

**T.C.  
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KONTEYNER YIKAMA ATIK SULARININ KOMBİNE VE  
HİBRİT ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLER İLE  
ARITILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ**

**TÜLİN YILMAZ NAYIR  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GEBZE  
2016**

**T.C.**  
**GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KONTEYNER YIKAMA ATIK**  
**SULARININ KOMBİNE VE HİBRİT**  
**ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLER**  
**İLE ARITILABİLİRLİĞİNİN**  
**İNCELENMESİ**

**TÜLİN YILMAZ NAYIR**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMANI**  
**DOÇ. DR. SERDAR KARA**

**GEBZE**  
**2016**

**T.R.**  
**GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY**  
**GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

**CONTAINER WASHING WASTEWATER  
TREATMENT INVESTIGATION BY  
COMBINED AND HYBRID  
ELECTROCHEMICAL PROCESSES**

**TÜLİN YILMAZ NAYIR**

**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF  
MASTER OF SCIENCE  
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING**

**THESIS SUPERVISOR  
ASSOC. PROF. DR. SERDAR KARA**

**GEBZE  
2016**



## YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 27/06/2016 tarih ve 2016/43 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 24/08/2016 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Tülin YILMAZ NAYIR'ın tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

### JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Serdar KARA

ÜYE

: Doç. Dr. Abdurrahman AKYOL

ÜYE

: Doç. Dr. Mahir İNCE

### ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

## ÖZET

Konteyner yıkama atık suları, endüstriyel üretim proseslerinde kullanılan kimyasal maddelerin taşınması için yararlanılan konteynerlerin boşaltıldıktan sonra yıkanması ile ortaya çıkan atık sulardır. Bu atık su, diğer atık su kaynakları ile birleşerek geleneksel artıma yöntemleri kullanılarak arıtılmaktadır. Fakat kimyasal madde içeriği yüksek olan bu atık suların artıma tesislerinde biyolojik arıtma sistemlerine zarar vermesi ve fazla yük oluşturması kaçınılmazdır. Bu tez kapsamında konteyner yıkama atık sularının elektrokoagülasyon (EC), elektrooksidasyon (EO), EC+EO kombine ve EC+EO hibrit sistemleriyle daha kısa sürede daha yüksek arıtma verimi ile arıtılması amaçlanmıştır.

Öncelikle bu yöntemlerin ayrı ayrı uygulanması ile pH, akım yoğunluğu ve çalışma süresi gibi optimum proses şartları belirlenmiştir. EC’de demir ve alüminyum elektrotlar kullanılarak yürütülen çalışmalar EO’da bor katkılı elmas (BDD) elektrotlar kullanılarak yürütülmüştür. Belirlenen proses şartlarında kombine ve hibrit prosesler uygulanmış, tüm proseslerin performansı kimyasal oksijen ihtiyacı (sKOI) ve renk giderim parametreleri ile takip edilmiştir. Uygulanan proseslerde belirlenen optimum işletme şartlarında elde edilen maksimum sKOI giderim verimleri elektrokoagülasyon, elektrooksidasyon proseslerinde sırasıyla; %82, %12 iken kombine ve hibrit prosesler için %84 ve %85’dir. Renk giderim verimleri ise kombine ve hibrit proseslerde, tekli elektrokoagülasyon prosesine kıyasla daha düşüktür.

**Anahtar Kelimeler:** Konteyner yıkama atık suyu, elektrokoagülasyon, elektrooksidasyon, Bor Katkılı Elmas (BDD), Fe, Al.

## SUMMARY

Chemical fluids are transported by the containers like intermediate bulk containers (IBC), after these containers are emptied they are washed to be used again so IBC waste waters are generated by this way. These waste waters are treated by using conventional methods together with other waste water sources. However, high contents of chemicals result in damage to biological treatment systems and overload on the wastewater treatment systems. Therefore, herein is aimed to treat IBC waste water with high treatment efficiency in a short time range by applying electrocoagulation (EC), electrooxidation (EO), EC + EO combined and EC+EO hybrid processes.

Firstly, optimum operation parameters that is pH, current density, operation time have been identified. Iron and aluminum electrodes have been used in EC when boron doped diamond (BDD) electrode in EO system. EC+EO combined and EC+EO hybrid processes were set up by using optimum process parameters. All process performance have been followed according to treatment results in terms of soluble chemical oxygen demand (sCOD) and color. Maximum sCOD removal efficiencies at optimum operation conditions, for the electrocoagulation, electrooxidation processes have been calculated as 82%, 12% respectively, while combined and hybrid processes sCOD removal efficiencies were 84% and 85%. Color removal efficiencies in combined and hybrid processes were lower than single electrocoagulation process.

**Key Words: Container washing waste water, electrocoagulation, electrooxidation, Boron Doped Diamond (BDD), Fe, Al.**

## TEŞEKKÜR

Başta, bu çalışmanın oluşmasının yolunu açan danışmanım Doç. Dr. Serdar KARA'ya,

Çalışmalarım sırasında sorularım olduğunda bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan Prof.Dr.Ahmet KARAGÜNDÜZ ve Prof.Dr.Mehmet KOBYA'ya,

GC-MS ve iyon kromatografi analizleri sırasında yardımını ve bilgisini esirgemeyen Doç.Dr.Banu ÇETİN ve Dr.Ülker D. KERİŞ ŞEN'e,

Deney düzeneğinin kurulmasındaki emeklerinden ötürü Sayın Abdülkadir CİVAŞ'a,

Bütün çalışmam boyunca yanımda olan, yardım ve desteklerini her zaman hissettiren değerli arkadaşlarım Araş. Gör. Çiğdem B. CANBOLAT, Araş. Gör. Aybike G. KARAOĞLU ve Araş. Gör. Yusuf KÜÇÜKAĞA'ya,

Hayatımın her aşamasında sonsuz sevgi ve maddi-manevi destekleriyle her daim yanımda olan annem, babam ve kardeşime,

ve göstermiş olduğu sonsuz destek ve anlayışından dolayı sevgili eşim Tanju NAYIR'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu tez çalışmasını 2015-A-25 numaralı Bilimsel Araştırma Projesi ile destekleyen Gebze Teknik Üniversitesi'ne de teşekkürlerimi sunarım.

# İÇİNDEKİLER

	<b><u>Sayfa</u></b>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	1
2. KONTEYNERLERİN GERİ KAZANIMI	3
3. ELEKTROKİMYASAL ARITMA	6
3.1. Elektrokoagülasyon	7
3.1.1. Elektrokoagülasyon Teorisi	7
3.1.2. Elektrokoagülasyonda Gerçekleşen Reaksiyonlar	8
3.1.3. Elektrokoagülasyonda Elektrotların Yerleşimi	10
3.1.4. Koagülasyon ve Elektrokoagülasyon	12
3.1.5. Elektrokoagülasyon Uygulamaları	13
3.2. Elektrokoksiasyon	15
3.2.1. Elektrokoksiasyon Mekanizması	15
3.2.2. Elektrotlar	17
3.2.3. BDD Elektrotların Atık Su Arıtımında Kullanımı	17
3.3. Birleşik Prosesler	18
3.4. Elektrokimyasal Arıtmada Önemli Proses Parametreleri	21
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	23
4.1. Konteyner Yıkama Atık Suyunun Temini	23
4.1.1. Deney Düzenegi	23
4.2. Deneysel Sonuçlar ile İlgili Gerekli Hesaplamalar	26
4.3. Elektrokoagülasyon Çalışmaları	26
4.4. Elektrokoksiasyon Çalışmaları	27



4.5. Kombine Proses	28
4.6. Hibrit Proses	28
4.7. Analiz Yöntemleri	28
4.8. UV-vis Spektrometri	28
4.8.1. Gaz Kromatografide Analiz	29
4.8.2. İyon Kromatografide Anyon Analizi	29
4.8.3. Taramalı Elektron Mikroskobu ve Elementel Analiz	29
5. BULGULAR ve TARTIŞMA	30
5.1. Konteyner Yıkama Atık Suyunun Karakterizasyonu	30
5.2. Elektrokoagülasyon Prosesi	32
5.2.1. pH Etkisi	33
5.2.2. Akım Yoğunluğu Etkisi	38
5.2.3. Çalışma Süresinin Etkisi	42
5.3. Elektrooksidasyon Prosesi	47
5.4. Kombine Proses	48
5.4.1. Kombine Prosesin Enerji Tüketimi	54
5.5. Hibrit Proses	55
5.6. EC, EO, ECEO ve Hibrit Çalışmalarından Elde Edilen Sonuçların Karşılaştırılması	56
6. SONUÇ ve ÖNERİLER	57
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	64

# SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

## Simgeler ve Açıklamalar

### Kısaltmalar

I	: Akım
V	: Potansiyel fark
t	: Süre
Q	: Atık su hacmi
AKM	: Askıda katı madde
BDD	: Bor Katkılı Elmas
EC	: Elektrokoagülasyon
EDS	: Enerji dağılım spektrumu
EO	: Elektrokoksiasyon
GC-MS	: Gaz kromatografi kütle spektrometrisi
IBC	: Intermediate Bulk Container
KOI <sub>0</sub>	: Giriş kimyasal oksijen ihtiyacı
OSB	: Organize Sanayi Bölgesi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
sKOI	: Çözünür Kimyasal Oksijen İhtiyacı
tKOI	: Toplam kimyasal oksijen ihtiyacı
TOK	: Toplam Organik Karbon
UV-vis	: Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi

# ŞEKİLLER DİZİNİ

<b><u>Sekil No:</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1: Kimyasal madde depolama ve nakliye konteynerleri, a) IBC, b) Plastik Varil, c) Sac Varil.	3
2.2: a) Konteyner yıkama istasyonu, b) konteynerlerin yıkanması.	4
3.1: Elektrokimyasal reaktör.	6
3.2: Bir elektrokimyasal reaktörde gerçekleşen temel reaksiyonlar.	8
3.3: Fe (III) ve Al (III)'ün sıfır iyonik güçte ve 25°C'de çözünen monomerik hidroliz ürünlerinin konsantrasyonları.	10
3.4: Tek kutuplu elektrotların paralel bağlandığı EC düzeni.	11
3.5: Tek kutuplu elektrotların seri bağlandığı EC reaktör düzeni.	11
3.6: Çift kutuplu elektrotların paralel bağlandığı EC reaktör düzeni.	12
3.7: Dolaylı ve doğrudan oksidasyon şematik gösterimi.	15
4.1: Elektrot tutucu ve elektrotların yerleşimi.	23
4.2: Elektrotların yerleşim düzeni.	24
4.3: Deney düzeneği.	25
5.1: Konteyner yıkama atık suyu GC-MS analizi.	31
5.2: Fe ve Al elektrot kullanımında pH'nın, a)sKOI giderim verimine, b) çamur oluşumuna, c) elektrot tüketimine ve d) enerji tüketimine etkisi.	34
5.3: EC'de a)Fe ve b)Al elektrotlar kullanıldığında pH değişiminin renk giderim verimine etkisi (Akım yoğunluğu: 250 A/m <sup>2</sup> ; Süre:60 dk).	36
5.4: EC'de Fe elektrot kullanılarak farklı pH'larda arıtılan atık suların UV-vis spektrumları (Akım yoğunluğu: 250 A/m <sup>2</sup> ; Süre:60 dk).	37
5.5: EC'de Al elektrot kullanılarak farklı pH'larda arıtılan atık suların UV-vis spektrumları (Akım yoğunluğu: 250 A/m <sup>2</sup> ; Süre:60 dk).	37
5.6: Fe ve Al elektrot kullanımında akım yoğunluğunun, a)sKOI giderim verimine, b) çamur oluşumuna, c) elektrot tüketimine ve d) enerji tüketimine etkisi.	39
5.7: Akım yoğunluğunun renk giderim verimine etkisi, a)Fe (pH 5) ve b)Al (pH 6) (Süre: 60dk).	40
5.8: EC'de Fe elektrot kullanılarak farklı akım yoğunluklarında arıtılan atık suların UV-vis spektrumları (pH 5, Süre: 60 dk).	41

5.9:	EC'de Al elektrot kullanılarak farklı akım yoğunluklarında arıtılan atık suların UV-vis spektrumları (pH 6, Süre: 60 dk).	41
5.10:	Fe ve Al elektrot kullanımında EC süresinin sKOI giderim verimine etkisi.	42
5.11:	EC'de Fe elektrotlar kullanıldığında sürenin renk giderim verimine etkisi (pH 5, Akım yoğunluğu:250 A/m <sup>2</sup> ).	43
5.12:	EC'de Fe elektrotlar kullanıldığında sürenin renk giderim verimine etkisi (pH 6, Akım yoğunluğu:375 A/m <sup>2</sup> ).	43
5.13:	EC'de Fe elektrotlar kullanıldığında elektrokoagülasyon süresine bağlı UV-vis. spektrumları (pH 5, Akım yoğunluğu:250 A/m <sup>2</sup> ).	44
5.14:	EC'de Al elektrotlar kullanıldığında elektrokoagülasyon süresine bağlı UV-vis. spektrumları (pH 6, Akım yoğunluğu:375 A/m <sup>2</sup> ).	44
5.15:	Fe elektrot kullanımında üretilen elektrokoagülasyon çamuru SEM görüntüsü.	45
5.16:	Fe elektrot kullanımında üretilen elektrokoagülasyon çamurunun enerji dağılım spektrumu ile elementel analizi.	45
5.17:	Al elektrot kullanımında üretilen elektrokoagülasyon çamuru SEM görüntüsü.	46
5.18:	Al elektrot kullanımında üretilen elektrokoagülasyon çamurunun enerji dağılım spektrumu ile elementel analizi.	46
5.19:	EO'da işletme süresinin sKOI giderimindeki etkisi (Akım yoğunluğu 250 A/m <sup>2</sup> , başlangıç pH 5).	47
5.20:	ECEO'da işletme parametrelerinin sKOI giderim verimine etkisi, a)pH, b) Akım yoğunluğu, c)Süre.	49
5.21:	ECEO'da işletme parametrelerinin renk giderim verimine etkisi, a)pH b) Akım yoğunluğu, c)Süre.	50
5.22:	Kombine proste pH'ya bağlı UV-vis. Spektrumları.	51
5.23:	Kombine proste akım yoğunluğuna bağlı UV-vis. Spektrumları.	51
5.24:	Kombine proste oksidasyon süresine bağlı UV-vis. Spektrumları.	52
5.25:	Ham atık su ile EO ve ECEO prosesleri çıkış sularının GC-MS'de karşılaştırılması.	53

5.26:	Kombine proste zamana bağlı KOI giderim değişimi (EC: pH 5, 250 A/m <sup>2</sup> , ve EO: pH 3, 250 A/m <sup>2</sup> ).	54
5.27:	Hibrit proses çıkış atık suyunun karşılaştırılmalı UV-vis spektrumu.	55



# TABLolar DİZİNİ

<b><u>Tablo No:</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1: Karışık Endüstriyel Atık Suların Alıcı Ortama Deşarj Standartları.	5
3.1: EC prosesinin avantaj ve dezavantajları.	13
3.2: Son yıllarda farklı kirleticilerin arıtılmasında EC kullanılan çalışmalar.	14
3.3: Dolaylı oksidasyon sırasında gerçekleşen reaksiyonlar.	16
3.4: Farklı kirletici türlerinin BDD elektrot kullanılarak arıtıldığı çalışmalar.	19
4.1: Elektrokoagülasyon deneylerinde çalışma koşulları.	27
5.1: Konteyner yıkama atık suyu karakterizasyonu.	30
5.2: Konteyner yıkama atık suyu organik madde kompozisyonu.	32
5.3: EO'da işletme şartlarının sKOI değişimine etkisi.	47
5.4: Deneysel çalışmalarda elde edilen optimum proses şartlarında sKOI ve renk giderim verimleri.	56

# 1. GİRİŞ

İnsanların her türlü ihtiyaçlarını karşılayabilmek için sürekli gelişmekte olan üretim sektöründe, bu ihtiyaçlara yönelik tasarlanan birçok süreçte, farklı hammaddeler kullanılmaktadır. Fakat her üretim sürecinin temel olarak iki çıktısı vardır: ürün ve atık. Ürünler; işverenler için maddi değeri yüksek olan değerli çıktılar iken atıklar; bertarafı için yeni proseslere ihtiyaç olan ve maddi anlamda işverene külfet olan çıktılardır. Önceleri atıkların bertarafı ile ilgili denetimlerin yetersiz olması sebebiyle, doğal kaynakların kirlenmesi kaçınılmazdı. Günümüzde ise çevrenin korunması için düzenlenen yasalar, artan denetimler ve çevresel duyarlılık sayesinde atıkların yönetimi iyileştirilmiştir. Bu sebeple, her türlü atığın maliyeti düşük ve mümkün olduğunca geri kazanılabildiği yenilikçi proseslerin geliştirilmesi için birçok çalışmalar yürütülmektedir.

Atık su arıtma prosesleri, kirlenme türüne göre farklılık göstermekle birlikte, en çok kullanılan yöntemler; aerobik-anaerobik arıtma, kimyasal koagülasyon-flokülasyondur. Fakat bu yöntemlerde ortaya çıkan yüksek miktardaki çamur yükü bir diğer sorunu meydana getirmektedir. Bu sebeple, arıtırken daha az atık oluşturabilecek, membran sistemleri, ozonlama, ileri oksidasyon teknikleri, adsorpsiyon ve elektrokimyasal arıtma gibi yöntemler geliştirilmektedir. Elektrokoagülasyon, elektrooksidasyon ve elektroflotasyon gibi elektrokimyasal yöntemler, işletme kolaylığı ve kimyasal madde ihtiyacı olmaması özellikleri ile ön plana çıkmaktadır.

## 1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Elektrokimyasal arıtım yöntemlerinin, farklı endüstrilerden kaynaklanan atık suların; tekstil atık suları, restoran atık suları, endüstriyel atık sular vb. arıtılmasında kullanımını anlatan birçok çalışma literatürde mevcuttur. Bu tez kapsamında arıtım çalışması yapılan atık su ise kimyasal madde konteynerlerinden kaynaklanan atık sudur. Endüstriyel üretim proseslerinde kullanılan kimyasal maddelerin transferlerinde faydalanılan konteynerler (IBC), boşaltıldıktan sonra yıkanmakta ve bu nedenle tehlikeli madde sınıfına giren atık su oluşturmaktadırlar. Konteynerlerin yıkanması ile açığa çıkan atık su, diğer atık su kaynakları ile birleşerek geleneksel

artıma yöntemleri kullanılarak arıtılmaktadır. Fakat kimyasal madde içeriği yüksek olan bu atık suların artıma tesislerinde biyolojik arıtma sistemlerine zarar vermesi ve fazla yük oluşturması kaçınılmazdır. Bu yüzden, diğer atıklarda olduğu gibi IBC atık sularının da kaynağında ayrı toplanması ve arıtılması gereklidir.

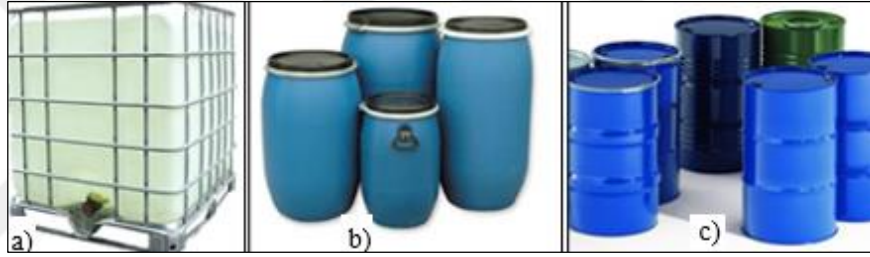
Bu tez kapsamında konteyner yıkama atık sularının elektrokoagülasyon (EC)+elektrooksidasyon (EO) kombine ve hibrit yöntemler ile arıtılması amaçlanmıştır. Kombine yöntemde atık su öncelikle EC’de ön arıtmaya tabi tutulup daha sonra EO’da arıtılmış, hibrit sistemde ise aynı reaktörde eşzamanlı olarak EC ve EO’da kullanılan elektrotlar birlikte kullanılmıştır. Kombine yöntemde kullanılacak proses şartlarının belirlenmesi için öncelikle bu sistemler ayrı ayrı çalıştırılmış ve tespit edilen optimum proses şartlarında kombine sistem çalıştırılmıştır. Hibrit yöntem ise doğrudan ham atık suda ve EC ile ön arıtımı yapılan suda uygulanmıştır. Her bir prosesin verimi sKOI ve renk giderimi açısından değerlendirilmiştir.

Bu tez çalışmasının ikinci bölümünde, çalışmalarda kullanılan atık suyun elde edildiği proses anlatılmıştır. İlerleyen bölümde ise elektrokoagülasyon ve elektrooksidasyon proseslerinin tanımları ve literatürde bu konularda yapılan çalışmalardan bahsedilmiştir. 4.Bölüm’de deneysel çalışmalar ve analiz yöntemleri anlatılırken, 5.Bölüm’de bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar ve yorumlar verilmiştir. 6.Bölüm’de ise bu tez çalışmasından çıkarılan sonuçlar ve sonraki çalışmalar için öneriler bulunmaktadır.



## 2. KONTEYNERLERİN GERİ KAZANIMI

Üretim süreçlerinde kullanılan akışkan hammaddelerin depolanması ve nakliyesi için plastik varil, sac varil veya IBC (Intermediate bulk container) adı verilen konteynerler kullanılır. Bu konteynerlerin üretim şekli ve hammaddesi kullanım amacına göre değişir. IBC'ler metal paletli, plastik paletli ve tahta paletli olabilir. Paletli olmaları sayesinde fabrikalarda forkliftler ile kolaylıkla hareket ettirilebilirler. Ebatları genellikle 1100 mm ile 1300 mm arasında değişen konteynerlerin doldurma kapasitesi yaklaşık olarak 1000 L'dir. Variller ise, tapalı plastik varil (200 L), çemberli plastik varil (200-150-120-60-30 L), plastik çanta bidon (60-30 L), tapalı sac varil (200 L), çemberli sac varil (200 L) olmak üzere farklı türlerde ve kapasitelerdedir. Bu konteynerler Şekil 2.1'de görülmektedir [1].



Şekil 2.1: Kimyasal madde depolama ve nakliye konteynerleri, a) IBC, b) Plastik Varil, c) Sac Varil.

Konteynerler kullanıldıktan sonra geri dönüşüm firmaları tarafından alınırlar ve yeniden kullanılmak üzere temizlenirler. Geri dönüşüm tesislerinde kirletici içeriğine göre sınıflandırılan konteynerler, yıkama istasyonlarında, sıcak su veya gerekli durumlarda kimyasal madde kullanılarak yıkanılırlar. Temizlenmiş konteynerler basınç testi, fiziki kontrol ve sertifikalandırma işlemleri ardından piyasaya sunuma hazır hale gelmiş olur [1].

Bir yıkama istasyonu ve konteynerlerin yıkanması Şekil 2.2'de görülmektedir.



Şekil 2.2: a) Konteyner yıkama istasyonu, b) konteynerlerin yıkanması.

Bu işlemler sırasında konteynerler geri kazanılırken bir yandan da organik/inorganik birçok kirletici maddeyi birlikte içeren atık su ortaya çıkar. Bu atık sular; genellikle kimyasal koagülasyon-flokülasyon ve biyolojik arıtma ile arıtılmaktadır. Fakat bu atık suyun karakteri yıkanan konteynerin içeriğine göre değişebildiğinden, arıtma prosesleri her zaman aynı verimle çalışmayabilmektedir. Ayrıca yüksek miktarda kimyasal kirletici içeren bu suların, diğer atık su kaynakları ile karıştırılarak biyolojik arıtma tesislerine verilmesi de, bu sistemleri olumsuz olarak etkilemektedir ve deşarj standartlarının sağlanması da zorlaşmaktadır.

Bu tür atık suların deşarj limitleri Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde Karışık Endüstriyel Atık Suların Alıcı Ortama Deşarj Standartları'na (Tablo 2.1) göre belirlenmektedir.

Bu tez çalışmasında elektrokimyasal arıtma çalışmaları yapılan konteyner yıkama atık suyu Dilovası Organize Sanayi Bölgesi'nde bulunan bir Geri Dönüşüm Tesisi'nden temin edilmiştir. Tesis bünyesinde, konteynerler yıkama istasyonlarında yıkandıktan sonra açığa çıkan atık su kimyasal koagülasyon-flokülasyon yöntemi ile arıtılmaktadır. Organize Sanayi Bölgesi (OSB) bünyesindeki arıtma tesisine gönderilmek üzere, OSB tarafından belirlenen deşarj limitleri hedeflenerek arıtılmaktadır.

Tablo 2.1: Karışık Endüstriyel Atık Suların Alıcı Ortama Deşarj Standartları (Küçük ve Büyük Organize Sanayi Bölgeleri ve Sektör Belirlemesi Yapılmayan Diğer Sanayiler).

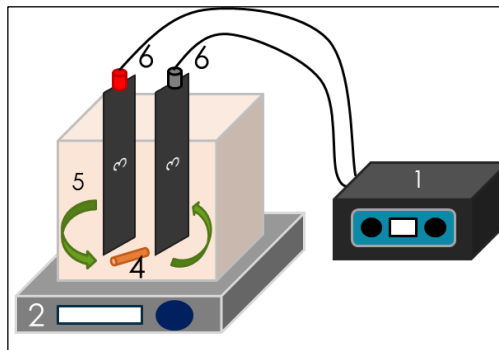
Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 Saatlik	Kompozit Numune 24 Saatlik
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	(mg/L)	400	300
Askıda Katı Madde (AKM)	(mg/L)	200	100
Yağ ve Gres	(mg/L)	20	10
Toplam Fosfor	(mg/L)	2	1
Toplam Krom	(mg/L)	2	1
Krom (Cr <sup>+6</sup> )	(mg/L)	0.5	0.5
Kurşun (Pb)	(mg/L)	2	1
Toplam Siyanür (CN <sup>-</sup> )	(mg/L)	1	0.5
Kadmiyum (Cd)	(mg/L)	0.1	-
Demir (Fe)	(mg/L)	10	-
Florür (F <sup>-</sup> )	(mg/L)	15	-
Bakır (Cu)	(mg/L)	3	-
Çinko (Zn)	(mg/L)	5	-
Civa (Hg)	(mg/L)	-	0.05
Sülfat (SO <sub>4</sub> )	(mg/L)	1500	1500
Toplam Kjeldahl-Azotu (*)	(mg/L)	20	15
Balık Biyodeneyi (ZSF)	-	10	10
pH	-	6-9	6-9
(Ek Satır: RG-24/4/2011-27914)			
Renk	(Pt-Co)	280	260

### 3. ELEKTROKİMYASAL ARITMA

Elektrokimyasal arıtım yöntemleri, biyolojik arıtımlarının çok zor olduğu kimyasal madde içerikli atık suların arıtımında; işletme kolaylığı, ilave kimyasal madde gerektirmemesi ve geleneksel arıtma yöntemlerine göre daha az çamur oluşturması avantajları ile dikkat çekmektedir.

Su arıtımında elektriğin kullanılması fikri on dokuzuncu yüzyıl başlarına dayanmaktadır. Bu konuda ilk çalışmalar 1889 yılında İngiltere’de başlamıştır. Elektroliz uygulaması hakkında ilk patent 1904 yılında alınırken, demir ve alüminyum elektrotlar ile elektrokoagülasyon 1909’da Amerika’da patentlendirilmiştir. İlk büyük ölçekli uygulama ise 1946 yılında Amerika’da içme suyu arıtımında yapılmıştır [2]. Fakat ilk yatırım maliyetinin yüksek olması ve elektrik tedarikinin pahalı olması sebebiyle, su arıtımında elektriğin kullanılması o yıllarda, geniş uygulama alanı bulamamıştır. Son zamanlarda ise çevre mevzuatlarının önem kazanması ve atık su arıtımında deşarj standartlarının yükselmesi sebebiyle, elektrokimyasal arıtma yöntemleri yeniden gündeme gelmeye başlamıştır.

Laboratuvar ölçekli bir elektrokimyasal reaktör ve bileşenleri Şekil 3.1’de verilmektedir [3]. Bu reaktör, bir doğru akım kaynağı, bir katot, bir anot ve anot ve katot arasındaki iyon taşınımını sağlayan elektrolit çözeltisinden oluşmaktadır. Elektrokimyasal proseslerin bu temel bileşenlerindeki bazı farklılıklar (elektrot türü, uygulanan akım vb.), proses işleyişini değiştirdiğinden, farklı isimlerde elektrokimyasal arıtım yöntemleri türetmektedir.



Şekil 3.1: Elektrokimyasal reaktör: 1) doğru akım kaynağı (DC), 2) manyetik karıştırıcı, 3) elektrotlar, 4) manyetik çubuğu, 5) atık su, 6) elektrikli tel.

Elektrokimyasal arıtma yöntemleri, elektrokoagülasyon, elektroflotasyon, elektrooksidasyon, elektrodezenfeksiyon ve elektroindirgenme olarak sıralanabilir [4], [5]. Elektroindirgenme, elektrotlarda indirgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği bir uygulamadır. Su arıtımında son aşama olarak, nitratin azot gazına indirgenmesi için kullanılabilir [5]. Elektroflotasyon, elektrotlara elektrik uygulanması ile ortaya çıkan küçük ve homojen oksijen-hidrojen gaz baloncuklarına tutunan partiküllerin yüzeye yükselerek temizlenmesi esasıyla gerçekleşen bir yöntemdir. Çoğunlukla ince mineral partiküllerin ve yağların sudan ayrılmasında kullanılır [4]. Bu tez kapsamında elektrokoagülasyon ve elektrooksidasyon prosesleri kullanılacağından, bu yöntemler ile ilgili detaylı bilgiler aşağıda verilmektedir.

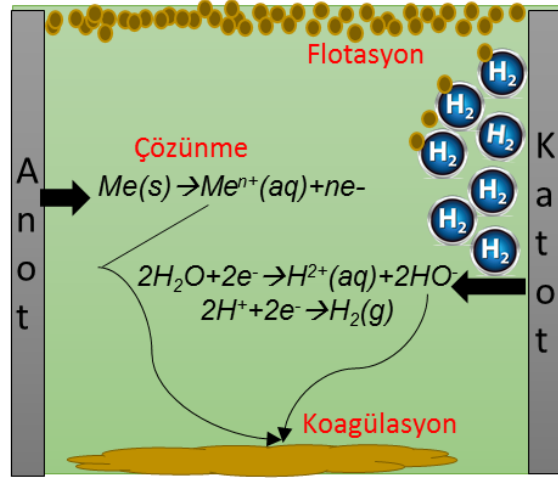
## **3.1. Elektrokoagülasyon**

### **3.1.1. Elektrokoagülasyon Teorisi**

Elektrokoagülasyon (EC) teknolojisi, atık sudaki kirletici maddelerin kimyasal arıtma sırasında kullanılan koagülantların kullanımı olmadan, bir elektrokimyasal reaktörde anot ve katoda elektrik verilmesi ile gerçekleşen indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları sonucu, çöktürülerek arıtılması esasına dayanır. Bir elektrokimyasal reaktörde gerçekleşen temel reaksiyonlar Şekil 3.2’de verilmiştir.

Atık sulardaki koloidal kirleticiler sudaki kararlı hallerinden dolayı klasik filtrasyon, çöktürme veya yüzdürme yöntemleri ile giderilemezler. Bu nedenle arıtım proseslerinde öncelikle kararsız hale getirilmeleri gereklidir. EC prosesinde kirleticilerin kararsız hale gelmesi, partiküllerin süspansiyonu ve emülsiyonların kırılması mekanizması aşağıdaki gibi özetlenebilir [6]:

- Yüklü parçacıkların etrafındaki çift tabakanın, kurban elektrotun oksidasyonu ile üretilen iyonlarla etkileşimiyle sıkıştırılması.
- Kurban elektrotun elektrokimyasal çözünmesi ile üretilen zıt yüklü iyonların atık sudaki yüklü türleri nötrlemesi. Bu zıt yüklü iyonlar partiküllerin arasındaki elektrostatik itme kuvvetlerini azaltarak koagülasyonu gerçekleştirir.
- Flok oluşumu aşamasıdır. Koagülasyonda oluşan çamur tabakası sulu fazda kalan askıda katı maddeleri de yakalayarak flokları oluşturur.



Şekil 3.2: Bir elektrokimyasal reaktörde gerçekleşen temel reaksiyonlar.

### 3.1.2. Elektrokoagülasyonda Gerçekleşen Reaksiyonlar

EC sisteminde, anot ve katotta aynı anda birçok reaksiyon gerçekleşir. Bu reaksiyonlar; kirleticilerin kararsız duruma gelmesini sağlayan temel reaksiyonlar ve hidrojen oluşturan yan reaksiyonlar olmak üzere ikiye ayrılabilir. Bu reaksiyonlar aşağıda anlatılmaktadır [7].

- Temel reaksiyonlar:

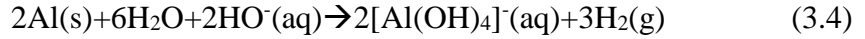
Fe ve Al elektrotlarda demir ve alüminyum katyonlarının çözünmesiyle sonuçlanan (3.1) ve (3.2) reaksiyonlarıdır.



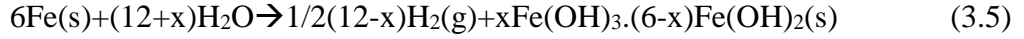
Atık sularda alüminyum sadece  $\text{Al}^{3+}$  olarak çözünürken, demir, yükseltgenme-indirgenme potansiyeli ve pH şartlarına göre  $\text{Fe}^{2+}$  ve  $\text{Fe}^{3+}$  olarak çözünebilir. Nötr ve alkali pH'larda reaksiyon (3.3) gerçekleşir.



Yüksek pH'larda alüminyum, alüminat (3.4) olarak çözünür.

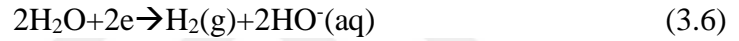


Demir elektrotlar kullanıldığında, Fe(II), Fe(III) hidroksitleri ve  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  gibi anyonları içeren yeşil pas oluşumu da reaksiyon (3.5)'e göre görülebilmektedir.

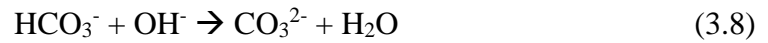


• Yan reaksiyonlar:

Temel elektrokimyasal reaksiyonların yanı sıra sistemde, katotlarda (3.4), (3.6) ve (3.7)'ye göre hidrojen oluşumu gözlenir. (3.6). ve (3.7). reaksiyonlarda oluşan hidroksil iyonları veya hidronyum iyonlarının tüketimi sebebiyle de pH artışı meydana gelir.



Ayrıca katot yüzeyinde karbonat tuzlarının çökeltme reaksiyonları da (3.8- 3.10) gerçekleşir [8].

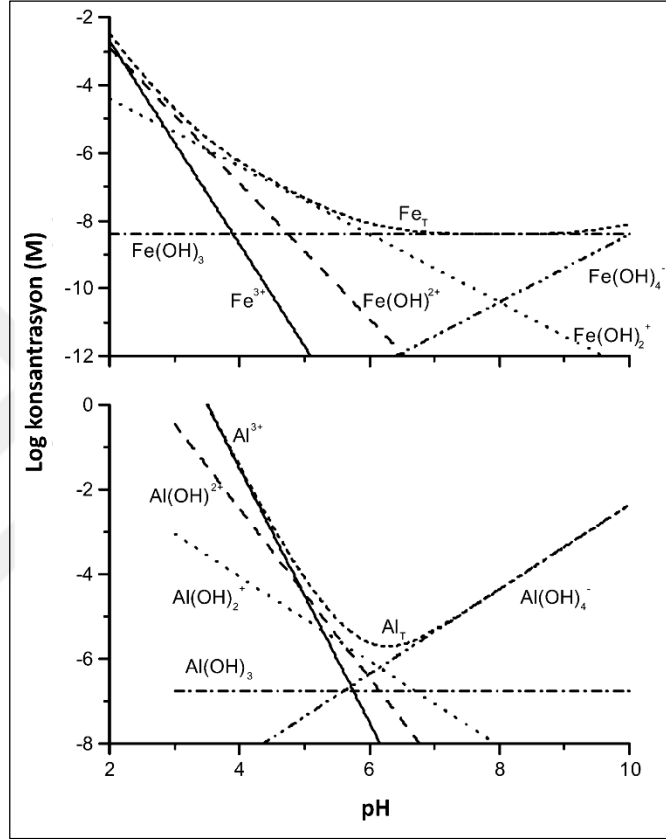


EC prosesinde katotlarda gerçekleşen yan reaksiyonlarda açığa çıkan hidrojen gazı flotasyona sebep olur. Floklar, oluşan gaz baloncuklarına tutunarak yüzeye doğru yükselir ve yüzeyden sıyırma yöntemiyle alınabilir.

Al ve Fe'nin EC sırasında gerçekleşen reaksiyonları yukarıda verilmişti. Bu reaksiyonlarda oluşan metal katyonları çözelti pH'sına ve ortamdaki hidroksit oluşumuna bağlı olarak farklı reaksiyonlar gerçekleştirebilir. Nötr amorf metal

hidroksitleri;  $\text{Al(OH)}_3$  ve  $\text{Fe(OH)}_3$  çözünürlüğü en düşük türlerdir. Metallerin mononükleer türlerinin dağılımı ( $\text{Fe(OH)}^{2+}$ ,  $\text{Fe(OH)}_2^+$ ,  $\text{Fe(OH)}_4^-$ ,  $\text{Al(OH)}^{2+}$ ,  $\text{Al(OH)}_2^+$ ,  $\text{Al(OH)}_4^-$ ), Şekil 3.3'deki çözünürlük diyagramlarında görülebilir [9].

Bunun yanı sıra  $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8\text{OH}_2^{4+}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6\text{OH}_4^{2+}$  ve  $\text{Al}_{13}[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}]^{7+}$  gibi polimerik türler de boyutlarının büyük olması ve pozitif yükleri sayesinde askıda katıların çöktürülmesinde etkilidir [7].



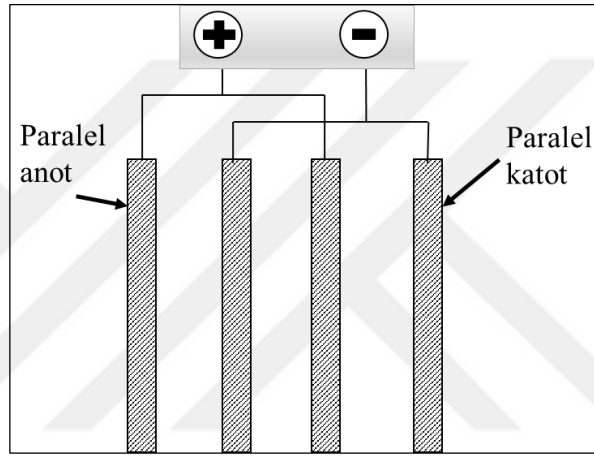
Şekil 3.3: Fe (III) ve Al (III)'ün sıfır iyonik güçte ve 25°C'de çözünen monomerik hidroliz ürünlerinin konsantrasyonları.

### 3.1.3. Elektrokoagülasyonda Elektrotların Yerleşimi

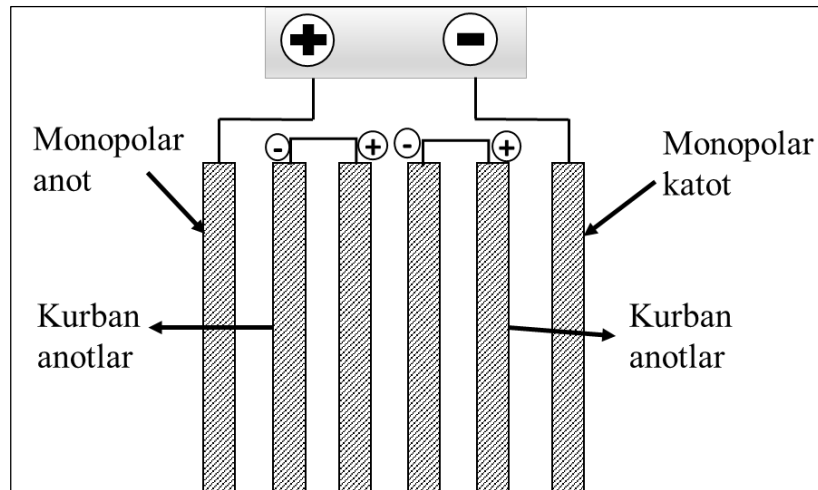
Elektrokimyasal reaktörlerin genel görünümü Şekil 3.1'de verilmişti. Fakat elektrokimyasal arıtımın verimli bir şekilde uygulanabilmesi için elektrotların yüzey alanlarının daha geniş kullanımı gereklidir. Bu da reaktörlerin tek kutuplu elektrotlarla paralel veya seri bağlanması ile başarılabilir. Anot ve katotların paralel bağlandığı düzen Şekil 3.4'de seri bağlandığı düzen ise Şekil 3.5'de görülmektedir [10].



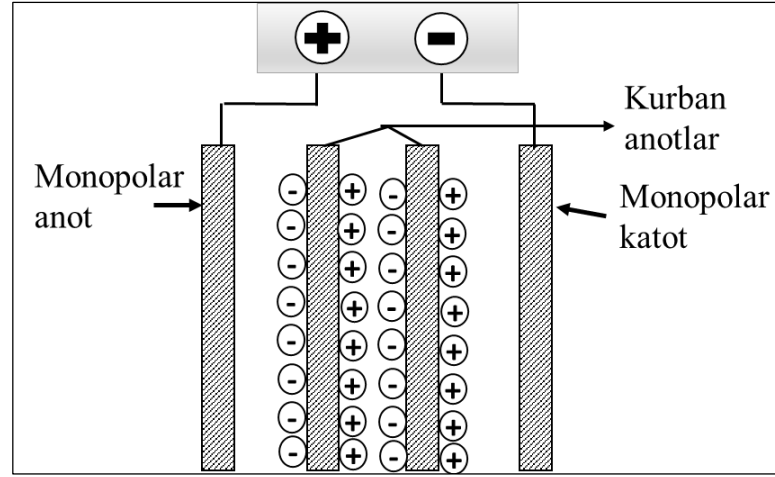
Seri bağlama düzeninde, yüksek dirençten dolayı, daha fazla potansiyel fark uygulanması gerekmektedir. Metal elektrotların arasına yerleştirilen iletken plakalar “kurban elektrotlar” olarak adlandırılırlar. Bu elektrotlar anodun çözünme potansiyelini ve katodun pasivasyonunu azaltırlar. Diğer elektrotlarla bağlantıları da yoktur [10]. Bazı çalışmalarda çift kutuplu elektrotların paralel bağlandığı da görülmektedir (Şekil 3.6) [10]. Bu durumda iki tek kutuplu elektrot arasına kurban elektrotlar yerleştirilir. Sadece tek kutuplu elektrotlar güç kaynağına bağlanır ve kurban elektrotların hiçbir bağlantısı yoktur. Bu düzenleme kolay kurulum avantajı sağlar.



Şekil 3.4: Tek kutuplu elektrotların paralel bağlandığı EC düzeni.



Şekil 3.5: Tek kutuplu elektrotların seri bağlandığı EC reaktör düzeni.



Şekil 3.6: Çift kutuplu elektrotların paralel bağlandığı EC reaktör düzeni.

### 3.1.4. Koagülasyon ve Elektrokoagülasyon

Koagülasyon, koloidal süspansiyonlardaki yüklü partiküllerin zıt yüklü iyonlarla çarpışarak birleşmesi ve çökmesi esasına dayanır. Dışarıdan kimyasal madde eklenmesiyle gerçekleşen bu proseste en sık kullanılan koagülant alum ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ )'dür [10]. EC'de ise koagülant, uygun anotlar kullanılarak yerinde üretilir. Bu proseste yüklü iyonlar (metaller vb.), zıt yüklü iyonlarla veya metal hidroksitlerin flokları ile reaksiyona girerek sudan uzaklaştırılır. Ayrıca, kimyasal koagülasyonun tersine EC prosesi sırasında eğer çözelti pH'ı asidik ise pH yükselir, eğer nötr veya bazik ise pH düşer. Bu da oluşan Al ve Fe hidroksit türlerini etkiler [7]. EC prosesinin avantaj ve dezavantajları Tablo 3.1'de özetlenmiştir [10].

Tablo 3.1: EC prosesinin avantaj ve dezavantajları.

Avantajları	Dezavantajları
Basit ekipmanlar ile işletme kolaylığı sağlar.	
Atık su, temiz, kokusuz ve renksiz olarak arıtılır.	Birçok yerde elektrik kullanımı pahalıdır.
Çamur oluşumu azdır ve oluşan çamur da kolay çökebilin, kolay susuzlaştırılabilen bir çamurdur.	Kurban elektrotların çözünerek tüketilmesi sebebiyle değiştirilmeleri gereklidir.
Kimyasal koagülasyon ile karşılaştırıldığında çıkış suyunda toplam çözünmüş katı konsantrasyonu düşüktür.	Katotlarda geçirimsiz oksit tabakanın oluşabilmesi sebebiyle verim düşüşü görülebilir.
Uygulanan elektrik alan sayesinde en küçük partikülleri dahi hızlandırarak giderebilir.	
Kimyasal madde kullanılmadığı için, fazla kimyasalların nötralize edilmesi ihtiyacı olmaz.	Atık suyun iletkenliğinin yüksek olması gereklidir.
Oluşan gaz baloncukları kirleticilerin yüzeye de taşınarak kolayca toplanmasını sağlar.	
Solar panellerin eklenmesi ile elektriğin olmadığı kırsal alanlarda da uygulanabilir.	Jelatinimsi hidroksit bazı durumlarda çözülme eğiliminde olabilir.

### 3.1.5. Elektrokoagülasyon Uygulamaları

EC prosesinin bir veya daha fazla spesifik kirletici türünün giderimi üzerinde etkisi ile farklı işletme sektörlerinden kaynaklanan atık suların arıtılmasındaki etkisi hakkına birçok çalışma yapılmış ve makaleler yayınlanmıştır. Bunlardan farklı sektörlere ait son yıllarda yapılan çalışmalar Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2: Son yıllarda farklı kirleticilerin arıtılmasında EC kullanılan çalışmalar.

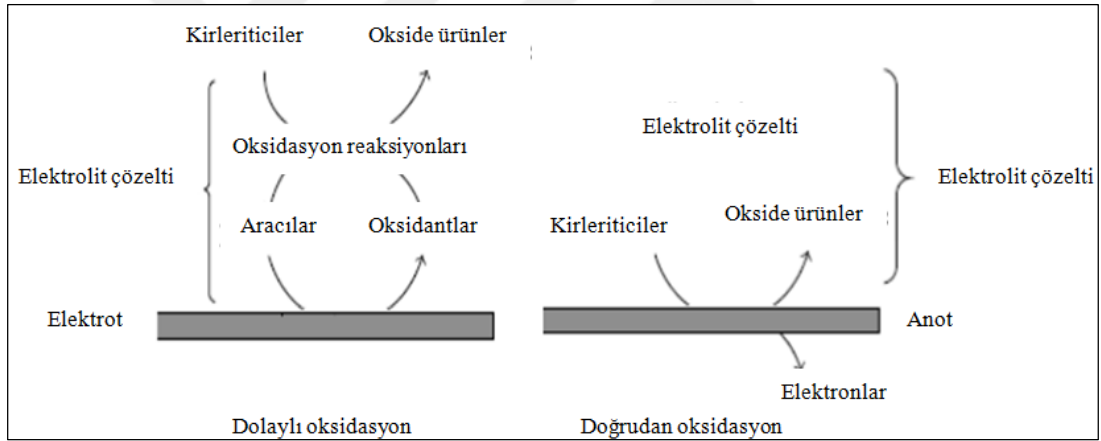
Atık su türü	Elektrot	pH	Akım yoğunluğu	Süre (dk)	Sonuç	Kaynak
Yüzey aktif maddelerce kirlenmiş nehir suyu	Fe	4,5	4,60 A/m <sup>2</sup>	4	KOI: %60 BOI: %67 Bulanıklık: %73	[11]
Çamaşırhane atık suyu (model)	6Al	5,1	5 V	40	KOI: %62	[12]
Sintine suyu (model)	Al	7	0,65 A/cm <sup>2</sup>	120	KOI: %85 KOI :%89,84	[13]
Sintine suyu (gerçek)	Al	7	0,65 A/cm <sup>2</sup>	120	KOI: %85 KOI :%89,84	[13]
Konteyner yıkama atık suyu	Fe	9	400 A/m <sup>2</sup>	30	Renk:%99,7 KOI:%82,4 Bulanıklık:%99,5	[14]
Tekstil atık suyu	Al Fe	pH<6 6<pH<9	80-100 A/m <sup>2</sup> 150 A/m <sup>2</sup>	15	KOI: %60 Bulanıklık: %98 KOI:%70 Bulanıklık:%98	[15]
Yeraltı suyu	Fe	8	7,61 mA/cm <sup>2</sup>	10	Krom:%100 Bakır:%74 Çinko:%70 Stronsiyum:%59 Magnezyum:%44 Mangan:%33	[16]
Endüstriyel atık su	Fe	6	0,1 A	90	Bakır: %100 Çinko:%100 Mangan:%89 COD: %89,9 Fosfor:%91	[17]
Çamaşırhane atık suyu	Al	6-8	30 V	90	Deterjan: %96 Renk: %94 Bulanıklık:%97	[8]
Kentsel atık su	Fe	6,27-7,40	10 V	Kesikli:6 Sürekli:1,6	Toplam fosfor: %99,69 %95,49 KOI :%60 Fosfat: %80	[18]
Anaerobik reaktör çıkış suyu	Al	7,5	5 mA/cm <sup>2</sup>	5	Bulanıklık: %88 Toplam ve fekal kolifom: %99,81, %99,86	[19]
Yeraltı suyu	Al	7,6	6 mA/cm <sup>2</sup>	180 dk	As: %100 Fl: %94	[20]
Maden atık suyu	Al	7	100 A/m <sup>2</sup>	30 dk	Fosfat: %79	[21]
Mandıra atık suyu	Al	6	100 A/m <sup>2</sup>	60 dk	Fosfat: %93	[21]

## 3.2. Elektrokoksidasyon

### 3.2.1. Elektrokoksidasyon Mekanizması

Elektrokoksidasyonda (EO) temel prensip, çözünmeyen elektrotlar kullanılarak, kolay oksitlenebilen maddeleri oksitleyerek  $O_2$  ve  $H_2$  gazları oluşurken, parçalanması zor organik bileşiklerin kolay parçalanabilir hale veya  $CO_2$  ve  $H_2O$  gibi son ürünlere dönüştürülmesidir.

Atık suyun EO ile arıtılması prosesi doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki farklı mekanizma ile gerçekleşebilir. Birincisi; kirleticilerin anot yüzeyinde giderildiği “doğrudan anodik oksidasyon”, ikincisi ise elektrokimyasal yolla üretilen ara ürünlerin ( $HClO$ ,  $H_2S_2O_8$  vb.) yardımıyla gerçekleşen “dolaylı oksidasyon”. Doğrudan ve dolaylı oksidasyon mekanizmaları Şekil 3.7’de verilmiştir [22].



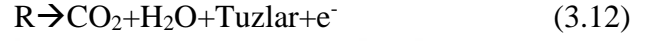
Şekil 3.7: Dolaylı ve doğrudan oksidasyon şematik gösterimi.

- Doğrudan oksidasyon, kirleticilerin anot yüzeyine difüzyonu ve anot yüzeyindeki oksidasyon aşamaları ile gerçekleşir [23]. Bu nedenle oksidasyon verimi kütle ve elektron transferi verimi ile bağlantılıdır. Elektron transferi ise elektrot aktivitesi ve akım yoğunluğu ile ilgilidir. Anodik oksidasyonda organik maddelerin izleyeceği iki farklı oksitlenme yolu vardır [24]:

- Elektrokimyasal dönüşüm: Organik bileşikler (R) aşağıdaki reaksiyona (3.11) göre kısmen oksitlenir bu yüzden bir sonraki arıtım işleminin oksitlenen organikleri gidermesi gereklidir.



- Elektrokimyasal yakma: Organik maddeler aşağıdaki reaksiyona (3.12) göre CO<sub>2</sub> ve diğer inorganik maddelere dönüşürler.



- Dolaylı oksidasyon ise anot yüzeyinde oluşan güçlü oksitleyici bir ajan ile organik ve inorganik maddelerin parçalanması esasına dayanır. Klorürün anotta oksitlenmesi ile oluşan klor en yaygın kullanılan elektrokimyasal oksidant olarak bilinir [23]. Dolaylı oksidasyon sırasında anot, katot ve elektrolitte gerçekleşen reaksiyonlar Tablo 3.3’de verilmektedir. Hipoklorit (HOCl) atık sudaki organik bileşenleri oksitleyen güçlü bir oksidanttır.

Tablo 3.3: Dolaylı oksidasyon sırasında gerçekleşen reaksiyonlar.

<b>Anotta</b>
$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$
$6HOCl + 3H_2O \rightarrow 2ClO_3^- + 4Cl + 12H^+ + 1,5O_2 + 6e^-$
$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$
<b>Elektrolitte</b>
$Cl_2 + H_2O \rightarrow HOCl + H^+ + Cl^-$
$HOCl \rightarrow H^+ + OCl^-$
<b>Katotta</b>
$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2$
$OCl^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Cl^- + 2OH^-$

### 3.2.2. Elektrotlar

Elektrooksidasyon prosesinde aktif rolü oynayan elektrot anotdur. Literatürde birçok farklı malzemenin anot olarak kullanıldığı çalışmalar mevcuttur. Kullanılan anotlar iki sınıfa ayrılmaktadır. Sınıf I aktif anotlardır ve oksijen üretilen reaksiyonlar için iyi elektrokatalistlerdir. Sınıf II ise pasif anotlardır ve oksijen üretim reaksiyonları için zayıf elektrokatalistlerdir [25].

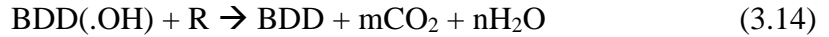
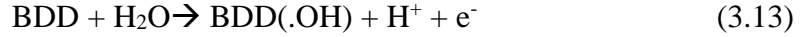
- Sınıf I (aktif anotlar)
  - Karbon ve grafit
  - Platinyum anotlar
  - İridyum oksitler
  - Rutenyum oksitler
- Sınıf II (pasif anotlar)
  - Antimon katkılı kalay oksit
  - Kurşun oksit
  - Bor katkılı elmas

Bu tez kapsamında EO prosesinde bor katkılı elmas (BDD) anot kullanılacaktır.

### 3.2.3. BDD Elektrotların Atık Su Arıtımında Kullanımı

Yüksek kaliteli BDD elektrotlar, düşük adsorpsiyon kapasiteli inert yüzeyi, kuvvetli asidik ortamlarda bile korozyon dayanımı, yüksek anodik potansiyellerdeki kararlılığı ile birçok uygulamada kullanım alanı bulmaktadır. Elektrooksidasyon sırasında suyun elektrolize olması ile açığa çıkan  $\text{OH}^-$  iyonlarını yüzeyinde adsorbe etmeyerek organik maddeler için yüksek verimli oksidasyon sağlamaktadır [25]. 1999 yılına kadar birçok çalışmada sadece BDD'nin yapısal özellikleri incelenmiştir; ancak daha sonraları pratik uygulamalarda da kullanılabilirliği dikkat çekmiştir. İlk patent 1995 yılında organik maddelerin BDD ile oksitlenmesi üzerine alınmıştır [26]. Böylece BDD'nin organik ve inorganik kirleticiler içeren gerçek ve sentetik atık sularda oksitleyici olarak kullanıldığı çalışmalar artmıştır.

Elektrooksidasyonda anot olarak BDD kullanıldığında, anotta .OH radikalleri üretilir. Bu radikallerin BDD ile etkileşimi az olduğundan dolayı, atık sulardaki organiklere karşı reaktiftirler. Gerçekleşen reaksiyonlar (3.13-3.15) arasında verilmektedir [27]. Üretilen .OH radikalleri reaksiyonlar (3.14) ve (3.15)'te kullanılırlar. Birçok çalışmaya göre yüksek potansiyelli BDD elektrotlar organik maddelerin tamamen mineralizasyonunda oldukça etkilidir.



Yapılan çalışmalarda BDD anotların, amonyum, siyanür, fenol, klorofenol, anilin, çeşitli boyalar, yüzey aktif maddeler ve sızıntı suyu arıtım çalışmalarında en aktif anot malzemesi olduğunu göstermiştir [2].

BDD hakkında yukarıda yapılan açıklamalarda da belirtildiği üzere farklı kirletici türlerinin giderilmesindeki etkisinin araştırıldığı birçok çalışma yapılmıştır. Bunlar özet halinde Tablo 3.4'de verilmiştir.

### 3.3. Birleşik Prosesler

Atık sulardaki kirleticilerin giderim verimlerini arttırmak amacıyla, bazı durumlarda farklı arıtma yöntemlerinin birlikte kullanılması gerekebilir. Elektrokimyasal yöntemler de membranla ayırma, ters osmoz ve kimyasal koagülasyon yöntemleri ile ya da diğer elektrokimyasal yöntemler ile ardışık uygulanabilir. Bu bölümde, literatürde yer alan bazı birleşik proses çalışmaları hakkında bilgilere yer verilmiştir.

Büyükbaş hayvan kesimhanesinden alınan bir atık suda Fe ve Al elektrotlar ile arıtım çalışmaları sırasında [28], Fe elektrotlar kullanıldığında atık suya H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklenecek Fenton reaksiyonları ile hibrit proses oluşturulurken, Al elektrotlarla birlikte PAC ilave edilerek kimyasal koagülasyon ile hibrit proses oluşturulmuştur. Elde edilen sonuçlara göre Al elektrot kullanıldığında KOI giderim verimi %94,4, Fe elektrotlar ile %81'dir.



Tablo 3.4: Farklı kirletici türlerinin BDD elektrot kullanılarak arıtıldığı çalışmalar.

Atık su türü	Kirletici	pH	Süre (dk)	Akım yoğunluğu (mA/cm <sup>2</sup> )	Giderim	Kaynak
Sentetik	RO-16 boya	5,6	10	50	%100	[29]
Sentetik	Parasetamol	3	240	300	KOI: >98	[30]
Koklaştırma atık suyu	Organik	7,72	360	20	KOI: ~%100	[31]
Sızıntı suyu	Amonyum	8,35	240	30	%100	[32]
Sentetik atık su	Yüzey aktif madde	10	- <sup>1</sup>	4	TOK: %82	[33]
Arıtma çamuru	Organik	3	60	40	sKOI: %27	[34]
Sentetik	Yüzey aktif madde	5	240	35	KOI: ~%100	[35]
Araba yıkama atık suyu	Anyonik yüzey aktif madde	7,8	- <sup>1</sup>	25	KOI: %100	[36]
Sentetik	Organik	- <sup>1</sup>	108	60	KOI: ~100	[37]
Sentetik	Yüzey aktif madde	2	190,2	12	KOI: %70	[38]
Sentetik	Yüzey aktif madde	5,5	- <sup>1</sup>	15,4	Konsantrasyon: %94	[39]
Sentetik	Carmoisine (Acid Red 14)	3	480	100	TOK: %50	[40]
Endüstriyel atık su	1,4-dioxane	8,7-9	300	12	KOI:%98	[41]

<sup>1</sup> Bu bilgiler, yararlanılan kaynakta verilmediğinden tabloda bu alanlar boş bırakılmıştır.

Bir endüstriyel atık suyun arıtılması için elektrokoagülasyon ve elektrooksidasyon proseslerinin birlikte kullanıldığı çalışmada [42], öncelikle ham atık suda elektrokoagülasyon için optimum çalışma şartları belirlenmiştir. pH 8’de, 800 A/m<sup>2</sup> akım yoğunluğunda KOI’nin yaklaşık %50’sinin giderildiği görülmüştür. Atık suya pH ayarlaması yapılmadan 800 A/m<sup>2</sup>’de sadece elektrooksidasyon uygulandığında ise organik maddelerin tamamen mineralizasyonunun 21 saat aldığı, KOI’nin %50 giderimi için ise 3 saat gerektiği görülmüştür. Bu sebeple iki proses birleştirilerek optimize edilmiştir. Elektrooksidasyon için optimum çalışma şartları da elektrokoagülasyonda olduğu gibi pH 8, 800 A/m<sup>2</sup> ve 60 dk olarak belirlenmiştir. İki prosesin ardışık uygulanması ile 90 dk’da KOI gideriminin %99’un üzerine çıktığı görülmüştür.

Kimyasal koagülasyon ve elektrokoagülasyonun ardışık uygulandığı bir çalışmada da [43] araba yıkama atık sularının arıtılması çalışılmıştır. Kimyasal koagülasyonda 100 mg/L PAC ilavesiyle KOI, BOI, TSS, yüzey aktif madde ve diğer kirleticilerin giderim verimlerinin %70’in üzerinde olduğu görülmüştür. Daha sonra Al elektrotlar ile 40 V’da 60 dk süren elektrokoagülasyon çalışması ile KOI giderimi veriminin %90’ın üzerine çıktığı görülmüştür.

EC ve EO’nun ardışık olarak yürütüldüğü bir diğer çalışmada da [44] Fe, Al ve grafit elektrotlar kullanılarak restoran atık suları arıtılmıştır. Aynı elektrolitik hücrede Al veya Fe elektrotların bipolar, grafitin monopolar olarak bağlandığı çalışmada, KOI giderim performansının Fe elektrotlardan daha iyi olduğu görülmüştür. Başlangıç pH’ı 7’ye ayarlanarak, 0,4 A’da 90 dk elektroliz süresinde 0,01 kg/m<sup>3</sup> katyonik polimer ilavesiyle; %90 KOI, %86 BOI, %98 bulanıklık ve %88 fosfat giderimi sağlanmıştır.

EC ve ozonlama proseslerinin birlikte yürütüldüğü bir çalışmada da endüstriyel atık su arıtımı yapılmıştır [45]. 5 saat elektroliz süresinde, 5A/dm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda Fe elektrotlar kullanıldığında sadece EC ile renk ve KOI gideriminde %90 ve %80 verime ulaşılmıştır. Sadece ozonlama ile ise bu değerler %20 seviyelerinde kalmıştır. İki prosesinin birleştirilmesiyle renk giderimi %100’e KOI giderimi ise %97,5’e ulaşmıştır.

Arsenik gideriminin hedeflendiği [46] çalışmasında da EO ve EC prosesleri aynı reaktörde eş zamanlı olarak yürütülmüştür. DSA elektrotların anot ve katot olarak Fe elektrotların ise bunların arasına yerleştirilmesiyle hazırlanan reaktör, önce As(III)’ün DSA anotta As (V)’e oksitlenmesi sonra da Fe elektrotlar yardımıyla da As (V)’in

çöktürülmesi prensibi ile çalıştırılmıştır. pH 8'de 30 dk'da %95'in üzerinde arsenik giderimi sağlanmıştır.

Tekstil endüstrisi atık sularının EC ve EO proseslerinin sırasıyla kullanılması ile artırıldığı çalışmada [47], EC'de alüminyum ve çelik anotlar; EO'da ise grafit ve  $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2/\text{TaO}_2$  kaplı titanyum anotlar denenmiştir. EC'de alüminyum anotlar kullanılarak KOI konsantrasyonu 1316 mg/L'den 429 mg/L'ye düşürülerek en yüksek KOI giderim verimi elde edilmiştir. EC'den sonra EO uygulandığında ise grafit anotların KOI giderimi, enerji tüketimi ve kütle transfer hızı parametreleri bakımından titanyum kaplı anotlara göre daha verimli olduğu görülmüştür. KOI konsantrasyonu 429 mg/L'den 49 mg/L'ye kadar düşürülmüştür. Bu durumda enerji tüketimi ise 0,02 kWh/g KOI olarak hesaplanmıştır.

Endüstriyel atık su arıtımında sırasıyla EC ve EO proseslerinin kullanıldığı [48] çalışmada proseslerin enerji ihtiyacı güneş paneli ile sağlanmıştır. Bakır anot ve katot kullanılan EC'de pH 4 ve  $967,64 \text{ A/m}^2$  akım yoğunluğunda 50 dakikada %89 KOI, %97 renk, %91 bulanıklık ve %48 toplam organik karbon (TOK) giderilmiştir. TOK giderim verimini arttırmak için EC'den sonra BDD anot ve bakır katot kullanılarak EO prosesi uygulanmıştır.  $2400 \text{ A/m}^2$ 'de 3 saat işletme süresinde TOK, KOI, renk ve bulanıklık giderimleri sırasıyla %70,26, %99,7, %100 ve %95'e yükseltilmiştir. EC için enerji tüketimi 0,031 kWh; EO için ise 0,112 kWh olarak hesaplanmıştır.

### **3.4. Elektrokimyasal Arıtmada Önemli Proses Parametreleri**

Elektrokimyasal arıtım proseslerinde, arıtım verimine etki eden önemli parametreler; elektrot tipi, elektrotlar arasındaki uzaklık, akım yoğunluğu, ortam pH'sı ve çalışma süresidir.

#### **• Elektrot Tipi**

Elektrokimyasal arıtma sırasında kullanılan elektrot tipi hem arıtma türünü hem de arıtma verimini etkilemektedir. Elektrokoagülasyonda sıklıkla kullanılan Al ve Fe elektrotlardan, Al Fe'ye göre daha pahalı olduğundan genellikle su arıtımında kullanılırken; Fe, atık su arıtımında kullanılır. Ayrıca Al atık su arıtımında Fe ile birlikte de kullanılmaktadır [2].

- Elektrot Yerleşimi

Seçilen elektrotların elektrokimyasal reaktör içerisinde yerleşimi; birbirlerine uzaklıkları, paralel veya seri bağlanmaları arıtım verimini etkilemektedir. Yapılan çalışmalarda seri bağlı elektrot tiplerinden paralel bağlı elektrot tiplerine göre daha etkin verim sağlandığı belirlenmiştir [10].

- Akım Yoğunluğu

Elektrokimya terminolojisinde en çok söz edilen parametredir. Proses hızını ifade etmekte kullanılır [2]. Akım yoğunluğunun artırılması, doğrudan proses maliyeti, arıtım verimi ve süresi parametrelerini etkilemektedir. Ayrıca elektrokoagülasyon prosesinde çamur oluşumuna da etkisi vardır. Yüksek akım uygulanması durumunda arıtım süresi kısalabileceği gibi, bu durum her zaman yüksek arıtım verimi anlamına gelmemektedir [24].

- pH

pH, elektrokimyasal prosesler sırasında anotta, katotta ve elektrolitte gerçekleşen reaksiyonları etkilediği için arıtım verimine etki etmektedir.

- Çalışma Süresi

Elektrokimyasal proseslerde, farklı atık su türlerinde uygulanacak farklı akım yoğunluğu, pH vb. parametrelere göre maliyet ile de ilişkilendirilerek çalışma süresi optimizasyonu yapılmaktadır.

## 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

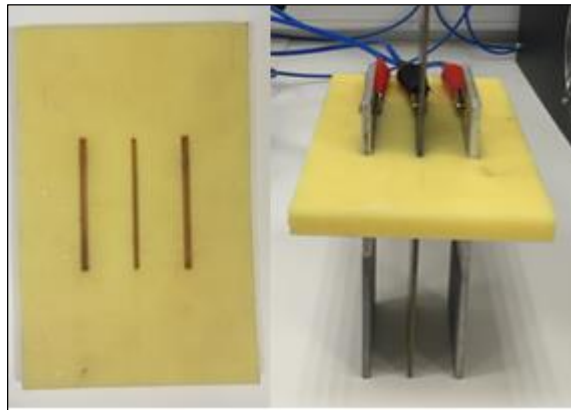
### 4.1. Konteyner Yıkama Atık Suyunun Temini

Bu tez çalışmasında kullanılan konteyner yıkama atık suyu Dilovası Organize Sanayi Bölgesi'nde bulunan bir geri dönüşüm firmasından temin edilmiştir. Tesis bünyesinde, konteynerler yıkama istasyonlarında yıkandıktan sonra açığa çıkan atık su kimyasal koagülasyon-flokülasyon yöntemi ile arıtılmaktadır. Organize Sanayi Bölgesi (OSB) bünyesindeki arıtma tesisine gönderilmek üzere, OSB tarafından belirlenen deşarj limitleri hedeflenerek arıtılmaktadır.

Geri dönüşüm tesisinden dengeleme tankından, plastik konteynerler ile alınan atık su, çalışmalar süresince laboratuvarında bulunan soğuk hava deposunda (+4 °C) muhafaza edilmiştir.

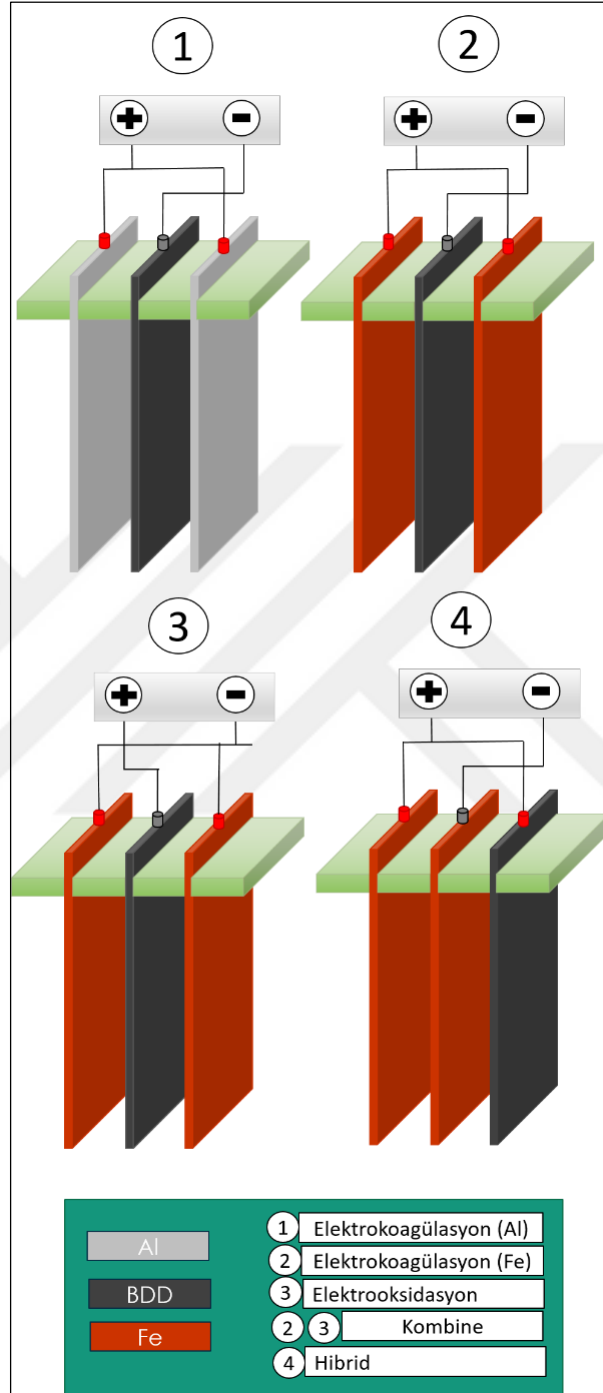
#### 4.1.1. Deney Düzenegi

Elektrokimyasal çalışmalar, 13x9x13 cm (En x Derinlik x Yükseklik) ebatlarında pleksiglas bir reaktörde yürütülmüştür. Kullanılan elektrotların yerleştirilmesi için de, elektrot kalınlıkları ve yerleşimi göz önüne alınarak bir elektrot tutucu tasarlanmıştır. Üniversite bünyesindeki yapı işleri tarafından, kestamit malzeme kullanılarak üretilen elektrot tutucu ve elektrot yerleşimi Şekil 4.1'de görülmektedir.



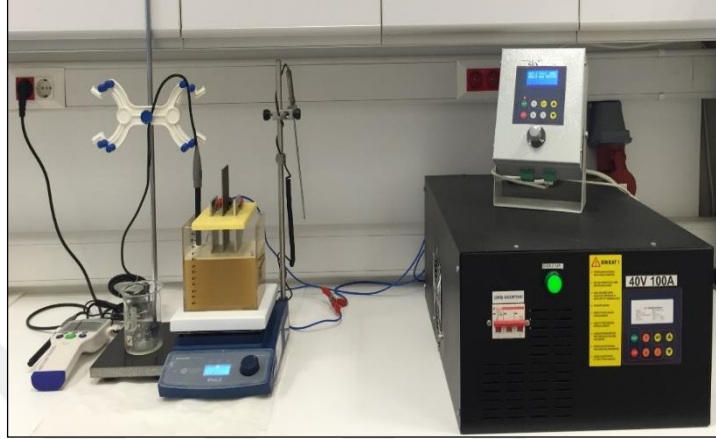
Şekil 4.1: Elektrot tutucu ve elektrotların yerleşimi.

Bu çalışma kapsamında kullanılan paralel bağlı elektrotlar ve proseslere göre yerleşim düzenleri Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2: Elektrotların yerleşim düzeni.

Deneyler Şekil 4.3’de verilen deney düzeneğinde yürütülmüştür. Güç kaynağı olarak en fazla 400V-100A’de çalışabilen BCSW3040-100 model akım üretici kullanılmıştır. Proses süresince reaktörün altına yerleştirilen DAIHAN marka MSH-20D model magnetik karıştırıcı ile 200 rpm hızda karışım sağlanmıştır. pH ve iletkenlik ölçümleri için Mettler Toledo S700 multiparametre cihazı kullanılmıştır.



Şekil 4.3: Deney düzeneği.

Her deney setinde 1050 mL hacminde atık su ile çalışılmıştır. Reaktöre koyulan atık suda pH ayarlaması yapıldıktan sonra elektrot tutucu reaktöre yerleştirilerek, güç kaynağında akım yoğunluğu ve çalışma süresinin belirlenmesiyle deneyler başlatılmıştır. Çalışmalar boyunca elektrotlar arası açıklık 2 cm’dir. Sıcaklığın 25°C’de sabit tutulması için elektrokimyasal reaktör bir su banyosuna yerleştirilmiştir. Deneyler süresince belirli aralıklarla alınan numuneler 0,45 um Agilent marka şırınga filtre sisteminde süzülerek KOI ve renk ölçümleri yapılmıştır. Elektrokoagülasyon sonrası oluşan çamur kaba filtre kağıdından süzülerek BINDER MARKA etüvde kurutulmuş ve desikatörde soğuduktan sonra RADWAG marka AS 220.R2 model analitik terazide tartılmıştır.

Kombine çalışmaları için, EC sonrası oluşan çamur kaba filtreden geçirildikten sonra süzüntüye EO prosesi uygulanmıştır.

## 4.2. Deneysel Sonuçlar ile İlgili Gerekli Hesaplamalar

Deneysel alışmalar sırasında sKOI giderim verimi:

$$\text{sKOI giderim verimi} = 100 \times (\text{sKOI}_0 - \text{KOI}) / \text{sKOI}_0 \quad (4.1)$$

(4.1) eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Burada sKOI<sub>0</sub> ve sKOI giriş ve ıkış KOI konsantrasyonlarını (mg/L), göstermektedir.

Renk giderim verimi ise absorbans ölümü yapılan her bir dalga boyunda;

$$\text{Renk giderim verimi} = 100 \times (\text{Abs}_0 - \text{Abs}) / \text{Abs}_0 \quad (4.2)$$

(4.2) eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Burada Abs<sub>0</sub> ve Abs giriş ve çıkış numunlerinde ölçülen absorbans değerlerini göstermektedir

Ayrıca enerji tüketime değerleri de;

$$\text{Enerji tüketime} = (I \times V \times t) / (\text{sKOI}_0 - \text{KOI}) \times Q \quad (4.3)$$

eşitlik (4.3)'e göre hesaplanmıştır. Burada V potansiyel farkı (V), I uygulanan akımı (A), t işletme süresini (sa), KOI<sub>0</sub> ve KOI giriş ve ıkış KOI konsantrasyonlarını (mg/L), Q ise proseste kullanılan atık su hacmini (L) göstermektedir.

## 4.3. Elektrokoagülasyon alışmaları

Elektrokoagülasyon (EC) alışmaları sırasında, 150x60x3 mm boyutlarında Fe veya 150x60x4 mm boyutlarında Al elektrotlar anot olarak, BDD elektrot ise katot olarak kullanılmıştır. Elektrot yerleşimi Fe ve Al alışmaları için 2Fe anot ve BDD katot; 2Al anot ve BDD katot olacak şekilde yapılmıştır. Anot ve katotların aktif alanı 36 cm<sup>2</sup> olacak şekilde ayarlanmıştır. Her iki elektrot için de pH, akım yoğunluğu ve süre parametrelerinin KOI ve renk giderim verimleri üzerine etkisi incelenmiştir. Fe elektrot için belirlenen 4-9 pH aralığında 1 saat boyunca 250 A/m<sup>2</sup>'de yapılan elektrokoagülasyon çalışmalarında optimum pH belirlenerek, 125-500 A/m<sup>2</sup> aralığındaki akım yoğunluğu çalışmalarına devam edilmiştir. Optimum akım



yoğunluğu da tespit edildikten sonra 5 saat süreli zaman çalışması yapılmıştır. Aynı çalışmalar Al elektrotlar ile tekrar edilerek optimum pH, akım yoğunluğu ve süre parametreleri belirlenmiştir. Elektrokoagülasyon deneyleri sırasındaki çalışma koşulları Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1: Elektrokoagülasyon deneylerinde çalışma koşulları.

Elektrot türü	pH	Akım yoğunluğu (A/m <sup>2</sup> )	Süre (dk)
<b>1)Optimum pH tespiti</b>			
Fe	4,5,6,7,8,9	Sabit (250)	60
Al	4,6,8,10,11.5	Sabit (250)	60
<b>2)Optimum akım yoğunluğu tespiti</b>			
Fe, Al	optimum	125-500	60
<b>3)Optimum çalışma süresi tespiti</b>			
Fe, Al	optimum	optimum	30-300

Başlangıç pH’sının ayarlandığı çalışmalarda pH’nın istenilen değere getirilmesi için NaOH ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kimyasalları kullanılmıştır.

Elektrokoagülasyon çalışmalarından elde edilen örnekler “EC” ön eki ardından yazılan değişen parametrelere göre adlandırılmıştır. Örneğin pH 4’de Fe elektrot ile çalışılan numune ECF<sub>4</sub> şeklinde verilmiştir.

#### 4.4. Elektrokoksiasyon Çalışmaları

Elektrokoksiasyon (EO) prosesinde, 200x60x2 mm boyutlarında niyobiyum substrat üzerine 12 µm kaplamalı BDD anot, aktif alanı 36 cm<sup>2</sup> olacak şekilde kullanılmıştır. Konteyner yıkama atık suyunun, tek başına elektrokoksiasyon prosesindeki arıtılma tepkisini görebilmek amacıyla öncelikle literatürde yüzey aktif maddelerin elektrokoksiasyon ile arıtım çalışmalarında en çok verim alınan pH değeri belirlenmiş ve buna göre başlangıç süre çalışması yapılmıştır. pH 5 ve 250 A/m<sup>2</sup>’de 4 saat yürütülen çalışmada saat başı alınan numunelerde sKOI değişimi izlenmiştir.

## 4.5. Kombine Proses

Elektrokoagülasyonda optimum proses şartlarında arıtılan suya elektrooksidasyon uygulanması ile çalışmalara devam edilmiştir. EC uygulanan su kullanılarak kombine proseste EO için optimum çalışma şartları sKOI ve renk giderim parametrelerine göre belirlenmiştir.

Kombine çalışmalarından elde edilen örnekler “ECEO” ön eki ile değişen parametrelere göre adlandırılmıştır. Örneğin pH 3’de çalışılan numune ECEO3 şeklinde verilmiştir.

## 4.6. Hibrit Proses

Hibrit proses EC uygulanmayan ham atık suda ve EC uygulanan suda çalışılmıştır. Bu proseste BDD ve Fe elektrotların her ikisi de anot olarak kullanılmıştır.

Hibrit çalışmalarından elde edilen örnekler EC ile ön arıtımı yapılan atık su için “EC-Hibrit” ön arıtımın yapılmadığı çalışma için ise “Hibrit” şeklinde adlandırılmıştır.

## 4.7. Analiz Yöntemleri

KOI deneyleri APHA (1998) 5220 C metoduna göre, renk ölçümü ise Avrupa Normu EN ISO 78872’ye göre endüstriyel atık suların renk ölçümü için belirlenen dalga boylarında (436 nm, 525 nm, 620 nm) yapılmıştır.

## 4.8. UV-vis Spektrometri

UV-vis spektrumları, ham ve arıtılmış atık sularda çift ışınlı HACH LANGE DR 6000 model spektrometre cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Tarama hızı 190-1100 nm arasında, 900 nm/dk’dır.

### **4.8.1. Gaz Kromatografide Analiz**

Numunelerin organik madde kompozisyonunu belirlemek için Agilent 6890 N marka, kütle dedektörlü (MS) gaz kromatografi kullanılmıştır. Numuneler öncelikle, GC için yüksek saflıkta hegzan ile ekstrakte edilmiştir. Analizlerde kapiler kolon (HP-5ms, 30 m, 0,25 mm, 0,25 µm) ve sabit akış hızında (1,8 mL/dk) helyum taşıyıcı fazı kullanılmıştır. Numune enjeksiyon hacmi 1 µL'dir. Kuadrupol, iyon kaynağı ve enjektör sıcaklıkları sırasıyla 150, 230 ve 280°C'dir. Kolon sıcaklığı 50°C'den 180°C'ye 20°C/dk hızında yükselmekte ve 2 dakikadan sonra 10°C/dk hızla 310°C'ye yükselmektedir. Toplam analiz süresi 26,5 dakikadır.

### **4.8.2. İyon Kromatografide Anyon Analizi**

Atık su karakterizasyonu sırasında, anyonların tespit edilebilmesi için Shimadzu Marka IC-SA2 anyon kolonlu, CDD-10 A iletkenlik dedektörlü iyon kromatografi kullanılmıştır. Mobil faz 0,1908 gr Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve 0,1428 gr NaHCO<sub>3</sub> karışımının 1L'ye tamamlanıp, süzöldükten sonra ultrasonik banyoda 15 dk bekletilmesiyle hazırlanmıştır. İzokratik şartlarda mobil faz akış hızı 1 mL/dk'dır. Analiz süresi 15 dk, enjeksiyon hacmi 20 uL'dir.

### **4.8.3. Taramalı Elektron Mikroskobu ve Elementel Analiz**

Fe ve Al elektrotlar ile yapılan deneysel çalışmalarda oluşan çamurlar kurutulduktan sonra GTU Taramalı Elektron Mikroskobu Laboratuvarında bulunan Philips XL 30 SFEG marka elektron taramalı mikroskobunda (SEM) incelenmiştir. Ayrıca EDAX marka elementel analiz dedektörü ile de, çamurların elementel içerikleri de saptanmıştır.

## 5. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu bölümde, konteyner yıkama atık sularının KOI ve renk gideriminin uygulanan proseslere göre nasıl değiştiği, EC ve EO proseslerinin atık suyun organik madde içeriğinin değişimine etkisi ve bu proseslerin optimum çalışma koşullarının belirlenmesi çalışmalarının sonuçları anlatılacaktır. Sonuçlar, deneysel çalışmalar bölümünde anlatıldığı sırasıyla; elektrokoagülasyon, elektrooksidasyon, kombine ve hibrit prosesleri için belirtilecektir.

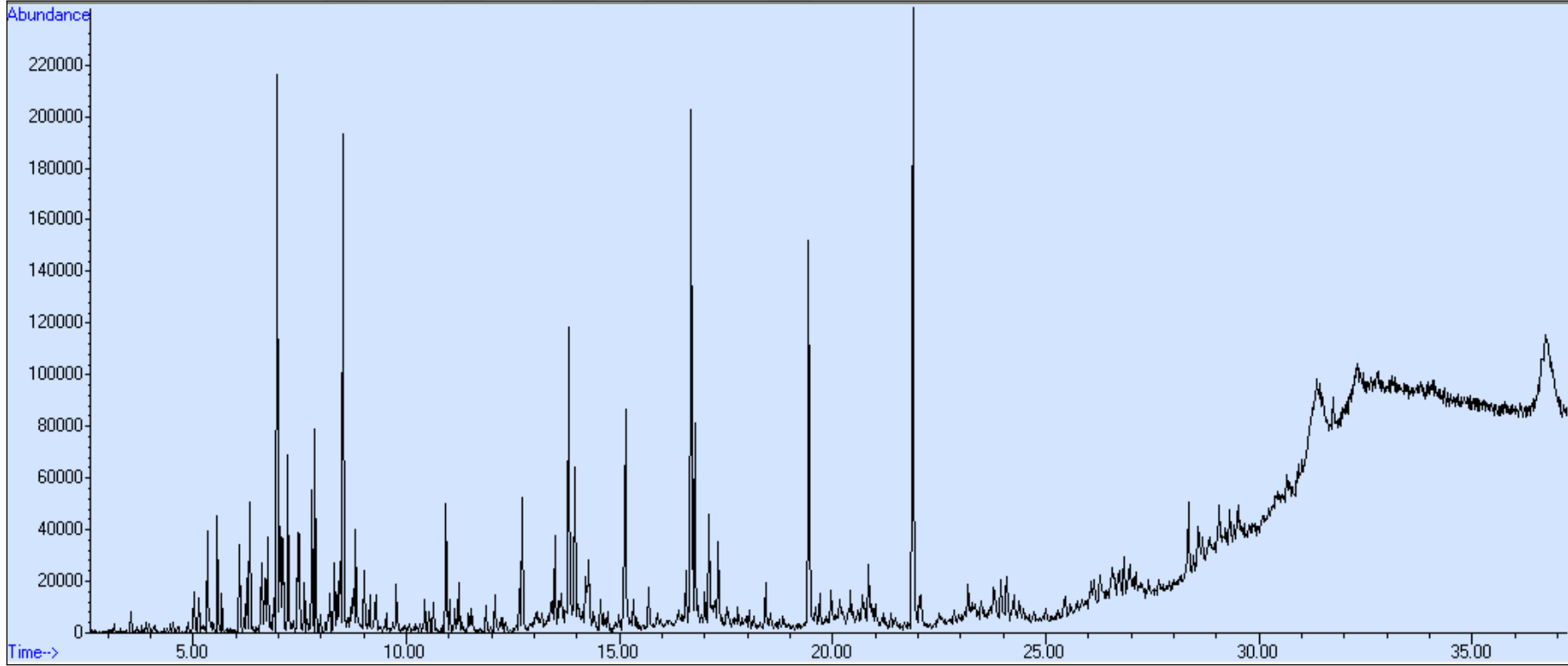
### 5.1. Konteyner Yıkama Atık Suyunun Karakterizasyonu

Atık su temini ile birlikte, karakterizasyon çalışmaları başlatılmıştır. Atık su karakterizasyonunda; organik kirleticilerin tespiti için GC-MS, anyon tespiti için ( $Cl^-$   $SO_4^{2-}$ ) iyon kromatografi cihazları kullanılmıştır. Bunlara ilaveten kimyasal oksijen ihtiyacı, bulanıklık, renk, askıda katı madde (AKM) ve iletkenlik tayinleri yapılarak atık su karakterizasyonu tamamlanmıştır. Konteyner yıkama atık suyu karakterizasyonu Tablo 5.1’de verilmiştir.

Şekil 5.1’de verilen GC-MS analizi sonuçlarına göre tespit edilen organik maddelerden pik alanı en büyük olanlar formül ve kullanım alanları bilgileri ile birlikte Tablo 5.2’de verilmiştir. Buradan görüldüğü üzere atık su içerisinde yüzey aktif maddeler ve kozmetik sektöründe kullanılan hammaddeler yoğunluktadır.

Tablo 5.1: Konteyner yıkama atık suyu karakterizasyonu.

Parametre	Birim	Değer
pH	-	11,5
İletkenlik	mS/cm	4,14
Renk	-	$\lambda_{436}$ 1,283 $\lambda_{525}$ 0,532 $\lambda_{620}$ 0,309
Bulanıklık	NTU	1890
Toplam KOI (tKOI)	g/L	14,0±%5
Çözünür KOI (sKOI)	g/L	12,74±%5
Sülfat ( $SO_4^{2-}$ )	mg/L	94
Klorür ( $Cl^-$ )	mg/L	249
AKM	mg/L	880



Şekil 5.1: Konteyner yıkama atık suyu GC-MS analizi.

Tablo 5.2: Konteyner yıkama atık suyu organik madde kompozisyonu.

Organik madde	Pik (dk)	Formül	Kullanım alanı
Dihydromyrcenol	6,97	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	Kişisel bakım ürünleri ile çamaşır ve bulaşık yıkama ürünlerinde kullanılan, lavanta benzeri koku veren parfüm kimyasalıdır [49].
Decamethylcyclopentasiloxane	8,51	C <sub>10</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub> Si <sub>5</sub>	Kozmetikte, genellikle deodorant ve saç sprelerinde kullanılır. Saç kremlerinde saçın kırılmadan taranması sağlamak amacıyla kullanımı yaygınlaşmaktadır [50].
n-Dodecanol	13,80	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> O	Kozmetikte, yumuşatıcı olarak kullanılır [51].
Dodecanoic acid (Lauric acid)	15,14	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	Temizlik ve kişisel bakım ürünlerinde kullanılan bir yüzey aktif maddedir [52].
Phenol	16,68	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	Fenol ve türevleri, polikarbonat, epoksi, naylon, deterjanlar ve herbisitlerin üretiminde kullanılır [53].
Trifluoroacetic acid	16,67	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	Sirkeye benzer kokuda fakat asitliği çok yüksek olan, organik kimyada çeşitli sentezlerde kullanılan bir kimyasal maddedir [54].
1-Octadecanol	21,88	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> OH	Şampuan ve saç kremlerinde kullanılan yağlı alkoldür [55].

## 5.2. Elektrokoagülasyon Prosesi

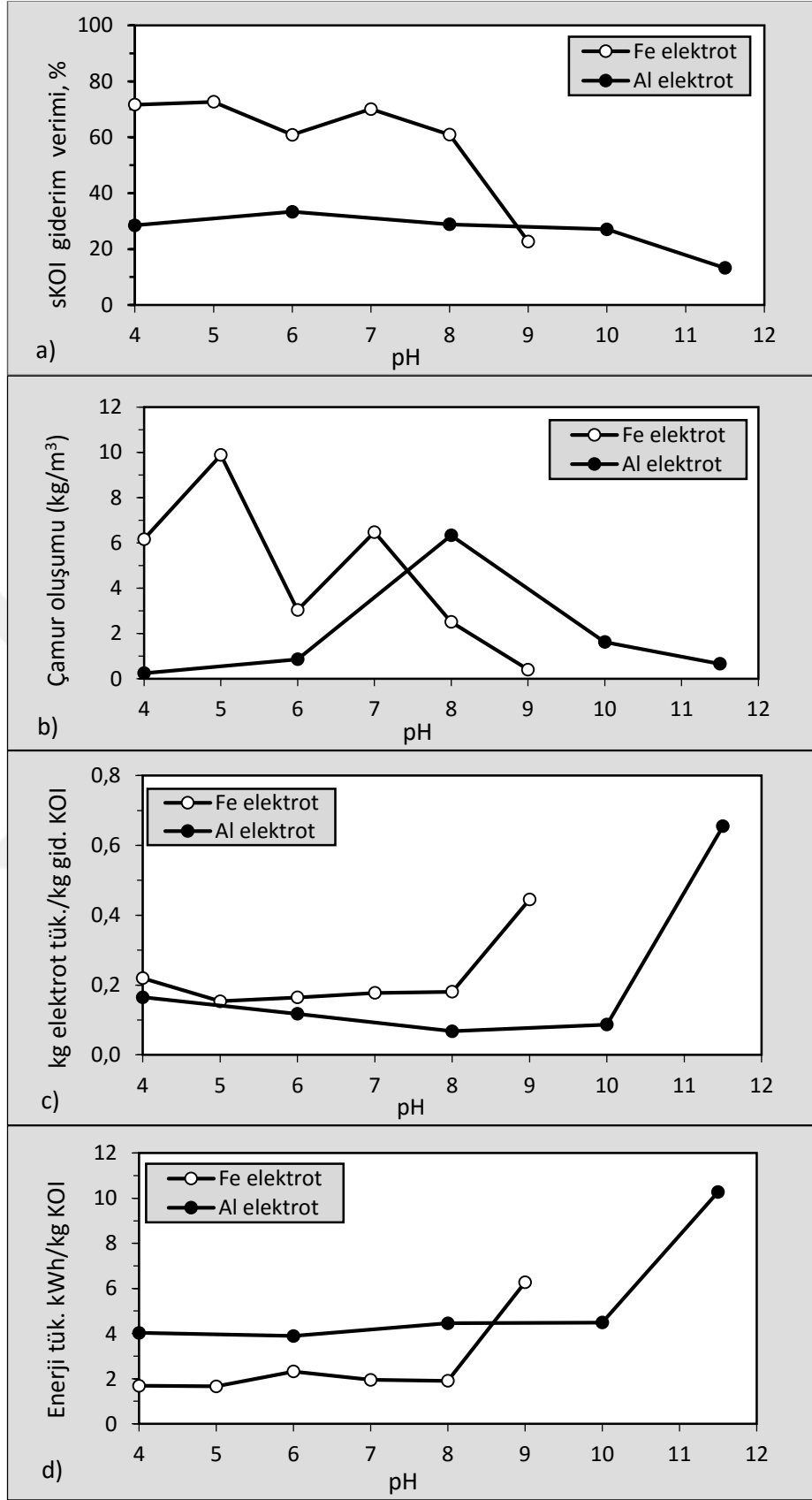
Elektrokoagülasyon çalışmalarında yapılan deneyler ile konteyner yıkama atık sularının arıtılması için hangi elektrotun daha verimli olduğu ve bu elektrot ile hangi işletme şartlarında çalışmanın daha uygun olacağı noktalarına çözümler bulmaya çalışılmıştır.

Fe ve Al elektrotlar için başlangıç denemeleri  $250 \text{ A/m}^2$  akım yoğunluğunda, 1 saat süresince yürütülmüştür. Deneyle sonuçunda, sKOI ve renk parametrelerinin değişimi ile örneklerin spektro taramaları izlenmiştir.

### 5.2.1. pH Etkisi

Yapılan birçok çalışmada (Tablo 3.2) farklı atık su türlerine göre elektrokoagülasyon performansının yüksek olduğu işletme şartları da değişmektedir. Her ne kadar elektrokoagülasyon süresince pH değişimi gözleniyor olsa da yüzey aktif maddelerin arıtılmasında başlangıç pH'sının etkili bir parametre olduğu bilinmektedir [9],[10]. Konteyner yıkama atık sularının arıtıldığı bu çalışmada ise Şekil 5.2 (a) görüldüğü üzere Fe elektrotlar kullanıldığında sKOI gideriminin pH 5'te %73 ile maksimum değere ulaştığı görülmektedir. Al elektrotlar kullanıldığında ise maksimum sKOI giderimi pH 6'da görülmüştür. Bu değerler konteyner yıkama atık sularının arıtıldığı [12] makalesinden Fe için belirlenen 9 ve Al için belirlenen 5 değerlerinden farklıdır. Bunun sebebi, atık suların temin edildiği geri dönüşüm firmasında yıkanan konteynerlerin içeriğinin farklı olması ile açıklanabilir.

Şekil 5.2 (a)'da Fe elektrotların pH 7'den sonra sKOI giderim veriminin azalması, Şekil 3.3'de verilen çözünürlük diyagramlarına göre ortamda oluşmaya başlayan  $\text{Fe(OH)}_4^-$  ile Al elektrot kullanıldığında pH 6'dan sonra başlayan azalmanın ise  $\text{Al(OH)}_4^-$  türü sebebiyle olduğu düşünülmektedir [9].



Şekil 5.2: Fe ve Al elektrot kullanımında pH'nın, a)sKOI giderim verimine, b) çamur oluşumuna, c) elektrot tüketimine ve d) enerji tüketimine etkisi.



Şekil 5.2 (b)'de pH'ya bağlı olarak sistemden alınan çamur miktarları görülmektedir. Her iki elektrot için de çamur miktarları KOI giderim verimine bağlı olarak değişmektedir. Fe elektrot ile en yüksek KOI giderim veriminin gözlemlendiği pH 5'de çamur miktarı 10,38 gr iken, pH 7'den sonra KOI azalmasına paralel olarak sistemden alınan çamur da azalmaya başlamıştır.

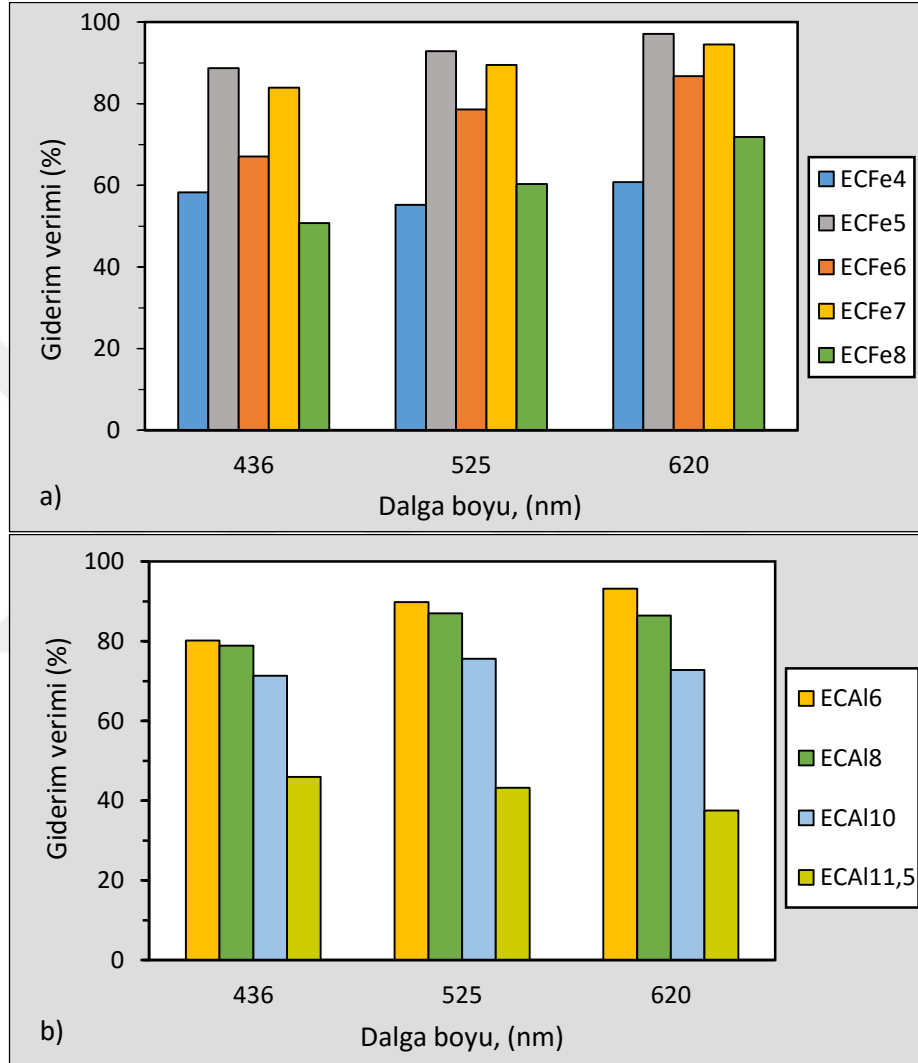
Şekil 5.2 (c)'de ise giderilen KOI başına tüketilen elektrot grafiği görülmektedir. Harcanan elektrotlar sistem için ekonomik olarak önemli bir parametredir. Her iki elektrot için de maksimum KOI giderim veriminin görüldüğü pH'lardaki elektrot tüketimine bakılırsa pH 5'de demir için 0,15 kg elektrot/kg KOI, pH 6'da Al için 0,12 kg elektrot/kg KOI olduğu görülmektedir.

Şekil 5.2 (d)'de ise [14] ve [15] çalışmalarında elde edilen sonuçlara da benzer olarak Fe elektrotlar için giderilen KOI başına tüketilen enerjinin, Al elektrotlara göre daha az olduğu görülmektedir. Giderilen KOI başına en az enerji tüketimlerinin her iki elektrot için de maksimum KOI giderim veriminin sağlandığı pH'ların; Fe için 5 Al için 6 olduğu görülmektedir. Fe için pH 5'de giderilen KOI başına tüketilen enerji 1,66 kWh iken Al için pH 6'da 3,89 kWh'dir.

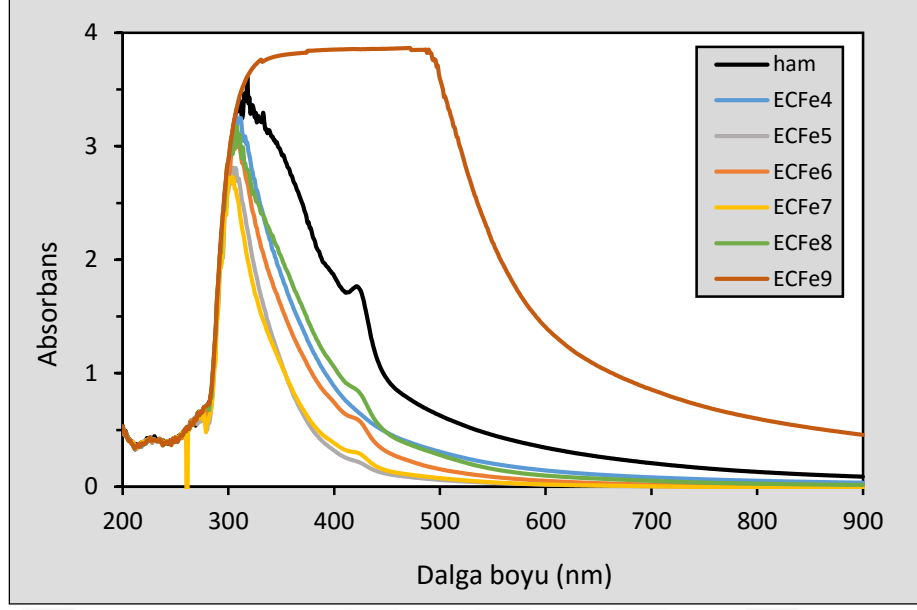
Şekil 5.3'de Al ve Fe elektrot kullanımında pH değişiminin renk giderim verimine etkisi görülmektedir. Fe elektrotlar ile pH 9'daki çalışmalarda ve Al elektrotlar ile pH 4'de yapılan çalışmalarda, renk değeri ham atık suyun renk değerinden daha büyük olduğundan Şekil 5.3 (a) ve (b)'de ve bu değerler verilmemiştir. Bu yüksek değerlerin sebebinin bu pH'larda elektrokoagülasyon sırasında elektrotlardan çözünen demir veya alüminyumun,  $Fe(OH)_3$  ve  $Al(OH)_3$  gibi çökelebilen bileşikler oluşturmadan çözeltide kalması olduğu düşünülmektedir. Fe elektrotlar kullanıldığında asidik (pH 4) ve alkali şartlarda (pH 8, pH 9) her üç dalga boyunda da renk giderim verimleri azalırken nötr ve nötr değerlere yakın pH'larda (5,6,7) daha fazla olduğu görülmektedir. Fe elektrot kullanıldığında KOI giderim veriminin en yüksek olduğu pH 5'de renk giderimleri 436, 525, 620 nm dalga boylarında sırasıyla %89, %93 ve %97 iken, Al elektrot ile pH 6'da %80, %90, %93'tür.

Şekil 5.4 ve Şekil 5.5'de farklı pH'larda Fe ve Al elektrotlar ile arıtılan suların ham atık su ile karşılaştırılmalı olarak UV-vis spektrumları görülmektedir. Buna göre renk giderimleri ile de paralel olarak Fe'de pH 9'da Al'da ise pH 4 ve pH 11,5'de absorbans eğrileri ham atık suyun da üzerindedir. KOI ve renk giderimlerinin en yüksek olduğu ECFe5 ve ECA16 numunelerinin ise absorbans eğrileri beklenildiği

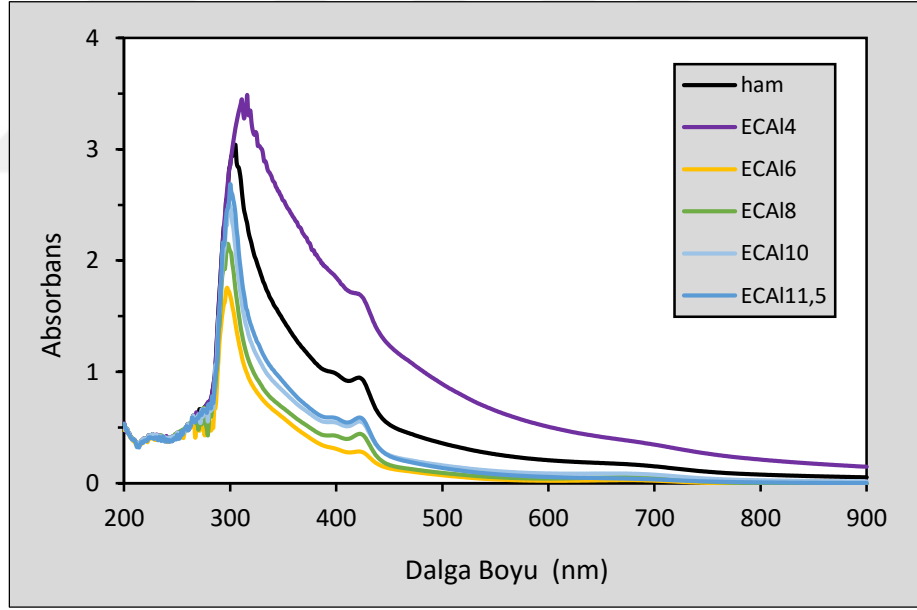
üzere diğer örneklerin altındadır. ECFe5 ve ECA16 örneklerinin absorptans değerlerinin daha düşük olmasının sebebi bu şartlarda askıda katı maddelerin elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında oluşan monomerik veya polimerik bileşiklere tutunup çökelerek ya da H<sub>2</sub> gaz kabarcıklarına tutunup yüzeye çıkarak sudan ayrılmasıdır.



Şekil 5.3: EC’de, a)Fe ve b)Al elektrotlar kullanıldığında pH değişiminin renk giderim verimine etkisi (Akım yoğunluğu: 250 A/m<sup>2</sup>; Süre:60 dk).



Şekil 5.4: EC’de Fe elektrot kullanılarak farklı pH’larda arıtılan atık suların UV-vis spektrumları (Akım yoğunluğu: 250 A/m<sup>2</sup>; Süre:60 dk).



Şekil 5.5: EC’de Al elektrot kullanılarak farklı pH’larda arıtılan atık suların UV-vis spektrumları (Akım yoğunluğu: 250 A/m<sup>2</sup>; Süre:60 dk).

Bu sonuçlar doğrultusunda Fe elektrotlar ile arıtım çalışmaları için optimum pH'nın 5, Al elektrotlar için ise 6 olduğuna karar verilerek akım yoğunluğu çalışmalarına başlanmıştır.

### 5.2.2. Akım Yoğunluğu Etkisi

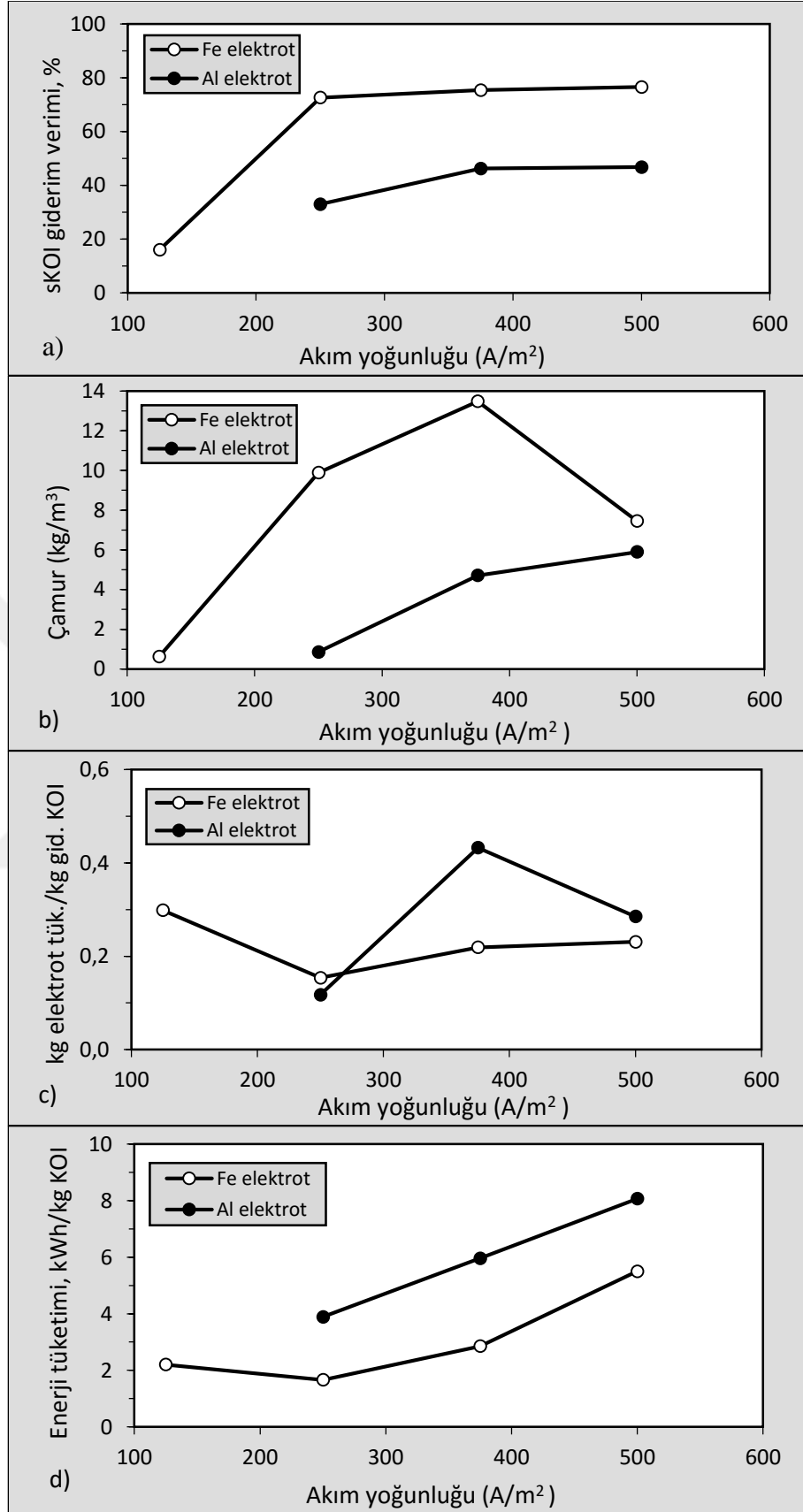
Bu çalışmalar da pH çalışmasında olduğu gibi 1 saat yürütülmüştür. Şekil 5.6 (a)'da akım yoğunluğunun KOI giderim verimi üzerine etkisi görülmektedir. Fe elektrot kullanıldığında  $250 \text{ A/m}^2$ 'den sonra, Al elektrot kullanıldığında ise  $375 \text{ A/m}^2$ 'den sonra akım yoğunluğu artışı KOI giderim verimini değiştirmemiştir

Şekil 5.6 (b)'de akım yoğunluğundaki değişime bağlı olarak üretilen çamur miktarı görülmektedir. Al elektrotlar varlığında üretilen çamur miktarı Fe varlığındakine göre daha azdır.

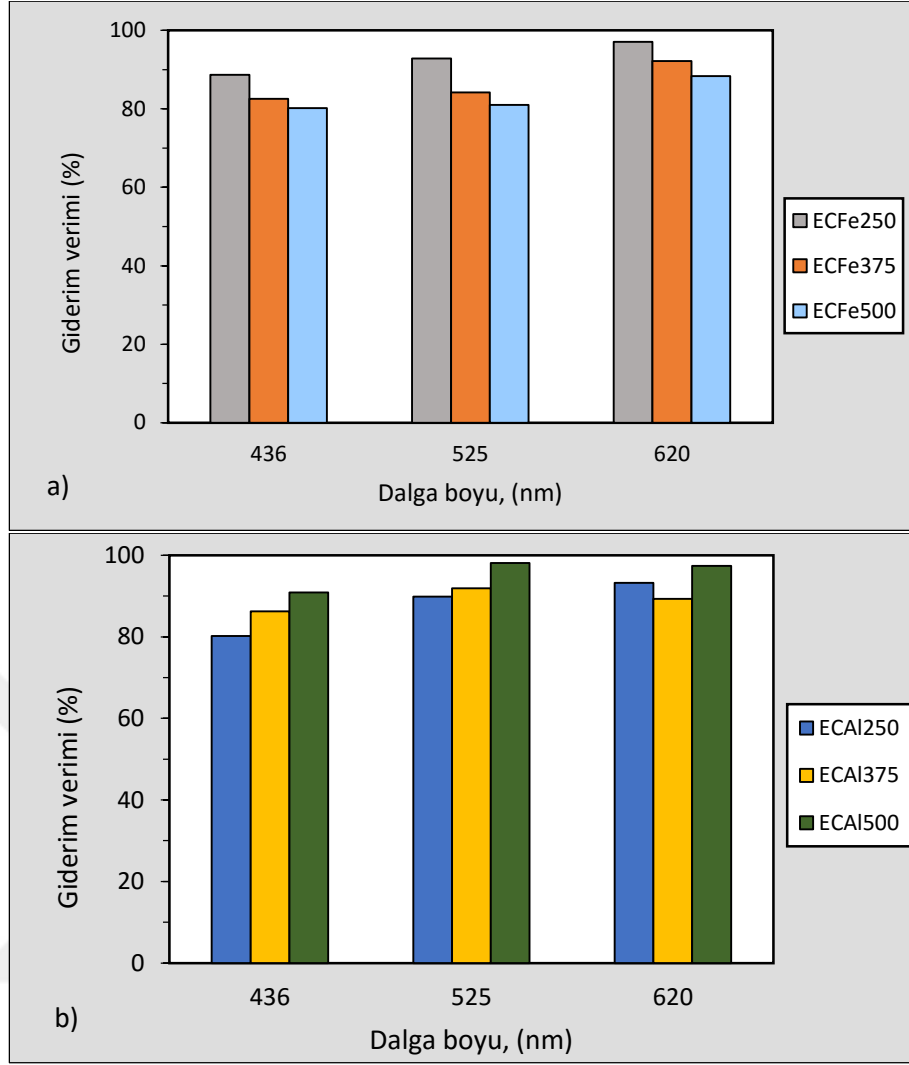
Şekil 5.6 (c) ve (d)'de akım yoğunluğuna bağlı elektrot ve enerji tüketimleri görülmektedir. Fe elektrotlar varlığında kg KOI giderimi başına tüketilen elektrot ve tüketilen enerji miktarı Al elektrotlara göre daha azdır. Optimum KOI gideriminin sağlandığı değerler olan, Fe için  $250 \text{ A/m}^2$ 'de enerji tüketimi Al için  $375 \text{ A/m}^2$ 'dekinin %28'i, elektrot tüketimi ise %35'i kadardır. Bunun yanında Fe elektrotlar ile çamur üretimi ise Al elektrotlar ile üretilenin yaklaşık 2 katıdır.

Şekil 5.7 (a) Fe elektrotlar kullanıldığında akım yoğunluğunun renk giderim verimine etkisi grafiğinde, artan akım yoğunluğuyla verimin düştüğü görülmektedir. Şekil 5.7 (b)'de ise Al elektrotlar kullanıldığında akım artışıyla renk giderim veriminin arttığı görülmektedir.  $375$  ve  $500 \text{ A/m}^2$  akım yoğunluklarından,  $500 \text{ A/m}^2$ 'de renk giderim verimi daha yüksek olmasına rağmen, KOI giderimleri arasında belirgin fark olmaması sebebiyle, Al elektrotlar için optimum akım yoğunluğu  $375 \text{ A/m}^2$  olarak belirlenmiştir.

Şekil 5.8'de görülen spektrum taramasında Fe elektrotlar ile  $125 \text{ A/m}^2$ 'de çalışıldığında absorban eğrisinin ham atık suyun da üzerine çıktığı, diğer akım yoğunluklarında ise ham atık sudaki  $420 \text{ nm}$ 'de görülen pikin giderildiği fakat artan akım yoğunluğu ile spektrumların değişmediği görülmüştür.

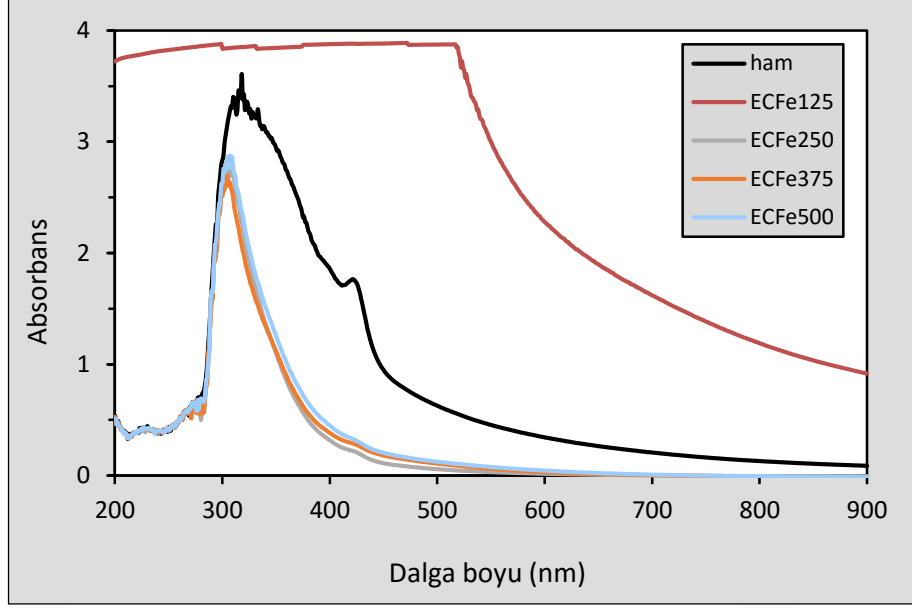


Şekil 5.6: Fe ve Al elektrot kullanımında akım yoğunluğunun, a) sKOI giderim verimine, b) çamur oluşumuna, c) elektrot tüketimine ve d) enerji tüketimine etkisi.

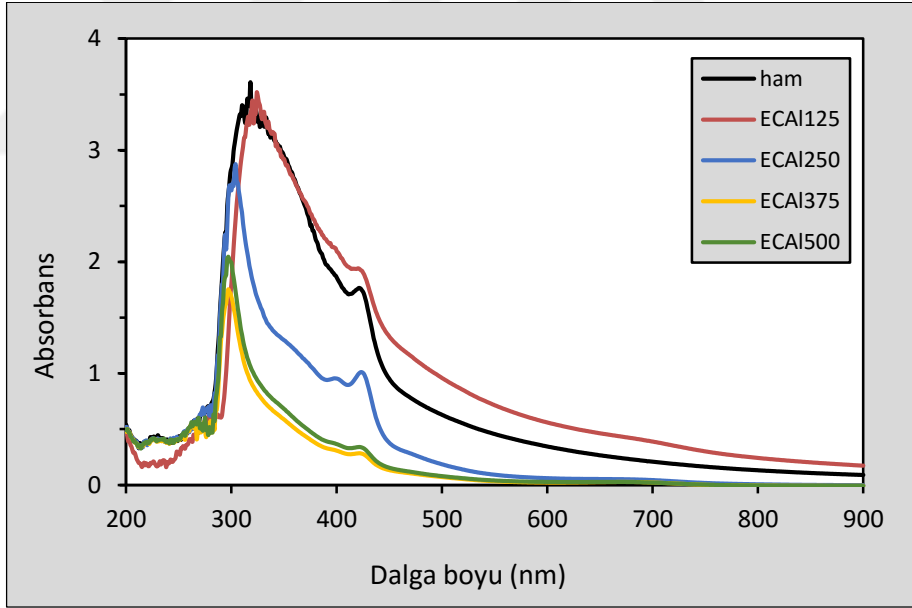


Şekil 5.7: Akım yoğunluğunun renk giderim verimine etkisi, a)Fe (pH 5) ve b)Al (pH 6) (Süre: 60dk).

Şekil 5.9’da Al’ye ait spektrumda ise, Fe elektrota ait spektrumda olduğu gibi  $125 \text{ A/m}^2$ ’de absorbans eğrisi ham atık suyun da üzerindedir.  $250$ ,  $375$  ve  $500 \text{ A/m}^2$ ’deki spektrumlarda ise absorbansın azaldığı fakat, ham atık suda görülen pikin hala giderilmediği görülmektedir.



Şekil 5.8: EC'de Fe elektrot kullanılarak farklı akım yoğunluklarında arıtılan atık suların UV-vis spektrumları (pH 5, Süre: 60 dk).



Şekil 5.9: EC'de Al elektrot kullanılarak farklı akım yoğunluklarında arıtılan atık suların UV-vis spektrumları (pH 6, Süre: 60 dk).

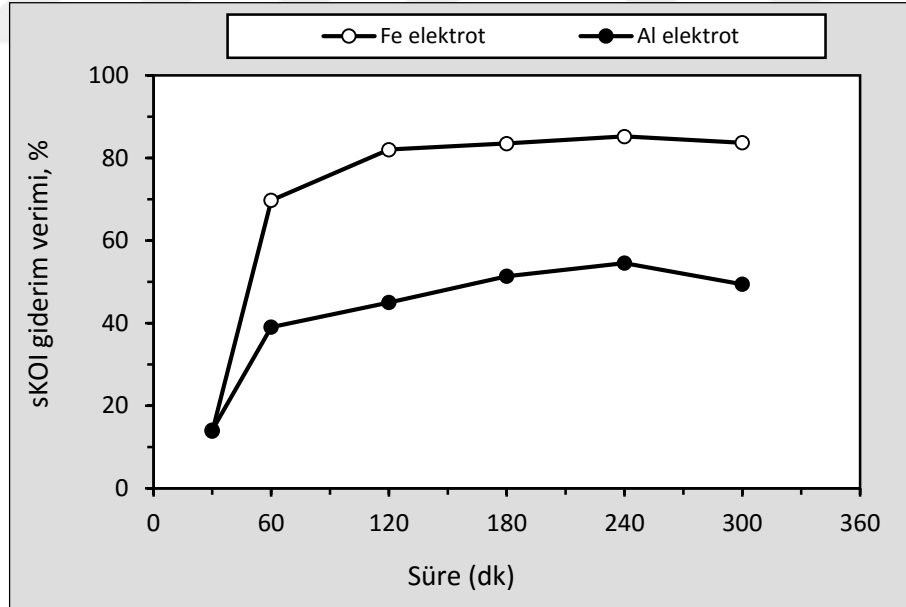
Fe ve Al elektrotlarda akım yoğunluğu değişimi, proses parametreleri açısından kıyaslandığında, Fe için ise  $250 \text{ A/m}^2$ 'nin Al için  $375 \text{ A/m}^2$ 'nin optimum değerler olduğu görülmektedir.

### 5.2.3. Çalışma Süresinin Etkisi

Fe ve Al elektrotlar için çalışma süresinin KOI ve renk giderim verimlerine etkisini belirlemek amacıyla, Fe elektrotlar için bulunan optimum çalışma şartları: pH 5 ve  $250 \text{ A/m}^2$  ve Al elektrotlar için bulunan optimum çalışma şartları pH 6 ve  $375 \text{ A/m}^2$ 'de 5 saat deneyler yürütülmüştür.

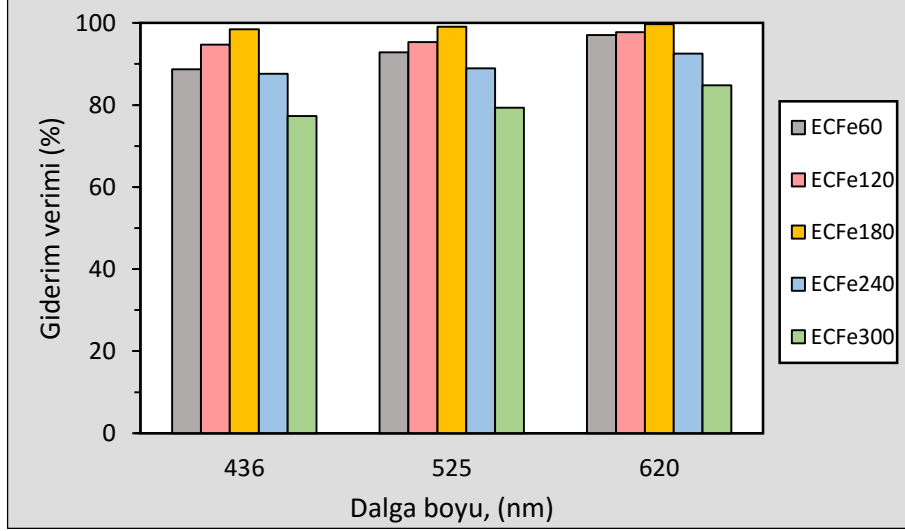
Şekil 5.10'da her iki elektrot kullanımında çalışma süresi ile KOI giderim veriminin ilişkisi görülmektedir. KOI gideriminde maksimum verime 240. dk'da %85 ile ulaşılmıştır. Fakat 120. dk ile 300. dk arasında KOI gideriminde etkileyici değişimler görülmemiştir. Giderim verimleri %82 ile %85 arasında değişmektedir. Al elektrot için ise KOI giderim verimleri zamanla artışa meyillidir. 30.dk ile 300.dk arasında KOI giderim verimleri %14 ile %55 arasında değişmektedir.

Şekil 5.11'de Fe elektrot kullanımında renk giderim veriminin 180.dk'da %100'e yaklaştıktan sonra azalmaya başladığı, Şekil 5.12'de ise Al elektrotlar kullanıldığında dalga boylarına göre farklılık göstermekle birlikte %90'ın üzerine çıktığı görülmektedir.

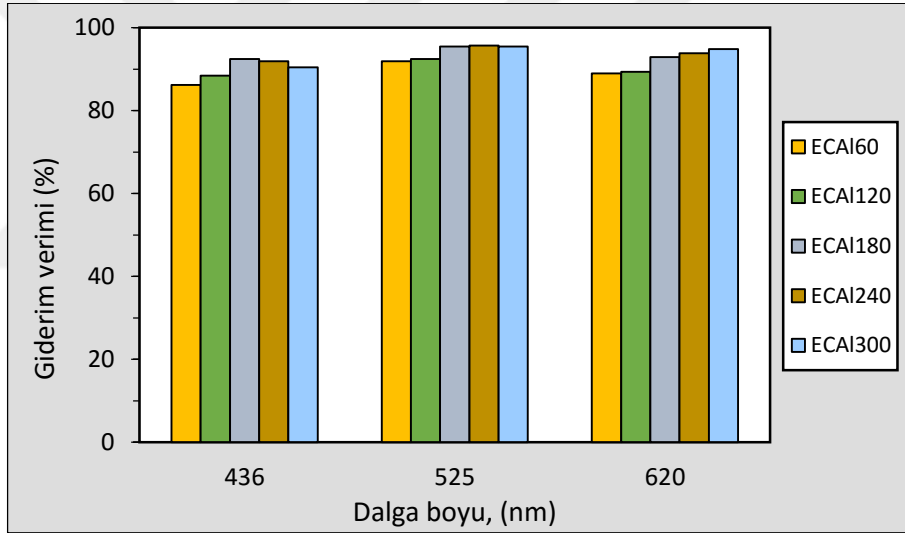


Şekil 5.10: Fe ve Al elektrot kullanımında EC süresinin sKOI giderim verimine etkisi.



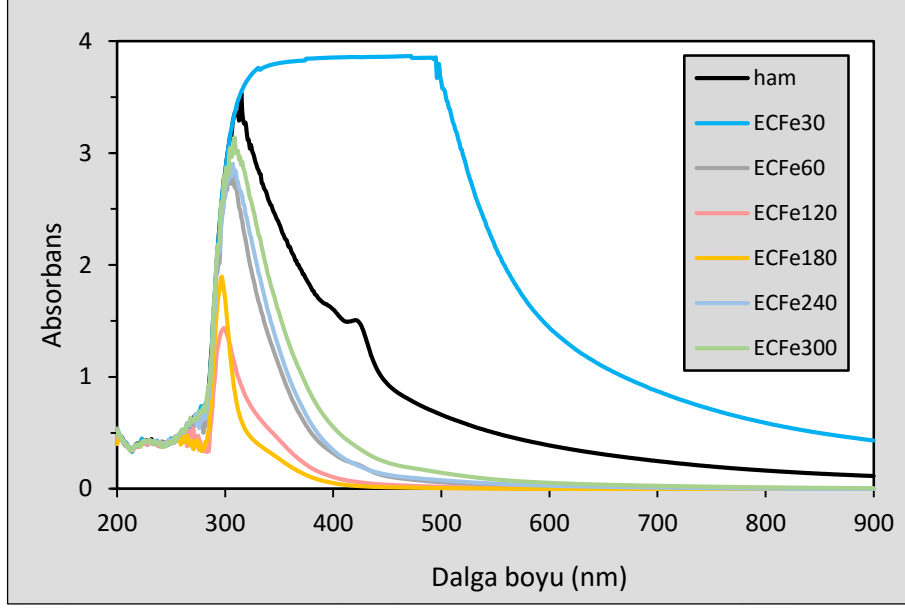


Şekil 5.11: EC’de Fe elektrotlar kullanıldığında sürenin renk giderim verimine etkisi (pH 5, Akım yoğunluğu:250 A/m<sup>2</sup>).

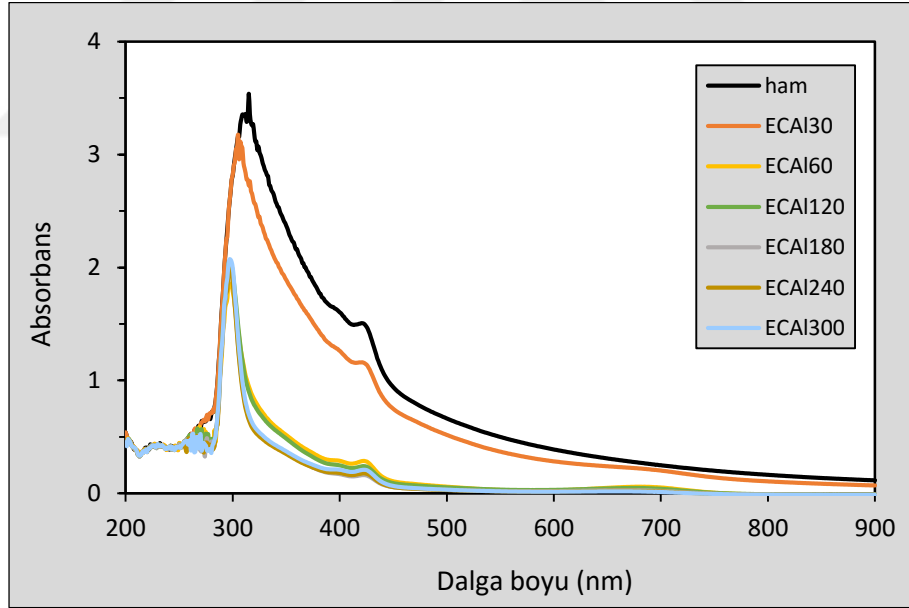


Şekil 5.12: EC’de Al elektrotlar kullanıldığında sürenin renk giderim verimine etkisi (pH 6, Akım yoğunluğu:375 A/m<sup>2</sup>).

Şekil 5.13 ve Şekil 5.14’de Fe ve Al kullanılarak arıtılan atık suların UV-vis. spektrumlarının zamanla değişimi görülmektedir. Al elektrot kullanımında 60.dk’dan sonra önemli bir değişiklik görülmezken, ECFe120 numunesine ait spektrumun absorbans eğrisinin diğerlerinin oldukça altında olduğu görülmektedir.



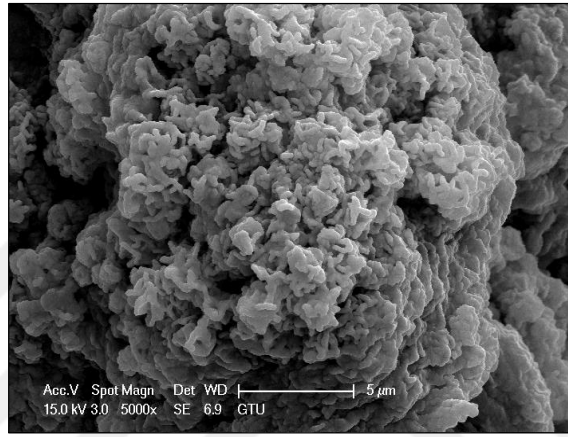
Şekil 5.13: EC'de Fe elektrotlar kullanıldığında elektrokoagülasyon süresine bağlı UV-vis. spektrumları (pH 5, Akım yoğunluğu:250 A/m<sup>2</sup>).



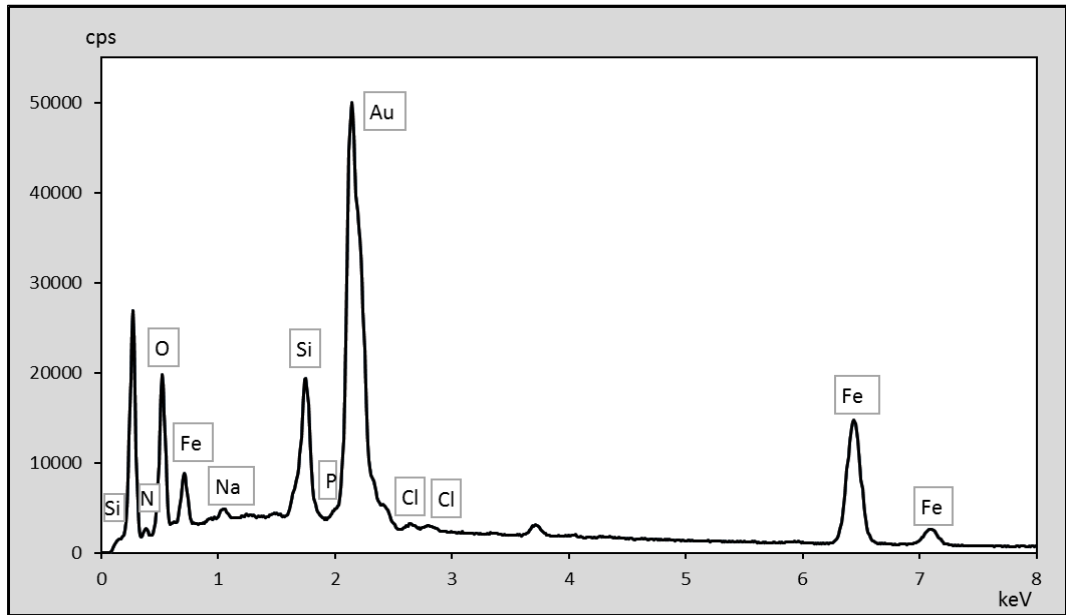
Şekil 5.14: EC'de Al elektrotlar kullanıldığında elektrokoagülasyon süresine bağlı UV-vis. spektrumları (pH 6, Akım yoğunluğu:375 A/m<sup>2</sup>).

Elektrokoagülasyonda çalışma süresinin renk ve KOI giderim verimi üzerine sonuçları incelendiğinde, Fe elektrotların pH 5 ve 250 A/m<sup>2</sup> şartlarında 120 dk çalışmasının, Al elektrotların ise pH 6 ve 375 A/m<sup>2</sup>'de 180 dk çalışmasının, bu tez kapsamında elde edilen optimum sonuçlar olduğu söylenebilir. Bu örneklerden alınan

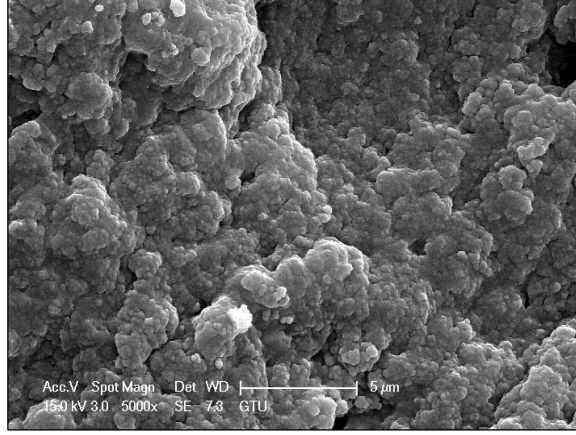
çamurların yapısını görüntülemek amacıyla elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri alınmıştır. Şekil 5.15 ve Şekil 5.17’de verilen görüntülerde elektrokoagülasyon sırasında oluşan topaklanmalar görülmektedir. Şekil 5.16 ve Şekil 5.18’de ise görüntüleme sırasında EDAX dedektörü ile enerji dağılım spektrumları (EDS) da saptanarak yapılan elementel analiz sonuçları bulunmaktadır. Her iki çamur analizinde de Si, S, C, O, Na, Mg, P ve Cl elementleri tespit edilmiştir. Ayrıca görülen altın (Au) piki, görüntüleme sırasında iletkenliği sağlamak için kullanılan altın kaplamadan kaynaklanmaktadır.



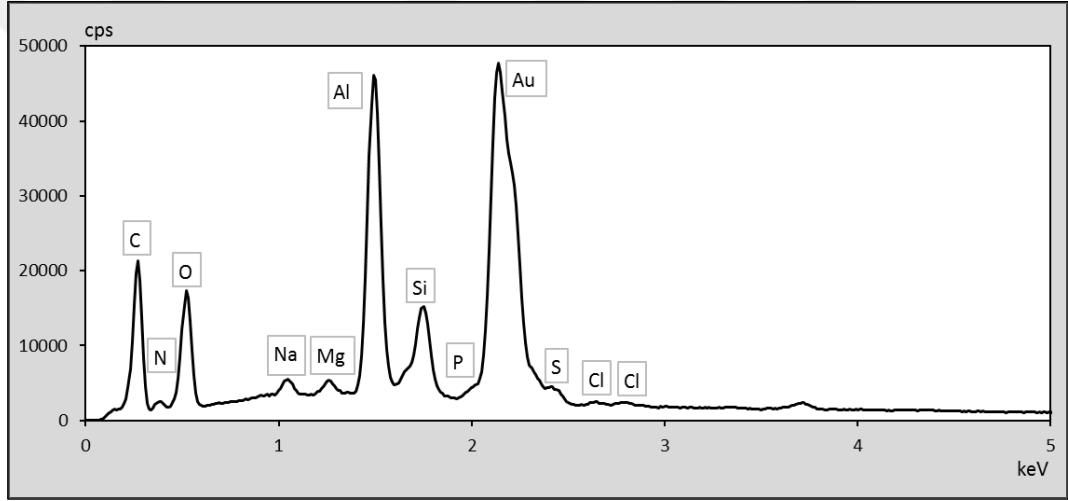
Şekil 5.15: Fe elektrot kullanımında üretilen elektrokoagülasyon çamuru SEM görüntüsü.



Şekil 5.16: Fe elektrot kullanımında üretilen elektrokoagülasyon çamurunun enerji dağılım spektrumu ile elementel analizi.



Şekil 5.17: Al elektrot kullanımında üretilen elektrokoagülasyon çamuru SEM görüntüsü.

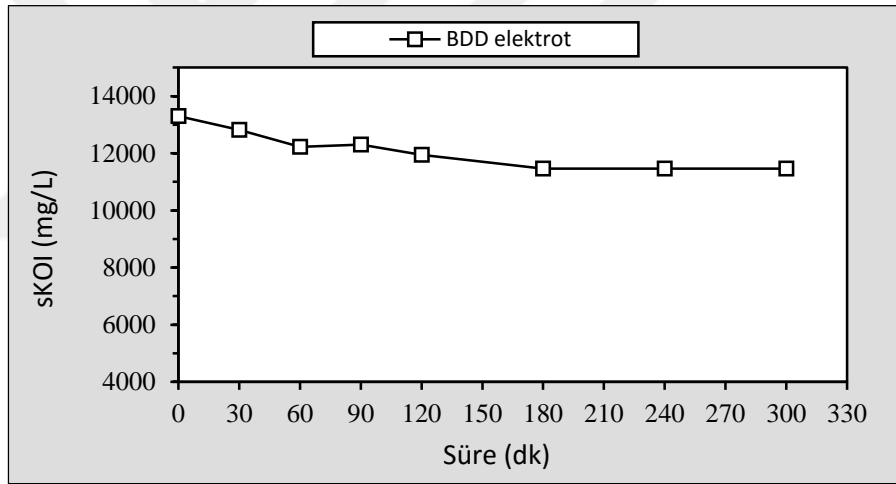


Şekil 5.18: Al elektrot kullanımında üretilen elektrokoagülasyon çamurunun enerji dağılım spektrumu ile elementel analizi.

Renk, akım yoğunluğu ve süre çalışmalarında elde edilen arıtım verimleri sonuçları karşılaştırıldığında en yüksek KOI ve renk giderim verimlerinin Fe elektrotlar ile sağlandığı görülmektedir. Fakat bu verimler de konteyner yıkama atık sularının deşarj standartlarına ulaşması için yeterli değildir. Bu sebeple, belirlenen bu şartlarda elektrokoagülasyon bir ön arıtım prosesi olarak belirlenip ardından elektrooksidasyon ile kombine ve hibrit çalışmaları yapılmıştır.

### 5.3. Elektrokoksasyon Prosesi

EC çalışmalarının tamamlanmasının ardından, EO prosesinin konteyner yıkama atık suyu arıtımındaki etkisini araştırmak üzere öncelikle başlangıç deneme çalışmaları yapılmıştır. Başlangıç çalışmaları pH 5 ve 250 A/m<sup>2</sup>'de 5 saat boyunca yapılmıştır. 120 dk'ya kadar her 30 dk'da, sonrasında 1'er saat aryla numuneler alınarak sKOI değişimi takip edilmiştir. Şekil 5.19 ve Tablo 5.3'de görüldüğü gibi, sadece EO prosesi uygulandığında, belirtilen şartlarda atık su sKOI'sinde belirgin bir düşüş görülmemiştir. Bu sebeple, EO prosesinin doğrudan ham atık suya uygulanması değil de önce EC uygulanarak ön arıtması yapılmış suya uygulanmasına karar verilmiştir. Optimum işletme parametreleri de kombine proses başlığı altında, EC uygulanan su üzerinde çalışılarak belirlenmiştir.



Şekil 5.19: EO'da işletme süresinin sKOI giderimindeki etkisi (Akım yoğunluğu 250 A/m<sup>2</sup>, başlangıç pH 5).

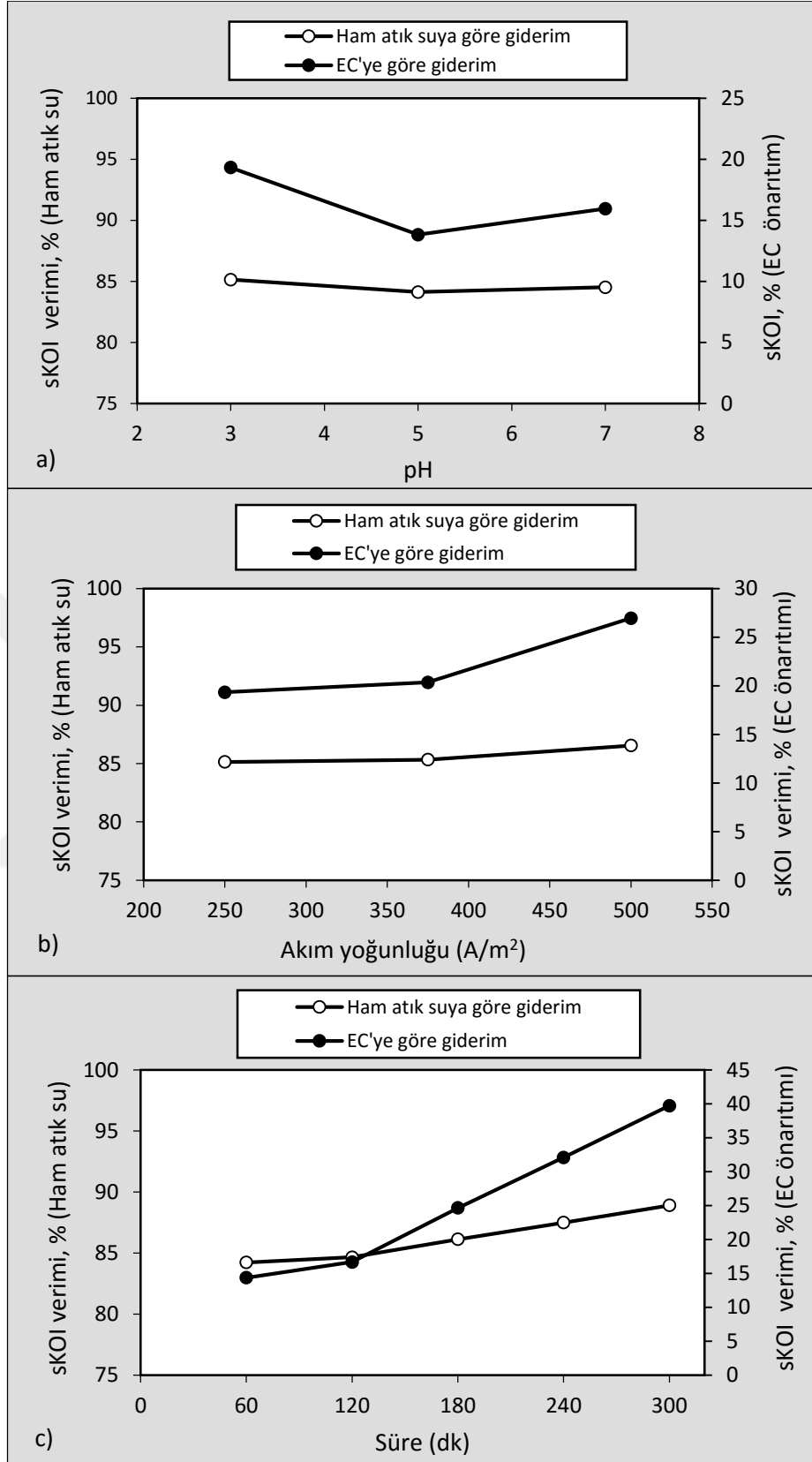
Tablo 5.3: EO'da işletme şartlarının sKOI değişimine etkisi.

Numune adı	pH	Akım yoğunluğu (A/m <sup>2</sup> )	Süre (dk)	sKOI (mg/L)	sKOI giderim (%)
EO1			30	12817	1
EO2			60	12221	6
EO3			90	12301	5
EO4	5	250	120	11944	8
EO5			180	11468	12
EO6			240	11460	12
EO7			300	11462	12

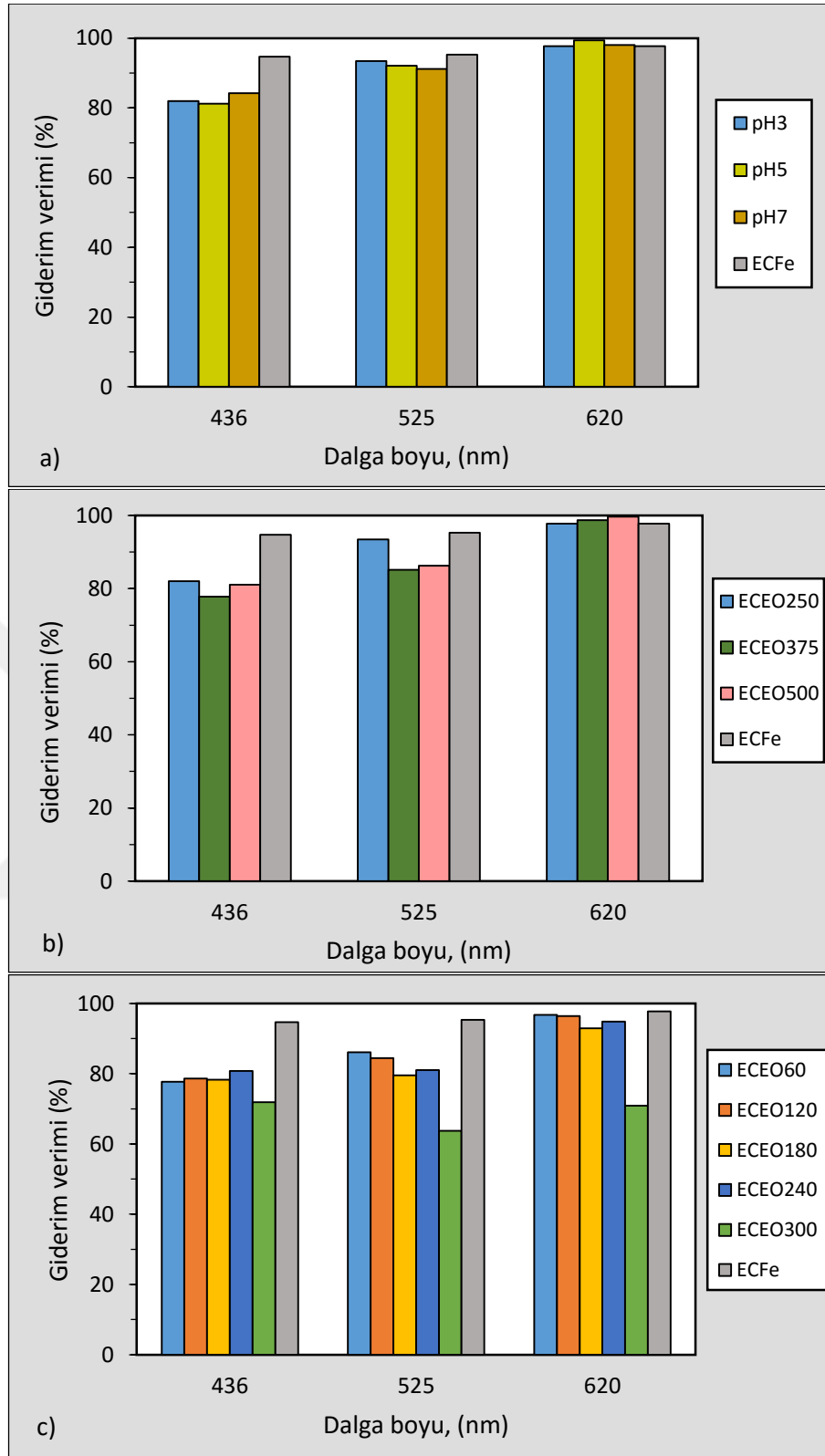
## 5.4. Kombine Proses

EC ve EO proseslerinin ardışık olarak uygulanmasıyla kombine proses kurulmuştur. EC ile en yüksek sKOI giderim verimi ve renk giderimi sağlanan şartlar olan pH 5, 250 A/m<sup>2</sup>'de 120 dk'da arıtılan suya EO prosesi uygulanarak sKOI ve renk giderimi izlenmiştir. EO prosesinde optimum işletme şartlarının bulunabilmesi için yeterli miktarda ham atık su elektrokoagülasyon ile arıtılarak sKOI değeri 2256±%2 mg/L'ye düşürülmüş stok atık su elde edilmiştir. Bu atık su başlangıç pH değeri; 3, 5 ve 7 olarak değiştirilerek 250 A/m<sup>2</sup>'de 1 saat EO çalıştırılmıştır. Burada belirlenen optimum pH ile 375 ve 500 A/m<sup>2</sup> akım yoğunluklarında çalışılarak, zaman çalışmasında devam edilecek akım yoğunluğu bulunmuştur.

Şekil 5.20 ve Şekil 5.21'de kombine proseste pH, akım yoğunluğu ve süre parametrelerinin sKOI ve renk giderim verimlerine etkisi görülmektedir. KOI giderim verimleri hem ham atık suya göre hem de EC ile ön arıtımı yapılmış atık suya göre verilmiştir. Şekil 5.20 (a)'da ham atık suya göre elde edilen verim sonuçları pH 3, 5 ve 7'de sırasıyla %85, %84 ve %85 iken, ön arıtımı yapılmış atık suya göre %19, %14 ve %16'dır. Şekil 5.21(a)'da verilen renk giderim verimi sonuçlarına göre pH 3, 5 ve 7'de her üç dalga boyunda hesaplanan verimler %80'nin üzerinde olmasına rağmen ECFe çalışması sonuçlarında elde edilen >%95 giderim veriminin üzerine çıkılamamıştır. Şekil 5.20 (a) ve Şekil 5.21 (a)'da elde edilen sonuçlara göre akım yoğunluğu çalışmasına pH 3'de devam edilmiştir. Şekil 5.20 (b)'de akım yoğunluğuna bağlı olarak KOI giderim verimleri ise 250, 375 ve 500 A/m<sup>2</sup>'de sırasıyla %85, %85 ve %87'dir. Renk gideriminde ise en yüksek verim 250 A/m<sup>2</sup>'de her üç dalga boyunda sırasıyla %82, %93 ve %98 olarak tespit edilmiştir (Şekil 5.21 (b)). Bu nedenle zaman çalışmaları 250 A/m<sup>2</sup> akım yoğunluğunda yürütülmüştür. Şekil 5.20 (c)'de ise KOI giderim veriminin zamana bağlı değişimi verilmiştir. KOI giderim veriminin zamanla artarak 300.dk'da en yüksek değerine ulaştığı (ham atık suya göre %89, ön arıtımı yapılan suya göre %40), görülmektedir. Fakat Şekil 5.21 (c)'de zamanla renk giderim veriminin %80'nin altına düşmeye başladığı, en yüksek renk giderim verimlerinin 60. dakikada 436, 525 ve 620 nm'lerde sırasıyla %81, %81 ve %95 olduğu gösterilmiştir.



Şekil 5.20: ECEO'da işletme parametrelerinin sKOI giderim verimine etkisi, a)pH, b)Akım yoğunluğu, c)Süre.

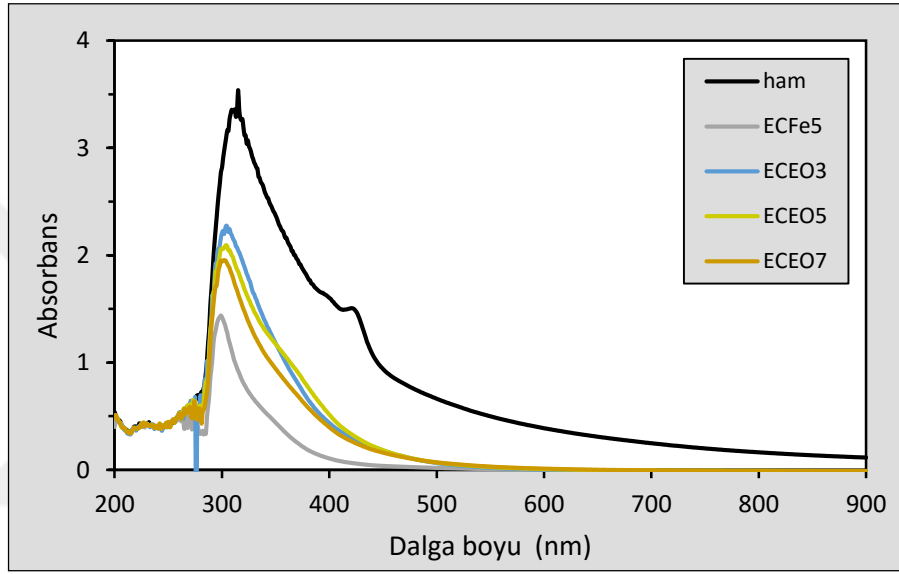


Şekil 5.21: ECEO’da işletme parametrelerinin renk giderim verimine etkisi, a)pH, b)Akım yoğunluğu, c)Süre.

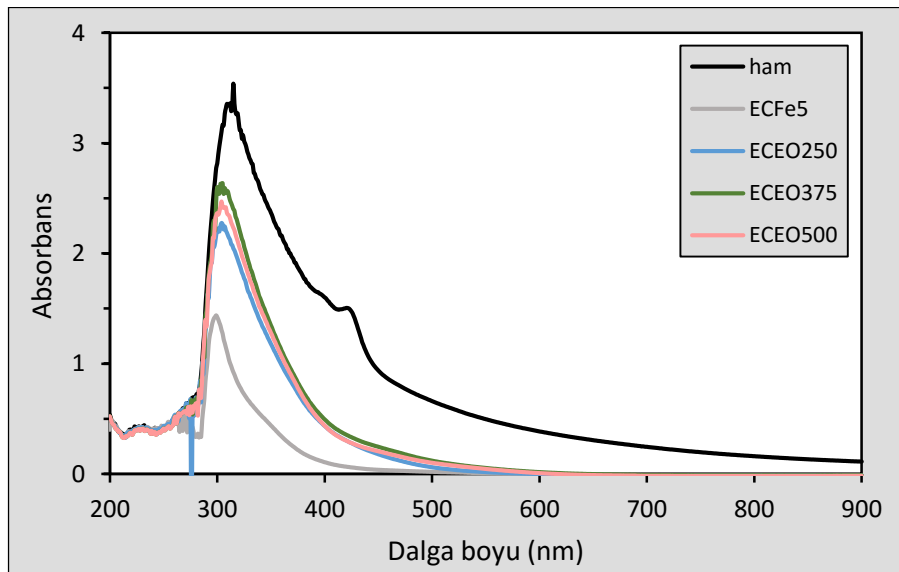


Şekil 5.21’de verilen pH, akım yoğunluğu ve zamana bağlı olarak elde edilen renk giderim verimleri grafiklerine göre de kombine proseste elde edilen giderim verimlerinin ECFe5 prosesinde elde edilen renk giderim verimi sonuçlarından düşük olduğu görülmektedir.

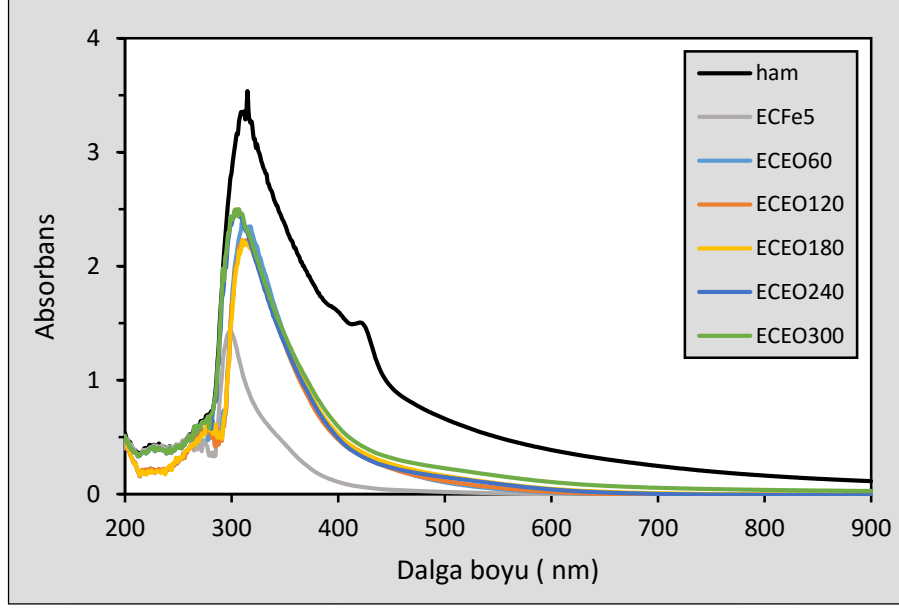
Şekil 5.22, Şekil 5.23 ve Şekil 5.24’de spektrum taramalarında da kombine prostesten çıkışta elde edilen eğrilerin prosese girişte elde edilenlerin üstünde olduğu görülmektedir. Şekil 5.24’deki UV spektrumlarında da oksidasyon süresinin çok etkili olmadığı görülmektedir.



Şekil 5.22: Kombine prosteste pH'ya bağlı UV-vis. Spektrumları.

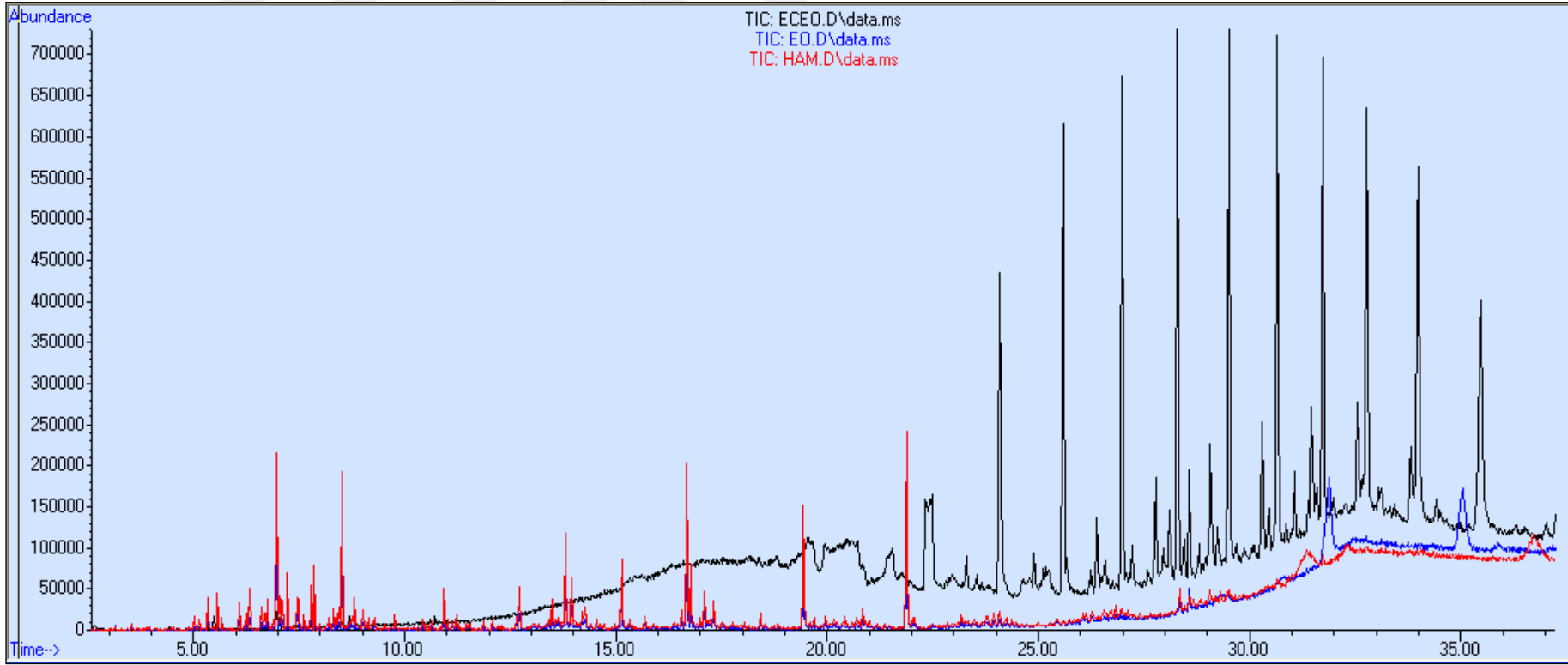


Şekil 5.23: Kombine prosteste akım yoğunluğuna bağlı UV-vis. Spektrumları.



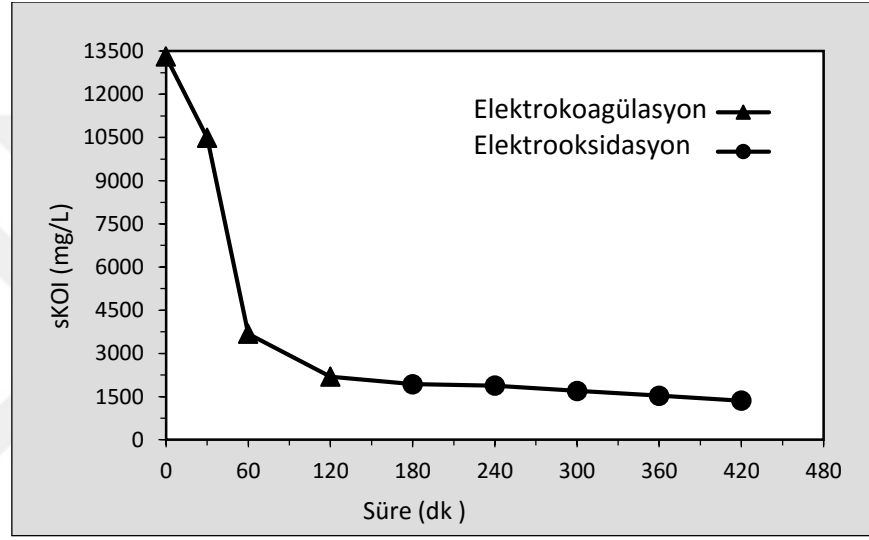
Şekil 5.24: Kombine proste oksidasyon süresine bağlı UV-vis. Spektrumları.

Şekil 5.25’de; uygulanan arıtım proseslerinin atık suyun kimyasal madde kompozisyonundaki değişimini izleyebilmek için yapılan GC-MS analiz sonuçları verilmiştir. Buna göre, ham atık suya doğrudan EO prosesi uygulandığında elde edilen sonuçların ham atık suyla birebir çakıştığı dolayısıyla atık su içeriğindeki kimyasal madde kompozisyonunun değişmediği görülmektedir. Bu durumun Şekil 5.19’da verilen EO’nun ham atık suda KOI gideriminde etkili olmaması sonucuyla da tutarlı olduğu söylenebilir. Kombine çalışmasından sonra yapılan analiz sonuçlarına göre ise ham atık suda ilk 20 dakikada tespit edilen Tablo 5.2’de sıralanan maddelerin giderildiği fakat bu süreden sonra yeni piklerin oluşmaya başladığı görülmektedir. Bunlar yoğunlukla Cyclododecasiloxane (22,33, 35,47. dk) ve Iron monocarbonyl (24,08, 26,98, 29,50, 30,65, 32,77. dk) pikleridir. Cyclododecasiloxane ( $C_{24}H_{72}O_{12}Si_{12}$ )’nın ham atık suda bulunan Decamethylcyclopentasiloxane ( $C_{10}H_{30}O_5Si_5$ )’ndan türediği düşünülmektedir.



Şekil 5.25: Ham atık su ile EO ve ECEO prosesleri çıkış sularının GC-MS’de karşılaştırılması.

Kombine proses sonuçlarına göre, pH 5'te 250 A/m<sup>2</sup>'de 2 saat elektrokoagülasyon prosesi sonrası çıkış suyunun pH'ı 3'e ayarlanarak 250 A/m<sup>2</sup>'de 300 dk elektrooksidasyon uygulanması ile maksimum %89 sKOI giderim verimi elde edilmiştir. Kombine proste KOI gideriminin zamana bağlı değişimi Şekil 5.26'da verilmiştir. Buna göre, sKOI giderim veriminin EO süresinin artışı çok fazla değişmediği fakat Şekil 5.21 (c)'de görüldüğü gibi renk giderim veriminin zamanla azaldığı tespit edilmiştir. Bu durumda EO optimum operasyon süresi 60 dakika olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.26: Kombine proste zamana bağlı KOI giderim değişimi (EC: pH 5, 250 A/m<sup>2</sup>, ve EO: pH 3, 250 A/m<sup>2</sup>).

#### 5.4.1. Kombine Prosesin Enerji Tüketimi

EC'de optimum şartlarda tüketilen enerjinin Şekil 5.2 (d)'ye göre 3,33 kWh/kg KOI olduğu belirtilmişti. Sadece 60 dakika EO süresince tüketilen enerji ise 37,07 kWh/kg giderilen KOI olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, [47] çalışmasında %89 KOI giderim verimi elde edilirken tüketilen 0,02 kWh/g ile benzer iken, %99,7 KOI giderim verimine ulaşılan [48] çalışmasında tüketilen 0,112 kWh'in oldukça altındadır. Enerji tüketimlerinin hesaplanmasında işletme süresi ve uygulanan akım parametrelerinin kullanıldığı düşünüldüğünde farklı atık su türlerinin arıtımında tüketilen enerji miktarlarının farklı olması olasıdır. Sonuç olarak kombine sistem için tüketilen enerji miktarı toplamda 40,4 kWh/kg KOI'dir.

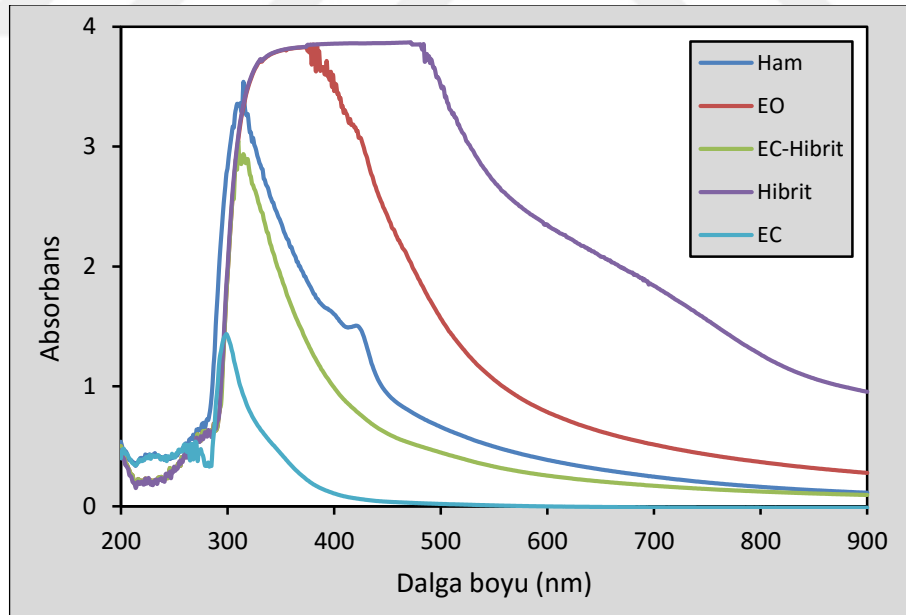
## 5.5. Hibrit Proses

Hibrit proses çalışması, EC ile ön arıtımı yapılan suda ve ham atık suda olmak üzere iki farklı şekilde yapılmıştır.

pH5, 250 A/m<sup>2</sup>'de 120 dk boyunca yürütülen EC'de sKOI'si 2256±%2 mg/L'ye düşürülen suya elektrokimyasal reaktörde BDD ve Fe elektrotların anot, diğer Fe elektrotun ise katot olacak şekilde bağlanmasıyla hibrit proses uygulanmıştır. EC sonrası pH'ı 9,4 olan suyun pH'ı hibrit proses öncesi 5'e düşürülmüştür. Akım yoğunluğu 250 A/m<sup>2</sup>'ye ayarlanarak 1 saat çalışılmıştır. Aynı şekilde doğrudan ham atık suya hibrit proses uygulandığında da pH'ı 11,5 olan atık suyun pH'ı 5'e ayarlanmıştır.

Şekil 5.27'de ham atık su, EC sonrası, EC sonrası hibrit (EC-Hibrit) ve doğrudan ham suya hibrit çalışmaları (Hibrit) sonrası elde edilen spektrum taramaları görülmektedir.

EC sonrası uygulanan hibrit prosesle ham atık suyun sKOI'si %85 verimle, doğrudan ham atık suya uygulandığında ise %18 verimle giderilmiştir.



Şekil 5.27: Hibrit proses çıkış atık suyunun karşılaştırmalı UV-vis spektrumu.

## 5.6. EC, EO, ECEO ve Hibrit Çalışmalarında Elde Edilen Sonuçların Karşılaştırılması

Deneysel çalışmalar süresince uygulanan proseslerin atık suyun KOI ve renk giderim verimleri üzerindeki etkisini karşılaştırabilmek amacıyla sonuçlar Tablo 5.4'de özetlenmiştir. Sonuç olarak, ECEO kombine ve EC-Hibrit proseslerinde sKOI giderim verimi açısından etkileyici bir farklılık olmamasına rağmen, renk parametresinin giderim veriminin hibrit sistemde düşmeye başladığı görülmektedir. Bu sebeple, sKOI giderim veriminin en iyi olduğu prosesin atık su sKOI'sinin 1900 mg/L seviyesine düşürüldüğü ECEO kombine prosesi olduğunu söyleyebiliriz.

Elde edilen sKOI giderim veriminin (%84) endüstriyel atık suların kombine EC-EO prosesiyle artırıldığı [42] (>%99), [48] (%99,7) ve [47] (%89) çalışmalarında elde edilen verimlerden az olmasının sebebi, konteyner yıkama atık suyunda bulunan organik bileşiklerin, proses sırasında daha zor kompleks bileşikler oluşturmaya başlamasıyla açıklanabilir. Ayrıca EO prosesinde giderim veriminin Tablo 3.4'de özetlenen [36], [38], [39], [41] çalışmalarında elde edilmiş giderim verimlerinden (>%70) düşük olması, ortamda radikal sönmümlendiriciler bulunması ile ilişkilendirilebilmektedir. EO sırasında üretilen serbest .OH radikalleri birçok kirletici türünün parçalanmasında etkili iken bazı türlerin .OH radikallerini tüketiyor olması sebebiyle kirletici giderim veriminin düştüğü bilinmektedir [56].

Tablo 5.4: Deneysel çalışmalarda elde edilen optimum proses şartlarında sKOI ve renk giderim verimleri.

Numune adı	pH	Akım yoğunluğu (A/m <sup>2</sup> )	Süre (dk)	sKOI giderim (%)	Renk giderim (%)		
					$\lambda_{436}$	$\lambda_{525}$	$\lambda_{620}$
ECFe	5	250	120	82	95	95	98
ECAI	6	375	180	51	92	95	93
ECEO	3	250	60	84	95	95	98
EC-Hibrit	5	250	60	85	82	82	86
Hibrit	5	250	60	18	- <sup>2</sup>	- <sup>2</sup>	- <sup>2</sup>

<sup>2</sup> Proses sonrası reaktörden çıkış suyunun absorbans değeri giriş değerinden büyük olduğu için giderim verimi hesaplanamamıştır.

## 6. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında konteyner yıkama atık sularının arıtılmasında elektrokimyasal yöntemlerden, elektrokoagülasyon ve elektrooksidasyon proseslerinin tek tek, kombine ve hibrit olarak kullanılması araştırılmıştır.

Dilovası Organize Sanayi Bölgesi'nde bulunan bir geri dönüşüm tesisinden alınan atık suyun sKOI'si  $12,74 \pm 5$  mg/L'dir ve içeriğindeki kimyasal madde kompozisyonu, yüzey aktif maddeler ve kozmetik sektöründe kullanılan kimyasal maddelerden oluşmaktadır.

Elektrokimyasal arıtım proseslerinde, atık su pH'ı, akım yoğunluğu ve çalışma süresinin; KOI ve renk giderim verimlerine, çamur oluşumuna, elektrot tüketimine ve enerji tüketimine etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar proseslere göre sınıflandırılarak verilecektir.

- Elektrokoagülasyon çalışmalarında Fe ve Al elektrotlar kullanılmıştır. Fe elektrotlar ile sKOI gideriminin; pH 5,  $250 \text{ A/m}^2$  ve 2 saat işletme süresinde %82 ile maksimum değere ulaştığı görülmüştür. Al elektrotlar kullanıldığında ise maksimum sKOI gideriminin (%51); pH 6,  $375 \text{ A/m}^2$  ve 180 dakika işletme şartlarında sağlandığı belirlenmiştir. Maksimum KOI giderim veriminin görüldüğü işletme şartlarında elektrot tüketimi Al için Fe'e göre daha az iken, enerji tüketiminin Fe elektrot kullanımında daha az olduğu görülmüştür. Ayrıca renk giderim verimleri her iki elektrot için de %95'in üzerindedir. Örneklerin UV-vis spektrumlarında Fe elektrot kullanıldığında ham atık suda bulunan piklerin giderilmeye başladığı, fakat Al elektrot kullanımında absorbans değerleri azalmasına rağmen piklerin giderilemediği belirlenmiştir. Renk, akım yoğunluğu ve süre çalışmalarının arıtım verimleri karşılaştırıldığında en yüksek KOI ve renk giderim verimlerinin Fe elektrotlar ile sağlandığı görülmüştür.

- Elektrooksidasyon çalışmalarında BDD anot kullanılarak ham atık suda yapılan başlangıç çalışmalarında sKOI gideriminin verimli gerçekleşmediği tespit edilmiştir. Bu nedenle oksidasyon çalışmaları elektrokoagülasyonda belirlenen optimum şartlarda ön arıtımı yapılmış atık su ile yürütülmüştür.

- Kombine proses çalışmalarında, ön arıtımı EC ile optimum şartlarda yapılan atık suda pH 3-7 aralığında elektrooksidasyon çalışılmıştır. Elde edilen maksimum sKOI giderimi; pH 3, 250 A/m<sup>2</sup> ve 1 saat şartlarında %85'dir. Elektrooksidasyon süresi belirleme çalışmalarında sKOI giderim veriminin zamanla arttığı, renk giderim veriminin ise zamanla azalmaya başladığı, UV-vis taramalarında da oksidasyon süresinin çok etkili olmadığı görülmüştür. GC-MS analiz sonuçlarına göre ham atık suya doğrudan EO prosesi uygulandığında atık su içeriğindeki kimyasal madde kompozisyonunun değişmediği, EC ile ön arıtılmış atık suda ise birçok yüzey aktif madde ve kozmetik kimyasallarının giderildiği bunun yerine kompleks bileşiklerin oluşmaya başladığı görülmüştür. pH 5'te 250 A/m<sup>2</sup>'de 2 saat elektrokoagülasyon prosesi sonrası çıkış suyunun pH'ı 3'e ayarlanarak 250 A/m<sup>2</sup>'de 60 dk elektrooksidasyon uygulanması ile maksimum %84 sKOI giderim verimi elde edilmiştir.
- Hibrit proses çalışması, EC ile ön arıtımı yapılan suda ve ham atık suda olmak üzere iki farklı şekilde yapılmıştır. EC sonrası uygulanan hibrit prosesle ham atık suyun sKOI'si %85 verimle, doğrudan ham atık suya uygulandığında sKOI'nin %18 verimle giderildiği görülmüştür.

Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar yeni araştırma sorularını da gündeme getirilmiştir. Kimyasal madde kompozisyonda türeyen yeni bileşenlerin giderilmesi için farklı proses şartlarında denemeler yapılabilir. Hibrit prosesin de işletme şartlarının etkisini belirlemek amacıyla daha detaylı çalışılması daha yüksek giderim verimlerinin elde edilmesini sağlayabilir. Ayrıca elektrokimyasal yöntemler ile kimyasal çöktürme yöntemlerinin birlikte kullanılmasının da arıtma verimine etkisi araştırılabilir.



## KAYNAKLAR

- [1] Web 1, (2016), <http://www.dincatik.com/>, (Erişim Tarihi: 16/06/2016).
- [2] Chen G., (2004), “Electrochemical technologies in wastewater treatment”, *Separation and Purification Technology*, 38 (1), 11-41.
- [3] Bouhezila F., Hariti M., Lounici H., Mameri N., (2011), “Treatment of the OUED SMAR town landfill leachate by an electrochemical reactor”, *Desalination*, 280 (1), 347-353.
- [4] Mook W., Aroua M., Issabayeva G., (2014), “Prospective applications of renewable energy based electrochemical systems in wastewater treatment: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 36-46.
- [5] Pulkka S., Martikainen M., Bhatnagar A., Sillanpää M., (2014), “Electrochemical methods for the removal of anionic contaminants from water—A review”, *Separation and purification Technology*, 132, 252-271.
- [6] Liu H., Zhao X., Qu J. (2010), “Electrocoagulation in water treatment”. In: C. Comminellis, G. Chen Editors, “Electrochemistry for the Environment”, Springer.
- [7] Vepsäläinen M., (2012), “Electrocoagulation in the treatment of industrial waters and wastewaters”, Doktora Tezi, VTT Technical Research Centre of Finland.
- [8] Janpoor F., Torabian A., Khatibikamal V., (2011), “Treatment of laundry waste-water by electrocoagulation”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86 (8), 1113-1120.
- [9] Duan J., Gregory J., (2003), “Coagulation by hydrolysing metal salts”, *Advances in colloid and interface science*, 100, 475-502.
- [10] Mollah M. Y. A., Schennach R., Parga J. R., Cocke D. L., (2001), “Electrocoagulation (EC)—science and applications”, *Journal of hazardous materials*, 84 (1), 29-41.
- [11] Önder E., Koparal A. S., Ögütveren Ü. B., (2007), “An alternative method for the removal of surfactants from water: electrochemical coagulation”, *Separation and purification Technology*, 52 (3), 527-532.
- [12] Wang C.-T., Chou W.-L., Kuo Y.-M., (2009), “Removal of COD from laundry wastewater by electrocoagulation/electroflotation”, *Journal of hazardous materials*, 164 (1), 81-86.
- [13] Aswathy P., Gandhimathi R., Ramesh S., Nidheesh P., (2016), “Removal of organics from bilge water by batch electrocoagulation process”, *Separation and purification Technology*, 159, 108-115.

- [14] Kara S., (2013), "Treatment of transport container washing wastewater by electrocoagulation", *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 32 (2), 249-256.
- [15] Kobya M., Demirbas E., Akyol A., (2009), "Electrochemical treatment and operating cost analysis of textile wastewater using sacrificial iron electrodes", *Water Science and Technology*, 60 (9), 2261.
- [16] Hamdan S. S., El-Naas M. H., (2014), "An electrocoagulation column (ECC) for groundwater purification", *Journal of Water Process Engineering*, 4, 25-30.
- [17] Gatsios E., Hahladakis J. N., Gidarakos E., (2015), "Optimization of electrocoagulation (EC) process for the purification of a real industrial wastewater from toxic metals", *Journal of environmental management*, 154, 117-127.
- [18] Nguyen D. D., Ngo H. H., Guo W., Nguyen T. T., Chang S. W., Jang A., Yoon Y. S., (2016), "Can electrocoagulation process be an appropriate technology for phosphorus removal from municipal wastewater?", *Science of The Total Environment*, 563, 549-556.
- [19] Makwana A. R., Ahammed M. M., (2016), "Continuous electrocoagulation process for the post-treatment of anaerobically treated municipal wastewater", *Process Safety and Environmental Protection*, 102, 724-733.
- [20] Guzmán A., Nava J. L., Coreño O., Rodríguez I., Gutiérrez S., (2016), "Arsenic and fluoride removal from groundwater by electrocoagulation using a continuous filter-press reactor", *Chemosphere*, 144, 2113-2120.
- [21] Kuokkanen V., Kuokkanen T., Rämö J., Lassi U., Roininen J., (2015), "Removal of phosphate from wastewaters for further utilization using electrocoagulation with hybrid electrodes—Techno-economic studies", *Journal of Water Process Engineering*, 8, e50-e57.
- [22] Chiang L.-C., Chang J.-E., Wen T.-C., (1995), "Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate", *Water Research*, 29 (2), 671-678.
- [23] Bashir M. J. K., Lim J.-W., Aziz S. Q., Abu Amr S. S. (2014), "Electrochemical Oxidation Process Contribution in Remediating Complicated Wastewaters". In: H. A. Aziz and A. Mojiri, Editors, "Wastewater Engineering: Advanced Wastewater Treatment Systems", *International Journal of Science and Research Books*.
- [24] Drogui P., Blais J.-F., Mercier G., (2007), "Review of electrochemical technologies for environmental applications", *Recent patents on engineering*, 1 (3), 257-272.
- [25] Panizza M. (2010), "Importance of electrode material in the electrochemical treatment of wastewater containing organic pollutants". In: C. Comminellis, G. Chen Editors, "Electrochemistry for the Environment", Springer.

- [26] Polcaro A. M., Mascia M., Palmas S., Vacca A. (2010), "Case studies in the electrochemical treatment of wastewater containing organic pollutants using BDD". In: C. Comninellis, G. Chen Editors, "Electrochemistry for the Environment", Springer.
- [27] Peralta-Hernández J., Méndez-Tovar M., Guerra-Sánchez R., Martínez-Huitle C., Nava J., (2011), "A brief review on environmental application of boron doped diamond electrodes as a new way for electrochemical incineration of synthetic dyes", *International Journal of Electrochemistry*, 2012, 1-19.
- [28] Ün Ü. T., Koparal A. S., Ögütveren Ü. B., (2009), "Hybrid processes for the treatment of cattle-slaughterhouse wastewater using aluminum and iron electrodes", *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2), 580-586.
- [29] Andrade L. S., Tasso T. T., da Silva D. L., Rocha-Filho R. C., Bocchi N., Biaggio S. R., (2009), "On the performances of lead dioxide and boron-doped diamond electrodes in the anodic oxidation of simulated wastewater containing the Reactive Orange 16 dye", *Electrochimica Acta*, 54 (7), 2024-2030.
- [30] Brillas E., Sirés I., Arias C., Cabot P. L., Centellas F., Rodríguez R. M., Garrido J. A., (2005), "Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode", *Chemosphere*, 58 (4), 399-406.
- [31] Zhu X., Ni J., Lai P., (2009), "Advanced treatment of biologically pretreated coking wastewater by electrochemical oxidation using boron-doped diamond electrodes", *Water Research*, 43 (17), 4347-4355.
- [32] Cabeza A., Urtiaga A., Rivero M.-J., Ortiz I., (2007), "Ammonium removal from landfill leachate by anodic oxidation", *Journal of Hazardous Materials*, 144 (3), 715-719.
- [33] Lissens G., Pieters J., Verhaege M., Pinoy L., Verstraete W., (2003), "Electrochemical degradation of surfactants by intermediates of water discharge at carbon-based electrodes", *Electrochimica Acta*, 48 (12), 1655-1663.
- [34] Barrios J., Becerril E., De Leon C., Barrera-Diaz C., Jimenez B., (2015), "Electrooxidation treatment for removal of emerging pollutants in wastewater sludge", *Fuel*, 149, 26-33.
- [35] Louhichi B., Ahmadi M., Bensalah N., Gadri A., Rodrigo M., (2008), "Electrochemical degradation of an anionic surfactant on boron-doped diamond anodes", *Journal of hazardous materials*, 158 (2), 430-437.
- [36] Panizza M., Delucchi M., Cerisola G., (2005), "Electrochemical degradation of anionic surfactants", *Journal of Applied Electrochemistry*, 35 (4), 357-361.
- [37] Panizza M., Kapalka A., Comninellis C., (2008), "Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis", *Electrochimica Acta*, 53 (5), 2289-2295.

- [38] Weiss E., Groenen-Serrano K., Savall A., (2006), "Electrochemical degradation of sodium dodecylbenzene sulfonate on boron doped diamond and lead dioxide anodes", *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 9 (3), 249.
- [39] Koparal A. S., Önder E., Öütveren Ü. B., (2006), "Removal of linear alkylbenzene sulfonate from a model solution by continuous electrochemical oxidation", *Desalination*, 197 (1), 262-272.
- [40] Thiam A., Sirés I., Garrido J. A., Rodríguez R. M., Brillas E., (2015), "Effect of anions on electrochemical degradation of azo dye Carmoisine (Acid Red 14) using a BDD anode and air-diffusion cathode", *Separation and Purification Technology*, 140, 43-52.
- [41] Barndok H., Hermosilla D., Cortijo L., Torres E., Blanco Á., (2014), "Electrooxidation of industrial wastewater containing 1, 4-dioxane in the presence of different salts", *Environmental Science and Pollution Research*, 21 (8), 5701-5712.
- [42] Linares-Hernández I., Barrera-Díaz C., Bilyeu B., Juárez-GarcíaRojas P., Campos-Medina E., (2010), "A combined electrocoagulation–electrooxidation treatment for industrial wastewater", *Journal of Hazardous Materials*, 175 (1), 688-694.
- [43] Bazrafshan E., KordMostafapoor F., Soori M. M., Mahvi A. H., (2012), "Application of combined chemical coagulation and electrocoagulation process to carwash wastewater treatment", *Fresen Environ Bull*, 21 (9a), 2694-2701.
- [44] Dagher R., Drogui P., François Blais J., Mercier G., (2012), "Hybrid process combining electrocoagulation and electro-oxidation processes for the treatment of restaurant wastewaters", *Journal of Environmental Engineering*, 138 (11), 1146-1156.
- [45] Asaithambi P., Aziz A. R. A., Daud W. M. A. B. W., (2016), "Integrated ozone—electrocoagulation process for the removal of pollutant from industrial effluent: Optimization through response surface methodology", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 105, 92-102.
- [46] Zhao X., Zhang B., Liu H., Qu J., (2010), "Removal of arsenite by simultaneous electro-oxidation and electro-coagulation process", *Journal of Hazardous Materials*, 184 (1), 472-476.
- [47] Raju G. B., Karuppiyah M. T., Latha S., Parvathy S., Prabhakar S., (2008), "Treatment of wastewater from synthetic textile industry by electrocoagulation–electrooxidation", *Chemical Engineering Journal*, 144 (1), 51-58.
- [48] García-García A., Martínez-Miranda V., Martínez-Cienfuegos I. G., Almazán-Sánchez P. T., Castañeda-Juárez M., Linares-Hernández I., (2015), "Industrial wastewater treatment by electrocoagulation–electrooxidation processes powered by solar cells", *Fuel*, 149, 46-54.

- [49] Web 2, (2016), <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/29096> (Erişim Tarihi: 15/06/2016).
- [50] Web 3, (2016), <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/10913>, (Erişim Tarihi: 15/06/2016).
- [51] Web 4, (2016), <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/8182>, (Erişim Tarihi: 15/06/2016).
- [52] Web 5, (2016), <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3893>, (Erişim Tarihi: 15/06/2016).
- [53] Web 6, (2016), <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/996>, (Erişim Tarihi: 15/06/2016).
- [54] Web 7, (2016), <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6422>, (Erişim Tarihi: 15/06/2016).
- [55] Web 8, (2016), <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/8217>, (Erişim Tarihi: 15/06/2016).
- [56] Lindsey M. E., Tarr M. A., (2000), "Inhibition of hydroxyl radical reaction with aromatics by dissolved natural organic matter", Environmental Science & Technology, 34 (3), 444-449.

## ÖZGEÇMİŞ

Tülin Yılmaz NAYIR 1988 yılında İstanbul'da doğdu. 2006 yılında başladığı Yıldız Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden 2010 yılında ve 2007 yılında başladığı Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2011 yılında mezun olarak 2012 yılında aynı üniversitenin Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başlamış ve 2014 yılında mezun olmuştur. 2015 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladığından bu yana Gebze Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.

