T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YAPIŞTIRICI KİMYASAL ÜRETİM ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ HİBRİT ELEKTROKİMYASAL PROSESLER İLE ARITIMI

Berfin BOYRAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Mühendisliği Programı

Danışman

Doç. Dr. Senem YAZICI GÜVENÇ

Şubat, 2024

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YAPIŞTIRICI KİMYASAL ÜRETİM ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ HİBRİT ELEKTROKİMYASAL PROSESLER İLE ARITIMI

Berfin BOYRAZ tarafından hazırlanan tez çalışması 28.02.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Çevre Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Senem YAZICI GÜVENÇ
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Senem YAZICI GÜVENÇ, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Gamze VARANK, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. H. Kurtuluş ÖZCAN, Üye
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa _____

Danışmanım Doç. Dr. Senem YAZICI GÜVENÇ sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "Yapıştırıcı Kimyasal Üretim Endüstrisi Atıksularının Hibrit Elektrokimyasal Proseslerle Arıtımı" başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Berfin BOYRAZ

Bu çalışma, “Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü’nün FBA-2023-5541” numaralı projesi ile desteklenmiştir.



Aileme

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince ihtiyaç duyduğum her an bana değerli zamanını ayıran, konu seçiminden çalışmanın yürütülüp bugünlere getirilmesinde bana ışık tutan kıymetli danışman hocam Doç. Dr. Senem YAZICI GÜVENÇ'e sonsuz teşekkür ederim. Çalışmanın proje kapsamında yürütülmesinde verdiği tüm destekler için değerli hocalarım Prof. Dr. Ahmet DEMİR ve Prof. Dr. Gamze VARANK'a teşekkür ederim.

Tüm eğitim hayatım boyunca her türlü desteğini üzerimde hissettiren annem Maviş BOYRAZ, babam Muharrem BOYRAZ'a; bugünlere gelmemde çok büyük paya sahip amcam Zafer BOYRAZ'a; her kararımda arkamda durup kendime güvenmemi sağlayan ablam Çiğdem Bahar YILANLIDAĞ ve abim Kahraman YILANLIDAĞ'a; geleceğe daha ümitle bakıp büyük bir azim ve gayretle çalışmaya devam etmemi sağlayan biricik yeğenim Nil YILANLIDAĞ'a ve hep daha iyi yerlerde olmam için çabalayıp yanımda duran tüm arkadaşlarıma teşekkürü borç bilirim.

Berfin BOYRAZ

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR **v**
SİMGE LİSTESİ **viii**
KISALTMA LİSTESİ **ix**
ŞEKİL LİSTESİ **x**
TABLO LİSTESİ **xi**
ÖZET **xii**
ABSTRACT **xiv**
1 GİRİŞ **1**
1.1 Literatür Özeti…….. 1
1.2 Tezin Amacı……. 4
1.3 Hipotez……. 5
2 YAPIŞTIRICI KİMYASAL ÜRETİM ENDÜSTRİSİ **6**
2.1 Üretim Prosesleri……..8
2.2 Yapıştırıcı Kimyasallar……9
2.3 Epoksi Yapıştırıcı……...10
2.3.1 Poliimid Yapıştırıcı 11
2.3.2 Poliüretan Yapıştırıcı 11
2.3.3 Macun Yapıştırıcı 11
2.3.4 Film Yapıştırıcı 12
2.3.5 Bant Yapıştırıcı 12
2.3.6 Sıcak Eriyik Yapıştırıcı 12
2.3.7 Termoset Yapıştırıcı 13
2.3.8 Reaktif Sıcak Eriyik Yapıştırıcı 13
2.3.9 Yapısal Yapıştırıcılar 13
2.4 Yapıştırıcı Kimyasal Üretiminde Oluşan Atıksu Miktarı ve Karakterizasyonu……14
3 YAPIŞTIRICI KİMYASAL ÜRETİM ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ ARITIM YÖNTEMLERİ **17**
3.1 Koagülasyon-Flokülasyon……..18
3.2 Adsorpsiyon……19
3.3 Membran Sistemler…… 19
3.4 İleri Oksidasyon Prosesleri……20
3.4.1 Fenton 20

3.4.2 Fotokataliz 22
3.5 Elektrokimyasal Prosesler ……..22
3.5.1 Elektrokoagülasyon 22
3.5.2 Elektrooksidasyon 24
3.5.3 Peroksikoagülasyon 27
3.5.4 Elektrokimyasal Prosesleri Etkileyen Faktörler 28
3.6 Hibrit Elektrokimyasal Prosesler……36
4 CEVAP YÜZEY YÖNTEMİ 40
4.1 Box-Behnken Dizayn ……41
4.2 Deneysel Tasarım ……...41
5 MATERYAL-METOT 44
5.1 Atıksu Karakterizasyonu ……44
5.2 Deneysel Çalışma ……...44
5.2.1 İlk Kademe Arıtma Prosesleri 45
5.2.2 İkinci Kademe Arıtma Prosesleri 46
5.3 Analitik Yöntemler ve Kullanılan Ekipmanlar…….. 46
5.4 Proses Optimizasyonu ……48
6 SONUÇLAR VE TARTIŞMA 50
6.1 Koagülasyon Prosesi ……..50
6.2 Elektrokoagülasyon Prosesi ……...51
6.3 Elektrooksidasyon ve Peroksikoagülasyon Prosesleri ……...57
6.4 Model Geliştirilmesi ve Varyans Analizi……...61
7 SONUÇ 85
KAYNAKÇA 87
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR 107

SİMGE LİSTESİ

i	Akım Değeri
ICE	Akım Verimliliği
S	Anotun Efektif Yüzey Alanı
t	Arıtma Süresi
V	Atıksu Hacmi
δ	Belirsizlik/Hata Miktarı
f	Cevap Fonksiyonu
R^2	Determinasyon Katsayısı
k	Faktör Sayısı
F	Fisher Test
x_i	Girdi Faktörleri
ω_{ij}	İnteraktif Katsayılar
δr	İstatistiksel Hata
R	Kirletici Konsantrasyonu
M	% KOİ Giderim Verimi
C_0	Merkez Nokta Sayısını
ω_0	Model Sabiti
U	Uygulanan Voltaj

KISALTMA LİSTESİ

ANOVA	Varyans Analizi
AP	Yeterli Uygunluk
BBD	Box-Behnken Dizayn
BDD	Bor Katkılı Elmas
BOİ	Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
BP-S	Seri Bağlantılı Bipolar Elektrot
CV	Varyans Katsayısı
EC	Elektrokoagülasyon
EF	Elektrofenton
EO	Elektrooksidasyon
F	Fisher Test
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MAA	Metakrilik Asit
MMA	Metil Metakrilat
MMO	Multi Metal Oksit
MP-P	Paralel Bağlantılı Monopolar Elektrot
MP-S	Seri Bağlantılı Monopolar Elektrot
PAC	Poli Alüminyum Klorür
PC	Peroksikoagülasyon
PVA	Polivinil Alkol
RSM	Cevap Yüzey Metodu
SET	Spesifik Enerji Tüketim Miktarı
SKKY	Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği
TAKM	Toplam Askıda Katı Madde
TÇKM	Toplam Çözünmüş Katı Madde
TOK	Toplam Organik Karbon
USEPA	Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı
VAM	Vinil Asetat

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Tutkal üretim tesisi akış şeması **8**

Şekil 2.2 Yapıştırıcı kimyasal çeşitleri **10**

Şekil 3.1 Gözenek çaplarına göre membran çeşitleri **20**

Şekil 3.2 Elektrooksidasyon prosesinde doğrudan oksidasyon **25**

Şekil 3.3 Peroksikoagülasyon prosesi **28**

Şekil 3.4 Paralel bağlantılı bipolar elektrot konfigürasyonu **34**

Şekil 3.5 Paralel bağlantılı monopolar elektrot konfigürasyonu **34**

Şekil 3.6 Seri bağlantılı monopolar elektrot konfigürasyonu **35**

Şekil 5.1 Deneysel çalışma akış dizaynı **45**

Şekil 6.1 PAC kullanılan koagülasyon prosesi ile kirletici giderimi **51**

Şekil 6.2 EC prosesi ile kirletici giderim verimleri ve reaksiyon hız sabitler **53**

Şekil 6.3 EC-Al prosesi için akım yoğunluğu etkisi, reaksiyon hızları ve SET değerleri **56**

Şekil 6.4 EO prosesi ile KOİ giderimi üzerine anot tipi etkisi, SET değerleri, anot verimliliği ve ICE değerleri **58**

Şekil 6.5 EO ve PC prosesleri pareto grafikleri **69**

Şekil 6.6 EO ve PC prosesleri üzerinde lineer, interaktif ve kuadratik terimlerin toplam katkı yüzdeleri **71**

Şekil 6.7 EO prosesi ile KOİ giderim modeli 3-D grafikleri, normal dağılım ve tahmini-gerçek değerler grafikleri **73**

Şekil 6.8 EO prosesi ile TAKM giderim modeli 3-D grafikleri, normal dağılım ve tahmini-gerçek değerler grafikleri **74**

Şekil 6.9 EO prosesi ile UV_{254} giderim modeli 3-D grafikleri, normal dağılım ve tahmini-gerçek değerler grafikleri **75**

Şekil 6.10 PC prosesi ile KOİ giderim modeli 3-D grafikleri, normal dağılım ve tahmini-gerçek değerler grafikleri **76**

Şekil 6.11 PC prosesi ile TAKM giderim modeli 3-D grafikleri, normal dağılım ve tahmini-gerçek değerler grafikleri **77**

Şekil 6.12 PC prosesi ile UV_{254} giderim modeli 3-D grafikleri, normal dağılım ve tahmini-gerçek değerler grafikleri **78**

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Çeşitli kimya endüstrisi atıksu karakterizasyonları **14**

Tablo 2.2 SKKY'ye göre tutkal ve zamk üretimi için belirlenen değerler **15**

Tablo 2.3 Yapıştırıcı endüstrisi atıksu karakterizasyonu **15**

Tablo 3.1 Çeşitli atıksu kaynaklarının hibrit elektrokimyasal prosesler ile arıtılması **39**

Tablo 5.1 Yapıştırıcı kimyasal üretim endüstrisi atıksuyu karakterizasyonu **44**

Tablo 6.1 BBD için kullanılan bağımsız değişkenler ve seviyeleri **59**

Tablo 6.2 EO ve PC prosesleri için BBD ile model matrisi ve deneysel ve tahmini model cevaplar **60**

Tablo 6.3 EO ve PC prosesleri model cevaplarının istatiksel sonuçları **63**

Tablo 6.4 EO prosesi için ikinci dereceden polinom modellerin ANOVA sonuçları **64**

Tablo 6.5 PC prosesi için ikinci dereceden polinom modellerin ANOVA sonuçları **66**

Tablo 6.6 Optimum deneysel koşullar ve validasyon deney sonuçları **83**

ÖZET

Yapıştırıcı Kimyasal Üretim Endüstrisi Atıksularının Hibrit Elektrokimyasal Proseslerle Arıtımı

Berfin BOYRAZ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Mühendisliği Programı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Senem YAZICI GÜVENÇ

Bu çalışmada yapıştırıcı kimyasal üretim atıksularının hibrit elektrokimyasal prosesler ile arıtma performansı araştırılmıştır. Hibrit prosesin birinci basamağında atıksu içeriğinde bulunan askıda katı madde giderimi için koagülasyon ve elektrokoagülasyon (EC) çalışmaları yapılmıştır. Optimum proses olarak Al elektrotların kullanıldığı EC prosesi seçilmiştir. Hibrit prosesin ikinci basamağında ise EC ile arıtılmış yapıştırıcı kimyasal üretim atıksularına elektrooksidasyon (EO) ve peroksikoagülasyon (PC) prosesleri uygulanmıştır. EO prosesinde, anot olarak grafit, rutenyum oksit kaplamalı titanyum (Ti/RuO_2), kalay oksit kaplamalı titanyum (Ti/SnO_2), iridyum oksit kaplamalı titanyum (Ti/IrO_2) ve multi metal oksit kaplamalı titanyum (Ti/MMO); katot olarak grafit elektrot; PC prosesinde ise anot olarak demir, katot olarak ise grafit elektrot kullanılmıştır. EO prosesi için kirletici giderim verimleri ve spesifik enerji tüketim değerleri esas alınarak Ti/MMO anot seçilmiştir. EO ve PC prosesleri işletme parametrelerinin optimizasyonu ve matematiksel model oluşturulması için cevap yüzey metodlarından biri olan Box-Behnken Dizayn uygulanmıştır. Varyans analizi (ANOVA) ve cevap yüzey

grafikleri yardımıyla optimum şartlar belirlenmiş, giderim verimlerinin tahmin edilmesi için ikinci dereceden regresyon modelleri geliştirilmiştir. Al elektrotların kullanıldığı EC prosesi optimum şartlar pH 7.2, reaksiyon süresi 35 dk ve 0.5 mA/cm^2 için yapıştırıcı kimyasal üretim endüstrisi atıksularından %77 KOİ, 78.5% TAKM, 85% UV_{254} giderim verimleri elde edilmiştir. EC sonrası EO prosesi ile %68.5 KOİ, %77 TAKM ve % 83 UV_{254} giderim verimlerine ve PC prosesleri ile % 77.5 KOİ, %87 TAKM ve %86.5 UV_{254} giderim verimlerine ulaşılmıştır. Hibrit proseslerin enerji tüketimleri hesaplanarak karşılaştırılmıştır. EC-EO ve EC-PC prosesleri enerji sarfiyatları 16.08 ve 15.06 kWh/kg KOİ olarak hesaplanmıştır. Arıtma hedefleri ve proses işletme maliyetleri göz önüne alınarak, her iki hibrit elektrokimyasal sistemin yapıştırıcı kimyasal üretim atıksularının arıtımı ve geri kazanımı için umut vaad eden alternatif sistemler olabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Yapıştırıcı kimyasal üretim endüstrisi atıksuları, Elektrokoagülasyon, Elektrooksidasyon, Peroksikoagülasyon, Optimizasyon

ABSTRACT

Treatment of Adhesive Chemical Production Industry Wastewater by Hybrid Electrochemical Processes

Berfin BOYRAZ

Department of Environmental Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Doç. Dr. Senem YAZICI GÜVENÇ

In this study, the treatment performance of adhesive chemical production wastewater by hybrid electrochemical processes was investigated. In the first step of the hybrid process, coagulation and electrocoagulation (EC) studies were carried out for the removal of suspended solids in the wastewater. The EC process using Al electrodes was selected as the optimum process. In the second step of the hybrid process, electrooxidation (EO) and peroxicoagulation (PC) processes were applied to EC treated adhesive chemical production wastewater. In the EO process, graphite, ruthenium oxide coated titanium (Ti/RuO_2), tin oxide coated titanium (Ti/SnO_2), iridium oxide coated titanium (Ti/IrO_2) and multi metal oxide coated titanium (Ti/MMO) were used as anode and graphite electrode was used as cathode. Ti/MMO anode was selected for the EO process based on pollutant removal efficiencies and specific energy consumption values. Box-Behnken Design, one of the response surface methods, was applied for the optimization of the operating parameters of the EO and PC processes and for the creation of a mathematical model. Optimum conditions were determined with the help of analysis of variance (ANOVA) and response surface plots and quadratic regression models were developed to predict the removal efficiencies. EC process using Al electrodes

resulted in 77% COD, 78.5% TSS, 85% UV_{254} removal efficiencies from adhesive chemical production industry wastewater for optimum conditions pH 7.2, reaction time 35 min and 0.5 mA/cm^2. After EC, 68.5% COD, 77% TSS and 83% UV_{254} removal efficiencies were achieved with EO process and 77.5% COD, 87% TSS and 86.5% UV_{254} removal efficiencies were achieved with PC processes. Energy consumption of the hybrid processes were calculated and compared. The energy consumption of EC-EO and EC-PC processes were calculated as 16.08 and 15.06 kWh/kg COD. Considering the treatment targets and process operating costs, it is concluded that both hybrid electrochemical systems can be promising alternative systems for the treatment and recovery of adhesive chemical production wastewater.

Keywords: Adhesive chemical manufacturing industry wastewater, Electrocoagulation, Electrooxidation, Peroxocoagulation, Optimization

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Dünya nüfusunda yaşanan hızlı artış ve gelişen teknoloji ile birlikte doğal kaynaklardan biri ve en önemlisi olan suya arz ve talep artmaktadır. Su arzını iyileştirmek, artan talebi karşılamak ve özellikle kentsel tatlı su kıtlığıyla başa çıkmak amacıyla atıksuyun yeniden kullanılması genellikle bir çözüm olarak önerilmektedir. Doğrudan su temininde giderek artan sınırlamalar, atıksuların yeniden kullanımını ve etkili arıtımı için yenilikçi teknolojilerinin araştırılmasını zorunlu kılmaktadır. Temiz su kaynaklarında görülen azalma, insanların alternatif su arıtma teknolojilerine olan ilgisini arttırmaktadır. Küresel anlamda suyun en çok kullanıldığı alanlardan biri de endüstrilerdir. Çeşitli üretim endüstrilerinde proses işleyişi sırasında ortaya çıkan atıksuların döngüsel ekonomiye katkı sağlayacak boyutta yönetimi önemli ve gereklidir. Bu bağlamda, su kıtlığının önlenmesi ve sürdürülebilir su yönetimi prensibi için endüstriyel atıksu arıtma teknolojilerinin geliştirilmesi veya iyileştirilmesi esastır.

Otomotiv, elektronik, gemi inşaatı, makine yapımı gibi birçok endüstride ve günlük hayatta kullanılan yapıştırıcılar polimer bazlı kimyasal maddeler olup farklı materyalleri bağlamak için kullanılmaktadır [1]. Yapıştırıcı üretim ve işleme proseslerinde yüksek miktarda atıksu oluşumu görülmektedir (Kleine, Peinemann, & vd., 2002). Yapıştırıcı üretimi esnasında organik kirlilik yükü yüksek olan atıksular oluşmaktadır. Bu atıksuların yüzeysel sulara doğrudan deşarj edilmesi sonucu alıcı ortamda çözünmüş oksijen seviyesi düşerek tükenmekte, ötrofikasyon meydana gelmekte, suyun rengi ve kokusu bozulmakta ve sucul sistem yoğun olarak etkilenmektedir. Yapıştırıcı kimyasal üretim atıksuları arıtımı için çeşitli teknolojiler kullanılmaktadır ancak bu teknolojiler uygulamada sınırlı kalmaktadır [2], [3]. Yapışkan kimyasal üretim atıksuları biyolojik olarak arıtılması uygun olmayan, biyolojik ayrışabilirliği düşük karakterdedir. Genel olarak, atıksu karakterizasyonu stabil değildir. Kirlilik yükündeki salınımlar biyolojik arıtmada görev alan mikrobiyal sistem üzerinde olumsuz etkilere sebep olarak arıtma performansını düşürmektedir. Aynı zamanda yapıştırıcı kimyasal üretim atıksuları

yüksek konsantrasyonlarda katı madde içeriğine sahiptir. Yüksek katı madde içeriği nedeniyle adsorpsiyon, membran filtrasyonu gibi prosesler ile doğrudan arıtımı efektif olmamaktadır. Klasik koagülasyon ve Fenton prosesleri organik yükü azaltmak bakımından uygun olsa da yüksek oranda kimyasal ilavesi gerektirebilmektedir. Diğer arıtma yöntemlerinin sınırlandırıcı dezavantajlarına karşın elektrokimyasal teknolojiler yüksek giderim verimleri, kuvvetli adaptasyon yeteneği ve kolay otomasyon özellikleri ile son zamanlarda çok çeşitli atıksuların arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektrokimyasal prosesler yüksek oksidasyon kapasitesine sahip olduğu için harici oksidatif kimyasal ilavesine ihtiyaç duymamaktadır. EC prosesi askıda katı madde ve kolloidlerin giderimi için ön arıtma prosesi olarak da kullanılmaktadır [4]. Çünkü EC prosesi küçük moleküllerin, yüksüz çözünmüş organik maddelerin gideriminde düşük performans sergilediği gibi atıksuların deşarj standartlarını sağlayacak derecede arıtması da mümkün değildir. Çıkış suyu kalitesini arttırmak, deşarj standartlarını sağlamak için ileri arıtma yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda EC ve diğer teknolojilerin kombinasyonları ile yüksek konsantrasyonda organik madde içeriğine sahip atıksuların arıtımında başarılı sonuçlar elde edilmiştir [5]. Sinerjik ve hiyerarşik arıtma kirletici giderim verimlerini ciddi oranda arttırmaktadır.

EC prosesi basit işletilebilirliği ile ekipman ve ilave kimyasal gereksiniminin düşük olması, çıkış suyunun düşük renk oranına sahip ve temiz olması, az miktarlarda çamur oluşturması ve oluşan çamurun da kararlı olması sebebiyle tercih edilmektedir. Ayrıca arıtılmış atıksuyun çözünmüş katı içeriğinin düşük olması gibi avantajlara sahiptir. EC proses mekanizması aşağıdaki adımlardan oluşmaktadır:

- Metal iyonlarının anottan elektrolitik olarak çözünmesi için elektrodik reaksiyonların gerçekleşmesi ve katotta hidrojen gazının oluşması,
- Partiküler kirletici süspansiyonların destabilizasyonu ve emülsiyonların kırılması,
- Destabilize olan fazların agrega oluşturması ve floklar halinde koagülasyonu,
- Koagüle olan kirleticilerin çökelme veya hidrojen gazları ile flotasyon yoluyla giderimi

- Metal iyonla katot yüzeyinde katodik indirgenmenin elektrokimyasal ve kimyasal reaksiyonlar ile desteklenmesi [6].

Oksidatif olmayan ve ayırma esasına dayanan EC prosesi yüksek askıda katı içeriğine sahip atıksuların arıtımında hızlı ve yüksek verimlerini sağlayan bir yöntemdir fakat çözünmüş organik kirletici giderim verimi düşüktür. Dolayısıyla yüksek organik yük, yüksek askıda katı madde konsantrasyonuna sahip arıtımı zor atıksularda EC prosesi tek başına yeterli olmayıp, oksidatif bir prosesle tamamlanmalıdır. Organik kirleticilerin tamamen ayrışması oksidasyon prosesleri olarak tanımlanan Elektrooksidasyon (EO) veya Elektro-Fenton (EF) prosesleri ile sağlanabilmektedir.

EO prosesi kirleticilerin anot yüzeyinde doğrudan oksidasyon ve çözeltide proses esnasında üretilen oksidantlar tarafından dolaylı oksidasyon mekanizmaları ile giderildiği elektrokimyasal bir prosestir. Dahası doğrudan oksidasyon fiziksel olarak adsorplanan oksijen türleri ve kimyasal olarak adsorplanan oksijen türleri üretimi üzerinden meydana gelmektedir. Dolaylı oksidasyonda anodik oksidasyon esnasında klor veya hipoklorit üretilerek gerçekleşmektedir [7]. EO prosesi ile dirençli organic kirleticilerin tümü mineralize olabilmekte fakat yüksek katı madde içeriğine sahip atıksu kaynakları için uygulanmak istendiğinde enerji ihtiyacı ve sürecin yavaşlığı sebebiyle maliyet olarak dezavantaj yaratacaktır [8], [9], [10].

EC prosesi hızlıca kirletici maddelerin bir kısmını giderebilmekte dolayısıyla düşük giderim verimine sahip bir elektrokimyasal arıtma yöntemidir. Buna karşın EO prosesi uzun süre çalıştırıldığında kirletici maddelerin tamamını okside edebilmekte ve yüksek giderim verimlerine ulaşabilmektedir. Her iki prosesin avantajları ve kısıtlayıcı etkenleri göz önüne alındığında hibrit EC-EO proseslerinin uygulaması ile kısa sürede yüksek kirletici giderim verimleri elde edilebilmektedir [10].

Bütüncül kirletici giderimi için bir diğer yöntem EF uygulamalarıdır. Hibrit EC-EF prosesinde askıda katı madde giderimi sağlanmış, organik yükü azaltılmış atıksulara EF uygulamaları ile kirleticilerin tamamen mineralizasyonu tek başına EF uygulamasına kıyasla daha efektif ve daha düşük maliyetli olmaktadır. Elektro-Fenton prosesleri, Fenton reaksiyonlarının gerçekleşmesi için gerekli ajanlar olan demir iyonları ve hidrojen peroksitin dışarıdan ilave edilmesi veya yerinde

üretilmesine bağlı olarak kategorilere ayrılmaktadır. EF prosesi dört farklı tür ile karakterize edilmektedir [8], [11]. EF prosesinin, demir iyonu kaynağı olarak çözünen demir elektrotların kullanıldığı ve hidrojen peroksitin yerinde üretimi için oksijen dağıtan karbon içerikli katotun kullanıldığı formu Peroksikoagülasyon (PC) olarak adlandırılmaktadır.

Literatürde son zamanlarda atıksu arıtımında hibrit EC-EO ve EC-EF proseslerinin hibrit veya eş zamanlı şekilde uygulamaları araştırmalara konu olmaktadır [12], [13], [14], [15], [16], [17], [18], [19], [20], [21]. Yapıştırıcı kimyasal üretim endüstrisi atıksularının arıtımında da farklı arıtma proses uygulamaları ile ilgili çalışmalar da mevcuttur [2], [3], [22]. Ancak literatürde yapıştırıcı kimyasal üretim endüstrisi atıksularının elektrokimyasal arıtımı ile ilgili çalışma sayısı çok sınırlıdır. Lu ve arkadaşları tarafından yapıştırıcı kimyasal üretim endüstrisi atıksularına hibrit EC-EO prosesi uygulanmış ancak EO prosesinde boron kaplı elmas anot ve Ti katot olarak kullanılmıştır [23]. BDD anot kullanımı yüksek maliyet getirmektedir. Bu çalışmada hibrit EC-EO prosesleri ve EC-PC prosesleri uygulanacak olup literatürde yapıştırıcı kimyasal üretim endüstrisi atıksularına özellikle EF türleri uygulamaları ile ilgili herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmada, yapıştırıcı kimyasal üretim endüstrisi atıksularına ön arıtma olarak EC prosesinin uygulanmış, EC çıkış sularına da deşarj limitlerini sağlamak için ayrı ayrı EO ve PC prosesleri uygulanarak işletme parametreleri Box-Behnken Dizaynı kullanılarak optimize edilmiştir. Çalışma yapıştırıcı kimyasal üretim endüstrisi atıksularına hibrit EC-EO ve EC-PC prosesi uygulanması bakımından özgün ve yenilikçidir.

1.2 Tezin Amacı

Yapıştırıcı kimyasal üretim endüstrilerinde proses sonucu yüksek miktarda atıksu oluşmaktadır. Bu atıksu genellikle kazan yıkama sularından açığa çıkmaktadır ve yüksek miktarda askıda katı madde, kollodial parçacıklar, çözünür organik kirleticileri içerdiğinden organik kirlilik yükü fazladır. Bu nedenle bu atıksuların uygun arıtma yöntemleri aracılığıyla arıtılıp deşarj standartlarına ulaştırılmadan alıcı ortamlara deşarj edilmesi sakıncalıdır. Alıcı ortamda çözünmüş oksijen konsantrasyonunu düşürerek ötrofikasyona neden olmakta, suyun rengi ve kokusunda sorunlar oluşmakta ve sonuçta sucul ortam zarar görmektedir. Atıksu

karakteristiğine bağlı olarak çeşitli arıtma yöntemleri ile ulaşılan sonuçlar sınırlı kalmaktadır. Bu çalışmada yapıştırıcı kimyasal üretim endüstrisi atıksularına hibrit elektrokimyasal prosesler uygulanarak alıcı ortam deşarj kriterlerini sağlamak amaçlanmaktadır.

1.3 Hipotez

Bu çalışma, yüksek askıda katı madde ve organik madde içeriğine sahip yapıştırıcı kimyasal üretim atıksularının sürdürülebilir su yönetimi kapsamında arıtımını ve geri kazanımını hedeflemektedir. Hibrit elektrokimyasal proseslerin endüstriyel atıksu arıtımındaki etkinliği ve proses parametrelerinin optimizasyonunu değerlendirecektir. Proseslerin enerji tüketim miktarları ve maliyetleri kirletici giderim verimleri üzerinden karşılaştırılarak hibrit sistemlerin uygulanabilirliği belirlenecektir.

2
YAPIŞTIRICI KİMYASAL ÜRETİM ENDÜSTRİSİ

Yapıştırıcı; çeşitli malzemeleri bir araya getirmek veya yüzeyleri birbirine bağlamak amacıyla kullanılan kimyasallardır. Farklı tiplere ve kimyasal bileşime sahip pek çok yapıştırıcı bulunmaktadır fakat birçok yapıştırıcı çeşidinin ana bileşeni polimerlerdir. Polimerler; temel yapıtaşı monomerler olan büyük moleküler yapılardır. Polimerlerin pek çok uygulama alanı olmakla birlikte bunlardan bir tanesi de yapışkan kimyasal üretim endüstrisidir. Bazı yapıştırıcılarda polimerlerin dışında çözücüler, reçineler, sertleştiriciler veya dolgu maddeleri pek çok katkı malzemesi de kullanılmaktadır. Örneğin, epoksi yapıştırıcılar epoksi reçineleri ve sertleştiricileri içerir. Bu iki bileşen karıştırıldığında kimyasal bir reaksiyon gerçekleşir ve yapıştırıcı sertleşir. Diğer yaygın yapıştırıcı türleri arasında süper yapıştırıcılar (veya anında yapıştırıcılar), plastik yapıştırıcılar, ahşap yapıştırıcılar, kauçuk yapıştırıcılar ve silikon yapıştırıcılar bulunur.

Yapıştırıcılar, kimyasal üretim endüstrisinde önemli bir yere sahiptir. Yapıştırıcı kimyasal üretim endüstrisinde amaçlanan çeşitli kimyasal süreçleri ve bileşenleri kullanarak farklı ihtiyaçları karşılayabilen ve çeşitli uygulamalara uygun yapıştırıcılar üretmektir. Bu süreçler ve bileşenler, ürünün özelliklerine, kullanım amacına ve endüstri gereksinimlerine bağlı olarak değişmektedir. Yapıştırıcı kimyasal üretim endüstrisine yapıştırıcı üretimi için çeşitli kimyasal süreçler ve bileşenler kullanılmaktadır. Bunlar; polimerizasyon, reçine ve sertleştirici bileşenler, çözücüler, dolgu maddeleri, stabilizatörler ve katkı maddeleridir.

Birçok yapıştırıcı, polimerlerin kullanılmasıyla üretilmektedir. Polimerizasyon süreci, monomer adı verilen küçük moleküllerin birleşerek uzun zincirli polimer moleküllerini oluşturmasıdır. Polimerizasyon, reaksiyon başlatıcılar ve sıcaklık kontrolü gibi faktörlerle gerçekleştirilmektedir.

Bazı yapıştırıcılar, iki veya daha fazla bileşeni birleştirerek yapışma özelliği kazanmaktadır. Örneğin; epoksi yapıştırıcılar, epoksi reçinesi ve sertleştirici bileşenlerden oluşmaktadır. Bu bileşenler, reaksiyon başlatıcılar veya katalizörler yardımıyla tepkimeye girerek istenilen sertleşme sürecini başlatmaktadır. Bu

sayede epoksi yapıştırıcılar çeşitli alanlarda birçok uygulamada kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra bazı yapıştırıcılar, çözücüler içermektedir. Çözücüler, yapıştırıcının uçucu kısmını oluşturmakla birlikte yapıştırıcıyı uygulanan yüzeye yayarak buharlaşmakta ve yapıştırıcıyı sertleştirerek hızlı kurumasını sağlamaktadır.

Bazı yapıştırıcılar, dolgu maddeleriyle güçlendirilmektedir. Dolgu maddeleri; yapıştırıcının viskozitesini ayarlamak, yapıştırıcı gücü, sertliği, esnekliği, kimyasal direnci, su direnci gibi özelliklerini geliştirmek veya yapıştırıcının mekanik dayanıklılığını artırmak amacıyla kullanılmaktadır. Yapıştırıcılarda yaygın olarak kullanılan dolgu malzemeleri şunlardır:

- Pigmentler: Renkli bir yapıştırıcı üretmek veya yapıştırıcıyı diğer malzemelerden ayırt etmek istendiğinde kullanılmaktadır.
- Dolgu Tozları: Yapıştırıcı kimyasalın viskozitesini artırmak ve yapışma performansını iyileştirmek için kullanılan silika, talk, cam mikroküreleri, alüminyum oksit gibi inorganik toz malzemelerdir.
- Lifler: Yapıştırıcının mekanik dayanımını ve çekme direncini artırmak için kullanılan liflerdir. Cam elyafı veya karbon elyafı gibi güçlü ve hafif lifler yapıştırıcının mukavemetini artırabilir.
- Polimerik Dolgu Malzemeleri: Polimerik dolgu malzemeleri, yapıştırıcının sertliğini, esnekliğini ve termal direncini iyileştirmek için kullanılmaktadır. Örneğin, epoksi reçinelerde kullanılan silika, alüminyum oksit veya poliamid mikrosferler bu kategoride yer almaktadır.
- Yanıcı Dolgu Malzemeleri: Antimon oksit veya alüminyum trihidrat gibi yanıcı dolgu malzemeleri; yapıştırıcının alev geciktirme özelliğini arttırarak yanmazlık kabiliyetinin geliştirilmesi amacıyla kullanılmaktadır.

Yapıştırıcı üretiminde stabilizatörler, antioksidanlar, emülsiyon stabilizatörleri, pH düzenleyiciler, köpük önleyiciler ve diğer katkı maddeleri gibi çok çeşitli kimyasallar kullanılmaktadır. Bu maddelerin kullanımıyla yapıştırıcının reolojik özelliklerini düzenlemek, yapıştırıcının raf ömrünü artırmak veya performansını

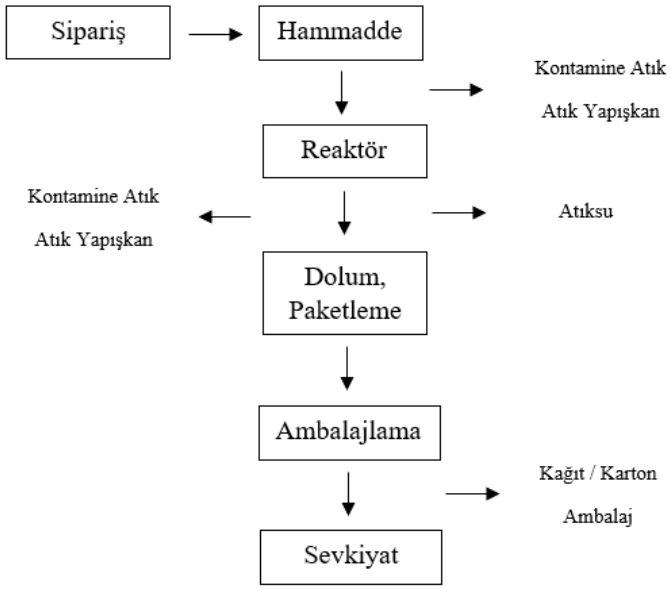
iyileştirmek amaçlanmaktadır. Yapıştırıcı üretimi; çeşitli uygulama gereksinimlerini karşılamak üzere farklı kimyasalların kombinasyonunu içermektedir. Bu sebeple her yapıştırıcı türü farklı kimyasal bileşenlere ihtiyaç duyabilir ve üretici, istenen özellikleri sağlamak için uygun kimyasalları seçmektedir.

2.1 Üretim Prosesleri

Bu tez kapsamında çalışılmış olan atıksu; su bazlı tutkal üretimi sonucunda açığa çıkan atıksudur. Bu kapsamda su bazlı tutkal üretim prosesleri incelenecektir.

Tutkal üretim prosesleri literatürde genellikle, kullanılan hammaddeye göre, 3 başlık altında incelenmektedir. Bunlar su bazlı tutkal, solvent bazlı tutkal ve hotmelt tutkaldır. Su bazlı tutkal marangoz tutkalı olarak bilinmekle birlikte çevre ve sağlık açısından en az zararlı tutkal türüdür. Buna karşın neme en az dayanıklılığa sahiptir. Bu nedenle yapıştırma bölgelerinin tekrar açılma ihtimali bulunmaktadır.

Su bazlı tutkal üretimi yapan bir tesise ait örnek bir akış şeması Şekil 2.1' de görülmektedir.



Şekil 2.1 Tutkal üretim tesisi akış şeması

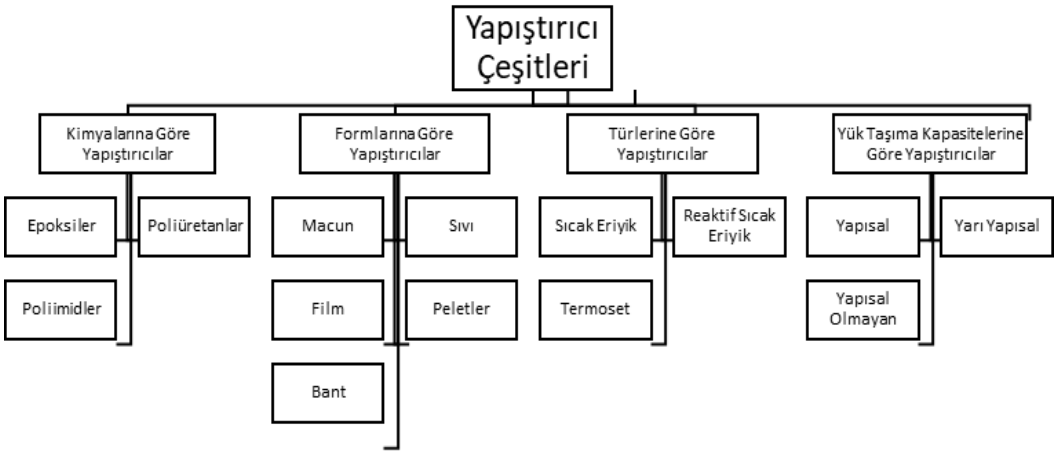
Su bazlı tutkal üretimi için ilk olarak hammaddeler hazırlanmaktadır. Bu hammaddeler; polimer, reçine, bağlayıcılar, çözücüler, dolgu maddeleri ve yüzey

maddeleri, köpük kesiciler, çökme önleyiciler, viskozite ayarlayıcılar ve bakteri önleyiciler gibi katkı maddeleridir. Hammaddeler belirlenip hazırlandıktan sonra proses sıralaması şu şekildedir:

- Reaktöre su, kataliz ve polivinil alkol (PVA) alınarak 90 ℃'ye kadar ısıtılarak çözünme gerçekleştirilmektedir. Bu adımda ihtiyaç halinde köpük kesici de eklenebilmektedir.
- Sıcaklık 70-80 ℃ aralığına düştükten sonra monomer (vinil asetat (VAM), bütil akrilat, metil metakrilat (MMA), stiren, akrilik asit, metakrilik asit (MAA), 2 etilheksil akrilat) ve yardımcı monomer (N- metilolakrilamid) 3-5 saat süresince verilmektedir.
- Monomer akışı bittikten sonra herhangi bir kimyasal ilave edilmeksizin reaktörde karıştırılmaktadır.
- Kalan serbest monomer olma ihtimaline karşı sıcaklık 70℃'nin altına düştüğünde kataliz eklenmektedir. Bu işleme son kataliz fazı denmektedir. İhtiyaç duyulması halinde köpük kesici son olarak bu aşamada da verilebilmektedir.
- Oluşan ürün soğumaya bırakıldıktan sonra uygun sıcaklığa geldiğinde paketlenip müşterinin isteğine uygun şekilde ambalajlanmakta ve sevkiyat sürecine geçilmektedir.

2.2 Yapıştırıcı Kimyasallar

Yapıştırıcı kimyasal üretim endüstrisinde üretilen yapıştırıcı çeşitleri Şekil 2.2'de görüldüğü gibi kimyalarına göre, formlarına göre, türlerine göre ve yük taşıma kapasitelerine göre sınıflandırılabilir.



Şekil 2.2 Yapıştırıcı kimyasal çeşitleri

2.3 Epoksi Yapıştırıcı

Epoksi yapıştırıcılar; esnek yapılı, ısıtıldığında sertleşen (termoset) ve çevre koşullarına karşı yüksek dayanımı olan polimer plastik malzemelerdir. Epoksiler, başarılı yapıştırıcılardan biri olmakla birlikte uçucu yan ürünler üretmeden sertleşme yetenekleri ve kürlenme sonrasında düşük büzülmeleri nedeniyle özellikle otomotiv ve uçak imalatında yüksek performanslı yapısal yapıştırıcılar olarak yaygın olarak kullanılmaktadır [24]. En önemli özellikleri hızlı kuruması ve birçok malzemeyi kuvvetli yapıştırması, yüksek kimyasal ve ısı direnci, mükemmel yapışma ve su direncinin yanı sıra yüksek mekanik ve elektrik yalıtım içermesidir. Denizcilik ve havacılık endüstrisinde yaygın olarak kullanılmakta ve elektronik cihazların, kaplamaların, boyaların veya yapıştırıcıların oluşturulmasına ve geliştirilmesine katkı sağlamaktadır.

Epoksi yapıştırıcıları sızdırmazlık, kaplama ve dolgu amaçlı kompozit matris ve yapıştırıcı gibi çeşitli formlarda kullanılabilmektedir ancak içsel kırılganlık ve zayıf uzama gibi sınırlamaları vardır [25].

Epoksi bazlı iletken malzemeler iki farklı stratejiyle elde edilebilmektedir. Bunlardan ilki monomer veya sertleştirici ajan olarak görev yapan iyonik sıvılarla doğrudan polimerizasyon; ikincisi ise iletken olmayan epoksi reçinelerin karbon fiberler, grafen veya metalik dolgu maddeleriyle postmodifikasyonudur [26].

2.3.1 Poliimid Yapıştırıcı

Çeşitli endüstriyel uygulamalarda, yapıştırıcıların yüksek sıcaklık aralığına sahip olması gerekmektedir. Poliimidler ısıya en dayanıklı polimerler arasında yer almaktadır ve yapıştırıcılar, dielektrikler, fotorezistler, optik malzemeler, membran malzemelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, poliimidler havacılık, savunma ve opto-elektronik alanları da dahil olmak üzere çok çeşitli uygulamalarda; polimer elektrolit yakıt hücrelerinde, polimer belleklerde, fiber optiklerde de kullanılmaktadır [27].

Poliimidler, yüksek mekanik özellikleri ile birlikte içsel termal, termo-oksidatif ve kimyasal kararlılıkları nedeniyle yapısal yapıştırıcı olarak kullanım için önemli bir yüksek sıcaklık polimer sınıfıdır. Bununla birlikte, poliimidlerin üretilmesi, kimyasal reaksiyonla ve kürleme sırasında kalan çözücüden uçucu maddeler ürettikleri için zordur.

2.3.2 Poliüretan Yapıştırıcı

Su bazlı poliüretan dispersiyonları, suda dağılmış küresel nanopartiküllerden yapılmış çok fazlı sistemlerdir. Su bazlı poliüretan yapıştırıcılar genellikle su bazlı poliüretan dispersiyonlarının bir kıvamlaştırıcı ve bir ıslatıcı madde ile karıştırılmasıyla elde edilmekte ve özellikleri esas olarak dispersiyon tarafından belirlenmektedir. Sağlık ve çevre kaygıları nedeniyle, bu yapıştırıcılar şu anda mobilya, otomotiv, tekstil ve ayakkabı endüstrilerindeki çeşitli uygulamalarda solvent bazlı poliüretan yapıştırıcıların yerini almaktadır. Etkili olmasına rağmen, su bazlı poliüretan yapıştırıcılar sınırlı su direncine, nispeten düşük termal dirence ve yetersiz mekanik özelliklere sahiptir [28]. Bu dezavantajları iyileştirmek için, çapraz bağlayıcılar ve dolgu maddelerinin eklenmesi gibi çeşitli uygulamalar yapılmaktadır.

2.3.3 Macun Yapıştırıcı

İki parçalı epoksi macun yapıştırıcılar, birçok yapısal uygulamada metalleri ve kompozit malzemeleri yapıştırmak için sıklıkla kullanılmaktadır. Ağırlık veya

hacim oranına göre seçilmiş olan iki reaktif parça karıştırıldıktan sonra, yapıştırıcı macun alt tabaka yüzeylerine uygulanmakta ve yüksek sıcaklıklarda kürlenmektedir [29]. Karıştırma veya uygulama işlemi sırasında hava sıkışması genellikle yapıştırıcı bağ hatlarında mikro boşluklar oluşturmakta ve yapıştırılan bağlantıların mukavemetini etkilemektedir.

Macun yapıştırıcıların bozulmasının ana göstergelerinden biri boşluk içeriğinin artmasıdır. Artan boşluk içeriği, macun yapıştırıcının mekanik performansının azalmasına neden olmaktadır. Macun yapıştırıcı daha yüksek sıcaklıkta kürlenirse, içindeki hava genişlemekte, boşlukların hacmini arttırmakta ve böylece bağlantıların mekanik özelliklerini etkilemektedir.

2.3.4 Film Yapıştırıcı

Polimer yapıştırıcılar hafif taşımacılık alanında büyük öneme sahiptir. Film yapıştırıcılar, rahat kullanımları, kolay taşınmaları, depolanmaları ve yüksek kullanım verimlilikleri nedeniyle havacılık ve yüksek hızlı demiryolu taşımacılığı alanlarında hafif petek sandviç yapıların üretimi için evrensel olarak kullanılmaktadır [30]. Bir film yapıştırıcının matrisi epoksiler, siyanat esterler, bismaleimidler ve benzeri gibi çeşitli polimer reçineleri içerebilir. Bunlar arasında epoksi reçineler, tatmin edici mekanik özelliklerinin yanı sıra kürleme sırasında uygun büzülme ve gaz salınım oranları nedeniyle baskın bir konuma sahiptir.

2.3.5 Bant Yapıştırıcı

Basınca duyarlı bant yapıştırıcılar, kalıcı yapışkanlıkları sayesinde, ısı veya UV ışığı gibi harici bir enerji olmadan hafif bir basınç uygulayarak iki yapıştırıcıyı yapıştırmak için kullanılmaktadır. Yapışkan yapı bantları hafif bir basınç ve minimum temas süresinde herhangi bir yüzeye iyi bir yapışma özelliğine sahip olmalı, oda sıcaklığında ve kuru koşullarda yapışkan olmalıdır. Yapışkanlık, yapışma ve kohezyon; yapıştırıcıların kohezyon mukavemeti ve viskoelastik özelliklerinin dengesini sağlamak için dikkate alınması gereken üç önemli parametredir [31].

2.3.6 Sıcak Eriyik Yapıştırıcı

Sıcak eriyik yapıştırıcılar, genellikle 82 °C'nin altındaki sıcaklıklarda karakteristik olarak katı olan, erimiş halde (150-200 °C) uygulanan ve soğuduktan sonra hızla sertleşen solventsiz termoplastik malzemelerdir. Soğutarak sertleştirme iki temel

avantaj sağlamaktadır. İlk olarak, potansiyel olarak zararlı solvent buharı emisyonu ihtimalini ortadan kaldırmakta ve mekanik kullanıma dayanacak bir bağ oluşturmak için gereken süreyi azaltmaktadır [32]. Sıcak eriyik yapıştırıcılar imalat endüstrisinde ambalaj, ayakkabı ve ciltleme gibi birçok farklı uygulama için kullanılmaktadır.

2.3.7 Termoset Yapıştırıcı

Polimerik malzemeler kolay bulunabilirlikleri, çok yönlülükleri ve düşük maliyetli olmasıyla tekstil, ambalaj, nakliye ve inşaattan tüketici elektroniği uygulamalarına kadar pek çok alanda kullanılmaktadır [33]. Özellikle sertleştikten sonra kalıcı bir şekil alan termoset polimerler; yüzey kaplamalarında, elektronik kapsüllemede ve gelişmiş kompozit uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.3.8 Reaktif Sıcak Eriyik Yapıştırıcı

Moleküler yapısında üretan grupları bulunan poliüretan, modern endüstride yaygın olarak kullanılan çeşitli ürün formlarına sahip çok amaçlı bir sentetik reçine türüdür. Önemli uygulamalarından biri olan poliüretan reaktif sıcakta eriyik yapıştırıcı, son birkaç yıldır üstün özellikleri nedeniyle birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Kürlenmeden önce, yüksek bir sıcaklığa ısıtıldıktan sonra sıvı haldedir ve soğutularak hızla katı hale dönüşebilmektedir. Geleneksel solvent bazlı yapıştırıcılarla karşılaştırıldığında, solvent içermemesi sebebiyle çevre dostu bir yapıştırıcıdır ve elektronik, otomobil, ev aletleri ve ahşap işleme endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.3.9 Yapısal Yapıştırıcılar

Epoksiler, siyanoakrilatlar, bazı üretanlar ve akrilik yapıştırıcılar yapısal yapıştırıcılar arasında yer almaktadır. Bu tür yapıştırıcılar önemli gerilimler taşıyabilmekte ve yapısal uygulamalara katkıda bulunmaktadır. Yapısal bağlar, kullanım ömürleri boyunca her türlü yüke dayanabilmektedir. Bu malzemeler genellikle kesme ve sıkıştırmada en güçlü ancak soyulma ve yarılma altında nispeten zayıftır [34].

2.4 Yapıştırıcı Kimyasal Üretiminde Oluşan Atıksu Miktarı ve Karakterizasyonu

Günümüzde kimya endüstrisi sürekli gelişmekte olan ve en çok su tüketimine sahip endüstrilerden biri olmasıyla dikkat çekmektedir. Bu endüstrilerden açığa çıkan atıksu yüksek kirlilik yüküne sahiptir. Aynı zamanda biyolojik parçalanabilirliği düşük ve toksik madde içeriği çok yüksektir [35]. Bu nedenle yönetmeliklerce belirlenmiş olan limit değerlerin altına düşürülmeden alıcı ortamlara deşarj edilmesi çeşitli çevre ve halk sağlığı sorunlarına neden olmaktadır.

Kimya sanayii; boya, tekstil, deri, gıda, plastik, ilaç, yapıştırıcı, gübre ve tarım ilaçları, kauçuk, kozmetik, temizlik ürünleri, kağıt gibi birçok üretim koluna sahiptir. Her bir endüstrinin üretim prosesi farklılıkları nedeniyle proses sonrası meydana gelecek atıksu miktarı ve karakteristiği de farklılık göstermektedir. Atıksu karakterizasyonunun bilinmesi başta su kaynaklarının kalitesi ve kontrolü için ve uygun arıtma prosesinin belirlenebilmesi için önem arz etmektedir. Tablo 2.1' de farklı kimya endüstrilerine ait atıksu karakterizasyonları yer almaktadır.

Tablo 2.1 Çeşitli kimya endüstrisi atıksu karakterizasyonları

Sektör	pH	TOK	KOİ	BOİ	İletkenli	TAKM	Bulanıklı	Kaynak
İlaç	7,22	2100	6840	-	8,06	-	-	[36]
Tekstil	9,7	-	4470	-	-	110	-	[38]
Boya	7,4		2320	-	13,2	135	32,4	[40]
Kauçuk	4,73	-	5430	-	-	501	-	[41]
Gübre	8,63	-	72	-	-	122,22	-	[42]

Dünya genelinde atıksuların deşarjı yönetmeliklerce belirlenmiş parametrelere ve eşik değerlere uygun şekilde yapılmaktadır. Ülkemizde ise 2004 yılından itibaren yürürlükte olan Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne (SKKY) ve bu yönetmelikçe belirlenmiş olan alıcı ortama deşarj standartlarına göre atıksuların deşarjı yapılmaktadır. Bu yönetmeliğin amacı, ülkenin ekonomik ve yerüstü su kaynakları

potansiyelinin korunması ve en iyi şekilde bir şekilde düzenlenmesi için, su kirliliğinin önlenmesini sürdürülebilir kalkınma hedefleri ile uyumlu bir şekilde yapısal olarak gerekli olan hukuki ve teknik esaslarının belirlenmesidir. Tablo 2.2' de SKKY' ye yapıştırıcı kimyasallardan tutkal üretimi atıksuyu için belirlenmiş parametreler yer almaktadır.

Tablo 2.2 SKKY'ye göre tutkal ve zamk üretimi için belirlenen değerler

PARAMETRE	BİRİM	2 SAATLİK KOMPOZİT NUMUNE
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	120
pH	-	6-9

Literatürde yapıştırıcı kimyasal üretim endüstrilerine ait çok az sayıda çalışma vardır. Lu ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada yapıştırıcı kimyasal üretim endüstrisi atıksuyu kullanılmıştır [51]. Çalışmada kullanılmış olan atıksuyun pH değeri 7,9-8,2; KOİ değeri 10800 mg/L; $BOİ_5$ değeri 3800 mg/L; TAKM 9671 mg/L; TOK 1650 mg/L; amonyak azotu konsantrasyonu ise 450 mg/L'dir.

Ayrıca Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı'nda (USEPA) yayımlanmış olan bir raporda yapıştırıcı kimyasal üretim atıksuyu ile çalışılmıştır. Çalışmada kullanılmış olan atıksu karakterizasyonu Tablo 2.3'de yer almaktadır.

Tablo 2.3 Yapıştırıcı endüstrisi atıksu karakterizasyonu

Parametre	A	B
Toplam Askıda Katı Madde (mg/L)	4560	3300
Toplam Çözünmüş Katı Madde (mg/L)	3200	14800
$BOİ_5$ (mg/L)	3770	3610
KOİ (mg/L)	10100	16500
TOK (mg/L)	2680	5310
Yağ ve Gres (mg/L)	1020	1360

Endüstriyel atıksular ürün bazlı prosesler içeren sistemlerden oluştuğu için karakterizasyonları ve kirleticilerin konsantrasyonları farklılık göstermektedir. Tüm bu veriler ışığında kimyasal üretim endüstrisi atıksularının da heterojen bir yapıda olduğu görülmektedir. Heterojen akıma sahip atıksular için uygulanacak arıtma sisteminin değişken kirlilik yüklerine cevap verebilecek yeterlilikte tasarlanması gerekmektedir. Bu ölçekte, bir sonraki bölümde yapışkan kimyasal üretim atıksuları için arıtma alternatiflerinden bahsedilmiştir.

3
YAPIŞTIRICI KİMYASAL ÜRETİM ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ ARITIM YÖNTEMLERİ

Yapıştırıcı kimyasal üretim endüstrilerinden kaynaklanan yapışkan atıksu; yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve amonyak nitrojeni içeren bir tür refrakter organik atıksudur [51]. Endüstriyel uygulamalar için yapıştırıcı kimyasal üretimi yapılmadan her formülasyon için tankların tatlı su ile durulanarak temizlenmesi gerekmektedir. Bu yıkama işlemi sonucunda oldukça kirli bir atıksu akışı elde edilmektedir.

Yapıştırıcı kimyasal üretim endüstrisi atıksuyu, esas olarak polimerler ve inorganik dolgu maddeleri, çözücüler ve deterjanlar gibi yapıştırıcıların seyreltilmiş bileşenlerini içermektedir. Yapışkan atıksuyu genelde yüksek oranda metakrilat, dibütil ftalat, sodyum lauril sülfat, ksilen, stiren ve rosin bileşikleri içermektedir. Ayrıca yıkama prosesi sonrası meydana gelen atıksuyun toplam kütle akışının %3-10' u arasında yüksek katı madde oranına sahip olması arıtma aşamasında sorun yaşanmasına sebep olmaktadır [2].

Yapıştırıcı kimyasal atıksularıyla ilgili literatürde çok az sayıda çalışma vardır. Yapılan birkaç çalışmada yapışkan malzeme üretim prosesinden kaynaklanan atıksuların arıtımı için fotokataliz [2], biyolojik arıtma [22], kimyasal flokülasyon, fenton prosesi, aktif karbon adsorpsiyonu ve membran filtrasyonu gibi bazı arıtma yöntemleri uygulanmıştır. Fakat bu teknolojilerin uygulanması aşamasında pek çok sorunla karşılaşılmıştır. Örneğin membran filtrasyonu ya da adsorpsiyon uygulamaları bu atıksuların yüksek katı madde içeriği nedeniyle kullanışlı değildir. Buna ek olarak atıksuyun zayıf biyolojik parçalanabilirliği ve değişken karakterizasyonu nedeniyle biyolojik arıtma yönteminin de uygulanması tercih edilmemektedir [51]. Arıtma veriminin diğer yöntemlere kıyasla daha yüksek olduğu kimyasal koagülasyon ve fenton prosesleri ise alüminyum tuzu, demir tuzu ve H_2O_2 gibi çok sayıda madde gerektirmektedir. Nakliye maliyetlerinin artması, depolama alanı ihtiyacı ve kullanım sırasında yaşanmakta olan güvenlik riskleri nedeniyle bu teknolojiler su arıtımında sınırlı kalmaktadır.

Elektrokimyasal arıtma yöntemleri; kolay işletilebilirliği, yüksek verimliliği ve ilave oksidatif madde ihtiyacı duymaması nedeniyle son yıllarda hızla gelişmiştir. Elektrokoagülasyon, elektrooksidasyon, elektro-fenton gibi prosesler atıksu arıtımında kullanılmaktadır. Elektrokoagülasyon teknolojisi geniş uygulama yelpazesi ve düşük maliyeti nedeniyle en yaygın kullanılan elektrokimyasal teknolojilerden biridir [51].

3.1 Koagülasyon-Flokülasyon

Fizikokimyasal arıtma yöntemlerinden biri olan kimyasal flokülasyon işlemi endüstriyel özellikle de yüksek organik, askıda katı madde ve kolloidal parçacık içeriğine sahip atıksuların arıtılmasında başarıyla kullanılmaktadır. Kimyasal flokülasyon prosesi, KOİ değeri çoğunlukla çözünmeyen katı maddelerden kaynaklandığı takdirde KOİ gideriminde ve renk gideriminde etkili olmaktadır. Proseste amaçlanan, atıksuyun kimyasal ilavesi sonrasında yavaş karıştırılmasıyla küçük pıhtıların bir araya gelip büyüyerek yumaklaşmasını ve oluşan flokların çökeltme yoluyla atıksudan uzaklaştırılmasını sağlamaktır.

Prosesin verimi atıksuyun kalitesine, askıda katı madde, kolloidler ve organik kirletici konsantrasyonuna, pH değerine, bekletme süresi, karıştırma hızı ve alkalinite gibi birçok faktörden etkilenmektedir. Kimyasal flokülasyon uygulamasında en yaygın kullanılan flokülant poliakrilamiddir. Polielektrolitler, proseste yüzeyler arasında çekim kuvvetlerini artırarak büyük partiküllerin bir arada kalmasını sağlamakla birlikte flokların stabilitesini artırmakta ve daha büyük, daha yoğun floklar oluşmasına katkıda bulunmaktadır.

Kimyasal flokülasyon prosesinin en büyük dezavantajı kimyasal girdisi olması sebebiyle yüksek miktarda atık çamur oluşumudur. Bununla birlikte depolama sahalarının azlığı sebebiyle çamurun bertaraf edilmesi hem maliyetli hem de zor olmaktadır. Bu nedenle çamurun geri dönüştürülerek yapı malzemesi, toprak düzenleyici veya yakıt olarak yeniden kullanımı yaygınlaştırılmaktadır [52]. Ayrıca proses parametrelerinin optimize edilmesi ve uygun kimyasal seçimi ile birlikte çamur oluşumu en aza indirilebilmektedir.

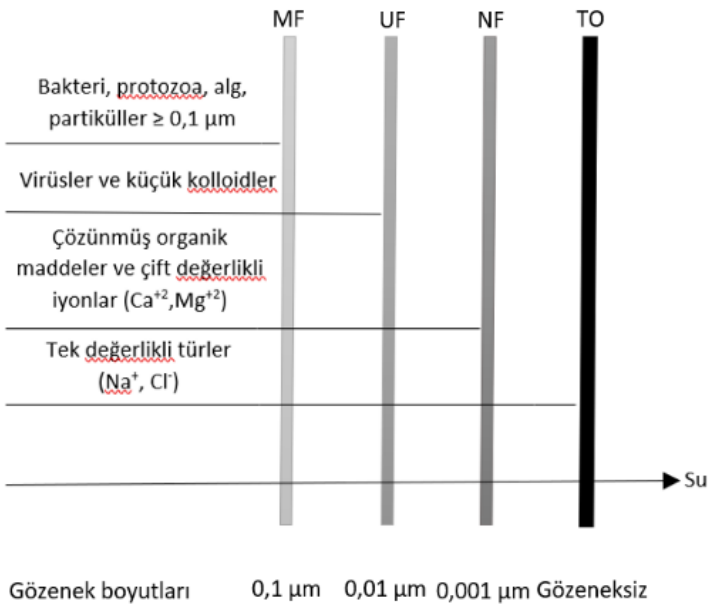
3.2 Adsorpsiyon

Genellikle aktif karbon kullanılarak çözeltide istenmeyen kimyasalın katı maddenin yüzeyine bağlandığı kütle transfer prosesi adsorpsiyon olarak adlandırılmaktadır. Sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı ve sıvı-katı gibi iki fazın ara yüzündeki maddelerin ayrılmasına yönelik bir yöntemdir [53]. Giderilmek istenen kimyasal madde adsorbat; katı madde ise adsorban olarak ifade edilmekle birlikte adsorbat-adsorban etkileşimine bağlı olarak bağ fiziksel veya kimyasal kurulmaktadır. Fiziksel bağlanma mevcut ise elektrostatik kuvvetler kimyasalı tutmaktadır. Kimyasal bağlanma katı yüzeyi ile bir kimyasal reaksiyondur.

Sistemin verimini artırmak için adsorbantın partikül boyutunun olabildiğince küçük, yüzey alanının ise geniş ve gözenekli yapıda olması gerekmektedir. Bu nedenle adsorpsiyon prosesinde en çok kullanılmakta olan adsorbant aktif karbondur. Prosesin en büyük avanajlarından bir tanesi de kullanılan adsorban malzemenin geri dönüştürülmesidir. Adsorbanın geri dönüşümü adsorbanın desorpsiyon veya rejenerasyon verimliliğine bağlıdır. Ayrıca adsorbat, adsorban ve çözeltinin özellikleri istenmeyen organik maddelerin adsorpsiyonunda hayati rol oynamaktadır.

3.3 Membran Sistemler

Membran temelde su içerisinde yer alan bazı bileşenleri yüksek bazılarını ise düşük oranda geçiren yarı geçirgen sentetik bir malzemedir. Günümüzde endüstriyel atıksuların arıtılmasında da sıklıkla kullanılan membran prosesler en genel anlamıyla, 2 µ ile 0,0001 µ arasında değişen gözenek çaplarına sahip filtreler ile suyu süzerek gerçekleştirilen bir arıtma prosesidir. Membranlar genellikle ince bir bariyer veya filtre görevi görmekte ve moleküler boyut, kütle transferi, şekil, konsantrasyon farkı, basınç farkı, elektriksel potansiyel farkı gibi itici güçler aracılığıyla çalışmaktadır. Proses 4 teknikle yürütülmektedir. Bunlar mikrofiltrasyon (0,1-1 µ), ultrafiltrasyon (0,1-0,01 µ), nanofiltrasyon (0,01-0,001 µ), ters ozmoz (0,001-0,0001 µ) yöntemleridir. Bunlar Şekil 3.1'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1 Gözenek çaplarına göre membran çeşitleri

Atıksuda bulunan kolloidal parçacıklar geleneksel arıtma yöntemlerine kıyasla membran proseslerde, ortam basıncında veya orta düzeyde basınç ve sıcaklıklarda çalıştığından daha düşük enerji girdisiyle giderilmektedir. Bu durum uzun vadede enerji açısından daha verimli ve potansiyel olarak uygun maliyetli olmasını sağlamaktadır [54]. Bu gibi avantajlara karşın kirletici maddelerin ve mikroorganizmaların membran üzerinde birikmesi ile birlikte membranın tıkanması önemli bir dezavantajdır. Membranın bu şekilde tıkanması arıtım sürecinde filtre kekinin oluşmasına, su akışında ciddi oranda azalmaya dolayısıyla da giderim veriminde belirgin bir düşüş yaşanmasına sebep olmaktadır [55]. Bu nedenle, yüksek verimli su arıtımı sağlanabilmesi için kataliz ve ayırmayı tek bir ünitede birleştiren bir teknolojinin geliştirilmesi çok önemlidir [54].

3.4 İleri Oksidasyon Prosesleri

3.4.1 Fenton

İleri oksidasyon yöntemlerinden biri olan fenton prosesi, organik ve inorganik kirleticiler için oksidasyon ve askıda ve kolloidal kirleticiler için koagülasyon, flokülasyon, çöktürme mekanizmalarını bir arada barındıran fizikokimyasal arıtma yöntemidir. Bu nedenle çift arıtma etkisine sahip verimli bir yöntem olarak

bilinmektedir. Özellikle endüstriyel atıksuların arıtımında sıklıkla kullanılmakta ve tutkal üretim atıksuyu umut vaat etmektedir.

Proses kuvvetli asidik şartlarda (pH: 2-4) hidrojen peroksitin (H_2O_2) demir (Fe^{+2}) ile reaksiyona girerek katalitik olarak parçalanmasına dayanmaktadır. Meydana gelen bu reaksiyon sonucunda yüksek oksidasyon potansiyeline sahip OH• radikalleri (2,8 V) oluşmakta ve bu radikaller RH gibi organik maddelerle hızlı ve etkili bir şekilde tepkimeye girmektedir. Proses sırasıyla pH ayarlaması, reaksiyon aşaması, nötralizasyon ve çöktürme ile 4 adımda tamamlanmaktadır. Özetle aşağıdaki reaksiyonları meydana getirmektedir:

$$H_2O_2 + Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + OH^- + OH^{\cdot} \quad (3.1)$$

$$OH^{\cdot} + RH \rightarrow H_2O + R^{\cdot} \quad (3.2)$$

$$R^{\cdot} + Fe^{+3} \rightarrow R^+ + Fe^{+2} \quad (3.3)$$

$$R^+ + H_2O \rightarrow ROH + H^+ \quad (3.4)$$

Denklem 3.1’ de oksidasyon reaksiyonu çok hızlı ilerlemekte ve zamanla sistemde Fe^{+2} ve H_2O_2 konsantrasyonları azalmaktadır. Dolayısıyla OH• üretimi ve reaksiyon hızı da azalmaktadır.

Fenton prosesi basit, işletmesi kolay, kalifiye personel gerektirmeyen bir teknoloji olmasına rağmen düşük pH aralığı, fenton reaktiflerinin kararsızlığı ve yüksek kimyasal girdisiyle çamur oluşumunu da beraberinde getirmektedir. Çamur oluşumunun nedeni prosese uygun olmayan yüksek pH’larda demir iyonlarının reaksiyona katılamayan Fe_2O^{3-} H_2O gibi kompleksler oluşturmasıdır. Ayrışması ve geri kazanılması zor olan demir çamurunun üretimi, mevcut demir türlerinin kaybına ve ikincil kirliliğe yol açmaktadır [56]. Sonuç olarak proses verimi düşmektedir. Ayrıca, Fe^{3+}'ün Fe^{2+}'ye indirgenme oranının düşük olması da fenton reaksiyonunun uygulanmasını sınırlamaktadır.

3.4.2 Fotokataliz

Fotokataliz, yarı iletkenleri aktive etmek için güneş ışığını kullanan, hidroksil radikallerinin (•OH) ve diğer radikallerin oluşumuna yol açan elektron çiftleri üreten sürdürülebilir bir stratejidir [54]. Titanyum dioksit (TiO_2) düşük maliyeti, toksik olmaması ve kimyasal kararlılığı nedeniyle en yaygın kullanılan fotokatalizördür. Fakat bazı durumlarda istenmeyen yan ürünlerin oluşumuna da neden olabilmektedir [57]. Ancak oluşan yan ürünler, yeterli süre ve koşullar sağlandığında fotokataliz süreciyle kolayca bozunmaktadır dolayısıyla oluşan yan ürünler zararsız veya daha az zararlı bileşenlere dönüşebilmektedir. Ahmed ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada fotokataliz yönteminin avantajları şu şekildedir [58]:

- Kirleticiler tamamen CO_2 ve diğer inorganik maddelere dönüşmektedir.
- Süreç ortam koşullarında gerçekleşmektedir.
- Reaksiyonun başlaması için gerekli olan tek şey havadan ve güneşten elde edilebilecek oksijen ve ultra bant aralığı enerjisinin varlığıdır.
- Katalizörü camlar, polimerler, karbon nanotüpler ve grafen oksitleri içeren çeşitli inert matris türleri üzerinde desteklemek mümkündür.
- Katalizör ucuzdur, toksik değildir ve tekrar kullanılabilmektedir.

3.5 Elektrokimyasal Prosesler

3.5.1 Elektrokoagülasyon

Elektrokoagülasyon teknolojisi, ikincil kirlilik oluşturan kimyasallar eklenmeden yaygın olarak kullanılmakta olan atıksu arıtma tekniklerinden biridir. Elektrokoagülasyon, ortama bir elektrik akımı vererek sulu bir ortamdaki askıda, emülsifiye veya çözünmüş kirleticilerin kararsız hale getirilmesi işlemidir. Genellikle bir elektrokoagülasyon reaktörü bir anot ve bir katot içeren elektrolitik hücreden oluşmaktadır. İletken metal plakalar genellikle 'kurban elektrot' olarak bilinmektedir. Kurban elektrotlar aynı veya farklı malzemelerden (anot ve katot) yapılabilmektedir [59]. Çoğu zaman Fe ve Al elektrotları; kolay bulunabilirliği, düşük maliyeti ve yüksek giderim verimi gibi avantajlarından dolayı kullanılmaktadır [60].

EC prosesinin temel prensibi elektrolizdir. Elektroliz; elektrik akımının kullanılmasıyla bileşiklerin parçalanması işlemidir [61]. EC prosesinin kirleticileri uzaklaştırmadaki prensibi alüminyum ve demir gibi metal anotların anodik çözünmeye uğraması ve hidrolizi ile çok az çözünen $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$ gibi metal hidroksitlerin oluşması şeklindedir [62]. Son olarak meydana gelen bu metal hidroksitlerin metal-polimer kompleksleri oluşturmasıyla kirleticiler adsorplanarak koagüle olmaktadır. Çözeltide dağılmış olan partiküller toplanıp bir araya gelerek daha büyük yapıda floklar oluşmakta ve çökelme yoluyla ortamdan uzaklaştırılmaktadır.

Basit bir elektrokoagülasyon sistemi; güç kaynağı, elektrolit ve elektrolit içerisinde yer alan anot ve katottan oluşmaktadır. Sistemde amaçlanan elektrotlara bir güç kaynağı vasıtasıyla akım verilerek anotta oksidasyon, katotta ise redüksiyon tepkimesi oluşturmaktır. Metal elektrotların ideal oranda çözünmesi sistemin performansını doğrudan etkileyeceğinden, elektrotların yüzey alanının ve aralarındaki mesafenin uygun şekilde belirlenmesi kritik önem taşımaktadır. Bunlar dışında çeşitli atıksu kaynaklarında ön arıtıma işlemi olarak uygulanmakta olan EC prosesinin verimi birçok faktöre bağlıdır. Bunlar:

- Ortamın fizikokimyasal özelliği ve iletkenliği,
- pH,
- Ortamda yer alan kolloidal partiküllerin boyutu,
- Kimyasal türlerin konsantrasyonu.

Ayrıca oluşan kimyasal arıtma çamurunun yüzey yükleri de arıtma veriminde önemli rol oynamaktadır.

EC prosesinde genellikle Al ya da Fe elektrotlar kullanılmaktadır. Al elektrot kullanıldığı takdirde meydana gelecek reaksiyonlar şu şekildedir [63]:

$$Al \rightarrow Al^{+3} + 3e^- \tag{3.5}$$

$$3H_2O_{(s)} + 3e^- \rightarrow 3/2H_{2\,(g)} + 3OH^-_{(aq)} \tag{3.6}$$

Alkali şartlarda;

$$Al^{+3}_{(aq)} + 3OH^-_{(aq)} \rightarrow Al(OH)_{3\,(k)} \tag{3.7}$$

Asidik şartlarda; $$Al^{+3}{}_{(aq)} + 3H_2O_{(s)} \rightarrow Al(OH)_{3\,(k)} + 3H^{+}{}_{(aq)} \quad (3.8)$$

Herhangi bir M metali ile anot ve katottaki elektrokimyasal reaksiyonlar şu şekildedir:

Anotta; $$M(k) \rightarrow M^{n+}(ç) + ne^{-} \quad (3.9)$$

$$2H_2O(s) \rightarrow 4H^{+}(ç) + O_2(g) + 4e^{-} \quad (3.10)$$

Katotta; $$M^{n+}(ç) + ne^{-} \rightarrow M(k) \quad (3.11)$$

$$2H_2O(s) + 2e^{-} \rightarrow H_2(g) + 2OH^{-} \quad (3.12)$$

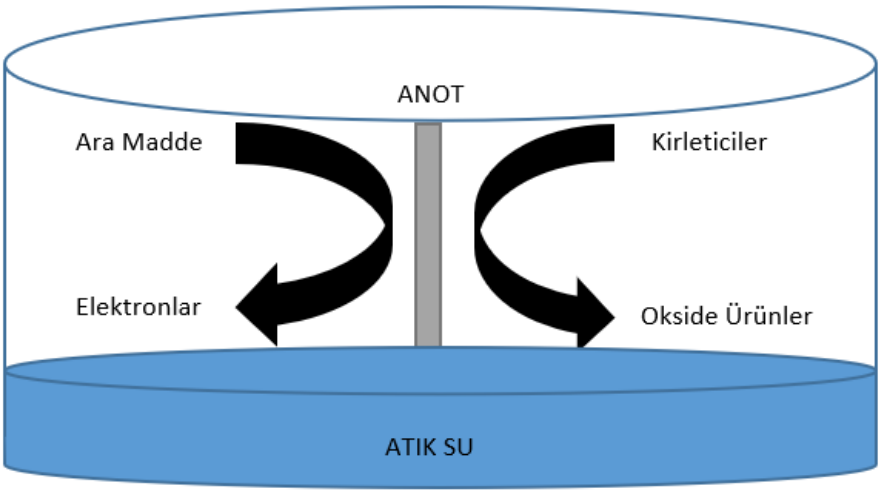
Bu prosesin kirleticilerin atıksu içerisinden uzaklaştırılmasında çok etkili olduğu kanıtlanmıştır ve çamur üretiminin azalması, kimyasal kullanımına gerek olmaması, kullanım kolaylığı, basit ekipman, düşük maliyet ve daha az reaksiyon süresi gibi çeşitli avantajlara sahiptir. Bununla birlikte, tekniğin 'kurban elektrotların' atıksuda çözünmesi ve düzenli olarak değiştirilmesi gerekmesi ve elektrik kullanımı nedeniyle bazı dezavantajları da vardır [64]. Ayrıca EC prosesi çoğu zaman kararlı ve kalıcı organik bileşenleri deşarj limitlerinin altına düşürme noktasında yeterli olmamaktadır [7].

3.5.2 Elektrooksidasyon

Elektrooksidasyon, çeşitli endüstriyel sektörlerden açığa çıkan atıksuların arıtılması amacıyla yaygın olarak kullanılan elektrokimyasal yöntemlerden biridir. EO prosesi; grafit, platin, rubidyum, titanyum ve paslanmaz çelik gibi çözünmeyen (metal/metaloksit) elektrotlar kullanılarak anot bölgesinde oluşan O_2, Cl_2, H_2O_2 ve $OH^{\cdot}$ ile atıksuda yer alan kirletici maddeleri okside etmesiyle gerçekleştirilmektedir. Dolayısıyla prosesin verimini etkileyen en önemli faktörlerden biri anot tipidir. Genellikle anot olarak grafit, demir, BDD (bor katkılı elmas), Ti/PbO_2, Ti/IrO_2, Pt/Ti tercih edilmektedir.

Prosesin temel prensibi, elektron verme eğilimi düşük olan metaller aracılığıyla suyun elektroliz olması, ardından da parçalanabilirliği düşük olan organik maddelerin kolayca parçalanabilen organik maddelere veya CO_2 ve H_2O gibi nihai zararsız ürünlere dönüştürülmesi işlemidir [7]. Tüm bu işlemler iki ana mekanizma ile gerçekleştirilmektedir. Bunlardan ilki kullanılan anotta meydana gelen doğrudan oksidasyon; ikincisi ise atıksu ortamında oksitleyiciler ile gerçekleşen dolaylı oksidasyondur [65].

Atıksuda bulunan kirletici maddelerin anot yüzeyine adsorbe olması ardından da elektron transfer reaksiyonu aracılığıyla yüzeyden giderilmesi doğrudan oksidasyon mekanizmasını ifade etmektedir. Organik kirleticilerin doğrudan oksidasyon hızı, anodun aktif noktalarına organik bileşiklerin difüzyon hızı ve uygulanan akım şiddeti yardımıyla anodun katalitik aktivitesine bağlıdır. Şekil 3.2'de doğrudan oksidasyon mekanizması gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Elektrooksidasyon prosesinde doğrudan oksidasyon

Dolaylı oksidasyon prosesinde, elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak üretilen yüksek reaktif oksitleyici türlerin etkisiyle atıksu içerisinde bulunan toksik ve biyobozunurluğu düşük kirletici maddeler kolaylıkla bozunmaktadır. Özellikle de anodik olarak üretilmekte olan klor, kirletici maddelerin oksitlenmesinde en etkili türlerdendir. Klorun prosesteki en büyük dezavantajı ara ve son ürün olarak klorlu organik bileşenlerin oluşmasıdır. Dolaylı anodik oksidasyon sırasında aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelmektedir [48]:

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^- \quad (3.13)$$

Toplu reaksiyonlar:

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HOCl + H^+ + Cl^- \quad (3.14)$$

$$Cl_2 + OH^- \rightarrow HOCl + Cl^- \quad (3.15)$$

$$HOCl \rightarrow H^+ + OCl^- \quad (3.16)$$

$$R + OCl^- \rightarrow 2CO^2 + Cl^- + H_2O \quad (3.17)$$

Çözeltide bulunan klorür iyonları anodik reaksiyonşar ile seçici olarak okside olmakta ve serbest aktif klor meydana gelmektedir. Açığa çıkan serbest aktif klor su ile reaksiyona girerek hipokloröz asit meydana gelmekte veya oluşacak diğer reaksiyonlarda hipoklorit oluşmaktadır. Aktif klor ile gerçekleşen dolaylı oksidasyon sürecinde amonyak azotu ciddi oranda giderilmektedir. Denklem 3.18 ve 3.19 ile amonyağın klorlu türevleri oluşmakta ardından bu maddeler denklem 3.20 ve 3.21 ile hidrolize olmaktadır.

$$NH_4{}^+ + HClO_{aq} \rightarrow NH_2Cl + H_2O + H^+ \quad (3.18)$$

$$HClO_{aq} + NH_2Cl \rightarrow NHCl_2 + H_2O \quad (3.19)$$

$$NHCl_2 + H_2O \rightarrow NOH + 2H^+ + 2Cl^- \quad (3.20)$$

$$NHCl_2 + NOH \rightarrow N_2 + HClO + H^+ + Cl^- \quad (3.21)$$

Süreci kolaylaştırmak ve verimi artırmak amacıyla sulu çözeltiye H_2O_2, fenton reaktifi (H_2O_2 ve Fe^{+2} iyon karışımı), Cl_2, peroksidisülfat ($S_2O_8^{-2}$) ve O_3 eklenebilmektedir. Bunlar arasında Cl_2 ve fenton reaktifi; düşük maliyetli ve kolay temin edilebilir olmaları nedeniyle atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır [66].

Bu yöntemin en büyük dezavantajı yüksek oranda askıda katı madde içeren atıksuların arıtılmasında uygulanamaması ve uzun çalışma süresidir. Bu nedenle EO prosesini kullanmak için atıksudaki askıda katı maddelerin ilk önce farklı teknikler kullanılarak giderilmesi gerekmektedir [7]. Önerilen en yaygın teknik EC'dir.

EC prosesinin genellikle atıksu içerisinde bulunmakta olan kolloidal ve inorganik partiküllerin giderilmesi amacıyla kullanılmasına rağmen elektrooksidasyonun oksidasyon yoluyla organik bileşenlerin giderilmesinde daha etkili olduğu gözlemlenmektedir. Yapılan bazı çalışmalarda hibrit EC-EO prosesinin birçok atıksu kaynağında daha verimli bir arıtma süreci sağladığı görülmüştür [60], [67], [68].

Hibrit EC-EO prosesinde atıksudaki askıda katı maddeler EC ile giderilmekte, ardından EO ile kalan kirleticiler okside edilmektedir. EC ve EO'nun hibrit prosesi sadece EC veya sadece EO kullanılarak etkili bir şekilde elde edilemeyen KOİ, TOK, NH_4^+-N, nitratlar ve fenol giderimini artırmaktadır [7]. Bu nedenle, hibrit yöntem hem askıdaki ve kolloidal hem de kararlı kalıcı organik bileşikleri pratik bir sürede izin verilen sınıra kadar giderebilir. Böylece elektrotların ömrünü arttırırken enerji tüketimini azaltabilir [69]. Yapılan bazı çalışmalarda ilaç, deri, tekstil, boya üretimi, yapıştırıcı üretimi, otomotiv, kimya, metal terbiye ve gıda işleme gibi çeşitli endüstri atıksularının, hibrit elektrokoagülasyon-elektrooksidasyon prosesi ile yüksek verimlilikle arıtıldığı gösterilmiştir [23], [7], [48], [70].

3.5.3 Peroksikoagülasyon

PC prosesi pratikte elektrofenton prosesinin elektrokoagülasyon prosesi ile birlikte uygulanmasıyla gerçekleştirilmektedir. PC, H_2O_2 üretebilen bir kurban anot ve katoda dayanmaktadır. Proseste kullanılan kurban elektrottan çözeltiye devamlı olarak Fe^{+2} iyonlarının eklenmesi, prosesi çevre dostu ileri arıtma yöntemlerinden biri yapmaktadır [71].

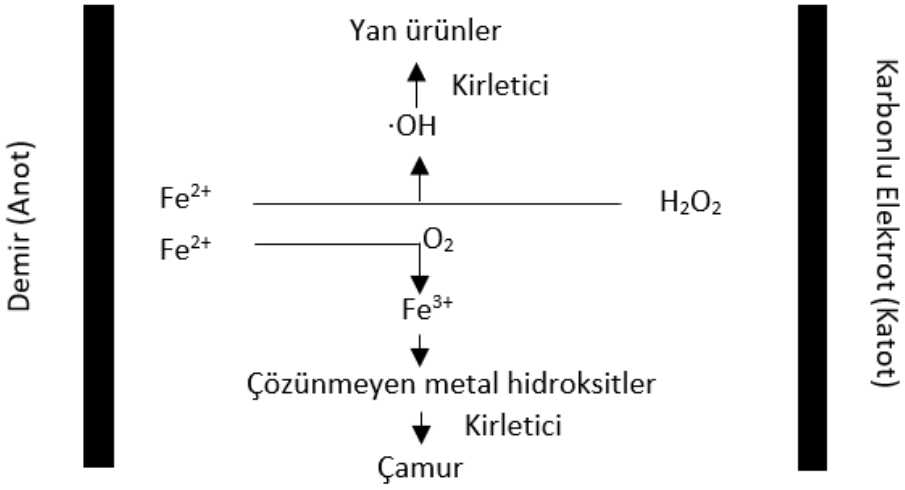
PC prosesi, fenton reaksiyonu aracılığıyla H_2O_2 ardından da hidroksil radikallerinin üretilmesini sağlamaktadır. Bu reaksiyonlar denklem 3.22 ve denklem 3.23'te gösterilmektedir.

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \qquad (3.22)$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \cdot OH + OH^- \qquad (3.23)$$

Sisteme demir anot yardımıyla Fe^{+2} sürekli olarak beslenmektedir. Doymuş bir çözelti elde edebilmek için denklem 3.22'de meydana gelen H_2O_2 ile hava varlığında iki değerlik halinden üç değerlik haline dönüşen Fe^{3+} ile reaksiyona girerek $Fe(OH)_3$ oluşturmakta ve giderilmesi istenen kirleticiler $Fe(OH)_3$ çökeltisi

ve denklem 3.23'de üretilen OH radikali ile giderilmektedir [72]. Bu giderim mekanizması adsorpsiyon, yük nötralizasyon ya da çökelme olabilmektedir [73].



Şekil 3.3 Peroksikoagülasyon prosesi

PC prosesinde anot olarak genellikle demir; katot olarak ise karbonlu elektrot kullanılmaktadır. Sistem demir elektrot ile demir iyonlarına beslenirken karbonlu elektrot ile H_2O_2 üretilmektedir. Böylece ilave kimyasal ihtiyacı duyulmamaktadır. Ayrıca prosesin daha düşük kurulum alanı gerektirmesi ve başlangıçta atıksuda herhangi bir ayarlamaya ihtiyaç duymaması önemli avantajlarıdır [74]. Bunların yanı sıra yüksek kirlilik yüküne sahip atıksularda PC prosesini tek başına uygulamak yetersiz olmaktadır [75]. Bu nedenle proses öncesi ön arıtma yöntemlerinden birinin uygulanması verimi arttırabilir.

Venu vd. yapmış olduğu bir çalışmada depolama sahası sızıntı suyu arıtımında farklı pH koşulları altında EF, EC proseslerinin PC prosesine katkıları incelenmiştir. EF prosesi, 4'ten düşük pH değerlerinde PC prosesinin ana kirletici giderim mekanizması olarak baskındır. Ayrıca çözelti pH değerinin artmasıyla EC prosesi kirletici giderim verimi artmakta ve pH 5'in üzerinde PC prosesinin ana kirletici giderim mekanizması olmaktadır [76].

3.5.4 Elektrokimyasal Prosesleri Etkileyen Faktörler

3.5.4.1 pH

Prosesteki oksitleyici maddelerin kararlılığı ve türleri çok büyük oranda çözelti pH'ına bağımlı durumdadır. Ayrıca kloro aktif türlerden meydana gelen

radikallerin üretilmesi dışında değişen pH koşullarından hidroksil radikallerinin üretimi de etkilenmektedir [77]. OH radikalinin asidik ortamda daha iyi oluştuğu bilinmekle birlikte denklem 3.24, 3.25, 3.26' da görüldüğü gibi bazik ortamda birçok tür üretilebilir [78]:

$$SO_4^{-\cdot} + OH^- \rightarrow \cdot OH + SO_4^{2-} \quad (3.24)$$

$$S_2O_8^{2-} + 2H_2O \rightarrow HO_2^- + 2SO_4^{2-} + 3H^+ \quad (3.25)$$

$$HO_2^- + S_2O_8^{2-} \rightarrow SO_4^{-\cdot} + SO_4^{2-} + H^+ + O_2^{-\cdot} \quad (3.26)$$

$$HSO_5^- \rightarrow SO_5^{2-} + H^+ \quad (3.27)$$

$$SO_5^{2-} + H_2O \rightarrow H_2O_2 + SO_4^{2-} \quad (3.28)$$

$$HSO_5^- + H_2O_2 \rightarrow H^+ + SO_4^{2-} + H_2O + O_2 \quad (3.29)$$

Üretilen oksidanlar elektrot yüzeyinde adsorbe olarak renk giderimine katkıda bulunmaktadır. Bu nedenle de pH optimizasyonu ardından da proses süresince pH kontrolü büyük önem taşımaktadır.

PC ve EF proseslerinde asidik pH koşullarında; EC prosesinde ise nötr pH koşullarında maksimum düzeyde verim elde edilebilmektedir. Literatürde yapılan bazı çalışmalarda da EC prosesi için fazla asidik ya da bazik koşullarda proses veriminin düştüğü gözlenmektedir [79]. Prosesin nötr koşularda yüksek verimliliğe sahip olmasının nedeni; pH 7 civarında Al iyonlarının $Al(OH)^{2+}$ ve $Al_2(OH)$ ve Fe iyonlarının $Fe(OH)_3$ formunda olmasıdır. Bu formlarda bulunan iyonlar yüksek pozitif yüke sahip olduklarından flokülasyon işlemini kolaylaştırmaktadırlar.

3.5.4.2 Akım Yoğunluğu

Elektrokimyasal su arıtma proseslerinde sisteme bir güç kaynağından akım verilmektedir. Çoğu durumda elektrotun birim yüzey alanına uygulanan akım miktarı artırıldığında sistemin giderim verimliliği da artmaktadır. Akım yoğunluğunun artması ile birlikte Al' nin Al^{+3} olarak çözünmesinin artması ve OH^- ile reaksiyona girerek çoğu organik maddeyi adsorbe etme yeteneğine sahip alüminyum hidroksit oluşumuyla sonuçlandığından dolayı verimin artması

mümkündür [48]. Ayrıca elektrooksidasyon prosesinde uygulanan akım yoğunluğunun artması ile birlikte hipoklorit veya klor ve hidroksil radikallerinin üretim hızının da artması proses verimliliğini olumlu yönde etkilemektedir. Fakat akım yoğunluğu optimum değerin üzerine çıkarıldığında verim düşmeye başlamaktadır. Bunun nedeni, yüksek akım yoğunluklarında anotta meydana gelen karşıt reaksiyonlardır [80].

Mengelizahed vd. yapmış olduğu bir çalışmada boya giderimi sağlamak amacıyla elektrokimyasal bir reaktör kullanılmıştır. KOİ ve boya giderimi için proseste en büyük önem teşkil eden parametrelerin pH ve akım yoğunluğu olduğu belirtilmektedir. Farklı akım yoğunlukları ile yapılan denemelerde, 10 mA/cm^2' den 15 mA/cm^2' ye kadar uygulanan akım yoğunluklarında giderim verimliliği artış göstermektedir. Denklem 3.30 ve 3.31'de de görüldüğü gibi bu süreçte H_2O_2 üretimi artmıştır.

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \quad (3.30)$$

$$H_2O_2 + e^- \rightarrow OH^- + OH^{\cdot} \quad (3.31)$$

Ancak 15-25 mA/cm^2 akım değerlerinde giderim verimliliği denklem 3.32'de yer alan karşıt reaksiyon nedeniyle düşüş göstermektedir: [81]

$$H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^- \quad (3.32)$$

Ghanbari vd. yaptığı bir çalışmada ise akım yoğunluğunun artmasıyla birlikte KOİ gideriminin de arttığı gözlemlenmektedir. Ayrıca akım yoğunluğundaki artış çeşitli kirleticiler ve koagülantlar arasındaki kütle transferini etkileyen hidrojen gazı oluşumunu da arttırmaktadır [82].

3.5.4.3 Elektrot Malzemesi

Elektrokimyasal arıtma yöntemlerinde bozunma mekanizmasını etkileyen en önemli faktörlerden biri elektrot malzemesidir. Özellikle de anot malzemesi, elektrokimyasal oksidasyon reaksiyonunun temelini oluşturmaktadır [83].

EC prosesinde metal türlerinin özelliklerini ve bulanıklığa sebep olan partiküllerin stabilizasyonunu büyük ölçüde anot malzemeleri belirlemektedir. Benzer şekilde EO prosesinde oksidatif türler ve miktarları ayrıca kirleticilerin anotla verebilecekleri reaksiyonlar da anot malzemesine bağlıdır. Bunlara bağlı olarak EC prosesi ile kirleticilerin giderimi kirletici türü ve reaksiyon ortamının pH'ına; EO prosesinde ise anotta üretilen oksidatif türlere ve miktarına bağlıdır [84]. Ayrıca yüksek anot verimliliği sebebiyle daha yüksek oksidasyon kapasitesiyle birlikte anot yüzeyinde organik ve inorganik kirlilik birikeceği için anot verimliliği zamanla azalmaktadır [85].

Elektrot materyallerini karşılaştırmak gerekirse MMO elektrot üzerinde oksidatif klor türlerinin oluşumu grafit elektrota göre daha fazladır. Ayrıca MMO' nun daha yüksek oksijen üretim potansiyeli, doğrudan anodik oksidasyon için grafite göre bir avantaj sağlamaktadır [86]. Genellikle EC prosesinde Al^{3+} 'ün yüksek koagülasyon verimliliği sayesinde alüminyum elektrotlar tek başına veya demir plakalarla birlikte uygulanabilmektedir. Suda önemli miktarda Ca^{2+} veya Mg^{2+} iyonları bulunduğunda, katot malzemesinin paslanmaz çelik olması önerilmektedir [86].

3.5.4.4 Reaksiyon Süresi

Elektrokimyasal arıtma yöntemlerinin her biri için reaksiyon süresi önemli bir parametredir. Uygulanan proses uygun reaksiyon süresinde gerçekleştirilmezse optimizasyon sağlanamayacağından istenilen verime ulaşılamaz. Sonuç olarak ise koku, çamur ve köpük oluşumu süreci olumsuz etkilemektedir.

Kirletici giderme verimliliği doğrudan elektrotlar üzerinde üretilen metal iyonlarının ve hidroksil konsantrasyonuna bağlıdır [87]. Sisteme akım verildiğinde anodun çözünmesiyle metal iyonları yani pıhtılaştırıcılar üretilmektedir. Meydana gelen iyonlar kirletici parçacık yüklerini nötralize ederek pıhtılaşmayı başlatmaktadırlar. Dolayısıyla reaksiyon süresi arttıkça pıhtılaştırıcı miktarı da artacağından prosesin giderim verimi de artmaktadır.

Sanni ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada EO deneyleri 0-240 dakika aralığındaki reaksiyon süresinin etkisini değerlendirmek amacıyla 7 g/L Na_2S0_4 varlığında 0,12 A/cm^2'de gerçekleştirilmiş 240 dakika reaksiyon süresinde %89 KOİ giderim verimi elde edilmiştir [88].

3.5.4.5 Kirletici Konsantrasyonu

Atıksu içerisinde bulunan kirleticilerin türü ve konsantrasyonu elektrokimyasal arıtmada birçok parametre için belirleyici bir faktördür. Kirleticilerin başlangıç konsantrasyonu giderim verimini ve enerji ihtiyacını büyük oranda etkilemektedir. Farklı kimyasal türlerinin ise elektrokimyasal yöntemlere karşı çeşitli reaktiviteleri bulunmaktadır. Bazıları nispeten kararlı yapıda olmakla birlikte oksitlenmeleri zordur. Bazılarıysa aktif kimyasal özelliklere sahiptir ve tamamen mineralize edilebilmektedir.

Başlangıç kirletici konsantrasyonunun artmasıyla kirletici giderimi arasında ters orantı vardır. Proses boyunca akım yoğunluğunun değişmediği kabul edilirse üretilen metal iyonlarının miktarı da sabit kalmaktadır. Bu nedenle başlangıç kirletici madde konsantrasyonu arttıkça üretilen metal hidroksit miktarı yeterli olmamakta ve giderim verimi düşmektedir.

Asfaha vd. yapmış olduğu bir çalışmada pamuklu tekstil endüstrisi atıksularının hibrit elektrokoagülasyon ve elektrooksidasyon yöntemleri ile arıtılması denenmiştir [67]. Elektrokoagülasyon prosesinde boya konsantrasyonu 433mg/L'den 767 mg/L'ye çıktığında renk ve KOİ giderim verimleri sırasıyla %76,82'den %71,21'e ve %70'ten %59'a düşmektedir.

Mehrkhah vd. yapmış olduğu bir çalışmada çeşitli atıksu kaynaklarının elektrooksidasyon yöntemi ile arıtılmasında enerji ihtiyaçlarının azaltılmasında işletme parametrelerinin etkisi araştırılmıştır [89]. Çalışmada düzenli depolama atıksuyu, boyama atıksuyu, deniz suyu, gemi yağlı atıksuyu kullanılmıştır. Başlangıç KOİ konsantrasyonu yüksek atıksularda yüksek giderim oranlarına ulaşmak için daha fazla reaksiyon süresine ihtiyaç duyulduğu gözlemlenmiştir. Buna karşın yüksek KOİ değerlerine sahip atıksuların arıtılmasında düşük KOİ'li atıksu kaynaklarına göre daha az enerji ihtiyacı duyduğu görülmüştür. Düzenli depolama sahası atıksuyu BDD anotlar kullanılarak 180 dakika boyunca toplam 192,7 kWh/m^3 enerji girdisi ile elektrooksidasyon prosesine tabii tutulmuştur. KOİ değeri %93,5'lik verimle 4450 mg/L'den 300 mg/L'ye düşürülmüştür. Gemi yağlı atıksu ise yine BDD anotlar kullanılarak 120 dakika boyunca 371,7 kWh/m3 girdisi ile prosese tabii tutulmuştur. Sonuçta %99'luk giderim oranı ile KOİ değeri 2460 mg/L'den 24 mg/L'ye düşürülmüştür.

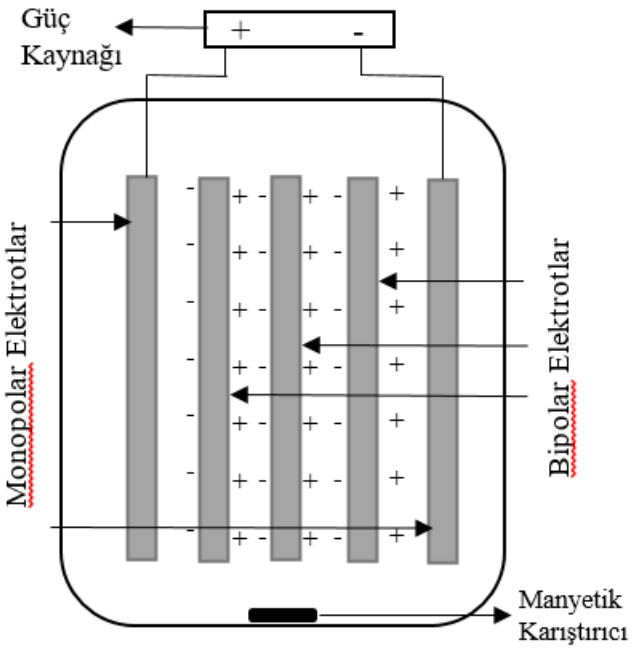
3.5.4.6 Elektrot Konfigürasyonu

Elektrokimyasal arıtma yöntemlerinde, elektrot konfigürasyonu reaksiyonların gerçekleştiği yüzeylerin düzenlenmesini ifade eden ve reaksiyonların verimliliğini etkileyen önemli bir parametredir. Elektrot konfigürasyonu arıtma verimliliğinin yanında işletme maliyetini ve enerji ihtiyacını da etkilemektedir [90]. Sistemin verimliliği artırmak için özellikle şu faktörler dikkate alınmalıdır [91]:

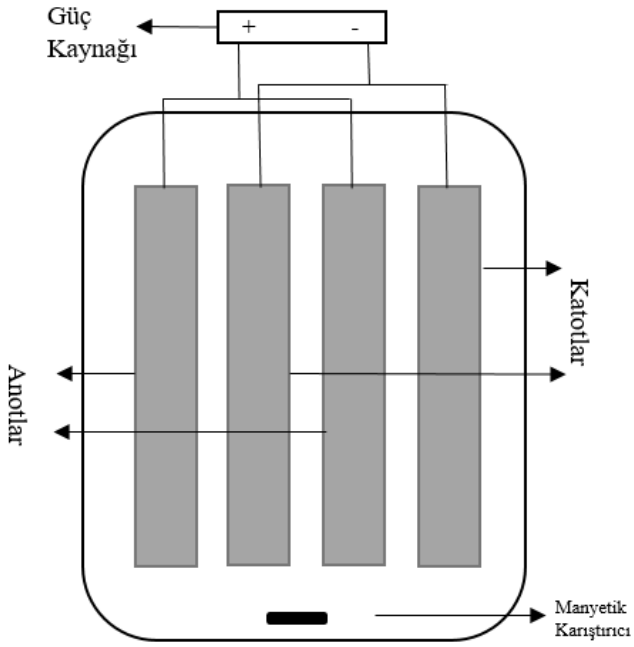
- Elektrotlar arasındaki direnç, elektrolit çözeltisinin iletkenliği, elektrotlar arası mesafe ve elektrot geometrisine bağlı olarak en aza indirilmelidir.
- Elektrotlar arası boşluklardan kütle transferini sınırlayıcı etken bulunmamasına dikkat edilmelidir. Ayrıca akış hızı artırılarak türbülans seviyesinin artasıyla kütle taşınımı en üst düzeye çıkarılabilmektedir.
- Elektrot yüzeylerinde O_2 ve H_2 gaz kabarcıklarının birikmesi ile birlikte hücre direnci arttığından optimum verimliliği sağlayabilmek için daha yüksek enerji tüketimleri gerekecektir. Bu nedenle H_2 ve O_2 kabarcıklarının en aza indirilmesi gerekmektedir.

Elektrokimyasal işlemlerde kullanılan elektrot düzenlemeleri genellikle seri bağlantılı (BP-S) bipolar ve seri (MP-S) veya paralel bağlantılı (MP-P) monopolar elektrotlardır. Monopolar elektrot düzenlemesinde dışta bulunan iki elektrotun içteki elektrotlarla herhangi bir bağlantısı yoktur fakat içteki elektrotlar birbirleriyle bağlantılıdır [92]. Monopolar modda tüm elektrotlar aynı akım değerine sahiptir.

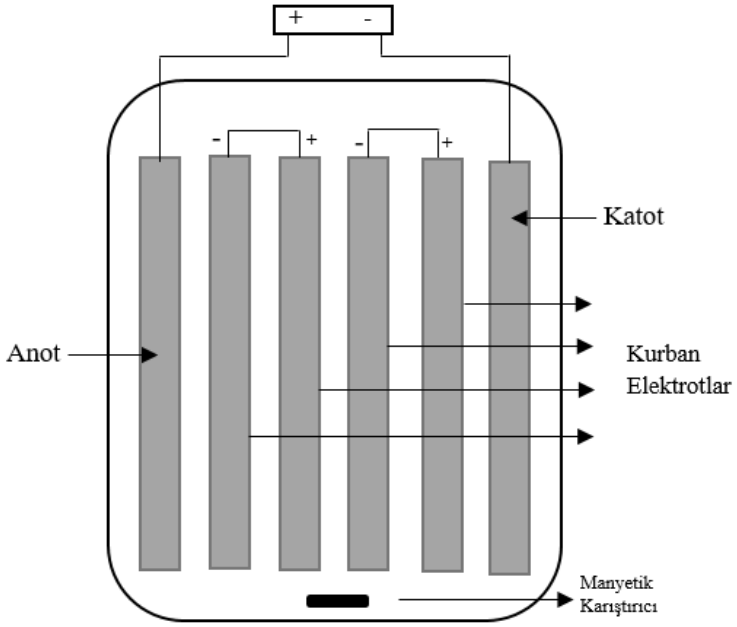
Bipolar modda her elektrot hem anot hem de katot olarak davrandığından bipolar olarak adlandırılmaktadır. Bu düzenlemede dışta bulunan iki elektrot arasına kurban elektrotlar yerleştirilmektedir. Bu kurban elektrotlar arasında herhangi bir bağlantı bulunmamaktadır. Bipolar elektrotun negatif kısmında katodik reaksiyonlar gerçekleştirilirken çözünme pozitif kısımda gerçekleştirilmektedir. Şekil 3.4, Şekil 3.5 ve Şekil 3.6'da seri bağlantılı bipolar ve seri ve paralel bağlantılı monopolar elektrot konfigürasyonları verilmiştir.



Şekil 3.4 Paralel bağlantılı bipolar elektrot konfigürasyonu



Şekil 3.5 Paralel bağlantılı monopolar elektrot konfigürasyonu



Şekil 3.6 Seri bağlantılı monopolar elektrot konfigürasyonu

3.5.4.7 Reaktör Tipi

Elektrokimyasal arıtma proseslerinde reaktör tasarımı sistemin verimini ve performansını etkileyen en önemli parametrelerdendir. Reaktör tasarım aşamasında elektrot tipi, malzemesi, boyutu, yüzey alanı, konfigürasyonu, akış hızı, reaktör konfigürasyonu ve diğer çalışma koşulları gibi faktörler önem arz etmektedir. Örneğin; reaktör konfigürasyonu, elektroliz süresi boyunca maksimum kütle transferini korumak açısından önemlidir. Ayrıca hibrit EC- EO prosesinde en çok seri veya paralel bağlantılı bipolar ve monopolar elektrot konfigürasyonları uygulanmaktadır [7].

Çeşitli atıksu kaynaklarının elektrokimyasal yöntemler vasıtasıyla arıtılması sürecinde reaktör tasarımının sistem performansını etkilediği bazı çalışmalar yapılmıştır. Fouad vd. yapmış olduğu bir çalışmada EC prosesinde yağ ve gresin ayrılması için hem dikey hem de yatay elektrot tasarımının verimliliğini araştırılmıştır [93]. Anot olarak birtakım bölünmüş yatay alüminyum silindiri kullanılmıştır. Geleneksel yani dikey paralel plakalı reaktöre göre yatay reaktör tasarımının daha verimli olduğu bulunmuştur. El-Ashtoukhy vd. yapmış olduğu bir çalışmada ise ham petrol emülsiyonlarının demülsifikasyonu için EC prosesi uygulanarak dönen silindirik elektrotların performansı incelenmiştir [94]. Dönen

silindirik elektrotlar kullanıldığından oluşan türbülans çözeltide uygun karıştırma koşullarına etki ederek proses verimliliğini arttırmıştır. Ayrıca yüksek gözenekli sabit yataklı kurban anotlar kullanılarak yağ ve gres giderimi de mümkün olmaktadır [90].

3.5.4.8 Elektriksel İletkenlik

Elektrokimyasal arıtma yöntemlerinin yüksek verimler ile işletilebilmesi suyun iletkenlik değerine bağlıdır. Suda bulunan iyon ve çözünmüş maddelerin elektriksel akımı taşıma yeteneği iletkenlik olarak ifade edilmektedir. Genellikle herhangi bir su kaynağına NaCl ilavesi ile iletkenlik değeri yükseltilmektedir [95]. Sudaki HCO_3^- ve SO_4^- gibi iyonların varlığı Ca^{2+} ve Mg^{2+} çökelmesine ve elektrotlar üzerine yapışarak çözünmeyen bir birikimin tabakası oluşmasına sebep olmaktadır. Dolayısıyla akım verimliliği düşmektedir. Klorür iyonları ise bu iyonların olumsuz etkilerini azaltmaktadır.

Suyun iletkenlik değeri elektrokimyasal reaksiyonların hızını etkilemektedir. İletkenlik değeri arttıkça reaksiyon hızı artmakta dolayısıyla proses verimliliği artmaktadır. Ayrıca elektrot yüzeyinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar ile iyonlar elektrot yüzeyine adsorplanarak çözeltiden ayrılmaktadır. Böylece uygun bir iletkenlik değeri ile elektrokimyasal arıtmanın verimliliği arttırılabilir.

3.6 Hibrit Elektrokimyasal Prosesler

Evsel ve endüstriyel pek çok atıksu kaynağının arıtılması için çoğu zaman fiziksel, kimyasal, biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Fiziksel arıtma yöntemlerinin giderim verimliliği yüksek olmasına rağmen yüksek kimyasal sarfiyatı ve arıtma sonrası çamur oluşumu süreci kısıtlamaktadır. Biyolojik arıtma yöntemlerinde ise hem bazı mikroorganizmaların belirli kimyasallara duyarlı olmaları hem de uzun arıtma süreleri ve geniş alan ihtiyacı dezavantaj yaratmaktadır. Bu nedenle son yıllarda elektrokimyasal arıtma yöntemleri geleneksel arıtma yöntemlerine iyi birer alternatif olarak öne çıkmaktadır. Temelde elektrik akımının kullanılmasına dayanan bu yöntemler işletme kolaylığı, çevre dostu olması, enerji verimliliği ve düşük maliyetleri açısından son derece avantajlıdır. Elektrokimyasal arıtma teknikleri arasında elektrokoagülasyon, elektrooksidasyon, elektroflotasyon, elektrodiyaliz ve elektrofenton yer almaktadır.

Elektrokimyasal su arıtma yöntemleri arasında en yaygın olarak kullanılan EC yöntemi daha önceki başlıklarda da bahsedildiği gibi temelde bir çift elektrot kullanılarak gerçekleştirilen elektroliz işlemidir. Kurban elektrotların oksidasyonuyla meydana gelen metal hidroksitler çözeltideki kolloidal partikülleri bir araya getirerek büyük floklar oluşturmaktadır. Bu floklar çökeltme yoluyla giderildiklerinden çoğu durumda KOİ değerleri istenilen limit değerlere düşürülememektedir. Bu nedenle EC yönteminin verimini arttırabilmek için elektrooksidasyon, fenton, fotofenton, elektrofenton gibi yöntemlerle entegre edilmektedir [96].

EO prosesi suda giderilmesi istenen kirleticilerin, doğrudan elektrot yüzeyinde oksitlenerek veya dolaylı olarak çözeltide oksidanlar üretilerek uzaklaştırıldığı bir süreçtir [97]. Sanni ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada endüstriyel tank yıkama atıksuyunun hibrit EC-EO yöntemleri ile arıtımı ve anot tipi, akım yoğunluğu, elektrolit tipi, arıtma süresi ve atıksuyun başlangıç konsantrasyonu gibi parametrelerin kirletici giderim verimliliği üzerindeki etkisi araştırılmıştır [88]. EO prosesi için BDD, IrO_2, MMO elektrotlar kullanılarak 0,05–0,23 A/ $cm^{2'}$ de 0-240 dakika reaksiyon süresi altında çalışmalar yürütülmüştür. EC prosesi için 4,5, 9,1 ve 13,6 mA/$cm^{2'}$lik farklı akım yoğunlukları 45 dakika boyunca test edilmiştir. 0,08 A/ $cm^{2'}$lik akım yoğunluğunun ve 90 dakikalık reaksiyon süresinin en iyi koşullar olduğu bulunmuştur. Fosfor ve KOİ giderim verimleri ise sırasıyla %97 ve %95 olarak bulunmuştur.

Elektroflotasyon yönteminde amaçlanan ise elektrotlar tarafından açığa çıkan hidrojen gazı kabarcıklarının hafif partikülleri yüzdürerek yüzeye çıkarmaktır. Ayrıca anyonik ve katyonik membranların bir araya getirilmesi ile ortaya çıkarılan elektrodiyaliz yönteminin diğer membran teknolojilerinden farkı iyonların membrandan geçmesini sağlamak için basınç yerine elektrik akımı kullanmasıdır. Bu sayede prosesin maliyeti de düşmektedir.

Elektrofenton yöntemi bir elektrokimyasal hücrede Fe^{+2} ve/veya Fe^{+3} iyonları tarafından H_2O_2 ardından da aktif hidroksil radikalleri üretimine dayanmaktadır. Yapılan çalışmalara bakıldığında elektrofenton ve elektroflotasyon yöntemleri genellikle organik bileşiklerin giderilmesi için kullanılırken elektrodiyaliz daha çok tuzluluğun azaltılması için kullanılmaktadır [95]. Rezgui ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada tabakhane atıksularının EF ve EC tekniklerini birleştiren hibrit

bir prosesle laboratuvar ölçeğinde arıtılması, işletme parametrelerinin süreç üzerindeki etkisi, KOİ, Cr ve renk giderme verimleri, elektrik enerjisi tüketimi değerlendirilmiştir [98]. EF prosesi için başlangıç pH'ı olan 3,8, 0,1-2 A arasında değişen akım yoğunluğu altında çalışmalar yürütülmüştür. Fe^{+2} konsantrasyonunun etkisine dikkat çekmek için tabakhane atıksuyuna başlangıçta eklenen demir sülfat tuzunun miktarı 0,4 mM ila 8 mM arasında değiştirilmiştir. EC prosesinde 1A'den 4A'e kadar değişen akım yoğunlukları altında çalışılmıştır. Başlangıç pH'ının etkisini değerlendirmek için atıksu numuneleri, nötr (≃ 7) ve alkalin (≃ 9) pH değerlerine ayarlanmıştır. Bu kombine tedaviler KOİ'de %88,1 ± 4,8 azalma sağlarken, tekli EF ve EC tedavileri sırasıyla %(60,2 ± 2,7) ve %(66,7 ± 3,8) sağlamıştır.

Her atıksu kaynağında farklı oranda farklı yapıda kirleticiler olduğu ve her arıtma prosesinin avantaj ve dezavantajları göz önünde bulundurulduğunda yüksek verimlilik ile arıtım sağlamak için hibrit yöntemleri kullanmak önem teşkil etmektedir. Literatürde hibrit prosesler ile ilgili olarak yapılan bazı çalışmalar Tablo 3.1'de gösterilmektedir.

Tablo 3.1 Çeşitli atıksu kaynaklarının hibrit elektrokimyasal prosesler ile arıtılması

Atıksu Tipi - Arıtma Prosesi	**Başlangıç Atıksu Karakterizasyonu**	**Optimum Proses Parametreleri**	**KOİ Giderim Verimi**	**Diğer Kirletici Giderim Verimleri**	**Referans**
Petrol Rafinerisi Atıksuyu - EF, fotokataliz	pH: 6,6, Sıcaklık 25°C, TÇKM: 5566 ppm, KOİ: 550 ppm, BOİ: 180 ppm, Bulanıklık: 33 NTU	6,44 mA/cm^2 akım yoğunluğu, 0,35 g/L ZnO dozajı, 0,05 mM Fe^{2+} konsantrasyonu	%90,15	Bulanıklık Giderimi %90,3	[99]
Tabakhane Atıksuyu - EF, EC	pH 3,8, KOİ 5280 mg/L, Bulanıklık 701 NTU, Cl^- 3438 mg/L, Cr_{total} 29 mg/L	pH 3,8, 0,7 A akım yoğunluğu, 2 mmol/L	%51,3	Cr Giderim Verimi %100	[98]
Depolama Sahası Sızıntı Suyu - EC, Persülfat	pH 8,2, İletkenlik 20,13 µS/cm, TÇKM 10,8 g/L, TAKM 429,5 mg/L, KOİ 5650 mg/L	60 dakika elektroliz süresi, 500 mg/L PS,	%88,67	-	[100]
Çözünür Kahve Üretimi Atıksuyu - EC, EO	pH 4,6, KOİ 3465 g/L, TOK 1301 g/L, BOİ 1267 g/L, Renk 3168 Pt/Co	pH 7,98, EC için 149,2 A/m^2, EO için 500 A/m2 akım ,150 dk reaksiyon süresi	%89	TOK Giderimi %72	[12]

4
CEVAP YÜZEY YÖNTEMİ

Bilimsel çalışmaların gerçekleştirilmesinde ve incelenmesinde proses üzerinde etkili olan faktörlerin belirlenmesi, bu faktörlerin birbiriyle ve sonuç ile arasındaki ilişkilerin anlamlandırılabilmesi, modellenmesi için optimizasyon çalışmaları çok önemlidir. Optimizasyon işlemi; bir proses için belirtilmiş olan yanıtlar ışığında bağımsız değişkenlerin birbiri ve sonuca olan etkileri belirlenerek yapılan çalışmalar bütünüdür. Bunun sonucunda açığa çıkarılan matematiksel modeller, prosesler hakkında deneme çalışmalarından önce tahminler yapmada ve sistem tasarımlarında önem teşkil etmektedir. Bu optimizasyon çalışmalarından yaygın olarak kullanılan bir yöntem de Cevap Yüzey Yöntemi'dir (RSM).

RSM' de prosesi etkileyen parametreler bağımsız değişkenler; yanıtlar yani sonuç ise bağımlı değişken olarak ele alınmaktadır [102]. Temelde RSM bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi belirlemek için matematiksel ve istatistiksel teknikleri birlikte kullanarak prosesin modellenmesi ve optimize edilmesinde kullanılan verimli bir tekniktir. Optimizasyon çalışmalarında geleneksel yaklaşım olarak kullanılan tek faktörlü yöntemde optimal şartları elde edebilmek için bir değişkenin etkisi incelenirken diğer değişkenler sabit seviyede tutulmaktadır. Bu nedenle deney sayısı, maliyet ve süre artmaktadır. Buna karşın RSM minimum sayıda deney yaparak ana faktörleri ve faktörler arası ilişkileri hesaba katarak değişkenler ve yanıtlar arasındaki nedensel ilişkiyi açığa kavuşturmaktadır. Sonuç olarak bu yöntem daha hızlı, ekonomik ve verimli olması ve birden fazla değişkenin eş zamanlı optimizasyonuna olanak tanıması nedeniyle son derece avantajlıdır [103].

Çevre mühendisliği uygulamalarında özellikle sulardan belirli kirletici parametrelerin gideriminde sıklıkla kullanılan RSM şu adımlardan oluşmaktadır [102]:

- Bağımsız değişkenlerin belirlenerek aralıkların oluşturulnası,
- Deney tasarımı ve uygulanması,
- Doğrusal regresyon model uygunluğu tespiti ve modelin oluşturulması,
- Optimum deney parametrelerinin belirlenmesi,

- Model grafiğinin çizilmesi.

4.1 Box-Behnken Dizayn

Box-Behnken dizaynı (BBD); özellikle deneylerdeki girdi faktörleri ile yanıt arasında neden sonuç ilişkisi kurmak ve sonuçları analiz ederek tahmine dayalı bir model oluşturarak yanıtı optimize etmek amacıyla yaygın olarak kullanılmakta olan bir yanıt yüzey metodu tasarımıdır. BBD üç seviyeli tamamlanmamış faktöriyel tasarımlara dayanan, dönebilen ikinci dereceden tasarımların bir sınıfıdır. BBD, 3 ile 21 arasındaki faktörler için kullanılmakla birlikte yanıt yüzeyini oluşturmak için üç seviyeye ihtiyaç duymaktadır. (-1, 0, +1). Merkez noktalar 0 ile işaretlenir ve ikinci dereceden model terimleri oluşturarak faktörler arasındaki ikinci dereceden etkileşim etkisini analiz etmektedir.

BBD, en az deney sayısı ile maksimum verim elde etmek amacıyla cevap yüzey metodları arasında en çok tercih edilen yöntemdir. Merkezi kompozit, Doehlert, üç seviyeli tam faktöriyel tasarım ve BBD yöntemleri karşılaştırıldığında BBD ve Doehlert matrisinin merkezi kompozit tasarımdan biraz daha verimli olduğu görülmüştür. BBD'de tüm faktörlerin aynı anda en yüksek veya en düşük seviyelerde olduğu kombinasyonları içermemesi bir diğer avantajıdır [104].

4.2 Deneysel Tasarım

Hibrit EC-EO prosesi için deney sayısını azaltarak parametreler arasındaki etkileşimleri belirlemeye ve etki düzeylerini ölçmeye yardımcı olan Box-Behnken cevap yüzey metodu kullanılmıştır. Box-Behnken dizaynı ile birlikte deney sayısı azaltılarak parametreler arasındaki etkileşimleri belirlenmekte ve etki düzeylerini ölçülebilmektedir. Elektrokoagülasyon-elektrooksidasyon prosesi için bu dizaynın kullanılması, işlem parametrelerinin etkisini anlamak ve optimum koşulları belirlemek için faydalı olmaktadır. Eşitlik 4.1' de cevaplar ve proses parametreleri arasındaki ilişkiyi gösterilmektedir.

Genel cevap yüzey fonksiyonu aşağıdaki gibidir:

$$M = f(x_1, x_2, \ldots\ldots, x_k) \pm \delta \qquad (4.1)$$

Bu model tüm sistemi (M), belirli girdi veya faktörlerin (x_1, x_2, ..., x_k) fonksiyonu olarak ifade etmektedir. δ sembolü genellikle belirsizlik veya istatistiksel hata miktarını, f ise cevap fonksiyonunu temsil etmekle birlikte bu tür bir denklem, cevap yüzeyi analizinde kullanılan istatistiksel modellerin bir örneğidir. Bu modeller, çeşitli faktörlerin veya değişkenlerin bir proses veya sistemin cevabı üzerindeki etkisini anlamak için kullanılmaktadır.

Bu çalışmada cevap yani M, % KOİ giderim verimini temsil etmektedir. Ayrıca kuadratic eşitlik modeli kullanılıp cevap yüzey regresyon analizi uygulanarak hibrit EC-EO prosesi optimize edilmiştir. Kuadratik eşitlik modeli Eşitlik 4.2'de gösterilmektedir.

$$M = \omega_0 + \sum_{i=1}^{k} \omega_i x_i + \sum_{i=1}^{k} \omega_{ii} x_i^2 + \sum\sum_{i<j} \omega_{ij} x_i x_j + \delta_r \qquad (4.2)$$

Eşitlikte M cevap, x_i girdi faktörleri, ω_0 model sabiti, ω_{ii} (i=1,2,….k), ω_{ij} (i=1,2,…k; j=1,2,…k) interaktif katsayılar, k faktör sayısı ve δ_r ise istatistiksel hatadır.

Box-Behnken dizaynı bağımsız değişkenler arasındaki ilişkileri değerlendirmek ve deneysel parametreleri ve proses optimizasyonunu gerçekleştirmek için kullanılmaktadır. Proses optimizasyonu üç aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk olarak proses üzerinde etkili olan faktörlerin ve değişkenlerin belirlenmesi amacıyla ön çalışmalar yapılmıştır. İkinci adımda toplanan verilerin istatiksel analizi yapılmıştır. Faktörlerin proses cevabı üzerindeki, etkilerini belirlemek için varyans analizi; faktörler arası ilişkileri görselleştirmek için ise cevap yüzey grafikleri çizilmiştir. Son olarak elde edilen veriler ve analiz sonuçlarına dayanarak, prosesin optimum koşullarını belirlemek amacıyla bir model oluşturulmuştur. Deneylerin istatistiksel tasarımı ve veri analizleri için Design Expert yazılımı kullanılmıştır.

Bu çalışmada uygulanan elektriksel akım, reaksiyon süresi ve pH değerleri olarak belirlenen bağımsız değişkenlerin prosesin verimliliği üzerindeki etkilerini ve optimum KOİ giderimini sağlamak için en uygun koşulların belirlenmesi amaçlanmıştır. İkinci dereceden polinom modeli uygulanarak bu bağımsız değişkenlerin KOİ giderimi üzerindeki etkileri matematiksel olarak ifade edilmiştir. Ayrıca modelden çıkarılan optimum koşullar altında doğrulama deneyleri yapılarak NH_3-N, $BOİ_5$, TAKM ve renk giderim verimleri de belirlenerek prosesin işletme maliyeti hesaplanmıştır.

5
MATERYAL-METOT

5.1 Atıksu Karakterizasyonu

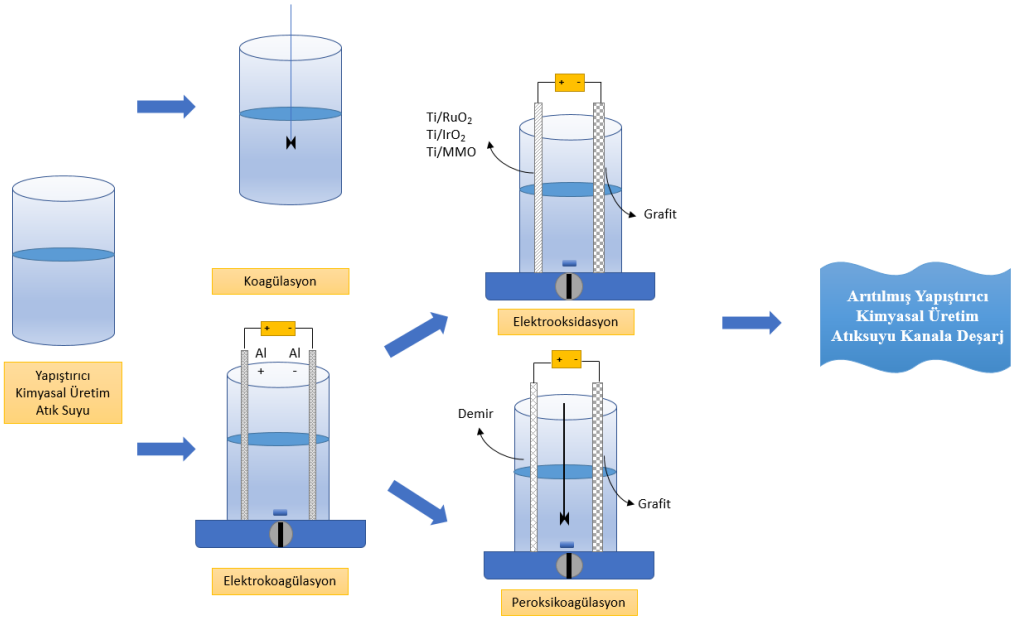
Yapıştırıcı kimyasal üretim endüstrisi atıksuyu numuneleri İstanbul'da yer alan ve yapıştırıcı üretimi sağlayan bir firmadan temin edilmiştir. Numuneler biyolojik aktivasyonu engellemek için buzdolabında +4ºC'de muhafaza edilmiştir. Bu çalışmada kullanılmış olan atıksuyun karakterizasyonuna ait değerler Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1 Yapıştırıcı kimyasal üretim endüstrisi atıksuyu karakterizasyonu

Parametre	**Birim**	**Değer**
pH	-	7.1
İletkenlik	µS/cm	1900
KOİ	mg/L	11209
UV_{254}	Abs	75
Renk	mg Pt-Co/L	65400
TAKM	mg/L	2193

5.2 Deneysel Çalışma

Yapıştırıcı kimyasal üretim atıksuyuna iki kademeli arıtma prosesi uygulanmıştır. Uygulanan deneysel çalışma akış diyagramı Şekil 5.1'de gösterilmiştir. İlk kademede koagülasyon ve EC prosesleri, ikinci kademede ise EO ve PC proses performansları değerlendirilmiştir.



Şekil 5.1 Deneysel çalışma akış dizaynı

5.2.1 İlk Kademe Arıtma Prosesleri

Yapıştırıcı kimyasal üretim atıksuyu poli alüminyum klorür (PAC) koagülantı ile koagülasyon prosesine tabi tutulmuştur. Koagülasyon prosesi 100 mL atıksu hacmi ile ham pH değerinde 1 dk 200 rpm hızlı karıştırma ve 20 dk boyunca 30 rpm yavaş karıştırma yapılmıştır. Ardından, 30 dk sedimantasyona tabi tutulup üst fazdan alınan atıksu numunesinde analizler yapılmıştır.

Elektrokoagülasyon deneyleri 5*6*9 cm boyutlara sahip pleksiglas reaktör ile gerçekleştirilmiştir. Reaktör içerisine 1 anot ve 1 katot toplam 2 elektrot yerleştirilmiş ve 100 mL atıksu hacmi ile çalışılmıştır. Deney setleri 200 rpm hızda manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırılmıştır. Elektrotlar farklı kombinasyonlarda (Al-Al, Fe-Fe) çalıştırılmıştır. Atıksuyun başlangıç pH değerleri, anot-katot kombinasyonu, elektrotlar arası mesafe, reaksiyon süresi ve uygulanan elektrik akımı optimize edilmiştir. Atıksuya doğrudan elektrik akımı verilerek proses başlatılmış ve belirli zaman aralıklarında numuneler alınarak atıksu pH'ı 7-8 aralığına getirilerek 4000 rpm'de 5 dk boyunca santrifüjlenmiştir. Santrifüj sonrası üst fazdan alınan numunelerde KOİ, TAKM ve UV_{254} analizleri yapılarak optimum koşullar tespit edilmiştir.

5.2.2 İkinci Kademe Arıtma Prosesleri

Elektrooksidasyon çalışmaları 5*6*9 cm boyutlara sahip dikdörtgen prizma pleksiglas reaktörde ve 200 mL atıksu hacmi ile gerçekleştirilmiştir. EO çalışmalarında katot olarak grafit elektrot, anot olarak IrO_2 kaplamalı titanyum (Ti/IrO_2), RuO_2 kaplamalı titanyum (Ti/RuO_2), SnO_2 kaplamalı titanyum (Ti/SnO_2), Multi metal oksit (MMO) ve grafit elektrotlar kullanılmıştır. EO prosesi için proses değişkenleri olarak anot tipi, akım yoğunluğu, atıksu pH değeri ve reaksiyon süresi seçilmiş, sistem cevapları KOİ, TAKM ve UV_{254} giderimi olarak belirlenmiştir. Atıksuya doğrudan elektrik akımı verilerek proses başlatılmış ve belirli zaman aralıklarında numuneler alınarak 4000 rpm'de 5 dk boyunca santrifüjlenmiştir.

Peroksi-koagülasyon prosesi deneysel çalışmaları, 6.5 cm çapında ve 12 cm yüksekliğinde laboratuvar ölçekli pleksiglas reaktörde gerçekleştirilmiştir. Anot olarak demir, katot olarak ise grafit elektrot kullanılmıştır. Hava pompası yardımıyla sisteme hava verilerek H_2O_2 yerinde üretimi sağlanmıştır. Her bir set için 200 ml atıksu numunesi ile çalışılmıştır. Çözeltinin pH'ı deneysel çalışmalar öncesinde ayarlanmış, doğrudan güç kaynağı kullanılarak elektrotlara elektrik akımı verilmiş ve karıştırma işlemi için manyetik karıştırıcı (200 rpm) kullanılmıştır. Her bir deney seti sonunda $Fe(OH)_x$'lerin çökebilirliğini arttırmak üzere pH seviyesi 7-8 aralığına çıkarılarak ve numuneler 4000 rpm'de 5 dk boyunca santrifüjlenmiştir. Çamur floklarının çökelmesi sonrası üst fazdan numuneler alınarak analizler yapılmıştır. KOİ analizleri öncesinde H_2O_2'in girişim yapmasını engellemek amacıyla numunelerin pH'ı 9'a yükseltilerek su banyosunda 50°C'de 30 dakika boyunca kalıntı H_2O_2'in uzaklaştırılması sağlanmıştır [105]. Elektrokimyasal proseslerde atıksu başlangıç pH değeri NaOH veya H_2SO_4 kullanılarak ayarlanmış ve atıksu iletkenlik değeri iyon aktivasyonu için yeterli olduğundan herhangi bir tuz ilavesi yapılmamıştır.

5.3 Analitik Yöntemler ve Kullanılan Ekipmanlar

Atıksu numunelerinin çeşitli parametrelerini ölçmek amacıyla APHA (2005)'de verilen standart metotlar kullanılmıştır. pH ve iletkenlik değerleri için WTW Multi 9620 IDS; renk değerleri için WTW 6600 Photolab Spektrofotometre kullanılmıştır. Atıksuyun kimyasal özelliklerini belirlemek amacıyla KOİ, klorür

konsantrasyonu ve toplam askıda katı madde analizleri yapılmıştır. Atıksu kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) analizleri kapalı-reflux titrimetrik yöntemle SM 5220-C; klorür konsantrasyonu SM 4500-Cl-B; toplam askıda katı madde (TAKM) analizleri gravimetrik olarak SM 2540-D'ye göre ölçülmüştür.

Proseslerin kirletici giderim verimleri (KOİ, TAKM, UV_{254}) (%) aşağıda verilen eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır:

$$R\ giderim\ verimi\ (\%) = \left(\frac{R_i - R_t}{R_i}\right) x100 \qquad (5.1)$$

Burada $(R)_t$; t anındaki kirletici konsantrasyonunu, $(R)_i$, başlangıç anındaki kirletici konsantrasyonunu ve t reaksiyon süresini (dk) ifade etmektedir.

EC prosesi deneysel çalışmaları zamana bağlı olarak gerçekleştirilmiş, konvansiyonnel optimizasyon uygulanarak optimum işletme şartları belirlenirken kirletici giderim verimlerinin yanında reaksiyon hızları da dikkate alınmıştır. KOİ giderimi üzerinden reaksiyon hızlarını belirlemek için birinci derece kinetik model kullanılmıştır (Eşitlik 5.2).

$$1.derece: \frac{-d(COD)}{dt} = k_1(COD) or\ ln\frac{COD_i}{COD_t} = k_1 t \qquad (5.2)$$

Burada COD_i ve COD_t giriş ve t anındaki KOİ konsantrasyonu (mg/L), k reaksiyon hız sabitini temsil etmektedir.

Optimum koşullarda elektrokimyasal proseslerin spesifik enerji tüketim miktarları (SET) Eşitlik 5.3 ve 5.4 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$SET\ \left(\frac{kWh}{m^3}\right) = \frac{Uxixt}{10^3 xV} \qquad (5.3)$$

$$SET\ \left(\frac{kWh}{kg\ KOİ}\right) = \frac{Uxixt}{10^3 xVx(KOİ_0 - KOİ_t)} \qquad (5.4)$$

Burada $KOİ_0$ başlangıç KOİ konsantrasyonunu (kg/L), $KOİ_t$ t süredeki KOİ konsantrasyonunu (kg/L), U uygulanan voltaj miktarını (volt), i akım değerini (A), t arıtma süresini (saat) ve V atıksu hacmini (L) temsil etmektedir.

EO prosesinde optimum anot seçiminde önemli bir parametre olan anot verimliliği Eşitlik 5.5, akım verimliliği (ICE, in %) Eşitlik 5.6 kullanılarak hesaplamıştır [106], [107], [108], [109].

$$\eta(gKOİ/Ahm^2) = \frac{V * (COD_0 - COD_t)}{i * t * S} \quad (5.5)$$

$$ICE = \frac{[(COD)_t - (COD)_{t+\Delta t}] * F * V}{8 * i * \Delta t} \quad (5.6)$$

Burada $(COD)_t$ ve $(COD)_{t+\Delta t}$ sırasıyla t ve t+Δt anında KOİ konsantrasyonu (g O_2/L), i elektrik akımı (A), F Faraday sabiti (96487 C/mol), V atıksu hacmi (L), S anotun efektif yüzey alanı (m^2) ve 8 oksijenin eşdeğer miktarı.

5.4 Proses Optimizasyonu

İkinci kademe arıtma proseslerinde deneysel tasarım ve matematiksel model geliştirmek için cevap yüzey yöntemi ve Box-Behnken Dizayn (BBD) uygulanmıştır. Model tasarımında 3 faktörlü 3 seviyeli test dizaynı geliştirilmiştir. BBD'de bağımsız değişken olarak atıksu pH değeri, akım yoğunluğu ve reaksiyon süresi, model cevapları (bağımlı değişken) olarak da KOİ, TAKM ve UV_{254} giderim verimleri seçilmiştir. EO ve PC prosesleri işletme şartlarının minimum ve maksimum değer aralıkları ön deneysel çalışmalar ile belirlenmiştir. Ön çalışmalarda geniş pH aralıklarında ve uzun reaksiyon sürelerinde, düşük ve yüksek elektriksel akım yoğunluklarında çalışılmıştır. Değer aralıkları belirlendikten sonra cevap yüzey yöntemi ve BBD yardımıyla deney matrisi oluşturulmuştur. BBD tasarımında doğrusal etkileşimleri ve kuadratik etkileri doğru bir şekilde tanımlamak için ikinci dereceden polinom model kullanılarak, deney sayısı minimize edilmiştir. EO ve PC prosesleri bağımsız değişken seviyeleri -1, 0 ve +1 olarak düzenlenmiştir. Bağımsız değişkenlerin bir fonksiyonu olan hedef fonksiyon ikinci dereceden polinomial model ile ifade edilebilir (Eşitlik 5.7).

$$y_i = \beta_0 + \sum_{i=1}^{k} \beta_i x_i + \sum_{i=1}^{k} \beta_{ii} {x_i}^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^{k} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (5.7)$$

Eşitlikte y_i cevabı temsil etmekte, x_i girdi faktörleri, β_0 model sabiti, βii (i=1,2,….k), βij (i=1,2,…k; j=1,2,…k) interaktif katsayılar, k faktör veya parametrelerin sayısı ve ε ise istatistiksel hatadır.

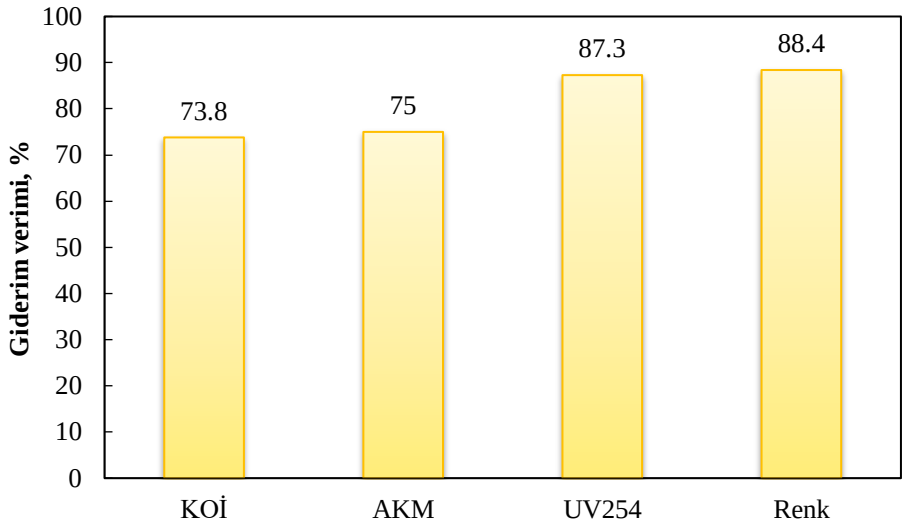
Modelin istatiksel analizi, Design Expert 11.0.1.0 programı yardımıyla varyans analizleri (ANOVA) değerlendirilerek yapılmıştır. Bağımsız değişkenlerin bireysel veya interaktif etki düzeylerini görselleştirmek için bu değerler kullanılarak üç boyutlu cevap yüzey grafikleri çizilmiştir.

6
SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1 Koagülasyon Prosesi

Atıksu arıtımında koagülasyon-flokülasyon işlemi oldukça pratik ve kontrol edilebilir bir teknik olup, özellikle ön arıtmada yaygın olarak kullanılmaktadır. Toplam askıda katı madde miktarının, organik içeriğin ve rengin azaltılması için gerekli bir adım olduğu gibi, pıhtılaşma işleminden sonraki ikinci işlemin verimliliğinin arttırılması açısından da önemlidir [110]. Koagülasyon çalışmasının temeli partikül destabilizasyonunu içermektedir. Bu çalışmada parçacık kararsızlaştırması için koagülant olarak PAC ilave edilerek gerçekleştirilen deneysel çalışmanın sonuçları Şekil 6.1'de verilmiştir. Ham atıksu pH değerinde (pH=7.1) ve 1 g/L PAC dozlanarak gerçekleştirilen koagülasyon prosesi sonucu % 75 TAKM, % 73.8 KOİ, % 87.3 UV_{254} ve % 88.4 renk giderimi sağlanmıştır. Koagülasyon prosesi yüksek oranda pH'a bağlıdır. Atıksuyun pH değeri, atıksuya metal bazlı pıhtılaştırıcılar ekleyerek çözünebilir ve çözünmeyen polimerik metal türlerinin doğasını doğrudan etkiler. Koagülasyon işlemindeki pH dengesi, birbiriyle yarışan iki kuvvetin dengesine dayanır. Bu kuvvetlerden biri H^+ iyonları ile metal hidroliz ürünleri arasında organik ligandlarla etkileşime giren kuvvet, diğeri ise hidroksit iyonları ile organik anyonlar arasında metal hidroliz ürünleriyle etkileşime giren kuvvettir [111]. Düşük pH değerlerinde H^+ iyonları, organik ligandlar için metal hidroliz ürünleriyle rekabet eder. Bu nedenle oluşan organik asitlerin bir kısmı çökelmez ve giderim verimleri düşük kalır. Bununla birlikte, yüksek pH değerlerinde, hidroksit iyonları, metal adsorpsiyon bölgeleri için organik bileşiklerle rekabet eder ve metal hidroksitlerin çökeltilmesi, temel çökeltme işlemi yerine ağırlıklı olarak yarı çökeltme işlemiyle gerçekleşir. Bu nedenlerden dolayı ham atıksu pH değerleri olan nötr seviyede çalışılmıştır.

Koagülant dozu artışı ile oluşan çamur hacminin de artacağı düşünüldüğünden optimum doz çalışmaları uygulanmamıştır. Kimyasal ihtiyacı ve oluşan çamur hacmi yüksek olduğundan koagülasyon çalışmasına alternative olarak EC prosesi ile arıtma yürütülmüştür.



Şekil 6.1 PAC kullanılan koagülasyon prosesi ile kirletici giderimi

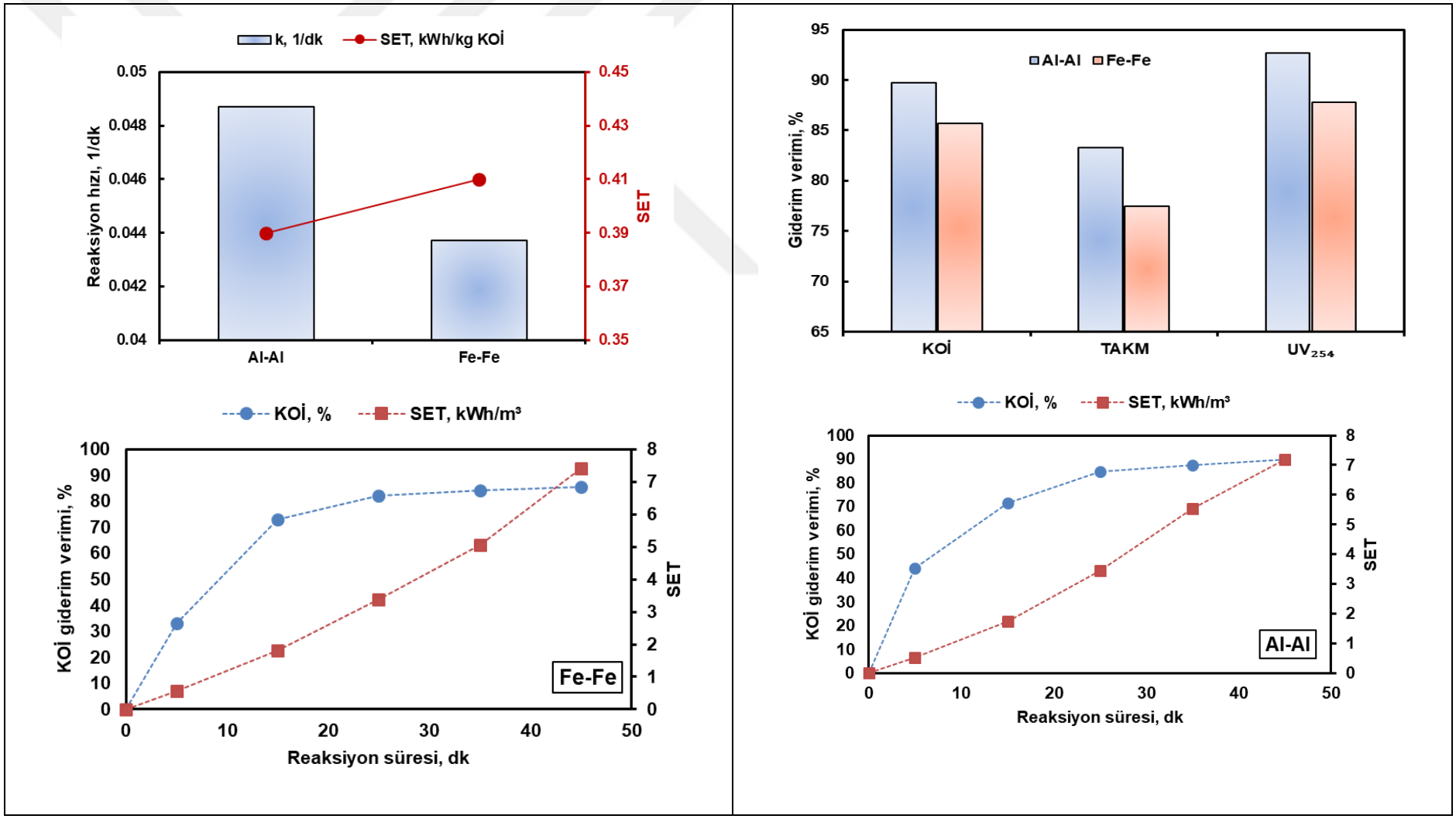
6.2 Elektrokoagülasyon Prosesi

Çalışmanın ilk aşamasında yapıştırıcı kimyasal üretim endüstrisi atıksuyuna elektrokoagülasyon prosesi uygulanmış ve proses parametreleri klasik optimizasyon yöntemi kullanılarak optimize edilmiştir. EC prosesi verimini etkileyen faktörler çok çeşitli olup reaktör konfigürasyonu, kullanılan elektrot materyali, uygulanan akım yoğunluğu, başlangıç çözelti pH değeri, iletkenlik seviyesi bunlardan bazılarıdır. Maksimum kirletici giderim verimlerine ulaşmak için işletme parametrelerinin optimize edilmesi gereklidir. EC prosesi ile KOİ giderim verimleri ve enerji tüketim değerleri esas alınarak elektrot çifti seçilmiştir. Anot-katot kombinasyonu olarak Fe-Fe ve Al-Al kullanılarak, ham atıksu pH değeri, 2.5 mA/cm^2 akım yoğunluğu ve 45 dakika reaksiyon süresi uygulanmıştır. Zamana bağlı olarak gerçekleştirilen deneylerde elde edilen verilerin birinci mertebe kinetik modellere uygunluğu analiz edilmiş, reaksiyon hız sabitleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.2'de verilmiştir. Şekil 6.2'den görülmektedir ki Al-Al anot-katot kombinasyonunun kullanıldığı EC prosesi KOİ giderim verimi ve reaksiyon hızı daha yüksek, spesifik enerji tüketim değeri daha düşüktür.

EC-Al ve EC-Fe proseslerinde 45 dakikalık reaksiyon süresinde, 2.5 mA/cm^2 akım uygulandığında elde edilen KOİ giderim verimleri sırasıyla % 89.7 ve % 85.7'dir. EC-Al ve EC-Fe prosesleri spesifik enerji tüketim değerleri 45 dakikalık reaksiyon süresi sonunda 7.20 ve 7.43 kWh/m^3 olarak ve ortalama SET değerleri ise sırasıyla

0.39 ve 0.41 kwh/kg giderilen KOİ olarak hesaplanmıştır. EC-Al ve EC-Fe prosesleri birinci mertebe kinetik model reaksiyon hız sabitleri sırasıyla 0.0498 ve 0.0437 1/dakika olarak bulunmuştur. Daha düşük enerji gereksinimi ve daha yüksek organik madde giderim hızı ile EC prosesi için optimum anot-katot kombinasyonu Al-Al olarak seçilmiş ve deneysel çalışmaya bu anot-katot kombinasyonu ile devam edilmiştir.

Elektrokimyasal proseslerde önemli parametrelerden biri atıksuyunun elektriksel iletkenlik değeridir çünkü düşük iletkenlik değerlerinde akım verimliliği değerleri de düşmektedir. Atıksuyun iletkenlik değerinin yeterli olması durumunda yüksek akım verimi elde etmek için elektrolit ilavesine gerek duyulmamaktadır [79]. Yapışkan kimyasalı üretim atıksuyu iletkenlik değeri de EC prosesi için çalışılan akım değerlerinde yeterli bulunmuştur.

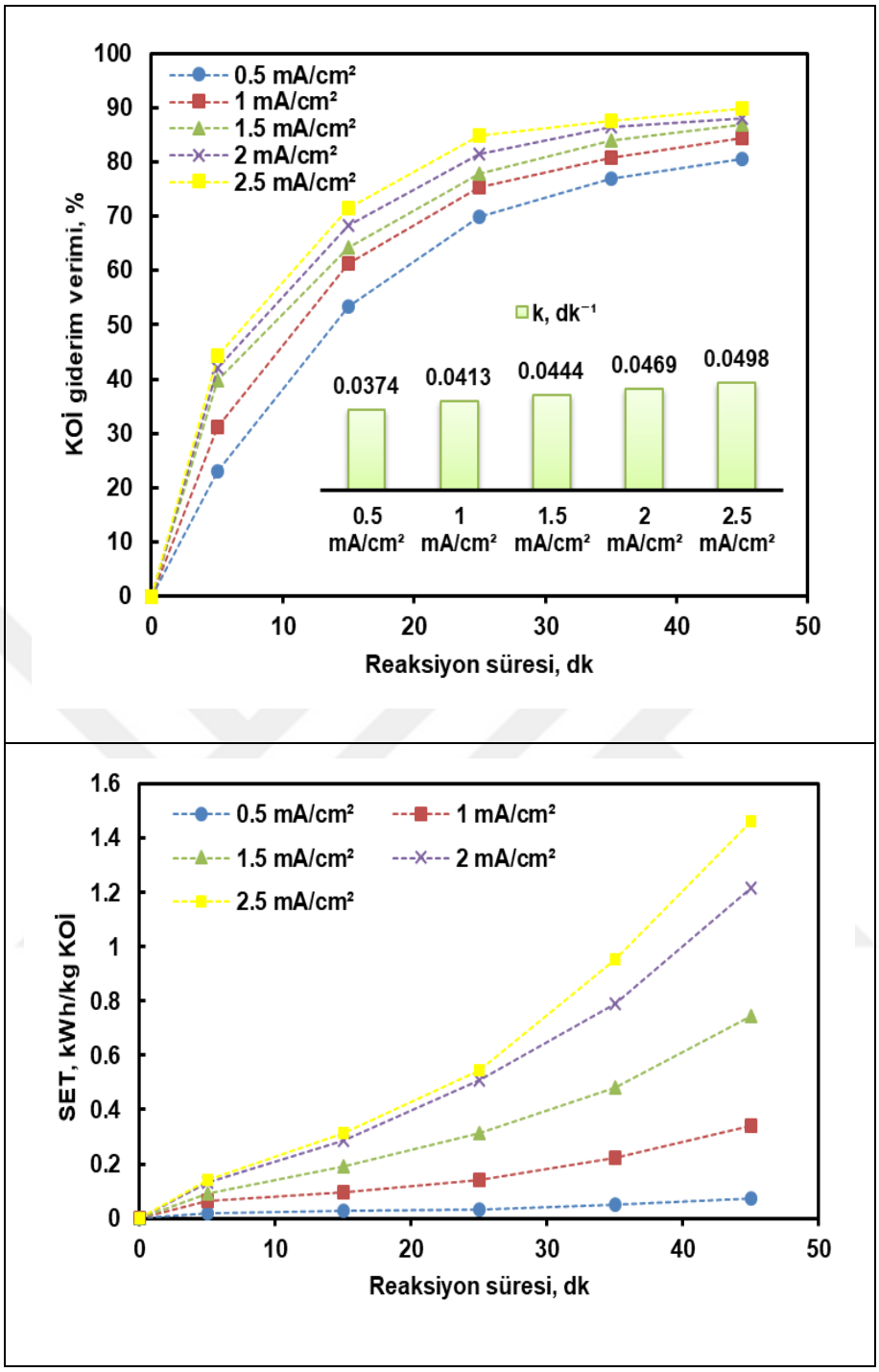


Şekil 6.2 EC prosesi ile kirletici giderim verimleri ve reaksiyon hız sabitler

EC prosesinde pH değeri proses verimini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Literatürde yapılan çalışmalarda EC prosesi için en yüksek KOİ giderim verimlerine nötral pH değerlerinde ulaşıldığı, kuvvetli asidik ve alkali şartlarda giderim verimlerinin düştüğü raporlanmıştır [79]. Nötral pH aralığında Fe iyonları $Fe(OH)_3$ formunda iken Al iyonları $Al(OH)_2^+$ ve $Al_2(OH)_2$ formundadır. Bu formda bulunan Fe ve Al iyonları yüksek miktarda pozitif yüke sahip olduğu için flokülasyona olanak sağlamaktadır [112]. Ayrıca, $Al(OH)_3$ katı plakası pH 7 civarlarında meydana gelmektedir. $Al(OH)_3$ flokları kolloidal partiküllerin tutulması ve çözünür organik kirleticilerin adsorpsiyonu için çok değerlidir [113]. Yapıştırıcı kimyasal üretim atıksuyu ham pH değeri 7.1'dir. Atıksu pH değeri EC reaksiyon süresi boyunca değişiklik göstermektedir. Atıksu başlangıç pH değeri 4'ün altında ise proses esnasında pH'nın arttığı, başlangıç pH değeri 8'in üzerinde ise proses esnasında pH'nın düştüğü raporlanmıştır. Başlangıç pH değeri nötral değerlerde (6-8 aralığında) ise proses esnasında çok önemli bir değişim gözlenmemektedir [114], [115]. Proses başlangıcında 7.1 olan pH değerinde proses çıkışında da bir değişiklik olmayacağı için Al elektrotların kullanıldığı EC prosesi için uygundur ve deneysel çalışmalar bu nedenle herhangi bir pH ayarlamasına gerek duyulmadan ham pH değerinde gerçekleştirilmiştir.

Akım yoğunluğunun EC reaktörü içinde gerçekleşen reaksiyonların hızı üzerinde çok önemli bir etkisi vardır. Anodun çözünme derecesi uygulanan akım yoğunluğu ile doğru orantılıdır dolayısıyla akım yoğunluğunu kontrol ederek çözeltiye karışacak koagülant miktarını, katotta oluşacak gaz miktarını ve flok oluşumunu kontrol etmek mümkündür [116]. EC sisteminde akım yoğunluğu arttıkça, anodik oksidasyon performansı arttırmakta, buna bağlı olarak hidroksi katyonik komplekslerin şekillenmesini sağlayan $Fe(OH)_3$ üretimi artmakta ve koagülasyon hızı ve kirletici giderim verimleri artmaktadır. Akım yoğunluğu, koagülant üretmini, koagülantın yüzey alanını ve flok oluşumunu etkilediği gibi kabarcık üretim hızını da etkilemekte, prosesin verimliliğini hızlandırabilmektedir. Yüksek akım yoğunluğu değerlerinde oluşan kabarcıkların boyutu küçülmekte, kabarcıkların yoğunluğu artmakta, dolaysıyla askıda maddelerin çözelti yüzeyine doğru hareketi de hızlanmaktadır. Sonuç olarak, her EC prosesinde etkin olan iki mekanizma ile organik madde giderim verimi artmaktadır [117] [118], [119].

Ancak, EC prosesinde uygulanan akım yoğunluğu aynı zamanda reaksiyon hızı ve enerji tüketimi üzerinde de ciddi oranda etkiye sahiptir [120]. Yüksek akım değerlerinde yüksek giderim verimlerine daha kısa sürelerde ulaşılmaktadır. Çünkü yüksek akım uygulamalarında reaksiyonlar daha hızlı gerçekleşmekte ve daha kısa sürede yüksek miktarda kirletici giderimine ulaşılmaktadır. EC prosesi üzerine akım yoğunluğunun etkisi Şekil 6.3'te verilmiştir. EC-Al prosesinde 0.5-2.5 mA/cm^2 aralığında değişen farklı akım yoğunluklarında çalışılmıştır. Uygulanan akım yoğunluğu arttıkça KOİ giderim verimleri de artmaktadır. Daha yüksek giderim verimlerine daha yüksek akım yoğunluğu uygulamalarında daha kısa reaksiyon sürelerinde ulaşılmıştır. 45 dakikalık reaksiyon süresi sonunda 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 ve 2.5 mA/cm^2 akım yoğunluğu değerlerinde elde edilen KOİ giderim verimleri sırasıyla %80.6, %84.5, %87.0, %88 ve %89.7 olarak bulunmuştur. EC-Al prosesi için farklı akım yoğunluklarında kirletici giderim hızları birinci mertebe reaksiyon kinetik modelleri kullanılarak belirlenmiştir. Reaksiyon hızları akım yoğunluğu arttıkça artmaktadır (Şekil 6.3). Ancak Şekil 6.3'ten de görülmektedir ki KOİ giderim verimleri ve reaksiyon hızları arasında önemli bir fark bulunmamaktadır. Elektrokimyasal proseslerde enerji tüketimi ve proses maliyet mutlaka göz önüne alınmalıdır. Yüksek akım yoğunluğu uygulaması yüksek enerji tüketimi ve maliyet demektir. Akım yoğunluğu 0.5 mA/cm^2 den 2.5 mA/cm^2 ye çıktığında 45 dk' lık reaksiyon süresi için SET değerleri sırasıyla 0.645 kWh/m^3'ten 14.7 kWh/m^3'e ve SET değerleri sırasıyla 0.071 kWh/kg KOİ'den 1.461 kWh/kg KOİ'ye yükselmiştir. Optimum akım yoğunluğu değeri maliyet düşünülerek 0.5 mA/cm^2 olarak belirlenmiştir.



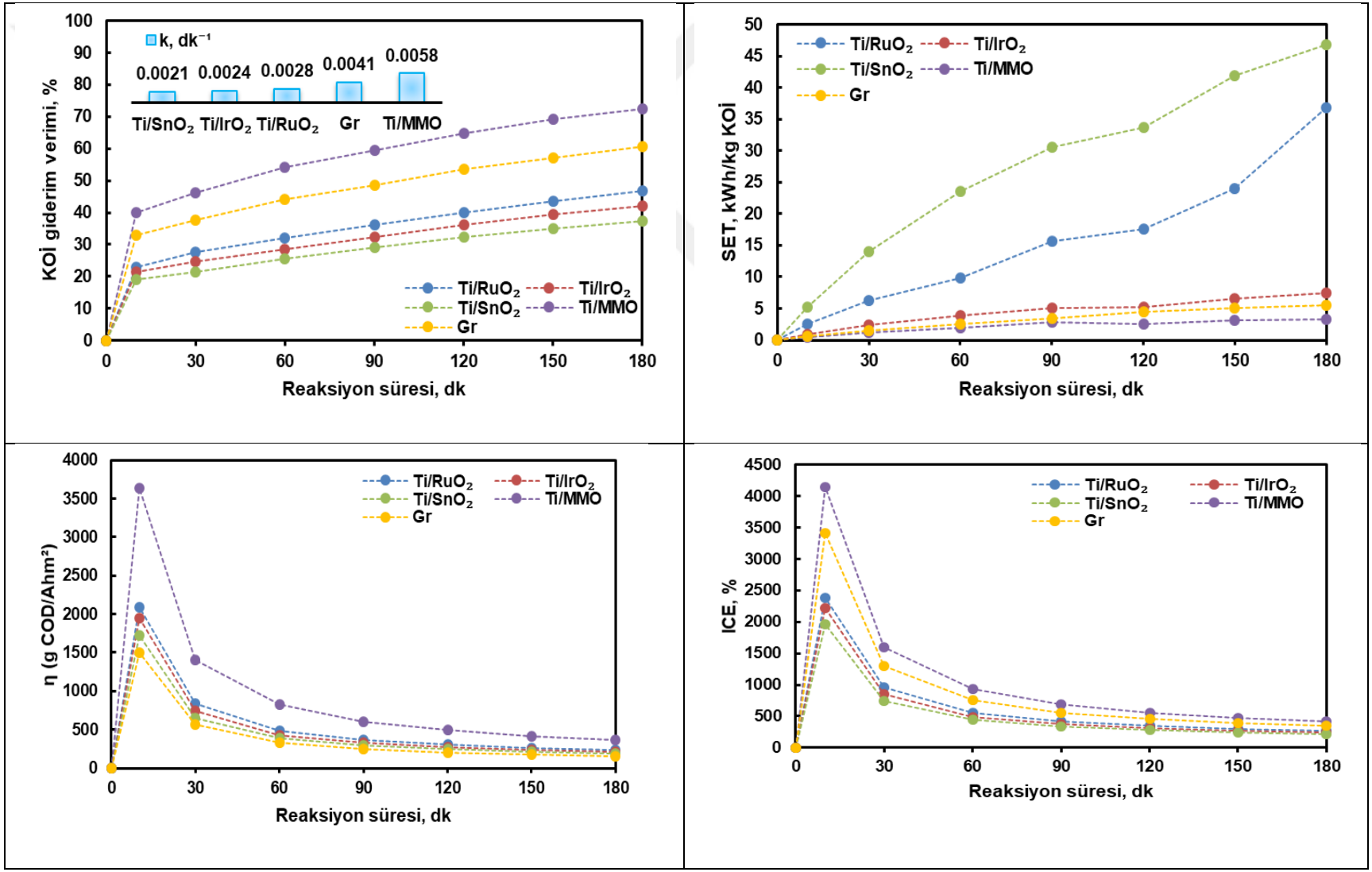
Şekil 6.3 EC-Al prosesi için akım yoğunluğu etkisi, reaksiyon hızları ve SET değerleri

Elektroliz süresi EC prosesinin tamamı için çok önemli bir faktördür. Anottan çözünen demir miktarı, elektroliz süresinden doğrudan etkilenmektedir dolayısıyla kirletici giderim verimleri de elektroliz süresinden doğrudan etkilenmektedir [121]. Elektroliz süresi arttıkça elektrotlardan çözünen metal iyon miktarı artacak, daha fazla metal iyonu hidroksil iyonları ile reaksiyona girerek daha fazla hidroksit

flokları oluşturacak ve bu floklar daha fazla kirletici partikülünü adsorplayarak uzaklaştıracaktır. Daha uzun elektroliz süresi aynı zamanda daha yüksek kabarcık oluşma hızı demektir [122], [123], [124] Elektroliz süresi yetersiz kaldığında ise düşük oranda koagülant oluşumuna bağlı olarak çökelti miktarı düşük olacak ve KOİ' nin önemli kısmı çözünür formda kalarak giderim verimleri de düşük kalacaktır [125]. Ancak elektroliz süresinin optimum değerden fazla olması daha yüksek giderim verimi sağlamayacağı gibi enerji ve elektrot tüketim miktarını arttırarak maliyet artışına neden olacaktır. EC prosesi hızlı bir proses olduğu için ilk 30 dakikada yüksek giderim verimlerine ulaşılmıştır. 35 dakikalık reaksiyon süresinde akım yoğunluğu 0.5 mA/cm^2 den 2.5 mA/cm^2 ye çıktığında KOİ giderim verimi %77'den %87,5'e yükselmiştir. Organik madde gideriminde 35 dakika ile 45 dakika arasında önemli bir fark olmadığından optimum reaksiyon süresi 35 dakika olarak seçilmiştir. Optimum şartlarda %77 KOİ, %78,5 TAKM ve %85 UV_{254} giderim verimleri ve reaksiyon hızı 0.0374 1/dakika olarak elde edilmiştir.

6.3 Elektrooksidasyon ve Peroksikoagülasyon Prosesleri

Çalışmanın ikinci aşamasında EC prosesi çıkışı yapıştırıcı kimyasal üretim endüstrisi atıksuyuna elektrooksidasyon ve peroksikoagulasyon prosesleri uygulanmıştır. EO prosesi için öncelikle Ti/MMO, Ti/SnO_2, Ti/IrO_2, Ti/RuO_2 ve grafit anotlar ile deneysel çalışmalar gerçekleştirilerek anot seçimi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.4'te verilmiştir. Daha düşük SET değeri, daha yüksek anot verimliliği değerleri ve daha yüksek ICE değerleri dikkate alınarak Ti/MMO anot malzeme olarak seçilmiştir. PC prosesinde anot malzeme Fe elektrot olarak; EO ve PC prosesleri katot malzeme olarak da grafit seçilmiştir.



Şekil 6.4 EO prosesi ile KOİ giderimi üzerine anot tipi etkisi, SET değerleri, anot verimliliği ve ICE değerleri

Her bir proses işletme parametreleri cevap yüzey yöntemi ve Box-Behnken dizaynı uygulanarak optimize edilmiş, proses değişkenlerinin kirletici giderim verimleri üzerine etkileri ve birbirleri ile etkileşimleri belirlenmiştir. Her bir faktörün değer aralığı ön deneysel çalışmalar ile belirlenmiş, -1 ile +1 aralığında kodlanmıştır. Faktörlerin değer aralıkları ve kod seviyesi Tablo 6.1'de, EO ve PC prosesleri için BBD ile model matrisi ve deneysel ve tahmini model cevapları ise Tablo 6.2'de verilmiştir.

Tablo 6.1 BBD için kullanılan bağımsız değişkenler ve seviyeleri

Proses	**Bağımsız Değişkenler**	**Orijinal faktör**	**-1**	**0**	**1**
EO	pH	A	5	7	9
	Akım yoğunluğu, (mA/cm^2)	B	1.5	4.5	7.5
	Reaksiyon süresi, (dk)	C	30	60	90
	Bağımsız Değişkenler	**Orijinal faktör**	**-1**	**0**	**1**
PC	pH	A	2	3	4
	Akım yoğunluğu, (mA/cm^2)	B	1.5	4.5	7.5
	Reaksiyon süresi, (dk)	C	30	60	90

Tablo 6.2 EO ve PC prosesleri için BBD ile model matrisi ve deneysel ve tahmini model cevaplar

				EO proses						PC proses					
				KOİ, %		**TAKM, %**		**UV_{254}, %**		**KOİ, %**		**TAKM, %**		**UV_{254}, %**	
Se	A	B	C	Deneys	Tahmi	Deneys	Tahmi	Deneys	Tahmi	Deneys	Tahmi	Deneys	Tahmi	Deneys	Tahmi
1	-1	-1	0	53.7	54.39	67.6	67.38	69.6	69.40	63.1	65.30	69	68.63	73.4	72.59
2	+	-1	0	39.9	40.29	56.1	55.10	50.7	50.80	56.4	78.00	62.9	61.05	69.8	69.51
3	-1	+	0	73.7	73.31	73.2	74.20	85.2	85.10	70	68.30	76.7	78.55	80	80.29
4	+	+	0	53.7	53.01	68.8	69.03	68.3	68.50	68.7	67.55	71.2	71.58	73.4	74.21
5	-1	0	-1	64.7	62.24	71.3	70.09	76	74.75	58.7	69.15	74.3	72.81	71.6	72.30
6	+	0	-1	44.5	42.34	60.1	59.66	54.5	52.95	52.3	63.50	66.2	66.19	69.2	69.38
7	-1	0	+	69.5	71.66	75.4	75.84	79.8	81.35	64.1	56.45	78.4	78.41	79.8	79.63
8	+	0	+	54.7	57.16	67.6	68.81	66.7	67.95	61.1	61.50	69	70.49	74.1	73.40
9	0	-1	-1	33	34.78	62.1	63.54	49.8	51.25	61.3	61.30	72.2	74.06	75.6	75.71
10	0	+	-1	52	54.85	78.8	79.01	72	73.35	68.7	58.30	84	83.64	82.5	81.51
11	0	-1	+	54	51.15	76.3	76.09	68.8	67.45	68	52.25	78	78.36	80	80.99
12	0	+	+	64.5	62.73	82.8	81.36	80.2	78.75	78	65.30	91.1	89.24	87.7	87.59
13	0	0	0	56.6	57.03	79.2	79.20	75.3	74.80	63.5	65.30	83	83.83	77.1	79.17
14	0	0	0	55.6	57.03	80.4	79.20	73.2	74.80	66.6	64.15	85.8	83.83	79.8	79.17
15	0	0	0	58.9	57.03	78	79.20	75.9	74.80	65.8	69.95	82.7	83.83	80.6	79.17

6.4 Model Geliştirilmesi ve Varyans Analizi

EO ve PC prosesleri performansı işletme parametreleri optimize edilerek arttırılabilir. Çalışmada endüstriyel araştırma alanlarında proses geliştirmek için en yaygın olarak kullanılan matematiksel ve istatistiksel teknik olan BBD uygulanarak deneysel dizayn geliştirilmiş, girdi olan değişkenler ve çıktı olan cevaplar arasındaki ilişki tanımlanmış ve optimum işletme şartları belirlenmiştir [126]. Tablo 6.3'te dizayn matrisi, sistem cevaplarının deneysel olarak elde edilen ve model tarafından yazılım programı yardımıyla tahmin edilen değerleri verilmiştir. Tablo 6.3'te de verilen deneysel matris sonuçları esas alınarak değişkenlerin cevaplar üzerine etkileri, değişkenler arası etkileşim ve cevap fonksiyonu aşağıda verilen polinomiyal eşitlikler ile formüle edilmiştir. Modellerde verilen A, B, C sırasıyla başlangıç pH değerini, akım yoğunluğunu ve elektroliz süresini temsil etmektedir. Pozitif model terimleri değişkenin sistem cevapları üzerinde pozitif etkiye, negatif model terimleri ise değişkenin sistem cevapları üzerinde negatif etkiye sahip olduğunu göstermektedir.

$$KOİ_{EO}\,giderim\ verimi, \% = +57.03 - 8.60A + 7.91B + 6.06C - 1.55AB + 1.35AC - 2.13BC + 2.85A^2 - 4.63B^2 - 1.53C^2 \quad (6.1)$$

$$TAKM_{EO}\,giderim\ verimi, \% = +79.20 - 4.36A + 5.19B + 3.73C + 1.78AB + 0.8500AC - 2.55BC - 9.59A^2 - 3.19B^2 - 1.01C^2 \quad (6.2)$$

$$UV_{254\,EO}\,giderim\ verimi, \% = +74.80 - 8.80A + 8.35B + 5.40C + 0.5000AB + 2.10AC - 2.70BC - 2.40A^2 - 3.95B^2 - 3.15C^2 \quad (6.3)$$

$$KOİ_{PC}\,giderim\ verimi, \% = +65.30 - 2.18A + 4.57B + 3.78C + 1.35AB + 0.8500AC + 0.6500BC - 5.35A^2 + 4.60B^2 - 0.9000C^2 \quad (6.4)$$

$$TAKM_{PC}giderim\ verimi, \%$$
$$= +83.83 - 3.64A + 5.11B + 2.48C + 0.1500AB - 0.3250AC + 0.3250BC - 11.62A^2 - 2.27B^2 - 0.2417C^2 \quad (6.5)$$

$$UV_{254_{PC}}giderim\ verimi, \%$$
$$= +79.17 - 2.29A + 3.10B + 2.84C - 0.7500AB - 0.8250AC + 0.2000BC - 6.40A^2 + 1.38B^2 + 0.9042C^2 \quad (6.6)$$

Geliştirilen modellerin istatistiksel olarak anlamlılığını değerlendirmek ve doğrulamak için ANOVA uygulanmış, ilgili katsayı değerleri Tablo 6.3'te verilmiştir. Fisher test (F) ile regresyon katsayıların anlamlılığı test edilmiştir. Yüksek F değerleri ve $p < 0.05$ değerleri %95 güvenilirlik seviyesinde; $p < 0.0001$ değerleri %99.99 güvenilirlik seviyesinde regresyon katsayılarının ve modellerin istatistiksel olarak anlamlılığını ifade etmektedir. Buna ilave olarak 0.05 değerinin altında lack of fit değerleri modelin deneysel çalışmaya uygunluğunu doğrulamaktadır. Tablo 6.3'te verilen ANOVA sonuçlarından görülmektedir ki her iki proses için elde edilen 0.05'ten düşük Prob-F değerleri model terimlerinin anlamlılığını ifade etmektedir. Model uygunluğunun değerlendirmek için determinasyon katsayıları (R^2) kullanılmaktadır. Tahmin edilen model cevaplarının toplam verimini belirlemek için her bir cevabın R^2 değerleri hesaplanmıştır. Modellerin R^2 değeri 1'e ne kadar yakınsa, deneysel verilerin o kadar yüksek oranı regresyonun kareler toplamı ile açıklanabilmekte, model o kadar doğru ve regresyon etkisi o kadar anlamlı olmaktadır. Elde edilen yüksek (0.98-0.87) R^2 değerleri gözlemlenen ve tahmin edilen değerler arasında yüksek korelasyon olduğunun göstergesidir ve cevap yüzey yönteminin başarılı bir araç olduğunu desteklemektedir. Ayrıca, R^2 değerlerinin ayarlanmış R^2 değerleriyle iyi bir uyum içinde olması, modelin yeterince doğru ve güvenilir olduğunu belirtmektedir. Tahmini R^2 değerleri ile ayarlanmış R^2 değerleri ise düşük deviasyon değerleri ile aynı çizgide yer almaktadır. Varyans katsayısı (CV) veya bağıl standart sapma, kesinlik derecesini belirtmekte ve modelin tekrarlanabilirliğini değerlendirmektedir. Tüm cevaplar için elde edilen 10 değerinden düşük CV değerleri (%1.73–5.78), verilerin güvenilir olduğunu ve modelin tekrarlanabilir

olarak kabul edilebileceğini göstermektedir Yeterli uygunluk (AP), dizayn noktasında tahmin edilen değer aralığını, ortalama tahmin hata değeri ile karşılaştırmak için yaygın olarak kullanılan bir katsayıdır. Model uygunluğu için AP >4 olmalıdır [127]. Her iki prosesin model AP değerleri 4 değerinden yüksek bulunmuştur (Tablo 6.3).

Tablo 6.3 EO ve PC prosesleri model cevaplarının istatiksel sonuçları

	EO prosesi			**PC prosesi**		
Cevap	**KOİ**	**TAKM**	**UV_{254}**	**KOİ**	**TAKM**	**UV_{254}**
Kareler Toplamı	1546.07	881.77	1559.45	532.81	872.26	358.28
Kareler Ortalaması	171.79	97.97	173.27	59.20	96.92	39.81
F-değeri	16.84	39.10	43.54	47.47	19.70	17.73
P-değeri	0.0031	0.0004	0.0003	0.0003	0.0022	0.0028
R^2	0.9681	0.9860	0.9874	0.9884	0.9726	0.9696
Ayarlanmış R^2	0.9106	0.9608	0.9647	0.9676	0.9232	0.9149
A.P.	14.7786	20.3205	21.0571	28.2416	15.5642	14.8842
C.V. %	5.78	2.20	2.86	1.73	2.91	1.95

Tablo 6.4 ve Tablo 6.5'te EO ve PC prosesleri için ikinci dereceden polinom modellerin ANOVA sonuçları verilmiştir. Tablo 6.4 ve Tablo 6.5'ten görülmektedir ki EO ve PC prosesleri üzerine lineer parametreler etkilidir.

Tablo 6.4 EO prosesi için ikinci dereceden polinom modellerin ANOVA sonuçları

Model, KOİ	**Kareler Toplamı**	**Df**	**Kareler Ortalaması**	**F-değeri**	**p-değeri**	**Yorum**
A	591.68	1	591.68	58.01	0.0006	A
B	500.86	1	500.86	49.10	0.0009	A
C	294.03	1	294.03	28.83	0.0030	A
AB	9.61	1	9.61	0.9422	0.3763	AS
AC	7.29	1	7.29	0.7147	0.4365	AS
BC	18.06	1	18.06	1.77	0.2407	AS
A^2	29.90	1	29.90	2.93	0.1475	AS
B^2	79.12	1	79.12	7.76	0.0387	A
C^2	8.63	1	8.63	0.8465	0.3998	AS
Artık	51.00	5	10.20			
Model Uygunsuzluğu	45.27	3	15.09	5.27	0.1636	AS
Saf hata	5.73	2	2.86			
Toplam Korelasyon	1597.07	14				

Model, TAKM	Kareler Toplamı	**Df**	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	**Yorum**
A	152.25	1	152.25	60.77	0.0006	A
B	215.28	1	215.28	85.92	0.0002	A
C	111.00	1	111.00	44.30	0.0012	A

Tablo 6.4 EO prosesi için ikinci dereceden polinom modellerin ANOVA sonuçları (devamı)

AB	12.60	1	12.60	5.03	0.0750	AS
AC	2.89	1	2.89	1.15	0.3319	AS
BC	26.01	1	26.01	10.38	0.0234	A
A^2	339.40	1	339.40	135.46	< 0.0001	ÇA
B^2	37.51	1	37.51	14.97	0.0118	A
C^2	3.79	1	3.79	1.51	0.2737	AS
Artık	12.53	5	2.51			
Model Uygunsuzluğu	9.65	3	3.22	2.23	0.3242	AS
Saf hata	2.88	2	1.44			
Toplam Korelasyon	894.30	14				

Model, UV_{254}	Kareler Toplamı	**Df**	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	**Yorum**
A	619.52	1	619.52	155.66	< 0.0001	ÇA
B	557.78	1	557.78	140.15	< 0.0001	ÇA
C	233.28	1	233.28	58.61	0.0006	A
AB	1.0000	1	1.0000	0.2513	0.6375	AS
AC	17.64	1	17.64	4.43	0.0892	AS
BC	29.16	1	29.16	7.33	0.0424	A
A^2	21.27	1	21.27	5.34	0.0688	AS
B^2	57.61	1	57.61	14.47	0.0126	A
C^2	36.64	1	36.64	9.21	0.0289	A
Artık	19.90	5	3.98			
Model Uygunsuzluğu	15.88	3	5.29	2.63	0.2872	AS

Tablo 6.4 EO prosesi için ikinci dereceden polinom modellerin ANOVA sonuçları (devamı)

Saf hata	4.02	2	2.01
Toplam Korelasyon	1579.35	14	

A: Anlamlı, AS: Anlamsız, ÇA: Çok Anlamlı

Tablo 6.5 PC prosesi için ikinci dereceden polinom modellerin ANOVA sonuçları

Model, KOİ	Kareler Toplamı	Df	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	**Yorum**
A	37.85	1	37.85	30.35	0.0027	A
B	167.44	1	167.44	134.28	< 0.0001	ÇA
C	114.00	1	114.00	91.42	0.0002	A
AB	7.29	1	7.29	5.85	0.0603	AS
AC	2.89	1	2.89	2.32	0.1884	AS
BC	1.69	1	1.69	1.36	0.2969	AS
A^2	105.68	1	105.68	84.75	0.0003	A
B^2	78.13	1	78.13	62.65	0.0005	A
C^2	2.99	1	2.99	2.40	0.1821	AS
Artık	6.23	5	1.25			
Model Uygunsuzluğu	1.05	3	0.3517	0.1358	0.9304	AS
Saf hata	5.18	2	2.59			
Toplam Korelasyon	539.04	14				

Model, TAKM	Kareler Toplamı	**Df**	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	**Yorum**

Tablo 6.5 PC prosesi için ikinci dereceden polinom modellerin ANOVA sonuçları (devamı)

A	105.85	1	105.85	21.52	0.0056	A
B	209.10	1	209.10	42.50	0.0013	A
C	49.00	1	49.00	9.96	0.0252	A
AB	0.0900	1	0.0900	0.0183	0.8977	AS
AC	0.4225	1	0.4225	0.0859	0.7813	AS
BC	0.4225	1	0.4225	0.0859	0.7813	AS
A^2	498.27	1	498.27	101.28	0.0002	A
B^2	18.97	1	18.97	3.86	0.1068	AS
C^2	0.2156	1	0.2156	0.0438	0.8424	AS
Artık	24.60	5	4.92			
Model Uygunsuzluğu	18.75	3	6.25	2.14	0.3344	AS
Saf hata	5.85	2	2.92			
Toplam Korelasyon	896.86	14				

Model, UV_{254}	Kareler Toplamı	**Df**	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	**Yorum**
A	41.86	1	41.86	18.64	0.0076	A
B	76.88	1	76.88	34.23	0.0021	A
C	64.41	1	64.41	28.68	0.0031	A
AB	2.25	1	2.25	1.00	0.3628	AS
AC	2.72	1	2.72	1.21	0.3210	AS
BC	0.1600	1	0.1600	0.0712	0.8002	AS
A^2	151.04	1	151.04	67.25	0.0004	A
B^2	7.02	1	7.02	3.13	0.1372	AS

Tablo 6.5 PC prosesi için ikinci dereceden polinom modellerin ANOVA sonuçları (devamı)

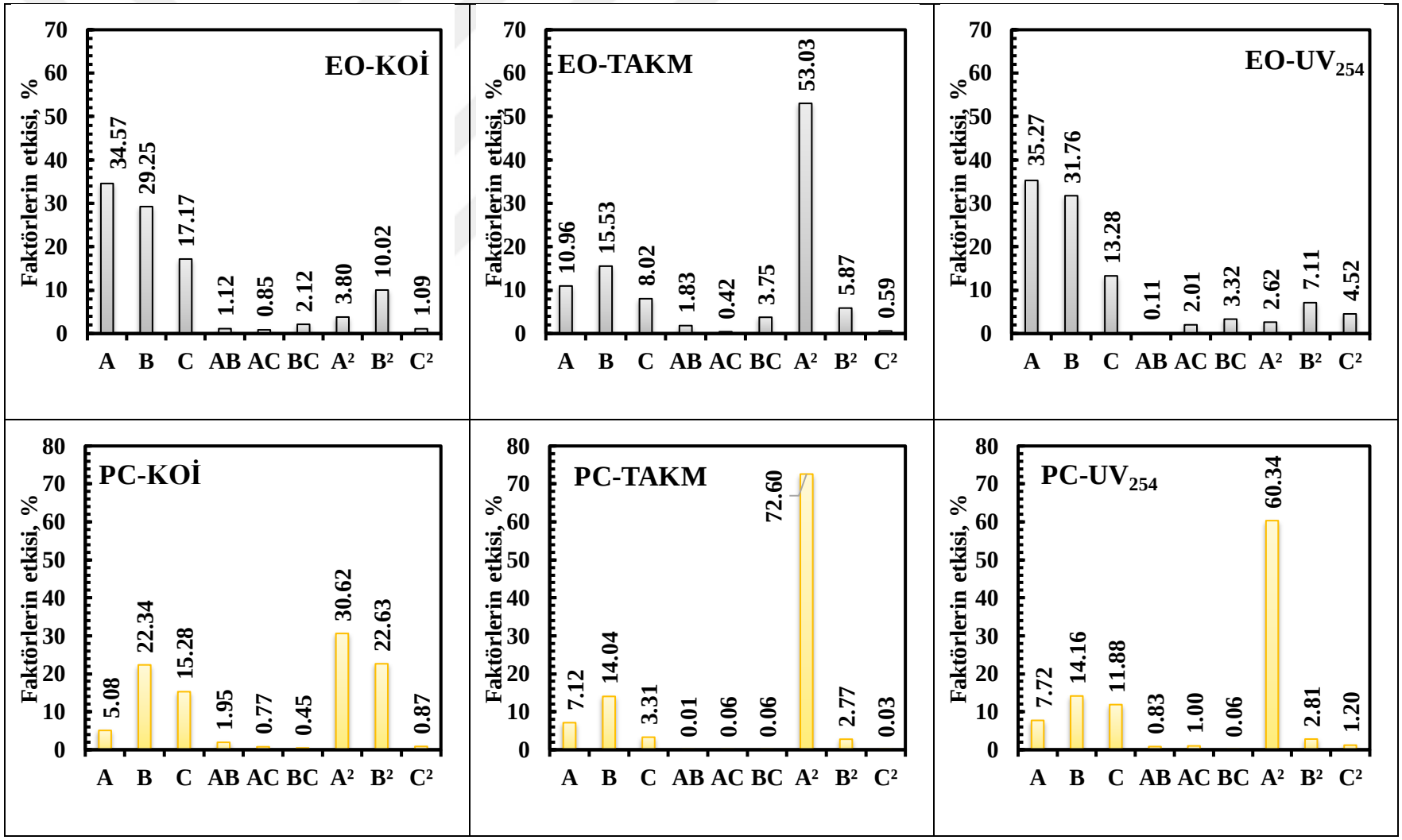
C^2	3.02	1	3.02	1.34	0.2987	AS
Artık	11.23	5	2.25			
Model Uygunsuzluğu	4.50	3	1.50	0.4462	0.7461	AS
Saf hata	6.73	2	3.36			
Toplam Korelasyon	369.51	14				

A: Anlamlı, AS: Anlamsız, ÇA: Çok Anlamlı

Tablo 6.2'den görülmektedir ki, EO ve PC prosesleri ile kirletici gideriminde elde edilen giderim verimleri çok geniş aralıklarda yer almamaktadır. Bu demektir ki kirletici giderim verimi çalışmada seçilen parametrelerin seçilen değer aralıklarından kuvvetli olarak etkilenmemektedir. Bu etki regresyon eşitliklerinde yer alan terimlerin katsayı değerlerinin de geniş aralıklarda yer almaması ile desteklenmektedir. Pareto analizi Eşitlik 6.9 yardımıyla uygulanmakta olup sonuçları yorumlamayı kolaylaştırmaktadır. Her iki proses için her bir parametrenin (lineer, kuadratik veya interaktif) sistem cevaplarına katkısı hesaplanmış ve bağımsız değişkenlerin cevaplar üzerine lineer, kuadratik ve interaktif etkilerinin gösterildiği Pareto grafiği analizi Şekil 6.5'de verilmiştir.

$$P_i = \frac{b_i^2}{\sum b_i^2} x100 \ (i \neq 0) \tag{6.9}$$

Bağımlı değişkenler üzerinde bağımsız değişkenleri standardize etkileri ve aralarındaki etkileşimleri Pareto grafiği çizilerek belirlenmiştir. Pareto grafiğinde her bir barın uzunluğu herbir faktörün cevap üzerinde standardize etkisinin boyutunu göstermektedir [128]. Kısa olan barlara sahip parametrelerin giderim verimine katkıları düşük, uzun olan barlara sahip parametrelerin giderim verimine katkıları yüksek düzeydedir şeklinde yorum yapılabilir. Pareto analizi ile elde edilen sonuçlar ANOVA analizi sonuçları ile uyumludur.

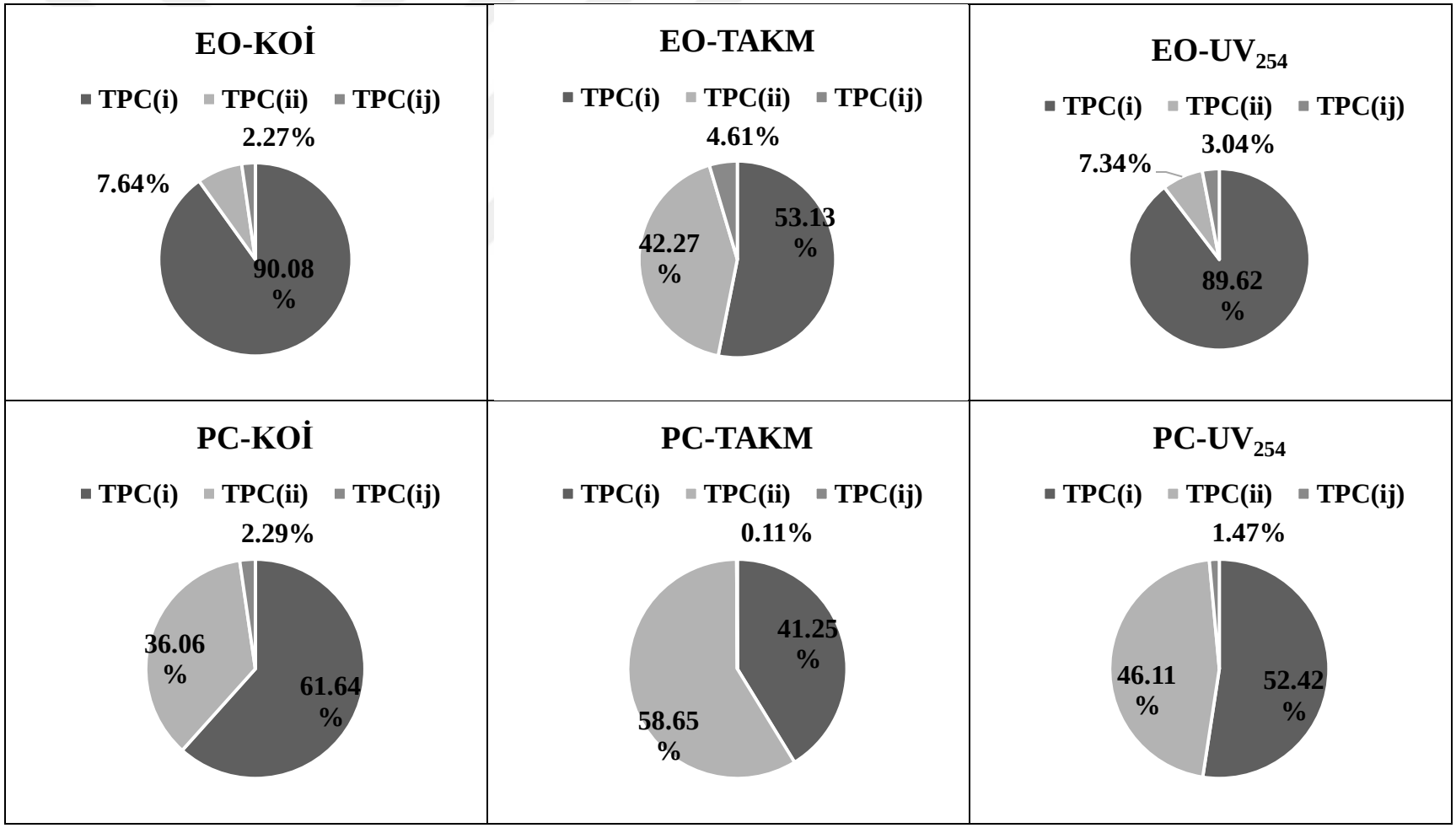


Şekil 6.5 EO ve PC prosesleri pareto grafikleri

ANOVA da her bir model bileşeni için kareler toplamı tanımlanmış ve Tablo 6.4 ve Tablo 6.5'te verilmiştir. Her model bileşeninin katkı yüzdelerini hesaplamak için ilgili terimin kareler toplamı kullanılmaktadır. Birinci derece, quadratik ve interaktif terimlerin katkı yüzdeleri aşağıda verilen eşitlik (6.10) yardımıyla hesaplanmaktadır [128].

$$TPC\ (\%) = \frac{\sum_{i=1}^{n} SSt}{\sum_{i=1}^{n}\sum_{i=1}^{n} SSi + SSij + SSii} * 100 \qquad (6.10)$$

Burada TPC lineer, interaktif ve kuadratik terimlerin toplam katkı yüzdelerini, SSi, SSij, and SSii sırasıyla lineer, interaktif ve quadratik terimlerin hesaplanmış kareler toplamını temsil etmektedir. Lineer, interaktif ve quadratik terimlerin katkı yüzdeleri grafiksel olarak Şekil 6.6'da gösterilmiştir. Şekil 6.6'dan görüldüğü gibi EO prosesi için üç model cevabı üzerinde birinci dereceden (lineer) terimler en yüksek katkı yüzdelerine sahiptir. Her ne kadar bu konuda spesifik olarak daha detaylı çalışmalar yapılması gerekli olsa da şu söylenebilir ki EO prosesi ile yapıştırıcı kimyasal üretim atıksularından kirletici giderimi ile herbir lineer parametre arasında doğrudan bir ilişkinin mevcudiyeti sözkonusudur. Şekil 6.6'dan görüldüğü gibi PC prosesi için KOİ ve UV_{254} model cevapları üzerinde birinci dereceden (lineer) terimler en yüksek katkı yüzdelerine sahipken, TAKM için kuadratik terimlerin katkı yüzdesi en yüksektir. PC prosesi ile yapıştırıcı kimyasal üretim atıksularından KOİ ve UV_{254} giderimi ile herbir lineer parametre arasında doğrudan bir ilişkinin mevcudiyeti sözkonusudur. Her iki proses için de en düşük katkı yüzdesine interaktif terimler sahiptir. Bu durum bağımsız değişkenler arasındaki etkileşimler kirletici giderim verimi tahmininde yüksek etkiye sahip değildir şeklinde yorumlanabilir. Eğer interaktif terimlerin katkı payı yüksekse proses üzerinde değişkenlerin kombine davranışları baskındır ve proses değişkenler arasındaki kompleks reaksiyonlar üzerinden gerçekleşiyor demektir. Ancak her iki proses üzerinde de interaktif parametrelrin etki düzeyi çok düşüktür dolayısıyla kompleks reaksiyonlar sözkonusu değildir. Toplam kareler toplamı değerleri baz alınarak hesaplanan toplam katkı yüzdeleri sonuçları ANOVA sonuçları ve Pareto grafiği ile uyumludur.

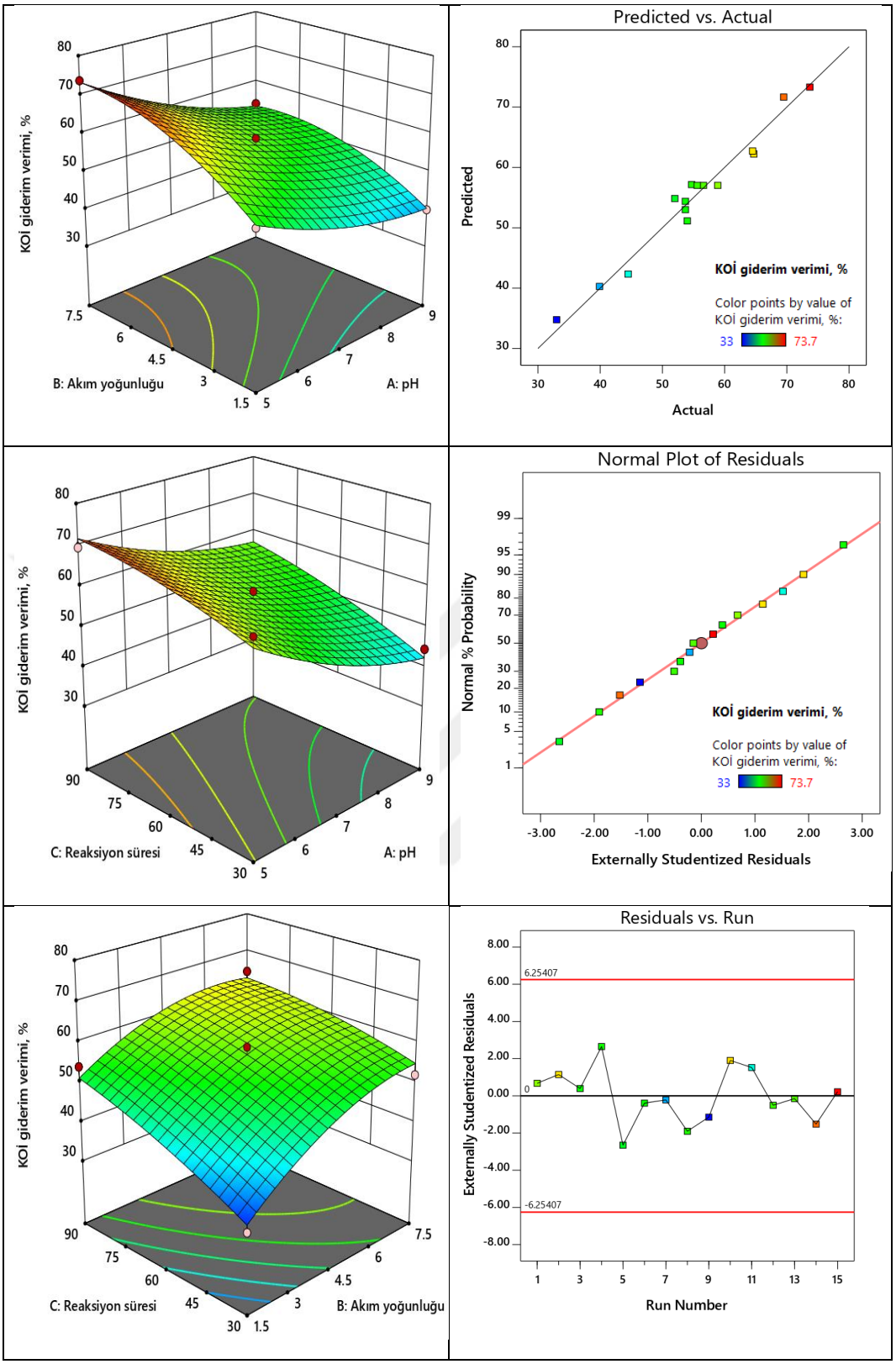


Şekil 6.6 EO ve PC prosesleri üzerinde lineer, interaktif ve kuadratik terimlerin toplam katkı yüzdeleri

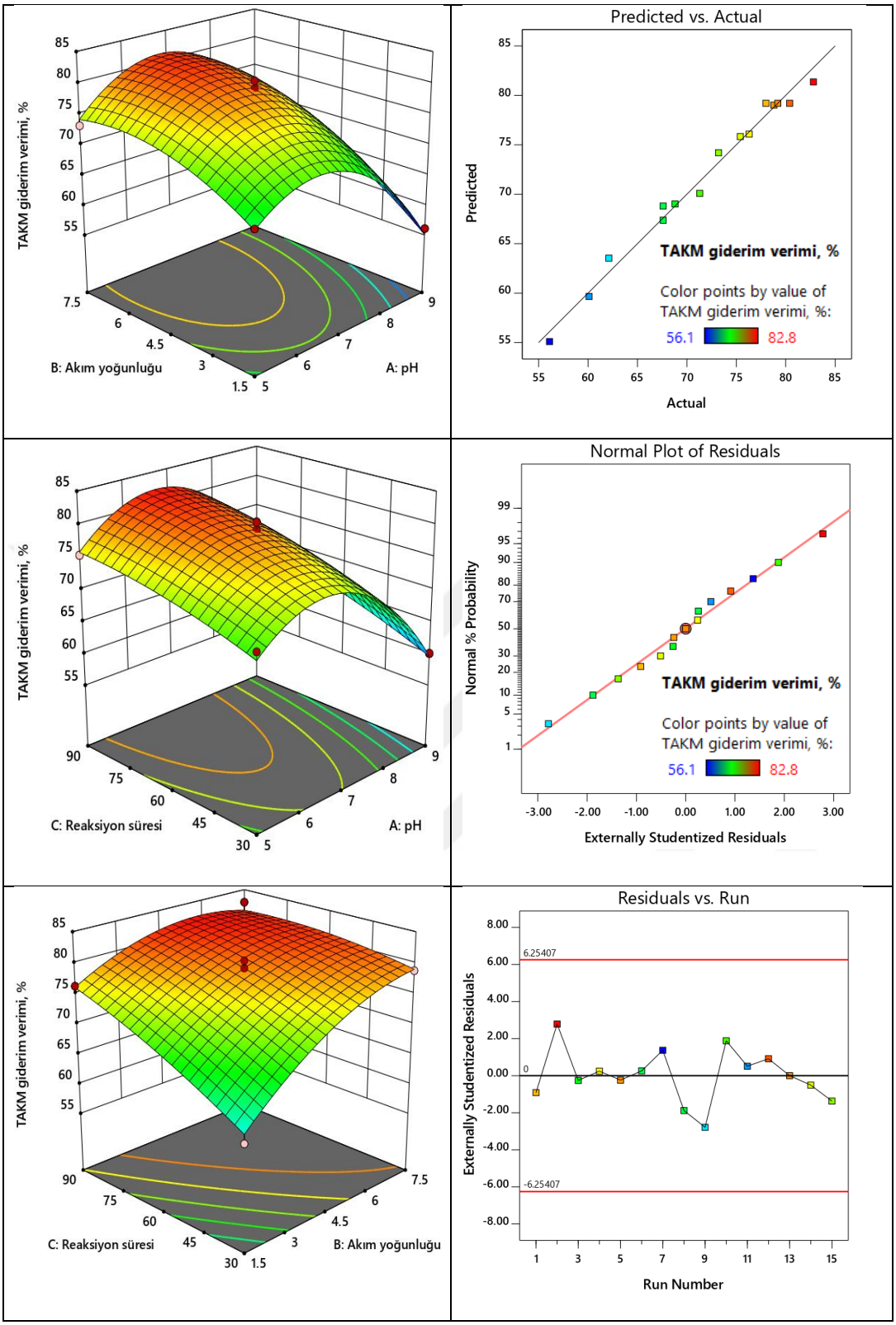
Model uygunluğu kalıntı değerler kullanılarak çizilen diyagnostic grafikler ve normal dağılım grafiği ile valide edilmektedir (Şekil 6.7-6.12). Normal olasılık grafiğinde yer alan noktaların bir doğru oluşturması kalıntıların normal olarak dağıldığının göstergesidir [103]. Gerçek-tahmini değer grafiğinde de noktalar 45 derecelik bir doğru üzerinde toplanmıştır. Doğrunun altında ve üstünde yer alan noktalar tahmin değerlerinden daha düşük ve daha yüksek değerleri göstermektedir. Şekil 6.7-Şekil 6.12'dan da görülmektedir ki normal dağılım ve gerçek-tahmini değer grafiklerinde doğru elde edilmiş olup, model uygunluğu onaylanmıştır.

Regresyon modeller cevap yüzey grafikleri çizilerek görselleştirilmiştir. Grafiksel çizimler farklı faktör seviyelerinde cevapların doğasını anlamaya yardımcı olmaktadır. Bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki etkileşim Şekil 6.7-Şekil 6.12'de verilen cevap yüzey grafikleri ile yorumlanabilmektedir. Cevap yüzey grafiklerinde üç değişkenin biri sabit tutulmakta diğer iki değişkenin değer aralığındaki değişimi gözlenmektedir.

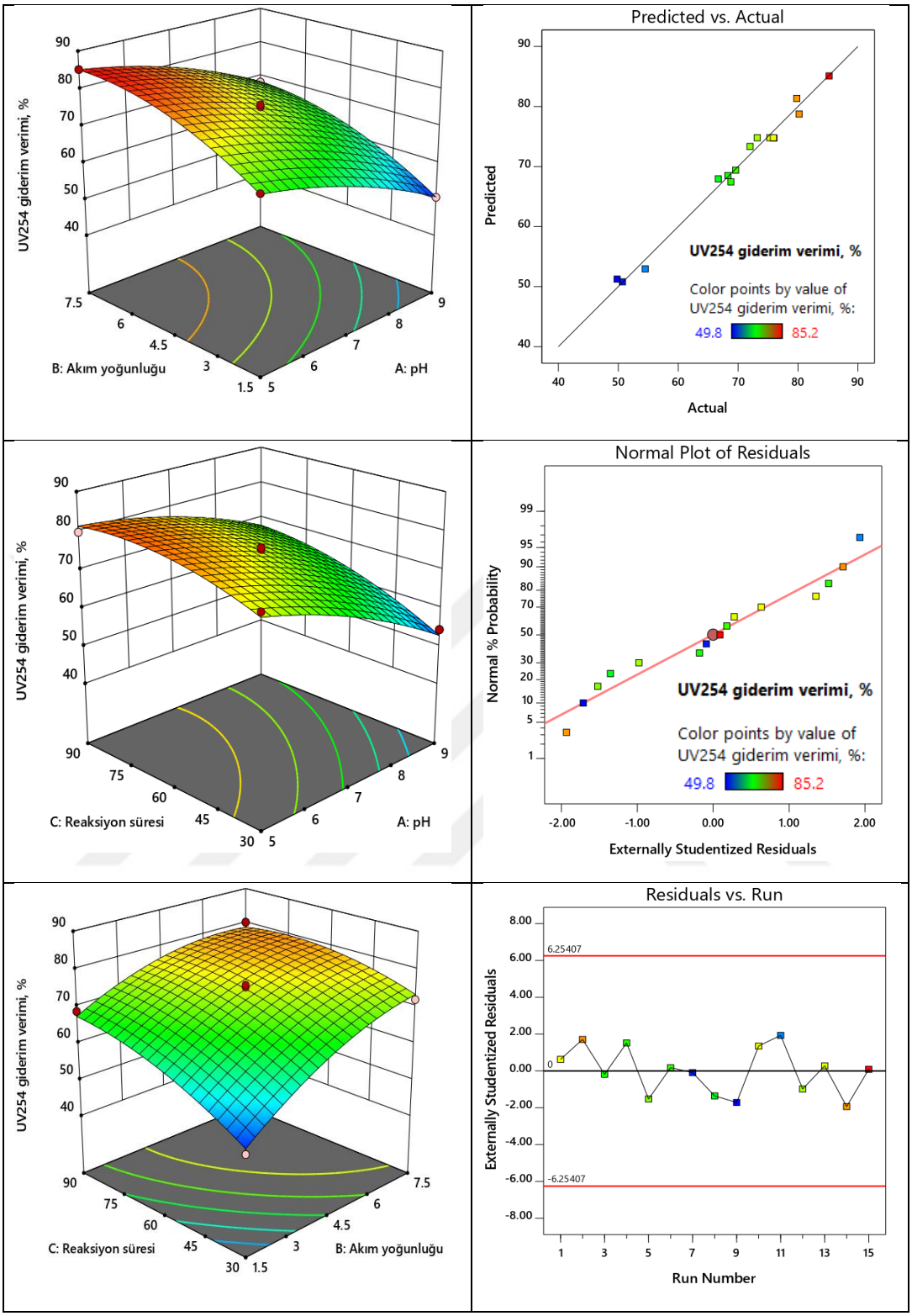
Elektroksidasyon prosesi arıtma verimi reaksiyon süresi, uygulanan akım yoğunluğu, başlangıç pH değeri gibi işletme parametrelerinden oldukça etkilenmektedir. Şekil 6.7-6.9'dan görülmektedir ki hem akım yoğunluğu değer aralığında hem de pH değer aralığında reaksiyon süresi arttıkça kirletici giderim verimleri artmaktadır. Özellikle EO yavaş fakat tamamlanmış bir proses olduğu için reaksiyon süresi çok önemlidir. Reaksiyon süresinin optimizasyonu istenen giderim verimine ulaşmak için ihtiyaç duyulan minimum süresi tespit bakımından gereklidir. Reaksiyon süresi maksimum süresi 90 dakika olarak seçilmiştir çünkü ön proses olarak EC uygulanmıştır dolayısıyla önemli oranda TAKM ve KOİ giderimi sağlanmıştır ve işletme maliyeti dikkate alınmıştır. Uzun reaksiyon süreleri yüksek enerji tüketimi ve yüksek maliyet demektir. Ayrıca optimum süreden daha uzun reaksiyon süreleri elektrot ömrünü kısaltmaktadır [129].



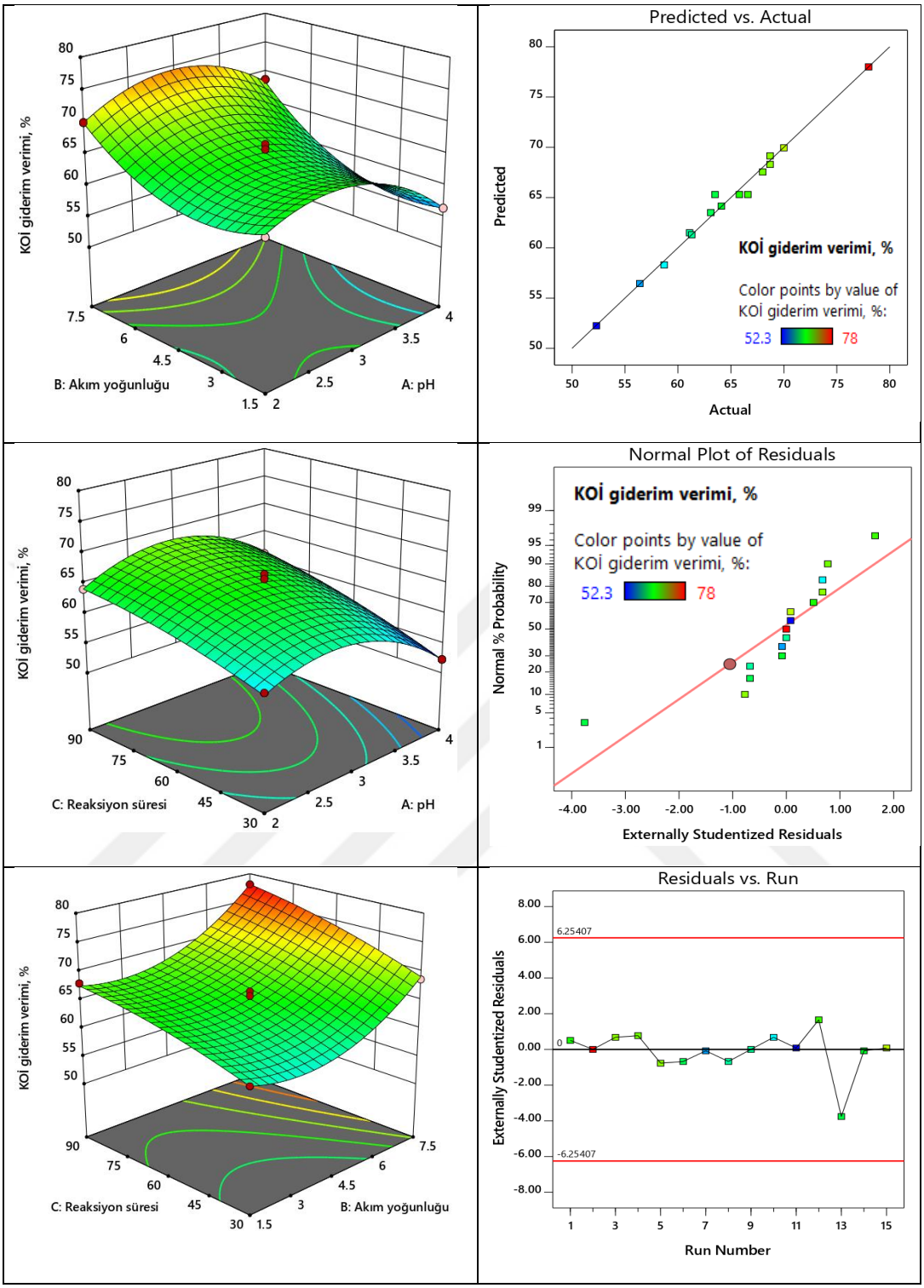
Şekil 6.7 EO prosesi ile KOİ giderim modeli 3-D grafikleri, normal dağılım ve tahmini-gerçek değerler grafikleri



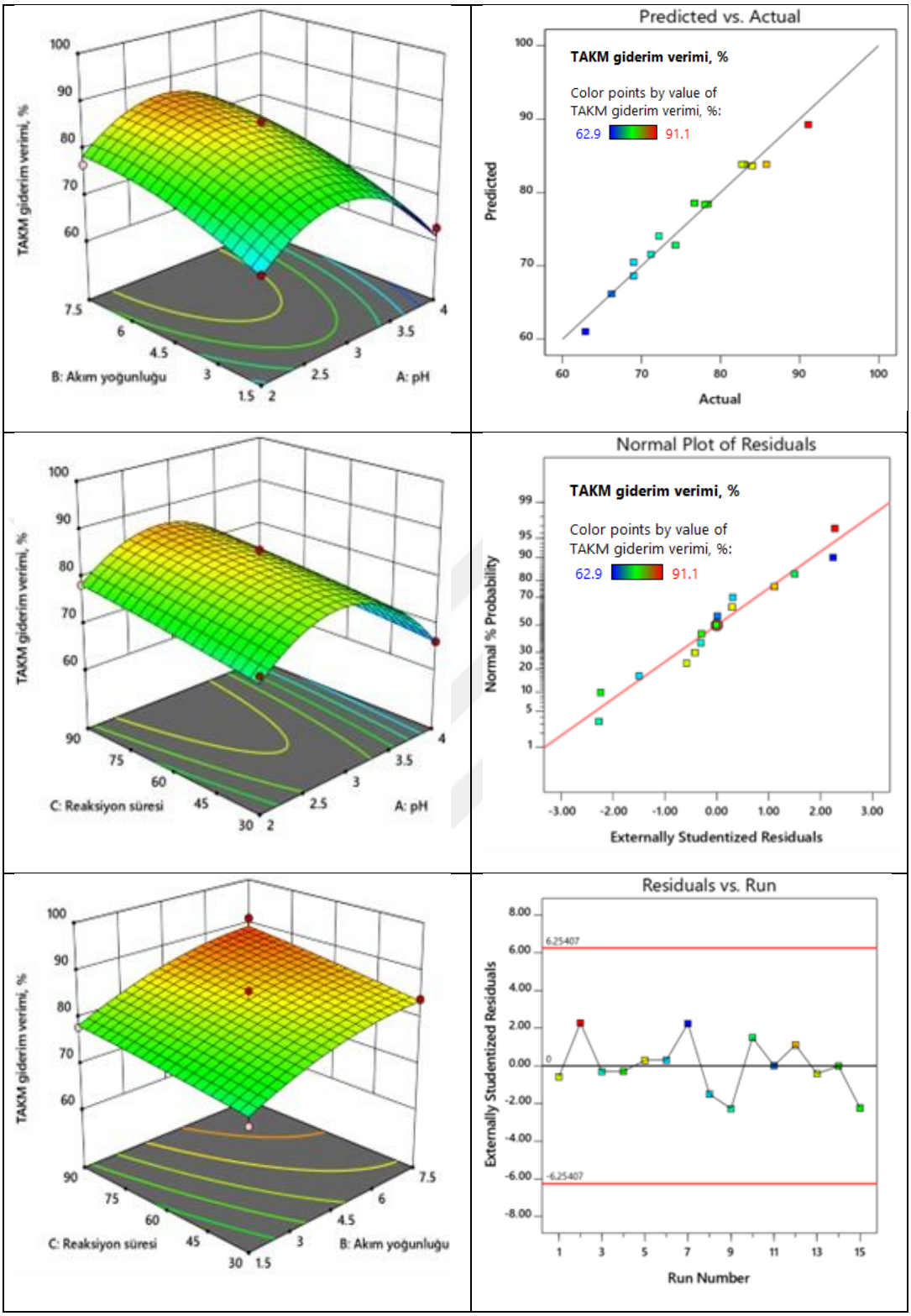
Şekil 6.8 EO prosesi ile TAKM giderim modeli 3-D grafikleri, normal dağılım ve tahmini-gerçek değerler grafikleri



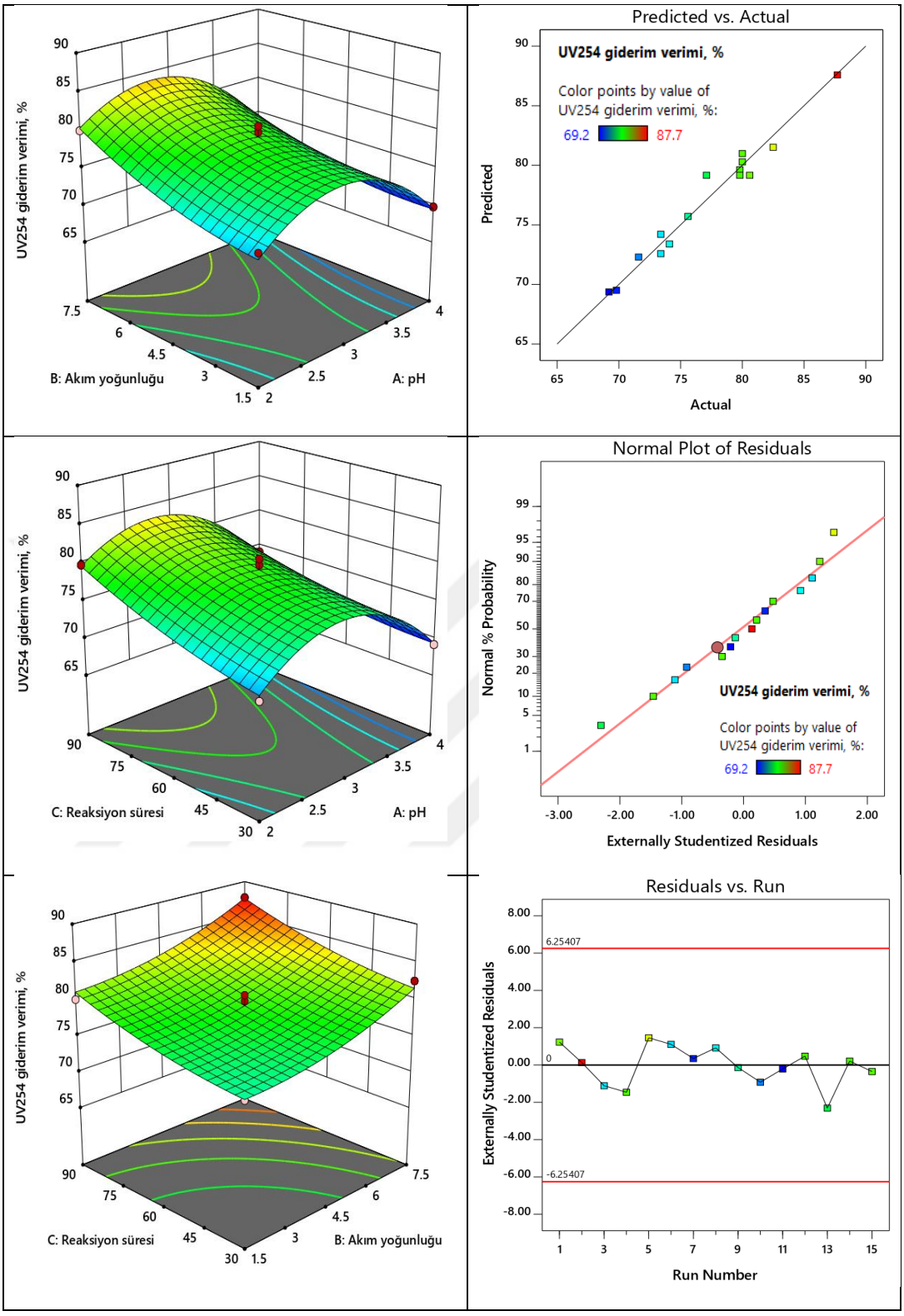
Şekil 6.9 EO prosesi ile UV_{254} giderim modeli 3-D grafikleri, normal dağılım ve tahmini-gerçek değerler grafikleri



Şekil 6.10 PC prosesi ile KOİ giderim modeli 3-D grafikleri, normal dağılım ve tahmini-gerçek değerler grafikleri



Şekil 6.11 PC prosesi ile TAKM giderim modeli 3-D grafikleri, normal dağılım ve tahmini-gerçek değerler grafikleri



Şekil 6.12 PC prosesi ile UV_{254} giderim modeli 3-D grafikleri, normal dağılım ve tahmini-gerçek değerler grafikleri

EO prosesinde uygulanan akım yoğunluğu anahtar parametredir. Çünkü oksitleyici tür oluşumu akım yoğunluğuna bağlı olarak kontrol edilebilir. Akım yoğunluğu elektrolitik olarak üretilen M(•OH) miktarını ve aktif klor türlerini etkilemektedir. Artan akım yoğunluğu değerlerinde belirlenen sürede oksitleyici tür oluşum hızını da arttırmaktadır [130], [131], [132]. Yüksek akım yoğunluğu değerlerinde anot yüzeyinde oksitleyici radikal üretim performansı da daha yüksek olmaktadır. Daha fazla radikal ile degradasyon verimi maksimize edilebilir. Buna ilave olarak artan akım yoğunluğuna bağlı olarak voltaj da artmaktadır, yüksek voltaj değerlerinde oksijen oluşumu şiddetlenmektedir. Elektrotta oluşan oksijen elektrot yüzeyinde meydana gelen kütle transferini inhibe ederek giderim verimlerini düşürmektedir [133], [134]. Fazla oksijen oluşumu ve ısının yükselmesi gibi diğer yan etkileri de engellemek için akım yoğunluğu sınırlanmalıdır. [129], [135] En uygun akım yoğunluğu değerini seçerken sadece degradasyon verimini gözönünde bulundurmak yetmez aynı zamanda akım verimliliği ve enerji tüketimi de dikkate alınmalıdır [136]. Şekil 6.7-6.9'den görülmektedir ki akım yoğunluğu değeri arttıkça giderim verimleri de artmaktadır.

Doğrudan oksidasyonda su moleküllerin elektrolizi sonucu oluşan hidroksil radikallerinin oksidasyon potansiyeli, asidik şartlarda nötr ve alkali şartlara oranla daha yüksektir. Organik madde degradasyonu daha yüksek oksidasyon potansiyelinde daha yüksektir. Aynı zamanda düşük pH değerlerinde hidroksil radikalleri ve suyun reaksiyonu sonucu meydana gelen yan reaksiyonlar engellenmektedir. Klorür içeriği olan atıksularda oksidasyon hızı pH değerinden etkilenmektedir çünkü pH değerine bağlı olarak ortamda bulunan aktif klor türleri değişiklik göstermektedir ki her bir klor türünün oksidasyon potansiyeli de farklıdır. Dolaylı oksidasyonda klorin oluşumu anotta gerçekleşmektedir. pH 3.3'ten düşük olduğunda ortamda bulunan birincil klor türü Cl_2, 3.3 ile 7.5 pH değerleri arasında mevcut klor türü $HClO^-$ ve pH değeri 7.5'in üzerinde ortamda bulunan klor formu ClO^{-}'dur. Klorin en kuvvetli oksidan olduğu için aslında kuvvetli asidik şartlar dolaylı oksidasyon için en uygun şartlardır ancak klorin asidik şartlarda desorbe olarak ortamdan ayrılmakta ve dolayısıyla oksitleyici ajan olarak davranmaktadır. Bu nedenle $HOCl^-$ ve ClO^- gazların desorpsiyonundan etkilenmediği için hafif asidik ve nötral şartlar EO prosesinde dolaylı oksidasyon için istenen değerlerdir [97]. Literatürde yer alan çalışmalarda farklı pH değerlerinde EO prosesi

performansı araştırılmış, bazı çalışmalarda asidik bazı çalışmalarda ise nötral veya hafif bazik şartlarda daha yüksek giderim verimleri raporlanmıştır [137], [138], [139], [140], [141], [142]. Bunun nedeni hedef kirleticilerin farklı olması, arıtımı hedeflenen atıksuların farklı karakterizasyonlarıdır. Üç boyutlu grafiklerden görülmektedir ki pH değeri 5-9 aralığında tüm pH değerleri için uygulanan akım yoğunluğu arttıkça kirletici giderim verimleri de artmaktadır. pH 5 değerinde 1.5 ve 7.5 mA/cm^2 akım yoğunluğu uygulamalarında elde edilen KOİ giderim verimleri sırasıyla 53.7% ve 73.7% iken pH değeri 9'da 1.5 ve 7.5 mA/cm2 akım yoğunluğu uygulamalarında elde edilen KOİ giderim verimleri sırasıyla 39.9% ve 53.7% 'dir (Tablo 6.2). Artan akım yoğunluğu değerine bağlı olarak daha fazla miktarda klor türü oluşumu görülmekte dolayısıyla meydana gelen gelen klor türleri ile daha fazla miktarda organik madde okside olmaktadır [143].

PC prosesi EF ve EC proseslerinin bir kombinasyonu olarak tanımlanabilir [144]. Akım yoğunluğu her iki proses performansı üzerinde de etkilidir. PC prosesinde anot olarak Fe kullanılmakta ve metal iyonları uygulanan akım doğrultusunda çözünerek çözeltiye karışmaktadır. Katot olarak ta grafit gibi karbon içerikli malzemeler kullanılarak hidrojen peroksitin sisteme verilen hava ile yerinde üretimi sağlanmaktadır. Böylelikle EF prosesinin iki önemli ajanı olan Fe ve hidrojen peroksit dışarıdan ilave edilmeden yerinde üretilmektedir. Uygulanan akım yoğunluğu arttıkça anot çözünme hızı artmaktadır [61]. Bir yandan daha fazla metal iyonu oluşumu ile daha fazla metal hidroksit flok meydana gelmekte diğer yandan daha fazla Fe iyonu daha fazla hidrojen peroksit ile reaksiyona girerek daha çok sayıda hidroksil radikali oluşmaktadır. Uygulanan akım yoğunluğu katotta oksijenin indirgenmesi sonucu hidrojen peroksit üretimi için yürütücü kuvvettir. Daha yüksek akım uygulaması daha fazla hidrojen peroksit üretimi ve daha yüksek sayıda reaktif hidroksil radikali oluşumu demektir. Aynı zamanda daha yüksek akım yoğunluğu daha yüksek voltaj uygulaması anlamına geldiği için daha fazla demir iyonu rejenerasyonu meydana gelmektedir. Ancak optimal değerlerin üzerinde akım uygulamaları proses verimini düşürmektedir. Yüksek akım değerlerinde EF prosesleri ana reaksiyonlarını inhibe eden anotta oksijen deşarj reaksiyonu ve katotta hidrojen oluşumu reaksiyonları meydana gelmektedir [145]. PC prosesinde akım yoğunluğu aralığı 1.5-7.5 mA/cm^2 olarak seçilmiş, optimum değer 7.5 mA/cm^2 olarak belirlenmiştir. Şekil 6.10-6.12'den görülmektedir ki akım

yoğunluğu değeri arttıkça kirletici giderim verimleri artmaktadır. Ancak optimal değerlerin üzerinde meydana gelen inhibisyon reaksiyonların yanında yüksek akım uygulamaları yüksek enerji tüketimi demektir. Bu nedenle optimal değerin üzerine çıkılmamalıdır.

PC prosesi değişkenlerinden bir diğeri elektroliz süresidir. Elektroliz süresi EC ve EF proseslerinin her ikisi için de etkilidir. EC prosesinde kirletici giderim verimi elektroliz süresinin bir fonksiyonudur. Elektroliz süresi arttıkça kirletici giderim verimleri de artmaktadır. Metal hidroksit oluşumu anottan metal çözünme hızı ile doğrudan ilişkili olup, sabit akım yoğunluğu uygulamasında elektroliz süresi arttıkça daha fazla metal çözünmesine bağlı olarak daha fazla metal hidroksit oluşumu görülmektedir. Daha fazla flok oluşumu çökelme yoluyla daha fazla kirletici giderimi demektir. Ancak şu nokta da unutulmamalıdır ki optimal değerin üzerinde elektroliz süresi daha fazla giderim verimi sağlamamakla birlikte daha yüksek oranda enerji tüketimi anlamına gelmektedir [61], [146]. Ancak bu çalışmada düşük pH değerlerinde deneysel çalışma gerçekleştirildiği için ana proses EF prosesidir, ana mekanizma ise hidroksil radikalleri ile oksidasyondur. Literatürde yapılan çalışmalarda reaksiyon süresi arttıkça EF prosesi ile kirletici giderim verimlerinin arttığı tespit edilmiştir. İlk 30 dakikada kolay parçalanabilir organik madde giderimi gerçekleştiği için reaksiyonın hızla gerçekleştiği raporlanmıştır [147]. 30 dakikadan sonra atıksu içerisinde bulunan dirençli organik maddelerin ve/veya proses esnasında oluşan zor parçalanabilir organik maddelerin oksidasyonu gerçeklşetiği için giderim hızı düşmektedir. Bu çalışmada da ikinci aşama olan PC prosesi giriş atıksuyu dirençli organik madde içeriğine sahip olduğu için organik kirleticilerin mineralizasyonu için gerekli süre daha uzundur. Her ne kadar daha yüksek akım uygulamalarında gerekli süre düşse de şu nokta unutulmamalıdır ki enerji tasarrufu zaman tasarrufundan daha önemlidir [148]. Reaksiyon süresine bağlı olarak kirletici giderim verimlerinde meydana gelen değişim Şekil 6.10-6.12'de verilmiştir. Reaksiyon süresi arttıkça kirletici giderim verimleri de artmaktadır. Optimum reaksiyon süresi PC prosesi için 90 dakika olarak belirlenmiştir.

PC prosesi, EC ve EF prosesleri kombinasyonudur ve burada bu iki proses arasında kilit faktör pH değeridir. Yüksek pH değerlerinde EC mekanizması, düşük pH değerlerinde EF mekanizması baskındır. Bu çalışmada ön proses olarak EC

uygulanmış, oldukça yüksek TAKM giderimi elde edilmiş olup ikinci aşamada beklenti özellikle dirençli organik madde giderimi sağlamaktır. Dolayısıyla baskın olması istenen proses EF prosesi olduğu için pH bağımsız değişkeni aralığı 2-4 seçilmiştir. Dirençli organik madde giderimi ancak hidroksil radikalleri degradasyonu ile mümkündür. Hidrojen peroksit üretimi için uygun ortam şartları asidik değerlerdir. Ancak çok düşük pH değerlerinde istenmeyen yan reaksiyonlar meydana gelmekte, hidrojen peroksit oluşumu için gerekli aktif alan sayısı düşmektedir. pH 3 değerinin altına düştüğünde oksonyum iyonu meydana gelerek hidrojen peroksit sabit kalmaktadır. Buna ilave olarak pH 3'ün altında, Fe^{+3} ile H_2O_2 reaksiyonu sonucu meydana gelen Fe^{+2} rejenerasyonu daha az etkindir. Yüksek pH değerlerinde ise özellikle pH 5'in üzerinde hidrojen peroksit kararsızdır, hidroksil radikali oluşturmak yerine hızla oksijen ve suya dekompoze olmaktadır bu da reaksiyon verimini düşürmektedir [145], [76]. Şekil 6.11'den görülmektedir ki pH değeri 2'den 3'e çıktığında giderim verimleri artmakta, 4'e doğru yükseldiğinde ise bir miktar düşmektedir. Optimum pH değeri de 2.9 olarak tespit edilmiştir.

Kullanılan polinom model sayısal analiz ile çözümlenerek maksimum model cevapları elde etmek için uygun işletme şartları seçilmiştir. EO ve PC prosesleri için optimum işletme koşulları Tablo 6.6'da verilmiştir. Her üç cevabı maksimize edecek işletme şartları EO prosesi için başlangıç pH değeri 5.6, akım yoğunluğu değeri 6.4 mA/cm^2 ve reaksiyon süresi 79 dakika; PC prosesi için başlangıç pH değeri 2.9, akım yoğunluğu değeri 7.5, reaksiyon süresi 90 dakika olarak belirlemiştir. Seçilen optimum şartlarda modeller çalıştırılmış ve model tarafından EO prosesi KOİ, UV_{254} ve TAKM giderim verimleri sırasıyla 70%, 79.4% ve 83.4% olarak; PC prosesi KOİ, UV_{254} ve TAKM giderim verimleri sırasıyla 78%, 89.5% ve 87.9% olarak tahmin edilmiştir. Seçilen optimum parametrelere sahip optimal modeli doğrulamak için validasyon deneyleri 3 defa gerçekleştirilmiş ve bu değerlerin ortalaması alınarak tahmini değerlerle karşılaştırılmıştır. Validasyon deneylerinde EO prosesi için sırasıyla %. 68.5 KOİ, % 83 UV_{254} ve % 77 TAKM giderim verimleri; PC prosesi için sırasıyla %77.5 KOİ, % 87.0 UV_{254} ve % 86.5 TAKM giderim verimleri elde edilmiştir. Tahmini ve gerçek değerler arasındaki hata %5'ten düşük bulunmuş olup elde edilen düşük hata değeri Box-Behnken dizayn proses optimizasyonun uygun ve doğru olduğunu göstermektedir.

Tablo 6.6 Optimum deneysel koşullar ve validasyon deney sonuçları

Proses	Model	pH	Akım yoğunluğu, mA/cm2	Reaksiyon süresi, dk	Tahmini	Deneysel
EO	KOİ giderim verimi, %	5.6	6.4	79	70.0	68.5
	TAKM giderim verimi, %	5.6	6.4	79	79.4	77.0
	UV_{254} giderim verimi, %	5.6	6.4	79	83.4	83.0
PC	KOİ giderim verimi, %	2.9	7.5	90	78.0	77.5
	TAKM giderim verimi, %	2.9	7.5	90	89.5	87.0
	UV_{254} giderim verimi, %	2.9	7.5	90	87.9	86.5

Optimum deneysel koşullar altında EC-EO ve EC-PC hibrit prosesleri için proses maliyetleri eşdeğer değerlendirilebilmesi için enerji tüketimleri bakımından karşılaştırılmıştır. Optimum deneysel koşullar altında EC-EO ve EC-PC hibrit prosesleri için enerji tüketimleri hesaplanmıştır. EC prosesi için optimum şartlar altında % 77 KOİ giderimi için SET değeri 0.05 kWh/kg KOİ olarak bulunmuştur. EO ve PC proseslerinin sırasıyla maksimum KOİ giderim verimleri % 68.5 ve % 77.5 olup, SET değerleri sırasıyla 16.03 ve 15.01 kWh/kg KOİ olarak hesaplanmıştır. EC-EO ve EC-PC hibrit prosesleri için SET değerleri sırasıyla

16.08 ve 15.06 kWh/kg KOİ olarak belirlenmiştir. Garcia ve arkadaşlaeının yapmış olduğu bir çalışmada hibrit elektrokimyasal granüler aktif karbon ile gri su arıtımında % 86 COD giderimi için enerji tüketimini 30 kWh/kg COD bulmuşlardır [149]. Rezgui ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada hibrit elektrofenton ve elektrokoagülasyon prosesleri ile tabakhane atıksuyundan 88.1 % COD giderimi için sistemin enerji tüketimini 20 kWh/kg COD olarak hesaplamışlardır [98]. Bizim önceki çalışmamızda asitlendirilmiş biyodizel atıksudan hibrit elektrokoagülasyon-elektrooksidasyon prosesi ile yüksek COD giderimi %98,9 için enerji tüketimi 37.4 kWh/kg COD olarak raporlanmıştır [150]. Daha önce yapılan çalışmalara bakılarak yapışkan kimyasal üretim atıksularının kullanılan hibrit elektrokimyasal prosesler ile etkili arıtımında enerji tüketiminin daha az olduğu sonucuna varılmıştır.

7
SONUÇ

Yapıştırıcı kimyasal üretim endüstrisi atıksularının hibrit elektrokimyasal prosesler uygulanarak arıtıldığı bu çalışma iki basamakta gerçekleştirilmiştir. Birinci basamakta, TAKM konsantrasyonunu düşürmek için EC prosesi, ikinci basamakta ise organik madde oksidasyonu için EO ve PC proselseri uygulanmıştır. Çalışmada elde edilen sonuçlar şu şekildedir:

- EC prosesinde Al-Al ve Fe-Fe elektrot çiftleri kullanılarak deneysel çalışma gerçekleştirilmiş, daha yüksek KOİ giderim veriminin, daha yüksek reaksiyon hızının ve daha düşük spesifik enerji tüketimi değerinin elde edildiği Al-Al elektrot çifti seçilmiştir. Daha sonra farklı akım yoğunluğu değerlerinde zamana bağlı olarak gerçekleştirilen deneysel çalışmada optimum akım yoğunluğu değeri maliyet 0.5 mA/cm^2 ve optimum reaksiyon süresi 35 dakika olarak belirlenmiştir. Optimum şartlarda %77 KOİ, %68.5 TAKM ve % 75 UV_{254} giderim verimleri ve reaksiyon hızı 0.0374 1/dakika olarak elde edilmiştir.
- EC prosesi çıkış sularına EO ve PC prosesleri ayrı ayrı uygulanmış, her iki prosesin de işletme parametreleri cevap yüzey yöntemi ve Box-Behnken dizaynı uygulanarak optimize edilmiştir. Model uygunluğu çeşitli katsayılarla test edilmiş, modelin her iki proses ile kirletici giderimine yüksek korelasyon katsayıları ile uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir.
- EO prosesi için optimizasyondan önce Ti/MMO elektrot anot olarak seçilmiştir. PC prosesinde anot olarak Fe, her iki proses için de katot olarak grafit kullanılmıştır. Optimum proses şartlarında (EO prosesi: başlangıç pH değeri 5, uygulanan akım yoğunluğu 6.4 mA/cm^2 ve reaksiyon süresi 79 dakika; PC prosesi: başlangıç pH değeri 3, uygulanan akım yoğunluğu 7.5 mA/cm^2 ve reaksiyon süresi 90 dakika) EO prosesi ile sırasıyla % 68.5, %77 ve % 83 KOİ, TAKM ve UV_{254} giderim verimleri; PC prosesi ile sırasıyla %77.5, % 87 ve %86.5 KOİ, TAKM ve UV_{254} giderim verimleri elde edilmiştir. Optimum şartlarda spesifik enerji tüketim değerleri EC-EO ve EC-PC prosesleri için sırasıyla 16.08 ve 15.06 kWh/kg KOİ olarak hesaplanmıştır.

Sonuç olarak; iki aşamalı elektrokimyasal prosesler ile efektif organik madde giderimi sağlanmıştır. EC-PC prosesi ile atıksu kirletici konsantrasyonları kanala deşarj kriterlerine indirilebilmiştir. Ancak, EC-EO prosesi ile konsantrasyonlar sınırda kalmıştır. Proseslerin işletme performansları bakımından çeşitli farklılıklar belirlenmiştir. EC-PC prosesi için atıksuyun başlangıç pH değerinin ayarlaması için kimyasal ilavesi ve çamur oluşumu ve yönetimi açısından da kirlilik kontrol sistemi gerekmektedir. Enerji gereksinimlerine bakıldığında, proseslerin birbirine yakın SET değerleri tespit edilmiştir. Arıtma hedefleri ve proses işletme maliyetleri göz önüne alınarak, her iki hibrit elektrokimyasal sistemin yapıştırıcı kimyasal üretim atıksularının arıtımı ve geri kazanımı için umut vaad eden alternatif sistemler olabileceği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKÇA

[1] C. Cui and W. Liu, "Recent advances in wet adhesives: Adhesion mechanism, design principle and applications," *Progress in Polymer Science*, vol. 116. Elsevier Ltd, May 01, 2021. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2021.101388.

[2] J. Kleine, K.-V. Peinemann, C. Schuster, and H.-J. Warnecke, "Multifunctional system for treatment of wastewaters from adhesive-producing industries: separation of solids and oxidation of dissolved pollutants using doted microÿltration membranes," 2002. [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/ces

[3] K. Piaskowski and R. Swiderska-Dabrowska, "Preliminary Testes of Chemical-Biological Degradability of Adhesive Wastewater," *INZYNIERIA I OCHRONA SRODOWISKA*, vol. 9, no. 4, p. 379, 2006.

[4] J. N. Hakizimana *et al.*, "Assessment of hardness, microorganism and organic matter removal from seawater by electrocoagulation as a pretreatment of desalination by reverse osmosis," 2016, doi: 10.1016/j.desal.2015.12.025.

[5] A. K. Benekos *et al.*, "Combined electrocoagulation and electrochemical oxidation treatment for groundwater denitrification," *J Environ Manage*, vol. 285, p. 112068, 2021, doi: 10.1016/j.jenvman.2021.112068.

[6] S. Garcia-Segura, M. M. S. G. Eiband, J. V. de Melo, and C. A. Martínez-Huitle, "Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 801, pp. 267–299, Sep. 2017, doi: 10.1016/J.JELECHEM.2017.07.047.

[7] Y. G. Asfaha, A. K. Tekile, and F. Zewge, "Hybrid process of electrocoagulation and electrooxidation system for wastewater treatment: A review," *Clean Eng Technol*, vol. 4, p. 100261, Oct. 2021, doi: 10.1016/J.CLET.2021.100261.

[8] J. J. Pignatello, E. Oliveros, and A. MacKay, “Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry,” *https://doi.org/10.1080/10643380500326564*, vol. 36, no. 1, pp. 1–84, Jan. 2007, doi: 10.1080/10643380500326564.

[9] S. S. Alkurdi and A. H. Abbar, “Removal of COD from Petroleum refinery Wastewater by Electro-Coagulation Process Using SS/Al electrodes,” *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, vol. 870, no. 1, p. 012052, Jun. 2020, doi: 10.1088/1757-899X/870/1/012052.

[10] B. Özyurt, Ş. Camcıoğlu, and H. Hapoglu, “A consecutive electrocoagulation and electro-oxidation treatment for pulp and paper mill wastewater,” *Desalination Water Treat*, vol. 93, pp. 214–228, Oct. 2017, doi: 10.5004/dwt.2017.21257.

[11] O. T. Can, “COD removal from fruit-juice production wastewater by electrooxidation electrocoagulation and electro-Fenton processes COD removal from fruit-juice production wastewater by electrooxidation electrocoagulation and electro-Fenton processes,” *Desalination Water Treat*, 2013, doi: 10.1080/19443994.2013.781545.

[12] H. N. Ibarra-Taquez, E. GilPavas, E. R. Blatchley, M. Á. Gómez-García, and I. Dobrosz-Gómez, “Integrated electrocoagulation-electrooxidation process for the treatment of soluble coffee effluent: Optimization of COD degradation and operation time analysis,” *J Environ Manage*, vol. 200, pp. 530–538, Sep. 2017, doi: 10.1016/J.JENVMAN.2017.05.095.

[13] D. Bhagawan, S. Poodari, S. Golla, V. Himabindu, and S. Vidyavathi, “Treatment of the petroleum refinery wastewater using combined electrochemical methods,” *New pub: Balaban*, vol. 57, no. 8, pp. 3387–3394, Feb. 2014, doi: 10.1080/19443994.2014.987175.

[14] I. Chakchouk, N. Elloumi, C. Belaid, S. Mseddi, L. Chaari, and M. Kallel, “A COMBINED ELECTROCOAGULATION-ELECTROOXIDATION TREATMENT FOR DAIRY WASTEWATER,” *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 34, no. 1, pp. 109–117, Jan. 2017, doi: 10.1590/0104-6632.20170341S20150040.

[15] A. D. Delil and N. Gören, “Investigation of electrocoagulation and electrooxidation methods of real textile wastewater treatment,” *Anadolu University Journal of Science and Technology A-Applied Sciences and Engineering*, vol. 20, no. 1, pp. 80–91, 2019.

[16] M. Ghazouani, H. Akrout, S. Jellali, and L. Bousselmi, “Comparative study of electrochemical hybrid systems for the treatment of real wastewaters from agri-food activities,” 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.08.023.

[17] N. L. Kruthika, G. B. Raju, and S. Prabhakar, “Degradation of Tannic Acid Powered by TiO₂ Nanoparticles,” *Materials Science Forum*, vol. 734, pp. 117–126, Dec. 2012, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.734.117.

[18] I. Linares Hernández, C. Barrera Díaz, M. Valdés Cerecero, P. T. Almazán Sánchez, M. Castañeda Juárez, and V. Lugo Lugo, “Soft drink wastewater treatment by electrocoagulation–electrooxidation processes,” *Environ Technol*, vol. 38, no. 4, pp. 433–442, Feb. 2017, doi: 10.1080/09593330.2016.1196740.

[19] V. N. Murthy, E. F. Can, and R. Manmatha, “A Hybrid Model for Automatic Image Annotation,” 2014.

[20] S. Sharma and H. Simsek, “Treatment of canola-oil refinery effluent using electrochemical methods: A comparison between combined electrocoagulation + electrooxidation and electrochemical peroxidation methods,” *Chemosphere*, vol. 221, pp. 630–639, Apr. 2019, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2019.01.066.

[21] T. Yılmaz Nayır and S. Kara, “Container washing wastewater treatment by combined electrocoagulation-electrooxidation,” *Sep Sci Technol*, vol. 53, no. 10, pp. 1592–1603, 2018, doi: 10.1080/01496395.2017.1411365.

[22] J. Posey, P. Cyr, and J. Somers, “Unconventional bench and pilot approaches for chemical adhesive wastewater treatment,” *Water Environment Federation*, Oct. 2014.

[23] J. Lu *et al.*, “Treatment of wastewater from adhesive-producing industries by electrocoagulation and electrochemical oxidation,” *Process Safety and*

Environmental Protection, vol. 157, pp. 527–536, Jan. 2022, doi: 10.1016/J.PSEP.2021.10.035.

[24] K. Naito, M. Onta, and Y. Kogo, "The effect of adhesive thickness on tensile and shear strength of polyimide adhesive," *Int J Adhes Adhes*, vol. 36, pp. 77–85, Jul. 2012, doi: 10.1016/J.IJADHADH.2012.03.007.

[25] J. H. Back *et al.*, "Synthesis of urethane-modified aliphatic epoxy using a greenhouse gas for epoxy composites with tunable properties: Toughened polymer, elastomer, and pressure-sensitive adhesive," *Compos B Eng*, vol. 222, Oct. 2021, doi: 10.1016/J.COMPOSITESB.2021.109058.

[26] A. Dzienia *et al.*, "Impact of Imidazolium-Based Ionic Liquids on the Curing Kinetics and Physicochemical Properties of Nascent Epoxy Resins," *Macromolecules*, vol. 53, no. 15, pp. 6341–6352, Aug. 2020, doi: 10.1021/ACS.MACROMOL.0C00783.

[27] D. J. Liaw, K. L. Wang, Y. C. Huang, K. R. Lee, J. Y. Lai, and C. S. Ha, "Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications," *Prog Polym Sci*, vol. 37, no. 7, pp. 907–974, 2012, doi: 10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2012.02.005.

[28] M. Echarri-Giacchi and J. M. Martín-Martínez, "Structural and adhesion properties of waterborne polyurethane adhesives containing nanosilica dispersion obtained with different physical mixing procedures," *Int J Adhes Adhes*, vol. 123, Apr. 2023, doi: 10.1016/J.IJADHADH.2023.103342.

[29] K. B. Katnam, J. P. J. Stevenson, W. F. Stanley, M. Buggy, and T. M. Young, "Tensile strength of two-part epoxy paste adhesives: Influence of mixing technique and micro-void formation," *Int J Adhes Adhes*, vol. 31, no. 7, pp. 666–673, Oct. 2011, doi: 10.1016/J.IJADHADH.2011.06.005.

[30] Y. Li, Y. Bai, H. Chen, J. Liang, K. Yu, and C. Liang, "Fabrication and evaluation of epoxy resin film adhesive with excellent heat resistance and potential flame retardance," *Int J Adhes Adhes*, vol. 121, p. 103318, Jan. 2023, doi: 10.1016/J.IJADHADH.2022.103318.

[31] M. Jucienė and V. Dobilaitė, "Impact of climatic effects and various surfaces on the tack of adhesive tapes for building & construction," *Journal of*

Building Engineering, vol. 42, Oct. 2021, doi: 10.1016/J.JOBE.2021.102825.

[32] P. Kohnechi, M. Fasihi, and H. Eshaghi, "Rheology, mechanical properties and peel adhesion of hot-melt adhesive based on thermoplastic polyurethane/nanosilica," *Int J Adhes Adhes*, vol. 125, Jul. 2023, doi: 10.1016/J.IJADHADH.2023.103440.

[33] W. Wu Klingler *et al.*, "Recyclable flame retardant phosphonated epoxy based thermosets enabled via a reactive approach," *Chemical Engineering Journal*, vol. 466, Jun. 2023, doi: 10.1016/J.CEJ.2023.143051.

[34] M. Wetta, J. B. Kopp, L. Le Barbenchon, and P. Viot, "A thick cellular structural adhesive: Identification of its behavior under shear loading," *Materialia (Oxf)*, vol. 29, Jun. 2023, doi: 10.1016/J.MTLA.2023.101782.

[35] F. O. Kocaer and U. Alkan, "Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri," *Uludağ Üniversitesi Mühendislik - Mimarlık Fakültesi Dergisi*, vol. 7, no. 1, pp. 47–55, 2002.

[36] R. Zou *et al.*, "When microbial electrochemistry meets UV: The applicability to high-strength real pharmaceutical industry wastewater," *J Hazard Mater*, vol. 423, no. Pt B, Feb. 2022, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2021.127151.

[37] M. E. Argun, "Fenton oksidasyonu ile ilaç endüstrisi atıksuyundan KOİ gideriminin kinetik ve termodinamik değerlendirmesi," pp. 1034–1040, 2017.

[38] S. Raj, H. Singh, and J. Bhattacharya, "Treatment of textile industry wastewater based on coagulation-flocculation aided sedimentation followed by adsorption: Process studies in an industrial ecology concept," *Sci Total Environ*, vol. 857, no. Pt 2, Jan. 2023, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2022.159464.

[39] A. K. Pathak, R. Kothari, V. V. Tyagi, and S. Anand, "Integrated approach for textile industry wastewater for efficient hydrogen production and treatment through solar PV electrolysis," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 48, pp. 25768–25782, Sep. 2020, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2020.03.079.

[40] S. Yazici Guvenc, E. Can-Güven, and G. Varank, “Persulfate enhanced electrocoagulation of paint production industry wastewater: Process optimization, energy consumption, and sludge analysis,” *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 157, pp. 68–80, Jan. 2022, doi: 10.1016/J.PSEP.2021.11.015.

[41] K. C. Ho, M. K. Chan, Y. M. Chen, and P. Subhramaniyun, “Treatment of rubber industry wastewater review: Recent advances and future prospects,” *Journal of Water Process Engineering*, vol. 52, Apr. 2023, doi: 10.1016/J.JWPE.2023.103559.

[42] I. Dewa, A. A. Warmadewanthi, N. Ikhlas, and F. Damayanti, “Effect of recirculation and hydraulic loading rate on ammonium and phosphate recovery from fertilizer industry wastewater,” 2023, doi: 10.1016/j.heliyon.2023.e20255.

[43] R. Fernández-González, M. A. Martín-Lara, G. Blázquez, G. Tenorio, and M. Calero, “Hydrolyzed olive cake as novel adsorbent for copper removal from fertilizer industry wastewater,” *J Clean Prod*, vol. 268, Sep. 2020, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2020.121935.

[44] J. P. P. Lima, E. D. Melo, and A. Aguiar, “Characteristics and ways of treating cosmetic wastewater generated by Brazilian industries: A review,” *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 168, pp. 601–612, Dec. 2022, doi: 10.1016/J.PSEP.2022.10.031.

[45] C. G. Joseph, Y. Y. Farm, Y. H. Taufiq-Yap, C. K. Pang, J. L. H. Nga, and G. Li Puma, “Ozonation treatment processes for the remediation of detergent wastewater: A comprehensive review,” *J Environ Chem Eng*, vol. 9, no. 5, Oct. 2021, doi: 10.1016/J.JECE.2021.106099.

[46] E. E. Gerek, S. Yılmaz, A. S. Koparal, and N. Gerek, “Combined energy and removal efficiency of electrochemical wastewater treatment for leather industry,” *Journal of Water Process Engineering*, vol. 30, Aug. 2019, doi: 10.1016/J.JWPE.2017.03.007.

[47] T. Mandal, D. Dasgupta, S. Mandal, and S. Datta, “Treatment of leather industry wastewater by aerobic biological and Fenton oxidation process,” *J*

Hazard Mater, vol. 180, no. 1–3, pp. 204–211, Aug. 2010, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2010.04.014.

[48] O. F. Saeed, K. W. Hameed, and A. H. Abbar, "Treatment of vegetable oil refinery wastewater by sequential electrocoagulation-electrooxidation process," *J Environ Manage*, vol. 342, Sep. 2023, doi: 10.1016/J.JENVMAN.2023.118362.

[49] Y. Sun, Y. Sun, and X. Li, "Removal of pollutants and accumulation of high-value cell inclusions in a batch reactor containing Rhodopseudomonas for treating real heavy oil refinery wastewater," *J Environ Manage*, vol. 345, Nov. 2023, doi: 10.1016/J.JENVMAN.2023.118834.

[50] A. H. Jagaba *et al.*, "Combined treatment of domestic and pulp and paper industry wastewater in a rice straw embedded activated sludge bioreactor to achieve sustainable development goals," *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, vol. 6, Dec. 2022, doi: 10.1016/J.CSCEE.2022.100261.

[51] J. Lu *et al.*, "Treatment of wastewater from adhesive-producing industries by electrocoagulation and electrochemical oxidation," 2021, doi: 10.1016/j.psep.2021.10.035.

[52] A. K. Verma, R. R. Dash, and P. Bhunia, "A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters," *J Environ Manage*, vol. 93, no. 1, pp. 154–168, 2012, doi: 10.1016/J.JENVMAN.2011.09.012.

[53] A. A. Siyal, M. R. Shamsuddin, A. Low, and N. E. Rabat, "A review on recent developments in the adsorption of surfactants from wastewater," *J Environ Manage*, vol. 254, Jan. 2020, doi: 10.1016/J.JENVMAN.2019.109797.

[54] J. Zhang *et al.*, "Photocatalysis coupling with membrane technology for sustainable and continuous purification of wastewater," *Sep Purif Technol*, vol. 329, Jan. 2024, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2023.125225.

[55] Y. Wen *et al.*, "Recent advances in membranes modified with plant polyphenols in wastewater treatment: A review," *Sep Purif Technol*, vol. 334, Apr. 2024, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2023.125861.

[56] Y. Pan *et al.*, "Properties of polyphenols and polyphenol-containing wastewaters and their treatment by Fenton/Fenton-like reactions," *Sep Purif Technol*, vol. 317, Jul. 2023, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2023.123905.

[57] C. Burak ÖZKAL and S. Meriç Pagano, "ANTİBİYOTİK VE ANTİBİYOTİKLERE DİRENÇLİ BAKTERİLERİN FOTOKATALİZ PROSESİ İLE GİDERİMİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ," */ NGU J. Eng. Sci. Niğde Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, Cilt*, vol. 5, no. 1, pp. 1–18, 2016.

[58] S. N. Ahmed and W. Haider, "Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review," *Nanotechnology*, vol. 29, no. 34, Jun. 2018, doi: 10.1088/1361-6528/AAC6EA.

[59] M. Y. A. Mollah, R. Schennach, J. R. Parga, and D. L. Cocke, "Electrocoagulation (EC) — science and applications," *J Hazard Mater*, vol. 84, no. 1, pp. 29–41, Jun. 2001, doi: 10.1016/S0304-3894(01)00176-5.

[60] F. Özyonar and M. U. Korkmaz, "Sequential use of the electrocoagulation-electrooxidation processes for domestic wastewater treatment," *Chemosphere*, vol. 290, Mar. 2022, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.133172.

[61] S. Boinpally, A. Kolla, J. Kainthola, R. Kodali, and J. Vemuri, "A state-of-the-art review of the electrocoagulation technology for wastewater treatment," *Water Cycle*, vol. 4, pp. 26–36, Jan. 2023, doi: 10.1016/J.WATCYC.2023.01.001.

[62] F. Ozyonar and B. Karagozoglu, "Systematic assessment of electrocoagulation for the treatment of marble processing wastewater," *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 9, no. 4, pp. 637–646, Oct. 2012, doi: 10.1007/S13762-012-0093-Z/FIGURES/12.

[63] E. Yakamercan, P. Bhatt, A. Aygun, A. W. Adesope, and H. Simsek, "Comprehensive understanding of electrochemical treatment systems

combined with biological processes for wastewater remediation," *Environ Pollut*, vol. 330, Aug. 2023, doi: 10.1016/J.ENVPOL.2023.121680.

[64] A. Negash, D. Tibebe, M. Mulugeta, and Y. Kassa, "A study of basic and reactive dyes removal from synthetic and industrial wastewater by electrocoagulation process," *S Afr J Chem Eng*, vol. 46, pp. 122–131, Oct. 2023, doi: 10.1016/J.SAJCE.2023.07.015.

[65] M. Solak, A. Kelimeler, S. Demirel, Ü. Fen, and B. E. Dergisi, "Hibrit Elektrokoagülasyon/Elektrooksidasyon Prosesleri ile Denim Ürün Üretim Atıksularının Arıtımı Treatment of Denim Product Manufacturing Wastewater by Hybrid Electrocoagulation/Electrooxidation Processes," *Süleyman Demirel University Journal of Natural and Applied Sciences*, vol. 23, no. 3, pp. 780–786, 2019, doi: 10.19113/sdufenbed.533386.

[66] M. Priyadarshini, A. Ahmad, S. Das, and M. M. Ghangrekar, "Application of innovative electrochemical and microbial electrochemical technologies for the efficacious removal of emerging contaminants from wastewater: A review," *J Environ Chem Eng*, vol. 10, no. 5, p. 108230, Oct. 2022, doi: 10.1016/J.JECE.2022.108230.

[67] Y. G. Asfaha, F. Zewge, T. Yohannes, and S. Kebede, "Application of hybrid electrocoagulation and electrooxidation process for treatment of wastewater from the cotton textile industry," *Chemosphere*, vol. 302, Sep. 2022, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.134706.

[68] J. M. Álvarez, M. B. Arrieta Zuccalli, T. Arturi, and G. L. Bianchi, "Combined electrocoagulation and electrooxidation treatment system for real effluents from the fishing industry," *Heliyon*, vol. 9, no. 4, Apr. 2023, doi: 10.1016/J.HELIYON.2023.E14906.

[69] A. Almukdad, M. A. Hafiz, A. T. Yasir, R. Alfahel, and A. H. Hawari, "Unlocking the application potential of electrocoagulation process through hybrid processes," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 40, Apr. 2021, doi: 10.1016/J.JWPE.2021.101956.

[70] I. Linares-Hernández, C. Barrera-Díaz, B. Bilyeu, P. Juárez-GarcíaRojas, and E. Campos-Medina, "A combined electrocoagulation-electrooxidation

treatment for industrial wastewater," *J Hazard Mater*, vol. 175, no. 1–3, pp. 688–694, Mar. 2010, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2009.10.064.

[71] S. Simon, B. K. Suresh, and T. S. Anantha-Singh, "A sequential aerated electrocoagulation and peroxicoagulation process for the treatment of municipal stabilized landfill leachate by iron and graphite electrodes," *Chemosphere*, vol. 339, p. 139692, 2023.

[72] G. Ren, M. Zhou, P. Su, L. Liang, W. Yang, and E. Mousset, "Highly energy-efficient removal of acrylonitrile by peroxi-coagulation with modified graphite felt cathode: Influence factors, possible mechanism," *Chemical Engineering Journal*, vol. 343, pp. 467–476, Jul. 2018, doi: 10.1016/J.CEJ.2018.02.115.

[73] P. V. Nidheesh, E. Mousset, and A. Thiam, "Recent advancements in peroxicoagulation process: An updated review," *Chemosphere*, vol. 339, Oct. 2023, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2023.139627.

[74] N. Yıldız, Ö. Gökkuş, A. S. Koparal, and Y. Ş. Yıldız, "Peroxi-coagulation process: A comparison of the effect of oxygen level on color and TOC removals," *Desalination Water Treat*, vol. 141, pp. 106–114, Feb. 2019, doi: 10.5004/DWT.2019.23429.

[75] C. Wang *et al.*, "Synergistic degradation of sulfamethoxazole in an oxalate-enhanced Fered-Fenton system: The critical heterogeneous solid-liquid interfacial mechanism and an insight in practical application," *J Hazard Mater*, vol. 392, p. 122268, Jun. 2020, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2020.122268.

[76] D. Venu, R. Gandhimathi, P. V. Nidheesh, and S. T. Ramesh, "Treatment of stabilized landfill leachate using peroxicoagulation process," *Sep Purif Technol*, vol. Complete, no. 129, pp. 64–70, May 2014, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2014.03.026.

[77] R. Yildirim, O. Eskikaya, B. Keskinler, A. Karagunduz, N. Dizge, and D. Balakrishnan, "Fabric dyeing wastewater treatment and salt recovery using a pilot scale system consisted of graphite electrodes based on electrooxidation and nanofiltration," *Environ Res*, vol. 234, Oct. 2023, doi: 10.1016/J.ENVRES.2023.116283.

[78] F. E. Titchou *et al.*, “An overview on the elimination of organic contaminants from aqueous systems using electrochemical advanced oxidation processes,” *Journal of Water Process Engineering*, vol. 41, p. 102040, Jun. 2021, doi: 10.1016/J.JWPE.2021.102040.

[79] A. Fernandes, M. J. Pacheco, L. Ciríaco, and A. Lopes, “Review on the electrochemical processes for the treatment of sanitary landfill leachates: Present and future,” *Appl Catal B*, vol. 176–177, pp. 183–200, Oct. 2015, doi: 10.1016/J.APCATB.2015.03.052.

[80] T. Qin *et al.*, “The three-dimensional electrochemical processes for water and wastewater remediations: Mechanisms, affecting parameters, and applications,” *J Clean Prod*, vol. 408, p. 137105, Jul. 2023, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2023.137105.

[81] N. Mengelizadeh *et al.*, “Electrochemical Degradation of Reactive Black 5 Using Three-Dimensional Electrochemical System Based on Multiwalled Carbon Nanotubes,” *Journal of Environmental Engineering*, vol. 145, no. 5, May 2019, doi: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001517.

[82] F. Ghanbari, J. Wu, M. Khatebasreh, D. Ding, and K. Y. A. Lin, “Efficient treatment for landfill leachate through sequential electrocoagulation, electrooxidation and PMS/UV/CuFe2O4 process,” *Sep Purif Technol*, vol. 242, p. 116828, Jul. 2020, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2020.116828.

[83] R. Fu, P. S. Zhang, Y. X. Jiang, L. Sun, and X. H. Sun, “Wastewater treatment by anodic oxidation in electrochemical advanced oxidation process: Advance in mechanism, direct and indirect oxidation detection methods,” *Chemosphere*, vol. 311, Jan. 2023, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.136993.

[84] M. Tanti and U. D. Patel, “A synergistic application of simultaneous electrocoagulation-electrooxidation process for the treatment of floor-wash wastewater containing Rhodamine B dye,” *Journal of Water Process Engineering*, vol. 56, p. 104290, Dec. 2023, doi: 10.1016/J.JWPE.2023.104290.

[85] E. Can-Güven, Ş. Bayrak, B. Dokuyucu, S. Yazici Guvenc, and G. Varank, “Hybrid treatment of olive mill wastewater by iron-catalyzed percarbonate

and peroxymonosulfate oxidation followed by electrooxidation," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 54, Aug. 2023, doi: 10.1016/J.JWPE.2023.104018.

[86] G. Chen, "Electrochemical technologies in wastewater treatment," *Sep Purif Technol*, vol. 38, no. 1, pp. 11–41, Jul. 2004, doi: 10.1016/j.seppur.2003.10.006.

[87] N. Daneshvar, A. R. Khataee, and N. Djafarzadeh, "The use of artificial neural networks (ANN) for modeling of decolorization of textile dye solution containing C. I. Basic Yellow 28 by electrocoagulation process," *J Hazard Mater*, vol. 137, no. 3, pp. 1788–1795, Oct. 2006, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2006.05.042.

[88] I. Sanni, M. R. Karimi Estahbanati, A. Carabin, and P. Drogui, "Coupling electrocoagulation with electro-oxidation for COD and phosphorus removal from industrial container wash water," *Sep Purif Technol*, vol. 282, Feb. 2022, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2021.119992.

[89] R. Mehrkhah, S. Y. Park, J. H. Lee, S. Y. Kim, and B. H. Lee, "Prospective performance assessment of enhanced electrochemical oxidation technology: Insights into fundamentals and influencing factors for reducing energy requirements in industrial wastewater treatment," *Environ Technol Innov*, vol. 32, Nov. 2023, doi: 10.1016/J.ETI.2023.103336.

[90] P. P. Das, M. Sharma, and M. K. Purkait, "Recent progress on electrocoagulation process for wastewater treatment: A review," *Sep Purif Technol*, vol. 292, Jul. 2022, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2022.121058.

[91] M. Y. A. Mollah, P. Morkovsky, J. A. G. Gomes, M. Kesmez, J. Parga, and D. L. Cocke, "Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation," *J Hazard Mater*, vol. 114, no. 1–3, pp. 199–210, Oct. 2004, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2004.08.009.

[92] B. Biswas and S. Goel, "Electrocoagulation and electrooxidation technologies for pesticide removal from water or wastewater: A review," *Chemosphere*, vol. 302, Sep. 2022, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.134709.

[93] Y. O. A. Fouad, A. H. Konsowa, H. A. Farag, and G. H. Sedahmed, “Performance of an electrocoagulation cell with horizontally oriented electrodes in oil separation compared to a cell with vertical electrodes,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 145, no. 3, pp. 436–440, Jan. 2009, doi: 10.1016/J.CEJ.2008.04.027.

[94] E. S. Z. El-Ashtoukhy and Y. O. Fouad, “Oil Removal from Oil-Water Emulsion by Electrocoagulation in a Cell with Rotating Cylinder Anode,” *Electrochemistry*, vol. 82, no. 11, pp. 974–978, Nov. 2014, doi: 10.5796/ELECTROCHEMISTRY.82.974.

[95] F. Y. AlJaberi *et al.*, “Can electrocoagulation technology be integrated with wastewater treatment systems to improve treatment efficiency?,” *Environ Res*, vol. 214, Nov. 2022, doi: 10.1016/J.ENVRES.2022.113890.

[96] P. V. Nidheesh, J. Scaria, D. S. Babu, and M. S. Kumar, “An overview on combined electrocoagulation-degradation processes for the effective treatment of water and wastewater,” *Chemosphere*, vol. 263, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.127907.

[97] B. Ozyurt and S. Camcıoglu, “Applications of combined electrocoagulation and electrooxidation treatment to industrial wastewaters,” in *Wastewater and water quality*, 1st ed., vol. 56, 2018, pp. 71–89.

[98] S. Rezgui, M. Ghazouani, L. Bousselmi, and H. Akrout, “Efficient treatment for tannery wastewater through sequential electro-Fenton and electrocoagulation processes,” *J Environ Chem Eng*, vol. 10, no. 3, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.jece.2022.107424.

[99] M. M. Jiad and A. H. Abbar, “Efficient wastewater treatment in petroleum refineries: Hybrid electro-fenton and photocatalysis (UV/ZnO) process,” *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 200, pp. 431–444, Dec. 2023, doi: 10.1016/J.CHERD.2023.10.050.

[100] P. V. Nidheesh, A. Murshid, and P. Chanikya, “Combination of electrochemically activated persulfate process and electro-coagulation for the treatment of municipal landfill leachate with low biodegradability,” *Chemosphere*, vol. 338, Oct. 2023, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2023.139449.

[101] Z. Isik, E. B. Arikan, Y. Ozay, H. D. Bouras, and N. Dizge, "Electrocoagulation and electrooxidation pre-treatment effect on fungal treatment of pistachio processing wastewater," *Chemosphere*, vol. 244, Apr. 2020, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2019.125383.

[102] D. OZONUR, D. KILIÇ, H. T. K. AKDUR, and H. BAYRAK, "Temel Bileşenler Analizi ve Yanıt Yüzey Yöntemi Kullanılarak Gıda Sektöründe Çoklu Yanıtların Optimizasyonu," *Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, vol. 12, no. 2, pp. 734–744, Aug. 2019, doi: 10.18185/ERZIFBED.485762.

[103] L. Zhang *et al.*, "Chloride removal from sewage using bismuth trioxide: Characterization and optimization by response surface methodology (RSM)," *J Environ Chem Eng*, vol. 11, no. 5, p. 110868, Oct. 2023, doi: 10.1016/J.JECE.2023.110868.

[104] S. L. C. Ferreira *et al.*, "Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods," *Anal Chim Acta*, vol. 597, no. 2, pp. 179–186, Aug. 2007, doi: 10.1016/J.ACA.2007.07.011.

[105] F. Ghanbari, M. Moradi, A. Eslami, and M. M. Emamjomeh, "Electrocoagulation/Flotation of Textile Wastewater with Simultaneous Application of Aluminum and Iron as Anode," *Environmental Processes*, vol. 1, no. 4, pp. 447–457, Dec. 2014, doi: 10.1007/S40710-014-0029-3.

[106] A. G. Vlyssides, M. Loizidou, P. K. Karlis, A. A. Zorpas, and D. Papaioannou, "Electrochemical oxidation of a textile dye wastewater using a Pt/Ti electrode," *J Hazard Mater*, vol. 70, no. 1–2, pp. 41–52, Dec. 1999, doi: 10.1016/S0304-3894(99)00130-2.

[107] A. Vlyssides, P. Karlis, M. Loizidou, A. Zorpas, and D. Arapoglou, "Treatment of Leachate from a Domestic Solid Waste Sanitary Landfill by an Electrolysis System," *Environ Technol*, vol. 22, no. 12, pp. 1467–1476, Dec. 2001, doi: 10.1080/09593332208618184.

[108] C. Comninellis, "Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment," *Electrochim Acta*, vol. 39, no. 11–12, pp. 1857–1862, 1994, Accessed: Jan. 25, 2024. [Online]. Available:

https://www.academia.edu/680833/Electrocatalysis_in_the_electrochemical_conversion_combustion_of_organic_pollutants_for_waste_water_treatment

[109] Z. Ukundimana, P. I. Omwene, E. Gengec, O. T. Can, and M. Kobya, "Electrooxidation as post treatment of ultrafiltration effluent in a landfill leachate MBR treatment plant: Effects of BDD, Pt and DSA anode types," *Electrochim Acta*, vol. 286, pp. 252–263, Oct. 2018, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2018.08.019.

[110] C. Amor *et al.*, "Mature landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with Fenton and solar photo-Fenton processes," *J Hazard Mater*, vol. 286, pp. 261–268, Apr. 2015, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2014.12.036.

[111] M. Ali Zazouli, A. Maleki, H. Izanloo, and R. Rezaee, "Composting Plant Leachate Treatment by Coagulation-Flocculation Process," *J. Agric. & Environ. Sci*, vol. 5, no. 5, pp. 638–643, 2009.

[112] Y. Deng *et al.*, "Review on electrochemical system for landfill leachate treatment: Performance, mechanism, application, shortcoming, and improvement scheme," *Science of The Total Environment*, vol. 745, p. 140768, Nov. 2020, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2020.140768.

[113] A. Shokri, "Application of Electrocoagulation Process for the Removal of Acid Orange 5 in Synthetic Wastewater," *J. Chem. Chem. Eng. Research Article*, vol. 38, no. 2, 2019.

[114] I. Kabdaşlı, I. Arslan-Alaton, T. Ölmez-Hancı, and O. Tünay, "Electrocoagulation applications for industrial wastewaters: a critical review," *Environmental Technology Reviews*, vol. 1, no. 1, pp. 2–45, Nov. 2012, doi: 10.1080/21622515.2012.715390.

[115] G. Varank, H. Erkan, S. Yazýcý, A. Demir, and G. Engin, "Electrocoagulation of Tannery Wastewater using Monopolar Electrodes: Process Optimization by Response Surface Methodology," *Int J Environ Res*, vol. 8, no. 1, pp. 165–180, Jan. 2014, doi: 10.22059/IJER.2014.706.

[116] Z. Guo, Y. Zhang, H. Jia, J. Guo, X. Meng, and J. Wang, “Electrochemical methods for landfill leachate treatment: A review on electrocoagulation and electrooxidation,” *Science of The Total Environment*, vol. 806, no. 2, 2022.

[117] A. Shokri and S. Karimi, “Treatment of Aqueous Solution Containing Acid red 14 using an Electro Peroxone Process and a Box-Behnken Experimental Design,” *Archives of Hygiene Sciences*, vol. 9, no. 1, p. 48, Jan. 2020, doi: 10.29252/ARCHHYGSCI.9.1.48.

[118] F. Ghanbari, J. Wu, M. Khatebasreh, D. Ding, and K. Y. A. Lin, “Efficient treatment for landfill leachate through sequential electrocoagulation, electrooxidation and PMS/UV/CuFe2O4 process,” *Sep Purif Technol*, vol. 242, p. 116828, Jul. 2020, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2020.116828.

[119] M. O. Orkun and A. Kuleyin, “Treatment performance evaluation of chemical oxygen demand from landfill leachate by electro-coagulation and electro-fenton technique,” *Environ Prog Sustain Energy*, vol. 31, no. 1, pp. 59–67, Apr. 2012, doi: 10.1002/EP.10522.

[120] M. A. Zazouli and M. Taghavi, “Phenol Removal from Aqueous Solutions by Electrocoagulation Technology Using Iron Electrodes:Effect of Some Variables,” *J Water Resour Prot*, vol. 04, no. 11, pp. 980–983, 2012, doi: 10.4236/JWARP.2012.411113.

[121] K. S. Hashim *et al.*, “Electrocoagulation as a green technology for phosphate removal from river water,” *Sep Purif Technol*, vol. 210, pp. 135–144, Feb. 2019, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2018.07.056.

[122] K. Faheem, S. U. Khan, M. Washeem, and S. U. Khan, “Energy efficient removal of COD from landfill leachate wastewater using electrocoagulation: parametric optimization using RSM,” *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 19, no. 5, pp. 3625–3636, May 2022, doi: 10.1007/S13762-021-03277-3/METRICS.

[123] M. Malakootian, H. J. Mansoorian, and M. Moosazadeh, “Performance evaluation of electrocoagulation process using iron-rod electrodes for removing hardness from drinking water,” *Desalination*, vol. 255, no. 1–3, pp. 67–71, May 2010, doi: 10.1016/J.DESAL.2010.01.015.

[124] P. Asaithambi, A. Raman, A. Aziz, W. Mohd, A. Bin, and W. Daud, “Integrated ozone-electrocoagulation process for the removal of pollutant from industrial effluent: Optimization through response surface methodology,” 2016, doi: 10.1016/j.cep.2016.03.013.

[125] S. Yazici Guvenc, K. Dincer, and G. Varank, “Performance of electrocoagulation and electro-Fenton processes for treatment of nanofiltration concentrate of biologically stabilized landfill leachate,” *Journal of Water Process Engineering*, vol. 31, p. 100863, Oct. 2019, doi: 10.1016/J.JWPE.2019.100863.

[126] E. Nariyan, M. Sillanpää, and C. Wolkersdorfer, “Uranium removal from Pyhäsalmi/Finland mine water by batch electrocoagulation and optimization with the response surface methodology,” *Sep Purif Technol*, vol. 193, pp. 386–397, Mar. 2018, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2017.10.020.

[127] R. Davarnejad, M. Mohammadi, and A. F. Ismail, “Petrochemical wastewater treatment by electro-Fenton process using aluminum and iron electrodes: Statistical comparison,” *Journal of Water Process Engineering*, vol. 3, no. C, pp. 18–25, 2014, doi: 10.1016/j.jwpe.2014.08.002.

[128] K. Yetilmezsoy, S. Demirel, and R. J. Vanderbei, “Response surface modeling of Pb(II) removal from aqueous solution by Pistacia vera L.: Box-Behnken experimental design,” *J Hazard Mater*, vol. 171, no. 1–3, pp. 551–562, Nov. 2009, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2009.06.035.

[129] S. Periyasamy and M. Muthuchamy, “Electrochemical degradation of psychoactive drug caffeine in aqueous solution using graphite electrode,” *Environmental Technology (United Kingdom)*, vol. 39, no. 18, pp. 2373–2381, Sep. 2018, doi: 10.1080/09593330.2017.1355932.

[130] S. Garcia-Segura, M. M. S. G. Eiband, J. V. de Melo, and C. A. Martínez-Huitle, “Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 801, pp. 267–299, Sep. 2017, doi: 10.1016/J.JELECHEM.2017.07.047.

[131] A. Fernandes, M. J. Pacheco, L. Ciríaco, and A. Lopes, “Anodic oxidation of a biologically treated leachate on a boron-doped diamond anode,” *J Hazard Mater*, vol. 199–200, pp. 82–87, Jan. 2012, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2011.10.074.

[132] V. S. Antonin, S. Garcia-Segura, M. C. Santos, and E. Brillas, “Degradation of Evans Blue diazo dye by electrochemical processes based on Fenton’s reaction chemistry,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 747, pp. 1–11, Jun. 2015, doi: 10.1016/J.JELECHEM.2015.03.032.

[133] K. Thirugnanasambandham, V. Sivakumar, and J. P. Maran, “Efficiency of electrocoagulation method to treat chicken processing industry wastewater—modeling and optimization,” *J Taiwan Inst Chem Eng*, vol. 45, no. 5, pp. 2427–2435, Sep. 2014, doi: 10.1016/J.JTICE.2014.04.011.

[134] T. Karichappan, S. Venkatachalam, and P. M. Jeganathan, “Optimization of electrocoagulation process to treat grey wastewater in batch mode using response surface methodology,” *J Environ Health Sci Eng*, vol. 12, no. 1, pp. 1–8, Jan. 2014, doi: 10.1186/2052-336X-12-29/FIGURES/5.

[135] R. Katal and H. Pahlavanzadeh, “Influence of different combinations of aluminum and iron electrode on electrocoagulation efficiency: Application to the treatment of paper mill wastewater,” *Desalination*, vol. 265, no. 1–3, pp. 199–205, Jan. 2011, doi: 10.1016/J.DESAL.2010.07.052.

[136] F. C. Moreira, R. A. R. Boaventura, E. Brillas, and V. J. P. Vilar, “Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters,” *Appl Catal B*, vol. 202, pp. 217–261, 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.08.037.

[137] B. Boye, M. M. Dieng, and E. Brillas, “Degradation of herbicide 4-chlorophenoxyacetic acid by advanced electrochemical oxidation methods,” *Environ Sci Technol*, vol. 36, no. 13, pp. 3030–3035, Jul. 2002, doi: 10.1021/ES0103391.

[138] A. El-Ghenymy *et al.*, “Degradation of sulfanilamide in acidic medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 689, pp. 149–157, 2013, doi: 10.1016/J.JELECHEM.2012.11.013.

[139] A. El-Ghenymy *et al.*, “Decolorization and mineralization of Orange G azo dye solutions by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode in divided and undivided tank reactors,” *Electrochim Acta*, vol. 130, pp. 568–576, Jun. 2014, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2014.03.066.

[140] A. K. Abdessalem, N. Bellakhal, N. Oturan, M. Dachraoui, and M. A. Oturan, “Treatment of a mixture of three pesticides by photo- and electro-Fenton processes,” *Desalination*, vol. 250, no. 1, pp. 450–455, Jan. 2010, doi: 10.1016/J.DESAL.2009.09.072.

[141] S. Garcia-Segura, J. Keller, E. Brillas, and J. Radjenovic, “Removal of organic contaminants from secondary effluent by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode as tertiary treatment,” *J Hazard Mater*, vol. 283, pp. 551–557, Jan. 2015, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2014.10.003.

[142] F. C. Moreira, R. A. R. Boaventura, E. Brillas, and V. J. P. Vilar, “Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters,” *Appl Catal B*, vol. 202, pp. 217–261, Mar. 2017, doi: 10.1016/J.APCATB.2016.08.037.

[143] R. H. Salman and A. H. Abbar, “Optimization of a combined electrocoagulation-electro-oxidation process for the treatment of Al-Basra Majnoon Oil field wastewater: Adopting a new strategy,” *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, vol. 183, p. 109227, Jan. 2023, doi: 10.1016/J.CEP.2022.109227.

[144] Y. Li, L. Liu, Q. Zhang, Y. Su, and M. Zhou, “Hybrid electro-Fenton and peroxi-coagulation process for high removal of 2,4-dichlorophenoxiacetic acid with low iron sludge generation,” *Electrochim Acta*, vol. 382, Jun. 2021, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2021.138304.

[145] P. V. Nidheesh and R. Gandhimathi, “Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview,” *Desalination*, vol. 299, pp. 1–15, Aug. 2012, doi: 10.1016/J.DESAL.2012.05.011.

[146] N. N. Abdulrazzaq, B. H. Al-Sabbagh, and H. A. Shanshool, “Coupling of electrocoagulation and microflotation for the removal of textile dyes from aqueous solutions,” *Journal of Water Process Engineering*, vol. 40, p. 101906, Apr. 2021, doi: 10.1016/J.JWPE.2020.101906.

[147] H. He and Z. Zhou, “Electro-Fenton process for water and wastewater treatment,” *Crit Rev Environ Sci Technol*, vol. 47, no. 21, pp. 2100–2131, Dec. 2017, doi: 10.1080/10643389.2017.1405673.

[148] M. Umar, H. A. Aziz, and M. S. Yusoff, “Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate,” *Waste Management*, vol. 30, no. 11, pp. 2113–2121, Nov. 2010, doi: 10.1016/J.WASMAN.2010.07.003.

[149] E. Andrés García, M. Agulló-Barceló, P. Bond, J. Keller, W. Gernjak, and J. Radjenovic, “Hybrid electrochemical-granular activated carbon system for the treatment of greywater,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 352, pp. 405–411, Nov. 2018, doi: 10.1016/J.CEJ.2018.07.042.

[150] S. Yazici Guvenc *et al.*, “Application of the hybrid electrocoagulation–electrooxidation process for the degradation of contaminants in acidified biodiesel wastewater,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 926, p. 116933, Dec. 2022, doi: 10.1016/J.JELECHEM.2022.116933.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Boyraz B., Ünal Yılmaz E., Yazıcı Güvenç S., Varank G., Can Güven E., Demir A., "Yapıştırıcı Kimyasal Üretim Atık Sularının Ardışık Koagülasyon–Elektrokimyasal/ Fotokimyasal Proseslerle Arıtımının Araştırılması", 6th International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences, Ankara, Türkiye, 11-13 Ekim 2023, ss. 504-513