



**ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMİ
İLE METİLEN MAVİSİ GİDERİMİNİN
İNCELENMESİ**

İpek TEKİN

**Yüksek Lisans Tezi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Çevre Bilimleri Bilim Dalı
Prof. Dr. Yalçın Kemal BAYHAN
2018**

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMİ İLE METİLEN MAVİSİ
GİDERİMİNİN İNCELENMESİ**

İpek TEKİN

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Çevre Bilimleri Bilim Dalı**

**ERZURUM
2018**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü
TEZ ONAY FORMU



ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMİYLE METİLEN MAVİSİ GİDERİMİNİN
İNCELENMESİ

Prof.Dr.Yalçın Kemal BAYHAN danışmanlığında, İpek TEKİN tarafından hazırlanan bu çalışma, 17/07/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Bilimleri Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği / oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Yalçın Kemal BAYHAN

İmza :

Üye : Doç. Dr. Alper Erdem YILMAZ

İmza :

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Fatih TOSUNOĞLU

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu'nun **19.07./2018** tarih ve **..29../.25.....** nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

Bu çalışma (örn. BAP, DPT, Tübitak 1001, v.s.) projeleri kapsamında desteklenmiştir.

Proje No:

(Bir projeye desteklenmeyen tezlerde bu bölüm silinecektir)

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMİ İLE METİLEN MAVİSİ GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

İpek TEKİN

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Çevre Bilimleri Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yalçın Kemal BAYHAN

Su kaynaklarındaki boyar madde kirliliği, Türkiye'nin yanı sıra tüm dünyada karşılaşılan en önemli çevresel problemlerden biridir. Boyarmaddeler, çoğunlukla insanlar üzerinde mutajenik ve kanserojenik etkiye sahip toksik kimyasallardır. Bu kimyasal maddelerin giderimleri konusunda, özellikle son dönemlerde yoğun araştırmalar yapılmakta ve çeşitli arıtım yöntemleri incelenmektedir. Elektrokoagülasyon bu arıtım yöntemleri içerisinde boyarmadde giderimindeki verimi ile yerini almaktadır.

Bu çalışmada, laboratuvar ortamında hazırlanan metilen mavisi boyar maddesinin sulu çözeltisinden Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) ve renk giderimi elektrokoagülasyon yöntemi kullanılarak kirletici giderimi incelenmiştir. KOİ ve renk giderimi üzerine başlangıç pH değeri, akış hızı, akım şiddeti ve başlangıç boyar madde konsantrasyon parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda başlangıç metilen mavisi en iyi KOİ giderimi %81 renk giderimi ise %92 verim ile pH 3 de elde edilmiştir. Akım şiddeti, 20 A değerinde iken en yüksek verim olarak KOİ giderimi %92, renk giderimi ise %100 olarak tespit edilmiştir. Akış hızı 25 ml/dk ile KOİ ve renk giderimi %94 olarak belirlenmiştir. Başlangıç boyar madde konsantrasyonu 100 mg/L de KOİ ve renk giderim verimi %85 olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu arıtım verilerine göre metilen mavisi, elektrokoagülasyon prosesi için uygun ve alternatif bir arıtım yöntemidir.

2018, 95 sayfa

Anahtar Kelimeler: Elektrokoagülasyon, Metilen Mavisi, KOİ, Renk

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF METHYLENE BLUE ELIMINATION BY ELECTROCHOAGULATION METHOD

İpek TEKİN

Atatürk University Institute of Science
Department of Environmental Engineering
Division of Environmental Science

Supervisor: Prof. Dr. Yalçın Kemal BAYHAN

Dye pollution in water resources is one of the most important environmental problems encountered in Turkey and throughout the world. Dyes are toxic chemicals, mostly mutagenic and carcinogenic to humans. In recent years, intensive investigations have been carried out on the removal of these chemical substances and various methods of treatment have been studied. Electrocoagulation takes place through the use of dye removal in these purification methods.

In this study, contaminant removal was investigated in the aqueous solution of methylene blue dye prepared in the laboratory using COD and color removal electrocoagulation. The effects of initial pH value, flow rate, flow intensity and initial dye concentration on COD and color removal were investigated. In the studies performed, the best COD removal was obtained at pH 3 in the initial methylene blue with a yield of 81% and a color removal of 92%. The highest efficiency was obtained when the current intensity was 20A. At this current value, the COD and the color removal were found to be 92% and 100% respectively. Also, at a flow rate of 25 ml/min, COD and color removal were determined as 94%. When the initial dye concentration was 100 mg/L, COD and color removal yield was 85%. According to the obtained data, methylene blue is an alternative and suitable method for electrocoagulation process.

2018, 95 pages

Keywords: Electrocoagulation, Methylene Blue, COD, Color

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam boyunca değerli bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, her türlü yardımı esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Yalçın Kemal BAYHAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım süresince, öncelikle bu tez çalışma konusunun belirlenmesinden başlamak üzere, çalışmanın her aşamasında nasıl yol izleyeceğim konusunda, karşılaştığım sorunların çözümünde bana yol gösteren, aynı zamanda bilgi ve tecrübelerinden önemli derecede yararlanma imkanını benden esirgemeyen, çalışmam boyunca bana karşı hep motive edici yönde tavır sergileyen, hocam Sayın Doç. Dr. Alper Erdem Yılmaz'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca bana yardımcı olan Sayın Arş. Gör. İbrahim CENGİZ'e teşekkür ederim.

Yaptığım çalışmalarda desteğini ve anlayışını benden asla eksik etmeyen ve yardımcı olmak için elinden gelenin daima fazlasını yapan Sayın Öğr. Gör. Ebubekir İZOL'a teşekkür ederim.

Ayrıca, burada olmamı sağlayan ve eğitim hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, hayatım boyunca minnettar kalacağım sevgili ailem; annem, babam ve kardeşlerime en içten sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

İpek TEKİN

Temmuz, 2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1. Boya.....	3
2.2. Boyar Maddeler ve Özellikleri.....	3
2.3. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması.....	5
2.3.1. Çözünürlüklerine göre sınıflandırılması.....	5
2.3.2. Boyama özelliklerine göre boyar maddeler.....	5
2.3.3. Boyar maddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması.....	5
2.4. Boyar Madde İçeren Atıksularının Arıtılmasında Kullanılan Fiziksel Arıtma Yöntemleri.....	6
2.4.1. Adsorpsiyon.....	6
2.4.2. Membran filtrasyonu.....	7
2.4.3. İyon değişimi.....	8
2.5. Boyar Madde İçeren Atıksularının Arıtılmasında Kullanılan Biyolojik Yöntemler.....	8
2.5.1. Aerobik işlem.....	8
2.5.2. Anaerobik işlem.....	9
2.6. Boyar Madde İçeren Atıksularının Arıtılmasında Kullanılan Kimyasal Arıtma Yöntemleri.....	9
2.6.1. Oksidasyon.....	10
2.6.2. Ozonofikasyon.....	11
2.6.3. Elektrokimyasal yöntem.....	11
2.6.4. Kimyasal flokleştirme ve çöktürme yöntemi.....	15

2.6.5. Elektrodializ yöntemi	15
2.6.6. Elektroforez yöntemi.....	15
2.6.7. Elektroflotasyon yöntemi	16
2.6.8. Elektrooksidasyon yöntemi	17
2.7. Elektrokoagülasyon	19
2.7.1. Elektrokoagülasyon teorisi	21
2.7.2. Elektrokoagülasyon teknolojisi	29
2.7.2.a. Faraday kanunu ve akım verim ilişkisi.....	33
2.7.3. Elektrokoagülasyon prosesini etkileyen faktörler	34
2.7.3.a. pH	35
2.7.3.b. Akım yoğunluğu ve akım verimliliği	36
2.7.3.c. Elektrolit türü ve konsantrasyonu.....	38
2.7.3.d. Elektrot malzemesi ve elektrotlar arası mesafe	40
2.7.3.e. Sıcaklık	41
2.7.3.f. Arıtım süresi.....	42
2.7.4. Elektrokoagülasyon yönteminin avantajları	42
2.7.5. Elektrokoagülasyon yönteminin dezavantajları	43
2.8. Literatürde elektrokoagülasyon yöntemiyle gerçekleştirilen atıksu arıtım çalışmaları	43
3. MATERYAL ve METOD.....	55
3.1. Materyal.....	55
3.1.1. Deney düzeneği	55
3.2. Metod.....	56
3.2.1. Sıcaklık, iletkenlik ve pH	56
3.2.2. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ölçümleri	57
3.2.3. Boya konsantrasyonunun belirlenmesi ve deneysel işlem	57
3.3. Deneylerde Kullanılan Eşitlikler	58
3.3.1. Giderim (arıtma) veriminin hesaplanması.....	58
3.3.2. Enerji tüketiminin hesaplanması	58
3.3.3. Akım yoğunluğunun hesaplanması	59
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	60
4.1. Çözelti Başlangıç pH Değerinin KOİ ve Renk Giderim Verimine Etkisi.....	60

4.2. Akım Şiddeti Değerinin KOİ ve Renk Giderim Verimine Etkisi	69
4.3. Akış Hızı Değerinin KOİ ve Renk Giderim Verimine Etkisi	75
4.4. Başlangıç Konsantrasyon Değerinin KOİ ve Renk Giderim Verimine Etkisi	80
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	84
KAYNAKLAR	87
ÖZGEÇMİŞ	95



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

μS	Mikrosiemens
A	Amper
I	Akım şiddeti
J	Akım yoğunluğu
A_s	Aktif Yüzey Alanı
V	Enerji tüketimi (kW saat/m ³)
F	Faraday sabiti
m	Elektrotlarda çözünen madde miktarı (g)
N	Çözünen metalin tesir değeri
OH-	Hidroksil radikali
q	Akımın miktarı
R	Organik bileşik
t	Zaman
W	Uygulanan potansiyel fark (Volt)
v	Reaktördeki toplam çözelti hacmi (m ³)
z	Elektrotlarda alınan veya verilen elektron sayısı
η	Arıtma verimi
Q_p	Oluşan ürünün harcadığı yük
Q_T	Toplam harcanan yük değeri

Kısaltmalar

AKM	Askıda Katı Madde
B.M.	Boyar Madde
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
EC	Elektrokoagülasyon

KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
TOK	Toplam Organik Karbon



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Elektrokimyasal hücrenin şematik görünüşü.....	12
Şekil 2.2. Elektroforezin çalışma şeması	16
Şekil 2.3. Elektrooksidasyon prosesinde kirleticilerin parçalanması	18
Şekil 2.4. Elektrokoagülasyon prosesinin ilerleyişi	23
Şekil 2.5. EC’de oluşacak polimerik Al türleri.....	24
Şekil 2.6. Sulu ortamda oluşan alüminyum kompleksleri ve pH ilişkisi	25
Şekil 2.7. Sulu ortamda Fe^{3+} ve Fe^{2+} oluşturduğu kompleksler ve pH ilişkisi	28
Şekil 2.8. Paralel bağlı monopolar elektrokoagülasyon reaktörü	30
Şekil 2.9. Seri bağlı tekpolar elektrokoagülasyon reaktörü	31
Şekil 2.10. Paralel bağlı bipolar elektrokoagülasyon reaktörü	32
Şekil 3.1. Metilen mavisi molekülünün açık formülü	55
Şekil 3.2. Deney düzeneğinin şematik görünüşü	56
Şekil 4.1. Başlangıç pH değerinin KOİ giderim verimine etkisi, 250 mg/L başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu, 10 A sabit akım şiddeti	61
Şekil 4.2. Başlangıç pH değerinin 5 mM $NaHCO_3$ konsantrasyonu için reaksiyon süresi sonunda KOİ giderim verimine etkisi, 250 mg/L başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu, 10 A sabit akım şiddeti	61
Şekil 4.3. Başlangıç pH değerinin renk giderim verimine etkisi, 250 mg/L başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu, 10 A sabit akım şiddeti	62
Şekil 4.4. Başlangıç pH değerinin 5 mM $NaHCO_3$ konsantrasyonu için reaksiyon süresi sonunda renk giderim verimine etkisi, 250 mg/L başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu, 10 A sabit akım şiddeti	63
Şekil 4.5. Farklı $NaHCO_3$ konsantrasyonlarına sahip çözeltilerin başlangıç pH değerinin çıkış suyu pH değerlerine etkisi, 250 mg/L başlangıç konsantrasyonu, 10 A sabit akım şiddeti	64
Şekil 4.6. Başlangıç pH değerinin 50 ml/dk’lık akış hızında 30 dakikalık pH değişimine etkisi, 250 mg/L başlangıç konsantrasyonu, 10 A sabit akım şiddeti	65
Şekil 4.7. Farklı $NaHCO_3$ konsantrasyonlarına sahip çözeltilerin başlangıç pH	

değerinin çıkış suyu sıcaklık değerlerine etkisi, 250 mg/L başlangıç konsantrasyonu, 10 A sabit akım şiddeti	66
Şekil 4.8. Farklı NaHCO ₃ konsantrasyonlarına sahip çözeltilerin başlangıç pH değerinin reaksiyon süresi sonunda enerji tüketimi değerlerine etkisi, 250 mg/L başlangıç konsantrasyonu, 10 A sabit akım şiddeti	67
Şekil 4.9. Değişen akım şiddetinin KOİ giderim verimi üzerine etkisi, 250 mg/L başlangıç konsantrasyonu, 50 ml/dk akış hızı, başlangıç pH 3, 5 mM NaHCO ₃	70
Şekil 4.10. Değişen akım şiddetinin renk giderim verimi üzerine etkisi, 250 mg/L başlangıç konsantrasyonu, 50 ml/dk akış hızı, başlangıç pH 3, 5 mM NaHCO ₃	71
Şekil 4.11. Akım şiddetinin sistem parametrelerine etkisinin incelendiği denemelerde ortaya çıkan pH değişimi	72
Şekil 4.12. Akım şiddetinin sistem parametrelerine etkisinin incelendiği denemelerde ortaya çıkan çözelti sıcaklık değişimi	73
Şekil 4.13. Akım şiddeti değerinin reaksiyon süresin boyunca enerji tüketimine etkisi	74
Şekil 4.14. Akış hızının KOİ giderim verimine etkisi, 10 A akım şiddeti, 250 mg/L başlangıç konsantrasyonu, pH 3	75
Şekil 4.15. Akış hızının renk giderim verimine etkisi, 10 A akım şiddeti, 250 mg/L başlangıç konsantrasyonu, pH 3	76
Şekil 4.16. Reaksiyon süresince çıkış suyu pH değerinin değişimi, 10 A, pH 3, 250 mg/L	77
Şekil 4.17. Reaksiyon süresince çıkış suyu sıcaklık değerinin değişimi, 10 A, pH 3, 250 mg/L	78
Şekil 4.18. Akış hızının enerji tüketimine etkisi, 10 A, pH 3, 250 mg/L	79
Şekil 4.19. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun KOİ giderim verimine etkisi, 10 A, pH 3, 5 mM NaHCO ₃	80
Şekil 4.20. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun renk giderim verimine etkisi, 10 A, pH 3, 5 mM NaHCO ₃	81
Şekil 4.21. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun enerji tüketimi değerlerine etkisi, 10 A, pH 3, 5 mM NaHCO ₃	83

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Temel kromofor (renk oluşturuçu) gruplar.....	4
Çizelge 2.2. Temel ksokrom gruplar	4
Çizelge 2.3. Temel antioksokrom gruplar.....	4
Çizelge 2.4. Membran proseslerin özellikleri.....	7
Çizelge 2.5. Bir hücrede meydana gelen elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları	13
Çizelge 3.1. Metilen mavisi çözeltisinin (250 mg/L) özellikleri	55
Çizelge 4.1. Farklı NaHCO ₃ konsantrasyonlarına sahip çözeltilerin başlangıç pH değerine göre sahip oldukları elektriksel iletkenlik değerleri.....	68

1. GİRİŞ

Günümüzde insan sağlığına etki eden en önemli sorunlardan biri çevre kirliliğidir. Endüstriyel proseslerden meydana gelen kirleticiler insan sağlığını riske atmaktadır. İnsanlığın en temel ihtiyacı ve yaşam kaynağı tartışmasız ki sudur. Fakat, günümüz sanayilerinde üretim aşamaları sonucunda atık sular meydana gelmekte ve bunlar arıtma sürecinden geçirilerek alıcı ortamlara deşarj edilmektedir. Mühendisler ve çevre bilimciler sürekli olarak atık suların arıtılmasında en uygun yöntemlerin geliştirilmesi hedefli çalışmalar yapmaktadırlar. Bu çalışmaların gayesi, insan sağlığını ve alıcı havzaları korumaktır. Bilim insanları, arıtma tekniklerinde pahalı sistemler yerine alternatif, etkili ve ucuz teknikler araştırmasına da girmiştir.

Günümüzde belirgin kirleticilerinden biri de sentetik boyar maddelerdir. Boyar maddeler, tekstil ve gıda sanayisinde yaygın olarak kullanılmakta ve renkli atık su oluşturmaktadır. Renkli tekstil atıksuları estetik yönden kirlenmeye sebep olmakta ve ışık geçirgenliğini azaltmaktadır. Işık geçirgenliğinin düşmesi ve çözünmüş oksijen miktarının azalması ekosistemde canlıların yok olmasına sebep olmakla birlikte suyun yeniden kullanımını da sınırlamaktadır. Dahası bazı boyar maddelerin ve bunların parçalanması ile meydana gelen ürünlerin kanserojen ve toksik etki gösterdikleri bilinmektedir. Tabiattaki ekolojik dengeyi olumsuz yönde etkileyecek ve diğer yararlı kullanımlarını engelleyecek bu nedenin önüne geçebilmek için atıksuları uzaklaştırmadan önce arıtma zorunluluğu ortaya çıkmıştır. Sonuç olarak tekstil atıksularının alıcı ortamlara deşarj edilmeden önce arıtılması gerekmektedir.

Boyar madde bulunduran atıksuların biyolojik arıtımı atıksulardaki organik kirleticileri uzaklaştırmada fazla kullanılmasına karşın biyolojik ve toksik olarak parçalanamayan organik maddeleri bulunduran endüstriyel atıksuların arıtımında arıtım veriminin düşük olmasından dolayı tercih edilmezken, fiziksel ve kimyasal arıtma teknikleri daha çok tercih edilmektedir. Son yıllarda ise ileri arıtım tekniklerinden olan elektrokoagülasyon ve elektrooksidasyon prosesleri, arıtımın hızlı ilerlemesi, yüksek giderim verimi ve daha düşük maliyeti gibi özellikleri nedeniyle uygulamalarda geniş yer bulmaktadır.

Elektrokoagülasyon 19. yüzyılın sonlarına doğru 1889'da Londra'da kurulan bir arıtma tesisinde tanımlanmıştır. 1909'da, Amerika Birleşik Devletlerinde Harris, alüminyum ve demir harcayan bir elektroliz atıksu arıtım sisteminin patentini almıştır ve 1940'larda Matteson, elektrokimyasal olarak çözültide alüminyumun çözünüp alüminyum hidroksil pıhtılaştırıcı oluşturan "Elektronik Koagülatör" isimli bir makine tasarlamıştır. 1956'da Britanya'da nehir suyunu arıtmak için demir elektrodla benzer bir süreç kullanılmıştır. 1930'lu yıllarda EC'den yüksek işletim maliyetleri ve kimyasal pıhtılaştırıcı dozlaması için hazırda seçenekler bulunduğu için vazgeçilmiştir. Ancak Bu yöntem 20. Yüzyılın başından beri sınırlı başarı ile uygulanmıştır. Son zamanlarda boşaltım atık sularının alıcı ortama verilmesindeki kısıtlamaların artışı nedeniyle elektrokoagülasyon uygulamasına ilgi yeniden artmıştır.

Son yıllarda EC işlemleri su arıtım endüstrisinde -tam faydalı olması için daha tekniksel anlaşılabilirliğe gerek duyduğu gerçeğine rağmen- güvenilir ve etkili bir teknoloji olduğunu kanıtlayarak yer bulmaya başlamıştır. Günümüzde elektrokoagülasyon az sayıda şirket tarafından dünyaya pazarlanmaktadır. Sabit bir tasarım şekli olmadan birçok tasarım çeşidiyle piyasada bulunmaktadır.

Yapılan bu çalışmada; Elektrokoagülasyon yöntemi kullanılarak sentetik atıksu içerisindeki metilen mavisi giderilmesi amaçlanmış ve bu amaç doğrultusunda Ph (2, 2,5, 3,4), akım şiddeti(5A, 10A, 15A, 20A), akış hızı (25 ml/dk, 50 ml/dk, 75 ml/dk, 100 ml/dk) ve başlangıç konsantrasyon değerlerinin(50 mg/l,100 mg/l, 250 mg/l, 500 mg/l) elektrokoagülasyona etkileri incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Boya

Boya, bir yüzeye uygulandığında dekoratif ve koruyucu bir tabaka oluşturan malzeme olarak tanımlanır. Sentetik organik boyalar yapısında benzen, naftalin, antrasen olan mürekkep terkipli bileşiklerdir. Bu boyaların eldesi için kullanılan ara maddeler aromatik hidrokarbonlar; benzen, toluen, naftalinin türevleri; anilin, benzidin, toludin, afitilamin vb. maddelerdir (Edecan 2006).

2.2. Boyar Maddeler ve Özellikleri

Renklendirmede kullanılan kimyasal bileşiklere boyarmadde denir. Boya ise boyarmaddeye çeşitli katkı maddeleri katılması sonucu oluşur. Boyar maddeler sentetik olmakla beraber, doğada da bulunabilirler. Doğal boyarmaddeler genellikle hayvanlardan, bitkilerden, bakteri ve maya gibi mikroorganizmalardan fiziksel ve kimyasal işlemler sonucunda elde edilmektedir (Welham *et al.* 2000)

Sentetik boyar maddelerin ilki 1856'da bulunmuştur. Birinci olarak boya sanayileri boya kromojeni (boyar maddenin renginden sorumlu temel atom düzeni) prensibini buldu. Çoğunlukla günümüzde kullanılan boyalar 1800'lerde bulunmuştur. Boya sanayisinin içeriği ve büyümesi tamamen tekstil endüstrisine bağlıydı. Dünya tekstil üretimi 1990'da tahmini 35×10^6 tondur. İki önemli tekstil lifi polyester ve pamuktur. Neticede, boya üreticileri üretim faaliyetlerini bu iki lif üzerinde odaklandırmıştır (Gordon *et al.* 1995).

Boyaların geneli organik bileşiklerdir ve içeriklerinde aromatik gruplar yer almaktadır. İnorganik boyaların kullanımı ise sınırlıdır. Organik boyalar, oksokrom ve kromojen gruplarından meydana gelirler. Renkli bileşikler, kromofor adı verilen grupları barındıran aromatik halkalar veya bir konjuge çift bağlı alifatik zincirlerden meydana

gelirler. Bu yapılara kromojen denir. Oksokrom grupları ise, boyanın rengine olumlu etki eden ve elyafa bağlanmaya neden olan gruplardır.

Moleküle belirli grupların bağlanması ile aromatik halkaların mor ötesi ışınlar alanında olan absorpsiyonu, görünür spektrum bölgesine kayabilir. Bu yöntemde etki gösteren gruplara “kromofor grup” denir. Kromofor grup bulunduran aromatik halkalı yapılara “kromojen grup” denir. Kromojen gruplara antiokskrom ya da oksokrom grupların bağlanmasıyla boyar maddeler oluşur. Temel kromofor (renk oluşturucu) gruplar Çizelge 2.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Temel kromofor (renk oluşturucu) gruplar

Nitrozo grubu	:	-NO veya =N-OH
Nitro grubu	:	-NO ₂
Azo grubu	:	-N=N-
Etilen grubu	:	-C=C-
Karbonil grubu	:	-C=O

Temel ksokrom gruplar Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Temel ksokrom gruplar

Hidroksil grubu	:	-OH
Amin grupları	:	-NH ₂ veya -NHR

Temel antiokskrom gruplar ise Çizelge 2.3’de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Temel antiokskrom gruplar

Karbonmonoksit	:	-CO
Azotmonoksit	:	-NO

Sıradan bir çözeltide çözünmeden kalan maddeler, pigmentlerdir ve kristal yapıları bozunmazlar. İnce öğütülmüş pigmentler, eklendiği maddeleri renklendirirler. Pigmentlerin geneli organik olmayan maddelerdir. Güncel çalışmalarda organik yapılı pigmentler de çoğunlukla kullanılmaktadır (Kurbanova *et al.* 1998; Kirişken ve Kalkan 2002).

2.3. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler çözünürlüklerine, boyama özelliklerine ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılmaktadır.

2.3.1. Çözünürlüklerine göre sınıflandırılması

Çözünürlük özelliklerine göre boyarmaddeler; suda çözünmeyen boyarmaddeler (organik çözücülerde çözünen, geçici çözünürlüğü olan, polikondensasyon boyarmaddeleri, elyafda oluşturulan boyarmaddeler ve pigmentler), suda çözünen boyarmaddeler (katyonik boyarmaddeler, anyonik boyarmaddeler, zwitter iyon karakterli boyarmaddeler) ve substratta çözünen boyarmaddeler şeklinde sınıflandırılmaktadır (Başer ve İnancıcı 1990).

2.3.2. Boyama özelliklerine göre boyar maddeler

Boyalar, uygulama metotlarına göre(asit, bazik, dispers, direkt, mordan, reaktif, vat, indigo,küpe, kükürtlü vb) sınıflara ayrılır (Correie *et al.* 1994).

2.3.3. Boyar maddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması

Boyar maddelerin sınıflandırılması, bileşiğin temel yapısı, bileşiğin kromofor ve renk verici özellikteki grupları temel alınarak yapılır. Bunlar (Kurbanova *et al.* 1998);

- * Nitro boyar maddeler
- * Azo boyar maddeler
- * Kükürt boyar maddeler
- * Karbonil boyar maddeleri
- * Polimetin ve polien boyar maddeleri
- * Arilmetin boyar maddeleri
- * Azo [18] annulen boyar maddeleridir.

2.4. Boyar Madde İçeren Atıksularının Arıtılmasında Kullanılan Fiziksel Arıtma Yöntemleri

2.4.1. Adsorpsiyon

Finansal yönden makul bir metoddur ve yüksek kalitede ürün oluşumu elde ettirir. Adsorpsiyon süreci, boya/sorbent etkileşimi, tanecik büyüklüğü, adsorbanın yüzey alanı, pH, temas süresi ve sıcaklık gibi pek çok fiziko-kimyasal etkinin altındadır.

Adsorpsiyonla renk gideriminde en fazla kullanılan metod aktif karbon metodudur. Aktif karbon ile renk giderimi özellikle mordant, katyonik ve asit boyalar için etkiliyken, dispers, doğrudan, vat, pigment ve aktif olmayan boyalar için daha az renk giderimi söz konusudur. Yöntemin verimliliği kullanılan karbonun türüne ve atık suyun özelliğine bağlıdır. Rejenerasyon ve tekrar kullanım performansında düşmeye sebep olurken bu dezavantaj yüksek miktarda aktif karbon yardımıyla giderilebilir.

2.4.2. Membran filtrasyonu

Membran filtrasyon ile boyanın devamlı olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve özellikle atık sudan uzaklaştırılması mümkün olmaktadır. Farklı metodlara göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal ortama ve mikrobiyal aktiviteye karşı güçlü olmasıdır. Yapılan deneylerde, membran filtrasyonu ile çıkış suyunda düşük konsantrasyonda boyar madde bulunduran tekstil sanayilerinde suyun tesise geri kazandırılmasının gerçekleştirilebilir olduğunu ifade etmektedir (Rozzi *et al.* 1999). Fakat bu metod, suyun yeniden kullanımı yönünden önemli bir veri olan çözülmüş katı madde içeriğini azaltmaz. Membran teknolojileri, ayırmadan sonra kalan konsantre atığın uzaklaştırılması problemlerine sebep olması, sermaye giderlerinin fazla olması, membranın tıkanma ihtimali ve innivasyon gerekliliği gibi dezavantajları bulundurmaktadır (Robinson *et al.* 2001). Membran proseslerin özellikleri Çizelge 2.4’de verilmiştir.

Çizelge 2.4. Membran proseslerin özellikleri

MEMBRAN PROSES	MEMBRAN KALINLIĞI	MEMBRAN TİPİ	UYGULANAN BASINÇ TÜRÜ	UYGULAMALAR
Mikrofiltrasyon	10-150 μm	Simetrik ve Asimetrik mikro boşlukları	Hidrostatik Basınç (< 2 bar)	Partikül Ayrımı
Ultrafiltrasyon	0.1-1 μm	Asimetrik mikro boşlukları	Hidrostatik Basınç (1-8 bar)	Makro moleküllerin ayrımı
Nanofiltrasyon	0.1-1 μm	Asimetrik	Hidrostatik Basınç (10-30 bar)	Küçük organik bileşiklerin ve bazı tuzların ayrımı
Ters Osmoz	0.1-1 μm	Asimetrik, ince filmli kompozit	Hidrostatik Basınç (10-100 bar)	Çözülmüş maddelerin ayrımı

2.4.3. İyon değişimi

İyon değiştiriciler boyaların arıtılmasında yaygın değildir. Bunun nedeni, iyon değiştiricilerle arıtılan boya sınıfının az olmasıdır. Yöntemde, atık su var olan değişim bölgeleri doygunluğa ulaşana kadar iyon değiştirici reçinelerden geçer. Bu durumda, boyar madde bulunduran atık sulardaki hem anyonik hem de katyonik boyalar uzaklaştırılabilmektedir. Metodun artıları, rejenerasyonla adsorban kaybının bulunmaması, çözücünün işlemde sonra iyileştirilebilmesi ve çözünebilir boyaların güçlü şekilde giderilmesidir. Dezavantajlarından en önemlisi, yöntemin maliyetidir (Robinson *et al.* 2001).

2.5. Boyar Madde İçeren Atıksularının Arıtılmasında Kullanılan Biyolojik Yöntemler

Bu işlemler çok yaygındır ve boya gideriminde geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bu yöntemin, nispeten ucuz olması, işlem maliyetinin düşük olması ve mineralizasyon sonrası oluşan son ürünlerin toksik olmaması gibi avantajlara sahiptir. İşlem aerobik ve anerobik veya ikisi birlikte uygulanabilir (Gupta and Suhas 2009).

2.5.1. Aerobik işlem

Bakteriler ve mantarlar boyalı atıksuların işlenmesinde kullanılan mikroorganizma türüdür. Aerobik şartlarda, atık suda bulunan bakteriler tarafından salgılanan enzimler organik bileşikler parçalar (Gupta and Suhas 2009). Ancak aerobik ortamda, boyaların mikroorganizmalar tarafından parçalanması zordur. Aerobik arıtma düzeneklerinde %40-%50 aralığında farklılık gösteren renk giderimi boyanın biyolojik kullanımı ve çamur floklarına adsorbsiyonu sayesinde gerçekleştirilir (Sponza *et al.* 2000).

2.5.2. Anaerobik işlem

Azo yapılarının biyolojik yöntem ile parçalanması ve renksizleştirilmesi indirgeyici anaerobik biyoproseslerle gerçekleşir. Azo indirgenmesi elektrokimyasal bir tepkime olup azo boyarmaddeleri mikroorganizmalar aracılığıyla elektron taşıma zincirinde son elektron alıcısı olarak kullanılmaktadırlar. Bu olay sürecinde elektron taşıma zincirindeki elektron taşıyıcılar karbon kaynağına bağlı şekilde yeniden meydana gelerek azo halkalarını indirger ve boyar madde çekirdeğini parçalar. Gerçekleşen olayın oksijen tarafından inhibe edildiği belirlenmiştir. Anaerobik şartlar altında meydana gelen ara ürünler daha ileri bir aşamaya ayıramamakta, fakat aerobik şartlar altında meydana gelen aromatik bileşikler hidroksil (OH⁻) grubunun kopmaması ve halka açılması yolu ile parçalanabilmektedir. Bu sebeple azo boyar maddeleri bulunduran atıksuların renklerinin giderilmesi için yapılacak ilk aşama azo köprüsünün indirgenerek parçalanmasını sağlayan anaerobik şartların meydana getirilmesidir. İkinci aşama ise anaerobik arıtma sonucu meydana gelen ve toksik olasılıklı, kanserojenik olan aromatik aminlerin nihayi ayrıştırılması için aerobik şartların meydana getirilmesidir (Işık 2004).

Ayrıca, sentetik boyaların degradasyonu için anaerobik işlemin etkinliği çeşitli araştırmacılar tarafından çalışılmıştır. Oksijensiz işlem havalandırmanın kullanıldığı aerobik sistemlerle karşılaştırıldığında alternatif ucuz bir yöntem olabilir (Gupta and Suhas 2009).

2.6. Boyar Madde İçeren Atıksularının Arıtılmasında Kullanılan Kimyasal Arıtma Yöntemleri

Koagüle edici ve çöktürücü maddeler ile boyalı atık suların kimyasal olarak işlenmesi renk gideriminin en etkili yollarından biridir. İşlem alüminyum (Al³⁺), kalsiyum (Ca²⁺) veya demir (Fe³⁺) gibi ajanların ilavesini içermektedir. Bazen bu kimyasal maddelerden ikisinin kombinasyonu da işlemin etkinliğini artırabilmektedir. Genellikle, işlem dispers, sülfür ve vat boyaların uzaklaştırılmasında etkilidir fakat bazen de

kimyasalların maliyetinden dolayı ekonomik olmayabilir. Bununla birlikte, kimyasal işlemin temel sorunu, son ürünün büyük miktarlarda oluşabilen konsantre bir çamur olması ve giderimin pH ya bağlı olmasıdır. Bu işlem oldukça yüksek oranda çözünebilen boyalar için uygun olmamakla birlikte, elde edilen sonuç da azo, reaktif, asit ve özellikle temel boyalar için iyi değildir (Gupta and Suhas 2009).

2.6.1. Oksidasyon

Bu işlemde oksidize edici ajanlar ile atık sular işlem görmektedir. Genellikle, iki şekilde uygulanmaktadır. Kimyasal oksidasyon ve potasyum permanganat, ozon, fenton belirteci, hidrojen peroksit ve klorin kullanılarak yapılan UV ile oksidasyon uygulamasıdır. Özellikle çöktürme işleminde elde edilen atık suların işlem görmesinde uygulanmaktadır. Bunlar renk giderim işlemlerinde en yaygın olarak kullanılan yöntemler arasındadır. Çünkü küçük miktarlar ve daha kısa reaksiyon zamanı gerektirmektedir. Bunlar kısmen veya tamamen boyaları parçalarlar (genellikle aldehitler, karboksilatlar, sülfatlar ve nitrojen gibi düşük molekül ağırlıklı türler). Bununla birlikte, tam bir boya oksidasyonu teorik olarak kompleks molekülleri karbondioksit ve suya indirgeyebilir. Oksidasyon prosesinde pH ve katalistin de önemli rol oynadığı göz ardı edilemez.

Klorin kuvvetli bir okside edici ajan olup, aynı zamanda kalsiyum hipoklorit ve sodyum hipoklorit olarak da uygulanabilir. Suların işlenmesinde dezenfektan olarak yaygın kullanılmasına ilaveten, çoğunlukla tekstil sanayinde rengin açılması için de kullanılmaktadır. Hidrojen peroksit ise oldukça açık mavi bir sıvı olup, seyreltilmiş suda renksiz ve sudan biraz daha viskozdur. Kuvvetli okside etme özelliğine sahiptir ve bundan dolayı kağıt sanayinde ağartıcı ajan olarak kullanılmaktadır. 1994’de Dünya’da üretilen hidrojen peroksitin yaklaşık yarısı kağıt ve kağıt hamurunda ağartıcı olarak kullanılmıştır. H_2O_2 aynı zamanda boyaların renk gideriminde kullanılan peroksidaz enzimi yapımında da kullanılmaktadır (Kocaer ve Alkan 2002).

2.6.2. Ozonofikasyon

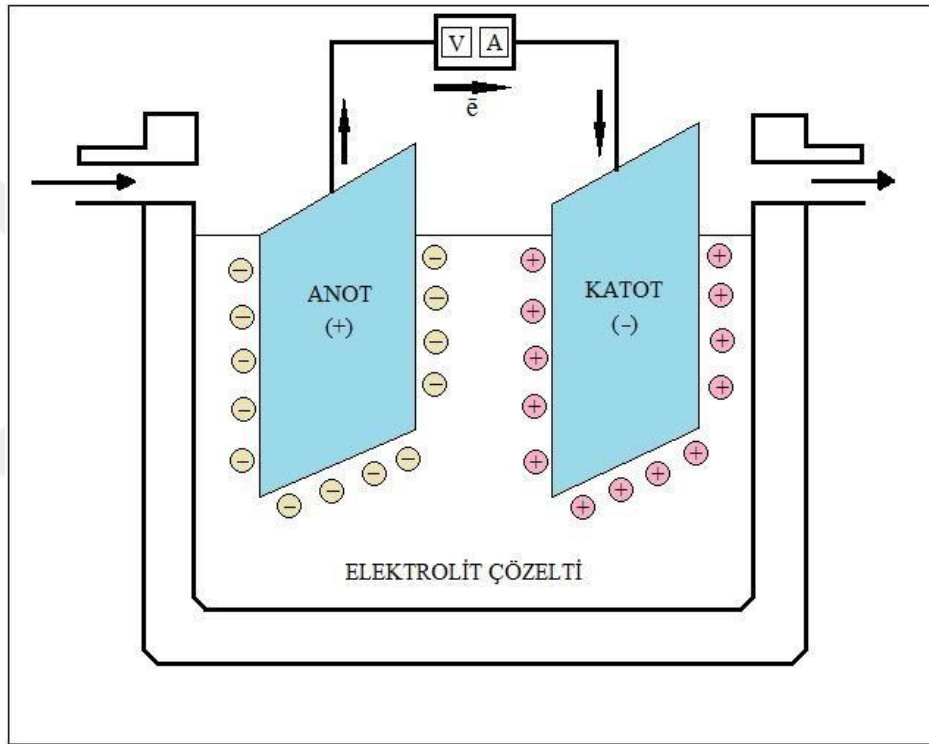
Tekstil atık sularının arıtılmasında kullanılan kimyasal oksidasyon metodlarından biri de ozondur. Ozonlama metodu ile suda çözünmeyen disperse boyalar hariç boyaların hepsinin rengi kaldırılabilir. Ham tekstil atık suyunda ozonlamanın verimi yüksek değildir. Bu nedenle son yöntem olarak veya hiç yoktan kimyasal koagülasyondan sonra kullanımı daha verimli olur. Ozonlama neticesinde BOİ artar ve KOİ çok azalır (Mercimek 2007). Boya banyosu çıkış sularının ozonlama yapıldıktan sonra tekrar kullanılabilmesi tesis için su tasarrufu ve kimyasal madde sağlamakta, atıksu arıtma tesisinin yükü hafifletmektedir. İyi bir yükseltgen olan ozon aynı zamanda tekstil yaşı proseslerinden ortaya çıkan atıksularda bulunan yüzey aktif maddeler ve taşıyıcılar gibi diğer kirleticilerin giderilmesinde de kullanılır (Kocaer ve Alkan 2002).

2.6.3. Elektrokimyasal yöntem

Elektrokimyasal tepkimelerden atıksu arıtımında da yararlanılmaktadır. Özellikle endüstriyel atıksuların arıtımında dirençli kirleticilere karşı son dönemlerde sıkça kullanılmaya başlanmıştır. İlave kimyasal madde gerektirmemesi ve buna bağlı olarak da çamur oluşumunun azalması, kullanımının yaygın olmasının temel nedenlerindendir. Bu yöntemin en önemli avantajı ana reaktifin elektron olması ve arıtım için gerekli ürünlerin işlem sonunda oluşmasıdır. Elektrokimyasal arıtım prosesleri başta elektrokoagülasyon olmak üzere, elektroflotasyon, elektrooksidasyon, elektrodializ ve elektroforez gibi çeşitli başlıklar altında toplanmaktadır (Vardar 2006; Karaoğlu 2007; Won *et al.* 2008).

Elektrokoagülasyon karmaşık bir arıtım prosesidir. Bu durumun temel nedeni elektrokoagülasyon prosesinin, elektrokimya, koagülasyon, oksidasyon ve flotasyon mekanizmalarına dayalı olarak gerçekleşmesidir. Bu mekanizmaların her biri kendi içinde pek çok çalışmanın konusunu oluşturmaktadır. Elektrokimyasal prosesinin güvenilir bir arıtma teknolojisi olabilmesinde, çalışmaların hedef kirletici odaklı yürütülmesi büyük önem taşımaktadır (Holt *et al.* 2005).

Elektrokimyasal reaksiyonlar, elektrolitten ayrılan iyonik bileşiklerin katotta ve anotta yükseltgendiği veya indirgendiği heterojen iyon transferi reaksiyonlardır. Anot ve katotta genellikle metal, karbon veya yarı iletken elektrot kullanılmaktadır (Özgürses 2003). Bir elektroliz işleminin gerçekleşebilmesi için; anot ve katot arasında bir bağlantı ve elektroliz çözeltisinde belli bir iletkenlik (anyon ve katyonlar) olması gerekir (Uygun 2003). Elektrokimyasal hücrenin şematik görünüşü Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Elektrokimyasal hücrenin şematik görünüşü

Bir elektrokimyasal sistemde genellikle elektrokoagülasyon, elektroflotasyon ve elektrooksidasyon olmak üzere üç önemli proses birlikte yürütülmektedir. Elektrokoagülasyon prosesinde anotta yükseltgenme katotta indirgenme meydana gelmektedir (Mollah *et al.* 2001). Bu proseste koagülasyon aşağıda belirtilen üç aşamada gerçekleşmektedir.

- Elektrotların elektrolitik oksitlenmesi ile koagülantların oluşması.
- Kirleticilerin destabilizasyonu, partiküllerin süspansiyonu ve emülsiyonların

parçalanması.

- Destabilize fazın birleşerek floklar oluşturması.

Kirleticilerin destabilizasyonu, partikül emisyonu ve emülsiyon kırılması aşağıdaki şekilde özetlenebilmektedir.

- Anodun oksidasyonu ile oluşan iyonların reaksiyonları neticesi, yüklü yapıların oluşan iyonlar çevresindeki dağınık çift tabakanın sıkıştırılmasını sağlaması.
- Anodun elektrokimyasal olarak çözülmesiyle üretilen zıt yüklü iyonların, sudaki mevcut iyonik türlerin nötralizasyonunu sağlaması. Bu zıt yüklü iyonların, partiküller arası itme kuvvetlerini, sahip oldukları Van Der Waals kuvvetleri kadar azaltarak koagülasyonu sağlaması.
- Koagülasyonun sonunda, suda kalan kolloidal partiküllerin birleşmesi ve birbirine tutunması ile flokların oluşması (Mollah *et al.* 2004).

Bir hücrede meydana gelen elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları Çizelge 2.5’de verilmiştir (Delipınar 2007).

Çizelge 2.5. Bir hücrede meydana gelen elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları

Anot Reaksiyonları	Katot Reaksiyonları
Anot elektron verir.	Katot elektron alır.
Anotta yükseltgenme gerçekleşir.	Katotta indirgenme gerçekleşir.
Anodik çözünme ($Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$)	Katodik birikme ($Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$)
Anyonlar anotta toplanır.	Katyonlar katotta toplanır.
Anolit bölge oluşur.	Katolit bölge oluşur.
Anot oksijen: $2 H_2O + 4e^- \rightarrow O_2\uparrow + 4 H^+$	Katotta hidrojen: $2 H_2O + 2e^- \rightarrow H_2\uparrow + 2 OH^-$
Klor var ise: $2Cl^- + 2e^- \rightarrow Cl_2\uparrow$	Gazın indirgenmesi $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

Elektrokimyasal prosesler ile çevre kirlilik problemlerini önlemek ve çözmeye esas olan kriterler aşağıda özetlenmiştir (Rajeshwar *et al.* 1994; Delipinar 2007).

Çok Yönlülük: Elektrokimyasal prosesler birçok çevre probleminin çözümünde doğrudan veya dolaylı olarak kullanılabilir. Elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme sonucu, çözeltilerin derişik hale getirilmesi veya seyreltilmesi yani faz ayırmaları gerçekleştirilir. Sonuç olarak birçok kirleticinin ve maddenin çok düşük konsantrasyonlara kadar bile ayrılması söz konusudur.

Enerji verimliliği: Elektrokimyasal prosesler klasik proseslere göre daha düşük sıcaklıklara ihtiyaç duymaktadırlar. Düşük elektriksel akım dağılımları, voltaj azalmaları ve yan reaksiyonlardan dolayı meydana gelen güç eksikliklerini azaltmak nedeni ile uygun elektrot, enerji verimleri ve hücre dizaynı arasındaki ilişkiden yararlanır.

Güvenlik: Dahil edilen kimyasalların miktarının düşük olması ve zararsız türlerinin olması sebebiyle, elektrokimyasal prosesler güvenilirdir.

Seçicilik: Durumların genelinde uygulanan potansiyel spesifik bağları kesebilmek için kontrol altındadır. Bundan dolayı yan ürünlerin meydana gelmesi engellenmektedir.

Otomasyona uyma kabiliyeti: Elektrokimyasal proseslerde elektriksel değişkenler (voltaj ve akım gibi) genellikle veri elde etmeyi kolaylaştırma, proses kontrolü ve otomasyonu için uygun özelliktedir.

Çevre uyumu: Elektrokimyasal proseslerde ana reaktif elektrottur ve temizdir. Proseste çok fazla ekstra reaktifler gerekmemektedir. İlave olarak proseslerin çoğunun yüksek seçicilik özelliğinden dolayı ikincil ürünlerin ortaya çıkması gözlenmemektedir.

Maliyet tesirliliği: Elektrokimyasal araçların işletilmesi, üretimi ve kontrolünün

tasarlanması basit ve düşük maliyetlidir. Birçok araçlara nazaran çok az bir alan kaplamaktadır (Özgürses 2003; Mollah *et al.* 2004).

2.6.4. Kimyasal flokleştirme ve çöktürme yöntemi

Bu yöntemde çökelme ve flokleştirme kimyasal maddelerle yapılır. Atık suya ilave edilen kimyasal maddelerle, flokleştirme ile çözünmüş maddeler ve kolloidler giderilir. Genellikle FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 ve kireç kimyasalları kullanılır. Kimyasal çöktürme işlemlerinde uygun kimyasal oranlarıyla orta seviyeden yüksek seviyeye kadar renk giderimi sağlanmıştır. Kimyasal olarak alümin daha etkilidir.

2.6.5. Elektrodializ yöntemi

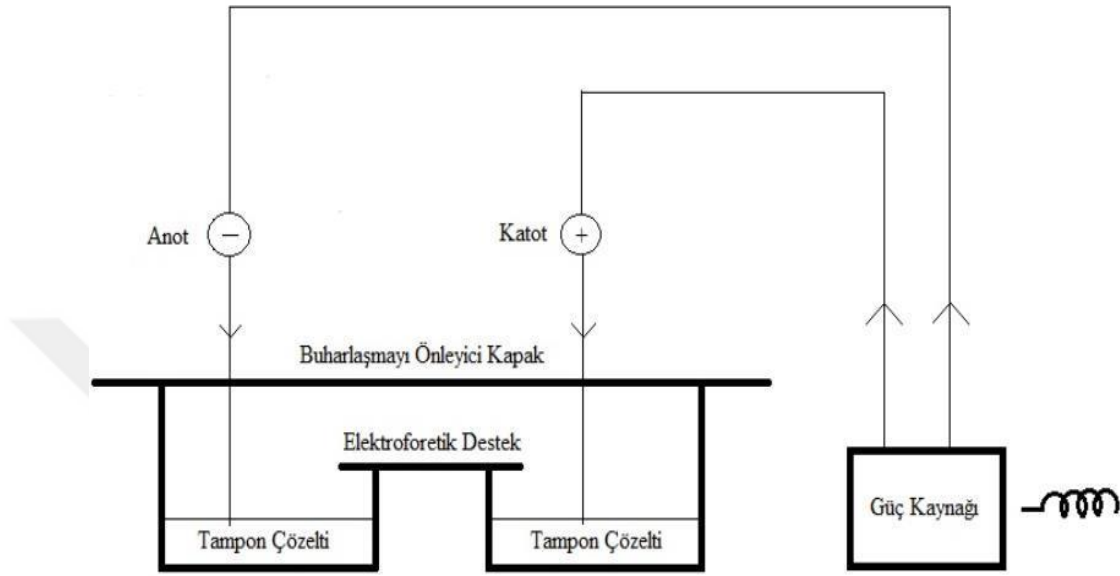
Elektrodializ, seçili iyon zırlarıyla eriyikten elektriksel şekilde yüklenmiş taneciklerin ayrılması aşamasıdır. Bir elektrodializ ünitesi, bir katot ve bir anot arasında, katyon değişimi ve anyon değişimini gerçekleştiren membran sıralanmasıyla oluşmaktadır (Can vd 2002).

Elektrodializ hücreleri, tek bir membran olarak işlem görmekte katyonik membranlardan (+) yüklü iyonların anyonik membranlardan (-) yüklü iyonların geçmesine izin vermektedir. Bu yöntem genellikle tuzlu sulardan içme suyunun elde edilmesinde kullanılmaktadır (Özdemir vd 2008).

2.6.6. Elektroforez yöntemi

Elektroforez, elektriksel alanda yüklü partiküllerin hareketine dayanmaktadır (Çelik 2002). Bu yöntem elektrik yüklü parçacıkların elektriksel bir alan içinde elektrik akımının etkisi ile taşıdıkları yükün ters yönüne taşınması prensibine dayanmaktadır (Berik 2002). Böylelikle yüklü moleküller farklı taşınma yetenekleri ile sudan ayrılmaktadırlar. Bu harekette elektriksel alanın gücü, partikülün net yükü ve

elektroforetik ortamın yoğunluğu taşınım sırasındaki önemli değişkenlerdir (Çelik 2002). Şekil 2.2’de bir elektroforez ünitesinin çalışma prensibi verilmektedir.



Şekil 2.2. Elektroforezin çalışma şeması (Berik 2002)

Çalışma şemasındaki güç kaynağında tek yönlü sabit bir akım kullanılarak elektriksel alan oluşturulmaktadır. Tampon çözeltilerde oluşan bu elektrik akımını iletme, pH'ı sabit tutmak ve moleküllerin tek yönde göç etmelerini sağlamakla yükümlüdürler. Elektroforezde bir çok tampon çözelti kullanıldığı gibi en yaygın kullanılanı trisbarbital tamponu ve trisborikasit-EDTA tamponudur. Elektroforetik destek ortamında elektroforez işlemi gerçekleştirilmektedir. Bu destek ortamında ilk olarak Tiselius tarafından bulunan sıvı kanallar kullanılmış, sonrasında ise kağıt kullanılmaya başlanmıştır (Berik 2002).

2.6.7. Elektroflotasyon yöntemi

Elektroflotasyon, proses süresince reaktör içerisinde üretilen hidrojen ve oksijen gaz kabarcıklarının çözeltilerden ayrılması istenen maddeleri su yüzeyine taşımasını sağlayan bir işlemdir.

Elektroflotasyon ilk olarak cevherlerden değerli minerallerin ayrılması için 1904 yılında Elmore tarafından önerilmiş bir prosestir. Bir elektroflotasyon sisteminin performansı, kirletici giderme verimi, kimyasal madde ve enerji ihtiyacı ile değerlendirilmektedir. Kirletici giderme verimi, üretilen kabarcıkların boyutu ile büyük oranda ilişkilidir.

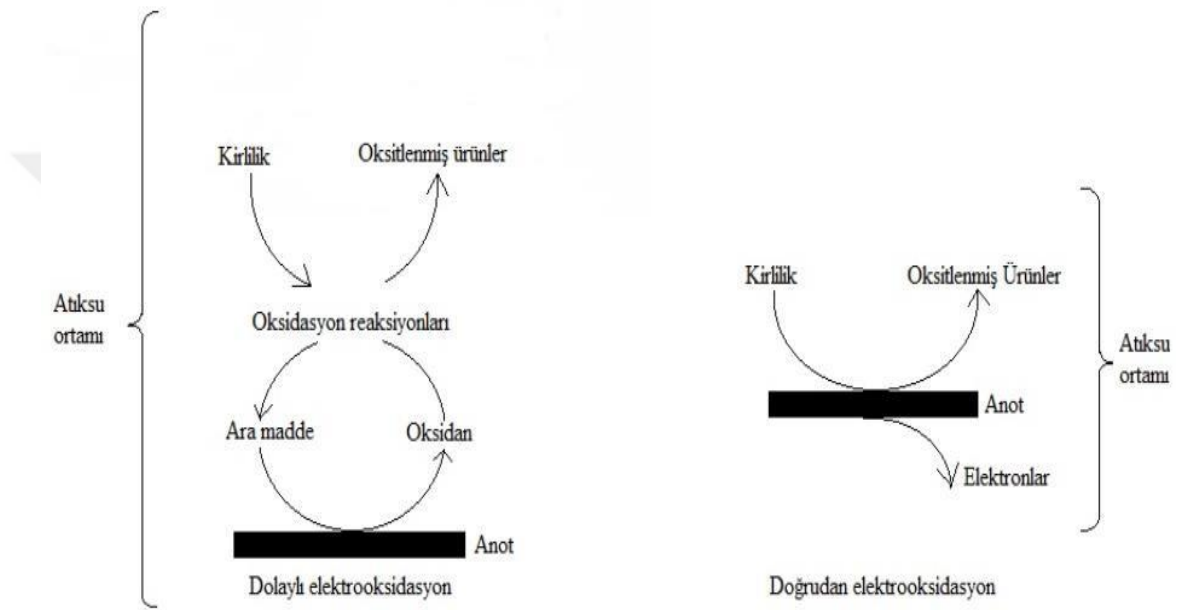
Güç tüketimi hücre tasarımı ve elektrot malzemelerinin yanısıra akım yoğunluğu gibi çalışma koşulları ile bağlantılı olarak değişmektedir (Chen 2004).

Elektroflotasyon boyutları küçük olmasına rağmen dispersiyon yeteneğine sahip gaz kabarcıklarına dayalı olarak ilerleyen bir prosestir. Burada gaz kabarcıkları prosesin temelini oluşturmaktadır. Elektrotun cinsi ve yüzey alanının yanısıra akım yoğunluğu ve reaktör türü de büyük önem taşımaktadır. Genel olarak elektroflotasyon prosesinin işletme koşullarının optimizasyonunda pH, akım, sıcaklık ve elektrot türü gibi parametreler değiştirilerek sistem için en uygun işletme şartları belirlenmektedir. Atıksulardan elektroflotasyon metodu ile yağ ve emülsiyonlar gibi az yoğunluklu maddelerin yanısıra askıda katı madde giderimi de sağlanabilmektedir. Özellikle tesislerin bazılarında problem oluşturan KOI'nin bir kısmı bu metod ile giderilebilmektedir. Elektroflotasyon yöntemi metal kaplama, tekstil, boya ve kimya sanayi atıksuların arıtımında kullanılmaktadır (İlhan vd 2007).

2.6.8. Elektrooksidasyon yöntemi

Elektrooksidasyon çözünmeyen bir anot materyali kullanılarak organik bileşiklerin elektrokimyasal olarak oksitlenmesine dayanmaktadır (Avcu 2010; Fil vd 2012). Elektrooksidasyon prosesinde anot elektrodu aktiftir ve etkili olan parametrelerin başında anodun katalitik aktivitesi gelmektedir. Ek olarak sıcaklık, akım, pH ve organik bileşiklerle farklı oksidantların difüzyon hızı da önem taşımaktadır. Anodun yüksek potansiyeli nedeni ile atıksuda bulunan klorür iyonları klora dönüşebilmekte veya organik bileşiklerin direkt oksidasyonu gibi ikincil reaksiyonlar da meydana gelebilmektedir.

(İlhan vd 2007). Klorlu organik bileşiklerin ara veya son ürüne dönüşümleri nedeniyle bu teknik uygulanamamaktadır (Vardar 2006). Dahası bu yöntemde atıksuyun klorür içeriğinin düşük olması halinde proses verimini yükseltmek için yüksek miktarda tuz eklenmesi gerekmektedir (Chen 2004). Şekil 2.3’de elektrooksidasyon prosesinin ilerleyişi gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Elektrooksidasyon prosesinde kirleticilerin parçalanması (Fil vd 2012)

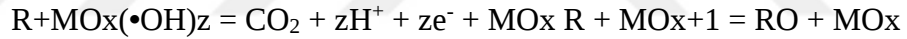
Şekil 2.3’te de ifade edildiği gibi, doğrudan anodik proseste kirleticiler başta anot yüzeyine adsorbe olmakta sonra anot yüzeyinden elektron geçişi gerçekleşmektedir. Organik kirleticilerin direkt oksidasyon hızı, anodun aktif kısımlarına organik bileşiklerin difüzyon hızı ve uygulanan akım şiddeti aracılığıyla anodun katalitik aktivitesine bağlı olarak gerçekleşmektedir. Dolaylı elektrooksidasyon aşaması boyunca organik bileşiklerin oksidasyonunda etkin olan hipoklorit, klor, ozon anodik ve hidrojen peroksit şeklinde üretilmektedir (Fil et al. 2012).

Kirleticiler elektrokimyasal olarak oluşturulan H_2O_2 ile de oksitlenebilmektedir. Bu düzenekte katot gözenekli karbon politetrafloroetilen (PTFE) materyalden, anot ise Ti/Pt/PbO₂, Pb/PbO₂ veya Pt’den oluşmaktadır (Chen 2004).

Elektrooksidasyon prosesleri çoğunlukla literatürde Ti/Pt-Ir, Ti/RhOx-TiO₂, Ti/PdOCO₃O₄, TiO₂/TiRuO₂, Ti/Pt, PbO₂/SnO₂, PbO₂/Ti, SnO₂, PbO₂, BDD vb. anot elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Etkili giderim ve çamur oluşumunun çok az olmasından dolayı tercih edilen bir yöntemdir (İlhan vd 2007).

Kirleticilerin elektrooksidasyonu, fiziksel yöntemle adsorbe olan aktif oksijen (adsorbe olan hidroksil radikalleri, •OH) veya kimyasal yöntemle sorbe olan aktif oksijenin (MO_x+1) meydana getirilmesi ile anotta direkt gerçekleşebilmektedir. Bu aşama çoğunlukla anodik oksidasyon yada direkt oksidasyon olarak ifade edilmektedir (Vardar 2006).

Fiziksel yöntemle adsorbe edilen aktif oksijen organik bileşiklerin (R) tam oksidasyonunu gerçekleştirmektedir. Kimyasal yöntemle sorbe edilen aktif oksijen ise seçici oksidasyon ürünlerinin;



oluşumunda yer almaktadır. Çoğunlukla •OH, kirletici oksidasyonunda MO_x+1 içindeki oksijenden daha aktif bir oksidandır. Anodik oksidasyonda atıksuya yüksek miktarda kimyasal ilavesi veya katotlara O₂ ilavesi yapılmamakta ve bu nedenle de ikincil kirlilik oluşumuna neden olmamaktadır. Anodik oksidasyonun bu özelliği diğer oksidasyon proseslerine göre avantaj sağlamaktadır (Chen 2004).

2.7. Elektrokoagülasyon

Su ve atıksu arıtımında elektrokoagülasyon (EC) ondokuzuncu yüzyılda önerilen bir proses olmasına rağmen, aslında İngiltere'nin Londra şehrinin kanalizasyon sularının arıtımı için 1889 yılında ortaya çıkmıştır (Chen 2004). Su arıtımında elektrik enerjisinin veya diğer bir ifadeyle elektrokimyasal teknolojinin kullanıldığı ilk uygulamada atıksular deniz suyu ile karıştırılarak elektroliz edilmiştir. Daha sonra 19. yüzyılın başından itibaren EC prosesi ile ilgili uygulama çalışmalarının arttığı görülmüştür.

Minerallerin yer aldığı çözeltilerden metallerin elektroliz ile elde edilmesi 1904’de ve gemilerin sintine sularının arıtımı ise 1906’da EC proseslerinin kullanıldığı ve patentlendiği ilk çalışmalardır. 1909 yılında Al ve Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesi ile atıksu arıtımı Amerika Birleşik Devletleri’nde (ABD) patentlenmiştir. 1940’lı yıllarda elektrokimyasal olarak çözünen Fe ve Al anot elektrotların kullanıldığı bu prosesler ‘‘elektronik koagülatör’’ olarak adlandırılmıştır (Moreno-Casillas *et al.* 2009). Bu elektronik koagülatörde katotta oluşan hidroksil iyonları ile anotta çözünen Al elektrotların çözeltiye verdiği Al^{3+} iyonları ile reaksiyonu sonucu $Al(OH)_3(s)$ oluştuğu, hidroksillerin flokülasyonu ve süspanse katıların koagülasyonu ile suyun arıtıldığı ifade edilmiştir. ABD’de 1946’da büyük ölçekte bir EC prosesi ile içme sularının arıtımı ilk olarak yapılmıştır. İngiltere’de 1956 yılında nehir sularının arıtımı için Fe elektrotların kullanıldığı bir EC prosesi kullanılmıştır (Moreno-Casillas *et al.* 2009). 1970’li yıllarda Rusya, Güney Amerika ve Avrupa’da metal kaplama ve işlemleri atıksularının ve içme sularının arıtımında EC teknolojisi kullanılmıştır. Yatırım ve işletim maliyetlerinin yüksek, elektrik temininin pahalı olması gibi nedenlerden elektrokimyasal su ve atıksu arıtım teknolojileri geniş bir uygulama alanı bulamamıştır. Ancak 20. yüzyılın başından itibaren ise elektrokimyasal teknolojilere yoğun bir ilgi olduğu, bu prosesler üzerine bilimsel ve uygulama çalışmalarının arttığı görülmektedir. Mühendislerin optimizasyon çalışmaları ile bu proseslerin yaygınlaştığı ve uygulama alanlarının arttığı saptanmıştır. Özellikle elektrik enerjisi tüketiminin minimizasyonu ve arıtım verimlerinin maksimizasyonu üzerine yapılan optimizasyon çalışmaları ile EC proseslerinin verimliliği ortaya konulmuştur. Elektrokoagülasyon prosesinin su ve atıksulardan organik ve inorganik kirleticileri, patojenleri, hidrokarbonları, yağları, kolloidal maddeleri gidermede etkili olduğu görülmektedir. Su arıtımında oldukça geniş bir ölçeğe sahip olan EC teknolojisi suda çözünmüş solventlerin gideriminde çok etkili değildir. Çeşitli yağlı atık içeren prosesler, tekstil, ağır metal içeren endüstriler, çeşitli evsel ve endüstriyel proselerden kaynaklanan atıksuların arıtımında etkili olduğu literatür özet çalışmalarında verilmiştir (Mollah *et al.* 2001; Chen 2004; Emamjomeh and Sivakumar 2009; Kabdaslı *et al.* 2012; Kuokkanen *et al.* 2013). Ayrıca EC prosesinin esasları, teorisi ve kullanılan reaktör konfigürasyonları ile ilgili literatür özet çalışmalarının da yapıldığı görülmektedir (Mollah *et al.* 2001; Mollah *et al.* 2004; Chen 2004). Yukarıda verilen literatür özet

çalışmalarında EC teknolojisi ile ilgili detaylı bilgi elde edilebilir.

2.7.1. Elektrokoagülasyon teorisi

Elektrokoagülasyonda anot şeklinde çözünen demir veya alüminyum elektrotlar kullanıldığında bu elektrotlar çözünerek çözeltiye Al^{3+} ve Fe^{2+} , Fe^{3+} iyonları salmakta olup, salınan iyonlar sudaki hidroksil iyonları ile birleşerek az miktarda çözünen $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$ şeklinde metal hidroksitler oluşturmaktadır. EC anında meydana gelen metal hidroksit parçacıklarının adsorpsiyon özellikleri oldukça yüksektir. Çözelti düzeneklerinin elektrokimyasal proses mekanizması çok kompleksdir. Prosesde çoğunlukla EC (Elektrooksidasyon), EF (Elektroflotasyon) ve EO (Elektrooksidasyon) şeklinde üç önemli mekanizmanın birlikte oluştuğuna inanılmaktadır (Holt *et al.* 2002; Gürses *et al.* 2002; Jianga *et al.* 2002; Canizares *et al.* 2005; Canizares *et al.* 2006; Moreno-Casillas *et al.* 2007). Elektrokimyasal süreçte anotta yükseltgenme, kattotta ise indirgenme olacaktır. EC prosesinde genellikle ard arda üç aşama vardır.

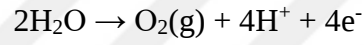
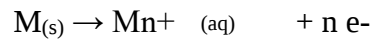
- Elektrolitik oksidasyon sonucunda çözünen elektrot ile koagülan türlerin meydana gelmesi
- Kirleticilerin destabilizasyonu, partikül süspansiyonu ve emülsiyonların parçalanması
- Destablize fazlarda flokların toplanması

Kirleticilerin destabilizasyon mekanizması, partikül süspansiyonu ve emülsiyon parçalanması aşağıdaki gibi tanımlanır:

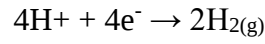
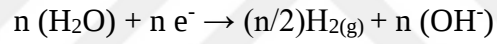
- Çözeltide geçen akımdan dolayı çözünen elektrotun çözünmesiyle oluşan iyonların etkileşimleri neticesi yüklü tiplerin, meydana gelen iyonlar çevresindeki dağınık çift tabakanın sıkıştırılması sağlanır.
- Suda bulunan iyonik tiplerin yüklerinin nötralizasyonu elektrokimyasal olarak çözünen elektrotlar aracılığıyla elde edilen zıt iyonlarla sağlanır.

EC'nın mekanizması, sistemin kimyasal özelliğine ve iletkenliğine bağlıdır. Ek olarak pH, sistemdeki koloidal parçacıkların boyutu ve kimyasal türlerin konsantrasyonu gibi özellikler de EC prosesi üzerine etki edebilmektedir. EC'da genellikle Al ve Fe elektrotlar tercih edilir (Chen *et al.* 2000; Mollah *et al.* 2001; Chen 2004).

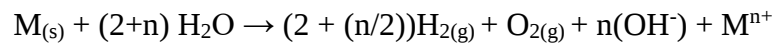
Anotta:



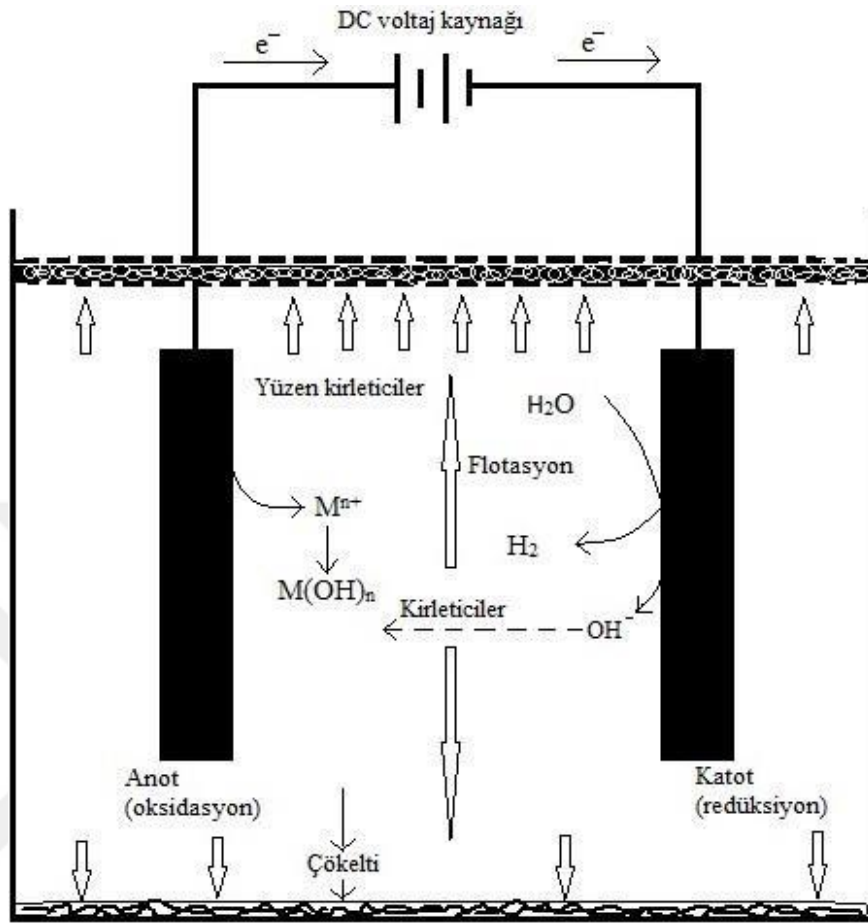
Katotta:



Toplam reak. :



Elektrokimyasal proste anot olarak kullanılan metal M(s):Fe veya Al ifade eder. Elektrokoagülasyonun prosesinin ilerleyişi Şekil 2.4'de verilmektedir.



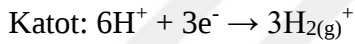
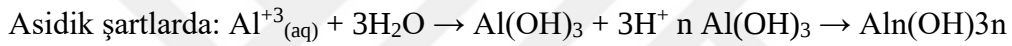
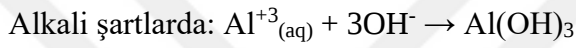
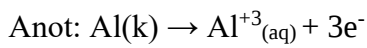
Şekil 2.4. Elektrokoagülasyon prosesinin ilerleyişi (Mollah *et al.* 2004)

Alüminyum elektrotlar ile EC: EC’de çözünen alüminyum elektrotların sulu sistemde meydana getireceği Al kompleks bileşikler önemli. Sulu sistemde Al^{3+} ’nın meydana getirdiği hidroksil kompleks bileşikler ve bu kompleks bileşiklerin oluşum sabitleri aşağıda verilmiştir. Verilen tepkimelerden de görüleceği gibi sudaki hidroksil iyonları elektrotlardan çözülmüş halde Al^{3+} iyonları ile bağlanarak sistemin pH değerine bağlı şekilde farklı kompleks bileşiklerin meydana gelmesine neden olacaktır (Benefield *et al.* 1982; Metcalf and Eddy 1991).

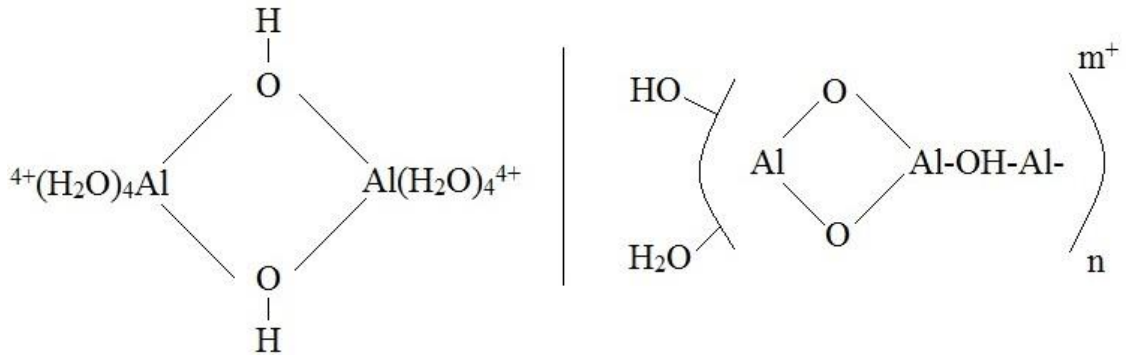
Alüminyum anodun elektrolitik çözeltideki ürünleri düşük pH’da katyonik tek moleküllü Al^{3+} ve $Al(OH)^{2+}$ gibi ürünlerdir. Bunlar optimum pH değerlerinde önce $Al(OH)_3$ ’e ve sonuç olarak aşağıdaki tepkimelere göre $Aln(OH)n$ ’e polimerleşirler. pH 6.30’de 0.03 mg/L minimum bir çözünürlüğe sahip olup, daha asidik ve daha bazik pH

değerlerinde bu çözünürlük artmaktadır (Holt *et al.* 2002). EC’de Al elektrotlar kullanıldığında alkali ve asidik şartlarda iki tür mekanizma oluştuğu ifade edilmektedir (Mollah *et al.* 2001).

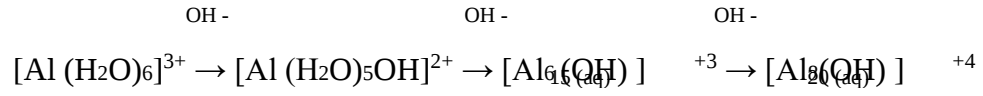
Al elektrotlar kullanılması durumunda oluşan EC mekanizmaları: Anot ve katot tepkimeleri:



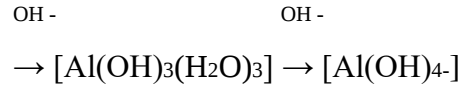
Ayrıca sulu sistemin pH değerine bağlı olarak Al(OH)^{+2} , $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ve Al(OH)^{-4} gibi farklı iyonik türler ortamda bulunabilir. Örneğin, dimetrik ve polimerik Al^{3+} hidroksi komplekslerinin yapısı Şekil 2.5’de gösterilmiştir (Rebhun and Lurie 1993; Mollah *et al.* 2001; Gürses vd 2002).



Şekil 2.5. EC’de oluşacak polimerik Al türleri



pH4-7

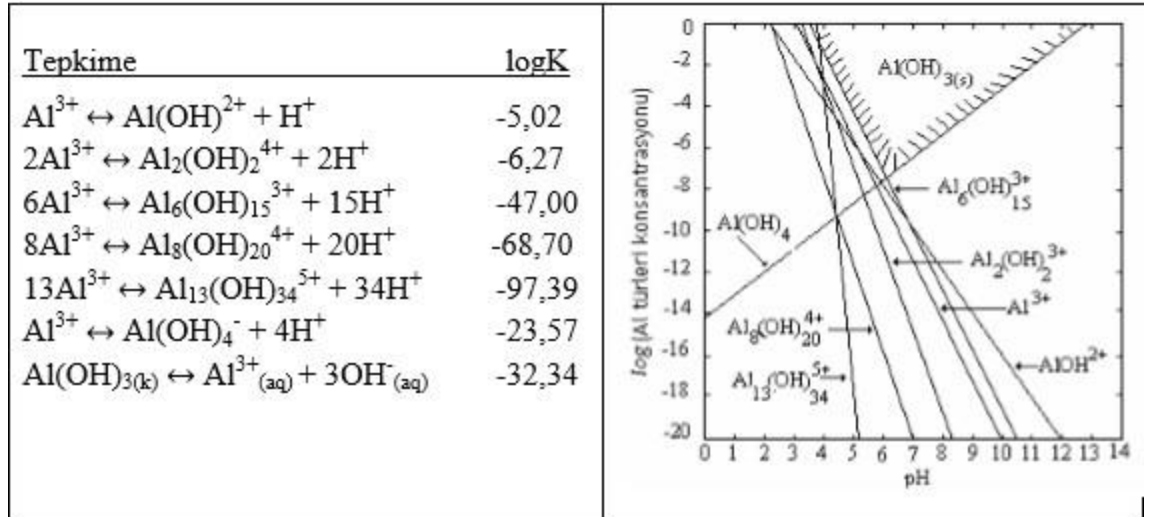


Alkali pH

Oluşan Al türleri aşağıda verilmiştir:

Monomerik alüminyum türleri: $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$

Polimerik alüminyum türleri: $[\text{Al}_7(\text{OH})_{17}]^{4+}$, $[\text{Al}_6(\text{OH})_{15}]^{3+}$, $[\text{Al}_8(\text{OH})_{20}]^{4+}$, $[\text{Al}_{13}(\text{O}_4(\text{OH})_{12})_7]^{7+}$, $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}]^{5+}$



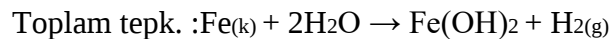
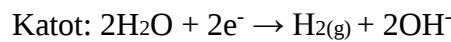
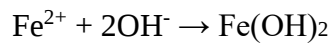
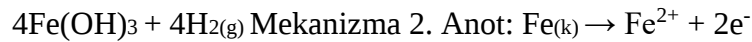
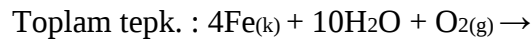
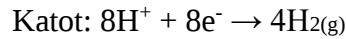
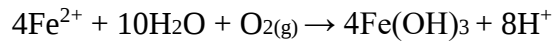
Şekil 2.6. Sulu ortamda oluşan alüminyum kompleksleri ve pH ilişkisi

<u>Tepkime</u>	<u>logK</u>
$Al^{3+} \leftrightarrow Al(OH)_2^+ + H^+$	-5,02
$2Al^{3+} \leftrightarrow Al_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$	-6,27
$6Al^{3+} \leftrightarrow Al_6(OH)_{15}^{3+} + 15H^+$	-47,00
$8Al^{3+} \leftrightarrow Al_8(OH)_{20}^{4+} + 20H^+$	-68,70
$13Al^{3+} \leftrightarrow Al_{13}(OH)_{345}^+ + 34H^+$	-97,39
$Al^{3+} \leftrightarrow Al(OH)_4^- + 4H^+$	-23,57
$Al(OH)_3(k) \leftrightarrow Al^{3+}_{(suda)} + OH^{-}_{(suda)}$	-32,34

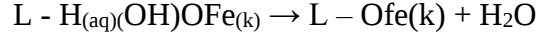
Demir elektrotlar ile EC: Demir anodun elektrolitik çözeltideki oluşturduğu bileşikler düşük pH'da anyonik $Fe(OH)_4^-$ gibi ürünlerdir. Bunlar optimum pH değerlerinde ilk olarak $Fe(OH)_3$ 'e, son olarak aşağıdaki mekanizmalardaki tepkimelere göre $Fe(OH)_2$ - $3n^-$ 'e polimerleşirler. EC'de Fe elektrotlar kullanıldığında iki tür mekanizma oluştuğu ifade edilmektedir (Mollah *et al.* 2001):

Fe elektrotlar kullanılması durumunda oluşan EC mekanizmaları:

Mekanizma 1. Anot: $4Fe(k) \rightarrow 4Fe^{2+} + 8e^-$



Elektrostatik çekicilik veya kompleksleşme ve takip eden koagülasyon yoluyla atık sudan kirleticileri uzaklaştıran $\text{Fe}(\text{OH})_n(\text{k})$ akıntıda jelatinimsi şekilde süspansiyon oluşturur. Yüzey kompleksleşme konumunda kirletici $\text{Fe}(\text{OH})_n(\text{k})$ 'a kimyasal şekilde bağlanan bir ligand gibi davranır (Mollah *et al.* 2001).



Redoks tepkimesi ile üretilen H_2 , flotasyon yoluyla, çözünmüş veya askıdaki maddeleri giderebilir. Fe elektrotlar ile ilgili proses basamakları yukarıda gösterilmiştir. Alkali koşullarda ayrıca $\text{Fe}(\text{OH})^{6+}$ ve $\text{Fe}(\text{OH})^{4+}$ iyonları vardır. Hem katyonik hem de anyonik tiplerin çözünen anot olarak demir plaka kullanarak EC'ye uygulanması oldukça kolay ve anlaşılır bir durumdur. Polimerik Fe^{3+} ve Al^{3+} tarafından kompleks ve ağır metallerin adsorpsiyonu meydana gelmektedir. Fe^{3+} iyonlarının su arıtımında flokülasyon kimyasalı şeklinde avantajı alüminyuma nazaran zehir özelliğinin olmamasıdır.

EC'de çoğunlukla kullanılan çözünen Fe elektrotların sulu sistemde meydana getireceği Fe-hidroksi kompleks bileşikleri önemlidir. $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^{4+}$, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+}$,

$[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4]^{2+}$ ve sonuçta ise $\text{Fe}(\text{OH})_3$ veya $\text{Fe}(\text{OH})_2$ oluşacaktır.

Katot: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{OH}^-$ (asidik çözeltilerde) $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}$ (bazik çözeltilerde)

Zamanla katotik çözelti bazik olup uygulanan akım OH^- iyonlarını anota doğru harekete zorlayarak; anota yakın bölgede pH ana çözeltiden çok daha yüksek olup sonuçta $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oluşacaktır ($\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$).

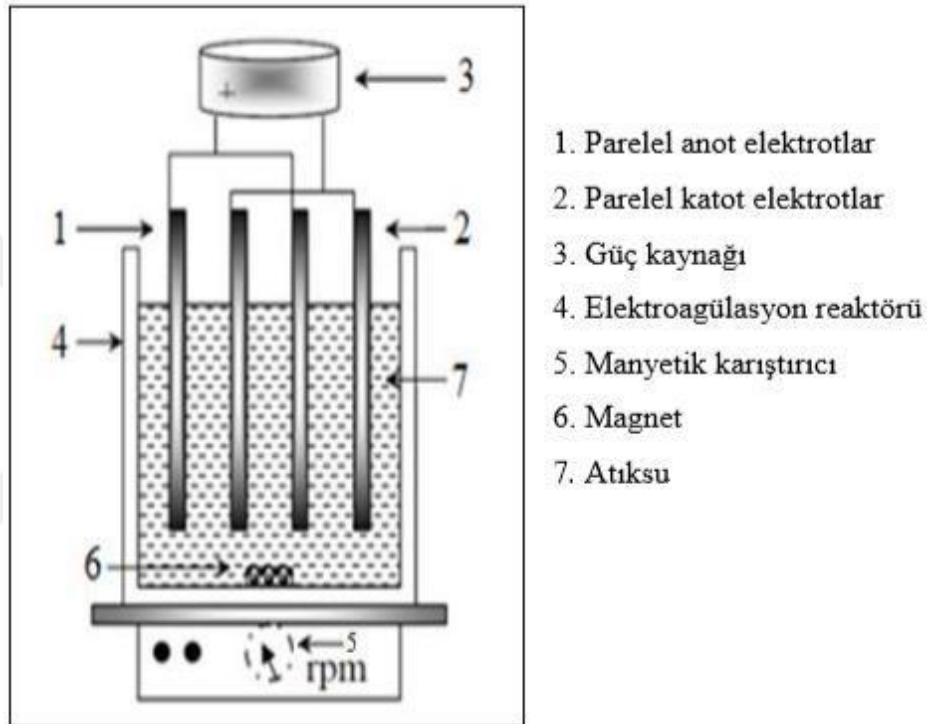
2.7.2. Elektrokoagülasyon teknolojisi

Elektrokoagülasyon reaktörü, bir elektrolit sistemine sarkıtılmış bir katottan ve bir anot meydana gelmektedir. Çözünen anot ve katot elektrotlar bir güç kaynağına bağlanır. Bu durumda anotta oksidasyon olacağından anot materyali elektrokimyasal olarak çözünecektir. Bu arada katot ise pasivasyona maruz kalacaktır (Mollah *et al.* 2001). Fakat bu durum, atıksu arıtımı için uygun değildir, çünkü metal elektrotların yeterli oranda çözünmesi için kullanılan elektrotların geniş yüzey alanına sahip olmaları gerekmektedir. Katot ve anot elektrotlar paralel veya seri bağlanmak suretiyle tek kutuplu (monopolar) elektrokimyasal reaktörler oluşturulabilir. Çift katot ve anottan oluşmuş paralel bağlı bir monopolar elektrokoagülasyon reaktörü şekil 2.8'de görülmektedir.

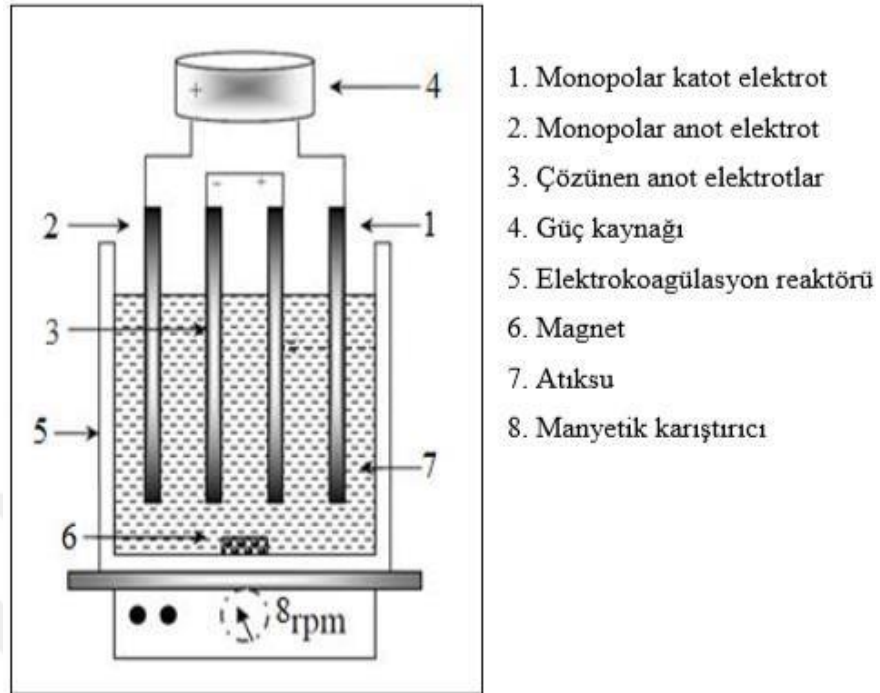
Şekilden de anlaşılacağı gibi iki adet paralel iletken metal plaka, paralel elektrotları meydana getirmektedir. Bu elektrotlar, bir güç kaynağına bağlıdır. Bu güç kaynağından elektrokoagülasyon reaktöründeki voltaj ve akım değeri ayarlanır ve dijital şekilde okunmaktadır. Elektrokoagülasyon reaktörlerinde bulunan iletken metal plakalar 'tükenen elektrotlar' şeklinde ifade edilmektedir. Anot elektrotların çözünmesi yada tükenmesi anodun çözünme potansiyeli azalmakta ve sonuçta katodun pasivizasyonu en aza düşürülmektedir. Çözünen anot tipleri Fe, Al gibi çeşitli metallerden yapılabilir (Mollah *et al.* 2001).

Tek kutuplu (monopolar) elektrotların seri bağlanması ile Şekil 2.9'da gösterilen elektrokoagülasyon reaktörü ortaya çıkmaktadır. Şekilden de görülebileceği gibi her bir

tükenen anot elektrot çiftleri birbirine bağlanmaktadır. Diğer taraftan ise tekpolar anot ve katot elektrotlar bir güç kaynağına bağlıdır. İçteki çözünen anot elektrotların en dıştaki tekpolar anot veya katot elektrotlar ile bir ilişkisi bulunmamaktadır. Paralel bağlı monopolar elektrokoagülasyon reaktörü Şekil 2.8’de gösterilmektedir. Seri bağlı tekpolar elektrokoagülasyon reaktörü ise Şekil 2.9’da verilmiştir.



Şekil 2.8. Paralel bağlı monopolar elektrokoagülasyon reaktörü (Can 2002)



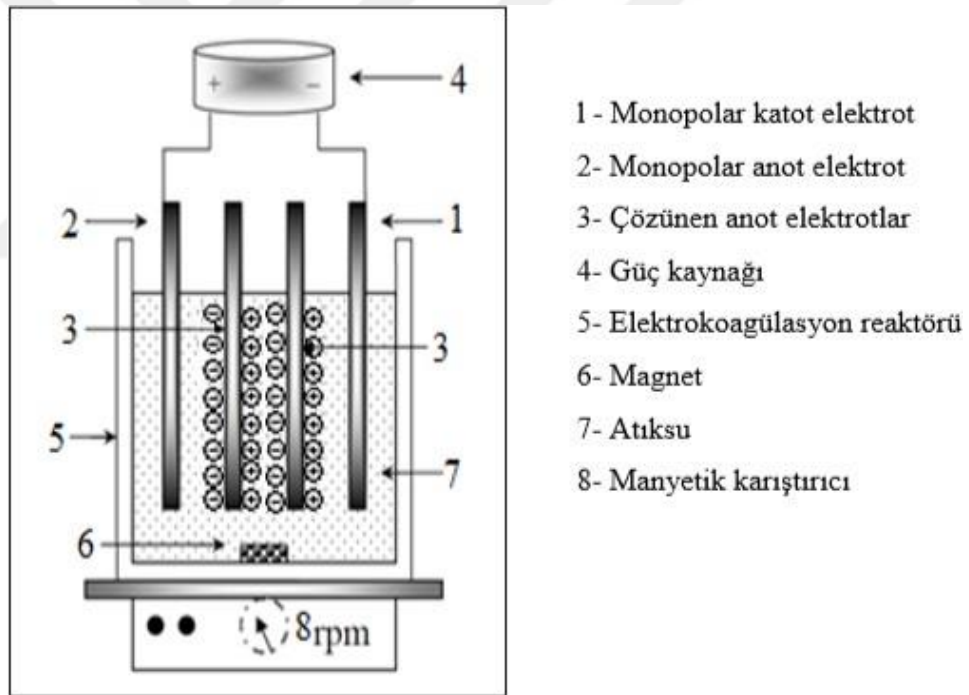
Şekil 2.9. Seri bağlı tekpolar elektrokoagülasyon reaktörü (Can 2002)

Seri bağlı elektrokoagülasyonda sisteme verilecek akımın iletilmesi için daha fazla bir potansiyel fark uygulanmalıdır. Çünkü seri bağlı elektrokoagülasyon reaktörlerinde direnç daha fazladır. Bu nedenle reaktör de her konumda akım aynı değerdedir (Mollah *et al.* 2001).

Bir diğer elektrokoagülasyon reaktöründe ise elektrotlar paralel çift kutuplu (bipolar) olarak bağlanmaktadır. Bir güç kaynağına bağlı monopolar katot ve anot elektrot arasına birbirleri ile ilişkisi bulunmayan çözünen anot elektrotlar yerleştirilmiştir. Bu elektrokoagülasyon reaktör şekli, prosesin kullanım ve işletim kolaylığı amacıyla düzenlenmiştir. Elektrokoagülasyon reaktöründeki sıvı çözeltiye elektrik akımı verildiğinde, ortamdaki çözünen bağımsız anot elektrotların bir yüzü anot diğer yüzü katot gibi hareket etmektedir.

Elektrokimyasal arıtım esnasında elektrotların pozitif kısmında anodik, negatif kısmında ise katodik tepkimeler meydana gelecektir. Çözünen elektrotların iyon meydana getirdiği ortamda demir ve alüminyum gibi çözünen metal levhalar işleme alınabilir.

Sisteme ilave edilen bu iyonlar, yüklenmiş parçacıkları nötrale ederek koagülasyon aşamasının başlamasını sağlamaktadır. Elektrotlardan çözünen iyonlar; kimyasal tepkime ile çöktürme veya kolloidal maddeler ile birleşip elektroflotasyonla reaktör yüzeyine çıkan floklar oluşturmaktadır. Ek olarak, elektriksel ortamdan dolayı sudaki kolloidal parçacıklar, yağlar veya diğer bileşiklerin uzaklaştırılması da sağlanmaktadır. Elektrokoagülasyonda anot ve katot reaksiyonları ve ortamda oluşacak serbest radikal türleri, reaktör içindeki su ve bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirebilir. Tüm bu karmaşık elektrokoagülasyon işleminde kirleticiler atıksulardan uzaklaştırılarak arıtım yapılmış olunur (Can 2002). Paralel bağlı bipolar elektrokoagülasyon reaktörü Şekil 2.10'da verilmiştir.



Şekil 2.10. Paralel bağlı bipolar elektrokoagülasyon reaktörü (Delipınar 2007)

Elektrokoagülasyon reaktörlerinde doğru akım veya alternatif akım uygulanmaktadır. Doğru akım elektrokoagülasyon teknolojisinde, oksitlenmeden dolayı anot bozunmakta, diğer taraftan ise katotta su geçirmeyen bir oksit tabakası oluşmasıdır. Bu olay elektrokoagülasyonda verim kaybına sebep olmaktadır. Elektrokoagülasyon reaktöründe çözünen paralel plaka elektrotlar eklenerek doğru akım kayıpları bir ölçüde küçültülür.

Ancak birçok elektrokoagülasyon işleminde alternatif akım tercih edilmektedir (Pulgarin *et al.* 1994; Mollah *et al.* 2001).

2.7.2.a. Faraday kanunu ve akım verim ilişkisi

Elektrokimyasal proseslerde kullanılan temel kanun Faraday Kanunu ve akım verim eşitlikleridir. Bir elektrokimyasal hücrede geçen akımın miktarı q ve akım şiddeti I ile t zamanı arasındaki ilişki;

$$q = \int I .dt \quad (2.1)$$

Eşitlik (2.1) reaksiyonu ile tanımlanır. Yukarıdaki eşitlikte çözünen metalin (mol olarak) miktarı Faraday kanunu ile ifade edilirse (Scott 1995);

$$m = \frac{q}{n.F} = \frac{I.t}{n.F} \quad (2.2)$$

Eşitlik (2.2) şeklinde yazılır. Bu eşitlikte; n : çözünen metalin tesir değeri, F : Faraday sabiti ve 96485 C/mol değerine eşittir.

Bu proseslerde her bir elektrotta bir veya birden fazla reaksiyon eş zamanlı olarak gerçekleşir. Bu reaksiyonlar akım verimi ile ilişkili olup, elektrokimyasal sistemin verimini ölçmedeki en önemli kriterdir.

Bir elektrokimyasal sistemde; Faraday değeri de kayıp veya akım verimi (CE) ile ifade edilirse; akım verimi yük geçişine bağlı prosesi şu şekilde tanımlanır:

$$CE = \frac{q_P}{q_T} \quad (2.3)$$

Eşitlik (2.3)'te; q_P : oluşan ürünün harcadığı yük ve q_T : toplam harcanan yük değerini

ifade etmektedir. Oluşan ürün veya harcanan reaktantın miktarı esas alınarak ölçülen (m_{act}) ve teorik (m) ile akım verimi arasındaki ilişki;

$$CE = \frac{m_{act}}{m} \quad (2.4)$$

Eşitlik (2.4) şeklinde ifade edilir. Burada Faraday kanunu:

$$CE = \frac{m_{act} \cdot n \cdot F}{q} \quad (2.5)$$

Bir elektrottaki toplam akım, her reaksiyonun akımlarının toplamına eşit olacaktır. Bu durumda bir elektrottaki toplam akım I_j ,

$$I = \sum I_j \quad (2.6)$$

Eşitlik (2.6) şeklinde olacaktır. Elektrokimyasal proseste herhangi bir anda akım verimi, akıma bağlı olarak:

$$CE = \frac{I_j}{I} \quad (2.7)$$

Eşitlik (2.7) şeklinde ifade edilir.

2.7.3. Elektrokoagülasyon prosesini etkileyen faktörler

Her arıtım sürecinde olduğu gibi elektrokoagülasyon prosesinde de arıtma performansına etki eden faktörler vardır. Bu faktörlerden; pH, akım yoğunluğu ve akım verimliliği, elektrolit türü ve konsantrasyonu, elektrot materyali ve elektrotlar arası mesafe, sıcaklık ve arıtma süresi aşağıda detaylı olarak incelenmiştir.

2.7.3.a. pH

Elektrokoagülasyon prosesinde arıtım süresince ortam pH'sı sürekli olarak değişmektedir (Şahin 2006). Bazı çalışmalarda geniş pH aralığında istenilen verim elde edilmekte ve sistemde başlangıç pH düzenlemesine ihtiyaç olmamaktadır (Kobyas *et al.* 2006). Buna karşın, bazı çalışmalarda optimum pH değerinin belirlenmesi ve istenilen arıtım performansı için başlangıç pH değerinin ayarlanması zorunludur.

Elektrokoagülasyon prosesinde oluşacak ve kirleticilerin gideriminde etkin rol alacak metal hidroksitlerin türü ortamın pH'sı tarafından belirlenmektedir. Alüminyum elektrot kullanılması durumunda pH 4-5 aralığında monomerik yapılar ($\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})^{+2}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{+4}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{-4}$) oluşurken; pH 5-6 aralığında ise polimerik türler ($\text{Al}_6(\text{OH})^{+3}$, $\text{Al}_2(\text{OH})^{+4}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{+4}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})^{+5}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})^{+7}$) oluştuğu ifade edilmiştir (Alinsafi *et al.* 2005). Benzer şekilde, demir elektrot kullanılması durumunda, pH 7-10 aralığında monomerik $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oluşur, pH 3.5-7 aralığında oluşan kompleksler ise polimerleşme eğilimindedir ve polimerik türler $\text{Fe}(\text{OH})_2^{+1}$, $\text{Fe}(\text{OH})^{+2}$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{+4}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{+2}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{+4}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^{+1}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4^{+2}$ ve pH10'un üzerinde polimerik olan $\text{Fe}(\text{OH})^{4-}$ oluşur (Şengil ve Özacar, 2009). Ferron metodu kullanılarak oluşan hidrolize olmuş alüminyum ve demir türlerinin karakterizasyonu belirlenebilmektedir. Bu yöntemde, monomerik türler Ferron ile neredeyse hemen tepkime oluştururken, polimerik türlerin tepkime hızı daha düşüktür. Çökmüş olanlar pratikte Ferron ile tepkime vermez. Böylece monomerik, polimerik ve çökmüş türlerin ayrımı sağlanmış olur (Canizares *et al.* 2007).

Asidik şartlarda, elektrokoagülasyon prosesi çıkış suyunda pH'da artış görülürken, alkali şartlarda pH'da azalma meydana gelir. Asidik şartlarda pH'daki artışı bazı araştırmacılar sadece katotlardaki hidrojen oluşumu ile ifade ederken, (Chen *et al.* 2000), bunlara ilave olarak asidik şartlarda karbondioksitin aşırı doygun olduğunu ve ortamdan uzaklaşması ile pH'da artış olduğunu, ayrıca ortamda Cl^- ve SO_4^{2-} olması durumunda, metal hidroksit oluşumu sırasında OH^- iyonları ile yer değiştirerek serbest kalan OH^- iyonlarının ortam pH'sını arttırdığını ifade etmiştir. Alkali şartlarda, pH

9'dan büyük olduğunda pH'da düşüş meydana gelir. pH'daki düşüş, çözünen metal iyonları ve ortamda oluşan $\text{Al}(\text{OH})_3$ ün ortamda fazla olan OH^- iyonlarıyla reaksiyon vermesiyle açıklanmaktadır. Bu durum, elektrokoagülasyon prosesinin çıkış suyunu nötralize edebilmesine olanak sağlar. Giriş atıksuyunun başlangıçta asidik olması ve Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} gibi iyonik metal türleri içermesi durumunda pH artışı ile çökeltme veriminin artması sayesinde iyonik metal türlerin gideriminde iyileşme görülür (Mouedhen *et al.* 2008). Arıtım performansı hem başlangıç pH'sına hem de son durumdaki pH değerine bağlıdır (İlhan vd 2007).

pH değişimi tamponlama kapasitesi ile kontrol edildiğinden, aşırı asidik şartlarda (pH=2) pH artışı önemsizdir. Benzer durum aşırı alkali şartlar için de geçerlidir ve elektrokoagülasyon prosesi çıkışında pH da önemli bir değişim gözlenmez (Mouedhen *et al.* 2008).

Ortam pH'sı, oluşan flokların yük durumunu belirler. Asidik şartlarda flok yükü pozitif iken, alkali şartlarda negatiftir. pH 6.5-8 değer aralığında ise karışık yüklüdür (Çiftçi 2007).

2.7.3.b. Akım yoğunluğu ve akım verimliliği

Akım yoğunluğu, birim elektrot kısmından geçen akım olarak bilinir. Genellikle mA/cm^2 ve A/m^2 birimleri ile kullanılır. Akım yoğunluğunun miktarı, anotta çözünen metal iyonlarının üretim hızını ve katotta meydana gelecek kabarcık hızı ile büyüklüğünü etkilediğinden meydana gelen flokların yapısına, miktarına ve oluşumuna da etki eder. Akım yoğunluğu, fazla oksijenin ve muhtemel sıcaklık yükselmesinin önlenmesi için kontrol altında tutulmalıdır (Şengil vd 2009).

Düşük akım yoğunluklarında az kabarcık oluşumu görüldüğünden kirleticilerin gideriminde çöktürme flotasyondan daha baskın olmaktadır (Holt *et al.* 2002). Akım yoğunluğu arttıkça çözünen madde miktarı artar. Akım yoğunluğu ile çözünen metal iyonu miktarı arasında Faraday kanunu ile ifade edilmiş bağlantı mevcuttur.

$$\Delta m = \frac{I t z M}{z n F} \quad (2.8)$$

Eşitlik (2.8)'de Δm : çözünen elektrot materyalinin miktarı (kg), I: akım yoğunluğu (A/m^2), t: zaman (sa), M: tükenen elektrotun mol ağırlığı (g/mol), z: Oksidasyon veya indirgenme reaksiyonlarında kullanılan elektron sayısı, F: Faraday sabiti (96487 C/mol).

Elektrokoagülasyon prosesinin etkin olarak işletilebilmesi için kritik akım yoğunluğunda işlem yapılmalıdır. Akım yoğunluğunun yükselmesi ile verimde artış meydana gelir, bu kritik değerden sonra akım yoğunluğunun yükseltilmesi ile çıkış suyu kalitesinde önemli bir iyileşme tesbit edilmemektedir.

Akım yoğunluğu ile arıtım süresi yakından ilişkili olduğu yapılan çalışmalar ile ortaya konulmuş, akım yoğunluğu arttırılarak arıtım süresinde azalmanın sağlandığı ifade edilmiştir. Akım yoğunluğunun optimizasyonu elektrokoagülasyon yöntemi için önemlidir. Akım ve hücre potansiyelinin çarpılması ile elektrik tüketimi elde edilmektedir. Gerekenden fazla akım yoğunluğu maliyet artışına sebep olacağı gibi akım yoğunluğuna bağlı olarak çamur oluşumunu da arttırmaktadır. (Chen 2004) yaptığı çalışmada elektrokoagülasyon prosesinin uzun süre bakım gerektirmeksizin çalıştırılabilmesi için akım yoğunluğunun 20 – 25 A/m^2 arasında olmasını tavsiye etmiştir. Akım yoğunluğunun artışına bağlı olarak elektrokoagülasyon prosesi hücre potansiyelinde artış ve ikincil reaksiyonların oluşumu gözlenmektedir.

Akım yoğunluğu ve akım verimliliği elektrot tüketimlerinin miktarının belirlenmesi ve pasivasyon durumunun oluşup oluşmadığının ortaya konabilmesi için son derece önemlidir. Akım verimliliği, elektroliz reaksiyonlarının verimliliğini ölçmede kullanılabilecek en önemli göstergelerden biridir. Akım verimi, gözlenen elektrot tüketiminin, Faraday kanununa göre sarf edilmesi gereken teorik elektrot tüketimine oranı olarak ifade edilebilir. Gerçek elektrot tüketimi elektrokoagülasyon prosesinde arıtılan atıksuyun özelliğine göre değişmektedir. Buna bağlı olarak hesaplanan akım verimliliği değeri %100'ün üzerinde veya altında olabilmektedir.

Elektrokoagülasyon prosesinde arıtım süresinin artmasına bağlı olarak elektrot yüzeylerinde meydana gelebilecek birikim, ortamda klorür iyonlarının bulunması, oksijen varlığında anotta oksijenin yükseltgenip katotta indirgenmesi elektrotların akım verimliliğini önemli ölçüde etkileyebilmektedir (Kongjao *et al.* 2008). Akım verimliliğinin belirlenmesinde, önemli faktörlerden biri de arıtım süresidir. (Kongjao *et al.* 2008) yaptıkları çalışmada arıtma süresi 5 dakika iken akım verimliliği yaklaşık %190 iken, sürenin 25 dakikaya uzamasıyla akım verimliliği %78'e düşmüştür. Literatürde, alüminyum elektrotlar ile yapılan çalışmalarda akım verimliliğinin %109 ile %215 aralığında olduğu (Mouedhen *et al.* 2008) buna karşın demir elektrot kullanılması durumunda akım verimliliğinin yaklaşık %100 olduğu görülür (Chen 2004). Bu veriler ışığında, alüminyum elektrotlar ile daha yüksek akım verimliliği elde edildiği söylenebilir.

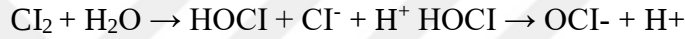
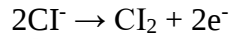
Asidik ve alkali şartlarda alüminyum elektrot için akım verimliliği nötral şartlara nazaran daha yüksektir (Chen 2004).

2.7.3.c. Elektrolit türü ve konsantrasyonu

Elektrolit türü ve konsantrasyonu, arıtma verimini, elektrot tüketimini, elektrik sarfiyatını etkileyen en önemli faktörlerdendir. Elektrokoagülasyon prosesinde iletkenlik sağlamak için yaygın olarak NaCl ve Na₂SO₄ kullanılmaktadır. Bunların dışında, NaNO₃, KCl, K₂SO₄ ile de iletkenlik sağlanabilmektedir (İrdemez vd 2006; Song *et al.* 2008).

Elektrolit ilavesi ile iyonikliğin artırılması sonucu, hücre potansiyel farkı korunduğunda daha fazla akım yoğunluğu oluşur, bununla birlikte akım yoğunluğu sabit tutulduğunda ise hücre potansiyel farkında azalma meydana gelir. Elektrokoagülasyon proseslerinde çözünen metal iyonlarının miktarı akım yoğunluğu ile kontrol edilmektedir. Elektrolit ilavesi sonucu istenen akım yoğunluğu sabit tutulduğunda daha düşük potansiyel fark elde edileceğinden elektrik tüketiminde azalma meydana gelmektedir.

Düşük elektrolit konsantrasyonlarında, iyonların akım oluşturmak için yeterli teması sağlanamamaktadır. Bu durum su/atıksuyun direncini arttırmakta ve proses verimini azaltmaktadır. Bununla birlikte yüksek tuz konsantrasyonu ortamdaki iyonik kuvveti artırır. EP’de oluşan yüklü iyonlarla olan denge reaksiyonları ve reaksiyon kinetiği iyonik kuvvet tarafından etkilenir. Bu da proses verimini olumsuz yönde etkiler (Song *et al.* 2008). Elektrolit olarak NaCl kullanılması durumunda, elektrokoagülasyon prosesinde aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelir.



Asidik pH sisteminde daha kuvvetli oksidan olan HOCl oluşur. Nötr veya düşük alkali pH sistemlerde ise OCl⁻ baskın tür olur. Aşırı yüksek pH sistemlerde (pH>11) OCl³⁻ ve OCl⁴⁻ oluşumuyla oksidasyon gücünde azalma olur. NaCl yeterli akımı gerçekleştirmek için ihtiyaç duyulan iletkenliği arttırmakla birlikte, asidik koşullarda oksidan oluşumuna da neden olur. Oksidan oluşumu nedeniyle elektrokoagülasyon prosesinde hem koagülasyon hem de oksidasyon-redüksiyon mekanizmalarının ikisi de organik madde gideriminde aktif rol alır. Fakat oksidasyon mekanizmasının etkin olabilmesi için işlemin pH 11’den küçük değerlerde yürütülmesi gerekmektedir (Vardar 2006).

(Kim *et al.* 2002) elektrolit konsantrasyonunu 0’dan 1000 mg/L NaCl’ye arttırdıklarında verimde bir miktar artış gözlemledikleri halde, 1000 mg/L’den 2000 mg/L NaCl’ye arttırdıklarında verimde artış gözlemlenmemiştir. Ayrıca elektrolit konsantrasyonunu 500 mg/L’ye çıkardıklarında elektrik tüketiminde 3.7 kat azalma tespit etmişlerdir. Yeterli miktarda elektrolitin ilave edilmesi gerekliliği hem arıtma veriminin artırılması hem de elektrik tüketiminin azaltılması açısından önemlidir ancak belli bir değerden sonra tuz konsantrasyonunun artırılması verim olarak olumlu sonuç vermemektedir. Bir başka çalışmada, renk giderimi maksimize edilmesi isteniyorsa tuz ilavesinden kaçınılması gerektiği ifade edilmektedir (Merzouk *et al.* 2009).

Elektrolit olarak Na_2SO_4 kullanılabilir ancak, NaCl kullanılması ile daha iyi renk ve organik madde giderimi elde edilebileceği ifade edilmektedir (Vardar 2006).

Atıksu arıtımında EC prosesinin verimli bir şekilde işletilebilmesi için ortamda bulunan Cl^- iyonlarının miktarının %20 olması gerekir (Şahin 2006). Ortamda kalsiyum ve karbonat iyonları varsa elektrot yüzeyinde yalıtkan bir tabaka oluşturan CaCO_3 oluşur (Merzouk *et al.* 2009). Bu tabaka elektrotlar arasındaki potansiyel farkı hızlı bir şekilde arttırmakta ve akım veriminde önemli bir düşmeye sebep olmaktadır. Ortamda klorür iyonları olması durumunda pasivizasyon önlenmektedir.

2.7.3.d. Elektrot malzemesi ve elektrotlar arası mesafe

Kirleticilerin hangi metal hidroksitlerle giderileceği seçilecek elektrot türü ile belirlenir. Yaygın olarak demir, alüminyum ve çelik elektrotlar kullanılmaktadır. Arıtılacak suyun kompozisyonuna bağlı olarak farklı elektrot türleri ile istenen arıtma verimi sağlanabilmektedir.

Genel olarak, elektrot çiftleri anot ve katotta aynı elektrot malzemesinin kullanılması ile oluşturulur. Bunun dışında, alüminyum ve demir elektrotların anot ve katot çifti oluşturduğu sistemler de geliştirilmiştir. Anot materyali olarak demir ve alüminyum kullanıldığı, katotta ise çözünmeyen grafit, titanyum gibi elektrot materyalleri de kullanılmıştır.

(Ifill 2010) yaptığı çalışmada elektrokoagülasyon prosesi için uygun elektrot materyalinin seçiminde dikkate alınması gereken hususları aşağıdaki gibi özetlemiştir.

- Elektrot materyali elektrokimyasal olarak oksitlenmeli ve suda çözünmelidir,
- Metal hidroksitler düşük çözünürlük çarpımına sahip olmalıdır. Böylece çözeltideki kalıntı miktarı en alt düzeye çekilmiş olur. Alüminyum ve demir hidroksitler için $K_{çç}$ değerleri: $\text{Al}(\text{OH})_3$, 5×10^{-33} ; $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 1.8×10^{-15} ; $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 6×10^{-38} . Demir hidroksitlerden $\text{Fe}(\text{OH})_3$ daha düşük $K_{çç}$ değeri sayesinde daha verimlidir.

- Isı şeklinde ortaya çıkan enerji kaybını azaltmak için elektrot materyali, yüksek elektriksel iletkenlik özelliğine sahip olmalıdır. Alüminyum ve demir için 273 K'de elektriksel iletkenlikler sırasıyla 4.14×10^7 ve 1.17×10^7 S/m dir.
- Elektrot materyali ucuz ve kolay temin edilebilir olmalıdır.
- Elektrot materyali toksik olmamalıdır.

Demir veya çelik elektrot kullanıldığında kirletici materyallerin metal hidroksitlere adsorbsiyonuyla birlikte anotta kısmi doğrudan oksidasyon ve katotta indirgenme gerçekleşmektedir. Suda önemli miktarda Ca^{2+} veya Mg^{2+} iyonları mevcut ise katot malzemesi olarak paslanmaz çelik kullanılmalıdır (Chen 2004).

Elektrotlar arası mesafenin, elektrokoagülasyon prosesinin arıtım performansı üzerine etkisi diğer faktörlerle karşılaştırıldığında ihmal edilebilecek düzeydedir. Elektrotlar arası mesafe arttırıldığında potansiyel fark ve buna bağlı olarak elektrik tüketimi artmaktadır. Bununla birlikte elektrotlar arası mesafenin ne çok az ne de çok fazla olması istenir. Uygun mesafenin sağlanması ile elektrokoagülasyon prosesi istenen performansta çalıştırılır. Çok yakın olduğunda flok oluşumu ve oluşan flokların adsorplama yetenekleri az olur. Çok uzak olduğunda potansiyel farktaki artışa bağlı olarak elektrokoagülasyon prosesi ekonomik bir çözüm olmaktan uzaklaşır.

2.7.3.e. Sıcaklık

Tüm kimyasal reaksiyonlarda olduğu gibi sıcaklık artışı ile elektrokimyasal reaksiyon hızı da artar. Sıcaklık artışı ile iyonların hareketliliği artar, kütle transferi kolaylaşır ve bunlara bağlı olarak elektrokoagülasyon prosesi kirletici giderim veriminde artış meydana gelir. (Song *et al.* 2007) ile (Chen 2004) tarafından yapılan çalışmalarda verimin azalmaya başladığı sıcaklık değeri 60°C olarak ifade edilmiştir. 60°C 'den daha yüksek sıcaklık değerlerinde, stabil olmayan flok oluşumu veya çöken maddelerin çözünmesindeki artış arıtımdaki verimliliğin azalmasına neden olur. Ayrıca, (Chen 2004) yaptığı çalışmada sıcaklığın artması ile iletkenliğin arttığını ve buna bağlı olarak enerji tüketiminin azaldığını ifade etmiştir.

2.7.3.f. Arıtım süresi

Elektrokoagülasyon prosesinde kirleticilerin türü ve konsantrasyonu arıtım süresine etki eden en önemli faktörlerdir. Renk gideriminde yarım saat arıtım süresi yeterli olurken, krom gideriminde iki saate kadar arıtım süresine ihtiyaç duyulmaktadır. Arıtım süresi arttırıldığında çözünen metal iyonlarının miktarı doğru orantılı olarak artmaktadır. Yapılan çalışmalar ile elektrokoagülasyon için belirlenen en uygun arıtım süresinden sonra sürenin arttırılması ile kirletici giderim veriminde iyileşme oluşmamakta ve çoğunlukla sabit olduğu görülmektedir. Buna karşın (Yang and McGarrahan 2005), alüminyum elektrot kullanılması durumunda optimum renk gideriminin elde edildiği elektroliz süresinden sonra oluşturulan metal hidroksitler tarafından adsorplanan boyarmadde moleküllerinin pH'daki değişim, flokların çözünmesi gibi sebeplerden dolayı tekrar suya geçmesiyle süre artışına bağlı olarak verimde önemli bir düşüş tespit etmiştir.

2.7.4. Elektrokoagülasyon yönteminin avantajları

- Basit ve etkili bir yöntemdir ve kimyasal madde eklenmesi olmadığından ikincil kirlilik sorunu oluşmaz, basit donanım, daha az iş gücü ve daha küçük alanlarda uygulanabilir (Orkun ve Kuleyin 2007).
- Atık suların elektrokoagülasyon metoduyla arıtılmasıyla renk ve koku giderim iyi derecededir (Kaplan 2007) .
- Bu yöntem suyun tuzluluğunu arttırmadan pıhtılaştırma için gerekli katyonları sağlaması ile önemli bir yarar sağlamaktadır (Moreno-Casillas *et al.* 2007).
- Oluşan floklar kimyasal floklara benzemekle birlikte boyutları daha büyüktür ve daha az bağlı su bulundurlar. Floklar asidik sisteme dirençli ve kararlı yapıdadırlar. Bundan dolayı filtrasyonla daha hızlı ayrılabilirler (Mollah *et al.* 2001). Ayrıca metal hidroksitler koagülant olarak kullanıldığında, hidroksitin mineral yüzeyine adsorpsiyonu yumaklaştırıcının reaktörde üretilmesi durumunda ön çökeltme uygulanmış hidroksitlerinkinden 100 kat daha büyüktür (Yıldırım 2007).
- EC'nin bir yararı da yüksek giderim oranı, düşük çamur üretimi ve arıtılan suya

gereksiz iyon vermemesidir (İlhan vd 2008).

- Pıhtılaştırma ve yumaklaştırmaya göre küçük kolloidleri de giderebilir. Kolloidlerin pıhtılaştırmaya uğrama nedeni ise onları harekete geçiren elektriksel alandır (Alinsafi vd 2005).
- Kimyasal arıtıma oranla elektrokoagülasyon işlemi ile daha düşük toplam çözünmüş katı madde içerikli su elde edilir. Arıtılan su tekrar kullanıldığında bu düşük toplam katı madde yapısı, daha düşük geri kazanım ücreti sağlar (Karadağ 2009).
- Gaz kabarcıkları elektroliz müddetince kirleticileri taşıyarak daha küçük konsantrasyonları bile flotasyon şeklinde giderebilir (Jiang *et al.* 2002).
- Kolay uygulanabilirliği, ucuzluğu, güvenilir ve ekolojik oluşu da olumlu yönleri arasındadır (Trompette and Vergnes 2009).

2.7.5. Elektrokoagülasyon yönteminin dezavantajları

- Ülkemizde bu sürecin uygulanabilmesi için en önemli sorun elektrik tüketimi nedeniyle ortaya çıkan maliyetlerdir (Orkun ve Kuleyin 2007).
- Genel olarak elektrokoagülasyon basitliğiyle kimyasal dozlama sistemlerinin yerini alsa da sistemde oluşan gazlar olumsuzluk yaratır (Holt *et al.* 1999)
- EC'nin çözünmelerine bağlı olarak elektrotların değiştirilmek zorunda kalması, fazla elektrik harcaması, anotun etkinliğinin değişmesi ve bazı durumlarda çözünebilen jelimsi hidroksiller gibi olumsuzlukları vardır (Kumar and Goel 2010).
- Katotta oluşabilecek geçirimsiz bir oksit film tabakası, EC biriminin veriminin düşmesine neden olur.
- Yüksek iletkenliğe sahip bir atıksu gerektirmesi de bir diğer olumsuz yönüdür (Mollah *et al.* 2001).

2.8. Literatürde elektrokoagülasyon yöntemiyle gerçekleştirilen atıksu arıtım çalışmaları

Elektrokoagülasyon prosesi, literatürde deri endüstrisi atıksuyunun (Freng *et al.* 2007), ağır metallerin (Merzouk *et al.* 2009), ilaç ve kozmetik atıksuyunun (Boroski *et al.*

2009), arsenik içeren içme suyunun (Wan *et al.* 2011), organik madde içeren yağlı sintine suyunun (Asselin *et al.* 2008), bitkisel yağ rafinerisi atıksuyunun (Un *et al.* 2009), petrol rafinerisi atıksuyunun (El-Naas *et al.* 2009), kağıt fabrikası atıksuyunun (Uğurlu vd 2008; Zaided and Bellakhal 2009), yağ süspansiyonlarının (Khemis *et al.* 2005), patates cipsi imalathanesi atıksuyunun (Kobyas *et al.* 2006), badem endüstrisi atıksuyunun (Valero *et al.* 2011) ve tekstil endüstrisi atıksuyunun (Kobyas *et al.* 2006), (Körbahti and Tanyolaç 2008), (Merzouk *et al.* 2011), (Arslan-Alaton vd 2009) arıtımında uygulanmıştır.

(Golder *et al.* 2005) ile yürütölen çalışmada Methylene Blue (MB) ve Eosin Yellowish (EY) boya çözeltilerinin hafif çelik elektrot ile kesikli bir elektrokoagölasyon düzeneğinde arıtılması incelenmiştir. Kinetikler üzerine araştırma yapılmış ve her iki boyanın derişimlerdeki azalmanın birinci derece hız kinetiğine uygun olduğu tesbit edilmiştir. Elektrokoagölasyon işleminde boyunca EY ve MB için sırasıyla %78 ve %87 KOİ giderimine denk olarak meydana gelen çamur miktarları 0,22 ve 0,3 kg/m³ olarak bulunmuştur. Ek olarak 1,5 kWh/m³ enerji tüketimi MB boyarmaddesinden kaynaklanan KOİ’de %89 azalma gerçekleştirirken EY boyarmaddesinden kaynaklanan KOİ’de %74 azalma sağladığı bulunmuştur. EY ve MB boyarmaddelerinin hafif çelik elektrot kullanılan elektrokoagölasyon düzeneği ile arıtılmasında 10 ve 5 dakikalık elektroliz zamanının yeterli seviyede olduğu tesbit edilmiştir.

Acid Black 52 ve Acid Yellow 220 boyarmaddelerinden oluşan ikili boyarmadde atıksuyunun arıtımını alüminyum elektrot kullanarak elektrokoagölasyon prosesi ile gerçekleştirmişlerdir. Araştırmacılar, akım yoğunluğunun 40 A/m²’ye yükseltilmesi ile boyarmadde renk giderim veriminin arttığını belirtmişlerdir. Elektrolit derişiminin 0’dan 8 g/L’ye yükseltilmesinin renk gideriminde ihmal edilebilir etkisi olduğunu, ancak elektrik enerjisi tüketimini düşürdüğünü belirtmişlerdir (Pajootan *et al.* 2012).

Sulu çözeltideki Levafix Orange tekstil boyarmaddesinin renk giderimini alüminyum anot kullanarak elektrokoagölasyon yöntemiyle araştırmışlardır. Çalışmada elektrot tüketimi ve enerji gereksinimi, renk giderim verimi ve maliyet ile ilgili parametreler pH,

iletkenlik, akım yoğunluğu, başlangıç boyarmadde derişimi ve elektroliz süresinin fonksiyonu olarak analiz edilmiştir. Araştırmacılar, akım yoğunluğunu 100 A/m^2 , işletim süresini 12 dk ve başlangıç pH'sini 6.4 olarak belirlemiş ve uygun işletme koşulları altında %95 renk giderimi elde etmişlerdir. Elektroliz sırasında elektrot tüketimi ve enerji gereksinimi $1.8 \text{ kg Al/kg boyarmadde giderimi}$ ve $35 \text{ kWh/kg boyarmadde giderimi}$ olarak hesaplanmıştır (Koby vd 2006).

Sentetik tekstil atıksuyunun elektrokoagülasyonla arıtımını NaCl destek elektrolit varlığında demir elektrotlar kullanarak kesikli elektrokimyasal reaktörde araştırmışlardır. Sentetik tekstil atıksuyu gerçek merseze ve merseze olmayan pamuk ve viskon prosesi baz alınarak endüstriyel bileşenlerden hazırlanmıştır. En yüksek KOİ, renk ve bulanıklık giderimi sırasıyla %93.9, %99.5 ve %82.9 olarak %40 kirlilik yükünde, 35.5 mA/cm^2 akım yoğunluğu uygulandığında, 37.5 g/L elektrolit derişiminde ve 30°C reaksiyon sıcaklığında elde edilmiştir (Körbahti and Tanyolaç 2008).

Disperse Red 14 boyarmaddesini içeren çözeltiden KOİ, TOK, renk ve bulanıklık giderimlerini elektrokoagülasyon yöntemi ile incelemişlerdir. Araştırmacılar, boyarmadde çözeltisinin arıtımında, Al derişiminin 500 mg/L 'nin üzerinde olması durumunda yüksek seviyede renk, organik kirlilik ve bulanıklık giderimi elde etmişlerdir. 30 dakikalık reaksiyon süresinde 200 A/m^2 akım yoğunluğu uygulandığında enerji tüketimi $41 \text{ kWh/kg boyarmadde}$ olarak hesaplanmıştır (Merzouk *et al.* 2011).

Orange II ve mono azo asit boyarmaddesinden oluşan sentetik tekstil atıksuyunun renk giderimini elektrokoagülasyon yöntemi ile kesikli elektrokimyasal reaktörde Al ve Fe anot kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Araştırmacılar, başlangıç boyarmadde derişimi, akım yoğunluğu ve elektroliz süresi işletim parametrelerinin etkilerini incelemiş ve en yüksek renk giderimini %98 olarak elde etmişlerdir. (Chafi vd. 2011) demir elektrotların renk giderim verimini maksimize ettiğini; enerji ihtiyacını, koagülant miktarını ve işletme giderlerini minimize ettiğini belirtmişlerdir. Araştırmacılar, benzer renk giderim verimine ulaşılması için Al elektrota daha yüksek akım verilmesi gerektiğini belirlemişlerdir (Chafi *et al.* 2011).

C.I. Yellow 28 içeren çözeltiden renk giderimi için elektrokoagülasyon prosesini kullanmışlardır. Araştırmacılar, akım yoğunluğu, çözeltinin başlangıç pH'si, başlangıç boyarmadde derişimi, elektrotlar arası uzaklık, reaksiyon süresi ve çözelti iletkenliğı gibi işletme parametrelerinin etkisini araştırmışlardır. Çalışmada elektroliz süresi 7 dakika, pH aralığı 5-8, çözeltinin iletkenliğı 10 mS/cm ve boyarmadde başlangıç derişimi 50 mg/L olarak belirlenmiş, 80 mA/m² akım yoğunluğu uygulandığında en yüksek renk giderim verimi elde edilmiştir (Daneshvar *et al.* 2006)

Alüminyum ve paslanmaz çelik kullanarak sentetik reaktif boyarmadde içeren tekstil banyosu atıksuyunun arıtımı için elektrokoagülasyon yöntemi uygulamışlardır. Araştırmacılar, paslanmaz çelik elektrotların elektrokoagülasyonla renk gideriminde daha etkili olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmada, Na₂CO₃'ın renk ve KOİ gideriminde proses verimini önemli ölçüde azalttığı belirlenmiş, NaCl derişiminin artırılmasının renk ve KOİ giderim verimini artırdığı belirlenmiştir. (Kabdaşlı vd 2009) elektrokoagülasyonla reaktif boyama banyosu atıksuyunun arıtımında renk ve KOİ giderimi için pH değerinin 11'in üzerinde olduğu durumda baskın mekanizmanın koagülasyon ve adsorpsiyon olduğunu belirtmişlerdir (Kabdaşlı vd 2009)

C.I. Reactive Red 141 (C.I. RR141) tekstil boyarmaddesi içeren atıksuyun arıtımını kimyasal koagülasyon ve elektrokoagülasyon ile incelemişlerdir. Araştırmacılar, 60 dakikalık arıtımın sonunda, C.I. Reactive Red 141 boyarmaddesinin elektrokoagülasyonla tamamen çözeltiden uzaklaştırıldığını, kimyasal koagülasyon yöntemi uygulandığında ise %96.4 renk giderimi elde edildiğini belirtmişlerdir (Zidane *et al.* 2008).

Sentetik tekstil atıksuyunun arıtımında elektrokoagülasyon ve elektroflotasyon proseslerini araştırmışlar, pH, başlangıç derişimi, arıtım süresi, akım yoğunluğu, elektrot mesafesi ve iletkenlik işletim parametrelerinin kesikli sistemde etkilerini incelemişlerdir. Araştırmacılar, akım yoğunluğunu 11.55 ile 91.5 mA/cm² arasında değiştirmiş ve optimum koşullarda asılı kalan katı madde giderimini %85.5, bulanıklılık giderimini %76.2, biyolojik oksijen ihtiyacı giderimini %88.9, kimyasal oksijen ihtiyacı

giderimini %79.7 ve renk giderimini %93 olarak elde etmişlerdir (Merzouk *et al.* 2010).

C.I. Basic Red 46 (BR46) ve CI Basic Blue 3 (BB3) içeren çözeltinin renk giderimi için elektrokoagülasyon yöntemini kullanmışlar ve akım yoğunluğunun artırılması ile renk giderim veriminin artırılabilirdiğini belirtmişlerdir. Araştırmacılar, optimum elektroliz süresini 5 dk, pH aralığını 5.5-8.5 arasında, iletkenliği 8 mS/cm ve başlangıç derişimini en yüksek 800 mg/L olarak belirlemişlerdir. Optimum koşullarda KOİ giderimini BB3 ve BR46 için sırasıyla %75 ve %99 olarak elde etmiş, elektrik enerjisi tüketimini BB3 ve BR46 ve için sırasıyla 7.57 kWh/kg boyarmadde ve 4.70 kWh/kg boyarmadde olarak hesaplamışlardır (Daneshvar *et al.* 2006)

Sulu çözeltide nonilfenol polietoksilat (NP9EO) ve tekstil atıksuyu degradasyonunu Fe ve Al elektrotlar kullanarak elektrokoagülasyon ve elektrokimyasal Fenton yöntemleri ile incelemişlerdir. Araştırmacılar elektrokoagülasyon prosesinde en iyi giderim verimine Al elektrotlar kullanarak 200 mg/L sulu NP9EO için 1.5 A uygulayarak ulaşmışlardır. 15 dk süreyle uyguladıkları elektrokoagülasyon prosesinde NP9EO degradasyonunu ve KOİ giderimini sırasıyla %95 ve %50 olarak elde etmişlerdir. NP9EO degradasyonu, demir elektrotlarla elektrokoagülasyon ve elektro Fenton prosesi uygulandığında 5 dakikada %95 giderime ulaşmıştır. Araştırmacılar sulu çözeltide 5 dakika ve atıksuda 10 dakika arıtımla KOİ gideriminin her iki proste de %55'i aşmadığını belirtmişlerdir (Martins *et al.* 2006).

Disperse Red boyarmadde içeren sentetik tekstil atıksuyunun renk giderimini elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon yöntemleri ile incelemişlerdir. Elektrokoagülasyon için alüminyum elektrotlar ve kimyasal koagülasyon için demir klorür ve alüminyum sülfat koagülantlar kullanılmıştır. Araştırmacılar, $Al_2(SO_4)_3$ 'ün $FeCl_3$ 'ten daha verimli olduğunu belirtmiş, 40 mg/L $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ile pH 4-8 ve 235 mg/L boyarmadde derişiminde %90'dan fazla renk giderimi elde etmişlerdir. Elektrokoagülasyon prosesinin işletme maliyetinin yüksek olduğunu; bununla birlikte elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon prosesleri karşılaştırıldığında elektrokoagülasyonun pH değişikliğine karşı daha güçlü olduğunu ve ekipman

maliyetinin daha düşük olduğunu belirtmişlerdir (Merzouk *et al.* 2011).

(Orkun ve Kuleyin 2007) yaptıkları çalışmada, elektrokoagülasyon yöntemi kullanarak kristal viyole boyar maddesinin giderimini incelemişlerdir. Demir elektrotların kullanıldığı çalışmada, zaman, pH, iletkenlik ve akım yoğunluğunun renk giderimi üzerine etkileri incelenmiştir. Renk giderme veriminin zamanla arttığı belirlenmiştir. En uygun koşullar sağlanarak elde edilen sonuçlara göre, ilk 30 saniyede %55,9 olan giderim verimi 3 dakika sonunda %96,9 değerine ulaşmıştır. Sonuç olarak demir elektrot kullanılan elektrokoagülasyon yöntemi ile kristal viyole boyar maddesinin başarı ile giderilebildiği izlenmiştir. Buradan hareketle bu yöntemin endüstriye uygulanabilirliğini araştırmak üzere pilot tesis ölçeğinde deneyler yapılabileceği öngörülmüştür. Ayrıca toplam maliyet çıkarılarak geleneksel yöntemlerle karşılaştırmakta yapılabileceği açıklanmıştır.

Acid Green Red 50 boyarmaddesinin anodik oksidasyon ve elektrokoagülasyon yöntemleriyle arıtımını karşılaştırmışlardır. Uygun koşullar altında KOİ giderimi, elektrokimyasal oksidasyon ve elektrokoagülasyon yöntemleri için sırasıyla %68 ve %87 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar elektrokoagülasyon yönteminin anodik oksidasyondan daha ekonomik olduğunu göstermiştir. Araştırmacılar, enerji tüketiminin elektrokoagülasyon prosesinde 2.8 ile 12.8 kWh/kg boyarmadde arasında, anodik oksidasyonda 3.31 ile 16.97 kW/kg boyarmadde arasında değiştiğini belirtmişlerdir (El-Ashtoukhy *et al.* 2010).

Reactive Black 5 içeren sentetik atıksudan renk giderimini demir elektrotlar kullanarak elektrokoagülasyon prosesi ile incelemişlerdir. Başlangıç derişimi 100 mg/ L, başlangıç pH'si 5, akım yoğunluğu 4.575 mA/cm², tuz derişimi 3000 mg/L, sıcaklık 20°C ve elektrot uzaklığı 2.5 cm olduğunda renk giderim verimi %98.8, enerji tüketimi 4.96 kWh/kg boyarmadde olarak elde edilmiştir (Şengil ve Özacar 2009).

Elektrokoagülasyon metodu ile KOİ giderimini araştırmışlardır. Fe elektrot kullanılarak aynı firmadan üretilen 3 değişik elektrokoagülasyon ünitesini kullanmışlardır. Yapılan

analizler neticesinde KOİ gideriminin negatif değerlerden %90'lara kadar farklılık gösterdiğini belirlemişlerdir. Bunun sebebi EDTA gibi bileşiklerin, Fe iyonları ile çözünen bileşikler meydana getirerek KOİ miktarının artmasına veya laktoz, glikoz, fenol ve izopropil alkol gibi yapıların Fe iyonları ile tepkimeye girmeyerek hiç giderim olmamasına neden olmalarıdır. Sodyum asetat ve benzer tuzlarla çok az miktarda giderim belirlenmiş ve beklendiği şekilde bulanıklık, yağ-gres, AKM, fekal koliform elektrokoagülasyon metodu ile etkin olarak giderilebilmiştir. KOİ giderimindeki bu farklılığı; pH 7.5 in üstünde Fe elektrotlar daha iyi çözünebilmesine ve meydana gelen flokların daha etkin oluşuna, Fe(II) ve Fe(III) ile meydana gelen bileşiklerin aktif olmamasına, meydana gelen bileşiklerin çözünürlüğüne, bitiş pH değerine ve elektrot materyaline bağlı olduğunu ifade etmişlerdir (Moreno-Casillas *et al.* 2007).

Bomaplex Red CR-L boyarmaddesini içeren atıksuyun arıtımını alüminyum elektrot kullanarak elektrokoagülasyon yöntemi ile araştırmıştır. Optimum koşullar başlangıç boyarmadde derişimi 100 mg/L, çözeltinin başlangıç pH'si 3 ve akım yoğunluğu 0.50 mA/cm² olarak belirlenmiştir. Optimum koşullar altında enerji tüketimini NaCl destek elektrolit ile 0.397 kWh/kg boyarmadde, CaCl₂ destek elektrolit ile 0.607 kWh/kg boyarmadde olarak hesaplamıştır (Yıldız 2008).

Direct Red 81 içeren çözeltinin renk giderimini elektrokoagülasyonla araştırmışlardır. Araştırmacılar, optimum koşulları başlangıç pH'si 6, akım yoğunluğu 1.875 mA/cm² ve elektrot uzaklığı 1.5 cm olarak belirlemiş, optimum koşullarda %98 renk giderimini NaCl destek elektroliti ile elde etmişlerdir (Aoudj *et al.* 2010)

Alüminyum ve demir elektrotlar kullanarak gerçek tekstil atıksuyunun ve sentetik atıksuyun renk giderimini elektrokoagülasyon ve elektroflotasyon yöntemleri ile incelemişlerdir. Çalışmada Yellow Terasil 4G, Red Terasil 343 %150 ve Blue Terasil 3RO2'den oluşan dispers boyarmadde karışımı ile Red S3B 195, Yellow SPD ve Blue BRFS'den oluşan reaktif boyarmadde karışımı kullanılmıştır. Dispers boyarmadde için giderim verimi alüminyum elektrotlarla daha iyi sonuç verirken, demir elektrotlar reaktif boyarmadde ve karışık sentetik boyarmadde renk gideriminde daha yüksek verim

göstermiştir. Optimum işletim koşulları dispers, reaktif ve karışım boyarmaddeleri için, akım yoğunluğu 40 mA/cm², elektrolit süresi 20 dk, reaktif ve karışık sentetik boyarmadde için başlangıç pH'si 7.5, dispers boyarmadde için 6.2 olarak belirlenmiştir. Dispers, reaktif ve karışım boyarmaddelerini içeren tekstil atıksuyu kullanıldığında, renk giderim verimi %70 ile %90 arasında ve KOİ giderimi %78 olarak elde edilmiştir. Araştırmacılar, elektrik enerjisi tüketimini reaktif boyarmadde için 170 kWh/kg boyarmadde giderimi, dispers boyarmadde için 120 kWh/kg boyarmadde ve karışım boyarmaddesi için 50 kWh/kg boyarmadde olarak hesaplamışlardır (Balla *et al.* 2010).

Kesikli elektrokoagülasyon reaktöründe alüminyum elektrot kullanarak endüstriyel tekstil atıksuyundan KOİ giderimini araştırmışlardır. Akım yoğunluğu 80 mA/cm², başlangıç pH'si 7 ve elektroliz süresi 70 dk olarak uygulandığında KOİ, toplam çamur ve bulanıklık giderim verimlerini sırasıyla %70, %50 ve %90 olarak elde etmişlerdir (Zodi *et al.* 2010).

(Zongo *et al.* 2008) yaptıkları çalışmada Al ve Fe elektrotlar kullanarak EC yöntemiyle tekstil atıksuyunu arıtmışlardır. Sıvının geri döngüsü sağlanarak kesikli sistem kullanılmıştır. Tekniğin verimi, KOİ ve bulanıklık giderim verimlerinin eşit derecede azalması için, elektrot olarak kullanılan malzemeye, akım yoğunluğuna, hücre gerilimine ve harcanan enerjiye göre ele alınmıştır ki, bu şekilde iki metalin karşılaştırması yapılabilmektedir. Bunların yanında deney sırasında KOİ ve absorbanstaki değişimleri izlemiştir. Bulanıklık ve absorban 436 nm'de tamamen giderilmiş, KOİ ise %74 – 88 arasında düşürülmüştür. EC, CC ile karşılaştırılmış ve iki teknik arasında giderim verimindeki küçük farkların, arıtım sırasında pH'ların birbirine ters hareket etmeleri olduğu fark edilmiştir. Bu etkininde oluşan çamur miktarı bakımından farklılık yarattığı görülmüştür. Fakat herhangi bir atıksu için karşılaştırılan verimler arasında genel bir sonuca varılamamıştır. EC ile atıksu arıtımındaki KOİ ve bulanıklığın kendine özgü tepkileri model geliştirmeyi ve önermeler ortaya koymayı zorlaştırmaktadır. Demir elektrot kullanımı sonucu oluşan berrak kahverengi parçacıkların çökmeye, alüminyum elektrot kullanımı sonucu oluşan jel yumaklarından daha az eğilim göstermekte olduğu saptanmıştır.

Sürekli elektrokoagülasyon prosesi ile tekstil atıksuyunun arıtımında akım yoğunluğu, elektrot sayısı, elektrolit derişimi, boyarmadde derişimi, çözeltinin pH'si ve atıksu debisi işletim parametrelerinin etkilerini incelemişlerdir. Araştırmacılar, boyarmadde gideriminde Al elektrotların daha verimli olduğunu ve Fe elektrotların ortam pH'si 4-10 arasında olduğunda arıtım veriminin önemli ölçüde etkilenmediğini belirtmişlerdir. Güç tüketiminin boyarmadde derişimi, akış hızı ve başlangıç pH'sinden bağımsız olduğunu, akım yoğunluğunun, elektrot uzaklığının ve elektrolit derişiminin artmasıyla arttığını ve elektrot sayısının artmasıyla azaldığını belirlemişlerdir. Araştırmacılar, reaktif boyarmaddelerin KOİ gideriminin dispers boyarmaddelerden daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir (Kim *et al.* 2002).

Indigo Carmine boyarmaddesinin sulu çözeltilerden giderimini kesikli karıştırıcılı elektrokoagülasyon reaktöründe araştırmışlardır. Araştırmacılar, çelik elektrotlar kullanarak sentetik atıksuyun arıtımında pH, başlangıç boyarmadde derişimi, elektroliz süresi, akım yoğunluğu ve destek elektrolit derişimi işletim parametrelerinin etkisini incelemişler ve pH kontrolünün Indigo Carmine arıtımında etkili olmadığını belirtmişlerdir. En yüksek giderim verimini 54.57 A/m² akım yoğunluğu, 25 mg/L başlangıç boyarmadde derişimi, başlangıç pH'si 8 ve 77 mM elektrolit derişimi koşullarında elde etmişlerdir. Akım yoğunluğu artırıldıkça arıtım oranının hızla arttığını, ancak arıtım veriminin artmasının yanı sıra enerji tüketiminin de arttığını belirlemişlerdir (Secula *et al.* 2011).

Reactive Blue (Drimarene K2LR CDG Blue) çözeltisinin elektrokoagülasyonunu incelemişler ve optimum işletim koşullarında elektrokoagülasyon prosesinin reaktif boyarmadde içeren tekstil atıksuyundan renk giderimi ve toplam organik karbon gideriminde verimli olduğunu belirtmişlerdir. Reaktif boyarmadde içeren çözeltilere uygulanan optimum elektroliz süresi ve akım yoğunluğunda renk giderim verimini %90 ile %95 arasında, KOİ giderimini %30 ile %36 arasında elde etmişlerdir (Alinsafi *et al.* 2005)

(Phalakornkule *et al.* 2007) yaptıkları çalışmada tekstil atıksuyu kaynaklı reaktif mavi,

dispers kırmızı ve karışık boya bulunduran atıksulara EC uygulamışlardır. Çalışmada model ve gerçek tekstil atıksularında EC'nin renk giderim verimini araştırmışlardır. Model atıksu için iki temsili boya molekülü seçmişlerdir. Bunlardan biri reaktif (Reaktif Mavi 1) diğeri ise dispers (Dispers Kırmızı 1) boyalardır. Model atıksular çeşme suyunda çözülerek hazırlanan 100 mg/L derişimli atıksulardır. pH ayarlamaları için NaOH kullanılmış ve pH $9,6\pm0,1$ derecesine ayarlanmış, iletkenlik ayarlamaları için NaCl kullanılmış ve değeri 875 ± 25 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ayarlanmıştır.

Orange II boyarmadde çözeltisinin arıtımında Fe elektrotlar kullanarak elektrokoagülasyon yöntemini uygulamışlar ve NaCl varlığında optimum işletim koşullarında %98.5 boyarmadde giderimi elde etmişlerdir (Mollah *et al.* 2004).

C.I. Acid Yellow 23 içeren boyarmadde çözeltisinin elektrokoagülasyon prosesi ile renk giderim veriminde işletme parametrelerinin etkilerini incelemişlerdir. Optimum işletme koşulları 112.5 A/m² akım yoğunluğu, pH 8, elektroliz süresi 5 dk ve başlangıç boyarmadde derişimi 50 mg/L AY23 olarak belirlenmiş ve optimum koşullarda %98 renk giderimi ile %69 KOİ giderimi elde edilmiştir. Araştırmacılar, iletkenliğin ve elektrot yüzey alanının artırılması ve elektrot uzaklığının azaltılması ile hücre voltajının ve elektrik enerjisi tüketiminin azaldığını belirlemişlerdir (Daneshvar *et al.* 2007).

C.I. Reactive Blue 19 içeren boyarmadde çözeltisinin renk giderim verimini ozanla geliştirilmiş elektrokoagülasyon prosesinde demir elektrotlar kullanarak araştırmışlardır.

Araştırmacılar, laboratuvar ölçekli reaktörde başlangıç pH, başlangıç boyarmadde derişimi, akım yoğunluğu, tuz derişimi, sıcaklık, ozon akış hızı ve elektrotlar arası uzaklığın boyarmadde giderim verimi üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Başlangıç pH'si 10, başlangıç boyarmadde derişimi 100 mg/L, akım yoğunluğu 10 mA/cm², tuz derişimi 3000 mg/L, sıcaklık 30°C, ozon akış hızı 20 mL/dk ve elektrotlar arası uzaklığın 3 cm olduğu koşullarda 10 dakika reaksiyon süresi sonunda %96 renk giderimi ve %80 toplam organik karbon (TOK) giderimi elde etmişlerdir (Song *et al.* 2008).

Reaktif boyarmadde içeren gerçek boyama banyosu atıksuyu ile kullanılmış boyama banyosu atıksuyunun arıtımını alüminyum ve paslanmaz çelik elektrotlar kullanarak elektrokoagülasyon yöntemi ile araştırmışlardır. Araştırmacılar alüminyum elektrotlar kullanıldığında arıtım veriminin uygulanan akım yoğunluğunun artmasıyla arttığını belirlemişler, paslanmaz çelik elektrotlarla arıtım verimini arttırabilmek için uygulanan akım yoğunluğunun 33-65 mA/cm² aralığında olması gerektiğini belirtmişlerdir. Paslanmaz çelik elektrot kullanılarak elektrokoagülasyon prosesi uygulandığında 10-15 dk reaksiyon süresi sonunda %99-100 renk giderimi elde edilmiştir (Arslan-Alaton *et al.* 2008).

Asit sarı 36 boyası içeren boya çözeltisi demir elektrot kullanılarak elektrokoagülasyon yöntemiyle arıtılmasını sağlamışlardır. Değişkenler ekonomik olacak şekilde uygunlaştırıldığında, akım yoğunluğu 127,8 A/m², elektroliz süresi 6 dakika, pH 7 – 9 arasında değiştiğinde, elektrolit (NaCl) derişimi 8 g/L ve kirletici derişim 50 ppm olduğunda kirletici giderimi %83 olarak bulunmuştur (Kashefialasl *et al.* 2006).

Reaktif boyarmadde içeren sentetik boyama banyosu atıksuyunun arıtımını (KOİ=300 mg/L) alüminyum ve paslanmaz çelik elektrotlar kullanarak elektrokoagülasyon yöntemi ile araştırmışlardır. Araştırmacılar, iki elektrot malzemesi için de optimum işletim koşullarını pH 5, akım yoğunluğu 22 mA/cm² ve 300 mg/L başlangıç boyarmadde derişimi olarak belirlemişler, paslanmaz çelik elektrot kullanarak 60 dakikalık reaksiyon sonunda %99 boyarmadde renk giderimi, Al elektrot kullanarak 90 dakikalık reaksiyon sonunda %86 boyarmadde renk giderimi elde etmişlerdir. Reaktif boyarmadde içeren boyama banyosu atıksularının elektrokoagülasyonla arıtımında KOİ ve renk giderim verimlerinin elektrolit tipine bağlı olduğunu belirlemişler, alüminyum ve paslanmaz çelik elektrotlar kullanarak gerçekleştirilen elektrokoagülasyon prosesinin ileri kimyasal oksidasyon yöntemlerine göre daha az elektrik enerjisi gerektirdiğini belirtmişlerdir (Arslan-Alaton *et al.* 2009).

(Raju *et al.* 2008) araştırmalarında, yapay poliester giyim eşyası üreten bir tekstil sanayisi atıksuyunun, elektrokimyasal teknikler ile arıtımını çalışmışlardır. Birinci

olarak elektrokoagülasyon metodu ile askıda madde (AKM) giderimini incelemişlerdir. Çelik ve alüminyum anotlarını kullanmışlar ve neticede alüminyum anodunun AKM giderimde etkili olduğunu tesbit etmişlerdir. Alüminyum elektrotlarda KOI derişiminde 1316 mg/l 'den 429 mg/l'ye indiğı belirlenmiştir. Elektrokoagülasyondan sonra grafit ve titanyum kaplı RuO₂/IrO₂/TaO₂ anotlar deneyerek elektrooksidasyon uygulamasını araştırmışlardır. Elektrooksidasyon müddetince KOI ile birlikte klor iyonlarına da bakmışlar ve Cl⁻ iyonun etkilerini incelemişlerdir. Ölçümler elektrooksidasyon süresince klor iyonunun derişiminindeki azalmanın serbest klorun oluşumu ifade ettiğini belirlemiştir. KOI giderimine akım yoğunluğunun ve elektrot metaryelinin etkisini ve Al elektrodun varlığında, klor iyon derişiminindeki azalmanın ve KOI gideriminin daha yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir. Ek olarak grafit elektrotlarının ICE değeri %45 falza, öte yandan titanyum kaplı RuO₂/IrO₂/TaO₂ anotlarda %10 olduğunu, ICE'nın akım yoğunluğunun azalmasıyla arttığını ve enerji tüketiminin akım yoğunluğu düşmesiyle azaldığını belirlemişlerdir.

3. MATERYAL ve METOD

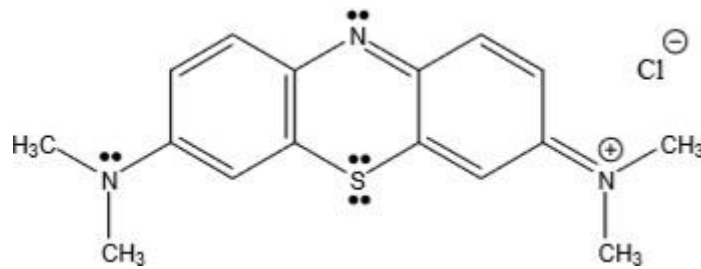
3.1. Materyal

Çalışmamızda ticari olarak elde edilen methylene blue (metilen mavisi) kullanılmıştır. Metilen mavisinin özellikleri Çizelgede 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Metilen mavisi çözeltisinin (250 mg/L) özellikleri

Parametre	Birim	Değer
Sıcaklık	°C	15
KOİ	mg/L	350
Absorbans	Abs.	664
Renk		Mavi

Kullanılan boyanın molekül ağırlığı 319,85 g/mol’dür. Metilen mavisinin kimyasal yapısı (açık formül) Şekil 3.1’de gösterilmiştir.

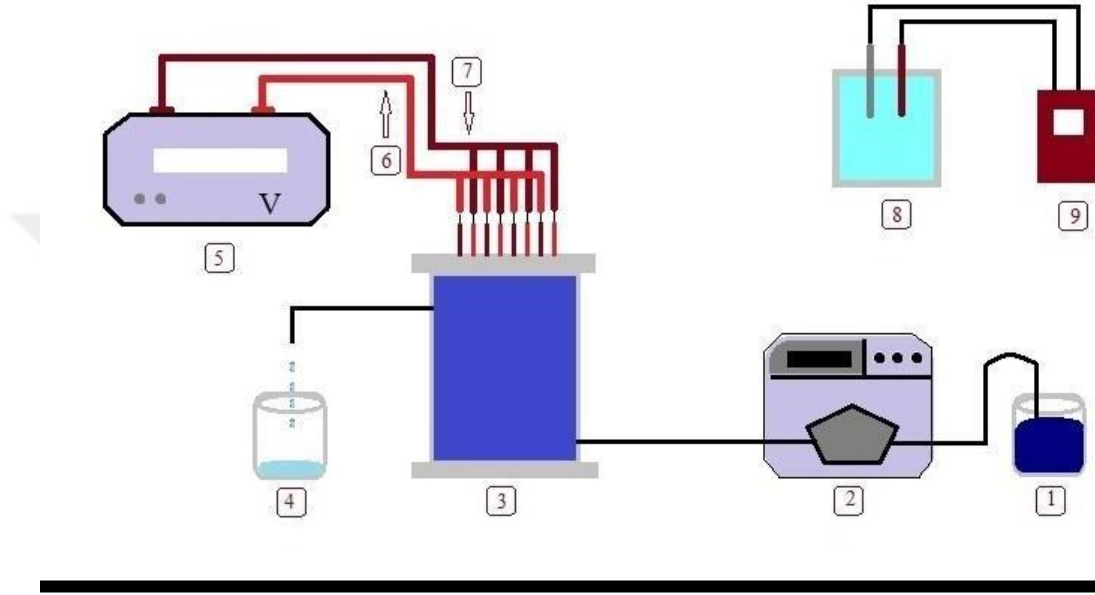


Şekil 3.1. Metilen mavisi molekülünün açık formülü

3.1.1. Deney düzeneği

EC deneylerinde, 18 cm yüksekliğinde ve 13 cm genişliğinde pleksi cam reaktör kullanılmıştır. 4 anot ve 4 katot olmak üzere 8 plaka paralel şekilde yerleştirilmiştir. Plakaların toplam yüzey alanı 768 cm² dir ve plakalar arası mesafe 5 mm dir. Plakalar

alüminyumdan yapılmıştır. Denemelerde sürekli sistem kullanılmıştır. Sistemdeki sürekliliği sağlamak için peristaltik pompa kullanılmıştır. Akım ve voltaj kontrollü dijital bir güç kaynağı ile sağlanmıştır. Deney düzeneğinin şematik görünüşü Şekil 3.1’de gösterilmektedir.



Şekil 3.2. Deney düzeneğinin şematik görünüşü

1-Metilen mavisi çözeltisi, 2-Peristaltik pompa, 3-Reaktör, 4-Arıtılmış su, 5-Doğru akım güç kaynağı, 6-Anot, 7-Katot, 8-Numuna kabı, 9-Multiparametre ölçer (pH ve İletkenlik)

3.2. Metod

3.2.1. Sıcaklık, iletkenlik ve pH

Çalışmalarda farklı koşulların sıcaklık, iletkenlik ve pH değerleri WTW Multi 340i pH metre cihazı ile ölçülmüştür. Deneylerde 1N’lik NaOH ve HCl kullanılarak 3, 4, 5, 6 ve 7 aralığındaki pH değerlerine bakılmıştır.

3.2.2. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ölçümleri

KOİ analizleri kapalı sistem metodlarına göre yapılmış olup Merck Spectroquant Prove 300 marka spektrofotometre kullanılarak ölçümler yapılmıştır. Metodun detayları aşağıda verilmiştir.

Parçalama Çözeltisi: 2 saat süresince 105°C’de etüvde tutulan 10,216 gr $K_2Cr_2O_7$, 500 ml saf su içerisinde çözülmüş, daha sonra 167 ml derişik H_2SO_4 ve 33 gr $HgSO_4$ ilave edilmiştir. Elde edilen bu çözelti saf su ile bir litreye tamamlanıp kullanılmıştır.

Potasyum hidrojen fitalat (KHP) : 105°C’de kurutulan 850 mg potasyum hidrojen fitalat saf su ile 1 L’ye tamamlanmıştır. Hazırlanan bu stok çözelti standart kalibrasyon eğrisinin hazırlanmasında kullanılmıştır.

Asit çözeltisi: 5,5 gr Ag_2SO_4/kg H_2SO_4 olacak şekilde Ag_2SO_4 , 1 L derişik H_2SO_4 içerisinde çözümlenerek 1 gün beklenmiş ve çözelti hazır hale getirilmiştir.

Borosilikat tüplere 1,5 ml numune alınarak üzerine 1ml parçalama çözeltisi ve 2 ml asit çözeltisi eklendikten sonra 148°C’de bir termoreaktörde (Merck Specktroquant TR420) 2 saat süresince kaynatılmıştır. Daha sonra karışım oda sıcaklığına kadar soğutulularak 600 nm dalga boyunda spektrofotometre yardımıyla okunarak KOİ eğrisi oluşturuldu.

3.2.3. Boya konsantrasyonunun belirlenmesi ve deneysel işlem

Çalışmalarda kullanılan boya çözeltileri 100, 250 ve 500 mg/l konsantrasyonlarında saf su ile hazırlanmıştır. Metilen mavisi boyasının maksimum dalga boyları spektrofotometrede (Merck Spectroquant Prove 300) 664 nm arasında tarama yapılarak bulundu.

Elektrotlar, elektrokoagülasyon sisteme yerleştirildikten sonra sisteme 750 mL boya çözeltisi konularak sürekli akış ile deney başlatılmıştır. Deneyler 50 ve 75 ml/dk olarak peristaltik pompa ile sağlanmıştır. Güç kaynağı 5, 10, 15 ve 20 Amperde çalıştırılmıştır. Elektrokoagülasyon esnasında oluşan hidrojen gazı flokları reaktörün üst kısmında toplamış olup net bir şekilde arıtım gözlenmiştir. Deney esnasında ve hemen sonrasında pipet kullanılarak alınan numuneler santrifüj tüplerine konularak 3000 rpm de 10 dakika santrifüj edilip spektrofotometrede değerler okutulmuştur.

3.3. Deneylerde Kullanılan Eşitlikler

3.3.1. Giderim (arıtma) veriminin hesaplanması

$$\eta(\%) = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100$$

C₀, başlangıçta kirletici derişimi (mg/l) .

C_e, t anında atıksuda kalan kirletici derişimi (mg/l).

3.3.2. Enerji tüketiminin hesaplanması

$$W \left(\frac{kWsaat}{m^3} \right) = \frac{V \times I \times t}{v}$$

W: enerji tüketim değeri (kWsaat/m³) I: uygulanan akım şiddeti (A)

V: sistemde oluşan potansiyel farkı (Volt) t: zaman (saat) ve

v: reaktördeki toplam çözelti hacmi (m³).

3.3.3. Akım yoğunluğunun hesaplanması

$$J = \frac{I}{As}$$

J :Akım yoğunluğu (mA/cm²)

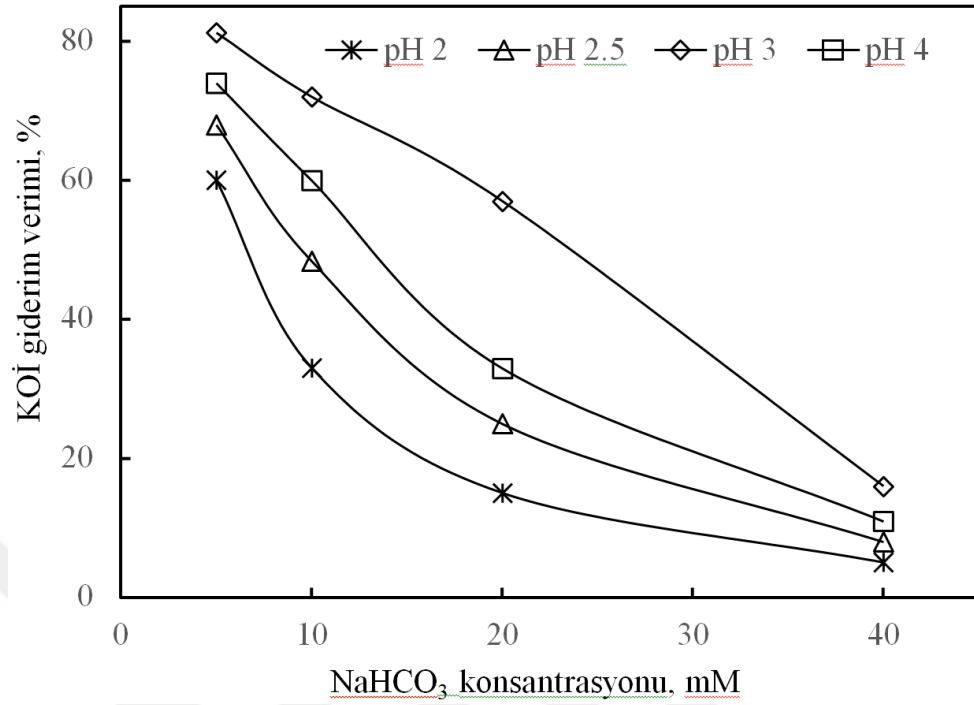
I : Uygulanan akım şiddeti (A) As: Aktif elektrot yüzey alanı (cm²).



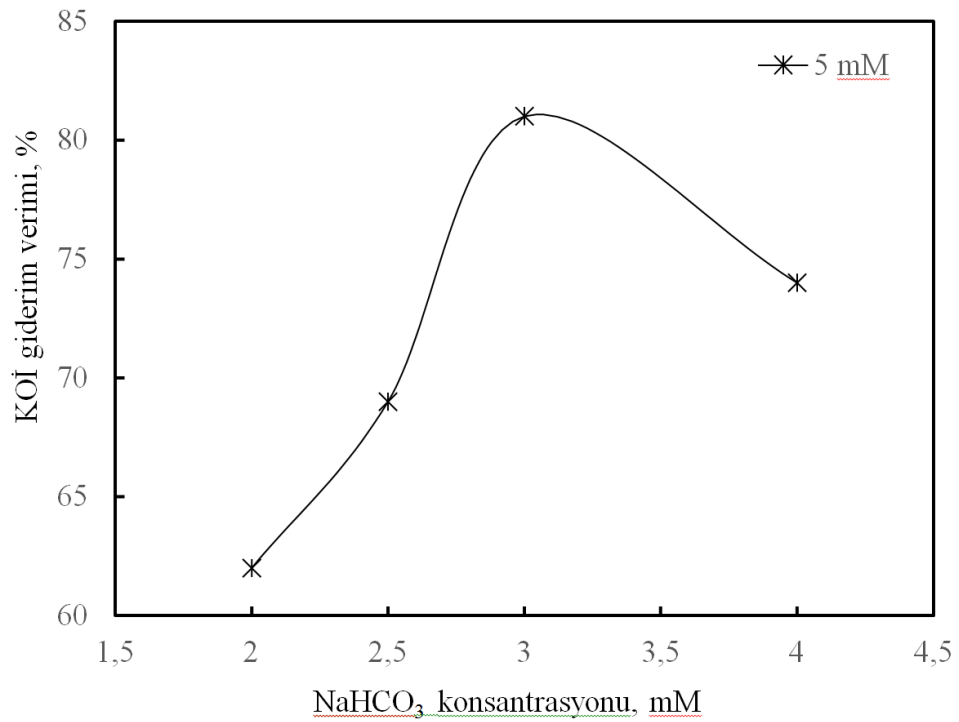
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Çözelti Başlangıç pH Değerinin KOİ ve Renk Giderim Verimine Etkisi

pH, özellikle koagülasyon mekanizmasının performansını etkileyen, reaktif ortamda üretilen hidrolize metal türlerini yöneten ve elektrokoagülasyonun hakim mekanizmalarını etkileyen önemli bir faktördür (Malakootian *et al.* 2010). Elektrokoagülasyon mekanizması içerisinde yer alan adsorpsiyon ve koagülasyon özellikle pH'a bağlıdır. Al veya Fe çökeltilerinin yüzeysel yükü, yüklü çözünabilir monomerik türlerin ilgili hidroksit çökeltileri üzerine adsorpsiyonuyla açıklanabilir. Yüzeysel yükleri dikkate alınarak, pH'ye bağlı olarak oluşan koagülant türleri ve bunların komşu kirletici maddeleri arasındaki davranışlar elektrostatik etkileşimlerden çıkarılabilir (Jimenes *et al.* 2012). Sürekli sistem elektrokoagülasyon yöntemi ile metilen mavisi giderimine çözeltinin başlangıç pH değerinin etkilerini incelemek için 2.0, 2.5, 3.0 ve 4.0 başlangıç pH değerlerinde, 10 A sabit akım şiddeti altında, 50 ml/dakika akış hızında ve 250 mg/L başlangıç metilen mavisi konsantrasyonunda denemeler gerçekleştirilmiştir. Denemeler süresince pH değerine ve çözelti sıcaklığına herhangi bir müdahalede bulunulmamıştır. Metilen mavisi çözeltisinin elektriksel iletkenlik değerinin çok düşük olmasından dolayı çözeltinin elektriksel iletkenlik değerinin artırılması için 5, 10, 20 ve 40 mM konsantrasyonlarda NaHCO_3 kullanılmıştır. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar KOİ giderim verimi için Şekil 4.1 ve 4.2'de, renk giderim verimi için Şekil 4.3 ve 4.4'de grafiksel olarak gösterilmiştir.

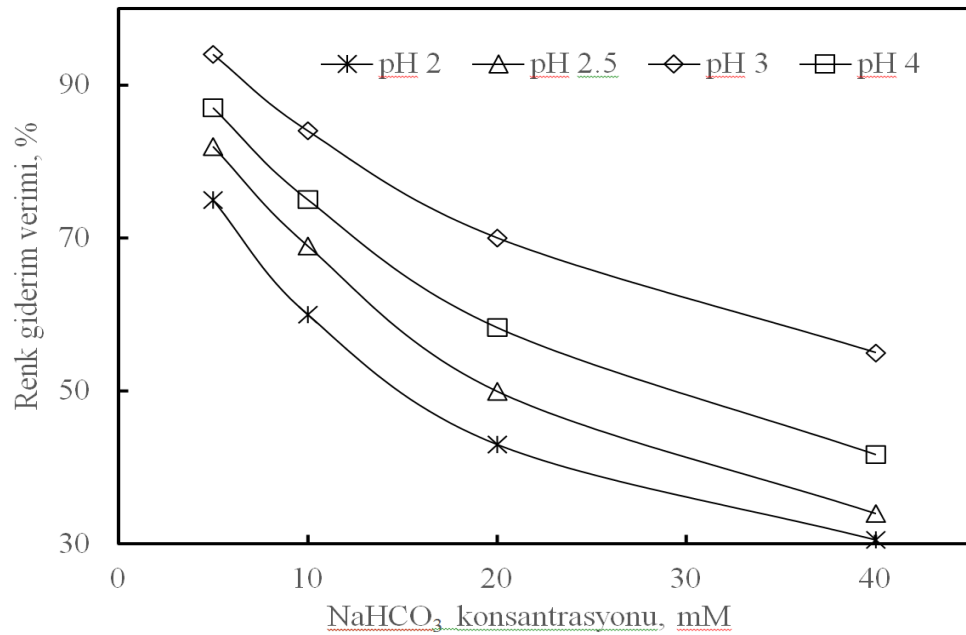


Şekil 4.1. Başlangıç pH değerinin KOİ giderim verimine etkisi, 250 mg/L başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu, 10 A sabit akım şiddeti



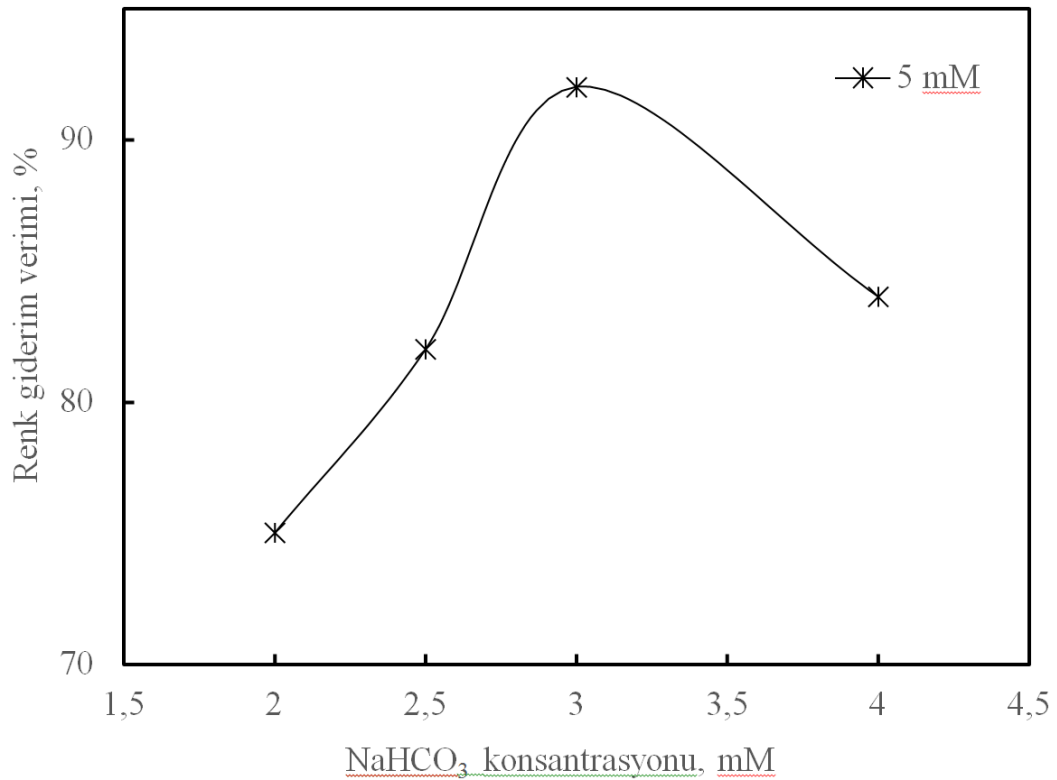
Şekil 4.2. Başlangıç pH değerinin 5 mM NaHCO_3 konsantrasyonu için reaksiyon süresi sonunda KOİ giderim verimine etkisi, 250 mg/L başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu, 10 A sabit akım şiddeti

Şekil 4.1 başlangıç pH değerinin farklı NaHCO_3 konsantrasyonlarında reaksiyon süresi sonundaki KOİ giderim verimindeki değişimi göstermektedir. Şekil incelendiğinde bütün NaHCO_3 konsantrasyonlarında en iyi KOİ giderim veriminin başlangıç pH değerinin 3 olduğu denemelerde elde edildiği görülmektedir. En düşük başlangıç pH değeri olan 2'den, 2.5 pH değerine çıkıldığında her bir NaHCO_3 konsantrasyonu için KOİ giderim veriminde bir miktar artış gözlenmektedir. Bu artış eğilimi başlangıç pH değeri 2.5'den 3 değerine çıkarıldığında da devam etmektedir. Başlangıç pH değerinin 4'e yükseltilmesi KOİ giderim verimini her bir NaHCO_3 konsantrasyonunda yaklaşık %10 oranında azaltmıştır. Bu durumun elektrokimyasal reaksiyon süresince çözelti pH değerinde meydana gelen değişimden kaynaklandığı düşünülmektedir. Elde edilen deneysel veriler reaksiyon süresi sonunda en iyi giderim veriminin ortaya çıktığı 5 mM NaHCO_3 konsantrasyonu için Şekil 4.2'de verilmiştir. Şekil 4.1 ve 4.2 birlikte incelendiğinde, elektriksel iletkenlik değerinin artırılması için kullanılan NaHCO_3 konsantrasyonun başlangıç pH değerinin KOİ giderim verimi üzerine etkisinin olmadığı görülmektedir. En düşük NaHCO_3 konsantrasyonu olan 5 mM'lık konsantrasyonda en yüksek KOİ giderim verisi elde edilmiştir. Bu değer pH 2, 2.5, 3 ve 4 için sırasıyla %62, %69, %81 ve %74 olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 4.3. Başlangıç pH değerinin renk giderim verimine etkisi, 250 mg/L başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu, 10 A sabit akım şiddeti

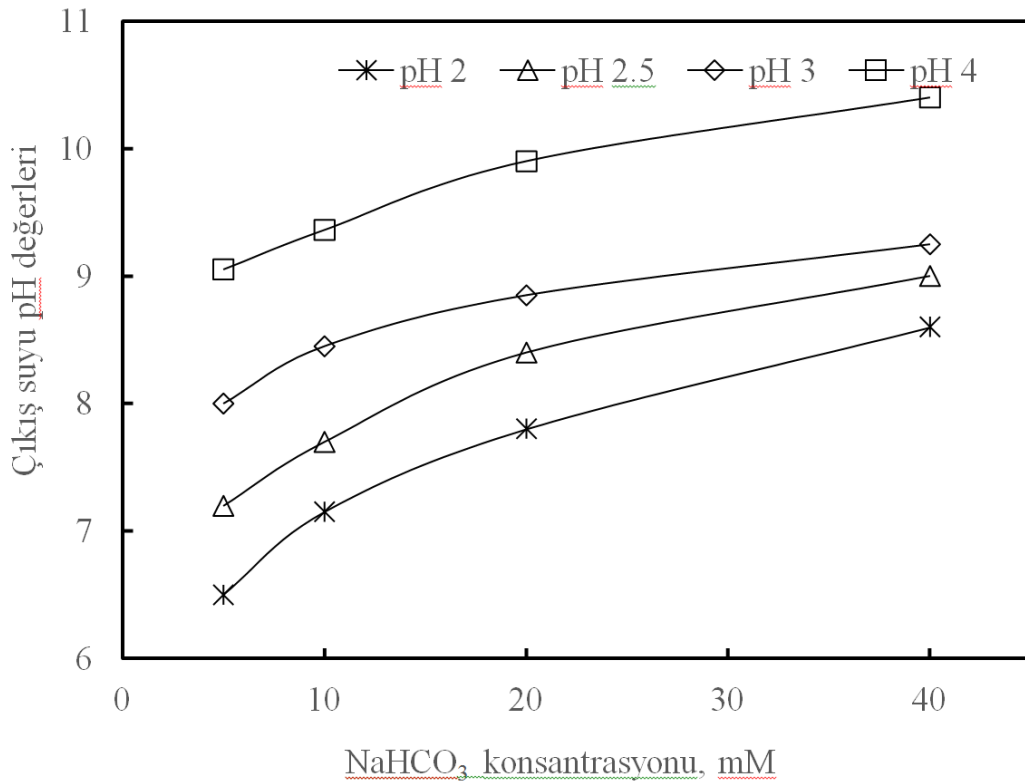
Başlangıç pH değerinin elektrokoagülasyon prosesi ile çözülden renk giderimi üzerine etkilerinin denemelerden elde edilen sonuçlar KOİ giderimi için gerçekleşen sonuçlar iyi uyumludur. Renk giderim veriminin en yüksek olduğu başlangıç pH değeri 3 olarak tespit edilmiştir. Kullanılan NaHCO_3 konsantrasyonundaki artış KOİ giderim veriminde olduğu gibi renk giderim veriminde de azalmalar sebep olmuştur. Başlangıç pH değeri 3 olan deneme için 5 mM NaHCO_3 konsantrasyonunda %94 renk giderim verimi elde edilirken 10 mM NaHCO_3 konsantrasyonunda bu değer %84, 20 mM NaHCO_3 konsantrasyonunda bu değer %70 ve 40 mM NaHCO_3 konsantrasyonunda bu değer %55 olarak tespit edilmiştir. Artan NaHCO_3 konsantrasyonu elektrokimyasal reaktörde çözelti pH değerinin artışına sebep olmuştur. Bu durumda sistem oluşan koagülant madde miktarını ve türünü değiştirmektedir. Benzer durumlar literatürde mevcut çalışmalarda da görülmektedir (Akbal and Kuleyin 2011; Akyol 2012).



Şekil 4.4. Başlangıç pH değerinin 5 mM NaHCO_3 konsantrasyonu için reaksiyon süresi sonunda renk giderim verimine etkisi, 250 mg/L başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu, 10 A sabit akım şiddeti

Deneyisel çalışmalardan elde edilen veriler yardımıyla reaksiyon süresi sonunda en iyi giderim veriminin ortaya çıktığı 5 mM NaHCO_3 konsantrasyonu için Şekil 4.4’de verilmiştir. Şekil 4.3 ve 4.4 incelendiğinde, en düşük NaHCO_3 konsantrasyonu olan 5 mM’lık konsantrasyonda en yüksek renk giderim veri elde edilmiştir. Bu değer pH 2, 2.5, 3 ve 4 için sırasıyla %75, %82, %92 ve %84 olarak gerçekleştiği görülmektedir.

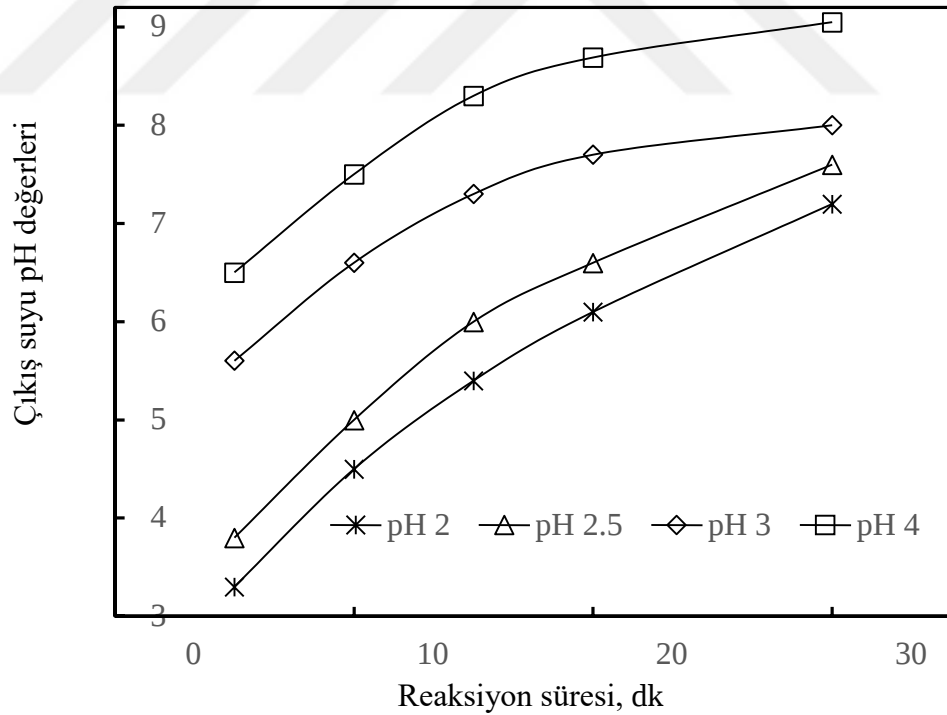
Başlangıç pH değerinin elektrokoagülasyon yöntemiyle sulu çözeltiden metilen mavisi giderimi için gerçekleştirilen denemelerde reaksiyon süresi sonunda ortaya çıkan pH ve sıcaklık değerleri kaydedilmiş ve sırası ile Şekil 4.5, 4.6 ve 4.7’de grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Farklı NaHCO_3 konsantrasyonlarına sahip çözeltilerin başlangıç pH değerinin çıkış suyu pH değerlerine etkisi, 250 mg/L başlangıç konsantrasyonu, 10 A sabit akım şiddeti

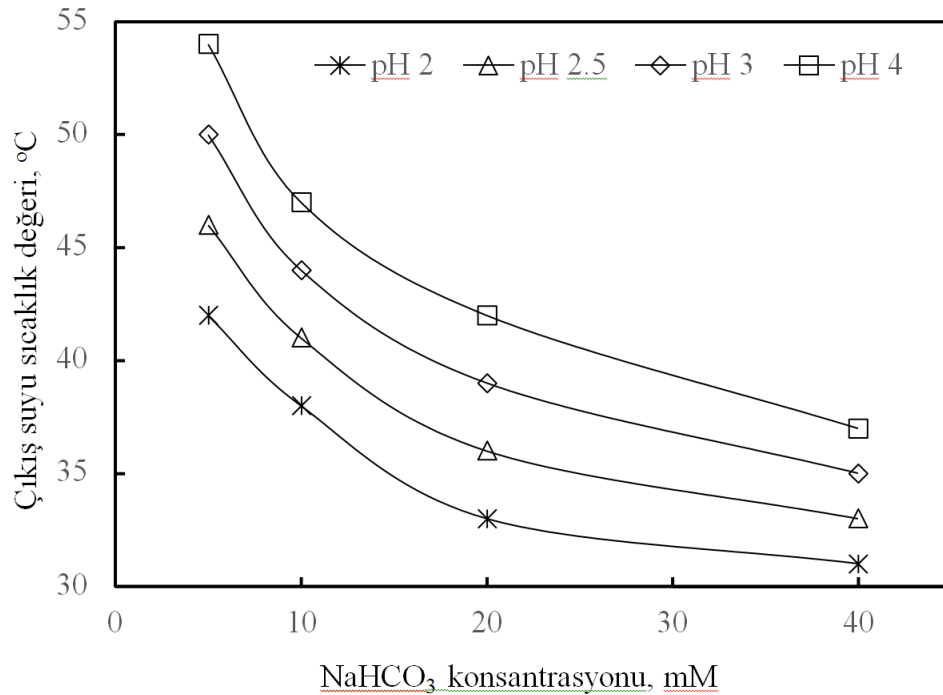
Şekil 4.5’teki veriler incelenen bütün başlangıç pH değerleri için reaksiyon süresi sonunda çıkış suyu pH değerlerinin arttığını göstermektedir. Bu artış eğilimi ilave edilen NaHCO_3 konsantrasyonundan bağımsız gerçekleşmiştir. Çıkış suyu pH değerleri

incelenerek KOİ ve renk giderim verimine başlangıç pH değerlerinin etkisini tam olarak açıklamak mümkün olmamaktadır. Şekil 4.5'teki veriler incelendiğinde en iyi giderim veriminin elde edildiği başlangıç pH değeri 3 olan deneme için 5 mM NaHCO_3 konsantrasyonu için çıkış suyu pH değeri 8, 10 mM NaHCO_3 konsantrasyonu için çıkış suyu pH değeri 8.45, 20 mM NaHCO_3 konsantrasyonu için çıkış suyu pH değeri 8.85 ve 40 mM NaHCO_3 konsantrasyonu için çıkış suyu pH değeri 9.25 olduğu görülmektedir. 5 mM en düşük NaHCO_3 konsantrasyonu dışındaki artan konsantrasyonlarda çıkış suyu pH değerinin alüminyum çözünmesi sonucu oluşacak $\text{Al}(\text{OH})_3$ için uygun pH aralıkları olmadığı görülmektedir. Bu durumun artan NaHCO_3 konsantrasyonunun KOİ ve renk giderim verimlerindeki azalmanın sebebi olduğu kabul edilebilir. Başlangıç pH değerinin 3 olduğu denemede en yüksek KOİ ve renk giderim verimlerinin elde edilmesini açıklayabilmek için reaksiyon süresince meydana gelen pH değişimlerinin verildiği Şekil 4.6'nın incelenmesi gerekmektedir.



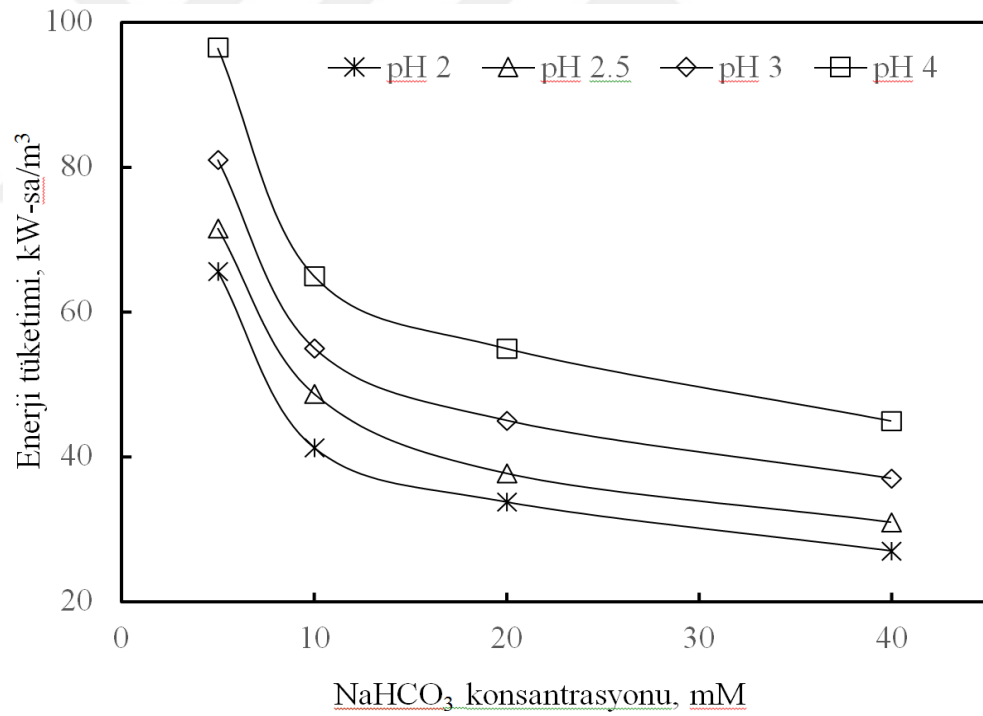
Şekil 4.6. Başlangıç pH değerinin 50 ml/dk'lık akış hızında 30 dakikalık pH değişimine etkisi, 250 mg/L başlangıç konsantrasyonu, 10 A sabit akım şiddeti

İncelenen bütün başlangıç pH değerleri için reaksiyon boyunca gerçekleşen pH artışı $\text{Al}(\text{OH})_3$ oluşumu için gerekli olan pH aralığı (6.5-8) dikkate alınarak Şekil 4.6 incelendiğinde, başlangıç pH değeri 4 olan denemede optimum pH aralığının reaksiyonun ilk dakikalarında ulaşıldığı fakat bu pH aralığından çok kısa bir süre sonra uzaklaşıldığı görülmektedir. Başlangıç pH değeri 2 ve 2.5 olan denemelerden elde edilen veriler reaksiyonun ilk 20 dakikası boyunca optimum pH aralığının altında pH değişimleri yaşandığı, sonraki zaman diliminde ise özellikle başlangıç pH değeri 2 olan deneme için bu pH aralığının alt sınırlarına ulaşıldığı anlaşılmaktadır. En iyi KOİ ve renk gideriminin elde edildiği başlangıç pH değeri 3 olan denemede ise, elektrokimyasal reaksiyonun ilk 5 dakikasından sonra $\text{Al}(\text{OH})_3$ için gerekli optimum pH aralığına ulaşıldığı ve reaksiyon süresi sonuna kadar bu aralıkta kaldığı görülmektedir. Reaksiyon süresince çözelti pH değerinin optimum pH aralığında seyretmesinden dolayı elektrokimyasal olarak anot elektrottan çözünen Al^{+3} iyonları flok yapma eğilimi yüksek, çözünürlük eğilimi düşük olan $\text{Al}(\text{OH})_3$ oluşumunun artmasına sebep olmuştur. Bu durumda sulu çözeltiden sabit akım şiddeti altında daha fazla kirletici gideriminin gerçekleşmesine yol açmıştır.



Şekil 4.7. Farklı NaHCO_3 konsantrasyonlarına sahip çözeltilerin başlangıç pH değerinin çıkış suyu sıcaklık değerlerine etkisi, 250 mg/L başlangıç konsantrasyonu, 10 A sabit akım şiddeti

Çalışılan her bir başlangıç pH değerinde aynı olmak kaydıyla, kullanılan NaHCO_3 konsantrasyonu arttıkça reaksiyon sonunda ortaya çıkan çıkış suyu sıcaklık değerlerinin azalma eğiliminde olduğu görülmektedir. En iyi KOİ ve renk giderim verimi olan başlangıç pH değeri 3'te 5 mM NaHCO_3 konsantrasyonunda çıkış suyu sıcaklık değeri 50°C olurken sırası ile 10, 20 ve 40 mM NaHCO_3 konsantrasyonlarında çıkış suyu sıcaklık değerleri 44°C , 39°C ve 34°C olarak tespit edilmiştir. Başlangıç pH değerinin sistem parametreleri üzerine etkilerinin incelendiği denemelerde 10 A sabit akım şiddeti altında sisteme uygulanan potansiyel fark değerleri kaydedilmiş ve bu değerler yardımıyla ortaya çıkan enerji tüketimi değerleri hesaplanmıştır. Enerji tüketimi değerleri birim zamanda birim hacme uygulanan elektrik enerjisi cinsinden kW-sa/m^3 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.8. Farklı NaHCO_3 konsantrasyonlarına sahip çözeltilerin başlangıç pH değerinin reaksiyon süresi sonunda enerji tüketimi değerlerine etkisi, 250 mg/L başlangıç konsantrasyonu, 10 A sabit akım şiddeti

Elektrokimyasal arıtım proseslerinde enerji tüketimine etki eden en önemli parametre çözeltinin sahip olduğu elektriksel iletkenlik değeridir. 250 mg/L'lik başlangıç metilen mavisi konsantrasyonuna sahip sulu çözeltinin elektriksel iletkenlik değeri oldukça

düşük olduğundan (yaklaşık 300-350 mS/cm) dolayı 10 A sabit akım şiddeti uyguladığında sistemde oluşan dirençten dolayı kullanılan doğru akım güç kaynağının sahip olduğu 40 V maksimum kapasiteyi aştığı için sisteme sabit akım uygulanamamıştır. Bu yüzden çözeltinin elektriksel iletkenlik değerinin yükseltilmesi için farklı konsantrasyonlarda NaHCO_3 kullanılmıştır. Kullanılan NaHCO_3 miktarına bağlı olarak çözeltinin elektriksel iletkenlik değerinde artış sağlanmıştır. Elektriksel iletkenlik değerindeki artış sistemde oluşan elektriksel direnç değerinin azalmasına yol açacağından dolayı uygulanan potansiyel fark değerlerinde azalmalara sebep olmuştur. Şekil 4.8'den de görüldüğü gibi incelenen bütün başlangıç değerlerinde benzer eğilim görülmekle birlikte artan NaHCO_3 konsantrasyonu birim zamanda birim hacimde tüketilen enerji miktarının azalmasına sebep olmuştur. En iyi KOİ ve renk gideriminin elde edildiği başlangıç pH değerinin 3 olduğu denemede 5 mM NaHCO_3 konsantrasyonunda 81 kW-sa/m³'lük enerji tüketimi değeri ortaya çıkarken bu değer 10 mM, 20 mM ve 40 mM NaHCO_3 konsantrasyonlarında sırasıyla 55, 45 ve 35 kW-sa/m³ değerlerinde enerji tüketimi değerleri elde edilmiştir. En yüksek KOİ ve renk giderim verimlerinin elde edildiği 5 mM NaHCO_3 konsantrasyonunda 250 mg/L metilen mavisi içeren sulu çözeltinin başlangıç pH değerlerinin enerji tüketimi değerleri pH 2, pH 2.5, pH 3 ve pH 4 için sırasıyla 65.6, 71.6, 81 ve 96.5 kW-sa/m³ olarak tespit edilmiştir. Aynı NaHCO_3 konsantrasyonuna sahip çözelti ile 10 A sabit akım şiddeti altında gerçekleştirilen denemelerde enerji tüketimi değerlerinde ortaya çıkan bu farklılık yukarıda açıklandığı gibi farklı başlangıç pH değerlerine sahip çözeltilerin farklı elektriksel iletkenlik değerlerine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Bu durum Çizelge 4.1'de her bir başlangıç pH değerleri ve farklı NaHCO_3 konsantrasyonları için verilmiştir.

Çizelge 4.1. Farklı NaHCO_3 konsantrasyonlarına sahip çözeltilerin başlangıç pH değerine göre sahip oldukları elektriksel iletkenlik değerleri

	pH 2	pH 2.5	pH 3	pH 4
5 mM	1442	1011	769	722
10 mM	1753	1389	958	842
20 mM	2254	1895	1450	1277
40 mM	3465	3070	2800	2545

4.2. Akım Şiddeti Değerinin KOİ ve Renk Giderim Verimine Etkisi

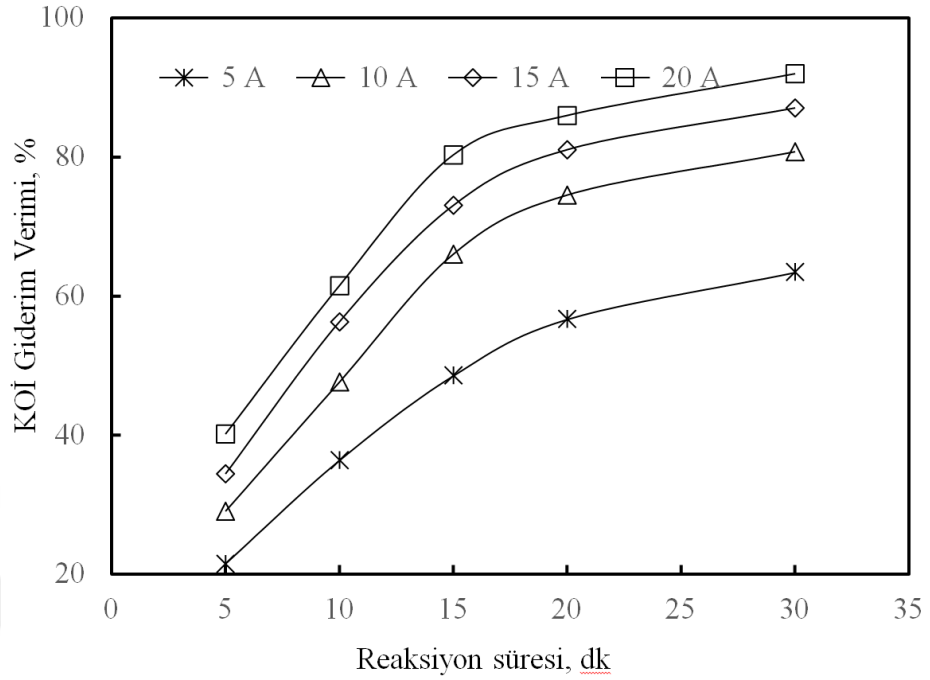
Elektrokoagülasyon arıtım prosesinin en önemli işletme koşullarından birinin akım şiddetinin olduğu literatür tarafından da kabul edilen bir gerçektir (Mollah *et al.*, 2004; Chen, 2004). Akım, elektrotlarda kirlletici giderimi ve kütle aktarımına önemli etkisi olan koagülant dozajını ve elektrot yüzeyinde açığa çıkan gaz üretim oranını belirler. Koagülasyon ve gaz kabarcıkların oluşumu ve üretimi elektrokimyasal olarak belirlenir. Elektrokimyasal arıtım uygulamalarında işletme maliyetinin çok büyük bir kısmının enerji tüketiminden geldiği bilindiğinden tespit edilecek olan optimum akım şiddeti oldukça önemlidir. Bu yüzden gereğinden fazla akım şiddeti uygulandığında işletme maliyetindeki artış ile birlikte akım şiddetiyle aynı eğilimde ortaya çıkan koagülasyon çamuru miktarı da artış gösterecek ve bu durum çamur arıtma maliyetini artıracaktır.

Akım etkinliğini belirlemek için elektrokimyasal olarak Al^{+3} iyonlarının çözünme miktarı Faraday kanunu kullanılarak aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M \cdot W}{Z \cdot F} \quad (4.1)$$

Eşitlik 4.1’de m, belirli bir zaman aralığı (t, sn) boyunca belirli bir akımda (I, amper) üretilen alüminyumun gramının kütlesidir, Z alüminyum atomu başına aktarılan elektron sayısı (eq/mol), MW molekül ağırlığıdır (g / mol) ve F ise Faraday sabitidir (96.485 C/eq).

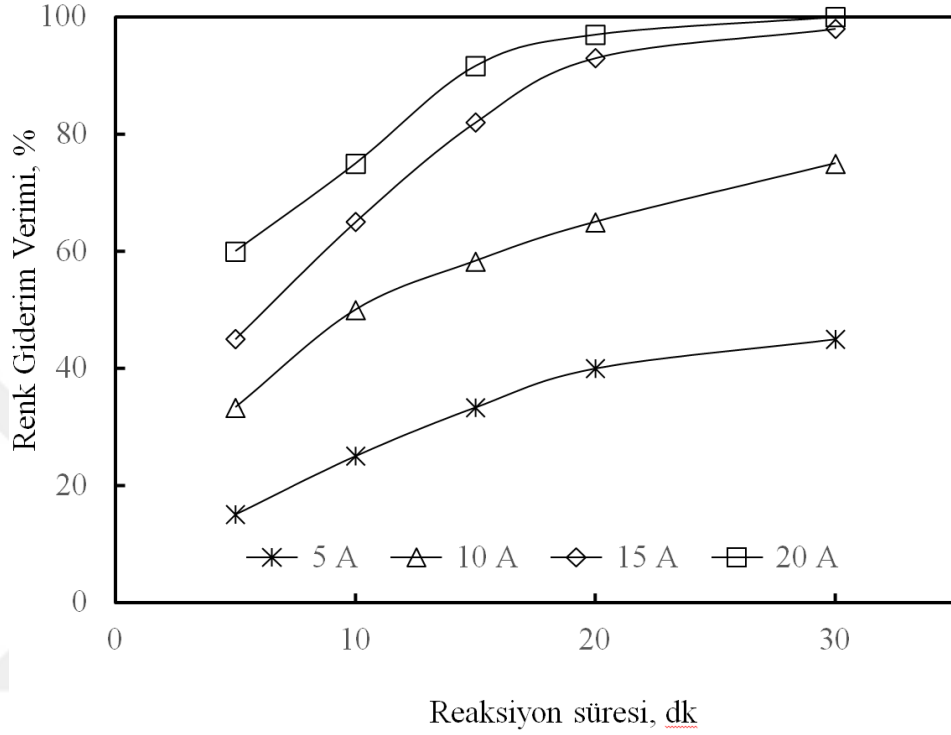
Akım şiddetinin sistem parametreleri üzerine etkileri 5, 10, 15 ve 20 A sabit akım şiddeti altında, 50 ml/dk akış hızında, 250 mg/L başlangıç metilen mavisi konsantrasyonunda, en yüksek KOİ ve renk giderim veriminin elde edildiği başlangıç pH değeri olan pH 3’te, 5 mM $NaHCO_3$ konsantrasyonunda incelenmiştir.



Şekil 4.9. Değişen akım şiddetinin KOİ giderim verimi üzerine etkisi, 250 mg/L başlangıç konsantrasyonu, 50 ml/dk akış hızı, başlangıç pH 3, 5 mM NaHCO₃

Akım şiddetinin 5 A'den daha büyük değerlere artırılması sonucu, metilen mavisi içeren sulu çözeltiden elektrokimyasal olarak giderilen KOİ miktarında artış meydana gelmektedir. En yüksek KOİ giderim veriminin elde edildiği başlangıç pH değeri olan pH 3'te gerçekleştirilen denemelerde 5 A sabit akım şiddeti altında 50 ml/dk akış hızında yaklaşık %63'lük giderim verimine ulaşılırken 10, 15 ve 20 A değerlerinde sırası ile, %81, %87 ve %92'lik KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Akım şiddetinin artması KOİ giderim verimini önemli ölçüde artırmıştır. Elektrokoagülasyon prosesi ile arsenik giderimi için Kobya ve arkadaşlarının gerçekleştirilen çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir (Kobya *et al.* 2011). Akım şiddetinin artması anot elektrottan daha fazla Al³⁺ çözünmesine yol açtığından elektrokoagülasyon prosesinin giderim verimini doğrudan etkilemektedir. Artan akım şiddeti ile birlikte reaksiyon süresi boyunca reaktördeki flokların miktarının artması ile destabilize olan kirleticilerin birleşmesi sonucu çökelme özelliği artan daha etkin partikül boyutlarına ulaşan flokların sayısı artmaktadır.

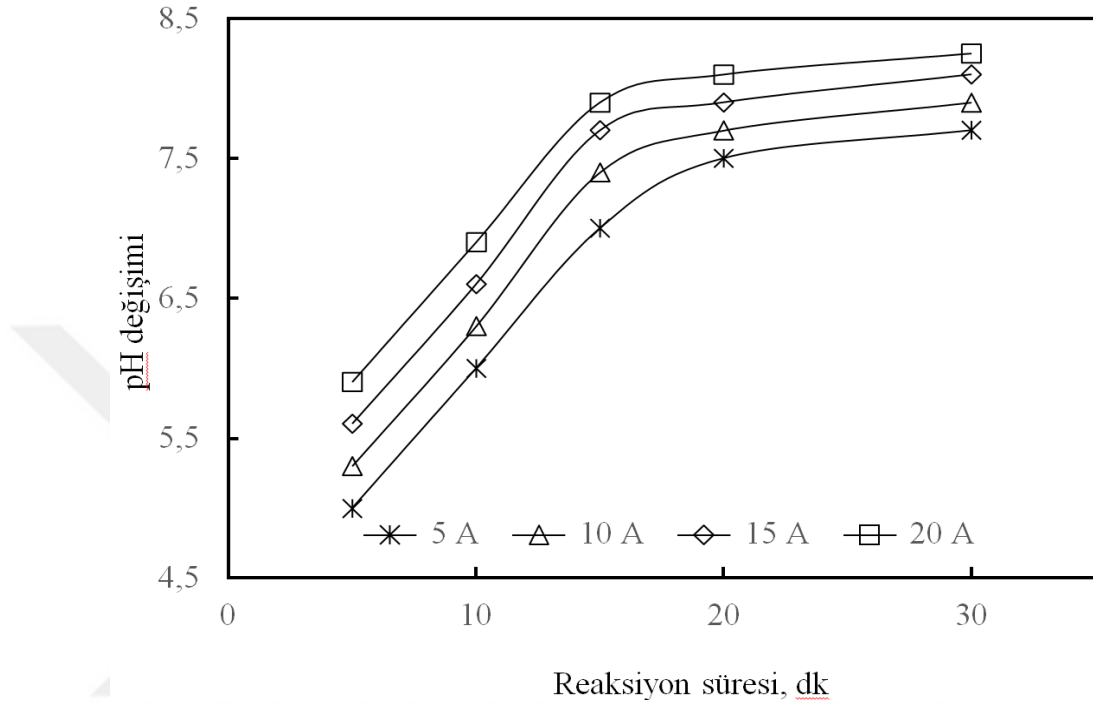
Böylelikle kirleticiler daha etkin bir şekilde giderilmiş olurlar (Vakil *et al.* 2014). Akım şiddetinin renk giderimine etkisi Şekil 4.10'da grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.10. Değişen akım şiddetinin renk giderim verimi üzerine etkisi, 250 mg/L başlangıç konsantrasyonu, 50 ml/dk akış hızı, başlangıç pH 3, 5 mM NaHCO₃

Şekil 4.10'dan görüldüğü gibi artan akım şiddeti KOİ giderim veriminde olduğu gibi renk giderim verimini de artırmıştır. Artan akım şiddeti reaktörde daha fazla koagülant madde çözünmesine sebep olarak sabit kirletici miktarının uygun şartlarda daha fazla flok yapma eğilimi yüksek koagülant ile temas etmesine yol açmaktadır. Bu durum ise kirletici giderim veriminin artmasına sebep olmuştur. 5 A sabit akım şiddeti altında 50 ml/dk akış hızında reaksiyon süresi sonunda yaklaşık %45 renk giderim verimi elde edilirken, bu değer 10 A, 15 A ve 20 A sabit akım şiddetler için sırasıyla %75, %98 ve %100 olarak tespit edilmiştir. Akım şiddetinin 5 A'den 15 A'e çıkarılması sonucunda aynı deneysel şartlar altında renk giderim verimi iki kattan daha fazla artış göstererek hemen hemen tam arıtım ile sonuçlanmıştır. Akım şiddetindeki artış, elektrokimyasal reaksiyon süresi içerisinde anot ve katot reaksiyonlarında değişim meydana getireceğinden dolayı reaksiyon süresince ve reaksiyon sonunda pH değerlerinde de

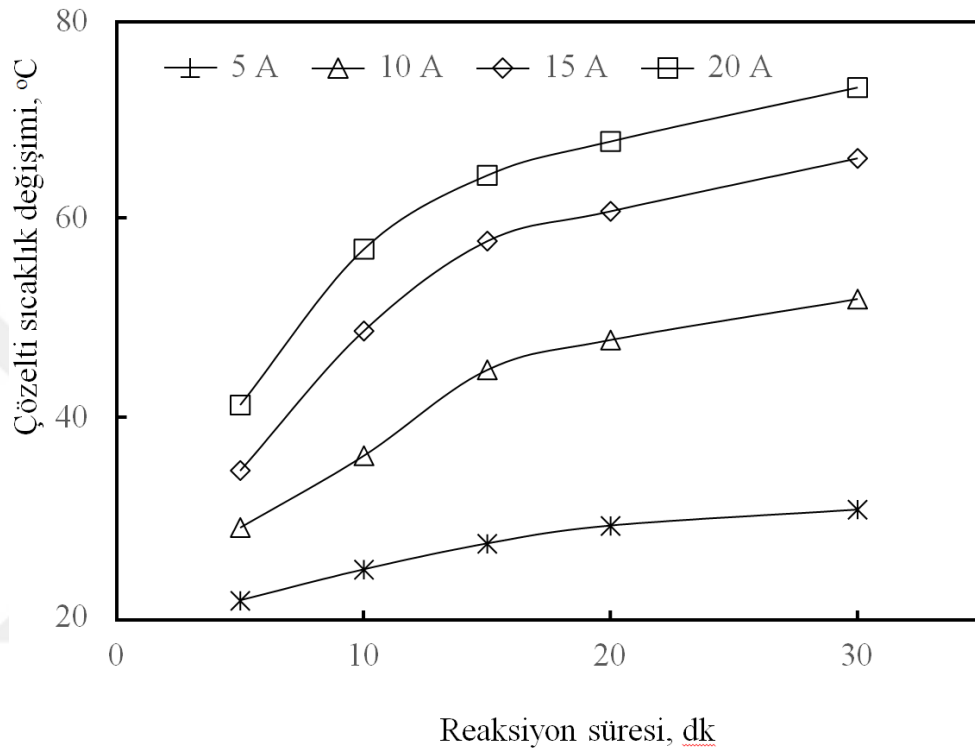
değişim meydana gelmektedir. Meydana gelen değişim Şekil 4.11’de grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.11. Akım şiddetinin sistem parametrelerine etkisinin incelendiği denemelerde ortaya çıkan pH değişimi

5, 10, 15 ve 20 A akım şiddetleri için benzer eğilim ortaya çıkmak kaydıyla, reaksiyon süresince ortam pH değerinin sürekli olarak artış gösterdiği Şekil 4.11’de görülmektedir. pH artış hızı reaksiyonun ilk 15 dakikasında hızlı olmakla birlikte son 15 dakikada pH artış hızının azaldığı görülmektedir. Bütün akım şiddetleri için meydana gelen pH değişimi flok yapma eğilimi yüksek çözünme eğilimi düşük olan $Al(OH)_3$ oluşumu için gerekli olan optimum pH aralığında (6.5-8) olduğu için akım şiddetinin giderim verimine etkisi pH etkisinden bağımsız olarak gerçekleşmektedir. Bu pH aralığında üretilen alüminyum hidroksit flokları optimum pH aralığının altında ve üstünde oluşan alüminatlardan daha yüksek flok yapma eğiliminde olduklarından kirletici giderim verimleri incelenen bütün akım şiddetleri için daha yüksek değerlerde olmakla birlikte ortaya çıkan elektrokoagülasyon çamuru daha kararlı bir yapıya sahip olduğundan dolayı hem kolay çökebilir özellik göstermektedir hem de daha düşük

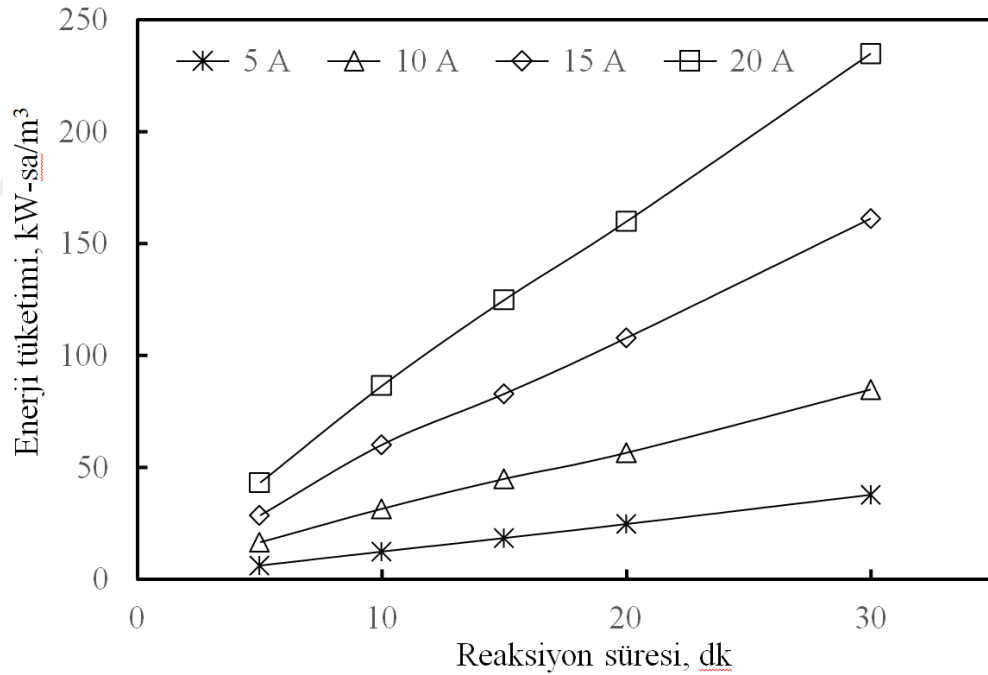
çözünme eğilimine sahiptir. Akım şiddetinin KOİ ve renk giderim verimleri üzerine etkilerinin incelendiği denemelerde reaksiyon süresi boyunca gerçekleşen sıcaklık değişimleri kaydedilmiş ve Şekil 4.12’de gösterilmiştir.



Şekil 4.12. Akım şiddetinin sistem parametrelerine etkisinin incelendiği denemelerde ortaya çıkan çözelti sıcaklık değişimi

250 mg/L başlangıç metilen mavisi konsantrasyonuna sahip sulu çözeltinin elektriksel iletkenlik değerinin oldukça düşük olmasından dolayı akım şiddetinin KOİ ve renk giderim verimlerine etkisinin incelendiği denemelerde 5 mM NaHCO₃ kullanılmıştır. Kullanılan bu elektrolit ile birlikte çözeltinin elektriksel iletkenlik değeri yaklaşık olarak 1350 µS/cm mertebesindedir. Reaksiyon öncesi çözelti sıcaklığı yaklaşık olarak 18°C’dir. Bu veriler ışığında Şekil 4.12 incelendiğinde, artan akım şiddetinin reaksiyon süresi boyunca çözelti sıcaklığını önemli oranda artırdığı görülmektedir. 5A sabit akım şiddetinde reaksiyon süresi sonunda çıkış suyu sıcaklık değeri yaklaşık 31°C iken, bu değer 10 A sabit akım şiddeti için 52°C, 15 A sabit akım şiddeti için 66°C ve 20 A sabit akım şiddeti için ise 73°C’ye kadar artış göstermiştir. Yüksek akım şiddetlerinde sıcaklık değerinin çok üst seviyelere çıkması buharlaşma miktarını da artırmıştır. Bu

durum ise bu akım şiddetlerinde elde edilmesi gereken giderim verimlerinin olması gerekenden daha düşük seviyelerde kalmasına sebep olmuştur. Artan akım şiddetinin çıkış suyu sıcaklık değerini önemli ölçüde artırmasının sebebi ise, sabit elektriksel iletkenlik değeri altında sisteme uygulanan akım şiddetinin artması sistemde oluşacak elektriksel direnç değerini artmasına sebep olmuştur. Artan elektriksel direnç sisteme uygulanan elektrik enerjisinin belirli bir bölümünün ısı enerjisine dönüşerek çözelti sıcaklığının artmasına yol açmıştır. Artan akım şiddeti değerlerinde elektriksel direnç değerinin artması yüksek akım şiddetlerinde daha büyük sıcaklık değerlerinin ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Gerçekleştirilen denemeler boyunca ortaya çıkan potansiyel fark değerleri kaydedilerek enerji tüketimi değerleri hesaplanmış ve Şekil 4.13'te gösterilmiştir.



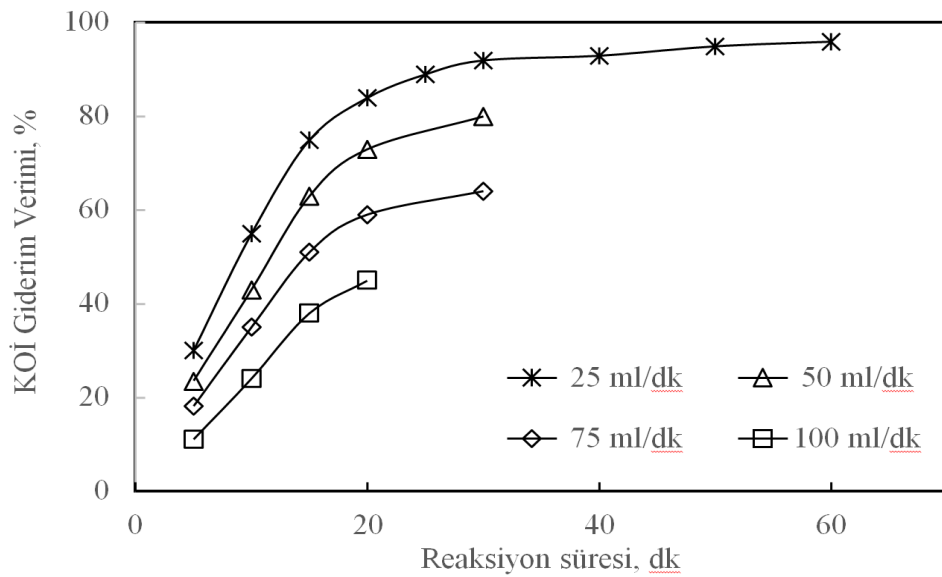
Şekil 4.13. Akım şiddeti değerinin reaksiyon süresin boyunca enerji tüketimine etkisi

Akım şiddetinin artması sisteme uygulanan potansiyel fark değerlerinin artmasına yol açtığından hem akım şiddetinin artması hem de potansiyel fark değerlerin artması enerji tüketimini önemli ölçüde artırmıştır. 5 A akım şiddetinde reaksiyon süresi sonunda 38 kW-sa/m³ olan enerji tüketimi, 10 A akım şiddeti için 85 kW-sa/m³, 15 A akım şiddeti için 161 kW-sa/m³ ve 20 A akım şiddeti için ise 235 kW-sa/m³ enerji tüketimi değerleri

ortaya çıkmıştır. Bu nokta giderim verimleri ve enerji tüketimi değerlerinin optimum olması gerekliliği dikkate alındığında yüksek akım şiddetlerinde hem KOİ hem de renk giderim verimleri yüksek olsa da enerji tüketim değerlerinin de çok yüksek olmasından dolayı bu akım şiddetlerinde çalışmak işletme maliyetlerini aşırı artıracaktır. Bu yüzden mevcut veriler ışığında yüksek akım şiddetlerinin elektrokoagülasyon prosesi ile metilen mavisi giderimi için çok uygun olmadığı söylenebilir.

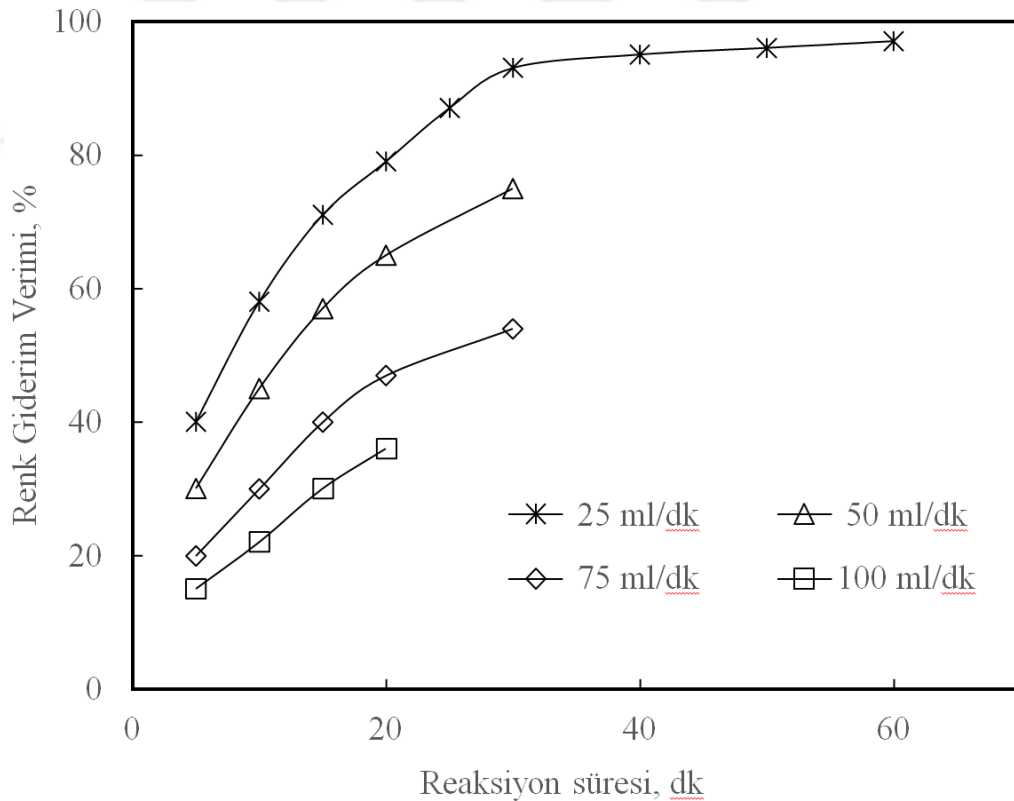
4.3. Akış Hızı Değerinin KOİ ve Renk Giderim Verimine Etkisi

Sürekli sistem elektrokoagülasyon prosesinde akış hızı kirleticinin reaktör içerisinde kalış süresini belirlemektedir. Sabit akım şiddeti altında akış hızının artması kirleticinin reaktördeki kalış süresini azalttığından dolayı oluşan koagülant madde ile temasını azaltmaktadır. Bu durumdan dolayı sürekli sistem elektrokoagülasyon prosesinde akış hızı incelenmesi gereken önemli parametrelerden biridir. Akış hızının KOİ ve renk giderim verilerine etkilerinin incelendiği denemelerde, akış hızı 25,75 ve 100 ml/dakika aralığında çalışılmıştır. Denemelerde metilen mavisi başlangıç konsantrasyonu 250 mg/L, sulu çözelti başlangıç pH değeri en iyi KOİ ve renk gideriminin elde edildiği pH 3, 5 mM NaHCO_3 konsantrasyonu sabit tutulmuştur.



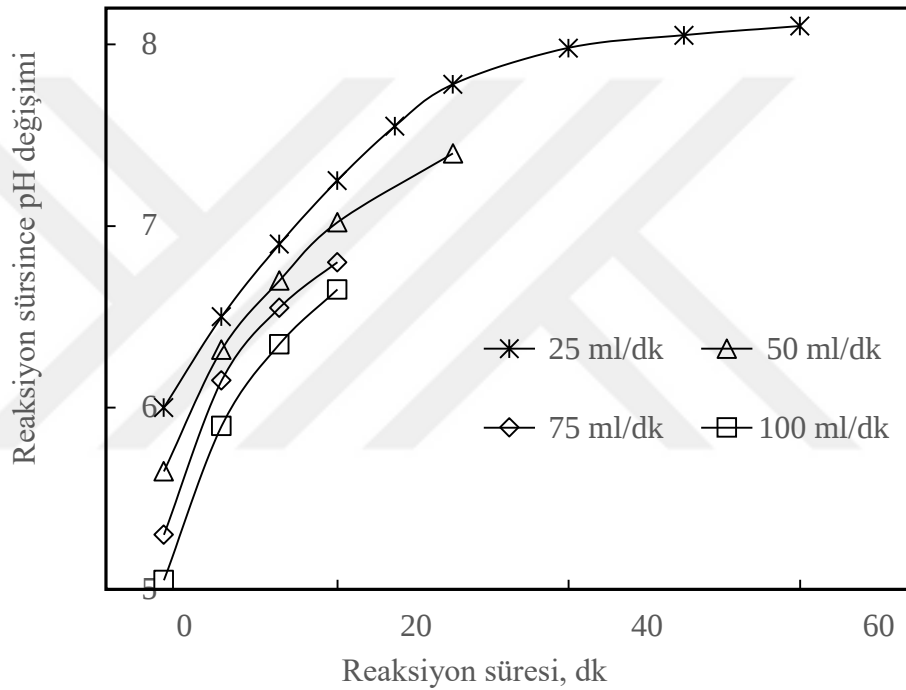
Şekil 4.14. Akış hızının KOİ giderim verimine etkisi, 10 A akım şiddeti, 250 mg/L başlangıç konsantrasyonu, pH 3

Akış hızının KOİ giderim verimi üzerine etkilerinin gösterildiği Şekil 4.14'te görüldüğü gibi artan akış hızı KOİ giderim veriminin önemli ölçüde azalmasına sebep olmuştur. Şekildeki reaksiyon sürelerinin farklı olması değişen akış hızının çözeltinin reaktörde kalış süresini değiştirmesinden kaynaklanmaktadır. 10 A sabit akım şiddeti altında 250 mg/L başlangıç metilen mavisi konsantrasyonuna sahip çözelti 25 ml/dk akış hızında gerçekleştirilen denemede yaklaşık %94 KOİ giderim verimine ulaşırken bu değer 50 ml/dk akış hızı için %80 KOİ giderim verimine, 75 ml/dk akış hızı için %64 KOİ giderim verimine ve 100 ml/dk akış hızı için yaklaşık olarak %45 KOİ giderim verimine kadar azalmaktadır. Denemeler her bir akış hızı için sabit reaktör hacminde kirleticinin reaktörde tam kalış süreleri dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen denemelerden elde edilen veriler yardımıyla hesaplanan renk giderim verimleri Şekil 4.15'te gösterilmiştir.



Şekil 4.15. Akış hızının renk giderim verimine etkisi, 10 A akım şiddeti, 250 mg/L başlangıç konsantrasyonu, pH 3

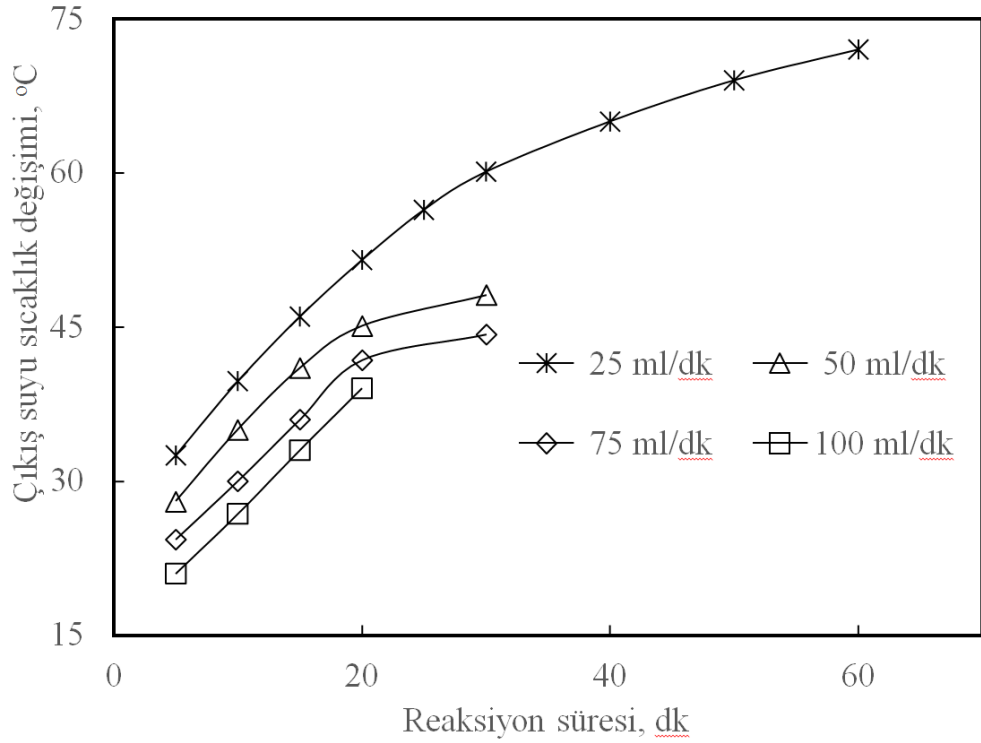
Akış hızının renk giderim verimine etkisi KOİ giderim verimine olan etkilerine benzer eğilimdedir. Artan akış hızı renk giderim verimini önemli ölçüde düşürmüştür. Bu durum ise, yüksek akış hızlarında elektrokimyasal arıtım için yeterli sürenin dolayısıyla yeterli hidrolik kalış süresinin sağlanamadığını göstermektedir. Artan akış hızına bağlı olarak reaksiyon süresince meydana gelen pH değişimi kaydedilmiş ve Şekil 4.16’da gösterilmiştir.



Şekil 4.16. Reaksiyon süresince çıkış suyu pH değerinin değişimi, 10 A, pH 3, 250 mg/L

Bütün akış hızları için ortaya çıkan reaksiyon sürelerince çıkış suyu pH değerlerinin sürekli olarak artış eğilimi gösterdiği görülmektedir. Bu artış eğilimi her bir akış hızında benzer eğilim olmak üzere reaksiyonun ilk dakikalarında oldukça yüksek olmakla birlikte reaksiyon sürelerinin sonuna doğru pH artış eğilimi düşük değerlerde kalmaktadır. 75 ve 100 ml/dk gibi yüksek akış hızlarında reaksiyon süresince gerçekleşen pH artışının $\text{Al}(\text{OH})_3$ oluşumu için gerek şart olan optimum pH değerinin altında değerlerde kalması KOİ ve renk giderim verimlerinin düşük değerlerde kalmasının sebeplerinden biri olduğu düşünülmektedir. 25 ve 50 ml/dk gibi düşük akış

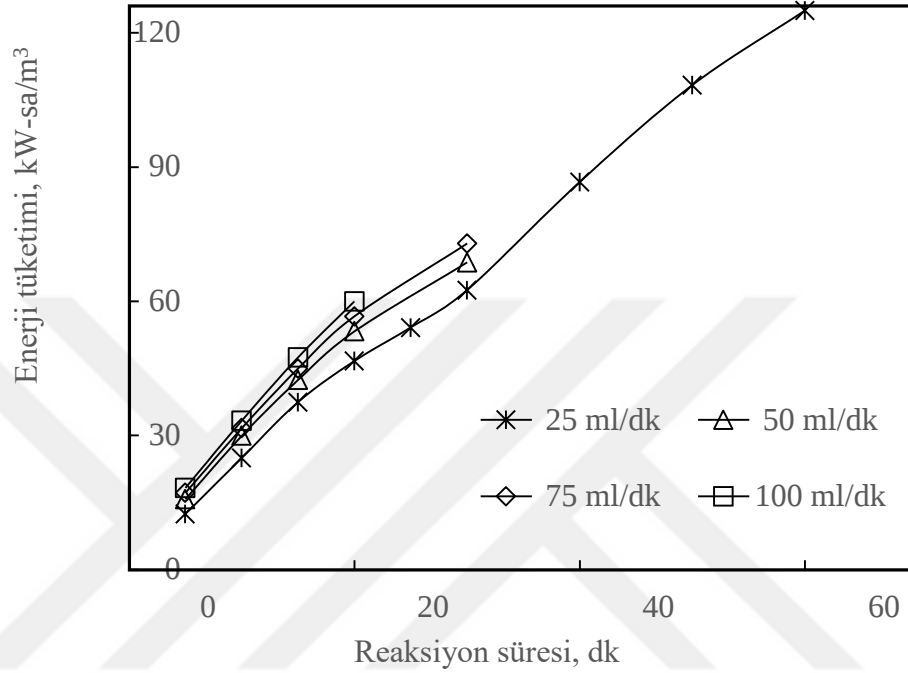
hızlarında reaksiyon süresince gerçekleşen pH değişimi $\text{Al}(\text{OH})_3$ oluşumu için gerek şart olan optimum pH değeri aralığında olması veya reaksiyon süresinin son kısmı için oldukça yakın değerlerde olması KOİ ve renk giderimlerinin daha yüksek değerlerde olmasına etken olan faktörlerdendir.



Şekil 4.17. Reaksiyon süresince çıkış suyu sıcaklık değerinin değişimi, 10 A, pH 3, 250 mg/L

Şekil 4.17 akış hızının sistem parametreleri üzerine etkilerinin incelendiği denemelerden elde edilen Şekil 4.14'teki KOİ giderim verimi değişimi, Şekil 4.15'teki renk değişimi, Şekil 4.16'daki pH değişimi grafiklerinde ortaya çıkan değişim eğiliminin benzerini göstererek artan akış hızına karşı çıkış suyu sıcaklık değerlerinin azalmasına sebep olmuştur. Reaktördeki hidrolik kalış süresinin azalmasına bağlı olarak aynı elektriksel iletkenlik değerlerinde aynı sabit akım şiddetinde sistemde ortaya çıkan elektriksel direnç değerinin azalması birim elektrik enerjisinin çok daha az bir kısmının ısı enerjisine dönüşerek çözelti sıcaklığının daha düşük değerlerde ısınmasına sebep olmuştur. Akış hızının sistem parametrelerine etkisinin incelendiği denemelerde zamana bağlı olarak sistemde oluşan potansiyel fark değerleri kaydedilmiş ve akış hızı

değişiminin enerji tüketimine etkilerinin belirlenmesi için enerji tüketimi değerleri hesaplanmış ve Şekil 4.18’de gösterilmiştir.

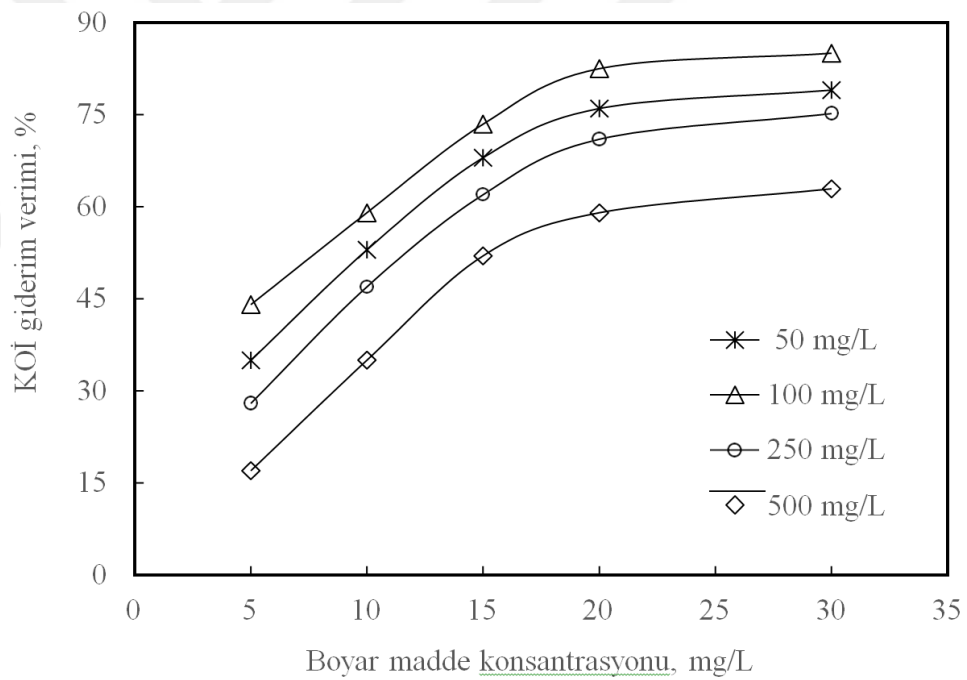


Şekil 4.18. Akış hızının enerji tüketimine etkisi, 10 A, pH 3, 250 mg/L

Şekil 4.18 dikkatli bir şekilde incelendiğinde artan akış hızının enerji tüketimi değerlerini çok az miktarda artırdığı görülmektedir. Meydana gelen artış çok büyük değerlerde değildir. Büyük farklılığın ortaya çıkmamasının temel sebebi incelenen parametre için sabit akım şiddeti değerinin sabit elektriksel iletkenlik değerinde sisteme uygulanmasıdır. Bütün akış hızları için enerji tüketimi değerlerinde meydana gelen düşük değişimin artan akış hızına bağlı olarak sistemde artan kesme kuvvetlerinin elektron taşınımı üzerine olumsuz etkiler göstererek sabit akım şiddeti altında elektriksel direnç değerinin artmasına bağlı olarak potansiyel fark değerlerinde artış meydana getirmesidir.

4.4. Başlangıç Konsantrasyon Değerinin KOİ ve Renk Giderim Verimine Etkisi

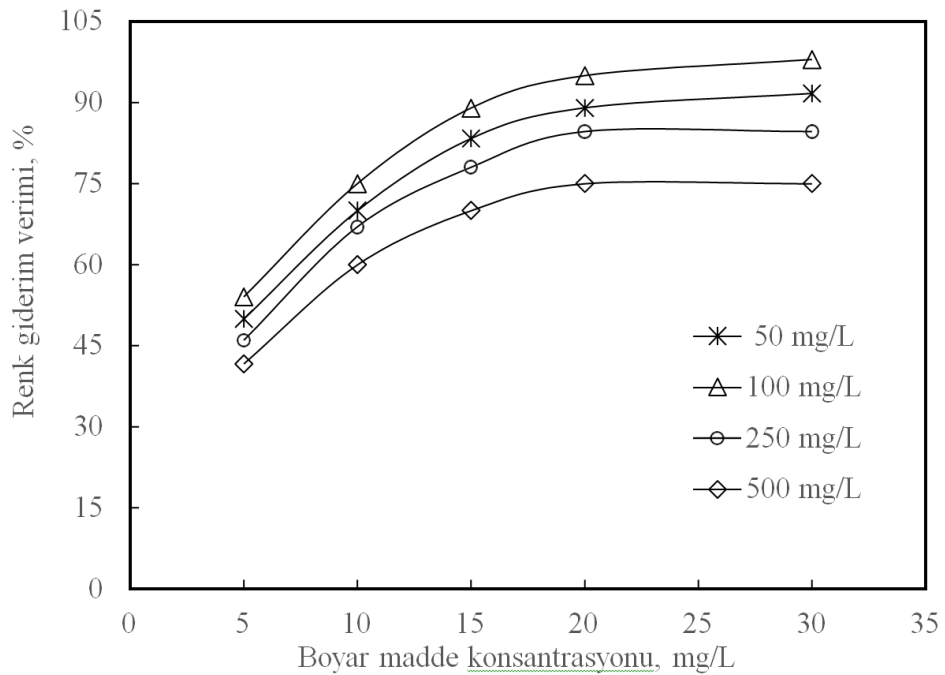
Başlangıç metilen mavisi konsantrasyonunun sistem parametreleri üzerine etkilerinin incelendiği denemelerde, boya konsantrasyonu, 50, 100, 250 ve 500 mg/L olarak seçilmiştir. Bu boya konsantrasyonunun etkileri, en iyi giderim veriminin elde edildiği başlangıç pH değeri olan pH 3, 50 ml/dk akış hızı, 10 A sabit akım şiddeti ve 5 mM NaHCO₃ değerleri sabit tutularak incelenmiştir. Çalışmalar boyunca elektrokimyasal reaktörde meydana gelen pH ve sıcaklık değişimlerine dışarıdan herhangi bir müdahalede bulunulmamıştır. KOİ giderim verimi için elde edilen sonuçlar Şekil 4.19'da gösterilmiştir.



Şekil 4.19. Başlangıç boya madde konsantrasyonunun KOİ giderim verimine etkisi, 10 A, pH 3, 5 mM NaHCO₃

50, 100, 250 ve 500 mg/L başlangıç boya madde konsantrasyonlarında incelenen denemelerde 100 mg/L başlangıç konsantrasyonuna kadar olan artış KOİ giderim veriminin artmasına sebep olmuştur. Bu değer üzerindeki başlangıç boya madde konsantrasyonlarında ise KOİ giderim verimi azalma eğilimi göstermektedir. 50 ml/dk akış hızında reaksiyon süresi sonunda 50 mg/L'lik başlangıç boya madde

konsantrasyonuna sahip denemede KOİ giderim verimi yaklaşık olarak %79 olarak tespit edilmiş iken, bu değer 100 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonu için %85'e kadar artış göstermektedir. KOİ giderim verimi 250 mg/L'lik başlangıç boyar madde konsantrasyonu için yaklaşık olarak %75, 500 mg/L'lik başlangıç boyar madde konsantrasyonu için ise %63 değerlerinde gerçekleşmiştir. Sabit akım şiddeti altında en düşük konsantrasyonda en yüksek KOİ giderim verimi beklenirken bu beklentinin gerçekleşmeme sebebi bu konsantrasyonda elektriksel iletkenlik değerinin oldukça düşük olmasından dolayı sabit akım şiddetinin yüksek potansiyel fark değerinden dolayı sisteme tam yansıtılamamasından kaynaklanmaktadır. 100 mg/L başlangıç boyar maddesinden daha büyük başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında giderim veriminin azalmasının sebebi ise 10 A sabit akım şiddeti ile sabit miktarda çözünen Al^{+3} iyonları sonucu uygun pH aralıklarında oluşan $Al(OH)_3$ miktarının değişmemesine bağlı olarak bu floklar ile temas edecek kirletici miktarının artmasıdır. Yüksek başlangıç konsantrasyonlarında oluşan $Al(OH)_3$ miktarının yetersiz kalması KOİ giderim veriminin azalmasına sebep olmuştur. Aynı denemeler sonucu elde edilen renk giderim verimi ile ilgili veriler Şekil 4.20'de gösterilmiştir.

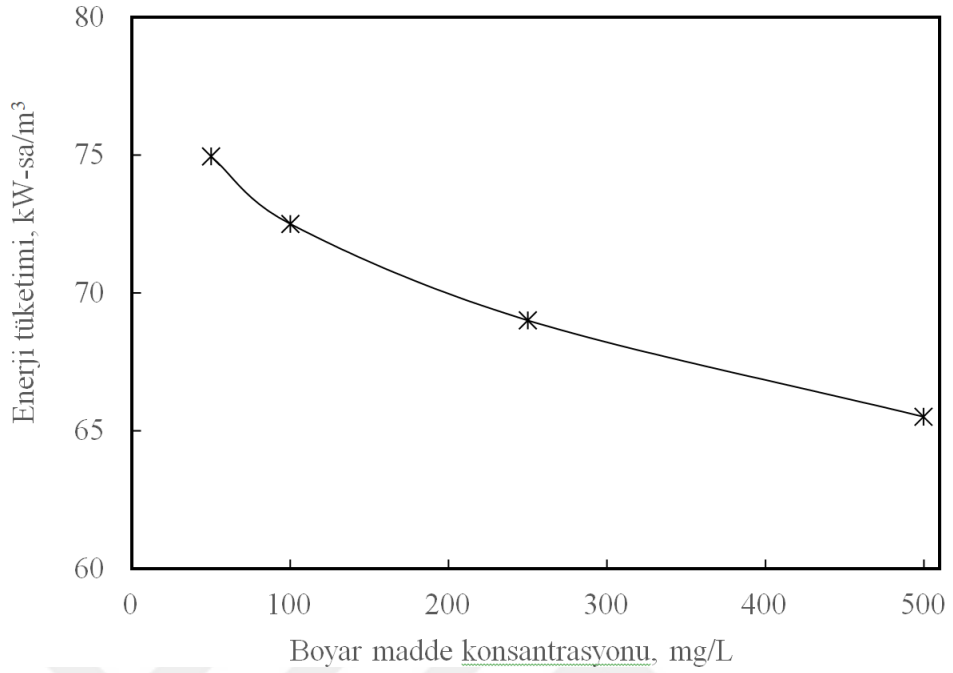


Şekil 4.20. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun renk giderim verimine etkisi, 10 A, pH 3, 5 mM $NaHCO_3$

Başlangıç boyar madde konsantrasyonundaki değişim KOİ giderim veriminde olduğu gibi renk giderim veriminde de benzer eğilim göstermiştir. 100 mg/L boyar madde konsantrasyonuna kadar artış eğilimi gösteren renk giderim verimi bu konsantrasyondan daha büyük değerlerde azalma eğilimi göstermiştir. Bu durum KOİ giderim verimi için belirtilen benzer sebeplerden dolayı meydana gelmiştir.

Reaksiyon süresi boyunca ortam pH değerinde meydana gelen değişim incelenen bütün başlangıç boyar madde konsantrasyonları için benzer eğilim göstermiştir. Aynı sabit akım şiddeti altında sadece konsantrasyonun değişimi reaksiyon süresi boyunca meydana gelen pH değişimleri arasındaki farkın olabildiğince düşük değerlerde kalmasına sebep olmuştur. Başlangıç boyar madde konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak sulu çözeltinin elektriksel iletkenlik değerlerinde meydana gelen değişim çok büyük farklar oluşturmadiğından 10 A sabit akım şiddeti altında incelenen denemelerde reaksiyon süresi boyunca ortaya çıkan sıcaklık değerleri arasında çok büyük farklılıklar meydana gelmemiştir. Boyar maddenin elektriksel iletkenlik değerinin çok düşük olmasından dolayı kullanılan NaHCO_3 elektroliti yardımıyla sulu çözeltinin elektriksel iletkenlik değeri belirli bir seviyede artırılmıştır. 5 mM konsantrasyonda kullanılan elektrolit incelenen bütün boyar madde konsantrasyonlarının elektriksel iletkenlik değerlerinin birbirine çok yakın değerler olmasına yol açmıştır. Benzer elektriksel iletkenlik değerleri sabit akım şiddeti altında benzer elektriksel dirençler ortaya koyacağından dolayı çözelti çıkış suyu sıcaklıklarının da benzer olması beklenen bir sonuçtur.

Başlangıç boyar madde konsantrasyonun sistem parametreleri üzerine etkilerinin incelendiğı denemelerde her bir konsantrasyon için gerçekleştirilen çalışmalarda sabit akım şiddeti altında sistemde ortaya çıkan potansiyel fark değerleri yardımıyla hesaplanan enerji tüketimi değerleri Şekil 4.21’de gösterilmiştir. İncelenen başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında gerçekleşen denemelerde reaksiyon süresi boyunca potansiyel fark değerlerinde çok büyük farklılıklar olmadığından dolayı şekildeki veriler reaksiyon süresi sonunda gerçekleşen enerji tüketimi verilerini içermektedir.



Şekil 4.21. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun enerji tüketimi değerlerine etkisi, 10 A, pH 3, 5 mM NaHCO₃

Şekil 4.21 incelendiğinde çalışılan bütün başlangıç konsantrasyonları için enerji tüketimi açısından çok büyük farkların oluşmadığı görülmektedir. Bununla birlikte gerçekleşen düşük farklılıkta başlangıç boyar madde konsantrasyonu arttıkça enerji tüketimi değerlerinde azalma yaşanmıştır. Bu azalma eğilimi 50 mg/L’lik başlangıç boyar madde konsantrasyon için 74,95 kW-sa/m³, 100 mg/L’lik başlangıç boyar madde konsantrasyon için 72,5 kW-sa/m³, 250 mg/L’lik başlangıç boyar madde konsantrasyon için 69 kW-sa/m³ ve 500 mg/L’lik başlangıç boyar madde konsantrasyon için 65,5 kW-sa/m³ olarak gerçekleşmiştir. Başlangıç pH değeri, akım şiddeti ve akış hızı parametrelerinde ortaya çıkan enerji tüketimi değerleri arasındaki farklılıklar düşünüldüğünde başlangıç boyar madde konsantrasyonunun enerji tüketimine çok büyük etkilere sahip olmadığı görülmektedir. Bu duruma sebep olan temel etken, her bir konsantrasyon için hemen hemen aynı elektriksel iletkenlik değerlerine sahip olmasıdır.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada, laboratuvar ortamında hazırlanan metilen mavisi boyar maddesinin sulu çözeltisinden KOİ ve renk gideriminin elektrokoagülasyon prosesi kullanılarak kirletici giderimi incelenmiş ve sistem parametrelerinin giderim verimlerine etkileri tespit edilmiştir. Bütün çalışmaların sürekli modda gerçekleştirildiği çalışmalarda elektrokoagülasyon prosesinin sistem performansı olarak seçilen sulu çözeltinin başlangıç pH değeri, akım şiddeti, akış hızı ve boyar madde başlangıç konsantrasyonu parametrelerinin etkileri KOİ ve renk parametreleri analiz edilerek belirlenmiştir.

Sulu çözeltinin başlangıç pH değerinin KOİ ve renk giderim verimlerine etkileri incelenirken akım şiddeti A, boyar madde konsantrasyonu 250 mg/L, akış hızı 50 ml/dk değerlerinde sabit tutulmuştur. İncelenen başlangıç pH değerleri 2, 2,5, 3 ve 4 olarak tespit edilmiştir. En düşük pH değerinden başlangıç pH değeri 3 olan denemeye kadar KOİ ve renk giderim verimlerinin arttığı bu pH değerinin üzerindeki pH değerinde her iki giderim veriminin azaldığı görülmüştür. Giderim veriminin başlangıç pH değerine bağlı olarak değişmesinin temel sebebinin reaksiyon süresince ortam pH değerindeki değişimden kaynaklandığı görülmüştür. En yüksek KOİ ve renk giderim verimlerinin elde edildiği başlangıç pH değerinin 3 olduğu denemede reaksiyon süresince ortaya çıkan pH değerlerinin elektrokimyasal olarak çözünüp uygun şartlarda $Al(OH)_3$ 'e dönüşen Al^{+3} iyonları için en uygun pH aralığını oluşturduğu görülmüştür. Bu pH aralığının optimum $Al(OH)_3$ oluşumunu en yüksek miktarda oluşturması dolayısıyla KOİ ve renk giderim verimleri de sabit akım şiddeti ve konsantrasyon değerlerinde en yüksek değerlere ulaşmıştır.

Elektrokoagülasyon prosesinde sisteme uygulana akım şiddeti değerinin anot elektrotta çözünen koagülant madde miktarını ve çıkan gaz miktar ve kabarcık çapını belirlemesinden dolayı proses verimini etkileyen önemli bir parametredir. Bu parametrenin KOİ ve renk giderim verimlerine etkileri 5, 10, 15 ve 20 A sabit akım şiddetleri uygulanarak incelenmiştir. Denemelerde en iyi KOİ ve renk giderim veriminin elde edildiği pH 3 başlangıç pH değeri olarak ve boyar madde

konsantrasyonu da 250 mg/L olarak belirlenmiştir. Akım şiddeti değerinin incelendiği çalışmalarda artan akım şiddetinin KOİ ve renk giderim verimleri önemli bir şekilde artırdığı görülmüştür. Akım şiddetinin artması reaksiyon süresi boyunca pH değerinin ve çözelti sıcaklığı değerlerinin de artmasına sebep olmuştur. Elektrokimyasal reaktörde akım şiddetinin artışı anot elektrotta çözünen Al^{+3} miktarının artmasına sebep olmaktadır. Uygun pH değeri aralığında çözünen Al^{+3} miktarının artması kirletici giderimi mekanizmasının kilidi olan $Al(OH)_3$ oluşum miktarını da artırmıştır. Sabit kirletici miktarının daha fazla flok ile reaksiyona girmesi KOİ ve renk giderim verimlerinin artmasına sebep olmuştur. Bununla birlikte artan akım şiddeti değeri, reaksiyon süresince ortaya çıkan enerji tüketimi değerlerinin de önemli bir şekilde artmasına sebep olmuştur. Prosesin işletme maliyetlerinin en önemli kısmını oluşturan enerji tüketimi değerinin artması akım şiddeti değerinin çok yüksek değerlerde çalışılmasına engel olmaktadır. Bu durumda optimum giderim verimi ve enerji tüketimi dengesi kurularak uygun akım şiddeti değerlerinin belirlenmesi gerekir.

Sürekli çalıştırılan sistemlerde kirleticinin elektrokimyasal reaktörde kalış süresini belirleyen akış hızı parametresinin KOİ ve renk giderim verimine ve enerji tüketimi değerlerine etkilerini incelemek için 25, 50, 75 ve 100 ml/dk değerlerinde akış hızları seçilmiştir. Bu denemelerde akım şiddeti, 10 A, pH değeri en iyi giderim verimlerinin elde edildiği pH değeri olan pH 3, başlangıç boyar madde konsantrasyonu ise 250 mg/L olarak sabit tutulmuştur. Artan akış hızı kirleticinin reaktörde kalış süresini azaltmıştır. Hidrolik kalış süresinin azalması sabit akım şiddeti altında oluşturulan $Al(OH)_3$ flokları ile boyar maddenin daha kısa süre temas etmesine sebep olacaktır. Ayrıca hidrolik kalış süresinin azalması başka bir ifade ile akış hızının artması Eşitlik 4.1 gereği elektrokimyasal olarak oluşacak Al^{+3} iyonlarının miktarının azalmasına sebep olmuştur. Daha kısa sürede daha düşük miktarda flok ile temas edilmesi KOİ ve renk giderim veriminin oldukça düşük değerlerde kalmasına sebep olmuştur. Ayrıca artan akış hızı reaktör içerisinde gerçekleşen elektron transferine artan kesme kuvvetleri yardımıyla engel oluşturduğundan enerji tüketimi değerlerinin artmasına sebep olmuştur. Bu yüzden optimum KOİ ve renk giderim verimleri ile en düşük enerji

tüketimi değerlerinin elde edilebilmesi için uygun akış hızı değerlerinde çalışmak gerekmektedir.

Kirletici başlangıç konsantrasyonundaki değişim, sabit akım şiddeti ile gerçekleştirilen denemelerde, ortamda sabit miktarda mevcut olan flok kütlesi dikkate alındığında önemli bir parametre olmaktadır ve bu parametrenin KOİ ve renk giderim verimlerine etkileri 50, 100, 250 ve 500 mg/L konsantrasyonlarda incelenmiştir. Çalışmalarda akım şiddeti 10 A ve başlangıç pH değeri 3 olarak sabit tutulmuştur. 100 mg/L'ye kadar artan başlangıç boyar madde konsantrasyonu KOİ ve renk giderim verimlerinin artmasına bu değer üzerindeki başlangıç boyar madde konsantrasyonları ise KOİ ve renk giderim verimlerinin azalmasına sebep olmuştur. Bu durum, en düşük konsantrasyonda sabit $\text{Al}(\text{OH})_3$ floklarının varlığına rağmen konsantrasyon düşüklüğünün elektriksel iletkenlik değerindeki azalmadan dolayı sistemde elektriksel direncin oluşması ve yeterli elektriksel alanın oluşturulamadığından kaynaklanmaktadır. Yüksek konsantrasyonlardaki düşük KOİ ve renk giderim verimlerinin sebebi ise konsantrasyon artışına rağmen çözeltide elektrokimyasal olarak sabit flok oluşturulması ve bu flok miktarının birim zamanda var olan kirletici için yetersiz kalmasından kaynaklanmaktadır.

İncelenen sistem parametrelerine bağlı olarak sulu çözeltiden elektrokoagülasyon prosesi ile boyar madde giderimi için başlangıç çözelti pH değeri, uygulanan akım şiddetinin miktarı, sürekli sistemde hidrolik kalış süresini belirleyen akış hızı değeri ve boyar madde konsantrasyonunun KOİ ve renk giderim verimlerine ve sistemde oluşan enerji tüketimi değerlerine oldukça etkili oldukları tespit edilmiştir. Metilen mavisi içeren boyar madde giderimi için bu değerlerin optimum aralıklarının belirlenerek kullanılması elektrokoagülasyon prosesini uygun ve alternatif bir arıtım yöntemi yapacaktır.

KAYNAKLAR

- Akbal, F., Kuleyin, A., 2011. Decolorization of Levafix Brilliant Blue E-B by electrocoagulation method. *Environ. Prog. Sust. Energy* 30 (1), 29-36.
- Akyol, A., 2012. Treatment of paint manufacturing wastewater by electrocoagulation. *Desalination* 285, 91-99.
- Alaton, İ.A. and Balcıoğlu, İ.A., 2001. Photochemical and heterogenes photocatalytic degradation of waste vinylsulphone dyes: a case study with hydrolsed Reactive Black 5. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemsitry* 141, 247-254.
- Alinsafi, A., Khemis, M., Pons, M.N., Leclerc, J.P., Yaacoubi, A., Benhammou, A. And Nejmeddine, A., 2005. Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater, *Chemical Engineering and Processing*, 44, 461-470.
- Aoudj, S., Khelifab, A., Drouichea, N., Hecini, M. ve Hamitoucheb H., 2010. Electrocoagulation process applied to wastewater containing dyes from textile industry, *Chemical Engineering and Processing*, 49:1176–1182.
- Arslan-Alaton, İ., KabdaGlı I., Vardar, B. ve Tunay O., 2009. Electrocoagulation of simulated reactive dyebath effluent with aluminum and stainless steel electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, 164:1586–1594.
- Arslan-Alaton, İ., KabdaGlı, I., Hanbaba, D. ve Kuybu, E., 2008. Electrocoagulation of a real reactive dyebath effluent using aluminum and stainless steel electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, 150:166– 173.
- Asselin, M., Drogui, P., Brar, S.K., Benmoussa, H. ve Blais J., 2008. Organics removal in oily bilgewater by electrocoagulation process, *Journal of Hazardous Materials*, 151:446-455.
- Avcu F., 2010. Atıksulardaki Fenolün Elektrooksidasyon ile Arıtılması için Elektroaktif Elektrot Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı, Adana.
- Balla, W., Essadki, A.H., Gourich, B., Dassaa, A., Chenik, H. ve Azzib M., 2010. Electrocoagulation/electroflotation of reactive, disperse and mixture dyes in an external-loop airlift reactor, *Journal of Hazardous Materials*, 184:710–716.
- Barrera-Diaz, C., Urena-Nunez, F., Campos, E., Palomar-Pardave, M. and Romero-Romo, M., 2003. A combined electrochemical-irradiation treatment of highly colored and polluted industrial wastewater. *Radiation Physics and Chemistry*, 67, 657–663.
- Basiri, P., J., Mahmood, A., 2007. Decolorization Of Synthetic And Real Wastewater By İndirect Electrochemical Oxidation Process, *Acta Chimica Slovenica*, 54, 792-796.
- Başer, İ. ve İnancı, Y., 1990. Boyarmadde Kimyası, Marmara Üniversitesi Yayınları, İstanbul, Türkiye,.47(52), 103-115.
- Başer, İ., İnancı, Y., 1990 “Boyarmadde Kimyası”, Yayın No:2, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayınları, İstanbul, 35-187.
- Benefield, L.D., Judkins, J.J.Jr. and Weand, L.B. 1982. Proses chemistry for water and wastewater treatment. Pretice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey.
- Berik N., 2002. İşlenmiş ve İşlenmemiş Su Ürünlerinin Elektroforez Yöntemi İle Cinslerinin Tanımı. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Su Ürünleri Avlama Ve İşleme Teknolojisi Anabilim Dalı İşleme Teknolojisi Programı, İstanbul.

- Boroski, M., Rodrigues, A.C., Garcia, J.C., Sampaio, L.C., Nozaki, J. ve Hioka N., 2009. Combined electrocoagulation and TiO₂ photoassisted treatment applied to wastewater effluents from pharmaceutical and cosmetic industries, *Journal of Hazardous Materials*, 162:448-454.
- C. Jiménez, C. Sáez, F. Martínez, P. Cañizares, M.A. Rodrigo, 2012. Electrochemical dosing of iron and aluminum in continuous processes: a key step to explain electrocoagulation processes, *Sep. Purif. Technol.* 98,102–108
- Can M, Etemoğlu A, Avcı A., 2002. Deniz Suyundan Tatlı Su Eldesinin Teknik ve Ekonomik Analizi. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7: 147-160.
- Canizares P., Carmona M., Lobato J., Martinez F., Rodrigo M.A., 2005. Electrodeposition of aluminum electrodes in electrocoagulation processes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 4178-4185.
- Canizares P., Martinez F., Jimenez C., Lobato J., Rodrigo M.A., 2006. Comparison of the aluminum speciation in chemical and electrochemical dosing processes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 8749-8756.
- Canizares, P., Jimenez, C., Martinez, F., Saez, C. and Rodrigo, M.A., 2007. Study of the Electrocoagulation Process Using Aluminum and Iron Electrodes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 6189-6195.
- Chafi, M., Gourich, B., Essadki A.H., Vial, C. ve Fabregat A., 2011. Comparison of electrocoagulation using iron and aluminium electrodes with chemical coagulation for the removal of a highly soluble acid dye, *Desalination*, 281:285–292.
- Chen G., 2004. *Electrochemical Technologies in Wastewater Treatment. Separation and Purification Technology*, 38 : 11-41.
- Chen, X., Chen, G., Yue, P. L., 2000. Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. *Sep. Purif. Technol.*, 19, 65–76.
- Correia, V.M., Stephenson T. And Judd S.J., 1994. Characterization of textile wastewater-A review, *Environmental Technology*, 15, 917-929.
- Çelik V., 2002. Nükleik Asitlerin Elektroforezi. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Bölümü, Elazığ.
- Çiftçi Ç., 2007. Metal kesme atıksularının kimyasal koagülasyon ve elektrokoagülasyon ile arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kocaeli.
- Daneshvar, N., Khataee, A.R. ve Djafarzadeh N., 2006. The use of artificial neural networks (ANN) for modeling of decolorization of textile dye solution containing C. I. Basic Yellow 28 by electrocoagulation process, *Journal of Hazardous Materials*, B137:1788–1795.
- Daneshvar, N., Khataee, A.R., Ghadim, A.R.A. ve Rasoulifard, M.H., 2007. Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: Investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC), *Journal of Hazardous Materials*, 148:566–572.
- Delipınar, Ş., 2007. Maya Endüstrisi Atıksularının Elektrokoagülasyon ve Kimyasal Koagülasyon ile Arıtımı, GYTE Müh. ve Fen Bil. Ens., Yüksek Lisans Tezi, 3-81, Gebze.
- Edecan M.E., 2006. Kombine Ultrases/Aktif Karbon Kullanarak Tekstil Boyar

- Maddesinin Renk Gideriminin Modellenmesi ve Optimizasyonu. Yüksek Lisans Tezi Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- El-Ashtoukhy, E.Z. ve Amin N.K., 2010. Removal of acid green dye 50 from wastewater by anodic oxidation and electrocoagulation—A comparative study, *Journal of Hazardous Materials*, 179:113–119.
- El-Naas, M.H., Al-Zuhair, S., Al-Lobaney, A. ve Makhlouf, S., 2009. Assessment of electrocoagulation for the treatment of petroleum refinery wastewater, *Journal of Environmental Management*, 91:180-185.
- Emamjomeh M. M., Sivakumar M., 2009. “Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes”, *Journal of Environmental Management*, 90 (5), 1663-1679.
- Feng, J., Sun, Y., Zheng, Z., Zhang J., Li, S. ve Tian, Y., 2007. Treatment of tannery wastewater by electrocoagulation, *Journal of Environmental Sciences*, 19:1409-1415.
- Fil B, Boncukoğlu R, Yılmaz A, Bayar S., 2012. Antep Fıstığı İşleme Atıksularının Elektrokoksasyon Yöntemiyle Ön Arıtım Çalışmaları. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2:29-36.
- Golder, A.K., Hridaya, N., Samanta, A.N., Ray, S., 2005. Electrocoagulation of methylene blue and eosin yellowish using mild steel electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 137 (1-3), 134 – 140.
- Gordon, P.F., Gregory, P., 1983. *Organic Chemistry in Colour*, Springer-Verlag, Berlin.
- Gregory, P., 1991. *High Technology Applications Of Organic Colorant*, Plenum, New York.
- Gupta, V.K., Suhas, 2009. Application of low-cost adsorbents for dye removal -A review. *Journal of Environmental Management*, 90, 2313-2342.
- Gurses A., Yalcin M., Dogar C., 2002. Electrocoagulation of some reactive dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables, *Waste Manag.* 22, 491–499.
- Holt P, Barton W, Mitchell C., 2005. The Future for Electrocoagulation as A Localised Water Treatment Technology, *Chemosphere*, 59:355-367.
- Holt P.H., Barton G.W., Wark M., Mitchell A.A., 2002. A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation, *Colloids Surf. A*, 211
- Holt, P. K., Barton, G. W., Wark, M., Mitchell, C. A., 2002. “A Quantitative Comparison Between Chemical Dosing and Electrocoagulation”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 211, 233 – 248.
- Holt, P., Barton, G., Mitchell, C., 1999. “Electrocoagulation As A Wastewater Treatment”, *The Third Annual Australian Environmental Engineering Research Event*, Victoria, 1-6.
- Ifill, R.O., 2010. Alternating current electrocoagulation (AC/EC) of fine particulate suspensions, *Doktora Tezi*, University of Alberta, Kanada.
- Işık, M., 2004. Simüle Tekstil Atıksuyunun Anaerobik/Aerobik Arıtımı. *Ekoloji*, 14(53), 1-8.
- İlhan F, Kurt U, Apaydın Ö, Arslankaya E, Gönüllü T., 2007. Elektrokimyasal Arıtım ve Uygulamaları: Katı Atık Sızıntı Suyu Çalışması. *AB Sürecinde Türkiye’de Katı Atık Yönetimi ve Çevre Sorunları Sempozyumu*, 1-9, İstanbul.
- İlhan, F., Kurt, U., Apaydin, Ö., Gönüllü, M. T., 2008. “Treatment of Leachate by Electrocoagulation Using Aluminum and Iron Electrodes”, *Journal of Hazardous Materials*, 154, 381–389.

- İrdemez, S., Yıldız, Y.S. and Tosunoglu, V., 2006. Optimization of phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with aluminum plate electrodes, *Separation and Purification Technology*, 52(2), 394-401.
- Jianga J-Q., Grahama N., Andrea C., Kelsall G.H., Brandon N., 2002. Laboratory study of electro-coagulation-flotation for water treatment, *Water Res.* 36, 4064-4078.
- Kabdasli I., Arslan-Alaton I., Olmez-Hancı T., Tunay O., 2012. "Electrocoagulation applications for industrial wastewaters: a critical review", *Environmental Technology Reviews*, 1 (1), 2-45.
- Kabdaşı, İ., Vardar, B., Arslan-Alaton, İ., Tunay, O., 2009. "Effect of Dye Auxiliaries on Color and COD Removal From Simulated Reactive Dyebath Effluent by Electrocoagulation", *Chemical Engineering Journal*, 148, 89-96.
- Kaplan, F., 2007. Zeytin Kara Suyundaki Toksik Fenolik Bileşiklerin, Farklı Karbon Elektrotlar Kullanılarak, Elektrofenton Yöntemi ile Parçalanmaları. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Karadağ, E.K., 2009. Elektrokoagülasyon Yöntemi ile Karışım Halindeki Tekstil Boyar Maddelerin Renk Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Karaoğlu M., 2007. Sulu Çözeltilerden Bazı Boyarmaddelerin Fizikokimyasal Yöntemlerle Giderimi. Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Kashefialasl, M., Khosravi, M., Marandi, R., Seyyedi, K., 2006. "Treatment of Dye Solution Containing Colored Index Acid Yellow 36 by Electrocoagulation Using Iron Electrodes", *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 2, 365-371.
- Khémis, M., Tanguy, G., Leclerc, J.P., Valentin, G. ve Lapique G., 2005. Electrocoagulation for the treatment of oil suspensions: Relation between the rates of electrode reactions and efficiency of waste removal, *Process Safety and Environmental Protection*, 83:50-57.
- Kırlaroğlu, M., 2008. "Pamuklu Tekstil Endüstrisi Atıksularının Membran Teknolojisi ile Geri Kazanımı ", Koceli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli.
- Kim, T.H., Park, C., Shin, E.B. and Kim, S., 2002. Decolorization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process, *Desalination*, 150, 165175.
- Kirişken, B. ve Kalkan, A., 2002."Tekstil boyarmaddeleri", Bitirme Çalışması, Celal Bayar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Manisa.
- Kobya M., Demirbas E., Can O.T. and Bayramoglu M., 2006. Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, 132, 183- 188.
- Kobya, M., Hız, H., Şentürk, E., Aydın, C. ve Demirbaş, E., 2006. Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation, *Desalination*, 190:201-211.
- Kobya, M., Ulu, F., Gebeoglu, U., Demirbas, E., & Oncel, M. S. 2011. Treatment of potable water containing low concentration of arsenic with electrocoagulation: different connection modes and Fe-Al electrodes. *Separation and Purification Technology* 77, 283-293.
- Kocaer, F.O., Alkan U., 2002. Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım

- Alternatifleri. Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 7, Sayı 1.
- Kongjao, S., Damronglerd, S. and Hunsom, M., 2008. Simultaneous removal of organic and inorganic pollutants in tannery wastewater using electrocoagulation technique, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 25(4), 703-709.
- Körbahti, B.K. ve Tanyolaç, A., 2008. Electrochemical treatment of simulated textile wastewater with industrial components and Levafix Blue CA reactive dye: Optimization through response surface methodology, *Journal of Hazardous Materials*, 151:422–431.
- Kumar, N. S., Goel, S., 2010. “Factors Influencing Arsenic and Nitrate Removal From Drinking Water in a Continuous Flow Electrocoagulation (EC) Process”, *Journal of Hazardous Materials*, 173, 528–533.
- Kuokkanen V., Kuokkanen T., Ramo J., Lassi U., 2013. “Recent applications of electrocoagulation in treatment of water and wastewater-A review”, *Green and Sustainable Chemistry*, 3 (2), 89-121.
- Kurbanova, R., Mirzaoglu, R., Ahmedova, G., Şeker, R. ve Özcan, E., 1998. "Boya ve tekstil kimyası ve teknolojisi", Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi yayınları, Konya.
- M. Malakootian, H.J. Mansoorian, M. Moosazadeh, 2010. Performance evaluation of electrocoagulation process using iron-rod electrodes for removing hardness from drinking water, *Desalination* 255, 67–71.
- Martins, A.F., Wilde, M.L., Vasconcelos, G. ve Henriques D.M., 2006. Nonylphenol polyethoxylate degradation by means of electrocoagulation and electrochemical Fenton Separation and Purification Technology, 50:249–255.
- Mercimek, H.A., 2007. *Trametes versicolor*’ın Tekstil Boyalarının Gideriminde Kullanım Olanakları. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Merzouk, B. Gourich, B., Sekki, A., Madani, K., Vial, C.H., Barkaoui, M., 2009. Studies on the decolorization of textile dye wastewater by continuous electrocoagulation process, *Chemical Engineering Journal*, 149, 207-214.
- Merzouk, B., Madani, K. ve Sekki A., 2010. "Using electrocoagulation– electroflotation technology to treat synthetic solution and textile wastewater, two case studies, *Desalination*, 250:573–577.
- Merzouk, B., Yakoubi, M., Zongo, I., Leclerc, J.P., Paternotte, G., Pontvianne, S. Ve Lapique, F., 2011. Effect of modification of textile wastewater composition on electrocoagulation efficiency, *Desalination*, 275:181–186.
- Metcalf&Eddy., 1991. *Wastewater engineering*. Third edition, McGraw-Hill Inc., Civil Engineering Series, New York.
- Mollah M.Y., Morkovsky P., Gomes J.A.G., Kesmez M., Parga J., Cocke D.L., 2004, Fundamentals Present and Future Perspectives of Electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, 114, 199-210.
- Mollah, M.Y.A., Morkovsky, P., Gomes, J.A.G., 2004. Fundamentals, Present and Future Perspectives of Electrocoagulation. *Journal Hazardous Materials*, Vol:B114, No:1-3, 199-210.
- Mollah, M.Y.A., Schennach, R., Parga, J.R., Cocke, D.L., 2001. Electrocoagulation (EC)- Science and Applications. *Journal Hazardous Materials*, Vol:B84, No:1, 29-41.

- Moreno-Casillas H. A., Cocke D. L., Gomes J. A. G., Morkovsky P., Parga J. R., Peterson E., Garcia C., 2009. "Electrochemical reactions for electrocoagulation using iron electrodes", *Industrial & Engineering Chemical Research*, 48 (17), 22752282.
- Moreno-Casillas H.A., Cocke D.L., Gomes J.A.G., Morkovsky P., Parga J.R., Peterson E., 2007 Electrocoagulation mechanism for COD removal, *Sep. Purif. Technol.* 56, 204–211.
- Mouedhen, G., Feki, M., Wery, M.D.P. and Ayedi, H.F., 2008. Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process, *Journal of Hazardous Materials*, 150, 124- 135.
- Orkun, O. M., Kuleyin, A., 2007. "Elektrokoagülasyon Yöntemi Kullanılarak Kristal Viyole Boyar Maddesinin Gideriminin İncelenmesi", 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi Yaşam Çevre Teknolojisi, İzmir, 766 – 768.
- Özdemir S, Özdemir C, Yangılar F, Yılmaz M., 2008. Süt Sanayinde Elektrodiyalizin Kullanımı. Türkiye 10. Gıda Kongresi, 661-664, Erzurum
- Özgürses, M.T., 2003. "Elektrokoagülasyon ile Reaktif Tekstil Boya Çözeltilerinin Arıtımı", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, 39-75, Kocaeli.
- Pajootan, E., Arami, M. ve Mahmoodi, N.M., 2012. Binary system dye removal by electrocoagulation from synthetic and real colored wastewaters, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43:282–290.
- Phalakornkule, C., Polgumhang, S., Tongdaung, W., Karakat, B., Nuyut, T., 2010. "Electrocoagulation of Blue Reactive, Red Disperse and Mixed Dyes, and Application in Treating Textile Effluent", *Journal of Environmental Management*, 91, 918–926.
- Rajeshwar, K., Ibanez, J.G., Swai, G.M., 1994. Electrochemistry and The Environmental, *Journal of Applied Electrochemistry*, 24, 1077-1091.
- Raju, G., B., Karuppiah, M., T., Latha, S., S., Parvathy, S., Prabhakar, S., 2008. Treatment Of Wastewater From Synthetic Textile Industry By Electrocoagulation– Electrooxidation, *Chemical Engineering Journal*.
- Rautenbach R., Linn T., Eilers L., 2000. "Treatment of Severely Contaminated Wastewater by a Combination of RO, High-Pressure RO and NF-Potential and Limits of Process ", *Journal of Membrane Science* 174, 231-241.
- Rebhun, M. and Lurie, M., 1993. Control of organic matter by coagulation and floc separation, *Wat. Sci. Technol.*, 27, 1-20.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., 2001. "Remedation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment Technologies with a proposed alternative", *Bioresource Technology*, 77, 247-255.
- Scott, K., 1995. *Electrochemical Processes For Clean Technology*. The Royal Society of Chemistry, Cornwall.
- Secula, M.S., Crețescu, I. ve Petrescu, S., 2011. An experimental study of indigo carmine removal from aqueous solution by electrocoagulation, *Desalination*, 277:227–235.
- Sengil, I.A. and Ozacar, M., 2009. The decolorization of CI reactive black 5 in aqueous solution by electrocoagulation using sacrificial iron electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 1369-1376.
- Song,S., Yao, J., He, Z., Qiu, J. and Chen, J., 2008. Effect of operational parameters on

- the decolorization of C.I. reactive blue 19 in aqueous solution by ozone-enhanced electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 204-210.
- Sponza, D., Işık, M., Atalay, H., 2000. İndigo boyar maddelerinin anaerobik arıtılabilirliklerinin incelenmesi. DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, Cilt: 2 Sayı: 3 sh. 23-34.
- Şahin, Y., 2006, Asit boya banyosu atıksularının kimyasal prosesler ile ön arıtılabilirliğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Tarakçıoğlu, I., 1979, Tekstil Terbiyesi ve Makinaları, Ege Üniversitesi Matbaası, Cilt 1, 496 s.
- Trompette, J. L., Vergnes, H., 2009. "On The Crucial Influence of Some Supporting Electrolytes During Electrocoagulation In The Presence of Aluminum Electrodes", *Journal of Hazardous Materials*, 163, 1282 – 1288.
- Uğurlu, M., Gürses, A., Doğar, Ç. ve Yalçın, M., 2008. The removal of lignin and phenol from paper mill effluents by electrocoagulation, *Journal of Environmental Management*, 87:420-428.
- Un, U.T., Koparal, A.S. ve Ögütveren, Ü.B., 2009. Electrocoagulation of vegetable oil refinery wastewater using aluminum electrodes, *Journal of Environmental Management*, 90:428-433.
- Uygun, R., 2003. "Demir ve Alüminyum Elektrotlar Kullanılarak Tekstil Boyalarının Elektrokoagülasyon ile Arıtımı ", Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli.
- Vakil K.A., Sharma M.K., Bhatia A., Kazmi A.A., Sarkar S., 2014, "Characterization of greywater in an Indian middle-class household and investigation of physicochemical treatment using electrocoagulation", *Separation and Purification Technology*, 130, 160–166.
- Valero, D., Ortiz, J.M., García, V., Expósito, E., Montiel, V. ve Aldaz, A., 2011. Electrocoagulation of wastewater from almond industry, *Chemosphere*, 84:1290-1295.
- Vardar B., 2006. Tekstil Endüstrisi Reaktif Boya Banyolarının Elektrokimyasal Yöntemler ile Arıtımı. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Wan, W., Pepping, T.J., Banerji, T., Chaudhari, S. ve Giammar D.E., 2011. Effects of water chemistry on arsenic removal from drinking water by electrocoagulation, *Water Research*, 45:384-392.
- Welham, A., 2000, The theory of dyeing (and the secret of life), *J. Soc. Dyers Colour*. 116, 140–143
- Won S, Han M, Yun Y., 2008. Different Binding Mechanisms in Biosorption of Reactive Dyes According to Their Reactivity. *Water Research*, 42: 4847 – 4855
- Yang, C.L. and McGarrah, J., 2005. Electrochemical coagulation for textile effluent decolorization. *Journal of Hazardous Materials*, B127, 40–47.
- Yıldırım, Ö., 2007, Kağıt Endüstrisi Atıksularının Elektro-Fenton Yöntemiyle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak.
- Yıldız, M. A ., 2011. Tekstil Endüstrisi Atık Suyunun Elektrokimyasal Yöntemler ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Yıldız, Y.Ş., 2008. Optimization of Bomaplex Red CR-L dye removal from aqueous

- solution by electrocoagulation using aluminum electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, 153:194–200.
- Zaied, M. ve Bellakhal, N., 2009. Electrocoagulation treatment of black liquor from paper industry , *Journal of Hazardous Materials*, 163:995-1000.
- Zidane, F., Drogui, P., Lekhlif, B., Bensaid, J., Blais J.F., Belcadi, S. ve El kacemi K., 2008. Decolourization of dye-containing effluent using mineral coagulants produced by electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, 155:153–163.
- Zodi, S., Potier, O., Lapique, F. ve Leclerc, J.P., 2010. Treatment of the industrial wastewaters by electrocoagulation: Optimization of coupled electrochemical and sedimentation processes, *Desalination*, 261:186–190.



ÖZGEÇMİŞ

25.03.1990 yılında Diyarbakır’da doğdu. Ortaöğretimi Mustafa Kemal İlköğretim Okulunda, lise eğitimini ise Diyarbakır Lisesinde tamamladı.2009 yılında girdiği Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünden 2013 yılında mezun oldu. 2015 yılında Erzurum Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisansa başladı. Halen aynı bölümde öğrenimine devam etmektedir.

