

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FTALİK ASİT ESTERLERİNDEN DİMETİL  
FTALATIN ELEKTROKOAGÜLASYON PROSESİ  
İLE ARITIMI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Müh. Asuman KELEŞ  
(501051703)**

**Ana Bilim Dalı: ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ  
Programı : ÇEVRE BİLİMLERİ VE MÜHENDİSLİĞİ**

**Tez Danışmanı : Prof.Dr. N. Işık KABDAŞLI**

**TEMMUZ 2008**

**FTALİK ASİT ESTERLERİNDEN DİMETİL  
FTALATIN ELEKTROKOAGÜLASYON PROSESİ  
İLE ARITIMI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Y. Müh. Asuman KELEŞ**

**(501051703)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 5 Mayıs 2008**

**Tezin Savunulduğu Tarih : 9 Haziran 2008**

**Tez Danışmanı : Prof.Dr. N. Işık KABDAŞLI**

**Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. İsmail TORÖZ (İ.T.Ü.)**

**Y. Doç.Dr. Mehmet KOBYA (G.Y.T.E)**

**HAZİRAN 2008**

## ÖNSÖZ

Bu çalışma sırasında bilgi, deneyim ve desteğini benden esirgemeyen, değerli görüş ve düşünceleri ile yol gösteren, bu çalışmanın oluşmasında en büyük paya sahip çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. N. Işık KABDAŞLI'ya tüm samimiyetimle teşekkür ederim.

Çalışmamın her aşamasında görüş ve düşünceleri ile yol gösteren değerli hocam Prof. Dr. Olcay TÜNAY'a ve Doç. Dr. İdil Arslan ALATON'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca her türlü konuda gece gündüz hep yanımda olan, yardımını, desteğini ve emeğini esirgemeyen, hatalarımdan anlam çıkarmayı öğreten, moral ve motivasyon kaynağım çok değerli hocam Araş. Gör. Dr. Tuğba ÖLMEZ'e çok teşekkür ederim.

Başta Sezen KUŞÇUOĞLU olmak üzere, desteklerini ve sevgilerini benden esirgemeyen değerli arkadaşlarım Alpay GÜNORTANÇ'a, Emine METİN'e, Evrim Kocabaş İNCE'ye ve İTÜ'de yüksek lisans yapmama sebep olan sevgili arkadaşım Yük.Müh. Barış KÖKSAL'a çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca sevgilerini ve ilgilerini üzerimden hiç eksik etmeyen, beni her konuda destekleyen ve yüreklendiren babama, anneme ve kardeşlerime, özellikle de eniştem Mustafa BAŞ ve ablam Aslı BAŞ'a minnetlerimi sunarım.

Mayıs 2008

Asuman KELEŞ

## İÇİNDEKİLER

<b>KISALTMALAR</b>	<b>vi</b>
<b>TABLO LİSTESİ</b>	<b>vii</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b>	<b>ix</b>
<b>ÖZET</b>	<b>x</b>
<b>SUMMARY</b>	<b>xi</b>
<b>1. GİRİŞ</b>	<b>1</b>
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	2
<b>2. FTALİK ASİT ESTERLERİNİN KAYNAKLARI, ÖZELLİKLERİ VE ÇEVREYE VE İNSAN SAĞLIĞINA OLAN ETKİLERİ</b>	<b>3</b>
2.1. Ftalik Asit Esterlerinin Kaynakları	3
2.2. Ftalatların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	4
2.2.1 Sudaki çözünürlük	4
2.2.2. Buhar basıncı	4
2.2.3. Hava-su dağılım katsayısı ( $K_{HS}$ )	4
2.2.4. Oktanol-su dağılım katsayısı ( $K_{OS}$ )	5
2.2.5. Oktanol-hava dağılım katsayısı ( $K_{OH}$ )	6
2.3. Ftalik Asit Esterlerinin Çevreye ve İnsan Sağlığına Etkileri	7
2.3.1. Ftalatların çevrede bozunumları	7
2.3.1.1. Hidroliz	7

2.3.1.2. Fotodegradasyon	7
2.3.1.3. Biyodegradasyon	8
2.3.2. Ftalatların sağlığa etkileri	8
2.3.2.1. Metabolik etkiler	9
2.3.2.2. Kanserojenik etkiler	9
2.3.2.2. Toksikolojik etkiler	10
2.4. Ftalik Asit Esterleri İçin Yapılmış Yasal Düzenlemeler	10
<b>3. FTALİK ASİT ESTERLERİNİN ARITIMI</b>	<b>14</b>
3.1. Arıtma Yöntemleri	14
3.1.1. İleri oksidasyon prosesleri (İOP)	14
3.1.1.1. UV oksidasyonu	17
3.1.1.2. UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> oksidasyonu	18
3.1.1.3. UV/Ozon ve H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Ozon oksidasyonu	19
3.1.1.4. Fenton oksidasyonu	19
3.1.2. Adsorpsiyon prosesi	20
3.2. Ftalik Asit Esterlerinin Arıtım Uygulamaları	22
<b>4. ELEKTROKİMYASAL ARITIM PROSESLERİ</b>	<b>28</b>
4.1. Elektroflotasyon	28
4.1.1. Elektroflotasyon tekniğinin avantajları ve dezavantajları	28
4.2. Elektrokoksidasyon	28
4.3. Elektrokoagülasyon	29
4.3.1. Elektrotlarda oluşan reaksiyonlar	30
4.3.2. Elektrokoagülasyon yönteminin avantajları ve dezavantajları	33
4.3.3. Elektrokoagülasyona etki eden parametreler	34
4.3.3.1. Akım yoğunluğunun etkisi	34

4.3.3.2. Elektrolit konsantrasyonunun etkisi	35
4.3.3.3. pH'ın etkisi	35
4.3.3.4. Sıcaklığın etkisi	36
4.3.3.5. Elektrot malzemesinin etkisi	36
4.3.4. Elektrokimyasal arıtma uygulamaları	37
<b>5.DENEYSEL ÇALIŞMA</b>	<b>52</b>
5.1. Deneysel Çalışmanın Planlanması	52
5.1.1. Deneysel çalışmada kullanılan materyal ve metot	54
5.1.1.1. Numune karakteri	54
5.1.1.2. Materyal ve metot	54
5.2. Deneysel Yürütülüşü	56
5.3.Elektrokoagülasyon Uygulamaları	56
5.3.1. Elektrolit (NaCl) konsantrasyonunun organik madde giderimi üzerine etkisi	56
5.3.2. Akım yoğunluğunun organik madde giderimi üzerine etkisi	59
5.3.3. Başlangıç pH'sının proses verimine etkisi	62
5.4. Dimetil Ftalat Giderim Mekanizması	64
<b>6. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME</b>	<b>69</b>
<b>KAYNAKLAR</b>	<b>71</b>
<b>EKLER</b>	<b>78</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	<b>92</b>

## KISALTMALAR

<b>DMP</b>	: Dimetil Ftalat
<b>DEP</b>	: Dietil Ftalat
<b>DnBP</b>	: Di-n-bütil Ftalat
<b>DIBP</b>	: Diizobütil Ftalat
<b>BBP</b>	: Bütilbenzil Ftalat
<b>DHP</b>	: Dihegzil Ftalat
<b>DIHP</b>	: Diizoheptil Ftalat
<b>DnOP</b>	: Di-n-oktil Ftalat
<b>D610P</b>	: Di (n-Hegzil, n-Oktil, n-Dekil) Ftalat
<b>DEHP</b>	: Di(2-etilhegzil) Ftalat
<b>DINP</b>	: Diizononil Ftalat
<b>DIDP</b>	: Diizodekil Ftalat
<b>D711P</b>	: Di(Heptil, Nonil, Andekil) Ftalat
<b>DUP</b>	: Diandekil Ftalat
<b>DTDP</b>	: Ditridekil Ftalat
<b>KOİ</b>	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
<b>TOK</b>	: Toplam Organik Karbon
<b>SS</b>	: Paslanmaz Çelik

## TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
<b>Tablo 2.1.</b> Bazı ftalatların fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	5
<b>Tablo 2.2.</b> Bazı ftalatların kimyasal özellikleri .....	6
<b>Tablo 2.3.</b> Bazı ftalatların abiyotik degradasyon yarı ömürleri.....	10
<b>Tablo 2.4.</b> Bazı ftalat esterlerinin sularadaki konsantrasyonları .....	11
<b>Tablo 2.5.</b> Bazı ftalat esterleri için ölümcül doz 50 değerleri .....	12
<b>Tablo 3.1.</b> Bazı oksidanların standart oksidasyon potansiyelleri.....	15
<b>Tablo 5.1.</b> Deneysel çalışmalarda kullanılan sentetik numunelerin karakteri.....	54
<b>Tablo 5.2.</b> Optimum koşullardaki elektrokogülasyon uygulaması sonuçları.....	65
<b>Tablo 5.3.</b> Optimum koşullardaki 180 dakikalık elektrokogülasyon uygulaması.....	65
<b>Tablo 5.4.</b> Desorpsiyon deneyleri sonuçları.....	67
<b>Tablo A.1:</b> 4.5 mA/cm <sup>2</sup> akım yoğunluğu ve 500 mg/L elektrolit konsantrasyonu ile yürütülen deney sonuçları.....	80
<b>Tablo A.2:</b> 4.5 mA/cm <sup>2</sup> akım yoğunluğu ve 1000 mg/L elektrolit konsantrasyonu ile yürütülen deney sonuçları.....	80
<b>Tablo A.3:</b> 4.5 mA/cm <sup>2</sup> akım yoğunluğu ve 1500 mg/L elektrolit konsantrasyonu ile yürütülen deney sonuçları.....	81
<b>Tablo A.4:</b> 4.5 mA/cm <sup>2</sup> akım yoğunluğu ve 3000 mg/L elektrolit konsantrasyonu ile yürütülen deney sonuçları.....	81
<b>Tablo A.5:</b> 22.5 mA/cm <sup>2</sup> akım yoğunluğu ve 1000 mg/L elektrolit konsantrasyonu ile yürütülen deney sonuçları.....	82
<b>Tablo A.6:</b> 22.5 mA/cm <sup>2</sup> akım yoğunluğu ve 1500 mg/L elektrolit konsantrasyonu ile yürütülen deney sonuçları.....	82
<b>Tablo A.7:</b> 22.5 mA/cm <sup>2</sup> akım yoğunluğu ve 3000 mg/L elektrolit konsantrasyonu ile yürütülen deney sonuçları.....	83
<b>Tablo B.1:</b> 4.5 mA/cm <sup>2</sup> akım yoğunluğu ve 1000 mg/L elektrolit konsantrasyonu ile yürütülen deney sonuçları.....	85
<b>Tablo B.2:</b> 11.25 mA/cm <sup>2</sup> akım yoğunluğu ve 1000 mg/L elektrolit konsantrasyonu ile yürütülen deney sonuçları.....	85



<b>Tablo B.3:</b> 18 mA/cm <sup>2</sup> akım yoğunluğu ve 1000 mg/L elektrolit konsantrasyonu ile yürütülen deney sonuçları.....	86
<b>Tablo B.4:</b> 22.5 mA/cm <sup>2</sup> akım yoğunluğu ve 1000 mg/L elektrolit konsantrasyonu ile yürütülen deney sonuçları.....	86
<b>Tablo B.5:</b> 4.5 mA/cm <sup>2</sup> akım yoğunluğu ve 1500 mg/L elektrolit konsantrasyonu ile yürütülen deney sonuçları.....	87
<b>Tablo B.6:</b> 11.25 mA/cm <sup>2</sup> akım yoğunluğu ve 1500 mg/L elektrolit konsantrasyonu ile yürütülen deney sonuçları.....	87
<b>Tablo B.7:</b> 18 mA/cm <sup>2</sup> akım yoğunluğu ve 1500 mg/L elektrolit konsantrasyonu ile yürütülen deney sonuçları.....	88
<b>Tablo B.8:</b> 22.5 mA/cm <sup>2</sup> akım yoğunluğu ve 1500 mg/L elektrolit konsantrasyonu ile yürütülen deney sonuçları.....	88
<b>Tablo C.1:</b> 22.5 mA/cm <sup>2</sup> akım yoğunluğu ve 1500 mg/L elektrolit konsantrasyonunda pH 2’de yürütülen deney sonuçları.....	90
<b>Tablo C.2:</b> 22.5 mA/cm <sup>2</sup> akım yoğunluğu ve 1500 mg/L elektrolit konsantrasyonunda pH 3’te yürütülen deney sonuçları.....	90
<b>Tablo C.3:</b> 22.5 mA/cm <sup>2</sup> akım yoğunluğu ve 1500 mg/L elektrolit konsantrasyonunda numunenin orjinal pH’ında yürütülen deney sonuçları.....	91

## ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 4.1	: Elektrokoagülasyon ünitesinde meydana gelen reaksiyonlar.....33
Şekil 5.1	: Elektrokoagülasyon ünitesi.....55
Şekil 5.2	: Elektrokoagülatör ve DC güç kaynağı.....55
Şekil 5.3	: Elektrolit konsantrasyonunun KOİ giderimi üzerine etkisi (Akım yoğunluğu : 4.5 mA/cm <sup>2</sup> , pH <sub>0</sub> :6.0-6.4).....57
Şekil 5.4	: Elektrolit konsantrasyonunun KOİ giderimi üzerine etkisi (Akım yoğunluğu : 22.5 mA/cm <sup>2</sup> , pH <sub>0</sub> : 6.0-6.4).....58
Şekil 5.5	: Elektrolit konsantrasyonunun TOK giderimi üzerine etkisi (Akım yoğunluğu : 4.5 mA/cm <sup>2</sup> , pH <sub>0</sub> :6.0- 6.4).....59
Şekil 5.6	: Elektrolit konsantrasyonunun TOK giderimi üzerine etkisi (Akım yoğunluğu : 22.5 mA/cm <sup>2</sup> , pH <sub>0</sub> : 6.0-6.4).....59
Şekil 5.7	: Akım yoğunluğunun KOİ giderimi üzerine etkisi (Elektrolit konsantrasyonu: 1000 mg/L, pH <sub>0</sub> : 6.1-6.3).....60
Şekil 5.8	: Akım yoğunluğunun KOİ giderimi üzerine etkisi (Elektrolit konsantrasyonu: 1500 mg/L, pH <sub>0</sub> : 6.1-6.3).....61
Şekil 5.9	: Akım yoğunluğunun TOK giderimi üzerine etkisi (Elektrolit konsantrasyonu: 1000 mg/L, pH <sub>0</sub> : 6.1-6.3).....62
Şekil 5.10	: Akım yoğunluğunun TOK giderimi üzerine etkisi (Elektrolit konsantrasyonu: 1500 mg/L, pH <sub>0</sub> : 6.1-6.3).....62
Şekil 5.11	: Başlangıç pH'sının KOİ giderimi üzerine etkisi (Akım yoğunluğu:22.5 mA/cm <sup>2</sup> , Elektrolit konsantrasyonu: 1500 mg/L).....63
Şekil 5.12	: Başlangıç pH'sının TOK giderimi üzerine etkisi (Akım yoğunluğu: 22.5 mA/cm <sup>2</sup> , Elektrolit konsantrasyonu: 1500 mg/L)....64
Şekil 5.13	: Dimetil ftalatın birinci merteye giderim kinetiği.....66

## FTALİK ASİT ESTERLERİNDEN DİMETİL FTALATIN ELEKTROKOAGÜLASYON PROSESİ İLE ARITIMI

### ÖZET

Ftalik asit esterleri (Ftalatlar) plastikleştirici olarak malzemeye esneklik ve işlenebilirlik kazandırmak amacıyla endüstriyel faaliyetlerde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Ftalatlar, toksik özellik gösteren, kanserojen, endokrin bozucu ve birikim potansiyeline sahip maddelerdir. Olumsuz etkileri göz önüne alınarak birçok ülkede, ftalatların kullanımına sınırlamalar hatta yasaklamalar getirilmiştir. Ayrıca ftalatlar bu etkilerinden dolayı “öncelikli kirleticiler” listesi kapsamında değerlendirilmektedirler.

Elektrokoagülasyon prosesleri su ve atıksu arıtımında kullanılan düşük maliyetli ve etkin arıtma sistemleridir. Bu prosesler kağıt endüstrisi atıksuları, metal son işlemleri endüstrisi atıksuları, maden endüstrisi atıksuları, elektro kaplama atıksuları, tekstil endüstrisi atıksuları, evsel atıksular, sızıntı suları, restoran atıksuları gibi birçok atıksuların arıtımında etkin bir şekilde kullanılabilir. Söz konusu yöntem endüstriyel atıksuların içerdiği zor ayrışan organik kirleticileri ve inorganik kirleticileri gidermede konvansiyonel yöntemlerden daha etkilidir.

Bu çalışmada amaç, ftalik asit esterlerinin elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılabilirliğinin incelenmesi ve bu proseslere etki eden değişkenlerin arıtma performansına etkilerinin belirlenerek elektrokoagülasyon yöntemi için optimum işletme koşullarının tanımlanmasıdır. Bu amaç doğrultusunda yapılan çalışmalar aşağıda sıralanmıştır.

Birinci bölümde, çalışmanın amaç ve kapsamı kısaca açıklanmıştır.

İkinci bölümde, ftalik asit esterlerinin (ftalatların) özellikleri, kaynakları, çevreye ve insan sağlığına etkileri belirtilmiştir. Daha sonra diğer ftalat arıtım yöntemlerine değinilmiş ve bu konuyla ilgili literatür çalışmaları verilmiştir.

Üçüncü bölümde elektrokoagülasyon yöntemi ve yönteme etki eden parametreler açıklanmıştır. Elektrokimyasal arıtım uygulamaları da bu bölümde incelenmiştir.

Dördüncü bölümde elektrokoagülasyon uygulama esaslarının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen deney sonuçları verilmiş ve bunlar tartışılmıştır.

Beşinci bölümde deneysel çalışma sonuçlarının değerlendirilmesi yapılmıştır.

## **TREATMENT OF DIMETHYL PHTHALATE A PHTHALIC ACID ESTER BY ELECTROCOAGULATION PROCESS**

### **SUMMARY**

Phthalic acid esters are widely used as plasticizers that provides flexibility and workability of materials. Phthalates have carcinogenic, toxic, endocrine disrupting effects and deposition potential. Because of their negative effects, use of phthalates are restricted and even banned in many countries. Also phthalates are considered in “Priority List” due to their adverse effects.

Electrocoagulation has been successfully applied to various kind of industrial wastewaters due to its easy and effective operation. This method is more effective than the convantional methods treatment of organic and inorganic industrial pollutants.

The aim of the proposed project is to investigate the treatability of phthalate esters by electrocoagulation. Treatability studies will be conducted to determine the impact of process variables on the removal of model compounds as well as to assess the optimum operating conditions.

For this purpose, in the first section the aim and the scope of the study were explained.

In the second section, properties of phthalic acid esters, sources, adverse effects on environment and health were explained. After briefly explanation of the treatment methods of phthalates, the literature investigation about this subject were given.

In the third section, electrocoagulation treatment systems and operation parameters were explained. The literature investigation about electrocoagulation were given.

In the fourth section, the results of electrocoagulation experiments were given and assessed.

In the fifth section, the evaluation of experimental results was presented.

## 1. GİRİŞ

### 1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Kanserojenik ve endokrin bozucu kimyasal maddeler listelerinde yer alan ftalik asit esterleri (ftalatlar), kağıt ve karton, kozmetik, deterjan, şampuan, sabun ve boya üretimi gibi birçok endüstriyel faaliyette hammadde ve/veya yardımcı kimyasal madde olarak kullanılmaktadırlar.

Günümüzde, Dünya’da, değişik kullanım amaçları için 60 ın üzerinde farklı tipte ftalat üretilmektedir. Ftalatlar, toksik özellik gösteren, kanserojen, endokrin bozucu ve birikim potansiyeline sahip maddeler olarak tanımlanmaktadır. Çoğunlukla endüstriyel kaynaklı olan ftalatlar, atıksularda yüksek konsantrasyonlara ulaşabilmekte, konvansiyonel arıtma yöntemleri ile etkin olarak giderilememektedir. Bu özellikleri nedeniyle arıtma tesislerinde ve alıcı su ortamlarında çevresel açıdan olumsuz etkilere neden olmaktadır. Toksik özellikleri, kanserojenik ve endokrin bozucu etkileri ve çevrede neden oldukları olumsuz etkiler göz önüne alınarak birçok ülkede, ftalatların kullanımına sınırlamalar hatta yasaklamalar getirilmiştir. Ayrıca ftalatlar bu olumsuz etkileri göz önüne alınarak “öncelikli kirleticiler” listesi kapsamında değerlendirilmektedirler.

Bu olumsuz etkileri nedeniyle ftalatların endüstriyel kaynaklı öncelikli kirleticilerin kontrolü amacıyla uygun yöntemlerle tamamen yada zararlı etkileri minimize edecek seviyede arıtılmaları gerekmektedir.

Bu çalışmada, ftalatların etkin arıtımını (mineralizasyonunu) gerçekleştirmek için çelik elektrotlar kullanarak elektrokoagülasyon prosesi ile arıtılabilirliğinin incelenmesi ve bu proseslere etki eden değişkenlerin arıtma performansına etkilerinin belirlenerek uygulanan arıtma yöntemi için optimum işletme koşullarının tanımlanması hedeflenmiştir.

## 1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu çalışmanın amacı, endüstrilerde hammadde ya da yardımcı madde olarak çok yaygın kullanılan ve toksik, kanserojenik ve endokrin bozucu özellikleri bulunan ftalik asit esterlerinin elektrokoagülasyon yöntemiyle arıtımının incelenmesidir. Model kirletici olarak ftalik asit esterleri grubunun diesterlerinden olan dimetil ftalat (DMP) seçilmiştir. Bu amaç doğrultusunda yürütülen deneysel çalışma ile elektrokoagülasyon yönteminde paslanmaz çelik elektrotlar kullanılarak elektrolit konsantrasyonu, akım yoğunluğu ve başlangıç pH sınırın proses verimi üzerine etkilerinin belirlenerek, prosesin uygulama esaslarının tanımlanması hedeflenmiştir. Deneysel çalışmadan elde edilen sonuçlardan DMP'nin elektrokoagülasyon yöntemi ile gideriminde en uygun arıtma düzeni önerilmiştir. Bu amaç doğrultusunda aşağıdaki çalışmalar yapılmıştır.

Birinci bölümde, çalışmanın amaç ve kapsamı kısaca açıklanmıştır.

İkinci bölümde, ftalik asit esterlerinin (ftalatların) özellikleri, kaynakları, çevreye ve insan sağlığına etkileri belirtilmiştir. Daha sonra diğer ftalat arıtım yöntemlerine değinilmiş ve bu konuyla ilgili literatür çalışmaları verilmiştir.

Üçüncü bölümde elektrokimyasal arıtım uygulamaları anlatılarak, elektrokoagülasyon yöntemi ve yönteme etki eden parametreler açıklanmıştır.

Dördüncü bölümde elektrokoagülasyon uygulama esaslarının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen deney ve bunlardan elde edilen sonuçlar verilmiş ve tartışılmıştır.

Beşinci bölümde teorik bilgiler ve deneysel çalışma sonuçları birlikte değerlendirilerek bu çalışma kapsamında ele alınan DMP için elektrokoagülasyon ile arıtımın genel esasları ortaya konmuş ve bu yöntemin uygulama esaslarına yönelik öneriler sunulmuştur.

## 2. FTALİK ASİT ESTERLERİNİN KAYNAKLARI, ÖZELLİKLERİ VE ÇEVREYE VE İNSAN SAĞLIĞINA OLAN ETKİLERİ

### 2.1. Ftalik Asit Esterlerinin Kaynakları

Ftalik asit esterleri (ftalatlar) yaygın olarak kullanılan endüstriyel kimyasallardır. Dünya genelinde yaklaşık 60 farklı çeşitte üretilen bu kimyasallardan, endüstriyel aktivitelerde, değişik amaçlarla yararlanılmaktadır. Endüstrilerde % 80 oranında en yaygın olarak kullanılan yüksek moleküllü ftalat esterleri, vinil plastikleştirici işlevi görmekte ve malzemenin esnekliğini, işlenebilirliğini ve çalışabilirliğini artırmaktadır (Staples, 2003). Düşük molekül ağırlıklı ftalatlardan (C1-C4) ise selülozikler, akrilikler ve ürethanlar gibi vinil olmayan reçinelerde plastikleştirici olarak yararlanılmaktadır (Matsumoto ve diğ., 2007).

Bu düşük molekül ağırlıklı ftalatlar; kağıt ve karton, kozmetik, deterjan, şampuan, sabun, otomotiv, inşaat ve yapı malzemeleri, tıbbi torba ve tüpler ve boya üretiminde hammadde veya yardımcı kimyasal madde olarak kullanılmaktadır. Ftalatlardan alkil bağı C6'dan küçük olanlar yüksek uçuculuğa sahiptir. Bu nedenle söz konusu ftalatlar tek başlarına plastikleştirici olarak kullanılmamaktadırlar (Staples ve diğ., 1997).

Düşük molekül ağırlıklı ftalatlar grubuna dahil olan dimetil ftalattan (DMP), organik peroksitlerin depolanması ve taşınması için seyrelme dengeleyicisi olarak yararlanılmaktadır. Dietil ftalatın (DEP) en önemli kullanımı selülozik film bileşikleridir. Kozmetik sınıfında DEP parfüm ve kokularda sabitleştirici veya taşıyıcı rol oynamaktadır (Staples, 2003).

Dibütil ftalat (DBP) ise selüloz verniklerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Üretilmiş bir plastik ürünün ftalat içeriği ağırlığının %10-60'ı arasındadır. Ftalatların yıllık üretim miktarları 2.7 milyon ton gibi yüksek bir değere ulaşmaktadır. Ftalatlar, toksik özellik gösteren, kanserojen, endokrin bozucu ve birikim potansiyeline sahip maddelerdir (Staples, 2003).

## 2.2. Ftalatların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Ftalik asit esterlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 2.1 ve Tablo 2.2 de verilmektedir. Ftalik asit esterleri oda sıcaklığında sıvı, renksiz ve yağmsı maddelerdir. Diesterler düşük molekül ağırlıklı alkollerden üretilmektedirler. Dimetil ftalat (DMP) ve dietil ftalat (DEP) düşük viskoziteli renksiz akışkanlardır. Donma sıcaklıkları 5.5°C ile -58°C arasında değişmektedir. Kaynama sıcaklıkları ise 230-486°C arasında değişim göstermektedir. Ftalatlar alkil bağlarının uzunlukları arttıkça daha viskoz ve yağlı yapı sergilemektedir (Staples, 2003).

### 2.2.1 Sudaki çözünürlük

Ftalatların sudaki çözünürlükleri artan molar hacim veya alkil bağının uzunluğu ile azalmaktadır. Ditridekil ftalat (DTDP) suda en düşük çözünürlüğe ( $7 \cdot 10^{-11}$  g/L) sahip iken DMP ise suda en fazla çözünen (5 g/L) ftalattır. Ftalatların çoğu benzen, toluen, ksilen, dietil eter ve kloroform gibi (yaygın olarak kullanılan organik solventlerde) çözünebilmektedirler (Staples ve diğ., 1997).

### 2.2.2. Buhar basıncı

Ftalatların buhar basıncı artan molar hacim ve alkil bağının uzunluğu ile azalmaktadır. Tablo 2.2 den de görüldüğü üzere DMP için buhar basıncı 0.3 Pa iken bu değer DTDP için  $4 \cdot 10^{-8}$  Pa dır (Staples ve diğ., 1997).

### 2.2.3. Hava-su dağılım katsayısı ( $K_{HS}$ )

Bir maddenin hava ile su arasındaki denge dağılımı (equilibrium distribution)  $K_{HS}$  olarak bilinmektedir ve bu katsayı maddenin sudan havaya geçiş eğilimini belirlemede kullanılmaktadır. Diğer bir ifadeyle maddenin sudan uçuculuğunu ifade etmektedir.  $K_{HS}$  genellikle Henry sabitinin buhar basıncı ve sudaki çözünürlüğe bölünmesi ile hesaplanmaktadır.  $K_{HS}$  artan moleküler ağırlığıyla artmaktadır. Dolayısıyla yüksek molekül ağırlıklı ftalatlar sudan daha yavaş buharlaşmaktadırlar (Staples ve diğ., 1997).



**Tablo 2.1.** Bazı Ftalatların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri (Staples, 2003)

Ftalat Esteri	Formül	Alkil Bağ Uzunluğu	Moleküler ağırlık (g/mol)	Erime Noktası (C°)	20°C'deki Özgül Kütle(g/cm <sup>3</sup> )
DMP	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	1	194.2	5.5	1.192
DEP	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	2	222.2	-40	1.118
DAP	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	3	246.2	-	-
DPP	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	3	250.3	-	-
DnBP	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	4	278.4	-35	1.042
DIBP	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	4	278.4	-58	1.05
BBP	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	4,6	312.4	-35	1.111
DHP	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	6	334.4	-27.4	1.011
DnOP	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	8	390.6	-25	0.978
BOP	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	6,8	334.4 (278.4-390.6)	-37	-
610P	C <sub>25</sub> H <sub>40</sub> O <sub>4</sub>	6,8,10	404.6 (334-447)	-4	0.97
DEHP	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	8	390.6	-47	0.986
DIOP	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	8	390.6 (376.6-390.6)	-46	0.986
DINP	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	9	418.6 (418.6-432.6)	-48	0.97
DIDP	C <sub>28</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub>	10	446.7 (432.7-446.7)	-46	0.961
D711P	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	7,9,11	418.6 (362.6-474.7)	-50	0.97
DUP	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O <sub>4</sub>	11	447.7 (432.7-474.7)	-9	0.96
DTDP	C <sub>34</sub> H <sub>58</sub> O <sub>4</sub>	13	530.8 (506.8-544.8)	-37	0.953

#### 2.2.4. Oktanol-su dağılım katsayısı (K<sub>OS</sub>)

Bir maddenin su ve oktanol arasındaki denge dağılımı oktanol-su dağılım katsayısı ile açıklanmaktadır. Bu katsayı bir maddenin doğada su ile bitki ve hayvan dokuları yada su ile sediment, toprak ve organik maddeler arasında olması tahmin edilen dağılımı izah etmek üzere kullanılmaktadır. Tablo 2.2 den görüldüğü gibi ftalatların Log K<sub>OS</sub> değerleri artan alkil bağının uzunluğu ile artmaktadır. K<sub>OS</sub> değeri DMP için 41 iken DTDP için 10<sup>12</sup> dir. K<sub>OS</sub> katsayısının artması ftalatın hidrofobik olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla yüksek K<sub>OS</sub> değerine sahip ftalatlar organik maddelere ve yüzeylere kolayca geçebilmektedirler (Staples ve diğ., 1997).

**Tablo 2.2.** Bazı Ftalatların Kimyasal Özellikleri (Staples ve diğ., 1997)

Ftalat Esteri	Çözünürlük (mg/L)	Buhar Basıncı (Pa)	logK <sub>OS</sub>	logK <sub>OH</sub>	logK <sub>HS</sub>	Henry Sabiti (Pa.m <sup>3</sup> /mol)
DMP	5220	0.263	1.61	7.01	-5.4	9.78*10 <sup>-5</sup>
DEP	591	6.48*10 <sup>-2</sup>	2.54	7.55	-5.01	2.44*10 <sup>-2</sup>
DAP	156	2.71*10 <sup>-2</sup>	3.11	7.87	-4.76	4.28*10 <sup>-2</sup>
DPP	77	1.75*10 <sup>-2</sup>	3.4	8.04	-4.64	5.69*10 <sup>-2</sup>
DnBP	9.9	4.73*10 <sup>-5</sup>	4.27	8.54	-4.27	0.133
DIBP	9.9	4.73*10 <sup>-5</sup>	4.27	8.54	-4.27	0.133
DnPP	1.3	1.28*10 <sup>-5</sup>	5.12	9.03	-3.91	0.302
BBP	3.8	2.49*10 <sup>-5</sup>	4.7	8.78	-4.08	0.205
DHP	0.159	3.45*10 <sup>-4</sup>	6	9.53	-3.53	0.726
DnHP	0.159	3.45*10 <sup>-4</sup>	6	9.53	-3.53	0.726
DIHP	2.00*10 <sup>-2</sup>	9.33*10 <sup>-5</sup>	8.17	10.04	-3.17	1.69
DnOP	2.49*10 <sup>-5</sup>	2.52*10 <sup>-5</sup>	7.73	10.53	-2.8	3.95
BOP	0.385	5.37*10 <sup>-4</sup>	5.64	9.37	-3.73	0.466
61OP	8.76*10 <sup>-4</sup>	1.31*10 <sup>-5</sup>	8.17	10.78	-2.61	6.05
DEHP	2.49*10 <sup>-5</sup>	2.52*10 <sup>-5</sup>	7.73	10.53	-2.8	3.95
DIOP	2.49*10 <sup>-5</sup>	2.52*10 <sup>-5</sup>	7.73	10.53	-2.8	3.95
DnNP	3.08*10 <sup>-4</sup>	6.81*10 <sup>-5</sup>	8.6	11.03	-2.43	9.26
DINP	3.08*10 <sup>-4</sup>	6.81*10 <sup>-5</sup>	8.6	11.03	-2.43	9.26
DnDP	3.81*10 <sup>-5</sup>	1.84*10 <sup>-5</sup>	9.46	11.52	-2.06	21.6
DIDP	3.81*10 <sup>-5</sup>	1.84*10 <sup>-5</sup>	9.46	11.52	-2.06	21.6
D711P	3.08*10 <sup>-4</sup>	6.81*10 <sup>-5</sup>	8.6	11.03	-2.43	9.26
DUP	4.41*10 <sup>-5</sup>	4.97*10 <sup>-7</sup>	10.33	12.02	-1.69	50.5
DTDP	7.00*10 <sup>-5</sup>	3.63*10 <sup>-5</sup>	12.06	13.01	-0.95	275

### 2.2.5. Oktanol-hava dağılım katsayısı (K<sub>OH</sub>)

Oktan-ol-hava dağılım katsayısı (K<sub>OH</sub>) hava ile toprağın, bitkilerin ve atmosferdeki aerosollerin organik fazları arasındaki dağılımı tanımlamak için kullanılmaktadır. Bu katsayı K<sub>HS</sub>/ K<sub>OS</sub> oranından hesaplanmaktadır. Yüksek K<sub>OH</sub> değerlerine sahip ftalatlar aerosollere, toprağa ve bitkilere geçişe eğilimlidirler (Staples ve diğ., 1997) .

## **2.3. Ftalik Asit Esterlerinin Çevreye ve İnsan Sağlığına Etkileri**

### **2.3.1. Ftalatların çevrede bozunumları**

Ftalatlar çok fazla miktarlarda üretildikleri ve yaygın kullanıldıkları için hemen hemen bütün canlılarda ve doğada bulunan kirleticiler haline gelmişlerdir. Ftalatlar nehirlerde, toprakta, havada, yiyeceklerimizde ve hatta evimizde bulunmaktadır. Bu nedenle ftalatlar çevresel açıdan büyük önem taşımaktadır (Gomez-Henz ve Aguilar-Caballos, 2003).

Ftalat içeren bileşikler üretilmeleri, taşınımları, ticari ve evsel her türlü kullanımları aşamalarında çevreye yayılmaktadırlar (Gomez-Henz ve Aguilar-Caballos, 2003). En fazla yayılımı üretilmiş bir plastik üründen yavaşça ortama salınım oluşturmaktadır. Çevredeki bu yayılımları aşağıda özetlenen 3 mekanizma ile gerçekleşmektedir (Matsumoto ve diğ., 2007).

#### **2.3.1.1. Hidroliz**

Ftalat esterler düşük hızlarda hidroliz olabilmektedir. Bunların hidroliz ürünleri bir asit ve bir alkoldür. Ftalat esterlerin hidrolizi 2 adımda gerçekleşmektedir. Birinci adımda, mono ester ve bir serbest alkol oluşmaktadır. Bu adımı ftalik asit ve ikinci bir alkolün oluşumu takip etmektedir. Esterlerin hidrolizinde asitler, bazlar, metal iyonları, anyonlar veya organik maddeler katalizör etkisi yapmaktadırlar (Gomez-Henz ve Aguilar-Caballos, 2003).

Ftalat esterleri bazik ortamlarda asidik koşullara nazaran daha hızlı hidrolize olmaktadır. Literatürdeki ftalat esterlerinin bazik ortamlarda asidik pH lara nazaran 4 kat daha hızlı oldukları belirtilmektedir. Bunların nötral pH lardaki hidrolizleri ise ihmal edilebilir seviyelerdedir. Literatürde DMP için yarı ömür 4 yıl olarak verilirken dietil hegzil ftalat (DEHP) için 2000 yıl olarak rapor edilmektedir (bkz. Tablo 2.3). Ftalatların hidrolizleri tipik çevre şartlarında çok önemli rol oynamamaktadır (Staples, 2003).

#### **2.3.1.2. Fotodegradasyon**

Fotodegradasyon atmosferde baskın bir yayılım mekanizmasıdır. Bu mekanizma için ftalatların yarı ömürleri 1 gün olarak tahmin edilmektedir (bkz Tablo 2.3). Sıvı fazda fotoliz 290-400 nm aralığında güneş ışığından UV ışığının absorpsiyonu ile meydana

gelmektedir. Fotoliz UV radyasyonunun ya kimyasallarla yada doğal maddelerle absorplanmasıyla gerçekleşmektedir. Direkt yada dolaylı mekanizmalarda fotoliz bir araç olmaktadır (Staples, 2003).

### **2.3.1.3. Biyodegradasyon**

Biyodegradasyon ftalatların doğadaki dönüşümlerini etkileyen ana mekanizmadır. Bu mekanizma ftalatların arıtma tesislerinde, yüzey sularında, topraklarda ve sedimentlerde degradasyonlarındaki hakim bozunum yöntemidir. Yüksek molekül ağırlıklı ftalatlar toprak ve sedimentlere adsorbe olmaktadır ve sudaki çözünürlükleri çok düşüktür. Öte yandan toprakta bulunan çözülmüş hümik maddeler ftalatlarla birleşme eğilimindedirler ve sudaki çözünürlüklerini artırarak toprağa adsorblanma oranlarını azaltmaktadırlar.

Bazı mikroorganizmaların ftalat esterlerini tamamen mineralize etme yetenekleri vardır. Gram negatif, gram pozitif ve aktinomisetlerin aerobik ve anaerobik şartlar altında ftalatları biyolojik olarak parçalayarak ara ürünlere dönüştürebilmektedirler. (Staples, 2003). Aerobik ve anaerobik koşullarda ftalatlar mikroorganizmalar tarafından ilk olarak esterlere hidroliz edilmekte ve daha sonra mono ester form ile uygun alkollere dönüştürülmektedir (Staples, 2003).

### **2.3.2. Ftalatların sağlığa etkileri**

Doğal sularda ftalat esterleri partiküllere adsorplanmış halde bulunmaktadır. Bu partiküller sedimentlerde birleşerek su ekosistemi için kirletici kaynağı oluşturmaktadırlar. Ftalatların insanlara ve hayvanlara ulaşma yolları

- besin zincirinde birikme,
- tıbbi amaçlı kullanılan PVC tüpler, kan torbaları,
- PVC'den yapılmış çocukların ağızlarında çiğneyebileceği türden oyuncaklar olarak sıralanabilmektedir.

Besin zinciriyle maruziyet yıllardır bilinen bir yoldur fakat diğer maruziyet yolları yeni yeni önem kazanmıştır (Nakamiya, 2004). Tablo 2.4 te bazı fatalat esterlerinin sularda bulunan konsantrasyonları verilmiştir.

Ftalik asit esterleri yaygın olarak kullanıldıkları, çok miktarlarda üretildikleri ve toksik özellikleri nedeniyle insan ve hayvan sağlığına etkileri üzerine araştırmalar önem

kazanmıştır. Ftalatlar birikim özelliğine sahiptirler. Vücuttaki yağ dokularında ve akciğer, böbrek gibi spesifik organlarda birikmektedirler. Besin zincirinde birikme yoluyla insanlara ulaşmaktadırlar. Yapılan çalışmalar ile ftalat esterlerinin ve özellikle DEHP'nin suda yaşayan bitki ve hayvanlarda kolayca biriktiği saptanmıştır (Venter, 2006).

Düşük molekül ağırlıklı ftalatlar boğaz, burun ve göz gibi hassas organlarda tahrişe neden olmaktadır. Yüksek molekül ağırlıklı ftalatlar ise akciğer ve böbreklerde kanserojen etki yapmakta ve kendini yenileyebilen organların gelişimini engellemektedir (Gomez-Henz ve Aguilar-Caballos, 2003).

Ftalatların sağlığa etkileri metabolik kanserojenik ve toksikolojik olmaktadır. Bu etkiler aşağıda açıklanmıştır.

#### **2.3.2.1. Metabolik etkiler**

Ftalatlar canlıların metabolizmalarında değişimlere neden olmaktadır. Bazı enzim sistemlerini bastırırken bazı sistemleri harekete geçirmektedirler. En önemli etkileri endokrin bozuculuklarıdır. Östrojen ve androjen hormonlarının dengesini bozarak üreme sisteminde sorun oluşturmaktadırlar. Yapılan çalışmalar bazı ftalatların ve onların metabolik ürünlerinin özellikle erkek hayvanlarda üreme ve gelişme sistemini etkilediği ortaya çıkarmıştır (Venter, 2006).

#### **2.3.2.2. Kanserojenik etkiler**

Ftalatların kanserojenik etkileri DNA reaktif kanserojenler (genotoksik) ve epigenetik kanserojenler olarak 2 farklı gruba ayrılabilir. Ftalatın DNA ile kimyasal olarak etkileşimi olan ftalatlar DNA reaktif kanserojenlerdir. Epigenetik kanserojenlerde ise direk etkileşim çok daha zayıftır. Genotoksik kanserojenler tek başlarına maruziyetten sonra mutajenik ve prekanseröz etki yapmaktadırlar. Bunun aksine epigenetik kanserojenler belli bir seviye maruziyetten sonra kanser oluşturmaktadır. Kemirgenler üzerinde yapılan araştırmalarda DEHP ve DINP'nin yüksek maruziyetten sonra akciğerde tümör oluşumuna neden olduğu saptanmıştır (Venter, 2006).

**Tablo 2.3.** Bazı Ftalatların Abiyotik Degredasyon Yarı Ömürleri (Staples ve diğ., 1997)

Ftalat Esteri	Suda Hidroliz Yarı Ömürleri (yıl)	Atmosferik Fotooksidasyon Yarı ömürleri (gün)
DMP	3.2	9.3-93
DEP	8.8	1.8-18
DAP	-	0.04-0.4
DPP	-	0.9-9.0
DnBP	22	0.6-6.0
DIBP	-	0.6-6.0
BBP	0.3	0.5-5.0
DHP	-	0.4-4.0
DnOP	107	0.3-3.0
BOP	-	0.4-4.0
610P	-	0.2-4.0
DEHP	2000	0.2-2.0
DIOP	157	0.3-3.0
DINP	-	0.2-2.0
DIOP	-	0.2-4.0
711P	-	0.2-4.0
DUP	-	0.2-2.0
DTDP	-	0.2-2.0

#### 2.3.2.2. Toksikolojik etkiler

Düşük molekül ağırlıklı ftalat esterleri akut toksisite etkisi göstermektedirler. Alkil bağının uzunluğu C6 ve daha uzun olanlar akut toksisite etkisi göstermemektedirler. DMP için akut toksisite değerleri 29-377 mg/L, DEP için 10.3-131 mg/L, DBP için 0.35-6.29 mg/L ve BBP için 0.21-5.3 mg/L aralığındadır. Tablo 2.5'te bazı ftalat esterlerinin ölümcül doz değerleri verilmiştir (Staples, 2003).

#### 2.4. Ftalik Asit Esterleri İçin Yapılmış Yasal Düzenlemeler

Endüstrilerdeki aşırı kullanımları, çevreye ve insan sağlığına olan olumsuz etkileri nedeniyle dünya genelinde ftalatlar hakkında düzenlemeler getirilmiştir. Ftalatlarla ilgili bu düzenlemeler bunların üretiminin bütün yönlerini, taşınımını, kullanımını ve yok edilmesini kapsamaktadır. Avrupa Birliğinde, Avrupa Kimyasal Bürosu (The European Chemicals Bureau) tarafından dietil hegzil ftalat (DEHP) üremeyi engelleyen toksik maddeler sınıfında değerlendirilmektedir. Ayrıca Avrupa Parlamentosu (The European

Parliament) 3 plastikleştiricinin DEHP, dibütil ftalat (DBP) ve bütül benzil ftalatın (BBP) oyuncaklarda ve çocuk bakım ürünlerinde diizo nonil ftalat (DINP), diizo dekil ftalat (DIDP) ve di-n-oktil ftalatın (DNOP) ise çocukların ağızlarına sokabilecekleri oyuncaklarda ve bakım ürünlerinde kullanımını yasaklamıştır. Ayrıca bazı ftalatların kozmetikte kullanımına da sınırlamalar getirilmiştir. Avrupa Birliği'nde ftalatlar için “tolere edilebilir günlük alım” (TDI) 50 kg’lık bir kişi için 1.8 mg olarak belirlenmiştir.

Zehirlilik Bilimsel Komitesi (The Scientific Committee on Toxicity) ve Ekotoksosite ve Çevre (Ecotoxicity and the Environment) tarafından bazı ftalatlar için TDI seviyeleri tanımlanmıştır

**Tablo 2.4.** Bazı Ftalat Esterlerinin Sulardaki Konsantrasyonları (Staples, 2003)

	Kıta	Yüzey Suları	Yeraltı Suları	İçme suları	Atıksular
		Ort. Kons. µg/L	Ort. Kons. µg/L	Ort. Kons. µg/L	Ort. Kons. µg/L
DMP	Kanada	1.4	-	0.5	2.76
	Amerika	0.0017	27	-	13.7
	Avrupa	0.034	-	-	1.5
DEP	Kanada	1.42	-	0.52	3.04
	Amerika	1.33	143	6.57	6.24
	Avrupa	0.087	-	0.05	4.73
DBP	Kanada	1.42	-	0.8	2.8
	Amerika	0.41	4.5	4.6	4.7
	Avrupa	0.24	0.25	-	22
BBP	Kanada	1.51	-	0.5	3.05
	Amerika	0.38	-	-	299
	Avrupa	0.06	-	≤0.1	0.76
DEHP	Kanada	3.78	-	1.72	5.72
	Amerika	0.21	15.7	0.55	27
	Avrupa	0.93	0.26	-	34.4
DnOP	Kanada	1.35	-	0.53	-
	Amerika	-	-	-	-
	Avrupa	-	-	-	-

**Tablo 2.5.** Bazı Ftalat Esterleri için Ölümcül Doz 50 Değerleri (Staples, 2003)

Ftalat Esteri	Oral LD50 mg/kg vücut ağırlığı	Dermal LD50 mg/kg vücut ağırlığı
DMP	>5000	>12000
DEP	>9000	>20000
DBP	>8000	>20000
DiBP	>15000	>10000
DEHP	>30000	>24500
DINP	>10000	>3100
DIDP	>20000	>3600
DUP	>15800	>7900

Bu seviyeler, DEHP için 37 µg/kg/gün, DBP için 100 µg/kg/gün, BBP için 200 µg/kg/gün, DINP için 150 µg/kg/gün, dioktil ftalat (DOP) için 370 µg/kg/gün ve DEP için 200 µg/kg/gün olarak belirlemiştir.

Alman Federal Enstitüsü (The German Federal Institute) risk değerlendirmelerinde DEHP içeren PVC filmlerinin yiyeceklerle doğrudan temas eden ürünlerde kullanılmamasını tavsiye etmektedir. Japonya’da yapılan çalışmalar DEHP içeren PVC ürünlerinin zararlarına dikkat çekince Japon Hükümeti bu maddenin belirli ürünlerde kullanımını yasaklamıştır. Ayrıca Japonya’da DINP ve DEHP’nin oyuncaklarda kullanımını da sınırlanmıştır.



Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından; DBP için olumsuz etkilerin görüldüğü en düşük değer (LOAEL) ağızdan alımlar için 66 mg/kg ağırlık/gün olarak ve tolere edilebilir günlük alım (TDI) 66 µg/kg vücut ağırlığı/gün olarak belirlenmiştir. Ayrıca DEHP için, olumsuz etkinin görülmediği seviyeyi ağızdan alımlar için (NOAEL) 3.7 mg/ kg vücut ağırlığı/gün olarak saptanmıştır (Venter, 2006).

Temiz Su Kanunu'nda (the Clean Water Act) ftalatlar için bir ön arıtma standardına ihtiyaç duyulabileceği belirtilmiştir. Güvenli İçme Suyu Kanunu'nun (Safe Drinking Water Act) alt grubu olan İçme Suyu Standartları'nda DEHP için 0.006 mg/L standart getirilmiştir. Bütün ticari kimyasallar gibi ftalatlara da Amerika Toksik Maddeleri Kontrol Kanunu'nda (The US Toxic Substance Control Act) yer verilmiştir. Bu kanundaki düzenlemelere göre endüstriler ftalatların fiziksel ve kimyasal özellikleri ve çevredeki hal değişimleri gibi konularda önemli miktarlarda data toplamaya zorunlu kılınmıştır (Staples, 2003).

### 3. FTALİK ASİT ESTERLERİNİN ARITIMI

#### 3.1. Arıtma Yöntemleri

Konvansiyonel arıtma yöntemleri ile yüksek giderme verimleri elde edilemediği için ftalatların su ve atıksulardan gideriminde adsorpsiyon ve ileri oksidasyon prosesleri kullanılmaktadır. Adsorpsiyon prosesi faz transferi prensibine dayanmaktadır. Bu uygulamada kirletici yapısında değişime uğramadan bir absorban üzerinde tutularak su ortamından uzaklaştırılmaktadır. Kimyasal oksidasyon prosesi; kimyasal türler arasında elektronların transferine dayanmaktadır. Bu proses indirgenme yükseltgenme prosesi olarak da bilinmektedir. Kimyasal oksidasyonun amacı, su içerisinde bulunan bir maddenin kimyasal olarak oksitlenerek kararlı son ürüne dönüştürülmesidir. Oksitleme proseslerinde, oksitleyiciler ile kirleticinin parçalanabilir formlara dönüştürülmesi sağlanmaktadır. Bu amaçla klor, sodyum hipoklorit, ozon ve hidrojen peroksit gibi spesifik oksitleyiciler oksidan olarak kullanılmaktadır. Hidrojen peroksit ultraviyole ışığı (UV) ile beraber uygulandığında, ışıkta reaksiyon hızlandığından daha iyi sonuçlar elde edilmektedir. Hidroksil radikalının oluşturulması prensibine dayanan ileri oksidasyon prosesleri arasında Fenton, Foto-Fenton,  $TiO_2/UV$ ,  $TiO_2/UV$  ve  $H_2O_2$  ve ozonun çeşitli kombinasyonları ( $O_3$ ,  $O_3/H_2O_2$ ,  $O_3/UV$ ) yer almaktadır (Ning ve diğ. 2007).

#### 3.1.1. İleri oksidasyon prosesleri (İOP)

İleri oksidasyon prosesleri (İOP) bir dizi reaksiyon esnasında hidroksil radikalının ( $\bullet OH$ ) üretildiği ve bu radikalın oksidan olarak kullanıldığı arıtma metotları olarak tanımlanmaktadır. Elektrofilik karakter sergileyen hidroksil radikali Tablo 3.1'den de görüleceği gibi en kuvvetli oksidandır (EPA, 1998). Bu nedenle diğer oksidanlara nazaran çok daha az seçicilik özelliği taşımaktadır.

Hidroksil radikalının çok daha az seçicilik özelliği nedeniyle biyolojik olarak ayrıştırılmayan, çoğunlukla toksik ve/veya inert karakter sergileyen kirleticilerin oksidasyonunda İOP lere sıklıkla başvurulmaktadır. Bu radikalın fotokimyasal ve

fotokimyasal olmayan yollarla üretildiği proseslerin en önemli ortak özelliği, bazı düşük konsantrasyonlardaki kirleticilerin tam mineralizasyonunu kısa sürelerde sağlayabilmeleri, endüstriyel atıksuların toksisitelerini azaltabilmeleri ve biyolojik ayrışabilirliklerini genel olarak arttırmalarıdır (Ledacowicz ve Gonera, 1998).

**Tablo 3.1.** Bazı oksidanların standart oksidasyon potansiyelleri

Oksidan	E° (V)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.8
O <sub>2</sub>	1.2
O <sub>3</sub>	2.1
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1.7
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	1.6
OH•	2.8 (3.2)
HO <sub>2</sub> •	1.9
Cl <sub>2</sub>	1.4

\*bazı kaynaklara göre 3.2 eV.

İleri oksidasyon proseslerinin en önemli avantajları;

- kompakt reaktörlerde gerçekleştirilmeleri,
- kısa arıtma sürelerine ihtiyaç duymaları (maksimum birkaç saat),
- uygulama esnasında hava emisyonlarının oluşmaması,
- Fenton oksidasyonu dışındaki proseslerde çamur oluşmaması,
- kimyasal oksijen ihtiyacının (KOİ) 1000 mg/L den küçük olduğu durumlarda oldukça yüksek organik madde giderimlerinin elde edilebilmesi,
- farklı moleküler yapıdaki organik ve inorganik kirleticiler üzerinde çok etkili olması, şeklinde sıralanabilmektedir.

İOP'nin dezavantajları ise;

- hidroksil radikalının seçiciliğinin az olması nedeniyle ortamda bulunan tüm oksitlenebilir maddelerle reaksiyona girmesi, diğer bir ifade ile organik maddelerin yanı sıra inorganik maddelerin de oksitlenmesi,
- çoğu proses için pH, sıcaklık ve reaksiyon süresi optimizasyonu/kontrolü gerekliliği,
- yüksek işletim maliyeti (pahalı oksidanlar, elektrik enerjisi tüketimi)

olarak sayılabilmektedir (EPA, 1998).

Literatürde yer alan çalışmalar, seçici olmayan, kuvvetli, çok aktif bir oksidan olan hidroksil radikallerinin ( $\bullet\text{OH}$ ) üretimine dayanan İOP'nin su ve atıksuların bünyesinde bulunan pek çok inorganik ve organik kirleticinin arıtılması için bir alternatif yöntemler olabileceğini göstermiştir (Legrini ve diğ., 1993). Biyolojik olarak ayrışamayan, çoğunlukla toksik ve/veya inert kirleticilerin etkin oksidasyonu için gerekli hidroksil radikalleri, fotokimyasal ve fotokimyasal olmayan yollarla üretilebilmektedir (EPA, 1993; Oppenlaender, 2001). Bu proseslerin en önemli özelliği, endüstriyel kaynaklı proses atıksularının toksisitelerini azaltmaları ve biyolojik arıtılabilirliklerini artırmalarıdır. Örneğin, boyar maddelerin heterojen ve homojen İOP ile parçalanması ile yüksek renk, TOK ve KOİ giderimi elde edilebilmektedir (Arslan ve Balcıoğlu, 1999; Arslan ve diğ., 2001). İOP kimyasal ve fotokimyasal prosesler olmak üzere sınıflandırılabilir. Başlıca fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri;

- vakum ultraviyole (VUV) fotolizi;
- UV-C/oksidasyon Prosesleri ( $\text{O}_3/\text{UV-C}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ );
- foto-Fenton Prosesleri ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}/\text{UV-C}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(III)}/\text{UV-A}$  ve  $\text{UV-C}$ );
- yarı iletkenlerin kullanıldığı heterojen fotokataliz reaksiyonları (örneğin  $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ );

olarak sıralanabilmektedir. Başlıca kimyasal İOP ise;

- Fenton;
- perozon;

- ultrasonoliz;
- yüksek pH'ta ozonlama;

olarak verilebilmektedir. Günümüzde sadece ozonun, hidrojen peroksitin ve demirin (demir tuzları ve oksitleri) UV ışık ile kombinasyonlarının kullanıldığı arıtma sistemleri pilot ve gerçek ölççeklerde faaliyet göstermektedir.

Fotokimyasal İOP'inde oksidasyon için kullanılan ışık kaynağı ultraviyole ışık (UV)'tır. UV ışık, elektro-manyetik spektrumun doğal bir bileşenidir. UV ve yakın UV radyasyonu, görünür dalga boyundan düşük olan  $\lambda = 100 - 390$  nm dalga boyu aralığındadır. Yukarıdaki sınıflandırmaya göre arıtma amaçlı ileri oksidasyon proseslerinde kullanılan UV ışığı türleri; yakın-UV (UV-A) ve UV-C'dir (EPA, 1998).

Fotokimyasal İOP'nin başlıca uygulama alanları;

- bünyesinde biyolojik olarak zor ayrıştırılabilen veya hiç ayrıştırılamayan (inert) organik madde içeren atıksuların ön veya son arıtımı (tekstil, ilaç formülasyon vb. atıksular);
- içme suyu ileri arıtımı;
- toksik kirleticilerin mineralizasyonu;
- patlayıcıların parçalanması (degredasyonu);
- atıksuların yeniden kullanımı;
- proses suyu arıtımı;
- kimya ve biyokimya laboratuvarları atıklarının arıtımı;
- ultra saflıkta su üretimi;

olarak sıralanabilmektedir.

### **3.1.1.1. UV oksidasyonu**

UV ışınları tek başına kullanıldığında sınırlı bir oksidasyon gücüne sahiptir. UV oksidan olarak bazı organik maddeler üzerinde etkili olabilmektedir. UV ile oksidasyonda metal tuzları katalizör olarak kullanılmaktadır. Bunlar arasınca  $TiO_2$  en etkin ve yaygın

kullanılan katalizördür. UV bazı organik maddeleri moleküllerde bağ ayrılması ve serbest radikal oluşumu ile parçalamaktadır. Hümik asitler seyreltik çözeltilerde UV ışınımı ile fotooksidasyona uğrayabilmektedir. Bu değişimle hümik asitler tamamen parçalanmamakta ancak TOK muhtevası azalmaktadır. Bu parçalanmanın temel mekanizması dekarboksilasyon olarak belirlenmiştir. Söz konusu parçalanma sonucu hümik asitler keton, karbonil, fenol gibi nispeten basit moleküllere ayrılmaktadır. Çeşitli organik maddelerin oksidasyonunda UVnin etkisi çözünmüş oksijenle



oluşumuna dayandırılmaktadır.  $O_2^-$  ise



reaksiyonları ile  $H_2O_2$  oluşturulmaktadır. Söz konusu reaksiyonlar sonucu oluşan radikal türler oksidasyonda etkin olarak kullanılabilir. Ayrıca  $H_2O_2$  UV ile önemli oksitleyici etkiye sahiptir (Tünay, 1996).

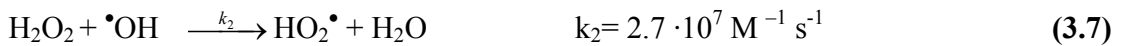
### 3.1.1.2. UV/ $H_2O_2$ oksidasyonu

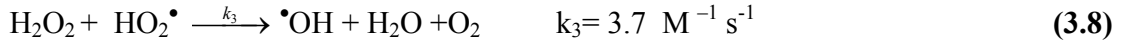
İleri oksidasyon proseslerinden (İOP) biri olan  $H_2O_2$ /UV-C prosesi arıtma esnasında sistemde  $\bullet OH$ ,  $HO_2^\bullet$  gibi serbest radikallerin oluşturulması esasına dayanmaktadır. Bu reaksiyonları başlama, ilerleme ve sonlanma zincir reaksiyonları olarak incelemek mümkündür. Temel  $H_2O_2$  fotoliz reaksiyonları, bunların ürünlerinin reaksiyonları ve hız sabitleri aşağıdaki verilmiştir.

Başlama;



İlerleme;

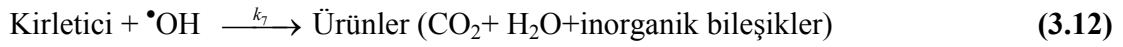




Sonlanma;



Oksidasyon;



Net hidroksil radikali oluşumu; 3.6. nolu denklem, 3.7. nolu denklem ve 3.9. nolu denklemlerden türetilmektedir (Lee ve diğ., 2004).

### 3.1.1.3. UV/Ozon ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Ozon oksidasyonu

Ozon UV ışınımı ile



oluşturarak etkili olmaktadır. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin mevcudiyetinde oluşan HO<sub>2</sub><sup>-</sup> ozon ile



reaksiyonu çerçevesinde O<sub>3</sub><sup>-</sup> radikalini oluşturmaktadır. Bu çerçevede ozon ve hidrojen peroksit de birlikte kullanılmaktadır (Tünay, 1996).

### 3.1.1.4. Fenton oksidasyonu

Fenton oksidasyon prosesinde organik maddeler Fe (II) varlığında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile reaksiyona girerek arıtımı sağlamaktadırlar. Fenton prosesinde asidik şartlar altında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'den katalitik bozunumu ile hidroksil radikallerinin oluşmaktadır.



Yukarıdaki reaksiyonlardan da görüldüğü gibi oksidasyon için hidrojen peroksit, Fe(II) ve organik maddeleri kullanmaktadır. Fenton prosesi dört basamaktan oluşmaktadır; bunlar pH ayarlama, oksidasyon reaksiyonu, nötralizasyon ve koagülasyon ile çöktürme reaksiyonudur. Bu şekilde organik maddeler iki aşamada oksidasyon ve koagülasyon ile giderilmektedir (Birgül ve Solmaz, 2007).

### **3.1.2. Adsorpsiyon prosesi**

Adsorpsiyon, bir faz içindeki iyon veya moleküllerin diğer faz yüzeyinde birikimleridir. Adsorpsiyon ara yüzeylerde iki faz arasında oluşmaktadır (Tünay, 1996). Bu fazlar sıvı-sıvı, sıvı-gaz, gaz-katı yada sıvı-katı olabilmektedir. Bu iki fazı ayıran yüzeyler ara yüzey olarak adlandırılmaktadır. Sorpsiyon terimi hem adsorpsiyon, hem de absorpsiyonu kapsayan genel bir prosesin ifadesidir. Kirletici bir fazdan diğerine taşınarak birikmektedir ve birikimin gerçekleştiği ikinci faz genellikle katı formdadır.

Adsorpsiyon fiziksel, kimyasal veya değişim adsorpsiyonu olmak üzere üç farklı türde gerçekleşebilmektedir. Moleküllerin, dipollerin çekimi sonucu oluşan van der Waals kuvvetlerine dayanan adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyon adını almaktadır. Van der Waals kuvvetleri uzun mesafede etkili olmakla birlikte zayıf kuvvetlerdir. Bu yüzden fiziksel adsorpsiyonla bir faza bağlanan molekül yapısını değiştirmemektedir. Kirletici bağlandığı yüzeyde nispeten hareketli olduğunda absorban üzerine birden fazla molekül tabakası adsorbe olabilmektedir. Adsorpsiyon derecesi daha çok adsorbe olan maddenin (adsorbant) özelliklerine bağlıdır. Fiziksel adsorpsiyon bazen ideal adsorpsiyon olarak da isimlendirilebilmektedir. Fiziksel adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi önem taşımamaktadır. Fiziksel adsorpsiyon tersinir özelliktedir ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilmektedir. Kimyasal adsorpsiyonda adsorbe olan molekül yüzeye kimyasal bağ (genellikle kovalent bağ) ile bağlandığından hareket edememektedir. Tek tabakalı olduğundan moleküllerin bağlanacağı yerler bitince kimyasal adsorpsiyon durmaktadır. Ancak yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon oluşabilmektedir. Kimyasal adsorpsiyon tersinir değildir. Ancak yüksek sıcaklıklarda ısıtma ile moleküller ayrılabilir. Değişim adsorpsiyonu yüzeye absorplanan arasındaki elektriksel çekim olayını ifade etmektedir. İyon değişimi bu grupta ele alınmaktadır. İyonlar kendi yüklerine ters yüzey yükleri ile



çekilerek yüzeyde birikmektedirler. İyon yükünün artması ile adsorpsiyon artmakta ve iyonların hidrotasyonu ile azalmaktadır (Tünay ve Kabdaşlı, 1996).

Molekül boyutu adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Gözenekli adsorbantlarda partikül içine madde geçişi genellikle moleküllere nazaran daha hızlı gerçekleşmektedir. Büyük moleküllerin yüksek enerjiye ya da itici güce sahip olduğu durumlarda bunlar, küçük moleküllere göre daha hızlı adsorplama özelliğine sahiptirler (Yüksel, 1999).

Yağ asitleri, aminler ve çeşitli pestisitler suda uygun pH'da iyonize olmaktadır. İyonizasyon adsorplama özelliğine etki edebilmektedir. Su gibi polar çözeltilerin adsorpsiyonu, iyonik formlara göre daha büyüktür. Bileşik kompleksleştikçe iyonizasyon etkisi azalmaktadır. Polar bir çözelti, polar olmayan bir çözücüden daha güç adsorplanmaktadır. Genellikle polar bir çözücü, polar olmayan bir adsorbanttan daha fazla tercih edilmektedir. Polarite arttıkça suyunda çözünürlüğü artmaktadır. Sulu çözeltilerde adsorpsiyon genellikle polarite arttıkça azalmaktadır (Yüksel, 1999).

Bir çözeltilen bir kirleticinin adsorpsiyonla uzaklaştırılması üç aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada, kirletici çözelti içinden ara yüzey sınır tabakasına taşınmaktadır. İkinci aşamada, sınırdan difüzyonla geçerek yüzeyin porları içindeki bağlanma noktalarına ulaşmaktadır. Üçüncü aşamada ise, bağlanma gerçekleşmektedir. Eğer adsorpsiyon hızlandırılmak istenirse en yavaş ilerleyen difüzyonla taşınımı hızlandırmak üzere çözelti karıştırılarak, sınır tabaka kalınlığının azalması yoluna başvurulmaktadır. Ancak karıştırma gözeneklerdeki difüzyonu hızlandırmamaktadır.

Adsorpsiyon prosesinin verimi çeşitli değişkenlere bağlıdır. Bunlardan ilki adsorbe edilecek maddenin sudaki çözünürlüğüdür. Çözünürlük azaldıkça adsorpsiyon artmaktadır. Maddenin yüzeye ilgisi izoterm çalışması ile belirlenebilmektedir. Kirleticinin molekül boyutu büyüdükçe gözeneklerden difüzyonu güçleşmektedir. İyon değişimi sırasında maddenin iyonik hali daha güç adsorplandığından organik maddelerde molekülün nötr olduğu pH 'da adsorpsiyon tercih edilmektedir. Çözeltide diğer maddelerin varlığı da adsorpsiyonu azalabilmektedir (Yüksel, 1999).

### 3.2. Ftalik Asit Esterlerinin Arıtım Uygulamaları

Xu ve diğeri (2007) yaptıkları çalışmada, dietil ftalatın (DEP) UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile fotokimyasal degradasyonunu incelemişlerdir. Bu çalışmada farklı başlangıç DEP konsantrasyonları için UV ışığı altında DEP içeren çözeltinin kendi fotolizi, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile karanlıkta DEP içeren çözeltinin oksidasyonu, DEP içeren çözeltinin UV ışığı ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksidasyonu ve son olarak da UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde etkili faktörler incelenmiştir. Deneysel çalışmada UV ışınımının, çözelti sıcaklığının, başlangıç DEP konsantrasyonunun ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozajının DEP degradasyonu üzerine etkileri araştırılmıştır. UV ışınımının etkisi, 1 mg/L DEP konsantrasyonunda 21.2 µW/cm<sup>2</sup> - 133.9 µW/cm<sup>2</sup> arası yoğunluklarında incelenmiş ve DEP giderim oranının artan UV ışınım yoğunluğuyla, 40 dakika arıtma süresinde %51.6'dan %98.6'ya ulaştığı saptanmıştır. 1 mg/L DEP konsantrasyonunda 2.5-30 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyon aralığında artan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozajıyla 40 dakika arıtma süresi sonunda, giderim veriminin %16.8'den %99.8'e yükseldiği belirlenmiştir. Başlangıç DEP konsantrasyonunun giderme verimi üzerine etkisini belirlemek üzere, Xu ve diğeri (2007) tarafından 133.9 µW/cm<sup>2</sup> UV ışınım yoğunluğunda, 10 mg/L başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozajında ve 10 dakika reaksiyon süresinde 0.5-1.8 mg/L başlangıç DEP konsantrasyon aralığında bir seri fotooksidasyon denemesi gerçekleştirilmiştir. Bu denemelerden, başlangıç DEP konsantrasyonunda artışın giderme verimi üzerinde olumsuz yönde rol oynadığı belirlenmiştir. Bununla birlikte söz konusu olumsuz etkinin çok belirgin olmadığı ve giderme veriminde %1 lik (%82.6'dan %81.5'e) bir düşüşe neden olduğu saptanmıştır. Çözelti sıcaklığındaki artışın DEP giderme verimini olumlu yönde etkilediğinin saptandığı deneylerde 1mg/L DEP konsantrasyonu için optimum işletme koşulları 20 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 133.9 µW/cm<sup>2</sup> UV ışınım yoğunluğu olarak belirlenmiş ve bu koşullar için DEP giderme verimi % 98.6 olarak rapor edilmiştir (Xu ve diğ., 2007).

Başka bir çalışmada dimetil ftalatın (DMP) Fenton prosesi ile fotokimyasal degradasyonunu incelenmiştir (Zhao ve diğ., 2004). Fenton prosesinin UV ile kombine edilerek yürütüldüğü bu çalışmada pH'nın başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonlarının DMP giderimi üzerine etkileri araştırılmış ve proses için optimum reaksiyon koşulları belirlenmiştir. pH 3'de 120 dakika süre ile gerçekleştirilen Fe<sup>2+</sup>/UV ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV denemelerinde DMP'nin giderilemediği saptanmıştır. UV ışınımı altında yürütülen

Fenton uygulamalarında ışısız ortamda gerçekleştirilen denemeye kıyasla çok daha yüksek DMP giderme verimi elde edilmiştir. Bu denemelerde Fenton prosesi ile % 30 ve Fenton/UV uygulaması ile de % 81 DMP giderimi sağlanmıştır. Başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozajının DMP giderme verimi üzerine etkisi 0.167 mM Fe<sup>2+</sup> dozajında, 0-0.83 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyon aralığında pH 3'te 10 mg/L DMP içeren zeltiiler kullanılarak araştırılmış ve 0.5 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozajına kadar artan başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu ile DMP giderme veriminde artış tespit edilmiştir. 0.5 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozajında % 81 DMP giderme verimi elde edilmiş ve bu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunun üstündeki dozajlarda proses veriminde düşüşle meydana gelmiştir. Proses verimindeki bu düşüşler H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin aşırı dozajı nedeniyle çok fazla •OH radikalinin üretilmiş olması ve bu fazla •OH radikallerinin yeniden H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oluşturma eğilimi ile izah edilmiştir. Fe<sup>2+</sup> dozajının Fenton prosesi ile DMP giderme verimi üzerine etkisi 0.5 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozajında, pH 3'te, 0-0.333 mM Fe<sup>2+</sup> konsantrasyon aralığında, 10 mg/L DMP içeren numuneler kullanılarak araştırılmıştır. 0.167 mM Fe<sup>2+</sup> dozajına kadar artan Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonları ile DMP giderme veriminin arttığı, bu dozajdan sonra azaldığı tespit edilmiştir. Giderme verimindeki bu azalma aşırı Fe<sup>2+</sup> dozajı nedeniyle Fe(OH)<sup>2+</sup> kompleksinin oluşması ve bu kompleksin yüksek UV absorplama kapasitesi ile açıklanmıştır. Fenton/UV prosesinde pH'nın DMP giderme verimi üzerine etkisinin araştırıldığı denemelerde en yüksek giderme verimi pH 3'te % 81 olarak belirlenmiş ve pH 4'te proses veriminde düşüş olduğu rapor edilmiştir (Zhao ve diğ., 2004).

Fenton prosesi ile diizobtil ftalat (DIBP)'nin gideriminin incelendiği bir çalışmada 14 mg/L DIBP içeren sentetik olarak hazırlanmış numuneler kullanılmış ve pH'nın, başlangıç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonlarının proses verimi üzerine etkileri belirlenmiştir (Wongniramaikul ve diğ., 2007). pH 3'te , Fe<sup>2+</sup>:DIBP molar oranı 3:1 olacak şekilde Fe<sup>2+</sup> dozajında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozajının proses verimi üzerine etkisi 0-20 (molar bazda) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:DIBP aralığında incelenmiş ve oranın 10 un üzerine çıktığı denemelerde DIBP gideriminde azalmalar tespit edilmiştir. Bunun nedeni aşırı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nin •OH ve OH<sub>2</sub>• radikallerini tüketmesi olarak açıklanmıştır. Fe<sup>2+</sup> dozajının proses verimi üzerine etkisi, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:DIBP molar oranı 5:1 olacak şekilde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozajında, pH 3 te ve 0-15 Fe<sup>2+</sup>:DIBP oran aralığında araştırılmış ve optimum Fe<sup>2+</sup>:DIBP oranı 5 olarak saptanmıştır. 5'in üzerindeki oranlarda proses veriminde azalmalar tespit edilmiştir. pH'nın proses verimi

üzerine etkisi pH 2-4 aralığında  $H_2O_2:Fe^{2+}:DIBP=5:5:1$  molar oranında dozajlarda incelenmiş ve bu koşullar için optimum pH 3 olarak belirlenmiştir. Wongniramaikul ve arkadaşlarının (2007) 14 mg/L DIBP içeren numuneler üzerinde yürüttükleri çalışmada Fenton prosesi için optimum reaksiyon koşulları  $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]:[DIBP]=5:5:1$  olarak saptanmıştır. Bu koşullardaki DIBP giderme verimi % 87 olarak rapor edilmiştir (Wongniramaikul ve diğ., 2007).

Hai-yan ve diğerleri (2006) yaptıkları çalışmada, sudan ozonlama prosesi ile di-n-butyl ftalatın (DBP) giderimini incelemişlerdir. Sentetik olarak hazırlanan numuneler üzerinde yürütülen bu çalışmada pH, sıcaklık, iyonik güç, ozon dozajı ve başlangıç DBP konsantrasyonunun ozonlama prosesine etkileri araştırılmıştır. 100 µg/L başlangıç DBP konsantrasyonu, 0.53 mg/L ozon dozajı ile pH 9'da 20 dakikalık reaksiyon süresinde % 60 giderim verimi sağlanırken, 2.00 mg/L ozon dozajıyla 5 dakika arıtma süresinde % 90 giderim verimine ulaşıldığı rapor edilmiştir. 2.0 mg/L ozon dozajı ve 60 dakikalık reaksiyon süresinde 10-800 µg/L başlangıç DBP konsantrasyon aralığında ozonlama yapılmıştır. Bu çalışmalarda başlangıç DBP konsantrasyonundaki artışın giderme verimi üzerinde olumsuz yönde (% 80'den % 40'a düşüş) rol oynadığı belirlenmiştir. pH'nın proses verimi üzerine etkisi pH 4.3-9.16 aralığında 30 dakikalık reaksiyon süresinde, 2.00 mg/L ozon dozajında ve 100 µg/L başlangıç DBP konsantrasyonlarında incelenmiştir. İncelemeler sonucunda artan pH ile giderim veriminin arttığı gözlenmiştir. Bunun sebebini yüksek pH larda  $HO_2\cdot$  radikalinin  $O_3$  ve  $OH\cdot$  arasındaki reaksiyonlarla üretildiği ve  $HO_2\cdot$  radikalinin giderime yardım etmesi olarak ifade edilmiştir. 100 µg/L başlangıç DBP konsantrasyonu, 2.00 mg/L ozon dozajı ve 90 dakikalık reaksiyon süresinde 20°C ve 30°C sıcaklıklarda sıcaklığın proses verimine etkisi incelenmiştir. Bu deneylerde artan sıcaklıkla proses giderim veriminin arttığı saptanmıştır. 100 µg/L başlangıç DBP konsantrasyonu, 2.00 mg/L ozon dozajı ve 30 dakikalık reaksiyon süresinde 20°C sıcaklıkta iyonik gücün proses verimi üzerine etkisi araştırılmış ve iyonik gücün DBP degradasyonunu çok etkilemediği ancak ara ürün oluşumu üzerinde rol oynadığı saptanmıştır. Bu çalışmada artan iyonik güçle ara ürün oluşumunun azaldığını rapor edilmiştir (Hai-yan ve diğ., 2006).

Bir diğer çalışmada dimetil ftalatın (DMP), su ortamında, Fe(VI)-TiO<sub>2</sub>-UV prosesiyle oksidasyonu incelenmiştir (Yuan ve diğ., 2007). pH 9 da çözünmüş oksijenin varlığında

ve yokluğunda Fe(VI)-TiO<sub>2</sub>-UV uygulanabilirliğinin araştırıldığı çalışmada, DMP çözeltisi Fe(VI) ile karanlıkta, Fe(VI) ile UV ışığı altında, Fe(VI)-TiO<sub>2</sub> ile karanlıkta ve Fe(VI)-TiO<sub>2</sub> ile UV ışığı altında olacak şekilde oluşturulan ortam koşullarında yürütülmüştür. Bu çalışmada başlangıç DMP konsantrasyonu 10.3 mg/L ve pH 9 da (TiO<sub>2</sub> konsantrasyonu 40 mg/L mevcudiyetinde), 120 dakikalık işletme süresinde % 12 DMP giderimi elde edilmiştir. Başlangıç DMP konsantrasyonu 10.3 mg/L, TiO<sub>2</sub> konsantrasyonu 40 mg/L, 0.16 mM [Fe(VI)]<sub>0</sub> dozajında, 0.40 mW/cm<sup>2</sup> ışık yoğunluğunda ve pH 9 Fe(VI)-TiO<sub>2</sub>-UV sistemi ile de 120 dakika sonunda % 65 DMP giderimi sağlanmıştır (Yuan ve diğ., 2007).

Soo Oh ve arkadaşları (2006), Kore'de Seoul bölgesinin içme suyu kaynağı olarak kullanılan Han Nehri'nde var olan mikrokirleticilerin seviyelerini tespit etmek üzere bir izleme programı yürütmüştür. 2000-2004 yıllarını kapsayan 5 yıllık sürede tamamlanan bu çalışmada ölçülen mikrokirleticilerin % 59'unun 9 farklı ftalattan oluştuğunu tespit etmişlerdir. Bunlar arasında dietil ftalat (DEP), di(2 etilhegzil) ftalat (DEHP) ve dimetil ftalat (DMP) sırasıyla en yüksek konsantrasyonlarda bulunan olarak rapor edilmiştir. Bu çalışmada ozon, UV ve ozon/UV prosesleri kullanılarak DEP nin giderimi de incelemiştir. Bu yöntemler arasında en etkili olanın ozon/UV prosesi olduğu rapor edilmiştir. Sadece UV kullanılarak yürütülen deneysel çalışmada 30 dakikalık işletme süresinde 254 nm UV ışığı ile pH 4 te, 100 µM olan başlangıç DEP konsantrasyonu % 22 verimle 78 µM e düşürülmüştür. Ozon ve UV birlikte kullanıldığında 480 mg/L ozon dozajı ve 254 nm UV ile 120 dakikalık işletme süresinde DEP tamamen giderilmiştir. Bu çalışmada Soo Oh ve arkadaşları (2006) aynı zamanda TOK giderimini de incelemiştir. Sadece 480 mg/L ozon kullanarak yapılan çalışmada 120 dakikalık işletme süresinde 100 µM olan DEP in tamamen giderimi sağlanırken TOK'un ancak % 20'si giderilmiştir. Bunun sebebini ozonlama sonucunda DEP in oksidasyonu ile ara ürünlerin oluşması olarak rapor edilmiştir. Ozon/UV prosesi uygulandığında yeterli miktarda OH• radikali üretilebildiği için DEP in oksidasyonunda oluşan ara ürünlerin parçalanması sonucunda etkin TOK giderimi sağlanmıştır. Sonuç olarak ozon/UV prosesinin DEP ve bunun ara ürünlerinin aynı anda gideriminde etkili bir yöntem olduğunu rapor edilmiştir (Soo Oh ve diğ., 2006).

Bir diğ er ç alışmada Yang ve diğ erleri (2005), dietil ftalatın (DEP) Foto-Fenton prosesi ile giderimini incelemişlerdir. Prosesi etkileyen başlıca operasyon parametrelerinden  $H_2O_2$ ,  $Fe^{2+}$  ve pH'nın giderme verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. 10 mg/L başlangıç DEP konsantrasyonunda, 0.167 mM  $Fe^{2+}$  dozajında, pH 3'te, 120 dakikalık arıtma süresinde  $H_2O_2$  dozajının proses verimi üzerine etkisi 0-1 mM dozaj aralığı için incelenmiştir. İncelenen koşullarda 0.5 mM  $H_2O_2$  dozajında % 75.8 ile maksimum DEP giderim verimi sağlanmıştır. 0.5 mM üzerindeki  $H_2O_2$  konsantrasyonlarında DEP giderme verimlerinde azalmalar tespit edilmiştir. Bunun sebebi aşırı OH radikallerinin oluşması ve bu radikallerin farklı reaksiyon oluşturma eğilimde olmaları olarak açıklanmıştır. 10 mg/L başlangıç DEP konsantrasyonunda, 0.167 mM  $Fe^{2+}$  dozajında, 0.5 mM  $H_2O_2$  dozajında ve 120 dakikalık arıtma süresinde pH'nın proses verimi üzerine etkisi pH 1-6 aralığında araştırılmıştır. Asidik şartların  $H_2O_2$  bozunmasında daha etkili olduğu için bu çalışma koşulları için pH 3 optimum olarak belirlenmiştir. Demir konsantrasyonunun proses verimi üzerine etkisi 10 mg/L başlangıç DEP konsantrasyonunda, 0.5 mM  $H_2O_2$  dozajında, pH 3'te ve 120 dakikalık arıtma süresinde 0-0.333 mM  $Fe^{2+}$  dozaj aralığında incelenmiş ve maksimum giderim verimi (% 78.5) 0.167 mM dozajında elde edilmiştir. 0.167 mM ın üzerindeki  $Fe^{2+}$  konsantrasyonlarında giderimde belirgin düşüşler saptanmıştır. DEP giderim verimindeki bu düşüşler  $Fe^{2+}$  nın fazlalığı nedeniyle  $FeOH^+$  kompleks türünün oluşumu ile izah edilmiştir. Zira  $FeOH^+$  UV ışığını absorplama kapasitesi yüksek bir ligand olduğu için sistemin etkinliğini azaltmaktadır. Sonuç olarak bu çalışmada pH 3'te 0.5 mM  $H_2O_2$  ve 0.167 mM  $Fe^{2+}$  kullanılarak UV/ $H_2O_2$ / $Fe^{2+}$  prosesi ile % 75.8 DEP giderimi sağlanmıştır (Yang ve diğ ., 2005).

Mohan ve diğ erleri (2007) yaptıkları çalışmada, aktif karbon adsorpsiyonu ile su ortamından dietil ftalat (DEP) giderimini araştırmışlardır. Başlangıç DEP konsantrasyonu, pH ve karbon dozajının adsorpsiyon prosesi verimine etkilerini incelemişlerdir. 0.5-3.0 mg/L aralığındaki başlangıç DEP konsantrasyonlarında 0.1 g aktif karbon dozajında, pH 7'de , 30 °C sıcaklıkta, 100 rpm hızla 200 dakika karıştırmışlardır. Artan başlangıç konsantrasyonu ile adsorpsiyon verimi azalmaktadır. 0.5 mg/L DEP dozajında adsorpsiyon verimi % 82.6 iken DEP dozajı 3.0 mg/L ye artırıldığında verim % 53.2'ye düşmektedir. 0.2-1.0 mg/L aralığındaki karbon

dozajlarında, 1.0 mg/L başlangıç DEP konsantrasyonunda, pH 7’de, 30 °C sıcaklıkta, 100 rpm hızla 120 dakika karıştırılmıştır. Artan karbon dozajı ile adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. pH’nın adsorpsiyon verimine etkisini pH 2-10.5 aralığında araştırmışlardır. 100 mg/L karbon dozajlarında, 1.0 mg/L başlangıç DEP konsantrasyonunda, 30 °C sıcaklıkta, 120 dakika temas süresiyle yapılan deneylerde en yüksek adsorpsiyon verimi pH 2’de % 80 olarak rapor edilmiştir. Aynı zamanda adsorpsiyon kinetiği incelenmiş ve 2. dereceden reaksiyon kinetiğine uyduğu belirtilmiştir. DEP’nin aktif karbon ile adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izotermine uyum sağladığı rapor edilmiştir (Mohan ve diğ., 2007).

Bir diğer çalışmada Xu ve Li (2008), dibütil ftalatın (DBP) deniz sedimentinde adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Hong Kong’daki Victoria limanının 5 farklı bölgesinden alınan sediment örnekleri sentetik olarak hazırlanan numunelerde kullanılarak DBP adsorpsiyon verimini araştırmışlardır. 50 mL metanole 1g DBP ilave etmişlerdir ve bu örnekten aldıkları 1 ml yi 999 ml sentetik deniz suyuna ilave etmişlerdir. Bu numunedeki DBP konsantrasyonu 20 mg/L olmuştur ve tuzluluk ‰ 30 dur. Bu 5 farklı sediment ile yapılan deneyler sonucunda deniz sedimentinin maksimum DBP adsorplama kapasitesi 53-79 mg/g olarak rapor edilmiştir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksidasyon yapılarak organik maddeler % 90 giderildiğinde DBP adsorplama kapasitesi %70 azalarak 13-22 mg/g değerlerine inmiştir. Tuzluluğun prosese etkisi ‰ 30 - ‰ 5 aralığında araştırılmıştır. Azalan tuzluluk ile adsorpsiyon verimi azalmaktadır. Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> ve SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> iyonlarının ortamda fazla bulunması organik maddelerin suda çözünmesini azalttığından DBP organik maddelere adsorplanmaktadır. Bu iyonların ortamda azalması adsorpsiyon verimini azaltmaktadır. DBP’nin deniz sedimentinde adsorpsiyonu kinetik olarak ta incelenmiştir ve Langmuir izotermine çok iyi uyum sağladığı rapor edilmiştir (Xu ve Li, 2008).

## **4. ELEKTROKİMYASAL ARITIM PROSESLERİ**

### **4.1. Elektroflotasyon**

Elektroflotasyon, suyun elektrolizi ile oluşturulan hidrojen ve oksijen gazlarının kabarcıkları ile kirleticileri su yüzeyine taşıyan bir prosestir. Hidrojen gazları katotta, oksijen gazları ise anotta oluşturulmaktadır (Chen, 2004).

#### **4.1.1. Elektroflotasyon tekniğinin avantajları ve dezavantajları**

Elektroflotasyon yöntemi yaygın olarak minerallerin geri kazanımında kullanılmaktadır. Su ve atıksu arıtımında ise yağ ve düşük yoğunluklu katıların ayırımı için etkin bir prosestir. Kok kömürü üretim atıksuları, restoran atıksuları, maden atıksuları, gıda endüstrisi atıksuları, yeraltı suları ve süt endüstrisi atıksularında kullanılmaktadır. Ayrıca süyanür içeren çözeltilerden altın ve gümüş geri kazanımında kullanılmaktadır (Chen, 2004).

Flotasyon yönteminin verimi üniform ve ince kabarcıkların oluşturulmasına bağlıdır. Bir flotasyon prosesinde ayırma verimi ise kabarcık boyutu ile çok yakından ilişkilidir. Bunun sebebi daha küçük kabarcıkların partikül tutunması için daha büyük yüzey alanı sağlamasıdır. İletkenliğin düşük olduğu durumlarda elektroflotasyonun direkt olarak uygulanmasında büyük miktarlarda elektriğe ihtiyaç olmaktadır. Bu durumda elektrolit ilavesine ihtiyaç duyulmaktadır (Chen, 2004).

### **4.2. Elektrooksidasyon**

Elektrooksidasyon uygulamasında anodik olarak oluşturulan klor ve hipokloritin kirleticilerin oksidasyonunda kullanımı söz konusudur. Bu yöntem, 3 g/L'den daha yüksek konsantrasyonlarda klorür içeren atıksularda bir çok organik ve inorganik kirleticiyi oldukça etkili bir şekilde oksitleyebilmektedir. Klorlu organik bileşiklerin ara ve son ürünlerinin oluşum ihtimali elektrooksidasyon prosesinin yaygın olarak kullanımını engellemektedir (Naumczyk ve diğ., 1996).



Kirleticiler elektrokimyasal olarak oluşturulan  $H_2O_2$  ile de oksitlenebilmektedirler. Bu sistemde anot Pb/PbO<sub>2</sub>, Ti/Pt/PbO<sub>2</sub> veya Pt'den ve katot ise oksijen beslemeli, gözenekli karbon politetrafloroetilen malzemeden yapılmaktadır. Elektro-Fenton reaksiyonu gerçekleştirmek için Fe<sup>2+</sup> tuzları atıksuya ilave edilmekte veya demir anodun çözünmesi ile yerinde üretilebilmektedir (Chen, 2004).

Kirleticilerin elektrooksidasyonu, fiziksel olarak adsorbe olan “aktif oksijen” (adsorbe olan hidroksil radikalleri) veya kimyasal olarak sorbe olan “aktif oksijen” in oluşturulması ile anotta doğrudan gerçekleştirilebilmektedir. Bu proses genellikle anodik oksidasyon veya direkt oksidasyon olarak bilinmektedir (Chen, 2004).

### 4.3. Elektrokoagülasyon

Elektrokoagülasyon yöntemi genel olarak elektrokimyasal pil (elektrolitik pil) oluşumu esasına dayanmaktadır. Basit bir elektrokoagülasyon pili, bir elektrolit içine daldırılmış bir anot ve bir katottan oluşmaktadır. Dış bir güç kaynağından bir akım uygulandığı zaman anot oksidasyona, katot redüksiyona uğramaktadır. Bu durumda anot elektrokimyasal olarak çözünmekte ve katot ise pasivasyona maruz kalmaktadır. Elektrokoagülasyon prosesi;

- kurban elektrodun elektrolitik oksidasyonu ile koagülanların oluşumu,
- kirleticilerin destabilizasyonu, partikül süspansiyonu ve emülsiyonların parçalanması,
- stabilize olmuş fazların flokları oluşturmak üzere bir araya gelmesi şeklinde birbirini takip eden üç adımda gerçekleşmektedir. Kirleticilerin destabilizasyon mekanizması, partikül süspansiyonu ve emülsiyon kırılması aşağıdaki şekilde özetlenebilmektedir (Mollah ve diğ., 2004).
- çözelti içinden geçen akım sonucu anodun iyonizasyonu ile meydana gelen pozitif yüklü katyonların negatif yüklü partiküllerin etrafındaki dağınık çift tabakayı bastırması,

- su bünyesinde çoğunlukla negatif yüklü bulunan partiküllerin, elektrokimyasal olarak çözünen elektrotlar tarafından üretilen katyonlarla yük nötralizasyonunun sağlanması,
- son olarak da flok oluşumu,

şeklinde gerçekleşmektedir (Mollah ve diğ., 2004). Bu oluşumların dışında elektrokoagülasyon pilinde;

- atıksuda bulunan kirleticilerin katodik indirgenmesi,
- partiküllerin koagülasyonu,
- çözeltideki iyonların elektroforik göçü,
- elektrotlarda oluşan O<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> gazları sonucu koagüle olmuş partiküllerin elektroflotasyonu,
- metal iyonlarının katotta indirgenmesi,
- diğer elektrokimyasal ve kimyasal prosesler,

gibi fiziko-kimyasal prosesler de meydana gelebilmektedir (Mollah ve diğ., 2004).

#### 4.3.1. Elektrotlarda oluşan reaksiyonlar

Metal elektrotların yeterli miktarda çözünmesi için kullanılan elektrotların geniş yüzey alanına sahip olmaları gerekmektedir. M metali ile anot ve katottaki elektrokimyasal reaksiyonlar (bkz. Şekil 4.1);

anotta;



katotta;



şeklinde özetlenebilmektedir (Mollah ve diğ., 2004). Elektrolit çözeltisi proses sırasında meydana gelen elektron transferi görevini yürütmektedir. Elektrolitteki iyonların

hareketi ile elektrik iletilmektedir. Literatürde yer alan elektrokoagülasyon çalışmalarında NaCl yaygın olarak kullanılan bir elektrolit cinsidir. Sulu çözeltide NaCl sodyum ve klorür iyonları olarak iyonlaşmaktadır. Sistem çalıştırıldığında elektrik akımının hareketi ile meydana gelen ilk olaylardan biri hidrolizdir. Elektroliz sırasında su molekülü ana iyonlarına ayrılmaktadır. Aşağıda bahsedilen reaksiyonlardan da görülebileceği gibi söz konusu şartlar altında su molekülleri  $\text{Na}^+$  iyonlarına göre daha kolay indirgeneceklerdir. Bununla birlikte katotta meydana gelen redüksiyon reaksiyonları sonucu oluşan esas ürün suyun hidrolizi ile meydana gelen hidrojen gazıdır (Cora-Hernandez, 2002).



Bu koşullarda anotta ise;



su moleküllerinin ve klorürün oksitlenmesi gerçekleşmektedir. Genel olarak NaCl ve suyun bir elektrokoagülasyon prosesindeki reaksiyonu

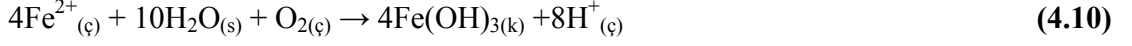


olarak gerçekleşmektedir.

Demir veya alüminyum elektrotların kullanımı sonucu  $\text{Fe}^{3+}_{(\text{e})}$  ve  $\text{Al}^{3+}_{(\text{e})}$  iyonlarını meydana getiren reaksiyonlar sonucu metal hidroksitleri, monomerik ve polimerik hidrosokompleksleri oluşmaktadır. Demirin çözünmesiyle  $\text{Fe}^{2+}$  iyonları oluşurken, katotta hidroksil ( $\text{OH}^-$ ) iyonları meydana gelmektedir. Demir anotlarda metal hidroksitlerin oluşumu için aşağıdaki iki mekanizma önerilmektedir (Mollah ve diğ., 2000).

Mekanizma 1 durumunda;

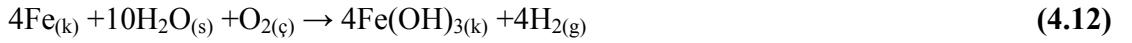
anotta,



reaksiyonlar katotta ise,



hidrojen gazı oluşumuyla meydana gelen toplam reaksiyon,



olarak yazılabilmektedir.

Mekanizma 2 durumunda ise;

anotta,



katotta,



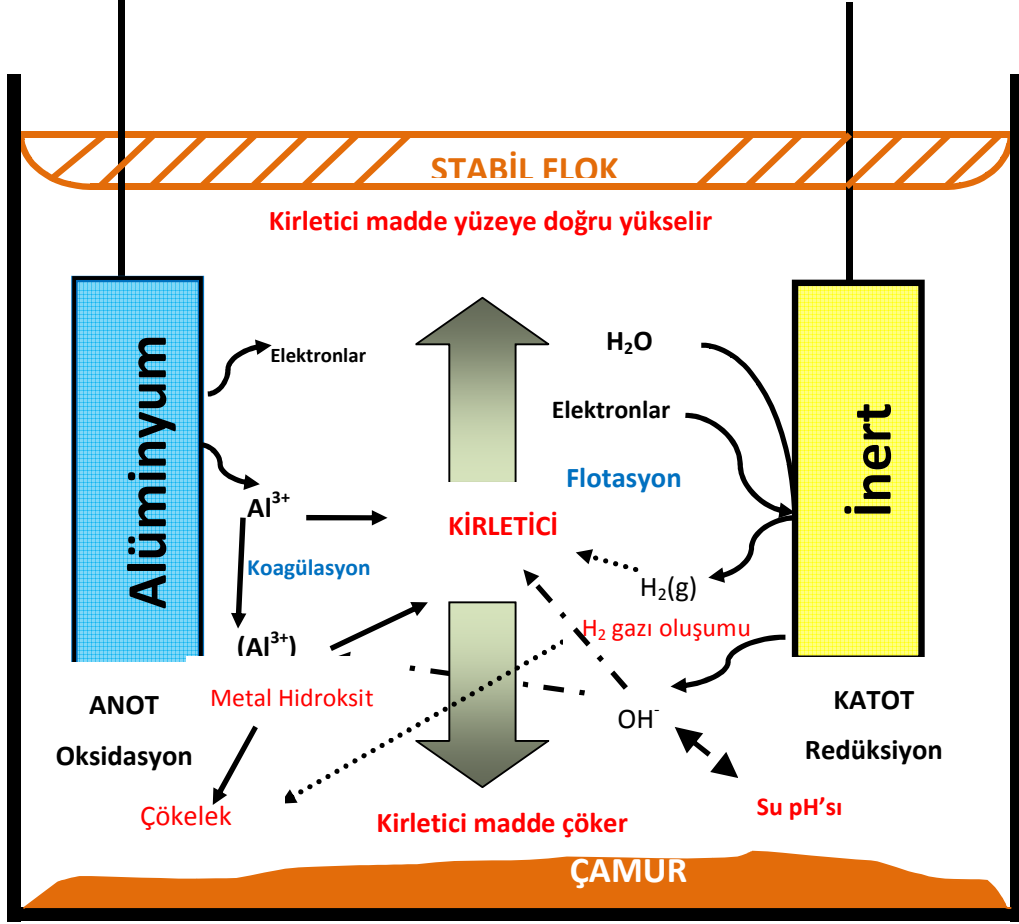
reaksiyon cereyan etmektedir. Bu mekanizma için toplam reaksiyon,



olarak verilmektedir. Elektrokoagülasyon prosesi sonucu oluşan demir hidroksit katısı atıksuda bulunan kirleticilerle elektrostatik etkileşime girerek kompleksler meydana getirmektedir. Çelik elektrotlar kullanıldığında reaksiyon sırasındaki pH'a bağlı olarak monomerik yapıda  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{OH})]^{4-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+}$  ve polimerik yapıda  $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+}$ ,  $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4]^{2+}$  kompleks bileşiklerini oluşturmaktadır (Şengil ve Özacar, 2006).



DC Akım Kaynağı



Şekil 4.1: Elektrokoagülasyon Ünitesinde Meydana Gelen Reaksiyonlar

#### 4.3.2. Elektrokoagülasyon yönteminin avantajları ve dezavantajları

Elektrokoagülasyon hem ekonomik hem de çevresel açıdan önemli bir potansiyele sahiptir. Yerinde üretilen metal hidroksitlerin mineral yüzeyine adsorplanma eğiliminin kimyasal olarak eklenen metal tuzlarına göre çok daha yüksek olması nedeniyle elektrokoagülasyon etkin bir arıtma teknolojisi olarak gündeme gelmektedir. Elektrokoagülasyon uygulamasının gerçekleştirildiği ekipmanlar (reaktörler) basit sistemler olup istenilen boyutta dizayn edilebilmektedir. Söz konusu reaktörlerin işletimi kolaydır. Başlangıç maliyeti ve işletme (bakım, onarım vb.) maliyetleri düşüktür.

Elektroliz sırasında üretilen gaz kabarcıkları flotasyonu hızlandırmaktadır. Elektrokoagülasyon uygulamasında en küçük yüklü partiküller bunların hareket etmesine neden olan elektrik alan sayesinde koagüle olma eğilimi gösterdiğinden bu arıtma yöntemi partiküllerin etkin bir şekilde giderimini mümkün kılmaktadır (Mollah ve diğ., 2004).

Elektrokoagülasyon prosesinin avantajlarının yanı sıra bazı dezavantajları da vardır. Kurban elektrotlar oksidasyon sonucu olarak çözünmektedir ve bu yüzden periyodik olarak değiştirilmelidir. Organik bileşik gideriminde atıksuda  $Cl^-$  iyonları bulunması durumunda bazı toksik klorlu organik bileşikler oluşabilmektedir. Hümik ve fülvik asit içeren atıksularda trihalometanların oluşumu gözlenebilmektedir. Atıksularda fenol, algal metabolik ve parçalanma ürünleri olması durumunda ise klor kötü tat ve kokulara sebep olabilmektedir. Katotta elektrokoagülasyon pilinin performansını olumsuz yönde etkileyecek bir geçirimsiz oksit tabakası oluşabilmektedir. Ayrıca elektrik maliyetinin yüksek olduğu yerlerde elektrokoagülasyon sisteminin işletme maliyeti de yüksek olacaktır (Mollah ve diğ., 2004).

### **4.3.3. Elektrokoagülasyona etki eden parametreler**

#### **4.3.3.1. Akım yoğunluğunun etkisi**

Elektrokoagülasyon sisteminde akım miktarı elektrotlardan çözünen  $Al^{3+}$  veya  $Fe^{2+}$  iyonlarının miktarını belirlemektedir. Alüminyum için elektrokimyasal eşdeğer kütle 335.6 mg/(A saat), demir için ise bu değer 1041 mg/(A saat)tir. Çok büyük akım değerleri kullanıldığında elektrik enerjisinin suyun ısıtılması için kullanılma olasılığı oldukça yüksektir. Daha önemlisi çok büyük akım yoğunluğu değeri verimde önemli bir düşüşe sebep olmaktadır. Elektrokoagülasyon sisteminin uzun süre bakım gerektirmeden kullanılabilmesi için akım yoğunluğu değerinin 2-2.5 mA/cm<sup>2</sup> arasında olması önerilmektedir. Akım yoğunluğu seçimi yüksek akım verimi sağlamak üzere pH, sıcaklık ve debi gibi diğer işletme parametreleri ile birlikte yapılmalıdır. Akım verimi alüminyum elektrot için % 120-140 iken demir elektrot için % 100 civarındadır. Alüminyumda akım veriminin %100'ün üzerinde olması özellikle ortamda  $Cl^-$  iyonları mevcut iken çukur korozyonu etkisi nedeniyledir. Akım verimi akım yoğunluğunun yanı sıra anyonların türüne de bağlıdır (Chen, 2004).

Arıtılan suyun kalitesi üretilen iyonların miktarına veya yük yüklemesine bağlıdır. Akım yoğunluğu ya da yük yüklemesi değerleri deneysel olarak bulunabilmektedir. Her deneysel çalışmada gerekli kritik bir yük yüklemesi değeri vardır. Yük yüklemesi kritik değere geldiğinde çıkış suyu kalitesi daha sonraki akım artışlarında önemli bir gelişme anlamına gelmektedir (Chen, 2004).

#### 4.3.3.2. Elektrolit konsantrasyonunun etkisi

Elektrokimyasal prosesler için çözeltinin iletkenliği önemli bir faktördür. Sentetik olarak hazırlanan çözeltilerin iletkenliği elektrolit çözeltisinin tipine ve konsantrasyonuna bağlıdır. Oldukça yüksek iletkenlik, yüksek çözünürlük, düşük klorür maliyeti ve aktif klorun güçlü oksitleme özellikleri nedeniyle elektrokimyasal proseslerde genellikle elektrolit olarak NaCl ilave edilmektedir (Kim ve diğ., 2002).

Klorür iyonlarının ortamda bulunan  $\text{HCO}_3^-$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  gibi iyonların olumsuz etkilerini önemli ölçüde azalttığı tespit edilmiştir. Karbonat ve sülfat iyonları  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{Mg}^{2+}$  iyonlarının çökmesine neden olarak elektrotların yüzeyinde geçirimsiz tabaka oluşturmaktadır. Oluşan bu tabaka elektrotlararası potansiyeli oldukça artırmakta ve akım veriminde düşüş gözlenmektedir. Su ortamında elektrokoagülasyon prosesinin etkin bir şekilde yürütülebilmesi için ortamda bulunan anyonların %20'sinin klorür iyonu olması önerilmektedir. Ayrıca NaCl ilavesi iletkenliği arttırdığı için güç tüketimini azaltmaktadır (Chen, 2004).

#### 4.3.3.3. pH'in etkisi

Su ve atıksu arıtımında elektrokoagülasyon uygulamasının gerçekleştirildiği pH değeri sistem verimi üzerinde önemli bir rol oynamaktadır. pH elektrokoagülasyon esnasında oluşan metal hidroksitlerin çözünürlüğünü belirleyici bir parametredir. Çok asidik ve çok bazik pH değerlerinde metal hidroksit çözünürlüklerinde belirgin artışlar meydana gelerek koagülasyona dayanan uygulamalarda yumak oluşumunda ciddi azalmalar söz konusu olmaktadır. Bu durumda sistem veriminde belirgin düşüölere neden olabilmektedir. Buna karşın ortamda elektrolit olarak NaCl bulunması durumunda;



reaksiyonları meydana gelmektedir (Chen, 2004). Bu reaksiyonlar uyarınca asidik pH'lar daha kuvvetli oksidan olan HOCl oluşumuna imkan tanımaktadır. Nötr yada hafif alkali pH'larda ise  $\text{OCl}^-$  hakim türdür. Buna karşın çok yüksek pH'larda ( $\text{pH} > 11$ )  $\text{OCl}_3^-$  ve  $\text{OCl}_4^-$  oluşumları nedeniyle oksidasyon gücünde önemli düşüşler meydana

gelebilmektedir. Alüminyum elektrotların akım verimlerinin asidik veya alkali koşullarda nötr koşullara göre daha yüksek olduğu bilinmektedir. Arıtma performansı kirleticinin yapısına bağlı olmakla birlikte en iyi kirletici giderme verimi pH 7 civarında elde edilmektedir. Güç tüketimi ise iletkenlikteki değişim nedeniyle nötr pH'larda daha yüksektir. İletkenliğin yüksek olduğu durumlarda ise pH etkisi önemli olmamaktadır (Chen, 2004).

#### **4.3.3.4. Sıcaklığın etkisi**

Su arıtımında alüminyum elektrot kullanıldığında akım veriminin başlangıçta sıcaklık ile arttığı, 60°C'de maksimum akım verimine ulaşılması ile artışın durduğu gözlenmiştir. 60°C'den sonraki sıcaklık artışları akım veriminde düşüşe neden olmaktadır. Sıcaklık ile akım veriminin artması elektrot yüzeyi üzerindeki alüminyum oksit tabakasının parçalanması sonucu aktivitenin artması nedeniyle gerçekleşmektedir. Sıcaklık çok yüksek iken elektrot yüzeyinde birikme eğilimi fazla olan flokların meydana gelmesi ile sonuçlanan gözenekli Al(OH)<sub>3</sub> oluşumu gerçekleşmektedir. Akım verimine benzer şekilde yağlı atıksuların artımı için güç tüketimi de 35°C'nin altında maksimum olmaktadır. Bu durum sıcaklığın akım verimi ve atıksuyun iletkenliği üzerindeki zıt etkileri ile açıklanmaktadır. Daha yüksek sıcaklık daha yüksek iletkenliğe neden olmakta ve dolayısıyla enerji tüketimi daha düşük olmaktadır (Chen, 2004).

#### **4.3.3.5. Elektrot malzemesinin etkisi**

Elektrokoagülasyonda kullanılan elektrot malzemeleri genellikle alüminyum, çelik, demir ve hurdadır. Demir elektrot, halojen organik bileşikleri oksitlemede test edilmiş bir yeteneğe sahiptir. Bunun yanında tekstil endüstrisinde ve tuz içeriği yüksek atıksularda başarılı kullanımı ve elektrooksidasyon için diğer anot malzemelerine kıyasla daha düşük maliyetli olması nedeniyle tercih edilen bir elektrot malzemesidir (Bejankiwar, 2005).

Alüminyum elektrotlar atıksu arıtımında Al<sup>3+</sup> iyonunun yüksek koagülasyon verimi nedeniyle tek başına veya demir elektrotlarla kombinasyon halinde uygulama alanı bulmaktadır. Suda önemli miktarda Ca<sup>2+</sup> ve Mg<sup>2+</sup> iyonları bulunuyor ise katot malzemesi olarak paslanmaz çelik kullanılması tavsiye edilmektedir (Chen, 2004).



#### 4.3.4. Elektrokimyasal arıtma uygulamaları

İlhan ve diğerleri (2007) yaptıkları çalışmada, alüminyum ve demir elektrotlar kullanarak elektrokoagülasyon yöntemiyle katı atık çöp sızıntı sularının arıtımını incelemişlerdir. Bu çalışmada elektrokoagülasyon yöntemindeki elektrot materyalinin, akım yoğunluğunun, pH'nın, arıtma maliyetinin, arıtma süresinin proses verimi üzerine etkileri, KOİ ve NH<sub>4</sub>-N giderimleri açısından değerlendirilmiştir. Aynı zamanda elektrokoagülasyon yöntemi kimyasal koagülasyon yöntemiyle de kıyaslanmıştır. Koagülasyonda Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>18H<sub>2</sub>O ve Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> kullanılmıştır ve her iki metal tipi içinde KOİ giderimi, çamur ve sülfat oluşumu incelenmiştir. Koagülasyon yönteminde demir kullanıldığı zaman 12800 mg/L seviyesinde olan başlangıç KOİ si % 22, elektrokoagülasyon yönteminde ise % 33 giderilmiştir. 32 mg/L olan sülfat 30 dakika temas süresi sonunda elektrokoagülasyon ile % 90 üzeri giderilirken, kimyasal koagülasyonda sülfat miktarı eklenen koagülandan dolayı artış göstermiştir. NH<sub>4</sub>-N'e ise demir kullanıldığında 2200 mg/L olan miktarın elektrokoagülasyon yöntemi ile ancak % 11 giderilmiştir. Alüminyum kullanıldığı zaman ise KOİ elektrokoagülasyon ile % 45, kimyasal koagülasyon ile %31 giderilmiştir. Sülfat gideriminde alüminyum elektrotta demir gibi davranmaktadır ve elektrokoagülasyon yönteminde % 90 üzeri giderim sağlandığı gözlenmiştir. NH<sub>4</sub>-N ise koagülasyonda alüminyum kullanıldığında giderim % 14'tür. Sonuç olarak çöp sızıntı sularının ön arıtımı için elektrokoagülasyon yönteminin, Al elektrot kullanıldığında uygulanabilir bir yöntem olduğu ortaya çıkarılmıştır (İlhan ve diğ., 2007).

Daneshvar ve diğerleri (2007), yaptıkları çalışmada monoazo sınıfından suda çözünebilen asidik bir boyar madde olan ve özellikle tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan C.I. Acid Yellow 23 boyar maddesi içeren örneklerinde elektrokoagülasyon yöntemi ile renk giderimine etki eden parametreleri ve spesifik enerji tüketimini incelemişlerdir. Bu çalışmada alüminyum ve demir elektrotlar anot olarak, çelik elektrot ise katot olarak kullanılmıştır. Elektrolit olarak NaCl, pH ayarı için de NaOH ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılmıştır. Öncelikle akım yoğunluğu, başlangıç boya konsantrasyonu, başlangıç pH'ı ve elektroliz süresi gibi işletme parametreleri optimize edilmiştir. Daha sonra iletkenlik, elektrotlararası mesafe ve elektrot geçiş alanının optimum şartlar altında spesifik elektrik tüketimine etkisi incelenmiştir. Akım yoğunluğu 2.5 mA/cm<sup>2</sup>

seviyesinde, renk giderimi % 20 iken, akım yoğunluğu  $12.5 \text{ mA/cm}^2$  seviyesine çıkarıldığında renk giderimi % 98 olmuştur. Bu sistem için optimum akım yoğunluğu  $11.25 \text{ mA/cm}^2$  olarak seçilmiştir. Ayrıca başlangıç boya konsantrasyonunun etkisine bakıldığında artan boya konsantrasyonlarıyla boya giderim verimi azalmaktadır. Yöntem 20-200 mg/L arası boya konsantrasyonlarında uygulanmıştır ve 5 dakikalık arıtma süresi için 50 mg/L boya konsantrasyonu optimum olarak belirlenmiştir. pH'nın etkisi incelendiğinde ise pH 5-9 arası renk giderim verimi sabit kalmıştır.  $\text{pH} < 2$  en düşük giderim gözlenirken,  $\text{pH} > 9$  dan sonra giderim verimi artmıştır. C.I. Acid Yellow 23 boyar maddesi için optimum pH 6 olarak belirlenmiştir. Elektrotlarda ise bu sistem için renk gideriminde demir elektrotların alüminyum elektrotlardan daha etkili olduğu gözlenmiştir. Al elektrotta akımın 16 kat daha artması ilave olarak ancak % 11 renk giderimi sağlayabilmiştir. Sonuç olarak 50 mg/L C.I. Acid Yellow 23 boya içeren çözeltilerde pH 6 da, 5 dakika arıtma süresince ve  $112.5 \text{ A/m}^2$  akım yoğunluğunda renk % 98 ve KOİ % 69 giderilebilmiştir. Elektrot geçiş alanı, iletkenlik ve elektrotlararası mesafe azaltıldığında, pilin voltajı ve spesifik enerji tüketimi azalmıştır (Daneshvar ve diğ., 2007).

Bir diğer çalışmada Heidman ve diğerleri (2007), demir elektrotlar kullanarak elektrokoagülasyon yönteminin Cr(VI) giderimindeki performansını incelemişlerdir. Bu çalışmada başlangıç metal konsantrasyonu (10-50 mg/L Cr), yük yükleri ve uygulanan akım gibi parametrelerin ve bunların proses verimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Deiyonize suda potasyum permanganat çözerek 5000 mg/L stok Cr(VI) çözeltisi hazırlamışlar ve bu stok çözeltilerden belirli seyreltmeler yapmışlardır. Yüksek akımlarda ( $0.1-0.3 \text{ mA/cm}^2$ ) krom konsantrasyonu yavaşça azalmış, diğer taraftan düşük akımlarda ( $0.005-0.01 \text{ mA/cm}^2$ ) 10 mg/L olan krom konsantrasyonu 45 dakika sonunda tamamen giderilmiştir. Yüksek akımlarda başlangıç konsantrasyonu yüksek giderim verimi sağlamış, düşük akımda başlangıç konsantrasyonu giderim verimini etkilememiştir. Yapılan çalışmada demir elektrot ile krom gideriminde 2 farklı mekanizma belirlenmiştir. Yüksek akımlarda Cr(VI) katotta direkt olarak indirgenmiş ve  $\text{Cr(OH)}_3$  olarak çökmüştür. Düşük akımlarda ise krom giderimi tamamen  $\text{Fe}^{2+}$  nın indirgenmesine bağlıdır. Sonuç olarak krom giderimi başlangıç konsantrasyonuna bağlı olduğu ve düşük

akımlarda endüstriyel atıksularda etkili ve uygulanabilir bir yöntem olduğu gösterilmiştir (Heidman ve diğ., 2007).

Pablo Canizares ve diğ. (2006) yaptıkları çalışmada yağ-su emülsiyonlarının kırılmasında elektrokoagülasyon yöntemi kullanılmıştır. Sentetik olarak hazırlanan yağlı suya (makine yağı ve çözünmüş yağ 50:50 oranında ilave edilerek hazırlanmıştır ve yağ içeriği 3000 mg/L dir) elektrot potansiyelini artırması için 3000 mg/L NaCl ilave edilmiştir. Bu çalışmada 1.6 mA/cm<sup>2</sup> akımda alüminyum elektrotlar kullanılarak başlıca parametrelerin (pH, elektrolit, elektriksel yük geçişi ve yağ içeriği) proses verimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Söz konusu çalışmada incelenen koşullarda pH'nın en önemli parametre olduğu ve pH 5-9 arasında KOİ gideriminin sağlanamadığı rapor edilmiştir. pH 5-9 aralığı dışında KOİ % 60-80 oranlarında giderilmiştir. Aynı zamanda elektriksel yük artışı KOİ giderimini de artırmıştır. Yağ içeriği ile KOİ giderim verimi arasında da ters bir ilişki olduğu saptanmıştır (Canizares ve diğ., 2006).

Chen-Lu Yang (2006), yürüttüğü çalışmada motor yağı ve endüstriyel deterjan kullanarak sentetik olarak hazırlanan yağlı su (1L musluk suyuna 1.0 g motor yağı ve 10 mL % 5 lik yaygın kullanılan bir endüstriyel deterjan ilave edilmiştir) numunesinde yağ giderimi için yerçekimi ile ayırma, santrifüj ile ayırma, flotasyon ve elektrokimyasal-koagülasyon arıtma uygulamalarına tabi tutulmuş ve yağ içeriğinin bulanıklıkla ilişkisi incelenen yöntemler için ortaya konmuştur. Demir elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyonda elektrot potansiyelini artırmak için 1.5 g/L NaCl eklenmiştir. Bu çalışmada yüzey aktif maddesinin, voltajın ve pH ın bulanıklık giderme verimi üzerine etkisi her yöntem için incelenmiştir. Sonuç olarak elektrokoagülasyon ile bulanıklık % 90 ve üzeri giderilmiştir ve diğ. yöntemlere göre bu yöntemin daha verimli olduğu arıtma süresini 60 kata kadar azalttığı ortaya çıkarılmıştır (Chen-Lu Yang, 2006).

Goa ve diğ. (2005), yaptıkları çalışmada Cr<sup>6+</sup> iyonunu Cr<sup>3+</sup> iyonuna indirgeyerek toplam Cr konsantrasyonunu 0.5 mg/L'nin altına düşürmek için monopolar düzende bağlanmış beş elektrotlu elektrokoagülasyon ve iki aşamalı elektroflotasyon proseslerini birlikte kullanmışlardır. Elektrokoagülasyon ünitesinde yük yüklemesinin, pH'ın, yüzey aktif maddelerin, hibrit elektrotların ve güç ihtiyacının sistem üzerindeki etkileri

incelenmiştir. Bu çalışmada  $Cr^{6+}$ 'nın  $Cr^{3+}$ 'e redüksiyonunun elektrokimyasal olarak oluşturulan  $Fe^{2+}$  sayesinde başarılı bir şekilde gerçekleştiği saptanmıştır.  $Cr^{6+}$  gideriminde  $Fe^{3+}$  ve  $Al^{3+}$  iyonlarının iyi koagülanlar olduğu ve oluşan çamurun elektroliz-elektroflotasyon sonucu oluşan gaz kabarcıklarıyla etkili biçimde yüzdürüldüğü belirlenmiştir. Sisteme yüzey aktif maddesi ilavesinin flotasyon verimini artırdığı rapor edilmiştir. Başlangıç  $Cr^{6+}$  konsantrasyonunun 10 mg/L, yük yüklemesinin 2.48 Faraday/m<sup>3</sup> su, pH'ın 5-8, güç ihtiyacının 1 kWh/m<sup>3</sup>'ten az ve iletkenliğin 1.5 mS/cm olduğu şartlarda, askıda katı madde miktarının 3 mg/L'nin altında ve toplam Cr'un ise 0.5 mg/L'den az olması nedeniyle Al-Fe elektrod sistemi ile yapılan elektrokoagülasyon uygulaması sonucunda çıkış suyunun deşarjdan önce bir filtrasyon işlemine ihtiyacı olmadığı belirtilmiştir (Goa ve diğ., 2005).

Chen ve diğerleri (1999), yaptıkları çalışmada yüksek yağ ve gres içeriği, değişken KOİ, BOİ<sub>5</sub> ve askıda katı madde konsantrasyonları ile karakterize edilen restoran atıksularının elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılabilirliğini araştırmışlardır. Bu çalışmada 5 restorandan 48 örnek alınmıştır. Bu örneklerde KOİ 292-3390 mg/L, BOİ<sub>5</sub> 58-1430 mg/L, yağ ve gres 120-172 mg/L ve askıda katı madde 20-246 mg/L arasında değişim göstermiştir. Alüminyum ve demir elektrot malzemeleri ile zamana karşı KOİ ve yağ ve gres giderimi incelendiği bu çalışmada giriş pH değeri, iletkenlik ve elektrik akım yoğunluğu kirlenme giderme verimini önemli bir şekilde etkilemezken yük yüklemesinin en önemli işletme değişkeni olduğu saptanmıştır. Söz konusu çalışmada atıksuyun karakterine bağlı olarak optimum yük yüklemesi 1.67-9.95 F/m<sup>3</sup> ve akım yoğunluğu 3.0-8.0 mA/cm<sup>2</sup> olarak belirlenmiştir. Ayrıca elektrokoagülasyon ile söz konusu atıksuların nötralize olabileceği ve denenen tüm atıksu örneklerinde % 94'ü aşan yağ ve gres giderme verimi elde edilebileceği sonuçlarına varılmıştır (Chen ve diğ., 1999).

Bir çalışmada ise elektrokoagülasyon yöntemiyle Azo boyası (Acid Red 14) içeren bir çözeltinin renk gideriminde elektrot bağlantı şekillerinin proses verimi üzerine etkisi araştırılmıştır (Daneshvar ve diğ., 2004). Akım yoğunluğu, elektroliz süresi, elektrotlararası mesafe ve çözeltinin pH'sı renk giderimini en çok etkileyen değişkenlerdir. Tek anot ve katodu olan basit bir elektrokimyasal pil sentetik olarak

hazırlanan numunede söz konusu değişkenlerin proses verimine etkileri incelenmiştir. Hazırlanan numunede KOİ 30 mg/L, boya konsantrasyonu 150 mg/L dir. pH 6-9 aralığında, 4 dakikada 8.0 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğuyla yürütölen deneyde % 93 renk ve % 85 KOİ giderimi sağlanmıştır. Bir diğer çalışmada seri ve paralel bağlı tek kutuplu elektrotlar ve çift kutuplu elektrotlar denenmiştir. Bu çalışmada birkaç elektrotlu elektrokoagölasyon yönteminin basit bir elektrokimyasal pilden çok daha etkili olduğu saptanmıştır. Aynı zamanda tek kutuplu elektrotların çift kutuplu elektrotlara göre daha yüksek bir verime sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca tek kutuplu elektrotlarda seri bağlantının paralel bağlantıdan daha etkin olduğu sonucuna da varılmıştır (Daneshvar ve diğ., 2004).

Alinsafi ve diğerleri (2005), reaktif mavi boyar madde içeren tekstil atıksularının elektrokoagölasyon ile arıtımında, akım yoğunluğu, elektroliz süresi ve başlangıç pH'sı gibi işletme parametrelerinin arıtma verimi üzerine etkilerini incelemişlerdir. Bu çalışmada yapılan deneyler ile biyolojik olarak ayrıştırılabilirlikte bir artış gözlenmiş, KOİ ve renk giderim veriminin ise numunenin yapısına bağlı olduğu saptanmıştır. Optimum elektroliz süresi ve akım yoğunluğunda % 90–95 arasında renk ve % 30–36 arasında KOİ giderimi elde edilmiştir. Sonuç olarak, elektrokoagölasyonun, reaktif boya içeren tekstil atıksularında (pH 7-10) renk ve toplam organik karbon gideriminde oldukça etkin bir proses olduğu görölmüştür (Alinsafi ve diğ., 2005).

Muruganathan ve diğerleri (2004), deri endüstrisi sepileme atıksularının elektroflotasyon prosesi ile arıtımını incelemişlerdir. Akım yoğunluğu ve elektrot malzemesinin; askıda katı madde, krom, sülfat ve KOİ giderim verimi üzerine etkisini araştırmışlardır. Bu çalışmada alüminyum ve demir gibi çözünür anotların grafit ve titanyum gibi kararlı elektrotlara göre askıda katı madde gideriminde daha etkili olduğunu belirtilmiştir. 3000 mg/L olan askıda katı maddeyi alüminyum ve demir elektrotlar % 90 üzeri giderirken, grafit 14, titanyum ise % 51 seviyesinde giderebilmiştir. KOİ ise alüminyum ve demir elektrotlarla % 50 üzeri giderilirken bu değerin grafitte % 12 ve titanyumda % 31 olduğu gözlenmiştir. Elektroflotasyonun patojenik bakteri ve renk gideriminde daha etkili olduğu gösterilmiştir. Ayrıca elektrolitik olarak oluşturulan hava kabarcıkları ile gerçekleştirilen askıda katı

maddelerin flotasyonunun kinetiği üzerindeki çalışmalar giderim mekanizmasının birinci derece hız kinetiğine uyduğunu göstermişlerdir (Muruganathan ve diğ., 2004).

Gürses ve diğ. (2002), tekstil boyar maddeleri içeren atık örneğinde elektrokoagülasyon yöntemi ile renk giderimi üzerine yaptıkları bu çalışmada akım yoğunluğu, pil voltajı, karıştırma hızı ve elektroliz süresi gibi değişkenlerin renk giderim verimine etkisini araştırmışlardır. Ayrıca MINITAB yazılımını kullanarak istatistiksel hesaplamalar yapmışlar ve elektrod tipi ve boya tipinin renk giderme prosesi üzerindeki etkisini görebilmek amacıyla da, renk giderme verimi yüksek olan veriler için deneylerini tekrarlamışlardır. Sonuçlara göre, pil voltajı, akım yoğunluğu ve elektroliz süresi arttığında renk giderme veriminin de arttığı belirtilmiştir. Ayrıca akım yoğunluğu, elektroliz süresi ve boya tipinin elektrokoagülasyon prosesi üzerindeki etkisi ise hidroliz türlerinin anot–katot mesafesine ve elektroliz süresine bağlılığı ile açıklanmıştır. Burada boyaların adsorplanma özelliklerinin farklı olması da önemlidir (Gürses ve diğ., 2002).

Bir diğ. çalışmada Kobya ve diğ. (2003), bir tekstil endüstrisi atıksu örneğinin demir ve alüminyum elektrotlar kullanarak arıtımını incelemişlerdir. Bu çalışmada iletkenlik, pH, akım yoğunluğu ve arıtma süresinin; KOİ ve bulanıklık giderim verimi üzerine etkisini araştırmışlardır. Bu çalışmada demir ve alüminyum elektrotlar kurban elektrot olarak kullanıldığında prosesin pH'a bağlı olduğunu göstermişlerdir. Asidik ortamda ( $\text{pH} < 6$ ), alüminyum elektrot ile 3422 mg/L olan KOİ % 61-65 ve 5700 NTU olan bulanıklık % 98 üzeri giderilmiştir ve bu değerler demir elektrodun veriminden daha yüksektir. Demir için ise nötr ve alkali ortamın daha etkili olduğu sonucuna varmışlardır. Aynı bulanıklık ve KOİ giderimi verimi ve 10 dakika bir arıtma süresinde alüminyum elektrot için  $15.0 \text{ mA/cm}^2$  akım yoğunluğuna ihtiyaç varken demir elektrot için bu değer  $8.0\text{-}10.0 \text{ mA/cm}^2$  dir. Ayrıca bu çalışmada genellikle alüminyum için daha düşük olan giderilen kg KOİ başına elektrik tüketiminin (kW/saat) demir için daha düşük olduğunu belirlemişlerdir (Kobya ve diğ., 2003).

Lin ve diğ. (1998), tuzlu suların elektrokimyasal yöntemle arıtılması amacıyla yürüttükleri çalışmalarında; atıksu iletkenliği, sıcaklık, pH, akım yoğunluğu ve giriş fenol konsantrasyonu gibi işletme parametrelerinin arıtma verimi üzerine etkileri incelemişlerdir. Dökme demir elektrotların kullanıldığı bu çalışmada, tuzlu atıksuların

elektrokimyasal arıtma için yeterli iletkenliğe sahip olduğu ve uygun bir akım girişi ile yöntemin tuzlu atıksuların arıtılmasında yaygın olarak kullanılan biyolojik yöntemlerle kıyaslanabilir bir KOİ giderimi sağladığını belirlemişlerdir. % 0.5 tuzluluk için 1000 mg/L olan KOİ % 34, % 3.5 tuzluluk için %74 giderilebilmiştir. Aynı zamanda sisteme yapılan hidrojen peroksit ilavesinin KOİ giderimi ve flokların çöktürülmesini kolaylaştırdığını belirlemişlerdir. 60 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edildiğinde tuzluluk % 0.5 iken KOİ % 71, tuzluluk % 3.5 iken KOİ % 94 giderilmiştir. Ayrıca düşük pH değerlerinde (pH 3) KOİ gideriminin daha fazla olduğu gözlenmiştir (Lin ve diğ., 1998).

Bir içki fabrikası atıksularının grafit anod ve katodlar kullanarak elektrokimyasal olarak arıtımını incelendiği bir başka çalışmada Manisankar ve diğerleri (2004), pH, akım yoğunluğu ve yardımcı elektrolitlerin (NaCl, NaF ve NaBr) etkisini incelemişlerdir. Her bir elektrolitten 4 g/L alınarak pH 2, 5, 7, 13.5 ve akım yoğunluğu 10.0, 20.0, 30.0, 40.0, 50.0, 60.0 mA/cm<sup>2</sup> şartları için incelemeler yapmışlardır. Bu çalışmada kullanılan atıksularda BOİ 40000-50000 mg/L, KOİ 90000-100000 mg/L aralığındadır. NaCl'nin atıksuda bulunan organiklerin parçalanmasında en etkili olduğunu göstermişlerdir. NaCl nin varlığında KOİ % 85, BOİ % 93 giderilmiştir. NaBr de KOİ maksimum % 70 ve BOİ % 83, NaF de ise KOİ maksimum % 69, BOİ % 79 giderilebilmiştir. Bu çalışmada rengin tamamen giderilebildiğini ve maksimum KOİ, BOİ ve renk gideriminin en yüksek akım yoğunluğunda sağlandığını gözlemlemişlerdir (Manisankar ve diğ., 2004).

Subbaiah ve diğerleri (2002), nikelin elektrokimyasal arıtma ile hidroksit olarak çöktürmesini anot olarak titanyum substratı, katot olarak paslanmaz çelik plakası kullanarak incelemişlerdir. Bu çalışmada başlangıç nikel konsantrasyonu 40 g/L, akım şiddeti 20 mA/cm<sup>2</sup>, sıcaklık 30 °C, HNO<sub>3</sub> konsantrasyonu 28.4 g/L, enerji ihtiyacı 3.43 kWsa/kg olan şartlarda başlangıç nikel ve nitrat iyonları konsantrasyonlarının, pH'ın, akım şiddetinin ve sıcaklığın metal giderimi üzerine etkilerini araştırmışlardır. Deneysel sonucu nikel konsantrasyonunun artmasıyla (10-40 g/L Ni<sup>2+</sup>) hidroksit çöktürmesinin, akım veriminin ve bileşiğin çarpışma şiddetinin azaldığını, nitrat iyonları olmadığında nikel hidroksit çöktürmesi olmadığını, akım şiddetinin artmasıyla akım veriminin ve çarpışma şiddetinin azaldığını, ancak nikel hidroksitlerin partikül büyüklüğünün arttığını, sıcaklığın artmasıyla, nikel hidroksitlerin çöktürme akım veriminin azaldığını

ve nikel hidroksitlerin deşarj kapasitesinin 200 mAh/g olduğunu rapor etmişlerdir (Subbaiah ve diğ.,2002) .

Gyliene ve diğ.leri (2004), yaptıkları çalışmada EDTA ile kompleks olarak bağı Cu(II), Ni(II), Zn(II), Co(II), Cd(II), Ca(II), ve Mn(II) içeren çözeltilerden EDTA geri kazanımını incelemişlerdir. Etilendiamintetraasetat (EDTA) endüstride oldukça sık kullanım yeri olan metallerle şelat yapıcı bir liganttır. Bu çalışmada EDTA ile kompleks yapan metal iyonlarının Cu(II) ile yer değıştirmesi ve zayıf asidik çözeltide Cu(II) girişi ile çözünmeyen  $Cu_2 EDTA.4H_2 O$  bileşiğı oluşturulması metodunu uygulamışlardır.  $Cu_2 EDTA.4H_2 O$  bileşiğinin çözünmesi sonucu bakır, elektroliz yöntemi ile giderilmiştir. Üç bölmeli cam elektroliz hücresinde iki adet Pt teli anot ve bakır kağıdı ( $50 cm^2$ ) katot elektrodu olarak kullanılmıştır. Deneylede katot çözeltisi olarak asidik, alkali ve nötr çözeltiler denenmiş ve en iyi sonuçlara asidik çözeltide elektroliz ile ulaşılmıştır. 20mmol/L metal-EDTA, 50 mmol/L  $CuSO_4$  başlangıç konsantrasyonu olan asidik koşullarda yürütölen elektroliz sonucunda geri kazanımı yapılan çökeltinin içeriğinde %95.9 EDTA ve %0.01 Cu(II) olduğı görölmüştür. Bu çalışmada elektroliz yöntemi ile anot üzerinde ligand ve katot üzerinde metal geri kazanımının etkin bir uygulama olduğı gösterilmiştir (Gyliene ve diğ., 2004).

Cameselle ve diğ.leri (2005), yaptıkları çalışmada tekstil endüstrisinde kullanılan indigo boyar maddelerden kaynaklanan rengin elektrokimyasal prosesle giderilmesinde elektrolit çeşidi ve konsantrasyonu, boya konsantrasyonu ve enerji tüketimi gibi farklı işletme koşullarının proses verimine etkisini incelemişlerdir. Eklenen elektrolitlerden özellikle halojen içeren tuzların, prosesin verimini artırdığını belirlemişlerdir. Deneysel çalışmalar grafit elektrot kullanılan bölünmemiş bir elektrokimyasal pil üzerinde yoğunlaştırılmıştır ve bu sistemin renk giderimi için oldukça uygun olduğı görölmüştür. Deneysel çalışmalarda halojenli tuzlar içerisinde en iyi sonuçlar sodyum klorürle elde edilmiş ve yüksek giderme verimi elde edebilmek için NaCl konsantrasyonunun ve belirli boya konsantrasyonları için gerekli arıtma zamanının en önemli değışkenler olduğı saptanmıştır. Optimize edilmiş koşullarda çalışmanın ölçeğini 201 pile büyötmüşlerdir ve elektrokimyasal arıtmanın işletme problemi yaratmadan yüksek



verimle renk giderimi için uygulanabilir bir yöntem olduğu sonucuna varmışlardır (Cameselle ve diğ., 2005).

Moreno-Casilas ve diğ. (2007), elektrokoagülasyon yöntemi ile KOİ giderimini incelemişlerdir. Bu çalışmada aynı firmanın ürettiği 3 farklı elektrokoagülasyon ünitesinin her birinde demir elektrot kullanarak çalışmışlardır. Yapılan analizler sonucu KOİ gideriminin negatif değerlerden % 90 lara kadar değiştiğini gözlemişlerdir. Negatif KOİ giderme verimlerinin elde edilme nedeni EDTA gibi bileşiklerin demir iyonları ile çözünen bileşikler oluşturularak KOİ miktarının artmasına sebep olmalarıdır ya da glikoz, laktoz, izopropil alkol ve fenol gibi bileşiklerin Fe iyonları ile reaksiyona girmeyerek hiç giderim olmamasına neden olmalarıdır. Sodyum asetat ve benzeri tuzların varlığı çok az giderim olmasına sebep olmuştur. Bu çalışmada yağ-gres, AKM, bulanıklık, fekal koliform elektrokoagülasyon yöntemi ile etkin şekilde giderilebilmiştir. KOİ giderimindeki bu çeşitliğin; pH 7.5 in üzerinde demir elektrotlar daha iyi çözünür ve oluşan floklar daha verimli oluşuna, Fe(II) ve Fe(III) ile oluşan bileşiklerin reaktifliğine, oluşan bileşiklerin çözünürlüğüne, bitiş pH değerine ve elektrot materyaline bağlı olduğunu açıklamışlardır (Moreno-Casilas ve diğ., 2007).

Eyvaz ve diğ. (2006), tekstil endüstrisi atıksularının elektrokoagülasyon ile arıtımını teknik ve ekonomik açıdan değerlendirmişlerdir. Bu çalışmada, demir ve alüminyum elektrotlar tek kutuplu paralel (MP-P), tek kutuplu seri (MP-S) ve çift kutuplu seri (BP-S) bağlantı şekli ile kullanılmıştır. KOİ ve bulanıklık giderimleri dikkate alınmıştır. Kullanılan atıksuda KOİ 2031 mg/L, bulanıklık 671 NTU dur. 30 A/m<sup>2</sup> ve 15 dakika sabit şartlarıyla deneyler gerçekleştirilmiştir. KOİ gideriminde her iki elektrot materyalinde asidik ortamın (pH 5) daha uygun olduğu, demir elektrot için çift kutuplu seri bağlı bağlantı şeklinin etkili olduğu, alüminyum elektrotlarda ise her üç bağlantı şekli için birbirine yakın sonuçlar elde edildiği gözlenmiştir. Bulanıklık gideriminde, optimum pH'nın elektrot materyaline bağlı olduğu, alüminyum elektrotlar için asidik ortamın (pH 5), demir elektrotlar için ise nötral ortamın (pH 7) daha uygun olduğu tespit edilmiştir. Demir elektrot kullanıldığında BP-S bağlı sistemde pH 5'te yaklaşık % 70 KOİ giderimi sağlanmıştır ancak MP-S çalışıldığında yüksek pH'larda daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. pH 6-7 değerlerinde en yüksek KOİ giderimi % 90'la MP-S bağlı sistemde sağlanmıştır. Alüminyum elektrotta ise pH 5'te BP-S sistemle % 90 üzeri

bulanıklık giderilmiştir. Genel olarak bakıldığında alüminyum elektrotla çalışıldığında 3 bağlantı türünde de KOİ ve bulanıklıktaki en iyi giderim pH 5'te gözlenmiştir. Aynı zamanda yüksek giderim verimlerine yüksek akım yoğunluklarında ulaşıldığı tespit edilmiştir. Ekonomik analiz yaparak bir tekstil fabrikasının atıksuyunun elektrokoagülasyon ile arıtılmasının işletme giderlerini hesaplamışlardır. Sonuç olarak bu çalışmada elektrokoagülasyon prosesinin kimyasal koagülasyona göre daha az materyal tüketen, daha az çamur üreten, daha hızlı ve daha ekonomik bir proses olduğunu belirlemişlerdir (Eyvaz ve diğ., 2006).

Elektrokoagülasyon yöntemi ile kağıt endüstrisi atıksularında bazı inorganik bileşiklerin giderilmesi ile ilgili yapılan çalışmada Uğurlu (2004), amonyum, nitrit ve nitratın giderim verimini, farklı akım yoğunluklarında, farklı elektrot ve elektroliz sürelerinde incelemiştir. Yapılan bu çalışmada giderim veriminin, elektroliz süresi, elektrot tipi ve uygulanan akıma bağlı olarak değişim gösterdiği tespit edilmiştir. Kullanılan atıksuda amonyum 9.88 mg/L, nitrit 0.213 mg/L, nitrat 0.1828 mg/L, BOİ 25.5 mg/L ve KOİ 426 mg/L dir. Alüminyum ve demir elektrotların kullanıldığı bu çalışmada, 12 V ve 77.13 mA akım yoğunluklarında gerçekleştirilen deneylerde her iki elektrot türü için 2 dakikanın yeterli olduğu gözlenmiştir. Amonyum gideriminde her iki elektrotta benzer giderim verimi (%60) sağlanmıştır fakat 2 dakikadan sonra giderim verimindeki artış hızı yavaşlamaktadır. 7.5 dakikalık işletme süresi sonunda % 80 verime ulaşılabilmiştir. Nitrit giderimi ise benzer şekilde her iki elektrot için 2 dakika hızla arttıktan sonra sabit kalmaktadır. 2 dakika sonunda % 80'lik bir giderim verimine ulaşılmıştır. Demir elektrot kullanıldığı zaman artan süreyle nitrat giderim artmıştır. Ancak alüminyum elektrot kullanıldığında 6 dakika sonunda % 70 giderim sağlanmıştır. Ayrıca KOİ ve BOİ giderim verimi değerlerinde daha iyi sonuçlar elde edebilmek için sürenin biraz daha artırılması gerektiği sonucuna varmışlardır (Uğurlu, 2004).

Lai ve Lin (2003), çalışmalarında Cu-CMP atıksuyunu alüminyum ve demir elektrotların dört farklı şekilde düzenlenmesiyle sürekli akımla beslenen reaktörde elektrokoagülasyon ile arıtımını ve oluşan çamurun dondurma/çözme yöntemi ile susuzlaştırma işlemine uygunluğunu araştırmışlardır. 20°C sıcaklıkta, 30 V potansiyelde, başlangıç  $Cu^{2+}$  konsantrasyonu 83 mg/L, bulanıklık 180 NTU, KOİ 290

mg/L olan ve DC güç kaynağı kullanılan çalışma koşullarında Al/Fe (anot/katot) elektrot düzenlemesi ile % 96 bulanıklık, % 99 bakır ve % 88.7 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Yürütülen bu çalışma ile CMP atıksuyundaki iyi okside olmuş partiküllerin, bakır iyonlarının ve KOİ'nin söz konusu yöntemle etkin biçimde giderildiği gösterilmiştir. Dondurma/çözme uygulamasının çamur hacmini azalttığı, elektrokoagülasyon prosesindeki partikül boyutunu ve toplam katıları artırdığı rapor edilmiştir. Ayrıca alüminyum elektrodun demire göre bulanıklığı daha iyi giderdiği ve çamur analizi testlerinde daha az ısıtma ihtiyacı olduğu bulunmuştur (Lai ve Lin 2003).

Bir başka çalışmada Kobya ve diğerleri (2007), atık metal kesme akımlarının elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtımını incelemişlerdir. Bu çalışmada, yüksek KOİ ve TOK konsantrasyonuna sahip olan atık metal kesme atıksularının arıtımında alüminyum ve demir elektrotlar kullanmışlardır. pH, akım yoğunluğu ve arıtma süresi gibi operasyon parametrelerinin elektrokoagülasyon proses verimi üzerine etkilerini araştırmışlardır. 17312 mg/L KOİ ve 3155 mg/L TOK a sahip olan numune üzerinde alüminyum ve demir elektrotlarla yöntemi uygulamışlardır. pH'nın etkisi, demir elektrot kullanıldığında KOİ giderim veriminin artan pH ile arttığı, alüminyum elektrotta pH 7'den sonra giderim veriminin % 90'dan % 80'e indiği gözlenmiştir. TOK gideriminde ise demir ve alüminyum elektrotların benzer özellik gösterdiği ve artan pH ile giderim veriminin arttığı rapor edilmiştir. Ancak aynı pH (pH 8) değerinde demir elektrot (% 83) ile alüminyum elektrotlardan (% 77) daha yüksek giderim verimi sağlanmıştır. Akım yoğunluğunda, pH'ya benzer şekilde demir elektrotların daha etkili olduğu gözlenmiştir. Alüminyum elektrotta 2.0-6.0 mA/cm<sup>2</sup> arası akım artırıldığında KOİ giderimi % 79'dan % 90'a çıkarken, demir elektrotta % 65'ten % 92'ye çıkmıştır. TOK gideriminde de aynı şartlarda verim alüminyum elektrotta % 77'den % 78'e, demir elektrotta ise % 78'den % 82 ye çıkmıştır. Bir diğer parametre olan arıtma süresi incelendiğinde artan süre ile her iki elektrot tipinde de 25 dakika sonunda yaklaşık % 93 KOİ giderimi sağlanmıştır. TOK giderimine bakıldığında ise her iki elektrotta da ilk 15 dakika sonunda % 77'ye ulaşılmıştır. 25 dakika da ise Fe ile % 80, Al ile % 79 giderime ulaşılmıştır. Yapılan bu incelemeler sonucu demir elektrot için optimum pH 7, akım yoğunluğu 6.0 mA/cm<sup>2</sup> ve arıtma süresi 25 dakika belirlenmiştir. Aynı şekilde alüminyum elektrot için optimum pH 5, akım yoğunluğu 6.0 mA/cm<sup>2</sup> ve arıtma süresi

25 dakika olarak belirlenmiştir. Son olarak ekonomik analiz yapılmıştır ve optimum şartlar altında demir elektrotta  $m^3$  atıksu artıma maliyeti 0.497 \$ iken bu değer alüminyum elektrotta 0.768 \$ olduğu hesaplanmıştır. Sonuç olarak bütün yapılan analizler sonucunda bu atıksu türü için demir elektrotların daha verimli ve daha ekonomik olduğu anlaşılmıştır (Koby ve diğ., 2007).

Yaptıkları bir diğer çalışmada Koby ve diğerleri (2007), tekstil endüstrisi atıksularında elektrokoagülasyon yöntemini elektrotların farklı bağlantı şekillerine göre incelemişlerdir. Bu çalışmada alüminyum ve demir elektrotları tek kutuplu seri (MP-S), tek kutuplu paralel (MP-P) ve çift kutuplu seri (BP-S) olarak bağlanmış olarak kullanmışlardır. KOİ ve bulanıklık giderimlerini prosesin performans kriterleri olarak seçmişlerdir. Çalışılan atıksuda KOİ 2031 mg/L ve bulanıklık 671 NTU dur. Demir elektrot için MP-P, alüminyum elektrot için ise MP-S bağlantı şekillerinin en iyi sonucu verdiğini belirlemişlerdir. Yüksek KOİ giderimi için her iki elektrotta da asidik ortamın (pH 5) daha etkili olduğu gözlenmiştir. Alüminyum elektrot ile pH 5'te % 63 KOİ giderimi sağlanırken artan pH ile bu oran düşmüştür ve pH 10'da % 20 giderim sağlanabilmiştir. Bulanıklık gideriminde ise pH 5 te alüminyum elektrot ile % 90 verim elde edilirken demir elektrotta aynı giderim verimi ancak pH 6-7 seviyelerinde gözlenmiştir. Daha sonra ekonomik olarak prosesin değerlendirmesini yapmışlardır. Sonuçlara göre her iki elektrot tipinde en etkili ve ekonomik olan sistemin MP-P bağlı çalışan sistem olduğu anlaşılmıştır. KOİ ve bulanıklık gideriminde alüminyum ve demir elektrotlarda benzer giderim verimlerine ulaşılmıştır ancak daha ekonomik olduğu için demir elektrot kullanımı seçilmiştir. Son olarak yöntemin kimyasal koagülasyonla karşılaştırılmasını yapmışlardır. Benzer KOİ ve bulanıklık seviyelerine ulaşabilmek için yapılan her iki yöntemin maliyet analizinde elektrokoagülasyon yönteminin daha ekonomik olduğu ortaya çıkarılmıştır. İki yöntemi karşılaştırmak için yapılan çalışmada kimyasal koagülasyon için  $FeCl_3$  kullanılmıştır. Elektrokoagülasyonda ise demir elektrotlar MP-P olarak bağlanmıştır ve  $30 A/m^2$  de 15 dakika süre ile arıtım yapılmıştır. Elektrokoagülasyonda  $m^3$  su başına maliyet 0.245 \$ dır ve kimyasal koagülasyonda maliyet bu değer 3.2 katı yani 0.784 \$ olarak hesaplanmıştır (Koby ve diğ., 2007).

Bensadok ve diğerleri (2007), yaptıkları çalışmada konsantre yağ-su emülsiyonlarının membran prosesle arıtmadan önce elektrokoagülasyon yöntemi ile ön arıtılabilirliğini

incelemiştirler. Yağ su emülsiyonu sentetik olarak B22 mineral kesim yağı ile distile suyu karıştırılarak % 2-4 ve 6'lık numuneler hazırlamışlardır. Elektrokoagülasyon prosesi KOİ, bulanıklık ve pH ölçülerek sürekli sistemde geri döngülü olarak çalıştırılmıştır. Alüminyum elektrotların kullanıldığı bu çalışmada, başlangıç pH'ı, akım yoğunluğu, yağ konsantrasyonu ve geri döngü oranı gibi temel operasyon parametrelerinin demülsifikasyon üzerine etkileri incelenmiştir. Bu atıksularda proses iki aşama göstermektedir; birinci aşama 'reaktif' faz dır. Burada KOİ ve bulanıklık giderimi elektrolizle artmıştır. 'Sabit faz' da ise ilave alüminyum çözünmesi kirlilik giderimine etki etmiştir. Yağ konsantrasyonunun etkisine bakıldığında % 2 lik emülsiyonda 10.0 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu, pH 7, akış hızı 5.33\*10<sup>-3</sup> ve 35 dakika arıtım süresi sonunda KOİ 60282 mg/L den 1475 mg/L ye, bulanıklık ise 26400 NTU dan 507 NTU ya düşmüştür. Ancak diğer yağ konsantrasyonlarına bakıldığında benzer giderimleri elde edebilmek için arıtma süresinin 1 saatin üstüne çıkması gerekmiştir. Akım yoğunluğunun etkisi incelendiğinde % 4 lük emülsiyonda 20.0 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda 40 dakika sonunda KOİ % 100 giderilmiştir. 15.0 mA/cm<sup>2</sup> de bu değer % 70, 10.0 mA/cm<sup>2</sup> de ise % 50 dir. Bulanıklık gideriminde ise 20.0 mA/cm<sup>2</sup> de % 80, 15.0 mA/cm<sup>2</sup> de % 55 ve 10.0 mA/cm<sup>2</sup> de % 40 giderim sağlanmıştır. Sonuçlara göre; artan akım yoğunluğuyla arıtma verimi artmıştır ancak artan yağ konsantrasyonu ile bu verim azalmıştır. Bu arıtma verimlerine rağmen ulaşılan değerler standartların altında kalmıştır. Sonuç olarak bu çalışmada bu yöntemin söz konusu atıksular için ön arıtma olarak uygun olduğu rapor edilmiştir (Bensadok ve diğ., 2007).

Bir başka çalışmada Heidman ve diğerleri (2007), alüminyum elektrotlar kullanarak elektrokoagülasyon yöntemiyle çözeltilerden ağır metal ( Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> ) giderimini incelemiştirler. Başlangıç metal konsantrasyonu, bulunan metal sayısı, yük yükleri ve akım yoğunluğu gibi parametrelerin prosese etkilerini araştırmışlardır. Başlangıç konsantrasyonu 50-5000 mg/L'ye kadar olan Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve Ag<sup>+</sup> giderim verimini etkilememiştir. Cr'da ise yüksek başlangıç konsantrasyonunda yüksek giderim sağlanmıştır. Akım yoğunluğu arttırmak prosesi hızlandırmamıştır fakat daha az etkili hale getirmiştir. Benzer koşullar altında Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> ve Ni<sup>2+</sup> benzer giderim oranlarıyla giderilmişlerdir. Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve Ag<sup>+</sup> iyonları hidrolize olup hidroksitleri şeklinde çöktürülmüşlerdir ancak Cr(VI) önce katotta Cr<sup>3+</sup> e indirgenmiştir ve daha sonra

hidroksiti şeklinde çöktürülmüştür. 5000 mg/L Cr(VI), Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> ve Ni<sup>2+</sup> ve 1000 mg/L Ag<sup>+</sup> stok çözeltilerinden belirli seyreltmelerde numuneler hazırlanmıştır. Koagülasyon süresinin etkilerini incelemek için farklı başlangıç konsantrasyonlarına sahip tek tür metal içeren atıksularla çalışılmıştır. 5 farklı metal için 3 farklı başlangıç konsantrasyonu seçilmiştir. Akım 0.1 mA ve akım yoğunluğu 3.3 mA/cm<sup>2</sup> seçilmiştir. Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> ve Ni<sup>2+</sup> konsantrasyonları zamanla lineer olarak azalmıştır. 1200 mL içinde 50, 100 ve 250 mg/L olan bu metaller sırasıyla 5, 10 ve 15 dakika süreyle arıtılmışlardır ve neredeyse tamamen (>% 95) giderilmişlerdir. Elektrokoagülasyonun ilk aşamasında pH başlangıç değeri olan 5-6 dan aşağı düşmüştür. Metaller tamamen giderildiğinde ise pH hızla 10 civarına yükselmiştir. Benzer şekilde gümüş konsantrasyonu da zamanla lineer olarak azalmıştır ancak bu yöntemin gümüş gideriminde Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> ve Ni<sup>2+</sup> e göre daha az etkin olduğu gözlenmiştir. Çünkü hızlı pH artışı her Ag<sup>+</sup> iyonuna sadece bir OH<sup>-</sup> iyonu bağlanmasına sebep olmaktadır. Cr(VI)'da ise konsantrasyon zamanla lineer olarak azalmamıştır. pH ilk birkaç dakikada 9-10'a çıkmıştır ve Cr(VI)/Cr(t) oranı zamanla azalmıştır. Başlangıçta 10 mg/L olan Cr konsantrasyonunda bu oran 1.0 iken 15 dakika sonra 0.91, 30 dakika sonra 0.87 olmuştur. Çünkü Cr(VI) hidroksiti olarak çökmeden önce Cr<sup>3+</sup>'e indirgenmiştir. Sonuç olarak Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve Ag<sup>+</sup> nin hidroksitleri şeklinde giderilebileceği fakat giderim veriminin başlangıç konsantrasyonundan bağımsız olduğu, Cr giderim veriminin ise başlangıç konsantrasyonuna bağlı olduğu ortaya çıkarılmıştır (Heidman ve diğ., 2007).

Bir başka çalışmada sınıtine sularının elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtımı incelenmiştir (Asselin ve diğ., 2007). Bu çalışmada alüminyum ve demir elektrotların tek kutuplu ve çift kutuplu bağlı şekilleri kullanılmıştır. 0.03, 0.05, 0.1 ve 0.15 mA akım yoğunluklarında 90 dakika arıtma süresince alüminyum ve demir elektrotlarla tek kutuplu bağlı şekilde çalışmışlardır. Demir elektrotta KOİ giderimi % 66-77 arasındayken alüminyum elektrotta giderim % 67-74 tür. İlk 10 dakika arıtma süresi sonunda elektrot tipine bakmaksızın % 50'nin üzerinde KOİ giderimi gözlenmiştir. Arıtmanın ilk birkaç dakikasında emülsifiye yağ ya da askıda koloidal yapıdaki organik maddeler destabilize olmuştur. Destabilize olan yağ damlacıkları birleşerek flok oluşturmuş ve katotta oluşan H<sup>+</sup> balonlarıyla sıvı fazdan ayrılmışlardır. Daha sonra KOİ' de 10 ve 40. dakika arası hafif bir değişim gözlenmiştir. Buradaki giderim oluşan

metal hidroksitler sayesinde. Bilindiği gibi metal hidroksitler emülsifiye ve koloidal dispers yağları adsorplamada oldukça etkindirler. Çalışma sonunda 60 veya 90 dakika arıtma süresi ve 0.15 mA akım yoğunluğu için demir elektrot tek kutuplu sistemin en verimli olduğu gözlenmiştir. Bu sistemde 167 mg/L olan BOİ<sub>5</sub> % 93, 800 mg/L olan yağ ve gres % 95, 1810 mg/L olan çözünmüş KOİ % 61 ve 3400 olan toplam KOİ % 78 giderilmiştir. Öte yandan 441 mg/L n-C<sub>10</sub> ve n-C<sub>50</sub> % 99 giderilmiştir. Ayrıca bu yöntemin santine sularının bulanıklığı ve AKM sinin gideriminde de oldukça etkili olduğu gözlenmiştir. 2210 NTU olan bulanıklık % 98 ve 543 mg/L olan AKM % 99 giderilmiştir. Ayrıca prosesin ekonomik analizini yaptıklarında m<sup>3</sup> atıksu başına maliyetin 0.46\$ olduğunu hesaplamışlardır (Asselin ve diğ., 2007).

## 5.DENEYSEL ÇALIŞMA

### 5.1. Deneysel Çalışmanın Planlanması

Ftalik asit esterlerinin atıksulardan uzaklaştırılmasında ileri oksidasyon prosesleri, adsorpsiyon prosesi ve biyolojik prosesler gibi yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır. Toksik, kanserojenik ve endokrin bozucu özellikteki bu kimyasallar bu yöntemlerle etkin bir şekilde giderilmektedir. Ftalik asit esterleri grubundan olan DMP (dimetil ftalat), kağıt ve karton, kozmetik, deterjan, şampuan, sabun, otomotiv, inşaat ve yapı malzemeleri, tıbbi torba ve tüpler ve boya üretiminde hammadde veya yardımcı kimyasal madde olarak yaygın kullanıma sahiptir. Bu deneysel çalışmada DMP'nin çelik elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımı planlanmıştır.

Bu amaç doğrultusunda, Bölüm 4'te söz edildiği üzere elektrokimyasal arıtma uygulamasında önem taşıyan akım yoğunluğu, elektrolit konsantrasyonu ve pH gibi işletme parametrelerinin proses verimi üzerine etkilerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Elektrot malzemesi olarak düşük maliyetli ve kolay bulunabilir olması gibi avantajları nedeni ile paslanmaz çelik (316 SS) elektrotlar seçilmiş ve çalışmaların bu malzeme ile yürütülmesi planlanmıştır.

Literatürde ftalik asit esterlerinin arıtımında elektrokoagülasyon yöntemine hiç rastlanmamıştır. Bu yüzden çalışma koşullarının belirlenmesinde literatürden yararlanılamamıştır. Deneysel birkaç çalışma ile akım yoğunluğu, elektrolit konsantrasyonu ve pH'nın çalışma aralıklarına karar verilmiştir. Akım yoğunluğu olarak 4.5-22.5 mA/cm<sup>2</sup> arasına karar verilmiştir. Daha yüksek akım yoğunluklarında çalışmak için çok yüksek elektrolit konsantrasyonlarına ihtiyaç duyulmaktadır ve belli bir konsantrasyonun üzerindeki elektrolit miktarı elektrokoagülasyonda sistem verimin olumsuz etkilemektedir. Bu yüzde 22.5 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunun üstünde çalışılmamıştır.



Deneysel çalışmada kullanılan numune sentetik olarak hazırlandığı için elektrolit ihtiyacı tamamen NaCl ile sağlanmaktadır. Farklı elektrolit konsantrasyonlarında sistemin verimini değerlendirmek için 500-3000 mg/L NaCl konsantrasyonlarında çalışılması uygun görülmüştür ve bu doğrultuda bir seri deney yapılmıştır.

Numunenin orijinal pH'sı (6.0-6.4) ile yapılan çalışmalarda elektrokoagülasyon sisteminde 5 dakikalık bir arıtma süresinde pH 11 ve üzerine çıkmaktadır. Bu yüzden pH'nın etkisi araştırılırken asidik pH'larda çalışılmaya karar verilmiştir. Bunun ışığında deneysel çalışmaların numunenin orijinal pH'sında, pH 2 ve pH 3'te yapılmasına karar verilmiştir.

Organik madde gideriminin hedeflendiği bu deneysel çalışma çerçevesinde, KOİ, TOK, DMP, çıkış pH'sı ve çamur ölçümleri ile proses veriminin belirlenmesi hedeflenmiştir. Deneysel çalışmadan elde edilen sonuçlar değerlendirilerek elektrokoagülasyon yöntemi ile organik madde gideriminin uygulama esaslarının belirlenmesi ve en uygun arıtma düzeninin önerilmesi amaçlanmıştır.

Dimetil ftalat giderim mekanizmasını belirlemek amacıyla elektrokoagülasyon uygulaması sonunda oluşan çamur kullanılarak desorpsiyon deneylerinin yürütülmesi planlanmıştır. DMP'nin adsorpsiyon ile gideriminin olup olmadığını belirlemek amacıyla yürütülen desorpsiyon deneylerinde optimum koşullarda gerçekleştirilen elektrokoagülasyon uygulaması sonucunda oluşan çamurlar alınmıştır. Bu çamurlar önce filtrasyon işlemine tabi tutulmuş ve daha sonra farklı pH'larda distile su içinde karıştırılmaya bırakılmışlardır. Uygun pH seçimleri numunenin orijinal pH'sında (pH=6.3), elektrokoagülasyon sonrası ulaşılan pH (pH=11.4) ve bu değerler arasında bir değer olan pH 8 olarak yapılmıştır. İki gün süre ile karıştırma işlemini takiben katı faz çözültiden filtrasyon (0.45 µm'lik selüloz asetat filtre kağıtları ile) vasıtasıyla ayrılmış ve süzültüde DMP, KOİ ve TOK ölçümleri yapılmıştır.

## 5.1.1. Deneyselerde kullanılan materyal ve metot

### 5.1.1.1. Numune özellikleri

Deneysel çalışmada kullanılan numuneler 100 mg/L DMP içerecek şekilde hazırlanmış sentetik numunelerdir. Tablo 5.1 de kullanılan numune karakteri ayrıntılı olarak verilmiştir.

**Tablo 5.1.** 100 mg/L DMP İçeren Sentetik Numunelerin Karakteri

Parametre	Birim	Ortalama	Aralık
KOİ	mg/L	173	166-180
TOK	mg/L	59	53-65
pH	-	6.15	5.9-6.4

### 5.1.1.2. Materyal ve metot

Elektrokoagülasyon deneyleri Şekil 5.1 ve Şekil 5.2’de gösterilen deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Akım ve voltaj kontrolü dijital, Maksimel Professional Systems UPS 023 marka, 0-20 V gerilim ve 0-60 A akım ayarlı, doğru akım güç kaynağı ile sağlanmıştır. Deneysel kullanılan elektrokoagülasyon reaktörü 34.3 cm uzunluğunda, 12.5 cm genişliğinde, 28.3 cm yüksekliğinde aside dayanıklı cam ve polietilen malzemeden yapılmıştır. Reaktörde 6 adet paralel bağlı elektrotlar kullanılmıştır. Elektrotlar reaktör tabanına yatay olarak 2 mm aralıklarla yerleştirilmiş olup tamamen çözeltiliye batmış durumdadır. Elektrod malzemesi olarak her biri 11.9 cm uzunluğunda, 1.02 cm çapında 38.5 cm<sup>2</sup> aktif yüzey alanına sahip 316 (SS) paslanmaz çelik elektrotlar kullanılmıştır. Yapılan pH ölçümlerinde 0.001 duyarlıkları Orion 720A+ marka pHmetre kullanılmıştır. Başlangıç pH sınırın istenilen değere getirilmesi için HCl kullanılmıştır. Deneyselerde kullanılan tüm kimyasal maddeler analitik saflıktadır. Belirli zamanlarda alınan numuneler filtre edilmiştir. Filtrasyon işleminde askıda katı madde tayini için AP40 Millipore marka cam elyafı, KOİ, TOK ve DMP ölçümleri için ise 0.45 µm’lik Sartorius AG marka selüloz asetat filtre kağıtları ve Millipor süzme düzeni kullanılmıştır. TOK ölçümleri Tekmahr-Dorhmann marka Apollo 9000 Model karbon

analizörü ve DMP ölçümleri ise Agilent marka 1100 seri HPLC (Yüksek Performans Sıvı Kromatograf) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneylerdeki ölçümler sırasında kullanılan tüm analiz yöntemleri, KOİ hariç, Standart Yöntemlere uygun olarak yapılmıştır (APHA, 1998). KOİ ölçümlerinde ISO 6060 (ISO, 1986) yöntemi kullanılmıştır.



**Şekil 5.1:** Elektrokoagülasyon Ünitesi



**Şekil 5.2:** Elektrokoagülator ve DC Güç Kaynağı

## 5.2. Deneylerin Yürütülüşü

Elektrokoagülasyon çalışmasında her bir deneyden sonra deney süresince elektrot yüzeyinde biriken kir ve pasları gidermek ve reaktörü temizlemek için, elektrotlar, önceden hazırlanan temizleme çözeltisinde (%50'lik nitrik asit) 5A akım yoğunluğunda 2 dakika süreyle sistem çalıştırılmıştır. Zamana karşı alınacak numune miktarına bağlı olarak belirlenen hacimde (1.8 ve 2.0 L) hazırlanan numune istenilen elektrolit konsantrasyonu ve pH ayarlandıktan sonra reaktöre konulmuştur. Güç kaynağı üzerinde istenen akım ve voltaj ayarlaması yapıldıktan sonra reaktör çalıştırılmıştır. Reaktörden 0., 30., 60., 90., 120., 150. ve 180. dakikalarda KOİ, TOK ve DMP ölçümleri için numune alınmıştır. Alınan numunelerin hemen pH'ları ölçülmüş ve numuneler ölçümler için Sartorius AG marka 0.45 µm'lik selüloz asetat filtre kağıtlarından süzölmüştür. Elektrokoagülasyon uygulaması sonunda oluşan çamur miktarının belirlenmesi amacıyla AKM ve ÇHI (Çamur Hacim İndeksi) analizleri gerçekleştirilmiştir.

## 5.3. Elektrokoagülasyon Uygulamaları

Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere hazırlanan sentetik numuneler üzerinde çelik elektrotlar kullanılarak yürütölen elektrokoagülasyon denemeleri;

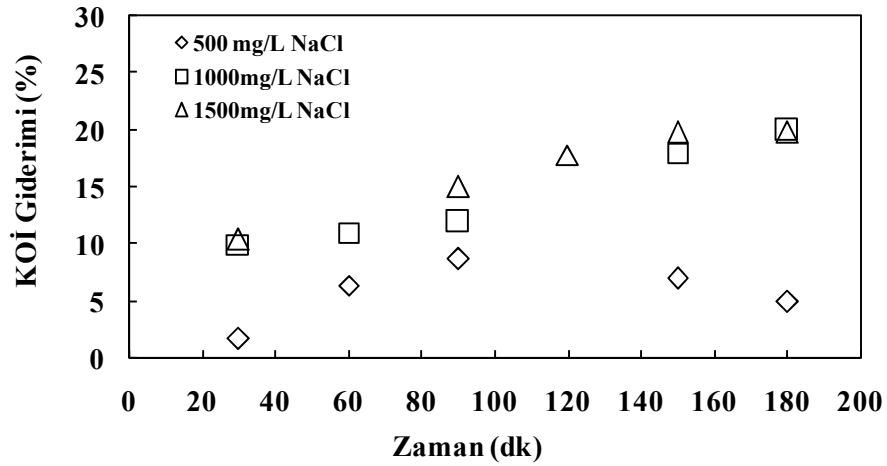
- akım yoğunluğunun,
- elektrolit (NaCl) konsantrasyonunun,
- başlangıç pH'sının

organik madde ve DMP giderim verimleri üzerine etkilerini belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

### 5.3.1. Elektrolit (NaCl) konsantrasyonunun organik madde giderimi üzerine etkisi

Elektrolit (klorür) konsantrasyonunun elektrokoagülasyon proses verimi üzerine etkisi 4.5 ve 22.5 mA/cm<sup>2</sup> sabit akım yoğunluklarında ve numunenin orijinal pH'sında NaCl ilaveleri yapılarak araştırılmıştır. Bu amaç doğrultusunda numunedeki elektrolit (NaCl) konsantrasyonu 500, 1000, 1500 ve 3000 mg/L olan deneyler yapılmıştır. EK A'da da bu denemelerden elde edilen sonuçlar toplu olarak verilmiştir. Bu denemelerde elde

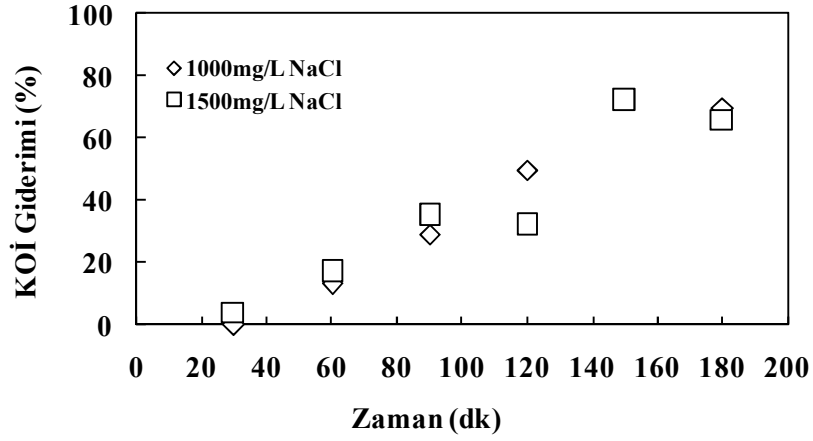
edilen KOİ ve TOK giderimleri ise sırasıyla Şekil 5.3, 5.4, ve 5.5 ve 5.6'de gösterilmiştir.



**Şekil 5.3:** Elektrolit Konsantrasyonlarının KOİ Giderimleri Üzerine Etkisi (Akım Yoğunluğu : 4.5 mA/cm<sup>2</sup>, pH<sub>0</sub>: 6.3)

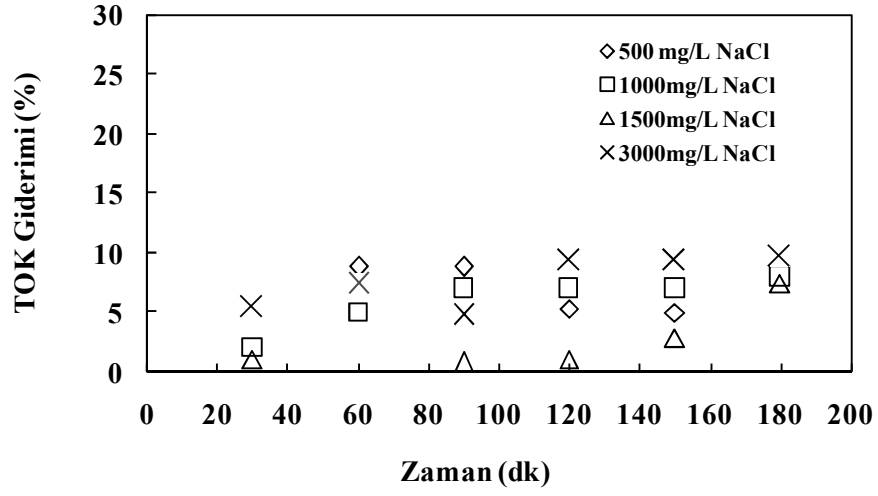
Şekil 5.3'te görüldüğü üzere 4.5 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda artan elektrolit konsantrasyonu ile ihmal edilebilir mertebede KOİ giderimi elde edilmiştir. Yine aynı şekilde Şekil 5.4'ten de görüldüğü gibi 22.5 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda artan elektrolit konsantrasyonu ile KOİ gideriminde belirgin bir iyileşme sağlanmamıştır. 3000 mg/L elektrolit konsantrasyonunda KOİ sonucunun olmamasının sebebi yüksek klorür konsantrasyonu nedeniyle KOİ okunamamasıdır. 500 mg/L elektrolit konsantrasyonunda 22.5 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda yeterli akım üretilmediği için deneyler 1000-3000 mg/L arasındaki elektrolit konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.3'te verilmiştir. Elektrolit konsantrasyonunun proses verimi üzerine etkilerinin belirlendiği deneylerde zamana bağlı olarak elde edilen TOK giderimleri incelendiğinde (Şekil 5.5 ve 5.6) artan elektrolit konsantrasyonunun TOK giderimi üzerinde önemli bir rol oynamadığı söylenebilmektedir. 4.5 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda 500 mg/L dışındaki diğer elektrolit konsantrasyonlarında ihmal edilebilecek seviyede

TOK gideriminin elde edilmesi 22.5 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda ise TOK giderimi üzerinde çok önemli bir artışın olmaması elde edilen bu sonucu desteklemektedir.

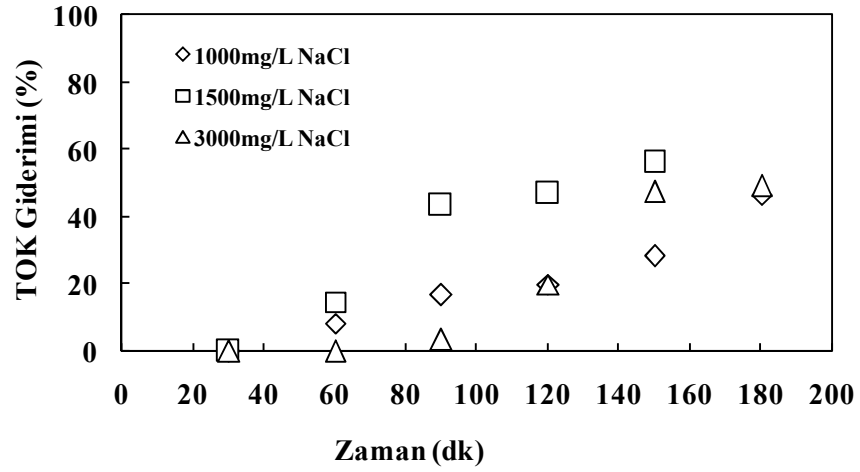


**Şekil 5.4:** Elektrolit Konsantrasyonlarının KOİ Giderimleri Üzerine Etkisi (Akım Yoğunluğu : 22.5 mA/cm<sup>2</sup>, pH<sub>0</sub>: 6.3)

Bununla birlikte akım yoğunluğunun proses verimi üzerine etkisi hem daha düşük elektrolit konsantrasyonları temsil etmek üzere 1000 mg/L elektrolit (NaCl) konsantrasyonlarında yürütülmüş, hem de enerji sarfiyatını azaltmak amacıyla daha yüksek elektrolit konsantrasyonları temsil etmek üzere 1500 mg/L elektrolit konsantrasyonunda gerçekleştirilmesine karar verilmiştir.



Şekil 5.5: Elektrolit Konsantrasyonlarının TOK Giderimleri Üzerine Etkisi (Akım Yoğunluğu : 4.5 mA/cm<sup>2</sup>, pH<sub>0</sub>: 6.3)

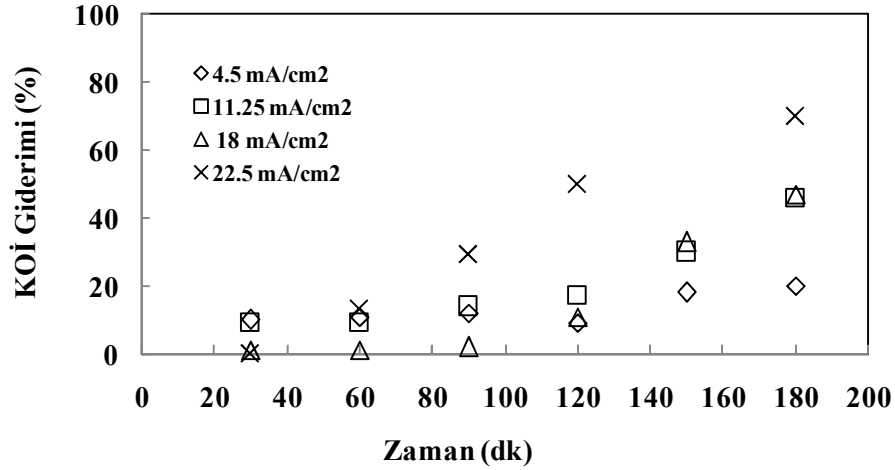


Şekil 5.6: Elektrolit Konsantrasyonlarının TOK Giderimleri Üzerine Etkisi (Akım Yoğunluğu : 22.5 mA/cm<sup>2</sup>, pH<sub>0</sub>: 6.3)

### 5.3.2. Akım yoğunluğunun organik madde giderimi üzerine etkisi

Akım yoğunluğunun organik madde giderim verimi üzerine etkisini belirlemek amacıyla 4.5-22.5 mA/cm<sup>2</sup> aralığındaki akım yoğunluk değerlerinde hazırlanan sentetik numunenin orijinal pH'sında ve 1000-1500 mg/L elektrolit (NaCl) konsantrasyonlarında

yürütülen elektrokoagülasyon arıtma uygulamalarında elde edilen KOİ giderim verimleri Şekil 5.7 ve 5.8’de gösterilmiştir. Paslanmaz çelik elektrotlar kullanılarak yürütülen elektrokoagülasyon uygulamasında akım yoğunluğunun KOİ ve TOK giderimi üzerine etkisini gösteren deney sonuçları ise EK B’de kapsamlı olarak verilmiştir.



**Şekil 5.7:** Farklı Akım Yoğunluklarında ve 1000 mg/L Elektrolit Konsantrasyonunda KOİ Giderimleri

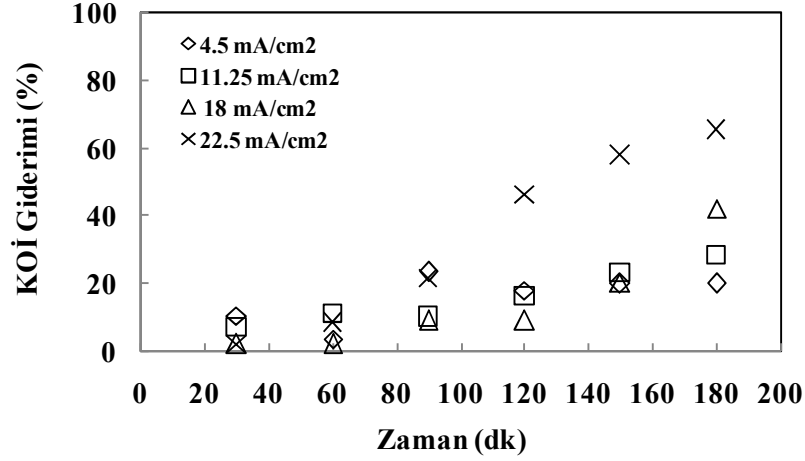
Şekil 5.7 ve 5.8’ den de görüldüğü üzere akım yoğunluğunun artmasıyla KOİ ‘de belirgin bir iyileşme elde edilmiştir. Deneysel çalışmanın yürütüldüğü tüm akım yoğunluğu değerlerinde reaksiyonun başlangıcında KOİ giderimi çok yavaş cereyan etmiş, ilerleyen reaksiyon sürelerinde ise daha belirgin bir şekilde artarak devam etmiştir. Artan akım yoğunluğu ile 90 dakikaya kadar belirgin bir değişim gözlenmemekle birlikte 90 dakika üzerindeki reaksiyon sürelerinde en yüksek KOİ giderim verimleri 22.5 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda elde edilmiştir.

4.5-22.5 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu aralığında yürütülen bu deneylerde zamana bağlı olarak 1000 ve 1500 mg/L elektrolit konsantrasyonları için elde edilen TOK değişimleri Şekil 5.9 ve 5.10’te verilmiştir.

Bu deneylerden elde edilen TOK giderimleri karşılaştırıldığında, artan akım yoğunluğu ile TOK gideriminin arttığı görülmektedir. Bu artış 1500 mg/L elektrolit konsantrasyonunda daha belirgindir. 1000 mg/L elektrolit konsantrasyonunda 4.5

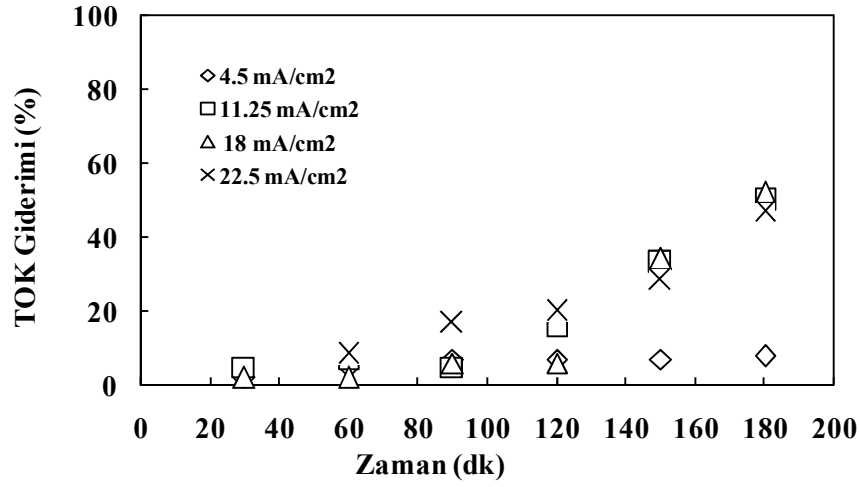


$\text{mA/cm}^2$  üzerindeki akım yoğunluklarında zamana bağılı olarak benzer TOK giderimleri elde edilirken en yüksek TOK giderim verimi  $18 \text{ mA/cm}^2$  akım yoğunluğunda gözlenmiştir.

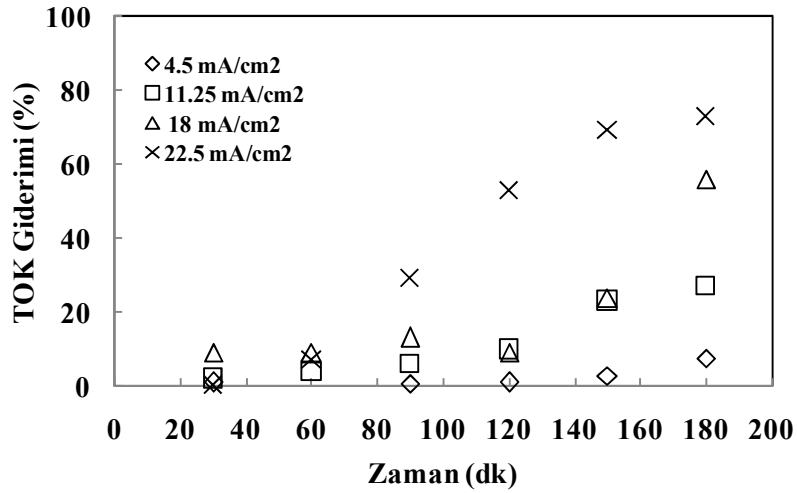


**Şekil 5.8:** Farklı Akım Yoğunluklarında ve 1500 mg/L Elektrolit Konsantrasyonunda KOİ Giderimleri

1500 mg/L elektrolit konsantrasyonunda farklı akım yoğunluklarında elde edilen TOK giderim verimleri (bkz. Şekil 5.8) ise düşük akım yoğunluklarında 1000 mg/L elektrolit konsantrasyonunda yürütülen deneylere benzer sonuçlar sergilemiştir. Bununla beraber bu denemelerde en yüksek TOK giderimleri  $22.5 \text{ mA/cm}^2$  akım yoğunluğunda elde edilmiştir. Bu deneylerden elde edilen sonuçlar ışığında gerek KOİ gerekse TOK giderimleri açısından en yüksek verimlerin gözlemlendiği 1500 mg/L elektrolit konsantrasyonu ve  $22.5 \text{ mA/cm}^2$  akım yoğunluğu optimum olarak belirlenmiştir.



**Şekil 5.9:** Farklı Akım Yoğunluklarında ve 1000 mg/L Elektrolit Konsantrasyonunda TOK Giderimleri

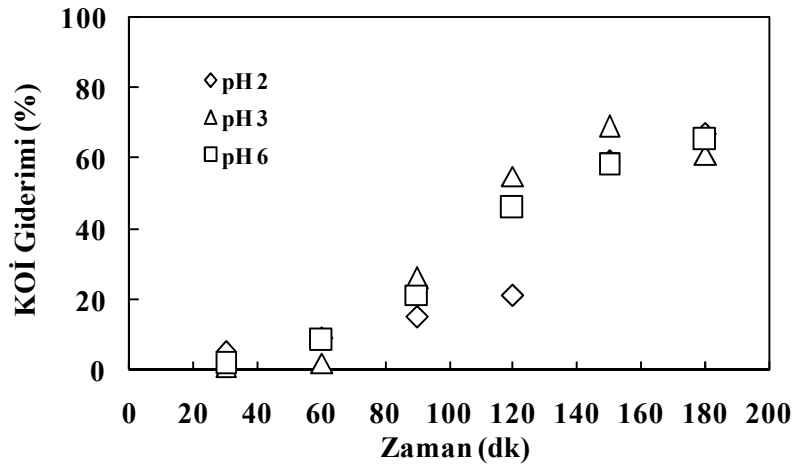


**Şekil 5.10:** Farklı Akım Yoğunluklarında ve 1500 mg/L Elektrolit Konsantrasyonunda TOK Giderimleri

### 5.3.3. Başlangıç pH'sının proses verimine etkisi

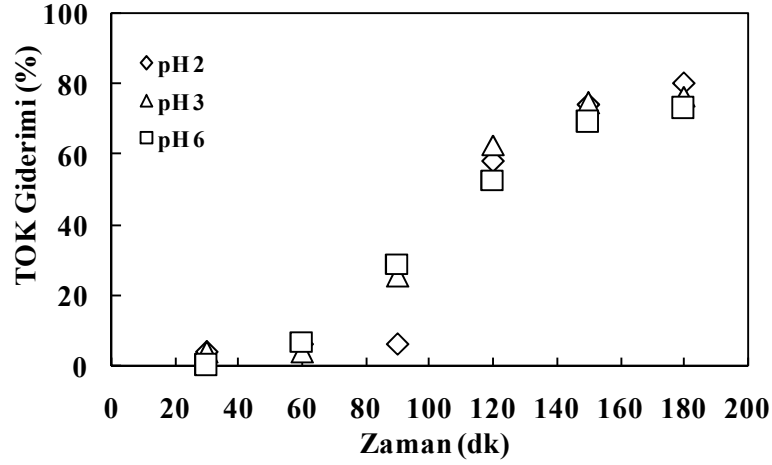
Başlangıç pH'sının KOİ ve TOK verimi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla 22.5 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda pH 2, 3 ve numunenin orijinal pH'sı olan 6.3'te

yürütülen elektrokimyasal arıtma uygulamalarında her bir numunedeki elektrolit konsantrasyonu 1500 mg/L NaCl olacak şekilde eşit tutularak elektrokoagülasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde pH ayarı için HCl kullanılmıştır ve klorür tayini yapılarak 1500 mg/L elektrolit konsantrasyonundaki klorür konsantrasyonuna ulaşılacak miktarlarda NaCl ilaveleri yapılmıştır. Bu koşullarda yürütülen deneylerde zamana bağlı olarak ölçülen KOİ ve TOK giderimleri Şekil 5.11 ve 5.12’de gösterilmiştir. Bu deneysel çalışmadan elde edilen sonuçlar EK C’de kapsamlı olarak verilmiştir.



**Şekil 5.11:** Farklı Başlangıç pH’larında Sabit Klorür Konsantrasyonunda ve Akım Yoğunluğunda Yürütülen Denemelerde KOİ Giderimindeki Zamana Bağlı Değişim

Şekil 5.11 ve 5.12’den de görüldüğü üzere başlangıç pH’sının gerek TOK gerekse organik madde giderim verimleri üzerinde önemli bir rol oynamadığı söylenebilmektedir. Elde edilen bu sonuçlardan hareketle numuneye hiç asit ilavesinin yapılmadığı diğer bir ifade ile numunenin kendi orijinal pH’sında yürütülen elektrokoagülasyon uygulamasının optimum işletme pH’sı olduğu sonucuna varılabilmektedir.



**Şekil 5.12:** Farklı Başlangıç pH'larında Sabit Klorür Konsantrasyonunda ve Akım Yoğunluğunda Yürütülen Denemelerde TOK Giderimindeki Zamana Bağlı Değişim

#### 5.4. Dimetil Ftalat Giderim Mekanizması

Çelik elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon uygulamasında dimetil ftalat (DMP) giderim mekanizmasını izah edebilmek için 106 mg/L başlangıç konsantrasyonunda DMP içeren numune üzerinde, proses için belirlenen optimum reaksiyon koşullarında ( $pH_0 = 6.29$ , 1500 mg/L NaCl, 22.5 mA/cm<sup>2</sup>) bir artıma deneyi gerçekleştirilmiştir. 30 dakika sürdürülen bu uygulamada KOİ, TOK ve DMP konsantrasyonlarındaki zamana bağlı değişim Tablo 5.2'de verilmiştir.

**Tablo 5.2.** Optimum Koşullardaki Elektrokogülasyon Uygulaması Sonuçları

Zaman(dk)	V	pH	KOİ (mg/L)	TOK (mg/L)	DMP (mg/L)
0	19.5	6.29	158	55	106.6
5	16.8	10.86	155	51	64.1
10	15.8	11.31	157	53	28.7
15	14.9	11.33	153	54	19.1
20	14.3	11.38	153	52	11.2
25	13.6	11.34	151	53	6.3
30	13.2	11.47	148	55	4.8

Tablo 5.2 incelendiğinde, 30 dakikalık elektrokoagülasyon uygulamasında TOK ve KOİ konsantrasyonlarında pratik olarak bir değişim olmadığı, buna karşın artan reaksiyon süreleriyle DMP konsantrasyonunda önemli bir azalma meydana geldiği görülmektedir. Bu uygulamada reaksiyonun ilk 5 dakikasında % 40 ve 25 dakikasında ise % 94 DMP giderimi elde edilmiştir. 30 dakikalık uygulama sonunda % 95 verimle DMP konsantrasyonu 4.8 mg/L'ye düşürülmüştür. Reaksiyon süresi 30 dakikadan 180 dakikaya uzatıldığında başlangıç maddesinin (DMP'nin) % 100 verimle tamamen ortamdan uzaklaştırıldığı Tablo 5.3'ten de görülmektedir.

**Tablo 5.3.** Optimum Koşullardaki 180 Dakikalık Elektrokogülasyon Uygulaması

Zaman (dk)	V	pH	KOİ (mg/L)	TOK (mg/L)	DMP (mg/L)
0	18.3	6.31	156	52	105
180	10.2	11.89	60	14	0

Tablo 5.2'deki zamana karşı verilen DMP konsantrasyonları kullanılarak bir kinetik değerlendirme yapıldığında, Şekil 5.13'ten de görüldüğü üzere elektrokoagülasyon uygulaması ile DMP gideriminin birinci dereceden reaksiyon kinetiğine mükemmel uyum ( $R^2=0.9892$ ) sağladığı tespit edilmiştir.

Dimetil ftalat içeren numune kullanılarak, optimum koşullarda yürütülen elektrokoagülasyon uygulaması için DMP giderimi birinci derece reaksiyon kinetiğine göre

$$\frac{d(DMP)}{dt} = -k * (DMP) * (Oksidan) \quad (5.1)$$

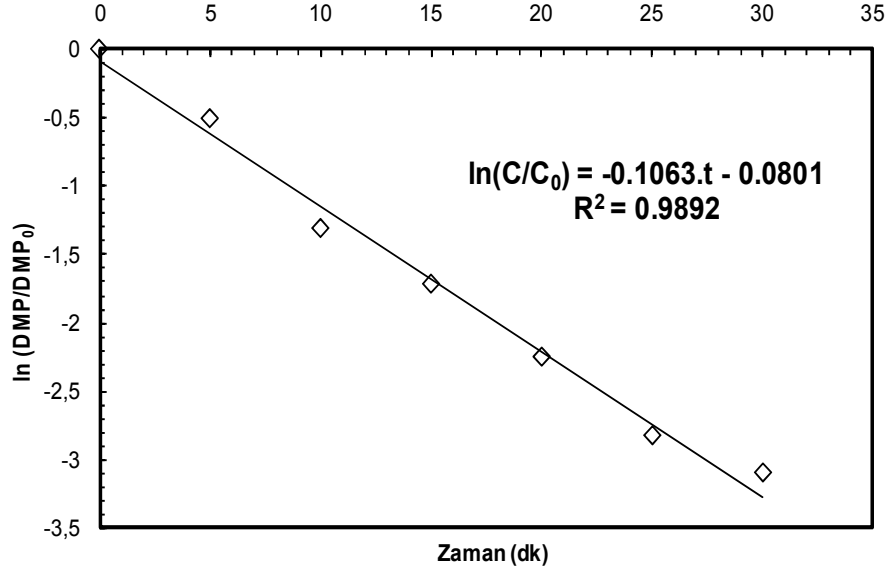
olarak ifade edilebilmektedir. Elektrokoagülasyon uygulaması esnasında üretilen ve aynı zamanda tüketilen oksidan konsantrasyonunun sabit olduğu kabulüyle

$$k' = k * (Oksidan) \quad (5.2)$$

olarak tanımlandığında, (5.1) no'lu ifadede,

$$\ln\left(\frac{DMP}{DMP^0}\right) = -k' * t$$

olarak elde edilebilmektedir.



**Şekil 5.13:** Dimetil Ftalatın Birinci Mertebe Giderim Kinetiği

Tablo 5.2’de verilen DMP konsantrasyonları kullanılarak birinci derece reaksiyon kinetiğine göre hesaplamalar yapıldığında,

$$\ln\left(\frac{DMP}{DMP_0}\right)_o = -0.1063*t - 0.0801$$

olarak bulunmaktadır.

Elektrokoagülasyon uygulamasında başlıca kirlenici giderim mekanizmaları adsorpsiyon ve oksidasyon olarak bilinmektedir. Hakim giderim mekanizmasının adsorpsiyon olması durumunda, giderilen ana maddeye (DMP) eşdeğeri KOİ’nin de ortamdan uzaklaştırılmış olması gerekmektedir. Ancak Tablo 5.2’den görüldüğü üzere, DMP azalıyor iken KOİ’de pratik olarak değişim meydana gelmemiştir. Bu noktadan hareketle optimum koşullardaki elektrokoagülasyon uygulamasında adsorpsiyon ile DMP gideriminin olmadığı sonucuna varılabilmektedir. Bu sonuç yürütülen desorpsiyon uygulamaları ile de doğrulanmaktadır. Zira hem 30 dakikalık hem de 180 dakikalık

(Tablo 5.3) elektrokoagülasyon uygulaması (Tablo 5.2) sonunda oluşan çamurlar kullanılarak yürütülmüş bu deneylerde farklı pH'larda DMP'nin suya salınımının olmadığı tespit edilmiştir. Desorpsiyon deneyleri sonuçları Tablo 5.4'te topluca verilmiştir.

**Tablo 5.4.** Desorpsiyon Deneyleri Sonuçları

	Çamur (mg/L)*	pH**	Su Hacmi (ml)	TOK (mg/L)	DMP (mg/L)
<b>30 dakika sonunda oluşan çamur ile</b>	2610	6.301	280	6	2.2
	2670	7.981	280	5	2.5
	3420	11.414	280	9	2.3
<b>180 dakika sonunda oluşan çamur ile</b>	4575	6.399	1000	4	0
	4505	8.053	1000	7	0
	3910	11.906	1000	22	0

\* AKM Biriminde ; \*\* Çözelti pH sında

Tablo 5.4'ten de görüldüğü üzere 180 dakikalık elektrokoagülasyon uygulamasında elde edilen çamur kullanılarak yürütülen desorpsiyon deneylerinde farklı pH'lardaki suya DMP salınımı olmamıştır. 30 dakikalık elektrokoagülasyon uygulaması sonunda elde edilen çamurdan ise 2 mg/L mertebesinde DMP salınımı söz konusu olmakla birlikte bu salınımı söz konusu olmakla birlikte bu salınımın çamura mekanik olarak bağlı giderilemeyen DMP (4.8 mg/L) kaynaklı olduğu söylenebilmektedir.

Gerek DMP giderimi esnasında KOİ'de belirgin bir azalmanın meydana gelmemesi gerekse desorpsiyon deneylerinde DMP salınımlarının olmaması nedeniyle elektrokoagülasyon ile DMP giderim mekanizmasının adsorpsiyon olmadığı sonucuna varılmaktadır. Bu sonuç Yuan ve diğerlerinin (2008) TiO<sub>2</sub>-UV-O<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>-UV-Fe(VI) sistemleriyle DMP giderimlerinin araştırıldığı çalışma bulguları ile de desteklenmektedir. Yuan ve diğerlerinin (2008) tarafından yürütülen çalışmada, oksidasyon sonucu DMP'den daha polar yapıda ara ürünlerin oluştuğu belirtilmiştir. Yüksek pH'larda elektrokoagülasyon uygulamasında üretilen Fe(OH)<sub>3</sub> floklarının negatif yüklü olduğu ve negatif yüklü daha polar olan ara ürünlerin iteceği

düşünüldüğünde adsorpsiyon ile DMP gideriminin mümkün olamayacağı sonucu daha da doğrulanmaktadır. Bu sonuçtan hareket ile elektrokoagülasyon uygulamasında DMP gideriminde hakim mekanizmanın oksidasyon prosesi olduğu görüşü kuvvet kazanmaktadır.



## 6. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmanın amacı, ftalik asit esterlerine örnek temsil etmek üzere seçilen dimetil ftalatın su ortamından çelik elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılabilirliği incelenmiştir. Bu arıtılabilirlik çalışmaları ile elektrolit konsantrasyonu, akım yoğunluğu ve başlangıç pH'sı ve başlangıç DMP konsantrasyonu gibi işletme parametrelerinin proses verimi üzerine etkilerinin belirlenmesi, prosesin uygulama esaslarının tanımlanması ve en uygun arıtma düzeninin önerilmesi hedeflenmiştir. Bu hedef doğrultusunda yürütülen deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

4.5 ve 22.5 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluklarında, 500-3000 mg/L arası elektrolit (NaCl) konsantrasyonlarının etkisi incelendiğinde, 4.5 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda artan elektrolit konsantrasyonu ile ihmal edilebilir mertebede KOİ giderimi elde edilmiştir. Yine aynı şekilde 22.5 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda artan elektrolit konsantrasyonu ile KOİ gideriminde belirgin bir iyileşme sağlanmamıştır. Artan elektrolit konsantrasyonunun TOK giderimi üzerinde önemli bir rol oynamadığı söylenebilmektedir. 4.5 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda 500 mg/L dışındaki diğer elektrolit konsantrasyonlarında ihmal edilebilecek seviyede TOK giderimi elde edilmiştir. 22.5 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda ise TOK giderimi üzerinde çok önemli bir artışın olmadığı gözlenmiştir.

1000 ve 1500 mg/L elektrolit konsantrasyonlarında 4.5-22.5 mA/cm<sup>2</sup> arası akım yoğunluklarında yapılan deneylerde akım yoğunluğunun artmasıyla KOİ giderim veriminde belirgin bir iyileşme elde edilmiştir. Artan akım yoğunluğu ile 90 dakikaya kadar belirgin bir değişim gözlenmemekle birlikte 90 dakika üzerindeki reaksiyon sürelerinde en yüksek KOİ giderim verimleri 22.5 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda elde edilmiştir. Artan akım yoğunluğu ile TOK gideriminin arttığı gözlenmiştir. Bu artış 1500 mg/L elektrolit konsantrasyonunda daha belirgindir. 1000 mg/L elektrolit

konsantrasyonunda 4.5 mA/cm<sup>2</sup> üzerindeki akım yoğunluklarında zamana bağılı olarak benzer TOK giderimleri elde edilirken en yüksek TOK giderim verimi 18 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda gözlenmiştir. 1500 mg/L elektrolit konsantrasyonunda farklı akım yoğunluklarında elde edilen TOK giderim verimleri ise düşük akım yoğunluklarında 1000 mg/L elektrolit konsantrasyonunda yürütülen deneylere benzer sonuçlar sergilemiştir. Bununla beraber bu denemelerde en yüksek TOK giderimleri 22.5 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda elde edilmiştir.

22.5 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda, 1500 mg/L elektrolit konsantrasyonunda optimum başlangıç pH'sının belirlenmesi amacıyla pH 2, 3 ve numunenin kendi orijinal pH'sı olan 6.3'te yürütülen deneylerde pH'nın gerek TOK gerekse organik madde giderim verimleri üzerinde önemli bir rol oynamadığı söylenebilmektedir. Bu sonuçlar doğrultusunda numuneye hiç asit ilavesinin yapılmadığı diğer bir ifade ile numunenin kendi orijinal pH'sında yürütülen elektrokoagülasyon uygulamasının optimum işletme pH'sı olduğu sonucuna varılabilmektedir.

Bu çalışmada yürütülen deneysel çalışma sonuçları ışığında ftalik asit esterleri içeren sulara çelik elektrotlarla yürütülen elektrokoagülasyon prosesiyle etkin (% 70 üzeri) TOK ve % 65 lere varan organik madde giderimlerinin mümkün olduğu ve bu uygulamanın söz konusu suların arıtımında gelecek vaat eden bir yöntem olduğu sonucuna varılmaktadır. Elektrokoagülasyon uygulamasında başlıca kirletici giderim mekanizmaları adsorpsiyon ve oksidasyon olarak bilinmektedir.

Hakim giderim mekanizmasının adsorpsiyon olması durumunda, giderilen ana maddeye (DMP) eşdeğeri KOİ'nin de ortamdan uzaklaştırılmış olması gerekmektedir. Sonuçlarda ise DMP azalıyor iken KOİ'de pratik olarak değişim meydana gelmemiştir. Bu noktadan hareketle optimum koşullardaki elektrokoagülasyon uygulamasında adsorpsiyon ile DMP gideriminin olmadığı sonucuna varılabilmektedir. 180 dakikalık elektrokoagülasyon uygulamasında elde edilen çamur kullanılarak yürütülen desorpsiyon deneylerinde farklı pH'lardaki suya DMP salınımı olmamıştır. 30 dakikalık elektrokoagülasyon uygulaması sonunda elde edilen çamurdan ise 2 mg/L mertebesinde DMP salınımı söz konusu olmakla birlikte bu salınımı söz konusu olmakla birlikte bu

salınımın çamura mekanik olarak bağılı giderilemeyen DMP (4.8 mg/L) kaynaklı olduğı söylenebilmektedir.

Gerek DMP giderimi esnasında KOİ'de belirgin bir azalmanın meydana gelmemesi gerekse desorpsiyon deneylerinde DMP salınımlarının olmaması nedeniyle elektrokoagülasyon ile DMP giderim mekanizmasının adsorpsiyon olmadığı sonucuna varılmaktadır.

## KAYNAKLAR

- Alinsafi A., Khemis M., Pons M. N., Leclerc J. P., Yaacoubi A., Benhammou A., and Nejmeddine A.,** 2005. Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater, *Chemical Engineering and Processing*, **44**, 461-470.
- Asselin M., Drogui P., Brar S.K., Benmoussa H., and Blais J.,** 2007. Organics removal in oily bilgewater by electrocoagulation process, *Journal of Hazardous Material*, **151**, 146-155.
- Benjankiwar, R. S.,** 2005. Electrochemical treatment of cigarette industry wastewater: feasibility study, *Water Research*, **36**, 4386-4390.
- Bensadok K., Benammar S., Lopicue F., and Nezzal G.,** 2007. Electrokoagulation of cutting oil emulsions using aluminium plate electrodes, *Journal of Hazardous Material*, **152**, 423-430.
- Birgöl, A., Akal Solmaz, S. K.,** 2007. Tekstil Endüstrisi Atıksuları Üzerinde İleri Arıtma ve by electrocoagulation, *Separation and Purification Technology*, **19**, 65 – 76.
- Cameselle, C., Pazos, M. and Sanroman M.A.,** 2005. Selection of an electrolyte to enhance the electrochemical decolourisation of indigo. Optimisation and scale – up, *Chemosphere*, **60**, 1080-1086.
- Canizares, P., Carmona, M., Lobato, J., Martí'nez, and F., Rodrigo, M. A.,** 2005. Electrodissolution of Aluminum Electrodes in Electrocoagulation Processes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 4178-4185.
- Chen X., Chen G., and Yue L. P.,** 2000. Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation, *Separation and Purification Technology*, **19**, 65 – 76.

- Chen, G.**, 2004. Electrochemical Technologies in Wastewater Treatment, *Separation and Purification Technology*, **38**, 11-41.
- Eyvaz, M., Bayramoğlu, M ve Kobya, M.**, 2006. Tekstil endüstrisi atıksularının elektrokoagülasyon ile arıtılması: Teknik ve ekonomik değerlendirme, *Su Kirlenmesi Kontrolü*, **16**, 55-65.
- Environmental Protection Agency** (1998). Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes. CERl U.S. Government Printing Office, Ohio, US, pp. 2-1, 2-2.
- Gao, P., Chen, X., Shen, F., and Chen, G.**, 2005. Removal of Chromium(VI) from Wastewater by Combined Electrocoagulation–Electroflotation Without a Filter, *Separation and Purification Technology*, **43**, 117–123.
- Gomez-Hens, A., Aguilar-Caballos, M. P.**, 2003. Social and economic interest in the control of phthalic acid esters, *Trends in Analytical Chemistry*, **22**, 847-857.
- Gürses A., Yalçın M. ve Doğar C.**, 2002. Electrocoagulation of some reactive dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables, *Waste Management*, **22**, 491 – 499.
- Gyliene, O., Aikaite, J., and Nivinskiene, O.**, 2004. Recovery of EDTA From Complex Solution Using Cu(II) as Precipitant and Cu(II) Subsequent Removal by Electrolysis, *Journal of Hazardous Materials*, **B116**, 119–124.
- Hai-yan, L., Jiu-hui, and Q., Hui-juan, L.**, 2006. Removal of a type of endocrine disruptors-di- n- butyl phthalate from water by ozonation, *Journal of Environmental Sciences*, **18**, 845-851.
- Heidman I., Calmano W.**, 2007. Removal of Cr(VI) from model wastewater by electrocoagulation with Fe electrodes, *Separation and Purification Technology* (Baskıda).

- Holt, P., Barton, G. W., and Mitchell, C. A.,** 2001. Deciphering The Science Behind Electrocoagulation To Remove Suspended Clay Particles From Water, *Water Science and Technology*, **50**, 177–184.
- İlhan F., Kurt U., Apaydın O., Talha M.,** 2007. Treatment of leachate by electrocoagulation investigation of some electrochemical variables, *Waste Management*, **22**, İstanbul.
- Kim, T. H., Park, C., Shin, E. B. and Kim, S.,** 2002. Decolorization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process, *Desalination*, **150**, 165-175.
- Kobya M., Can O. T. ve Bayramoğlu M.,** 2003. Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, **100**, 163 – 178.
- Kobya, M., Çiftçi, C., Bayramoğlu, M. ve Şensoy, M., T.,** 2007. Study On The Treatment Of Waste Metal Cutting Fluids Using Electrocoagulation, *Separation And Purification Technology*, (in press).
- Lai, C. L., Lin, S. H.,** 2003. Electrocoagulation of Chemical Mechanical Polishing (CMP) Wastewater from Semiconductor Fabrication, *Chemical Engineering Journal*, **95**, 205-211.
- Ledakowicz, S. ve Gonera, M.,** 1998. Optimisation of oxidan dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater. *Water Resourge.*, **33**, 2511-2516.
- Lee, Y., Lee C. ve Yoon, J.,** 2004. Kinetic and mechanism of DMSO (dimethylsulfoxide) degradation by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process, *Water Resourge*, **38**, 2579-2588.
- Lin S. H., Shyu C. T., and Sun M. C.,** 1998. Saline wastewater treatment by electrochemical method, *Water Research*, **32**, 1059 – 1066.

- Manisankar P., Rani C. and Viswanathan S.,** 2004. Effect of halides in the electrochemical treatment of distillery effluent, *Chemosphere*, **57**, 961-966.
- Matsumoto, M., Hirata-Koizumi, M., and Ema, M.,** 2007. Potential adverse effects of method, *Water Research*, **32**, 1059 – 1066.
- Mohan, S. V., Shailaja, S., Krishna, M. R. and Sarma, P. N.,** 2007. Adsorptive removal of phthalate ester (Di-ethyl phthalate) from aqueous phase by activated carbon : A kinetic study, *Journal of Hazardous Materials*, **146**, 278-282.
- Mollah, M. Y. A., Morkovsky, P., Gomes, J. A. G., Kesmez, M., Parga, J. and Cocke, D. L.,** 2004. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, **B114**, 199 – 210.
- Mollah, M. Y. A., Schennach, R., Parga, J. R. and Cocke, D. L.,** 2001. Electrocoagulation (EC)-science and applications, *Journal of Hazardous Materials*, **B84**, 29-41.
- Moreno-Casillas H.A., Cocke D.L., Gomes D. A.G., Morkovsky P., Parga J.R., and Peterson E.,** 2007. Electrocoagulation mechanism for COD removal, *Separation and Purification Technology*, **56**, 204-211.
- Muruganathan, M., Raju, G. B. and Prabhakar, S.,** 2004. Separation of pollutants from tannery effluents by electro – flotation, *Separation and Purification Technology*, **40**, 69 – 75.
- Nakamiya, K., Hashimoto, S., Ito, H., Edmonds, J. S., Yasuhara, A., and Morita, M.,** 2004. Microbial Treatment of Bis (2-Ethylhexyl) Phthalate in Polyvinyl Chloride with Isolated Bacteria, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **99**, 115-119.
- Naumczyk, J., Szpyrkowicz, L., and Grandi, F.Z.,** 1996. Elektrochemical treatment of textilewastewater, *Water Science and Technology*, **31(11)**, 17-24.

- Ning, B., Graham, N., Zhang, Y., Nakonechny, and M., El-Din, M. G.,** 2007. Degredation of Endocrine Distrupting Chemicals by Ozone/AOPs, *The Journal of the Internatinal Ozone Association*, **29:3**, 153-176.
- Soo Oh, B., Jung, Y., Oh, Y., Yoo, Y., and Kang, J.,** 2006. Application of ozone, UV and ozone/UV processes to reduce diethyl phthalate and its estrogenic activity *Science of the Total Environment*, **367**, 681-693.
- Staples, C. A.,** 2003. Phthalate Esters, *The Handbook of Environmental Chemistry*, Springer- Verlag Heidelberg, Germany.
- Staples, C. A., Peterson, D. R., Parkerton, T. F., and Adams, W. J.,** 1997. The Enviromental Fate of Phthalate Esters: A Literature Review, *Chemosphere*, **35**, 667-749.
- Subbaiah, T., Mallick, S. C., Mishra, K. G., Sanjay, K., and Das, R. P.,** 2002. Electrochemical Precipitation of Nickel Hydroxide, *Journal of Power Sources*, **112**, 562–569.
- Şengil, İ.A., Özacar, M.,** 2006. Treatment of Dairy Wastewaters by Electrocoagulation Using Mild Steel Electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, **B137**, 1197–1205.
- Tünay, O.,** 1996. Çevre Mühendisliğinde Kimyasal Prosesler, İTÜ, İnşaat Fakültesi Matbaası, İstanbul.
- Uğurlu M.,** 2004. Elektrokoagülasyon yöntemiyle kağıt atıksularında bazı inorganic bileşiklerin giderimi, *G.Ü. Fen Bilimleri Dergisi*, **17**, 85-99.
- U.S. Centers for Disease Control (ATSDR).** 2006b. "Priority List of Hazardous Substances for the Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act (CERCLA) Section 104(i)." <http://www.atsdr.cdc.gov/cercla/>.
- U.S. Centers for Disease Control.** 2005. "National Center for Health Statistics." [http://www.cdc.gov/nchs/about/major/nhanes/nhanes2005-2006/nhanes05\\_06.htm](http://www.cdc.gov/nchs/about/major/nhanes/nhanes2005-2006/nhanes05_06.htm).



- U.S. Environmental Protection Agency**, 2006a. "Drinking Water Contaminants."  
<http://www.epa.gov/safewater/contaminants/index.html>.
- U.S. Environmental Protection Agency**, 2006b. "Child-Specific Exposure Factors Handbook 2006 (External Review Draft)."  
<http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recordisplay.cfm?deid=56747>
- Venter, K. S.**, 2006. Analysis of Phthalate Esters in Household Dust and Singificance of Particle Size Fraction, A Thesis of Master, Central Missouri State Universty.
- Wongniramaikul, W., Liao, C., and Kanatharana, P.**, 2007. Diisobutyl phthalate degredation by Fenton treatment, *Journal of Environmental Science and Health Part A*, **42**, 567-572.
- Xu, B., Gao, N., Sun, X., Xia, S., Rui, M., Simonnot, M., Causserand, C., and Zhao, J.**, 2007. Photochemical degredation of diethyl phthalate with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Journal of Hazardous Materials*, **B139**, 132-129.
- Xu, X. and Li, X.**, 2008. Adsorption behaviour of dibuthyl phthalate on marine sediments, *Marine Pollution Bulletin*, doi: 10.1006/jmarpolbul.2008.01.023.
- Yang, G., Zhao, X., Sun, X., and Lu, X.**, 2005. Oxidative degredation of diethyl phthalate by photochemically-enhanced Fenton reaction, *Journal of Hazardous Material*, **B126**, 112-118.
- Yuan, B., Li, X., and Graham, N.**, 2007. Aqueous oxidation of dimethyl phthalate in a Fe(VI)-TiO<sub>2</sub>-UV reaction system, *Water Research*, (Baskıda).
- Yuan, B., Li, X., and Graham, N.**, 2008. Reaction pathways of dimethyl phthalate degredation in TiO<sub>2</sub>-UV-O<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-UV-Fe(VI) system. doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.01.055.
- Yüksel, E.**, 1999. Ağır Metal Gideriminde Adsorpsiyonun Etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ, İstanbul.

**Zhao, X., Yang, G., Wang, Y., and Gao, X.,** 2004. Photochemical degradation of dimethyl phthalate by Fenton reagent, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **161**, 215-220.

## **EKLER**

**EK A**

**Tablo A.1:** 4.5 mA/cm<sup>2</sup> Akım Yoğunluğu ve 500 mg/L Elektrolit Konsantrasyonu ile Yürütülen Deneysel Sonuçları

Zaman (dak)	pH	Volt, V	KOİ		TOK		Çamur mg/L
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	
			mg/L	%	mg/L	%	
0	6.12	12.5	171	-	56	-	
30	7.56	10.7	168	2	48	14	
60	9.02	10.1	160	6	49	9	
90	10.87	9.5	156	9	49	9	
120	10.47	8.8	167	2	53	5	
150	10.88	8.6	159	7	52	5	
180	11.20	9.1	162	5	55	2	

\* Çamur Hacim İndeksi (ÇHI) = 119 mL/g

**Tablo A.2:** 4.5 mA/cm<sup>2</sup> Akım Yoğunluğu ve 1000 mg/L Elektrolit Konsantrasyonu ile Yürütülen Deneysel Sonuçları

Zaman (dak)	pH	Volt, V	KOİ		TOK		Çamur mg/L
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	
			mg/L	%	mg/L	%	
0	6.11	7.5	171	-	59	-	
30	11.10	6.4	154	10	58	2	
60	11.19	6.2	152	11	56	5	
90	11.41	6.1	150	12	55	7	
120	11.48	6.2	155	9	55	7	
150	11.46	6.4	140	18	55	7	
180	11.45	7.0	137	20	54	8	

\*ÇHI = 87 mL/g

**Tablo A.3:** 4.5 mA/cm<sup>2</sup> Akım Yoğunluğu ve 1500 mg/L Elektrolit Konsantrasyonu ile Yürütülen Deneysel Sonuçları

Zaman (dak)	pH	Volt, V	KOİ		TOK		Çamur (mg/L)
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	
			mg/L	%	mg/L	%	
0	6.06	7.0	180	-	57	-	
30	11.38	6.0	172	10	56	1	
60	11.13	5.7	171	3	57	0	
90	11.34	5.8	155	23	56	1	
120	11.46	6.2	166	18	56	1	
150	11.60	6.6	162	20	55	3	
180	11.79	6.7	162	20	52	7	

\*ÇHI = 138 mL/g

**Tablo A.4:** 4.5 mA/cm<sup>2</sup> Akım Yoğunluğu ve 3000 mg/L Elektrolit Konsantrasyonu ile Yürütülen Deneysel Sonuçları

Zaman (dak)	pH	Volt, V	TOK		Çamur (mg/L)
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	
			mg/L	%	
0	6.11	5.0	60	-	
30	10.71	4.0	57	5	
60	11.06	3.8	56	7	
90	11.46	3.6	57	5	
120	11.45	3.5	55	9	
150	11.58	3.5	55	9	
180	11.77	3.4	54	10	

\*ÇHI = 150 mL/g

**Tablo A.5:** 22.5 mA/cm<sup>2</sup> Akım Yoğunluğu ve 1000 mg/L Elektrolit Konsantrasyonu ile Yürütülen Deneysel Sonuçları

Zaman (dak)	pH	Volt, V	KOİ		TOK		Çamur (mg/L)
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	
			mg/L	%	mg/L	%	
0	6.01	25.5	175	-	60	-	
30	11.39	16.5	175	0	60	0	
60	11.56	15.2	152	13	55	8	
90	11.66	14.9	124	29	50	17	
120	11.88	15.1	88	50	48	20	
150	11.93	14.7	-	-	43	28	
180	11.69	15.3	53	70	32	47	

\*ÇHI = 57 mL/g

**Tablo A.6:** 22.5 mA/cm<sup>2</sup> Akım Yoğunluğu ve 1500 mg/L Elektrolit Konsantrasyonu ile Yürütülen Deneysel Sonuçları

Zaman (dak)	pH	Volt, V	KOİ		TOK		Çamur (mg/L)
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	
			mg/L	%	mg/L	%	
0	6.39	19.3	178		55		
30	11.57	13.3	175	2	55	0	
60	11.67	12.3	163	8	51	7	
90	12.03	12.3	140	21	39	29	
120	11.37	12.1	96	46	26	53	
150	11.89	11.3	75	58	17	69	
180	11.78	12.0	62	65	15	73	

\*ÇHI = 56 mL/g

**Tablo A.7:** 22.5 mA/cm<sup>2</sup> Akım Yoğunluğu ve 3000 mg/L Elektrolit Konsantrasyonu ile Yürütülen DeneY Sonuçları

Zaman (dak)	pH	Volt, V	TOK		Çamur mg/L
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	
			mg/L	%	
0	6.04	13.9	55	-	
30	11.33	10.5	55	0	
60	11.78	9.1	55	0	
90	11.76	9.1	53	4	
120	12.38	9.0	44	20	
150	12.41	9.2	29	47	
180	12.49	9.6	28	49	13445*

\*ÇHI = 68 mL/g



**EKB**

**Tablo B.1:** 4.5 mA/cm<sup>2</sup> Akım Yoğunluğu ve 1000 mg/L Elektrolit Konsantrasyonu ile Yürütülen Deneysel Sonuçları

Zaman (dak)	pH	Volt, V	KOİ		TOK		Çamur mg/L
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	
			mg/L	%	mg/L	%	
0	6.11	7.5	171	-	59	-	
30	11.10	6.4	154	10	58	2	
60	11.19	6.2	152	11	56	5	
90	11.41	6.1	150	12	55	7	
120	11.48	6.2	155	9	55	7	
150	11.46	6.4	140	18	55	7	
180	11.45	7.0	137	20	54	8	

\*ÇHİ = 87 mL/g

**Tablo B.2:** 11.25 mA/cm<sup>2</sup> Akım Yoğunluğu ve 1000 mg/L Elektrolit Konsantrasyonu ile Yürütülen Deneysel Sonuçları

Zaman (dak)	pH	Volt, V	KOİ		TOK		Çamur mg/L
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	
			mg/L	%	mg/L	%	
0	6.10	15.6	169	-	58	-	
30	11.43	11.9	154	9	55	5	
60	11.65	11.7	154	9	54	7	
90	11.64	12	145	14	55	5	
120	11.53	12.1	141	17	49	16	
150	11.79	12.3	118	30	39	33	
180	11.81	12.6	91	46	29	50	

\*ÇHİ = 73 mL/g

**Tablo B.3:** 18 mA/cm<sup>2</sup> Akım Yoğunluğu ve 1000 mg/L Elektrolit Konsantrasyonu ile Yürütülen DeneY Sonuçları

Zaman (dak)	pH	Volt, V	KOİ		TOK		Çamur mg/L
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	
			mg/L	%	mg/L	%	
0	6.25	20.1	167	-	50	-	
30	10.75	15.7	166	1	49	2	
60	11.21	13.2	165	1	49	2	
90	11.30	11.9	163	2	47	6	
120	11.43	11.4	148	11	47	6	
150	11.53	11.6	112	33	33	34	
180	11.57	11.4	88	47	24	52	

\*ÇHİ = 61 mL/g

**Tablo B.4:** 22.5 mA/cm<sup>2</sup> Akım Yoğunluğu ve 1000 mg/L Elektrolit Konsantrasyonu ile Yürütülen DeneY Sonuçları

Zaman (dak)	pH	Volt, V	KOİ		TOK		Çamur mg/L
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	
			mg/L	%	mg/L	%	
0	6.01	25.5	175	-	60	-	
30	11.39	16.5	175	0	60	0	
60	11.56	15.2	152	13	55	8	
90	11.66	14.9	124	29	50	17	
120	11.88	15.1	88	50	48	20	
150	11.93	14.7			43	28	
180	11.69	15.3	53	70	32	47	

\*ÇHİ = 57 mL/g

**Tablo B.5:** 4.5 mA/cm<sup>2</sup> Akım Yoğunluğu ve 1500 mg/L Elektrolit Konsantrasyonu ile Yürütülen Deneysel Sonuçları

Zaman (dak)	pH	Volt, V	KOİ		TOK		Çamur mg/L
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	
			mg/L	%	mg/L	%	
0	6.06	7.0	180	-	57	-	
30	1.13	6.0	172	10	56	1	
60	11.13	5.7	171	3	57	0	
90	11.34	5.8	155	23	56	1	
120	11.46	6.2	166	18	56	1	
150	11.60	6.6	162	20	55	3	
180	11.79	6.7	162	20	52	7	

\*ÇHI = 138 mL/g

**Tablo B.6:** 11.25 mA/cm<sup>2</sup> Akım Yoğunluğu ve 1500 mg/L Elektrolit Konsantrasyonu ile Yürütülen Deneysel Sonuçları

Zaman (dak)	pH	Volt, V	KOİ		TOK		Çamur mg/L
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	
			mg/L	%	mg/L	%	
0	6.29	10.8	176	-	52		
30	11.31	8.4	164	7	51	2	
60	11.50	8.0	157	11	50	4	
90	11.61	8.0	159	10	49	6	
120	11.69	8.4	147	16	47	10	
150	11.81	8.6	136	23	40	23	
180	11.66	8.9	126	28	38	27	

\*ÇHI = 97 mL/g

**Tablo B.7:** 18 mA/cm<sup>2</sup> Akım Yoğunluğu ve 1500 mg/L Elektrolit Konsantrasyonu ile Yürütülen Deneysel Sonuçları

Zaman (dak)	pH	Volt, V	KOİ		TOK		Çamur (mg/L)
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	
			mg/L	%	mg/L	%	
0	6.31	16.3	169	-	55	-	
30	10.02	12.8	166	2	50	9	
60	11.09	11.3	165	2	50	9	
90	11.46	9.6	154	9	48	13	
120	11.44	9.2	153	9	50	9	
150	11.74	9.6	136	20	42	24	
180	12.10	10.2	98	42	24	56	

\*ÇHI = 70 mL/g

**Tablo B.8:** 22.5 mA/cm<sup>2</sup> Akım Yoğunluğu ve 1500 mg/L Elektrolit Konsantrasyonu ile Yürütülen Deneysel Sonuçları

Zaman (dak)	pH	Volt, V	KOİ		TOK		Çamur (mg/L)
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	
			mg/L	%	mg/L	%	
0	6.39	19.3	178		55		
30	11.57	13.3	175	2	55	0	
60	11.67	12.3	163	8	51	7	
90	12.03	12.3	140	21	39	29	
120	11.37	12.1	96	46	26	53	
150	11.89	11.3	75	58	17	69	
180	11.78	12.0	62	65	15	73	

\*ÇHI = 56 mL/g

**EK C**

**Tablo C.1:** 22.5 mA/cm<sup>2</sup> Akım Yoğunluğu ve 1500 mg/L Elektrolit Konsantrasyonunda pH 2’de Yürütülen Deney Sonuçları

Zaman (dak)	pH	Volt, V	Sıcaklık	KOİ		TOK		Çamur (mg/L)
			(°C)	Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	
				mg/L	%	mg/L	%	
0	2.05	17.5	21.6	175		50		
30	7.49	14.2	35.4	166	5	48	4	
60	7.90	13.7	44.9	159	9	47	6	
90	9.88	12.4	54.1	149	15	47	6	
120	11.21	10.9	59.8	139	21	21	58	
150	11.45	11.8	59.6	72	59	13	74	
180	11.35	11.4	53.7	58	67	10	80	

\*Çİ = 58 mL/g

**Tablo C.2:** 22.5 mA/cm<sup>2</sup> Akım Yoğunluğu ve 1500 mg/L Elektrolit Konsantrasyonunda pH 3’te Yürütülen Deney Sonuçları

Zaman (dak)	pH	Volt, V	Sıcaklık	KOİ		TOK		Çamur (mg/L)
			(°C)	Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	
				mg/L	%	mg/L	%	
0	2.10	17.0	21	177		51		
30	11.38	14.7	34.1	176	1	49	4	
60	11.53	15.1	42.3	173	2	49	4	
90	11.60	14.4	51.3	129	26	38	25	
120	11.63	13.7	56.7	79	55	19	63	
150	11.53	13.4	57.3	55	69	13	75	
180	11.29	13.2	57.4	69	61	12	76	

\*Çİ = 59 mL/g

**Tablo C.3:** 22.5 mA/cm<sup>2</sup> Akım Yoğunluğu ve 1500 mg/L Elektrolit Konsantrasyonunda Numunenin Orijinal pH'sında (pH 6.3) Yürütülen DeneY Sonuçları

Zaman (dak)	pH	Volt, V	Sıcaklık (°C)	KOİ		TOK		Çamur mg/L
				Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	
				mg/L	%	mg/L	%	
0	6.39	19.3	19.8	178		55		
30	11.57	13.3	13.3	175	2	55	0	
60	11.67	12.3	12.3	163	8	51	7	
90	12.03	12.3	12.3	140	21	39	29	
120	11.37	12.1	12.1	96	46	26	53	
150	11.	11.3	11.3	75	58	17	69	
180	11.78	12.0	12	62	65	15	73	16805*

\*Çİ = 56 mL/g



## **ÖZGEÇMİŞ**

Asuman Keleş 1983'te, Kocaeli, İzmit'de doğdu. İlkokulu Aşağı Yuvacık İlkokulu'nda, orta okulu Ulugazi İlköğretim Okulu'nda tamamladıktan sonra, 2001 yılında İzmit Gazi Lisesi'nden mezun oldu. 2005 yılında Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünü bitirdi. 2006 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Bilimleri ve Mühendisliği programında yüksek lisans öğrenimine başladı.