

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

FENOL İÇEREN ATIKSULARIN
ELEKTROKİMYASAL METOT İLE
ARITIMI

Oğuz ŞAHİN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE

2009

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

FENOL İÇEREN ATIKSULARIN
ELEKTROKİMYASAL METOT İLE
ARITIMI

TEZ DANIŞMANI
Yrd. Doç. Dr. Mehmet KOBYA

Oğuz ŞAHİN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE
2009



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 15/06/2009 tarih ve 2009/13 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 29/06/2009 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Oğuz ŞAHİN 'in tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Yrd.Doç.Dr. Mehmet KOBYA

ÜYE

: Doç.Dr. Erhan DEMİRBAŞ

ÜYE

: Yrd.Doç.Dr. M. Salim ÖNCEL

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: FENOL İÇEREN ATIKSULARIN ELEKTROKİMYASAL METOT İLE ARITIMI

YAZAR ADI: Oğuz ŞAHİN

Elektrokimyasal atıksu arıtım proseslerinden biri olan elektrokoagülasyon (EC) ile fenol giderim verimi üzerine başlangıç atıksu pH değeri, akım yoğunluğu, fenol konsantrasyonu, EC süresi ve elektrolit konsantrasyon etkileri araştırılmıştır. EC prosesi Fe ve Al elektrotlar kullanılarak sulu çözeltilerden fenol gideriminin etkili olduğu belirlenmiştir.

Hem Fe hemde Al elektrotlar kullanılması durumunda başlangıç pH değerinin artması ile fenol giderme veriminin azaldığı görülmüştür. En yüksek fenol giderme veriminin pH 3 'te olduğu saptanmıştır. Akım yoğunluğu 20-80 A/m² arasında Fe ve Al elektrotların kullanıldığı EC prosesinde akım yoğunluğu arttıkça giderme veriminin arttığı (%84'ten %99.4'e) belirlenmiştir. Diğer taraftan elektrokoagülasyon sonunda oluşan çamur miktarı elektro, enerji tüketimlerini arttırdığı; sonuçta işletme maliyetini 1.751-6.050 € /m³ 'lere kadar yükselttiği saptanmıştır. Fe elektrotlar kullanılması halinde giderme veriminin daha yüksek ve maliyetlerin Al elektrottan daha düşük olduğu sonucuna varılmıştır. Fenol konsantrasyonun artması ile (20-80 mg/L) giderme veriminin azaldığı bununla birlikte işletme maliyetinin çok fazla değişmediği görülmüştür. Elektrolit konsantrasyonun 500-1500 mS/cm arasında iletkenlik artışı ile fenol giderim veriminin azaldığı işletme maliyetinin ise aynı şekilde azaldığı görülmüştür. Sonuç olarak fenol gideriminde özellikle akım yoğunluğunun, başlangıç pH'sının etkili olduğu görülmüştür.

Fe elektrotlar için 80 A/m^2 ve 60 dakika işletme süresi pH 3, fenol konsantrasyonu $\leq 50 \text{ mg/L}$ ve $\leq 800 \text{ mS/cm}$ optimum değerlerinde $\geq 99\%$ giderme verimi elde edilmiştir. Bu koşullarda işletme maliyeti 2.9-5.2 Euro arasında değişmektedir. Elektrokuagülasyon prosesinde Al elektrotlar kullanılması durumunda optimum koşullar $\geq 80 \text{ A/m}^2$ akım yoğunluğu, pH 3, fenol konsantrasyonu $\leq 50 \text{ mg/L}$ ve $\leq 800 \text{ mS/cm}$ optimum değerlerinde $\geq 96\%$ giderme verimi elde edilmiştir. İşletme maliyetinin ise 2.5-6.05 Euro/m' arasında değişmektedir. Optimum koşullar Fe elektrotların Al elektrotlardan fenol gideriminden daha etkili olduğunu ortaya koymuştur.

SUMMARY

THESIS TITLE: TREATMENT OF PHENOLIC WASTEWATER BY ELECTROCHEMICAL METHODS

WRITER NAME: Oğuz ŞAHİN

Wastewater treatment process which is one of elektrokoagulation electrochemical (EC) and the phenol yield on the initial wastewater pH values go, the current density, concentration of phenol, EC-time and electrolyte concentration effects were investigated. EC process using Fe and Al electrodes were determined to be effective removal of phenol from aqueous solution.

And in the case of Fe and initial pH value of Al electrodes used to increase the efficiency and reducing costs is deemed to phenol. The highest yield of phenol troubleshooting pH 3 was found to be in. Current density between the Fe and Al electrodes of 20-80 A/m² EC processes used to resolve the current density increased the yield increase (99.4% 84'ten% 'e) were determined. On the other hand, the amount of mud of the present electro elektrokuagulation, energy consumption increases, operating costs as a result of the 1,751-6,050 € / m³ 's were much increased . Fe electrodes is used to resolve the higher productivity and lower costs that result from the Al electrode. Phenols with increasing concentrations (20-80 mg / L) reduction in the efficiency costs of operating costs, however, was not changed too much. Electrolyte concentration 500-1500 mS / cm conductivity increases with the decrease in phenol yield go the same way that the reduction in operating costs has been observed. As a result, current density, especially removal of phenol initially pH is deemed to be effective.

Fe electrodes and 60 minutes for 80 A/m² ,pH 3, phenol concentration $\leq$ 50 mg / L and $\leq$ 800 MS / cm optimum values $\geq$ 99% efficiency was achieved

expenses. In terms of operating costs that vary between 2.9-5.2 euros.

Elektrokuagulation processes used in the case of Al electrodes in the optimum conditions, ≥ 80 A/m² current density, pH 3, phenol concentration ≤ 50 mg / L and ≤ 800 mS / cm optimum values $\geq 96\%$ efficiency of expenditure have been obtained. Operating costs in the 2.5-6.05 Euro / m³ is between. Optimum conditions of the Fe electrode and Al electrode is more effective than phenol removal was revealed.

TEŞEKKÜR

Öncelikli olarak bu tezi hazırlamamda engin tecrübesinden ve değerli eğiticiiliğinden faydalandığım sayın hocam ve danışmanım Yrd. Doç. Dr. Mehmet KOBYA'ya, bana olan eşsiz güveninden dolayı eşim Yüksek kimya mühendisi Elif Şahin'e, bugünlere gelmemi sağlayan eğitimim için her türlü fedakarlığa katlanan aileme ve de sınırsız olarak laboratuvar olanaklarından faydalandığım Solventaş Teknik Depolama A.Ş 'ye ve çalışanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

Haziran 2009

Oğuz ŞAHİN

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
İÇ KAPAK SAYFASI	ii
KABUL VE ONAY SAYFASI	iii
ÖZET	iv
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	Xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	4
2. FENOL İÇEREN ATIKSULAR VE ARITIM PROSESLERİ	5
2.1. Endüstriyel atıksular ve genel özellikleri	5
2.1.1. Organik ve inorganik kirleticiler	5
2.2. Fenol içeren atıksular ve arıtım prosesleri	10
2.2.1. Arıtım Teknolojileri	11

2.2.1.1. Konsantre Atık sularda Arıtım Teknolojileri	12
2.2.1.2. Orta Sertlikteki Atık sularda Arıtım Teknolojileri	15
2.2.1.3. Seyreltik Atık sularda Arıtım Teknolojileri	16
3. ELEKTROKİMYASAL ATIKSU ARITIM PROSESLERİ	17
3.1. Elektrokiyasal Prosesin Esasları	17
3.1.1. Faraday Kanunu ve Akım Verimi	19
3.2. Elektrokimyasal Atıksu Arıtım Prosesleri	20
3.2.1. Elektrooksidasyon (EOX) Prosesi	20
3.2.2. Elektroflotasyon (EF) Prosesi	26
3.2.3. Elektrokoagülasyon (EC) Prosesi	28
3.2.3.1. Elektrokoagülasyon Teknolojisi	34
3.2.3.2. Elektrokoagülasyonun Teorisi	36
3.2.3.3. EC Üzerine Elektrik Yükünün (charge Loading) Etkisi	42
3.2.3.4. EC Üzerine İletkenlik (Elektrolit) Konsantrasyonunun Etkisi	42
3.2.3.5. EC Üzerine Akım Yoğunluğunun Etkisi	44
3.2.3.6. EC Proseste Elektrot Türünün ve Polarizasyon Etkileri	45
3.2.3.7. EC Proseste Elektrotlar Arası Mesafe	45
3.2.3.8. EC Proseste Katotun Çözünmesi ve Akım Verimliliği	46
4. MATERYAL VE METOD	51
4.1. Kullanılan fenol atıksu çözültisi ve özellikleri	51
4.2. Kullanılan elektrokimyasal reaktör ve özellikleri	51
4.3 Fenol analizi	53
4.4. Hesaplamalarda kullanılan eşitlikler	54
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	56
5.1. Fenol içeren atıksuların EC ‘nu üzerine pH ‘nın etkisi	56
5.2. Fenol içeren atıksuların EC ‘nu üzerine akım yoğunluğunun etkisi	61
5.2.1. Fe elektrotlar ile EC üzerine AY etkisi	63
5.2.2 Al elektrotlar ile EC üzerine AY etkisi	69
5.3. Fenol içeren atıksuların EC ‘nu üzerine işletme süresinin etkisi	75

5.4. Fenol içeren atıksuların EC ‘nu üzerine konsantrasyonun etkisi	77
5.5. EC ‘nun üzerine elektrolit konsantrasyonun etkisi	83
5.6. Sonuçlar ve değerlendirme	94
5.7. Öneriler	98
KAYNAKLAR	99
ÖZGEÇMİŞ	105

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

		Birim
	Aktif anot yüzey alanı	[cm ²]
A		
AC	Alternatif akım	[Amper]
AY	Akım Yoğunluğu	
DC	Doğru akım	[Amper]
E	Akım verimi	[-]
<i>E</i>	Elektrik enerjisi	[Wh]
EC	Elektrokoagülasyon	
EF	Elektroflotasyon	
EO _x	Elektrooksidasyon	
F	Faraday sabiti 96485 C/mol	[C/mol]
I	Akım şiddeti	[A, mA]
I _j	Bir elektrottaki toplam akım	[A, mA]
J	Akım yoğunluğu	[mA/cm ²]
M	Teorik olarak çözünen metalin (mol olarak) miktarı	[mol]
m _{act}	Pratikte çözünen metalin (mol olarak) miktarı	[mol]
M _A	Pratikte anot elektrottaki çözünme miktarı	[g]
M _{Ate}	Anot elektrottaki teorik çözünme miktarı	[g]
M _K	Pratikte katot elektrottaki çözünme miktarı	[g]
M _T	Toplam çözünen elektrot miktarı	[g]
MA	Molekül ağırlığı	[g]
N	Çözünen metalin tesir değeri	[-]
pH	Çözeltideki hidrojen iyonu konsantrasyonu	[-]
q	Akımın miktarı (yük)	C
T	Sıcaklık	[°C, °K]
t	Zaman	[sn, dak., h]
V	Volt	[Volt]

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
3.1 Bir elektrokimyasal hücrenin şematik görünümü	18
3.2 Deri sanayi atıksularının EOx ile arıtımı	21
3.3 Tekstil atıksularının EOx ile arıtımı	22
3.4 Elektrokimyasal dönüşüm veya parçalanmanın şematik görünümü	22
3.5 Bir EC-EF prosesinin şematik görünümü	27
3.6 Bir laboratuvar EF reaktörünün görünümü	27
3.7 EC prosesi ile ilgili reaktör ve arıtım sisteminin şematik görünümü	31
3.8 Bir EC reaktörü ve özelliklerinin şematik görünümü	31
3.9 BP-S bağlı bir EC reaktörünün şematik görünümü	31
3.10 EC prosesi elektrot bağlantı şekillerinin şematik görünümü	34
3.11 Elektrokoagülasyonun oluşum mekanizması	37
3.12 Elektrokoagülasyonda oluşacak polimerik Al türleri	38
3.13 Sulu ortamda oluşan alüminyum kompleksleri ve pH ilişkisi	39
3.14 Sulu ortamda Fe^{3+} ve Fe^{2+} oluşturduğu kompleksler ve pH ilişkisi	41
3.15 Reaktif Red RB 133 tekstil boyasının EC 'ninin akım verimliliği	47
4.1 Kesikli EC proses çalışmalarında kullanılan deney düzeneği	52
4.2 Fenol analizinde kullanılan absorbands-konsantrasyon grafiği	54
5.1 (a) Fe elektrot ile fenol giderimi üzerine başlangıç pH etkisi	59
5.1 (b) Al elektrot ile fenol giderimi üzerine başlangıç pH etkisi	59
5.2 Farklı anot/katod çiftleri ile 4-nitro fenol giderimi	60
5.3 Farklı elektrot ve bağlantı şekilleri ile 4-nitro fenol giderimi	60
5.4 Başlangıç pH değerinin işletme maliyeti üzerine etkisi	61
5.5 (a) Fe elektrot ile fenol giderim verimi üzerine AY 'nın etkisi	66
5.5 (b) Fe elektrot ile giderilen fenol konsantrasyonu üzerine AY 'nın etkisi	66
5.6 Farklı AY 'da Fe elektrotlar ile EC üzerine enerji tüketiminin etkisi	67
5.7 Farklı AY 'da Fe elektrotlar ile EC üzerine elektrot tüketiminin etkisi	67
5.8 Farklı AY 'da Fe elektrotlar ile EC 'da oluşan çamur miktarı	68
5.9 AY 'da Fe elektrotlar ile EC 'da işletme maliyeti	68
5.10 (a) Al elektrot ile fenol giderim verimi üzerine AY 'nın etkisi	72

5.10 (b)	Al elektrot ile giderilen fenol konsantrasyonu üzerine AY 'nın etkisi	72
5.11	Farklı AY 'da Al elektrotlar ile EC üzerine enerji tüketiminin etkisi	73
5.12	Farklı AY 'da Al elektrotlar ile EC üzerine elektrot tüketiminin etkisi	73
5.13	Farklı AY 'da Al elektrotlar ile EC 'da oluşan çamur miktarı	74
5.14	Farklı AY 'da Al elektrotlar ile EC 'da işletme maliyeti	74
5.15	Farklı t_{EC} 'ler de Fe ve Al elektrotlar için fenol giderim verimleri	77
5.16 (a)	Fe elektrot için fenol giderim verimi üzerine konsantrasyonun etkisi	81
5.16 (b)	Al elektrot için fenol giderim verimi üzerine konsantrasyonun etkisi	82
5.17	Fe ve Al elektrotlar için konsantrasyona göre oluşan çamur miktarı	82
5.18	Fe ve Al elektrotlar için konsantrasyona göre toplam işletme maliyeti	83
5.19	Fe elektrot ile fenol giderim verimi üzerine elektrolit (NaCl) konsantrasyonun etkisi	87
5.20	Fe elektrot ile fenol konsantrasyonu üzerine elektrolit (NaCl) konsantrasyonun etkisi	87
5.21	Fe elektrot ile enerji tüketimi üzerine (NaCl) konsantrasyonun etkisi	88
5.22	Fe elektrot ile enerji maliyeti üzerine (NaCl) konsantrasyonun etkisi	88
5.23	Al elektrot ile fenol giderim verimi üzerine (NaCl) konsantrasyonun etkisi	91
5.24	Al elektrot ile fenol konsantrasyonu üzerine (NaCl) konsantrasyonun etkisi	92
5.25	Al elektrot ile enerji tüketimi üzerine (NaCl) konsantrasyonun etkisi	92
5.26	Al elektrot ile enerji maliyeti üzerine (NaCl) konsantrasyonun etkisi	93

ÇİZELGELER DİZİNİ

Tablo	Sayfa
2.1 Bazı endüstrilerdeki BOI ve KOI değerleri	8
2.2 Bazı endüstrilerdeki kirletici türleri	8
2.3 Gıda endüstrisinden kaynaklanan başlıca kirleticiler	9
2.4 Kimya endüstrisinden kaynaklanan başlıca kirleticiler	9
2.5 Malzeme endüstrisinden kaynaklanan başlıca kirleticiler	9
2.6 Farklı endüstriyel proses atıksularındaki fenol konsantrasyonları	13
3.1 Elektrokimyasal redoks reaksiyonları	17
3.2 Bazı anot elektrotlarının renk ve KOI giderim sonuçları	21
3.3 Elektrokoagülasyonun avantajları	32
3.4 Elektrokoagülasyonun dezavantajları	32
3.5 Bazı endüstriyel atıksuların elektrokoagülasyon ile arıtım sonuçları	33
3.6 Al elektrotlar kullanılması durumunda oluşan EC mekanizmaları	38
3.7 Fe elektrotlar kullanılması durumunda oluşan EC mekanizmaları	40
3.8 EC prosesinde Fe elektrot kullanımı durumunda proses basamakları	41
4.1 Atıksularının arıtımında kullanılan reaktörün özellikleri	51
4.2 Bazı parametrelerin hesaplamalarda kullanılan eşitlikler	55
5.1 (a) Fenol içeren atıksuların EC üzerine pH 'nın etkisi (Fe elektrotlar ile)	57
5.1 (b) Fenol içeren atıksuların EC üzerine pH 'nın etkisi (Al elektrotlar ile)	57
5.2 (a) Fe elektrotlar ile Fenol içeren atıksuların EC üzerine AY 'nın etkisi (20A/m ²)	64
5.2 (b) Fe elektrotlar ile Fenol içeren atıksuların EC üzerine AY 'nın etkisi (40A/m ²)	64
5.2 (c) Fe elektrotlar ile Fenol içeren atıksuların EC üzerine AY 'nın etkisi (60A/m ²)	65
5.2 (d) Fe elektrotlar ile Fenol içeren atıksuların EC üzerine AY 'nın etkisi (80A/m ²)	65
5.3 (a) Al elektrotlar ile Fenol içeren atıksuların EC üzerine AY 'nın etkisi (20A/m ²)	70

5.3 (b)	Al elektrotlar ile Fenol içeren atıksuların EC üzerine AY 'nın etkisi 70 (40A/m ²)	
5.3 (c)	Al elektrotlar ile Fenol içeren atıksuların EC üzerine AY 'nın etkisi 71 (60A/m ²)	
5.3 (d)	Al elektrotlar ile Fenol içeren atıksuların EC üzerine AY 'nın etkisi 71 (80A/m ²)	
5.4 (a)	Fenol içeren atıksuların EC üzerine işletme süresinin etkisi (Fe 76 elektrotlar için)	
5.4 (b)	Fenol içeren atıksuların EC üzerine işletme süresinin etkisi (Al 76 elektrotlar için)	
5.5 (a)	Fe elektrotlar ile EC üzerine konsantrasyonun etkisi 20 mg/l	78
5.5 (b)	Fe elektrotlar ile EC üzerine konsantrasyonun etkisi 50 mg/l	78
5.5 (c)	Fe elektrotlar ile EC üzerine konsantrasyonun etkisi 80 mg/l	79
5.6 (a)	Al elektrotlar ile EC üzerine konsantrasyonun etkisi 20 mg/l	79
5.6 (b)	Al elektrotlar ile EC üzerine konsantrasyonun etkisi 50 mg/l	80
5.6 (c)	Al elektrotlar ile EC üzerine konsantrasyonun etkisi 80 mg/l	80
5.7 (a)	Fe elektrotlar ile EC üzerine NaCl konsantrasyonun etkisi (500 mS)	85
5.7 (b)	Fe elektrotlar ile EC üzerine NaCl konsantrasyonun etkisi (800 mS)	85
5.7 (c)	Fe elektrotlar ile EC üzerine NaCl konsantrasyonun etkisi (1200 mS)	86
5.7 (d)	Fe elektrotlar ile EC üzerine NaCl konsantrasyonun etkisi (1500 mS)	86
5.8 (a)	Al elektrotlar ile EC üzerine NaCl konsantrasyonun etkisi (500 mS)	89
5.8 (b)	Al elektrotlar ile EC üzerine NaCl konsantrasyonun etkisi (800 mS)	90
5.8 (c)	Al elektrotlar ile EC üzerine NaCl konsantrasyonun etkisi (1200 mS)	90
5.8 (d)	Al elektrotlar ile EC üzerine NaCl konsantrasyonun etkisi (1500 mS)	91
5.9.	20-80 A/m ² akım yoğunluğuna göre sonuçlar	95
5.10	20-80 mg/L konsantrasyon değişkenlerine göre sonuçlar	95
5.11	500-1500 mS iletkenlik değişkenlerine göre sonuçlar	96

1.GİRİŞ

1.1. Çalışmanın anlam ve önemi

Her geçen gün artan nüfus ve gelişen teknoloji ile birlikte yeni endüstri dalları ortaya çıkmış, mevcut endüstri dalları ise artan nüfus ile kapasitelerini artırmıştır. Bu durum doğal kaynakların ve bunların en önemlisi olan suyun kullanımını artırmıştır. Endüstriyel ve evsel atıksular arıtım yapılarak veya yapılmadan tekrar doğal su ortamlarına verilmektedir. Endüstrilerden kaynaklanan atıksular, evsel atıksulara göre kaynak, miktar ve karakter açısından büyük farklılıklar göstermektedir. Endüstriyel atıksuların doğaya yaptığı etkiler çok daha önemli düzeyde, doğal dengeyi değiştirici ve bazı durumlarda geri dönülemez nitelikte olmaktadır. Doğal kaynakların sınırlı olmasından dolayı çevre kirliliğine neden olan etkenlerin kontrol altına alınması ve endüstriyel tesislerin kullanılmış sularını doğal su ortamlarını kirletmesini engelleyecek şekilde arıtılması gerekmektedir. Atıksulardaki kirleticilerin deşarj standart limitlerinin daha da sınırlandırılması etkili ve çevre kirliliğini en aza indireyen teknolojilerin kullanımına ihtiyaç göstermektedir. Bundan dolayıdır ki, her sanayi kirliliğinin çevreye hiç zarar vermeyecek veya en az zarar verecek şekilde kaynağında etkili ve yeni teknolojiler kullanılarak arıtılması gerekmektedir.

Ağır metaller, tekstil boya ve organik toksik maddeler gibi birçok kirletici maddeyi içeren endüstriyel atıksular hacim ve kimyasal bileşim bakımından oldukça fazla kirlilik yüküne sahip olup, deşarj edilmeden önce arıtılması gerekir. Bu atıksuların arıtımı fiziksel, kimyasal, biyolojik ve ileri arıtım prosesleri veya bu proseslerin kombinasyonları ile yapılmaktadır. Endüstriyel atıksuların arıtımında kullanılan en önemli fiziksel prosesler filtrasyon ve adsorpsiyondur. Filtrasyon ile özellikle sanayi için gerekli suyun içerdiği demir ve mangan giderimi, filtrasyon yatak malzemesi olarak kum, çakıl gibi maddelerin kullanıldığı bir proses ile sağlanmaktadır. Endüstriyel atıksulardaki toksik bileşiklerin gideriminde düşük giderim verimlerinin elde edilmesi ve filtre ortamındaki problemlerden dolayı filtrasyon prosesi endüstriyel atıksuların arıtımı için uygun bir proses değildir.

Adsorpsiyon proseslerinde aktif karbon, zeolit ve doğal kil gibi adsorbentler ile yüksek kirletici giderim verimleri elde edilmektedir. Adsorbentlerin kullanım sürelerinin sınırlı olması, rejenerasyon ve atık problemleri gibi bir kısım problemlerden dolayı endüstriyel atıksuların arıtımında adsorpsiyon proseslerinin kullanımı sınırlı olmaktadır.

Endüstriyel atıksuların arıtımında kullanılan bir diğer önemli proses ise kimyasal atıksu arıtım (kimyasal koagülasyon ve kimyasal oksidasyon teknolojileri) teknolojileridir. Bu teknolojiler özellikle yüksek kirlilik yüküne sahip organik maddeler, ağır metaller ve toksik bileşikler içeren endüstriyel atıksuların arıtımında kullanılmakta olup, proses kontrolü ve işletmesi en hassas proseslerdendir. Ayrıca ortaya çıkan kimyasal arıtım proses çamurlarının işlenmesi ve uzaklaştırılması da oldukça zordur. Kimyasal endüstrilerden ortaya çıkan atıksuların arıtımında kimyasal atıksu arıtım prosesleri sıkça kullanılmaktadır. Yapılan kimyasal arıtım ile kirlilik yükü azaltılmakta böylece kimyasal arıtımı takip eden arıtım prosesleri için uygun koşulların oluşumu sağlanmaktadır.

Biyolojik atıksu arıtım teknolojileri ise özellikle biyolojik ayrışabilirliği yüksek atıksular için kullanılmaktadır. Gıda işleme ve üretim endüstrisi yüksek KOI ve BOI kirletici konsantrasyonlarına sahip atıksuların ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Aerobik ve anaerobik biyolojik arıtım prosesleri ile bu atıksuların oldukça yüksek bir giderim verimi sağlayacak şekilde arıtımı elde edilmektedir. Endüstriyel atıksulardaki tekstil boyar maddeler, ağır metal ve bazı organikler gibi maddelerin mikroorganizmalar için toksik etkiye sahip olmasının yanında arıtım sürelerinin uzun ve işletme problemleri oldukça fazla olması dezavantajlarını teşkil etmektedir.

Klasik fiziksel, kimyasal ve biyolojik endüstriyel atıksu arıtım proseslerinin dezavantajlarını gidermek ve bu prosesler ile giderimi zor ve giderim verimi düşük atıksu arıtım prosesleri yerine ileri arıtım prosesleri geliştirilmiş ve halen geliştirilme çalışmaları yapılmaktadır. Ayrıca alıcı ortam deşarj standartlarında kirletici konsantrasyon değerlerinin aşağıya çekilmesi ve yasal zorunlulukların artması ileri atıksu ve ileri oksidasyon proseslerini zorunlu kılmaktadır. Bu maksatla, son yıllarda

membran prosesler (ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon, nanofiltrasyon, diyaliz, elektrodializ, destekli ve sıvı membranlar), ozon (O_3), hidrojen peroksit (H_2O_2), Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2), ultraviole (UV) oksidasyon, ultrasonik oksidasyon ve elektrokimyasal prosesler veya bu proseslerin kombinasyonları şeklinde atıksu arıtım sistemleri ortaya çıkmıştır. Bu prosesler özellikle biyolojik ayrışabilirliği zor olan endüstriyel kirleticilerin gideriminde oldukça etkilidir. Ayrıca bu proseslerden ortaya çıkan çamur miktarının klasik proseslere göre düşük veya hiç olmayışı diğer bir avantajlarıdır. Bu proseslerin birçoğu ticarileşmiş veya ticarileşmesi için yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Membran prosesler endüstriyel atıksulardaki koloidal maddeler ve yüksek molekül ağırlığına sahip maddelerin arıtımında ve endüstrinin bu prosesler ile arıtılmış suların yeniden kullanıldığı durumlarda sıkça tercih edilmektedir. Membran proses dışındaki ileri arıtım proseslerinde atıksu ortamında oluşan radikaller ile organik maddelerin parçalanması sağlanmaktadır. İleri atıksu arıtım proseslerinin en önemli dezavantajı ise yüksek atıksu debilerinde işletme maliyet değerlerinin klasik arıtım proseslerine göre daha yüksek oluşudur.

İleri atıksu arıtım prosesleri arasında en hızlı gelişen, uygulanan ve gelecekte daha fazla uygulama olanağı olan proseslerden biri de elektrokimyasal atıksu arıtım prosesleridir. Yapılan çalışmalarda endüstriyel atıksuların arıtımında elektrokimyasal yöntemlerin oldukça etkili olduğu göstermiştir (Chen, 2004; Scott, 1995; Rajeshwar , 1994). Elektrokimyasal atıksu arıtım prosesleri elektrooksidasyon (EOx), elektrokoagülasyon (EC) ve elektroflotasyon (EF) proseslerinden oluşmaktadır. EOx ve EF proseslerinde çözünmeyen özel hazırlanmış elektrotlar kullanılır iken EC 'da ise çözünen anot (Fe, Al) elektrotlar kullanılmaktadır. EC 'da anot olarak demir veya alüminyum elektrotlar çözünerek çözeltiye Al^{3+} ve Fe^{2+} , Fe^{3+} iyonları vermekte olup, bu iyonlar sudaki hidroksil iyonları ile birleşerek çok az çözünün $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$ gibi metal hidroksiller oluşturmaktadır. EC anında oluşan metal hidroksil partiküllerinin adsorpsiyon özellikleri çok yüksektir. Koagüle edilen partiküller atıksularda bulunan mikro koloidal partikülleri ve iyonları kendilerine doğru çekerek adsorbe etmektedir. Oluşan yumaklar çökelpmenin yanı sıra oluşan gazlar yardımıyla su yüzeyine kaldırılarak (elektroflotasyon) prosesten ayrılarak susuzlaştırılmaktadır.

1.2. Çalışmanın amaç ve kapsamı

Elektrokimyasal atıksu arıtım proseslerinden en önemlisi elektrokoagülasyon prosesidir. Endüstriyel atıksuların arıtımında oldukça iyi sonuçlar elde edilmesinin yanında kimyasal koagülasyonda olduğu gibi ikincil bir kirletici oluşturmaması prosesin uygulanmasını cazip kılmaktadır. Gerçek endüstriyel atıksuların arıtımı için elektrokimyasal arıtım prosesinin geliştirilmesi gerekmektedir. Fenol birçok kimyasal madde üretiminde özellikle kömür işletmelerinin kömür destilasyon, petrokimyasallar, petrol arıtım ve organik sentezlerin atık akımları, kağıt hamuru ve kağıt ağartma tesisleri, reçine, pestisit endüstrileri atık sularında, ayrıca soğutucu, yangın söndürücü, boya, çözücü, pestisit ve insektisit endüstrileri atık sularında yan ürün olarak ve proses artığı olarak bulunmaktadır.

Bu çalışmada elektrokoagülasyon prosesi ile fenol içeren atıksu çözeltilerinin arıtımı üzerine pH, akım yoğunluğu, işletme süresi, fenol konsantrasyonu, elektrot türü etkileri incelenmiştir.

2. FENOLİK ATIKSULAR VE ARITIM PROSESLERİ

2.1. Endüstriyel atıksular ve genel özellikleri

İleri bir medeniyetin en önemli işaretlerinden biri güvenli ve kabul edilebilir bir çevre olup, evsel ve endüstriyel proseslerden ortaya çıkan atıkların arıtılması ve geri dönüşümü ile ilgili teknolojilerin geliştirilmiş olmasıdır. Evsel ve endüstriyel proseslerden oluşan atıksular 19. yüzyılın orta ve sonlarına doğru kolera ve diğer salgın hastalıkların ortaya çıkmasına yol açtığı için birçok ülkede bu atıksuların arıtımı ve kontrolü için arıtım prosesleri geliştirilmiştir. Birçok ülkede endüstriyel ve teknolojik gelişmeye bağlı olarak yaşam koşulları iyileşmiş olup, endüstriyel proseslerdeki atıkların miktarlarının artışı neden olmuştur. Sonuçta çevre için toksik ve zararlı bileşiklerin ortaya çıkmasına yol açmıştır. Bu atıklar evsel kanalizasyon atıklarından daha fazla öneme sahiptir. Birçok arıtım sistemi tasarımı endüstriyel proseslerden ortaya çıkan toksik ve zararlı bileşiklere göre yapılmaktadır. Ayrıca evsel ve endüstriyel proseslerde kullanılan suyun son zamanlarda arttığı görülmektedir. Bu durum suyun sağlandığı kaynaklara daha fazla yüklenildiğini göstermektedir. Atıksu arıtım çıkışları nehir, göl ve deniz gibi alıcı ortamlar için istenen standartlara göre ve gerekli seyreltmeler yapılmadan bırakılmaktadır. Bu durum nehirlerdeki suyun kalitesini etkileyerek su canlılarının yaşamını olumsuz etkilemekte, suyun yeniden kullanımını ekonomik ve sağlık açısından mümkün kılmamaktadır. Kuraklık dönemlerinde bu problem daha da kötüleşmektedir. Atıksu arıtım proseslerindeki teknolojik gelişmeler endüstriyel atıksu çıkışlarının kompleks oluşunun ortaya çıkardığı değişime ayak uyduramamaktadır. Arıtım proseslerinin esas yönü kimyasal, biyolojik ve ileri atıksu arıtım proseslerin kimyası, biyokimyası ve mikrobiyolojisindeki gelişmelerin dikkate alınması üzerine odaklanmalıdır. Sonuç olarak yaşamın en önemli koşulu, teknolojik ve endüstriyel gelişmeye paralel olarak ortaya çıkan atıksuların arıtılması ile ilgili teknolojilerin iyileştirilmesi ve geliştirilmesi gerekir.

2.1.1. Organik ve inorganik kirleticiler

Doğal suyun bileşiminde bulunmayan maddeler özellikle çözünmeyen atıklar bu sistemler için potansiyel bir tehlike oluşturmaktadır. Bu atıklar sistemdeki farklı yaşam formlarına direk toksik etki yapan maddeler ve mikrobiyolojik faaliyetler ile

yükseltgenerek ortamdaki oksijenin tükenmesine sebep olan organik maddeleri de içerebilmektedirler. Bu atıkların arıtımı oldukça önemlidir. Endüstriyel üretim proseslerinde ısı transferi ve sirkülasyon işlemlerinde kullanılan sulardan ziyade üretim işlemlerinden kaynaklanan suların dikkate alınması gerekir. Proses üretim işlemlerinden kaynaklanan suların birçoğu kirlenmiş olduğundan bu atıksuların bir arıtım işleminden geçirilmesi gerekecektir. Farklı endüstrilerden kaynaklanan atıksuların kirlilik bileşenleri Tablo 2.1 ve Tablo 2.2 'de verilmiştir (McKay, 1995). Bu proseslerden birçok farklı kompleks kimyasal kirleticilerin yoğun bir şekilde oluştuğu görülmektedir.

Organik ve inorganik kirleticilerin hiçbir zaman biyolojik yaşam sistemleri üzerine etkilerinin olmayacağı tartışılmaması gerekir. Çoğu zaman kompleks davranış sergileyeceğinden dolayı endüstriyel üretimden açığa çıkan organik ve inorganik kirleticilerin etkisini doğrudan gözleyemeyebiliriz. Doğal inorganik kirleticiler çoğunlukla suda sertliğe sebep olan metal tuzlarıdır. Su dağıtım boruları ve depolarında önemli problemlere yol açarlar. Bazı metallerin nitrat ve fosfat tuzları deşarj edildikleri su kaynaklarında ötrifikasyona yol açan besin maddelerini (C, N ve P) içermektedir. Su ekosistemleri pH değişikliklerine oldukça duyarlı olup asit veya alkali bileşiklerin girişi ekolojik döngüyü sekteye uğratmaktadır. Sonuç olarak sudaki yaşam değişikliğinin derecesine bağlı olarak bir değişim gösterecek veya yok olacaktır.

Güç santralleri deşarj edildikleri ortamda termal su kirliliği olarak adlandırılan bir probleme yol açarlar. Bundan dolayı, soğuk sularda sıcak sulardan daha fazla çözünmüş oksijen olduğundan, balıklar nehirlerin derinliklerine veya termal kirliliğin etkilemediği bölgelere doğru göç edeceklerdir. Hidroelektrik santralleri ana çıkış suyu özellikle önemli bir problemdir. Sıcak su bir ırmakta oksijen kaybını hızlandıracaktır. Bu kayıp ırmağın ölümü anlamına gelmektedir. Askıdaki katılar silt problemine sebep olur. Katılar balıkların yumurtlama bölgelerini örtecekler, bu yüzden de balık nüfusu azalacaktır. Askıda katılar fotosenteze müdahale eder ve su altındaki ışık şiddetini azaltır. Radyoaktif atıklar problemin farklı bir çeşididir. Aynı zamanda nehir ortamında açıkça görülebilir bir değişiklik

yapmaksızın su ortamına direkt olarak etki edecektir. Balıklar radyoaktif izotopları bünyelerinde biriktirirler. Bünyelerinde radyoaktif kirleticiler birikmiş olan balıklar insanlar tarafından tüketilmektedir. Farklı anyonik ve katyonik bileşenlerin bulunduğu endüstriyel atıklarda ki inorganik kirleticiler için bir çok örnek Tablo 2.3. de gösterilmiştir (McKay, 1995). Biyolojik parçalanabilirlik ve toksite atık suların biyolojik arıtımı ve doğal çevredeki organik maddelerin davranışını belirlemede kullanılan, dikkate alınması gereken iki önemli kriterdir. Bu iki noktadaki düşünce dikkate alınarak organik maddeler aşağıdaki gibi dört gruba ayrılır:

- Biyolojik parçalanabilir ve toksik olmayan organik maddeler
- Biyolojik parçalanabilir ve toksik organik maddeler
- Biyolojik parçalanamayan ve toksik olmayan organik maddeler
- Biyolojik parçalanamayan ve toksik organik maddeler

Birinci grup bileşikler problem oluşturmamaktadır, ikinci grup maddeler ise yeteri derecede seyreltikten sonra biyolojik proseslere verilebilir. Üçüncü gruptaki bileşikler deşarj edilebilir. Özellikle dördüncü gruptaki bileşiklerin çevreye sınırlı veya deşarjı mümkün olmayan maddelerden oluştuğu görülmektedir. Renkli organik maddeler atıksulardaki toplam organik yüklerin yalnız küçük bir kısmını oluşturur. Bu yüzden, onların yüksek renk derecesi kolaylıkla belirlenebilir. Ancak suların estetikliğini ve ışığın geçirimsizliğini olumsuz olarak etkileyerek ırmakların kirlenmesine yol açacaktır. İlaç üretim proseslerinde üretim işlemlerinden kaynaklanan atıksularda birçok antibiyotik veya aktif madde bulunabilmektedir. Bu maddelerin düşük konsantrasyonlarda bulunması önemli etkilere sebep olacaktır. Büyük miktarda atıksu giyim, tekstil, deri ve kuru temizleme sektöründen deşarj edilmektedir. Bu atıksularda boyalar çözünmüş ve kolloidal katılar, sülfat, krom, bulanıklık, alkalinite ve organik katılar bulunmaktadır. Tablo 2.3, 2.4 ve 2.5 'de sırasıyla gıda, kimyasal ve malzeme endüstrilerinde kirleticilerin kaynağı, kirleticilerin özellikleri ve bileşimleri verilmiştir.

Tablo 2.1. Bazı endüstrilerdeki BOI ve KOI değerleri (McKay, 1995)

Kaynak	BOI (mg/L)	KOI (mg/L)
Viskos prosesler	-	3,500
Süt işleme prosesleri	800	1,400
Meyve suyu üretimi	540	-
Kimyasal madde üretim	15,000	8,000
Kok üretimi	-	2,700

Tablo 2.2. Bazı endüstrilerdeki kirletici türleri (McKay, 1995)

Parametre	Otomobil üretimi	Meşrubat üretimi	Konserve üretimi	Gübre üretimi	İnorganik kimyasallar	Organik kimyasallar	Hayvan kesimhane işlemleri	Metal işleme	Plastik üretimi	Kağıt üretimi	Petrol rafinasyonu	Çelik üretimi	Tekstil üretimi	Süt üretimi
BOI ₅	X	X	X	-	X	X	X	-	X	X	X	-	X	X
KOI	X	-	X	X	X	X	-	X	X	X	X	-	X	X
TOK	-	-	X	-	-	X	-	-	-	X	X	-	-	X
pH	-	X	X	X	X	X	X	-	X	X	X	X	X	X
TK	X	-	-	-	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-
AKM	X	X	X	X	X	X	X	-	-	-	-	X	X	X
TSK	-	X	X	X	X	X	X	-	X	X	X	-	X	-
TÇK	-	X	X	X	X	X	X	-	X	X	X	-	X	-
UAKM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	X	-	-	-
Yağ-gres	X	X	-	X	-	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Ağır metaller(genel)	-	-	-	-	X	-	X	X	X	X	X	-	X	-
Krom (Cr)	X	-	-	X	X	-	-	-	-	-	X	X	X	-
Bakır (Cu)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	X	-	-	-
Nikel (Ni)	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Demir (Fe)	X	-	-	X	X	-	-	-	X	-	X	X	-	-
Çinko (Zn)	X	-	-	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Arsenik (As)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Civa (Hg)	-	-	-	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Kurşun (Pb)	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Kalay (Sn)	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	X	-	-
Kadmium (Cd)	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Kalsiyum (Ca)	-	-	-	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Florür (F ⁻)	-	-	-	X	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Klorür (Cl ⁻)	X	X	X	X	X	X	-	-	-	-	X	X	-	X
Sülfat (SO ₄ ²⁻)	X	-	-	X	-	-	-	-	X	-	X	X	-	-
Amonyum (NH ₄ ⁺)	X	-	-	X	-	X	X	-	X	X	X	X	-	-
Sodyum (Na)	-	-	-	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Silikatlar	-	-	-	-	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sülfat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	X	-	-	-	-
Nitratlar	X	-	-	X	-	X	-	-	X	X	X	-	-	X
Fosfor	-	-	X	X	X	X	X	-	X	X	X	-	X	-
Organik azot	-	-	-	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Renk	-	X	X	-	-	-	X	-	-	X	X	-	-	-
Toplam coliform	-	X	-	-	-	-	X	-	-	X	-	-	X	X
Fecal coliform	-	X	-	-	-	-	-	-	X	-	-	-	-	-
Toksik maddeler	-	X	-	-	-	-	X	-	X	X	X	-	X	X
Sıcaklık	-	X	X	X	X	-	-	-	-	X	X	X	X	X
Bulanıklık	-	X	-	-	-	-	X	-	-	X	X	-	-	X
Köpük	-	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenoller	X	-	-	-	X	X	-	-	-	-	X	X	X	-

*BOI₅: 5 günlük biyolojik oksijen ihtiyacı; KOI: Kimyasal oksijen ihtiyacı; TOK: Toplam organik karbon; TK: Toplam katı; AKM: Askıda katı madde; TSK: Toplam süspanse katı; TÇK: Toplam çözünmüş katı; UAKM: Uçucu askıda katı madde

Tablo 2.3. Gıda endüstrisinden kaynaklanan başlıca kirleticiler (McKay, 1995)

Endüstri	Kirleticilerin kaynağı	Bileşimi ve özellikleri
Süt üretimi	Süt işleme, tereyağı ve ayran hazırlama	Çözünmüş organik maddeler: protein, yağ, laktoz
Konserve üretimi	Meyve ve sebzelerin hazırlanması	Kolloidal çözünmüş organik madde ve katılar
Et ve tavuk kesimhane	Kesme, parçalama ve tüy yolma işlemleri	Çözünmüş organikler, kan, proteinler, yağlar, tüyler
Şeker üretimi	Meyve konsantre işlemleri	Çözünmüş protein ve şekerler
Maya üretimi	Maya filtrasyonu	Katı organik maddeler
Turşu üretimi	Kireçli sular, tohumlar ve turşu suları	Kolloidal katılar, çözünmüş organikler, değişken pH
Kahve üretimi	Öğütme ve çekirdeklerin fermantasyonu	Kolloidal katılar
Balık işleme	İşleme ve yıkama suları	Organik katılar, renk
Pirinç işleme	Islatma, pişirme ve külleme işlemleri	Koloidal ve çözünmüş karbonhidratlar
Alkolsüz içki üretimi	Temizleme, yıkama ve fiçilama işlemleri	Kolloidal ve çözünmüş karbonhidratlar

Tablo 2.4. Kimya Endüstrisinden kaynaklanan başlıca kirleticiler (McKay, 1995)

Endüstri	Kirleticilerin kaynağı	Bileşimi ve özellikleri
Deterjan üretimi	Temizlikte kullanılan yüzey aktif maddeler	Yüzey aktif maddeler (surfektanlar), fosfatlar
Asit üretimi	Yıkama suları ve asitik atıklar	Düşük pH
Nişasta üretimi	Evaporasyon ve yıkama	Nişasta bileşikler, yüksek BOI ve KOI
Patlayıcı üretimi	TNT ve fişek üretim atıksuları	TNT, organik asitler, alkol, asit, yağ ve sabunlar
Pestisit üretimi	Yıkama ve temizleme	Organikler, benzen ve çok zehirli asitler
Fosfat üretimi	Yıkama ve kondansör atıkları	Kolloidal katılar, fosfatlar, silika, florür, killer, yağlar ve düşük pH

Tablo 2.5. Malzeme endüstrisinden kaynaklanan başlıca kirleticiler (McKay, 1995)

Endüstri	Kirleticilerin kaynağı	Bileşimi ve özellikleri
Kağıt üretimi	Kağıt hamurunun işlenmesi ve üretimi	Yüksek katı, fenoller, yüksek KOI ve BOI
Fotoğrafçılık	Tükenmiş yıkama ve işleme maddeleri	Alkali organik ve inorganik indirgeyici maddeler
Çelik üretimi	Koklaşma ve ergitme proses atıkları	Amonyak, siyanürler, fenoller ve yüksek KOI
Metal kaplama	yüzey temizleme ve kaplama	Ağır metaller, asit ve bazlar, siyanürler
Demir dökümhane	farklı deşarjlar	Kum, kil, kömür atıkları
Yağ üretimi	tohum kırma ve rafinasyon	NaCl, sülfür, fenoller, yağlar
Lastik üretimi	yıkama, yabancı maddelerin ekstraksiyonu	Kolloidal katılar, klorür, renk, değişken pH
Cam üretimi	parlatma ve temizleme	Koloidal katılar, HF ve H ₂ SiF ₆ asitler

Yukarıda ifade edilen proseslerden tekstil ve metal işleme proseslerinin oldukça fazla kirlilik yüküne sahip olduğu görülmektedir. Bundan dolayı, bu çalışmada aşağıda da kapsamlı bir şekilde açıklanan endüstriyel atıksuların arıtımı üzerine çalışmalar yapılmış olup, bu atıksuların özellikleri ve arıtımı ile ilgili bilgiler verilmiştir. Türkiye’de en gelişmiş endüstrilerden biri tekstil endüstrisi olup, toplam

endüstriyel üretimin yaklaşık %20 'sini oluşturmaktadır. Gelişmekte olan bir diğer endüstride metal işleme endüstrisidir. Tekstil endüstrisinden tekstil malzemelerinin boyanması ve işlemleri esnasında kullanılan tekstil boyar maddeleri ve kimyasallardan dolayı oldukça kirli atıksular ortaya çıkmaktadır. Tekstil boyama işlemlerinde ortaya çıkan atıksular hacim ve kimyasal bileşim bakımından oldukça fazla kirlilik yüküne (yüksek KOI, çözünmüş katı madde ve oldukça değişken pH) sahip olup, deşarj edilmeden önce arıtılması gerekir. Metal kesme ve işleme endüstrilerinde ise metalin işlenmesi esnasında metal kesme sıvıları kullanılmaktadır. Bu sıvılar emülsiyon oluşturacak maddeler içermekte olup, büyük bir çoğunluğu sudur. Hacim olarak çok fazla olmamasına rağmen bu sıvılar kullanıldıktan belli bir süre sonra yenisi ile değiştirilmektedir. Oldukça toksik olan bu sıvıların arıtılması gerekmektedir. Her iki atıksuyun özellikleri ve arıtımı ile ilgili bilgiler aşağıda açıklanmıştır.

2. 2. Fenol içeren atıksular ve arıtım prosesleri

Fenol; benzenin yada bir başka aromatik bileşiğin halkasındaki karbon atomlarına bağlanmış bir yada birçok hidroksil (-OH) grubunun varlığı ile nitelenen organik bileşiklerin ortak adıdır. Bununla birlikte, fenollerin en basit üyesi olan monohidroksi benzenin (C_6H_5OH) yani fenik asidin özel adıdır. Fenoller aromatik bileşikler arasında en önemli organikler olarak bilinirler. Yapılarında bulunan hidroksil grubu aromatik halkaya bağlanmış olup, aşağıda gösterilmiştir:



Fenol türevleri genellikle beyaz renkli ve kristal yapıdadır. Ancak havada yükseltgenerek pembemsi bir renk almaktadır. Kendilerine özgü tatları ve kokuları vardır. Monohidroksi benzen gibi tek hidroksil grubuna sahip fenollerin hoş ve tatlımsı bir kokusu varken, çift hidroksil grubuna sahip fenoller (difenoller) hafif kokulu, üç ya da daha çok hidroksil grubu içeren fenoller (polifenoller) tümüyle kokusuzdur. Erime noktası $43\text{ }^{\circ}\text{C}$ olan fenol, oda sıcaklığında katı haldedir. $43\text{ }^{\circ}\text{C}$ üzerinde organik çözücülerin çoğuyla, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise suyla

her oranda karışır. Yakıcı ve zehirli bir madde olarak bilinmektedir. Fenoller ilk bakışta alkollere benzerseler de, benzen halkasına bağlanmış olan hidroksil grubu, alkollerdekiden daha güçlü biçimde kutuplaşmış olduğundan, fenoller hidrojenle daha sıkı bağlar kurmaktadır. Bu nedenle fenollerin sudaki çözünürlükleri alkollerden daha fazladır (Othmer, 1982).

Teknik literatürde basit bir şekilde fenol olarak tanımlanmasına rağmen, fenolik atıklardan bahsedildiğinde birçok polifenol bileşikler, klorofenol bileşikler ve fenolik asit bileşikler akla gelmektedir. Kirlilik kontrolünde genellikle toplam fenol şeklinde tanımlanmaktadır. Atıksu deşarj standartlarında toplam fenol şeklinde verilmektedir. Çünkü atıksu içerisinde farklı fenolik bileşikler bulunabilir. Gaz kromotografi ile her bir fenol bileşiği analiz edilerek durum değerlendirilebilir.

Petrol rafinasyon işlemleri, kimya tesisleri, patlayıcı ve reçine üretimleri, kok kömür koklaştırma işlemleri esnasında oluşan atıksularda fenolik bileşiklere rastlanmaktadır (Patterson, 1985). Diğer endüstriyel atıksular oldukça yüksek fenol içermesine rağmen, kömür koklaştırma işlemleri esnasında ortaya çıkan zayıf amonyak içeren sıvı atıklarda da oldukça yüksek konsantrasyonlarda fenolik bileşikler bulunmaktadır. Kömür koklaştırma işlemleri fenolik kirliliğin en önemli kaynağıdır. Ortaya çıkan fenolün kimyasal yapısı ve konsantrasyonu koklaştırma işleminde kullanılan kömürün tipi ve koklaştırma sıcaklığına bağlıdır. Bazı koklaştırma proseslerinden oldukça düşük seviyede sıvı atık ortaya çıkmakta olup, bu durumda fenol konsantrasyonu da düşük olmaktadır (Patterson, 1985). Diğer fenol ve fenol bileşikler içeren atıksular; uçan taşıtların bakımı-onarımı, metal dökümhane işlemleri, orlon ve kağıt üretim işlemleri, kauçuk geri kazanımı azot üretimi, fenol bileşikler depolama tesisleri, tekstil boyama işlemleri, fiberglas (organik cam) üretim gibi birçok proseslerden ortaya çıkmaktadır (Patterson, 1985). Farklı endüstrilerden kaynaklanan çıkış fenol konsantrasyonları Tablo 2.6 'de verilmiştir (Patterson, 1985).

2.2.1. Fenol içeren atıksuların arıtım teknolojileri

Birçok endüstriyel prosesden kaynaklanan düşük veya yüksek fenol içeren atıksuların arıtımı için geliştirilmiş birçok atıksu arıtım teknolojisi bulunmaktadır.

Fizikokimyasal, biyolojik oksidasyon ve ileri atıksu oksidasyon prosesleri, bu atıksuların arıtımında başarılı bir şekilde uygulanmaktadır.

Fakat bazı endüstrilerde fenolik atıksuların arıtımı için özel bir arıtım teknolojisi uygulamak gerekebilir. Özellikle kömür koklaştırma ve petrol rafinasyon işlemleri gibi proseslerden kaynaklanan yüksek konsantrasyonlarda fenolik bileşikler içeren atıksular için bu durum gereklidir. Fenolik atıksularda yağ, siyanür ve tiyosiyanatlar ve amonyak gibi diğer kirleticilerin bulunması, bu atıksuların arıtımını güçleştirmektedir. Fenol ile diğer kirleticileri başarılı şekilde gideren birçok atıksu arıtım prosesi bulunmaktadır.

Tablo 2.6 'da birçok endüstriyel atıksulardaki fenol bileşikleri görülmektedir. Bu tablodan fenol içeren atıksuların yoğun fenol içeren (>500 mg/L), orta yoğunlukta (5-500 mg/L) ve düşük yoğunlukta (<5 mg/L) fenol içeren atıksulardan oluştuğu görülmektedir. Konsantre (yoğun) atıksulardan fenol genellikle çözücü ekstraksiyonu ile geri kazanılır veya adsorpsiyon-kimyasal oksidasyon prosesleri ile giderilir. Orta yoğunluktaki atıksulardan fenol ise biyolojik oksidasyon (aktif çamur, damlatmalı filtreler gibi) ve adsorpsiyon prosesler ile giderilir. Aynı şekilde düşük yoğunluktaki atıksulardan fenol orta yoğunluktaki atıksuların arıtılmasında kullanılan prosesler ile yapılır. Konsantrasyona göre yani yoğunluğuna göre birçok atıksu arıtım proses ve/veya prosesleri ile fenol giderimi istenen atıksu deşarj standartlarını sağlayacak şekilde gerçekleştirilir.

1).Yoğun (konsantre) fenol içeren atıksuların arıtımı:

Atıksularda 500 mg/L üzerinde fenol olması yüksek konsantrasyonlu (konsantre) fenol içerikli atıksuların olduğunu ifade eder. Özellikle kömür koklaştırma atıksularında fenol içerikleri yüksek olup, ilk zamanlar bu atıklardan fenolün geri kazanımı düşünülmüştür. Bununla beraber, günümüzde atıksu arıtım prosesleri ile fenol giderimi şeklinde uygulandığı görülmektedir. Ekonomik sebepler ve endüstriyel rekabetlerden dolayı atıklardaki fenollerin ve diğer bileşenlerin geri dönüşümünü sağlanmaktadır. Bir organik çözücü ile özellikle kömür koklaştırma atıksularından fenol %98-99 verimle geri kazanıldığı belirtilmiştir (Patterson, 1985).

Tablo. 2.6. Farklı endüstriyel proses atıksularındaki fenol konsantrasyonları

Endüstriyel kaynak	Fenol konsan trasyonu (mg/L)
<u>Kömür koklaştırma fırınları:</u>	
Fenolizasyon içermeyen zayıf amonyum suları	4.50- 3900
Distilasyon yapılmayan zayıf amonyak suları	505-1670
<u>kömür dönüşüm işlemleri:</u>	
Yan ürün suyu ile sentez	1700-7000
CO ₂ -oluşum prosesi	9-27
Hygas prosesi	3400-6800
<u>Petrol rafinasyon işlemleri:</u>	
Genel proses atıksuları	1.40-100
Yanma suları	80-185
Genel sıvı atıklar	40-80
Gaz sıyırma çıkışları	80
Katalitik dönüşüm işlemleri	40-80
Mineral yağ atıksuları	100
API ayırıcı çıkışı	0.30-100
API ayırıcı/DAF çıkışı	28-43
<u>Petrokimya işlemleri:</u>	
Genel proses atıksuları	31-800
Benzen rafinasyon atıksuları	210
Azot üretim ve işlemleri	250
Benzoik asit, benzaldehit ve fenol üretimi	700-1220
Katran distilasyonu	300
Hava taşıtları bakım onarım işlemleri	200-400
Bitki öldürücü (herbisit) üretimi	210-524
Böcek öldürücü (pestisit) üretimi	2.8-129
<u>Diğer endüstriyel işlemler:</u>	
Demir alaşım işlemleri	5.60-9.10
Kauçuk üretimi	3-10
Orlon üretimi	100-150
Tutkal ve benzeri kimyasalların üretimi	0.14-953
Fenolik reçine üretimi	1270-1600
Sentetik fenol, plastik ve reçine üretimi	369
Fiberglass ve izolasyon fiberglass üretimi	4.10-2564

Fakat oldukça yüksek konsantrasyon içerikli atıksulardan fenolün geri kazanım verimi yüksek olmasına rağmen arıtım çıkışlarında yine de önemli derecede fenol kalmaktadır. Kullanılan solvetin atıksuda çözünmesi ile kaybı ve fenol giderim verimi ile ilgili bir maliyet analizi yapılması gerekir. Bu işlemde kullanılan organik çözücülerin maliyeti de oldukça yüksektir. Organik çözücünün azda olsa atıksuda çözünmesi atıksuda KOI veya TOC konsantrasyonunu artırmaktadır.

Derişik atıklarda fenol geri kazanımı için başvurulacak ortak ve başarılı metotlar karışmayan organik bir organik çözücü ekstraksiyonu ile geri kazanıma dayandırılır. Verimler oldukça yüksektir, raporlanan giderim verim oranları yaklaşık %98- %99 dur. Bununla beraber yüzde verimler derişik atık sızıntılarının arıtılmış akıntısında kayda değer tortu şeklinde fenol bırakabilir. Atıksulardaki çok az çözünebilirlikten dolayı solvent kayıp sorunu, fenol uzaklaştırma verimine karşı ekonomik olarak dengelenmelidir, solvent maliyetlerinin yüksek olması için ek olarak ekstrakte edilmiş suda çözülmüş solvent atıktaki organik madde artışını belirtir. Çözücü ekstraksiyonu ile bir benzen kostik (NaOH) fenol giderme prosesi atıksularından fenol konsantrasyonu 3000 mg/L 'den 210-240 mg/L 'ye düşürülmüştür. Diğer taraftan ters akımlı Podbielniak ekstraktörü ile fenol konsantrasyonu 2000 mg/L 'den 100 mg/L 'de azaltılmıştır. Titreşimli (pulsed) kolon ekstraktörler ile 2200 mg/L 'den 30 mg/L 'ye indirilmiştir. Aynı şekilde Phenosolvan fenol giderim prosesi ile ise 1570 mg/L 'den 4.5 mg/L çıkış fenol konsantrasyonu sağlanmıştır. Koppers hafif-petrol ekstraksiyon prosesi ile 1500-2000 mg/L 'den fenol 10-30 mg/L 'ye düşürülmüştür. Aynı proses ile 450 mg/L 'den 0.5 mg/L 'ye kadar azaltılmıştır. Kömür koklaştırma atıksularından fenol buhar geri sirkülasyonu, hava sıyırma ve ters akımlı kostik ekstraksiyonu ile fenol %95 verimle geri kazanılabilmektedir. Ayrıca amonyak sıyırma işleminde gerçekleşmektedir (Patterson, 1985). Bir organik kimya endüstrisi atıklarından izobutilen organik çözücüsü kullanılarak 67 ve 580 mg/L fenol 63 ve 160 mg/L (%6 ve %72) oranında geri kazanılmıştır. Diğer bir organik kimya endüstrisi atıklarından ise izobutan ile 68 mg/L 'den 66 mg/L 'ye düşürülmüştür. Petrol rafinasyon atıklarından 23000 mg/L 'den 9600 mg/L (%58) azaltılmıştır (Patterson, 1985).

Fenol gideriminde kullanılan bir diğer atıksu arıtım prosesi ise aktif karbon adsorpsiyon olup, kimyasal koagülasyon ve filtrasyon ile 2235 mg/L ‘den fenol 1950 mg/L ‘ye indirildikten sonra, aktif karbon ile 0.10 mg/L çıkış değeri elde edilmiştir (Patterson, 1985). Adsorpsiyon kolon çalışmalarında ise çok kısa sürede kolonların breakthrough noktasına ulaştığı ve maliyetin arttığı belirlenmiştir. Çok yüksek konsantrasyonlarda ise fenol içeren atıkların yakılması halinde maliyetin daha az olduğu ifade edilmektedir.

2).Orta yoğunlukta fenol içeren atıksuların arıtımı:

5-500 mg/L aralığında fenol içeren atıksular orta yoğunlukta fenol içeren atıksulardır. Bu özellikteki atıksular genellikle biyolojik arıtım, aktif karbon, kimyasal oksidasyon gibi temel atıksu arıtım prosesleri ile arıtılmaktadır. Yüksek fenol içeren atıksuların biyolojik proseslerde mikroorganizmalar üzerine toksisitesinden dolayı kullanılamamakta, daha çok orta ve düşük yoğunlukta atıksuların arıtımında biyolojik oksidasyon prosesleri (aktif çamur, damlatmalı filtreler, oksidasyon hendekleri, stabilizasyon havuzları, havalandırmalı lagünler gibi) tercih edilmektedir (Patterson, 1985).

Damlatmalı filtreler ile petrol rafinasyon atıksularından fenol 9-40 mg/L ‘den 0.5-3.8 mg/L ‘ye; petrokimya atıksularından fenol ise 31-800 mg/L değerlerinden 1-336 mg/L değerlerine, tutkal ve benzeri ahşap koruyucu üretim atıksularından 31 mg/L ‘den <1 mg/L ve hava araçlarının bakım onarım işlem atıksularından 8 mg/L ‘den 0.02 mg/L ‘ye düşürülmüştür (Patterson, 1985).

Kömür koklaştırma atıklarından fenol oksidasyon hendekleri ile 990 mg/L ‘den 8.5 mg/L ‘ye; fenol ve fenolik asitlerin stabilizasyon havuzları ile 0.2-1.73 mg/L değerlerinden 0.06-1.48 mg/L değerlerine ve kentsel ve herbisit üreten atıksuların birlikte havalandırmalı lagünler ile arıtımında 0.80-4.14 mg/L değerlerinden 0.2-1.73 mg/L değerlerine indirilmiştir (Patterson, 1985).

Petrol rafinasyon atıksularından 30 mg/L ‘dan 1 mg/L ‘ye; boya üretim atıksularından 1.10 mg/L ‘den 0.003 mg/L ‘ye ve deri işleme atıksularından ise 4.40

mg/L 'den 0.0 mg/L değerlerine biyo-oksidasyon havuzları ile düşürülmüştür (Patterson, 1985).

Aktif çamur prosesi ile; kömür koklaştırma atıksularından 6.5-890 mg/L değerlerinden 0.0-11 mg/L değerlerine ve 3350-3390 mg/L 'den 0.20-0.80 mg/L değerlerine azaltılmıştır (Patterson, 1985). Fenol giderme ile birlikte koklaştırma atıklarının aktif çamur ile arıtımında giriş fenol 1400 mg/L ve çıkış 15 mg/L iken, fenol gidermeksizin kömür koklaştırmada ise giriş 350 mg/L ve çıkış 0.064 mg/L olmuştur (Patterson, 1985). Farklı petrol rafinasyon atıksularının aktif çamur prosesi ile arıtımı ile 0.30-80 mg/L değerlerinden <0.50-0.00 mg/L seviyelerine kadar arıtılabilmektedir (Patterson, 1985). Benzoik asit, benzaldehit ve fenol üretim atıksularından fenol 700-1220 mg/L 'den 0.23-0.84 mg/L 'ye kadar düşürülmüştür (Patterson, 1985). Rafinasyon ve petrokimya atıksuları aktif çamur ile 10-100 mg/L fenol <1 mg/L 'ye; fiberglas üretim atıksuları ise 40-400 mg/L 'den 0.10-2.6 mg/L 'ye; deri işleme atıksularından 5.50 mg/L 'den 1.40 mg/L 'ye; Creosote atıklarından 47 mg/L 'den 4 mg/L 'ye ve çorap üretim işlemlerinden 183-455 mg/L 'den 0.10-1.30 mg/L kadar arıtılmıştır (Patterson, 1985). Aktif çamur prosesi ile fenol içeren atıksuların arıtımının >10 °C üzerinde sıcaklıklarda arıtım verimi üzerine etki etmediği, fakat <10 °C altında ise verimin azaldığı görülmüştür (Patterson, 1985). Ayrıca prosesdeki organik ve hidrolik yüklemelerdeki salınımların verimi etkilediği belirtilmiştir. Petrokimya atıksularının damlatmalı filtreler ile arıtımında fenol yükü ile verim arasında ilişkiler elde edilmiş olup, 50 mg/L daha büyük fenol konsantrasyonlarının mikroorganizmalar üzerine toksik etki yaptığı gözlemlenmiştir (Patterson, 1985).

3. Düşük konsantrasyonda fenol içeren atıksuların arıtımı:

Düşük konsantrasyonlarda fenol içeren atıksular biyolojik atıksu arıtım prosesleri ile kolaylıkla arıtılabilir. Fizikokimyasal prosesler ile düşük çıkış fenol konsantrasyonları sağlamak çok kolay değildir. Kimyasal ve Atıksulardan fenol biyolojik arıtım prosesleri ile arıtılarak 0.5- 1.0 mg/L altına düşürülebilir. Biyolojik arıtım rafineri atıksularından 0.16-0.35 mg/L fenol 0.003 mg/L 'ye düşürülmüştür. Çıkışta ozonlama yapılarak atıksular deşarj edilebilir (Patterson, 1985).

3. ELEKTROKİMYASAL ARITIM PROSESLERİ

Bu çalışmanın esas konusunu oluşturan elektrokimyasal prosesin iyi bir şekilde tanımlanması gerekmektedir. Bundan dolayı aşağıda elektrokimyasal arıtım proseslerine girmeden önce temel prensipler açıklanmıştır:

3.1. Elektrokimyasal prosesin esasları

Elektrokimyasal tepkimeler, elektrolitten hareket eden iyonik bileşiklerin anotta ve katotta yükseltgendiği veya indirgendiği heterojen iyon transferi tepkimeleridir. Anot ve katotta genellikle metal, karbon veya bir yarı iletken elektrot kullanılmaktadır (Scott, 1995). Bir elektroliz hücresinin şematik olarak görünüşü Şekil 3.1 'de (Scott, 1995), anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar ise Tablo 3.1 'de verilmiştir (Pletcher ve Walsh, 1990). Bir elektroliz işleminin gerçekleşebilmesi için; anot ve katot arasında bir bağlantı ve elektroliz çözeltisinde belli bir iletkenlik (anyon ve katyonlar) olması gerekir.

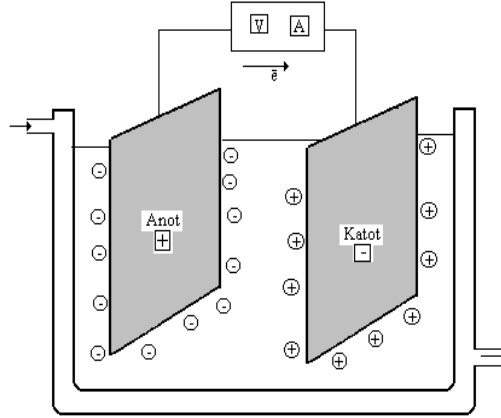
Tablo 3.1. Elektrokimyasal redoks reaksiyonları (Scott, 1995)

Anot reaksiyonları	Katot reaksiyonları
•Anot elektron verir •Anotta yükseltgenme olur •Anotta çözünme olur ($Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$) •Anyonlar anotta toplanır •Anolit bölge oluşur •Anotta oksijen çıkışı gözlenir: $2H_2O + 4e^- \rightarrow O_2(g) \uparrow + 4H^+$ •Ortamda klorür iyonu var ise anotta klor çıkışı gözlenir: $2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_{2(g)} \uparrow$	•Katot elektron alır •Katotta indirgenme olur •Katotta birikme olur ($Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$) •Katyonlar katotta toplanır •Katolit bölge oluşur •Katotta hidrojen çıkışı gözlenir: $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(g) \uparrow + 2OH^-$ •Ortamdaki çözünen gaz indirgenir: $O_{2(g)} \uparrow + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

Elektrokimyasal prosesleri çevre kirlilik problemlerini önlemede ve çözmede ön plana çıkaran esas kriterleri ise aşağıdaki şekilde özetleyebiliriz (Scott, 1995):

Cok yönlülük: Elektrokimyasal prosesler birçok çevre probleminin çözümünde doğrudan veya dolaylı olarak kullanılabilir. Elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme sonucu, çözeltielerin derişiklendirilmesi veya seyreltilmesi yani faz

ayırımları gerçekleştirilir. Sonuç olarak birçok kirleticinin ve maddenin çok düşük konsantrasyonlara kadar bile ayrılması sözkonusudur.



Şekil 3.1. Bir elektrokimyasal hücrenin şematik görünümü (Pletcher and Walsh, 1990)

Enerji verimliliği: Elektrokimyasal prosesler klasik proseslere göre daha düşük sıcaklıklara ihtiyaç duymaktadırlar (termal yanma gibi). Düşük elektriksel akım dağılımları, voltaj düşmeleri ve yan reaksiyonlardan dolayı oluşan güç kayıplarını minimize etmek için uygun elektrot ve hücre dizaynları ile enerji verimleri artırılabilir. Böylece klasik sistemlere göre daha az enerji tüketimi ortaya çıkmış olacaktır.

Otomasyona uyma kabiliyeti: Elektrokimyasal proseslerde elektriksel değişkenler (voltaj ve akım gibi) genellikle veri elde etmeyi kolaylaştırma, proses kontrolü ve otomasyonu için uygun özelliklerdir.

Çevreye uyum: Elektrokimyasal proseslerde ana reaktif elektrottur. Proseste genellikle çok fazla ekstra reaktifler gerekmemektedir. İlave olarak bu proseslerin birçoğunun yüksek seçicilik özelliğinden dolayı ikincil ürünlerin oluşumu gözlenmemektedir.

Maliyet tesirliliği: Elektrokimyasal ekipmanın üretimi, işletilmesi ve kontrolünün tasarlaması basit ve ucuzdur. Birçok ekipmana göre çok az bir alan işgal etmektedir.

3.1.1. Faraday Kanunu ve akım verimi

Elektrokimyasal proseslerde kullanılan temel kanun Faraday Kanunu ve akım verim eşitlikleridir. Bir elektrokimyasal hücrede geçen akımın miktarı q ve akım şiddeti I ile t zamanı arasındaki ilişki (Scott, 1995; Pletcher ve Walsh, 1990);

$$q = \int (I dt) \quad (3.1)$$

(3.1) reaksiyonu ile tanımlanır. Yukarıdaki eşitlikte çözünen metalin (mol olarak) miktarı Faraday kanunu ile ifade edilirse (Scott, 1995; Pletcher ve Walsh, 1990);

$$m = \frac{q}{n F} = \frac{I t}{n F} \quad (3.2)$$

şeklinde yazılır. Bu eşitlikte; n : çözünen metalin tesir değeri, F : Faraday sabiti ve 96485 C/mol değerine eşittir. Bu proseslerde her bir elektrotta bir veya birden fazla reaksiyon eşzamanlı olarak gerçekleşir. Bu reaksiyonlar akım verimi ile ilişkili olup, elektrokimyasal sistemin verimini ölçmedeki en önemli kriterdir. Bir elektrokimyasal sistemde; Faraday değeriindeki kayıp veya akım verimi (CE) ile ifade edilirse; akım verimi yük geçişine bağlı olarak tanımlanır (Scott, 1995; Pletcher ve Walsh, 1990):

$$CE = \frac{q_p}{q_T} \quad (3.3)$$

Bu eşitlikte; q_p : oluşan ürünün harcadığı yük ve q_T : toplam harcanan yük değerini ifade etmektedir. Oluşan ürün veya harcanan reaktantın miktarı esas alınarak ölçülen (m_{act}) ve teorik (m) akım verimi arasındaki ilişki;

$$CE = \frac{m_{act}}{m} \quad (3.4)$$

şeklinde ifade edilir. (3.2) eşitliği (3.4) eşitliğinde yerine yazılırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$CE = \frac{m_{act} n F}{q} \quad (3.5)$$

Bir elektrottaki toplam akım, her reaksiyonun akımlarının toplamına eşit olacaktır. Bu durumda bir elektrottaki toplam akım I_j ,

$$I = \sum I_j \quad (3.6)$$

olacaktır. Elektrokimyasal proseste herhangi bir anda akım verimi, akıma bağlı olarak şeklinde ifade edilir.

$$CE \frac{I_j}{I} \quad (3.7)$$

3.2. Elektrokimyasal atıksu arıtım prosesleri

Elektrokimyasal atıksu arıtım proseslerini birbirinden ayıran en önemli özellik kirleticilerin giderilmesini sağlayan elektrokimyasal prosesin şekli ve yapısıdır. Bu durumu belirleyen kullanılan elektrotların özellikleridir. Elektrokimyasal atıksu arıtımında en çok elektrooksidasyon (EOx), elektroflotasyon (EF) ve elektrokoagülasyon (EC) prosesleri kullanılmaktadır. Bu prosesler birlikte veya ayrı olarak bir sistem içerisinde olabilir. Atıksuda bulunan kirleticiler bu prosesler ile okside, adsorbe veya reaktör yüzeyinde birikerek ayrımı sağlanmaktadır.

Elektrooksidasyon ve elektroflotasyon proseslerinde ortama karşı dayanıklı çözünmeyen inert metal veya metal alaşımlarından yapılmış elektrotlar (Ti/Sn, Ti/Ru, Pt/Ti/Ir, çelik gibi) kullanılmaktadır (Rajeshwar , 1994; Szpyrkowicz , 1995; Vlyssides , 2001). EOx 'da elektrokimyasal olarak oluşan OH• radikali ile organik maddelerin oksidasyonu olmaktadır. Elektroflotasyonda ise oksidasyondan ziyade çıkan gazlar (O₂ ve H₂) yardımıyla kirleticilerin reaktör yüzeyinde toplanarak ayrılması sağlanır. EC 'da ortamda çözünen metal elektrotlar (Al ve Fe gibi) kullanılmaktadır. Bu elektrotlardan çözünen metal iyonları ortam koşullarına göre metal-polimer kompleksleri oluşturarak kirleticileri adsorplayarak koagüle olmaktadır. EC prosesinde kirleticilerin kısmen de EOx gerçekleşmez. EC 'nın diğer proseslerden farkı ortamdan kirletici gideriminin oksidasyon, koagülasyon ve flotasyon olayları birlikte olabilmektedir. Ancak EC prosesinde kirleticilerin oksidasyonu pek açık olmayıp, ortam şartlarına bağlıdır.

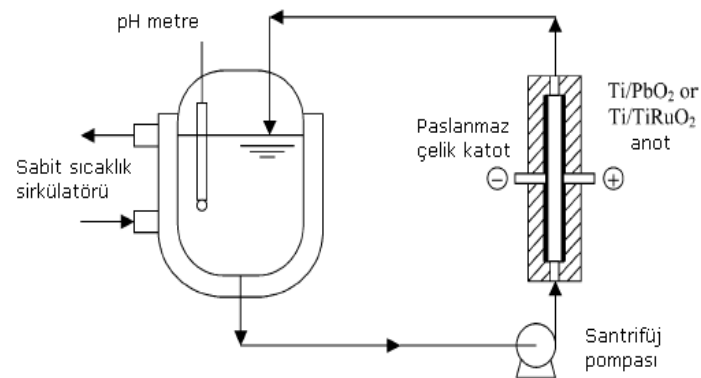
3.2.1. Elektrooksidasyon (EOx) prosesi

Çözünmeyen metal/metal oksit elektrotlar (Pt/Ti, Ti/Ru/Ir, Ni/Ti/Ga, çelik gibi) ile ortamdaki kirleticilerin okside olduğu proses elektrooksidasyon prosesi olarak bilinir. EOx 'da en iyi sonuçların metal oksit anotlarla alındığı belirtilmiştir

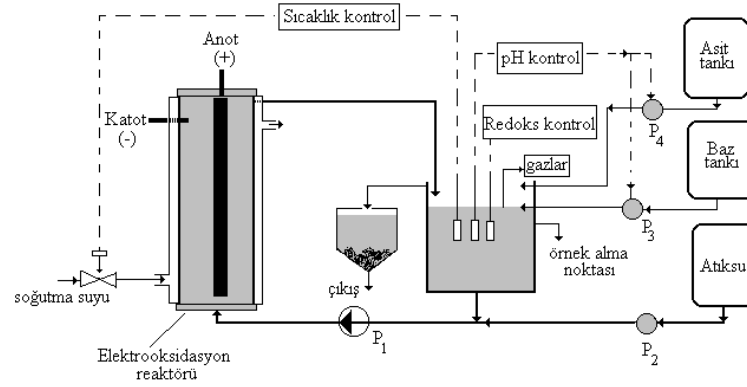
(Szpyrkowicz , 1995; Rajeshwar , 1994). RuO_2 , Co_3O_4 ve MnO_2 , titanyum bazı üzerine tatbiki ile oluşturulan anotun diğer anotlara göre daha iyi katalitik aktivite göstermektedir. Bununla beraber, kurşun ve grafit anotların da çok iyi sonuçlar vermektedir. Bazı anot elektrotların renk ve KOI giderim verimleri Tablo 3.2 'de verilmiştir (Scott, 1995; Rajeshwar , 1994; Yokovlev , 1988). Elektrotların bulunduğu ortam çok önemli olup, iki tip oksidasyon söz konusudur. Bunlar anodik (direkt) ve dolaylı (indirekt) oksidasyondur. Laboratuvar ve pilot ölçeğe bir EOX sistemi sırasıyla Şekil 3.2 ve Şekil 3.3 'de gösterilmiştir.

Tablo 3.2 Bazı anot elektrotlarının renk ve KOI giderim sonuçları (Scott, 1995; Rajeshwar , 1994; Yokovlev , 1988)

Anot materyali	Renk giderimi (%)	KOI giderimi (%)
Ti/Pt	40	9
Ti/ RuO_2 - TiO_2	42	26
Ti/ SnO_2 - Sb_2O_5	45	23
Ti/Pt-Ir	50	39
Ti/ MnO_2 - RuO_2	46	10
Ti RhO_x - TiO_2	47	29
TiPdO- Co_3O_4	48	25
Ti/ RuO_2	99	90
Ti/Pt	99	99
Ti/Pt/Ir	99	82

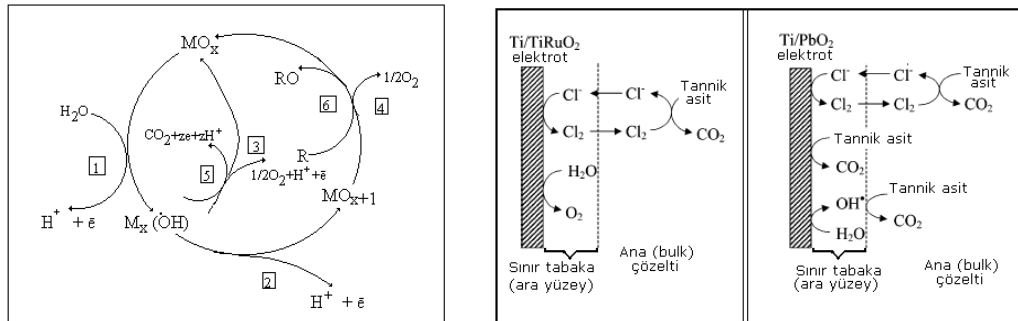


Şekil 3.2. Deri sanayi atıksularının EOX ile arıtımı (Panizza ve Cerisola, 2004)



Şekil 3.3. Tekstil atıksularının EOx ile arıtımı (Vlyssides, 2000)

Elektrokimyasal dönüşüm, toksik biyolojik olarak parçalanamayan kirleticilerin biyolojik olarak parçalanabilir organik bileşiklere dönüştürülmesi olup, EOx 'dan sonra biyolojik arıtım gerekebilir. Elektrokimyasal ayrıştırma ise CO_2 ve H_2O açığa çıkmaktadır. Bu durum Şekil 3.4 'den de görülmektedir. Bu konu ile ilgili yapılan bir çalışmada; 1,4 benzokinon içeren çözeltilerden Ti/IrO_2 anot elektrotlar kullanıldığında toksik olmayan ve biyolojik ayrışabilirliği kolay alifatik organik bileşikler oluşurken, Ti/SnO_2 anot elektrotlar kullanıldığında ise CO_2 ve H_2O açığa çıktığı ifade edilmiştir (Pulgarin, 1994). Anodik oksidasyon ile atıksulardaki istenmeyen organik bileşiklerin EOx, elektrokimyasal dönüşüm ve ayrıştırma şeklinde gerçekleşmektedir (Şekil 3.4).

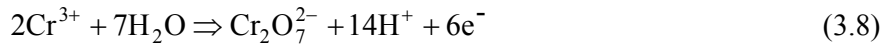


(a)Organik bileşiklerin EOx (Vlyssides *et al.*, 2004) (b) Tannik asitin EOx (Panizza and Cerisola, 2004)

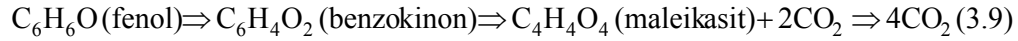
Şekil 3.4. Elektrokimyasal dönüşüm veya parçalanmanın şematik görünümü

Anodik oksidasyon ile organik maddelerin tam oksidasyonu bazen gerçekleşmemektedir. Kirleticilerin anodik oksidasyonu doğrudan elektrotlarda yükseltgenme reaksiyonları ile gerçekleşmektedir. Yüksek molekül ağırlıklı organiklerin tam oksidasyonu için daha fazla elektron ve enerji gerekeceği için prosesin yatırım ve işletme maliyeti artacaktır.

Metal kaplama işlemlerinde krom çok yaygın bir şekilde kullanılmakta olup, kromun çok düşük konsantrasyonlarda bile elektrooksidasyonu sonucu anotta aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir.



Anodik oksidasyona bir diğer örnek olarak fenolün sulu ortamdaki oksidasyonu verilebilir (Scott, 1995).



İndirekt (dolaylı) oksidasyonda ise; ortamda bazı kimyasal maddeler bulunması veya dışarıdan sisteme ilave edilmesi halinde elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda oksitleyici ajanlar şeklinde (Cl_2 , ClO_2 , O_3 , $\text{O}^\bullet$, $\text{OH}^\bullet$, $\text{ClOH}^\bullet$, H_2O_2 , O_2 , H_2 , CO_2 gibi) türler oluşmaktadır. $\text{O}^\bullet$, $\text{OH}^\bullet$ ve $\text{ClOH}^\bullet$ yüksek oksitleyici özelliğe sahip radikaller olup, çok kısa ömürlüdürler. Bu radikaller tekrar Cl_2 , ClO_2 , O_3 , H_2O_2 ve O_2 oksitleyici türlere dönüşürler veya doğrudan (direkt) organik türleri okside ederler. Radikallerin oldukça uzun ömürlü ve oksidasyon prosesindeki elektrotlardan belli bir uzaklıktaki alan içine difüzlendiği durumda (direkt veya doğrudan oksidasyon) radikallerin parçalanmasından birincil (Cl_2 ve O_2) ve ikincil (ClO_2 , O_3 , ve H_2O_2) oksitleyici bileşikler oluşmaktadır (Vlyssides, 2000; Vlyssides ve Israilides, 1997).

Atıksu içerisindeki organik bileşiklerin doğrudan (direkt) EOx hızı anodun katalitik aktivitesi, uygulanan akım yoğunluğu ve anodun aktif noktalarındaki organik bileşiklerin difüzyon hızına bağlıdır. İndirekt veya anodik oksidasyon hızı ise sıcaklık, pH ve atıksu çözeltisi içindeki ikincil oksidantların difüzyon hızına bağlıdır. Atıksu içindeki kirleticilerin elektrooksidasyonu anodik elektrokimyasal

prosesine dayandırılmaktadır. Çünkü ikincil oksitleyici bileşikler atıksu içindeki organik bileşiklerin CO_2 ve H_2O 'ya tamamen parçalanmasını sağlayamayabilirler.

Bir çok araştırmacı asidik çözeltilerde; O_2 , serbest klor ve belki bir miktar O_3 , ve doğrudan oksidasyon prosesindeki klor oksitler gibi ikincil oksitleyiciler ortaya çıkmaktadır (Vlyssides , 2000; Chen , 2000(a)). Orta alkali çözeltilerde ise klorür, klor gazına ve hipoklorit, klorür iyonuna iyonuna dönüşmektedir. Bunun yanısıra O_2 , bir miktar H_2O_2 ve belki O_3 oluşabilir. Oluşan bu reaksiyonlar aşağıda ifade edilmiştir:



Kuvvetli alkali çözeltilerde kararlı klorat anyonu, ClO_3^- oluşumundan dolayı klorür klor gazı ve klorür iyonlarına indirgenen bir çevrim söz konusudur. Bu yüzden EOx prosesinde düşük pH 'da klorürler serbest klorüre, yüksek pH 'da ise klorat iyonlarına indirgenmektedir. Yalnız orta alkali-nötr pH arasında serbest hidroksil radikallerin sürekli oluşumu, başlangıç konsantrasyonlarındaki klorürlerin kararlılıklarını muhafaza etmesini sağlamaktadır.

Yüksek klor iyonu içeren bir tekstil atıksuyunun Ti/RuO₂, Ti/Pt ve Ti/Pt/Ir elektrotlar ile direkt veya indirekt elektrooksidasyonu sonucunda organik türlerin oksidasyonunda oldukça etkili olduğu görülmüştür. Başlangıç 6330 mg/L klor konsantrasyonu ve 960 mg/L KOI içeriğine sahip atıksu 60 dak. 'lık elektrooksidasyon süresi sonucunda Ti/RuO₂, Ti/Pt ve Ti/Pt/Ir elektrotlar kullanılarak arıtılmış olup, sırasıyla %92, 87.5 ve 85.2 KOI giderimi elde edilmiştir (Naumezyk , 1994).

İki ucunda grafit anot ve katot elektrotların bulunduğu cam boru içine yerleştirilen grafit Raschig halkalarından ibaret iki kutuplu damlatmalı bir reaktörde

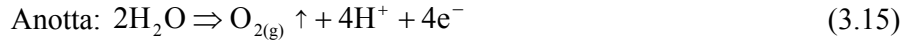
anotik oksidasyonla Congo Red ve Xiron Blau 2RHD boya çözeltilerinden renk giderimi yapılmıştır. Congo Red başlangıç boya çözelti konsantrasyonu 10, 20 ve 30 mg/L olduğu durumlarda renk giderim verimi ve enerji tüketimi sırasıyla %92 (143 kWh/kg enerji tüketimi), %93 (75 kWh/kg), %94 (57 kWh/kg) gerçekleşmiştir. Xiron Blau 2RHD boya çözelti konsantrasyonu 20, 30 ve 40 mg/L için ise sırasıyla, %96 (67 kWh/kg enerji tüketimi), %97 (46 kWh/kg), %97 (31 kWh/kg) bulunmuştur (Öğütveren, 1992(b)).

Yapılan birçok çalışmada, tekstil atıksu ve boya çözeltilerinden ortamda NaCl olmadığı durumda renk giderim veriminin düşük olduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan ortamda klor iyonlarının bulunmasının (NaCl 'den gelen Cl^- iyonları) anottan klor gazı açığa çıkmasına yol açtığı; ortam pH 'sına göre, pH 1.50 'de Cl_2 , pH 4.0-7.0 arasında ise HOCl ve pH 10 'da OCl^- kirleticileri oksitleyici klor türleri ortaya çıkmaktadır. Buna göre bir EOx prosesinde, boyaların anotta yükseltgenmesi, çözeltide bulunan NaCl nedeniyle oluşan aktif klor bileşikleri ve ortamın pH değerine bağlı olarak anotta açığa çıkan oksijen ile renk gideriminin olduğu ifade edilmektedir (Chen , 2000(a); Öğütveren , 1992(c)). Boyar maddeler için EOx prosesi incelendiğinde anotta boyar maddelerin yükseltgenmesi, tepkime süresine ve boyanın cinsine bağlı olduğu görülmüştür. Yapılan incelemelerde önce azo ürünlerinin yükseltgendiği ve azo sayısı arttıkça elektrokimyasal yükseltgenmenin daha etkin olduğu belirlenmiştir. Boyaların parçalanarak renksizleşmesi sonucu oluşan ürünlerin analizi tatmin edici olmadığı, yükseltgenme basamağı mekanizması tam olarak açıklanamamıştır. Yükseltgenme hızının öncelikle kullanılan anot materyalinden etkilendiği ifade edilmiştir.

İdeal bir EOx prosesinde, arıtma veriminin yüksek, yeni teknolojilere uyumu açık olması ve en önemlisi arıtım sonucu oluşan ürünlerin hiçbirinin toksik olmaması gerekir. Kirleticilerin EOx 'dan oluşacak ikincil ürünlerin biyolojik ayrışabilirliğinin mümkün olmasının yanısıra uygun deşarj standartlarını da sağlaması gerekmektedir (Scott, 1995).

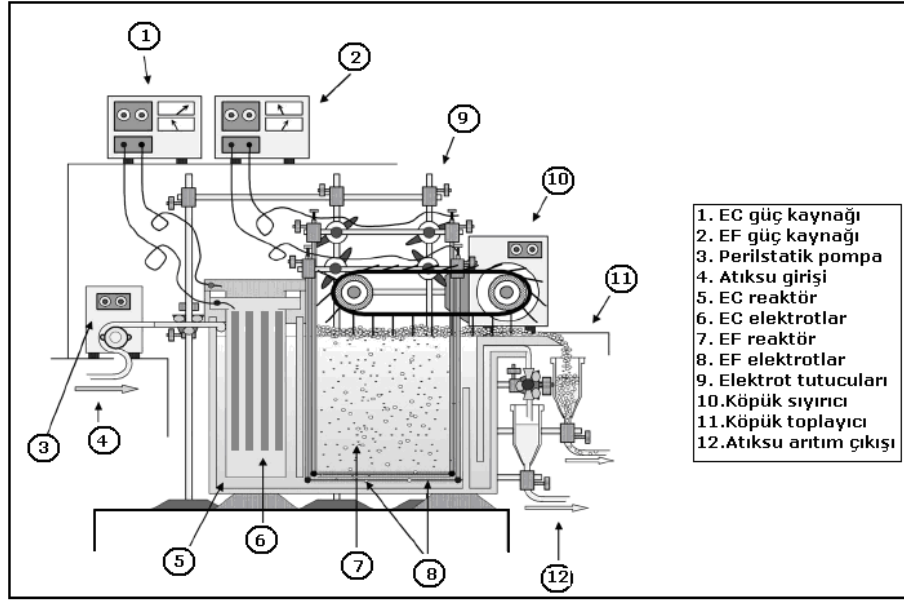
3.2.2. Elektroflotasyon (EF) prosesi

Atıksu arıtımında en fazla kullanılan elektrokimyasal arıtım proseslerinden bir diğeri elektroflotasyondur (Gao , 2005; Chen , 2002; Chen , 2000(b); Fukui ve Yuu, 1984). Elektroflotasyon, elektrolitik şartlara göre oluşan gaz kabarcıkları (H_2 , O_2 gibi) tarafından kolloidal partiküllerin adsorplanarak su yüzeyine doğru hareket ederek toplanması işlemidir (Şekil 3.5 ve Şekil 3.6). Bu gazların oluşum reaksiyonları aşağıda verilmiştir:

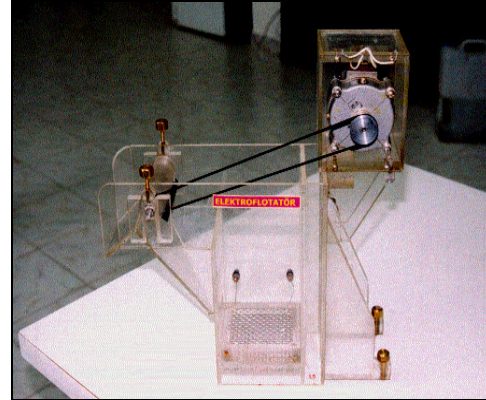
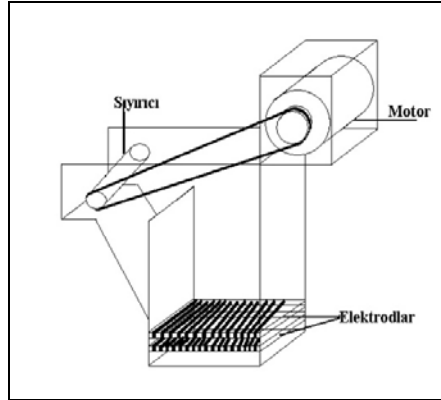


Oldukça yüksek dispersiyona sahip bu kabarcıklar 5-100 μm çapındadır. Elektrot yüzey alanına bağlı olarak kabarcıkların sayısı 10-20 milyon/ cm^2 arasında değişmektedir (Müller, 1992; Matis ve Zouboulis, 1995; Kobya , 2001; Romanov , 2000). Bu işlemin yapıldığı reaktörlere elektroflotatör adı verilmektedir. Elektroflotatör yüzeyinde toplanan yumaklar köpük sıyrıcılar yardımıyla sıyrılarak filtrasyona gönderilir. EF ‘nın verimi; oluşan kabarcıkların hacmine ve sayısına, oluşan kabarcıkların boyutu ise; akım yoğunluğu, elektrot cinsi ve şekline bağlıdır. Akım yoğunluğun, elektrot materyali, pH ve sıcaklık değiştirilerek kabarcıkların sayısı ve büyüklüğü kontrol edilebilmekte olup, bu sayede EF ‘nın hızı artırılabilir (Romanov , 2000).

Su içindeki katı süspansiyonların, yağların, emülsiyonların ve kolloidal partiküllerin ve diğer organik maddelerin ayrılması deşarj edilecek atık suyun BOI değerinin düşürülmesinde başlıca işlemdir. Flokülasyon kimyasallarının (Fe^{3+} gibi) eklenmesi veya hava flotasyonu genellikle çökelmeden daha hızlı bir ayırım sağlar.



Şekil 3.5. Bir EC-EF prosesinin şematik görünümü (Casqueira , 2006)



Şekil 3.6. Bir laboratuvar EF reaktörünün görünümü (Romanov , 2000)

Flotasyon tekniği hidrofobik yüzeylerin oluşması veya varlığına bağlıdır ki, bunun için yüzey aktif maddeleri kullanılır. Bu maddeler, hava kabarcıkları ile temasta olan kirletici partiküllerin biraraya toplanmasına yardımcı olur. Partikül yoğunluğundaki değişim sonucu, disperse partiküller flokülatör yüzeyine yüzdürülerek köpük tabakasında kalması sağlanır. Bu tabaka daha sonra mekanik olarak sıyrılır. Flotasyondaki problem 20 μm 'den daha küçük boyuttaki partiküllerin gideriminde ortaya çıkar. Bu problem, çözünmüş hava flotasyonu (DAF) veya

elektroflotasyon ile oluşturulan ince gaz kabarcıkları ile çözümlenebilir. EF, çözeltilerden çözünmüş hava flotasyonuna nazaran daha küçük boyuttaki partiküllerin (8-15 μm) ayrılmasını sağlamış olmaktadır.

Elektroflotatöre uygulanan akım yoğunluğu değiştirilerek farklı boyutlarda gaz kabarcıkları oluşturulabilir, böylece daha büyük bir yüzey alanı oluşur ki, gaz kabarcıkların çarpışması ve biraraya gelme olasılığı artırılmış olunur. Bu durumda ayırma verimi ve etkinliği artırılır. EF hücrelerinde tercih edilen akım yoğunlukları genellikle 0.1-10 mA/cm^2 'dir. Hücre potansiyeli 10 V değerine çıktığında enerji tüketimi 0.2-0.4 kWh/m^3 aralığındadır. EF hücrelerinin kapasiteleri genelde yüksek olmayıp, maksimum arıtma oranı 150 m^3/h civarındadır (Pletcher ve Walsh, 1990).

EF; yağ-su emülsiyonları, metal kaplama atölyeleri, mandıra, konserve, yemek üretim, çiftlik, kağıt, lokanta, tekstil, boya, kimya, deri endüstri atıksularının arıtımında kullanılmaktadır. Gemi sintine ve güverte atıksularının arıtımında da kullanılmaktadır. Ayrıca; maden cevherleri ve atıklarından değerli metallerin eldesi ve geri kazanımı; deniz suyundan magnezyum eldesi, radyoaktif ve toksik metal atıksuların arıtımı, biyoteknolojide bir kısım maddelerin eldesi ve ayrılma işlemlerinde de kullanılmaktadır (Matis ve Zouboulis 1995; Müller, 1992).

Dispers Blue 56 boya çözeltisi ve tekstil boyama atıksularından EF ve EC işlemi aynı reaktörde gerçekleştirilmiş olup, 10 mA/cm^2 akım yoğunluğunda alüminyum elektrotlar kullanıldığında %93 'lük bir renk giderme verimi elde edilmiştir. Aynı reaktörlerde tekstil atıksuyu için EF 'da 15 mA/cm^2 akım yoğunluğunda %85 'lik renk giderimi elde edilirken, elektroflotokoagülasyonda ise 10 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ise alüminyum elektrotlar kullanıldığında %94 'lük bir giderme verimi elde edilmiştir (Öğütveren , 1992(a)).

3.2.3. Elektrokoagülasyon (EC) prosesi

EC ile atıksu arıtımı ilk olarak 1889'da İngiltere'de önerilmiştir (Matteson ,1995). Daha sonra ABD 'de 1909 'da demir ve alüminyum elektrotlar kullanılarak

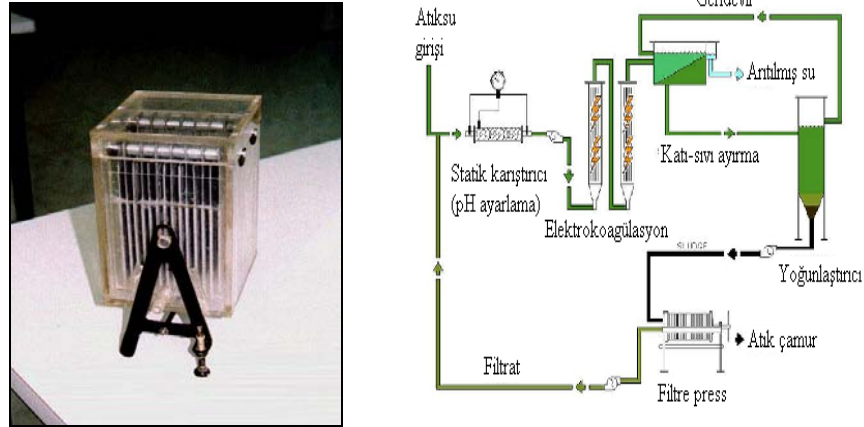
elektrokoagülasyon ile atıksuların arıtımı ile ilgili bir patent alınmıştır. Büyük ölçekte EC ile içme sularının arıtımı 1946'da ABD'de ilk olarak uygulanmıştır. Bu metotta alüminyum anotlar kullanılarak elektrokimyasal hidrolize ile alüminyum hidroksit flokları oluşturulur. Elektroliz ile oluşan flokların çökmesi veya sedimentasyonu hızlıdır. İçme sularından renk giderimi gerçekleştirilmiş olur. Aynı sistem ile demir elektrotlar kullanılarak 1956'da İngiltere 'de nehir suları arıtılmıştır. 1946 ve 1956 yıllarında yapılan iki araştırmada renk ve türbidite gideriminde yüksek kaliteye arıtılmış suyun elde edilmesi sonuçların ümit verici olduğunu göstermiştir. Kimyasal koagülasyon prosesi ile karşılaştırıldığında yüksek başlangıç yatırım maliyetinden dolayı o yıllarda pek kabul görmemiştir. Son zamanlarda, atıksu arıtım deşarj çıkışlarına getirilen sınırlamalardan dolayı EC yeniden gündeme gelmiştir. 1972 'de EC ile gıda endüstrisi atıksuları arıtılmıştır. Bu çalışmada; EC çözünmüş hava flotasyonu ile yapılan kimyasal dozlama ile karşılaştırılmıştır. Her iki proseste de flok oluşumu söz konusu olup, EC 'de daha hızlı yoğun bir flokleşme gözlenmektedir. EC 'deki düşünce kültürlerden mikroorganizmaların ve atıksudan çözünmüş maddeler ve protein giderimine uygulanmıştır (Matteson , 1995). 1980 'de Rus bilim adamları atıksuların farklı metotlar ile arıtımını inceleyerek EC ile bu konudaki düşüncelere yeni bakış açıları getirmişler ve yağ-su karışımlarından yağı gidermişlerdir. Alüminyum elektrotlar kullanıldığında istenmeyen çökeltilerin oluşumu yukarıdaki çalışmaların ortak görüşüdür. EC esnasında meydana gelen çökeltiler genellikle çok fazla metal hidroksit oluşumundan kaynaklanmaktadır. Bu hidroksitler çözünen elektrot malzemesinden ileri gelmektedir. Eğer alüminyum elektrotlar kullanılıyorsa, sonuçta oluşacak çökeltiler çöp sahalarına boşaltılacaktır. EC'de bundan dolayı demir elektrotlar daha fazla tercih edilmektedir. Çünkü çöp deponi alanlarında ağır metal kirliliği ortaya çıkabilir. EC demir elektrot kullanması halinde Al elektrot kullanıldığı sistem kadar renk açısından bir şeffaflık sağlanamamaktadır. Çok az miktarda da olsa çözünmüş demir iyonları suda renk oluşumuna yol açmaktadır.

EC proseslerinde genellikle doğru akım (DC) ve doğru akım güç sağlayıcıları kullanılmaktadır. 1980 'li yılların başında alternatif akım kullanan EC sistemleri üzerine çalışmaların yapıldığı görülmektedir. Özellikle maden endüstrisinde oluşan kömür partikülleri ve süspanse killerin stabilitesi yani

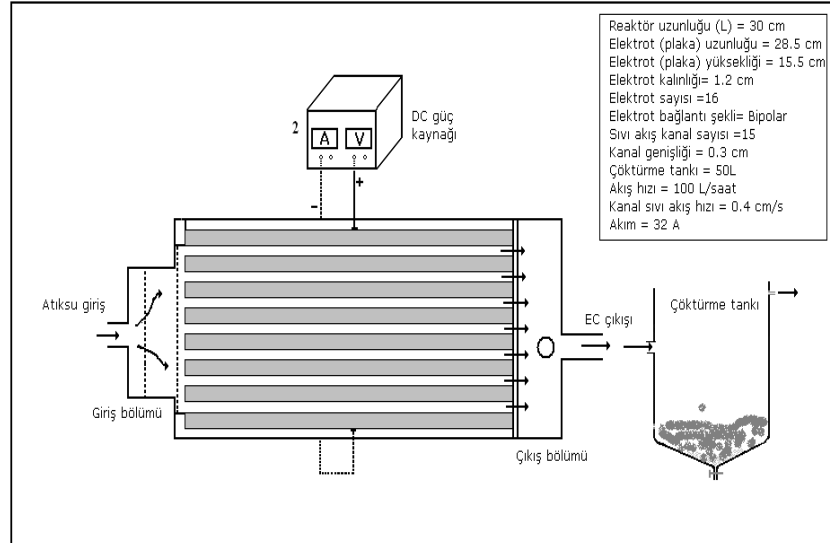
kararlılığının kırılmasında alternatif akımlı EC sistemi kullanılmıştır (EPA, 1993). 20. yüzyılda atıksuların arıtımında EC prosesinin kullanım düşüncesi sınırlı iken, özellikle son 20 yıl içerisinde popülaritesi ve etkinliği özellikle Avrupa ve Güney Amerika ülkelerinde kullanımının arttığını görmekteyiz. Kağıt ve kağıt hamuru endüstrisinde, maden ve metal proses endüstrisinde kullanılmıştır. Ayrıca gıda, yağ, boya, maden sanayi atıksuları, organik madde içeren sızıntı suları, lokanta, flor giderimi, tekstil, sentetik deterjan ve maden üretim işlemleri atıksularının arıtımında kullanılır.

EC 'de anot olarak çözünen demir veya alüminyum elektrotlar kullanılması halinde bu elektrotlar çözünerek çözeltiye Al^{3+} ve Fe^{2+} , Fe^{3+} iyonları vermekte olup, bu iyonlar sudaki hidroksil iyonları ile birleşerek çok az çözünen $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$ gibi metal hidroksitler oluşturmaktadır. Elektrokoagülasyon anında oluşan metal hidroksit partiküllerinin adsorbsiyon özellikleri çok yüksektir.

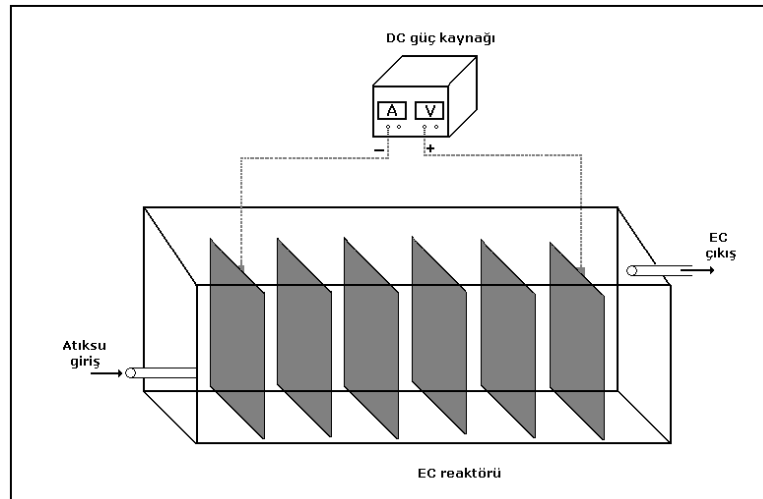
Yirminci yüzyılda atıksuların arıtımında EC prosesinin kullanım düşüncesi sınırlı iken, özellikle son 20 yıl içerisinde popülaritesi ve etkinliği özellikle Avrupa ve Güney Amerika ülkelerinde kullanımının arttığını görmekteyiz. Bununla birlikte son zamanlarda atıksulardaki kirleticilere getirilen kısıtlamalar nedeniyle EC 'nın kullanımına olan ilgi artmıştır (Mollah , 2001). EC son 15 yılda gelişmiş ülkelerde endüstriyel atıksuların arıtımı için kullanılmaya başlandı (Scott, 1995). EC 'da alüminyum (Al) ve/veya demir (Fe) anot olarak kullanılır. Anot ve katotlarda oluşan hidroliz reaksiyonları tarafından alüminyum veya demir hidroksit flokları ortaya çıkar. Bu şekilde üretilen floklar hızla çökerek veya flotasyonla yüzeyde toplanarak atıksulardaki kirleticilerin giderimine neden olurlar. Bu arada EC yüksek ilk yatırım maliyeti, onun diğer arıtma teknolojileri kadar yaygın kullanımını engellemiştir. Bu ilgi EC 'nin bir çok su ve atıksu için basit ve verimli bir arıtma metodu olduğundandır (Chen, 2004; Mollah , 2001). EC 'da kullanılan bazı reaktörler ve prosesler Şekil 3.7, Şekil 3.8 ve Şekil 3.9 'de gösterilmiştir. Atıksu arıtım işlemlerine göre elektrokoagülasyon prosesinin avantaj ve dezavantajları ortaya konulmuş olup, bu durum sırasıyla Tablo 3.3 ve Tablo 3.4 'de özetlenmiştir (Mills, 2000; Mollah , 2001; Chen, 2004). Ayrıca bazı endüstriyel atıksuların EC ile arıtım sonuçları Tablo 3.5 'de gösterilmiştir.



Şekil 3.7. EC prosesi ile ilgili reaktör ve arıtım sisteminin şematik görünümü



Şekil 3.8. Bir EC reaktörü ve özelliklerinin şematik görünümü



Şekil 3.9. BP-S bağlı bir EC reaktörünün şematik görünümü

Tablo 3.3. Elektrokoagülasyonun avantajları (Mills, 2000; Mollah , 2001; Chen, 2004)

<u>EC 'nin avantajları:</u> •Basit ekipmanlar ve işletme şartları gerektirir. •Arıtım çıkışı renksiz, kokusuz ve berraktır. •Oluşan çamur, metal oksit ve metal hidroksitlerden oluştuğu için kolaylıkla stabil hale getirilir ve susuzlaştırılabilir. Çamur miktarı azdır. •Oluşan floklar kimyasal floklara benzemekle birlikte; daha büyük floklar olma eğiliminde ve daha az bağlı su içermektedirler. Asidik ortama dirençli ve stabil olup, filtrasyonla daha hızlı ayrılabilirler. •Kimyasal arıtma ile karşılaştırıldığında elektrokoagülasyon çıkış suyu daha az toplam çözünmüş katılar içerir. •Elektrokoagülasyon prosesler en küçük kolloidal parçacıkları giderme avantajına sahiptirler. Çünkü cihazların uyguladığı elektrik alan onların daha hızlı hareket etmelerini sağlayarak koagülasyonu kolaylaştırır. •Elektrokoagülasyonda kimyasal madde kullanımından kaçınılır ve böylece kimyasal koagülasyonda ilave edilen yüksek konsantrasyondaki kimyasal maddenin sebep olduğu ikincil kirlenme olasılığı ve aşırı kimyasalların nötralizasyonu problemi ortadan kaldırılmış olunur. •Elektroliz sırasında üretilen gaz kabarcıkları kirleticileri çözelti yüzeyine taşıyabilir, daha kolay ayrılmaları sağlanır. •Elektrokoagülasyon hücresi içindeki elektrodlar sabit konumda olup, elektriksel olarak kontrol edilir, böylece daha az bakım gerektirir. •Elektrokoagülasyon prosesi için, kırsal alanlarda elektrik prosese ilave edilen güneş panellerinden temin edilebilir.

Tablo 3.4. Elektrokoagülasyonun dezavantajları (Mills, 2000; Mollah , 2001; Chen, 2004)

EC dezavantajları:

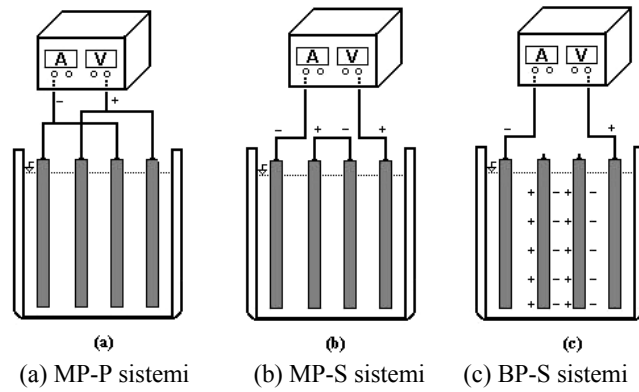
- Çözünen 'harcanan elektrot' ların düzenli olarak yenilenmesi gerekmektedir.
- Bazı yerlerde elektrik kullanımı pahalı olabilir.
- Katot üzerinde geçirimsiz bir film tabakası oluşumu prosesin verimliliğini düşürebilir
- Atıksu çözeltilerinin yüksek iletkenliğe sahip olması gerekir.
- Bazı durumlarda jelatinli hidroksit çözünme yönüne meyledebilir.

Tablo 3.5. Bazı endüstriyel atıksuların elektrokoagülasyon ile arıtım sonuçları

Atıksu tipi	Optimum proses şartları			Elektrot	Giriş	KOI	İşletme maliyeti	Kaynaklar
	Akım yoğunluğu A/cm ²	pH	İşletme süresi (dak.)	tipi	KOI (mg/L)	giderimi (%)	(\$/m ³)	
Alkol distilasyon işlemi atıksuları	20	5.2	180	Fe	4750	15	6.32	Yavuz, (2007)
Alkol distilasyon işlemi atıksuları	182	4.8	60	Al	14555	76		Kanan , (2006)
Süthane atıksuları	0.6	7.0	1	Fe	18300	98		Sengil ve Ozacar, (2006)
Patates cips üretim atıksuları	300	4-6	40	Al	2200-2800	62		Kobyas , (2006(a))
Pasta ve yemek üretim proses atıksuları	18.2	4.0	60	Al	7500	80		Roa-Morales , (2006)
Gıda proses atıksuları	18.2	4.0	30	Al	2500-23000	88		Barrera-Diaz , (2006)
Zeytinyağı üretim atıksuları	75	4-6	25	Al	30.000	76		Adhoum ve Monser, (2004)
Zeytinyağı üretim atıksuları	20	6.2	30	Al	48500	52		Inan , (2004)
Zeytinyağı üretim atıksuları	20	6.2	30	Fe	48500	42		Inan , (2004)
Yumurta üretim proses atıksuları	80	5.0	35	Al	4200	92		Xu , (2002)
Tavuk mezbahane atıksuları	150	2.0	25	Al	27500	93		Bayramoglu , (2006)
Tavuk mezbahane atıksuları	150	2.0	25	Fe	27500	85		Bayramoglu , (2006)
Lokanta (resturant) atıksuları	30-80	6-10	90	Al	606-4240	84-99		Chen , (2000(a))
Maya üretim proses atıksuları	70	7.0	50	Fe	2485	69		Kobyas ve Delipinar, (2008)
Maya üretim proses atıksuları	70	6.5	50	Al	2485	71		Kobyas ve Delipinar, (2008)
Tekstil atıksuları	30	5.0	15	Al	2031	63	0.40	Bayramoglu , (2007)
Tekstil atıksuları	30	7.0	15	Fe	2031	65	0.25	Bayramoglu , (2007)
Kağıt hamuru ve kağıt üretim atıksuları	55.6	7.0	60	Fe	2050	80		Mahesh , (2006)
Karışık endüstriyel atıksular	45.5	4-8	60	Al	800-2500	51-88		Linares-Hernandez , (2007)
Sigara endüstrisi atıksuları	10.9	7.2	85	Fe	1180	60		Bejankiwar, (2002)
Kimyasal polishing atıksuları	93	7.3	30	Al/Fe	500	85		Lai and Lin, (2003)

3.2.3.1. Elektrokoagülasyonun teknolojisi

En basit bir EC reaktörü, bir elektrolit içine daldırılmış bir anot ve bir katottan oluşmaktadır. Çözünen anot ve katot elektrotlar bir güç kaynağına bağlanır. Bu durumda anotta oksidasyon olacağından anot materyali elektrokimyasal olarak çözünecektir. Bu arada katot ise pasivasyona maruz kalacaktır. Fakat bu durum atıksu arıtımı için uygun değildir; çünkü metal elektrotların yeterli miktarda çözünmesi için kullanılan elektrotların geniş yüzey alanına sahip olmaları gerekmektedir. Anot ve katot elektrotlar paralel veya seri bağlanmak suretiyle tek kutuplu (monopolar) elektrokimyasal reaktörler oluşturulabilir. Çift anot ve katottan ibaret paralel bağlı bir monopolar elektrokoagülasyon reaktörü Şekil 3.10 'da görülmektedir (Bayramoğlu , 2007; Eyvaz , 2006; Ge , 2002; Mameri , 2001; Mameri , 1998).



Şekil 3.10. EC prosesi elektrot bağlantı şekillerinin şematik görünümü (Bayramoğlu , 2007; Eyvaz , 2006; Ge , 2002; Mameri , 2001; Mameri , 1998)

Şekil 3.10(a) 'den monopolar paralel bağlı EC sistemden de (MP-P) görülebileceği gibi iki adet paralel iletken metal plaka paralel elektrotları oluşturmaktadır. Bu elektrotlar bir güç kaynağına bağlanmaktadır. Bu güç kaynağı üzerinden EC reaktöründeki akım ve voltaj değeri ayarlanır ve dijital olarak okunmaktadır. EC reaktörlerindeki iletken metal plakalar tükenen elektrotlar (sacrificial anodes) olarak bilinmektedir. Anot elektrotların çözünmesi veya

tükenmesi anotun çözünme potansiyeli düşmekte ve sonuçta katodun pasivizasyonu minimize olmaktadır. Çözünen anot tipleri Fe, Al gibi çeşitli metallere yapılabilir.

Tek kutuplu (monopolar) elektrotların seri bağlanması (MP-S) ile Şekil 3.10(b) 'de gösterilen EC reaktörü ortaya çıkmaktadır. Şekilden de görülebileceği gibi her bir tükenen veya çözünen anot elektrot çiftleri birbirine bağlanmaktadır. Diğer taraftan ise monopolar anot ve katot elektrotlar bir güç kaynağına bağlıdır. İçteki çözünen anot elektrotların en dıştaki monopolar anot veya katot elektrotlar ile bir bağlantısı bulunmamaktadır. Seri bağlı EC 'da ortama verilecek akımın geçmesi için daha yüksek bir potansiyel fark uygulamak gerekmektedir. Çünkü seri bağlı EC reaktörlerinde direnç daha yüksektir. Bu yüzden reaktör içinde her yerde akım aynı değerdedir.

Bir diğer EC reaktöründe ise elektrotlar paralel çift kutuplu (bipolar) olarak (BP-S) bağlanmaktadır (Şekil 3.10(c)). Bir güç kaynağına bağlı monopolar anot ve katot elektrot arasına birbiri ile bağlantısı olmayan çözünen anot elektrotlar yerleştirilmiştir. Bu EC reaktör şekli, prosesin kullanım ve işletim kolaylığı amacıyla düzenlenmiştir. EC reaktöründeki sıvı çözeltiye elektrik akımı uygulandığında, ortadaki çözünen bağımsız anot elektrotların bir yüzü anot diğer yüzü katot gibi davranmaktadır (Mameri , 2001; Mameri , 1998). Böylece elektrokimyasal arıtım esnasında elektrotların pozitif tarafında anotik negatif tarafında ise katodik reaksiyonlar oluşacaktır. Çözünen elektrotların iyon oluşturduğu sistemde demir ve alüminyum gibi çözünen metal levhalar kullanılabilir. Ortama verilen bu iyonlar, yüklenmiş partikülleri nötralize ederek koagülasyon işleminin başlamasını sağlamaktadır. Elektrotlardan çözünen iyonlar; kimyasal reaksiyon ile çöktürme veya kolloidal maddelerle birleşip EF ile reaktör yüzeyine çıkan floklar oluşmaktadır. Ayrıca, elektriksel alandan dolayı sudaki kolloidal partiküller, yağlar veya diğer bileşiklerin ayrılması da sağlanmaktadır. EC 'da anot ve katot reaksiyonları ve ortamda oluşacak serbest radikal türleri, reaktör içindeki su ve bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirebilir. Tüm bu karmaşık elektrokoagülasyon işleminde kirleticiler atıksulardan uzaklaştırılarak arıtım yapılmış olunur.

EC reaktörlerinde doğru akım (DC) veya alternatif akım (AC) uygulanmaktadır. Doğru akım elektrokoagülasyon (DC) teknolojisinde; oksitlenmeden dolayı anot bozunmakta, diğer taraftan ise katotta su pasivizasyona neden olan bir oksit tabakası oluşmasıdır. Bu olay elektrokoagülasyonda verim kaybına sebep olmaktadır. EC reaktöründe çözünen paralel plaka elektrotlar eklenerek doğru akım kayıpları bir ölçüde küçültülür. Bazı EC işleminde alternatif akım tercih edilmektedir (Mollah , 2001).

3.2.3.2. Elektrokoagülasyonun teorisi

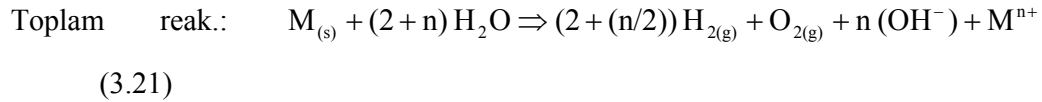
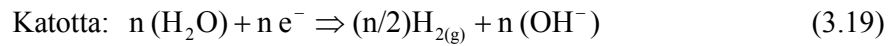
EC 'da anot olarak çözünen demir veya alüminyum elektrotlar kullanılması halinde bu elektrotlar çözünerek çözeltiye Al^{3+} ve Fe^{2+} , Fe^{3+} iyonları vermekte olup, bu iyonlar sudaki hidroksil iyonları ile birleşerek çok az çözünen $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$ gibi metal hidroksitler oluşturmaktadır. EC anında oluşan metal hidroksit partiküllerinin adsorpsiyon özellikleri çok yüksektir. Çözelti sistemlerinin elektrokimyasal proses mekanizması oldukça kompleksdir. Prosesde genellikle EC, EF ve EOx olmak üzere üç önemli mekanizmanın birlikte meydana geldiğine inanılmaktadır (Moreno-Casillas , 2007; Canizares , 2006; Canizares , 2005; Holt , 2002; Gürses , 2002; Jianga , 2002). Elektrokimyasal proseste anotta yükseltgenme, katotta ise indirgenme olacaktır. EC prosesinde genellikle ard arda üç aşamanın olduğu kabul edilmektedir (Şekil 3.11).

- Elektrolitik oksidasyonda çözünen elektrot ile koagülan türlerin oluşumu
- Kirleticilerin destabilizasyonu, partikül süspansiyonu ve emülsiyonların kırılması
- Destablize edilmiş fazlarda flokların toplanması

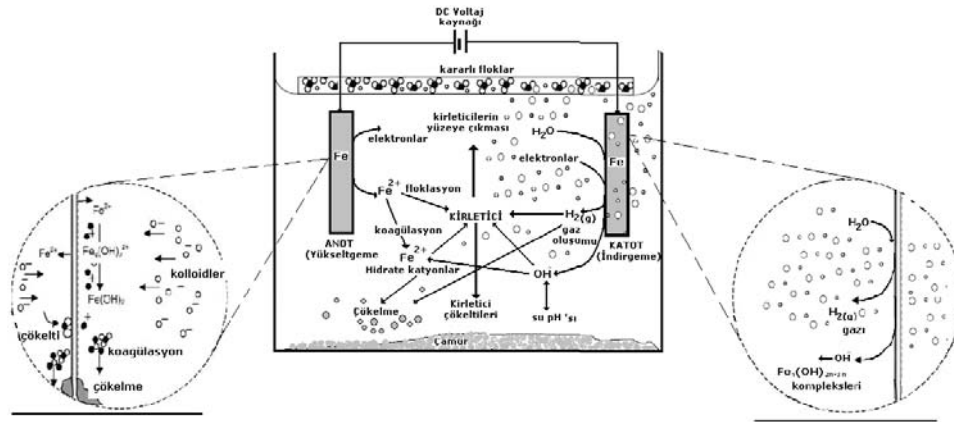
Kirleticilerin destabilizasyon mekanizması, partikül süspansiyonu ve emülsiyon kırılması aşağıdaki şekilde tanımlanır:

- Çözelti içinden geçen akımdan dolayı çözünen elektrotun çözünmesiyle meydana gelen iyonların etkileşimleri sonucu yüklü türlerin, oluşan iyonlar etrafındaki dağınık çift tabakanın sıkıştırılması sağlanır.
- Sudaki mevcut iyonik türlerin yüklerinin nötralizasyonu elektrokimyasal olarak çözünen elektrotlar tarafından üretilen zıt iyonlarla sağlanır.

EC 'nın mekanizması, ortamın kimyasal özelliğine ve iletkenliğine bağlıdır. Ayrıca pH, ortamdaki kolloidal partiküllerin boyutu ve kimyasal türlerin konsantrasyonu gibi özellikler de EC prosesi üzerine etki etmektedir. EC 'da Al ve Fe elektrotlar en çok tercih edilen ve kullanılan elektrot materyalleridir (Chen, 2004; Mollah , 2001; Chen ,2000(a)).



Elektrokimyasal proseste anot olarak kullanılan metal M(s): Fe veya Al ifade eder.



Şekil 3.11. Elektrokoagülasyonun oluşum mekanizması (Canizares , 2005; Holt , 2002)

Eğer elektrotlar arası potansiyel oldukça yüksek ise atıksuda bulunan organik bileşikler Cl^{-} veya H_2O doğrudan oksidasyonu gibi anotta (3.18) ve (3.11) gibi ikincil reaksiyonlar gözlenecektir. pH 3.0-4.0 daha büyük değerlerinde ise bir dizi reaksiyonlarıyla (3.12) ve (3.13) reaksiyonları meydana gelmektedir (Adhoum ve Monser, 2004; Chen , 2000(a))

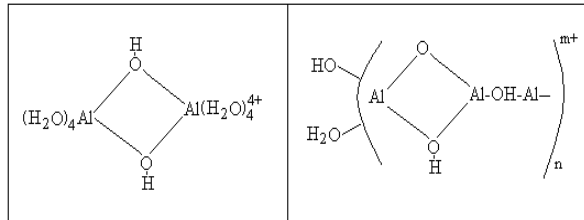
Alüminyum elektrotlar ile EC: EC ‘da çok sık kullanılan çözünen alüminyum elektrotların sulu ortamda oluşturacağı Al kompleksleri önemlidir. Sulu ortamda Al^{3+} ‘nın oluşturduğu hidroksil kompleksleri ve bu komplekslerin oluşum sabitleri Şekil 3.12 ‘de verilmiştir. Tabloda gösterilen reaksiyonlardan da görüleceği gibi sudaki hidroksil iyonları elektrotlardan çözünmüş olan Al^{3+} iyonları ile birleşerek ortamın pH değerine göre komplekslerin oluşumuna yol açacaktır (Benefield , 1982; Metcalf&Eddy, 1991).

Alüminyum anodun elektrolitik çözeltideki ürünleri düşük pH da katyonik tek moleküllü Al^{3+} ve $Al(OH)_2^+$ gibi türlerdir ki bunlar uygun pH değerlerinde önce $Al(OH)_3$ ‘e ve sonuçta aşağıdaki reaksiyonlara göre $Al_n(OH)_{3n}$ ‘e polimerleşirler. pH 6.30 ‘de 0.03 mg/L minimum bir çözünürlüğe sahip olup, daha asidik ve bazik pH değerlerinde bu çözünürlük artmaktadır (Holt , 2002). EC ‘da Al elektrotlar kullanıldığında iki tür mekanizma olduğu ifade edilmektedir (Mollah , 2001):

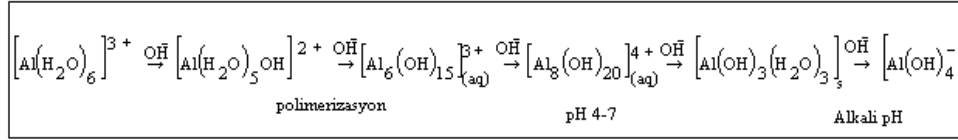
Tablo 3.6. Al elektrotlar kullanılması durumunda oluşan EC mekanizmaları

Anot ve katot reaksiyonları
Anot: $Al_{(s)} \Rightarrow Al_{(aq)}^{3+} + 3e^-$ $Al_{(aq)}^{3+} + 3H_2O \Rightarrow Al(OH)_3 + 3H^+$ $n Al(OH)_3 \Rightarrow Al_n(OH)_{3n}$ Katot: $6H^+ + 3e^- \Rightarrow 3H_{2(g)}$

Bununla birlikte sulu ortamın pH değerine bağlı olarak $Al(OH)^{2+}$, $Al_2(OH)_2^{4+}$ ve $Al(OH)_4^-$ gibi diğer iyonik türler sistemde mevcut olabilir. Örneğin, dimetrik ve polimerik Al^{3+} hidroksi komplekslerinin yapısı Şekil 3.12 de gösterilmiştir (Gürses , 2002; Mollah , 2001; Rebhun ve Lurie, 1993).



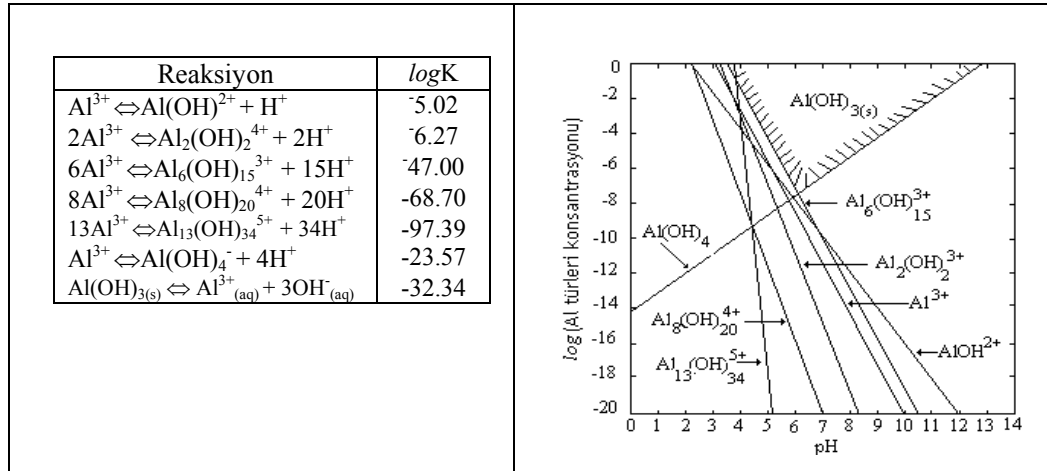
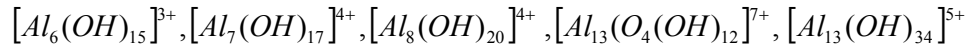
Şekil 3.12. Elektrokoagülasyonda oluşacak polimerik Al türleri (Gürses , 2002; Mollah , 2001; Rebhun ve Lurie, 1993)



Oluşan polimerik Al türleri aşağıda verilmiştir:

Monomerik alüminyum türleri: $[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$

Polimerik alüminyum türleri:



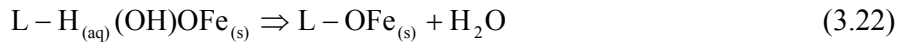
Şekil 3.13. Sulu ortamda oluşan alüminyum kompleksleri ve pH ilişkisi

Demir elektrotlar ile EC: Demir anodun elektrolitik çözeltideki ürünleri düşük pH da anyonik $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ gibi türlerdir ki bunlar uygun pH değerlerinde önce $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ 'e, sonuçta aşağıdaki mekanizmalardaki reaksiyonlara göre $\text{Fe}_n(\text{OH})_{2n-3n}$ 'e polimerleşirler. EC 'da Fe elektrotlar kullanıldığında iki tür mekanizma olduğu ifade edilmektedir (Mollah , 2001):

Tablo 3.7. Fe elektrotlar kullanılması durumunda oluşan EC mekanizmaları (Mollah , 2001)

EC mekanizma	Anot ve katot reaksiyonları
Mekanizma 1.	Anot: $4\text{Fe}_{(s)} \Rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + 8\text{e}^-$ $4\text{Fe}^{2+} + 10\text{H}_2\text{O} + \text{O}_{2(g)} \Rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 8\text{H}^+$ Katot: $8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \Rightarrow 4\text{H}_{2(g)}$ Toplam reak. : $4\text{Fe}_{(s)} + 10\text{H}_2\text{O} + \text{O}_{2(g)} \Rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 4\text{H}_{2(g)}$
Mekanizma 2.	Anot: $\text{Fe}_{(s)} \Rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \Rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ Katot: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{H}_{2(g)} + 2\text{OH}^-$ Toplam reak.: $\text{Fe}_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_{2(g)}$

Elektrostatik çekicilik veya kompleksleşme ve takip eden koagülasyon yoluyla atıksudan kirleticileri ayıran $\text{Fe}(\text{OH})_{n(s)}$ akıntıda jelatinimsi bir süspansiyon oluşturur. Yüzey kompleksleşme modunda kirletici $\text{Fe}(\text{OH})_{n(s)}$ 'a kimyasal olarak bağlanan bir ligand gibi davranır (Mollah , 2001).



Aynı zamanda Fe^{3+} katyonlarının prehidrolizi su arıtımı için reaktif halkaların teşkiline sebep olur. Bu okso-hidroksi demir katyonları için yapısal modeller literatürde ifade edilmiştir (Mollah , 2001).

Redoks reaksiyonu ile üretilen H_2 , flotasyon yoluyla, çözünmüş veya askıdaki maddeleri giderebilir. Fe^{3+} iyonları çözeltinin pH sına bağlı olarak hidrasyon geçirebilirler ve $\text{Fe}(\text{OH})_3$ türleri asidik koşullar altında bulunurlar. Fe elektrotlar ile ilgili proses basamakları Tablo 3.6 'de gösterilmiştir. Alkali koşullar altında ayrıca $\text{Fe}(\text{OH})_6^+$ ve $\text{Fe}(\text{OH})_4^+$ iyonları da vardır. Hem anyonik hem de katyonik türlerin çözünen anot olarak demir plaka/çubuk kullanarak EC 'nu oldukça kolay anlaşılır uygulamalardır. Polimerik Fe^{3+} ve Al^{3+} tarafından kompleks ve ağır metallerin adsorpsiyonu rapor edilmiştir. Fe^{3+} iyonlarının su arıtımında flokülasyon kimyasalı olarak avantajı alüminyuma göre toksik etkisinin olmamasıdır. EC 'da çok

3.2.3.3. EC üzerine elektirik yükünün etkisi

EC mekanizması oldukça kompleks olup; genellikle elektrokoagülasyonun yanı sıra olası üç mekanizma: elektroflotasyon, elektrooksidasyon ve adsorpsiyon sözkonusudur. Bu mekanizmaların hepsi akım yüküne oldukça bağlıdır. Elektrik yükünün (Q_e) kesikli bir EC prosesinde atıksudan kirleticilerin giderimi üzerine akımın etkisi şeklinde ifade edilir.

$$Q_e = \frac{n I t}{V} \quad (3.23)$$

Bu ifadede n hücre sayısı, I: akım(A), t: EC süresi, V: EC reaktördeki atıksu hacmi (L veya m^3) ve Q_e (Faraday/L veya m^3) akım yüküdür. Hem anotlardan Al veya Fe çözünmesi ve hem de katotlardan H_2 gazının oluşan miktarı Q_e ile orantılıdır. Sürekli sistemde akış hızı Q_L dikkate alınarak yukarıdaki eşitlik aşağıdaki şekilde yazılır:

$$Q_e = \frac{n I}{Q_L} \quad (3.24)$$

Genellikle Q_L 'nin artmasıyla Q_e azalacağı için kirleticilerin giderim verimi Q_L artışı ile azalacaktır. Akım yükünün artışı ile elektrolitik oksidasyon, çözünen anot miktarının artışı ve adsorpsiyon ile daha yüksek kirletici giderim verimi elde edilebilir, fakat elektroliz veya EC prosesinin voltajı hızlı bir şekilde artacağından elektrik tüketimi yani enerji maliyeti artacaktır. Bundan dolayı EC prosesinde optimum bir akım yükünün belirlenmesi gerekir.

3.2.3.4. EC üzerine elektrolit konsantrasyonunun etkisi

Arıtmada çözeltinin iletkenliği elektrokimyasal prosesler için önemli bir faktördür. Çünkü böyle prosesler elektrot yüzeyinden çözeltiye ve çözelti içinde heterojen iyon transfer reaksiyonlarına dayanmaktadır (Ögütveren , 1992(a)). Elektrolit konsantrasyonu artmasıyla atıksu iletkenliğinin değişimi EC prosesinde enerji tüketimini etkileyecektir. EC prosesinin voltajı ve enerji tüketimi iletkenlik ile değişir. Atıksu iletkenliği (mS/cm veya $\mu S/cm$) arttıkça EC prosesinde elektrotlar arası potansiyel (V) ve enerji tüketimi azalır. EC prosesinde atıksuyun iletkenliği belli bir değerde ohmic direnci sınırlamak için yeterli olması gerekir.

EC ile lokanta atıksularına NaCl ilave edilerek iletkenlik 443-2850 $\mu\text{S}/\text{cm}$ arasında değiştirilerek artırılmış olup, KOI (>%85) ve yağ-gres (>%99) giderim veriminin iletkenlik artışıyla değişmediği saptanmıştır (Chen , 2000). Diğer bir çalışmada ise Fe elektrotlar kullanılarak tekstil atıksularının EC 'da arttığı bulunmuştur (Lin ve Peng, 1994).

Reaktif Red RB 133 tekstil boyasının EC çalışmalarında çözelti iletkenliğinin 250-2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ aralığındaki artışla birlikte renk giderme veriminde düşüş, 2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 'nin üstündeki iletkenlik değerlerde bu düşüşün bir dengeye vardığı ve iletkenlik artışıyla elektrotlar arası potansiyelin düştüğü ifade edilmiştir (Can, 2002). İletkenlik 250 'den 4000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 'e artarken elektrotlar arası potansiyelin 31.9 'dan 3.4 V 'a azaldığı ve bunun sonucu anotik oksidasyonun azaldığı ve renk giderme veriminin düşmesine neden olduğu gözlenmiştir. İletkenlik artışıyla tekstil atıksularından renk ve organik bileşiklerin giderimin de elektrokimyasal oksidasyon önemli bir rol oynadığı bilinmekte olup, EC prosesinde anotta kısmen elektrokimyasal oksidasyonun gerçekleştiği ifade edilmektedir (Scott, 1995; Lin ve Peng, 1994).

NaCl ilavesi uygun bir seviyede atıksuyun elektrikli iletkenliğini artırmak için gereklidir. Enerji tüketimi hücre voltajı ile doğru orantılı ve sıvı dirençliliği ile artar. Makul fiyatı, orta seviyede düşük toksisitesinden NaCl kullanılır ve klor türleri tükenen anot yüzeylerinde inhibisyon olayını önler (Calvo , 2003; Donini , 1994). Yüksek yağ içeriğine sahip atıksuyun (55000 mg/L KOI, 12000 mg/L SS ve pH 6.7) EC ile arıtımında 0.015 mol/L (0.9 g/L) kullanılması durumunda KOI ve SS giderim verimi %43.7 ve %31.6 iken 0.045 mol/L (2.7 g/L) NaCl konsantrasyonunda ise KOI ve SS giderim verimi %32.3 ve %23.8 olarak saptanmıştır (Calvo , 2003). Fakat fazla NaCl konsantrasyonu proses verimini düşürebilir. NaCl konsantrasyonunun aşırı miktarda olması elektrotların aşırı tüketimine ve yüzeylerinde çukurluklar şeklinde düzensiz çözünmelerine neden olur. 3 g/L üzerinde NaCl konsantrasyonlarında Al çözünme akım verimi %150 'den daha fazladır. Bu klorür konsantrasyonu tekrardan kullanılacak sulardaki kabul edilebilir maksimum konsantrasyonu aşacaktır (Calvo , 2003).

3.2.3.5. EC üzerine akım yoğunluğunun etkisi

EC prosesinde sadece çözünen metal miktarı (koagülan miktarı) değil aynı zamanda EC 'nin arıtım verimini etkileyecek gaz kabarcıklarının (H_2) oluşum hızı, flokların boyut ve büyüklüğü de akım yoğunluğuna bağlıdır. Akım yoğunluğunun artması gaz kabarcıklarının (bubbles) yoğunluğunu artırır iken onların boyutunun azaltılmasına neden olmakta; sonuçta yukarı doğru daha büyük akış ve kirleticilerin daha hızlı giderimi ve çamur flotasyonu gözlenmektedir (Khosla , 1991) EC prosesinde anot elektrotların (Al veya Fe) çözünerek çözeltiye iyonların geçişi Faraday kanunu ile ifade edilir (Mollah , 2004;):

$$C = \frac{I t M}{Z F V} \quad (3.25)$$

Bu eşitlikte V: elektrolitik hücre veya EC reaktörü hacmi, F: Faraday sabiti (96485.3 Cloumb/mol $\cong$ 96500 C/mol), Z: anot metalin kimyasal ekivalent değeri veya reaksiyonda transfer edilen elektron sayısı ($Z_{Al} = 3$; $Z_{Fe} = 2$), M: anot metalinin molekül ağırlığı ($M_{Fe} = 56$ g/mol, $M_{Al} = 27$ g/mol), t: EC süresi (s) ve C: elektrolitik hücre veya EC reaktöründeki çözünen metal (Fe veya Al) konsantrasyonudur.

Akım yoğunluğunun birimi aktif elektrot yüzey alanı başına (m^2 veya cm^2) uygulanan veya kullanılan Amper (A) veya miliamper (mA) olarak akımdır. Faraday kanununa göre Al anot elektrot tüketim hızı akım (uygulanan potansiyel) ve EC süresi ile doru orantılıdır. Bu eşitlikten akım yoğunluğu arttıkça çözünen anot miktarının artacağı ve yüksek akım yoğunluklarında önemli miktarda anot metalinin çözünerek bunun atıksudan giderilen kirleticileri miktarını artıracığı açıktır. Sonuçta bir optimum akım yoğunluğu elde edilecektir. Belirli bir akım yoğunluğundan (optimum akım yoğunluğu) sonra atıksudan kirleticilerin giderim verimi çok fazla değişmeyecektir. EC prosesinde EC reaktöründeki atıksuyun veya çözeltinin ısınması gibi olumsuz etkilerin ortaya çıkmasını önlemenin yanı sıra aşırı O_2 oluşumundan kaçınmak için limit değerde bir akım yoğunluğu tavsiye edilir. Yüksek akım yoğunluklarında hızlı bir şekilde anot çözünerek çözeltiye alüminyum iyonları verecektir, ekivalent elektrot başına hesaplanan giderim veriminin azaldığı görülecektir. Flotasyon ile atıksudan $Al(OH)_3$ daha hızlı giderimi koagülan ve kirletici arasındaki olası çarpışmada bir azalmaya neden olacaktır (Holt , 2002).

Tavsiye edilen akım yoğunluğu $10-3000 \text{ A/m}^2$ ve düşük kirlilik yüküne sahip atıksularda Al dozajı $0.03-0.25 \text{ g/L}$ (yüksek KOI için 1 g/L) 'dir.

3.2.3.6. Elektrot türü ve polarizasyon etkileri

EC 'da tükenen elektrot olarak en yaygın olarak Fe ve Al elektrotlar kullanılmaktadır. Al elektrotlar atıksulardan renk gideriminde Fe elektrotlardan daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür (Adhoum ve Monser, 2004). EC prosesinde anot olarak Fe elektrotlar kullanıldığında ilk olarak arıtım çıkışı yeşilimsi ve daha sonra sarı-kahverengimsi görünür. Bu EC esnasında oluşan Fe^{2+} ve Fe^{3+} türlerinden kaynaklanmakta olup, demir türlerin aşırı oluşumu ve sarı-kahverengimsi bir özellik gösterecektir. Fe elektrotların elektrolizinde oluşan en yaygın iyon Fe^{2+} 'dir. Asitik ve nötr koşullarda sudaki O_2 ile Fe^{3+} iyonları kolaylıkla oksitlenir. Fe^{3+} sarımsı küçük $\text{Fe}(\text{OH})_3$ partikülleri şeklinde ve çökmesi zordur (Kobyas, 2006). Ayrıca atıksu içinde çözünür organik bileşiklerin çözünen Fe iyonları arasında kompleks reaksiyonlarda renk oluşumuna neden olabilir. EC prosesinde açık elektrolitik devredeki Fe elektrotlar korozyona uğramaktadır.

EC prosesi ile atıksu arıtımında elektrot polarizasyonu önemlidir. Elektrot polaritesinde düzenli bir değişimi (her iki saatte bir), elektrotların homojen olarak çözünme ve korozyonu ve metal içeren katıların metal (elektrot) yüzeylerinin kirlenmesine sınırlandırılmasına imkan sağlamaktadır.

3.2.3.7. EC proste elektrotlar arası mesafe

EC reaktöründeki atıksuyun ısınmasına neden olan elektrot aşırı potansiyeli ile birlikte ohmic direnci azaltmak için mümkün olduğunca elektrotlar arası mesafe az olmalıdır. Elektrot yüzeylerinin pürüzlülüğü EC reaktöründe oluşan askıdaki katı maddelerin elektrot kanallarını engelleyecek şekilde olmamalı, sonuçta minimum bir elektrotlar arası mesafe olması gerekir. EC prosesi genellikle ortam (hava) sıcaklığında gerçekleştirilir. EC prosesinde gaz-sıvı arayüzey olaylarındaki değişim ve köpük oluşumun ile elektrot yüzeylerine yönelmesinden dolayı yüksek sıcaklık koşullarından kaçınmak gerekir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda büyük hidrojen

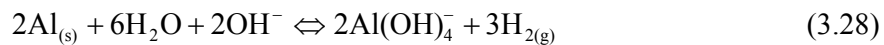
kabarcıkları oluşur ve bu kabarcıkların sıvı yüzeyine çıkış hızları artar ve sonuçta prosesin elektroflotasyon etkisi azalır. EC reaktörlerinde sıcaklık geri devir veya atıksuyun sirkülasyonu ile birkaç dereceyle sınırlı Joule etkisinden dolayı artacaktır. Sıcaklık artışı EC prosesinde tüketilen elektrik ve sıvı akış hızı ile değişir.

3.2.3.8. EC proseste katotun çözünmesi ve akım verimliliği

EC prosesinde anot ve katot olarak Al ve Fe elektrotlar kullanılır. Faraday yasasına göre EC prosesinde anot olarak kullanılan elektrotların çözünmesi gerekir. Örneğin; EC prosesinde elektrot olarak Al elektrotlar kullanılır ise Faraday yasasına göre elektrolitik devreden 1 Faradaylık (1F) yük geçtiğinde bipolar EC reaktöründe her bir anotta 9 g Al çözünecektir ($M_{Al} = 27$ g/mol ve Al^{3+} için $Z = 3$). Akım verimliliği ise Faraday yasasına göre gerçek elektrot tüketiminin teorik elektrot tüketimine oranıdır. Bununla ilgili eşitlikler (3.3)-(3.5) 'de verilmiştir. Elektrotların kullanım süresini belirlediğinden dolayı EC proses için önemlidir. Elektrokimyasal yan etkilerden dolayı gerçek elektrot tüketimi atıksu özellikleri ve işletme koşullarına bağlı olarak teorik değerden fazla veya az olabilir. (3.18) nolu reaksiyonlar elektrot tüketimini azaltma eğilimindedir. Diğer taraftan ise; elektrot olarak Al kullanılması durumunda anotların çevresindeki (3.13), (3.18) ve (3.26) reaksiyonları ve katotlarda $H_{2(g)}$ oluşumu çoğu zaman anot yüzeylerinde asidik ve katot yüzeylerinde ise bazik atıksu oluşturacaktır.



Bundan dolayı asidik anot yüzeylerinde (3.27) ve katot yüzeylerinde ise (3.28) reaksiyonları gerçekleşir ve sonuçta gerçek elektrot tüketimi teorik olarak tüketilecek olandan (Faraday yasasına göre) daha fazla olacaktır.

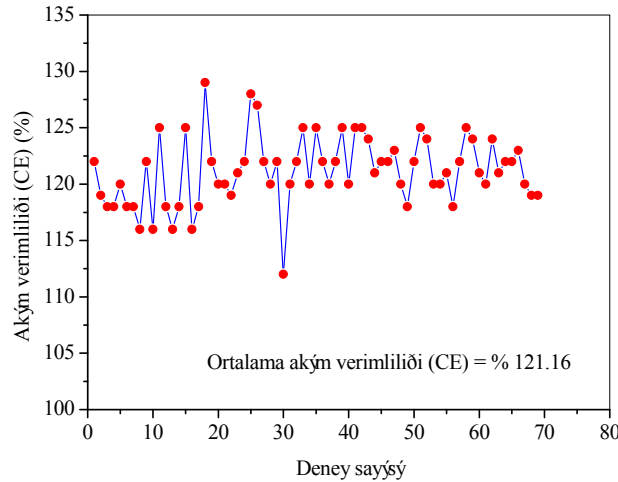


Bazı çalışmalarda ifade edildiği gibi katotta da çözünmenin meydana geldiği görülmüştür (Chen , 2000; Picard , 2000; Do ve Chen, 1994; Lin ve Peng, 1994). EC prosesinde elektrokimyasal proses mekanizmasıyla sadece anot çözünmesi gerektiğinden bu durumu açıklamak oldukça zordur. EC 'da meydana gelen

reaksiyonlar ile suyun indirgenmesi esnasında oluşan hidroksil iyonlarının katot elektrotlar üzerinde bir kimyasal etki yapmaktadır. Bu durum Al elektrot olarak kullanıldığında yukarıda ifade edilen (3.28) reaksiyon oluşmaktadır. EC ile tekstil atıksularının arıtımında Al elektrotlar kullanılarak renk giderme ve tekstil atıksuyunun arıtılmasında katotlarında çözündüğü belirtilmiş olup; çözünmenin asidik ortamlarda çok az, pH 7.0-9.0 arası ortamlarda en fazla, $\geq$ pH 9.0 ortamlarda ise az olduğu görülmüştür (Lin ve Peng, 1994). Bu durumun nedenleri; (a)asidik durumda çok az olması, katotda ki OH^- iyonlarının pH nötralizasyonunda kullanılması, (b) pH 7.0-9.0 arası ortamda en çok olması, katottaki OH^- iyonlarının pH nötralizasyonunda kullanılmaması, (c) $\geq$ pH 9.0 ortamda az olması, katottaki OH^- iyonlarının bir kısmının reaksiyonunda kullanılması şeklinde ifade edilmiştir.



Reaktif Red RB 133 tekstil boyasının EC çalışmalarında ortalama akım verimliliği % 121.16 olarak gerçekleştiği belirtilmiştir (Şekil 3.15). Bu çalışmada katotik çözünme anotik çözünmenin ortalama %60 kadar gerçekleştiği görülmüştür (Can, 2002).



Şekil 3.15. Reaktif Red RB 133 tekstil boyasının EC 'nının akım verimliliği (Can, 2002)

Katotik çözünmenin sebeplerinden biride katot yüzey alanı ve dolayısıyla katotik akım yoğunluğudur. Bunun için gerçekleştirilen iki deneyde EC aynı akım uygulanmış birinci durumda anot ve katot elektrotların yüzey alanları eşit tutulmuş dolayısıyla anotik ve katotik akım yoğunlukları eşit tutulmuş ve sonuçta katotik

çözünme anodik çözünmenin %46 sı kadar gerçekleşmiştir. İkinci durumda ise anot elektrotun yüzey alanı sabit tutulup katot elektrotun yüzey alanı %50 azaltılarak yarıya indirilmiş dolayısıyla katotik akım yoğunluğu 2 katına çıkmış ve katotik çözünme anodik çözünmenin %88 'i kadar gerçekleşmiştir. Bu her iki deneydeki pH artışı eşit seviyede gerçekleşmiştir. İkinci durumda katotik çözünmedeki artışın nedeni katottaki OH^- iyonu çıkışının gerçekleştiği elektrot yüzey alanındaki azalma ve bu iyonların birim yüzey başına konsantrasyonlarında ki artış gösterilmiştir.

EC prosesinde giderilen kg KOI başına enerji tüketimi (E_{enerji} , kWh/kgKOI):

$$E_{\text{enerji}} (\text{kWh/kgKOI}) = \frac{U I t}{1000 V_{\text{atıksu}} (C_{\text{KOI}} R_{\text{KOI}})} \quad (3.30)$$

I: akım (A), U: hücre voltajı (V), t: elektroliz süresi (h), $V_{\text{atıksu}}$: reaktördeki atıksu hacmi (m^3), $C_{\text{KOI},0}$: atıksuyun başlangıç KOI 'si (kg/m^3) ve R_{KOI} ise KOI giderim verimi (%) şeklinde tanımlanır.

$$R_{\text{KOI}} = \frac{(C_{\text{KOI},0} - C_{\text{KOI},t})}{C_{\text{KOI},0}} \quad (3.31)$$

EC prosesinde giderilen kg KOI başına elektrot tüketimi (E_{enerji} , kg Al/kg KOI):

$$E_{\text{elektrot}} (\text{kgAl/kgKOI}) = \left(\frac{3600 M_{\text{Al}} I t \Phi_{\text{Al}}}{3F} \right) \left(\frac{I}{V_{\text{atıksu}} (C_{\text{KOI},0} R_{\text{KOI}})} \right) \quad (3.32)$$

M_{Al} : 0.02698 kg/mol, F: Faraday sabiti (96500 C/mol e^-), Φ_{Al} : Alüminyumun çözünmesindeki Faradik verimdir. Faradik verim EC 'da Al elektrotların ağırlık kaybının ($\Delta m_{\text{deneysel}}$) anotta teorik olarak tüketilecek Al miktarına (Δm_{teorik}) oranıdır.

$$\Phi_{\text{Al}} = \frac{\Delta m_{\text{deneysel}}}{\Delta m_{\text{teorik}}} = \frac{3F}{3600 M_{\text{Al}} I t} \Delta m_{\text{deneysel}} \quad (3.33)$$

Anot: $\text{Al} \Leftrightarrow \text{Al}^{3+} + 3e^-$

Katot: $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \Leftrightarrow \text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{OH}^-$

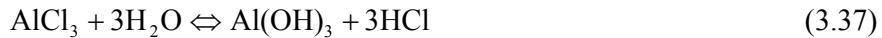
Yukarıdaki anot ve katot reaksiyonlarına göre; Al çözünürlük ve H_2 oluşum akım verimliliği yani Faradik verim Faraday yasası ile ifade edilir:

$$\Phi_{\text{Al}} = \frac{Z_{\text{Al}} F m_{\text{Al}}}{M_{\text{Al}} Q} \quad (3.34)$$

$$\Phi_{\text{H}_2} = \frac{Z_{\text{H}_2} F n_{\text{H}_2}}{Q} \quad (3.35)$$

Burada Q: geçen elektriksel yük (A. saniye), m_{Al} : çözünmüş Al ağırlığı, n_{H_2} : hidrojenin mol sayısı (mol), M_{Al} : Al molar ağırlığı, z: elektrot reaksiyonlarıyla ilgili elektronların sayısı yani; yukarıdaki anot ve katot reaksiyonlarından $Z_{Al} = 3$ ve $Z_{H_2} = 2$ 'dir. H_2 oluşum verimi atıksudaki askıda katı madde konsantrasyonundan daha az etkilenmektedir (Khemis , 2006). Akım verimi 1.6-2.2 arasında değişmekte fakat çok konsantre atıkların akım yoğunluğunun pozitif etkisi hariç, işletme koşullarında fazla etkilenmediği belirtilmiştir. Anot ve katot reaksiyonlarına göre Al/ H_2 oranı ise 1.5 'dir. Yapılan deneysel çalışmaların bu oranın 1.5-2.2 arasında değiştiğini ortaya çıkarmıştır. Anot ve katot reaksiyonlarında akım verimi tüm durumlarda 1 'den daha büyüktür. Yağ karışımları ve anyonik silika arıtımında Al 'ın çözünme akım verimi özellikle çalışmanın ilk dakikalarında zaman ile önemli derecede azalmış, fakat lateks partiküllerinin giderimin de ise zamanla artmıştır. Hidrojen oluşum verimi uzun sürede daha az etkilenmiştir (Khemis , 2006). Φ_{Al} verimi genellikle organik maddenin elektrot yüzeyini kaplaması (bloke etmesi) mümkün olduğundan seyreltik ortamdan çok daha yoğun partikül içeren ortamda daha düşük değerdedir. Yağ ve silika dispersiyonlarında işletme şartlarına göre çözünme verimi 1.4-1.9 arasında iken, lateks için ise 1.0-1.6 arasındadır. Φ_{Al} üzerine akım yoğunluğunun etkisi partikül maddenin yapısına bağlıdır. Φ_{Al} yağ süspansiyonları için akım yoğunluğu ile belirgin şekilde azalır iken, anyonik silika ile bir pozitif etki gözlenmiş ve lateks içeren ortamın belirgin bir etkisi gözlenememiştir. Elektrokimyasal gaz oluşumunun olumlu etkileri ile yüksek akım yoğunluklarında azalacak şekilde ortaya çıkan yüksek süspansiyon içeriklerinde elektrot yüzeyinin inhibe olduğu ifade edilebilir (Khemis , 2006).

Önemsiz Cl^- etkisi aşağıdaki reaksiyonlara göre EC elektrotunda korozyon çukurları (corrosion pitting) olayı ile açıklanır.



Korozyon çukurları yarışmacı adsorpsiyon etkisi karşı dengesiyle sağlanan ekivalent akımdan çok daha fazla alüminyum hidroksit flokları oluşturur. Bu %130 akım verimliliği elde edilmesiyle ilgilidir (Mameri , 1998).

Y eksen t_N istenen konsantrasyonu elde etmek için gerekli zamanın x-ekseninde akım yoğunluğu , akım yoğunluğunun artması ile t_N azalır ve t_N akım yoğunluğunda bağımsız olacaktır. Alüminyum fosfat komplekslerinin oluşumu anotik kompartımanda oluşan Al iyonları ile karşılaştırıldığında prosesin en yavaş adımıdır. EC ile fosfat giderim prosesi alüminyum fosfat komplekslerinin oluşumu ile kontrol edilir ve seçilen bir alan/hacim oranı (A/V) için belirlenen bir optimum değerden daha büyük bir akım yoğunluğun ile çalışmak gereksizdir. A: toplam elektrot alanı (m^2) ve atıksu hacmi (V, m^3) 'dir. Akım yoğunluğu ile t_N değişimi üzerine (A/V) oranının etkisi bipolar hücreler kullanılarak elde edilmiştir. Bu alüminyum anot alanı artışı ile sağlandı. (A/V) alanının artmasıyla anot alanının artması verilen bir akım yoğunluğunun gerekli t_N süresinin azaldığını ifade eder. A/V artmasıyla optimum akım yoğunluğunun azaldığı görüldü. (y eksen optimum akım yoğunluğu, x-ekseni A/V). Gerekli zaman t_N Faraday ilişkisi ile ilişkilendirilirse (Mameri , 1998);

$$t_N = \frac{m_t n F}{M_{Al} A_e N} \quad (3.38)$$

Bu eşitlikte; A_e : elektrot alanı (m^2), N: hücre sayısı, n: 3 Al değerliği, m_t : teorik Al kütlesi (kg), M_{Al} : Al molar kütlesi (kg), Bu eşitlik akım verimliliği %100 e eşit olduğu duruma göre oluşturulmuştur. B sabiti deneyde kullanılan hücre hücre sayısına bağlıdır. B (A saniye); $t_N = B/CD$; CD: akım yoğunluğudur. t_N ye karşı (1/CD) farklı (A/V) 'de grafik edersek B değeri hesaplanır. Gerekli akım yoğunluğu; $Q = 16.5 A.(CD)$, Q: akış hızı (L/saat), A: anot yüzey alanı (m^2), CD: akım yoğunluğu (A/ m^2) 'dir.

4. MATERYAL VE METOT

4.1.Kullanılan fenol atıksu çözeltisi ve özellikleri

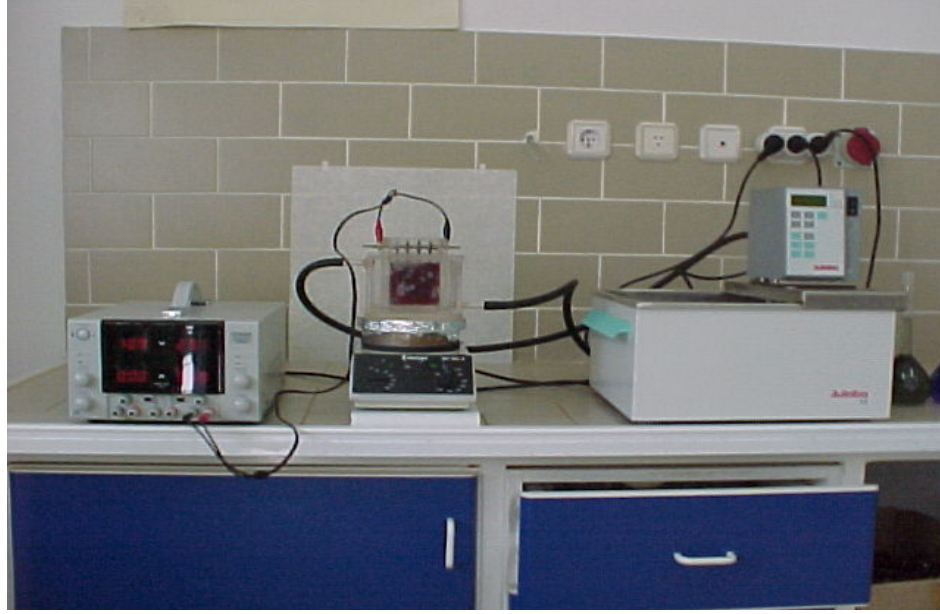
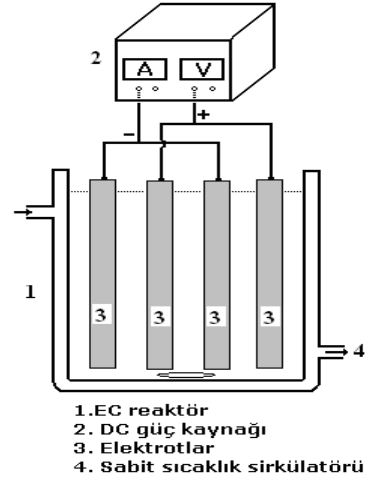
Bu çalışmada hazırlanan sentetik fenol çözeltileri kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Çözeltiler saf su kullanılarak hazırlanmıştır. Deneylerde 50-100 mg/L arasında fenol içeren çözeltiler kullanılarak EC deneyleri yapılmıştır. İlgili çözeltilerde elektriksel iletkenlik düşük olacağı düşünülerek NaCl tuzu kullanılarak iletkenlik (1200mS/cm) ayarlanmıştır.

4.2. Kullanılan elektrokimyasal reaktör ve özellikleri

EC deneyleri bir plexiglass (organik camdan) yapılmış bir reaktör ile gerçekleştirilmiş olup, deney sistemi ile ilgili özellikler Tablo 4.1 'de verilmiştir. Ayrıca deney düzeneği ise Şekil 4.1 'de gösterilmiştir.

Tablo 4.1. Atıksularının arıtımında kullanılan reaktörün özellikleri

Özellikler	Değerler
EC reaktör hacmi (L)	0.422
Reaktörde kullanılan atıksu hacmi (L)	0.275
Reaktör boyutları (mm)	65 x 65 x 100
Aktif elektrot yüzey alanı (m ²)	150
Kullanılan elektrot sayısı	4
Kullanılan anot sayısı	2
Kullanılan katot sayısı	2
Elektrotlar arası mesafe (mm)	11
Elektrot boyutları (mm)	50 x 50 x 3
Elektrot bağlantı şekli	MP-P
Kullanılan elektrot materyali	Fe ve Al
DC elektrik (güç) kaynağı akım ölçüm aralığı (A)	0-18
DC elektrik (güç) kaynağı voltaj ölçüm aralığı (V)	0-120



Şekil 4.1. Kesikli EC proses çalışmalarında kullanılan deney düzeneği

Akım ve voltaj kontrollü dijital bir güç kaynağı (Agilliant 6675 model, 0-120 V ve 0-18A) ile sağlanmıştır. Reaktördeki atıksu ise bir manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır (Heidolp 3600) ile yapılmıştır. Reaktördeki atıksuyun sıcaklığı, reaktör cidarlarında su sirkülasyonunu sağlayan bir termostat (Julabo,MP-BRUE/PU model) kullanılarak kontrol edilmiştir. Reaktöre yerleştirilen atıksu belirtilen proses koşullarında arıtıldıktan sonra analiz için atıksu örneği alınarak filtre edilerek

(Whatman 41 filtre kağıdı ile) analiz edilmiştir. Reaktördeki atıksuyun tümü filtre edilerek oluşan çamur miktarı 105 °C ‘de etüvde kurutularak hesaplanır. EC çalışma esnasında ilgili akım yoğunluğuna karşılık gelen akım (Amper olarak) sisteme verilmiştir. Bu durumda DC güç kaynağından Voltaj değeri okunarak kaydedilmiştir. Elektrotlar ise reaktöre yerleştirilmeden önce her deney öncesi elektrotların yüzeyinde birikebilecek olan kalıntılar, 100 ml HCl çözeltisi (35 %) ve 200 ml hekzametilentetramin ($(CH_2)_6N_4$) sulu çözeltisinin (2.80 %) karıştırılmasıyla elde edilen yıkama çözeltisi ile ortalama 1 dakika temizlenmiş ve saf su ile iyice yıkandıktan sonra kurutulmuştur (Do ve Chen, 1994). Her bir EC deneyi sonunda anot ve katot elektrotları saf su ile yıkanarak tartılmıştır ve böylece elektrot tüketimleri saptanmıştır.

4.3. Fenol analizi

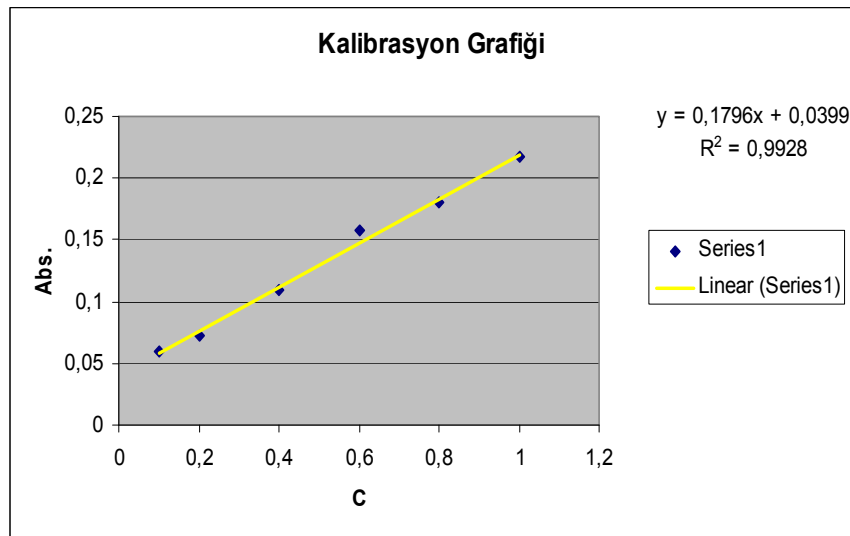
Çözeltilerde fenol konsantrasyonu ‘‘*Standard methods for examination of water and wastewater*’’ göre yapılmıştır (APHA, 1992). Burada 530D spektrofotometrik fenol analiz metodu kullanılmış olup, aşağıda açıklanmıştır. Fenol analizleri için spektrofotometrede bir Absorbans-fenol konsantrasyon doğrusu hazırlanmıştır (Şekil 4.2). Buna göre numunelerde fenol analizi yapılmıştır.

Gerekli reaktifler:

- 1) Standart fenol çözeltisi: (Merck fenol M100201.1000 ekstra saf)
- 2) Amonyum hidroksit çözeltisi (0.5 N): 35 mL konsantre NH_4OH (Merck, >%99) alınır. Saf su ile 1 Litreye tamamlanır.
- 3) Potasyum tampon (buffer) çözeltisi: 104.5 g K_2HPO_4 (Merck, >%99) ve 72.5 KH_2PO_4 (Merck, >%99) 1 Litre saf suda çözülür. Bu çözeltinin pH 6.80 olacaktır.
- 4) 4-aminoantipyrine çözeltisi: 2 g 4-aminoantipyrine (Merck, >%99.5) 100 mL saf suda çözülür. Günlük hazırlanır.
- 5) Potasyum ferri siyanit çözeltisi: 8 g $K_3Fe(CN)_6$ (Merck, >%99.5) saf suda çözülür ve saf su ile 100 mL ‘ye tamamlanır. Kahverengi şişeye konulur. Haftalık olarak hazırlanır.

Analiz işlemi:

Örneklerdeki fenol konsantrasyonunu ölçmek için bir seri standart hazırlanır. Blank ve standart numunelerin hazırlanmasında saf su kullanılır. Stok fenol çözeltisinden 100 mL ‘lik balon jöjelere 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.80 ve 1.0 mg/L fenol çözeltileri olacak şekilde bir seri standart hazırlanır. Ve her bir balon jöjeye 2.5 mL 0.50 N NH_4OH çözeltisi edilir ve hemen fosfat tampon çözeltisi ile pH 7.9 ± 0.1 ayarlanır. Ve üzerine 1 mL 4-amino antipiridine çözeltisi ilave edilir ve iyice karıştırılır. Ve bununda üzerine 1 mL potasyum ferri siyanit çözeltisi ilave edilir ve karıştırılır. Ve balon jöjelerdeki çözelti saf su ile 100 mL ‘ye tamamlanır. 15 dakika sonra blank (kör) ve standartların $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$ ‘de absorbansları okunarak konsantrasyon-absorbans standart doğrusu çıkarılır.



Şekil 4.2. Fenol analizinde kullanılan absorbans-konsantrasyon grafiği

4.4. Hesaplamalarda kullanılan eşitlikler

Elde edilen deneysel sonuçlar Tablo 4.2 ‘de verilen eşitliklere göre hesaplanmış olup, ilgili sonuçlar ise bu çalışmanın Bölüm 5. Tartışma ve Sonuç kısmında sunulmuştur. İşletme maliyeti, EC prosesinde önemli olan enerji, elektrot ve kimyasal madde tüketimlerine göre hesaplanmıştır. İşçi maliyeti, çamur işleme ve ilk yatırım gibi maliyetleri içeren kapsamlı bir maliyet analizi yapılmamış olup, bu

detaylı diğer bir çalışma gerektirmektedir. Bu çalışmada grafikler ve korelasyonlar için ise Excel 2003 ve OriginPro 8.0 programları kullanılmıştır.

Tablo 4.2. Bazı parametrelerin hesaplamalarda kullanılan eşitlikler

Sembol	Parametre	Açıklama
J	Akım Yoğunluğu (j): $j = \frac{i}{A}$	j = akım yoğunluğu (A/m^2), i = akım şiddeti (amper), A = aktif anot yüzey alanı (cm^2).
M	Akım verimliliği Mol Miktarı (m): $m = \frac{i \cdot t}{n \cdot F_s}$	Anotta çökecek maddenin mol miktarı yani elektrolizin Faraday kanunuyla hesaplanır. i = akım şiddeti (amper) t = zaman (saniye) n = iyon yükü (Fe için +3), F_s = Faraday sabiti (96485 C/mol)
E_e	Akım Verimi (E_e): $E_e = \frac{M_A}{M_{ATe}}$; $M_{ATe} = m(MA)$	M_{ATe} : anot elektrottaki teorik çözünme miktarı (g); M_A : anot elektrottaki çözünme miktarı MA : Molekül ağırlığı (Fe için 55.84 g)
M_T	Toplam Çözünen elektrot Miktarı (M_T): $M_T = M_A + M_K$	M_K : pratikte katot elektrottaki çözünme miktarı (g) ; MA : anot elektrodta çözünme miktarı (g) ; MT : toplam çözünen miktar (g)
E	Enerji Tüketimi (E): $E = V \cdot i \cdot t$	E : Harcanan elektrik enerjisini (Watt-saat; Wh); V = volt, i = akım şiddeti (amper), t = zaman (saat)
F	Faraday (F): $F = \frac{i \cdot t}{F_s \cdot v}$	F = Faraday/ m^3 ; i = akım şiddeti (amper); t = zaman (saniye) ; v : Elektrolit yani atıkasu hacmi (m^3); F_s = Faraday sabiti (96485 C/mol)
$\dot{I}M$	Toplam işletme maliyeti (\$/ m^3 veya \$/kg fenol): $\dot{I}M = a C_{enerji} + b C_{elektrot} + c C_{kimyasal}$	$a = 0.072$ €/kWh; $b = 0.85$ €/kgFe ve 1.2 €/kgAl, $c = 0.0025$ €/m ³

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

EC prosesi ile sulu çözeltilerden fenol giderimi verimi üzerine etki edecek en önemli parametreler:

- akım yoğunluğu (AY)
- atıksu pH 'sı
- atıksu iletkenliği
- işletme süresi
- fenol konsantrasyonu
- elektrot türü (Fe ve Al)

şeklinde ifade edilebilir. Bu parametreler için elde edilen deneysel veriler aşağıda değerlendirilmiştir.

5.1. Fenol içeren atıksuların EC 'nu üzerine pH 'nın etkisi

Elektrokoagülasyonda en önemli proses parametrelerinden biri, pH'dır. Anot ve katot reaksiyonlarının sulu çözelti içerisindeki reaksiyonları sonucu çözeltinin pH değerinde değişimler olmaktadır. Bundan dolayıdır ki, atıksu pH'sına bağlı olarak elektrolitik olarak çözünen metal iyonları (Al^{+3} , Fe^{+2} gibi) farklı pH değerlerinde farklı metal hidroksit türleri oluştururlar (Mollah, 2001). EC üzerine pH 'nın etkisi ve pH değerine bağlı olarak oluşan mekanizmalar Bölüm 3.2.3.2 'de verilmiştir. Alüminyum elektrotlar kullanılarak elektrolizle üretilen alüminyum iyonları, pH'ya bağlı olarak monomerik ve polimerik alüminyum hidroksit kompleks türlerini oluşturur (Can, 2002). Bu kompleksler pH 4-7 aralığında polimerize olma eğilimindedirler. Birçok monomerik ve polimerik alüminyum türleri ortaya çıkmaktadır. En çok bilinen monomerik türler; $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al_2(OH)_2^{4+}$, $Al(OH)_4^-$, ve en çok bilinen polimerik türler; $Al_6(OH)_{15}^{3+}$, $Al_7(OH)_{17}^{4+}$, $Al_8(OH)_{20}^{4+}$, $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$ 'dir (Rebhun ,1993). EC prosesinde Fe anot elektrotlar kullanılması durumunda ise; ve polimerik demir; $(Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$, $Fe_2(OH)_2^{4+}$, $Fe(OH)_4^-$, $Fe(H_2O)_2^+$, $Fe(H_2O)_5OH^{2+}$, $Fe(H_2O)_4(OH)_2^+$, $Fe(H_2O)_8(OH)_2^{4+}$, $Fe_2(H_2O)_6(OH)_4^{2+}$) hidroksi kompleks türlerinin oluştuğu ifade edilmiştir (Mollah , 2001; Can , 2006).

Tablo 5.1(a). Fe elektrotlar ile EC üzerine pH 'nın etkisi ($C_{\text{fenol}} = 50 \text{ mg/L}$)

Başlangıç pH	3	4	5	6	7	8
Akım (A)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Voltaj (V)	12.1	12.1	12.1	12.1	12.1	12.1
EC süresi (dak.)	20	20	20	20	20	20
Akım yoğunluğu (A/m^2)	40	40	40	40	40	40
EC çıkış fenol konsantrasyonu (mg/L)	12,6	14,75	20,5	24,5	27	37,7
Yüzde fenol giderim, R_e (%)	74,8	70,5	59	51	46	24,6
Enerji tüketimi (kWh/m^3)	8,80	8,80	8,80	8,80	8,80	8,80
Enerji tüketimi ($\text{kWh/ giderilen kg fenol}$)	176	176	176	176	176	176
Çözünen anot miktarı (g/ m^3)	930.8	731.5	689.7	796.6	791.5	919.9
Çözünen katot miktarı (g/ m^3)	89.5	72.7	44.7	55.26	30.9	27.6
Toplam çözünen elektrot (g/ m^3)	1020.3	804.2	734.4	851.8	822.4	947.5
Toplam çözünen elektrot (kg/ m^3)	1,0203	0,8042	0,7344	0,8518	0,8224	0,9475
Oluşan çamur miktarı (g)	0.3657	0.3520	0.1394	0.2665	0.2912	0.2625
Oluşan çamur miktarı (kg/m^3)	1,329	1,279	0,5068	0,9689	1,058	0,9545
Elektrot maliyeti (€/ m^3)	0.867	0.684	0.624	0.693	0.699	0.805
Enerji maliyeti (€/m^3)	0.634	0.634	0.634	0.634	0.634	0.634
Elektrot maliyeti ($\text{€/giderilen kg fenol}$)	17.34	13.68	12.48	13.86	13.98	16.1
Enerji maliyeti ($\text{€/giderilen kg fenol}$)	12.67	12.67	12.67	12.67	12.67	12.67
Toplam işletme maliyeti (€/m^3)	1,50	1,425	1,37	1,30	1,28	1,25
Toplam işletme maliyeti ($\text{€/giderilen kg fenol}$)	30,01	26,35	25,15	26,53	26,65	28,77

Tablo 5.1(b) Al elektrotlar ile EC üzerine pH 'nın etkisi ($C_{\text{fenol}} = 50 \text{ mg/L}$)

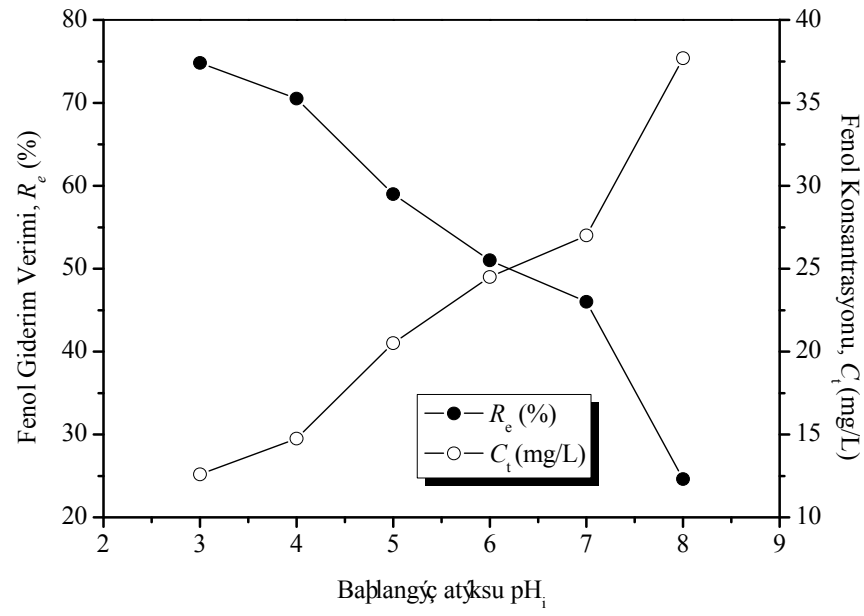
Başlangıç pH	3	4	5	6	7	8
Akım (A)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Voltaj (V)	12	12	12	12	12	12
İşletme süresi (dak.)	20	20	20	20	20	20
Akım yoğunluğu (A/m^2)	40	40	40	40	40	40
EC çıkış fenol konsantrasyonu (mg/L)	15,5	17,3	25,5	29,5	32	37,3
Yüzde fenol giderim, R_e (%)	69	65.4	49	41	36	25.4
Enerji tüketimi (kWh/m^3)	8.73	8.73	8.73	8.73	8.73	8.73
Enerji tüketimi ($\text{kWh/ giderilen kg fenol}$)	174.54	174.54	174.54	174.54	174.54	174.54
Çözünen anot miktarı (g/ m^3)	1026	878	625	681	623	415
Çözünen katot miktarı (g/ m^3)	78.0	67.2	71.9	55.2	23.4	27.6
Toplam çözünen elektrot (g/ m^3)	1104	945.2	697	736.2	646.4	442.6
Toplam çözünen elektrot (kg/ m^3)	1.104	0.945	0.697	0.736	0.646	0.442
Oluşan çamur miktarı (g)	0.3897	0.2874	0.2263	0.2530	0.1515	0.1710
Oluşan çamur miktarı (g/m^3)	1417	1045	823	920	551	622
Elektrot maliyeti (€/ m^3)	1,3248	1,1340	0,8364	0,8832	0,7752	0,5304
Enerji maliyeti (€/m^3)	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63
Elektrot maliyeti ($\text{€/giderilen kg fenol}$)	26,496	22,68	16,728	17,664	15,504	10,608
Enerji maliyeti ($\text{€/giderilen kg fenol}$)	12,67	12,67	12,67	12,67	12,67	12,67
Toplam işletme maliyeti (€/m^3)	1,955	1,764	1,65	1,513	1,405	1,16
Toplam işletme maliyeti ($\text{€/giderilen kg fenol}$)	39,166	35,35	29,398	30,334	28,174	23,27

Fe ve Al metal elektrotlar kullanılarak EC ile fenol giderim başlangıç çözelti pH 3-8 arasında incelenmiş olup, ilgili veriler sırasıyla Tablo 5.1(a) ve Tablo 5.1(b) verilmiştir. Elektrolit konsantrasyonu $C_{NaCl} = 1250$ mS/cm alınmıştır. Ayrıca elde edilen sonuçlardan Fe ve Al elektrotlar için fenol giderim verimi üzerine başlangıç çözelti pH etkisi ise Şekil 5.1(a) ve Şekil 5.1(b) 'de gösterilmiştir.

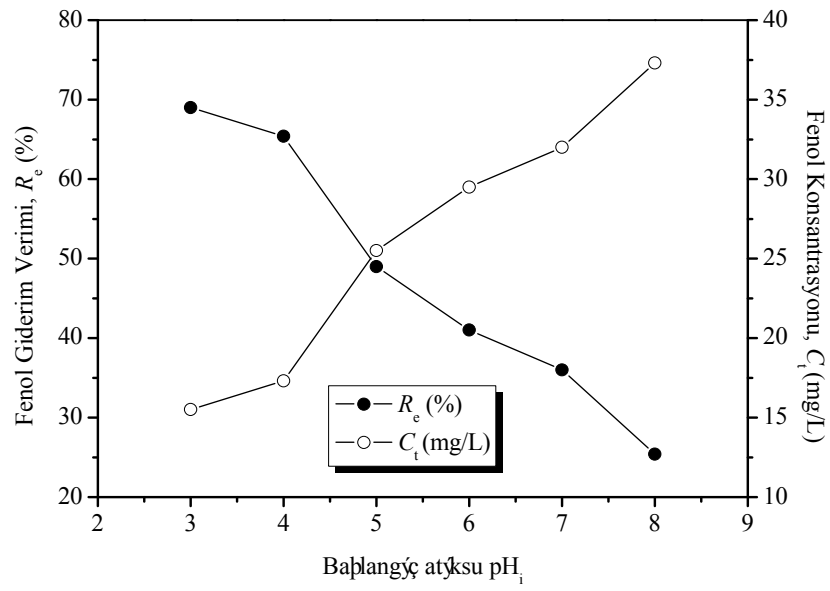
Şekil 5.1(a) ve Şekil 5.1(b) 'den de görülebileceği gibi başlangıç fenol çözelti pH değeri 3.8 arasında; Fe ve Al elektrotlar için pH değeri artışı ile fenol giderme veriminin azaldığı saptanmıştır. Akım yoğunluğu 40 A/m², fenol konsantrasyonu 50 mg/L ve 20 dak. 'lık işletme süresinde gerçekleştirilen EC ile başlangıç pH 3-8 arasında Fe elektrotlar ile %74.8-%24.6 arasında fenol giderim verimi elde edilir iken, Al elektrotlar kullanılması halinde ise %69-%25.4 'lük bir giderim verimi elde edilebilmiştir. Fe elektrotlar ile fenol gideriminin Al elektrotlara göre daha iyi olduğu görülmektedir. Bu durumdan, EC esnasında oluşan Fe hidroksitlerin ve Fe^{2+} iyonlarının katalitik oksitleyici özellikleri sorumlu olabilir. Daha sonraki bölümde verilen sonuçlardan da görülebileceği gibi yüksek akım yoğunluğu ve işletme sürelerinde fenol giderim verimlerinin oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir. Farklı pH değerlerinde elde edilen verilerin düşük pH değerlerinde daha yüksek fenol giderimlerinin olduğu sonucu ortaya çıkmıştır.

Literatürde yapılan çalışmalarda ise; EC ile 4-nitro fenol gideriminde elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir: ($C_o = 20$ mg 4-NP/L, $C_{NaCl} = 300$ mg/L, $t_{EC} = 10$ dak., $AY = 100$ A/m², pH = 9) (Modirshahla , 2008). Bu durum Şekil 5.2 'de gösterilmiştir.

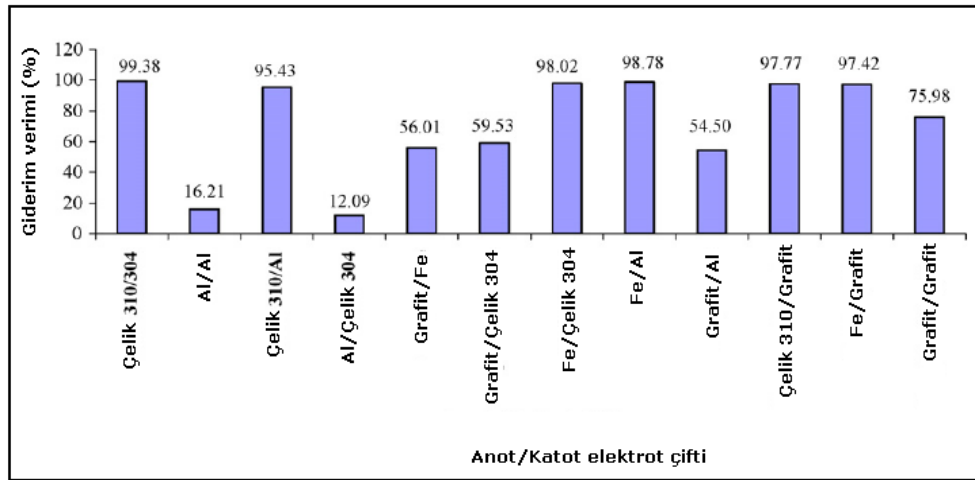
Ayrıca 4-nitro fenol giderimi üzerine elektrot bağlantı şeklindeki etki ettiği saptanmıştır (Modirshahla , 2008). Bu sonuçlardan görülebileceği gibi monopolar seri (MPS) Al/Çelik 304, 310; MPS Fe/Çelik 304; MPS Çelik 310/Fe, Grafit; monopolar paralel (MPP) Fe/Çelik 304, 310; MPP Fe/Fe, Çelik 304; bipolar paralel (BPP) Al/Fe, Çelik 304 ve monopolar paralel (MPP) Çelik 310/ Çelik 310, Grafit elektrot çiftlerinin 4- nitro fenol gideriminde oldukça etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Bu durum Şekil 5.3 'de gösterilmiştir.



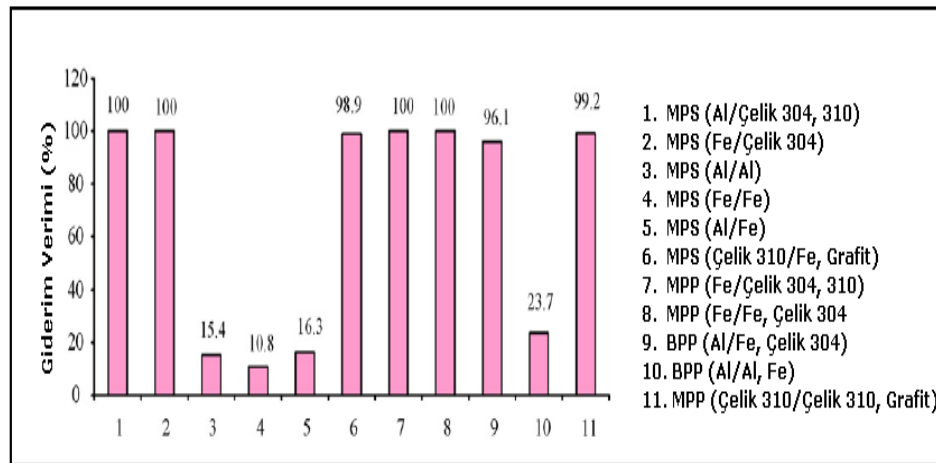
Şekil 5.1(a). Fe elektrot ile fenol giderimi üzerine başlangıç pH etkisi



Şekil 5.1(b). Al elektrot ile fenol giderimi üzerine başlangıç pH etkisi



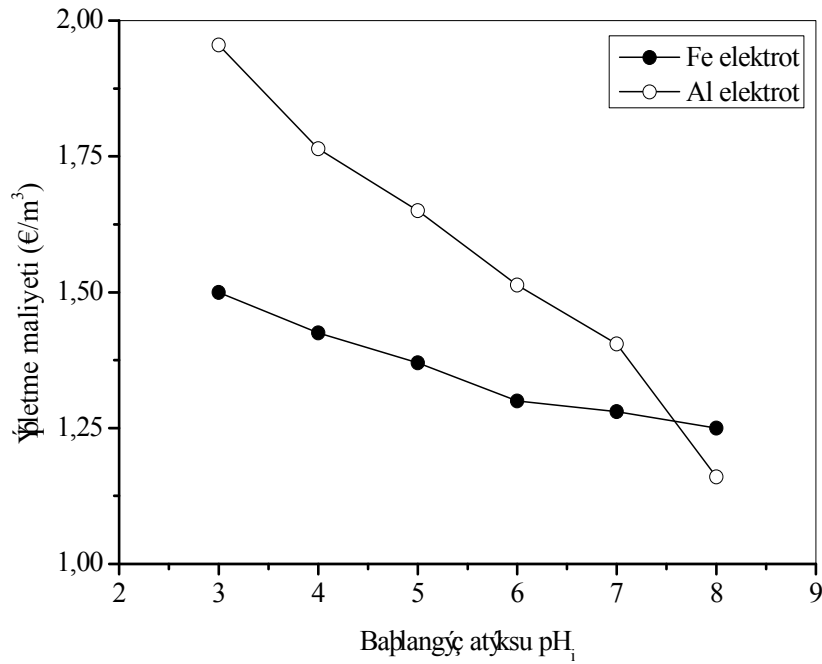
Şekil 5.2. Farklı anot/katot çiftleri ile 4-nitro fenol giderimi



Şekil 5.3. Farklı elektrot ve bağlantı şekilleri ile 4-nitro fenol giderimi

Bir diğer çalışmada ise paslanmaz çelik elektrotlar ile 610-1670 mg/L fenol konsantrasyonu, 15-60 mA/cm² akım yoğunlukları, pH = 12 'de deneyler ile fenol giderimi gerçekleştirilmiştir (Canizares , 2002). Giderimde elektrokoagülasyon ve elektrooksidasyonun önemli rol oynadığı sonucuna varılmış olup, karboksilik asitler ve CO₂ oluştuğu ileri sürülmüştür.

EC ile farklı başlangıç pH değerlerinde gerçekleştirilen deneylerde işletme maliyetinin başlangıç pH artışı ile azaldığı görülmüş olup, bu durum Şekil 5.4 'de gösterilmiştir. Al elektrotların işletme maliyetinin Fe elektrotlardan yüksek olmasının en büyük sebebi birim elektrot maliyetinden kaynaklanmaktadır. pH 7.50 değerinde ise maliyetler eşit olmaktadır. Bu durum pek fazla anlam ifade etmemektedir. Fenol giderim veriminin en yüksek olduğu pH = 3 'de ise Al ve Fe elektrotlar için işletme maliyeti sırasıyla 1.96 ve 1.50 €/m³ 'dir.



Şekil 5.4. Başlangıç pH değerinin işletme maliyeti üzerine etkisi

5.2. Fenol içeren atıksuların EC 'nu üzerine AY 'nın etkisi

EC prosesinde sisteme uygulanacak akım ve aktif elektrot yüzey alanı arasındaki ilişki akım yoğunluğu olarak bilinir. Sisteme uygulanan akım şiddetine bağlı olarak elektrotlardan çözünen (anot elektrotlar) metal miktarı arasında bir ilişki vardır. Akım yoğunluğu birim aktif elektrot yüzey alanına uygulanan akım miktarı (Amper veya mili Amper) olduğuna göre akım miktarının artması ile çözünen anot miktarının arttığı görülür. Diğer taraftan EC prosesinde elektrokimyasal çözünmenin

(Faraday yasası) yanı sıra reaktördeki proses kimyasına bağlı olarak katotik çözünme de gözlenebilir. Bunun olduğunun en önemli kanıtı ise akım verimliliğinden belirlenir. Faraday yasası 'na göre akım yoğunluğu ile ilişkili olarak sadece anot çözünmesi gerekir. Fakat katotların da çözünmesi ile akım verimliliği %100 'ün üzerinde olması katotların da çözündüğünü göstermektedir. Normal koşullarda yukarıda açıkladığımız gibi anot elektrotlarda metal çözünme (Fe) ve katot elektrotlarda ise H² çıkışı gözlenecektir. Anot elektrotlardan çözünen metal miktarı (koagülan miktarı) değil aynı zamanda EC 'nin arıtım verimini etkileyecek gaz kabarcıklarının (H₂) oluşum hızı, flokların boyut ve büyüklüğü de akım yoğunluğuna bağlıdır. Akım yoğunluğunun artması gaz kabarcıklarının (bubbles) yoğunluğunu artırır iken onların boyutunun azaltmasına neden olmakta; sonuçta yukarı doğru daha büyük akış ve kirleticilerin daha hızlı giderimi ve çamur flotasyonu gözlenmektedir (Khosla , 1991) EC prosesinde anot elektrotların (Al veya Fe) çözünerek çözeltiye iyonların geçişi Faraday kanunu ile ifade edilir (Mollah , 2004;):

$$C = \frac{I t M}{Z F V} \quad (5.1)$$

Bu eşitlikte V: elektrolitik hücre veya EC reaktörü hacmi, F: Faraday sabiti (96485.3 Cloumb/mol $\cong$ 96500 C/mol), Z: anot metalin kimyasal ekivalent değeri veya reaksiyonda transfer edilen elektron sayısı ($Z_{Al} = 3$; $Z_{Fe} = 2$), M: anot metalinin molekül ağırlığı ($M_{Fe} = 56$ g/mol, $M_{Al} = 27$ g/mol), t: işletme süresi (s) ve C: EC reaktöründeki çözünen metal (Fe veya Al) konsantrasyonudur.

Akım yoğunluğunun birimi aktif elektrot yüzey alanı başına (m² veya cm²) uygulanan veya kullanılan Amper (A) veya miliamper (mA) olarak akımdır. Faraday kanununa göre Al anot elektrot tüketim hızı akım (uygulanan potansiyel) ve EC süresi ile doğru orantılıdır. Bu eşitlikten akım yoğunluğu arttıkça çözünen anot miktarının artacağı ve yüksek akım yoğunluklarında önemli miktarda anot metalinin çözünerek bunun atıksudan giderilen kirleticileri miktarını artıracığı açıktır. Sonuçta bir optimum akım yoğunluğu elde edilecektir. Belirli bir akım yoğunluğundan (optimum akım yoğunluğu) sonra atıksudan kirleticilerin giderim verimi çok fazla değişmeyecektir. EC prosesinde EC reaktöründeki atıksuyun veya çözeltinin ısınması gibi olumsuz etkilerin ortaya çıkmasını önlemenin yanı sıra aşırı O₂ oluşumundan kaçınmak için limit değerinde bir akım yoğunluğu tavsiye edilir. Yüksek akım

yoğunluklarında hızlı bir şekilde anot çözünerek çözeltiye bu çalışmada olduğu gibi Fe iyonları verecektir, ekivalent elektrot başına hesaplanan giderim veriminin azaldığı görülecektir. Flotasyon ile atıksudan $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ve $\text{Fe}(\text{OH})_3$ daha hızlı giderimi koagülan ve kirletici arasındaki olası çarpışmada bir azalmaya neden olacaktır (Holt , 2002). Tavsiye edilen akım yoğunluğu $10\text{-}3000 \text{ A/m}^2$ 'dir.

5.2.1. Fe elektrotlar ile EC üzerine AY 'nın etkisi

Fenol içeren atıksu çözeltilerinin Fe ve Al elektrotlar için EC 'nu üzerine akım yoğunluğunun etkisi $20\text{-}80 \text{ A/m}^2$ arasında işletme süresine bağlı olarak ayrı ayrı incelenmiştir. Elektrolit konsantrasyonu $C_{\text{NaCl}} = 1250 \text{ mS/cm}$ 'dır. Fe elektrotlar ile $20, 40, 60$ ve 80 A/m^2 'lik AY 'da elde edilen sonuçlar sırası ile Tablo 5.2(a)-(d) arasında verilmiştir. Ayrıca farklı AY 'da edilen sonuçlardan yüzde fenol giderim verimi ve giderimden sonra kalan fenol konsantrasyonu üzerine akım yoğunluğu etkileri ise sırasıyla Şekil 5.5(a) ve Şekil 5.5(b) 'de gösterilmiştir. EC işletme süresi artışına bağlı olarak AY arttıkça giderim veriminin arttığı, diğer bir ifade atıksu çözeltisinde kalan fenol konsantrasyonunun azaldığı saptanmıştır. İşletme süresi 60 dakikada AY 'nın $20, 40, 60$ ve 80 A/m^2 değerleri için sırası ile %76, %96, %98.8 ve %99.4 fenol giderimi elde edilir iken, EC çıkış fenol konsantrasyonları ise 12 mg/L , 2 mg/L , 0.6 mg/L ve 0.3 mg/L olarak gerçekleşmiştir. $\text{AY} = 20 \text{ A/m}^2$ 'de ise 100 dak. 'da fenol giderim verimi %89 çıkmıştır. Bu sonuçlar göstermektedir ki oldukça düşük EC fenol çıkış konsantrasyonları için düşük AY 'da yüksek işletme süresi (120-140 dak. gibi) veya yüksek AY 'da daha düşük işletme süreleri (50-60 dak. gibi) gerekmektedir. Özellikle $\text{AY} = 40 \text{ A/m}^2$ üzerindeki değerlerde fenol giderim verimi artmaktadır. Bunun olası nedenleri ise yukarıda açıklanmıştır.

Fe elektrotlar için işletme süresine bağlı olarak AY 'nın artışı ile enerji, elektrot ve EC sonunda oluşan çamur miktarının arttığı sırasıyla Şekil 5.6, Şekil 5.7 ve Şekil 5.8 'de; ve diğer taraftan ise enerji elektrot tüketimlerine bağlı olarak işletme maliyeti değerlerinin de arttığı Şekil 5.9 'da gösterilmiştir.

Tablo 5.2(a). Fe elektrotlar ile Fenol giderim üzerine AY ‘nun etkisi (20A/m²)

EC süresi, t _{EC} (dak.)	5	10	15	20	30	40	50	60	80	100
Akım (A)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Voltaj (V)	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
EC giriş pH	3.1	3.1	3.1	3	3	3	3.1	3.2	3.1	3.1
Elektrot türü	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe
EC giriş fenol konsantrasyonu (mg/L)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
EC çıkış fenol konsantrasyonu (mg/L)	48.5	42.4	26.5	22.9	20.4	18.5	15.3	12	9.5	5.5
Yüzde fenol giderim, R _e (%)	3	15.2	47	54.2	59.2	63	69.4	76	81	89
Enerji tüketimi (kWh/m ³)	1,09	2,18	3,27	4,36	6,54	8,72	10,9	13,09	17,45	21,81
Enerji tüketimi (kWh/ giderilen kg fenol)	21,82	43,64	65,45	87,27	130,9	174,5	218,2	261,8	349,1	436,7
Çözünen anot miktarı (g/ m ³)	149	469	483	683	716	803	869	876	839	872
Çözünen katot miktarı (g/ m ³)	4.3	32.1	33.2	47.8	68.4	85.6	87.1	74.3	88	93
Toplam çözünen elektrot (g/ m ³)	153.3	501	516	751	784	888	956	950	927	965
Toplam çözünen elektrot (kg/ m ³)	0.153	0.501	0.651	0.751	0.784	0.888	0.956	0.95	0.927	0.965
Oluşan çamur miktarı (g)	0.039	0.167	0.268	0.227	0.287	0.293	0.319	0.321	0.291	0.358
Oluşan çamur miktarı (kg/m ³)	0,142	0,207	0,475	0,535	0,716	1,065	1,159	1,167	1,218	1,301
Elektrot maliyeti (€/ m ³)	0,130	0,426	0,439	0,638	0,666	0,755	0,813	0,808	0,788	0,820
Enerji maliyeti (€/m ³)	0,079	0,157	0,236	0,314	0,471	0,628	0,785	0,943	1,26	1,57
Elektrot maliyeti (€/giderilen kg fenol)	2,601	8,517	8,772	12,76	13,32	15,09	16,25	16,15	15,75	16,40
Enerji maliyeti (€/giderilen kg fenol)	7	3,14	4,71	6,28	9,45	12,56	15,71	18,85	25,13	31,42
Toplam işletme maliyeti (€/m ³)	0,209	0,583	0,675	0,952	1,137	1,383	1,598	1,751	2,048	2,39
Toplam işletme maliyeti (€/giderilen kg fenol)	9,601	11,65	13,48	19,04	22,77	27,65	31,96	35	40,88	47,82

Tablo 5.2(b). Fe elektrotlar ile Fenol giderim üzerine AY ‘nun etkisi (40 A/m²)

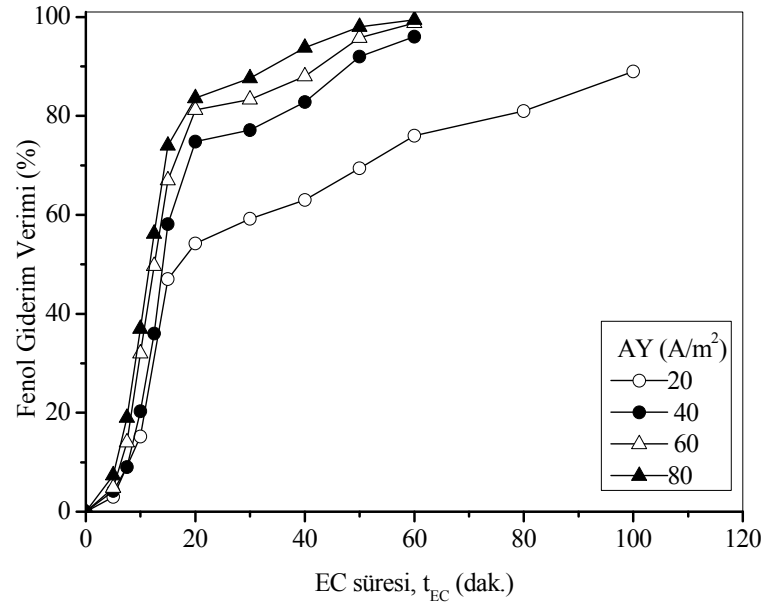
EC süresi, t _{EC} (dak.)	5	7.5	10	12.5	15	20	30	40	50	60
Akım (A)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Voltaj (V)	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
EC giriş pH	3	3	3	3	3	3	3.2	3	3	3
EC giriş fenol konsantrasyonu (mg/L)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
EC çıkış fenol konsantrasyonu (mg/L)	47.9	45.5	39.8	32	21	12.6	11.4	8.6	4	2
Yüzde fenol giderim, R _e (%)	4.2	9	20.4	36	58	74.8	77.2	82.8	92	96
Enerji tüketimi (kWh/m ³)	2,18	3,27	4,36	5,45	6,54	8,72	13,1	17,45	21,82	26,18
Enerji tüketimi (kWh/ giderilen kg fenol)	43,63	65,45	87,27	109,1	130,9	174,5	261,8	349,1	436,4	523,6
Çözünen anot miktarı (g/ m ³)	156	567	816	887	911	930.8	1059	1144	1296	1321
Çözünen katot miktarı (g/ m ³)	11	34	78.8	75.4	71	89.5	90.3	76	99	110
Toplam çözünen elektrot (g/ m ³)	0,167	601	894.8	962	982	1020	1149	1220	1395	1431
Toplam çözünen elektrot (kg/ m ³)	0,167	0,601	0,894	0,962	0,982	1,020	1,149	1,22	1,395	1,431
Oluşan çamur miktarı (g)	0.048	0.112	0.235	0.249	0.267	0.365	0.349	0.378	0.412	0.435
Oluşan çamur miktarı (kg/m ³)	0,175	0,307	0,654	0,705	0,870	1,129	1,168	1,274	1,398	1,481
Elektrot maliyeti (€/ m ³)	0,142	0,511	0,760	0,818	0,835	0,867	0,977	1,037	1,186	1,216
Enerji maliyeti (€/m ³)	0,157	0,236	0,314	0,392	0,471	0,628	0,943	1,257	1,571	1,885
Elektrot maliyeti (€/giderilen kg fenol)	2,839	10,21	15,19	16,35	16,69	1734	19,53	20,74	23,71	24,32
Enerji maliyeti (€/giderilen kg fenol)	3,142	4,713	6,284	7,855	9,425	12,57	18,85	25,13	31,42	37,7
Toplam işletme maliyeti (€/m ³)	0,299	0,747	1,074	1,21	1,306	1,495	1,71	2,294	2,757	3,101
Toplam işletme maliyeti (€/giderilen kg fenol)	5,981	14,92	21,47	24,20	26,11	29,91	38,38	45,87	55,13	62,02

Tablo 5.2(c). Fe elektrotlar ile Fenol giderim üzerine AY ‘nun etkisi (60A/m²)

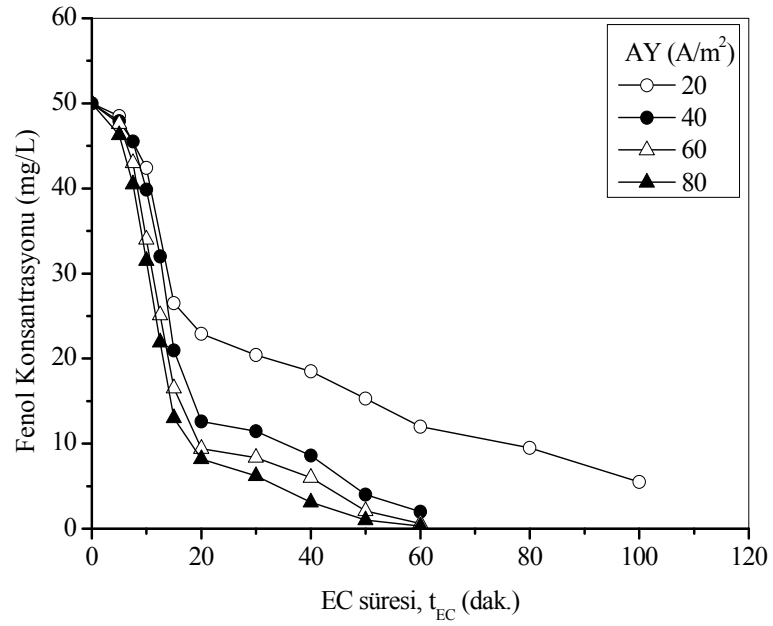
EC süresi, t _{EC} (dak.)	5	7.5	10	12.5	15	20	30	40	50	60
Akım (A)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
Voltaj (V)	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
EC giriş pH	3	3	3.1	3.1	3	3.1	3.2	3	3	3
EC giriş fenol konsantrasyonu (mg/L)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
EC çıkış fenol konsantrasyonu (mg/L)	47.6	43	34	25.1	16.5	9.4	8.35	6	2.1	0.6
Yüzde fenol giderim, R _e (%)	4.8	14	32	49.7	67	81.2	83.3	88	95.8	98.8
Enerji tüketimi (kWh/m ³)	3.27	4.91	6.54	8.18	9.82	13.1	19.63	26.18	32.72	39.27
Enerji tüketimi (kWh/ giderilen kg fenol)	65,45	98,18	130,9	163,6	196,3	261,8	392,7	523,6	654,5	785,5
Çözünen anot miktarı (g/ m ³)	145	657	861	973	951	980	1120	1211	1312	1343
Çözünen katot miktarı (g/ m ³)	19	56	89	77	76	79	82	87	93	107
Toplam çözünen elektrot (g/ m ³)	164	713	950	1050	1027	1059	1202	1298	1405	1450
Toplam çözünen elektrot (kg/ m ³)	0.164	0.713	0.95	1.05	1.027	1.059	1.202	1.298	1.405	1.450
Oluşan çamur miktarı (g)	0.054	0.112	0.176	0.217	0.278	0.344	0.345	0.379	0.412	0.433
Oluşan çamur miktarı (kg/m ³)	0,196	0,407	0,639	0,789	1,010	1,250	1,254	1,378	1,498	1,574
Elektrot maliyeti (€/ m ³)	0,139	0,606	0,808	0,893	0,873	0,900	1,022	1,103	1,194	1,233
Enerji maliyeti (€/m ³)	0,236	0,353	0,471	0,589	0,707	0,943	1,414	1,885	2,356	2,828
Elektrot maliyeti (€/giderilen kg fenol)	2,788	12,12	16,15	17,85	17,45	18,00	20,43	22,06	23,88	24,65
Enerji maliyeti (€/giderilen kg fenol)	4,71	7,07	9,42	11,78	14,14	18,85	28,27	37,7	47,13	56,55
Toplam işletme maliyeti (€/m ³)	0,375	0,959	1,279	1,482	1,58	1,843	2,436	2,988	3,55	4,061
Toplam işletme maliyeti (€/giderilen kg fenol)	7,498	19,19	25,57	29,63	31,59	36,85	48,7	59,76	71,01	81,2

Tablo 5.2(d). Fe elektrotlar ile Fenol giderim üzerine AY ‘nun etkisi (80A/m²)

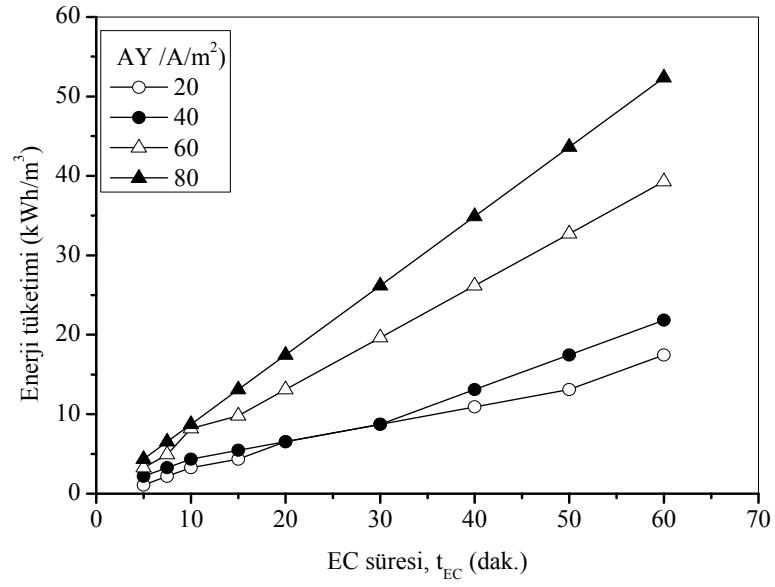
EC süresi, t _{EC} (dak.)	5	7.5	10	12.5	15	20	30	40	50	60
Akım (A)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Voltaj (V)	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
EC giriş pH	3	3	3.1	3.1	3.2	3	3	3	3	3.1
EC giriş fenol konsantrasyonu (mg/L)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
EC çıkış fenol konsantrasyonu (mg/L)	46.3	40.5	31.5	21.9	13	8.2	6.2	3.1	1	0.3
Yüzde fenol giderim, R _e (%)	7.4	19	37	56.2	74	83.6	87.6	93.8	98	99.4
Enerji tüketimi (kWh/m ³)	4,36	6,54	8,73	10,91	13,1	17,45	26,18	34,91	43,64	52,36
Enerji tüketimi (kWh/ giderilen kg fenol)	87,27	130,9	174,5	218,2	261,8	349,1	523,6	698,2	872,7	1047
Çözünen anot miktarı (g/ m ³)	211	789	1031	1254	1384	1290	1437	1562	1549	1603
Çözünen katot miktarı (g/ m ³)	27	49	109	102	119	139	107	132	149	149
Toplam çözünen elektrot (g/ m ³)	238	838	1140	1356	1503	1429	1544	1694	1698	1752
Toplam çözünen elektrot (kg/ m ³)	0.238	0.838	1.140	1.356	1.401	1.429	1.544	1.694	1.698	1.752
Oluşan çamur miktarı (g)	0049	0.189	0.258	0.301	0.334	0.410	0.441	0.385	0.479	0.484
Oluşan çamur miktarı (kg/m ³)	0,178	0,687	0,938	1,094	1,214	1,490	1,530	1,699	1,741	1,759
Elektrot maliyeti (€/ m ³)	0,20	0,71	0,96	1,15	1,27	1,21	1,31	1,440	1,44	1,48
Enerji maliyeti (€/m ³)	0,314	0,471	0,628	0,785	0,943	1,257	1,88	2,51	3,14	3,77
Elektrot maliyeti (€/giderilen kg fenol)	4,046	14,24	19,38	23,05	25,55	24,29	26,24	28,798	28,86	29,78
Enerji maliyeti (€/giderilen kg fenol)	6,28	9,42	12,57	15,71	18,85	25,13	37,7	50,27	62,84	75,4
Toplam işletme maliyeti (€/m ³)	0,514	1,181	1,588	1,935	2,213	2,467	3,19	3,95	4,58	5,25
Toplam işletme maliyeti (€/giderilen kg fenol)	10,32	23,66	31,95	38,76	44,4	49,42	63,94	79,068	91,7	105,2



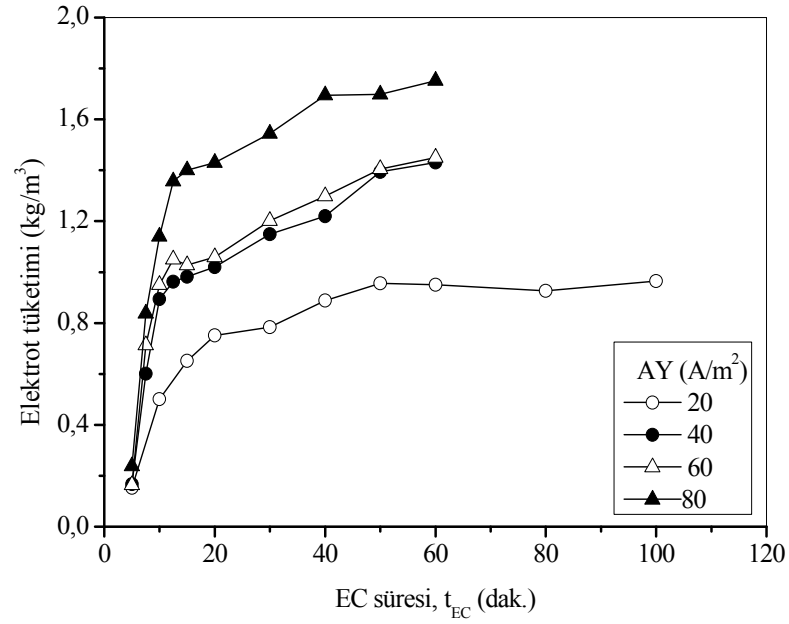
Şekil 5.5 (a). Fe elektrot ile fenol giderim verimi üzerine AY 'nın etkisi



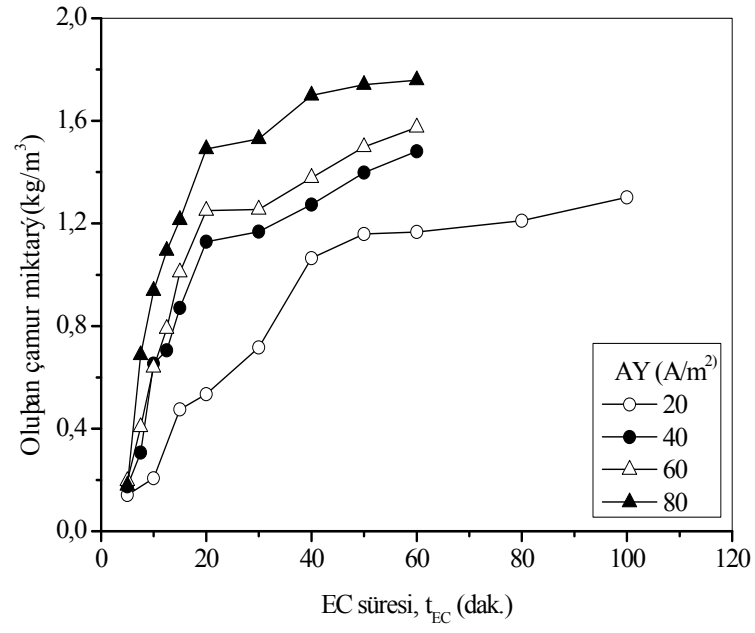
Şekil 5.5 (b). Fe elektrot ile giderilen fenol konsantrasyonu üzerine AY 'nın etkisi



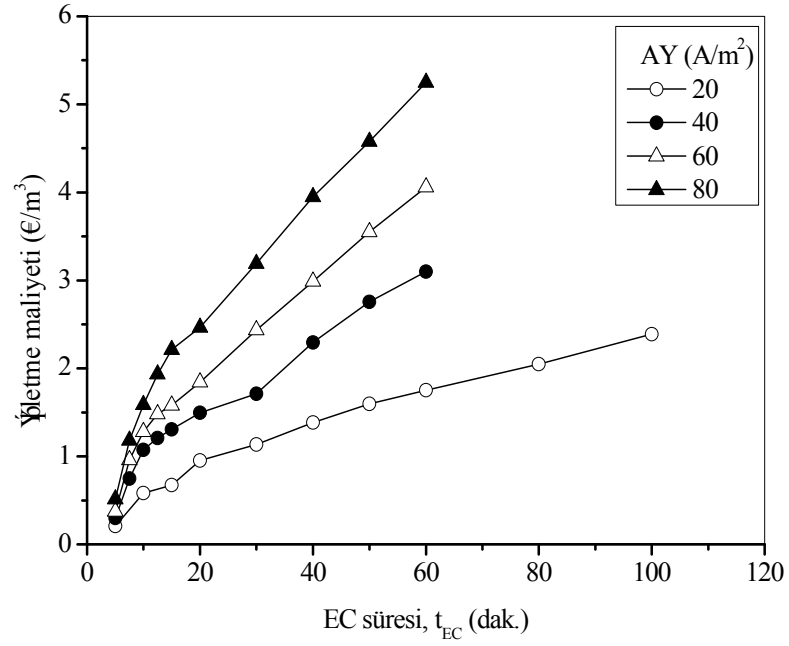
Şekil 5.6. Farklı AY 'da Fe elektrotlar ile EC üzerine enerji tüketiminin etkisi



Şekil 5.7. Farklı AY 'da Fe elektrotlar ile EC üzerine elektrot tüketiminin etkisi



Şekil 5.8. Farklı AY 'da Fe elektrotlar ile EC 'da oluşan çamur miktarı



Şekil 5.9. Farklı AY 'da Fe elektrotlar ile EC 'da işletme maliyeti

EC ile 4-nitro fenolün gideriminde AY 'nın artması ile giderim veriminin arttığı; 40-120 A/m² arasında %22.7-%99.6 giderme verimi elde edilmiştir (Modirshahla , 2008). 4-nitro fenol konsantrasyonunun 20 mg/L, $t_{EC} = 10$ dak., $C_{NaCl} = 300$ mg/L ve pH 9 sabit deney koşullarında Çelik 310/Çelik 304 (anot/katot) elektrot çifti ile elde edilen sonuçlardan optimum AY 'nın 100 A/m² olduğu saptanmıştır. AY artışı ile anotta oluşan iyon miktarının arttığı, kabarcık oluşum hızının ve miktarının arttığı ve diğer taraftan kabarcık boyutunun azaldığı görülmüştür. Bundan dolayı da giderme veriminin arttığı sonucuna varılmıştır.

5.2.2. Al elektrotlar ile EC üzerine AY etkisi

Al elektrotlar ile 20, 40, 60 ve 80 A/m² 'lık AY 'da elde edilen sonuçlar sırası ile Tablo 5.3(a)-(d) arasında verilmiştir. Ayrıca farklı AY 'da edilen sonuçlardan yüzde fenol giderim verimi ve giderimden sonra kalan fenol konsantrasyonu üzerine akım yoğunluğu etkileri ise sırasıyla Şekil 5.10(a) ve Şekil 5.10(b) 'de gösterilmiştir. EC işletme süresi artışına bağlı olarak AY arttıkça giderim veriminin arttığı, diğer bir ifade atıksu çözeltisinde kalan fenol konsantrasyonunun azaldığı saptanmıştır. İşletme süresi 60 dakikada AY 'nın 20, 40, 60 ve 80 A/m² değerleri için sırası ile %78, %84, %96 ve %99 fenol giderimi elde edilir iken, EC çıkış fenol konsantrasyonları ise 11 mg/L, 8 mg/L, 2 mg/L ve 0.5 mg/L olarak gerçekleşmiştir. Bu sonuçlar göstermektedir ki oldukça düşük EC fenol çıkış konsantrasyonları için düşük AY 'da yüksek işletme süresi veya yüksek AY 'da daha düşük işletme süreleri gerekmektedir. Özellikle AY = 60 A/m² üzerindeki değerlerde fenol giderim verimi artmaktadır. Bunun olası nedenleri ise yukarıda açıklanmıştır.

Fe elektrotlar için işletme süresine bağlı olarak AY 'nın artışı ile enerji, elektrot ve EC sonunda oluşan çamur miktarının arttığı sırasıyla Şekil 5.11, Şekil 5.12 ve Şekil 5.13 'de; ve diğer taraftan ise enerji elektrot tüketimlerine bağlı olarak işletme maliyeti değerlerinin de arttığı Şekil 5.14 'da gösterilmiştir. Al elektrotlar ile 20 dak. 'lık işletme süresi sonunda 20, 40, 60 ve 80 A/m² AY değerlerinde 13.09, 26.18, 39.27 ve 52.36 kWh/m³ elektrik tüketimi; 1.305, 1.452, 1.50 ve 1.90 kg/m³ elektrot tüketimi; 1.39, 1.431, 1.723 ve 1.88 kg/m³ çamur; ve 2.509, 3.747, 4.628 ve 6.05 €/m³ işletme maliyetleri bulunmuştur.

Tablo 5.3(a). Al elektrotlar ile Fenol giderim üzerine AY 'nun etkisi (20A/m²)

EC süresi, t _{EC} (dak.)	5	7.5	10	15	20	30	40	50	60
Akım (A)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Voltaj (V)	12	12	12	12	12	12	12	12	12
EC giriş pH	3	3	3	3	3	3	3	3	3
EC giriş fenol konsantrasyonu (mg/L)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
EC çıkış fenol konsantrasyonu (mg/L)	48.2	46	38	33.5	26	19	15	12.5	11
Yüzde fenol giderim, R _e (%)	3.6	8	24	33	48	62	70	75	78
Enerji tüketimi (kWh/m ³)	1,091	1,636	2,182	3,273	4,364	6,545	8,727	10,91	13,09
Enerji tüketimi (kWh/ giderilen kg fenol)	21,81	32,72	43,63	65,45	87,27	130,9	174,5	218,2	261,8
Çözünen anot miktarı (g/ m ³)	110	319	532	709	779	980	1065	1147	1213
Çözünen katot miktarı (g/ m ³)	8	23	65	49	78.0	81	89	101	92
Toplam çözünen elektrot (g/ m ³)	118	342	597	758	1104	1061	1154	1248	1305
Toplam çözünen elektrot (kg/ m ³)	0,118	0,342	0,597	0,758	0,856	1,061	1,154	1,248	1,305
Oluşan çamur miktarı (g)	0.013	0.087	0.091	0.284	0.329	0.348	0.387	0.398	0.405
Oluşan çamur miktarı (kg/m ³)	0,272	0,316	0,451	1,032	1,11	1,231	1,267	1,29	1,39
Elektrot maliyeti (€/ m ³)	0,142	0,410	0,716	0,910	1,325	1,273	1,385	1,498	1,566
Enerji maliyeti (€/m ³)	0,079	0,118	0,157	0,236	0,314	0,471	0,628	0,785	0,943
Elektrot maliyeti (€/giderilen kg fenol)	2,832	8,208	14,32	18,19	26,49	25,46	27,69	29,95	31,32
Enerji maliyeti (€/giderilen kg fenol)	1,571	2,356	3,142	4,713	6,284	9,425	12,56	15,71	18,85
Toplam işletme maliyeti (€/m ³)	0,221	0,528	0,873	1,146	1,639	1,744	2,013	2,283	2,509
Toplam işletme maliyeti (€/giderilen kg fenol)	4,403	10,56	17,46	22,90	32,77	34,88	40,25	45,66	50,17

Tablo 5.3(b). Al elektrotlar ile Fenol giderim üzerine AY 'nun etkisi (40A/m²)

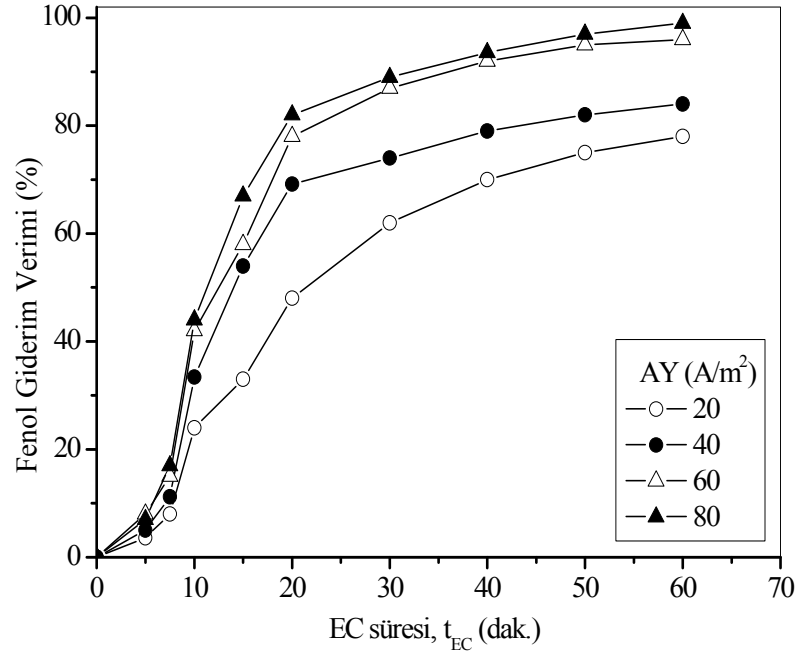
EC süresi, t _{EC} (dak.)	5	7.5	10	15	20	30	40	50	60
Akım (A)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Voltaj (V)	12	12	12	12	12	12	12	12	12
EC giriş pH	3	3	3	3	3	3	3	3	3
EC giriş fenol konsantrasyonu (mg/L)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
EC çıkış fenol konsantrasyonu (mg/L)	47.5	44.6	33.3	23	15.4	13	10.5	9	8
Yüzde fenol giderim, R _e (%)	5	11.2	33.4	54	69.2	74	79	82	84
Enerji tüketimi (kWh/m ³)	2,182	3,273	4,364	6,545	8,727	13,09	17,45	21,81	26,18
Enerji tüketimi (kWh/ giderilen kg fenol)	43,63	65,45	87,27	130,9	174,5	261,8	349,1	436,4	523,6
Çözünen anot miktarı (g/ m ³)	210	218	670	810	1026	981	1046	1234	1448
Çözünen katot miktarı (g/ m ³)	13	32	39	64	78.0	86	87	92	104
Toplam çözünen elektrot (g/ m ³)	223	250	709	874	1104	1067	1133	1326	1552
Toplam çözünen elektrot (kg/ m ³)	0,27	0,37	0,709	0,874	1,104	1,181	1,252	1,321	1,452
Oluşan çamur miktarı (g)	0.048	0.119	0.278	0.342	0.389	0.369	0.411	0.329	0.378
Oluşan çamur miktarı (kg/m ³)	0,175	0,432	0,751	1,143	1,217	1,341	1,375	1,391	1,431
Elektrot maliyeti (€/ m ³)	0,268	0,300	0,851	1,049	1,325	1,280	1,360	1,591	1,862
Enerji maliyeti (€/m ³)	0,157	0,236	0,314	0,471	0,628	0,943	1,225	1,571	1,885
Elektrot maliyeti (€/giderilen kg fenol)	5,352	6	17,01	20,97	26,49	25,60	27,19	31,82	37,24
Enerji maliyeti (€/giderilen kg fenol)	3,142	4,713	6,284	9,425	12,56	18,85	25,14	31,42	37,70
Toplam işletme maliyeti (€/m ³)	0,425	0,536	1,165	1,52	1,953	2,223	2,585	3,162	3,747
Toplam işletme maliyeti (€/giderilen kg fenol)	8,494	10,71	23,29	30,39	39,05	44,45	52,33	63,24	74,94

Tablo 5.3(c). Al elektrotlar ile Fenol giderim üzerine AY 'nun etkisi (60A/m²)

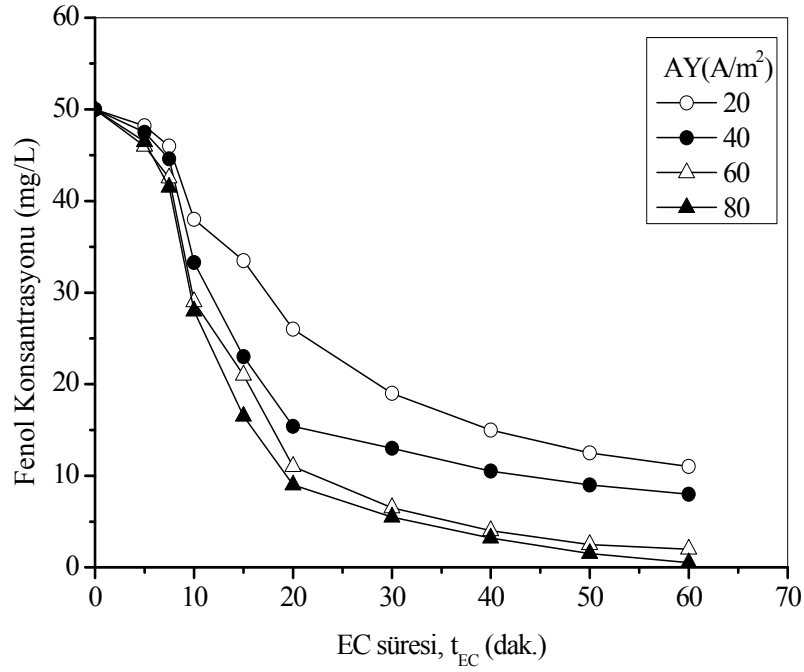
EC süresi, t _{EC} (dak.)	5	7.5	10	15	20	30	40	50	60
Akım (A)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
Voltaj (V)	12	12	12	12	12	12	12	12	12
EC giriş pH	3	3	3	3	3	3	3	3	3
EC giriş fenol konsantrasyonu (mg/L)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
EC çıkış fenol konsantrasyonu (mg/L)	46	42.5	29	21	11	6.5	4	2.5	2
Yüzde fenol giderim, R _e (%)	8	15	42	58	78	87	92	95	96
Enerji tüketimi (kWh/m ³)	3,273	4,909	6,545	9,818	13,09	19,63	26,18	32,73	39,27
Enerji tüketimi (kWh/ giderilen kg fenol)	65,45	98,18	130,9	196,4	261,8	392,7	523,6	654,5	785,4
Çözünen anot miktarı (g/ m ³)	156	213	478	937	1048	1063	1167	1290	1403
Çözünen katot miktarı (g/ m ³)	11	17	23	57	79	71	89	96	101
Toplam çözünen elektrot (g/ m ³)	167	230	501	994	1127	1134	1256	1386	1504
Toplam çözünen elektrot (kg/ m ³)	0,31	0,41	0,85	0,99	1,27	1,130	1,35	1,386	1,5
Oluşan çamur miktarı (g)	0.067	0.239	0.214	0.367	0.417	0.431	0.490	0.410	0.419
Oluşan çamur miktarı (kg/m ³)	0,244	0,55	0,778	1,334	1,456	1,527	1,57	1,690	1,723
Elektrot maliyeti (€/ m ³)	0,200	0,276	0,600	1,188	1,352	1,361	1,507	1,663	1,800
Enerji maliyeti (€/m ³)	0,236	0,353	0,471	0,707	0,943	1,414	1,885	2,356	2,828
Elektrot maliyeti (€/giderilen kg fenol)	4,008	5,52	12	23,76	27,04	27,21	30,14	33,26	36
Enerji maliyeti (€/giderilen kg fenol)	4,713	7,069	9,425	14,14	18,85	28,28	37,7	47,13	56,55
Toplam işletme maliyeti (€/m ³)	0,436	0,629	1,071	1,895	2,295	2,775	3,392	4,019	4,628
Toplam işletme maliyeti (€/giderilen kg fenol)	8,721	12,59	21,42	37,9	45,89	55,49	67,84	80,39	92,55

Tablo 5.3(d). Al elektrotlar ile Fenol giderim üzerine AY 'nun etkisi (80A/m²)

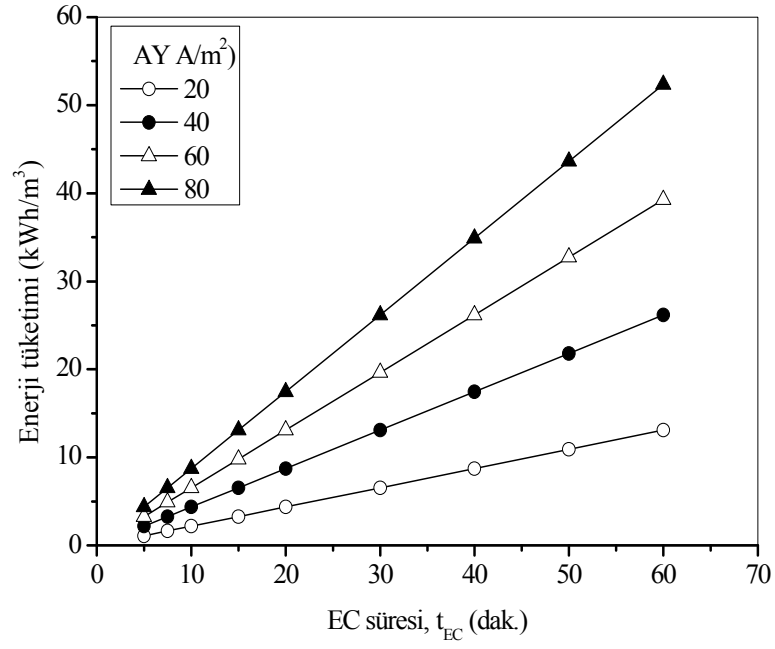
EC süresi, t _{EC} (dak.)	5	7.5	10	15	20	30	40	50	60
Akım (A)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Voltaj (V)	12	12	12	12	12	12	12	12	12
EC giriş pH	3	3	3	3	3	3	3	3	3
EC giriş fenol konsantrasyonu (mg/L)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
EC çıkış fenol konsantrasyonu (mg/L)	46.5	41.5	28	16.5	9	5.5	3.2	1.5	0.5
Yüzde fenol giderim, R _e (%)	7	17	44	67	82	89	93.6	97	99
Enerji tüketimi (kWh/m ³)	4,364	6,545	8,727	13,09	17,46	26,18	34,91	43,64	52,36
Enerji tüketimi (kWh/ giderilen kg fenol)	87,27	130,9	174,5	261,8	349,1	523,6	698,2	872,7	1047
Çözünen anot miktarı (g/ m ³)	107	245	510	1040	1208	1376	1658	1723	1719
Çözünen katot miktarı (g/ m ³)	9	23	42	103	134	147	139	165	189
Toplam çözünen elektrot (g/ m ³)	116	268	552	1143	1342	1523	1797	1888	1908
Toplam çözünen elektrot (kg/ m ³)	0,116	0,45	0,95	1,15	1,34	1,523	1,80	1,88	1,9
Oluşan çamur miktarı (g)	0.079	0.209	0.224	0.343	0.437	0.444	0.433	0.464	0.454
Oluşan çamur miktarı (kg/m ³)	0,287	0,760	1,17	1,45	1,588	1,614	1,635	1,79	1,88
Elektrot maliyeti (€/ m ³)	0,139	0,322	0,660	1,380	1,608	1,828	2,160	2,256	2,280
Enerji maliyeti (€/m ³)	0,314	0,471	0,828	0,943	1,257	1,885	2,513	3,142	3,770
Elektrot maliyeti (€/giderilen kg fenol)	2,784	6,432	13,2	27,6	32,16	36,55	43,2	45,12	45,6
Enerji maliyeti (€/giderilen kg fenol)	6,284	9,425	12,57	18,85	25,14	37,70	50,27	62,84	75,40
Toplam işletme maliyeti (€/m ³)	0,453	0,793	1,488	2,323	2,865	3,713	4,673	5,398	6,05
Toplam işletme maliyeti (€/giderilen kg fenol)	9,068	15,86	25,77	46,45	57,3	74,25	93,47	107,9	121



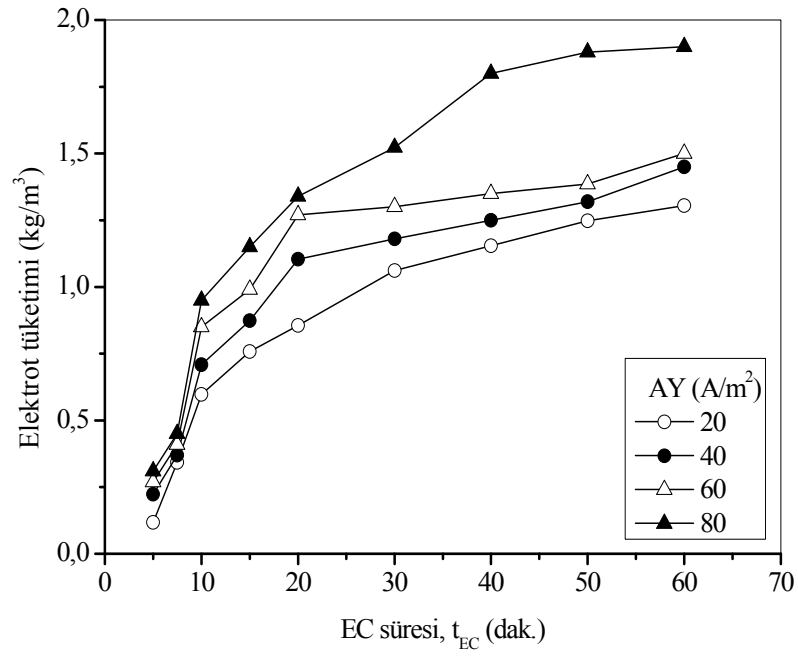
Şekil 5.10(a). Al elektrot ile fenol giderim verimi üzerine AY 'nın etkisi



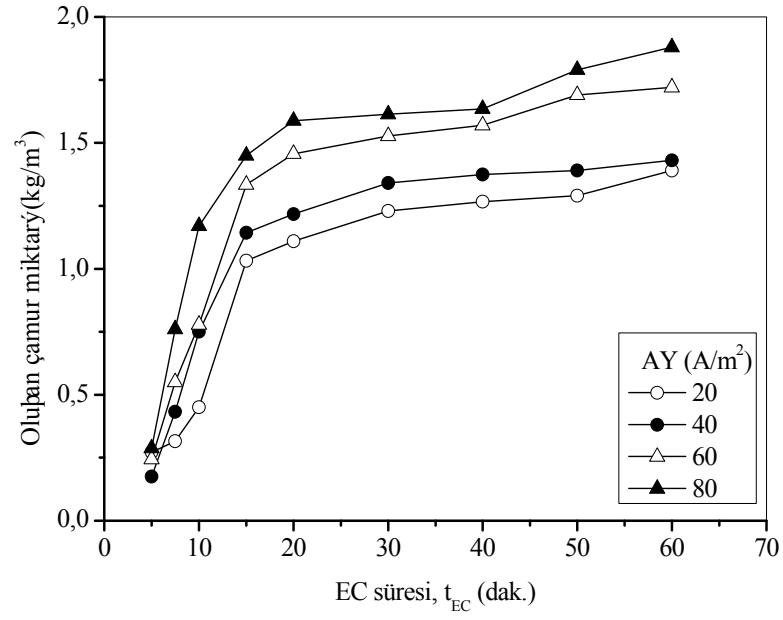
Şekil 5.10(b). Al elektrot ile giderilen fenol konsantrasyonu üzerine AY 'nın etkisi



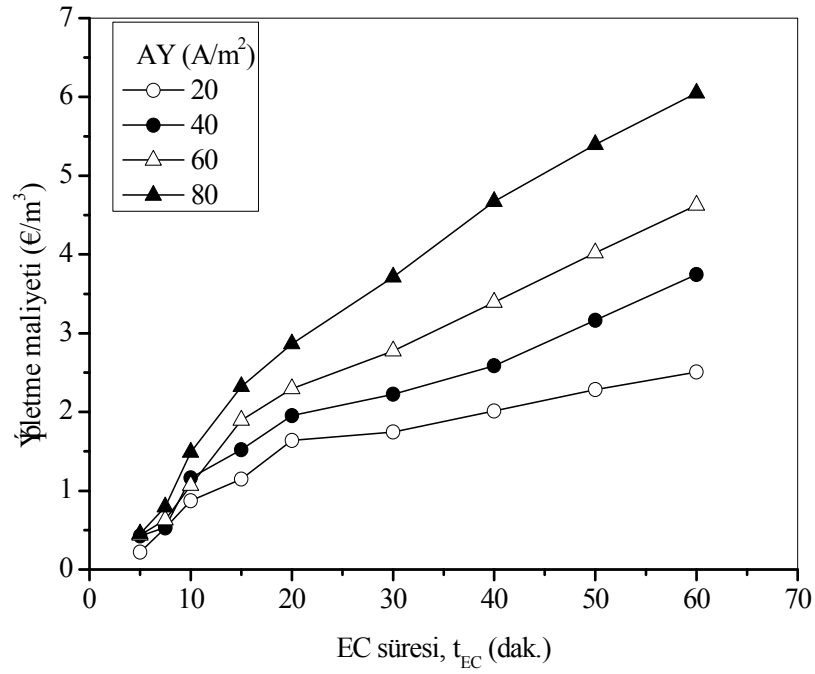
Şekil 5.11. Farklı AY ‘da Al elektrotlar ile EC üzerine enerji tüketiminin etkisi



Şekil 5.12. Farklı AY ‘da Al elektrotlar ile EC üzerine elektrot tüketiminin etkisi



Şekil 5.13. Farklı AY 'da Al elektrotlar ile EC 'da oluşan çamur miktarı



Şekil 5.14. Farklı AY 'da Al elektrotlar ile EC 'da işletme maliyeti

Daha önce Fe elektrotlar ile 20 dak. 'lık işletme süresi sonunda 20, 40, 60 ve 80 A/m² AY değerlerinde 13.09, 26.18, 39.27 ve 52.36 kWh/m³ elektrik tüketimi; 0.950, 1.431, 1.450 ve 1.752 kg/m³ elektrot tüketimi; 1.167, 1.481, 1.574 ve 1.759 kg/m³ çamur; ve 1.751, 3.101, 4.061 ve 5.25 €/m³ işletme maliyetleri bulunmuştur. Bu sonuçlara göre Fe elektrotlar ile Al elektrotlar ile elde edilenden daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Fenol giderme verimlerinde de Fe elektrotlar ile daha yüksek giderim değerleri sağlanmıştır.

5.3. EC üzerine işletme süresinin etkisi

Fenol içeren atıksuların Fe ve Al elektrotlar ile EC 'nu üzerine işletme süresinin etkisi başlangıç pH 3.0, fenol konsantrasyonu 50 mg/L, C_{NaCl} = 1250 mS/cm, ve AY = 40 A/m² 'de değerlendirilmiş olup, elde edilen sonuçlar Tablo 5.4(a) ve Tablo 5.4(b) 'de verilmiştir. Fe elektrotlar kullanılması durumunda 5, 10, 20, 40 ve 60 dakikalık işletme sürelerinde %4.2, %20.4, %74.8, %82.8 ve %96 fenol giderim verimi; diğer bir ifade ile 47.9 mg/L, 39.8 mg/L, 12.6 mg/L, 9.6 mg/L ve 2 mg/L EC çıkış fenol değerleri elde edilmiştir. Al elektrotlar kullanılması halinde ise; 5, 10, 20, 40 ve 60 dakikalık işletme sürelerinde %5, %33.4, %69.2, %79 ve %84 fenol giderim verimi; diğer bir ifade ile 47.5 mg/L, 33.3 mg/L, 15.4 mg/L, 10.5 mg/L ve 8 mg/L EC çıkış fenol değerleri elde edilmiştir. Her iki elektrot için işletme süresi arttıkça fenol giderim veriminin arttığı, fakat Fe elektrotlar ile Al elektrotdan daha iyi sonuçlar elde edildiği görülmüştür (Şekil 5.15).

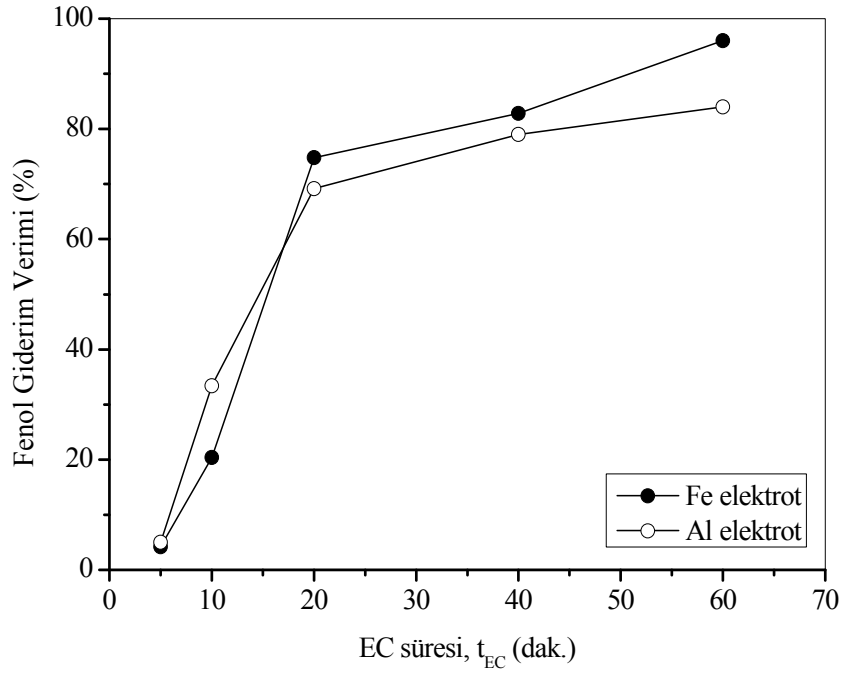
Fe elektrotlar için 5-60 dak. arasında elektrot tüketiminin 0.167-1.431 kg/m³, enerji tüketiminin 2.18-26.18 kWh/m³, çamur miktarının 0.175-1.581 kg/m³ ve işletme maliyetinin 0.299-3.101 €/m³ olduğu belirlenmiştir. Al elektrotlar ile 5-60 dak. arasında elektrot tüketiminin 0.223-1.552 kg/m³, enerji tüketiminin 2.18-26.18 kWh/m³, çamur miktarının 0.175-1.374 kg/m³ ve işletme maliyetinin 0.425-3.75 €/m³ olduğu belirlenmiştir. Elde edilen veriler detaylı olarak Tablo 5.4(a) ve Tablo 5.4(b) verilmiştir. Bu sonuçlar işletme süresi arttıkça çözünen elektrot ve tüketilen enerjinin arttığını; sonuçta oluşan çamur miktarının ve işletme maliyetinin arttığını göstermektedir.

Tablo 5.4(a). Fe elektrotlar ile EC üzerine işletme süresinin etkisi

EC süresi, t_{EC} (dak.)	5	10	20	40	60
Akım (A)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Voltaj (V)	12	12	12	12	12
Başlangıç pH	3	3	3	3	3
Akım yoğunluğu (A/m ²)	40	40	40	40	40
EC çıkış fenol konsantrasyonu (mg/L)	47.9	39.8	12.6	9.6	2
Yüzde fenol giderim, R_e (%)	4,2	20,4	74,8	82,8	96
Enerji tüketimi (kWh/m ³)	2,18	4,36	8,72	17,45	26,18
Enerji tüketimi (kWh/ giderilen kg fenol)	43,63	87,27	174,5	349,1	523,6
Çözünen anot miktarı (g/ m ³)	156	816	930.8	1144	1321
Çözünen katot miktarı (g/ m ³)	11	78.8	89.5	76	110
Toplam çözünen elektrot (g/ m ³)	167	894.8	1020	1220	1431
Toplam çözünen elektrot (kg/ m ³)	0.167	0.894	1.020	1.22	1.431
Oluşan çamur miktarı (g)	0.048	0.235	0.365	0.378	0.435
Oluşan çamur miktarı (kg/m ³)	0,1745	0,854	1,329	1,374	1,581
Elektrot maliyeti (€/ m ³)	0,142	0,760	0,867	1,037	1,216
Enerji maliyeti (€/m ³)	0,157	0,314	0,628	1,257	1,885
Elektrot maliyeti (€/giderilen kg fenol)	2,839	15,19	17,34	20,74	24,32
Enerji maliyeti (€/giderilen kg fenol)	3,142	6,284	12,57	25,13	37,7
Toplam işletme maliyeti (€/m ³)	0,299	1,074	1,495	2,294	3,101
Toplam işletme maliyeti (€/giderilen kg fenol)	5,981	21,47	29,91	45,87	62,02

Tablo 5.4(b). Al elektrotlar ile EC üzerine işletme süresinin etkisi

EC süresi, t_{EC} (dak.)	5	10	20	40	60
Akım (A)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Voltaj (V)	12	12	12	12	12
Başlangıç pH	3	3	3	3	3
Akım yoğunluğu (A/m ²)	40	40	40	40	40
EC çıkış fenol konsantrasyonu (mg/L)	47.5	33.3	15.4	10.5	8
Yüzde fenol giderim, R_e (%)	5	33.4	69.2	79	84
Enerji tüketimi (kWh/m ³)	2,182	4,364	8,727	17,45	26,18
Enerji tüketimi (kWh/ giderilen kg fenol)	43,63	87,27	174,5	349,1	523,6
Çözünen anot miktarı (g/ m ³)	210	670	1026	1046	1448
Çözünen katot miktarı (g/ m ³)	13	39	78.0	87	104
Toplam çözünen elektrot (g/ m ³)	223	709	1104	1133	1552
Toplam çözünen elektrot (kg/ m ³)	0.223	0.709	1.104	1.133	1.552
Oluşan çamur miktarı (g)	0.048	0.278	0.389	0.411	0.378
Oluşan çamur miktarı (kg/m ³)	0,1745	1,014	1,417	1,494	1,374
Elektrot maliyeti (€/ m ³)	0,268	0,851	1,325	1,360	1,862
Enerji maliyeti (€/m ³)	0,157	0,314	0,628	1,225	1,885
Elektrot maliyeti (€/giderilen kg fenol)	5,352	17,01	26,49	27,19	37,24
Enerji maliyeti (€/giderilen kg fenol)	3,142	6,284	12,56	25,14	37,70
Toplam işletme maliyeti (€/m ³)	0,425	1,165	1,953	2,585	3,747
Toplam işletme maliyeti (€/giderilen kg fenol)	8,494	23,29	39,05	52,33	74,94



Şekil. 5.15 Farklı t_{EC} 'ler de Fe ve Al elektrotlar için fenol giderim verimleri

5.4. EC 'nun üzerine fenol konsantrasyonunun etkisi

EC 'nun üzerine fenol konsantrasyonunun etkisi Fe ve Al elektrotlar için sırası ile Tablo 5.5(a)- (c) ve 5.6(a)- (c) 'de incelenmiştir. Elektrolit konsantrasyonu $C_{NaCl} = 1250$ mS/cm alınmıştır. Ayrıca elde edilen sonuçlardan Fe ve Al elektrotlar için fenol giderim verimi üzerine konsantrasyonun etkisi ise Şekil 5.16(a) ve Şekil 5.16(b) 'de gösterilmiştir. Şekil 5.16(a) ve Şekil 5.17(b) 'den de görülebileceği gibi başlangıç fenol konsantrasyonu 20, 50, 80 mg/L değerleri arasında incelenmiş; Fe ve Al elektrotlar için konsantrasyon artışı ile fenol giderme veriminin azaldığı saptanmıştır. Şekillerden de görüleceği üzere akım yoğunluğu 40 A/m², elektrolit konsantrasyonu $C_{NaCl} = 1250$ mS/cm ve pH= 3 te 20 ppm, 50 ppm, 80 ppm olarak yapılan deneylerde 60 dakika sonunda sırası ile Fe elektrotlar için % 99,7 ; %96 ve %80 ; aynı şartlarda Al elektrotla yapılan deneylerde sırası ile % 95 , % 84 ve % 73 giderim verimleri elde edilmiştir.

Tablo 5.5(a). Fe elektrotlar ile EC üzerine konsantrasyonun etkisi ($C_o = 20$ mg/L)

EC süresi, t_{EC} (dak.)	10	20	30	40	50	60
Akım (A)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Voltaj (V)	12	12	12	12	12	12
Başlangıç pH	3	3	3	3	3	3
Akım yoğunluğu (A/m^2)	40	40	40	40	40	40
EC çıkış fenol konsantrasyonu (mg/L)	37	7	5,5	1,5	0,5	0,15
Yüzde fenol giderim, R_e (%)	26	86	89	97	99	99,7
Enerji tüketimi (kWh/m^3)	4,36	8,73	13,1	17,45	21,8	26,2
Enerji tüketimi ($kWh/$ giderilen kg fenol)	87,3	174,5	261,8	349,1	436,4	523,6
Çözünen anot miktarı (g/m^3)	-	-	-	-	-	1216
Çözünen katot miktarı (g/m^3)	-	-	-	-	-	93
Toplam çözünen elektrot (g/m^3)	-	-	-	-	-	1309
Toplam çözünen elektrot (kg/m^3)	-	-	-	-	-	1,31
Oluşan çamur miktarı (g)	-	-	-	-	-	0,401
Oluşan çamur miktarı (kg/m^3)	-	-	-	-	-	1,458
Elektrot maliyeti ($€/m^3$)	-	-	-	-	-	1,113
Enerji maliyeti ($€/m^3$)	0,314	0,628	0,943	1,257	1,571	1,885
Elektrot maliyeti ($€/giderilen$ kg fenol)	-	-	-	-	-	22,27
Enerji maliyeti ($€/giderilen$ kg fenol)	6,284	12,567	18,851	25,135	31,418	37,7
Toplam işletme maliyeti ($€/m^3$)	-	-	-	-	-	2,998
Toplam işletme maliyeti ($€/giderilen$ kg fenol)	-	-	-	-	-	59,96

Tablo 5.5(b). Fe elektrotlar ile EC üzerine konsantrasyonun etkisi ($C_o = 50$ mg/L)

EC süresi, t_{EC} (dak.)	10	20	30	40	50	60
Akım (A)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Voltaj (V)	12	12	12	12	12	12
Başlangıç pH	3	3	3	3	3	3
Akım yoğunluğu (A/m^2)	40	40	40	40	40	40
EC çıkış fenol konsantrasyonu (mg/L)	39,8	12,6	11,4	8,6	4	2
Yüzde fenol giderim, R_e (%)	20,4	74,8	77,2	82,8	92	96
Enerji tüketimi (kWh/m^3)	4,36	8,73	13,1	17,45	21,8	26,2
Enerji tüketimi ($kWh/$ giderilen kg fenol)	87,3	174,5	261,8	349,1	436,4	523,6
Çözünen anot miktarı (g/m^3)	-	-	-	-	-	1321
Çözünen katot miktarı (g/m^3)	-	-	-	-	-	110
Toplam çözünen elektrot (g/m^3)	-	-	-	-	-	1431
Toplam çözünen elektrot (kg/m^3)	-	-	-	-	-	1,431
Oluşan çamur miktarı (g)	-	-	-	-	-	0,435
Oluşan çamur miktarı (kg/m^3)	-	-	-	-	-	1,481
Elektrot maliyeti ($€/m^3$)	-	-	-	-	-	1,216
Enerji maliyeti ($€/m^3$)	0,314	0,628	0,943	1,257	1,571	1,885
Elektrot maliyeti ($€/giderilen$ kg fenol)	-	-	-	-	-	24,32
Enerji maliyeti ($€/giderilen$ kg fenol)	6,284	12,567	18,851	25,135	31,418	37,7
Toplam işletme maliyeti ($€/m^3$)	-	-	-	-	-	3,101
Toplam işletme maliyeti ($€/giderilen$ kg fenol)	-	-	-	-	-	62,02

Tablo 5.5(c). Fe elektrotlar ile EC üzerine konsantrasyonun etkisi ($C_o = 80$ mg/L)

EC süresi, t_{EC} (dak.)	10	20	30	40	50	60
Akım (A)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Voltaj (V)	12	12	12	12	12	12
Başlangıç pH	3	3	3	3	3	3
Akım yoğunluğu (A/m^2)	40	40	40	40	40	40
EC çıkış fenol konsantrasyonu (mg/L)	43,5	25,5	15,5	12	8,5	7,5
Yüzde fenol giderim, R_e (%)	13	49	69	76	83	85
Enerji tüketimi (kWh/m^3)	4,36	8,73	13,1	17,45	21,8	26,2
Enerji tüketimi ($kWh/$ giderilen kg fenol)	87,3	174,5	261,8	349,1	436,4	523,6
Çözünen anot miktarı (g/m^3)	-	-	-	-	-	1445
Çözünen katot miktarı (g/m^3)	-	-	-	-	-	123
Toplam çözünen elektrot (g/m^3)	-	-	-	-	-	1568
Toplam çözünen elektrot (kg/m^3)	-	-	-	-	-	1,568
Oluşan çamur miktarı (g)	-	-	-	-	-	0,468
Oluşan çamur miktarı (kg/m^3)	-	-	-	-	-	1,702
Elektrot maliyeti ($€/m^3$)	-	-	-	-	-	1,333
Enerji maliyeti ($€/m^3$)	0,314	0,628	0,943	1,257	1,571	1,885
Elektrot maliyeti ($€/giderilen$ kg fenol)	-	-	-	-	-	26,67
Enerji maliyeti ($€/giderilen$ kg fenol)	6,284	12,567	18,851	25,135	31,418	37,7
Toplam işletme maliyeti ($€/m^3$)	-	-	-	-	-	3,218
Toplam işletme maliyeti ($€/giderilen$ kg fenol)	-	-	-	-	-	64,36

Tablo 5.6(a). Al elektrotlar ile EC üzerine konsantrasyonun etkisi ($C_o = 20$ mg/L)

EC süresi, t_{EC} (dak.)	10	20	30	40	50	60
Akım (A)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Voltaj (V)	12	12	12	12	12	12
Başlangıç pH	3	3	3	3	3	3
Akım yoğunluğu (A/m^2)	40	40	40	40	40	40
EC çıkış fenol konsantrasyonu (mg/L)	30	12	10	6,5	4,5	2,5
Yüzde fenol giderim, R_e (%)	40	76	80	87	91	95
Enerji tüketimi (kWh/m^3)	4,36	8,73	13,1	17,45	21,8	26,2
Enerji tüketimi ($kWh/$ giderilen kg fenol)	87,3	174,5	261,8	349,1	436,4	523,6
Çözünen anot miktarı (g/m^3)	-	-	-	-	-	1573
Çözünen katot miktarı (g/m^3)	-	-	-	-	-	124
Toplam çözünen elektrot (g/m^3)	-	-	-	-	-	1697
Toplam çözünen elektrot (kg/m^3)	-	-	-	-	-	1,697
Oluşan çamur miktarı (g)	-	-	-	-	-	0,326
Oluşan çamur miktarı (kg/m^3)	-	-	-	-	-	1,185
Elektrot maliyeti ($€/m^3$)	-	-	-	-	-	2,03
Enerji maliyeti ($€/m^3$)	0,314	0,628	0,943	1,257	1,571	1,885
Elektrot maliyeti ($€/giderilen$ kg fenol)	-	-	-	-	-	40,728
Enerji maliyeti ($€/giderilen$ kg fenol)	6,284	12,567	18,851	25,135	31,418	37,70
Toplam işletme maliyeti ($€/m^3$)	-	-	-	-	-	3,915
Toplam işletme maliyeti ($€/giderilen$ kg fenol)	-	-	-	-	-	78,3

Tablo 5.6(b). Al elektrotlar ile EC üzerine konsantrasyonun etkisi ($C_o = 50$ mg/L)

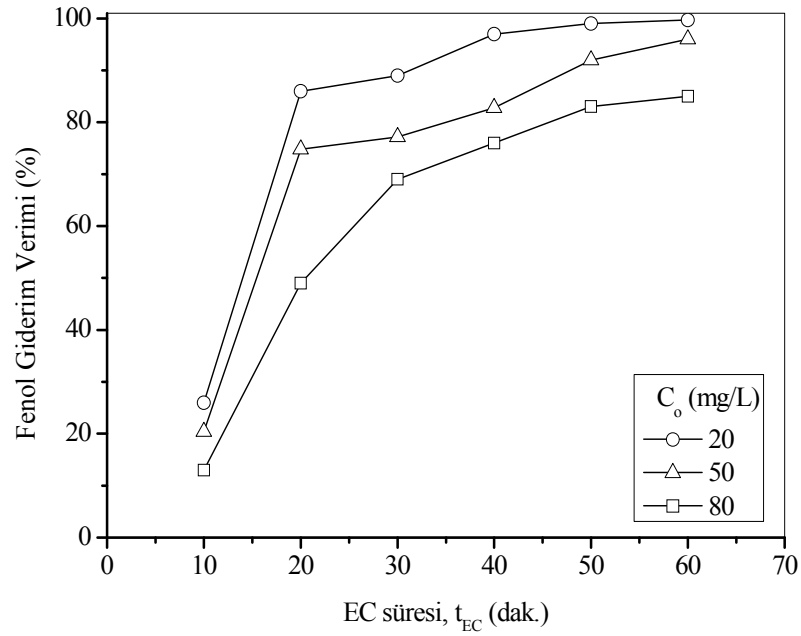
EC süresi, t_{EC} (dak.)	10	20	30	40	50	60
Akım (A)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Voltaj (V)	12	12	12	12	12	12
Başlangıç pH	3	3	3	3	3	3
Akım yoğunluğu (A/m^2)	40	40	40	40	40	40
EC çıkış fenol konsantrasyonu (mg/L)	33,3	15,4	13	10,5	9	8
Yüzde fenol giderim, R_e (%)	33,4	69,2	74	79	82	84
Enerji tüketimi (kWh/m^3)	4,36	8,73	13,1	17,45	21,8	26,2
Enerji tüketimi ($kWh/$ giderilen kg fenol)	87,3	174,5	261,8	349,1	436,4	523,6
Çözünen anot miktarı (g/m^3)	-	-	-	-	-	1448
Çözünen katot miktarı (g/m^3)	-	-	-	-	-	104
Toplam çözünen elektrot (g/m^3)	-	-	-	-	-	1552
Toplam çözünen elektrot (kg/m^3)	-	-	-	-	-	1,452
Oluşan çamur miktarı (g)	-	-	-	-	-	0,378
Oluşan çamur miktarı (kg/m^3)	-	-	-	-	-	1,431
Elektrot maliyeti ($€/m^3$)	-	-	-	-	-	1,862
Enerji maliyeti ($€/m^3$)	0,314	0,628	0,943	1,257	1,571	1,885
Elektrot maliyeti ($€/giderilen$ kg fenol)	-	-	-	-	-	37,24
Enerji maliyeti ($€/giderilen$ kg fenol)	6,284	12,567	18,851	25,135	31,418	37,70
Toplam işletme maliyeti ($€/m^3$)	-	-	-	-	-	3,747
Toplam işletme maliyeti ($€/giderilen$ kg fenol)	-	-	-	-	-	74,94

Tablo 5.6(c). Al elektrotlar ile EC üzerine konsantrasyonun etkisi ($C_o = 80$ mg/L)

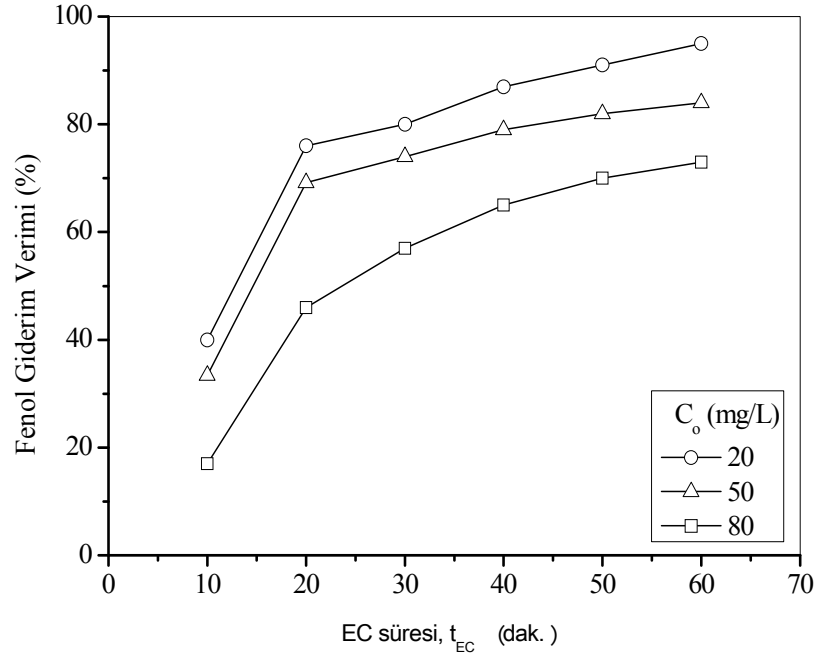
EC süresi, t_{EC} (dak.)	10	20	30	40	50	60
Akım (A)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Voltaj (V)	12	12	12	12	12	12
Başlangıç pH	3	3	3	3	3	3
Akım yoğunluğu (A/m^2)	40	40	40	40	40	40
EC çıkış fenol konsantrasyonu (mg/L)	41,5	27	23,5	17,5	15	13,5
Yüzde fenol giderim, R_e (%)	17	46	57	65	70	73
Enerji tüketimi (kWh/m^3)	4,36	8,73	13,1	17,45	21,8	26,2
Enerji tüketimi ($kWh/$ giderilen kg fenol)	87,3	174,5	261,8	349,1	436,4	523,6
Çözünen anot miktarı (g/m^3)	-	-	-	-	-	1419
Çözünen katot miktarı (g/m^3)	-	-	-	-	-	95
Toplam çözünen elektrot (g/m^3)	-	-	-	-	-	1514
Toplam çözünen elektrot (kg/m^3)	-	-	-	-	-	1,514
Oluşan çamur miktarı (g)	-	-	-	-	-	0,319
Oluşan çamur miktarı (kg/m^3)	-	-	-	-	-	1,159
Elektrot maliyeti ($€/m^3$)	-	-	-	-	-	1,817
Enerji maliyeti ($€/m^3$)	0,314	0,628	0,943	1,257	1,571	1,885
Elektrot maliyeti ($€/giderilen$ kg fenol)	-	-	-	-	-	36,34
Enerji maliyeti ($€/giderilen$ kg fenol)	6,284	12,567	18,851	25,135	31,418	37,70
Toplam işletme maliyeti ($€/m^3$)	-	-	-	-	-	3,702
Toplam işletme maliyeti ($€/giderilen$ kg fenol)	-	-	-	-	-	74,04

Konsantrasyon arttıkça fenolün giderim verimi Al ve Fe elektrotlar için şekil 5.16(a) ve 5.16(b) grafiklerinde gösterildiği gibi düşmektedir. EC prosesinde en önemli giderim verimini etkileyecek olan metalik hidroksit floklar ve bu flokların adsorplama kapasitesinin yüksek konsantrasyonlarda sınırlı olmasıdır. Deney şartları pH 3 ve akım yoğunluğu olarak (40 A/m^2), $C_{\text{NaCl}} = 1250 \text{ mS/cm}$ şeklindedir.

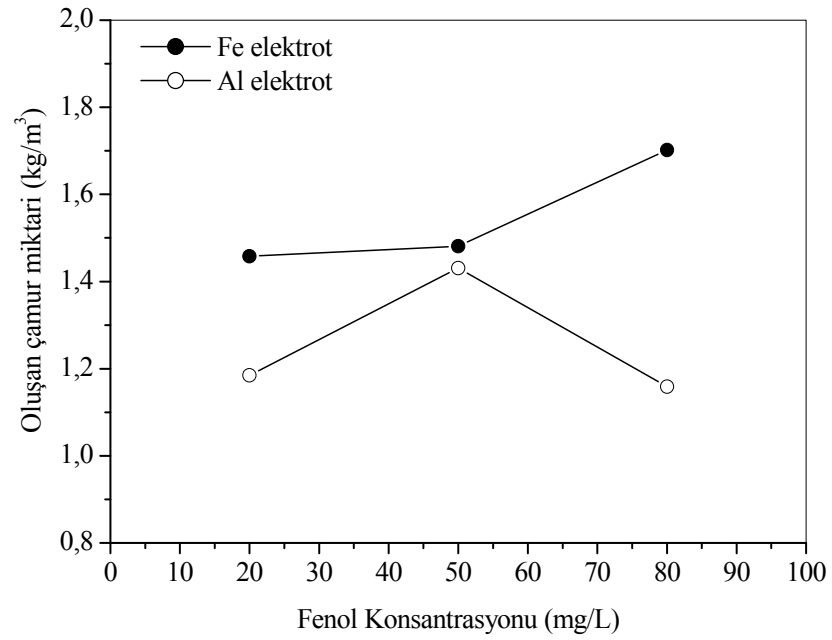
Toplam elektrik enerjisi tüketimi ve enerji maliyeti her konsantrasyon için aynıdır. Bunun nedeni deneyde sabit akım ve voltaj uygulanmış olup her konsantrasyon deneyi grubu için aynı değerde sabit kalınmıştır. İşletme maliyetinin her deney için farklı hesaplanmasının nedeni ise tüketilen toplam elektrot miktarının maliyet üzerine olan etkisinden kaynaklanmaktadır.



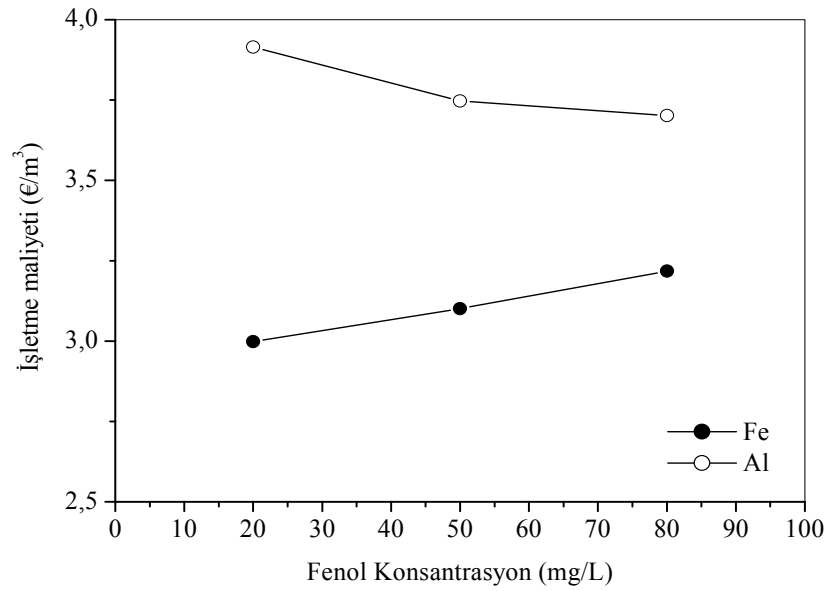
Şekil.5.16(a) Fe elektrot için fenol giderim verimi üzerine konsantrasyonun etkisi



Şekil 5.16(b) Al elektrot için fenol giderim verimi üzerine konsantrasyonun etkisi



Şekil 5.17. Fe ve Al elektrotlar için konsantrasyona göre oluşan çamur miktarı



Şekil 5.18. Fe ve Al elektrotlar için konsantrasyona göre toplam işletme maliyeti

Yapılan deneyler sonucu Fe elektrotlar için işletme maliyetinin konsantrasyo arttıkça arttığı, aynı konsantrasyonlarda ise Al elektrotlar kullanıldığında azaldığı gözlenmiş ve bu değerler Şekil 5.18 de gösterilmiştir. Toplam işletme maliyeti başlangıç fenol konsantrasyonu 20,50,80 ppm değerleri arasında; 40 A/m², elektrolit konsantrasyonu $C_{NaCl} = 1250$ mS/cm ve pH= 3 te ; Fe elektrotlar için 2,99 €/m³ ile 3,21 €/m³ arasında ve Al elektrotlar için 3,91 €/m³ ile 3,7 €/m³ arasındadır.

5.5. EC ‘nun üzerine elektrolit konsantrasyonun etkisi

Arıtmada çözeltinin iletkenliği elektrokimyasal prosesler için önemli bir faktördür. Çünkü böyle prosesler elektrot yüzeyinden çözeltiye ve çözelti içinde heterojen iyon transfer reaksiyonlarına dayanmaktadır (Ögütveren , 1992(a)). Elektrolit konsantrasyonu artmasıyla atıksu iletkenliğinin değişimi EC prosesinde enerji tüketimini etkileyecektir. EC prosesinin voltajı ve enerji tüketimi iletkenlik ile değişir. Atıksu iletkenliği (mS/cm veya μ S/cm) arttıkça EC prosesinde elektrotlar

arası potansiyel (V) ve enerji tüketimi azalır. EC prosesinde atıksuyun iletkenliği belli bir değerde ohmic direnci sınırlamak için yeterli olması gerekir.

NaCl ilavesi uygun bir seviyede atıksuyun elektiriksel iletkenliğini artırmak için gereklidir. Enerji tüketimi hücre voltajı ile doğru orantılı ve sıvı dirençliliği ile artar. Makul fiyatı, orta seviyede düşük toksisitesinden NaCl kullanılır ve klor türleri tükenen anot yüzeylerinde inhibisyon olayını önler (Calvo *et al.*, 2003; Donini *et al.*, 1994). Yüksek yağ içeriğine sahip atıksuyun (55000 mg/L KOI, 12000 mg/L SS ve pH 6.7) EC ile arıtımında 0.015 mol/L (0.9 g/L) kullanılması durumunda KOI ve SS giderim verimi %43.7 ve %31.6 iken 0.045 mol/L (2.7 g/L) NaCl konsantrasyonunda ise KOI ve SS giderim verimi %32.3 ve %23.8 olarak saptanmıştır (Calvo *et al.*, 2003). Fakat fazla NaCl konsantrasyonu proses verimini düşürebilir. NaCl konsantrasyonunun aşırı miktarda olması elektrotların aşırı tüketimine ve yüzeylerinde çukurluklar şeklinde düzensiz çözünmelerine neden olur. 3 g/L üzerinde NaCl konsantrasyonlarında Al çözünme akım verimi %150 ‘den daha fazladır. Bu klorür konsantrasyonu tekrardan kullanılacak sulardaki kabul edilebilir maksimum konsantrasyonu aşacaktır (Calvo *et al.*, 2003).

Fenol içeren atıksuların Fe elektrotlar ile EC ‘nu üzerine elektrolit (NaCl) konsantrasyonun etkisi etkisi başlangıç pH 3.0, fenol konsantrasyonu 50 mg/L, NaCl konsantrasyonları sırası ile 500 mS, 800 mS, 1200 mS, 1500 mS ve $AY = 40 \text{ A/m}^2$ ‘de değerlendirilmiş olup, elde edilen sonuçlar Tablo 5.7(a-d)’de verilmiştir. Şekil 5.19 ve 5.20 den de görüleceği üzere fenol giderim verimi ve konsantrasyonu iletkenlik azaldıkça artmıştır. Bununla beraber potansiyel fark voltaj cinsinden zamanla artma göstermiştir. Şekil 5.21 ve 5.22 de ise enerji tüketimleri ve maliyetleri hesaplanmıştır. İşletme süresi 60 dakika sonunda giderim verimleri her iletkenlik değeri için sırası ile; %99.8, %98, %96, %91,8 olarak gerçekleşirken enerji tüketimleri sırası ile 33,6; 29.45; 26.16; 20.94 kWh/m³ olarak gerçekleşmiştir.

Tablo 5.7(a).Fe elektrotlar ile EC üzerine NaCl konsantrasyonunun etkisi (500 mS)

EC süresi, t_{EC} (dak.)	10	20	30	40	50	60
Akım (A)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Voltaj (V)	13,3	14,8	15,1	15,2	15,2	15,4
Başlangıç pH	3	3	3	3	3	3
Akım yoğunluğu (A/m ²)	40	40	40	40	40	40
EC çıkış fenol konsantrasyonu (mg/L)	31,2	6,5	4	3,2	1,2	0,1
Yüzde fenol giderim, R_e (%)	37,6	87	92	93,6	97,6	99,8
Enerji tüketimi (kWh/m ³)	4,84	10,77	16,47	22,11	27,64	33,6
Enerji tüketimi (kWh/ giderilen kg fenol)	96,72	215,3	329,6	442,2	552,7	672,0
Çözünen anot miktarı (g /m ³)	-	-	-	-	-	1446
Çözünen katot miktarı (g/ m ³)	-	-	-	-	-	120
Toplam çözünen elektrot (g/ m ³)	-	-	-	-	-	1566
Toplam çözünen elektrot (kg/ m ³)	-	-	-	-	-	1,566
Oluşan çamur miktarı (g)	-	-	-	-	-	0,475
Oluşan çamur miktarı (kg/m ³)	-	-	-	-	-	1,727
Elektrot maliyeti (€/ m ³)	-	-	-	-	-	1,33
Enerji maliyeti (€/m ³)	0,348	0,775	1,186	1,592	1,990	2,419
Elektrot maliyeti (€/giderilen kg fenol)	-	-	-	-	-	26,6
Enerji maliyeti (€/giderilen kg fenol)	6,96	15,5	23,72	31,84	39,80	48,38
Toplam işletme maliyeti (€/m ³)	-	-	-	-	-	3,75
Toplam işletme maliyeti (€/giderilen kg fenol)	-	-	-	-	-	74,98

Tablo 5.7(b).Fe elektrotlar ile EC üzerine NaCl konsantrasyonunun etkisi (800 mS)

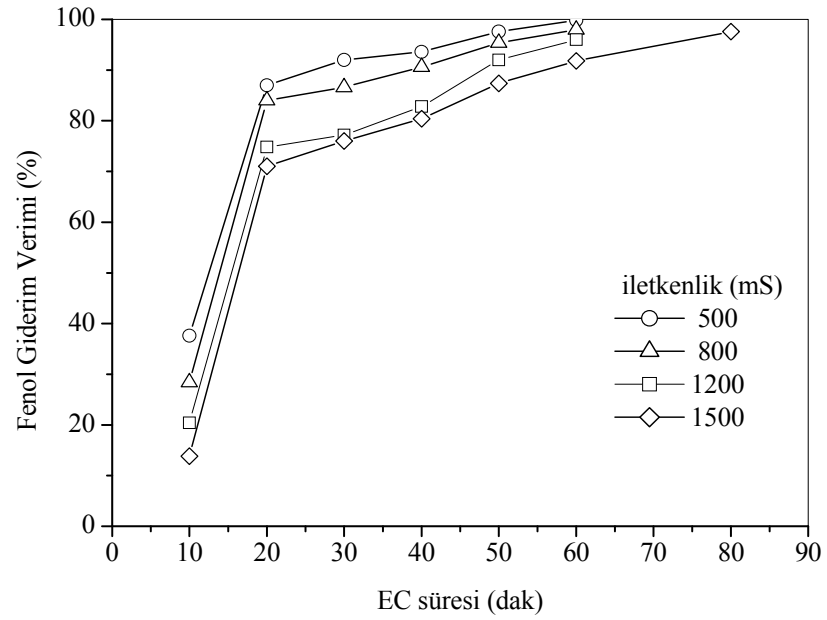
EC süresi, t_{EC} (dak.)	10	20	30	40	50	60
Akım (A)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Voltaj (V)	12,3	12,9	13,1	13,2	13,4	13,8
Başlangıç pH	3	3	3	3	3	3
Akım yoğunluğu (A/m ²)	40	40	40	40	40	40
EC çıkış fenol konsantrasyonu (mg/L)	35,8	8	6,7	4,6	2,3	1
Yüzde fenol giderim, R_e (%)	28,4	84	86,6	90,8	95,4	98
Enerji tüketimi (kWh/m ³)	4,473	9,382	14,291	19,20	24,36	29,45
Enerji tüketimi (kWh/ giderilen kg fenol)	89,455	187,6	285,8	384,0	487,3	589,1
Çözünen anot miktarı (g /m ³)	-	-	-	-	-	1421
Çözünen katot miktarı (g/ m ³)	-	-	-	-	-	108
Toplam çözünen elektrot (g/ m ³)	-	-	-	-	-	1529
Toplam çözünen elektrot (kg/ m ³)	-	-	-	-	-	1,529
Oluşan çamur miktarı (g)	-	-	-	-	-	0,445
Oluşan çamur miktarı (kg/m ³)	-	-	-	-	-	1,618
Elektrot maliyeti (€/ m ³)	-	-	-	-	-	1,30
Enerji maliyeti (€/m ³)	0,322	0,675	1,029	1,382	1,754	2,121
Elektrot maliyeti (€/giderilen kg fenol)	-	-	-	-	-	26
Enerji maliyeti (€/giderilen kg fenol)	6,441	13,51	20,57	27,65	35,08	42,41
Toplam işletme maliyeti (€/m ³)	-	-	-	-	-	3,42
Toplam işletme maliyeti (€/giderilen kg fenol)	-	-	-	-	-	68,41

Tablo 5.7(c).Fe elektrotlar ile EC üzerine NaCl konsantrasyonun etkisi (1200 mS)

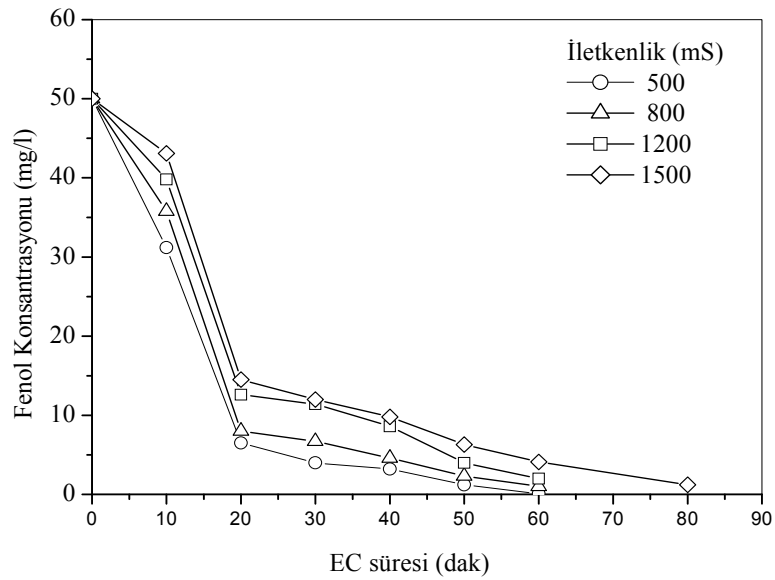
EC süresi, t_{EC} (dak.)	10	20	30	40	50	60
Akım (A)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Voltaj (V)	12	12	12	12	12	12
Başlangıç pH	3	3	3,2	3	3	3
Akım yoğunluğu (A/m ²)	50	50	50	50	50	50
EC çıkış fenol konsantrasyonu (mg/L)	39,8	12,6	11,4	8,6	4	2
Yüzde fenol giderim, R_e (%)	20,4	74,8	77,2	82,8	92	96
Enerji tüketimi (kWh/m ³)	4,36	8,72	13,1	17,45	21,82	26,18
Enerji tüketimi (kWh/ giderilen kg fenol)	87,27	174,5	261,8	349,1	436,4	523,6
Çözünen anot miktarı (g /m ³)	816	930,8	1059	1144	1296	1321
Çözünen katot miktarı (g/ m ³)	78,8	89,5	90,3	76	99	110
Toplam çözünen elektrot (g/ m ³)	894,8	1020	1149	1220	1395	1431
Toplam çözünen elektrot (kg/ m ³)	0,894	1,020	1,149	1,22	1,395	1,431
Oluşan çamur miktarı (g)	0,235	0,365	0,349	0,378	0,412	0,435
Oluşan çamur miktarı (kg/m ³)	0,654	1,129	1,168	1,274	1,398	1,481
Elektrot maliyeti (€/ m ³)	0,760	0,867	0,977	1,037	1,186	1,216
Enerji maliyeti (€/m ³)	0,314	0,628	0,943	1,257	1,571	1,885
Elektrot maliyeti (€/giderilen kg fenol)	15,19	1734	19,53	20,74	23,71	24,32
Enerji maliyeti (€/giderilen kg fenol)	6,284	12,57	18,85	25,13	31,42	37,7
Toplam işletme maliyeti (€/m ³)	1,074	1,495	1,71	2,294	2,757	3,101
Toplam işletme maliyeti (€/giderilen kg fenol)	21,47	29,91	38,38	45,87	55,13	62,02

Tablo 5.7(d).Fe elektrotlar ile EC üzerine NaCl konsantrasyonun etkisi (1500 mS)

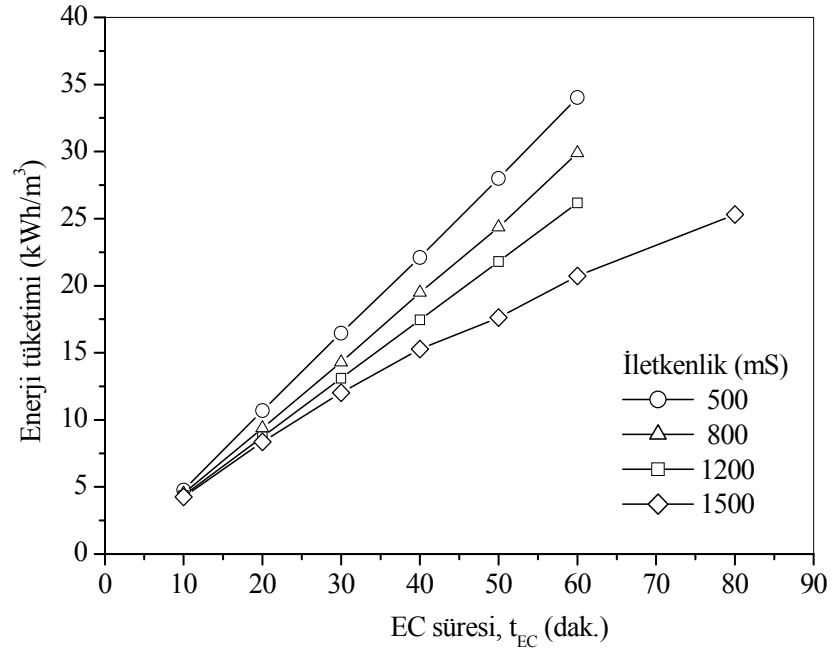
EC süresi, t_{EC} (dak.)	10	20	30	40	50	60	80
Akım (A)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Voltaj (V)	11,8	11,6	11,1	10,7	9,8	9,6	8,3
Başlangıç pH	3	3	3	3	3	3	3
Akım yoğunluğu (A/m ²)	40	40	40	40	40	40	40
EC çıkış fenol konsantrasyonu (mg/L)	43,1	14,5	12	9,8	6,3	4,1	1,2
Yüzde fenol giderim, R_e (%)	13,8	71	76	80,4	87,4	91,8	97,6
Enerji tüketimi (kWh/m ³)	4,291	8,291	12,12	15,56	17,82	20,94	24,145
Enerji tüketimi (kWh/ giderilen kg fenol)	85,82	165,8	242,2	311,3	356,36	418,9	482,91
Çözünen anot miktarı (g /m ³)	-	-	-	-	-	-	1521
Çözünen katot miktarı (g/ m ³)	-	-	-	-	-	-	131
Toplam çözünen elektrot (g/ m ³)	-	-	-	-	-	-	1652
Toplam çözünen elektrot (kg/ m ³)	-	-	-	-	-	-	1,652
Oluşan çamur miktarı (g)	-	-	-	-	-	-	0,467
Oluşan çamur miktarı (kg/m ³)	-	-	-	-	-	-	1,698
Elektrot maliyeti (€/ m ³)	-	-	-	-	-	-	1,40
Enerji maliyeti (€/m ³)	0,309	0,597	0,872	1,121	1,283	1,508	1,738
Elektrot maliyeti (€/giderilen kg fenol)	-	-	-	-	-	-	28,08
Enerji maliyeti (€/giderilen kg fenol)	6,179	11,94	17,44	22,41	25,66	30,16	34,769
Toplam işletme maliyeti (€/m ³)	-	-	-	-	-	-	3,138
Toplam işletme maliyeti (€/giderilen kg fenol)	-	-	-	-	-	-	62,85



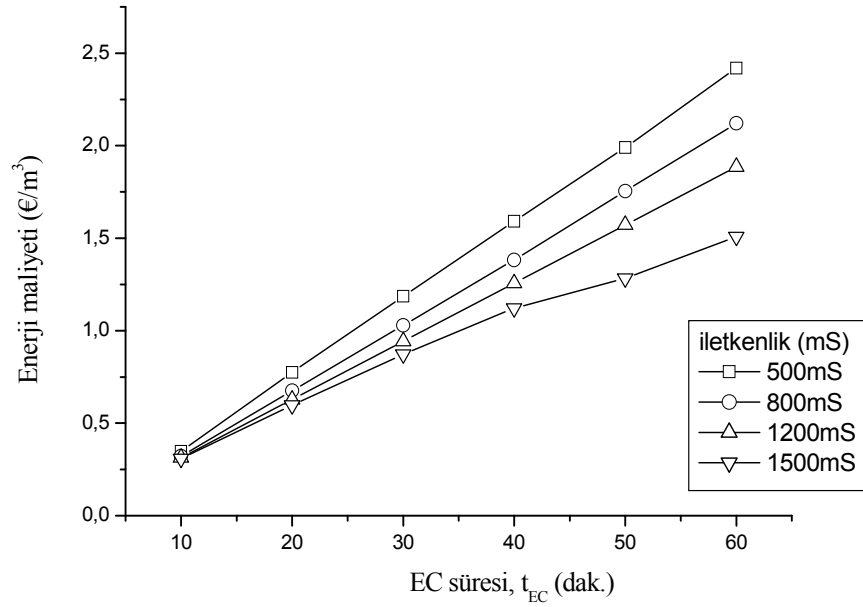
Şekil.5.19. Fe elektrot ile fenol giderim verimi üzerine elektrolit (NaCl) konsantrasyonunun etkisi



Şekil.5.20. Fe elektrot ile fenol konsantrasyonu üzerine elektrolit (NaCl) konsantrasyonunun etkisi



Şekil.5.21.Fe elektrot ile enerji tüketimi üzerine (NaCl) konsantrasyonunun etkisi



Şekil.5.22.Fe elektrot ile enerji maliyeti üzerine elektrolit (NaCl) konsantrasyonunun etkisi

Fenol içeren atıksuların Al elektrotlar ile EC 'nu üzerine elektrolit (NaCl) konsantrasyonunun etkisi etkisi başlangıç pH 3.0, fenol konsantrasyonu 50 mg/L, NaCl konsantrasyonları sırası ile 500 mS, 800 mS, 1200mS, 1500 mS ve $AY = 40 \text{ A/m}^2$ 'de değerlendirilmiş olup, elde edilen sonuçlar Tablo 5.8(a-d) 'de verilmiştir. Şekil 5.23 ve 5.24 'den de görüleceği üzere fenol giderim verimi ve konsantrasyonu iletkenlik azaldıkça artmıştır. Bununla beraber potansiyel fark voltaj cinsinden zamanla artma göstermiştir. Şekil 5.25 ve 5.26 'de ise enerji tüketimleri ve maliyetleri hesaplanmıştır. İşletme süresi 60 dakika sonunda giderim verimleri her iletkenlik değeri için sırası ile; %93.6, %92, %84, %78.6 olarak gerçekleşirken enerji tüketimleri sırası ile 34,03; 29.89; 26,18; 20.72 kWh/m³ olarak gerçekleşmiştir.

Tablo 5.8(a).Al elektrotlar ile EC üzerine NaCl konsantrasyonunun etkisi (500 mS)

EC süresi, t_{EC} (dak.)	10	20	30	40	50	60
Akım (A)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Voltaj (V)	13,1	14,7	15,1	15,2	15,4	15,6
Başlangıç pH	3	3	3	3	3	3
Akım yoğunluğu (A/m^2)	40	40	40	40	40	40
EC çıkış fenol konsantrasyonu (mg/L)	37,3	10,2	8,4	6,2	5,4	3,2
Yüzde fenol giderim, R_e (%)	25,4	79,6	83,2	87,6	89,2	93,6
Enerji tüketimi (kWh/m^3)	4,764	10,69	16,47	22,11	28,0	34,036
Enerji tüketimi ($\text{kWh/ giderilen kg fenol}$)	95,27	213,8	329,4	4422	560,0	680,73
Çözünen anot miktarı (g/m^3)	-	-	-	-	-	1698
Çözünen katot miktarı (g/m^3)	-	-	-	-	-	144
Toplam çözünen elektrot (g/m^3)	-	-	-	-	-	1842
Toplam çözünen elektrot (kg/m^3)	-	-	-	-	-	1,842
Oluşan çamur miktarı (g)	-	-	-	-	-	0.591
Oluşan çamur miktarı (kg/m^3)	-	-	-	-	-	2,148
Elektrot maliyeti (€/m^3)	-	-	-	-	-	2,21
Enerji maliyeti (€/m^3)	0,343	0,770	1,186	1,592	2,016	2,451
Elektrot maliyeti ($\text{€/giderilen kg fenol}$)	-	-	-	-	-	44,21
Enerji maliyeti ($\text{€/giderilen kg fenol}$)	6,860	15,39	23,72	31,83	40,32	49,01
Toplam işletme maliyeti (€/m^3)	-	-	-	-	-	4,66
Toplam işletme maliyeti ($\text{€/giderilen kg fenol}$)	-	-	-	-	-	93,22

Tablo 5.8(b).Al elektrotlar ile EC üzerine NaCl konsantrasyonun etkisi (800 mS)

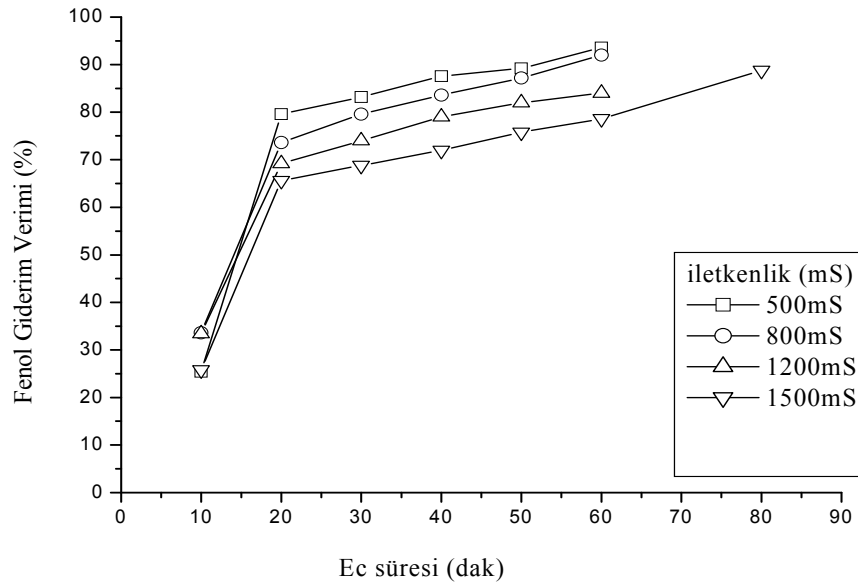
EC süresi, t_{EC} (dak.)	10	20	30	40	50	60
Akım (A)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Voltaj (V)	12,4	12,9	13,1	13,4	13,4	13,7
Başlangıç pH	3	3	3	3	3	3
Akım yoğunluğu (A/m ²)	40	40	40	40	40	40
EC çıkış fenol konsantrasyonu (mg/L)	33,2	13,2	10,2	8,2	6,4	4
Yüzde fenol giderim, R_e (%)	33,6	73,6	79,6	83,6	87,2	92
Enerji tüketimi (kWh/m ³)	4,509	9,382	14,291	19,491	24,364	29,891
Enerji tüketimi (kWh/ giderilen kg fenol)	90,182	187,64	285,82	389,82	487,27	597,82
Çözünen anot miktarı (g /m ³)	-	-	-	-	-	1678
Çözünen katot miktarı (g/ m ³)	-	-	-	-	-	134
Toplam çözünen elektrot (g/ m ³)	-	-	-	-	-	1812
Toplam çözünen elektrot (kg/ m ³)	-	-	-	-	-	1,812
Oluşan çamur miktarı (g)	-	-	-	-	-	0,561
Oluşan çamur miktarı (kg/m ³)	-	-	-	-	-	2,039
Elektrot maliyeti (€/ m ³)	-	-	-	-	-	1,54
Enerji maliyeti (€/m ³)	0,325	0,675	1,03	1,403	1,754	2,152
Elektrot maliyeti (€/giderilen kg fenol)	-	-	-	-	-	30,80
Enerji maliyeti (€/giderilen kg fenol)	6,493	13,510	20,579	28,067	35,084	43,043
Toplam işletme maliyeti (€/m ³)	-	-	-	-	-	3,692
Toplam işletme maliyeti (€/giderilen kg fenol)	-	-	-	-	-	73,84

Tablo 5.8(c).Al elektrotlar ile EC üzerine NaCl konsantrasyonun etkisi(1200 mS)

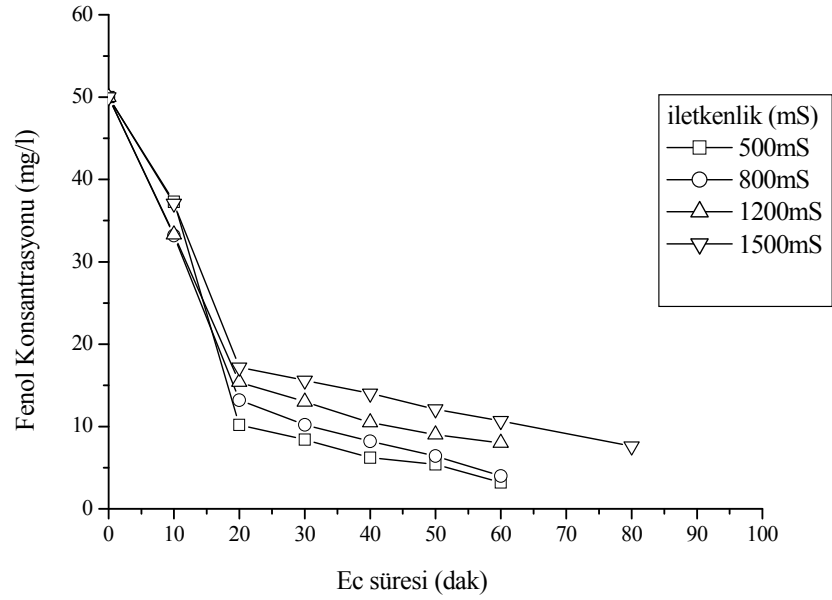
EC süresi, t_{EC} (dak.)	10	20	30	40	50	60
Akım (A)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Voltaj (V)	12	12	12	12	12	12
Başlangıç pH	3	3	3	3	3	3
Akım yoğunluğu (A/m ²)	40	40	40	40	40	40
EC çıkış fenol konsantrasyonu (mg/L)	33,3	15,4	13	10,5	9	8
Yüzde fenol giderim, R_e (%)	33,4	69,2	74	79	82	84
Enerji tüketimi (kWh/m ³)	4,364	8,727	13,09	17,45	21,81	26,18
Enerji tüketimi (kWh/ giderilen kg fenol)	87,27	174,5	261,8	349,1	436,4	523,6
Çözünen anot miktarı (g /m ³)	670	1026	981	1046	1234	1448
Çözünen katot miktarı (g/ m ³)	39	78,0	86	87	92	104
Toplam çözünen elektrot (g/ m ³)	709	1104	1067	1133	1326	1552
Toplam çözünen elektrot (kg/ m ³)	0,709	1,104	1,181	1,252	1,321	1,452
Oluşan çamur miktarı (g)	0,278	0,389	0,369	0,411	0,329	0,378
Oluşan çamur miktarı (kg/m ³)	0,751	1,217	1,341	1,375	1,391	1,431
Elektrot maliyeti (€/ m ³)	0,851	1,325	1,280	1,360	1,591	1,862
Enerji maliyeti (€/m ³)	0,314	0,628	0,943	1,225	1,571	1,885
Elektrot maliyeti (€/giderilen kg fenol)	17,01	26,49	25,60	27,19	31,82	37,24
Enerji maliyeti (€/giderilen kg fenol)	6,284	12,56	18,85	25,14	31,42	37,70
Toplam işletme maliyeti (€/m ³)	1,165	1,953	2,223	2,585	3,162	3,747
Toplam işletme maliyeti (€/giderilen kg fenol)	23,29	39,05	44,45	52,33	63,24	74,94

Tablo 5.8(d).Al elektrotlar ile EC üzerine NaCl konsantrasyonunun etkisi (1500 ms)

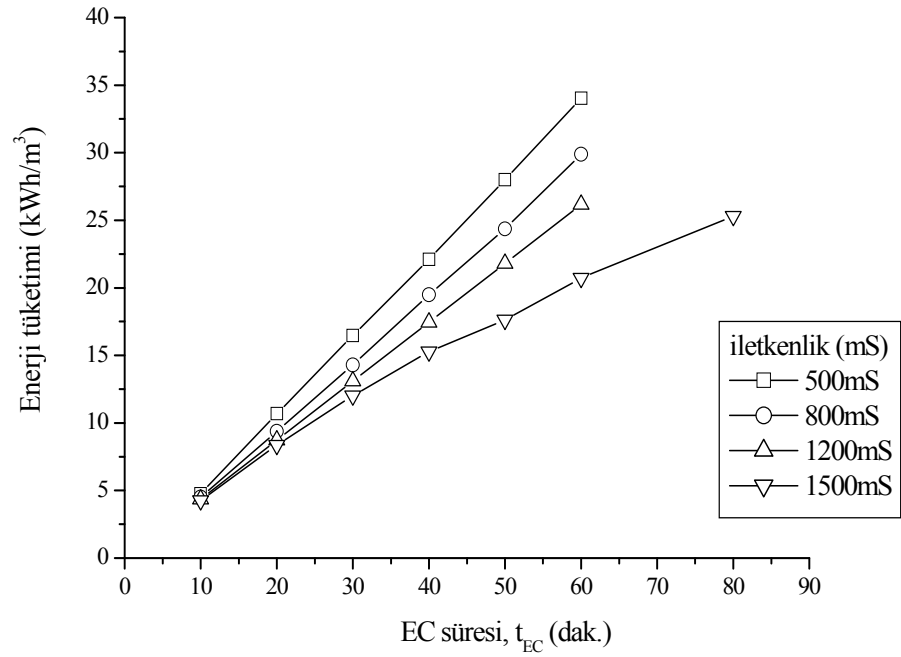
EC süresi, t_{EC} (dak.)	10	20	30	40	50	60	80
Akım (A)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Voltaj (V)	11,7	11,5	11,0	10,5	9,7	9,5	8,7
Başlangıç pH	3	3	3	3	3	3	3
Akım yoğunluğu (A/m^2)	40	40	40	40	40	40	40
EC çıkış fenol konsantrasyonu (mg/L)	37,1	17,2	15,6	14	12,1	10,7	5,6
Yüzde fenol giderim, R_e (%)	25,8	65,6	68,8	72	75,8	78,6	88,8
Enerji tüketimi (kWh/m^3)	4,255	8,364	12,0	15,27	17,63	20,72	25,309
Enerji tüketimi ($kWh/$ giderilen kg fenol)	85,09	167,27	240,0	305,45	352,72	414,54	506,18
Çözünen anot miktarı (g/m^3)	-	-	-	-	-	-	1470
Çözünen katot miktarı (g/m^3)	-	-	-	-	-	-	104
Toplam çözünen elektrot (g/m^3)	-	-	-	-	-	-	1574
Toplam çözünen elektrot (kg/m^3)	-	-	-	-	-	-	1,574
Oluşan çamur miktarı (g)	-	-	-	-	-	-	0,408
Oluşan çamur miktarı (kg/m^3)	-	-	-	-	-	-	1,483
Elektrot maliyeti ($€/m^3$)	-	-	-	-	-	-	1,89
Enerji maliyeti ($€/m^3$)	0,306	0,602	0,864	1,100	1,270	1,492	1,822
Elektrot maliyeti ($€/giderilen$ kg fenol)	-	-	-	-	-	-	37,8
Enerji maliyeti ($€/giderilen$ kg fenol)	6,127	12,044	17,280	21,99	25,39	29,85	36,445
Toplam işletme maliyeti ($€/m^3$)	-	-	-	-	-	-	3,712
Toplam işletme maliyeti ($€/giderilen$ kg fenol)	-	-	-	-	-	-	74,24



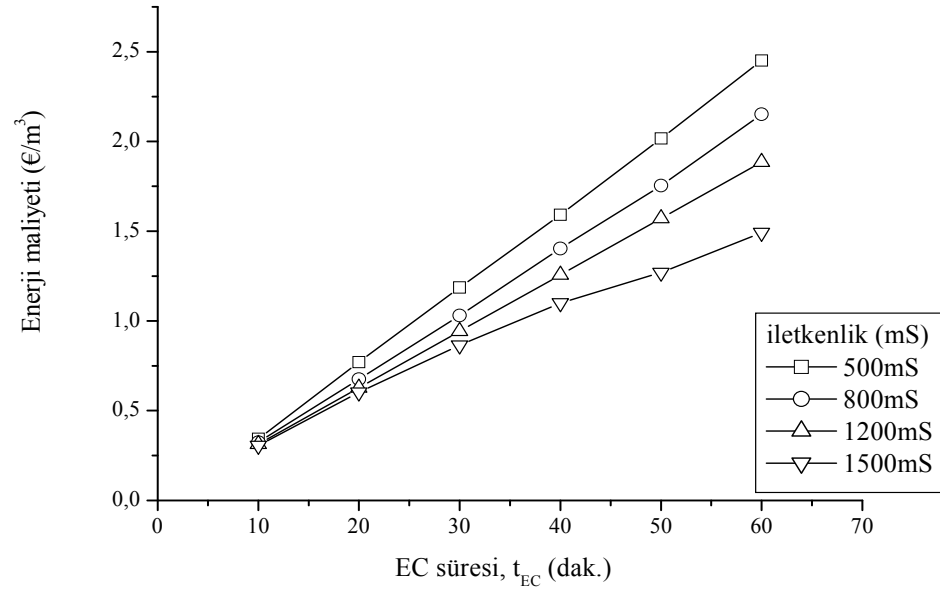
Şekil.5.23. Al elektrot ile fenol giderim verimi üzerine elektrolit (NaCl) konsantrasyonunun etkisi



Şekil.5.24. Al elektrot ile fenol konsantrasyonu üzerine elektrolit (NaCl) konsantrasyonunun etkisi



Şekil.5.25. Al elektrot ile enerji tüketimi üzerine elektrolit (NaCl) konsantrasyonunun etkisi



Şekil.5.26.Al elektrot ile enerji maliyeti üzerine elektrolit (NaCl) konsantrasyonunun etkisi

5.6. Sonuçlar ve değerlendirme

Fe ve Al elektrotlar kullanılarak sulu çözelti­lerden fenol giderimi elektrokoagulasyon prosesi ile başarılı bir şekilde giderilmiş olup elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir (Tablo 5.9-5.11). Elektrokuagulasyon ile fenol giderim verimi üzerine başlangıç atıksu pH değeri, akım yoğunluğu, fenol konsantrasyonu, elektrokuagulasyon süresi ve elektrolit konsantrasyon etkileri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

Hem Fe hemde Al elektrotlar kullanılması durumunda başlangıç pH değerinin artması ile fenol giderme veriminin azaldığı görölmüştür. En yüksek fenol giderme veriminin pH 3 'te olduğu saptanmıştır.

Akım yoğunluğu 20-80 A/m² arasında Fe ve Al elektrotların kullanıldığı EC prosesinde akım yoğunluğu arttıkça giderme veriminin arttığı (%84'ten %99.4'e) belirlenmiştir. Diğer taraftan elektrokuagulasyon sonunda oluşan çamur miktarı elektro, enerji tüketimlerini arttırdığı; sonuçta işletme maliyetini 1.751-6.050 € /m³ 'lere kadar yükselttiği saptanmıştır. Fe elektrotlar kullanılması halinde giderme veriminin daha yüksek ve maliyetlerin Al elektrottan daha düşük olduğu sonucuna varılmıştır.

Fenol konsantrasyonun artması ile (20-80 mg/L) giderme veriminin azaldığı bununla birlikte işletme maliyetinin çok fazla değişmediği görölmüştür. Fe elektrotların Al elektrotlardan daha iyi sonuçlar verdiği saptanmıştır(Tablo 9).

Elektrolit konsantrasyonun 500-1500 mS/cm arasında iletkenlik artışı ile fenol giderim veriminin azaldığı işletme maliyetinin ise aynı şekilde azaldığı görölmüştür. Sonuç olarak fenol gideriminde özellikle akım yoğunluğunun, başlangıç pH'sının etkili olduğu görölmüştür. Fe elektrotlar için 80 A/m² ve 60 dakika işletme süresi pH 3, fenol konsantrasyonu ≤ 50 mg/L ve ≤ 800 mS/cm optimum değerlerinde ≥% 99 giderme verimi elde edilmiştir. Bu koşullarda işletme maliyeti 2.9-5.2 Euro arasında değişmektedir. Elektrokuagulasyon prosesinde Al elektrotlar kullanılması durumunda optimum koşullar ≥ 80 A/m² akım yoğunluğu, pH 3, fenol konsantrasyonu ≤ 50 mg/L ve ≤ 800 mS/cm optimum değerlerinde ≥%

96 giderme verimi elde edilmiştir. İşletme maliyetinin ise 2.5-6.05 Euro/m' arasında değişmektedir. Optimum koşullar Fe elektrotların Al elektrotlardan fenol gideriminden daha etkili olduğunu ortaya koymuştur.

Tablo 5.9. 20-80 A/m² akım yoğunluğuna göre sonuçlar (50 mg/L; C_{NaCl} = 1250 mS/cm)

Elektrot	AY (A/m ²)	t _{EC} (dak.)	R _e (%)	W _{çamur} (kg/ m ³)	C _{enerji} (kWh/ m ³)	C _{elektrot} (kg/ m ³)	İM (€/m ³)
Fe	20	60	89,0	1,167	13,09	0,950	1,751
	40	60	96,0	1,481	26,18	1,431	3,101
	60	60	98,8	1,574	39,27	1,450	4,061
	80	60	99,4	1,759	52,36	1,752	5.250
Al	20	60	78,0	1,390	13,09	1,305	2,509
	40	60	84,0	1,431	26,18	1,452	3,747
	60	60	96,0	1,723	39,27	1,500	4,628
	80	60	99,0	1,880	52,36	1,900	6,050

Tablo 5.10. 20-80 mg/L konsantrasyon değişkenlerine göre sonuçlar (pH :3 ; C_{NaCl} = 1250 mS/cm)

Elektrot	C _{fenol} (mg/L)	t _{EC} (dak.)	R _e (%)	W _{çamur} (kg/ m ³)	C _{enerji} (kWh/ m ³)	C _{elektrot} (kg/ m ³)	İM (€/m ³)
Fe	20	60	99,7	1,458	26,2	1,31	2,998
	50	60	96	1,481	26,2	1,431	3,101
	80	60	85	1,702	26,2	1,568	3,218
Al	20	60	95	1,185	26,2	1,697	3,915
	50	60	84	1,431	26,2	1,452	3,747
	80	60	73	1,159	26,2	1,514	3,702

Tablo 5.11. 500-1500 mS iletkenlik değişkenlerine göre sonuçlar (pH:3 ; 50 mg/L;)

Elektrot	İletkenlik (mS)	t_{EC} (dak.)	R_e (%)	$W_{\text{çamur}}$ (kg/ m ³)	C_{enerji} (kWh/ m ³)	C_{elektrot} (kg/ m ³)	İM (€/m ³)
Fe	500	60	99,8	1,727	33,6	1,566	3,75
	800	60	98	1,618	29,45	1,529	3,42
	1200	60	96	1,481	26,18	1,431	3,101
	1500	80	97,6	1,698	24,145	1,652	3,138
Al	500	60	93,6	2,148	34,036	1,842	4,66
	800	60	92	2,039	29,891	1,812	3,692
	1200	60	84	1,431	26,18	1,452	3,747
	1500	80	78,6	1,483	25,309	1,574	3,712

Fenol giderim verimi ve EC çıkış fenol konsantrasyonu sonuçları EC ile fenol gideriminde Fe elektrotların Al elektrotlardan daha etkili olduğunu ortaya çıkarmıştır.

Deneyler, sulu ortamdan fenolu uzaklaştırılması amacıyla yapılmıştır. Bu amaçla koagülasyon işlemi uygulanmıştır ve değişik parametrelerin fenol giderimi üzerine etkileri incelenmiştir.

Yapılan çalışmalarda, al ve fe elektrotlar kullanılmış; 20,40,60,80 A/m² akım yoğunlukları ;20,50,80 ppm konsantrasyonları; pH 3,4,5,6,7,8 ; zaman olarak 100 dk ya kadar aralıklarda elektrokimyasal fenol arıtım giderim verimleri incelenmiştir.

50 ppm başlangıç konsantrasyonunda Fe elektrotla yapılan giderim çalışmalarında düşük maliyet yüksek giderim verimi olarak pH 3 ve 40 A/m² (zaman 60 dk) %96 olarak ulaşılmıştır.

Optimum pH için 3 değeri; diğer pH değerlerine göre daha iyi giderim verimi elde edildiği için seçilmiş ve deneyler bu değerde yapılmıştır. Bu yüzden optimum

olarak seçilmiş pH değerinden sonra akım yoğunluğu ve EC süreleri üzerinde çalışılmıştır.

Belirli bir süre sonunda giderim verimi dengeye oturmuş belirli bir bekleme süresi sonunda ise giderim verimi artmıştır. 20. dakika' ya kadar hızlı bir giderim

Biyolojik arıtma için limit olan en az konsantrasyon değeri 125 – 500 mg/l dir. Bu yüzden daha düşük konsantrasyonlar için elektrokimyasal yöntemler kullanışlıdır.

Alıcı ortama deşarjlarda ise maksimum fenol konsantrasyonu ise 2 ppm (2mg/l) dir. Bu değere ise etkin bir elektrokimyasal arıtım ile ulaşılabilir. Yapılan çalışmada elde edilen giderim verimlerine göre bu değer altına rahatlıkla inilmiştir.

Maliyet hesaplarında en önemli parametre olarak enerji tüketimi göze batmaktadır. Ancak elektrokimyasal giderim prosesleri sanıldığıının aksine aşırı bir maliyetinin olmaması, çok yüksek ve etkin giderim verimlerine ulaşılabilme, işletme ve bakımının kolaylığı gibi nedenlerden gelişmekte olan bir arıtım yöntemidir.

5.7. Öneriler

Farklı fenolik bileşikler içeren gerçek atıksuların elektrokuagülasyon ile arıtılabilirliği ve elde edilen sonuçlar ortaya konulmalıdır. Ve diğer atıksulardan fenol arıtma metotları ile hem işletme maliyeti hemde giderme verimleri açısından bir değerlendirme yapılabilir. Ayrıca ölçek büyütme (scale-up) çalışmaları ile sonuçlarda ortaya konulmalıdır.

KAYNAKLAR

- Adhoum N., Monser L., Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation, **Chem. Eng. Proces.** 43 (2004) 1281-1287.
- APHA-AWWA-WPCF, (1992), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th Edition, American Public Health Association, Washington D. C.
- Bayramoglu M., Eyvaz M., Kobya M., Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation: economic evaluation, **Chem. Eng. J** 128 (2007) 155-161.
- Bayramoglu M., Kobya M., Eyvaz M., Senturk E., Technical and economic analysis of electrocoagulation for the treatment of poultry slaughterhouse wastewater, **Sep. Purif. Technol.** 51 (2006) 404–408.
- Bejankiwar R.S., Electrochemical treatment of cigarette industry wastewater: feasibility study, **Water Res.**, 36 (2002) 4386-4390.
- Benefield, L.D., Judkins, J.J.Jr. and Weand, L.B., (1982), *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*, Pretice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey.
- Barrera-Diaz C., Roa-Morales G., Avila-Cordoba L., Pavon-Silva T., Bilyeu B., Electrochemical treatment applied to food-processing industrial wastewater, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 45(2006) 34-38.
- Calvo L.S., Leclerc J.P., Tanguy G., Cames M.C., Paternotte G., Valentin G., Rotsan A., Lapique F., An electrocoagulation unit for the purification of soluble oil wastes of high COD, **Environ. Progress**, 22 (2003) 57-65.
- Can O.T., Kobya M., Demirbas E., Bayramoglu M., Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation, **Chemosphere**, 62 (2006) 181–187.
- Can O.T., (2002), *Aluminyum elektrotlar kullanılarak tekstil atıksu ve boyalarının elektrokoagülasyon ile arıtımı*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enst., Çevre Müh. Anabilimdalı, Gebze-Kocaeli.
- Canizares P., Martinez F., Jimenez C., Lobato J., Rodrigo M.A., Comparison of the aluminum speciation in chemical and electrochemical dosing processes, **Ind.**

- Eng. Chem. Res.** 45 (2006) 8749-8756.
- Canizares P., Carmona M., Lobato J., Martinez F., Rodrigo M.A., Electrodisolution of aluminum electrodes in electrocoagulation processes, **Ind. Eng. Chem. Res.** 2005, 44, 4178-4185.
- Casqueira R.G., Torem M.L., Kohler H.M., The removal of zinc from liquid streams by electroflotation, **Minerals Eng.** 19 (2006) 1388–1392.
- Chamberlin, N.S. and A.E. Griffin. Chemical Oxidation of Phenolic Wastes with Chlorine. *Sew. Ind. Wastes* 24 (1952):750-760
- Chen G., Electrochemical technologies in wastewater treatment, **Sep. Purif. Technol.** 38 (2004) 11-41.
- Chen X., Chen G. and Yue P.L., Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation, **Chem. Eng. Sci.** 57(2002), 2449-2455.
- Chen X., Chen G., Yue P.L., Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation, **Sep. Purif. Technol.** 19 (2000(a)) 65–76.
- Chen G., Chen, X., Yue, P.L., Electrocoagulation and electroflotation of restaurant Wastewater, **J. Environ. Eng.** 126(2000(b)) 858–863.
- Chen G., Chen, X., Yue, P.L., Novel electrode system for electroflotation of wastewaters, **Environ. Sci. and Technol.** 36 (2002) 778–783.
- Do J.S., Chen, M.L., Decolourization of dye-containing solutions by electrocoagulation., **J. Applied Electrochem.**, 24 (1994) 785-790.
- EPA, (1993), Electro-pure alternating current electrocoagulation, *Emerging Technol. Summary*, EPA /540/s-93/504.
- Eyvaz M., Bayramoğlu M., Koby M., Tekstil endüstrisi atıksularının elektrokoagülasyon ile arıtılması: teknik ve ekonomik değerlendirme, **İTÜ Dergisi/e-Su Kirlenmesi Kontrolü**, 16(2006) 55-65.
- Fukui Y., Yuu, S., Development of apparatus for electro-flotation, **Chem. Eng. Sci.** 39 (1984) 939–945.
- Ge J., Qu J., Lei P., Liu H., New bipolar electrocoagulation–electroflotation process for the treatment of laundry wastewater, **Sep. Purif. Technol.** 36 (2004) 33–39.
- Gao P., Chen, X., Shen, F., Chen, G., Removal of chromium(VI) from wastewater by combined electrocoagulation–electroflotation without a filter, **Sep. Purif. Technol.**, 43 (2005), 117-123.

- Gürses A., Yalcin M., Dogar C., Electrocoagulation of some reactive dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables, **Waste Manag.** 22 (2002) 491–499.
- Holt P.H., Barton G.W., Wark M., Mitchell A.A., A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation, **Colloids Surf. A**, 211 (2002) 233-248.
- Inan H., Dimoglo A., Simsek H., Karpuzcu M., Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation, **Sep. Purif. Technol.**, 36 (2004) 23-31.
- Jianga J-Q., Grahama N., Andrea C., Kelsall G.H., Brandon N., Laboratory study of electro-coagulation–flotation for water treatment, **Water Res.** 36 (2002) 4064-4078.
- Kannan N., Karthikeyan G., Tamilselvan N., Comparison of treatment potential of electrocoagulation of distillery effluent with and without activated *Areca catechu* nut carbon, **J. Hazard. Mater.**, 137 (2006) 1803–1809.
- Khemis M., Leclerc J.P., Tanguy G., Valentin G., Lapique F., Treatment of industrial liquid wastes by electrocoagulation: experimental investigations and an overall interpretation model, **Chem. Eng. Sci.**, 61(2006) 3602-3609.
- Khosla N.K., Venkachalam S., Sonrasundaram P., Pulsed electrogeneration of bubbles for electroflotation, **J. Appl. Electrochem.**, 21(1991) 986–990.
- Koby M., Delipinar S., Treatment of the baker's yeast wastewater by electrocoagulation, **J. Hazard. Mater.**, 154 (2008) 1133-1140.
- Koby M., Hiz H., Senturk E., Aydiner C., Demirbas E., Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation, **Desalination** 190 (2006(a)) 201–211.
- Koby M., Demirbas E., Can O.T., Bayramoglu M., Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation, **J. Hazard. Mater.**, 132 (2006(b)) 183–188.
- Koby M., Senturk E., Bayramoglu M., Treatment of poultry slaughterhouse wastewaters by electrocoagulation, **J. Hazard. Mater.**, 133 (2006) 172–176.
- Koby M., Romanov, A., Dimoglo, A., Aydiner, C., Atıksulardanki kolloidal partiküllerin elektroflotokoagülasyonla giderimi, **Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi (SKKD)**, 11(2001) 25-31.

- Lai C.L., Lin S.H., Electrocoagulation of chemical mechanical polishing (CMP) Wastewater from semiconductor fabrication, **Chem. Eng. J.**, 95 (2003) 205-211.
- Lin, S.H., Peng, C.F., Treatment of textile wastewater by electrochemical method, **Water Res.**, 28(1994) 277-282.
- Linares-Hernandez I., Barrera-Diaz C., Roa-Morales G., Bilyeu B., Urea-Nunez F., A combined electrocoagulation-sorption process applied to mixed industrial wastewater, **J. Hazard. Mater.**, 144 (2007) 240-248.
- Mahesh S., Prasad B., Mall I.D., Mishra I.M., Electrochemical degradation of pulp and paper mill wastewater. Part 1. COD and color removal, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 45 (2006) 2830-2839.
- Mameri N., Lounici H., Belhocine D., Grib H., Piron D.L., Yahiat Y., Defluoridation of Sahara water by small plant electrocoagulation using bipolar aluminium electrodes, **Sep. Purif. Technol.** 24(2001) 113-119.
- Mameri N., Yeddou A.R., Lounici H., Belhocine D., Grib H., Bariou B., Defluoridation of septentrional Sahara water of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes, **Water Res.** 32(1998), 1604-1612.
- Matis K.A., Zouboulis, A.I., (1995), Electrolytic flotation: an unconventional technique, *Flotation Science and Engineering*, University of Newcastle upon Tyne.
- Matteson M.J., Dobson R.L., Glenn Jr. R.W., Kukunoor N.S., Waits W.H., III, Clayfield E.J., Electrocoagulation and separation of aqueous suspensions of ultrafine particles, **Colloids Surf. A**, 104 (1995) 101-109.
- McKay, G., (1995), *Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters*, CRC Press, USA, Boca Raton.
- Metcalf&Eddy, (1991), *Wastewater Engineering*, Third edition, McGraw-Hill Inc., Civil Engineering Series, New York.
- Mills D., A new process for electrocoagulation, **J. Am. Water Works Assoc.(JAWWA)**, 92(2000) 34-43.
- Mollah M.Y.A., Pathak S.R., Patil P.K., Vayuvegula M., Agrawal T.S., Gomes J.A.G., Kesmez M., Cocke D.L., Treatment of orange II azo-dye by electrocoagulation (EC) technique in a continuous flow cell using sacrificial

- iron electrodes, **J. Hazard. Mater.**, 109 (2004) 165–171.
- Mollah M.Y.A., Schennach, R., Parga, J.R. and Cocke, D.L., Electrocoagulation (EC)-science and applications, **J. Hazard. Mater.** 84(2001) 29-41.
- Moreno-Casillas H.A., Cocke D.L., Gomes J.A.G., Morkovsky P., Parga J.R., Peterson E., Electrocoagulation mechanism for COD removal, **Sep. Purif. Technol.**, 56 (2007) 204–211.
- Müller K., (1992), Electroflotation from the double layer to troubled waters, in Oliver J., Murphy et al. (eds.), *Electrochemistry in Transition*, Plenum Press, New York, USA.
- Naumezyk J., Szpyrkowicz, L., Zilio-Grandi, F., Electrochemical treatment of textile wastewater, **Wat. Sci. Tech.** 11 (1994) 17-24.
- Othmer, K., “Encyclopedia of Chemical Technology 3rd ed.”, **Wiley –Interscience**, vv U.S., 17:373-382 (1982)..
- Öğütveren BÜ., Gönen, N., Koparal, S., Removal of dye stuffs from wastewater: electrocoagulation of Acilan Blau using soluble anode, **J. Environ. Sci and Healt.**, A27(1992(a)) 1237-1247.
- Öğütveren Ü.B., Koparal, S., Electrochemical treatment of water containing dye-stuffs: anodic oxidation of Congo Red and Xiron Blau 2RHD, **J. Environ. Stud.**, 42 (1992(b)) 41-52.
- Öğütveren B.Ü., Gönen N., Koparal S., Removal of dye stuffs from wastewater: electrocoagulation of acilan blau using soluble anode, **J. Environ. Sci. Health**, A27(1992(c)) 1237-1247.
- Panizza M., Cerisola G., Electrochemical oxidation as a final treatment of synthetic tannery wastewater, **Environ. Sci. Technol.**, 38 (2004) 5470-5475.
- Patterson, J. W., (1985), *Industrial Wastewater Treatment Technology*, Buttermorth, Boston, USA, 437-454.
- Picard T., Cathalifaund-Feuillade, G., Mazet, M. and Vandensteendam, C., Cathodic dissolution in the electrocoagulation process using aluminium electrodes, **J. Environ. Monit.** 2(2000) 77-80.
- Pletcher D., Walsh F.C., (1990), *Industrial electrochemistry*, The Universty press, Cambridge.

- Pulgarin J., Adler, N., Peringer, P., Comninellis, C., Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment., **Wat. Res.** 28 (1994) 887-893.
- Rajeshwar K., Ibanez J.G. and Swai, G.M., Electrochemistry and the environment, **J. Appl. Electrochem.** 24(1994) 1077-1091.
- Rebhun M., Lurie M., Control of organic matter by coagulation and floc separation, **Wat. Sci. Technol.** 27(1993) 1-20.
- Roa-Morales G., Campos-Medina E., Aguilera-Cotero J., Bilyeu B., Barrera-Diaz C., Aluminum electrocoagulation with peroxide applied to wastewater from pasta and cookie process, **Sep. Purif. Technol.**, 54 (2006) 124-129.
- Romanov A., Kobya M., Dimoğlu A., Atıksulardaki koloidal partiküllerin elektroflotokoagülasyonla giderimi, *İTÜ 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Semp.* İstanbul, (2000) 67-74.
- Sengil I.A., Ozacar M., Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes, **J. Hazard. Mater.**, 137 (2006) 1197–1205.
- Scott K., (1995), *Electrochemical processes of clean technology*, , The Royal Society of Chemistry, UK-Cambridge.
- Szpyrkowicz L., Naumcazyk J., Zilio Grandi F., Electrochemical treatment of tannery wastewater, **Wat. Res.** 29(1995) 517-524.
- Vlyssides A.G, Barampouti E.M., Mai S., Arapoglou D., Kotronarou A., Degradation of methylparathion in aqueous solution by electrochemical oxidation, **Environ. Sci. Technol.**, 38 (2004) 6125-6131.
- Vlyssides A.G., Israilides C.J., Detoxification of tannery waste liquors with an electrolysis system, **Environ. Pollut.**, 97 (1997) 147-152.
- Yavuz Y., EC and EF processes for the treatment of alcohol distillery wastewater, **Sep. Purif. Technol.**, 53 (2007) 135–140.
- Yokovlev S.V., Krosnobaradko S.G., Svetoshova E.S., Electrochemical decolourization of organic dye containing wastewaters, **Khim Tekhnol Vody (USSR)**. 10 (1988) 226-235.
- Xu L.J., Sheldon B.W., Larick D.K., Carawan R.E., Recovery and utilization of useful by- products from egg processing wastewater by electrocoagulation, **Poultry Sci.**, 81 (2002) 785-792.

ÖZGEÇMİŞ

Bu tez çalışmasını hazırlayan Oğuz ŞAHİN, aslen Sakaryalı olup 1980 İstanbul- Beşiktaş doğumludur. 2002 Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünü bitirmiştir. 2005 yılında başladığı Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği bölümünü 2009 yılında başarı ile bitirerek Yüksek Çevre Mühendisi ünvanını alacaktır.

Şu anda Yüksek Kimya Mühendisi Elif ŞAHİN ile evli olan Oğuz ŞAHİN, Solventaş Teknik Depolama A.Ş. bünyesinde laboratuvar sorumlusu olarak çalışmaktadır.