



**OTOMOTİV ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ
ARITIMINDA ELEKTROKOAGÜLASYON PROSESİNİN
UYGULANMASI**

Murat KASAPLAR



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**OTOMOTİV ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ ARITIMINDA
ELEKTROKOAGÜLASYON PROSESİNİN UYGULANMASI**

Murat KASAPLAR
Orcid: 0000-0002-4524-0097

Dr. Öğr. Üyesi. Berrak EROL NALBUR
Orcid: 0000-0002-0078-2722
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2019

TEZ ONAYI

Murat KASAPLAR tarafından hazırlanan “OTOMOTİV ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ ARITIMINDA ELEKTROKOAGÜLASYON PROSESİNİN UYGULANMASI ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Dr. Öğr. Üyesi. Berrak EROL NALBUR

Başkan : Dr. Öğr. Üyesi. Berrak EROL NALBUR
Orcid: 0000-0002-0078-2722
Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik
Fakültesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza

Üye : Prof. Dr. Seval Kutlu AKAL SOLMAZ
Orcid: 0000-0002-9413-8005
Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik
Fakültesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza

Üye : Dr. Öğr. Üyesi. Ahmet AYGÜN
Orcid: 0000-0002-6321-0350
Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa
Bilimleri Fakültesi, Çevre Mühendisliği Anabilim
Dalı

İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN
Enstitü Müdürü

30.12.2019

U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

30/12/2019

Murat KASAPLAR

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

OTOMOTİV ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ ARITIMINDA ELEKTROKOAGÜLASYON PROSESİNİN UYGULANMASI

Murat KASAPLAR

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi. Berrak EROL NALBUR

Bu çalışmada, araç gövdelerinin boyanması işleminde kullanılan elektro kaplama (kataforez kaplama) prosesi sonucunda oluşan atıksularda elektrokoagülasyon prosesinin uygulanabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla Bursa ilinde üretim faaliyeti gerçekleştiren bir otomotiv fabrikasından atıksu numuneleri alınmıştır. Laboratuvar ölçekli elektrokoagülasyon reaktöründe (Al, Fe ve hibrit elektrotlarla donatılmış) bu atıksulardan KOİ ve Toplam fosforun giderilmesinde etkili olan işletme parametrelerinin (elektrotlar arası mesafe, akım yoğunluğu, reaksiyon süresi) optimizasyonu çalışılmıştır. Çalışmada, Design Expert 12.0 yazılımında cevap yüzey yöntemlerinden biri olan Box-Behnken istatistiksel metodu kullanılarak matematiksel model oluşturulmuştur. Oluşturulan modellere varyans analizi (ANOVA) uygulanarak KOİ ve Toplam fosfor giderimi için optimum şartlar belirlenmiştir. Bu optimum şartlar için cevap yüzey grafikleri elde edilmiş ve giderim verimlerinin tahmin edilebilmesi için matematiksel eşitlikler oluşturulmuştur.

Optimum şartlar altında Al elektrotlar kullanılarak sağlanan giderim verimleri, KOİ için % 74,88, toplam fosfor için % 95,37, KOİ ve toplam fosforun birlikte giderildiği koşulda sırasıyla %74,72 ve %79,82 olarak belirlenmiştir. Fe elektrotlar kullanılarak sağlanan giderim verimleri, KOİ için % 90,66, toplam fosfor için % 61,42, KOİ ve toplam fosforun birlikte giderildiği koşulda sırasıyla %83,30 ve %46,20 olarak elde edilmiştir. Hibrit elektrotlar kullanılarak elde edilen giderim verimleri ise, KOİ için % 40,45, toplam fosfor için % 88,97, KOİ ve toplam fosforun birlikte giderildiği koşul için sırasıyla % 40,45 ve % 88,97 olarak belirlenmiştir. Optimum şartlarda işletme maliyetleri, Al elektrot için 7,19 TL/m³, Fe elektrot için 18,26 TL/m³, Hibrit elektrot için 17,84 TL/m³ olarak tespit edilmiştir. Çalışma sonuçları, elektrokoagülasyon prosesi işletme parametrelerinin optimizasyonunda cevap yüzey yönteminin etkili bir yöntem olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Otomotiv endüstrisi, elektro kaplama, cevap yüzey yöntemi, alüminyum elektrot, hibrit elektrot
2019, ix + 107 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

APPLICATION OF ELECTROCOAGULATION PROCESS IN TREATMENT OF AUTOMOTIVE INDUSTRY WASTEWATER

Murat KASAPLAR

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Berrak EROL NALBUR

In this study, the applicability of electrocoagulation process on the treatment of wastewaters from electrocoating (cataphoresis coating) process used in the painting of car bodies was investigated. For this purpose, wastewater samples were taken from an automotive factory which operates in Bursa. Optimization of operational parameters (distance between electrodes, current density, reaction time) effective in removing COD and Total phosphorus from these wastewaters were studied in the bench scale electrocoagulation reactor which was equipped with aluminium, iron and hybrid electrodes. For this purpose, a mathematical model was created using Box-Behnken statistical method which is one of the answer surface methods in Design Expert 12.0 software. By using variance analysis (ANOVA), optimum conditions for COD and total phosphorus removal were determined. Response surface graphs were obtained for these optimum conditions and mathematical equations were established in order to estimate the removal efficiencies.

The removal efficiencies obtained by using Al electrodes under optimum conditions were determined as 74,88% for COD, 95,37% for total phosphorus, when COD and total phosphorus were removed simultaneously, the efficiencies were 74,72% and 79,82%, respectively. The removal efficiencies obtained by using Fe electrodes were determined as 90,66% for COD, 61,42% for total phosphorus, when COD and total phosphorus were removed simultaneously, the efficiencies were 83,30% and 46,20%, respectively. The removal efficiencies obtained by using hybrid electrodes were 40,45% for COD, 88,97% for total phosphorus, when COD and total phosphorus were removed simultaneously, the efficiencies were 40,45% and 88,97%, respectively. In optimum conditions, operating costs were determined as 7,19 TL/m³ for Al electrode, 18,26 TL/m³ for Fe electrode and 17,84 TL/m³ for hybrid electrode. The results of the study show that the response surface method is an effective method in the optimization of electrocoagulation process operating parameters.

Key words: Automotive industry, electro coating, response surface method, aluminum electrode, hybrid electrode

2019, ix + 107 pages.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca ve tez çalışmam süresince her türlü desteğini benden esirgemeyen ve bana yol gösteren saygıdeğer danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Berrak Erol NALBUR'a,

Tez çalışmam sırasında, örnek alma çalışmalarında bana yardımcı olan ve tesis hakkında gerekli bilgileri edinmemi sağlayan Yüksek Çevre Mühendisi Özcan YAVAŐ ve Çevre Mühendisi Ebru YAVAŐ'a,

Çalışmanın literatür araŐtırmaları sırasında her türlü desteğini esirgemeyen Makine Müh. Berkant BAL'a ve Yazılım Uzmanı Sedat KORKMAZ'a,

Tüm hayatım süresince maddi, manevi desteklerini hiçbir zaman benden esirgemeyen aileme, arkadaşlarıma, en içten teşekkürlerimi sunarım.

Murat KASAPLAR
30/12/2019

İÇİNDEKİLER

| | Sayfa |
|--|-------|
| ÖZET..... | i |
| ABSTRACT..... | ii |
| TEŞEKKÜR..... | iii |
| SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ..... | vi |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | vii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ..... | viii |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi..... | 1 |
| 1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı..... | 3 |
| 2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI..... | 4 |
| 2.1. Otomotiv Endüstrisi..... | 4 |
| 2.1.1. Otomotiv endüstrisinde üretim adımları..... | 4 |
| 2.1.2. Otomotiv endüstrisi atıksularının karakterizasyonu..... | 13 |
| 2.1.3. Otomotiv endüstrisi atıksularının arıtımı..... | 16 |
| 2.2. Elektrokoagülasyon Prosesi..... | 18 |
| 2.2.1. Elektrokoagülasyon temelleri..... | 18 |
| 2.2.2. Elektrokoagülasyonun avantaj ve dezavantajları..... | 20 |
| 2.2.3. Elektrokoagülasyonda kullanılan anot türleri..... | 21 |
| 2.2.4. Elektrokoagülasyonda kirletici giderim mekanizmaları..... | 25 |
| 2.2.5. Faraday kanunu..... | 30 |
| 2.2.6. Elektrokoagülasyonu etkileyen faktörler..... | 31 |
| 2.2.7. Elektokoagülasyonla ilgili yapılmış çalışmalar..... | 40 |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM..... | 45 |
| 3.1. Atıksuyun Temini ve Özelliklerinin Belirlenmesi..... | 45 |
| 3.2. Elektrokoagülasyon Denemelerinin Yapıldığı Düzenek..... | 45 |
| 3.3. Optimizasyon Çalışmaları..... | 46 |
| 3.4. Analiz Metodu..... | 49 |
| 3.5. Deneysel Verilerin Hesaplanması İçin Kullanılan Eşitlikler..... | 49 |
| 3.5.1. Enerji tüketiminin hesaplanması..... | 49 |
| 3.5.2. Akım yoğunluğunun hesaplanması..... | 50 |
| 3.5.3. Toplam çözünen alüminyum ve demir miktarı..... | 50 |
| 3.6. Maliyet Analizi..... | 51 |
| 4. BULGULAR ve TARTIŞMA..... | 52 |
| 4.1. Otomotiv Endüstrisi Atıksuyunun Alüminyum Elektrotlar (Al-Al) İle Elektrokoagülasyonu..... | 52 |
| 4.1.1. Alüminyum elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için optimizasyon çalışması..... | 52 |
| 4.1.2. Alüminyum elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe toplam fosfor giderimi için optimizasyon çalışması..... | 59 |
| 4.1.3. Alüminyum elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe kimyasal oksijen ihtiyacı ve toplam fosforun birlikte giderimi için optimizasyon çalışması..... | 65 |
| 4.2. Otomotiv Endüstrisi Atıksuyunun Demir Elektrotlar (Fe-Fe) İle Elektrokoagülasyonu..... | 66 |
| 4.2.1. Demir elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için optimizasyon çalışması..... | 66 |

| | |
|---|-----|
| 4.2.2. Demir elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe toplam fosfor giderimi için optimizasyon çalışması..... | 71 |
| 4.2.3. Demir elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe kimyasal oksijen ihtiyacı ve toplam fosforun birlikte giderimi için optimizasyon çalışması..... | 76 |
| 4.3. Otomotiv Endüstrisi Atıksuyunun Hibrit (Fe-Al) Elektrotlar İle Elektrokoagülasyonu..... | 77 |
| 4.3.1. Hibrit elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için optimizasyon çalışması..... | 77 |
| 4.3.2. Hibrit elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe toplam fosfor giderimi için optimizasyon çalışması..... | 83 |
| 4.3.3. Hibrit elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe kimyasal oksijen ihtiyacı ve toplam fosforun birlikte giderimi için optimizasyon çalışması..... | 88 |
| 4.4. Optimum İşletme Parametreleri için Maliyet Analizi..... | 89 |
| 4.4.1. Alüminyum elektrotlarla, kimyasal oksijen ihtiyacı ve toplam fosforun birlikte giderildiği optimum işletme parametresi için maliyet analizi..... | 89 |
| 4.4.2. Demir elektrotlarla, kimyasal oksijen ihtiyacı ve toplam fosforun birlikte giderildiği optimum işletme parametresi için maliyet analizi..... | 90 |
| 4.4.3. Hibrit elektrotlarla, kimyasal oksijen ihtiyacı ve toplam fosforun birlikte giderildiği optimum işletme parametresi için maliyet analizi..... | 91 |
| 5. SONUÇ..... | 92 |
| KAYNAKLAR | 95 |
| ÖZGEÇMİŞ | 107 |

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

| Simgeler | Açıklama |
|-------------------|---|
| A | Amper |
| A _S | Aktif elektrot yüzey alanı |
| F | Faraday sabiti |
| I | Uygulanan akım şiddeti |
| J | Akım yoğunluğu |
| m | Çözünen elektrot materyalin molar miktarı |
| M _A | Molekül ağırlığı |
| M _{ATeo} | Anot elektrottaki teorik çözünme miktarı |
| n | İyon yükü |
| t | Zaman |
| V | Sistemde oluşan potansiyel farkı |
| v | Reaktördeki toplam çözelti hacmi |
| W | Enerji Tüketimi |
| λ | Dalga boyu (Lambda) |

| Kısaltmalar | Açıklama |
|---------------------|---------------------------------|
| A | Elektrotlar arası mesafe |
| Adeq Prec. | Hassasiyet |
| Adj R ² | Düzeltilmiş belirtme katsayısı |
| AED | Anodik elektro kaplama |
| AKM | Askıda katı madde |
| Al | Alüminyum |
| B | Akım yoğunluğu |
| C | Reaksiyon Süresi |
| CED | Katodik elektro kaplama |
| C.V. | Varyasyon katsayısı |
| DI | Deiyonize |
| E | Giderim Verimi (%) |
| ED | Elektro kaplama |
| EK | Elektrokoagülasyon |
| EF | Elektroflotasyon |
| Fe | Demir |
| UF | Ultrafiltrasyon |
| KOI | Kimyasal Oksijen İhtiyacı |
| PAC | Poli Alüminyum Klorür |
| Pred R ² | Tahminlenmiş belirtme katsayısı |
| PRESS | Kalıntı hata kareler toplamı |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | Sayfa |
|---|--------------|
| Şekil 2.1. Tipik bir boyahane proses akış şeması | 6 |
| Şekil 2.2. Tipik çinko fosfatlama hattı sıralaması..... | 9 |
| Şekil 2.3. Elektro kaplama (kataforez) süreci akım şeması | 10 |
| Şekil 2.4. Elektro kaplama uygulaması..... | 11 |
| Şekil 2.5. Kataforez boya banyosundaki maddeler | 12 |
| Şekil 2.6. Atıksu içerisindeki demir türleri için baskın bölge diyagramları (pH'a bağlı olarak) | 22 |
| Şekil 2.7. Atıksu içerisindeki alüminyum türleri için baskın bölge diyagramları (pH'a bağlı olarak) | 24 |
| Şekil 2.8. Elektrokoagülasyon sırasında gerçekleşen en önemli giderim mekanizmaları | 26 |
| Şekil 2.9. Elektrokoagülasyon sisteminde elektrot bağlantı şekilleri..... | 37 |
| Şekil 2.10. Literatürde bildirilen farklı tipteki elektrokoagülasyon reaktörleri | 39 |
| Şekil 3.1. Deney düzeneğinin şematik görünüşü | 46 |
| Şekil 3.2. Box – Behnken dizaynı | 47 |
| Şekil 4.1. Alüminyum elektrot ile kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminde elektrotlar arası mesafe ve reaksiyon süresinin verime etkisi | 57 |
| Şekil 4.2. Alüminyum elektrot ile kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminde akım yoğunluğu ve reaksiyon süresinin verime etkisi | 58 |
| Şekil 4.3. Alüminyum elektrot ile toplam fosfor gideriminde elektrotlar arası mesafe ve reaksiyon süresinin verime etkisi | 63 |
| Şekil 4.4. Alüminyum elektrot ile toplam fosfor gideriminde akım yoğunluğu ve reaksiyon süresinin verime etkisi | 64 |
| Şekil 4.5. Al elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe KOI ve toplam fosforun birlikte giderimi için optimum değer..... | 65 |
| Şekil 4.6. Demir elektrot ile kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminde elektrotlar arası mesafe ve reaksiyon süresinin verime etkisi | 69 |
| Şekil 4.7. Demir elektrot ile kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminde akım yoğunluğu ve reaksiyon süresinin verime etkisi | 70 |
| Şekil 4.8. Demir elektrot ile toplam fosfor gideriminde elektrotlar arası mesafe ve reaksiyon süresinin verime etkisi | 74 |
| Şekil 4.9. Demir elektrot ile toplam fosfor gideriminde akım yoğunluğu ve reaksiyon süresinin verime etkisi..... | 75 |
| Şekil 4.10. Fe elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe KOI ve toplam fosforun birlikte giderimi için optimum değer..... | 76 |
| Şekil 4.11. Hibrit elektrot ile kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminde elektrotlar arası mesafe ve reaksiyon süresinin verime etkisi..... | 81 |
| Şekil 4.12. Hibrit elektrot ile kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminde akım yoğunluğu ve reaksiyon süresinin verime etkisi | 82 |
| Şekil 4.13. Hibrit elektrot ile toplam fosfor gideriminde elektrotlar arası mesafe ve reaksiyon süresinin verime etkisi | 86 |
| Şekil 4.14. Hibrit elektrot ile toplam fosfor gideriminde akım yoğunluğu ve reaksiyon süresinin verime etkisi..... | 87 |
| Şekil 4.15. Hibrit elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe KOI ve toplam fosforun birlikte giderimi için optimum değer..... | 89 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

| | |
|---|----|
| Çizelge 2.1. Amerika Çevre Koruma Ajansının metal endüstrisi için belirlediği deşarj limitleri..... | 14 |
| Çizelge 2.2. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde taşıt fabrikaları için belirlenen deşarj limitleri..... | 15 |
| Çizelge 2.3. Bursa OSB kanalizasyon sistemine atık su deşarjı için öngörülen ön arıtma ve deşarj limitleri..... | 16 |
| Çizelge 2.4. Otomotiv endüstrisi atıksularının arıtımında kullanılan arıtım metodları .. | 17 |
| Çizelge 2.5. Elektrokoagülasyon yöntemi ile farklı tip atıksular üzerinde yapılan çalışmalar | 42 |
| Çizelge 2.6. Elektrokoagülasyon prosesinin diğer metotlarla karşılaştırılması | 44 |
| Çizelge 3.1. Kataforez prosesi atıksuyunun özellikleri..... | 45 |
| Çizelge 3.2. Optimizasyon çalışması için kullanılan proses faktörleri ve düzeyleri | 47 |
| Çizelge 3.3. Elektrokoagülasyon prosesi optimizasyonu için bağımsız değişkenlere göre elde edilmiş deney planı..... | 48 |
| Çizelge 3.4. Birim fiyatlar..... | 51 |
| Çizelge 4.1. Al elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için deney sonuçları | 52 |
| Çizelge 4.2. Al elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için ANOVA analizi – Kuadratik model | 53 |
| Çizelge 4.3. Al elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için ANOVA analizi – Modifiye edilmiş model..... | 54 |
| Çizelge 4.4. Al elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için Design Expert Box-Behnken sonuçları..... | 55 |
| Çizelge 4.5. Al elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi açısından optimum değer | 55 |
| Çizelge 4.6. Alüminyum elektrot ile kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için doğrulama deneyi sonuçları | 59 |
| Çizelge 4.7. Al elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe toplam fosfor giderimi için deney sonuçları | 59 |
| Çizelge 4.8. Al elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe toplam fosfor giderimi için ANOVA analizi – Lineer model..... | 60 |
| Çizelge 4.9. Al elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe toplam fosfor giderimi için Design Expert Box-Behnken sonuçları | 61 |
| Çizelge 4.10. Al elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe toplam fosfor giderimi açısından optimum değer..... | 61 |
| Çizelge 4.11. Alüminyum elektrot ile toplam fosfor giderimi için doğrulama deneyi sonuçları..... | 64 |
| Çizelge 4.12. Al elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe KOI ve toplam fosforun birlikte giderimi için optimum değer..... | 65 |
| Çizelge 4.13. Fe elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için deney sonuçları | 66 |
| Çizelge 4.14. Fe elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için ANOVA analizi – Kuadratik model | 67 |
| Çizelge 4.15. Fe elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için Design Expert Box-Behnken sonuçları..... | 67 |

| | |
|---|----|
| Çizelge 4.16. Fe elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi açısından optimum değer | 68 |
| Çizelge 4.17. Demir elektrot ile kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için doğrulama deneyi sonuçları | 70 |
| Çizelge 4.18. Fe elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe toplam fosfor giderimi için deney sonuçları | 71 |
| Çizelge 4.19. Fe elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe toplam fosfor giderimi için ANOVA analizi – Kuadratik model | 72 |
| Çizelge 4.20. Fe elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe toplam fosfor giderimi için ANOVA analizi– Modifiye edilmiş model | 73 |
| Çizelge 4.21. Fe elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe toplam fosfor giderimi için Design Expert Box-Behnken sonuçları | 73 |
| Çizelge 4.22. Fe elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe toplam fosfor giderimi açısından optimum değerler | 74 |
| Çizelge 4.23. Demir elektrot ile toplam fosfor giderimi için doğrulama deneyi sonuçları | 75 |
| Çizelge 4.24. Fe elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe KOI ve toplam fosforun birlikte giderimi için optimum değer | 76 |
| Çizelge 4.25. Hibrit elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için deney sonuçları | 77 |
| Çizelge 4.26. Hibrit elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için ANOVA analizi – Kuadratik model | 78 |
| Çizelge 4.27. Hibrit elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için ANOVA analizi – Modifiye edilmiş model | 79 |
| Çizelge 4.28. Hibrit elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için Design Expert Box-Behnken sonuçları | 79 |
| Çizelge 4.29. Hibrit elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi açısından optimum değerler | 80 |
| Çizelge 4.30. Hibrit elektrot ile kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için doğrulama deneyi sonuçları | 82 |
| Çizelge 4.31. Hibrit elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe toplam fosfor giderimi için deney sonuçları | 83 |
| Çizelge 4.32. Hibrit elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe toplam fosfor giderimi için ANOVA analizi – Kuadratik model | 84 |
| Çizelge 4.33. Hibrit elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe toplam fosfor giderimi için ANOVA analizi – Modifiye edilmiş model | 84 |
| Çizelge 4.34. Hibrit elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe toplam fosfor giderimi için Design Expert Box-Behnken sonuçları | 85 |
| Çizelge 4.35. Hibrit elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe toplam fosfor giderimi açısından optimum değerler | 85 |
| Çizelge 4.36. Hibrit elektrot ile toplam fosfor giderimi için doğrulama deneyi sonuçları | 88 |
| Çizelge 4.37. Hibrit elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe KOI ve toplam fosforun birlikte giderimi için optimum değer | 89 |
| Çizelge 4.38. Alüminyum elektrotlar için maliyet analizi | 90 |
| Çizelge 4.39. Demir elektrotlar için maliyet analizi | 90 |
| Çizelge 4.40. Hibrit elektrotlar için maliyet analizi | 91 |

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Dünya nüfusunun hızla artması ve artan kentleşme otomobil kullanımını arttırmıştır (Priyaa ve Jeyanthiv 2019). Oluşan talep sonucunda, otomobil üretimi çok hızlı bir şekilde artmıştır.

Günümüzde, otomotiv şirketleri ve müşterileri artan otomobil kullanımının çevresel etkileri konusunda endişe duymaktadırlar. Bununla birlikte, otomobil üretim sürecinin çevresel etkileride önemlidir. Otomobil üretim süreci, doğal kaynakların tüketilmesine, tehlikeli ve tehlikesiz sıvı,katı ve gaz atıkların oluşmasına neden olmaktadır (Salihoglu G. ve Salihoglu K. 2016). Otomobil üretim süreci yakından incelenecek olursa, pres, kaynak, boyama ve montaj olmak üzere dört ayrı procesten meydana gelmektedir. Bu proseslerden en önemlisi, kullanılan tehlikeli kimyasallar ve oluşturduğu tehlikeli atıksuları nedeniyle boyama prosesidir.

Otomotiv sektöründen kaynaklanan çevre problemlerini araştıran çalışmalar da boyama prosesinin bu konudaki etkisini vurgulamaktadır. Pek çok araştırmaya göre, boyama işlemleri, araç imalat endüstrisinde çevresel sorunların ana kaynağıdır (Papasavva ve ark. 2001, Orsato ve Wells 2007, Ordouei ve Elkamel 2017). Geffen ve Rothenberg (2000), otomobil üretimindeki çevresel kaygıların % 80'inden fazlasının boyahaneler ve ilgili faaliyetlerden kaynaklandığını belirtmiştir. Benzer şekilde, Zorpas ve Inglezakis (2012), çevresel etkilerin % 62'sinin sektördeki boyama ve kaplama işlemleriyle bağlantılı olduğu belirtmiştir. Bu veriler özellikle artan araç üretimi göz önüne alındığında endişe vericidir.

Boyama departmanlarında, gövde parçasının iç ve dış kısımlarında bir seri işlemle birçok bölgeye kaplama gerçekleştirilir (Uscar 2008). Gövde parçaları durulama banyolarında temizlendikten sonra fosfatlama ve elektrokaplama (kataforez) işlemine tabi tutulurlar. Fosfatlama işlemleri olarak da bilinen demir fosfat ve çinko fosfat

kaplama işlemlerinin amacı boyanın metal yüzeye en iyi şekilde tutunmasını sağlamaktır (Tekkalmaz 2010). Kataforez işlemi ise elektrokimya prensplerine dayanarak yapılan su bazlı astar boya kaplamasıdır. Metal parçaların korozyona karşı dayanıklılık kazanması için oldukça etkili yöntemdir ve son yıllarda otomotiv sektöründen başka sektörlerde de yaygınlaşmıştır (Tekkalmaz 2010).

Fosfatlama ve kataforez kaplama işlemlerinde büyük oranda su kullanılmakta olup proses sonucunda su kullanımına bağlı olarak atıksu oluşumu fazladır. Burada oluşan atıksular, kullanılan ekipman, kimyasalın türü ve operasyonel / temizlik işlemlerine bağlı olarak yüksek miktarda kimyasal oksijen ihtiyacı, fosfor ve ağır metal içeriğine sahiptirler (El-Gohary ve ark. 1989, Wahaab 2001, Oliveira ve ark. 2008, Bajaj ve ark. 2013). Bu nedenle, bu atıksuların arıtılması çevre kirliliğinin kontrolü açısından büyük önem taşımaktadır. Bu atıksular arıtılmadan alıcı ortamlara verilirse, alıcı ortamlardaki sucul canlılarda toksik etki göstermekte ve sulardaki oksijen kaynaklarını tüketerek çevreye zarar vermektedir.

Otomotiv endüstrisi atıksularının arıtımında geleneksel atıksu arıtma tekniklerinden biri olan kimyasal çöktürme kullanılması halinde, kullanılan kimyasal madde miktarının fazla olması sebebiyle, yüksek işletme masraflarına neden olmakta ve arıtım sonucu ortaya çıkan yüksek çamur miktarı da uzaklaştırılması gereken ikincil atık problemi olarak sektörün karşısına çıkmaktadır. Arıtma çamurlarının depolanması ve bertarafı endüstriyel kuruluşlar için büyük sorunlar oluşturmaktadır. Bu durum, endüstriyel kuruluşların alternatif arıtım yöntemlerini tercih etmelerine neden olmaktadır. Bu sebeple çevre mühendisleri ileri derecede atıksu arıtımı sağlayan ve aynı zamanda daha düşük işletme maliyetlerinde çalışan sistemler üzerinde çalışmaktadırlar.

Literatürde, otomotiv boya proseslerinden ve diğer üretim aşamalarından kaynaklanan atıksuları arıtmak için birçok arıtma tekniği denenmiş ve etkinliği araştırılmıştır. Bunlardan bazıları, kimyasal çöktürme (Abdul Fattah ve Azhar 2013), biyolojik arıtım (Güven ve ark., 2017), anaerobik biyofilm (Oliveira ve ark. 2008), ultrafiltrasyon (Kim

ve ark., 1998), ters osmoz (Anderson ve ark. 1981), elektroflotasyon (Mohtashami ve ark. 2019), ve elektrokoagülasyon (GilPavas ve ark. 2009) 'dır.

Alternatif arıtma yöntemlerinden biri olan Elektrokoagülasyon (EK) tekniği, geleneksel arıtma metotlarıyla karşılaştırıldığında hızlı, verimli ve kompakt olması nedeniyle önemli bir atıksu arıtma yöntemidir. Basit ekipman ve işletme şartları gereksinimine sahiptir. Daha az çamur oluşturur ve işletme maliyeti düşüktür (Segura ve ark. 2017).

Elektrokoagülasyon prosesi ile yüksek organik içerikli ya da yüksek yağ-gres içeriğine sahip atıksuların arıtımı konusundaki çalışmalar son 10 yılda hız kazanmış, endüstriyel atıksuların arıtımında verimli şekilde kullanımı konusu sürekli olarak geliştirilmektedir.

1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Bu çalışmanın amacı, Türkiye'deki önemli sanayi dallarından biri olan otomotiv endüstrisinden kaynaklanan atıksuların arıtımında elektrokoagülasyon prosesinin uygulanmasıdır. Çalışma kapsamında Bursa ilinde üretim faaliyeti gerçekleştiren Türkiye'deki öncü bir otomotiv fabrikası boyahane departmanından kataforez atıksuyu numuneleri alınmış ve kesikli olarak çalıştırılan laboratuvar ölçekli elektrokoagülasyon düzeneğinde elektrokoagülasyon işlemine tabi tutulmuştur. Elektrokoagülasyon prosesinde KOI ve fosfor giderim verimine etki ettiği düşünülen parametreler (elektrot malzemesinin türü, elektrotlar arasındaki mesafe, reaksiyon süresi ve akım yoğunluğu) değiştirilerek sistem giderim performansı izlenmiştir. Bu çalışma sonucunda, elektrokoagülasyon (EK) sistemi için optimum şartlar belirlenecek ve gerçek ölçekli yapılacak sistemlerin tasarımlarına ışık tutulacaktır.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Otomotiv Endüstrisi

Otomotiv endüstrisi, sağladığı istihdam ve ihracat nedeniyle ülke ekonomilerinde büyük bir öneme ve paya sahiptir. 2016 yılı itibariyle 4 trilyon dolarlık kapasite ile dünyanın dördüncü en büyük ekonomisine karşılık gelen otomotiv sektörü, Dünya ekonomisinin yaklaşık % 5'ini oluşturmaktadır (IDBT 2017). 2018 yılında dünya genelinde yaklaşık 96 milyon araç üretilmiş olup, bu rakam 2000 yılına göre %60'dan fazla artış olduğunu göstermektedir (OICA 2018). Otomotiv endüstrisi, Türkiye imalat sektöründe de çok önemli bir yere ve paya sahiptir. Türkiye'de 2018 yılında 1.3 milyondan fazla araç üretilmiştir. Türkiye'de otomotiv endüstrisi, bünyesindeki çok sayıda otomobil üreticisi ve 32,2 milyar dolarlık araç ihracatı ile küresel olarak önem kazanmaktadır (OSD 2018).

2.1.1. Otomotiv endüstrisinde üretim adımları

Bir otomotiv endüstrisinde üretim temel olarak dört ana üretim hattından oluşmaktadır.

- a) Pres
- b) Kaynak
- c) Boyama
- d) Montaj

a) Pres

Araç üretimi, pres hattında başlar. Pres hattı, otomobilin çelik sac yüzeylerinin şekillendirildiği kısımdır. Presleme hattında şasi ve karoser kısımlar sıkıştırılmaktadır. Presleme işlemi üç adımda gerçekleşir. İlk aşamada, levha olarak gelen endüstriyel yassı plaka levhalara ilk şekilleri verilir. İkinci pres vasıtasıyla bir önceki adımda şekillendirilmiş olan kısım kenarlar ve iç kısımlar kesilir. Ayrıca, kademenin son halini alabilmesi için gerekli kesme ve delme işlemleri yapılır. Son aşamada ise, istenen noktalarda delikler açılır ve parça kenarları kıvrılır (Karaçal 2018).

b) Kaynak

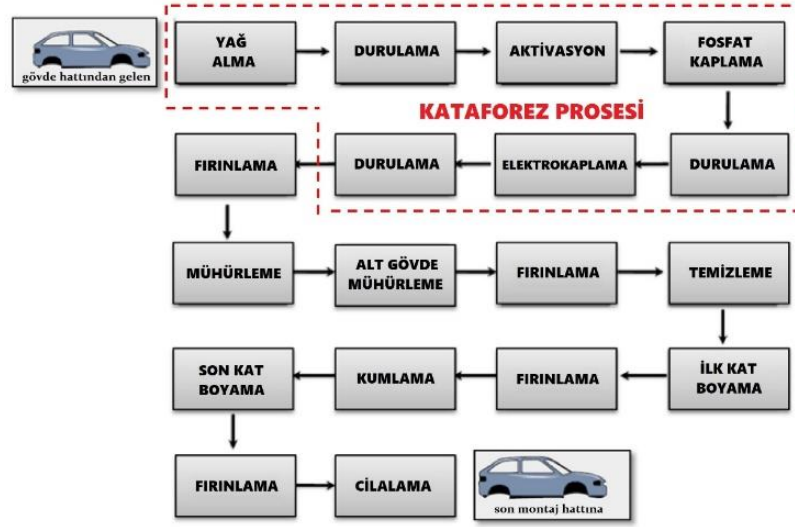
Kaynak bölümünde otomobilin şasesi yapılmaktadır. Şasi otomobilin iskelet yapısıdır. Kaynak hattında, pres hattından gelen şasi ve saç gövdeler nokta kaynak makineleri yardımıyla, ısı ve basınç ile birleştirilmektedir. Kaynak bölümünde; iskelet üzerine aks sistemi, güç dağıtım sistemi, yönlendirme mekanizması ve süspansiyon elemanları montaj edilmektedir (Karaçal 2018).

c) Boyama

Kaynak işlemi tamamlanan araç gövdeleri için bir sonraki işlem boyama işlemidir. Boyama işleminin amacı, araç gövdesinin yüzey kısımlarının boya ile kaplanarak korozyona karşı korunum ve iyi bir görünüm sağlamaktır. Çok çeşitli kaplama yöntemleri vardır. Endüstriyel boyamada genellikle spreyci boyama ve kataforez kullanılır.

Kataforez işlemi ise elektrokimya prensplerine dayanarak yapılan su bazlı astar boya kaplamasıdır. Kataforez işlemi, korozyon direncinin en üst düzeye çıkarılması gereken zorlu ortamlara direnç sağlaması ve son kullanıcıya nihai performans sunması nedeniyle küresel bir kriter olarak tanımlanmaktadır (Karaçal 2018).

Elektro kaplama işlemi, ön temizlik ve elektro kaplama banyoları olarak iki ayrı bölgeye ayrılabilir. İş parçasının boyutuna ve parti boyutuna bağlı olarak, elektro kaplama işlemi daldırma banyolarında veya spreyci boyama ile gerçekleştirilir. Yüzey hazırlama ve temizleme aşamaları, metal kaplama işlemlerinde her zaman ilk adımdır. Ön işlem aşamasında, banyoların ömrünü uzatmak ve kaporta üzerindeki toz ve kirlere gidermek için gövde hattından gelen ağır kirlenme giderilir. Şekil 2.1, otomotiv sektöründeki boyahane proseslerinin akış şemasını göstermektedir (Pandey 1990).



Şekil 2.1. Tipik bir boyahane proses akış şeması

Boya filmi uygulamasından önce, araç gövdeleri yüzey ön hazırlama işlemi görürler. Yüzey ön hazırlama işlemi kapsamlı yıkama ve temizliği içerir. Buradaki amaç gövde hattından kaynaklanan kirlenmenin temizlenmesi, boyanın araç gövdeleri üzerine tutunmasını yükseltmek ve parçanın korozyona karşı dayanıklılığını geliştirmektir (Karaçal 2018).

Elektro kaplama (kataforez kaplama) öncesi tipik bir yüzey hazırlama prosesi aşağıdaki adımlardan meydana gelmektedir;

- Yağ alma
- Durulama
- Aktivasyon
- Fosfat kaplama
- Durulama
- Pasivasyon
- Deiyonize durulama

Yağ Alma

Yüzey hazırlama prosesinin ilk adımı yağ alma, araç gövdesinin yağ, gres ve her türlü kirleticilerden arındırılması için gerçekleştirilir. Yağ alma işlemi için günümüzde sadece yüzey-aktif madde içermeyen sulu çözeltiler yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüzeyin temizliği sonraki adımların hepsini etkilediğinden, boya öncesi hazırlığın en önemli safhası olarak düşünülebilir. Yağ alma işlemi, püskürtme ile veya yağ alma banyosuna daldırma ile gerçekleştirilebilir. Günümüzde, özellikle otomotivde, popüler bir uygulama ise, başlangıçta püskürtme bir yağ almayı takiben daldırma yağ ama uygulanmasıdır. Bu uygulama ile ağır kirler ilk banyoda püskürtme uygulamasıyla uzaklaştırılacaktır. Bu şekilde ikinci daldırma banyosu daha temiz kalacak, iç yüzeyler ile görünmeyen yüzeyler de temizlenmiş olacaktır. Bu uygulama ile kataforez banyosunun metal parçalardan ve diğer kirleticilerden korunması da sağlanacaktır (Özçanak 2008).

Durulama

Durulama işlemindeki amaç, yağ giderici kimyasalların daha sonraki banyolara taşınımını olabildiğince azaltmaktır. Yağ giderici kimyasal alkali yapıda olması ve kirlilik içermesi nedeniyle, bu kimyasalın diğer banyolara fazla taşınması halinde, kir tekrar malzeme üzerine taşınabilir. Bu durum sonraki banyoların performansını bozabilir, hatta kimyasallarını etkisizleştirebilir. Bu işlemde kullanılan su, 10-20 F sertliğinde, klorür konsantrasyonunu 50mg/L'nin altında ve sülfat (SO₄) konsantrasyonunu 40mg/L'nin altında olmalıdır. Durulama banyolarında kesinlikle bir kimyasal madde kullanılmamaktadır.

Fosfat kaplama işlemi sonrası, yüzeydeki kaplama durulama banyolarında su ile durulanmakta ve bu banyolarda kullanılacak su, kalitesi açısından iyon içermemeli ve klorür konsantrasyonu 50mg/L'nin altında olmalıdır (Özçanak 2008).

Aktivasyon

Aktivasyon (iyileştirme) banyosu, fosfat kaplama proseslerinden biri olan çinko fosfatlama prosesi öncesi, küçük ve sıkı kristaller oluşumu sağlayarak, boyanın parça üzerine iyi bir şekilde tutunmasını sağlar. Aktivasyon banyosu, deiyonize su ile veya 50mg/L nin altında klorüre sahip olan su ile hazırlanmalıdır. Banyonun sıcaklığı 10–30°C arasında olması sağlanmalıdır. Banyonun pH'ı, 8-9 arasındadır. Banyodaki spreyn basıncı, 0,7–2,5 Bar'dır (Özçanak 2008).

Fosfatlama

Fosfatlama prosesi, metal parçaların üzerinde fosfat bileşimi içeren bir kaplama oluşturmak için, parçaların fosfat içeren asidik çözeltiler ile işlem görmesini kapsar. Fosfatlama prosesleri, kimyasal olarak iki tipe ayrılır. İlki, kristalsiz fosfat ya da yaygın adıyla demir fosfat prosesinde metal iyonları iş parçası malzemesinden elde edilir. İkincisi çinko fosfat prosesi olarak adlandırılmakta olup, sadece çinko ya da çinko ile beraber nikel, mangan, kobalt 'da kullanılabilir. Çinko fosfat prosesinde ise demir fosfat prosesinden farklı olarak kaplama için kullanılacak metal iyonları fosfat banyosundan sağlanır. Otomotiv endüstrisinde başlıca çinko fosfat prosesi kullanılmakla beraber, uygulamaları ve değişiklikleri ile farklı endüstrilerde de performans standardı olmuştur Fosfat kaplama prosesi günümüzde daldırma veya spreyn olarak uygulanabilir (Özçanak 2008).

Çinko fosfatlama süreci

Çinko fosfatlama, özellikle kataforez boya sistemlerinin kullanımıyla birlikte metal sanayisinde tercih edilen boya öncesi yüzey işlemleridir. Demir fosfatlamaya göre, daha iyi korozyon direnci ve boya yapışmayı sağlar.

Şekil 2.2, tipik bir çinko fosfatlama sürecinin sıralamasını göstermektedir (Özçanak 2008).



Şekil 2.2. Tipik çinko fosfatlama hattı sıralaması

Çinko fosfat banyosunda aynı anda gerçekleşen reaksiyonları bir araya getirdiğimizde çelik için genel formül aşağıdaki gibi olacaktır.



Nikel, kobalt, mangan gibi diğer metal iyonları, tüm yüzey boyunca kaplamanın bir parçası olurlar. Bu metal iyonları, çinko (Zn^{+2}) iyonunun birisinin yerini alarak $\text{Zn}_2\text{Me}(\text{PO}_4)_2$ oluşturur. Burada Me, bu metal iyonlarını ifade etmektedir (Özçanak 2008).

Pasivasyon

Dönüşüm kaplaması uygulanmış bir metal yüzeyi üzerinde arta kalan kaplama kimyasallarını gidermek için, durulama ve pasivasyon ve/veya son durulama uygulanır. Pasivasyon uygulaması, metal yüzeyinde oluşturulan fosfat kaplamasını mühürlemek ve/veya pasivize etmek amacıyla kullanılır. Bu işlem uygulanan parçalarda 2 ila 10 kata kadar korozyon ve nem dayanımı artışı sağlanabilir (Özçanak 2008).

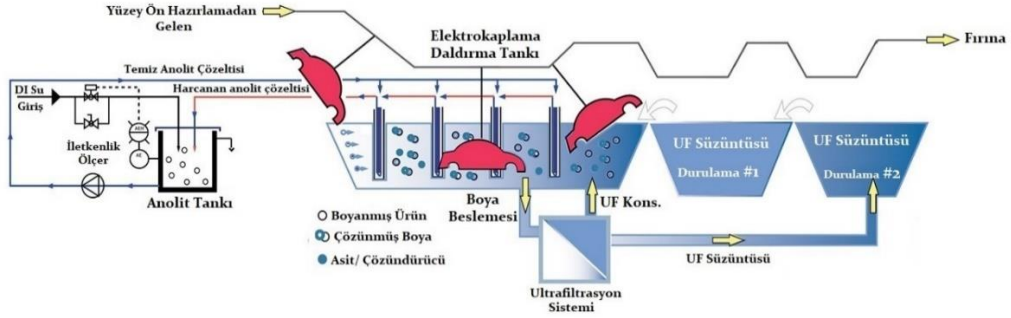
Deiyonize/Ters Geçişim (Osmoz) durulama

Yüzey hazırlama hattında yer alan son adım deiyonize (DI) su ile durulama işlemidir. Bu işlemin amacı, iş parçası yüzeyindeki sert/kireçli su tuzlarını uzaklaştırmak ve boyama işlemine hazır hale getirmektir. Bundan sonra, araç gövdeleri elektro kaplama (kataforez) prosesine gönderilir (Özçanak 2008).

Elektro kaplama (Kataforez)

Elektro kaplama (kataforez) bir elektrolit varlığında elektrik akımı uygulanarak metal kaplama işlemidir. Kaplama sürecinde araç gövdeleri tamamen elektro kaplama banyolarına daldırılır. Burada araç gövdeleri ve bir karşı elektrot arasında doğru akım uygulanarak boyanın parça üzerine çekilmesi ve kaplanması sağlanır. Kaplama işlemi tamamlandığı zaman gövdeler banyodan alınır ve üzerindeki kalan kaplanmamış boyanın temizlenmesi için birden çok defa durulanır. Temizlenen gövde parçaları boyanın kurutulması için konveyörler ile fırınlara gönderilir.

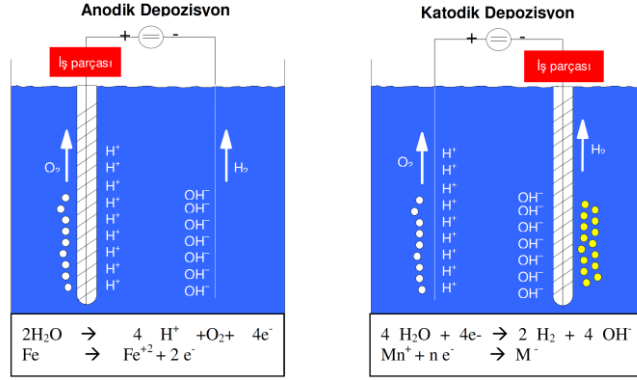
Şekil 2.3 otomotiv sanayisinde uygulanan kataforez kaplama sürecinin adımlarını göstermektedir (Anonim, 2019).



Şekil 2.3. Elektro kaplama (kataforez) süreci akım şeması

Elektro kaplamanın mekanizması

Elektro kaplama yönteminin iki farklı uygulaması vardır. Boyanacak parçanın devreye anot olarak bağlanması durumunda, oluşan sürece "anoforet", elde edilen kaplamaya "anoforetik elektro kaplama" veya "anodik elektro kaplama" (AED) adı verilir. Boyanacak parça, devresinin katodu haline getirilirse, oluşan sürece "kataforez", elde edilen kaplamaya ise "kataforetik elektro kaplama" veya "katodik elektro kaplama" (CED) denilir (Özçanak 2008).



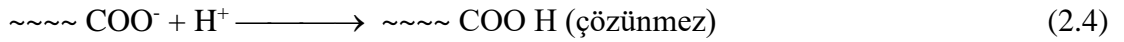
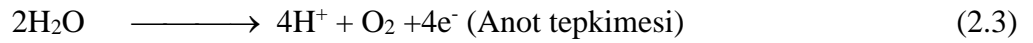
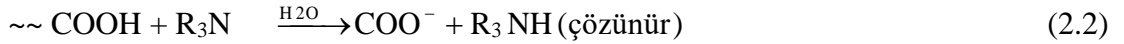
Şekil 2.4. Elektro kaplama uygulaması

- Anodik ED: Kaplanacak parça anot'tur. Reçine ise katyon verir.
- Katodik ED: Kaplanacak parça katot'tur. Reçine anyon verir.

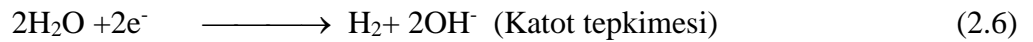
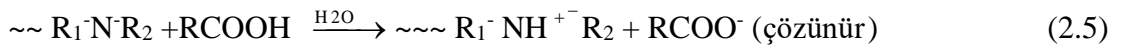
Elektro kaplama süresince bir dizi elektrokimyasal tepkime yer alır. Bu tepkimelerde önemli aşamalar ;

- Reçinenin çözünürlüğünün sağlanması ve iyonlaşması,
- Suyun elektrolizi,
- Reçine çözünmezliğinin sağlanmasıdır.

Anodik ED'de bu tepkime dizisi:



Katodik ED'de ise bu tepkime dizisi:

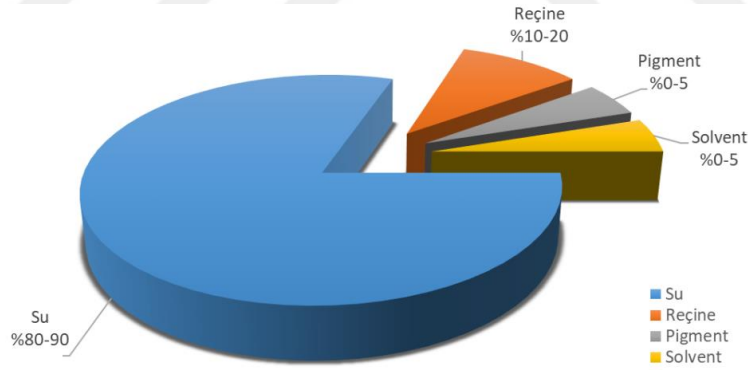


şeklindedir (Özçanak 2008).

Elektrokaplama (Kataforez) Tankı

Kataforez tankı, boya maddelerin deiyonize su içerisinde yayıldığı bir tank olup, işletme şartlarında genellikle %10–20 katı madde oranına sahiptir. Tankta boya partiküllerine elektrik yükü verilmiş olup, gövde parçalarına ise zıt yük verilmiştir. Zıt yük nedeniyle boya partikülleri gövde üzerine çekilerek gövde üzerinde bir film tabakası oluşturur. Gövde için istenen kaplama yaklaşık 3 dakikalık bir daldırma sürecinde elde edilebilmektedir. Kaplama süresini ve verimliliğini, tankın boyutlandırması ve gövde parçalarının anotlara olan yakınlığı etkilemektedir.

Kataforez tankı genellikle uygun maliyeti, dayanıklılığı ve uzun ömürlü olması sebebiyle siyah çelik sacdan imal edilir. Elektro kaplama prosesi elektriksel bir uygulama olduğundan tankın iç yüzeyinde kimyasallara dayanıklı izoleli bir katman oluşturulmalıdır. Bunun amaçla genellikle cam elyaf ilaveli polyester kullanılır. Kataforez boyalara ait pH değerleri 4,5 – 6 arasında olup oldukça aşındırıcıdır. Bu yüzden tesisatta paslanmaz ve PVC malzemeler kullanılır. Şekil 2.5’de, kataforez boya banyosunda kullanılan maddeler gösterilmektedir (Özçanak 2008).



Şekil 2.5. Kataforez boya banyosundaki maddeler

Deiyonize su elektro kaplama banyosunun %80-90'ını kapsar. Deiyonize su, reçine, pigment ve solventler için taşıyıcı görevi yapar. Reçine, boyadan beklenen korozyon dayanımı ve UV dayanıklılığı gibi özellikleri sağlar. Pigmentler boya filmine renk, parlaklık ve korozyon dayanımı sağlarlar. Solventler ve katkı maddeleri boyanın iyi

nüfuz etmesini ve yüksek film vermesini sağlar. Aynı zamanda pigment pasta ile reçinenin sulu ortamda karışmasına yardımcı olurlar (Özçanak 2008).

d) Montaj

Montaj hattı, üretim sürecinin son adımıdır. Burada otomobile iç ve dış aksamalar (koltuk, direksiyon simidi, gösterge paneli, aynalar, farlar, kapılar, elektrik sistemi vb.) monte edilir (Karaçal 2018).

2.1.2. Otomotiv endüstrisi atıksularının karakterizasyonu

Otomotiv endüstrisinden kaynaklanan atıksular, farklı işlemlerden oluştuklarından dolayı farklı karakteristik özelliklere sahiptir. Otomotiv endüstrisinde, ana atık su deşarj kaynakları yıkama ve boyahane bölümleridir. Atık su bu bölümlerde esas olarak, azaltma, fosfatlama, elektro-kaplama, durulama banyoları ve boyama işlemi gibi yüzey işlem ünitelerinde üretilir (Qin ve ark. 2002). Boyahane atık suyunun tipik KOI'si ise kullanılan ekipmana, operasyonel / temizlik işlemlerine ve kullanılan kimyasalın türüne bağlı olarak 1,4–5,9 g/L (El-Gohary ve ark. 1989, Wahaab 2001, Oliveira ve ark. 2008) aralığında değıştiğı ve 11,4 g/L (Bajaj ve ark. 2013)' ye kadar çıktığı bildirilmektedir. Bu atıksular, genellikle 200-1600 mg/L aralığında yüksek askıda ve 400-1500 mg/L aralığında çözünmüş katı madde ve bunun yanısıra oldukça yüksek konsantrasyonlarda çinko, nikel, kurşun, bakır, krom ve kadmiyum gibi ağır metalleri ve polisilik aromatik hidrokarbon gibi organik mikro kirleticileri içermektedir (El-Gohary ve ark. 1989, Abdel 2000, Patterson 1985, van Baardwijk ve Pols 1990).

Sahip oldukları kirleticiler nedeniyle bu atıksuların doğaya doğrudan deşarjına kesinlikle izin verilmemektedir. Başta uluslararası kuruluşlar ve ülkelerde de bakanlıklar aracılığıyla çevrenin korunmasına yönelik önlemler alınmıştır. Bu amaçla, bu tür atıksuların deşarjında uyulması gereken limit değerler belirlenmiş ve tüm kuruluşların bu limit değerlere uyması istenmiştir.

Çizelge 2.1’de Amerika Çevre Koruma Ajansı tarafından metal endüstrisi için belirlenmiş olduğu deşarj limitleri gösterilmiştir (US EPA 1984).

Çizelge 2.1. Amerika Çevre Koruma Ajansının metal endüstrisi için belirlediği deşarj limitleri

| Parametre | Maksimum deşarj limiti (1 günlük) (mg/L) | Günlük Ortalama deşarj limiti (1 aylık) (mg/L) |
|------------------|---|---|
| Toplam Kadmiyum | 0.69 | 0.26 |
| Toplam Krom | 2.77 | 1.71 |
| Toplam Bakır | 3.38 | 2.07 |
| Toplam Kurşun | 0.69 | 0.43 |
| Toplam Nikel | 3.98 | 2.38 |
| Toplam Gümüş | 0.43 | 0.24 |
| Toplam Çinko | 2.61 | 1.48 |
| Toplam Siyanür | 1.20 | 0.65 |
| pH | 6.0-9.5 | 6.0-9.5 |

Türkiye’de ise Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından “Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde” yayınlanarak sektörel bazlı olarak uyulması gereken deşarj limitleri belirlenmiştir (Resmî Gazete 2018). Çizelge 2.2’de, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde otomotiv endüstrisi için belirlen limit değerler gösterilmiştir. Buna ek olarak organize sanayi bölgelerinde üretim faaliyeti gerçekleştiren fabrikaların atıksularını, organize sanayi kanalizasyonuna verebilmeleri için uyması gerektiği deşarj limitleri vardır. Bu değerler, Organize sanayi bölgesi yönetimi tarafından belirlenmektedir. Çizelge 2.3’de Bursa Organize Sanayi Bölgesi tarafından belirlenmiş kanalizasyona deşarj limitleri gösterilmiştir (BOSB 2017).

Çizelge 2.2. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde taşıt fabrikaları için belirlenen deşarj limitleri

| Parametre | Birim | Kompozit Numune 2 Saatlik | Kompozit Numune 24 Saatlik |
|---------------------------------------|--------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| Kimyasal Oksijen İhtiyacı (Koi) | (mg/L) | 400 | 300 |
| Askıda Katı Madde (Akm) | (mg/L) | 80 | 40 |
| Yağ ve Gres | (mg/L) | 20 | 10 |
| Amonyum Azotu (NH ₄ -N) | (mg/L) | 100 | - |
| Nitrit Azotu (NO ₂ -N) | (mg/L) | 5 | - |
| Serbest Siyanür (Cn ⁻) | (mg/L) | 0.05 | - |
| Toplam Krom | (mg/L) | 0.5 | - |
| Krom (Cr ⁺⁶) | (mg/L) | 0.05 | - |
| Nikel (Ni) | (mg/L) | 1 | - |
| Kadmiyum (Cd) | (mg/L) | 0.05 | - |
| Demir (Fe) | (mg/L) | 3 | - |
| Alüminyum (Al) | (mg/L) | 3 | - |
| Kurşun (Pb) | (mg/L) | 0.3 | - |
| Bakır (Cu) | (mg/L) | 0.3 | - |
| Çinko (Zn) | (mg/L) | 2 | - |
| Civa (Hg) | (mg/L) | 0.005 | - |
| Florür (F ⁻) | (mg/L) | 5 | - |
| Balık Biyodeneyi (Zsf) | - | 8 | - |
| pH | - | 6-9 | 6-9 |
| (Ek satır:RG-24/4/2011-27914) Renk | (Pt-Co) | 280 | 260 |

Çizelge 2.3. Bursa OSB kanalizasyon sistemine atık su deşarjı için öngörülen ön arıtma ve deşarj limitleri

| Parametre | Limit Değer |
|----------------------------------|--------------------|
| Kimyasal Oksijen İhtiyacı (mg/l) | 2500 |
| Askıda Katı Madde (mg/l) | 800 |
| Yağ ve Gres (mg/l) | 120 |
| Toplam Fosfor (mg/l) | 25 |
| Toplam Krom (mg/l) | 3 |
| Krom VI (mg/l) | 0,5 |
| Kurşun (mg/l) | 2 |
| Toplam Siyanür (mg/l) | 1 |
| Kadmiyum (mg/l) | 0,1 |
| Demir (mg/l) | 25 |
| Florür (mg/l) | 15 |
| Bakır (mg/l) | 3 |
| Çinko (mg/l) | 20 |
| Civa (mg/l) | 0,05 |
| Sülfat (mg/l) | 1500 |
| Toplam Kjeldahl Azotu (mg/l) | 100 |
| Renk (Pt-Co) | 2000 |
| pH | 6-10 |

2.1.3. Otomotiv endüstrisi atıksularının arıtımı

Otomotiv endüstrisi, sahip olduğu yüksek teknoloji ve gelişmiş tesislere rağmen özellikle özellikle boya proseslerinden kaynaklanan yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), fosfor ve ağır metal içerikli atıksuları sebebiyle, büyük miktarda çevre kirliliğine neden olmaktadır. Çevre kirliliğinin kontrolü açısından atık suyun arıtılması büyük

önem taşımaktadır. Literatürde, otomotiv boya proseslerinden ve diğer üretim aşamalarından kaynaklanan atıksuları arıtmak için bir çok arıtma tekniği denenmiş ve etkinliği test edilmiştir. Otomotiv endüstrisi atıksularının arıtımıyla ilgili bugüne kadar yapılan bazı çalışmalar Çizelge 2.4.' de listelenmiştir.

Çizelge 2.4. Otomotiv endüstrisi atıksularının arıtımında kullanılan arıtım metodları

| Arıtım Metodu | Atıksu Kaynağı | Atıksu Türü | Giderim Verimi (%) | Referans |
|---|--------------------------------------|--|---|--------------------------|
| Ultrafiltrasyon | Ford Motor Fabrikası, (Michigan) | Yağlı otomotiv atıksuyu | Yağ ve gres= %99 KOI= %95 | Kim ve ark. 1998 |
| Anaerobik ardışık kesikli biyofilm | Otomotiv endüstrisi | Yağ ve ağır metal giderimi için önceden işlem görmüş otomotiv atıksuyu | KOI= % 71-88 | Oliveira ve ark. 2008 |
| Elektrokoagülasyon (Fe elektrot) | Otomotiv endüstrisi (Kolombiya) | Yağlı otomotiv atıksuyu | Yağ gres= %95 KOI= % 87,4 TOK= % 70,6 | GilPavas ve ark. 2009 |
| Kimyasal koagülasyon (Alum) | Oriental Summit Industries (Malezya) | Karışık Otomotiv atıksuyu | KOI= %70 Toplam askıda katı madde = %98 | Abu Bakar ve Halim 2013 |
| Anaerobik Arıtma | Otomotiv endüstrisi (Almanya) | Boyahane atıksuyu | KOI = %76 | Bajaj ve ark. 2013 |
| Ardışık kesikli reaktör (anoksik-aerobik) | Otobüs fabrikası (İstanbul) | Boyahane atıksuyu (evsel atıksu ile karışık) | KOI = %89 Azot= %58 | Güven ve ark. 2017 |
| Elektroflotasyon | Simule atıksu | Otomotiv boya atıksuyu | Toplam askıda katı madde = %57 - % 95 | Mohtashami ve Shang 2019 |

2.2. Elektrokoagülasyon Prosesi

2.2.1. Elektrokoagülasyon temelleri

Koagülasyon, atıksuların çevreye deşarj edilmeden önce arıtılması için kullanılan, atıksuyu fazlara ayırma metodu kullanılarak gerçekleştirilen geleneksel bir fiziko-kimyasal işlemdir (Kuokkanen ve ark., 2015). Elektrokoagülasyon, geleneksel koagülasyon işlemiyle doğrudan ilişkilidir. Suyun arıtılması ve içmeye elverişli hale getirilmesi (Bratby 2006) için günümüzde hala yaygın olarak kullanılan (Sahu ve ark. 2013) bir arıtma metodudur.

Bu proses, kolloidal bir sistemin oluşturulması ve çöktürülmesine dayanır. Çöktürme işlemini arttırmak için koagülant maddeler kullanılmaktadır. Metalik ve organik kirleticiler sulu fazdan pıhtılaşma vasıtasıyla çökeltilerek ayrılır ve ardından arıtılmış sudan giderilir (Pernistky ve ark. 2006, Jiang 2015). Küme (agrega) oluşumu, Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) teorisi ile açıklanmaktadır. Burada, bir küme oluşumunun, Van der Waals ve çift tabaka kuvvetlerinin toplamıyla oluşan etkileşim kuvvetlerine bağlı olduğu düşünülmektedir (Matilainen ve ark. 2010). En basit düşünce, çift tabaka kuvvetin itici olduğu ve Van der Waals kuvvetlerinin çekici olduğu simetrik (homo-agregasyon) sistemdir. Çekici kuvvet, küme oluşturmak için itici kuvveti yenmek zorundadır. Bunun yanı sıra, hetero- agregasyon sistemleri, aynı anda çekici, itici veya her iki etkide olabilen çift tabaka kuvvetlerin ikili karakteristiğinden (aynı zamanda normalde Van der Waals kuvvetleri çekici iken) dolayı çok daha karmaşıktır.

Bununla birlikte, Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek teorisi koagülasyon olayını tam olarak açıklayamaz, çünkü bu karmaşık sistemlerde elektrostatik itme dışındaki diğer etkileşimli kuvvetlerde (örneğin hidrasyon, hidrofobik etkileşimler ve benzeri) kolloid stabilizasyonunda rol oynar (Hubbard 2002, Santo ve ark. 2012).

Koagülasyonla arıtım işleminde, koagülant maddelerin (Fe^{+3} veya Al^{+3} tuzları gibi) eklenmesi, metal ve organik kirleticilerin (Lee ve ark. 2014), farklı koagülasyon

mekanizmaları ile pıhtılaşmasına ve sonrasında koagülasyon veya flokülasyon işlemleriyle sudan fiziksel olarak ayrılmasına yardımcı olur (Balla ve ark. 2010, Verma ve ark. 2012).

Koagülant maddelerin suya eklenmesiyle birlikte genel olarak elektriksel çift tabakanın mesafesinde bir azalma meydana gelir. Bu durum, kirleticilerin elektrostatiksel itme kuvvetlerini azaltan karşıt iyonlu koagülantların, su içerisinde konsantrasyonlarının artışıyla gerçekleşmektedir. Bu sayede, kolay bir şekilde küme oluşumu için gereken yük bariyeri ve yüzey gerilimi azaltılmış olur (Matilainen ve ark. 2010, Missana ve ark. 2000).

Elektrokoagülasyon yaklaşımı, geleneksel koagülasyona benzer etkiler üretilebilir (Brillas ve Martínez-Huitile 2015, Chen 2004). Elektro-çözünme, pH koşullarına ve kullanılan anotlara bağlı olarak, çözeltilerdeki metal iyonlarında ya da hidroksit iyonlu kompleks türlerde bir artışa neden olur (Cañizares ve ark. 2007, Chou ve ark. 2010, Kamaraj ve Vasudevan 2015). Bu türler, kirletici maddeleri atıksulardan ayırmaya yardımcı olan koagülantlar veya destabilizasyon maddesi olarak işlev görürler (Gregory ve ark. 2001).

Genel olarak, elektrokoagülasyon yöntemiyle arıtım sırasında aşağıdaki adımlar yer alır (Can ve ark. 2003, Mollah ve ark. 2004, Al Aji ve ark. 2012). Bunlar:

- 1) Anotların elektro-çözünmesinden metal iyonları üreten elektrodik reaksiyonlar ve katotta H₂ gazı oluşumu,
- 2) Kirleticilerin destabilizasyonu, partikül süspansiyonu ve emülsiyonların kırılması,
- 3) Destabilize edilmiş fazlarda kümelerin oluşumu ve bunun atıksu içerisinde flok olarak koagülasyonu,
- 4) Pıhtılaşmış kirleticilerin çöktürme yoluyla veya elektroflotasyonla giderilmesi (Elektroflotasyon, pıhtılaşmış partikülleri katotta üretilen H₂ gazı kabarcıkları yoluyla çözeltilerin tepesine taşımak için kullanılabilir),

- 5) Organik kirliliklerin ve metal iyonlarının katot yüzeyinde, katodik azalma sağlayan kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar.

2.2.2. Elektrokoagülasyonun avantaj ve dezavantajları

Avantajları;

Elektrokoagülasyon yaklaşımının özellikleri göz önüne alındığında, koagülasyonun geleneksel fiziko-kimyasal arıtımına birçok avantaj sunar. Birkaç yazar tarafından bildirilen ana avantajlar aşağıda listelenmiştir (Brillas ve Martínez-Huitle 2015, Lin ve Peng 1994, Meunier ve ark. 2006). Bunlar:

- 1) Koagülasyondan daha etkili ve hızlı organik madde giderimi,
- 2) pH kontrolü gerekli değildir, aşırı değerler dışında,
- 3) Koagülantlar doğrudan anottan elektroliz yoluyla oluşturulmuştur. Bu nedenle çözeltiye klorür veya sülfat iyonları eklenmemiş ve sonuç olarak bu rekabetçi anyonlar elimine edilerek maksimum giderim sağlanabilmiştir.
- 4) Elektriksel olarak üretilmiş yüksek saflıktaki koagülantlar kirleticilerin giderimini artırır. Sonrasında daha az miktarda kimyasal kullanımı gerektirir,
- 5) Bunun sonucunda üretilen çamur miktarı daha düşüktür,
- 6) İşletme maliyetleri geleneksel teknolojilerden çok daha düşüktür.

Dezavantajları;

Bu yöntemin bazı önemli dezavantajları vardır. Birkaç yazar tarafından bildirilen dezavantajlar aşağıda listelenmiştir (Brillas ve ark. 2003, Yang ve ark. 2015). Bunlar:

- 1) Sürekli çalışma modunda iken, elektrotların yüzeyinde meydana gelebilecek anot pasivasyonu ve/ veya çamur birikmesi.
- 2) Koagülasyona kıyasla daha düşük miktarda çamur üretilmesine rağmen, çamur içinde çevreye doğrudan salınımlarını engelleyen yüksek konsantrasyonlarda demir ve alüminyum iyonları bulunmaktadır. Bu nedenle, çevre mevzuatına uymak için

elektrokimyasal procesten sonra metal iyonu konsantrasyonunu azaltmak için bir arıtım işleml yapılmalıdır.

- 3) Anotlar zamanla tüketir ve periyodik olarak değıştirilmelidir.
- 4) Gerçek atıksular kullanırken, atıksu içerisindeki kalsiyum, magnezyum, vb. gibi hidroksitlerin katot üzerinde birikmesi H₂'nin serbest kalmasını ve akım geçişini önler. Bu durum, alternatif akım ve aynı anot ve katot materyali kullanılarak çözülebilir.

2.2.3. Elektrokoagülasyonda kullanılan anot türleri

Anotların anodik çözünmesi suda bulunan kirletici maddelerin uzaklaştırılmasından sorumlu koagülantları serbest bırakır.

Demir ve çelik anotlar

Elektrokoagülasyon'da bir demir, çelik (St) veya paslanmaz çelik (SS) anot kullanıldığında, Arıtılmış atıksuda Fe⁺², anotta gerçekleşen Fe oksidasyonu ile aşağıdaki gibi çözülür (Daneshvar ve ark. 2003, Zodi ve ark. 2009):

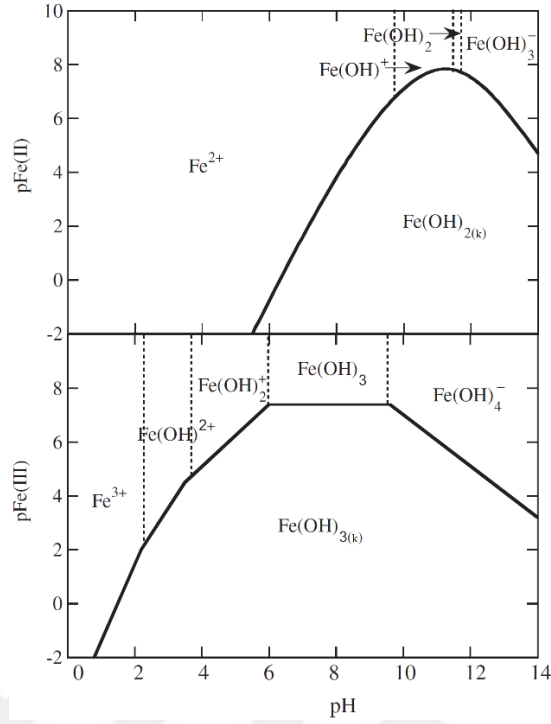


Bu arada, suyun indirgemesiyle katotta hidroksit iyonu ve H₂ gazı üretilir.



Elektroliz sırasında, Reaksiyon (2.9) 'den görülebileceği üzere önemli miktarda OH⁻ üretimi gerçekleşir. Bu durum pH'ta bir artışa ve çözelti içinde farklı demir hidroksokomplekslerinin oluşumuna neden olur.

Şekil 2.6'daki baskın bölge diyagramında (PZD), Fe⁺² ve Fe⁺³'ün denge koşulları ve onların oluşturduğu hidrokompleksleri pH'a bağlı olarak göstermektedir (Daneshvar ve ark. 2003, Zodi ve ark. 2009).



Şekil 2.6. Atıksu içerisindeki demir türleri için baskın bölge diyagramları (pH'a bağlı olarak)

Demir türleri: (a) Fe^{+2} , (b) Fe^{+3} .

Şekil 2.6'dan görülebileceği üzere, çözünmeyen $Fe(OH)_2$, $pH > 5.5$ 'te çöker ve Fe^{+2} ile $pH 9.5$ 'e kadar veya $Fe(OH)^+$ ($pH 9.5$ ila 11.4 arasında) ve $Fe(OH)_3^-$ gibi ($pH 11.8$ ila 14.0) diğer monomerik türler arasında ile dengededir. Pıhtının çökmesini kolaylaştıran çözünmeyen $Fe(OH)_2$ oluşumu aşağıdaki şekilde yazılabilir (Chen 2004);



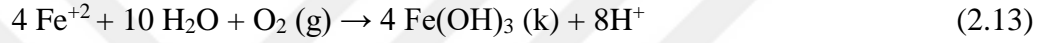
Reaksiyon (2.8) - (2.10) dizisinden oluşan genel reaksiyon:



Her ne kadar Fe^{+2} türleri pıhtı oluşturabilse de, Fe^{+3} türü daha fazla koagülasyon-flokülasyon işlemini destekleyen ve daha yüksek yük yoğunluğuna sahip olan türdür. Bu performans, koagülant olarak kullanılan metal iyonlarının büyük yük değerliliği

kazanması sonucunda, elektriksel çift tabakada meydana gelen bir düşüşle ilgilidir. Dolayısıyla, pıhtılaştırıcı iyonun yükü ne kadar yüksek olursa, aynı sonuçları elde etmek için gereken dozaj o kadar az olur (Matilainen ve ark. 2010, Hubbard 2002, Pearse 2003).

Fe⁺³ söz konusu olduğunda, bu türler, uygulanan voltaja (reaksiyon (2.12) tarafından) bağlı olarak doğrudan anottan elektrolize edilebilir. Ayrıca, Fe (II) genellikle sudaki çözülmüş O₂ varlığında reaksiyon (2.13) ile çözünmeyen Fe(OH)₃'e kolayca okside edilebilir (Kuokkanen ve ark. 2015, Brillas ve Martínez-Huitle 2015, Daneshvar ve ark. 2006):



Protonlar reaksiyon (2.9) 'de üretilen OH⁻ ile nötralize edilebilir veya reaksiyon (2.14) vasıtasıyla katotta doğrudan H₂ gazına indirgenebilir:



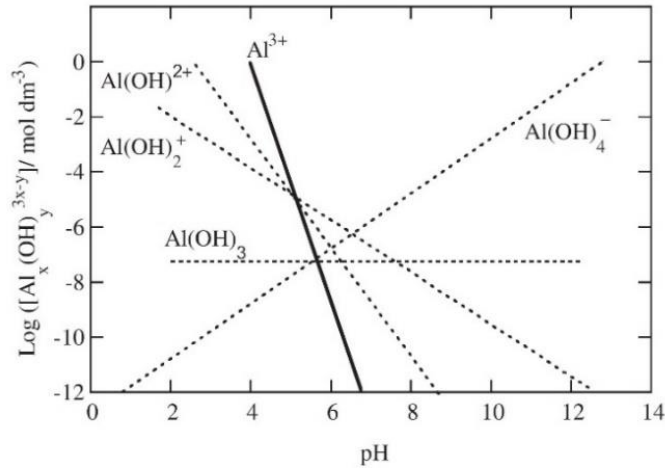
Şekil 2.6,b'de, Fe⁺³'ün baskın bölge diyagramında(PZD), Fe(OH)₃'ün, pH> 1.0'dan itibaren çökelebildiği gösterilmektedir. Bu baskın çökeltilmiş tür, pH aralığına bağlı olarak farklı çözünür monomerik türlerle dengededir (Barrera-Díaz ve ark. 2003). Örnek vermek gerekirse, Fe(OH)₃ pH 2'ye kadar Fe⁺³ ile, pH 2 ile 3,8 arasında Fe(OH)₂⁺ ile, pH 3,8 ile 6,2 arasında, pH 6,2 ile 9,6 arasında Fe(OH)₂⁺ ile ve vb. ile denge halindedir. Şemada Fe(OH)₃'ün, pH 6.2 ve 9.6 aralığında çözeltide bulunan tek tür olduğunu belirtmek önemlidir. Ayrıca, kompleksler, uygulanan akım yoğunluğuna ve elektroliz süresine bağlı olarak, pH 3.5-7.0 aralığında Fe₂(OH)₂⁺⁴ ve Fe₂(OH)₄⁺² kompleksleri olarak polimerize olma eğilimindedir (Gürses ve ark. 2002). Farklı yük ve elektrostatik çekime sahip tüm bu türler, kirletici özelliklerine bağlı olarak, büyük veya küçük ölçüde pıhtı oluşumunu/çökelmeyi kolaylaştırır. Bununla birlikte, tüm Fe (III) türleri arasında Fe(OH)₃, en çok tercih edilen koagülant ve kirleticilerin giderilmesinden sorumlu olan ana madde olarak kabul edilir.

Alüminyum anotlar

Elektrokoagülasyonda alüminyum elektrotlar tercih edilmesi durumunda, anot, anodik reaksiyon (2.15) ile çözünür Al^{3+} oluşturur (Mordishahla ve ark. 2007, Danesvar ve ark. 2007), katodik reaksiyon (2.9) ile ise katotta hidroksit iyonu ve H_2 gazı üretilir.



Atıksudaki alüminyum iyonları, Şekil 2.7'deki baskın bölge diyagramında gösterildiği gibi (Gregory ve Duan 2003), pH koşullarına bağlı olarak $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_3$ ve $Al(OH)_4^-$ gibi farklı monomerik türlerle kompleks bir denge halindedir (Cotillas ve ark. 2013). Bazı yazarlar, ilk monomerik türlerin polimerizasyonunu, $Al_2(OH)_2^{+4}$, $Al_6(OH)_{15}^{+3}$, $Al_7(OH)_{17}^{+4}$, $Al_8(OH)_{20}^{+4}$, $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{+7}$ ve $Al_{13}(OH)_{34}^{+5}$ olarak bildirmiştir (Danesvar ve ark. 2007, Gregory ve Duan 2003, Kobya ve ark. 2006a). Bununla birlikte, küme ve yumakların oluşumundan sorumlu ana madde $Al(OH)_3$ 'dür. $Al(OH)_3$ çözülebilir monomerik ve polimerik katyonlardan karmaşık çökeltme mekanizmaları ile oluşturulmaktadır. Toplu olarak genel reaksiyon (2.16):



Şekil 2.7. Atıksu içerisindeki alüminyum türleri için baskın bölge diyagramları (pH'a bağlı olarak)

Diğer anotlar

Her ne kadar, demir/çelik ve alüminyum anotlar elektrokoagülasyon da tercih edilerek kullanılan anotlar olsa da, bazı çalışmalar Zn ve Mg anotları gibi alternatif anodik materyallerin kullanılmasını önermiştir (Vasudevan ve Lakshmi 2011, Kamaraj ve ark. 2013, Fajardo ve ark. 2015). Prensipler, daha önce Al ve Fe anotları için belirtilenlerle aynıdır. Zn ve Mg anotların anodik çözümlerinden oluşan reaksiyonlar sırasıyla reaksiyon (2.17) ve reaksiyon (2.18)'de belirtilmiştir. Kirleticilerin koagülasyonuna neden olan ana türler, reaksiyon (2.19) ve (2.20)'de oluşumu gösterilen Zn(OH)₂ ve Mg(OH)₂'dir (Kamaraj ve Vasudevan 2015).

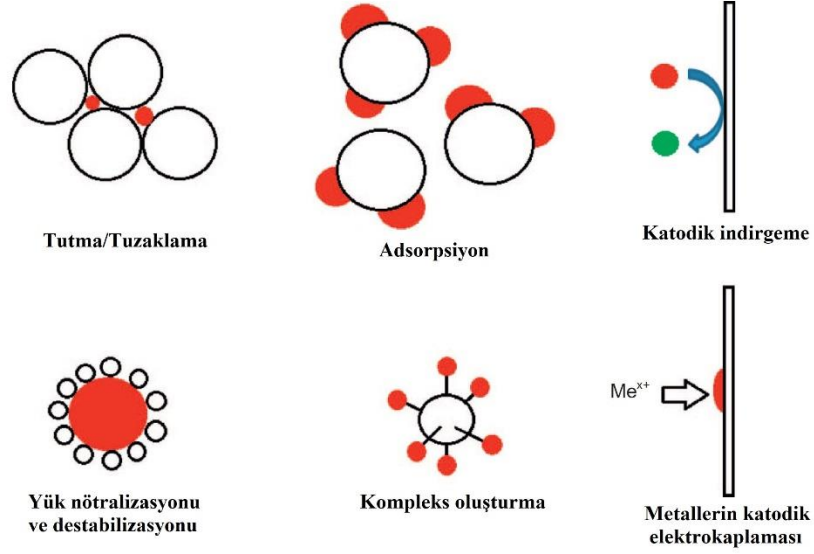


Alüminyum ve demir iyonları, çinko ve magnezyum iyonlarından daha büyük bir yük değerine sahip olduğu için daha düşük koagülant konsantrasyonu ile koagülasyon işlemini sağlamaktadır. Bununla birlikte, elektrokimyasal olarak üretilen diğer koagülantların ölçümü, arıtmadan sonra suda kalan kalıntı koagülant konsantrasyonlarına bağlıdır. Örneğin, Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı (USEPA) sağlık sorunlarını önlemek için limit konsantrasyonları, alüminyum için 0.2 mg/L, magnezyum için ise 30.0 mg/L olarak belirlemiştir (Kamaraj ve ark. 2013).

2.2.4. Elektrokoagülasyonda kirletici giderim mekanizmaları

Elektrokoagülasyon prosesindeki giderim mekanizmalar henüz tam olarak anlaşılamamıştır (Mollah ve ark. 2004). Ancak son on yılda bazı araştırmacılar kirleticilerin giderimi esnasında gerçekleşen mekanizmaları açıklamaya çalışmışlardır (Moreno-Casillas ve ark. 2007, Zaroual ve ark. 2006, Aoudj ve ark. 2015).

Elektrokoagülasyon sırasında gerçekleşen en önemli giderim mekanizmaları Şekil 2.8'de gösterilmiştir (Garcia-Segura ve ark. 2017).



Şekil 2.8. Elektrokoagülasyon sırasında gerçekleşen en önemli giderim mekanizmaları
Ağır metal giderimi

Ağır metaller çoğunlukla iki mekanizma ile atıksudan uzaklaştırılır:

- 1) Yüzeyle kompleks oluşturma
- 2) Elektrostatiksel çekim

Ancak, koagülant metal hidroksitinin çözünmeyen floklarının, giderim mekanizmasından bağımsız olarak üretildiğini dikkate almak önemlidir (Daneshvar ve ark. 2006). Bunun yanısıra,

- 3) Adsorpsiyon
- 4) Kirleticinin oluşan metal hidroksitler ile doğrudan çöktürülmesi gibi başka mekanizmalar da uygulanabilir.

Kompleks oluşturma mekanizması, ağır metalin, pıhtılaştırıcı floğun ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ veya $\text{Al}(\text{OH})_3$) sulu kısmına bir kompleksleme bağı oluşturmak için bir ligand olarak işlev

görebileceğini dikkate almaktadır. Bu komplekslerin oluşumuyla birlikte, kirleticileri sulu fazdan ayıran kuvvetli kümeler oluşur ve koagüla çökler.



İkinci mekanizma, ağır metal kirleticisi ile koagülant flok arasındaki elektrostatik çekimi dikkate almaktadır. Negatif görünümlü yük alanı, çözeltilerdeki ağır metali çeker ve sonunda çökeltir (Floktaki pozitif veya negatif görünümlü yük alanlarının varlığına dayanılarak). Ayrıca, biçimsiz koagülant floklarının geniş yüzey alanları, çözünür karakterli iyonları adsorbe edebilir ve/veya koloidal partikülleri yakalayabilir. Bunlar, su ortamından üçüncü bir mekanizma ile giderilirler (De Mello Ferreira ve ark. 2013).

Elektrokoagülasyon ile ağır metal gideriminde, pıhtılaşma (koagülasyon) işlemi sadece tek bir giderim mekanizması değildir. Bu kirleticilerin, katot yüzeyinde elektrokimyasal olarak indirgenmesi de mümkündür. Bu durumda kirleticilerin giderimi de artmaktadır (Heidmann ve ark. 2008).

Organik maddelerin giderimi

Organik kirleticilerin farklı yapıları, pıhtılaşmalarını sağlayan mekanizmalar üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Organik kirleticilerin ana giderim mekanizmaları: kompleks oluşturma, yük nötralizasyonu, tutma/tuzaklama, adsorpsiyon ve/veya bunların kombinasyonudur (Moreno-Casillas ve ark. 2007, Jarvis ve ark. 2004).

Kompleks oluşturma mekanizmasında organik kirleticiler, ağır metal gideriminde tarif edilene benzer şekilde, ligand olarak görev görürler. Böylece, organik kirletici, metalik merkeze bağlı fonksiyonel gruplar tarafından yönlendirilir ve pıhtılaştırıcı flok içinde çökeltir.

Öte yandan, yük nötralizasyonu veya destabilizasyonu organiklerde en yaygın kullanılan mekanizmalardan biridir. Koagülantlar yük örtüsü görevi görürler ve sonuç

olarak kirleticinin çift tabakası sıkıştırılmış, böylece küme oluşumu ve sonraki çöktürme işlemleri kolaylaştırılmış olur.

Tutma/tuzaklama mekanizması organik moleküllerin, kirleticileri onlarla sürükleyen hidrokso-metalik pıhtı içinde yakalanmasından meydana gelmektedir. Bu mekanizma, çözeltide yüksek dozda koagülant olduğunda tercih edilmektedir.

Son mekanizma olan adsorpsiyon ise, tutma/tuzaklama yaklaşımına benzerlikler içermektedir. Tutma/tuzaklama mekanizmasında, kirletici madde fiziksel olarak pıhtı tarafından sürüklenir iken adsorpsiyon yaklaşımında ise kirletici madde, koagülant madde üzerinde adsorpsiyonu destekleyen fiziko-kimyasal etkileşimlerle tutunmaktadır.

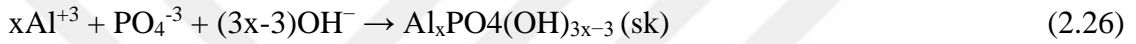
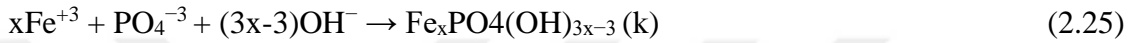
Her bir mekanizmanın üstünlüğü, organik kirletici yapısına (yük, boyut, hidrofobiklik, vb.), koagülant türüne ve dozajına bağlıdır. Bununla birlikte, pH ve diğer atıksu yapısının (karakteristik özellikleri) etkileri de elektrokoagülasyon performansını belirgin şekilde etkileyebilmektedir (Matilainen ve ark. 2010).

Elektrokoagülasyonda, kirleticileri gideren genel mekanizmanın çok karmaşık olduğunu vurgulamak önemlidir, çünkü farklı mekanizmalar aynı anda var olabilir ve bu da giderim verimliliğini artırır (Zaroual ve ark. 2006).

Fosfor giderimi

Fosfat iyonları, su ortamındaki $Me_x(OH)_y^{3x-y}$ (k) (Me:Al⁺ veya Fe⁺³) gibi metal iyonlarıyla birleşme eğilimindedirler. Fosfat iyonu, atıksuda OH⁻ ile ligand değişime uğrar ve metal oksit yüzeyi üzerinde fosfat iyonlarının adsorbe edilmesi iç yüzey kompleksleşmesine yol açar (Karageorgiou et al. 2007, Fytianos ve ark. 1998). Adsorbe edilmiş fosfat iyonları ile oksit yüzeyi arasında H₂O molekülleri mevcut olduğunda ise bu duruma dış yüzey kompleksleme denir. Elektrotun, elektriksel olarak parçalanması reaksiyon (2.23) – reaksiyon (2.26)'de gösterildiği gibi sadece demir ve alüminyum fosfat veya hidroksil-fosfat gibi çöktürmeleri oluşturmaz, aynı zamanda Fe(OH)₂, Fe(OH)₃ ve Al(OH)₃ gibi hidroksitleri de üretir. Sudaki demir ve alüminyum,

düşük pH aralığında (<6.5) FePO₄ ve AlPO₄(s) formuna, daha yüksek pH aralığında (> 6.5) ise oksit ve hidroksitlere dönüşür. FePO₄ pH 4.5-5.5 aralığında minimum çözünürlüğe sahiptir, ancak çözünürlüğü pH artışı ile artar (Nguyen ve ark. 2016, Lacasa ve ark. 2011, Zhang ve ark. 2010, Szabo ve ark. 2008, Irdemez ve ark. 2006, Thistleton ve ark. 2002, Jiang ve Graham 1998). Ayrıca, Fe(II) ile fosfat çökeltme için optimum pH aralığı, pH 4.0 ile 5.0 arasında iken, Fe(III) için pH 8.0'a yakındır.



Genel olarak, PO₄⁻³ Al veya Fe (III) tuzlarıyla iki ana mekanizmayla bağlanmaktadır. İlk mekanizma Al veya Fe-hidroksio-fosfat komplekslerinin (Me(OH)_{3-x} (PO₄)_x) oluşumudur. Bu kompleksler ya pozitif yüklü Al/Fe (III) hidroliz türlerine adsorbe olurlar ya da Al/Fe (III) hidroliz ürünleri için çökelti merkezi görevi görürler. İkinci mekanizma ise PO₄⁻³ iyonlarının Al/Fe (III) hidroliz türlerine adsorpsiyonudur. Bu tür hidroksitler, çözeltinin pH'ına bağlı olarak kısmen hidroksil komplekslerine dönüştürülürler. Ancak bunlar adsorpsiyon yoluyla fosfatı giderebilirler (Nguyen ve ark. 2016, Lacasaet ve ark. 2011, Zhang ve ark. 2010, Szabo ve ark. 2008, Thistleton ve ark. 2002, Jiang ve Graham 1998). Eğer fosfat, pH 4-7 aralığında çöktürülüyorsa, FePO₄ ve AlPO₄ oldukça kararlı katı fazlardır. AlPO₄'ün minimum çözünürlüğü, FePO₄'lerinkinden (pH 5) bir birim daha yüksek olan pH 6'da meydana gelir. FePO₄ ve Fe₃(PO₄)₂ (k) için Fe/P stokiyometrik kütle oranı sırasıyla 1.8:1 ve 2.7:1'dir (Karageorgiou ve ark. 2007, Fytianos ve ark. 1998).

2.2.5. Faraday kanunu

Elektrokoagülasyon uygulandığında Faraday kanuna ($m = AWIt/zF$) uyulmaktadır (Chellam ve Sari 2016). Burada m, toplam demir veya alüminyum kütlesidir(g), AW, koagülant maddenin atom ağırlığıdır (yani, Fe için 55.85 g.mol^{-1} ve Al için 26.98 g mol^{-1}), I elektrik akımıdır (A), t zamandır, z aktarılan elektron sayısıdır ve F Faraday sabitidir ($96,486\text{C/eq}$) (Bagga ve ark. 2008, Gamage ve Chellam 2011, 2012).

Koagülant madde konsantrasyonu, Faraday yasasının öngördüğü gibi, geçen elektrik yükü miktarıyla doğrusal olarak artmaktadır (Cañizares ve ark. 2007, Gao ve ark. 2010, Tanneru ve Chellam 2012, Tanneru ve ark. 2014). Doğru Faraday kanunu tahminlerine, her bir deneyden önce anotun kuvvetlice temizlenmesi ile ulaşılabilir (Cañizares ve ark. 2007, Dubrawski ve ark. 2013). Bu durum, aynı zamanda kimyasal çözünmenin, çukur korozyonunun ve klor oluşumunun etkilerini göz önünde bulundurmaya sağlar. Elektro çözülmüş demir ve alüminyum, Brønsted asitleri gibi davranan, tamponlama kapasitesini tüketen ve pH'ı düşürme eğiliminde olan çeşitli mono, di ve polinükleer kompleksler oluşturmak için hidrolize tabi tutulur (Cañizares ve ark. 2006, Gomes ve ark. 2007, Kilic ve Hosten 2010, Davis ve Edwards 2014). Katotta salınan hidroksil iyonları tipik başlangıç pH değerleri için, giriş suyunun tamponlama kapasitesine, akım yoğunluğuna ve elektroliz süresine bağlı olarak, hidroliz ürünlerinin Brønsted asitliğini nötralize etme eğilimindedir (Cañizares ve ark. 2006, Gamage ve Chellam 2011, Dubrawski ve ark. 2013).

Bazı yazarlar çalışmalarında, yüksek alkali sular veya kısa süreli elektroliz gerçekleştirildiğinde pH koşullarında yaşanan değişiklikleri bildirmiştir (Bagga ve ark. 2008, Dubrawski ve ark. 2013, Lakshmanan ve ark. 2009). Yüksek çözünür karakterli Fe(II)'nin elektriksel çözünmesi, doğrudan sulu faz ölçümleri ile doğrulanmıştır ve bu tür doğrudan süpürme pıhtılaşması (sweep coagulation) oluşturmadığından dolayı sorun oluşturabilir (Chellam ve Sari 2016, Lakshmanan ve ark. 2009, Ben-Sasson ve ark. 2009, Tanneru ve ark. 2013) Sonuç olarak, Fe (III), Fe (II) 'ye göre daha iyi pıhtılaşma sağladığından, su arıtımı uygulamalarında pıhtılaştırıcı madde olarak tercih edilmektedir.

2.2.6. Elektrokoagülasyonu etkileyen faktörler

Elektrot malzemesinin etkisi

Açıkçası, elektrot malzemesi seçimi sadece sistemin performansı ve verimliliğini etkileyen bir parametre değil aynı zamanda maliyeti de etkileyen bir elektrokoagülasyon kontrol parametresidir. Elektrokoagülasyon verimliliği konusunda, anodik çözünme, kirletici giderim yüzdesi ve gerekli koagülant miktarı önemli rol oynayan parametrelerdir. Bunlar doğrudan suya verilen iyonik metalik türlerle ilgilidir. Bu çerçevede, daha büyük elektriksel çift tabaka sıkıştırma özellikleri nedeniyle daha yüksek değerlikli metal-iyonik koagülantlar tercih edilirler. Bu nedenle elektrokoagülasyon sistemlerinde genellikle, çok değerlikli iyonların pıhtılaştırıcı özellikleri nedeniyle, alüminyum ve demir elektrotlar kullanılır (Pearse 2003). Bununla birlikte, diğer bir özellik de alüminyum ve demir klorür tuzlarının en çok kullanılan koagülant ve koagülasyonla su arıtımında en çok kabul gören yöntem olmasıdır (Verma ve ark. 2012). Ayrıca, bu malzemeler kolay erişilebilirliği, düşük maliyetleri ve yüksek elektro çözünme oranları nedenleriyle de tercih edilirler.

pH'ın etkisi

Çözeltinin pH'ı, kimyasal ve elektrokimyasal koagülasyon proseslerinde önemli bir rol oynar (Lee ve ark. 2014, Chen ve ark. 2008). İlk etki, çözeltideki pH'a bağlı olarak dengede farklı türler (metal iyonik türler, monomerik hidroksit kompleksler ve polimerik hidroksit kompleksleri) sunan koagülant ile ilgilidir. Bu türlerin dağılımı genellikle pH'nin bir fonksiyonu olarak baskın bölge diyagramında (PZD) gösterilmiştir (Barrera-Díaz ve ark. 2003, Gregory ve Duan, 2003). Baskın bölge diyagramı pH'ın bir fonksiyonu olarak negatif logaritma konsantrasyon değeri ile ifade edilmiş ve bu diyagramda türlerin dengedeki dağılımı hakkında önemli bilgiler verilmiştir (Verma ve ark. 2012). Bu türlerin çeşidi ve miktarı çok önemlidir. Çünkü bunların her biri farklı kirleticilerle etkileşimler göstererek farklı pıhtılaşma performansları vermektedir. Örneğin, alüminyum ve demir anotları için yüksek alkali şartlardaki türler sırasıyla

$Al(OH)_4^-$ ve $Fe(OH)_4^-$ şeklindedir. Bu türler zayıf pıhtılaştırıcı aktivitesi gösterirler (Kim ve ark. 2002). Ayrıca, koagülasyon genel olarak hafif asidik koşullarda (Fe:4-5 ve Al:5-6) gerçekleştirilir (bazı polialüminyum ürünleri hariç). pH koşulları, koagülantların fizikokimyasal özelliklerini önemli ölçüde değiştirir, örneğin: (i) metal hidroksitlerin çözünürlüğü, (ii) metal hidroksitlerin elektriksel iletkenliği ve (iii) koagülant komplekslerinin koloidal parçacıklarının büyüklüğü (Vasudevan ve ark. 2011, Ganesan ve ark. 2013). Bu nedenle, koagülasyon için nötr ve alkali ortam tercih edilir.

Dikkat çekici ikinci etki, pH etkisinden dolayı kirleticilerin kimyasal yapısındaki değişikliklerle ilgilidir. Kirleticilerin fonksiyonel gruplarının protonasyon /deprotonasyon'u kirleticilerin net yüklerini ve elektrostatik etkileşimlerini doğrudan etkiler (onların asitlik derecesine (pKa) bağlı olarak). Dolayısıyla bu durum çift tabakayı değiştirir ve sonuç olarak küme oluşumunu etkiler. Kirleticilerin, pH'a bağlı olarak farklı fiziko-kimyasal karakterlere sahip olmasından dolayı, bu parametrenin hedef kirletici yapısına ve çıkış koşullarına göre optimize edilmesi gerekmektedir (Can ve ark. 2003, Kobya ve ark. 2010, Dermentzis ve ark. 2011).

Bununla birlikte, diğer etkiler pH ile de ilişkili olabilir. Örneğin, gerçek su matrisinde bulunan diğer türlerin etkili olması gibi. Bu durum, pH'dan etkilenebilecek farklı anyonlar olduğu durumlarda, koagülantların görünür yüklerini ve dolayısıyla çift-tabaka örtüsü üzerindeki etkilerini (Vasudevan ve ark. 2011, Wan ve ark. 2011) veya oksidatif karakterlerini (Thiam ve ark. 2014) etkiler. Bu nedenle, elektrokoagülasyon süreçleri için optimum pH koşulu üzerinde bu inert türlerin etkisi vardır.

Akım yoğunluğunun etkisi

Uygulanan akım yoğunluğu (j), çözelti içerisinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonları (örneğin, elektro çözünme oranı, gaz oluşumu, elektroflotasyon, vb.) hem de bunların uzantılarını ve kinetiklerini kontrol eder (Hakizimana ve ark. 2017, Brillas

ve Martínez-Huitle 2015). Sonuç olarak j (uygulanan gerilim ile), elektrokimyasal prosesinin enerji tüketimini tanımlar.

Genellikle, doğru akım (DC), elektrokoagülasyonda daha yaygın olarak kullanılan elektrik akımı türüdür (Vasudevan ve ark. 2011). Bununla birlikte, anodik yüzey, oksidasyon reaksiyonları sonucunda oluşan sabit bir oksit tabakası ile kaplanabilir. Bu durum korozyona ve pasivasyona yol açar. Anodun pasivasyonu ohm direncini (R) yükseltir, dolayısıyla, hücre potansiyeli yükselir, işletme maliyetleri artar ve elektrokoagülasyon verimliliği önemli ölçüde azalır (Eyvaz ve ark. 2009). Alternatif akım (AC) kullanımı, alternatif bir seçenek olarak düşünülebilir. Çünkü, kutupların sürekli olarak değişmesi pasivasyon katmanlarının oluşumunu azaltır veya önler ve anotların çalışma ömrünü uzatır (Pi ve ark. 2014).

Destek elektrolitin etkisi

Elektrokimyasal proseslerde destek elektrolit, çözelti iletkenliğini arttırdığı, ohm direncini kırdığı ve enerji tüketimini azalttığı için çözeltide oldukça gerekli bir maddedir (Hakizimana ve ark. 2017, Brillas ve ark. 2015). Başka bir deyişle, destek elektrolit anotların elektriksel çözünme kinetiği üzerinde önemli etkilere sahiptir ve ayrıca koagülantların çift tabaka örtüsü üzerindeki etkinliğini arttırarak flok oluşumunu arttırır (Izquierdo ve ark. 2010). Birçok yazar, yaptıkları elektrokoagülasyon çalışmalarında farklı tip destek elektrolit kullanarak sistem performansındaki etkisini incelemiştir (Chou ve ark. 2010, Thiam ve ark. 2014, Hu ve ark. 2014 Yılmaz ve ark. 2008, Aoudj ve ark. 2010, Patel ve ark. 2011). Bu kısımda, destek elektrolitlerin anyonik ve katyonik yapısının elektrokoagülasyon üzerindeki etkisini Al ve Fe anotlar kullanarak incelenecektir. Daha sonra ise, karmaşık su matrisinde bir arada veya diğer iyonik türlerle bulunabilen yaygın anyonlar (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) ve katyonlardan (Na^+ , K^+ , NH_4^+) bahsedilecektir.

Bazı yazarlar, sülfat türlerinin alüminyum ile kompleksler oluşturmak için kayda değer bir ilgisi olduğunu bildirmiştir. Bu durum anodik yüzeyde pasivasyona yol açmaktadır

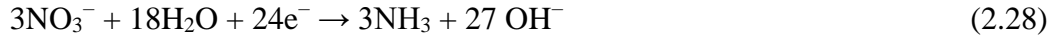
(Huang ve ark. 2009). Aslında bu durumdan kaçınmak için, daha pozitif gerilim uygulanmalı ve anodik çözünme teşvik edilmelidir. Alüminyum elektrotlar ile gerçekleştirilen elektrokoagülasyonda sülfat bulunması durumunda, alüminyum katyonlarının su içerisine verimli bir şekilde salınabilmesi için $[Cl] / [SO_4^{-2}]$ oranının 0.1'den büyük olması önerilmektedir (Trompette ve ark. 2009). Sülfat, alüminyum elektrotlarla gerçekleştirdiğinin aksine demir ile kompleks oluşturma ilgisine sahip değildir ve demir anotta gerçekleşen oksidasyonunu inhibe etmez. Nitratlar ise, her iki anottaki elektro-çözünmeyi inhibe ederler. Nitratları okside etmek için daha yüksek gerilim uygulanması gerekmektedir (Thiam ve ark. 2014, Izquierdo ve ark. 2010).

Bundan başka, klorür, koagülant türlerin salınımını destekleyen korozif gücü sayesinde, anodik malzemeden bağımsız olarak elektrokoagülasyon sürecini önemli ölçüde destekler [Hu ve ark. 2003, Lin ve ark. 2010]. Bu nedenle elektrolitik çözünme için gereken voltajlar, destekleyici elektrolit olarak klorürlerin kullanılması durumunda, sülfat veya nitrat bazlı elektrolitlerde ihtiyaç duyulandan önemli ölçüde daha düşüktür (Hu ve ark. 2003). Ayrıca, Hu ve ark. (2003) yaptıkları çalışmada belirttiği gibi, elektrolitin etkisi, elektrokoagülasyon sırasında elektrot yüzeyinde meydana gelen değişimlerden de gözlemlenebilir.

Sülfat maddesinin kullanılmasıyla, tüm elektrot yüzeyinde, homojen korozyon oranı oluştuğunu gösteren yerel oyuklaşmalar gözlenir. Bunun yerine, nitrat kullanıldığında ise çatlak korozyonu meydana gelir. Klorürde, diğerlerinin aksine sadece anot yüzeyinde dağılmış sayısız çukur ve delikler oluştururken, diğer parçalar zarar görmez ve pürüzsüz şekilde kalırlar. Bu durum, halojenlerin gerçekleştirdiği tipik lokalize çukur korozyonudur (Hu ve ark. 2003).

Bu farklı korozyon tipleri, anodik çözünmede gerçekleşen kimyasal reaksiyonlarla ilgilidir (farklı elektrolitlerin ve pH koşullarının mevcudiyetinde). Sülfat anyonları inert elektrokimyasal türler olarak kabul edilirken; nitrat ve klorür ise elektrokimyasal reaksiyonlara karşı duyarlıdır.

Nitrat anyonları, çözeltiyi bazlaştıran ve sonuç olarak anot yüzeyinde okside çözünmeyen filmler oluşturarak anodik çözünmeyi zorlaştıran, hidroksitin üretilmesiyle azaltılabilir. Bu durum aşağıda reaksiyon (2.27) - reaksiyon (2.29) 'da gösterilmiştir. Ayrıca çözünmeyen film oluşumu, anot yüzeyinde yarıkların oluşmasına neden olur (Hu ve ark. 2003).



Bununla birlikte, klorür, klor üreten oksidasyon reaksiyonlarına karşı hassastır. Bu reaksiyon tepkimeleriyle orantısız hipokloröz asit ve klorür üretilir. Daha sonra hipokloröz asit, arıtılmış suyun pH değerine bağlı olarak, asit-baz denklığı $pK_a = 7.55$ olan reaksiyon (2.32) ile hipoklorit oluşturur. Bu aktif klor türleri oldukça oksidantdır ve sonucunda karakteristik çukur korozyonu oluşturan anodik yüzey kimyasal oksidasyonunu destekler.



Aslında, elektrokoagülasyon işlemi sırasında organikleri oksitleyebilen aktif klor gibi oksitleyici türlerin oluşumu mümkündür. Bocos ve ark. (2016) yaptıkları bir çalışmada bu durumun gerçekleşebileceğini göstermişlerdir. Bu yeni elektrokoagülasyon yaklaşımıyla bu teknolojinin uygulanabilirliği gösterilmiş ve diğer prosesler ile kombinasyonunda yeni alternatifler açılmıştır.

Elektrokoagülasyon sırasında, katyonların etkileri hakkında yeterli bilgi bildirilmemiştir. Ancak son yıllarda ilgi çekici savlarda bulunulmuştur. Örneğin, elektrokoagülasyonda sodyum ve potasyum katyonlarının nötr bir role sahip olduğu belirlenmiş, bunlar kullanıldığında önemli bir gelişmeye ulaşılamadığı görülmüştür

(Izquierdo ve ark. 2010). Bununla birlikte, çözeltide bulunan amonyum katyonunun, pH düzenleme etkisinden dolayı, özellikle Al anotlarının kullanıldığı elektrokoagülasyon sistemlerinin verimliliğini arttırdığı görülmüştür (Izquierdo ve ark. 2010, Huang ve ark. 2009). Bu durum, amonyum/amonyak çiftinin tamponlama etkisinden kaynaklanmaktadır (Trompette ve ark. 2008). Reaksiyon 2.9’da elde edilen hidroksil iyonları, yalnızca metallerle hidrokso kompleksleri üretmek için değil, aynı zamanda amonyağı serbest bırakan nötrleştirme reaksiyonu (2.33) için de kullanılır.



pH 9’un altındaki koşullarda, elektrokoagülasyon verimliliğini sürekli olarak iyileştiren koagülant maddeler oluşur (Gregory ve Duan 2001).

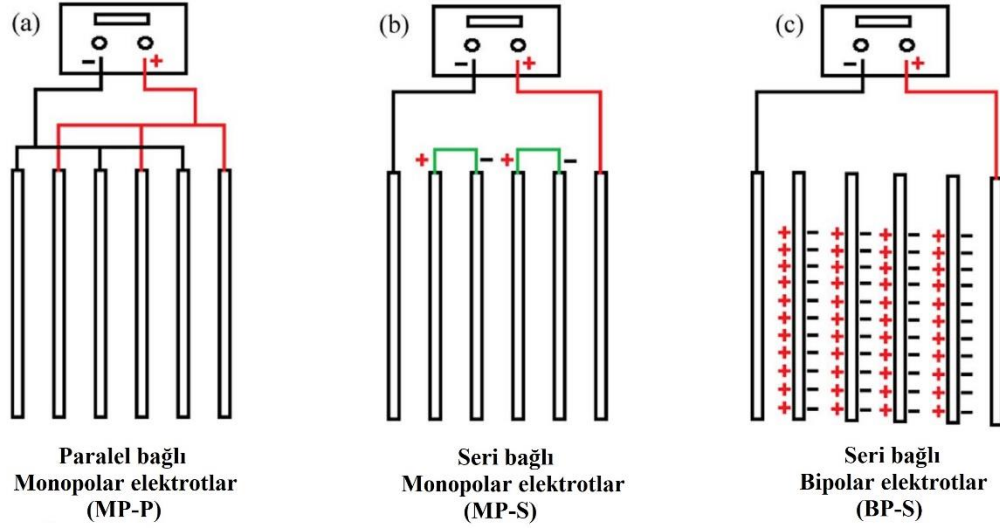
Elektrotlar arası mesafe

Elektrotlar arasındaki boşluğun IR-düşüşü üzerinde doğrudan etkisi vardır. IR düşüşü, bir akım akışı sırasında bir iletken fazın iki ucu arasındaki elektriksel potansiyel farktır. Bu durum, anot ve katot arasındaki mesafenin azaltılmasıyla en aza indirgenebilmektedir. Bununla birlikte, elektrotlar arasında kısa mesafeler kullanıldığında daha düşük kirletici madde giderim verimleri elde edilebilir. Örneğin: koagülasyon, flokülasyon, çökeltme, elektroflotasyon, vb. gibi birçok olay bu durumdan etkilenmiş olabilir. Bu etkiler, flokların oluşumunu ve çökmelerini etkiler (Vázquez ve ark. 2012). Çünkü yüksek elektrostatik etki, parçacıkların çarpışmasını önler ve küme oluşumu engellenir (Mordishahla ve ark. 2008).

Elektrot bağlantı şekillerinin etkisi

Elektrokoagülasyon reaktöründe, elektrotların bağlantı şekli yalnızca giderim verimliliğini değil aynı zamanda enerji tüketimini ve maliyeti de etkiler (Kobyta ve ark. 2007, 2011). En çok kullanılan bağlantı şekilleri, paralel bağlı monopolar elektrotlar (MP-P), seri bağlı monopolar elektrotlar (MP-S) ve seri bağlı bipolar elektrotlardır (BP-

S) (Sahu ve ark. 2014, Mordishahla ve ark. 2008, Kobyta ve ark. 2006, 2007). Bu bağlantı tipleri, Şekil 2.9'da şematik olarak gösterilmiştir (Garcia-Segura ve ark. 2017).



Şekil 2.9. Elektrokoagülasyon sisteminde elektrot bağlantı şekilleri

(a) paralel bağlı monopolar elektrotlar, (b) seri bağlı monopolar elektrotlar ve (c) seri bağlı bipolar elektrotlardır.

Bipolar elektrotlarda, dıştaki monopolar olanlar hariç, elektrotların her biri önündeki elektrotun yüküne bağlı olarak, yüzeylerinde farklı kutuplaşma gösterirler (bakınız Şekil 2.9). Bipolar elektrotların bağlantısı her zaman seri haldedir.

Bir seri bağlantı kullanıldığında, daha yüksek potansiyel farkın gerekli olduğunu belirtmek gereklidir. Buna karşılık, paralel modda, elektrik akımı, birbirine bağlı elektrotlar arasında dirençlerinin bir fonksiyonu olarak bölünmüştür. Bununla birlikte, paralel bağlantı kullanıldığında enerji tüketimi açısından önemli avantajlar elde edilmektedir (Mollah ve ark. 2004, Kobyta ve ark. 2007).

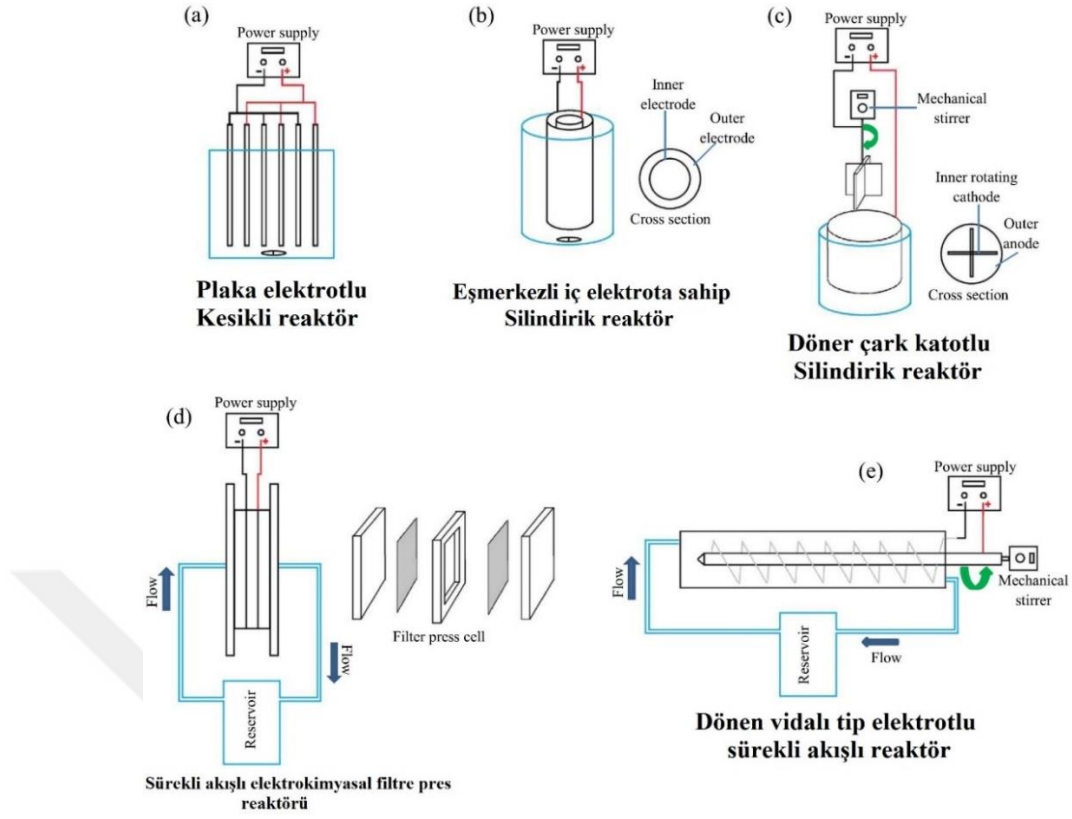
Bazı yazarlar, bu elektrot bağlantı çeşitlerinin performanslarını karşılaştırmışlardır, ancak sonuçlar tamamen kesin değildir. Çünkü bu sonuçlar, büyük ölçüde önceden tartışılan su matrisi ve kirleticinin yapısı gibi çalışma parametrelerine bağlıdır (Sahu ve ark. 2014, Gosh ve ark. 2008, Kobyta ve ark. 2006b, 2007, Golder ve ark. 2007b, Wang

ve ark. 2009). Bununla birlikte, elektrokimyasal reaktörler hakkında literatürdeki mevcut sonuçlara dayanılarak, paralel bağlı monopolar elektrotlar (MP-P) genel olarak daha düşük işletme maliyetleri sunarken, seri bağlı bipolar elektrotlar (BP-S) kullanımı sırasında daha az işletme bakımı gerektirir ve bazen daha yüksek kirletici madde giderimi sağlar (Gosh ve ark. 2008, Kobyta ve ark. 2011, Golder ve ark. 2007a, Janpoor ve ark. 2011).

Reaktör tipinin etkisi

Elektrokoagülasyon reaktör tipi proses performansına etki ettiği gibi süreç ve büyüklüğüne de etki eder (bkz. Şekil 2.10). En yaygın şekilde kullanılan reaktör, plaka elektrotlu kesikli reaktördür (Şekil 2.10a). Elektrotlar suya batırılır ve su homojenize olması için karıştırılır. Plaka elektrotlu kesikli reaktörlerin tipik bir varyasyonu da eşmerkezli iç elektrotlara sahip silindirik reaktörlerdir (Şekil 2.10b). Bu elektrotlar silindirik şeklindedir ve biri diğerinin içerisine yerleştirilmiştir (Nuñez ve ark. 2011, Zewail ve Yousef 2014). Diğer bir özellik ise iç elektrotun metal bir çubukla değiştirilebilir olmasıdır (Lakshmanan ve ark. 2010). İç ve dış elektrot üzerine uygulanan akımlar ile ilgili olarak, elektriksel koşulların farklı olabileceğini göz önünde bulundurmak önemlidir.

Silindirik reaktörün bir varyasyonu Un ve ark. (2013) tarafından bildirilmiştir. Bu reaktör anotun silindirik bir elektrot, ancak katotun ise, mekanik olarak çözeltiyi homojenleştirmek ve elektrokoagülasyon sırasında reaktörde partiküllerin çökmesini engellemek için iki metalik kanatlı dönen bir çarkdan oluştuğu bir reaktördür (Şekil 2.10c). Bununla birlikte, elektrokoagülasyon proseslerinde Şekil 2.10'da gösterildiği gibi başka elektrokimyasal reaktörlerde kullanılmıştır (Garcia-Segura ve ark. 2017).



Şekil 2.10. Literatürde bildirilen farklı tipteki elektrokoagülasyon reaktörleri

Elektrokoagülasyon için önemli oranda kullanılmış diğer elektrokimyasal reaktör ise tipik filtre pres reaktörüdür (Şekil 2.10d). Metaller, metalik olmayan inorganik ve organik kirleticiler içeren atıksuların arıtımında bu tür reaktörlerin kullanılmasıyla birlikte, plaka elektrotlu kesikli reaktörlere göre daha yüksek giderim verimleri elde edilmiştir (Lacasa ve ark. 2011, Zhang ve ark. 2013, Eiband ve ark. 2014).

Diğer yeni elektrokoagülasyon sistemleri, döner vida tipi elektrotlara sahip sürekli reaktörlerdir (Şekil 2.10e). Bunlar peynir altı suyu atık suyunun ve yeraltı sularının arıtılmasında kullanılmıştır (Un ve ark. 2013, Hamdan ve ark. 2014). Bu reaktörler, sarmal katotlu bir anot çubuğu etrafında akan sıvının homojen hız dağılımını sağlayan simetrik bir bölüm ile tasarlanmıştır. Her iki elektrotta, elektrokoagülasyon reaktörünün ortasına, rotorlu veya rotorsuz olacak şekilde, yerleştirilmiştir (Garcia-Segura ve ark. 2017).

Reaksiyon (Elektroliz) süresinin etkisi

Tüm arıtım çalışmalarında arıtım süresi önemlidir. Elektrokoagülasyon prosesinde, elektroliz süresinin artmasıyla iyon konsantrasyonunda ve iyonların hidroksit floklarında artış meydana gelmektedir (Daneshvar ve ark. 2004). Her proseste olduğu gibi, elektrokoagülasyon prosesinde de arıtım süresinin optimize edilmesi gereklidir. Arıtım süresi ile verim doğrudan ilişkili olduğu gibi, uzun süreli bir çalışma da maliyet açısından, çamur oluşumu ve köpük oluşumu bakımından uygun olmamaktadır (Gören 2015).

Sıcaklığın etkisi

Elektrokoagülasyon reaksiyon hızı da diğer kimyasal reaksiyonlar gibi çözeltinin sıcaklığı arttığı zaman artmaktadır. Sıcaklık 27°C'yi geçtiği zaman üretilen iyonların hareketi oldukça artmakta ve bu iyonların yumaklaşma ve metal hidroksit flokları oluşturma şansı azalmaktadır. Sonuç olarak da proses veriminde azalma gözlenmektedir (Sabuncu 2014, Daneshvar ve ark. 2004).

2.2.7. Elektokoagülasyonla ilgili yapılmış çalışmalar

Priya ve Jeyanthi (2019), otomobil yıkama atıksuyunda elektrokoagülasyon tekniği uygulayarak KOI ve yağ gresdeki giderim oranlarını incelemiştir. Elektrokoagülasyon sisteminin performansı, elektrotlar arasındaki mesafe (10 cm, 5 cm ve 2.5 cm), akım yoğunluğu (5 A/m² ila 30 A/m²), reaksiyon süresin (10 ila 60 dakika) ve pH (4 ila 10) değiştirilerek izlenmiştir. Maksimum KOI giderimi, pH 6.5'da bir Cu (anot) - Al (katot) elektrot ile elde edilmiştir. Optimum koşullarda (pH 6, 25 A/m² akım yoğunluğu, 40 dakika reaksiyon süresi, 5 cm elektrotlar arası mesafe) % 95.1 KOI, % 92.5 yağ ve gres ve % 99 bulanıklık giderimi elde edilmiştir.

Verma (2017), Fe-Al elektrot kullanan elektrokoagülasyon sistemiyle farklı tekstil atık sularının arıtılması üzerine çalışmıştır. pH, reaksiyon süresi, akım yoğunluğu, voltaj ve elektrotlar arası mesafe gibi ana işletme parametrelerinin, kimyasal oksijen ihtiyacı ve

renk giderim verimi üzerinde etkisini araştırmıştır. optimize edilmiş çalışma koşullarında, pH 8, reaksiyon süresi 80 dk, akım yoğunluğu 20 A/m^2 ve elektrotlar arası 3 cm mesafe iken % 90'dan fazla KOİ ve renk giderme verimine ulaşmıştır.

Niazmand ve ark. (2019),yaptıkları çalışmada zeytin endüstrisi atıksularını önce elektrokoagülasyona ardından filtrasyon işlemine tabi tutarak elde edilecek giderim verimlerini incelemiştir. Ayrıca, elektrot tipi ve mesafesi, pH, akım yoğunluğu ve elektroliz süresi gibi işletme parametrelerinin giderim verimi üzerindeki etkisine bakmışlardır. En yüksek kirlilik giderme verimi ve en düşük işletme maliyeti, pH 4'te 1cm aralıklı iki Al elektrotu kullanılarak elde edilmiştir. Ayrıca, elektroliz süresi ve akım yoğunluğunda artış, kimyasal oksijen ihtiyacı, toplam fenol ve türbiditenin giderilmesinde iyileşmelere yol açmıştır. Optimum koşullar altında, sırasıyla % 78,51 KOİ, 90,44 Toplam fenol ve % 97,92 oranında bulanıklık giderilmiştir.

Devlin ve ark. (2019), yaptıkları çalışmada, bir kentsel atıksu arıtma tesisinden aldıkları atıksuyu, alüminyum, demir ve magnezyum elektrotları ile elektrokoagülasyona tabi tutmuşlardır. Anotların, kimyasal oksijen ihtiyacı, toplam azot, toplam fosfor ve ortofosfat giderimi üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Yaptıkları alışma sonucunda, alüminyum ve demir elektrotlar için sırasıyla, % 38-68 KOİ, % 10-13 oranında TN ve % 67-93 oranında TF giderimi, magnezyum anotlarla ise % 49 KOİ ve % 21 oranında fosfor giderimi elde etmişlerdir.

Omwene ve ark. (2018), yaptıkları çalışmada, evsel atıksulardan elektrokoagülasyon yöntemiyle fosfor giderimi üzerine çalışmışlardır. Bu amaçla reaktörde, hibrit alüminyum-demir anot ve titanyum katot kullanılmışlardır. Başlangıç pH'sının($pH_i = 4.0-7.0$), akım yoğunluğunun ($j=10-40 \text{ A/m}^2$), atıksudaki fosfor (P) konsantrasyonunun ($C_i = 5.01-52.13 \text{ mg/L}$) ve EK süresinin ($t_{EC} = 10-100 \text{ dakika}$) fosfor giderimi üzerindeki etkileri belirlenmeye çalışılmıştır. Optimum koşullarda $pH_i = 4$, $j=20 \text{ A/m}^2$ ve $t_{EC} = 80 \text{ dakika}$) $52.13 \text{ mg/L PO}_4\text{-P}$ içeren evsel atık sulardan % 99.99 oranında fosfor giderimi sağlanmıştır.

Aşağıda verilen çizelgelerde elektrokimyasal metotlar kullanılarak yapılan farklı çalışmalar özetlenmiştir; Çizelge 2.5’de elektrokoagülasyon yöntemi ile farklı tip atıksular üzerinde yapılan çalışmalar özetlenmiştir.

Çizelge 2.5. Elektrokoagülasyon yöntemi ile farklı tip atıksular üzerinde yapılan çalışmalar

| Atıksu Tipi | Akım Yoğunluğu | Zaman (dk) | pH | Elektrot tipi | Kirlilik giderimi (%) | Referans |
|------------------------------------|------------------------|------------|-----|---------------|--|------------------------------|
| Süt endüstrisi atıksuyu | 1.5A | 60 | 4,5 | Fe-Fe | %96,36 KOI %99,98 Bulanıklık %94,90 Renk | Lopes Geraldino ve ark. 2015 |
| Evsel atıksu | 200 A/m ² | 30 | 7.4 | Al-Al | %85 KOI %99 Fosfor %94 AKM %63 Azot | Elazzouzi ve ark. 2017 |
| Organize sanayi bölgesi atıksuyu | 30 mA/cm ² | 60 dk | 6 | Fe-Fe | %92 KOI | Yavuz ve Ögütveren 2018 |
| Yumurta işleme endüstrisi atıksuyu | 6.6 mA/cm ² | 10 dk | 7 | Al-Al | %99 KOI %98,5 AKM %99,99 Toplam Koliform | Azarian ve ark. 2018 |

Çizelge 2.5. (Devam) Elektrokoagülasyon yöntemi ile farklı tip atıksular üzerinde yapılan çalışmalar

| Atıksu Tipi | Akım Yoğunluğu | Zaman (dk) | pH | Elektrot tipi | Kirlilik giderimi (%) | Referans |
|---------------------------|----------------------------|----------------|-----------|-------------------|--|---------------------------|
| Metal kaplama atıksuyu | 30 – 43 mA/cm ² | 20-30 | 5-7 | Fe-Fe | %76,2 KOI %99,9 Renk %98,9 Toplam Krom %96,3 Toplam Nikel %99,8 Toplam Çinko | Oden ve Sari-Erkan 2018 |
| Tabakhane atıksuyu | 0.81 A | 60 | 8 | Al-Fe | %63,8 KOI %90 Krom ⁺⁶ | Deveci ve ark. 2019 |
| Matbaa mürekkebi atıksuyu | 41.67 mA/cm ² | 15 dk 20 dk | 6,8- 7 | Al – Al Fe- Fe | %76,78 KOI %71,70 KOI (sırasıyla) %99 Renk (her ikisi içinde) | Papadopoulos ve ark. 2019 |
| Nehir suyu | 6.6 mA/ cm ² | 60 | 6 | Al-Al | %99 Fosfat | Hashim ve ark. 2019 |

Çizelge 2.6’da ise elektrokoagülasyon prosesinin diğer metotlarla karşılaştırılmasına ait çalışmalar verilmiştir.

Çizelge 2.6. Elektrokoagülasyon prosesinin diğer metotlarla karşılaştırılması

| Atıksu Tipi | Kirlilik parametresi | Kirlilik giderimi (%) | Referans |
|-------------------------|-----------------------------|--|------------------------------|
| Tekstil Sanayi | KOI, Renk | EK= %33 KOI, %83 Renk, EK + H ₂ O ₂ = % 78 KOI, %92 Renk, EK + H ₂ O ₂ + PAC= %78 KOI, %90 Renk | Lin ve Chen 1997 |
| Konserve atıksuları | KOI | EK= %34 EK+ H ₂ O ₂ = %70 | Lin ve ark. 1998 |
| Petrokimya atıksuları | Bulanıklık | EK= %88 EF = %83 | Dimoglo ve ark. 2004 |
| İçki Sanayi | Bulanıklık | EK= %99 EK+ Adsorpsiyon = %99 | Kanna ve ark. 2006 |
| Koalin Çözeltisi | Bulanıklık | EK= %96 Koagülasyon= %88 | Kilic ve Hosten 2010 |
| Sentetik boya çözeltisi | KOI | EK= %87 Elektrokimyasal oksidasyon= %68 | El-Ashtoukhy ve Amin 2010 |

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Atıksuyun Temini ve Özelliklerinin Belirlenmesi

Otomotiv kataforez prosesi atıksuyu, Bursa'daki (Bursa, Türkiye) bir otomotiv fabrikasından alınmıştır. Toplanan örnekler polietilen kaplarda ve 4° C'de tutulan dondurucuda saklandı. Kataforez prosesi atıksuyunun karakterizasyonu Çizelge 3.1'de gösterilmektedir.

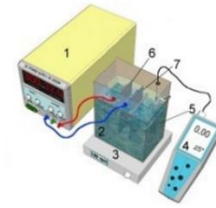
Çizelge 3.1. Kataforez prosesi atıksuyunun özellikleri

| Parametre | Aralık | Birim |
|---------------|------------|---------|
| pH | 3 - 5 | - |
| Renk | 200 - 250 | Pt - Co |
| KOI | 750 - 1450 | mg/L |
| AKM | 100 - 150 | mg/L |
| Yağ ve gres | 20 - 40 | mg/L |
| TKN | < 10 | mg/L |
| Sülfat | 15 -20 | mg/L |
| Toplam Fosfor | 75 – 125 | mg/L |
| Florür | < 1 | mg/L |
| Siyanür | < 0.2 | mg/L |
| Krom VI | < 0.1 | mg/L |
| Kurşun | < 0.1 | mg/L |
| Demir | 10 - 13 | mg/L |
| Bor | < 1 | mg/L |
| Toplam Krom | 0.17 | mg/L |
| Kadmiyum | < 0.0.1 | mg/L |
| Çinko | < 10 | mg/L |
| Civa | < 0.0.1 | mg/L |

3.2. Elektrokoagülasyon Denemelerinin Yapıldığı Düzenek

Elektrokoagülasyon reaktörü, iç boyutları 15 (uzunluk) x 15 (genişlik) x 10 (yükseklik) cm ve 2,25 L efektif işletme hacmine sahip 8 mm kalınlığındaki Plexiglass® malzemeden yapılmıştır. Sistemde elektrot materyali, anot ve katot olarak sırasıyla Al-

Al, Fe-Fe ve Fe-Al kullanılmıştır. Elektrotlar (2 adet) birbirine paralel olarak dikey konumda 1.5 L atık suya yerleştirilmiştir. Elektrot materyalinin boyutları 10 cm (uzunluk) x 10 cm (genişlik) x 0,3 (kalınlık) cm'dir. Ancak, su içerisinde kalan ve elektroliz işleminin gerçekleştiği elektrot boyutları 6,5 cm (uzunluk) x 10 cm (genişlik) x 0,3 (kalınlık) cm'dir. Akım ve voltaj kontrolü Mervesan MS305-B (0-30 V & 0-5 A) marka dijital kontrollü doğru akım güç kaynağı ile sağlanmıştır. Atıksu başlangıç pH değerini ayarlayamak ve reaksiyon sonucunda pH değişimini görebilmek WTW pH 330i marka pH metre kullanılmıştır. Reaksiyon süresince karıştırma işlemi Stuart CB162 marka karıştırıcı ile yapılmıştır. Her bir deneyden önce, elektrot yüzeyinde biriken kir ve pasları gidermek için, elektrotlar %13'lük HNO₃ temizleme çözeltisinde 1 dakika bekletilmiştir. Deney çalışmalarında kullanılan düzenek şematik olarak Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



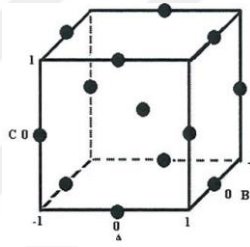
1. DC Güç Kaynağı
2. EK Reaktörü
3. Manyetik Karıştırıcı
4. pH Metre
5. pH Probu
6. Anot
7. Katot

Şekil 3.1. Deney düzeneğinin şematik görünüşü

3.3. Optimizasyon Çalışmaları

Otomotiv endüstrisi atıksularının arıtılabilirlik çalışmaları elektrokoagülasyon prosesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrokoagülasyonun giderim performansı üzerinde etkili olan işletme parametrelerinin optimizasyonu için Box-Behnken istatistiksel modeli kullanılmıştır.

Box-Behnken istatistiksel modeli, yapılandırılmış yanıt yüzeyleri için üç seviyeli bir dizayn önermektedir. Bu dizaynlar, tam olmayan blok dizaynlarıyla 2^k faktöriyelerin birleştirilmesiyle oluşturulmuştur. Elde edilen dizaynlar çoğunlukla, gerekli dizayn sayısı açısından oldukça verimlidir. Box-Behnken dizaynı bütün noktaların yarıçapı $\sqrt{2k}$ olan bir küre üzerinde olduğu kübik bir dizayndır (bkz. Şekil 3.2). Kübik bölge her bir değişkenin alt ve üst sınırları tarafından oluşturulur. Küpün içindeki noktalar, prosesin fiziksel kısıtlamalarından dolayı uygulanması imkânsız veya çok yüksek maliyetli olan faktör-seviye kombinasyonlarını ifade ettiğinden avantajlı bir yöntemdir. Bu dizayn, cevap yüzey yöntemiyle birlikte kullanılacaksa, genel prosedür cevap yüzey yönteminin ilk aşamasında belirtilen üç parametrenin optimum bölgesini üreten değerlerinin merkez nokta olarak seçilmesi ve deneyi yapan kişinin öngörüsüne bağlı olarak aralığı belirlemesidir (Duman 2011).



Şekil 3.2. Box – Behnken dizaynı

Optimizasyon çalışmalarında, giderim verimini doğrudan etkileyen faktörler olarak, elektrotlar arası mesafe (A), akım yoğunluğu (B) ve reaksiyon süresi (C) parametreleri ele alınmıştır. Proses faktörleri ve düzeyleri Çizelge 3.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Optimizasyon çalışması için kullanılan proses faktörleri ve düzeyleri

| Faktörler | Birim | Seviyeler | | |
|------------------------------|------------------|-----------|-----|-----|
| | | -1 | 0 | 1 |
| Elektrotlar arası mesafe (A) | cm | 2 | 5 | 11 |
| Akım yoğunluğu (B) | A/m ² | 107 | 125 | 143 |
| Reaksiyon Süresi (C) | dk | 15 | 30 | 45 |

Design Expert 12 (Trial Version) programına bu proses faktörleri ve düzeyleri girilerek, optimizasyon deney planı elde edilmiştir. Elde edilen deney planı Çizelge 3.3’de gösterilmektedir.

Çizelge 3.3. Elektrokoagülasyon prosesi optimizasyonu için bağımsız değişkenlere göre elde edilmiş deney planı

| Deney No | (A) | (B) | (C) |
|-----------------|------------|------------|------------|
| 1 | 2 | 107 | 30 |
| 2 | 11 | 107 | 30 |
| 3 | 2 | 143 | 30 |
| 4 | 11 | 143 | 30 |
| 5 | 2 | 125 | 15 |
| 6 | 11 | 125 | 15 |
| 7 | 2 | 125 | 45 |
| 8 | 11 | 125 | 45 |
| 9 | 5 | 107 | 15 |
| 10 | 5 | 143 | 15 |
| 11 | 5 | 107 | 45 |
| 12 | 5 | 143 | 45 |
| 13 | 5 | 125 | 30 |
| 14 | 5 | 125 | 30 |
| 15 | 5 | 125 | 30 |

Optimizasyon deney planı toplamda 15 deney setinden oluşmaktadır (12 farklı, 3 kontrol deneyi). Bu plan 3 farklı elektrot türü (Al-Al, Fe-Fe, Fe-Al) içinde aynı şekilde uygulanmıştır. Dizayn tablosuna göre yapılan deneyler sonucunda elde edilen KOI ve Toplam Fosfor giderim verimleri, Design Expert 12 (Trial Version) programına girilmiştir. Buradan Box-Behnken istatistiksel analizi sonuçları (P, R², F değerleri),

modelin ANOVA analizi ve 3D grafikler elde edilmiştir. Ayrıca dizayn sonucunda, aşağıda verilen denklemde b1, b2, b3... katsayıları bulunmuştur (bkz. Denklem 3.1). Bu katsayılar kullanılarak, KOI ve Fosfor giderim değerini maksimum düzeye getirecek parametrelerin alabileceği optimum değerler belirlenmiştir.

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 \quad (3.1)$$

3.4. Analiz Metodu

Elektrokoagülasyon'nun performansına etki edebileceği düşünülen parametreler (elektrot malzemesi türü, elektrotlar arası mesafe, reaksiyon süresi ve akım yoğunluğu) değiştirilerek KOI ve Toplam Fosfor giderimleri incelenmiştir. Buradaki asıl amaç elektrokoagülasyon sistemi için optimum şartların belirlenmesi ve atıksuyun bu şartlarda işleme tabi tutulmasıdır. Kimyasal Oksijen İhtiyacı tayini, standart metotlarda belirtilen Standart Methods:5220C (Kapalı Reflux Titrimetrik Metodu)'e göre, Toplam Fosfor tayini ise Standart Methods:4500-P E. (Askorbik Asit Metodu) metoduna göre gerçekleştirilmiştir (APHA, 2005).

3.5. Deneysel Verilerin Hesaplanması İçin Kullanılan Eşitlikler

3.5.1. Enerji tüketiminin hesaplanması

$$W \left(\frac{kWsaat}{m^3} \right) = \frac{V.I.t}{v} \quad (3.2)$$

Burada,

W: Enerji tüketim değeri (kWsaat/m³)

I: Uygulanan akım şiddeti (A)

V: Sistemde oluşan potansiyel farkı (Volt)

t: Zaman (dakika)

v: Reaktördeki toplam çözelti hacmi (m³)

3.5.2. Akım yoğunluğunun hesaplanması

$$J = \frac{I}{A_s} \quad (3.3)$$

Burada,

J: Akım yoğunluğu (A/m²)

I: Uygulanan akım şiddeti (A)

A_s: Aktif elektrot yüzey alanı (m²)

3.5.3. Toplam çözünen alüminyum ve demir miktarı

Anot elektrottaki teorik çözünme miktarı (M_{ATeo}) (g), molar miktar (m) ile molekül ağırlığın (M_A) çarpımı ile hesaplanır.

$$M_{ATeo} = m \cdot (M_A) \quad (3.4)$$

M_{ATeo}: Anot elektrottaki teorik çözünme miktarı (g)

m: Çözünen elektrot materyalin molar miktarı (g)

M_A: Molekül ağırlığı (demir için 55.84 gr, alüminyum için 26.982 gr)'dır.

Anotta çökecek maddenin molar miktarı(m), eşitlik (3.6) yardımıyla hesaplanarak elde edilir.

$$m = \frac{I \cdot t}{n \cdot F} \quad (3.5)$$

Burada,

m: Çözünen elektrot materyalin molar miktarı (g)

I: Uygulanan akım şiddeti (Amper-A)

t: Zaman (sn)

n: İyon yükü (Fe için +2; Al için +3)

F: Faraday sabiti (96,500 C mol⁻¹) olarak tanımlanır (Solak 2013).

3.6. Maliyet Analizi

Maliyet analizi hesaplamalarında kullanılan birim fiyatlar Çizelge 3.5'te verilmiştir. İşletme maliyeti, laboratuvar ölçekli çalışmalardaki tüketimlere göre hesaplanmıştır.

Çizelge 3.4. Birim fiyatlar

| Ürün | Fiyat | Birim | Referans |
|-----------------|--------------|-------------------------|-------------|
| Enerji Tüketimi | 0,422 | TL / kwSa | BOSB 2019 |
| Al Elektrot | 19,29 / 3,35 | TL / kg Al & \$ / kg Al | İDDMİB 2019 |
| Fe Elektrot | 14,74 / 2,56 | TL / kg Fe & \$ / kg Fe | İDDMİB 2019 |

Not: Al ve Demir Elektrot birim fiyatları T.C.M.B. 06.12.2019 tarihli günlük dolar kuruna göre Türk lirasına çevrilmiştir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Otomotiv Endüstrisi Atıksuyunun Alüminyum Elektrotlar (Al-Al) İle Elektrokoagülasyonu

4.1.1. Alüminyum elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için optimizasyon çalışması

Al elektrotlar kullanılarak elde edilen kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi optimizasyon deneyleri sonuçları Çizelge 4.1’te yer almaktadır. Tüm deneysel çalışmalar aynı koşullarda gerçekleştirilmiştir (pH= 6, Sıcaklık= 25 °C ve 250 rpm karıştırma hızıyla). Design Expert programına girilen alt ve üst limit değerlere göre belirlenmiş işletme parametrelerinde (mesafe, akım yoğunluğu, süre) gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda KOİ giderim verimi % 2 - % 75 aralığında değişmiştir.

Çizelge 4.1. Al elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için deney sonuçları

| Elektrot türü ve sayısı | Deney No | A | B | C | E |
|---|----------|----|------------------|----|------|
| | | cm | A/m ² | dk | % |
| Alüminyum (Al-Al) (Monopolar Elektrot) (MP) | D1 | 2 | 107 | 30 | 25,0 |
| | D2 | 11 | 107 | 30 | 16,7 |
| | D3 | 2 | 143 | 30 | 12,5 |
| | D4 | 11 | 143 | 30 | 8,0 |
| | D5 | 2 | 125 | 15 | 3,0 |
| | D6 | 11 | 125 | 15 | 2,0 |
| | D7 | 2 | 125 | 45 | 25,0 |
| | D8 | 11 | 125 | 45 | 33,3 |
| | D9 | 5 | 107 | 15 | 50,0 |
| | D10 | 5 | 143 | 15 | 25,0 |
| | D11 | 5 | 107 | 45 | 75,0 |
| | D12 | 5 | 143 | 45 | 50,0 |
| | D13 | 5 | 125 | 30 | 50,0 |
| | D14 | 5 | 125 | 30 | 44,0 |
| | D15 | 5 | 125 | 30 | 50,0 |

Çizelge 4.2’te, KOI giderim verimi modeli için ANOVA (varyans) analizi gösterilmektedir. İdeal bir model için, matematiksel formunun uygunsuzluğu (lack of fit) için anlamsız ve regresyon modeli için anlamlı olması gerekmektedir (Myers ve Montgomery 1995).

Çizelge 4.2. Al elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için ANOVA analizi – Kuadratik model

| Kaynak | Kareler Toplamı | Serbestlik Derecesi | Kareler Ortalaması | F Değeri | p>F |
|------------------|-----------------|---------------------|--------------------|----------|--------|
| Model | 6895,37 | 9 | 766,15 | 19,97 | 0,0021 |
| A-Mesafe | 19,53 | 1 | 19,53 | 0,5091 | 0,5075 |
| B-Akım Yoğunluğu | 749,24 | 1 | 749,24 | 19,53 | 0,0069 |
| C-Süre | 1472,57 | 1 | 1472,57 | 38,38 | 0,0016 |
| AB | 0,1274 | 1 | 0,1274 | 0,0033 | 0,9563 |
| AC | 22,21 | 1 | 22,21 | 0,5788 | 0,4811 |
| BC | 0,0000 | 1 | 0,0000 | 0,0000 | 1,0000 |
| A ² | 4160,22 | 1 | 4160,22 | 108,43 | 0,0001 |
| B ² | 0,8775 | 1 | 0,8775 | 0,0229 | 0,8857 |
| C ² | 8,45 | 1 | 8,45 | 0,2202 | 0,6587 |
| Artık Değer | 191,84 | 5 | 38,37 | | |
| Uyuşmazlık | 167,84 | 3 | 55,95 | 4,66 | 0,1817 |
| Saf Hata | 24,00 | 2 | 12,00 | | |
| Toplam | 7087,21 | 14 | | | |

Modelin oluşturulmasında kullanılan işletme parametrelerinin p>F değerinin azalması, o parametrenin önemini arttırmaktadır. Modelde, etkin parametreler, p<0.05 değerlerine göre değerlendirmiştir. Buna göre, KOI gideriminde, kullanılan istatistiksel modelin önem düzeyi açısından uygun olduğu, akım yoğunluğu ve sürenin (p<0.05) oldukça önemli parametreler olduğu görülmektedir. Buna karşın A-Mesafe, bu iki parametreye göre daha az etkiye sahiptir. Modelin, mesafe-akım yoğunluğu, mesafe – süre ve akım yoğunluğu – süre faktörleri ile etkin olmadığı (p>0.05) belirlenmiştir. Önerilen kuadratik modelde p değeri 0,05’ten büyük olan anlamsız terimler olduğundan dolayı bu terimlerin modelden çıkarılması gerekmektedir. Bu şekilde modelin sadeleşmesi

sağlanacak hem de oluşturulan model anlamsız terimler içermemiş olacaktır. Anlamsız değişkenlerin elenmesi için backward metodu kullanılmıştır.

Modifiye edilmiş kuadratik modele ait varyans analizi (ANOVA) Çizelge 4.3'te verilmiştir. Model uygunsuzluğu için hesaplanan p değeri 0.05'ten büyük olduğu ve model için hesaplanan p değeri 0.05 değerinden küçük olduğu için ideal bir model oluşturulmuştur.

Çizelge 4.3. Al elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için ANOVA analizi – Modifiye edilmiş model

| Kaynak | Kareler Toplamı | Serbestlik Derecesi | Kareler Ortalaması | F Değeri | p>F |
|------------------|-----------------|---------------------|--------------------|----------|----------|
| Model | 6149,90 | 4 | 1537,47 | 72,60 | < 0.0001 |
| A-Mesafe | 3,78 | 1 | 3,78 | 0,1785 | 0,6816 |
| B-Akım Yoğunluğu | 633,68 | 1 | 633,68 | 29,92 | 0,0003 |
| C-Süre | 1333,86 | 1 | 1333,86 | 62,98 | < 0.0001 |
| A ² | 3918,35 | 1 | 3918,35 | 185,02 | < 0.0001 |
| Artık Değer | 211,78 | 10 | 21,18 | | |
| Uyuşmazlık | 187,78 | 8 | 23,47 | 1,96 | 0,3819 |
| Saf Hata | 24,00 | 2 | 12,00 | | |
| Toplam | 6361,68 | 14 | | | |

KOI giderim verimi (A₁ E (%)) için modifiye edilmiş model sonuçları Çizelge 4.4'te verilmiştir. Model katsayısı olan R² değeri 1'e ne kadar yakınsa model o kadar uygundur denilebilir. Yüksek R² değeri, modelin deneysel verilerle uyumlu olduğu anlamına gelmektedir. Buna göre, KOI giderim verimi (A₁E (%)) sahip olduğu yüksek R² (R²=0,9667) değeriyle modelin uygunluğu görülmektedir. Ayrıca, bağımlı değişkende meydana gelen değişimlerin % 95'inin bağımsız değişkenler tarafından açıklandığı görülmektedir. Ayrıca modelin doğrulanması için, R² ile R²_{adj} arasında uyumun olması, yeterli hassasiyetin (Adeq. Precision) 4'ten büyük olması, tahmini kalıntı hata kareler toplamının (PRESS) düşük olması, optimizasyondaki hataların

standart sapmasının (S.D.) % 10'dan fazla olmaması durumları da değerlendirilmelidir (Aygün 2012).

Çizelge 4.4. Al elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için Design Expert Box-Behnken sonuçları

| Parametre | R ² | R ² _{adj} | R ² _{pred} | Adeq Precision | S.D | C.V. % | PRESS | Prob>F |
|----------------------|----------------|-------------------------------|--------------------------------|----------------|------|--------|--------|----------|
| A ₁ E (%) | 0,9667 | 0,9534 | 0,9187 | 25,9198 | 4,60 | 14,70 | 517,17 | < 0.0001 |

A₁= KOI Giderimi

KOI giderim verimini tahmin etmek için Design Expert yazılımı tarafından önerilen eşitlikler gerçek değişkenler için Eşitlik 4.1'deki gibi ifade edilebilir. Eşitliklerde, elektrotlar arası mesafe A, Akım yoğunluğu B, Reaksiyon süresi C sembolleri ile ifade edilmiştir.

$$A_1 (\%) = + 12,05 + 23,84 A - 0,49 B + 0,86 C - 1,85 A^2 \quad (4.1)$$

Modele göre, KOI giderim veriminin en yüksek olduğu optimum değer, 6,5 cm elektrotlar arası mesafe, 107 A/m² akım yoğunluğu ve 45 dakika reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir. Bu optimum koşulda % 74,88'lik bir giderim verimi tespit edilmiştir (bkz. Çizelge 4.5).

Çizelge 4.5. Al elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi açısından optimum değer

| Elektrotlar arası mesafe (cm) | Akım yoğunluğu (A/m ²) | Süre (dk) | E (%) |
|----------------------------------|---------------------------------------|--------------|----------|
| 6,5 | 107 | 45 | 74,88 |

Elektrotlar arası mesafe ve reaksiyon süresinin kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimine etkisi

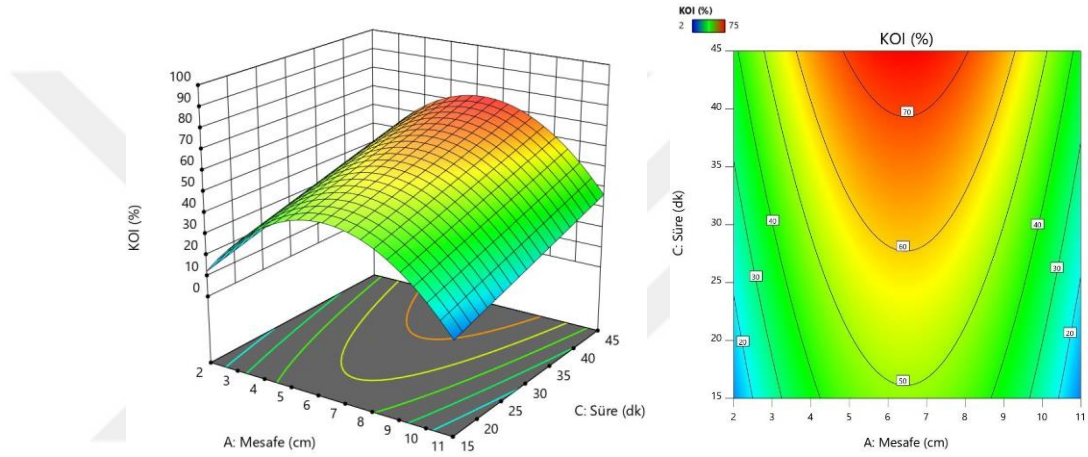
Elektrotlar arası mesafe ve reaksiyon süresi, işletme maliyetleri açısından önemli iki değişkendir. Elektrotlar arası mesafe arttığı zaman proses verimi de az miktarda artmaktadır. Bu değişim muhtemelen elektrostatik etkilerin elektrotlar arası mesafeye bağlı olması nedeniyle meydana gelmektedir. Bu mesafe arttığı zaman üretilen iyonların hareketi yavaşlamakta ve flok oluşturma ihtimalleri artmaktadır (Daneshvar ve ark 2004). Atık suyun iletkenliğinin yüksek değerleri olması durumunda daha büyük elektrotlar arası mesafe kullanılması önerilmektedir (Cerqueira ve ark. 2009). Yapılan deneysel çalışmalarda bunu destekleyen sonuçlar elde edilmiştir.

Şekil 4.1'den görülebileceği üzere, elektrotlar arası mesafe 2 cm'den 6,5 cm'e çıkartıldığında 45. dakikada KOI giderim verimi %38,19'dan %74,88'e yükselmiştir. Ancak mesafenin 6,5 cm'den 11 cm'e çıkartılması elektrokoagülasyon prosesinin KOI giderim verimini % 74,88'den % 36,81'e (45.dk) düşürmüştür. 11 cm'lik elektrot mesafesinde, kirletici ile metal & hidroksit iyonu arasındaki etkileşim, elektrot malzemesinin kirletici giderim verimini düşürmeye neden olacak şekilde azalmıştır. 2 cm gibi çok kısa mesafede ise Al-Al elektrotları arasında zayıf çözelti sirkülasyonu nedeniyle kirletici giderme etkinliği azalmıştır (Hafez ve ark. 2018). 6,5 cm elektrotlar arası mesafede % 74,88'lik bir KOI giderimi sağlanması nedeniyle bu mesafe, KOI gideriminde optimum nokta olarak kabul edilmiştir. Bununla birlikte, literatürde yapılan bir çalışmada KOI'nin maksimum giderimine 4 cm'lik bir mesafede ulaşılmıştır (Safwat ve ark. 2019).

Elektrokoagülasyon prosesinde reaksiyon (elektroliz) süresi, anodun elektrokimyasal olarak çözünerek reaksiyon süresinde metal hidroksitlerin oluşması adına oldukça önemli bir parametredir. Kirletici maddeleri gideren katyonik metal iyonu (anot) ve OH⁻ iyonu (katot) reaksiyon (elektroliz) süresinin artışıyla birlikte artmıştır. Bu iyonlar atıksu içerisinde floklar oluşturarak kirleticileri çeşitli fizikokimyasal mekanizmalarla

gidermektedir. Dolayısıyla kirletici madde giderimi artan reaksiyon süresi ile doğru orantılıdır (Nawarkar ve Salkar 2019). Reaksiyon (elektroliz) süresindeki artış, kataforez atıksuyundan KOI'nin daha yüksek oranda giderilmesini sağlamıştır. Alüminyum elektrotlarla yapılan çalışmalarda, tüm elektrotlar arası mesafelerde, en iyi KOI giderimlerine 45. dakikada ulaşılmıştır.

Elektrotlar arasındaki mesafe ve reaksiyon süresi, doğrudan enerji tüketimi ile orantılıdır. Elektrotlar arasındaki mesafe 2 cm'den 6,5 cm'e çıkartıldığında enerji tüketimi artmış, ancak bu durum elektrotların kirletici giderim etkinliğini arttırmıştır.



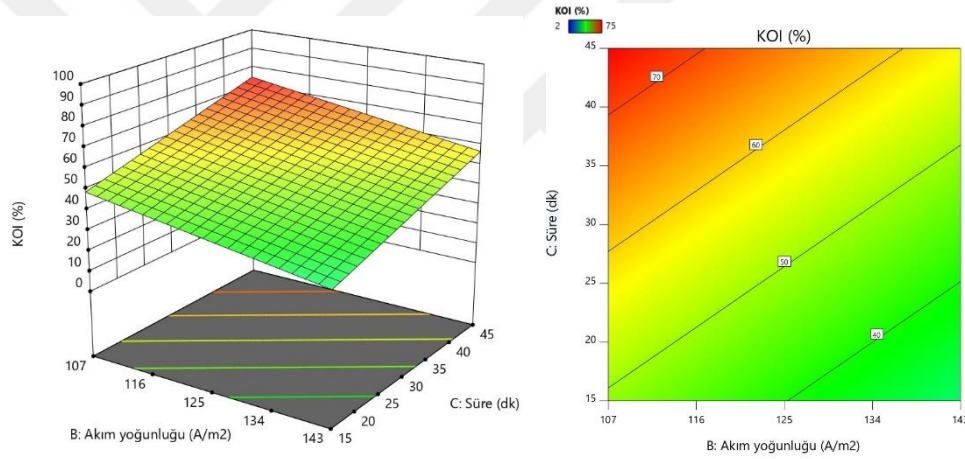
Şekil 4.1. Alüminyum elektrot ile kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminde elektrotlar arası mesafe ve reaksiyon süresinin verime etkisi

(İşletme parametreleri= Elektrotlar arası mesafe: 2-11 cm, Akım yoğunluğu: 107 A/m², Süre: 15-45 dk.)

Akım yoğunluğu ve reaksiyon süresinin kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimine etkisi

Akım yoğunluğunun etkisi, 107 A/m² - 143 A/m² akım yoğunluğu, 15-45 dk reaksiyon süresi ve sabit elektrotlar arası mesafe (6,5 cm) kullanılarak incelenmiştir. Şekil 4.2'den görülebileceği üzere, alüminyum elektrotlar ile 107 A/m²'de % 74,88, 125 A/m²'de % 65,98 ve 143 A/m²'de % 57,08 KOI giderilmiştir. Faraday yasasına göre, akım yoğunluğundaki artış, elektrot malzemesinin çözünme hızının artmasına dolayısıyla

anottan atıksuya verilen metal iyonu konsantrasyonunun artmasına yol açmaktadır. Bu durum flok oluşumunu arttırmaktadır (Barrera-Díaz ve ark. 2011). Alüminyum elektrotlar ile yapılan çalışmalarda optimum akım yoğunluğunun (107 A/m^2) üzerinde, KOI giderimi 125 A/m^2 ve 143 A/m^2 'de azalmıştır. Akım yoğunluğundaki artış, korozyon oluşumunu destekleyen ve Al anot elektrodunun aktif yüzeyi üzerinde oksit tabakasını oluşturan oksidasyon reaksiyonunun hızını arttırmıştır. Bu tabakanın oluşumu nedeniyle, pasivasyon etkileri meydana gelerek, elektrokoagülasyon prosesinin giderim verimini düşürdüğü düşünülmektedir (Safari ve ark. 2016). Ayrıca, artan akım yoğunluğu ile enerji tüketimi de artmıştır. Bu durum, atıksu arıtım maliyetlerinin yükselmesine sebep olmuştur. Artan akım yoğunluğu ile artan enerji maliyetleri ve giderim veriminde artış olmaması dikkate alındığında 107 A/m^2 akım yoğunluğunun en ekonomik ve efektif olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 4.2. Alüminyum elektrot ile kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminde akım yoğunluğu ve reaksiyon süresinin verime etkisi

(İşletme parametreleri= Elektrotlar arası mesafe: 6,5 cm, Akım yoğunluğu: $107\text{-}143 \text{ A/m}^2$, Süre: $15\text{-}45 \text{ dk.}$)

Oluşturulan modelin KOI giderim veriminin tahmininde uygulanabilirliğini ortaya koymak için doğrulama deneyleri yapılmıştır. Deneysel sonuçlar ile oluşturulan matematiksel model yardımıyla hesaplanan KOI giderim verimlerinin karşılaştırılması Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Alüminyum elektrot ile kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için doğrulama deneyi sonuçları

| Deney No | İşletme Parametreleri | | | % KOI Giderimi | | |
|----------|-----------------------|------------------|----|----------------|-----------|--------|
| | A | B | C | DeneySEL | Modelleme | Hata |
| | cm | A/m ² | dk | Sonuç | Sonucu | % |
| 1 | 2 | 107 | 30 | 25 | 25 | 0,10 - |
| 2 | 5 | 107 | 45 | 75 | 71 | 5,39 + |
| 3 | 5 | 125 | 30 | 50 | 49,1 | 1,71 + |

Çizelge 4.6 incelendiğinde, KOI giderim verimi için oluşturulan modelden tahmin edilen değerlerle deneysel sonuçlar karşılaştırıldığında elde edilen küçük hata değerleri ile oluşturulan modelin KOI tahmininde başarılı olduğu görülmektedir.

4.1.2. Alüminyum elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe toplam fosfor giderimi için optimizasyon çalışması

Toplam fosfor giderimi optimizasyon deneyleri sonuçları Çizelge 4.7’de gösterilmiştir. Farklı işletme parametrelerinde yapılan deneylerde toplam fosfor giderimi verimi (E) % 14,6 ila % 89 arasında değişmiştir.

Çizelge 4.7. Al elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe toplam fosfor giderimi için deney sonuçları

| Elektrot türü ve sayısı | Deney No | A | B | C | E |
|---------------------------|----------|----|------------------|----|------|
| | | cm | A/m ² | dk | % |
| Alüminyum (Al-Al) | D1 | 2 | 107 | 30 | 50,9 |
| | D2 | 11 | 107 | 30 | 44,0 |
| | D3 | 2 | 143 | 30 | 63,0 |
| (Monopolar Elektrot) (MP) | D4 | 11 | 143 | 30 | 57,7 |
| | D5 | 2 | 125 | 15 | 25,2 |
| | D6 | 11 | 125 | 15 | 14,6 |
| | D7 | 2 | 125 | 45 | 89,0 |

Çizelge 4.7. (Devam) Al elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe toplam fosfor giderimi için deney sonuçları

| Elektrot türü ve sayısı | Deney No | A | B | C | E |
|--|----------|----|------------------|----|------|
| | | cm | A/m ² | dk | % |
| Alüminyum (Al-Al) (Monopolar Elektrot) (MP) | D8 | 11 | 125 | 45 | 80,7 |
| | D9 | 5 | 107 | 15 | 19,1 |
| | D10 | 5 | 143 | 15 | 35,2 |
| | D11 | 5 | 107 | 45 | 81,1 |
| | D12 | 5 | 143 | 45 | 87,5 |
| | D13 | 5 | 125 | 30 | 59,7 |
| | D14 | 5 | 125 | 30 | 59,3 |
| | D15 | 5 | 125 | 30 | 60,2 |

Çizelge 4.8’de, Toplam fosfor giderim verimi için ANOVA (varyans) analizi gösterilmektedir. Model ve modeldeki etkin parametreler, $p < 0.05$ değerine göre değerlendirilirse, kullanılan istatistiksel modelin önem düzeyi açısından toplam fosfor gideriminde uygun olduğu ($p < 0,0001$) görülmektedir. Bunun yanında, mesafe, akım yoğunluğu ve sürenin ($p < 0.05$) oldukça önemli parametreler olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.8. Al elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe toplam fosfor giderimi için ANOVA analizi – Lineer model

| Kaynak | Kareler Toplamı | Serbestlik Derecesi | Kareler Ortalaması | F Değeri | $p > F$ |
|------------------|-----------------|---------------------|--------------------|----------|----------|
| Model | 7903,77 | 3 | 2634,59 | 227,08 | < 0.0001 |
| A-Mesafe | 157,96 | 1 | 157,96 | 13,61 | 0,0036 |
| B-Akım Yoğunluğu | 291,61 | 1 | 291,61 | 25,13 | 0,0004 |
| C-Süre | 7454,20 | 1 | 7454,20 | 642,48 | < 0.0001 |
| Artık Değer | 127,63 | 11 | 11,60 | | |
| Uyuşmazlık | 127,22 | 9 | 14,14 | 69,5200 | 0,0143 |
| Saf Hata | 0,4067 | 2 | 0,2033 | | |
| Toplam | 8031,40 | 14 | | | |

Toplam fosfor giderim verimi (A_2E (%)) için model sonuçları Çizelge 4.9’da verilmiştir. Model sonuçları incelediğinde, model katsayının (R^2) 1’e oldukça yakın olması, model katsayı (R^2) ile ayarlanmış model katsayısının (R^2_{adj}) yakın değerlere sahip olması, yeterli hassasiyetin $41,57 > 4$ olması ve standart sapmanın $3,41 < 10$ olması sebebiyle modelin uygun olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.9. Al elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe toplam fosfor giderimi için Design Expert Box-Behnken sonuçları

| Parametre | R^2 | R^2_{adj} | R^2_{pred} | Adeq Precision | S.D | C.V. % | PRESS | Prob>F |
|------------|--------|-------------|--------------|----------------|------|--------|--------|----------|
| A_2E (%) | 0,9841 | 0,9798 | 0,9710 | 41,5728 | 3,41 | 6,18 | 233,29 | < 0.0001 |

$A_2 =$ Fosfor Giderimi

Modele göre bulunan matematiksel eşitlik, Eşitlik 4.2’de gösterilmiştir. Bu eşitlikte, toplam fosfor giderim verimi (A_2 (%)) verileri birinci dereceden etkileşim göstermektedir.

$$A_2 (\%) = - 42,25 - 0,96 A + 0,34 B + 2,04 C \quad (4.2)$$

Modele göre, toplam fosfor giderim veriminin en yüksek olduğu optimum işletme parametreleri, 2 cm elektrotlar arası mesafe, 143 A/m^2 akım yoğunluğu ve 45 dakika reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir. Optimum koşulda % 95,37’lik bir toplam fosfor giderim verimi sağlanmıştır (bkz. Çizelge 4.10).

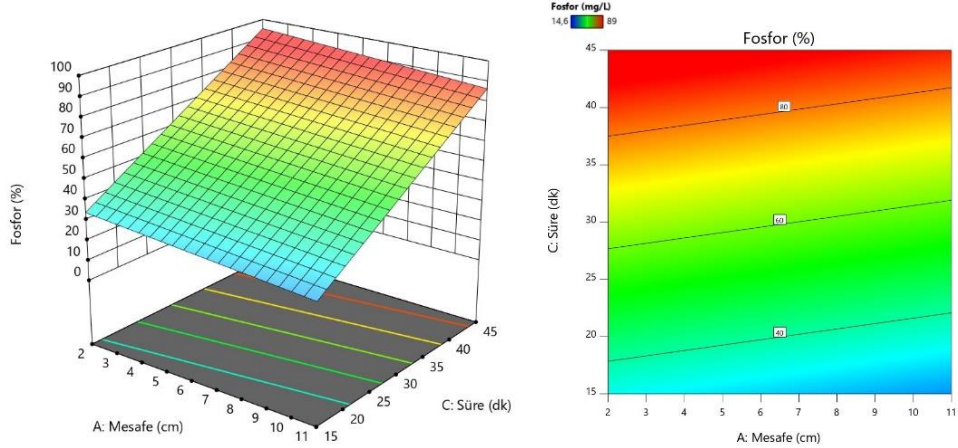
Çizelge 4.10. Al elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe toplam fosfor giderimi açısından optimum değer

| Elektrotlar arası mesafe (cm) | Akım yoğunluğu (A/m^2) | Süre (dk) | E (%) |
|----------------------------------|--------------------------------------|--------------|----------|
| 2 | 143 | 45 | 95,37 |

Elektrotlar arası mesafe ve reaksiyon süresinin toplam fosfor giderim verimine etkisi

2-11 cm elektrotlar arası mesafe, 15-45 dakika reaksiyon süresi ve 143 A/m² akım yoğunluğunda gerçekleştirilen deneylerle elde edilen toplam fosfor giderimleri Şekil 4.3'de grafiksel olarak gösterilmiştir. Grafik yakından incelendiğinde, elektrotlar arası mesafe 2 cm'den 6,5 cm'e çıkartıldığında fosfor giderim verimi % 95,37'den %91,08'e, 6,5 cm'den 11 cm'e çıkarıldığında ise verim %91,08'den %86,70'e (45.dk) düşmüştür. Bu durumun, optimum mesafenin üzerindeki mesafelerde, kirletici ile metal & hidroksit iyonları arasındaki etkileşimin azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Hafez ve ark. 2018). Yapılan modelleme çalışmasında optimum elektrotlar arası mesafe 2 cm olarak bulunmuştur. Zhang ve ark. (2013), sentetik atıksuda gerçekleştirdiği çalışmada (İşletme parametreleri: 1 – 6 cm elektrotlar arası mesafe, 1.93–17.2 voltaj ve 20 dk reaksiyon süresi) optimum elektrotlar arası mesafeyi 2,5 cm olarak bulmuşlardır. Bu optimum koşulda % 99 toplam fosfor giderimi elde etmişlerdir.

Şekil 4.3'de toplam fosfor gideriminin reaksiyon süresi artışıyla doğru orantılı olarak arttığı gözlemlenmiştir. Bu durumun reaksiyon süresine bağlı olarak atıksuya verilen iyon konsantrasyonunun artışından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu iyonlar atıksu içerisinde floklar oluşturarak kirleticileri çeşitli fizikokimyasal mekanizmalarla gidermektedir. Dolayısıyla kirletici madde giderimi artan reaksiyon süresi ile doğru orantılıdır (Nawarkar ve Salkar 2019). Omwene ve ark. (2018) yaptıkları çalışmada, reaksiyon süresinin artışıyla fosfor giderim veriminin arttığını, uygulanan akım yoğunluğuna bağlı olarak 50. dakikadan sonra pek bir değişiklik olmadığını göstermişlerdir. Yaptıkları çalışmada optimum koşulları pH=4, 20 A/m² akım yoğunluğu ve 80 dakika reaksiyon süresi olarak belirlemişlerdir.

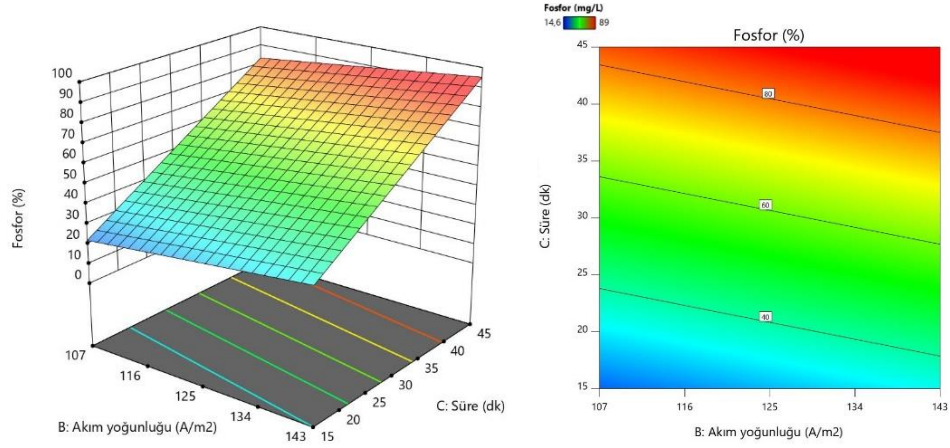


Şekil 4.3. Alüminyum elektrot ile toplam fosfor gideriminde elektrotlar arası mesafe ve reaksiyon süresinin verime etkisi

(İşletme parametreleri= Elektrotlar arası mesafe: 2-11 cm, Akım yoğunluğu: 143 A/m², Süre: 15-45 dk.)

Akım yoğunluğu ve reaksiyon süresinin toplam fosfor giderim verimine etkisi

Akım yoğunluğunun etkisi, 107 A/m² - 143 A/m² akım yoğunluğu, 15-45 dk reaksiyon süresi ve sabit elektrotlar arası mesafe (2 cm) kullanılarak incelenmiştir. 45.dakika ve 107 A/m² akım yoğunluğunda % 83,29, 125 A/m²'de % 89,33 ve 143 A/m²'de % 95,37 toplam fosfor giderimi sağlanmıştır. Omwene ve Koby (2018) yaptıkları çalışmada atıksuya Al elektrotlar 10 - 40 A/m² aralığında akım yoğunluğu uygulayarak fosfor konsantrasyonunda değişimi incelemişlerdir. Yüksek akım yoğunluğu uygulandığında daha kısa reaksiyon sürelerinde daha yüksek fosfor giderimi elde etmişlerdir. Yaptıkları çalışmada 30 A/m² & 10 dakikalık reaksiyon süresinde 52,5 mg/L olan fosfor konsantrasyonu 16 mg/L'ye düşürülmüş, daha yüksek akım yoğunluğu 40 A/m² & 10dk.'da ise 52,5 mg/L'den 2 mg/L'ye düşürülmüştür. Yani akım yoğunluğunun artışıyla aynı sürede daha çok kirletici madde giderimi elde edilmiştir. Aynı şekilde bu çalışmada da akım yoğunluğu 107 A/m²'den 143 A/m²'ye çıkartıldığında giderim verimi artış göstermiştir.



Şekil 4.4. Alüminyum elektrot ile toplam fosfor gideriminde akım yoğunluğu ve reaksiyon süresinin verime etkisi

(İşletme parametreleri= Elektrotlar arası mesafe: 2 cm, Akım yoğunluğu: 107-143 A/m², Süre: 15-45 dk.)

Ayrıca oluşturulan modelin toplam fosfor giderim veriminin tahmininde uygulanabilirliğini ortaya koymak için doğrulama deneyleri yapılmıştır. Deneysel sonuçlar ile oluşturulan matematiksel model yardımıyla hesaplanan toplam fosfor giderim verimlerinin karşılaştırılması Çizelge 4.11’de verilmiştir.

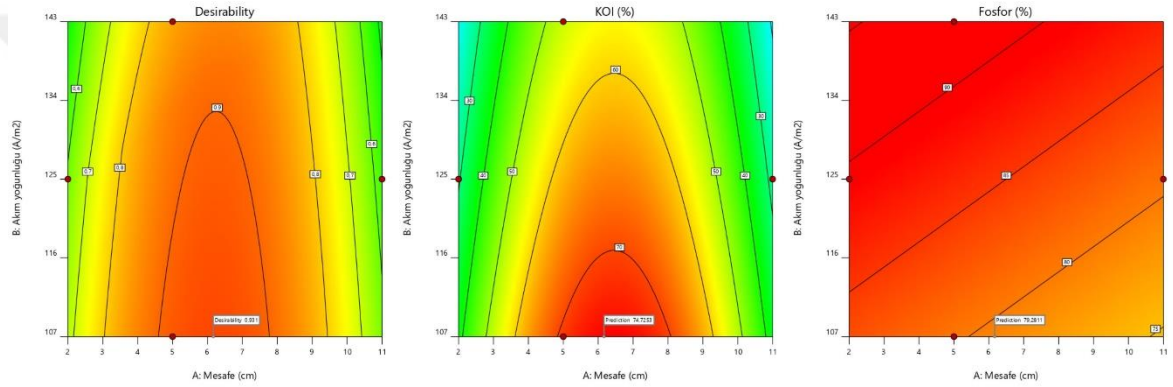
Çizelge 4.11. Alüminyum elektrot ile toplam fosfor giderimi için doğrulama deneyi sonuçları

| Deney No | İşletme Parametreleri | | | % Fosfor Giderimi | | |
|----------|-----------------------|------------------|----|-------------------|-----------|--------|
| | A | B | C | Deneysel | Modelleme | Hata |
| | cm | A/m ² | dk | Sonuç | Sonucu | % |
| 1 | 2 | 143 | 45 | 91,3 | 95,4 | 4,51 - |
| 2 | 5 | 143 | 30 | 65,6 | 62 | 5,59 + |
| 3 | 11 | 143 | 30 | 87,8 | 86,7 | 1,20 + |

Çizelge 4.11 incelendiğinde, toplam fosfor giderim verimi için oluşturulan modelden tahmin edilen değerlerle deneysel sonuçlar karşılaştırıldığında elde edilen küçük hata değerleri ile oluşturulan modelin başarılı olduğu görülmektedir.

4.1.3. Alüminyum elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe kimyasal oksijen ihtiyacı ve toplam fosforun birlikte giderimi için optimizasyon çalışması

Alüminyum elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe kimyasal oksijen ihtiyacı ve toplam fosforun birlikte giderimi için optimizasyon kapsamında Design expert programına Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.7'deki deneysel sonuçlar girilerek en yüksek giderim verimin elde edildiği işletme parametreleri belirlenmeye çalışılmıştır. Şekil 4.5'de bu optimizasyon çalışması sonucunda elde edilen optimum koşulun elde edilebilirliği ve giderim oranları gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Al elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe KOI ve toplam fosforun birlikte giderimi için optimum değer (İşletme parametreleri= Elektrotlar arası mesafe: 2-11cm, Akım yoğunluğu: 107-143 A/m², Süre: 45 dk.)

Yapılan modelleme çalışmaları sonucunda belirlenen optimum işletme parametreleri 6,2 cm elektrotlar arası mesafe, 107 A/m² akım yoğunluğu ve 45 dakika reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir (bkz. Çizelge 4.12).

Çizelge 4.12. Al elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe KOI ve toplam fosforun birlikte giderimi için optimum değer

| Elektrotlar arası mesafe (cm) | Akım yoğunluğu (A/m ²) | Süre (dk) | A ₁ E (%) | A ₂ E (%) |
|----------------------------------|---------------------------------------|--------------|-------------------------|-------------------------|
| 6,2 | 107 | 45 | 74,72 | 79,28 |

4.2. Otomotiv Endüstrisi Atıksuyunun Demir Elektrotlar (Fe-Fe) İle Elektrokoagülasyonu

4.2.1. Demir elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için optimizasyon çalışması

Fe elektrotlar kullanılarak elde edilen kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi optimizasyon deneyleri sonuçları Çizelge 4.13'te yer almaktadır. Çizelge 3.3'teki işletme parametrelerine bağlı olarak gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda KOI giderim verimi % 8 - % 83,3 aralığında değişmiştir.

Çizelge 4.13. Fe elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için deney sonuçları

| Elektrot türü ve sayısı | Deney No | A | B | C | E |
|---|----------|----|------------------|----|------|
| | | cm | A/m ² | dk | % |
| Demir (Fe-Fe) (Monopolar Elektrot) (MP) | D1 | 2 | 107 | 30 | 10,0 |
| | D2 | 11 | 107 | 30 | 30,0 |
| | D3 | 2 | 143 | 30 | 66,7 |
| | D4 | 11 | 143 | 30 | 33,3 |
| | D5 | 2 | 125 | 15 | 33,3 |
| | D6 | 11 | 125 | 15 | 33,3 |
| | D7 | 2 | 125 | 45 | 83,3 |
| | D8 | 11 | 125 | 45 | 66,7 |
| | D9 | 5 | 107 | 15 | 33,3 |
| | D10 | 5 | 143 | 15 | 8,0 |
| | D11 | 5 | 107 | 45 | 50,0 |
| | D12 | 5 | 143 | 45 | 50,0 |
| | D13 | 5 | 125 | 30 | 33,3 |
| | D14 | 5 | 125 | 30 | 33,3 |
| | D15 | 5 | 125 | 30 | 17,0 |

Çizelge 4.14'te, kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimi için ANOVA (varyans) analizi gösterilmektedir. Model ve modeldeki etkin parametreler, %95'lik önem düzeyine

($p < 0,05$) göre değerlendirildiğinde, kullanılan istatistiksel modelin önem düzeyi açısından KOI gideriminde uygun olmadığı ($p = 0,2878 > 0,05$) görülmektedir.

Çizelge 4.14. Fe elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için ANOVA analizi – Kuadratik model

| Kaynak | Kareler Toplamı | Serbestlik Derecesi | Kareler Ortalaması | F Değeri | p>F |
|------------------|-----------------|---------------------|--------------------|----------|--------|
| Model | 4752,49 | 9 | 528,05 | 1,71 | 0,2878 |
| A-Mesafe | 112,50 | 1 | 112,50 | 0,3642 | 0,5725 |
| B-Akım Yoğunluğu | 59,08 | 1 | 59,08 | 0,1913 | 0,6801 |
| C-Süre | 2265,31 | 1 | 2265,31 | 7,33 | 0,0424 |
| AB | 363,17 | 1 | 363,17 | 1,18 | 0,3277 |
| AC | 37,12 | 1 | 37,12 | 0,1202 | 0,7430 |
| BC | 160,02 | 1 | 160,02 | 0,5181 | 0,5039 |
| A ² | 710,36 | 1 | 710,36 | 2,30 | 0,1898 |
| B ² | 126,18 | 1 | 126,18 | 0,4085 | 0,5508 |
| C ² | 653,54 | 1 | 653,54 | 2,12 | 0,2055 |
| Artık Değer | 1544,35 | 5 | 308,87 | | |
| Uyuşmazlık | 1367,22 | 3 | 455,74 | 5,15 | 0,1670 |
| Saf Hata | 177,13 | 2 | 88,56 | | |
| Toplam | 6296,84 | 14 | | | |

Çizelge 4.15'te KOI giderim verimi (A₁E (%)) için model sonuçları verilmiştir. Model katsayının (R²) 0,7547 değeriyle 1'den uzak bir değere sahip olması, model katsayı (R²) ile ayarlanmış model katsayısının (R²_{adj}) arasında uyum olmaması ve standart sapmanın $17,57 > 10$ olması nedeniyle modelin uygun olmadığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.15. Fe elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için Design Expert Box-Behnken sonuçları

| Parametre | R ² | R ² _{adj} | R ² _{pred} | Adeq Precision | S.D | C.V. % | PRESS | Prob>F |
|----------------------|----------------|-------------------------------|--------------------------------|----------------|-------|--------|-------|--------|
| A ₁ E (%) | 0,7547 | 0,3133 | 0,0000 | 4,2855 | 17,57 | 45,34 | 21625 | 0,2878 |

A₁= KOI Giderimi

Modele göre bulunan matematiksel eşitlik, Eşitlik 4.3'te gösterilmiştir. Bu eşitlikte, kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimi ($A_1(\%)$) verileri kuadratik etkileşim göstermektedir.

$$A_1 (\%) = - 232,70 + 4,53 A + 4,71 B - 5,04 C - 0,11 AB - 0,04 AC + 0,02 BC + 0,79 A^2 - 0,02 B^2 + 0,06 C^2 \quad (4.3)$$

Modele göre, KOI giderim veriminin en yüksek olduğu optimum değer, 2 cm elektrotlar arası mesafe, 143 A/m² akım yoğunluğu ve 45 dakika reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir. Bu optimum koşulda, % 90,66'lık bir KOI giderimi sağlanmıştır (bkz. Çizelge 4.16).

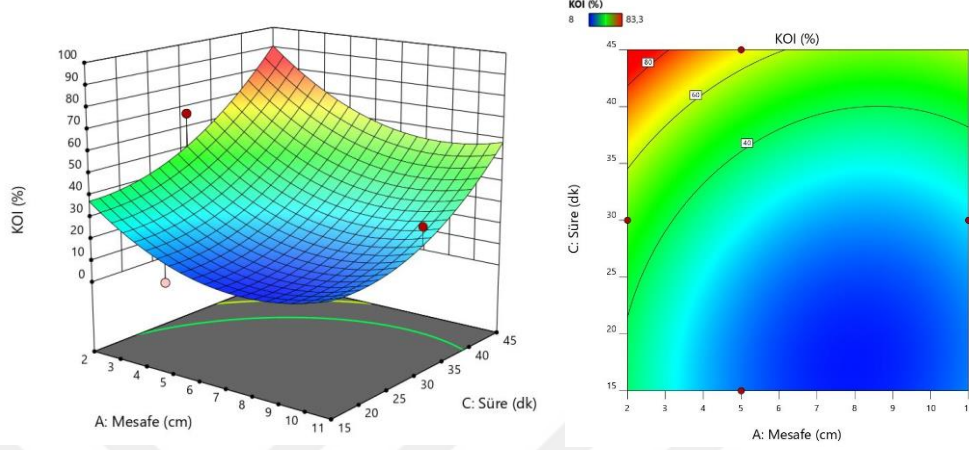
Çizelge 4.16. Fe elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi açısından optimum değer

| Elektrotlar arası mesafe (cm) | Akım yoğunluğu (A/m ²) | Süre (dk) | E (%) |
|----------------------------------|---------------------------------------|--------------|----------|
| 2 | 143 | 45 | 90,66 |

Elektrotlar arası mesafe ve reaksiyon süresinin kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimine etkisi

Elektrotlar arası mesafe ve reaksiyon süresinin KOI giderim verimi üzerindeki etkisi sabit akım yoğunluğunda (143 A/m²) gerçekleştirilen deneylerle çalışılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar Şekil 4.6'da grafiksel olarak gösterilmiştir. En iyi KOI giderim verimlerine 2 cm elektrotlar arası mesafede ulaşılmıştır. Nasrullah ve ark. (2019), demir elektrotlar kullanarak yaptıkları çalışmada, elektrotlar arası mesafenin, 0,5 cm ila 3,5 cm elektrotlar arası mesafe kullanarak, KOI giderimi üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Sırasıyla 0,5 cm 'de % 86, 1 cm'de % 88, 1,5 cm'de % 85, 2 cm'de % 83, 2,5 cm'de % 81, 3 cm'de % 78, 3,5 cm'de % 74 KOI giderim verimi elde etmişlerdir. Bu çalışma sonucunda, elektrotlar arası mesafenin artmasıyla KOI giderim veriminin düştüğünü bildirmişlerdir. Bu nedenle, yapılan bu çalışmada 2 cm elektrotlar arası mesafenin en verimli ve ekonomik çözüm olacağı düşünülmektedir.

Bunun yanı sıra, reaksiyon süresinin artışı, her mesafe aralığında gerçekleştirilen giderimleri artmıştır Yapılan çalışmalarda, en iyi KOI giderimi sonuçlarına 45. dakikada ulaşılmıştır (bkz. Şekil 4.6).



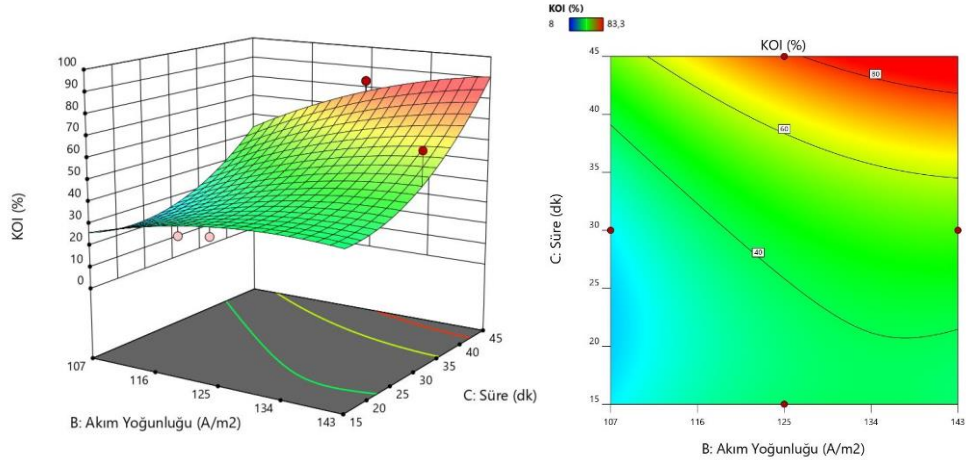
Şekil 4.6. Demir elektrot ile kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminde elektrotlar arası mesafe ve reaksiyon süresinin verime etkisi

(İşletme parametreleri= Elektrotlar arası mesafe: 2-11 cm, Akım yoğunluğu: 143 A/m², Süre: 15-45 dk.)

Akım yoğunluğu ve reaksiyon süresinin kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimine etkisi

Akım yoğunluğunun etkisi, 2 cm elektrotlar arası mesafe ve 107 A/m² - 143 A/m² akım yoğunluğu kullanılarak incelenmiştir. Şekil 4.7'deki sonuçlar incelendiğinde, KOI gideriminin artan akım yoğunluğu ve reaksiyon süresiyle doğru orantılı olarak arttığı gözlemlenmiştir. Kobya ve ark. (2006c) mezbaha atıksuyunda 1.1cm aralıklı demir elektrotlarla yaptıkları çalışmada, KOI gideriminin akım yoğunluğu ve zamana bağlı olarak değiştiğini göstermişlerdir. Çalışmada KOI giderimi, 25 A/m²'den 150 A/m² akım yoğunluğuna kadar yükselmiş olup bundan sonrasında uygulanan ekstra akım giderimi değiştirmemiş sadece enerji tüketimini yükseltmiştir. Bu nedenle optimum akım yoğunluğunu 150 A/m² olarak belirlemişlerdir. Optimum koşullarda %85 KOI giderimi sağlanmıştır. Yapılan bu çalışmada da artan akım yoğunluğuyla KOI giderimi artış göstermiştir. En iyi KOI giderimi 143 A/m² akım yoğunluğunda ve 45 dakika süre

de elde edilmiştir. Nasrullah ve ark. (2019), demir elektrotlar kullanarak yaptıkları çalışmada, KOI giderim veriminin 50. dakikaya kadar yükseldiğini, 50. dakikadan sonra pasivasyona bağlı olarak giderim verimi artışının yavaşladığını belirtmişlerdir. Bu nedenle optimum elektroliz süresini 50 dakika olarak belirlemişlerdir.



Şekil 4.7. Demir elektrot ile kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminde akım yoğunluğu ve reaksiyon süresinin verime etkisi
(İşletme parametreleri= Elektrotlar arası mesafe: 2 cm, Akım yoğunluğu: 107-143 A/m², Süre: 15-45 dk.)

Oluşturulan modelin KOI giderim veriminin tahmininde uygulanabilirliğini ortaya koymak için doğrulama deneyleri yapılmıştır. Deneysel sonuçlar ile oluşturulan matematiksel model yardımıyla hesaplanan KOI giderim verimlerinin karşılaştırılması Çizelge 4.17’de verilmiştir.

Çizelge 4.17. Demir elektrot ile kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için doğrulama deneyi sonuçları

| Deney No | İşletme Parametreleri | | | % KOI Giderimi | | |
|----------|-----------------------|------------------|----|----------------|-----------|--------|
| | A | B | C | Deneysel | Modelleme | Hata |
| | cm | A/m ² | dk | Sonuç | Sonucu | % |
| 1 | 2 | 125 | 45 | 83,3 | 78,1 | 6,25 + |
| 2 | 2 | 143 | 45 | 83,3 | 90,7 | 8,80 - |
| 3 | 11 | 125 | 45 | 66,7 | 64,7 | 2,96 + |

Çizelge 4.17 incelendiğinde, KOI giderim verimi için oluşturulan modelden tahmin edilen değerlerle deneysel sonuçlar karşılaştırıldığında, elde edilen hata değerlerinin %5'ten büyük olması nedeniyle oluşturulan modelin KOI tahmininde kullanılamayacağı düşünülmektedir.

4.2.2. Demir elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe toplam fosfor giderimi için optimizasyon çalışması

Optimizasyon deneyleri sonucunda elde edilen fosfor giderim sonuçları Çizelge 4.18'de gösterilmiştir. Farklı işletme parametrelerinde yapılan deneylerde toplam fosfor giderimi verimi (E) % 4,5 ila % 54,2 arasında değişmiştir.

Çizelge 4.18. Fe elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe toplam fosfor giderimi için deney sonuçları

| Elektrot türü ve sayısı | Deney No | A | B | C | E |
|--|----------|----|------------------|----|------|
| | | cm | A/m ² | dk | % |
| Demir (Fe-Fe) (Monopolar Elektrot) (MP) | D1 | 2 | 107 | 30 | 11,9 |
| | D2 | 11 | 107 | 30 | 23,0 |
| | D3 | 2 | 143 | 30 | 24,8 |
| | D4 | 11 | 143 | 30 | 34,0 |
| | D5 | 2 | 125 | 15 | 4,8 |
| | D6 | 11 | 125 | 15 | 10,4 |
| | D7 | 2 | 125 | 45 | 34,6 |
| | D8 | 11 | 125 | 45 | 54,2 |
| | D9 | 5 | 107 | 15 | 4,5 |
| | D10 | 5 | 143 | 15 | 10,9 |
| | D11 | 5 | 107 | 45 | 38,9 |
| | D12 | 5 | 143 | 45 | 53,1 |
| | D13 | 5 | 125 | 30 | 26,3 |
| | D14 | 5 | 125 | 30 | 25,5 |
| | D15 | 5 | 125 | 30 | 24,7 |

Çizelge 4.18'de elde edilen sonuçlar için ANOVA (varyans) analizi uygulanmıştır (bkz Çizelge 4.19). Bu varyans analizindeki, model ve modeldeki etkin parametreler, $p < 0.05$

değerine göre değerlendirildiğinde, kullanılan istatistiksel modelin toplam fosfor giderimi için uygun olduğu ($p < 0,0001$) görülmüştür. Modeldeki, mesafe, akım yoğunluğu ve süre gibi parametlerin önem düzeyi açısından model üzerinde etkin bir rol oynadığı düşünülmektedir. İlişkilendirilmiş faktörlerden mesafe-süre (AC)'nin modelde etkin olduğu ($p < 0,05$), mesafe – akım yoğunluğu (AB) ve akım yoğunluğu–süre (BC) parametrelerinin modelde etkin olmadığı ($p > 0,05$) belirlenmiştir.

Çizelge 4.19. Fe elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe toplam fosfor giderimi için ANOVA analizi – Kuadratik model

| Kaynak | Kareler Toplamı | Serbestlik Derecesi | Kareler Ortalaması | F Değeri | p>F |
|------------------|-----------------|---------------------|--------------------|----------|----------|
| Model | 3410,58 | 9 | 378,95 | 144,93 | < 0,0001 |
| A-Mesafe | 258,78 | 1 | 258,78 | 98,97 | 0,0002 |
| B-Akım Yoğunluğu | 230,67 | 1 | 230,67 | 88,22 | 0,0002 |
| C-Süre | 2833,24 | 1 | 2833,24 | 1083,55 | < 0,0001 |
| AB | 0,4316 | 1 | 0,4316 | 0,1651 | 0,7013 |
| AC | 43,16 | 1 | 43,16 | 16,51 | 0,0097 |
| BC | 15,21 | 1 | 15,21 | 5,82 | 0,0607 |
| A ² | 39,61 | 1 | 39,61 | 15,15 | 0,0115 |
| B ² | 1,39 | 1 | 1,39 | 0,5298 | 0,4994 |
| C ² | 14,22 | 1 | 14,22 | 5,44 | 0,0670 |
| Artık Değer | 13,07 | 5 | 2,61 | | |
| Uyuşmazlık | 11,79 | 3 | 3,93 | 6,14 | 0,1432 |
| Saf Hata | 1,28 | 2 | 0,6400 | | |
| Toplam | 3423,66 | 14 | | | |

Modelin dahada anlamlı hale getirilebilmesi için modeldeki p değeri 0,05'ten büyük olan anlamsız terimler backward metoduyla modelden çıkarılmıştır. Toplam fosfor giderimini tahmin etmek için oluşturulan modifiye edilmiş kuadratik modele uygulanan varyans analizi (ANOVA) Çizelge 4.20'de verilmiştir. Model uygunsuzluğu için hesaplanan p değeri 0.05'ten büyük olduğu ve model için hesaplanan p değeri 0.05 değerinden küçük olduğu için ideal bir model oluşturulmuştur.

Çizelge 4.20. Fe elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe toplam fosfor giderimi için ANOVA analizi– Modifiye edilmiş model

| Kaynak | Kareler Toplamı | Serbestlik Derecesi | Kareler Ortalaması | F Değeri | p>F |
|------------------|-----------------|---------------------|--------------------|----------|----------|
| Model | 3408,77 | 7 | 486,97 | 228,92 | < 0.0001 |
| A-Mesafe | 258,78 | 1 | 258,78 | 121,65 | < 0.0001 |
| B-Akım Yoğunluğu | 247,53 | 1 | 247,53 | 116,36 | < 0.0001 |
| C-Süre | 2833,24 | 1 | 2833,24 | 1331,88 | < 0.0001 |
| AC | 43,16 | 1 | 43,16 | 20,29 | 0,0028 |
| BC | 15,21 | 1 | 15,21 | 7,15 | 0,0318 |
| A ² | 38,73 | 1 | 38,73 | 18,20 | 0,0037 |
| C ² | 15,00 | 1 | 15,00 | 7,05 | 0,0327 |
| Artık Değer | 14,89 | 7 | 2,13 | | |
| Uyuşmazlık | 13,61 | 5 | 2,72 | 4,25 | 0,2012 |
| Saf Hata | 1,28 | 2 | 0,6400 | | |
| Toplam | 3423,66 | 14 | | | |

Çizelge 4.21’de ise toplam fosfor giderimi için elde edilen model sonuçları verilmiştir. Model sonuçları değerlendirildiğinde, model katsayının (R^2) 0,9957 değeriyle 1’e oldukça yakın olması, model katsayı (R^2) ile ayarlanmış model katsayısının (R^2_{adj}) arasında uyum olması, yeterli hassasiyetin 46,93 ile 4’den büyük olması ve standart sapmanın 1,46 ile 10’dan küçük olması nedeniyle modelin uygun olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.21. Fe elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe toplam fosfor giderimi için Design Expert Box-Behnken sonuçları

| Parametre | R^2 | R^2_{adj} | R^2_{pred} | Adeq Precision | S.D | C.V. % | PRESS | Prob>F |
|----------------------|--------|-------------|--------------|----------------|------|--------|--------|----------|
| A ₂ E (%) | 0,9957 | 0,9913 | 0,9639 | 46,9334 | 1,46 | 5,73 | 123,76 | < 0.0001 |

A₂= Fosfor Giderimi

Modifiye edilmiş modele göre belirlenen matematiksel eşitlik, Eşitlik 4.4’te gösterilmiştir.

$$A_2 (\%) = - 21,44 + 2,23 A + 0,09 B - 0,46 C + 0,05 AC + 0,01 BC - 0,18 A^2 + 0,01 C^2 \quad (4.4)$$

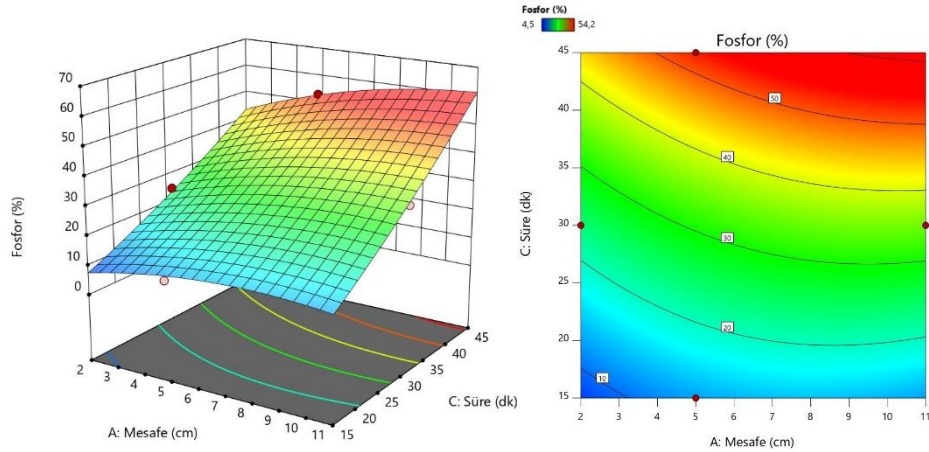
Modele göre, toplam fosfor giderim veriminin en yüksek olduğu optimum değer, 11 cm elektrotlar arası mesafe, 143 A/m² akım yoğunluğu ve 45 dakika reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir. Bu optimum koşulda, % 61,42'lik bir fosfor giderimi sağlanmıştır (bkz. Çizelge 4.22).

Çizelge 4.22. Fe elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe toplam fosfor giderimi açısından optimum değerler

| Elektrotlar arası mesafe (cm) | Akım yoğunluğu (A/m ²) | Süre (dk) | E (%) |
|----------------------------------|---------------------------------------|--------------|----------|
| 11 | 143 | 45 | 61,42 |

Elektrotlar arası mesafe ve reaksiyon süresinin toplam fosfor giderim verimine etkisi

Elektrotlar arası mesafenin fosfor giderimine etkisi 2, 5 ve 11 cm aralıklarla sabit akım yoğunluğunda süreye bağlı olarak değerlendirilmiştir. Şekil 4.8'de deneysel çalışma sonuçları grafiksel olarak verilmiştir. Yapılan modelleme çalışması sonucunda, elektrotlar arası mesafe ve reaksiyon süresinin artışıyla fosfor gideriminin arttığı görülmüştür. En yüksek fosfor giderimine % 61,42 ile 11 cm mesafe ve 143 A/m² akım yoğunluğuyla 45. dakikada ulaşılmıştır.

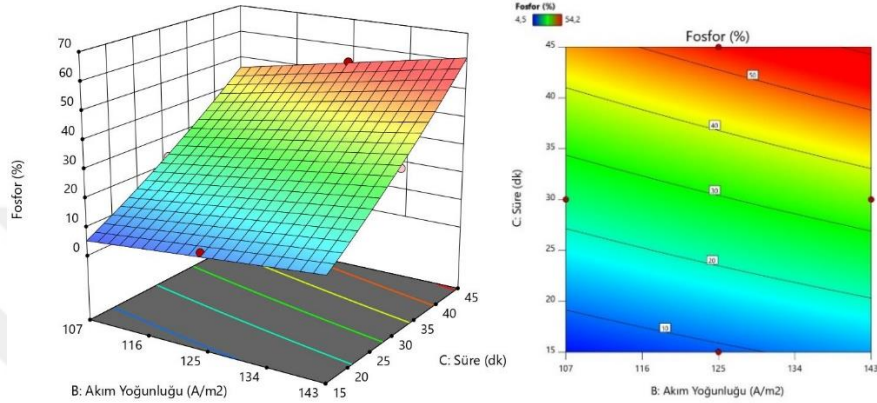


Şekil 4.8. Demir elektrot ile toplam fosfor gideriminde elektrotlar arası mesafe ve reaksiyon süresinin verime etkisi

(İşletme parametreleri= Elektrotlar arası mesafe: 2-11 cm, Akım yoğunluğu: 143 A/m², Süre: 15-45 dk.)

Akım yoğunluğu ve reaksiyon süresinin toplam fosfor giderim verimine etkisi

Optimum elektrotlar arası mesafede (11 cm), farklı akım yoğunlukları uygulanarak fosfor giderim verimleri karşılaştırılmıştır. Fosfor giderim veriminin, artan akım yoğunluğu ve süreyle artış gösterdiği görülmüştür (bkz Şekil 4.9). Demir elektrotlar ile 107 A/m²'de % 46,40, 125 A/m²'de % 53,91 ve 143 A/m²'de % 61,42 fosfor giderilmiştir.



Şekil 4.9. Demir elektrot ile toplam fosfor gideriminde akım yoğunluğu ve reaksiyon süresinin verime etkisi (İşletme parametreleri= Elektrotlar arası mesafe: 11 cm, Akım yoğunluğu:107-143 A/m², Süre: 15-45 dk.) Ayrıca oluşturulan modelin toplam fosfor giderim veriminin tahmininde uygulanabilirliğini ortaya koymak için doğrulama deneyleri yapılmıştır. Deneysel sonuçlar ile oluşturulan matematiksel model yardımıyla hesaplanan toplam fosfor giderim verimlerinin karşılaştırılması Çizelge 4.23'te verilmiştir.

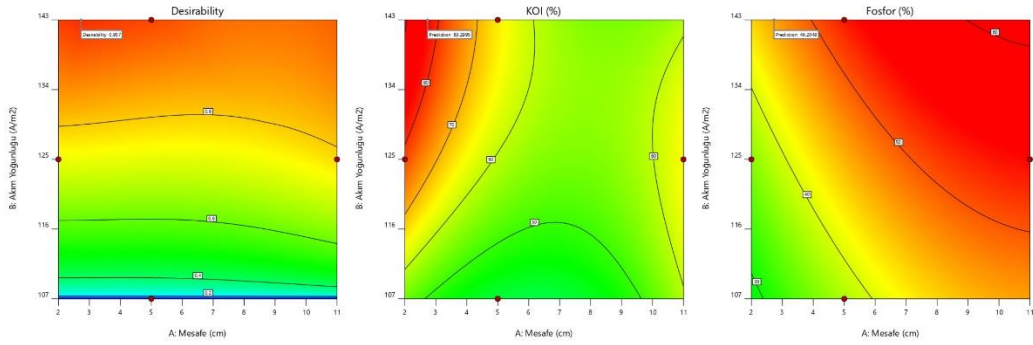
Çizelge 4.23. Demir elektrot ile toplam fosfor giderimi için doğrulama deneyi sonuçları

| Deney No | İşletme Parametreleri | | | % Fosfor Giderimi | | |
|----------|-----------------------|------------------|----|-------------------|------------------|--------|
| | A | B | C | Deneysel Sonuç | Modelleme Sonucu | Hata % |
| | cm | A/m ² | dk | | | |
| 1 | 2 | 143 | 15 | 7,9 | 7,5 | 4,91 + |
| 2 | 5 | 125 | 45 | 47,5 | 45,7 | 4,38 + |
| 3 | 11 | 143 | 15 | 12,5 | 12,5 | 0,10 - |

Toplam fosfor giderim verimi için oluşturulan modelden tahmin edilen değerlerle deneysel sonuçlar karşılaştırıldığında elde edilen küçük hata değerleri ile oluşturulan modelin başarılı olduğu görülmektedir.

4.2.3. Demir elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe kimyasal oksijen ihtiyacı ve toplam fosforun birlikte giderimi için optimizasyon çalışması

Demir elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe kimyasal oksijen ihtiyacı ve toplam fosforun birlikte giderimi için optimizasyon kapsamında Design expert programına Çizelge 4.13 ve Çizelge 4.18'deki deneysel sonuçlar girilerek en yüksek giderim verimin elde edildiği işletme parametreleri belirlenmeye çalışılmıştır. Şekil 4.10'da bu optimizasyon çalışması sonucunda elde edilen optimum koşulun elde edilebilirliği ve giderim oranları gösterilmiştir.



Şekil 4.10. Fe elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe KOI ve toplam fosforun birlikte giderimi için optimum değer
(İşletme parametreleri= Elektrotlar arası mesafe: 2-11cm, Akım yoğunluğu: 107-143 A/m², Süre: 45 dk.)

Yapılan modelleme çalışmaları sonucunda belirlenen optimum işletme parametreleri 2,7 cm elektrotlar arası mesafe, 143 A/m² akım yoğunluğu ve 45 dakika reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir (bkz. Çizelge 4.24).

Çizelge 4.24. Fe elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe KOI ve toplam fosforun birlikte giderimi için optimum değer

| Elektrotlar arası mesafe (cm) | Akım yoğunluğu (A/m ²) | Süre (dk) | A ₁ E (%) | A ₂ E (%) |
|----------------------------------|---------------------------------------|--------------|-------------------------|-------------------------|
| 2,7 | 143 | 45 | 83,30 | 46,20 |

4.3. Otomotiv Endüstrisi Atıksuyunun Hibrit (Fe-Al) Elektrotlar İle Elektrokoagülasyonu

4.3.1. Hibrit elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için optimizasyon çalışması

Hibrit (Fe-Al) elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilen kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi optimizasyon deneyleri sonuçları Çizelge 4.25'te gösterilmiştir. Çizelge 3.3'teki şartlara bağlı olarak gerçekleştirilen deneylerde kimyasal oksijen ihtiyacı % 5 - % 37,5 aralığında giderilmiştir.

Çizelge 4.25. Hibrit elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için deney sonuçları

| Elektrot türü ve sayısı | Deney No | A | B | C | E |
|--|----------|----|------------------|----|------|
| | | cm | A/m ² | dk | % |
| Hibrit (Fe-Al) (Monopolar Elektrot) (MP) | D1 | 2 | 107 | 30 | 10,0 |
| | D2 | 11 | 107 | 30 | 25,0 |
| | D3 | 2 | 143 | 30 | 25,0 |
| | D4 | 11 | 143 | 30 | 25,0 |
| | D5 | 2 | 125 | 15 | 6,0 |
| | D6 | 11 | 125 | 15 | 12,5 |
| | D7 | 2 | 125 | 45 | 25,0 |
| | D8 | 11 | 125 | 45 | 25,0 |
| | D9 | 5 | 107 | 15 | 5,0 |
| | D10 | 5 | 143 | 15 | 10,0 |
| | D11 | 5 | 107 | 45 | 25,0 |
| | D12 | 5 | 143 | 45 | 37,5 |
| | D13 | 5 | 125 | 30 | 5,0 |
| | D14 | 5 | 125 | 30 | 5,0 |
| | D15 | 5 | 125 | 30 | 6,3 |

DeneySEL çalışma sonuçlarına ANOVA (varyans) analizi uygulanarak model ve modeldeki parametrelerin önem düzeyleri belirlenmiştir (bkz. Çizelge 4.26). Model ve modeldeki etkin parametreler, %95'lik önem düzeyine ($p < 0.05$) göre

değerlendirildiğinde, kullanılan istatistiksel modelin kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için uygun olduğu ($p=0,018 < 0,5$) görülmüştür. Model oluşturulurken kullanılan Mesafe (A), Akım yoğunluğu (B) ve Süre (C) gibi parametrelerin modelde etkin olduğu görülmektedir. Ayrıca ilişkilendirilmiş faktörlerden AB'nin modelde etkin olduğu AC ve BC'nin modelde etkin olmadığı ($p>0,05$) belirlenmiştir.

Çizelge 4.26. Hibrit elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için ANOVA analizi – Kuadratik model

| Kaynak | Kareler Toplamı | Serbestlik Derecesi | Kareler Ortalaması | F Değeri | $p>F$ |
|------------------|-----------------|---------------------|--------------------|----------|--------|
| Model | 1552,48 | 9 | 172,50 | 25,70 | 0,0012 |
| A-Mesafe | 57,78 | 1 | 57,78 | 8,61 | 0,0325 |
| B-Akım Yoğunluğu | 90,67 | 1 | 90,67 | 13,51 | 0,0144 |
| C-Süre | 687,80 | 1 | 687,80 | 102,48 | 0,0002 |
| AB | 56,29 | 1 | 56,29 | 8,39 | 0,0339 |
| AC | 19,90 | 1 | 19,90 | 2,97 | 0,1457 |
| BC | 14,06 | 1 | 14,06 | 2,10 | 0,2074 |
| A ² | 121,74 | 1 | 121,74 | 18,14 | 0,0080 |
| B ² | 301,30 | 1 | 301,30 | 44,89 | 0,0011 |
| C ² | 88,95 | 1 | 88,95 | 13,25 | 0,0149 |
| Artık Değer | 33,56 | 5 | 6,71 | | |
| Uyuşmazlık | 32,43 | 3 | 10,81 | 19,19 | 0,0499 |
| Saf Hata | 1,13 | 2 | 0,5633 | | |
| Toplam | 1586,04 | 14 | | | |

Modelin p değeri 0,05'ten büyük olan anlamsız terimler backward metoduyla modelden çıkarılmıştır. Modifiye edilmiş kuadratik modele uygulanan varyans analizi (ANOVA) Çizelge 4.27'de verilmiştir.

Çizelge 4.27. Hibrit elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için ANOVA analizi – Modifiye edilmiş model

| Kaynak | Kareler Toplamı | Serbestlik Derecesi | Kareler Ortalaması | F Değeri | p>F |
|------------------|-----------------|---------------------|--------------------|----------|----------|
| Model | 1518,51 | 7 | 216,93 | 22,49 | 0,0003 |
| A-Mesafe | 57,78 | 1 | 57,78 | 5,99 | 0,0443 |
| B-Akım Yoğunluğu | 90,67 | 1 | 90,67 | 9,40 | 0,0182 |
| C-Süre | 780,13 | 1 | 780,13 | 80,87 | < 0.0001 |
| AB | 56,29 | 1 | 56,29 | 5,84 | 0,0464 |
| A ² | 121,74 | 1 | 121,74 | 12,62 | 0,0093 |
| B ² | 301,30 | 1 | 301,30 | 31,23 | 0,0008 |
| C ² | 88,95 | 1 | 88,95 | 9,22 | 0,0189 |
| Artık Değer | 67,52 | 7 | 9,65 | | |
| Uyuşmazlık | 66,40 | 5 | 13,28 | 23,57 | 0,0412 |
| Saf Hata | 1,13 | 2 | 0,5633 | | |
| Toplam | 1586,04 | 14 | | | |

Kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için tasarlanan modelin sonuçları Çizelge 4.28’de verilmiştir. Model sonuçlarına bakıldığında, sahip olduğu 0,9574’lük model katsayısı, 0,9149’luk ayarlanmış model katsayısı ve 3,11’lik standart sapma değeriyle modelin bu KOİ giderimi için uygun olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.28. Hibrit elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için Design Expert Box-Behnken sonuçları

| Parametre | R ² | R ² _{adj} | R ² _{pred} | Adeq Precision | S.D | C.V. % | PRESS | Prob>F |
|----------------------|----------------|-------------------------------|--------------------------------|----------------|------|--------|--------|--------|
| A ₁ E (%) | 0,9574 | 0,9149 | 0,7802 | 12,9437 | 3,11 | 18,84 | 348,61 | 0,0003 |

A₁= KOİ Giderimi

Modele göre belirlenen % KOI giderim eşitliği, Eşitlik 4.5'te gösterilmiştir.

$$A_1 (\%) = + 390,44 + 1,98 A - 6,49 B - 0,65 C - 0,05 AB + 0,33 A^2 + 0,03 B^2 + 0,02 C^2 \quad (4.5)$$

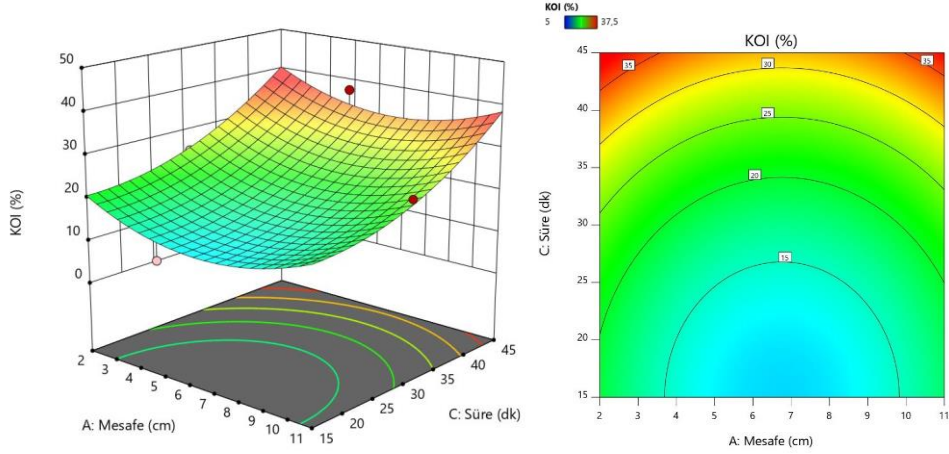
Tasarlanan model sonucunda, KOI giderim veriminin en yüksek olduğu optimum değer, 2 cm elektrotlar arası mesafe, 143 A/m² akım yoğunluğu ve 45 dakika reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir. Bu optimum koşulda, % 40,45'lik bir kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi sağlanmıştır (bkz. Çizelge 4.29).

Çizelge 4.29. Hibrit elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi açısından optimum değerler

| Elektrotlar arası mesafe (cm) | Akım yoğunluğu (A/m ²) | Süre (dk) | E (%) |
|----------------------------------|---------------------------------------|--------------|----------|
| 2 | 143 | 45 | 40,45 |

Elektrotlar arası mesafe ve reaksiyon süresinin kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimine etkisi

Mesafe değişiminin giderim verimi üzerindeki etkisi 143 A/m² akım yoğunluğu 15-45 dk. reaksiyon süresine sahip deneylerle çalışılmıştır. En yüksek giderim verimine 2 cm elektrotlar arası mesafeye sahip elektrotlarla 45. dakikada ulaşılmıştır (bkz. Şekil 4.11). GilPavas ve ark. (2009), yağlı endüstriyel atıksularda Fe-Al elektrotlar ile yaptığı çalışmada 1,5 cm elektrotlar arası mesafede % 87,4 KOI giderimi elde etmişlerdir. Verma (2017) tekstil atıksularında Fe-Al elektrot ile yaptığı çalışmada 3 cm mesafeyi optimum elektrotlar arası mesafe olarak belirlemiş bu koşulda % 90 KOI giderimi gerçekleştirmiştir. Bu nedenle, yapılan bu çalışmada 2 cm elektrotlar arası mesafenin kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için en verimli ve ekonomik çözüm olacağı düşünülmektedir.

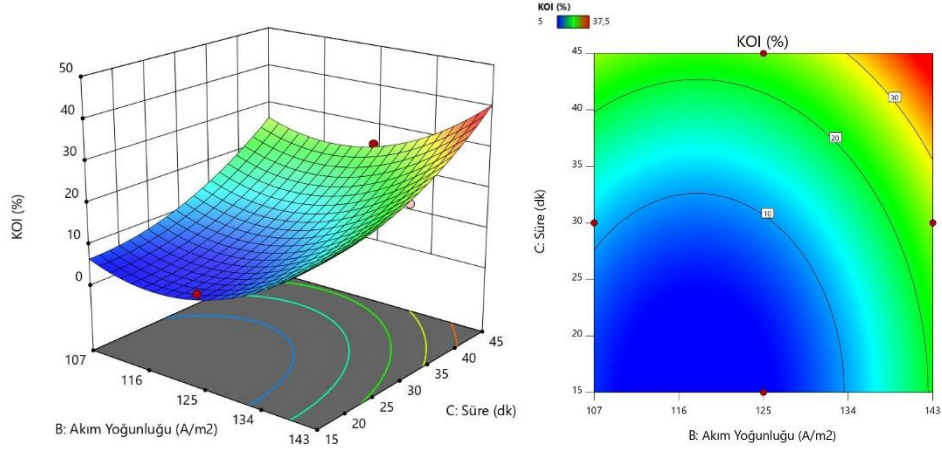


Şekil 4.11. Hibrit elektrot ile kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminde elektrotlar arası mesafe ve reaksiyon süresinin verime etkisi

(İşletme parametreleri= Elektrotlar arası mesafe: 2-11 cm, Akım yoğunluğu: 143 A/m², Süre: 15-45 dk.)

Akım yoğunluğu ve reaksiyon süresinin kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimine etkisi

Akım yoğunluğunun etkisi, sabit elektrotlar arası mesafe (2 cm) ve 107 A/m² - 143 A/m² akım yoğunluğunda zamana bağlı olarak incelenmiştir. Hibrit elektrotlar ile 107 A/m²'de % 26,24, 125 A/m²'de % 24,31 ve 143 A/m²'de % 40,45'lik KOI giderilmiştir. Akım yoğunluğunun artmasıyla, atıksuya verilen metal iyonu konsantrasyonu artmıştır (bkz. Şekil 4.12). Bunun sonucunda daha çok flok oluşumu sağlanarak KOI daha iyi giderilmiştir. Optimum KOI giderimi için olması gereken işletme parametreleri 2cm elektrotlar arası mesafe, 143 A/m² akım yoğunluğu ve 45 dakika olarak belirlenmiştir. Verma (2017) tekstil atıksularında Fe-Al elektrot ile yaptığı çalışmada, giderim veriminin uygulanan akım yoğunluğu ile arttığını, ancak belirli bir akım yoğunluğundan sonra giderim veriminin çokta artmadığını belirtmişlerdir. Yaptıkları çalışmada, KOI giderim verimi 5 A/m²'den 20 A/m²'ye kadar artmışken, 20 A/m²'den 25A/m² akım yoğunluğuna çıkıldığında giderim veriminde sadece % 2'lik bir artış olduğunu bildirmişlerdir.



Şekil 4.12. Hibrit elektrot ile kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminde akım yoğunluğu ve reaksiyon süresinin verime etkisi

(İşletme parametreleri= Elektrotlar arası mesafe: 2 cm, Akım yoğunluğu: 107-143 A/m², Süre: 15-45 dk.)

Oluşturulan modelin KOI giderim veriminin tahmininde uygulanabilirliğini ortaya koymak için doğrulama deneyleri yapılmıştır. Deneysel sonuçlar ile oluşturulan matematiksel model yardımıyla hesaplanan KOI giderim verimlerinin karşılaştırılması Çizelge 4.30'da verilmiştir.

Çizelge 4.30. Hibrit elektrot ile kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için doğrulama deneyi sonuçları

| Deney No | İşletme Parametreleri | | | % KOI Giderimi | | |
|----------|-----------------------|------------------|----|----------------|-----------|--------|
| | A | B | C | Deneysel | Modelleme | Hata |
| | cm | A/m ² | dk | Sonuç | Sonucu | % |
| 1 | 2 | 143 | 30 | 25 | 25,7 | 2,67 - |
| 2 | 5 | 107 | 30 | 10 | 9,8 | 2,04 + |
| 3 | 11 | 143 | 30 | 25 | 23,7 | 5,04 + |

Çizelge 4.30 incelendiğinde, KOI giderim verimi için oluşturulan modelden tahmin edilen değerlerle deneysel sonuçlar karşılaştırıldığında elde edilen küçük hata değerleri ile oluşturulan modelin başarılı olduğu görülmektedir.

4.3.2. Hibrit elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe toplam fosfor giderimi için optimizasyon çalışması

Hibrit elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilen optimizasyon çalışmalarında elde edilen fosfor giderimleri Çizelge 4.31’de gösterilmiştir. Toplam fosfor giderim verimi (E) % 1 ile % 85,1 aralığında değişim göstermiştir.

Çizelge 4.31. Hibrit elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe toplam fosfor giderimi için deney sonuçları

| Elektrot türü ve sayısı | Deney No | A | B | C | E |
|--|----------|----|------------------|----|------|
| | | cm | A/m ² | dk | % |
| Hibrit (Fe-Al) (Monopolar Elektrot) (MP) | D1 | 2 | 107 | 30 | 52,9 |
| | D2 | 11 | 107 | 30 | 39,3 |
| | D3 | 2 | 143 | 30 | 58,9 |
| | D4 | 11 | 143 | 30 | 48,5 |
| | D5 | 2 | 125 | 15 | 8,2 |
| | D6 | 11 | 125 | 15 | 3,0 |
| | D7 | 2 | 125 | 45 | 85,1 |
| | D8 | 11 | 125 | 45 | 79,7 |
| | D9 | 5 | 107 | 15 | 1,0 |
| | D10 | 5 | 143 | 15 | 2,0 |
| | D11 | 5 | 107 | 45 | 78,1 |
| | D12 | 5 | 143 | 45 | 82,2 |
| | D13 | 5 | 125 | 30 | 49,5 |
| | D14 | 5 | 125 | 30 | 50,0 |
| | D15 | 5 | 125 | 30 | 50,5 |

Elde edilen fosfor giderim verimi verilerine ANOVA analizi yapılmıştır (bkz. Çizelge 4.32). Bu analiz sonucunda modelin ve modeldeki etkin parametrelerin (mesafe, akım yoğunluğu ve süre) sahip olduğu p değerleriyle ($p < 0,05$) fosfor giderim verimi için uygun olduğu kanaatine varılmıştır. Ancak modeldeki ilişkilendirilmiş faktörler model üzerinde etkin değildir.

Çizelge 4.32. Hibrit elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe toplam fosfor giderimi için ANOVA analizi – Kuadratik model

| Kaynak | Kareler Toplamı | Serbestlik Derecesi | Kareler Ortalaması | F Değeri | p>F |
|------------------|-----------------|---------------------|--------------------|----------|----------|
| Model | 12523,60 | 9 | 1391,51 | 203,61 | < 0.0001 |
| A-Mesafe | 149,65 | 1 | 149,65 | 21,90 | 0,0054 |
| B-Akım Yoğunluğu | 56,65 | 1 | 56,65 | 8,29 | 0,0346 |
| C-Süre | 11459,20 | 1 | 11459,20 | 1676,71 | < 0.0001 |
| AB | 5,65 | 1 | 5,65 | 0,8264 | 0,4050 |
| AC | 0,1580 | 1 | 0,1580 | 0,0231 | 0,8851 |
| BC | 2,40 | 1 | 2,40 | 0,3515 | 0,5790 |
| A ² | 31,17 | 1 | 31,17 | 4,56 | 0,0858 |
| B ² | 9,90 | 1 | 9,90 | 1,45 | 0,2826 |
| C ² | 209,77 | 1 | 209,77 | 30,69 | 0,0026 |
| Artık Değer | 34,17 | 5 | 6,83 | | |
| Uyuşmazlık | 33,67 | 3 | 11,22 | 44,90 | 0,0219 |
| Saf Hata | 0,5000 | 2 | 0,2500 | | |
| Toplam | 12557,77 | 14 | | | |

Modelin dahada anlamlı hale getirilebilmesi için modeldeki p değeri 0,05'ten büyük olan anlamsız terimler backward metoduyla modelden çıkarılmıştır. Toplam fosfor giderimini tahmin etmek için oluşturulan modifiye edilmiş kuadratik modele uygulanan varyans analizi (ANOVA) Çizelge 4.33'te verilmiştir.

Çizelge 4.33. Hibrit elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe toplam fosfor giderimi için ANOVA analizi – Modifiye edilmiş model

| Kaynak | Kareler Toplamı | Serbestlik Derecesi | Kareler Ortalaması | F Değeri | p>F |
|------------------|-----------------|---------------------|--------------------|----------|----------|
| Model | 12505,49 | 5 | 2501,10 | 430,56 | < 0.0001 |
| A-Mesafe | 149,65 | 1 | 149,65 | 25,76 | 0,0007 |
| B-Akım Yoğunluğu | 51,51 | 1 | 51,51 | 8,87 | 0,0155 |
| C-Süre | 12082,35 | 1 | 12082,35 | 2079,95 | < 0.0001 |
| A ² | 34,06 | 1 | 34,06 | 5,86 | 0,0385 |
| C ² | 204,03 | 1 | 204,03 | 35,12 | 0,0002 |
| Artık Değer | 52,28 | 9 | 5,81 | | |

Çizelge 4.33. (Devam) Hibrit elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe toplam fosfor giderimi için ANOVA analizi – Modifiye edilmiş model

| Kaynak | Kareler Toplamı | Serbestlik Derecesi | Kareler Ortalaması | F Değeri | p>F |
|------------|-----------------|---------------------|--------------------|----------|--------|
| Uyuşmazlık | 51,78 | 7 | 7,40 | 29,59 | 0,0331 |
| Saf Hata | 0,5000 | 2 | 0,2500 | | |
| Toplam | 12557,77 | 14 | | | |

Toplam fosfor giderimi için tasarlanan modelin sonuçları Çizelge 4.34'te verilmiştir. 0,9958'lik model katsayısı ile 0,9935'lik ayarlanmış model katsayısı arasında bir uyum söz konusudur. Ayrıca yeterli hassasiyetin 56,66 değeriyle 4'ten büyük bir değere sahip olması ve % 10'dan küçük bir standart sapma değerinin sağlanmasıyla, bu modelin toplam fosfor giderimi için uygun olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.34. Hibrit elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe toplam fosfor giderimi için Design Expert Box-Behnken sonuçları

| Parametre | R ² | R ² _{adj} | R ² _{pred} | Adeq Precision | S.D | C.V. % | PRESS | Prob>F |
|----------------------|----------------|-------------------------------|--------------------------------|----------------|------|--------|--------|----------|
| A ₂ E (%) | 0,9958 | 0,9935 | 0,9870 | 56,6642 | 2,41 | 5,25 | 162,68 | < 0.0001 |

A₂= Fosfor Giderimi

Eşitlik 4.6'da model çıktısı olan % giderim matematiksel eşitliği verilmiştir.

$$A_2 (\%) = - 64,29 - 3,20 A + 0,14 B + 4,57 C + 0,17 A^2 - 0,033 C^2 \quad (4.6)$$

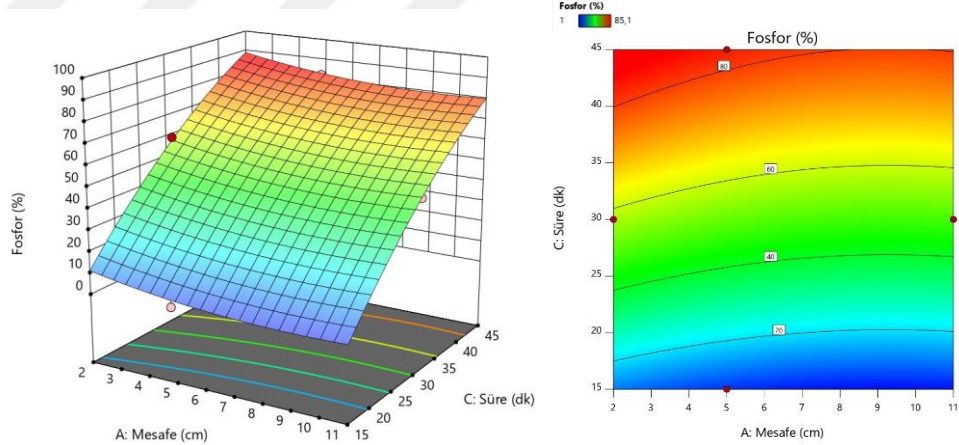
Çizelge 4.35'te toplam fosfor giderimi için belirlenen optimum değerler verilmiştir. Bu optimum koşulda, % 88,97'lik bir toplam fosfor giderimi sağlanmıştır.

Çizelge 4.35. Hibrit elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe toplam fosfor giderimi açısından optimum değerler

| Elektrotlar arası mesafe (cm) | Akım yoğunluğu (A/m ²) | Süre (dk) | E (%) |
|----------------------------------|---------------------------------------|--------------|----------|
| 2 | 143 | 45 | 88,97 |

Elektrotlar arası mesafe ve reaksiyon süresinin toplam fosfor giderim verimine etkisi

Elektrotlar arası mesafenin giderim verimi üzerindeki etkisi 143 A/m^2 akım yoğunluğu 15-45 dk. reaksiyon süresine sahip deneylerle çalışılmıştır. Yapılan denemelerde, her biri 45. dakika verisi olmak üzere, 2 cm'de % 88,97, 5cm'de % 82,98 ve 11 cm'de %80,32'lik fosfor giderimi elde edilmiştir. Sonuçlar göstermektedir ki, elektrotlar arası mesafedeki artış fosfor giderim verimini azaltmaktadır. Kuokkanen ve ark. (2015), 0,7 cm ila 1,5 cm aralıklı Al-Fe elektrotlar kullanarak fosfor giderim verimlerini karşılaştırmışlardır. Yapılan çalışmada, 1,5 cm elektrotlar ilk 5 dakikalık sürede diğer elektrotlara göre daha iyi giderim verimi sağlarken, reaksiyon süresinin uzamasıyla 10. ve 15. dakikalarda giderim verimlerinde düşüşler oluşmuş ve diğer elektrotlardan daha az giderim sağlamıştır. 15 dakikalık reaksiyon sonucunda en iyi giderimleri 0,7 cm ve 1 cm aralıklı elektrotlar sağlamıştır. Yapılan çalışma sonucunda optimum elektrotlar arası mesafenin 0,7 cm olmasına karar verilmiştir. Aynı şekilde bu çalışmada da en iyi verimlerin en kısa aralıklı elektrotlarla elde edilmesi nedeniyle, optimum elektrotlar arası mesafenin 2 cm olduğu düşünülmektedir.

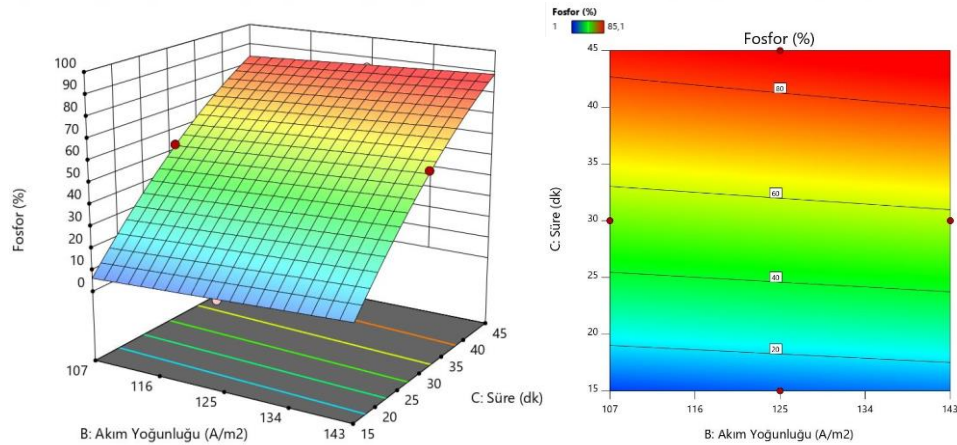


Şekil 4.13. Hibrit elektrot ile toplam fosfor gideriminde elektrotlar arası mesafe ve reaksiyon süresinin verime etkisi

(İşletme parametreleri= Elektrotlar arası mesafe: 2-11 cm, Akım yoğunluğu: 143 A/m^2 , Süre: 15-45 dk.)

Akım yoğunluğu ve reaksiyon süresinin toplam fosfor giderim verimine etkisi

Optimum elektrotlar arası mesafede (2 cm) 107 ile 143 A/m² aralığında farklı akım yoğunluğu uygulanarak fosfor giderim verimleri karşılaştırılmıştır. Fosfor giderim veriminin akım yoğunluğu ve süreyle arttığı görülmüştür. Kuokkanen ve ark. (2015) yaptıkları çalışmada, 25 A/m² ile 150 A/m² aralığında farklı akımlar uygulayarak fosfor giderim verimlerini zamana bağlı olarak incelemiştir. Artan akım yoğunluğuyla, fosfor gideriminin arttığını gözlemlemiştir. Ancak 15 dakikalık reaksiyon süresinden sonra uygulanan yüksek akımın (150 A/m²) giderimi arttırmadığını, 30. dakika sonunda 50 A/m²'lik bir akım ile aynı giderim sonucu verdiği görülmüştür. Yapılan çalışmada fosfor giderimi için optimum koşulların 15 dakika reaksiyon süresi ve 100 A/m² akım yoğunluğu olduğuna karar verilmiştir. Bu optimum koşullarda % 94 'lük bir giderim verimi elde edilmiştir. Bu çalışmada da uygulanan akım yoğunluğunun artışıyla giderim verimi artması nedeniyle optimum akım yoğunluğunun 143 A/m² olması gerektiği düşünülmektedir. Reaksiyon süresi olarak, 40 dakikanın üzerindeki sürelerin seçilmesi gerekmektedir. Bu koşullarda % 80'nin üzerinde fosfor giderimi sağlanabilmektedir. Optimum koşul olan 45. dakikada % 88,97'lik bir fosfor giderimi sağlanmıştır.



Şekil 4.14. Hibrit elektrot ile toplam fosfor gideriminde akım yoğunluğu ve reaksiyon süresinin verime etkisi

(İşletme parametreleri= Elektrotlar arası mesafe: 2 cm, Akım yoğunluğu: 107-143 A/m², Süre: 15-45 dk.)

Ayrıca oluşturulan modelin toplam fosfor giderim veriminin tahmininde uygulanabilirliğini ortaya koymak için doğrulama deneyleri yapılmıştır. Deneysel sonuçlar ile oluşturulan matematiksel model yardımıyla hesaplanan toplam fosfor giderim verimlerinin karşılaştırılması Çizelge 4.36’da verilmiştir.

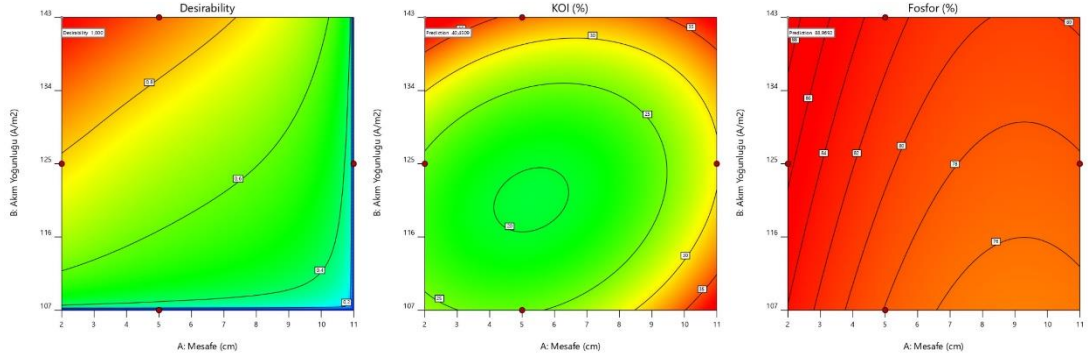
Çizelge 4.36. Hibrit elektrot ile toplam fosfor giderimi için doğrulama deneyi sonuçları

| Deney No | İşletme Parametreleri | | | % Fosfor Giderimi | | |
|----------|-----------------------|------------------|----|-------------------|-----------|--------|
| | A | B | C | DeneySEL | Modelleme | Hata |
| | cm | A/m ² | dk | Sonuç | Sonucu | % |
| 1 | 2 | 107 | 45 | 84,7 | 83,9 | 0,90 + |
| 2 | 5 | 125 | 45 | 81,6 | 80,4 | 1,44 + |
| 3 | 11 | 143 | 30 | 48,5 | 48,9 | 0,73 - |

Toplam fosfor giderim verimi için oluşturulan modelden tahmin edilen değerlerle deneysel sonuçlar karşılaştırıldığında elde edilen küçük hata değerleri ile oluşturulan modelin başarılı olduğu görülmektedir.

4.3.3. Hibrit elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe kimyasal oksijen ihtiyacı ve toplam fosforun birlikte giderimi için optimizasyon çalışması

Hibrit elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe kimyasal oksijen ihtiyacı ve toplam fosforun birlikte giderimi için optimizasyon kapsamında Design expert programına Çizelge 4.25 ve Çizelge 4.31’deki deneysel sonuçlar girilerek en yüksek giderim verimin elde edildiği işletme parametreleri belirlenmeye çalışılmıştır. Şekil 4.15’de bu optimizasyon çalışması sonucunda elde edilen optimum koşulun elde edilebilirliği ve giderim oranları gösterilmiştir.



Şekil 4.15. Hibrit elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe KOI ve toplam fosforun birlikte giderimi için optimum değer
(İşletme parametreleri= Elektrotlar arası mesafe: 2-11cm, Akım yoğunluğu: 107-143 A/m², Süre: 45 dk.)

Yapılan modelleme çalışmaları sonucunda belirlenen optimum işletme parametreleri 2 cm elektrotlar arası mesafe, 143 A/m² akım yoğunluğu ve 45 dakika reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir (bkz. Çizelge 4.37).

Çizelge 4.37. Hibrit elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktöründe KOI ve toplam fosforun birlikte giderimi için optimum değer

| Elektrotlar arası mesafe (cm) | Akım yoğunluğu (A/m ²) | Süre (dk) | A ₁ E (%) | A ₂ E (%) |
|----------------------------------|---------------------------------------|--------------|-------------------------|-------------------------|
| 2 | 143 | 45 | 40,45 | 88,97 |

4.4. Optimum İşletme Parametreleri için Maliyet Analizi

4.4.1. Alüminyum elektrotlarla, kimyasal oksijen ihtiyacı ve toplam fosforun birlikte giderildiği optimum işletme parametresi için maliyet analizi

Alüminyum elektrotlarla optimum koşullarda (6,2 cm & 107 A/m² & 45dk) gerçekleştiren denemede 1 m³ atıksuyun arıtımı için 5,55 kWsaat enerji ve 0,25 kg Al elektrot tüketilmiştir. Elde edilen tüketim sonuçları Çizelge 3.5'deki birim fiyatlar ile çarpılarak TL cinsinden enerji ve elektrot tüketimi maliyetleri belirlenmiştir (bkz. Çizelge 4.38).

Çizelge 4.38. Alüminyum elektrotlar için maliyet analizi

| Elektrotlar arası mesafe (cm) | Akım yoğunluğu (A/m ²) | Süre (dk) | Enerji Tüketimi (kWsa/m ³) | Çözünen elektrot miktarı (kg/m ³) | Enerji Maliyeti (TL) | Elektrot Maliyeti (TL) | Toplam Maliyet (TL) |
|-------------------------------|------------------------------------|-----------|--|---|----------------------|------------------------|---------------------|
| 6,2 | 107 | 45 | 5,55 | 0,25 | 2,34 | 4,85 | 7,19 |

4.4.2. Demir elektrotlarla, kimyasal oksijen ihtiyacı ve toplam fosforun birlikte giderildiği optimum işletme parametresi için maliyet analizi

Optimum koşullarda, 1 m³ atıksuyun arıtılması için 6,9 kWsaat enerji ve 1,0416 kg Fe elektrot tüketilmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda, 2,91 TL'lik bir enerji maliyeti ve 15,35 TL'lik bir elektrot maliyeti oluşmuştur (bkz. Çizelge 4.39). Sonuçlardan görülmektedir ki, demir elektrot kullanımıyla çözünen elektrot miktarı artmış dolayısıyla elektrot maliyetlerinde bir artış meydana gelmiştir. Ayrıca demir elektrotlar ile arıtım sonrasında oluşan renk problemini çözmek ve pH ayarı yapma işlemi ekstra maliyetler oluşturmaktadır.

Çizelge 4.39. Demir elektrotlar için maliyet analizi

| Elektrotlar arası mesafe (cm) | Akım yoğunluğu (A/m ²) | Süre (dk) | Enerji Tüketimi (kWsa/m ³) | Çözünen elektrot miktarı (kg/m ³) | Enerji Maliyeti (TL) | Elektrot Maliyeti (TL) | Toplam Maliyet (TL) |
|-------------------------------|------------------------------------|-----------|--|---|----------------------|------------------------|---------------------|
| 2,7 | 143 | 45 | 6,9 | 1,0416 | 2,91 | 15,35 | 18,26 |

4.4.3. Hibrit elektrotlarla, kimyasal oksijen ihtiyacı ve toplam fosforun birlikte giderildiği optimum işletme parametresi için maliyet analizi

Hibrit elektrotlarla optimum koşullarda gerçekleştiren denemede 1 m³ atıksuyun arıtımı için 5,90 kWsaat enerji ve 1,42 kg elektrot tüketilmiştir. Bu tüketime karşılık olarak 2,49 TL enerji maliyeti ve 15,35 TL elektrot maliyeti meydana gelmiştir (bkz. Çizelge 4.40). Hibrit elektrotlar demir elektrotlara göre daha uygun işletme sunmaktadır. Ancak sağladıkları giderim verimi, demir elektrotlara göre oldukça düşüktür. Bu nedenle bu tür atıksuların arıtımında tercih edilmemesi önerilmektedir.

Çizelge 4.40. Hibrit elektrotlar için maliyet analizi

| Elektrotlar arası mesafe (cm) | Akım yoğunluğu (A/m ²) | Süre (dk) | Enerji Tüketimi (kWsa/m ³) | Çözünen elektrot miktarı (kg/m ³) | Enerji Maliyeti (TL) | Elektrot Maliyeti (TL) | Toplam Maliyet (TL) |
|-------------------------------|------------------------------------|-----------|--|---|----------------------|------------------------|---------------------|
| 2 | 143 | 45 | 5,90 | 1,042 | 2,49 | 15,35 | 17,84 |

Yapılan maliyet analizleri sonucunda, alüminyum elektrotların, demir ve hibrit elektrot türlerine göre daha iyi bir işletme maliyeti ve giderim verimi sunmuşlardır. Ayrıca arıtım sonucunda arıtılmış atıksuda renk ve pH problemi oluşmamaktadır. Bu durum ekstra arıtma veya nötralizasyon işlemi maliyetlerini engellemektedir. Sağlamış olduğu faydalar nedeniyle, arıtma işlemlerinde alüminyum elektrotların tercih edilmesi gerektiği anlaşılmıştır.

5. SONUÇ

“Otomotiv endüstrisi atıklarının arıtımında elektrokoagülasyon prosesinin uygulanması” konulu tez kapsamında aşağıdaki temel sonuçlara varılmıştır.

Deneysel çalışmalarda, optimum işletme parametrelerinin tespiti amacıyla yüzey yanıt metotlarından biri olan Box-Behnken istatistiksel modeli kullanılmıştır. Al elektrotlarda, KOI ve Toplam fosfor giderim verimi için yapılan analiz sonucunda elde edilen R^2 değerlerinin 0.90'ın üzerinde olduğu, Fe elektrotlarda, KOI giderimi için yapılan modellemenin sahip olduğu R^2 değeriyle (0,7216) uygun olmadığını, ancak fosfor giderimi için yapılan modellemenin uygun olduğunu (R^2 : 0,9957), Hibrit elektrotlarda ise KOI ve fosfor gideriminde, R^2 değerlerinin her birinin bire yakın olması ve ANOVA analizi ile yapılan değerlendirmeler ile giderim veriminin Box-Behnken istatistiksel modeli ile açıklanabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Al, Fe ve Hibrit elektrotların kullanıldığı EK reaktöründe, KOI ve Toplam fosforun ayrı ayrı veya birlikte maksimum şekilde giderilebilmesi için optimum elektrotlar arası mesafe, akım yoğunluğu ve sürenin;

- Al elektrotlarda, sırasıyla, maksimum KOI giderimi için 6,5 cm & 107 A/m² ve 45 dakika, maksimum toplam fosfor giderimi için 2 cm & 143 A/m² ve 45 dakika, KOI ve fosforun birlikte maksimum giderimi için ise 6,2 cm & 107 A/m² ve 45 dakika olması gerektiği,
- Fe elektrotlarda, sırasıyla, maksimum KOI giderimi için 2 cm & 143 A/m² ve 45 dakika, maksimum toplam fosfor giderimi için 11 cm & 143 A/m² ve 45 dakika, KOI ve fosforun birlikte maksimum giderimi için ise 2,7 cm & 143 A/m² ve 45 dakika olması gerektiği,
- Hibrit elektrotlarda ise, maksimum KOI giderimi için 2 cm & 143 A/m² ve 45 dakika, maksimum toplam fosfor giderimi için 2 cm & 143 A/m² ve 45 dakika, KOI ve fosforun birlikte maksimum giderilmesi için 2 cm & 143 A/m² ve 45 dakika olması gerektiği tespit edilmiştir.

Yapılan çalışmaya göre, elektrotlar arası mesafe, akım yoğunluğu ve reaksiyon süresinin Elektrokoagülasyon prosesinde KOI ve Toplam fosfor giderimi açısından önemli işletme parametreleri olduğu sonucuna varılmıştır.

Optimum işletme parametrelerinde yapılan deneysel çalışmalarda giderim verimleri sırasıyla;

- Al elektrotlarla, % 74,88 KOI ve % 95,37 Toplam fosfor giderim verimi (ayrı ayrı gerçekleştirilen giderim çalışmalarıyla) ve birlikte giderim çalışmalarında ise % 74,72 KOI ve % 79,28 Toplam fosfor giderim verimi,
- Fe elektrotlarla yapılan çalışmalarda % 90,66 KOI ve % 61,42 Toplam fosfor (ayrı ayrı olarak) giderim verimi ve birlikte giderim çalışmalarında % 83,30 KOI ve % 46,20 Toplam fosfor giderim verimi,
- Hibrit elektrotlarla ise, % 40,45 KOI, % 88,97 Toplam fosfor giderimi verimi ve birlikte giderim çalışmalarında % 40,45 KOI ve % 88,97 Toplam fosfor giderim verimi olarak belirlenmiştir.

Elektrokoagülasyon reaktöründe KOI ve Toplam fosforun bir arada giderimi için optimize edilen parametrelerde, Al elektrodunun kullanıldığı EK model reaktöründe enerji ve elektrot tüketimlerinin Fe ve hibrit elektroda göre daha az olduğu tespit edilmiştir.

Al elektrodunun kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktörü için en yüksek KOI ve fosfor giderim veriminin elde edildiği 6,2 cm & 107 A/m² akım yoğunluğunda 1 m³ atıksuyu arıtmak için toplam işletme maliyeti 7,19 TL (1,25 \$), Fe elektrodu için 2,7 cm & 143 A/m² akım yoğunluğunda 18,26 TL (3,17 \$) olarak, hibrit elektrot için 2 cm & 143 A/m² akım yoğunluğunda 17,84 TL (3,10 \$) olarak belirlenmiştir. Buna göre Al elektrodu, Fe ve hibrit elektroda göre çok daha düşük maliyet sunmuştur.

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda;

- Elektrokoagülasyon prosesinin, yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı ve toplam fosfor konsantrasyonuna sahip atıksuların arıtılmasında son derece etkin olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle bu prosesin, bu karakteristikteki evsel ve endüstriyel atıksulardan KOI ve fosfor gideriminde konveksiyonel proseslere alternatif olabileceği düşünülmektedir.
- Yapılan deneysel çalışmalarda, bilhassa Fe-Fe ve Fe-Al elektrotlarda, arıtım işleminden sonra atıksuda sarı-kahverengi bir renk oluştuğu görülmüştür. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Ek: RG-24/4/2011-27914 maddesi gereğince çıkış suyu renk parametresinin sağlanması için bu atıksularda ekstra olarak renk giderimi işlemi yapılmalıdır.
- Bu tür atıksuların arıtımında, sağladığı yüksek giderim verimi ve arıtım sonucunda atıksuda renk oluşturmaması nedeniyle alüminyum elektrotların tercih edilmesinin daha iyi olacağı kanaatine varılmıştır. Bu sonuca varılırken ayrıca, diğer elektrotlara göre daha düşük işletme maliyeti oluşturması ve çıkış pH'nın diğer elektrotlara göre daha düşük olması gibi faktörlerde dikkate alınmıştır.
- Sisteme güneş enerji panelleri monte edilerek veya sistemde meydana gelen H₂ gazı depolanarak veya sistemi mikrobiyal yakıt pili teknolojisiyle birleştirerek sistemdeki enerji ihtiyacının bir kısmı karşılanabilir, bu şekilde enerji maliyeti minimize edilebilir. Böylelikle kendine yetebilen, sürdürülebilir ve çevreci bir arıtma sistemi sağlanmış olur.

KAYNAKLAR

- Abdel, WR.,2000.** Upgrading of industrial wastewater treatment units at automobile industry. *Biomed. Environ. Sci.*, 13(3): 219-24.
- Abu Bakar, A.F., Abdul Halim, A. 2013.** Treatment of automotive wastewater by coagulation-flocculation using polyaluminumchloride (PAC), ferric chloride (FeCl₃) and aluminum sulfate (alum). *AIP Conference Proceedings*, 1571: 524-529.
- Al Aji, B., Yavuz, Y., Koparal, A.S. 2012.** Electrocoagulation of heavy metals containing model wastewater using monopolar iron electrodes. *Sep. Purif. Technol.*, 86: 248–254.
- American Public Health Association (APHA) 2005.** Standart Methods for the Examination of Waste and Wastewater (19 th ed.), Washington D.C.
- Anderson, J.E., Springer, W.S., Strosberg, G.G. 1981.** Application of reverse osmosis to automotive electrocoat paint wastewater recycling. *Desalination*, 36(2): 179-188.
- Anonim, 2019.** Electrocoat Industry. Electrocoat process diagram. <https://synderfiltration.com/applications/industries/electrocoat-industry->(Erişim Tarihi: 08.12.2019)
- Aoudj, S., Khelifa, A., Drouiche, N., Belkada, R., Miroud, D. 2015.** Simultaneous removal of chromium(VI) and fluoride by electrocoagulation-electroflotation: application of a hybrid Fe-Al anode. *Chem. Eng. J.*, 267: 153–163.
- Aoudj, S., Khelifa, A., Drouiche, N., Hecini, M., Hamitouche, H. 2010.** Electrocoagulation process applied to wastewater containing dyes from textile industry. *Chem. Eng. Process.*, 49(11): 1176–1182.
- Aygün, A. 2012.** Tekstil endüstrisi reaktif ve dispers boya banyo atıksularının elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımı: yanıt yüzey yöntemi ile optimizasyon. *Doktora Tezi*, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya.
- Azarian, G., Rahmani, A.R., Khoram, M.M., Atashzaban, Z., Nematollahi, D. 2018.** New batch electro-coagulation process for treatment and recovery of high organic load and low volume egg processing industry wastewater. *Proc. Saf. Env. Prot.*, 119: 96–103.
- Bagga, A., Chellam, S., Clifford, D.A. 2008.** Evaluation of iron chemical coagulation and electrocoagulation pretreatment for surface water microfiltration. *J. Membr. Sci.*, 309(1-2): 82–93.
- Bajaj, M., Winter, J. 2013.** Biogas and biohydrogen production potential of highstrength automobile industry wastewater during anaerobic degradation. *J.Env. Man.*, 128: 522–529.
- Balla, W., Essadki, A.H., Gourich, B., Dassaa, A., Chenik, H., Azzi, M. 2010.** Electrocoagulation/electroflotation of reactive, disperse and mixture dyes in an external-loop airlift reactor. *J. Haz. Mat.*, 184(1-3): 710–716.
- Barrera-Díaz, C., Bilyeu, B., Roa, G., Bernal-Martinez, L. 2011.** Physicochemical aspects of electrocoagulation. *Sep. Purif. Technol. Rev.*, 40(1): 1–24.

- Barrera-Díaz, C., Ureña-Nuñez, F., Campos, E., Palomar-Pardavé, M., Romero-Romo, M. 2003.** A combined electrochemical-irradiation treatment of highly colored and polluted industrial wastewater. *Radiat. Phys. Chem.*, 67(5): 657–663.
- Ben-Sasson, M., Calmano, W., Adin, A. 2009.** Iron-oxidation processes in an electroflocculation (electrocoagulation) cell. *J. Haz. Mat.*, 171(1-3): 704–709.
- Bocos, E., Brillas, E., Sanromán, M.A., Sirés, I. 2016.** Electrocoagulation, Simply a phase separation technology: The case of bronopol compared to its treatment by EAOPs. *Environ. Sci. Technol.*, 50(14): 7679–7686.
- BOSB, 2017.** Bursa Organize Sanayi Bölgesi Müdürlüğü Su ve Atıksu Altyapı Yönetim Talimatı. <http://www.bosb.org.tr/bosb-sayfa-32-evraklar.html>-(Erişim Tarihi: 05.12.2019).
- BOSB, 2019.** Bursa Organize Sanayi Bölgesi Müdürlüğü Kasım 2019 birim fiyatları. http://www.bosb.org.tr/bosb-tuketim-0-tuketim_fiyat.html-(Erişim Tarihi: 08.12.2019).
- Bratby, J. 2006.** Coagulants, coagulation and flocculation in water and wastewater treatment. 2nd ed., IWA Publishing, London, UK, 50–68 pp.
- Brillas, E., Cabot, P.L., Casado, J. 2003.** Electrochemical methods for degradation of organic pollutants in aqueous media. *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants Environmental and Industrial Applications*, Marcel Dekker, New York, USA, 235–304 pp.
- Brillas, E., Martínez-Huitle, C.A. 2015.** Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Appl. Catal. B Environ.*, 166–167: 603–643.
- Can, O.T., Bayramoglu, M., Kobya, M. 2003.** Decolorization of reactive dye solutions by electrocoagulation using aluminum electrodes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42(14): 3391–3396.
- Cañizares, P., Jimenez, C., Martínez, F., Saez, C., Rodrigo, M.A. 2007.** Study of the electrocoagulation process using aluminum and iron electrodes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46(19): 6189–6195.
- Cañizares, P., Martinez, F., Jimenez, C., Lobato, J., Rodrigo, M.A. 2006.** Comparison of the aluminum speciation in chemical and electrochemical dosing processes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45(26): 8749–8756.
- Cerqueira, A., Russo, C., Marques, M.R.C. 2009.** Electroflocculation for textile wastewater treatment. *Braz. J. Chem. Eng.*, 26(4): 659–668.
- Chellam, S., Sari, M.A. 2016.** Aluminum electrocoagulation as pretreatment during microfiltration of surface water containing NOM: a review of fouling, NOM, DBP, and virus control. *J. Haz. Mat.*, 304: 490–501.
- Chen, G. 2004.** Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Sep. Purif. Technol.*, 38(1): 11–41.
- Chen, G., Chen, X., Yue, P.L. 2008.** Electrocoagulation and electroflotation of restaurant wastewater. *J. Environ. Eng.*, 126(9): 858–863.
- Chou, W.L., Wang, C.T., Huang, K.Y. 2010.** Investigation of process parameters for the removal of polyvinyl alcohol from aqueous solution by iron electrocoagulation. *Desalination*, 251: 12–19.

- Cotillas, S., Llanos, J., Cañizares, P., Mateo, S., Rodrigo, M.A. 2013.** Optimization of an integrated electrodisinfection/electrocoagulation process with Al bipolar electrodes for urban wastewater reclamation. *Water Res.*, 47(5): 1741–1750.
- Daneshvar, N., Ashassi-Sorkhabi, H., Tizpar, A. 2003.** Decolorization of orange II by electrocoagulation method. *Sep. Purif. Technol.*, 31(2): 153–162.
- Daneshvar, N., Khataee, A.R., Ghadim, A.R.A., Rasoulifard, M.H. 2007.** Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: Investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption. *J. Haz. Mat.*, 148(3): 566–572.
- Daneshvar, N., Oladegaragoze, A., Djafarzadeh, N. 2006.** Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: an investigation of the effect of operational parameters. *J. Haz. Mat.*, 129(1-3): 116–122.
- Daneshvar, N., Sorkhabi, H.A., Kasiri, M.B. 2004.** Decolorization of dye solution containing Acid Red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections. *J. Haz. Mat.*, 112(1-2): 55–62.
- Davis, C.C., Edwards, M. 2014.** Coagulation with hydrolyzing metal salts: mechanisms and water quality impacts. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 44(4): 303–347.
- De Mello Ferreira, A., Marchesiello, M., Thivel, P.X. 2013.** Removal of copper, zinc and nickel present in natural water containing Ca^{+2} and HCO_3^- ions by electrocoagulation. *Sep. Purif. Technol.*, 107: 109–117.
- Dermentzis, K., Christoforidis, A., Valsamidou, E. 2011.** Removal of nickel, copper, zinc and chromium from synthetic and industrial wastewater by electrocoagulation. *Int. J. Environ. Sci.*, 1(5): 697–710.
- Deveci, E.Ü., Akarsu, C., Gönen, Ç., Özay, Y. 2019.** Enhancing treatability of tannery wastewater by integrated process of electrocoagulation and fungal via using RSM in an economic perspective. *Process Biochemistry*, 84: 124–133.
- Devlin, T.R., S.Kowalski, M., Pagaduan, E., Zhang, X., Wei, V., Oleszkiewicz, J.A. 2019.** Electrocoagulation of wastewater using aluminum, iron, and magnesium electrodes. *J. Haz. Mat.*, 368: 862-868.
- Dimoglo, A., Akbulut, H.Y., Cihan, F., Karpuzcu, M., 2004.** Petrochemical wastewater treatment by means of clean electrochemical technologies. *Clean Technol. Environ. Policy*, 6(4): 288-295.
- Dubrawski, K.L., Fauvel, M., Mohseni, M. 2013.** Metal type and natural organic matter source for direct filtration electrocoagulation of drinking water. *J. Haz. Mat.*, 244-245: 135–141.
- Duman, N. 2011.** Frükto-oligosakkaritlerin zeolitler tarafından adsorpsiyonunun incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Isparta.
- Eiband, M.M.S.G., De, K.C., Trindade, A., Gama, K., Melo, J.V.D., Martínez-Huitle, C.A., Ferro, S. 2014.** Elimination of Pb^{+2} through electrocoagulation: applicability of adsorptive stripping voltammetry for monitoring the lead concentration during its elimination. *J. Electroanal. Chem.*, 717–718: 213–218.

- El-Ashtoukhy, E.S.Z., Amin, N.K., 2010.** Removal of Acid Green Dye 50 from wastewater by anodic oxidation and electrocoagulation - a comparative study. *J. Haz. Mat.*, 179(1-3): 113-119.
- Elazzouzi, M., Haboubi, K., Elyoubi, M.S. 2019.** Enhancement of electrocoagulation-flotation process for urban wastewater treatment using Al and Fe electrodes: techno-economic study. *Materials Today: Proceedings*, 13: 549-555.
- El-Gohary, F.A., Abo-ElEla, S.I., Ali, H.I. 1989.** Wastewater management in the automobile industry. *Water Sci. Technol.*, 21(4-5): 255-263.
- Eyvaz, M., Kirlaroglu, M., Aktas, T.S., Yuksel, E. 2009.** The effects of alternating current electrocoagulation on dye removal from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.*, 153(1-3): 16-22.
- Fajardo, A.S., Rodrigues, R.F., Martins, R.C., Castro, L.M., Quinta-Ferreira, R.M. 2015.** Phenolic wastewaters treatment by electrocoagulation process using Zn anode. *Chem. Eng. J.*, 275: 331-341.
- Gamage, N.P., Chellam, S. 2011.** Aluminum electrocoagulation pretreatment reduces fouling during surface water microfiltration. *J. Membr. Sci.*, 379(1-2): 97-105.
- Gamage, N.P., Rimer, J.D., Chellam, S. 2012.** Improvements in permeate flux by aluminum electroflotation pretreatment during microfiltration of surface water. *J. Membr. Sci.*, 411-412: 45-53.
- Ganesan, P., Lakshmi, J., Sozhan, G., Vasudevan, S. 2013.** Removal of manganese from water by electrocoagulation: adsorption, kinetics and thermodynamics studies. *Can. J. Chem. Eng.*, 91(3): 448-458.
- Gao, S.S., Du, M.A., Tian, J.Y., Yang, J.Y., Yang, J.X., Ma, F., Nan, J. 2010.** Effects of chloride ions on electro-coagulation-flotation process with aluminum electrodes for algae removal. *J. Haz. Mat.*, 182(1-3): 827-834.
- Garcia-Segura, S., Eiband, M.M.S.G., Melo, J.V.D., Martínez-Huitle, C.A. 2017.** Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 801:267-299.
- Geffen, C.A., Rothenberg, S. 2000.** Suppliers and environmental innovation: the automotive paint process. *Int. J. Oper. Prod. Manag.*, 20(2): 166-186.
- GilPavas, E., Molina-Tirado, K., Gómez-García, M. Á. 2009.** Treatment of automotive industry oily wastewater by electrocoagulation: statistical optimization of the operational parameters. *Water Sci. Technol.*, 60(10): 2581-2588.
- Golder, A.K., Samanta, A.N., Ray, S. 2007a.** Trivalent chromium removal by electrocoagulation and characterization of the process sludge. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 82(5): 496-503.
- Golder, A.K., Samanta, A.N., Ray, S. 2007b.** Removal of Cr⁺³ by electrocoagulation with multiple electrodes: bipolar and monopolar configurations. *J. Haz. Mat.*, 141(3): 653-661.
- Gomes, J.A.G., Daida, P., Kesmez, M., Weir, M., Moreno, H., Parga, J.R., Irwin, G., McWhinney, H., Grady, T., Peterson, E., Cocje, D.L. 2007.** Arsenic removal by

electrocoagulation using combined Al-Fe electrode system and characterization of products. *J. Haz. Mat.*, 139(2): 220–231.

Gosh, D., Solanki, H., Purkait, M.K. 2008. Removal of Fe(II) from tap water by electrocoagulation technique. *J. Haz. Mat.*, 155(1-2): 135–143.

Gören, A.Y. 2015. Alüminyum bilye anotların kullanıldığı elektrokoagülasyon reaktörü ile yeraltı sularından As(III) ve As(V) giderim prosesinin modellenmesi ve optimizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze.

Gregory, J., Duan, J. 2001. Hydrolyzing metal salts as coagulants. *Pure Appl. Chem.*, 73(12): 2017–2026.

Gregory, J., Duan, J. 2003. Coagulation by hydrolysing metal salts. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 100–102: 475–502.

Gürses, A., Yalçın, M., Doğar, C. 2002. Electrocoagulation of some reactive dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables. *Waste Manag.*, 22(5): 491–499.

Güven, D., Hanhan, O., Aksoy, E.C., Insel, G., Çokgör, E. 2017. Impact of paint shop decanter effluents on biological treatability of automotive industry wastewater. *J. Haz. Mat.*, 330: 61-67.

Hafez, O.M., Shoeib, M.A., El-Khateeb, M.A., Abdel-Shafy, H.I., Youssef, A.O. 2018. Removal of scale forming species from cooling tower blowdown water by electrocoagulation using different electrodes. *Chem. Eng. Res. Des.*, 136: 347–357.

Hamdan, S.S., El-Naas, M.H. 2014. Characterization of the removal of chromium(VI) from groundwater by electrocoagulation. *J. Ind. Eng. Chem.*, 20(5): 2775–2781.

Hashim, K.S., Al Khaddar, R., Jasim, N., Shaw, A., Phipps, D., Kot, P., Pedrola, M.O., Alattabi, A.W., Abdulredha, M., Alawsh, R. 2019. Electrocoagulation as a green technology for phosphate removal from river water. *Sep. Purif. Technol.*, 210: 135–144.

Heidmann, I., Calmano, W. 2008. Removal of Zn(II), Cu(II), Ni(II), Ag(I) and Cr(VI) present in aqueous solutions by aluminium electrocoagulation. *J. Haz. Mat.*, 152(3): 934–941.

Hu, C.Y., Lo, S.L., Kuan, W.H. 2003. Effect of co-existing anions on fluoride removal in electrocoagulation (EC) process using aluminium electrodes. *Water Res.*, 37(18): 4513–4523.

Hu, C.Y., Lo, S.L., Kuan, W.H. 2014. High concentration of arsenate removal by electrocoagulation with calcium. *Sep. Purif. Technol.*, 126: 7–14.

Huang, C.H., Chen, L., Yang, C.L. 2009. Effect of anions on electrochemical coagulation for cadmium removal. *Sep. Purif. Technol.*, 65(2): 137–146.

Hubbard, A.T. 2002. Encyclopedia of surface and colloid science. Marcel Decker Inc., New York, USA, 5642 pp.

Izquierdo, C.J., Canizares, P., Rodrigo, M.A., Leclerc, J.P., Valentin, G., Lapique, F. 2010. Effect of the nature of the supporting electrolyte on the treatment of soluble oils by electrocoagulation. *Desalination*, 255(1-3): 15–20.

- İDDMİB, 2019.** İstanbul Demir ve Demir Dışı Metaller İhracatçıları Birliği Kasım 2019 İhracat Değerlendirme Raporu. <http://www.turkishmetals.org/tr/ihracat-ihracat-raporlari-2019-ihracat-degerlendirme-raporlari.html>-(Erişim Tarihi: 08.12.2019).
- Janpoor, F., Torabian, A., Khatibikamal, V. 2011.** Treatment of laundry waste-water by electrocoagulation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 86(8): 1113–1120.
- Jarvis, P., Jefferson, B., Parsons, S.A. 2004.** Characterising natural organic matter flocs. *Water Sci. Technol.*, 4(4): 79–87.
- Jiang, J.Q. 2015.** The role of coagulation in water treatment. *Curr. Opin. Chem. Eng.*, 8: 36–44.
- Kamaraj, R., Ganesan, P., Lakshmi, J., Vasudevan, S. 2013.** Removal of copper from water by electrocoagulation process-effect of alternating current (AC) and direct current (DC). *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 20(1): 399–412.
- Kamaraj, R., Vasudevan, S. 2015.** Evaluation of electrocoagulation process for the removal of strontium and cesium from aqueous solution. *Chem. Eng. Res. Des.*, 93: 522–530.
- Kannan, N., Karthikeyan, G., Tamilselvan, N., 2006.** Comparison of treatment potential of electrocoagulation of distillery effluent with and without activated Areca catechu nut carbon. *J. Haz. Mat.*, 137(3): 1803-1809.
- Karaçal, P. 2018.** Environmental hotspots in cataphoresis process of automotive industry. *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Kilic, M.G., Hosten, C. 2010.** A comparative study of electrocoagulation and coagulation of aqueous suspensions of kaolinite powders. *J. Haz. Mat.*, 176(1-3): 735–740.
- Kim, B.R., Kalis, E.M., Florkey, D.L., Swatsenbarg, S.L., Luciw, L., Bailey, C.H., Gaines, W.A., Phillips, J.H., Kosokowsky, G.B. 1998.** Evaluation of commercial ultrafiltration systems for treating automotive oily wastewater. *Water Env. Res.*, 70(7): 1280-1289.
- Kim, T.H., Park, Ch., Shin, E.B., Kim, S. 2002.** Decolorization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process. *Desalination*, 150(2): 165–175.
- Kobyas, M., Bayramoglu, M., Eyvaz, M. 2007.** Techno-economical evaluation of electrocoagulation for the textile wastewater using different electrode connections. *J. Haz. Mat.*, 148(1-2): 311–318.
- Kobyas, M., Demirbas, E., Can, O.T., Bayramoglu, M. 2006a.** Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation. *J. Haz. Mat.*, 132(2-3): 183–188.
- Kobyas, M., Demirbas, E., Sözbir, M. 2010.** Decolorisation of aqueous reactive dye Remazol red 3B by electrocoagulation. *Color. Technol.*, 126(5): 282–288.
- Kobyas, M., Hiz, H., Senturk, E., Aydiner, C., Demirbas, E. 2006b.** Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation. *Desalination*, 190(1-3): 201–211.
- Kobyas, M., Senturk, E., Bayramoglu, M, 2006c.** Treatment of poultry slaughterhouse wastewaters by electrocoagulation. *J. Haz. Mat.*, 133(1-3):172–176.

- Koby, M., Ulu, F., Gebologlu, U., Demirbas, E., Oncel, M.S. 2011.** Treatment of potable water containing low concentration of arsenic with electrocoagulation: Different connection modes and Fe-Al electrodes. *Sep. Purif. Technol.*, 77(3): 283–293.
- Kuokkanen, V., Kuokkanen, T., Rämö, J., Lassia, U., Roininen, J., 2015.** Removal of phosphate from wastewaters for further utilization using electrocoagulation with hybrid electrodes – Techno-economic studies. *J. Water Process Eng.*, 8: e50–e57.
- Lacasa, E., Cañizares, P., Sáez, C., Fernández, F.J., Rodrigo, M.A. 2011.** Electrochemical phosphates removal using iron and aluminium electrodes. *Chem. Eng. J.*, 172(1): 137–143.
- Lakshmanan, D., Clifford, D.A., Samanta, G. 2009.** Ferrous and ferric ion generation during iron electrocoagulation. *Environ. Sci. Technol.*, 43(10): 3853–3859.
- Lakshmanan, D., Clifford, D.A., Samanta, G. 2010.** Comparative study of arsenic removal by iron using electrocoagulation and chemical coagulation. *Water Res.*, 44(19): 5641–5652.
- Lee, C.S., Robinson, J., Chong, M.F. 2014.** A review on application of flocculants in wastewater treatment. *Proc. Saf. Env. Prot.*, 92(6): 489–508.
- Lin, B., Hu, R., Ye, C., Li, Y., Lin, C. 2010.** A study on the initiation of pitting corrosion in carbon steel in chloride-containing media using scannins electrochemical probes. *Electrochim. Acta*, 55(22): 6542–6545.
- Lin, S.H., Chen, M.L., 1997.** Treatment of textile wastewater by chemical methods for reuse. *Water Res.*, 31(4): 868–876.
- Lin, S.H., Peng, C.F. 1994.** Treatment of textile wastewater by electrochemical method. *Water Res.*, 28(2): 277–282.
- Lin, S.H., Shyu, C.T., Sun, M.C., 1998.** Saline wastewater treatment by electrochemical method. *Water Res.*, 32(4): 1059–1066.
- Lopes Geraldino, H.C., Simionato, J.I., Formicoli de Souza Freitas, T.K., Garcia JC, de Carvalho Júnior O, Janeiro Correr C. 2015.** Efficiency and operating cost of electrocoagulation system applied to the treatment of dairy industry wastewater. *Acta Sci. Technol.*, 37(3): 401–408.
- Matilainen, A., Vepsäläinen, M., Sillanpää, M. 2010.** Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 159(2): 189–197.
- Meunier, N., Drogui, P., Montané, C., Hausler, R., Mercier, G., Blais, J.F. 2006.** Comparison between electrocoagulation and chemical precipitation for metals removal from acidic soil leachate. *J. Haz. Mat.*, 137(1): 581–590.
- Missana, T., Adell, A. 2000.** On the applicability of DLVO theory to the prediction of clay colloids stability. *J. Colloid Interface Sci.*, 230(1): 150–156.
- Mohtashami, R., Q.Shang, J. 2019.** Treatment of automotive paint wastewater in continuous-flow electroflotation reactor. *J. Clean. Prod.*, 218: 335–346.
- Mollah, M.Y.A., Morkovsky, P., Gomes, J.A., Kesmez, M., Parga, J., Cocke, J. 2004.** Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *J. Haz. Mat.*, 114(1-3): 522–530.

- Mordishahla, N., Behnajady, M.A., Kooshaiian, S. 2007.** Investigation of the effect of different electrode connections on the removal efficiency of Tartrazine from aqueous solutions by electrocoagulation. *Dyes Pigments*, 74(2): 249–257.
- Mordishahla, N., Behnajady, M.A., Mohammadi-Aghdam, S. 2008.** Investigation of the effect of different electrodes and their connections on the removal efficiency of 4-nitrophenol from aqueous solution by electrocoagulation. *J. Haz. Mat.*, 154(1-3): 778–786.
- Moreno-Casillas, H.A., Cocke, D.L., Gomes, J.A.G., Morkovsky, P., Parga, J.R., Peterson, E. 2007.** Electrocoagulation mechanism for COD removal. *Sep. Purif. Technol.*, 56(2): 204–211.
- Myers, R.H., Montgomery, D.C. 1995.** Response surface methodology, process and product optimization using designed experiments 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, USA.
- Nasrullah, M., Zularisam, A.W., Krishnan, S., Sakinah, M., Singh, L, Fen, Y.W, 2019.** High performance electrocoagulation process in treating palm oil mill effluent using high current intensity application. *Ch. J. Chem. Eng.*, 27(1): 208–217.
- Nawarkar, C.J., Salkar, V.D. 2019.** Solar powered electrocoagulation system for municipal wastewater treatment. *Fuel*, 237: 222-226.
- Niazmand, R., Jahani, M., Kalantarian, S. 2019.** Treatment of olive processing wastewater by electrocoagulation: An effectiveness and economic assessment. *J.Env. Man.*, 248:109262.
- Nuñez, P., Hansen, H.K., Aguirre, S., Maureira, C. 2011.** Electrocoagulation of arsenic using iron nanoparticles to treat copper mineral processing water. *Sep. Purif. Technol.*, 79(2): 285–290.
- Oden, M.K., Sari-Erkan, H. 2018.** Treatment of metal plating wastewater using iron electrode by electrocoagulation process: Optimization and process performance. *Proc. Saf. Env. Prot.*, 119: 207–217.
- OICA, 2018.** 2018 Production Statistics. <http://www.oica.net/category/production-statistics/2018-statistics> -(Erişim Tarihi: 05.12.2019).
- Oliveira, R.P., Ghilardi, J.A., Ratusznei, S.M., Rodrigues, J.A.D., Zaiat, M., Foresti, E. 2008.** Anaerobic sequencing batch biofilm reactor applied to automobile industry wastewater treatment: volumetric loading rate and feed strategy effects. *Chem. Eng. Process: Process Intensif.*, 47(8):1374–1383.
- Omwene, P.I., Kobya, M. 2018.** Treatment of domestic wastewater phosphate by electrocoagulation using Fe and Al electrodes: A comparative study. *Proc. Saf. Env. Prot.*, 116: 34–51.
- Omwene, P.I., Kobya, M., Can, O.T. 2018.** Phosphorus removal from domestic wastewater in electrocoagulation reactor using aluminium and iron plate hybrid anodes. *Ecological Engineering*, 123: 65–73.
- Ordouei, M.H., Elkamel, A. 2017.** New composite sustainability indices for Cradle-to-Cradle process design: case study on thinner recovery from waste paint in auto industries. *J. Clean. Prod.*, 166: 253-262.

- Orsato, R.J., Wells, P. 2007.** U-turn: the rise and demise of the automobile industry. *J. Clean. Prod.*, 15(11-12): 994-1006.
- OSD, 2018.** Otomotiv Sektörü Aylık Değerlendirme Raporu. <http://www.osd.org.tr/sites/1/upload/files/2018-12 OSD Aylık Değerlendirme Raporu-5391.pdf> -(Erişim tarihi:12.02.2019).
- Özçanak, T. 2008.** Kataforez kaplama öncesinde yüzey hazırlama, kurutma ve kaplama proseslerinin icelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Pandey, B.B. 1990.** Automobile Manufacturing- Painting Makes The Difference. *Hazardous Materials Management*, 46.
- Papadopoulos, K.P., Argyriou, R., Economou, C.N., Charalampous, N., Dailianis, S., Tatoulis, T.I., Tekerlekopoulou, A.G., Vayenas, D.V. 2019.** Treatment of printing ink wastewater using electrocoagulation. *J.Env. Man.*, 237: 442–448.
- Papasavva, S., Kia, S., Claya, J., Gunther, R. 2001.** Characterization of automotive paints: an environmental impact analysis. *Prog. Org. Coating*, 43(1-3): 193-206.
- Patel, U.D., Ruparelia, J.P., Patel, M.U. 2011.** Electrocoagulation treatment of simulated floor-wash containing Reactive Black 5 using iron sacrificial anode. *J. Haz. Mat.*, 197: 128–136.
- Patterson, J.W., 1985.** Industrial wastewater treatment technology. 2nd ed., Butterworth-Heinemann, USA, 467 pp.
- Pearse, M.J. 2003.** Historical use and future development of chemicals for solid-liquid separation in the mineral processing industry. *Miner. Eng.*, 16(2): 103–108.
- Pernitsky, D.J., Edzwald, J.K. 2006.** Selection of alum and polyaluminum coagulants: principles and applications. *J. Water. Supply Res. Technol.*, 55(2): 121–141.
- Pi, K.W., Xiao, Q., Zhang, H.Q., Xia, M., Gerson, A.R. 2014.** Decolorization of synthetic methyl orange wastewater by electrocoagulation with periodic reversal of electrodes and optimization by RSM. *Proc. Saf. Env. Prot.*, 92(6): 796–806.
- Priya, M., Jeyanthi, J. 2019.** Removal of COD, oil and grease from automobile wash water effluent using electrocoagulation technique. *Microchemical Journal*, 150: 104070.
- Qin, J.J., Wai, M.N., Wong, F.S. 2002.** A feasibility study on the treatment and recycling of a wastewater from metal plating. *J.Membr. Sci.*, 208(1-2): 213-221.
- Resmi Gazete, 2018.** Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği. T.C. Resmi Gazete, Yayın no: 30332, Ankara.
- Safari, S., Azadi Aghdam, M., Kariminia, H.R. 2016.** Electrocoagulation for COD and diesel removal from oily wastewater. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 13: 231–242.
- Safwat, S.M., Hamed, A., Rozaik, E. 2019.** Electrocoagulation/electroflotation of real printing wastewater using copper electrodes: A comparative study with aluminium electrodes. *Sep. Sci. Technol.*, 54(1): 183–194.
- Sahu, O., Mazumdar, B., Chaudhari, P.K. 2014.** Treatment of wastewater by electrocoagulation: A review. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 21(4): 2397–2413.
- Sahu, O.P., Chaudhari, P.K. 2013.** Review on chemical treatment of industrial waste water. *J. Appl. Sci. Environ. Manag.*, 17(2): 241–257.

- Salihoglu, G., Salihoglu, N.K. 2016.** A review on paint sludge from automotive industries: Generation, characteristics and management. *J. Env. Man.*, 169: 223-235.
- Santo, C.E., Vilar, V.J.P., Botelho, C.M.S, Bhatnagar, A., Kumar, E., Boaventura, R.A.R. 2012.** Optimization of coagulation-flocculation and flotation parameters for the treatment of a petroleum refinery effluent from a Portuguese plant. *Chem. Eng. J.*, 183: 117–123.
- Sari, M.A., Chellam, S. 2013.** Surface water nanofiltration incorporating (electro) coagulation-microfiltration pretreatment: Fouling control and membrane characterization. *J. Membr. Sci.*, 437: 249–256.
- Solak, M. 2013.** Kesikli ve sürekli elektrokoagülasyon prosesleri ile atıksulardan fosfat giderimi ve prosesin optimizasyonu. *Doktora Tezi*, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Isparta.
- Tanneru, C.T., Chellam, S. 2012.** Mechanisms of virus control during iron electrocoagulation— microfiltration of surface water. *Water Res.*, 46(7): 2111–2120.
- Tanneru, C.T., Narayanan, J., Hill, V.R., Chellam, S. 2014.** Relative insignificance of virus inactivation during aluminum electrocoagulation of saline waters. *Environ. Sci. Technol.*, 48(24): 14590–14598.
- Tanneru, C.T., Rimer, J.D., Chellam, S. 2013.** Sweep flocculation and adsorption of viruses on aluminum flocs during electrochemical treatment prior to surface water microfiltration. *Environ. Sci. Technol.*, 47(9): 4612–4618.
- Tekkalmaz, N. 2010.** Kataforez Kaplamada Yatay Yüzeylerde Oluşan Görüntü Bozukluğu Nedenlerinin İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.
- Thiam, A., Zhou, M., Brillas, E., Sirés, I. 2014.** Two-step mineralization of Tartrazine solutions: study of parameters and by-products during the coupling of electrocoagulation with electrochemical advanced oxidation processes. *Appl. Catal. B Environ.*, 150–151: 116–125.
- Timmes, T.C., Kim, H.C., Dempsey, B.A. 2009.** Electrocoagulation pretreatment of seawater prior to ultrafiltration: bench-scale applications for military water purification systems. *Desalination*, 249(3): 895–901.
- Trompette, J.L., Vergnes, H. 2009.** On the crucial influence of some supporting electrolytes during electrocoagulation in the presence of aluminum electrodes. *J. Haz. Mat.*, 163(2-3): 1282-1288.
- Trompette, J.L., Vergnes, H., Coufort, C. 2008.** Enhanced electrocoagulation efficiency of lyophobic colloids in the presence of ammonium electrolytes. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 315(1-3): 66–73.
- Un, T.U., Kandemir, A., Erginel, N., Ocal, S.E. 2014.** Continuous electrocoagulation of cheese whey wastewater: An application of response surface methodology. *J. Environ. Manag.*, 146: 245–250.
- Un, T.U., Koparal, A.S., Ogutveren, U.B. 2013.** Fluoride removal from water and wastewater with a batch cylindrical electrode using electrocoagulation. *Chem. Eng. J.*, 223: 110–115.

- USCAR. 2008.** Technology Roadmap For Automotive Manufacturing Energy Reduction. U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency & Renewable Energy Industrial Technologies Program and U.S. Council for Automotive Research.
- van Baardwijk, F.A.M., Pols, H.B. 1990.** Water pollution prevention in the Netherlands. Proc Int Conference on Pollution Prevention: Clean Technologies and Clean Products, 10-13 June 1990, Washington D.C., USA.
- Vasudevan, S., Kannan, B.S., Lakshmi, J., Mohanraj, S., Sozhan, G. 2011.** Effects of alternating and direct current in electrocoagulation process on the removal of fluoride from water. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 86(3): 428–436.
- Vasudevan, S., Lakshmi, J. 2011.** Effects of alternating and direct current in electrocoagulation process on the removal of cadmium from water – A novel approach. *Sep. Purif. Technol.*, 80(3): 643–651.
- Vasudevan, S., Lakshmi, J., Sozhan, G. 2011.** Effects of alternating and direct current in electrocoagulation process on the removal of cadmium from water. *J. Haz. Mat.*, 192(1): 26–34.
- Vázquez, A., Rodríguez, I., Lázaro, I. 2012.** Primary potential and current density distribution analysis: a first approach for designing electrocoagulation reactors. *Chem. Eng. J.*, 179: 253–261.
- Verma, A.K. 2017.** Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation employing Fe-Al composite electrode. *J. W. Pro. Eng.*, 20: 168-172.
- Verma, A.K., Dash, R.R., Bhunia, P. 2012.** A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *J. Environ. Manag.*, 93(1): 154–168.
- Wahaab, R. 2001.** Assessment of automobile industry wastewater treatment units. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 66: 770–776.
- Wan, W., Pepping, T.J., Banerji, T, Chaudhari, S., Giammar, D.E. 2011.** Effects of water chemistry on arsenic removal from drinking water by electrocoagulation. *Water Res.*, 45(1): 384–392.
- Wang, C.T., Chou, W.L., Kuo, Y.M. 2009.** Removal of COD from laundry wastewater by electrocoagulation/electroflotation. *J. Haz. Mat.*, 164(1): 81–86.
- Yang, Z., Xu, H., Zeng, G., Luo, Y., Yang, X., Huang, J., Wang, L., Song, P. 2015.** The behavior of dissolution/passivation and the transformation of passive films during electrocoagulation: influences of initial pH, Cr(VI) concentration and alternating pulsed current. *Electrochim. Acta*, 153: 149–158.
- Yavuz, Y., Ögütveren, Ü.B. 2018.** Treatment of industrial estate wastewater by the application of electrocoagulation process using iron electrodes. *J. Env. Man.*, 207: 151 - 158.
- Yilmaz, A.E., Boncukcuoğlu, R., Kocakerim, M.M., Yilmaz, M.T., Paluluoğlu, C. 2008.** Boron removal from geothermal waters by electrocoagulation. *J. Haz. Mat.*, 153(1-2): 146–151.
- Zaroual, Z., Azzi, M., Saib, N., Chainet, E. 2006.** Contribution to the study of electrocoagulation mechanism in basic textile effluent. *J. Haz. Mat.*, 131(1-3): 73–78.

Zewail, T.M., Yousef, N.S. 2014. Chromium ions (Cr^{+6} & Cr^{+3}) removal from synthetic wastewater by electrocoagulation using vertical expanded Fe anode. *J. Electroanal. Chem.*, 735: 123–128.

Zhang, S., Zhang, J., Wang, W., Li, F., Cheng, X. 2013. Removal of phosphate from landscape water using an electrocoagulation process powered directly by photovoltaic solar modules. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 117: 73–80.

Zhang, X., Lin, H., Hu, B., 2016. Phosphorus removal and recovery from dairy manure by electrocoagulation. *RSC Adv.*, 6 (63): 57960–57968.

Zodi, S., Potier, O., Lopicque, F., Leclerc, J.P. 2009. Treatment of the textile wastewaters by electrocoagulation: effect of operating parameters on the sludge settling characteristics. *Sep. Purif. Technol.*, 69(1): 29–36.

Zorpas, A.A., Inglezakis, V.J. 2012. Automotive industry challenges in meeting EU 2015 environmental standard. *Technol. Soc.*, 34(1): 55-83.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Murat KASAPLAR
Doğum Yeri ve Tarihi : Osmangazi / 15.09.1994
Yabancı Dil : İngilizce / Almanca

Eğitim Durumu

Lise : Bursa Nilüfer Fatih Lisesi (2008-2012)
Lisans : Balıkesir Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi
Çevre Mühendisliği Bölümü (2012-2016)
Yüksek Lisans : Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre
Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Mühendisliği Bilim
Dalı (2017-2019)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar :Magnet Marelli Plastiform Plastik Anonim Şirketi
(12.06.2017 – 21.10.2018)

İletişim (e-posta) : murat-kasaplar@hotmail.com

Yayımları :

Kasaplar, M 2019. Otomotiv endüstrisi atıksularının elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılabilirliğinin incelenmesi. Uluslararası Marmara Fen ve Sosyal Bilimler Kongresi (Bahar) 2019, 26-28 Nisan 2019, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli.