur. pH bazik (yaklaşık 8,5) olduğunda, demir iyonlarının tam oksidasyonu olur ve $Fe(OH)_{3(k)}/FeOOH_{(k)}$ çöker. Yüksek bazik pH'da zayıf bir koagülan olan $Fe(OH)_4^{-}$ oluşur ve elektrokoagülasyonun performansını kötüleştirir (Moussa vd., 2017).

Başka yapılan birçok çalışmada, demir iyonlarının yalnız pH 5'in üstünde olduğu durumlarda oksitlendiğini ve tam oksidasyonun sadece pH 8-9 arasında gerçekleştiği şeklindedir. Bu nedenle demir elektrot kullanılan elektrokoagülasyon prosesinde pH'ın en uygun işletme değerlerinin 5 ile 9 arasında olduğu ve başlangıç pH'ın 8-9 arasında olmasıyla demir iyonlarının tam oksidasyonunu sağlamak için uygun olduğu sonucuna varılmıştır (Moussa vd., 2017).

7. Sıcaklık: Elektrokoagülasyon prosesine sıcaklığın etkisi üzerine çok az çalışma yapılmıştır. Yapılan bir çalışmada çözelti sıcaklığı arttırıldığında giderim veriminde artış olduğu, bir başka çalışmada sıcaklık arttırıldığında giderim veriminde azalma olduğu sonucuna varılmıştır (Chen, 2004; Sahu vd., 2014). Çalışmalar, düşük sıcaklıklarda anotun çözünmesinin daha düşük bir oranda gerçekleştiği sonucuna varırken elektrotlardan çözünmüş alüminyum konsantrasyonları gibi bu sonucu desteleyecek herhangi bir sonuç sunulmamıştır. Sıcaklık çok yüksek olduğunda,

$Al(OH)_3$ jelinin büyük gözeneklerinde bir daralma olduğunu ve bunun da oluşan daha yoğun flokların elektrot yüzeyinde birikmesine neden olduğu ileri sürülmüştür. Artan sıcaklık, alüminyumun çözünürlüğünü arttırır. Yüksek sıcaklık daha yüksek iletkenliğe ve daha düşük bir enerji tüketimine yol açar. Bununla birlikte sıcaklıktaki artışın giderim verimi üzerinde olumlu ve olumsuz etkileri olabileceği düşünülmektedir (Chen, 2004; Sahu vd., 2014).

8. Elektroliz süresi: Elektrokoagülasyon prosesinde elektroliz süresi kirleticilerin giderim verimine etki eden bir parametredir. Elektroliz süresindeki artışla kirletici giderim veriminde de artış olur. Ancak optimum elektroliz süresinin ötesinde kirletici giderim verimi sabit hale gelir ve elektroliz zamanındaki artışla birlikte artmaz. Metal hidroksitler anotun çözünmesiyle oluşur. Sabit akım yoğunluğunda elektroliz süresindeki artışla oluşan metal hidroksit sayısı da artar. Daha uzun elektroliz süresi, kirletici giderim veriminde artışa neden olan flokların sayısını arttırır. Kirleticilerin giderimi için optimum sürede yeterli sayıda flok oluşmasından dolayı, optimum elektroliz süresinin ötesinde bir elektroliz süresi kirletici giderim verimini arttırmaz (Bazrafshan vd., 2015).

9. Hava enjeksiyonu: Hava enjeksiyonu hem metal oksidasyon hızını ve kapasitesini arttırır hem de yeterli karışım ve türbülans sağlayarak koagülasyon/flokülasyon işlemini destekler. Çözünmüş oksijenin metalleri oksitleyerek metal hidroksit oluşturmasına hava enjeksiyonu yardımcı olur. Atıksulardan kirletici giderimini bütün bu prosesler geliştirir. Yapılan çalışmalarda, hava enjeksiyonunun kirletici giderme verimini arttırdığını göstermektedir (Özyonar ve Aksoy, 2016).

3.3.4. Elektrokoagülasyon prosesinin avantajları ve dezavantajları

Avantajları:

1- EK, atıksu ve diğer ilgili su yönetimi konularında farklı ekonomik ve çevresel seçim potansiyeline sahiptir. Bundan dolayı maliyet açısından etkin ve kolay kullanılabilirdir.

2- EK, nerdeyse her boyutta tasarlanabilen basit teçhizata ihtiyaç duyar ve çalışırken işletmede karşılaşılan çoğu problemi çözmek için yeterli çalışma süresi ile kullanımı kolaydır.

3- EK tarafından arıtılan atıksu berrak, renksiz ve kokusuz çıkış suyu verir.

4- EK tekniği herşeyden önce düşük çamur üretme tekniğidir. EK tarafından üretilen çamur, esasen metalik oksitler/hidroksitlerden oluştuğu için kolayca ayarlanabilme ve susuzlaştırma eğilimi gösterir. Böylece az çamur üretir.

5- EK tarafından oluşturulan floklar kimyasal floklara benzerdir. Ancak EK floku suya daha az bağlıdır, asite dirençlidir, daha kararlıdır ve daha büyük olma eğilimi gösterir. Bundan dolayı filtrasyonla daha hızlı ayrılabilir.

6- EK, kimyasal arıtmalara kıyasla daha az toplam çözünmüş katı içeriğine sahip çıkış suyu üretir. Bu su tekrar kullanılırsa, toplam çözünmüş katı içeriğinin düşük olmasından dolayı suyun iyileştirilmesi maliyeti düşer.

7- EK prosesinde uygulanan elektrik alanı en küçük kolloidal parçacıkları daha hızlı hareket ettirerek koagülasyonunu kolaylaştırır. Bu nedenle klasik kimyasal ve biyolojik tekniklerle kıyaslandığında EK prosesi en küçük kolloidal parçacıkları etkin bir şekilde giderir.

8- EK prosesi kimyasalların kullanılmasını önler. Bu proses, atıksuya uygulanan kimyasal koagülasyon prosesindeki yüksek konsantrasyonda eklenen kimyasalların sebep olduğu ikincil kirlenme olasılığının ve kimyasalların nötralizasyonu sorununun önüne geçer.

9- Elektroliz sırasında üretilen gaz kabarcıkları flotasyonu arttırabilir, kirleticiyi çözelti yüzeyinin en üstüne kadar taşıyabilir ve burada kirletici daha kolay toplanır ve giderilir.

10- EK hücresindeki elektrolitik işlemler hareketli parçalar olmadan elektrikle kontrol edilir. Bu nedenle daha az bakım gerektirir.

11- EK tekniği, elektrik bulunmayan kırsal alanlarda rahatça kullanılabilir. EK ünitesine bağlı bir güneş paneli işlemi gerçekleştirmek için yeterli olabilir.

12- EK düşük akıma ihtiyaç duyar ve güneş enerjisi, yel değirmenleri ve yakıt hücreleri gibi yeşil proseslerle bile çalıştırılabilir (Mollah vd., 2001, 2004).

Dezavantajları:

1- Elektrotlar oksidasyon sonucunda atıksuda çözünür ve düzenli olarak değiştirilmesi gerekir.

2- Bazı yerlerde elektrik kullanımı pahalı olabilir.

3- Katot üzerinde geçirgen olmayan ince oksit tabakası oluşturabilir ve EK prosesinin verimliliğini düşürebilir. Bununla birlikte polaritenin değiştirilmesi oksit tabakanın azaltılmasına yardımcı olabilir.

4- Atıksuyun yüksek iletkenliğe sahip olması gerekir

5- Bazı durumlarda jelatinimsi hidroksit çözünme eğilimi gösterebilir.

6- Organik bileşiklerin giderilmesi durumunda, ortamda klorürlerde mevcut ise bazı zehirli klorlu organik bileşikler oluşabilir. Ayrıca ortamda fenoller ve alglerin metabolik bozunma ürünleri mevcut ise, klor kötü tat veya kokuya neden olabilir (Mollah vd., 2001, 2004).

3.3.5. Elektrokoagülasyon prosesinin uygulama alanları

Elektrokoagülasyon prosesi içme suyu, deri, tekstil, gıda, kağıt, metal kaplama, petrol ve gaz sanayisi gibi birçok sanayi atıksularının, evsel atıksuların, mezbahane atıksularının arıtılmasında kullanılır. Sulardan ve atıksulardan organik madde giderimi, koku giderimi, renk giderimi, bulanıklık giderimi, inorganik kirleticilerin giderimi, ağır metal giderimi, yağ gideriminde yaygın olarak kullanılırken birçok farklı konularda araştırmalar devam etmekte ve çalışmalar geliştirilmektedir.

3.4. Ultrases (Ultrasound)

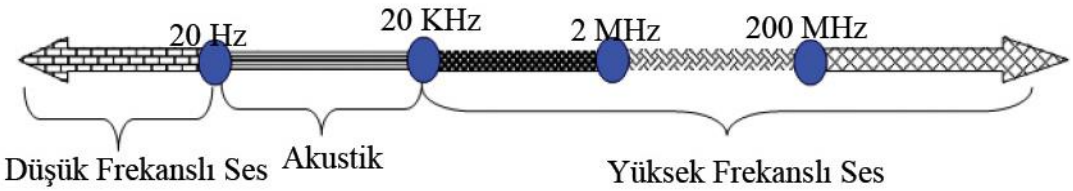
17. yüzyılda Boyle, Hooke yada Newton gibi önemli bilim insanlarının mantıklı hipotez ve teorileri formüle etme yeteneğine sahip olmasına rağmen sesin doğasını aydınlatmaya yönelik araştırmalar ve deneysel gözlemler eski çağlara dayanıyordu (Cravotto ve Cintas, 2012).

Ses, bir ortam vasıtasıyla (gaz, sıvı veya katı) iletilen basınç dalgalarını sıkıştırma ve genleştirme döngülerinden oluşur (Cravotto ve Cintas, 2012). İşitme, bireye ve yaşa göre değişirken, 20 Hz ile 20 kHz akustik dalgalar arasındadır. 20 Hz'den az 0,001 Hz'e kadar olan akustik dalgalar, sismolojide, tıbbi uygulamada (kalp mekanizmasını incelemek için balistik kardiyografi ve sismokardiyografi) ve ayrıca yeryüzünün altındaki kaya ve petrol oluşumlarında kullanılmaktadır. Ultrases, 20 kHz'den daha yüksek bir frekansta döngüsel ses basıncı (sıkıştırma ve genleşme)'dır. Ultrases frekansa bağlı olarak, güç ultrasesi (20-100 kHz), yüksek frekans ultrasesi (100 kHz-1 Mhz), teşhis ultrasesi (1-500 MHz) olmak üzere üçe ayrılır. Tıp alanında ultrases uygulanması, İkinci Dünya Savaşı sırasında, kırıklardan dolayı acı çeken hastalarda masörlerin yerini almak üzere ultrases masajı olarak başlamıştır. Teknolojideki gelişmelere ve kültürdeki gelişmişliğe göre ultrases birçok alanda kullanılır. 20 kHz-100 kHz arasındaki ultrases, kimyasal ve fiziksel değişikliklerin istenildiği kimyasal olarak önemli sistemlerde kullanılmaktadır. 1 MHz-10 MHz arasındaki ultrases, hayvan navigasyonu ve iletişimi, katılarda çatlak veya kusurların tespiti, su altında

yankı yeri, fetal tarama, pelvik anormalliklerin saptanması, iyi huylu ve kötü huylu tümörlerin tedavisinde kullanılır (Pilli vd., 2011). Ultrases bu alanlar dışında aşağıda verilen başka birçok alanda da kullanılmaktadır (Chen vd., 2012):

- Parçacık mühendisliği ve nanoteknoloji
- İlaç bilimleri
- Meyve ve sebze kalite değerlendirmesi
- Gıda teknolojisi
- Polimer kimyası
- Arıtma çamurunun anaerobik giderimi
- Çevredeki organik kirleticilerin analizi
- Su ve atıksu arıtımı
- Kontamine olmuş topraklardan kalıcı organik kirleticilerin giderimi
- Elektrokimyasal sistemler
- Mikrodalga teknolojisi
- Reaktör tasarımı
- Endüstriyel sentezler ve prosesler

Farklı frekanstaki çeşitli uygulamalar ile ultrases aralığı diyagramı Şekil 3.6'da gösterilmiştir (Pilli vd., 2011).

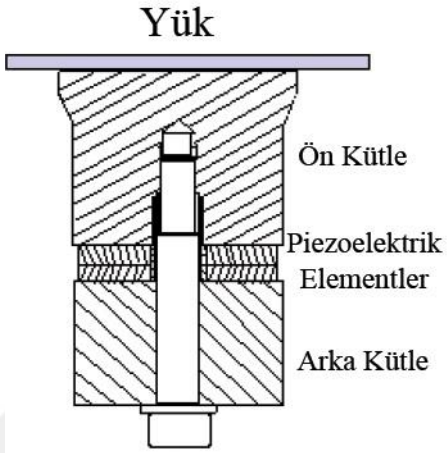


Şekil 3.6. Ultrases aralığı diyagramı (Pilli vd., 2011)

3.4.1. Ultrases dalgalarının üretimi, piezoelektrik olay ve dönüştürücü

Günümüzüde ultrases üretimi, 1880'de Jacques ve Pierre Curie tarafından keşfedilen piezoelektrik etki kökenlidir. Curie kardeşler, bazı kristallerin özellikle kuvarsların mekanik stres altında elektrik kutuplaşmaları ürettiğini bulmuşlardır. Ters etkinin oluşturduğu piezoelektrik materyalden oluşan dönüştürücü, ultrasnonik cihazların vazgeçilmez birimidir. Yüksek derecede elektrik potansiyeli dönüştürücüde değişerek yüksek frekansta mekanik titreşime (ultrases) neden olur. İlk pratik uygulama, 1. Dünya Savaş'ı sırasında Pierre Curie'nin öğrencilerinden biri olan Paul Langevin tarafından 1917 yılında geliştirilen bir ultrasonik denizaltı dedektörüydü.

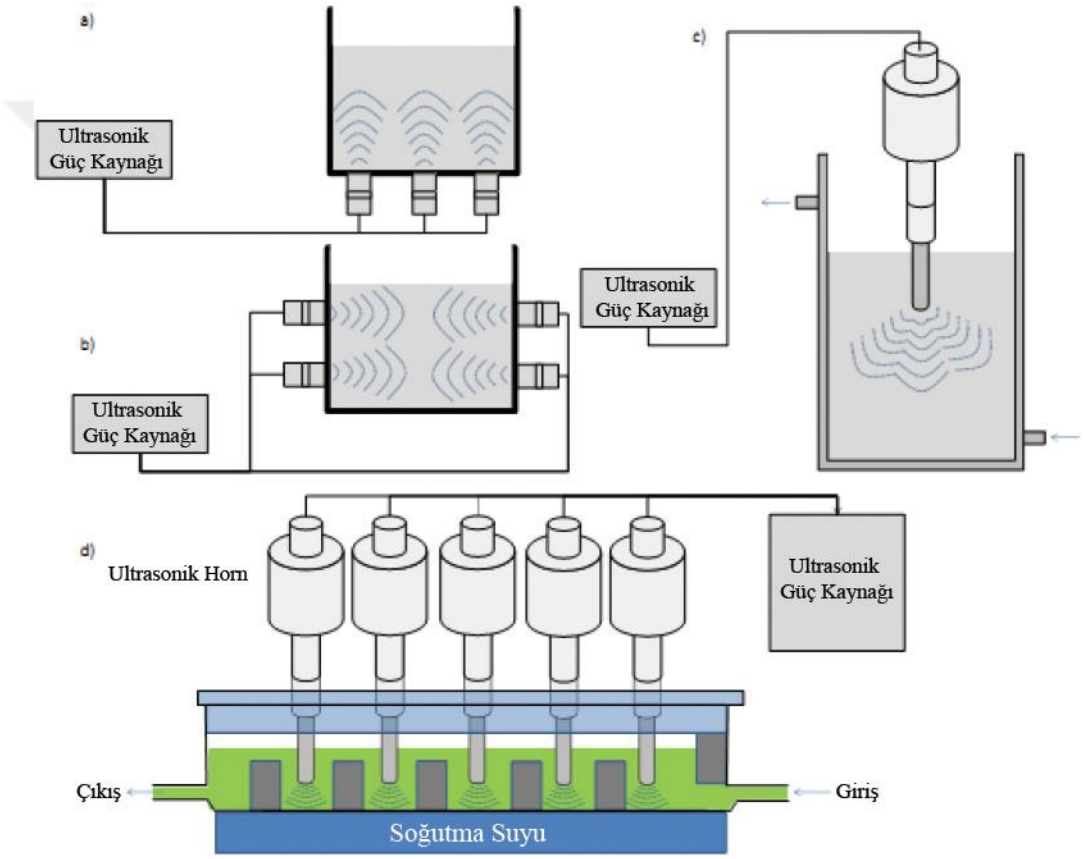
Cihaz, iki çelik levha arasına yapıştırılmış ince kuvars kristalleriyle birlikte geri dönen yankıyı algılamak için bir hidrofondan oluşuyordu. Bu dönüştürücü, bir ultrases darbesi yayar ve bir denizaltı nesnesindeki ses dalgalarının yankılarını duymak için gereken zamanı ölçerek, nesneye olan uzaklık belirlenebilir (Cravotto ve Cintas, 2012). Klasik Langevin dönüştürücüsü Şekil 3.7.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Klasik Langevin dönüştürücüsü (mpi-ultrasonics, 2017)

Ultrasonik dönüştürücüler mekanik veya elektrik enerjisini yüksek frekanslı ses haline dönüştürmek için tasarlanmıştır. Gaz tahrikli, sıvı tahrikli ve elektromekanik olmak üzere üç ana türü vardır. Sonokimyasal reaksiyonları gerçekleştirmek için en kolay erişilebilir deney düzeneği sadece laboratuar seviyesinde değil aynı zamanda büyük ölçekte kullanılan elektromekanik dönüştürücülerdir. İki ana elektromekanik dönüştürücü türü piezoelektrik veya manyetostriktif etkiye dayalıdır. Manyetostriktif dönüştürücü, manyetik alan uygulandığında boyutu değişen ferromanyetik malzemelere dayalıdır. Hızlı açma/kapama uygulaması titreşimlere ve ses enerjisine neden olur. Bunlar bazı malzemelerde bulunan etkiyi kullanan cihazlardır. Örneğin, manyetik alana yerleştirildiğinde boyutu küçülen ve alandan çıkarıldığında normal boyuta dönen Nikel gibi malzemeler bu dönüştürücülerde kullanılır. Manyetik alan bir manyetostriktif malzemeye kısa darbeler serisi olarak uygulandığında aynı frekansta titreşir. En sık kullanılan dönüştürücü piezoelektrik tekniği kullanılan dönüştürücülerdir. Genellikle banyo tipi ve prob tipi sonikatörlere güç sağlamak için kullanılır(Tran vd., 2015). Piezoelektrik tekniğinde, elektrik enerjisi titreşim parçasına (sonotrod, prob yada horn) tutturulan piezoelektrik kristaller (malzeme gerginliğine bağlı) ile yüksek frekanslı elektrik enerjisine dönüştürülür. Dönüştürücü, elektriksel veya mekanik enerjiyi ses dalgalarına dönüştürür ve güçlendirici,

dönüştürücüden üretilen titreşimi arttıran bir mekanik yükseltici olmaktadır. Horn ultrases dalgalarını sıvının içine verir. Bu nedenle dönüştürücü, güçlendirici ve horn ultrases cihazlarının başlıca bileşenleri arasındadır (Pilli vd., 2011). Piezoelektrik malzemeler, $BaTiO_3$, $PbNb_2O_6$ ve kurşun zirkonat titanat (PZT) esaslı seramik malmezemelerden oluşur. Piezoelektrik cihazları yüksek sıcaklıklarda daha uzun süre kullanılmaları durumunda soğutulmadır. Çünkü seramik malzeme bu şartlar altında dağılarak bozulacaktır. Bu tür dönüştürücüler oldukça verimli (>95) ve 20 kHz'den birkaç MHz'e kadar tüm ultrasonik frekanslarda kullanılabilir (Tran vd., 2015). Çeşitli ultrasonik reaktörler aşağıdaki şekilde gösterilmektedir.



Şekil 3.8. Çeşitli ultrasonik reaktörler (a,b) Ultrasonik küvetler (c) Ultrasonik horn (d) Çok hornlu ultrasonik reaktör (Tiwari, 2015).

3.4.2. Kavitasyon

Ultrases dalgaları sıvıya uygulandığında, mekanik dalgalardan oluşan halkalı bir genleşme (seyreltme) ve sıkıştırma fazlarından oluşur. Sıkıştırma döngüleri, sıvı moleküllerine pozitif bir basınç uygular ve sıvı moleküllerini birlikte ittirirken, genleşme döngüleri negatif bir basınç uygular ve molekülleri birbirinden ayırır.

Basınç genliği, sıvının seyreltme bölgelerindeki gerilme kuvvetini aştığında kavitasyon kabarcığı olarak adlandırılan içi buharla dolmuş küçük boşluklar oluşur. Genellikle saf sıvılar büyük gerilme kuvvetine sahip olduklarından mevcut ultrasonik jeneratörler, saf sıvılarda kavitasyona neden olacak kadar negatif basınç üretemezler. Bununla birlikte sıvıların çoğu genellikle saf değildir. Sıvının içindeki çok küçük parçacıkların, önceden var olan çözünmüş katıların ve diğer kirleticilerin varlığı nedeniyle sıvının gerilme kuvveti düşer. Sıvıdaki kirlilikler, bir sıvıda kavitasyon kabarcıklarının çekirdeklenmesinin meydana geleceği zayıf noktaları temsil eder (Wu vd., 2013). Örneğin saf su kullanıldığında, kavitasyon kabarcıkları oluşturmak için sıvıya 1000 atmosferden fazla negatif basınç gerekirken, musluk suyunda kavitasyon kabarcıklarını oluşturmak için sadece birkaç atmosfer negatif basınç yeterlidir (Chowdhury ve Viraraghan, 2009).

Bir kavitasyon kabarcığı oluşturulduktan sonra sıvı içerisinde oluşabilecek iki farklı kavitasyon olgusu vardır. Bunlar kararlı veya geçici kavitasyondur. Kararlı kavitasyonda kabarcık duvarı akustik alanla birleşir ve birkaç döngü için denge yarıçapı etrafında titreşir. Bu olay, kabarcık boyutunun genleşme ve sıkıştırma döngüleriyle fazda salınması ve kabarcıkların birçok akustik döngü üzerinde yavaş yavaş büyüdüğü düşük akustik yoğunluklarda oluşur. Kabarcık boyutundaki küçük değişikliklerden dolayı, kararlı kavitasyon kimyasal etki açısından çok az önem taşımaktadır. Bu prosese aynı zamanda rektifiye difüzyon denir. Genleşme sırasında su buharı, çözünmüş gazlar ve organik buharlar kabarcık içine girer. Kabarcığın yüzey alanın etkisinden dolayı su buharı, çözünmüş gazlar ve organik buharlar büzülme esnasında ayrılır. Yüksek yoğunluklu akustik alan uygulandığında geçici kavitasyon genellikle meydana gelir. Uygulanan akustik alan, kavitasyon kabarcıklarının büyümesine, birkaç döngüden sonra dengesiz hale gelmesine ve sonunda ultrasonik sıkıştırma döngüsü sırasında çökmesine neden olur. Bu kavitasyon olayında, denge yarıçapının mikrosaniyeden daha kısa sürede şiddetli çöküşü olmadan önce bir kabarcığın boyutu onlarca ila yüzlerce kez artar. Yine de, kararlı kavitasyonun geçici kavitasyona neden olabileceği veya geçici kavitasyonun, kararlı kavitasyona uğramış çok küçük kabarcıkları üretebileceği için kavitasyonun sınıflandırılması belirsizdir (Wu vd., 2013).

Gogate'e göre genel olarak kavitasyon, üretim tarzına bağlı olarak dört tipte sınıflandırılır:

Akustik Kavitasyon: Burada sıvıdaki basınç değişimleri, genellikle ultrasonik ses dalgaları kullanılarak etkilenir (16 Khz-100 MHz). Ses dalgalarının sıvıda geçişiyle oluşan kavitasyona bağlı olarak meydana gelen kimyasal değişiklikler, yaygın olarak sonokimya olarak bilinir.

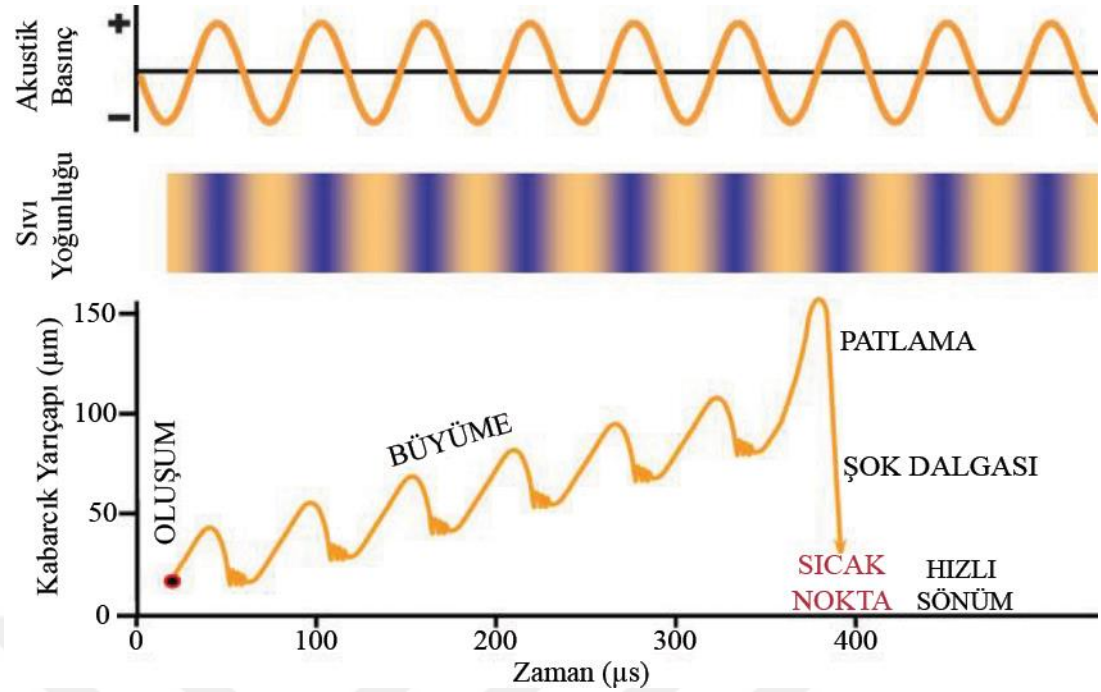
Hidrodinamik Kavitasyon: Hız değişimini oluşturan sistemin geometrisi kullanılarak elde edilen basınç değişimleriyle kavitasyon üretilir. Örneğin; sıkıştırılmış bir delik, borudaki venturi akışı vb. kullanılarak basınç ve kinetik enerjinin değişimi sağlanabilir.

Optik Kavitasyon: Kavitasyon, sıvı devamlılığını kesen yüksek yoğunluklu ışığın (lazer) fotonları tarafından üretilir.

Parçacık Kavitasyonu: Kavitasyon, temel parçacıkların ışınımıyla üretilir (Gogate 2002, 2007).

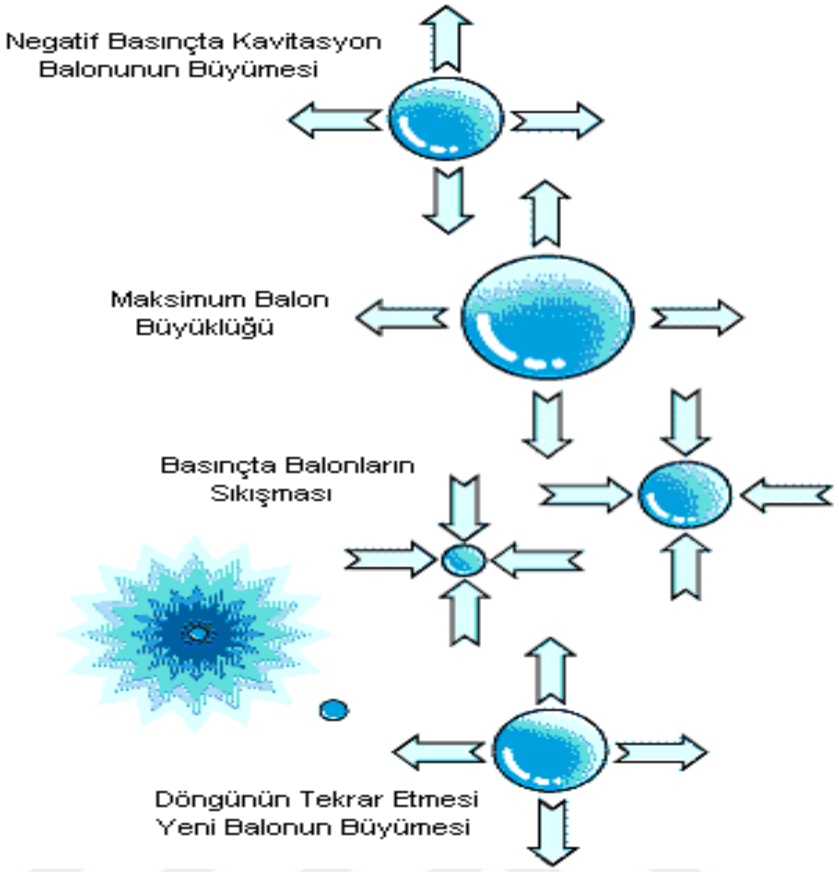
Bu dört tip kavitasyon içinden yalnızca akustik ve hidrodinamik kavitasyon, kimyasal prosesler, fiziksel prosesler ve su dezenfeksiyonu için arzu edilen yoğunluğu üretir (Gogate 2007, 2008).

Özetle, kavitasyon olgusu üç farklı adımın tekrarından oluşur. Bunlar oluşum (çekirdeklenme), kritik boyuta ulaşana kadar hızlı büyüme (genleşme) ve sıvı içinde şiddetli çökme adımlarıdır (Wu vd., 2013). Geçici akustik kavitasyonun şematik gösterimi Şekil 3.9.'da verilmiştir (Bang ve Suslick, 2010).

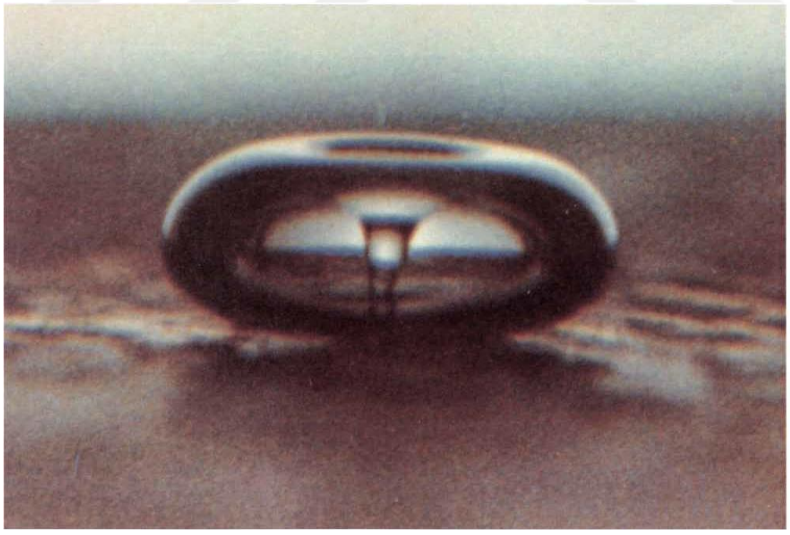


Şekil 3.9. Geçici akustik kavitasyonun şematik gösterimi (Bang ve Suslick, 2010)

Üretilen kavitasyon, dağınık ses enerjisini yoğunlaştırmak demektir. Ya düşük yoğunluklu yada yüksek yoğunluklu akustik alanda, bir kavitasyon kabarcığı hızlı bir büyüme yaşayıp enerjiyi verimli bir şekilde daha fazla absorbe edemediğinde, sıvı içeri girer ve sonunda kavite çöker. Çöküş üzerine, kabarcıkların her biri, ısıtma ve soğutma hızı 10^{10} K/s'den fazla olan, sıcaklığı yaklaşık 5000 ^{o}K'e ve basıncı yaklaşık 1000 atmosfere yükseltmek için enerji üreten bir sıcak nokta (hot-spot) olarak davranır (Bang ve Suslick, 2010; Wu vd., 2013). Kavitasyon kabarcıklarının oluşumu, büyümesi ve çökmesi Şekil 3.10.'da gösterilmektedir (Duran vd., 2006). Ayrıca Şekil 3.11.'de kavitasyon kabarcığının oluşma anının yüksek hızlı flaşlı fotomikrografda çekilmiş fotoğrafı vardır (Suslick, 1989).



Şekil 3.10. Kavitasyon Kabarcıklarının Oluşumu (Duran vd., 2006).



Şekil 3.11. Kavitasyon kabarcağının oluşumu (Suslick, 1989)

Çökmekte olan bu kabarcıklar muazzam yerel sıcaklık ve basınç oluşturmasından dolayı yüksek enerjili kimyasal reaksiyonlar için alışılmadık bir mekanizma yaratmaktadır (Wu vd., 2013).

Kavitasyona etki eden birçok parametre vardır ve bunlar aşağıda listelenmiştir.

Ses Dalgası Frekansı: Yüksek frekans kavitasyonel etkiyi azaltır. Çünkü kavitasyonu oluşturmak için seyrelme döngüsünün oluşturduğu negatif basıncın yoğunluğu zamanla yetersiz kalır veya mikrokabarcıkların çöküşü için gerekli olan zamandan daha hızlı sıkıştırma döngüsü oluşur. Düşük frekans, daha yüksek bölgesel sıcaklık ve basınçta daha şiddetli kavitasyonlar oluşturulur.

Ses Dalgası Yoğunluğu:

Artan yoğunluk, akustik genliği arttırır. Bunun sonucunda daha şiddetli kavitasyon kabarcığı çöküşü olur.

Çözücünün Özelliği:

Daha yüksek buhar basıncına, düşük viskoziteye ve düşük yüzey gerilimine sahip çözeltilerde kavitasyon daha kolay olur. Ancak, yüksek buhar basıncı, kabarcıkların içine daha fazla buharın girmesini ve kabarcıkların daha az şiddetli çöküşünü sağlar.

Gaz Özelliği:

Çözünebilir gazların varlığı sonucunda kavitasyon çekirdekleri daha büyük sayıda oluşur. Ancak, yüksek çözünebilir gazlar, kavitasyonel kabarcıklara fazla gaz molekülü nüfuz etmesini sağlasa da, kabarcığın az çöküşüne sebep olur. Ayrıca kabarcığın çöküşü sırasında açığa çıkan ısı miktarını; ısı kapasitesi oranı (C_p/C_y) veya politropik oran (γ) ve gazın termal iletkenliği etkiler.

Dış Basınç:

Yüksek dış basınç, sıvıdaki buhar basıncını düşürür ve kavitasyonun başlaması için gereken yoğunluğu arttırır.

Sıcaklık:

Çözeltideki uçucu olmayan yüzeylerde radikal reaksiyonun etkisiyle, sıcaklığın azaltılması sonokimyasal reaksiyon oranı artar. Kavitasyon yoğunluğundaki artış buhar basıncını düşürür ve böylece kavitasyonla çöken kabarcık içine difüze olan buhar miktarını azaltır (Wu vd., 2013).

Sonokimyasal etkilerin açıklanmasında dört teori vardır.

Elektrik Teorisi

Plazma Boşalması Teorisi

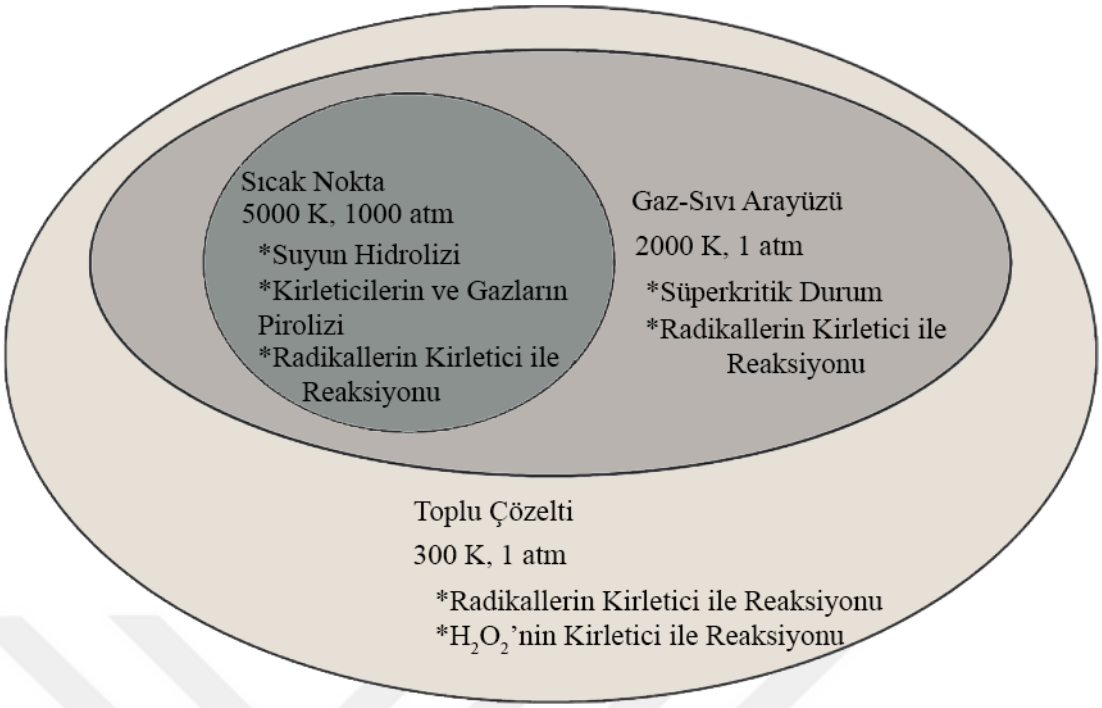
Süperkritik Teorisi

Hot-Spot Teorisi (Sıcak Nokta)

Bu teoriler çeşitli reaktivitilere yol gösterir: Pirolotik ayrışma, OH^- (Hidroksit) oksidasyonu, plazma kimyası, süperkritik su oksidasyonu. Bu teoriler arasında hot-spot (sıcak nokta) teorisi, çevre alanında sonokimyasal reaksiyonların açıklanmasında geniş ölçüde kabul edilmiştir. Hot-Spot (Sıcak Nokta) teorisine göre, her bir mikrokabarcık çöküşü sırasında, farklı reaktif ve ısı üreten küçük bir mikroreaktör gibi davranır (Wu vd., 2013). Sıcaklık profili, kavitasyonel kabarcıkla ilişkili üç bölgenin olduğunu gösterir.

- Termolitik bölgesinde (hot-spot), kavitasyonun nihai çökmesi boyunca kabarcıkların çekirdeklerinde yüksek sıcaklık (5000 ^oK) ve yüksek basınç (1000 atmosfer) vardır. Yüksek sıcaklık, uçucu kimyasal bileşiklerin ve su buharının termolizi ile sonuçlanır ve OH● ve H● radikalleri gibi radikal türler üretir. Bu bölgede uçucu kimyasal birleşiklerle gaz halindeki OH● radikalleri arasında reaksiyonlarda görülür.
- Ara yüzey bölgesinde, kavitasyonel kabarcık ve sıvı yığını(kütlesi) arasındaki bölgedir. Hot-spot oluşumundaki reaksiyonla benzerdir ama sulu fazın içinde gerçekleşir. Nihai kavitasyon çöküşünde sıcaklık yaklaşık 2000 ^oK'dir. Bu bölgede sıcaklık ve basınç açısından büyük değişim dereceleri vardır. Ayrıca bu bölgede H_2O_2 oluşturulması için OH● yeniden birleşmesi gibi ek reaksiyonlar meydana gelir. Bu bölgede, hidrofobik bileşiklerin yoğunluğu sıvı yığınından (kütlesinden) fazladır.
- Toplu çözelti bölgesinde, sıcaklık oda sıcaklığına benzer seviyededir. Çünkü kavitasyon bir adyabatik prosestir. Faz içinde, reaksiyon aslında yüzey ve OH● veya H_2O_2 arasında meydana gelir (Chen, 2012).

Kavitasyon kabarcığı ile ilişkili üç bölge Şekil 3.12.'de verilmiştir (Wu vd., 2013).



Şekil 3.12. Kavitasyon kabarcığı bölgeleri (Wu vd., 2013)

Ultrasesin etkilerinin homojen ve heterojen ortam arasında net bir ayrımı vardır. Homojen ortam için, sonokimyasal reaksiyonlar kavitasyon süresince yeni kimyasal türü üretmesiyle ilişkilidir. İkincisi ise reaksiyonların geliştirilmesi aynı zamanda sonikasyon ile sıvı sistemine indüklenen mekanik etkilerle ilişkili olabilir (Wu vd., 2013).

Sonokimya, genellikle sıvı bileşendeki reaksiyonla ilgilidir. Ultrases uygulandığında, su moleküllerinin sonolizini ve OH●, H●, O● ve hidroperoksil radikali (OOH●) gibi farklı türde reaktif türler üretmek için oksijenin termolizini indükleyecektir. '))))' ile gösterilen ultrasonik radyasyon ile reaktif türlerinin oluşumu aşağıda Denklem (3.39-3.51)'de gösterilmiştir (Pang vd., 2011).

Suyun sono reaksiyonu sonucunda H_2O_2 ile H_2 ve OH● ile H● gazı oluşturur. Oksijen sonokimyasal aktiviteleri geliştirse de, sonokimyasasal oksidasyon ve indirgenme prosesi herhangi bir gaz varlığında ilerleyebildiğinden, suyun sonolizi için oksijen gerekli değildir. Bununla birlikte oksijen varlığı H●'i temizleyebilir. Böylece OH● ve H● oluşumunu bastırır ve oluşan OOH●(hidroperoksil) oksitleyici görev yapar (Wu vd., 2013)

$$H_2O +))) \rightarrow OH\bullet + H\bullet \quad (3.39)$$

$$O_2 +))) \rightarrow 2O\bullet \quad (3.40)$$

$$OH\bullet + O\bullet \rightarrow \bullet OOH \quad (3.41)$$

$$O\bullet + H_2O\bullet \rightarrow 2OH\bullet \quad (3.42)$$

$$H\bullet + O_2 \rightarrow \bullet OOH \quad (3.43)$$

$$OH\bullet + H \rightarrow H_2O\bullet \quad (3.44)$$

$$2OH \rightarrow H_2O + O\bullet \quad (3.45)$$

$$OOH\bullet + OH\bullet \rightarrow O_2 + H_2O \quad (3.46)$$

$$2OH\bullet \rightarrow H_2O_2 \quad (3.47)$$

$$2OOH\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (3.48)$$

$$H\bullet + H_2O_2 \rightarrow OH\bullet + H_2O \quad (3.49)$$

$$OH\bullet + H_2O_2 \rightarrow OOH\bullet + H_2O \quad (3.50)$$

$$2H\bullet \rightarrow H_2 \quad (3.51)$$

Kimyasal etkilerin yanında ultrases önemli fiziksel etkiler (sonofizik) üretebilir. Sıvı ortama ultrases uygulandığında, sıvı ses dalgalarından gelen akustik enerjiyi emer ve dalga yayılım yönü boyunca akar. Mikroakış (microstream), mikroakışkanlar (microstreamers), mikrojetler (microjets) ve şok dalgaları gibi fiziksel etkiler de kavitasyon kabarcığı tarafından üretebilir (Wu vd., 2013).

Mikroakış: Mikroakış, akışkan elementler etrafında küçük genlikli salınım hareketi oluştururarak ultrases dalgalarının sıvı ortamda yayılmasıdır. Bu olay hız, sıcaklık ve basınç gradyanıyla ilişkili olağandışı bir sıvı akış türü oluşturur.

Mikroakışkanlar: Mikroakışkanlar, sıvı içinde Bjerkness kuvvetlerinin tarafından yönlendirilen nodlara veya antinodlara dolaşan kavitasyon kabarcığı tarafından oluşturulur. Bu kabarcıklar kıvrımlı yollar boyunca şerit benzeri yapılar halinde dolaşırlar.

Mikrojetler: Mikrojetler, bir mikroparçacık yüzeyinin yakınındaki kavitasyon kabarcıklarının 100 m/s'lik bir hızda asimetrik d ile oluşturulur. Mikrojetler, kabarcığın patlaması üzerine asitmerik bir şok dalgası üretir ve sonucunda partikül yüzeyinin doğrudan aşınmasına ve partiküllerin parçalanmasına neden olur.

Şok dalgaları: Şok dalgalar radyal hareketin sıkıştırma aşamasında kavitasyon kabarcıklarının adyabatik sıkıştırması ile üretilir. Maksimum sıkıştırma noktasında

kabarcık duvarı aniden durur ve yüksek hızda geri döner. Sıvı bileşik elementleri kabarcık arayüzünden geri yansıtılır ortam boyunca yayılım gösteren yüksek basınç, şok dalgalarını oluşturur (Wu vd., 2013).

3.4.3. Ultrases prosesine etki parametreler

1. Frekans ve gücün etkisi:

Siddique vd. (2011), yaptıkları çalışmada ultrases destekli elektrokimyasal reaktörde Reaktif Blue 19 boya maddesi gideriminde ultrases frekansının etkisi incelemişlerdir. 0, 40, 60, 80 kHz de yapılan çalışmalarda sırasıyla <%18,<%20,%55,%71 giderim verimi elde edilmiştir.

Saharan vd. (2015), yaptıkları çalışmada Fast Green ve Victoria Blue boyar maddelerinin, nikel katkılı ZnO parçacıkları eklenerek desteklenen ultrasonik prosesle gideriminde ultrases gücünün etkisi incelenmiştir. 25, 50, 100 W için sırasıyla FG gideriminde %65,%94,%99 ve VB gideriminde %61,%91,%98 verimleri elde edilmiştir.

Wheng vd. (2013), yaptıkları çalışmada Reaktif Black 5 boya maddesi içeren atıksuyun sonoFenton yöntemiyle gideriminde ultrases gücünün etkisi incelenmişlerdir. 80, 100, 120 W' da yaptıkları çalışmada 15 dakikalık reaksiyon süresinde en iyi verimi 120 W ve en düşük verimi 80 W elde etmişlerdir. Verimler arasındaki farkın az olduğu görülmüştür.

Li vd. (2013), yaptıkları çalışmada yüksek fosfor bulunduran atıksuyun gideriminde ultrases frekansının etkisini incelemişlerdir. 15, 20, 30,40 kHz yaptıkları çalışmada en yüksek verimi 20 kHz'de %99,6 olarak elde etmişlerdir. 15, 30 ve 40 kHz'deki verimler birbirlerine çok yakın ve yaklaşık %98 olarak elde edilmiştir.

2. Sıcaklığın etkisi:

Chen ve Huang (2014), yaptıkları çalışmada Nitrotoluen içeren atıksuyun sonoelektrokimyasal ve sonoelektroFenton yöntemiyle TOK gideriminde sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Sıcaklık arttıkça giderim veriminde azalma meydana gelmiştir. 30 ^{o}C ve 40 ^{o}C' deki giderimleri sırasıyla %94 ve %85 sonuçları elde edilmiştir.

Saharan vd. (2015), yaptıkları çalışmada Fast Green ve Victoria Blue boyar maddelerinin ultrasonik prosesle gideriminde sıcaklığın etkisini incelenmiştir. 15, 25,

35 ºC' de FG boyar maddesinin sırasıyla giderim verimi %82,%96,%99 ve VB boyar maddesi sırasıyla giderim verimi %78,%92,%83 olarak bulunmuştur.

Wang ve Shih (2015), yaptıkları çalışmada Diazinon pestisidi içeren atıksuyu sonoFenton yöntemiyle giderilmesinde sıcaklığın etkisi incelenmiştir.15-25-35-45-55 ºC' deki sıcaklıklardaki verimlerde 15 ºC' de %98,3 ve 55 ºC'de 96,3 olarak elde edilmiştir. Sıcaklık 15 ºC'yi aştıktan sonra verimde küçük düşüşler gözlenmiştir.

3. pH'ın etkisi:

Wheng vd. (2013), yaptıkları çalışmada Reaktif Black 5 boya maddesi içeren atıksuyun sonoFenton yöntemiyle gideriminde pH'ın etkisi incelenmişlerdir. pH 2-5 arasında yaptıkları çalışmada en yüksek verimi pH 3'te %99 iken en düşük verimi pH 5'te %5,5 olarak elde etmişlerdir.

Saharan vd. (2015), yaptıkları çalışmada Fast Green ve Victoria Blue boyar maddelerinin ultrasonik prosesle gideriminde pH'ın etkisini incelenmiştir. pH 4, 6, 8, 10 için sırasıyla FG için %96.38, %98.67, %89.01, %71.23 VB için %71.53,%83,56,%89.41,%97.72 giderim verimleri elde edilmiştir.

Siddique vd. (2011), yaptıkları çalışmada ultrases destekli elektrokimyasal reaktörde reaktif blue 19 boya maddesi gideriminde pH'ın etkisi incelemişlerdir. pH 2-8 arasında yaptıkları çalışmada en yüksek verimi pH 8'de %67,68 olarak elde etmişlerdir. pH azaldıkça giderme veriminde azalma olmuştur.

Song vd. (2009), yaptıkları çalışmada Acid Red 88 boyar maddesinin ultrases destekli Fenton prosesiyle gideriminde pH' ın etkisi incelenmiştir. pH 2-6 arasında giderim verimleri incelenmiştir. En yüksek verimi pH 3'de %98,6 ve en düşük verimi pH 6' da %34.2 olarak elde etmişlerdir.

3.5. Yapılan Çalışmalar

3.5.1. Elektrokoagülasyon arıtım prosesleriyle yapılan bazı çalışmalar

Elektrokoagülasyon arıtım prosesi ve elektrokoagülasyon tekniği ile diğer arıtım tekniklerinin birlikte kullanılarak yapılan çalışmaların bazıları aşağıda verilmiştir (Tablo 3.1-3.4). Tabloda atıksu türü olarak boya sanayisi, deri sanayisi, kağıt sanayisi, tekstil sanayisi, yağ üretim sanayisi, ilaç sanayisi, metal kaplama sanayisi, akü sanayisi ve madencilik faaliyetlerinden kaynaklı atıksular ve evsel nitelikteki atıksular vb. üzerine kullanılan arıtım yöntemleri, deney şartları, giderilen kirletici parametreleri ve giderim verimleri verilmiştir.

Tablo 3.1. Elektrokoagülasyon ve elektrokoagülasyon tekniğiyle diğer arıtım tekniklerinin birlikte kullanılarak yapılan çalışmalar

Referans	Atıksu Türü	Kullanılan Yöntem	pH	Zaman (dk)	Giderimi Yapılan Kirletici ya da Parametre	%Giderim
Yaghmaeian vd. (2016)	Sentetik atıksu	EK	7	37	As(III)	99
Ma ve Zhang (2016)	Alizarin Red S (ARS) boyası içeren atıksu	EK	3	30	Renk/ KOİ	99/90
Brahmi vd. (2016)	Fosfat madenciliği proses suyu	EK	7	30	Sertlik	83,8
Hassani vd. (2016)	Çöp depolama sızıntı suyu	EK+EF+Çöktürme	8	90	KOİ/ AKM/ Yağ-Gres/ Bulanıklık/ TKN/ P/ Cr/ Pb	86,9/88,7/90,2/93,7/81,8/90,3/70/66
Mores vd. (2016)	Gübre üretim tesisi atıksuyu	EK	6-7	10	Bulanıklık/ TP	91/96
Asaithambi vd. (2016)	Damıtma sanayisi atıksuyu	EK/Photo-EK/Peroxi-EK/Peroxi-Photo-EK	5	240	KOİ	72/78/85/82
Lu vd. (2016)	Sentetik atıksu	EK	6	50	Cr(VI)	95,76
Elabbas vd. (2016)	Deri sanayisi atıksuyu	EK	4-5	360	Cr/ KOİ	99,7/95
Oumar vd. (2016)	Çöp depolama sızıntı suyu	EK+BF(Biyofiltrasyon)	8,3-10	30	NH_4-N/ BOİ/ Bulanıklık/ P/ Renk/KOİ	94/94/95/ >98/85/53

Tablo 3.2. Elektrokoagülasyon ve elektrokoagülasyon tekniğiyle diğer arıtım tekniklerinin birlikte kullanılarak yapılan çalışmalar (devamı)

Referans	Atıksu Türü	Kullanılan Yöntem	pH	Zaman (dk)	Giderimi Yapılan Kirletici ya da Parametre	%Giderim
Yang vd. (2016)	Sentetik atıksu	EK	7,5-10,2	50	Perflorooktan sülfonat(PFOS)/ Perflorooktanoik asit (PFOA)	99/78.3
Hakizimana vd. (2016)	Deniz suyu	EK+RO (Ters osmoz)	4	10-40	Sertlik/Mikroorganizma/Çözünmüş organik madde	13/80/81
Ye vd. (2016)	Ni-EDTA içeren atıksu	EK	3	30	Ni/TOK	94,3/95,8
Un vd. (2016)	Kağıt sanayi atıksuyu	EK+H_2O_2	7,4	15-60	KOİ	92,6
Abdel-Aziz vd. (2016)	Sentetik yağ emülsiyonu	EK	8	30	Yağ	>85
Veli vd. (2016)	Hastane atıksuyu	EK	7,8	50	TOK	99,89
Ozyonar (2016)	Tekstil sanayi atıksuyu	EK/EK+AK (Aktif Karbon)	7-8	20-30	KOİ/Bulanıklık	42,2-99,3/67,9-99,3
Ozyonar ve Aksoy (2016)	Sentetik atıksu	EK	6	10	Salisilik asit/KOİ	95,1/85,97
Al-Shannag vd. (2015)	Metal kaplama sanayi atıksuyu	EK	9,56	45	Ağır metal iyonları	97

Tablo 3.3. Elektrokoagülasyon ve elektrokoagülasyon tekniğiyle diğer arıtım tekniklerinin birlikte kullanılarak yapılan çalışmalar (devamı)

Referans	Atıksu Türü	Kullanılan Yöntem	pH	Zaman (dk)	Giderimi Yapılan Kirletici ya da Parametre	%Giderim
Vakil vd. (2014)	Evsel atıksu	EK	5,9-7,8	60	Patojen/KOİ	99,9/70
Boudjema vd. (2014)	Nehir suyu	EK	7,5	30	KOİ/Bulanıklık/Fekal Koliform ve E.coli	80/95/99
Mansoorian vd. (2014)	Akü sanayisi atıksuyu	EK	5	30	Pb-Zn	97,2/95,5
Aswathy vd. (2016)	Sintine suyu	EK	7	120	KOİ	89,84
Bazrafshan vd. (2016)	Boya sanayisi atıksuyu	EK+KK+Adsorpsiyon	7,9	60	KOİ/BOİ/Renk	98/94,2/99,9
Gomes vd. (2016)	Kamyon yıkama merkezi atıksuyu	EK	6,3	8	KOİ/Na/Ca/K/Zn/Fe/Pb/NO_3	79/5/75/13/99,9/99,9/90/35
Ghanizadeh vd. (2016)	Sentetik atıksu	EK	7	60	Florür	90,6
Singh vd. (2016)	İlaç sanayisi atıksuyu	EK	6-7,5	120	Renk/KOİ	97,83/78,88
Gonçalves vd. (2016)	Dye-Yellow Sirius K-CF boyası içeren atıksu	EKF	3	60	Renk	>95

Tablo 3.4. Elektrokoagülasyon ve elektrokoagülasyon tekniğiyle diğer arıtım tekniklerinin birlikte kullanılarak yapılan çalışmalar (devamı)

Referans	Atıksu Türü	Kullanılan Yöntem	pH	Zaman (dk)	Giderimi Yapılan Kirletici ya da Parametre	%Giderim
Touaharid vd. (2016)	Maden sanayisi atıksuyu	EK	7,2	10	BOİ/KOİ/AKM/Bulanıklık/ As/Cu/Zn/Pb/Cd	89/76/99,3/99,1/76,3/81/79,2/91/86
Eyvaz (2016)	Bira endüstrisi atıksuyu	EK	5-7	15	KOİ/Renk/Bulanıklık/AKM/TN/TP	91/99/99/99/98/99
Ozyonar (2016)	Tren sanayisi yağlı atıksuyu	EK	6	5	KOİ/TOC/Bulanıklık	94,5/79,5/98,5

3.5.2. Sonokimyasal proseslerle yapılan bazı çalışmalar

Ultrases prosesi ve ultrases destekli diğer arıtım prosesleriyle yapılmış bazı çalışmalar aşağıda verilmiştir (Tablo 3.5-3.6). Tabloda atıksu türü olarak boya sanayisi, pestisid üretimi sanayisi, kauçuk sanayisi, kimyasal madde üretimi sanayisi, tekstil sanayisi, ilaç sanayisi, petrol rafineri sanayisi kaynaklı atıksular üzerine kullanılan arıtım yöntemleri, deney şartları, giderilen kirletici parametreleri ve giderim verimleri verilmiştir.

Tablo 3.5. Ultrases prosesi ve ultrases destekli diğer arıtım teknikleriyle yapılan çalışmalar

Referans	Atıksu Türü	Kullanılan Yöntem	pH	Zaman (dk)	Ultrases Frekansı veya Şiddeti	Giderimi Yapılan Kirletici ya da Parametre	%Giderim
Xiong vd. (2011)	Pestisid üretim sanayisi atıksuyu	US/US+O_3	9	120	20 kHz – 300 W	KOİ/Toksisite	33,7-67/11-52
Song vd. (2009)	Acid Red 88 boyası içeren sentetik atıksu	US/US+H_2O_2/ US+Fenton	3	135	40 kHz	Renk	8,2/27,3/98,6
Li vd. (2010)	Katyonik red X-GRL boya maddesi içeren sentetik atıksu	Elektrofenton/ Elektrofenton+US	3	180	20 kHz – 80 W	Renk/TOK	99-99/56-67,58
Weng vd. (2013)	Reactive Black 5 boya maddesi içeren sentetik atıksu	Fenton/US+Fenton	2	30	60 KHz – 80 W	Renk	98/99
Chen ve Huang (2014)	Nitrotoluen içeren atıksu	US/EOx/EOx+US/ EOx+EFenton+US	0,1	420	120 kHz	TOK	15/69/94/99
He vd. (2016)	RB 19 boya maddesi içeren sentetik atıksu	US/EK/EK+US	5	60	150W	Renk	3/83/97
Babuponnusami vd. (2012)	Fenol içeren sentetik atıksu	EFenton/EFenton+ US/FotoEFenton	3	40	34 kHz – 120 W	Fenol/KOİ	89,5-59,8/100-67,93/100-64,19
Tran vd. (2017)	İlaç maddesi (karbamazepin) içeren sentetik atıksu	US/EOx/EOx+US	6,9-7,4	120	40 W	Karbamazepin (CBZ)	33,45/91/99,5

Tablo 3.6. Ultrases prosesi ve ultrases destekli diğer arıtım teknikleriyle yapılan çalışmalar (devamı)

Referans	Atıksu Türü	Kullanılan Yöntem	pH	Zaman (dk)	Ultrases Frekansı veya Şiddeti	Giderimi Yapılan Kirletici ya da Parametre	%Giderim
Wang vd. (2015)	Pestisid (diazinon) içeren sentetik atıksu	US/Fenton/Fenton+US	3-3,2	60	20 kHz – 750 W	Diazinon/TOK	21,6-61,8-95,6/3,8-6,3-13
Raschitor vd. (2014)	Rhodamine 6G sentetik boya maddesi içeren atıksu	EK/EK+US	6-8	150	-	Renk/TOK	60-95/60-92
Li vd. (2013)	Yüksek fosfor içeren sentetik atıksu	EK/EK+US	6	10	20 kHz – 4 W	TP	81,3/99,6
Thokchom vd. (2015)	İlaç maddesi (ibuprofen) içeren sentetik atıksu	US/EOx/ EOx+ US	10,75	60	1000 kHz – 100 W	İbuprofen	70,7/73,81/89,32
Bringas vd. (2011)	Herbisid (diuron) içeren sentetik atıksu	US/EOx/EOx+US	12	480	20 kHz	TÇOM/Diuron	*-*-92/12-80-99
Sidduqiue vd. (2011)	Reactive Blue 19 boya maddesi içeren sentetik atıksu	US/EOx/US+EOx	8	120	80 kHz	TOK/Renk	13-7,2/52-11/65-90
Ye vd. (2010)	Kauçuk sanayi atıksuyu	US	6,66	90	20 kHz – 24 W	KOİ/AKM	91/76
Rasheed vd. (2011)	Petrol rafineri atıksuyu	US/US+Fe^0 parçaçığı	4	30	24 kHz – 400 W	KOİ	40/>60

3.5.3. Tetracycline giderimi üzerine yapılan bazı çalışmalar

Wang ve diğerleri (2011), yaptıkları çalışmada sulu ortamdan Tetracycline gideriminde loop-lift reaktöründe ozonlama arıtım yöntemini kullanarak, giderim için en uygun parametre değerlerini şu şekilde; reaksiyon süresini 15 dakika (0-90 dakika), elektrik enerjisini 6,05 kWs/m^3, Tetracycline konsantrasyonunu 2,08 mmol/L, ozon gazı akış hızını 50 L/s (20-50 L/s), ozon gazı konsantrasyonunu 0,86 mmol/L (0,53-1,13 mmol/L), pH' ı 7,8 (3,8-9,8) olarak tespit etmişlerdir. Tetracycline giderimini %99 olarak elde etmişlerdir.

Ouaissa ve diğerleri (2014), yaptıkları çalışmada sulu çözeltilerden Tetracycline gideriminde elektrokoagülasyon arıtım yöntemi kullanarak, giderime etki eden faktörleri ele almışlardır. Arıtım için en uygun parametreleri şu şekilde; reaksiyon süresini 15 dakika (10-60 dakika), akım yoğunluğu 0,3 A (0,1-0,8 A), pH 7,7 (2-10), Tetracycline konsantrasyonunu 10 mg/L (10-300 mg/L) olarak tespit etmişlerdir. Tetracycline giderimini %99 olarak elde etmişlerdir.

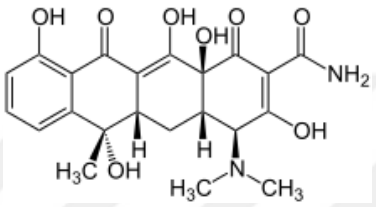
Ahmadi ve diğerleri (2017), yaptıkları çalışmada çok duvarlı karbon nanotüpleri/TiO_2 nanokompozit ile kullanarak gerçek ilaç atıksuyundan Tetracycline giderimi üzerinde çalışmışlardır. Çalışma sonucunda Tetracycline gideriminde 100 dakika sonucunda yüksek verimli bir sonuç elde etmişlerdir. 300 dakikanın sonunda Toplam organik karbon gideriminde ve kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminde sırasıyla %84,9 ve %82,3 verim elde etmişlerdir.

Bir başka çalışmada Chen ve diğerleri (2017), yaptıkları çalışmada yalnızca H_2O_2 oksidasyon sistemini kullanarak sucul ortamlardan Tetracycline giderimi ve dönüştürmesi üzerine çalışmışlardır. Alkali sulu çözeltilerden Tetracycline gideriminde 120 dakika sonucunda %97' den fazla verim elde etmişlerdir.

4. MATERYAL VE METOD

4.1. Kullanılan Materyal

Bu tez çalışmasında kullanılan moleküler ağırlığı 444,435 g/mol olan TC (Tetracycline) saf suya ilave edilerek farklı konsantrasyonlarda TC içeren sulu çözeltileri hazırlanmıştır. TC içeren bu sulu çözeltiler farklı deneysel koşullar uygulanarak EK ve US çalışmaları ile TC ve KOİ giderimi araştırılmıştır. Çalışmalarda kullanılan TC kimyasal formülü ve yapısı aşağıdaki şekilde verilmiştir (Şekil 4.1).



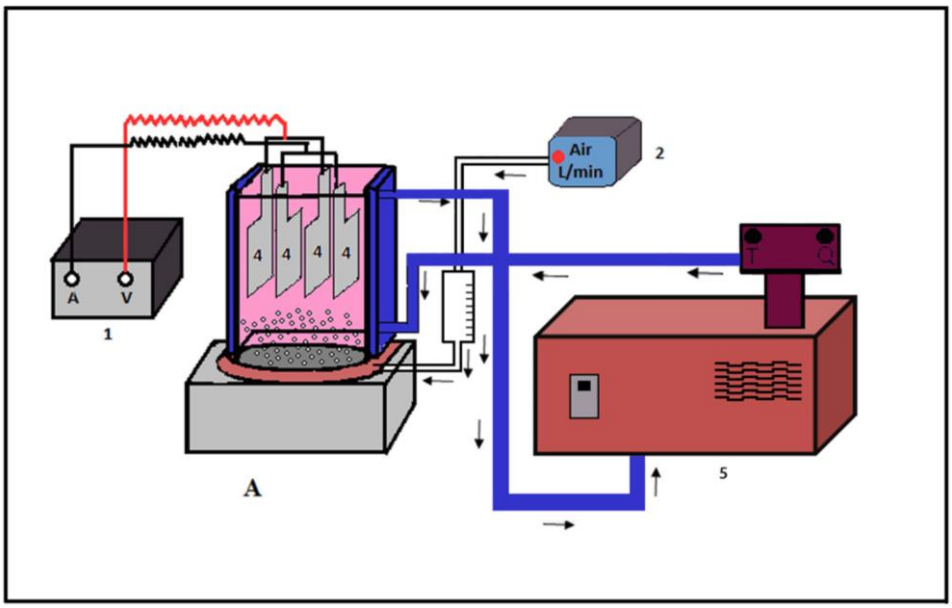
Kimyasal Adı	Tetracycline
Kimyasal Formülü	$C_{22}H_{24}N_2O_8$
Molekül Ağırlığı	444,435 g/mol
Yarı ömrü	6-11 saat
Bozunma Sıcaklığı	185 ^oC
KOİ	145 mg/L (100 mg/L için)
Dalgaboyu (λ_m)	360 nm (Ouaissa vd, 2014)

Şekil 4.1. Tetracyclinein kimyasal formülü ve yapısı

4.2. Metod ve Deneyin Yapılışı

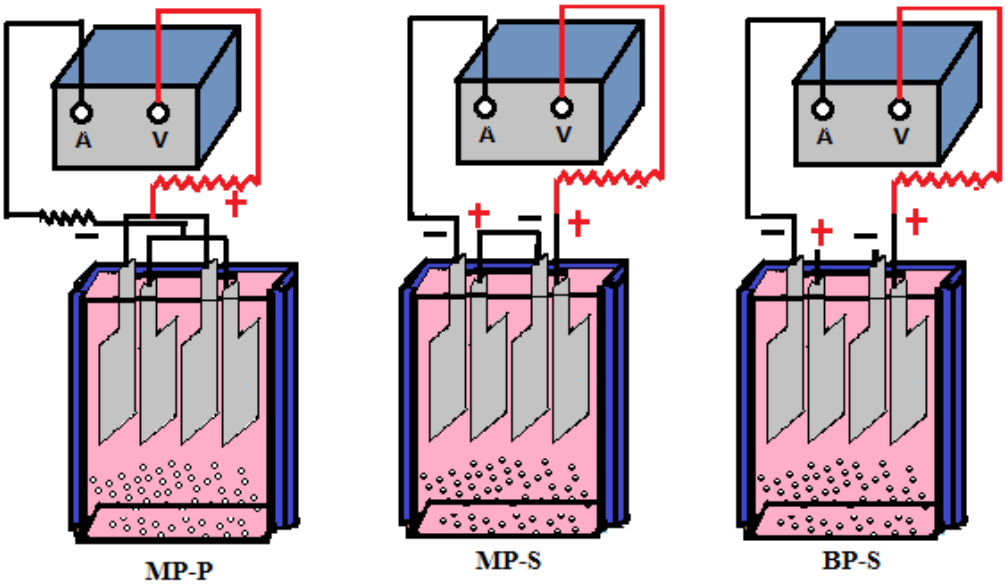
Elektrokoagülasyon (EK) deneyleri Şekil 4.2 sunulan deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Akım ve voltaj kontrollü, dijital bir güç kaynağı (GPC 6030D DC power supply) ile sağlanmıştır. Karıştırma manyetik bir karıştırıcı ile gerçekleştirilmiştir. EK deneylerinde kullanılan 100 x 100 x 130 mm boyutlarındaki reaktör çift cidarlı olup, plexiglasstan yapılmıştır. Reaktör ceketli olarak tasarlanıp reaksiyon sıcaklığının 25 ^oC'de sabit kalması için sürekli su sirkülasyonu sağlanmştır. Reaktörde her bir deneyde 1000 ml su numunesi kullanılmıştır. Reaktörde farklı bağlantı modlarında 4 elektrot kullanılmıştır. Elektrotlar 20 mm aralıklarla yerleştirilmiş ve tamamen elektrolite batırılmış durumdadır. Elektrot

materyali olarak 50x70x2 mm boyutlarında, 210 cm^2 aktif yüzey alanına sahip alüminyum ve Fe plakalar kullanılmıştır. Kullanılan alüminyum plakalar, Al: %99,53; Si: %0,12; Fe: %0,25 içeriğine, demir plakalar ise %99.32 Fe içeriğine sahiptir (Aksoy, 2016).



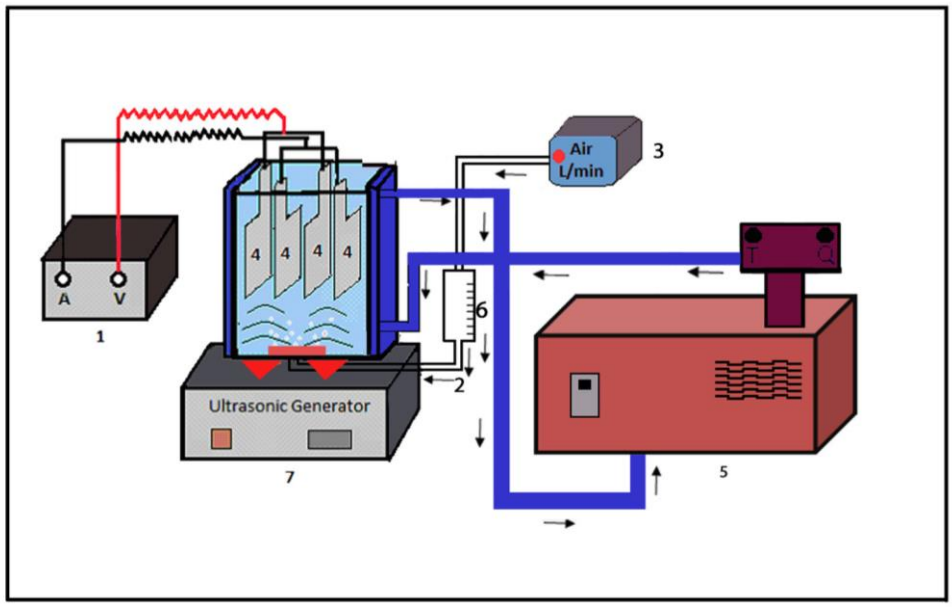
Şekil 4.2. (A) Çalışmada kullanılan elektrokoagülasyon deney düzeneğinin şematik görünüşü. (1. DC Power, 2. Hava debimetresi, 3. EK reaktor, 4. Al, Fe veya Al-Fe hibrit elektrotlar, 5. Su sirkülatörü).

Elektrokoagülasyon deneylerinde elektrot türü ve elektrot bağlantı tipide araştırılmıştır. Bu amaçla elektrotlar üç bağlantı türü olan monopolar paralel (MP-P), monopolar Seri (MP-S) ve Bipolar Seri (BP-S) şeklinde bağlanmıştır (Şekil 4.3). Ayrıca hibrit elektrot türünün TC giderimi üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla demir ve alüminyum elektrotlar bir arada sekiz farklı kombinasyonda Anot-Katot-Anot-Katot (Fe-Al-Fe-Al, Fe-Al-Al-Fe, Al-Fe-Fe-Al, Al-Fe-Al-Fe, Fe-Al-Al-Al, Al-Fe-Fe-Fe hibrit elektrotlar ve Al-Al-Al-Al veya Fe-Fe-Fe-Fe elektrotlar) ilişkilendirilmiştir.



Şekil 4.3. EK prosesinde üç farklı bağlantı türünün şematik görünüşü (Moussa vd., 2017).

Ultrases deneyleri Şekil 4.4.'de sunulan deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Ultrases kaynağı olarak bir jeneratör ve 2 transducer kullanılmıştır. Ultrases gücü 150 W ve frekans 40 kHz sabit olup her deneyde uygulanmıştır.



Şekil 4.4. Ultrases ve Ultrases-Elektrokoagülasyon reaktörünün şematik görünüşü.

4.3. Deneysel İşlem

EK ve US-EK için her bir deneyde elektrotlar, elekrokoagülasyon reaktörüne yerleştirildikten sonra reaktöre 1000 ml su konulmuştur. Güç kaynağı üzerinde

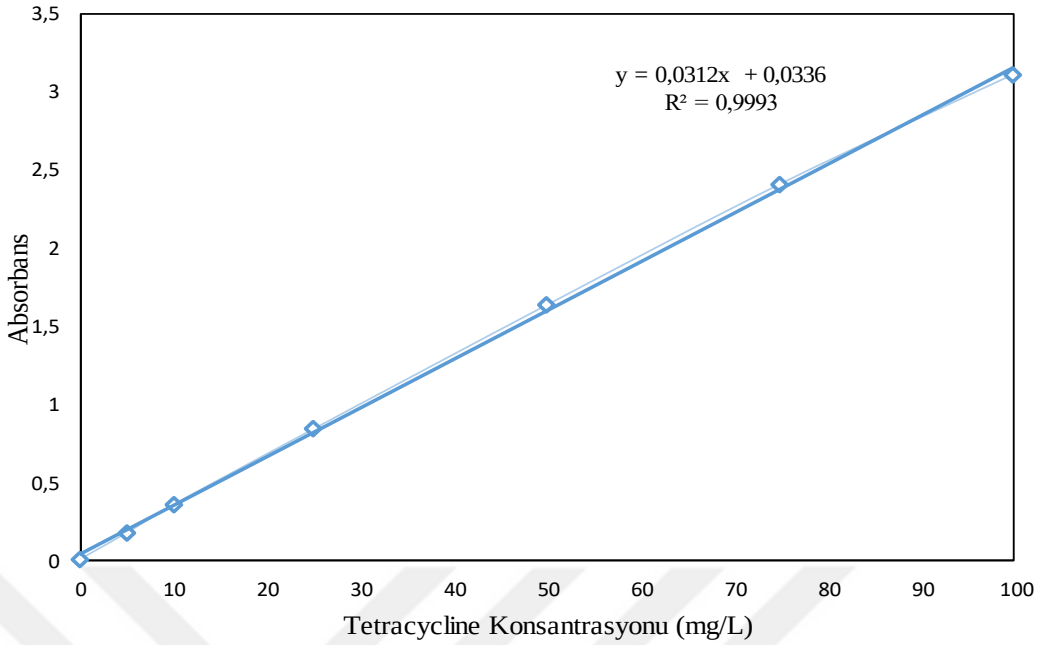
istenen akım ve voltaj ayarlaması yapıldıktan sonra elektrokoagülasyon işlemine başlanmıştır.

EK ve US-EK proseslerinden sonra çözelti filtre edilmiş ve gerekli analizler yapılmıştır. Her deney öncesi elektrotların yüzeyinde birikebilecek olan kalıntılar, 100 ml HCl Çözeltisi (%35) ve 200 ml hekzametilentetramin ($(CH_2)_6N_4$) sulu çözeltisinin (%2,80) karıştırılmasıyla elde edilen yıkama çözeltisine daldırılarak 1 dakika bekletilmiştir (Do ve Chen, 1994). Son olarak saf su ile yıkanan elektrotlar kurutulup tekrar tartılarak bir sonraki deneye başlanılmıştır. pH ayarlaması için 0,1 M H_2SO_4 ve 0,1 M NaOH çözeltileri kullanılmıştır. EK işlemi sonunda oluşan çamur kuru ağırlık olarak tespit edilmiştir. Deneyler sonunda tüm çözelti ve çamur karışımı oda sıcaklığında kaba filtre kağıdından süzülerek ağırlığı hesaplanmıştır. Daha sonra etüvde 105^oC'de kurutulup bekletildikten ve sabit tartıma getirildikten sonra çamur miktarları belirlenmiştir.

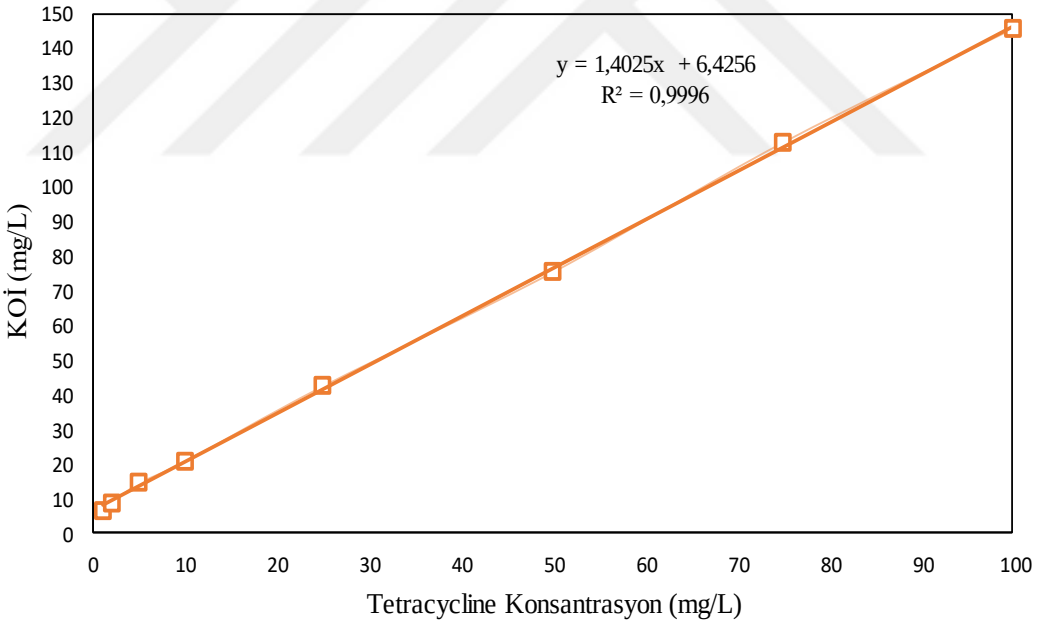
4.4. Analitik Metodlar

Çalışmalarda kullanılan sulu çözeltinin, deney öncesi ve sonrasında pH, iletkenlik, KOİ ve TC ölçümleri standart metodlarda belirtilen analiz yöntemlerine (Standart Methods for Examination pf Water and Wastewater) göre yapılmıştır. TC ve absorbans değerleri Merck Pharo 300 UV-VIS spektrofotometre'de yapılmıştır. KOİ ölçümü için Merck marka Spectroquant TR320 model termoreaktör kullanılmıştır. pH ölçümleri, Consort marka C931 Model pH-metre ile, iletkenlik ölçümleri ise WTW Marka 340İ model arai tipi iletkenlik cihazı ile ölçülmüştür.

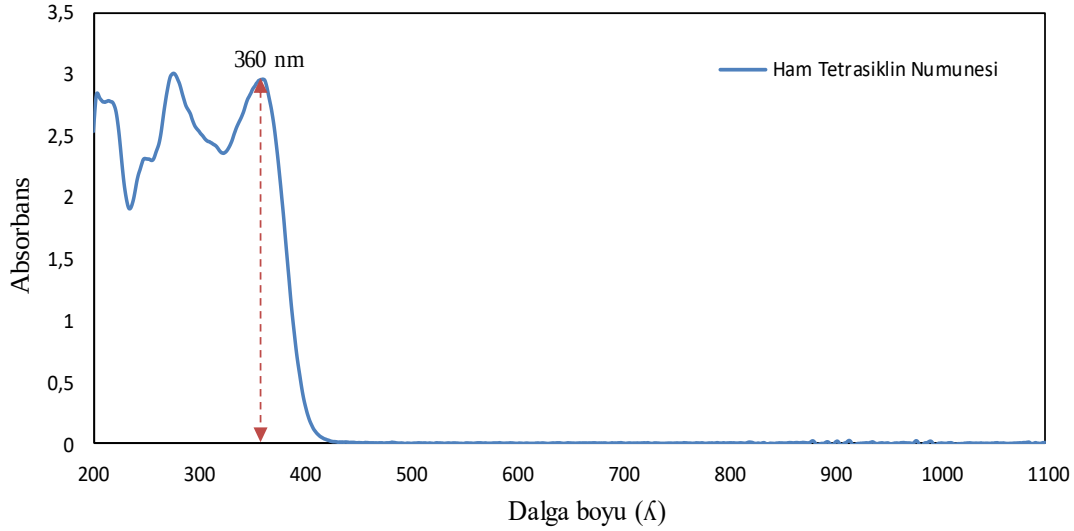
KOİ ölçümleri, Standart Metodlarda ifade edilen "Close Reflux" titrimetrik metoda göre yapılmıştır. Tetracycline konsantrasyonun ölçümü ise konsantrasyonu bilinen Tetracycline sulu çözeltilerinden hazırlanan anahtar eğrisi ile ölçülmüştür. EK prosesi sonrası oluşan çamur 105^0C' de etüvde kurutulmuş ve daha sonra gerekli analizler yapılmıştır.



Şekil 4.5. Tetracycline'nin absorbans anahtar eğrisi



Şekil 4.6. Tetracycline'nin KOİ anahtar eğrisi



Şekil 4.7. Tetracycline spektrum taraması

4.5. Hesaplamalar ve Kullanılan Eşitlikler

Akım yoğunluğu:

$$J = I/A \quad (4.1)$$

Burada; J: Akım yoğunluğu, A/m^2,

I: Akım şiddeti, Amper,

A: Aktif anot yüzey alanı, m^2'dir.

Akım verimi: Anotta çökecek maddenin mol mikarı elektrolizin Faraday kanunuyla hesaplanır ve m ile gösterilir.

$$m = (I.t) / (n.F) \quad (4.2)$$

Burada; I: Akım şiddeti, Amper,

t: Zaman, sn. n: İyon yükü (alüminyum ve demir için +3)

F: Faraday sabiti (96485 C mol^-) olarak tanımlanır.

Buradn anot ve elektrottaki teorik çözünme miktarı, M_{ATe} (g) hesaplanır.

$$M_{ATe} = m.(M_A) \quad (4.3)$$

M_A = Molekül ağırlığı (Al için 26,982 g, Fe için 55,85 g)'dır.

$$E = M_A / M_{ATe} \quad (4.4)$$

Bu eşitlikte; E: Akım verimi, M_A: Pratikte anot elektrottaki çözünme miktarı (g)'dır.

Toplam Çözünen alüminyum ve demir miktarı (M_T): Toplam çözünen Al ve Fe miktarı aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$M_T = M_A + M_K \quad (4.5)$$

Bu eşitlikte; M_K: Pratikte katot elektrottaki çözünme miktarı (g)'dır.

Enerji Tüketimi: Harcanan elektrik enerjisini Watt saat (Wh) cinsinden aşağıda verilen eşitliğe göre hesaplanmıştır.

$$E = V.I.t \quad (4.6)$$

Burada; E: Elektrik enerjisi (Wh), V: Volt, I: Akım şiddeti (A), t: Zaman (saat)'dir.

Faraday/m³: Faraday aşağıdaki eşitlikle hesaplanır.

$$Faraday/m^3 = (I.t) / (F.v) \quad (4.7)$$

Burada, I: Akım şiddeti (A), t: Zaman (sn), v: Elektrolit hacmi (m^3)'dir.

İşletme Maliyetinin Hesaplanması

Atıksuların arıtılma metodunun seçiminde işletme maliyeti oldukça önemlidir. Elektrokoagülasyon prosesinin işletme maliyeti oldukça düşük olan prosesler arasında yer almaktadır. Genel olarak işletme maliyeti; materyal (elektrot) maliyeti, elektrik, laboratuvar, çamur bertaraf maliyeti ve amortisman olarak düşünülebilir. Bu tez çalışmasında, genel maliyetler olan elektrot, elektrik ve kimyasal harcanım maliyeti ele alınmıştır. Bu sebeple aşağıda verilen eşitlikle toplam işletme maliyeti hesaplanmıştır.

İşletme Maliyeti: $aElektrik_{harcanımı} + bElektrot_{harcanımı} + cKimyasal_{harcanımı}$

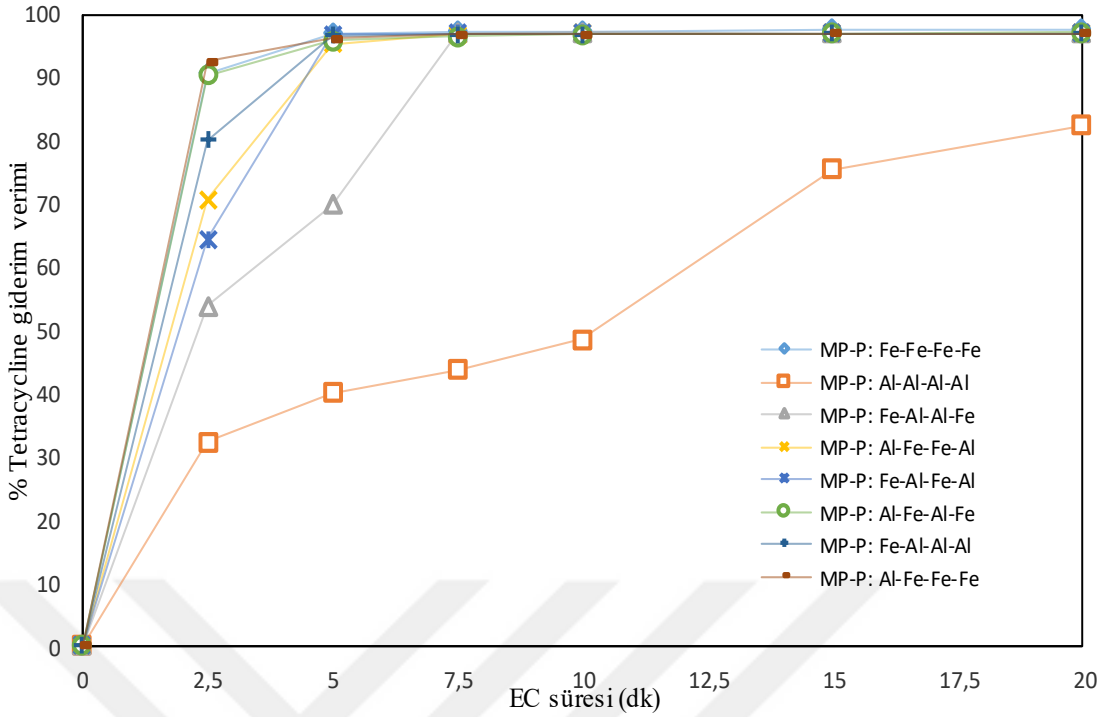
Burada, enerji, elektrot ve kimyasal harcanımı m^3 arıtılan su hacmi başına harcanımı olarak hesaplanmıştır. Türkiye pazarına göre a, b ve c birim fiyatları enerji için 0.092 €/kWh, elektrot için 0.85 €/kg (demir), 1.65 €/kg (alüminyum) ve kimyasal için 0.73 €/kg (NaOH) ve 0.29 €/kg (H_2SO_4) alınmıştır.

5. DENEYSEL BULGULAR

Bu tez çalışmasında, ilaç kalıntı maddelerinden biri olan Tetracyclinein (TC) elektrokoagülason, ultrases ve ultrases destekli elektrokoagülasyon prosesleriyle giderimi araştırılmıştır. Bu amaçla elektrokoagülasyon prosesinin verimini belirleyen elektrot tipi (sekiz farklı kombinasyon), başlangıç pH (3-10), akım yoğunluğu (25-75 A/m^2), Tetracycline konsantrasyonu (50-500 mg/L), hava miktarı (0-6 L/dk), çözelti iletkenliği (500-1500 µs/cm) ve elektrot bağlantı türü (MP-P, MP-S, BP-S) incelenmiştir. Arıtma proseslerinin performansı TC konsantrasyonu ve KOİ giderme verimi açısından incelenmiştir. EK prosesinde optimum şartlar belirlendikten sonra ultrases destekli elektrokoagülasyon prosesi denemiştir. Ayrıca tüm proseslerin işletme maliyeti hesaplanmıştır.

5.1. Elektrokoagülasyon Prosesine Elektrot Tipinin Etkisi

Elektrokimyasal arıtma proseslerinde kullanılan elektrot türü prosesinin şeklini ve sistemin verimini belirleyen en önemli parametrelerden biridir. Demir ve alüminyum elektrotların güvenilir olması, yüksek giderim verimine sahip olması, kolay bulunabilir ve ucuz olmasından dolayı elektrokoagülasyon prosesinde en çok kullanılan elektrotlardır. Yapılan tez çalışmasında, demir ve alüminyum elektrotlar kullanılarak farklı konfigürasyonlarda (Fe-Fe-Fe-Fe, Al-Al-Al-Al, Fe-Al-Al-Fe, Al-Fe-Fe-Al, Fe-Al-Fe-Al, Al-Fe-Al-Fe, Fe-Al-Al-Al, Al-Fe-Fe-Fe) TC giderimi üzerine etkisi çalışılmıştır. Çalışma, elektrot bağlantı türü MP-P, akım yoğunluğu 50 A/m^2, başlangıç pH 6, Tetracycline konsantrasyonu 100 mg/L, hava miktarı 2 L/dk ve çözelti iletkenliği 1000 µs/cm olan sabit koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.1.'de EK prosesi üzerine elektrot tipinin etkisi TC giderim verimi için verilmektedir.



Şekil 5.1. Elektrokoagülasyon prosesinde elektrot tipinin TC giderim verimi üzerine etkisi (Deneysel koşullar: pH=6, Akım yoğunluğu: 50 A/m^2, Bağlantı türü: MP-P, Çözelti İletkenliği: 1000 µs/cm, TC konsantrasyonu: 100 mg/L, Hava debisi: 2 L/dk)

En yüksek TC giderim verimi en kısa sürede Al-Fe-Fe-Fe elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon prosesinde elde edilmiştir. 2,5, 5, 7,5 ve 10 dakikalarında TC giderimi sırasıyla % 92,65, % 96,33, % 96,91, % 96,93 olarak elde edilmiştir. En düşük TC giderim verimi Al-Al-Al-Al elektrotların kullanıldığı EK prosesinde 2,5, 5, 7,5 ve 10 dakikalarında sırasıyla % 32,35, % 40,02, % 43,8 ve % 48,5, elde edilmiştir. TC gideriminde genellikle ilk 10 dakikada yüksek verimler elde edilmiştir. Daha sonrasında giderme veriminde fazla değişiklik gözlemlenmemiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde, hibrit elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon proseslerinde (Al-Fe-Fe-Fe hariç) yalnız Fe elektrotların kullanıldığı deneylere göre daha düşük verim elde edilirken yalnız Al elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon prosesinden daha fazla giderim elde edilmiştir. Elektrokoagülasyon prosesinde kirleticilerin gideriminde genel olarak üç mekanizmanın etkisinde kalıdığı düşünülmektedir; adsorpsiyon, birlikte çökelme ve flotasyondur. Elektrokoagülasyon prosesinde TC gideriminde Fe elektrotun Al elektrota göre daha iyi performans gösterdiği görülmüştür. Bu da EK prosesinde oluşan monomerik ve polimerik $Fe(OH)_n$ formlarının $Al(OH)_n$ formlarına göre daha iyi adsoplanması ile açıklanabilir.

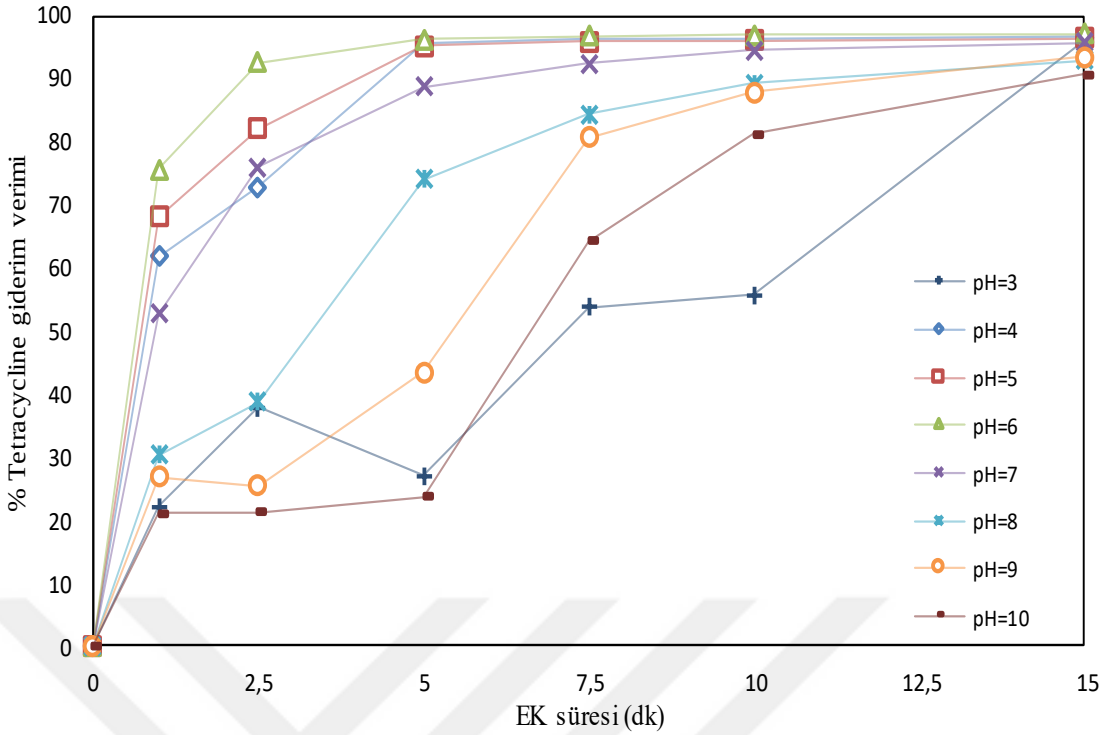
Al-Fe-Fe-Fe hibrit elektrot bağlantı türü için zamana bağlı KOİ giderim verimleri Bölüm 4.4'de verilen KOİ anahtar eğrisine göre aşağıda verilen Tablo 5.1.'deki gibi elde edilmiştir.

Tablo 5.1. Al-Fe-Fe-Fe elektrot türünün zamana bağlı KOİ giderim verimi

Zaman (dk)	%KOİ giderim verimi
0	0
2,5	88,59
5	92,10
7,5	92,66
10	92,68
15	92,91
20	92,91

5.2. Elektrokoagülasyon Prosesine Başlangıç pH'ın Etkisi

Elektrokimyasal proseslerde pH ortamda metalin çözünmesi sonucu oluşan metal hidroksit türlerini belirlediğinden önemli parametrelerden birisidir (Moussa vd., 2017). Bu parametrenin TC giderimi üzerine etkisini araştırmak için, TC ile hazırlanmış su numunelerinin başlangıç pH'ı istenilen değerlere ayarlarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Çalışma, elektrot bağlantı türü MP-P, elektrot türü Al-Fe-Fe-Fe akım yoğunluğu 50 A/m^2, Tetracycline konsantrasyonu 100 mg/L, hava miktarı 2 L/dk ve çözelti iletkenliği 1000 µs/cm olan sabit koşullar altında, pH 3-10 aralığında değiştirilerek EK süresine bağlı olarak TC giderimi üzerine başlangıç pH'ın etkisi araştırılmıştır. Şekil 5.2.'de farklı pH değerlerinin TC giderme verimi üzerine etkisi verilmiştir.



Şekil 5.2. Elektrokoagülasyon prosesinde başlangıç pH'ın TC giderme verimleri üzerine etkisi (Deneysel koşullar: Elektrot Tipi: Al-Fe-Fe-Fe, Akım yoğunluğu: 50 A/m^2, Bağlantı türü: MP-P, Çözelti İletkenliği: 1000 µs/cm, TC konsantrasyonu: 100 mg/L, Hava debisi: 2 L/dk)

En yüksek TC giderimi başlangıç pH 6'da 2,5 dakikalık EK süresinde %92,65 olarak gerçekleşmiştir. EK süresinin 2,5dk'dan sonra TC gideriminde pek bir değişiklik görülmemiştir. Başlangıç pH değerinin 4-7 aralığında %90'lara yakın giderme verimleri düşük EK sürelerinde elde edilmiştir. Bu değerin altında ve üstündeki pH deneylerinde ise daha düşük TC giderme giderme verimleri elde edilmiştir. Bu durum metal hidroksit türlerinin ve TC'nin pH ile değişimi ile açıklanabilir. Düşük pH değerlerinde örneğin 2-3 aralığında oluşan metal türleri $Me(OH)^{+}_2$ şeklinde ortamda hakimdir. Bununla birlikte TC pH 3,3'un altında dimetil amonyum gruplarının protonlaşması ile bir katyon olarak ortamda bulunur. Monomerik metal hidroksit türleri arasında elektrostatik itme nedeniyle TC adsorpsiyonu engellenir ve sonuçta düşük pH değerlerinde düşük giderme verimleri elde edilebilir (Quaissa, 2014).

pH 3,3-7,7 aralığında ise TC fenolik kısmında proton kaybı ile nötr olarak ortamda bulunur (Quaissa, 2014).. pH 4-10 aralığında metal hidroksit türleri monomerik ve polimerik yapıda bulunurlar. Bu türler sonuç olarak ortamda $Me(OH)_3$ komplekslere dönüşürler. Oluşan bu hidrolitik tür, oldukça büyük yüzey alanına sahip ve pozitif

yüklüdür. Dolayısyla organik ve inorganik maddeleri diğer oluşan metal hidrosit türlerinden daha güçlü adsorplar.

EK süresince katotik raksiyonlar sonucunda açıya çıkan OH iyonları pH artışına neden olmaktadır. Başlangıç pH'ın 6 olduğu EK deneylerinde pH değişimi 6,25-6,86 arasında olmuştur. EK prosesinde giderme verimini etkiliyen en önemli parametre oluşan metal hidroksit türüdür. Metal hidroksit türünü ise prosesin pH'ı belirler. Genel olarak Fe ve Al elektrotlarının en iyi kirletici giderimine sebep olan $Me(OH)_3$ pH 5-8 arasında oluştuğu bilinmektedir (Chen, 2004). Bu pH aralığındaki metal hidroksitler polimerik ve monomerik yapıları kirleticilerin uzaklaştırılmasında etkilidir. Bundan dolayı bu çalışmada en iyi giderme verimlerinin elde edildiği pH 6 değeri optimum başlangıç pH'ı olarak kabul edilmiştir.

KOİ giderme verimi açısından değerlendirildiği zaman pH'ın etkisinin benzer olarak TC giderme veriminde olduğu gibi bir değişim göstermektedir. Asidik ve bazik pH koşullarında oluşan metal hidroksit türlerinin zayıf adsorpsiyon çökelme özelliklerinden dolayı düşük KOİ giderme verimleri elde edilmiştir. Başlangıç pH 6'da ve 2,5 dk'lık EK süresinde KOİ giderme verimi %88,59 olarak elde edilmiştir. Al-Fe-Fe-Fe hibrit elektrot bağlantı türü için için 2,5 dk'lık zamanda farklı pH'larda KOİ giderim verimleri Bölüm 4.4'de verilen KOİ anahtar eğrisine göre aşağıda verilen Tablo 5.2.'deki gibi elde edilmiştir.

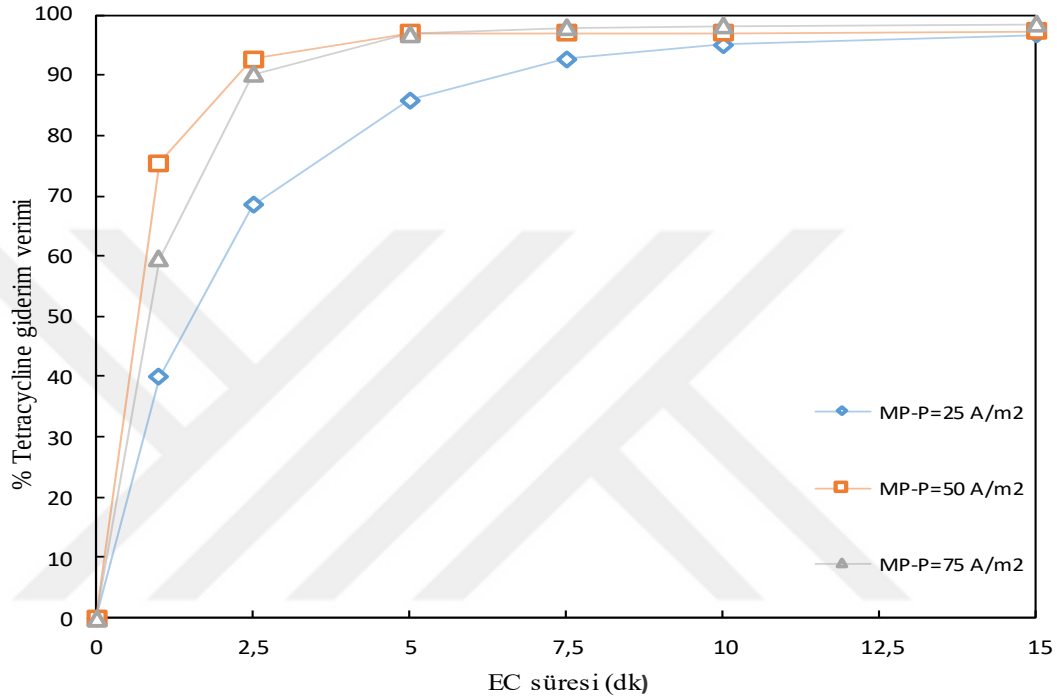
Tablo 5.2. 2,5 dk'lık EK süresinde farklı pH'larda KOİ giderim verimleri

pH	%KOİ giderim verimi
3	36,26
4	69,70
5	78,63
6	88,59
7	72,74
8	37,08
9	24,33
10	20,24

5.3. Elektrokoagülasyon Prosesine Üzerine Akım Yoğunluğunun Etkisi

Akım yoğunluğu, elektrokoagülasyon prosesinin verimini etkileyen; koagülant miktarını, kabarcık üretimini, flokların boyutunu ve büyüklüğünü belirleyen, doğrudan kontrol edilebilen işletme parametrelerinden birisidir (Sahu vd., 2014., Bazrafshan vd., 2015). Akım yoğunluğu kirleticilerin EK ile gideriminde oldukça güçlü bir etkiye sahiptir. Kirleticilerin gideriminde elektroliz süresinin kısaltılması akım yoğunluğu ile ilgilidir. Akım yoğunluğunun artmasıyla anodik olarak çözünen

metal miktarı artmakta ve bununla birlikte daha fazla kirletici giderilmektedir. Ayrıca oluşan kabarcık hızıda akım yoğunluğu ile artmaktadır. Bu da kirletici giderme verimini arttırmaktadır. Bu tez çalışmasında, EK prosesine üzerine akım yoğunluğunun etkisini belirlemek için MP-P bağlantı türünde 25, 50, 75 A/m^2 olan üç farklı akım yoğunluğu uygulanmıştır. Şekil 5.3'te akım yoğunluğunun TC giderimi üzerine olan etkisi gösterilmiştir.



Şekil 5.3. Elektrokaogülasyon prosesinde akım yoğunluğunun TC giderme verimine etkisi (Deneysel koşullar: pH=6, Elektrot Tipi: Al-Fe-Fe-Fe, Bağlantı türü: MP-P, Çözelti İletkenliği: 1000 µs/cm, TC konsantrasyonu:100 mg/L, Hava debisi: 2 L/dk)

Şekil 5.3'de görüldüğü gibi oluşan metal hidroksit miktarının artışı ile TC giderme veriminin arttığı görülmektedir Ayrıca artan akım yoğunluğuna bağlı olarak çözünen elektrot miktarı işletme maliyetinin de artışına sebep olur. 25, 50 ve 75 A/m^2'de 2,5 dakikalık reaksiyon sonunda sırasıyla TC giderme verimleri %68,46, %92,6 ve %90,16 elde edilirken, işletme maliyeti sırasıyla 0,023, 0,052 ve 0,076 €/m^3 olarak hesaplanmıştır. 50 A/m^2 akım yoğunluğunun altında ve üstündeki akım değerlerinde giderme verimlerinin düştüğü görülmektedir. Yüksek akım yoğunluğu değerlerinde üretilen kabarcık boyut ve hızının artması ile oluşan metal hidroksit flokları kırılıp kirletici giderim verimi düşebilir. Düşük akım yoğunluğunda ise yeterli kadar metal

hidroksit flokları olmayacağı için giderme verimi düşük kalabilir. 50 A/m^2 akım yoğunluğunda 2,5 dakikada elde edilen giderme verimi 25 A/m^2 de 15 dakika EK süresinde elde edilmiştir. Buda akım yoğunluğunun artışı ile giderme veriminde zamanın kısalacağını göstermektedir. Ancak üç farklı akım yoğunluğu değerinde 15 dakikalık EK sonundaki verimleri arasında çok büyük bir farklılık olmadığı ve sabitleştiği görülmüştür. Sonuçlar, kısa sürede yüksek giderme verimi ve uygun maliyet açısından değerlendirildiğinde en uygun akım veriminin 50 A/m^2 olduğuna karar verilmiştir.

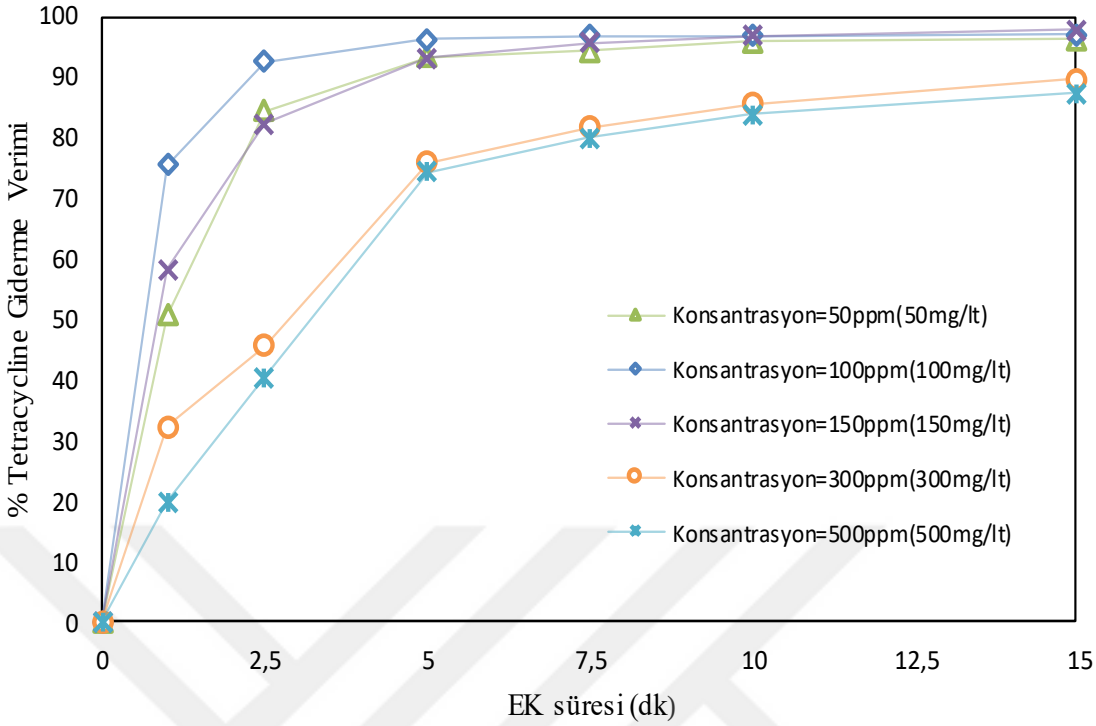
Al-Fe-Fe-Fe hibrit elektrot bağlantı türü için MP-P bağlantı türünde 2,5 dk'lık EK süresinde farklı akım yoğunluğuna bağlı KOİ giderim verimleri Bölüm 4.4'de verilen KOİ anahtar eğrisine göre aşağıda verilen Tablo 5.3.'deki gibi elde edilmiştir.

Tablo 5.3. 2,5 dk'lık EK süresinde farklı akım yoğunluklarının KOİ giderme verimleri

Akım yoğunluğu (A/m^2)	%KOİ giderim verimi
MP-P: 25 A/m^2	65,46
MP-P: 50 A/m^2	88,59
MP-P: 75 A/m^2	86,21

5.4. Elektrokoagülasyon Prosesine Başlangıç TC Konsantrasyonun Etkisi

TC başlangıç konsantrasyonun EK prosesi üzerine etkisini gözlemlemek amacıyla önceki deney sonuçlarında elde edilen şartlarda 50-500 mg/lt arasında TC konsantrasyonları denenerek TC giderme verimleri incelenmiştir. Başlangıç konsantrasyonu sıvı ve katı faz arasında çözünenin kütle trasfer direncinin aşılmasını sağlayan sürücü bir kuvvet sağlar (Ji vd., 2009; Quaissa vd., 2014). Şekil 5.4.'de görüldüğü gibi düşük TC konsantrasyonlarında giderme verimi yüksek iken TC konsantrasyonu arttığında giderim verimleri düşmüştür. 150 mg/L'nin üzerinde konsantrasyonlarda giderim veriminin düştüğü görülmektedir. Akım yoğunluğu sabit iken üretilen metal hidroksit konsantrasyonu belirli bir miktarda olacağından kirletici giderme kapasitesi belirli bir düzeyde olacaktır. Bundan dolayı düşük konsantrasyonlardaki kirletici giderimi kısa sürede yüksek oranda olurken, yüksek konsantrasyondaki kirletici giderimi daha yavaş gerçekleşip, daha az verim olacaktır. Yapılan çalışmada, 50 A/m^2 yoğunluğunda TC giderme verimleri 2,5 dk'lık EK süresinde 50, 100, 150, 300 ve 500 mg/L için sırasıyla %84,4, %92,6, %82,38, %45,5 ve %40,32 olarak elde edilmiştir. Sonuçlara göre 50 A/m^2 yoğunluğu için optimum TC konsantrasyonu 100 mg/L olarak bulunmuştur.



Şekil 5.4. Sabit akım yoğunluğunda farklı konsantrasyonların TC giderimi üzerine etkisi (Deneysel koşullar: pH=6, Elektrot Tipi: Al-Fe-Fe-Fe, Akım yoğunluğu: 50 A/m^2, Bağlantı türü: MP-P, Çözelti İletkenliği: 1000 µs/cm, Hava debisi: 2 L/dk)

Al-Fe-Fe-Fe hibrit elektrot bağlantı türü için için 2,5 dk'lık zamanda farklı Tetracycline konsantrasyonlarında KOİ giderim verimleri Bölüm 4.4'de verilen KOİ anahtar eğrisine göre aşağıda verilen Tablo 5.4.'deki gibi elde edilmiştir.

Tablo 5.4. 2,5 dk'lık EK süresinde farklı Tetracycline konsantrasyonlarının KOİ giderim verimleri

Tetracycline konsantrasyonu	%KOİ giderim verimi
50 mg/L	77,31
100 mg/L	88,69
150 mg/L	79,93
300 mg/L	44,81
500 mg/L	39,95

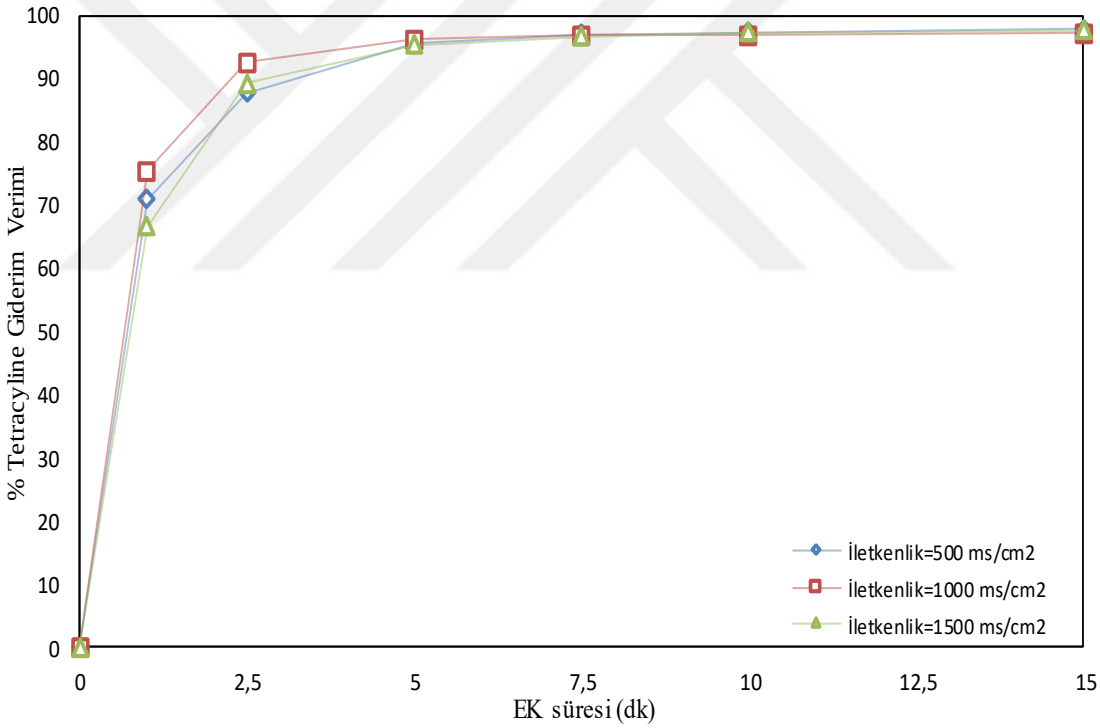
5.5. Elektrokoagülasyon Prosesine Çözelti İletkenliğinin Etkisi

Daha önce bahsediliği gibi çözeltinin iletkenliği elektrokoagülasyon prosesini etkileyen önemli bir parametredir. Çözelti iletkenliği arttıkça kirletici giderimi artar ve güç tüketimini düşürür (Moussa vd., 2017). Dolayısıyla işletme maliyeti düşer. Bundan dolayı elektrokoagülasyon prosesinde çözeltinin iletkenliği belirli değerlerde olmalıdır. İletkenlik eğer düşükse çözeltiye KCl, $NaSO_4$, NaCl gibi iletkenlik arttırıcı

tuzlar eklenir. Ayrıca klor iyonlarının varlığı suyun dezenfeksiyonunda yardımcı olur. Sonuçlardan görüldüğü üzere aşağıda verilen Tablo 5.5.'de iletkenlik arttıkça kirletici giderim verimi artmış, voltaj ve enerji maliyeti düşmüştür. Ayrıca yüksek iletkenlik konsantrasyonunda katot malzemesi üzerinde ince bir tabaka oluşturduğu için elektrot pasivizasyonu gerçekleşir. Tablo 5.5'te akım verimliliğene bakıldığında 1500 µS/cm iletkenliğinde akım verimliliğinin düşmesi bu neden ile açıklanabilir.

Tablo 5.5. Farklı çözelti iletkenliklerinde 2,5 dk'lık elektrokoagülasyon deney sonuçları

Çözelti İletkenliği (µS/cm)	**Voltaj (V)**	**Enerji harcanımı (kWh/m^3)**	TC **giderim (%)**	**Akım verimliliği (%)**
500	25	6,25	87,87	111
1000	14,3	3,57	92,6	103
1500	10,7	2,67	89,4	81



Şekil 5.5. Elektrokoagülasyon prosesinde çözelti iletkenliğinin TC giderim verimi üzerine etkisi (Deneysel koşullar: pH=6, Elektrot Tipi: Al-Fe-Fe-Fe Akım yoğunluğu: 50 A/m^2, Bağlantı türü: MP-P, İletkenlik arttırıcı tuz: NaCl, TC konsantrasyonu:100 mg/L, Hava debisi: 2 L/dk)

Al-Fe-Fe-Fe hibrit elektrot bağlantı türü için için 2,5 dk'lık zamanda farklı iletkenliklerinde KOİ giderim verimleri Bölüm 4.4'de verilen KOİ anahtar eğrisine göre aşağıda verilen Tablo 5.6.'daki gibi elde edilmiştir.

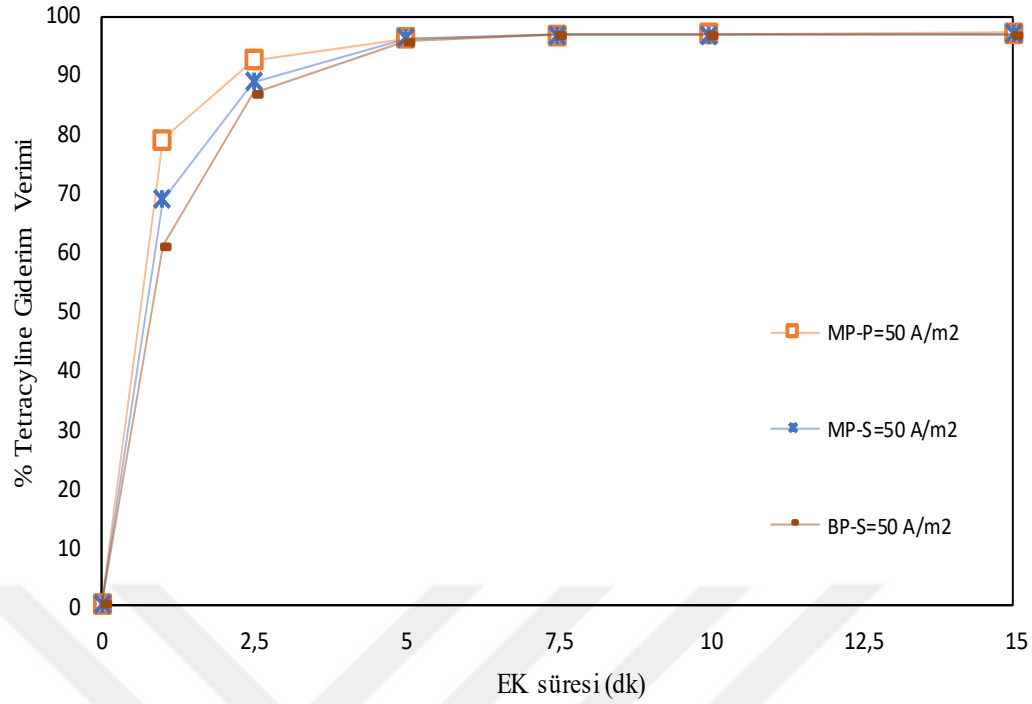
Tablo 5.6. 2,5 dk'lık EK süresinde farklı çözelti iletkenliklerinin KOİ giderim verimleri

Çözelti İletkenliği (µs/cm)	%KOİ giderim verimi
500 µs/cm	84,02
1000 µs/cm	88,59
1500 µs/cm	85,48

5.6. Elektrokoagülasyon Prosesine Farklı Bağlantı Türlerinin Etkisi

Üç farklı elektrot bağlantı türünde TC giderme verimleri 0-15 dakika aralığında Al-Fe-Fe-Fe elektrot türünde, başlangıç koşulları pH 6, akım yoğunluğu 50 A/m^2, hava debisi 2 L/dk ve çözelti iletkenliği 1000 µS/cm olarak belirlendi. MP-P, MP-S, BP-S bağlantı türleri için TC giderim verimleri sırasıyla %98,24, %97,92, %97,75 elde edilirken işletme maliyetleri 0,25, 0,39, 0,30 €/m^3 olarak elde edilmiştir. Yapılan diğer çalışmalarda da olduğu gibi MP-S bağlantı türünde diğer bağlantı türlerine göre daha yüksek işletme maliyeti çıkmıştır. Seri bağlantı türlerinde işletme maliyetlerinin fazla çıkmasının sebebi, diğer bağlantı türlerine göre elektrotlar arası potansiyel farkın yüksek olmasından dolayı voltaj değerini arttırması ile açıklanabilir. Bu da işletme maliyetini arttıracaktır.

Farklı bağlantı türlerinin giderim verimleri aşağıdaki şekillerde verilmiştir.



Şekil 5.6. Elektrokoagülasyon prosesinde farklı akım yoğunluğunda MP-P, MP-S, BP-S elektrot bağlantı tipinin TC giderme verimi üzerine etkisi (Deneysel koşullar: pH=6, Akım yoğunluğu: 50 A/m^2, Elektrot Tipi: Al-Fe-Fe-Fe, Çözelti İletkenliği: 1000 µs/cm, TC konsantrasyonu:100 mg/L, Hava debisi: 2 L/dk)

Al-Fe-Fe-Fe hibrit elektrot bağlantı türü için için 2,5 dk'lık EK süresinde farklı bağlantı türlerinde ve akım yoğunluklarında KOİ giderim verimleri Bölüm 4.4'de verilen KOİ anahtar eğrisine göre aşağıda verilen Tablo 5.7.'deki gibi elde edilmiştir.

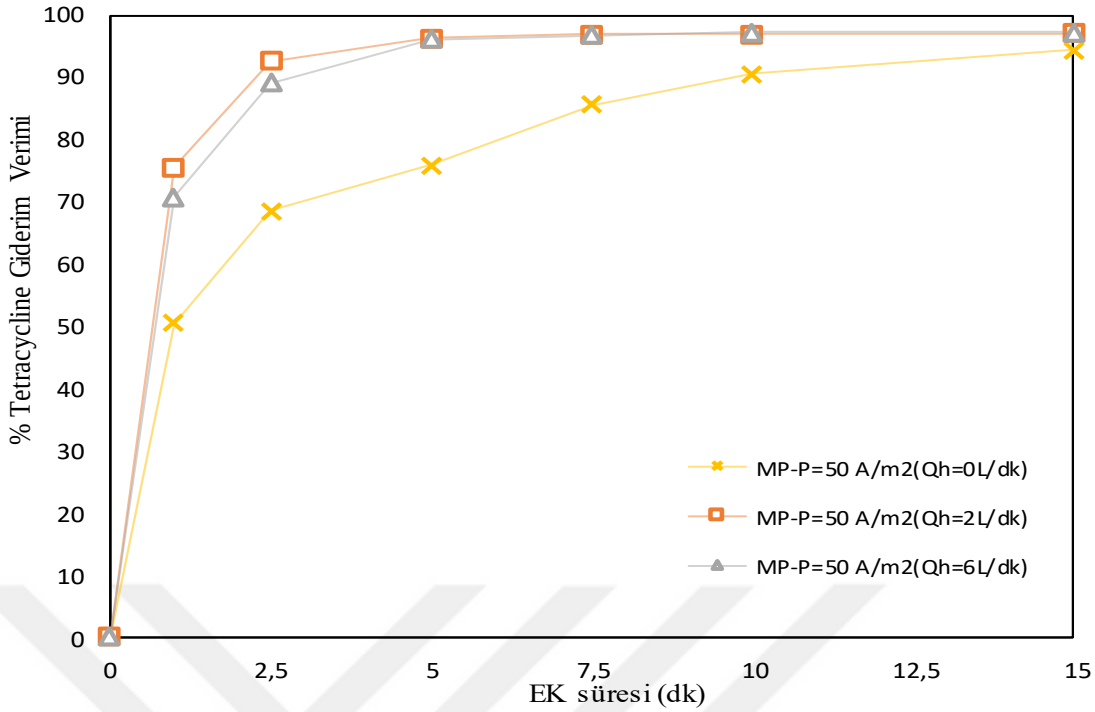
Tablo 5.7. 2,5 dk'lık EK süresinde farklı bağlantı türü ve akım yoğunluklarında KOİ giderim verimleri

Bağlantı türü	**%KOİ giderim verimi**
MP-P: 25 A/m^2	65,46
MP-P: 50 A/m^2	88,59
MP-P: 75 A/m^2	86,21
MP-S: 25 A/m^2	82,56
MP-S: 50 A/m^2	85,02
MP-S: 75 A/m^2	91,59
BP-S: 25 A/m^2	78,91
BP-S: 50 A/m^2	82,99
BP-S: 75 A/m^2	86,71

5.7. Elektrokoagülasyon Prosesine Hava Enjeksiyonun Etkisi

Hava enjeksiyonu hem metal oksidasyon hızını ve kapasitesini arttırır hem de yeterli karışım ve türbülans sağlayarak koagülasyon/flokülasyon işlemini desteklediği için kullanılması arıtma verimini arttırmaktadır (Özyonar ve Aksoy, 2016).

Deneyler 0, 2 ve 6 L/dk'lık hava enjeksiyonu debisi uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.9.' da hava debisinin kirletici giderimi üzerine etkisi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi kirletici gideriminde hava enjeksiyonun olumlu yönde etkisi görülmektedir. 2,5 dakikalık EK prosesinde 0, 2 ve 6 L/dk'lık hava enjeksiyon debileri için TC giderim verimi sırasıyla %75,6, %92,6 ve %89,14 olarak tespit edilmiştir. Hava ile kirletici giderim veriminin arttığı ancak 2 L/dk' dan daha yüksek hava debilerinde kirletici gideriminde kısmi bir düşüşün olduğu görülmüştür. Bu durum yüksek debili hava enjeksiyonlarında oluşan büyük ve fazla hava kabarcıklarının metal flokları parçalayarak giderme verimini düşürmesiyle açıklanabilir. Bu çalışmada hava enjeksiyonun EK prosesinde kirletici giderim veriminde bir miktar artışa neden olarak EK prosesinin performansını yükseltiği söylenebilir.



Şekil 5.7. Elektrokoagülasyon prosesinde hava debisinin TC giderimi üzerine etkisi(Deneysel koşullar: pH=6, Elektrot Tipi: Al-Fe-Fe-Fe, Akım yoğunluğu: 50 A/m^2, Bağlantı türü: MP-P, Çözelti İletkenliği: 1000 µs/cm, TC konsantrasyonu:100 mg/L)

Al-Fe-Fe-Fe hibrit elektrot bağlantı türü için için 2,5, 5, 15 dk'lık EK süresinde farklı hava debilerinde KOİ giderim verimleri Bölüm 4.4'de verilen KOİ anahtar eğrisine göre aşağıda verilen Tablo 5.8.'deki gibi elde edilmiştir.

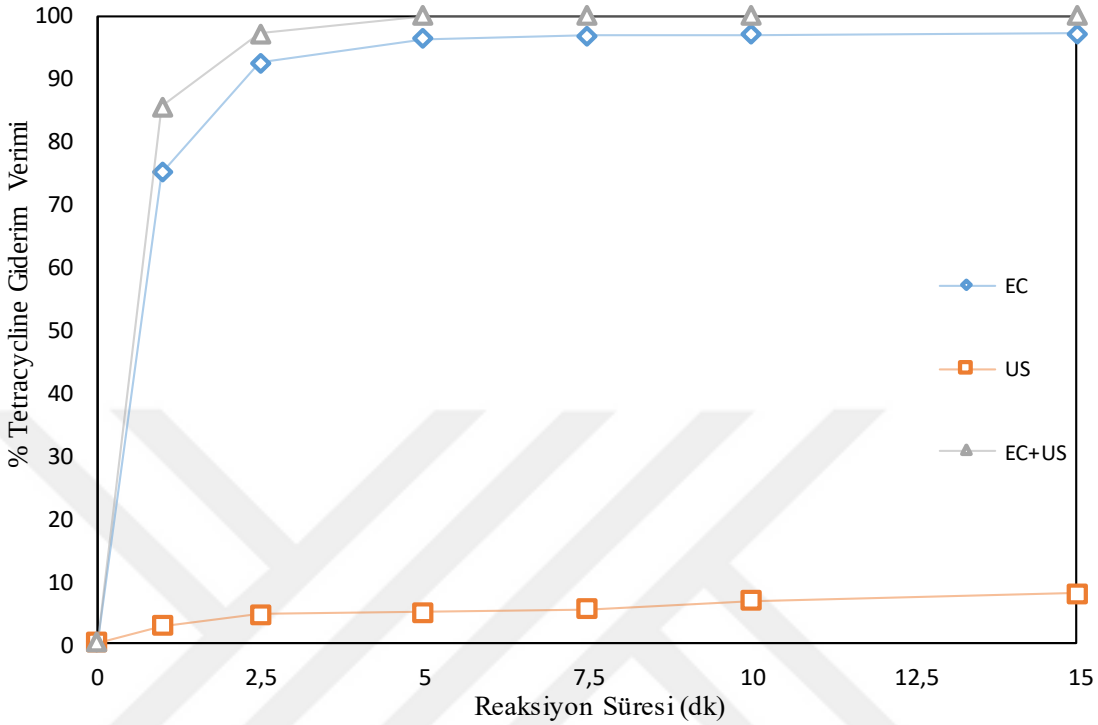
Tablo 5.8. 2,5, 5 ve 15 dk'lık EK süresinde farklı hava debilerinde KOİ giderim verimleri

Hava debisi (Q_h)	%KOİ giderim verimi (2,5 dk)	%KOİ giderim verimi (5 dk)	%KOİ giderim verimi (15 dk)
Q_h= 0 L/dk	65,49	72,57	89,40
Q_h= 2 L/dk	88,59	92,13	93,22
Q_h= 6 L/dk	85,23	92,01	93,07

5.8. Ultrases Destekli Elektrokoagülasyon Prosesinde TC Giderimi

Çalışmanın bu kısmında ultrases, elektrokoagülasyon ve ultrases destekli elektrokoagülasyon proseslerinin TC ve KOİ giderimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Ultrases (US) kaynağı olarak ultrases jeneratörü ve sabit 40 kHz'lık dönüştürücü kullanılarak çalışmalar yapılmıştır. Elektrokoagülasyon (EK) ve ultrases destekli

elektrokoagülasyon proseslerinin zamana bağlı TC giderim verimleri Şekil 5.8.'de verilmiştir. KOİ giderim verimleri ve çamur miktarı ise Tablo 5.9.-5.11.'de verilmiştir.



Şekil 5.8. Çeşitli proseslerin zamana bağlı olarak TC giderim verimleri (Deneysel koşullar: pH=6, Elektrot Türü: Al-Fe-Fe-Fe, Akım yoğunluğu: 50 A/m^2, Bağlantı türü: MP-P, Çözelti İletkenliği: 1000 µs/cm, TC konsantrasyonu:100 mg/L, Hava debisi: 2 L/dk, Ultrases frekansı: 40 KHz, Ultrases gücü: 150 W)

Şekil 5.8'de görüldüğü gibi üç farklı arıtma prosesinde farklı giderme verimleri elde edilmiştir. US prosesinde giderme verimlerinin düşük olduğu, yeteri kadar OH radikallerinin oluşmadığı görülmüştür. Diğer araştırmacıların yaptığı çalışmalarda da düşük giderme verimleri elde edilmiş ve tek başına US prosesinin yeterli olmadığı ancak diğer arıtma prosesleri ile entegre edildiğinde hibrit bir etki gösterdiğini vurgulamışlardır. Çalışmada bu bilgiler doyrultusunda arıtma süresisini daha da kısaltılması amacıyla kombine bir proses olarak US ve EK prosesleri birleştirilmiş ve TC giderimi araştırılmıştır. Deneysel verilerden de görüldüğü üzere EK prosesi ile elde edilen sonuçlara göre giderme verimlerinin hem TC hemde KOİ için arttığı görülmektedir. 2,5 'lık arıtma zamanda US+EK prosesi ile %97'lık bir giderme verimi elde edilrken EK prosesinde bu sürede %92,6'lık bir giderme verimi elde

edilmiştir. Özellikle 5 dk'dan sonra TC konsantrasyonu sıfırlanmakta yani TC giderme verimi %100 olmaktadır. KOİ giderme verimine bakıldığında 2,5 dakika da US+EK %94 bir giderme verimi elde edilmiştir. EK prosesinde ise aynı sürede KOİ giderme verimi %88,59 olarak elde edilmiştir. US+EK prosesinde yüksek giderme verimi elde edilmesi ortamda gerçekleşen bir dizi reaksiyonlar ile açıklanabilir. US prosesinde oluşan OH radikalleri hem kirleticileri oksitler hem de EK ile suda bulunan Fe ile birlikte Fenton prosesinin gerçekleşmesine sebep olmaktadır. Sonuçta organik kirleticinin oksitlenerek minerilizasyonu gerçekleşir. Öte taraftan ultrases destekli elektrokimyasal proseslerde reaksiyon süresince elektrotların yüzeylerinde sürekli bir gaz alımı ve yoğun karıştırma gerçekleşir (Lorimer vd., 2001). Elektrot yüzeyindeki kavitasyon yoluyla meydana gelen bu karıştırma, elektrokimyasal proses süresince elektrot çift tabakasında iyon taşınmasına yardımcı olur. Elektrot yüzeyinde gaz ve kirletici birikmesini önleyerek pasivizasyonu önler (Siddique vd., 2011). Yani elektrot yüzeyinin yanında kavitasyon sürekli elektrotun temizlemesini sağlayarak elektrotu aktif halde tutar. Bu da TC giderim miktarının ve hızının artması sebep olur (Lorimer vd.,2001; Rivera vd., 2009).

Tablo 5.9. Elektrokoagülasyon Prosesinin Zamana Bağlı KOİ Giderim Verimleri, Çamur Miktarları ve İşletme Maliyetleri

Reaksiyon Süresi (dk)	%KOİ Giderim	Çamur Miktarı (kg/m^3)	İşletme Maliyeti (€/m^3)
1	70,4	0,048	0,158
2,5	88,59	0,084	0,215
5	91,2	0,164	0,307
7,5	92,5	0,218	0,453
10	93	0,364	0,60
15	93	0,52	1,01

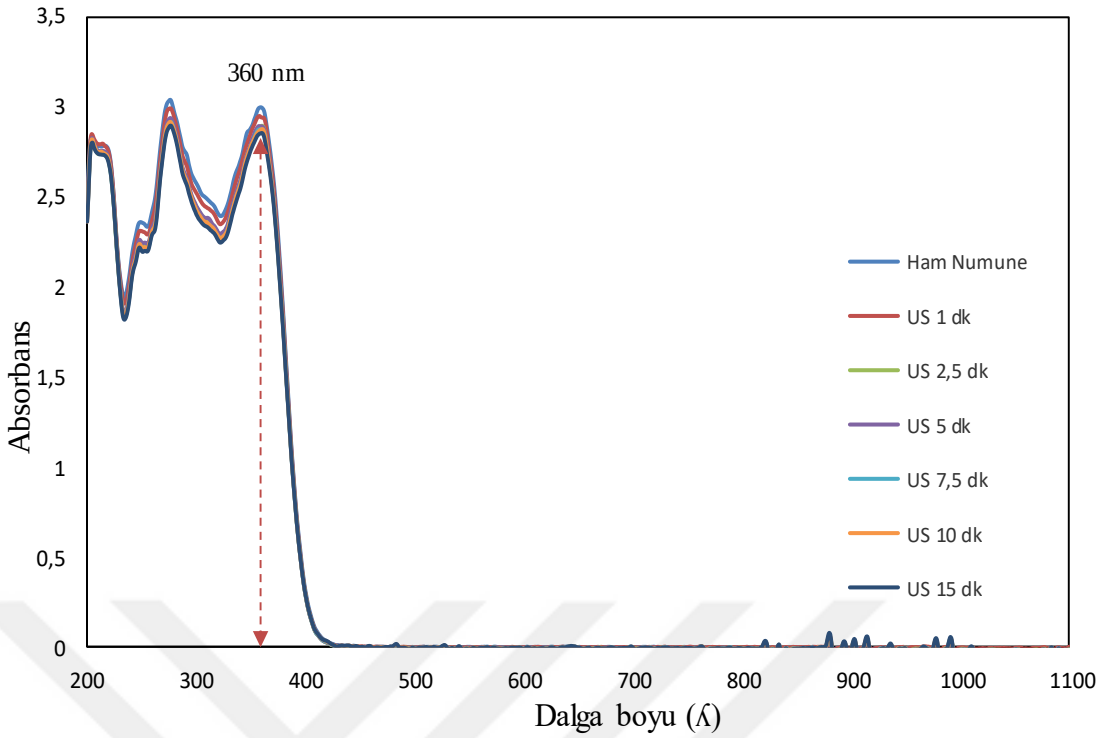
Tablo 5.10. Ultrases Prosesinin Zamana Bağlı KOİ Giderim Verimleri, Çamur Miktarları ve İşletme Maliyetleri

Reaksiyon Süresi (dk)	%KOİ Giderim	Çamur Miktarı (kg/m^3)	İşletme Maliyeti (€/m^3)
1	0,8	<0,01	0,23
2,5	1,13	0,012	0,57
5	4,84	0,016	1,15
7,5	6,18	0,024	1,72
10	11,57	0,028	2,23
15	17,97	0,036	3,45

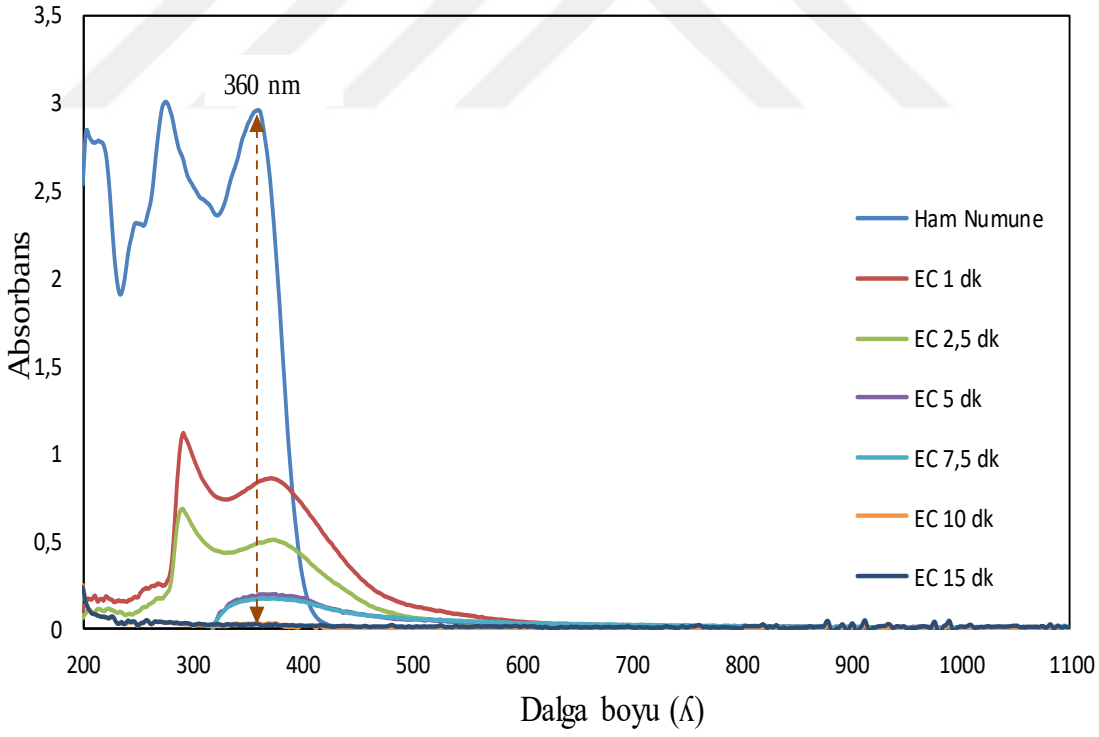
Tablo 5.11. Ultrases Destekli Elektrokoagülasyon Prosesinin Zamana Bağlı KOİ Giderim Verimleri, Çamur Miktarları ve İşletme Maliyetleri

Reaksiyon Süresi (dk)	%KOİ Giderim	Çamur Miktarı (kg/m^3)	İşletme Maliyeti (€/m^3)
1	80,2	0,024	0,35
2,5	94	0,056	0,76
5	100	0,1	1,47
7,5	100	0,248	2,10
10	100	0,328	2,82
15	100	0,448	4,18

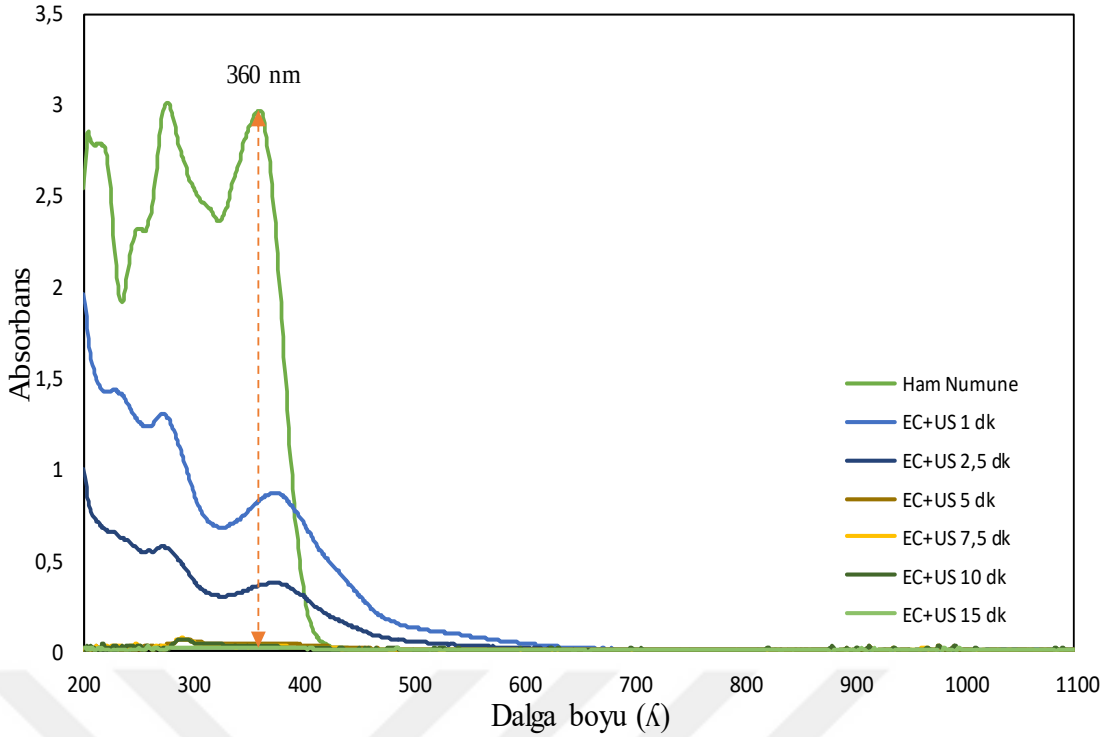
Şekil 5.11., 5.12. ve 5.13.'de US, EK ve US+EK prosesleri ile elde edilen arıtılmış 200-1100 nm araığında TC arıtılmış suyun spektrum taramaları verilmiştir. Bu tarama sonuçlarına bakıldığında organik yapıya sahip TC'nin her üç arıtma prosesinde de giderim mekanizmalarının etkisinde kaldığı görülmektedir. 360 nm'de pik dalga boyu değeri veren ve ölçümü bu değerde yapılan TC en önemli değişimleri EK ve US+EK proseslerinde vermiştir. UV-Vis tarama sonuçlarından da görüldüğü gibi TC'nin organik yapısı prosesler neticesinde bozularak giderildiği görülmektedir. Ayrıca UV-Vis taramlar ile TC'nın US+EK ile 5 dk'lık işletme süresinde ve sonrasında tamamen giderildiği görülmüştür. EK ise bu sürenin biraz daha uzun olduğu görülmektedir. Bu da yukarıda açıklanan OH radikalleri ve elektrot yüzey alanında US'un gerçekleştirdiği avantaj ile açıklanabilir. Sadece US prosesi ile yapılan çalışmada UV-Vis taramada organik yapının bozunmasının kısmı gerçekleştiği 200-290 nm aralığına yer alan yapıların bozunduğu görülmektedir. Bu da US ile oluşan OH radikallerinin yetersizliğini göstermektedir.



Şekil 5.9. 1-15 dakika Ultrases sürelerinde ham ve arıtılmış suyun UV-Vis spektrumu



Şekil 5.10. 1-15 dakika Elektrokoagülasyon sürelerinde ham ve arıtılmış suyun UV-Vis spektrumu



Şekil 5.11. 1-15 dakika Ultrases destekli Elektrokoagülasyon sürelerinde ham ve arıtılmış suyun UV-Vis spektrumu

6. SONUÇLAR

Son yıllarda artan küresel nufüs, üretim teknolojilerindeki gelişmeler ve bu faktörlere bağlı olarak atıksu oluşumundaki artış miktarı temiz su kaynaklarına ihtiyacın artmasına sebep olmaktadır. Bundan dolayı mevcut su kaynaklarının daha iyi kullanılması ve sucul ortama deşarj edilen atıksuların ileri arıtma teknikleriyle arıtılmasını zorunlu hale gelmiştir. Bu tez çalışmasının konusu olan ilaçlar, antibiyotikler ve bunların türevi olan kalıntı maddelerinin çevrede bulunduğu yerler, meydana getirdiği olumsuz etkiler literatür araştırmalarında belirtilmiştir. Bu atıklar, atıksular klasik arıtma yöntemleriyle bertaraf edilemediği yapılan çalışmalarda açıkça ifade edilmiştir. Dolayısıyla maliyeti düşük, alternatif ileri arıtım tekniklerinin araştırılması son derece önemlidir.

Bu çalışmada, ilk aşamada elektrokoagülasyon prosesiyle antibiyotik maddesi olan Tetracyclinein sulu çözeltilerden giderimi araştırılmıştır. Bu nedenle EK prosesine etki eden parametrelerden başlangıç pH (3-10), elektrot bağlantı türü (MP-P, MP-S, BP-S), elektrot tipi (Yalnız Al ve Yalnız Fe elektrot, ayrıca hibrit bağlantıları), akım yoğunluğu (25-75 A/m^2), Tetracycline konsantrasyonu (50-500 mg/L), çözelti iletkenliği (500-1500 µs/cm) ve hava enjeksiyon debisi (0-6 L/dak)'nin etkisi araştırılmıştır.

Elektrokoagülasyon prosesinde elektrot tipinin önemli olduğu görülmüştür. Çalışmada alüminyum elektrotlar, demir elektrotlar kadar Tetracycline gideriminde etkili olmamıştır. Hibrit bağlantı türlerinin kullanılması durumunda (alüminyum ve demir elektrotların birlikte kullanılması) Al-Fe-Fe-Fe elektrot bağlantı türü hariç diğer türlerin, sadece demir elektrotların kullanıldığı deneylerden daha düşük verim elde edildiği görülmüştür. Sonuç olarak Tetracycline gideriminde yalnız alüminyum elektrotların kullanıldığı deneye göre yalnız demir elektrotlarının kullanıldığı deneyde daha yüksek verim elde edilmiştir. Bu da elektrokoagülasyon prosesi sırasında oluşan $Fe(OH)_3$ floklarıyla Tetracycline bileşiklerinin adsorpsiyonunun $Al(OH)_3$ floklarına göre daha fazla gerçekleştiğiyle ifade edilebilir.

Elektrokoagülasyon prosesinde metal hidroksit formlarının türünü belirleyen çözeltinin başlangıç pH değeridir. Yapılan çalışmada, deneyler pH 3-10 aralığında gerçekleştirilmiştir. EK prosesinde giderme verimini etkilen en önemli parametre

oluşan metal hidroksit türüdür. Prosesin pH'ı ise metal hidroksit türünü belirler. Başka araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarda da pH'ın önemine dikkat çekilmiştir. Genel olarak Fe ve Al elektrotlarının en iyi kirletici giderimine sebep olan $Me(OH)_3$'lerin pH 5-8 arasında oluştuğu bilinmektedir. Bundan dolayı bu çalışmada en iyi giderme verimlerinin elde edildiği pH 6 değeri optimum başlangıç pH'ı olarak kabul edilmiştir.

Elektrokoagülasyon prosesi ile Tetracycline gideriminde proses parametrelerinden olan akım yoğunluğu, Tetracycline konsantrasyonu ve işletme süresi proses verimi açısından oldukça etkili olduğu görülmüştür. Düşük akım yoğunluğu değeri olan 25 A/m^2' de Tetracycline giderim veriminin düşük olduğu, akım yoğunluğunun artmasıyla Tetracycline gideriminin arttığı gözlemlenmiştir. Fakat 50 A/m^2'den yüksek akım yoğunluğunda işletme maliyetini arttırdığı için, optimum akım yoğunluğu 50 A/m^2 olarak seçilmiştir. Ayrıca sabit akım yoğunluklarında, Tetracycline konsanstrasyonun artışıyla giderim verimlerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Zaman etkisi incelendiğinde elektrokoagülasyon prosesi için giderme veriminin 0-5 dakika arasında gerçekleştiği, 5 dakikadan sonra giderme verimlerinde çok büyük farklılık olmadığı görülmüştür.

Elektrokoagülasyon prosesine etki eden bir başka parametrede reaktöre hava verilmesidir. Yapılan çalışmada farklı debilerde hava verilmiş ve verilen havanın Tetracycline gideriminde oldukça etkili olduğu gözlemlenmiştir. Reaktörde özellikle havanın varlığı ile hem kirleticilerin oksidasyonun arttığı hemde kirleticilerin reaktörün üst kısmında toplandığı düşünülmektedir. Fakat fazla miktarlardaki hava debilerinde proseste oluşan flokların yapısının bozulması ve kırılması nedeniyle giderme veriminin düştüğü düşünülmektedir.

Bir diğer önemli parametre elektrokoagülasyon prosesine farklı bağlantı modlarının etkisidir. Tez çalışmasında literatürde belirtilen üç farklı elektrot bağlantı türü olan MP-P, MP-S, BP-S bağlantılarının Tetracycline giderimi üzerine olan etkisi araştırılmıştır. Çözeltinin iletkenliğine bağlı olarak bağlantı türü sistemden alınan voltaj oranının artmasına neden olmaktadır ve seri bağlantı türlerinde voltajın çok yükseldiği ve işletme maliyetini arttırdığı görülmüştür. En yüksek giderim verimi MP-S bağlantı türünde elde edilmiştir.

Elektrokoagülasyon prosesinde yapılan analizler sonucunda Tetracycline gideriminde optimum şartlar olarak başlangıç pH 6, Tetracycline konsantrasyonu 100 mg/L, bağlantı türü MP-P, elektrot tipi Al-Fe-Fe-Fe, akım yoğunluğu 50 A/m^2, çözelti iletkenliği 1000 µs/cm, hava debisi 2 L/dak ve reaksiyon süresi 2,5 dakika olarak belirlenmiştir. Optimum işletme şartlarında Tetracycline ve KOİ giderme verimleri sırasıyla %92,6, %88,59 olarak elde edilmiştir. İşletme maliyeti ise 0,215 $€/m^3$ olarak hesaplanmıştır.

Bu çalışmanın ikinci aşamasında ise sabit güç ve frekanstaki ultrases prosesinin Tetracycline giderimine ve KOİ giderimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Deneyin başlangıç şartları ise başlangıç pH'ı 6, Tetracycline konsantrasyonu 100 mg/L, ultrases gücü 150 W, ultrases frekansı 40 Khz, çözelti iletkenliği 1000 µs/cm ve havalandırma debisi 2 L/dak olarak belirlenmiştir. Deney sonuçlarında sadece ultrases prosesinin Tetracycline ve KOİ giderimi üzerine pek etkisi olmamıştır. Ultrases prosesinin elektrokoagülasyon prosesiyle entegre ederek kullanılmasıyla daha etkili olacağı düşünülmüş ve tez çalışmasının son aşamasında ise ultrases destekli elektrokoagülasyon prosesiyle Tetracycline giderimi ve KOİ giderimi üzerine araştırma yapılmıştır. İlk aşamada elektrokoagülasyon prosesi için belirlenen optimum şartlar ile sabit güç ve frekanstaki ultrases prosesi entegre edilerek deneyler yapılmıştır. Deney sonucunda 2,5 dakikada Tetracycline ve KOİ giderim verimleri sırasıyla %97 ve %94, 5 dakikadan sonra TC ve KOİ giderme verimi %100 olarak elde edilmiştir. Ayrıca işletme maliyeti 2.5 dk US+EK süresinde 0,76 $€/m^3$ ve 5 dk US+EK süresinde ise 1,47 $€/m^3$ hesaplanmıştır.

Sonuç olarak Tetracycline ve KOİ gideriminde; elektrokoagülasyon, ultrases ve ultrases destekli elektrokoagülasyon proseslerinin etkisinin incelendiği bu tez çalışmasında ultrases destekli elektrokoagülasyon prosesi ile tamamen Tetracycline ve KOİ gideriminin gerçekleştiği görülmüştür. Diğer ilaç, antibiyotik veya kalıntılarının ultrases destekli elektrokoagülasyon prosesiyle gideriminin araştırılmasının yararlı olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Abdel-Aziz, M.H., El-Ashtoukhy, E-S.Z., Zoromba, M.Sh., Bassyouni, M. (2016). Oil-in-water Emulsion Breaking by Electrocoagulation in a Modified Electrochemical Cell. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11, 9634-9643.

Ahmadi, M., Motlagh, H.R., Jaafarzadeh, N., Moustifi, A., Saeedi, R., Barzegar, G., Jorfi, S. (2017). Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline and real pharmaceutical wastewater using MWCNT/TiO_2 nano-composite. *Journal Of Environmental Management,* 186, 55-63.

Aksoy, S. (2016). Elektrokoagülasyon Prosesi ile Sulu Çözeltilerden Salisilik Asit Giderimi. Yüksek Lisans Tezi. *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.*

Alam, R., Shang, J.Q. (2016). Electrochemical model of electro-flotation. *Journal of Water Process Engineering,* 12, 78-88.

Alinsafi, A., Khemis, M., Pons, M.N., Leclerc, J.P., Yaacubi, A., Benhammou, A., Nejmeddine, A. (2005). Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater. *Chemical Engineering and Processing*, 44, 461-470.

Al-Shannag, M., Al-Qodah, Z., Bani-Melhem, Khalid, Qtaishat, M.R., Alkasrawi, M. (2015). Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: Kinetic study and process performance. *Chemical Engineering Journal,* 260, 749-756.

Aoudj, S., Khelifa, A., Drouiche, N., Hecini, M. (2016). Removal of fluoride and turbidity from semiconductor industry wastewater by combined coagulation and electroflotation. *Desalination and Water Treatment,* 57, 18398-18405.

Asaithambi, P., Sajjadi, B., Aziz, A.R.A., Daud, W.M.A.B.W. (2016). Performance evaluation of hybrid electrocoagulation process parameters for treatment of distillery industrial effluent. *Process Safety and Environmental Protection,* I04, 406-412.

Ashfaq, M., Khan, K.N., Rehman, S.U., Mustafa, G., Nazar, M.F., Sun, Q., Iqbal, J., Mulla, S.I., Yu, C-P. (2017). Ecological risk assessment of pharmaceuticals in the receiving environment of pharmaceutical wastewater in Pakistan. *Ecotoxicology and Environmental Safety,* 136, 31-39.

Aswathy, P., Gandhimathi, R., Ramesh, S.T., Nidheesh, P.V. (2016). Removal of organics from bilge wastewater by batch electrocoagulation process. *Separation and Purification Technology*, 159, 108-115.

Babuponnusami, A., Muthukumar, K. (2012). Advanced oxidation of phenol: A comprasion between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. *Chemical Engineering Journal*, 183, 1-9.

Balzer, F., Zuehlke, S., Hannappel, S. (2016). Antibiotics in groundwater under locations with high livestock density in Germany. *Water Science and Technology – Water Supply*, 16 (5), 1361-1369.

Bang, H.J., Suslick, K.S. (2010). Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructed Materials. *Adv. Mater.* 22, 1039-1059.

Bazrafshan, E., Alipour, M.R., Mahvi, A.H. (2016). Textile wastewater treatment by application of combined chemical coagulation, electrocoagulation, and adsorption processes. *Desalination and Water Treatment*, 57, 9203-9215.

Bazrafshan, E., Mohammadi, L., Ansari-Moghaddam, A., Mahvi, A.H. (2015). Heavy metals removal from aqueous environments by electrocoagulation process- a systematic review. *Journal of Environmental Health & Engineering*, 13, 74.

Becker, D., Giustina, S.V.D., Rodriguez-Mozaz, S., Schoevaart, R., Barcelo, D., Cazes, M.D., Belleville, M-P., Sanchez-Marcano, J., Gunzburg, J.D., Couillerot, O., Völker, J., Oehlmann, J., Wagner, M. (2016). Removal antibiotics in wastewater by enzymatic treatment with fungal laccase-Degradation of compounds does not eliminate toxicity. *Bioresource Technology*, 219, 500-509.

Ben, W., Wang, J., Pan, X., Qiang, Z. (2017). Dissemination of antibiotic resistance genes and their potential removal by on-farm treatment process in nine swine feedlots in Shandong Province, China. *Chemosphere*, 167, 262-268.

Boudjema, N., Drouiche, N., Abdi, N., Grib, H., Lounici, H., Pauss, A., Nameri, N. (2014). Treatment of Oued El Harrach river water by electrocoagulation

noting the effect of electric field on microorganisms. *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45, 1564-1570.

Brahmi, K., Bouguerra, W., Belhsan, H., Elaloui, E., Loungou, M., Tlili, Z., Hamrouni, B. (2016). Use of Electrocoagulation with Aluminum Electrodes to Reduce Hardness in Tunisian Phosphate Mining Process Water. *Mine Water Environ.*, 35, 310-317.

Brillas, Enric., Martinez-Huitle, C.A. (2015). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 166-167, 603-643.

Chen, D. (2012). Applications of Ultrasound in Water and Water Treatment, Hand book on Applications of Ultrasound Sonochemistry for Sustainability. **Edited by Chen, D., Sharma, S.J., Mudhoo, A.** *CRC Press, Taylor & Francis Group,* 6000 Broken Sound Parkway, New York.

Chen, D., Sharma, S.J., Mudhoo, A. (2012). Hand book on Applications of Ultrasound Sonochemistry for Sustainability. *CRC Press, Taylor & Francis Group,* 6000 Broken Sound Parkway, New York.

Chen, G. (2004). Electrochemical Technologies in wastewater treatment. *Seperation and Purification Techonology*, 38, 11-41.

Chen, G., Liu, X., Tartakevosky, D., Li, M. (2016). Risk assessment of three fluoroquinole antibiotics in the groundwater recharge system. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 133, 18-24.

Chen, J., Wei, X-D., Liu, Y-S., Ying, G-G., Liu, S-S., He, L-Y., Su, H-C., Hu, L-X., Chen, F-R., Yang, Y-Q. (2016). Removal of antibiotics and antibiotic resistance genes from domestic sewage by constructed wetlands: Optimization of wetland substrates and hydraulic loading. *Science of the Total Environment*, 565, 240-248.

Chen, W-S., Huang, C-P. (2014). Decomposition of nitrotoluens in wastewater by sonoelectrochemical and sonoelectro-Fenton oxidation. *Ultrasonics Chemistry*, 21, 840-845.

Chen, Y-Y., Ma, Y-L., Yang, J., Wang, L-Q., Lv, J-M., Ren, C-J. (2017). Aqueous tetracycline degradation by H_2O_2 alone: Removal and transformation pathway. *Chemical Engineering Journal,* 307, 15-23.

Chowdhury, P., Viraraghavan, T. (2009). Sonochemical degradation of chlorinated organic compounds, phenolic compounds and organic dyes – A review. *Science of Total Environment,* 407, 2474-2492.

Cravotto, G., Cintas, P. (2012). Introduction to Sonochemistry, Handbook on Applications of Ultrasound Sonochemistry for Sustainability. **Edited by Chen, D., Sharma, S.J., Mudhoo, A.,** *CRC Press, Taylor & Francis Group,* syf. 24-25, 6000 Broken Sound Parkway, New York.

Deshmukh, S.B., Gadgil, J.S., Subrahmanyanm, P.V.R. (1984). Treatment and disposal of wastewater from synthetic drugs plant (I.D.P.L.), Hyderabad, Part II – Biological treatability. *Indian J. Environ. Health.* 26, 20–28.

Do, J-S., Chen, M-L. (1994). Decolourization of Dye-Containing Solutions by Electrocoagulation. *Journal of Applied Electrochemistry,* 24, 785-790.

Dong, H., Yuan, X., Wang, W., Qiang, Z. (2016). Occurrence and removal of antibiotics in ecological and conventional wastewater treatment processes: A field study. *Journal of Environmental Management,* 178, 11-19.

Elabbas, S., Ouazzani, N., Mandi, L., Berrekhis, F., Perdicakis, M., Pontvianne, S., Pons, M-S., Lapicque, F., Leclerc, J-P. (2016). Treatment of highly concantrated tannery wastewater using electrocoagulation: Influence of the quality of aluminium used for the electrode. *Journal of Hazardous Materials,* 319, 69-77.

Eyvaz, M. (2016). Treatment of Brewery Wastewater with Electrocoagulation: Improving the Process Performance by Using Alternating Pulse Current. *Int. J. Electrochem. Sci.,* 11, 4988-5008.

Ghanizadeh, G., Neghab, G.S., Salem, M., Khalagi, K. (2016). Taguchi experimental dosing for electrocagulation process using alternating and direct current on fluoride removal from water. *Desalination and Water Treatment,* 57, 12675-12683.

Gogate, P.R. (2002). Cavitation: an auxiliary technique in wastewater treatment schemes. *Advances in Environmental Research,* 6, 335-358.

Gogate, P.R. (2007). Application of cavitational reactors for water disinfection: Current status and path forward-Review. *Journal of Environmental Management,* 85, 801-815.

Gogate, P.R., (2008). Cavitational reactors for process intensification of chemical processing applications: A critical review. *Chemical Engineering and Processing,* 47, 515-527.

Gomes, A.J., Das, K.K., Jame, S.A., Lame, A., Cocke, D.L. (2016). Treatment of truck wash water using electrocoagulation. *Desalination and Water Treatment,* 57, 25991-26002.

Gonçalves, M.V.B., Oliveira, S.C.D., Abreu, B.M.P.N., Guerra, E.M., Cestarolli, D.T. (2016). Electrocoagulation/electroflotation Process Applied to Decolourization of Solution Containing the Dye Yellow Sirius K-CF. *Int. J. Electrochem. Sci.,* 11, 7576-7583.

Gonzales-Pleiter, M., Gonzalo, S., Rodea-Palomares, I., Leganes, F., Rosal, R., Boltes, K., Marco, E., Fernandez-Pinas, F. (2013). Toxicity of five antibiotics and their mixtures towards photosynthetic aquatic organisms: Implications for environmental risk assessment. *Water Research,* 47, 2050-2064.

Gupta, S.K., Gupta, S.K. (2004). Treatment of pharmaceutical wastes, Handbook of Industrial and Hazardous Wastes Treatment, Second Edition (Revised and expanded). **Edited by Kang L.W., Hung Y-T., Lo H.H., Yapijakis C.,** *Marcel Dekker, Inc.,* syf. 71-80, New York.

Hakizimana, J.N., Gourich, B., Vial, Ch., Drogui, P., Oumani, A., Naja, J., Hilali, L. (2016). Assessment of hr absorbance abatementardness, microorganism and organic matter removal from seawater by electrocoagulation as a pretreatment of desalination by reverse osmosis. *Desalination,* 393, 90-101.

Halling-Sorensen, B., Nors Nielsen, S., Lanzky, P. F., Ingerslev, F., Holten Lützhoft, H.C. and Jorgensen, S.E. (1998). Occurrence, fate and effects of

pharmaceutical substances in the environment - A review. *Chemosphere,* 36, 2, 357-393.

Hassani, G., Alinejad, A., Sadat, A., Esmaeili, A., Ziaei, M., Bazrafshan, A.K., Sadat, T. (2016). Optimization of Landfill Leachate Treatment Process by Electrocoagulation and Sedimentation Sequintial Method. *Int. J. Electrochem. Sci.,* 11, 6705-6718.

He, C-C., Hu, C-Y., Lo, S-L. (2016). Evaluation of sono-electrocoagulation fort he removal Reactive Blue 19 passive film removed by ultrasound. *Separation and Purification Technology,* 165, 107-113.

He, L-Y., Ying, G-G., Liu, Y-S., Su, H-C., Chen, J., Liu, S-S., Zhao, J-L. (2016). Discharge of swine wastes risks water quality and food safety: Antibiotics and antibiotic resistance genes from swine sources to the receiving environments. *Environment International,* 92-93, 210-219.

Howe, R.W.L.; Coates, D.G. (1955) Antitoxin and vaccine wastes treated at Eli Lilly plant. *Waste Engng.,* 26, 235.

Huang, L., Xu, Y-B., Xu, J-X., Ling, J-Y., Chen., J-L., Zhou, J-L., Zheng, L., Du, Q-P. (2017). Antibiotic resistance genes (ARGs), in duck and fish production ponds with integrated or non-integrated mode. *Chemesphore,* 168, 1107-1114.

Huang, X., Zheng, J., Liu, C., Liu, Y., Fan, H. (2017). Removal of antibiotics and resistance genes from swine wastewater using vertical flow constructed wetlands: Effect of hydraulic flow direction and substrate type. *Chemical Engineering Journal,* 308, 692-699.

Ji, L., Chen, W., Duan, L., Zhu, D. (2009). Mechanisms for strong adsorption of tetracycline to carbon nano tubes: a comparative study using activated carbon and graphite as adsorbents. *Environ. Sci. Technol.* 43, 2322–2327.

Ji, X., Shen, Q., Liu, F., Ma, J., Xu, G., Wang, Y., Wu, M. (2012). Antibiotic resistance gene abundances associated with antibiotics and heavy metals in animal manures and agricultural soils adjacent to feedlots in Shanghai; China. *Journal of Hazardous Materials,* 235-236, 178-185.

Jia, S., Yang, Z., Ren, K., Tian, Z., Dong, C., Ma, R., Yu, G., Yang, W. (2016). Removal antibiotics from water in the coexistence of suspended particles and natural organic matters using amino-acid-modified-chitosan flocculants: A combined experimental and theoretical study. *Journal of Hazardous Marterials,* 317, 593-601.

Kemper, N. (2008). Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment. *Ecological Indicators,* 8, 1-13.

Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B., Buxton, H.T. (2002). Pharmaceuticals, hormones and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999–2000. A national reconnaissance. *Environ. Sci. Technol,* 36, 1202–1211.

Kotti, M., Ksentini, I., Mansour, L. (2014). Impact of hydrodynamic regime on the capacity of oxygen transfer in a stirred electroflotation column. *Desalinalition and Water Treatment,* 52, 1693-1698.

Krzeminski, P., Schwermer, C., Wennberg, A., Langford, K., Vogelsang, C. (2017). Occurrence of UV filters, fragrances and organophosphate flame retardants in municipal WWTP effluents and their removal during membran post-treatment. *Journal of Hazardous Materials,* 323, 166-171.

Kümmerer, K. (2009). Antibiotics in the aquatic environment- A review – Part II. *Chemosphere,* 75, 435-441.

Lawson, J.R.; Woldman, M.L.; Eggerman, P.P. (1970). Squibb solves its pharmaceutical wastewater problems in Puerto Rico. Chem. Engng. *Progress Symposium Series No.,* 107, 1971, "Water-1970", 401–404.

Li, H., Lei, H., Yu, Q., Li, Z., Feng, X., Yang, B. (2010). Effect of low frequency ultrasonic irradiation on the sonoelectro-Fenton degradation of cationic red X-GRL. *Chemical Engineering Journal,* 160, 417-422.

Li, J., Song, C., Su, Y., Long, H., Huang, T., Yeabah, O.T., Wu, W. (2013). A study on influential factors of high-phosphorus wastewater treated by electrocoagulation-ultrasound. *Environ. Sci. Pollut. Res.,* 20, 5397-5404.

Lin, T., Yu, S., Chen, W. (2016). Occurence, removal and risk assessment of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in advanced drinking

water treatment plant (ADWTP) around Taihu Lake in China. *Chemosphere*, 152, 1-9.

Lorimer, J.P., Mason, T.J., Plattes, M., Phull, S.S., Walton, D.J. (2001) *Pure Appl. Chem.* 73, 1957.

Lu, J., Wang, Z-R., Liu, Y-L., Tang, Q. (2016). Removal of Cr ions from aqueous solution using batch electrocoagulation: Cr removal mechanism and utilization rate of in situ generated metal ions. *Process Safety and Environmental Protection,* I04, 436-443.

Luprano, M.R., Sanctis, M.D., Moro, G.D., Iaconi, C.D., Lopez, A., Levantesi, C. (2016). Antibiotic resistance genes fate and removal by technological treatment solution for water reuse in agriculture.

Ma, S.S., Zhang, Y.G. (2016). Electrolytic removal of alizarin red S by Fe/Al composite hydrogel electrode for electrocoagulation toward a new wastewater treatment. *Environ. Sci. Pollut. Res.,* 23, 22771-22782.

Mansoorian, H.J., Mahvi, A.H., Jafari, A.J. (2014). Removal of lead and zinc from battery industry wastewater using electrocagulation process: Influence of direct and alternating current by using iron and stainless steel rod electrodes. *Separation and Purification Technology*, 135, 165-175.

Martinez-Huitle, C.A., Brillas, Enric. (2009). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, (87), 105-145.

Mayabhate, S.P., Gupta, S.K., Joshi, S.G. (1988). Biological treatment of pharmaceutical wastewater. *Water Air Soil. Poll.*, 38, 189–197.

Melchiors, M.S., Piovesan, M., Becegato, V.R., Becegato, V.A., Tambourgi, E.B., Paulino, A.T. (2016). Treatment of wastewater from the dairy industry using electroflocculation and solid whey recovery. *Journal of Environmental Management*, 182, 574-580.

Minh, T.L.T., Phuoc, D.N., Quoc, T.D., Ngo, H.H., Lan, C.D.H. (2016). Presence of e-EDCs in surface water and effluents of pollution sources in Sai Gon and Dong Nai river basin. *Sustainable Environment Research*, 26, 20-27.

Mollah, M.Y.A., Morkovsky, P., Gomes, J.A.G., Kesmez, M., Parga, J., Cocke, D.L. (2004). Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, B114, 199-210.

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

Mook, W.T., Aroua, M.K., Issabayeva, G. (2014). Prospective applications of renewable energy based electrochemical systems in wastewater treatment: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 36-46.

Mores, R., Treichel, H., Zakrzevski, C.A., Kunz, A., Steffens, J., Dallago, R.M. (2016). Remove of phosphorus and turbidity of swine wastewater using electrocoagulation under continuous flow. *Separation of Purification Technology*, 171, 112-117.

Moussa, D.T., El-Naas, M.H., Nasser, M., Al-Marri, M. (2017). A comprehensive review of electroagoulation for water treatment: Potentials and challenges. *Journal of Environmental Management*, 186, 24-41.

Murthy, Y.S., Subbiah, V., Rao, D.S., Reddy, R.C., Kumar, L.S., Elyas, S.I., Rama Rao, K.G., Gadgill, J.S., Deshmukh, S.B. (1984). Treatment and disposal of wastewater from synthetic drugs plant (I.D.P.L.), Hyderabad, Part I – Wastewater characteristics. *Indian J. Environ. Health* 26 (1), 7–19.

Ouaissa, Y.A., Chabani, M., Amrane, A., Bensmaili, A. (2014). Removal of tetracycline by electrocoagulation: kinetic and isotherm modeling through adsorption. *Journal of Chemical Engineering*, 2, 177-184.

Oumar, D., Patrick, D., Gerardo, B., Rino, D., Ihsen, B.S. (2016). Coupling biofiltration process and electrocoagulation using magnesium-based anode for treatment to landfill leachate. *Journal of Environmental Management*, 181, 477-483.

Ozyonar, F. (2016). Optimization of operational parameters of electrocoagulation process for real textile wastewater treatment Taguchi experimental design method. *Desalination and Water Treatment*, 57, 2389-2399.

Ozyonar, F. (2016). Treatment of Train Industry Oily Wastewater by Electrocoagulation with Hybrid Electrode Pairs and Different Electrode Connection Modes. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11, 1456-1471.

Ozyonar, F., Aksoy, S. (2016). Removal of Salicylic Acid from Aqueous Solutions Using Various Electrodes and Different Connection Modes by Electrocoagulation. *International Journal Of Electrochemical Science,* 11, 3680-3696.

Pang, Y.L., Abdullah, A.Z., Bhatia, S. (2011). Review on sonohemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater. *Desalination,* 277, 1-14.

Patil, D.M., Shrinivasen, T.K., Seth, G.K., Murthy, Y.S. (1962). Treatment and disposal of synthetic drug wastes. *Environ. Health (India),* 4, 96–105.

Pilli, S., Bhunia, P., Yan, S., LeBlanc, R.J., Tyagi, R.D., Surampalli, R.Y. (2011). Ultrasonic pretreatment of sludge: A review. *Ultrasonics Sonochemistry,* 18, 1-18.

Rajeshwar, K., Ibanez, J.G. (1997). Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Abatement. *Academic Press, Inc,* syf. 362-363, San Diego, California.

Rajeshwar, K., Ibanez, J.G., Swain G.M. (1994). Electrochemistry and the environment. *Journal of Applied Electrochemistry,* 24, 1077-1091

Raschitor, A., Fernandez, C.M., Cretescu, I., Rodrigo, M.A., Canizares, P. (2014). Sono-electrocoagulation of wastewater polluted with Rhodamine 6G. *Separation and Purification Technology,* 135, 110-116.

Rasheed, Q.J., Pandian, K., Muthukumar, K. (2011). Treatment of petroluem refinery wastewater by ultrasound-dispersed nanoscale zero-valent iron particles. *Ultrasonics Sonochemistry,* 18, 1138-1142.

Rivera, M., Pazos, M., Sanromán, M.A. (2009). *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84, 1118.

Rosal, R., Rodriguez, A., Perdigon-Melon, J.A., Petre, A., Garcia-Calvo, E., Gomez, M.J., Agüera, A., Fernandez-Alba, A.R. (2010b). Occurrence of

emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. *Water Research,* 44 (2), 578-588.

Saharan, P., Chaudhary, G.R., Lata, S., Mehta, S.K., Mor, S. (2015). Ultra fast and effective treatment of dyes from water with the synergistic effect of Ni doped ZnO nanoparticles and ultrasonication. *Ultrasonics Chemistry,* 22, 317-325.

Sahu, O., Mazumdar, Bidyut., Chaudhari, P.K. (2014). Treatment of wastewater by electrocoagulation: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.,* 21, 2397-2413.

Sarkka, H., Bhatnagar, A., Sillanpaa, M. (2015). Recent developments of electro-oxidation in water treatment- A review. *Journal of Electroanalytical Chemistry,* 754, 46-56.

Sarmah, A.K., Meyer, M.T., Boxall, A.B.A. (2006). A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. *Chemosphere,* 65, 725–759.

Seif, H.A.A., Joshi, S.G., Gupta, S.K. (1992). Effect of organic load and reactor height on the performance of anaerobic mesophilic and thermophilic fixed film reactors in the treatment of pharmaceutical wastewater. *Environ. Technol.,* 13, 1161–1168.

Siddique, M., Farooq, R., Khan, Z.M., Khan, Z., Shaukat, S.F. (2011). Enhanced decomposition of reactive blue 19 dye in ultrasound assisted electrochemical reactor. *Ultrasonics Sonochemistry,* 18, 190-196.

Singh, S., Singh, S., Le, S.H., Kumar, N. (2016). Electrochemical treatment of Ayurveda pharmaceuticals wastewater: Optimization and characterization of sludge residue. *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers,* 67, 385-396.

Song, Y-L., Li, J-T., Chen, H. (2009). Degradation of C.I. Acid Red 88 aqueous solution by combination of Fenton's reagent and ultrasound irradiation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.,* 84, 578-583.

Struzeski, E.J. (1980). Status of wastes handling and waste treatment across the pharmaceutical industry and 1977 effluent limitations. *Proceedings of the*

35th Industrial Waste Conference, Purdue University, West Lafayette, IN, 1095–1108.

Suanon, F., Sun, Q., Li, M., Cai, X., Zhang, Y., Yan, Y., Yu, C-P. (2017). Application of nanoscale zero valent iron and iron powder during sludge anaerobic digestion: Impact on methane yield and pharmaceutical and personal care products degradation. *Journal of Hazardous Materials,* 321, 47-53.

Suslick, K.S. (1989). The Chemical Effects of Ultrasound. *Scientific American, February,* 260, 80-86.

Taşkan, B. (2014). Membran Biyofilm Reaktöründe Tetrasiklin Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.*

Thokchom, B., Kim, K., Park, J., Khim, J. (2015). Ultrasonically enhanced electrochemical oxidation of ibuprofen. *Ultrasonics Sonochemistry,* 22, 429-436.

Tiwari, B.K. (2015). Ultrasound: A clean, green extraction technology. *Trends in Analytical Chemistry,* 71, 100-109.

Touaharid, S., Hazourli, S., Touharia, K., Eulmi, A., Aitbara, A. (2016). Clarification of Industrial Mining Wastewater using Electrocoagulation. *Int. J. Electrochem. Sci.,* 11, 5710-5723.

Tran, N., Drogui, P., Brar, S.K. (2015). Sonochemical techniques to degrade pharmaceutical organic pollutants. *Environ. Chem. Let.,* 13, 251-268.

Tran, N., Drogui, P., Brar, S.K., Coninck, A.D. (2017). Synergistic effects of ultrasounds in sonoelectrochemical oxidation of pharmaceutical carbamazepine pollutant. *Ultrasonics Sonochemistry,* 34, 380-388.

Un, U.T., Topal, S., Ates, F. (2016). Electrocoagulation of tissue paper wastewater and evaluation of sludge for pyrolysis. *Desalination and Water Treatment,* 28724-28733.

USEPA, (1982). Development Document For Effluent Limitations Guidelines And Standards For Pharmaceutical, Point Source Category, 440/1-82/084, Washington D.C.

Vakil, K.A., Sharma M.K., Bhatia, A., Kazmi, A.A., Sarkar, S. (2014). Characterization of greywater in an Indian middle-class household an investigation of pyhsicochemical treatment using electrocagulation. *Separation and Purification Technology,* 130, 160-166.

Veli, S., Arslan, A., Bingöl, D. (2016). Application of Response Surface Methodology to Electrocoagulation Treatment of Hospital Wastewater. *Clean Soil Air Water,* 44 (11), 1516-1522.

Wang, C., Shih, Y. (2015). Degradation and detoxification of diazonin by sono-Fenton and sono-Fenton like processes. *Separation and Purification Technology,* 140, 6-12.

Wang, Y., Zhang, H., Zhang, J., Lu, C., Huang, Q., Wu, J., Liu, F. (2011). Degradation of tetracycline in aqueous media by ozonation in an internal loop-lift reactor. *Journal of Hazardous Materials,* 192, (35-43).

Weng, C-H., Lin, Y-T., Yuan, H-M. (2013). Rapid decoloration of Reactive Black 5 by an advanced Fenton process in conjuction with ultrasound. *Separation and Purification Technology,* 117, 75-82.

Wu, J., Zhang, H., Oturan, N., Wang, Y., Chen, Lu., Oturan, M.A. (2012), Application of response surface methodology to the removal of the antibiotic tetracycline by electrochemical process using carbon-felt cathode and DSA (Ti/RuO_2) anode. *Chemesphere,* 87, 614-620.

Wu, T.Y., Guo N., Teh, C.Y., Hay, J.X.W. (2013). Theory and Fundamentals of Ultrasound, Advances in Ultrasound Technology for Environmental Remediation. *Springer Dordrecht Heidelberg,* syf. 5-12, New York, London.

Xiong, Z., Cheng, X., Sun, D. (2011). Pretreatment of heterocyclic pesticide wastewater using ultrasonic/ozone combined process. *Journal of Environmental Sciences,* 23(5), 725-730.

Xu, L., Ouyang, W., Qian, Y., Su, C., Su, J., Chen., H. (2016). High-throughput profiling of antibiotic resistance genes in drinking water treatment plants and distribution systems. *Environmental Pollution,* 213, 119-126.

Yaghmaeian, K., Martinez, S.S., Hoseini, M., Amiri, H. (2016). Optimization of As(III) removal in hard water by electrocoagulation using central composite

design with response surface methodology. *Desalination and Water Treatment*, 57, 27827-27833.

Yang, B., Han, Y., Yu, G., Zhuo, Q., Deng, S., Wu, J., Zhang, P. (2016). Efficient removal of perfluoroalkyl acids (PFAAs) from aqueous solution by electrocoagulation using iron electrode.

Yargeau, V., Leclair, C. (2008). Impact of operating conditions on decomposition of antibiotics during ozonation: a review, Ozone: *Sci. Eng.*, 30, 175–188.

Ye, C.S., Latif, P.A., Ibrahim, S., Rosli, N., Aziz, S. (2010). Effect of Ultrasonic Irradiation on COD and TSS in Raw Rubber Mill Effluent. *EnvironmentAsia*, 3 (1), 32-35.

Yeole, T.Y., Gadre, R.V., Ranade, D.R. (1996). Biological treatment of a pharmaceutical waste. *Indian J. Environ. Health*, 38 (2), 95–99.

Yu, H., Chen, S., Cao, P. (2012). Synergistic bactericidal effects and mechanisms of low intensity ultrasound and antibiotics against bacteria: A review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19, 377-382.

Zhang, X., Guo, W., Ngo, H.H., Wen, H., Li, N., Wu, W. (2016). Performance evaluation of powdered activated carbon for removing 28 types of antibiotics from water. *Journal of Environmental Management*, 172, 193-200.

İnternet Kaynakları

http://www.mpi-ultrasonics.com/content/ultrasonic-hammer-transducer Erişim Tarihi: (12.02.2017)

https://tr.wikipedia.org/wiki/Tetrasiklin Erişim Tarihi: (20.01.2017)



ÖZGEÇMİŞ

Kişişel Bilgiler:

Adı Soyadı	Ömer Faruk ALACAHAN
Doğum Yeri ve Tarihi	Sivas, 18.08.1992
Medeni Hali	Bekar
Yabancı Dil	İngilizce
İletişim Adresi	Cumhuriyet Üniversitesi Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı
E-posta Adresi	omerfarukalacahan@gmail.com

Eğitim ve Akademik Durum:

Lise	Sivas Cumhuriyet Anadolu Lisesi, 2010
Lisans	İstanbul Üniversitesi, 2014
Yüksek Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi, 2016
Yüksek Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi, 2017