

**SİNTİNE SUYUNUN ELEKTROKİMYASAL
YÖNTEMLE ARITIMININ ARAŞTIRILMASI**

KAHRAMAN ARTUT

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MERSİN

HAZİRAN - 2008

**SİNTİNE SUYUNUN ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLERLE
ARITIMININ ARAŞTIRILMASI**

KAHRAMAN ARTUT

**Mersin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Kimya Mühendisliği
Ana Bilim Dalı**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Tez Danışmanı
Yrd. Doç. Dr. Bahadır K. KÖRBAHTİ**

**MERSİN
HAZİRAN - 2008**

Bu tezin gerek bilimsel içerik, gerekse elde edilen sonuçlar açısından tüm gerekleri sağladığı kanaatine ulaşan ve aşağıda imzaları bulunan biz jüri üyeleri, sunulan tezi oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul ediyoruz.

Tez Danışmanı
Yrd. Doç. Dr. Bahadır K. KÖRBAHTİ

Jüri Üyesi
Prof. Dr. Ayla ÖZER

Jüri Üyesi
Prof. Dr. H. İbrahim EKİZ

Bu tezin Fen Bilimleri Enstitüsü yazım kurallarına uygun olarak yazıldığı Enstitü Yönetim Kurulu'nun/...../.....tarih ve/..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mahir TURHAN
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

ÖZ

Sintine, geminin makine ve kazanlarının bulunduğu bölümün ve su kesiminin altında kalan, makine ve kazan dairelerinden sızan yakıt ve yağlar ile gemi içinde atılan suların toplandığı, geminin iç kısmıdır.

Bu tezde gemilerde üretilen çok değişken bileşime sahip ve iletkenliği yüksek sintine suyunun elektrokimyasal oksidasyonla arıtımı hedeflenmiştir. Çalışma süresince taze ve standart sintine suyunun sağlanabilmesi için sintine suyu gerçek bileşimleri ile laboratuvarımızda sentetik olarak hazırlanmıştır. Gerçekleştirilen deneylerde elektrot tipi ve elektrot yüzey alanı belirlenmiş; sintine suyu oranı, deniz suyu/tatlı su karışım oranı, akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığı işletim parametrelerinin elektrokimyasal oksidasyon üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Elde edilen veriler cevap yüzey yöntemi uygulanarak optimize edilmiştir. Optimum koşullarda reaksiyon kinetiği belirlenmiştir. Çalışmada sintine suyunun sürekli beslemeli elektrokimyasal kolon reaktörde arıtılması başarıyla sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Sintine suyu, elektrokimyasal atıksu arıtımı, Pt/Ir elektrot, reaksiyon kinetiği, cevap yüzey yöntemi (RSM).

ABSTRACT

Bilge, is the lowest inner part of the ship's hull below the engine room and boilers below the waterline where any water frequently contaminated with oil, fuel and other lubricants from the engine room in the hull collects.

The aim of this thesis was the electrochemical treatment of highly conductive bilge water which is arising from ships with variable compositions. The bilge water was synthetically prepared in our laboratory with the actual composition in order to provide fresh and standard wastewater throughout the study. In the study, electrode type and electrode surface area were determined; and the effects of operating parameters of bilge water composition, sea water/fresh water composition, current density and reaction temperature were investigated on the electrochemical oxidation. The response surface methodology (RSM) was used for the experimental optimization of the batch runs, and the reaction kinetics was obtained at the optimized reaction conditions. In the study, the treatment of bilge water in a continuous feed electrochemical column reactor was also successfully accomplished.

Keywords: Bilge water, electrochemical wastewater treatment, Pt/Ir electrode, reaction kinetics, response surface methodology (RSM).

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında engin tecrübesinden ve bilgisinden yararlanma imkanı bulduğum danışman hocam Sayın Yrd.Doç.Dr. Bahadır K. Körbahti'ye,

Bana her konuda yardımcı olan, günlük hayatımda verdiğim kararlarda beni yalnız bırakmayarak destekleyen ve özveri ile daima yanımda olan annem Hülya Artut ve ablam Eylem Menekşeoğlu'na,

Çalışmalarım için araştırma ve laboratuvar altyapısı sağlayan Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Ayla Özer'e,

Bu çalışmayı destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) ve Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (BAP),

TEŞEKKÜR EDERİM.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. DENİZ KİRLİLİĞİ VE ÇEVRE SORUNLARI.....	3
2.1.1. Denizde Tespit Edilen Petrol Bileşikleri.....	5
2.2. ATIKSU ARITIM PROSESLERİ.....	7
2.3. SİNTİNE SUYU VE LİTERATÜRDE SİNTİNE SUYUNUN ARITIM ÇALIŞMALARI.....	10
2.3.1. Sintine Suyu Bileşimi ve Niteliği.....	12
2.4. ELEKTROKİMYA.....	15
2.4.1. Elektriksel İletkenlik.....	15
2.4.2. Elektrolitik İletkenlik.....	15
2.4.3. Elektrokimyasal Hücre.....	16
2.4.4. Elektroliz.....	17
2.4.5. Ayrışma Gerilimi.....	18
2.4.6. Faraday Yasaları.....	18
2.4.7. Elektrokimyasal Reaksiyonlar.....	20
2.5. ELEKTROKİMYASAL ATIKSU ARITIM PROSESLERİ.....	25
2.5.1. Literatürde Elektrokimyasal Atıksu Arıtım Çalışmaları.....	26
2.6. CEVAP YÜZEY YÖNTEMİ.....	38
3. MATERYAL VE METOT	42
3.1. KESİKLİ SİSTEM DENEYLERİNİN PLANLANMASI.....	42

3.2. ELEKTROKİMYASAL REAKTÖRLER.....	42
3.2.1. Kesikli Elektrokimyasal Reaktör.....	42
3.2.2. Sürekli Beslemeli Elektrokimyasal Kolon Reaktör.....	44
3.3. ÇALIŞMADA KULLANILAN KİMYASALLAR.....	46
3.4. SENTETİK SİNTİNE SUYUNUN HAZIRLANMASI.....	46
3.5. ANALİZLER.....	47
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	49
4.1. KESİKLİ SİSTEM ELEKTROKİMYASAL REAKTÖR ÇALIŞMALARI.....	49
4.1.1. Elektrot Tipinin Etkisi.....	51
4.1.2. Elektrot Yüzey Alanının Etkisi.....	54
4.1.3. Akım Yoğunluğunun Etkisi.....	55
4.1.4. Deniz Suyu/Tatlı Su Oranının Etkisi.....	59
4.1.5. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi.....	62
4.1.6. Sintine Suyu Oranının Etkisi.....	66
4.2. CEVAP YÜZEY YÖNTEMİ İLE İŞLETİM PARAMETRELERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI.....	69
4.3. SİNTİNE SUYUNUN ELEKTROKİMYASAL OKSİDASYONUNUN OPTİMİZASYONU	84
4.4. REAKSİYON KİNETİĞİNİN BELİRLENMESİ.....	87
4.5. SÜREKLİ BESLEMELİ ELEKTROKİMYASAL KOLON REAKTÖR ÇALIŞMALARI.....	89
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	93
KAYNAKLAR	95
ÖZGEÇMİŞ.....	103
EKLER	104
EK 1. SU VE ATIKSU ANALİZLERİ	105

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Denizlerde tespit edilen petrol derişimi.....	6
Çizelge 2.2. Türkiye denizlerinde ve boğazlarında petrol kirliliği derişiminin yıllara göre değişimi.....	7
Çizelge 2.3. Sentetik sintine suyu bileşimi.....	13
Çizelge 2.4. Sentetik sintine suyunun niteliği.....	14
Çizelge 3.1. Deneysel tasarım.....	42
Çizelge 4.1. Kesikli elektrokimyasal reaktör deney sonuçları (t=240 dakika....	50
Çizelge 4.1. Kesikli elektrokimyasal reaktör deney sonuçları (devam).....	51
Çizelge 4.2. Elektrot tipinin etkisi (t=240 dakika).....	54
Çizelge 4.3. Elektrot yüzey alanının etkisi.....	55
Çizelge 4.4. Sintine suyunun elektrokimyasal oksidasyonu optimizasyon ölçütleri.....	85
Çizelge 4.5. Sintine suyunun elektrokimyasal oksidasyonu için elde edilen optimizasyon sonuçları	85

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Denize sintine suyunu boşaltan bir deniz aracına ait görüntü.....	4
Şekil 2.2. Elektrokimyasal hücre.....	16
Şekil 2.3. Elektrokimyasal dönüşüm veya parçalanmanın şematik görünümü..	20
Şekil 2.4. Üç faktörlü merkezi kompozit deney tasarımı	40
Şekil 3.1. Kesikli elektrokimyasal reaktör sistemi	43
Şekil 3.2. Kesikli elektrokimyasal reaktör sisteminin fotoğrafı.....	44
Şekil 3.3. Sürekli elektrokimyasal reaktör sistemi.....	45
Şekil 3.4. Sürekli elektrokimyasal reaktör sisteminin fotoğrafı.....	46
Şekil 4.1. Elektrot tipinin kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi üzerindeki etkisi	52
Şekil 4.2. Elektrot tipinin bulanıklık giderimi üzerindeki etkisi.....	52
Şekil 4.3. Elektrot tipinin pH değişimine etkisi	53
Şekil 4.4. Kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminin akım yoğunluğu ile değişimi (<i>anot: Pt/Ir; katot; demir; sintine suyu oranı: %100; deniz suyu/tatlı su oranı: %50; sıcaklık: 35°C</i>)	56
Şekil 4.5. Bulanıklık gideriminin akım yoğunluğu ile değişimi (<i>anot: Pt/Ir; katot; demir; sintine suyu oranı: %100; deniz suyu/tatlı su oranı: %50; sıcaklık: 35°C</i>)	57
Şekil 4.6. pH değerinin akım yoğunluğuyla değişimi (<i>anot: Pt/Ir; katot; demir; sintine suyu oranı: %100; deniz suyu/tatlı su oranı: %50; sıcaklık: 35°C</i>).....	57
Şekil 4.7. Akım yoğunluğunun akım verimine etkisi (<i>anot: Pt/Ir; katot; demir; sintine suyu oranı: %100; deniz suyu/tatlı su oranı: %50; sıcaklık: 35°C; reaksiyon süresi: 240dakika</i>).....	58
Şekil 4.8. Kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminin deniz suyu/tatlı su oranı ile değişimi (<i>anot: Pt/Ir; katot; demir; kirlilik yükü: %100; akım yoğunluğu: 10 mA/cm²; sıcaklık: 35°C</i>)	59
Şekil 4.9. Bulanıklık gideriminin deniz suyu/tatlı su oranı ile değişimi (<i>anot: Pt/Ir; katot; demir; kirlilik yükü: %100; akım yoğunluğu: 10 mA/cm²; sıcaklık: 35°C</i>)	60

Şekil 4.10. pH değerinin deniz suyu/tatlı su oranı ile değişimi (anot: Pt/Ir; katot demir; kirlilik yükü: %100; akım yoğunluğu: 10 mA/cm ² ; sıcaklık: 35°C).....	61
Şekil 4.11. Deniz suyu/tatlı su oranının (%) akım verimine etkisi (anot: Pt/Ir; katot; demir; sintine suyu oranı: %100; akım yoğunluğu: 10 mA/cm ² ; sıcaklık: 35°C; reaksiyon süresi: 240dakika)	62
Şekil 4.12. Kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminin reaksiyon sıcaklığı ile değişimi (anot: Pt/Ir; katot; demir; sintine suyu oranı: %100; deniz suyu/tatlı su oranı: %50; akım yoğunluğu: 10 mA/cm ²)	63
Şekil 4.13. Bulanıklık gideriminin reaksiyon sıcaklığı ile değişimi (anot: Pt/Ir; katot; demir; sintine suyu oranı: %100; deniz suyu/tatlı su oranı: %50; akım yoğunluğu: 10 mA/cm ²)	64
Şekil 4.14. pH değerinin reaksiyon sıcaklığı ile değişimi (anot: Pt/Ir; katot; demir; sintine suyu oranı: %100; deniz suyu/tatlı su oranı: %50; akım yoğunluğu: 10 mA/cm ²)	65
Şekil 4.15. Reaksiyon sıcaklığının akım verimine etkisi (anot: Pt/Ir; katot; demir çubuk; sintine suyu oranı: %100; deniz suyu/tatlı su oranı: %50; akım yoğunluğu: 10mA/cm ² ; reaksiyon süresi: 240dakika) ..	65
Şekil 4.16. Kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminin sintine suyu oranı ile değişimi (anot: Pt/Ir; katot; demir; akım yoğunluğu: 10 mA/cm ² ; deniz suyu/tatlı su oranı: %50; sıcaklık: 35°C)	67
Şekil 4.17. Bulanıklık gideriminin sintine suyu oranı ile değişimi (anot: Pt/Ir; katot; demir; akım yoğunluğu: 10 mA/cm ² ; deniz suyu/tatlı su oranı: %50; sıcaklık: 35°C)	67
Şekil 4.18. pH değerinin sintine suyu oranı ile değişimi (anot: Pt-Ir; katot; demir; akım yoğunluğu: 10 mA/cm ² ; deniz suyu/tatlı su oranı %50; sıcaklık: 35°C)	68
Şekil 4.19. Sintine suyu oranının (%) akım verimine etkisi (anot: Pt/Ir; katot; demir; deniz suyu/tatlı su oranı: %50; akım yoğunluğu: 10 mA/cm ² ; sıcaklık: 35°C; reaksiyon süresi: 240dakika)	69
Şekil 4.20. Deneysel ve hesaplanan kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi (R ² =0.9275, R ² _{adj} =0.8851, uygunluk duyarlılığı=24.581)	70

Şekil 4.21. Sintine suyu oranı ve deniz suyu/tatlı su oranının kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi üzerine etkisi (<i>akım yoğunluğu: 12.8 mA/cm²; reaksiyon sıcaklığı:32^oC</i>)	71
Şekil 4.22. Akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi üzerine etkisi (<i>sintine suyu oranı: %100; deniz suyu/tatlı su oranı:%50</i>)	72
Şekil 4.23. Deneysel ve hesaplanan toplam organik karbon giderimi (<i>R²=0.8312; R²_{adj}= 0.732; uygunluk duyarlılığı=12.787</i>)	73
Şekil 4.24. Sintine suyu oranı ve deniz suyu/tatlı su oranının toplam organik karbon giderimi üzerine etkisi (<i>akım yoğunluğu: 12.8 mA/cm²; reaksiyon sıcaklığı:32^oC</i>)	74
Şekil 4.25. Akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının toplam organik karbon giderimi üzerine etkisi (<i>sintine suyu oranı: %100; deniz suyu/tatlı su oranı:%50</i>)	74
Şekil 4.26. Deneysel ve hesaplanan bulanıklık giderimi grafiği (<i>R²=0.7353; R²_{adj} = 0.5809; uygunluk duyarlılığı=9.285</i>)	75
Şekil 4.27. Sintine suyu oranı ve deniz suyu/tatlı su oranının bulanıklık giderimi üzerine etkisi (<i>akım yoğunluğu: 12.8 mA/cm²; reaksiyon sıcaklığı:32^oC</i>).....	76
Şekil 4.28. Akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının bulanıklık giderimi üzerine etkisi (<i>sintine suyu oranı: %100; deniz suyu/tatlı su oranı:%50</i>).....	76
Şekil 4.29. Deneysel ve hesaplanan yağ/gres giderimi grafiği (<i>R²=0.5273; R²_{adj} = 0.251; uygunluk duyarlılığı=6.450</i>)	78
Şekil 4.30. Sintine suyu oranı ve deniz suyu/tatlı su oranının yağ/gres giderimi üzerine etkisi (<i>akım yoğunluğu: 12.8 mA/cm²; reaksiyon sıcaklığı:32^oC</i>).....	78
Şekil 4.31. Akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının yağ/gres giderimi üzerine etkisi (<i>sintine suyu oranı: %100; deniz suyu/tatlı su oranı:%50</i>).....	79

Şekil 4.32. Hesaplanan ve deneysel enerji gideri grafiği ($R^2=0.894$; $R^2_{adj}=0.8325$; $uygunluk\ duyarlılığı=15.233$)	80
Şekil 4.33. Sintine suyu oranı ve deniz suyu/tatlı su oranının enerji gideri üzerine etkisi ($akım\ yoğunluğu: 12.8\ mA/cm^2$; $reaksiyon\ sıcaklığı:32^{\circ}C$).....	81
Şekil 4.34. Akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının enerji gideri üzerine etkisi ($sintine\ suyu\ oranı: \%100$; $deniz\ suyu/tatlı\ su\ oranı:\%50$)...	81
Şekil 4.35. Deneysel ve hesaplanan akım verimi grafiği ($R^2=0.8976$; $R^2_{adj}=0.8378$; $uygunluk\ duyarlılığı=14.276$)	82
Şekil 4.36. Sintine suyu oranı ve deniz suyu/tatlı su oranının akım verimi üzerine etkisi ($akım\ yoğunluğu: 12.8\ mA/cm^2$; $reaksiyon\ sıcaklığı:32^{\circ}C$).....	83
Şekil 4.37. Akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının akım verimi üzerine etkisi ($sintine\ suyu\ oranı: \%100$; $deniz\ suyu/tatlı\ su\ oranı:\%50$)....	84
Şekil 4.38. Optimum koşullarda kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminin değişimi ($anot: Pt/Ir$; $katot; demir; sintine\ suyu\ oranı: \%100$; $deniz\ suyu/tatlı\ su\ oranı: \%50$; $sıcaklık: 32^{\circ}C$; $akım\ yoğunluğu: 12.8\ mA/cm^2$)	86
Şekil 4.39. Optimum koşullarda bulanıklık gideriminin değişimi ($anot: Pt/Ir$; $katot; demir; sintine\ suyu\ oranı: \%100$; $deniz\ suyu/tatlı\ su\ oranı: \%50$; $sıcaklık: 32^{\circ}C$; $akım\ yoğunluğu: 12.8\ mA/cm^2$)	86
Şekil 4.40. Optimum koşullarda pH değerlerinin değişimi ($anot: Pt/Ir$; $katot; demir; sintine\ suyu\ oranı: \%100$; $deniz\ suyu/tatlı\ su\ oranı: \%50$; $sıcaklık: 32^{\circ}C$; $akım\ yoğunluğu: 12.8\ mA/cm^2$)	87
Şekil 4.41. Reaksiyon derecesinin belirlenmesi.....	88
Şekil 4.42. Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi.....	89
Şekil 4.43. Kimyasal oksijen ihtiyacı derişiminin alıkonma süresi ile değişimi ($anot: Pt$; $katot; demir; sintine\ suyu\ oranı: \%100$; $deniz\ suyu/tatlı\ su\ oranı: \%50$; $sıcaklık: 32^{\circ}C$; $akım\ yoğunluğu:12.8\ mA/cm^2$)....	90
Şekil 4.44. Bulanıklığın alıkonma süresi ile değişimi ($anot: Pt$; $katot; demir\ çubuk; sintine\ suyu\ oranı: \%100$; $deniz\ suyu/tatlı\ su\ oranı: \%50$; $sıcaklık: 32^{\circ}C$; $akım\ yoğunluğu:12.8\ mA/cm^2$)	90
Şekil 4.45. pH değerinin alıkonma süresi ile değişimi ($anot: Pt$; $katot; demir; sintine\ suyu\ oranı: \%100$; $deniz\ suyu/tatlı\ su\ oranı: \%50$; $sıcaklık: 32^{\circ}C$; $akım\ yoğunluğu:12.8\ mA/cm^2$)	91
Şekil 4.46. Toplam organik karbon derişiminin alıkonma zamanı ile değişimi ($anot: Pt$; $katot; demir; sintine\ suyu\ oranı: \%100$; $deniz\ suyu/tatlı\ su\ oranı: \%50$; $sıcaklık: 32^{\circ}C$; $akım\ yoğunluğu:12.8\ mA/cm^2$) ...	92

SİMGELER DİZİNİ

A	Arrhenius sabiti (dakika ⁻¹)
E _a	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
F	Faraday sabiti (96487 Coulomb)
i	Akım şiddeti (A)
J	Akım yoğunluğu (mA/cm ²)
k	Özgül reaksiyon hız sabiti (1/dk)
n	Reaksiyon derecesi (birimsiz)
t	Reaksiyon süresi (dakika)
R	Gaz sabiti (8.314 J/mol K)
R ²	Regresyon
R _{adj} ²	Düzeltilmiş regresyon
T	Sıcaklık (°C)

KISALTMALAR DİZİNİ

A	Amper
AKM	Askıda katı madde
C	Coulomb
CCD	Merkezi kompozit tasarım (central composite design)
cm	Santimetre
DC	Doğru akım
dak	Dakika
dm	Desimetre
Ds/Ts	Deniz suyu/tatlı su oranı
g	Gram
h	Saat
IMO	Uluslararası Denizcilik Örgütü (International Maritime Organization)
J	Joule
kJ	Kilojoule
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı
kWh	Kilowatt-saat
L	Litre
m	Metre
M	Molar
mA	Miliamper
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
mM	Milimolar

mS	Milisiemens
mV	Milivolt
NTU	Bulanıklık birimi
ppm	Milyonda bir (parts per million)
RSM	Cevap yüzey yöntemi (response surface methodology)
s	Saniye
SS	Sintine suyu
TOK	Toplam organik karbon
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
UAKM	Uçucu askıda katı madde
V	Volt
µg	Mikrogram
µS	Mikrosiemens

1. GİRİŞ

Sintine, geminin makine ve kazanlarının bulunduğu bölümün ve su kesiminin altında kalan, makine ve kazan dairelerinden sızan yakıt ve yağlar ile gemi içinde atılan suların toplandığı, geminin iç kısmıdır [1,2]. Sintine suyu, sintinede toplanan yağ, petrol türevleri ile deterjan içeren, genel olarak makine ve aksamlarından sızan kullanılmış dişli yağları, mekanik esaslı yağlar ve hidrolik yağlar, yakıt, temizlik sonucu ortaya çıkan atıksular ve deniz suyundan oluşan korozif sıvı karışımlarıdır [3,4].

Türkiye, coğrafi konumu nedeniyle deniz ulaştırması bakımından dünyanın önemli noktalarından birisinde bulunmaktadır. Ülkemizde gemilerden kaynaklanan deniz kirliliği İstanbul, İzmir ve Mersin gibi büyük limanlar başta olmak üzere pek çok sahilimizde önemli boyutlara ulaşmıştır.

TÜİK rakamlarına göre, Türkiye limanlarını her yıl 20 binin üstünde gemi ziyaret etmesine rağmen limanlarda yapılan incelemede arıtma sistemlerinin çalıştırılmadığı görülmüştür [5]. Sintine suları arıtma yapılmadığı için limanlarda dinlendirme yöntemi ile ayrıştırılmaktadır. Bu nedenle, ayrıştırılmak üzere gemilerden alınan sintine sularının toplandığı tanklar kapasite bakımından yetersiz kalmakta ve kabul ücreti veren fakat atığını veremeyen gemilerin atıklarını denize boşaltması kaçınılmaz hale gelmektedir [5].

Atıksu arıtımında uzun yıllardan beri uygulanan fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım proseslerinin birçoğunun karmaşık ve pahalı olması, % 100 arıtım verimi sağlayamamaları ve atıksudaki yüksek kirlilik nedeniyle biyolojik arıtım sistemlerinde mikroorganizmaların inhibisyona uğramaları yeni atıksu arıtım tekniklerinin araştırılmasına neden olmuştur [6].

Literatürde, sintine suyunun arıtılması ile ilgili olarak ultrafiltrasyon (UF) [4,7,8], sulu oksidasyon (wet air oxidation) [3], UF/fotokatalitik oksidasyon [9], biyoteknolojik [10], elektrokoagülasyon [11] ve UF/membran destilasyonu [12] yöntemlerinin uygulandığı sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Ayrıca, literatürde sintine suyu gibi yağ/su karışımlarının ayrıştırılmasında uygulanan geleneksel yöntemlerin yeterince verimli olmadığı, bu atıkların arıtılması ile ilgili kabul edilmiş evrensel bir yöntemin henüz geliştirilememiş olduğu da belirtilmektedir [3,10,12].

Bu çalışmanın amacı, gemilerde üretilen çok değişken bileşime sahip ve iletkenliği yüksek sintine suyunun elektrokimyasal oksidasyonla arıtımının araştırılmasıdır. Çalışmada sintine suyunun karakterizasyonu yapılarak kesikli ve sürekli sistemde elektrokimyasal arıtım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Kesikli sistem çalışmasında akım yoğunluğu, elektrolit derişimi, reaksiyon sıcaklığı ve kirlilik yükü işletim parametrelerinin elektrokimyasal oksidasyona etkisi incelenerek arıtım koşulları cevap yüzey yöntemi (response surface methodology, RSM) uygulanarak optimize edilmiştir. Elektrokimyasal oksidasyon için reaksiyon kinetiği optimum koşullarda belirlenmiştir. Optimum koşullarda sürekli sistemde alıkonma süresinin arıtım verimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. DENİZ KİRLİLİĞİ VE ÇEVRE SORUNLARI

Atıklar, üretim ve tüketim faaliyetleri sonucu oluşan fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri ile karışıkları alıcı ortamın bileşiminin ve özelliklerinin değişmesine neden olan, alıcı ortama doğrudan veya dolaylı yünden zarar veren maddelerdir [13].

Çevre kirliliği, çevre koruma ve sürdürülebilir kalkınma günümüzde 21. yüzyılın öncelikli konuları arasında yer almaktadır. Deniz kirliliği çeşitli kategoriler içinde ele alınan çevre kirliliğinin önemli bir alanıdır [14].

Deniz kirliliği, deniz ekosistemine zarar veren, insan sağlığını bozan, balıkçılık sektörü de dâhil olmak üzere, denizlerdeki faaliyetleri ve denizin kullanım kalitesini etkileyen, değerini azaltan, madde veya enerjinin insanlar tarafından deniz ortamına doğrudan veya dolaylı olarak bırakılması olarak tanımlanabilir [15].

Dünyanın dörtte üçünü kaplayan denizlerde meydana gelen kirlilik, denize deşarj edilen evsel atıksular, endüstri atıksuları, zehirli ağır metal atıkları, sintine ve balast suyundan oluşan gemi atıkları, gemi kazaları, zirai ilaçlama atıkları, insan aktiviteleriyle oluşan kirletici maddeler, petrol arama ve çıkarmada yayılan petrol ve türevleri ile meydana gelmektedir. Deniz kirliliğinin önlenmesi, doğal kaynakların sürdürülebilirliği ve insanların geleceği bakımından büyük önem taşımaktadır [13].

Deniz kirliliği açısından hareketli kirletici kaynağı olan gemiler deniz kaynaklı kirleticiler içinde en önemli unsurlardan birisi olarak ele alınmaktadır. [16]. Genel büyüklük olarak, deniz kirliliğinin yaklaşık % 20'sinin gemi kaynaklı olduğu bilinmektedir [17]. Bu kirliliğin boyutları, gemilerin tipleri ile seyrettikleri ortamlara ve koşullara göre önemli değişiklikler göstermektedir [14].

Bazı tankerler, balast suyu için ayrılmış tankları olmadığı için balast sularını, petrol taşıdıkları tanklara almaktadır. Bu nedenle balast suları böyle durumlarda özellikle çok fazla miktarda petrol içermektedir. Atık alma tesisleri her limanda bulunmadığı veya yeterli kapasiteye sahip olmadığı için sıklıkla balast suları denize verilmektedir [16].

Sintine suyu, gemilerde bulunan makine, ekipman ve diğer yıkama sularından kaynaklanan sızıntı atıksularını içermektedir. Bu nedenle yağ oranı sintine sularında oldukça yüksektir. Deniz ortamı açısından en önemli kirleticilerden biri olan yağ,

gemi kaynaklı kirleticiler içinde de en çok bilinendir. Yoğunluğu deniz suyundan az olan yağ, deniz içindeki organizmalar için hayati önem taşıyan çözülmüş oksijen difüzyonunu engelleyen bir tabaka oluşturmaktadır. Çözülmüş oksijen derişiminin azalmasına neden olan bu durum sonucunda, bazı özel türler ortamı terk ederek çözülmüş oksijen derişimi yüksek olan bölgelere gitmektedirler. Diğer taraftan yağ, güneş ışığının deniz suyuna nüfuz etmesini engelleyerek, deniz ortamında ekolojik düzensizlik sorunları oluşturabilir [16]. Gemilerden kaynaklı deniz kirliliğinin önlenmesinde sintine suyu kontrolü çok önemlidir. Şekil 2.1.'de denize sintine suyunu boşaltan bir gemiye ait fotoğraf verilmiştir [16].



Şekil 2.1. Denize sintine suyunu boşaltan bir deniz aracına ait görüntü [16]

Sintine ve balast suları haricinde gemilerden evsel atıksu, katı atıklar ve anti-fouling boyalar da atılmaktadır.

Gemi kaynaklı evsel atıksular tuvalet, lavabo, duş ve mutfaklardan gelmektedir. Bunlardan tuvalet suları, kirlilik düzeyi en yüksek olanıdır ve siyah su (black water) olarak adlandırılmaktadır. Mutfaklardan gelenler dâhil diğer evsel atıksular siyah suya oranla daha düşük düzeyde kirleticilik özelliğine sahiptir ve gri su (grey water) olarak bilinmektedir [16]. Siyah su yüksek miktarlarda organik

madde, askıda katı madde, azot, fosfor ve koliform içerirken, gri suyun koliform içeriği siyah suya oranla önemsizdir ve diğer kirleticiler de daha düşük derişimlerde bulunmaktadır [14].

Plastikler gibi biyolojik olarak doğa tarafından yok edilemeyen katı atıklar denize atıldıklarında denizdeki yaşam için tehlike oluşturmaktadırlar. Bu atıklar daha sonra büyük oranda sahillere ve plajlara vurmaktadır. Ancak, bu maddelerin çok az kısmı gemi taşımacılığı kaynaklıdır [16].

Anti-fouling boyalar gemi karinasına sürülen ve böylece mikroorganizmaların yapışarak gemi hidrodinamiğini olumsuz etkilemesini engellemek ve karinayı aşındırıcı etki yapmasını önlemek amacıyla kullanılan zehirli boyalardır. Bu boyaların deniz canlıları üzerinde zararlı etkileri olduğu bilinmektedir [16].

2.1.1. Denizde Tespit Edilen Petrol Bileşikleri

Denizde petrol bileşikleri tanker kazaları, balast ve sintine suyu boşaltma, gemi trafiği, rafineri tesisleri, tankere petrol yükleme veya boşaltma tesisleri, denizde petrol üretimi, karasal kirlilik, endüstri, otomobil ekzosundan çıkan gazların yağmur ile denize ulaşması sonucu oluşur [18].

Denize bulaşan petrol, deniz suyunda çözülmüş, dağılmış veya parçacıklara tutunmuş, sedimente ve kıyıda kayalıklara tutunmuş olarak bulunur [18].

Petrol ve türevleri denizde uzun süre kararlı kalır, uçucu kısmı uçar veya mikrobiyal degradasyona uğrar. Petrol alkanları sedimentte iki sene kalır ve dallı alifatik hidrokarbon bileşiklerden daha geç parçalanırlar. Sedimentten petrolün önemli bir miktarda eksilmesi deniz suyuna geçişle ve mikrobiyal parçalanma ile olur. Aromatik bileşiklerde, parçalanma alifatik dallı türevlerden daha yavaştır. Petrol denizde kayalık bölgelerde koylarda, deniz canlılarında ve algler üzerinde yığılır [18].

Sedimentte petrol hidrokarbonları deniz araçlarından, tanker kazalarından, sintine ve balast sularından gelir. Ayrıca hidrokarbon bileşikleri biyojenik olarak deniz canlılarında sentez sonucu oluşur ve deniz alglerinde C₁₇ hidrokarbon bileşiği yüksektir. Diğer deniz canlıları ise C₃₁'e kadar hidrokarbon bileşiği sentezler [18].

Deniz suyunda, metan 0.025-1.25 µg/L, n-alkanlar 0.3-1.5 µg/L, C₁₄-C₃₃, naftalen 3-8 µg/L, benzen 3-13 µg/L, naftene 0-25 µg/L, asenaftene 4-9 µg/L,

flouren 3-12 µg/L, fenantren 0-15 µg/L, tetraaromatikler 2-7 µg/L, benziofen 0-25 µg/L ve dibenziofen 0-9 µg/L olarak tespit edilmiştir. Aromatik hidrokarbonlar derinlikle doğru orantılı bir şekilde artar [18].

Çizelge 2.1.'de denizlerde tespit edilen petrol derişimleri, Çizelge 2.2.'de Türkiye denizlerinde ve boğazlarında petrol kirliliği derişiminin yıllara göre değişimi verilmiştir.

Çizelge 2.1. Denizlerde tespit edilen petrol derişimleri [18]

Yer	Yıl	Miktar (µg/L)
Güney Baltık Denizi	1983	2-130
İngiltere Sahili	1990-1991	12
	1993	93-48
Meksika Körfezi	1982	0.4-66.8
Kuzey Atlantik Okyanusu	-	17-147
Akdeniz Türkiye Sahili	1987	0.4
Batı Akdeniz	1979	1-123
Girit	1998	0.145
Creten Sea - Yunanistan	1997	0.092-0.317
Augusta Körfezi - İtalya	1984	0.1-0.4
Adriyatik Denizi Kıyı	-	1.40-10.98
Cortiou – Fransa	1988	104
Lyons Körfezi	1983	23
	1988	18-23
Kuzey Batı Arap Körfezi	1986	500
Batı Hint Sahili	1979	120-2440
Arap Körfezi	-	3.25-25.33
Katar	1986	1.2-428
Kızıl Deniz	-	6-1685
Tayland	1991	1.9-72
Sivastopol	1990	540
Yalta	1991	180
Novorossisk - Gelendzhik	1992	130
Hazar Denizi	1981-1993	60-230
	1997	230
Manş Denizi	1981	3.4-9
Florida Boğazı	-	47
Yucatan Boğazı	-	12
Sao Sebastio Boğazı-Brezilya	1995	49.6
Jahor Boğazı - Malezya	1955	2.795

Çizelge 2.2. Türkiye denizlerinde ve boğazlarında petrol kirliliği derişiminin yıllara göre değişimi [18]

İstasyon Yıllar	Karadeniz (µg/L)	İstanbul Giriş (µg/L)	Boğazı Çıkış (µg/L)	Haliç (µg/L)	Marmara Denizi (µg/L)	Çanakkale Boğazı Giriş (µg/L)	Çıkış (µg/L)
1997	44.6	43.1	-	66.8	64	112	106
1998	16.1	9.5	-	45.3	40.3	45.9	35
1999	126.9	13.4	-	25.2	15.8	11.8	106.4
2000	64.8	19.2	77.7	44.5	41.4	19.6	31.7
2001	97.7	148	607.6	87.2	148	87.2	87.2
2002	209.2	45.5	1100	752	36	44.3	592.7
2003	47.8	255	650.9	110	4.9	102	490.3
2004	277.1	130	249.6	1220	23.5	27.1	324.3

Deniz kirliliğinin önlenmesi amacıyla IMO (Uluslararası Denizcilik Örgütü) Genel Kurulu 1973 yılında deniz kirliliği konusunu ele alan bir konferans toplanmasını kararlaştırmıştır. 1973 yılında toplanan konferansta, yeni bir sözleşme gündeme getirilmiş ve “Denizlerin Gemiler Tarafından Kirletilmesinin Önlenmesi Hakkında Uluslararası Sözleşme” (MARPOL 73/78) kabul edilmiştir. Bir sözleşme, protokol ve altı ekten oluşan MARPOL 73/78, 2 Ekim 1983 tarihinde yürürlüğe girmiştir ve ülkemiz 10 Ekim 1990 tarihinde MARPOL 73/78’e taraf olmuştur. MARPOL 73/78 sırasıyla 1983, 1987, 1988 ve 1992 yıllarında tadil edilmiştir [19].

Sintine suyu, çevresel zararları olan yüksek miktarda tehlikeli ve zehirli kirleticiden oluştuğundan, atılmadan önce mutlaka arıtılarak yağ ve gres içeriği 15 mg/L’nin altına düşürülmelidir [19]. Uluslararası Denizcilik Örgütü (IMO), “Denizlerin Gemiler Tarafından Kirletilmesinin Önlenmesi Hakkında Uluslararası Sözleşme”ye göre sintine atıklarının kontrolü için 400 grostondan daha büyük gemilerde yağ/su ayrıştırıcıları ve filtreleme sistemlerinin bulundurulmasını zorunlu hale getirmiştir [19]. Bu sözleşmede deniz suyunun, yağ ve gres ayrıştırılması, suyun denize boşaltılması ve elde edilen çamurun gemi limana yanaştığında depolama sahasına indirilmesi gerektiği belirtilmektedir [19].

2.2. ATIKSU ARITIM PROSESLERİ

Çevre kirliliğinin önüne geçmek ve yaşanabilir çağdaş yerleşim birimleri oluşturmak amacıyla fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım prosesleri geliştirilmiştir.

Fiziksel işlemler sayıca fazladır ve kimyasal ve biyolojik proseslerde özellikle yüksek arıtım veriminin söz konusu olduğu durumlarda çok önemli rol oynarlar. Başlıca fiziksel birim işlemler; kaba ve çökebilir katıların elenmesi, kaba katı parçacıkların yaklaşık aynı ebatlara öğütülmesi, atıksu içindeki kum, çakıl, kül gibi organiklerden farklı özgül ağırlıktaki maddelerin ayrıştırılması, debi, biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) ve asılı katı madde yüklerinin dengelenmesi, kimyasallar ve gazların atıksu ile karıştırılması veya katıların askıda tutulması, küçük parçacıkların yerçekimi ile çökmelerini sağlamak için daha büyük yumaklar haline getirilmesi, çökebilir maddelerin ayrıştırılması ve çamurun kalınlaştırılması, yoğunlukları suya yakın olan askıdaki ince taneciklerin yüzdürülerek alınması, biyolojik veya kimyasal arıtmadan sonra kalan küçük taneli askıdaki katıların süzülerek ayrıştırılması ve mikro elemedir [20].

Kimyasal oksidasyon prosesleri, çeşitli nedenlerle istenmeyen bileşiklerin zararsız bileşiklere dönüştürülmesi veya daha sonraki arıtma işlemleri için uygun yapıya getirilmesi amacıyla uygulanır. Kimyasal oksidasyonun her zaman tam olarak gerçekleşmesi gerekli olmayabilir, örneğin, siyanürün siyanata kadar oksitlenmesi yeterli olabilir. Kimyasal oksidasyon, uygulamada önceleri tat ve koku kontrolü için havalandırma yapılması ile başlamış, daha sonra kullanım alanları ve amaçları genişlemiştir. Kimyasal oksidasyonun başlıca kullanımları arasında demir ve mangan giderilmesi, dezenfeksiyon, organik bileşiklerin giderilmesi, alg kontrolü, renk, tat ve koku giderilmesi, siyanür, kükürt ve amonyak giderilmesi, krom indirgenmesi ve korozyon kontrolü sayılabilir. Kimyasal oksidasyon uygulamasında arıtma amacına bağlı olarak çeşitli kısıtlamalar da söz konusudur. Oksitlenme ürünlerinin zararlı olmaması, arıtma veriminin yüksek olması ve uygun sürede gerçekleşmesi, oksitleyici maddenin ekonomik olması kısıtlayıcı faktörler arasındadır. Bu faktörler nedeniyle kimyasal oksidasyon uygulamaları çok yaygınlaşamamıştır [20].

Biyolojik arıtma prosesleri, ikincil arıtma olarak da isimlendirilir. Biyolojik arıtma sırasında, atıksuyun içinde bulunan askıdaki kolloidal veya erimiş organik maddeler bakterilerce parçalanmakta ve çökebilen biyolojik floklar ile sıvının içinde kalan veya gaz olarak atmosfere karışan sabit inorganik bileşiklere dönüşmektedir. Biyolojik arıtma, organik kirleticilerin doğada yok edilmeleri için doğada var olan

biyoflokülasyon ve mineralizasyon proseslerinin kontrollü bir çevrede ve optimum şartlarda tekrarlanmasıdır. Böylece doğadaki reaksiyonlar hızlandırılarak daha kısa bir sürede, emniyetli bir ortamda gerçekleştirilmektedir [20].

Günümüze kadar üretilen mevcut atıksuların arıtılmasında biyolojik oksidasyon, adsorpsiyon, koagülasyon ve iyon değişimi gibi geleneksel yöntemler kullanılmıştır. Ancak günümüzde üretilen endüstriyel atıksuların arıtılmasında geleneksel yöntemler yüksek verimle arıtım sağlayamamaktadır. Elektrokimyasal oksidasyon, elektrokimyasal degradasyon, elektrokoagülasyon ve elektroflasyon gibi elektrokimyasal yöntemler ile çok başarılı sonuçlar alınmaktadır [21].

Birçok endüstriyel proses, biyolojik olarak kolay parçalanmayan, kimyasal veya fizikokimyasal ön işlem gerektiren çok zehirli atıksular üretir. Son yıllarda araştırılan elektrokimyasal oksidasyon yeni ve ekonomik yöntemler ortaya koymakta ve uygulanmakta olan proseslerin yerini almaktadır [22].

Elektrokimyasal teknolojiler, çevre sorunlarının çözümünde uygulanan kimyasal proseslerin aksine atık hacmini arttırmadıklarından ideal prosesleri oluşturmaktadır. Elektrokimyasal uygulamalar genellikle oda sıcaklığında çalışır; seçimli ayırmaya ve geri kazanmaya yardımcı olur. Reaksiyonlar üzerinde, uygulanan potansiyel farkı veya akım yoluyla kontrol sağlanır ve reaksiyonun izlediği yol güç kaynağı kontrolüyle takip edilerek meydana gelebilecek kazalar önlenir. Bu sebeplerden dolayı elektrokimyasal teknoloji çevre temizliği için diğer alternatif yöntemlerden daha fazla kabul görmektedir [23].

Çevresel problemlerin çözümünde yeni yöntemler oluşturan elektrokimyasal teknolojide kullanılan ana reaktif elektrondur ve elektron aracılığı ile elektrokimyasal oksidasyonun en önemli bileşeni olan anot yüzeyinde tam bir oksidasyon gerçekleşmektedir [24].

Sulu fazdan istenmeyen maddelerin ayrılması işlemi, üretim yöntemlerinde olduğu gibi, uygun elektrot materyallerinin ve çalışma potansiyelinin seçimiyle maliyetin düşürülerek, proseslerin seçimli olarak yürütülmesi esasına dayanır. İşlemler, inorganik veya organik maddelerin dolaylı (indirekt) oksidasyonu, doğrudan (direkt) oksidasyonu ve katodik olarak indirgenmesi şeklinde sınıflandırılabilir [25].

2.3. SİNTİNE SUYU VE LİTERATÜRDE SİNTİNE SUYUNUN ARITIM ÇALIŞMALARI

Sintine suyunun içeriği ve karakteri geminin işletim koşullarına ve tipine bağlı olarak değişmektedir [9]. Sintine suyu sürekli fazın su, dağılmış fazın ise yağ ve petrol artığı olan, iki fazlı koloidal bir sistemden meydana gelen, mekanik ve kimyasal emülsiyonların karışımından oluşan ve çeşitli tuzlar içeren çok korozif bir karışımdır [11,12]. Sintine suyu içeriğinde yakıt, yağ, gres yağı, yağlama yağı, hidrolik yağları, deterjan, çözücüler, pas, boya, yalıtım maddeleri [12], bakteri, karbon siyahı ve silika gibi kolloidler ve fosfat gibi diğer kirleticiler bulunmaktadır [11].

Sintine suyunun içeriğinde bulunan askıda ve koloidal katı maddeler suyun berraklığını azaltmakta, toplam organik karbon ve çözünmüş organik maddeler oksijen kaynaklarını tüketmekte, yüzey aktif maddeler köpük oluşturmakta ve koagülasyonu engellemekte, bakteriler ise biyolojik olarak zararlı etkilere neden olmaktadır [26].

Sulu fazdan yağ fazının ayrıştırılması yağ damlacıklarının çözelti içindeki dağılımına bağlıdır. Boyutu 50 mikrondan büyük damlacıklar kaba dağılım ve 0.2-50 mikron aralığındaki damlacıklar iyi dağılım oluştururlar. Kaba dağılımlı emülsiyonlar düşük kararlılık gösterdiklerinden gravimetrik yöntem ile kolaylıkla ayrılabilirler. İyi dağılımlı emülsiyonların gravimetrik yöntemler ile ayrılması söz konusu değildir [9] ve boyutu 10 mikrondan küçük yağ damlacıkları fiziksel arıtım yöntemleri ile ayrıştırılamamaktadır [11]. Sintine suyu içeriğinde bulunan deterjan ve askıda katı maddeler de yağların emülsiyon oluşturmaya neden olmaktadır [9].

Gravimetrik ayırma yöntemi, serbest veya yığın haldeki yağların ayrıştırılmasında kullanılmış ancak yağ emülsiyonları için fazla etkili olmadığı anlaşılmıştır. Viskoz yağ, yoğun yağ köpüğü olarak ayırıcı plakalarda tıkanmalara sebep olmaktadır ve günümüzde gemilerin deşarj limitlerini sağlayamamaktadır. İçeriğinde yüksek miktarda askıda katı madde bulunan sintine suyunun arıtılması işleminde filtre sistemlerinin yeterince verimli olmadıkları, filtrelerin kısa ömürlü ve veriminin düşük olduğu da bilinmektedir. Filtrelerin yenileme süresinin kısa olması ve yüksek işletim maliyetleri, filtre sistemlerinin kullanımını azaltmıştır [12].

Literatürde yağ fazının ayrıştırılmasında kimyasal, mekanik ve termal

yöntemler olarak sınıflandırılan geleneksel yöntemler de uygulanmıştır [12]. Çökeltme işlemi, yağ içeren sintine suyunun işlenmesinde kullanılan mekanik bir yöntemdir. Bu yöntemin uygulanabilirliği yağ damlacıklarının boyutuna ve yağın dağılma oranına bağlıdır. Mekanik yöntemin verimini arttırmak için ısı işlem uygulanarak yağ damlacıklarının birleştirilmesi vasıtasıyla boyutlarının artırılması sağlanır. Termal yöntemde kullanılan enerji miktarı çok fazla olduğundan kullanımı yaygın değildir. Kimyasal yöntem ise deterjanların giderilmesine ve çözeltinin pH değerinin değiştirilmesi temeline dayanmaktadır. Bu yöntemlerin uygulaması düşük verim, işletim zorlukları ve yüksek işletim giderleri nedeniyle yaygın değildir [12].

Sintine suyunun arıtılmasında inorganik mikrofiltrasyon ve polimerik ultrafiltrasyon (UF) [7,27], UF/fotokatalitik oksidasyon [9], biyoteknolojik [10,28], elektrokoagülasyon [11] ve UF/membran destilasyonu [12] yöntemleri ile ilgili literatürde sınırlı sayıda çalışma mevcuttur. Araştırmacılar sintine suyunun arıtılması konusunda kabul edilmiş evrensel bir yöntemin bulunmadığını belirtmişlerdir [10,12].

Trembley ve ark. [7] ve Peng ve ark. [27] fiber polimerik ultrafiltrasyon ve inorganik mikrofiltrasyon membranlarını bir arada kullanarak sintine suyunun arıtılmasını incelemişlerdir [7]. Ultrafiltrasyon, su içinde bulunan askıda katı maddeleri, makromoleküler katırları ve değişik maddeleri basınç kuvveti ile ayıran, faz değişimi ve parçalanmanın gerçekleşmediği bir membran prosesidir [9]. Peng ve ark. [27], çalışmalarında kullandıkları 0.1 µm mikrofiltrasyon membranlarının yağlı atıksuların arıtılmasında ve yüzey aktif maddelerin geri kazanılmasında etkili olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca araştırmacılar yöntemlerinin yüksek derişimde polar çözücülerin ve çözünebilir yüzey aktif maddelerin bulunmadığı ortamlarda 10-100 ppm derişimindeki yağların gideriminde daha başarılı olduğunu belirtmişlerdir [27]. Peng ve ark. [27], mikrofiltrasyon yönteminde uyguladıkları basınçlı yıkama ile membranların verimliliğinin artırılmasını ve membran yüzeyindeki birikimin giderilmesini sağlamışlardır [27]. Araştırmacılar, akış hızının yavaş olması, membran yüzeyinde oluşan birikim ile verimin azalması ve atıksuların işlenmesinde yetersiz kalmalarının membran sistemlerinin dezavantajı olduğunu belirtmişlerdir [27].

Karakulski ve ark. [9], yağların 15 ppm'den daha düşük derişimlere gideriminde heterojen fotokatalitik proses ve ultrafiltrasyon yöntemini bir arada

uygulamışlardır [9]. Araştırmacılar, titanyum dioksit yarı iletken katalizörler ve UV fotokatalitik oksidasyon proseslerinin birlikte kullanımının organik kirleticileri gidermede başarılı olduğunu, bu sistemlerin en önemli avantajının ön filtrasyona ihtiyaç duyulmaksızın yüksek miktarda çözünmüş katuları uzaklaştıran iyi bir ayırıştırma yöntemi olduğunu belirtmişlerdir [9].

Yang ve ark. [28], limanlardaki balast ve sintine suyunun biyolojik degradasyonunu sağlamak amacıyla aerobik parçalanmanın gerçekleştiği biyofiltreleri kullanarak %90'ın üzerinde toplam organik karbon giderimi elde etmişlerdir [28].

Caplan ve ark. [10], fiziksel ve biyoteknolojik ayırma yöntemlerini birlikte kullanarak sintine suyu içeriğinde bulunan yağ, petrol hidrokarbonları, deterjan ve organik atıkların arıtılmasında %99 başarı sağlamışlardır. Biyolojik yöntemde sabit film biyoreaktör içine farklı kültürlerde mikroorganizmalar aşılандığında, yağların 15 ppm'den düşük derişimlere kolaylıkla bozunabildiğini belirtmişlerdir [10].

Gryta ve ark. [12], ultrafiltrasyon ve membran destilasyonu yöntemlerini birlikte kullanarak sintine suyunda bulunan yağın tamamının ve toplam çözünmüş katı maddelerin %99.5'inin giderilmesini sağlamışlardır [12]. Araştırmacılar, ultrafiltrasyonda polivinil membran ve membran destilasyonunda polipropilen membran kullanmışlardır. Membran destilasyonu, hidrofobik membranın gözeneklerinden sadece buharın geçebildiği bir buharlaştırma prosesidir. Membran destilasyonunda membranın her iki yüzeyi farklı sıcaklıkta olup sürücü güç farklı buhar basınçları ile sağlanmaktadır. Membran destilasyonu prosesinde ayırıcı mekanizma temelde sıvı-buhar dengesidir ve uygulamada ultrafiltrasyon difüzyonu ile 5 ppm'den daha düşük yağ derişimleri sağlanabilmektedir [12].

Literatürde sintine suyunun elektrokimyasal yöntemle arıtımının araştırıldığı Woytowich ve ark. [11] tarafından gerçekleştirilmiş bir çalışma bulunmaktadır. Ayrıca sintine suyu ile ilgili olmayan ancak yağ/su karışımların elektrokimyasal yöntemle arıtımının araştırıldığı sınırlı sayıda çalışma mevcuttur [29-33].

2.3.1. Sintine Suyu Bileşimi ve Niteliği

Deniz suyu bileşiminde sodyum klorür (NaCl), sodyum sülfat (Na₂SO₄), potasyum klorür (KCl), magnezyum klorür (MgCl₂), kalsiyum klorür (CaCl₂),

sodyum bikarbonat (NaHCO₃), magnezyum sülfat (MgSO₄), kalsiyum sülfat (CaSO₄) ve potasyum bikarbonat (KHCO₃) tuzları bulunmaktadır [34-43]. Ancak literatür araştırmasında deniz suyunun en temel bileşenlerinin sodyum klorür, sodyum sülfat, potasyum klorür, magnezyum klorür ve kalsiyum klorür olduğu belirlenmiştir. Çalışma süresince sentetik sintine suyunun, literatürde bileşimi Delvals ve Dickson [34] ile Nemzer ve Dickson [35] tarafından hassas olarak belirlenen sentetik deniz suyu ortamında hazırlanmasına karar verilmiştir.

Sintine suyu, genel bileşenleri itibari ile petrol türevleri, hidrolik yağı, yağlama yağı ve temizlik maddelerinden oluşmaktadır [3,4,7-12]. Çalışmada sentetik sintine suyu bileşiminin Peng ve ark. [4] tarafından literatürde sunulan bileşimde uygulanmasına karar verilmiştir [4]. Araştırmacılar, bu bileşimin birçok çalışmada standart sintine suyu hazırlanmasında temel kabul edildiğini belirtmişlerdir [4].

Çizelge 2.3. Sentetik sintine suyu bileşimi

Parametre	Değer
Dizel Yakıt (mg/L)	1000
Yağlama Yağı (mg/L)	800
Hidrolik Yağı (mg/L)	200
Deterjan ve Yüzey Aktif Maddeler (mg/L)	500
NaCl (g/L)	11.9563
Na ₂ SO ₄ (g/L)	1.9890
KCl (g/L)	0.3774
MgCl ₂ (g/L)	2.4933
CaCl ₂ (g/L)	0.5708

Literatür çalışmalarında temel alınan sintine suyu bileşimleri ile ilgili parametreler karşılaştırılmıştır: Literatürde *dizel yakıt* 1000 mg/L [4]; *yağlama yağı* 800 mg/L [4]; *hidrolik yağı* 200 mg/L [4]; *yağ ve gres* 3-1161 mg/L [11], 362 mg/L [9], <5-2593 mg/L [44], 124-360 mg/L [12]; *yakıt (fuel-oil)*, *yağlama yağı ve hidrolik yağı* karışımından alınan 100-1000 mg/L; *yakıt (fuel-oil) ve yağlama yağı* 6790-17643 mg/L [3]; *toplam petrol hidrokarbon (TPH)* 70-90 mg/L [10], 15-70

mg/L [28], 72.5 mg/L [11]; *deterjan ve yüzey aktif maddeler* 500 mg/L [4], 20 mg/L [28], 0-0.807 mg/L [44] değerlerinde kullanılmıştır.

Literatür çalışmalarında temel alınan sentetik deniz suyu bileşimlerinin %50 deniz suyu/tatlı su karışım oranı için hesaplanan değerleri karşılaştırılmıştır: Literatürde *NaCl* 11.9563 g/L [34,35], 11.8014 g/L [36], 12.0024 g/L [37], 12.71 g/L [38], 2.355 g/L [39], 13.35 g/L [40], 14.0 g/L [41], 15.0 g/L [42,43]; *Na₂SO₄* 1.9890 g/L [34,35], 1.9570 g/L [36], 1.9582 g/L [37], 0.3915 g/L [39]; *KCl* 0.3774 g/L [34,35], 0.3923 g/L [36], 0.0665 g/L [39], 0.4 g/L [40]; *MgCl₂* 2.4933 g/L [34,35], 2.4961 g/L [36], 0.7337 g/L [37], 2.645 g/L [38], 0.498 g/L [39], 2.7 g/L [40], 3.0 g/L [41,42,43]; *CaCl₂* 0.5708 g/L [34,35], 0.5894 g/L [36], 0.7337 g/L [37], 0.11 g/L [39], 0.55 g/L [40], 1.15 g/L [41] değerlerinde kullanılmıştır.

Çizelge 2.4. Sentetik sintine suyunun niteliği

Parametre	Değer
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) (mg/L)	3080
Toplam Organik Karbon (TOK) (mg/L)	612
Yağ ve Gres (mg/L)	2000
Yüzey Aktif Maddeler (mg/L)	500
Bulanıklık (NTU)	1570
Klorür (Cl ⁻) (mg/L)	9654
İletkenlik (mS/cm)	23.5
pH	7.5
Yoğunluk (g/cm ³)	1.012
Katı Madde Analizi	
Toplam Katı Madde (TKM) (mg/L)	18120
Askıda Katı Madde (AKM) (mg/L)	760
Çözülmüş Katı Madde (ÇKM) (mg/L)	17360
Uçucu Katı Madde (UKM) (mg/L)	2470
Uçucu Olmayan Katı Madde (UOKM) (mg/L)	14890

Literatür çalışmalarında temel alınan sintine suyu bileşimleri ile ilgili parametreler karşılaştırılmıştır: Literatürde *kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)* 1460 mg/L [9], <15-5600 mg/L [44], 19052-49000 mg/L [3], *toplam organik karbon (TOK)* 300-1000 mg/L [28], 138-400 mg/L [12], 39-4620 mg/L [44]; *yağ ve gres* 3-1161 mg/L [11], 362 mg/L [9], <5-2593 mg/L [44], 124-360 mg/L [12]; *deterjan ve yüzey aktif maddeler* 500 mg/L [4], 20 mg/L [28], 0-0.807 mg/L [44]; *iletkenlik* 80-41000 $\mu\Omega/\text{cm}$ [11]; *pH* 2.94-8.95 [44], 4.5-9.1 [11]; *askıda katı madde (AKM)* <7-2684 mg/L [44], 18-1410 mg/L [11] ve *çözünmüş katı madde (ÇKM)* 3707-3790 mg/L [12] değerlerinde belirlenmiştir.

Literatürde diğer parametrelerin karşılaştırma olanağı bulunamamış, ancak elde edilen bilgiler doğrultusunda hazırlanan sentetik sintine suyunun bileşen ve nitelik bakımından gemilerde üretilen ve atılan gerçek sintine suyunu simule ettiği belirlenmiştir.

2.4. ELEKTROKİMYA

Elektrokimya, kimyasal değişimin ve elektrik enerjisinin birbirine dönüşümünü ve aralarındaki bağlantıları inceleyen bilim dalıdır [45].

2.4.1. Elektriksel İletkenlik

Elektrik akımı esas olarak bir elektron akımıdır. Elektron metal atomları üzerinden hareket ederek elektrik akımını taşır. Elektronlar metal üzerindeki yüksek negatif yüklü bölgelerden düşük negatif yüklü bölgelere doğru tek yönlü hareket ederler. Bu iletim biçimine elektronik iletkenlik denir. Akım iletilirken metalin nötrallığı bozulmaz. Metal atomlarında bulunan (+) yüklü tanecikler hareketsiz kaldıkları için metallerde (+) yük akımı yoktur. Böylece elektrik akımı iletilirken madde taşınımı söz konusu olmaz ve kimyasal bir olay meydana gelmez [46]. Elektronik iletkenlik metal cinsine bağlıdır ve sıcaklığın düşmesi ile artış gösterir. Mutlak sıfır noktasında metallerin elektriksel direnci sıfır olur [46].

2.4.2. Elektrolitik İletkenlik

İyon içeren çözeltiler de elektrik akımını iletmektedirler. Çözeltilere iyonik iletken veya elektrolitik iletken denilmektedir. Elektrolitler içinde bulunan (+) ve (-)

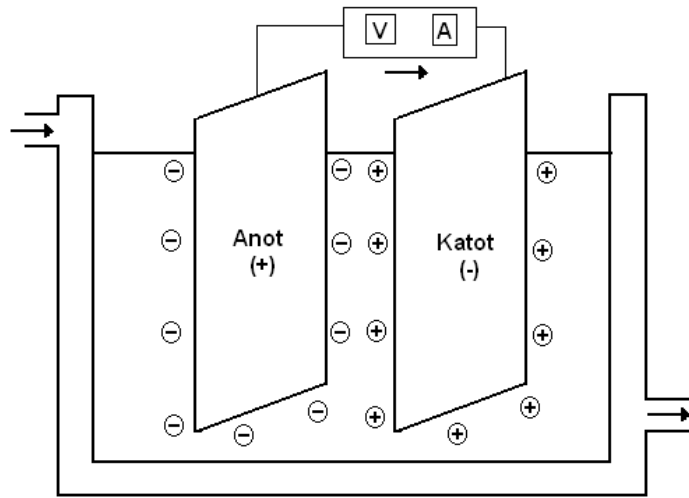
yüklü iyonlar bir potansiyel farkı altında katoda ve anoda doğru hareket ederek elektrik akımını taşırlar. İyonların hareketi nedeniyle çözelti içinde bir madde taşınması söz konusu olur. Anot ve katotta aynı anda meydana gelen kimyasal reaksiyonlar ile elektron alınır veya verilir. Böylece elektrik akımı çözelti içinden taşınmış olur [46].

İyon derişimi arttıkça iyonik iletkenlikte de artış olur. Ancak her iyonun iletkenliği, yani elektrik akımını taşıma gücü birbirinden farklıdır. Sıcaklığın artması iyonik iletkenliğin artmasına neden olur. Çünkü sıcaklığın artışı iyonların çözelti içinde hareketini hızlandırıcı yönde etki yapar [46].

2.4.3. Elektrokimyasal Hücre

Elektrokimyasal hücre, katı, sıvı veya çözünerek iyonlarına ayrılmış olan kimyasal maddelerin oluşturduğu elektrolit ve elektrotlardan meydana gelen sisteme uygulanan potansiyel farkı ile ortamdaki iyonların elektrotlara taşınımını sağlayarak elektrolitteki iyonların ayrışmalarını sağlayan sistemdir [45].

Elektroliz hücreleri dışarıdan uygulanan elektrik enerjisini kimyasal enerjiye dönüştürürler. Elektroliz hücrelerinde (-) yüklü elektrot katot, (+) yüklü elektrot anottur. Dış akım kaynağının (-) ucu katoda (+) ucu anoda bağlanarak elektrik akımı verilir. Böylece katotta indirgenme, anotta oksidasyon reaksiyonu (yükseltgenme) zorlanarak yürütülür [46].



Şekil 2.2. Elektrokimyasal hücre

Elektrokimyasal hücrelerde anot ve katot birbirinden bir membran ile ayrılmış ise bölünmüş elektrokimyasal hücre, anot ve katot birbirinden ayrılmamış ise bölünmemiş elektrokimyasal hücre olarak isimlendirilir [45]. Şekil 2.2.'de elektrokimyasal hücre görülmektedir.

2.4.4. Elektroliz

Elektroliz, elektrokimyasal bir hücreden elektrik akımının geçmesi sonucunda kimyasal maddelerin ayrışması olarak tanımlanır. Bu olayda elektrik enerjisi kimyasal değişimi sağlamaktadır [25].

Elektroliz ortamındaki elektrolit içinde çözülmüş halde bulunan tuzların elektrokimyasal ayrıştırılmasında anotta yükseltgenme (oksidasyon) katotta indirgenme gerçekleşmektedir [25]. Anot ve katotta genellikle metal, karbon veya bir yarı iletken elektrot kullanılmaktadır. Elektrolitik hücrede reaksiyon ortamında klor, oksijen, hidroksil radikalleri ve diğer oksitleyiciler gibi güçlü oksitleyicilerin olduğu koşullarda organik kirleticiler oksitleyiciler aracılığıyla CO₂ ve H₂O'ya dönüşür. Ancak elektrolit içinde bulunan pozitif yüklerin (katyon) katoda, negatif yüklerin (anyon) anoda transferinin başlaması için gereksinim duyulan minimum gerilim miktarı olan ayrışma gerilimi sağlanmalıdır [45].

Elektrolitten elektrik akımı geçirildiğinde çözeltilerde bulunan katyonlar indirgenerek katotta, anyonlar yükseltgenerek anotta toplanırlar. Elektroliz hücresinde birden fazla katyon bulunuyorsa bu katyonlardan öncelikle indirgenme potansiyeli en büyük olan, diğer bir deyişle en kolay indirgenebilen olan indirgenir ve daha sonra sırası ile indirgenme süreci devam eder. Hücrede birden fazla anyon bulunuyorsa, anotta öncelikle yükseltgenme potansiyeli büyük olan, diğer bir deyişle en kolay yükseltgenebilen anyonlar toplanır [46].

Elektrolit olarak NaCl tuzu kullanıldığında, NaCl çözelti içinde Na⁺ ve Cl⁻ iyonlarına ayrışır. Elektroliz süresince anotta Cl₂ gazı toplanırken, katotta Na_(k) toplanır. Çözünen tuzun metalinin hidrojenen daha aktif olan bir metal olması durumunda katotta H₂ gazı toplanır [46].

Sulu çözeltilerde ortamda OH⁻ iyonuna göre daha kararsız iyonlar olan Cl⁻, Br⁻, I⁻ bulunuyorsa anotta öncelikle bu iyonlar yükseltgenir. Eğer çözeltide OH⁻'den

daha kararlı olan F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} gibi iyonlar bulunuyorsa OH^- daha kolay yükseltgeneceğinden reaksiyon sonucu O_2 gazı toplanır [46].

2.4.5. Ayrışma Gerilimi

Elektrolizde, elektrokimyasal reaksiyonların başlaması için gerekli olan minimum potansiyele ayrışma gerilimi denir. Kuramsal ayrışma gerilimi, anot ve katodun denge haline karşı gelen elektrot potansiyelleri Nernst denklemi ile hesaplanarak bulunabilir [46].

Eşitlik 2.1.'de ϵ_x herhangi bir X iyon için denge potansiyelini (V), R gaz sabitini, T reaksiyon sıcaklığını (K), z reaksiyon sırasında alınan verilen elektron miktarı (mol), F Faraday sabitini (96487 Coulomb/mol), $[X]_{dış}$ ve $[X]_{iç}$ X iyonunun hücre içi ve dışındaki derişimlerini göstermektedir. Nernst eşitliğindeki RT/F faktörü 25°C sıcaklık için 0.0257 V değerini alır [46].

$$\epsilon_x = \frac{RT}{zF} \ln \frac{[X]_{dış}}{[X]_{iç}} \quad (2.1)$$

$$\epsilon_{A,G} = \epsilon_{katot} - \epsilon_{anot} \quad (2.2)$$

Eşitlik 2.2.'de $\epsilon_{A,G}$ teorik ayrışma gerilimidir ve anot ve katotta aşırı gerilim olmadığı kabulüne dayanır. Bu değer aynı hücrenin elektro motor kuvveti (EMK) değerinin ters işaretlisidir. Buna zıt elektro motor kuvveti (zıt EMK)'de denir [46].

2.4.6. Faraday Yasaları

Elektroliz sırasında devreden geçirilen elektrik enerjisi ile elektroliz esnasında oluşan kimyasal maddeler arasındaki bağıntılar elektroliz yasalarıdır ve Faraday yasaları olarak da bilinmektedir [45].

$$m = k.q = k.i.t \quad (2.3)$$

$$q = i.t \quad (2.4)$$

Faraday'ın birinci yasasına göre, bir elektrolitik hücrede elektrotlarda biriken madde miktarları, hücreden geçirilen elektrik yükü miktarı ile doğru orantılıdır [45]. Eşitlik 2.3 ve 2.4'te m elektrotlarda ayrılan madde miktarı (g), q elektrik yükü miktarı (Coulomb), i geçen akım siddeti (A), t elektroliz süresi ve k ayrılan madde

için bir sabittir [45].

Faraday'ın ikinci yasasına göre, seri halde bağlı, farklı elektrolitler içeren elektroliz hücrelerinden geçirilen belirli miktarda elektrik akımı için, her bir maddenin kimyasal eşdeğerlikleri ile doğru orantılı miktarda madde ayrılır [45].

Elektrik yükü miktarının birimi Coulomb (C)'tur ve 1 Coulomb, 1 amperlik (A) akımın 1 saniyede taşıdığı elektrik yükü olarak tanımlanmaktadır. Elektrik katılarda elektronlar tarafından iletildiğinden, 1 mol elektronun taşıdığı yük 96487 C'tur ve bu miktar elektrik yükü 1 Faraday (F) olarak bilinmektedir [46].

Eşitlik 2.5'de, m katotta ya da anotta açığa çıkan maddenin kütlesini (g), Q çözültiden geçen elektrik yükü miktarını (C), M açığa çıkan maddenin molekül ağırlığı (g/mol), z alınan ya da verilen elektronun miktarını (mol) ve F Faraday sabitini (96487 C/mol) göstermektedir [47].

$$m = QM / zF \quad (2.5)$$

Bu eşitliklerin türetilmesinde bir elektrokimyasal hücreden geçen akım miktarı Q ve zamanın fonksiyonu olan akım şiddeti I(t) ile t toplam elektroliz süresi arasındaki ilişki Eşitlik 2.6'da verilmiştir.

$$Q = \int_0^t I(t) dt \quad (2.6)$$

Eşitlik 2.6'nın integrali alındığında

$$Q = I.t \quad (2.7)$$

bulunur ve elde edilen Q terimi, Eşitlik 2.5'de yerine yazılırsa

$$m = ItM / zF \quad (2.8)$$

elde edilir.

$$n = m / M \quad (2.9)$$

Eşitlik 2.9'da oluşan ürünlerin miktarı (mol) n yerine yazıldığında

$$n = It / zF \quad (2.10)$$

elde edilir. Çözünen metalin (mol olarak) miktarı Faraday kanunu ile ifade edilirse Eşitlik 2.10 elde edilir [47].

Elektrokimyasal proseslerde elektrotlarda bir veya birden fazla reaksiyon eşzamanlı olarak gerçekleşir. Akım verimi, elektrokimyasal reaksiyonlar ile ilişkilidir ve elektrokimyasal sistemin verimini ölçmedeki en önemli ölçüttür. Akım verimi, Eşitlik 2.11’de kimyasal oksijen ihtiyacı temelinde hesaplanmaktadır [48].

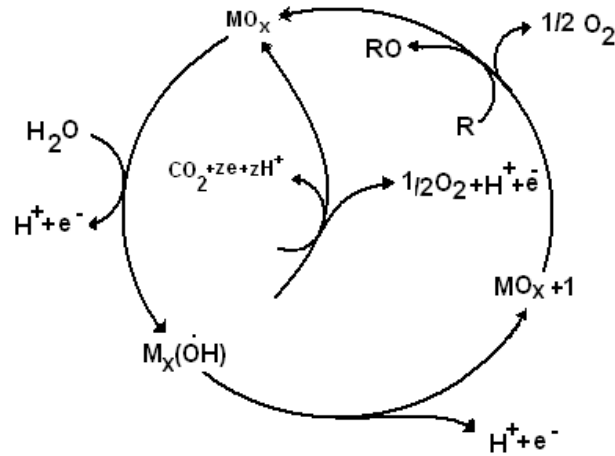
$$\text{Akım Verimi} = \frac{[\text{KOI}_{t+\Delta t} - \text{KOI}_t] F V}{8 I \Delta t} \quad (2.11)$$

Eşitlik 2.11’de t ve t+Δt zamanı (saniye), KOI_t ve $\text{KOI}_{t+\Delta t}$ sırasıyla t ve t+Δt zamanlarındaki kimyasal oksijen ihtiyacını ($\text{gO}_2 \text{ L}^{-1}$), I akım şiddetini (A), F Faraday sabitini (96487 C/mol), V elektrolit hacmini (L) belirtmektedir [48].

2.4.7. Elektrokimyasal Reaksiyonlar

Organik maddelerin iki veya üç boyutlu kararlı anotlarla oksidasyonu eşzamanlı oksijen oluşumu koşulları altında fiziksel olarak adsorblanmış hidroksil radikallerin kimyasal veya elektrokimyasal oksidasyonları ile meydana gelmektedir. Organik moleküllerin parçalanmasında soy metal anotlar veya metal oksit anotlar oksidasyonun daha etkili gerçekleşmesi amacıyla kullanılmaktadır [49].

Elektrokimyasal oksidasyonda, kirleticiler doğrudan veya dolaylı oksidasyon ile yükseltgenirler. Doğrudan oksidasyon prosesinde kirleticiler anot yüzeyine adsorplanır ve elektron transfer reaksiyonu ile parçalanırlar [24].



Şekil 2.3. Elektrokimyasal dönüşüm veya parçalanmanın şematik görünümü [50]

Anodik oksidasyon ile atıksulardaki istenmeyen organik bileşiklerin elektrooksidasyonu, elektrokimyasal dönüşüm ve ayrıştırma şeklinde gerçekleşmektedir. Bu mekanizma Şekil 2.3'te gösterilmiştir.

Elektrokimyasal oksidasyonda kirleticilerin parçalanması doğrudan veya dolaylı oksidasyon ile gerçekleşir. Doğrudan anodik oksidasyon prosesinde kirleticiler anot yüzeyine adsorplanarak anodik elektron transfer reaksiyonu ile parçalanırlar. Dolaylı oksidasyon prosesinde ise yığın çözeltisi içinde hipoklorit/klor, ozon, hidrojen peroksit gibi güçlü oksitleyiciler oluşturularak kirleticiler yükseltgenir [24].

Doğrudan oksidasyon verimi anodun aktivitesine, organik bileşiklerin anot yüzeyine difüzyon miktarına ve uygulanan akım yoğunluğuna bağlıdır. Dolaylı oksidasyon verimi ise çözelti içindeki ikincil oksitleyicilerin difüzyon miktarına, reaksiyon sıcaklığına ve pH değerlerine bağlıdır [51].

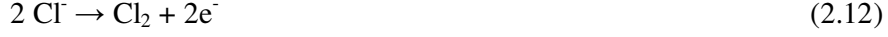
Elektrokimyasal oksidasyon sırasında meydana gelen reaksiyonlar oldukça karmaşık olmakla birlikte tam olarak bilinmemektedirler. Başlangıç için sadece Cl_2 , ClO_2 , O_3 , OH^- , O^- , H_2O_2 , O_2 , H_2 , CO_2 , $ClOH$ gibi temel ürünlerin oluştuğu tahmini yapılabilmektedir [52].

Asidik çözelti içinde bulunan hidrojen peroksit, serbest klor, ozon ve klor dioksit gibi maddeler doğrudan oksidasyon prosesinin ara ürünleri olarak temel ikincil oksitleyicileri oluşturmaktadırlar [53]. Birincil (Cl_2 , O_2) ve ikincil (ClO_2 , O_3 , H_2O_2) oksitleyiciler reaksiyon ortamında üretilen OH^\bullet , O^\bullet ve $ClOH^\bullet$ radikallerinin tüketilmesinden ve elektronların sürekli oksidasyon prosesi içine difüzyonundan meydana gelmektedir [54].

NaCl elektrolit ile organik bileşenlerin indirgenme ve oksidasyon reaksiyonları Eşitlik 2.12-2.32'de verilmiştir.

Sulu nötral sodyum klorür çözeltisinin elektrolizinde hidrojen, aşırı gerilimi yüksek olan bir elektrot kullanılmadığı durumda $\epsilon_H = -0.41V$ ve $\epsilon_{Na} = -2.71V$ olduğundan dolayı hidrojen gazı açığa çıkar [25]. Bu reaksiyon sırasında katodik kesim yavaş yavaş bazikleşir. Klorür iyonları için ayrışma gerilimi, teorik olarak $+1.37V$ 'tur [25]. Oksijen gazının ayrışma gerilimi ise $+0.825V$ 'tur. Kuramsal olarak katotta hidrojen gazı, anotta ise de oksijen gazı çıkması gerekir, ancak demir katot ve grafit anot elektrotlar kullanıldığında materyaldeki oksijen aşırı geriliminin

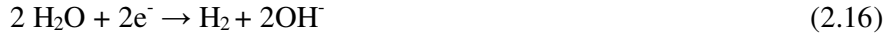
yüksek olması sonucu anodik kesimde klor oluşur (Eşitlik 2.12) ve bu elektrolizin ürünleri olarak hidrojen ve klor gazları oluşur [25]. Katodik kesimde oluşan OH⁻ iyonları sonucunda NaOH yan ürün olarak ortaya çıkmaktadır (Eşitlik 2.13) [25]. Ortamda bulunan OH⁻ iyonları anodik kesime ulaştıklarında hipoklorür iyonları oluşur ve denge hipoklorür iyonlarıyla kurulur (Eşitlik 2.14) [25]. Oluşan ClO⁻ iyonları da mevcut potansiyel ile çözelti içinde ClO₃⁻ iyonlarına yükseltgenir [25].



Başlangıçta hidrojenin oluşumu asit ve alkali çözeltisinde birkaç farklı yolla meydana gelmektedir (Eşitlik 2.15). Hidroksonyum iyonları, asidik çözeltide hidrojen gazının katotta açığa çıkmasındaki temel kaynaktır [52].



Bu reaksiyonun asit çözeltisinde yüksek akım yoğunluğunda meydana gelebileceği tahmin edilmektedir [52].



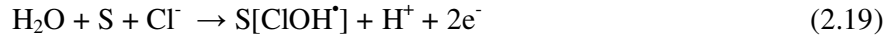
Asit çözeltisi içinde bulunan oksijen, serbest klor, ozon ve klordioksit gibi bileşenler doğrudan oksidasyon prosesinin ara ürünleri olarak temel ikincil oksitleyicileri oluşturmaktadırlar. Zayıf alkali çözeltisi içerisinde klor - klorür - hipoklorür - klor döngüsüyle OCl⁻, oksijen, hidrojen peroksit ve ozon gibi ürünler oluşmaktadır [53]. Güçlü alkali çözeltilerinde ise klor-klorür-klor döngüsü kararlı klorat anyonu ClO₃⁻'ün oluşmasından dolayı indirgenmektedir. Bu nedenle elektroliz prosesinde düşük pH değerlerinde klor, serbest klor üretilirken indirgenmektedir. Yüksek pH değerlerinde ise klor kloratlara indirgenmektedir [53].

Tüm reaksiyonların anot yüzeyi ile etkileşimleri birlikte gösterilirse Eşitlik 2.17-2.29 elde edilir. Eşitlik 2.17-2.26'da R organik maddeyi, S anot yüzeyindeki aktif merkezleri temsil etmektedir.

Anot yüzeyinde suyun deşarjı ile hidroksil radikaller adsorplanmakta ve sonrasında organik maddeleri oksitlemektedir.



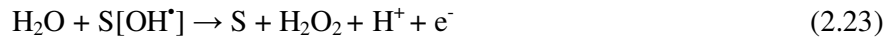
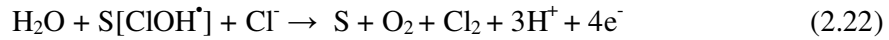
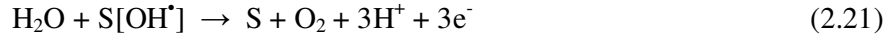
Elektroliz ortamında bulunan NaCl klorohidroksil radikalleri anot yüzeyinde oluşturarak organik maddeleri oksitlemektedir. Asit çözeltilerinde klor, organik maddelerin oksidasyonu için temel oksitleyici bileşendir.



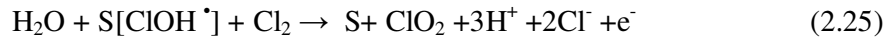
Eşitlik 2.20’de RO oksitlenmiş organik maddeleri gösterirken, organik maddeler sürekli bir şekilde hidroksil radikallerinin oluşmasıyla oksitlemektedir [52].

Eşitlik 2.17-2.18’de doğrudan anodik oksidasyon sonucu oksijen, klor, hipoklorit ve hidrojen peroksit gibi birincil oksitleyicilerin oluşmasıyla atıksu içinde bulunan organik maddeler oksitlenmektedir [52].

Anoda yakın bölgede su ve radikaller reaksiyona girerek moleküler oksijen, serbest klor, hipoklorit ve hidrojen peroksit gibi ürünler oluşturmaktadır [52].



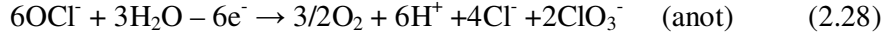
Serbest klor, klordioksit ve ozon gibi ikincil oksitleyicilerin oluşmasıyla da anottan uzak bölgede tepkimeler meydana gelmektedir [52].



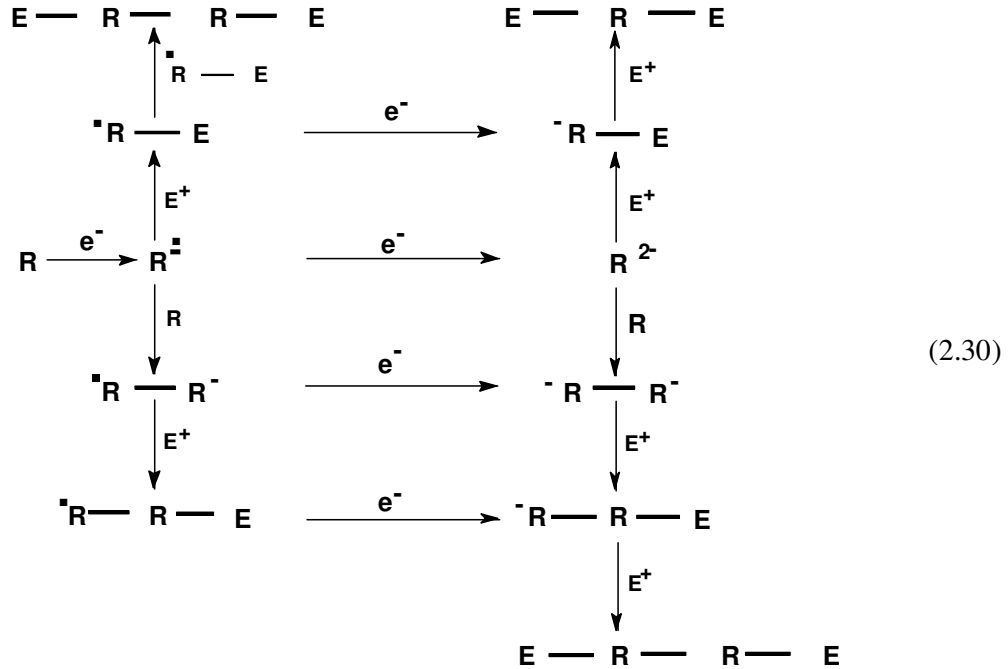
Alkali çözeltileri içinde meydana gelen reaksiyon Eşitlik 2.27’de verilmiştir.

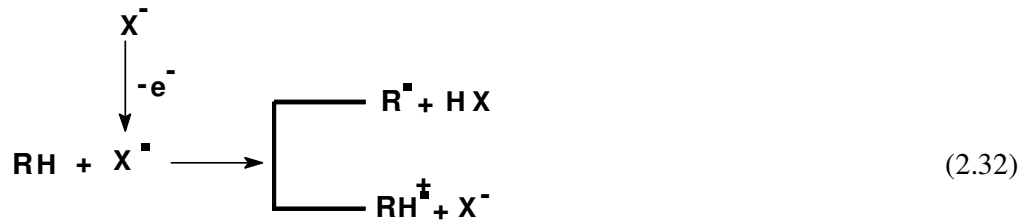
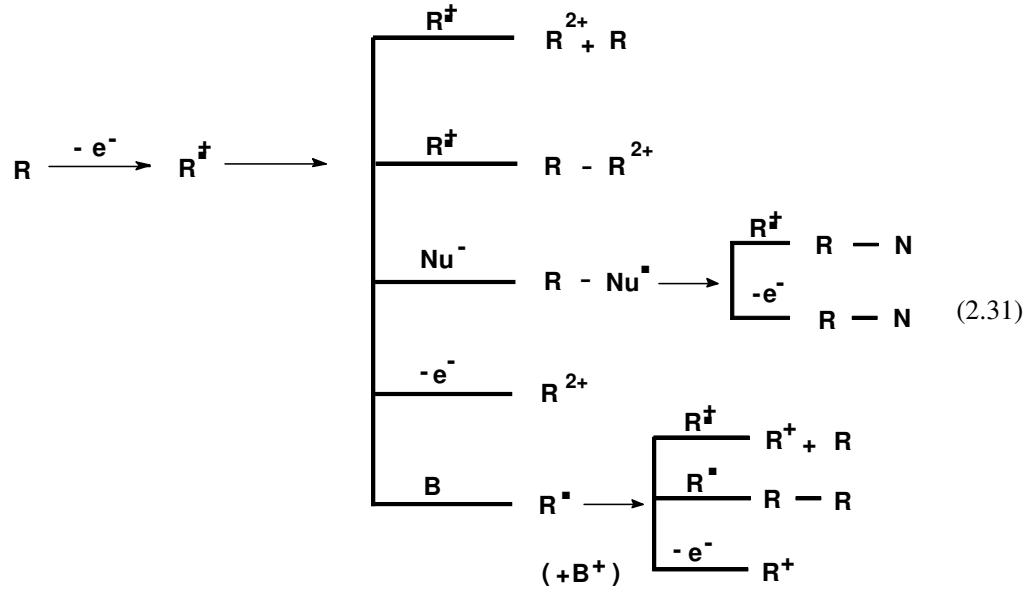


Turbulent koşullarda, yüksek sıcaklık değerlerinde ve yüksek OCl^- derişimi için reaksiyonlar Eşitlik 2.28.-2.29.'da verilmiştir [52].



Elektroliz ortamında Eşitlik 2.12-2.16'da verilen oksidasyon reaksiyonları ile beraber eş zamanlı olarak reaksiyon ortamında bulunan organik bileşenlerin elektrokimyasal indirgenme (Eşitlik 2.30) ve oksidasyon mekanizmaları Eşitlik 2.31-2.32'de verilmiştir [55]. Eşitlik 2.30'de elektroindirgenme reaksiyonu görülmektedir. R ve E^+ sırasıyla organik bileşeni ve elektrofilini belirtmektedir. Eşitlik 2.31, R organik bileşeninin elektrooksidasyon reaksiyonunu göstermektedir. Eşitlik 2.31'de B ve Nu^- sırasıyla baz nükleofilini belirtmektedir. Eşitlik 2.32'de RH organik bir bileşiminin dolaylı oksidasyon mekanizmasını göstermektedir. Elektrokimyasal oksidasyon reaksiyonlarında son ürünün $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ olması hedeflenmektedir.





2.5. ELEKTROKİMYASAL ATIKSU ARITIM PROSESLERİ

Elektrokimyasal teknolojiler çevresel problemlerin çözümünde yeni alternatifler oluşturmaktadır. Son yıllarda ileri arıtım yöntemleri arasında elektrooksidasyon, elektroflotasyon ve elektrokoagülasyon gibi elektrokimyasal yöntemler kullanılmaktadır [24].

Elektrokoagülasyon, kimyasal koagülant kullanılmadan atıksulardaki çözünmüş ve askıdaki katıları gidermede kullanılan bir arıtma yöntemidir. Elektrokoagülasyon prosesi, atıksudan kontrollü olarak elektrik enerjisi geçirilerek partiküllerin destabilize edilmesi ile atıksudan ayrılması prensibine dayanmaktadır. Elektrokoagülasyonda kullanılan alüminyum ve demir gibi metal anotların anodik çözülmeye uğraması ve hidrolizi ile metal hidroksitleri oluşmaktadır. Atıksu içinden elektrik akımı geçirildiğinde metaller, hidrokarbonlar ve organik maddeler de dahil olmak üzere askıda ve çözünmüş katılar destabilize olurlar. Destabilize olan

iyonlardan, farklı elektrik yüklü parçacıklar birleşerek çökelti oluştururlar ve oluşan çökelti çeşitli çöktürme yöntemleri ile sıvı fazdan ayrılır. Elektrokoagülasyon prosesi, çöktürme sonrası elde edilen arıtılmış suyun yüksek kalitede prosese geri döndürülebilir veya tekrar kullanılabilir olması, ilave kimyasal madde kullanılmaması, suyu kolay uzaklaştırılabilir düşük hacimde çamur elde edilmesi, uygun işletim giderleri, birçok geleneksel arıtım yönteminden daha ekonomik olması ve bakım/işletim kolaylığı sağlaması nedenleri ile tercih edilmektedir [56].

Elektroflotasyon yönteminde elektrotlar aracılığıyla üretilen elektrolitik gaz kabarcıkları ile kirleticiler yüzdürülerek yüzeye taşınır. Elektrokimyasal hücrenin şekli, elektrotların cinsi ve yerleşim düzeni, gaz kabarcıklarından elde edilen köpüğün miktarı ve mekanik karıştırma hızı elektroflotasyon yönteminde en etkili faktörlerdir [26].

Elektrokimyasal oksidasyon yönteminde, kirleticiler doğrudan veya dolaylı oksidasyon ile parçalanırlar. Elektrokimyasal oksidasyonda kullanılan temel bileşen elektrondur ve elektrokimyasal oksidasyon yönteminde en önemli olan parametre anodun yapısıdır [22]. Destek elektrot yüzeyine kaplanan Pt, Ru, RuO₂, IrO₂, PbO₂, SnO₂, RuO₂-TiO₂, SnO₂-Sb₂O₅, MnO₂-RuO₂, RhO_x-TiO₂, PdO-Co₃O₄, Ta₂O₅-IrO₂, RuO₂-TiO₂ gibi farklı metal ve metal oksitler atıksudaki kirleticilerin elektrooksidasyonu için elektrokatalizör görevini yerine getirmektedir [21]. Günümüzde, kirlilik yaratan organik maddelerin etkin olarak giderilmesi amacıyla bor katkılı elmas elektrotların kullanımı yaygınlaşmaktadır [57]. Elektrokimyasal oksidasyon yöntemi, reaksiyonlar üzerinde kontrol kolaylığı sağlaması, farklı atıksular için uygulanabilir olması ve yüksek verimliliğinden dolayı atıksu arıtımında tercih edilmektedir [48].

2.5.1. Literatürde Elektrokimyasal Atıksu Arıtım Çalışmaları

Son yıllarda 1,4-benzokinon [22], fenol [58- 60], anilin [54], zeytin yağı [51,61], klorofenol [62], siyanür [63], dericilik endüstrisi atıksuyu [49,64], tekstil atıksuyu [21,53,57,65-70], boya endüstrisi atıksuyu [71], nükleer atıklar [72], insan atıkları ve evsel atıksu [73,74], 2-4 dinitrofenol [75], organik kirleticiler [76], fenol-formaldehit reçine üretimi, yağ rafinasyonu ve ilaç üretimi atıksuyu [24], poliaromatik organik kirleticiler [77], sigara endüstrisi atıksuyu [78], pancar melası

atıksuyunun [52] arıtılması ve endüstriyel atıklardan ağır metallerin geri kazanılması [79] elektrokimyasal yöntemlerle başarıyla gerçekleştirilmiş, literatürde elektrokimyasal oksidasyon prosesinin biyolojik, fiziksel ve kimyasal proseslerden daha etkin olduğu belirtilmiştir [22,23,49,53,58,79].

Comninellis ve Nerini [48], yaptıkları araştırmada fenol atıksuyunun elektrooksidasyonu için iki bölümlü elektrokimyasal hücre kullanmıştır. Elektrokimyasal hücrenin birinci bölümünde iki parçalı hücre, ikinci bölümünde içinden elektrolit geçen bir ek hücre bulunmaktadır. Birinci bölümde 35 cm^2 yüzey alanına sahip IrO_2 ve SnO_2 ile kaplanmış titanyum plaka anot ile 4 cm^2 yüzey alanı sahip gözenekli porselenle kaplanmış platin spiral katot kullanılmıştır. İkinci bölümde ise polipropilen blok içine IrO_2 ile kaplanmış titanyum plaka anot ve titanyum katot yerleştirmişlerdir. Araştırmacılar başlangıç fenol derişiminin 10 mM , pH değerinin 12.2 , sıcaklığın $20-50^\circ\text{C}$, akım yoğunluğunun $0.1-0.05 \text{ A/cm}^2$ olduğu çalışma koşullarında tamamen toplam organik karbon giderimi sağlamışlardır.

Hunsom ve ark. [79], Cu^{+2} , Cr^{+6} ve Ni^{+2} ağır metallerinin giderilmesinde $0.1 \times 0.1 \times 0.11 \text{ m}^3$ boyutlarında anot ve katot bölümlerinin anyonik membranla 0.5 L eş hacimlere ayrıldığı membran reaktör kullanmışlardır. Anot ve katotun arasındaki uzaklık 5 mm 'ye ayarlanan reaktörde, katot olarak 0.011 m^2 yüzey alanına sahip paslanmaz çelik plaka ve anot olarak rutenyumdioksit kaplı titanyum (Ti/RuO_2) kullanmışlardır. pH 1 , 0.42 L/s akış hızında ve $10-90 \text{ A/m}^2$ akım yoğunluğunda 15 saat reaksiyon süresi sonunda nikel ve kromun %99'undan fazlası çöktürülürken, bakır tamamen giderilmiştir. Araştırmacılar bu koşullarda gereken optimum enerji ihtiyacını 42.3 kWh/kg metal giderimi olarak hesaplamışlardır.

Pulgarin ve ark. [22], araştırmalarında $1,4$ benzokinonun elektrokimyasal oksidasyonunda 150 mL hacimli kesikli reaktör içinde platin spiral katot ve Ti/IrO_2 - Ti/SnO_2 anotlar kullanmışlardır. Akım yoğunluğunun 50 mA/cm^2 , pH değerinin 2.5 olduğu deney koşullarında Ti/SnO_2 anottan 40 Ah , IrO_2 anottan 100 Ah elektrik yükü geçerken $1,4$ benzokinonun tamamı giderilmiştir.

Vlyssides ve ark. [53], tekstil boyama atıksuyunun elektrokimyasal olarak arıtılmasında 304 paslanmaz çelik katottan yapılmış silindirik elektrokimyasal hücre kullanmışlardır. 5 cm çapındaki reaktörün merkezine 18 cm uzunluğunda ve 1 cm çapında Ti/Pt anot yerleştirmişlerdir. Araştırmacılar, elektroliz sırasında elektrolit

çözültüsü içine 2 mL hacminde %36 derişiminde HCl eklemişlerdir. 0.89 A/cm^2 akım yoğunluğu uygulanarak 18 dakika reaksiyon süresi sonunda %86 kimyasal oksijen ihtiyaçı, %71 biyolojik oksijen ihtiyaçı, %100 renk giderimi sağlamışlar ve gerekli enerji ihtiyaçını 21 kWh/kg KOİ giderimi olarak hesaplamışlardır.

Vlyssides ve ark. [21], tekstil boyama prosesindeki boyama ve sonlandırma bölümlerinde üretilen atıksuyun boyarmadde içeriğinin elektrokimyasal arıtım yöntemi ile giderilmesi üzerine çalışma gerçekleştirmişlerdir. Elektrolitik hücre 5 cm çapındaki 304 paslanmaz çelik katottan yapılmış olup merkezine 1 cm çapında ve 18 cm uzunluğunda silindir şeklindeki Ti/Pt anot yerleştirilmiştir. Araştırmacılar sıcaklığın 42°C , pH 5, NaCl derişiminin %1 olduğu çalışma koşullarında, 18 dakika reaksiyon süresi sonucunda %100 renk giderimi, %90 kimyasal oksijen ihtiyaçı giderimi ve %90 biyolojik oksijen ihtiyaçı giderimi sağlamışlardır.

Panizza ve ark. [76], elektrolitik akış hücresi içine 80 mm çapında ve 50 cm^2 yüzey alanına sahip disk şeklinde bor katkılı elmas film anot yerleştirerek fenolün elektrokimyasal oksidasyonunu araştırmışlardır. Araştırmacılar, 272 A/m^2 akım yoğunluğunda, 2.2-3.4V potansiyel farkında, 0.5 M perklorik asit derişimi ve 5 mM başlangıç fenol derişiminde yaptıkları çalışmalar sonunda optimum anot yüzey alanını 0.005 m^2 olarak belirlemişlerdir.

Comninellis ve Pulgarin [80], fenol içerikli atıksuların elektrokimyasal arıtımı için 150 mL hacmindeki elektrokimyasal hücrede SnO_2 ile kaplanmış Ti anot ve 10 mL gözenekli porselen kap içine sarılmış platin spirallerden oluşan katot kullanmışlardır. Araştırmacılar çalışmalarında $12\text{-}50 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğu, $25\text{-}70^\circ\text{C}$ sıcaklık, pH 2, $50 \text{ g/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ derişimi, $4 \text{ g/dm}^3 \text{ NaOH}$ derişimi ve 2000 ppm başlangıç fenol derişiminde 5 saat reaksiyon süresi sonunda %90 toplam organik karbon giderimi ve %100 fenol giderimi sağlamışlardır.

Palcaro ve Palmas [62], klorofenol içeren atıksuyun elektrokimyasal arıtımı için 0.5 dm^3 eş hacimli anodik ve katodik bölümleri birbirinden anyonik geçirgen membran ile ayrılmış elektroliz hücresinde çalışmışlardır. Membran reaktör içine gözenekli karbon elektrotlar yerleştirilmiştir. Araştırmacılar 25°C sıcaklık ve 200 mA akımda 1 saat reaksiyon süresi sonunda başlangıç derişimi 0.6 mmol/dm^3 olan fenolü tamamen gidermişlerdir.

Bejankiwar [78], sigara endüstrisi atıksuyunun elektrokimyasal olarak arıtılmasında 250 mL hacminde kesikli cam elektrolitik hücrede $2 \times 2 \text{ cm}^2$ boyutlarında dökme demir anot ve katot plakalar kullanmıştır. Araştırmacı, 3.5 A akıma karşılık gelen 10.91 A/cm^2 akım yoğunluğu, 2000 mg/L başlangıç klor derişimi, pH 6.9-7.4 ve $20 \text{ m}^3/\text{gün}$ akış debisinin olduğu deney koşullarında çalışmıştır. Bejankiwar [78], 1120-1245 mg/L kimyasal oksijen ihtiyacı, 305-356 mg/L askıda katı madde, 998-1124 mg/L toplam çözülmüş katı madde, 516-540 mg/L biyolojik oksijen ihtiyacı, 460 mg/L klor iyonu derişiminde 5 saat reaksiyon süresi sonunda %75 askıda katı giderimi, %81 kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi ve %96 biyolojik oksijen ihtiyacı giderimi sağlamış, optimum anot yüzey alanını 32 cm^2 olarak belirlemiştir.

Öğütveren ve ark. [63], siyanür içeren atıksuların elektrokimyasal arıtımı için 32 raflı bipolar (iki kutuplu) trickle (damlalıklı) kule reaktör kullanmışlardır. Elektrokimyasal hücre içinde elektrot olarak grafit Raschig halkaları kullanılmıştır. Araştırmacılar 60°C sıcaklık, pH 7-11, 10.9 A/cm^2 akım yoğunluğunda, 1500 mg/L başlangıç KCN derişimini 60 mg/L 'nin altına düşürürlerken gereken enerji ihtiyacını 18.4 kWh/kg KCN giderimi olarak hesaplamışlardır. Öğütveren ve ark. [63], 300-1500 mg/L başlangıç siyanür derişimlerinde akım verimini %100 ve optimum akış hızını $2.03 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{saat}$ olarak hesaplamışlardır.

Vlyssides ve ark. [52], pancar melasının elektrokimyasal arıtımı için 20 cm çapında 304 paslanmaz çelikten yapılmış sürekli silindirik elektrokimyasal hücrenin (katot) merkezine 48 cm uzunluğunda ve 2.54 cm çapında silindirik Ti/Pt anot yerleştirmişlerdir. Araştırmacılar, 42°C sıcaklık, pH 9.5, 30 mL/dk besleme debisi ve %4 NaCl derişiminde 72000 mg/L başlangıç kimyasal oksijen ihtiyacı derişimi elektrokimyasal arıtımla 8000 mg/L 'ye düşürmüşlerdir.

Szpyrkowicz ve ark. [65], dispers boyarmaddelerin arıtılmasında kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerin etkilerini araştırmışlardır. Çalışma süresince 0.7 L hacimli elektrokimyasal hücre içinde $10 \times 10 \text{ cm}$ boyutlarında paslanmaz çelik katot, $10 \times 10 \text{ cm}$ boyutlarında Ti/PdO-Co₃O₄, Ti/RhO_x-TiO₂, Ti/MnO₂-RuO₂, Ti/Pt-Ir, Ti/SnO₂-Sb₂O₅, Ti/RuO₂-TiO₂ ve Ti/Pt anotlar kullanmışlardır. Araştırmacılar, 40 dakika reaksiyon süresi sonunda %40-%50 arasında renk giderimi, %9-%39 arasında kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi sağlamışlardır.

Kirk ve ark. [54], sulu anilin çözeltilisinin elektrokimyasal oksidasyon yöntemiyle arıtılmasında, 1mm çapında küresel kurşun dioksit pellet anotlardan oluşan dolgulu yatak reaktör kullanmışlardır. 19 mm genişliğinde, 66 mm yüksekliğinde ve 9 mm derinliğindeki elektrokimyasal yatak 225 cm² yüzey alanına sahiptir. Araştırmacılar, 25°C sıcaklık, pH 2, 400 mL elektrolit hacmi, 2 A akım ve 5.5x10⁻³ M başlangıç anilin derişiminde 5 saat reaksiyon süresi sonunda %15-%40 akım verimi ve %97.5 anilin giderimi sağlamışlardır.

Gotsi ve ark. [51], zeytinyağı endüstrisi atıksuyunun elektrokimyasal yöntemle arıtılmasında 5 cm çapında ve 25 cm uzunluğunda silindirik 316I paslanmaz çelik katottan yapılmış 10 L hacimli kesikli elektrolitik hücre kullanmışlardır. Reaktörün merkezinde 8.2 cm uzunluğunda ve 25 mm çapında Ti/Ta-Pt-Ir anot bulunmaktadır. Araştırmacılar, çalışmalarında 36°C sıcaklık, 5-9 V potansiyel farkı, 0.4-0.62 L/s geri döngü debisi, %1-4 (ağırlık/hacim) NaCl derişimi ve 3060 mg/L kimyasal oksijen ihtiyacı derişiminde 2 saat reaksiyon süresi sonunda %35 kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi ve %100 fenol giderimi sağlamışlardır.

Bockris ve Kim [72], NO₃⁻, CrO₄⁻², Hg(II), [RuNO(NO₂)₄OH]⁻² içeren nükleer atıkların elektrokimyasal arıtımında, Ni parçacıkları içeren 0.02 m uzunluğuna ve 1.3x10⁻³ m² yüzey alanına sahip dolgulu yatak reaktör kullanmışlardır. Katot ve Pt anot hücre içinde Nafion17 membran ile ayrılmıştır. Araştırmacılar 15-76°C sıcaklık, 300 mL elektrolit hacmi, 0.3-0.8V potansiyel farkı, 3.3x10⁻⁶ m³/s akış hızı, 1.95 M NaNO₃ derişimi, 0.66 M NaNO₂ derişimi, 0.4 mM [RuNO(NO₂)₄OH]⁻² derişimi, 0.4 mM Hg(II) derişimi, 0.4 mM Hg(NO₃)₂ derişimi ve 1.33 M NaOH derişiminde 1 saat reaksiyon süresi sonunda %10 NO₃⁻ giderimi, %99 kromat giderimi sağlamışlardır.

Tennakoon ve ark. [73], insan atıklarının elektrokimyasal yöntemle arıtılmasında dolgulu yatak reaktör kullanmışlardır. Çalışmada kullanılan 8 cm yüksekliğindeki dolgulu yatağın alt kısmında 3.5 cm çapında ve 100 cm² yüzey alanına sahip grafit, kurşun dioksit ve rutenyum dioksit kaplı platin küre anotlar bulunmaktadır. Dolgulu yatak reaktörün üst kısmında bulunan T şeklinde 4x3 cm boyutunda paslanmaz çelikten yapılmış katot ile anot birbirinden membran ile ayrılmıştır. Araştırmacılar 1.44-2 V potansiyel farkında, 7.5-12 mA/cm² akım yoğunluğunda, 90°C sıcaklıkta, 500 L/saat akış hızında ve 8690 mg/L başlangıç

kimyasal oksijen ihtiyacı derişiminde 24.3 saat reaksiyon süresi sonunda %82 kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi sağlamışlardır. Tennakoon ve ark. [73], çalışmalarında 11.4 kWh/g KOİ giderimi enerji ihtiyacına gereksinim olduğunu hesaplamışlardır.

Vlyssides ve ark. [74], evsel atıksuyun elektrokimyasal oksidasyonunda farklı deney parametrelerinin elektrokimyasal oksidasyon yöntemi üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Araştırmalarda katot olarak kullanılan 20 cm çapında 304 paslanmaz çelikten yapılmış silindirik elektrokimyasal hücrenin merkezine 48 cm uzunluğunda 2.54 cm çapında Ti/Pt anot yerleştirilmiştir. 40°C sıcaklık, pH 9, 0.075 A/cm² akım yoğunluğu, 1047 mg/L başlangıç kimyasal oksijen ihtiyacı derişimi ve %0.8 (ağırlık/hacim) başlangıç NaCl derişiminde bir saat elektroliz süresi sonunda %89 kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi sağlanırken, gerekli olan enerji ihtiyacı 12.4 kWh/kg KOİ olarak hesaplanmıştır.

Canizares ve ark. [75], 2,4-dinitrofenol içeren atıksuyun elektrokimyasal arıtımı için elektrolitik akış hücresi içine 10 mm çapında ve 7.8 cm² yüzey alanına sahip bor katkılı elmas anot ile aynı boyut ve yüzey alanına sahip AISI304 paslanmaz çelik katotu aralarında 9 mm mesafe olacak şekilde yerleştirmişlerdir. Araştırmacılar, 25°C sıcaklık, 30 mA/cm² akım yoğunluğu, pH 2-12, 2500 cm³/dk akış hızı, 700 mg/L kimyasal oksijen ihtiyacı derişimi ve 5000 mg/L Na₂SO₄ derişiminde kimyasal oksijen ihtiyacının ve toplam organik karbonun tamamının giderilebilmesi için gereken enerji miktarını 33 Ah/dm³ olarak hesaplamışlardır.

Rajkumar ve Palanivelu [24], yağ rafinerisi, reçine ve ilaç endüstrileri atıksularının elektrokimyasal yöntemle arıtılmasında 500 mL hacmindeki elektrolitik cam hücrede 10x5 cm boyutlarında ve 27.7 cm² yüzey alanına sahip TiO₂- RuO₂- IrO₂ alaşım ile kaplanmış titanyum anot ve 10x5 cm boyutunda grafit karbon katot kullanmışlardır. Sentetik olarak hazırlanan yağ rafinerisi, reçine ve ilaç endüstrileri atıksularının kimyasal oksijen ihtiyacı derişimleri sırasıyla 602 mg/L, 1084 mg/L ve 8877 mg/L'dir. Yağ rafinerisi atıksuyunun arıtılmasında 5.4–5.2 V potansiyel farkı, 20 Ah elektrik yükü ve 2400 ppm klor derişiminde %7.5 akım verimi ile %48 toplam organik karbon giderimi ve %75 kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi sağlanırken gereken enerji ihtiyacı da 253.3 kWh/kg KOİ giderimi olarak hesaplanmıştır. İlaç endüstrisi atıksuyunun arıtılmasında 5.4 A/dm² akım yoğunluğu 3.5–2.9 V potansiyel

farkı, 44 Ah elektrik yükü, pH 9 ve 2500 ppm klor derişiminde %63 akım verimi ile %82.3 kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi sağlanırken, bu giderim için gerekli olan enerji ihtiyacı 17 kWh/kg KOİ giderimi olarak hesaplanmıştır. Reçine endüstrisi atıksuyunun elektrokimyasal oksidasyonunda 4–3.6 V potansiyel farkı, 24 Ah elektrik yükünde %12.5 akım verimi ile % 82.4 kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi sağlanırken, bu giderim için gerekli olan enerji ihtiyacı 102.1 kWh/kg KOİ giderimi olarak hesaplanmıştır.

Szpyrkowicz ve ark. [64], deri endüstrisi atıksuyunun elektrokimyasal yöntemle arıtılmasında Ti/Pt-Ir, Ti/PbO₂, Ti/PdO-Co₃O₄ ve Ti/RhO_x-TiO₂ anotların elektrokimyasal arıtım üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Araştırmacılar, 1 L hacminde kesikli cam reaktör içine 0.1x0.1 m boyutlarında levha şeklindeki anotları ve 0.1x0.1 m boyutlarında 316 AISI paslanmaz çelik katodu aralarında 4.5 cm mesafe olacak şekilde yerleştirmişlerdir. Araştırmacılar, 200-400 mA/cm² akım yoğunluğunda, 0-20 V potansiyel farkında, pH 8, 2500-3000 mg/L başlangıç kimyasal oksijen ihtiyacı derişiminde ve 450-570 mg/L toplam organik karbon derişiminde çalışmışlardır. Araştırmacılar, %86.2-%89.1 toplam organik karbon giderimi, %91.8-%93.4 kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi sağlamışlardır.

Szpyrkowicz ve ark. [49], deri endüstrisi atıksuyunun elektrokimyasal arıtımı için 0.15x0.06x0.205 m boyutlarında ve 1.4 dm³ hacminde camdan yapılmış elektrokimyasal hücrede Pt-Ir alaşım ile kaplanmış Ti anot ve 316 paslanmaz çelik katot kullanmışlardır. Araştırmacılar, 2-4 A/dm² akım yoğunluğu, 1-10 V potansiyel farkı, 561-1450 mg/L başlangıç kimyasal oksijen ihtiyacı derişimi, 131-425 mg/L toplam organik karbon derişimi ve 5383 mg/L klor iyonu derişiminde 1 saat reaksiyon süresi sonunda %50 kimyasal oksijen ihtiyacı ve %30 toplam organik karbon giderimi sağlamışlardır.

Panizza ve ark. [77], naftalin ve antrakinon-sülfonik asit içeren poliaromatik organik kirleticilerin elektrokimyasal arıtımı için 200 mL hacimli elektrokimyasal hücrede Ti/Pt anot ve paslanmaz çelik katot kullanmışlardır. Araştırmacılar, 50 mA/cm² akım yoğunluğu, pH 11, 200 mL elektrolit hacmi, 285.3 mg/L naftalin sülfonik asit derişimi, 172.8 mg/L antrakinon sülfonik asit derişiminde NaCl eklenmeyen çalışma koşullarında %41.2 kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi

sağlarken, reaksiyon ortamına 5 g/L NaCl eklendiğinde % 91.7 kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi elde etmişlerdir.

Lin ve Chen [81], tekstil endüstrisindeki sonlandırma ve boyama bölümlerinde üretilen atıksuların arıtımını birleşik elektrokimyasal yöntem, koagülasyon ve iyon değişimi yöntemlerini kullanarak araştırmışlardır. Araştırmacılar, 1 L hacimli reaktör içine 22.6 cm² yüzey alanına sahip grafit anot ve titanyum dioksit katotları aralarında 1.5 cm mesafe olacak şekilde yerleştirmişlerdir. Lin ve Chen [81], pH 3'te 2.5 A akım uygulayarak 111 mg/L başlangıç kimyasal oksijen ihtiyacı derişiminde 5 dakika reaksiyon süresi sonunda %99 kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi ve %100 renk giderimi sağlamışlardır.

Körbahti ve ark. [82], fenol atıksuyunun elektrokimyasal yöntemle arıtılması amacıyla 2 dm³ hacminde kesikli cam reaktör içinde 1.32 cm çapında silindirik karbon elektrotlar kullanarak işletim parametrelerinin fenol giderimi üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Araştırmacılar, 25–45°C sıcaklıkta, 2.1–90.8 mA/cm² akım yoğunlunda, 3500 mg/L başlangıç fenol derişiminde, 30-200 g/L elektrolit derişiminde çalışmışlardır. 90 g/L'nin üstündeki elektrolit derişiminde ve 21.8 mA/cm² değerinin üzerindeki akım yoğunluklarında 8 saat reaksiyon süresi sonunda %100 fenol giderimi sağlanmıştır.

Körbahti ve Tanyolaç [59], fenol içeren atıksuyun elektrokimyasal yöntemle arıtımında 1934 cm³ hacminde, 8.89 cm çapında ve 35 cm uzunluğunda paslanmaz çelikten yapılmış sürekli boru tipi reaktör kullanmışlardır. Elektrokimyasal hücrenin merkezinde 1.32 cm çapında silindirik karbon anot yerleştirilmiştir. Araştırmacılar, 25°C sıcaklık, 120 g/L başlangıç elektrolit derişimi, 54.7-61.4 mA/cm² akım yoğunluğu, 450 ve 3100 mg/L başlangıç fenol derişiminde boru tipi reaktörde alıkonma zamanının fenol giderimi üzerine etkilerini araştırmışlardır. 25°C sıcaklık, 450 mg/L elektrolit derişimi ve 61.4 mA/cm² akım yoğunluğunda 10 ve 20 dakika alıkonma süreleri sonunda %56 ve %78 fenol giderimi gerçekleştirilirken, 40 dakika alıkonma süresinin üzerinde %100 fenol giderimi sağlamışlardır. 3100 mg/L başlangıç fenol derişimi, 120 g/L elektrolit derişimi, 25°C sıcaklık ve 54.7 mA/cm² akım yoğunluğunda 8 saat reaksiyon süresi sonunda 1, 1.5, 2 ve 3 saat alıkonma süreleri sonunda sırayla %42, %71, %81, %98 fenol giderimi sağlanmıştır.

Çalışmada gereksinim duyulan enerji miktarı sırasıyla 4.345, 4.670, 5.704, 6.379 kWh/mol fenol giderimi olarak hesaplanmıştır.

Koparal ve ark. [67], Basic Red 29 (BR29) tekstil boyarmaddesinin elektrokimyasal degradasyonunda geri döngülü kesikli bipolar damlamalı kule tipi reaktör kullanmışlardır. Reaktörde bulunan 4-2.5 cm çaplarına sahip eş merkezli camdan yapılmış iç bölmelere 8 mm çapına ve 352 cm² yüzey alanına sahip bor katkılı elmas Raschig halkaları yerleştirilmiştir. Sentetik olarak hazırlanan atıksu 566.47 mg/L kimyasal oksijen ihtiyacı, 380 mg/L toplam organik karbon, 155 mg/L askıda katı madde ve 350 mg/L Cl⁻ iyonu içermektedir. Araştırmacılar, 0.25-1.00 mA/cm² akım yoğunluğu, 24.83-47.8 mL/dakika akış hızı, pH 12.51, 0.01-0.05 M başlangıç Na₂SO₄ derişimi ve 20-60 mg/L başlangıç BR29 derişiminde %95 renk giderimi sağlamışlardır. 566.45 mg/L başlangıç kimyasal oksijen ihtiyacı derişiminde 8 saat reaksiyon süresi sonunda %91 kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi sağlayarak, gereken enerji ihtiyacını 1.4 kWh/g KOİ giderimi olarak hesaplamışlardır. Araştırmacılar optimum deney koşullarını 1 mA/cm² akım yoğunluğu, 36.3 mL/dakika akış hızı ve 0.03 M Na₂SO₄ derişimi olarak belirlemişlerdir.

Gattrell ve Kirk [58], gerçekleştirdikleri çalışmada fenolün elektrokimyasal arıtımında karbon elektrotlar kullanmışlardır. 1920 mg/L başlangıç fenol derişiminde 8 saat reaksiyon süresi sonunda %40 fenol giderimi sağlamışlardır. Araştırmacılar potansiyel farkının artırılmasının oksidasyon hızını arttırırken elektrot korozyonuna da neden olduğunu ve akım verimini düşürdüğünü belirtmişlerdir.

Simka ve ark. [83], üre atıksuyunun elektrokimyasal oksidasyonunda Ti/Pt, Ti/Pt-Ir, Ti/RuO₂, Ti/RuO₂-TiO₂, Ti/RuO₂-TiO₂-IrO₂ ve Ti-Ta₂O₅-IrO₂ elektrotların elektrokimyasal verimini araştırmışlardır. 1.5 L hacmindeki elektrokimyasal hücrenin içine 5 cm uzunluğunda ve 0.3 cm çapında elektrotlar yerleştirilmiştir. Araştırmacılar, 25°C sıcaklık, 0-2.8 V potansiyel farkı, 2-10 A/dm² akım yoğunluğu, 1-10 g/L başlangıç üre derişimi ve 1-10 g/L sodyum klorür derişiminde en yüksek ayrışmanın Ti/Pt-Ir anotlarda gerçekleştiğini belirlemişlerdir. Araştırmacılar Ti/Pt-Ir anot ile optimum çalışma koşullarının 8 A/dm² akım yoğunluğunda ve 3 g/dm³ NaCl derişiminde sağlandığını belirlemişler, gerekli enerji ihtiyacını 8.2-35.4 kWh/kg üre giderimi olarak hesaplamışlardır.

Hernandez ve ark. [84], organik kirleticilerin elektrokoagulasyonla arıtımında 4 dm³ hacimli kesikli elektrokimyasal reaktör içinde 0.11 m uzunluğunda ve 0.06 m genişliğinde 0.0132 m² yüzey alanına sahip monopolar alüminyum elektrotlar kullanmışlardır. Araştırmacılar, pH 8, 45.45 A/m² akım yoğunluğu ve 1910 mg/L kimyasal oksijen ihtiyacı derişiminde, 60 dakika reaksiyon süresi sonunda %51 kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi sağlamışlardır.

Faouzi ve ark. [57], Alizarin kırmızı S boyar maddesinin elektrokimyasal oksidasyonu için hacmi 200 cm³ olan camdan yapılmış elektrolitik hücre içine birbirinden 20 mm uzaklıkta, 1 mm kalınlığında ve yüzey alanı 10 cm² olan bor katkılı elmas disk anot ile zirkonyum plaka katot yerleştirmişlerdir. Araştırmacılar, 10 mM derişiminde Alizarin kırmızı S'nin elektrokimyasal arıtımında 25°C sıcaklık, 30 mA/cm² akım yoğunluğunda 300 dakika reaksiyon süresi sonunda %94 toplam organik karbon giderimi ve %96.5 kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi sağlamışlardır.

Malpass ve ark. [68], tekstil atıksuyunun elektrokimyasal oksidasyonu için elektrokimyasal hücre içine yüzey alanları 14 cm² olan plaka şeklinde Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ anot ve paslanmaz çelik katot yerleştirmişlerdir. Araştırmacılar, 32-425 cm³/dakika akış hızı, 40-60 mA/cm² akım yoğunluğu, 0.0033 mol/L başlangıç Na₂SO₄ derişimi ve 0-5.84 g/L başlangıç NaCl derişiminde %57.8 toplam organik karbon giderimi sağlamışlardır. Malpass ve ark. [68], optimum 60 mA/cm² akım yoğunluğu ve 425 cm³/dakika akış hızında %44.4 toplam organik karbon giderimi sağlamışlar ve gereken enerji ihtiyacını 154 kW/kg TOK giderimi olarak hesaplamışlardır.

Torres ve ark. [60], fenolün elektrokimyasal arıtımında 1500 mL hacmindeki iki bölümlü elektrolitik hücrenin anodik bölümüne Ti/Pt ve Pt anot, gözenekli porselenden yapılmış katodik bölümüne zirkonyum spiral katot yerleştirmişlerdir. Araştırmacılar, 25-100 g/L başlangıç Na₂SO₄ derişimi, 25-70°C sıcaklık, pH 2-11 ve 25-75 mA/cm² akım yoğunluğunda %50 toplam organik karbon giderimi sağlamışlardır.

Butron ve ark. [69], İndigo tekstil boyarmaddesinin elektrokimyasal oksidasyonunda 16 cm uzunluğunda, 4 cm genişliğinde ve 0.55 cm kalınlığında bor katkılı elmas elektrotlar kullanmışlardır. pH 6.34, 5.3-15 mA/cm² akım yoğunluğu, 0.05 M başlangıç NaCl derişimi ve 536 ppm kimyasal oksijen ihtiyacı derişiminde %100 kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi ve %100 renk giderimi sağlamışlar, %100

akım veriminde gerekli enerji ihtiyacını 9 kWh/m³ olarak hesaplamışlardır. 5.3 mA/cm² akım yoğunluğunda kimyasal oksijen ihtiyacı derişiminin tamamen giderilebilmesi için 480 dakika reaksiyon süresi gerekirken, akım yoğunluğu 15 mA/cm²'ye artırıldığında kimyasal oksijen ihtiyacının tamamen giderilmesi için 240 dakika reaksiyon süresinin gerektiğini belirlemişlerdir.

Körbahti ve ark. [71], boya endüstrisi atıksuyunun elektrokimyasal oksidasyonunda 600 mL hacminde kesikli cam reaktör içinde 12 mm çapında silindirik karbon elektrotlar kullanarak işletim parametrelerinin boya endüstrisi atıksuyunun giderimi üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Araştırmacılar, 30°C sıcaklıkta, 8V potansiyel farkında 64.37 mA/cm² akım yoğununda, 35 g/L NaCl elektrolit derişiminde 8 saat reaksiyon süresi sonunda %51.8 kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi, %100 renk giderimi ve %100 bulanıklık giderimi sağlamıştır.

Körbahti ve Tanyolaç [70], tekstil atıksuyunun elektrokimyasal yöntemle arıtılması amacıyla 600 mL hacminde kesikli cam reaktör içinde 12 mm çapında 75.35 cm² yüzey alanına sahip demir elektrotlar kullanarak işletim parametrelerinin endüstriyel tekstil atıksuyunun giderimi üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Araştırmacılar, 30°C sıcaklıkta, 8V potansiyel farkında 35.5 mA/cm² akım yoğununda, 25 g/L elektrolit derişiminde 240 dakika reaksiyon süresi sonunda %61.6 kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi, %99.6 renk giderimi ve %66.4 bulanıklık giderimi sağlamıştır.

Woytowich ve ark. [11] sintine suyunun arıtılmasını, demir ve alüminyum elektrotlar kullanarak geliştirdikleri elektrokoagülasyon reaktöründe (CURE) incelemişlerdir. Araştırmacılar, Alaska'da terk edilmiş La Pocena ve Incentive isimli iki farklı gemiden temin ettikleri yüksek miktarda yağ ve askıda katı madde içeren sintine suyunu CURE reaktöründen geçirmişler, ancak arıtım prosesinin başarılı olması amacıyla reaktörden elde ettikleri sıvıya fizikokimyasal işlemler uygulamışlardır [11]. CURE reaktöründe, anot ve katot tüpleri arasındaki anular alandan geçen sintine suyu sıralanmış pozitif ve negatif elektriksel alanların etkisine girmektedir [11]. 20 saniye alıkonma süresinden daha az sürede elektrokoagülasyon tüpünden geçen sintine suyunda stabilize haldeki kolloidler topaklanmış ve bir durultucu sistem içerisinde ayrıştırılmıştır [11]. Araştırmacılar, CURE prosesinin yağ ve kolloidlerin giderimde %95-99 arasında başarılı olduğunu, ancak yüksek

işletim maliyeti, yüksek güç bedeli ve düşük akış oranının CURE elektrokoagülasyon prosesinin dezavantajları olduğunu belirtmişlerdir [11].

Literatürde sintine suyu ile ilgili olmayan ancak yağ/su emülsiyonlarının elektrokimyasal yöntemle arıtımının araştırıldığı sınırlı sayıda çalışma mevcuttur [29,30,31,32,33].

Yang [29], yağlı atıksuların elektrokimyasal oksidasyonu için 16 cm uzunluğunda, 6.7 cm genişliğinde ve 9.2 cm yüksekliğinde akrilik plastikten yapılmış elektrokimyasal hücre kullanmıştır. 616 cm³ hacmindeki elektrolitik hücrenin içine dökme demirden yapılmış anot ve katotlar aralarında 4 mm mesafe olacak şekilde yerleştirilmiştir. Araştırmacı, 560 cm³ elektrolit hacmi, 2A akım şiddeti, 320 mL/dakika akış hızı, 1 g/L motor yağı ve 0.6 g/L NaCl derişiminde %99 bulanıklık giderimi sağlamıştır.

Santos ve ark. [30], yağlı atıksuların elektrokimyasal oksidasyonu için 2x2 cm boyutlarında 8 cm² yüzey alanına sahip Ti/RuTiO₂ anot kullanmıştır. Araştırmacılar, 315 mg/L kimyasal oksijen ihtiyacı derişimi, 0.5M H₂SO₄ derişimi, 25-50°C sıcaklık ve 50-100 mA/cm² akım yoğunluğunda çalışmışlardır. Santos ve ark. [30], 100 mA/cm² akım yoğunluğunda ve 50°C sıcaklıkta 12 saat reaksiyon süresi sonunda %40 kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi, 70 saat reaksiyon süresi sonunda %57 kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi sağlamışlardır.

Canizares ve ark. [31], yağlı atıksu emülsiyonlarının elektrokimyasal oksidasyonu için 5 L hacminde camdan yapılmış elektrokimyasal akış hücresi kullanmışlardır. Elektrolitik hücrenin içine 100 cm² yüzey alanına sahip alüminyum anot ve katotlar aralarında 9 mm mesafe olacak şekilde yerleştirilmiştir. Araştırmacılar, pH 5-9, 25°C sıcaklık, 16 mA/cm² akım yoğunluğu, 10.7 dm³/h akış hızı, 3000 mg/dm³ yağ derişimi, 6000 mg/L kimyasal oksijen ihtiyacı ve 3000 mg/dm³ NaCl derişiminde 25 dakika reaksiyon süresi sonunda %80 kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi sağlamışlardır.

Mostefa ve Tir [32], yağlı atıksuların elektroflotasyonu için 5.5 L hacimli camdan yapılmış kesikli elektrokimyasal hücre kullanmışlardır. Paslanmaz çelikten yapılmış anotlar elektrolitik hücrenin tabanına aralarında 2 cm mesafe olacak şekilde yerleştirilmiştir. Araştırmacılar, 8.4-13.9 mA/cm² akım yoğunluğu, pH 8.64, 200 mg/L demir sülfat, 200 mg/L alüminyum sülfat ve 55680 mg/L kimyasal oksijen

ihtiyacı derişiminde 120 dakika reaksiyon süresi sonunda %97 kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi sağlamışlardır.

Canizares ve ark [33], yağ/su emülsiyonlarından yağın koagulyasyon ve elektrokoagulyasyon yöntemleriyle ayrıştırılmasında 5000 cm³ hacimli camdan yapılmış elektrokimyasal akış hücresi kullanmışlardır. Elektrolitik hücrenin içine 100 cm² yüzey alanına sahip alüminyum anot ve katotlar, aralarında 9 mm mesafe olacak şekilde yerleştirilmiştir. Araştırmacılar, pH 5-9, 25°C sıcaklık, 16 mA/cm² akım yoğunluğu, 10.7 dm³/saat akış hızı, 3000 mg/dm³ yağ derişimi, 6000 mg/L kimyasal oksijen ihtiyacı ve 3000 mg/dm³ NaCl derişiminde 60 dakika reaksiyon süresi sonunda %80'in üzerinde kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi sağlamışlardır.

2.6. CEVAP YÜZEY YÖNTEMİ

Cevap yüzeyi yöntemi endüstriyel süreçlerin geliştirilmesi, iyileştirilmesi ve optimizasyonunda kullanılan istatistiksel ve matematiksel tekniklerin bütünüdür. Cevap yüzey yönteminin en yaygın uygulamaları birkaç girdi değişkeninin (faktörün) bir ürün veya sürecin performansını etkilediği durumlar için gerçekleştirilmiştir. Bu performans ölçüsü cevap olarak adlandırılmaktadır. Girdi değişkenleri (faktörler) araştırmacı tarafından kontrol edilmektedir [85-87].

Bir süreçteki girdi değişkenleri ile cevap değişkeni arasındaki ilişkinin yapısı bilindiğinde, girdi değişkenleri seviyeleri, optimum cevap değerini elde edecek şekilde seçilebilir. Ancak, cevap ile girdi değişkenleri arasındaki ilişkinin gerçek yapısı bilinmediğinde, girdi değişkenlerinin cevap üzerindeki etkilerinin polinom olarak bulunması söz konusudur. Cevap yüzey yönteminde bu polinomlar genellikle birinci veya ikinci derecedendir [86,87].

Cevap yüzeyi yönteminde öncelikle hangi faktörlerin veya değişkenlerin cevap yüzeyi çalışmasında daha önemli olduğu tespit edilir. Bunun için genellikle, cevap üzerinde etkisi olduğu düşünülen faktörlerden bir deney planı tasarlanır. Genellikle cevap yüzeyi çalışmalarının başlangıcında cevabın açıklanmasında önemli olabilecek değişkenlerin sayısı oldukça fazla olabilir [87].

Cevap yüzey yönteminde model regresyon analizi yardımıyla oluşturulur. Bir faktörün ana etkisinin veya etkileşiminin cevap değişkeni değerlerinde ne derece önemli bir etkiye sahip olduğuna regresyon katsayıları yardımıyla karar verilir.

İki düzeyli faktörler içeren deney tasarımları 2^k faktöriyel deney tasarımları olarak adlandırılırlar ve sonucunda oluşacak model genellikle ana etkileri ve birinci dereceden etkileşimleri içerir. Bu modeller birinci dereceden modeller olarak adlandırılırlar. Faktör düzeyi üç olan deney tasarımları ikinci dereceden etkileşim terimlerini de içerir. İkinci derece model olarak adlandırılan bu model Eşitlik 2.33'de verilmiştir [87].

$$y = \beta_0 + \beta_1\chi_1 + \beta_2\chi_2 + \beta_1\chi_1^2 + \beta_2\chi_2^2 + \beta_{12}\chi_1\chi_2 + \varepsilon \quad (2.33)$$

İkinci derece modellerin cevap yüzey yönteminde çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Çünkü:

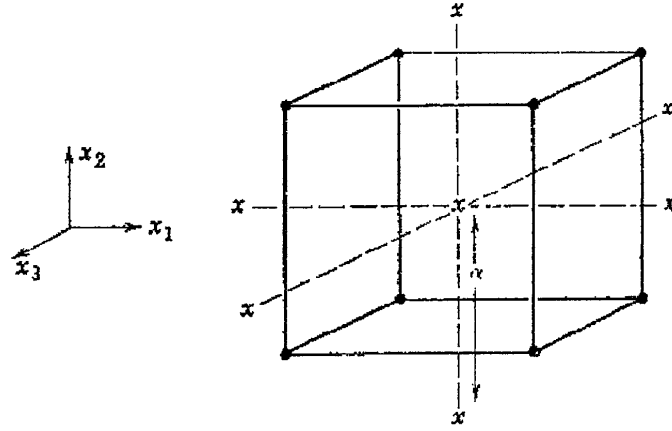
1) İkinci derece model oldukça esnektir ve değişik tipteki fonksiyonel formları tanımlayabilir. Böylece gerçek cevap yüzeyine yeterli bir yaklaşım sağlanabilmektedir.

2) İkinci derece modeldeki parametrelerin tahmin edilmesi kolaydır (β 'lar). Bu amaçla en küçük kareler yöntemi kullanılabilir.

3) İkinci derece modellerin, cevap yüzey problemlerinin çözümünde başarılı sonuçlar verdiği birçok uygulama bulunmaktadır [87].

Merkezi kompozit deney tasarımı ikinci dereceden bir cevap yüzeyi modelinin oluşturulması için kullanılan en yaygın yöntemlerden birisidir. Tasarım matrisi, k faktör sayısı olmak üzere, 2^k sayıda iki düzeyli faktöriyel deney ile $2k$ sayıda aksel nokta kombinasyonundan oluşur. Ayrıca n_c sayıda merkez nokta içerir. Modelde yer alan faktörlerin en az üç düzeyli olması gereklidir [86,87]. Eksen noktalarının deney tasarımı içine yerleşimi Eşitlik 2.34'te verilmiştir. Oluşturulacak olan ikinci dereceden modelin etkileri ve birinci dereceden etkileşimler 2^k deneylerinden elde edilirken, merkez noktalar yardımıyla sistemin eğriselliği test edilir. Aksel noktalar yardımıyla modeldeki ikinci derece terimler tahmin edilir. Şekil 2.4.'de merkezi kompozit deney tasarımının bileşenleri ve aksellere göre yerleşimi de verilmiştir. Bu şekilde χ 'ler aksel noktaları gösterirken, α değeri her bir aksel noktasının merkezden uzaklığını göstermektedir [87].

$$\begin{array}{cccc}
\chi_1 & \chi_2 & \cdots & \chi_k \\
\left[\begin{array}{cccc}
-\alpha & 0 & \cdots & 0 \\
+\alpha & 0 & \cdots & 0 \\
0 & -\alpha & \cdots & 0 \\
0 & +\alpha & \cdots & 0 \\
\vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\
0 & 0 & \cdots & -\alpha \\
0 & 0 & \cdots & +\alpha
\end{array} \right]
\end{array} \quad (2.34)$$



Şekil 2.4. Üç faktörlü merkezi kompozit deney tasarımı

Cevap yüzey yönteminin bazı uygulamalarında birden fazla cevap değişkeninin optimizasyonu gerekebilir. Bunun yanı sıra çalışmanın başında cevap değişkenlerinin sınır değerleri biliniyor ve bu sınır değerlerinin içinde faktörlerin düzeyleri araştırılıyor olabilir [86,87].

Her bir cevap değişkeni için istenilebilirlik fonksiyonu d_i ile gösterilir ve 0 ile 1 arasında değerler alır. Eğer d_i değeri 1 değerini alıyorsa istenilen noktaya tam olarak ulaşılmış olduğu yorumlanırken 0 değerini almış ise cevap değişkeninin belirlenen bölgenin dışında bir değer aldığına karar verilir. Her bir cevap değişkeni için tercih fonksiyonu ayrı ayrı hesaplanır [87,88].

Amaç cevap değişkeninin maksimum olduğu noktaya ulaşmaksa;

$$d = \begin{cases} 0 & y < L \\ \left(\frac{y-L}{T-L}\right)^r & L \leq y \leq T \\ 1 & y > T \end{cases} \quad (2.35)$$

Amaç cevap değişkeninin minimum olduğu noktaya ulaşmaksa;

$$d = \begin{cases} 0 & y < L \\ \left(\frac{U-y}{U-T}\right)^r & T \leq y \leq U \\ 1 & y > U \end{cases} \quad (2.36)$$

Amaç cevap değişkeninin belirli bir alt sınır ile üst sınır arasında olduğu noktaya ulaşmaksa;

$$d = \begin{cases} 1 & y < L \\ \left(\frac{y-L}{T-L}\right)^{r_1} & L \leq y \leq T \\ \left(\frac{U-Y}{U-T}\right)^{r_2} & T \leq y \leq U \\ 0 & y > U \end{cases} \quad (2.37)$$

fonksiyonlarından yararlanılır [87,88].

Bu fonksiyonlarda L alt sınır değerini, U üst sınır değerini, T hedef değerini göstermektedir. Bütün cevap değişkenleri için bir tercih fonksiyonu hesaplandıktan sonra m cevap değişkeni sayısı olmak üzere Eşitlik 2.38'de verilen genel tercih fonksiyonu elde edilir. Genel tercih fonksiyonu 1'e yakın olan faktör düzeyleri koşulları en iyi sağlayan düzeylerdir [87].

$$D = \left(\prod_{i=1}^m d_i \right)^{1/m} \quad (2.38)$$

3. MATERYAL VE METOT

3.1. KESİKLİ SİSTEM DENEYLERİNİN PLANLANMASI

Optimum koşulların saptanmasında kesikli elektrokimyasal reaksiyonların yürütüldüğü deneyler cevap yüzey yönteminin (RSM) kullanıldığı Design-Expert® istatistiksel paket programı yardımıyla tasarlanmış ve değişkenlerin sınır değerleri Çizelge 3.1.'de verilmiştir. Deneysel planlamada kompozit tasarımların özel bir grubu olan merkezi kompozit tasarım kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Deneysel tasarım

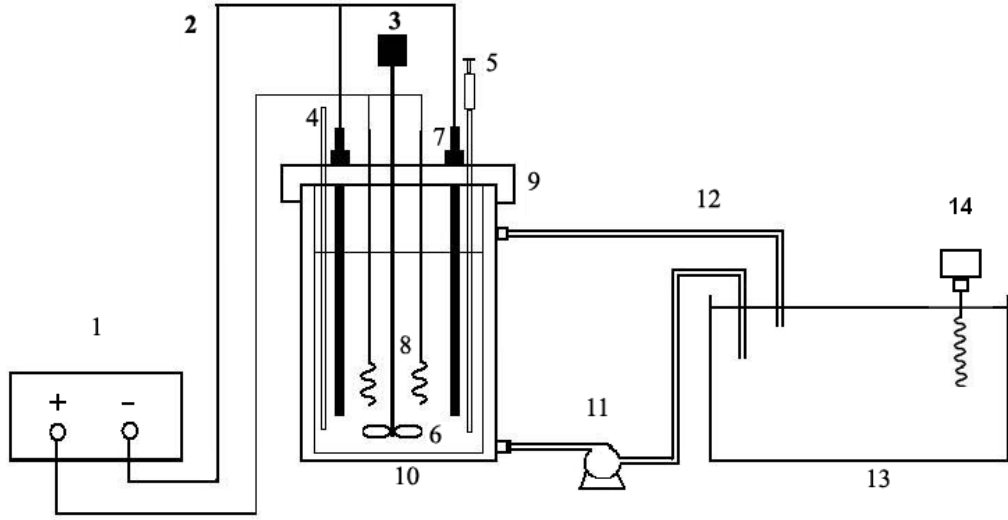
Bağımsız Değişkenler	Kodlanmış Değişkenler				
	-2	-1	0	+1	+2
Sintine suyu oranı (%)	50	75	100	125	150
Deniz suyu/Tatlı su karışım oranı (%)	30	40	50	60	70
Akım yoğunluğu (mA/cm ²)	5.0	7.5	10.0	12.5	15.0
Reaksiyon sıcaklığı (°C)	25	30	35	40	45

3.2. ELEKTROKİMYASAL REAKTÖRLER

3.2.1. Kesikli Elektrokimyasal Reaktör

Sintine suyu oranı, deniz suyu/tatlı su karışım oranı, akım yoğunluğu, reaksiyon sıcaklığı gibi işletim parametrelerinin elektrokimyasal oksidasyon üzerindeki etkileri kesikli elektrokimyasal reaktörde incelenmiştir. Kesikli elektrokimyasal reaktör deney düzeneği Rettberg marka DURAN® camdan yapılmış ceketli elektrokimyasal reaktörden, Memmert marka SV1422 model programlanabilir su banyosundan, GW Instek marka PST-3202 model programlanabilir doğru akım güç kaynağından, Heidolph marka 5206 model peristaltik pompadan, Power marka kesintisiz güç kaynağından ve Heidolph marka RZR2021 model mekanik karıştırıcıdan oluşmaktadır. Kesikli elektrokimyasal reaktör üzerinde farklı sayıda ve uzaklıkta elektrot yerleştirilmesine olanak sağlayan poliamid reaktör kapağı laboratuvarımızda tasarlanmıştır. Reaktör kapağında örnek alma enjektörü ve reaksiyon sıcaklığının kontrolü için termometre mevcuttur. Net reaksiyon hacmi 600 mL olan elektrolitik hücrede 7.168 cm² yüzey alanına sahip 4

adet spiral Pt-Ir anot ve 35.832 cm² yüzey alanına sahip 4 adet silindirik demir katot kullanılmış, akım programlanabilir doğru akım güç kaynağı ile sağlanmıştır. Reaktörün merkezine mekanik karıştırmayı sağlayan cam karıştırıcı yerleştirilmiştir. Reaktördeki sıcaklık kontrolü, sıcaklığı programlanabilir bir su banyosunda bulunan ısıtma/soğutma suyunun peristaltik pompayla reaktör ceketinde dolaştırılması ile sağlanmıştır. Şekil 3.1’de kesikli elektrokimyasal reaktör sistemi, Şekil 3.2’de kesikli elektrokimyasal reaktör sisteminin fotoğrafı görülmektedir.



Şekil 3.1. Kesikli elektrokimyasal reaktör sistemi

- | | |
|--------------------------|---|
| 1 Doğru akım güç kaynağı | 8 Pt/Ir elektrotlar |
| 2 Elektrot kabloları | 9 Poliamid reaktör kapağı |
| 3 Mekanik karıştırıcı | 10 Elektrokimyasal reaktör |
| 4 Termometre | 11 Peristaltik pompa |
| 5 Örnek alma enjektörü | 12 Isıtma/soğutma suyu besleme boruları |
| 6 Cam karıştırıcı | 13 Su banyosu |
| 7 Fe elektrotlar | 14 Isıtıcı |



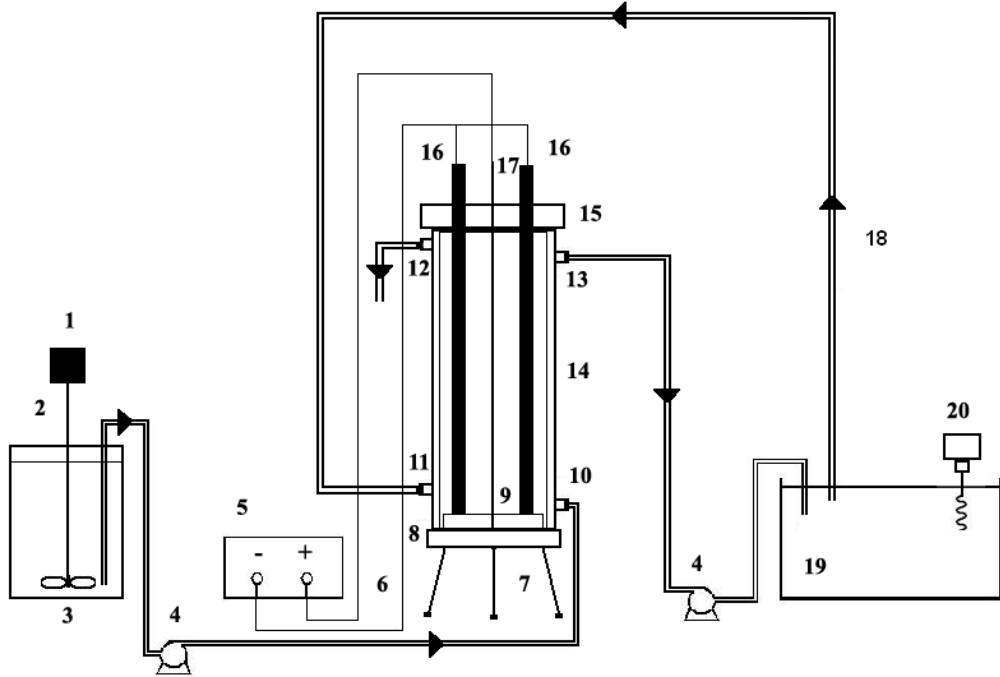
Şekil 3.2. Kesikli elektrokimyasal reaktör sisteminin fotoğrafı

3.2.2. Sürekli Beslemeli Elektrokimyasal Kolon Reaktör

Sürekli beslemeli elektrokimyasal kolon reaktör, kesikli sistem çalışmalarında belirlenen optimum çalışma koşullarında, alıkonma süresinin sintine suyunun arıtım verimi üzerindeki etkilerini araştırmak amacıyla kullanılmıştır. Sürekli beslemeli elektrokimyasal kolon reaktör deney sistemi SS304 paslanmaz çelikten yapılmış ceketli boru tipi elektrokimyasal hücreden, GW Instek marka PST-3202 model programlanabilir doğru akım güç kaynağından, Memmert marka SV1422 model programlanabilir su banyosundan, 20 L hacminde atıksu besleme tankından, iki adet Heidolph marka 5206 model peristaltik pompadan, Power marka kesintisiz güç kaynağından ve Heidolph marka RZR2021 model mekanik karıştırıcıdan oluşmaktadır.

Tasarımı laboratuvarımızda gerçekleştirilen sürekli elektrokimyasal kolon reaktör 10.9 cm iç çapında, 25 cm uzunluğunda ve 2332 cm^3 net reaksiyon hacminededir. Sürekli beslemeli elektrokimyasal kolon reaktör alt ve üst tarafından poliamid kapaklarla kapatılmıştır. Reaktör tabanında elektrotların birbirine temasını önleyen tasarımı tarafımızdan gerçekleştirilen hareketli poliamid disk yerleştirilmiştir. Reaktörün sızdırmazlığını sağlamak amacıyla lastik contalar kullanılmıştır. SS304 paslanmaz çelikten yapılan kolon reaktörün merkezine 2 mm

çapında ve 35 cm uzunluğunda 1 adet Pt anot ve anoda 20 mm uzaklıkta 1 cm çapında ve 35 cm uzunluğunda 3 adet silindirik demir çubuk katot yerleştirilmiştir. Akım programlanabilir doğru akım güç kaynağı ile sağlanmıştır. Reaktördeki sıcaklık kontrolü, sıcaklığı programlanabilir bir su banyosundaki ısıtma/soğutma suyunun peristaltik pompayla reaktör ceketinde dolaştırılması ile sağlanmıştır. Atıksu tankı teflon karıştırıcı ile mekanik olarak karıştırılmıştır. Çalışma süresince reaktör çıkışında sıcaklık sürekli ölçülmüştür.



Şekil 3.3. Sürekli elektrokimyasal reaktör sistemi

- | | | | |
|----|-------------------------|----|--------------------------------------|
| 1 | Mekanik karıştırıcı | 11 | Isıtma/ soğutma suyu girişi |
| 2 | Teflon karıştırıcı | 12 | Atıksu besleme çıkışı |
| 3 | Atıksu besleme tankı | 13 | Isıtma/ soğutma suyu çıkışı |
| 4 | Peristaltik pompa | 14 | Elektrokimyasal reaktör |
| 5 | Doğru akım güç kaynağı | 15 | Reaktör üst kapağı |
| 6 | Elektrot kabloları | 16 | Demir elektrotlar |
| 7 | Reaktör destek ayakları | 17 | Pt elektrot |
| 8 | Reaktör alt kapağı | 18 | Isıtma/soğutma suyu besleme boruları |
| 9 | Elektrot destek aparatı | 19 | Su banyosu |
| 10 | Atıksu besleme girişi | 20 | Isıtıcı |



Şekil 3.4. Sürekli elektrokimyasal reaktör sisteminin fotoğrafı

Şekil 3.3'te sürekli elektrokimyasal reaktör sistemi, Şekil 3.4'te sürekli elektrokimyasal reaktör sisteminin fotoğrafı görülmektedir.

3.3.ÇALIŞMADA KULLANILAN KİMYASALLAR

Sentetik sintine suyunun ve sentetik deniz suyunun hazırlanmasında sodyum klorür (Merck-06404), sodyum sülfat (Riedel-de Haen-13464), potasyum klorür (Riedel-de Haen-12636), kalsiyum klorür (Riedel-de Haen-12022) ve magnezyum klorür (Riedel-de Haen-31413) yüksek saflıkta temin edilmiştir. Yağlama yağı (ticari), yakıt (ticari), hidrolik yağı (ticari) ve deterjan (ticari) Mersin Limanı'nda gemilerden gemi kaptanları aracılığı ile sağlanmıştır. Analizlerde kullanılan civa(II) sülfat (Merck-04480), hidroklorik asit (Riedel-de Haen-07102) ve diklorometan (Merck-06049) yüksek saflıkta temin edilmiştir. Reaksiyon ortamından alınan örneklerin kimyasal oksijen ihtiyacı analizi için Merck-14541 test kitleri ve toplam organik karbon analizi için Merck-14879 test kitleri kullanılmıştır. Sentetik sintine suyu laboratuvarımızda üretilen saf su kullanılarak hazırlanmıştır.

3.4. SENTETİK SİNTİNE SUYUNUN HAZIRLANMASI

Sintine suyunun karakterize edilmesi ve sentetik olarak hazırlanabilmesi için Mersin Limanı'ndan sağlanan sintine suyu kullanılmıştır. Sentetik olarak hazırlanan

sintine suyu bileşimi Çizelge 2.3.'de verilmiştir. Sintine suyu bileşenleri hassas terazide tartılarak üzerine hacmini 600 mL'yi tamamlayacak şekilde saf su ilave edilmiştir. Homojen bir yağ/su karışımı sağlamak amacıyla, çözelti çok şiddetli bir şekilde 10 dakika süreyle karıştırılmış ve 10 dakika süreyle dinlendirilmiştir. Bu işlem 3 kez tekrarlanarak sentetik sintine suyu karışımı elde edilmiştir.

3.5. ANALİZLER

Sintine suyunun elektrokimyasal yöntemle arıtımının araştırıldığı deneylerde sıcaklık, potansiyel farkı, pH, bulanıklık, kimyasal oksijen ihtiyacı, toplam organik karbon ve yağ/gres analizleri gerçekleştirilmiştir. Tartımlar Sartorius marka TE214S model analitik terazi ile yapılmıştır. pH analizlerinde Inolab marka WTW720 model pH metre, bulanıklık analizlerinde PC Aqualytic marka turbidimetre, kimyasal oksijen ihtiyacı ve toplam organik karbon analizlerinde Merck marka Spectroquant 420 model termoreaktör ile Merck marka Nova 60 model su/atıksu spektrofotometresi kullanılmıştır.

Kimyasal oksijen ihtiyacı analizi Merck marka 14541 kodlu test kiti ile, toplam organik karbon analizi Merck marka 14879 kodlu test kiti ile yapılmıştır. 14541 kodlu kimyasal oksijen ihtiyacı kiti 25-1500 mg/L aralığında, 14879 kodlu marka toplam organik karbon kiti 50-800 mg/L aralığında analiz yapabilmektedir.

Belirli zaman aralıkları ile reaktörden alınan 10 mL örneklerin önce pH analizi yapılmıştır. Kimyasal oksijen ihtiyacı analizi için 3 mL örnek kullanılırken toplam organik karbon analizi ve bulanıklık analizleri için 1 mL örnek kullanılmıştır. Kesikli sistem çalışmalarında reaksiyon süresi sonunda atıksuyun yağ/gres miktarı gravimetrik yöntemle tayin edilmiştir.

Kimyasal oksijen ihtiyacı analizleri için deney tüplerine alınan örneklere Cl etkileşimini önlemek amacıyla 1:20 HgSO₄:Cl oranında HgSO₄ tartılarak eklenmiştir. Tartılan HgSO₄ miktarı örnek içine eklenerek deney tüpü 10 dakika süresince vorteks karıştırıcıda karıştırılmış ve örnek kimyasal oksijen ihtiyacı kiti üzerine eklenmiştir. Test kiti karıştırılarak 148°C'de 2 saat süresince oksidasyon reaksiyonu için termoreaktöre yerleştirilmiştir. 2 saat sonunda termoreaktörden alınan kitler 10 dakika sonra şiddetli olarak karıştırılmış ve oda sıcaklığına soğuyana kadar

bekletilmiştir. Oda sıcaklığına soğuyan kitlerin kimyasal oksijen ihtiyacı derişimi Merck Nova 60 su/atıksu fotometresinde ölçülmüştür.

Çalışmada toplam organik karbon analizi için 1.0 mL numune ve 9.0 mL destile su uygun bir cam behere alınmıştır. 2 damla TOC-1K ilave edilerek karıştırılmıştır. Numunenin pH değeri kontrol edilerek 2.5'dan düşük olması sağlanmıştır. Elde edilen çözelti 10 dakika karıştırılmıştır. 10 dakika sonunda karıştırılmış numuneden 3 mL alınarak reaksiyon küvetine yerleştirilmiştir. Örneğe TOC-2K ilave edilerek alüminyum kapakla hemen kapatılmıştır. Küvet kapak kısmı aşağıya gelecek şekilde Merck Spectroquant marka termoreaktörde 120°C de 2 saat bekletilmiştir. 2 saat sonunda termoreaktörden alınan örnek yine kapak kısmı aşağıya gelecek şekilde 1 saat oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Oda sıcaklığına soğuyan örnek Merck Nova 60 su/atıksu fotometresine yerleştirilerek toplam organik karbon derişimi belirlenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Sintine suyu, çalışma süresince standardizasyonun sağlanması amacıyla sentetik deniz suyu ortamında laboratuvarımızda sentetik olarak hazırlanmıştır. Çalışmada kullanılan sentetik sintine suyunun bileşen ve nitelik bakımından gemilerde üretilen ve atılan gerçek sintine suyunu simule ettiği belirlenmiştir. Çalışmada uygun elektrot tipi ve elektrot yüzey alanı araştırılmıştır. Başlangıç sintine suyu oranı, deniz suyu/tatlı su oranı, akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığı parametrelerinin sintine suyu arıtımı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elde edilen veriler cevap yüzey yöntemi uygulanarak optimum çalışma koşulları belirlenmiştir. Optimum koşullarda reaksiyon kinetiği belirlenmiştir. Sürekli beslemeli elektrokimyasal kolon reaktörün tasarımı gerçekleştirilmiş ve optimum çalışma koşullarında alıkonma süresinin sintine suyu arıtımı üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

4.1. KESİKLİ SİSTEM ELEKTROKİMYASAL REAKTÖR ÇALIŞMALARI

Kesikli sistem çalışmasında elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1’de verilmiştir. Kesikli sistem çalışmasında %85.8-%100 kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi, %28.7-%91.8 toplam organik karbon giderimi, %71.1-%97.9 bulanıklık giderimi elde edilmiştir. Akım verimi 0.401-1.000 aralığında ve gereksinim duyulan enerji miktarı 13.7- 50.9 kWh/kg KOİ giderimi aralığında hesaplanmıştır.

Çalışmada elde edilen kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi, bulanıklık giderimi ve toplam organik karbon giderimi Eşitlik 4.1’den hesaplanmıştır. Eşitlik 4.1’de, C_0 başlangıç anındaki derişimi ve C_t ise t süre sonundaki derişimi belirtmektedir.

$$\text{Giderim (\%)} = \frac{(C_0 - C_t) \times 100}{C_0} \quad (4.1)$$

Enerji gideri Eşitlik 4.2 kullanılarak hesaplanmıştır. Eşitlik 4.2’de V_{ort} ortalama uygulanan potansiyel farkını (V), I akım şiddetini (A), t reaksiyon süresini (saat), V reaksiyon hacmini (L), C_0 başlangıç anındaki KOİ derişimini (g/L) ve C_t ise t süre sonundaki KOİ derişimini (g/L) belirtmektedir.

$$\text{Enerji Gideri (kWh/kg KOİ giderimi)} = \frac{V_{\text{ort}} \times I \times t}{(C_0 - C_t) \times V} \quad (4.2)$$

Çizelge 4.1. Kesikli elektrokimyasal reaktör deney sonuçları (t=240 dakika)

Deney No	SS (%)	Ds/Ts (%)	J mA/cm ²	T (°C)	KOİ gid. (%)	TOK gid. (%)	Yağ/Gres gid. (%)	Bul. gid. (%)	E (kWh/kg KOİ gid.)	Akm Verimi	v (Volt)	pH
1	75	40	7.5	40	96.0	76.8	92.5	84.5	23.9	0.905	6.46	7.86
2	100	50	10.0	25	94.7	57.0	93.8	76.5	26.5	0.878	6.95	7.89
3	125	60	12.5	40	99.2	75.2	93.5	86.4	25.4	0.963	7.29	8.03
4	100	70	10.0	35	100.0	91.8	96.8	96.2	23.3	0.848	5.89	7.90
5	100	50	10.0	35	98.2	76.3	93.5	85.9	24.6	0.871	6.38	7.84
6	100	50	10.0	35	98.0	75.9	94.5	85.1	25.9	0.895	6.91	8.04
7	125	60	12.5	30	98.9	76.1	94.3	92.9	25.6	0.963	7.36	7.95
8	100	50	10.0	45	90.6	80.4	91.6	80.9	26.6	0.753	5.97	7.84
9	75	60	7.5	40	97.0	79.8	93.6	87.8	24.4	0.901	6.57	7.99
10	75	40	7.5	30	99.2	77.5	94.9	91.0	22.7	0.919	6.23	7.93
11	100	50	10.0	35	98.3	74.6	94.3	87.3	26.1	0.856	6.67	7.94
12	125	40	7.5	30	88.6	28.7	88.9	82.5	17.0	1.000	7.34	7.89
13	75	40	12.5	30	100.0	80.9	95.7	95.7	41.3	0.568	7.01	8.24
14	100	50	5.0	35	88.4	56.0	92.1	71.2	13.7	1.000	6.58	7.74
15	75	60	12.5	40	98.0	80.3	94.0	93.0	38.9	0.552	6.41	8.14
16	50	50	10.0	35	100.0	79.6	89.7	97.9	50.9	0.401	6.10	8.16
17	150	50	10.0	35	85.8	34.6	91.2	83.7	18.4	1.000	7.14	7.83
18	125	60	7.5	40	92.8	62.5	92.3	75.6	15.9	1.000	7.11	8.03
19	75	60	12.5	30	100.0	59.4	96.9	98.4	47.3	0.485	6.85	8.34
20	125	40	12.5	40	95.9	72.0	92.7	78.0	25.4	0.941	7.13	8.02
21	125	40	12.5	30	96.0	83.2	93.3	88.9	27.3	0.930	7.58	8.02
22	100	50	15.0	35	98.7	80.2	96.2	92.7	42.2	0.583	7.35	7.98
23	100	50	10.0	35	97.5	75.4	93.9	84.7	33.5	0.828	8.28	8.02
24	100	50	10.0	35	97.6	72.6	93.7	84.8	30.0	0.850	7.60	8.08
25	125	40	7.5	40	87.6	28.7	91.8	71.1	17.0	1.000	7.19	7.98
26	125	60	7.5	30	93.5	59.8	91.6	85.2	17.8	1.000	8.04	7.92
27	100	50	10.0	35	98.5	75.0	94.5	85.2	26.9	0.864	6.94	8.03
28	75	40	12.5	40	97.7	79.3	93.0	91.4	41.0	0.547	6.69	8.02

Çizelge 4.1. Kesikli elektrokimyasal reaktör deney sonuçları (devam)

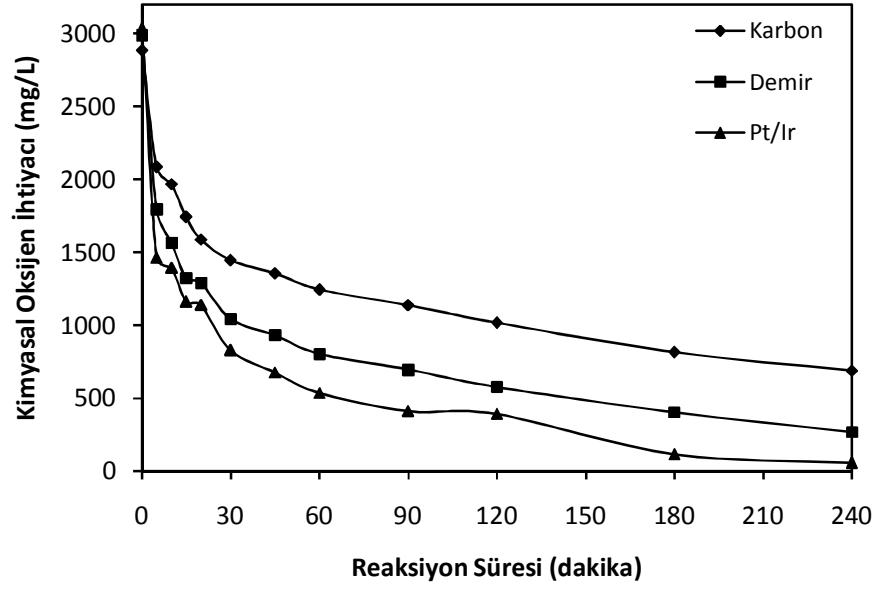
Deney No	SS (%)	Ds/Ts (%)	J mA/cm ²	T (°C)	KOİ gid. (%)	TOK gid. (%)	Yağ/Gres gid. (%)	Bul. gid. (%)	E (kWh/kg KOİ gid.)	Akım Verimi	v (Volt)	pH
29	75	60	7.5	30	100.0	82.9	96.1	96.1	42.6	0.494	6.28	8.10
30	100	30	10.0	35	93.1	59.1	88.9	70.5	31.1	0.771	7.75	7.98
31	75	50	10.0	35	99.9	79.7	94.5	94.6	36.4	0.647	7.03	8.05
32	125	50	10.0	35	90.9	43.0	91.4	78.9	20.8	1.000	7.13	7.98
33	100	40	10.0	35	95.2	65.3	89.8	77.0	36.3	0.749	8.11	7.80
34	100	60	10.0	35	99.6	81.8	94.5	94.3	25.5	0.795	6.05	7.88
35	100	50	7.5	35	93.0	56.7	92.4	77.3	18.2	1.000	6.38	7.88
36	100	50	12.5	35	98.4	77.4	94.9	89.1	34.0	0.712	7.23	7.90
37	100	50	10.0	30	96.1	65.5	92.2	90.5	28.2	0.799	6.73	7.77
38	100	50	10.0	40	99.9	80.3	86.5	94.7	26.0	0.832	6.46	7.90
39	200	50	10.0	35	73.5	38.5	92.6	68.6	20.2	1.000	8.72	7.99

4.1.1. Elektrot Tipinin Etkisi

Elektrokimyasal arıtım yönteminde elektrot seçimi çok önemlidir. Literatürde elektrooksidasyon çalışmalarında, anot olarak titanyum üzerine kaplanmış Pt, RuO₂, IrO₂, PbO₂, SnO₂, RuO₂-TiO₂, SnO₂-Sb₂O₅, MnO₂-RuO₂, RhO_x-TiO₂, PdO-Co₃O₄, Ta₂O₅-IrO₂ ve RuO₂-TiO₂ alaşımlar kullanılmaktadır. Elektrokoagülasyon yönteminde ise demir, çelik ve alüminyum elektrotlar tercih edilmektedir [51].

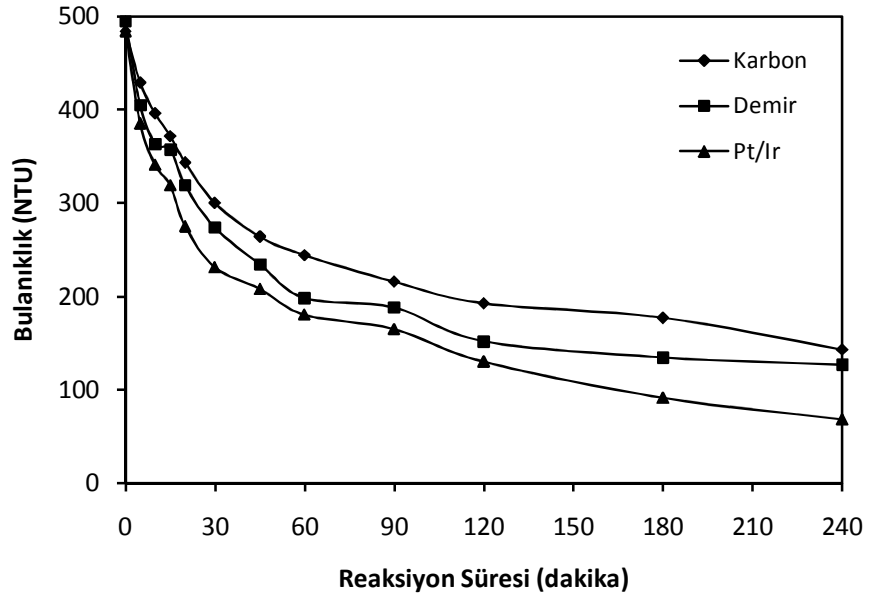
Çalışmada kullanılacak en uygun elektrodu belirlemek amacıyla karbon, demir ve Pt/Ir elektrotlar sınanmıştır. Deneyler %100 santine suyu oranı, %50 deniz suyu/tuzlu su oranı, 1.720A akım ve 35°C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1-4.3'te elektrot tipinin elektrokimyasal arıtım üzerindeki etkileri görülmektedir.

Şekil 4.1'de en yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi Pt/Ir elektrotlar ile gerçekleşmiş, 4 saat reaksiyon süresi sonunda yüzde kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi karbon, demir ve Pt/Ir elektrotlarda sırasıyla %76.2, %91.0 ve %98.2 olarak elde edilmiştir.

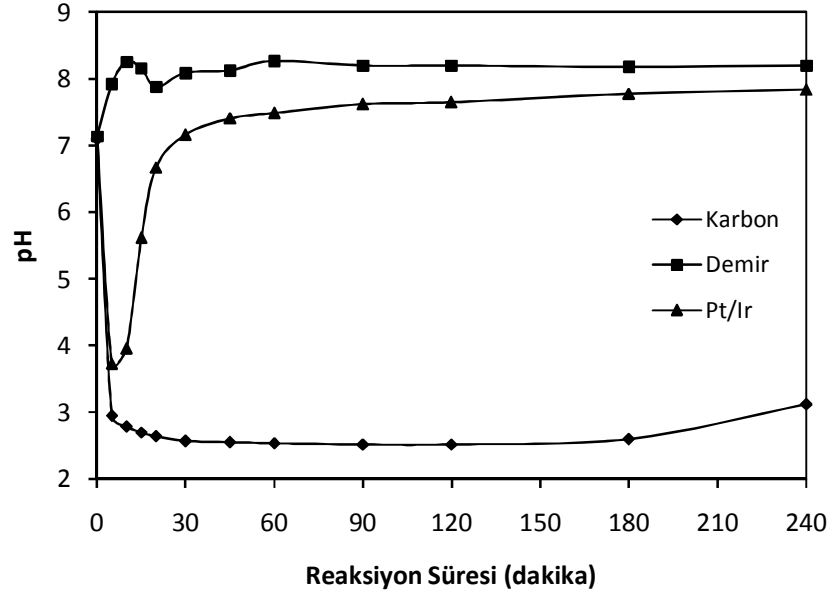


Şekil 4.1. Elektrot tipinin kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi üzerindeki etkisi

Şekil 4.2’de en yüksek bulanıklık giderimi Pt/Ir elektrotlar ile gerçekleşmiş, 4 saat reaksiyon süresi sonunda bulanıklık giderimi karbon, demir ve Pt/Ir elektrotlarda sırasıyla %70.5, %74.4, %85.9 olarak elde edilmiştir.

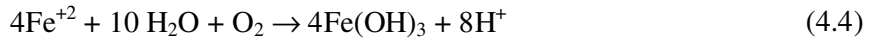
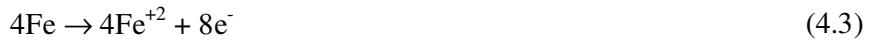


Şekil 4.2. Elektrot tipinin bulanıklık giderimi üzerindeki etkisi



Şekil 4.3. Elektrot tipinin pH değişimine etkisi

Şekil 4.3'te reaksiyon ortamı pH değerlerinin nötr bölgeye en yakın olduğu çalışma koşullarının Pt/Ir elektrotlar ile gerçekleştiği belirlenmiştir. Karbon elektrotlarda pH çok düşük değerlere ulaşırken, demir elektrotlarda Pt/Ir elektrotlara yakın pH değerleri elde edilmiştir. Ancak demir elektrotlar kullanıldığında Fe^{+2} iyonlarının reaksiyon ortamına karışması ile elektrokoagülasyon gerçekleşmekte ve reaksiyon sonunda katı atık oluşmaktadır [49,81]:



Şekil 4.1-4.3'de elde edilen sonuçlar değerlendirilerek sintine suyunun arıtımındaki verimliliği, çalışma kolaylığı, reaksiyon sonunda atıksuyun pH'sinin nötr değerlere yaklaşması ve elektrotların korozyona dayanıklılığı nedenleri ile çalışmada Pt/Ir anot kullanılmasına karar verilmiştir. Literatürde de Ti/Pt-Ir ve Pt/Ir ile ilgili çalışmalar mevcuttur [24,49,53,60,74]

Elektrot tipinin sintine suyunun elektrokimyasal arıtımı üzerindeki etkisi Çizelge 4.2’de görülmektedir.

Çizelge 4.2. Elektrot tipinin etkisi (t=240 dakika)

Elektrot Tipi	SS Oranı (%)	DS/TS Oranı (%)	Akım (A)	Sıcaklık (°C)	KOİ Giderimi (%)	Bulanıklık Giderimi (%)	pH	
							Başlangıç	Bitiş
Karbon	100	50	1.720	35	76.2	70.5	7.10	3.12
Demir	100	50	1.720	35	91.0	74.4	7.14	8.20
Pt/Ir	100	50	1.720	35	98.2	85.9	7.15	7.84

Elektroliz sırasında karbon ve demir elektrotların yüzeyinde aşırı miktarda bozunma ve korozyon meydana gelmiştir. Bu nedenle yüksek performanslı, kararlı ve uzun ömürlü olan soy oksitlerle kaplı titanyum elektrotların atıksu arıtımında kullanımı yaygınlaşmaktadır [24].

Fonksiyonel anodik materyallerin kullanılması ile elektrotta iki farklı olay meydana gelebilir. Platin gibi elektrokatalitik aktiviteleri oldukça yüksek elektrotlarda doğrudan oksidasyon gerçekleşirken, metal oksit elektrotlarda anot yüzeyinde oluşan bileşenler ile dolaylı elektrokimyasal oksidasyon meydana gelmektedir [49].

Organik bileşenlerin iki ve üç boyutlu kararlı anotlarda oksidasyonu eşzamanlı oksijen oluşumu ile fiziksel olarak adsorplanmış hidroksil radikallerinin kimyasal veya elektrokimyasal oksidasyonları sonucu gerçekleşmektedir. Organik bileşenlerin parçalanmasında soy metal veya metal oksit anotlar oksidasyonun daha hızlı ve verimli gerçekleşmesi için kullanılmaktadır [49].

4.1.2. Elektrot Yüzey Alanının Etkisi

Elektrot yüzey alanının sintine suyunun elektrokimyasal arıtımı üzerindeki etkisi Çizelge 4.3’te görülmektedir. Çalışmada elektrot yüzey alanı 43-172 cm² arasında elektrot sayısı hücre içinde değiştirilerek araştırılmıştır. Deneysel Pt/Ir anot ve Fe katot ile %100 sintine suyu oranı, %50 deniz suyu/tatlı su oranı, 8V potansiyel farkı ve 35°C reaksiyon sıcaklığında yapılmıştır. Çizelge 4.3’te en yüksek verim 172 cm² elektrot yüzey alanında elde edilmiştir.

Çizelge 4.3. Elektrot yüzey alanının etkisi

Yüzey Alanı (cm ²)	Süre (dk)	SS Oranı (%)	DS/TS Oranı (%)	Potansiyel Farkı (V)	Sıcaklık (°C)	KOİ Gid. (%)	Bulanıklık Gid. (%)	pH	
								Başlangıç	Bitiş
43	240	100	50	8	35	30.5	53.6	7.10	7.68
86	240	100	50	8	35	50.7	73.1	7.08	7.95
129	240	100	50	8	35	83.7	82.6	7.10	8.33
172	240	100	50	8	35	100	94.9	7.10	8.02

Elektrokimyasal oksidasyonda 4 saat reaksiyon süresi sonunda 43 cm², 86 cm², 129 cm² ve 172 cm² elektrot yüzey alanları için sırasıyla %30.5, %50.7, %83.7 ve %100 kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi ve %53.6, %73.1, %82.6 ve %94.9 bulanıklık giderimi sağlanmıştır.

Çizelge 4.3'te verilen sonuçların değerlendirilmesi ile çalışmada 172 cm² yüzey alanını sağlayan 4 adet Pt/Ir anot ve 4 adet Fe katot kullanılmasına karar verilmiştir.

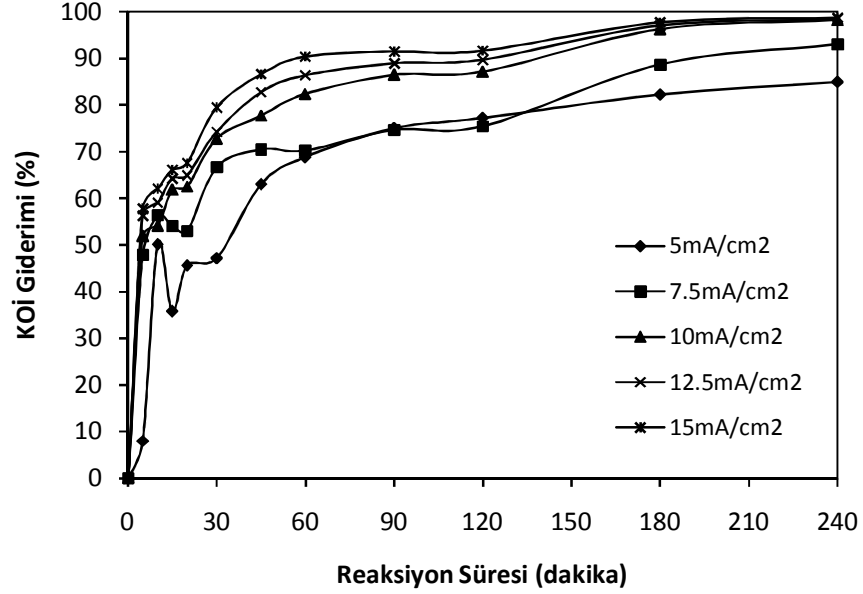
Bejankiwar [78], elektrokimyasal oksidasyon sırasında anot yüzey alanının etkilerini araştırmış, elektrot yüzey alanı arttıkça akım şiddetinin arttığını, akım yoğunluğunun sabit kaldığını, kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminin arttığını, reaksiyon süresinin kısaldığını ve enerji ihtiyacının azaldığını belirlemiştir. Ayrıca Ti ve Pt elektrotlar kullanıldığında, kontrol kolaylığı, geniş yüzey alanları ve yüksek kütle transferlerin sağlandığını, katı atık sorunu oluşmadığını belirtmiştir [78].

4.1.3. Akım Yoğunluğunun Etkisi

Akım yoğunluğu elektrokimyasal reaksiyonlar üzerinde çok etkili bir parametredir [63]. Akım yoğunluğundaki değişimin elektrokimyasal oksidasyon reaksiyonu üzerindeki etkilerinin araştırılması amacıyla akım yoğunluğu 5-15 mA/cm² aralığında değiştirilmiştir. Deneysel %100 sınıtine suyu oranı, %50 deniz suyu/tatlı su oranı ve 35°C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.4'te artan akım yoğunluğu ile kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminin arttığı görülmektedir. Reaksiyon ortamında uygulanan 10 mA/cm²'den yüksek akım

yoğunluklarında 240 dakika reaksiyon süresi sonunda %99'a yakın kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi sağlanmıştır.

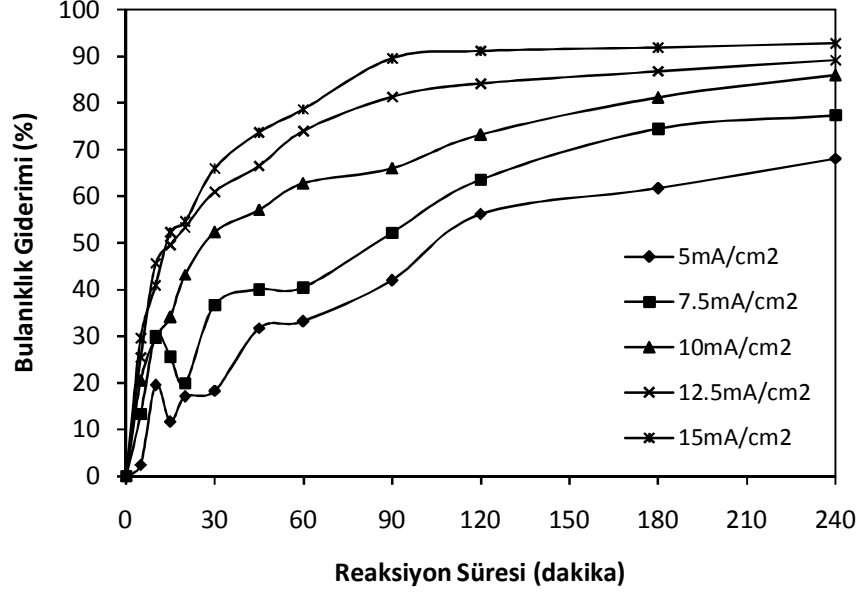


Şekil 4.4. Kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminin akım yoğunluğu ile değişimi (anot: Pt/Ir; katot; demir; sintine suyu oranı: %100; deniz suyu/tatlı su oranı: %50; sıcaklık: 35°C)

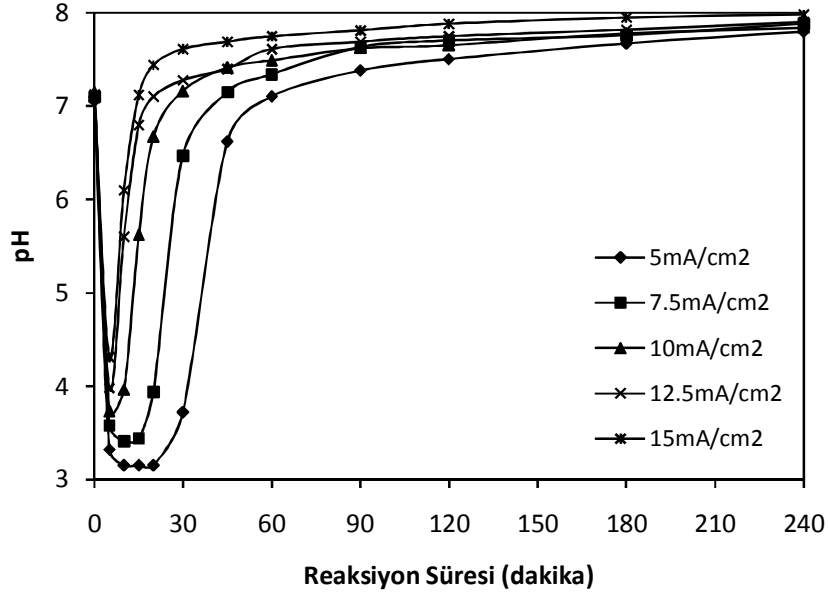
5, 7.5, 10, 12.5 ve 15 mA/cm² akım yoğunluklarında kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi 4 saat reaksiyon süresi sonunda sırasıyla %84.9, %93.0, %98.2, %98.4 ve %98.7 olarak belirlenmiştir. Palcaro ve Palmas [62], elektrokimyasal arıtımda akım yoğunluğunun en önemli parametre olduğunu belirtmişlerdir [62]. Akım şiddetinin artmasıyla akım yoğunluğu artmaktadır ve enerji giderinide doğrudan etkilemektedir [63]. Sintine suyunun oksidasyonunda akım yoğunluğunun artırılması kimyasal oksijen ihtiyacı giderimini artırmıştır. Yüksek akım yoğunluğunda yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminin elde edilmesi, oksidasyon mekanizmasının farklı şekilde gerçekleşmesine dayandırılmaktadır [30].

Şekil 4.5'te artan akım yoğunluğu ile bulanıklık gideriminin arttığı görülmektedir. 5.0-7.5 mA/cm² akım yoğunluğunda bulanıklık değerlerindeki sapmanın organik moleküllerin oksidasyonu sırasında yan ve ara ürünlerin ortamda meydana gelmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 5, 7.5, 10, 12.5 ve 15

mA/cm^2 akım yoğunluklarında 4 saat reaksiyon süresi sonunda bulanıklık giderimi sırasıyla % 68.1, %77.3, %85.9, %89.1 ve %92.7 olarak elde edilmiştir.

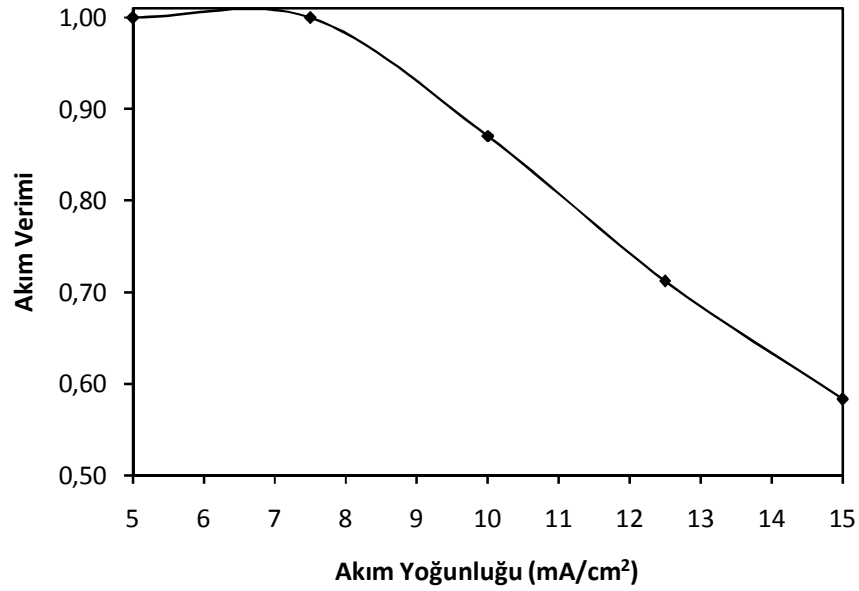


Şekil 4.5. Bulanıklık gideriminin akım yoğunluğu ile değişimi (anot: Pt/Ir; katot; demir; sintine suyu oranı: %100; deniz suyu/tatlı su oranı: %50; sıcaklık: 35°C)



Şekil 4.6. pH değerinin akım yoğunluğuyla değişimi (anot: Pt/Ir; katot; demir; sintine suyu oranı: %100; deniz suyu/tatlı su oranı: %50; sıcaklık: 35°C)

Şekil 4.6’da akım yoğunluğunun pH değişimine etkisi görülmektedir. Şekil 4.6’dan görüleceği gibi reaksiyonun ilk 10 dakikasında pH’da aşırı azalma gözlenmiş, daha sonraki zamanlarda ise pH değerleri nötr bölgeye yaklaşmıştır. pH’nın düşüşü ortamdaki hidroksil iyonların hızla tüketilmesi ile beraber HOCl/OCl’nin denge reaksiyonuna dayandığı şeklinde yorumlanmıştır [59]. 10 dakika sonra yeniden pH artışı ise deniz suyu içinde bulunan iyonların metal hidroksitleri oluşturmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Düşük akım yoğunluğunda daha düşük pH değerleri elde edilmiştir.



Şekil 4.7. Akım yoğunluğunun akım verimine etkisi (*anot: Pt/Ir; katot; demir; sintine suyu oranı: %100; deniz suyu/tatlı su oranı: %50; sıcaklık: 35°C; reaksiyon süresi: 240 dakika*)

Akım verimi grafiklerinde 0 değeri %0 ve 1 değeri %100 akım verimini ifade etmektedir. Şekil 4.7’de akım veriminin akım yoğunluğuyla değişimi görülmektedir. En yüksek akım verimi 5 mA/cm² ve 7.5 mA/cm² akım yoğunluklarında 1 olarak gerçekleşirken akım yoğunluğu arttıkça akım verimi düşmektedir. Akım yoğunluğunun artırılması potansiyel farkının artmasına da neden olmuştur. Ancak artan akım yoğunluğunun önemli bir kısmı elektrotlarda gaz çıkışı ve oksitleyici bileşenlerin üretilmesi sırasında kullanılmaktadır. Böylece akım yoğunluğunun artması ile akım verimi düşmüştür.

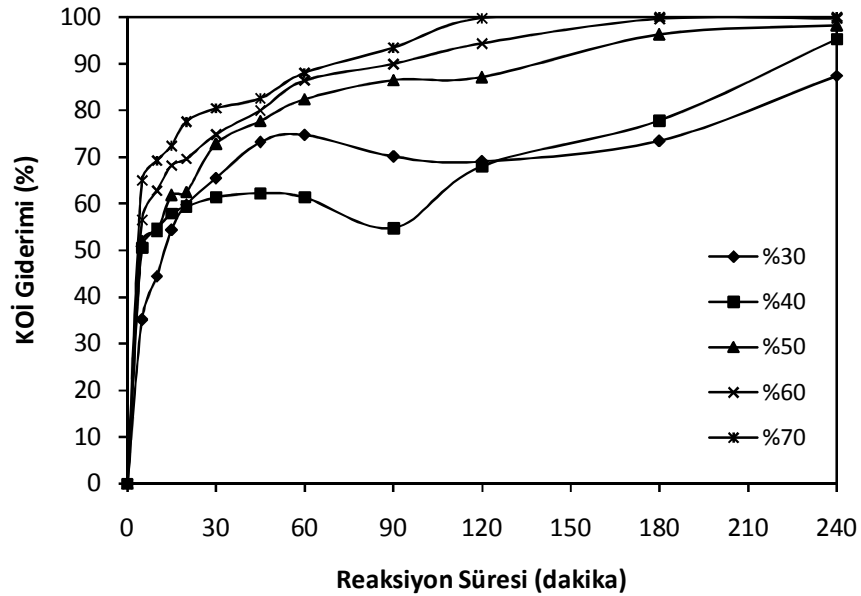
4.1.4. Deniz Suyu/Tatlı Su Oranının Etkisi

Elektrokimyasal oksidasyonda elektrik akımı elektrolit içerisinde bulunan iyonlar ile iletildiğinden, elektrolit derişimi önem taşımaktadır [62].

Elektrolitik olarak iletken olmayan kimyasalların elektrokimyasal parçalanması için ortama iletkenliği sağlamak amacı ile tuzlar eklenmektedir. Sintine suyu içinde bulunan tuzların iletkenliği ortamda bulunan atıkların parçalanması için yeterli olduğundan dışarıdan destek elektrolit eklenmemiştir.

Elektrolit derişiminin elektrokimyasal oksidasyon reaksiyonu üzerindeki etkilerinin araştırılması amacıyla deniz suyu/tatlı su oranı %30-%70 aralığında değiştirilmiştir. Deney koşulları %100 sintine suyu oranı, 10 mA/cm² akım yoğunluğu ve 35°C reaksiyon sıcaklığında sabit tutulmuştur. Bütün deniz suyu/tatlı su oranlarında ilk 30 dakika süresince kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi hızlı artmış, %50'den yüksek deniz suyu/tatlı su oranlarında sintine suyu arıtım verimi %100'e yaklaşmıştır.

Elektrolit olarak klor içeren tuzlar kullanıldığında elektroliz sırasında çok iyi oksitleyici olduğu bilinen Cl₂ gazı anotta açığa çıkmaktadır. Elektrolit derişiminin artırılması anotta açığa çıkan Cl₂ gazı miktarını artırmaktadır.

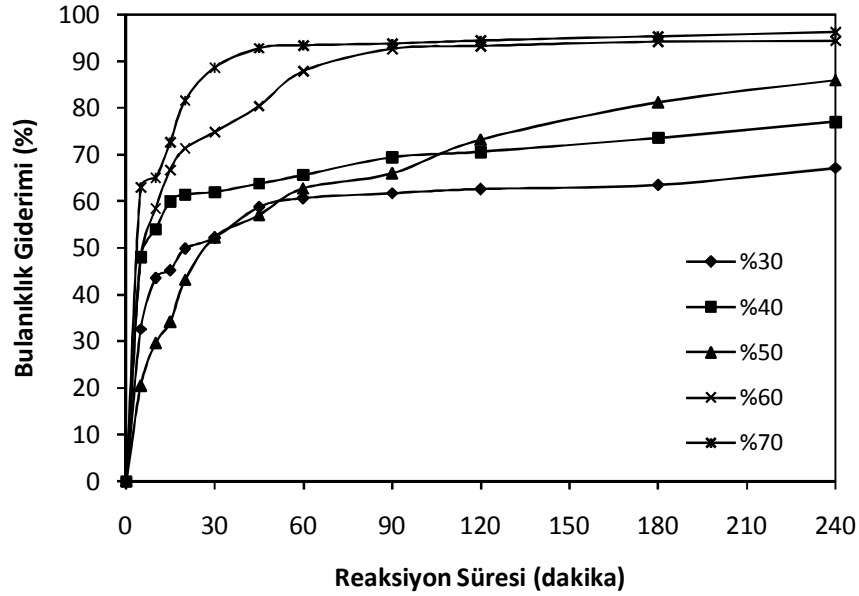


Şekil 4.8. Kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminin deniz suyu/tatlı su oranı ile değişimi (anot: Pt/Ir; katot; demir; kirlilik yükü: %100; akım yoğunluğu: 10 mA/cm²; sıcaklık: 35°C)

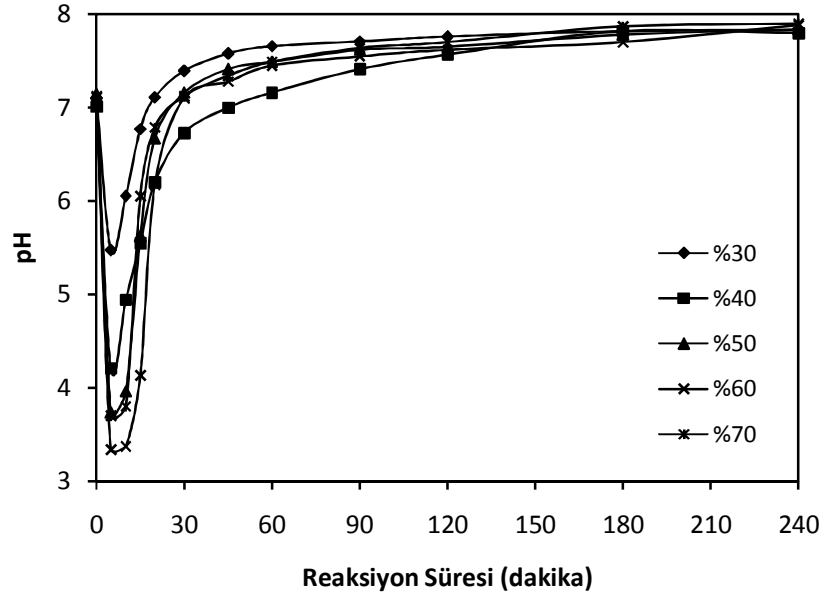
Şekil 4.8’de %30, %40, %50 ve %60 deniz suyu/tatlı su oranlarında kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi 4 saat reaksiyon süresi sonunda sırasıyla % 87.4, %95.2, %98.2 ve %99.6 olarak sağlanmıştır. %70 elektrolit derişimlerinde ise 2. saatten sonra %100 kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi elde edilmiştir.

Elektrolit derişimindeki artış sabit potansiyel farkında akım yoğunluğu artışı sağlanmaktadır ve reaksiyon ortamının direncini azaltmaktadır. Elektrolit derişiminin artırılması ile anotta açığa çıkan klor gazı miktarında artış gerçekleşmekte ve sulu ortamda dolaylı oksidasyonu sağlayan kuvvetli oksitleyici bileşenlerin miktarı da artmaktadır [24].

Şekil 4.9’da elektrolit derişiminin artırılması ile reaksiyon ortamının bulanıklık gideriminin arttığı görülmektedir. Bulanıklık ilk 30 dakikada çok hızlı azalmış, % 30, %40, %50, %60 ve %70 deniz suyu/tatlı su oranlarında bulanıklık giderimi 4 saat reaksiyon süresi sonunda sırasıyla % 67.2, %77.0, %85.9, %93.4 ve %96.2 olarak elde edilmiştir. Deniz suyu/tatlı su oranındaki artış bulanıklık gideriminde artışı sağlamıştır.



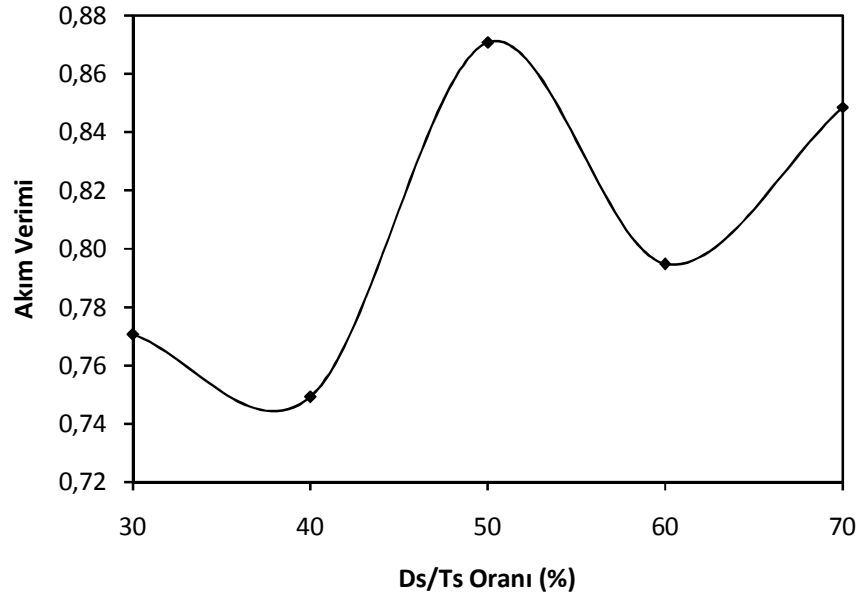
Şekil 4.9. Bulanıklık gideriminin deniz suyu/tatlı su oranı ile değişimi (anot: Pt/Ir; katot; demir; kirlilik yükü: %100; akım yoğunluğu: 10 mA/cm²; sıcaklık: 35°C)



Şekil 4.10. pH değerinin deniz suyu/tatlı su oranı ile *değişimi* (anot: Pt/Ir; katot demir; kirlilik yükü: %100; akım yoğunluğu: 10 mA/cm²; sıcaklık: 35°C)

Şekil 4.10’da elektrolit derişiminin pH değişimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Çalışmada pH ilk 10 dakika içinde düşmüş, sonrasında artarak nötr bölgeye yaklaşmıştır. Deniz suyu/tatlı su oranı arttıkça ilk 10 dakika içinde daha düşük pH değerlerine ulaşılmıştır.

Klorun hidroliz reaksiyonu sonucunda pH azalmaktadır ($\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl} + \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$). pH değerinin yükselmesi NaCl varlığında katotta hidroksil iyonlarının oluşumuyla açıklanabilirken, pH’nin sabitlenmesi ise karbondioksit ve suyun reaksiyonu ile tampon meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$) [77]. Düşük pH değerinde serbest klor üretilirken, yüksek pH değerinde klorürler indirgenerek klorat meydana gelmektedir [21].



Şekil 4.11. Deniz suyu/tatlı su oranının (%) akım verimine etkisi (anot: Pt/Ir; katot; demir; sintine suyu oranı: %100; akım yoğunluğu: 10 mA/cm^2 ; sıcaklık: 35°C ; reaksiyon süresi: 240 dakika)

Şekil 4.11’de akım veriminin deniz suyu/tatlı su oranı ile değişimi görülmektedir. Akım verimi 0.75-0.88 arasında elde edilmiştir. Deniz suyu/tatlı su oranının artırılması, reaksiyon ortamında oksitleyici bileşenlerin derişimini de artırmıştır. Deniz suyu/tatlı su oranı arttıkça akım veriminin artmasının sulu ortamda oluşan kuvvetli oksitleyiciler olan HOCl/OCl^- bileşenlerinin miktarının artması ile sağlandığı şeklinde yorumlanmıştır.

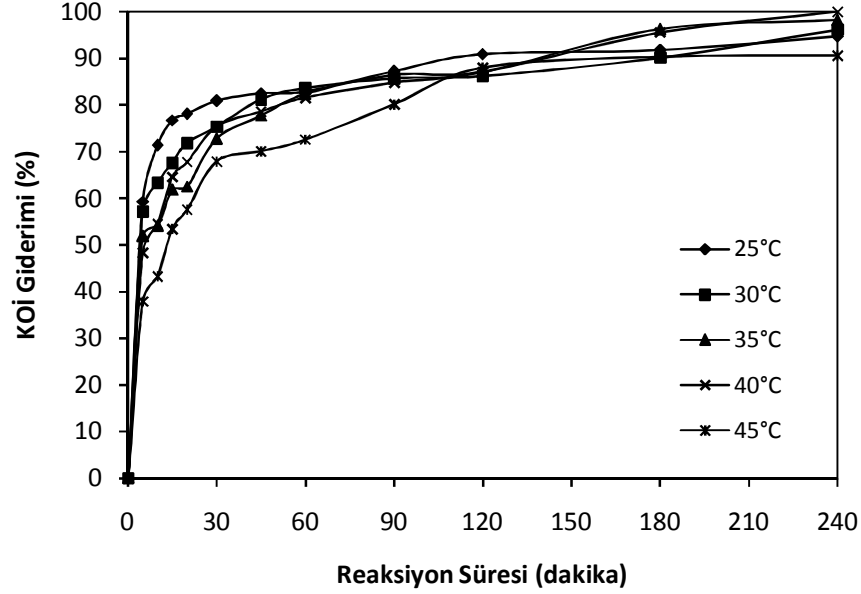
Düşük akım verimi, elektrot yüzeyinde pasivasyona neden olan yapışkan filmin kalınlığının artmasıyla veya doğrudan oksidasyon ürünlerinin ortamda yeteri kadar oluşmamasıyla açıklanabilir [77].

Gotsi ve ark. [51], yağlı atıksuyun oksidasyonu sırasında artan elektrolit derişimi ile özgül enerji ihtiyacının arttığını belirtmişlerdir [51].

4.1.5. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi

Reaksiyon sıcaklığının elektrokimyasal oksidasyon reaksiyonu üzerindeki etkisi 25°C - 45°C aralığında araştırılmıştır. Deneyle $\%100$ sintine suyu oranı, $\%50$ deniz suyu/tatlı su oranı ve 10 mA/cm^2 akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir.

25°C ve 45°C reaksiyon sıcaklıklarında 4 saat reaksiyon süresi sonunda ortamda kalan kirlilik miktarı diğer sıcaklık değerlerine göre daha yüksek elde edilmiştir.



Şekil 4.12. Kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminin reaksiyon sıcaklığı ile değişimi (anot: Pt/Ir; katot; demir; sintine suyu oranı: %100; deniz suyu/tatlı su oranı: %50; akım yoğunluğu: 10 mA/cm²)

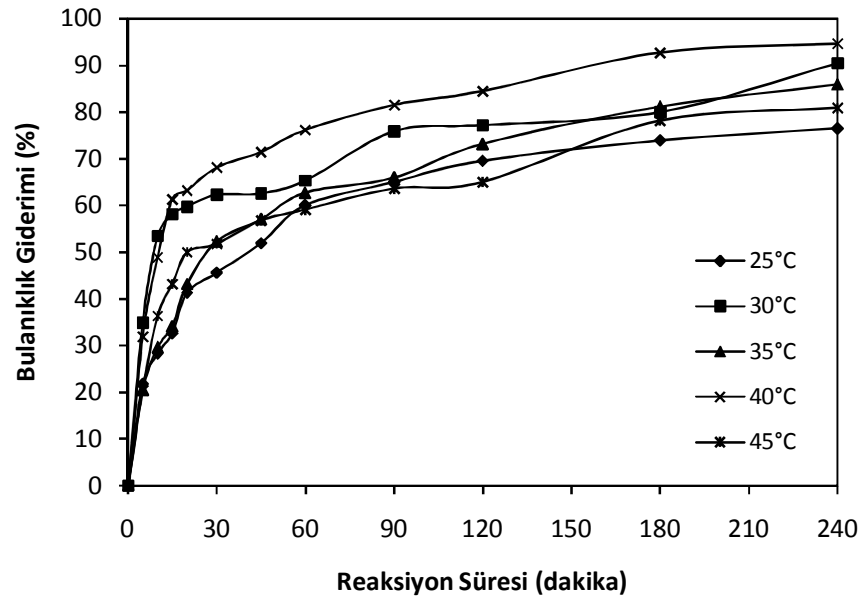
Reaksiyonun ilk 30 dakikasında kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi oldukça yüksektir. Şekil 4.12’de 25°C, 30°C, 35°C, 40°C ve 45°C sıcaklık değerlerinde kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi 4 saat reaksiyon süresi sonunda sırasıyla % 94.7, %96.1, %98.2, %99.9 ve %90.6 olarak elde edilmiştir.

Elektrokimyasal oksidasyon prosesi göz önüne alındığında elektrot yüzeyindeki metal oksitler vasıtasıyla doğrudan oksidasyon meydana gelirken elektrot yüzeyinde adsorplanan OH⁻ gibi aktif türler meydana gelmektedir. Sıcaklık artışı bu iki reaksiyonun kinetiğini etkileyerek degradasyon veriminde artışa sebep olmaktadır [30].

Bulanıklık değerleri kimyasal oksijen ihtiyacı değerlerine benzer olarak ilk 30 dakikada çok hızlı azalmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 25°C’den 40°C’ye yükseltildiğinde bulanıklık giderim miktarı artmış 40°C’nin üzerinde bulanıklık gideriminde azalma gerçekleşmiştir.

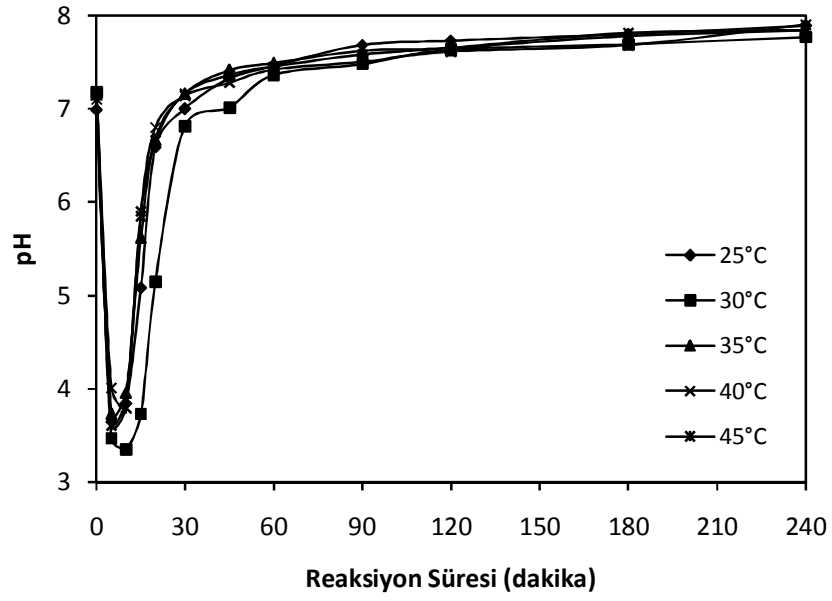
35°C reaksiyon sıcaklığının üstünde çıktığında giderim oranlarında ve akım veriminde artışın olmamasının nedeni değişen karmaşık reaksiyon mekanizmasının olabileceği düşünülmektedir.

Şekil 4.13'te 25°C, 30°C, 35°C, 40°C ve 45°C reaksiyon sıcaklıklarında bulanıklık giderimi 4 saat reaksiyon süresi sonunda sırasıyla %76.5, %90.5, %85.9, %94.7 ve %80.9 olarak sağlanmıştır. Reaksiyon sıcaklığındaki artış bulanıklık giderimi üzerinde belirgin bir artışa neden olmamaktadır.

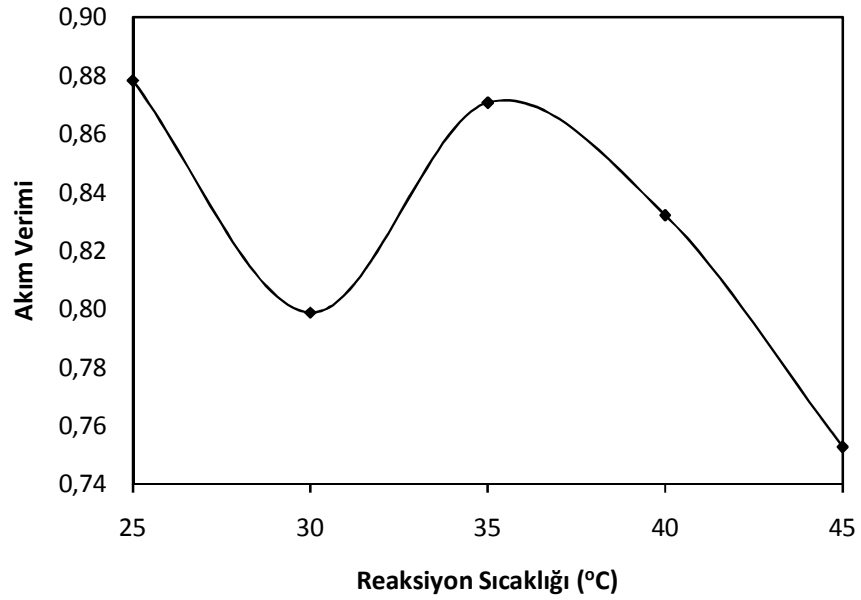


Şekil 4.13. Bulanıklık gideriminin reaksiyon sıcaklığı ile değişimi (anot: Pt/Ir; katot; demir; sintine suyu oranı: %100; deniz suyu/tatlı su oranı: %50; akım yoğunluğu: 10 mA/cm²)

Şekil 4.14'te reaksiyon sıcaklığının pH değişimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Elektrokimyasal reaksiyonun ilk 10 dakikasında pH düşmüş sonrasında artarak nötr değerlere ulaşmıştır. Reaksiyon sıcaklığının pH değişimi üzerinde belirgin bir etkisi gözlenmemiştir.



Şekil 4.14. pH değerinin reaksiyon sıcaklığı ile değişimi (anot: Pt/Ir; katot; demir; sintine suyu oranı: %100; deniz suyu/tatlı su oranı: %50; akım yoğunluğu: 10 mA/cm²)



Şekil 4.15. Reaksiyon sıcaklığının akım verimine etkisi (anot: Pt/Ir; katot; demir çubuk; sintine suyu oranı: %100; deniz suyu/tatlı su oranı: %50; akım yoğunluğu: 10mA/cm²; reaksiyon süresi: 240 dakika)

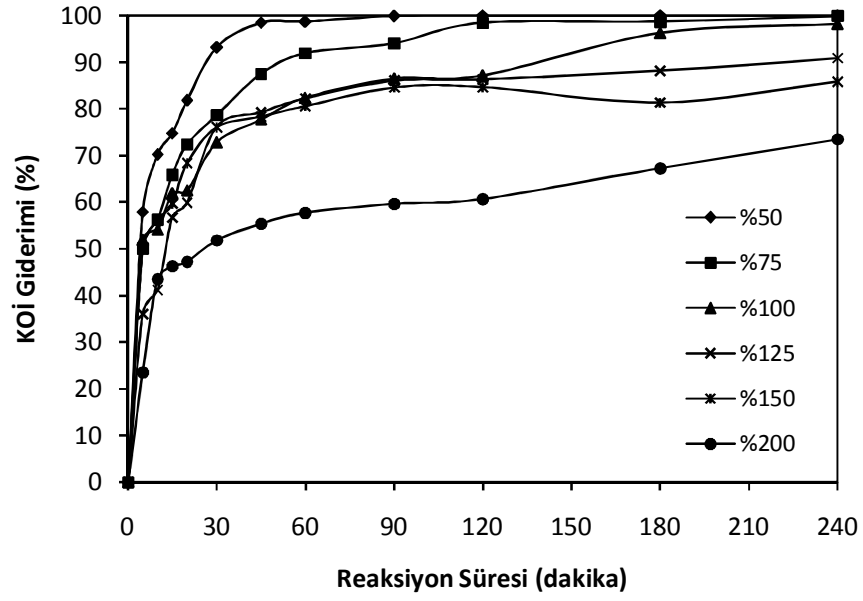
Şekil 4.15'te akım veriminin reaksiyon sıcaklığı ile değişimi görülmektedir. Akım verimi 0.75-0.88 arasında hesaplanmıştır. En yüksek akım verimi 25°C ve 35°C sıcaklıkta elde edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının artırılmasının 35°C'nin üzerinde akım verimini düşürdüğü belirlenmiştir.

Santos ve ark. [30], organik maddelerin oksidasyonunda artan reaksiyon sıcaklığı ile elektroliz veriminin artmasının üç ayrı nedeni olabileceğini belirtmişlerdir: *i-* yüksek sıcaklıkta elektroliz sırasında meydana gelen gaz ürünlerin oluşum reaksiyonlarının elektroliz verimini artırıcı etki göstermesi, *ii-* kararlı elektrotlarda organik bileşenlerin oksidasyon reaksiyonunun kinetik karakterine bağlı olarak verimi artırıcı etki göstermesi, *iii-* yüksek reaksiyon sıcaklıklarında toplam askıda organik maddelerin elektroliz ortamında daha kolay çözünmelerinin doğrudan oksidasyonu kolaylaştırması ile verim artışının sağlanmasıdır [30].

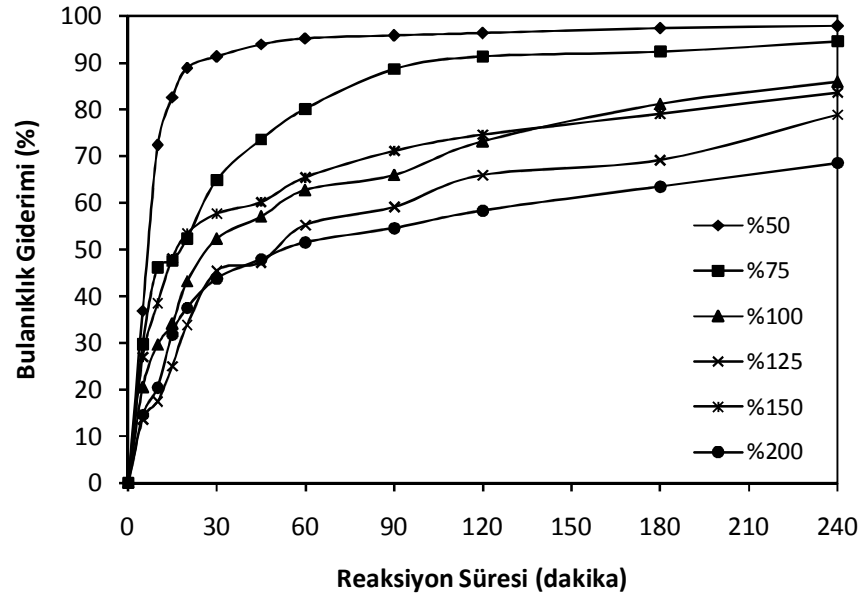
4.1.6. Sintine Suyu Oranının Etkisi

Başlangıç sintine suyu derişiminin elektrokimyasal oksidasyon reaksiyonunda oluşturduğu etkileri incelemek amacıyla sintine suyu derişimi %50-%200 aralığında değiştirilmiştir. Çizelge 2.3'te verilen sintine suyu bileşimi %100 olarak değerlendirilmiş ve deney tasarımının merkezinde yer alması sağlanmıştır. %100 oranından daha yüksek bileşimde sintine suyu, karışım içinde bulunan bileşenlerin miktarı artırılarak hazırlanmıştır. Deneyler %50 deniz suyu/tatlı su oranı, 10 mA/cm² akım yoğunluğu ve 35°C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.16'da kirlilik yükünün artması ile kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminin azaldığı görülmektedir. Sintine suyu oranının %100 ve daha düşük bileşimlerinde 240 dakika reaksiyon süresi sonunda %100'e yakın kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi sağlanmıştır. %100 sintine suyu oranının üzerindeki bileşimlerde 4 saat reaksiyon süresi sonunda %125, %150 ve %200 sintine suyu oranı için sırasıyla %90.9, %85.8 ve %73.5 kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi sağlanmıştır.

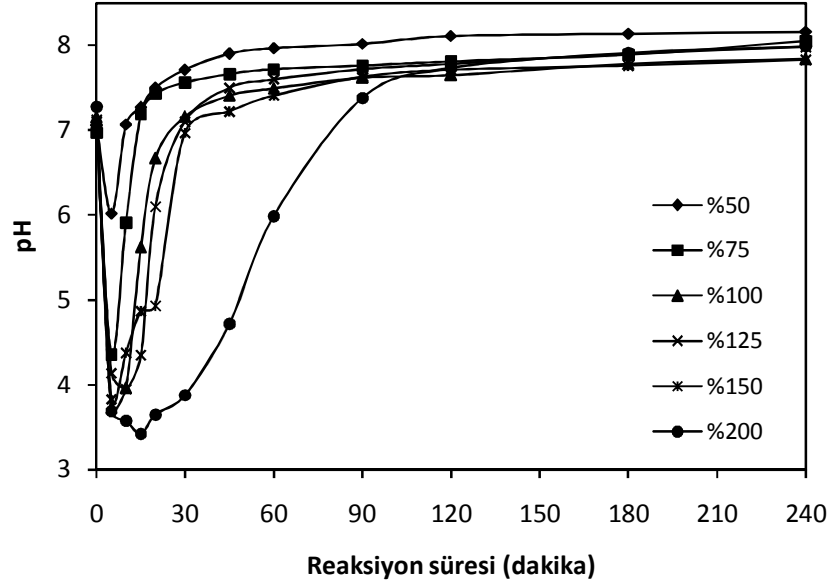


Şekil 4.16. Kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminin sintine suyu oranı ile değişimi (anot: Pt/Ir; katot; demir; akım yoğunluğu: 10 mA/cm^2 ; deniz suyu/tatlı su oranı: %50; sıcaklık: 35°C)



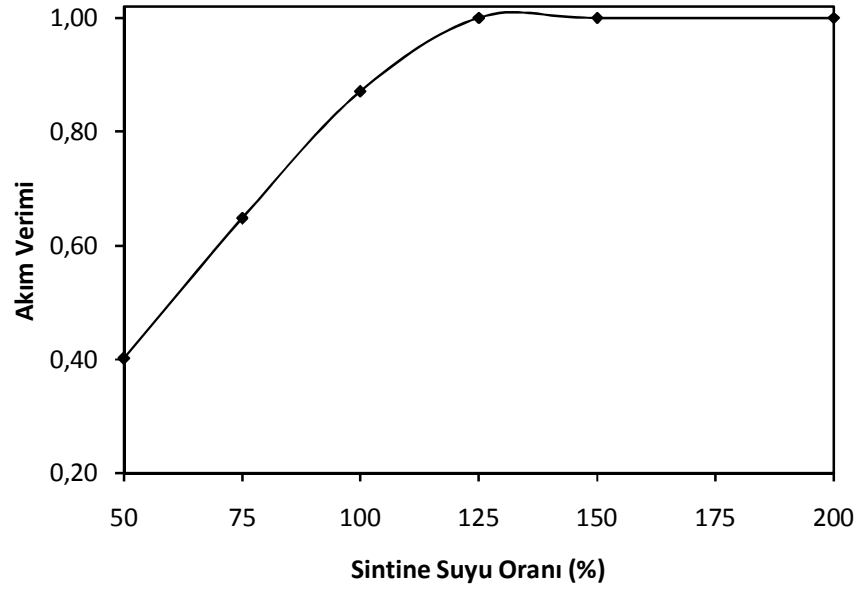
Şekil 4.17. Bulanıklık gideriminin sintine suyu oranı ile değişimi (anot: Pt/Ir; katot; demir; akım yoğunluğu: 10 mA/cm^2 ; deniz suyu/tatlı su oranı: %50; sıcaklık: 35°C)

Sintine suyu oranının artması ile reaksiyon ortamının bulanıklık giderimi azalmaktadır. En yüksek bulanıklık giderimi %50 sintine suyu oranında elde edilmiştir. Şekil 4.17'de %50, %75, %100, %125, %150 ve %200 sintine suyu oranlarında bulanıklık giderimi 4 saat reaksiyon süresi sonunda sırasıyla % 97.9, %94.6, %85.9, %78.9, %83.7 ve %68.6 olarak sağlanmıştır.



Şekil 4.18. pH değerinin sintine suyu oranı ile değişimi (anot: Pt-Ir; katot; demir; akım yoğunluğu: 10 mA/cm^2 ; deniz suyu/tatlı su oranı %50; sıcaklık: 35°C)

Şekil 4.18'de sintine suyu oranının pH değişimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Çalışmada pH ilk 10 dakikada çok hızlı düşmüş ve sonrasında artarak nötr bölgeye yaklaşmıştır. Sintine suyu oranı arttıkça ilk 10 dakika içinde daha düşük pH değeri gözlenmiştir.



Şekil 4.19. Sintine suyu oranının(%) akım verimine etkisi (anot: Pt/Ir; katot; demir; deniz suyu/tatlı su oranı: %50; akım yoğunluğu: 10 mA/cm²; sıcaklık: 35°C; reaksiyon süresi: 240 dakika)

Şekil 4.19’da akım veriminin sintine suyu oranı ile değişimi görülmektedir. Sintine suyu oranı arttıkça akım verimi artmıştır. %125 sintine suyu oranı üzerinde akım verimi 1 olarak hesaplanmıştır.

4.2. CEVAP YÜZEY YÖNTEMİ İLE İŞLETİM PARAMETRELERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

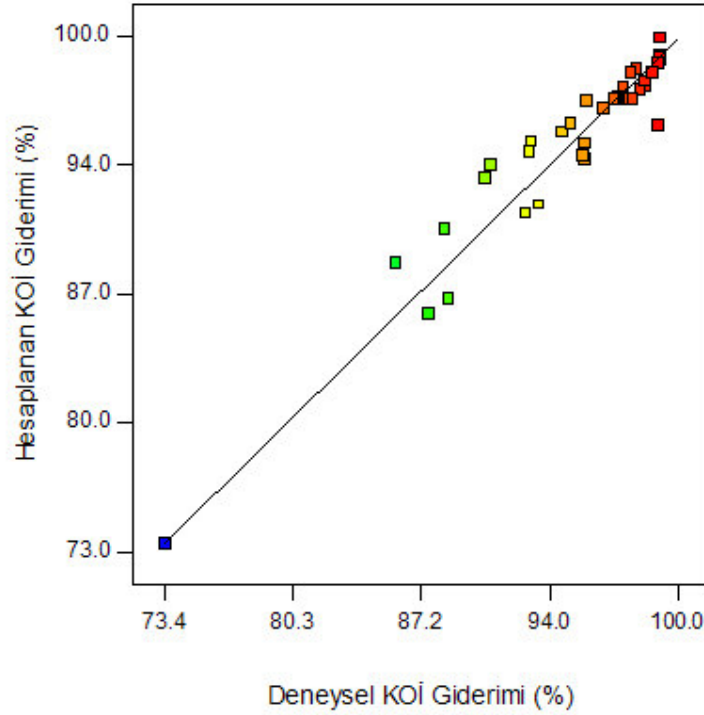
Deneysel çalışmada işletim parametreleri cevap yüzey yöntemi uygulanarak Design-Expert® paket programı ile optimize edilmiştir.

Kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi, toplam organik karbon giderimi, bulanıklık giderimi, yağ/gres giderimi, enerji gideri ve akım verimi yaklaşım fonksiyonları Eşitlik 4.5-4.10’da verilmiştir.

Optimizasyon çalışmalarında elde edilen ikinci derece modellerin yaklaşım fonksiyonu eşitliklerinde (Eşitlik 4.5-4.10), \hat{y}_1 , \hat{y}_2 , \hat{y}_3 , \hat{y}_4 , \hat{y}_5 ve \hat{y}_6 sırasıyla kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi, toplam organik karbon giderimi, bulanıklık giderimi, yağ/gres giderimi, akım verimi ve enerji giderlerini belirtmektedir. Eşitlik 4.5-4.10’da, x_1 , x_2 , x_3 ve x_4 parametreleri sırasıyla sintine suyu oranı (%), deniz suyu/tatlı su oranı (%), akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığını tanımlamaktadır.

Sentine suyunun oksidasyonunda kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için elde edilen yaklaşım fonksiyonu Eşitlik 4.5'te verilmiştir.

$$\begin{aligned} \hat{y}_1 = & +100.17901 - 0.42700x_1 - 0.26430x_2 + 0.64153x_3 + 1.25825x_4 + \\ & 3.55 \times 10^{-3}x_1x_2 + 0.024000x_1x_3 + 4.5 \times 10^{-3}x_1x_4 - 0.013500x_2x_3 + 1.5 \times 10^{-3}x_2x_4 \\ & + 0.019000x_3x_4 - 1.29786 \times 10^{-3}x_1^2 + 1.32566 \times 10^{-3}x_2^2 - 0.10773x_3^2 - \\ & 0.029991x_4^2 \end{aligned} \quad (4.5)$$

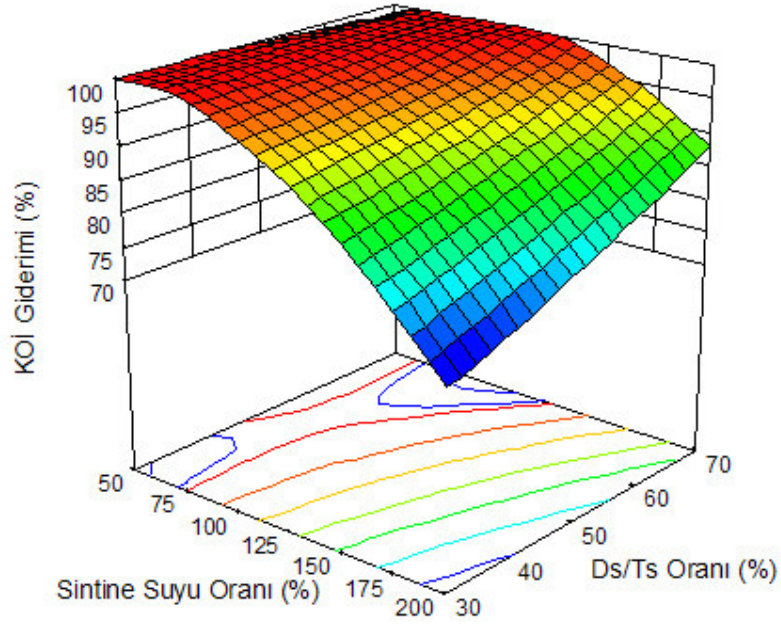


Şekil 4.20. Deneysel ve hesaplanan kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi ($R^2=0.9275$, $R^2_{adj}=0.8851$, uygunluk duyarlılığı=24.581)

Şekil 4.20'de deneysel ve hesaplanan kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi değerleri görülmektedir. Deneysel değerler deneye özgü ölçülen cevap verilerinden, hesaplanan değerler yaklaşım fonksiyonları kullanılarak türetilen ikinci derece modellerin hesaplanmasından elde edilmektedir. Kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi grafiği için R^2 ve R^2_{adj} değerleri sırasıyla 0.9275 ve 0.8851 olarak hesaplanmıştır. Uygunluk duyarlılığı sinyalin gürültüye oranıdır ve 4'ten büyük olması modelin

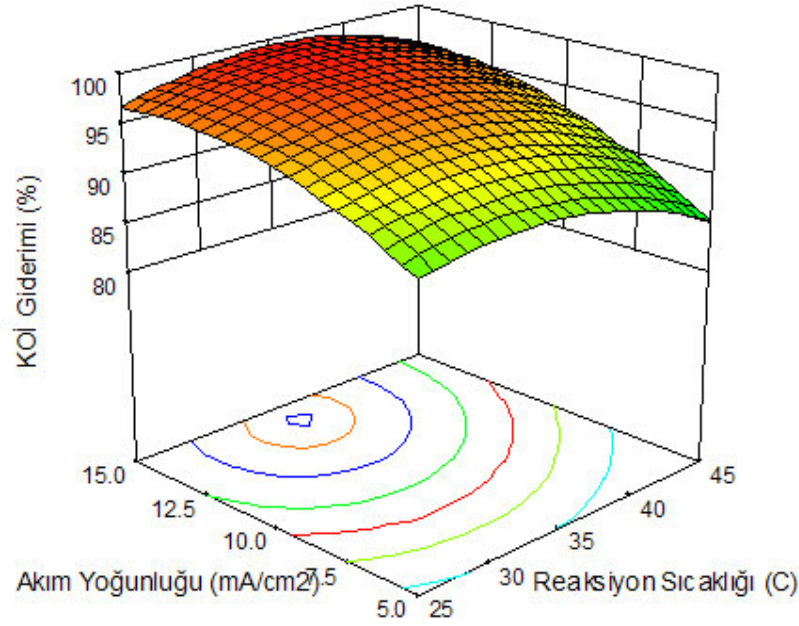
kullanılabilir olduğunu ifade etmektedir. Kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi için hesaplanan 24.581 uygunluk duyarlılığı oranı sinyalin ikinci derece modelde anlamlı olduğunu ve elde edilen modelin tasarım uzayını temsil ettiğini belirtmektedir.

Şekil 4.21’de sintine suyu oranı ve deniz suyu/tatlı su oranının kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi üzerindeki etkileri görülmektedir. Sintine suyu oranının azalması ve deniz suyu/tatlı su oranının artması ile kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi artmıştır.



Şekil 4.21. Sintine suyu oranı ve deniz suyu/tatlı su oranının kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi üzerine etkisi (*akım yoğunluğu: 12.8 mA/cm²; reaksiyon sıcaklığı:32°C*)

Şekil 4.22’de akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi üzerindeki etkileri görülmektedir. Akım yoğunluğunun artması ile kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi artmıştır. Sintine suyunun elektrokimyasal oksidasyonu çalışmalarında optimum akım yoğunluğu 12.8 mA/cm² olarak belirlenmiştir. 32°C reaksiyon sıcaklığında en yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi sağlanmış ve optimum sıcaklık değeri olarak belirlenmiştir.

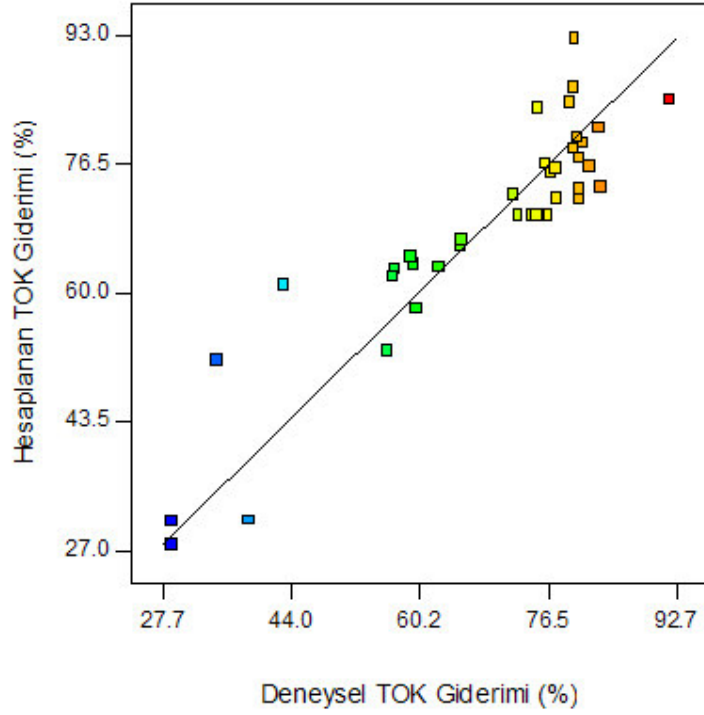


Şekil 4.22. Akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi üzerine etkisi (*sintine suyu oranı: %100; deniz suyu/tatlı su oranı:%50*)

Sintine suyunun elektrokimyasal oksidasyonunda toplam organik karbon giderimi için elde edilen yaklaşım fonksiyonu Eşitlik 4.6’da verilmiştir.

$$\begin{aligned} \hat{y}_2 = & +180.48243 - 2.18271x_1 - 1.52576x_2 + 2.05213x_3 + 0.48814x_4 + \\ & 0.018275x_1x_2 + 0.14390x_1x_3 - 0.012450x_1x_4 - 0.24425x_2x_3 + \\ & 0.041375x_2x_4 + 0.041500x_3x_4 - 4.17441 \times 10^{-4}x_1^2 + 0.011957x_2^2 - \\ & 0.14657x_3^2 - 0.017230x_4^2 \end{aligned} \quad (4.6)$$

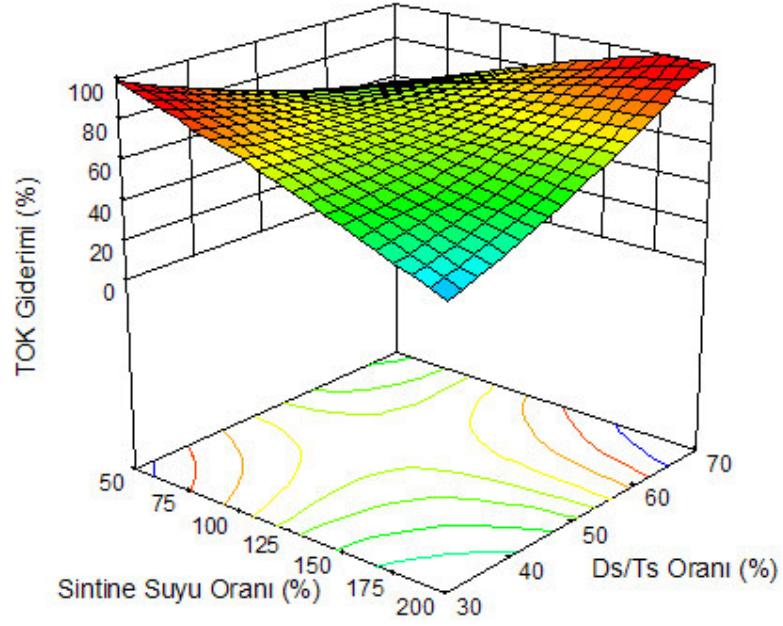
Şekil 4.23’te deneysel ve hesaplanan kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi değerleri görülmektedir. Toplam organik karbon giderimi grafiği için R^2 ve R^2_{adj} değerleri sırasıyla 0.8312 ve 0.7328 olarak hesaplanmıştır. Toplam organik karbon giderimi için hesaplanan 12.787 uygunluk duyarlılığı oranı sinyalin ikinci derece modelde anlamlı olduğunu ve elde edilen modelin tasarım uzayını temsil ettiğini belirtmektedir.



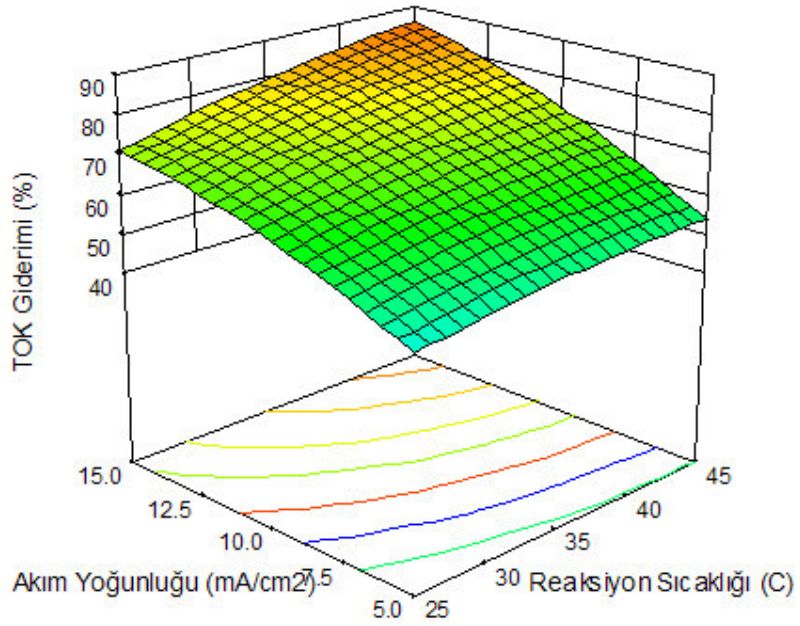
Şekil 4.23. Deneysel ve hesaplanan toplam organik karbon giderimi ($R^2=0.8312$;
 $R^2_{adj}= 0.732$; uygunluk duyarlılığı=12.787)

Şekil 4.24'te sintine suyu oranı ve deniz suyu/tatlı su oranının toplam organik karbon giderimi üzerindeki etkileri görülmektedir. Sintine suyu oranının azalması ve deniz suyu/tatlı su oranının artması ile toplam organik karbon giderimi artmıştır.

Şekil 4.25'te akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının toplam organik karbon giderimi üzerindeki etkileri görülmektedir. Artan akım yoğunluğu ile toplam organik karbon gideriminin arttığı, reaksiyon sıcaklığının belirgin bir etkisi olmadığı belirlenmiştir.



Şekil 4.24. Sintine suyu oranı ve deniz suyu/tatlı su oranının toplam organik karbon giderimi üzerine etkisi (*akım yoğunluğu: 12.8 mA/cm²; reaksiyon sıcaklığı:32°C*)

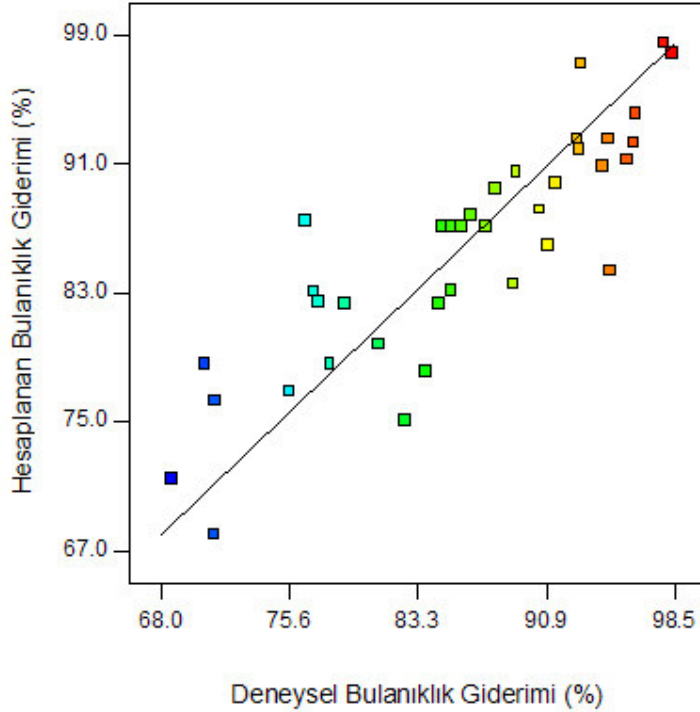


Şekil 4.25. Akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının toplam organik karbon giderimi üzerine etkisi (*sintine suyu oranı: %100; deniz suyu/tatlı su oranı:%50*)

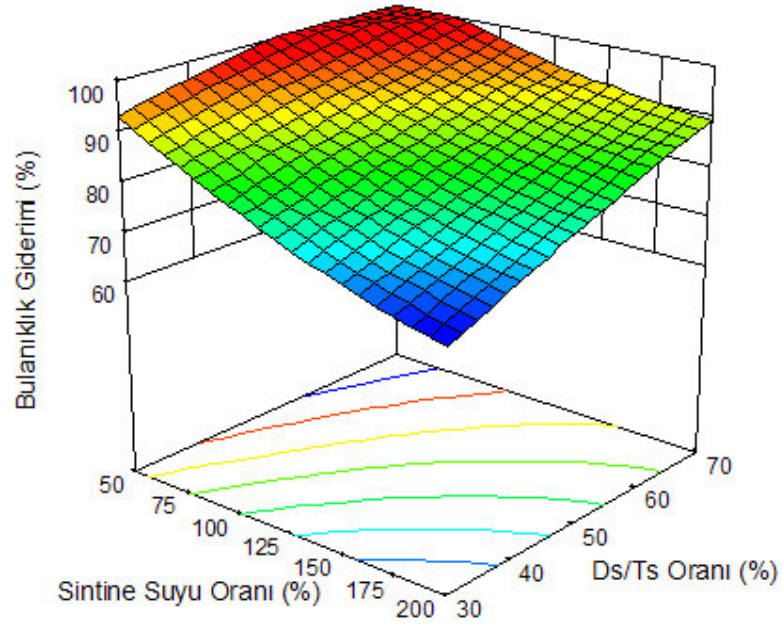
Sintine suyunun elektrokimyasal oksidasyonunda bulanıklık giderimi için elde edilen yaklaşım fonksiyonu Eşitlik 4.7’de verilmiştir.

$$\begin{aligned} \hat{y}_3 = & +52.35368 - 0.26793x_1 + 0.23662x_2 + 0.82756x_3 + 2.12782x_4 + \\ & 1.72500 \times 10^{-3}x_1x_2 + 0.012700x_1x_3 - 6.95000 \times 10^{-3}x_1x_4 + 2.7500010^{-3}x_2x_3 + \\ & 4.1250010^{-3}x_2x_4 + 0.043500x_3x_4 + 4.68676 \times 10^{-4}x_1^2 - 1.92535 \times 10^{-3}x_2^2 - \\ & 0.10657x_3^2 - 0.035113x_4^2 \end{aligned} \quad (4.7)$$

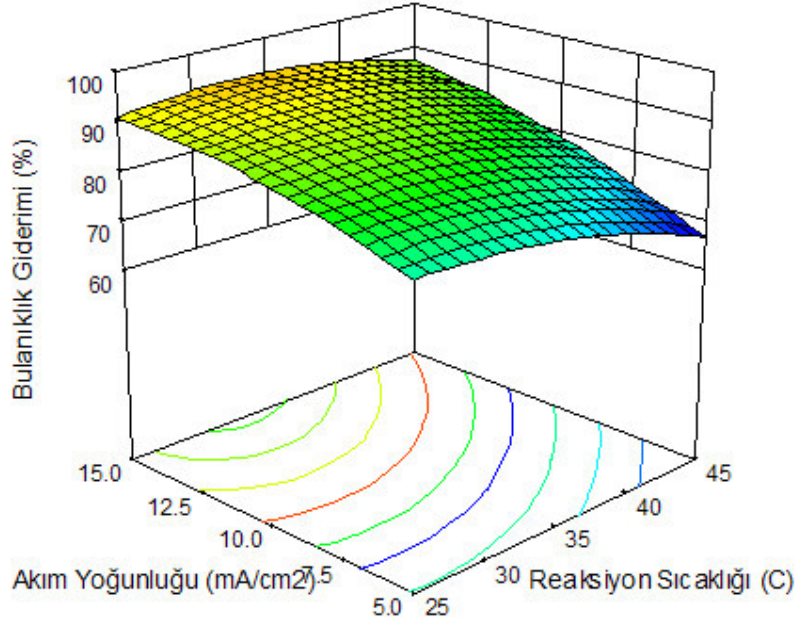
Şekil 4.26’da deneysel ve hesaplanan bulanıklık giderimi değerleri görülmektedir. Bulanıklık giderimi grafiği için R^2 ve R^2_{adj} değerleri sırasıyla 0.7353 ve 0.5809 olarak hesaplanmıştır. Bulanıklık giderimi için hesaplanan 9.285 uygunluk duyarlılığı oranı sinyalin ikinci derece modelde anlamlı olduğunu ve elde edilen modelin tasarım uzayını temsil ettiğini belirtmektedir.



Şekil 4.26. Deneysel ve hesaplanan bulanıklık giderimi grafiği ($R^2=0.7353$; $R^2_{adj} = 0.5809$; uygunluk duyarlılığı=9.285)



Şekil 4.27. Sintine suyu oranı ve deniz suyu/tatlı su oranının bulanıklık giderimi üzerine etkisi (*akım yoğunluğu: 12.8 mA/cm²; reaksiyon sıcaklığı:32°C*)



Şekil 4.28. Akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının bulanıklık giderimi üzerine etkisi (*sintine suyu oranı: %100; deniz suyu/tatlı su oranı:%50*)

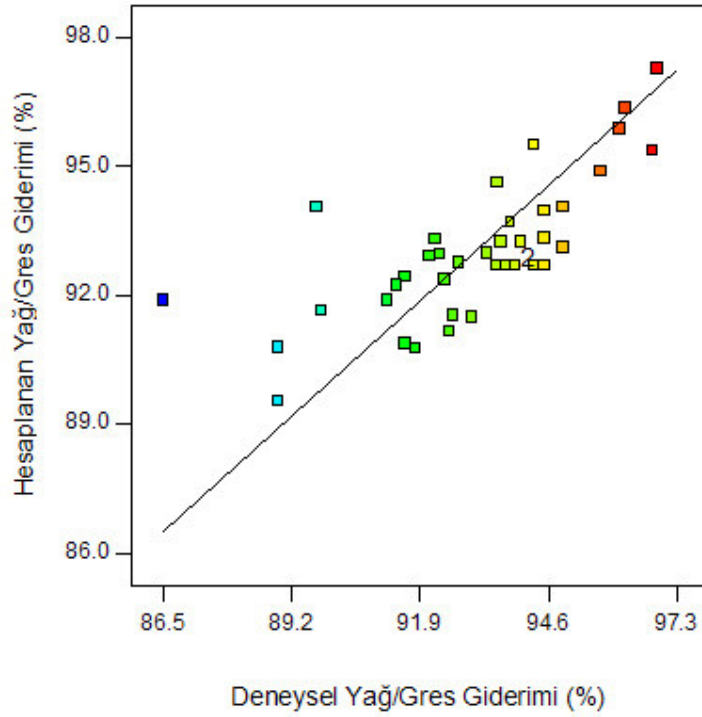
Şekil 4.27’de sintine suyu oranı ve deniz suyu/tatlı su oranının bulanıklık giderimi üzerindeki etkileri görülmektedir. Sintine suyu oranının azalması ve deniz suyu/tatlı su oranının artması ile bulanıklık giderimi artmıştır.

Şekil 4.28’de akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının bulanıklık giderimi üzerindeki etkileri görülmektedir. Artan akım yoğunluğu ile bulanıklık giderimi artmıştır. Reaksiyon sıcaklığının artışı bulanıklık giderimi üzerinde olumsuz etki göstermiş, en yüksek bulanıklık giderimi 25°C reaksiyon sıcaklığında elde edilmiştir.

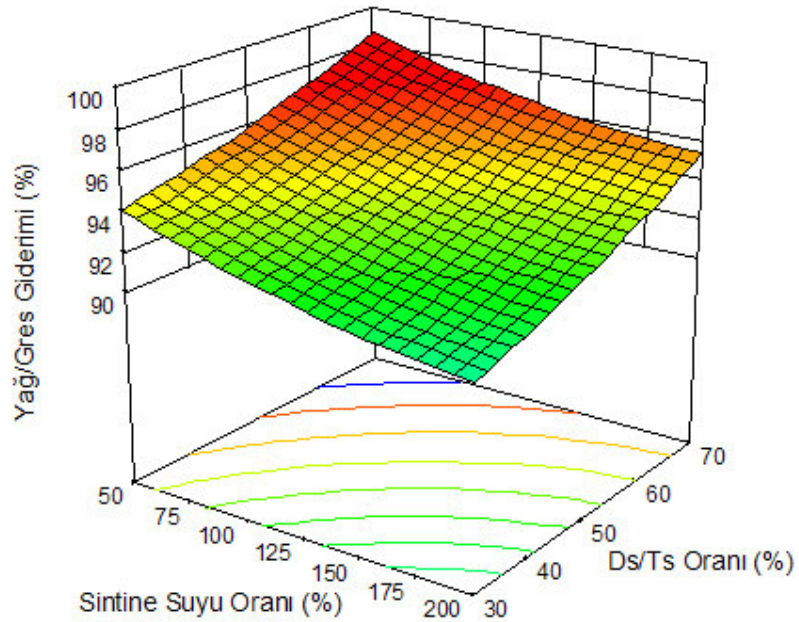
Sentine suyunun elektrokimyasal oksidasyonunda yağ/gres giderimi için elde edilen yaklaşım fonksiyonu Eşitlik 4.8’de verilmiştir.

$$\begin{aligned} \hat{y}_4 = & +108.07519 - 0.33787x_1 + 0.16844x_2 - 0.68977x_3 - 0.014975x_4 + \\ & 1.25000 \times 10^{-4} x_1 x_2 + 6.70000 \times 10^{-3} x_1 x_3 + 6.35000 \times 10^{-3} x_1 x_4 - \\ & 3.75000 \times 10^{-3} x_2 x_3 - 3.37500 \times 10^{-3} x_2 x_4 - 0.028500 x_3 x_4 + 1.02458 \times 10^{-4} x_1^2 + \\ & 9.00668 \times 10^{-4} x_2^2 + 0.077470 x_3^2 - 4.39733 \times 10^{-3} x_4^2 \end{aligned} \quad (4.8)$$

Şekil 4.29’da deneysel ve hesaplanan yağ/gres giderimi değerleri görülmektedir. Yağ/gres giderimi grafiği için R^2 ve R^2_{adj} değerleri sırasıyla 0.5273 ve 0.2516 olarak hesaplanmıştır. Yağ/gres giderimi için hesaplanan 6.450 uygunluk duyarlılığı oranı sinyalin ikinci derece modelde anlamlı olduğunu ve elde edilen modelin tasarım uzayını temsil ettiğini belirtmektedir.



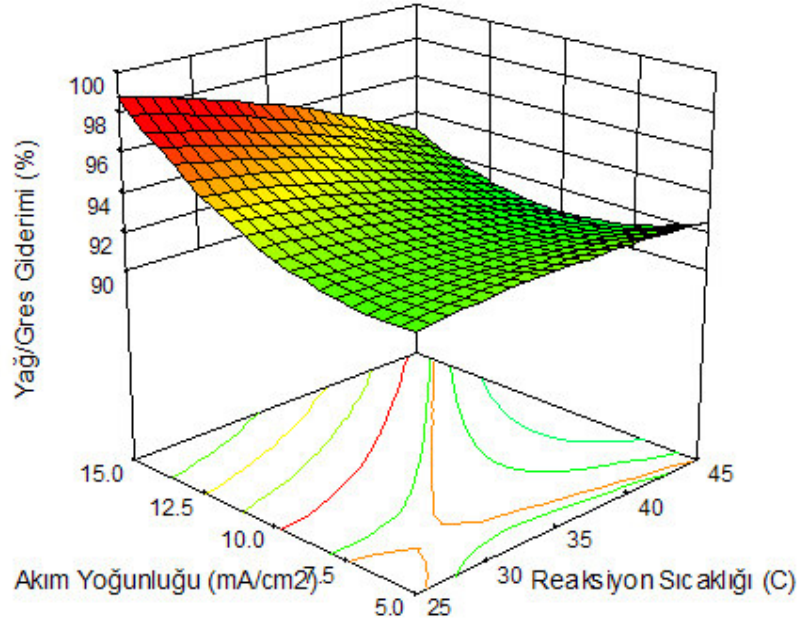
Şekil 4.29. Deneysel ve hesaplanan yağ/gres giderimi grafiği ($R^2=0.5273$; $R^2_{adj} = 0.251$; uygunluk duyarlılığı=6.450)



Şekil 4.30. Sintine suyu oranı ve deniz suyu/tatlı su oranının yağ/gres giderimi üzerine etkisi (akım yoğunluğu: 12.8 mA/cm^2 ; reaksiyon sıcaklığı: 32°C)

Şekil 4.30'da sintine suyu oranı ve D_s/T_s oranı parametrelerinin yağ/gres giderimi üzerindeki etkileri görülmektedir. Sintine suyu oranının azalması ve deniz suyu/tatlı su oranının artması ile yağ/gres giderimi artmıştır.

Şekil 4.31'de akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının yağ/gres giderimi üzerindeki etkileri görülmektedir. Akım yoğunluğu artışı ile yağ/gres gideriminin arttığı, 10 mA/cm^2 akım yoğunluğu altında fazla bir değişim olmadığı görülmektedir. 10 mA/cm^2 akım yoğunluğu üzerinde reaksiyon sıcaklığının artmasıyla yağ/gres gideriminin arttığı görülmektedir.

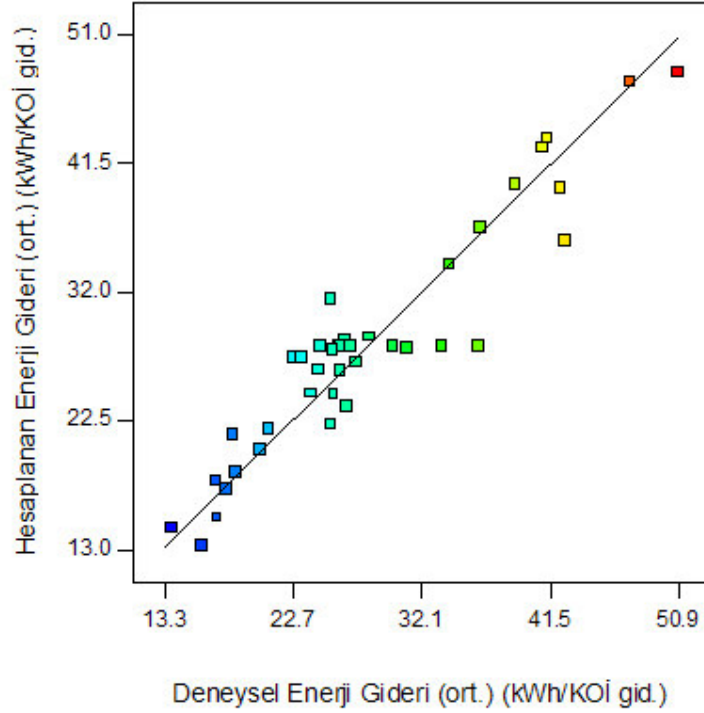


Şekil 4.31. Akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının yağ/gres giderimi üzerine etkisi (sintine suyu oranı: %100; deniz suyu/tatlı su oranı: %50)

Sintine suyunun elektrokimyasal oksidasyonunda enerji gideri için elde edilen yaklaşım fonksiyonu Eşitlik 4.9'da verilmiştir.

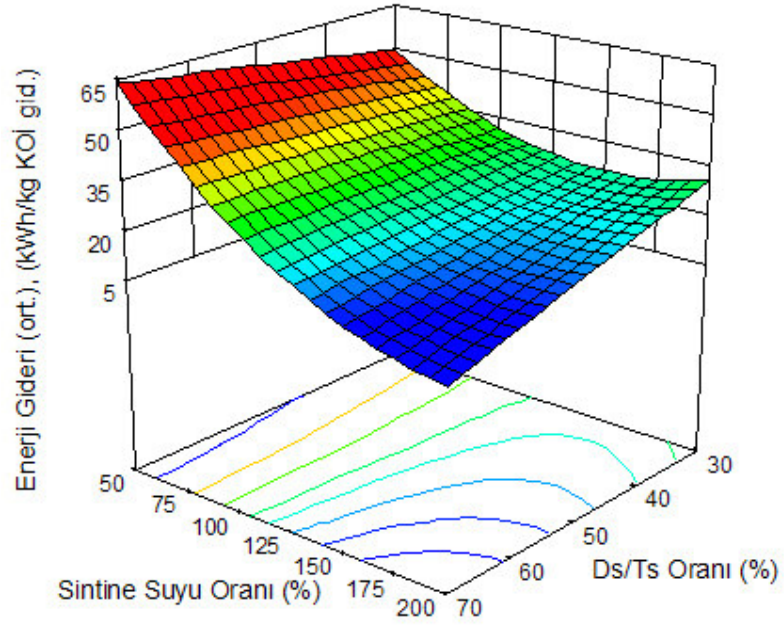
$$\begin{aligned} \hat{y}_5 = & -49.57277 - 0.59678x_1 + 2.41575x_2 + 5.92488x_3 + 1.38673x_4 - \\ & 6.58000 \times 10^{-3}x_1x_2 - 0.018860x_1x_3 + 0.010770x_1x_4 - 0.044550x_2x_3 - \\ & 0.034425x_2x_4 + 0.039600x_3x_4 + 2.20611 \times 10^{-3}x_1^2 - 1.22648 \times 10^{-3}x_2^2 - \\ & 0.033977x_3^2 - 0.019753x_4^2 \end{aligned} \quad (4.9)$$

Şekil 4.32’de deneysel ve hesaplanan kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi değerleri görülmektedir. Enerji gideri grafiği için R^2 ve R^2_{adj} değerleri sırasıyla 0.8942 ve 0.8325 olarak hesaplanmıştır. Enerji gideri için hesaplanan 15.233 uygunluk duyarlılığı oranı sinyalin ikinci derece modelde anlamlı olduğunu ve elde edilen modelin tasarım uzayını temsil ettiğini belirtmektedir.

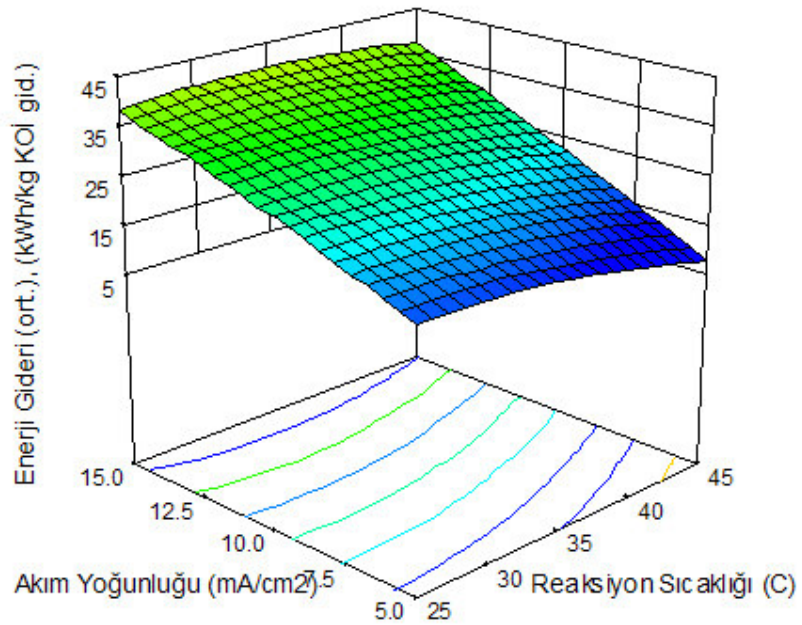


Şekil 4.32. Hesaplanan ve deneysel enerji gideri grafiği ($R^2=0.894$; $R^2_{adj}=0.8325$; uygunluk duyarlılığı=15.233)

Şekil 4.33’te sintine suyu oranı ve deniz suyu/tatlı su oranının enerji gideri üzerindeki etkileri görülmektedir. Sintine suyu ve deniz suyu/tatlı su oranının artması ile enerji gideri azalmıştır.



Şekil 4.33. Sintine suyu oranı ve deniz suyu/tatlı su oranının enerji gideri üzerine etkisi (akım yoğunluğu: 12.8 mA/cm^2 ; reaksiyon sıcaklığı: 32°C)



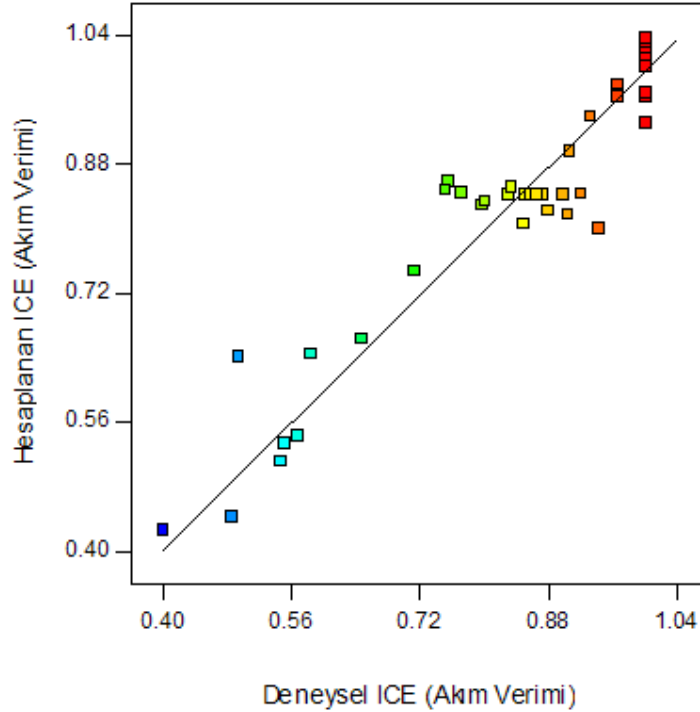
Şekil 4.34. Akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının enerji gideri üzerine etkisi (sentine suyu oranı: %100; deniz suyu/tatlı su oranı: %50)

Şekil 4.34'te akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının enerji gideri üzerindeki etkileri görülmektedir. Akım yoğunluğu artışı ile enerji giderinin arttığı belirlenmiştir. Sintine suyunun oksidasyonu çalışmalarında enerji gideri 28.2 kWh/kg KOİ giderimi olarak hesaplanmıştır. Reaksiyon sıcaklığının artması ile enerji gideri azalmaktadır.

Sintine suyunun elektrokimyasal oksidasyonunda akım verimi için elde edilen yaklaşım fonksiyonu Eşitlik 4.10'da verilmiştir.

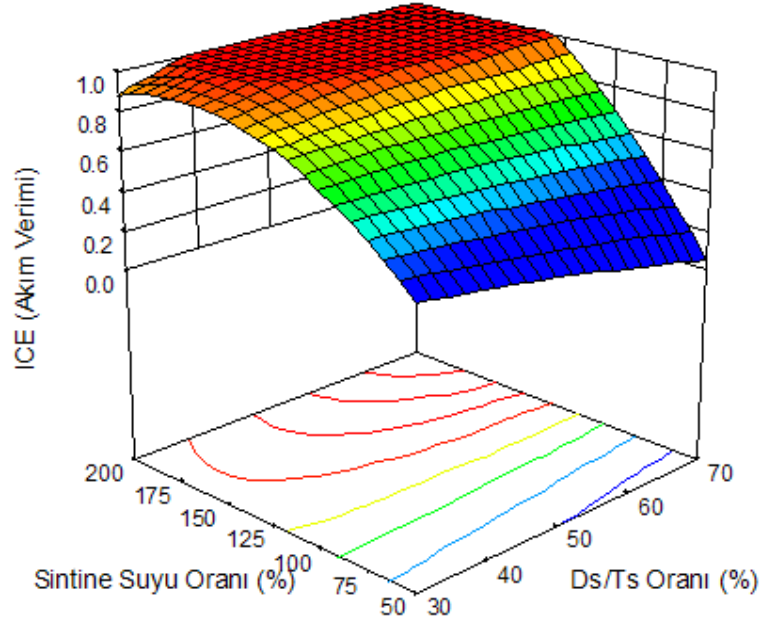
$$\begin{aligned} \hat{y}_6 = & +1.75346 + 6.97356 \times 10^{-3} x_1 - 0.042359 x_2 - 0.10270 x_3 + 0.010622 x_4 \\ & + 1.40500 \times 10^{-4} x_1 x_2 + 8.64000 \times 10^{-4} x_1 x_3 - 2.14000 \times 10^{-4} x_1 x_4 + \\ & 1.01500 \times 10^{-3} x_2 x_3 + 6.22500 \times 10^{-4} x_2 x_4 - 1.68000 \times 10^{-3} x_3 x_4 - (4.10) \\ & 4.52189 \times 10^{-5} x_1^2 - 4.59740 \times 10^{-5} x_2^2 - 6.22643 \times 10^{-4} x_3^2 - 2.50724 \times 10^{-5} x_4^2 \end{aligned}$$

Şekil 4.35'te deneysel ve hesaplanan akım verimi değerleri görülmektedir. Akım verimi grafiği için R^2 ve R^2_{adj} değerleri sırasıyla 0.8976 ve 0.8378 olarak hesaplanmıştır. Akım verimi için hesaplanan 14.276 uygunluk duyarlılığı oranı sinyalin ikinci derece modelde anlamlı olduğunu ve elde edilen modelin tasarım uzayını temsil ettiğini belirtmektedir.

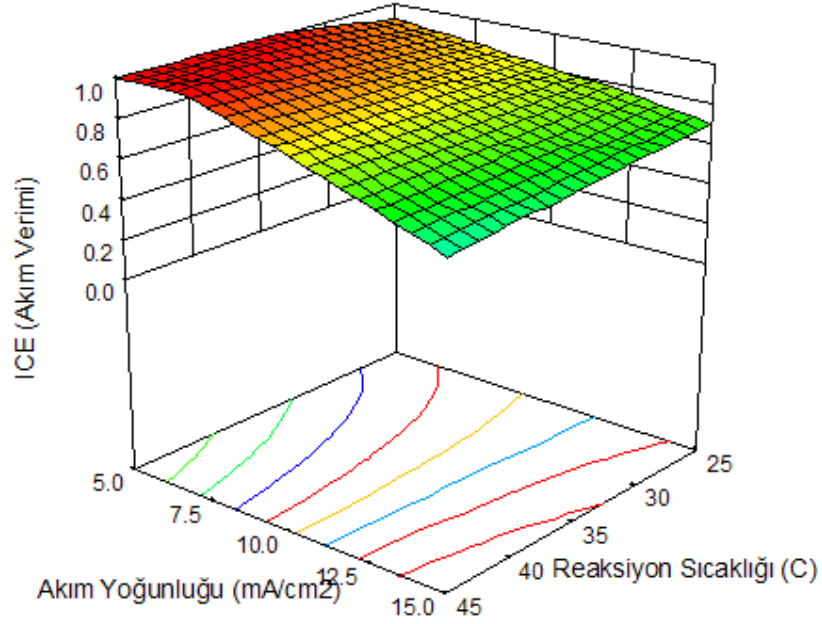


Şekil 4.35. Deneysel ve hesaplanan akım verimi grafiği ($R^2=0.8976$; $R^2_{adj} = 0.8378$; uygunluk duyarlılığı=14.276)

Şekil 4.36’da sintine suyu oranı ve deniz suyu/tatlı su oranının akım verimi üzerindeki etkileri görülmektedir. Akım verimi sintine suyu oranı artışı ile artmış, deniz suyu/tatlı su oranı artışı ile azalmıştır. %125 sintine suyu oranı üzerinde akım verimi 1’e yaklaşmıştır.



Şekil 4.36. Sintine suyu oranı ve deniz suyu/tatlı su oranının akım verimi üzerine etkisi (akım yoğunluğu: 12.8 mA/cm^2 ; reaksiyon sıcaklığı: 32°C)



Şekil 4.37. Akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının akım verimi üzerine etkisi
(sintine suyu oranı: %100; deniz suyu/tatlı su oranı: %50)

Şekil 4.37’de akım yoğunluğu ve reaksiyon sıcaklığının akım verimi üzerindeki etkileri görülmektedir. Akım yoğunluğunun azalması ile akım verimi artmıştır.

4.3. SİNTİNE SUYUNUN ELEKTROKİMYASAL OKSİDASYONUNUN OPTİMİZASYONU

Sintine suyunun elektrokimyasal arıtımının optimizasyonu için uygulanan ölçütler Çizelge 4.4’te, Design-Expert® 7.1 paket programı ile elde edilen optimizasyon sonuçları Çizelge 4.5’te verilmiştir.

Cevap yüzey yöntemi (RSM) uygulanarak belirlenen sonuçlara göre optimum koşulların %100 sintine suyu oranı ve %50 deniz suyu/tatlı su oranı için 32°C reaksiyon sıcaklığında ve 12.8 mA/cm² akım yoğunluğunda sağlandığı belirlenmiştir.

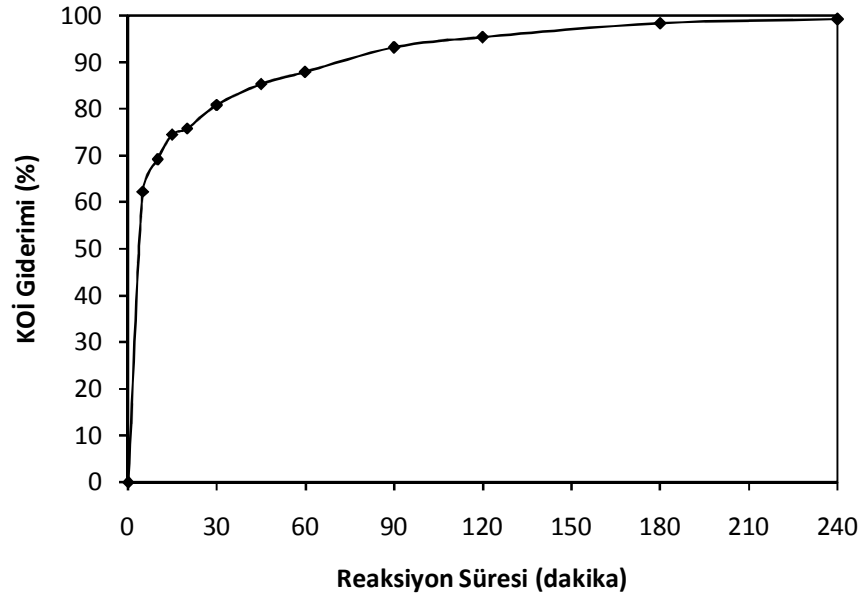
Optimum koşullarda gerçekleştirilen deneylerde 4 saat reaksiyon süresi sonunda %99.2 kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi, %71.5 toplam organik karbon giderimi, %99.3 yağ/gres giderimi ve %91.1 bulanıklık giderimi elde edilmiştir. Bu giderim değerleri elektrokimyasal oksidasyon yönteminin sintine suyunun elektrokimyasal arıtımında başarıyla uygulanabileceğini göstermektedir.

Çizelge 4.4. Sintine suyunun elektrokimyasal oksidasyonu optimizasyon ölçütleri

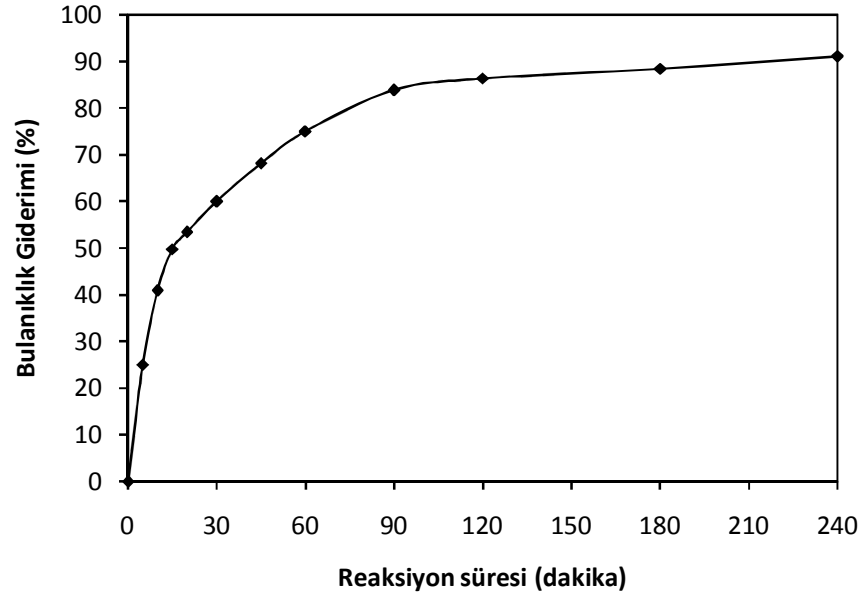
Parametre	Amaç	Alt Limit	Üst Limit	Alt Ağırlık	Üst Ağırlık	Önem
Sintine suyu oranı (%)	=100	50	150	1	1	3
Ds/Ts oranı (%)	=50	30	70	1	1	3
Akım yoğunluğu (mA/cm ²)	Hedef =10	5	15	2	0.1	5
Reaksiyon sıcaklığı (°C)	Hedef = 35	25	45	0.2	4	5
KOİ giderimi (%)	Maksimize	90	100	1	1	3
Bulanıklık giderimi (%)	Sınırlar içinde	70	100	1	1	3
TOK giderimi (%)	Sınırlar içinde	60	80	0.1	1	3
Yağ/Gres giderimi (%)	Maksimize	90	100	1	1	5
Enerji gideri, ort. (kWh/kg KOİ giderim)	Hedef = 10	1	50	1	1	5

Çizelge 4.5. Sintine suyunun elektrokimyasal oksidasyonu için elde edilen optimizasyon sonuçları

No	Sintine suyu oranı (%)	Ds/Ts oranı (%)	Akım yoğ. mA/cm ²	Sıcaklık °C	KOİ giderimi (%)	Bulanıklık giderimi (%)	TOK giderimi (%)	Yağ/Gres giderimi (%)	Enerji gideri, ort. kWh/kgKOİ	Tercih oranı
1	100	50	12.8	32	99.08	92.02	74.14	94.94	34.90	0.662
2	100	50	12.7	32	99.07	92.01	74.12	94.93	34.88	0.662
3	100	50	12.8	32	99.08	92.02	74.15	94.94	34.90	0.662
4	100	50	12.8	32	99.08	92.01	74.15	94.93	34.90	0.662
5	100	50	12.8	32	99.08	92.03	74.15	94.95	34.92	0.662
6	100	50	12.8	32	99.07	92.03	74.12	94.94	34.90	0.662
7	100	50	12.8	32	99.08	92.04	74.15	94.95	34.92	0.662
8	100	50	12.8	32	99.08	92.03	74.17	94.94	34.92	0.662
9	100	50	12.7	32	99.08	91.99	74.14	94.92	34.87	0.662
10	100	50	12.7	32	99.07	92.00	74.11	94.92	34.86	0.662
11	100	50	12.8	32	99.08	92.02	74.15	94.94	34.90	0.662
12	100	50	12.8	32	99.07	92.02	74.13	94.94	34.90	0.662

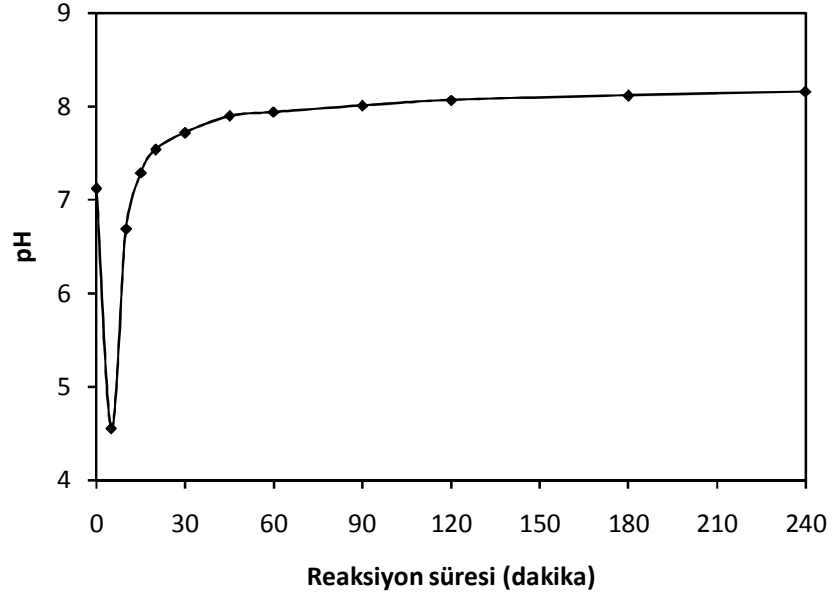


Şekil 4.38. Optimum koşullarda kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminin değişimi (anot: Pt/Ir; katot; demir; sintine suyu oranı: %100; deniz suyu/tatlı su oranı: %50; sıcaklık: 32°C; akım yoğunluğu: 12.8 mA/cm²)



Şekil 4.39. Optimum koşullarda bulanıklık gideriminin değişimi (anot: Pt/Ir; katot; demir; sintine suyu oranı: %100; deniz suyu/tatlı su oranı: %50; sıcaklık: 32°C; akım yoğunluğu: 12.8 mA/cm²)

Şekil 4.38-4.39'da optimizasyon sonucunda elde edilen deney koşullarında yapılan deneyde kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi ve bulanıklık giderimi 4 saat reaksiyon süresi sonunda sırasıyla %99.2 ve %91.1 olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.40. Optimum koşullarda pH değerlerinin değişimi (anot: Pt/Ir; katot; demir; sintine suyu oranı: %100; deniz suyu/tatlı su oranı: %50; sıcaklık: 32°C; akım yoğunluğu: 12.8 mA/cm²)

Şekil 4.40'ta pH, reaksiyonun ilk 5 dakikasında düşmüş, sonrasında artarak nötr bölgeye yaklaşmıştır.

4.4. REAKSİYON KİNETİĞİNİN BELİRLENMESİ

Sintine suyunun elektrokimyasal oksidasyon reaksiyonu için optimum koşullarda reaksiyon derecesi kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi temelinde belirlenmiştir.

Reaksiyon hız ifadesi;

$$-\frac{d[\text{KOİ}]}{dt} = k [\text{KOİ}]^n \quad (4.11)$$

şeklinde yazılabilir. Eşitlik 4.11 doğrusallaştırıldığında Eşitlik 4.12 elde edilir.

$$\ln\left(-\frac{d[\text{KOİ}]}{dt}\right) = \ln(k) + n(\ln[\text{KOİ}]) \quad (4.12)$$

$\ln\text{KOİ} - \ln(-d[\text{KOİ}]/dt)$ grafiği çizildiğinde doğrunun eğimi reaksiyon mertebesini verirken, doğrunun kayma değeri ise özgül reaksiyon hız sabitini vermektedir.

Arrhenius eşitliği Eşitlik 4.13 kullanılarak reaksiyonun aktivasyon enerjisi hesaplanmaktadır.

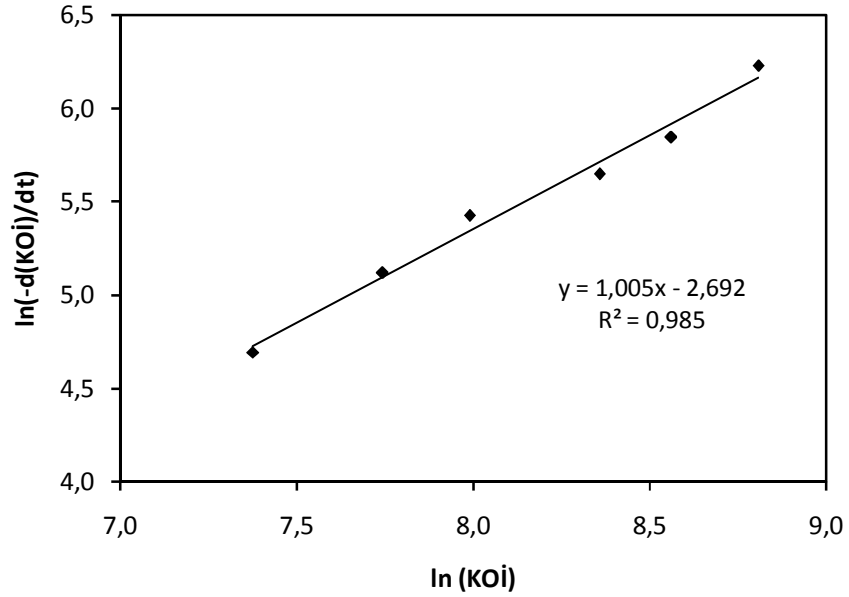
$$k = A \times \exp\left(-\frac{E_a}{R \times T}\right) \quad (4.13)$$

Eşitlik 4.13 doğrusallaştırılırsa, Eşitlik 4.14 elde edilir

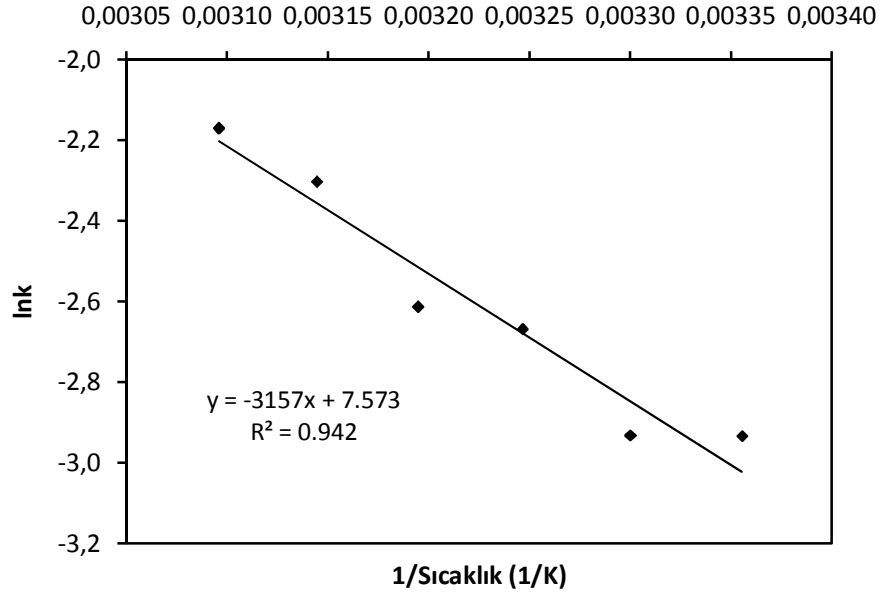
$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R \times T} \quad (4.14)$$

$1/T - \ln k$ grafiği çizildiğinde doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi, doğrunun kayma değerinden Arrhenius sabiti hesaplanmaktadır.

Sintine suyunun elektrokimyasal oksidasyon reaksiyonu için reaksiyon derecesi Şekil 4.41'den, aktivasyon enerjisi Şekil 4.42'den belirlenmiştir.



Şekil 4.41. Reaksiyon derecesinin belirlenmesi



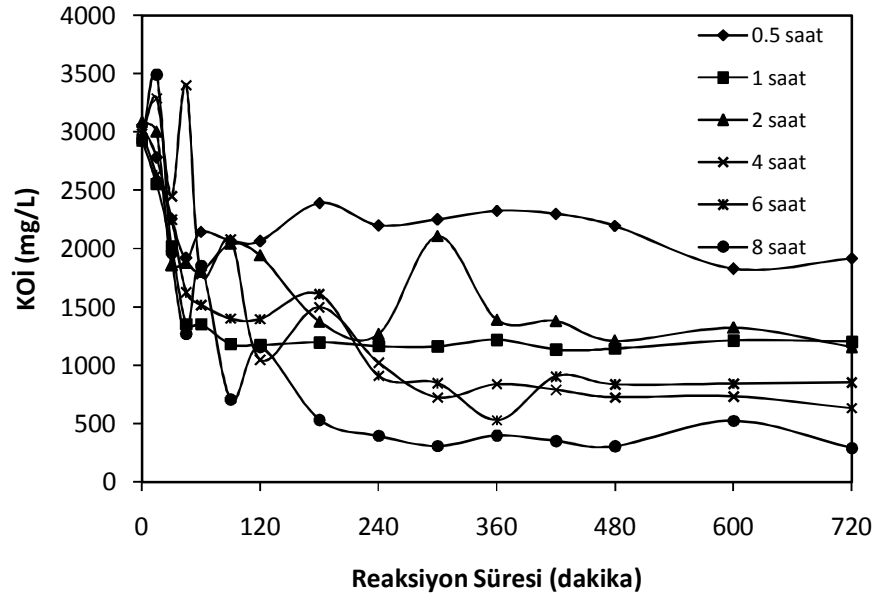
Şekil 4.42. Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi

Şekil 4.41’de reaksiyon derecesi 1 ve 32°C’de özgül reaksiyon hız sabiti 0.06774 dak⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.42’de aktivasyon enerjisi 26.247 kJ/mol ve Arrhenius sabiti 1944.96 dak⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

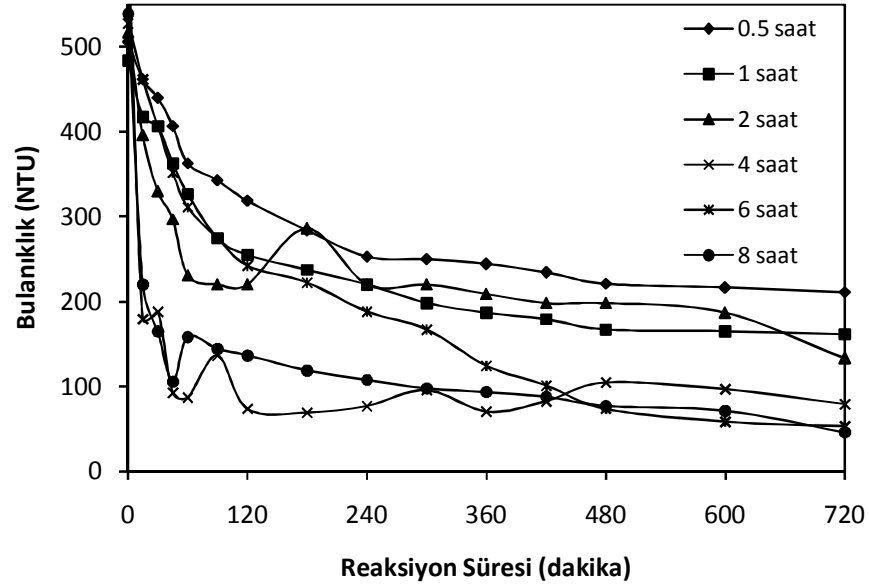
4.5. SÜREKLİ BESLEMELİ ELEKTROKİMYASAL KOLON REAKTÖR ÇALIŞMALARI

Sürekli beslemeli elektrokimyasal kolon reaktör sintine suyunun elektrokimyasal oksidasyon yöntemi ile arıtılmasında farklı alıkonma sürelerinin etkilerinin araştırılması amacıyla kullanılmıştır. Deneyle %100 sintine suyu oranı, %50 deniz suyu/tatlı su oranı, 32°C reaksiyon sıcaklığı ve 12.8 mA/cm² akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.43’te kimyasal oksijen ihtiyacı derişiminin alıkonma süresi ile değişimi görölmektedir. Alıkonma süresinin artması ile kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi artmıştır. 0.5, 1, 2, 4, 6 ve 8 saat alıkonma sürelerinde, kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi sırasıyla %37.5, %58.9, %62.6, %78.5, %71.5 ve %90.1 olarak elde edilmiştir.



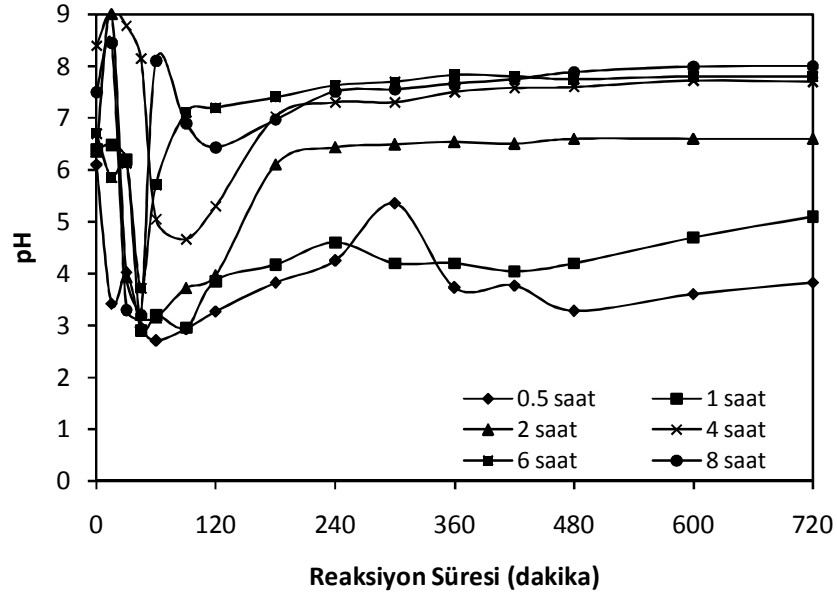
Şekil 4.43. Kimyasal oksijen ihtiyacı derişiminin alıkonma süresi ile değişimi (anot: Pt; katot; demir; sintine suyu oranı: %100; deniz suyu/tatlı su oranı: %50; sıcaklık: 32°C; akım yoğunluğu: 12.8 mA/cm²)



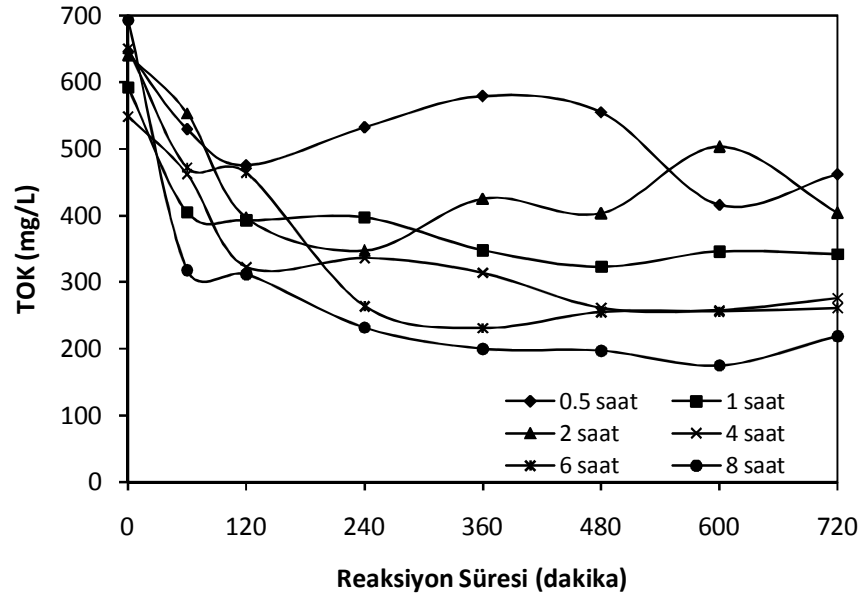
Şekil 4.44. Bulanıklığın alıkonma süresi ile değişimi (anot: Pt; katot; demir çubuk; sintine suyu oranı: %100; deniz suyu/tatlı su oranı: %50; sıcaklık: 32°C; akım yoğunluğu: 12.8 mA/cm²)

Şekil 4.44'te bulanıklığın alıkonma süresi ile değişimi görülmektedir. Alıkonma süresi artışı ile bulanıklık giderimi artmıştır. 0.5, 1, 2, 4, 6 ve 8 saat alıkonma sürelerinde, bulanıklık giderimi sırasıyla %58.3, %66.6, %74.3, %87.1, %90.0 ve %91.4 olarak elde edilmiştir.

Şekil 4.45'te pH değerlerinin alıkonma süresi ile değişimi görülmektedir. En düşük pH değerleri 0.5 ve 1 saat alıkonma sürelerinde elde edilmiş, 1 saatin üzerindeki alıkonma sürelerinde çıkış pH değerleri nötr bölgeye yaklaşmıştır. 0.5, 1, 2, 4, 6 ve 8 saat alıkonma sürelerinde, pH değerleri sırasıyla 3.83, 5.10, 6.60, 7.70, 7.80 ve 8.00 olarak elde edilmiştir. Sürekli sistem deneylerinde de kesikli sistem deneylerine benzer olarak pH başlangıçta düşmüş, sonrasında artarak nötr değerlere ulaşmıştır.



Şekil 4.45. pH değerinin alıkonma süresi ile değişimi (anot: Pt; katot; demir; sintine suyu oranı: %100; deniz suyu/tatlı su oranı: %50; sıcaklık: 32°C; akım yoğunluğu: 12.8 mA/cm²)



Şekil 4.46. Toplam organik karbon derişiminin alıkonma zamanı ile değişimi (anot: Pt; katot; demir; sintine suyu oranı: %100; deniz suyu/tatlı su oranı: %50; sıcaklık: 32°C; akım yoğunluğu: 12.8 mA/cm²)

Şekil 4.46’da toplam organik karbon derişiminin alıkonma süresi ile değişimi görülmektedir. Alıkonma süresinin artması ile toplam organik karbon giderimi artmıştır. 0.5, 1, 2, 4, 6 ve 8 saat alıkonma sürelerinde toplam organik karbon giderimi sırasıyla %28.5, %42.2, %36.9, %49.6, %59.8 ve %68.4 olarak elde edilmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tezde gemilerde üretilen çok değişken bileşime sahip ve iletkenliği yüksek sintine suyunun elektrokimyasal oksidasyonla arıtımı hedeflenmiştir. Çalışma süresince taze ve standart sintine suyunun sağlanabilmesi için sintine suyu gerçek bileşimleri ile laboratuvarımızda sentetik olarak hazırlanmıştır.

Deneysel çalışmada karbon, demir ve Pt/Ir elektrotlar kullanılarak denemeler gerçekleştirilmiş, Pt/Ir anotlar ile, demir ve karbon anotlardan daha yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı ve bulanıklık giderimi elde edilmiştir. Çalışmada sintine suyunun elektrokimyasal oksidasyonu için yüksek verim sağlayan Pt/Ir anot ve demir katot elektrotların kullanılmasına karar verilmiştir. Kimyasal oksijen ihtiyacı, bulanıklık, yağ/gres ve toplam organik karbon gideriminin yüksek olmasından ve aynı miktar giderim için daha az enerji harcanmasından dolayı elektrot yüzey alanı 172 cm^2 olarak belirlenmiştir.

Cevap yüzey yönteminin uygulandığı, Design-Expert® istatistiksel tasarım programı kullanılarak planlanan kesikli sistem deneyleri sonucunda, farklı deney koşulları için sonuçlar genel olarak karşılaştırıldığında kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi, bulanıklık giderimi, yağ/gres giderimi ve toplam organik karbon giderimi sırasıyla %85.8-%100, %71.1-%97.9, %88.9-%96.9 ve %28.7-%91.8 aralığında elde edilmiştir.

Sintine suyunun kesikli sistem elektrokimyasal oksidasyonunda elde edilen veriler cevap yüzey yöntemi ile optimize edilmiştir. Gerçek sintine suyu bileşiminde (%100 sintine suyu oranı ve %50 deniz suyu/tatlı su oranı), optimum koşullar 32°C reaksiyon sıcaklığında ve 12.8 mA/cm^2 akım yoğunluğunda sağlanmıştır. Optimum koşullarda gerçekleştirilen deneyde %99.2 kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi, %91.1 bulanıklık giderimi, %99.3 yağ/gres giderimi ve %71.5 toplam organik karbon giderimi elde edilmiştir. Kesikli sistem çalışmasında sintine suyunun elektrokimyasal arıtımı için ortalama enerji gideri 28.2 kWh/kg KOİ giderimi olarak hesaplanmıştır.

Sintine suyunun elektrokimyasal arıtımı sırasında gerçekleşen reaksiyonun derecesi 1, 32°C reaksiyon sıcaklığında özgül reaksiyon hız sabiti 0.06774 dak^{-1} olarak belirlenmiştir. Reaksiyonun aktivasyon enerjisi 26.247 kJ/mol , Arrhenius sabiti 1944.96 dak^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Sürekli beslemeli elektrokimyasal kolon reaktör deneylerinde sintine suyunun elektrokimyasal oksidasyonunda 0.5, 1, 2, 4, 6 ve 8 saat alıkonma sürelerinde 12 saat reaksiyon süresi sonunda reaktör çıkışı kimyasal oksijen ihtiyacı giderimleri sırasıyla %37.5, %58.9, %62.6, %78.5, %71.5 ve %90.1; bulanıklık giderimleri sırasıyla %58.3, %66.6, %74.3, %87.1, %90.0 ve %91.4; toplam organik karbon giderimleri sırasıyla %28.5, %42.2, %36.9, %49.6, %59.8 ve %68.4 olarak elde edilmiştir.

Literatürde sintine suyu gibi yağ/su karışımlarının arıtılmasında uygulanan geleneksel yöntemlerin yeterince verimli olmadığı ve bu tür atıkların arıtılması ile ilgili kabul edilmiş evrensel bir yöntemin henüz geliştirilememiş olduğu belirtilmektedir. Bu tez kapsamında elde edilen deneysel sonuçların değerlendirilmesi ile sintine suyunun arıtılmasında elektrokimyasal oksidasyon yönteminin başarılı olduğu görülmektedir. Bu alanda gerçekleştirilecek başarılı çalışmaların, elektrokimyasal teknolojiyi önümüzdeki yıllarda atıksu arıtımında alternatif bir arıtım yöntemi haline getireceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Dear, I. ve Kemp, P., “ A'dan Z'ye Yelkende Denizcilik Terimleri Sözlüğü ”, Kropi Yayınları, Ankara, 194 s., (1997).
- [2] T.C. Genelkurmay Başkanlığı, Deniz Kuvvetleri Komutanlığı, Gemicilik Sözlüğü, İstanbul, (1991).
- [3] Bernal, J.L., Miguélez, J.R.P. ve Sanz, E.N., Martinez de la Ossa, E., “Wet Air Oxidation of Oily Wastes Generated Aboard Ships: Kinetic Modeling”, Journal of Hazardous Materials, **B67**: 61-73, (1999).
- [4] Peng, H., Tremblay, A.Y. ve Veinot, D.E., “The Use of Backflushed Coalescing Microfiltration as a Pretreatment for The Ultrafiltration of Bilge Water”, Desalination, **181**: 109-120, (2005).
- [5] T.C. Sayıştay Başkanlığı, Gemilerin Denizleri ve Limanları Kirletmesini Önleme ve Kirlilikle Mücadele, Ankara, (2002).
- [6] Körbahti B.K., “Su Bazlı Boya Endüstrisi Atıksuyu ve Tekstil Endüstrisi Atıksuyunun Elektrokimyasal Olarak Arıtılması için Sistem Tasarlanması ve Proses Geliştirilmesi”, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, (2003).
- [7] Tremblay, A.Y., Peng, H. ve Veinot, D.E., “The Use of Backflushed Coalescing Microfiltrations a Pretreatment for the Ultrafiltration of Bilge Water”, Desalination, **181**:109-120, (2005).
- [8] Harris, L.R., Jackson, D.F. ve Schatzberg, P., “Oily Bilge Water Treatment with A Tubular Ultrafiltration System, Journal of Manufacturing Science and Engineering”, **98(4)**: 1215-1220, (1976).
- [9] Karakulski, K., Morawski, W.A. ve Grzechulska, J., ”Purification of Bilge Water by Hybrid Ultrafiltration and Photo Catalytic Processes”, Separation and Purification Technology, **14**:163-173, (1998).
- [10] Caplan, J.A., Newton, C. ve Kelemen, D., “Technical Report: Novel Oil/Water Seperator for Treatment of Oily Bilgewater”, Marine Technology, **37(2)**: 111-3314, (2000).
- [11] Woytowich, D.L., Dalrymple, C.W., Gilmore, F.W. ve Britton, M.G., “Electrocoagulation (CURE) Treatment of Ship Bilgewater for the U.S. Coast Guard in Alaska”, MTS Journal, **27(1)**:62-67, (1993).
- [12] Gryta, M., Karakulski, K. ve Morawski W.A., “Purification of Oily Wastewater by Hybrid UF/MD”, Water Research, **35(15)**:3665-3669, (2001).

- [13] Egemen, Ö., “Çevre ve Su Kirliliği”, Ege Üniversitesi Basım Evi, İzmir, Üçüncü Baskı, 120 s., (2000).
- [14] Baykal, B., B. ve Baykal, M., A. “Gemi İnşaatı ve Deniz Teknolojisi Teknik Kongresi”, A., İ. Aldoğan (ed), Y. Ünsan (ed) ve E. Bayraktarkatal (ed), Gemi Kaynaklı Eysel Atıksular ve Gemilerde Atıksu Yönetimi, Yapım Matbaası, İstanbul, s.123-132, (1999).
- [15] Samsunlu, A., “Atıksuların Arıtılması”, Birsan Yayınevi, İstanbul, 647 s., (2006).
- [16] Zırlı, Ö. “İstanbulu Çevreleyen Denizlerde Gemi Kaynaklı Eysel Atıksu ve Sintine Suyu Kirliliği”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 145s, (2004).
- [17] Öğüt, A. " Denizlerin Gemi Kaynaklı Kirlenmesi ", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 123s, (1999).
- [18] Güven, K., C. “Deniz Kirliliği”, K., C. Güven (ed), ve B. Öztürk (ed), Denizde Petrol Kirliliği, Tüdev Yayınları, İstanbul, s.,109-114, (2005).
- [19] IMO, International Convention For the Prevention of Pollution From Ships, 1973. as Modified by the Protocol of 1978, MARPOL 73/78.
- [20] Abut, S., Curi, K. ve İpekoğlu, N., “Fiziksel Arıtım, Biyolojik Arıtma ve İleri Arıtma”, Kocasoy, G. (ed), Atık Su Arıtma Sistemleri, İkinci Baskı, Kimya Mühendisleri Odası Yayınları, Ankara, (1991).
- [21] Vlyssides, A.G., Loizidou, M., Karlis, P.K., Zorpas, A.A. ve Papaioannou, D., “Testing an Electrochemical Method for Treatment of Textile Dye Wastewater”, Waste Management, **20**:569-574, (2000).
- [22] Pulgarin, C., Adler, N., Peringer, P. ve Comninellis, C., “Electrochemical Detoxification of a 1,4-Benzoquinone Solution in Wastewater Treatment”, Water Research, **28(4)**:887-893, (1994).
- [23] Dziejewski J., Marczak S. ve Smith W., “Electrochemical destruction of mixed wastes”, Chemtech, **4**:30-33, (1996).
- [24] Rajkumar, D. ve Palanivelu, K., “Electrochemical Treatment of Industrial Wastewater”, Journal of Hazardous Materials, **113**:123-129, (2004).
- [25] Köleli, F., “Elektrokimya”, Saray Yayınları, İzmir, 400 s., (1996).
- [26] Metcalf, E., “Wastewater Engineering Treatment and Reuse”, McGraw-Hill Companies, North America, 2550 s., (2003).

- [27] Peng, H., Tremblay, A.Y. ve Veinot, D.E., “Design and Performance of An Inorganic MF/Polymeric UF Hybrid System for the Treatment of Difficult Waste Stream Containing Both Colloidal and Micron Sized Particles”, *Desalination*, **149**:151-152, (2002).
- [28] Yang, L., Lai, C-T. ve Shieh, W.K., “Biodegradation of Dispersed Diesel Fuel Under High Salinity Conditions”, *Water Research*, **34(13)**:3303-3314, (2000).
- [29] Yang, C., “Electrochemical Coagulation for Oily Water Demulsification”, *Separation and Purification Technology*, **54**:388-395, (2007).
- [30] Santos, M. R. G., Goulart, M. O. F., Tonholo, J. ve Zanta, C. L. P. S., “The Application of Electrochemical Technology to The Remediation of Oily Wastewater”, *Chemosphere*, **64**:393-399, (2006).
- [31] Canizares, P., Martinez, F., Lobato, J. ve Rodrigo, M. A., “Break-up of Oil-in-Water Emulsions by Electrochemical Techniques”, *Journal Of Hazardous Materials*, **145**:233-240, (2007).
- [32] Mostefa, N. ve Tir, M., “Coupling Flocculation with Electroflotation for Waste Oil/Water Emulsion Treatment. Optimization of the Operating Conditions”, *Desalination*, **161**:115-121, (2004).
- [33] Canizares, P., Martinez, F., Jimenez, C., Saez, C. ve Rodrigo, A., “Coagulation and electrocoagulation of Oil-in-Water Emulsions”, *Journal of Hazardous Materials*, **151**:44-51, (2008).
- [34] Delvalls, T.A. ve Dickson, A.G., “The Ph of Buffers Based on 2- Amino-2-Hydroxymethyl-1,3 Propanediol(‘Tris’) in Synthetic Seawater”, *Deep-Sea Research I*, **45**: 1541-1554, (1998).
- [35] Nemzer, B.V. ve Dickson, A.G. “The Stability and Reproducibility of Tris Buffers in Synthetic Seawater”, *Marine Chemistry*, **96**: 237-242, (2005).
- [36] Crea, F., Giacalone, A., Gianguzza, A., Piazzese, D. ve Sammartano, S., “Modelling of Natural and Synthetic Polyelectrolyte Interactions in Natural Waters by Using SIT, Pitzer and Ion Pairing Approaches”, *Marine Chemistry*, **99**: 93-105, (2006).
- [37] Frer, E.M., Svitova, T. ve Radke, C.J., “The Role of Interfacial Rheology in Reservoir Mixed Wettability”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **39**: 137-158, (2003).

- [38] Minero, C., Maurino, V. ve Pelizzetti, E., "Photocatalytic Transformations of Hydrocarbons at the Sea Water/Air Interface under Solar Radiation", *Marine Chemistry*, **58**: 361-372, (1997).
- [39] Piekos, R. ve Paslawska, S., "Leaching of Assimilable Silicon Species from Fly Ash", *Fuel Processing and Technology*, **56**: 201-213, (1998).
- [40] Acar, O., Kılıç, Z. ve Türker, A.R., "Determination of Bismuth, Indium And Lead in Geological and Sea-Water Samples By Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry With Nickel-Containing Chemical Modifiers", *Analytica Chimica Acta*, **382**:329-338, (1999).
- [41] Comer, A. ve Looney, L., "Corrosion and Fatigue Characteristics of Positively Polarised Zeron 100 Base&Weld Metal in Synthetic Seawater", *International Journal of Fatigue*, **28**: 826-834, (2006).
- [42] O'Farrell, M., Wild, S. ve Sabir, B.B., "Resistance to Chemical Attack of Ground Brick-PC Mortar Part II. Synthetic Seawater", *Cement and Concrete Research*, **30**: 757-765, (2000).
- [43] Bai, J., Wild, S. ve Sabir, B.B., "Chloride Ingress and Strength Loss in Concrete with Different PC-PFA-MK Binder Compositions Exposed To Synthetic Seawater", *Cement and Concrete Research*, **33**:353-362, (2003).
- [44] U.S. EPA, "Uniform National Discharge Standarts for Vessels of The Armed Forces, Technical Development Document", EPA 821-R-99-001, 1999.
- [45] Soydan, A.B., Erbil, C. ve Saraç, A.S., "Teori ve Problemler ile Fiziksel Kimya", Beta Yayınları, İstanbul, 539 s., (1999).
- [46] Yalçın, H. ve Koç, T., "Elektrokimya", Palme Yayıncılık, Ankara 177 s., (1999).
- [47] Bard, A.S. ve Faulkner, L.R., "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications", John Wiley Sons, New York, İkinci Baskı, 833 s., (1998).
- [48] Comninellis, C. ve Nerini, A., "Anodic Oxidation of Phenol in the Presence of NaCl for Wastewater Treatment", *Journal of Applied Electrochemistry*, **25**:23-28, (1998).
- [49] Szyrkowicz, L., Kaul, S.N., Kelsall G.H. ve Faveri M.D., "Performance of Electrochemical Reactor for Treatment of Tannery Wastewaters", *Chemical Engineering Science*, **56**:1579-1586, (2001).

- [50] Eyvaz, M. " Farklı Demir ve Alüminyum Elektrot Bağlantıları ile Tekstil Atıksularının ", Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Gebze, 189s, (2006).
- [51] Gotsi, M., Kalogerakis, N., Psillakis, E., Samaras, P. ve Mantzavinos, D., "Electrochemical Oxidation of Olive Oil Mill Wastewaters", *Water Research*, **39**:4177-4187, (2005).
- [52] Vlyssides, A.G., Loizidou, M., Israilides C.J., Karvouni, G. ve Mourafeti, V., "Electrochemical Treatment of Vinasse from Beet Molasses", *Water Science and Technology*, **36(2-3)**: 271-278, (1997).
- [53] Vlyssides, A.G., Loizidou, M., Karlis, P.K., Zorpas, A.A. ve Papaioannou, D., "Electrochemical Oxidation of a Textile Dye Wastewater Using a Pt/Ti Electrode", *Journal of Hazardous Materials*, **70**:41-52, (1999).
- [54] Kirk, D.W., Sharifian, H. ve Foulkes, F.R., "Anodic Oxidation of Aniline for Waste Water Treatment", *Journal of Applied Electrochemistry*, **15**:285-292, (1985).
- [55] Rajeshwar K. ve Ibanez J.G., "Environmental Electrochemistry", Academic Press, USA, (1996).
- [56] Kocaer, F.O. ve Alkan, U., "Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksuların Arıtım Alternatifleri", *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, **7(1)**:47-54, (2002).
- [57] Faouzi, A.M., Nasr, B. ve Abdellatif, G., "Electrochemical degradation of Anthraquinone Dye Alizarin Red S by Anodic Oxidation on Boron-Doped Diamond", *Dyes and Pigments*, **73**:86-89, (2007).
- [58] Gattrell, M. ve Kirk, D.W., "A study of the oxidation of phenol at platinum and preoxidized platinum surfaces", *Journal of The Electrochemical Society*, **140(6)**: 1534-1540, (1993).
- [59] Körbahti, B.K. ve Tanyolaç, A., "Continuous Electrochemical Treatment of Phenolic Wastewater in a Tubular Reactor", *Water Research*, **37**:1505-1514, (2003).

- [60] Torres, R.A., Torres, W., Peringer, P. ve Pulgarin, C., “Electrochemical Degradation of P-Substituted Phenols of Industrial Interest on Pt Electrodes. Attempt of a Structure-Reactivity Relationship Assessment”, *Chemosphere*, **50**:97-104, (2003).
- [61] Ahmadi, M., Vahabzade, F., Bonakdarpour, B., Mofarah, E. ve Mehranian, M., “Application of the Central Composite Desing Response Surface Methodology to the Advanced Treatment of Olive Oil Processing Wastewater Using Fenton's Peroxidation”, *Journal of Hazardous Materials*, **123**:187-195, (2005).
- [62] Palcaro, A.M. ve Palmas S., “Electrochemical Oxidation of CholoroPhenols”, *Industrial Engineering Chemistry Research*, **36**:1791-1798, (1997).
- [63] Öğütveren, Ü.B., Törü, E. ve Koparal, S., “Removal of Cyanide by Anodic Oxidation for Wastewater Treatment”, *Water Research*, **33(8)**:1851-1856, (1998).
- [64] Szpyrkowicz, L., Kaul, S.N., Neti, R.N. ve Satyanarayan, S., “Influence of Anode Material on Electrochemical Oxidation for the Treatment of Tannery Wastewater”, *Water Research*, **39**:1601-1613, (2005).
- [65] Szpyrkowicz, L. Juzzolino, C. ve Kaul S.N., “A Comparative Study on Oxidation of Disperse Dyes by Electrochemical Process, Ozone, Hypochlorite and Fenton Reagent”, *Water Research*, **35(9)**:2129-2136, (2001).
- [66] Naumczyk, J., Szpyrkowicz, L. ve Zilio-Grandi, F., “Electrochemical Treatment of Textile Wastewater”, *Water Science and Technology*, **34(11)**:17-24, (1996).
- [67] Koparal, A.S., Yavuz, Y., Gürel, C. ve Öğütveren, Ü.B., “Electrochemical Degradation and Toxicity Reduction of C.I. Basic Red 29 Solution and Textile Wastewater by Using Diamond Anode”, *Journal of Hazardous Materials*, **145**:100-108, (2007).
- [68] Malpass, G.R.P., Miwa, D.W., Mortari, D.A., Machado, S.A.S. ve Motheo, A.J., “Decolorisation of Real Textile Waste Using Electrochemical Techniques: Effect of the Chloride Concentration”, *Water Research*, **41**:2969-2977, (2007).

- [69] Butron, E., Juarez, M.E., Solis, M., Teutli, M., Nava, J.L. ve Gonzalez, I., “Electrochemical Incineration of Indigo Textile Dye in Filter-Press-Type FM01-LC Electrochemical Cell Using BDD Electrodes”, *Electrochimica Acta*, **52**:6888-6894, (2007).
- [70] Körbahti, B.K. ve Tanyolaç, A., “Electrochemical Treatment of Simulated Textile Wastewater with Industrial Components and Levafix Blue CA Reactive Dye: Optimization Through Response Surface Methodology”, *Journal of Hazardous Materials*, **151**:422-431, (2008).
- [71] Körbahti, B.K., Aktaş, N. ve Tanyolaç, A., “Optimization of Electrochemical Treatment of Industrial Paint Wastewater with Response Surface Methodology”, *Journal of Hazardous Materials*, **148**:83-90, (2007).
- [72] Bockris J. O’M. ve Kim J., “Electrochemical treatment of low level nuclear wastes”, *Journal of Applied Electrochemistry*, **27**, 623-634, (1997).
- [73] Tennakoon, C.L.K., Bhardwaj R.C. ve Bockris, J.O.M., “Electrochemical Treatment of Human Wastes in a Packed Bed Reactor”, *Journal of Applied Electrochemistry*, **26**:18-29, (1996).
- [74] Vlyssides, A.G., Rori, N., Karlis, P.K. ve Zorpas, A.A., “Electrochemical Treatment in Relation to pH of Domestic Wastewater Using Ti/Pt Electrodes”, *Journal of Hazardous Materials*, **95**:215-226, (2002).
- [75] Canizares, P., Saez, C., Lobato, J. ve Rodrigo, M.A., “Electrochemical Treatment of 2,4-dinitrophenol Aqueous Wastes Using Boron-Doped Diamond Anodes”, *Electrochimica Acta*, **49**:4641-4650, (2004).
- [76] Panizza, M., Michaud, P.A., Cerisola, G. ve Comninellis, C., “Electrochemical Treatment of Wastewaters Containing Organic Pollutant on Boron-Doped Diamond Electrodes: Predictions of Specific Energy Consumption and Required Electrode Area”, *Electrochemistry Communication*, **3**:336-339, (2001).
- [77] Panizza, M., Cerisola, G. ve Bocca, C., “Electrochemical Treatment of Wastewater Containing Polyaromatic Organic Pollutants”, *Water Research*, **34**(9):2601-2605, (2000).
- [78] Bejankiwar, R.S., “Electrochemical Treatment of Cigarette Industry Wastewater Feasibility Study”, *Water Research*, **36**:4386-4390, (2002).

- [79] Hunsom, M., Pruksathorn, K., Damronglerd, S., Verknes, H. ve Duverneuil, P., “Electrochemical Treatment of Heavy Metals (Cu^{2+} , Cr^{+6} , Ni^{2+}) from Industrial Effluent and Modeling of Copper Reduction”, *Water Research*, **39**:610-616, (2005).
- [80] Comninellis, C. ve Pulgarin, C., “Electrochemical Oxidation of Phenol for Wastewater Treatment Using SnO_2 Anodes”, *Journal of Applied Electrochemistry*, **23**:108-112, (1993).
- [81] Lin, S.H. ve Chen, M.L, “Treatment of Textile Wastewater by Chemical Methods for Reuse”, *Water Research*, **31(4)**:868-876, (1997).
- [82] Körbahti, B.K., Salih, B. ve Tanyolaç, A., “Electrochemical Conversion of Phenolic Wastewater on Carbon Electrodes in The Presence of NaCl”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **77**:70-76, (2001).
- [83] Simka, W., Piotrowski, J. ve Nawrat, G., “Influence of Anode Material on Electrochemical Decomposition of Urea”, *Electrochimica Acta*, **52**:5696-5703, (2007).
- [84] Hernandez, I.L., Diaz, C.B., Morales, G.R., Bilyeu, B. ve Nunez, F.U., “A Combined Electrocoagulation-Sorption Process Applied to Mixed Industrial Wastewater”, *Journal of Hazardous Materials*, **144**:240-248, (2007).
- [85] Özler, C. “Cevap Yüzeyi Yöntemlerinin Süreç İyileştirme Amacı ile Kullanılması Üzerine Bir Araştırma”, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, İzmir, 265s, (1997).
- [86] Montgomery, D.C., “Design and analysis of experiments” John Wiley&Sons, ABD, Dördüncü Baskı, 643s., (1996).
- [87] Myers, R.H. ve Montgomery, D.C., “Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments” John Wiley ve Sons, New York, İkinci Basım, 798s., (2002).
- [88] Kul, S. “Cevap Yüzey Yöntemleri”, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 101s, (2004).
- [89] Şengül, F. ve Türkman, A., “Su ve Atıksu Analizleri”, TMMOB Çevre Mühendisleri Odası Yayınları, İzmir, Altıncı Baskı, 152 s., (1998).
- [90] Eaton, A. D., Clesceri, L. S. ve Greenberg. A. E., “Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater” 19. Basım, American Public Health, Washington, 1000 s., (1995).

ÖZGEÇMİŞ

1. GENEL

DÜZENLEME TARİHİ 26/05/2008		
SOYADI, ADI ARTUT, Kahraman		DOĞUM TARİHİ 13.04.1980
YAZIŞMA ADRESİ Mersin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Çiftlikköy Kampusu 33343 – MERSİN		
TELEFON 0-324-3570001	FAX: 0-324- 3610032	E-MAIL kahramanartut@gmail.com

2. EĞİTİM

ÖĞRENİM DÖNEMİ	DERECE	ÜNİVERSİTE	ÖĞRENİM ALANI
2004-2008	Y.Lisans	Mersin Üniversitesi	Kimya Mühendisliği
2000-2004	Lisans	Atatürk Üniversitesi	Kimya Mühendisliği
1994-1997	Lise	Dumlupınar Lisesi	Fen Bilimleri

EKLER

EK 1. SU VE ATIKSU ANALİZLERİ

EK 1.1. Kimyasal Oksijen İhtiyacı

EK. 1.2. Askıda Katı Maddeler

EK 1.3. Yağ ve Gres

EK 1.4. Bulanıklık

EK 1.5. pH

EK 1.6. Toplam Organik Karbon

EKLER

EK 1. SU VE ATIKSU ANALİZLERİ

EK 1.1. Kimyasal Oksijen İhtiyacı

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), su örneğinin asidik ortamda kuvvetli bir kimyasal oksitleyiciyle oksitlenebilen organik madde miktarının oksijen eşdeğeri cinsinden ifadesidir [89].

Kimyasal oksijen ihtiyacı, su ve atıksuların karakterizasyonunda önemli ve çabuk sonuç veren bir parametredir. Bir suya ait kimyasal oksijen ihtiyacı değeri, biyolojik oksijen ihtiyacından farklı olarak biyolojik yollarla ayrışmayan bazı maddeleri de içerebilmektedir. Bu sebeple kimyasal oksijen ihtiyacı değeri biyolojik oksijen ihtiyacı değerine eşit veya daha büyük olmaktadır. Kimyasal oksijen ihtiyacı organik maddelerin oksidasyon basamağının bir göstergesidir [89].

Kimyasal oksijen ihtiyacının ölçümünde dikromat reflux yöntemi kullanılmaktadır. Dikromat reflux metodu çeşitli oksidasyon maddelerini kullanan diğer yöntemlere göre çeşitli tipteki numunelere uygulanabilme kolaylığı, oksitleme gücünün yüksek olması ve deney süresinin kısa olması ile alternatif sağlamaktadır. Kimyasal oksijen ihtiyacı, bir su örneğindeki organik maddenin, yüksek sıcaklıkta (150°C) derişik sülfürik asit içinde potasyum dikromat ile gümüş katalizör yardımıyla CO₂ ve H₂O'ya oksitlenmesi yoluyla ölçülmektedir [90].

Potasyum dikromat düz zincirli alifatik bileşikler, aromatik hidrokarbonlar, pridin ve pirolidin gibi bazı organik bileşikleri yükseltgeyememektedir. Bu nedenle düz zincirli alifatiklerin yükseltgenmesi gümüş katalizör kullanılmasıyla mümkün olmaktadır. Klorür, nitrit gibi yükseltgenebilen bazı inorganik maddeler de pozitif hataya yol açmaktadır. Klorür, ortama civa eklenerek kompleks halinde bağlanmaktadır. Civa(II) sülfatın eklenmesiyle klorürün girişimi önlenmektedir [89].

Kimyasal oksijen ihtiyacı analizleri için deney tüplerine alınan örneklere Cl etkileşimini önlemek amacıyla 1:20 HgSO₄:Cl oranında HgSO₄ tartılarak eklenmiştir. Tartılan HgSO₄ miktarı örnek içine eklenerek deney tüpü 10 dakika süresince vorteks karıştırıcıda karıştırılmış ve örnek kimyasal oksijen ihtiyacı kiti üzerine eklenmiştir. Test kiti karıştırılarak 148°C'de 2 saat süresince oksidasyon reaksiyonu için termoreaktöre yerleştirilmiştir. 2 saat sonunda termoreaktörden alınan kitler 10 dakika sonra şiddetli olarak karıştırılmış ve oda sıcaklığına soğuyana kadar

bekletilmiştir. Oda sıcaklığına soğuyan kitlerin kimyasal oksijen ihtiyacı derişimi Merck Nova 60 su/atıksu fotometresinde ölçülmüştür.

EK. 1.2. Askıda Katı Maddeler

Sularda ve atıksularda bulunan askıda veya çözünmüş haldeki maddeler katı maddeler olarak tanımlanmaktadır. Yüksek derişimlerde katı madde içeren atıksular, arıtma tesisi çıkış suyu kalitesini ve alıcı su ortamını olumsuz yönde etkilemektedir. Bu etkilerin en önemlisi alıcı ortamda çökerek dip çamuru oluşturmasıdır. Toplam katı madde, filtre edilebilen ve filtre edilemeyen katıların toplamıdır. Filtre edilebilen katı maddeye çözünmüş katı madde, filtre edilemeyen kısma ise, askıda katı madde denilmektedir. Toplam çökebilen katı maddeler ağırlıkları etkisiyle kendiliğinden çökebilen katı maddelerdir. Çökelme hızı parçacıkların büyüklüğüne ve yoğunluğuna bağlıdır [90].

Ölçüm prensibine göre su numunelerinin standart filtreden süzülmesi ve filtrenin kurutulması sonucu elde edilen kalıntılar, toplam askıda katı maddeler (AKM) olarak adlandırılır. Askıda katı maddelerin organik fraksiyonu uçucu askıda katı maddeler (UAKM) olarak tanımlanmaktadır [89].

Toplam askıda katı maddeler gravimetrik ölçüm esasına dayanan bir yöntem ile belirlenir. Bu ölçüm prensibine göre, standart filtre tarafından tutulan ve 103–105°C’de kurutma sonucu oluşan kalıntı AKM miktarıdır. Toplam katı madde değeri ile toplam çözünmüş madde değeri arasındaki fark, toplam askıda maddelerin yaklaşık değeri olarak alınabilir. Askıda katı maddelerin daha sonra 500–550°C’de yakılması sonucu karbondioksit ve suya dönüşen organik kısmı ise UAKM olarak tanımlanmaktadır [90].

$$AKM(mg/L) = \frac{(A-B)*1000}{\text{Örnek hacmi}(mL)} \quad (\text{Ek.1.1})$$

A, filtre ve kalıntı ağırlığının (mg) toplamını; B, filtrenin darasını (mg) belirtmektedir.

$$UAKM(mg/L) = \frac{(A-C)*1000}{\text{Örnek hacmi}(mL)} \quad (\text{Ek.1.2})$$

A, filtre ve kalıntı ağırlığının (mg) toplamını; C, filtre darası ve inorganik kalıntının ağırlığını (mg) belirtmektedir.

EK 1.3. Yağ ve Gres

Yağ ve gres tayininde belirli bir maddenin mutlak miktarı ölçülmez. Daha çok, benzer fiziksel karakteristikleri olan madde grupları çözücü içerisinde ortak çözünürlükleri esasına göre toplu biçimde kantitatif olarak belirlenirler. Bu nedenle, yağ ve gres terimi, hidrokarbonları, yağ asitlerini, sabunları, hayvansal yağları, bitkisel yağları ve asitli bir numuneden çözücü vasıtasıyla çıkarılan ve test sırasında uçmayan diğer maddeleri kapsar. Ayrıca asitlendirilmiş numuneden bir çözücü vasıtasıyla ekstrakte edilen sülfür bileşikleri, bazı organik boyalar ve klorofil gibi diğer bileşenleri de içermektedir [89].

Çözünmüş veya emülsifiye yağ ve gres, triklorotrifloroetan çözücüsü ile ilk temas halinde ekstrakte edilerek sudan ayrılır. Bazı ekstraktlar; örneğin doymamış yağlar ve yağ asitleri, kolayca okside olabildiğinden, bu etkiyi en aza indirmek için sıcaklık ve solvent buharı ile yer değiştirme konusunda özel önlemlerin alınması gerekir. Triklorotrifloroetan sadece yağları değil, tüm organik maddeleri çözebilme kabiliyetindedir. Sadece yağ ve gresi seçimli olarak çözebilecek herhangi bir çözücü bilinmemektedir. Solvent uzaklaştırma sırasında kısa zincirli hidrokarbonların ve basit aromatiklerin buharlaşma suretiyle kaybı söz konusudur [89].

Çalışmada yağ ve gres tayini için kısmi gravimetrik yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemde hacmi 1 L'den büyük olan bir erlene veya behere yaklaşık 1 L örnek (M) alınır. Ayrılan bu örnekten 100 mL hacminde numune ayırma hunisine aktarılır. Ayırma hunisinde bulunan örnek üstüne 30 mL çözücü eklenir ve son olarak da 0.5 mL hidroklorik asit eklenerek dikkatli bir şekilde ayırma hunisi iki dakika süre ile şiddetli bir şekilde karıştırılır. Eğer stabil bir emülsiyon oluşacağı tahmin ediliyorsa, 5-10 dakika kadar yavaşça karıştırılır. Daha önce sabit tartıma getirilmiş (m_1) destilasyon balonunun üzerine ayırma hunisinin ağzı gelecek şekilde yerleştirilir. Ayırma hunisinin alt kısmındaki organik faz balon içine yavaş yavaş boşaltılır. Bu işlemden sonra ekstraksiyon işlemi her defasında 20 mL' lik çözücü hacmi ile olmak üzere iki kez tekrarlanır. Bütün ekstraktlar darası bilinen destilasyon balonuna toplanır. Balondaki çözücü 70°C'de su banyosunda tutularak uzaklaştırılır. Balon

70°C'deki etüvde 1-2 saat bekletildikten sonra desikatöre alınır ve soğuduktan sonra tartılır (m_2) [89,90].

$$\text{Yağ ve Gres mg/L} = \frac{(m_2 - m_1) * 1000}{M} \quad (\text{Ek.1.3})$$

Hesaplamalarda kullanılan m_2 sabit tartıma getirilmiş balon ve kalıntı ağırlığı (g), m_1 sabit tartıma getirilmiş balonun ağırlığı (g), M ise alınan numune miktarını (mL) belirtmektedir [89,90].

EK 1.4. Bulanıklık

Bulanıklık numunenin optik özelliğidir ve numuneden geçen ışığı geçirmeden absorplar. Su numunelerinde çabuk çöken kaba ve serbest parçaların bulunması, kirli tüpler ve numunede hava kabarcıklarının bulunması bulanıklık tayininde hatalı sonuçlara neden olmaktadır [89].

Çalışmada bulanıklığı ölçülecek numune PC Aqualytic marka türbidimetre cihazının küvetine alınır ve küvetin önündeki çizgi cihazın ön tarafına gelecek şekilde türbidimetrede haznesine yerleştirilir. Türbidimetrenin kapağı haznenin üzerine kapatılarak dışarıdan ışık alması önlenir. Cihaz üzerinden bulanıklık değeri dijital olarak okunur.

EK 1.5. pH

pH bir çözeltinin asitlik özelliğinin göstergesidir. pH değeri, su temininde koagülasyon, dezenfeksiyon, su yumuşatma ve korozyon kontrolü gibi işlemlerde büyük önem taşır. Biyolojik süreçlerde pH, ortamda bulunması istenen mikroorganizmaların yaşamasına uygun olacak şekilde ayarlanır. Doğal suların pH değeri genellikle 4-9 arasında olup, büyük bir kısmı karbonat ve bikarbonatlar nedeniyle hafifçe bazik niteliktedir. pH değeri, karbonat, bikarbonat, karbon dioksit, korozyon ve diğer asit baz denge hesaplamalarında kullanılır [89].

Elektrometrik pH ölçümünün temel prensibi, hidrojen iyonlarının cam elektrot ve referans elektrodu yardımıyla potansiyometrik olarak ölçülmesine dayanır. Bu yöntemde suyun pH değeri pH metre aleti kullanılarak ölçülür. Genellikle doygun kalomel (HgCl) elektrot tarafından referans potansiyeli meydana

getirilmiş cam elektrot çifti çok kullanılan elektrotlardır. Cam elektrot sistemi 25°C de 51,16 mV'luk bir değişimde 1 pH birimlik değişmeye uğrar [99].

Elektrotlar örnek içine daldırıldıkları zaman hidrojen iyonları derişimleri ile ilgili olarak meydana gelen potansiyel farkına göre cihaz üzerinden dijital olarak örneğin pH değeri okunur.

Çalışmada, pH değeri ölçülecek örneğin içine Inolab marka pH metre cihazının elektrotu daldırılarak cihaz üzerinden örneğin pH değeri dijital olarak okunmuştur.

EK 1.6. Toplam Organik Karbon

Atıksu ve su içinde bulunan organik karbon, çeşitli oksidasyon durumlarındaki organik bileşiklerin türlerinden meydana gelmektedir. Bazı karbon bileşikleri biyolojik ve kimyasal proseslerle oksitlenebilmektedirler. Mevcut organik karbon, biyolojik oksijen ihtiyacı testlerine ve kimyasal oksijen ihtiyacı testlerine cevap vermez [89].

Birçok sulu örneklerde inorganik karbon kesri toplam organik karbon kesrinden daha büyüktür ve inorganik karbon toplam organik karbon ölçümlerinde önemli bir sorun teşkil etmektedir [89].

Çalışmada toplam organik karbon analizi için 1.0 mL numune ve 9.0 mL destile su uygun bir cam behere alınmıştır. 2 damla TOC-1K ilave edilerek karıştırılmıştır. Numunenin pH değeri kontrol edilerek 2.5'dan düşük olması sağlanmıştır. Elde edilen karışım 10 dakika karıştırılmıştır. 10 dakika sonunda karıştırılmış numuneden 3 mL alınarak reaksiyon küvetine yerleştirilmiştir. Örneğe TOC-2K ilave edilerek alüminyum kapakla hemen kapatılmıştır. Küvet kapak kısmı aşağıya gelecek şekilde Merck Spectroquant marka termoreaktörde 120°C de 2 saat bekletilmiştir. 2 saat sonunda termoreaktörden alınan örnek yine kapak kısmı aşağıya gelecek şekilde 1 saat oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Oda sıcaklığına soğuyan örnek Merck Nova 60 su/atıksu fotometresine yerleştirilerek toplam organik karbon derişimi belirlenmiştir.