



**MEŞRUBAT SANAYİ ATIKSULARININ
ARITIMINDA ELEKTROKOAGÜLASYON VE
KİMYASAL KOAGÜLASYON
YÖNTEMLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ**

Ece SEVER

Yüksek Lisans

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Tuba ÖZTÜRK
2021**

T.C.
TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MEŞRUBAT SANAYİ ATIKSULARININ ARITIMINDA
ELEKTROKOAGÜLASYON VE KİMYASAL KOAGÜLASYON
YÖNTEMLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ**

Ece SEVER

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: Dr. Öğr. Üyesi Tuba ÖZTÜRK

TEKİRDAĞ-2021

Her hakkı saklıdır.

ÖZET

Yüksek Lisans

MEŞRUBAT SANAYİ ATIKSULARININ ARITIMINDA ELEKTROKOAGÜLASYON VE KİMYASAL KOAGÜLASYON YÖNTEMLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Ece SEVER

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Tuba ÖZTÜRK

Tüm dünyada günlük hayatın temel ihtiyaçları arasında yer alan içecekler, bu özelliklerine bağlı olarak uluslararası ticaretin en önemli unsurlarından birisi konumundadır. Genel olarak hacmi, önemi, ürün çeşitliliği ve özellikleri dikkate alındığında alkolsüz içecek sektörünün çevresel etkileri ve sürdürülebilirliğinin değerlendirilmesi, özellikle önem kazanmaktadır. İçecek üretiminde, ürün gruplarının formülasyonuna bağlı olarak çok çeşitli maddeler kullanılmakta ancak ürünün temel bileşenini su oluşturmaktadır. Hammadde olmasının yanı sıra proseste şişelerin, şurup hazırlama, dolum ve karıştırma ekipmanlarının yıkanmasında, soğutma ve zemin temizleme işlemlerinde yoğun şekilde su tüketilmektedir. Bu işlemler ve üniteler aynı zamanda prosesin başlıca atıksu oluşum noktalarıdır. Genel olarak içecek endüstrisi atıksuları şurup ve içeceklerin dökülmesinden, şişe, kutu, ekipman ve makinelerin yıkanmasından, makine ve ekipmanların bakım ve yağlanmasından kaynaklanan pek çok kimyasal maddeyi içeren ve etkin şekilde arıtılmaları potansiyel çevresel etkileri nedeniyle büyük önem taşıyan atıksulardır. Bu çalışmada meşrubat üretimi konusunda faaliyet gösteren bir tesisten alınan atıksuların öncelikle elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon yöntemleri ile arıtılabilirlikleri, sonrasında ise bu koagülasyon yöntemleri ile adsorpsiyon yönteminin ardışık kullanımını incelenmiştir. Fe elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon ve koagülant olarak $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 'nun kullanıldığı kimyasal koagülasyon yöntemleri KOİ giderim verimleri esas alınarak değerlendirilmiştir. Deneyler sonucunda KOİ giderim veriminin elektrokoagülasyon yöntemi ile %42, kimyasal koagülasyon yöntemi ile %23 olarak gerçekleştiği görülmüştür. Bu çalışmaların ardından elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon çıkış sularından KOİ gideriminde, adsorpsiyon yönteminin etkinliği belirlenmeye çalışılmıştır. Adsorbent olarak aktif karbonun kullanıldığı deneylerde, elektrokoagülasyon çıkış suları için %42, kimyasal koagülasyon çıkış suları için ise %36 giderim verimi elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Alkolsüz içecek, Meşrubat üretimi, Elektrokoagülasyon, Kimyasal koagülasyon, Fe elektrot, $Fe_3Cl_6H_2O$

2021, 94 sayfa

ABSTRACT

MSc. Thesis

EVALUATION OF ELECTROCOAGULATION AND CHEMICAL COAGULATION METHODS IN THE TREATMENT OF SOFT DRINK INDUSTRY WASTEWATER

Ece SEVER

Tekirdağ Namık Kemal University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Tuba ÖZTÜRK

Soft drinks, which are considered among the basic needs in daily life in the whole world, are one of the most important elements of international trade based on this feature. Considering the volume, importance, product range, and features, it is especially important to evaluate the environmental impacts and sustainability of soft drink industry. Various substances are used in the production of soft drink based on the formulation of product groups, but the main component of the product is water. In addition to being a raw material, water is often used to wash the bottles, syrup preparation, filling, and mixing equipment in the process and refrigeration and cleaning process. These processes and units are also the main wastewater formation spots of the process. It is extremely important to treatment wastewater of the soft drinks industry as it contains various chemical substances induced by the filling of syrup and soft drinks, washing of bottles, cans, equipment, and machines, and maintenance and lubricating of machines and equipment, and it has potential environmental effects if not accurately treated. This study examined the treatability of wastewater collected from a facility that operates in the production of soft drinks with the electrocoagulation and chemical coagulation methods, and the consecutive use of these coagulation methods and adsorption method. The electrocoagulation method where Fe electrodes were used and the chemical coagulation method where $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was used as the coagulant were evaluated based on COD removal efficiencies. It was found that the COD removal efficiency was 42% with the electrocoagulation method and 23% with the chemical coagulation method. Then, the efficiency of the adsorption method in the COD removal of the electrocoagulation and chemical coagulation effluent was tried to be determined. In experiments where active carbon was used as the adsorbent, the removal efficiency was 42% for the electrocoagulation and 36% for the chemical coagulation.

Keywords: Soft drink, Soft drink production, Electrocoagulation, Chemical coagulation, Fe electrode, $\text{Fe}_3\text{Cl}_6\text{H}_2\text{O}$.

2021, 94 pages

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGE DİZİNİ.....	v
ŞEKİL DİZİNİ.....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	vii
TEŞEKKÜR.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. ALKOLSÜZ İÇECEKLER.....	3
2.1. Alkolsüz İçecek Ürün Grupları.....	3
2.2. Alkolsüz İçeceklerin Bileşimi.....	9
2.2.1. Su.....	10
2.2.2. Asitler	11
2.2.3. Aromalar, Renklendiriciler ve Koruyucular	13
2.3. Meyve Suları.....	15
2.4. Alkolsüz İçecek Üretim Süreci	18
2.5. Alkolsüz İçecek Sanayi.....	21
2.5.1. Alkolsüz İçecek Pazarı	22
2.6. Alkolsüz İçecek Sanayinin Çevresel Etkileri	25
1.6.1. Alkolsüz İçecek Sanayi Atıksuları	28
3. ELEKTROKOAGÜLASYON ve KİMYASAL KOAGÜLASYON YÖNTEMLERİ.35	
3.1. Elektrokimya.....	35
3.1.1. Elektrokimyasal Reaktörler	37
3.1.2. Elektrokimyasal Arıtma Yöntemleri.....	39
3.1.2.1. Elektroflotasyon Yöntemi	42
3.1.2.2. Elektrokoksiasyon Yöntemi	46
3.1.2.3. Elektrokoagülasyon Yöntemi.....	49
3.1.2.4. Elektrokoagülasyon Yöntemi ile İlgili Literatür Çalışması	55
3.2. Kimyasal Koagülasyon Yöntemi	57
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	62
4.1. Çalışılan Tesiste Meşrubat Üretimi	62
4.2. Deneysel Çalışma Süreci	65

5. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	69
5.1. Elektrokoagülasyon Yöntemi ile Arıtılabilirlik Çalışması	69
5.1.1. Proses Verimini Etkileyen Faktörler	69
5.2. Kimyasal Koagülasyon Yöntemi ile Arıtılabilirlik Çalışması.....	72
5.2.1. Proses Verimini Etkileyen Faktörler	73
5.3. Koagülasyon ve Adsorpsiyon Yöntemleri ile Ardışık Arıtılabilirlik Çalışması.....	75
6. TARTIŞMA ve SONUÇ	78
KAYNAKLAR.....	81
ÖZGEÇMİŞ.....	Error! Bookmark not defined.



ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge 2.1. Gazlı içecek bileşenleri.	7
Çizelge 2.2. İçecek üretiminde kullanılan asit düzenleyiciler.....	12
Çizelge 2.3. .Koruyucu maddeler ve sınır değerleri	15
Çizelge 2.4. Alkolsüz içecek ihracat değerleri	23
Çizelge 2.5. Atıksu debileri ve kirlilik yüküne katkıları	33
Çizelge 2.6. Çeşitli işlemlerin atıksuların özelliklerine etkileri.	34
Çizelge 2.7. İçecek sanayi alt sektörleri.....	35
Çizelge 2.8. Alkolsüz içecek sanayi atıksuları deşarj standartları	35
Çizelge 3.1. Farklı elektrotların avantaj ve dezavantajları.....	49
Çizelge 4.1. İncelenen atıksuyunun fiziksel-kimyasal özellikleri.....	66



ŞEKİL DİZİNİ

Şekil 2.1. Alkolsüz içecek grupları	3
Şekil 2.2. İçecek tüketimi	5
Şekil 2.3. İçecek tüketiminin en yüksek olduğu ülkeler	5
Şekil 2.4. Karbonasyon prosesi.	8
Şekil 2.5. Ürün hazırlama ünitesi	9
Şekil 2.6. Meyve suyu üretimi akış şeması.	18
Şekil 2.7. Şişeleme süreci.....	19
Şekil 2.8. Alkolsüz içecek dolum hattı.....	20
Şekil 2.9. Dolum programları.....	21
Şekil 2.10. Alkolsüz içecek tüketim miktarı tahminleri.....	24
Şekil 2.11. Gazlı içecek üretiminin çevresel etkileri.....	26
Şekil 2.12. Alkolsüz içecek bileşenlerinin küresel ısınmaya katkısı.....	27
Şekil 2.13. Prosesin su kullanım ve atıksu oluşum noktaları	29
Şekil 2.14. Şişe yıkama prosesi	30
Şekil 2.15. Şişe yıkama ünitesi	31
Şekil 3.1. Kirlenici boyutları ve temel giderim yöntemleri	40
Şekil 3.2. Elektrokimyasal arıtma yöntemleri	40
Şekil 3.3. Elektroflotasyon süreci	42
Şekil 3.4. Katı yüzey ile sıvı ve gaz kabarcıkları arasındaki temas açısı.....	44
Şekil 3.5. Gaz kabarcığı ve katı yüzeyler arasındaki toplam etkileşim enerjisi.....	45
Şekil 3.6. Gaz kabarcığı ve katı yüzeyler arasındaki etkileşim.....	45
Şekil 3.7. Elektrooksidasyon mekanizması	48
Şekil 3.8. Negatif yüklü partiküllerin etkileşimi	50
Şekil 3.9. Elektrokoagülasyon sürecinin aşamaları	50
Şekil 3.10. Elektrokoagülasyondaki temel reaksiyonlar.	51
Şekil 3.11. pH'nın Al ve Fe bileşikleri oluşumuna etkisi.	55
Şekil 3.12. Partikül boyutları ve uygun filtre tipleri	57
Şekil 3.13. Negatif yüklü kolloidi çevreleyen yükler.....	59
Şekil 3.14. Kolloidal sistemdeki tabakalar ve mesafe-potansiyel ilişkisi.	60
Şekil 3.15. Metal hidroksit-partikül etkileşimi.....	61
Şekil 4.1. Su arıtma prosesi iş akım şeması.	63
Şekil 4.2. Meşrubat şurubu ünitesi iş akım şeması.	64
Şekil 4.3.. Dolum ünitesi iş akım şeması.	65
Şekil 4.4. Elektrokoagülasyon reaktörünün şeması.....	66
Şekil 4.5. Jar testi düzeneği şeması.	67
Şekil 4.6. Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan sallayıcının şeması.	68
Şekil 5.1. KOİ gideriminde akımın etkisi.	70
Şekil 5.2. KOİ gideriminde pH'nın etkisi.	71
Şekil 5.3. KOİ gideriminde pH'nın etkisi.	74
Şekil 5.4.. KOİ gideriminde koagülant miktarının etkisi.	75
Şekil 5.5. Çıkış sularından KOİ giderimi.	76
Şekil 5.6. Çıkış sularından KOİ giderimi.	77

SİMGELER VE KISALTMALAR

AKM	: Askıda Katı Madde
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
TOK	: Toplam Organik Karbon
UV	: Ultraviyole
H ₂ SO ₄	: Sülfürik Asit
NaCl	: Sodyum Klorür
NaOH	: Sodyum Hidroksit
Өc	: Temas açısı
F	: Faraday sayısı (96500 kulon)
I	: Akım (A)
m	: Çözünen metal miktarı (g)
t	: Elektrokoagülasyon süresi (sn)
CaCO ₃	: Kalsiyum karbonat
CO ₃ ⁻²	: Karbonat
H ₂ CO ₃	: Karbonik asit
HCO ₃	: Bikarbonat
ClO ⁻	: Hipoklorit

TEŞEKKÜR

Gerçekleştirilen tez çalışmam esnasında kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösteren, mesleki hayatımda da bana verdiği değerli bilgilerden faydalandığım başta tez danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Tuba Öztürk hocama ve diğer hocalarıma teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Bugünlere gelmemi sağlayan, eğitimim ve tüm hayatım boyunca her zaman bana maddi ve manevi katkı sağlayan anneme, babama, ablalarıma ve yeğenime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ocak, 2021

Ece SEVER
Çevre Mühendisi

1. GİRİŞ

Alkolsüz içecek sekt6r6 temel olarak içeceklerin 6retiminin yanısıra, paketlenmesi, pazarlanması ve iletilmesini de kapsayan farklı iş kolları ile bağlantılı, oldukça geniş bir end6striyel alandır. Sekt6r alkolsüz içeceklerin uluslararası ticaretteki yeri buna bağlı olarak da gittikçe artan ticaret hacmi ile 6ne çıkmaktadır. Bu durum çok farklı 6r6n gruplarından oluşan alkolsüz içeceklerin g6ndelik hayattaki yeri, hemen hemen her sosyoekonomik ve sosyok6lt6rel evre tarafından t6k6t6lmeleri bunun bir sonucu olarak da t6m d6nyada çok geniş bir pazara sahip olmaları ile açıklanmaktadır. Bunların yanısıra gerek pazar çalışmaları gerekse araştırma geliştirme faaliyetleri ile 6r6n çeşitliliğinin ve 6zelliklerinin s6rekli geliştirilerek, iyileştirilmesi sekt6r6n dinamizmini arttırmaktadır. Son yıllarda d6nya genelinde diğer pek çok sekt6rde yaşanan gerilemeye rağmen, toplam içecek t6k6timin yıllık yaklaşık %5 oranında artması, s6z konusu 6retim kolu ve geleceği ile ilgili değerlendirmeler açısından 6nemli bir g6sterge durumundadır.

Alkolsüz içecek 6retimi genel olarak çok adımlı işlemler b6t6n6 olarak kabul edilmektedir. Bileşiminde dahil oldukları 6r6n sınıfına bağlı olarak çok çeşitli maddelerin yer aldığı içeceklerin 6retimi, bu bileşenlerin veya hammaddelerinin 6retilmesi ve prosele katılmadan 6nce çeşitli 6n işlemlerden geçirilmesi ile başlamaktadır. Oldukça kapsamlı ve geniş 6lekte ele alınması gereken bu s6re, temel proses olan içecek 6retiminden 6ncesini ifade etmektedir. Yine alkolsüz içecek 6retimi içinde değerlendirilen ambalaj malzemelerinin 6retimi de, gerek hammaddenin gerekse 6retiminden sonra içeceklerin şişelenmesinde, paketlenmesinde kullanılan, 6r6n g6venliği ve pazar çalışmaları açısından s6recin 6nemli bir parçasını temsil etmektedir. Iecek 6retimindeki temel s6re ise 6r6n grubuna ait form6llere g6re içeceklerin hazırlanması, şişelerin yıkanması ve doldurulması adımlarından oluşmaktadır.

T6m d6nyada oldukça yaygın ve çok geniş bir 6r6n grubunu kapsayan alkolsüz içecek sekt6r6n6n, bir b6t6n olarak doğal evre ve kaynaklar 6zerindeki etkisi hen6z tam olarak değerlendirilememektedir. Ancak genel yaklaşım ambalaj da dahil olmak 6zere 6retim s6recinin t6m parçalarının dikkate alınması gerektiği y6n6ndedir. Bunların yanısıra sekt6r6n doğal kaynaklar ve alıı ortam 6zerindeki en 6nemli etkilerinden birisi su kullanımı ve atıksu oluşumuna bağlı olarak gerçekleşmektedir.

Genel olarak alkolsüz içeceklerin de dahil olduğu yiyecek-içecek üretimi büyük miktarlarda suya ihtiyaç duyan bir üretim alanıdır. Literatürde endüstriyel üretimde kullanılan tatlı suyun üçte ikisinden fazlasının, yiyecek-içecek üretiminde kullanıldığı belirtilmektedir. Bu durum özellikle su kaynaklarının büyük bir hızla tükendiği günümüzde, sektörün doğal kaynaklar üzerindeki etkisinin değerlendirilmesi açısından önem taşımaktadır.

Alkolsüz içecek üretiminde su, üretim sürecinin çeşitli kademelerinde yoğun Şekilde kullanılmasının dışında, ürünün temel bileşenlerinden birisi olarak da gerçekte hammadde konumundadır. Genel olarak proses, içeceğin birim hacminin yaklaşık 3-4 katı kadar içme suyuna ihtiyaç duymaktadır. Bu kadar yoğun su kullanımı önemli miktarda atıksu oluşumunu da beraberinde getirmektedir.

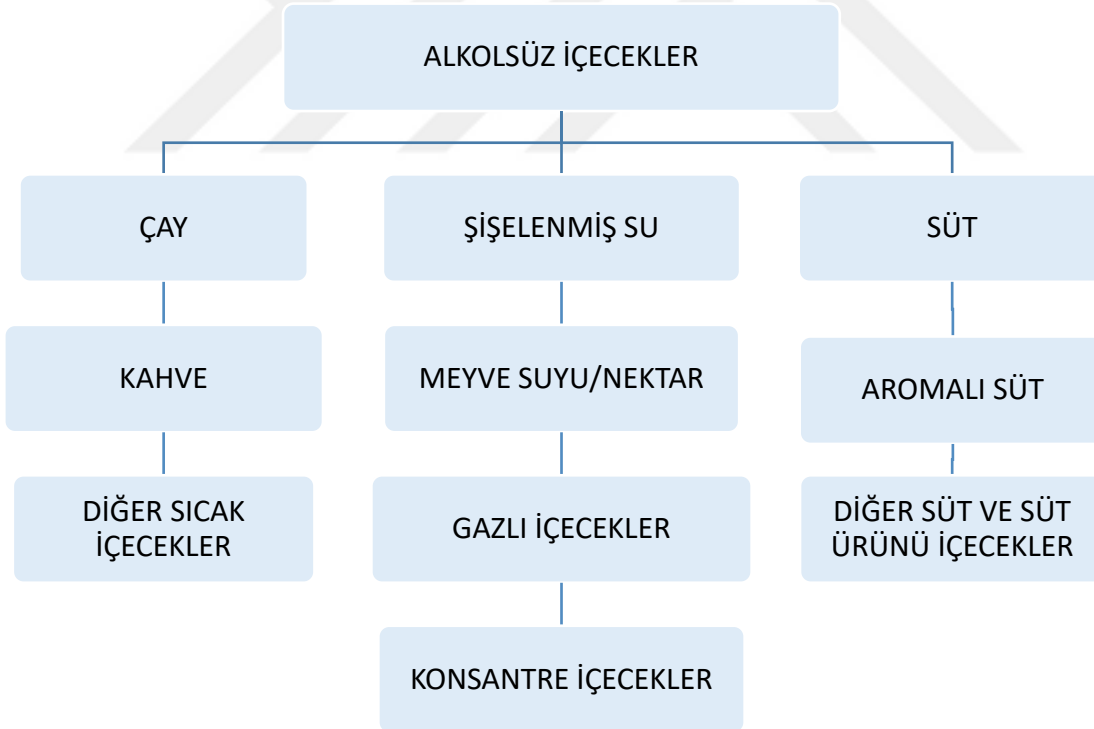
Bu çalışmada alkolsüz içecek üretiminin evre kirliliğine katkısı içerinde en büyük paya sahip olan proses atıksularının, temel olarak elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon yöntemleri ile arıtılabilirliği araştırılmıştır. Çalışma Tekirdağ İlinde yer alan ve meşubat üretimi konusunda faaliyet gösteren bir tesisten alınan atıksular ile gerçekleştirilmiştir. Her iki yöntem için de başlıca proses parametrelerine ait en uygun değerlerin kullanıldığı deneylerle, meşubat sanayi atıksularının arıtımında elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon yöntemlerinin etkinliği değerlendirilmiştir. Söz konusu çalışmada ayrıca koagülasyon yöntemleri ile adsorpsiyon yönteminin ardışık kullanımı da incelenmiştir. Elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon çıkış sularına farklı miktarlarda adsorbentin uygulandığı adsorpsiyon deneyleri ile adsorbent miktarına bağlı giderim verimi değişimi belirlenmeye çalışılmıştır.

2. ALKOLSÜZ İÇECEKLER

2.1. Alkolsüz İçecek Ürün Grupları

Alkolsüz içecekler başlığı altında, ürün özelliklerine ve tüketici tercihlerine göre pek çok ürün grubunu kapsayan çok geniş bir içecek sınıfı tanımlanmaktadır.

Şekil 2.1'de gösterildiği gibi, küresel alkolsüz içecek pazarı temel olarak, üç ana ürün grubu üzerinden değerlendirilmektedir. Bu ürün gruplarından ilki siyah çay, kahve, çeşitli bitki çayları gibi sıcak içecekleri, ikincisi sade, aromalı ve diğer süt ve süt ürünü içecekleri kapsamaktadır. Üçüncü ürün grubu içerisinde ise asitli alkolsüz içecekler, seyreltilerek tüketilen konsantre içecekler, %100 meyve suyu ve nektarları (%25-99 meyve suyu içeriğine sahip), hazır çayların da dahil olduğu içecekler, enerji içecekleri ve %25'ten daha az meyve suyu içeceğine sahip diğer gazsız içecekler yer almaktadır.



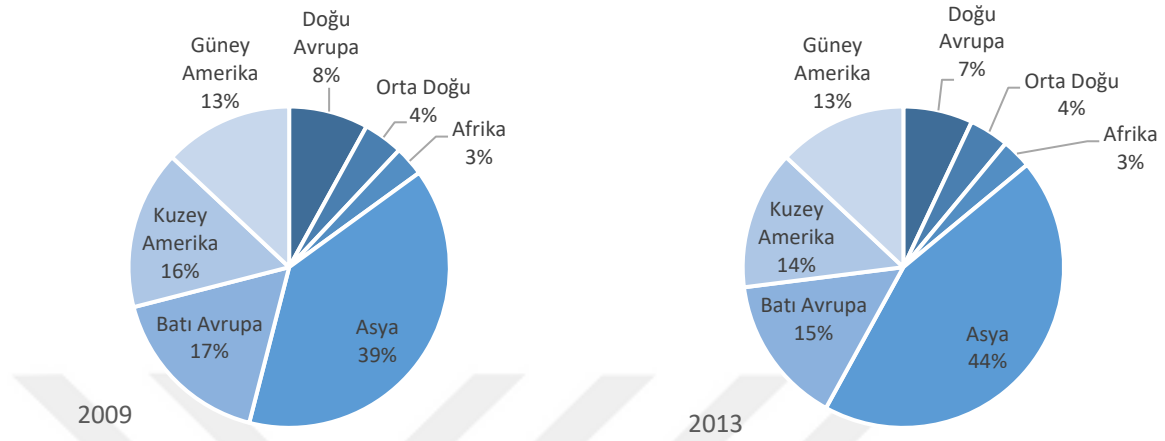
Şekil 2.1. Alkolsüz içecek grupları (Renfrew, 2016).

Son zamanlarda dünya genelinde yaşanan ekonomik gerilemeye rağmen, toplam içecek tüketime yıllık yaklaşık %5 oranında arttığı belirtilmektedir. Alkolsüz içecekler kapsamında değerlendirilen şişelenmiş su, küresel içecek endüstrisinde hem hacim hem de büyüme hızı açısından açık bir lider konumundadır. Toplam alkolsüz içecek hacminin yaklaşık %17'sini oluşturan şişelenmiş su, yıllık ortalama %6,1'lik büyüme oranı ile alkolsüz içeceklerde öngörülen hacim artışının %34'ünden fazlasını karşılamaktadır.

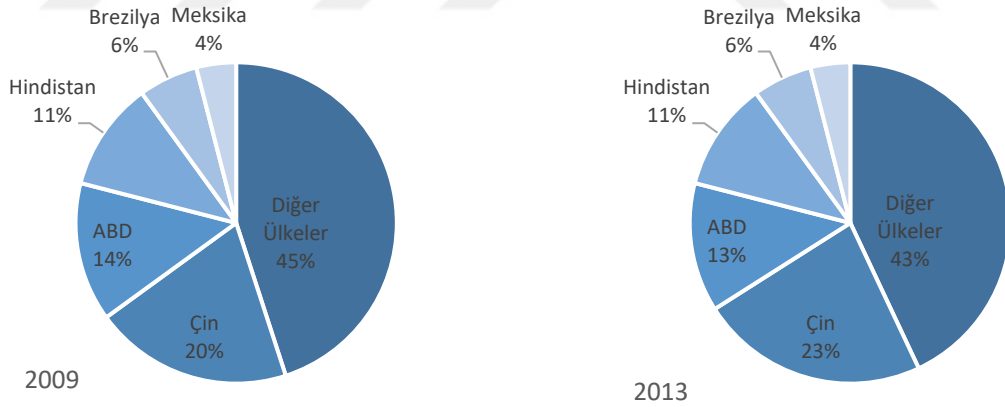
İçmeye hazır çay ve içmeye hazır kahve, alkolsüz içecek kategorisindeki en dinamik ürün grubunu oluşturmaktadır. Bu ürün grubu hem içmeye hazır çay, hem de kahveye odaklanarak, küresel düzeyde yenilik yapmakta ve güçlenmektedir. Genel olarak yeni tatlarla ve aromalara açık bir sektör olan alkolsüz içecek sektörü, özellikle de sıcak içecek alt sektörü, ebegümeçi çiçeğinden kiraza kadar pek çok bitki ve baharat türünü üretiminde kullanmaktadır. Tat ve içerik bakımından oldukça zengin olan söz konusu ürünler, günümüzde gazlı alkolsüz iee­eklere karşı önemli bir alternatif durumundadır. Bunun yanı sıra tüm dünyada kahve için yapılan tanıtım faaliyetleri her geçen gün daha da artmaktadır. Kahve üretiminde özellikle gelişmiş pazarlardaki üreticiler arasında yoğun bir rekabet yaşandığı bilinmektedir. Bu rekabete bağlı olarak önümüzdeki yıllarda kahve üretimine yönelik, düşük fiyat beklentisi oluşmaktadır. Bunun yanı sıra kahve üreticilerinin hazır kahve ve geleneksel kahve tadını daha kaliteli mikro öğütölmüş kahve ile birleştirerek, lezzet ve kalite yönünden ürünlerini, böylelikle de kahve pazarını geliştirecekleri ifade edilmektedir. ay pazarı ise, küresel kahve veya alkolsüz içecek pazarlarına kıyasla oldukça parçalanmış ve nispeten statiktir. Bu kategoride sınırlı birleşme ve satın alma faaliyeti gerçekleşmektedir. ay sektöründe ilk on küresel marka, ilk on markanın pazarın yarısından fazlasını temsil ettiği kahve sektörüne kıyasla, toplam çay pazarının üçte birinden daha azını temsil etmektedir. ay kategorisinde küreselleşmenin düşük olması, büyük çay şirketlerinin uluslararası pazarlarda genişlemesinin hala mümkün olabileceğini göstermektedir.

Süt ve aromalı sütler açısından sektör değerlendirildiğinde ise dünya nüfusunun yaklaşık %44'ünün her gün süt içtiği gerçeği dikkate alınmalıdır. Süt aynı zamanda sağlıklı, besleyici ve uygun fiyatlı bir gıda olarak kabul edilmektedir. Küresel olarak kişi başına süt tüketime­inin 40 litreye yaklaştığı ve yılda yaklaşık %1,6 oranında arttığı bildirilmektedir. Asya, dünya tüketime­indeki %45'lik payıyla en önemli süt tüketim bölgesini oluşturmaktadır. Aromalı sütler de önemli bir alternatif içecek potansiyeli taşıyan ürün grubudur. Günümüzde aromalı süt tüketime­inin sade süt, gazlı alkolsüz içecekler ve meyve sularına göre çok daha

düşük olduğu, ancak talebin her geçen gün arttığı belirtilmektedir (Renfrew, 2016). Şekil 2.2’de tüm dünyada 2009- 2013 yılları arasındaki içecek tüketimi eğilimi ve şekil 2.3’de yine aynı yıllar arasında tüketimin en yüksek olduğu ülkeler verilmektedir.



Şekil 2.2. İçecek tüketimi (Renfrew, 2016).



Şekil 2.3. İçecek tüketiminin en yüksek olduğu ülkeler (Renfrew, 2016).

Alkolsüz içecekler içerisinde yer alan en önemli ürün gruplarından birisi de meşrubatlardır. Meşrubatlar genellikle karbondioksit de ilave edilebilen besleyici ya da besleyici olmayan, gıda katkı maddeleri ile yoğun tatlandırıcılar içeren, su bazlı aromalı içecekler olarak tanımlanmaktadır. Bu tanım aynı zamanda soda, limonata narenciye, diyet ve enerji içeceklerini de içermektedir. Alkolsüz içeceklerin bileşimleri ve formülasyonları bazı

durumlarda bir ticari sır olarak kabul edilmektedir. Çoğu tarif genel olarak esans, şeker, su, başta sitrik asit olmak üzere dengeleyici asitler, renk vericiler ile çeşitli katkı maddelerini içermektedir. Üretimde kullanılan bazı katkı maddelerinin ise zamanla yönetmeliklerde yapılan yasal düzenlemelerle yasaklandığı bilinmektedir. Ancak söz konusu içecekler ile ilgili kesin ve tek bir tanımlama bulunmamaktadır. Genel olarak kabul gören tanımlamalar su, çay, kahve, sütlü ve alkollü içeceklerin dışındaki içecekleri kapsayacak şekilde geliştirilerek kullanılmaktadır.

Alkolsüz içecekler için en önemli ürün kategorileri aşağıda verilmektedir.

1. İçmeye hazır aromalı içecekler: Bunlar çoğunlukla gazlı içeceklerdir. Bileşimlerinde doğal veya sentetik kökenli aromalar bulunmaktadır. Ayrıca üretimlerinde besleyici ya da besleyici olmayan katkı maddeleri ile yoğun şekilde tatlandırıcı kullanılmaktadır.
2. İçmeye hazır meyve veya meyve suyu içeren içecekler: Bu içecek grubu meyve suyu özünün farklı oranlarda kullanılması ile üretilen gazlı ve gazsız içecekleri kapsamaktadır. İçecekler meyve suyu veya meyve suyu konsantresinden tatlandırıcı madde, sitrik asit ve su ilavesiyle üretilmektedir. İçeceklerin meyve suyu bileşimi çoğunlukla hedeflenen lezzeti tek başına sağlayamamakta, bu nedenle de üretim aroma ile desteklenmektedir. İçmeye hazır içecekler aynı zamanda meyve parçacığı ya da bütün meyveden, katı maddelerin tamamen homojenize edilmesi ile de üretilmektedir. Alkolsüz şaraplar ve diğer fermente içecekler de bu grup içinde değerlendirilmektedir.
3. Su ile seyreltildikten sonra içilebilen konsantre içecekler: Konsantre içecekler başlığı altında kola ve meyve şurupları, limonata ve buzlu çay karışımları, dondurulmuş veya toz halindeki içecekler tanımlanmaktadır. Üretimde çoğunlukla meyve bazlı aroma ve esanslar tercih edilmektedir. Meyve suyu, şeker, esans ve sitrik asit içeren konsantre içecekler hacimsel olarak en az dört veya beş kez seyreltildikten sonra tüketilecek olan içeceklerdir. Bu sınıfta ayrıca narenciye olmayan meyve suları ve aromalı içeceklerde yer almaktadır.

Bunların yanısıra tüm içecek sınıfları için en önemli bileşen sudur. Ürün kalitesi açısından üretimde temiz, güvenli, iyi nitelikte suyun kullanılması proses ile ilgili en önemli hususu oluşturmaktadır. Alkolsüz içecek üretiminde su, meyve suyu ve aromaya ek olarak çoğunlukla tatlandırıcı maddeye de ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaçla besleyici, besleyici

olmayan katkı maddeleri ve yoğun tatlandırıcı kullanılmaktadır. Ancak diyabet hastaları ve kilo kontrolü yapan tüketiciler, besleyici olmayan katkı maddelerinin kullanıldığı alkolsüz içecekler için önemli bir talep oluşmaktadır.

Alkolsüz içecekler, uluslararası ticaret için büyük önem taşımaktadır. Özellikle kola tipi içecekler, meyve suyu bazlı veya meyve parçalı içecekler için kullanılan konsantreler önemli bir ticaret potansiyeline sahiptir. Benzer şekilde, birçok ülke alkolsüz içecek üretimi için önemli miktarda meyve suyu ithal etmektedir. Ancak ticari istatistiklerde veriler çoğunlukla birkaç ürün grubunu içerecek şekilde toplu olarak verilmekte, bu durum içecek türleri ile ilgili ayrı ayrı değerlendirilme yapılmasını engellemektedir.

Alkolsüz içecekler sınıfı aynı zamanda yüksek düzeyde besleyici madde ve kafein, taurin, karnitin gibi bileşenleri içeren, gazlı enerji içeceklerini de kapsamaktadır. (Ryan, 2014). Tüm enerji içeceklerinin yüksek kalorifik değerlerinin yanısıra en önemli ortak özellikleri yüksek kafein içerikleridir.

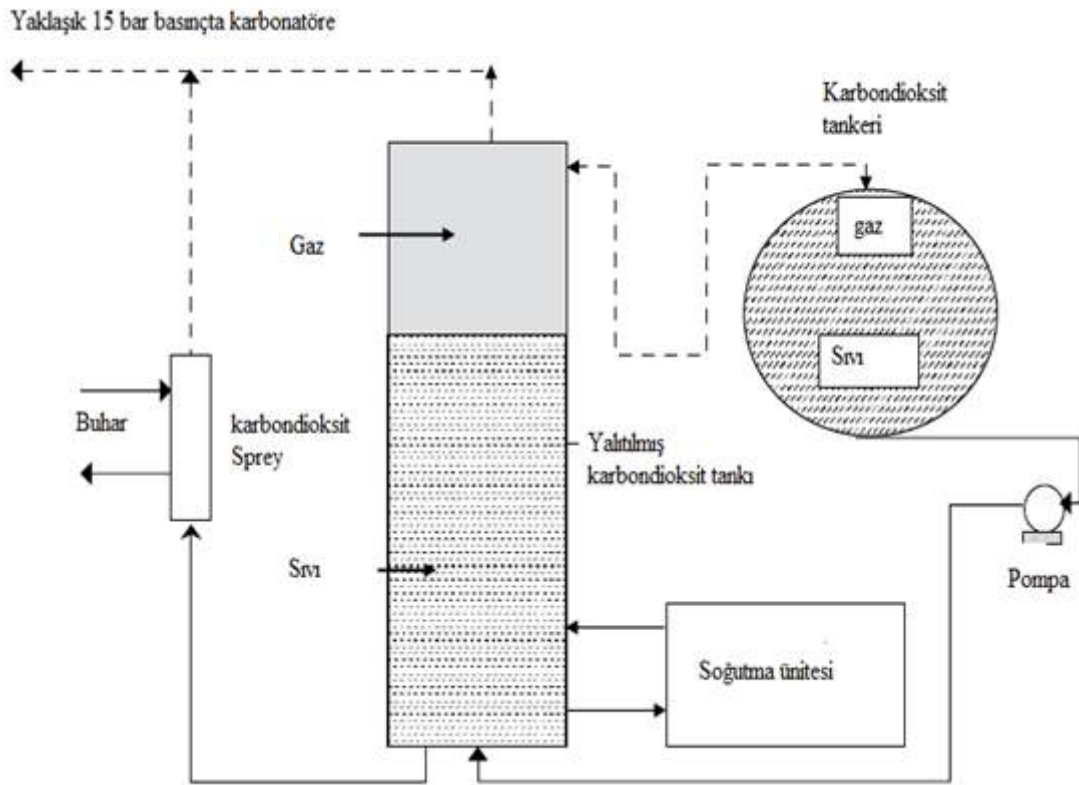
Meşrubat pazarında, gazlı içecekler, diyet ve düşük kalorili ürünlerin de geliştirilmesi ile en popüler ürün grubu haline dönüşmüştür. Gazlı içeceklerin kısa sürede fonksiyonel içecek sektöründeki en önemli ürün gruplarından birisi olacağı düşünülmektedir. İçeceklerde karbondioksitin, ürünü hem daha lezzetli hem de görsel olarak daha çekici hale getirdiği bilinmektedir. (Renfrew, 2016). Çoğunlukla su, şeker, karbondioksit, asit ve aromadan oluşan gazlı içeceklerin temel bileşenleri ve oranları Çizelge 2.1'de verilmektedir.

Çizelge 2.1. Gazlı içecek bileşenleri (Amienyo, Gujba, Stichnote ve Azapagic, 2013).

Ürün Bileşeni	Bileşenlerin Ağırlıkça Oranı (%)
Su	85
Şeker	11
Sitrik Asit	3
Sodyum Benzoat	0,02
Karbondioksit	0,6
Renklendiriciler, Aromalar ve Diğer Katkı Maddeleri	0,02
TOPLAM	100

Bunların yanısıra gazlı içeceklerin CO₂ tutma yetenekleri sıcaklık ile yakından ilişkilidir ve gazlı olmayan ürünlere göre daha fazla sıcaklık kontrolüne ihtiyaç duymaktadırlar (Ashurts ve Hargitt, 2009).

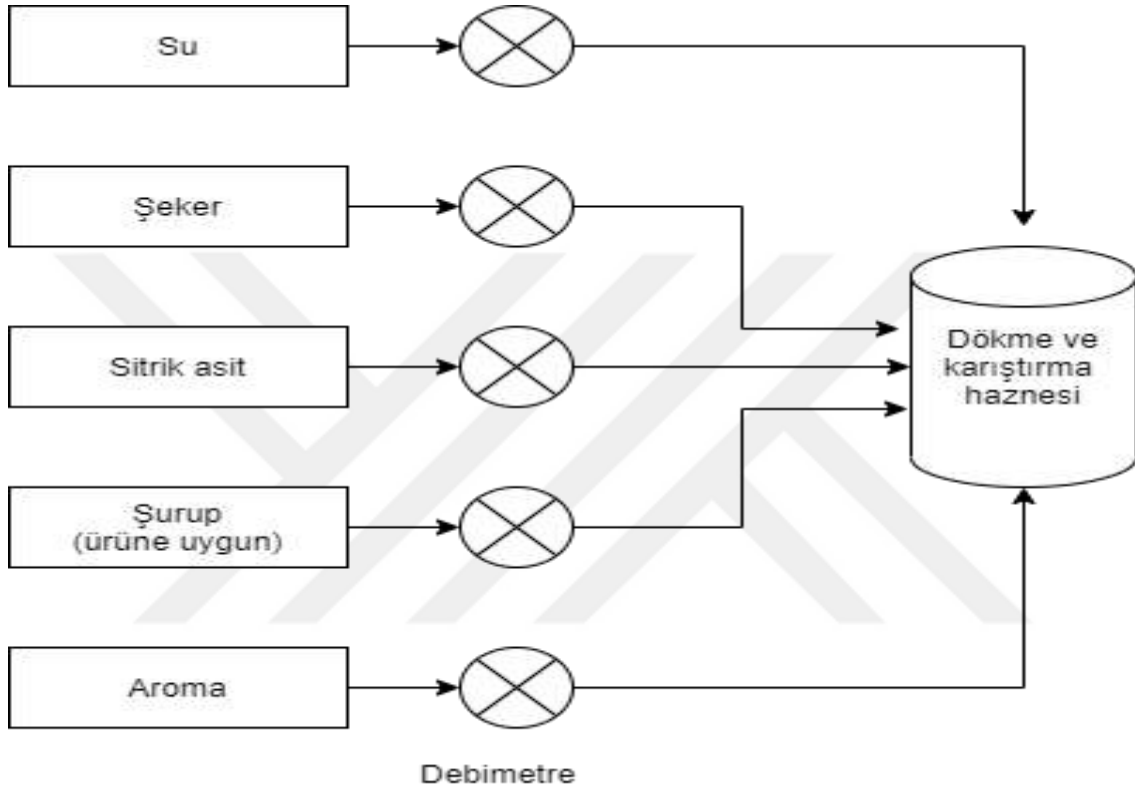
Genel olarak bu içeceklerin üretiminde, tanker ve alıcı tankta bulunan gaz ve sıvı faz ile aralarındaki bağlantıların kontrol edilmesi önem taşımaktadır. Prosesde, gaz ile sıvı fazın yer değiştirmesi tanker ve tank arasındaki basıncı dengelemesini sağlamaktadır. Sistemde fazların geri akışının engellenmesi için geri dönüşsüz çek valfler kullanılmaktadır. Prosesde mevcut risklerin en aza indirilmesi için gaz tedarikçilerinin önerilerinin dikkate alınması ve periyodik bakımların düzenli olarak yapılması güvenlik açısından büyük bir gerekliliktir. İçeceğe karbondioksit ekleme süreci (karbonasyon) Şekil 2.4' de şematik olarak verilmektedir.



Şekil 2.4. Karbonasyon süreci (Steen, 2016).

Karbonasyon işleminin yanısıra ürün hazırlama prosesinde Şekil 2.5'de de şematik olarak gösterildiği üzere konsantre şurubun hazırlanması ve sonrasında nihai ürününün oluşturulması için su ile orantılı olarak karıştırılması sağlanmaktadır. Şeker bazlı bir içeceğin üretiminde kullanılacak şurup tipik olarak su, şeker, sitrik asit, çeşitli aromalar,

renklendiriciler ve koruyucular içermektedir. Proseste her içecek türü için bileşenler, formüldeki miktar ve oranlara uygun olarak karıştırmaya tankına eklenmektedir. Şurup, su ile karıştırmadan ve karbonasyon için oranlayıcıya gönderilmeden önce test edilerek hazırlanmaktadır. Bu işlem çok sayıda alkolsüz içecek türü için Şurup odası olarak ifade edilen ünite, toplu olarak gerçekleştirilmektedir. Üretim tesislerde Şurup odaları, bu işlevlerini yerine getirebilecekleri Şekilde tasarlanmaktadır (Steen, 2016).



Şekil 2.5. rn hazırlama nitesi (Steen, 2016).

2.2. Alkolsüz içeceklerin Bileşimi

Alkolsüz içecek terimi ile yapılarında temel bileşenlerin yanısıra, ürünün görünümünü ve stabilitesini iyileştirerek tat, koku, renk ve görünüşünü ifade eden organoleptik özelliklerinin raf ömrü süresince bozulmadan kalmasını sağlayan çok çeşitli katkı maddelerinin de bulunduğu oldukça geniş bir endüstriyel ürün grubu tanımlamaktadır. Söz konusu sektöre ait tüm araştırma geliştirme çalışmalarında, günümüzün sıkı kalite ve yasal denetimlerini karşılayacak Şekilde, yeni bileşenlerin uygunluğu ve performansını değerlendiren kapsamlı kontroller ve değerlendirmelerin yapılması önem taşımaktadır. Tüm

bu çalışmaların başlangıç noktasını ise ürün sürekliliğinin sağlanabilmesi için temel içecek formülasyonunun belirlenmesine ve geliştirilmesine yönelik araştırmalar oluşturmaktadır.

2.2.1. Su

İçecek üretiminde kullanılan suyun özellikleri ürüne ve üretim sürecine bağlı olarak değişmektedir. Ancak her durumda içme suyunun mevcut kalite standartlarını karşılaması gerekmektedir. Bununla birlikte üretimde kullanılacak suyun uygun bir proses suyu hazırlama sürecinden geçirilmesi veya bu nitelikte suyun elde edilebileceği eşdeğer bir kaynaktan temin edilmesi yoluna gidilmektedir. Endüstri açısından ideal olan suyun fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik bileşenler de dahil olmak üzere nitelik, debi ve basınç bakımından uygun bir su kaynağından sağlanmasıdır. Çoğu içecek üreticisi mevcut içme suyu kaynağından sağladıkları suyu, üretilecek içecek türüne uygun olacak şekilde iyileştirerek kullanmayı tercih etmektedir.

İçecek üretiminde kullanılan suyun sertliği proses açısından önemli bir kalite parametresidir. Sertlik genel olarak sulara kalsiyum ve magnezyum tuzlarının varlığını ifade etmektedir. Karbonat sertliği olarak da ifade edilen geçici sertlik, kalsiyum ve magnezyum karbonat ve bikarbonatların varlığından kaynaklanmaktadır. Kalıcı sertlik ise sulara kalsiyum ve magnezyum klorür, sülfat ve nitratlardan ileri gelen sertliktir. Geçici ve kalıcı sertliğin toplamı toplam sertlik olarak ifade edilmektedir.

Sertlik ile ilgili sınıflandırma aşağıdaki gibidir.

Yumuşak	<50 mg/L	CaCO ₃
Orta Yumuşak	50 – 100 mg/L	CaCO ₃
Sert	100 – 200 mg/L	CaCO ₃
Çok Sert	200 – 300 mg/L	CaCO ₃

Alkolsüz içecek üretiminde genellikle yumuşak veya orta yumuşak sertlik sınıfındaki sular tercih edilmektedir.

Asitler

Alkolsüz içecek üretiminde asit kullanımı, içecek formülasyonunun önemli bir parçası konumundadır. İeğin pH'ını düşürmesi, mevcut diğler bileşenlere bağılı olarak bir koruyucu ve bazı açılardan da lezzet arttırıcı olarak işlev görmesine neden olmaktadır. Ancak koruyucu olarak en önemli fonksiyonu ieğin pH'ının 4,5'in altına düşmesini sağlayarak, ortamda patojen mikroorganizma gelişme riskini ortadan kaldırmasıdır.

Sitrik asit, meyve aromalı içeceklerde en yaygın kullanılan asittir. Çoğu meyvede doğal olarak bulunduğu için meyve aroması ile uyum sağlayan hafif ve meyve karakterli bir asittir.

Tartarik asit, üzümde doğal olarak bulunmaktadır. Üzümlerin fermantasyonu sırasında çözünürlüğü azaldığı için, kristaller halinde çökerek çözeltilerden ayrılmaktadır. Tartarik asit, kuş üzümü, böğürtlen ve kızcık gibi diğler birçok meyvenin doğal bileşenidir. Söz konusu asit keskin, ekşi bir tada sahiptir ve içeceklerde kullanıldığında tamamen saf ve gıda kullanımı için uygun olmalıdır.

Fosforik asit, gıdalarda asit düzenleyici olarak yaygın kullanım alanı bulan tek inorganik asittir. Aralarında misket limonu ve üzümün de olduğu bazı meyvelerde doğal olarak bulunmaktadır. Alkolsüz içecek endüstrisinde kullanımı neredeyse tamamen kola aromalı gazlı içeceklerle sınırlıdır. Çözeltisinin şurup niteliğı, %50'den daha yüksek konsantrasyonlarda ortaya çıkmaktadır. Fosforik asit, sitrik ve tartarik asitten daha kuru ve daha keskin bir tada sahiptir.

Laktik asit, doğada en yaygın olarak bulunan asitlerden biridir ve büyük ölçüde gıda endüstrisi tarafından kullanılmaktadır. Ancak, içeceklerde kullanımı sınırlıdır. Diğler asitlere göre yumuşak bir tada sahiptir ve alkolsüz içeceklerde asit düzenleyici yerine lezzet değıştirici veya güçlendirici olarak kullanılmaktadır. Laktik asit bakterileri kullanılarak mısır, patates, pirinç nişastası, şeker kamışı, pancar şekeri ve pancar pekmezi gibi karbonhidratların fermantasyonu ile üretilmektedir.

Asetik asit de içeceklerde de çok sınırlı kullanıma sahip bir asit düzenleyicidir. Meyveli olmayan içeceklerde dışında nadiren kullanılmaktadır. Asetik asit boğucu, keskin bir aromaya sahip renksiz ve kristal katı formundadır.

Doğada yaygın olarak bulunan malik asit, elma ile yakından ilişkilidir. Turunçgillerde sitrik asitten sonra bulunan ikinci büyük asittir. Malik asitle algılanan asidite, sitrik asitten biraz daha güçlüdür ve içeceğe daha dolgun ve daha yumuşak bir meyve tadı vermektedir. Suda yüksek çözünürlüğe sahip olan malik asit, beyaz kristal katı fazda bulunmaktadır.

Fumarik asit, maleik asidin izomerizasyonu yoluyla üretilmektedir. Eşdeğer damak asiditesi açısından, sitrik asitten daha düşük seviyelerde kullanılabilir. Fumarik asit kullanımının ana dezavantajı sitrik asitle karşılaştırıldığında daha düşük çözünürlüğe sahip olması, bu nedenle de çözünmesi için özel yöntemler gerektirmesidir.

Askorbik asit, daha çok C vitamini olarak bilinen bir katkı maddesidir ve meşrubat sistemi içinde bir dengeleyici olarak kullanılmaktadır. Antioksidan özelliği ile aroma bileşenlerinin stabilitesini ve raf ömrünü geliştirmekte, iyileştirmektedir. Askorbik asit, içeceklerin tatlandırıcı bileşenlerini etkilemeden oksitlenerek içeriğini korumaktadır. Çizelge 2.2'de içecek sektöründe en çok kullanılan asit düzenleyiciler ve molekül ağırlıkları verilmektedir (Taylor, 2016a).

Çizelge 2.2. İçecek üretiminde kullanılan asit düzenleyiciler (Taylor, 2016a).

Asit Düzenleyici	Molekül Ağırlığı
Sitrik asit, 2-hidroksi-1,2,3-propan trikarboksilik asit, HOOCCH ₂ C(OH)(COOH)CH ₂ COOH	192,1
Tartarik asit (D-tartaric) 2,3-dihidroksi butandioik asit HOOCCH(OH)CH(OH)COOH	150,1
Fosforik asit ortofosforik asit H ₃ PO ₄	98,0
Laktik asit (DL-lactic) 2-hidroksi propanoik asit CH ₃ CH(OH)COOH	90,1
Malik asit (D-malic) 2-hidroksi butandioik asit HOOCCH(OH)CH ₂ COOH	134,1
Fumarik asit HOOCCH=CHCOOH	116,1
Asetik asit etanoik asit CH ₃ COOH	60

2.2.3. Aromalar, Renklendiriciler ve Koruyucular

Alkolsüz içecek üretiminde aroma kullanımı, içeceğe kazandırdığı karakteristik özellikler nedeniyle büyük önem taşımaktadır. Aromalar genel olarak doğal, doğala özdeş ve yapay aromalar olmak üzere üç kategoride değerlendirilmektedir. Ancak bunların dışında da üretiminde, doğal meyve bileşenleri kullanımına bağlı olarak çok çeşitli aroma ve aroma kaynağı bulunmaktadır.

Alkolsüz içecekler için en önemli bileşen başlığını aromalar ve özellikleri oluşturmaktadır. Lezzet verici özelliklere sahip maddeler olarak tanımlanan aromaların içeceğe kattığı tat, temel bileşenlerinin kaynağına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Fiziksel, enzimatik veya mikrobiyolojik işlemlerle doğal kaynaklardan üretilen aroma bileşenleri, aroma maddesinin doğal olarak tanımlanmasını ve adı geçen meyve ile anılmasını sağlamaktadır. Kimyasal sentezle üretilmiş ancak doğada bulunan aromalar doğala özdeş, herhangi bir doğal karşılığı olmayan sentetik aromalar ise yapay aromalar olarak ifade edilmektedir. Aromalar doğal meyve bileşenlerinin kullanıldığı içeceklerde karakteristik tadı arttırmak, meyve ve bileşenlerinin kullanılmadığı içeceklerde ise gerekli lezzeti içeceğe sağlamak için kullanılan maddelerdir. Aromaların çoğu alkolsüz içeceklerde, üreticinin tüketiciye vermek istediği temel lezzet özelliklerini büyük ölçüde sağlayarak ürün açısından hayati bir işlev görmektedir. Ürün üzerindeki bu etkilerinin yanısıra söz konusu bileşenler genellikle oldukça reaktif ve karmaşık kimyasal madde karışımlarından oluşmaktadır. Bu yapısal özellikleri nedeniyle de her zaman ürün stabilitesini etkileme potansiyeline sahip maddeler olarak nitelendirilmektedirler (Ashurts ve Hargitt, 2009).

Alkolsüz içecek üretiminde ürün gruplarına bağlı olarak değişiklik göstermekle birlikte, tatlandırıcı olarak kullanılan karbonhidratlar da önemli bir bileşen sınıfını oluşturmaktadır. Bu içeceklerin üretiminde çoğunlukla şeker kamışından veya şeker pancarından elde edilen sükroz kullanılmaktadır. Ticari olarak katı veya konsantre şurup halinde üretim tesisleri tarafından temin edilen sükroz, glikoz ve fruktoz olmak üzere iki monosakkaritten oluşan bir disakkarittir. Glikoz şurubu enerji içecekleri gibi yüksek karbonhidrat içeriği gerektiren ürün gruplarında kullanılan ve özellikle mısır nişastasından üretilen endüstriyel bir şuruptur. Fruktoz genellikle meyve sularında tercih edilen ve şekerden

%25 daha az kaloriye ve düşük glisemik indekse sahip bir tatlandırıcıdır. Glikoz ise enerji içecekleri dışında pek kullanılmayan ve şekerden %25 daha az tatlı bir enerji kaynağıdır. İçecek üretiminde bunların yanısıra sakarin, aspartam, asesülfam, siklamik asit ve sukraloz gibi çok sayıda yapay tatlandırıcı da yoğun şekilde kullanılmaktadır.

İçecek sektöründe ürünün lezzeti kadar görünüşünün de tüketici tercihleri üzerinde etkili olduğu bilinmektedir. Bu nedenle içeceklerin görünüşleri özellikle de renkleri, lezzeti tamamlayan bir unsur olarak değerlendirilmektedir. Doğal ve yapay olmak üzere ikiye ayrılan gıda renklendiricilerinin yiyecek içecek üretiminde kullanımı günümüzde oldukça tartışılan bir konudur. Ancak içeceklerde renklendiricilerin kullanımına ilişkin birincil husus, ürünün renklendirilmeye veya renk ayarlaması yapılmasına ihtiyaç duyup duymadığının belirlenmesidir. Bundan sonraki adımı ise renk, çözünürlük, stabilite vs. gibi pek çok faktörün göz önünde bulundurulması ile uygun renklendirici maddenin seçilmesi oluşturmaktadır. Alkolsüz içecek formülasyonunda renklendirici maddelerin diğer bileşenlerle etkileşimleri ya da özellikle asidik karakterli içeceklerde renk stabilitesi kritik bir konudur. İçeceklerde rengin bozulması ya da kaybedilmesi ile ilgili sorunlar çoğunlukla ürünün raf ömrü süresince ısı ve ışık etkisi nedeniyle ortaya çıkmaktadır. Bu sorunların önüne geçilebilmesi için ambalaj alternatiflerinin değerlendirilmesi ve ürünler piyasaya sürülmeden önce içecek formülasyonunun kapsamlı raf testlerinden geçirilmesi gerekmektedir.

Yiyecek içecek üretiminde kullanılan bir diğer bileşen grubu ise özellikle gıda güvenliği açısından önem taşıyan koruyucu maddelerdir. Bunlar ürün formülasyonunda gıdaların üretilip, ambalajlanmalarından son kullanma tarihlerine kadar bozulmadan kalmalarını sağlamak için yer alan maddelerdir. Koruyucular genel olarak yiyecek içeceklerde mikroorganizmaların büyümesini veya mikroorganizmalar nedeni ile gıdaların bozulmasını engelleyen, geciktiren, durduran veya bozulmayı maskeleyen maddeler olarak tanımlanmaktadır. Alkolsüz içeceklerin hemen hemen tümünde mikroorganizmaların büyümesi için uygun koşullar oluşabilmektedir. Bu nedenle özellikle koruyucu kullanılmasına izin verilmeyen saf meyve sularında, aseptik ambalajlama yapılarak ya da soğuk ortamlarda korunarak, pastörize edilerek veya edilmeden hızla satışlarının yapılması sağlanmalıdır. Gazlı içeceklerde karbondioksit, koruyucu bileşen olmamasına rağmen mikroorganizma büyümesinin engellenmesine yardımcı olmakta ve pH gibi diğer faktörlerle birlikte içeceğin stabilitesine katkıda bulunmaktadır. Koruyucular genel olarak içecek formülasyonunda ürün güvenliği için yer alan bileşenlerdir. Ancak tek başlarına yeterli olamayacakları, üretimin her aşamasında

sıkı hijyen ve kalite uygulamalarının ürün güvenliği açısından önemli olduğu bilinmelidir. Bununla birlikte alkolsüz içecek üretiminde kullanılan koruyucular sorbantlar, benzoatlar, kullanımları sınırlı olmakla birlikte sülfür dioksit ve dimetil dikarbonat olarak sıralanmaktadır. Bunlar arasında yer alan sorbik ve benzoik asitler etkili koruyucular olmalarına rağmen, çözünürlükleri nedeniyle içeceklere asitleştirme işleminden önce potasyum ve sodyum tuzları olarak eklenen kimyasallardır. izeler 2.3 içecek üretiminde kullanılan koruyucular ve sınır değerleri verilmektedir (Ashurts ve Hargitt, 2009; Taylor, 2016a).

Çizelge 2.3. .Koruyucu maddeler ve sınır değerleri (Taylor, 2016a).

Koruyucu Madde	Konsantrasyon (mg/L)	E-Numarası
Sülfür dioksit	20	E220
Benzoik asit	150	E210
Sorbik asit	300	E200
Benzoik/sorbik asit kombinasyonu	150/250	E210/E200

2.3. Meyve Suları

Meyve suyu olgun ve sağlam meyvelerden uygun bir mekanik sıkıştırma, ezme işlemi ile elde edilen fermente edilmemiş, ancak edilebilir bir alkolsüz içecek grubunu ifade etmektedir. Soğutulularak taze kalmaları sağlanan bu içecekler, bir veya birden fazla meyveden, bu meyvelerin karakteristik tat, aroma ve rengi korunarak üretilmektedir. Meyve suyu üretimi genel olarak meyvelerin toplanması, ayrılması, yıkanması ve mekanik bir prosesle posası ile suyunun ayrılması aşamalarından oluşmaktadır. Proseste meyvelere uygulanacak işlemler meyvelerin fiziksel özelliklerine göre farklılık göstermektedir. Birden fazla meyve çeşidi için kullanılabilen meyve presleri bulunsa da narenciye, ananas ve sert çekirdekli meyveler genellikle özel tasarlanmış ekipmanlarla işlem görmektedir. Proseste narenciye için, elma, armut gibi yumuşak çekirdekli meyveler veya mango gibi meyveler için farklı teknikler uygulanmaktadır. Meyve suları genellikle şeker ve meyve asitlerinin baskın olduğu çok

bileşenli içeceklerdir. Berrak ya da bulanık formda bulunabilen meyve suları genel olarak %8-15 arasında çözünmüş katı madde içermektedir (Ashurts ve Hargitt, 2009; Ryan, 2014).

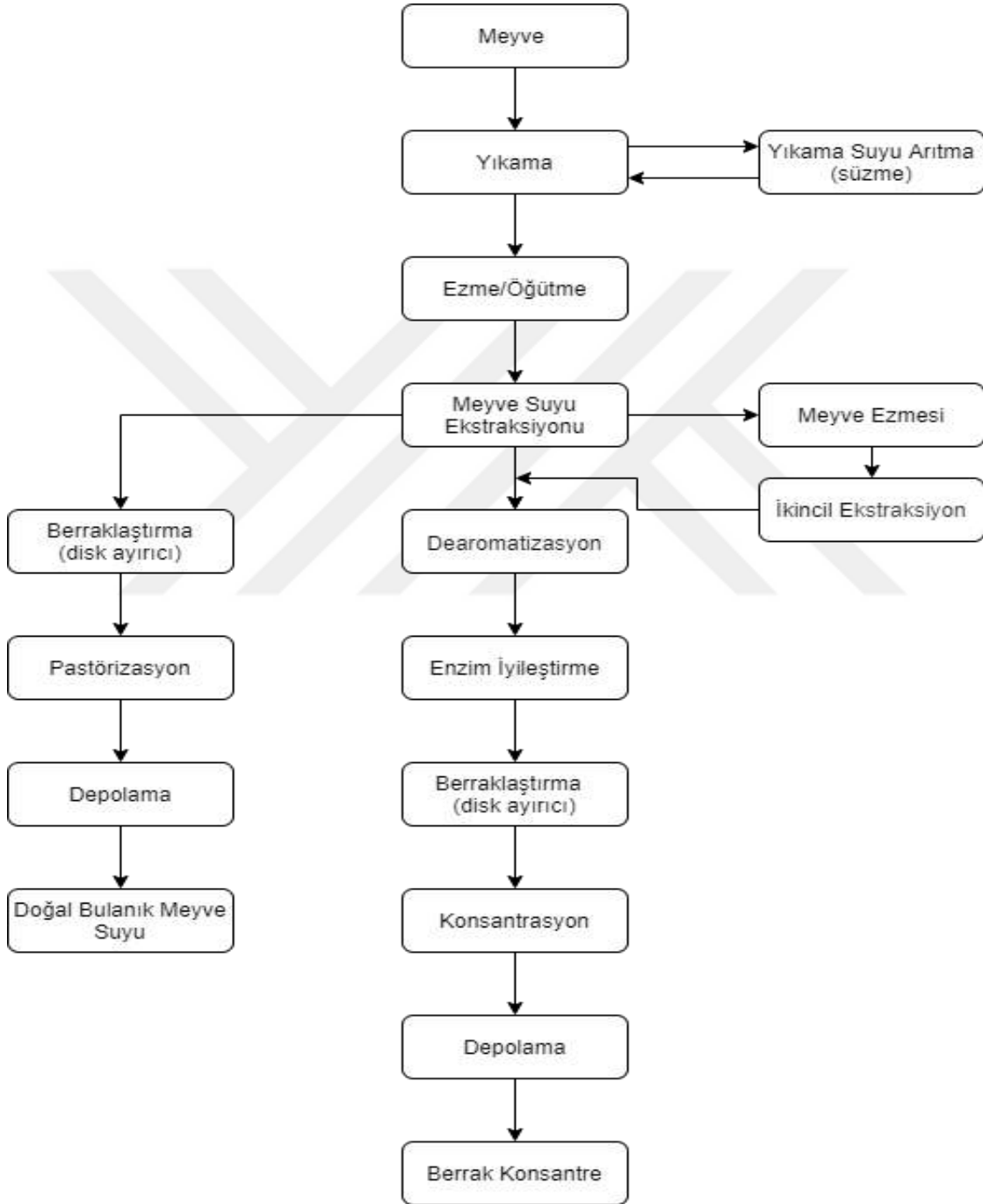
Doğanın en bol ve sağlıklı yiyeceklerinden birisi olarak kabul edilen meyveler, aynı zamanda birbirlerinden çok farklı renk, koku, aroma gibi karakteristik özellikler taşımaktadır. Meyve suyu üretiminde bu özelliklerin korunarak ve desteklenerek içeceğe yansıtılması, hassasiyet gösterilmesi gereken bir konudur. Doğada yüzlerce çeşit meyve bulunmaktadır. Elma ve çilek gibi meyveler ılıman iklimlerde, narenciye ve egzotik meyveler ise tropikal iklimlerde yetişmektedir. Birçok meyvenin yetiştiği bölgenin kültürü ve dini üzerinde etkisi olduğu bilinmektedir. Meyveler aynı zamanda tıbbi amaçlar için de kullanılan gıdalardır. Çünkü sağlık için gerekli vitaminler, mineraller ile enerji veren meyve şekerleri ve sağlığı koruyan antioksidanlar gibi bileşenler bakımından zengindirler. Günümüz teknolojisinde meyvelerin sahip olduğu bu özelliklerin bir kısmının üretim sırasında meyve sularına aktarılması öncelikli amaç konumundadır. Ticari olarak temin edilebilen çoğu meyve suyu, doğrudan meyve suyu olarak veya konsantre içecek formunda üretilmektedir (Ryan, 2014; Taylor, 2016b).

Meyveler genel olarak aşağıdaki şekilde kategorize edilmektedirler.

- | | |
|--------------------------------|--|
| 1-Narenciye: | Portakal, mandalina, greyfurt, limon vs. |
| 2-Yumuşak meyveler: | Çilek, yaban mersini, ahududu, böğürtlen, beyaz, kırmızı, siyah üzüm vs. |
| 3-Çekirdekli meyveler: | Şeftali, kayısı, erik, kiraz vs. |
| 4-Yumuşak çekirdekli meyveler: | Elma, armut, ayva vs. |
| 5-Egzotik meyveler: | Muz, ananas, nar, kavun, mango, kivi, incir vs. |

Meyve suları, pazar gereksinimlerine bağlı olarak çeşitli kategorilerde değerlendirilebilmektedir. Gerçekte saf ve taze olarak nitelendirilebilecek tek meyve suyu, tüketilmeden hemen önce meyvenin sıkılması ile elde edilen meyve sularıdır. Meyve suyu üretiminde de diğer içeceklerde olduğu gibi kullanılan suyun fiziksel, kimyasal, mikrobiyolojik ve organoleptik özellikler açısından uygun olması büyük önem taşımaktadır.

Meyve nektarı, meyve suyu, konsantre meyve suyu, meyve püresi, konsantre meyve püresi veya bu ürünlerin karışımına eklenen suya şeker, bal, şurup veya tatlandırıcılar ilave edilerek ya da edilmeden üretilen fermente edilmemiş ancak edilebilir içecekler olarak tanımlanmaktadır (Ryan, 2014). Şekil 2.6’da meyve suyu üretim aşamaları detaylı şekilde verilmektedir.



Şekil 2.6. Meyve suyu üretimi akış şeması (Taylor, 2016b).

2.4. Alkolsüz İçecek Üretim Süreci

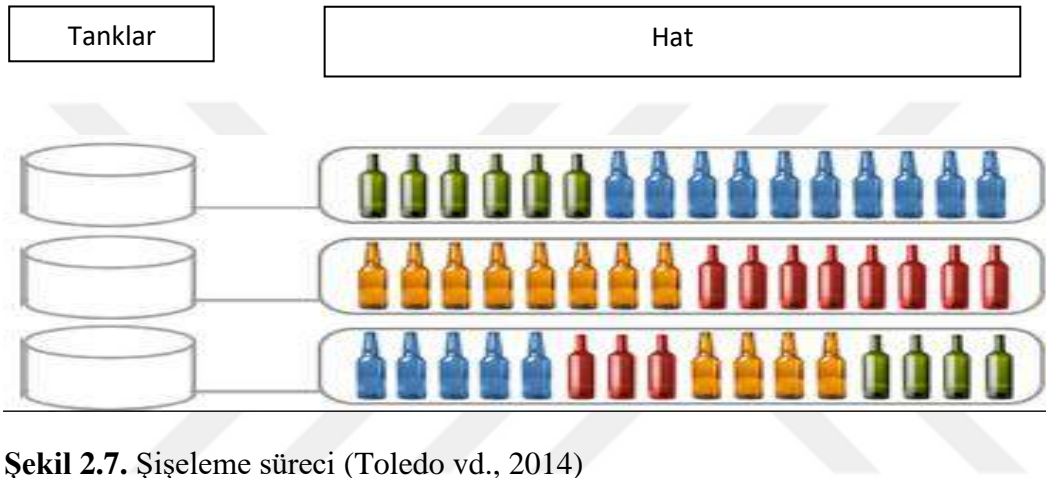
Alkolsüz içeceklerin üretimi temel olarak sıvı aroma hazırlama ve şişeleme olmak üzere iki aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada sıvı aroma (konsantre, şurup ve su) farklı kapasitelerdeki tanklarda hazırlanmaktadır. Tanklar aynı anda iki farklı sıvı aromanın hazırlanabilmesi için uygun değildir. Teknik nedenlerden dolayı yeni bir sıvı aromanın hazırlanabilmesi için tankın boşaltılması gerekmektedir. Bu işlemde homojenliğin sağlanabilmesi için minimum miktarda sıvı aroma kullanılmalı, bileşenlerin tam olarak karıştırılması için ise pervane tankın içini tamamen kaplamalıdır. Sıvı aroma hazırlama sürecinde tanklar hazır durumda bekletilmeli, bir tanktaki sıvı aroma şişelenirken başka bir tankta yeni bir sıvı aroma hazırlanmalıdır (Ferreira, Morabito ve Rangel, 2009).

Alkolsüz içeceklerin üretiminde en önemli unsur sıvı aromanın formülasyonudur. Sıvı aromalar genel olarak esanslar, renklendiriciler, tatlandırıcılar ve koruyucu maddeler kullanılarak önceden belirlenmiş formüllere göre hazırlanmaktadır. İkinci aşamada ise sıvı aromalar üretildikleri ünitelerden sabit bir oranda su ekleyen distribütörlere gönderilmekte ve dolmuş hatlarında şişelenmektedir (Ferreira vd., 2009; Ryan, 2014).

Bir dolmuş hattı genel olarak şişeleri yıkayan, sıvı aroma ve suyu (gazlı veya gazsız) şişelere dolduran daha sonra mühürleyen, etiketleyen ve paketleyen bir konveyör hattı ile makinelerden oluşmaktadır. Şişelemede makine başlangıçta belirli bir alkolsüz içecek türünün şişelere doldurulması için ayarlanmaktadır. Başka bir içeceğin doldurulması için makinenin durdurulması ve gerekli tüm ayarlamaların yeniden yapılması gerekmektedir. Bir üründen diğerine geçiş süreleri makine kapasitesini etkileyebilmektedir. Bu nedenle de üretim süreci planlanırken kurulum süresi ile birlikte dikkate alınmalıdır. Tank kurulumundan sonra, hammaddeler şişelendikleri doldurma hattına gönderilmektedir. Her dolmuş hattı, kaç tank mevcut olursa olsun, bir seferde sadece bir tanktan hammadde almaktadır. Hatlar aynı meşrubat aromasını şişeliyorsa, bir tankın aynı anda birden fazla dolmuş hattı için hammadde sağlaması mümkün olabilmektedir. Şekil 2.7’de gösterildiği gibi çoğunlukla her bir dolmuş hattına sadece bir tank atanmaktadır.

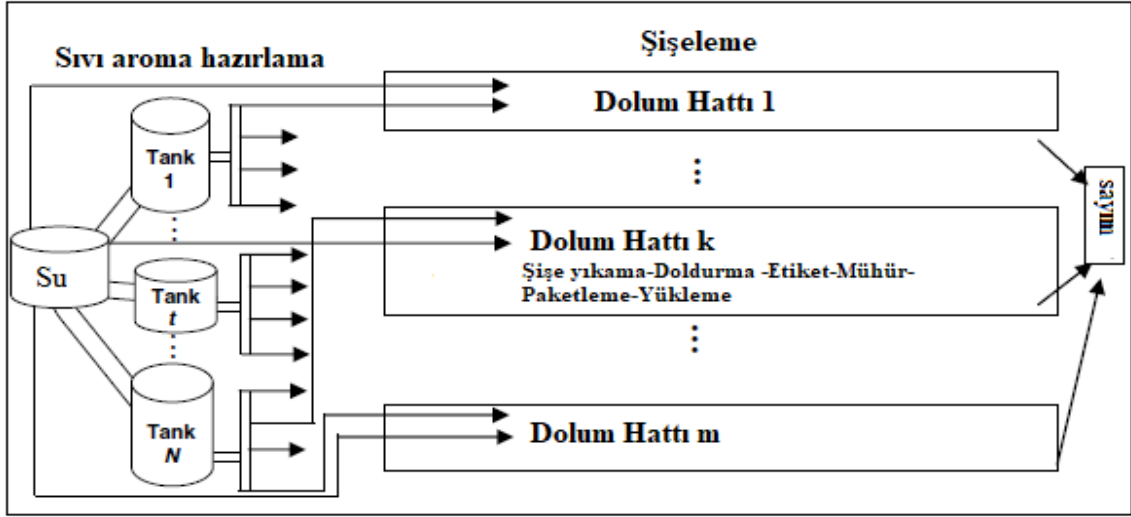
Dolmuş hattında hammadde kutu, cam, plastik gibi farklı tür ve boyuttaki şişelere doldurulabilmektedir. Üretim hatları genellikle her şişe tipi ve boyutu için farklı işlem

sürelerine sahip olacak şekilde tekrar ayarlanmaktadır (Toledo, Oliveira, Freitas Pereira, França ve Morabito, 2014)



Şekil 2.7. Şişeleme süreci (Toledo vd., 2014)

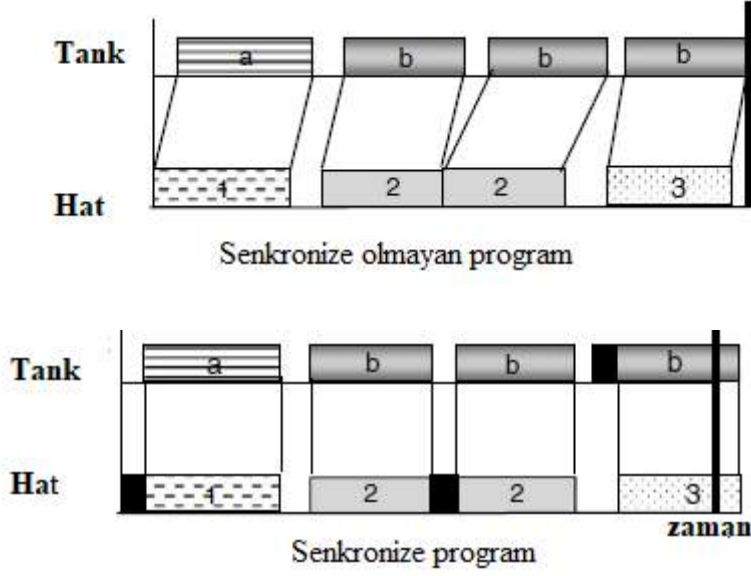
Alkolsüz içecek üretiminde şişeleme işlemi, tüm dolum hatlarının aynı kaynaktan su aldığı ancak mevcut tankların sayısı ne olursa olsun bir seferde sadece bir tanktan sıvı aroma aldığı bir planlama ve işleyişle gerçekleşmektedir. Bunun yanısıra aynı sıvı aroma için bir tank, birden fazla dolum hattına sıvı aroma sağlayabilmektedir. Şekil 2.8'de alkolsüz içecek dolum hattı şematik olarak verilmektedir.



Şekil 2.8. Alkolsüz içecek dolum hattı (Ferreira vd., 2009).

Şekil 2.8’de de N tankının aynı anda dolum hatları k ve m için sıvı aroma sağladığı, bu dolum hatlarının ise sadece N tankından sıvı aroma aldığı açıkça gösterilmektedir. Bu dolum hatları başlangıçta belirli bir sıvı aromayı, belirli bir şişe boyutuna doldurmak için ayarlanmaktadır. Tanklardaki sıvı aroma her değiştiğinde, temizleme ve makine ayarları için kurulum süresi de değişmektedir. Bu süre değişimi tanklarda hazırlanacak içecek aromalarının türlerine göre uzayıp kısalarak kendini göstermektedir. Tanklarda arka arkaya aynı sıvı aroma hazırlanacak olsa bile yine de belli bir değiştirme süresine ihtiyaç duyulmaktadır. Dolayısıyla üretim sürecinin planlamasında, parti büyüklüğü ve üretim sırasının da göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Genel olarak, üretim planlaması önceden belirlenmiş bir alkolsüz içecek talebini karşılamak için yapılmış olsa da, acil ürün taleplerinin bir anda karşılanması sıkça karşılaşılan bir durumdur.

Alkolsüz içecek üretim planlamasında dikkate alınması gereken bir diğer önemli nokta, sıvı aroma hazırlama ve şişeleme aşamaları arasındaki senkronizasyondur. Senkronizasyonun dikkate alınmadığı durumlarda, üretim programının pratikte uygulanması mümkün olamamaktadır. Belirli bir tanktaki sıvı aroma, şişeleme işlemi için dolum hatları hazırlanmadıkça hatlara gönderilmemektedir. Aynı şekilde, gerekli sıvı aroma hazır değilse, dolum hattında sıvı aromanın hazırlanması beklenmektedir.



Şekil 2.9. Dolum programları (Ferreira vd., 2009).

Şekil 2.9 (a-b)'de bir dolum hattında sıvı aroma değişimindeki geçiş süresi ve hat-tank arasındaki senkronizasyon gösterilmektedir. Senkronize olmayan programda tank ve hatlar arasındaki uyumsuzluk, tanklardaki aroma değişimi sırasında hatların bekletilmesinden kaynaklanmaktadır. Şekil 2.9 (b)'görülen siyah dikdörtgenler üretimin senkronize olması için gerekli bekleme süresini ifade etmektedir. Alkolsüz içecek üretim tesislerinde kullanılan tank ve hatların sayısı, ürün çeşitliliği ve miktarı tesis kapasitesine göre planlanmaktadır.

2.5. Alkolsüz İçecek Sanayi

Alkolsüz içecek sektörü, gazlı alkolsüz içecekler de dahil olmak üzere alkolsüz içecekleri üreten, paketleyen, pazarlayan ve ileten işletmeleri kapsayan geniş kapsamlı bir iş koludur (Ferreira vd., 2009). Bu sektörde faaliyet gösteren şirketler kapasiteleri, pazar hacimleri, pazar konumları, finansal kaynakları ve ürün politikaları bakımından farklılık göstermektedir. Pazarın büyüme potansiyeli artan sayıda yeni ürün ve pazar payı rekabeti ile birlikte alkolsüz içecek üreticilerine çeşitli zorluklar getirmekte, üretim ve süreç yönetiminin geliştirilmesi ile ilgili endişelere sebep olmaktadır. Ürün planlaması yapılırken iki konuya özellikle dikkat edilmesi gerekmektedir. Öncelikle ürün ile ilgili ürün yönetimi ve planlamasının detaylı şekilde yapılması gerekmektedir. Sonrasında ise alkolsüz içecek üretim tesisleri için tipik ürün politikasının temel özellikleri kategorize edilmelidir. Bu sayede bir yandan ürün planlamasının kapsamı ve içeriğinin, diğer yandan da uygulama yoluyla alınacak kararların ortaya koyulmasına imkan verilmelidir (Radev, 2014).

Sektörde çok sayıda küçük, yerel şirket kendisine yer bulabilmektedir. Ancak küresel bir içecek şirketinin başarısı, markanın sahibi olan sıvı aroma üreticisi ile şişeleycileri arasındaki ilişkiye sıkı sıkıya bağlıdır. Yoğun rekabet ortamı, değişen tüketici talepleri ve artan maliyetler göz önüne alındığında, alkolsüz içecek sektörü iki büyük zorlukla karşı karşıya kalmaktadır. Bu zorluklar marka gücünü, pazar konumunu korumak, fiyatlandırma stratejisini dengeleyerek istikrarlı büyüme ile kâr ve verim artışı sağlamak olarak özetlenmektedir. (Ferreira vd., 2009).

Alkolsüz içecekler birçok uluslararası pazarda yer bulan popüler ürünlerdir. Kişi başına tüketim miktarları farklı olmakla birlikte, çeşitli sosyal ve ekonomik gruplar tarafından tüketilen ürün gruplarıdır. Alkolsüz içecek pazarı çok farklı ürünler, dinamik değişkenler ve yoğun teknelci rekabet ile karakterize edilmektedir. Stratejik iş kararları ile ürün politikasının özellikleri arasında sıkı bir ilişki olduğu da göz önünde bulundurulmalıdır.

Alkolsüz içecekler (tatlı alkolsüz içecekler, şişelenmiş su, meyve suları ve nektarlar, buzlu çaylar, enerji içecekleri) kapsamında tanımlanan ürünler, çeşitli grup ve alt ürün gruplarından oluşmaktadır. Bu ürün gruplarında, tüketicilerin ihtiyaçlarının karşılanması ve memnuniyetlerinin esas alınması ile ürün özelliklerinin iyileştirilmesi ve geliştirilmesi yoluna gidilmektedir.

Sektörde tanımlanan bireysel temel ürün birimleri genel olarak şişelenmiş sular (mineral, kaynak, aromalı, gazlı), temel tat ve diyet özelliklere sahip gazlı içecekler, nektarlar, meyve konsantreleri, meyve suları, meyve kokteylleri, enerji içecekleri, hazır içecekler, tozlar, tabletler, buzlu çaylar gibi bir kategori veya segment içindeki belirli bir ürün grubuna karşılık gelmektedir (Radev, 2014).

2.5.1. Alkolsüz İçecek Pazarı

Her geçen gün gelişen ürün özellikleri ile tüm dünyada alkolsüz içecek sektörünün, büyüme eğiliminde olduğu bilinmektedir. 2019 yılında uluslararası alkolsüz içecek ticareti 22,1 milyar doları olarak gerçekleşmiştir. Sektörde 2015 yılından itibaren küresel anlamda alkolsüz içeceklerin ticari değerinin ihracatçı ülkeler için ortalama %21,5 oranında arttığı belirtilmektedir. Alkolsüz içecek kategorisinde, gazlı alkolsüz içeceklerin küresel ihracat değeri 2019 yılı için 10,2 milyar dolar seviyesinde gerçekleşmiş olup, bu değerinin 2018–2019 yılları arasında yaşanan %0,6'lık düşüşe rağmen 2015'den itibaren %30'luk bir artışa karşılık geldiği ifade edilmektedir. Tüm alkolsüz içecek türleri için Avrupa ülkeleri 2019

yılında 14,9 milyar dolarlık bir uluslararası ticaret gerçekleştirmiştir. Bu miktar küresel ihracat değerinin %67,4'ü anlamına gelmektedir. Avrupa ülkelerini %18,8'lik ihracat değeri ile Asya, %9,4 ile Kuzey Amerika, %2,3 ile Latin Amerika takip etmektedir. 2019 yılında küresel alkolsüz içecek ihracatının %76,4'ü Tablo 2.4'de verilen 15 ülke tarafından gerçekleştirilmiştir.



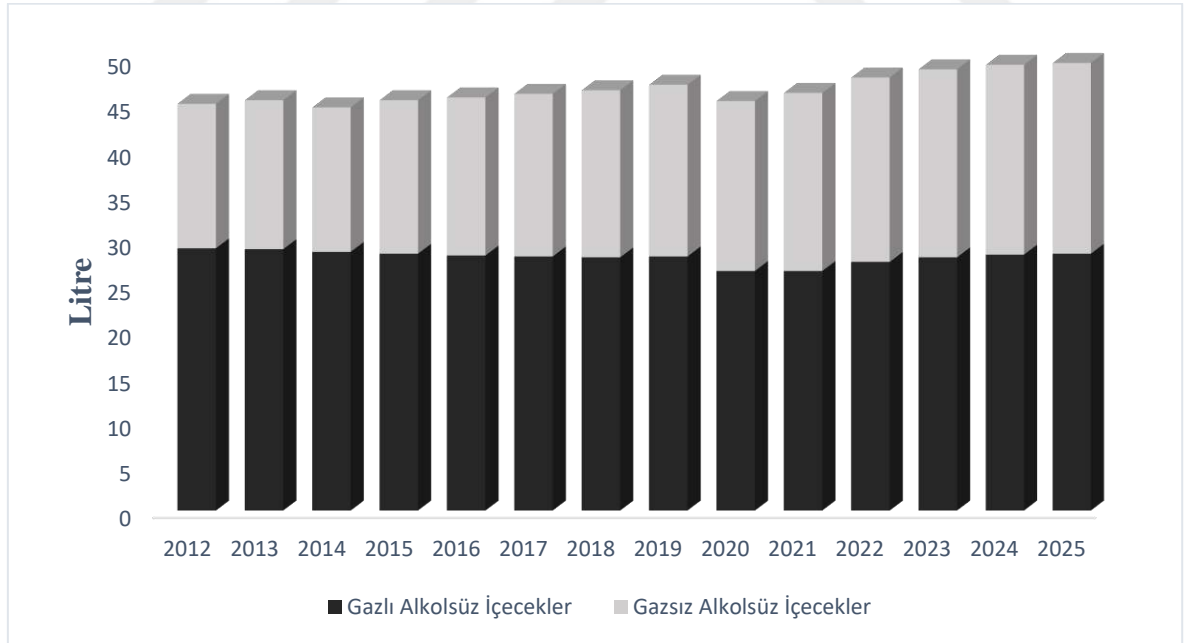
Çizelge 2.4. Alkolsüz içecek ihracat değerleri (Exports).

Ülke	İhracat Değeri (milyar dolar)	Oran (%)
Avusturya	3,3	14,8
Almanya	1,92	8,7
Hollanda	1,9	8,6
İsviçre	1,87	8,5
Tayland	1,6	7,2
ABD	1,3	5,8
Belçika	0,893	4
Fransa	0,771	3,5
İtalya	0,612	2,8
İngiltere	0,590	2,7

Güney Kore	0,496	2,2
Meksika	0,495	2,2
Danimarka	0,432	2
İspanya	0,407	1,8
Polonya	0,332	1,5

2015 yılından bu yana en hızlı büyüyen ihracatçı ülkeler %72,2'lik büyüme oranı ile Hollanda, %70,6 ile Meksika, %61,6 ile Tayland ve %44,7 ile İtalya olarak sıralanmaktadır. İçecek ihracatında düşüş yaşayan 4 ülke ise Polonya (%9,5), Amerika (%6), İsviçre (%1,2) ve Fransa (%1) olmuştur (Exports).

Alkolsüz içecek segmentinde genel olarak 2021 yılında 394.179 milyon doları gazlı ve 348.055 milyon doları gazsız olmak üzere toplam gelirin, 742.235 milyona ulaşması beklenmektedir. Aynı şekilde %5'i gazlı ve %5,8'i gazsız olmak üzere, pazarın 2021-2025 yılları arasında yıllık ortalama %5,4 oranında büyüyeceği tahmin edilmektedir. Meyve suları pazarında gelirin 2020 yılında 96.674 milyon dolar seviyesine ulaşması, 2020-2025 yılları arasında ise pazarın yılda yaklaşık %6,5 oranında büyümesinin beklendiği belirtilmektedir.



Şekil 2.10. Alkolsüz içecek tüketim miktarı tahminleri (Statistics).

Şekil 2.10'da 2012-2025 yılları arasında kişi başına düşen, tahmini gazlı ve gazsız alkolsüz içecek tüketim miktarları verilmektedir. 2020 yılında gazlı ve gazsız alkolsüz içecek

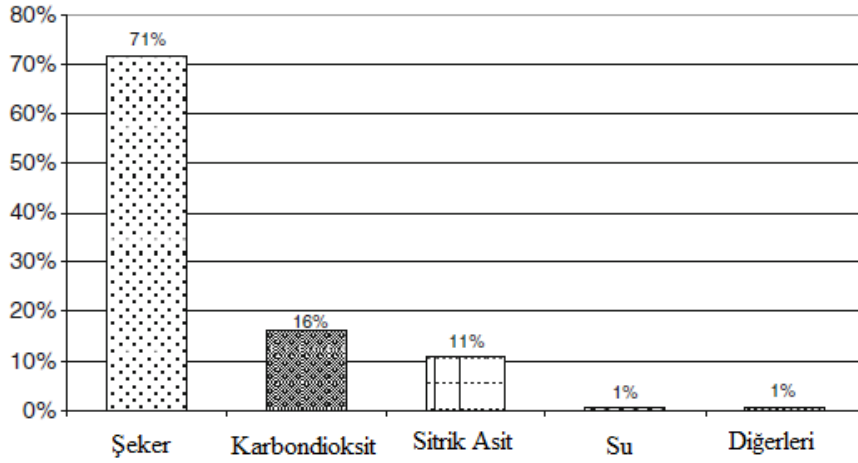
segmentinde kişi başına tüketime, 26,5 L gazlı ve 18,7 L gazsız olmak üzere toplam 45,2 L olarak gerçekteşeeği ifade edilmektedir. Bunun yanısıra aynı yıl için meyve suyu tüketimeinin ise 4,5 L olacağı tahmin edilmektedir. (Statistics).

2.6. Alkolsüz İçecek Sanayinin Çevresel Etkileri

Günümüzde gazlı, gazsız, konsantre içecekler, meyve suları veya meyve aromalı içecekler, şişelenmiş sular vs. gibi çok geniş bir ürün grubunu kapsayan alkolsüz içecek sektörünün çevresel etkileri tam olarak bilinmemektedir. Yiyecek içecek sanayinin sera gazı emisyonuna katkıda bulunduğu kabul edilmekle birlikte, sadece alkolsüz içecek sektörünün bu katkı içerisindeki payı hakkında henüz bir bilgi bulunmamaktadır. Ancak içecek sektörünün çevresel etkileri ile ilgili değerlendirmelerin, ambalaj sektörünün etkilerini de dikkate alması gerektiği vurgulanmaktadır. Bunun en temel nedeni ise tüm dünyada ambalaj sektörü açısından en önemli alıcının içecek sektörü olduğu gerçektir. Bu durum hızla artan ambalaj atıkları ve içecek sanayinin ambalaj atıkları ile katı atık akışına katkısı göz önünde bulundurularak ele alınmalıdır.

Alkolsüz içecek sektörünün çevresel etkileri genel olarak alkolsüz içeceklerin üretimi, ambalaj malzemelerinin üretimi, içeceklerin ambalajlanması, pazara sunulması, tüketilmesi, atık oluşumu ve atık yönetimi aşamalarındaki etkileri olarak sınıflandırılmaktadır. Şekil 2.11'de mevcut verilere göre sektörün küresel ısınma, katı atık ve atıksu oluşumuna bağlı olarak çevresel etkileri verilmektedir.

bu süreçte ortaya çıktığı bilinmektedir. Bu işlemlerden sonra ise içeceklerin öncelikle perakende firmalarına oradan da tüketicilere ulaştırılması ile ürünün pazara sunulması süreci tamamlanmaktadır. İçeceklerin üretiminden pazara sunulması ve tüketimine kadar geçen tüm aşamalarında ortaya çıkan çevresel sorunlar bir yönetim yaklaşımı çerçevesinde ile ele alınıp, değerlendirilmesi gereken konulardır.



Şekil 2.12. Alkolsüz içecek bileşenlerinin küresel ısınmaya katkısı (Amienyo vd., 2013).

Alkolsüz içecek üretiminde kullanılan temel hammaddelerin, küresel ısınma üzerindeki etkileri Şekil 2.12’de verilmektedir. Gazlı alkolsüz içeceklerin en temel bileşenleri su, şeker, karbondioksit, sitrik asit ve aromalardır. Bunlar içerisinde küresel ısınma açısından en riskli bileşeni, %71’lik katkı payı ile şeker oluşturmaktadır. Üretiminde herhangi bir etkiye sahip olmamasına rağmen CO₂, küresel ısınmaya potansiyel katkısı nedeniyle ikinci en büyük bileşendir. Bu durum temel olarak içeceğe eklenmeden önce saflaştırılması ve sıvılaştırılması işlemlerinde kullanılan enerjiden kaynaklanmaktadır. İçeceklerin en temel bileşeni olan suyun etkisi ise %1’lik potansiyel katkısıyla çoğunlukla ihmal edilmektedir. Küresel ısınmaya içecek üretiminin yanısıra ambalaj üretiminden kaynaklanan ciddi bir potansiyel katkı da söz konusu olmaktadır. Bu durum çoğunlukla elektrik tüketiminden kaynaklanmakta olup, genel olarak 2 L’lik pet şişeler için %26, 0,5 L’lik pet şişeler için %13, cam şişeler için %7 ve alüminyum kutular için %4 olarak verilmektedir (Amienyo vd., 2013).

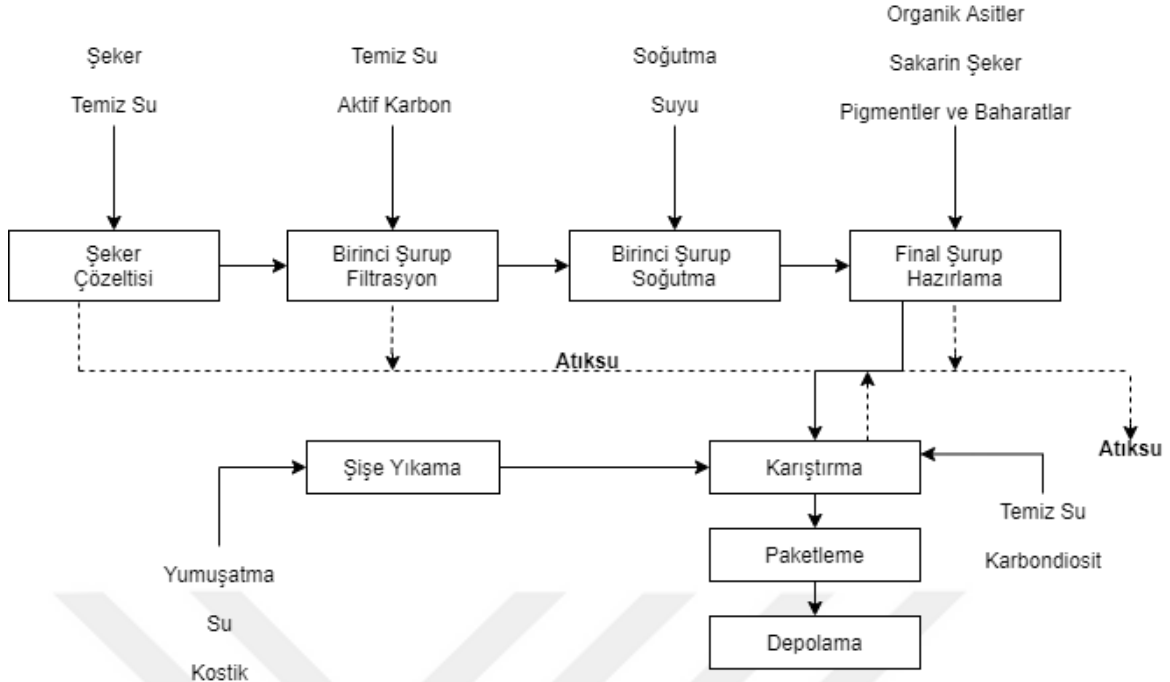
Alkolsüz içecek üretiminde, ürünün temel bileşenlerinden birisi de sudur. Önemli bir hammadde olmasının yanısıra prosesin pek çok aşaması için fazla miktarda suyu ihtiyaç duyulmaktadır. Bu durum büyük miktarda atıksu oluşmasına neden olmakta, bu da atıksuları içecek sektörünün en önemli çevresel risklerinden birisi haline getirmektedir (Victoria-

Salinas, Martinez-Miranda, Linares-Hernandez, Vazquez-Mejia, Castaneda-Juarez ve Almazan-Sanchez, 2019). Günümüzde çoğu endüstriyel üretim sürecinin farklı aşamalarından çevre ve insan sağlığını tehdit etme potansiyeline sahip atıksular açığa çıkmaktadır. Arıtılmamış veya uygun şekilde arıtılmamış endüstriyel atıksuların alıcı ortama deşarjı, bu ortamların doğal dengesinin bozulmasına yol açmaktadır. Endüstriyel atıksuların yönetiminde çoğunlukla BOİ, KOİ, AKM ve pH gibi temel parametreler esas alınarak değerlendirmeler yapılmaktadır (Boguniewicz-Zablocka, Capodaglio ve Vogel, 2017).

1.6.1. Alkolsüz İçecek Sanayi Atıksuları

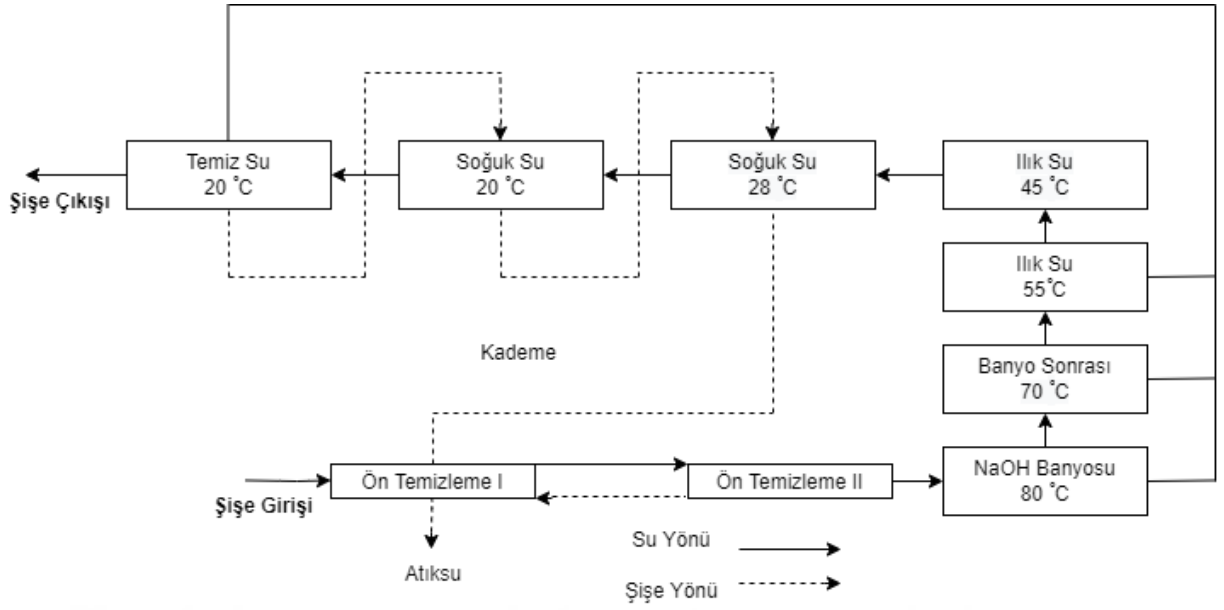
Genel olarak temel gıda üretimi büyük miktarlarda su gerektiren bir üretim sürecidir. Tüm dünyada endüstriyel üretimde kullanılan tatlı suyun üçte ikisinden fazlası gıda üretiminde kullanılmaktadır. Yeryüzünde tatlı su kaynaklarının hızla tükendiği, dünyanın pek çok yerinde tatlı suya ulaşmanın zorlaştığı bilinmektedir. Veriler 2025 yılına kadar dünya nüfusunun %35'inin yaşadığı ülkelerin, su sıkıntısı veya kıtlığı çeken ülkeler olacağını göstermektedir. İçecek sanayi büyük miktarda tatlı su kullanan bir üretim koludur. Alkolsüz içecek üretiminde su, %80 gibi bir oranla ana unsuru oluşturmaktadır. Proseste 1 L içecek üretmek için yaklaşık 3-4 L tatlı su gerekmektedir. Bu kadar yoğun su kullanımı önemli miktarda atıksu oluşumunu da beraberinde getirmektedir (Hsine, Benhammou ve Pons, 2005; Victoria-Salinas vd., 2019).

Alkolsüz içecek üretiminden açığa çıkan atıksular çoğunlukla şişelerin, şurup hazırlama ekipmanlarının, dolum ve karıştırma ekipmanlarının yıkanmasından, soğutma ve zemin temizleme işlemlerinden kaynaklanmaktadır. Proseste ihtiyaç duyulan suyun büyük bir kısmı soğutma, zemin temizleme ve yıkama ile pompaların ve proses hatlarının temizlenmesinde kullanılmaktadır. Bir alkolsüz içecek prosesinde su kullanımı ve atıksu oluşum noktaları Şekil 2.13'de gösterilmektedir.



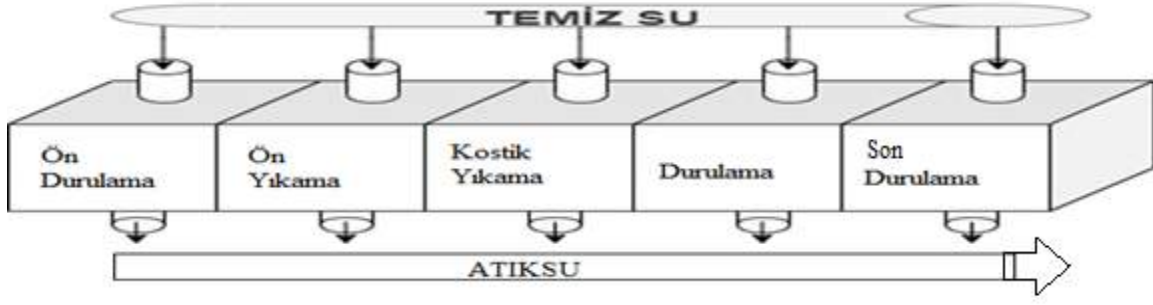
Şekil 2.13. Prosesin su kullanım ve atıksu oluşum noktaları (Hsine vd., 2005).

Tesislerde su tüketimi açısından şişe yıkama işlemi özellikle dikkate alınması gereken bir süreçtir. Bu süreçte genel olarak ihtiyaç duyulan suyun, tesisin günlük su kullanımının yaklaşık %50-60'ına karşılık geldiği belirtilmektedir. Modern tesislerdeki şişe yıkama işlemlerinde şişe başına 150-200 mL temiz suya ihtiyaç duyulurken, eski tesislerde bu miktar 600 mL'ye kadar çıkmaktadır. Literatürde bu, orta ölçekli tesisler için 20000-30000 m³/yıl, daha büyük tesisler için ise en az 250000 m³/yıl olarak verilmektedir (Haroon, Waseem ve Mahmood, 2013; Hsine vd., 2005). Şekil 2.14'de üretim tesislerindeki şişe yıkama prosesi ve atıksu oluşum noktaları verilmektedir.



Şekil 2.14. Şişe yıkama prosesi (Hsine vd., 2005).

Şişelerin yıkanmasında sodyum hidroksit, deterjan, klor çözeltisi vs. gibi çok çeşitli kimyasallar kullanılmaktadır. Yıkama işlemi ön durulama, ön yıkama, kostik yıkama ve son durulama gibi farklı aşamalardan meydana gelmektedir. Şişeler önce yıkanmakta ve sıcak su ile ön durulamadan geçirilmekte ardından 5-20 dakika boyunca 60-70°C’de %2-3’lük sodyum hidroksit çözeltisi bulunan bölmede bekletilmektedir. Şişe yıkama işlemi üretim sürecinin en önemli aşamalarından birisini oluşturmaktadır. Böylelikle şişelerin dolum işleminden önce gerek mikroorganizmalar gerekse diğer kirletici ve kimyasal maddelerden arındırılması sağlanmaktadır. Bu işlem hem gıda-içecek buna bağlı olarak halk sağlığı, hem de içeceğin pazara sunumu açısından bir zorunluluktur. Bu bölmeden ayrıldıktan sonra şişeler, son durulamada, bol miktarda su (28°C) ile yıkanmaktadır. Şekil 2.15’de tipik bir şişe yıkama ünitesi verilmektedir (Haroon vd., 2013).



Şekil 2.15. Şişe yıkama ünitesi (Haroon vd., 2013)

Şişe yıkama makineleri, spreylere ve dolum makineleri gibi büyük ekipmanlar, proses su kullanımı ile ilgili kriterlerin bir parçası olarak planlamaya dahil edilmelidir. Alkolsüz içecek üretiminde aylık su tüketimi 7000-25000 m³ arasında değişmektedir. Bu süreçte aynı zamanda tüketilen suyun %56'sı ile %73'ü oranında su kaybının gerçekleştiği belirtilmektedir.

Alkolsüz içecek endüstrisinde su önemli bir hammadde bir diğer ifade ile ürünün temel bileşenlerinden biri konumundadır. Bununla birlikte tüketilen toplam suyun sadece %20-30'u üründe kalmakta geri kalanı atmosferik emisyon ve atıksu formunda deşarj edilmektedir (Hsine vd., 2005).

Alkolsüz içecek endüstrisinde açığa çıkan atıksuyun, potansiyel olarak en zararlı bileşenlerini deterjanlar ve diğer temizlik ürünü kalıntıları oluşturmaktadır. Tesis ve ekipmanların temizlenmesi sürecinde atıksu akışına katılan farklı kimyasal maddeler nedeniyle bu sektöre ait atıksular, değişken kirlilik yükü ile karakterize edilmektedir. Genel olarak içecek endüstrisi atıksuları şurup ve içeceklerin dökülmesinden, şişe, kutu, ekipman ve makinelerin yıkanmasından, makine ve ekipmanların bakım ve yağlanmasından kaynaklanan çok çeşitli kimyasal maddeler içermektedir. Bu atıksuların kirlilik yükü çoğunlukla BOİ ve KOİ parametreleri ile tanımlanmaktadır (Boguniewicz-Zablocka vd., 2017).

Şurup hazırlama işlemi prosesde kirlilik anlamında en riskli aktivite olarak kabul edilmektedir. Bu süreçte sükröz açısından zengin atıksular açığa çıkmaktadır. Alkolsüz içecek üretiminde atıksuyun BOİ yüküne en büyük katkıyı proses süresince atıksuya karışan şeker atıkları ve kalıntıları yapmaktadır. Bunlar genellikle içeceklerin kutulanması, şişelenmesi ve karıştırılması işlemleri sırasındaki dökülme ve yıkamadan kaynaklanmaktadır. Genel olarak 100 g fruktoz 70 g BOİ yüküne sebep olmaktadır (Hsine vd., 2005). TOK parametresi de atıksularda, üretim sırasında kullanılan çeşitli tatlandırıcı ve renklendirici maddelerin göstergesi durumundadır.

Alkolsüz içecek üretiminde, ürün grubunun özelliklerine bağlı olarak sükröz, glikoz ve fruktoz gibi doğal tatlandırıcılar, sakarin, aspartam vs. gibi yapay tatlandırıcılar, meyve suyu, meyve nektarı veya meyve püreleri, çeşitli aromalar, renklendiriciler, koruyucular, asit düzenleyiciler gibi ürünün içeriğinde bulunan çok sayıda maddenin biraraya getirilerek, tam olarak karıştırılması sağlanmaktadır. Bu karıştırma işleminin yapıldığı ünitelerin yıkanması sırasında açığa çıkan atıksular, çoğunlukla yüksek organik madde ve nütrient, yüksek KOİ ve bulanıklık ile karakterize edilmektedir. Söz konusu atıksular şeker (sükröz, fruktoz, glikoz, laktoz) veya yapay tatlandırıcı (aspartam, asesülfam K, sakarin ve siklamat), asit düzenleyici (sitrik, malik, fosforik, karbonik ve tartarik asit), aroma, renklendirici ve koruyucu madde, mineral tuzlar, bikarbonatlar, meyve suyu ya da sebze ekstrakt kalıntıları içermektedir. Atıksuda bulunan toplam organik maddenin yaklaşık %62'si çözünür formdadır. Ayrıca bazı ürün gruplarındaki içeceklerin pH'sı çözünmüş karbondioksit (CO₂)/karbonik asit (H₂CO₃) ve seyreltilmiş fosforik asit çözeltisi ilavesi nedeniyle 2,5-4 aralığında olmaktadır. Buna karşılık üretim hatları ve ekipmanların yıkanması nedeniyle de son derece alkali karakterli bir atıksu oluşmaktadır. Atıksulardaki alkalinite (HCO₃⁻, CO₃⁻², OH⁻) çoğunlukla basit bir nötralizasyon işlemi ile giderilememektedir. Bu durum karbonat/bikarbonat sisteminin atıksuya kimyasal stabilite kazandırmasına neden olarak sonraki oksidasyon süreçlerini de büyük ölçüde engellemektedir. Ayrıca atıksuyun şeker içeriği, mikrobiyal büyüme için önemli bir enerji kaynağı anlamına gelmektedir (Victoria-Salinas vd., 2019).

Şişe yıkamadan kaynaklanan atıksular AKM, BOİ ve KOİ'nin sırasıyla yaklaşık olarak sırasıyla %56, %66 ve %65'ini temsil etmektedir. BOİ ve KOİ'nin yaklaşık %12'si şurup hazırlama ekipmanlarının yıkanması ve durulanmasından kaynaklanmaktadır. Çizelge 2.5'de prosesin çeşitli ünitelerinden açığa çıkan atıksu miktarları ile AKM, BOİ ve KOİ yüklerine olan katkıları verilmektedir.

Çizelge 2.5. Atıksu debileri ve kirlilik yüküne katkıları (Hsine vd., 2005).

Atıksu Kaynakları	Debi		AKM		BOİ		KOİ	
	m ³ /gün	%	kg/gün	%	kg/gün	%	kg/gün	%
Şişe Yıkama	309	61,79	46,35	55,98	401,7	66,351	803,4	65,18
Şurup ekipmanlarının yıkanması ve durulanması	30	6,00	6,00	7,25	36	5,946	72	5,84
Dolum ekipmanlarının yıkanması ve durulanması	32	6,40	4,80	5,80	44,8	7,400	89,6	7,27
Şurup filtrasyon ekipmanlarının yıkanması ve durulanması	42	8,40	12,60	15,22	75,6	12,487	163,8	13,29
Aktif karbon filtrenin yıkanması	46	9,20	6,0	8,33	23	3,799	55,2	4,48
Kum filtresinin yıkanması	4,5	0,90	0,68	0,82	1,35	0,223	2,7	0,22
Yumuşatıcı rejenerasyonu	28,6	5,72	4,29	5,18	17,16	2,834	34,32	2,78
Dekarbonatör rejenerasyonu	7,5	1,50	1,13	1,36	5,25	0,867	105	0,85
Basit şurup ekipmanlarının yıkanması	0,2	0,04	0,03	0,04	0,32	0,053	0,64	0,05
Şurup depolama tankının yıkanması	0,2	0,03	0,02	0,03	0,24	0,040	0,48	0,04
TOPLAM	500	100	83	100	605	100	1233	100

Alkolsüz içecek üretim tesislerinde gerçekleştirilen ölçüm ve takip işlemleri ile prosesin çeşitli aşamalarının, atıksu karakteri üzerindeki etkileri belirlenmeye çalışılmaktadır. Çizelge 2.6'da üretim sürecindeki çeşitli işlemlerin atıksu ile ilgili parametreler üzerindeki etkileri verilmektedir (Hsine vd., 2005).

Çizelge 2.6. Çeşitli işlemlerin atıksuların özelliklerine etkileri (Hsine vd., 2005).

İşlem	T°C	pH	KOI	BOİ	AKM	Debi
Son şurup ekipmanlarının yıkanması ve durulanması	++	++	++	++	++	++
Dolum ekipmanlarının yıkanması ve durulanması	++	++	++	++	+	+
Şurup filtrasyon ekipmanlarının yıkanması ve durulanması	+	+	+	+	+	+
Aktif karbon filtrenin yıkanması	-	-	++	++	++	+
Kum filtresinin yıkanması	-	-	-	-	-	+
Yumuşatıcı rejenerasyonu	-	-	-	-	-	+
De karbonatör rejenerasyonu	-	-	-	-	-	+
Basit şurup ekipmanlarının yıkanması	-	++	-	-	-	+
Şurup depolama tankının yıkanması	-	++	-	-	-	+
Şişe yıkama	-	-	++	++	+	-
Zemin yıkama	-	-	++	++	++	++

(++ : çok aşırı, +: aşırı, -: zayıf)

Genel olarak alkolsüz içecek sanayi atıksuları deşarj edildikleri alıcı ortamlardaki canlı yaşamını büyük ölçüde etkilemektedir. Özellikle yüksek konsantrasyonda nitrit, nitrat ve amonyum gibi inorganik azot bileşikleri ve fosfat içerikleri nedeniyle göl, nehir ve deniz gibi alıcı su ortamlarında ötrafikasyona neden olmaktadır. Sülfat ve klorürler de yine bu alıcı ortamlarda tuzluluk ve elektriksel iletkenliği arttıran önemli birer parametre olarak değerlendirilmektedir (Victoria-Salinas vd., 2019).

Ülkemizde alkolsüz içecek sanayi atıksularının alıcı ortama deşarjı 31.12.2004 tarihinde yürürlüğe giren 25687 sayılı Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği (SKKY, 2004) esas alınarak gerçekleştirilmektedir. Yönetmelikte içecek sanayi atıksularının alıcı ortama deşarj standartları ürün gruplarına göre 4 alt sektörde toplanmaktadır. Yönetmelikte yer alan içecek sanayi alt sektörleri Çizelge 2.7’de verilmektedir.

Çizelge 2.7. İçecek sanayi alt sektörleri (SKKK, 2004)

Sektör Sınıfı	Alt Sektör
Tablo 6.1	İçki Sanayi (Alkolsüz İçkiler Meşrubat Üretimi ve Benzerleri)
Tablo 6.2	İçki Sanayi (Alkol, Alkollü İçki Üretimi ve Benzerleri)
Tablo 6.3	İçki Sanayi (Malt Üretimi, Bira İmali ve Benzerleri)
Tablo 6.4	İçki Sanayi (Melastan Alkol Üretimi)

İçki sanayinin yönetmelikte tanımlanan alt sektörlerinden birisi olan “Alkolsüz İçkiler Meşrubat Üretimi ve Benzerleri” başlıklı sektör sınıfına ait alıcı ortam deşarj kriterleri Çizelge 2.8’de verilmektedir.

Çizelge 2.8. Alkolsüz içecek sanayi atıksuları deşarj standartları (SKKY, 2004).

Parametre	Birim	Kompozit Numune (2 saatlik)	Kompozit Numune (24 saatlik)
KOİ	(mg/L)	160	110
pH	-	6-9	6-9
Renk	(Pt-Co)	280	260

3. ELEKTROKOAGÜLASYON VE KİMYASAL KOAGÜLASYON YÖNTEMLERİ

3.1. Elektrokimya

Elektrokimya başta kimya ve elektrik olmak üzere pek çok bilim alanıyla güçlü bağlantıları olan bir bilim dalıdır. Kimya ve elektrik teorisinin gelişimi ile paralel olarak gelişen elektrokimya için en önemli aşama, yeterince güvenilir ve kararlı elektrik akımı sağlanabilen volta pilinin kullanılması ile gerçekleşmiştir. Bu akım özelliklerinin araştırılması ile elektrodinamik ve elektromanyetizma ile ilgili çalışmalarına temel oluşturulmuştur. Elektrik akımı ile ilgili etkileşim kanunları Andre-Marie Ampere (1820), voltaj ve akım

arasındaki orantılılık George Simon Ohm (1827), elektromanyetik indüksiyon Michael Faraday (1831), akım akışı sırasındaki ısı yayılımı ise James Prescott Joule (1843) tarafından yapılan çalışmalarla geliştirilmiştir. Aynı zamanda sulu tuz ve eriyik çözeltilerinin elektrolizini içeren araştırmalar ile potasyum ve sodyum gibi çok sayıda yeni kimyasal element keşfedilmiştir. Çözeltilerdeki akım akışı çalışmaları, su ve diğer maddelerin molekül yapısının polar olduğu başlangıç noktasının ve Jons Jakob tarafından formüle edilen maddenin moleküler yapısına ait elektrokimyasal teorinin oluşturulmasına olanak sağlamıştır. Faraday tarafından geliştirilen elektroliz yasaları ve 19 yüzyılın ikinci yarısında elektrokimyasal hücrelerin anlaşılabilmesi ile kimyasal termodinamik alanında sağlanan ilerlemeler, elektrokimya için büyük önem taşıyan bilimsel aşamalar olmuşlardır. Günümüzde elektrokimya, sistemlerin kimyasal, yüzeysel ve elektriksel özellikleri arasındaki nicel ilişkilerle ilgilenen bir bilim dalıdır. Elektrokimyanın bir dizi biyolojik prosesi incelemek ve yorumlamak için de özellikle önemli olduğu kabul edilmektedir. Modern elektrokimyanın uygulama alanı oldukça geniş olmakla birlikte, elektrokimyasal süreçlerin çoğu malzemenin büyük ölçekli kimyasal ve metalürjik üretimi açısından da önemli olduğu belirtilmektedir.

Günümüzde elektrokimya için çeşitli tanımlamalar kullanılmakla birlikte, çoğunun bu bilim dalını yeterince tanımlamadığı, yetersiz kaldığı düşünülmektedir. Elektrokimya başta kimyasal ve elektriksel enerjinin birbirlerine dönüşümü olmak üzere, elektrolit çözeltilerinin yapısını, metalik elektrotlar ve elektrolit çözeltileri arasındaki arayüzde meydana gelen olayları inceleyen bir bilim dalı olarak nitelendirilmektedir. Genel olarak elektrokimyanın konuları iyonik iletkenlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yanısıra iyonik iletkenler ve elektronik iletkenler veya yarı iletkenler arasındaki arayüzde meydana gelen olayları, çözeltideki iyonik reaksiyonların kinetiklerini de içerecek şekilde geniş kapsamlı olarak değerlendirilmektedir. Çalışmalar iyonik iletkenler ve bu iletkenlerden elektrik akımının geçişi sırasında meydana gelen olaylara odaklanmaktadır. Asitler, bazlar ve tuzlar suda çözüldüğünde tam ya da kısmi olarak iyonlara ayrılmaktadır. Sulu asit, baz ve tuz çözeltileri en yaygın ve detaylı incelenen iyonik iletkenlerdir. İletkenlik elektrokimya için önemli bir parametredir ve iletkenin termal iletkenlik ve viskozite gibi diğer özellikleri ile de yakından ilişkilidir.

Elektrokimyasal hücrelerde elektrot olarak adlandırılan elektronik iletkenler, iyonik iletkenlerle en az iki yerde temas etmektedir. Bu hücrelerden elektrik akımı geçmeye başladığında, akım önce elektrottan elektrolite sonra elektrolitten diğer elektrota geçmektedir.

Bu elektrotlardan ilki anot, ikincisi ise katot olarak adlandırılmakta olup, elektrolit içinde akımın yönü daima anottan katoda doğru olmaktadır. Elektrotların dahil olduğu kimyasal reaksiyonlar, elektrokimyasal reaksiyonlar ya da elektrot reaksiyonları olarak ifade edilmekte ve elektrot, elektrolit, sıcaklık vs. gibi dış koşullardan etkilenmektedir. Bu reaksiyonlardaki olası reaktanlar ya da ürünler elektrot materyali, elektrolitin bileşenleri ve ortamda bulunan diğer maddelerdir. Bu nedenle elektrotların özellikleri ve davranışları değerlendirilirken sistem elektrot, elektrolit ve reaksiyona dahil olabilecek diğer maddelerle birlikte bir bütün olarak ele alınmalıdır.

3.1.1. Elektrokimyasal Reaktörler

Elektrokimyasal reaktörler, (hücreler, tanklar) elektroliz işleminin gerçekleştirildiği ya da elektrik enerjisinin elektrokimyasal olarak üretildiği ünitelerdir. Bu reaktörler tasarlanırken kullanım amaçlarının yanısıra gerçekleşecek reaksiyonların özelliklerinin de göz önüne bulundurulması gerekmektedir. Bu reaktörlerde maksimum elektrik gücü ve çıkış değerleri geniş aralılarda değişmekte olup, gerek tasarımları gerekse işletilmeleri sırasında dikkate alınması gereken parametreler genel olarak elektrot aralıkları, ayırıcılar, reaksiyon bileşenlerinin temini ve ortamdan uzaklaştırılması, ölçek, malzeme seçimi, kütle ve hacim, ekonomik performans başlıkları altında toplanmaktadır.

Elektrot aralıkları;

Elektrokimyasal reaktörlerde elektrotlar arasındaki mesafe, elektrotların birim yüzey alanı başına düşen elektrolit hacminin belirlenmesinde esas alınan bir parametredir. Tasarımlarda elektrotlar arasındaki mesafe en fazla 10 cm olarak alınmaktadır. Elektrolit hacmi çok azaldığında, reaktan konsantrasyonu hızla değişmektedir.

Ayırıcılar;

Yalıtım materyalleri ile yapılan ayırıcılar farklı polariteye sahip elektrotlar arasına yerleştirilmektedir. İyonik iletkenliği bozmadan elektrotların temasını engellemek için kullanılan ayırıcıların, reaktör verimini etkilediği bilinmektedir.

Reaksiyon bileşenlerinin temini ve ortamdan uzaklaştırılması;

Reaktörde elektrokimyasal reaksiyonların sürekliliğinin sağlanması için elektrotların periyodik olarak değiştirilmesi ve uygun ayarlamalar yapılarak tepkime ürünlerinin sürekli veya kesikli sistem yaklaşımı ile ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir.

Ölçek;

Büyük hacimli reaktörlerde, boyuta bağlı olarak bazı farklı özellikler ortaya çıkmaktadır. Elektrot boyutlarının da büyük olduğu bu reaktörlerde, yüksek akım düzgün olmayan akım dağılımına neden olmaktadır. Özellikle elektrolitte meydana gelen tabakalaşma ile bu akım dağılımındaki düzensizliklerin daha da arttığı görülmektedir. Ayrıca bu tip reaktörlerde, reaksiyon sırasında açığa çıkan ısıya bağlı olarak sıcaklık artışı ve bunun homojen olmayan dağılımı nedeniyle hücre içinde farklı koşulların oluşması söz konusudur.

Malzeme seçimi;

Reaktörlerde elektrolit olarak kullanılan konsantre asit, alkali ya da tuz çözeltileri özellikle yüksek sıcaklıklarda oldukça aşındırıcı olmaktadır. Bu nedenle reaktörlerde kullanılan her türlü metal ya da metal olmayan malzemenin korozyon ve kimyasal etkilere karşı yüksek bir dirence sahip olması gerekmektedir. Bu amaçla çözeltiliye de bağlı olarak düşük ya da yüksek alaşımlı çelik, polimer ya da daha pahalı malzemelerin kullanımı, reaktör tasarımında değerlendirilmesi gereken bir konudur. Bunun yanısıra tükenmeyen elektrotların kullanıldığı elektrokimyasal süreçlerde de, özellikle anot olarak elektrot malzemesi seçiminde korozyon önemli bir parametre olmaktadır.

Kütle ve hacim;

Elektrokimyasal reaktörler, reaksiyonlar için en uygun ve etkin koşulları sağlayacak şekilde tasarlanmalıdır. Genel olarak bu reaktörlerin verimi, hacim ve taban alanı esas alındığında kimyasal reaktörlere göre daha düşük olmaktadır. Bunun temel nedeni elektrokimyasal reaktörlerde reaksiyonların yalnızca elektrot yüzeyinde, kimyasal reaktörlerde ise hemen hemen tüm hacimde gerçekleşiyor olmasıdır. Günümüzde çok daha yeni ve verimli elektrokimyasal reaktörler üzerine geniş araştırmalar yapılmaktadır.

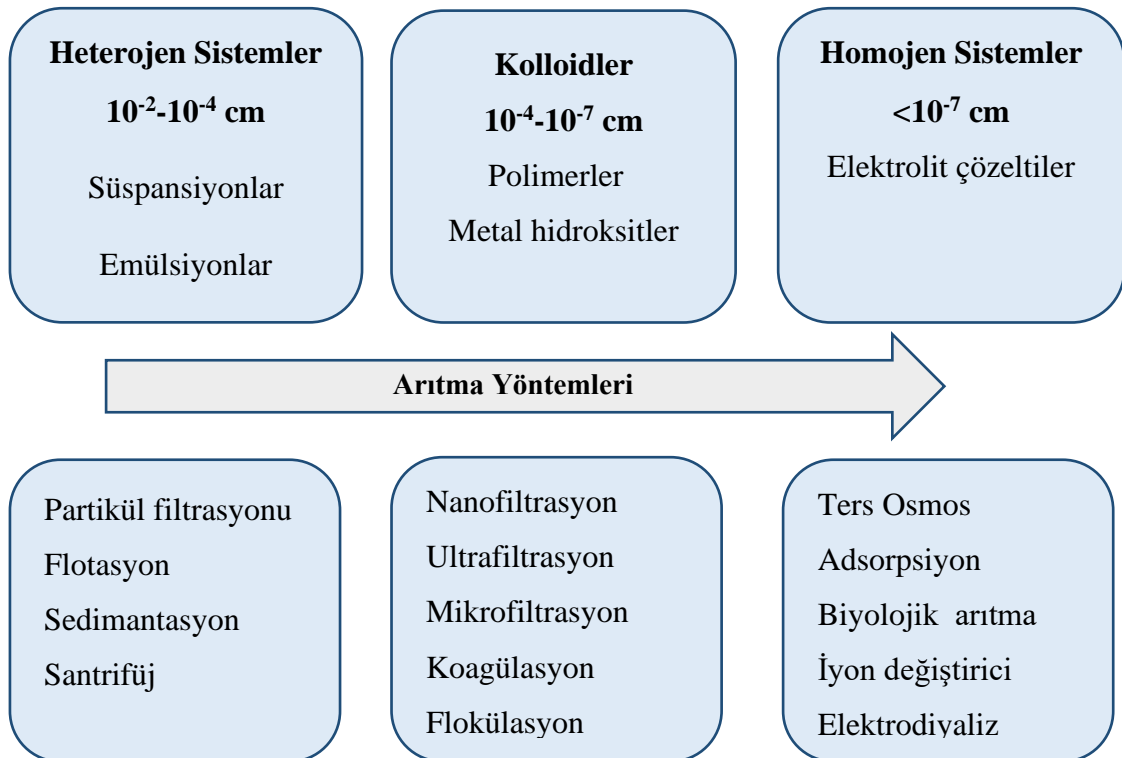
Ekonomik performans;

Elektrokimyasal reaktörlerin ekonomik performansları çok sayıda faktörden etkilenmektedir. Özellikle pahalı reaktanların kullanıldığı reaksiyonlarda, kimyasal verim oldukça önem kazanmaktadır.

Elektrokimyanın gelişimine teorik araştırmaların ve üretilen bilginin kısa sürede uygulamaya geçirilmesinin önemli ölçüde katkıda bulunduğu belirtilmektedir. Günümüzde elektrokimyasal süreçler pek çok teknik alanda yaygın olarak kullanılmakta, uygulamalı elektrokimyanın üretimdeki yeri ve ekonomiye katkısı özellikle vurgulanmaktadır (Bagotsky, 2006).

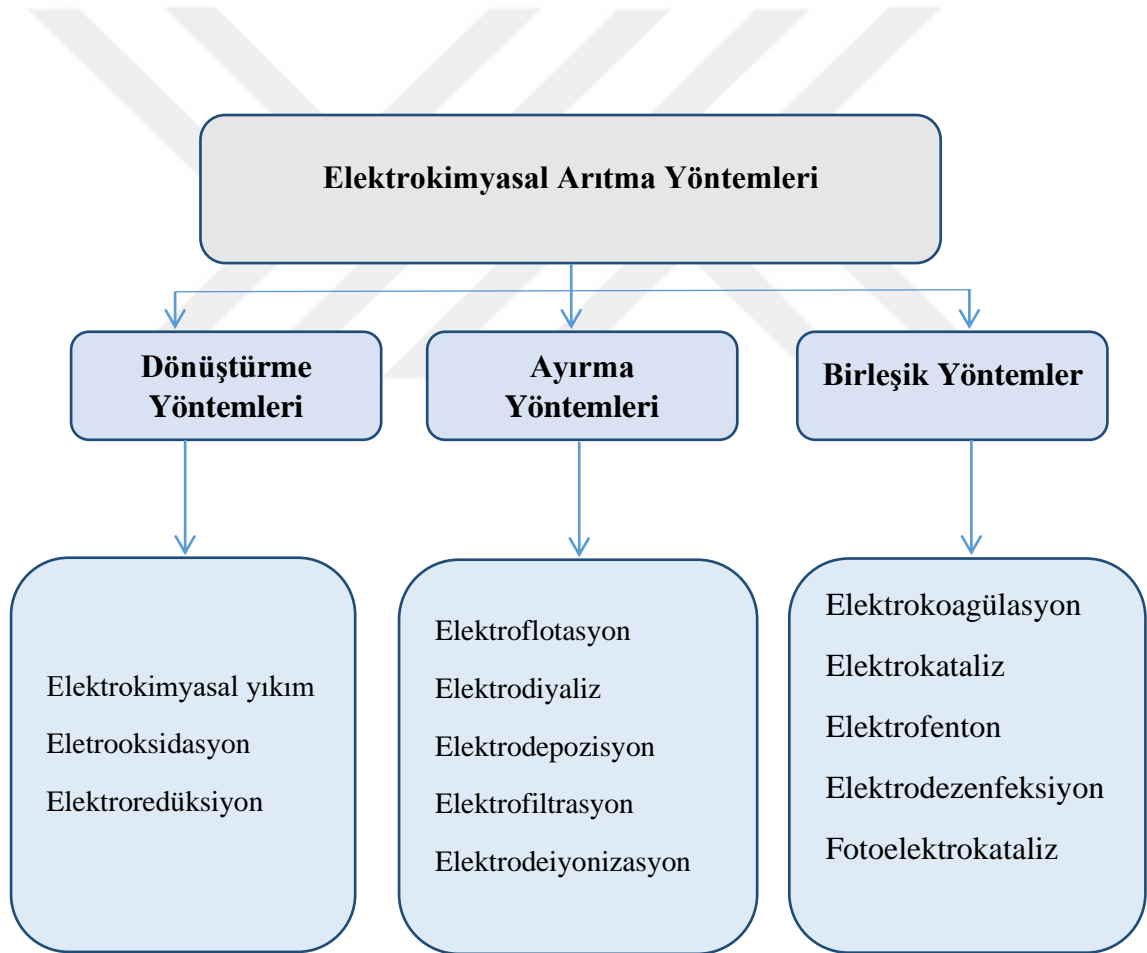
3.1.2. Elektrokimyasal Arıtma Yöntemleri

Su ve atıksuların arıtımında kullanılan yöntemler mekanik, kimyasal, fiziko-kimyasal, biyolojik ve birkaç arıtma prosesinin birlikte uygulandığı birleşik yöntemler olarak sınıflandırılmaktadır. Kullanılacak yöntemin seçilmesinde başta kirleticilerin yapısı ve etkileri olmak üzere çeşitli parametreler belirleyici olmaktadır. Kirleticilerin boyutuna göre sınıflandırılması çoğunlukla partikül giderimi için en uygun arıtma yönteminin belirlenmesini sağlamaktadır. Kirleticiler, boyutlarına bağlı olarak su ile heterojen, kolloidal veya homojen sistemler oluşturmaktadır. Şekil 3.1’de kirleticilerin partikül boyutuna göre sınıflandırılması ve uygun arıtma yöntemleri verilmektedir



Şekil 3.1. Kirletici boyutları ve temel giderim yöntemleri (Sillanpaa ve Shestakova, 2017).

Elektrokimyasal arıtma yöntemleri genel olarak fiziko-kimyasal yöntemler başlığı altında değerlendirilen proseslerdir. Bu yöntemler çoğunlukla elektrokimyasal reaktörde meydana gelen fiziksel ve kimyasal olayların aşamalı ve göreceli karmaşıklığı ile karakterize edilmektedir. Elektrokimyasal süreçte gerçekleşen reaksiyon adımlarının mekanizması ve hızı, en uygun reaktör tasarımı ve işletim şartlarının belirlenmesi için tanımlanması gereken çok sayıda faktöre bağlı olmaktadır. Su ve atıksu arıtımında kullanılan elektrokimyasal yöntemler fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre dönüştürme, ayırma ve birleşik yöntemler olmak üzere üç sınıfa ayrılmaktadır. Şekil 3.2’de elektrokimyasal arıtma yöntemleri şematik olarak sınıflandırılmaktadır.



Şekil 3.2. Elektrokimyasal arıtma yöntemleri (Sillanpaa ve Shestakova, 2017).

Dönüştürme yöntemleri ile atıksulardan kirleticilerin gideriminde, bu safsızlıkların fiziksel-kimyasal ve faz özelliklerinin değiştirilmesi sağlanmaktadır. Kirleticilerin

dönüştürülmesi işlemi, çözünür bileşiklerin elektronik etkileşimi ile başlayan ve askıda maddelerin elektroyüzey ve hacim özelliklerinin değişmesi ile sona eren bir dizi ardışık adımdan meydana gelmektedir. Elektrooksidasyon ve elektroredüksiyon atıksu arıtımında kullanılan en yaygın dönüştürme yöntemleridir. Bu yöntemler siyanürler, tiyosiyanatlar, aminler, alkoller, aldehitler, nitro bileşikler, azo boyalar, sülfürler ve tiyoller gibi çözülmüş kirleticilerin atıksulardan giderimlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayırma yöntemlerinde kirleticilerin fiziksel-kimyasal ve faz özelliklerinde önemli değişiklikler olmadan atıksulardan giderilmesi sağlanmaktadır. Kirleticilerin atıksulardan ayrılması işlemi elektroflotasyonda, elektrokimyasal olarak üretilen gaz kabarcıkları ya da elektrodializde yüklü partiküllerin taşınmasını sağlayan elektriksel alanın etkisi ile gerçekleşmektedir. Birleşik yöntemler ise elektrokimyasal reaktörde bir veya daha fazla prosesle dönüştürme ve ayırma işlemlerinin yapıldığı arıtma yöntemleridir. Elektrokoagülasyon yöntemi genel olarak anodun elektrolitik çözünmesine dayanan bir arıtma işlemidir. Bu yöntemde kirleticilerin stabiliteelerini kaybederek çökmesi ve atıksudan ayrılması sağlanmaktadır.

Su ve atıksu arıtımında kimyasal madde ve ileri teknolojik alt yapı gerektirmeyen, uygun yöntem ve reaktör seçimi ile etkinliği artırılabilen elektrokimyasal arıtma yöntemlerinden yararlanılmakta olup, bu arıtım yöntemleri genel olarak elektroliz prosesine dayanmaktadır.

Elektrokimyasal hücreler, tasarım özelliklerine göre aşağıdaki şekillerde değerlendirilmektedir;

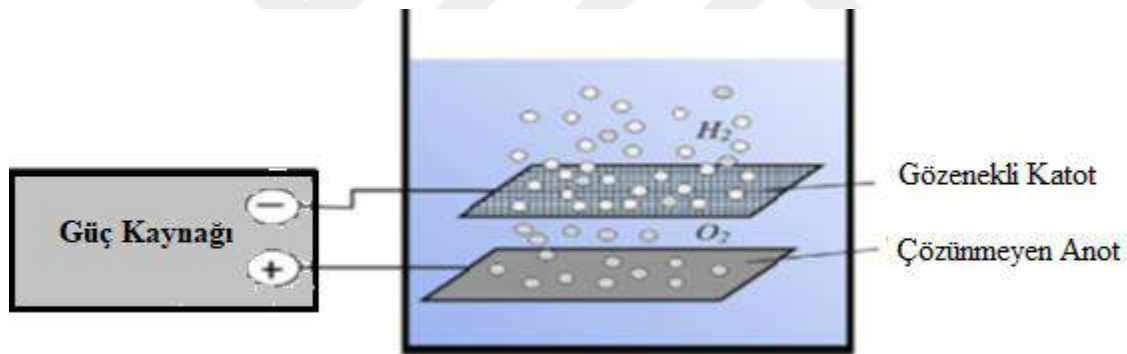
- Akış kinetiği (sürekli veya kesikli)
- Hidrodinamik işletim (basıncılı veya basınçsız)
- Reaktör tipi (açık, kapalı, diyafram veya membran hücre)
- Elektrotlar arasındaki mesafe (yatay, açılı, yükselen ve alçalan su akışı)
- Kirleticilere etkisi (elektriksel alan, elektrot prosesi veya kompleks etkiler)

Sürekli ya da kesikli sistemler olarak tasarlanan elektrokimyasal prosesler, temel arıtma ya da diğer yöntemlerle birlikte bir arıtma basamağı olarak kullanılabilir. Bu yöntemler arasında elektroflotasyon, elektrooksidasyon ve elektrokoagülasyon en çok uygulama alanı bulan arıtma proseslerdir. Söz konusu yöntemlerin genel özellikleri verim ve uygulanabilirlikleri ile ilgili doğru yaklaşımların geliştirilmesinde akım yoğunluğu, akım

verimi, enerji tüketimi gibi çeşitli parametrelerin göz önünde bulundurulmasını gerekli kılmaktadır.

3.1.2.1. Elektroflotasyon Yöntemi

Elektroflotasyon atıksu içinde dağılmış, çözünmeyen kirleticilerin gideriminde etkili bir fiziksel-kimyasal arıtma yöntemidir. Bu yöntem tekil proses olarak çözünmeyen elektrotların kullanıldığı elektroliz mekanizması ile anot ve katotta sırasıyla oksijen ve hidrojen gaz kabarcıklarının oluşmasına dayanmaktadır. Oluşan bu gaz kabarcıkları gaz ve sıvı faz arasındaki yoğunluk farkı nedeniyle su yüzeyine doğru yükselirken temas ettikleri disperse kirleticileri de beraberlerinde yüzeye taşımaktadır. Bu şekilde reaktör yüzeyinde biriken kirlilik başka bir ifade ile yüzen çamur tabakası yüzey sıyrıcılar vasıtasıyla ya da diğer mekanik aletler yardımıyla uzaklaştırılmaktadır. Şekil 3.3'de elektroflotasyon prosesi şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.3. Elektroflotasyon süreci (Sillanpaa ve Shestakova, 2017).

Elektroflotasyon yöntemi ile atıksudan çözünmüş kirleticilerin giderilmesi için önce çözünmeyen forma dönüştürülmeleri gerekmektedir. Asidik veya alkali atıksuların ön nötralizasyonu ve metal iyonlarının koagülasyon, flokülasyon yoluyla katı faza aktarılması ile elektroflotasyon süreci yoğunlaştırılarak arıtma verimi iyileştirilmektedir. Bu süreçte çözünmeyen metal hidroksit bileşiklerini oluşturmak için metal iyonlar ile reaksiyona giren hidroksitler elektrokimyasal olarak reaktörde üretilmektedir.

Anotta;





Katotta;



Elektroflotasyon prosesinin verimi akım yoğunluğu, anot materyali, atıksuyun asiditesi ve bileşimi, disperse kirleticilerin ve gaz kabarcıklarının boyutu, yüzey yükleri, reaktörün içine elektrotların yerleştirilmesi, proses ekipmanları, atıksu akış hızı gibi çeşitli faktörlerden etkilenmektedir. Kompleks bir proses olan elektroflotasyonda süreç genel olarak aşağıdaki şekilde ilerlemektedir.

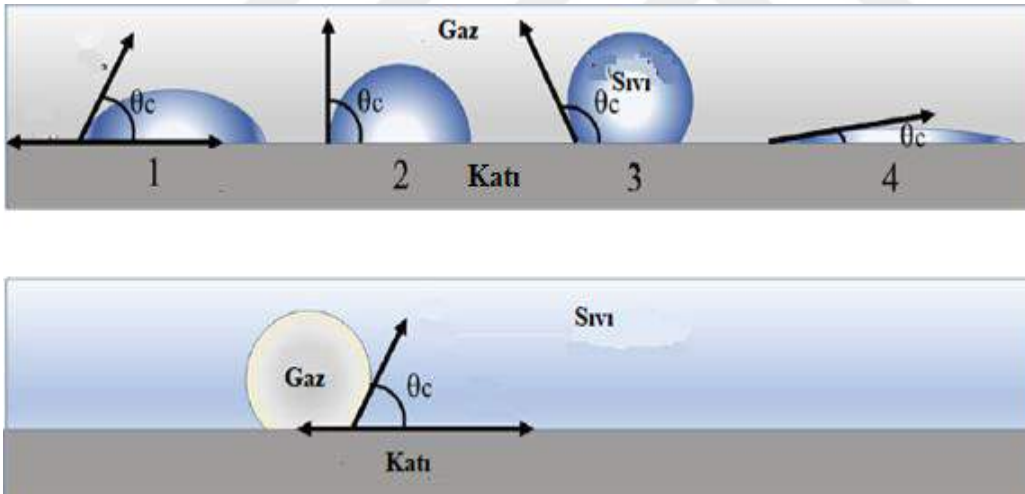
- Gaz kabarcıklarının elektrokimyasal olarak üretilmesi
- Gaz kabarcıklarının disperse partiküllerle etkileşimi ve partikül-gaz kabarcığı komplekslerinin oluşumu
- Bu komplekslerin su yüzeyine çıkması ve köpük tabakasını oluşturması

Proseste atıksuyun iletkenliği, gaz kabarcıkların boyutu üzerinde doğrudan belirleyici olmaktadır. Genel olarak elektriksel iletkenlik düşük olduğunda, üretilen gaz kabarcıkların boyutu da küçük olmaktadır. Bu proseste gaz kabarcıkları, çoğunlukla konvansiyonel flotasyondaki gaz kabarcıklarından çok daha küçüktür. Anotta üretilen oksijen kabarcıkları hidrojen kabarcıklarının yaklaşık iki katı kadardır. Bunların yanısıra elektrotların yüzey özellikleri, şekilleri, ortamın pH'ı, sıcaklığı, elektrot ve su/atıksu arayüzündeki yüzey gerilimi ve akım yoğunluğu da oluşan gaz kabarcıklarının boyutunu etkilemektedir. Elektroflotasyonun temel avantajı mikron boyutunda yüksek dispersiyon yeteneğine sahip gaz kabarcıkları ile ilave kimyasal madde gerektirmeden flotasyon işleminin gerçekleştirilmesidir. Bunun yanısıra arıtma işlemi oldukça kompakt, işletimi kolay reaktörlerde kısa sürede tamamlanmakta ve konvansiyonel flotasyona göre çok daha yoğun bir çamur/köpük oluşumu gözlenmektedir.

Temel elektroflotasyon mekanizmasının çözünen elektrotların kullanıldığı sistemlerde de geliştiği görülmektedir. Çözünen elektrotlar kullanıldığında, gazın yanısıra metal iyonları da açığa çıkmaktadır. Bu tip sistemlerde elektrotlar arasındaki mesafe ve oluşan flokların boyutları, gaz kabarcıklarının floklara iyi yapışmasına imkan sağlayarak verimi

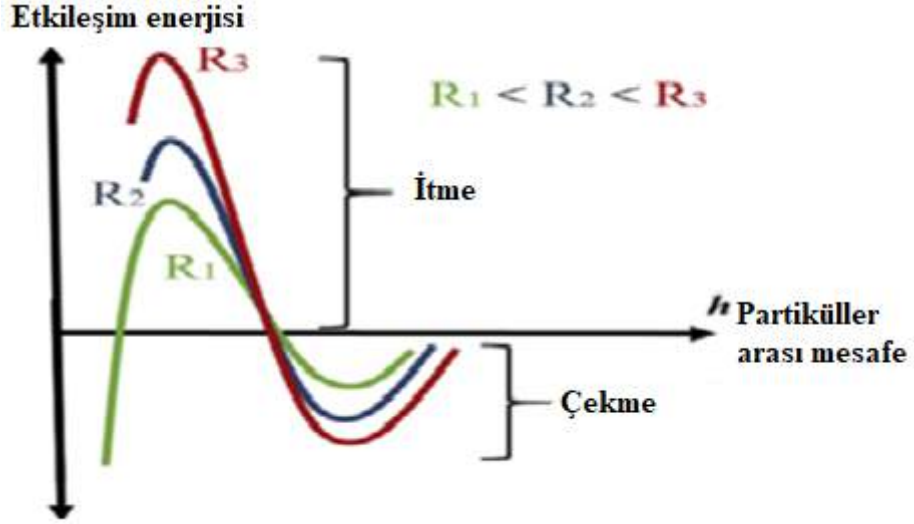
etkilemektedir. Çözünmeyen elektrotların kullanıldığı sistemlerde ise elektriksel alanın etkisi altındaki disperse partiküllerin hareketi verim üzerinde etkili olmaktadır. Bunlara bağlı olarak çoğunlukla partikül konsantrasyonunun düşük olduğu su ve atıksularda çözünmeyen elektrotlar, yüksek konsantrasyonda bir araya gelmeye dirençli, kararlı kirleticilerin bulunduğu su ve atıksularda ise çözünen elektrotların kullanılması tercih edilmektedir.

Flotasyon mekanizması partiküllerin su ve gaz kabarcıklarıyla olan ilişkisine bağlı olarak ilerlemektedir. Genel olarak sistem içerisinde partiküllerin suya ilgisi fazla ise flotasyonun başlaması için gerekli olan partikül-gaz kabarcığı teması gerçekleşmemektedir. Katı partiküllerin sıvıya olan ilgisi, temas açısı (θ_c) ile belirlenmektedir. $\theta_c=0$ olması hali katı yüzeyin tamamen ıslandığının (hidrofilik partikül), $\theta_c=180^\circ$ olması hali ise katı yüzeyin ıslanmadığının (hidrofobik partikül) başka bir ifade ile partikülün gaz kabarcığına tam olarak yapışabileceğinin göstergesidir. Şekil 3.4’de katı yüzey ile sıvı ve gaz kabarcıkları arasındaki temas açısının değişimi şematik olarak gösterilmektedir.



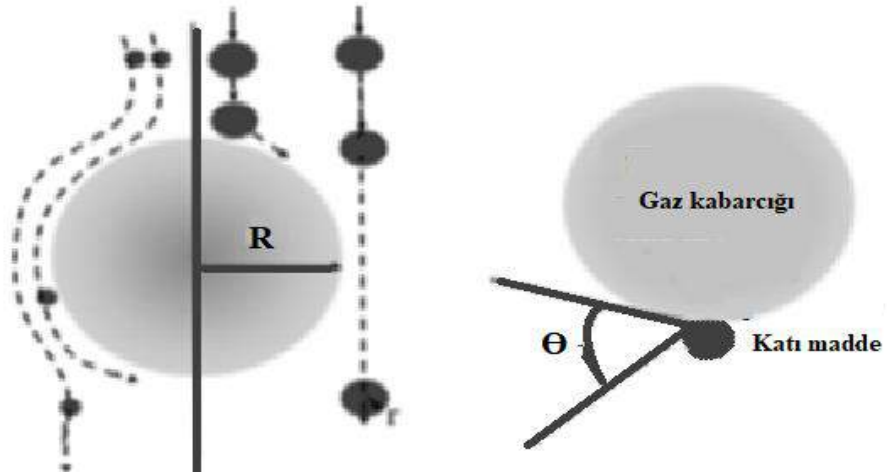
Şekil 3.4. Katı yüzey ile sıvı ve gaz kabarcıkları arasındaki temas açısı (Sillanpaa ve Shestakova, 2017).

Denge durumunda her bir faz diğer faz ile arayüzdeki potansiyel enerjisini azaltma eğilimindedir. Elektroflotasyon verimi yapışma ile karakterize edilmektedir ve yapışma da sistemin enerjisini azaltması ile kendiliğinden gelişen bir süreçtir. Proseste katı partiküllerin gaz kabarcıklarına yapışması flotasyonun gerçekleşmesi anlamına gelmektedir. Şekil 3.5’de gaz kabarcığı ile R_1 , R_2 ve R_3 , yarıçaplı katı partiküller arasındaki toplam etkileşim enerjisi verilmektedir.



Şekil 3.5. Gaz kabarcığı ve katı yüzeyler arasındaki toplam etkileşim enerjisi (Sillanpaa ve Shestakova, 2017).

Flotasyon sürecinde temas açısının büyük olması, sistem enerjisinin o oranda azaldığının göstergesidir. Bu durumda ortamda hidrofobik partiküller daha baskındır ve flotasyon daha belirgin olarak gerçekleşmektedir. Şekil 3.6'da gaz kabarcığı ve katı yüzeyler arasındaki etkileşim verilmektedir.



Şekil 3.6. Gaz kabarcığı ve katı yüzeyler arasındaki etkileşim

(Sillanpaa ve Shestakova, 2017).

Partikül ve gaz kabarcığı boyutu arasındaki oran, çarpışma ve sonrasındaki çekimi etkilediği için flotasyon verimini belirlemektedir. Gaz kabarcıkları ve partiküller arasında çarpışmanın meydana gelmediği kritik bir kabarcık ve partikül boyutu vardır. Genel olarak

büyük partiküller kabarcık-partikül kompleksi oluşumunu hızlandırmaktadır. Uygulamada kolloidlerin kararsızlaştırılması işlemi olan koagülasyon, yüksek moleküllü bileşikler ya da flokülantların etkisi altında koagüle partiküllerin agregasyonu olan flokülasyondan önce gerçekleşmektedir. Oluşan bu floklar proste bir tane büyük ya da birkaç tane küçük gaz kabarcığı tarafında hızla su yüzeyine taşınabilmektedir.

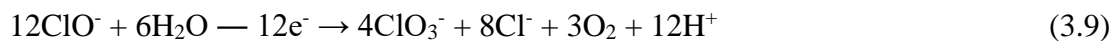
3.1.2.2. Elektrooksidasyon Yöntemi

Elektrooksidasyon anot, katot ve bir elektrolit çözeltisinden oluşan elektrokimyasal sistemden geçen doğru akım, katalizör malzemedan yapılmış anot yüzeyinde bir atom veya molekül tarafından, bir veya daha fazla elektron kaybını içeren bir kimyasal reaksiyondur. Elektrooksidasyon sürecinde temel elektrokimyasal mekanizma, dolaylı ve doğrudan olmak üzere iki farklı şekilde ilerlemektedir. Dolaylı oksidasyonda proses elektroliz süresince üretilen farklı elektroaktif türler tarafından yönlendirilmektedir. Organik bileşiklerin dolaylı oksidasyonunda en yaygın mekanizma reaktif hipoklorit iyonlarının üretilmesine dayanmaktadır.



Hipoklorit iyonlarının oluşum süreci bazen yan reaksiyonlarla kesintiye uğrayabilmektedir. Özellikle klorat ve klorür iyonlarının oluşumu ile anodik ve katodik dönüşüm reaksiyonlarında ClO^- iyonları kaybedilebilmektedir.

Anotta;



Katotta;

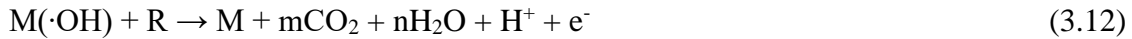


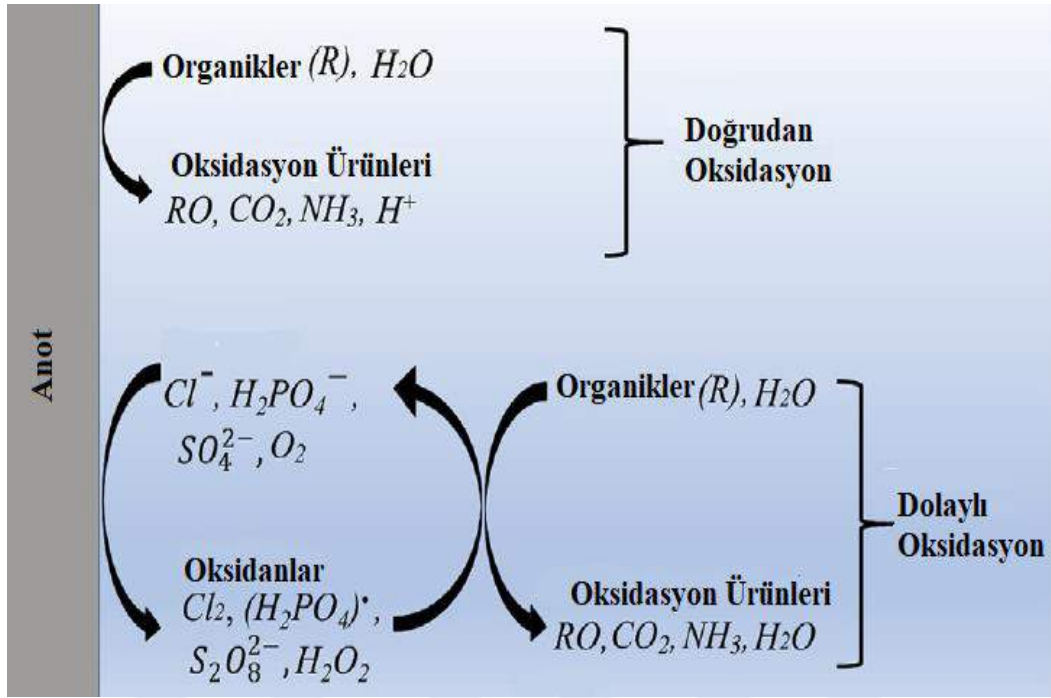
Elektrooksidasyon mekanizmasında hipoklorit iyonlarının oluşum süreci üzerinde su veya atıksudaki klorür iyonlarının konsantrasyonu, sıcaklık, akım yoğunluğu, anot ve katot materyali gibi pek çok parametre etkili olmaktadır. Ortamda klor iyonu konsantrasyonunun yüksek olması daha fazla hipoklorit iyonu üretimine neden olmaktadır. Sıcaklığın yüksek olması ise oksijen oluşumunu artırarak ClO^- oluşumunu azaltmaktadır. Bu nedenle elektrooksidasyon prosesinde sıcaklık kontrolü önemli bir işletim parametresi konumundadır. Düşük klor iyonu konsantrasyonu durumunda ise ortamın sodyum klorür ilavesi ile desteklenmesi yaygın bir uygulamadır. Bu yönteminin en önemli dezavantajı elektrokimyasal olarak üretilmiş ClO^- iyonları ile organik kirleticilerin oksidasyonunda, özellikle asidik şartlarda toksik klorlu bileşiklerin oluşma riskinin bulunmasıdır.

Doğrudan elektrooksidasyon mekanizmasında ise proses, organik kirleticilerle direkt aktif oksijen etkileşimini ve daha fazla oksidasyonu içermektedir. Bu süreç sadece katalizör materyallerden yapılmış elektrotların kullanılması durumunda mümkün olmaktadır. Proseste adsorbe edilmiş hidroksil radikalleri ile organik maddeler iki temel mekanizma ile etkileşime girebilmektedir. Hidroksil radikallerinin aktif anotlar üzerinde güçlü adsorpsiyonu durumunda anodik materyalin daha yüksek oksitleri oluşmaktadır.



Bunlar organik kirleticilerle etkileşime girerek oksidasyon ürünleri oluşturabilmektedir. Aktif olmayan anotlar ise hidroksil radikallerinin organik kirleticilerle doğrudan etkileşimini sağlayarak, kirletici mineralizasyonuna neden olabilmektedir. Şekil 3.7'de organik maddelerin oksidasyonunda, dolaylı veya doğrudan elektrooksidasyon mekanizmaları gösterilmektedir.





Şekil 3.7. .Elektrooksidasyon mekanizması (Sillanpaa ve Shestakova, 2017).

Kirletici oksidasyon reaksiyonları, suyun ayrışma ürünleri olan H^+ ve OH^- iyonları varlığında katot ve anottaki sırasıyla H_2 ve O_2 reaksiyonlarının yanısıra anot materyali ile adsorbe edilmiş hidroksil radikallerinin etkileşiminden oluşan serbest oksijen salınımı reaksiyonu ile de rekabet etmektedir. Her bir spesifik reaksiyon minimum enerji tüketimi ile ilişkili olarak gerçekleşmektedir. Elektroliz prosesinde istenmeyen yan reaksiyonlar, çoğunlukla anot materyalinin çözünmesinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle elektrooksidasyon için korozyona dayanıklı elektrot malzemelerinin kullanılmasına, proses verimi açısından özellikle dikkat edilmesi gerekmektedir. Çizelge 3.1’de elektrooksidasyonda kullanılan farklı elektrot materyalleri için avantaj ve dezavantajlar verilmektedir.

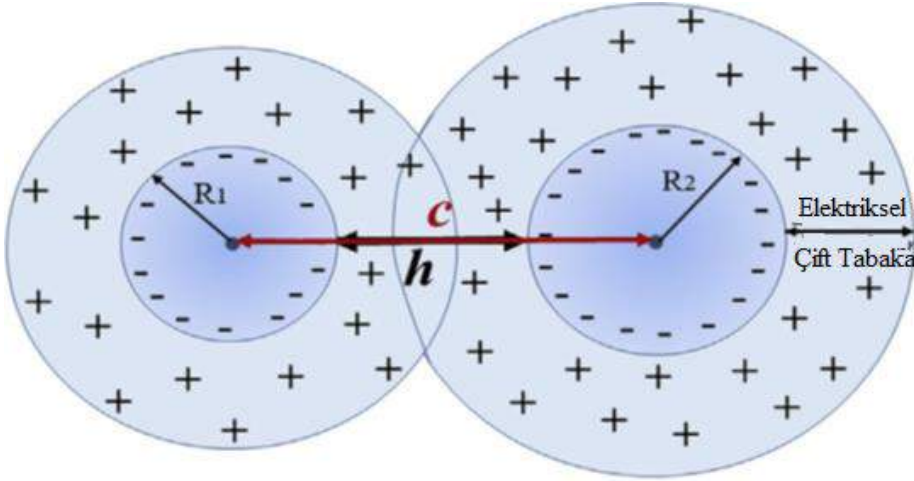
Çizelge 3.1. Farklı elektrotların avantaj ve dezavantajları (Sillanpaa ve Shestakova, 2017).

Elektrot Tipi	Avantaj	Dezavantaj
Soy metal elektrotlar (Pt, Au)	Geniş bir pH ve potansiyel aralığında kararlılık Yüksek tekrarlanabilirlik özelliği Yeni araştırmalar için laboratuvar ölçekli kullanım	Yüksek maliyet Düşük mineralizasyon
PbO ₂	Düşük maliyet Nispeten yüksek mineralizasyon yeteneği	Potansiyel Pb sızıntı riski Endüstriyel atıksularda düşük performans
Karbon ve grafit elektrotlar	Düşük maliyet Yeni araştırmalar için laboratuvar ölçekli kullanım	Yüksek elektrot korozyonu Düşük mineralizasyon
Karışık metal oksit; Ti/TiO ₂ -RuO ₂ , Ti-Ta ₂ O ₅ -IrO ₂ Ti/TiO ₂ -RuO ₂ -IrO ₂ Ti/IrO ₂ -RuO ₂ Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅ vs.	Yüksek stabilite Uygun iletkenlik değeri Uygun maliyet Oksit kaplamanın yenilenmesi imkanı	Katalizör tabakanın benzer özelliklerle yeniden oluşturulmasının zorluğu Toksik maddelerin sızıntı potansiyeli (Sb vs.)
Bor katkılı elmas	Yüksek mineralizasyon yeteneği Yüksek iletkenlik özelliği Yüksek elektrokimyasal stabilite ve korozyon direnci	Yüksek maliyet Seyreltilmiş çözeltilerde ve yüksek akım yoğunluklarında düşük verim

3.1.2.3. Elektrokoagülasyon Yöntemi

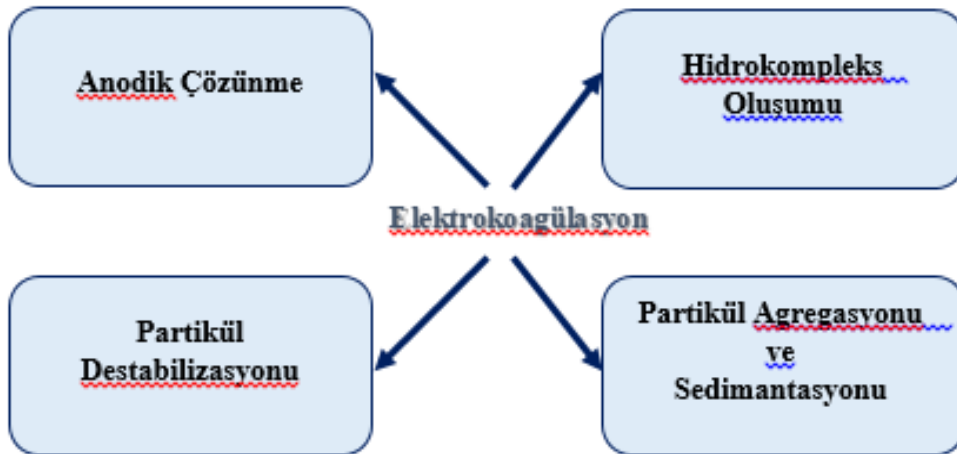
Fiziksel-kimyasal bir proses olarak elektrokoagülasyon, kolloidal sistemlerin doğru akım etkisi altında bir araya gelerek pıhtılaşmasını, koagüle olmasını ifade etmektedir. Bu süreçte anodik metalin elektrokimyasal olarak çözünmesi, prosesin ilerleyişini belirleyen temel basamaklardan birisi olarak kabul edilmektedir. Hidrolize olan katyonlar, partiküllerin birbirine yapışma, birleşme sürecini başlatmak için koagülant olarak hareket etmektedir.

Genel olarak koagülasyon disperse sistemlerde faz ayrımının sağlanabilmesi için partiküllerin kararlılığının bozulması işlemidir. Bu mekanizma bir arıtma yöntemi olarak su ve atıksuların arıtımında yaygın şekilde kullanılmaktadır. Şekil 3.8’de negatif yüklü iki partikülün etkileşimi verilmektedir.



Şekil 3.8. Negatif yüklü partiküllerin etkileşimi (Sillanpaa ve Shestakova, 2017).

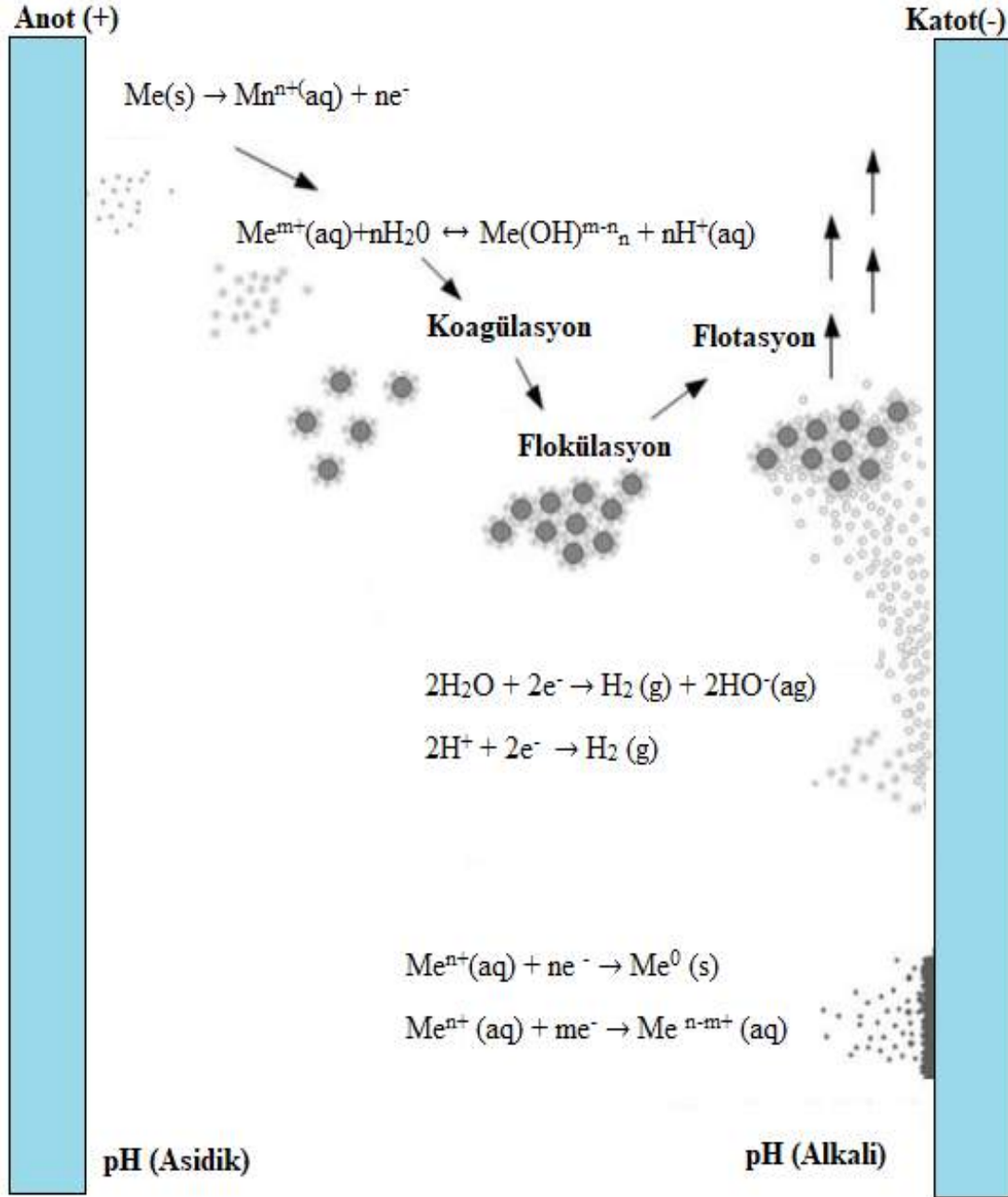
Su ortamlarındaki kolloidal kirleticiler çoğunlukla negatif yüklüdür ve sisteme pozitif yüklü katyonların eklenmesi ile stabiliteyi bozularak koagülasyonları sağlanmaktadır. Şekil 3.9’da elektrokoagülasyon sürecinin temel basamakları verilmektedir (Sillanpaa ve Shestakova, 2017).



Şekil 3.9. Elektrokoagülasyon sürecinin aşamaları (Sillanpaa ve Shestakova, 2017).

Elektrokoagülasyon sisteminde anot ve katotlarda eş zamanlı olarak ilerleyen çok sayıda reaksiyon gerçekleşmektedir. Sistem, kirleticilerin stabilitesinin bozulduğu temel

mekanizmaların yanısıra hidrojen oluşumu gibi yan reaksiyonlar da göz önünde bulundurularak değerlendirilmektedir (Vepsalainen ve Sillanpaa, 2020). Şekil 3.10'da proseste meydana gelen önemli reaksiyon adımları verilmektedir.



Şekil 3.10. Elektrokoagülasyondaki temel reaksiyonlar (Vepsalainen ve Sillanpaa, 2020).

Elektrokoagülasyon prosesinde basit hidratlanmış iyonlar ve kompleks metal iyonlarının oluşmasına neden olan anodik çözünme reaksiyonları aşağıdaki şekildedir.



Elektroliz sırasında anodik olarak çözünen metal miktarı, Faraday yasasına göre belirlenmektedir.

$$m = \frac{ItM}{Fz} \quad (3.15)$$

Formülde m çözünen metal miktarı (g), I akım yoğunluğu (A), t elektrokoagülasyon süresi (sn), F Faraday sayısı (96.500 C)'dir.

Elektrokoagülasyon prosesinde Al ve Fe elektrotlar için elektrokimyasal reaksiyonların ilerleyişi aşağıda verilmektedir.

- Anodik çözünme,



- Hidroksit oluşumu,



- Su ile kimyasal etkileşim,



- Katodik indirgenme,



Organik bileşikler için



- Katodik su reaksiyonları,



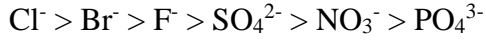
Elektrokoagülasyon yönteminde arıtma verimi anot materyali, anotlar arasındaki mesafe, suyun akış hızı, sıcaklık, pH, su veya atıksuyun anyonik ve katyonik bileşimi, polarite değişim sıklığı, akım yoğunluğu gibi çok çeşitli parametrelerden etkilenmektedir (Sillanpaa ve Shestakova, 2017).

Elektrokimyasal arıtım yöntemlerinde elektrot materyali, oluşan reaksiyonlara bağlı olarak prosesin ilerleyişini belirlemektedir. Elektrokoagülasyon uygulamalarında çoğunlukla Al ve Fe elektrotlar kullanılmaktadır. Demir, Fe(II) veya Fe (III) olarak çözünürken, alüminyum her koşulda Al(III) olarak çözünmektedir. Elektrotlar için en uygun malzemenin seçiminde, giderimi hedeflenen kirlenici maddelerin ve atıksuyun özellikleri dikkate alınmalıdır. İnert elektrotlar bazı durumlarda katot materyali olarak tercih edilebilmektedir. Bu durum özellikle su ya da atıksuyun önemli miktarda kalsiyum veya magnezyum içermesi halinde tavsiye edilmektedir. Bunun yanısıra mekanik özelliklerinin geliştirilmesi için elektrot malzemelerinin farklı elementlerle zenginleştirilmesi yaygın bir uygulamadır. Anot materyalinde ilave madde kullanılmasının prosesi, anodik çözünmeyi arttırarak veya bastırarak etkileyebileceği belirtilmektedir (Vepsalainen ve Sillanpaa, 2020).

Proseste arıtılacak sulardaki anyonları varlığı korozyon, buna bağlı olarak da anodik çözünme üzerinde etkili olmaktadır. Farklı anyonlar arasında özellikle klorür iyonları,

boyutları ve oksit film tabakasına nüfus etme yetenekleri nedeniyle alüminyum anotların aktivitesi üzerinde özellikle etkili olmaktadır.

Farklı anyonların Al anotların korozyonu üzerindeki etkisi;

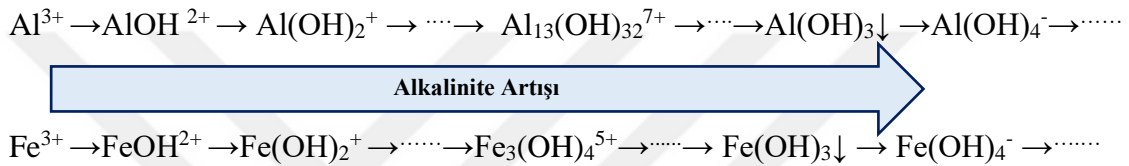


Bunların yanısıra bazı tuzların yüksek konsantrasyonlarında katot üzerinde çökerek yalıtım tabakası oluşturduğu ve güç tüketimini arttırdığı bilinmektedir (Sillanpaa ve Shestakova, 2017; Vepsalainen ve Sillanpaa, 2020).

Akım yoğunluğu elektrokoagülasyon süreci üzerinde oldukça etkili bir parametredir. Elektrot yüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonların hızı, uygulanan akım yoğunluğu ile doğru orantılıdır. Aynı zamanda akım yoğunluğu proses reaksiyonlarını belirleyen elektrot potansiyeli üzerinde de etkili olmaktadır. Elektrokoagülasyonda anottaki çözünme reaksiyonları, birincil reaksiyonlar olarak tanımlanmaktadır. Uygulanan akım ve arıtım süresi bilindiğinde Faraday yasasına bağlı olarak elektrolizle üretilen koagülant miktarı hesaplanabilmektedir. Genel olarak hesaplamalarda, akım yoğunluğunun artması ile birincil reaksiyonlara bağlı olarak anottaki elektrokimyasal çözünmenin de arttığı görülmektedir. Akımın, anodik çözünmenin yanısıra hidroksit floklarının flotasyonunu sağlayan gaz kabarcıklarının üretimini de etkilediği bilinmektedir. Ancak çalışmalarda belli bir seviyeden sonra akım artışının elektrotların pasivasyonuna ve polarizasyona neden olduğu belirtilmektedir. Demir elektrotlarda pasivasyon, alüminyum elektrotlara göre daha ciddi bir sorundur. Literatürde elektrokoagülasyon için herhangi bir akım ya da akım yoğunluğu aralığı verilmemektedir. Çalışmalarda en uygun akım ya da akım yoğunluğu değerinin sistem koşullarına bağlı olarak değişeceği vurgulanmaktadır (Nasrullah, Siddique ve Zularisam, 2014; Sillanpaa ve Shestakova, 2017; Vepsalainen ve Sillanpaa, 2020).

Proseste genel olarak elektrotlar arasındaki mesafe enerji tüketimi üzerinde etkili olmakta, mesafenin büyük olması durumunda enerji tüketimi artmaktadır. Bu konuda yapılan çalışmalarda çok farklı aralıkların kullanıldığı görülmekle birlikte, literatürde belirtilen optimum mesafe 10-20 mm aralığında değişmektedir. Bunun yanısıra elektrotlar arasındaki su hızının da pasivasyon buna bağlı olarak da enerji tüketimi üzerinde etkili olduğu kabul edilmektedir. Bu durum yüksek su hızlarının, metal oksit film tabakası oluşumu engelleyerek anodik çözünmeyi arttırması ile açıklanmaktadır (Sillanpaa ve Shestakova, 2017).

Tüm elektrokimyasal sistemlerde olduğu gibi elektrokoagülasyonda da pH, önemli kimyasal parametrelerden birisi olarak kabul edilmektedir. Ortamın pH'ı elektrotların çözünmesi, iletkenlik, hidroksit bileşikleri, kolloidal partiküllerin zeta potansiyeli gibi prosesin belirleyici özellikleri üzerinde büyük oranda etkili olmaktadır. Ancak elektrokoagülasyonda pH ve sürece etkisi kimyasal koagülasyona göre daha karmaşık olarak değerlendirilmektedir. Genel olarak elektrokoagülasyonda asidik şartlarda pH artışı, alkali şartlarda pH düşüşü gözlenmektedir. Bu durum prosesin tamponlama özelliğinin bir göstergesi konumundadır (Sillanpaa ve Shestakova, 2017; Vepsalainen ve Sillanpaa, 2020). Şekil 3.11'de pH'a bağlı olarak ortamda ağırlık kazanan alüminyum ve demir bileşikleri gösterilmektedir.



Şekil 3.11. pH'ın Al ve Fe bileşikleri oluşumuna etkisi ((Sillanpaa ve Shestakova, 2017).

3.1.2.4. Elektrokoagülasyon Yöntemi ile İlgili Literatür Çalışması

Morales-Rivera vd. (2020) tarafından soğuk et endüstrisi atıksularının elektrokoagülasyon yöntemiyle arıtımı KOİ parametresi esas alınarak incelenmiştir. Al elektrotların kullanıldığı ve akım yoğunluğunun 6,6 mA/cm², pH değerinin 8,9 alındığı arıtma şartlarında %92,91 KOİ giderimi sağlanmıştır.

Moersidik vd. (2020) tarafından motor fabrikası, elektrokaplama prosesinden kaynaklanan atıksulardan elektrokoagülasyon ve ileri oksidasyon yöntemleri ile nikel ve KOİ giderimi araştırılmıştır. Al elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon çalışmasında akım yoğunluğunun 20 mA/cm², reaksiyon süresinin 50 dakika, pH değerinin 6,5 olarak belirlendiği optimum arıtım şartlarında %99,21 nikel ve %51,25 KOİ giderimi elde edilmiştir.

Akansha vd. (2020) tarafından süt endüstrisi atıksularının elektrokoagülasyon ve fitoremediasyon-elektrokoagülasyon yöntemleri ile arıtımları incelenmiştir. Al ve Fe elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon çalışmasında %86,4 KOİ giderimi sağlanırken, fitoremediasyon ve elektrokoagülasyon yöntemlerinin birlikte kullanıldığı sistemle %97,9 verim elde edilmiştir.

Yılmaz vd. (2018) tarafından sirke üretiminden kaynaklanan atıksuların Al ve Fe elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon yöntemiyle arıtım verimleri belirlenmeye çalışılmıştır. Al elektrotlarla akım yoğunluğunun 20 mA/cm², pH değerinin 4 olduğu arıtma şartlarında %90,91 KOİ giderimi, Fe elektrotlarla akım yoğunluğunun 22,50 mA/cm², pH değerinin 9 olduğu arıtma şartlarında ise %93,60 KOİ giderimi sağlanmıştır.

Sahu (2017) tarafından şeker sanayi atıksularının elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtımı araştırılmıştır. Hibrit Al ve Fe elektrotların kullanıldığı çalışmada akım yoğunluğunun 156 A/cm², pH değerinin 6,5, elektrotlar arası mesafenin 20 mm, elektrolit konsantrasyonunun 0,5 M, reaksiyon süresinin 120 dakika olduğu arıtma şartlarında %90 KOİ ve %93,5 renk giderimi sağlanmıştır.

Gilpavas vd. (2017) tarafından tekstil sanayi atıksularının elektrokoagülasyon-elektroksidasyon yöntemi ile arıtım verimleri belirlenmeye çalışılmıştır. Al ve Fe elektrotların kullanıldığı çalışmada akım yoğunluğunun 4,1 mA/cm², pH değerinin 4, iletkenliğin 3,7 mS/cm olduğu arıtma şartlarında %70 KOİ giderimi elde edilmiştir.

Lakshmi ve Sivashanmugan (2013) tarafından yapılan çalışmada tabakhane atıksularının elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtımı incelenmiştir. Al ve Fe elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon çalışmasında 20 mA/cm² akım yoğunluğu, 15 dakika reaksiyon süresi ve 1 g/L NaCl konsantrasyonunda %90 ile en yüksek KOİ giderimi verimi Fe elektrotlarla elde edilmiştir.

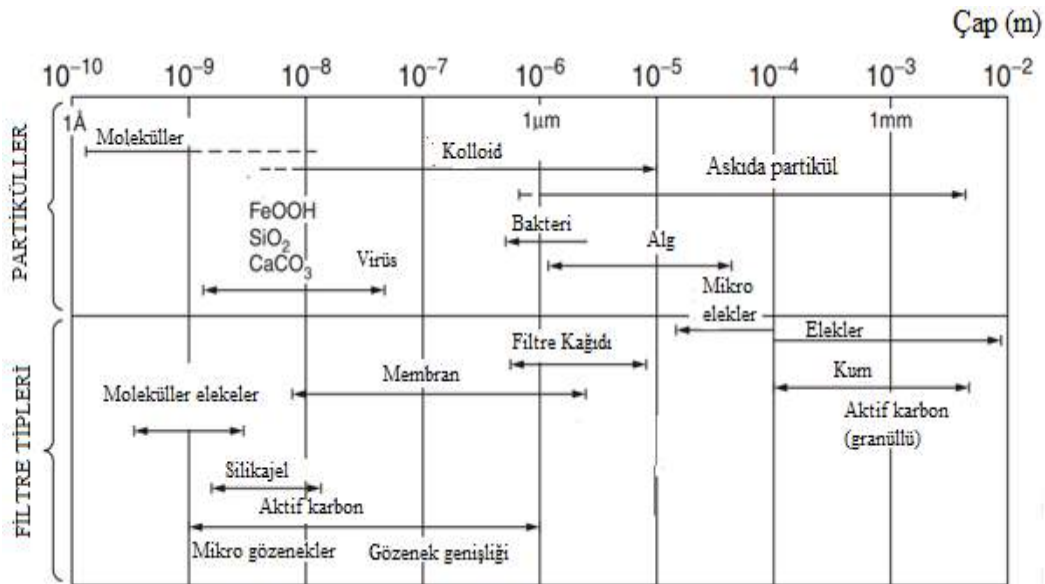
Ahmadian vd. (2012) tarafından yapılan çalışmada mezbaha atık sularının elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtımı incelenmiştir. Fe elektrotların kullanıldığı ve akım yoğunluğunun 25 mA/cm², reaksiyon süresinin 50 dakika, başlangıç pH değerinin 7,1 olarak belirlendiği arıtım şartlarında BOİ, KOİ, AKM ve TN için sırasıyla %97, %93, %81 ve %84 giderim verimi elde edilmiştir.

Farhadi vd. (2012) tarafından yapılan çalışmada ilaç sanayi atıksularının elektrokoagülasyon, fotoelektrokoagülasyon, peroksi-elektrokoagülasyon ve peroksi-fotoelektrokoagülasyon yöntemleri ile arıtımı incelenmiştir. Optimum arıtma koşullarında Fe elektrotlarla gerçekleştirilen çalışmada elektrokoagülasyon, fotoelektrokoagülasyon, peroksi-elektrokoagülasyon ve peroksi-fotoelektrokoagülasyon yöntemleri ile sırasıyla %34,2, %37,3, %57,7, %50,5 KOİ giderim verimi sağlanmıştır.

Merzouk vd. (2009) tarafından yapılan çalışmada tekstil sanayi atıksularının elektrokoagülasyon-elektroflotasyon yöntemi ile arıtımı araştırılmıştır. Optimum arıtma koşullarında Al elektrotlarla gerçekleştirilen çalışmada AKM, bulanıklık, BOİ, KOİ ve renk için sırasıyla %86,5, %81,56, %83, %68 ve %92,5 giderim verimi sağlanmıştır.

3.2. Kimyasal Koagülasyon Yöntemi

Koagülasyon, flokülasyon su ve atıksulardan çeşitli kirleticilerin giderimindeki temel mekanizmalardan birisi olarak arıtma proseslerinin başlıca bileşeni konumundadır. Atıksular çeşitli askıda ve/veya çözülmüş organik ve/veya inorganik maddeler ile çok sayıda bakteri, alg, virüs gibi biyolojik formlar içerebilmektedir. Askıda maddelerin çoğu mikroskopik ile submikroskopik boyut aralığındadır. Bu su ortamları, farklı boyutlarda çeşitli partiküller içeren heterodispersiyon sistemler olarak nitelendirilmektedir. Partiküllerin boyut spektrumları ve uygun filtre tipleri Şekil 3.12’de verilmektedir. Kolloidal veya daha küçük boyutlu partiküller stabiliteyi nedeniyle buldukları ortamda disperse halde kalabilmektedirler. Bu partiküllerin su ve atıksulardan çöktürülerek uzaklaştırılmaları için stabiliteyi bozulması gerekmektedir. Destabilizasyon olarak ifade edilen bu işlemin anlaşılabilmesi için öncelikle partikül stabilizasyonun doğru olarak tanımlanması gerekmektedir.



Şekil 3.12. Partikül boyutları ve uygun filtre tipleri (Bratby, 2016).

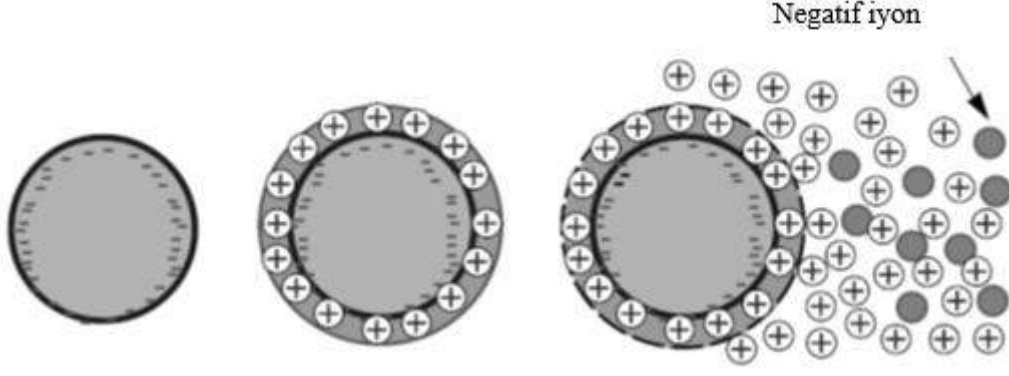
Koagülasyon genel olarak belirli bir sistemin kararlılığının kararsız duruma dönüştürülmesi yani stabilitesinin bozulması sürecidir. Flokülasyon ise stabilize edilerek

koagüle olmuş partiküllerin hızla biraraya getirilerek daha büyük floklar, aglomeralar oluşturmasının sağlanması işlemidir. Bu işlem flokların direnç, yoğunluk ve boyutları gibi fiziksel özelliklerinin yanısıra proses sonunda destabilize partikül konsantrasyonunu da belirleyerek destabilizasyon sürecini tamamlamaktadır.

Partiküllerin sistem içinde bir araya gelmeden ayrı ayrı kalma yetenekleri olarak değerlendirilen stabilizasyon, sıvı-katı arayüzü ile ilişkili bir denge halidir. Kolloidal dispersiyon, bu arayüzdeki yüzey yükü ve kolloidin yüzey tabakası hidrasyonu ile bağlantılı olarak gelişmektedir. Kolloidler liyofobik ve liyofilik olmak üzere iki kategoride incelenmektedir. Bu sınıflandırma su ve atıksu arıtımı ile ilgili konularda kolloidlerin içinde bulunduğu su fazı ve kolloidlerin suya afinitelerini de belirtecek şekilde hidrofobik ve hidrofilik olarak ifade edilmektedir. Hidrofobikler suya yatkınlık göstermeyen kolloidler, hidrofilikler ise yüzeylerinde su moleküllerine karşı güçlü bir affiniteye sahip olan kolloidlerdir. Genel olarak inorganik kolloidler hidrofobik, organik ise kolloidler hidrofilik yapıdadırlar.

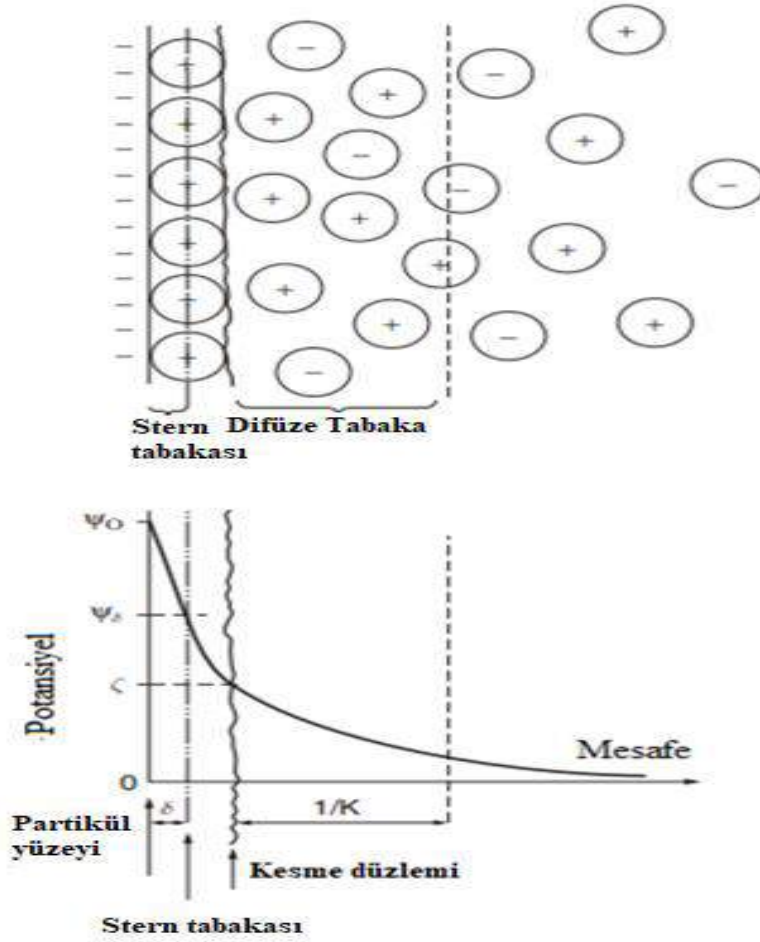
Kolloidlerin destabilizasyonu karmaşık bir mekanizmadır ve sistemdeki hidrofobik ve hidrofilik kolloidlerin dağılımından, yüzey özelliklerinden, fonksiyonel gruplarından, yüzey yükünden, sisteme eklenecek koagülantların türünden, adsorpsiyon kapasitelerinden, yükün yoğunluğundan, kolloidler arasında köprü oluşturma yeteneklerinden etkilenmektedir.

Kolloidler sahip oldukları yüzey yükleri nedeni ile elektriksel kuvvet oluşturmaktadırlar. Birincil yük olarak adlandırılan bu yükler hidrofobik kolloidlerde iyonların dispersiyon ortamında tercihi adsorpsiyonundan, hidrofilik kolloidlerde ise karboksilik ve amin grupları gibi polar gruplardan kaynaklanmaktadır. Bu yüzey yükleri zıt yüklü iyonların kolloid yüzeyinde yoğunlaşmasını sağlayarak, sıvı fazdaki iyonların dağılımını belirlemektedir. Bu termal hareket ve karşılıklı iyonik itme veya çekme ile elektriksel çift tabaka oluşmaktadır. Elektriksel çift tabakanın, su moleküllerini ve yüzeyde toplanan iyonları içeren iç bölge ve iyonların elektriksel kuvvetin etkisi ve rastgele termal harekete göre dağıldığı difüze bölge olmak üzere iki bölgeden oluştuğu kabul edilmektedir (Bratby, 2016). Şekil 3.13'de negatif yüklü kolloidin etrafındaki yük dağılımı şematize edilmektedir.



Şekil 3.13. Negatif yüklü kolloidi çevreleyen yükler (Hendricks, 2006).

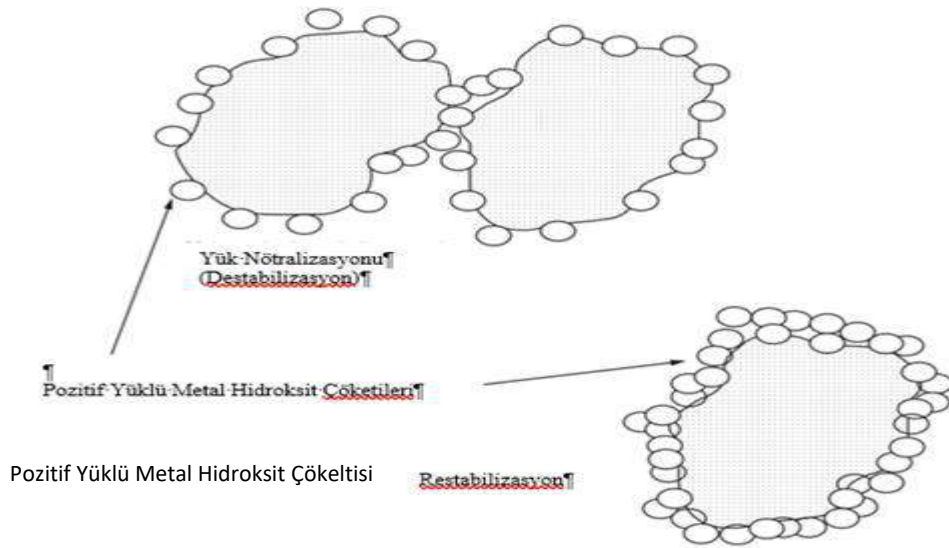
Genel olarak katı ve sıvı faz arasındaki her arayüzde bir elektriksel çift tabaka oluşmaktadır. Çift tabakayı tanımlayan teori 1910 yılında Gouy ve 1913 yılında Chapman'ın katkıları ile geliştirilmiştir. Elektriksel çift tabaka teorisi genel olarak iyonların dağılımı ve yüklü yüzeyin etrafında oluşan elektriksel potansiyelin büyüklüğü üzerinedir. Gouy-Chapman modeli ile kolloidi çevreleyen iyonların radyal mesafeye göre değişimi belirlenerek, zıt yüklü iyonların ve elektrostatik potansiyel dağılımının hesaplanması sağlanmaktadır. Böylelikle yüklü yüzeyden uzaklaştıkça elektriksel potansiyeldeki düşüş, matematiksel olarak ifade edilmektedir (Hendricks, 2006). Kolloidal sistemlerde koagülasyon süreci kolloidlerin stabilitesinin bozulmasına bağlı olarak gerçekleşmektedir. Kolloid stabilitesinin ölçüsü zeta potansiyelidir ve destabilizasyonun sağlanması için zeta potansiyelinin azaltılması gerekmektedir. Şekil 3.14'de kolloidal sistemdeki tabakalar ve mesafe-potansiyel ilişkisi verilmektedir.



Şekil 3.14. Kolloidal sistemdeki tabakalar ve mesafe-potansiyel ilişkisi (Bratby, 2016).

Su ve atıksu ortamlarında, kolloidler arasındaki elektrostatik itme kuvveti nedeniyle oluşan stabilite, elektriksel çift tabaka üzerinde etkisi olan inorganik ve organik kimyasallar yardımı ile destabilize edilebilmektedir. Bu amaçla çift tabaka sıkıştırması, yük nötralizasyonu, floklar tarafından tutulma ve köprüleme olmak üzere dört mekanizma kullanılmaktadır. Çift tabaka sıkıştırmasında sisteme zıt yüklü iyonların ilave edilmesi ile birincil yükler arasındaki çekme kuvvetini artırılması ve kolloid destabilizasyonuna sağlanması amaçlanmaktadır. Yük nötralizasyonu ile destabilizasyon ise kolloid yükünün, doğrudan yüze adsorbe olma özelliğine sahip zıt yüklerin ortama eklenmesi ile nötralizasyona dayanmaktadır. Yük nötralizasyonu ve çift tabaka sıkıştırması genellikle birbirini tamamlayan yöntemler olarak kullanılmaktadırlar. Bu yöntemlerin yanısıra ortama eklenen metal tuzlarının oluşturduğu floklar tarafından kolloidlerin tutularak çöktürülmesi, kimyasalların kolloidlerin aktif bölgelerine fiziksel veya kimyasal olarak bağlanması ile oluşan köprülerle koagülasyonun gerçekleşmesi de temel koagülasyon mekanizmaları olarak uygulanmaktadır (Sincero ve Sincero, 2003).

Kolloidal sistemlerde destabilizasyonun sağlanması için koagülant olarak tanımlanan kimyasalların sisteme eklenmesi ile partiküller arasındaki itme kuvvetinin azaltılması sağlanmaktadır (Vepsalainen ve Sillanpaa, 2020). Bu amaçla kullanılan metal koagülantlar alüminyum ve demir esaslı olarak iki sınıfa ayrılmaktadır. Alüminyum esaslı koagülantlar alüminyum sülfat, alüminyum klorür, sodyum alüminat, alüminyum klorohidrat, polialüminyum klorür ve organik polimerli polialüminyum klorür formları demir esaslı koagülantlar ise demir sülfat, demir klorür, poliferrik sülfat ve organik polimerli demir tuzları olarak sıralanmaktadır. Koagülant olarak çoğunlukla alüminyum ve demir bileşiklerinin kullanılması, koagülasyondaki etkinliklerinin dışında kolay ulaşılabilen, uygulanabilen, nispeten düşük maliyetli kimyasallar olmalarından kaynaklanmaktadır. Bunların yanısıra adsorpsiyon kapasitesi yüksek polinükleer kompleksler oluşturmaları ve bu komplekslerin yapısının sistemin pH'ı ile kontrol edilebiliyor olması da söz konusu koagülantların verimlerini etkileyerek tercih edilmelerini sağlayan önemli özellikleri olarak kabul edilmektedir (Bratby, 2016). Şekil 3.15'de olası metal hidroksit partikül etkileşimi verilmektedir.



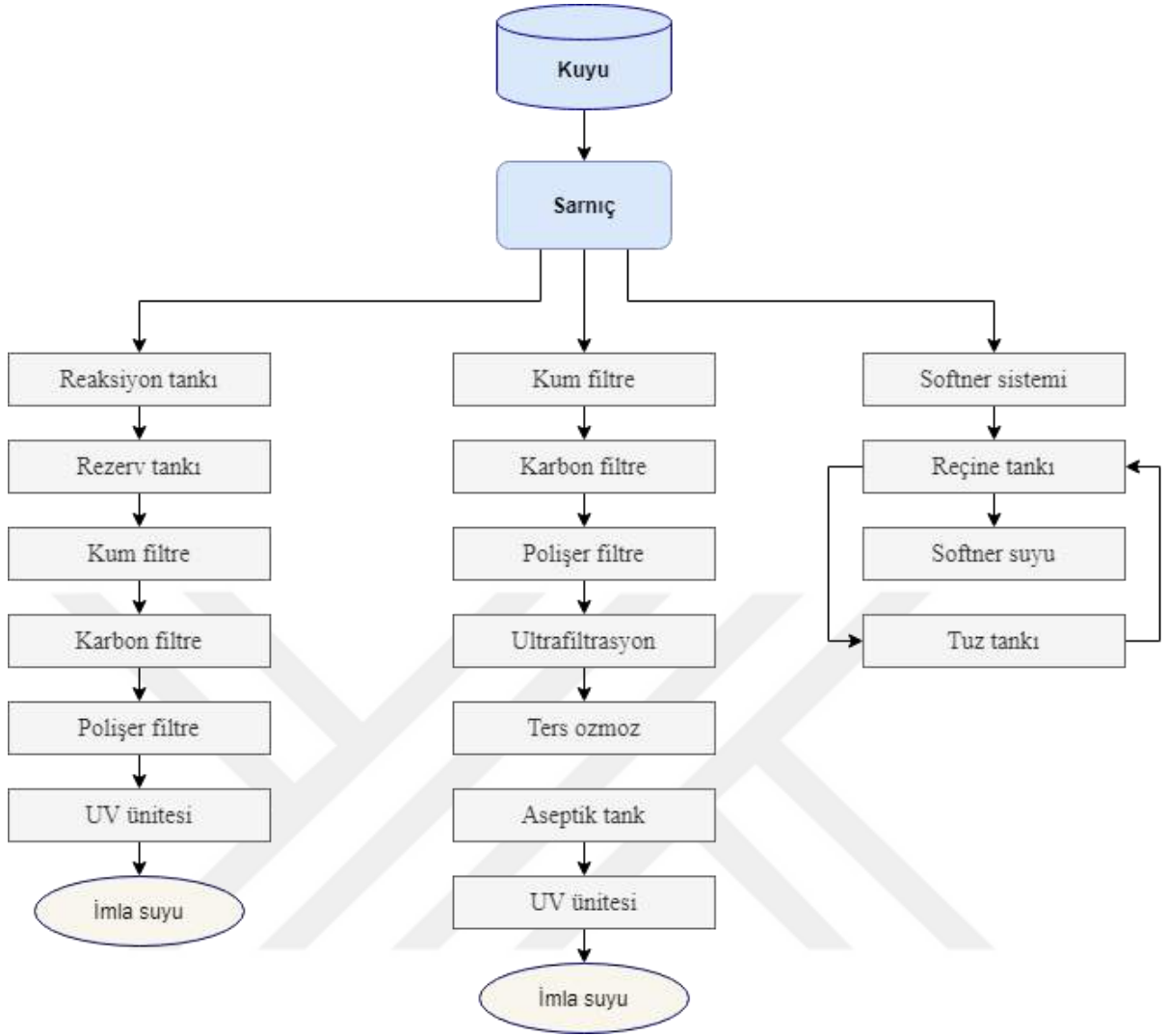
Şekil 3.15. Metal hidroksit-partikül etkileşimi (Bratby, 2016).

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Çalışılan Tesiste Meşrubat Üretimi

Meşrubat üretimi konusunda faaliyet gösteren tesiste üretim işlemi genel olarak su arıtma, şuruphane, şişe imalatı ve dolun gibi temel ünitelerin dahil olduğu üç aşamalı bir süreçle gerçekleştirilmektedir. Bu süreçte öncelikle suyun bir arıtma işleminden geçirilerek hammadde olarak kullanıma uygun hale getirilmesi sağlanmaktadır. Sonrasında ise ürün özelliğine göre hazırlanan meşrubat şurubu, su ile seyreltilerek şişelenmek üzere dolun hattına gönderilmektedir. Tesiste üretim süreci, dolun hattında içeceğin şişelenmesi, şişe kapaklarının kapatılması, etiketlenmesi ve paketlenmesi ile tamamlanmaktadır.

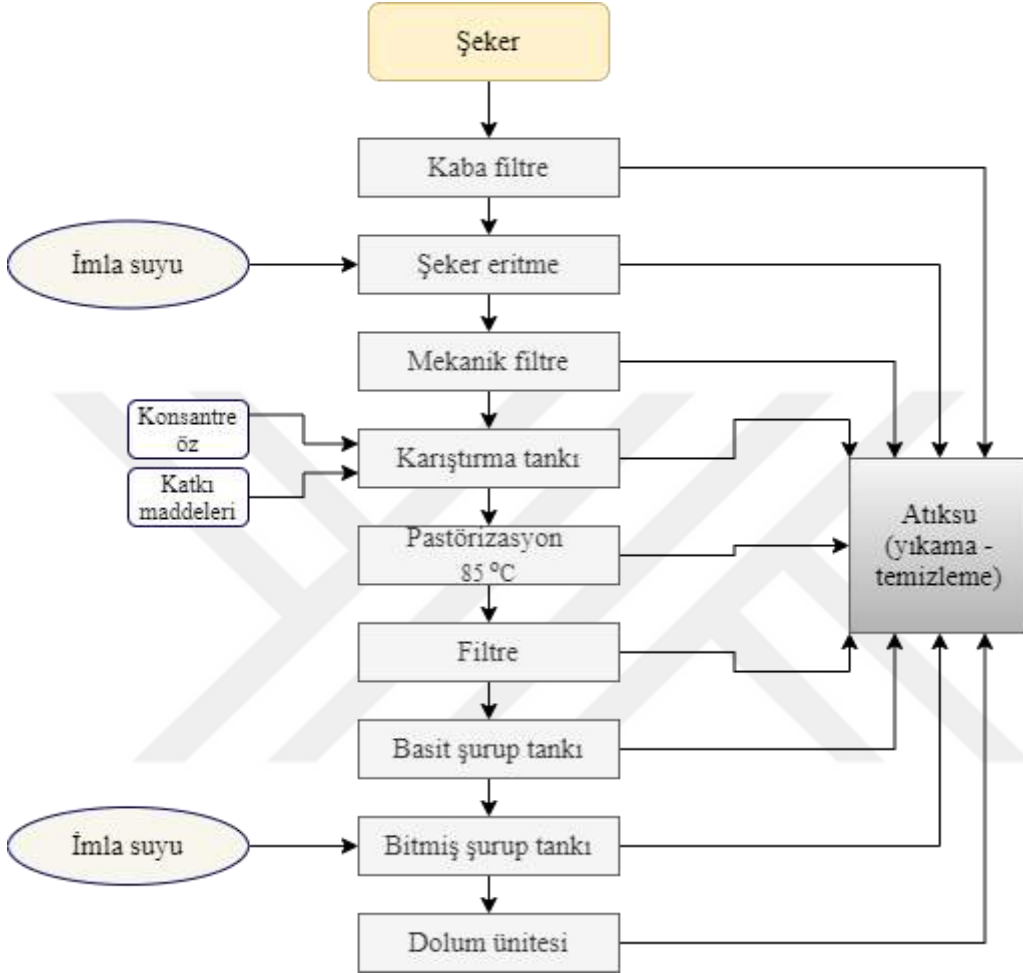
İçecek sanayinde su, ürünün temel bileşeni olarak büyük önem taşımaktadır. Proseste hammadde olmasının yanı sıra su, ürün kalitesi üzerinde de doğrudan belirleyici bir etkiye sahiptir. Bu nedenlerle içecek üretiminde suyun ön işlemlerden geçirilerek kullanılması yaygın bir uygulamadır. Söz konusu tesiste de meşrubat üretiminde kullanılacak su, yeraltı suyundan kuyularla temin edilmektedir. Kuyulardan sarnıç olarak adlandırılan haznelere alınan sular, buradan kimyasal koagülasyon için koagülant ve yardımcı koagülantların ekleneceği reaksiyon tankına ardından da çöktürme işlemi için rezerv tankına yönlendirilmektedir. Çöktürme işleminden sonra sular sırasıyla kum, karbon ve polişer filtrelerden geçirilerek UV ünitesine, oradan da imla suyu olarak üretime gönderilmektedir. Ters osmoz prosesinin uygulanması durumunda ise sarnıçtan alınan sular yine sırasıyla kum, karbon ve polişer filtrelerden geçirilerek ultrafiltrasyon ve ters osmoz ünitelerine verilmektedir. Bu işlemlerin ardından UV ünitesine alınan sular yine imla suyu olarak kullanılmak üzere üretime gönderilmektedir. Şekil 4.1’de üretimde kullanılacak suyun hazırlandığı su arıtma süreci şematik olarak verilmektedir.



Şekil 4.1. Su arıtma prosesi iş akım şeması.

Alkolsüz içeceklerde proses, ürün grupları için belirlenen tariflere göre hazırlanan ve içeceğin esası olarak da tanımlanan şurupların üretimine dayanmaktadır. Yarı mamul madde olarak nitelendirilen şuruplar dolum hatlarında belirlenen oranlarda su ile seyreltilerek şişelenmekte ve nihai ürüne dönüşmektedir. Söz konusu tesiste meşrubat şurubu üretimi filtreleme, pastörizasyon ve seyreltme işlemlerini de kapsayacak şekilde şuruphanede yapılmaktadır. Hammaddesi şeker olan şurubun üretimi şekerin çuval veya tankerle şuruphaneye getirilmesi ile başlamaktadır. Tesise çuvalarda getirilen ve depoya girişleri yapılan şeker kaba filtreden geçirilmek üzere boşaltılmaktadır. Ardından su arıtma ünitesinden gelen imla suyu ile eritilip, mekanik bir filtreden geçirilerek 85⁰C’de pastörize edilmektedir. Pastörizasyondan sonra yeniden filtreden geçirilen yoğun şurup, önce basit şurup tankına, sonrasında ise seyreltilmek üzere bitmiş şurup tankına alınmaktadır. Tankerlerle getirilen şeker ise hammadde tankına boşaltılıp, filtreden geçirildikten sonra yine

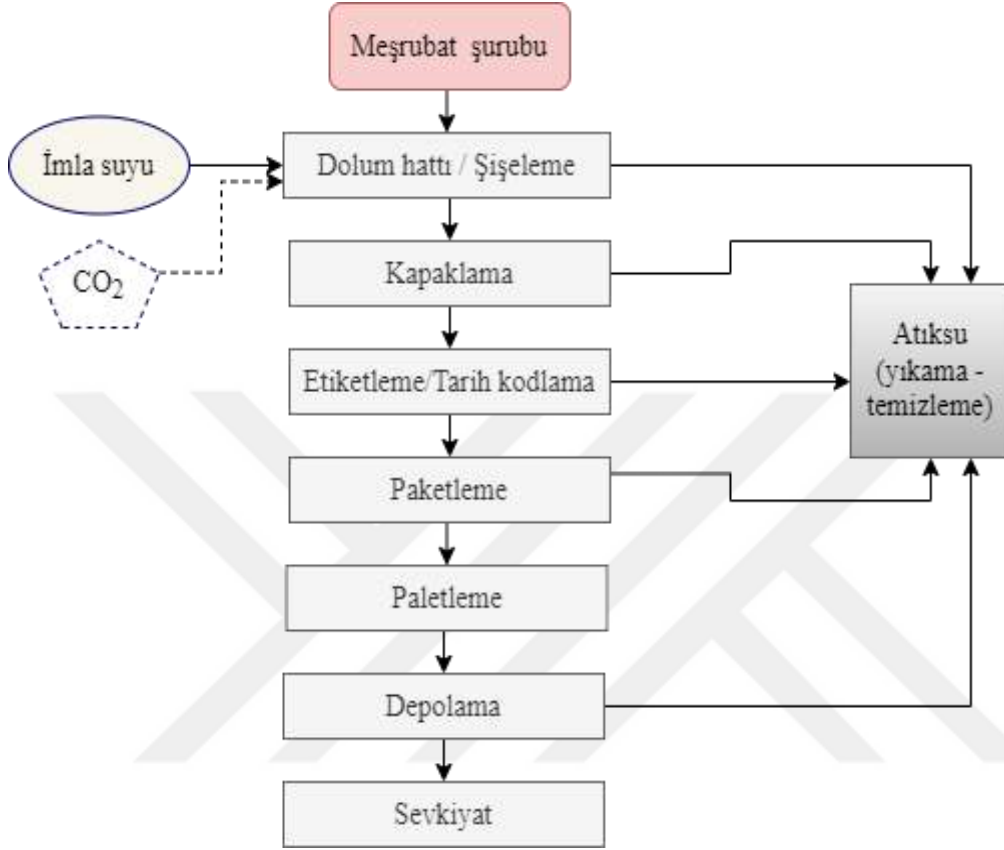
önce basit şurup tankına sonrasında ise seyreltilmek üzere bitmiş şurup tankına alınmaktadır. Bu tanklarda seyreltilen meşrubat şurupları şişeleme işlemi için dolum ünitesine gönderilmektedir. Şekil 4.2’de meşrubat şurubu ünitesi iş akım şeması verilmektedir.



Şekil 4.2. Meşrubat şurubu ünitesi iş akım şeması.

Üretim sürecinin son aşamasını içeceğin şişelenmesi, kapaklarının kapatılması, etiketlenmesi ve paketlenmesi işlemleri oluşturmaktadır. Bu süreçte hazır olarak getirilen şişeler doğrudan, sıkıştırılmış halde getirilen pet şişeler ise öncesinde şişirilerek dolum ünitesine gönderilmektedir. Bu üniteye dolum hattına alınan şişelerin şuruphaneden gelen meşrubat şurubu, su arıtma tesisinden gelen imla suyu ve CO₂ ile dolumu yapılarak kapatılmaktadır. Dolum işlemlerinin ardından etiketlen ve tarih kodlaması yapılan şişeler, paletlerle depo alanına sevk edilmektedir. Bunların yanısıra koruyucusuz ve gazsız içeceklerin üretiminde, aseptik üretim tekniği olarak ifade edilen bir yöntem uygulanmaktadır. Gazsız içeceklerin pH'ı gazlı ürünlere göre çok daha yüksektir ve mikrobiyal olarak ürün güvenliğinin sağlanabilmesi için üretim ve dolum işlemlerinin aseptik koşullarda yapılması

gerekmektedir. Bu nedenle ürünün pastörize edilmesi, stoklanması, dolun ünitesinde kullanılan ekipmanların ve alanın sterilizasyonu, şişe kapağı kapatılana kadar ürünün korunması büyük önem taşımaktadır. Şekil 4.3’de dolun ünitesi iş akım şeması verilmektedir.



Şekil 4.3. Dolun ünitesi iş akım şeması.

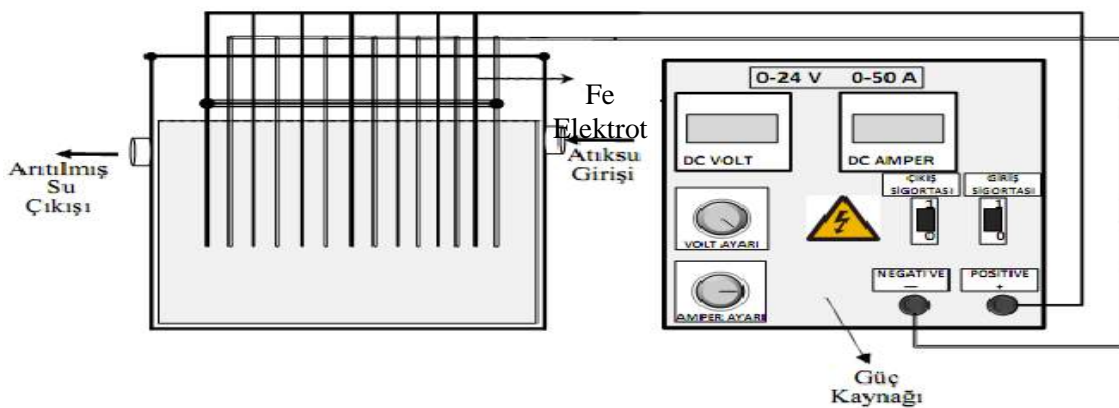
4.2. Deneysel Çalışma Süreci

Meşrubat sanayi atıksularının temel olarak elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon yöntemleri ile arıtılabilirliğinin incelendiği çalışmada, aynı zamanda söz konusu koagülasyon yöntemleri ile adsorpsiyon yönteminin ardışık kullanımı da değerlendirilmiştir. Çalışmada incelenen meşrubat sanayi atıksularının fiziksel-kimyasal özellikleri Çizelge 4.1’de verilmektedir.

Çizelge 4.1. İncelenen atıksuyunun fiziksel-kimyasal özellikleri.

Parametre	Ham Atıksu Değerleri
KOİ (mg/L)	5800
pH	5,51
İletkenlik ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1028
Bulanıklık (NTU)	28,5
Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	20,3

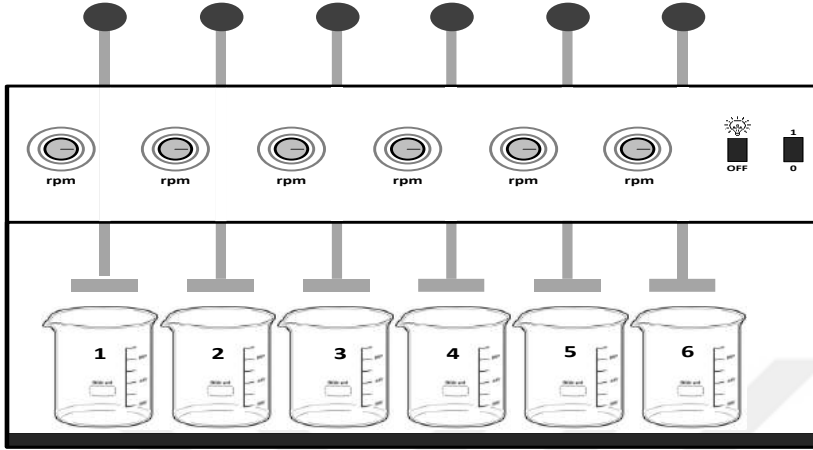
Çalışmanın ilk aşamasında atıksuların elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılabilirliği araştırılmış, bu amaçla öncelikle akım ve pH gibi parametreler açısından en uygun arıtma koşullarının belirlenmesi hedeflenmiştir. Fe elektrotların kullanıldığı reaktörde optimum akım (2-11 A) ve pH (2-11) değerleri sırasıyla 6 farklı akım ve 9 farklı pH değerinde gerçekleştirilen deneylerle belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan elektrokoagülasyon reaktörü 2 mm kalınlığında paslanmaz çelikten yapılmıştır. Reaktörün boyutları; 16 cm x 19 cm x 19 cm ve hacmi yaklaşık 3 L'dir. Reaktörde 2 mm kalınlığında 14 adet paralel plakadan oluşan Fe elektrot grupları kullanılmıştır. Fe elektrotların boyutları 7,5 cm x 10 cm ve plakalar arasındaki mesafe 3 mm'dir. Elektrokoagülasyon ünitesinde 220 V giriş voltajlı, manuel voltaj ve amper kontrollü MERSAN marka güç kaynağı (MR-12) kullanılmıştır. Şekil 4.4'de elektrokoagülasyon reaktörü şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 4.4. Elektrokoagülasyon reaktörünün şeması.

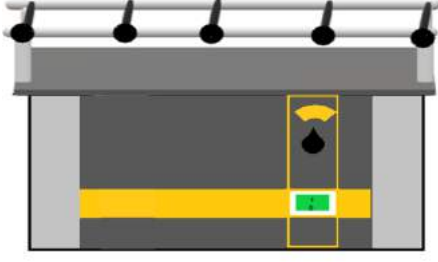
Deneysel çalışmaların sonraki aşamasında atıksuların kimyasal koagülasyon yöntemi ile arıtılabilirliği, pH ve koagülant miktarı gibi en etkili proses parametrelerinin optimum

değerleri belirlenerek incelenmiştir. Koagülant olarak $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'nun kullanıldığı çalışmada optimum pH (2-11) ve koagülant miktarı (0,4-3,5 g/L) sırasıyla 10 farklı pH değerinde ve 10 farklı koagülant konsantrasyonunda yapılan deneylerle bulunmuştur. Kimyasal koagülasyon deneyleri Şekil 4.5'de şematik olarak verilen jar testi düzeneğinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.5. Jar testi düzeneği şeması.

Arıtılabilirlik çalışmanın son aşamasında ise elektrokoagülasyon ve adsorpsiyon, kimyasal koagülasyon ve adsorpsiyon olmak üzere ardışık uygulanan yöntemlerle, koagülasyon prosesi çıkış suları üzerinde adsorpsiyon yönteminin etkinliği araştırılmıştır. Çıkış sularına 0,5-2 g arasında değişen 4 farklı miktarda adsorbentin uygulanması ile gerçekleştirilen çalışmalarda, proses veriminin adsorbent miktarına bağlı olarak değişimi belirlenmeye çalışılmıştır. Şekil 4.5'de adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan sallayıcı şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 4.6. Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan sallayıcının şeması.

Çalışmada KOİ analizi Standart Metotlar'da verilen 5220 C “Close Reflux, Titrimetric Method” başlıklı metoda uygun olarak yapılmıştır (Standart Method, 1995). Deneylerin yapılmasında VELP marka jar testi ünitesi (FC-6S), Spectroquant marka termoreaktör (TR 620), NÜVE marka sallayıcı (SL 350), NÜVE marka santrifüj (NF 400), HF Scientific marka bulanıklık ölçer (DRT-15CE), AISET marka etüv (YLD-2000), WTW marka pH-metre (pH 315i) ve WTW marka iletkenlik ve sıcaklık ölçer (Cond 3210) kullanılmıştır.

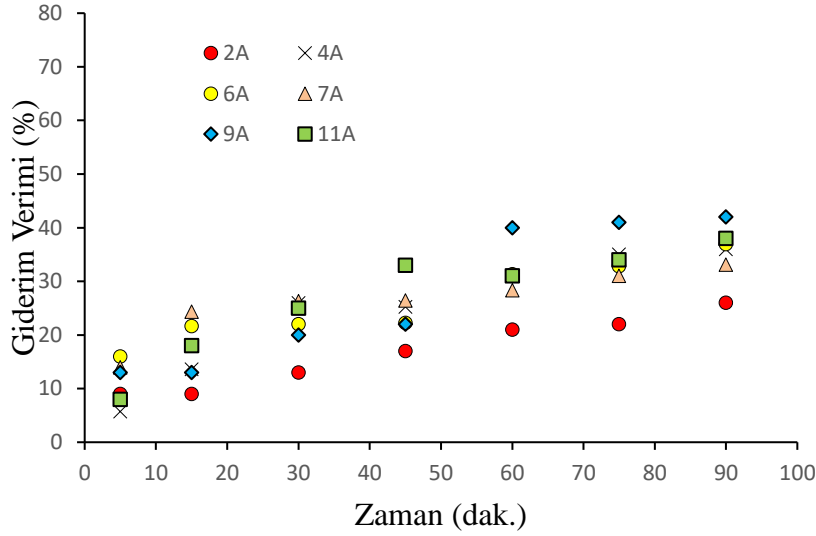
5. ARAŞTIRMA BULGULARI

5.1. Elektrokoagülasyon Yöntemi ile Arıtılabilirlik Çalışması

Meşrubat sanayi atıksularının arıtılabilirliğinin incelendiği çalışmada, öncelikle elektrokoagülasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elektrokoagülasyon genel olarak su ve atıksuların arıtımında sisteme elektrokimyasal olarak koagülant kazandıran, geniş kullanım alanına sahip, etkili bir fiziko-kimyasal arıtma yöntemi olarak değerlendirilmektedir. Prosesin sahip olduğu elektrokimyasal mekanizma, temel koagülasyon sürecinde kirletici destabilizasyonu için gerekli olan metal tuzu, polimer ya da polielektrolit kullanımına alternatif oluşturmaktadır. Bu mekanizma ile yöntem, kirletici giderimi için elektrostatik yük nötralizasyonu sağlayan ve destabilizasyon ajanı olarak hareket eden metal iyonlarının anot materyalinden elektrokimyasal olarak üretimine dayanmaktadır. Bu nedenle proses verimi için elektrot materyalinin seçimi en önemli basamaklardan birisini oluşturmaktadır. Doğru elektrot seçimi aynı zamanda reaktörün arıtma verimi üzerindeki etkisini de arttırmaktadır. Çoğunlukla kolay ulaşılabilir, düşük maliyetli, iyi çözünürlüğe sahip elektrotların tercih edildiği proseste, nispeten en ekonomik elektrot materyali olarak demir öne çıkmaktadır.

5.1.1. Proses Verimini Etkileyen Faktörler

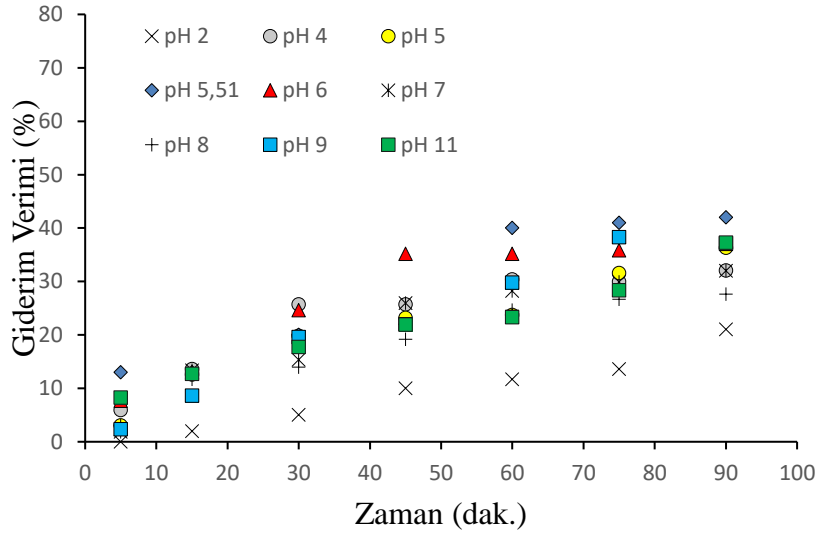
Elektrokoagülasyon su ve atıksulardan kirleticilerin gideriminde belli bir sinerjiye sahip çoklu mekanizmalar bütünüdür. Bu konuda yapılan çalışmalar çoğunlukla, mekanizmaların tam olarak anlaşılabilmesi için temel kontrol parametreleri ve etkilerinin belirlenmesi üzerine yoğunlaşmaktadır (Sahu, Mazumdar ve Chaudhari, 2014). Bu çalışmada da demir elektrotlar kullanılarak akım ve pH gibi temel proses parametreleri bakımından en uygun arıtım koşullarının KOİ giderim verimi esas alınarak belirlenmesi amaçlanmıştır. Kesikli çalışılan sistemde ilk olarak en uygun akım değeri araştırılmış, 2-11 amper arasında değişen akım değerleri için KOİ giderim verimi incelenmiştir. Atıksuyun doğal pH'ı olan 5,51 ve oda sıcaklığında (21⁰C) 2, 4, 6, 7, 9 ve 11 amper akım altında Fe elektrotlar için en yüksek giderimin sağlandığı akım değeri, çalışma kapsamında optimum olarak kabul edilmiştir. KOİ giderim veriminin, uygulanan farklı akım değerlerine bağlı değişimi Şekil 5.1'de verilmektedir.



Şekil 5.1. KOİ gideriminde akımın etkisi.

Çalışmada 2-11 amper arasında uygulanan 6 farklı akım değerine bağlı olarak KOİ giderim veriminin %26-42 arasında değiştiği görülmektedir (Şekil 5.1). 90 dakikalık elektrokoagülasyon işlemi sonucunda elde edilen sonuçlar incelendiğinde, mevcut deney şartlarında optimum akım, KOİ için en yüksek giderim veriminin sağlandığı 9 A olarak belirlenmiştir. Akım ya da akım yoğunluğu elektrokoagülasyonda doğrudan proses kontrolü sağlayan başlıca işletim parametrelerinden birisi olarak kabul edilmektedir (Sahu vd., 2014). Elektrokoagülasyonda metalik koagülantların proses sırasında üretilmesini sağlayan anodun elektrolitik oksidasyon süreci, sisteme akımın uygulanması ile başlamaktadır. Proseste açığa çıkan 2 veya 3 değerlikli iyon miktarı, sistemden geçen akım miktarına bağlı olarak değişmektedir (Nidheesh ve Singh, 2017). Buna bağlı olarak da akım, koagülant dozu ve gaz kabarcığı üretim hızını belirlerken, su ortamının karışmasını ve kütle transferini de güçlü şekilde etkilemektedir. Bu etki sadece prostesten sonuç alınma sürecinde değil, aynı zamanda baskın kirletici giderim mekanizmasında da kendisini göstermektedir. Yüksek akım anodik çözünme seviyesini ve hidroksokatyonik kompleks oluşumunu artırarak kirletici giderim verimini yükseltmektedir. Ancak yapılan çalışmalarda sisteme uygulanabilen en yüksek akım seviyesinin, her zaman en yüksek giderimin sağlanabildiği, reaktör işletim şartları açısından en uygun değer olamayacağı da belirtilmektedir. Bu durum genel olarak optimum akım yoğunluğunun işletim maliyeti, pH sıcaklık vs. gibi çeşitli faktörler arasında, prosesin etkin kullanımı bakımından sistemsel bir denge oluşturduğunu de ortaya koyması nedeniyle önem taşımaktadır (Sahu vd., 2014).

Elektrokoagülasyon yönteminde temel proses parametrelerinden birisi de pH olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle pH'nın etkisinin ve en uygun pH değerinin araştırıldığı çalışmada, meşrubat sanayi atıksularından 9 A akım ve oda sıcaklığında (21⁰C) 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 11 ve doğal pH'da, KOİ giderimi incelenmiştir. Deneysel pH ayarı 0,1 N NaOH ve 0,1 N H₂SO₄ kullanılarak gerçekleştirilmiştir. KOİ giderim veriminin pH değerlerine bağlı değişimini gösteren grafikler, Şekil 5.2'de verilmektedir.

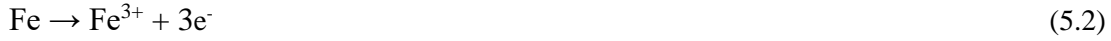


Şekil 5.2. KOİ gideriminde pH'nın etkisi.

Çalışılan 2-11 arasındaki 9 farklı pH değeri için KOİ giderim veriminin %21-42 arasında değiştiği görülmektedir (Şekil 5.2). Yapılan deneylerde 9 A akım ve doğal pH değerinde atıksudan daha yüksek KOİ giderimi sağlanarak, optimum pH değeri 5,51 olarak belirlenmiştir. Elektrokimyasal proseslerde genel olarak pH önemli bir işletim parametresi olarak değerlendirilmektedir. Elektrokoagülasyonda da ortamın pH'ı elektrotların çözünmesi, iletkenlik, hidroksit bileşikleri, koloidal partiküllerin zeta potansiyeli gibi prosesin belirleyici özellikleri üzerinde büyük oranda etkili olmaktadır (Sahu vd., 2014; Vepsalainen ve Sillanpaa, 2020). Farklı mekanizmaların sürece dahil olması ile gerçekleşen elektrokoagülasyonda baskın mekanizma, oluşan dinamiklere bağlı olarak reaksiyon ilerledikçe değişebilmektedir. Proseste pH da süreç içerisinde değişen, sistem kontrolünü ve çalışmaları zorlaştıran bir parametre olarak değerlendirilmektedir (Sahu vd., 2014). Bunların yanısıra pH, sistemin temel giderim mekanizmasında yer alan iyon türleri üzerinde belirleyici bir parametre konumundadır (Nidheesh ve Singh, 2017). Proses sırasında anodun çözünmesi ile askıda kirleticileri destabilize ederek koagülasyonu, çözülmüş kirleticileri adsorbe ederek

çöktürmeyi sağlayan bir dizi koagülant türü ve hidroksit oluşmaktadır. Genel olarak Fe elektrotların kullanıldığı proseslerde aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelmektedir.

Anotta:



Katotta:



Anotta üretilen oksijen çözülmüş Fe^{2+} 'yi Fe^{3+} 'e oksitleyebilmektedir.



Proseste ayrıca aşağıdaki reaksiyonlarla hematit, manyetit, lepidokrosit vs. gibi yan ürünlerin de ortaya çıktığı belirtilmektedir (Moreno-Casillas, Cocke, Gomes, Morkovsky, Parga ve Peterson, 2007).



Sistemde genel olarak pH'a bağlı Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ve $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ gibi farklı iyonik türler oluşabilmektedir (Heidmann ve Calmano, 2008). Yapılan çalışmalar Fe elektrotların daha geniş bir pH aralığında etkili olduklarını göstermektedir. Bununla birlikte, yine bu çalışmalarda ortamda rekabet eden anyonların varlığının, koagülasyonun optimum pH'ı üzerinde etkili olduğu belirtilmektedir (Sahu vd., 2014).

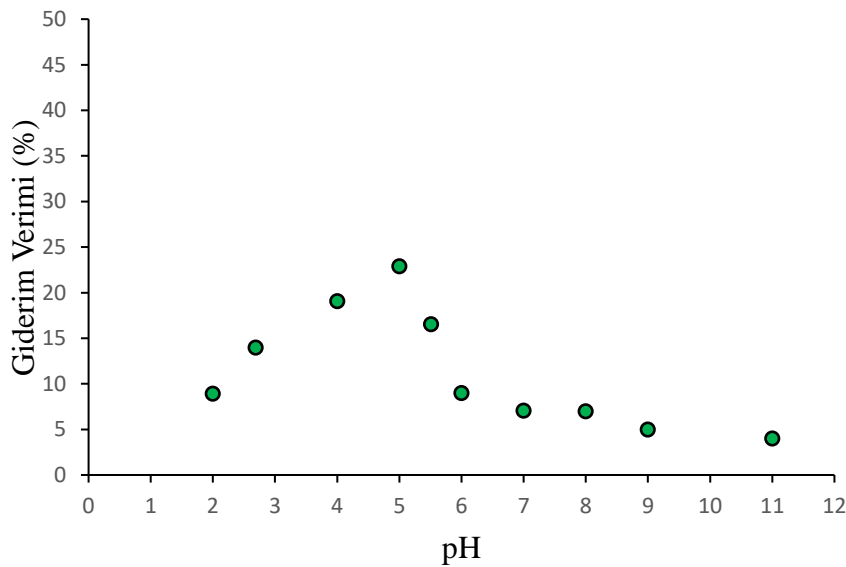
5.2. Kimyasal Koagülasyon Yöntemi ile Arıtılabilirlik Çalışması

Kimyasal koagülasyon su ve atıksulardan kileticilerin gideriminde oldukça yoğun kullanılan bir arıtma yöntemidir. Kimyasal ve kirletici partiküller arasındaki reaksiyonların başlatılması, tetiklenmesi olarak ifade edilen kimyasal koagülasyon işlemi, genel olarak iki basamakta ele alınmaktadır. Bu basamaklardan birincisinde mikroflok üretiminin başlaması

için uygun kimyasalın, pH'ın ve kimyasal dozunun belirlenmesi, ikincisinde ise kirlenici ve kimyasal koagülant arasındaki bağlantının kurulması sağlanmaktadır (Hendricks, 2006).

5.2.1. Proses Verimini Etkileyen Faktörler

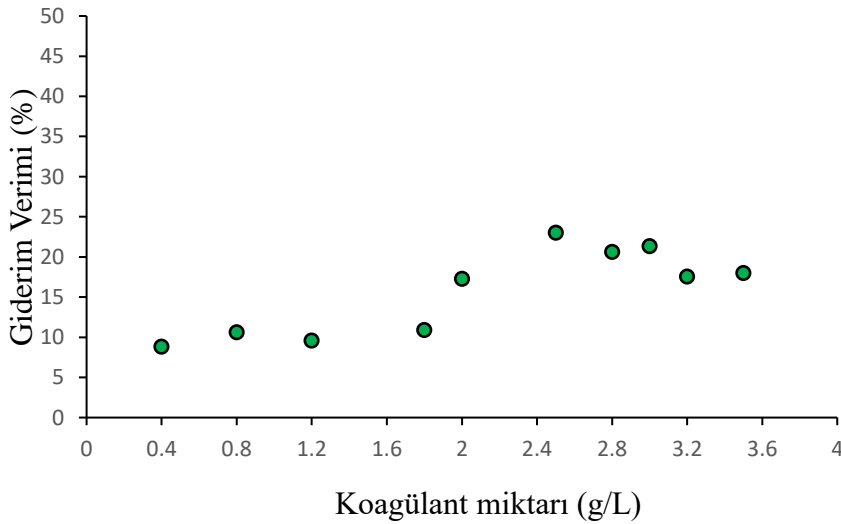
Kimyasal koagülasyon yöntemi, koloidal kirlenicilerin elektrik yüklerinin nötrleştirilmesi ya da azaltılması için ilave kimyasal madde gerektiren buna bağlı olarak da koagülant seçimi ile başlayan bir süreçtir. Bu süreçte başta demir/alüminyum sülfat ve demir/alüminyum klorür olmak üzere demir ve alüminyum esaslı koagülant sınıfında yer alan çeşitli kimyasallar yoğun şekilde kullanılmaktadırlar (Bratby, 2016). Meşrubat sanayi atıksularının kimyasal koagülasyon yöntemi ile arıtımının incelendiği bu çalışmada da, koagülant olarak demir klorür kullanılmıştır. En çok tercih edilen demir esaslı metal koagülantlardan birisi olan demir klorür ticari olarak sıvı, kristal ve anhidrit formlarında temin edilebilmektedir. $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ formunda kullanıldığı deneylerde, kimyasal koagülasyonun ilk basamağı olan uygun pH ve koagülant dozunun, KOİ giderim verimi esas alınarak belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla jar testi düzeneğinin kullanıldığı çalışmada, öncelikle 2-2,69-4-5-5,51-6-7-8-9 ve 11 olmak üzere 10 farklı pH değerinde KOİ giderim verimi incelenmiştir. 2,5 g/L koagülant konsantrasyonu kullanılarak, oda sıcaklığında ($21^{\circ}C$) gerçekleştirilen deneylerde, atıksuyun başlangıç pH'ı 0,1 N NaOH ve 0,1 N H_2SO_4 yardımıyla ayarlanmıştır. KOİ giderim veriminin pH değerlerine bağlı değişimini gösteren grafik Şekil 5.3'de verilmektedir.



Şekil 5.3. KOİ gideriminde pH'nın etkisi.

2-11 arasında çalışılan pH değerleri için KOİ giderim veriminin %4-23 aralığında değiştiği görülmektedir (Şekil 5.3). Optimum pH değeri %23 ile mevcut şartlarda en yüksek KOİ gideriminin edildiği 5 olarak belirlenmiştir. Elektrokoagülasyon gibi kimyasal koagülasyon için de önemli bir işletim parametresi olan pH, aynı zamanda atıksuyun fiziksel-kimyasal özellikleri üzerinde etkili bir faktördür. Kimyasal koagülasyon sürecinde pH, hidrolize metal koagülantlarla destabilizasyondaki baskın hidroliz türünü belirlemektedir. Proseste koagülantın en verimli hidroliz türlerinin olduğu pH değeri, optimum koagülasyonun gerçekleşmesi için büyük önem taşımaktadır. Sistemde koagülantların etkili olduğu bir pH aralığı ve bu aralıkta en yüksek giderim veriminin sağlandığı optimum bir pH değeri bulunmaktadır. Bu pH aralığının genişliği, kullanılan koagülant türüne, dozuna ve atıksuyun özelliklerine bağlı olarak değişmektedir (Song, Williams ve Edyvean, 2004; Bratby, 2016).

Kimyasal koagülasyon çalışmasında uygun koagülant dozunun belirlenmesi amacıyla 0,4-0,8-1,2-1,8-2-2,5-2,8-3-3,2 ve 3,5 g/L olmak üzere 10 farklı $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ konsantrasyonunda KOİ giderimi araştırılmıştır. KOİ giderim veriminin koagülant konsantrasyonuna bağlı değişimini gösteren grafik Şekil 5.4'de verilmektedir.



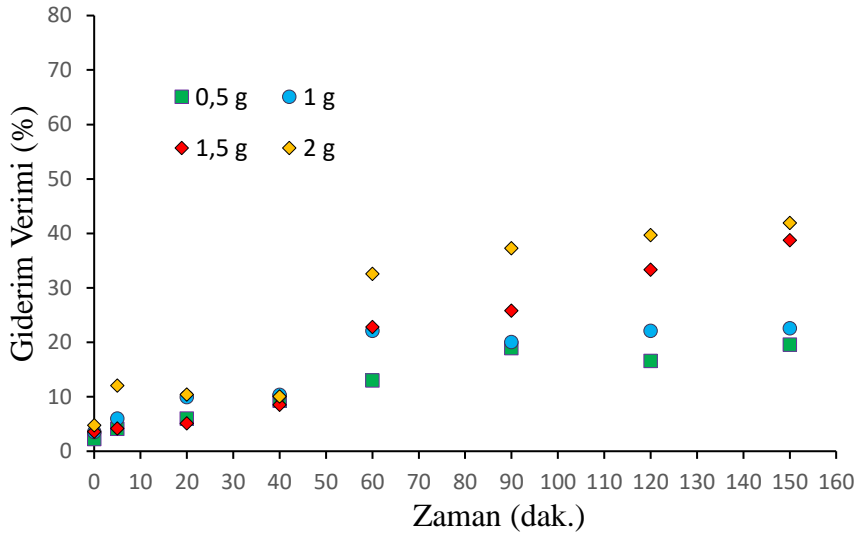
Şekil 5.4. KOİ gideriminde koagülant miktarının etkisi.

Koagülant miktarının arıtma verimine etkisinin araştırıldığı deneylerde 0,4-3,5 g/L aralığında uygulanan koagülant miktarları için KOİ gideriminin %9-23 arasında değiştiği görülmektedir (Şekil 5.4). Optimum koagülant miktarı KOİ için daha yüksek giderim veriminin, elde edildiği 2,5 g/L olarak belirlenmiştir. Proseste koagülant konsantrasyonunun destabilizasyon üzerindeki etkisi, destabilizasyon mekanizmasına bağlı olarak değerlendirilmektedir. Kritik koagülant konsantrasyonun belirlenmesi, sistemin dar bir koagülant konsantrasyonu aralığında stabileden destabilliteye geçebilmesi nedeniyle önem taşımaktadır (Bratby, 2016).

5.3. Koagülasyon ve Adsorpsiyon Yöntemleri ile Ardışık Arıtılabilirlik Çalışması

Adsorpsiyon prosesi sıvı-gaz, sıvı-sıvı, katı-sıvı ve katı-gaz fazları arasında gerçekleşen bir yüzey işlemi olarak tanımlanmaktadır. Ancak söz konusu yöntemin gelişimi ve büyük ölçekli endüstriyel uygulamaları, çoğunlukla katı-gaz ve katı-sıvı fazları arasındaki çalışmalara dayanmaktadır. Diğer fazlarla ilgili uygulamalar daha çok laboratuvarlarda ayırma teknikleri kapsamındaki çalışmalarda yer bulmaktadır. Genel olarak çok bileşenli bir akışkan ortamında bir fazda, diğerine göre belirli bir madde konsantrasyonunda görülen değişiklik, adsorpsiyon olarak ifade edilmektedir (Dabrowski, 2001; Foo ve Hameed, 2010). Proses çoğunlukla belirli bir katının, çözüldüden belirli maddeleri yüzeyinde konsantre etme yeteneğine bağlı olarak ilerlemektedir. Adsorbent ve temas ettiği çözelti arasında denge kurulduğunda, sistemde belirli bir adsorpsiyon seviyesine ulaşılmış olmaktadır. Literatürde adsorpsiyon veriminin reaksiyon hızından, adsorbent yüzeyi ve çözelti arasındaki kütle transferinden önemli ölçüde etkilendiği belirtilmektedir. Bu nedenle de adsorpsiyon bir denge-difüzyon-reaksiyon prosesi olarak kabul edilmektedir. Süreç bir katı yüzeyinde adsorbe edilmiş molekülün potansiyel enerjisini, akışkan fazın altına düşüren kuvvet alanının varlığına bağlı olarak gerçekleşmektedir. Yüzey kuvvetlerinin yapısına bağlı olarak adsorpsiyon başlıca fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki kategoride ele alınmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon zayıf ve fiziksel bir etkileşim olarak nitelendirilen van der Waals kuvvetlerinin etkisi altında gerçekleşen bir süreçtir. Kimyasal adsorpsiyon ise kimyasal bağ oluşumuna bağlı olarak çok daha güçlü kuvvetlerin dahil olduğu, aynı zamanda oldukça spesifik ve fiziksel adsorpsiyona göre daha yüksek enerji gerektiren bir prosestir (Ruthven, 2008; Tien, 2019).

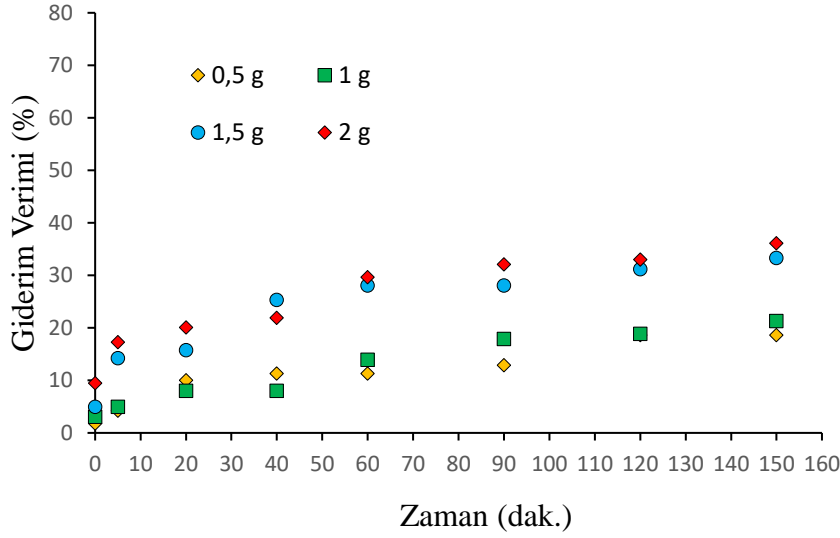
Adsorpsiyon su ve atıksuların arıtımında da yaygın olarak kullanılan, etkili ve güvenli bir fiziko-kimyasal arıtma yöntemidir ve çoğunlukla da teknik olarak basit ve uygulanabilir olarak değerlendirilmektedir. Meşrubat sanayi atıksularının arıtılabilirliğinin incelendiği çalışmada elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon prosesi çıkış sularının adsorpsiyon yöntemi ile arıtımı incelenmiştir. Bu amaçla gerçekleştirilen çalışmada adsorpsiyon yönteminin en önemli parametrelerinden birisi olan adsorbent miktarının KOİ giderimine etkisi araştırılmıştır. Adsorbent olarak aktif karbonun 0,5-2 g arasında değişen 4 farklı miktarda kullanıldığı adsorpsiyon deneyleri, oda sıcaklığında (21⁰C), 200 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Öncelikle elektrokoagülasyon çıkış sularının adsorpsiyon yöntemi ile arıtımının incelendiği çalışmada, aktif karbon miktarına bağlı KOİ giderim verimi değişimi Şekil 5.5’de verilmektedir.



Şekil 5.5. Çıkış sularından KOİ giderimi.

0,5-1-1,5 ve 2 g olmak üzere 4 farklı aktif karbon miktarı kullanılarak yapılan çalışma, her bir deney seti için 0-150 dak. arasındaki temas süresince, belirli periyotlarla alınan 8’şer adet numune ile gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde uygulanan adsorbent miktarları ve 150 dak.’lık temas süresi için KOİ gideriminin %20-42 arasında değiştiği görülmektedir.

Kimyasal koagülasyon çıkış sularının adsorpsiyon yöntemi ile arıtımının incelendiği çalışmada aktif karbon miktarına bağlı KOİ giderim verimi değişimi Şekil 5.6’da verilmektedir.



Şekil 5.6. Çıkış sularından KOİ giderimi.

Elektrokoagülasyon çıkış sularının adsorpsiyonu ile aynı arıtım şartlarında gerçekleştirilen deneylerde, uygulanan aktif karbon miktarları için KOİ giderimin veriminin %19-36 arasında değiştiği görülmektedir. Aktif karbon, adsorpsiyon prosesinde yaygın olarak kullanılan ticari bir adsorbent maddedir. Başta giderim verimi olmak üzere geniş yüzey alanı, kontrol edilebilir gözenek yapısı, termostabilitesi ve düşük asit/baz reaktivitesi aktif karbonun başlıca tercih edilme sebepleridir. Ancak bütün bu özelliklerinin yanısıra maliyeti ve rejenerasyonu ile ilgili zorlukları da en önemli dezavantajlarını oluşturmaktadır (Foo ve Hameed, 2010). Atıksuların adsorpsiyon yöntemi ile arıtımında kirletici ve adsorbent ilişkisini etkileyecek her türlü faktörün prosesin verimi üzerinde etkili olduğu bilinmektedir. Özellikle bir yüzey prosesi olan adsorpsiyonda, adsorbent miktarı giderim verimi üzerinde doğrudan etkili bir parametredir. Proseste adsorbent miktarının artması, çoğunlukla adsorpsiyonun gerçekleşebileceğini yüzey alanın, böylelikle de giderim veriminin artması anlamına gelmektedir (Garg, Gupta, Yadav ve Kumar, 2003; Malik, 2004; Mall, Srivastava ve Agarwall, 2006).

6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Alkolsüz içecekler çoğunlukla üretimlerinde, formüllerindeki temel bileşenlerin yanısıra görünüm ve stabilitelelerini iyileştiren tat, koku, renk ve görünüş özelliklerinin raf ömrü süresince bozulmadan kalmasını sağlayan çok çeşitli katkı maddelerinin de kullanılabildiği gazlı içeceklerden meyve sularına, konsantre içeceklerden enerji içeceklerine kadar çok geniş bir ürün grubunun dahil olduğu endüstriyel ürünler olarak nitelendirilmektedir. Bu üst başlığın altında yer alan en önemli ürün gruplarından birisi de meşrubatlardır. Meşrubatlar genel bir yaklaşımla karbondioksit de ilave edilebilen besleyici ya da besleyici olmayan, gıda katkı maddeleri ile yoğun tatlandırıcılar içeren, su bazlı aromalı içecekler olarak tanımlanmaktadır. Bu tanım aynı zamanda soda, limonata narenciye, diyet ve enerji içeceklerini de kapsayacak şekilde kullanılabilmektedir.

Ticaret hacmi olarak ciddi bir uluslararası pazara sahip olan alkolsüz içeceklerin bileşimleri ve formülasyonları bazı durumlarda bir ticari sır olarak kabul edilmektedir. Ancak çoğu tarif genel olarak esans, şeker, su, başta sitrik asit olmak üzere dengeleyici asitler, renk vericiler ile çeşitli katkı maddelerini içermektedir. Bu bileşenlerin yanısıra içeceklerin ana unsurunu çoğunlukla ürünün yaklaşık %80'ine karşılık gelen su oluşturmaktadır. Bu durum prosesin çeşitli ünitelerinde yoğun olarak kullanılan suya aynı zamanda hammadde özelliği kazandırmaktadır. Literatürde hammadde olarak kullanılan su miktarının, tüketilen toplam suyun küçük bir oranına karşılık geldiği, geri kalanının ise çoğunlukla atıksu formunda deşarj edildiği belirtilmektedir.

Alkolsüz içecek üretiminden açığa çıkan atıksular çoğunlukla şişelerin, şurup hazırlama ekipmanlarının, dolum ve karıştırma ekipmanlarının yıkanmasından, soğutma ve zemin temizleme işlemlerinden kaynaklanmaktadır. Proseste ihtiyaç duyulan suyun büyük bir kısmı soğutma, zemin temizleme ve yıkama ile pompaların ve proses hatlarının temizlenmesinde kullanılmaktadır. Su tüketimi bakımından en kritik süreç olan şişe yıkamada genel olarak modern tesisler için şişe başına 150-200 mL temiz suya ihtiyaç duyulduğu, eski tesisler için ise bu miktarın 600 mL'ye kadar çıktığı bildirilmektedir. Proseste atıksular gerek şişe, kutu, ekipman ve makinelerin yıkanmasından, makine ve ekipmanların bakım ve yağlanmasından, gerekse içeceklerin dökülmesinden kaynaklanan çok çeşitli kimyasal maddeler içermektedir.

Bu çalışmada meşrubat sanayi atıksularının öncelikle elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon yöntemleri ile arıtılabilirlikleri incelenmiş, ardından bu koagülasyon yöntemleri ile adsorpsiyon yönteminin ardışık kullanımını değerlendirilmiştir. Bu amaçla koagülasyon deneylerinin ilk aşamasında Fe elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyon yönteminin, diğer aşamasında ise $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ kullanılarak kimyasal koagülasyon yönteminin atıksular üzerindeki etkinliği belirlenmeye çalışılmıştır. Bu yöntemlerden elektrokoagülasyon genel olarak su ve atıksuların arıtımında prosesin elektrokimyasal mekanizmasına bağlı olarak kirletici destabilizasyonu için gerekli olan koagülantların metal tuzu, polimer ya da polielektrolit kullanımına alternatif olarak sistemde içinde elektrokimyasal olarak üretildiği bir arıtma yöntemidir. Kimyasal ve kirletici partiküller arasındaki reaksiyonların başlatılması olarak nitelendirilen kimyasal koagülasyon yöntemi ise bu amaçla ilave kimyasal maddeler kullanılarak kolloidal kirleticilerin elektrik yüklerinin nötrleştirilmesinin ya da azaltılmasının sağlandığı bir arıtma yöntemidir.

Meşrubat sanayi atıksularının elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılabilirlik çalışması prosesin ilerleyişi üzerinde etkili temel işletim parametreleri olan akım ve pH için en uygun değerlerin belirlendiği deneylerle KOİ giderimi esas alınarak gerçekleştirilmiştir. 2-11 arasında değişen 6 farklı akım ve 9 farklı pH değerinde yapılan çalışmalarda %42 ile en yüksek KOİ gideriminin elde edildiği akım ve pH değerleri sırasıyla 9 A ve 5,51 olarak belirlenmiştir. Demir esaslı metal koagülantlardan $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 'nun kullanıldığı kimyasal koagülasyon deneyleri ise KOİ için ancak %23 gideriminin sağlanabildiği söz konusu atıksular için optimum proses koşulları olan pH 5 ve 2,5 g/L koagülant konsantrasyonu şartlarında gerçekleştirilmiştir.

Meşrubat sanayi atıksularının arıtılabilirliğinin incelendiği çalışmanın son aşamasında ise koagülasyon yöntemleri ile adsorpsiyonun ardışık kullanımının verim üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyon genel olarak bir katının, çözeltilen belirli maddeleri yüzeyinde konsantre etme yeteneğine dayanan etkili, sade ve uygulanabilir bir fiziko-kimyasal arıtma yöntemidir. Adsorpsiyon çalışması, elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon çıkış sularına adsorbent olarak aktif karbonun uygulandığı deneylerle gerçekleştirilmiştir. 0,5-2 g arasında değişen 4 farklı aktif karbon miktarı kullanılarak yapılan deneylerde, 150 dak.'lık temas süresi için elektrokoagülasyon çıkış sularında %42, kimyasal koagülasyon çıkış sularında %36 KOİ gideriminin verimi elde edilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde çalışma kapsamında meşrubat sanayi atıksularına uygulanan arıtma yöntemleri ile genel olarak düşük

KOİ giderim verimlerinin elde edildiği görölmektedir. Bunun yanısıra literatür ile uyumlu olarak elektrokoagölasyon yöntemi ile, kimyasal koagölasyon yöntemine göre daha yüksek KOİ giderimi sağlanmıştır. Sonuçlar temel olarak benzer destabilizasyon mekanizmasına sahip iki procesten elektrokoagölasyonda, sürece dahil olan ilave elektrokimyasal mekanizmaların verimi arttırması ile açıklanabilmektedir. Bunların yanısıra adsorpsiyon prosesinde öncesindeki koagölasyon proseslerinden kaynaklanan verim farkına rağmen daha yakın KOİ giderim verimlerine ulaşıldığı görölmektedir.



KAYNAKLAR

- Ahmadian, M., Yousefi, N., Ginkel, S.W.V., Zare, M.R., Rahimi, S. Ve Fatehizadeh, A. (2012). Kinetic study of slaughterhouse wastewater treatment by electrocoagulation using Fe electrodes. *Water Science and Technology*, 66.4, 754-760.
- Akansha, J., Nidhees, P.V., Gopinath, A., Anupama, K.V. ve Kumar, M.S. (2020). Treatment of dairy industry wastewater by combined aerated electrocoagulation and phytoremediation process. *Chemosphere*, 253, 12652.
- Amienyo, D., Gujba, H., Stichnothe, H. ve Azapagic, A. (2013). Life cycle environmental impacts of carbonated soft drinks. *Int. J. Life Cycle Assess.*, 18, 77-92.
- Ashurst, P.R. ve Hargitt, R. (2009). *Soft drink and fruit juice problems solved*. (1.Baskı), CRC press.
- Bagotsky, V.S. (2006). *Fundamentals of electrochemistry*. (2.Baskı), Wiley&Interscience.
- Boguniewicz-Zablocka, J., Capodaglio, A. ve Vogel, D. (2017). Analysis of wastewater treatment efficiency in a soft drinks industry. *E3S Web of Conferences*, 19, 02014, EEMS2017.
- Bratby, J. (2016). *Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment*. (1. Baskı). IWA Publishing.
- Dabrowski. (2001). Adsorption-from theory to practice. *Advanced in Colloid and Interface Science*, 93, 135-224.
- Exports (t.y.). Top Soft Drinks Exporters by Country, Erişim adresi <http://www.worldstopexports.com/top-soft-drinks-exporters-by-country/>
- Ferreira, D., Morabito, R. ve Rangel, S. (2009). Solution approaches for the soft drink integrated production lot sizing and scheduling problem. *European Journal of Operational Research*, 196, 697-706.
- Farhadi, S., Aminzadeh, B., Torabian, A., Khatibikamal, V. ve Fard, M.A. (2012). Comparison of COD removal from pharmaceutical wastewater by electrocoagulation,

photoelectrocoagulation, peroxi-electrocoagulation and peroxi-photoelectrocoagulation processes. *Journal Hazardous Materials*, 219-220, 35-42.

Foo, K.Y. ve Hameed, B.H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 165, 2-10

Garg, V.K., Gupta, R., Yadav, A.B. ve Kumar, R. (2003). Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. *Bioresource Technology*, 89, 121-124.

Gilpavas, E., Arbelaez-Castano, P., Medina, J. ve Acosta, D.A. (2017). Combined electrocoagulation and electro-oxidation of industrial textile wastewater treatment in a continuous multi-stage reactor. *Water Science and Technology*, 76.9, 2515-2525.

Haroon, H., Waseem, A. ve Mahmood, Q. (2013). Treatment and reuse of wastewater from beverage industry. *J. Chem. Soc. Pak.*, 35(1), 5-10.

Heidmann, I. ve Calmano, W. (2008). Removal of Cr (VI) from wastewaters by electrocoagulation with Fe electrodes. *Separation and Purification Technology*, 61, 15-21.

Hendricks, D. (2006). *Water treatment unit processes physical and chemical*. CRC press-Taylor&Francis.

Hsine, E.A., Benhammou, A. ve Pons, M.N. (2005). Water resources management in soft drink industry-water use and wastewater generation. *Environmental Technology*, 26, 1309-1316.

Lakshmi, P.M. ve Sivashanmugam, P. (2013). Treatment of oil tanning effluent by electrocoagulation: Influence of ultrasound and hybrid electrode on COD removal. *Separation and Purification Technology*, 116, 378-384.

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

Moersidik, S.S., Nugroho, Handayani, M. ve Pratama, M.A. (2020). Optimization and reaction kinetics on the removal of nickel and COD from wastewater from

electroplating industry using electrocoagulation and advanced oxidation processes. *Heliyon*, 6, e03319.

Morales-Rivera, J., Sulbaran-Rangel, B., Gurubel-Tun, K.J., Real-Olvera, J. ve Zuniga-Grajede, V. (2020). Modeling and optimization of COD removal from cold meat industry wastewater by electrocoagulation using computational techniques. *Processes*, 8, 1-13.

Malik, P.K. (2004). Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: Adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, B113, 81-88.

Mall, I.D., Srivastava, V.C. ve Agarwal, N.K. (2006). Removal of orange-G methyl violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash-kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Dyes and Pigments*, 69, 210-223.

Moreno-Casillas, H.A., Cocke, D.L., Gomes, J.A.G., Morkovsky, P., Parga, J.R. ve Peterson, E. (2007). Electrocoagulation mechanism for COD removal. *Separation and Purification Technology*, 56, 204-211.

Nasrullah, M., Siddique, N.I. ve Zularisam, A.W. (2014). Effect of high current density in electrocoagulation process for sewage treatment. *Asian Journal of Chemistry*, 26(14), 4281-4285.

Nidheesh, P.V. ve Singh, T.S.A. (2017). Arsenic removal by electrocoagulation process: Recent trends and removal mechanism. *Chemosphere*, 181, 418-432.

Radev, R. (2014). Production planning in soft drinks production companies in Bulgaria. *Business Management*, 1, 1-10.

Renfrew, E.C. (2016). Trends in beverage markets, *Chemistry and technology of Soft drinks and fruit juices*. P.R. Ashurst, (2. Baskı) içinde (15-30), Wiley&Interscience.

Ruthven, D. M. (2008). Fundamentals of adsorption equilibrium and kinetics in microporous solids. *Adsorption and Diffusion*, Karge, H.G ve Weitkamp, J. (1-43), Springer.

Ryan, R. (2014). Safety of food and beverages: Soft drinks and fruit juices. *Encyclopedia of Food Safety*, 3, 360-363.

- Sahu, O., Mazumdar, B. ve Chaudhari, P.K. (2014). Treatment of wastewater by electrocoagulation: A review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 2397-2413.
- Sahu, O. (2017). Treatment of sugar processing industry effluent up to remittance limits: Suitability of hybrid electrode for electrochemical reactor. *MethodsX*, 4, 172-185.
- Sillanpaa, M. ve Shestakova, M. (2017). *Electrochemical Water Treatment Methods*. Elsevier.
- Sincero, A.P. ve Sincero, G.A. (2003). *Physical-chemical treatment of water and wastewater*. IWA Publishing-CRC press
- SKKY (2004). T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği. Resmi Gazete Sayısı: 25687.
- Song, Z., Williams, C.J. ve Edyvean, R.G.J. (2004). Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation. *Desalination*, 164, 249-259.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th ed., APHA, AWWA, WPCF, Washington DC., (1995).
- Statistics (t.y.). Statistics: Soft Drinks Worldwide Erişim adresi <https://www.statista.com/outlook/20020000/100/soft-drinks/worldwide>
- Steen, D. (2016). Carbonated beverages, *Chemistry and technology of Soft drinks and fruit juices*. P.R. Ashurst, (2. Baskı) içinde (146-173), Wiley&Interscience.
- Taylor, B. (2016a). Other beverage ingredients, *Chemistry and technology of Soft drinks and fruit juices*. P.R. Ashurst, (2. Baskı) içinde (88-125), Wiley&Interscience.
- Taylor, B. (2016b). Fruit and juice processing, *Chemistry and technology of Soft drinks and fruit juices*. P.R. Ashurst, (2. Baskı) içinde (31-64), Wiley&Interscience.
- Tien, C. (2019). *Introduction to adsorption basics, analysis, and applications*. Elsevier.
- Toledo, C.F.M., Oliveira, L., Freitas, Pereira, R., França, P.M. ve Morabito, R. (2014). A generic algorithm/mathematical programming approach to solve a two-level soft drink production problem. *Computers & Operations Research*, 48, 40-52.

Vepsalainen, M. ve Sillanpaa, M. (2020). Electrocoagulation in the treatment of industrial waters and wastewaters, *Advanced Water Treatment electrochemical Methods*. M. Sillanpaa, (1-78), Elsevier.

Victoria-Salinas, R.E., Martinez-Miranda, V., Linares-Hernandez, I., Vazquez-Mejia, G., Castaneda-Juarez, M. ve Almazan-Sanchez, P.T. (2019). Pre-treatment of soft drink wastewater with a calcium-modified zeolite to improve electrooxidation of organic matter. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 54(7), 617-627.

Yilmaz, S., Gerek, E.E., Yavuz, Y. ve Koparal, A.S. (2018). Treatment of vinegar industry wastewater by electrocoagulation with monopolar aluminum and iron electrodes and toxicity evaluation. *Water Science and Technology*, 78.12, 2542-2552.



