

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

BİTKİSEL TABANLI METAL KESME
SIVILARININ ELEKTROKOAGÜLASYON
YÖNTEMİ İLE GİDERİMİ

Şule AŞKIN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE

2011

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

BİTKİSEL TABANLI METAL KESME
SIVILARININ ELEKTROKOAGÜLASYON
YÖNTEMİ İLE GİDERİMİ

Şule AŞKIN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Erhan DEMİRBAŞ

GEBZE

2011



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 12.07.2011 tarih ve : 2011/23 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 27.07.2011 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Sule ASKIN'ın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) :

Prof. Dr. Erhan DEMİRBAS

E. Demirbas

ÜYE

Doc. Dr. Faruk Yılmaz

F. Yılmaz

ÜYE

Doc. Dr. Mehmet KOBAY

M. Kobay

ONAY

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZ KONU BAŞLIĞI: BİTKİSEL TABANLI METAL KESME SIVILARININ ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMİ İLE GİDERİMİ

YAZAR ADI: Şule AŞKIN

Metal işleme sanayinde yaygın bir biçimde kullanılmakta olan metal kesme sıvıları, kullanım ömürlerini doldurduktan sonra atık haline gelmekte ve bu atıkların giderilmesi çevre için önemli bir sorun teşkil etmektedir. Bu çalışmada, rafine ayçiçeği - Tween 85 (%30.9)- Peg 400 (%6.3) yüzey aktif madde karışımları ve çeşitli katkı maddeleri (korozyon önleyici, köpük önleyici, bakteri ve mantar önleyici, pH düzenleyici) kullanılarak bitkisel metal kesme sıvısı Fizikokimya Laboratuvarında üretildi. Bu metal kesme sıvısı Makine Mühendisliği İmalat Tasarım Bölümünde metal işleme deneylerinde kullanıldıktan sonra ömrünü dolduran atık metal kesme sıvısı elektrokogülasyon (EC) yöntemi ile giderim çalışmaları yapıldı. EC üzerine etki eden parametrelerden pH (4-9), akım yoğunluğu (20-80 A/m²), iletkenlik (1-4 mS/cm) ve işletim süresi (5-30 dakika) çalışıldı ve optimum giderim şartları pH 4, akım yoğunluğu 80 A/m², iletkenlik 1 mS/cm ve 30 dakika işletim süresi olarak belirlendi. Optimum şartlar altında yapılan deneylerde kimyasal oksijen ihtiyacı, türbidite (bulanıklık) giderim verimleri ve toplam işletim maliyeti sırasıyla %90.60, %99.25 ve 4.729 €/m³ bulundu. EC proses sonrası oluşan anot çamuru karakterizasyonu için SEM, zeta potansiyeli ve tane boyutu analizleri gerçekleştirildi. Zeta potansiyeli pH 4.6 ve ortalama tane boyutu 732 nm olarak ölçüldü. Anot çamurunun SEM görüntüsü poroz yapıya sahip olduğu için adsorbent ya da bazı endüstrilerde dolgu maddesi olarak da kullanılabilir.

SUMMARY

THESIS TITLE: REMOVAL OF VEGETABLE BASED METAL CUTTING FLUIDS BY ELECTROCOAGULATION METHOD

WRITER NAME: Şule AŞKIN

Metal cutting fluids widely used in metal working industries cause an important environmental problem for removal since they become a waste. In this study, a vegetable based cutting fluid was produced in Physical Chemistry Laboratory by using a mixture of refined sunflower oil- Tween 85 (30.9%)- Peg 400 (6.3%) and some additives (corrosion inhibitor, anti-foam, anti-fungicide, pH regulator). After being used in the laboratory of Mechanical Design and Manufacturing at Department of Mechanical Engineering, the generated waste was removed by electrocoagulation (EC) method. Effects of parameters such as pH (4-9), current density (20-80 A/m²), conductivity (1-4 mS/cm) and operating time (5-30 minutes) on EC were studied and the optimum working conditions were determined as pH 4, 80 A/m² of current density, 1 mS/cm of conductivity and 30 min of operating time. Removal efficiencies of chemical oxygen demand and turbidity, and operating cost for the process at the optimum conditions were found as 90.60%, 99.25% and 4.729 €/m³, respectively. Characterization of anode sludge was carried out with SEM, zeta potential and particle size analyses after the EC process. Zeta potential and average particle size for the sludge were pH 4.6 and 732 nm. The sludge has a porous morphology with respect to SEM which could be used as either an adsorbent or an additive material in some industries.

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanması sırasında değerli bilgi ve yardımlarını esirgemeyerek bana her türlü desteği sağlayan danışman hocam Prof. Dr. Erhan DEMİRBAŞ'a içtenlikle teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında bilgi ve görüşlerini paylaşarak yardımcı olan Doç. Dr. Mehmet KOBYA'ya teşekkür ederim.

Çevre Mühendisliği Bölümü'nden İpek AKIN'a bulanıklık ölçümlerimde, Arş.Gör. Ülker Diler KERİŞ'e KOİ analizlerimde yardımcı oldukları için teşekkür ederim.

XRD, tane boyutu ve zeta potansiyeli analizlerinde yardımcı olan Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde teknisyen olarak çalışan Adem ŞEN'e teşekkür ederim. SEM analizlerinde yardımcı olan Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nden Ahmet NAZIM'a teşekkür ederim.

Bütün eğitim-öğretim hayatım boyunca maddi-manevi desteklerini benden esirgemeyen sevgili aileme, tez çalışmalarım boyunca yaşadığım sıkıntıları aşmamda her zaman yanımda olan sevgili dostum Arş.Gör. H.Pınar AKDEMİR'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
TABLolar DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	2
2.METAL KESME SIVILARI	3
2.1. Metal Kesme Sıvılarının Özellikleri	3
2.1.1. Metal Kesme Sıvılarının Fonksiyonları	4
2.1.2. Metal Kesme Sıvısı Türleri	8
2.1.3. Metal Kesme Sıvılarının Gelişimi	9
2.1.4. Metal Kesme Sıvıların Neden Olduğu Hastalıklar	11
2.2. Metal Kesme Sıvısı Atık Sularının Giderimi	12
3. ELEKTROKİMYASAL PROSESLER	13
3.1. Elektrokimyasal Prosesin Esasları	13
3.1.1. Elektrokoagülasyon	16
3.1.2. Elektrooksidasyon	20

3.1.3. Elektroflotasyon	21
3.2. Elektrokoagülasyon Prosesinin Avantajları	22
3.3. Elektrokoagülasyon Prosesinin Dezavantajları	23
4. MATERYAL ve METOD	24
4.1. Metal Kesme Sıvısı	24
4.1.1. Emülsiyonların Hazırlanması	28
4.1.2. Elektrokoagülasyon Metodu ile Giderim Deneyleri	30
4.1.3. Anot Çamuru Analizleri	35
4.1.4. Deney Sonuçlarının Hesaplanmasında Kullanılan Eşitlikler	35
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	37
5.1. Bitkisel Tabanlı Metal Kesme Sıvısında EC Üzerine pH Etkisi	37
5.2. Bitkisel Tabanlı Metal Kesme Sıvısında EC Üzerine Akım Yoğunluğunun Etkisi	45
5.3. Bitkisel Tabanlı Metal Kesme Sıvısında EC Üzerine Başlangıç İletkenlik Değerinin Etkisi	50
5.4. Anot Çamur Karakterizasyonu	53
5.4.1. SEM Analizi	54
5.4.2. Zeta Potansiyeli	56
5.4.3. Tane Boyutu Analizi	58
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	60
KAYNAKLAR	61
ÖZGEÇMİŞ	71

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Metal kesme sıvılarının metal kesme esnasında kullanımı	4
2.2. İdeal talaş oluşum prosesi	5
2.3. Metal kesme sıvısının talaş oluşumu üzerine etkisi	6
3.1. Bir elektrokimyasal hücrenin şematik görünümü	14
3.2. Elektrokoagülasyon prosesinin prensibi	19
4.1. Yağların sabunlaşma reaksiyonu	26
4.2. Rafine ayçiçeği yağı ve Tween 85 karışımına farklı içerik yüzdesine sahip Peg 400'ün eklenmesiyle elde edilen metal kesme sıvıları	28
4.3. Metal kesme sıvısı formülasyonunda karışım oranının belirlenmesinde kullanılan üçlü faz diyagramı	29
4.4. EC'de kullanılan deney düzeneğinin şematik görünüşü	30
4.5. EC deney düzeneği	31
5.1. KOİ giderim verimi üzerine pH etkisi	39
5.2. Bulanıklık giderim verimi üzerine pH etkisi	40
5.3. Sulu ortamda oluşan alüminyum kompleksleri ve pH ilişkisi	43
5.4. KOİ giderim verimi üzerine akım yoğunluğu etkisi	46
5.5. Bulanıklık giderim verimi üzerine akım yoğunluğu etkisi	46
5.6. Toplam Maliyet Üzerine Akım Yoğunluğu Etkisi	48
5.7. KOİ giderim verimi üzerine iletkenlik etkisi	52
5.8. Bulanıklık giderim verimi üzerine iletkenlik etkisi	52

5.9. Anot çamurunun SEM görüntüsü	55
5.10. Anot çamuru EDS spektrumu	55
5.11. Zeta potansiyelinin şematik gösterimi	57
5.12. Anot çamuru zeta potansiyeli	58
5.13. Atık çamurun tane boyutu dağılımı	58

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Elektrokimyasal redoks reaksiyonları	14
4.1. Rafine ayçiçeği yağının fiziksel özellikleri	24
4.2. Yüzey aktif maddelerin moleküler yapıları	26
4.3. Yüzey Aktif Maddelerin Özellikleri	27
4.4. Rafine ayçiçeği yağı-Tween 85 karışımına farklı miktarlarda Peg 400 ilavesiyle elde edilen kesme sıvılarının fiziksel parametreleri	27
4.5. Kullanılan metal kesme sıvısının (%1'lik emülsiyon) özellikleri	29
5.1. Metal kesme sıvılarının gideriminde Al elektrotlar kullanarak EC üzerine başlangıç pH Etkisi	38
5.2. Al^{3+} Sulu Ortamda Oluşan Hidroksi Kompleks Türleri (I:0, 25 °C)	43
5.3. Metal kesme sıvılarının gideriminde Al elektrotlar kullanarak EC üzerine akım yoğunluğu etkisi	47
5.4. Metal kesme sıvılarının gideriminde Al elektrotlar kullanarak EC üzerine Başlangıç İletkenlik Değerinin Etkisi	51

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Son yıllarda metal işleme sanayinin hızlı gelişimi metal kesme sıvılarının kullanımını oldukça arttırmıştır. Metal kesme sıvıları, talaşlı imalat sırasında ortaya çıkan ısı olumsuzlukları ortadan kaldırmak ve imalatı kolaylaştırmak için kullanılmaktadır ve bunlar çeşitli kimyasal katkıları içeren yağlayıcı ve soğutucu özelliklere sahip sıvılardır. Metal işleme tesislerinde kullanılan metal kesme sıvılarının muhteviyatı, kullanılan metalin türüne göre farklılık göstermektedir. Bu tesislerde metaller işlenirken birçok katı, sıvı ve gaz atıkların çıkmasıyla çevre sorunlarının yaşanması muhtemeldir.

Çevre kirliliğine neden olan kirleticiler sanayi dallarına bağlı olarak farklılık göstermekte hava, su ve toprak ekosistemlerini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu nedenle çevre kirliliğine neden olan kirleticilerin türünün, konsantrasyonunun, kirleticilerin kendi arasındaki etkileşimlerin sonucunda ortaya çıkan problemlerin çözümünde zorluklar ortaya çıkmaktadır. Buna bağlı olarak çevre kirliliğine neden olan her kirleticinin giderim çalışmaları farklı bir metot ve çalışma şartları gerektirmektedir.

Mineral yağlar çevre ve insan sağlığına büyük ölçüde zarar verdiğinden son zamanlarda alternatif, çevreye duyarlı kesme sıvılarının üretilmesi yolunda çalışmalar gerçekleştirilmiş olmakla birlikte, çevreye %100 duyarlı metal kesme sıvısı ile ilgili çalışmalar devam etmektedir (Singh and Gupta, 2006). Bunların etkin ve düşük maliyetli giderimlerine yönelik olarak da gerçekleştirilen çalışmalar mevcuttur (Kobya et al., 2008).

Türkiye’de 1974 yılına kadar endüstriyel kirlenme konusu ile ilgili bir standart bulunmamaktadır. 1974 yılında 1380 sayılı Su Ürünleri Kanunu çerçevesinde endüstriler için deşarj standartları getirilmiştir. 1983 tarihli Çevre Kanunu’nda endüstriyel kirlenme kontrolü, genel kirlenme kontrolü çerçevesinde belirli esaslara

bağlanmıştır. Bunların dışında belediyelerce ön arıtma standartları yürürlüğe konulmuştur.

Metal kesme sıvıları metal işleme sanayinde soğutma, yağlama, kaynağı önleme ve talaş uzaklaştırma gibi olumlu etkileri nedeniyle kullanılmaktadır. Kesilen yüzeyin soğuk tutulması ve yağlanması makine hızını önemli derecede arttırmaktadır. Kesme sıvısı olarak kullanılan ilk sıvı sudur, fakat modern gelişmeler su-yag emülsiyonu-çözünabilir yağ gibi özel kimyasal katkıları içererek ısıtabilirliği, yağlayıcılığı, soğutma gücü, pas önleyiciliği ve deterjansı özellikleri geliştirilmiş yağlayıcıların üretilmesini sağlamıştır. Metal kesme sıvılarının gelişimi, metal kesme teknikleri, makine tasarımları ve kesici takım malzemelerindeki gelişmelerle paralellik göstermiştir. Metal kesme sıvılarının en önemli rolü öncelikle enerji kaybını azaltmak, aşınmayı minimum seviyeye indirmek ve metal yüzeylerinin birbirine kaynamasını önlemektir.

Metal kesme sıvıları çevre ve insan sağlığı için tehlike yaratmakta ve ortamdan uzaklaştırılmaları yüksek maliyet gerektirmektedir. Metal işleme prosesleri sonucu ortaya çıkan atık kesme sıvıları, işletme tarafından deşarj standartlarına indirilerek kanalizasyona aktarılmakta veya İzaydaş gibi lisanslı atık işleme tesislerine verilmektedir.

1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu çalışmada rafine ayçiçeği yağından elde edilen metal kesme sıvısı talaşlı imalatla kullanıldıktan sonra meydana gelen kesme sıvısı atığının elektrokoagülasyon (EC) yöntemi gibi kimyasal madde ilavesi gerektirmeyen ve dolayısıyla ikincil kirlilik problemine neden olmayan bir prosesle giderimi araştırılmıştır. Yapılan bu çalışmada, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve türbidite (bulanıklık) giderim verimleri üzerine pH, iletkenlik, akım yoğunluğu ve elektroliz süresi gibi parametrelerin etkileri incelenmiş ve giderim sonrası elde edilen anot çamurunun karakterizasyonu yapılmıştır.

2.METAL KESME SIVILARI

2.1. Metal Kesme Sıvılarının Özellikleri

Yağlayıcı malzemeler, makine ve makine parçalarını yağlamak için endüstrinin tüm alanlarında kullanılmaktadır. Metal kesme sıvıları makine işlemlerinde 200 yıldır kullanılan yağlayıcı türlerinden biridir (Giraltos et al., 2007). Talaşlı imalat işleminde talaşların nasıl meydana geldiği ve metal kesme sıvısının rolünün neler olduğu ile ilgili bir takım araştırmalar mevcuttur (Çakır ve Kılıçkap, 2001; Çakır et al., 2004). Metallerin işlenmesi sırasında, ana metalden talaşın koparak kesici uçla takım arasında sıkışması nedeniyle kesme hızına bağlı olarak yüksek ısı meydana gelmektedir. Takım ucu ile parça arasında oluşan kuvvet, basınç, gerilme ve sıcaklık gibi etkenler, belirli bir çalışma süresi sonunda; takımda, başta aşınma olmak üzere, bozulmalara, ağız kısmında kırılmalara ve takım ile iş parçası arasında büyük bir sürtünme ve sıcaklık oluşmasına yol açmaktadır. İşlem sırasında metal kesme sıvısı kullanılması durumunda bu sıvı içerisindeki katkı maddeleri metal yüzeyiyle reaksiyona girerek takım ucu ile parça arasında yağlayıcı bir film tabakası oluşturur ve böylece sürtünme ve aşınmayı önlerler (Pawlak et al., 2005). Bu film tabakası, takım-talaş ve takım-iş parçası arasındaki sürtünmeyi azalttığı için enerji korunumu sağlamanın yanı sıra takım aşınmasını minimumda tutar dolayısıyla takımın ömrünü arttırır ve düzgün, pürüzsüz bir yüzey elde edilmesini sağlar. Ayrıca, kesme yüzeyi soğutulursa ve yağlanırsa, talaş işleme hızı önemli derecede artabilir (Çakır ve Kılıçkap, 2001; Çakır et al., 2004; Cerit, 1994; Singh and Gupta, 2006). Metal işleme operasyonlarının çoğunda metal kesme sıvıları sürtünmeyi ve ısı çıkışını azaltmak, aynı zamanda da talaşın kesme işleminin yapıldığı bölgeden uzaklaştırılması amacıyla kullanılır (Misra and Sköld, 2000). Metal kesme sıvıları, metal şekillendirme ve kesme işlemleri esnasında yağlayıcılık ve soğutuculuk görevini görerek üretimin kalitesini ve üretkenliğini arttırır (Şekil 2.1). Bu nedenle metal işleme operasyonlarının büyük bir kısmı metal kesme sıvıları ile gerçekleştirilmektedir.

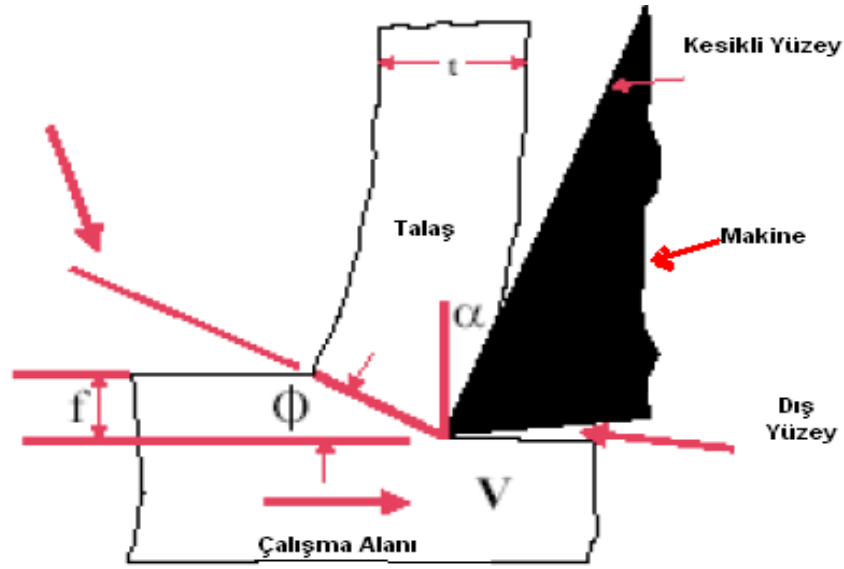


Şekil 2.1. Metal Kesme Sıvılarının Metal Kesme Esnasında Kullanımı

Metal kesme sıvılarının emülsiyonları esas olarak su içinde asılı haldeki madeni yağ, bitkisel yağ ya da sentetik sıvıdan meydana gelmiştir. Su içermeyen yağ bazlı akışkanlar genellikle çok iyi yağlayıcılık sağlarken, su bazlı akışkanlar daha etkin soğutma sağlamaktadır. Endüstrideki artan üretim oranıyla, su bazlı sıvılar daha yaygın olarak kullanılmaktadır (Misra and Sköld, 2000, Çakır ve Kılıçkap, 2001; Çakır et al., 2004). Araştırmalar gelecek yüzyılda %1.2 oranında artışla 2005 yılında dünyada yaklaşık 38 milyon ton yağlayıcı kullanılmış olduğunu göstermektedir (Shashidraha and Jayaram, 2010).

2.1.1. Metal Kesme Sıvılarının Fonksiyonları

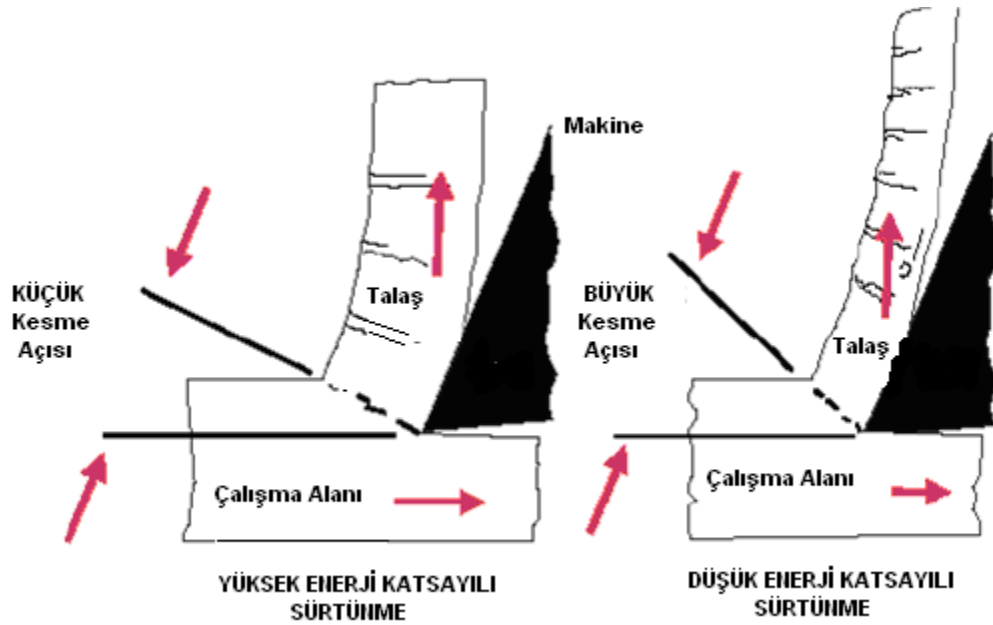
Metal kesme sıvısının fonksiyonunun anlaşılabilmesi için, öncelikle talaş oluşum prosesi anlaşılmalıdır. İdeal talaş oluşumunun iki boyutlu basit gösterimi Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2. İdeal Talaş Oluşum Prosesi

Talaş oluşumunun metalin sürtünmeyle şeklinin bozulması ve kopmasıyla gerçekleştiği tahmin edilmektedir. Kesilmenin gerçekleştiği bölge kesme alanı olarak bilinmektedir. Kesilen metal, kesme cihazının kesikli yüzeyi ile sürtünür. Talaş oluşturma prosesinin birinci ürünlerinden biri termal enerji ya da ısıdır. Keskin uçların sıcaklığı yüksek hızlı çelik parçalar için 260°C - 480°C arasında iken karbür parçalar için bu değer 420°C - 650°C arasında değişmektedir. Metal kesme sıvısı kesme alanına tam olarak uygulandığında ısıyı absorplar ve ortamdan uzaklaştırır. İşleme sırasındaki sıcaklık, oluşan ısı ve harcanan ısı arasındaki oranın dengesine bağlıdır. Bu nedenle birçok işletme soğutucu olarak metal kesme sıvılarına ihtiyaç duymaktadır. Aynı zamanda talaşın makinenin kesikli yüzeyine doğru yaptığı hareket sırasındaki sürtünme de ısı oluşumuna neden olur, bununla birlikte bu ısı talaş oluşum prosesindeki ısı oluşum hızından daha azdır. Makinenin yan tarafıyla kesme yüzeyi arasındaki sürtünmenin sonucunda da ekstra ısı oluşur. Bu durumda sürtünmedeki azalma ısı oluşumunda azalmaya neden olur. Sürtünmeyi azaltmanın yolu kesme alanına uygun bir yağlayıcı türünün uygulanmasıdır. Yağlayıcı ilavesi, talaş-alet iş ara yüzeyindeki sürtünmeyi azaltmasının yanı sıra talaş oluşum süreci sırasında oluşan ısı miktarını azaltıcı yönde etki gösterir. Kesme alanında oluşan ısı miktarı, kesme açısının büyüklüğüne bağlıdır. Eğer kesme açısı küçükse bozulmanın yer aldığı yüzey ile makinenin önündeki mesafe genişler ve kısa, kalın talaş ve

yüksek miktarda ısı meydana gelir. Kesme açısı büyükse, kesme mesafesi kısalır, daha uzun, daha kalın talaş oluşur ve sonuçta daha az ısı açığa çıkar. Metal kesme sıvısı uygulanması talaşla makine arasındaki sürtünmeyi, kesme açısını önemli derecede arttırıp, ısıyı düşürür. Bu etki Şekil 2.3’de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Metal Kesme Sıvısının Talaş Oluşumu Üzerine Etkisi

Metal kesme sıvısı ile talaş-makine ara yüzeyindeki sürtünmenin azaltılması ve fazla ısının ortamdan uzaklaştırılması kesme cihazının ömrünü arttırır. Kesme sıvısı işleme prosesine üç yolla etki etmektedir. Bunlar; yağlama, soğutma ve kaynağı önleme fonksiyonlarıdır.

Birincisi, yağlayıcı olarak davranarak, sürtünmeyi ve dolayısıyla ısı oluşumunu düşürmesidir. Yağlayıcılık hareket halinde bulunan iki yüzey arasında bir film oluşturarak ve sürtünme katsayısını azaltarak hareketi kolaylaştırır ve hareket halindeki yüzeylerin aşınmasını engeller. Yağlama mekanizmasında, Van der Waals kuvvetleri filmin metal yüzeylerine yapışmasını sağlar (Bastian, 1951; Pawlak et al., 2005). Bu film, talaşın makine üzerinde kaymasına yardımcı olur. Isının düşmesine karşın, gerekli yağ ihtiyacını ve aşınma oranını azaltır (Giroltos et al., 2007). Yağların metal yüzeyinde yağ filmi oluşturarak sürtünmeyi engellemesi kohezyon ve

adezyon kuvvetleriyle ilgilidir. Bütün sıvılar kohezyon ve adezyon özelliklerine sahiptir. Sürtünmenin yağlama ile önlenmesi için adezyon kuvvetinin kohezyon kuvvetinden büyük olması gerekir ve bu sayede metal yüzeye kolayca yapışır ve ıslatabilir. Bu nedenle, yağlayıcıların sürtünme kuvvetini, aşınma miktarını ya da yüzeyin adezyon derecesini azaltmak için kullanıldığı söylenebilir (Maleque et al.,2003).

Sürtünme ısısı tamamen ortadan kaldırılamayacağı için kesme sıvısı aynı zamanda etkin bir soğutucu olarak da davranmalıdır. Bu fonksiyonu etkin bir biçimde yerine getirmek için, kesme sıvısı yüksek ısıl iletkenliğe sahip olmalıdır. Isı daima daha sıcak bir maddeden daha soğuk bir maddeye doğru akacağı için; iş parçası, kesici takım ve talaşta sürtünme ile ortaya çıkan ısı, soğutucu özellikteki kesme sıvısı ile absorbe edilmeye çalışılır. Sıvının kendisi ısınır ve devamlı olarak bir diğer sıvı ile değiştirilemediği için soğutma kabiliyetini kaybeder. Bu nedenle kesme sıvıları sürekli olarak, büyük oranlarda kesici takım ve parça üzerine akmalıdır.

Son olarak, kesme sıvısı çalışılan malzemenin ısı ve basınç altında kaynak oluşumunu önleyici reaktif olarak davranmalıdır. Kesme sıvısının soğutma ve yağlama özelliğine rağmen iş parçası, kesici takım ve talaş üzerinde metal ile metalin teması sınırlı bölgelerde daima mevcuttur. Bu sınırlı alanlarda ortaya çıkan ısı küçük metal partiküllerinin iş parçası ve kesici takıma kaynamasına imkân verebilecek yüksekliktedir. Bu olayı önlemek için, sülfür, klorür ve diğer kimyasallar kesme sıvılarına ilave edilirler. Bunlar temas alanlarını sabunumsu metalik bir film tabakası ile örterler ve metal partiküllerinin kaynak olmasını engellerler (Pawlak et al., 2005). Bu üç özelliği yerine getirebilen sıvı ideal bir metal kesme sıvısı olarak tanımlanabilir.

2.1.2. Metal Kesme Sıvısı Türleri

Metal kesme sıvıları kullanım alanlarına bağlı olarak farklı performans özelliklerine sahip olmalıdır. Bu nedenle çalışma alanına göre kullanılan metal kesme sıvısının dört farklı türü mevcuttur.

2.1.2.1. Saf Kesme Yağları

Saf kesme yağları, yağlayıcılık ihtiyacının soğutuculuk ihtiyacından daha fazla olduğu uygulama alanlarında kullanılan metal kesme sıvısı türüdür. Saf yağlar, mineral bazlı, sentetik ya da bitkisel yağlar olup suyla seyreltilmeden, yalnız başlarına ya da polar ve/veya kimyasal aktif katkılarla beraber kullanılırlar. Saf yağlar, az sayıda katkı maddelerinden meydana gelirler, çünkü ortamda bulunacak suyun negatif etkileri yoktur. Önemli ana içerik olan yağ (mineral yağ, bitkisel yağ ve sentetik esterler), polar katıklar ve daha zor şartlar altında çalışıldığında ise aşırı basınç (EP) katkılarının eklenmesiyle kesme sıvısının özelliği ve kesme performansı artar (Byers, 1994). Polar katıklar yağın ıslatma ve nüfuz etme özelliklerini geliştirir ve kaygan bir sınır yağlayıcı tabaka oluştururlar. Bu katkıların seçilmesindeki sebepler sahip oldukları oksidasyon direnci, yağda çözünübilirlik ve yapışkanlık özellikleridir. Çevreye verdikleri zarar göz önüne alındığında bitkisel yağlar çevreye zararı en az olan yağ türüdür. Mineral bazlı yağlara oranla oldukça pahalı olmalarına rağmen, kullanılmış bitkisel yağların elden çıkarılması, biyolojik olarak ortadan kaldırılmaları oldukça kolaydır. Fakat mineral bazlı yağlara nazaran biyolojik bozunmalara daha duyarlıdırlar.

2.1.2.2. Emülsiyon Tipi Kesme Sıvıları

Emülsiyon, yağın yüzey aktif madde ve diğer katkı maddeleriyle birlikte suda karıştırılmasıyla yağ taneciklerinin su içinde askıda kalmasıyla oluşan bir karışımdır. Su, yüksek spesifik ısısı, yüksek ısıl iletkenliği ve yüksek buharlaşma ısısı ile en

etkili soğutma ortamıdır. Suyla karışabilen metal kesme sıvılarında su metal kesme esnasında soğutmayı sağlarken yağ da yağlama fonksiyonunu yerine getirir. Sülfürlü, klorlu ve fosforlu katkı maddelerinin ilavesi emülsiyona daha yüksek yağlayıcılık ve aşırı basınç özellikleri kazandırır. Emülsiyonlarda pH'daki değişme iş parçası üzerinde korozyona sebep olacağından korozyon önleyiciler karışım içerisine ilave edilir (Byers, 1994).

2.1.2.3. Yarı Sentetik Kesme Sıvıları

Yarı sentetik kesme sıvıları, kararlı bir mikro emülsiyon sistemi oluşturmak amacıyla, yağ bazlı katkıların su içinde emülsiyeye edilmesiyle meydana gelirler. Yarı sentetik sıvılar, suda çözünebilen yağ teknolojisinin avantajlarıyla birlikte, sentetik sıvıların bakterilere karşı yüksek dayanımı ve uzun tank ömrüne sahiptir (Byers, 1994).

2.1.2.4. Sentetik Kesme Sıvıları

Tam sentetik kesme sıvıları, sert suda daha kararlı oldukları için daha iyi soğutma ve mikrobiyal bozunmalara karşı yüksek dayanım sağlamaktadırlar. Bu nedenle soğutuculuğun yağlayıcılığa göre daha fazla gerek duyulduğu uygulamalarda tercih edilirler. Fakat suda çözünebilen yağlar sentetik sıvılara göre bakteri üremesine karşı daha zayıf olmalarına rağmen, daha iyi yağlayıcılık ve geri kazanım özelliklerine sahiptirler. Bu olay yarı sentetik kesme sıvılarının geliştirilmesine yol açmıştır (Byers, 1994).

2.1.3. Metal Kesme Sıvılarının Gelişimi

Su kesme sıvısında kullanılan en önemli akışkan ve en etkili soğutma aracıdır. Su tek başına kesme sıvısı rolü oynayamaz. Çünkü suyun porozite özelliği ve pas oluşumuna sebep olması suyun yağ ile emülsiyon haline getirilmesi ile elde edilecek homojen çözelti soğutma sıvısı özelliği kazanır ve istenilen yağlamayı sağlar. Metal kesme sıvıları ilk zamanlarda hayvansal ve mineral yağlar kullanılarak

yapılmaktaydı. Teknolojinin ilerlediği ve insan sağlığının daha fazla önem kazandığı son yıllarda metal kesme sıvıları yeni yöntemlerle geliştirilmeye başlandı. Araştırmalar öncelikle biyobozunabilir kesme sıvılarının üretimi ve atık giderim metotları üzerine yoğunlaşmış durumdadır (Akagawa, 1997).

ISO 14000 çevre yönetmeliğinde yapılan değişikliklerle mineral yağ bazlı metal kesme sıvılarının tüketimi azalmıştır (Singh and Gupta, 2006). Şirketler geri dönüşüm ve giderim problemlerini önlemek veya en aza indirmek için değişik kesme sıvısı(ları)nın gelişimi yönünde çalışmalar yapmaktadır. Hayvansal yağlar kullanıldığında yüksek sıcaklıklarda yağda kokuşma ve uzun süreli beklemelerde ise bozunmaların meydana geldiği bilinmektedir. Petrol tabanlı metal kesme sıvılarının ise toprakta ayrışmasının uzun yıllar alması, çalışma esnasında insan cildinde ileri düzeyde tahrişlerin olması ve zehirli toksik madde çıkışları gibi dezavantajları vardır. Bununla birlikte en iyi çözelti, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen %100 biyolojik olarak bozunabilen kesme sıvılarıdır. Çevre dostu olarak bilinen bitkisel tabanlı yağlar ve emülsifiyerlere olan talep gün geçtikçe artmaktadır (Glen and Van Antwerpen, 1998). Bitkisel tabanlı kesme sıvıları biyo bozunabilir, toksik olmayan, bağıl olarak kirleticiliği daha az, sentetik yağlara göre daha ucuz olması nedeniyle caziptirler.

Bitkisel yağlar gliserolün uzun zincirli yağ asiti tri-esterlerinin kimyasal doğasına bağlı olarak, bir kesme sıvısında bulunması gereken; iyi oranda yağlayıcılık, yüksek viskozite indeksi, yüksek parlama noktası, düşük uçuculuk gibi özellikleri sağlamaktadır (D'Sousa et al., 1991; Campanella et al., 2010; Maleque et al., 2003). Bu avantajlar temel olarak polar ester yapısına ve hidrokarbonlardan türetilmiş ham petrole kıyasla daha yüksek molekül ağırlığına bağlıdır. Bitkisel yağların yağlayıcı olarak kullanılmasındaki temel kısıtlamalar; oksidatif kararlılık ve düşük sıcaklık davranışlarıdır. Bitkisel yağlardaki oksidasyon kararsızlığı yağ moleküllerindeki çift bağlardan kaynaklanır. Oksidasyon serbest radikal oksidasyon, parçalanma, yeniden düzenlenme, hidrojen bağları ve polimerizasyon gibi reaksiyonlar buna sebep olurlar. Bu problemler, bitkisel yağlarda yapı modifikasyonu ile azaltılabilir. Bu kısıtlamalar dikkate alındığında, performans artırıcı katkı maddeleri kesme sıvısının formülünde yer almalıdır. Ozon ve kükürt

modifikasyonları buna örnek olarak verilebilir (D'Sousa et al., 1991; Byers, 1994). Bitkisel yağların akışkanlığı yağ asiti zincirinde bulunan çifte bağlara bağlıdır. Bitkisel yağ trigliserollerinin oksidatif kararlılığıyla alakalı olan düşük sıcaklık davranışı ise mevcut yağ asitlerinin yapısına bağlıdır. Bitkisel yağların her yağ asidi tipik bileşim olarak ana bileşeni C18:1 gibi doymamış asitler içerir. Bu durum, karboksilik asitler ve/veya esterlerin doğal oluşumlu maddelerden türetildiğini ve bu nedenle oksijen taşıyan ester bileşiklerinin ana bileşen olduğu bileşik karışımı içerdiği gerçeğini yansıtmaktadır (Singh and Gupta, 2006).

Metal işleme teknolojisinin ilerlemesiyle ortaya çıkan yeni yöntemler, metal kesme sıvılarındaki beklentileri arttırmıştır. Bundan dolayı bir takım katkı maddelerinin ilavesi (EP, korozyon, aşınma, bakteri ve küf oluşumunu önleyici katkılar gibi) ile daha fonksiyonel metal kesme sıvıları geliştirilmeye başlanmıştır.

2.1.4. Metal Kesme Sıvılarının Neden Olduğu Hastalıklar

Metal kesme sıvılarının bileşiminde bulunan bazı maddeler çalışma ortamında ve bu sıvıların yok edilmesinde bazı problemlere neden olmaktadır. Metal kesme sıvıları aynı zamanda duman oluşumuna bağlı olarak çalışanların sağlığını da etkilemektedir. Bu dumanlar dermatolojik ve solunum yolları ile ilgili tahrişlere neden olabilmektedir (Alves and Oliveria, 2008). Metal kesme sıvıları normalde alkali yapıdadır ve cilt, alkali ürünlere asidik ürünlerden daha hassastır. Bunlar yapılarında sabun içerdiklerinden cildin yağını alırlar ve tahrişe uygun bir ortam hazırlarlar. Metal kesme sıvılarının içerdiği diğer maddeler, amin gibi cildi tahriş edici maddelerdir (Çiftçi, 2007). Metal kesme sıvılarının neden olduğu dermatolojik hastalıkların %80'i cilde direkt zarar veren kimyasal maddelerden kaynaklanmaktadır. Temas hastalığı olarak bilinen bu durum metal kesme sıvısının içerdiği tahriş edici maddenin konsantrasyonuna ve temas süresine bağlı olarak değişmektedir. Hastalığın ilk belirtileri ciltte kızamık, kabarma ve su toplama. Ayrıca, tahriş olan bölgede acı ve kaşıntı da görülebilmektedir. İlerleyen safhalarda, deride pullaşma, çatlak, kabuklanma ve incelme, daha ciddi durumlarda ise parmak aralarında patlamalar olmaktadır. Dermatolojik rahatsızlıkların geri kalanını ise alerjik

durumlar oluşturmakta. Metal kesme sıvısıyla uzun süre temas halinde bulunan bireylerde vücudun bağışıklık mekanizmasının cilt ile temas halinde olan kimyasal maddelere karşı antikor üretmesi neticesinde görülmektedir. Antikor üretimi bir kez gerçekleştikten sonra kişi metal kesme sıvısına karşı alerjik cevap vermeye başlamaktadır.

Bu nedenlerle, metal kesme sıvısı üretiminde kullanılan katkı maddeleri dikkatli seçilmelidir. Yapılan çalışmalarda geçmişte metal kesme sıvısı formülasyonunda bulunan nitroaminler, formaldehit içerikli maddeler, organik klorür içerikli bileşikler, organik fosfor içerikli bileşikler, polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) gibi maddelerin problemlere neden olduğu ortaya çıkmıştır (Bartz, 2001). Çevreye duyarlı kesme sıvısı eldesinde bu tür bileşiklerin kullanımından kaçınılmalıdır. Bitkisel tabanlı metal kesme sıvısı kullanımında çalışanların karşılaştığı derideki tahriş ve solunum yolu rahatsızlıkları azalmaktadır.

2.2. Metal Kesme Sıvısı Atık Sularının Giderimi

Emülsiyonlar, spesifik uygulama alanlarına bağlı olarak $0.1-30.0 \text{ kg/m}^3$ arasında yağ içeriği değişmektedir. Kullanım ömrünü tamamlamış metal kesme sıvıları (yağ süspansiyonları) belirli miktarda toksiditeye (içeriğine göre mineral, sentetik, yarı-sentetik) sahip olduğundan metal kesme sıvıları tehlikeli kimyasallar grubuna girmekte ve toprağa olan yüksek girişim kapasitelerinden dolayı yer altı suları için çok ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Bu tür atıkların geri dönüşümünün sağlanması hem çevresel hem de ekonomik yönden önem teşkil etmektedir (Carmona et al., 2006; Bensadok et al., 2008). İşletmeler bu problemlerini genellikle atıklarını lisanslı atık yakma tesislerine vererek çözmektedirler. Metal kesme sıvılarının gideriminde birçok metot kullanılmaktadır. Bunlar sırasıyla mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon (Benito et al., 2004; Hilal et al., 2004; Belkacem et al., 1995), adsorpsiyon (Solisio et al., 2002), kimyasal koagülasyon (Canizares et al., 1998), elektrokoagülasyon (Koby et al., 2006); biyolojik prosesler (aerobik ve anaerobik) (Schreiver and Coughlin, 1999; Kim et al., 1994; Cheng et al., 2006), hidrotermal oksidasyon (Portelo et al., 2001)'dur. Mostefa ve Tir (2004) kimyasal ve

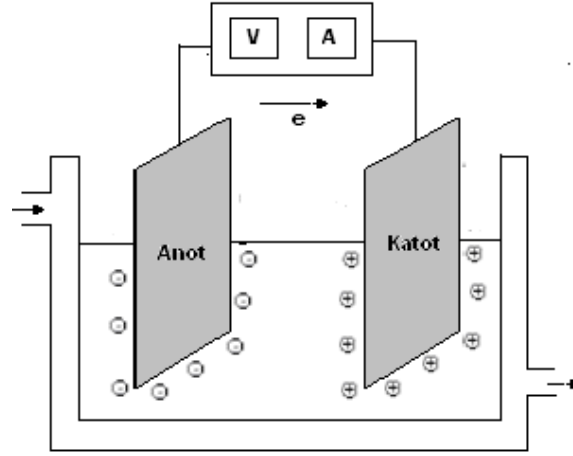
elektrokimyasal proseslerin kombinasyonuyla yağlı atıksuyun %4 emülsiyonundan yağın %99 verimle ayrıldığını gözlemlemişlerdir. Bazı araştırmacılar mineral/sentetik bazlı atıksuların gideriminde elektrokoagülasyon tekniğini kullanmış ve kimyasal koagülasyonla da karşılaştırmışlardır (Koby et al., 2008, Bensadok et al., 2008).

3. ELEKTROKİMYASAL PROSESLER

Son yıllarda elektrokimyasal giderim prosesleri çevreye uyumlu, düşük maliyetli ve çok yönlü bir giderim metodu olmasından dolayı atıksu gideriminde oldukça dikkat çekmektedir (Joffe and Knieper, 2000).

3.1. Elektrokimyasal Prosesin Esasları

Elektrokimyasal giderim proseslerinin genel mekanizmasında koagülasyon, adsorbsiyon, absorbsiyon, çöktürme ve flotasyon prosesleri bulunur (Ihara et al., 2004). Elektrokimyasal tepkimeler, elektrolitten hareket eden iyonik bileşiklerin anotta yükseltgendiği, katotta indirgendiği heterojen iyon transferi tepkimeleridir. Anot ve katotta genellikle metal, karbon veya bir yarı iletken elektrot kullanılmaktadır (Scott, 1995). Bir elektroliz hücresinin şematik gösterimi Şekil 3.1’de, anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar ise Tablo 3.1’de verilmiştir (Scott, 1995; Pletcher and Walsh, 1990). Bir elektroliz işleminin gerçekleşebilmesi için; anot ve katot arasında bir bağlantı ve elektroliz çözeltisinde belli bir iletkenlik (anyon ve katyonlar) değerine sahip olması gerekmektedir.



Şekil 3.1. Bir elektrokimyasal hücrenin şematik görünümü

Tablo 3.1. Elektrokimyasal redoks reaksiyonları

Anot Reaksiyonları	Katot Reaksiyonları
- Anot elektron verir - Anotta yükseltgenme olur - Anotta çözünme olur ($\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$) - Anyonlar anotta toplanır - Anolit bölge oluşur - Anotta oksijen gazı çıkışı gözlenir: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ - Ortamda klorür iyonu var ise anotta klor gazı çıkışı gözlenir: $\uparrow 2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_{2(\text{g})}$	- Katot elektron alır - Katotta indirgenme olur - Katyonlar katotta toplanır - Katolit bölge oluşur - Katotta hidrojen gazı çıkışı gözlenir: $3\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow 3/2\text{H}_{2(\text{g})} + 3\text{OH}^-$ - Ortamdaki çözünen gaz indirgenir: $\text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

Elektrokimyasal prosesleri çevre kirlilik problemlerini çözmede ön plana çıkaran esas kriterler aşağıda özetlenmiştir (Scott, 1995):

Çok yönlülük: Elektrokimyasal prosesler birçok çevre probleminin çözümünde doğrudan veya dolaylı olarak kullanılabilir. Elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme sonucu, çözelti derişiminin artması veya azalması sonucunda faz ayrımları gerçekleşir. Sonuç olarak birçok kirleticinin ve maddenin çok düşük konsantrasyonlara kadar bile ayrılması mümkün olmaktadır.

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

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

Çevreye uyum: Elektrokimyasal proseslerde ana reaktif elektrottur. Proseste genellikle kimyasal madde ilavesi çok fazla gerekmemektedir. Ayrıca bu proseslerin birçoğunun yüksek seçicilik özelliğinden dolayı ikincil ürünlerin oluşumu gözlenmemektedir.

Maliyet tesirliliği: Elektrokimyasal ekipmanın üretimi, işletilmesi ve kontrolünün tasarlanması basit ve ekonomiktir. Birçok ekipmana nazaran çok az bir alan işgal etmektedir.

Elektrokimyasal proseslerin en önemli farklılıkları prosesin şekli ve yapısıdır (elektrot tipi, uygulanan akım, elektriksel gerilim ve proses tipi). Özellikle elektrot tipi sistemin elektrokoagülasyonu mu yoksa elektrooksidasyonu mu tetikleyeceğini belirleyen unsurların başında gelmektedir (İlhan ve ark., 2007). Elektrokimyasal giderim prosesleri (elektrokoagülasyon, elektrooksidasyon ve elektroflotasyon) tek tek uygulanabildiği gibi bazı sistemlerde birkaç elektrokimyasal proses aynı anda,

kombine şekilde kullanılabilir. Örneğin elektrokoagülasyon prosesi esnasında doğal olarak oluşan gaz çıkışı ile kısmen bir elektroflotasyon da gerçekleşmektedir. Bu da elektrokimyasal giderim yöntemlerinde kısa sürede etkin bir giderim veriminin oluşmasına imkan vermektedir. Elektrokimyasal yöntemler, giderimin yanı sıra metal geri kazanımında da son yıllarda kullanılmaya başlamıştır (Chmielewski and Urbanski, 1977; Gezer and Keskinler, 2006). Elektrokimyasal giderim türleri alt başlıklar halinde aşağıda incelenmiştir.

3.1.1. Elektrokoagülasyon

Koagülasyon, kolloidal süspansiyon içindeki yüklü parçacıkların zıt yüklü iyonlarla karşılıklı çarpışmasıyla nötralize olması ve bir araya toplanması olayıdır. Bu olayı sedimentasyon takip eder. Koagülasyonun, net yüzey yükünün azalması sonucunda elektrostatik itmeyle stabilize edilmiş kolloidal parçacıkları aynı noktada yeterli van der Waal's kuvvetleriyle bir arada tuttuğu ve agregasyonuna izin verdiği genel olarak kabul edilmiştir. Zıt yüke sahip bir elektrolitin varlığıyla elektriksel çift tabakanın itme potansiyelinin azalması sonucunda yüzey yükü azalmaktadır. Elektrokoagülasyon prosesinde, koagülant uygun bir anot materyalinin elektolitik oksidasyonu ile doğal olarak oluşur (Carmona et al., 2006). Bu proseste, yüklü iyonik türlerin (metaller vb.)

- i) zıt yüke sahip bir iyonla ya da,
- ii) atık içinde oluşan metal hidroksitlerin floklarıyla reaksiyona girmesi sonucunda atık sudan giderimleri sağlanmaktadır.

Elektrokoagülasyon teknolojisi, kararlı emülsiyonları ve süspansiyonları kırmak için metal tuzlarının kullanılması ya da polimerlerin ve poli-elektrolitlerin ilavesini önermektedir. Bu teknoloji, oldukça yüklü polimerik metal hidroksit türlerinin

kullanımıyla metalleri, kolloidal katıları ve parçacıkları ve çözülebilir inorganik kirlilikleri sulu ortamdan uzaklaştırır. Bu türler, aglomerasyonu ya da koagülasyonu kolaylaştırmak ve sulu fazdan ayrılması için askıda katılar ve yağ damlacıkları üzerindeki elektrostatik yükleri nötralize eder. Giderim, metallerin ve tuzların çökmesini harekete geçirir (Mollah et al., 2001).

Elektrokoagülasyonda elektrot olarak genellikle alüminyum ve demir kullanılır ve uygulanan akımla anotların çözünmesiyle katyonlar oluşmaktadır. Bunun nedeni metalik iyonların adsorpsiyon kapasiteleri yüksek olduğu için iyi bir koagülant gibi davranabilmelerinden kaynaklanmaktadır. Oluşan metal iyonları elektrokimyasal hücre içerisinde hidrolizle $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ve $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gibi metal hidroksitler oluşturmaktadır (Carmona et al., 2006; Larue et al., 2003). Sistemde giderim metal hidroksitlerin oluşmasıyla başlamaktadır. Adsorpsiyon kapasitesi çok yüksek olan metal hidroksitlerin sudaki değişik kirlletici parametreleri adsorbe ederek çökelti yoluyla sudan uzaklaştırma prensibine dayanan bu giderim metodu günümüzde birçok yerde kullanım alanı bulmaktadır (Mollah et al., 2001). Elektrokoagülasyon prosesinin kullanıldığı alanlar; gıda malzemeleri (Beck et al., 1974), yağ (Beck et al., 1974; Biswas and Lazorescu, 1991; Cenkin and Belestev, 1985; Volkova et al., 1981), tekstil boyaları (Do and Chen, 1994), askıda kalan katı maddeler (Donini et al., 1994; Szynekarczuk et al., 1994; Matteson et al., 1995; Renk, 1988; Tsai et al., 1997), kimyasal ve mekanik cila atıkları (Belongia et al., 1999), mezbaha atık sularından kaynaklanan organik maddeler (Tsai et al., 1997), flor (Mameri et al., 1998; Balasubramanian and Madhavan, 2001), sentetik deterjan atıkları (Novikova et al., 1982), maden atıkları (Jenke and Diebold, 1984) ve ağır metalleri (Gnusin et al., 1977; Gnusin et al., 1978; Sorkin and Kucheryavikh, 1983; Gnusin et al., 1985; Mroxowski and Zielin'ski, 1983) içeren atıksuların giderimidir.

Bu işlem esnasında elektrokimyasal işlemler ve suyun elektolizi sırasında elektrotlarda üretilen gazlar ve metal çözünmesi flokların su yüzeyine hareket etmesini sağlar (Carmona et al., 2006). Bu olay elektroflotasyonun temelini oluşturduğundan bazı kirlleticilerin elektrokoagülasyon esnasında elektroflotasyon yöntemiyle sudan uzaklaştırıldığı şeklinde yorumlanabilir. Belirli ölçüde

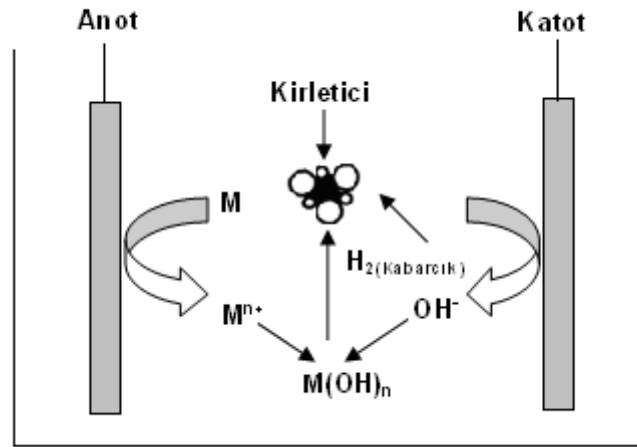
elektroflotasyon da meydana geldiğinden dolayı kirletici giderim verimi yüksektir. Bu verim çeşitli işletme şartlarının optimizasyonu ile daha da arttırılabilir.

Elektrokoagülasyonda genellikle 3 temel işlem söz konusudur.

- a) Elektrotların yüzeyinde oluşan elektrolitik reaksiyonlar,
- b) Sıvı fazda koagülantların (metal iyonlarının) oluşumu ve
- c) Çözünebilir ya da kolloidal kirleticilerin adsorpsiyon, koagülant, sedimentasyon veya flotasyon mekanizmaları ile giderilmesidir.

Aynı türden meydana gelen süspansiyonları destabilize etme ve emülsiyonların kırılma mekanizmaları aşağıdaki gibi tanımlanmıştır:

- 1- Çözeltiden geçen akıma bağlı olarak elektrotların çözünmesi sonucunda oluşan iyonlar yüklü türler etrafındaki elektriksel çift tabakayı sıkıştırır.
- 2- Elektrotların elektrokimyasal çözünmesiyle üretilen atıksudaki mevcut iyonik türlerin zıt yüklü iyonlarla yük nötralizasyonu sağlanır. Bu zıt yüklü iyonlar, elektrostatik parçacıklar arası itmeyi yeterince azaltırlar. Bu yüzden van der Waals çekimi baskın olacağından bu durum koagülasyonun meydana gelmesine zemin teşkil eder ve sonuçta proses sıfır net yük ile sonuçlanır.
- 3- Flok oluşumu; kompleks halinde bulunmayan kolloidal parçacıklar koagülasyon sonucu oluşan floklarla birlikte bir çamur örtüsü meydana getirir (Mollah et al., 2001).



Şekil 3.2. Elektrokoagülasyon prosesinin prensibi

Elektrokoagülasyonun mekanizması ile ilgili değerlendirmeler giderimi yapılacak atık türüne göre değişiklik gösterdiğinden, elektrokoagülasyon hücresi ve prosesinin endüstriyel skaladaki tasarımı deneysel bilgilere dayanmaktadır (Carmona et al., 2006). Hosny (1996) farklı akım yoğunluklarında yağ konsantrasyonuna bağlı olarak zaman değişimini tahmin etmek için yalancı-birinci derece kinetik modeli kullanmıştır. Ancak bu model işlem sonrasında konsantrasyon asimptotik seviyeye yöneldiğinden yağ gideriminin hesaplanmasında başarılı olamamıştır. Ayrıca, bu yaklaşım sıvı fazdan yağ giderim prosesini fiziksel olarak açıklamayı da sağlayamamıştır. Bu proses, termodinamik ve kinetik kuramına dayanmaktadır. Elektrokoagülasyon ise hızlandırılmış bir korozyon prosesi olarak varsayılabilir (Moreno-Casillas et al., 2007).

Elektrokoagülasyon mekanizması sulu ortamın kimyasına, özellikle iletkenliğe büyük ölçüde bağlıdır. Buna ilaveten ayrıca pH, parçacık boyutu ve kimyasal içerik konsantrasyonu gibi diğer özellikler elektrokoagülasyon prosesini etkilemektedir.

Bir yüzyıldan fazla süredir bilinen elektrokoagülasyon tekniği ile hızlandırılmış bir şekilde flok oluşumu sağlanmakta ve günümüzde en etkili giderim yollarından biri olarak görülmektedir. Gerek etkin verim ve gerekse kolay işletme artıları

nedeniyle elektrokimyasal arıtım yöntemleri içerisinde en yaygın kullanım alanı bulan yöntem elektrokoagülasyondur.

3.1.2. Elektrooksidasyon

Elektrooksidasyon yönteminde ana prensip çözünmeyen elektrotlar (Ti, Ru, Pt, paslanmaz çelik vb.) kullanılarak elektrotlar vasıtasıyla açığa çıkan gazlar (O₂ ve H₂) ile istenilen oksidasyonun sağlanmasıdır. Bu işlemle birlikte birçok madde oksidasyona uğratılabilirken biyolojik olarak parçalanabilirliği zor olan bileşikler biyolojik olarak kolay parçalanabilir organik bileşiklere veya CO₂ ve H₂O gibi son ürünlere dönüştürülmektedir. Elektrooksidasyon prosesinin en önemli bileşeni anoddur. Bundan dolayı bu proseste etkili olan parametrelerin başında anodun katalitik aktivitesi gelmektedir. Ayrıca akım, sıcaklık, pH ve organik bileşiklerin ve diğer oksidantların difüzyon hızı da önemlidir. Eğer anodun yeteri kadar yüksek potansiyeli varsa, atık suda bulunan klorür iyonları klor gazına dönüşebilir veya organik bileşiklerin doğrudan oksidasyonu gibi ikincil reaksiyonlar da ayrıca oluşabilir (İlhan ve diğ., 2007).



Klor, güçlü oksidant yapısı nedeniyle bazı organik bileşikleri okside edebilir. Yapılan çalışmalarda atıksu tipine bağlı olarak farklılık gösterse dahi elektrooksidasyon prosesinde ortalama %90 oranında KOİ giderimi elde edilebilmektedir. Elektrokimyasal arıtmada anot bölgesinde oluşan reaksiyonların katot bölgesine oranla daha baskın geliştiği giderim türü elektrooksidasyon olarak ifade edilebilir. Elektrooksidasyon prosesleri için literatürde genellikle camısı karbon, Ti/Pt-Ir, Ti/RhO_x-TiO₂, Ti/PdO-Co₃O₄, TiO₂/TiRuO₂, Ti/Pt, PbO₂/SnO₂, PbO₂/Ti, SnO₂, PbO₂, BDD vb. anot elektrotlar kullanılmaktadır (Cabeza et.al, 2007; Andrade et al., 2007). Bununla birlikte pratikte bu materyallerin hiçbirisi yeterli verim ve dayanıklılık için aktivite ve kararlılık kombinasyonuna sahip değildir (Linares et al., 2010). Etkili giderim ve çamur oluşumunun çok az olması nedeniyle

elektrooksidasyon, elektrokimyasal yöntemler arasında tercih edilen bir yöntem olarak yer almaktadır.

3.1.3. Elektroflotasyon

Atıksu arıtımında kullanım alanı bulan bir diğer elektrokimyasal giderim yöntemi ise elektroflotasyondur. Genellikle tek başına değil de bir diğer elektrokimyasal prosesle birlikte kullanılan bu yöntem; proses gereği elektrotlardan açığa çıkan gaz kabarcıkların kirleticileri adsorbe ederek yüzeye çıkması sonucu kirliliğin giderilmesi esasına dayanır. Elektrokoagülasyon prosesi esnasında gerçekleşen bu proses, literatürde bilinen flotasyona benzemektedir. Yalnızca, proses gereği olarak eklenmesi gereken gaz, elektroflotasyonda belli ölçüde kendiliğinden oluşmaktadır. Elektroflotasyonda elektrotlarda oluşan reaksiyonlar eşitlik 3.2 ve eşitlik 3.3 reaksiyonlarında görülmektedir.



Elektroflotasyonda oluşan gaz kabarcıklarının boyutları çok küçük olmasına rağmen çok yüksek dispersiyona sahiptir. Bu nedenle gaz kabarcıklarının optimum yoğunluğunu belirlemek amacıyla etkili olan parametreler üzerinde optimizasyon çalışmalarının yapılması gerekir. Elektrotun cinsi ve yüzey alanı en önemli parametre olmakla birlikte, akım yoğunluğu ve reaktör tipi de çok önemlidir. Genel olarak elektroflotasyon prosesinin işletme şartlarının optimizasyonunda ise akım, elektrot tipi, pH ve sıcaklık gibi parametreler değiştirilerek sistem için optimum işletme şartlarının belirlenmesi gerekir (İlhan ve diğ., 2007).

Atıksulardan elektroflotasyon yöntemiyle giderilen kirleticiler daha çok yağ ve emülsiyonlar gibi düşük yoğunluklu maddeler olabildiği gibi askıda katı maddeler de olabilmekte ve özellikle bazı tesislerde problem oluşturan giderilemeyen KOİ 'nin bir kısmı da bu yöntemle giderilebilmektedir. Bu gibi yararlı özelliklerinden dolayı

elektroflotasyon çeşitli sanayilerde kullanılmaktadır. Bunlara örnek olarak metal kaplama, tekstil, boya ve kimya sanayileri verilebilir (İlhan ve diğ., 2007).

3.2. Elektrokoagülasyon Prosesinin Avantajları

Elektrokoagülasyon hem ekonomik hem de çevresel açıdan önemli bir potansiyele sahiptir. Yerinde üretilen metal hidroksitlerin mineral yüzeyine adsorplanma eğiliminin kimyasal olarak eklenen metal tuzlarına göre çok daha yüksek olması nedeniyle elektrokoagülasyon etkin bir giderim teknolojisi olarak karşımıza çıkmaktadır. Elektrokoagülasyon uygulamasının gerçekleştirildiği ekipmanlar (reaktörler) basit sistemler olup istenilen boyutta dizayn edilebilmektedir. Söz konusu reaktörlerin işletimi kolaydır. Başlangıç maliyeti ve işletme maliyetleri düşüktür. Uygulamada kimyasal ilavesi yapılmamaktadır. Düşük akım gerektirmekte ve küçük kolloidal partikülleri etkin bir şekilde destabilize edebilmektedir. Minimum seviyede çamur oluşmaktadır. Oluşan çamur temel olarak metal oksitleri/hidroksitleri içermesi nedeniyle kolay çökebilir ve susuzlaştırılabilir bir yapı sergilemektedir (Mollah et al., 2001). Elektroliz sırasında üretilen gaz kabarcıkları flotasyonu hızlandırmaktadır. Elektrokoagülasyon uygulamasında en küçük yüklü partiküller bunların hareket etmesine neden olan elektrik alan sayesinde koagüle olma eğilimi gösterdiğinden bu giderim yöntemi kolloidal partiküllerin etkin bir şekilde uzaklaştırılmasını mümkün kılmaktadır (Mollah et al., 2004).

Elektrokoagülasyon ile oluşturulan floklar kimyasal koagülasyonda oluşturulan floklara benzemekle birlikte daha az su ihtiva eden, daha kararlı ve büyük yapıya sahiptir. Bu nedenle arıtılmış sudan filtrasyon ile hızlı bir şekilde ayrılabilir. Ayrıca elektrokoagülasyon metodu ile arıtılan atıksular daha az toplam çözünmüş katı madde içeriğine sahiptir. Eğer suyun yeniden kullanımı söz konusu ise bu düşük toplam çözünmüş katı madde içeriği daha düşük su geri kazanım maliyeti gerektirecektir. Elektrokoagülasyon hücresindeki elektrolitik prosesler elektriksel olarak kontrol edildiğinde daha az bakım gerektirmektedir (Mollah et al., 2001).

3.3. Elektrokoagülasyon Prosesinin Dezavantajları

Elektrokoagülasyon prosesinin avantajlarının yanı sıra bazı dezavantajları da vardır. Elektrotlar oksidasyonun bir sonucu olarak atıksu içerisinde çözünmektedir. Bu yüzden periyodik olarak değiştirilmelidir. Organik bileşik gideriminde atıksuda Cl^- iyonlarının bulunması durumunda bazı toksik klorlu organik bileşikler oluşabilmektedir. Hümik ve fulvik asit içeren atıksularda trihalometan oluşumu gözlenebilmektedir. Atıksularda fenol, algal metabolik ve parçalanma ürünleri olması durumunda ise klor kötü tat ve kokulara sebep olabilmektedir. Katotta elektrokoagülasyon hücresinin performansını olumsuz yönde etkileyecek geçirimsiz bir oksit tabakası oluşabilmektedir. Ayrıca elektrik maliyetinin yüksek olduğu yerlerde elektrokoagülasyon sisteminin işletme maliyeti de yüksek olacaktır (Mollah et al., 2004).

Elektrokoagülasyon, elektroliz yoluyla sulu çözeltilerdeki çeşitli çözünmüş partikülleri ve askıdaki katı maddeleri uzaklaştırmakta, atıksuyun geri kazanımını sağlamak ve atıksu arıtımını %90-99 oranlarına ulaştırmaktadır (Muller, 1992).

4. MATERYAL ve METOD

4.1. Metal Kesme Sıvısı

GYTE Fizikokimya Laboratuvarında bitkisel tabanlı metal kesme sıvısı olarak rafine ayçiçeği-ikili yüzey aktif madde (surfaktant) karışımından bir metal kesme sıvısı hazırlandı (Şık, 2009). Rafine ayçiçeği yağı, metal kesme sıvısında taban yağı olarak kullanılmıştır. Rafine ayçiçeği yağının fiziksel özellikleri Tablo 4.1’de gösterilmiştir.

Tablo 4.1. Rafine ayçiçeği yağının fiziksel özellikleri

Parametre	Değeri
pH	5.85
Yoğunluk (g/cm ³)	0.910
Asit değeri (mgKOH/g)	0.21
Sabunlaşma sayısı (mg/l)	300
Viskozite(cp) (30 °C)	43.2
Parlama noktası (°C)	262

Rafine ayçiçeği yağının pH ölçümleri HANNA HI 221 model pH metre cihazı, yoğunluğu piknometre kullanılarak ölçülmüştür. Viskozite ölçümleri Brookfield

LDV-E Viscometer cihazı ile yapılırken, parlama noktası değeri K16500 Rapid Flash Closed-Cup Tester cihazı ile ölçülmüştür.

Asit sayısı, bir gram kesme sıvısını sabunlaştırmak için gerekli potasyum hidroksidin miligram cinsinden değeridir. Bu parametre, yağlardan sabun elde etmede önemli olup, kesme sıvılarının bozunmaya başladığı anda değişir (Cocks and van Rede, 1966). Emülsiyonda asit değerinin yüksek çıkması halinde, metal yüzeyi daha kolay korozyona uğrayacağından, bu değerın sıfıra yakın olması gerekir. Asit sayısının belirlenmesinde aşağıdaki deneysel yöntem kullanılmıştır:

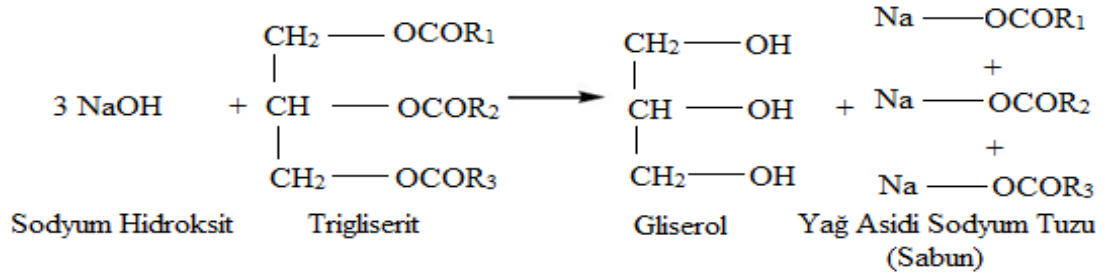
Yağ numunesi 2-propanolde 1:10 oranında çözünür. Karışıma 3-4 damla fenolftalein indikatörü damlatılır. Alkollü potasyum hidroksit çözeltisi (0.1 N) ile karışım titre edilir. Titrasyon esnasında potasyum hidroksit çözeltisi ortamdaki yağ asitleri ile birleşerek sabuna dönüşür. Bu reaksiyon, çözeltinin rengi pembe olana kadar devam eder. Çözeltide meydana gelen pembe rengin 30 saniye boyunca değişmemesi gerekir ve o andaki 0.1 N alkollü potasyum hidroksit çözeltisindeki sarfiyat hacmi okunur. Yağlardaki asit miktarı aşağıdaki formülle hesaplanır:

$$Asit Sayısı = \frac{0.1 \times V_{KOH} \times M_{KOH}}{m_{yağ} \times 1000} \quad (4.1)$$

$m_{yağ}$: gram cinsinden yağ miktarı,

M_{KOH} : 56.11 g/mol

Sabunlaşma değeri bitkisel yağların karakteristik özelliklerini belirlemede kullanılan parametrelerden birisidir. Tanım olarak bir gram yağı sabunlaştırmak için gereken potasyum hidroksidin miligram cinsinden değeridir. Sabunlaşma tepkimelerinden yağ sanayinde sabun üretimi ve ham yağlardaki serbest asitliğin giderilmesinde yararlanılmaktadır (Forma et al., 1979). Yağların sabunlaşma reaksiyonu Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Yağların sabunlaşma reaksiyonu

Sabunlaşma sayısı deneysel yöntemle belirlenir. 2.5 gram yağ numunesi tartılır ve 25 ml 2-propanolde çözünür. Karışım üzerine 0.5 ml bromo fenol blue indikatörü ilave edilir, karışım çalkalanır ve 0.1 N HCl ile çözeltinin rengi sarıya dönünceye kadar işleme devam edilir. Sabunlaşma sayısı aşağıdaki formülle hesaplanır:

$$\text{Sabunlaşma Sayısı} = \frac{0.1 \times V_{\text{HCl}} \times M_{\text{HCl}}}{m_{\text{yağ}}} \quad (4.2)$$

(M_{HCl} : 36.5 g/mol)

Taban yağının su ile iyi bir emülsiyon vermesi için iyonik olmayan 2 tane yüzey aktif madde (Tween 85, Peg 400) bu çalışmada kullanılmıştır (Tablo 4.2 ve 4.3).

Tablo 4.2. Yüzey aktif maddelerin moleküler yapıları

Yüzey Aktif Madde	Moleküler Yapısı
Tween 85 (sorbitan trioleate)	
Peg 400 (Polyethylene Glycol)	

Tablo 4.3. Yüzey aktif maddelerin özellikleri

Yüzey Aktif Madde	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Yoğunluk (g/cm ³)	HLB Değeri	Yüzey Aktif Madde Türü
Tween 85	1312	1.03	11.0	non-iyonik
Peg 400	400	1.13	9.7	non-iyonik

Tablo 4.4. Rafine ayçiçeği yağı-Tween 85 karışımına farklı miktarlarda Peg 400 ilavesiyle elde edilen metal kesme sıvılarının fiziksel parametreleri

Peg 400	2%	3%	4%	9%	12%	15%	20%
pH	6.30	6.40	6.50	6.70	6.70	6.80	6.80
Yoğunluk (g/cm ³)	0.989	0.990	0.991	0.992	0.992	0.993	0.993
Viskozite (cSt)							
30°C	1.2	1.2	1.2	1.3	1.3	1.3	1.4
40°C	1.0	1.0	1.1	1.1	1.1	1.2	1.3
50°C	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1
Yüzey gerilimi (dyn/cm)	24.17	24.07	23.89	23.21	23.15	22.98	22.61

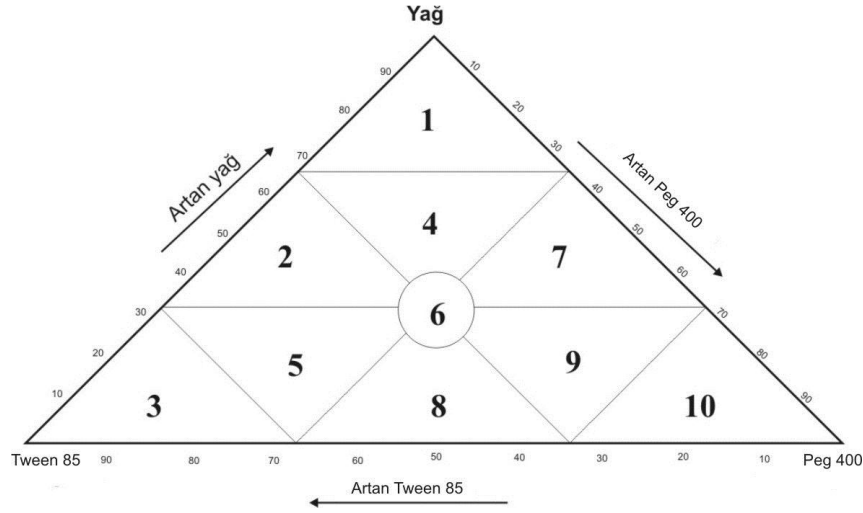
4.1.1. Emülsiyonların Hazırlanması

Emülsiyonlar su-yağ ve yağ-su tipi olmak üzere ikiye ayrılırlar. Metal kesme sıvıları birer yağ-su emülsiyon türüdür. Burada sürekli faz su, dahili faz ise yağdır. Emülsiyonlar, IKA Ultra-Turrax T-25 Dijital homojenizer kullanılarak 20 dakika 15.000 rpm de karıştırılarak hazırlandı. Emülsiyonlar oda sıcaklığında bir saat bekletildikten sonra emülsiyonların kararlılığı görünüş ve faz ayırımına bakılarak değerlendirilmiştir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Rafine ayçiçeği yağı ve Tween 85 karışımına farklı içerik yüzdesine sahip Peg 400'ün eklenmesiyle elde edilen metal kesme sıvıları

Bu karışımların hazırlanmasında Şekil 4.3'de gösterilen üçlü faz diyagramı baz alınmıştır. Faz diyagramı üçgeninde uçlardaki her bir nokta o bileşenin yüzde yüz olduğu noktayı gösterir. Faz diyagram üçgeninde metal kesme sıvısının en iyi karışım verdiği yüzde oranlarını (yağ, surfaktant ve ko-surfaktant) bulmak için faz bölgesi 10 eşit parçaya ayrıldı ve her bir bölge için denemeler ayrı ayrı yapıldı. Şekil 4.1'den görüleceği üzere en iyi karışım oranı rafine ayçiçeği yağı (%57.2), Tween 85 (%30.9), Peg 400 (%6.3) ve %5.6 diğer katkı maddelerinin (korozyon önleyici, köpük önleyici, bakteri önleyici, pH düzenleyici) yüzdelерinin bulunduğu 2 no'lu bölge olarak bulunmuştur.



Şekil 4.3. Metal kesme sıvısı formülasyonunda karışım oranının belirlenmesinde kullanılan üçlü faz diyagramı

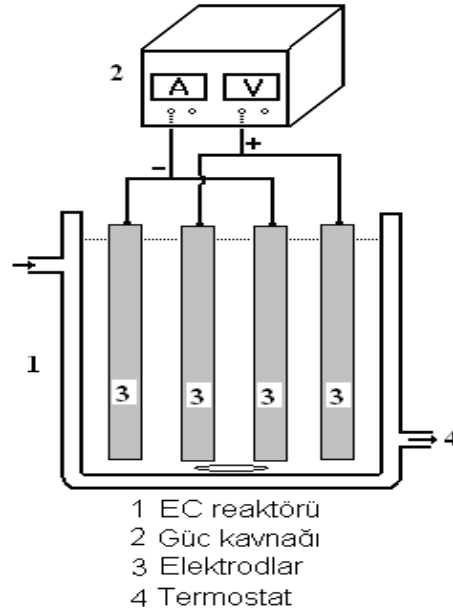
Metal kesme sıvısı GYTE Makine Mühendisliği İmalat ve Tasarım Bölümündeki CNC tezgahında belirli bir süre kullanıldıktan sonra kesme sıvısı özelliğini yitirmiştir. Buradan alınan %1’lik emülsiyonun özellikleri Tablo 4.5’de verilmiştir.

Tablo 4.5. Kullanılan metal kesme sıvısının (%1’lik emülsiyon) özellikleri

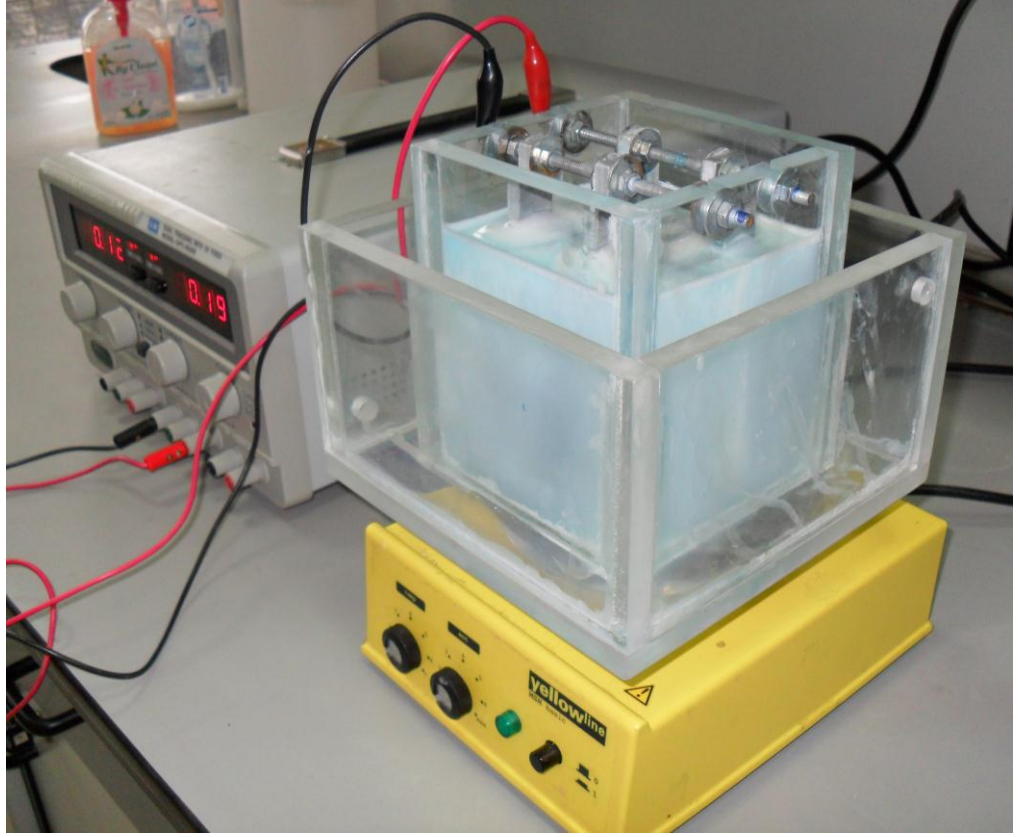
Emülsiyonun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	Değeri
Görünüm	Beyaz
pH	8.94
İletkenlik (mS/cm)	1.26
Yoğunluk (g/m ³)	0.9897
KOI(mg/L)	21667
TOK (mg/L)	3900
Bulanıklık (NTU)	910

4.1.2. Elektrokoagülasyon Metodu ile Giderim Deneyleri

EC deneyleri Şekil 4.4’de gösterilen deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. plexiglassdan yapılan elektroliz hücresinin boyutları 120 mm x 110 mm x 110 mm dir. Bu reaktör hücresi Yellowline MSC Basic C model manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilerek karıştırma hızı tüm deneylerde 360 rpm olarak kullanılmıştır. Elektroliz hücre içersine 1.3 cm elektrotlar arası mesafesi bırakılarak 45 mm x 53 mm x 3 mm ebatlarında dört adet %99.5 saflıkta alüminyum elektrot yerleştirilmiş ve monopolar paralel bağlantı türünde güç kaynağına (Agilent 6675A model; 120 V, 18 A) bağlanarak galvanostatik modda deneyler yapılmıştır. Reaktör içersine 720 mL metal kesme atık sıvısı konulduktan sonra deneylere başlanmıştır.



Şekil 4.4. EC’de kullanılan deney düzeneğinin şematik görünüşü



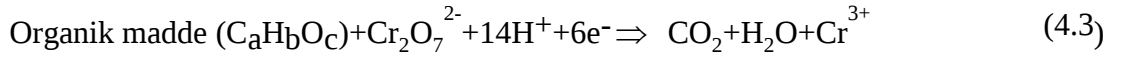
Şekil 4.5. EC deney düzeneği

Elektroliz deneylerinde çalışılırken belirli zaman aralıklarında cam pipet ile numuneler alınıp süzgeç kağıdı ile süzülerek tüplere alınmıştır. İşlem sonrası alınan bu numuneler 1 saat bekletildikten sonra KOİ analizleri yapılmış, çıkış bulanıklık, pH ve iletkenlik değerleri ölçülmüştür. Her deney öncesi elektrotların yüzeyinde birikebilecek olan kalıntıların temizlenmesi için elektrotlar önce deterjanla yıkanıp ardından 100 mL HCl çözeltisi (35%) ve 200 mL hekzametilentetramin (Merck) sulu çözeltisinin (2.80%) karıştırılmasıyla elde edilen elektrot yıkama çözeltisi içerisinde bir dakika bekletildikten sonra saf suyla yıkanıp kurutulmuş ve soğuduktan sonra tartılmıştır. Tartım işlemleri için Sartorius model terazi kullanılmıştır.

Metal kesme sıvısının pH'sı 0.1 N H₂SO₄ ve 0.1 M NaOH (Sigma-Aldrich), iletkenliği Na₂SO₄ (Carlo Erba) kullanılarak ayarlanmıştır.

Kuvvetli kimyasal bir oksitleyici tarafından oksidasyona tabi tutulan bir numunenin, organik madde içeriğinin oksijen kararlılığının ölçülmesi olarak

tanımlanan kimyasal oksijen ihtiyacı için analizler APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater'da belirtilen prosedüre göre kapalı reflaks titrimetrik metoda göre yapıldı. Bu metoda göre hazırlanan 1.5 mL standart potasyum dikromat çözeltisi ve gümüş sülfat içeren 3.5 mL sülfürik asit çözeltisinden 4 tüpe alındı. Tüplerden ikisinin üzerine 2.5 mL saf su ilave edilerek şahit olarak hazırlandı, diğer ikisine 2.5 mL numuneden ilave edildi ve 150 °C'de 2 saat süreyle WTW marka CR3000 model termoreaktör içerisinde bekletildi. Soğutulduktan sonra standart Titrex 2000 model otomatik büret kullanılarak demir amonyum sulfat (FAS) titrantıyla (ferroin indikatörü kullanılmıştır) titrasyon işlemi gerçekleştirildi. Metod bir kaç istisna dışında tüm organik maddelerin, kuvvetli oksitleyicilerle, asidik ortamlarda oksitlenmesi esasına dayanır. Oksidasyon ortamında karbonlu maddeler CO₂ ve H₂O'ya, azotlu maddeler ise NH₃'e dönüşürler. Ölçüm yöntemi bir redoks reaksiyonuna bağlı olduğu için, elektron transferinin olmadığı reaksiyonlara giren maddelerin KOİ'sinden söz etmek olanaksızdır. KOİ deneyinde biyolojik olarak ayrışabilen ve ayrışamayan maddelerin ayırt edilmesinin olanaksızlığı bu parametre için büyük sakıncadır. Organik madde aşağıdaki reaksiyona göre parçalanır.



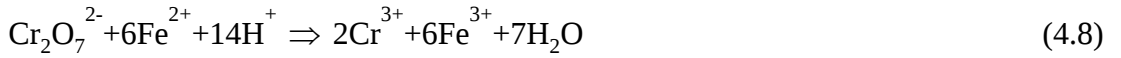
Ortamda Cl⁻ iyonlarının bulunması halinde gümüş çöker. Ayrıca K₂Cr₂O₇ ile redoks reaksiyonunda girişime neden olur.



Ortama fazla gümüş ilave edilirse AgCl çöktürülerek bu girişim önlenmek istense de, dikromat AgCl'ü oksitleyeceği için bu yönden girişimi engelleyememektedir. Ortamda klor iyonunun yanısıra NH₃ olması durumunda girişimin etkisi bir kapalı devreye dönüşmektedir. Cl⁻ iyonunun girişimi, klor iyonu ile kuvvetli bir kompleks oluşturan HgSO₄ tuzu ile giderilir.



Klor iyonları gümüş sülfat katalizörünün görevini engellediği gibi gümüş iyonlarının çökmesine de yol açar ve KOİ ölçümünü imkansız kılar. Kaynama-geri yıkama işleminde harcanan dikromat miktarı $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ titrasyonu ile belirlenir.



Çözelti dönüm noktasında Fe^{2+} iyonlarının fazlası dikromat iyonları kalmadığı için, ferroin indikatörü ile aşağıdaki denkleme göre kompleks oluşturarak çözeltinin rengi açık mavi-yeşilden kahverengi-kırmızıya dönüşür.



KOİ tayini için alınan örnekler cam şişeler içerisinde saklanmalıdır. Bu örnekler gecikmeden analize tabi tutulmalıdır. Eğer analiz öncesi bir gecikme kaçınılmaz ise, derişik H_2SO_4 ilavesi ile $\text{pH} < 2$ yapmak suretiyle örnekler korunmalıdır. Yüksek miktarlarda KOİ içeriğine sahip olan örnekler için seyreltme işlemi yapılmalıdır.

Birçok organik bileşik, sülfürik asit ve dikromat çözeltisinin kaynayan bir karışımı içerisinde oksidasyona maruz kalırlar. KOİ değeri bilinmek istenen bir örnek miktarı bilinen aşırı potasyum dikromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) ile kuvvetli bir asit çözeltisi içerisinde kaynatılır, buharlaştırılır ve tekrar soğutma suyu yardımıyla yoğunlaştırılır. Bu esnada örnek içerisinde bulunan bileşikler parçalanırlar. Bu parçalanma sonunda indirgenmeden arta kalan $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, tüketilen dikromat miktarını hesaplanmak için demir amonyum sülfat ile titre edilir ve oksitlenebilir organik madde oksijen eşdeğeri olarak hesaplanır. İndikatör olarak kullanılan 1,10-phenantroline (ferroin) Fe^{2+} ile güçlü bir renk oluşturur fakat Fe^{3+} ile renk vermez. Cr^{6+} nın Cr^{3+} e indirgenmesi tamamlandığında, Fe^{2+} ferroinle kompleks oluşturmak üzere reaksiyona girer ve

çözeltilinin rengi yeşilimsi maviden, turuncu-kahverengiye aniden döner ve dönüm noktasını gösterir.

KOI miktarları aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır:

$$KOI(mg O_2 / L) = \frac{(A - B) \times M \times 8000}{mL \text{ numune}} \quad (4.10)$$

A: Şahit için kullanılan FAS hacmi, mL

B: Numune için kullanılan FAS hacmi, mL

M: FAS molaritesi

8000: Oksijenin milieşdeğer ağırlığı x 1000 mL/L

KOI konsantrasyonunun çok yüksek olduğu durumlarda titrasyon işlemi gerçekleştirilemediğinden dolayı belli oranlarda seyreltme yapılarak yukarıdaki formülle elde edilen değer seyreltme faktörüyle çarpılarak değerler hesaplanmıştır. Bu ve bunun dışındaki titrasyon işleminden kaynaklanan hataları en aza indirmek için ölçümler 3-4 kez tekrarlanarak ortalama değerleri alınmıştır.

Başlangıç ve deney sonrasında ölçülen KOI konsantrasyonundan KOI giderim verimi R_{KOI} , denklem 4.11 ile hesaplanmıştır.

$$R_{KOI} = \frac{C_{0_{KOI}} - C_{t_{KOI}}}{C_{0_{KOI}}} \quad (4.11)$$

Bu eşitlikte $C_{0_{KOI}}$ ve $C_{t_{KOI}}$ sırasıyla başlangıç ve herhangi bir t anındaki KOI konsantrasyonunu ifade etmektedir.

Deney öncesinde metal kesme sıvısının TOK ölçümleri 680 °C'da non-dispersif IR kaynağı (Tekmar Dohrmann Apollo 9000) ile, deney sonrasında bulanıklık analizleri Hanna LP-2000 model turbidimetre ve iletkenlik ölçümleri DDS-307A model konduktivimetre ile gerçekleştirilmiştir.

4.1.3. Anot Çamuru Analizleri

Elektroliz sonrasında reaktörde biriken floklar Whatman 41 numaralı süzgeç kağıdı ile süzildükten sonra, 24 saat süreyle 105 °C’de etüv içerisinde (Memmert) kurutulmuş ve anot çamuru karakterizasyonu için, tane boyutu dağılımı, taramalı elektron mikroskobu (SEM, Philips XL30 SFEG) görüntüsü ve zeta potansiyelleri ölçülmüştür. Anot çamur numunesinin yüzeyi altınla kaplandıktan sonra yüzey görüntüsü SEM kullanılarak yapılmıştır. Anot çamurunun yüzey yükü zeta potansiyelle (Malvern) ve tane boyutu Lazer ışık dağılması metoduyla ölçülmüştür.

4.1.4. Deney Sonuçlarının Hesaplanmasında Kullanılan Eşitlikler

Akım Yoğunluğu: Akım yoğunluğu aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır.

$$J = \frac{I}{A} \quad (4.12)$$

Burada; J : Akım yoğunluğu, mA/cm², I : Akım şiddeti, mAmper, A : Aktif anot yüzey alanı, cm², dir.

Akım Verimi: Anotta çökecek maddenin mol miktarı elektrolizin Faraday kanunuyla hesaplanır ve m ile gösterilir.

$$m = \frac{I \times t}{n \times F} \quad (4.13)$$

Burada; I : Akım şiddeti, Amper, t : Zaman, sn. n : İyon yükü (alüminyum için 3⁺), F : Faraday sabiti (96485 C/mol⁻¹) olarak tanımlanır.

Buradan anot elektrottaki teorik çözünme miktarı, M_{ATE} (g) hesaplanır

$$M_{ATE} = m \times (M_A) \quad (4.14)$$

M_A : Molekül ağırlığı alüminyum için 26.982 g/mol’dur.

$$E_e = MA/M_{ATE} \quad (4.15)$$

Bu eşitlikte; E_e : Akım verimi, MA : Pratikte anot elektrottaki çözünme miktarı (g)'dir.

Toplam Çözünen Alüminyum Miktarı (M_T) : Toplam çözünen Al miktarı aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$M_T = M_A + M_K \quad (4.16)$$

Bu eşitlikte; M_K : pratikte katot elektrottaki çözünme miktarı (g)'dir.

Enerji Tüketimi: Harcanan elektrik enerjisini Watt saat (Wh) cinsinden hesaplanır.

$$E = V \times I \times t \quad (4.17)$$

Burada; E : Elektrik enerjisi (Wh), V : volt, I : akım şiddeti (A), t : zaman (saat)'dir.

Faraday/ m^3 : Faraday aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır.

$$Faraday / m^3 = \frac{I \times t}{F \times v} \quad (4.18)$$

Burada; I : Akım şiddeti, Amper, t : Zaman, sn., v : Elektrolit hacmi (m^3)'ni ifade etmektedir.

Bu çalışmada grafiklerin çizilmesinde ve verilerin korelasyonunda Origin 6.0 ve Microsoft Office Excel programları kullanılmıştır.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada metal işleme sanayinde soğutma ve yağlama amaçlı kullanılan bitkisel tabanlı metal kesme sıvısı GYTE Kimya Bölümü Fizikokimya Laboratuvarında geliştirilmiştir. GYTE Makine Mühendisliği İmalat ve Tasarım Bölümünde CNC tezgâhında metal işlemede kullanılan bitkisel kesme sıvısı belli bir süre sonra kullanıldıktan sonra ömrünü doldurarak atık kesme sıvısı haline gelmiştir. Bu atık kesme sıvısından %1’lik çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti ileri oksidasyon yöntemlerden biri olan elektrokoagülasyon metodu ile giderim işlemine tabi tutulmuştur.

Optimum giderim şartlarının belirlenebilmesi için elektrokoagülasyon yöntemi ile giderimi yapılan bitkisel tabanlı metal kesme sıvısında KOİ ve bulanıklık giderim verimi üzerine pH (4-9), akım yoğunluğu (20-80 A/m²), iletkenlik (1-4 mS/cm) ve elektroliz süresi (5-30 dk) parametreleri incelenmiş ve bu parametrelerin etkileri ilgili alt başlıklarda tartışılmıştır.

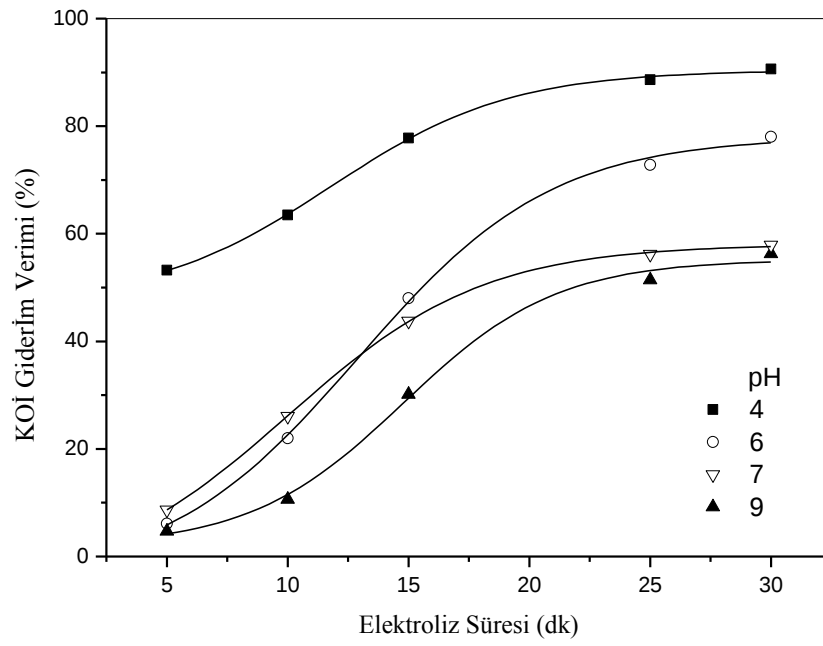
5.1. Bitkisel Tabanlı Metal Kesme Sıvısında EC Üzerine pH Etkisi

EC’de en önemli parametrelerden biri başlangıç pH’sı olup, anot ve katot reaksiyonları ile EC üzerine oldukça fazla etki etmekte ve reaksiyonlar üzerine olan bu etki sonucunda çözeltinin son pH değerlerinde değişimler meydana gelmektedir (Adhoum and Monser, 2004; Chen et al., 2004; Mollah et al., 2001). EC üzerine pH’nın etkisi pH 4-9 aralığında çalışılmıştır. Bu deneylerde akım yoğunluğu 80 A/m² ve iletkenlik 1 mS/cm’ye ayarlandıktan sonra deneyler 30 dakika elektroliz süresi boyunca ve 360 rpm sabit karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bu koşullarda gerçekleştirilen deneyler sonucunda elektrot ve enerji tüketimi gibi parametreler hesaplanmıştır. Metal kesme sıvılarının EC üzerine başlangıç pH etkisi için elde edilen sonuçlar Şekil 5.1-5.2 ve Tablo 5.1’de gösterilmiştir.

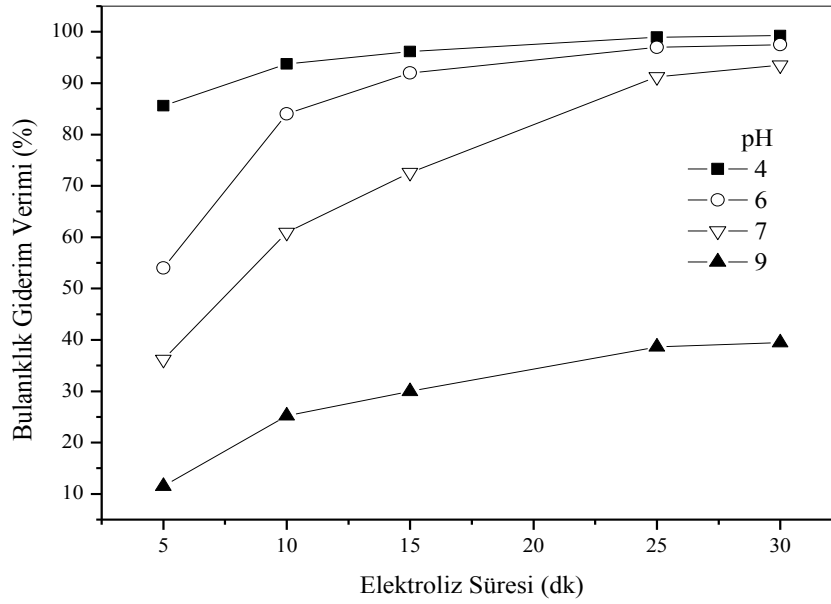
Tablo 5.1. Metal kesme sıvılarının gideriminde EC üzerine başlangıç pH Etkisi

Parametre	Başlangıç pH değeri			
	4	6	7	9
Zaman (dk)	30	30	30	30
Akım Yoğunluğu (A/m ²)	80	80	80	80
Akım (A)	1.75	1.75	1.75	1.75
Başlangıç KOİ (mg/L)	21667	21667	21667	21667
Çıkış KOİ (mg/L)	2037	4572	9122	9475
Başlangıç Türbidite (NTU)	2012	3570	2320	224
Çıkış Türbidite (NTU)	59.7	88.6	151.0	221.0
Başlangıç İletkenlik (mS/cm)	1.00	1.00	1.00	1.00
Çıkış İletkenlik (mS/cm)	1.42	1.06	1.08	1.18
Voltaj (V)	15.6	15.4	15.5	15.4
Son pH	4.30	6.35	9.89	8.43
Karıştırma Hızı (rpm)	360	360	360	360
Akım Verimliliği (%)	298	259	147	79
Anodik Çözünme (g)	0.8763	0.7598	0.4328	0.2317
Katodik Çözünme (g)	0.0634	0.0478	0.0551	0.0700
Toplam Çözünme (g)	0.9397	0.8076	0.4879	0.3017
Enerji Tüketimi (kWh/m ³)	18.98	18.72	18.84	18.72

Faraday (F/m^3)	0.045	0.045	0.045	0.045
KOİ giderme verimi (%)	90.6	78.00	57.9	56.27
Türbidite Giderme Verimi (%)	99.25	97.52	93.49	39.45
Elektrot maliyeti ($€/m^3$)	2.153	1.851	1.118	0.691
Enerji Maliyeti ($€/m^3$)	1.367	1.348	1.356	1.348
Toplam Maliyet ($€/m^3$)	3.520	3.199	2.474	2.039



Şekil 5.1. KOİ giderim verimi üzerine pH etkisi



Şekil 5.2. Bulanıklık giderim verimi üzerine pH Etkisi

Şekil 5.1’deki verilere bakıldığında, KOİ giderim verimleri pH 4-9 aralığında %90.60-%57.90 oranında değişmiştir. Bulanıklık giderim verimi ise aynı pH aralığında %99.25-39.45 arasında değişmektedir. Kesme sıvısında KOİ ve bulanıklık gideriminde en uygun pH değerinin 4 ve en iyi giderme süresinin 30 dakika olduğu deneylerde gözlenmiştir. Elektrotlardaki toplam çözünme artan pH değerleriyle azalmıştır. pH 4-9 arasında toplam çözünme miktarı 1.51-0.93 gr arasında değişmiştir (Tablo 5.1). Bu durum elektrodun pH 4’de daha fazla çözünmesinden dolayı işletim maliyetini arttırmıştır. Elektrot, enerji ve işletim maliyetleri artan pH değerlerinde 2.153-0.691 €/m³, 1.367-1.348 €/m³ ve 3.520-2.039 €/m³ sırasında azalma yönünde eğilimler göstermiştir. Bu çalışmada başlangıç pH 4, 6, 7 ve 9 değerleri olduğunda son pH değerleri 4.30, 6.35, 9.89 ve 8.43 olarak değişmiştir. Başlangıç pH değerleri 8’den küçük olduğunda ise son pH’lar, başlangıç pH değerlerinden daha yüksektir ve başlangıç pH’sı 8’den büyük olduğunda ise son pH, başlangıç pH’sından daha küçük değerlere ulaşır. (Koby et al., 2003). Bu sonuç, özellikle bazik ortamda EC’nin pH tamponlama kapasitesi olduğunu göstermektedir (Chen et al., 2000; Barrerra-Diaz et al., 2006).

Diğer araştırmacıların da gözlemlediği gibi, ortam pH'sı proses boyunca değişmektedir (Lin and Chen, 1997; Chen et al., 2000; Do and Chen, 1994). Bu değişim başlangıç pH değerine bağlı olarak gerçekleşir. Her bir bileşiğin atıksu KOİ değerine katkısı elektrot cinsine göre farklılıklar göstermektedir. Bileşiklerin Al^{3+} ile çözünebilir ürünler verdiği ve çözeltide kaldığı durumlarda KOİ değerinde artış gözlenmektedir. Bu durum çözelti pH'sının artışıyla sonuçlanır ve KOİ giderim verimi ise son pH değerine bağlıdır. Yapılan bazı çalışmalarda, EC süresince atıksu çıkış pH değerindeki değişimlerin pH 3.0-8.0 arasında katottaki hidrojen gaz çıkışı miktarındaki artıştan kaynaklandığını göstermektedir (Chen 2004; Mollah et al., 2001; Holt et al., 2005; Kobya et al., 2003; Dominguez et al., 2005; Kobya et al., 2007; Kobya et al., 2008; Cocke et al., 2007).

Bitkisel kesme sıvısının EC prosesiyle giderimi, anot ve katotta meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları neticesinde meydana gelmektedir. Anotta, alüminyum yükseltgenirken katotta ise su indirgenmektedir (Chen, 2004; Ulu, 2010):

Anot Reaksiyonları:



Katotta suyun indirgenmesi sonrası hidrojen gazının oluşumu ve hidroksit iyonlarının birikmesi sonucu pH artmaktadır. $Al(OH)_3$ çok yüksek pH'larda amfoterik metal hidroksit özelliğinden dolayı mevcut OH^{-} iyonlarıyla reaksiyona girerek ortamın pH'sını düşürmektedir.



Katot Reaksiyonları:

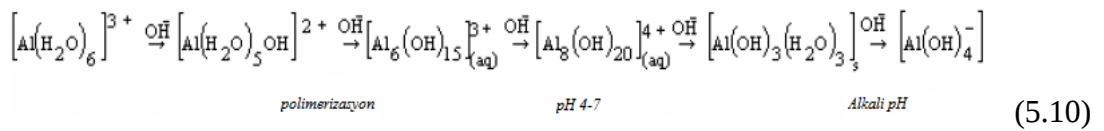
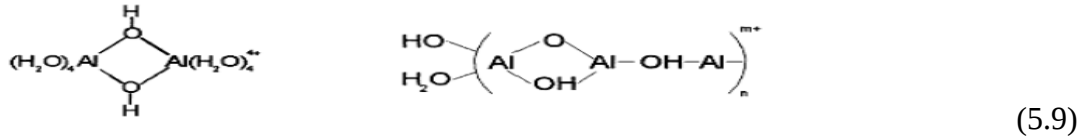




Alüminyum elektrotların anot elektrottaki elektrokimyasal çözünmenin dışında, suyun indirgenmesi sırasında (reaksiyon 5.6) OH^- iyonlarının oluşumuyla katotlara yapılan ataklara bağlı olarak katotta da çözünme gerçekleşmektedir. (Picard et al, 2000). Katottaki çözünme aşağıdaki reaksiyonda gösterilmiştir:



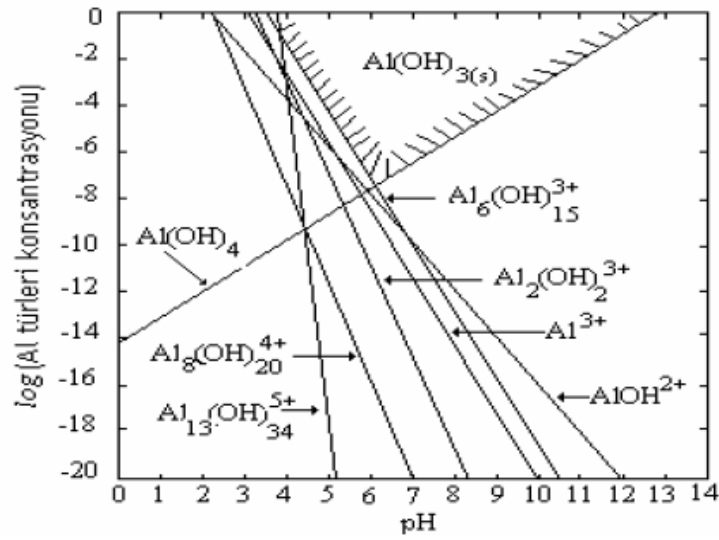
Elektrolizle alüminyum elektrotlardan çözülerek çözelti ortamına geçen alüminyum iyonları, pH'ya bağlı olarak monomerik ve polimerik alüminyum hidroksit kompleks türlerini de oluşturmaktadır (Johnson et. all, 1983). Bu kompleksler pH 4-7 aralığında polimerize olma eğilimindedirler. En çok bilinen monomerik türler; $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{Al}_2(\text{OH})_6^{4+}$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ve polimerik türler; $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$ 'dır (Rebhun et al., 1993; Mouedhen et al., 2008; Can ve ark., 2005). Eşitlik 5.13 ve 5.14 polimerik reaksiyonlara örnek olarak gösterilmiştir.



Sulu ortamda pH'ya bağlı olarak oluşan alüminyum hidroksil kompleksleri Tablo 5.2 ve Şekil 5.3.'de verilmiştir. Daha önce ifade edildiği gibi sudaki hidroksil iyonları elektrotlardan çözünmüş olan Al^{3+} iyonları ile birleşerek ortamın pH değerine göre farklı komplekslerin oluşumuna yol açmaktadır (Benefield et al., 1982; Holt et al., 2002).

Tablo 5.2. Al^{3+} sulu ortamda oluşan hidroksi kompleks türleri (I:0, 25 °C)

Reaksiyon	logK
1. $\text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	-5.02
2. $2\text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$	-6.27
3. $6\text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+} + 15\text{H}^+$	-47.00
4. $8\text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+} + 20\text{H}^+$	-68.70
5. $13\text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+} + 34\text{H}^+$	-97.39
6. $\text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$	-23.57
7. $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)} \leftrightarrow \text{Al}^{3+}_{(aq)} + 3\text{OH}^-_{(aq)}$	-32.34

**Şekil 5.3.** Sulu ortamda oluşan alüminyum kompleksleri ve pH ilişkisi

Organik moleküllerle hidroliz ürünleri arasında ortamın pH'sına ve mevcut iyonların türlerine bağlı olan birkaç etkileşim mekanizması vardır. Bunlar çökme (monomerik ve polimerik alüminyum türler için pH 4.0-5.0 ve 5.0-6.0) ve

adsorpsiyondur. pH 9.0'un üzerindeki değerlerde, sistemde Al(OH)_4^- mevcuttur. Reaksiyon sonunda oluşan amorf Al(OH)_3 geniş yüzey alanına sahip olduğundan çözünen organik bileşiklerin adsorpsiyonunu ve kolloidal parçacıkların hızlı tutulmasını sağlamaktadır. Bu floklar $\text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$ olarak polimerize olur ve sulu ortamdan sedimentasyon ve hidrojen gazı flotasyonu ile kolayca uzaklaştırılırlar (Koby et al., 2008).

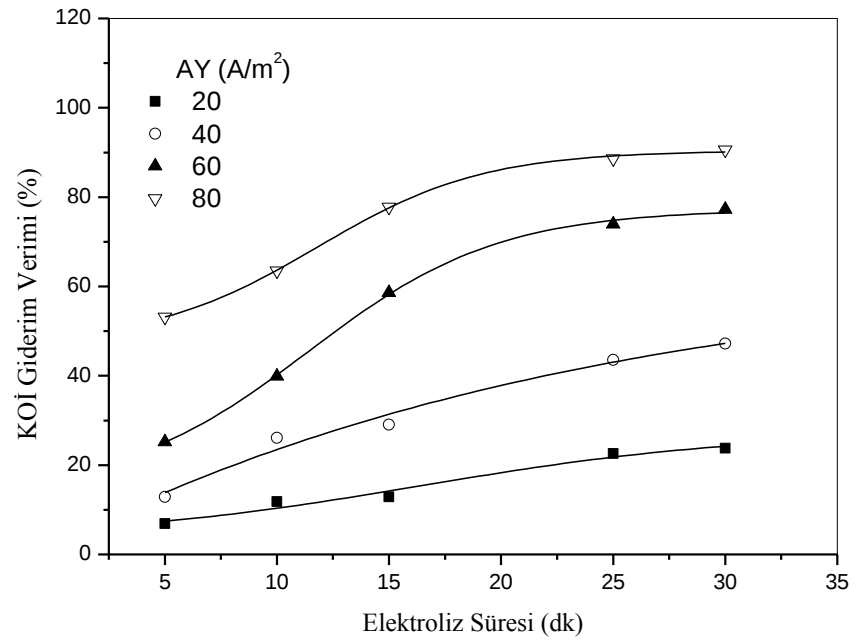
Asidik ortam koşullarında katot çevresinde çözelti biraz bazik özellik göstermektedir (eşitlik 5.6). Bu durumda katot reaksiyonu sonucu oluşan hidroksil iyonları ile anotta çözünen Al^{3+} iyonları polimerleşmeye başlar. Belirli bir işletme süresi sonucunda ortamdaki hidroksil iyonları artmaya başlamakta ve bu hidroksil iyonları ile kompleks oluşturacak yeterli miktarda Al^{3+} iyonları ortamda olmadığından dolayı reaktördeki çözeltinin pH değeri de artmaya başlamaktadır. EC işleminin başlangıcında çözünen Al^{3+} iyonları biraz asidik özellik göstereceğinden kısa süreli de olsa pH, ayarlanan değerin biraz altına düşmektedir. Daha sonra pH değeri başlangıç değerindeki pH'dan daha yüksek olacak şekilde artmaya başlamaktadır. Bundan dolayıdır ki EC proses çıkış değerleri genellikle pH = 8.5-9.5 değerlerine çıkmaktadır (Ulu, 2010).

Aynı zamanda Chen ve arkadaşları (2000) elektroliz sırasında katotta hidrojen gazı oluşumuyla pH artışına farklı bir açıdan yaklaşmışlardır. Katottaki pH değişiminin ortamda meydana gelen CO_2 gazı transferinden kaynaklandığını belirtmişlerdir. Atık suda asidik ortamda CO_2 gazının aşırı doyurulmasından ve ortamda H_2 gazı kabarcıklarının sebep olduğu düzensizlikten dolayı pH artışı olmakta ve atık sudan CO_2 gazı açığa çıkmaktadır. Buna ilave olarak, Cl^- , HCO_3^- , NO_3^- ve SO_4^{2-} gibi atık suda mevcut bazı anyonlar Al(OH)_3 deki OH^- iyonlarının kısmi yer değiştirmesinden dolayı serbest OH^- iyonları açığa çıkmakta ve bu da pH artışına neden olduğu ileri sürülmektedir.

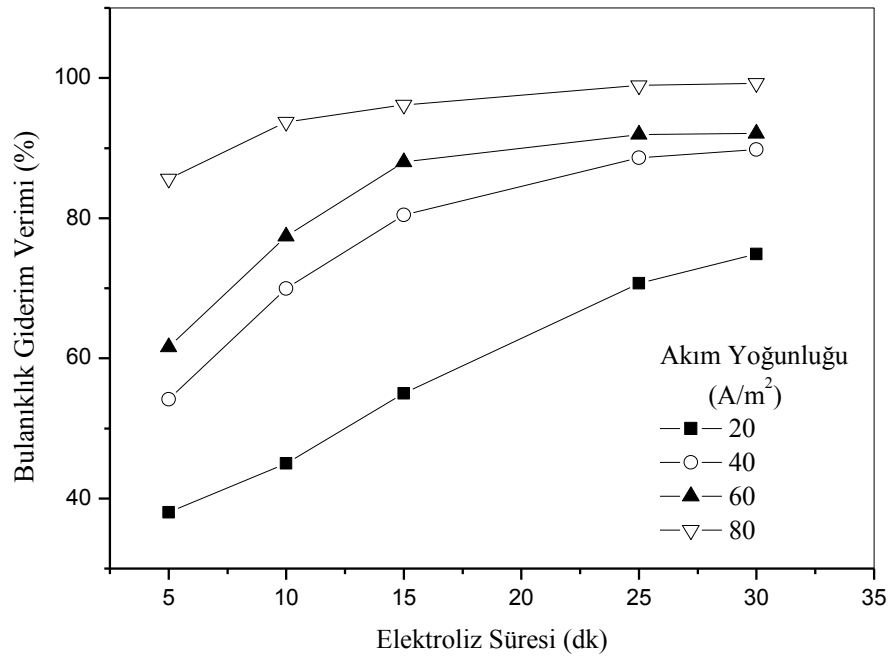
5.2. Bitkisel Tabanlı Metal Kesme Sıvısında EC Üzerine Akım Yoğunluğunun Etkisi

EC prosesinde sisteme uygulanacak akım ve aktif elektrot yüzey alanı arasındaki ilişki akım yoğunluğu olarak tanımlanır. Akım yoğunluğu koagülant dozajı ve kabarcık meydana gelme hızlarının yanı sıra elektrotlarda çözelti karışımı ve kütle transferinin gerçekleşmesinde de etkili rol oynamaktadır. (Holt et al., 2005; Kobya et al., 2008; Mollah, 2004; Adhoum and Monser, 2004).

Akım yoğunluğunun artması gaz kabarcıklarının yoğunluğunu arttırarak kabarcık boyutunun azalmasına sebep olmaktadır. Bu durum yukarı doğru daha büyük akış ve kirleticilerin daha hızlı giderimini sağlar ve çamur flotasyonu gözlenir (Khosla, 1991). Akım yoğunluğunun etkisini incelemek amacıyla EC’de KOİ ve bulanıklık giderme verimi üzerine akım yoğunlukları 20-80 A/m², pH 4, iletkenlik 1 mS/cm, 360 rpm karıştırma hızında, 30 dakika deney süresi boyunca deneyler gerçekleştirilmiştir. Metal kesme sıvılarında EC üzerine akım yoğunluğunun etkisi için elde edilen sonuçlar Şekil 5.4-5.5 ve Tablo 5.3’de gösterilmiştir.



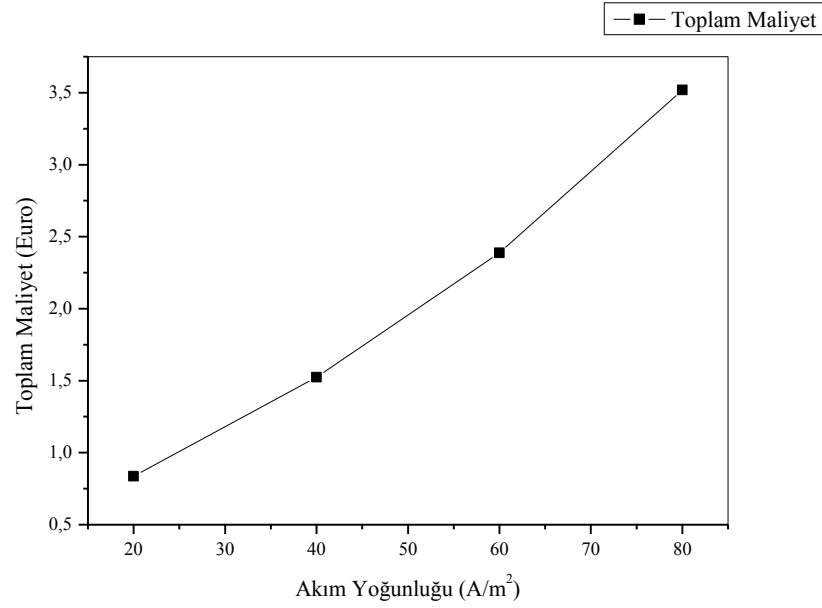
Şekil 5.4. KOİ giderim verimi üzerine akım yoğunluğu etkisi



Şekil 5.5. Bulanıklık giderim verimi üzerine akım yoğunluğu etkisi

Tablo 5.3. Metal kesme sıvılarının gideriminde EC üzerine akım yoğunluğu etkisi

Parametre	Akım Yoğunluğu (A/m ²)			
	20	40	60	80
Zaman (dk)	30	30	30	30
Akım (A)	0.44	0.88	1.31	1.75
Başlangıç COD (mg/L)	21667	21667	21667	21667
Çıkış COD (mg/L)	16510	11440	4940	2037
Başlangıç Türbidite (NTU)	5990	2590	1273	910
Çıkış Türbidite (NTU)	254	205	320	35
Başlangıç İletkenlik (mS/cm)	1.00	1.00	1.00	1.00
Çıkış İletkenlik (mS/cm)	1.27	1.31	1.08	1.42
Voltaj (V)	9.30	11.10	14.60	15.60
Başlangıç pH	4.00	4.00	4.00	4.00
Son pH	4.41	4.64	4.57	4.30
Akım Verimliliği (%)	239	293	267	298
Anodik Çözünme (g)	0.1763	0.4329	0.5866	0.8763
Katodik Çözünme (g)	0.0994	0.0191	0.0338	0.0633
Toplam Çözünme (g)	0.2757	0.4520	0.6246	0.9396
Enerji Tüketimi (kWh/m ³)	2.842	6.783	13.282	18.960
Faraday (F/m ³)	0.011	0.023	0.034	0.045
KOİ Giderim verimi (%)	23.80	47.20	77.20	90.60
Türbidite Giderim Verimi (%)	74.86	89.80	92.08	99.25
Elektrot maliyeti (€/m ³)	0.632	1.036	1.431	2.153
Enerji Maliyeti (€/m ³)	0.205	0.488	0.956	1.365
Toplam Maliyet (€/m ³)	0.837	1.524	2.387	3.518



Şekil 5.6. Toplam maliyet üzerine akım yoğunluğu etkisi

20-80 A/m² akım yoğunlukları arasında %23.8-90.6 KOİ giderim verimleri ve %74.86-99.25 aralığında bulanıklık giderim verimleri elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre en yüksek giderim veriminin 80 A/m² akım yoğunluğu ve 30 dakika elektroliz süresinde elde edilmiştir. Faraday kanununa göre akım yoğunluğu arttığında, anotta elektrodun çözünme miktarı ve buna bağlı olarak oluşan alüminyum hidroksit türlerin miktarı paralel biçimde artmaktadır (Koby et al., 2008). Akım yoğunluğundaki artış, alüminyum elektrodun etrafında ve yığın çözelti fazında yeterince amorf alüminyum hidroksit türlerinin daha kolay oluşması anodik oksidasyonundan kaynaklanır (Koby et al., 2010). Bu nedenle, çözeltideki flok oluşumunda bir artış meydana gelir ve bundan dolayı KOİ ve bulanıklık giderim verimleri artar. Aynı zamanda ısı oluşumu gibi ters etkilere sebep olabilecek aşırı oksijen ve diğer gazların oluşumunun engellenmesi için akım yoğunluğu daha yüksek değerlerde çalışılmamıştır (Mollah et al., 2010, Koby et al., 2008; Bensadok et al., 2008).

Ayrıca, EC prosesinde anottaki elektrokimyasal çözünmenin (Faraday yasası) yanı sıra reaktördeki proses kimyasına bağlı olarak katodik çözünme de gözlenebilir.

Bunun meydana gelmesinde en önemli kanıt; akım verimliliği değerlerinden belirlenir. Faraday yasasına göre akım yoğunluğu ile ilişkili olarak yalnızca anot çözünmesi gerekirken anot veriminin %100'ün üzerinde bir değerde çıkması katotta da çözünme olduğu anlamına gelmektedir. Normal koşullarda yukarıda açıklandığı gibi anot elektrotlarda metal çözünme ve katot elektrotlarda ise H_2 gaz çıkışı gözlenecektir. Alüminyum elektrotlarla çalışan tüm araştırmacılar alüminyum katotlarda çözünme olduğunu gözlemlemiş olmasına rağmen bu durum elektrokimyasal prosesle açıklanamamaktadır. Genellikle, suyun indirgenmesi sırasında oluşan hidroksil iyonları tarafından katot elektroduna atak yapıldığı düşünülmektedir (eşitlik 5.8). Bu reaksiyonun kesinliği belli değildir ve bu amaçla Picard ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada (2000) katotta deneysel olarak oluşan hidrojen gazı miktarı ile Faraday'ın ikinci kanunu kullanılarak teorik hidrojen gazı miktarı hesaplanarak karşılaştırılmıştır. Bu çalışma sonucunda Picard ve arkadaşları hidrojen oluşumunun iki reaksiyona bağlı olduğunu gözlemlemişlerdir; reaksiyon 5.6 (elektrokimyasal) ve akım olmaksızın gerçekleşen reaksiyon 5.7 (kimyasal)'dır. Toplamda hidrojen gazı oluşumu aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir:

$$H_2(\text{toplam}) = H_2(\text{elektrokimyasal}) + H_2(\text{kimyasal}) \quad (5.11)$$

EC prosesinde işletme maliyeti (IM, €/m³) esas itibarıyla elektrot ve enerji tüketiminden kaynaklanmaktadır. Burada birim enerji maliyeti 0.072 €/kWh ve birim elektrot maliyeti 1.65 €/kg'dır. Enerji ve elektrot tüketimlerine göre aşağıdaki eşitlik yazılarak, işletme maliyeti hesaplanmıştır (Koby et al., 2010; Koby et al., 2009; Bayramoğlu et al., 2004) :

$$IM = 0.072C_{\text{enerji}} + 1.65C_{\text{elektrot}} \quad (5.12)$$

Yüksek akım yoğunluklarında hızlı bir şekilde anot çözünerek çözeltiye Al iyonları verecektir, ekivalent elektrot başına hesaplanan giderim veriminin azaldığı görülecektir. Flotasyon ile atıksudan $Al(OH)_3$ 'in daha hızlı giderimi koagülan ve kirletici arasındaki olası çarpışmada bir azalmaya neden olacaktır (Holt, 2002). Eşit süre ve farklı akım yoğunluklarında yapılan deneylerde akım yoğunluğundaki artışla elektrotlar arasındaki potansiyel farkının artmasından dolayı enerji tüketimi her bir deney için farklı sonuçlar vermiştir. Elektrot, enerji ve işletim maliyetleri artan akım

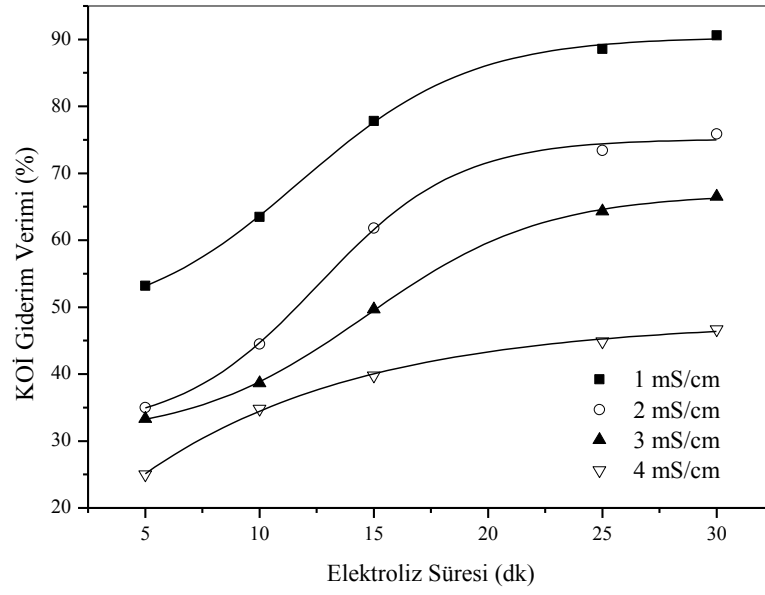
yoğunluğu ve 30 dakika elektroliz süresinde 0.632-2.153 €/m³, 0.205-1.365 €/m³ ve 0.837-3.518 €/m³ sırasında artma yönünde eğilimler göstermiştir.

5.3. Bitkisel Tabanlı Metal Kesme Sıvısında EC Üzerine Başlangıç İletkenlik Değerinin Etkisi

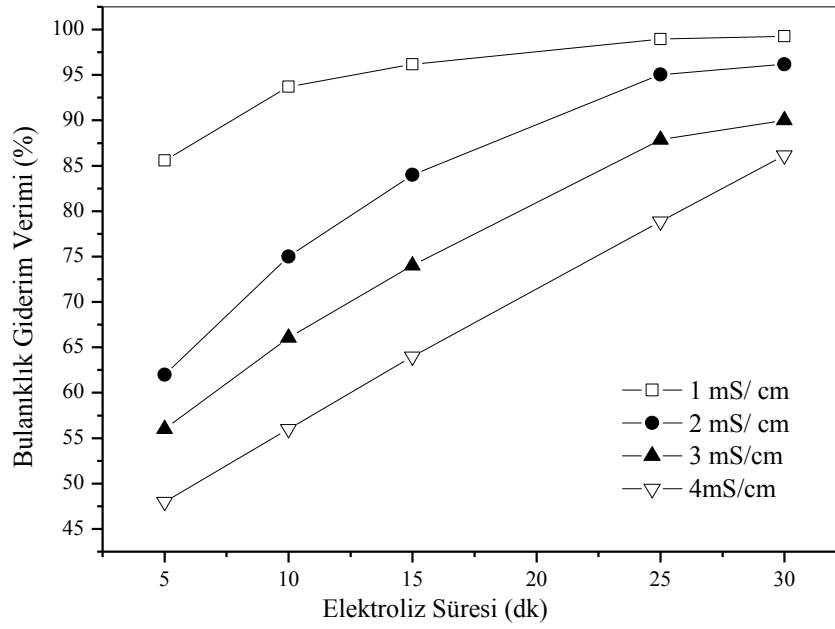
Atıksuların gideriminde çözeltinin iletkenliği elektrokimyasal prosesler için önemli bir faktördür. Çünkü böyle prosesler elektrot yüzeyinden çözeltiye ve çözelti içinde heterojen iyon transfer reaksiyonlarına dayanmaktadır (Koby et al., 2003). Bir çözeltinin iletkenliği, tuz oranı değiştirilerek ayarlanabilir. Bununla birlikte çok yüksek iletkenlik değerleri, metal elektrotların elektrolitik ana çözünme reaksiyonlarını azaltıcı ikincil parazit reaksiyonlara neden olduğundan istenmemektedir (Larue et al., 2003). İletkenliğin etkisini incelemek amacıyla iletkenlik değerleri Na₂SO₄ tuzu kullanılarak 1-4 mS/cm aralığında değiştirilerek çalışılmıştır. İletkenlik deneyleri sabit 360 rpm karıştırma hızı, 80 A/m² akım yoğunluğu ve pH 4’de yapılmıştır. EC üzerine iletkenliğin etkisinde elde edilen sonuçlar Şekil 5.7-5.9’da ve Tablo 5.4’de verilmiştir.

Tablo 5.4. Metal kesme sıvılarının gideriminde EC üzerine başlangıç iletkenlik değerinin etkisi

Parametre	Başlangıç İletkenlik Değeri (mS/cm)			
	1	2	3	4
Zaman (dk)	30	30	30	30
Akım Yoğunluğu (A/m ²)	80	80	80	80
Akım (A)	1.75	1.75	1.75	1.75
Başlangıç KOİ (mg/L)	21667	21667	21667	21667
Çıkış KOİ (mg/L)	2037	5226	7258	11545
Başlangıç Türbidite (NTU)	5790	910	2790	2440
Çıkış Türbidite (NTU)	43	35.4	387	244
Çıkış İletkenlik (mS/cm)	0.81	2.42	3.06	4.38
Voltaj (V)	29.50	15.60	10.90	10.20
Başlangıç pH	4.00	4.00	4.00	4.00
Son pH	4.83	4.30	4.80	4.33
Akım Verimliliği (%)	295	298	317	299
Anodik Çözünme (g)	0.8666	0.8763	0.9310	0.8770
Katodik Çözünme (g)	0.0708	0.0633	0.0361	0.0357
Toplam Çözünme (g)	0.9374	0.9396	0.9671	0.9127
Enerji Tüketimi (kWh/m ³)	35.85	18.95	13.25	12.40
Faraday (F/m ³)	0.045	0.045	0.045	0.045
KOİ giderme verimi (%)	90.60	75.88	66.50	46.70
Türbidite Giderme Verimi (%)	99.25	96.11	90.00	86.13
Elektrot maliyeti (€/m ³)	2.148	2.153	2.216	2.092
Enerji Maliyeti (€/m ³)	2.581	1.364	0.954	0.893
Toplam Maliyet (€/m ³)	4.729	3.517	3.170	2.985



Şekil 5.7. KOİ giderim verimi üzerine iletkenliğin etkisi



Şekil 5.8. Bulanıklık giderim verimi üzerine iletkenliğin etkisi

30 dakika elektroliz süresince KOİ giderim verimleri iletkenlik değeri 1-4 mS/cm aralığında %90.6-46.70 arasında azalmıştır (Şekil 5.7). İletkenlik değerinin aynı aralıkta artmasıyla bulanıklık giderim veriminin ise %99.25-86.13 arasında değiştiği gözlenmiştir. Koagülasyon prosesi üzerine çözelti kimyası önemli derecede bir etkiye sahiptir. Bu bağlamda, sülfat anyonları alüminyumun hidroliz ürünlerinin pozitif yükünü önemli derecede azaltarak alüminyum hidroksitin çökmesini belirgin bir biçimde destekler. Mouedhen ve arkadaşlarının 2008 yılında yapmış oldukları bir çalışmada, elektrokoagülasyon prosesinde iletkenlik değerinin ayarlanmasında kullanılan sodyum sülfattan kaynaklanan sülfatın adsorplandığını fakat alüminyum hidroksit çökeleği içinde yer almadığını gözlemlemişlerdir. Bu nedenle, sülfat iyonu alüminyum hidroksitin çökmesi ve koagülasyonda aktif rol oynadığı söylenebilir. Ancak, sülfatın fazlası ortamda transfer edici madde olarak etki ettiğinden yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin oluşmasını engellemektedir. Bu nedenle iletkenlik artışının KOİ giderim veriminin azalmasıyla sonuçlandığı düşünülmektedir. KOİ giderim veriminde iletkenlik artışına bağlı olarak gerçekleşen azalma iyonik şiddetteki değişimle sulu ortamın iletkenliğinin değişmesiyle de açıklanabilir. İyonik şiddet, elektrokoagülasyon sırasında yüklü alüminyum türlerinin oluşmasıyla 5.2 ve 5.4 gibi reaksiyonların denge ve kinetiğini etkilemektedir (Koby et al., 2006). Artan iletkenlik değerlerinde elektrot, enerji ve toplam maliyet değerleri 2.148-2.092 €/m³, 2.581-0.893 €/m³, 4.729-2.985 €/m³ aralıklarında azalma göstermiştir. İletkenlik değerinin artması iyon hareketliliğini artırır ve bu durum toplam giderim maliyetinde azalma olarak gözlenmektedir (Koby et al., 2003).

5.4. Anot Çamur Karakterizasyonu

Elektrokoagülasyon prosesinde deney esnasında ilave kimyasal madde kullanılmadığından dolayı ikincil kirlilik problemleri görülmemiştir ve düşük maliyetli bir proses olduğu için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu proses sonucunda

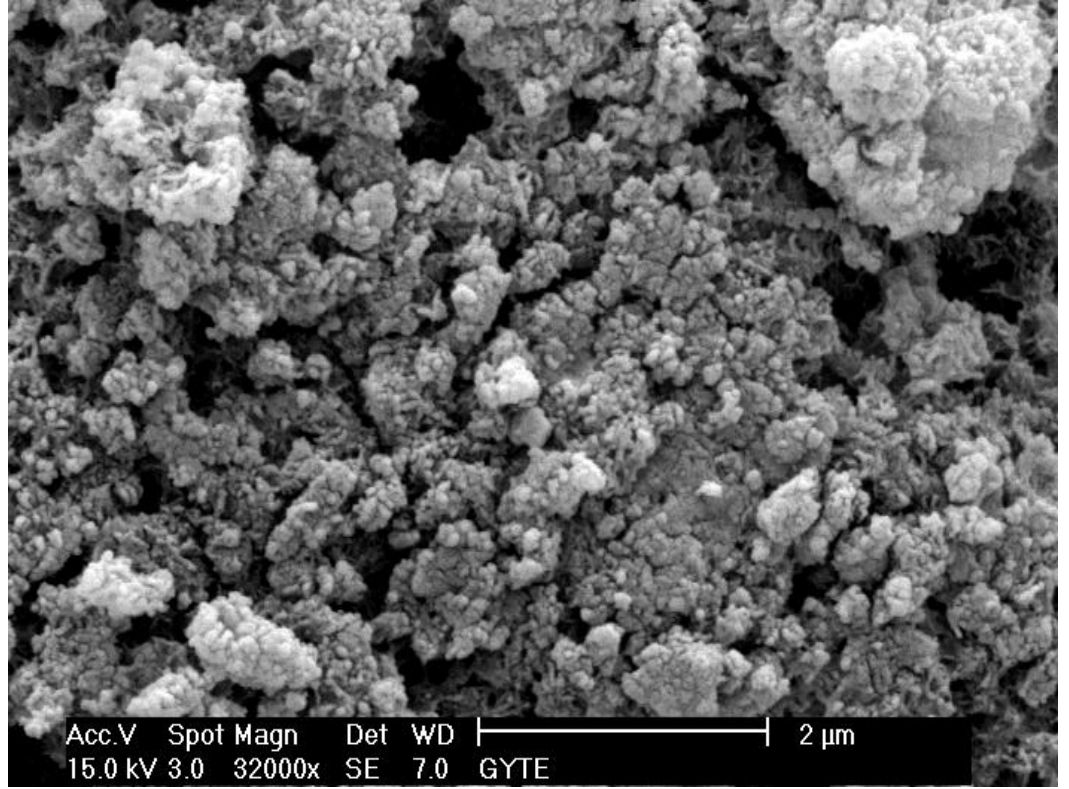
oluşan anot çamurunun adsorbent, dolgu, vb. olarak değerlendirilebilmesi EC prosesinin ekonomik açıdan sağladığı avantajlardan biri olarak son zamanlarda endüstride önem kazanmaktadır.

Elektroliz sonrasında reaktörde biriken çözelti ve çamur karışımı süzgeç kağıdı ile süzildikten sonra, 24 saat süreyle 105°C derecede kurutulmuştur. Kurutulan anot çamurunun yüzey karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve yüzey yükü zeta potansiyeli ölçümleri ile elde edilmiştir.

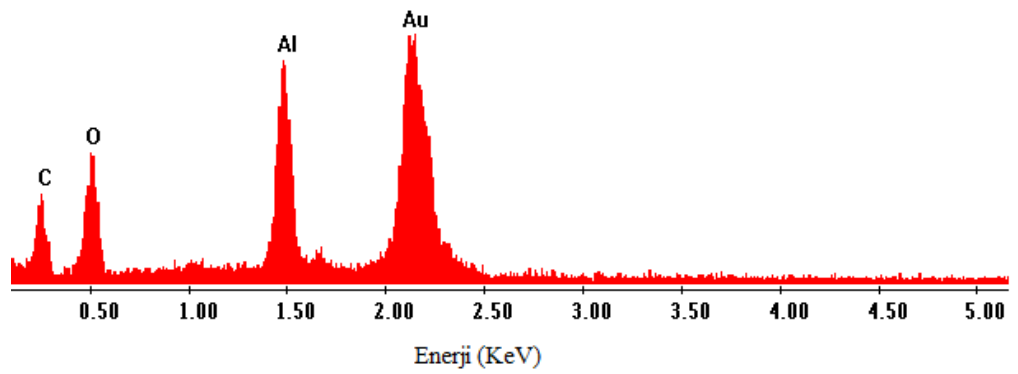
5.4.1. SEM Analizi

SEM görüntüsü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. SEM'in elektron ışınıyla bombardıman edilmesiyle numune yüzeyinde yer alan atomlardan elektron fırlatılır. Oluşan elektron boşluğu daha yüksek kabuktaki elektron tarafından doldurulur ve iki elektron arasındaki enerji farkını dengelemek için x-ışını yayılır enerji dispersiyon spektrumu. (EDS) detektörü enerjiye karşı yayılan x-ışını sayısını ölçer. Yayılan x-ışınının enerjisi her element için karakteristiktir. Enerjiye karşı oluşan x-ışınlarının bağıl sayısının spektrumu elde edilir ve numune içerisinde bulunan elementlerin kantitatif ve kalitatif analiz yapılır.

Alüminyum elektrotlarla elektrokoagülasyon prosesiyle elde edilen anot çamurunun yüzey morfolojisi (SEM) ve elemental bileşim (EDS) sonuçları Şekil 5.9. ve 5.10'da gösterilmektedir.



Şekil 5.9. Anot çamurunun SEM görüntüsü



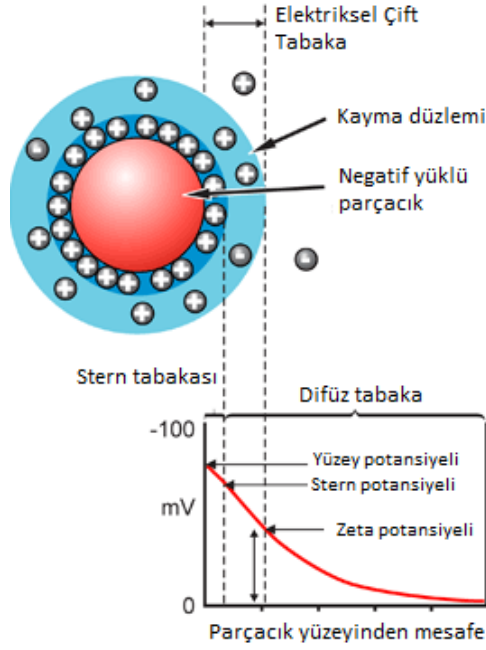
Şekil 5.10. Anot çamuru EDS spektrumu

Pikler karbon, oksijen ve alüminyumun anot çamurunda mevcut olduğunu göstermektedir (Şekil 5.11.). Altın piki, analiz sırasında numunelerin iletkenliğini sağlamak için, anot çamurun altınla kaplanmasından kaynaklanmaktadır.

Sonuçta, SEM görüntüsüne bağlı olarak anot çamurunun por yapısına sahip olduğundan dolayı adsorbent olarak kullanılabileceği düşünülmektedir.

5.4.2. Zeta Potansiyeli

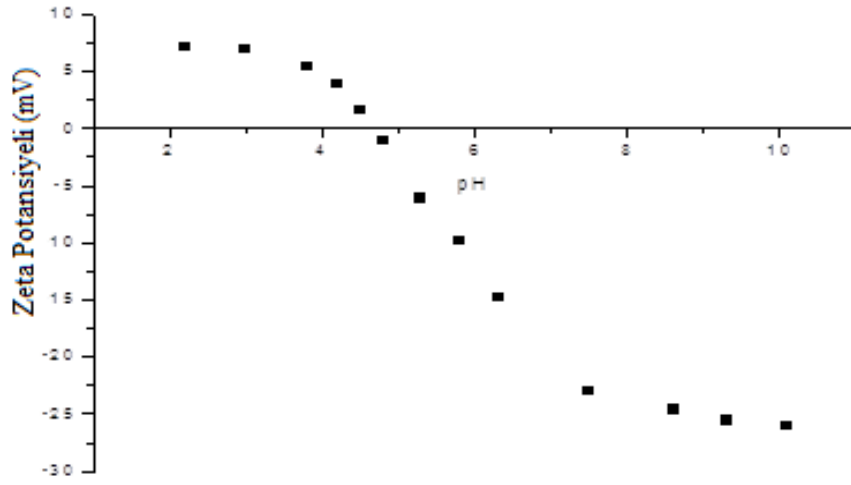
Zeta potansiyeli, partiküller arası etkileşimlere aracılık eden temel kuvvetlerden biridir ve yüzey yük yoğunluğu ve çift tabaka kalınlığı ile ilgilidir. Yük işaretleri aynı (negatif ya da pozitif) olan yüksek zeta potansiyeline sahip partiküller birbirini iterler. Gerçekte yüzey yük yoğunluğu potansiyel belirleyici iyonların konsantrasyonuna bağlıdır. Eğer H^+ ve OH^- iyonları potansiyel belirleyici iyonlar ise sıfır yük noktası pH'ya göre ifade edilir. Sıfır yük noktası değerinin altındaki pH'larda ise yüzey negatif işaretlidir. Zeta potansiyelinin sıfır olduğu pH, koloidal taneciğin izoelektrik noktası olarak adlandırılır. Zeta potansiyelinin yüksekliği negatif ya da pozitif yönde olabilir. Yeterince küçük moleküller ve partiküller için yüksek zeta potansiyeli değeri agregasyona karşı kararlılık sağlar.



Şekil 5.11. Zeta potansiyelinin şematik gösterimi

Zeta potansiyeli ölçümü, dispersiyona karşı bir elektrik alanı uygulanarak ölçülmektedir. Dispersiyondaki zeta potansiyeline sahip partiküller, zeta potansiyelinin büyüklüğüne uygun bir hızla zıt yüklü elektroda karşı göç ederler. Bu hız, lazer Doppler anemometri kullanılarak ölçülmektedir. Bu lazer ışınında meydana gelen frekans ya da faz kayması, hareket eden partiküllerin hızı olarak hesaplanmaktadır ve hız değerleri zeta potansiyeline dönüştürülmektedir.

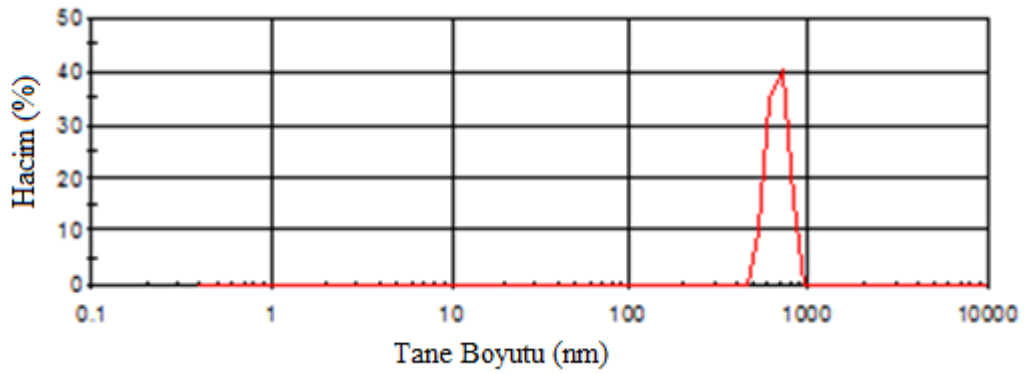
Bu çalışmada, anot çamurunun yüzey yükü zetasizer kullanılarak pH 4.6 olarak ölçülmüştür (Şekil 5.12).



Şekil 5.12. Anot çamurunun yüzey yükünün zeta potansiyelle belirlenmesi.

5.4.3. Tane Boyutu Analizi

Lazer difraktometre yöntemiyle çalışan “Malvern Mastersizer S” boyut analiz cihazı helyum-neon lazer ışın kaynağından yararlanarak ölçüm yapmaktadır. Saçınım açısı ile tane boyutu arasındaki ters orantı prensibine dayanan yöntem 0.1-2000 μm arasındaki boyutun belirlenmesinde kullanılmaktadır. Anot çamuruna ait tane boyutu dağılımı grafiği Şekil 5.13’de verilmiştir.



Şekil 5.13. Atık çamurun tane boyutu dağılımı

Bu çalışmada elde edilen anot çamurunun tane boyutu Şekil 5.13'ten görüldüğü gibi 732 nm olarak bulunmuştur. Tane boyutunun küçük olması adsorbent olarak kullanılmasına olanak sağlar.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Rafine ayçiçeği yağı- Tween 85 (%30.9)- Peg 400 (%6.3) yüzey aktif madde karışımları ve çeşitli katkı maddeleri (korozyon önleyici, köpük önleyici, bakteri önleyici, pH düzenleyici) kullanılarak hazırlanan bitkisel tabanlı metal kesme sıvısı, metal işleme prosesinde kullanılıp atık haline dönüştükten sonra atık çözeltisinde KOİ ve bulanıklık giderimleri elektrokoagülasyon yöntemi kullanılarak incelendi.

Elektrokoagülasyon prosesinde KOİ ve bulanıklık giderim verimi üzerine başlangıç pH, akım yoğunluğu, iletkenlik ve elektroliz süresi gibi parametrelerin etkileri incelenerek optimum giderim değerleri belirlendi.

Optimum çalışma şartları pH 4, akım yoğunluğu 80 A/m^2 , iletkenlik 1 mS/cm ve elektroliz süresi 30 dakika olup, bu değerlerde çalışıldığında KOİ, bulanıklık giderim verimleri ve toplam işletim maliyeti sırasıyla 90.60%, 99.25% ve 4.729 €/m^3 olarak bulundu. Daha yüksek oranlarda giderim verimi eldesi için ileriki çalışmalarda elektrokoagülasyon yöntemi ve ultrases yönteminin birlikte kullanıldığı bir giderim sistemi ile çalışılabilir.

EC proses sonrası oluşan anot çamuru karakterizasyonu gerçekleştirildi. Bunun için anot çamurunun SEM, zeta potansiyeli ve tane boyutu analizleri gerçekleştirildi. Zeta potansiyeli pH 4.6 ve ortalama tane boyutu 732 nm olarak ölçüldü. Anot çamurunun SEM görüntüsünden yapının kısmen poroz olmasından dolayı anot çamuru adsorbent ya da dolgu maddesi olarak endüstride kullanılma şansı bulabilir.

KAYNAKLAR

1. Adhoum, N., Monser, L., 2004. Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation, *Chemical Engineering and Processing* 43, 1281-1287.
2. Akagawa A., 1998. Development of cutting fluids in machining. *Lubrication Engineering*; 54 (8): 31-34
3. Alves, S.M., de Oliveira, J.F.G., 2008. Vegetable based cutting fluid-an environmental alternative to grinding process, 15th CIRP International Conference on Life Cycle Engineering.
4. Andrade, L.S., Ruatolo, L.A.M., Rocha-Filho, R.C., Biaggio, N., Iniestaa, J., Garcia-Garcia, V., Montiel, V., 2007. On the performance of Fe, F doped Ti-Pt/PbO₂ electrodes in the electrooxidation of the Blue Reactive 19 dye in simulated textile wastewater, *Chemosphere* 66, 2035-2043.
5. APHA, American Public Health Association, 1992. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17th edn, Washington, DC.
6. Balasubramanian and Madhavan, 2001. Arsenic Removal from Industrial Effluent through Electrocoagulation, *Chemical Engineering&Technology* 24, 5, 519-521.
7. Barrera-Diaz, C., Roa-Morales, G., Avila-Cordoba, L., Pavon-Silva, T. and Bilyeu, B., 2006, Electrochemical treatment applied to food-proessing Industrial Wastewater, *Industrial&Engineering Chemical Research* 45, 34-38.
8. Bartz, W., 2001, Ecological and Environmental Aspects of Cutting Fluids, *Lubrication Engineering* 57, 13 – 16.
9. Bastian, E.L.H., 1951, Metalworking Lubricants, Their Selection, Application, and Maintenance.

10. Bayramoglu, M., Kobya, M., Can, O.T., Sozbir, M., 2004. Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater. *Separation and Purification Technology* 37, 117– 125.
11. Beck, E.C., Giannini, A.P., Ramirez, E.R., 1974. Electrocoagulation clarifies food wastewater, *Food Technology* 22, 18–19.
12. Belkacem, M., Matamoros, H., Cabassud, C., Aurelle, Y., Catteret, J., 1995. New results in metal working wastewater treatment using membrane technology, *Journal of Membrane Science* 106, 195-205.
13. Belongia, B.M., Haworth, P.D., Baygents, J.C., Raghavan, S., 1999. Treatment of alumina and silica chemical polishing waste by electro-decantation and electrocoagulation, *Journal of Electrochemical Society* 146 (11), 4124-4130.
14. Benefield, LD., Judkins, JF, Jr, Weand, LB., 1982. *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment.*, Pretice-Hall, INC., Englewood Cliffs, New Jersey 07632.
15. Benito, J.M., Ebel, S., Gutierrez, B., Pazos, C., Coca, J., 2001. Ultrafiltration of a waste emulsified cutting oil using organic membranes, *Water, Air & Soil Pollution* 128, 181-195.
16. Bensadok, K., Benammar, S., Lapique, F., Nezzal, G., 2008, Electrocoagulation of cutting oil emulsions using aluminium plate electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 423-430.
17. Biswas, N., Lazarescu, G., 1991. Removal of oil from emulsions using electrocoagulation, *International Journal of Environmental Studies* 38, 65-72.
18. Byers, J.P., 1994. *Metalworking Fluids*, Marcel Dekker, New York.
19. Cabeza, A., Urtiga, A., Rivero, M.J., Ortiz, I., 2007, Ammonium removal from landfill leachate by anodic oxidation, *Journal of Hazardous Materials* 144, 715-719.

20. Campanella, A., Rustoy, E., Baldessari, A., Baltanas, M.A., 2010, Lubricants from chemically modified vegetable oils, *Bioresource Technology*, 101, 245-254.
21. Can, O. T., Bayramoglu, M., Kobyas, M., 2003. Decolorization of Reactive Dye Solutions By Electrocoagulation Using Aluminum Electrodes. *Industrial&Engineering Chemical Research* 42, 3391–3396.
22. Can O. T., Kobyas M., Bayramoglu, M., Demirbas. E., 2006. Treatment of textile wastewater by combined electrocoagulation, *Chemosphere* 62, 181-187.
23. Carmona, M., Khemis, M., Leclerc, J.P., Lapique, F., 2006. A simple model to predict the removal of oil suspensions from water using the electrocoagulation technique, *Chemical Engineering Science*, 61, 1237-1246.
24. Cenkin, V.E., Belevstev, A.N., 1985. Electrochemical treatment of industrial wastewater. *Effluent Water Treatment Journal* 25 (7), 243-249.
25. Cerit, A.M., Makine Mühendisliği El Kitabı, 1994. Üretim ve Tasarım, Cilt 2, TMMOB Makine Mühendisleri Odası, Yayın No 170, sayfa 280.
26. Chen X., Chen G., Yue P.L., 2000. Separation of pollutants from wastewater by electrocoagulation, *Separation and Purification Technology* 19, 65-76.
27. Chen G., 2004. Electrochemical Technologies in wastewater treatment, *Separation and Purification Technology* 38, 11-41.
28. Cheng, C., Phipps, D., Alkhattar, R.M., 2005. Treatment of spent metalworking fluids, *Water Research* 39, 4051-4063.
29. Chmielewski A.G., Urbanski, Migdal W., 1977. Separation Technologies for metals recovery from industrial wastes, *Hydrometallurgy* 45, 333-344.
30. Cocks, L.V. ve van Rede, C. 1966. Laboratory Handbook for Oil and Fat Analysts, Academic Press, Londra, 109–123.

31. Çakır, O., Kılıçkap, E., 2001. Metallerin Soğuk Talaşlı İşlenmesi”, Makine Tasarım ve İmalat Teknolojileri Kongresi, Konya, 279-283.
32. Çakır, O., Kıyak, M., Atlan, E., 2004. Comparison of Gases Applications to Wet and Dry Cuttings in Turning, Journal of Materials Processing Technology, 153, 35-42.
33. Çiftçi, Ç., 2007. Metal kesme atıksularının koagülasyon ve elektrokoagülasyon ile arıtımı, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
34. Do, J.S., Chen, M.L., 1994. Decolourization of dye-containing solutions by electrocoagulation, Journal of Applied Electrochemistry 24, 785-790.
35. Donini, J.C., Kan, J., Hassan, T.A., Kar, K.L., Can, 1994. The operating cost of electrocoagulation, Journal of Chemical&Engineering 72, 1007-1012.
36. D’Sousa, V., deMan, L., deMan, J.M., 1991. Polymeric behaviour of high-melting glycerides from hydrogenated canola oil, Journal of the American Oil Chemists’ Society 68 907–911.
37. Formo, W. M., Jungermann, E., Norris, F. A., Sonntag, N. O. V. 1979, Bailey’s Industrial Oil and Fat Products, John Wiley & Sons, A.B.D., 99-159.
38. Gezer A., Keskinler B., Haziran 2006. Elektrokimyasal Depolama Tekniği ile Ağır Metal Giderimi, 10. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, İstanbul, Türkiye.
39. Giraltoş, P., Maga, D., Klovovkin, V., KOPES 2007. Ecological Aspects of Cutting Fluids&Minimization of the Ecological Impacts of Cutting Fluids.
40. Glenn, T.F., Antwerpen, F.V., 1998. Opportunities and market trends in metalworking fluids, Lubrication Engineering, 54 (8), 31-34.

41. Gnusin, N.P., Vitul'skaya, N.V., Zabolotskaya, L.I., Belobrov, I.A., 1977. Purification of zinc-containing solutions by electrocoagulation, *Journal of Applied Chemistry (USSR)* 50, 1663-1666.
42. Gnusin, N.P., Vitul'skaya, N.V., Zabolotskaya, L.I., Treskov, V.V., 1978. Influence of pH on purification of zinc-containing solutions by electrocoagulation, *Journal of Applied Chemistry (USSR)* 51, 1187-1189.
43. Hilal, N., Busca, G., Hankins, N., Mohammad, A., 2004. The use of ultrafiltration and nanofiltration membranes in the treatment of metal-working fluids, *Desalination* 167, 227-238.
44. Holt P.K., Barton G.W., Work M., Mitchell C.A., 2002. A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 211, 233-248.
45. Holt, P.K., Barton, G.W., Mitchell, C.A., 2005. The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology, *Chemosphere* 59, 355-367.
46. Hosny, A.H., 1996. Separation oil from oil-water emulsions by electroflotation technique, *Separation Technology*, 6, 9-17.
47. Ihara, I., Kanamura, K., Shimada, E., 2004. High Gradient Magnetic Separation Combined With Electrocoagulation and Electrochemical Oxidation for the Treatment of Landfill Leachate", *Ieee Transactions On Applied Superconductivity*, 14-2, 1558-1560.
48. İlhan, F., Kurt, U., Apaidın, Ö., Arslankaya, E., Gönüllü, M.T., TÜRKAY 2007. Elektrokimyasal arıtım ve uygulamaları: Katı atık sızıntı suyu çalışması, AB sürecinde Türkiye’de Katı Atık Yönetimi ve Çevre Sorunları Sempozyumu.
49. Jenke, D.R., Diebold, F.E., 1984. Electroprecipitation treatment of acid mine wastewater, *Water Research* 18, 855-859.

50. Joffe, L., Knieper, L., Industrial Wastewater January/February, 1-5, 2000. Electrocoagulation technology quickly removes barium, total suspended solids from a water-retention pond for fractions of a cent per gallon.
51. Kim, B.R., Rai, D.N., Zemla, J.F., Lipari, F., Harvath, P.V., 1994. Biological removal of organic nitrogen and fatty acids from metal-cutting fluid wastewater, *Water Research* 28, 1453-1461.
52. Khosla, N.K., Vaenkachalam, S., Sonrasundaram, P., 1991. Pulsed electrogeneration of bubbles for electroflotation, *Journal of Applied Electrochemistry*, 21, 986-990.
53. Kobyas, M., Can, O.T., Bayramoglu, M., 2003. Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes, *Journal of Hazardous Materials B100*, 163-178.
54. Kobyas, M., Ciftci, C., Bayramoglu, M., Sensoy, M.T., 2008. Study on the treatment of waste metal cutting fluids using electrocoagulation, *Separation and Purification Technology* 60, 285-291.
55. Kobyas M., Demirbas, E., Can, O.T., Bayramoglu, M., 2006. Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials B132*, 183-188.
56. Kobyas, M., Demirbas, E., Akyol, A., 2009. Electrochemical treatment and operating cost analysis of textile wastewater using sacrificial iron electrodes, *Water Science Technology*, 60, 2261-2270.
57. Kobyas, M., Demirbas, E., Dedeli, A., Sensoy, M.T., 2010. Treatment of rinse water from zinc phosphate coating by batch and continuous electrocoagulation process, *Journal of Hazardous Materials*, 173, 326-334.
58. Larue, O., Vorobiev, E., Vu, C., Durand, D., 2003. Electrocoagulation and coagulation by iron of latex particles in aqueous suspensions, *Separation and Purification Technology*, 31, 177-192.

59. Linares-Hernandez, I., Barera-Diaz, C., Bilyeu, B., Rujas, J.G.P., Compos-Medina, E., 2010. A combined electrocoagulation-electrooxidation treatment for industrial wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 175, 688-694.
60. Lin S.H and Chen M.L., 1997. Treatment of textile wastewater by chemical methods for reuse, *Water Research* 31, No: 4, 868-876.
61. Maleque, H.A., Mousjuki, H.H., Sapuan, S.M., 2003. Vegetable-based biodegradable lubricating Oil additives, *Ind. Lubrication and Technology* 55, 3, 137-143.
62. Mameri, N., Yeddou, A.R., Lounici, H., Belhocine, D., Grib, H., Bariou, B., 1998. Defluoridation of septentrional sahara water of north Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes, *Water Res.* 32 (5), 1604-1612.
63. Matteson, M.J., Dobson, R.L., Glenn, R.W., Kukunor, N.S., Waits, W.H., Clayfield, E.J., 1995. Electro-coagulation and seperation of aqueous suspensions of ultra-fine particles, *Colloids Surface Physicochemical and Engineering Aspects* 104, 101-108.
64. Misra, S.K. and Sköld, R.O., 2000. Lubrication studies og aqueous mixtures of inversely soluble components, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 170, 91-106.
65. Mollah, M.Y.A., Schennach, R., Parga, J.R., and Cocke D.L., 2001. Electrocoagulation (EC)- science and applications, *Journal of Hazardous Materials* 84, 29-41.
66. Mollah, M. Y. A., Pathak, S. R., Patil, P. K., Vayuvegula, M., Agrawal, T. S., Gomes, J. A. G., Kesmez, M., Cocke, D. L., 2004. Treatment of orange II azo-dye by electrocoagulation (EC) technique in a continuous flow cell using sacrificial iron electrodes. *Journal of Hazardous Materials B109*, 165–171.

67. Mollah, M. Y .A., Morkovsky, P., Gomes, J. A. G., Kesmez, M., Parga, J., Cocke, D. L., 2004. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials B*114, 199–210.
68. Mollah, M.Y.A., Gomes, J.A.G., Das, K.K., Cocke, D.L., 2010. Electrochemical treatment of orange II dye solution-Use of aluminum sacrificial electrodes and floc characterization, *Journal of Hazardous Materials* 174, 851-858.
69. Moreno-Casillas, H.A., Cocke, D.L., Gomes, J.A.G., Morkovsky, P., Parga, J.R., 2007. Electrocoagulation mechanism for COD Removal, Separation and Purification Technology 56, 204-211.
70. Mostefa, N.M., Tir, M., 2004. Coupling flocculation with electroflotation for waste oil/water emulsion treatment. Optimisation of the operating conditions. *Desalination* 161, 115–121.
71. Mouedhen, G., Feki, M., Wery, M.D.P., Ayedi, H.F., 2008. Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process, *Journal of Hazardous Materials* 150, 124-135.
72. Mrozowski, J., Zielin'ski, J., 1983. Studies of zinc and lead removal from industrial wates by electrocoagulation, *Environmental Protection Engineering* 9, 77-85.
73. Muller, K., 1992. Electroflotation from the Double Layer to Trouble Water in Oliver J. Murphy al (eds), *Electrochemistry in Transition*, Plenum Pres, Newyork, U.S.A.
74. Novikova, S.P., Shkorbatova, T.L., Sokol, E.Y., 1982. Purification of effluents from the production of synthetic detergents by electrocoagulation, *Soviet Journal of Water Chemistry and Technology* 4, 353-357.
75. Pawlak, Z., Klamecki, B.E., Rauckyte, T., Shpenkov, G.P., Kopkowski, A., 2005. The Tribochemical and Micellar Aspects of Cutting Fluids, *Tribology International*, 38, 1-4.

76. Picard, T., Cathalifaund-Feuillade, G., Mazet, M. and Vandensteendam, C., 2000. Cathodic dissolution in the electrocoagulation process using aluminium electrodes, *Journal of Environmental Monitoring* 2, 77-80.
77. Pierce, J.J., Weiner, R.F., Vesilind, P.A., 1997. *Environmental Pollution and Control*. Butterworth-Heinemann, 4th edition, 92s, 392.
78. Pletcher, D. and Walsh F.C., 1990. *Industrial Electrochemistry*, The Universty Press, Cambridge.
79. Portela, J.R., Lopez, J., Nebat, E., Ossa, E.M.D.L., 2001. Elimination of cutting oil wastes by promoted hydrothermal oxidation, *Journal of Hazardous Materials B88*, 95-106.
80. Renk, R.R., 1988. Electrocoagulation of tar sand and oil shale wastewater. *Energy Progress* 8, 205–208.
81. Rebhun, M., Lurie, M., 1993. Control of organic matter by coagulation and floc separation. *Water Science&Technology* 27, 1–20.
82. Schrever, H.B., Coughlin, R.W., 1999. Effects of stratification in a fluidized bed bioreactor during treatment of metal working wastewater, *Biotechnology and Bioengineering* 63, 129-140.
83. Scott, K., 1995. *Electrochemical Processes For Clean Technology*. University of Newcastle upon Tyne.
84. Shashidra, Y.M., Jayaram, S.R., 2010. Vegetable oils as a potential cutting fluid-An evolution, *Tribology International*.
85. Singh, A.K. and Gupta, A.K., 2006. Metalworking fluids from vegetable oils, *Journal of Synthetic Lubrication*, 23, 167-176.
86. Solisio, C., Lodi, A., Converti, A., Borghi, M.Del, 2002. Removal of exhausted oils by adsorption on mixed Ca and Mg oxides, *Water Research*, 36, 899-904.

87. Sorkin, E.I., Kucheryavykh, E.I., Vykhovanets, W., 1983. Removal of mercury by electrochemical coagulation from wastewaters of chlorine and caustic soda production, *Journal of Applied Chemistry (USSR)* 56, 63-66.
88. Szynekarczuk, J., Kan, T., Hassan, T.A., Donini, J.C., 1994. Electrochemical coagulation of clay suspensions. *Clays and Clay Minerals* 42, 667-673.
89. Şık, E., 2009. Bitkisel tabanlı yağlardan metal kesme sıvısı eldesi ve karakterizasyonu, GYTE Yüksek Lisans Tezi, Gebze/Kocaeli.
90. Tsai, C.T., Lin, S.T., Shue, Y.C., Su, P.L., 1997. Electrolysis of soluble organic matter in leachate from landfills. *Water Research* 31, 3073-3081.
91. Ulu, F., 2010. İçme sularından alüminyum elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyon ile arsenik giderimi, GYTE Yüksek Lisans Tezi, Gebze/Kocaeli.

ÖZGEÇMİŞ

Şule AŞKIN 1984 yılında Kilis'te doğdu. İlkokulu Kilis Hürriyet İlkokulunda, ortaokul ve liseyi Kilis Hacı Mehmet Koçarslan Anadolu Lisesi'nde tamamlayarak 2003 yılında Hacettepe Kimya Bölümü'nü kazandı ve buradan 2008 yılında mezun oldu. Aynı yıl Hacettepe Üniversitesi Fizikokimya Anabilim Dalı'nda başladığı yüksek lisans eğitimini 5 ay sonra bırakıp, 2009 yılı Şubat ayında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde yüksek lisansına araştırma görevlisi olarak yeniden başladı. Yüksek lisansının son dönemi olan 2010-2011 güz yarısında öğrenci değişim programıyla gittiği Eindhoven Teknik Üniversitesi'nde beş aylık bir araştırma projesinde çalıştıktan sonra tekrar kendi üniversitesine dönerek çalışmalarına devam etti. Halen Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsünde araştırma görevlisi olarak çeşitli çalışmalar yürütmektedir.