

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ELEKTROFENTON YÖNTEMİYLE YÜZEY AKTİF
MADDE İÇEREN ATIKSULARIN ARITILMASI**

DOKTORA TEZİ

Çevre Yük. Müh. Evrim YÜKSEL

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. İ.Ayhan ŞENGİL

Haziran 2009

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ


ELEKTROFENTON YÖNTEMİYLE YÜZEY AKTİF
MADDE İÇEREN ATIKSULARIN ARITILMASI

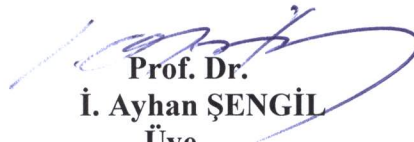
DOKTORA TEZİ

Çevre Yük. Müh. Evrim YÜKSEL

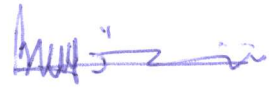
Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 10 / 06 /2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof.Dr.
Osman TUTKUN
Jüri Başkanı


Prof. Dr.
İ. Ayhan ŞENGİL
Üye


Doc. Dr.
Aykan KARADEMİR
Üye


Prof.Dr.
Bülent ŞENGÖRÜR
Üye


Doç. Dr.
Ertan DURMUŞOĞLU
Üye

TEŞEKKÜR

Çalışmamda desteğini esirgemeyen, maddi manevi her konuda yardımda bulunan, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım sevgili hocam Prof. Dr. İ.Ayhan Şengil'e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca değerli katkılarından dolayı Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünden değerli hocam Prof. Dr. Bülent ŞENGÖRÜR'e ve Kimya bölümünden Sayın Prof. Dr. Osman TUTKUN'a, Çevre Mühendisliği bölümündeki çalışma arkadaşlarıma, Yapı İşleri Teknik Daire Başkanlığında bana manevi desteklerini esirgemeyen mesai arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca beni bugünlere getiren aileme başta anneanneme teşekkürü bir borç bilirim.

Evrin YÜKSEL

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	x
TABLolar LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xix
SUMMARY.....	xx

BÖLÜM 1.

GİRİŞ	1
1.1. Ulaşılmaması İstenen Hedefler	1

BÖLÜM 2.

DETERJANLARIN TANITIMI.....	2
2.1. Yüzey Aktif Maddeler.....	3
2.2. Yüzey Aktif Madde Teorisine Giriş.....	3
2.2.1. Adsorpsiyon.....	4
2.2.2. Miseller.....	4
2.2.3. Çözünürlük.....	5
2.2.4. Islanma (Wetting).....	5
2.2.5. Dispersiyon.....	6
2.2.6. Köpürme ya da köpürememe.....	6
2.2.7. Çözünebilme, emülsiyonlar ve mikroemülsiyonlar.....	7
2.3. Deterjan Etkisi.....	7

2.4. Yüzey Aktif Madde Çeşitleri.....	8
2.4.1. Anyonik yüzey aktif maddeler.....	9
2.4.2. Katyonik yüzey aktif maddeler.....	10
2.4.3. İyonik olmayan yüzey aktif maddeler.....	11
2.4.4. Amfoterik yüzey aktif maddeler.....	12
2.5. Deterjan Endüstrisinin Gelişimi.....	12
2.6. Deterjan Endüstrisinin Dünya Çapındaki Gelişimi.....	13
2.7. Türkiye’de Deterjan Üretimi.....	14
2.8. Deterjanların Çevre Sularına Ve İnsan Sağlığına Etkileri.....	15
2.9. Alıcı Ortamda Müsaade Edilen Deterjan Konsantrasyonu.....	16
2.9.1 Türkiye’de deterjanlarla ilgili standart ve yönetmelikler.....	16
2.10. Deterjanların Arıtma Yöntemleri.....	17
2.10.1. Deterjan üretiminde kategorizasyon ve arıtma yaklaşımları.....	17
2.10.2. Arıtma yöntemleri.....	18
2.11. Deterjanlarla İlgili Daha Önce Yapılmış Bazı Bilimsel Çalışmalar.....	19

BÖLÜM 3.

ELEKTROKOAGÜLASYON	22
3.1. Konunun Bilimsel Uygulamadaki Yeri Ve Önemi.....	22
3.1.1. Kolloidal stabilite ve kolloidlerin özellikleri.....	22
3.1.2. Kolloid türleri.....	23
3.2. Elektrokoagülasyon Tekniği.....	23
3.2.1. Elektrodlardaki reaksiyonlar.....	25
3.3. Elektrokoagülasyon Teknolojisinin Açıklanması.....	28
3.4. Elektrokoagülasyonla, Kimyasal Koagülasyonun Ekonomik Anlamda Kıyaslanması.....	30
3.5. Konuyla İlgili Daha Önce Yapılmış Endüstriyel Uygulamalar.....	31
3.6. Konuyla İlgili Daha Önce Yapılmış Bilimsel Çalışmalar.....	32

BÖLÜM 4.

ELEKTRO OKSİDASYON.....	43
4.1. Fenton Yöntemi (H_2O_2/Fe^{2+}).....	43

4.1.1. Fenton sisteminin avantajları.....	44
4.1.2. İşleme etki eden faktörler.....	45
4.1.3. Demir konsantrasyonunun etkisi.....	45
4.1.4. Demir iyonu türünün etkisi.....	45
4.1.5. H ₂ O ₂ konsantrasyonunun etkisi.....	45
4.1.6. Sıcaklık, pH, reaksiyon zamanı etkisi.....	46
4.2. Foto-Fenton Yöntemi (UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺).....	46
4.2.1. Foto-Fenton sisteminin avantajları.....	47
4.2.2. Foto-Fenton sisteminde gerçekleşen reaksiyonun mekanizması...48	
4.2.3. İşleme etki eden faktörler.....	48
4.3. Elektrokimyasal Yöntemler.....	48
4.3.1. Anodik oksidasyon.....	49
4.3.2. Elektro-Fenton yöntemi.....	49
4.3.2.1. Elektro-Fenton sisteminin avantajları.....	50
4.3.2.2. Prosesin giderilebilir dezavantajları.....	50
4.3.2.3. Elektro-Fenton sisteminde gerçekleşen reaksiyonlar.....	50
4.3.3. OH [•] radikalinin oluşumuna ilişkin reaksiyonlar.....	51
4.3.4. Çalışma elektrodlarının özellikleri.....	51
4.4. OH [•] Radikalleri.....	52
4.5. Konuyla İlgili Daha Önce Yapılmış Bilimsel Çalışmalar.....	52

BÖLÜM 5.

DENEYSEL ÇALIŞMA.....	65
5.1. Materyal ve Metod.....	65
5.1.1. Deneysel çalışmada kullanılan yüzey aktif maddeler.....	65
5.1.2. Deneysel çalışmada kullanılan cihazlar ve kimyasal maddeler...65	
5.1.3. Deneysel çalışmada kullanılan reaktör ve deneysel düzenekler...66	
5.2. Metodlar.....	67
5.2.1. SDS ve DBS'nin peroksikoagülasyonla oksidasyon prosesi.....	67
5.2.2. Elektrofenton yöntemiyle oksidasyon.....	68
5.3. Deney Bulgular.....	71

5.3.1. SDS ve DBS'nin peroksikoagülasyonla oksidasyon prosesi.....	71
5.3.1.1. SDS ve DBS oksidasyonu için kinetik modelleme.....	81
5.3.2. SDS ve DBS'nin elektrofenton yöntemiyle oksidasyonu.....	84
5.3.2.1. SDS ve DBS oksidasyonlarının kinetik modellenmesi.....	92
5.3.3. Peroksikoagülasyonla oksidasyon prosesi elektrik enerji tüketimi.....	94
5.3.3.1. Peroksikoagülasyonla oksidasyon prosesi spesifik elektrik enerji tüketimi hesabı.....	104
5.3.4. Elektrofenton oksidasyonunda enerji tüketimi.....	105
5.3.4.1. Spesifik elektrik enerji tüketimi hesabı.....	114
5.4. Endüstriyel Bir Uygulama; Deterjan Endüstrisi Atıksularının Peroksi-Elektrokoagülasyon ve Elektrofenton Yöntemiyle Arıtılması.....	115
5.4.1. Fabrika ve arıtma tesisi bilgisi.....	115
5.4.2. Materyal ve metod.....	115
5.4.2.1. Peroksikoagülasyonla oksidasyon prosesi.....	116
5.4.2.2. Elektrofenton yöntemiyle oksidasyon.....	117
5.4.3. Deneysel bulgular.....	118
5.4.3.1. Peroksi-Elektrokoagülasyon yöntemiyle arıtılması.....	118
5.4.3.2. Deterjan endüstrisi atıksularının elektrofenton yöntemiyle arıtılması.....	125
5.5. SDS ve DBS Giderme Teknolojilerinin Kıyaslanması.....	132
5.6. SDS ve DBS İle Yapılan Deneylerden Elde Edilen Çamurların FT-IR Analizi.....	134
5.6.1. SDS ve DBS'den alınan FT-IR analiz sonuçları.....	136
5.6.2. SDS ve DBS'nin peroksikoagülasyon oksidasyonu ile oluşan çamurun FT-IR analiz sonuçları.....	140
5.6.3. SDS ve DBS'nin elektrofentonla oksidasyonu ile oluşan çamurun FT-IR analiz sonuçları.....	144
5.6.4. Saf suyun peroksikoagülasyonla oksidasyonu ile oluşan çamurun FT-IR analiz sonuçları.....	148

BÖLÜM 6.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	150
6.1. SDS ve DBS'nin Peroksikoagülasyonla Oksidasyon Prosesiyle Alınan Sonuçlar.....	150
6.2. SDS ve DBS'nin Elektrofenton Yöntemiyle Alınan Sonuçlar.....	151
6.3. Peroksikoagülasyonla Oksidasyon Prosesi Elektrik Enerji Tüketimi Sonuçları.....	151
6.4. Elektrofenton Oksidasyonunda Enerji Tüketimi Sonuçları.....	153
6.5. Deterjan Endüstrisi Atıksularının Peroksi-Elektrokoagülasyon ve Elektrofenton Yöntemiyle Arıtılmasından Elde Edilen Sonuçlar.....	154
6.6. SDS ve DBS İle Yapılan Deneylerden Elde Edilen Çamurların FT-IR Analizi Sonuçları.....	155
6.7. Öneriler.....	156
KAYNAKLAR.....	157
ÖZGEÇMİŞ.....	173

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	:Amper
ABS	:Alkil benzen sülfonat
AE	:Polioksietilen alkil eter
AET	:Avrupa Ekonomik Topluluğu
AKM	:Askıda Katı Madde(mg/L)
AO	:alkil dimetil amin oksit
AOP	:İleri oksidasyon prosesleri(advanced oxidation processes)
APE	: alkil fenol etoksilat
AT	:Avrupa Topluluğu
BOİ	:Biyolojik Oksijen İhtiyacı
BDD	: Baklava biçimli borla kaplı yüzeyli elektrod malzemesi
c	:SDS ve DBS Giderme hızı(%)
c_{max}	: Maksimum % giderme hızı
$^{\circ}C$:Santigrad derece
CF	:Klasik Fenton
CMC	: Kritik misel konsantrasyonu
CST	:Kritik katı gerilimi
DADMAC	:dialkil dimetil amonyum klorür
DBS	: dodesil benzen sülfonat
DCDE	:diklorodietil eter
DKE	: Doygun Kalomel Elektrodu
DMP	: dimetil ftalat
DPE	: di alkil ftalat esterleri
E	:Elektrik Enerjisi (kilowatsaat)
E^0	:Sistemin iç enerjisi, potansiyeli
EC	:Elektrokoagülasyon
ECF	: Elektro-koagülasyon-flotasyon

EDTA	: Etilen diamin tetra asetik asit
EF	:Elektrofenton
EPA	: A.B.D.Çevre Koruma Ajansı
F	:Faraday sabiti(96487C/mol)
Fe _i	:Başlangıç demir konsantrasyonu
FT-IR	:Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre
GPM	:galon/dakika
hν	:ışınma
I	:Amper
İSKİ	:İstanbul su ve kanalizasyon idaresi
K	:Kelvin
k, k ₀ , k ₂	:hız sabitleri
KOI	:Kimyasal Oksijen İhtiyacı
LABS	: Liner alkil benzen sülfonatlar
LAS	: Lineer alkil benzen sulfonat
M	:Metal
n	:elektron sayısı
NB	:nitrobenzen
SDS	: sodyum dodesil sülfat
SDBS	: sodyum dodesil benzen sülfonat
SEET	: Spesifik elektrik enerjisi
T	:işletme sıcaklığı
t	:süre
t _{EC}	:EC prosesinin saatlik süresi
TOK	:Toplam organik karbon
TS	:Türk Standartları
TSE	:Türk Standartları Enstitüsü
U	:Voltaj
UV	:Ultraviole ışınları
QAS	:Dörtlü amonyum yüzey aktif maddeler
WHO	:Dünya Sağlık Örgütü
φ	: Elektrokoagülasyon prosesin akım verimi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Bir yüzey aktif molekülü.....	4
Şekil 2.2.	Kraft Noktası.....	5
Şekil 2.3.	Arıtma Yöntemleri Genel Şeması.....	19
Şekil 3.1.	Elektrokoagülasyon uygulanan metal kaplama tesisinden alınan su numuneleri.....	24
Şekil 3.2.	Paralel bağlı monopolar elektrodlu bir EC reaktör.....	28
Şekil 3.3.	Seri bağlı monopolar elektrodlu bir EC reaktör.....	28
Şekil 3.4.	Paralel bağlı bipolar elektrodlu EC reaktör.....	29
Şekil 3.5.	Mezbaha sularından bir görünüm ve EC' den geçirilmiş atık su numunesi.....	32
Şekil 3.6.	Farklı elektrod düzenlemelerinden örnek fotoğraflar.....	35
Şekil 4.1.	Fenton oksidasyon proses çeşitleri.....	53
Şekil 5.1.	SDS ($C_{12}H_{25}NaO_4S$) 'nin kimyasal yapısı.....	65
Şekil 5.2.	DBS ($C_{18}H_{39}NaO_3S$)'nin kimyasal yapısı.....	65
Şekil 5.3.	Paralel bağlı bipolar elektrodlu EC reaktör.....	67
Şekil 5.4.	Karıştırıcı üzerindeki deney düzeneği.....	68
Şekil 5.5.	Güç kaynağı, ampermetre ve voltmetre.....	68
Şekil 5.6.	Deneyde kullanılan plakaların genel görünüşü.....	69
Şekil 5.7.	Elektrofenton reaktörü.....	70
Şekil 5.8.	Sisteme verilen oksijen ve deneysel çalışmadan genel bir görünüşü.....	70
Şekil 5.9.	SDS ve DBS içeren numunelerde hidrojen peroksitin etkisinin incelenmesi.....	72
Şekil 5.10.	SDS ve DBS içeren numunelerde pH etkisinin incelenmesi.....	74
Şekil 5.11.	SDS ve DBS'li numunelerde elektroliz süresinin incelenmesi.....	75
Şekil 5.12.	SDS giderme verimine bekleme süresinin etkisi	76
Şekil 5.13.	DBS giderme verimine bekleme süresinin etkisi.....	77
Şekil 5.14.	SDS ve DBS içeren numunelerde akım yoğunluğunun incelenmesi.....	78

Şekil 5.15.	SDS ve DBS içeren numunelerde ilave edilen NaCl'ün incelenmesi.....	79
Şekil 5.16.	SDS ve DBS'li numunelerde konsantrasyon değişikliklerinin incelenmesi.....	81
Şekil 5.17.	Farklı giderme verimlerinde SDS'nin Pseudo ikinci mertebe kinetik modeli.....	82
Şekil 5.18.	SDS gideriminde elektroliz süresinin etkisi.....	82
Şekil 5.19.	Farklı giderme verimlerinde DBS'nin Pseudo ikinci mertebe kinetik modeli.....	83
Şekil 5.20.	DBS gideriminde elektroliz süresinin etkisi.....	83
Şekil 5.21.	SDS ve DBS gideriminde ilave edilen oksijen debisinin etkisinin incelenmesi.....	84
Şekil 5.22.	Elektrofüton Prosesinde SDS ve DBS 'nin oksidasyon verimi üzerinde pH'nın etkisinin incelenmesi.....	87
Şekil 5.23.	SDS gideriminde elektroliz süresinin incelenmesi.....	87
Şekil 5.24.	DBS gideriminde elektroliz süresinin incelenmesi.....	88
Şekil 5.25.	SDS ve DBS giderimine akım yoğunluğunun etkisi.....	89
Şekil 5.26.	SDS ve DBS giderimine iletkenliğin etkisi.....	90
Şekil 5.27.	SDS giderimine başlangıç konsantrasyonunun etkisi.....	91
Şekil 5.28.	DBS giderimine konsantrasyonun etkisi.....	91
Şekil 5.29.	Farklı giderme verimlerinde SDS'nin Pseudo ikinci mertebe kinetik modeli.....	92
Şekil 5.30.	SDS gideriminde elektroliz süresinin etkisi.....	93
Şekil 5.31.	Farklı giderme verimlerinde DBS'nin Pseudo ikinci mertebe kinetik modeli.....	93
Şekil 5.32.	DBS gideriminde elektroliz süresinin etkisi.....	94
Şekil 5.33.	SDS gideriminde elektroliz süresinin ve enerji tüketiminin incelenmesi.....	95
Şekil 5.34.	DBS gideriminde elektroliz süresinin ve enerji tüketiminin incelenmesi.....	96
Şekil 5.35.	SDS gideriminde akım yoğunluğunun ve enerji tüketiminin incelenmesi.....	96
Şekil 5.36.	DBS gideriminde akım yoğunluğunun ve enerji tüketiminin etkisi...97	97

Şekil 5.37.	SDS gideriminde iletkenliğin ve enerji tüketiminin etkisi.....	98
Şekil 5.38.	DBS gideriminde iletkenliğin ve enerji tüketiminin etkisi.....	99
Şekil 5.39.	SDS gideriminde peroksit konsantrasyonunun ve enerji tüketiminin etkisi.....	99
Şekil 5.40.	DBS gideriminde hidrojen peroksit konsantrasyonunun ve enerji tüketiminin etkisi.....	100
Şekil 5.41.	SDS gideriminde pH'nın ve enerji tüketiminin etkisi.....	101
Şekil 5.42.	DBS gideriminde pH'nın ve enerji tüketiminin etkisi.....	101
Şekil 5.43.	SDS gideriminde konsantrasyon değişiminin ve enerji tüketiminin etkisi.....	102
Şekil 5.44.	DBS gideriminde konsantrasyon değişiminin ve enerji tüketiminin etkisi.....	103
Şekil 5.45.	SDS giderimine elektroliz süresinin ve enerji tüketiminin incelenmesi.....	106
Şekil 5.46.	DBS giderimine elektroliz süresinin ve enerji tüketiminin etkisi.....	107
Şekil 5.47.	SDS giderimine akım yoğunluğunun ve enerji tüketiminin etkisi.....	107
Şekil 5.48.	DBS giderimine akım yoğunluğunun ve enerji tüketiminin etkisi.....	108
Şekil 5.49.	SDS giderimine iletkenliğin ve enerji tüketiminin etkisi.....	109
Şekil 5.50.	DBS giderimine iletkenliğin ve enerji tüketiminin etkisi.....	110
Şekil 5.51.	SDS giderimine oksijenin ve enerji tüketiminin etkisi.....	110
Şekil 5.52.	DBS giderimine oksijenin ve enerji tüketiminin etkisi.....	111
Şekil 5.53.	SDS giderimine pH ve enerji tüketiminin etkisi.....	112
Şekil 5.54.	DBS giderimine pH ve enerji tüketiminin etkisi.....	112
Şekil 5.55.	SDS giderimine konsantrasyon ve enerji tüketiminin etkisi.....	113
Şekil 5.56.	DBS giderimine konsantrasyon ve enerji tüketiminin etkisi.....	114
Şekil 5.57.	Deterjan endüstrisi atıksuyunda yüzey aktif madde konsantrasyonunun akım yoğunluğu ile değişimi.....	118
Şekil5.58.	Deterjan endüstrisi atıksuyunda KOI'nin akım yoğunluğu ile değişimi	119
Şekil 5.59.	Deterjan endüstrisi atıksuyunun peroksi-elektrokoagülasyon ile artırılmasında yüzey aktif madde konsantrasyonunun pH ile değişimi.....	120
Şekil 5.60.	Deterjan endüstrisi atık suyunun peroksi elektrokoagülasyon yöntemi	

	ile arıtılmasında KOI değerinin pH ile değişimi.....	121
Şekil 5.61.	Deterjan endüstrisi atık suyunun peroksi elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılmasında yüzey aktif madde konsantrasyonunun H ₂ O ₂ konsantrasyonu ile değişimi.....	122
Şekil 5.62.	Deterjan endüstrisi atık suyunun peroksi elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılmasında KOI değerinin hidrojen peroksit konsantrasyonuna olan etkisi	122
Şekil 5.63.	Deterjan endüstrisi atık suyunun peroksi elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılmasında yüzey aktif madde konsantrasyonunun elektroliz süresi ile değişimi.....	123
Şekil 5.64.	Deterjan endüstrisi atık suyunun peroksi elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılmasında KOI değerinin elektroliz süresine olan etkisi.....	124
Şekil 5.65.	Elektrofenton yöntemiyle deterjan atıksuyu arıtımında elektroliz süresinin yüzey aktif madde konsantrasyonuna olan etkisi.....	125
Şekil 5.66.	Elektrofenton yöntemiyle deterjan atıksuyu arıtımında elektroliz süresinin KOI'ye olan etkisi.....	126
Şekil 5.67.	Elektrofenton yöntemiyle deterjan atıksuyu arıtımında iletkenliğin konsantrasyona olan etkisi	127
Şekil 5.68.	Elektrofenton yöntemiyle deterjan atıksuyu arıtımında iletkenliğin KOI'ye olan etkisi.....	127
Şekil 5.69.	Elektrofenton yöntemiyle deterjan atıksu arıtımında akım yoğunluğunun konsantrasyona olan etkisi.....	128
Şekil 5.70.	Elektrofenton yöntemiyle deterjan atıksuyu arıtımında akım yoğunluğunun KOI'ye olan etkisi.....	129
Şekil 5.71.	Elektrofenton yöntemiyle deterjan atıksu arıtımında pH'ın yüzey aktif madde konsantrasyonuna olan etkisi.....	129
Şekil 5.72.	Elektrofenton yöntemiyle deterjan atıksuyu arıtımında pH'ın KOI'ye olan etkisi.....	130
Şekil 5.73.	Elektrofenton yöntemiyle deterjan atıksu arıtımında oksijen debisinin yüzey aktif madde konsantrasyonuna olan etkisi.....	131
Şekil 5.74.	Elektrofenton yöntemiyle deterjan atıksuyu arıtımında oksijen debisinin KOI'ye olan etkisi.....	131

Şekil 5.75. FT-IR analiz sonuçları.....	135
Şekil 5.76. SDS ve DBS'den alınan FT-IR analiz sonuçları.....	136
Şekil 5.77. SDS'den alınan FT-IR analiz sonuçları.....	137
Şekil 5.78. DBS'den alınan FT-IR analiz sonuçları.....	138
Şekil 5.79. SDS ve DBS'nin peroksikoagülasyon oksidasyonu ile oluşan çamurun FT-IR analiz sonuçları.....	140
Şekil 5.80. SDS'nin peroksikoagülasyon oksidasyonu ile oluşan çamurun FT-IR analiz sonuçları.....	141
Şekil 5.81. DBS'nin peroksikoagülasyon oksidasyonu ile oluşan çamurun FT-IR analiz sonuçları.....	142
Şekil 5.82. SDS ve DBS'nin elektrofenton oksidasyonu ile oluşan çamurun FT-IR analiz sonuçları.....	144
Şekil 5.83. SDS'nin oksijen ilavesiyle elektro koagülasyonla oksidasyonu ile oluşan çamurun FT-IR analiz sonuçları.....	145
Şekil 5.84. DBS'nin oksijen ilavesiyle elektrokoagülasyonla oksidasyonu ile oluşan çamurun FT-IR analiz sonuçları.....	146
Şekil 5.85. Saf suyun peroksikoagülasyonla oksidasyonu ile oluşan çamurun FT-IR analiz sonuçları.....	149

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Kimya sanayii sektöründe deterjan üretimi ve benzerleri tablosu.....	17
Tablo 2.2.	Sabun ve Deterjan Endüstrisi atıksularına uygulanan arıtma yöntemleri.....	18
Tablo 3.1.	İşletme bedellerinin kıyaslaması.....	30
Tablo3.2.	Elektrokoagülasyon sonuçları.....	31
Tablo 3.3.	Makale parametrelerinin kıyaslanması.....	39
Tablo 5.1.	SDS ve DBS giderme verimine hidrojen peroksitin etkisi.....	72
Tablo 5.2.	SDS ve DBS giderme verimine pH'ın etkisi.....	74
Tablo 5.3.	SDS ve DBS giderme verimine elektroliz süresinin etkisi.....	75
Tablo 5.4.	SDS giderme verimine bekleme süresinin etkisi.....	76
Tablo 5.5.	DBS giderme verimine bekleme süresinin etkisi.....	76
Tablo 5.6.	SDS ve DBS giderme verimine akım yoğunluğuna etkisi.....	78
Tablo 5.7.	SDS ve DBS giderme verimine iletkenliğin etkisi.....	79
Tablo 5.8.	SDS ve DBS giderme verimine yüzey aktif madde konsantrasyonunun etkisi.....	80
Tablo 5.9.	SDS'nin t, t/c oranları tablosu.....	82
Tablo 5.10.	SDS gideriminde elektroliz süresinin etkisi.....	82
Tablo 5.11.	DBS'nin t, t/c oranları tablosu.....	83
Tablo 5.12.	DBS gideriminde elektroliz süresinin etkisi.....	83
Tablo 5.13.	SDS ve DBS gideriminde ilave edilen oksijen debisinin etkisi.....	84
Tablo 5.14.	SDS ve DBS gideriminde pH'nın etkisinin incelenmesi.....	86
Tablo 5.15.	SDS gideriminde elektroliz süresinin incelenmesi.....	87
Tablo 5.16.	DBS gideriminde elektroliz süresinin incelenmesi.....	88
Tablo 5.17.	SDS ve DBS giderimine akım yoğunluğunun etkisi.....	89
Tablo 5.18.	SDS ve DBS giderimine iletkenliğin etkisi.....	90
Tablo 5.19.	SDS giderimine konsantrasyonun etkisi.....	91
Tablo 5.20.	DBS giderimine konsantrasyonun etkisi.....	91

Tablo 5.21.	SDS'nin t, t/c oranları tablosu.....	92
Tablo 5.22.	SDS gideriminde elektroliz süresinin etkisi.....	92
Tablo 5.23.	DBS'nin t, t/c oranları tablosu.....	93
Tablo 5.24.	DBS gideriminde elektroliz süresinin etkisi.....	94
Tablo 5.25.	SDS gideriminde elektroliz süresinin ve enerji tüketiminin etkisi.....	95
Tablo 5.26.	DBS gideriminde elektroliz süresinin ve enerji tüketiminin etkisi.....	95
Tablo 5.27.	SDS gideriminde akım yoğunluğunun ve enerji tüketiminin etkisi....	96
Tablo 5.28.	DBS gideriminde akım yoğunluğunun ve enerji tüketiminin etkisi....	97
Tablo 5.29.	SDS gideriminde iletkenliğin ve enerji tüketiminin etkisi.....	97
Tablo 5.30.	DBS gideriminde iletkenliğin ve enerji tüketiminin etkisi.....	98
Tablo 5.31.	SDS gideriminde peroksit konsantrasyonunun ve enerji tüketiminin etkisi.....	99
Tablo 5.32.	DBS gideriminde hidrojen peroksit konsantrasyonunun ve enerji tüketiminin etkisi.....	100
Tablo 5.33.	SDS gideriminde pH'nın ve enerji tüketiminin etkisi.....	100
Tablo 5.34.	DBS gideriminde pH'nın ve enerji tüketiminin etkisi.....	101
Tablo 5.35.	SDS gideriminde konsantrasyon değişiminin ve enerji tüketiminin etkisi.....	102
Tablo 5.36.	DBS gideriminde konsantrasyon değişiminin ve enerji tüketiminin etkisi.....	102
Tablo 5.37.	Optimum şartlarda SDS için elde edilen sonuçlar.....	105
Tablo 5.38.	Optimum şartlarda DBS için elde edilen sonuçlar.....	105
Tablo 5.39.	SDS giderimine elektroliz süresinin ve enerji tüketiminin etkisi.....	106
Tablo 5.40.	DBS giderimine elektroliz süresinin ve enerji tüketiminin etkisi.....	106
Tablo 5.41.	SDS giderimine akım yoğunluğunun ve enerji tüketiminin etkisi....	107
Tablo 5.42.	DBS giderimine akım yoğunluğunun ve enerji tüketiminin etkisi....	108
Tablo 5.43.	SDS giderimine iletkenliğin ve enerji tüketiminin etkisi.....	109
Tablo 5.44.	DBS giderimine iletkenliğin ve enerji tüketiminin etkisi.....	109
Tablo 5.45.	SDS giderimine oksijenin ve enerji tüketiminin etkisi.....	110
Tablo 5.46.	DBS giderimine oksijenin ve enerji tüketiminin etkisi.....	111
Tablo 5.47.	SDS giderimine pH ve enerji tüketiminin etkisi.....	111
Tablo 5.48.	DBS giderimine pH ve enerji tüketiminin etkisi.....	112
Tablo 5.49.	SDS giderimine konsantrasyon ve enerji tüketiminin etkisi.....	113

Tablo 5.50.	DBS giderimine konsantrasyon ve enerji tüketiminin etkisi.....	113
Tablo 5.51.	Optimize şartlarda SDS ve DBS için hesaplanan değerler.....	114
Tablo 5.52.	Deterjan fabrikası atıksuyunun karakterizasyon sonuçları.....	116
Tablo 5.53.	Deterjan endüstrisi atıksuyunda yüzey aktif madde konsantrasyonunun akım yoğunluğu ile değişimi.....	118
Tablo 5.54.	Deterjan endüstrisi atıksuyunda KOI'nin akım yoğunluğu ile değişimi	119
Tablo 5.55.	Deterjan endüstrisi atıksuyunun peroksi elektrokoagülasyon ile arıtılmasında yüzey aktif madde konsantrasyonunun pH ile değişimi.....	120
Tablo 5.56.	Deterjan endüstrisi atık suyunun peroksi elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılmasında KOI değerinin pH ile değişimi	120
Tablo 5.57.	Deterjan endüstrisi atık suyunun peroksi elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılmasında yüzey aktif madde konsantrasyonunun H ₂ O ₂ konsantrasyonu ile değişimi.....	121
Tablo 5.58.	Deterjan endüstrisi atık suyunun peroksi elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılmasında KOI değerinin hidrojen peroksit konsantrasyonuna olan etkisi.....	122
Tablo 5.59.	Deterjan endüstrisi atık suyunun peroksi elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılmasında yüzey aktif madde konsantrasyonunun elektroliz süresi ile değişimi	123
Tablo 5.60.	Deterjan endüstrisi atık suyunun peroksi elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılmasında KOI değerinin elektroliz süresine olan etkisi.....	124
Tablo 5.61.	Elektrofenton yöntemiyle deterjan atıksuyu arıtımında elektroliz süresinin konsantrasyona olan etkisi	125
Tablo 5.62.	Elektrofenton yöntemiyle deterjan atıksuyu arıtımında elektroliz süresinin KOI'ye olan etkisi.....	126
Tablo5.63.	Elektrofenton yöntemiyle deterjan atıksu arıtımında iletkenliğin konsantrasyona olan etkisi.....	126
Tablo 5.64.	Elektrofenton yöntemiyle deterjan atıksuyu arıtımında iletkenliğin KOI'ye olan etkisi.....	127
Tablo 5.65.	Elektrofenton yöntemiyle deterjan atıksu arıtımında akım yoğunluğunun yüzey aktif madde konsantrasyonuna olan etkisi.....	128

Tablo 5.66. Elektrofenton yöntemiyle deterjan atıksuyu arıtımında akım yoğunluğunun KOI'ye olan etkisi.....	128
Tablo 5.67. Elektrofenton yöntemiyle deterjan atıksu arıtımında pH'ın yüzey aktif madde konsantrasyonuna olan etkisi.....	129
Tablo 5.68. Elektrofenton yöntemiyle deterjan atıksuyu arıtımında pH'ın KOI'ye olan etkisi.....	130
Tablo 5.69. Elektrofenton yöntemiyle deterjan atıksu arıtımında oksijen debisinin yüzey aktif madde konsantrasyonuna olan etkisi.....	130
Tablo 5.70. Elektrofenton yöntemiyle deterjan atıksuyu arıtımında oksijen debisinin KOI'ye olan etkisi.....	131
Tablo 5.71. Makale çalışmalarından elde edilen sonuçların kıyas tablosu.....	133
Tablo 5.72. SDS için pik yoğunluk değerleri.....	136
Tablo 5.73. DBS için pik yoğunluk değerleri.....	138
Tablo 5.74. SDS'in peroksikoagülasyon sonrası oluşan pik yoğunluk değerleri...	141
Tablo 5.75. DBS'nin peroksikoagülasyon oksidasyonu ile oluşan pik yoğunluk değerleri.....	142
Tablo 5.76. SDS'nin elektrofenton oksidasyonu ile oluşan pik yoğunluk değerleri.....	144
Tablo 5.77. DBS'nin elektrofenton oksidasyonu ile oluşan pik yoğunluk değerleri.....	146
Tablo 5.78. Saf suyun peroksikoagülasyonla oksidasyonu ile oluşan pik yoğunluk değerleri.....	148

ÖZET

Anahtar kelimeler: Elektrokoagülasyon, deterjan, yüzey aktif madde, atıksu, fenton oksidasyonu, peroksi koagülasyon

Deterjan ham maddesi evsel ve endüstriyel amaçla yaygın olarak kullanılmaktadır. Deterjan kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Deterjanlar biyolojik olarak ayrışmamakta ve uzun süre doğada kalabilmektedir. Koagülasyon flokülasyon metoduyla arıtma tek başına yetersiz kalmakta, kimyasal oksidasyon metoduyla en iyi sonuçlara ulaşılmaktadır.

Bu çalışmada elektrokimyasal metodlar deterjan atıksularına uygulanmıştır. Anyonik yüzey aktif maddeler (SDS ve DBS) ile peroksi-elektrokoagülasyon ve elektrofenton yöntemleriyle pilot tesiste laboratuvar ölçeğinde çalışılmış, orijinal deterjan atıksuları da çalışmada kullanılmıştır.

Peroksi-elektrokoagülasyon prosesinde paralel bağlı bipolar demir plakalardan yararlanılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda, pH akım yoğunluğu, karıştırma hızı, elektroliz süresi, bekleme süresi, iletkenlik, hidrojen peroksit miktarı, konsantrasyon gibi parametreler incelenmiştir. Ardından elektrofenton çalışmalarında grafit katod kullanılarak ve ortama oksijen verilerek akım yoğunluğu, pH, karıştırma hızı, elektroliz süresi, iletkenlik, oksijen miktarı, konsantrasyon, gibi parametreler incelemiştir. Bir deterjan fabrikasından alınan numunelerle de benzer çalışmalar yürütülmüştür. Prosesin akım verimi, spesifik elektrik enerji tüketimi, minimum enerji tüketimi de hesaplanmıştır. Kullanılan kimyasal maddelerin ve elektrokoagülasyon sonucu elde edilen çamurun kurutulmasıyla FT-IR spektrumları elde edilmiştir.

THE REMOVAL OF SURFACTANT WASTE WATER BY ELECTRO FENTON METHOD

SUMMARY

Key Words: Electrocoagulation, Detergent, Surfactant Wastewater, Fenton Oxidation, Peroxy Coagulation

The surfactants widely used in the household and industrial detergents. Using detergent is growing more and more. Surfactants are environmentally persistent and bioaccumulative and they remain in the environment very long time. Although using only coagulation and flocculation methods is not enough to eliminate surfactants; chemical oxidation method gives best solutions.

In this study; we were studied electrochemical methods with detergent waste waters. Anionic surfactants (SDS and DBS) can be achieved by peroxicoagulation and electro fenton method both at laboratory and pilot scale and original detergent wastes is used in our study too.

In peroxi coagulation method, we were used to bipolar iron electrodes in parallel connection. Experiments were conducted to examine the effects of pH, current density, change of concentration, elektrolysis time, waiting time, conductivity, amounts of hydrogen peroxide (H_2O_2), on the surfactant removal. Afterthat graphite cathode is used to remove surfactants from waste water. Oxygen tank is used for adding oxygen to the pilot system. Experiments were conducted to examine the effects of pH, current density, change of concentration, elektrolysis time, waiting time, conductivity, amounts of oxygen (O_2), on the surfactant removal. Lastly original detergent wastes is used in our study. We examined similar experiments. In addition of our research; we examined current efficiency, minumum energy consumption and electrical energy consumption. In addition, drying sludge studies of surfactants and orginal surfactants were also examined with IR spectra.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Deterjan ham maddesi biyolojik olarak ayrışmamakta ve uzun süre doğada kalabilmektedir. Koagülasyon flokülasyon metoduyla arıtma tek başına yetersiz kalmakta, kimyasal oksidasyon metoduyla en iyi sonuçlara ulaşılmaktadır. Bu çalışmada; elektrokimyasal yöntemlerin uygulanması mümkün olan deterjan atık sularının karakterizasyonu yapılmış; kurulan bir pilot tesis ile atık suların arıtımındaki verim araştırılmıştır. Elektrokoagülasyon konusu son yıllarda dikkati çeken konulardan biri olmuştur. Amacımız değişik uygulama alanlarını literatürde gördüğümüz bu konunun deterjan endüstrisindeki sonuçlarını incelemektir.

1.1. Ulaşılması İstenen Hedefler

Laboratuar ölçeğinde kesikli sistemlerde, daha sonra da endüstriden alınan numuneler üzerinde deneyler yapılarak pH, akım yoğunluğu, karıştırma hızı, elektroliz süresi gibi parametreler incelenerek optimum çalışma koşullarının bulunması hedeflenmiştir. Kinetik modelleme sonrasında, elektrik enerji tüketimi, spesifik elektrik enerji tüketim değerleri hesaplanarak diğer teknolojilerle kıyaslaması yapılmıştır.

BÖLÜM 2. DETERJANLARIN TANITIMI

Sentetik deterjanlardan bahsetmeden önce önemli bir deterjan olan sabunu ele alalım. Sabun uzun zincirli organik yağ asitlerinin Na ve K tuzlarıdır. Sabun asitlere ve ağır metallere karşı stabil değildir. Sabunun gerçekte iki dezavantajı vardır:

- 1) Sert sularla kullanıldığı zaman çözünmeyen çökelekler meydana getirmektedir. Bu da sabunun israfına neden olmaktadır.
- 2) Endüstriyel açıdan sabunun ikinci büyük dezavantajı asidik çözeltilerde kullanılmamasıdır [1].

Bugün artık tamamı ile sabunların yerine göz dikmiş olan petrol bazlı deterjanların kökeni 1. Dünya Savaşı'na dayanmaktadır. İlk sentetik deterjan Almanya'da 1925'te, Amerika'da ise 1930'da elde edildi. 1945'te sentetik deterjan üretiminin sadece %5'i iken 1963'te sabun, sentetiklerin 1/3'ü kadar üretiliyordu [1].

Bu kadar çok sözünü ettiğimiz DETERJAN nedir? Deterjan terimi aslında, temizlemek, tasfiye etmek anlamına gelen "deterge" kelimesinden türemiştir. Pek çok kişi deterjanı temizleme özelliğine sahip kimyasal madde olarak tanımlamakta ise de en uygun gelen tanım Larson'un tanımıdır. Buna göre deterjan;

- 1) Suda çözünen,
- 2) Yüzey gerilimini azaltarak sulu çözeltilerin kapiler içine girmesini sağlayan (İSLATMA etkisi)
- 3) Aglomera teşkil eden partikülleri suya başka maddelerden daha iyi bağlayan (EMÜLSİYON etkisi) bir maddedir.

Oldukça sık kullanılan sentetik deterjan teriminin ise kesin bir tanımı yoktur. Sentetik deterjan olarak bildiğimiz pek çok madde aynı zamanda YÜZEY AKTİF MADDELER olarak da isimlendirilebilir [1]. Deterjanların yapısında yüzey aktif maddeden başka;

- 1) Temizleme özelliğini arttırıcı: alkalihidroksitler, polifosfatlar, silikatlar,
- 2) Çözünürlüğü arttırmak amacıyla: alkoller-glikoller ve gliko-eterler,
- 3) Ağır metalleri ayırmada kullanılan: etilen diamin tetra asetik asit (EDTA),
- 4) Beyazlık ve parlaklık vermek amacıyla: optik beyazlatıcılar,
- 5) Çeşitli boyalar,
- 6) Parfüm bulunur [2].

2.1. Yüzey Aktif Maddeler

Yüzey aktif madde elemanların olmadığı bir endüstriyi hayal etmek çok zordur. Gerçekte birkaç doğal yüzey aktif madde mevcuttur fakat ya ortamda çok az ya da yetersiz miktarda bulunuşundan dolayı istenen ihtiyacı karşılamaktan yoksun kalmaktadır [3].

2.2. Yüzey Aktif Madde Teorisine Giriş

Yüzey aktif maddelerin karakterizasyonunda gerekli olanlar aşağıdaki gibidir: [4, 5]

- 1) Adsorpsiyon
- 2) Yüzey gerilimi ve arayüzey gerilimi
- 3) Miseller
- 4) Katıların ıslanması (Wetting)
- 5) Katıların dispersiyonu
- 6) Köpürme ya da köpürememe

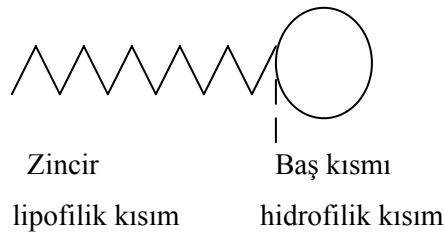
Yüzey aktif madde teorisi özellikle son 20 yılda fiziksel kimya kapsamında yoğun bir şekilde incelenmektedir. Bu yoğun ilginin temel sebebi 1970'lerdeki petrol sıkıntısıdır ve petrolün ve yağın geri kazanımında kaydedilen gelişmeler neticesinde yüzey aktif maddeler ilgi odağı olmuştur [4].

2.2.1. Adsorpsiyon

Pek çok kimyasal madde, yüzey aktif madde olmasa da köpük ve ıslak yüzey üretebilir. Yüzey aktif maddenin temel karakteristiği; yüzeyde sıvıya göre daha yüksek konsantrasyonda bulunması gerekliliğidir. Bu olaya adsorpsiyon denir; sıvı-katı ara yüzeyinde, sıvı-sıvı ara yüzeyinde ve hava-sıvı ara yüzeyinde oluşabilir [4].

Yüzey gerilimi sıvıda mevcut moleküller arasındaki kuvvetlerin sebep olduğu hareketler olarak ifade edilebilir. Sıvıdaki her bir molekül komşu moleküllerle her yöne hareket halindedir [3].

Yüzey aktif maddeler lipofil(yağ seven) ve hidrofil kısım(su seven) olarak iki farklı bölümden oluşur (Şekil 2.1) [3]. Yüzey aktif maddenin katı yüzeylerdeki adsorpsiyonu, yüzeyin yapısına yani hidrofilik (polar) ya da hidrofobik (polar olmayan) oluşuna bağlıdır. Yüzey aktif maddenin en yaygın uygulamaları arasında; deterjan etkisi, ıslanma etkisi, köpürme sayılabilir. Bu durumda sistem dengede değildir [4].



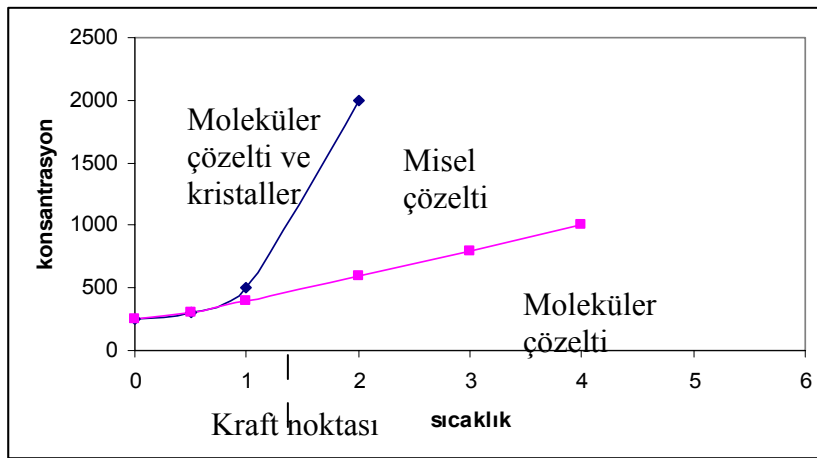
Şekil 2.1. Bir yüzey aktif madde molekülü [8]

2.2.2. Miseller

Belirli bir miktar su alalım ve suya ağır ağır yüzey aktif madde ekleyelim. Suyun yüzey gerilimi bir noktaya dek azalmaya devam eder ve o noktada azalma durur. Bu durma noktasında yüzey aktif madde molekülleri yüzeyi tam doldururlar. Yüzey geriliminin bu noktada minimum olduğu görülür [3]. Yüzey aktif madde moleküllerinin konsantrasyonu artıp tüm yüzeyi kapladıktan sonra, bu fazla

moleküller suda yer alırlar fakat düşük çözünürlükte dirler. Bir araya gelmeye ve daha büyük partiküller oluşturmaya başlarlar ki buna misel denir. Misel oluşumu; yüzey aktif madde çözeltilerinin yüzey gerilimi, tuzluluk, osmotik basınç, elektriksel iletkenlik değerleriyle alakalıdır. Agregasyonun oluştuğu konsantrasyon kritik misel konsantrasyonu adını alır (CMC) [3,4,11]. Yüzey aktif maddenin çözünürlüğü azaldıkça CMC düşer [3].

2.2.3. Çözünürlük



Şekil 2.2. Kraft Noktası

Sulu çözeltilerdeki yüzey aktif maddenin çözünürlüğü sıcaklıkla artar. Benzer şekilde organik maddelerin çoğu da aynı davranışı sergilerler. Şekil 2.2.'deki grafik sıcaklığın sodyum dodesil sulfatın çözünürlüğüne olan etkisini ifade etmektedir. Belirli bir sıcaklıktaki çözünürlük hızlı bir şekilde yükselirken, bu ani sıcaklık değerine kraft noktası denir. Kraft noktasının üzerindeki sıcaklıklarda miseller oluşur [4,11]. Kraft noktasının azaltılması misel oluşumunu artırır, böylece yüzey aktif maddenin hidrofilik karakteri artar ya da hidrofobik karakteri azalır [4].

2.2.4. Islanma (Wetting)

Bir damla su bir yüzeye düştüğünde; su ya yüzeye yayılır (yüzey ıslanır) ya da stabil formda bir damla meydana gelir (yüzey ıslanmaz). Islak olma kabiliyeti çözeltinin

yüzey gerilimine ve kritik katı gerilimine (CST) bağlıdır. Yüzey aktif madde molekülleri, yüzeyin iç kısımlarından dağılmaya yüz tutarlar böylece yüzey gerilimini düşürürler. Yüzey aktif moleküllerinin difüzyonu hızlandıkça, ıslanma olayı da hızlanır [4].

2.2.5.Dispersiyon

Dispersiyon proseslerinde; yeni katı/sıvı ara yüzeyleri oluşur ve yüzey aktif maddeler, katı/sıvı ara yüzeyinde enerjisini azaltarak kolay bir şekilde yeni ara yüzeyleri oluşumunu sağlarlar [4].

2.2.6. Köpürme ya da köpürememe

Yüzey aktif maddelerin çoğu; istenen ya da istenmeyen köpük verirler. Yüzey aktif maddeler hava ara yüzeyde kuvvetli olarak adsorblanırlar ve sulu çözeltilerde köpük oluşumunu sağlarlar. Köpüklenme ve kimyasal yapı arasındaki bazı genel kurallar aşağıda belirtilmiştir:

- 1) Oluşan köpük hacmi, yüzey aktif madde konsantrasyonu artırılarak artırılabilir.
- 2) İyonik yüzey aktif maddeler daha çok köpük üretirler ve iyonik olmayanlara göre köpükler daha stabildir.
- 3) Uzun zincirli hidrofoblar, dallı zincirli hidrofoblara göre daha iyi köpük verirler.
- 4) Köpük miktarı hidrofob zincir uzunluğu arttırıldığında maksimum olur. Hidrofob uzadıkça, yüzey gerilimi azalır ve köpük artar. Zincir uzunluğu büyüdükçe, yüzey aktif madde çözünürlüğü birden azalır.
- 5) İyonik yüzey aktif maddeler artan sıcaklıkla daha iyi köpük verirken, iyonik olmayanlarda tersi durum söz konusudur.
- 6) Polar organik madde ilavesi köpük stabilitesini arttırır [4].

2.2.7. Çözünbilme, emülsiyonlar ve mikroemülsiyonlar

Boya, aşındırıcılar, tekstil, katot kaplama, deri, temizleme ürünleri vs. için kullanılan kimyasallar organik bileşiklerle formulüze edilirler ve suda çözünmezler. Bu maddelerin yerini son yıllarda solventler almıştır. Artan toksisite yüzünden ucuz solventler tercih edilmeye başlanmıştır. Su bazlı ürünler müşterilerin tercihidir; kullanım ve temizleme kolaylığı ve ucuzluğu en önemli sebeptir. Basit bir emülsiyonla mikroemülsiyon arasındaki farka gelince; basit emülsiyonlar stabil değildirler. Mikro emülsiyonlar ise sınırsız olarak stabil halde meydana gelirler [4].

2.3. Deterjan Etkisi

Yüzey aktif madde sistemlerinin deterjan etkisini gösterebilmeleri için; su ile katı partiküller ve su ile substrat madde arasındaki ara gerilimin düşürülmesi; böylece değişik tipteki yüzeylerde ıslanma (wetting) etkisinin başarılması gerekir. Deterjan etkisini en fazla gösteren yüzey aktif madde grubu anyonik gruptur. Bulaşık makinelerinde ve kuru temizlemede; sodyum alkil benzen sulfonat ve sodyum loril sülfat en yaygın kullanılan maddelerdir. Bu anyonik maddeler; hem amfoteriklerle hem de iyonik olmayan maddelerle karıştırılarak da kullanılabilirler [3].

Deterjan etkisinde rol alan en önemli parametre, yıkama sırasındaki pH'dır. Pek çok yağ ve gres çeşidinin 40⁰C civarında eridiği bilinmektedir. Eğer yıkama suyu sıcaksa, yağlı katı maddelerin giderimi daha iyi olmaktadır. Bu sebeplerden alkali ortam ve sıcak su; katı madde gideriminde tercih edilen iki parametredir. Yüksek alkaliniteli endüstrilerde, tamamen otomatik sistemler kullanılmaktadır. Buna rağmen günlük hayatta da kullandığımız temizleme malzemeleri insan derisine çok zarar vermektedir. Kostik fırın temizleyicileri, sodyum hidroksit içerirler. Ağır yapışmış gresin temizlenmesinde kullanılırlar ve sağlık için çok zararlıdır. Evde kullandığımız temizlik ürünleri için tersi durumlar da mevcuttur. Düşük pH'da kullanılan ürünler de söz konusudur. Fakat çamaşır makinesi ürünlerinde, bulaşık makinelerinde kullanılan ürünlerde genellikle yüksek pH ve yüksek sıcaklık tercih edilmektedir. Alkali şartlarda kalsiyum iyonu gibi su sertliğine sebep olan maddeler çözünerek, yıkama prosesine zararlı etkilere sebep olurlar [3].

2.4. Yüzey Aktif Madde Çeşitleri

Yüzey aktif maddeler hidrofilik grubun kimyasal yapısına bağlı olarak sınıflandırılırlar. Bunlar anyonik, katyonik, iyonik olmayan ve amfoterik olmak üzere dört ana gruptur [4,9,12].

- 1) Anyonik: Molekülün yüzey aktif parçası negatif yük taşır.
Örneğin, $C_{12}H_{25}-CO-Na^+$, uzun zincirli bir hidrofobtur ve negatif yüklüdür.
- 2) İyonik olmayan: Molekülün yüzey aktif parçası yük taşımaz.
 $C_{12}H_{25}-O-(CH_2CH_2O)_7-H$ örnek olarak verilebilir.
- 3) Katyonik: Molekülün yüzey aktif parçası pozitif yük taşır.
Örneğin, $C_{12}H_{25}N(CH_3)_3^+Cl^-$ gibi.
- 4) Amfoterik: Molekülün yüzey aktif parçası pozitif ya da negatif yük taşıyabilir, ya da her ikisini taşıma olasılığı şartlara bağlı değişebilir.
 $C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$ örnektir [4].

Yüzey aktif maddelerle ilgili bir takım genel kurallar aşağıda belirtilmiştir, istisnaların kaideyi bozmadığını da belirtelim:

- 1) Anyonik yüzey aktif maddeler, katyoniklerle uyumlu değildir. Terside geçerlidir.
- 2) İyonik olmayan yüzey aktif maddeler ve amfoterikler birbiriyle uyumludur, ayrıca katyoniklerle ve anyoniklerle de uyumludur.
- 3) Düz zincirli alkil grupların varlığı, vizkoziteyi artırır, biyolojik olarak çok daha iyi çözünür. Düz zincirli alkil gruplar, dallanan gruplarla ve halkalı gruplarla kıyaslandığında daha düşük çözünürlük verir.
- 4) Yüzey aktif madde molekülünde birden fazla hidrofilik grup varlığı, çözünürlüğü artırır.
- 5) Eğer yüzey aktif madde etilen oksitle reaksiyona girmişse, oluşan ürünler başlangıçtaki maddeye göre suda daha çok çözünme özelliğine sahiptir. Etilen oksit miktarı arttıkça sudaki çözünürlük daha iyi olur [4].

2.4.1. Anyonik yüzey aktif maddeler

Anyonik yüzey aktif maddelerde lipofil ana gruptur, negatif yük taşır. Sabunlar, anyonik gruptadırlar. Sabun suyla temas ettikten sonra geride kalan maddenin etrafa yapışması, yüzmesi ve grimsi, yeşilimsi bir renk bırakması hoş olmayan bir problemdir. Sabunun alkali şartlarda kullanılabilmesi en önemli dezavantajıdır. Sabunu asidik bir ortama koyduğumuz zaman, çözünmeyen yağ asitleri ve benzer şekilde bir film tabakası meydana gelir [3].

Alkil benzen sulfonik asitlerin sodyum tuzlarında; dallı bir hidrokarbon zincir benzen halkasına bağlıdır. Çok iyi bir yüzey aktif madde olmasına rağmen; çok ağır doğada yok olup, kanalizasyon hatlarında, arıtma tesislerinde problem yaratmaktadır. Bu yüzden liner alkil benzen sülfonatlar (LABS) gündeme geldi. Köpük problemine son vermesi ve biyolojik olarak çözünebilmeleri en önemli artısı oldu [3].

Evsel anlamda anyoniklerin pek çok uygulama alanı mevcuttur. Deterjanlar, şampuanlar, duş jelleri en yaygın kullanım alanlarıdır. Endüstriyel anlamda da çok çeşitli endüstrilerde; deterjan, tekstil, boyama, metal işleme başta olmak üzere kullanılırlar [3,4,6,7]. Belirleyici olması açısından aşağıdaki gibi bir gruptandırmaya gidilmiştir [3].

Anyonik yüzey aktif maddeler

Alkil aril sulfonatlar

Sodyum dodesil benzen sülfonat:	el ve bulaşık deterjanı
Trietanolamin alkilbenzen sülfonat:	araba şampuanları
Sodyum diisopropilnaftalin sülfonat:	metal temizlemede

Alkol sulfonatlar

Sodyum loril sülfat :	şampuan,diş macunu
Lityum loril sülfat:	halı şampuanı
Trietanolamin loril sülfat:	yangın söndürme köpüğü
Mono etanolamin loril sülfat:	banyo köpüğü yapımında

Sodyum tetradecil sülfat: eczanelerde ilaç yapımında

Eter sülfatlar

Sodyum loril eter (2EO) sülfat: şampuan, banyo köpüğü

Amonyum loril eter (3EO) sülfat: Konsantre şampuanlarda

Fosfat esterler

Dietanolamne setil fosfat: kozmetiklerde

Sodyum loril eter fosfat: elektro kaplama

Asit alkil fosforik ester: motor yıkamada, makine sanayiinde

Trietanolamin kompleks fosfat ester: mürekkeplerde

Sülfo suksinatlar

Sodyum sülfosuksinat: halı temizleme

Sodyum diktil sülfosuksinat: balmumu,yağ, parlaticı emülsifiyeler

Sarkosinatlar

Sodyum loril sarkosinat: korozyon giderici

Amonyum loril sarkosinat: kilim şampuanı [3].

2.4.2. Katyonik yüzey aktif maddeler

Lipofil hidrofilik başlığa bağlıdır ve pozitif yük taşır. Katyonların deterjan özelliği ve emülsifiye kapasitesi oldukça zayıftır ve oldukça pahalıdır. En çok saç bakımında kullanılırlar. Kuru saçtaki elektriklenme, katyonik yüzey aktif maddelerle daha yumuşak, parlak bir görünüme kavuşur. Benzer etki ciltte de görülür. Bu nedenle cilt temizliğinde sıkça kullanılırlar. Bazı araba şampuanlarında da tercih edilir. Algisit, bakterisit, fungusit özelliklerinden dolayı da kullanılırlar. Aşağıdaki listede en çok kullanılan birkaç örnek sunulmuştur [3].

Katyonik yüzey aktif maddeler

Disiteril dimetil amonyum klorür: yumuşatıcılarda

Loril trimetil amonyum klorür:	şampuanlarda
Alkil trimetil amonyum meto sülfat:	saç bakımında
Koko trimetil amonyum klorür	ilaç sanayiinde.
Setil piridinium klorit	ağziçi suyunda
Didesil dimetil amounyum klorür	fungisitlerde kullanılmaktadır [3].

2.4.3. İyonik olmayan yüzey aktif maddeler

İyonik karakter bulunmayan yüzey aktif maddelerdir. Anyoniklere göre ortaya çıkmaları daha geç olmuştur. Günümüzde kozmetik, krem ve losyon yapımında kullanılmaktadır. İyonik olmayan yüzey aktif maddeler oldukça geniş ham maddelerden üretilirler, bu nedenle yenilenebilen kaynakların kullanımı açısından bu durum güzel bir artıdır. Genellikle kimyasal maddenin adı yazılırken etilen oksitin lipofil başına mol sayısı, EO yanına yazılan rakamla ifade edilmektedir. En yaygın kullanılan iyonik olmayan yüzey aktif maddeler aşağıda ifade edilmiştir [3].

İyonik olmayan yüzey aktif maddeler

Alkil fenol etoksilatlar

Nonil fenol etoksilat (9EO):	evsel-endüstriyel temizleyicilerde
oktil fenol etoksilat(10EO):	deterjanlarda

Alkol etoksilatlar

C ₁₂ /C ₁₄ sentetik etoksilat(8EO):	el, diş bakım sıvıları
siteril alkol etoksilat(7EO):	kozmetiklerde
seto siteril alkol etoksilat(20EO):	kozmetik ve kremlerde

Amin etoksilatlar

Hindistan cevizi yağlı amin etoksilat (10EO):	cilalarda
---	-----------

Ester etoksilatlar

Sorbitan mono loret etoksilat:	kozmetiklerde
--------------------------------	---------------

EO/PO blok polimerler

80%PO/20%EO: az köpüklü makinelerde yıkama amaçlı

Alkanolamidler

Hindistan cevizli dietanolamid: şampuan köpüklerinde

Esterler

Sorbitan monoloret: kozmetiklerde

sorbitan monoloret 4EO: kozmetiklerde

di izopropil adipate: rujlarda

setositeril siterat: makyaj malzemelerinde [3].

2.4.4. Amfoterik yüzey aktif maddeler

Aynı molekülde hem pozitif, hem negatif yük mevcuttur. İyi deterjan özelliği, yüksek köpük kapasitesi, ciltte iyi hassasiyet gösterir. Bebe şampuanları, duş jelleri amfoterik yüzey aktif maddelerden yapılır. Endüstriyel deterjanlar, asit metal temizleme ürünleri de bu tiptedir. Amfoteriklerin kimyasal özelliğine baktığımızda suyun pH' ından etkilendiklerini söyleyebiliriz. Düşük pH söz konusuysa, sonuç amfoterik molekülün bir katyonik molekül gibi davrandığını söyleyebiliriz [3].

Amfoterik yüzey aktif maddeler

Koko imidazolin betain: soğuk su deterjanlarında

Koko amido sulfo betain: asit metal temizlemede

Oleo amido propil betain: cilt temizleme ürünlerinde

Tall yağı imidazolin: endüstriyel deterjanlarda kullanılmaktadır.

2.5. Deterjan Endüstrisinin Gelişimi

Yıkama endüstrisi, sabun ve deterjan endüstrisi olarak bilinir ve 2000 yıldan daha fazla bir geçmişe sahiptir. Deterjan endüstrisinin geçmişi 20.yy'ın başında başlamaktadır. İlk sentetik deterjan Almanya'da 1.Dünya Savaşı yıllarında

geliştirildi. Bu ilk deterjanlar kısa alkil naftalen sülfonat zincirlerinden oluşmaktaydı. 1930'ların başlarında A.B.D.'de deterjan üretimine geçildi. 2.Dünya Savaşı'ndan önce sentetik deterjanların endüstride kullanılmaya başladığını görüyoruz. Savaşın ardından sentetik deterjanlar evlerde kullanılmaya başlanmıştır [13].

2. Dünya Savaşından sonra; alkil aril sülfonatlar, alkol sülfonatların yerini almıştır. Alkol sülfonatlar o dönemde yaygın olarak şampuan üretiminde kullanılıyordu [14]. Ardından bu maddenin yerini propilen tetramer benzen (PT benzen) aldı. 1950-1965 yılları arasında PT benzen en yaygın kullanılan deterjan türüydü. 1960'larda, kanalizasyon sistemlerinde meydana gelen problemler artmaya başladı. Yağlı asidik sülfatlar ise kolaylıkla yok edilebilmektedir. Bu kimyasallar düz zincirli bir alkil gruba sahiptirler, yani bir lineer alkil benzendirler. Lineer alkil benzenlerin çözünbilmesi en önemli artısıdır [14]. Bu bileşikler propilen yerine parafinlerden elde edilen lineer alkil sülfonatlar (LAS) olarak bilinir [13].

Diğer önemli bir gelişme; 1960'ların sonlarında fosfatların yerine nitrilo triasetik asit (NTA)'ların geçmesiyle yaşandı. Fosfatlar, göllerde ve havuzlarda ötröfikasyona sebep olarak, istenmeyen oranlarda alg oluşumunu hızlandırır. Ama 1970'lerin başlarında NTA kullanımı düşmeye başladı. 1980'lerde tekrar artışa geçmiştir.

2.6. Deterjan Endüstrisinin Dünya Çapındaki Gelişimi

1940'lardan beri global ölçekte artan bir grafik sergilemektedir. Çin'de 1959'da yaygınlaştı. Endüstriyel anlamda 1980'lerden beri çok artmıştır. Göl ve nehirlerdeki ötröfikasyon problemine karşı düşük fosfor içeren deterjan ürünlerinin kullanımı Çin hükümeti tarafından desteklenmektedir. Dallı alkil benzen kullanımına yasaklamalar getirilmiştir. Japonya'da da benzer bir uygulamaya geçilmiştir.

Latin Amerika deterjan piyasası büyük şirketler kontrolündedir. 33 farklı ülke tüketici konumundadır. Meksika tonaj olarak bölgede 1. önemli tüketicidir. Latin Amerika'daki toplam tüketimin 3'te 1'ine sahiptir. Evde kullanılan ürünlerde birinci tüketici ülke Brezilya'dır. Ele alınan ülkelerden bir bölümünün gelişmekte olan ülkeler arasında olduğu gözardı edilmemelidir. Diğer Latin Amerika ülkelerinde

fosfor kullanımında herhangi bir limit yoktur. Deterjan endüstrisinde dallı alkil sülfonatlar hala temel deterjan maddesi olarak kullanılmaktadır [13].

Kuzey Amerika, deterjan endüstrisinin en büyük üreticisi ve tüketicisidir. A.B.D. ve Kanada'da dünya sabun tüketiminin, yıkama ve temizleme ürünlerinin %25'i üretilmekte ve tüketilmektedir. Deterjanda fosfor kullanımı 1970'lerde yasaklandı. 1975'lerde yasaklanan fosfatlar tekrar kullanılmaya başlandı. 1987'de Kanada nüfusunun %100'ü ile A.B.D. nüfusunun % 26'sı fosforun yasaklandığı bölgelerde yaşıyorlardı. 1965'lerin ortalarında çözünen yüzey aktif maddelere geçilmeye başlandı. 1970'lerde çözünen yüzey aktif madde LAS temel hammadde oldu [10].

Dünya nüfusunun %10'luk oranıyla temsil edilen Avrupa'nın; deterjan sanayindeki payı dünya payının %27'sidir. Avrupa'da çevreye olan hassasiyetin artması ve insanların bilinçlenmesi neticesinde büyük değişiklikler yaşandı. Örneğin İsviçre'de fosfat 1986'da yasaklanmıştır. Pek çok Avrupa ülkesinde de fosfat kullanımı yönetmelikler çerçevesinde azaltılmıştır. Tüketiciler, çevreye duyarlılık konusunda daha bilinçlenmişlerdir. Hatta daha pahalı olmasına rağmen çevreye az zarar veren ürünlerin tercih edilmesi bunun en önemli göstergesidir [13].

2.7. Türkiye'de Deterjan Üretimi

Türkiye'de sentetik deterjanın tüketiciye tanıtılması, 1960'lı yılların ortalarına doğru gerçekleşmiştir. Bir kısmı doğrudan yurt dışından ithal edildiği için gerçek tüketim rakamı hakkında sağlıklı bir tahmin yapmak mümkün olmamıştır [15].

Ülkemizde temizlik ürünleri pazarının %88'ini deterjan, %12'sini sabun oluşturmaktadır. Sabun ve Deterjan Sanayicileri kayıtlarına göre, sektörde deterjan üretim kapasitesi 1,3 milyon ton, sabun sektörünün toplam üretim kapasitesi ise 550 bin tondur. Sektörde 709 firma faaliyet göstermekte, toplam 10 bin kişi istihdam edilmektedir. Toz deterjan üretiminin %90'ını 9 büyük firma gerçekleştirmektedir. Krem deterjanlarda; aynı durum söz konusu değildir. Üretimin önemli sayılabilecek bölümü; Güneydoğu Anadolu bölgesinde faaliyet gösteren ufak işletmelerce sağlanmaktadır. Likit deterjanlarda markalı ve kaliteli deterjan üreticilerinin sayısı az

olmasına rağmen, bu sahada üretimlerini sürdüren bir çok bölgesel firma mevcuttur. Sabun sektörünün toplam kapasitesinin %72'sini 10 büyük firma gerçekleştirmekte; geri kalan üretim; çok sayıda küçük firma tarafından yapılmaktadır [16].

Sabun sektöründe, yaklaşık 110 firma faaliyet göstermektedir. Sektörün toplam kapasitesinin %72'sini 10 büyük firma gerçekleştirmektedir. Geri kalan üretim; çok sayıda küçük firma tarafından yapılmaktadır. Sabun sanayinde yabancı sermaye çok az miktardadır [17].

2.8. Deterjanların Çevre Sularına Ve İnsan Sağlığına Etkileri

Deterjanların cilt üzerindeki etkileri bu maddelerin zararları arasında ilk tespit edilendir. Yüzey aktif madde deriye temas ettiğinde derinin yağını alarak kurummasına, çatlamasına ve dermatitlerin oluşmasına neden olmaktadır. İyi durulanmamış çamaşırlarda ciltte alerjik reaksiyonlara ve dermatitlere neden olmaktadır. Toz halindeki deterjanların solunum alerjisine sebep olduğu bilinmektedir [2].

Deterjanların su ortamında uzun süre parçalanmadan kalabilmesi, kompleks fosfatların, ortofosfatlara dönüşümünün çok yavaş olması, yüzeysel sularda zararlı tesirler meydana getirebildiği gibi içme suyu temin edilen su kaynaklarına karışıp içme suyu arıtma tesislerinde bazı problemlere sebep olabilmektedir. Yüzeysel sularda ve arıtma tesislerinde meydana gelen köpük problemi deterjanların en bariz tesirlerinden biridir. Yüzeysel suların havalandırma hızını azaltırlar. İhtiva ettikleri fosfat dolgu maddeleri yüzünden sulardaki ötrofikasyonu hızlandırır [18].

Sentetik deterjanlar ve bakiyeleri 40-50 mg/L'lik konsantrasyona kadar suya bir tad vermezler. Koku ise; ABS konsantrasyonu 1000mg/L'nin altında olduğunda nadiren hissedilmektedir. Fakat su ortamındaki alg miktarının artması suda arzu edilmeyen tad ve koku meydana getirmektedir. Ötrofikasyon, suyun görünen rengini ve bulanıklığını da önemli ölçüde artırır. Bu özelliğe sahip su, içme suyu temini için kullanıldığında arıtma masrafları artacaktır. Su sporları ve rekreatif amaçla kullanılan suları ise bu amaçlarla kullanılamaz hale dönüştürecektir [18].

Su ortamında, alglerin ve diğer bitkilerin büyümesi, sudaki inorganik element konsantrasyonlarında değişiklik meydana getirir. Sudaki pH değişiklikleri pıhtılaşma ve yumaklaşma verimini olumsuz yönde etkiler. Algler kum filtrelerindeki tıkanmalara sebep olabilir. Alg büyümesi ve daha sonra ölmesi sonucu ortamdaki organik madde konsantrasyonu artacağından suyun klor ihtiyacı da artacaktır. Suda çok miktarda alg bulunması, güneş ışınlarının ısı enerjisine çevrilmesi sonucu suyun sıcaklığını da artırır. Algler aynı zamanda korozyona da sebep olabilmektedir [18].

2.9. Alıcı Ortamda Müsaade Edilen Deterjan Konsantrasyonu

Birçok ülkenin içme suyu standartlarında deterjan limitleri yer almaktadır. Atıksu standartlarında durum tamamen farklı olup bir çok gelişmiş ülke biyolojik yöntemlerle parçalanmayan deterjanların satışını yasaklamakla, problemi kökünden hallettikleri için, atıksu standartlarında bu konuya tekrar değinmeye gerek duymamalarına karşın, gelişmekte olan ve geri kalmış birçok ülkeler değişik nedenlerden dolayı bu konuya hiç değinmemişlerdir [19].

2.9.1. Türkiye’de deterjanlarla ilgili standart ve yönetmelikler

Ülkemizde deterjanların çevreye olumsuz etkilerini sınırlandırmak için yeterli önlemlerin alınmış olduğu söylenemez. Nisan 1965’de kabul edilen TS266 İçme Suları Standartında, içme suyunun fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirten tabloda alkil benzil sülfonatların müsaade edilen değeri; 0,5 mg/L, maksimum değeri ise, 1mg/L olarak verilmekte, kaynak sularının fiziksel ve kimyasal özelliklerini veren tabloda bu parametre için hiçbir değer verilmemektedir.

Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı D.S.İ. tarafından hazırlanan, kıta içi su kaynaklarının kirlenmesinin kontrolü hakkındaki teknik şartnamede kıta içi suları çeşitli sınıflara ayrıldıktan sonra; içme suyunda alabalık üretiminde ve gıda sanayinde kullanılan suları içeren IA sınıfında; içme suyunda ve gıda sanayinde kullanılan suları içeren IB sınıfında, ABS’li deterjan konsantrasyonunun 0,5mg/L’ yi, su ürünlerinin yetiştiği suları içeren II. Sınıfta ise ABS konsantrasyonunun 0,1 mg/L’ yi aşmaması gerektiği belirtilmektedir [19].

İSKİ atıksuların kanalizasyona deşarj yönetmeliğine göre kanal şebekesinde köpük meydana getiren ve debisi ne olursa olsun anyonik yüzey aktif madde konsantrasyonu 400 mg/L den fazla olamaz. Kanala deşarj limitleri tablosunda; biyolojik olarak parçalanması TSE'ye göre uygun olmayan maddelerin boşaltımı yasaktır denmektedir [20]. İSKİ'nin deterjanlarla ilgili bir madde koymakla gösterdiği hassasiyeti Türkiye'nin tüm bölgelerini kapsayan yönetmeliklerde de görmeyi arzulamaktayız [19]. Su kirliliği kontrol yönetmeliğindeki kimya sanayii sektöründe deterjan üretimi ve benzerleri tablosunda verilen parametreler Tablo 2.1.'deki gibidir [21].

Tablo 2.1. Kimya sanayi sektöründe deterjan üretimi ve benzerleri tablosu [21]

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE (2 SAATLİK)	KOMPOZİT NUMUNE (24 SAATLİK)
KOI	(mg/L)	200	100
AKM	(mg/L)	150	100
YÜZEY AKTİF MADDE	(mg/L)	10	5
TOPLAM FOSFOR	(mg/L)	2	1
pH		6-9	6-9

Dünya Sağlık Teşkilatı 1971'de anyonik deterjanların 0,2mg/L'yi geçmemesini önermekte, 1984'te deterjanlar için bir değer vermemekte, ancak içme suyunda köpük, tad ve koku meydana getirmeyecek seviyede olması gerektiğini belirtmektedir. Aynı parametre Avrupa'da 0,2mg /L, A.B.D. ise 0,5mg/L dir. AET yönetmeliği 1973 tarihli bir kararla deterjan sorununu kaynağında halletme yolunu seçerek biyolojik yöntemlerle parçalanabilen madde miktarı %80'den az olan her türlü deterjanın üye ülkelerde satılmasını yasaklamıştır [19].

2.10. Deterjanların Arıtma Yöntemleri

2.10.1. Deterjan üretiminde kategorizasyon ve arıtma yaklaşımları

Deterjan üretimi kirlenme bazında yapılan kategorizasyonda “sabun ve deterjan endüstrisi kategorisine” girmektedir [22].

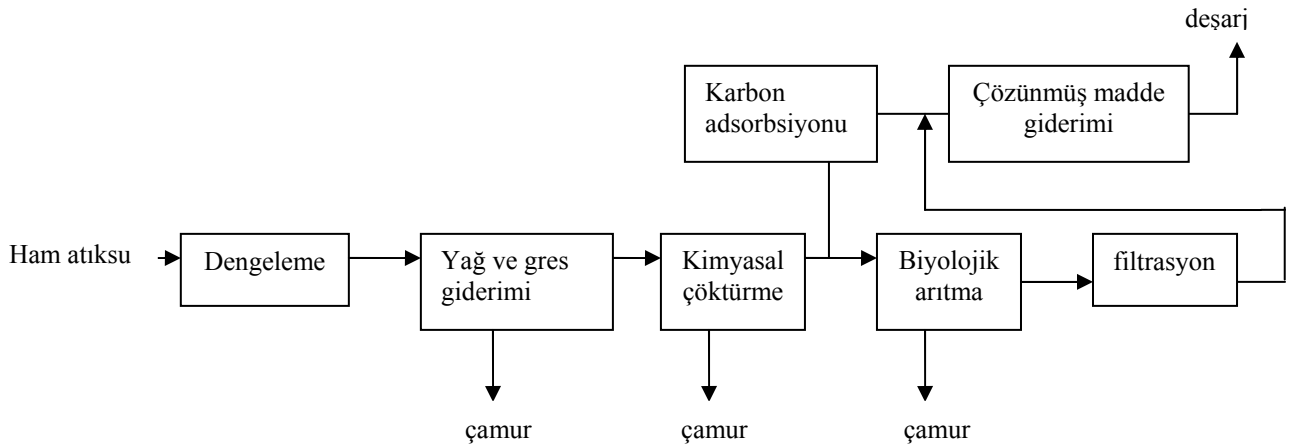
2.10.2. Arıtma Yöntemleri

Tesis içi kontrol ile atık su miktarının azaltılması mümkündür. Deterjan üretiminde su kullanımının azaltılması başlıca, suyun yeniden kullanılması ve dolum borularının su yerine hava ile temizlenmesi ile sağlanır [22].

Kullanılan arıtma yöntemleri Tablo 2.2.'de verilmiştir. Şekil 2.3.'de; sabun ve deterjan üretimi atık suları için arıtma şeması verilmiştir. En gerekli olan ünite dengeleme tankıdır. Kimyasal çöktürme, yüksek oranda organik madde giderilmesi gerekiyorsa ve biyolojik arıtmanın yükünü hafifletmek için yararlıdır. Biyolojik arıtma organik madde ve zehirlilik parametrelerinin kontrolü için kullanılır. Atıksu konsantrasyonuna ve deşarj standardına bağlı olarak organik madde giderilmesinde aktif karbon adsorbsiyonu kullanılabilir. Filtrasyon ve ters osmoz daha çok üçüncü kademe arıtma olarak kullanılmaktadır [22].

Tablo 2.2. Sabun ve Deterjan Endüstrisi Atık sularına Uygulanan Arıtma Yöntemleri [22]

Kirletici Parametre ve Yöntem	Verim
Yağ ve Gres	
Karbon adsorbsiyonu	Serbest ve emülsiyon halindeki yağlarda %95;
Yüzdürme	Kimyasal madde ilavesiz serbest ve emülsiyon halindeki yağlarda %70-80, kimyasal madde ilavesiyle %90;
Karma ortamlı filtrasyon	Serbest yağlarda %95, emülsiyon halindeki yağlarda %70-80;
Kimyasal çöktürme	Serbest yağ %95, emülsiyon halindeki yağlarda %90;
Askıda Madde	
Karma ortamlı filtrasyon	%70-80
Kimyasal çöktürme	%50-80
BOI ve KOI	
Biyolojik Arıtma	%60-95 veya daha yüksek
Karbon adsorbsiyonu	%90'a kadar
Çözünmüş Madde	
İyon Değişimi	%90'a kadar
Ters Osmos	%90'a kadar



Şekil 2.3. Arıtma Yöntemleri Genel Şeması [22]

2.11. Deterjanlarla İlgili Daha Önce Yapılmış Bazı Bilimsel Çalışmalar

Miura ve ark.[23], yüzey aktif madde konsantrasyon değişimini Japonya sabun ve deterjanlar birliğinin 1998 sonrasındaki verilerinden yola çıkarak değerlendirmişlerdir. Bu yüzey aktif maddeler [LAS (liner alkil benzen sülfonat), AE (polioksietilen alkil eter), AO(alkil dimetil amin oksit), DADMAC (dialkil dimetil amonyum klorür)]; Japon nehirlerinde en çok rastlanan, mikroorganizmalar üzerinde en etkili maddeler arasındadır. Nehir sularında konsantrasyonları haziran ve eylül aylarında, mart ve aralık aylarına nazaran daha düşük bulunmuş; su sıcaklığının biyolojik ayrışma hızını etkilemesi yüzünden, bu farkın ortaya çıktığını belirtilmiştir.

Scott ve ark.[24], deterjan formülasyonu yenilendikçe ortaya çıkan yüzey aktif maddelerin meydana getirdiği kirliliği incelemişlerdir. Yüzey aktif maddeler LAS (liner alkil benzen sülfonat) ve APE(alkil fenol etoksilat)'dir. Anyonik yüzey aktif maddeler azda olsa çevrede bir risk oluştururken; katyoniklerin yarattığı toksisite çok daha fazla olmaktadır [24].

Aloui ve ark.[25], kozmetik endüstrisinden alınan numunelerde aerobik bozunumun fizikokimyasal etkilerini incelemişlerdir. Endüstriyel atık sular; farklı tipteki ön arıtmalardan geçirilmiş, kireç ve alüminyum sülfat kullanılarak kimyasal flokülasyon

ve ileri oksidasyon (elektrokoagülasyon (Fe ve Al elektrodlarla) ve elektrofenton (demir plakalarla)) uygulanmıştır. En iyi giderme elektrofentonda alınmış; % 98 anyonik yüzey aktif madde giderimi; %80 KOI giderimi elde edilmiştir. Ön arıtmada da elektro–Fenton prosesinden alınan verim yüksektir.

Avrupa Komisyonu [26] raporunda, anaerobik şartlarda bozunumu az olan yüzey aktif maddelerle ilgili bir çalışma yapılmıştır. Yüzey aktif maddeler anaerobik şartlar altında; biyolojik olarak az bozunum göstererek yüksek çamur yükü oluşturur. Bu yüzden arıtmadan sonra çamurun stabilitesi iyi olur. [26] Mahvi ve ark.[27], kesikli sistemde yüzey aktif madde numuneleri fiziksel ve kimyasal arıtmadan geçirilmişlerdir. (koagülasyon/flokülasyon ve çöktürme) Atıksu arıtımında kireç, alüminyum, ferrik klorür gibi kimyasal maddeler kullanılmıştır. Kireçle %21 KOI; %17 deterjan giderimi; alüminyumla KOI %37, deterjan giderimi %28; ferrik klorürle KOI %89, deterjan giderimi %80 bulunmuştur.

Prats ve ark.[28], anyonik yüzey aktif maddeler (alkil benzen sülfonatlar, LAS) ile iyonik olmayan yüzey aktif maddelerin arıtımını aktif çamur prosesinde kıyaslamışlardır. LAS yüksek performanslı sıvı kromatografi ardından ayırma yöntemi ile arıtma kullanılarak analiz edilmiş; nanyonikler Wickbold yöntemiyle analiz edilmiştir. Yapılan çalışmalarda %90 yüzey aktif madde giderilmiş; BOI giderimi %92, KOI %88 mertebesindedir [28]. Yazıcı ve ark. [29], Pt elektrod kullanılarak liner alkil benzen sülfonat (LAS) içeren atık sulardaki elektrokimyasal yapıyı incelemişlerdir. Farklı konsantrasyonlardaki yüzey aktif madde numunelerine uygulanan farklı akım değerleri ve süreler üzerinde çalışılmış; 6 saatlik sürede, pH 8’de yüzey aktif madde gideriminin %40-50 düzeyinde olduğu görülmüştür.

Ikehata ve ark.[30], yüzey aktif maddelerin ozonlama ile ve ileri arıtma ile ya da bunların kombinasyonları ile (ozonla, hidrojen peroksitle, fenton ayracı (H_2O_2/Fe^{2+}) ile, uv ile, demir tuzlarıyla) nasıl bozunum gösterdiğini incelenmiştir. Yüzey aktif madde olarak liner alkil benzen sülfonatlar (LAS), alkil fenol etoksilatlar (APE), dördüncü amonyum yüzey aktif maddeler (QAS) seçilmiştir. Yüzey aktif madde gideriminde ozonlamanın ve ileri oksidasyonun bir ön arıtma metodu olarak uygulanmasının iyi olacağı yönündedir.

Bandala ve ark.[31], SDS'li sentetik atıksu örneklerinde; fenton benzeri ileri oksidasyon proseslerini solar radyasyon uygulayarak denemişlerdir. Giderme verimi solar radyasyon oranında artmıştır. İleri oksidasyon açısından solar enerji alternatif olarak öneri sürülmüştür [31].

Manousaki ve ark.[32], sodyum dodesil benzen sülfonat (SDBS) içeren atık sudan ultrasonik ışımayla giderimi incelenmiştir. Düşük frekansta seyreltik sentetik çözeltilerde bozunum görülmüştür. Ultrasonik arıtmanın; yüksek organik yüklü atıksuların arıtımında tek başına uygun olmadığı sonucuna varılmıştır. Diğer ileri oksidasyon prosesleri ile bir arada kullanımının daha verimli olacağı belirtilmektedir.

Lissens ve ark.[33], yüzey aktif maddeli çözeltilerde elektrokimyasal oksidasyon prosesini incelemiştir. Yüzey aktif madde anyonik (sodyum dodesil benzen sülfonat) ve katyonik (hekza desil trimetil amonyum klorür) gruptan seçilmiştir. Kesikli elektroliz BDD (baklava biçimli borla kaplı yüzeylerde) elektrod kullanılmış; pH=10'da, elektrokimyasal oksidasyonun arttığı görülmüştür. BDD elektrod, karbon bazlı elektrodlarla (grafit ve karbon feltle) kıyaslanmış; BDD'nin yüzey aktif madde gideriminde daha verimli sonuçlar verdiği görülmüştür.

Louhichi ve ark.[34], sodyum dodesil benzen sülfonat (SDBS) içeren sentetik atıksuda BDD elektrod kullanarak elektrokimyasal oksidasyon prosesini incelemiştir. SDBS farklı akım yoğunluklarında ve konsantrasyonlarda başarılı bir şekilde giderilmektedir.

Cuzzola ve ark.[35], liner alkil benzen sülfonik asit (LAS)'in bozunumunu incelemişler; oksidan olarak H_2O_2 ve O_2 kullanılarak, oksidasyon ürünlerin kütle spektrometrisi analizi yapılmıştır. O_2 'nin H_2O_2 'ye göre daha seçici bir oksidan olduğu görülmüştür.

BÖLÜM 3. ELEKTROKOAGÜLASYON

Elektrokoagülasyonda kimyasallar yerine elektrik akımı verilir. Bu yöntem teknolojik ve endüstriyel işlemleri basitleştirir, arıtma sistemleri için gereken alanı azaltır [40]. Atıksu arıtımında elektrokoagülasyon teknolojisinin kullanılması oldukça yenidir; ülkemizde henüz kullanılmamaktadır. Büyük endüstriyel kuruluşlarda atıksuyun geri kazanımını sağlamakta ve arıtma verimi % 90-95'e ulaşmaktadır. Elektrokoagülasyonla gereken teknolojinin kurulması ve işletilmesi ekonomik ve kolaydır. Kalifiye eleman gerekmemektedir.

3.1. Konunun Bilimsel Uygulamadaki Yeri Ve Önemi

3.1.1.Kolloidal stabilite ve kolloidlerin özellikleri

Sudaki maddeler çözünmüş, kolloid ve askıda olmak üzere üç halde bulunurlar. Çözünmüş maddeler, çözeltide homojen olarak dağılır ve membranlardan geçerler. Kolloidler; maddenin su içinde dağılması ile oluşurlar. Askıda maddelerden farkları su içinde dağılan katı veya sıvı maddelerin boyutlarının çok küçük olması ve homojen olarak dağılmalarıdır. Kolloidlerin askıda maddelere göre çökelme hızları çok yavaştır ve sudan çöktürülerek kısa sürede ayrılmazlar.

Stabilite; kolloidin bulunduğu ortamdan ayrılmaya karşı gösterdiği dirençtir. Kolloidin stabilitesi ne kadar fazla ise çöktürme, süzme gibi yöntemlerle ayrılması o kadar güçtür [36].

3.1.2.Kolloid türleri

Gazlarda oluşan kolloidler hava kirlenmesi açısından önemlidir. (sis, smog, duman gibi) Sıvılarda kolloidler; sıvı-sıvı, gaz-sıvı ve katı-sıvı şeklindedir. Sıvı-sıvı kolloidler emülsiyon olarak adlandırılır. En sık rastlanan yağ ve suyun oluşturduğu emülsiyonlardır. Gazların sıvılar içinde dağılmasıyla sıvı-gaz dispersiyonu (köpük) oluşur. Sıvı-katı kolloidler, gerek doğada gerekse atıksularda en çok rastlanan arıtımı açısından büyük önem taşıyan sistemlerdir [36].

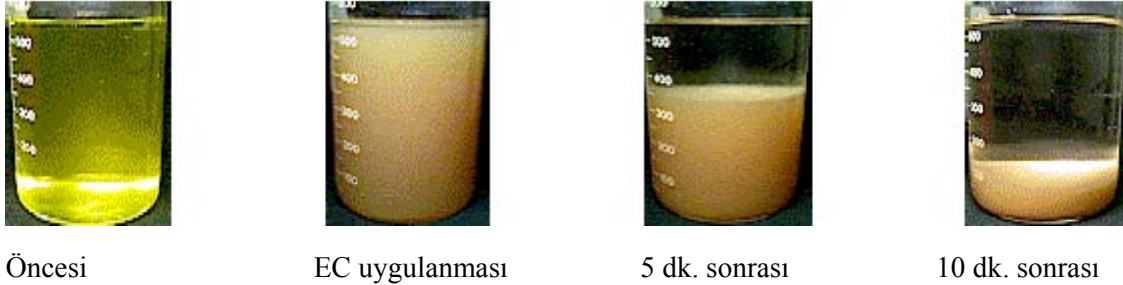
Katıların sıvılarda dispersiyonu iki gruba ayrılır. İlk grupta; sıvılara kuvvetle bağlı olan dispersiyonlar yer alır. Bu tür kolloidlere yağ seven (liyofilik) eğer ortam su ise suyu seven (hidrofilik) kolloidler adı verilir. İkinci grup kolloidler; yağ sevmeyen (liyofobik), veya suyu sevmeyen (hidrofobik) kolloidler olup, bunların elektrik yükleri önem taşır. Kolloidlerin stabilizasyonunu yenerek onları birleşebilir hale getirmek (destabilizasyon) mühendislik uygulamaları açısından önemlidir [36].

3.2. Elektrokoagülasyon Tekniği

Elektrokoagülasyon anotta metalin çözünmesi; aynı anda katotta hidrojen gazı ve hidrojen iyonlarının oluşumunu kapsayan bir süreçtir. Elektrokoagülasyon ilk 1889'da Londra'daki bir arıtma tesisinde düşünülmüştür [37]. 1906'da Dietrich aldığı patentle elektrokoagülasyonu kullanmış, farklı geometri ve çeşitte anod ve katod denemiştir [38]. 1909'da A.B.D.'de Harries, kurban alüminyum ve demir anodla yapılan elektrolizin kullanıldığı prosese bir patent almıştır [37]. Matteson ve ark. 1940'larda bir tasarım üzerinde çalışmışlardır. Anotta alüminyum çözünürken; katottaki hidroksil iyonlarıyla reaksiyona girerek, alüminyum hidroksit meydana gelir. Hidroksitin askıda katı maddelerle flokulasyon ve koagülasyon işlemi sonrasında suyun arıtımı gerçekleşmiş olur. Benzer bir proses İngiltere'de uygulanmış; demir elektrotlar kullanılarak nehir suyunun arıtımı başarılmıştır [37].

1970'lerden beri proses Avrupa, Güney Amerika ve Rusya'da popüler olmuştur. Bu dönemde metal endüstrisi atıksu arıtma tesislerinde kullanılmıştır. Kuzey Amerika'da, elektrokoagülasyonun gelişme hızı daha yavaş olsa da kağıt,

madencilik, metal işleme endüstrilerinde yıllardır kullanılmaktadır. A.B.D. de son 5 yıldır daha da artmıştır. Bu durumu arıtma tesislerinde atık su deşarjına getirilen sıkı kuralların bir sonucu olarakta bakabiliriz [39].



Şekil 3.1. Elektrokoagülasyon uygulanan metal kaplama tesisinden alınan su numunleri [38]

Elektrokimyasal teknolojiler az miktarda kimyasal ilavesine ihtiyaç gösteren [41,45], montesi kolay, sökülüp başka mekanlara götürülebilen sistemlerdir [40]. Kontrol mekanizması kolaydır, reaksiyonlar çok hızlı meydana gelir. Elektrokoagülasyonla; ağır metal [47], gıda [72], yağ [38, 46, 87], tekstil boya ları [48, 90], flor [64, 65, 66, 67] ,polimerik atıklar, nitrat [71, 103], fenol [74, 87, 99], arsenik [47, 68, 69, 70], içme suyu arıtımı [65], metal geri kazanımı [49] yapılabilmektedir. İnorganik kirleticileri [49], patojenleri verimli olarak gidermektedir [39].

Anod genellikle, demir ya da alüminyumdur. Metal anodlara uygulanan potansiyel sayesinde, 2 tip ayırma reaksiyonu gözlenmektedir [40].

a) Anoddan Fe/Al çözünürler. Kurban anod kullanıldıkça anodun çevresinde polimerik hidroksit üretilir. Metal katyonları anoda doğru yönelen negatif yüklü partiküllerle birleşerek koagülasyonu meydana getirirler. Atıksu ortamındaki kirleticiler ya kimyasal reaksiyonlar ve çöktürme ile ya da kolloid maddeye fiziksel ve kimyasal yolla bağlanarak arıtılırlar. Arıtma sonrasında elektroflotasyon, sedimentasyon ve filtrasyon metodları ile giderim sağlanır. Klasik arıtma sistemlerinde eklenen koagülant maddeler, bu sistemde proste üretildiği için eklenmesine gereksinim yoktur [40].

b) Su elektroliz olurken, anodda küçük oksijen baloncukları üretilirken, katotda hidrojen üretilmektedir. Ortamdaki bu balonlar, floküle olmuş partikülleri çekerler ve ortamda yüzmeye başlarlar. Yani kirleticiler yüzeyde yüzerek ayrılırlar.

3.2.1. Elektrolardaki reaksiyonlar:

Güç kaynağından bir potansiyel enerji uygulandığında, anotta yükseltgenme reaksiyonu olurken, katotda indirgenme reaksiyonları meydana gelir. Anottaki metal “M” ile ifade edilmiştir [40].



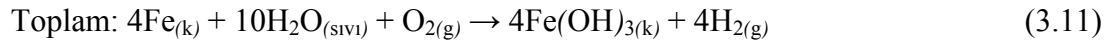
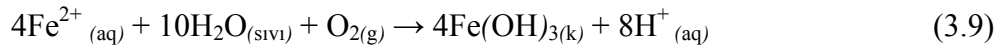
Elektrod olarak demir ya da aluminyum kullanıldığında, oluşan $Fe(aq)^{3+}$ ya da $Al(aq)^{3+}$ iyonları, daha sonraki adımlarda hidroksit ya da polihidroksitlerin üretildiği reaksiyonların oluşmasını hızlandırır. Örneğin; Al^{3+} iyonlarının hidrolizi ile $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5OH^{2+}$, $Al(H_2O)_4(OH)^{2+}$ ve hidroliz ürünü olarak çok sayıda monomerik ve polimerik türler geniş bir pH aralığında oluşmaktadır. ($Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^{+}$, $Al_2(OH)_2^{4+}$, $Al(OH)_4^{-}$, $Al_6(OH)_{15}^{3+}$, $Al_7(OH)_{17}^{4+}$, $Al_8(OH)_{20}^{4+}$, $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$, $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$) [40].

Aluminyum anodun çözünmesiyle katyonik monomerik türler oluşur. Düşük pH da Al^{3+} ve $Al(OH)_2^{+}$ gibi türler oluşurken, başlangıçtaki $Al(OH)_3$ polimerize olarak $Al_n(OH)_{3n}$ 'e aşağıdaki reaksiyonlar neticesinde dönüşür [42].

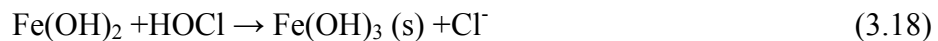
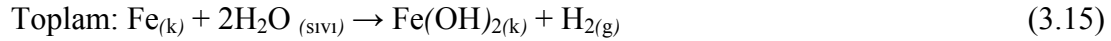
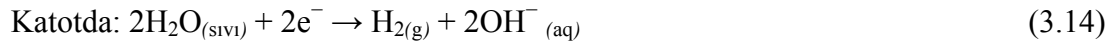


Demir elektrodun elektrokimyasal oksidasyonu ile ferrik iyonlar meydana gelirler. Monomerik iyonlar $\text{Fe}(\text{OH})_3$, polimerik hidroksil kompleksler; sulu ortamdaki pH'a bağlı olarak çeşitlilik göstermektedir ($\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4^{4+}$). Elektrolitik sistemlerde demirin oksidasyonu ile üretilen demir hidroksit $\text{Fe}(\text{OH})_n$ 'de ifade edilen $n = 2$ ya da 3 'tür. $\text{Fe}(\text{OH})_n$ 'nin oluşmasında iki mekanizma önerilmiştir [42].

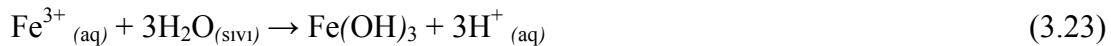
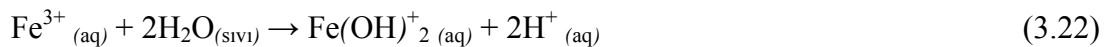
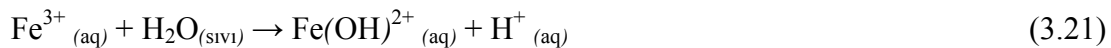
Mekanizma 1:



Mekanizma 2:



Fe^{3+} iyonu hidrotasyonla, asidik şartlar altında, pH'ya bağlı olarak $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ve $\text{Fe}(\text{OH})_3$ türlerini meydana getirir [43]. Reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



EC'nin avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir [42]:

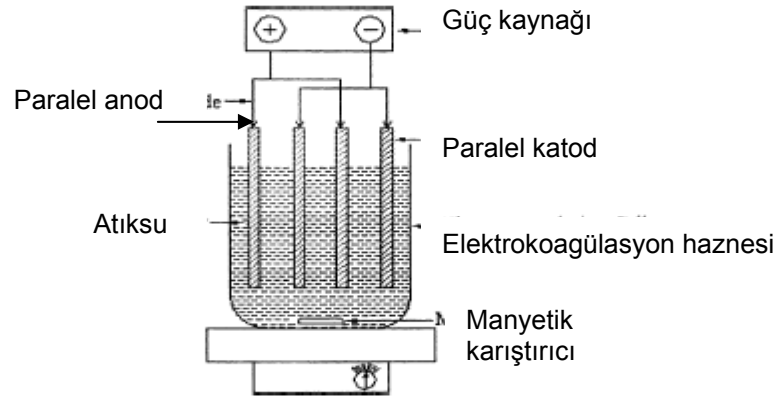
- 1) Basit donanımıyla kolaylıkla monte edilir ve yer sorunu oluşturmaz.
- 2) Çıkış suyu kokusuz, renksiz, temiz ve berrak görünümündedir.
- 3) Çamur çökebilene, suyunu kolay verebilen durumdadır. Metalik oksit veya hidroksitler bulunması sebebiyle oldukça düşük miktarda çamur elde edilir.
- 4) EC flokları daha iri, daha az su tutabilen, aside dayanıklı, daha stabil özelliktedir. Bu nedenle filtrasyonla hızlı bir şekilde ayrılır.
- 5) EC daha düşük toplam çözünmüş katı verir. Arıtılan su tekrar kullanıldığında bu düşük toplam katı seviyesi, daha düşük su kazanım maliyeti sağlar.
- 6) EC ile daha küçük koloidal partikül giderimi başarılır. Sebebi ise uygulanan elektrik alanı daha hızlı bir elektrik imkanı vererek koagülasyonu hızlandırır.
- 7) EC ile fazla kimyasal kullanımın önüne geçilerek ikincil kirlenme aşılanır.
- 8) Gaz baloncukları elektroliz sırasında üretilerek, kirleticilerin çözelti yüzeyine taşınmasını sağlarlar. Böylece daha kolay konsantre olan maddeler elde edilmiş olur.
- 9) Elektrolitik prosesler elektrik enerjisiyle kontrol edilir. İlave bir ekipman ya da hareketli parçalar sistemde olmadığı içinde bozulma ya da korunma gerektirmez.
- 10) EC teknikleri kırsal alanlarda rahatlıkla uygulanabilir, elektrik yokken bile solar paneller varlığında proses başarılabilmektedir [42].

EC'nin dezavantajları ise aşağıdaki gibidir [42]:

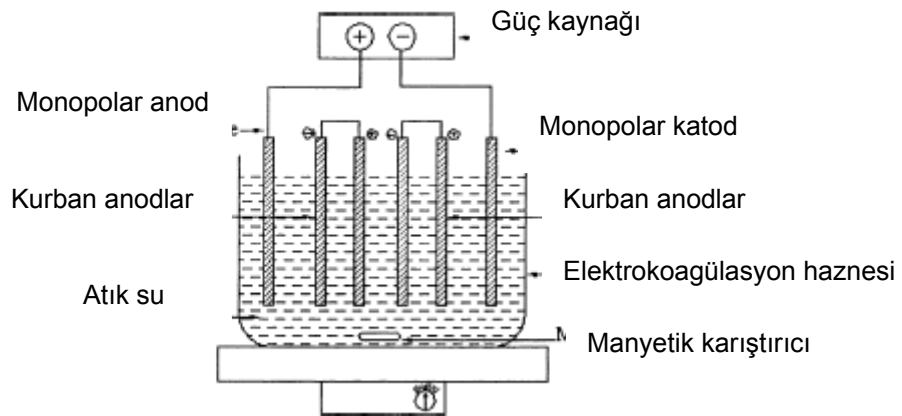
- 1) Oksidasyon sonucunda atıksudaki çözünen maddeler elektrodların bozunmasına sebep olur ve değiştirilmesi gerekir, bu da ek bir maliyet getirir.
- 2) Pek çok yerde elektriğin pahalı olması önemli bir dezavantajdır.
- 3) Geçirimsiz oksit film tabakası katotta oluşarak EC ünitesinde verim kaybına sebep olur.
- 4) Atıksuda yüksek iletkenlik gerekmektedir [42].

3.3. Elektrokoagülasyon Teknolojisinin Açıklanması

Elektrokoagülasyon reaktörü elektrolitik bir hücre ile bir anot ve bir katottan oluşmaktadır. Bir enerji kaynağına bağlandığında; anot elektrokimyasal olarak oksitlenirken, katotta edilgen hale dönüşür. Bu tip bir arıtma, pratikte atıksu arıtımı için uygun değildir. Sebebi de; metalin çözünürlüğünün sağlanması için kullanılacak elektrodların yüzey alanlarının çok büyük olması gerekmektedir. Bunun için; monopolar elektrodların paralel ya da seri olarak bağlanması gerekmektedir.



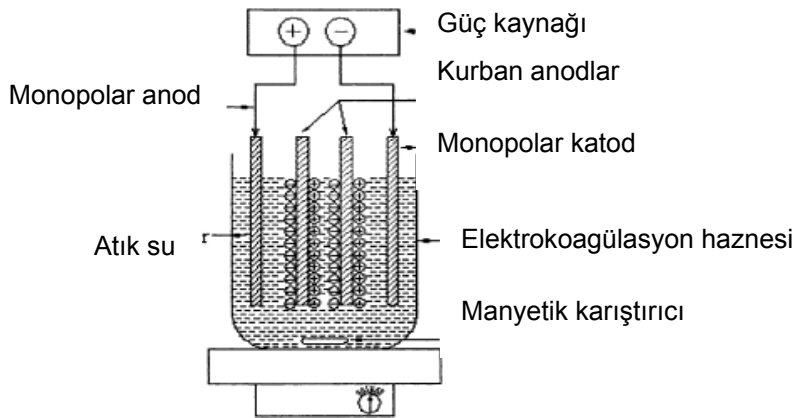
Şekil 3.2. Paralel bağlı monopolar elektrodlu bir EC reaktör [42]



Şekil 3.3. Seri bağlı monopolar elektrodlu bir EC reaktör [42]

“Şekil 3.2.”de bir EC hücresinin, bir çift anot ve katotla paralel olarak düzenlenmiş hali görülmektedir. İletken metal çubukların adı kurban elektrotlardır. Kurban anot; anodun çözünürlüğünü düşürerek, katodun pasifleşmesini en aza indirir. Kurban elektrotlar anotla aynı ya da farklı malzemelerden yapılabilirler. “Şekil 3.3.” de bir monopolar elektrodlu seri bağlı bir EC hücresinin düzenlenmiş hali görülmektedir [42]. Her kurban elektrod birbiriyle bağlı olmasına rağmen, dışarıdaki elektrotlarla herhangi bir bağlantı bulunmamakta; aynı akım bütün elektrotlara yansımaktadır. Paralel düzenlemede; elektrik akımı hücrenin direnciyle alakalı bütün elektrotlar arasında bölünür.

Bazı araştırmacılar bipolar elektrodlu paralel bağlı hücreleri tercih etmektedirler. (Şekil 3.4.) Kurban elektrotlar herhangi bir elektriksel bağlantı olmadan iki paralel elektrod arasında bulunmaktadır. Sadece iki monopolar elektrod elektrik kaynağına bağlıdır. Bu elektrotların kurban elektrotlarla arasında bir ara bağlantı mevcut değildir. Düzenleme oldukça basittir ve kullanım kolaylığı tercih edilmesine sebeptir. Elektrik akımı iki elektrod boyunca geçtiğinde; iletken levhanın nötral tarafı, paralel tarafın ters yüküyle yüklenecektir. Kurban elektrotların bilinen bu haline bipolar elektrotlar denilmektedir.



Şekil 3.4. Paralel bağlı bipolar elektrodlu EC reaktör [42]

Elektroliz sırasında; artı taraf anodik reaksiyonların olduğu taraf, eksi taraf katodik reaksiyonların olduğu taraftır. Metal çubuk kurban elektrod olarak kullanılarak devamlı olarak iyon üretilmesini sağlar. Ayrılan iyonlar partiküllerin yüküyle nötrale olurlar ve koagülasyonu başlatırlar. Çöktürme ile ya da kolloidlerin

birleşerek büyümesini sağlayarak elektrolitik flotasyonla istenmeyen kirleticilerin giderilmesini sağlarlar [42].

3.4. Elektrokoagülasyonla, Kimyasal Koagülasyonun Ekonomik Anlamda Kıyaslanması

Elektrokoagülasyon metodu, çevreye katkısının yanında ekonomik anlamda da gözle görülür bir yarar sağlamaktadır. Harcanması gereken ana sermaye ve işletme maliyeti; kimyasal koagülasyonun yapıldığı arıtma tesislerine oranla çok düşüktür.

19 L/dakika olan bir sistemimiz olduğunu varsayalım. Klasik bir kimyasal koagülasyonun olduğu sisteme göre avantajları aşağıdaki gibidir: [44]

- 1) Ni 'de düşme; 8,74 den < 3 mg / l 'ye
- 2) Zn' de düşme; 28 den < 3 mg / l 'ye
- 3) AKM' de düşme; 657 den < 350 mg / l 'ye
- 4) Yağ ve greste düşme; 27'den < 15mg/L'ye
- 5) Fosforda düşme; 158,75'ten < 10 mg / l 'ye

Tablo 3.1. İşletme bedellerinin kıyaslaması [44]

İşletme Bedeli	Kimyasal Koagülasyon	Elektrokoagülasyon
Galon başına	\$ 0.03	\$0.001
1,000 gal başına	\$30.00	\$1.000
Yıl başına	\$45,000.00	\$1,500.00

Alümlle yapılan kimyasal arıtmayla kıyasladığımızda elektrokoagülasyonla; %83 daha az çamur hacmi elde edilirken, filtrasyon hızındaki iyileşme %76'dır. Şehir arıtma sularında uygulanan oksijenli elektrokoagülasyon sisteminden alınan sonuçlar Tablo 3.2.'dedir. Elektrokoagülasyon sonucu üretilen çamur çevreye zararsızdır; pH aralığı (6-7)'dir. Bu pH aralığındaki çamurda; metal stabilize olmuş ve tehlikesiz atık sınıfındadır [44].

Tablo 3.2. Elektrokoagülasyon sonuçları [44]

İçerik	Ham	İşlemden geçmiş	% Giderme
BOI (mg/l)	1,050	14	99%
AKM (mg/l)	4,620	7	99%
Bakteri (cfu)	110,000,000	2,700	99%

3.5. Konuyla İlgili Daha Önce Yapılmış Endüstriyel Uygulamalar

Elektrokoagülasyon ünitesi Luisiana'da, baryumlu atıksulara uygulanmıştır. Baryum %56,5, AKM % 84,2 giderilmiş; TOK, KOI ve BOI'lerde % 10-30 düşmeler görülmüştür. Elektrokoagülasyon ünitesinin katkısı; deşarj limitlerinin altında kalan numune sonuçlarıyla görülmüştür. Suyun arıtma maliyeti de litrede 0,003\$'dan daha ucuza gelmiştir. [39] Bir projede Vankover Tersanesinde yapılmıştır. Uygulama kolaylığı olan, düşük maliyet ve işletme giderlerinin makul olduğu bir sistem geliştirme amaçlanmıştır. Vankover Tersanesine böyle bir arıtma tesisinin yapılması ve işletilmesi, diğer teknolojilerin uygulanmasına göre daha ucuzdur [46].

Ağır metal içeren atıksulara sahip endüstrilerde de uygulanmıştır. Ağır metaller verimli olarak giderilmekte ve yeniden kazanılabilmektedirler. A.B.D.'de bir uygulama deri endüstrisinde yapılmıştır. Deri tabaklama ve deri son bitirme atıksularında en önemli sorun kromdur. Arsenik, bakır, kadmiyum, çinko gibi metallerinde giderilmeleri mümkündür [47].

EPA[48]'nın raporunda; elektrokoagülasyonun uygulamaları belirtilmiştir. Demir cevheri ile ilgili bir fabrika Texas'ta uygulanmış; AKM'nin %98 azaldığı belirtilmiştir. Traktör üretimi yapan bir fabrikada; çıkış sularında çinkonun istenen limitlerde olduğu görülmüştür. Alaska'da; gemi sintine suları için bir çalışma mevcuttur. Yüksek yağ ve metal içeren atıksularda yapılan arıtma %71-99 verimle başarılmıştır. Oluşan çamur hacminde de azalma dikkati çekmiştir.(%98 azalma) EPA'nın raporu, elektrokoagülasyonun kullanımını teşvik edecek yöndedir. Taninler, boya, mezbaha suları (Şekil 3.5.) başta olmak üzere pek çok endüstride yüksek

giderimler elde edilmiştir. Ama çok hafif ağırlıktaki organik maddelerin gideriminde çok verimli bulunmamıştır. Etanol, metilen, klorür, benzen, toluen gibi [48].



Şekil 3.5. Mezbaaha sularından bir görünüm ve EC' den geçirilmiş atıksu numunesi [38]

3.6. Konuyla İlgili Daha Önce Yapılmış Bilimsel Çalışmalar

Mollah ve ark. [40,42] elektrokoagülasyonun temel mekanizmalarını incelemişlerdir. Elektrokoagülasyon teknolojisinde optimum performansı sağlamak için, dikkate alınması gereken faktörler tartışılarak, teorik modellemelerle sonuca gidilmiştir. Chen[49]; elektrokimyasal teknolojileri incelemiştir. Elektrodepolama ağır metal gideriminde, metal geri kazanımında başarılı olmuş; elektrokoagülasyon Al, Fe ya da hem Al, hem Fe elektrodları kullanılarak verimli sonuçlar elde edilmiştir. Çıkış suyunda AKM, yağ, gres, organik ve inorganik kirleticilerin gideriminde başarı sağlanmıştır. Su arıtımında çamur ayırma en iyi elektroflotasyonla başarılmıştır. Kolloidal partiküllerin, yağ ve gresin, organik kirleticilerin gideriminde iyi sonuçlar elde edilmiştir. Elektrooksidasyon metoduyla, diğer metodlarla birlikte kullanılarak iyi verimler elde edilmiştir [49].

Donini ve ark.[50], elektrokoagülasyonun işletme bedeli üzerinde çalışmışlar; pilot sistemde verimlilik ve fiyat konusunda bir proje yürütmüşlerdir. İşletme bedeline etki eden parametreler; elektrot tabakalardaki pasivasyon sebebiyle, akış hızı ve çözeltideki sodyum klorür konsantrasyonudur. Sodyum klorür arttırıldığında, akım ve enerjinde arttığı görülmüş, yüzen maddenin oluşturduğu bulanıklılığının ve çökme oranının azaldığı görülmüştür. Akım hızı arttıkça; tüketilen enerjinin ve bekleme süresinin azaldığı görülmüştür [50].

Vlaicu ve ark. [51], sentetik yüzey aktif maddeler ve krom gibi kirleticileri incelediler. Bu atıksular klorür, sülfat, düzenleyiciler ve beyazlatıcılar içeren anyonik, katyonik ve iyonik olmayan yüzey aktif maddeleri içermektedir. Cr(VI) ve tüm yüzey aktif maddelerle yapılan çalışmalar elektrokoagülasyonun kirlilik önlemede verimli bir proses olduğunu göstermiştir.

Xiangdong ve ark. [52], elektrokoagülasyon prosesini ham suda uygulamışlar; Al elektrod seçilmiştir; TOK giderimi pH; 5-7,5' da en yüksektir. (TOK %70, NH₃-N %75) Jiang ve ark.'ları[53], elektrokoagülasyon-flotasyon prosesi geliştirmişlerdir. Klasik proseslere göre daha verimlidir; aynı Al(III) dozajıyla %20 daha fazla çözülmüş organik karbon giderimi sağlanmıştır. Elektrokoagülasyonla E.koli bakteri konsantrasyonunda istenen limitlerin altında sonuçlar elde edilmiştir

Ciorba ve ark.[54], yüzey aktif madde içeren atıksular; elektrokoagülasyona tabii tutulmuş ve % (40-60) KOI giderimi elde edilmiştir. Panizza ve ark. [55], naftalen ve antirakinon-sülfonik asit içeren atıksuları incelemiştir. Antrakinin, [56] aromatik organik bir bileşiktir. Çalışma sonucunda Ti/ Pt anod ile en yüksek elektro-katalitik aktivite alınmış ve KOI ile renk giderimi yüksek oranda başarılıdır. Fenton [57], "Endüstriyel Elektroliz ve Elektrokimyasal Mühendisliğinin" her yıl hazırlanan raporları üzerinde çalışmıştır. 1984 yılında ilk kez; çevresel konular üzerinde durulmuş, 1992'de; çevreyle ilgili gelişmekte olan elektrokimyasal proseslerden bahsedilmiştir. Fabrikaların; atık oluşumunu azaltma konusunda çalışmaları bu dönemde başlamıştır.

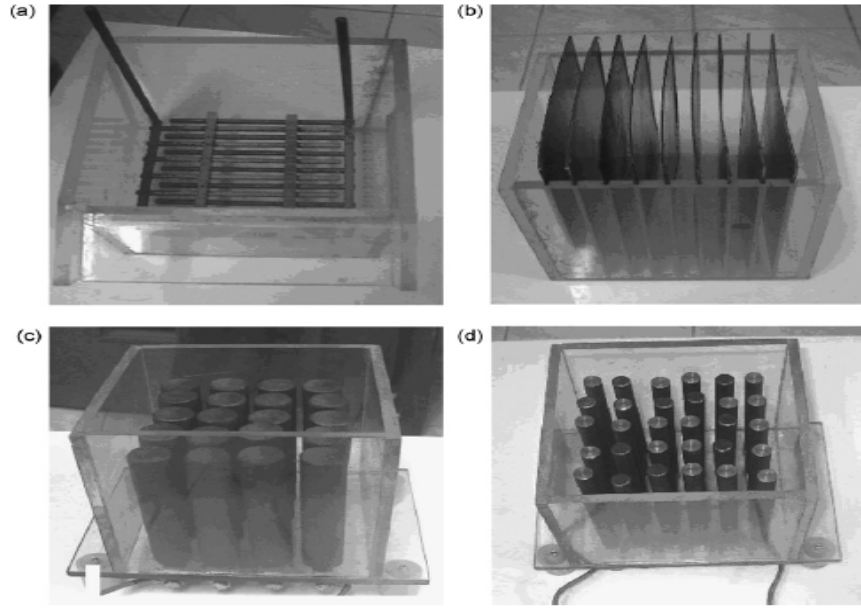
Feng ve ark.[58], elektrokimyasal prosesin performansını; farklı voltajlarda incelemişler; seçilen anod malzemenin etkisini araştırmışlardır. Alınan havuz numunelerindeki alglerde incelenmiştir. Evsel atıksulardan; T-N, T-P, NH₄-N ve KOI ile havuz suyundan giderilen alg %90'dır. Ham atıksu numunelerinden alınan sonuçlarda çok yüksek konsantrasyonda AKM olan numunelerde, görülen düşme nedeniyle elektrokimyasal arıtma öncesinde bir önarıtma uygulanması tavsiye edilmektedir. Ge ve ark. [59], çamaşırhane atıksularında bipolar elektrokoagülasyon ve elektroflotasyon proseslerini tek bir reaktörle incelemişlerdir. Anod titanyumdur;

ucuzluğu yüzünden tercih edilmiştir. KOI % 70, yüzey aktif madde, bulanıklık ve fosfat giderimi %90 ların üzerindedir.

Holt ve ark. [60], elektrokoagülasyonun temel bir arıtma prosesi olamamasının sebebini araştırmışlar; tasarım sorunlarından kaynaklandığı üzerinde durmuşlardır. Kurulan reaktörde yapılan deneylerle, matematik modele temel oluşturacak sonuçlar bulunması amaçlanmıştır. Holt ve ark., [61] elektrokoagülasyonda; bulanıklık giderimini killi atıksularda çalışmışlardır. Asidik şartlarda koagülasyonun daha verimli olduğu görülmüştür. Akım arttırıldığında; kirletici flotasyonla giderilir, koagülasyon bu aşamada daha az verimlidir. Yüksek akımda; yoğunluğun artmasıyla; hız artar ve çözeltiden flokların giderilmesinde başarılı sonuçlar alınmaktadır.

Koby ve ark. [62], demir ve alüminyum elektodları tekstil atıksu arıtımında uygulamışlardır. Elektrod ve enerji tüketimleri hesaplanmıştır. $pH < 6$ iken; KOI ve bulanıklık giderimi; alüminyum elektrod kullanıldığında; demirden daha yüksek bulunmuştur. (KOI % 60, bulanıklık % 98) Nötr ve alkali şartlarda ise demir daha iyi sonuç vermiştir. Yüksek iletkenlik yüksek verime karşılık gelmiştir. Raju ve ark.[63], sentetik polyester atıksularında çelik ve alüminyum anot seçilmiş; Al anot askıda katıları gidermede iyi sonuç vermiştir. Elektrokoagülasyon sonrasında elektrooksidasyon uygulanmış, prosesde grafit ve titanyum anod kullanılmıştır. Grafit daha iyi sonuç vermiştir. (AKM giderimi %99) Grafit elektrodla akım verimi %45; tiyanyumda %10'dur. Enerji tüketimi, akım yoğunluğu azaldıkça azalmaktadır. Şekil 3.6.'da farklı elektrod düzenlemelerden örnekler görülmektedir.

Shen ve ark. [64], endüstriyel atıksulardan florür iyonunu elektrokoagülasyon ve elektroflotasyon metodlarını birlikte kullanarak gidermişlerdir. Mameri ve ark. [65], florürleşmeyi önlemek için Sahara'da içme suyunda bipolar alüminyum elektrodlar kullanmışlardır. Proses veriminin artan sıcaklıkla azaldığı görülmüştür. Hu ve ark. [66], anodun yüzeyinde oluşan florür gideriminde % 100 verime ulaşılmıştır. Hu ve ark. [67], SDS'li atıksularda elektro-koagülasyon-flotasyon (ECF) verimini incelemişlerdir. ECF prosesiyle verimli bir şekilde giderilmişlerdir.



Şekil 3.6. Elektrod düzenlemelerinden örnekler. (a)elektrokoagülasyon hücresi (b)grafit tabakalı (c)grafit çubuk ile (d)titanyum çubuklu elektrooksidasyon hücre [63]

Balasubramanian ve ark. [68], döküm sularından arseniği gidermişlerdir. Yumuşak çelik ve paslanmaz çelik plakalar anod ve katod olarak kullanılmıştır. Kumar ve ark. [69], arsenit [As(III)] ve arsenat [As(V)] giderimini incelemişlerdir. Arsenik giderimi en yüksek demir; ardından titanyum, en düşük alüminyumla alınmıştır. Yüksek akım yoğunluğunda hızlı arsenik giderimi görülmüştür. As(III) ve As(V) in kimyasal koagülasyon ve elektrokoagülasyonla kıyaslaması yapılmıştır. As(III)'ün; EC ile giderimi daha yüksektir. As(V) in giderimi her iki prosestede aynıdır. Hansen ve ark. [70], bakır döküm sanayinde arsenik giderimini incelemişlerdir. Kurban anod demirdir. As giderimi verimli bulunmuştur. Diğer bir önemli nokta anodun pasivasyonunun önlenmesi konusudur. Tuz ilavesi ile bu durumun önlenebileceği ifade edilmiştir [70].

Koparal ve ark. [71], nitrat giderimini incelemişlerdir. Elektroindirgenme pH (5-7); elektrokoagülasyonda pH (9-11) aralığında başarılı olunmuştur. Tüm nitratı gidermek mümkün olmuş; ama yüksek enerji tüketimi her iki metotta da dikkati çekmiştir. Chen ve ark. [72], restaurant sularında bir çalışma yürütmüştür. Elektrokoagülasyon metodunda alüminyum elektrod demire göre tercih edilmiştir.

yüksek giderme verimleri dikkat çekicidir. Canizares ve ark. [73], mürekkep sularında çalışmışlardır. Anod olarak (BDD), katod olarak paslanmaz çelik seçilmiştir. Chowwanapoonpohn ve ark. [74], taninlerin geri kazanımını; Bazrafshan ve ark. [75], kadmiyum giderimini demir elektrod kullanılarak incelemiştir.

Lai ve ark. [76], bakır endüstrisi atık sularını incelemişler; Al/Fe elektrodla çalışılmış; bakır iyonu giderimi % 99, bulanıklık % 96,5 düzeyinde yarım saatten kısa bir sürede başarılıdır. KOI %85'dir. Atıksu çıkışı temizdir ve tekrar kullanıma uygundur.

Adhoum ve ark. [77], $[Cu^{2+}, Zn^{2+}$ ve $Cr(VI)]$ içeren atıksulardan metal iyonlarını, alüminyum kurban anod kullanarak arıtmışlardır. Sentetik numunelerde; pH (4-8) 'de iyi giderme elde edilmiştir. Farklı giderme mekanizmaları yüzünden, bakır ve çinko kroma göre; 5 kat daha hızlı arıtılmıştır. Avşar ve ark. [78], gül proses sularında; klasik ve fenton uygulamalarını kıyaslamışlardır. KOI ve bulanıklık giderimi %80'dir. Klasik kimyasal arıtmada; $Al_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$ kullanılarak, % (29-44) verimi elde edilmiştir. Fenton uygulamalarında verim %70'dir. Prosesler kıyaslandığında; elektrokoagülasyon > fentonla > kimyasal arıtmadır. Darrou ve ark. [79], döküm demir ve yüksek silisyum içerikli atıksuda; Rybicki [80], belediye atıksularında fosfor giderimini incelemiştir.

Martins ve ark.[81], nonil fenol etoksilat bozunmasını, çözeltilerde ve tekstil atıksularında incelemiştir. Alüminyum elektrodla; % 95 giderim elde edilmiştir. Tekstil atıksularında, hem elektrokimyasal Fentonla, hem de elektrokoagülasyonla verimli olarak arıtılmıştır. Demir elektrodlarla; elektrokimyasal fentonla iyi sonuçlar alınmış, %95 giderim, 5 dk. (sulu çözeltide) ve 10 dk. gibi (atıksuda) kısa sürelerde alınmıştır. KOI her tipte %50'dir. Bazrafshan ve ark. [82], $Cr(VI)$ 'nın gideriminde demir ve alüminyum kurban anodları kullanmışlardır. Sentetik çözeltilerde; pH 3'te en yüksek giderme verimine (>%98) ulaşılmıştır. Demir elektrodla alınan sonuçlar; alüminyuma göre daha iyidir.

Mollah ve ark. [83], boya çözeltilerinde demir elektrodlar kullanmışlar; optimum şartlarda; maksimum giderme % 98,5 bulunmuştur. Kim ve ark. [84], boya maddesi

ile oluşan çamuru incelemişlerdir. Boya giderimi; alüminyum elektrodla; demire ve paslanmaz çeliğe göre daha verimlidir. Boyar maddenin tipi elektrokoagülasyonun verimine etki etmektedir. Daneshvar ve ark. [85], azo boya içeren çözeltilerin renk giderimini incelemişlerdir. (Renk % 93, pH 6-9, elektroliz süresi 4 dk., KOI %85) EC ünitesinde monopolar elektrodlu hal, bipolar hale göre daha verimlidir. Seri bağlı monopolar elektrodlar, paralel bağlı elektrodla nazaran daha verimli sonuç vermişlerdir [85]. Daneshvar ve ark. [86], renk giderimini incelemişler. Rengin (>%98), demir anod kullanıldığında KOI'nin (>%84) giderildiği görülmüştür. Başlangıç pH'ı (7,5-8,5) aralığında verimli giderildiği; karıştırma hızı 100 devir/dakika'yı aştığı durumlarda giderme veriminin düştüğü görülmüştür.

Adhoum ve ark. [87], yağ atıksularından fenol bileşikleri alüminyum elektrodla gidermişlerdir; pH (4-6)'da çalışılmıştır. Akım artırıldığında; arıtma hızında artış olmuştur. Bu nedenle elektrodla artışı ve enerji tüketimi de incelenmiştir. % 76 KOI, % 91 polifenol, % 95 renk giderimi, elde edilmiştir. Klasik biyolojik arıtmalarla kombine edildiği takdirde; yüksek kalite temiz su elde edilebileceği ifade edilmiştir.

Gürses ve ark. [88], boyar maddeli çözeltilerde ağartma prosesini incelemişlerdir. Boya çeşidi, elektrod tipi en dikkat çeken parametrelerdir. Barbera-Diaz ve ark. [89], yüksek oranda kirli endüstriyel atıksulardan alınan numunelerle çalışmışlardır. İlave olarak; elektrokimyasal arıtmanın yanında γ -ışınmasını denemişlerdir. En iyi giderme verimlerini elektrokimyasal oksidasyon metodu vermiştir, KOI % 78, renk % 86, koliformlar % 99 gidermelerle arıtılmıştır. Elektrokimyasal arıtmanın yanında; γ -ışınmalı çalışma sonuçları; KOI giderimi % 95, renk % 99, fekal koliform % 99'dur.

Shukor [90], tekstil sanayindeki; boya atıksularında renk giderimini çalışmıştır. Elektrokimyasal prosesin verimli olduğu görülmüştür. (% 98) pH, uygulanan voltaja bağlı değişmektedir. KOI istenen seviyeye indirilememiş; bu durum atıksuyun asidik oluşuna bağlanmıştır. KOI ve pH için; arıtma sonrası uygulanacak bir biyolojik arıtma önerilmektedir. Abuzaid ve ark. [91], zemin sularıyla çalışmışlardır. Paslanmaz çelik elektrodla ferrik hidroksit oluşumundaki etkisi incelenmiştir. Bulanıklık % 95 giderilmiştir. Chen ve ark. [92], elektrokoagülasyonda elektroliz

voltajının etkisini incelemişlerdir. Suyun pH'ı ve akış hızı; elektroliz voltajına önemli bir etkide bulunmamaktadır. Elektroliz voltajı; elektrodlar arası mesafeye, iletkenliğe, akım yoğunluğuna ve elektrod yüzeyine bağlıdır.

Linares-Hernandez ve ark. [93], karışık endüstriyel atıksularla çalışmışlardır. Çalışmanın amacı; organik kirleticileri kurban elektrodun alüminyum olduğu bir elektrokoagülasyon prosesi ile gidermektir. pH ve akım yoğunluğuna prosesin bağlı olduğu görülmüştür. Atıksu örnekleri; arıtma tesisi çıkışından alınmıştır. 144 farklı fabrika deşarjı tek bir sistemde toplanmaktadır. Optimal koşullar; pH 8, KOI; % 50, BOI; % 46, renk % 85, bulanıklık % 83, toplam koliform % 99 düzeyindedir.

Holt'un [94] tez çalışmasında, elektrokoagülasyon prosesi geniş çapta incelenmiş; tasarım parametreleri üzerinde durmuştur. Gelecekteki en önemli arıtma prosesi olacağını çalışmasının sonunda vurgulamaktadır. Tablo 3.3.'de, tezdeki referans listesinden seçilen makalelerdeki parametrelerin kıyaslanması görülmektedir. Önder ve ark. [95], yüzey aktif maddelerin giderimini incelemişlerdir. Yüzey aktif madde konsantrasyonu 10mgL^{-1} iken giderme verimi %100, KOI % 60, BOI % 67, bulanıklık % 73 düzeyindedir [95].

Sanfan [96], tuzlu suda prosesin ekonomik fizibilitesi üzerinde çalışmıştır. 1. proste alüminyum, 2. proste demir ve alüminyum elektrodlar karışık, 3. proste demir ve alüminyum elektrod karışık, oluşan floklar tekrar sistemde kullanılmıştır. 4. proste demir elektrod kullanılırken, ham su oksijenle havalandırılmış; 5. proste; demir elektrod kullanılırken, ham su oksijenle havalandırılmış ve oluşan floklar tekrar sistemde kullanılmıştır. Her proste kullanılan elektrod farklı olduğu için harcanan enerjide farklı olmuş; demir elektrod alüminyuma nazaran daha verimli bulunmuştur. Fiyat itibarıyla de daha ucuzdur. Prosesler arasında en dikkati çeken; demir elektrodun kullanıldığı, ham atıksuyun havalandırıldığı proses olmuştur. En iyi verimin alındığı, en ucuz arıtım bu prosesle sağlanmıştır [96].

Tablo 3.3. Makale parametrelerinin kıyaslanması

REFERANS	KİRLETİCİ	AKIM YA DA VOLTAJ	ELEKTRODLAR (ANOD/KATOD)	ELEKTROD TİPİ	KİRLETİCİYE UYGULANAN PROSES	REAKTÖR
ASKIDA KATI MADDE						
Abuzaid ve ark.(1998)	Bentonit	0,2,0,5,1A	Paslanmaz çelik	6 elektrodlu	Çökme tipli	4L reaktör
Belongia ve ark. (1999)	Silica(SiO ₂) ve alumina(Al ₂ O ₃)	2.5-10.0V/cm	304 paslanmaz çelik	Izgara	Çökme	kesikli 3L
Holt ve ark. (2001)	Kil	3.4-27 Am ⁻²	Al/316paslanmaz çelik	Paralel plaka	Yüzdürme ve çöktürme	Kesikli 7L
Ivanishvili ve ark. (1987)	Askıda katı madde	5-50 Am ⁻²	Al ve Fe	plaka	Sedimentasyon	Sürekli
Syrbu ve ark. (1986)	Askıda katı madde	50-70 Am ⁻²	Al/ Paslanmaz çelik	5-10 °C eğimli ikiz kenar yamuk elektrodlu plaka	Ayrı bir haznede yüzdürme	Oktagon piramit reaktör, 3,3*10 ⁻⁶ m ³ s ⁻¹
AĞIR METALLER						
Gnusin ve ark. (1985)	Cd ²⁺	10-30 Am ⁻²	çelik	Paralel düz plakalar	Çökme	Sürekli 8,3*10 ⁻⁶ m ³ s ⁻¹
Pozhidaeva ve ark. (1989)	Ni, Cr	2000 Am ⁻²	Çelik	plaka	Çökme-orta düzey arıtma	Sürekli
RENK						
Do ve Chen (1994)	Boya	0.1A	Fe ve Al	5cm ² alan	santrifuj	Kesikli-250ml
İbanez ve ark.(1998)	Boya	9V	Fe	çubuk	Yüzdürme ve çöktürme	kesikli
ORGANİKLER						
Baklan ve Kolesnikova (1996)	Kanalizasyon	120 Am ⁻²	Fe ve Al	Plaka		
Maatta ve Tabakov (1987)	Pestisit	563 Am ⁻²			Sedimentasyon	Sürekli
Pouet ve Grasmick(1995); Pouet ve ark.(1992)	Şehir atıksuları	3.9A	Al/Al	15 plaka elektrodlu	Yüzdürme ya da mikro-filtrasyon	Sürekli, 2,7*10 ⁻⁴ m ³ s ⁻¹
Pouet ve Grasmick(1994)	Belediye atıksuları	4-10A	Al/Al	21 plaka elektrodlu	Yüzdürme ardından mikro-filtrasyon	Sürekli, 2,7*10 ⁻⁴ m ³ s ⁻¹

Tablo 3.3.Devamı

YAĞ VE GRES						
Cames ve ark.(2001)	Yağlar	20-400 Am ⁻²	Al/Al	Mono,bi,polar Al plaka	çöktürme	Beher ve 50L pilot
Chen ve ark.(2000)	Restaurant yağları	1.67-9.95F/m ³	Fe ve Al	Dipolar plaka elektrodları	Yüzdürme ve çöktürme	Sürekli
Kharlamova, Gorokhova, (1982)	Fenol	50-250 Am ⁻²	Fe&Al/grafit	Monopolar plaka elektrodlar	Yüzdürme	
Rubach ve Saur (1997)	Yağ, tuz ve kimyasallar	40-220A	Al	Katlı ve plaka	Ayırma tankında yüzdürme	Sürekli, 4.2*10 ⁻⁷ m ³ s ⁻¹
Sleptsov ve ark.(1988)	Deterjanlar	50-100 Am ⁻²	Al		Yüzdürme ya da çöktürme	Sürekli
Weintraub ve ark.(1983)	Yağ	100 Am ⁻²	Fe	Levha	Ayrılmış hücrede yüzdürme	Sürekli
Woytowich ve ark.(1993)	Hidrokarbonlar, metaller, fosfatlar		Al ve çelik tüpler	Konsantrik tüpler	Aritma içinde çöktürme	Sürekli, 3.3*10 ⁻⁴ m ³ s ⁻¹
İYONLAR						
Barkley ve ark. (1993)	Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , PO ₄ ³⁻ , F ⁻	20A	S/S elektrodlarıyla Al	Fludize yatakta yumaklar	Aritma içinde çöktürme	Sürekli
Gnusin ve ark.(1986)	Doğal su (iyonlar vs.)	10-500 Am ⁻²	Çelik (St3 tip), Al ya da duraluminyum	Paralel plaka	çöktürme	Sürekli
Groterud ,Smoczynski(1992)	Fosfor	50-200mA	Al/Fe ya da karbon	AC(2-3 dakika)	Çöktürme sonrasında filtrasyon	Sürekli
Grechko ve ark. (1982)	Pestisit	150 Am ⁻²	Al/Al	Levha	Çöktürme sonrasında filtrasyon	Sürekli
Mameri ve ark. (1998)	Florür	75 Am ⁻²	Al/Al	Bipolar	çöktürme	Kesikli
Mameri ve ark. (2001)	Florür	53 Am ⁻²	Al/Al	Mono ve bi polar	çöktürme	Sürekli
Preterius ve ark. (1991)	Nütrientler, N,P	15-300 Am ⁻²	Fe/Fe	bipolar	çöktürme	Sürekli

Do ve ark. [97], boya atıksularında renk giderimini incelemişler; demir ve alüminyum kurban anotları kullanıldığında, pH (3-9) ve boya konsantrasyonu 100 ppm' in altında olduğunda verimli olarak giderilmiştir. Karıştırma hızı 200 devir/dakika'nın üzerinde; renk giderme süresi artmaktadır. Reaktif boya gideriminde demir anodun; alüminyuma göre daha verimli olduğu görülmüştür. Dispers boyalarda; alüminyum anodla daha verimli sonuçlar alınmıştır. Chen ve ark. [98], restaurant atıksularına elektro-koagülasyon ve elektro-flotasyon proseslerini denemişlerdir. pH 4'ten küçükken AKM giderimi azalmıştır. Giderimler oldukça yüksektir. [Yağ gres; % 99, KOI; % 88, AKM % 98] Bekleme süresi; 4,5 dk.' dan daha azdır.

Kartal ve ark. [99], zeytinyağı karasuyunda çalışmışlardır. Kireç, $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$ ve polielektrolitler kullanılmış, en yüksek KOI ve TOK giderim, kireç ile pH 11'de %49 ve % 38, demir (III) klorürle pH 7.0'de % 44 ve % 53, alüm ile pH 6.5'ta %40 ve % 36 ve polielektrolit ile çöktürme için % 46 ve % 43 olmuştur. En yüksek organik madde giderimi, çelik elektrotlu elektrokoagülasyon prosesi ile; KOI ve TOK bazında % 60 ve % 65 elde edilmiştir. Koagülasyon ve elektrokoagülasyon yöntemleri ile karasuyun organik karbon içeriğinin etkin bir şekilde, atıksuda çözülmüş olarak bulunan polifenollerin ise daha az oranda giderilebildiği sonucuna varılmıştır.

Solak [100], Al ve Fe elektrotlarla mermer atıksuyundan AKM ve bulanıklık giderimini araştırmıştır. Monopolar Fe ve Al elektrotların paralel veya seri olarak bağlandığı bir EC reaktörü kullanılmıştır. Tüm elektrot ve bağlantı türleri ile EC prosesinin AKM, bulanıklık gideriminde etkin bir proses olduğunu, işletme maliyeti analizleri paralel bağlı Al elektrodunun, seri bağlı Al elektrot ve Fe elektrot bağlantılarından daha ucuz olduğunu göstermiştir. Arslan ve ark. [101], çelik elektrotlarla metal içeren atıksulara uygulanabilirliğini araştırmışlardır. Elektrokoagülasyon prosesi ile % 100 nikel ve çinko giderimlerinin mümkün olduğu görülmüştür.

Eyvaz ve ark. [102], tekstil atıksularında demir ve alüminyum elektrotların bağlantı şekilleri incelenmiştir. Alüminyum elektrotlarda asidik, demir elektrotlarda nötral

ortamın daha uygun olduğu görülmüştür. Yüksek akım yoğunluklarının yüksek KOI ve türbidite giderimi sağladığı görülmüştür. EC prosesi alüminyum elektrotlarla daha hızlıdır (her üç bağlantı için 5 dk.), demir elektrotlarda; seri bağlantı sistemleriyle en az 10 dk. gerekmekte; monopolar paralel bağlantıda daha uzun süre gerekmektedir. Ekonomik analizde, EC prosesinin, kimyasal koagülasyona göre daha az çamur üreten, daha hızlı ve daha ekonomik bir proses olduğu sonucuna varılmıştır.

Uğurlu [103], elektrokimyasal işlemler sonucunda, kağıt atık sularında fosfat, nitrit, nitrat, amonyum BOI ve KOI giderme oranlarını inceledi. Giderimin elektroliz süresi, elektrot tipi ve uygulanan akıma bağlı olarak değişim gösterdiği tespit edildi. Akım şiddetinin giderime etkisi incelenmiş, artan akım şiddetiyle giderim verimlerinde de artış gözlenmiştir.

BÖLÜM 4. ELEKTRO OKSİDASYON

İleri oksidasyon yöntemleri; alıcı ortamdaki mevcut kirleticileri gidermek amacıyla uygulanan çeşitli yükseltgenme yöntemlerinin genel adıdır . Bu yöntemler; [104, 105]

- 1) Islak hava oksidasyonu [106] ,
- 2) Elektrokimyasal oksidasyon [12, 33] ,
- 3) H₂O₂ ile oksidasyon,
- 4) O₃ ile oksidasyon [107] ,
- 5) UV ile oksidasyon,
- 6) UV ışınının birlikte kullanıldığı kombine yöntemlerle oksidasyon [108] ,
- 7) Fenton reaktifi ile oksidasyon [109] ‘dur.

İleri oksidasyon(AOP); organik maddenin mineralizasyonunda gerekli hızlı okside olan türlerin oluşumunu kapsar. Fenton demir tuzlarını ve hidrojen peroksit kullanımını gerektirir. Foto fentonda reaksiyon UV ya da görünen ışığa maruz bırakılır. Böylece kirletici maddelerin bozulma hızı yüksek oranda artırılmış olur [6]. Yakın dönemde kimyasal arıtmada AOP’ler gelişme göstermiştir [110]. Sentetik yıkama [111],cila [112], arsenik [113], alkol [114], organik kirletici oksidasyonu [115] endüstrilerin çeşitliliği hakkında fikir verebilir.

4.1. Fenton Yöntemi (H₂O₂/Fe²⁺)

Bazı metal katyonlarının H₂O₂ ile birlikte olduğu sulu sistemler etkili oksidant özellik gösterirler. Özellikle Fe²⁺ ‘nın kullanımı oldukça etkin OH[•] radikali oluşumu sağlamaktadır [104, 116, 117, 118].



Sistem 1894’de H.J.H. Fenton tarafından gözlenmiş, 1930’lu yıllara kadar mekanizma açığa çıkarılamamıştır. 1894’de maleik asidin H_2O_2 ile oksidasyonunun Fe^{2+} tarafından katalizlendiği ve oluşan renkli ürünün dihidroksi-maleik asit olduğu belirlenmiştir. Daha sonra H_2O_2 / Metal iyonu kombinasyonları bir çok maddenin oksidantı olarak kullanılmış; “Fenton Reaktifi” olarak adlandırılmıştır. Fenton reaktiflerinin bulunduğu bir sistemde, esas oksidantın Fe(II) ve H_2O_2 arasında gerçekleşen tepkimeler sonrasında açığa çıkan OH^\bullet radikalleri olduğu 1934’de Haber ve Weiss tarafından açıklanmıştır. Günümüzde araştırmacılar [116] fenton oksidasyon mekanizmaları hakkında çalışmalar yapmaktadırlar. Fenton reaktifi toksik organik bileşikleri (fenol [104], formaldehit, boya [119, 120, 168], plastik katkı, kauçuk kimyasalları, yüzey aktif madde [121, 168], çöp sızıntı suları [122], poliaromatikler [123]) içeren endüstriyel atık sularda kullanılmaktadır. Yöntem atık sularla kirlenmiş topraklarda, organik kirleticilerin parçalanması, toksisitenin azaltılması, biyolojik olarak parçalanabilirliğin artırılabilmesi, koku ve rengin giderilmesi [119, 120, 123] için uygulanabilmektedir [104].

4.1.1. Fenton sisteminin avantajları

- 1) Demirin sadece katalitik miktarı kullanılır,
- 2) Kullanılmayan Fe^{2+} çözülden kolaylıkla uzaklaştırılabilir,
- 3) Fe^{2+} tuzları ve H_2O_2 toksik maddeler değildirler,
- 4) H_2O_2 yine kendisi gibi toksik olmayan H_2O ve O_2 gibi maddelere bozunur,
- 5) Fenton reaksiyonu sonucu oluşan hidroksil radikallerinin sudaki mevcut kirleticileri mineralize etmedeki etkinliği çok yüksektir,
- 6) H_2O_2 ve Fe^{2+} tuzları ucuz ve kolay bulunmasından dolayı sistem ekonomiktir,
- 7) Klorlama ve ozonlama işlemlerindeki gibi oksidasyon prosesi sırasında klorlu organik bileşikler oluşmaz,
- 8) İstenirse organik kirleticiler tamamen H_2O ve CO_2 ’e dönüştürülebilir [104].

pH ayarı ve oluşan Fe(OH)_3 çamur dezavantajları olarak ifade edilebilir [105, 124].

4.1.2. İşleme etki eden faktörler

- 1) Fe²⁺ konsantrasyonu,
- 2) Demir iyonunun türü (Fe²⁺ veya Fe³⁺),
- 3) H₂O₂ konsantrasyonu,
- 4) Sıcaklık, pH, reaksiyon zamanı [104].

4.1.3. Demir konsantrasyonunun etkisi

Demir konsantrasyonu arttıkça, eklenen fenol giderimi hızlanır. Bu özellik Fenton reaksiyonunun karakteristik özelliğidir [104].

4.1.4. Demir iyonu türünün etkisi

Birçok uygulamada demir iyonunun türünün önemli olmadığı, demir iyonlarının sadece reaksiyonda katalizör olarak kullanıldığı belirtilmiştir. Eğer ortamda H₂O₂ ve organik materyal varsa, katalizör reaksiyon döngüsünün başlamasına ve hızlanmasına ön ayak olur [104].

4.1.5. H₂O₂ konsantrasyonunun etkisi

Kirliliğin giderilmesinde, organik maddenin oksidasyonunun hangi hidroksil radikali tarafından gerçekleştiği önemlidir. Tipik bir uygulama aşağıdaki gibidir.



Her dönüşümde istenmeyen ara ürünler meydana gelebilir. Bu ara ürünlerin gözlenmesinden sonra, reaksiyonun devamı için ortama H₂O₂ ilavesi gerekmektedir. Bu uygulamaya organik bileşiklerin bulunduğu atık sulardaki toksikliği indirgemede başvurulmaktadır [104].

4.1.6. Sıcaklık, pH, reaksiyon zamanı etkisi

Sıcaklığın artmasıyla, reaksiyonun da arttığı 20°C'den düşük sıcaklıklarda daha belirgindir. Sıcaklık (40-50) °C'nin üzerinde H₂O₂'ten yararlanma oranı azalmaktadır. Bu sorun H₂O₂'in H₂O ve O₂'e ayrışmasının hızlanmasından kaynaklanmaktadır. Bu yüzden birçok uygulama (20-40) °C sıcaklıkta gerçekleştirilmektedir [104]. Fenton reaksiyonu için en uygun pH (2,5-5) 'tir. Nötral pH'larda demir iyonları daha çok hidroksil kompleksleri (Fe(OH)²⁺, Fe(OH)⁺) şeklinde bulunur. Fe(II) oksidasyonunun ortam pH'sına bağlı olması sadece Fe(II)'nin değil Fe(OH)⁺'in de oksidasyonunu sağlar. Daha yüksek pH'larda Fe(OH)₃ çökeceğinden H₂O₂'in H₂O ve O₂'e bozunmasına sebep olur [104].



Tam bir Fenton reaksiyonu için zaman, özellikle katalizör dozuna ve atık sudaki organiklere bağlıdır. Örneğin, katalizörün 250 mg/L'den az olduğu durumda, basit bir fenol oksidasyonunda tipik reaksiyon zamanı 30-60 dk'dır. Daha kompleks ve konsantre kirlilikler için aynı miktarda katalizörle reaksiyon daha uzundur [104].

4.2. Foto-Fenton Yöntemi (UV/H₂O₂/Fe²⁺)

Fenton reaksiyonu yanında UV'nin kullanılması organik kirleticilerin mineralizasyonu için etkili bir yöntemdir. Sulu çözeltilerde Fe³⁺ hidroksi komplekslerinin UV ile organik maddelerin foto-oksidasyonu asidik pH'larda mümkündür. Fotoliz destekli Fenton tepkimelerinde ilk adımda OH[•] radikalleri oluşur [104].



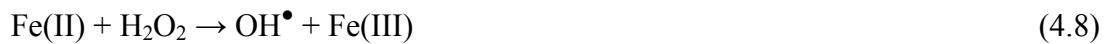
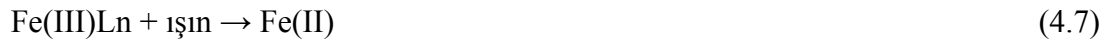
UV ışınması altında Fe(III) hidroksi komplekslerinin fotolizlenerek Fe(II)'ye indirgenmesiyle OH[•] radikali üretimi artacağından mineralizasyon da artar [104].



Bu tepkime (320-480) nm'de gerçekleşir. Bozunma hızı tüm H₂O₂ tükenene kadar oldukça yüksektir. Bu sistemin etkinliği Fe³⁺/Fe²⁺ ve H₂O₂ konsantrasyonuna, ışık şiddetine ve pH'a bağlıdır. Yüksek proses etkinliği için ışık kaynaklarının 300-500 nm ışığa yayımlanması ve pH'ın (2,5-5) olması gereklidir. H₂O₂'in doğrudan fotolizi ile de OH[•] radikalleri üretilir [104].



Ancak H₂O₂'in güneş ışığını zayıfça absorbe etmesi nedeniyle OH[•] radikallerinin bu yöntemle üretimi oldukça yavaştır. H₂O₂'in Fe²⁺ iyonunun kompleksleri ile birlikte kullanımı, geniş çeşitlilikteki organik maddeleri okside etmekte etkili olmaktadır. pH (3-8)' de Fe²⁺ komplekslerinin H₂O₂ ile reaksiyonu sonucu OH[•] radikalleri üretmek verimli olmaktadır [104].

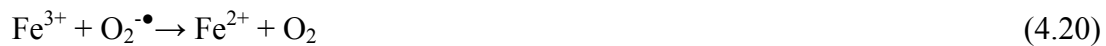
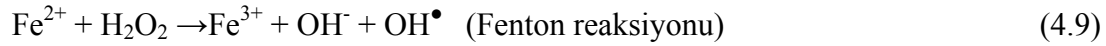


4.2.1. Foto-Fenton sisteminin avantajları

- 1) Fe(OH)²⁺ iyonunun fotolizinden OH[•] radikalleri üretiminin verimi diğer türlerden daha etkindir [104].
- 2) Sistemde her iki adımda da OH[•] radikali oluşmaktadır. Bu durumda ortamdaki OH[•] radikali miktarı arttığından organik kirleticilerin bozunması daha verimli olmaktadır [104].
- 3) Toksik organikler fotokimyasal reaksiyonun kısa tutulması durumunda bile bakteriler tarafından etkin bir şekilde yok edilebilmektedir.
- 4) %90'ın üzerinde çamur indirgenmesi sözkonusudur [105].
- 5) Proses çok hızlıdır [105].

4.2.2. Foto-Fenton sisteminde gerçekleşen reaksiyonun mekanizması

Olası reaksiyonlar şunlardır [104] :



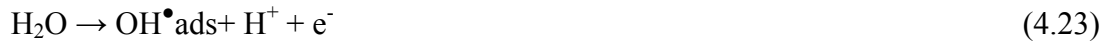
4.2.3. İşleme etki eden faktörler

Sıcaklık, pH, karıştırma/oksijen konsantrasyonu, ışık yoğunluğu ve ilgili parametreler (lambda tipi, türbidite..vs.) sayılabilir [105].

4.3. Elektrokimyasal Yöntemler

Çözeltide bulunan birçok organik madde elektrot yüzeyinde oksidasyonla parçalanır. Bu olay elektrooksidasyon olarak bilinir. Katodik tepkime sonucu oluşabilecek herhangi bir radikalın çözelti içinde kimyasal oksidasyonu gerçekleştirmesi de olasıdır [104]. Organik maddeler elektrooksidasyon yöntemiyle parçalanarak ortamdaki uzaklaştırılabilir ya da bir başka organik maddeye dönüştürülebilir [33]. Elektrooksidasyon ürünleri son basamak olan H₂O ve CO₂ olabileceği gibi ara kademelerde oluşan değişik ürünler ya da radikallerde olabilir. Bu durumda, kararlı

ara ürünlerin oluşması elektrooksidasyonun son basamağa kadar gitmeyeceğini gösterir. Elektrooksidasyonun gerçekleşmesini sağlayan diğer bir yol; organik molekülün dışında bazı iyon ya da moleküllerin elektrokimyasal tepkimeye katılması ve bu tepkime sonucu oluşan radikallerin oksidasyonu sürdürmesidir. Örneğin suyun anodik oksidasyonu ile hidroksil radikali oluşturulabilir [104].

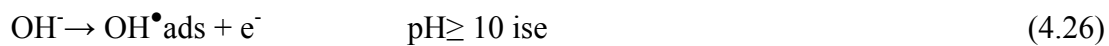
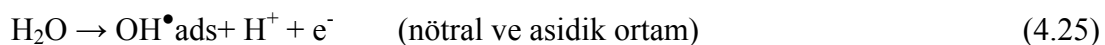


Hidroksil radikali çözünmüş oksijenin katotta indirgenmesi sırasında da oluşabilir.



4.3.1. Anodik oksidasyon

Toksik ve dayanıklı organik kirleticileri içeren atık sular için etkin elektrokimyasal metotlar geliştirilmiştir. Bunlardan biri anodik oksidasyondur. Elektrokimyasal yakma olarakta nitelendirilir; organik maddeler adsorblanan hidroksi radikalleri tarafından anod yüzeyde yok edilirler. Yaygın olarak platin veya yüksek oksijen gerilimine sahip anot elektrotlar (PbO_2 , IrO_2 , doped PbO_2 , doped SnO_2 ve BDD) kullanılır. Bu sistemlerde anotda hidroksil radikalleri üretilir [104, 125,126].



Böylece adsorbe hidroksil radikali ile organik maddeler bozundurulurlar. Anodik oksidasyonun toplam mineralizasyonu sağlamaması dezavantajıdır, çünkü anot da düşük derişimlerde hidroksil radikali oluşur.

4.3.2. Elektro-Fenton yöntemi

Elektrokimyaya dayalı yeni bir ileri oksidasyon yöntemi [127, 128] olan elektro fentonda oksijenle doyurulmuş ve elektrokimyasal işlem sürecinde katotdan sürekli

oksijen geçirilen ve Fe^{2+} içeren sulu çözeltide H_2O_2 ve takiben OH^\bullet radikalleri üretimi anında gerçekleşir. Aynı ortamda bulunan kirletici dayanıklı organikler OH^\bullet radikalleri ile reaksiyonlara girerek parçalanır ve işlem süresi yeterli olursa giderek mineralize olurlar [104]. İlaç [129, 130], herbisit [131], anilin [110], hekzamin[124], fosfor [132], pestisit [133] gibi alanlarda giderek yaygınlaşmaktadır.

4.3.2.1. Elektro-Fenton sisteminin avantajları

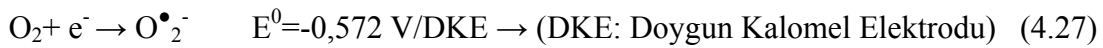
- 1) H_2O_2 ihtiyaç duyuldukça yerinde ve sürekli üretilebilir. Bu nakliye ve depolamayı ortadan kaldırır.
- 2) Seyreltik H_2O_2 çözeltisi işlem sırasında güvenliği artırır.
- 3) Üretim prosesi ılımlı sıcaklık ve basınçta basitçe gerçekleştirilir.
- 4) Fe^{2+} katotta tekrar üretilebilir.
- 5) Oksijen veya hava gönderilmesi tepkime çözeltisinin karışımını artırır [104].

4.3.2.2. Prosesin giderilebilir dezavantajları

H_2O_2 katot ara yüzeyinde birikebilir ve belki kısmen bozunabilir Yüksek derişimlerde protonlar elektronlar ile yarışır ve hidrojen gazı açığa çıkar. Her iki etkide H_2O_2 üretiminde akım verimini azaltır. Bu nedenle asidik çözeltilerde, katodik potansiyel ve çözelti pH' ı akım veriminin kontrolünde iki önemli faktördür [104].

4.3.2.3. Elektro-Fenton sisteminde gerçekleşen reaksiyonlar

Katotda gerçekleşen reaksiyonlar;



Anotta gerçekleşen reaksiyonlar;



Sistemde kullanılan oksijenin % 75'i bu reaksiyon sonucu oluşan oksijenden sağlanır.

4.3.3. OH• radikalinin oluşumuna ilişkin reaksiyonlar



Elektro-Fenton prosesine ait kimyasal net bağıntı bu dört reaksiyonun toplanmasıyla elde edilir [104].



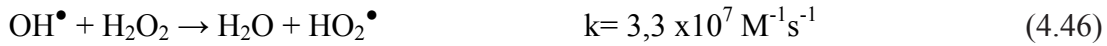
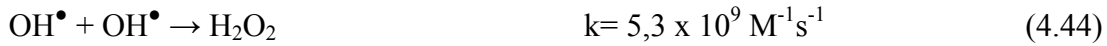
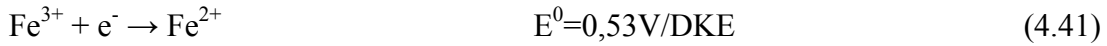
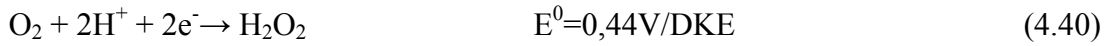
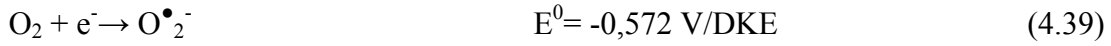
OH• radikali, kullanılan elektrik akımı ile doğru orantılı olarak üretilebilmektedir. Bu yöntemdeki tüm işlemler aynı anda ve bir kısmı çevrimsel olarak üretilirken, reaktöre kimyasal madde olarak sadece bir miktar Fe²⁺ ve O₂ gazı verilir. Diğer arıtma sistemlerinin parçalayamadığı ya da parçalasalar bile alıcı ortama bir takım kimyasalların girmesi durumu düşünüldüğünde bu yöntemin gerçekten tam anlamıyla çevre dostu bir teknoloji olduğu sonucuna varılmıştır [104].

4.3.4. Çalışma elektrodlarının özellikleri

- 1) Geniş bir potansiyel aralığında ve geniş bir kimyasal çeşitliliğe karşı elektrokimyasal ve kimyasal dayanıklılık,
- 2) Gözenek sisteminin yüksek akışkan geçirgenliği olması,
- 3) Hücre tasarımına uygun olarak kolayca şekil alabilmeli,
- 4) Homojen olmalı; ekonomik olmalıdır [104].

4.4. OH• Radikalleri

Serbest hidroksil radikalleri oldukça reaktif, hidrokarbonlardan hidrojen koparma kabiliyetli, yüksek oksidasyon gücüne sahip reaktiflerdir. Element halindeki florndan sonra ikinci yüksek oksidasyon gücüne sahiptirler [161,162]. Bundan dolayı bütün organik bileşiklerle reaksiyona girmektedirler [104]. Elektro-Fenton ve fotoelektro-fenton işlemleri sırasında hidroksil radikalleri yerinde üretilirken, çok sayıda reaktif tür de oluşmaktadır. Organik maddenin derişimi, pH, kullanılan metalin derişimi vb. gibi ortam koşullarına bağlı olarak organik maddenin dönüşüm hızı değişebilir [104,163].



4.5. Konuyla İlgili Daha Önce Yapılmış Bilimsel Çalışmalar

Fenton oksidasyon prosesleri; klasik (CF) ve elektrokimyasal olarak ikiye ayrılmaktadır. H_2O_2 ve Fe^{+2} nin reaksiyonu sonucu hidroksil radikalleri oluşur [117].

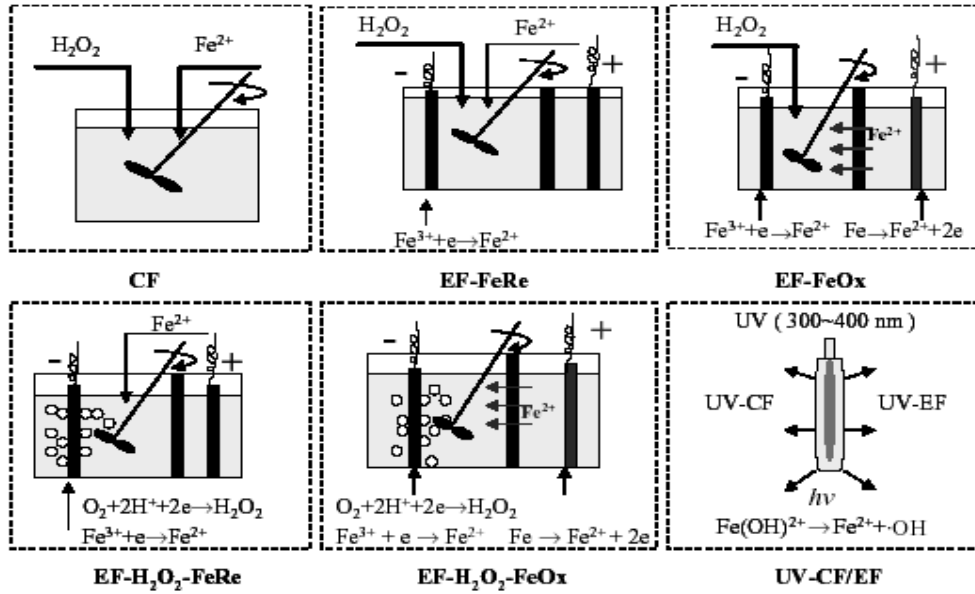


CF'da, H_2O_2 ve Fe^{+2} nin ikisinde dışarıdan eklenirken, EF'de, H_2O_2 ve Fe^{+2} elektrokimyasal olarak ayrı ayrı ya da birlikte üretilebilir. H_2O_2 çözünmüş oksijenin indirgenmesiyle üretilirken; Fe^{2+} ise, Fe^{3+} 'nin indirgenmesiyle ya da kurban demir anodun oksidasyonu ile üretilir. [117].





Yapılan EF çalışmalarında temel nokta H_2O_2 nin elektrokimyasal olarak üretimine odaklanmakta; Fe^{2+} üretimi peroksit'e göre ihmal edilmektedir [117]. Şekil 4.1.'de uygulanan Fenton oksidasyon sistemleri gösterilmektedir. Bunlar; CF, EF-FeRe, EF-FeO_x, EF-H₂O₂-FeRe, EF-H₂O₂-FeO_x, UV-CF/EF'dir. CF'de, H_2O_2 ve Fe^{2+} nın ikisi de dışarıdan eklenir. Ortamda Fe^{2+} oluşumu yokken meydana gelen demir çamuru miktarı kayda değer bir miktardır [117,124]. EF-FeRe'de; H_2O_2 ve Fe^{2+} dışarıdan eklenir, Fe^{2+} katotta üretilir. Chou ve ark. [124] yüksek güçteki heksamin içeren atıksularda uygulanan prosesin CF'ye göre daha verimli olduğunu göstermişlerdir. Tzedakis ve ark. [146] civa katotta, benzenin oksidasyonunu kullanarak fenol sentezlenmesinde bu prosesi kullanmışlardır.



Şekil 4.1. Fenton oksidasyon proses çeşitleri [117]

EF-FeO_x'de, H_2O_2 dışarıdan verilir, kurban Fe anod Fe^{2+} kaynağı olarak kullanılır. Bu proses herbisit, pestisit ve insektisit içeren atıksuların gideriminde de uygulanmıştır. EF- H_2O_2 -FeRe 'de, H_2O_2 ve Fe^{2+} katotta aynı anda üretilir ama amaç, H_2O_2 üretimidir [117]. Atık su arıtımında sıkça kullanılır [110].

EF- H₂O₂-FeOx 'de, H₂O₂ katotta üretilirken, kurban demir anod Fe²⁺ üretir. Brillas ve ark. [110] bu sistemle anilin içeren atıksularda denemeler yapmışlardır. Yapılan çalışmalarda; TOK'un (Fe(OH)₃)⁺ katı tarafından çöktürülmesiyle beklenmedik bir şekilde giderildiği not edilmiştir. Akım yoğunluğunun arttırılması ile çok fazla miktarda demir içerikli çamur oluşmasına sebep olması dezavantaj olarak not düşülmüştür [117,124]. UV-CF/EF'de ise, UV radyasyonu, (300- 400) nm aralığındadır ve eş zamanlı Fe²⁺ ve •OH üretilir.



UV-CF, organik atıksu arıtımında kullanılır. UV-EF'de Fe²⁺ oluşumu; hem fotolizle, hem elektrolizle başarılıdır. UV-EF sisteminde, EF'ye göre, Fe²⁺'nin daha verimli üretildiği tespit edilmiştir. Ayrıca TOK giderme verimi de daha yüksektir [117]. Brillas ve ark. [110]; anilin gideriminde UV-EF'yle gidermeler incelenmiştir. Bu prosesi sınırlayan en temel özellik UV ışınlarının kısa geçirgenlik uzunluğu ve ışığın yüksek potansiyeldeki bozunumudur.

Fenton oksidasyon prosesinde Fe²⁺'nin hızlı azalması genellikle hidroksil radikallerinin üretimiyle sonuçlanır. Bu yüzden Fe²⁺, hidroksil radikallerinin devamlı oluşumu için gereklidir [117]. Chou ve ark. [124], çelik katodla, sabit akım yoğunluğunda; çözülmüş Fe₂(SO₄)₃ den Fe²⁺ elde etmişlerdir. Demir çamuru; fenton oksidasyon prosesinde nihai üretilen çamurdur. Uygulanan UV ya da elektrikteki düşme çamur miktarını etkilemektedir.

Gnann ve ark. [134], pH<1 de demir çamurundan Fe²⁺ eldesi üzerinde çalışmışlardır. Fenton oksidasyon prosesinde neredeyse sıfır çamur meydana gelmektedir. Qiang Z. ve ark. [117] Fe²⁺'nin oluşumunda optimal şartları araştırmışlardır. Sodyum perklorat (NaClO₄) iletkenliği arttırmak amacıyla eklenmiştir. Perkloratın anyon olarak seçilmesinin sebebi Fe³⁺ ile kompleks yapmaması sebebiyledir [135]. Hem katot hem de anod korozyona karşı deneyde grafitten yapılmışlardır.

Özetle 3 farklı arıtım; elektrofenton, fotoelektrofenton ve peroksi koagülasyon adını almıştır. Elektrofenton'da; organik maddeler aşağıdaki reaksiyonla indirgenir [131],



2) Suyun oksidasyonu anod yüzeyde hidroksil radikalleri meydana gelir.



Fotoelektro-fenton metodunda; uv ışınlarıyla minerilizasyon prosesi hızlanır [131].

1) Fe^{3+} kompleksleriyle, okzalik asit gibi yan ürünlerin ayrılmasıyla

2) Fe^{3+} den, Fe^{2+} nın oluşumuyla minerilizasyon hızlanır [136].



Peroksi koagülasyon metodunda, kurban Fe anotta çözünen Fe^{2+} çözeltiye verilir. Bu iyon çok hızlı oksitlenir. Oluşan çözelti Fe^{3+} ile doymuştur ve sulu Fe(III) oksit olarak çöker. $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ Bu proses herbisit [125,126,137], pestisit ve insektisit atıksularında; petro kimyada [138] ve cila sularında uygulanmıştır [117,131].



Kısaca kirleticilerin giderilmesi bazı reaksiyonlar neticesinde gerçekleşir

1) OH^\bullet ile minerilizasyonu

2) Çöken $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ile koagülasyonu [131].

Amat ve ark. [6], yüzey aktif maddelerin foto-fenton reaksiyonlarını incelemiştir. SDS ve DBS seçilmiş; foto-fenton prosesin en verimli metod olduğu görülmüştür. DBS SDS'ye göre kolay okside olmuştur; sebebi DBS'nin sahip olduğu aromatik halkadır. Ortamda H_2O_2 ve demir varlığında ancak substratın bozulduğu görülmüştür. H_2O_2 'nin yokluğunda, Fe(III)'ün ürünleri bozduğu, reaksiyonun kısa bir süre sonra durduğu gözlenmiştir.

Kaplanın çalışmasında [104], zeytinyağ atık sularında toksik etkili biyofenolikler, elektrokimyasal olarak üretilen Fenton reaktifi ile parçalanmış; karbon keçe elektrot ve (BDD) elektrotlarla UV ile parçalama ve mineralizasyon sürecindeki durum kıyaslanmıştır. Biyofenolik bileşiklerin etkin bir şekilde hidroksil radikalleri ile tam olarak tepkimeye girdikleri gözlenirken, BDD elektrodun daha etkin olduğu saptanmıştır. Yüzey alan arttıkça aynı miktar biyofenolik maddenin daha az elektrik yükü harcanarak mineralize edilebileceği belirlenmiştir.

Namkung ve ark. [105], sulu atıklarda fenton ve foto-fentonu incelemişlerdir. İlave sülfat iyonlarının hidrojen peroksitin bozunumunda önemli bir etkisinin olduğu görülmüş, ferrik kompleksleri ile hidrojen peroksit arasındaki reaktivitenin araştırılmasının önemi vurgulanmıştır. Fenton oksidasyon proseslerinde; oksijen organik maddelerin bozunumunda çok önemlidir ve TOK'u düşürür. Doğru oksijen miktarının hesabı bu nedenle önemlidir.

Lin ve ark.[109], yüzey aktif madde atıksularında (ABS ve LAS) fenton prosesini incelemişlerdir. Atıksulardaki giderme % 95'in üzerindedir. Birinci dereceden kinetik model, deney sonuçlarıyla uyumludur. Fenton oksidasyon prosesinde oluşan floklarda incelenmiştir. Küçük floklar demir ve hidroksit iyonlarının kompleks zincir reaksiyonları ile oluşan, ferrik hidrokso kompleksleridir. Bu küçük flokların kolaylıkla çöktürülemedikleri gözlenmiştir. Kimyasal çöktürme ile kolaylıkla başarılılabilmektedir. Kimyasal çöktürme fenton oksidasyonundan sonra uygulandığında demirin de giderildiği görülmüştür. KOI ile oluşan H_2O_2 arasındaki ilişki incelenmiş ve lineer olduğu görülmüştür. Kalan peroksit miktarı arıtma süresiyle değişmektedir.

Gu ve ark. [111], sentetik yıkama sularından organik maddelerin gideriminde; elektrokatalitik oksidasyon metodunu kullanmışlar; anod ve katod olarak grafiti seçmişlerdir. Yıkama sularında [DBS] uygulanan arıtma neticesinde KOI giderimi %90'dur. Bu proses aynı zamanda kağıt üretim prosesinde de uygulanmış; KOI % 84, AKM % 99 giderilmiştir. Artan voltajın KOI değerini düşürdüğü görülmüştür.

Oturan ve ark. [115], ileri oksidasyon prosesleri sudaki organiklerin gideriminde başarıyla uygulamışlardır. Elektrofenton, anodik oksidasyon gibi metodlar fizikokimyasal proseslerle birlikte ya da yalnız kullanılmıştır. Elektro-fentonla herbisit ve pestisit gideriminde başarılı sonuçlar alınmıştır. Pt anod yanında; PbO₂, BDD ve demir malzeme kullanılmıştır. Elektrofenton metodunun diğer tekniklerle (fotoelektrofenton, sonoelektrofenton, peroksikoagülasyon gibi) birlikte rahatlıkla kullanılabilirdiği görülmüştür.

Xu ve ark. [119], fenton reaktifi ile boya giderimini incelemiştir. En düşük renk ve TOK verdiği için vat boya sonuçları esas alınmış; oksidasyon prosesleri (H₂O₂/UV, Fe²⁺/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂/UV) ile karşılaştırılmıştır. Fe²⁺/H₂O₂/UV en yüksek oksidasyonu vermiştir.



Organik bileşiklerin bozunum hızı UV ışınlarıyla daha hızlıdır. Foto indirgeme sırasında oluşan fazla *OH; devam eden zincir reaksiyonla; tekrar Fe²⁺ üretilir; H₂O₂ ile reaksiyona girer, oluşan Fe³⁺ ve *OH böylece devir devam eder [119]. Perkowski ve ark. [120], tekstil sanayiinde boya atıksuları üzerinde çalışmışlardır. İki tip demir(II) tuzu kullanılmıştır. (FeSO₄*7H₂O, FeCl₂*4H₂O) Farklı konsantrasyonlarda H₂O₂ etkisi de incelenmiştir. KOI giderimini, hidrojen peroksit konsantrasyonu, atıksudaki kirleticinin çeşidi ve konsantrasyonu etkilemektedir. İlave edilen hidrojen peroksit miktarı arttırıldığında; KOI giderimi artmaktadır. Çalışma sonuçlarından prosesin verimli olduğu söylenebilir.

Wang ve ark. [121], yüzey aktif madde içeren atıksularda; ön arıtım olarak Fenton oksidasyonu, ardından aerobik biyolojik proseslerini uygulamışlardır. İleri oksidasyon tekniklerinde uygulanan Fenton reaktifinin arıtmaya kattığı verim dikkat çekici bulunmuştur. Giderme verimleri % 90'lar mertebesinde. Kang ve ark. [122] biyolojik olarak çözünmeyen çöp sızıntı suları fenton reaktifi ile işleme tabii tutulmuştur. Optimal koagülasyon pH (3-6)'da alınmıştır. Koagülasyonla KOI giderme verimi, demir sülfat dozajı arttıkça artmıştır. Panizza ve ark. [123], fenton reaktifini endüstriyel atıksularda incelemiştir. Endüstriyel atıksular poliaromatik

organik bileşikler içermektedir. Maksimum KOI giderme verimi % 87, renk giderimi % 89'dur.

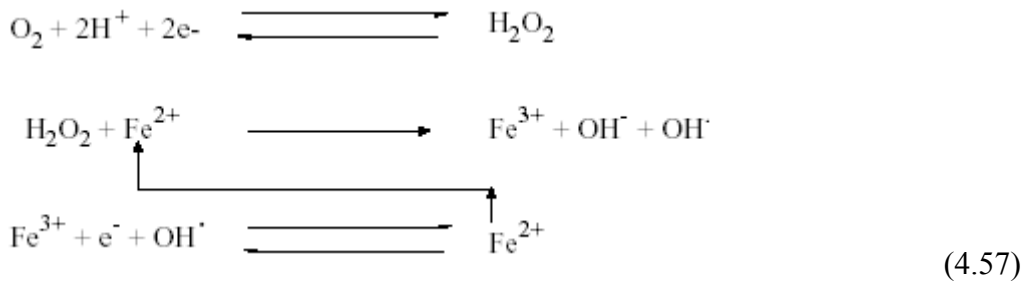
Chou ve ark. [124], hekzaminli atık sularda elektrofenton prosesini incelemişlerdir. pH 2,5'u geçtiğinde; akımın düştüğü, Fe(OH)₃ oluştuğu görülmüştür. KOI giderme; 5 saatlik sürede % 94'ün üzerindedir. 4 tip katod malzemesi denenmiş; (kurşun, çelik, titanyum ve grafit) çelik katotda en iyi verime ulaşılmıştır. Çözünmüş oksijen değeri, artan sıcaklıkla azalmıştır. Sıcaklığın ve çözünmüş oksijenin birlikte arttığı hal, başlangıç aşamasında hekzaminin bozulduğu ve oksijenin tüketildiği haldir.

Boye ve ark. [125], 2,4,5-triklorofenoksi asetik asitin elektrokimyasal bozunumunu peroksi koagülasyon metoduyla incelemişler; pH ve UV etkisini araştırmışlardır. pH (2-6), sıcaklık 35 °C'de peroksi koagülasyonla kolaylıkla bozulduğu görülmüştür. Fe anod ve O₂ difüze katod kullanılmıştır. Düşük akımlarda pH 3'te; organik maddenin % 90'dan fazlası bozulmuştur. UV ışması içinde çözelti konsantrasyonu ≤200 ppm olarak hazırlanan çözeltiler kullanılmış; çok hızlı bozuldukları görülmüştür. Boye ve ark. [131], klorofenoksi herbisitlerini incelemişlerdir. Elektrofenton ve fotoelektrofentonda Pt anod ve O₂ difüzyon katodu; anodik oksidasyonda grafit katod kullanılmıştır. Tüm metodlarda başlangıç çözelti konsantrasyonunda fazla miktarda herbisit olması oksitleme kapasitesini arttırmaktadır. Fotoelektrofenton asidik çözeltilerde toplam minerilizasyonu, düşük akım ve sıcaklıklarda çok hızlı bir şekilde başarmıştır.

Pozzo ve ark. [132], grafit elektrodun kullanıldığı fosfor içeren bir çözeltide elektrofenton metodunu incelemişlerdir. Metodun fosfattaki fosfor bileşenlerine çok kuvvetli bir etkisi olduğunu görülmüştür. Oksijenin katodik indirgenmesiyle sürekli oluşan hidrojen peroksit; demir dozunun belirlenmesinde önemli bir göstergedir. Hem demirin, hem hidrojen peroksitin ortamda fazla olması; oksidasyon ürününe negatif bir etkide bulunmakta ve istenmeyen yan reaksiyonlar meydana gelmektedir.

Aaron ve ark. [133], aromatik pestisitlerin yarattıkları kirliliğin çözümü olarak; elektrokimyasal ve fotokimyasal metodlar konusunu incelemişlerdir. Kolay, ekonomik ve çevreyle dost sistemler oluşu sebebiyle bu teknikler tercih edilmiştir.

Elektrokimyasal ünite; elektrod olarak karbon keçe malzeme seçilmiştir. Doyurulmuş kalomel elektrod referans elektrod olarak kullanılmıştır. OH⁻ radikallerinin oluşumu 2 aşamada üretilmiştir.(Reaksiyon 4.57) Sulu çözeltilerden aromatik pestisitlerin bozunumunda kullanılan fotokimyasal metodların daha hızlı olduğu görülmüştür. H₂O₂ fotoliz prosesi, elektrofenton ve fotofentondan daha temiz görünmektedir. Kolaylığı, basitliği, uygulanabilirliği yüzünden bütün fotokimyasal ve elektrokimyasal metodlar iyi bir seçenektir.



Boye ve ark. [137], 4-kloro-2-metilfenoksi asetik asitin elektrokimyasal bozunumunu, peroksi koagülasyon ve fotoperoksi-koagülasyonla incelemişlerdir. pH (2-6); sıcaklık 35 °C'de peroksi koagülasyon uygulanmıştır. Bu metod düşük akım değerlerinde bile hızlı reaksiyon göstermekte; herbisitlerin oksidasyonunu sağlamaktadır. Fotoperoksikoagülasyon metodu daha hızlı bozunum için uygundur. Optimum pH 4'tür. İyon kromatografisi ile bozunum sırasında oluşan karboksilik asit türleri (glikolik, formik, malik, maleik, fumarik, okzalik) tespit edilmiştir. Brillas ve ark. [138], anilin bozunumunda elektrofenton ile peroksi koagülasyon proseslerini incelemişlerdir. Katotda oksijenin 2 elektron indirilmesi ile H₂O₂ üretilmiştir. Bu oluşum Ti/Pt anodda meydana gelmiştir. Elektrofentonda; 2 saatlik sürede TOK giderimi % 61'dir. Peroksi-koagülasyonda; kurban Fe anod kullanılır ve daha yüksek bozunum gücüne sahiptir. Kirlenmelerin % 95'den fazlası giderilmiştir. Fe²⁺, elektriksel olarak oluşan H₂O₂ ile reaksiyona girer ve fazla Fe³⁺ formları Fe(OH)₃ olarak çöker.

Moreno ve ark. [139], elektrofenton prosesinin verimini inceleyerek, oluşan Fe²⁺/H₂O₂'nin önemini tartışmış; klasik fentona göre daha ekonomik bir alternatif olup olmayacağı üzerinde durmuşlardır. En iyi işletme şartları; 60 dk. ve 1A'de

filtrasyonsuz elde edilmiştir. Pilot sistemin çıkışından alınan numunelerde herhangi bir fekal ve toplam koliforma rastlanmamıştır. Elektrofenton prosesi, ileri arıtmada elde edilen ekonomik sonuçlara göre 5 kat daha ucuz bulunmuştur [elektro-fenton prosesi takribi olarak; 0,05\$/m³ iken; ileri arıtmada ise 0,27\$/m³ tür) [139].

Kakarla ve ark. [140], fenton reaktifinin kullanımının pratikte yarattığı sorunlardan (asidik pH) dolayı; fentonu modifiye etmişlerdir. Laboratuvarda yapılan katı-sütun deneylerinde; klasik fenton katalizörleri ile modifiye edilen fenton katalizörlerinin değişkenlik karakteristikleri ve sorpsiyonları kıyaslanmıştır. Yeraltı sularında ve toprakta yapılan arazi ve laboratuvarda yapılan deneysel çalışmalarla modifiye fenton prosesi denenmiştir. Laboratuvar sonuçları paralelinde arazide alınan sonuçlarda yüksek başarı elde edilmiştir. Koparal ve ark. [141], yüzey aktif maddelerin gideriminde elektrokimyasal oksidasyon prosesini uygulamışlardır. Na₂SO₄ proste destek elektrolit olarak kullanılmıştır. Akım hızının artması giderim verimini düşürmüştür. Yüksek bekleme süresi, düşük akım hızına sebep olmuş; bu durum giderme verimini arttırmıştır. Düşük enerji tüketimi; yüksek akım hızıyla sağlanmıştır. Lineer alkil benzen sülfonatlar elektrokimyasal oksidasyonla herhangi bir ek kimyasal ilavesi olmadan giderilmişler; düşük enerji tüketimi ile yüksek giderimler elde edilmiş ve çamur sorunu ortadan kalkmıştır.

Szpyrkowicz ve ark. [142], tekstil sektöründe yıkama banyolarında rastlanan kirleticilerin elektrokimyasal yollarla giderilmesi üzerinde çalışmışlardır. Çalışma bölünmemiş bir üniteye paralel bağlı elektrodların bulunduğu bir reaktörde oluşur. Deneyde 8 farklı anod malzeme denenmiştir. (Ti/PdO-Co₃O₄, Ti/RhOx-TiO₂, Ti/SnO₂-Sb₂O₅, Ti/MnO₂-RuO₂, Ti/Pt-Ir, Ti/RuO₂-TiO₂, Ti/Pt ve Ti/PbO₂) En iyi sonuçlar Ti/Pt elektrodla alınmıştır. Vlyssides ve ark. [143], reaktif azo boyamadan gelen tekstil atıksuları; Ti/Pt anod ile çelik katodun kullanıldığı elektrokimyasal oksidasyonla arıtmışlardır. 18 dk. elektroliz süresi sonunda, KOI % 86, BOI % 71, renk % 100, toplam azot giderimi % 35 dir. Sonuçlardan elektrolitik metod verimli bulunmuş; biyolojik arıtmada bir ön arıtım olarak kullanılmasının iyi olacağı belirtilmiştir. Lin ve ark. [144], boya ve apreden gelen atıksularda fenton prosesi, kimyasal koagülasyon ve iyon değişimini kapsayan bir arıtma uygulamışlardır. Prosesin oldukça verimli olduğu görülmüştür.

Fockedeý ve ark. [145], fenolün elektrokimyasal oksidasyonu üzerinde çalışmışlardır. Gelecekte bu metodun yaygınlaşması umulmaktadır. An ve ark. [147], metilen mavisinin fotoelektrokimyasal bozunumunu incelenmişlerdir. Elektrokimyasal proseste renk % 78, KOI % 68 iken; fotokimyasal proseste renk giderimi % 89, KOI giderimi % 71'dir. TOK giderimi ise 30dk. reaksiyon süresi sonucunda; % 81'ler düzeyindedir.

Ventura ve ark. [148], dayanıklı kimyasalların bozunumunu, hidroksil radikalleriyle, kimyasal oksidasyon yoluyla incelemişlerdir. Model çalışmada organik bileşik olarak atrazin seçilmiş; klasik fentonla alınan çalışma sonuçlarıyla kıyaslanmıştır. Elektrofenton metodu daha verimlidir. Klasik Fenton'da; hem Fe^{2+} hem de H_2O_2 sisteme deneyin başında bir kereye mahsus eklenir. Oldukça hızlı bir reaksiyon sonrasında, birkaç dakikada OH^\bullet meydana gelir ve hızlı bir şekilde atrazin bozunur. Fe^{2+} ve H_2O_2 nin reaksiyonları ile OH^\bullet kullanılır, bir süre sonra bozunum hızı birden düşmeye başlar. Elektro-Fenton'da; demir ve hidrojen peroksit sistemde gerektiği oranlarda düzenli üretildiği için; atrazin daha yavaş bozunur. Ama sistem devamlılık arz ettiği için; bozunum düşmesi yaşanmaz ve uzun sürede verimli bir bozunma görülür.

Kim ve ark. [149], tekstil atıksularında; elektrokimyasal oksidasyonda klorürün rolünü ve kinetiklerini incelediler. Çalışmada klor bazlı kimyasal koagülasyon askıda ve kolloid haldeki katıların gideriminde bir ön arıtma olarak uygulanmıştır. PAC ve $FeCl_3$; Cl bazlı kimyasal koagülantlardır ve başarılı bir şekilde ön arıtmada kullanılmışlardır. PAC daha verimli sonuç vermiştir [$PAC > FeCl_3 > Fe_2(SO_4)_3 > Al_2(SO_4)_3$] [149]. Lucking ve ark. [150], 4-klorofenol içeren çözeltide hidrojen peroksitle oksidasyonunu incelemişlerdir. Hidrojen perokist ve hidroksi radikallerinin oksidasyon kapasitesi, çözeltinin pH'ına bağlıdır. Demir tozu kullanıldığında; 4-klorofenol içeren çözelti klorür iyonlarına 5 saatlik sürede dönüşmüş; çözünmüş organik karbon giderimi %60'larda kalmıştır. Grafitle 4-klorofenolden ayrılan klorür % 80'dir, 96saatlik süre sonunda dönüşüm gerçekleşir. Grafitin en önemli avantajı; proseste çözünme sorunu yaratmamasıdır.

Panizza ve ark. [151], aktif klorla 2-naftolün elektrokimyasal oksidasyonunu incelemişlerdir. Bu çalışmada; aktif klorun Ti-Ru-Sn üçlü grupla olan oksidasyonu çalışılmıştır. Naftol oksidasyonunun hızı; klorür konsantrasyonu ve pH ile artarak değişmiş; akım yoğunluğundan bağımsız hareket etmiştir. Klorür iyonları yokluğunda elektrolizle; düşük bir KOI giderilmesi olmuştur. Ortamda NaCl varken; 2-naftol çözeltisi oluşan aktif klor sayesinde tamamıyla okside olmuştur.

Vlyssides ve ark. [152], evsel atıksuların elektrokimyasal arıtımında elektrolit olarak sodyum klorürü kullanmışlardır. Ti/Pt anod ile, paslanmaz çelik katod malzemesidir. Alkali şartlarda; elektrolizin daha verimli olduğu görülmüştür. pH 9 da, elektroliz süresi 1saat, KOI giderimi; % 89, AKM giderimi % 90, toplam fosfor % 98 dir. Enerji tüketimi ile çalışma, bir aerobik biyolojik reaktörün olduğu eşdeğer ölçekte bir arıtma tesisi ile kıyaslanmış, 10 kat fazla enerji tüketimi elde edilmiştir. Küçük ölçekli işyerleri için biyolojik arıtımın yerine; elektrolitik oksidasyonun avantajlı olduğu çok açıktır.

Pozzo ve ark. [153], asidik ortamda oksijenin katodik redüksiyonuyla hidrojen peroksit üretilmesini incelemişler; grafit ve gaz difüzyon elektrod kullanmışlardır. Elektro-fentonda hidrojen peroksit üretimi için düşük pH gerekmektedir. Gaz difüzyon elektrodu ile oksijenin katodik redüklemesi ve hidrojen peroksit üretiminde; daha yüksek akım verimi elde edilmiştir. Elektro-fentonda; gaz difüze katod kullanıldığında; ferrik iyonlarının demir iyonlarına redüksiyonunda daha verimsiz olduğu görülmüştür. Ama demirin rejenerasyonu bu deney şartlarında daha randımanlıdır. Böylece hidroksi radikallerinin üretimi süreklilik arz eder.

Buda ve ark. [154], oksijen üretim mekanizmalarını incelemişler; aktif türlerin ($Fe^{IV}O^{2+}$) hidrojen peroksitle reaksiyonlarıyla oluşan O_2 ve Fe^{2+} 'nin nasıl meydana geldikleri ele alınmıştır. Fentonun deneysel olarak incelenmesiyle, oksijen üretiminde ortamdaki ferril oxo komplekslerinin önemli olduğu tespit edilmiştir.

Jiang ve ark. [155], elektrofentonu incelemişlerdir. Elektrod malzeme Pt anod herbisit ve pestisit gideriminde yüksek giderim sağlamış ama yüksek maliyet yüzünden Fe anot tercih edilmiştir. BDD pahalı oluşu yüzünden tercih edilmemiştir.

Farklı katod malzemeleri arasında; grafit en yaygın kullanılanıdır. Aktif karbon fiberle azo boya ve asit kırmızı 14'ün giderilmesinde yüksek giderimler elde edilmiştir. Karbon-politetrafloroetilen organik madde gideriminde başarılı sonuçlar vermiştir. Optimal pH (2-4)'tür. Pek çok atıksu çeşidinin pH'ı optimum pH aralığında değildir. Asit ilavesi ile bu aralığa atıksuları getirmek gerekir. Pek çok araştırmacı; atıksu arıtımında nötral pH'larda iyi giderimler elde ettiklerini belirtmişlerdir. Uygulanan akım değerinin prosesin işletim giderlerine önemli katkısı vardır. Elektro-Fenton'da akım daima düşüktür. Bu bir dezavantajdır çünkü; yüksek akım yoğunluğu hızlı reaksiyon demektir. Elektrodlar arası mesafe azaldıkça, voltaj ve enerji tüketiminin de azaldığı görülmüştür. Fe^{2+}/H_2O_2 oranı ile destek elektrolit diğer parametreler arasındadır. Sodyum sülfat destek elektrolit olarak kullanılır; elektrolite iletkenlik özelliğini katar ve elektron transferini artırır. Bir diğer sonuç; fazla ilave NaCl'nin masrafı dışında bir katkısının olmadığı yönündedir [155].

Liu ve ark. [156], DMP'de elektro-Fenton prosesini incelemişler; $pH > 4$ 'te çalışılmıştır. DMP (dimetil ftalat); di alkil ftalat esterlerine (DPE) ait bir gruptur; endokrin sistemi bozan kimyasallar bu gruba aittir. Atık olarak çevreye inanılmaz boyutlarda atılmaktadırlar. Bu nedenle DMP seçilmiştir. Sulu çözeltide DMP bozunumu başarıyla uygulanmıştır.

Rodriguez [157], ileri oksidasyon prosesleri üzerinde çalışmıştır. Fenton prosesinin kinetik çalışması yapılmış; referans madde nitrobenzen alınmıştır. Fotofenton prosesi üzerinde durulmuş; H_2O_2/UV ve $Fe^{3+}/UV-vis$, suni ışık ve güneş ışığı gibi kaynaklardan gelen ışık denenmiştir. Tekstil sanayinden gelen atık sularla; fenton, foto-fenton ve UV/H_2O_2 ile nitrobenzen ve fenoller giderilmiştir. Foto-fenton fenol ve NB için en verimli metoddur. H_2O_2/UV fenolün ve NB nin mineralizasyonu için iyi bir alternatif olarak ifade edilmiştir. Üçüncü bir çalışmada DCDE (diklorodietil eter: $C_4H_8Cl_2O$) kullanılmıştır. DCDE biyolojik olarak bozunmayan bir maddedir. H_2O_2/UV kullanıldığında bozunum göstermiştir. DCDE için H_2O_2/UV 'nin bir ön arıtma metodu olarak kullanımının yararlı olacağı belirtilmiştir.

Brillas ve ark. [158], klorofenoksi herbisitlerin elektrokimyasal bozunumunda BDD elektrod kullanmışlardır. pH 3'te; bütün çözeltiler elektro-fentonla bütünüyle

mineralize edilmiş; düşük akımlarda çalışılmış; Fe^{2+} katalist olarak kullanılmış ve verim yüksek bulunmuştur. BDD ile arıtmanın ilk aşamasında; bozunum hızı elektro-fentonda anodik oksidasyona nazaran daha hızlıdır. Oksidasyonla BDD yüzeyde hidroksi radikal fazla miktarlarda üretilir. Fenton reaksiyonundan; Fe^{2+} eklenir; O_2 difüze katoda ise H_2O_2 elektriksel olarak üretilir. Herbisit çözeltisi; anodik oksidasyonla bütünüyle temizlenir. Tüm metodlarda kirleticilerin giderilme süreleri yakındır.

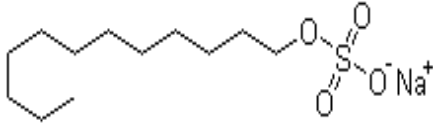
Brillas ve ark. [159], herbisitlerin mineralizasyonunda anodik oksidasyon, elektro-fenton ve fotoelektrofenton metodlarını kullanmışlardır. pH3'te, düşük akımlarda çalışmalar yürütülmüştür. Elektro-fentonla mineralizasyonun % (60-70)'i sağlanmış; fotoelektrofentonla herbisit çözeltisinin hızlı ve tümüyle giderimi düşük akımlarda ve UV ışınmasıyla sağlanmıştır. Zhang ve ark [160], fenton prosesiyle sızıntı sularının arıtımını kesikli bir reaktörde gerçekleştirmişlerdir. Fenton reaktifinin verimli olarak sızıntı sularını giderdiği görülmüştür. Optimum pH 2,5'dur. Sıcaklık organik madde gideriminde pozitif bir etki vermiştir.

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMA

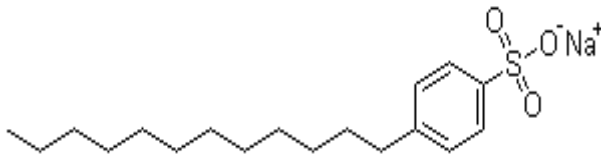
5.1. Materyal

5.1.1. Deneysel çalışmada kullanılan yüzey aktif maddeler

Yapılan deneysel çalışmada anyonik karakterde olan yüzey aktif maddeler arasından sodyum dodesil sülfat (SDS= $C_{12}H_{25}NaO_4S$) ile dodesilbenzen sülfonik asit sodyum tuzu (DBS= $C_{18}H_{29}NaO_3S$) seçilmiştir. SDS ve DBS; liner alkil benzen sülfonatlar ailesindedir [3]. Evde kullanılan temizlik ürünleri, deterjanlar bu grupta yer alırlar [3].



Şekil 5.1.SDS ($C_{12}H_{25}NaO_4S$) 'nin kimyasal yapısı [164]



Şekil 5.2.DBs ($C_{18}H_{29}NaO_3S$)'nin kimyasal yapısı [165]

5.1.2. Deneysel çalışmada kullanılan cihazlar ve kimyasal maddeler

Tüm kimyasallar analitik hassaslıktadır. SDS La Chema, DBS Fluka markadır. Parametre tayinlerinde kullanılan başlıca kimyasal maddeler H_2SO_4 , HCl, NaOH, NaCl, H_2O_2 , $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$, kloroform, fenolftalein Merck markadır. Süzme için

kullanılan mavi bantlı filtre kağıtları; Schleicherf Schvell Micro Science'dan Φ 110mm.'dir. 0,45 μ m cellulose acetate filtrate; Sartorius Biolab Products'dan alınmıştır.

Deneylerde kullanılan cihazlar; etüv, Heraeus, pHmetre Hanna HI 221 modeldir. Ampermetre ve voltmetreler TT-T-ECHNI-C marka, MCH,305D model ve Cyber XL9205A markadır. Tartı AND marka, GR-200 modeldir. Süzme seti Rocker500 markadır. Karıştırıcı Biosan Marka, MSH300 modeldir. Güç kaynakları Yıldırım Electronics marka, MOD CY-15.2 modeldir. (2.5amp, 0-15volt aralığında çalışmaktadır) Spektrofotometre DR Lange marka, CADAS 30S modeldir.

Fourier Transform Infrared (FT-IR) spektrumları; Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan, Mattson 60R marka IR cihazı ile elde edilmiştir.

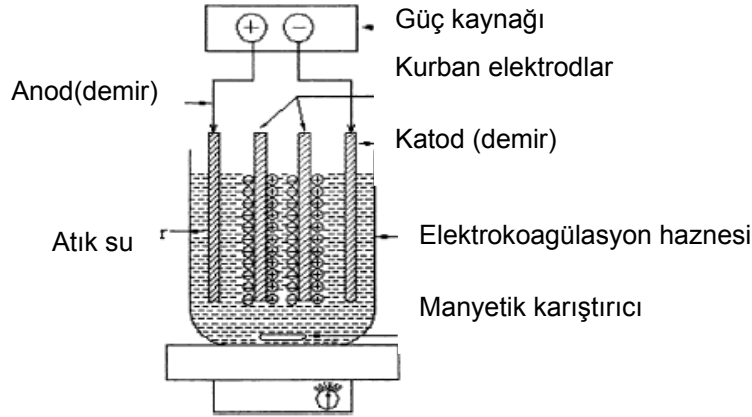
5.1.3. Deneysel çalışmada kullanılan reaktör ve deneysel düzenekler

Yüzey aktif madde çözeltileri deiyonize su ile hazırlanmıştır. Yüzey aktif madde içeren çözeltiler kesikli bir sistemde elektrolitik bir hücrede oksidasyona tabii tutulmuşlardır. Kesikli reaktörün şeması Şekil 5.3.'de verilmiştir. Elektrokoagülasyon sistemi; paralel bağlı elektrodlar, doğrusal akım güç kaynağı ile ampermetre ve voltmetre ünitelerinden oluşmaktadır.

Akım geçişi esnasında anod plakaların yüzeyinde pasifleşme olur ve çalışma süresi boyunca; zaman ve enerji kaybına sebebiyet verir. Anot yüzeyinde oluşan oksit tabakasını engellemek bu etkiyi azaltır. Aynı deney şartlarını sağlamak ve pasivasyonun önüne geçmek için elektrokoagülasyon ünitesi her deney sonrasında temizlenmiştir. Bu amaçla; elektrodlar hazırlanan seyreltik HCl çözeltisi (1+1) ile her deney sonrasında temizlenmiş ve ardından saf su ile yıkanmıştır.

Numuneler reaktörden belirli aralıklarla alınarak, analizler yapılmıştır. Bütün askıda katı maddeler elektrokoagülasyonla giderilirler. Arıtma sırasında meydana gelen çamur çözeltilerden filtrasyon yöntemiyle ayrılmıştır. Filtrasyonda Whatman filtre

kağıdı (gözenek boyutu 11 μ m) kullanılmıştır. Yüzey aktif madde analizleri başta olmak üzere yapılmış olan tüm analizlerde; “Su ve Atıksu İncelemelerinde Standart Metodlar” dan yararlanılmıştır [166].



Şekil 5.3.Paralel bağlı bipolar elektrotlu EC reaktör [42]

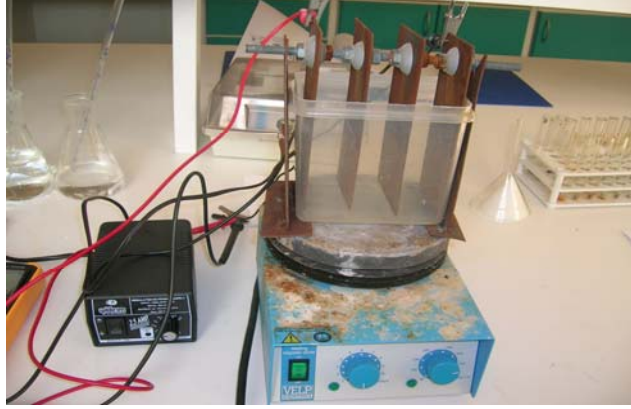
5.2. Metodlar

5.2.1. SDS ve DBS nin peroksikoagülasyonla oksidasyon prosesi

Atıksuya batırılan elektrod sistemi; paralel olarak birbirine 2,5 cm aralıkla bağlı 4 adet demir plakadan hazırlanmış bir ünitedir. Çözelti numuneleri günlük olarak; 650mL hacmindeki reaktörde manyetik karıştırıcı kullanarak hazırlanmıştır. Her bir plakanın ebatı 15,5 x 8 x 0.2 cm³ olup; her bir plakanın çözeltiliye batan toplam alanı 200 cm²'dir. Karıştırma ünitesinin iyi bir homojenizasyon sağlaması için 100 devir/dakika'lık bir karıştırma hızı uygulanmıştır. 298 K'de elektokoagülasyon deneyleri yapılmıştır. Deneylerde kullanılan doğrudan güç kaynağı ile (0-15) V ve (0-3) A aralığında sonuç alınmıştır.

Çalışmanın başında yüzey aktif madde içeren çözelti reaktörde hazırlanmış; pH ve iletkenlik istenen seviyeye getirilmiştir. Elektrodlar reaktör içindeki yerine yerleştirildikten sonra; elektrokoagülasyon sistemine H₂O₂ istenen oranda ilave edilmiştir. Doğru akım kaynağı ile reaksiyonun belirlenen sürede gerçekleşmesi

sağlanmıştır. Deneylerdeki iletkenlik ayarlaması NaCl ile yapılmıştır. Şekil 5.4.'te deney düzeneği ile Şekil 5.5.'te deneyde kullanılan güç kaynağı, ampermetre ve voltmetre görülmektedir.



Şekil 5.4. Karıştırıcı üzerindeki deney düzeneği

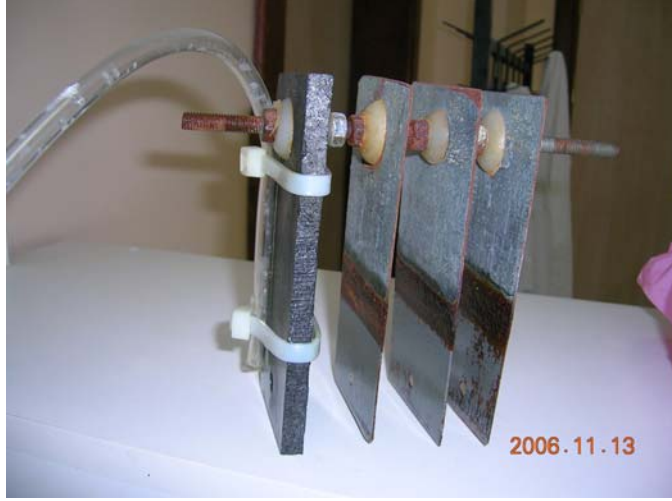


Şekil 5.5. Güç kaynağı, ampermetre ve voltmetre

5.2.2. Elektrofenton yöntemiyle oksidasyon

Elektrofenton yönteminde katod olarak grafit kullanılır. Grafit yüzeyine verilen O_2 ile oksidasyon ortamında H_2O_2 oluşturulur. Grafitin [171] en önemli avantajı; proseste çözünme sorunu yaratmamasıdır. Hem katot hem de anod korozyonuna karşı pek çok çalışmada grafit kullanılır [117]. Deney düzeneğinde oksijen tankından gelen ince borunun üzerine 5 adet; aynı çapta delikler açılmıştır. Delikli boru grafit

yüzeyle plastik şeritlerle hareket etmemesi için bağlanmıştır. Şekil 5.6.'da elektrodların bağlantı şekli görülmektedir.



Şekil 5.6. Deneyde kullanılan plakaların genel görünüşü

Atıksuya batırılan 4 adet plaka; paralel olarak birbirine 3cm aralıklı olarak yerleştirilmiştir. Çözelti numuneleri günlük olarak; 650 ml hacmindeki reaktörde manyetik karıştırıcı kullanarak hazırlanmıştır. Demir plakaların ebatı (15,5 x 8 x 0.2) cm³; grafit plakanın ebatı (16 x 8 x 1) cm³; her bir plakanın çözeltiliye batan toplam alanı 0.0205 m² olarak düzenlenmiştir. Karıştırma ünitesinin iyi bir homojenizasyon sağlaması için 100 devir/dakika'lık bir karıştırma hızı uygulanmıştır. Çalışmaların tamamı 293-298 K'de yapılmıştır. Deneylerde çalışan bir güç kaynağı 0-15V ve 0-3A aralığında kullanılmıştır.

Çalışmanın başında yüzey aktif madde içeren çözelti reaktörde hazırlanarak; pH ve iletkenlik istenen seviyeye getirilmiştir. Elektrodlar reaktör içindeki yerine yerleştirildikten sonra reaktör sistemine istenen debide (L/dk.) O₂ ilave edilmiştir. Daha sonra doğru akım kaynağı ile reaksiyonun belirlenen sürede gerçekleşmesi sağlanmıştır. Elektrofenton işlemi tamamlandıktan sonra çözeltilide; koloidal demir(III) oksid-hidroksiller sarımsı kahverengi tonda bir renk verirler. Arıtma sırasında meydana gelen çamur Whatman filtre kağıdı (gözenek boyutu 11µm) ile filtre edildikten sonra; çözeltilide yüzey aktif madde analizi yapılmıştır.

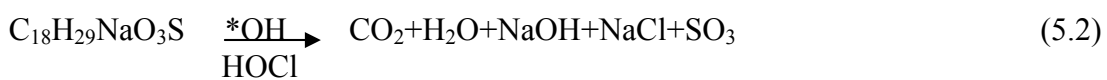
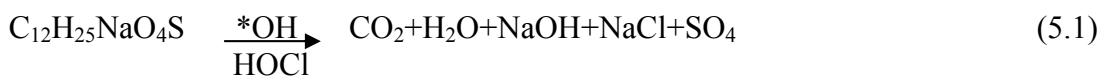
5.3. Deneysel Bulgular

5.3.1. SDS ve DBS nin peroksikoagülasyonla oksidasyon prosesi

SDS ve DBS'nin peroksi koagülasyonla oksidasyon prosesine etki eden parametreler incelenerek optimum çalışma koşullarının bulunması hedeflenmiştir. Prosesine etki eden en önemli parametreler arasında; başlangıç pH'ı, yüzey aktif madde konsantrasyonu, hidrojen peroksit konsantrasyonu (H₂O₂), iletkenlik, elektroliz süresi, bekleme süresi, akım yoğunluğu sayılabilir. Başlangıç konsantrasyonuna incelenen makaleler ışığında karar verilmiştir. Başlangıç konsantrasyonu 60 mg/L olan SDS ve DBS stok çözeltileri hazırlanarak deneyler yürütülmüştür.

Peroksi-elektokoagülasyonda SDS ve DBS'nin oksidasyonu üzerine H₂O₂ konsantrasyonunun etkisi Tablo 5.1. ve Şekil 5.9.'da görülmektedir. Maksimum giderme verimi SDS'li yüzey aktif madde çözeltilisinde % 45'ler düzeyinde iken; DBS'li yüzey aktif madde çözeltilisinde % 99'lar mertebesindedir. SDS giderimindeki bu düşük giderme oranı; SDS'nin kimyasal yapısından ileri gelmekte, suda oluşan elektro-oksitatif türler sebep olmaktadır. Peroksi koagülasyon prosesinde oluşan hidroksil radikallerinin (reaksiyon 4.1) ve aktif klor gibi oksitleyici türlerin (reaksiyon 3.17) oluşumu buna sebep olmaktadır. Bu oluşan maddelerin varlığı ile elektrolitin pH'ının etkisi de önemlidir.

Reaksiyon 5.1 ve 5.2'de SDS ve DBS'nin bozunum reaksiyonları ifade edilmiştir. Reaksiyonlarda bileşiklerin CO₂ ve suya kadar tamamıyla bozulduğu görülmektedir [167].

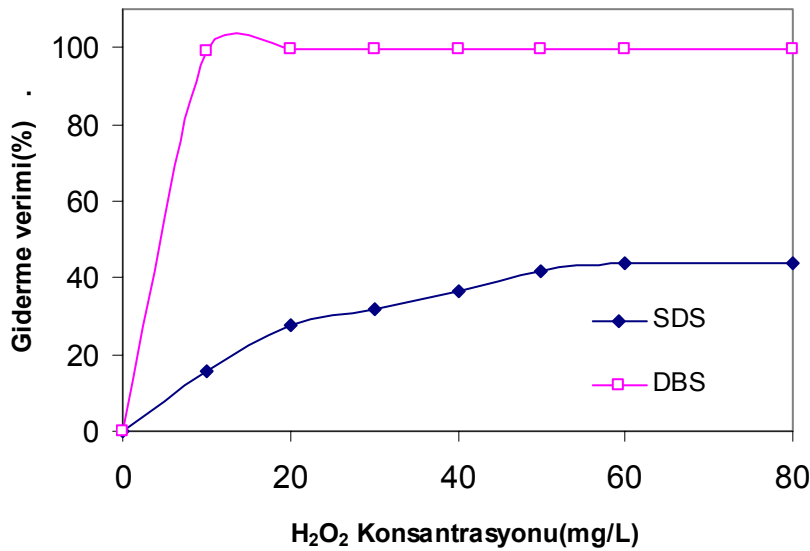


Ge ve ark. [59]; çamaşırhane atıksularında bipolar elektrokoagülasyon ve elektroflotasyon proseslerini tek bir reaktör kullanarak incelemiştir. Reaktörden en yüksek verimi almak için; KOI, fosfat, bulanıklık, geniş bir pH aralığı (5-9) ve kısa hidrolik bekleme süreleri (5-10dakika) ve yüzey aktif maddeler dikkate alınmıştır. KOI giderme verimi % 70'in üzerinde bulunurken, yüzey aktif madde, bulanıklık ve fosfat giderimi % 90 ların üzerindedir.

Başlangıç SDS ve DBS konsantrasyonu 60mg/L'dir. Deney sonuçları ışığında; SDS için 50mg/L H₂O₂; DBS için de 10mg/L H₂O₂ olmasına karar verilmiştir.

Tablo 5.1. SDS ve DBS giderme verimine hidrojen peroksitin etkisi

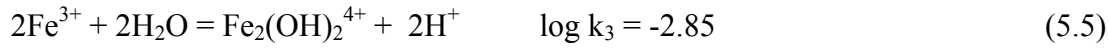
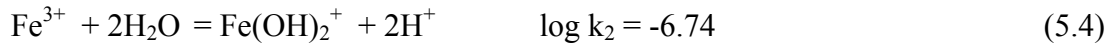
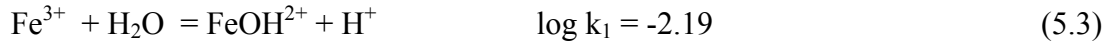
H ₂ O ₂ Kons., mg/L	10,00	20,00	30,00	40,00	50,00	60,00	80,00
SDS Kons.,mg/L	50,50	43,30	41,00	38,10	35,00	33,63	32,00
SDS giderme verimi (%)	15,80	27,80	31,66	36,50	41,66	43,95	43,66
DBS Kons.,mg/L	0,53	0,36	0,27	0,29	0,28	0,26	0,12
DBS giderme verimi (%)	99,12	99,40	99,55	99,52	99,53	99,57	99,80



Şekil 5.9. SDS ve DBS içeren numunelerde hidrojen peroksitin etkisinin incelenmesi [SDS: 60mg/L, DBS: 60mg/L, i:0,5mA/cm², 1,5g/L NaCl, elektroliz süresi: 5 dakika, bekleme süresi: 50dakika, pH:6,5 (SDS), pH:6,3(DBS)]

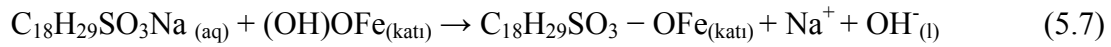
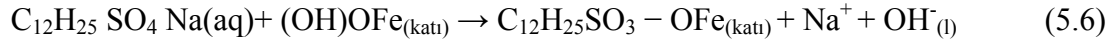
pH etkisi incelenmiştir. Pek çok çalışmada Fenton oksidasyon proseslerinde; optimum pH'ın 3 olduğu üzerinde durulmuştur. [6,109,139] pH 3 'ten büyük olduğunda; Fe^{3+} ; $Fe(OH)_{3(katı)}$ halinde çökmeye başlar. Az miktardaki $Fe(OH)_{3(katı)}$ pH 2,5'ta meydana gelirken Fe^{3+} 'ün büyük bir bölümü pH arttıkça çöker. $Fe(OH)_{3(katı)}$ oluşumu ile yalnız çözülmüş Fe^{3+} konsantrasyonu azalmakla kalmaz; aynı zamanda Fe^{2+} oluşumunu da engelleyerek elektrod yüzeyin bir bölümünü de kaplar [117]. Asidik şartlarda Fe^{3+} hidrate olur ve elektrokoagülasyon sistemde $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$ ve $Fe_2(OH)_2^{4+}$ gibi türler meydana gelir.

Alkali şartlarda $Fe(OH)^{6-}$ ve $Fe(OH)^{4-}$ gibi iyonik türler bulunabilir. Asidik şartlarda homojen bir Fe^{3+} çözeltisinde temel denge hidroliz reaksiyonları aşağıdaki gibidir [135]:



$3 < pH < 11$ aralığında; jelatinimsi bir çözelti olan $Fe(OH)_n(katı)$ sulu ortamda meydana gelir ve atıksudaki kirleticiler kompleksasyonla ya da elektrostatik çekim sonrası meydana gelen koagülasyonla giderilir [42]. Fenton oksidasyonu ve kompleksasyon birlikteliği ile oluşan elektrofenton oksidasyonu; pH 5 ve üzerinde de meydana gelebilir. Yüzey kompleksasyon modelinde yüzey aktif madde bir ligand gibi davranarak; sulu demire kimyasal olarak bağlanır.

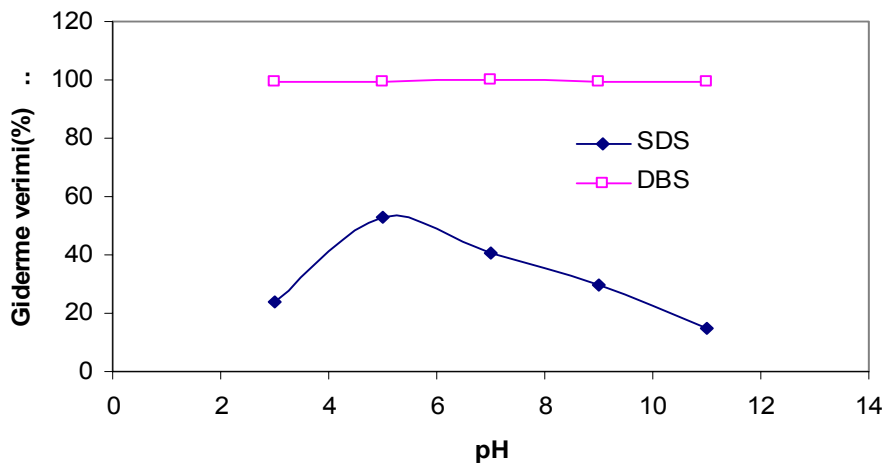
Alınan deney sonuçlarından optimum giderler SDS pH 5'te, DBS pH 7'de alınmaktaydı. Fenton oksidasyonunun alkali şartlarda başarılabilirdiği (denklem 4.13 [104] ve denklem 4.47'de [117])de görülmektedir. Fe^{3+} 'in peroksitle reaksiyonu ile; H^+ oluşmakta ve suyun pH'sını azaltmaktadır. Fe^{2+} nın peroksitle reaksiyonu ile demir yükseltgenmekte ve OH^- iyonu verilmektedir.



Deney sonuçları neticesinde; SDS için pH 5; DBS için pH'nın 7 olmasına karar verilmiştir.

Tablo 5.2. SDS ve DBS giderme verimine pH'ın etkisi

pH	3	5	7	9	11
SDS kons, mg/L	45,67	28,33	35,58	42,08	51,17
SDS giderme verimi(%)	23,88	52,78	40,70	29,86	14,71
DBS kons.mg/L	0,49	0,26	0,42	0,51	0,47
DBS giderme verimi(%)	99,18	99,51	99,79	99,15	99,40



Şekil 5.10. SDS ve DBS içeren numunelerde pH etkisinin incelenmesi [SDS: 60mg/L, DBS: 60mg/L, i:0,5mA/cm², 1,5g/L NaCl, elektroliz süresi 5dakika, bekleme süresi 50dakika, SDS için H₂O₂ 50mg/L, DBS için H₂O₂ 10mg/L]

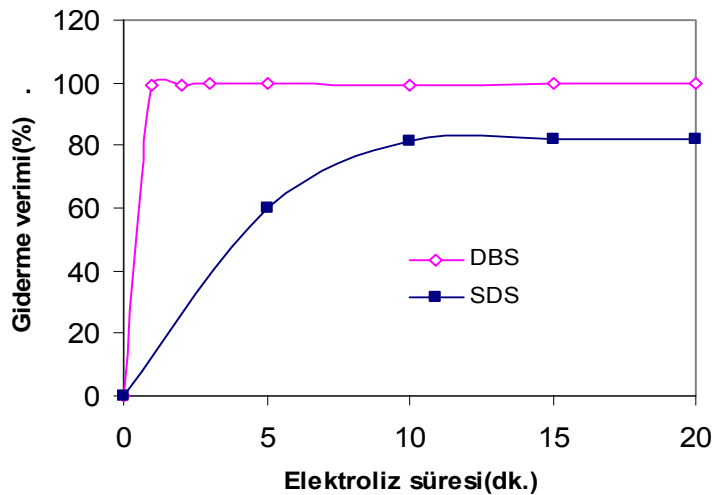
Elektroliz süresi en önemli parametrelerden biridir. Akım süresinin optimizasyonu arıtma tesisleri açısından çok önemlidir. Aksi halde istenen verim sağlanamadığı gibi, uzun süreli arıtmalarda maliyet, çamur ve köpük oluşumu gibi sorunlara da sebebiyet verir.

Tablo 5.3. ile Şekil 5.11.'de elektroliz süresinin SDS ve DBS oksidasyon verimine etkisi verilmiştir. Çalışma sonucunda maksimum SDS giderme verimi % 82 iken, maksimum DBS giderme verimi % 100'e yakın bulunmuştur. Deney sonuçları neticesinde; SDS için elektroliz süresi 10 dk.; DBS için 1 dk. olmasına karar verilmiştir.

Elektroliz süresi demir elektrotlarda oluşan Fe^{2+} ya da Fe^{3+} iyonlarının oluşma hızına bağlı bir parametredir. Elektroliz süresi arttıkça giderilen yüzey aktif madde konsantrasyonunda değişiklikler olmaktadır. DBS için elektroliz süresi daha ilk dakikalarda yüksek giderme oranlarına ulaşmaktayken; SDS de bu durum 10 dakikada elde edilmektedir. 10 dk. dan sonra elde edilen giderimler aynı düzeydedir.

Tablo 5.3. SDS ve DBS giderme verimine elektroliz süresinin etkisi

Elektroliz süresi, dakika	1	2	3	5	10	15	20
SDS kons., mg/L			60	24	11	10,9	10,89
SDS giderimi, %			0	60	81,66	81,83	81,85
DBS kons., mg/L	0,3666	0,3873	0,1467	0,1275	0,324	0,1556	0,1113
DBS giderimi, %	99,39	99,36	99,76	99,78	99,46	99,74	99,82

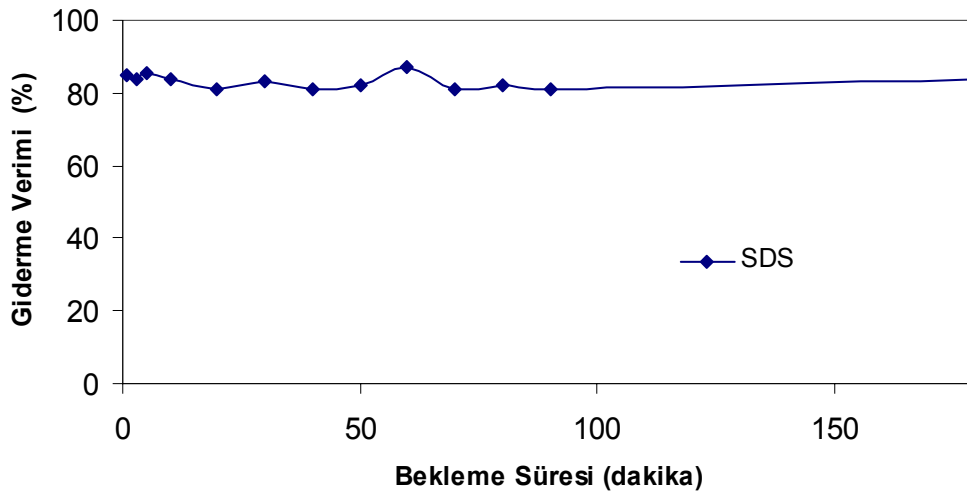


Şekil 5.11. SDS ve DBS'li numunelerde elektroliz süresinin incelenmesi [SDS:60mg/L, DBS: 60mg/L, i :0,5mA/cm², 1,5g/L NaCl, bekleme süresi, 50dk., 50mg/L H₂O₂ (SDS için),10mg/L H₂O₂ (DBS için); SDS için pH 5, DBS için pH 7]

Tablo 5.4., Tablo 5.5. ile Şekil 5.12. ve 5.13.' de; elektroliz işleminden sonraki bekleme süresinin oksidasyon verimine etkisi görülmektedir. Çalışma sonucunda maksimum SDS giderme verimi % 85'ler civarında iken, maksimum DBS giderme verimi % 100'e yakındır. Deney sonuçları neticesinde; SDS ve DBS için bekleme süresinin 1 dakika olmasına karar verilmiştir. Yapılan çalışmalarda; bekleme süresinin giderme verimini etkilemediği görülmüştür [141].

Tablo 5.4. SDS giderme verimine bekleme süresinin etkisi

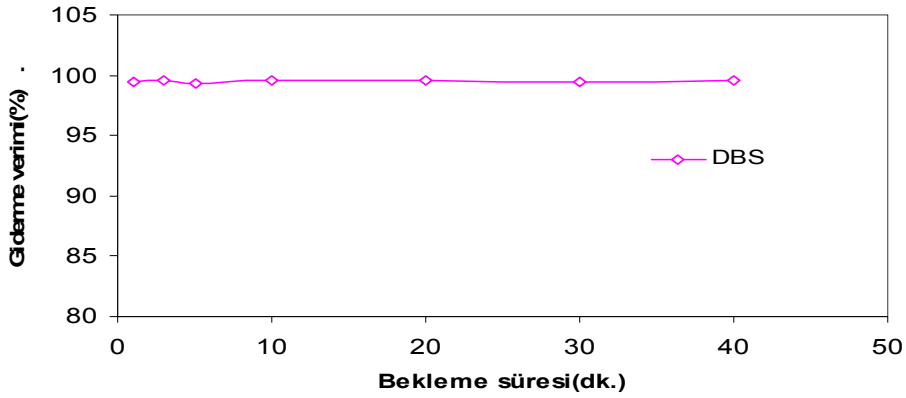
Bekleme Süresi, dk	1	3	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	180
SDS Kons., mg/L	8,92	9,75	8,55	9,75	11,42	10,16	11,42	10,58	7,25	11,42	10,58	11,42	9,75
SDS Giderme, %	85,13	83,75	85,7	83,75	80,97	83,47	80,97	82,37	87,08	80,97	82,37	80,97	83,75



Şekil 5.12. SDS giderme verimine bekleme süresinin etkisi [SDS: 60mg/L, i:0,5mA/cm², 1,5g/L NaCl, elektroliz süresi 10dakika, 50mg/L H₂O₂, pH:5]

Tablo 5.5.DBs giderme verimine bekleme süresinin etkisi

Bekleme Süresi, dk	1	3	5	10	20	30	40
DBS Kons., mg/L	0,333	0,2766	0,41	0,272	0,277	0,303	0,224
DBS Giderme, %	99,45	99,54	99,3	99,55	99,54	99,5	99,63



Şekil 5.13.DBS giderme verimine bekleme süresinin etkisi [DBS: 60mg/L, i:0,5mA/cm², 1,5g/L NaCl, elektroliz süresi 1 dakika, 10mg/L H₂O₂, pH:7]

Akım yoğunluğu; önemli işletme parametrelerinden biridir. Gerekenden fazla akım yoğunluğu uygulandığında maliyet artışı olabileceği gibi çamur oluşumu da artacaktır. Arıtma çalışmalarında; arıtma süresiyle akım yoğunluğu birbiriyle alakalıdır.

Tablo 5.6. ile Şekil 5.14.'de; akım yoğunluğunun oksidasyon verimine etkisi görülmektedir. Çalışma sonucunda maksimum SDS giderme verimi % 84'ler civarında iken, maksimum DBS giderme verimi % 100'e yakındır. Deney sonuçları neticesinde; SDS için 0,5 mA/cm²; DBS için 0.15 mA/cm² akım yoğunluğunun olmasına karar verilmiştir.

Yüksek akım yoğunluklarında demirin anodik çözünmesi arttıkça, daha fazla Fe²⁺ and Fe(OH)_{n(katı)} meydana gelir. Ayrıca reaksiyondaki demir iyonu konsantrasyonu arttıkça hidroksil radikalleri oluşacaktır.

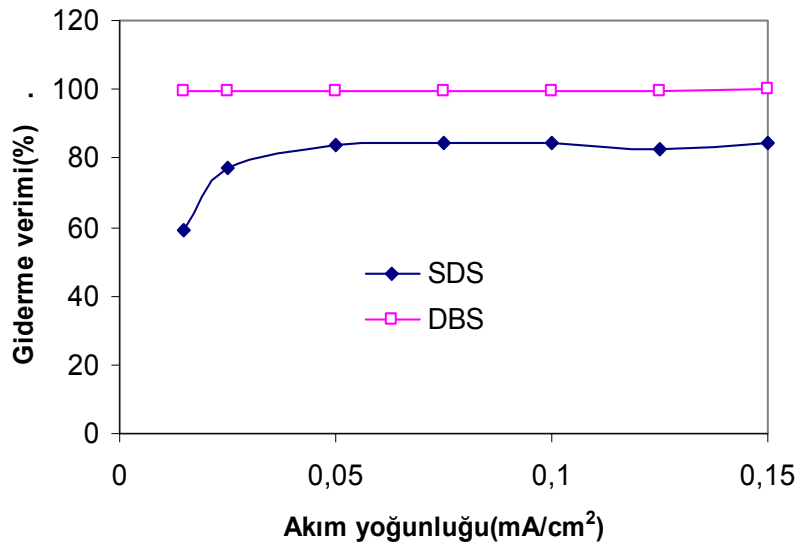


Ayrıca artan akım yoğunluğu ile; üretilen kabarcık oluşum hızı artar ve kabarcık boyutu azalır. Yüksek kirlilik içeren atıksularda hidrojenle flotasyonla yüksek

giderimler elde edilmiştir [40, 169]. Yüksek akım yoğunluğu ile hızlı reaksiyonlar elde edilir. Yapılan deneysel çalışmalarda; [63] enerji tüketimi, akım yoğunluğu azaldıkça azalmaktadır. Giderme verimi arttıkça da, akım yoğunluğu da artmaktadır [75]. Elektrokoagülasyonun enerji tüketimi; akım yoğunluğu, elektrod mesafesi, elektrolit konsantrasyonu ile orantılı olarak arttığı görülmüştür [84].

Tablo 5.6.SDS ve DBS giderme verimine akım yoğunluğuna etkisi

Akım yoğunluğu, mA/cm ²	0,015	0,025	0,05	0,075	0,1	0,125	0,15
SDS kons., mg/L	24,58	13,58	9,75	9,5	9,42	10,58	9,33
SDS giderme, %	59	77,37	83,75	84,17	84,3	82,37	84,45
DBS kons.,mg/L	0,297	0,210	0,333	0,252	0,274	0,263	0,000
DBS giderme,%	99,5	99,65	99,44	99,58	99,54	99,56	100



Şekil 5.14. SDS ve DBS içeren numunelerde akım yoğunluğunun incelenmesi [SDS: 60mg/L, DBS: 60mg/L, 1,5g/L NaCl, elektroliz süresi 10dakika(SDS), 1dakika(DBS), bekleme süresi 1 dakika(SDS ve DBS), 50mg/L H₂O₂ (SDS),10mg/L H₂O₂ (DBS); pH:5(SDS), pH:7(DBS)]

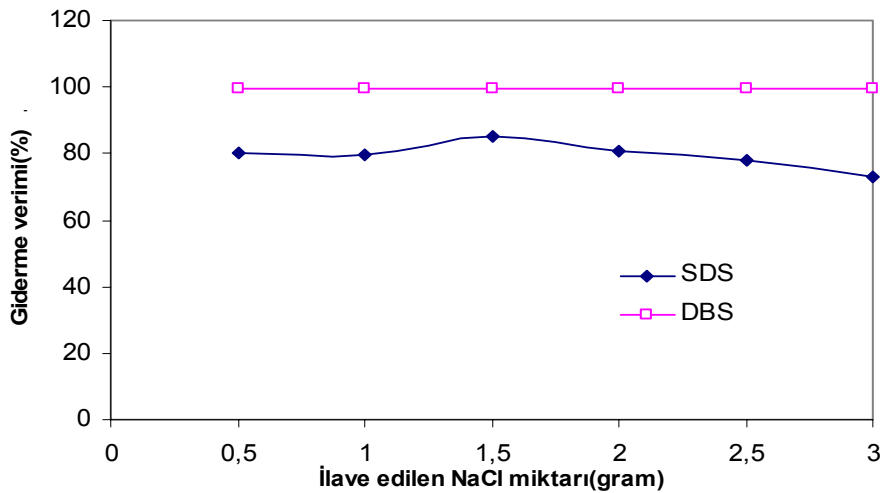
İletkenlik etkisi incelenmiş; proste iletkenliği sağlamak amacıyla NaCl kullanılmıştır. Tuz ilavesinin yüzey aktif madde oksidasyonuna etkisi Tablo 5.7. ve Şekil 5.15.'de verilmiştir. Çözeltide NaCl tuzlarının konsantrasyonu arttığında;

çözeltinin iletkenliği ve akım yoğunluğu artmaktadır. Şekil 5.37. ve Şekil 5.38.'de ilave edilen NaCl tuzlarının giderime katkısının yanında; enerji tüketiminde de görünür bir düşmeye sebep olduğu görülmektedir. Çalışma sonucunda maksimum SDS giderme verimi % 80'ler civarında iken, maksimum DBS giderme verimi % 100'e yakındır. Deney sonuçları neticesinde; SDS için ilave edilmesi gereken NaCl miktarının 1,5 gram; DBS için ise 0,5 gram olması gerektiği anlaşılmıştır.

Jiang ve ark. yaptıkları çalışmada [155] fazla ilave edilen NaCl'nin masrafı dışında bir katkısının olmadığı görülmüştür. Bir başka çalışmada destek elektrolit (NaCl, Na₂SO₄ ve K₃PO₄) seçilerek incelenmiş; elektrokimyasal oksidasyon prosesinin verimini etkilediği görülmüştür. NaCl nin; KOI gideriminde etkisinin daha fazla olduğu görülmüştür [34].

Tablo 5.7. SDS ve DBS giderme verimine iletkenliğin etkisi

NaCl miktarı(g)	0,5	1	1,5	2	2,5	3
SDS kons., mg/L	11,75	12,25	8,92	11,58	13,08	16,33
SDS giderme, %	80,41	79,58	85,13	80,69	78,19	72,78
DBS kons.,mg/L	0,278	0,204	0,297	0,15	0,185	0,131
DBS giderme, %	99,54	99,66	99,51	99,75	99,69	99,78



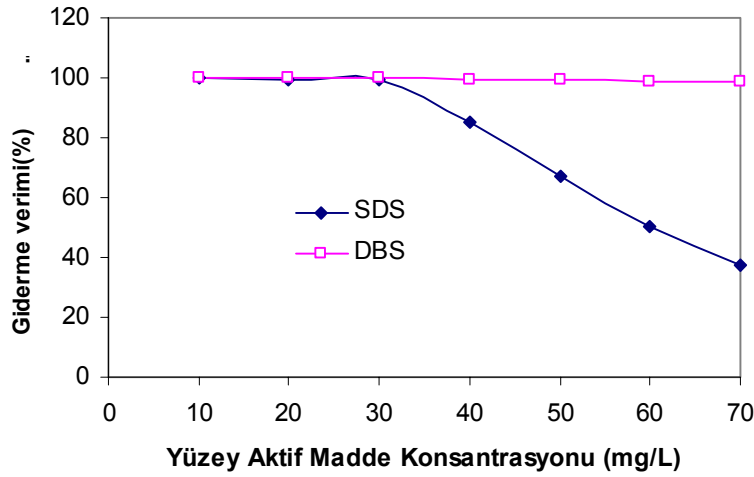
Şekil 5.15. SDS ve DBS içeren numunelerde ilave edilen NaCl'nin incelenmesi [SDS: 60mg/L, DBS: 60mg/L, $i=0,5\text{mA/cm}^2$ (SDS), $i=0,15\text{mA/cm}^2$ (DBS), elektroliz süresi 10dk.(SDS), 1dk. (DBS), bekleme süresi 1 dk.(SDS, DBS), 50mg/L H₂O₂ (SDS) , 10mg/L H₂O₂ (DBS); pH:5 (SDS), pH:7 (DBS)]

Yüzey aktif madde konsantrasyonunun etkisi de incelenmiştir. Tablo 5.8. ve Şekil 5.16.'da başlangıç konsantrasyonunun etkisi görülmektedir. Şekil 5.16. incelendiğinde; SDS için giderme veriminin % 100'den, 30mg/L'lik başlangıç konsantrasyonundan azaldığı ve 70mg/L başlangıç konsantrasyonunda %37'ye düştüğü görülmektedir. Bunun sebebi; demir hidroksit kompleksleri ve hidroksit radikallerinin az miktardaki oluşumları yüzündendir. Yapılan çalışmalarda [75] başlangıç konsantrasyonu arttığında; proses için gerekli sürenin de arttığı görülmüştür. Yüzey aktif madde konsantrasyonunun 10mg/L olmasının yeterli olduğu görülmüştür.

Önder ve ark. [95], yüzey aktif maddelerin gideriminde elektrokoagülasyon prosesini incelemiştir. Yüzey aktif madde konsantrasyonu 10mgL^{-1} iken giderme verimi %100'dür. Deneyde; akım yoğunluğu, başlangıç konsantrasyonu, elektrolit konsantrasyonu, koagülant dozajı ve pH parametreleri üzerinde durulmuş; enerji tüketim değeri hesaplanmış; optimum şartların belirlenmesi amaçlanmıştır. İlave edilen demirli sülfat ve hidrojen peroksitin giderme verimine olan katkısı da dikkati çekmiştir. Orjinal atıksu lokal bir nehirden (Porsuk Nehri) alınıp elektrokoagülasyon prosesi uygulandığında da yüksek verimler elde edilmiştir. KOI giderme verimi %60, BOI % 67, bulanıklık ise % 73 düzeyindedir [95].

Tablo 5.8. SDS ve DBS giderme verimine yüzey aktif madde konsantrasyonunun etkisi

Konsantrasyon (mg/L)	10	20	30	40	50	60	70
SDS kons.(mg/L)	0	0,250	0,417	8,833	19,750	29,670	37,583
SDS giderme,%	100	99,58	99,31	85,28	67,08	50,55	37,36
DBS kons.(mg/L)	0,007	0,156	0,185	0,392	0,525	0,606	0,736
DBS giderme,%	99,99	99,74	99,69	99,35	99,13	98,99	98,77



Şekil 5.16. SDS ve DBS'li numunelerde konsantrasyon değişikliklerinin incelenmesi [$i=0,5\text{mA/cm}^2$ (SDS), $0,15\text{mA/cm}^2$ (DBS), elektroliz süresi 10dk.(SDS), 1dk.(DBS), bekleme süresi 1 dk. (SDS ve DBS), $50\text{mg/L H}_2\text{O}_2$ (SDS), $10\text{mg/L H}_2\text{O}_2$ (DBS); pH:5(SDS), pH:7 (DBS); ilave edilen NaCl konsantrasyonu $1,5\text{g/L}$. (SDS), $0,5\text{g/L}$ (DBS)]

5.3.1.1. SDS ve DBS oksidasyonu için kinetik modelleme

Değişik kinetik modellerin incelenmesi sonucunda SDS ve DBS oksidasyon hızlarının Pseudo ikinci merteye hız modeline uyduğu anlaşılmıştır.

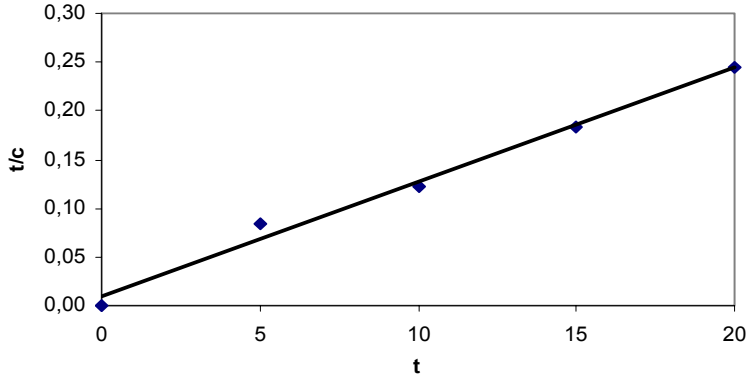
$$\frac{t}{c} = \frac{1}{k_2 c_{\max}^2} + \frac{1}{c_{\max}} t \quad (5.8)$$

c: SDS ve DBS'nin % giderme hızı, t: süre, c_{\max} : maksimum % giderme hızı, k_2 :reaksiyon hız sabiti'dir.

t'nin t/c'ye karşı çizilen grafikler Şekil 5.17. ve 5.19.'da görüldüğü gibidir. Farklı giderme hızları için deneysel veriler incelendiğinde; Pseudo ikinci merteye kinetik hız modeliyle sonuçların uyumlu olduğu görülmektedir. Pseudo ikinci merteye kinetik hız modelinin korelasyon kat sayısı SDS için 0,99, DBS için 1 bulunmuştur. 5.8 denkleminle hesaplanan k_2 değerleri, SDS için; $0,015 \text{ dakika}^{-1}$, DBS için $1,25 \text{ dakika}^{-1}$ bulunmuştur.

Tablo 5.9. SDS'nin t, t/c oranları tablosu

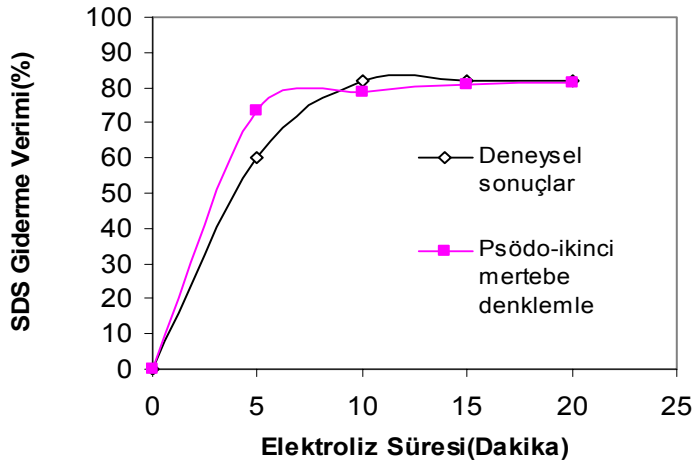
t	0	5	10	15	20
t/c	0,00	0,08	0,12	0,18	0,24



Şekil 5.17. Farklı giderme verimlerinde SDS'nin Pseudo ikinci merteye kinetik modeli

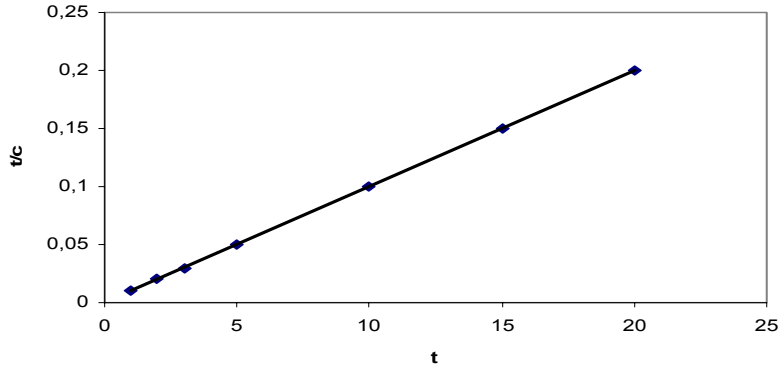
Tablo 5.10. SDS gideriminde elektroliz süresinin etkisi

t _{akım süresi}	0	5	10	15	20
SDS giderimi(%)	0	60	81,66	81,83	81,85
Teorik Giderme yüzdesi	0	73,53	78,74	80,65	81,63

Şekil 5.18. SDS gideriminde elektroliz süresinin etkisi [i:0,5mA/cm², 1,5g/L NaCl, bekleme süresi, 50dakika, 50mg/L H₂O₂, pH 5]

Tablo 5.11.DBS'nin t, t/c oranları tablosu

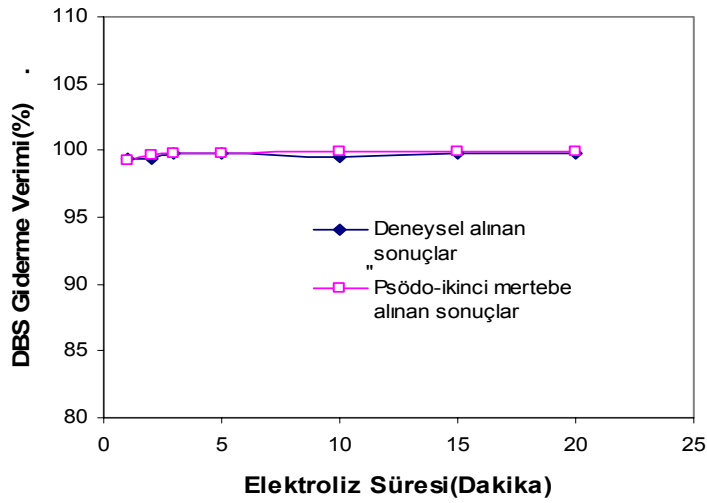
t	1	2	3	5	10	15	20
t/c	0,010	0,020	0,030	0,050	0,101	0,150	0,200



Şekil 5.19.Farklı giderme verimlerinde DBS'nin Pseudo ikinci mertbe kinetik modeli

Tablo 5.12.DBS gideriminde elektroliz süresinin etkisi

t _{akım süresi}	1	2	3	5	10	15	20
DBS giderimi(%)	99,39	99,36	99,76	99,78	99,46	99,74	99,82
Teorik giderme yüzdesi	99,21	99,60	99,73	99,84	99,92	99,95	99,96

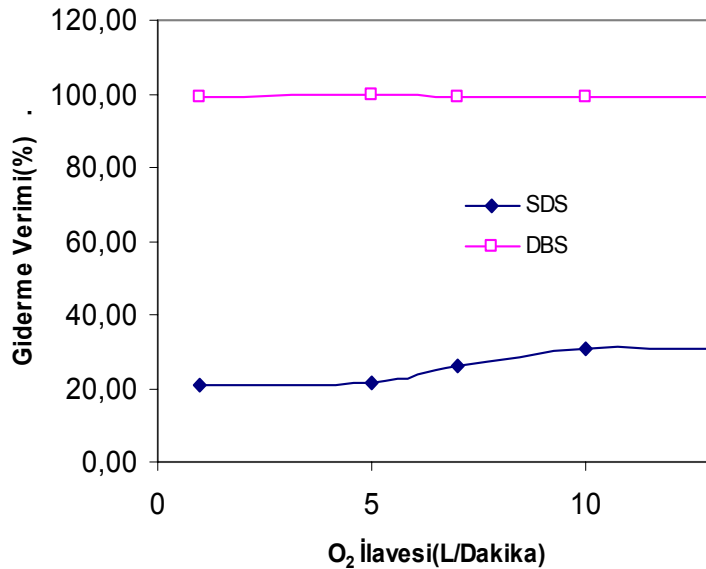
Şekil 5.20. DBS gideriminde elektroliz süresinin etkisi [i:0,5mA/cm², 1,5g/L NaCl, bekleme süresi, 50dakika, 10mg/L H₂O₂; pH 7]

5.3.2. SDS ve DBS'nin elektrofenton yöntemiyle oksidasyonu

Oksijen (O₂) debisinin etkisi incelenmiştir. Elektrofenton ile SDS ve DBS oksidasyonunda bulunan sonuçlar Tablo 5.13. ve Şekil 5.21.'de verilmiştir. Maksimum giderme verimi SDS için %30'lar düzeyinde iken; DBS için %99'lar mertebesindedir. DBS'nin SDS'ye nazaran çok daha kolay okside olduğu bilinmektedir. Sebebi de DBS'nin sahip olduğu aromatik halkadır [6]. SDS giderimindeki bu düşük giderme oranı; SDS'nin kimyasal yapısından ileri gelmektedir.

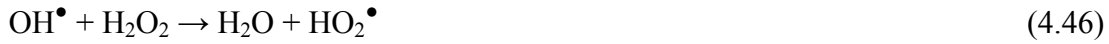
Tablo 5.13.SDS ve DBS gideriminde ilave edilen oksijen debisinin etkisi

O ₂ debisi (L/dak)	1	5	7	10	13
SDS Konsantrasyonu(mg/L)	53,83	47,25	44,42	41,42	41,41
SDS Giderme Verimi (%)	21,00	21,25	26	30,97	30,9
DBS Konsantrasyonu(mg/L)	0,675	0,342	0,4641	0,4095	0,4301
DBS Giderme Verimi (%)	98,88	99,43	99,23	99,32	99,28



Şekil 5.21. SDS ve DBS gideriminde ilave edilen oksijen debisinin etkisinin incelenmesi [SDS: 60mg/L, DBS: 60mg/L, i:0,5mA/cm², 1,5g/L NaCl, elektroliz süresi 5 dakika, bekleme süresi 50dakika, pH 6,5 (SDS), 6,3 (DBS)]

Elektrofenton reaksiyonlarında 3 adet önemli reaksiyon dikkati çekmektedir. Katod yüzeyde çözülmüş oksijenden hidrojen peroksit oluşumu (reaksiyon 4.35); peroksitle demir iyonu arasında oluşan hidroksil radikalleri (reaksiyon 4.36) ve ortamda bulunan organik maddelerin hidroksil radikalleriyle bozunum reaksiyonları (reaksiyon 5.9) Genel olarak oluşan reaksiyonlar aşağıdaki gibidir [127].



Grafit yüzeyinde H_2O_2 oluşum reaksiyonları aşağıdaki gibidir [104,117,127];



Oluşan H_2O_2 , anotda meydana gelen Fe^{2+} ile reaksiyona girer.



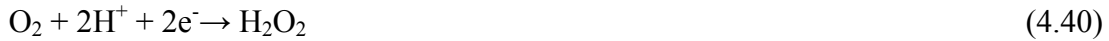
Çözülmüş oksijenin katodik indirgenmesinde; oksijen, gaz fazından su fazına geçer. Çözülmüş oksijen ise çözültiden katodik yüzeye geçer. Katodik yüzey; deneyde kullandığımız grafit plakadır. Oksijen; aktif haldeki katodik alanlarda adsorblanırken; hidrojen peroksiti indirger [172]. Deney sonuçları ışığında; oksijen debisinin SDS için ortalama olarak 5 L/dakika; DBS için de 1 L/dakika olmasına karar verilmiştir.

pH etkisi incelenmiştir. SDS ve DBS'nin elektrofenton ile oksidasyonlarında pH değişiminin etkisi Tablo 5.14. ve Şekil 5.22.'de verilmiştir.

Şekil 5.22.'den görüldüğü gibi oksidasyon üzerine pH değişiminin hiç bir etkisi yoktur. Bu durum grafit yüzeyinde oluşan hidrojen peroksitin Fe^{2+} ile çok hızlı bir şekilde reaksiyona girmesinden ileri gelmektedir.

Asidik şartlarda Fe^{3+} hidrate olur ve elektrokoagülason sistemde $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$ ve $Fe_2(OH)_2^{4+}$ gibi türler meydana gelir. (Reaksiyon (4.3), (4.4), (4.5)) [135] $3 < pH < 11$ aralığında; $Fe(OH)_n$ (katı) meydana gelir ve atıksudaki kirleticiler kompleksasyonla ya da elektrostatik çekim sonrası meydana gelen koagülasyonla giderilir [42]. Fenton oksidasyonu ve kompleksasyon birlikteliği ile oluşan elektrofenton oksidasyonu; pH 5 ve üzerinde de meydana gelebilir. pH'ın SDS için çözeltinin kendi pH'ı (pH 6,5) ; DBS için 3 olmasına karar verilmiştir.

Grafit elektrod üzerinde çözülmüş oksijenin indirgenmesiyle aşağıdaki gibi hidrojen peroksit oluşur;



Elektro üretimle oluşan H_2O_2 , anotta meydana gelen Fe^{2+} ile reaksiyona girer.

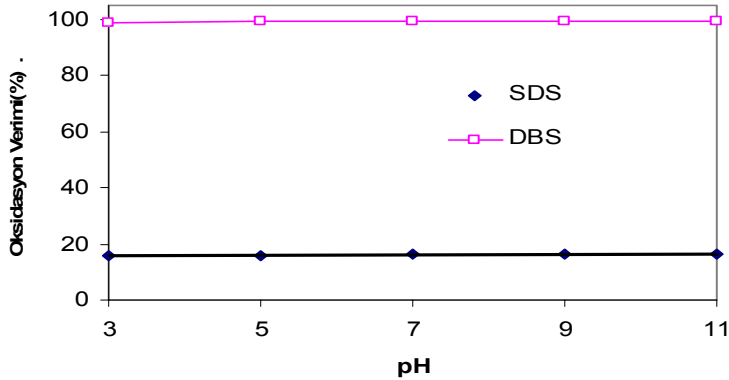


Fe^{2+} üretimi sadece anodun çözünmesi ile değil, nispeten yüksek pH değerlerinde de aşağıdaki reaksiyonlar gereğince de meydana gelebilir [104].



Tablo 5.14. SDS ve DBS gideriminde pH'nın etkisinin incelenmesi

pH	3	5	7	9	11
SDS Konsantrasyonu(mg/L)	50,5	50,4	50,5	50,33	50,33
SDS Giderme Verimi (%)	15,83	16	16,1	16,1	16,11
DBS Konsantrasyonu(mg/L)	0,6279	0,4567	0,5157	0,4714	0,4508
DBS Giderme Verimi (%)	98,95	99,24	99,14	99,21	99,25

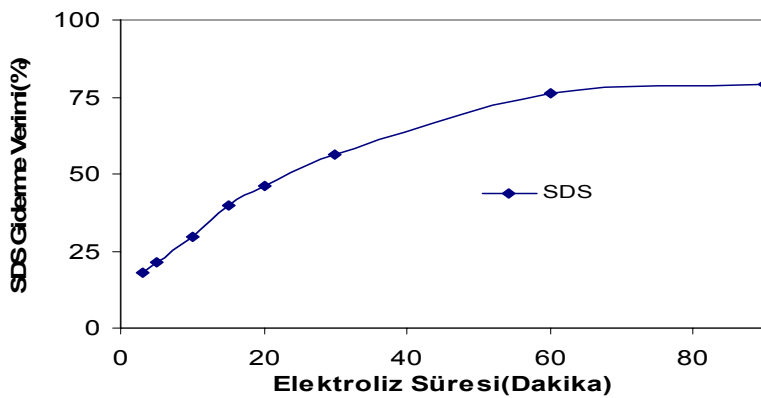


Şekil 5.22. Elektrofenton Prosesinde SDS ve DBS'nin oksidasyon verimi üzerinde pH'nın etkisinin incelenmesi [SDS: 60mg/L, DBS: 60mg/L, $i:0,5\text{mA/cm}^2$, 1,5g/L NaCl, elektroliz süresi 5 dk., bekleme süresi 50dk., oksijen debisi 5L/dk.(SDS); 1L/dak.(DBS)]

SDS ve DBS'nin elektrofenton ile oksidasyonlarında elektroliz süresine etkisi Tablo 5.15. ile 5.16. ve Şekil 5.23. ile 5.24.'de verilmiştir. Tablo ve şekillerden görüldüğü gibi; maksimum SDS giderme verimi 90.dakikada % 79, maksimum DBS giderme verimi ise 1.dakikada % 99 bulunmuştur. Deney sonuçları neticesinde; SDS için akım süresi 15 dakika; DBS için akım süresinin 10 saniye olmasına karar verilmiştir.

Tablo 5.15.SDS gideriminde elektroliz süresinin incelenmesi

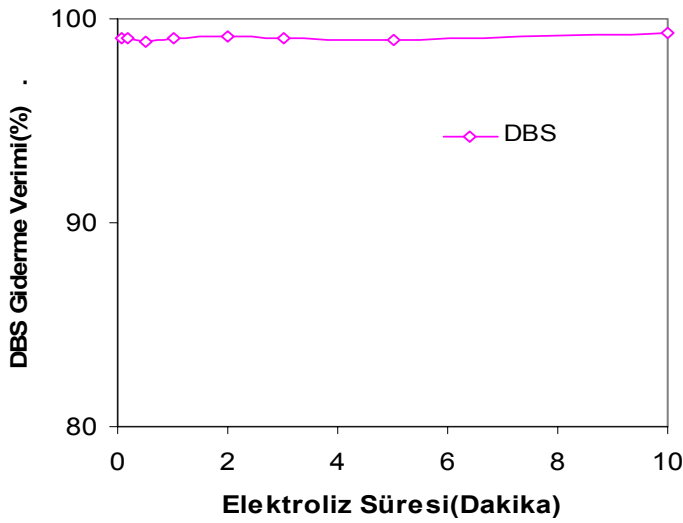
Elektroliz süresi(dk.)	3	5	10	15	20	30	60	90
SDS Konsantrasyonu(mg/L)	49,25	47,25	42,25	36	32,25	26,33	14,17	12,5
SDS Giderme Verimi (%)	17,92	21,25	29,58	40	46,25	56,11	76,39	79,17



Şekil 5.23. SDS gideriminde elektroliz süresinin incelenmesi [SDS: 60mg/L, $i:0,5\text{mA/cm}^2$, 1,5g/L NaCl, bekleme süresi 50dk, oksijen debisi 5L/dk., pH 6,5]

Tablo 5.16. DBS gideriminde elektroliz süresinin incelenmesi

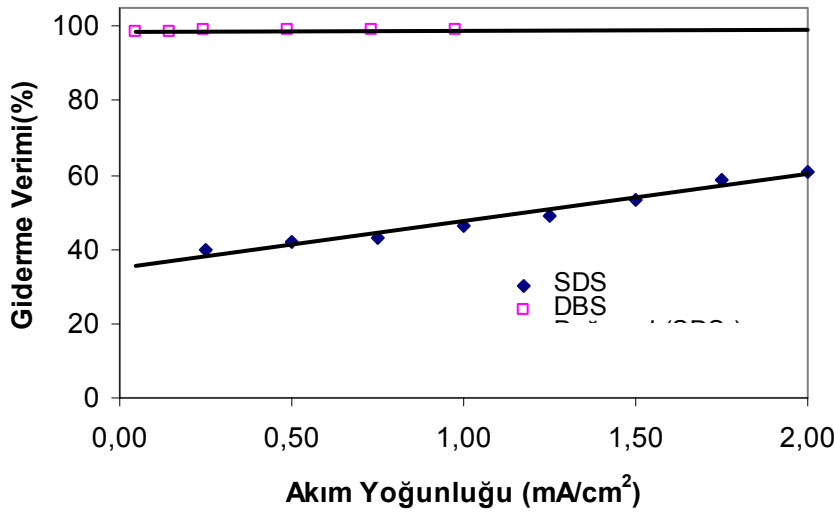
Elektroliz süresi(dakika)	0,083	0,17	0,5	1	2	3	5	10
DBS								
Konsantrasyonu(mg/L)	0,556	0,590	0,660	0,548	0,526	0,553	0,628	0,389
DBS Giderme Verimi(%)	99,07	99,02	98,9	99,09	99,12	99,08	98,95	99,35

Şekil 5.24. DBS gideriminde elektroliz süresinin incelenmesi [DBS: 60mg/L, i: 0,5mA/cm², 1,5g/L NaCl, bekleme süresi 50dk, oksijen debisi 1L/dk., pH 3]

Elektrofenton prosesinde SDS ve DBS'nin oksidasyon verimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi Tablo5.17. ve Şekil 5.25.'de verilmiştir. Tablo ve şekillerden görüldüğü gibi; DBS oksidasyon verimi çok düşük akım yoğunluklarında bile % 99 mertebesinde. Bu nedenle DBS için optimum akım yoğunluğu 0.05 mA/cm² olarak seçilebilir. Buna karşılık SDS molekülünün oksidasyonu daha zor olduğundan; 1,75 mA/cm² gibi yüksek akım yoğunluklarında ancak % 68 seviyesinde bir oksidasyon verimi elde edilmektedir. Deney sonuçları neticesinde; SDS için 0,5mA/cm²; DBS için 0.05mA/cm² akım yoğunluğunun olmasına karar verilmiştir.

Tablo 5.17. SDS ve DBS giderimine akım yoğunluğunun etkisi

Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	0,05	0,15	0,24	0,25	0,49	0,50	0,73	0,75	0,98	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00
SDS Konsantrasyonu (mg/L)				36		34,75		34,18		32,25	30,58	28,08	24,83	23,33
SDS Giderme Verimi (%)				40,00		42,08		43,00		46,25	49,02	53,19	58,61	61,11
DBS Konsantrasyonu (mg/L)	0,73	0,78	0,64		0,59		0,62		0,62					
DBS Giderme Verimi (%)	98,79	98,71	98,93		99,03		98,97		98,96					

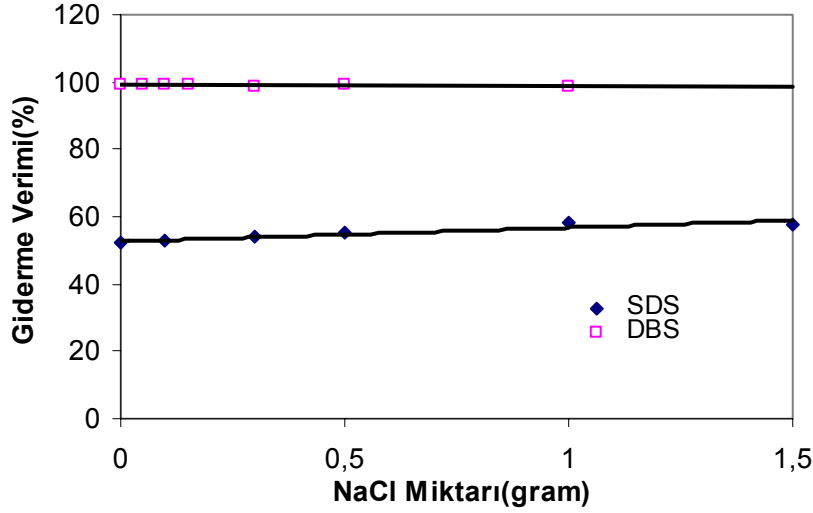


Şekil 5.25. SDS ve DBS giderimine akım yoğunluğunun etkisi [SDS: 60mg/L, DBS: 60mg/L, 1,5g/L NaCl, bekleme süresi 50dk.(SDS), 1dk.(DBS), oksijen debisi 5L/dk. (SDS), 1L/dk. (DBS); pH 6,5 (SDS), pH:3(DBS) , akım süresi 15dk.(SDS), 10sn.(DBS)]

SDS ve DBS'nin elektrofenton oksidasyonuna çözeltinin iletkenliğinin etkisi Tablo5.18. ve Şekil 5.26.'da görülmektedir. Tablo ve Şekilden görüldüğü gibi; iletkenliğin oksidasyon verimi üzerine önemli bir etkisi yoktur. SDS için 0,1g/L NaCl ilavesi yeterli olmakta ve % 60 civarında bir oksidasyon verimine ulaşılmaktadır. Buna karşılık DBS için çözeltiliye NaCl ilave etmeye gerek yoktur. NaCl ilave edilmediği durumda % 99'a yakın bir oksidasyon verimi elde edilmektedir.

Tablo 5.18.SDS ve DBS giderimine iletkenliğin etkisi

NaCl Miktarı(gram)	0	0,05	0,1	0,15	0,3	0,5	1	1,5
SDS Konsantrasyonu(mg/L)	28,75		28,17		27,58	27	25,17	25,25
SDS Giderimi (%)	52		53		54	55	58	57,92
DBS Konsantrasyonu(mg/L)	0,62	0,59	0,57	0,62	0,72	0,63	0,85	
DBS Giderimi (%)	98,96	99,03	99,05	98,96	98,81	98,96	98,59	

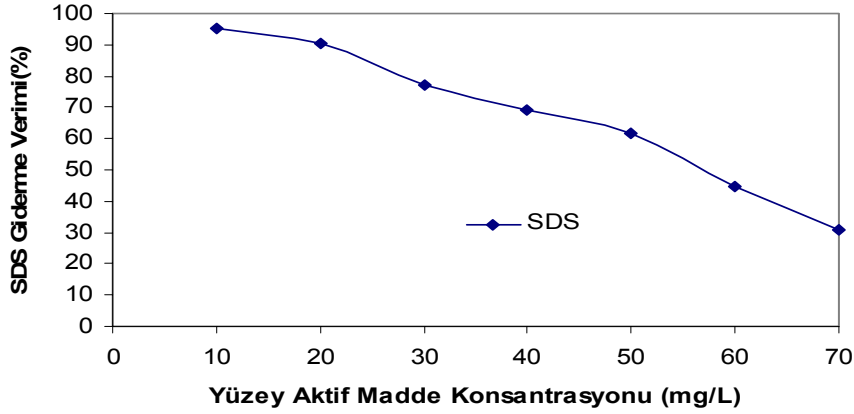


Şekil 5.26. SDS ve DBS giderimine iletkenliğin etkisi [SDS: 60mg/L, DBS: 60mg/L, i:0,5mA/cm²(SDS); i:0,05mA/cm²(DBS); bekleme süresi 50dk.(SDS), 1dk.(DBS), oksijen debisi 5L/dk. (SDS), 1L/dk.(DBS); pH 6,5(SDS), pH3 (DBS), akım süresi 15dk.(SDS), 10sn.(DBS)]

SDS ve DBS'nin elektrofenton prosesi ile oksidasyon verimi üzerine başlangıç konsantrasyonunun etkisi Tablo 5.19. ile 5.20. ve Şekil 5.27. ile 5.28.'de verilmiştir. Tablo 5.19. ve Şekil 5.27.'de görüldüğü gibi; SDS'nin başlangıç konsantrasyonu arttıkça oksidasyon verimi azalmasına rağmen, DBS'nin oksidasyon verimi Tablo 5.20. ve Şekil 5.28.'den görüldüğü gibi değişmemektedir. SDS için 10mg/L başlangıç konsantrasyonunda % 95'lik bir oksidasyon verimi elde edilirken; DBS için 500mg/L lik bir başlangıç konsantrasyonunda % 98'lik oksidasyon verimine ulaşılmaktadır. Deney sonuçları neticesinde; SDS için konsantrasyonunun 10mg/L olması yeterlidir. DBS içeren çözeltiler konsantrasyon değişikliklerinden ciddi anlamda etkilenmemişlerdir.

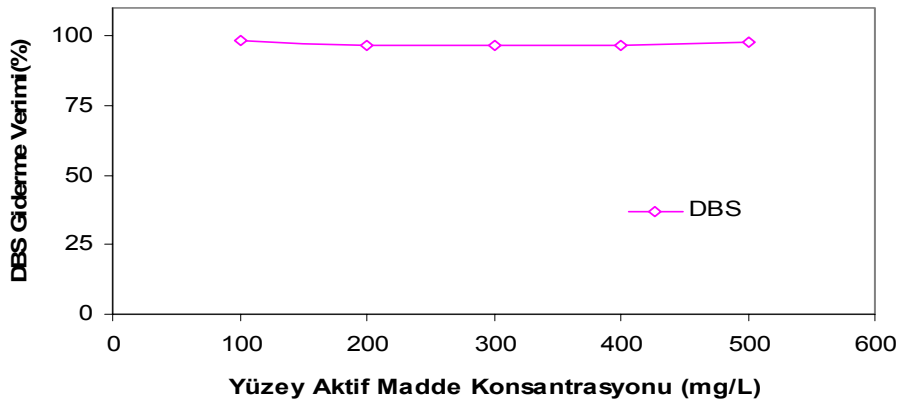
Tablo 5.19.SDS giderimine konsantrasyonun etkisi

Başlangıç Konsantrasyonu(mg/L)	10	20	30	40	50	60	70
SDS Konsantrasyonu(mg/L)	3	5,75	13,58	18,5	23,08	33,08	41,33
SDS Giderimi (%)	95	90,42	77,36	69,17	61,53	44,86	31,11

Şekil 5.27. SDS giderimine başlangıç konsantrasyonunun etkisi [NaCl 0,1g/L, $i:0,5\text{mA}/\text{cm}^2$; bekleme süresi 50dk., oksijen debisi 5L/dk., pH 6,5, akım süresi 15dk.]

Tablo 5.20. DBS giderimine konsantrasyonun etkisi

Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	100	200	300	400	500
DBS Konsantrasyonu(mg/L)	1,12	1,99	2,11	2,02	1,22
DBS Giderimi (%)	98,13	96,69	96,64	96,64	97,96

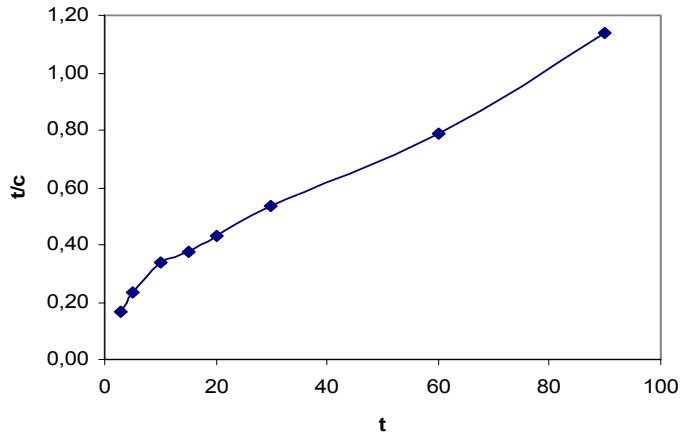
Şekil 5.28. DBS giderimine konsantrasyonun etkisi [NaCl ilavesi yok; $i:0,05\text{mA}/\text{cm}^2$; bekleme süresi 1dk., oksijen debisi 1L/dk.; pH 3, akım süresi 10sn]

5.3.2.1. SDS ve DBS oksidasyonlarının kinetik modellenmesi

SDS ve DBS'nin oksidasyon kinetiğine en uygun modelin, Pseudo ikinci mertebe hız modeli olduğu belirlenmiştir. (5.8) Tablo 5.21. ile 5.22. ve Şekil 5.29. ile 5.30.'dan görüldüğü gibi SDS'nin oksidasyon kinetiği Pseudo ikinci mertebe kinetiği ile tanımlanabilmektedir.

Tablo 5.21. SDS'nin t, t/c oranları tablosu

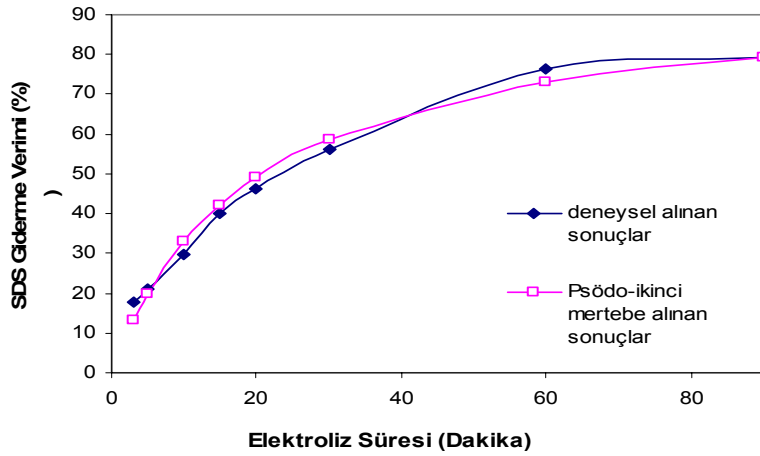
t	3	5	10	15	20	30	60	90
t/c	0,17	0,24	0,34	0,38	0,43	0,53	0,79	1,14



Şekil 5.29. Farklı giderme verimlerinde SDS'nin Pseudo ikinci mertebe kinetik modeli

Tablo 5.22. SDS gideriminde elektroliz süresinin etkisi

t _{takım süresi}	3	5	10	15	20	30	60	90
SDS giderimi(%)	17,92	21,25	29,58	40	46,25	56,11	76,39	79,17
Teorik giderme yüzdesi	13,05	19,95	33,05	42,30	49,19	58,75	72,94	79,32

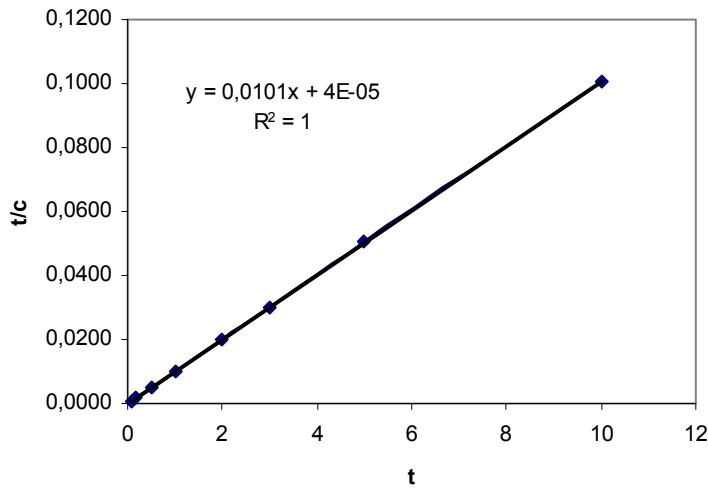


Şekil 5.30. SDS gideriminde elektroliz süresinin etkisi [60mg/L SDS, $i:0,5\text{mA/cm}^2$, 1,5g/L NaCl, bekleme süresi 50dk, oksijen debisi 5L/dk., pH 6,5]

Pseudo ikinci mertebe kinetik hız modelinin korelasyon kat sayısı SDS için 0,99, DBS için 1 bulunmuştur. (5.8) denkleminle hesaplanan k_2 değerleri ise; SDS için; $0,0005\text{ dakika}^{-1}$, DBS için $2,55\text{ dakika}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Tablo 5.23.DBs'nin t, t/c oranları tablosu

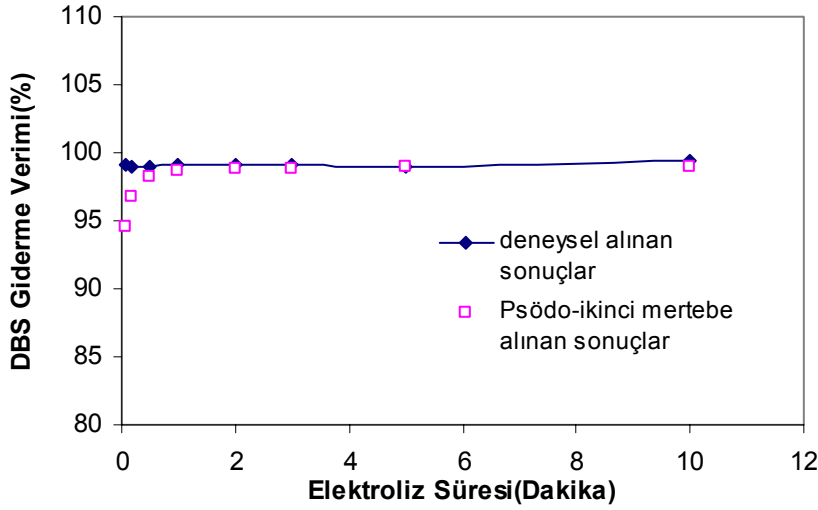
t	0,083	0,17	0,5	1	2	3	5	10
t/c	0,0008	0,0017	0,0051	0,0101	0,0202	0,0303	0,0505	0,1007



Şekil 5.31. Farklı giderme verimlerinde DBS'nin Pseudo ikinci mertebe kinetik modeli

Tablo 5.24.DBS gideriminde elektroliz süresinin etkisi

t _{akım süresi}	0,083	0,17	0,5	1	2	3	5	10
DBS giderme verimi(%)	99,07	99,02	98,9	99,09	99,12	99,08	98,95	99,35
Teorik giderme yüzdesi	94,50	96,76	98,23	98,62	98,81	98,88	98,93	98,97

Şekil 5.32. DBS gideriminde elektroliz süresinin etkisi [60mg/L DBS, i:0,5mA/cm², 1,5g/L NaCl, bekleme süresi 50dk, 1L/dk. O₂; pH 3]

5.3.3. Peroksikoagülasyonla oksidasyon prosesi elektrik enerji tüketimi

EC prosesinde elektrik enerji tüketimi ile akım verimi en önemli parametrelerdendir. Elektrik enerji tüketimi denklem 5.11 ile hesaplanır.

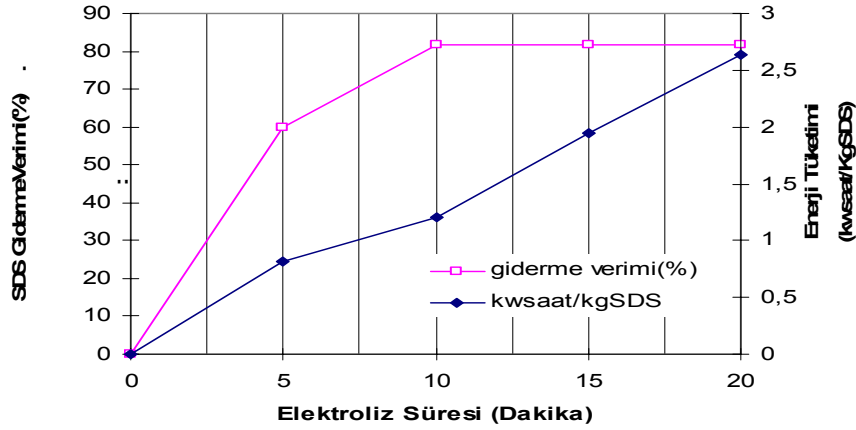
$$E = U I t_{EC} \quad (5.11)$$

E; elektrik enerjisi (kilowatsaat), U voltaj (Volt), I akım (amper), t_{EC}; EC prosesinin saatlik süresidir.

Şekil 5.33.'de görüldüğü gibi, maksimum oksidasyon veriminde, SDS'nin minimum enerji tüketimi, 1,2 kWsaat/kgSDS'dir. Elektroliz süresi arttıkça; enerji tüketimi artmaktadır.

Tablo 5.25. SDS gideriminde elektroliz süresinin ve enerji tüketiminin etkisi

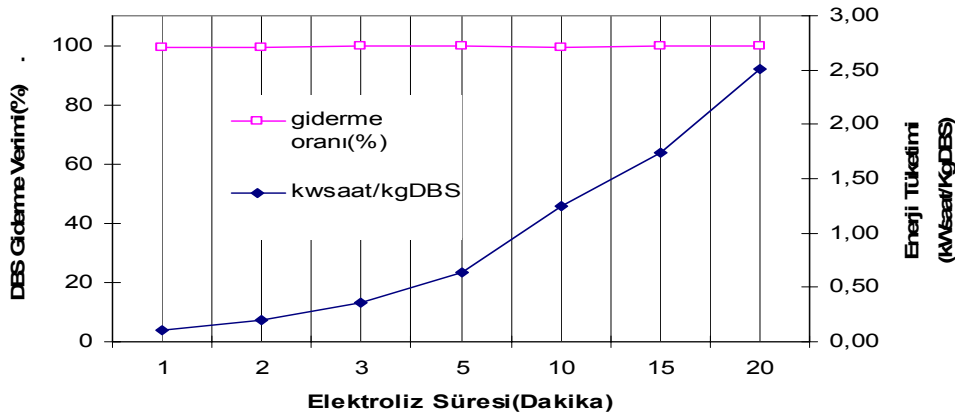
Elektroliz Süresi (dakika)	5	10	15	20
SDS giderimi(%)	60	81,66	81,83	81,85
Enerji Tük.(kwsaat)/kgSDS	0,819	1,200	1,940	2,639

Şekil 5.33. SDS gideriminde elektroliz süresinin ve enerji tüketiminin incelenmesi [SDS: 60mg/L, i:0,5mA/cm², 1,5g/L NaCl, bekleme süresi, 50dakika, 50 mg/L H₂O₂, pH 5]

DBS'nin minimum enerji tüketimi SDS'ye göre daha düşük olup; 0,11 kwsaat/kgDBS'dir. Şekil 5.34.'de görüleceği gibi; elektroliz süresi arttıkça enerji tüketimi de artmaktadır. Daha önceki çalışmalarda 1 dakikalık elektroliz süresinde yeterli oksidasyonun olduğu belirlenmişti. Şekil 5.34.'de görüldüğü gibi 1 dakika elektroliz süresi en düşük enerji tüketimine karşı gelmektedir.

Tablo 5.26. DBS gideriminde elektroliz süresinin ve enerji tüketiminin etkisi

Elektroliz süresi (dakika)	1	2	3	5	10	15	20
DBS giderimi(%)	99,39	99,36	99,76	99,78	99,46	99,74	99,82
Enerji Tüketimi (kwsaat/kgDBS)	0,11	0,20	0,36	0,64	1,25	1,74	2,50

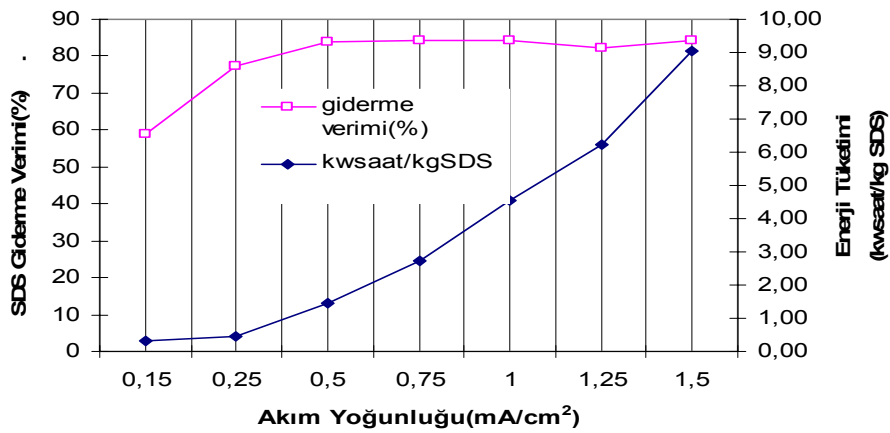


Şekil 5.34. DBS gideriminde elektroliz süresinin ve enerji tüketiminin incelenmesi [DBS: 60mg/L, i:0,5mA/cm², 1,5g/L NaCl, bekleme süresi, 50dakika, 10mg/L H₂O₂; pH 7]

Tablo 5.27. ile Şekil 5.35.'de akım yoğunluğunun enerji tüketimine etkisi verilmiştir. Şekil 5.35.'de, minimum enerji tüketimi 0,30 kWh/kgSDS'dir. SDS giderme verimi arttıkça akım yoğunlukları da artmaktadır. En iyi gidermenin elde edildiği 1mAcm⁻² akım yoğunluğunda enerji tüketimi 4,56 kWh/kgSDS'dir.

Tablo 5.27. SDS gideriminde akım yoğunluğunun ve enerji tüketiminin etkisi

Akım yoğunluğu (mA/cm ²)	0,15	0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,5
SDS giderimi (%)	59	77,37	83,75	84,17	84,3	82,37	84,45
Enerji Tüketimi (kwsaat/kg SDS)	0,30	0,46	1,47	2,73	4,56	6,25	9,03

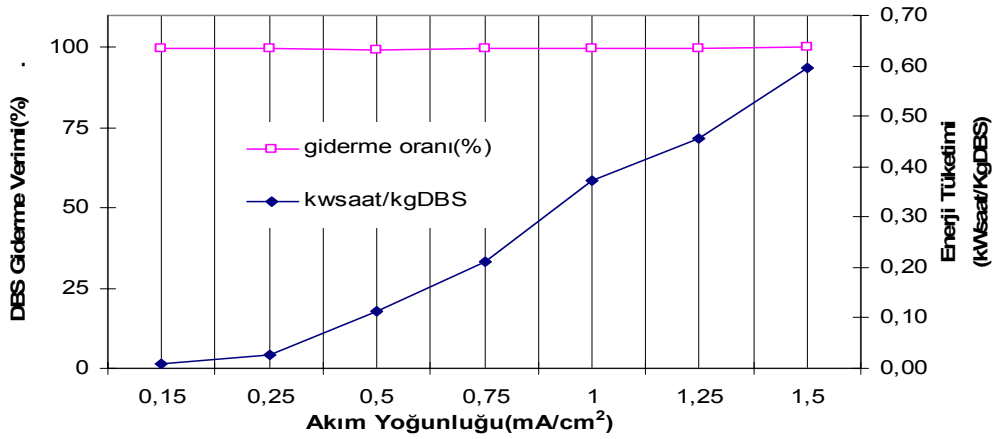


Şekil 5.35. SDS gideriminde akım yoğunluğunun ve enerji tüketiminin incelenmesi [SDS: 60mg/L, 1,5g/L NaCl, elektroliz süresi 10dakika, bekleme süresi 1 dakika, 50mg/L H₂O₂, pH 5]

Tablo 5.28. ve Şekil 5.36.'da görüldüğü gibi; çok düşük enerji tüketiminde % 100 giderme verimi elde edilebilmektedir. En düşük enerji tüketimi 0,01 kWsaat/kgDBS'dir.

Tablo 5.28.DBs gideriminde akım yoğunluğunun ve enerji tüketiminin etkisi

Akım yoğunluğu (mA/cm ²)	0,15	0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,5
DBS giderimi (%)	99,5	99,65	99,44	99,58	99,54	99,56	100
Enerji Tüketimi (kwsaat/kgDBS)	0,01	0,03	0,11	0,21	0,37	0,46	0,59

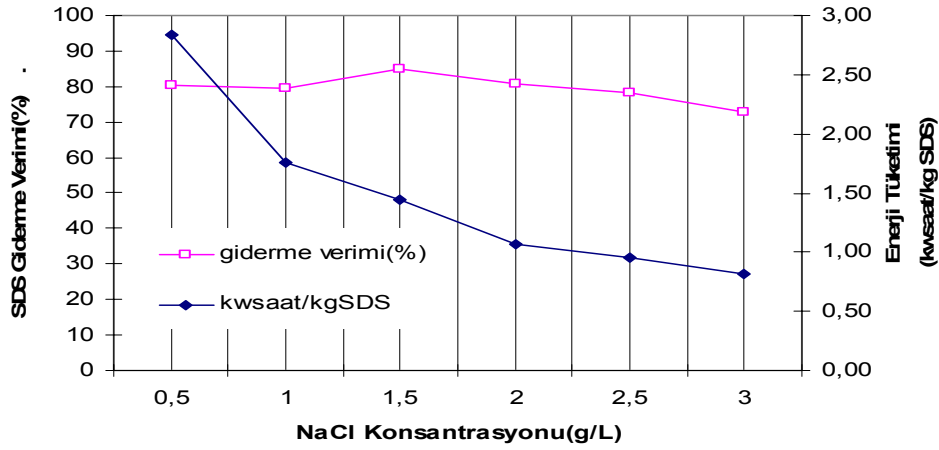


Şekil 5.36. DBS gideriminde akım yoğunluğunun ve enerji tüketiminin etkisi [DBS: 60mg/L, 1,5g/L NaCl, elektroliz süresi 1dk., bekleme süresi 1 dk., 10mg/L H₂O₂, pH 7]

SDS içeren çözeltilerde iletkenliğin enerji tüketimine etkisi Tablo 5.29. ile Şekil 5.37.'de ifade edilmiştir. Görüleceği üzere iletkenliğin enerji tüketimine etkisi büyüktür. NaCl miktarı arttıkça enerji tüketiminin düştüğü görülebilir. 0,5gr. NaCl ilave edildiğinde enerji tüketimi 2,83 kwsaat/kg SDS iken, NaCl 6 kat arttırıldığında, enerji tüketimi 0,81 kwsaat/kg SDS olmaktadır.

Tablo 5.29. SDS gideriminde iletkenliğin ve enerji tüketiminin etkisi

NaCl Miktarı(gram)	0,5	1	1,5	2	2,5	3
SDS Giderimi(%)	80,41	79,58	85,13	80,69	78,19	72,78
Enerji Tüketimi (kwsaat/kg SDS)	2,83	1,76	1,45	1,06	0,96	0,81



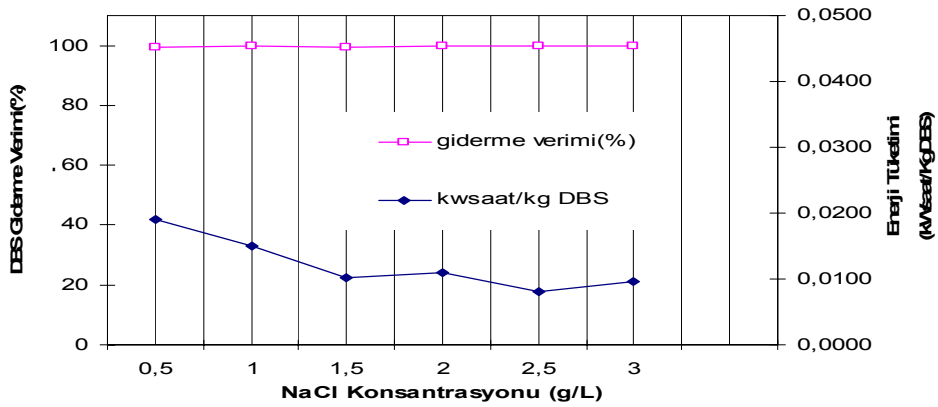
Şekil 5.37. SDS gideriminde iletkenliğin ve enerji tüketiminin etkisi [SDS: 60mg/L, $i=0,5\text{mA/cm}^2$, elektroliz süresi 10dakika, bekleme süresi 1 dakika, 50mg/L H_2O_2 ; pH 5]

DBS'li numunelerde; Tablo 5.30. ve Şekil 5.38.'den görüldüğü gibi; NaCl miktarı arttıkça enerji tüketiminin düştüğü anlaşılmaktadır. 0,5 gram NaCl ilavesinde alınan enerji tüketimi 0,0191 kwsaat/kgDBS iken, NaCl 6 kat arttırıldığında, enerji tüketimi 2 kat düşmekte ve 0,0095 kwsaat/kg DBS'ye ulaşmaktadır. En düşük enerji tüketimi; 2,5gr. NaCl ilavesiyle elde edilmiştir ve bu durumda 0,0080 kwsaat/kg DBS'dir.

Bu sonuca göre NaCl miktarını arttırmanın arıtmanın ekonomisi bakımından uygun olacağı düşünülebilir. Ancak tuz miktarının arttırılması, arttırılmış suyun yüksek miktarlarda tuz içermesine sebep olacaktır. Bu suyun deşarj edildiği alıcı ortama olumsuz etkisi olacağından çalışmalarda 0,5 gram tuz kullanılmıştır.

Tablo 5.30. DBS gideriminde iletkenliğin ve enerji tüketiminin etkisi

İlave edilen NaCl miktarı (gram)	0,5	1	1,5	2	2,5	3
DBS giderimi (%)	99,54	99,66	99,51	99,75	99,69	99,78
Enerji Tüketimi (kwsaat/kg DBS)	0,0191	0,0150	0,0103	0,0110	0,0080	0,0095

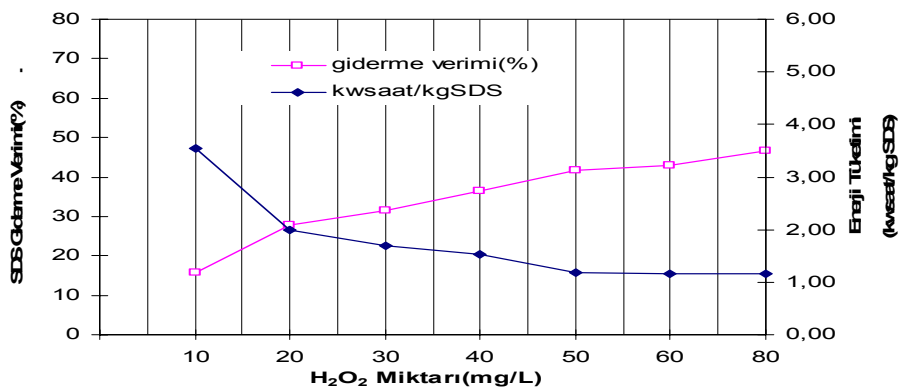


Şekil 5.38. DBS gideriminde iletkenliğin ve enerji tüketiminin etkisi [DBS: 60mg/L; $i=0,15\text{mA/cm}^2$, elektroliz süresi 1 dakika, bekleme süresi 1 dakika, 10mg/L H_2O_2 , pH 7]

Hidrojen peroksitin enerji tüketimine etkisi Tablo 5.31. ve Şekil 5.39.'da görülmektedir. Hidrojen peroksit arttıkça; enerji tüketimi azalmaktadır. 50 mg/L ve üzeri konsantrasyonlarda enerji tüketimi birbirine yakın çıkmış, neredeyse sabit bir hal almıştır. 10mg/L peroksit ile elde edilen enerji tüketimi 3,5 kwsaat/kg SDS iken, 20 mg/L peroksit ilavesinde, neredeyse yarı yarıya düşmüş ve 1,99 kwsaat/ kg SDS değeri elde edilmiştir.

Tablo 5.31. SDS gideriminde peroksit konsantrasyonunun ve enerji tüketiminin etkisi

H_2O_2 Konsantrasyonu (mg/L)	10	20	30	40	50	60	80
SDS giderimi (%)	15,8	27,8	31,66	36,5	41,66	43,95	46,66
Enerji Tüketimi (kwsaat/kg SDS)	3,54	1,99	1,70	1,53	1,19	1,12	1,16

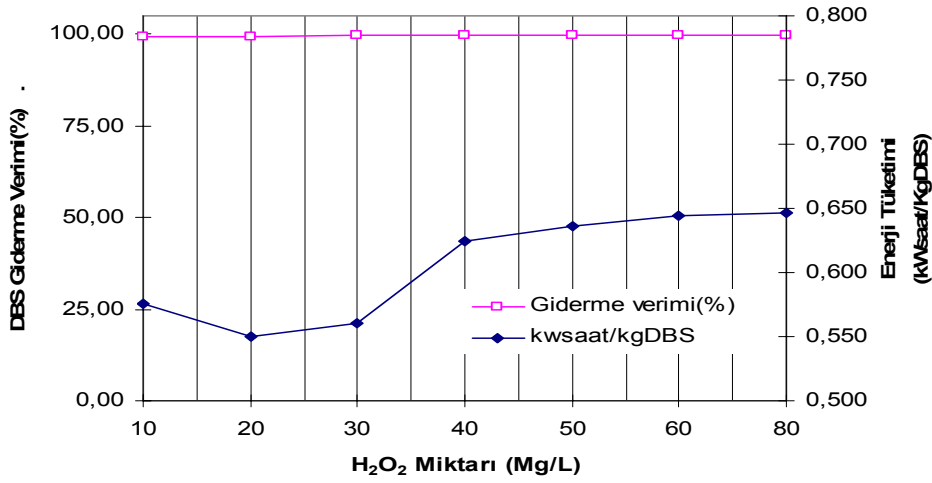


Şekil 5.39. SDS gideriminde peroksit konsantrasyonunun ve enerji tüketiminin etkisi [SDS: 60mg/L, $i=0,5\text{mA/cm}^2$, 1,5g/L NaCl, elektroliz süresi: 5 dakika, bekleme süresi: 50 dakika, pH çözelti pH'ı: 6,5]

DBS'li numunelerde; en düşük enerji tüketimi; 20mg/L peroksit ilavesinde alınmıştır ve 0,550 kwsaat/kgDBS dir.

Tablo 5.32. DBS gideriminde hidrojen peroksit konsantrasyonunun ve enerji tüketiminin etkisi

H ₂ O ₂ Konsantrasyonu (mg/L)	10	20	30	40	50	60	80
DBS giderimi(%)	99,12	99,4	99,55	99,52	99,53	99,57	99,8
Enerji Tük.(kwsaat/kgDBS)	0,576	0,550	0,560	0,625	0,636	0,644	0,646

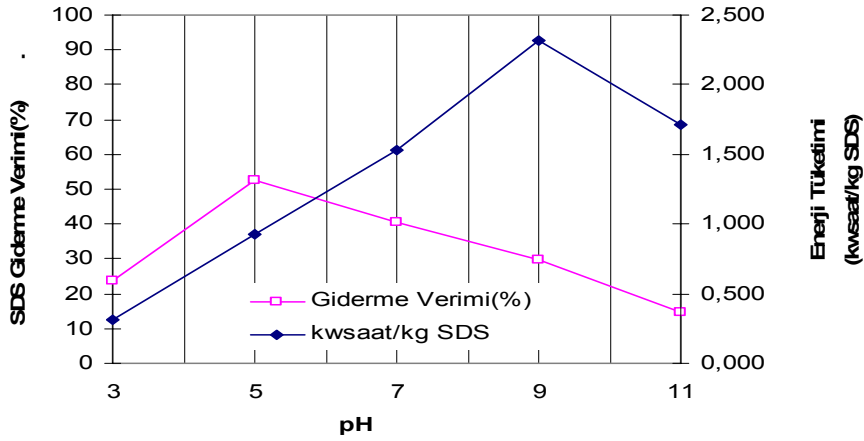


Şekil 5.40. DBS gideriminde hidrojen peroksit konsantrasyonunun ve enerji tüketiminin etkisi [DBS: 60mg/L, i:0,5mA/cm², 1,5g/L NaCl, elektroliz süresi, 5 dakika, bekleme süresi: 50dakika,pH çözelti pH'ı :6,3]

pH'nın enerji tüketimine etkisi de incelenmiştir. Tablo 5.33. ve Şekil 5.41.'de SDS'de pH'ın enerji tüketimi üzerine etkisi görülmektedir. Şekil 5.41.'de görüldüğü gibi, SDS giderme veriminin en yüksek olduğu pH 5'de enerji tüketimi 0,92 kwsaat/kgSDS'dir.

Tablo 5.33. SDS gideriminde pH'nın ve enerji tüketiminin etkisi

pH	3	5	7	9	11
SDS giderimi(%)	23,88	52,78	40,7	29,86	14,71
Enerji Tüketimi (kwsaat/kg SDS)	0,314	0,924	1,525	2,322	1,717

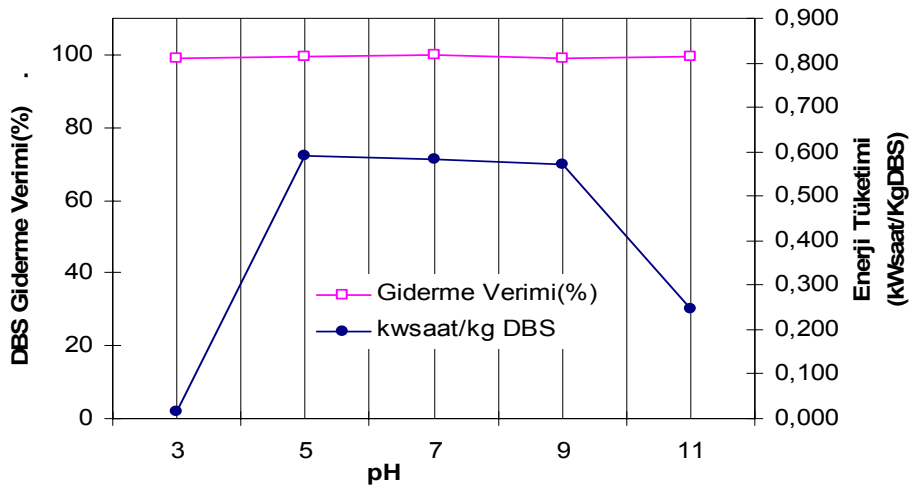


Şekil 5.41. SDS gideriminde pH'nın ve enerji tüketiminin etkisi [SDS: 60mg/L, i:0,5mA/cm², 1,5g/L NaCl, elektroliz süresi, 5 dakika, bekleme süresi, 50dakika, 50mg/L H₂O₂]

DBS'nin pH ve enerji tüketimine etkisi Tablo 5.34. ve Şekil 5.42.'de verilmiştir. Deney sonucunda en iyi giderme veriminin pH 7'de olduğu kabul edilirse, enerji tüketiminin 0,6 kwsaat/ kgDBS olduğu bulunur.

Tablo 5.34. DBS gideriminde pH'nın ve enerji tüketiminin etkisi

pH	3	5	7	9	11
DBS giderme verimi (%)	99,18	99,51	99,79	99,15	99,4
Enerji Tüketimi (kwsaat/ kgDBS)	0,017	0,592	0,585	0,570	0,247

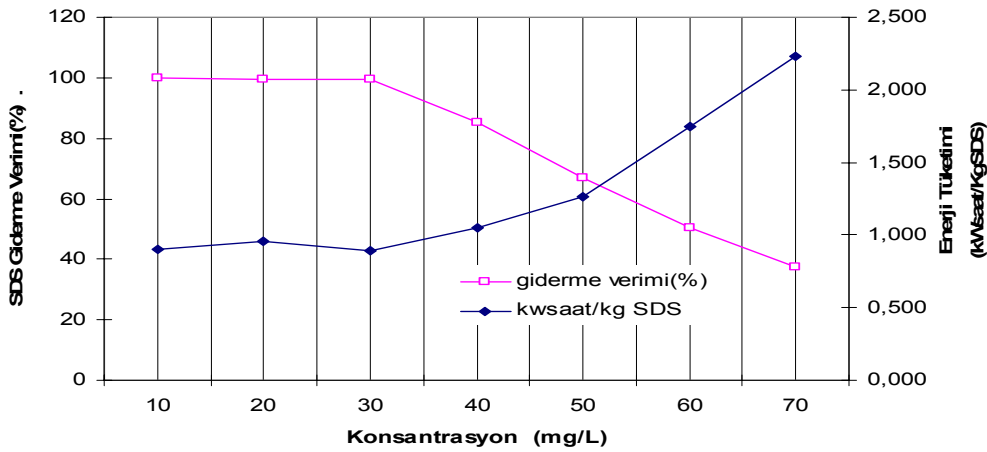


Şekil 5.42. DBS gideriminde pH'nın ve enerji tüketiminin etkisi [DBS: 60mg/L, i:0,5mA/cm², 1,5g/L NaCl, elektroliz süresi 5 dakika, bekleme süresi 50dakika, 10mg/L H₂O₂]

Son olarak SDS ve DBS'li numunelerde konsantrasyon değişiklikleriyle enerji tüketimleri incelenmiştir. Tablo 5.35. ve Şekil 5.43.'de SDS konsantrasyonunun artışına bağlı olarak giderme verimleri ve enerji tüketimleri görülmektedir. SDS'li numunelerde; konsantrasyon arttıkça enerji tüketimlerinin de arttığı görülmektedir. Şekil 5.43.'den görüldüğü gibi % 100 giderme veriminin olduğu 10-30mg/L SDS konsantrasyonlarında enerji tüketimi 0,9 kwsaat/kgSDS'dir.

Tablo 5.35. SDS gideriminde konsantrasyon değişiminin ve enerji tüketiminin etkisi

Konsantrasyon(mg/L)	10	20	30	40	50	60	70
SDS giderme verimi,(%)	100	99,58	99,31	85,28	67,08	50,55	37,36
Enerji Tüketimi (kwsaat/kg SDS)	0,905	0,957	0,891	1,046	1,267	1,751	2,235

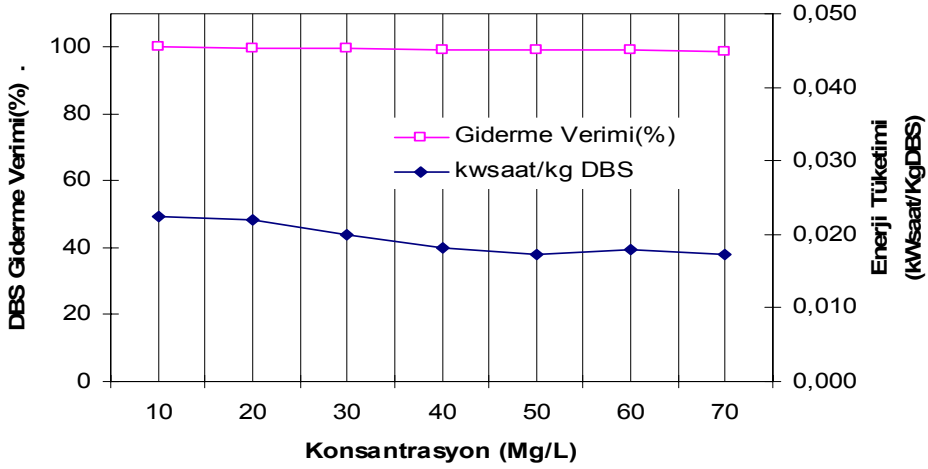


Şekil 5.43. SDS gideriminde konsantrasyon değişiminin ve enerji tüketiminin etkisi [$i=0,5\text{mA}/\text{cm}^2$, elektroliz süresi 10dk., bekleme süresi 1 dk., $50\text{mg}/\text{L H}_2\text{O}_2$; pH5, NaCl 1,5g/L]

Tablo 5.36. ve Şekil 5.44.'de DBS konsantrasyonunun artışına bağlı olarak giderme verimleri ve enerji tüketimleri görülmektedir. Şekil 5.44.'den görüldüğü gibi, %100'e yakın giderme verimleri 10-70mg/L DBS konsantrasyonlarında enerji tüketimleri 0,017-0,023 kwsaat/kg DBS'dir.

Tablo 5.36.DBs gideriminde konsantrasyon değişiminin ve enerji tüketiminin etkisi

Konsantrasyon(mg/L)	10	20	30	40	50	60	70
DBS giderme verimi (%)	99,99	99,74	99,69	99,35	99,13	98,99	98,77
Enerji Tüketimi(kwsaat/kg DBS)	0,022	0,022	0,020	0,018	0,017	0,018	0,017



Şekil 5.44. DBS gideriminde konsantrasyon değişiminin ve enerji tüketiminin etkisi [$i=0,15\text{mA}/\text{cm}^2$, elektroliz süresi 1dk., bekleme süresi 1dk., $10\text{mg}/\text{L H}_2\text{O}_2$; pH:7; NaCl $0,5\text{g}/\text{L}$]

Tablo 5.25. ve Tablo 5.26. ile Şekil 5.33. ve Şekil 5.34.'de elde edilen enerji tüketim değerleri $0,82\text{ kWhsaat}/\text{kgSDS}$ ve $0,11\text{ kWhsaat}/\text{kgDBS}$ olarak görülmektedir. Elde edilen giderme verimleri; SDS 'de % 60, DBS'de % 99,39 'dur.

Larue ve ark. [180] lateks partikülleriyle farklı voltaj ve iletkenliklerde yaptıkları çalışmada elde ettikleri enerji tüketim değerleri $0,46\text{ kWhsaat}/\text{m}^3$, $0,63\text{ kWhsaat}/\text{m}^3$, $1,02\text{ kWhsaat}/\text{m}^3$, $1,51\text{ kWhsaat}/\text{m}^3$, $4,05\text{ kWhsaat}/\text{m}^3$ olmuştur. Ta Wang ve ark. [181] kuru temizleme atıksularında yaptıkları çalışmada; farklı elektrod bağlantı şekilleri ve malzemeler deneyerek enerji tüketim değerleri elde etmişlerdir. 6'lı monopolar bağlı alüminyum plakalarla yapılan çalışmada $3,82 (\times 10^{-4}\text{ kWhsaat})$, % 62 giderme verimi elde edilmiştir. Monopolar dört alüminyum plaka ile yapılan çalışmada; $2,89 (\times 10^{-4}\text{ kWhsaat})$, % 54 giderme verimi elde edilmiştir. iki monopolar alüminyum plakada $1,81 (\times 10^{-4}\text{ kWhsaat})$, % 51,3 giderme verimi elde edilmiştir. altı bipolar alüminyum plakanın kullanıldığı çalışmada enerji tüketimi $3,23 (\times 10^{-4}\text{ kWhsaat})$, %7 giderme verimi elde edilmiştir. altı monopolar demir plakada enerji tüketimi; $3,53 (\times 10^{-4}\text{ kWhsaat})$, % 53 giderme verimi elde edilmiştir.

5.3.3.1 Peroksikoagülasyonla oksidasyon prosesi spesifik elektrik enerji tüketimi hesabı

Elektrokoagülasyon prosesinin akım verimi (φ) denklem 5.12’de ifade edilmiştir. Bu hesaplamada temel alınan nokta; demir elektrotlardaki deneysel ağırlık kaybı esasına dayanır.

$$\varphi = \frac{\Delta m_{deneysel}}{\Delta m_{teorik}} \cdot 100 \quad (5.12)$$

$$\Delta m_{teorik} = \frac{M \cdot I \cdot t_{EC}}{n \cdot F} \quad (5.13)$$

Buradan, $\Delta m_{deneyse}$ i= EC prosesi sırasında demir elektrotlardaki ağırlık kaybı Δm_{teorik} = Teorik çözünmüş demir miktarıdır. Hesabı Faraday Kanununa dayanır [170].

I: akım (amper)

M: demirin molar kütesidir (g/Mol)

t_{EC} : uygulanan elektroliz süresi(saat)

n: elektron sayısı

F: Farady Sabiti (96487 C/mol)

U: Voltaj değeri

Oluşan türlerden $Fe(OH)_{2(katı)}$ için elektron sayısı yani $n=2$ ‘dir. Spesifik elektrik enerjisi SEET; elektrokoagülasyon sırasında demir elektrotların ağırlık kaybına dayanarak hesaplanır. (Denklem 5.14) Birimi ise; kWsaat/kg Fe’dir [170].

$$SEET = \frac{n \cdot F \cdot U}{3,6 \times 10^3 \cdot M \cdot \varphi} \quad (5.14)$$

Peroksi-elektrokoagülasyon prosesinde; optimum şartlarda; SDS ve DBS için hesaplanan değerler Tablo 5.37. ve Tablo 5.38.’de ifade edilmiştir.

Tablo 5.37. Optimum şartlarda SDS için elde edilen sonuçlar [$i=0,5\text{mA/cm}^2$, elektroliz süresi 20dk., bekleme süresi 1 dk., $50\text{mg/L H}_2\text{O}_2$; pH:5, NaCl konsantrasyonu $1,5\text{g/L}$]

Yüzey aktif madde	E(kwsaat/kgSDS)	φ (%)	SEET, kwsaat/kg Fe
SDS	1,75	273,67	0,01959

Tablo 5.38. Optimum şartlarda DBS için elde edilen sonuçlar [$i=0,15\text{mA/cm}^2$, elektroliz süresi 20dk., bekleme süresi 1 dk., $10\text{mg/L H}_2\text{O}_2$; pH:7, NaCl konsantrasyonu $0,5\text{g/L}$]

Yüzey aktif madde	E(kwsaat/kg DBS)	φ (%)	SEET, kwsaat/kg Fe
DBS	0,018	422,13	0,0136

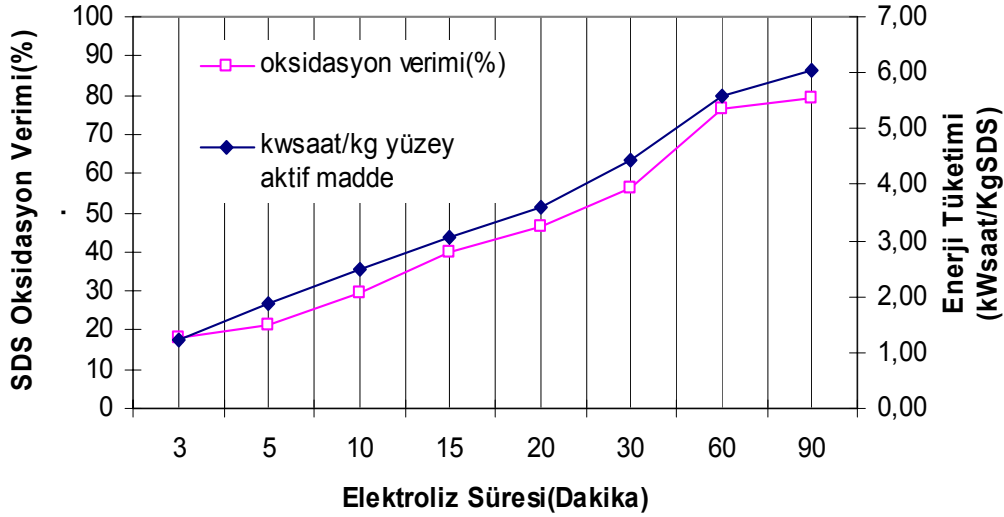
Daneshvar ve ark. [170] iki farklı boya maddesiyle yaptıkları çalışmada akım verimlerini [φ (%)]; 106,3 ve 103,40, spesifik elektrik enerji tüketim değerleri (SEET); 2,34 ve 2,13 olarak bulunmuştur. Şengil ve ark. [182] boya maddesiyle yaptıkları çalışmada akım verimini, 106, spesifik elektrik enerji tüketim değerini 5,32 olarak hesaplamışlardır. Boya maddeleriyle yapılan çalışma sonuçları SDS ve DBS ile yapılan çalışmadaki değerlerle kıyaslandığında, akım verimleri küçük, spesifik elektrik enerji tüketim değerleri ise bulunan değerlerden çok büyüktür. Bu durum atıksu yapılarının farklılığının yanı sıra, farklı işletme şartlarından ileri gelmektedir.

5.3.4. Elektrofenton oksidasyonunda enerji tüketimi

Elektroliz süresinin enerji tüketimine etkisi incelenmiştir. Elektrokoksidasyonda elektrik enerji tüketimi ile akım verimi en önemli parametrelerden biri olup prosesin ekonomiklik göstergesidir. Elektrik enerji tüketimi 5.11 denklemi ile hesaplanır. Tablo 5.39. ve Şekil 5.45.'de görüldüğü gibi, SDS'nin minimum enerji tüketimi, % 18'lik oksidasyon veriminde $1,23\text{ kWsaaat/kgSDS}$ 'dir. Elektroliz süresi arttıkça; enerji tüketimi de artmaktadır. SDS oksidasyon verimi 90 dk.'lık elektroliz süresinde %79'a ulaşmaktadır; bu noktada enerji tüketimi $6,04\text{ kWsaaat/kg SDS}$ 'dir.

Tablo 5.39. SDS giderimine elektroliz süresinin ve enerji tüketiminin etkisi

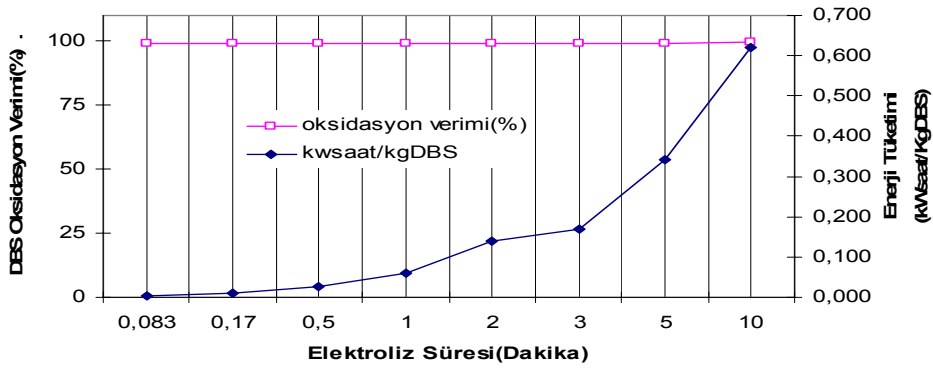
Elektroliz süresi(dakika)	3	5	10	15	20	30	60	90
SDS giderimi(%)	17,92	21,25	29,58	40	46,25	56,11	76,39	79,17
Enerji Tüketimi (kwsaat/kg SDS)	1,23	1,87	2,50	3,06	3,58	2,47	4,27	6,04

Şekil 5.45. SDS giderimine elektroliz süresinin ve enerji tüketiminin incelenmesi [60mg/L SDS, i:0,5mA/cm², 1,5g/L NaCl, bekleme süresi 50dk, oksijen debisi 5L/dk., pH 6,5]

Tablo 5.40. ve Şekil 5.46.'dan görüldüğü gibi DBS'nin minimum enerji tüketimi SDS'ye göre daha düşüktür. %99'luk oksidasyon veriminde 0,004kWsaaat/kgDBS'dir. Şekil 5.46.'dan görüldüğü gibi; elektroliz süresi arttıkça enerji tüketimi de artmaktadır.

Tablo 5.40. DBS giderimine elektroliz süresinin ve enerji tüketiminin etkisi

Elektroliz süresi (dakika)	0,083	0,17	0,5	1	2	3	5	10
DBS giderimi(%)	99,07	99,02	98,9	99,09	99,12	99,08	98,95	99,35
Enerji Tüketimi (kwsaat/Kg DBS)	0,004	0,008	0,028	0,058	0,139	0,169	0,343	0,619

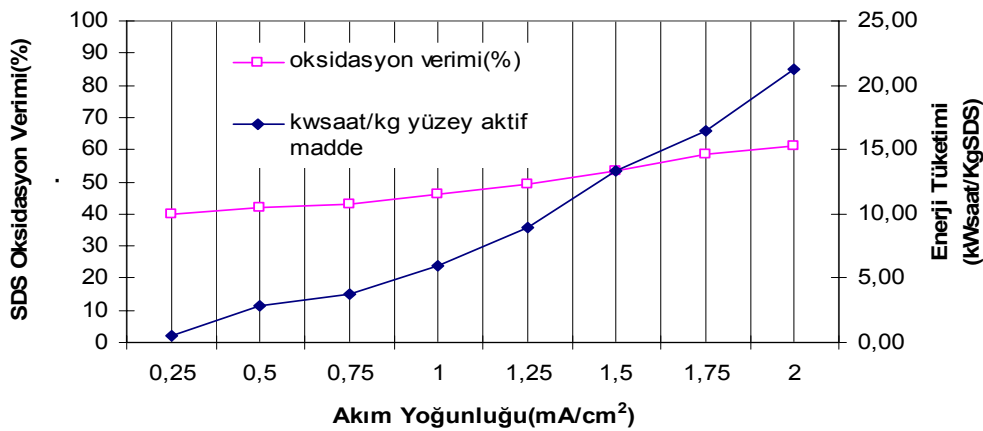


Şekil 5.46. DBS giderimine elektroliz süresinin ve enerji tüketiminin etkisi [60mg/L DBS, i:0,5mA/cm², 1,5g/L NaCl, bekleme süresi 50dk, oksijen debisi 1L/dk.; pH 3]

Tablo 5.41. ve Şekil 5.47.'de SDS oksidasyonunda akım yoğunluğunun enerji tüketimine etkisi görülmektedir. Şekil 5.47.'den görüldüğü gibi, akım yoğunluğu arttıkça enerji tüketimi de artmaktadır. Minimum enerji tüketimi, 0,53 kWh/kgSDS'dir. En iyi giderimin olduğu 2mA cm⁻² akım yoğunluğunda 21,27 kWh/kgSDS'dir.

Tablo 5.41. SDS giderimine akım yoğunluğunun ve enerji tüketiminin etkisi

Akım yoğunluğu(mA/cm ²)	0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,5	1,75	2
SDS giderimi (%)	40	42,08	43	46,25	49,02	53,19	58,61	61,11
Enerji Tüketimi (kwh/kgSDS)	0,53	2,89	3,75	5,95	8,92	13,40	16,50	21,27

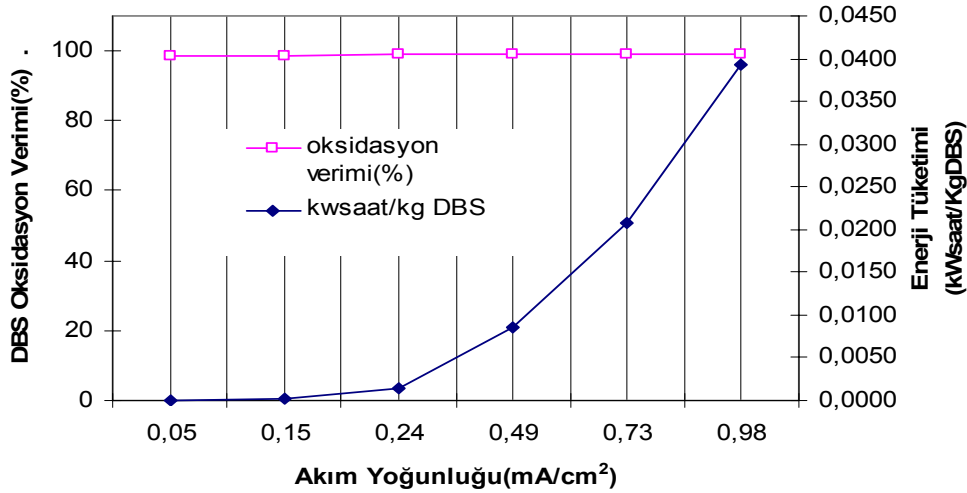


Şekil 5.47. SDS giderimine akım yoğunluğunun ve enerji tüketiminin etkisi [60mg/L, 1,5g/L NaCl, bekleme süresi 50dk., oksijen debisi 5L/dk., pH 6,5, akım süresi 15dk.]

Elektrofenton prosesi ile DBS oksidasyonunda akım yoğunluğunun enerji tüketimine etkisi Tablo 5.42. ve Şekil 5.48.'de verilmiştir. Şekil 5.48.'de görüldüğü gibi DBS 0,0001kwsaat/kgDBS gibi çok düşük bir enerji tüketimi ile %99 verimle oksitlenebilmektedir.

Tablo 5.42. DBS giderimine akım yoğunluğunun ve enerji tüketiminin etkisi

Akım yoğunluğu (mA/cm ²)	0,05	0,15	0,24	0,49	0,73	0,98
DBS giderimi (%)	98,79	98,71	98,93	99,03	98,97	98,96
Enerji Tüketimi (kwsaat/kgDBS)	0,0001	0,0003	0,0015	0,0085	0,0208	0,0393

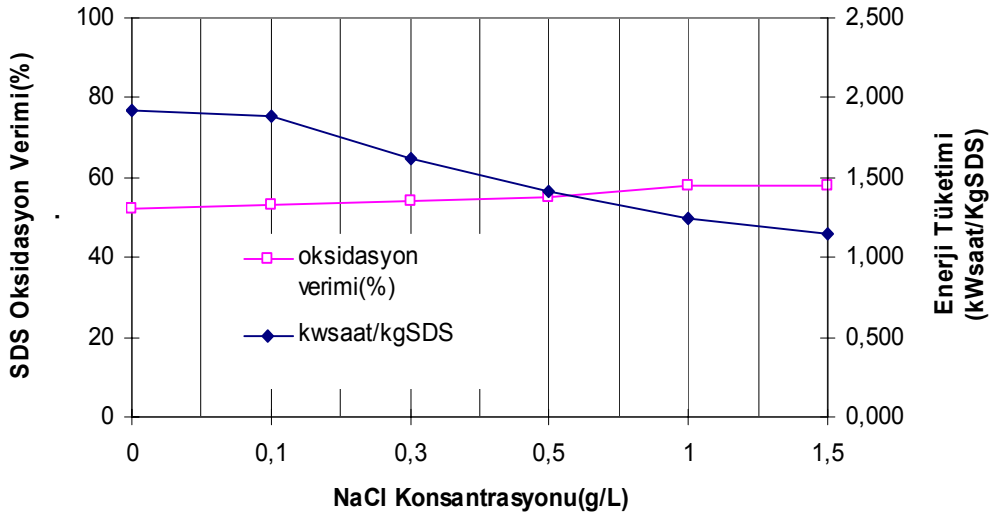


Şekil 5.48. DBS giderimine akım yoğunluğunun ve enerji tüketiminin etkisi [60mg/L, 1,5g/L NaCl, bekleme süresi 1dk., oksijen debisi 1L/dk.; pH 3, akım süresi 10sn.]

SDS içeren çözeltilerde iletkenliğin enerji tüketimine etkisi Tablo 5.43. ve Şekil 5.49.'da ifade edilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi NaCl miktarı arttıkça enerji tüketimi düşmektedir. 1 gram NaCl ilavesinde alınan enerji tüketimi 1,250 kwsaat/kgSDS'dir ve en yüksek giderime karşı gelir. En düşük enerji tüketimi 1,152 kwsaat/kg SDS dir.

Tablo 5.43.SDS giderimine iletkenliğin ve enerji tüketiminin etkisi

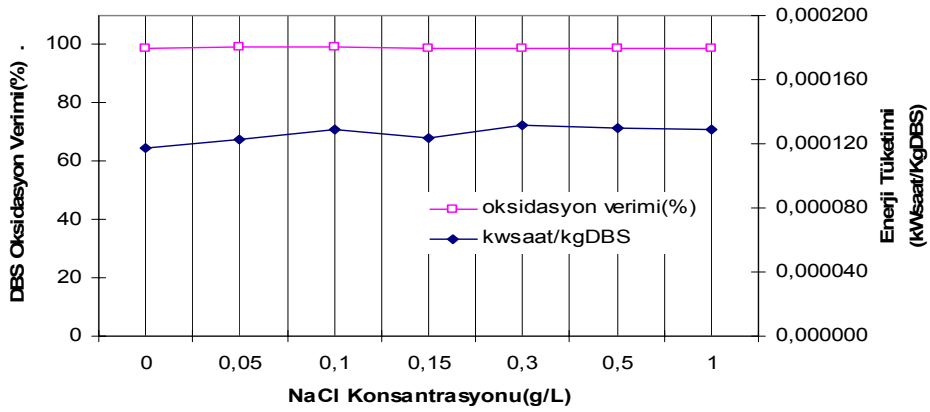
NaCl miktarı(gram)	0	0,1	0,3	0,5	1	1,5
SDS giderimi(%)	52	53	54	55	58	57,92
Enerji Tüketimi (kwsaat/kgSDS)	1,923	1,887	1,620	1,409	1,250	1,152

Şekil 5.49. SDS giderimine iletkenliğin ve enerji tüketiminin etkisi [60mg/L, i:0,5mA/cm²; bekleme süresi 50dk., oksijen debisi 5L/dk., pH 6,5, akım süresi 15dk]

Tablo 5.44. ve Şekil 5.50.'den DBS'li numunelerde; NaCl miktarı arttıkça enerji tüketiminin fazla değişmediği görülebilir. Elektrofenton prosesi ile DBS oksidasyonunda tuz ilavesi gerekmemektedir. Tuz ilave edilmediği durumda bile enerji tüketimi çok düşük olup giderme verimi %99 mertebesindedir.

Tablo 5.44. DBS giderimine iletkenliğin ve enerji tüketiminin etkisi

NaCl miktarı(gram)	0	0,05	0,1	0,15	0,3	0,5	1
DBS giderimi (%)	98,96	99,03	99,05	98,96	98,81	98,96	98,59
Enerji Tüketimi (kwsaat/ kg DBS)	0,000117	0,000123	0,000129	0,000123	0,000132	0,000130	0,000129

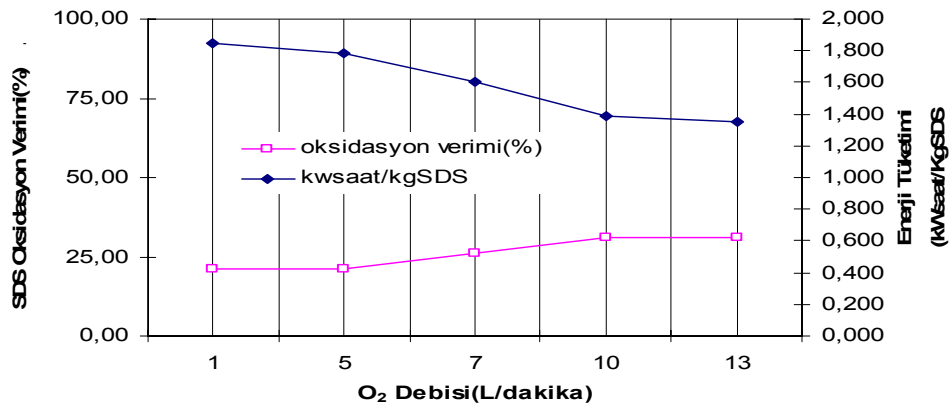


Şekil 5.50. DBS giderimine iletkenliğin ve enerji tüketiminin etkisi [60mg/L, i:0,05mA/cm²; bekleme süresi 1dk., oksijen debisi 1L/dk.; pH:3, akım süresi 10sn.]

Elektrofenton yöntemiyle SDS oksidasyonunda oksijenin enerji tüketimine etkisi Tablo 5.45. ve Şekil 5.51.'de görülmektedir. Şekilden görüleceği gibi; oksijen debisi arttıkça, enerji tüketimi azalmaktadır. En yüksek SDS giderimi 10L/dakika'lık oksijen ilavesinde elde edilmiştir. 10L/dakika'lık oksijen ilavesinde; 1,383kwhsaat/kgSDS enerji tüketiminde giderme verimi %30'lar mertebesinde.

Tablo 5.45. SDS giderimine oksijenin ve enerji tüketiminin etkisi

O ₂ Debisi (L/dakika)	1	5	7	10	13
SDS giderimi (%)	21,00	21,25	26	30,97	30,9
Enerji Tüketimi(kwhsaat/kgSDS)	1,849	1,788	1,603	1,383	1,348

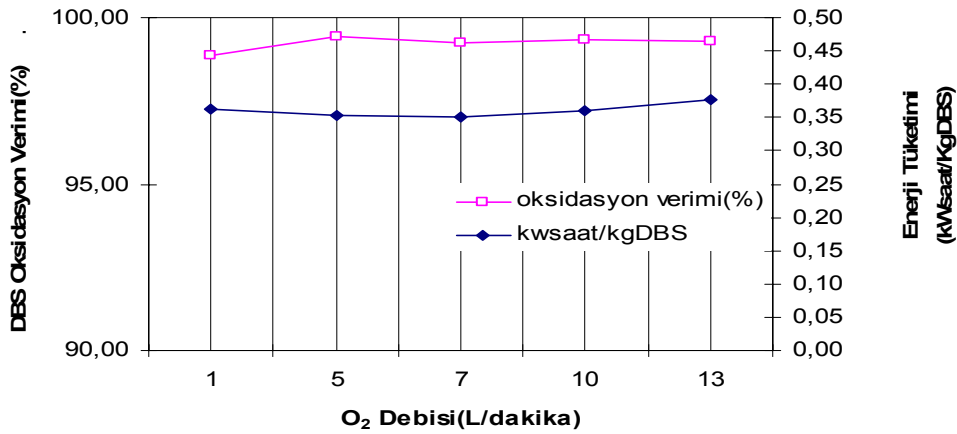


Şekil 5.51. SDS giderimine oksijenin ve enerji tüketiminin etkisi [60mg/L, i:0,5mA/cm², 1,5g/L NaCl, elektroliz süresi 5 dk., bekleme süresi 50dk., pH 6,5]

Elektrofenton yöntemiyle DBS oksidasyonunda, oksijen debisinin enerji tüketimine etkisi Tablo 5.46. ve Şekil 5.52.'de verilmiştir. Tablo ve Şekil incelenecek olursa; oksijen debisindeki artışın enerji tüketimini etkilemediği görülecektir. DBS molekülü kolayca parçalandığından dolayı elektrofenton sisteminde çok az H₂O₂ oluşumu yeterli olmaktadır. Bu nedenle grafit elektrod yüzeyinde çok az miktarlarda oksijen bulunması oksidasyonun yeterince ilerlemesini sağlamaktadır.

Tablo 5.46.DBs giderimine oksijenin ve enerji tüketiminin etkisi

O ₂ Debisi (L/dakika)	1	5	7	10	13
DBS giderimi (%)	98,88	99,43	99,23	99,32	99,28
Enerji Tüketimi(kwsaat/kgDBS)	0,36	0,35	0,35	0,36	0,38

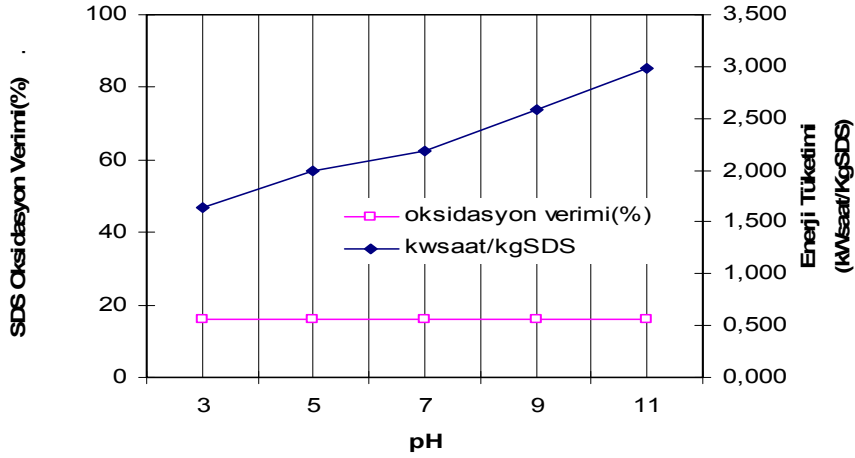


Şekil 5.52. DBS giderimine oksijenin ve enerji tüketiminin etkisi [60mg/L, i:0,5mA/cm², 1,5g/L NaCl, elektroliz süresi 5 dk., bekleme süresi: 50dk.,pH 6,3]

Elektrofenton yöntemiyle SDS oksidasyonunda, pH değişiminin enerji tüketimine etkisi Tablo 5.47. ve Şekil 5.53.'de görülmektedir. SDS oksidasyonuna pH'ın etkisi yoktur ve SDS oksidasyon verimi oldukça düşüktür. Buna karşılık enerji tüketimi yüksektir.

Tablo 5.47. SDS giderimine pH ve enerji tüketiminin etkisi

pH	3	5	7	9	11
SDS giderimi(%)	15,83	16	16,1	16,1	16,11
Enerji Tüketimi (kwsaat/kgSDS)	1,632	1,995	2,184	2,588	2,985

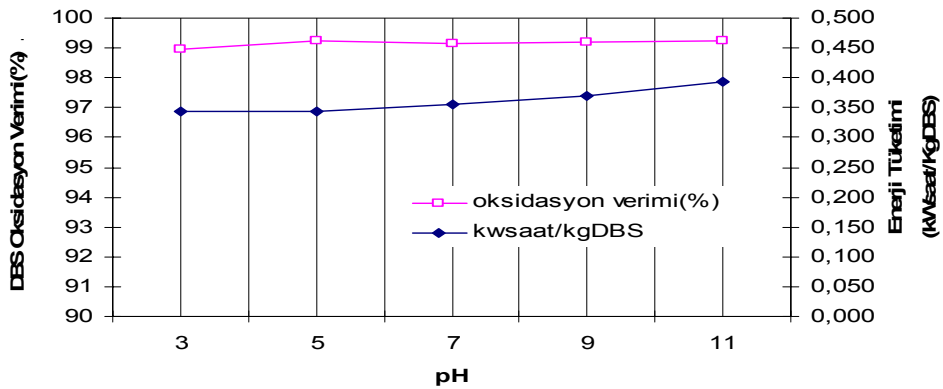


Şekil 5.53. SDS giderimine pH ve enerji tüketiminin etkisi [60mg/L, i:0,5mA/cm², 1,5g/L NaCl, elektroliz süresi: 5 dk., bekleme süresi: 50dk., oksijen debisi 5L/dk.]

Tablo 5.48. ve Şekil 5.54.'de elektrofenton yöntemiyle DBS'nin oksidasyonunda enerji tüketimi üzerine pH'ın etkisi verilmiştir. DBS oksidasyonunda, SDS'de olduğu gibi, pH'ın etkisi yoktur. Bütün pH'larda enerji tüketimi yaklaşık olarak aynı olup, ortalama 0,35kwsaat/kgDBS mertebesindedir.

Tablo 5.48.DBs giderimine pH ve enerji tüketiminin etkisi

pH	3	5	7	9	11
DBS giderimi(%)	98,95	99,24	99,14	99,21	99,25
Enerji Tüketimi (kwsaat/kg DBS)	0,343	0,343	0,356	0,369	0,394

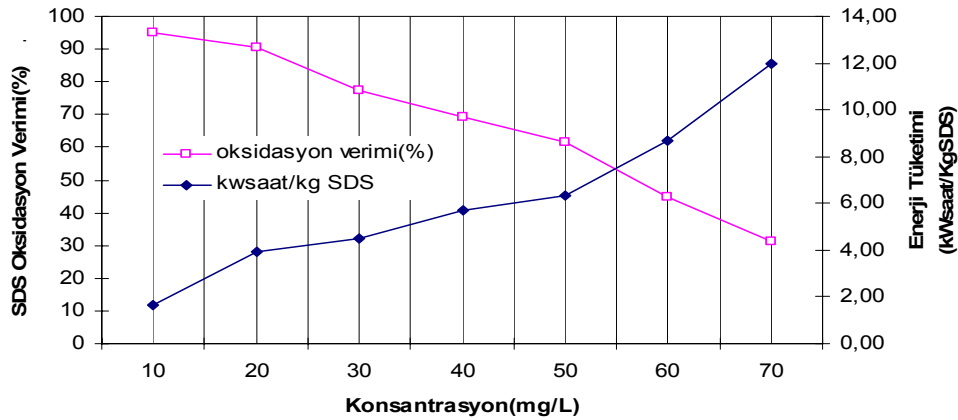


Şekil 5.54. DBS giderimine pH ve enerji tüketiminin etkisi [60mg/L, i:0,5mA/cm², 1,5g/L NaCl, elektroliz süresi: 5 dk., bekleme süresi: 50dk., oksijen debisi 1L/dak.]

Başlangıç konsantrasyonunun enerji tüketimine etkisi incelenmiştir. Şekil 5.55.'de SDS'li numunelerde; konsantrasyon arttıkça enerji tüketimlerinin de arttığı görülmektedir. En yüksek giderme verimi 10mg/L'de alınmıştır. Enerji tüketim miktarları 10 mg/L'de; 1,66 kwsaat/kgSDS'dir ve en düşük enerji tüketimine karşı gelmektedir.

Tablo 5.49.SDS giderimine konsantrasyon ve enerji tüketiminin etkisi

SDS Konsantrasyonu (mg/L)	10	20	30	40	50	60	70
SDS giderme(%)	95	90,42	77,36	69,17	61,53	44,86	31,11
Enerji Tüketimi (kwsaat/kgSDS)	1,66	3,91	4,52	5,71	6,34	8,69	11,97

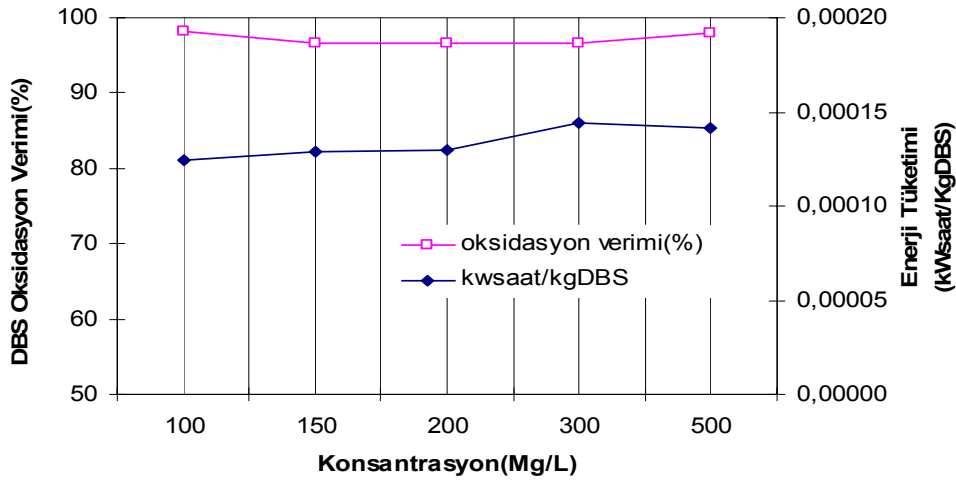


Şekil 5.55. SDS giderimine konsantrasyon ve enerji tüketiminin etkisi [NaCl 0,1g/L, i 0,5mA/cm²; bekleme süresi 50dk., oksijen debisi 5L/dk., pH 6,5, elektroliz süresi 15dk.]

Tablo 5.50. ve Şekil 5.56.'da DBS'nin elektrofenton oksidasyonunda başlangıç konsantrasyonunun enerji tüketimine etkisi verilmiştir. Tablo ve Şekilden görüldüğü gibi; 500mg/L konsantrasyona kadar enerji tüketiminde önemli bir artış olmamaktadır. Ortalama enerji tüketimi 0,00013 kwsaat/kgDBS mertebesindedir.

Tablo 5.50. DBS giderimine konsantrasyon ve enerji tüketiminin etkisi

Konsantrasyon Değişimi (mg/L)	100	150	200	300	500
DBS giderme verimi(%)	98,13	96,69	96,64	96,64	97,96
Enerji Tüketimi(kwsaat/kgDBS)	0,00012	0,00013	0,00013	0,00014	0,00014



Şekil 5.56. DBS giderimine konsantrasyon ve enerji tüketiminin etkisi [NaCl ilavesi yok, $i:0,05\text{mA/cm}^2$; bekleme süresi 1dk., oksijen debisi 1L/dk.; pH 3, elektroliz süresi 10sn.]

5.3.4.1. Spesifik elektrik enerji tüketimi hesabı

Elektrofenon prosesinin akım verimi (φ) (denklem 5.12)'de ifade edildiği gibi hesaplanabilir. Bu hesaplamada temel nokta; demir elektrolardaki deneysel ağırlık kaybı esasına dayanır. (m_{deneysel}); EF prosesi sırasında demir elektrolardaki ağırlık kaybına karşılık gelir. Teorik çözülmüş demir miktarı (m_{teo}) olarak ifade edilir ve Faraday denklemi ile hesaplanır (denklem 5.13) [170].

EF prosesinde; optimum şartlarda; SDS ve DBS için hesaplanan değerler Tablo 5.51.'de ifade edilmiştir.

Tablo 5.51. Optimize şartlarda SDS ve DBS için hesaplanan değerler [$i=0,05\text{mA/cm}^2$, elektroliz süresi 30dk. (SDS), 80dk. (DBS), bekleme süresi 1 dk., 5L/dk. O_2 (SDS), 1L/dk. O_2 (DBS) ; pH 5,55 (SDS), pH:3 (DBS), NaCl: 0,1g/L(SDS), DBS'de ilave yok]

Yüzey aktif madde	E (kwhsaat/kg yüzey aktif madde)	φ (%)	SEET, kwhsaat/kg Fe
SDS	0,51	1677	0,00394
DBS	0,0001	1510	0,00412

5.4. Endüstriyel Bir Uygulama; Deterjan Endüstrisi Atıksularının Peroksi-Elektrokoagülasyon Yöntemiyle Arıtılması

5.4.1. Fabrika ve arıtma tesisi bilgisi

Unilever San Tic.Türk A.Ş 1975 yılında Dilovası tesislerinde üretime başlamış olup ev ve kişisel bakım ürünleri üretmektedir. Başlıca ürünler arasında; Omo, Rinso, Domestos, Yumoş, Cif, Elidor, Dow ve Clear'dir. Üretim tesisinde 400 personel çalışmaktadır. Yıllık üretim kapasitesi 350.000 ton/yıl'dır. Tesis ana hatları ile likit deparman, kozmetik departman, toz deterjan ve sulfonasyon departmanlarından oluşmaktadır. Tüm üretim proseslerinden toplam 250 m³/gün atıksu çıkışı olmakta ve atıksu kirlilik yükü KOI 8.000 ile 15.000 mg/L arasında değişmektedir. Atıksu arıtma tesisinin kapasitesi 300 m³/gün'dür. Atıksu arıtma tesisi kimyasal + biyolojik arıtma tesisi bölümlerinde oluşmaktadır. Kimyasal arıtma tesisinde kireç, alüminyumsülfat ve polielektrolit kullanılmakta ve arıtma verimliliği %80 civarındadır. Kimyasal arıtma tesisinde 6'şar m³ hacimde hızlı karıştıma 1 ve 2, 18 m³ hacimde yavaş karıştırma ve 90m³ hacimde çöktürme havuzu bulunmaktadır. Kimyasal olarak arıtılan atık suyun KOI değeri 1000 ile 2000 mg/L arasına indirilmektedir. Kimyasal olarak arıtılan atıksular biyolojik arıtma tesisine gönderilmektedir. Biyolojik arıtma tesisi hacmi 750m³'tür. Biyolojik arıtma tesisi hava ihtiyacı blowerlar ile sağlanmaktadır. Su içinde organik maddeler mikroorganizmalar tarafından tüketilmektedir ve nihai arıtma sağlanmış olmaktadır. Arıtım sonucunda çıkan arıtılmış su KOI değeri 80 ile 150 mg/L arasındadır. Toplam arıtma verimi %95-98 arasındadır. Çalışmalar Unilever firmasının Gebze Deterjan fabrikalarının atıksu arıtma tesisi girişinden alınan numunelerde yürütülmüştür.

5.4.2. Materyal ve metod

Yüzey aktif madde içeren deterjan fabrikası atıksuyu kesikli bir sistemde elektrolitik bir hücrede oksidasyona tabii tutulmuşlardır. Kesikli reaktör sistemi Şekil 5.3.'te görülmektedir. Demir tuzları elektrodların bozunmasına sebep olarak; zaman ve enerji kaybı yaratırlar. Anotda tuz oluşumunu engellemek bu etkiyi azaltır. Aynı deney şartlarını sağlamak ve pasivasyonun önüne geçmek için elektrodlar seyreltik

HCl çözeltisi (1+1) ile her deney sonrasında temizlenir ve çok iyi derecede saf su ile yıkanır. Deneylerdeki iletkenlik ayarlaması NaCl ile, pH ayarı ise HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak yapılmıştır.

Elektrokoagülasyon sonrasında çözeltide; kolloidal ferrik oksid-hidroksiller oluşarak sarımsı kahverengi tonda renk verirler. Arıtma sırasında oluşan çamur çözeltilerden filtrasyon yöntemiyle ayrılır. Filtrasyonda Whatman filtre kağıdı (gözenek boyutu 11µm) kullanılır. Çözeltiye deterjan analizi, AKM, KOI yapılır. KOI hazır kitlerle; yüzey aktif madde analizleri ve AKM ise; “Su ve Atıksu İncelemelerinde Standart Metodlar”dan yararlanılmıştır [166].

Deterjan fabrikası atıksuyunun karakterizasyonu Tablo 5.52.’de verilmiştir.

Tablo 5.52. Deterjan fabrikası atıksuyunun karakterizasyon sonuçları

pH	11,02
KOI	6155
Toplam Fosfor (mg/L)	1,64
AKM (mg/L)	492
Deterjan Konsantrasyonu (mg/L)	9,96

5.4.2.1. Peroksikoagülasyonla oksidasyon prosesi

Peroksi-elektrokoagülasyon ünitesi; paralel bağlı elektrodlar, doğrusal akım güç kaynağı ile ampermetre ve voltmetre ünitelerinden oluşmaktadır. Atıksuya batırılan demir anod ve katod; paralel olarak birbirine 3,5cm, 3cm ve 3cm aralıkla bağlı 3 adet plakadan hazırlanmış bir ünitedir. Reaktör hacmi 500mL’dir. Her bir plakanın ebatı 15 x 8 x 0.2 cm³ olup; her bir plakanın çözeltiye batan toplam alanı 0.108 m²’dir. Karıştırma ünitesinin iyi bir homojenizasyon sağlaması için 100 devir/dakika’lık bir karıştırma hızı uygulanmıştır. Çalışmalar 298 K’de yapılmıştır. Deneylerde kullanılan doğrudan güç kaynağı 0-15V ve 0-3A arasında çalışmaktadır.

Çalışmanın başında numunelerde; pH ve iletkenlik istenen seviyeye getirilerek; elektrodlar reaktör içindeki yerine yerleştirilmiştir. Elektrokoagülasyon sistemine H_2O_2 istenen oranda ilave edilmiş ve doğru akım kaynağı ile akım verilerek reaksiyonun belirlenen sürede gerçekleşmesi sağlanır. Deneylerdeki iletkenlik ayarı NaCl ile, pH ayarı ise HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak yapılmıştır.

5.4.2.2. Elektrofenton yöntemiyle oksidasyon

Elektrofenton yönteminde katod olarak grafit kullanılarak; grafit yüzeye verilen O_2 ile oksidasyon ortamında H_2O_2 oluşturulmuştur. Deneyde oksijen tankından gelen ince borunun üzerine aynı çapta 5 adet delik açılmıştır. Yüzey aktif madde içeren çözeltiler kesikli sistemde elektrolitik bir hücrede oksidasyona tabii tutulmuşlardır. Kesikli deneysel şema Şekil 5.3.'teki gibidir. Elektrokoagülasyon ünitesi; paralel bağlı elektrodlar, doğrusal akım güç kaynağı ile ampermetre ve voltmetreden oluşmaktadır.

Atıksuya batırılan demir anod ve grafit katod; paralel olarak birbirine 3,5cm, 3cm ve 3cm aralıkla bağlı 3 adet plakadan hazırlanmış bir ünedir. İki adet demir plakanın ebatı $15 \times 8 \times 0.2 \text{ cm}^3$; grafit plakanın ebatı ise; $16 \times 8 \times 1 \text{ cm}^3$ 'tür. Her bir plakanın çözeltiye batan toplam alanı 0.108 m^2 'dir. Karıştırma ünitesinde iyi bir homojenizasyon sağlanması için 100 devir/dakika'lık bir karıştırma hızı uygulanmış; 298 K de elektrokoagülasyon deneyleri yapılmıştır. Deneylerde kullanılan doğrudan güç kaynağı ile 0-15V ve 0-3A aralığında sonuç alınmıştır.

Çalışmanın başında yüzey aktif madde içeren çözelti reaktörde hazırlanır; pH ve iletkenlik istenen seviyeye getirilir. Elektrodlar reaktördeki yerine yerleştirilir. Elektrokoagülasyon sistemine O_2 istenen debide (L/dk.) ilave edilir. Doğru akım kaynağı ile reaksiyonun belirlenen sürede gerçekleşmesi sağlanır.

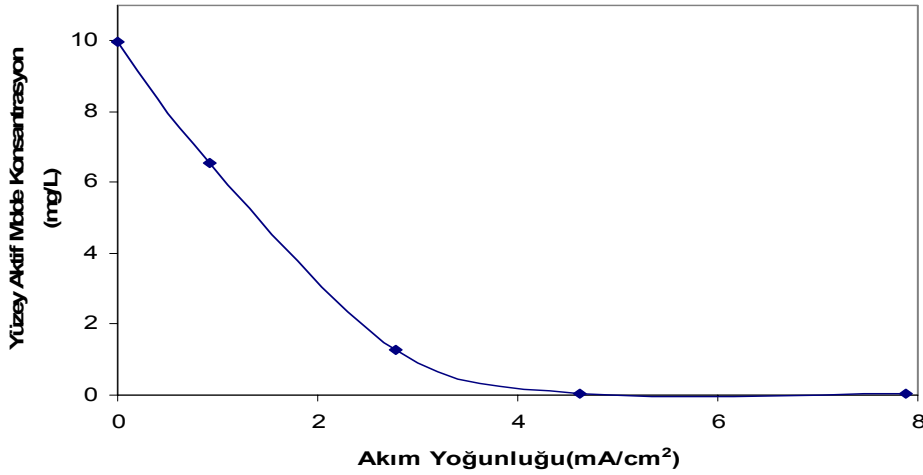
5.4.3. Deneysel bulgular

5.4.3.1. Peroksi-Elektrokoagülasyon yöntemiyle arıtılması

Tablo 5.53. ve Şekil 5.57.'de deterjan endüstrisi atıksuyunun peroksi-elektrokoagülasyon yöntemi uygulanmasıyla; yüzey aktif madde oksidasyonu üzerine akım yoğunluğunun etkisi görülmektedir. Tablo ve Şekil den görüldüğü gibi atıksudaki yüzey aktif madde konsantrasyonu 4,63 mA/cm² akım yoğunluğunda, 20 dakika elektroliz süresi sonunda 9,96 mg/L'den 0,045mg/L'ye düşmüştür.

Tablo 5.53. Deterjan endüstrisi atıksuyunda yüzey aktif madde konsantrasyonunun akım yoğunluğu ile değişimi

Akım Yoğunluğu(mA/cm ²)	0	0,93	2,78	4,63	7,87
Yüzey Aktif Madde Konsantrasyon (mg/L)	9,96	6,532	1,272	0,045	0,022
Yüzey Aktif Madde Giderme Konsantrasyonu(%)	100,00	34,42	87,23	99,55	99,78

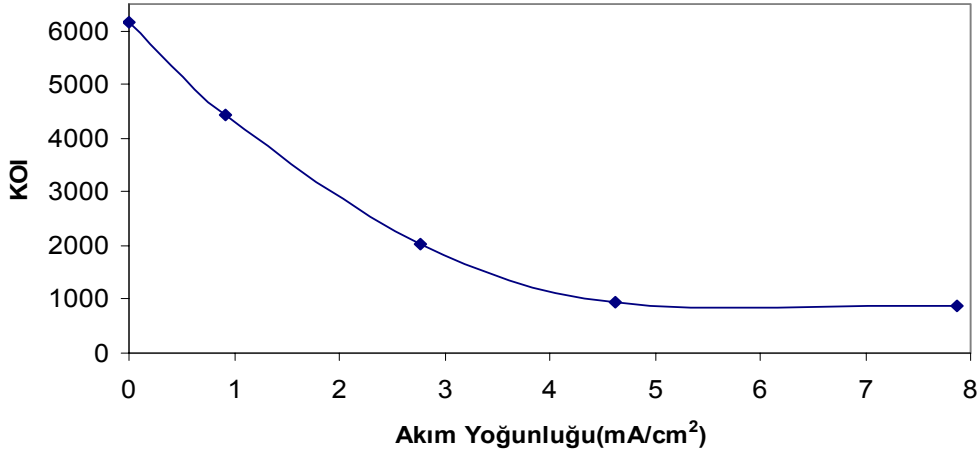


Şekil 5.57. Deterjan endüstrisi atıksuyunda yüzey aktif madde konsantrasyonunun akım yoğunluğu ile değişimi [pH 3, 0,5 g/L, NaCl, H₂O₂ 80 mg/L, elektroliz süresi 20 dk, bekleme süresi 4 saat]

Atıksuyun KOI değeri 6155mg/L'dir. Tablo 5.54. ve Şekil 5.58.'de görüldüğü gibi; 20 dakika elektroliz süresi sonunda 4,63mA/cm² akım yoğunluğunda KOI değeri 935 mg/L'ye düşmüş olup; % 85'lik bir arıtma verimi sözkonusudur. Çalışmada maksimum akıma karar verilmiştir.

Tablo 5.54. Deterjan endüstrisi atıksuyunda KOI'nin akım yoğunluğu ile değişimi

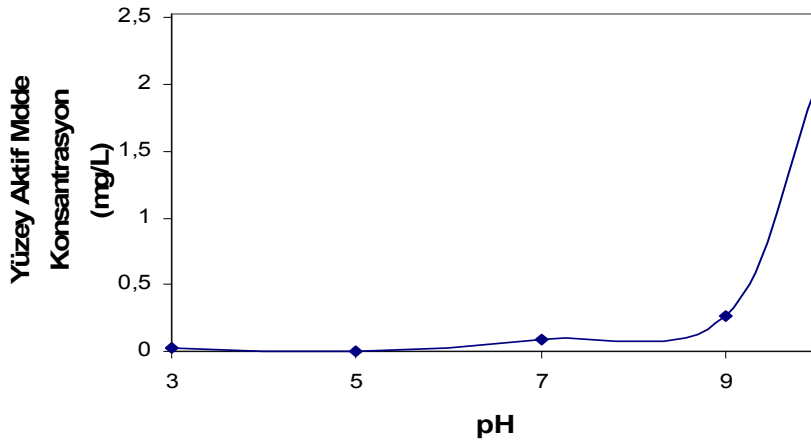
Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	0	0,93	2,78	4,63	7,87
KOI	6155	4450	2040	935	880
KOI giderme verimi(%)	0	27,70	66,86	84,81	85,70

Şekil 5.58. Deterjan endüstrisi atıksuyunda KOI'nin akım yoğunluğu ile değişimi [pH 3, 0,5 g/L NaCl, H₂O₂ 80 mg/L, elektroliz süresi 20 dk, bekleme süresi 4 saat]

İlk pH'nin etkisi incelenmiştir. Tablo 5.55. ve Şekil 5.59.'da peroksi-elektrokoagülasyon yöntemiyle deterjan atıksuyundaki; yüzey aktif maddenin oksidasyonu üzerine pH'nin etkisi görülmektedir. Şekil 5.59.'dan görüldüğü gibi, peroksi-elektrokoagülasyonda pH 5 değerinde atıksudaki yüzey aktif madde tamamen oksitlenmektedir. pH yükseldikçe oksidasyon verimi düşmektedir. Bu sonuç SDS oksidasyonunda bulunmuş olan optimum pH değeri ile uyumludur.

Tablo 5.55. Deterjan endüstrisi atıksuyunun peroksi elektrokoagülasyon ile arıtılmasında yüzey aktif madde konsantrasyonunun pH ile değişimi

pH	3	5	7	9	10,02
Yüzey Aktif Madde Konsantrasyon (mg/L)	0,023	0	0,082	0,262	2,051
Yüzey Aktif Madde Giderme Konsantrasyonu (%)	99,77	100,00	99,18	97,37	79,41

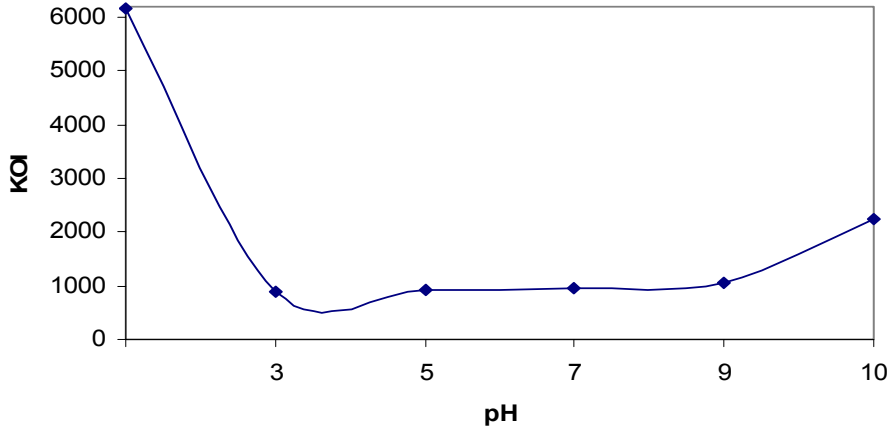


Şekil 5.59. Deterjan endüstrisi atıksuyunun peroksi elektrokoagülasyon ile arıtılmasında yüzey aktif madde konsantrasyonunun pH ile değişimi [i:7,87mA/cm², 0,5g/L NaCl, H₂O₂ 80mg/L, elektroliz süresi 20 dk., bekleme süresi 4 saat]

Tablo 5.56. ve Şekil 5.60.'da peroksi-elektrokoagülasyon yöntemiyle deterjan endüstrisi atıksuyundaki; KOI değişimi üzerine pH'ın etkisi görülmektedir. Burada da yüzey aktif madde konsantrasyonunun pH ile değişimine benzer olarak pH 9 değerine kadar KOI en düşük değerine ulaşmakta, pH 9'dan sonra ise KOI artmaktadır. pH (3-9) aralığında peroksi-elektrokoagülasyon ile 6155 değerinden 880 değerine kadar düşürülebilmektedir. Atıksudaki KOI, yüzey aktif madde ile birlikte suda mevcut bulunan diğer organik maddelerden ileri gelmektedir.

Tablo 5.56. Deterjan endüstrisi atık suyunun peroksi elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılmasında KOI değerinin pH ile değişimi

pH	11,02	3	5	7	9	10,02
KOI	6155	880	925	955	1045	2255
KOI giderme verimi	0	85,70	84,97	84,48	83,02	63,36

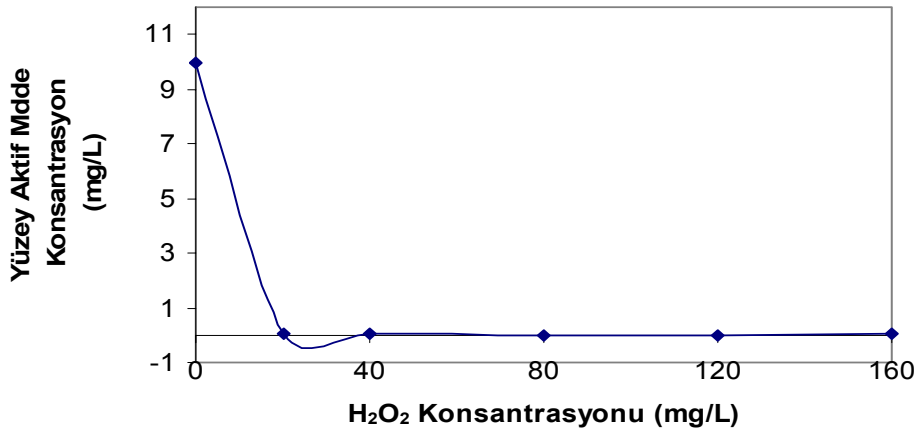


Şekil 5.60. Deterjan endüstrisi atık suyunun peroksi elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılmasında KOI değerinin pH ile değişimi [i:7,87mA/cm², 0,5g/L NaCl, H₂O₂ 80mg/L, elektroliz süresi 20 dk., bekleme süresi 4 saat]

Deterjan endüstrisi atıksuyunun peroksi-elektrokoagülasyon yöntemiyle arıtılmasında H₂O₂ konsantrasyonunun etkisi Tablo 5.57 ile Tablo 5.58 ve Şekil 5.61. ile Şekil 5.62.'de verilmiştir. Tablo ve Şekillerden görüldüğü gibi, yüzey aktif madde konsantrasyonunun ve KOI'nin değişimi üzerine H₂O₂ konsantrasyonunun önemli bir etkisi yoktur. Bu sonuç; peroksi-elektrokoagülasyon işleminde oksidasyondan daha çok elektrokoagülasyon prosesinin etkili olduğu veya oksidasyon için 20mg/L gibi düşük konsantrasyonlarda hidrojen peroksit gerektiğini göstermektedir.

Tablo 5.57. Deterjan endüstrisi atık suyunun peroksi elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılmasında yüzey aktif madde konsantrasyonunun H₂O₂ konsantrasyonu ile değişimi

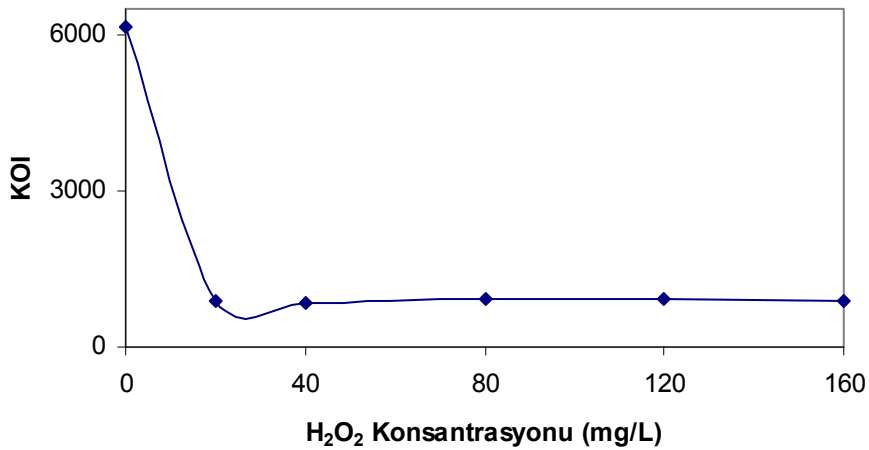
H ₂ O ₂ Konsantrasyonu (mg/L)	0	20	40	80	120	160
Yüzey aktif madde konsantrasyonu(mg/L)	9,96	0,073	0,058	0	0,011	0,021
Yüzey Aktif Madde Giderme Konsantrasyonu (%)	0	99,27	99,42	100,00	99,89	99,79



Şekil 5.61. Deterjan endüstrisi atık suyunun peroksi elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılmasında yüzey aktif madde konsantrasyonunun H₂O₂ konsantrasyonu ile değişimi [i:7,87mA/cm²; pH 5, 0,5g/L NaCl, elektroliz süresi 20 dk., bekleme süresi 4 saat]

Tablo 5.58. Deterjan endüstrisi atık suyunun peroksi elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılmasında KOI değerinin hidrojen peroksit konsantrasyonuna olan etkisi

H ₂ O ₂ Konsantrasyonu (mg/L)	0	20	40	80	120	160
KOI	6155	900	850	925	905	900
KOI giderme verimi (%)	0	85,38	86,19	84,97	85,30	85,38



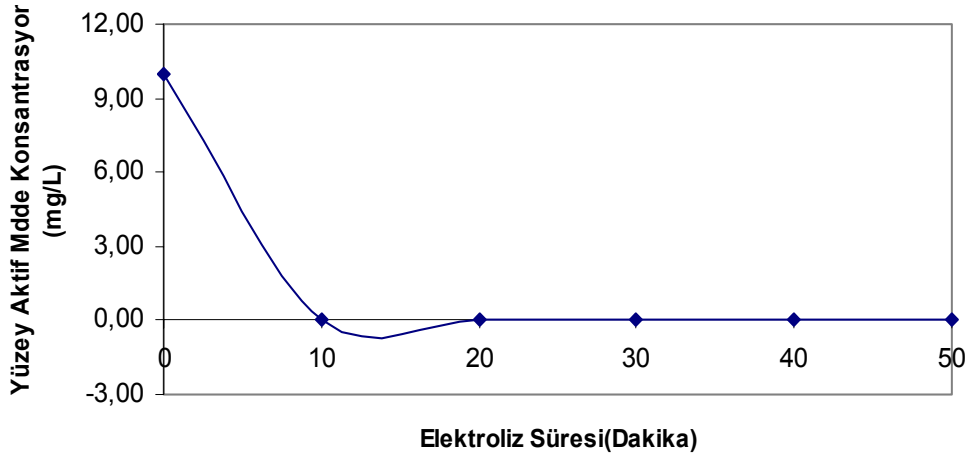
Şekil 5.62. Deterjan endüstrisi atık suyunun peroksi elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılmasında KOI değerinin hidrojen peroksit konsantrasyonuna olan etkisi [i:7,87mA/cm²; pH 5, 0,5g/L NaCl, elektroliz süresi 20 dk., bekleme süresi 4 saat]

Çalışma sonucunda H_2O_2 konsantrasyonunun aynı kalmasına yani 80mg/L olmasına karar verilmiştir.

Tablo 5.59. ile Tablo 5.60. ve Şekil 5.63. ve Şekil 5.64.'de deterjan endüstrisi atıksuyunun arıtılmasında elektroliz süresinin etkisi görülmektedir. Gerek yüzey aktif maddenin, gerekse KOI'nin gideriminde elektroliz süresinin önemli bir etkisinin olmadığı anlaşılmaktadır. Bu sonuç peroksi-elektrokoagülasyon yönteminin deterjan atıksuyundaki yüzey aktif madde ve diğer organik maddelerin çok hızlı bir şekilde ayrıştırıldığını göstermektedir. Çalışma sonucunda elektroliz süresinin 30 dakika olmasına karar verilmiştir.

Tablo 5.59. Deterjan endüstrisi atık suyunun peroksi elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılmasında yüzey aktif madde konsantrasyonunun elektroliz süresi ile değişimi

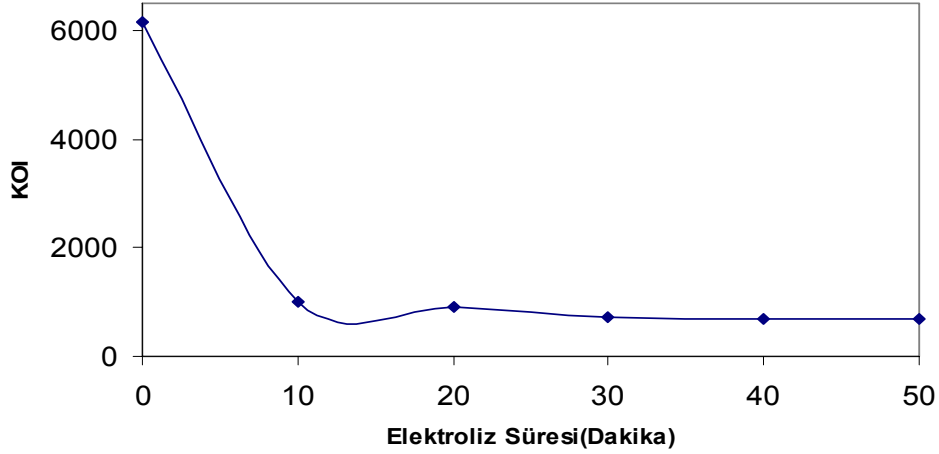
Elektroliz Süresi(dakika)	0	10	20	30	40	50
Yüzey aktif madde konsantrasyonu (mg/L)	9,96	0,06	0	0	0,027	0,008
Yüzey Aktif Madde Giderme Konsantrasyonu (%)	0,00	99,40	100,00	100,00	99,73	99,92



Şekil 5.63. Deterjan endüstrisi atık suyunun peroksi elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılmasında yüzey aktif madde konsantrasyonunun elektroliz süresi ile değişimi [i:7,87mA/cm², H_2O_2 80mg/L, pH 5, 0,5g/L NaCl, bekleme süresi 4 saat]

Tablo 5.60. Deterjan endüstrisi atık suyunun peroksi elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılmasında KOI değerinin elektroliz süresine olan etkisi

Elektroliz Süresi (dakika)	0	10	20	30	40	50
KOI	6155	1005	925	725	700	700
KOI giderme verimi (%)	0	83,67	84,97	88,22	88,63	88,63



Şekil 5.64. Deterjan endüstrisi atık suyunun peroksi elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılmasında KOI değerinin elektroliz süresine olan etkisi [$i:7,87\text{mA/cm}^2$, H_2O_2 80mg/L, pH 5, 0,5g/L NaCl, bekleme süresi 4 saat]

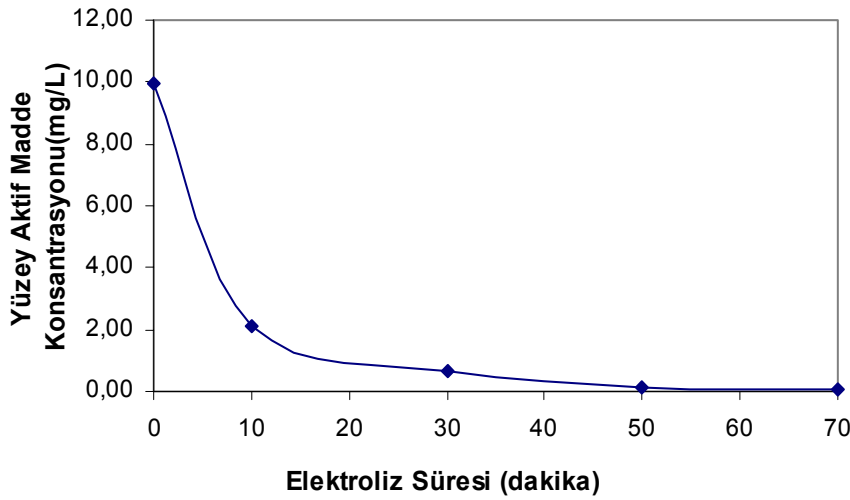
Bekleme süresiyle KOI arasındaki değişimi incelemek amacıyla; $i:7,87\text{mA/cm}^2$, (maksimum akım yoğunluğunda); H_2O_2 80mg/L, pH 5'te, 0,5g/L NaCl, elektroliz süresi 30dk.'da, bekleme süresi 4 saat ve 1 gün olarak iki deney yapılarak sonuçlar irdelenmiştir. Bekleme süresi 4saat iken KOI değeri 6000'ler seviyesinden 1200'lere inmiş; bekleme süresi 1 güne çıkarıldığında KOI değeri 725 seviyesine düşmüştür.

5.4.3.2. Deterjan endüstrisi atıksularının elektrofenton yöntemiyle arıtılması

Tablo 5.61. ile Tablo 5.62. ve Şekil 5.65. ile Şekil 5.66.'da elektrofenton yöntemiyle deterjan endüstrisi atıksuyunun arıtılmasında elektroliz süresinin yüzey aktif madde konsantrasyonu ve KOI değerlerinin elektroliz ile değişimi verilmiştir. Tablo ve Şekiller incelenecek olursa, yüzey aktif madde ve KOI konsantrasyonlarının süreye bağlı olarak benzer şekilde azaldıkları görülür. Yeterli bir arıtma veriminin sağlanabilmesi için 30 dakikalık bir elektroliz süresinin gerektiği anlaşılmıştır.

Tablo 5.61. Elektrofenton yöntemiyle deterjan atıksuyu arıtımında elektroliz süresinin konsantrasyona olan etkisi

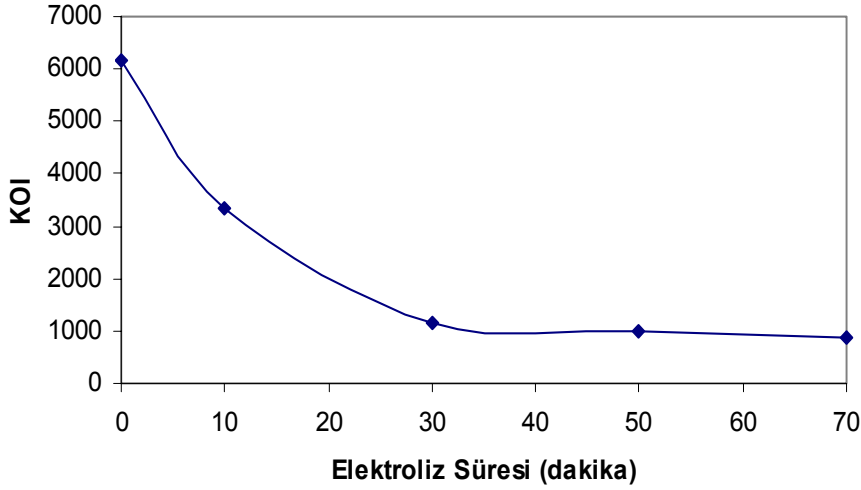
Elektroliz Süresi (dakika)	0	10	30	50	70
Yüzey aktif madde konsantrasyonu (mg/L)	9,96	2,09	0,66	0,11	0,08
Yüzey Aktif Madde Giderme Konsantrasyonu (%)	0	79,01	93,35	98,87	99,20



Şekil 5.65. Elektrofenton yöntemiyle deterjan atıksuyu arıtımında elektroliz süresinin yüzey aktif madde konsantrasyonuna olan etkisi [0,5g/L NaCl, pH 5, 1L/dk. O₂ debisi, i:7,87mA/cm², bekleme süresi 1gün]

Tablo 5.62. Elektrofenton yöntemiyle deterjan atıksuyu arıtımında elektroliz süresinin KOI'ye olan etkisi

Elektroliz Süresi (dakika)	0	10	30	50	70
KOI	6155	3350	1145	990	890
KOI giderme verimi (%)	0	45,57	81,40	83,92	85,54

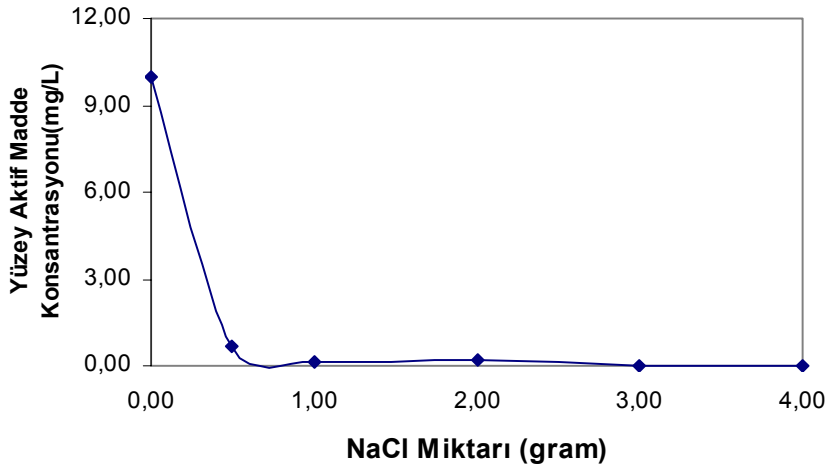


Şekil 5.66. Elektrofenton yöntemiyle deterjan atıksuyu arıtımında elektroliz süresinin KOI'ye olan etkisi [0,5g/L NaCl, pH 5, 1L/dk. O₂ debisi, i:7,87mA/cm², bekleme süresi 1gün]

İletkenliğin etkisi incelenmiştir. Deterjan endüstrisi atıksuyunun elektrofenton yöntemiyle arıtılmasında çözelti iletkenliğini sağlamak için ilave edilen NaCl miktarının, atıksudaki yüzey aktif madde ve KOI konsantrasyonlarına etkisi Tablo 5.63. ile Tablo 5.64. ve Şekil 5.67. ile Şekil 5.68.'de verilmiştir. Tablo ve Şekillerin incelenmesinden görüleceği gibi, 1g/L NaCl ilavesiyle yeterli bir arıtım sağlanabilmektedir.

Tablo 5.63. Elektrofenton yöntemiyle deterjan atıksu arıtımında iletkenliğin konsantrasyona olan etkisi

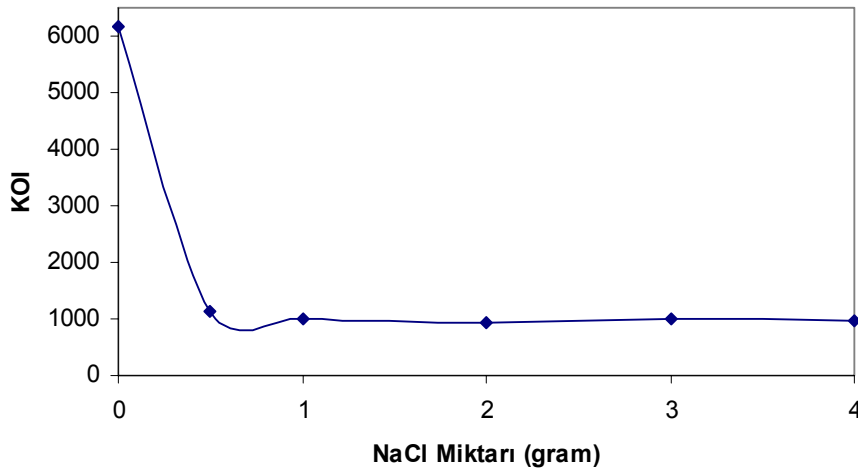
NaCl Miktarı(gram)	0,00	0,50	1,00	2,00	3,00	4,00
Yüzey aktif madde konsantrasyonu (mg/L)	9,96	0,66	0,11	0,17	0	0
Yüzey Aktif Madde Giderme Konsantrasyonu (%)	0	93,35	98,89	98,30	100	100



Şekil 5.67. Elektrofenton yöntemiyle deterjan atıksuyu arıtımında iletkenliğin konsantrasyona olan etkisi [pH:5, $i:7,87\text{mA/cm}^2$, 1L/dakika oksijen debisi, elektroliz süresi 30dk., bekleme süresi 1gün]

Tablo 5.64. Elektrofenton yöntemiyle deterjan atıksuyu arıtımında iletkenliğin KOI'ye olan etkisi

NaCl Miktarı(gram)	0	0,5	1	2	3	4
KOI	6155	1145	990	930	990	960
KOI giderme verimi(%)	0	81,40	83,92	84,89	83,92	84,40

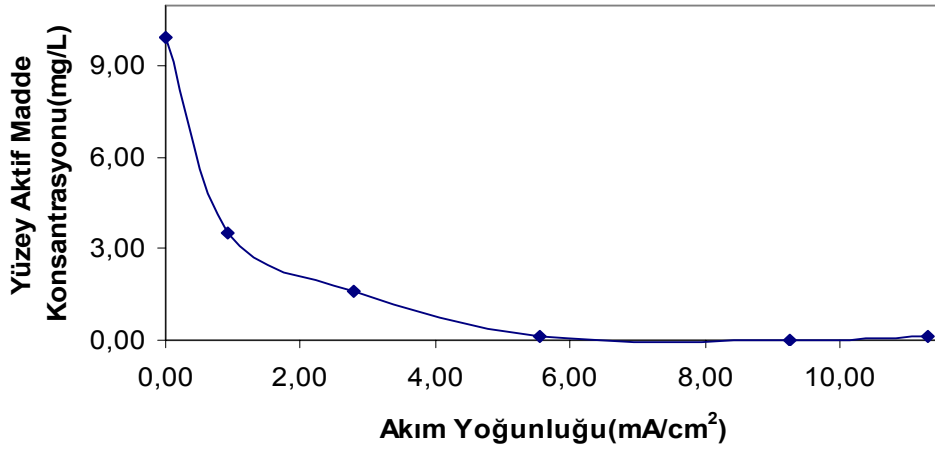


Şekil 5.68. Elektrofenton yöntemiyle deterjan atıksuyu arıtımında iletkenliğin KOI'ye olan etkisi [pH:5, $i:7,87\text{mA/cm}^2$, 1L/dakika oksijen debisi, elektroliz süresi 30dk., bekleme süresi 1gün]

Elektrofenton yöntemiyle deterjan atıksuyunun arıtılmasında akım yoğunluğunun, yüzey aktif madde ve KOI konsantrasyonuna etkisi Tablo 5.65. ile Tablo 5.66. ve Şekil 5.69. ile Şekil 5.70.'de verilmiştir. Tablo ve Şekillerin incelenmesinden görüleceği gibi $9,26\text{mA/cm}^2$ 'lik akım yoğunluğunun yeterli arıtım sağlayabileceği anlaşılmaktadır.

Tablo 5.65. Elektrofenton yöntemiyle deterjan atıksu arıtımında akım yoğunluğunun yüzey aktif madde konsantrasyonuna olan etkisi

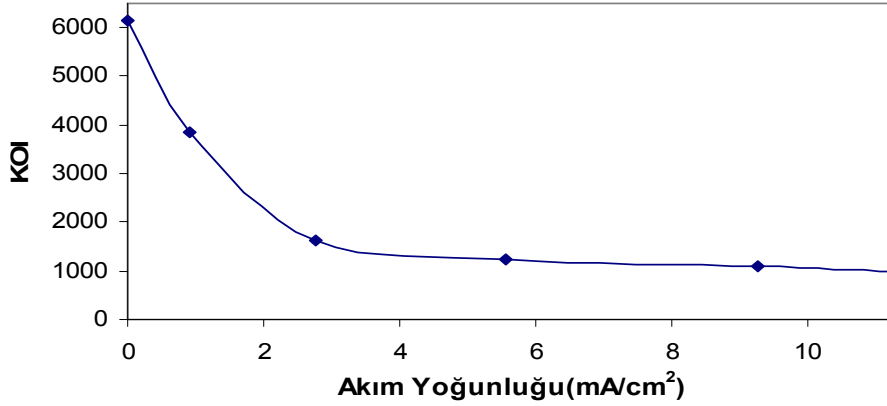
Akım Yoğunluğu(mA/cm^2)	0,00	0,93	2,78	5,56	9,26	11,30
Yüzey Aktif Madde Konsantrasyon (mg/L)	9,96	3,54	1,63	0,15	0,02	0,11
Yüzey Aktif Madde Giderme Konsantrasyonu(%)	0	64,46	83,66	98,46	99,77	98,89



Şekil 5.69. Elektrofenton yöntemiyle deterjan atıksu arıtımında akım yoğunluğunun konsantrasyona olan etkisi [1g/L NaCl, pH:5, 1L/dk. oksijen debisi, elektroliz süresi 30dk., bekleme süresi 1gün]

Tablo 5.66. Elektrofenton yöntemiyle deterjan atıksuyu arıtımında akım yoğunluğunun KOI'ye olan etkisi

Akım Yoğunluğu(mA/cm^2)	0	0,93	2,78	5,56	9,26	11,30
KOI	6155	3840	1620	1230	1090	990
KOI giderme verimi	0	37,61	73,68	80,02	82,29	83,92

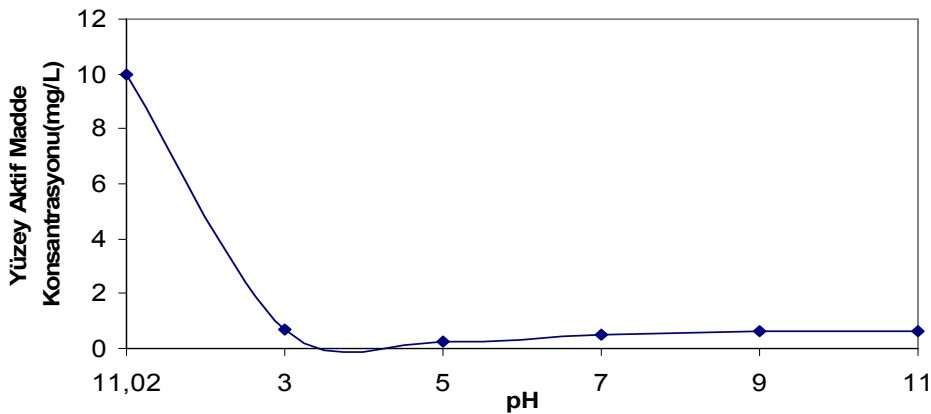


Şekil 5.70. Elektrofenton yöntemiyle deterjan atıksuyu arıtımında akım yoğunluğunun KOI'ye olan etkisi [1g/L NaCl, pH:5, 1L/dk. oksijen debisi, elektroliz süresi 30dk., bekleme süresi 1gün]

Tablo 5.67. ile Tablo 5.68. ve Şekil 5.71. ile Şekil 5.72.'de elektrofenton yöntemiyle deterjan atıksularının arıtılmasında pH'nın, yüzey aktif madde ve KOI giderimine etkisi görülmektedir. Tablo ve Şekillerin incelenmesinden pH (3-11) aralığında arıtma yapılabileceği sonucu çıkarılabilir. pH'nın 5 olmasına karar verilmiştir.

Tablo 5.67. Elektrofenton yöntemiyle deterjan atıksu arıtımında pH'nın yüzey aktif madde konsantrasyonuna olan etkisi

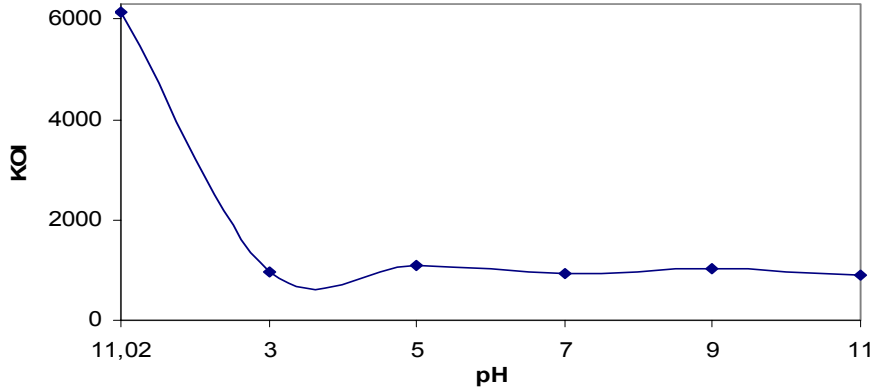
pH	11,02	3	5	7	9	11
Yüzey Aktif Madde Konsantrasyon (mg/L)	9,96	0,72	0,22	0,51	0,61	0,62
Yüzey Aktif Madde Giderme Konsantrasyonu (%)	0	92,73	97,76	94,88	93,85	93,77



Şekil 5.71. Elektrofenton yöntemiyle deterjan atıksu arıtımında pH'nın yüzey aktif madde konsantrasyonuna olan etkisi [1g/L NaCl, 1L/dk. oksijen debisi, i:9,26 mA/cm² akım yoğunluğu; elektroliz süresi 30dk., bekleme süresi 1gün]

Tablo 5.68. Elektrofenton yöntemiyle deterjan atıksuyu arıtımında pH'ın KOI'ye olan etkisi

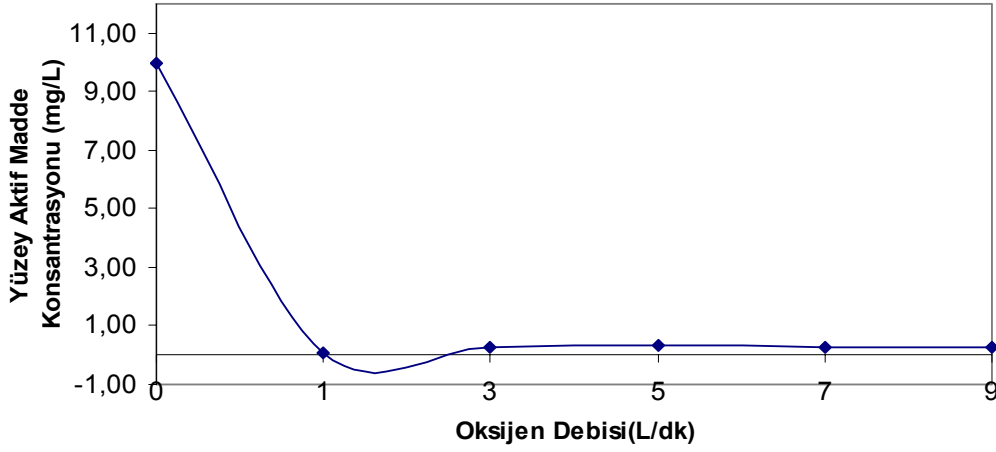
pH	11,02	3	5	7	9	11
KOI	6155	980	1090	945	1035	890
KOI giderme verimi (%)	0	84,08	82,29	84,65	83,18	85,54

Şekil 5.72. Elektrofenton yöntemiyle deterjan atıksuyu arıtımında pH'ın KOI'ye olan etkisi [1g/L NaCl, 1L/dk. oksijen debisi, i: 9,26 mA/cm² akım yoğunluğu; elektroliz süresi 30dk., bekleme süresi 1gün]

Elektrofenton yöntemiyle deterjan endüstrisi atıksuyunun arıtılmasında oksijen debisinin yüzey aktif madde ve KOI konsantrasyonu değişimi üzerine etkisi Tablo 5.69. ile Tablo 5.70. ve Şekil 5.73. ile Şekil 5.74.'de verilmiştir. Tablo ve Şekillerin incelenmesinden; yeterli arıtma verimi için oksijen debisinin 3 L/dakika olması gerekmektedir.

Tablo 5.69. Elektrofenton yöntemiyle deterjan atıksu arıtımında oksijen debisinin yüzey aktif madde konsantrasyonuna olan etkisi

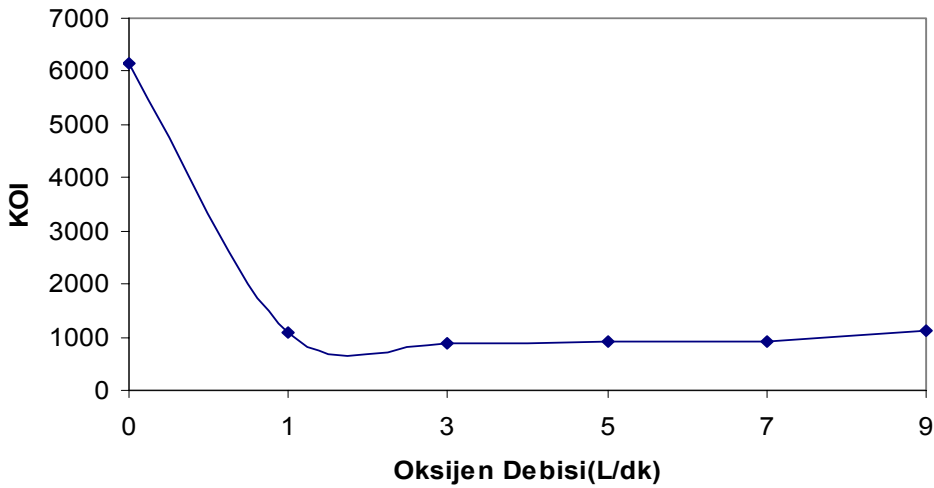
Oksijen Debisi (L/dk)	0	1	3	5	7	9
Yüzey aktif madde konsantrasyonu (mg/L)	9,96	0,06	0,25	0,34	0,30	0,28
Yüzey Aktif Madde Giderme Konsantrasyonu (%)	0	99,45	97,47	96,62	96,99	97,18



Şekil 5.73. Elektrofenton yöntemiyle deterjan atıksu arıtımında oksijen debisinin yüzey aktif madde konsantrasyonuna olan etkisi [i: 9,26 mA/cm² akım yoğunluğu, 1g/L NaCl, pH:5, 1A akım; elektroliz süresi 30dk., bekleme süresi 1gün]

Tablo 5.70. Elektrofenton yöntemiyle deterjan atıksuyu arıtımında oksijen debisinin KOI'ye olan etkisi

Oksijen Debisi (L/dk)	0	1	3	5	7	9
KOI	6155	1090	890	910	930	1105
KOI giderme verimi(%)	0	82,29	85,54	85,22	84,89	82,05



Şekil 5.74. Elektrofenton yöntemiyle deterjan atıksuyu arıtımında oksijen debisinin KOI'ye olan etkisi [i: 9,26 mA/cm² akım yoğunluğu, 1g/L NaCl, pH:5, 1A akım; elektroliz süresi 30dk., bekleme süresi 1gün]

5.5. SDS ve DBS Giderme Teknolojilerinin Kıyaslanması

Deterjan içerikli atıksularla yapılmış pek çok çalışma literatürde mevcuttur. Tablo 5.71.'de yüzey aktif madde içeren atıksulara uygulanan başlıca teknolojiler ile giderme verimleri, çalışma süreleri ve başlangıç konsantrasyonlarını içeren bir kıyas tablosu sunulmuştur.

Tablo incelendiğinde en yüksek giderme veriminin foto fenton, ultrasonik ışığa, elektrokimyasal oksidasyon, fenton prosesi, elektrokatalitik oksidasyon uygulandığında elde edilmiştir. Giderme verimleri % (80-100) aralığındadır. Çalışmada uygulanan peroksikoagülasyon ve elektrofenton metodlarıyla % (52-100) aralığında yüksek giderme verimleri elde edilmiştir.

Çalışma süreleri 10 saniyeden 120 saate kadar geniş bir aralıkta uygulanmıştır. En yüksek giderimlerin elde edildiği foto fentonda süre 2 saat iken, ultrasonik ışığının uygulandığı çalışmada süre 240 dakikadır. Peroksikoagülasyonun uygulandığı çalışmada 10dakika ve 1 dakika yeterli olmuş, elektrofenton uygulamasında 15 dakika ve 10 saniye gibi kısa çalışma sürelerinde yüksek giderme verimleri elde edilmiştir.

Başlangıç konsantrasyonları 10mg/L-4000mg/L aralığındadır. Seçilen başlangıç konsantrasyonlarının genellikle 100mg/L nin altında iken yüksek giderme verimleri elde edilmiştir. 20mg/L başlangıç konsantrasyonunda 2saat sürede foto fenton prosesiyle %90 giderme verimi elde edilmiştir. Başka bir çalışmada 10mg/L konsantrasyonla, 10dakikada elektrokimyasal oksidasyon ile %90 giderme verimi alınmıştır. SDS ve DBS içeren çalışmada 60mg/L ve 10mg/L başlangıç konsantrasyonlarıyla 10saniye-15dakika aralığındaki sürelerle yüksek giderme verimleri elde edilmiştir.

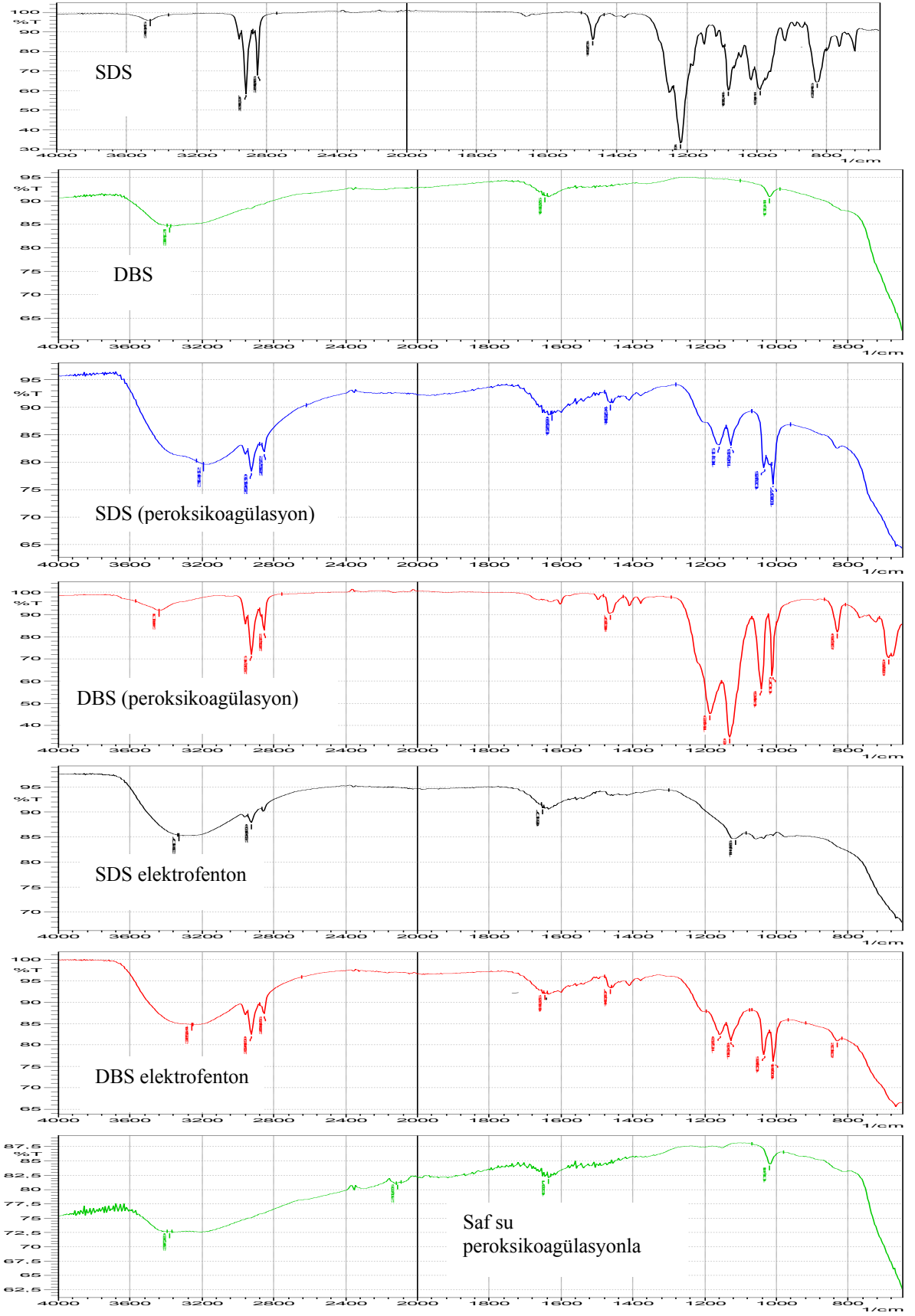
Tablo 5.71. Makale çalışmalarından elde edilen sonuçların kıyas tablosu

Kullanılan madde	Uygulanan Metod	Giderme Verimi (%)	Çalışma süresi	Başlangıç konsantrasyonu (mg/L)	Referans numarası
SDS, DBS	Foto-fenton	80-90	2saat	20	6
DBS	Elektrokimyasal oksidasyon	56	1saat		12
Anyonik endüstriyel atıksu	İleri oksidasyon prosesi	80	1saat		25
SDS	Fenton benzeri ileri oksidasyon prosesleri	63	1saat	1000	31
SDBS	Ultrasonik ışınma	96 79 51	240dk.	15 30 100	32
SDBS	Elektrokimyasal oksidasyon		4saat	0,3gr./dm ³	34
LAS,SLES	Elektrokimyasal oksidasyon	90 95 100	10dk. 10dk. 4dk.	10 50 300	95
ABS,LAS	Fenton prosesi	95	50dk.	10	109
Sentetik yıkama suyu (DBS)	Elektrokatalitik oksidasyon	90	60dk.		111
LAS	Fenton oksidasyonu ve aerobik proses	90	40dk.	230	121
LAS	Elektrokimyasal oksidasyon	90		50	141
SDS	Foto oksidatif bozunum	80	6saat		167
SDS	Karışık fakültatif anaeroblar	100	120saat	4000	173
NaDBS	Biyosorpsiyon prosesleri	48	3saat	100	174
SDS	Peroksikoagülasyon	81,66 100	10dk. 10dk.	60 10	Tezde
DBS	Peroksikoagülasyon	100 100	1dk. 1dk.	60 10	Tezde
SDS	Elektrofenton	40 95	15dk. 15dk.	60 10	Tezde
DBS	Elektrofenton	100 100	10sn. 10sn.	60 10	Tezde

5.6. SDS ve DBS İle Yapılan Deneylerden Elde Edilen Çamurların IR Analizi

7 adet anamuneye FT-IR analizi ile sonuç alınmıştır.

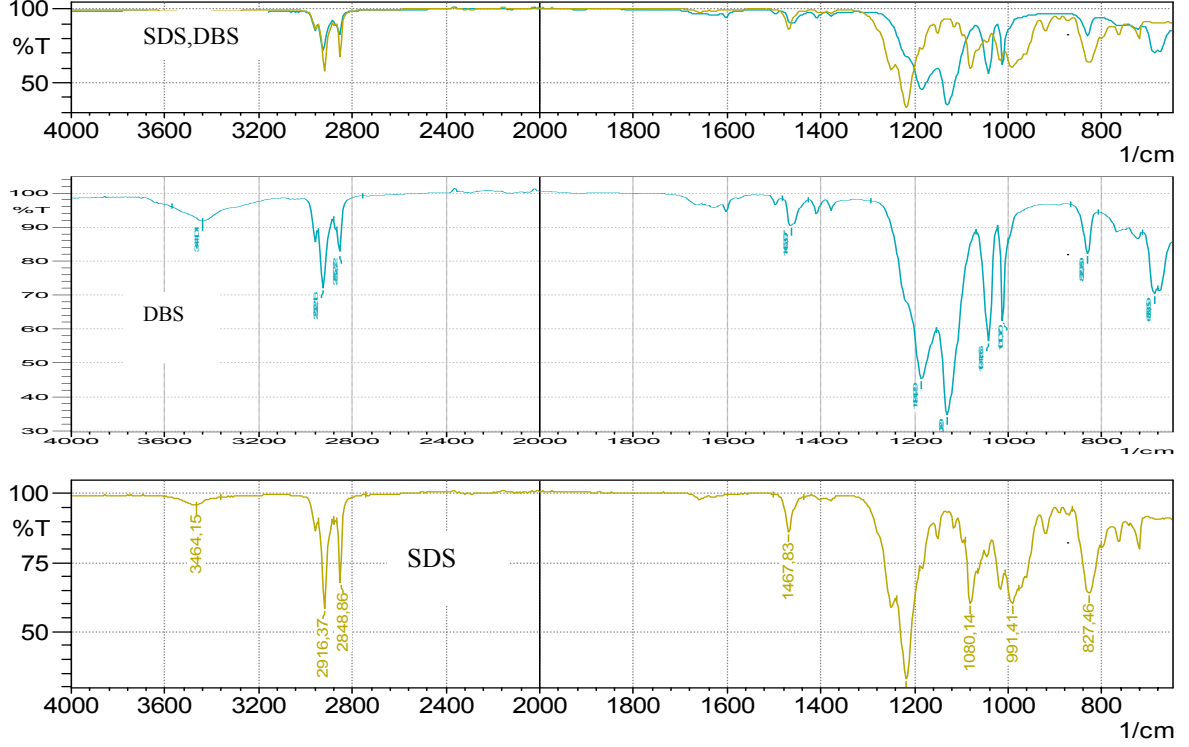
- 1) Deneylerde deterjan ham maddesi olarak kullanılan SDS ve DBS'den alınan numuneler FT-IR ile analiz edilmiştir,
- 2) SDS ve DBS'li çözeltiler; demir elektrotlardan oluşan düzenekte, hidrojen peroksitle oksidasyona tabii tutulmuş, filtrasyon sonrasında filtre kağıdında kalan partiküllerin kurutulmasıyla elde edilen katı maddeler FT-IR ile analiz edilmiştir,
- 3) SDS ve DBS ile hazırlanan çözeltiler; demir ve grafitten oluşan elektrotlardan oluşan sistemde oksijen ilavesiyle elektrokoagülasyonla oksidasyona tabii tutulmuş, filtrasyon sonrasında filtre kağıdında kalan partiküllerin kurutulmasıyla elde edilen katı maddeler FT-IR ile analiz edilmiştir,
- 4) Saf su demir elektrotlardan oluşan düzenekle, hidrojen peroksit ilavesiyle, oksidasyona tabii tutulmuş, filtrasyon sonrasında filtre kağıdında kalan partiküllerin kurutulmasıyla elde edilen katı maddeler FT-IR ile analiz edilmiştir. Tüm analiz sonuçları Şekil 4.75.'deki gibidir.



Şekil 5.75. FT-IR analiz sonuçları

5.6.1. SDS ve DBS'den alınan FT-IR analiz sonuçları

Elde edilen sonuçlar şekil 5.76'deki gibidir.

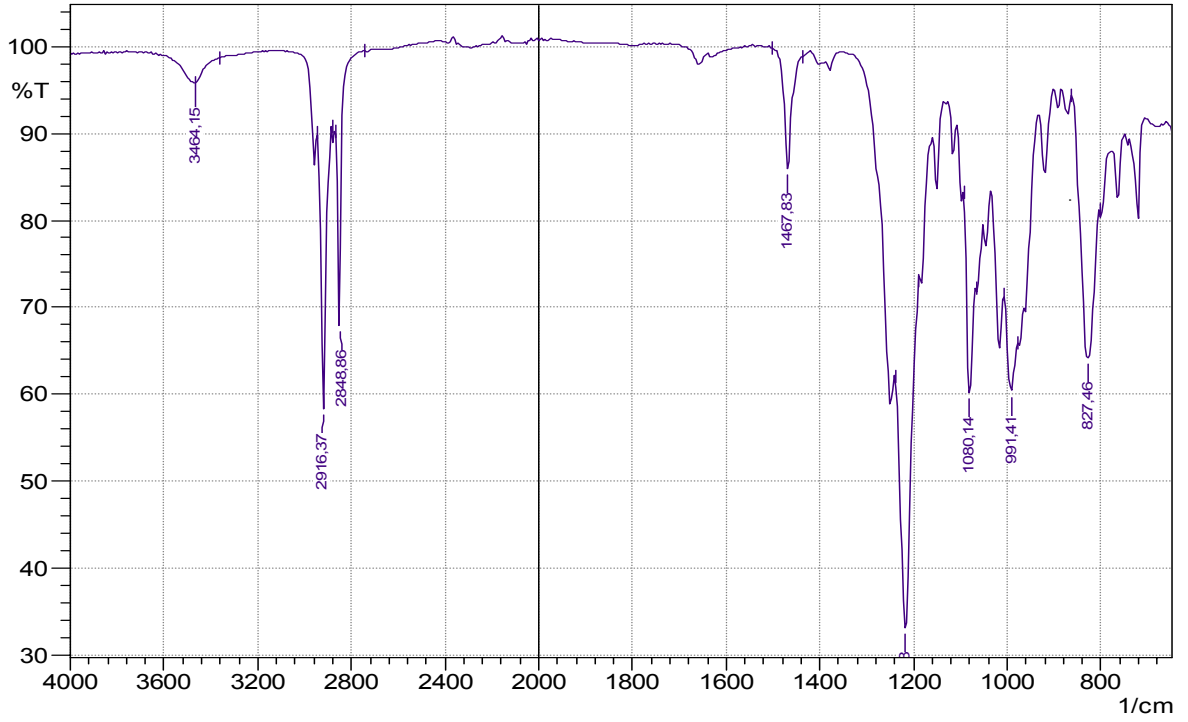


Şekil 5.76. SDS ve DBS'den alınan FT-IR analiz sonuçları

SDS formülasyonu " $C_{12}H_{25}NaO_4S$ "'dir. Pik-yoğunluk eğrileri Tablo 5.72. ve Şekil 5.77.'deki gibidir.

Tablo 5.72. SDS için pik yoğunluk değerleri

Pik	Yoğunluk
3464,15	95,834
2916,37	58,241
2848,86	67,875
1467,83	85,912
1217,08	33,089
1080,14	60,133
991,41	60,384
827,46	64,195



Şekil 5.77. SDS'den alınan FT-IR analiz sonuçları

3464,15 cm^{-1} :

1) Alifatik asitler(-CO-OH), OH olabilir,

2916,37-2848,86 cm^{-1} :

1) CH_3 , CH_2 ,CH olabilir,

1467,83 cm^{-1} :

1) C-H, CH_2 , CH_3 [178],

1217,08 cm^{-1} :

1) Sülfonat [175] [178],

2) R-SO₂-OH (Sülfonik asit) ten ileri gelen SO₂ asimetrik gerilmesi olabilir,

3) C-H

1080,14 cm^{-1} :

1) C=S fonksiyonel grupta C-S gerilmesi, S=O gerilmesi olabilir,

2) R-SO₂-OH 'de SO₂ simetrik gerilmesi olabilir,

3) C-O, C-H

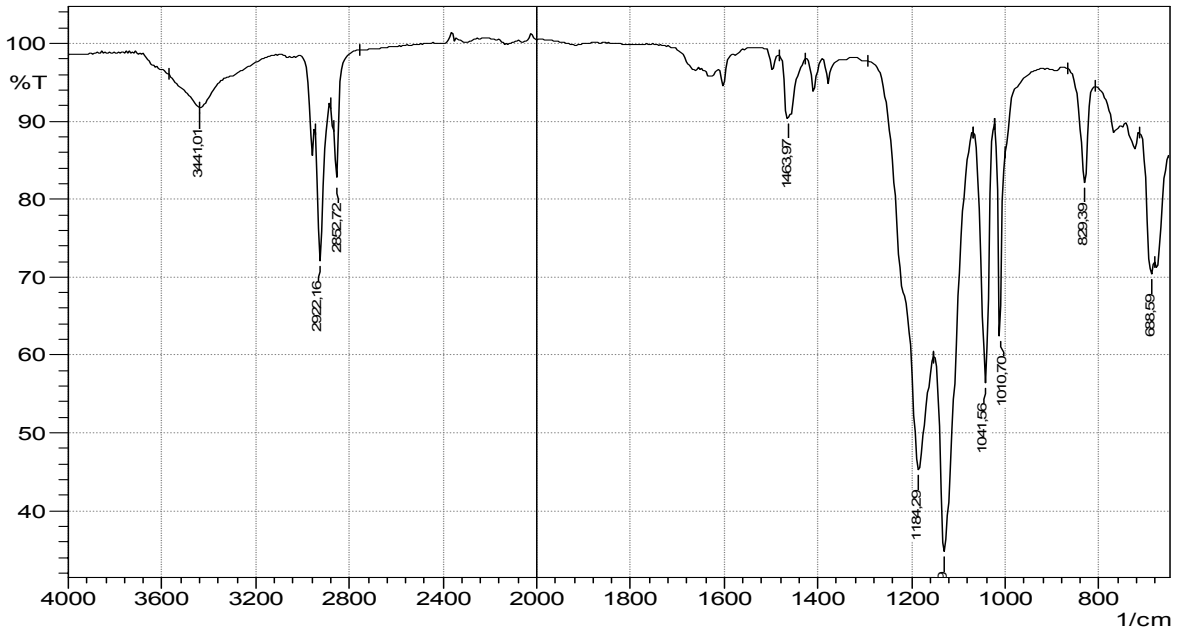
991,41-827,46 cm^{-1} :

1) Alken izomerlerinde C-H eğilim bandı olabilir [176,177].

DBS'nin formülasyonu " $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NaO}_3\text{S}$ "dir. Pik-yoğunluk eğrileri Tablo 5.73. ve Şekil 5.78.'deki gibidir.

Tablo 5.73.DBS için pik yoğunluk değerleri

Pik	Yoğunluk
3441,01	91,771
2922,16	72,015
2852,72	82,197
1463,97	90,344
1184,29	45,233
1130,29	34,759
1041,56	56,394
1010,70	62,445
829,39	82,080
688,59	70,354



Şekil 5.78.DBS'den alınan FT-IR analiz sonuçları

3441,01 cm^{-1} :

1) Moleküller arası H bağlı olabilir

2922,16 cm^{-1} :

1) CH_2 fonksiyonlu gruba ait, C-H gerilmesi olabilir,

2852,72 cm^{-1} :

1) Eterlere ait; O- CH_3 fonksiyonlu grubuna ait, C-H simetrik gerilmesi olabilir,

2) Asitlere ait; -CO-OH alifatik fonksiyonel gruba ait, OH gerilmesi olabilir,

1463,97 cm^{-1} :

1) C-H, CH_2 , CH_3

1184,29 cm^{-1} :

1) Kükürtlü bileşiklere ait; C=S fonksiyonlu gruba ait, C-S gerilmesi olabilir,

2) Kükürtlü bileşiklere ait; R-SO₂-OH (sülfonik asit) fonksiyonlu gruba ait, SO₂ asimetric gerilmesi;

3) Kükürtlü bileşiklere ait; R-SO₂-OR' (sülfonat) fonksiyonlu gruba ait, SO₂ simetrik gerilmesi;

1130,29 cm^{-1} :

1) Kükürtlü bileşiklere ait; C=S fonksiyonlu grubuna ait, C-S gerilmesi olabilir, SO₃⁻ oluşumundan kaynaklanabilir.[175]

2) Kükürtlü bileşiklere ait; -SO₂ fonksiyonlu grubuna ait, SO₂ simetrik gerilmesi olabilir,

3) Kükürtlü bileşiklere ait; R₂SO₂ (sülfon) fonksiyonlu grubuna ait, SO₂ simetrik gerilmesi olabilir,

1041,56 cm^{-1} ve 1010,70 cm^{-1} :

1) Kükürtlü bileşiklere ait; S=O fonksiyonlu grubuna ait, S=O gerilmesi olabilir,

2) Kükürtlü bileşiklere ait; R-SO₂-OH (sülfonik asit) fonksiyonlu grubuna ait, SO₂ simetrik gerilmesi;

829,39 cm^{-1} :

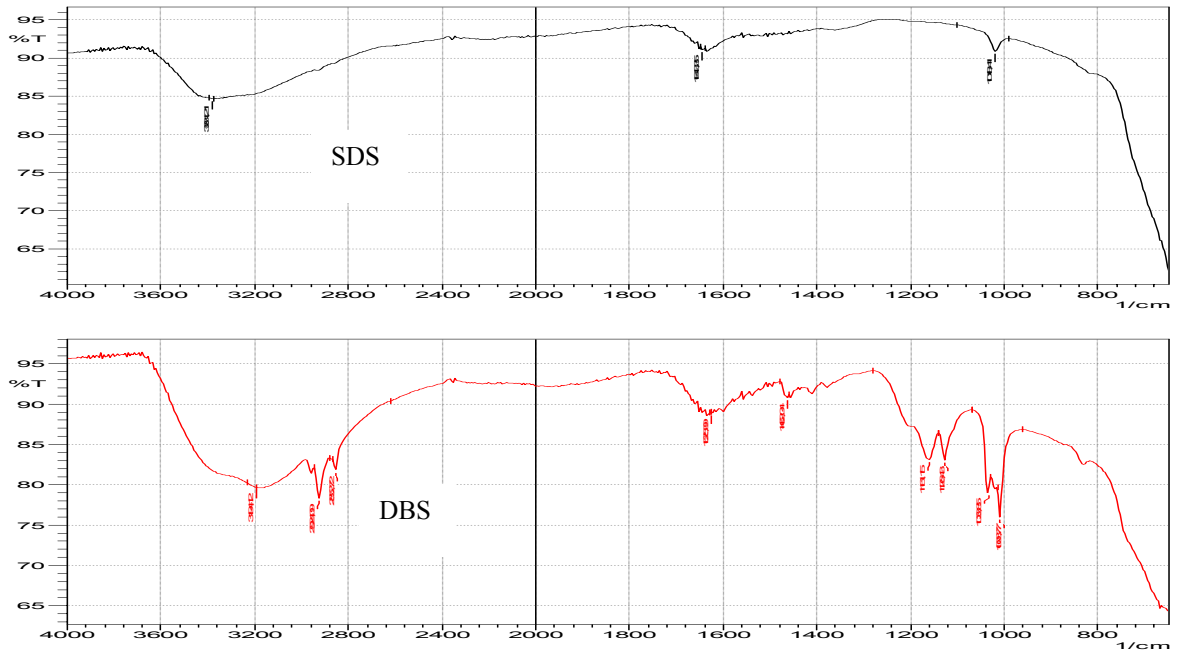
- 1) Alken izomerleri için; düzlem dışı C-H eğilme bandları
- 2) Benzen halkası için; 1,2,3-tri benzen fonksiyonuna bağlı, C-H düzlem dışı eğilmesi olabilir,

688,59 cm^{-1} :

- 1) Alkanların CH_2 fonksiyonlu grubuna ait, C-H düzlem dışı eğilmesi olabilir,
- 2) Benzen halkası için; aromatik C-H fonksiyonlu grubuna ait, C-H düzlem dışı eğilmesi olabilir, [176,177]

5.6.2. SDS ve DBS' nin peroksikoagülasyon oksidasyonu ile oluşan çamurun FT-IR analiz sonuçları

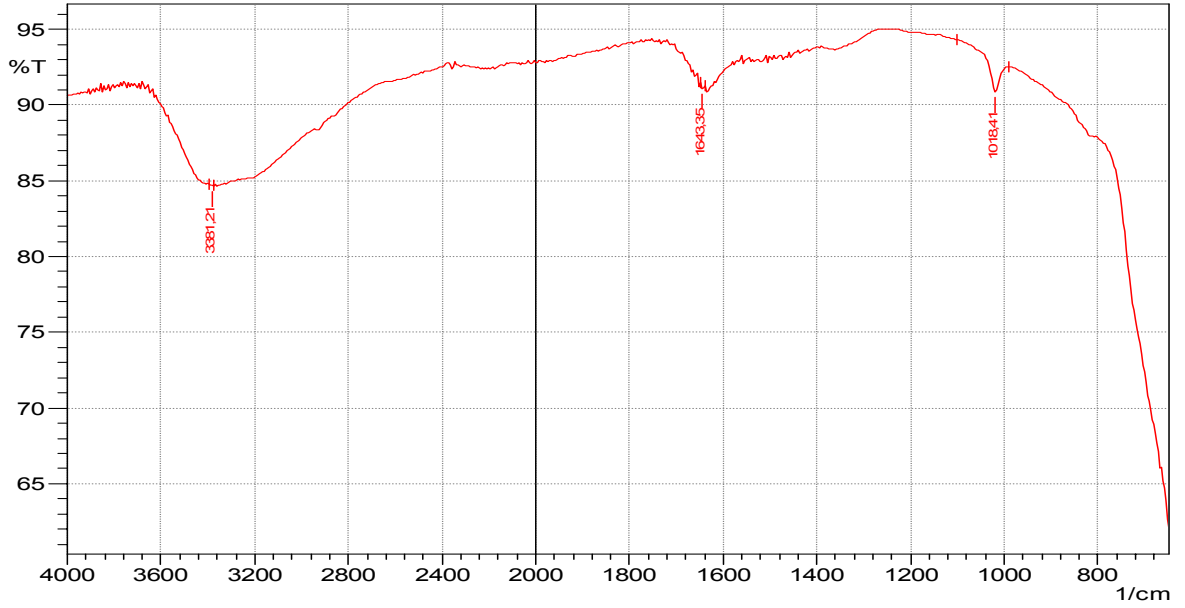
SDS ve DBS'nin peroksikoagülasyon oksidasyonu ile oluşan çamurun pik-yoğunluk eğrileri Şekil 5.79'deki gibidir.



Şekil 5.79.SDS ve DBS'nin peroksikoagülasyon oksidasyonu ile oluşan çamurun FT-IR analiz sonuçları

Tablo 5.74. SDS'in peroksi-koagülasyon sonrası oluşan pik yoğunluk değerleri

Pik	Yoğunluk
3381,21	84,662
1643,35	91,091
1018,41	90,873



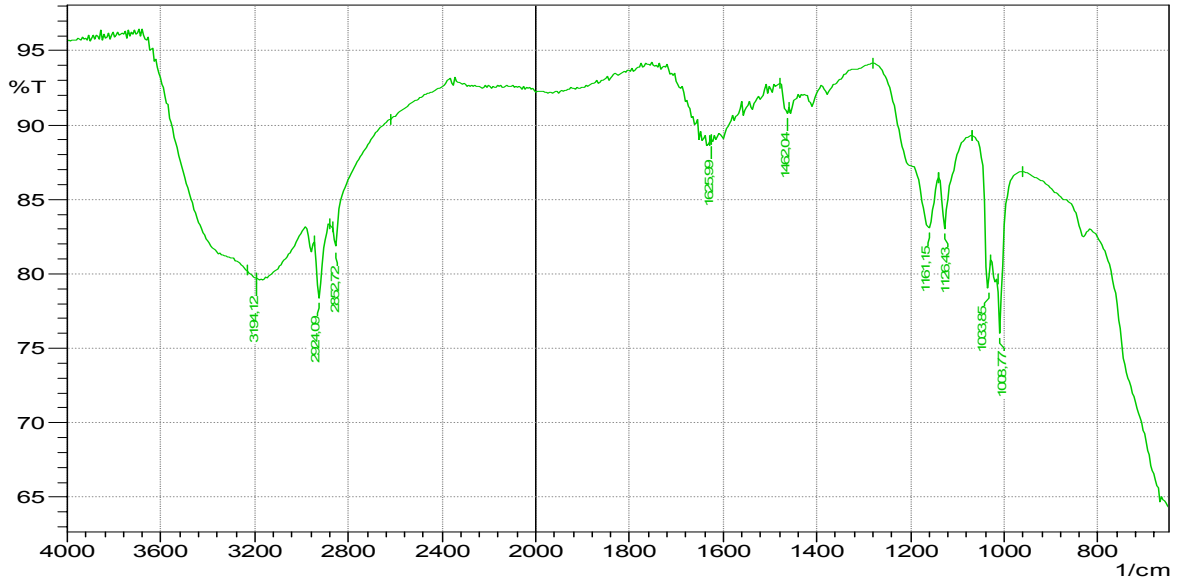
Şekil 5.80.SDS'nin peroksikoagülasyon oksidasyonu ile oluşan çamurun FT-IR analiz sonuçları

1018,41 cm^{-1} :

- 1) S=O fonksiyonlu gruba ait; S=O gerilmesi olabilir, SO_3^- oluşumundan kaynaklanabilir [175].
- 2) R-SO₂-OH (Sülfonik asit) fonksiyonlu gruba ait; SO₂ simetrik gerilmesi olabilir,
- 3) C-O, C-H [176,177]

Tablo 5.75. DBS'nin peroksikoagülasyon oksidasyonu ile oluşan pik yoğunluk değerleri

Pik	Yoğunluk
3194,12	79,693
2924,09	78,360
2852,72	81,745
1625,99	88,924
1462,04	90,776
1161,15	83,107
1126,43	83,044
1033,85	79,031
1008,77	76,008



Şekil 5.81. DBS'nin peroksikoagülasyon oksidasyonu ile oluşan çamurun FT-IR analiz sonuçları

3194,12 cm^{-1} :

- 1) Vinilik C-H, aromatik C-H,
- 2) Asitlere bağlı; -CO-OH fonksiyonel gruba ait, O-H gerilmesi olabilir,

2924,09 cm^{-1} :

- 1) Alkanların CH_2 fonksiyonlu grubuna ait, C-H gerilmesi olabilir,

2852,72 cm^{-1} :

- 1) Alkanların $-\text{CH}_3$ fonksiyonlu grubuna ait, C-H gerilmesi olabilir,
- 2) Alkanların CH_2 fonksiyonlu grubuna ait, C-H gerilmesi olabilir,

1625,99 cm^{-1} :

- 1) Alkenlere bağlı; , C=C gerilmesi olabilir,
- 2) Benzenlere ait (1,2-di benzen olabilir); aromatik C-H düzlem dışı eğilmesine bağlı olabilir;
- 3) Benzenlere ait; kondanse sistemler fonksiyonel grubuna bağlı; C=C gerilmesi olabilir,
- 4) HOH bozunumu [179]

1462,04 cm^{-1} :

- 1) Alkanların $-\text{CH}_3$ fonksiyonlu grubuna ait, C-H düzlem içi asimetric eğilmesi olabilir,
- 2) Alkanların CH_2 fonksiyonlu grubuna ait, C-H düzlem içi asimetric eğilmesi olabilir,

1161,15 cm^{-1} :

- 1) Kükürtlü bileşiklere ait; C=S fonksiyonlu gruba ait; C-S gerilmesi olabilir, SO_3^- oluşumundan kaynaklanabilir.[1]
- 2) Kükürtlü bileşiklere ait; bileşik türlerden, R-SO₂-OH(sülfonik asit); SO₂ asimetric gerilmesi olabilir,
- 3) C-O, C-H

1033,85 cm^{-1} :

- 1) Kükürtlü bileşiklere ait; S=O fonksiyonlu gruba ait; S=O gerilmesi olabilir,
- 2) Kükürtlü bileşiklere ait; bileşik türlerden, R-SO₂-OH(sülfonik asit); SO₂ simetric gerilmesi olabilir,
- 3) C-O, C-H

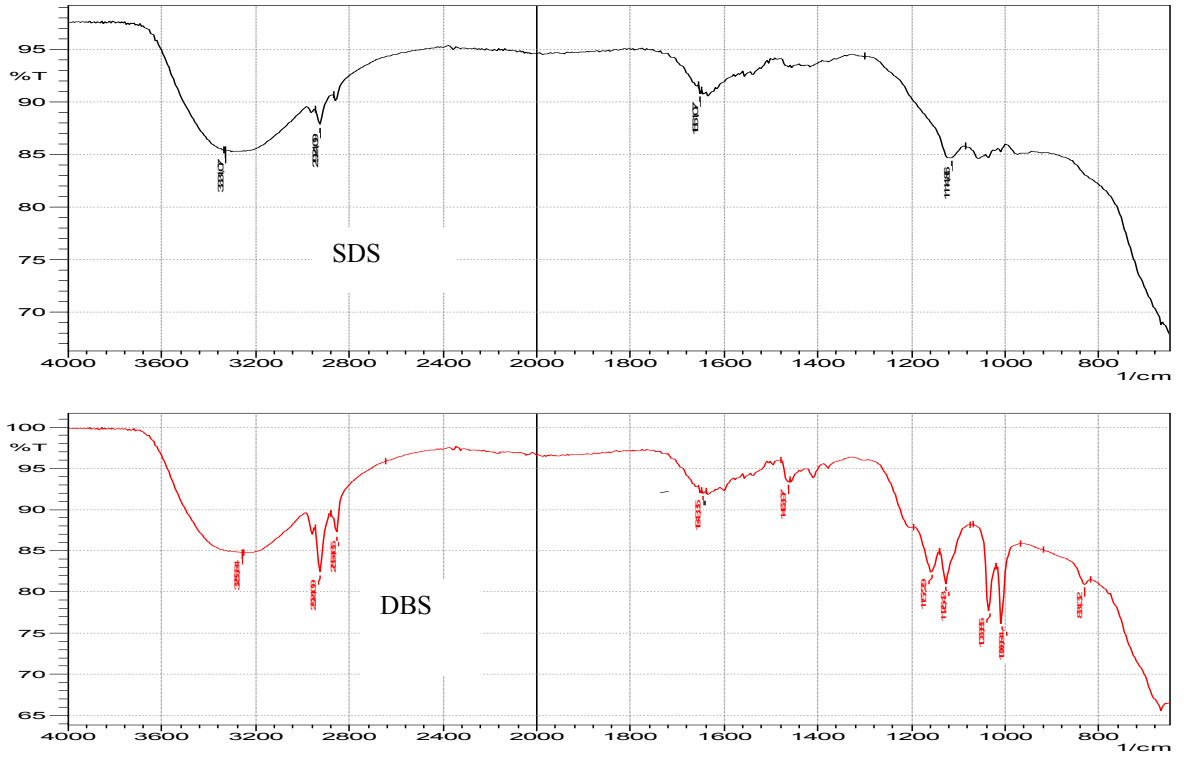
1008,77 cm^{-1} :

- 1) Kükürtlü bileşiklere ait; S=O fonksiyonlu gruba ait; S=O gerilmesi olabilir,

- 2) Kükürtlü bileşiklere ait; bileşik türlerden, R-SO₂-OH(sülfonik asit); SO₂ simetrik gerilmesi olabilir,
- 3) C-O, C-H [2,3]

5.6.3. SDS ve DBS'nin elektrofentonla oksidasyonu ile oluşan çamurun FT-IR analiz sonuçları

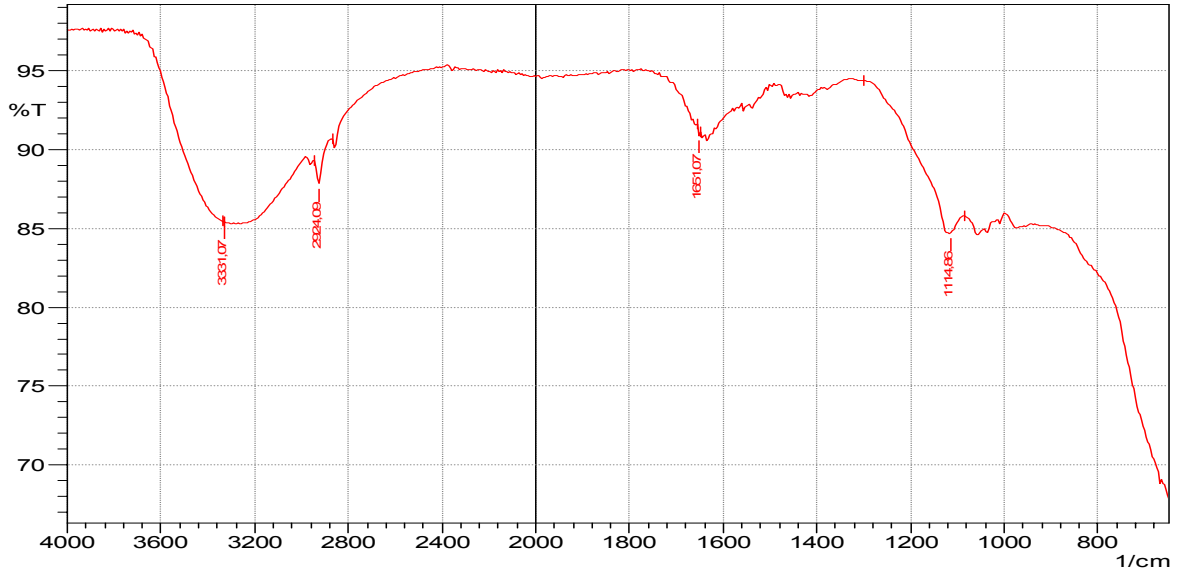
SDS ve DBS'nin elektrofentonla oksidasyonu ile oluşan pik-yoğunluk eğrileri Şekil 5.82.'deki gibidir.



Şekil 5.82.SDS ve DBS'nin elektrofenton oksidasyonu ile oluşan çamurun FT-IR analiz sonuçları

Tablo 5.76.SDS'nin elektrofenton oksidasyonu ile oluşan pik yoğunluk değerleri

Pik	Yoğunluk
3331,07	85,425
2924,09	87,815
1651,07	90,831
1114,86	84,675



Şekil 5.83.SDS'nin oksijen ilavesiyle elektro koagülasyonla oksidasyonu ile oluşan çamurun FT-IR analiz sonuçları

3331,07 cm^{-1} :

1) OH

2924,09 cm^{-1} :

1) Alkanların CH_2 fonksiyonlu grubuna ait, C-H gerilmesi olabilir,

1651,07 cm^{-1} :

1) Alkenlere ait; C=C fonksiyonlu gruba ait; C=C gerilmesi olabilir,

2) C=O,

3) C-H,

4) HOH bozunumu [179],

1114,86 cm^{-1} :

1) Kükürtlü bileşiklere ait; C=S fonksiyonlu gruba ait; C-S gerilmesi olabilir,

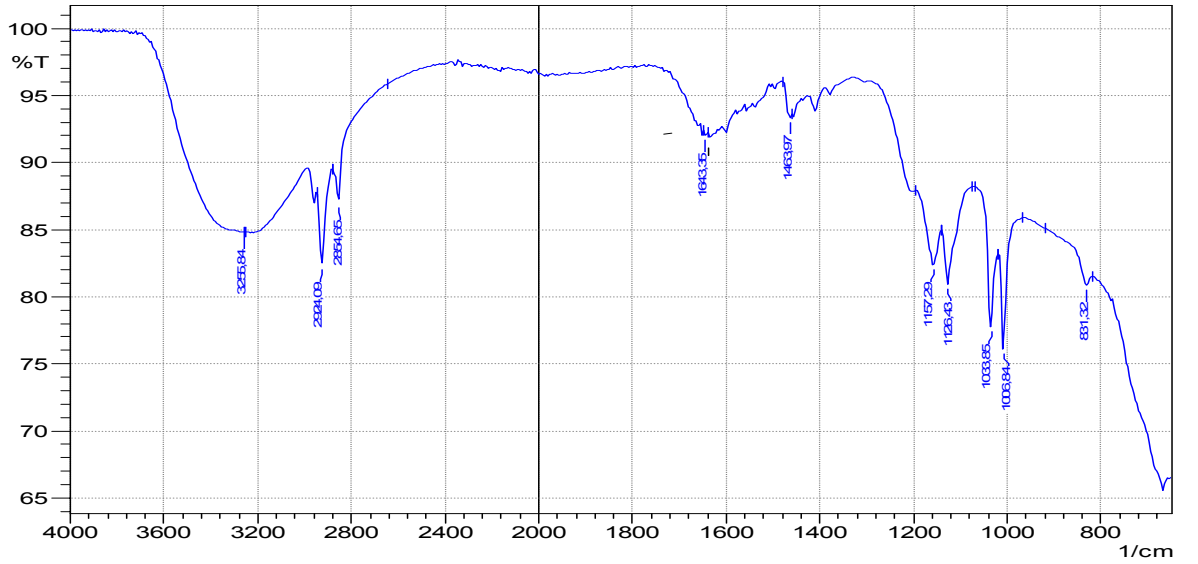
SO_3^- oluşumundan kaynaklanabilir.[175]

2) C-O,

3) C-H [176,177]

Tablo 5.77. DBS'nin elektrofenton oksidasyonu ile oluşan pik yoğunluk değerleri

Pik	Yoğunluk
3255,84	84,794
2924,09	82,365
2854,65	86,992
1643,35	92,000
1463,97	93,358
1157,29	82,401
1126,43	80,959
1033,85	77,726
1006,84	76,126
831,32	80,875



Şekil 5.84. DBS'nin oksijen ilavesiyle elektrokoagülasyonla oksidasyonu ile oluşan çamurun FT-IR analiz sonuçları

3255,84 cm^{-1} :

- 1) Alkinlere ait; $\equiv\text{C-H}$ fonksiyonlu gruba sahip; C-H gerilmesi olabilir,
- 2) Asitlere ait alifatik fonksiyonlu gruba sahip; O-H gerilmesi olabilir,

2924,09 cm^{-1} :

- 1) Alkanlara ait; CH_2 fonksiyonlu gruba sahip; C-H gerilmesi olabilir,

2854,65 cm^{-1} :

- 1) Alkanların $-\text{CH}_3$ fonksiyonlu grubuna ait, C-H gerilmesi olabilir,
- 2) Alkanlara ait; CH_2 fonksiyonlu gruba sahip; C-H gerilmesi olabilir,

1643,35 cm^{-1} :

- 1) Alkenlere bağlı; $\text{C}=\text{C}$ (konjuge değil) fonksiyonel gruba ait, $\text{C}=\text{C}$ gerilmesi olabilir,
- 2) Benzenlere ait; aromatik C-H düzlem dışı eğilmesine bağlı olabilir;
- 3) Benzenlere ait kondanse sistemler fonksiyonel grubuna bağlı; $\text{C}=\text{C}$ gerilmesi olabilir,
- 4) HOH bozunumu [179]

1463,97 cm^{-1} :

- 1) Alkanların $-\text{CH}_3$ fonksiyonlu grubuna ait, C-H düzlem içi asimetric eğilmesi olabilir,
- 2) Alkanların CH_2 fonksiyonlu grubuna ait, C-H düzlem içi asimetric eğilmesi olabilir,

1157,29 cm^{-1} :

- 1) Benzenlere ait; aromatik C-H düzlem içi eğilmesine bağlı olabilir,
- 2) Kükürtlü bileşiklere ait; $\text{C}=\text{S}$ fonksiyonlu gruba ait; C-S gerilmesi olabilir, SO_3^- oluşumundan kaynaklanabilir.[1]
- 3) Kükürtlü bileşiklere ait; $-\text{SO}_2$ fonksiyonlu gruba ait; SO_2 simetrik gerilmesi olabilir,
- 4) Kükürtlü bileşiklere ait; R_2SO_2 (sülfon) fonksiyonlu gruba ait; SO_2 simetrik gerilmesi olabilir,
- 5) Kükürtlü bileşiklere ait; bileşik türlerden, $\text{R}-\text{SO}_2-\text{OR}'$ (sülfonat); SO_2 simetrik gerilmesi olabilir,
- 6) C-O.

1126,43 cm^{-1} :

- 1) Benzenlere ait; aromatik C-H düzlem içi eğilmesine bağlı olabilir,
- 2) Eterlere ait; alifatik fonksiyonlu gruba ait; C-O-C asimetric gerilmesi olabilir,

- 3) Eterlere ait; asetaller ve ketaller fonksiyonlu grubuna ait, C-O-C-O-C belirgin soğurması olabilir,
- 4) Kükürtlü bileşiklere ait; C=S fonksiyonlu gruba ait; C-S gerilmesi olabilir, SO_3^- oluşumundan kaynaklanabilir [175].
- 5) C-O

1033,85 cm^{-1} :

- 1) Benzenlere ait; aromatik C-H düzlem içi eğilmesine bağlı olabilir,
- 2) Kükürtlü bileşiklere ait; S=O gerilmesi, R-SO₂-OH (sülfonik asit); SO₂ simetrik gerilmesi olabilir,
- 3) C-O

1006,84 cm^{-1} :

- 1) Benzenlere ait; aromatik C-H düzlem içi eğilmesine bağlı olabilir,
- 2) C-O, sülfonatlar olabilir

831,32 cm^{-1} :

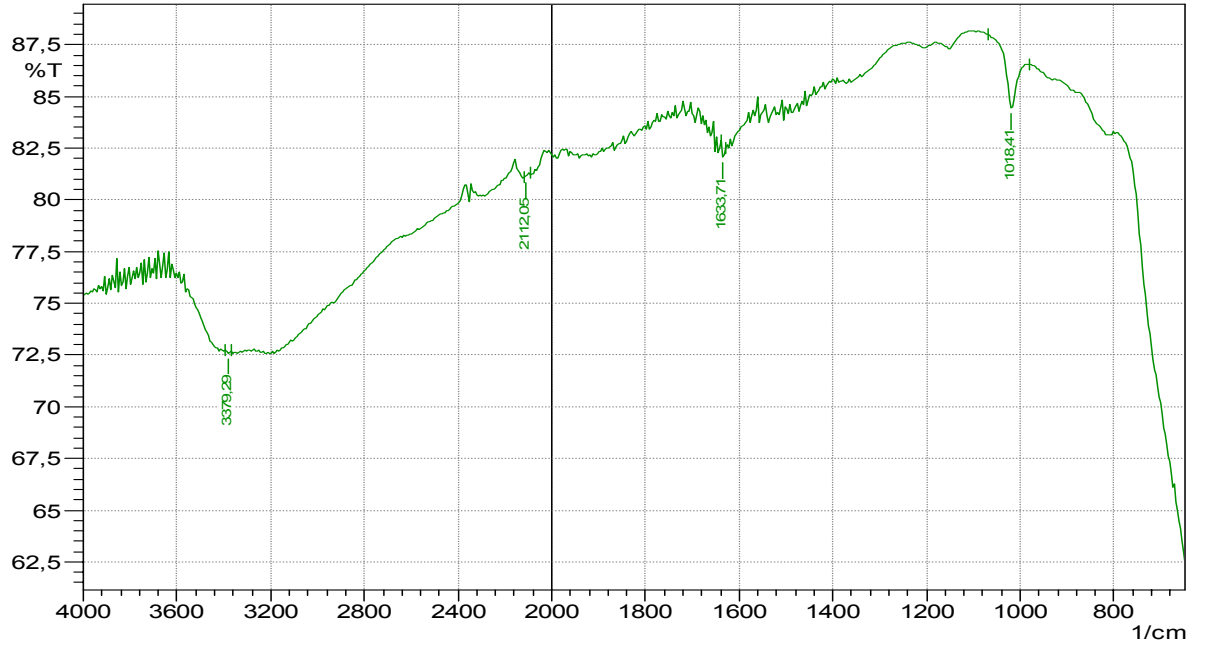
- 1) Alken izomerleri için; düzlem dışı C-H eğilme bandları olabilir,
- 2) Benzenlere ait; aromatik C-H düzlem dışı eğilmesine bağlı olabilir, [176,177]

5.6.4. Saf suyun peroksikoagülasyonla oksidasyonu ile oluşan çamurun FT-IR analiz sonuçları

Pik-yoğunluk eğrileri şekil 5.85'deki gibidir.

Tablo5.78.Saf suyun peroksikoagülasyonla oksidasyonu ile oluşan pik yoğunluk değerleri

Pik	Yoğunluk
3379,29	72,597
2112,05	81,117
1633,71	82,088
1018,41	84,431



Şekil 5.85. Saf suyun peroksikoagülasyonla oksidasyonu ile oluşan çamurun FT-IR analiz sonuçları

$\text{Fe}(\text{OH})_3$, Fe_2O_3 , FeO gibi bileşikler meydana gelir.

BÖLÜM 6. SONUÇLAR

Deneysel çalışmada; anyonik karakterde olan yüzey aktif maddeler arasından sodyum dodesil sülfat ($\text{SDS}=\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$) ile dodesilbenzen sülfonik asit sodyum tuzu ($\text{DBS}=\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NaO}_3\text{S}$) seçilmiştir.

6.1. SDS ve DBS'nin Peroksikoagülasyonla Oksidasyon Prosesiyle Alınan Sonuçlar

Seçilen parametreler; pH, yüzey aktif madde konsantrasyonu, iletkenlik, elektroliz süresi, akım yoğunluğu sayılabilir. Elektrokoagülasyon ünite; paralel bağlı bipolar elektrodlar, doğrusal akım güç kaynağı ile ampermetre ve voltmetre ünitelerinden oluşmaktadır. Atıksuya batırılan demir anod ve katod; paralel olarak birbirine 2,5 cm aralıkla bağlı 4 adet demir plakadan hazırlanmış bir ünite dir.

Dene yler neticesinde elde edilen optimum şartlar; SDS için 50mg/L H_2O_2 , pH 5, akım süresi 10 dk, bekleme süresi 1 dk., akım yoğunluğu 0,5mA/cm², iletkenlik için ilave edilen NaCl 1,5g/L, başlangıç konsantrasyonu 10mg/L'dir. DBS için; 10mg/L H_2O_2 , pH 7, akım süresi 1 dk., bekleme süresi 1 dakika, akım yoğunluğu 0.15mA/cm², iletkenlik için ilave edilen NaCl konsantrasyonu 0,5g/L, başlangıç konsantrasyonu 10mg/L'dir. İncelenen parametrelere göre SDS giderme yüzdeleri %40-100 aralığında, DBS %99-100 aralığındadır.

SDS ve DBS giderim hızı Pseudo ikinci mertebe hız modeline uymaktadır. Pseudo ikinci mertebe kinetik hız modelinin korelasyon kat sayısı SDS için 0,99, DBS için 1 bulunmuştur. Hesaplanan k_2 değerleri; SDS için; 0,015dakika⁻¹, DBS için 1,25 dakika⁻¹ dir.

6.2. SDS ve DBS'nin Elektrofenton Yöntemiyle Alınan Sonuçlar

Deney düzeneğinde yapılan değişiklikle bir plakanın yerini grafit almıştır. Grafitin en önemli avantajı; proseste çözünme sorunu yaratmamasıdır. Hidrojen peroksit yerine; ortama saf oksijen ilave edilmiştir. DBS'nin SDS'ye nazaran çok daha kolay okside olduğu bilinmektedir. Sebebi de DBS'nin sahip olduğu aromatik halkadır.

Yapılan deneylerde elde edilen optimum şartlar; SDS için; oksijen debisi 5L/dakika, pH çözeltinin kendi pH'ı olan pH 6,5, elektroliz süresi 15 dakika, 0,5mA/cm² akım yoğunluğu, NaCl konsantrasyonu 0,1g/L, başlangıç konsantrasyonu 10mg/L'dir. DBS için; oksijen debisi 1L/dakika, pH 3, elektroliz süresi 10 saniye, 0,05mA/cm² akım yoğunluğu, NaCl ilavesine gerek yoktur, DBS içeren çözeltiler konsantrasyon değişikliklerinden ciddi anlamda etkilenmemişlerdir. İncelenen parametreye göre SDS giderme yüzdeleri %22-95 aralığında, DBS %98-100 aralığındadır.

SDS ve DBS giderim hızı Pseudo ikinci mertebe hız modeline uymaktadır. Pseudo ikinci mertebe kinetik hız modelinin korelasyon kat sayısı SDS için 0,99, DBS için 1 bulunmuştur. k_2 değerleri ise; SDS için; 0,0005 dakika⁻¹, DBS için 2,55 dakika⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

6.3. Peroksikoagülasyonla Oksidasyon Prosesi Elektrik Enerji Tüketimi Sonuçları

SDS'nin minimum enerji tüketimi, 0,82 kWsaat/kg yüzey aktif maddedir. DBS'nin minimum enerji tüketimi SDS'ye göre daha düşük olup; 0,11 kWsaat/ kg yüzey aktif maddedir. 1 dk. elektroliz süresi; en düşük enerji tüketimine karşı gelmektedir. Elektroliz süresi arttıkça enerji tüketimi de artmaktadır.

Akım yoğunluklarının enerji tüketimine olan etkisi incelenmiştir. Minimum enerji tüketimi, SDS için 0,30 kWsaat/kgSDS'dir. SDS giderme verimi arttıkça; akım yoğunlukları da artmaktadır. En iyi gidermenin alındığı 1mA cm⁻² akım yoğunluğunda enerji tüketimi 4,56 kWsaat/kgSDS'dir. DBS'de enerji tüketimleri

minumum, giderme verimi %100 mertebesindedir. En düşük enerji tüketimi 0,01 kWsaat/kgDBS, en yüksek enerji tüketimi 0,59 kWsaat/kgDBS'dir.

İletkenliğin enerji tüketimine etkisi de incelenmiştir. NaCl miktarı arttıkça enerji tüketiminin düştüğü görülebilir. 0,5gram NaCl ilavesinde alınan enerji tüketimi 2,83 kwsaat/kg SDS iken, NaCl 6 kat arttırıldığında, enerji tüketimi 0,81kwsaat/kgSDS olmaktadır. 0,5gram NaCl ilavesinde alınan enerji tüketimi 0,0191 kwsaat/kgDBS iken, NaCl 6 kat arttırıldığında, enerji tüketimi 2 kat düşmekte; 0,0095 kwsaat/kgDBS'ye ulaşmaktadır. En düşük enerji tüketimi; 2.5 gram NaCl ilavesiyle elde edilmiştir ve 0,0080 kwsaat/kg DBS'dir.

Hidrojen peroksitin enerji tüketimine etkisi SDS için, hidrojen peroksit arttıkça; enerji tüketimi azalmaktadır. 10mg/L peroksitte alınan enerji tüketimi 3,5 kwsaat/kgSDS iken, 20 mg/L peroksit ilavesinde, 1,99 kwsaat/kgSDS değeri elde edilmiştir. DBS'li numunelerde; en düşük enerji tüketimi; 20mg/L peroksit ilavesinde alınmıştır ve 0,550 kwsaat/kgDBS dir.

pH'nin enerji tüketimine etkisi de incelenmiştir. SDS giderme veriminin en yüksek olduğu pH 5'de enerji tüketimi 0,85 kwsaat /kgSDS'dir. DBS'nin en iyi giderme veriminin pH 7'de olduğu kabul edilirse, enerji tüketiminin 0,6kwsaat/kgDBS olduğu bulunur.

SDS ve DBS'li numunelerde konsantrasyon değişiklikleriyle enerji tüketimleri incelenmiştir. SDS'li numunelerde; konsantrasyon arttıkça enerji tüketimlerinin de arttığı görülmektedir. %100 giderme veriminin olduğu 10-30mg/L SDS konsantrasyonlarında enerji tüketimi 0,9kwsaat/kgSDS'dir. %100'e yakın giderme verimleri 10-70mg/L DBS konsantrasyonlarında enerji tüketimleri 0,017-0,023 kwsaat/kg DBS'dir. Elde edilen enerji tüketim değerleri 0,82kwsaat/kgSDS ve 0,11kwsaat/kgDBS olarak görülmektedir. Elde edilen giderme verimleri; SDS 'de %60, DBS'de %99,39 'dur.

Spesifik elektrik enerji tüketimi hesabı; demir elektrolardaki deneysel ağırlık kaybı esasına dayanır. (m_{deneysel}); EC prosesi sırasında demir elektrolardaki ağırlık

kaybına karşılık gelir. Teorik çözünmüş demir miktarı (m_{teo}) olarak ifade edilir. Hesabı Faraday Kanununa dayanır. Optimum şartlarda bulunan değerler SDS için; $E=1,75\text{kwsaat/kgSDS}$, $\varphi(\%)=273,67$, spesifik elektrik enerji tüketimi(SEET)= $0,01959\text{ kwsaat/kgFe}$ 'dir. DBS için; $E=0,018\text{kwsaat/kgSDS}$, $\varphi(\%)=422,13$, spesifik elektrik enerji tüketimi(SEET)= $0,0136\text{kwsaat/kg Fe}$ 'dir.

6.4. Elektrofenton Oksidasyonunda Enerji Tüketimi Sonuçları

Enerji tüketim miktarları da parametrelere göre incelenmiştir. SDS'nin minimum enerji tüketimi, %18'lik oksidasyon veriminde $1,23\text{ kWsaat/kgSDS}$ 'dir. Elektroliz süresi arttıkça; enerji tüketimi de artmaktadır. SDS oksidasyon verimi 90dk.'lık elektroliz süresinde %79'a ulaşmaktadır; bu noktada enerji tüketimi $6,04\text{ kWsaat/kg SDS}$ 'dir. DBS'nin minimum enerji tüketimi SDS'ye göre daha düşüktür. %99'lık oksidasyon veriminde $0,004\text{ kWsaat/kgDBS}$ 'dir. Elektroliz süresi arttıkça enerji tüketimi de artmaktadır.

Akım yoğunluğu arttıkça enerji tüketimi de artmaktadır. Minimum enerji tüketimi, $0,53\text{ kWsaat/kgSDS}$ 'dir. En iyi gidermenin olduğu 2 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda $21,27\text{ kWsaat/kgSDS}$ 'dir. Elektrofenton prosesi ile DBS oksidasyonunda akım yoğunluğunun enerji tüketimine etkisi ise; DBS $0,0001\text{ kWsaat/kgDBS}$ gibi çok düşük bir enerji tüketimi ile %99 verimle oksitlenebilmektedir.

SDS içeren çözeltilerde iletkenliğin enerji tüketimine etkisi incelenmiştir. NaCl miktarı arttıkça enerji tüketimi düşmektedir. 1gram NaCl ilavesinde alınan enerji tüketimi $1,250\text{ kwsaat/kgSDS}$ 'dir ve en yüksek giderime karşı gelir. En düşük enerji tüketimi $1,152\text{ kwsaat/kg SDS}$ dir. DBS'li numunelerde; NaCl miktarı arttıkça enerji tüketiminin fazla değişmediği görülebilir. Elektrofenton prosesi ile DBS oksidasyonunda tuz ilavesi gerekmemektedir. Tuz ilave edilmediği durumda bile enerji tüketimi çok düşük olup giderme verimi %99 mertebesindedir.

Elektrofenton yöntemiyle SDS oksidasyonunda oksijenin enerji tüketimine etkisi incelenmiş; oksijen arttıkça, enerji tüketiminin azaldığı görülmüştür. En yüksek SDS giderimi 10L/dakika'lık oksijen ilavesinde elde edilmiştir. 10L/dakika'lık oksijen

ilavesinde; 1,383kwsaat/kgSDS enerji tüketiminde giderme verimi %30'lar mertebesinde. DBS oksidasyonunda, oksijen debisindeki artışın enerji tüketimini etkilemediği görülmüştür. DBS molekülü kolayca parçalandığından dolayı elektrofenton sisteminde çok az H₂O₂ oluşumu yeterli olmaktadır. Bu nedenle grafit elektrod yüzeyinde çok az miktarlarda oksijen bulunması oksidasyonun yeterince ilerlemesini sağlamaktadır.

Elektrofenton yöntemiyle SDS ve DBS oksidasyonunda, pH değişiminin enerji tüketimine etkisi de incelenmiş; pH'ın etkisinin olmadığı görülmüştür. Buna karşılık SDS için enerji tüketimi yüksektir. DBS oksidasyonunda, bütün pH'larda enerji tüketimi yaklaşık olarak aynı olup, ortalama 0,35kwsaat/kgDBS mertebesinde.

SDS'li numunelerde; konsantrasyon arttıkça enerji tüketimlerinin de arttığı görülmektedir. En yüksek giderme verimi 10mg/L'de alınmıştır. Enerji tüketim miktarları 10 mg/L'de; 1,66 kwsaat/kgSDS'dir ve en düşük enerji tüketimine karşı gelmektedir. DBS'nin elektrofenton oksidasyonunda 500mg/L konsantrasyona kadar enerji tüketiminde önemli bir artış olmamaktadır. Ortalama enerji tüketimi 0,00013 kwsaat/kgDBS mertebesinde.

Spesifik elektrik enerji tüketimi hesabı da yapılmıştır. Optimum şartlarda bulunan değerler SDS için; $E=0,51\text{kwsaat/kgSDS}$, $\varphi(\%)=1677$, spesifik elektrik enerji tüketimi(SEET)= $0,00394\text{kwsaat/kg Fe}$ 'dir. DBS için ise; $E=0,0001\text{kwsaat/kgSDS}$, $\varphi(\%)=1510$, spesifik elektrik enerji tüketimi(SEET)= $0,00412\text{kwsaat/kg Fe}$ 'dir.

6.5. Deterjan Endüstrisi Atıksularının Peroksi-Elektrokoagülasyon ve Elektrofenton Yöntemiyle Arıtılmasından Elde Edilen Sonuçlar

Fabrika arıtma tesisinden alınan numunelerde peroksikoagülasyonla oksidasyon prosesi incelenmiştir. Unilever firmasının Gebze Deterjan fabrikalarının atıksu arıtma tesisi girişinden alınan numunelerde çalışma yürütülmüştür. Gelen atıksuda önce karakterizasyon yapılmıştır. Atıksuda; peroksi koagülasyonla oksidasyon prosesine etki eden parametreleri incelenerek optimum çalışma koşullarının bulunması hedeflenmiştir. Prosese etki eden en önemli parametreler arasında; akım

yoğunluğu, pH, hidrojen peroksit konsantrasyonu, elektroliz süresi ve bekleme süresi sayılabilir.

Atıksu karakterizasyonu neticesinde alınan sonuçlara bakıldığında; atıksuyun pH'ı 11,02, KOI'si 6155, Toplam Fosfor 1,64mg/L, AKM 492 mg/L, deterjan konsantrasyonu 9,96 mg/L'dir. Yapılan deneyler neticesinde elde edilen optimum şartlar; akım yoğunluğu 7,87mA/cm², pH 5, H₂O₂ konsantrasyonu 80mg/L, elektroliz süresi 30 dakikadır.

Fabrika arıtma tesisinden alınan numunelerde elektrofentonla oksidasyon prosesi grafit elektrod ve oksijen ilavesiyle incelenmiştir. Hidrojen peroksit yerine; ortama saf oksijen ilave edilmiştir. Elde edilen optimum şartlar; 30dakika elektroliz süresi, 1 g/L NaCl, 9,26mA/cm² akım yoğunluğu, pH 5, oksijen debisi 3L/dakikadır.

6.6. SDS ve DBS İle Yapılan Deneylerden Elde Edilen Çamurların FT-IR Analizi Sonuçları

7 adet numuneye FT-IR analizi ile sonuç alınmıştır. Deterjan ham maddesi olarak kullanılan SDS ve DBS'den alınan numuneler, SDS ve DBS ile hazırlanan çözeltiler; demir elektrodlerden oluşan düzenekte, hidrojen peroksitle oksidasyona tabii tutulmuş, filtrasyon sonrasında filtre kağıdında kalan partiküllerin kurutulmasıyla elde edilen katı maddeler FT-IR ile analiz edilmiştir, SDS ve DBS ile hazırlanan çözeltiler; demir ve grafitten oluşan elektrodlerden oluşan sistemde oksijen ilavesiyle elektrokoagülasyonla oksidasyona tabii tutulmuş, filtrasyon sonrasında filtre kağıdında kalan partiküllerin kurutulmasıyla elde edilen katı maddeler FT-IR ile analiz edilmiştir,saf su demir elektrodlerden oluşan düzenekle, hidrojen peroksit ilavesiyle, oksidasyona tabii tutulmuş, filtrasyon sonrasında filtre kağıdında kalan partiküllerin kurutulmasıyla elde edilen katı maddeler FT-IR ile analiz edilmiştir.

SDS ve DBS'nin FTIR sonuçları birbirine yakın çıkmıştır. Analizde OH grupları, CH₂,CH varlığı, kükürtlü bileşiklere ait gerilmeler yapıları hakkında fikir vermektedir. DBS'de varolan benzen halkası analizde görülebilir. SDS ve DBS'nin peroksikoagülasyon oksidasyonu ile geniş pikler dikkat çekmektedir. OH, HOH

bozunumu, kükürtlü bileşiklere ait gerilmeler sözkonusudur. SDS ve DBS'nin oksijen ilavesiyle elektrokoagülasyonla oksidasyonu ile; OH, C-H, C=O, DBS de benzene bağlı aromatik C-H eğilmeleri görülmektedir. Suyun peroksikoagülasyonla oksidasyonu ile oluşan çamurun analizinden ise; OH, C=C, sülfonatlar görülebilir.

6.7. Öneriler

Bu çalışmada; elektrokimyasal yöntemlerin uygulanması mümkün olan deterjan atık sularının karakterizasyonu yapılmış; kurulan bir pilot tesis ile atık suların arıtımındaki verim araştırılmıştır. Bulunan optimum değerler ve giderme verimleri ışığında yüzey aktif madde içeren atıksuların arıtımında elektrofenton yöntemi başarıyla uygulanabilir. Biyolojik ya da kimyasal arıtıma ilave olarak yapıldığında çok yüksek giderme verimleri alınarak, tesis için ekonomik bir arıtma sağlayacağı söylenebilir. Bundan sonraki aşamada MS cihazı kullanılarak daha detaylı analizlerle oksidasyon sonrasında oluşan yapı ayrıntılı olarak incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] IPEKOĞLU, N., Bölüm: Deterjanların tanıtımı ve kullanım alanları, Deterjanların Çevre Sularına ve insan sağlığına etkileri, Türkiye Tabiatını Koruma Derneği İstanbul Şubesi Yayınları, İstanbul,1986
- [2] GÜRAY, Ö., Bölüm: Deterjanların çevre sularına ve insan sağlığına etkileri, Deterjanların Çevre Sularına ve insan sağlığına etkileri, Türkiye Tabiatını Koruma Derneği İstanbul Şubesi Yayınları, İstanbul, 1986
- [3] HARGREAVES, T., Chemical Formulation an overview of surfactant-based preparations used in everyday life , RSC advancing the chemical sciences, The Royal Society of Chemistry, 2003 ,Chapter 2, pp. 48-88, chapter 5, pp.134-151
- [4] PORTER, M.R., Handbook of Surfactants, Blackie Academic & Professional, 1991, chapter 4, 24-211
- [5] WALTERS, C.W.B., Aquifer and Soil Remediation Through Surfactant Flushing using a detergent to reduce subsurface ⁹⁰Strontium Contamination, M.S. THESIS, Trent University, Peterborough, Ontario, 1997
- [6] AMAT, A. M., ARQUES, A., MIRANDA, M. A., SEQUI, S., Photo-fenton reaction for the abatement of commercial surfactants in a solar pilot plant, Solar Energy, 77, 2004, pp.559-566
- [7] CULLUM, D.C., Introduction to surfactant analysis, Blackie Academic & Professionals, 1994
- [8] TADROS, TH.F., ,Surfactants, Academic Pres, 1983, pp.1-4
- [9] SPITZ, L., Soaps and detergents. A theoretical and practical review; AOCS Press, 1996
- [10] LEVINE, L.H., GARLAND, J.L., JOHNSON, J.V., Simultaneous quantification of poly-dispersed anionic, amphoteric and nonionic surfactants in simulated wastewater samples using C18 high performance liquid chromatography-quadrupole ion-trap mass spectrometry, J. Chromatogr.A1062, 2005,pp.217-225
- [11] SCHRAMM, L.L., Surfactants: Fundamentals and Applications in the

Petroleum Industry, Cambridge University Press, 2000), pp.3-22

- [12] KONG, W., WANG, B., MA, H., GU, L., Electrochemical treatment of anionic surfactants in synthetic wastewater with three-dimensional electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, B137, 2006, pp.1532-1537
- [13] BAŞKAYA, N., Investigation and implamentation of waste minimization techniques in detergent factory, Boğaziçi Üniversitesi, M.S. THESIS, 2000
- [14] <http://www.chemistry.co.nz/deterghistory.htm>, Nisan 2009
- [15] TANJU, M. T., Bölüm: Türkiye’de Deterjan Üretimi, Deterjanların Çevre Sularına ve insan sağlığına etkileri, Türkiye Tabiatını Koruma Derneği İstanbul Şubesi Yayınları, İstanbul, 1986
- [16] www.cukurova.edu.tr/fakulteler/fe/fef/kb/is%20imkanlari.html, Nisan 2009
- [17] www.gidasanayii.com/modules.php?name=News&file=article&sid=133, Ocak 2009
- [18] GÖKNİL, M.H., Bölüm:Deterjanların çevre sularına zararlı etkileri, Deterjanların Çevre Sularına ve insan sağlığına etkileri, Türkiye Tabiatını Koruma Derneği İstanbul Şubesi Yayınları, İstanbul, 1986
- [19] CURI, K., KOCASOY, G., Bölüm: Alıcı ortamda müsaade edilen deterjan konsantrasyonuna genel bir bakış, Deterjanların Çevre Sularına ve insan sağlığına etkileri, Türkiye Tabiatını Koruma Derneği İstanbul Şubesi Yayınları, İstanbul, 1986
- [20] www.iski.gov.tr/web/statik.aspx?KID=1000779, Nisan 2009
- [21] Türkiye Çevre Mevzuatı, Türkiye Çevre Vakfı Yayını, Haziran, 1992
- [22] TÜNAY, O., Bölüm: Deterjanların Arıtma Yöntemleri, Deterjanların Çevre Sularına ve insan sağlığına etkileri, Türkiye Tabiatını Koruma Derneği İstanbul Şubesi Yayınları, İstanbul,1986
- [23] MIURA, K., NISHIYAMA, N., YAMAMOTO, A., Aquatic Environmental Monitoring of Detergent Surfactants, *J. Oleo Sci.*, 57, 3, 2008, pp.161-170
- [24] SCOTT, M.J., JONES M.N., Review: The biodegradation of surfactants in the environment, *Biochimica et Biophysica Acta*, 1508, 2000, pp. 235-251
- [25] ALOUI, F., KCHAOU, S., SAYADI, S., Physicochemical treatments of anionic surfactants wastewater: Effect on aerobic biodegradability, *Journal of Hazardous Materials*, 2008

- [26] EUROPEAN COMMISSION; Health & Consumer Protection Directorate-General; C7 Risk Assessment; Environmental Risk Assessment of non Biodegradable Detergent Surfactants under Anaerobic Condition, Scientific Committee on Health and Environmental Risks (SCHER), 2005
- [27] MAHVI, A.H., MALEKI, A., ROSHANI, B., Removal of anionic surfactants in detergent wastewater by chemical coagulation, *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 7 no:12, 2004, pp.2222-2226
- [28] PRATS, D., RUIZ, F., VAZQUEZ, B., RODRIGUEZ-PASTOR, M., Removal of anionic and nonionic surfactants in a wastewater treatment plant with anaerobic digestion: A Comparative Study; *Water Res.*, Vol:31, No:8,1997, pp. 1925-1930
- [29] YAZICI, B., ZOR, S., Electrooxidation of Linear Alkyl Benzene Sulfonate (LAS) on Pt Electrodes, *Turk J.Chem.*, 23, 1999, pp. 73-81
- [30] IKEHATA, K., GAMAL, EL-DİN M., Degradation of Recalcitrant Surfactants in Wastewater by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review, *Ozone: Science and Engineering*, 26, 2004, pp.327–343
- [31] BANDALA, E.R., PELAEZ, M.A., SALGADO, M.J., TORRES, L., Degradation of sodium dodecyl sulphate in water using solar driven Fenton-like advanced oxidation processes, *Journal of Hazardous Materials*,151, 2008, pp. 578–584
- [32] MANOUSAKI, E., PSILLAKIS, E., KALOGERAKIS, N., MANTZAVINOS, D., Degradation of sodium dodecylbenzene sulfonate in water by ultrasonic irradiation, *Water Research*, 38, 2004, pp.3751–3759
- [33] LISSENS, G., PIETERS, J., VERHAEGE, M., PINOY, L., VERSTRAETE, W., Electrochemical degradation of surfactants by intermediates of water discharge at carbon-based electrodes, *Electrochimica Acta*, 48, 2003, pp. 1655- 1663
- [34] LOUHICHI, B., AHMADI, M.F., BENSALAH, N., GADRI, A., RODRIGO, M.A., Electrochemical degradation of an anionic surfactant on boron-doped diamond anodes, *Journal of Hazardous Materials*, 158, 2008, pp. 430–437
- [35] CUZZOLA, A., RAFFAELLI, A., SALVADORI, P., Linear alkylbenzenesulphonic acids (LAS) oxidation by H₂O₂ and O₂: an investigation by gas- and liquid-chromatography coupled with mass spectrometry, *Applied Catalysis B: Environmental* 59, 2005, pp.113–120
- [36] TUNAY, O., KABDASLI, I., Fiziksel Kimya, İTÜ İnşaat Fakültesi

Matbaası,1996

- [37] HOLT, P., BARTON, G., MITCHELL, C.; Electrocoagulation as a wastewater treatment, The Third Annual Australian Environmental Engineering Research Event, 1999
- [38] <http://www.powellwater.com/Data/Technical%20Manual.pdf>, Ocak 2009
- [39] JOFFE, L., KNIEPER, L.; Electrocoagulation, Technology quickly removes barium suspended solids from a water-retention pond for fractions of a cent per gallon; Industrial waste water Review; January/February ,2000
- [40] MOLLAH, M.Y.A., MORKOVSKY, P., GOMES, JEWEL, A.G., KESMEZ, M., PARGA, J., ET ALL. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, Journal of Hazardous Materials, 2004, 199-210
- [41] <http://www.wepa-db.net/pdf/0712forum/paper15.pdf>, Nisan 2009
- [42] MOLLAH, M.Y.A., SCHENNACH, R., PARGA, J.R., COCKE, D.L., Electrocoagulation (EC) - Science and Applications, Journal of Hazardous Materials, 2001, 29-41
- [43] SENGİL, A.İ., OZACAR, M., Treatment of dairy wastewater by electrocoagulation using mild steel electrodes, J. Hazard. Mater. B137, 2006, 1197-1205
- [44] <http://www.powellwater.com/ec-vs-chemical.htm>, Nisan 2009
- [45] METCALF&CRAIG EDDY, Wastewater Engineering 4e :Treatment and Reuse, McGraw-Hill, New York, 1972, pp.301-303
- [46] <http://www.esemag.com/0103/electro.html>, Nisan 2009
- [47] <http://fenixtec.com/wsn/page7.html>, KHALEMSKY, A.M., (UPEC Ltd.), KELNER, L., (Fenixtec), KUHNS, M., (Irving Tanning Company), JO, J., (Brookhaven National Laboratory); New Technology for Tannery Wastewater Treatment; Industrial Wastewater and Best Available Treatment Technologies Conference Nashville, TN, February 26, 2003
- [48] General Environmental Corporation; CURE Electrocoagulation Technology; Innovative Technology Evaluation Report, EPA/540/R-96/502, September, 1998
- [49] CHEN, G., Electrochemical Technologies in waste water treatment, Separation and Purification Technology, 38, 2004, pp .11-41
- [50] DONINI, J.C., KAN, J., SZYNKARCZUK, J., HASSAN, T.A., KAR,

- K.L., The operating cost of electrocoagulation; The Canadian Journal of Chemical Engineering; Vol:72,December, 1994, pp.1007-1012
- [51] VLAICU, I., CIORBA, G.A., Electrocoagulation: An alternative method for treating industrial wastewaters; The 6th International Conference on Hydraulic Machinery and Hydrodynamics Timisoara, Romania, October 21 - 22, 2004
- [52] XIANGDONG, L., QIYAN, F., QINGJUN, M., YUJIE, C.; School of Environment and Spatial Informatics, China University of Mining & Technology, Electrocoagulation for the drinking water treatment of polluted surface water supplies
- [53] JIANG, J.Q., GRAHAM, N., ANDRE, C., KELSALL, G.H., BRANDON, N., Laboratory study of electro-coagulation-flotation for water treatment, Water Research 36, 2002, pp. 4064-4078
- [54] CIORBA, G.C., RADOVAN, C., VLAICU, I., PITULUCE, L., Correlation between organic component and electrode material: consequence on removal of surfactants from wastewater, Electrochimica Acta, 46, 2000, pp. 297-303
- [55] PANIZZA, M., BOCCA, C., CERISOLA, G., Electrochemical Treatment of waste water containing polyaromatic organic pollutants, Water Res. Vol.34, No.9, 2000, pp. 2601-2605
- [56] <http://en.wikipedia.org/wiki/Anthraquinone>, Nisan 2009
- [57] FENTON, J.M., Is one of the E's in IEEE for Environment, The Electrochemical Society Interface, Spring,1998
- [58] FENG, C., SUGIURA, N., SHIMADA, S., MAEKAWA, T., Development of a high performance electrochemical wastewater treatment system, Journal of Hazardous Materials, B103, 2003,pp.65-78
- [59] GE, J., QU, J., LEI, P., LIU, H., New bipolar electrocoagulation-electroflotation process for the treatment of laundry wastewater, Separation and Purification Technology, 36, 2004, pp. 33-39
- [60] HOLT, P.K., BARTON, G.W., MITCHELL, C.A., The future of elektrocoagulation as a localised water treatment technology; Chemosphere, volume 59, no:3, 2005, pp.355-367
- [61] HOLT, P.K., BARTON, G.W., WARK, M., MITCHELL, C.A., A quantitative comparison between chemical dosing and elektrocoagulation, Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 211, 2002, pp. 233-248
- [62] KOBYA, M., CAN, O.T., BAYRAMOGLU, M., Treatment of textile

- wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes, *Journal of Hazardous materials*, B100, 2003, pp. 163-178
- [63] RAJU, G.B., KARUPPIAH, M.T., LATHA, S.S., PARVATY, S., PRABHAKAR, S., Treatment of wastewater from synthetic textile industry by electrocoagulation-electrooxidation, *Chemical Engineering Journal*, 144 2008, pp.51-58
- [64] SHEN, F., CHEN, X., GAO, P., CHEN, G., Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater, *Chemical Engineering Science*, 58, 2003 pp.987-993
- [65] MAMERI, N., YEDDOU, A.R., LOUNICI, H., BELHOCINE, D., GRIB, H., BARIOU, B., Defluoridation of septentrional Sahara Water of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes, *Water Research*, Vol:32, No:5, 1998, pp.1604-1612
- [66] HU, C.Y., LO, S.L., KUAN, W.H., Effects of co-existing anions on fluoride removal in electrocoagulation (EC) process using aluminum electrodes, *Water Research*, 37, 2003, pp.4513-4523
- [67] HU, C.Y., LO, S.L., KUAN, W.H., LEE, Y.D., Removal of fluoride from semiconductor wastewater by electrocoagulation-flotation, *Water Research*, 39, 2005, pp.895-901
- [68] BALASUBRAMANIAN, N., MADHAVAN, K., Arsenic removal from industrial effluent through electrocoagulation, *Chem. Eng. Technol.*, 24, 2001, pp. 519-521
- [69] KUMAR, P.R., CHAUDHARI, S., KHILAR, K.C., MAHAJAN, S.P., Removal of arsenic from water by electrocoagulation, *Chemosphere* 55, 2004, pp. 1245-1252
- [70] HANSEN, H.K., NUNEZ, P., RABOY, D., SCHIPPACASSE, I., GRANDON, R., Electrocoagulation in wastewater containing arsenic: Comparing different process designs, *Electrochimica Acta*, 52, 2007, pp.3464-3470
- [71] KOPARAL, A.S., ÖĞÜTVEREN, Ü.B., Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, B89, 2002, pp.83-94
- [72] CHEN, X., CHEN, G., YUE, P.L., Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation, *Separation and Purification Technology*, 19, 2000, pp.65-76
- [73] CANIZARES, P., LOUHICHI, B., GADRI, A., NASR, B., PAZ, R., RODRIGO, M.A., SAEZ, C., Electrochemical treatment of the pollutants generated in an ink-manufacturing process, *Journal of Hazardous*

Materials, 146, 2007, pp. 552-557

- [74] CHOWWANAPOONPOHN, S., CHEWCHANRWUTTIWONG, S., GARSON, M.J., BUDDHASUKH, D., Electrocoagulation and recovery of tannins from tree barks, *Journal of Applied Electrochemistry*, 33, 2003, pp. 647-650
- [75] BAZRAFSHAN, E., MAHVI, A.H., NASSERI, S., MESDAGHINIA, A. R., VAEZI, F., NAZMARA, S., Removal of cadmium from industrial effluents by electrocoagulation process using iron electrodes, *Iran Journal of Environmental Health Sci., Eng.*, Vol:3, No:4, 2006, pp.261-266
- [76] LAI, C.L., LIN, S.H., Treatment of chemical mechanical polishing wastewater by electrocoagulation: system performances and sludge settling characteristics, *Chemosphere*, 54, 2004, pp.235-242
- [77] ADHOUM, N., MONSER, L., BELLAKHAL, N., BELGAIED, J.E., Treatment of electroplating wastewater containing Cu^{+2} , Zn^{+2} and Cr(VI) by electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, B112, 2004, pp.207-213
- [78] AVSAR, Y., KURT, U., GONULLU, T., Comparison of classical chemical and electrochemical processes for treating rose processing wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 148, 2007, pp.340-345
- [79] DARROU, V.L., LAPICQUE, F., VALENTIN, F., Electrochemical ferrate generation for waste water treatment using cast irons with high silicon contents, *Journal of Applied Electrochemistry*, 32, 2002, pp.57-63
- [80] RYBICKI, S.M., New Technologies of Phosphorus Removal from wastewater, pp.121-133
- [81] MARTINS, A.F., WILDE, M.L., VASCONCELOS, T.G., HENRIQUES, D.M., Nonylphenol polyethoxylate degradation by means of electrocoagulation and electrochemical Fenton; Separation and Purification Technology, Vol:50, No:2, 2006, pp.249-255
- [82] BAZRAFSHAN, E., MAHVI, A.H., NASERI, S., MESDAGHINIA, A.R., Performance Evaluation of Electrocoagulation Process for Removal of Chromium(VI) from Synthetic Chromium Solutions using Iron and Aluminum Electrodes, *Turkish J.Eng.Env.Sci.*, 32, 2008, pp. 59-66
- [83] MOLLAH, M.Y.A, PATHAK, S.R., PATIL, P.K., VAYUVEGULA, M., AGRAWAL, T.S., GOMES, J.A.G., KESMEZ, M., COCKE, D.L., Treatment of orange II azo-dye by electrocoagulation(EC) technique in a continuous flow cell using sacrificial iron electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, B109, 2004, pp.165-171
- [84] KIM, T.H., PARK, C., SHIN, E.B., KIM, S., Decolorization of disperse

- and reactive dyes by continuous electrocoagulation process; *Desalination*, 150, 2002, pp. 165-175
- [85] DANESHVAR, N., SORKHABI, H.A., KASIRI, M.B., Decolorization of dye solution containing Acid Red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections, *Journal of Hazardous Materials, B* 112, 2004 ,pp. 55-62
- [86] DANESHVAR, N., SORKHABI, H.A., TIZPAR, A., Decolorization of orange II by electrocoagulation method, *Separation and Purification Technology*,31, 2003, pp. 153-162
- [87] ADHOUM, N., MONSER, L., Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation, *Chemical Engineering and Processing*, 43, 2004, pp.1281-1287
- [88] GURSES, A., YALÇIN, M., DOĞAR, C., Electrocoagulation of some reactive dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables, *Waste Management*, 22, 2002, pp. 491-499
- [89] BARBERA-DIAZ, C., URENA-NUNEZ, F., CAMPOS, E., PALOMAR-PARDAVE, M., ROMERO-ROMO, M., A combined electrochemical-irradiation treatment of highly colored and polluted industrial wastewater, *Radiation Physics and Chemistry*, 67, 2003, pp.657-663
- [90] SHUKOR, M.F.B., Low electric energy for colour removal of dye; Undergraduate Project Paper; University Technology of Malaysia, 2008
- [91] ABUZAID, N.S., BUKHARI, A.A., AL-HAMOUZ, Z.M., Ground water coagulation using soluble stainless steel electrodes, *Advanced in Environmental Research*, 6, 2002, pp.325-333
- [92] CHEN, X., CHEN, G., YUE, P.L.; Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation, *Chemical Engineering Science*, 57, 2002, pp.2449-2455
- [93] LINARES-HERNANDEZ, I., BARRERA-DIAZ, C., ROA-MORALES, G., URENA-NUNEZ, F., Wastewater Treatment by Electrocoagulation System ; <http://www.femisca.org.mx/IWA/docs/YWP-011.pdf>, Ocak 2009
- [94] HOLT, P., Thesis; Electrocoagulation: unravelling and synthesising the mechanisms behind a water treatment process, University of Sydney. Chemical Engineering Department, 2002
- [95] ÖNDER, E., KOPARAL, A.S., ÖĞÜTVEREN, Ü.B., An alternative method for the removal of surfactants from water: Electrochemical coagulation; *Separation and Purification Technology*, 52, 2007,pp.527-532

- [96] SANFAN, W., Studies on economic property of pretreatment process of brackish water using electrocoagulation (EC) Method, *Desalination*, 82, 1991, pp. 365-373
- [97] DO, J.S., CHEN, M.L., Decolourization of dye-containing solutions by electrocoagulation, 24, 1994, pp.785-790
- [98] CHEN, G., CHEN, X., YUE, P.L., Electrocoagulation and electroflotation of restaurant wastewater, *Journal of Environmental Engineering*, 2000, pp.858-863
- [99] KARTAL, Z., ÖLMEZ-HANCI, T., ARSLAN-ALATON, I., Bir Zeytinyağı Karasuyunun Koagülasyon ve Elektrokoagülasyon Prosesleriyle Kimyasal Arıtılabilirliğinin İncelenmesi
- [100] SOLAK, M., Elektrokoagülasyon Prosesi ile Mermer Atıksularının Arıtılması, Yüksek lisans tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bil. Ens., Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 2007
- [101] ARSLAN, T., KABDAŞLI, I., ARSLAN-ALATON, İ., ÖLMEZ, T., TÜNAY, O, Kompleks olarak bağlı metal içeren atıksuların elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımı, *İtüdergisi/e su kirlenmesi kontrolü*, Cilt:18, Sayı:1, Mart 2008, 42-52
- [102] EYVAZ, M., BAYRAMOĞLU, M., KOBYA, M., Tekstil endüstrisi atıksularının elektrokoagülasyon ile arıtılması: Teknik ve ekonomik değerlendirme, *İtüdergisi/e su kirlenmesi kontrolü*, Cilt:16, Sayı:1-3, 2006, 55-65
- [103] UĞURLU, M., Elektrokoagülasyon Yöntemi İle Kağıt Atık Sularında Bazı İnorganik Bileşenlerin Giderilmesi, *G.Ü. Fen Bilimleri Dergisi*, 17(3), 2004, 85-99
- [104] KAPLAN, F., Zeytin kara suyundaki toksik fenolik bileşiklerin farklı karbon elektrodlar kullanılarak, elektrofenton yöntemi ile parçalanmaları, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2007
- [105] NAMKUNG, K.C., SHARRATT, P., Fenton and Photo-Fenton Processes for Treatment of Aqueous Wastes, Environmental Technology Centre, Department of Chemical Engineering UMIST; Green Chemistry Research Network
- [106] SU'AREZ-OJEDA, M.E. , KIMB, J., CARRERA, J., METCALF, I.S., FONT, J., Catalytic and non-catalytic wet air oxidation of sodium dodecylbenzene sulfonate: Kinetics and biodegradability enhancement , *J. Hazard. Mater.* 144, 2007, 655–662
- [107] BELTRAN, F.J., GARCÍA-ARAYA, J.F., ALVAREZ, P.M., Sodium

- dodecylbenzenesulfonate removal from water and wastewater 1. Kinetics of decomposition by ozonation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 2000, 2214–2220
- [108] ZHANG, T., OYAMA, T., HORIKOSHI, ZHAO J., SERPONE, N., HIDAHA, H., Photocatalytic decomposition of the sodium dodecylbenzene sulfonate surfactant in aqueous titania suspensions exposed to highly concentrated solar radiation and effects of additives *Appl.Catal. B: Environ.* 42, 2003, 13–24
- [109] LIN, S.H., LIN, C.M., LEU, G., Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by fenton oxidation; *Water Res.*, Vol:33, No:7, 1999, pp.1735-1741
- [110] BRILLAS, E, MUR, E., SAULEDA, R., SANCHEZ, L., PERAL, J., DOMENECH, X., CASADO, J., Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-fenton, photoelectro- fenton processes, *Appl Catal B: Environmental*, 16(1), 1998, pp. 31–42
- [111] GU, L., WANG, B., MA, H., KONG, W., Multi-phase electro-chemical catalytic oxidation of wastewater, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81, 2006, pp. 1697–1704
- [112] DU, T., VIJAYAKUMAR, A., DESAI, V., Effect of hydrogen peroxide on oxidation of copper in CMP slurries containing glycine and Cu ions, *Electrochimica Acta*, 49, 2004, pp.4505–4512
- [113] BISSEN, M., FRIMMEL, F.H., Arsenic – a Review. Part II: Oxidation of Arsenic and its Removal in Water Treatment, *Acta hydrochim. hydrobiol.*, 31, 2003, 2, pp. 97–107
- [114] VAZE, A.S., SAWANT, S.B., PANGARKAR, V.G., Electrochemical oxidation of isobutanol to isobutyric acid at nickel oxide electrode: improvement of the anode stability, *Journal Of Applied Electrochemistry*, 27, 1997, pp.584-588
- [115] OTURAN, M.A., BRILLAS, E., Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs) for Environmental Applications, *Portugaliae Electrochimica Acta*, 25, 2007, pp.1-18
- [116] WINK, D.A., NIMS, R.W., SAAVEDRA, J.E., UTERMAHLEN, W.E., FORD, P.C., The Fenton oxidation mechanism: Reactivities of biologically relevant substrates with two oxidizing intermediates differ from those predicted for the hydroxyl radical, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, Vol. 91, 1994, pp. 6604-6608
- [117] QIANG, Z., CHANG, J-H., HUANG, C-P, Electrochemical regeneration of Fe^{2+} in Fenton oxidation processes, *Wat. Res.* Vol 37, 2003, pp (1308-1319)

- [118] LOSITO, I., AMORISCO, A., PALMISANO, F., Electro-Fenton and photocatalytic oxidation of phenylurea herbicides: An insight by liquid chromatography–electrospray ionization tandem mass spectrometry, *Appl. Catal. B: Environ.* 79, 2008, 224-236
- [119] XU, X.R., LI, H.B., WANG, W.H., GU, J.D., Degradation of dyes in aqueous solutions by the fenton process, *Chemosphere*, 57, 2004, pp. 595-600
- [120] PERKOWSKI, J., KOS, L., Treatment of Textile Dyeing Wastewater by Hydrogen Peroxide and Ferrous Ions, *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, July/September, 2002, pp.78-81
- [121] WANG, X. J., SONG, Y., MAI, J. S., Combined Fenton oxidation and aerobic biological processes for treating a surfactant wastewater containing abundant sulfate, *Journal of Hazardous Materials*, 160, 2008, pp.344-348
- [122] KANG, Y.W., HWANG, K.-Y., Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton Process, *Wat. Res.* Vol. 34, No.10, 2000, pp. 2786-2790
- [123] PANIZZA, M., CERISOLA, G., Removal Of Organic Pollutants From Industrial Wastewater By Electrogenerated Fenton's Reagent, *Water Res.* Vol. 35, No. 16, 2001, pp.3987–3992
- [124] CHOU, SS., HUANG, YH., LEE, SN., HUANG, GH., HUANG, CP., Treatment of high strength hexamine-containing wastewater by electro-Fenton method, *Water Res.*, Vol: 33 No:3, 1999; pp. 751–759
- [125] BOYE, B., DIENG, M.M., BRILLAS, E., Electrochemical degradation of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid in aqueous medium by peroxi-coagulation. Effect of pH and UV light, *Electrochimica Acta*, 48, 2003, pp. 781- 790
- [126] BRILLAS, E., BOYE, B., BANOS, A., CALPE, J.C., GARRIDO, J.A., Electrochemical degradation of chlorophenoxy and chlorobenzoic herbicides in acidic aqueous medium by the peroxi-coagulation method, *Chemosphere* 51, 2003, pp.227-235
- [127] LIUA, H., LI, X.Z., LENG, Y.J., WANG, C. , Kinetic modeling of electro-Fenton reaction in aqueous solution, *Water Res.* 41, 2007, 1161–1167
- [128] ZHANG, H., FEI, C., ZHANG, D., TANG, F., Degradation of 4-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method, *J.Hazard. Mater.*145, 2007, 227–232
- [129] OTURAN, M.A., PINSON, J., OTURAN, N., DEPRez, D.,

Hydroxylation of aromatic drugs by the electro-Fenton method. Formation and identification of the metabolites of Riluzole, *New J. Chem.*, 23, 1999, pp.793-794

- [130] PARPOT, P., KOKOH, K. B., BELGSIR, E. M., LEGER, J.-M., BEDEN B., LAMY, C., Electrocatalytic oxidation of sucrose: analysis of the reaction products, *Journal Of Applied Electrochemistry*, 27, 1997, pp.25-33
- [131] BOYE ,B., DIENG, M.M., BRILLAS, E., Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton treatments of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid, *Journal of Electroanalytical Chemistry* ,557, 2003, pp.135-146
- [132] POZZO, A.D., FERRANTELLI, P., MERLI, C., PTRUCCI, E., Oxidation efficiency in the electro-Fenton process; *Journal of Applied Electrochemistry*, 35, 2005, pp. 391-398
- [133] AARON, J.J., OTURAN, M.A., New Photochemical and Electrochemical Methods for the Degradation of Pesticides in Aqueous media. *Environmental Applications*, *Turk J. Chem*, 25, 2001 , pp. 509-520
- [134] GNANN, M, GREGOR, CH, SCHELLE, S. ,Chemical oxidative process for purifying highly contaminated wastewater, WO patent 93/08/29, Peroxide-Chemie GmbH, Germany, 1993
- [135] STUMM, W, MORGAN, JJ., *Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*, 2nd ed., New York, NY: John Wiley, 1981.
- [136] WALLING, C., GOOSEN, A., Mechanism of the ferric ion catalysed decomposition of hydrogen peroxide: effects of organic substrate, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 1973, 2987–2991
- [137] BOYE, B., BRILLAS, E., DIENG, M.M., Electrochemical degradation of the herbicide 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid in aqueous medium by peroxi-coagulation and photoperoxi-coagulation, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 540, 2003, pp. 25-34
- [138] BRILLAS, E., CASADO, J., Aniline degradation by Electro-Fenton and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment, *Chemosphere*, 47, 2002, pp.241–248
- [139] MORENO, A.D., URIBE, B.A.F., ZAMORA R.M.R, Electro-Fenton as a feasible advanced treatment process to produce reclaimed water; *Water Science and Technology*, Vol:50, No:2, 2004, pp.83-90
- [140] KAKARLA P.K., ANDREWS, T., GREENBERG, R.S., ZERVAS, D., Modified Fenton's Processes for Effective In-Situ Chemical Oxidation-

Laboratory and Field Evaluation; 2002 Wiley Periodicals, Inc. Published online in Wiley Interscience, Autumn, 2002

- [141] KOPARAL, A.S., ÖNDER, E., ÖĞÜTVEREN, Ü.B., Removal of linear alkylbenzene sulfonate from a model solution by continuous electrochemical oxidation, *Desalination*, 197, 2006, pp. 262-272
- [142] SZPYRKOWICZ, L., JUZZOLINO, C., DANIELE, S., DE FAVERI, M.D., Electrochemical destruction of thiourea dioxide in an undivided parallel plate electrodes batch reactor, *Catalysis Today*, 66, 2001, pp. 519-527
- [143] VLYSSIDES, A.G., ET ALL. Electrochemical oxidation of a textile dye wastewater using a Pt/Ti electrode, *Journal of Hazardous Materials*, B70, 1999, pp.41-52
- [144] LIN, S.H., CHEN, M.L., Purification of textile wastewater effluents by a combined Fenton process and ion Exchange, *Desalination*, 109, 1997, pp.121-130
- [145] FOCKEDEY, E., LIERDE, A.V. , Coupling of anodic and cathodic reactions for phenol electro-oxidation using three-dimensional electrodes, *Water Research*, 36, 2002, pp. 4169-4175
- [146] TZEDAKIS, T, SAVALL, A, CLIFTON, MJ, The electrochemical regeneration of Fenton's reagent in the hydroxylation of aromatic substrates: batch and continuous processes, *J Appl Electrochem*, 19(6),1989, pp. 911-921
- [147] AN, T.C., Zhu, X.H., Xiong, Y., Feasibility study of photoelectrochemical degradation of methylene blue with three-dimensional electrode-photocatalytic reactor, *Chemosphere*, 46, 2002, pp. 897-903
- [148] VENTURA, A., JACQUET, G., BERMOND, A., CAMEL, V., Electrochemical generation of the Fenton's reagent: application to atrazine degradation, *Water Research*, 36, 2002, pp.3517-3522
- [149] KIM, T-H., PARK, C., SHIN, E-B., KIM, S., Effects of Cl-based chemical coagulants on electrochemical oxidation of textile wastewater, *Desalination*, 155, 2003, pp. 59-65
- [150] LUCKING, F., KOSER, H., JANK, M., RITTER, A., Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution, *Wat.Res.* Vol:32, No:9, 1998, pp.2607-2614
- [151] PANIZZA, M., CERISOLA, G., Electrochemical oxidation of 2-naphthol with in situ electrogenerated active chlorine, *Electrochimica Acta*, 48,

2003, pp. 1515- 1519

- [152] VLYSSIDES, A.G., KARLIS, P.K., RORI, N., ZORPAS, A.A., Electrochemical treatment in relation to pH of domestic wastewater using Ti/Pt electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, B95, 2002, pp. 215–226
- [153] POZZO, A.D., PALMA, L.D., MERLI, C., PETRUCCI, E., An experimental comparison of a graphite electrode and a gas diffusion electrode for the cathodic production of hydrogen peroxide, *Journal of Applied Electrochemistry*, 35, 2005, pp.413–419
- [154] BUDA, F., ENSING, B., GRIBNAU, M.C.M., BAERENDS, E.J., O₂ Evolution in the Fenton Reaction, *Chem. Eur. J.*, 9, 2003, pp.3436 -3444
- [155] JIANG, C.-C., ZHANG, J.-F., Progress and prospect in electro-Fenton process for wastewater treatment, *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, 8(7), 2007, pp.1118-1125
- [156] LIU, H., WANG, C., LI, X., XUAN, X., JIANG, C., CUI, H., A Novel Electro-Fenton Process for Water Treatment: Reaction-controlled pH Adjustment and Performance Assessment, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 2007, pp. 2937-2942
- [157] RODRIGUEZ, M., Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement; Doktora tezi, Barselona Üniversitesi, Kimya ve Metalurji Bölümü Çevre Kimyası Doktora programı, Nisan 2003
- [158] BRILLAS, E., BOYE, B., ET ALL. Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode, *Electrochimica Acta*, 49, 2004, pp. 4487–4496
- [159] BRILLAS, E., BANOS, M.A., GARRIDO, J.A., Mineralization of herbicide 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid in aqueous medium by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton, *Electrochimica Acta*, 48, 2003, pp. 1697- 1705
- [160] ZHANG, H., CHOI, H.J., HUANG, C-H., Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate, *Journal of Hazardous Materials*, B125, 2005, pp. 166–174
- [161] KITIS, M., KAPLAN, S.S., Advanced oxidation of natural organic matter using hydrogen peroxide and iron-coated pumice particles , *Chemosphere* 68, 2007, 1846–1853
- [162] HAMMAMI, S. , OTURAN, N., BELLAKHAL, N., DACHRAOUI, M., OTURAN, M.A., Oxidative degradation of direct orange 61 by electro-

- process using a carbon felt electrode: Application of the experimental design methodology, *J. Electroanal. Chem.*, 610, 2007, 75-84
- [163] SUN, Y., PIGNATELLO, J.J., Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by Fe³⁺/H₂O₂/UV, *Environ. Sci. Technol.* 27, 1993, 304–310
- [164] <http://www.chemkoo.com/en/products/151-21-3.htm>, Nisan 2009
- [165] <http://www.chemblink.com/products/25155-30-0.htm>, Nisan 2009
- [166] APHA, Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 17th edith, American Public Health Association, Washington, DC, 1992
- [167] LEA, J., ADESINA, A.A., The photo-oxidative degradation of sodium dodecyl sulphate in aerated aqueous TiO₂ suspension , *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 118, 1998, 111-122
- [168] SZPYRKOWICZ, L., JUZZOLINO, C., KAUL, S.N., A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent, *Water Res.* 35 (9), 2001, 2129–2136
- [169] ŞENGİL, I.A., OZACAR, M., ÖMÜRLÜ, B., Decolorization of C.I. reactive red 124 using the electrocoagulation method, *Chem. Biochem. Eng. Q.* 18, 2004, 391–401
- [170] DANESHVAR, N., OLADGARAGOZE, A., DJAFARZADEH, N., Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters, *J. Hazard. Mater.B* 129, 2006, 116–122
- [171] <http://en.wikipedia.org/wiki/Graphite>, Mart 2009
- [172] DANESHVAR, N., ABER, S., VATANPOUR, V., RASOULIFARD, M.H., Electro-Fenton treatment of dye solution containing Orange II: Influence of operational parameters, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 615, 2008, 165–174
- [173] ABBOUD, M.M., KHLEIFAT, K.M., ET ALL. Different optimization conditions required for enhancing the biodegradation of linear alkylbenzosulfonate and sodium dodecyl sulfate surfactants by novel consortium of *Acinetobacter calcoaceticus* and *Pantoea agglomerans*, *Enzyme Microb. Technol.* 41, 2007, 432–439
- [174] KHAN, M.N., ZAREEN, U., Sand sorption process for the removal of sodium dodecyl sulfate (anionic surfactant) from water, *J.Hazard. Mater. B* 133, 2006, 269–275
- [175] MOTTALEB, M.A., Application of HPLC-FTIR Spectroscopy using

Thermospray interface for analysis of anionic surfactants, *Analytical Sciences*, November, 1999, volume 15, pp.1137-1140

- [176] ERDİK, E., *Organik Kimyada spektroskopik yöntemler*, Gazi Kitabevi, 4.baskı, 2007, Bölüm 3, 82-147
- [177] FESSENDEN, R.J, FESSENDEN, J.S., LOGUE, M.W., *Organik Kimya*, Güneş Kitabevi, 2001, Bölüm 9, 337-413
- [178] SPERLINE, R.P., SONG, Y., FREISER, H., Temperature Dependent Structure of Adsorbed Sodium Dodecyl Sulfate at the Al₂O₃/Water Interface, *Langmuir*, 1997, 13, 3727-3732
- [179] GUNGOR, N., ALEMDAR, A., ATICI, O., ECE, I.O., The effect of SDS surfactant on the flow and zeta potential of bentonite suspensions, *Materials Letters*, 51, 2001, 250-254
- [180] LARUE, O., VOROBIEV, E., VU, C., DURAND, B., Electrocoagulation and coagulation by iron of latex particles in aqueous suspensions, *Separation and Purification Technology*, 31, 2003, 177-192
- [181] TAWANG, C., CHOU, W-L., KUO, Y-M., Removal of COD from laundry wastewater by electrocoagulation/electroflotation, Article in Press, *Journal of Hazardous Materials*, 2008
- [182] ŞENGİL, İ.A., ÖZAÇAR, M., The decolorization of C.I. Reactive Black 5 in aqueous solution by electrocoagulation using sacrificial iron electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 2009, 1369-1376

ÖZGEÇMİŞ

Evrin Yüksel, 1974 yılında Dinar’ da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Eskişehir’de tamamladı. 1991 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünde lisans eğitimine başladı ve buradaki eğitimini 1995 yılında tamamladı. 1999 yılında İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans çalışmasını bitirdi. Aynı yıl Sakarya Üniversitesi’nde Yapı İşleri Teknik Daire Başkanlığı’nda çalışmaya başladı. 2001 yılında Sakarya Üniversitesi’nde doktora eğitimine başladı. 2008 yılında Erasmus öğrenci değişimi programıyla İspanya’ya Valencia Politeknik Üniversitesine 1 yıl süreyle giderek araştırma çalışmalarında bulundu. Halen Sakarya Üniversitesi’nde Yapı İşleri Teknik Daire Başkanlığı’nda Mühendis ünvanıyla görevine devam etmektedir. Yayınları arasında; Proceedings of the Global Conference on Global Warming-2008(GCGW-08), Paper no.520, ”Surfactant degradation by means of peroxi-electrocoagulation” ile Chemical Engineering Journal,2009, “The removal of sodium dodecyl sulfate in synthetic wastewater by peroxi-electrocoagulation method” sayılabilir.