



**BOR İÇEREN KESME ATIKSULARININ
DOLGULU KOLONLARDA ELEKTROKİMYASAL
OLARAK ARITILMASI**

Yüksek Lisans Tezi

TUĞÇE GEDİK

Eskişehir, 2019

**BOR İÇEREN KESME ATIKSULARININ DOLGULU KOLONLARDA
ELEKTROKİMYASAL OLARAK ARITILMASI**

TUĞÇE GEDİK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Filiz BAYRAKCI KAREL

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Temmuz 2019

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Tuğçe GEDİK'in “**Bor İçeren Kesme Atıksularının Dolgulu Kolonlarda Elektrokimyasal Olarak Arıtılması**” başlıklı tezi 16/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek “Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca, **Çevre Mühendisliği** Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Unvanı Adı Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı) :	Dr. Öğr. Üyesi Filiz BAYRAKCI KAREL	
Üye :	Prof. Dr. Yusuf YAVUZ	
Üye :	Prof. Dr. A.Savaş KOPARAL	

Lisansüstü Eğitim Enstitü Müdürü

Prof.Dr. Murat TANIŞLI

ÖZET

BOR İÇEREN KESME ATIKSULARININ DOLGULU KOLONLARDA ELEKTROKİMYASAL OLARAK ARITILMASI

TUĞÇE GEDİK

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Temmuz, 2019

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Filiz BAYRAKCI KAREL

Bu çalışmada bor katkılı metal kesme atıksuyunun arıtımı elektrokimyasal yöntemler ve kimyasal çöktürme yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Kimyasal çöktürme ile arıtılabilirlik çalışmalarında koagülant olarak alüminyum sülfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) ve demir (II) klorür ($\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır. Çalışma sonunda alüminyum sülfat koagülantı ile %76,6 KOİ giderim verimi elde edilirken, demir (II) klorür koagülantı ile %75,7 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Elektrokimyasal arıtım için rashing halkaları şeklinde; alüminyum, demir ve grafit elektrotlar kullanılmıştır. Çalışma kapsamında pH, akım yoğunluğu, debi, destek elektrolit miktarı gibi parametrelerin KOİ giderim verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Yapılan elektrokimyasal çöktürme çalışmalarında demir elektrot kullanarak %84 KOİ giderim verimi elde edilirken, alüminyum elektrot kullanılarak %78 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Elektro-Fenton yöntemiyle gerçekleştirilen çalışmada ayrıca H_2O_2 derişiminin etkisi incelenmiştir ve çalışma sonunda %90,9 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Grafit elektrot ile gerçekleştirilen elektroyükseltgeme çalışmaları sonucunda optimum şartlar altında %67,6 KOİ giderim verimi elde edilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Elektrokimyasal Arıtım, Kimyasal Koagülasyon, Metal Kesme Sıvısı, Bor Yağı

ABSTRACT

ELECTROCHEMICAL TREATMENT OF BORON DOPED CUTTING WASTEWATERS IN FILLED COLUMNS

TUĞÇE GEDİK

Department of Environmental Engineering

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, July, 2019

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Filiz BAYRAKCI KAREL

In this study, treatment of boron doped metal cutting wastewater was carried out by electrochemical methods and chemical coagulation method. The chemical precipitation was treated with aluminum sulfate ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) and iron (II) chloride ($\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) as coagulant. At the end of the study, 76,6% COD removal efficiency was obtained with aluminum sulfate coagulant and 75.7% COD removal efficiency was obtained with iron (II) chloride coagulant. In the form of rashing rings for electrochemical treatment; aluminum, iron and graphite electrodes were used. In this study, the effects of parameters such as pH, current density, flow rate, amount of support electrolyte on COD removal efficiency were investigated. In electrochemical coagulation studies, 84% COD removal efficiency was obtained by using iron electrode and 78% COD removal efficiency was obtained by using aluminum electrode. In the study performed by electro-Fenton method, the effect of H_2O_2 concentration was also examined and 90.9% COD removal efficiency was obtained at the end of the study. As a result of electro-oxidation studies performed with graphite electrode, 67,6% COD removal efficiency was obtained under optimum conditions.

Keywords: Electrochemical Treatment, Chemical Treatment, Metal Cutting Fluid, Boron Oil

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince sabrını, ilgisini ve yardımlarını esirgemedi, bilgi ve tecrübelerini paylaşma özverisini gösteren, birlikte çalışmaktan onur duyduğum danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Filiz BAYRAKCI KAREL'e,

Çalışmalarımın her aşamasında, laboratuvar ve yazım aşamasında yakın ilgi ve desteklerini gördüğüm Uzman Fadime KARAER'e,

Hayatımın her aşamasında olduğu gibi, çalışmamın başından sonuna kadar maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen annem Bingül GEDİK ve babam Yusuf GEDİK'e, ablam Ayça ATALAY ve eniştem Halil ATALAY'a,

Laboratuvar çalışmaları sırasında yardımlarını gördüğüm ve her konuda görüşlerinden yararlandığım sevgili arkadaşım Elif DELİKTAS'a,

Çalışmalarım boyunca beni yüreklendiren, en başından beri dayanışma ve yardımlarını benden esirgemeyen sevgili arkadaşım Ümit SARIDOĞAN'a,

En içten teşekkürlerimi sunarım.

16/07/2019

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

TUĞÇE GEDİK

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
TABLolar DİZİNİ.....	xv
GÖRSELLER DİZİNİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvii
1. GİRİŞ	1
2. BOR.....	2
2.1. Borun Tarihçesi.....	2
2.2. Borun Fiziksel Özellikleri	3
2.3. Borun Kimyasal Özellikleri	3
2.4. Önemli Bor Bileşikleri	4
2.4.1. Boraks (Tinkal) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).....	4
2.4.2. Kernit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	4
2.4.3. Üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)	4
2.4.4. Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$)	5
2.4.5. Probertit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	5
2.4.6. Pandemit ($\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).....	5
2.4.7. Hidroborasit ($\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).....	5

2.5. Dünyada Bor Rezervleri.....	5
2.6. Türkiye’de Bor Yatakları	6
2.7. Borun Kullanım Alanları	6
2.8. Bor Katkılı Yağlar	9
2.8.1. Yağlayıcı ve yağ katkısı olarak hegzagonal bor nitrür.....	9
2.8.2. Yağlayıcı ve yağ katkısı olarak borik asit.....	10
2.9. Bor Atıklarının Çevreye Olan Etkileri	11
3. METAL KESME SIVILARI	12
3.1. Metal Kesme Süreçleri	12
3.2. Metal Kesme Sıvılarının Sınıflandırılması	14
3.2.1.Katkısız (Saf) kesme sıvıları.....	14
3.2.2.Emülsiyonlar (Bor yağları)	15
3.2.3.Sentetik ürünler.....	16
3.2.4.Yarı sentetik ürünler	16
3.3. Metal Kesme Sıvılarının Gelişimi.....	17
3.4. Metal Kesme Sıvılarının Özellikleri.....	18
3.5. Metal Kesme Sıvılarının İşlevleri	19
3.5.1. Soğutma.....	19
3.5.2.Yağlama	20
3.5.3. Kaynağı önleme işlevi	22
3.6. Metal Kesme Sıvılarını Etkileyen Parametreler	22
3.6.1. pH	22
3.6.2. Viskozite	22
3.6.3. Yoğunluk.....	23
3.6.4. Şeffaflık	23

	<u>Sayfa</u>
3.6.5. Kesme sıvısı konsantrasyonu	23
3.6.6. Damla boyutu	23
3.6.7. Parlama ve yanma noktası	24
3.6.8. Korozyon.....	24
3.7. Metal Kesme Sıvılarının Sebep Olduğu Hastalıklar	24
4. BOR KATKILI METAL KESME SIVILARININ ARITIMI.....	26
4.1. Membran Filtrasyon.....	27
4.2. Adsorpsiyon.....	27
4.3. Çözünmüş Havalı Yüzdürme (DAF).....	27
4.4. Biyolojik Arıtma	28
4.5. Kimyasal Çöktürme (Koagülasyon).....	28
4.5.1. Kimyasal çöktürme yöntemi ile atıksu arıtımında kullanılan koagülantlar	29
4.6. Elektrokimyasal Arıtım.....	30
4.6.1. Elektrokimya ve elektrokimyasal terimler	30
4.6.2. Elektrokimyasal arıtım.....	30
4.6.3. Faraday yasası.....	34
4.6.4. Elektrokimyasal arıtımın avantajları.....	34
4.6.5. Elektrokimyasal arıtımın dezavantajları.....	35
4.6.6. Elektrokimyasal arıtımda önemli parametreler	36
4.6.7. Elektrokimyasal arıtımın çeşitleri	37
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	57
5.1. Yöntem.....	57
5.1.1. Elektrokimyasal arıtım uygulaması	57
5.1.2. Kimyasal koagülasyon deneyleri	60

5.2. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Analizi	61
6. ELDE EDİLEN VERİLER	63
6.1. Bor Katkılı Kesme Sıvılarının Kimyasal Koagülasyon Yöntemi ile Arıtımı....	63
6.1.1. Kimyasal koagülasyon uygulamasında alüminyum sülfatın koagülant madde olarak kullanılması	63
6.1.2. Kimyasal koagülasyon uygulamasında demir (II) klorürün koagülant madde olarak kullanılması	64
6.2. Bor Katkılı Kesme Sıvısının Elektrokimyasal Çöktürme Yöntemiyle Arıtım Çalışması	66
6.2.1. Alüminyum elektrotlar ile yapılan elektrokimyasal çöktürme çalışmaları	66
6.2.2. Demir elektrotlarla gerçekleştirilen elektrokimyasal çöktürme uygulaması.....	72
6.3. Bor Katkılı Kesme Sıvılarının Elektro-Fenton Yöntemiyle Arıtımı	77
6.4. Bor Katkılı Kesme Atıksularının Elektroyükseltgeme Yöntemi ile Arıtımı Uygulaması	78
6.4.1. Grafit elektrotlarda optimum sürenin belirlenmesi	78
6.4.2. Grafit elektrot üzerinde debi değişiminin etkisi.....	79
6.4.3. Grafit elektrotlar üzerinde akım yoğunluğunun etkisi	80
7. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI	82
7.1. Bor Katkılı Kesme Sıvılarının Kimyasal Koagülasyon Yöntemi ile Arıtımı....	82
7.1.1. Kimyasal koagülasyon uygulamasında alüminyum sülfatın koagülant madde olarak kullanılması	82
7.1.2. Kimyasal koagülasyon uygulamasında demir (II) klorürün koagülant madde olarak kullanılması	82
7.2. Bor Katkılı Kesme Sıvısının Elektrokimyasal Çöktürme Yöntemiyle Arıtım Çalışması	83

7.2.1. Alüminyum elektrotlar ile yapılan elektrokimyasal çöktürme çalışmaları	83
7.2.2. Demir elektrotlarla gerçekleştirilen elektrokimyasal çöktürme uygulaması.....	84
7.3. Bor Katkılı Kesme Sıvılarının Elektro-Fenton Yöntemiyle Arıtımı	85
7.4. Bor Katkılı Kesme Atıksularının Elektroyükseltgeme Yöntemi ile Arıtımı Uygulaması	85
7.4.1. Grafit elektrotlarda optimum sürenin belirlenmesi	85
7.4.2. Grafit elektrot üzerinde debi değişiminin etkisi.....	86
7.4.3. Grafit elektrotlar üzerinde akım yoğunluğunun etkisi	86
8. SONUÇ ve DEĞERLENDİRME	87
KAYNAKÇA.....	88
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2. 1. Türkiye’de Bulunan Bor Rezervleri	6
Şekil 2. 2. Borik Asidin Katı Yağlayıcı ve Sıvı Yağlarda Yağ Katkısı Olarak Kullanılması Halinde Sürtünme Katsayısına Etkisi.....	11
Şekil 3. 1. Kesme Sıvılarının Yıllara Göre Endüstriyel Satış Gelişimi	18
Şekil 3. 2. Kesme Sıvısının Düşük Alaşımli Bir Çeliğin Kesilmesindeki Tesirini Gösteren Bir Deney.....	20
Şekil 4. 1. Elektrokimyasal Düzeneğin Şematik Görünüşü.....	32
Şekil 4. 2. Elektrokimyasal Çöktürme Düzeneğinin Şematik Görünümü	40
Şekil 6. 1. Farklı Derişimlerdeki Alüminyum Sülfatın KOİ Giderimine Etkisi (pH:kendi)	63
Şekil 6. 2. pH’ın KOİ Giderimine Etkisi (Konsantrasyon: 1000 mg/L).....	64
Şekil 6. 3. Farklı Demir (II) Klorür Konsantrasyonlarında KOİ Giderimi (pH:Kendi)	65
Şekil 6. 4. pH’ın Demir (II) Klorür Koagülantı Üzerindeki Etkisi (Konsantrasyon: 1000 mg/L).....	65
Şekil 6. 5. Alüminyum Elektrotlarla Gerçekleştirilen Elektrokimyasal Çöktürme Deneylerinde Optimum Süre Belirleme Çalışması (I: 0,2 mA/cm ² , destek elektrolit miktarı: 0,1 M Na ₂ SO ₄ , Q: 50 mL/dk, pH:kendi)	67
Şekil 6. 6. Alüminyum Elektrotlarla Gerçekleştirilen Elektrokimyasal Çöktürme Deneylerinde Optimum Süre Belirleme Çalışması için Tüketilen Enerji Miktarı (I: 0,2 mA/cm ² , destek elektrolit miktarı: 0,1 M Na ₂ SO ₄ , Q:50 mL/dk, pH:kendi).....	67
Şekil 6. 7. Akım Yoğunluğu Değişiminin Alüminyum Elektrotlar Üzerine Etkisi (destek elektrolit miktarı: 0,1 M Na ₂ SO ₄ , Q:50 mL/dk, pH: kendi).....	68
Şekil 6. 8. Farklı Akım Yoğunluklarının Alüminyum Elektrotlar Üzerindeki Enerji Tüketimine Etkisi (destek elektrolit miktarı: 0,1 M Na ₂ SO ₄ , Q:50 mL/dk, pH kendi)	68

Şekil 6. 9. Destek Elektrolit Miktarı KOİ Giderimi Üzerine Etkisi (I: 0,5 mA/cm ² , Q:50 mL/dk, pH:kendi).....	69
Şekil 6. 10. Destek Elektrolit Miktarının Enerji Tüketimine Etkisi (I: 0,5 mA/cm ² , Q:50 mL/dk, pH:kendi).....	69
Şekil 6. 11. pH Değişiminin KOİ Giderimine Etkisi (I: 0,5 mA/cm ² ,Q: 50 mL/dk, destek elektrolit miktarı: 0,2 M Na ₂ SO ₄).....	70
Şekil 6. 12. pH Değişiminin Enerji Tüketimi Üzerine Etkisi (I: 0,5 mA/cm ² , Q:50 mL/dk, destek elektrolit miktarı :0,2 M Na ₂ SO ₄).....	70
Şekil 6. 13. Debi Değişiminin KOİ Giderimine Etkisi (I: 0,5 mA/cm ² , destek elektrolit miktarı :0,2 M Na ₂ SO ₄ , pH:3).....	71
Şekil 6. 14. Debi Değişiminin Enerji Tüketimine Etkisi (I: 0,5 mA/cm ² , destek elektrolit miktarı :0,2 M Na ₂ SO ₄ , pH:3).....	71
Şekil 6. 15. Demir Elektrotlarla Gerçekleştirilen Elektrokimyasal Çöktürme İşleminde Arıtım Süresinin Belirlenmesinde KOİ Analizinin Etkisi (I:0,2 mA/cm ² , destek elektrolit miktarı :0,1 M Na ₂ SO ₄ , pH:kendi, Q:50 ml/dk).....	72
Şekil 6. 16. Demir Elektrotlarla Gerçekleştirilen Elektrokimyasal Çöktürme İşleminde Optimum Arıtım Sürenin Belirlenmesine Enerji Tüketiminin İncelenmesi (I: 0,2 mA/cm ² , destek elektrolit miktarı :0,1 M Na ₂ SO ₄ , pH:kendi, Q: 50 ml/dk)	72
Şekil 6. 17. Akım Yoğunluğu Değişiminin KOİ Giderimine Etkisi (Destek elektrolit miktarı :0,1 M Na ₂ SO ₄ , , pH:kendi, Q: 50 ml/dk).....	73
Şekil 6. 18. Akım Yoğunluğu Değişiminin Enerji Tüketimine Etkisi (Destek elektrolit miktarı :0,1 M Na ₂ SO ₄ , pH:kendi, Q: 50 ml/dk).....	73
Şekil 6. 19. Debi değişiminin KOİ Giderimine Etkisi (I: 0,7 mA/cm ² , Destek elektrolit miktarı :0,1 M Na ₂ SO ₄ , , pH:kendi, Q: 50 ml/dk).....	74
Şekil 6. 20. Debi Değişiminin Enerji Tüketimine Etkisi (I: 0,7 mA/cm ² , Destek elektrolit miktarı :0,1 M Na ₂ SO ₄ , pH:kendi, Q: 50 ml/dk).....	74

Şekil 6. 21. Destek Elektrolit Miktarının KOİ Giderimine Etkisi (I: 0,7 mA/cm ² , pH:kendi, Q: 150 ml/dk)	75
Şekil 6. 22. Destek Elektrolit Miktarının Enerji Tüketimine Etkisi (I: 0,7 mA/cm ² , pH:kendi, Q: 150 ml/dk)	75
Şekil 6. 23. pH'ın KOİ Giderimine Etkisi (I: 0,7 mA/cm ² , Destek elektrolit miktarı:0,2 M Na ₂ SO ₄ , Q: 150 ml/dk)	76
Şekil 6. 24. Enerji Tüketimine pH'ın Etkisi (I: 0,7 mA/cm ² , Destek elektrolit miktarı:0,2 M Na ₂ SO ₄ , Q: 150 ml/dk)	76
Şekil 6. 25. H ₂ O ₂ Derişimlerinin KOİ Giderimine Etkisi (I: 0,7 mA/cm ² , Destek elektrolit miktarı:0,2 M Na ₂ SO ₄ , Q: 150 ml/dk, pH:kendi)	77
Şekil 6. 26. H ₂ O ₂ Derişimlerinin Enerji Tüketimine Etkisi (I: 0,7 mA/cm ² , Destek elektrolit miktarı:0,2 M Na ₂ SO ₄ , Q: 150 ml/dk, pH:kendi)	77
Şekil 6. 27. Grafit Elektrotlar ile Gerçekleştirilen Arıtım Süresi Çalışması (I: 0,2 mA/cm ² , Destek elektrolit miktarı:0,2 M Na ₂ SO ₄ , Q: 100 ml/dk, pH:kendi)	78
Şekil 6. 28. Arıtım Süresi Çalışmasında Tüketilen Enerji Miktarı (I: 0,2 mA/cm ² , Destek elektrolit miktarı:0,2 M Na ₂ SO ₄ , Q: 100 ml/dk, pH:kendi)	78
Şekil 6. 29. Farklı Debi Değerlerinde KOİ Giderimi (I: 0,2 mA/cm ² , Destek elektrolit miktarı:0,2 M Na ₂ SO ₄ , pH:kendi)	79
Şekil 6. 30. Debi Değişiminin Enerji Tüketimine Etkisi (I: 0,2 mA/cm ² , Destek elektrolit miktarı:0,2 M Na ₂ SO ₄ , pH:kendi)	79
Şekil 6. 31. Akım Yoğunluğunun KOİ Giderimine Etkisi (Q:150 ml/dk, Destek elektrolit miktarı:0,2 M Na ₂ SO ₄ , pH:kendi)	80
Şekil 6. 32. Akım Yoğunluğu Çalışmalarında Enerji Tüketimi (Q:150 ml/dk, Destek elektrolit miktarı:0,2 M Na ₂ SO ₄ , pH:kendi)	80
Şekil 6. 33. Metal Kesme Atıksularının Farklı Yöntemlerle Arıtımının Karşılaştırılması	81

TABLÖLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1. Doğada Bor Mineralinin Dağılımı	3
Tablo 4.1. Elektrokimyasal Yükseltgenme ve İndirgenme Tepkimeleri	32
Tablo 5.1. Atıksuyun Kirlilik Parametreleri	57



GÖRSELLER DİZİNİ

Sayfa

Görsel 5.1. Deney düzeneği	58
Görsel 5.2. Jar testi	61



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
AKM	: Askıda Katı Madde
TOK	: Toplam Organik Karbon
%	: Yüzde
EC	: Elektrokimyasal çöktürme
EF	: Elektro-Fenton
EO	: Elektroyükseltgeme

1. GİRİŞ

Metal parçaları istenilen boyutlarda ve şekillerde, çeşitli metotlarla keserek bütününden ayırma işlemine metal kesme denilmektedir. Günümüzde metal işleme endüstrisinin gelişmesiyle birlikte metal kesme sıvısının kullanımı da artmıştır. Kesme sıvıları, makine ve makine parçalarını yağlamak amacıyla sanayinin tüm alanlarında kullanılmaktadır. Metal kesme sıvıları; katıksız yağlar, emülsiyonlar (bor yağları), yarı sentetik ürünler ve tam sentetik ürünler olmak üzere 4 şekilde üretilmektedir.

Metal kesme sıvılarının arıtılması önemli bir sorundur. Metal kesme atıksularının içindekiler, kullanılacağı malzeme, metot, sıvının tüketilme zamanına göre değişmektedir. Metal kesme sıvılarının ömrünü uzatabilmek için çeşitli içerisine katkı maddeleri eklenmektedir ve bu katkılar kesme sıvısının karakterini değiştirmektedir. İşletmeler, metal kesme atıksularını lisanslı atık yakma tesislerine vermektedir. Metal kesme işlemlerinde kullanılan, kullanım sonucu atıksuların ortaya çıkmasıyla alakalı kısıtlayıcı deşarj düzenlemeleri giderek artmaktadır. Metal kesme atıksularının arıtımında; membran filtrasyonu, metallerin çöktürülmesi, kimyasal oksidasyon, termal buharlaştırma, flotasyon, adsorpsiyon ve elektrokimyasal arıtım yöntemleri kullanılmaktadır.

Bu çalışmada metal kesme sıvısı atıksularının arıtımı elektrokimyasal süreçler ve kimyasal çöktürme yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal süreçlerle gerçekleştirilen çalışmada pH, debi, akım yoğunluğu, destek elektrolit miktarı parametrelerinin çalışma üzerindeki etkisi incelenmiştir. Sistemin giderim verimi KOİ giderim verimi cinsinden hesaplanmıştır. Kimyasal koagülasyon çalışması kapsamında koagülant tipi, koagülant derişimi ve pH'ın giderim verimine etkisi incelenmiştir. Çalışmalar sonucunda kimyasal çöktürme yöntemiyle %88, elektrokimyasal yöntemler ile %90 giderim verimi elde edilmiştir.

2. BOR

Bor Türkiye’de yatak, rezerv ve tenör yönünden çok fazla bulunan bir mineraldir. Bor hem işlenerek saf hale getirilir, hem de türlü bileşikleri halinde kullanılabilir. Günümüz sanayisinde bor ile borat mineralleri çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. (Samuk, 2015).

2.1. Borun Tarihçesi

Bor ilk kez 4000 bin yıl önce ortaya çıkmıştır. İnsanoğlu boru yüzyıllarca farklı farklı alanlarda kullanmıştır. Eski Mısır ve Romalılar boru mumyalama, arenanın temizliği ve yaralanmalara karşı tedavide kullanırken, Çinliler boru porselen cilalama amaçlı kullanmışlardır. 13. ve 18.yüzyıllar arasında bor Tibet’ten Avrupa’ya kadar yayılmıştır, daha sonra borik asidin elde edilmesi sonucunda ilaç yapımında, cam, seramik gibi birçok alanda kendine yer edinmiştir (Gülgönül, 1995). Bor, ayrı bir element olarak ilk kez 1808’de Fransa’da keşfedilmiştir. 1828 yılında, İtalya’da sıcak su kaynaklarında borik asit olduğuna rastlanmıştır. 1892 yılındaysa, bor trioksit magnezyum ile indirgenerek %95-98 saflıkta bor elde etmiştir (Büyükyıldız, 2007). İtalya’nın ardından Şili, Nevada ve Kaliforniya’da bor yatakları ortaya çıkmıştır, daha sonra ABD dünya gereksinimini karşılayan önemli bir bölge olmuştur.

Bor, ülkemizde 13. ve 14. yüzyıllarda Romalıların, Balıkesir’in Susurluk ilçesinde Sultan Çayırı kasabasında Pandermit mineralini bularak işlemesiyle başlamıştır. 1927 yılında 624 yabancı şirket Türkiye’de bor arama ve işletme hakkına sahipti, fakat 1944 yılında yabancı sermayenin bir kısmı kamulaştırılmıştır. Böylece Türkiye %71’lik bor rezervlerine sahip olan bor yataklarını kendisi işletmeye başlamıştır.(Karaağaç, 2015)

Bor yatakları genellikle az yağışlı bölgelerde ve genç volkanik oluşumların bulunduğu bölgelerde meydana gelmektedir. Bir bölgede bor yatağının oluşabilmesi için, bölgenin jeolojik yapısının, sıcak su kaynaklarının yukarı doğru hareketine izin vermesi gerekmektedir.(Gülgönül, 1995) Bununla birlikte borik asit, kayalarındaki fiziksel ve kimyasal etkenler sayesinde serbest hale gelir. Borun ayrışması sonucunda doğaya kütlece %9-11 oranında B₂O₃ kazandırılır. İçerisinde önemli miktarda bor bulunduran bitkilerin çürümesi ya da kitin yapılarında bor bulunan hayvanların ölmesi sonucunda

doğaya bor karışmaktadır (Helvacı, 2003). Borun doğada dağılımı Tablo 2.1.'de gösterilmiştir (Karaağaç, 2015).

Tablo 2.1. *Doğada Bor Mineralinin Dağılımı (Karaağaç, 2015)*

Doğada Bulunduğu Yer	Ağırlıkça (%)
Yer kabuğu	1×10^{-3}
Kayalar	1×10^{-4}
Asidik kayalar	$1,5 \times 10^{-3}$
Toprakta	$1,2 \times 10^{-2}$
Granit	1×10^{-2}
Denizsel kil	$(1-10) \times 10^{-2}$
Deniz kaynaklı demir cevheri	5×10^{-2}
Demir cevheri	5×10^{-2}
Kireç taşı	5×10^{-4}
Gök taşı	3×10^{-4}
Deniz suyu	$1,5 \times 10^{-2}$
Tuz kaynakları	$(3-20) \times 10^{-3}$
Petrol Kaynağı	$(1-60) \times 10^{-2}$
Denizsel bitkiler	$1,5 \times 10^{-2}$
Çavdar, buğday, yulaf	$(0,6-3,6) \times 10^{-4}$
Deniz canlıları	$(3-400) \times 10^{-4}$

2.2. Borun Fiziksel Özellikleri

Bor, kelimesinin kökeni olarak Arapçadan ve Farsçadan gelmektedir. Borun yarı şeffaf bir görünümü vardır. Bileşik halinde bulunduğu için rengi biraz farklılıklar gösterebilir. Tiftikli bir yüzeye sahiptir. Bor, doğada az bulunmaktadır. Yerkabuğunda ortalama 10 ppm'den (adet/milyon) az bulunmaktadır. Bor yer kabuğunda çok az bulunmasına rağmen, bazı ortamlarda borun derişiminin fazla artışı ekonomik olarak bor yataklarının oluşumunu sağlamıştır (Samuk, 2015).

2.3. Borun Kimyasal Özellikleri

Bor, yer kabuğunda 51. yaygın element olarak bulunur (Beatty, 2005). Kimyasal sembolü B'dir. Periyodik cetvelde IIIA grubunun metal olmayan tek elementi olma özelliğini taşımaktadır (Adair, 2007). Atom numarası 5'tir. Atom ağırlığı 10,81 ve özgül ağırlığı 2,30- 2,46'dır. Borun rengi koyu kahverengidir; çok gevrek, sert yapılı, kristal halinin rengiyse sarımsı kahverengidir. Ergime noktası yaklaşık 2.300 derecedir (Survey, 2012). Bor, periyodik cetvelindeki IIIA grubunda yer alan karbon ve silisyum elementlerine çok benzemektedir, oksijene karşı afinitesi çok yüksektir. Doğada B10 ve

B11 izotopu bulunmaktadır. Bu izotopların oranı sırasıyla %19,10-20,31 ve %79,69-80,90'dır. Bor izotoplarının doğada bulunuş miktarları bölgelere göre farklılık göstermektedir. B10 izotopu, A.B.D. California'da düşük, Türkiye'de ise yüksek oranda bulunmaktadır (Samuk, 2015).

2.4. Önemli Bor Bileşikleri

Bor minerallerinin işlenmesi sonucunda boraks ve borik asit elde edilmiştir. Boraks ve borik asitten de çok sayıda organik ve anorganik bor bileşiği elde edilmiştir (Karakaş, 2008). Önemli bor bileşikleri şu şekildedir:

2.4.1. Boraks (Tinkal) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

Renksiz ve saydam olmasına karşın, bileşimindeki farklı safsızlıklar nedeniyle pembe, sarımsı, gri renklerde bulunabilir. Sertliği 2-2,5, özgül ağırlığı 1,7'dir. İçerisinde %36,5 oranında B_2O_3 bulundurmaktadır. Tinkal hızlıca bozunarak, suyunu kaybederek tinkalkonite dönüşebilir. Türkiye'de Eskişehir-Kırka'da bulunmaktadır.

2.4.2. Kernit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

Renksiz, saydam beyazdır. Şekli, uzunlamasına bireysel iğne şeklinde küme kristalleri gibidir. Sertliği 3 ve özgül ağırlığı 1,95'dir. Atmosferik şartlarda tinkalkonite dönüşebilmektedir. Kernit, su soğuksa yavaş çözünmektedir. İçerisinde %51,0 oranında B_2O_3 bulunmaktadır. Kırka'da yer almaktadır. Dünya'da ise Arjantin ve ABD'de yer almaktadır.

2.4.3. Üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)

Lifsi ve sütun halinde bulunur. Saf olanı beyaz olup gri renk tonlarında da olabilmektedir. Kolemanit, hidroborasit, probertite birlikte bulunur. İçerisinde %43,0 oranında B_2O_3 bulunmaktadır. Türkiye'de Kırka, Bigadiç ve Emet'te bulunurken, Dünya'da ise Arjantin'de yer almaktadır.

2.4.4. Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Sertliği 4-4,5'tir. Özgül ağırlığı ise 2,42'dir. İçerisinde %50 oranında B_2O_3 bulunmaktadır. Suda yavaş çözünürken, HCl 'de çabuk çözünür. Bor bileşikleri içinde en yaygın olanı kolemanittir. İri, saydam, parlak şekilde killer içindeki cevher boşluklarında bulunmaktadır. Türkiye'de Emet, Bigadiç, Kestelek yataklarında ve Dünya'da ABD'de yer almaktadır.

2.4.5. Probertit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

İşinsal ve lifsi şekilli kristaller halinde bulunmaktadır. Kristal boyutları 5mm ile 5cm arasında değişebilmektedir. Kirli beyaz, açık sarımsı renktedir. İçerisinde %49,6 oranında B_2O_3 bulunmaktadır.

2.4.6. Pandermit ($\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

Beyaz renktedir, yekpare olarak gözükmektedir. Görünüşü kireç taşı andırmaktadır. Sultançayırı ve Bigadiç yataklarında bulunmaktadır. Kolemanit ve kalsite dönüşebilmektedir. İçerisinde %49,8 oranında B_2O_3 yer almaktadır.

2.4.7. Hidroborasit ($\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Hidroborasitlerin şekli, bir merkezden işinsal ve iğne halindeki kristallerin rastgele yönelmiş ve birbirini kesen kümeleri gibi gözükmektedir. Lifsi bir dokuya sahiptir. İçerisinde %50,5 oranında B_2O_3 bulunmaktadır. Beyaz renktedir, bazı durumlarda içerisindeki safsızlıklara bağlı olarak sarı veya kırmızımsı renklerde (arsenik içeriğine göre) bulunur. Kolemanit, üleksit, probertit, tunelitle birlikte bulunabilmektedir. Türkiye'de en çok Emet-Doğanlar-İğdeköy'de ve Kestelek'te bulunmaktadır (Dırak, 2011).

2.5. Dünyada Bor Rezervleri

Dünyadaki önemli bor yatakları Türkiye, Rusya ve ABD'dedir. Dünya ticari bor rezervleri esas olarak 4 bölgede toplanmaktadır:

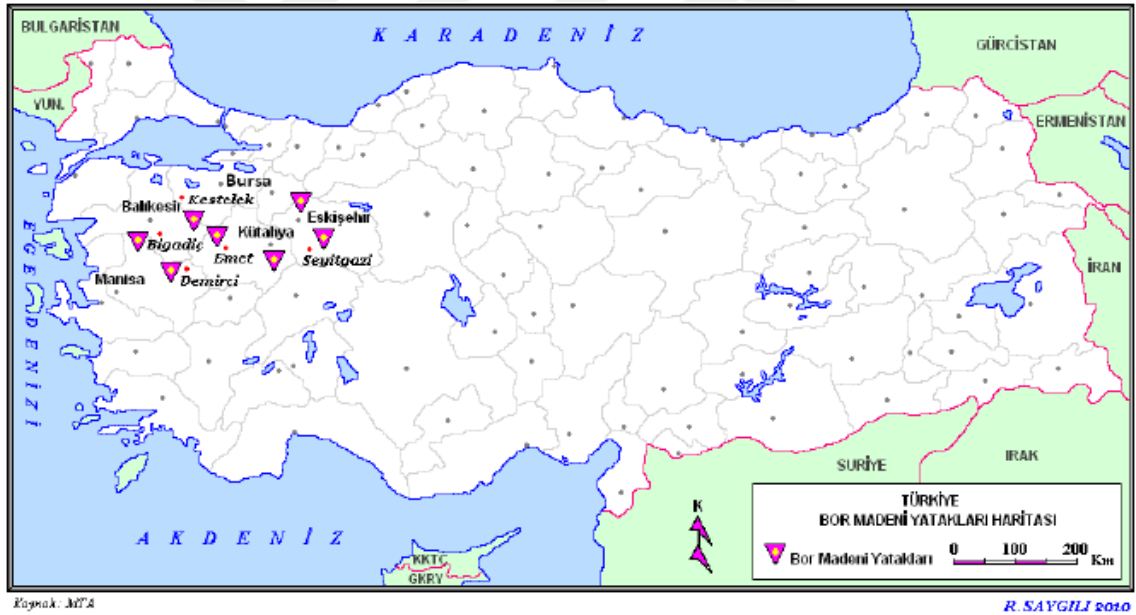
1. ABD Kaliforniya Eyaletinin güneyindeki "Mojave Çölü"
2. Güney Amerika'da bulunan "And Kemerli"

3. Türkiye'nin de içinde bulunduğu "Güney-Orta Asya Orojenik Kemerı"
4. Doğu Rusya

Türkiye, bu ülkeler içinde dünyanın en çok bor rezervlerine sahip olan, dünyada en çok bor kimyasalları üretiminin gerçekleştirildiği ülkedir (Dırak, 2011).

2.6. Türkiye'de Bor Yatakları

Kırka/Eskişehir, Bigadiç/Balıkesir, Kestelek/bursa ve Emet/Kütahya Türkiye'de bor yataklarının bulunduğu yerlerdir. Dünya'daki bor rezervlerinin önemli miktarına sahip olan Türkiye'de en fazla tinkal ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve kolemanit ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) bulunmaktadır. Türkiye'deki önemli tinkal yatakları Kırka'da bulunmaktadır. Kolemanit yatakları ise Emet ve Bigadiç civarında bulunmaktadır. Üleksit Bigadiç'te çok az bulunurken, Kestelek'te nadiren yan ürün olarak elde edilir (Dırak, 2011). Şekil 2.1.'de Türkiye'deki bor rezervleri gösterilmektedir.



Şekil 2. 1. Türkiye'de Bulunan Bor Rezervleri (Karaağaç, 2015)

2.7. Borun Kullanım Alanları

Bor, sayısız denecek kadar çok amaç için sanayide kullanılmaktadır. Bu kullanım alanları şöyle sıralanabilir:

Cam ve Cam Elyafı Endüstrisi:

Günümüzde üretilen borun %40'ı cam ve fiberglas endüstrisinde kullanılmaktadır. Cam endüstrisinde tüketilen borun özellikleri aşağıda verilmiştir.

Bor;

- Hammaddenin ergime noktasını düşürmektedir.
- Ergimiş ortamın viskozitesini düşürmektedir.
- Camın termal genleşme katsayısını düşürmektedir.
- Camın kırılma indisini büyütür.
- Camın saydamlığını ve parlaklığını arttırmaktadır.

Bor, cam elyafının (fiberglass) esas hammaddelerinden biridir. Cam elyafına bor ilave edildiğinde yukarıda belirtilen özelliklere ilaveten;

- Kristalleşme eğilimini düşürmektedir.
- Liflerin dayanıklılığını, neme karşı direncini arttırmaktadır.

Temizleme ve Beyazlatma Endüstrisi:

Dünya bor tüketiminin yaklaşık %20'sini sabun, deterjan gibi temizlik oluşturmaktadır. Bu endüstride yararlanılan başlıca borun özellikleri şu şekildedir:

Bor;

- Güçlü bir beyazlatıcıdır.
- Lekeleri çözmektedir.
- pH'ı dengeleyip, suyu yumuşatıp, yağları parçalamaktadır.
- Aktif oksijeni dengelemektedir.
- Anti-bakteriyeldir.

Borun bu özelliklerinden dolayı kumaş çok az yıpranır ve çamaşırların renkleri solmaz. Düşük sıcaklıkta bile temizlikte iyi sonuç verir. Çamaşırın yıkanma süresini düşürerek, su tüketimini azaltır. Çamaşır makinalardaki çeliğin aşınmasını, matlaşmasını azaltmaktadır.

Nükleer Sanayi:

Bor izotopları nükleer tepkimelerin denetlenmesine yardımcı olur. Çünkü nötron absorblama etki kesiti B10 ve B11 izotoplarında yüksektir. Bazı tip güç reaktörlerinde borik asit, fazla reaktiviteyi önlemek amacıyla soğutma suyuna ilave edilebilir. Nükleer reaktörlerde kullanılan kontrol çubukları, içerisinde %2 değerinde bor içeren çelik ve alüminyum alaşımından yapılmaktadır.

Seramik ve Emaye Endüstrisi:

Bor, özellikle, emaye endüstrisinde ve seramiklerin sırlanmasında kullanılmaktadır. Bu sektör, Türkiye'nin en çok bor tükettiği alanlardan birisidir. Yararlanılan başlıca bor özellikleri aşağıdaki gibidir:

Bor;

- Sinn kıvamlılığını düşürmektedir.
- Sinn yüzey gerilimini düşürmektedir.
- Parlaklığı ve saydamlığı arttırmaktadır.

Tarım Endüstrisi:

Borun tarım ürünleri üzerinde ters yönde etkisi vardır. Çok az miktarda kullanılan bor bitkilerin gelişmesine yardımcı olur. Bu nedenle gübrelere katılabilir. Ancak, borun fazla miktarda kullanılması bitkiler üzerinde öldürücü etkiye sahiptir. Bu özelliğten faydalanılarak, yabancı otlar ile mücadelede kullanılmaktadır.

Tekstil Endüstrisi:

Tekstil üretiminde borun kullanılmasının nedeni borun yanmayı geciktirici özelliğine sahip olmasıdır. Bununla birlikte, kumaş boyalarını koruduğu için kumaş boyalarında da kullanılmaktadır.

Metalürji Sanayi:

Metalürjide faydalanılan özellikler:

Bor;

- Ergime sıcaklığını düşürmektedir.
- Cürufun akışkanlığını arttırmaktadır.
- Çeliği sertleştirmektedir.
- Fırın tuğlalarının aşınmasını azaltmaktadır.

Bor, demir-çelik hammaddelerinin ergime sıcaklığını düşürmek amacıyla tüketilen enerjide tasarruf sağlar. Genellikle aşındırıcı ve kesici aletlerde kullanılır bunun sebebi bor türevlerinin, kendisinin veya çelikle alaşımlarının sertlik değerlerinin çok yüksek olmasıdır. Son dönemlerde manyetik ayırıcılarda da kullanılmaya başlamıştır. Sürekli yüksek manyetik alan şiddeti oluşturan magnetlerin içinde nadir metaller ile birlikte bor da bulunmaktadır. Kaplama endüstrisinde kullanılan elektrolitlerin oluşturulmasında ve lehimlenmesinde de bor kullanılmaktadır.

Yukarıda belirtilen kullanım alanlarının dışında bor, tıpta anti-bakteriyel ve dezenfektan olarak, diş macunlarında, parfümlerde, şampuan ve lens solüsyonlarında da kullanılmaktadır. Bordan, kimya endüstrisinde çeşitli tür boyalarda, elektrolitik işlemlerde, korozyon önleyicilerin üretiminde de faydalanılmaktadır (Acarkan).

2.8. Bor Katkılı Yağlar

Bor bileşikleri; yağ içinde çözünmüş veya nanopartikül halinde, yağda çözünmeyen, yağ içerisine dağılmış inorganik borat tuzları halinde, aşınma önleyici sürtünme düzenleyici, antioksidan ve korozyon önleyici olarak bilinmektedirler. Önceden yağlar içerisinde kullanılan diğer yağ katkı maddelerinin yerini bor bileşikleri almaktadır. Bor bileşiklerinin yağlayıcı olarak geliştirilmesi üzerine çalışmalara odaklanılmaktadır (Shah, 2009).

Bor bileşikleri, tribolojik özellikler açısından benzersiz bir kombinasyona sahiptir. Bor, çevreye ve sistem içerisinde çalışan makine ekipmanlarına çok az zarar vermektedir (Baldwin, 1977). Sürtünme düzenleyici, korozyon önleyici, antioksidan ve aşınma önleyici özelliklerinden dolayı yağda çözünen bor bileşikleri kullanılmaktadır (Karabacak, 2013).

Nemli ortamlardaki bor oksit bileşikleri, havadaki su ile tepkimeye girerek borik asit oluşturmak yoluyla katı yağlayıcı olarak görev yaparlar. Oluşan borik asit, moleküler düzeni molibden disülfite benzeyen tabakalı bir yapıda olduğundan, bu tabakalar arasında zayıf bir kimyasal bağ bulunduğundan ötürü söz konusu tabakalar birbirleri üzerinden rahatça kayar. Bu da sürtünmenin azalması anlamına gelmektedir (Lovell, Higgs, Deshmukh, & Mobley, 2006).

Bor bileşiklerinin, hem yağlı hem de kuru kayma şartlarında, kayan yüzeyler arasında düşük sürtünme sağlamak amacıyla benzersiz özellikleri vardır. Bor nitrür ve borik asit, yağlayıcı ve yağ katkı maddesi olarak en çok kullanılan bor bileşikleridir.

2.8.1. Yağlayıcı ve yağ katkısı olarak hegzagonal bor nitrür

Bor nitrür toz halinde seramik bir yağlayıcıdır. Oksitleyici ortamlara ve 1200 °C gibi çok yüksek sıcaklıklara rağmen yapısı bozulmadan yağlama işlevini yerine getirebilir. Bu özelliğiyle bor nitrürü diğer katı yağlayıcılardan onu ayrılmaktadır. Borun kullanıldığı yatak kolayca soğumaktadır, bunun sebebi yüksek bir ısıl iletkenliğe sahip olmasıdır. Bor nitrür iki kristal yapıda olabilir; birincisi kübik bor nitrür; elmas gibi çok sert bir malzeme olup takım uçları imalatında kullanılmaktadır, ikincisi hegzagonal bor nitrürse atom dizilişi grafite benzediğinden yağlayıcılık özelliğine sahip bir bileşiktir. Hegzagonal bor nitrür, sürtünme katsayısı en düşük olan ve en yüksek sıcaklıklara kadar dayanıklı bir seramik yağlayıcıdır. Sürtünme katsayısının az olması istenen

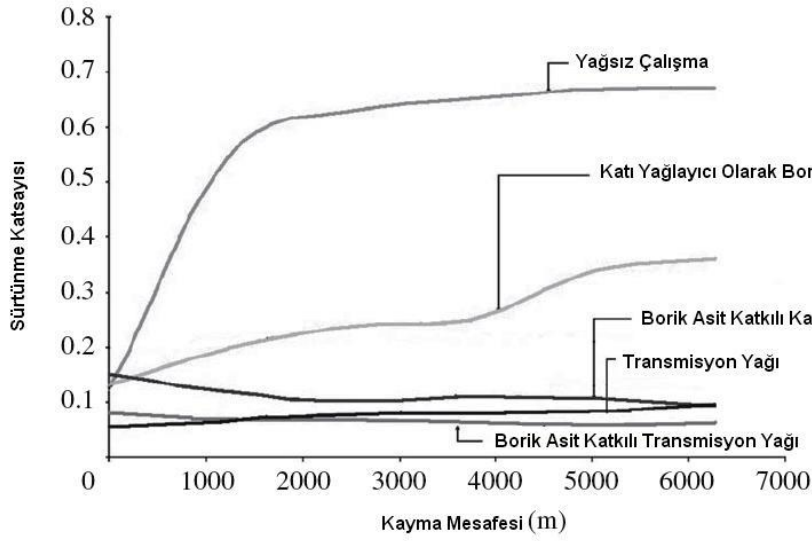
uygulamalarda kullanılmaktadır. Bor nitrürün grafitten farkı, rengi ve oldukça iyi bir elektriksel yalıtkanlığa sahip olmasıdır. Bu özelliklerinden dolayı grafitin kullanılmadığı yerlerde kullanılmaktadır (Karabacak, 2013).

Hegzagonal bor nitrür tek başına katı bir yağlayıcı olmasıyla birlikte, tüm sıvı yağlara ve greslere katkı olarak da katılabilmektedir (Erdemir, 2009). Yapılan sistematik çalışmalarda, yaklaşık %1 oranında hegzagonal bor nitrür sıvı baz yağa katıldığında, birbiri üzerinden kayan her ikisi de madeni malzemeden yapılmış yatak içerisinde sürtünme ve aşınma azalmaktadır (Kimura, Wakabayashi, Okada, Wada, & Nishikawa, 1999). Greslere de katkı olarak hegzagonal bor nitrür eklenerek incelenmiştir. Her ikisi de çelik malzemeden yapılmış ve birbiri üzerinden kayan yatakta, hegzagonal bor nitrür katkılı gresin alternatiflerine göre daha yüksek performans gösterdiği belirlenmiştir (Pawlak, Kałdoński, Lisewski, Urbaniak, & Oloyede, 2012).

2.8.2. Yağlayıcı ve yağ katkısı olarak borik asit

Toz şeklinde bulunan ya da renksiz kristal borik asit suda çözünmektedir. Borik asidin, çevreye herhangi bir zararı yoktur. Borik asit, takım tezgâhlarında kesme sırasında soğutucu olarak kullanılmaktadır. Kesme sırasında katı bölgeye gönderilen borik asit tabakalı yapısından ötürü sürtünme kuvvetini azaltarak takımı korur. Kısacası, borik asit takımların aşınmasını azaltır. Bununla birlikte, borik asit alüminyum ve çeliğe uygundur (Damera & Pasam, 2008). Sıvı yağa ağırlıkça yüzde 1 oranında, nanometre boyutlarında borik asit tozu eklenerek yapılan deneylerde, sürtünme katsayısının 0.15'ten 0.04'e düştüğü, bununla birlikte, kontak bölgesinde basınç ile sürtünme katsayısı arasında ters orantılı bir değişim olduğu görülmüştür.

Borik asit iyi bir katı yağlayıcı olmakla birlikte, mikrometre veya nanometre düzeyinde çeşitli toz boyutlarında ve farklı oranlarda tüm greslere ve sıvı yağlara katkı olarak katılabilmektedir. Borik asit düşük yoğunluğa sahiptir. Bu yüzden katıldığı yağın içerisinde uzun süre dağılımını koruyup, katkı özelliğini devam ettirebilir (Erdemir, 2009). Borik asidin katı yağlayıcı ve farklı yağlara yağ katkısı olarak eklendiği durumlarda, sürtünme katsayısının kayma mesafesine göre değişimi Şekil 2.2.'de görülmektedir. Borik asitin en yüksek performansı, yağ katkısı olarak kullanıldığı zaman elde edilmektedir (Deshmukh, Lovell, Sawyer, & Mobley, 2006).



Şekil 2. 2. *Borik Asidin Kıyık Yağlayıcı ve Sıvı Yağlarda Yağ Katkısı Olarak Kullanılması Halinde Sürtünme Katsayısına Etkisi (Deshmukh et al., 2006)*

2.9. Bor Atıklarının Çevreye Olan Etkileri

Borun, doğaya olumsuz etkileri diğer sanayi ürünlerine göre çok daha düşüktür. Hatta bor ürünlerinin çevreye, insan ve hayvan sağlığına olumlu etkiler yaptığı gözlemlenmiştir. Atık suların oluşturduğu bor atıkları ve kimyasal bor atıkları gün geçtikçe artmaktadır. Bunun için bu atıklar, uygun koşullarda depolanmalıdır, eğer bu mümkün olmuyorsa atık imha edilmelidir. Ülkemizde her yıl, bor mineralleri üretimi sonucunda 600.000 ton atık ortaya çıkmaktadır.

Bu atıkların değerlendirilmesi sonucunda;

- Atıkların atıldığı göletler ya da alanlar için işletmeler para ödemez, maliyet en aza indirilir,
- Çevreye olan duyarlılık artırılıp kirlilik önlenir.
- Atıkların hammadde olarak kullanılması ile birlikte üretilen yeni ürün ile ülke ekonomisine de katkı sağlanır.

Atıkların doğaya geri dönüşümünün sağlanması cevher ve atık zenginleştirme yöntemleriyle gerçekleşir (Karaağaç, 2015).

3. METAL KESME SIVILARI

Kesme sıvıları, makine ve makine parçalarını yağlamak amacıyla sanayinin tüm alanlarında kullanılmaktadır. Metal kesme sıvıları, makine işlemlerinde 200 yıldır kullanılmaktadır (Giraltoš, 2007). Metallerin işlenmesi sırasında, ana metalden talaş koparak kesici uçla takım arasında sıkışır, bu yüzden kesme hızı artıkça oluşacak olan ısı da artmaktadır. Takım ucuyla parça arasında oluşan kuvvet, basınç, gerilme ve sıcaklık gibi faktörler; takımda aşınmaya, takımda bozulmalara, takımın ağız kısmında kırılmalara, takım ile iş parçası arasında sürtünme ve sıcaklık oluşması gibi sorunlara neden olmaktadır. İşlem esnasında metal kesme sıvısı kullanılırsa, bu sıvı içerisindeki katkı maddeleri metal yüzeyiyle birlikte tepkimeye girer ve takım ucu ile parça arasında yağlayıcı bir film tabakası oluşturur. Böylece sürtünme ve aşınma önlenir (Pawlak, Klamecki, Rauckyte, Shpenkov, & Kopkowski, 2005). Oluşan film tabakası, takım-iş parçası ve takım-talaş arasındaki sürtünmeyi azalttığı için enerjiyi korur. Takımın aşınması da minimum seviyede olur. Böylelikle takımın ömrü uzar ve düzgün, pürüzsüz bir yüzey elde edilir. Ayrıca, kesme yüzeyi soğutularak yağlanırsa, talaşın işleme hızı oldukça artabilir (Aşkın, 2011).

Metal işleme yöntemlerinde metal kesme sıvıları, sürtünmeyi ve ısı çıkışını azaltmak, aynı zamanda da talaşın kesme işleminin yapıldığı alandan uzaklaştırılması için kullanılır (Misra & Sköld, 2000). Metal kesme sıvıları, metal şekillendirmede kesme işlemlerinde aşınmayı azaltıp ve soğutma görevini gördüğü için, üretimin kalitesini ve üretkenliğini artırır. Bundan dolayı, metal işleme yöntemlerinin çoğu metal kesme sıvıları kullanılarak gerçekleştirilmektedir (Aşkın, 2011).

3.1. Metal Kesme Süreçleri

Metal kesme süreçleri, yüzey kalitesi, şekli ve boyutları belirlenmiş parçaların metal işleme makinalarında, kesme işlemiyle şekillendirilmelerini kapsamaktadır. Metal işleme, iş parçası ile kesicinin uyguladığı kesme kuvveti arasındaki ara etkileşime bağlıdır. Talaşlı imalat, yüksek boyutsal hassasiyet ve yüzey bitirme kalitesine ulaşmak için ve karmaşık geometriye sahip şekillerin üretilmesinde kullanılır. Talaşlı imalat yöntemleriyle işlenerek şekillendirilen parçaların başlangıç malzemesi döküm, hadde ve dövme prosesleri gibi proseslerle elde edilmektedir. Üretilen tüm parçaların %80'den de büyük bir oranı kullanılmadan önce talaşlı imalat yöntemleriyle işlenmektedir.

Metal kesme yöntemleri şu şekildedir:

1. **Tornalama:** Bu işlemde, işlenecek olan parça sabit punto görevindeki aynaya bağlanır, iş mili grubundan gelen hareketle birlikte çevrilir. Bu hareketle birlikte uygun dişli sistemi sayesinde, istenilen devir sayısında çalışılacak olan parçaya aktarılıp istenilen kesme hızı elde edilebilmektedir. Silindirik parçaların işlenmesinde genellikle tornalama yöntemi kullanılmaktadır. Torna tezgâhlarında, bazı ilavelerle frezeleme, diş açma, delme, delik işleme ve konik tornalama gibi işlemler de yapılabilmektedir.
2. **Delme:** Delme yöntemi, torna tezgâhı gibi farklı tezgâhlar tarafından da gerçekleştirilebilir. Delme işlemi, sabit bir besleme değeri ve kesme hızıyla birlikte, metal üzerinde bilinen bir takım malzemesiyle delik açılması işlemidir.
3. **Taşılama:** Taşılama terimi; serbest olan sert, köşeli ve aşındırıcı ya da belirli bir geometriye sahip takım şeklini almış parçacıkla metal işleme prosesini kastetmektedir. Partiküllerin üzerinde bulunan küçük kesici uçlar talaş oluşumuna sebep olur. Taşılama, en eski metal işleme yöntemidir. Taşılama yönteminin kontrolü oldukça kolaydır. Taşılama, toleransları çok küçük parçaları işlemek ve düzgün yüzeyler elde etmek için kullanılan bir yöntemdir.
4. **Borlama:** Borlama, döküm aşamasında maçanın kullanılmasıyla oluşan ya da matkapla açılmış bir deliğin genişletilmesi işlemidir. Yüzey bitirme ve genişletme işlevleriyle birlikte, borlamadaki diğer bir amaç delikteki pürüzlülüğü ortadan kaldırmaktır (Ç, 2007).
5. **Vargel ve Planyalama:** Vargel tezgâhları, metallerin yüzeylerinin işlenmesinde kullanılmaktadır. İşlenecek olan metal parçası, ayarlanabilen tablaya ve bu tablaya bağlı bir mengeneye bağlanmaktadır. Kesici takımı, bir siperle kalemlige bağlanıp hareket, kesici takıma git-gel hareketi yapan bir parçayla iletilmektedir. Vargelde işlenecek parça sabit durmalıdır. İş kapasitesi vargel tezgâhını aşan işlemler ve freze tezgâhında işlenemeyen planya tezgâhında yapılmaktadır. Çoğunlukla, 900 mm'den büyük olan metal parçalar vargelde işlenememektedir, bu sebepten 900 mm'den büyük parçalar planya tezgâhında işlenmektedir. Planya tezgâhında, vargeldekinin tam tersi, işlenecek parça gidip gelme hareketi yapar ve tezgâh tablasına bağlanan parça yüzeyinden talaş kaldırılır.

- 6. Frezeleme:** Frezeleme, birden fazla kesici ağızlı olan, kendi ekseninde dönerek ve freze bıçağıyla talaş kaldırarak yapılan bir işlemdir. Bu tezgâhlarda, birbirinden farklı işlemler yapılabilir. İki grupta frezeleme yöntemini incelemek mümkündür. Birincisi çevresel frezelemede; frezede yer alan çakının çevresindeki dişlerle yüzeyler işlenir. İkincisi alın frezelemede; işlenmek istenen metal yüzeyi, freze alındaki dişler ile işlenmektedir. Bununla birlikte, tezgâhta freze tezgâhının özelliklerine göre; basit frezeleme, seri frezeleme, alternatif frezeleme, döner frezeleme gibi frezeleme işlemleri gruplandırılabilir ("Vargel Ve Planya Tezgâhları,").
- 7. Broşlama (Boşaltma):** Parçanın içine besleme takım dişlerinin daldırmasıyla gerçekleşir; bundan dolayı takımın her kenarı birbirini takip ederek arka arkaya tabaka kaldırır. İşlenecek olan metalin büyük bir kısmı, broşun ön kısmında bulunan kaba dişler tarafından işlenirken, işlem yüzey bitirme dişleri tarafından sona erdirilir. Takımın şekli işlenecek kısmın şeklini göstermektedir. Broşlama işlenecek olan parçanın aynı ebat ve biçimde yapıldığı ve seri imalatlarda kullanılır.
- 8. Raybalama:** Raybalama matkapla bir deliğin delinmesinin ardından rayba kesici takımıyla küçük miktarlarda talaş kaldırma işlemidir. Raybalamayla, delik yüzeylerinden kaldırılan malzeme azdır. Bu işlem şu amaçlar için gerçekleştirilir.
- I) Delik boyutlarını istenilen ölçülere getirmek,
 - II) Bir deliğin yüzey kalitesini geliştirmektir (Ç, 2007).

3.2. Metal Kesme Sıvılarının Sınıflandırılması

Metal kesme sıvıları, çalışmada istenilen performansları sağlayabilmek amacıyla değişik özelliklerde geliştirilebilirler. Metal kesme sıvıları; katıksız yağlar, emülsiyonlar (bor yağları), yarı sentetik ürünler ve tam sentetik ürünler olmak üzere 4 şekilde üretilmektedir.

3.2.1. Katıksız (Saf) kesme sıvıları

Saf kesme sıvıları, yağlayıcılık özelliğine soğutuculuk özelliğinden daha çok ihtiyaç duyulduğu durumlarda, su ile karıştırılmadan, oldukları gibi tüketilen ürünlerdir. Petrol, hayvan ve bitkisel kaynaklı yağların biri ya da birkaçının birleştirilmesiyle

oluşurlar. Mineral yağlar, metal kesme yağları arasında en çok tüketilen yağlardır. Mineral yağın kullanılma alanları yüksek işlenebilirlikteki metallerle (alüminyum, pirinç, magnezyum gibi) ve çelik üzerindeki bazı küçük işlemlerle sınırlanmıştır.

3.2.2.Emülsiyonlar (Bor yağları)

Bu emülsiyonların içerisinde %60'dan daha fazla mineral yağ vardır. Emülsiyon, yağın emülsiyon yapıcı ajanlarla ve diğer katkılarla birlikte suda karıştırılmasının ardından yağ taneciklerinin suda askıda kalmasıyla oluşan bir karışım türüdür. Emülsiyonların yağlayıcılık özelliğini bitkisel ve hayvansal kaynaklı yağların ilavesi artırır. Fosforlu sülfürlü ve klorlu katıkların eklenmesiyle, emülsiyona daha yüksek yağlayıcılık ve aşırı basınç özellikleri kazandırır. Su, yüksek spesifik ısı, yüksek termal iletkenliği ve yüksek buharlaşma ısı özelliklerine sahip olmasından dolayı en etkili soğutmayı sağlar. Emülsiyonlarda, suyun soğutma özelliği yağlama özelliğini sağlayan maddelerle birleştirilmiştir (Ç, 2007).

Su ile karışan bor yağların rengi süt gibidir. Eğer bor yağının rengi açık mavi renk olursa, bu durum bor yağının bozulduğunu gösterir ve kötü bir kokuya sahip olur. Su ve yağ birbirinden ayrılır. Bor yağının bozulmasına içerisinde bulunan bakteriler neden olmaktadır. Bunun nedeni; ilk olarak bor yağının içerisine karışan talaş parçacıkları ile emülsiyon arasında kimyasal tepkimeler meydana gelir ve sonucunda hidrojen açığa çıkar. Oluşan hidrojen bakterilerin gelişmesini hızlandırır. İkinci sebebi ise, emülsiyonun pH değerinin azalmasıyla bakterilerin sayısının artmasıdır.

Emülsiyonun pH değeri içerisindeki bor yağının konsantrasyonuna bağlıdır. pH değeri azalırsa, asitlik derecesi artar ve korozyon sorunu ortaya çıkar. Emülsiyonların pH değeri çok yüksek olursa cilde zarar verebilir.

Bor yağlarının bozulmasını önlemek için;

- Bor yağları sık sık havalandırılmalıdır.
- İçerisine nemlendirici, bakteri oluşumunu engelleyici ve köpük önleyici maddeler eklenmelidir.
- pH değeri 9,5 üstünde tutulmalıdır.
- Bakteriler 26–38°C arasında en fazla artışı gösterir. 18°C'nin altında ve 71°C'nin üstünde bakterilerin gelişmesi oldukça yavaştır. Bu yüzden bor yağlarının

soğutma özelliklerini iyileştirmek için bor yağları 18°C'nin altında tutulmalıdır ve sterilizasyon için 70–80°C arasında ısıtılmalıdır.

Bor yağlarının katkısız yağlara göre soğutma özellikleri çok yüksektir. Bu sebepten dolayı yüksek kesme hızına sahip uygulamalarda tercih edilirler. Bor yağının piyasada çok kullanılmasının diğer sebebi de hem ekonomik olması hem de sağlık yönünden diğer yağlara göre daha az zararlı olmasıdır (Ovalı, 2008).

3.2.3.Sentetik ürünler

Sentetik ürünler suyla seyreltildiklerinde yarı şeffaf veya şeffaf solüsyonlar oluştururlar. Sentetik yağlayıcılar, soğutuculuk özelliğine yağlayıcılık özelliğine kıyasla daha fazla ihtiyaç duyulduğu uygulamalarda tercih edilirler. Bu ürünlerin içerisinde mineral yağ bulunmamaktadır. Uygulama alanlarına göre yağlama özelliğini artırıcı, pas önleyici katıklar içerirler. Sentetik kesme sıvılarının, soğutma özellikleri çok iyidir. Parlamazlar, duman oluşumu olmaz ve zehirsizdirler. Korozyon oluşumuna karşı iyi korurlar. Basitçe iş parçasından ve talaştan sıyrılabilirler. Eğer kesme sıvısı iş parçasına ve talaşa yapışır, miktarları azalır ve kesme sıvısı kaybı daha az olur. Temiz oldukları için bakımları basittir ve kullanım ömürleri uzundur. Sentetik kesme sıvılar, havada sprey oluştururlar, bu nedenden dolayı sağlık sorunlarına yol açabilirler. Sentetik kesme sıvılarının özelliklerini geliştirmek için katılan eklentiler, sıvının kaçak yağlara olan hassasiyetini artırır. İşlem esnasında sert su kullanılırsa, makine üzerinde yapışkan sıvı artıkları artar (Bakırcı, 2014).

3.2.4.Yarı sentetik ürünler

Yarı sentetik yağların içerisinde emülsiyonlara göre daha az mineral yağ yer almaktadır. Kullanıldıkları alana göre içlerine aşırı basınç katıkları, pas önleyici katıklar, bakteri üremesini önleyici katıklar eklenebilmektedir. Emülsiyonların yağlayıcılık özellikleri, sentetik ürünlerin de soğutuculuk özelliklerini içerlerinde bulundurdıkları için en yaygın kullanılan yağlayıcı ürünlerdir. Yarı sentetik yağlayıcı ürünler, emülsiyon olmalarından dolayı suda çözünen yağlara, su bazlı olmalarından dolayı da sentetik sıvılara benzerler. Bu ürünler, hızlıca ısıyı dağıtırlar, temizdirler ve bozunmaya karşı dirençlidirler. Bu ürünlerin pas önleme ve yağlayıcılık özellikleri sentetik sıvılara nazaran

daha iyidir. Bunun sebebi içerdikleri yağ, koruyucu film tabakası oluşturup korozyonu önler ve yağlayıcılık sağlar (Dolapcı, 2010).

Yarı sentetik yağların bakımları kolaydır. Ağır operasyonlarda da kullanılabilirler. Daha üstün soğutma ve ıslatma yetenekleri vardır, bu sayede daha yüksek hızlarda çalışılan kesme işlemlerinde kullanılabilirler. Viskoziteleri düşüktür bu yüzden daha iyi çökeltme ve temizleme özelliğine sahiptirler. Saf yağlara ve çözünebilen yağlara göre daha az yağ içerdiklerinden, daha az duman ve yağ spreyi meydana getirirler. Yarı sentetik kesme sıvıları suyun sertliğinden çok çabuk etkilenir, sert su tortulanmaya sebep olur. İçerindeki temizlik maddelerinden dolayı daha kolay köpük oluştururlar. Genelde çözünebilen yağlara göre yağlayıcılık özellikleri daha düşüktür (Center, 2003).

3.3. Metal Kesme Sıvılarının Gelişimi

Sanayi devriminden önce kesme sıvısının yerine domuz yağı kullanılırdı. Fakat domuz yağı kullanıldıktan birkaç gün sonra çürürdü. Çürüyen domuz yağı çok kötü kokmaya başladı. Bu durum mikroskopik organizmaların ortamda artmasına ve büyümesine neden olmaktadır. Yağın zehirlilik oranı kimyasal ayrışmadan dolayı oluşan bozunmayla birlikte artmaktadır. Ayrıca kesme sıvısının bozulmasıyla, kesme sıvısının kullanım ömrü ve bu durum maliyeti artırır.

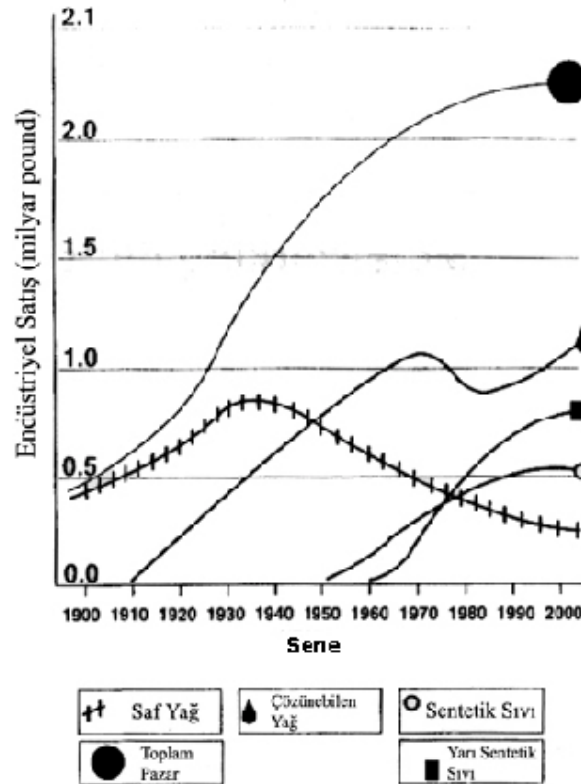
20. yüzyılda karmaşık su bazlı yağlar metal işleme sıvıları olarak kullanılmaya başlamıştır. 1910–1920 yıllarında, saf yağların soğutma performanslarıyla alevlenme dirençlerini iyileştirmek için suda çözünebilen yağlar geliştirilmiştir. Yağın su içinde çözünmesiyle oluşan duman ve alev oluşumu sorunu engellenmiş, böylelikle işlem veriminde de artış sağlanmıştır. Metal kesme sıvıları, takımların soğumasına yardımcı olmuştur. Bu durum kesici takım ömrünün uzamasını sağlamıştır. Ancak ortamda su olması parça üzerinde pasa sebep olmuş ve pas önleyicilere gereksinim duyulmuştur (Byers, 2017).

1950 yıllarında, suda çözünebilen yağlar yerine sentetik sıvılar geliştirilmiştir. 1970 yılının başlarında, yağ içermeyen sentetik sıvılar piyasaya sunulmuştur. Sentetik sıvılar sert suda daha kararlıdır, bu yüzden daha iyi soğutma ve mikrobiyal bozunmalara karşı yüksek dayanım sağlamaktadırlar. Sentetik sıvılar suda çözünebilen yağlara göre bakteri üremesine karşı daha güçlü olmalarına karşın, suda çözünebilen yağlar daha iyi yağlayıcılık ve geri kazanım özelliklerine sahiptirler. Bu sebeplerden dolayı yarı sentetik sıvılar geliştirilmiştir. Su bazlı yarı sentetik sıvılar, kararlı bir yağ-su karışım sistemi

oluşturmak için, yağ bazlı katkıların su içinde emülsiyeye edilmesiyle oluşurlar. Yarı sentetik sıvılar, suda çözünebilen yağların avantajlarına sahiptir, bununla birlikte sentetik sıvıların bakterilere karşı yüksek dayanım ve uzun tank ömrü özelliklerine de sahiptirler.

1980 yıllarında sentetik ve yarı sentetik sıvılar piyasada yağ bazlı ürünlerin yerini almıştır. Lakin 1990'lı yılların başlarında yağ fiyatları düşmüştür, bu durum yağ bazlı ürünlerin tekrar tercih edilmesini sağlamıştır. Sentetik sıvıların maliyetleri, yağ bazlı sıvılara göre yüksek olduğu için yağ bazlı sıvıların tüketimi artmıştır. Sentetik sıvılar içinde korozyonu önlemek için kullanılan etanol aminlerin meydana getirdiği zararlar yüzünden suda çözünebilen yağların kullanımı daha da artış göstermiştir.

Bir takım katkı maddelerinin eklenmesiyle metal kesme sıvıları geliştirilmeye başlamıştır. Günümüzde, saf ve suda çözünebilen yağların piyasa payları %65'e ulaşmıştır (Dolapcı, 2010).



Şekil 3. 1. Kesme Sıvılarının Yıllara Göre Endüstriyel Satış Gelişimi (Karahana, 2010)

3.4. Metal Kesme Sıvılarının Özellikleri

Bazı metal işleme işlemleri, metal kesme sıvıları kullanılmadan kuru olarak gerçekleştirilebilir. Fakat kesme bölgesine direkt uygulanan sıvı akışkanın kesme hızını iki veya üç kat arttırır. Bundan dolayı metal işleme operasyonlarının büyük bir kısmı metal kesme sıvıları ile gerçekleştirilmektedir. Metal kesme sıvılarının yağlama, soğutma ve talaş uzaklaştırma olmak üzere üç temel işlevi vardır. Kesme sıvıları, çeşitli metotlarla kesme alanına püskürtülür ve talaşlı işlem operasyonunun verimliliği artar.

Bir metal kesme sıvısının, düzgün bir kesme işleminin yerine getirilebilmesi için ortaya koyması gereken hususlar;

- Kesme sıvısının, yüzeyi düzgün bir ürün üretimini sağlaması, istenilen bir kesme hızı sağlaması ve ekonomik kesici takım ömrünün teminidir.
- Bununla birlikte, kesme sıvısı tezgâh ve iş parçası yüzeyinde oluşabilecek pası önlemelidir.
- Duman oluşturmamalı ve kötü bir kokuya sahip olmamalıdır.
- Çabuk bozunmamalı, içerisinde zararlı herhangi bir madde içermemelidir (Ç, 2007).
- Sürtünmeyi minimal seviyeye indirerek sıcaklık artışını önlemelidir.
- İş parçası ve takım ömrünü uzatmalı, yüksek basınç altında yağlayıcılık sağlayarak yüzeyler arasında metallerin yapışmasını önlemelidir.
- Kolay alev almamalıdır.
- İnsan sağlığına zararsız olmalıdır.
- Stoklanabilmesi için uzun ömürlü olmalıdır.
- Maliyet açısından da ucuz olmalıdır (Dolapcı, 2010).

3.5. Metal Kesme Sıvılarının İşlevleri

Metal kesme sıvılarının üç işlevi bulunmaktadır. Bunlar; soğutma, kaynağı önleme ve yağlayıcılıktır.

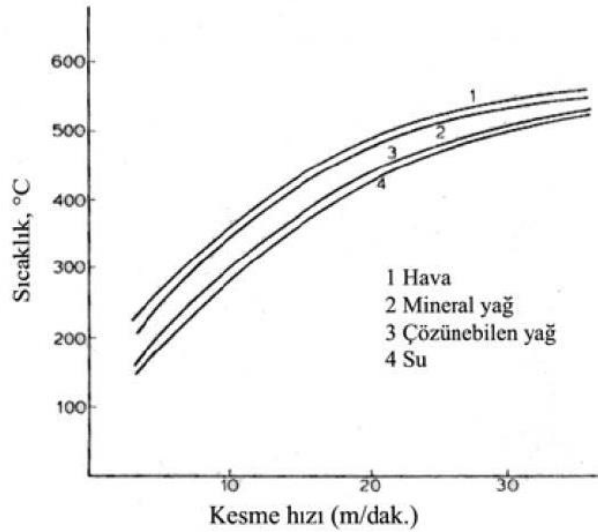
3.5.1. Soğutma

Metal kesme sıvısının soğutma işlevini etkili bir şekilde gerçekleştirebilmesi için işlem, yapılan bölgeye düşük basınçta ve yüksek akış hızında uygulanmalıdır. Böylelikle metal kesme sıvısı bu bölge üzerinde ince bir film tabakası oluşturur. Oluşan sıçrama çok küçük ebatlarda olmaktadır. Sıvının sürekli akışı bölgedeki talaşları alıp götürmektedir.

Metal kesme sıvısının soğutma verimi; sıvının viskozitesine, uygulanan yüzeyin alanına, sıvının kimyasal ve fiziksel özelliklerine bağlıdır. Uygulanan kesme sıvısının soğutma özelliği, kesilen metalin kayma direncini artırmaktadır. Bu etki metal kesme için gerekli kuvvetlerin artmasına neden olmaktadır (Nachtman, 1989).

3.5.1.1. Kesme hızı

Metal kesme sıvılarının, soğutma ve yağlama işlevlerini sağlayabilmeleri için metal kesme işleminin orta hızda yapılması gerekir. Çünkü yüksek hızlarda kesme işlemleri yapılırsa, kesme sıvısının yağlama etkisi sınırlı kalır. Ayrıca talaş, ısıyı uzaklaştırabilecek yeterli süreyi bulamaz. Çünkü yüksek hızlarda yapılan kesme işleminde, metal kesme sıvısının kesici takımla parça yüzeyine ulaşması zorlaşır. Sıvının yağlama etkisinin azalması neticesinde daha fazla ısı oluşur, bu da soğutma işlevini daha önemli hale getirir (Gressel, 2001). Yüksek hızlarda yapılan kesme işlemlerinde sıcaklık çok yükseldiğinden, kesme sıvısı içindeki yağlayıcı maddeler bozunabilir (Schey, 1984).



Şekil 3. 2. Kesme Sıvısının Düşük Alaşımli Bir Çeliğin Kesilmesindeki Tesirini Gösteren Bir Deney (Karahan, 2010)

3.5.2. Yağlama

Metal kesme sıvılarının yağlayıcı özelliği ile yüksek ısı sorunu engellenir ya da en aza indirgenir. Yağlama özelliği iyi olan kesme sıvıları, talaşla takım arasında ince bir film tabakası oluşturarak metallerin birbirleriyle temasını önler. Böylece takımla talaş arasındaki sürtünme kuvvetleri azalır, sürtünmeden kaynaklanan ısı düşürülür. Sürtünme

karakteristikleri, kesme sıvısının oluşturduğu ince film ile sürtünen yüzeylerin özelliklerine bağlıdır. Yağlayıcı film kalınlığı 1-10 nm arasında değişmektedir (Hamrock, 1994). Kesme sıvısının yağlama özelliğinin diğer bir görevi de metal yüzeyinin kalitesini iyileştirmesidir. Kesme sıvısının yağlama verimi; sıcaklık, nem, aşırı basınç, su, oksijen gibi faktörlerden etkilenir (Gressel, 2001). Metal kesme sıvısının, metal yüzeyine yapışabilmesi ve yüzeyi ıslatabilmesi için yani, sürtünmenin yağlamayla önlenmesi için adhezyon kuvvetinin kohezyon kuvvetinden daha büyük olması gerekir. Sıvıların ya da madenlerin birbirine yapışmasını sağlamak için, farklı çeşit moleküller arasındaki çekme kuvvetine *adhezyon kuvveti* denir. Bir sıvı ve ya katıyı oluşturan aynı çeşit molekülleri bir arada tutmaya çalışan kuvvetlere *kohezyon kuvveti* denilmektedir. Eğer, kohezyon kuvveti adhezyon kuvvetinden düşükse, sıvı katıya yapışır ve katı ıslanır. Eğer, kohezyon kuvveti adhezyon kuvvetinden yüksekse sıvı katıya yapışmaz ve katı ıslanmaz.

3.5.2.1. Polar yağlayıcılık

Polar yağlayıcılık, polar katkı maddelerinin kesme sıvısının içerisine eklenmesiyle yapılmaktadır. Eklenen polar katkı maddelerinin polariteleri aynı değildir, bu yüzden metal yüzeyinde birbirlerini iterler, böylelikle metal yüzeylerinin teması engellenir, sürtünme en aza indirilir ve metal kesme sıvısı yağlayıcılık işlemini gerçekleştirir. Polar katkı maddelerinin miktarı ve türü yağlamanın kalitesini etkiler. Aşırı basınç altında yapılan çalışmalarda, katkı maddelerinin polariteleri bozulabilir, bu yüzden yağlayıcılık istenen kalitede olmaz. Polar yağların metal yüzeyindeki çizgisel dizilimleri mıknaş gibi bir etkiye sahiptir, bu durum da polar katkı içermeyen yağlara göre daha güçlü bir yağlayıcılık özelliği oluşturur.

3.5.2.2. Yüksek basınç yağlayıcılık

Yüksek basınç yağlayıcılık işlemi kesme sıvısı içine yüksek basınç katkıları (kükürt, fosfor ve bileşikleri gibi) katkısıyla gerçekleşir. Kesme sıvısı içindeki bu kimyasal bileşiklerle iş parçası kimyasal tepkime girer, metal yüzeyi kimyasal değişime girer. Bu tepkime sonucunda oluşan metal tuzları metal yüzeyinde çok dayanıklı ince bir film oluşturur. Bu ince film o kadar dayanıklıdır ki 800-900 °C lere ulaşan sıcaklıklarda bile bozunmaz. Böylelikle yağlama işlemi sürdürülür ve metal tuzlarının sahip olduğu daha düşük kayma gerilimleri sayesinde sürtünmeyi azaltır.

3.5.3. Kaynağı önleme işlevi

Kesme sıvılarının yağlama ve soğutma performanslarına karşın iş parçası, talaş ve kesici takım üzerinde bazı bölgelerde metal ile metalin teması kaçınılmaz olur. Bu bölgelerde açığa çıkan ısı küçük metal parçalarının iş parçası ya da kesici takıma kaynamasına olanak sağlayabilecek yüksekliktedir. Bu bölgelerdeki kaynamayı önlemek amacıyla, kesme sıvılarına sülfür, klorür ve diğer kimyasal bileşikler eklenerek metal yüzeylerinde sabunumsu metalik bir film tabakası oluşturulur (Karahana, 2010).

3.6. Metal Kesme Sıvılarını Etkileyen Parametreler

Metal kesme sıvılarının performansını etkileyen parametreler şu şekildedir:

3.6.1. pH

pH değeri metal kesme sıvıları için 8,5–10 arasındadır. pH değeri bu aralıktaki olan metal kesme sıvısı, korozyonu önlemede, istenilen temizleme sağlamada, insan cildine zararı en aza indirmede ve bozunmanın geç olmasında daha etkilidir. Metal kesme sıvılarında pH değeri 8,5' in altında olursa, sıvı etkisinde verim azalır, metal yüzeylerinde paslanmalar başlayabilir, biyolojik aktiviteler başlayabilir. Metal kesme sıvılarının pH değeri 10'dan fazla olursa, insan cildine zarar verebilir ve metalin korozyonu artar (Karahana, 2010).

3.6.2. Viskozite

Viskozite, suyun akmaya karşı gösterdiği dirençtir. Metal kesme sıvılarında kullanılan en önemli özelliklerden biridir. Metal kesme sıvısının yağlayıcılık değeri hakkında viskozite bilgi verir. Metal kesme sıvısının düşük viskoziteli olması öngörülür. Çünkü viskozite değeri yüksek olan kesme sıvıları daha kalın yağ filmi oluştururlar. Bu yüzden takım ve iş parçası temas yüzeyi daha az olur, böylelikle daha düşük sürtünme oluşur. Viskozite değeri yüksek olan metal kesme sıvıları uygun partiküler dağılma özelliği gösterirler ve buharlaşma değeri düşüktür. Ancak yüksek viskoziteli yağlar, kullanımdan sonra iş parçası ile kesici takım üzerinde film şeklinde artık oluştururlar. Bu durum da yağ kayıplarına sebep olur. Düşük viskoziteli kesme sıvıları, ısıyı iletme konusunda daha başarılıdır. Eğer metal kesme sıvısının kullanıldığı ortamda köpüklenme

varsa düşük viskoziteli kesme sıvısı kullanmak daha faydalıdır. Viskozite değeri düşük olan metal kesme sıvılarında, artıkların depo içinde çökmesi daha hızlı olur ve bu sıvıların soğutma kapasitesi daha yüksektir. Filtreleme performansları da yüksektir. Viskozite değeri düşük olan sıvıların da buharlaşma noktaları yüksek viskoziteli sıvılar gibi düşük olur, daha kolay havada yayılırlar ve alevlenme noktaları da yüksek viskoziteli sıvılara göre daha düşüktür.

3.6.3. Yoğunluk

Yağ-su emülsiyonunun stabilitesi için yoğunluk değerinin 1 olması gerekir. Eğer emülsiyonun yoğunluk değeri 1'den farklıysa, faz ayrımlarından dolayı homojen olmayan bir karışım meydana gelebilir. Bu durum da metal kesme sıvılarında istenmeyen özelliklerden biridir.

3.6.4. Şeffaflık

Şeffaf kesme sıvıları uygulama süresince kesici takım ve iş parçasının açıkça gözlemlenmesini sağladığından bazı uygulamalar için kesme sıvısının şeffaf olması istenilmektedir.

3.6.5. Kesme sıvısı konsantrasyonu

Suyla karışabilen kesme sıvıları kullanılırken, konsantrasyon sabit bir değere sahip olmalıdır. Bu durumda kullanılan üründen maksimum verim alınmaktadır. Genellikle, suda çözünen kesme sıvılarının konsantrasyonu kullanım esnasında düşer. Bunun nedeni aşınmayla, talaş ve iş parçasıyla ortamdan uzaklaşan yağ miktarıdır. Eğer çalışma sıcaklıkları yüksekse buharlaşan suyun da etkisi ortaya çıkar, böylelikle kesme sıvısının konsantrasyonu artar. Kullanım esnasında, konsantrasyon sabit kalmaz.

3.6.6. Damla boyutu

Yağ-su emülsiyonundaki damlaların boyutları çözeltinin görünüşünü belirlemektedir. Damla boyutu emülsiyonda küçülürse, emülsiyon nano seviyesine gelir. Emülsiyonların damla boyutu 100–500nm çapları arasında değişim göstermektedir.

Damla boyutu, emülsiyon içerisindeki yüzey aktif maddenin türüne ve konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir.

3.6.7. Parlama ve yanma noktası

Parlama noktası; bir sıvının, yanmadan önce sıvı buharının alev almaya başladığı en düşük sıcaklık derecesidir. *Yanma noktası*; sıvı buharının bir aleve dokunarak yanması ve en az 5 saniye yanabilmesi için ihtiyaç olan en düşük sıcaklık derecesi olarak tanımlanır. Kesme sıvısı için yanabilirlik ya da parlama, işçi sağlığı açısından dikkate alınması gereken önemli bir parametredir.

3.6.8. Korozyon

Yeni kesilmiş ve içerisinde demir olan metaller, uygulama esnasında koruyucu tabakanın uzaklaştırılmasından dolayı paslanmaya meyillidirler. Kesici takım ya da iş parçası üzerinde pas oluşumu, iş parçası üzerinde istenilen yüzey kalitesinden uzaklaşmaya ve takımın ömrünün kısılmasına sebep olur. Bu yüzden metal kesme sıvısının korozyona karşı koruması sağlamalıdır. Su, çok iyi soğutma özelliğine sahiptir, ayrıca koroziftir. Bununla birlikte, korozyonu arttıran diğer faktörler pH, tuz ve oksijendir. Günümüzdeki kesme sıvıları korozyona engel olan katkıları içermektedir (Dolapcı, 2010).

3.7. Metal Kesme Sıvılarının Sebep Olduğu Hastalıklar

Kesme sıvılarına, ağız yoluyla yutulması, deri teması, solunması ve gözle teması yoluyla maruz kalınabilir. Kesme sıvıları en çok cilt hastalığını (dermatitis) meydana getirmektedir. Bu hastalık, kesme sıvılarıyla temas süresinin uzamasıyla, kesme sıvılarının içerisindeki kimyasal maddelerin derişimlerine bağlı olarak görülen bir cilt hastalığıdır. Temas edilen deride, kuru-pullu ve iltihaplı bir cilt oluşumu söz konusudur. Metal kesme sıvısı, cildin dış katmanındaki proteinlere zarar vererek, koruyucu yağ katmanını ortadan kaldırmaktadır. Kimi metal kesme sıvıları solunduğunda gırtlak, burun, gözler ve akciğer rahatsızlığına da neden olur. İleri durumlarda gırtlak ve deri kanserine yol açtığı ispatlanmıştır. Kesme sıvılarının tehlikelerini en aza indirmek için bazı tedbirler alınmalıdır.

- Deriyle temasını önlemek için çalışan eldiven kullanmalıdır. Bununla birlikte koruyucu kremler kullanılmalıdır. Operasyondan sonra eller bol su ve sabun ile yıkanarak temizlenmelidir.
- Çalışan çalışma sırasında tezgâha çok yakın olmamalıdır.
- Kesme sıvılarına eklenen maddelerin belirli bir seviyede tutulmalıdır.
- Çalışma ortamı sık sık havalandırılmalıdır.
- Koruyucu ekipmanların kullanılması, çalışma ortamının temizliğinin sağlanması, kesme sıvılarının pH değerlerinin ve yoğunluklarının istenilen düzeyde olması alınacak önlemlerden birisidir (Ovalı, 2008).



4. BOR KATKILI METAL KESME SIVILARININ ARITIMI

Metal kesme atıksularının içindekiler, kullanılacağı malzeme, metot, sıvının tüketilme zamanına göre değişmektedir. Metal kesme sıvılarının ömrünü uzatabilmek için çeşitli içerisine katkı maddeleri eklenmektedir ve bu katkılar kesme sıvısının karakterini değiştirmektedir. Metal kesme sıvıları tehlikeli kimyasallar sınıfına girmektedir. Metal kesme sıvılarının arıtılması önemli bir sorundur. İşletmeler, metal kesme atıksularını lisanslı atık yakma tesislerine vermektedir. Metal kesme işlemlerinde kullanılan, metal kesme sıvılarının kullanımı sonucu atıksuların ortaya çıkmasıyla alakalı kısıtlayıcı deşarj düzenlemeleri giderek artmaktadır. Bu durum tüm dünyada üretim işlemlerini etkilemektedir. Atıksular için istenen düzenlemeler bölgelere ve ülkelere göre değişim göstermektedir.

Metal kesme işlemlerinden ortaya çıkan atıksularda kirliliğin esas kaynağı organik kirleticilerdir. Metal kesme sıvısının atıksularının içerisinde yer temizleyiciler, fosfat atıkları, yüzey temizleme sıvıları, yağ gresler ve kaydırıcı kimyasallar bulunmaktadır. Ayrıca metal kesme atıksuları serbest yağlar, kararlı yağ-su emülsiyonları, suda çözünür organik bileşikler, çözünmüş ve çözünmemiş metaller, nitrat, sülfat, klorürler, süspanse ve çöken maddeler içermektedir. Metal kesme atıksularının arıtımı için bir arıtım sistemi gerekmektedir. Atık metal kesme sıvıları bir tankta biriktirilir, bundan dolayı içerdikleri kirlitici konsantrasyonları kesin olarak bilinemez. Bu atıksuların içerisinde yüksek oranda katı madde bulunmaktadır, bu depolanmadan önce filtrelenmelidir. Bazı askıda katılar bu depolama tanklarında çökelir, belli periyotlarda bu tankların temizlenmesi gerekmektedir. Arıtımda yüzdürme yöntemiyle çökeltilerin ayrılması istendiği için, çoğunlukla bu katıların çökmesine izin verilmez. Çok küçük partiküllerin ultrafiltrasyon yöntemiyle giderimi sistem veriminde artış gösterecektir. Yağ tutucularla serbest ve yarı emülsiye yağların ayrılması, ikinci arıtım proseslerinin yükünü azaltmaktadır. Birincil arıtım basamağında; atıksuların dengelenmesi, akış hızının kontrolü, yüzen yağlar ve çökelebilen katıların katı/sıvı ayırım işlemleri bulunmaktadır. İkincil arıtımda; distilasyon, çözünmüş havalı yüzdürme, termal buharlaştırma, membran ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon, kimyasal arıtma işlemleri mevcuttur. Üçüncül arıtımda ise; membran ayırma (ters osmoz ve nanofiltrasyon), biyolojik arıtma, metallerin çöktürülmesi, karbon adsorpsiyonu, kimyasal oksidasyon, elektrokimyasal oksidasyon işlemleri bulunmaktadır (Bakırcı, 2014).

4.1. Membran Filtrasyon

Membranlar yarı geçirgendir, ince gözenekleri bulunur ve kolayca kirlenebilirler. Membranın yüzeyine bağlı olarak, membrandan yağ geçerken suyun geçirimi engellenir ya da tam tersi durum geçerlidir. Verimli bir ayırım için, ayrılacak olan sisteme uygun membran seçilmelidir ve atıksu içerisinde askıda katı madde bulunmamalıdır. Membranlar, metal kesme sızmaları atıksuları içerisinde bulunan bakteri, yağ ve talaşları ayırabilir. Metal kesme sızması atıksuyun arıtımı için bir ön arıtım prosesi olarak membran filtrasyon yöntemi kullanılır ve metal kesme atıksularının bileşenlerinin çoğu uzaklaştırılabilir (Skerlos, 2007). Membran filtrasyonunun dezavantajlarına atıksulardan gelen kirliliklerin membranlarda birikmesi ve gözeneklerin tıkanması, mikrobiyal büyüme söylenebilmektedir. Membran yüzeyinde tutulan askıda katılar gözenekleri tıkar ve membran geçirgenliğinin azalmasına sebep olur (Feng et al., 2015).

4.2. Adsorpsiyon

Aktif karbonun organik maddeleri tutma meyilleri vardır ve bu yüzden aktif karbon adsorpsiyonu, kimyasal olarak kararlı emülsiyonları ve çözünmüş yağları ayırmada etkili bir yöntemdir. Adsorpsiyon yönteminde yağ damlaları aktif karbonun yüzeyine tutunmaktadır. Yağlı atıksu ve aktif karbon yüzeyi arasındaki ilişki sabit yataklı ve ya genişletilmiş yataklı karbon kolonları ile sağlanmaktadır. Atıksudaki yağların ve organik maddelerin aktif karbon üzerinde toplanması sonucu, aktif karbonun adsorplama kapasitesi dolar. Bu sebepten belirli zaman aralıklarında aktif karbon yenilenmelidir. Bu özelliğinden dolayı adsorpsiyon diğer arıtım yöntemlerine göre pahalı bir arıttır. Atıksulardan adsorpsiyon ile yağ ayırma yönteminde %98 oranında verim elde edilmiştir (Li et al., 2015).

4.3. Çözünmüş Havalı Yüzdürme (DAF)

Çözünmüş havalı yüzdürme yöntemi atıksudaki metal kesmeden kaynaklı talaşın, yağ ve gresin ayrılması için kullanılmaktadır. Sisteme basınçlı hava verilir ve basınçlı hava su içerisinde hava kabarcıkları oluşturur, oluşan bu hava kabarcıklarına kirleticiler tutunur ve su yüzeyine çıkarlar. Yüzeyde oluşan köpük sıyrıcılar yardımıyla yüzeyden sıyrılır (Skerlos, 2007).

4.4. Biyolojik Arıtma

Biyolojik arıtım, atıksu içindeki askıda katı maddelerin ve ya çözünmüş maddelerin mikroorganizmalar ile birlikte parçalanarak kararlı inorganik bileşiklere dönüştürülmesi, böylelikle çökebilen mikroorganizmaların oluşturulmasıdır. Biyolojik arıtım sağlamak için en çok kullanılan metot aktif çamur yöntemidir. Kullanılmış metal kesme sıvılarında oluşan mikrobiyal kirlilik sudan, çalışanlardan ve fabrika havasından kaynaklanan genel bir problemdir. Bu kirlilik emülsiyon yapısını bozar ve bundan dolayı metal kesme sıvıları özelliklerini kaybedilmektedir. Sentetik metal kesme sıvıları mikrobiyal bozunmaya karşı daha dayanıklıdır çünkü içerisindeki bileşenler daha karmaşık, toksik ve daha zor biyolojik bozunmaya uğrar (Connolly, van der Gast, Wylie, Stephenson, & Thompson, 2006).

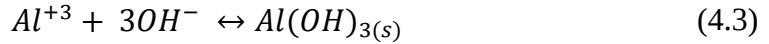
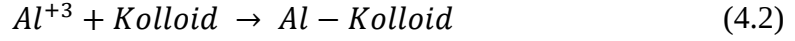
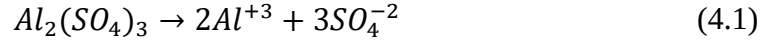
4.5. Kimyasal Çöktürme (Koagülasyon)

Süspansiyondaki kolloidal yüklü parçacıkların, zıt yüklü iyonlarla çarpışarak nötralize edilip bir araya toplanıp çökelmeleri olayına *kimyasal çöktürme* denilmektedir. Bu proses için sisteme uygun kimyasallar eklenir. Çöktürme, kolloidal partiküllerin yüzey yükünün azaltılması sonucunda, elektrostatik itme kuvvetiyle sıkışması ile bir araya gelerek, Van der Waals kuvvetiyle tutunup birikmesi sonucunda gerçekleşmektedir.

Koagülasyon, içerisinde askıda katı madde ve kolloid formdaki atık madde içeren atıksuların arıtılmasında kullanılmaktadır. *Kolloidler*, 1nm (10^{-7} cm) - 0.1nm (10^{-8} cm) boyutundaki parçacıklardır. Kolloidler, kendi kendilerine çökelmezler ve klasik fiziksel arıtma metotlarıyla giderilemezler. Atıksudaki kolloidler hidrofobik ve ya hidrofilik özelliklikte olabilirler. Hidrofobik özelliğe sahip kolloidler, sıvı ortama bir yakınlık göstermezler ve elektrolit ortamda kararsız halledirler. Bu sebepten hidrofobik kolloidler kolayca koagüle olabilirler. Hidrofilik özellikteki kolloidlerse suya yakınlık gösterirler. Absorbe olan su, flokülasyonu geciktirir bundan dolayı yeterli bir koagülasyon için özel işlem gerekir. Kolloid maddelerin elektriksel özellikleri mevcuttur. Bu özellikleri, itici bir güç oluşturarak bir araya gelmeyi ve çökmeyi engeller. Kolloid maddelerin kararlılığı itici elektrostatik güçlere, hidrofilik kolloid özelliğine sahipse çöktürmeyi engelleyen su tabakasında çözünmeye bağlıdır. Kolloid maddelerin kararlılığı, elektrostatik yüke bağlı olduğu için flokülasyon ve koagülasyon sağlamak için bu yükün nötralizasyonunun gerçekleşmesi gerekir (Eckenfelder, 1989).

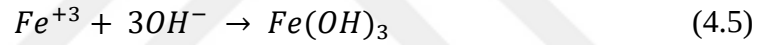
4.5.1. Kimyasal çöktürme yöntemi ile atıksu arıtımında kullanılan koagülantlar

Alüminyum sülfat ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$), kimyasal koagülasyon ile arıtma uygulamalarında en çok kullanılan koagülanttır.



Alum flokları pH = 7,0 değerinde çok az çözünür. pH = 7.6' nın altında floğun yükü pozitif, pH= 8.2 değerinin üzerindeyse negatiftir. Bu limitler arasında flokların yükü değişiklik göstermektedir. Ayrıca sulu ortamın pH değerine bağlı olarak $Al(OH)^{2+}$, $Al_2(OH)_2^{+4}$ ve $Al(OH)_4^{-}$ gibi türler de sistemde bulunabilir.

Demir tuzları da oldukça olarak kullanılan bir koagülanttır. pH 3-13 aralığında çözünmeyen sulu demir oksit oluşmaktadır:



Asidik pH değerinde flok yükü pozitif, alkali pH değerinde yük negatif, pH: 6.5-8.0 değerleri aralığındaysa karışık yüklüdür. Ortamda anyonların bulunması flokülasyonu etkilemektedir. Sülfat iyonu asidik koşullarda aralığında flokülasyonu yükseltir, alkali koşullardaysa düşürür. Klorür iyonu hem asidik hem bazik pH değerinde de biraz yükseltmektedir. Kireç gerçek bir koagülant değildir fakat bikarbonat alkalinitesi ile birlikte bir araya gelerek kalsiyum karbonat, ortofosfatla bir araya gelerek kalsiyum hidroksiapatiti oluşturmaktadır. Magnezyum hidroksit yüksek pH seviyelerinde çöker. İyi bir ayırma için ortamda bir miktar $Mg(OH)_2$ bulunmalıdır, fakat bu durumda çamurun susuzlaştırılması zor olabilir. Kireç çamuru genellikle sıkıştırır, susuzlaştırır ve tekrar kullanım için kalsiyum karbonatı kirece dönüştürmek amacıyla kalsinleştirilir (Ç, 2007).

4.6. Elektrokimyasal Arıtım

4.6.1. Elektrokimya ve elektrokimyasal terimler

Elektrokimya, kimyasal ve elektriksel etkilerin birbiriyle olan ilişkilerini inceleyen kimya biliminin bir dalıdır. Elektrokimya, bir elektrik akımının geçişinden kaynaklanan kimyasal değişimlerin ve kimyasal tepkimelerin ortaya çıkardığı elektrik enerjisinin incelenmesi ile ilgili konular üzerinde durmaktadır (Jalalvand, Roushani, Goicoechea, Rutledge, & Gu, 2018).

Elektrik akımı ile birlikte kimyasal tepkimelerin gerçekleştiği ve ya elektrik akımı üreten sisteme *elektrokimyasal pil* denir. Suda çözüldüğü zaman iyonlarına ayrılabilen, iyonik yapıli bileşiklerin suda çözünmeleri ile oluşan çözeltiye *elektrolit*; elektrolite batırılan, elektron akımının sağlanabildiği metal çubuklara *elektrot* denilmektedir. Yükseltgenme tepkimelerinin gerçekleştiği elektrotlara anot, indirgenme tepkimelerinin gerçekleştiği elektrotlara katot elektrot denilmektedir. Anot ve katot elektrotlarda olan tepkimelerin toplamına *hücre tepkimesi* denir (Üneri, 1978).

Elektrik akımı ile birlikte sulu çözelti içerisinde çözülmüş kimyasal bileşiklerin ayrıştırılmasına da *elektroliz* denilmektedir (Naumczyk, Szpyrkowicz, & Zilio-Grandi, 1996). Elektrolizin gerçekleşmesi için; anot ve katot elektrot arasında bağlantı ile elektroliz çözeltisinde belirli seviyede bir iletkenlik (anyon ve katyon) olması gerekir. Metallerin yapılarında bulunan elektronların hareketiyle elektrik iletilir, buna *elektronik iletkenlik* veya *metalik iletkenlik* denir. Elektronik iletkenlik özelliğine sahip maddelere *metalik iletkenler* denilmektedir. Bunlar bütün metaller ile alaşımlar, katı halde bazı oksitler, kükürt bileşikleri, grafit ve karpitlerdir (Üneri, 1978).

4.6.2. Elektrokimyasal arıtım

1889 yılında suyun elektrik yardımıyla arıtılması fikri ilk olarak İngiltere tarafından önerilmiştir. 1909 yılında demir ve alüminyum malzemesinin elektrot olarak uygulanabilirliğinin patenti ABD’de alınmıştır. 1946 yılında ilk kez içme suyunun elektrokimyasal çöktürme yöntemi ile arıtımı ABD’de gerçekleşmiştir. Fakat enerji tüketiminin fazla olması ve arıtım için gerekli maliyetin yüksek olmasından ötürü içme suyu ve atıksu arıtımında elektrokimyasal yöntemler tercih edilmemiştir. Son 20 yılda, içme suyu ihtiyacının artması ve atıksuların deşarjı ile ilgili sıkı çevresel uygulamalardan ötürü elektrokimyasal uygulamalar yeniden önem kazanmıştır (Chen, 2004).

Elektrokimyasal tepkimeler, elektrolitten göç eden iyonik bileşiklerin anot ve katot elektrotta yükseltgendiği ve indirgendiği tepkimelerdir. Anot ve katot elektrot olarak genellikle metal, karbon, bir yarı iletken elektrot kullanılmaktadır (Pletcher & Walsh, 2012).

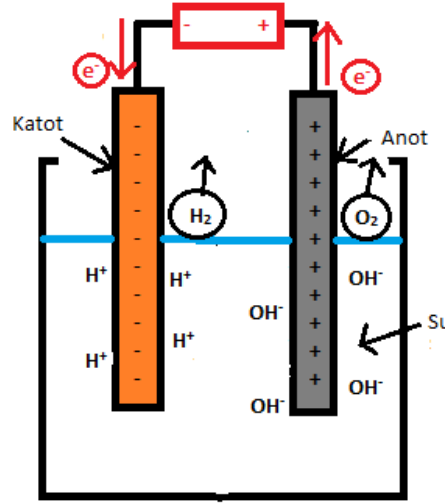
Elektrokimyasal tepkimelerin gerçekleşebilmesi için çözeltilerin içine elektrot daldırılır, bu elektrottan akımın geçebilmesi elektrik kaynağının kutuplarına bağlanır. Elektrokimyasal reaksiyonda, iki elektrot arasındaki gerilim farkından dolayı elektronlar anottan katota doğru geçmektedir. Bunun sebebi, anodun katota kıyasla daha yüksek negatif gerilime sahip olmasıdır. Bir elektrokimyasal hücreyi iki yarı hücre oluşturmaktadır. İki yarı hücrenin gerilim farkı *elektro motor kuvveti* (EMK) ya da *elektrokimyasal hücre potansiyeli* olarak adlandırılır. Elektrokimyasal hücre potansiyelinin değeri; sıcaklık, derişim ve tepkimenin bileşenlerine bağlıdır. Elektro motor kuvvetinin birimi voltur. Elektro motor kuvvetinin değeri elektrotların boyutlarına ve elektrolit hacmine bağlı değildir.

İstemli bir redoks tepkimesinin standart elektro motor kuvveti daima pozitiftir ($E^\circ > 0$). Bir tepkimenin standart elektro motor kuvvetinin eksi ($E^\circ < 0$) olması, tepkimenin bu koşullarda istemsiz olduğunu göstermektedir. Standart elektro motor kuvvetleri standart elektrot gerilimlerinden hesaplandığı için sadece standart basınç, konsantrasyon, sıcaklık için geçerlidir. Bir elektrokimyasal hücrenin standart olmayan şartlardaki elektro motor kuvveti Nernst eşitliği olarak bilinen eşitlik kullanılarak hesaplanabilir:

$$E = E^\circ - \frac{2,303 RT}{nF} \log Q \quad (4.7)$$

Burada;

- E° : Standart elektro motor kuvvetini (pil gerilimi),
- R : Gaz sabitini,
- T : Mutlak sıcaklığı,
- F : Faraday sabitini,
- n : Tepkime sırasında alınan verilen elektron sayısını,
- Q : Kütlelerin etkisini temsil etmektedir. (Çimen & Türk, 2007)



Şekil 4. 1. Elektrokimyasal DüzenegİN Şematik Görünüşü

Çoğunlukla, elektrotlarda elektrolit çözeltisinin bileşenlerine ayrışması olayı gerçekleşir. Bu ayrışma iki metotla gerçekleşir. Birincisi, çok saf maddeler elde edilmesi amacıyla karışımların ayrılmasında kullanılır. Elektrokimyasal reaktörlerin diğer kullanıma amaçlarından biri elektrolit bileşenlerinin elektrotlarda tutularak ayrılmasıdır (Y. Yavuz, 1998). Anot ve katot elektrotta gerçekleşen tepkimeler Tablo 4.1.'de verilmiştir (M Koby, 2013).

Tablo 4.1. Elektrokimyasal Yükseltgenme ve İndirgenme Tepkimeleri

Anot Tepkimeleri	Katot Tepkimeleri
1. Anotta yükseltgenme gerçekleşir.	1. Katotta indirgenme gerçekleşir.
2. Anot elektron verir.	2. Katot elektron alır.
3. Anotta çözünme gerçekleşir. ($Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$)	3. Katotta birikme gerçekleşir. ($Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu$)
4. Anolit alan oluşur.	4. Katolit alan oluşur.
5. Anyon iyonlar anotta toplanır.	5. Katyon iyonlar katotta toplanır.
6. Anotta oksijen çıkışı gerçekleşir. $2H_2O + 4e^- \rightarrow O_2 (g) + 4H^+$	6. Katotta hidrojen çıkışı gerçekleşir. $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 (g) + 2OH^-$
7. Ortamda klorür iyonu varsa anotta klor çıkışı olur. $2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_{2(g)} \uparrow$	7. Ortamdaki çözünen gaz indirgenir. $O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

Elektrokimyasal reaktörde kullanılan anodun elektrokimyasal çözünmesi ile üretilen metal iyonları, pH'a bağlı olarak, kendiliğinden hidrolize olur, hidroksit çökeltileri ve diğer iyon metal türlerini içeren çeşitli pıhtılaştırıcı türler oluştururlar. Anot

ve katot malzeme genellikle aynı malzemeden oluşur fakat elektro-çözünme anotta gerçekleşmektedir. Yeryüzünde bolca bulunmaları, hidroksitlerinin nispeten toksik olmaması, maliyetlerinin ucuz olması ve kirleticilerin uzaklaştırılmasında yüksek değerliklerine sahip olmalarından ötürü en çok kullanılan elektrot alüminyum ve demir elektrotlardır (Hakizimana et al., 2017).

Elektrokimyasal sistemler kesikli ve sürekli işlem olarak gerçekleştirilir. Sürekli sistemlerde; sisteme sürekli elektrolit girer, elektrolitte işlem gerçekleştikten sonra elektrolit ortamdan uzaklaştırılır. Kesikli reaktörlerde; elektrolitte konsantrasyonun artmasıyla ifade edilir, bu tepkimeler bittikten sonra elektrolit ve elektrot malzeme değiştirilir.

Elektrokimyasal süreçleri çevre kirliliğini önlemede ve çözmede ön plana çıkaran esas faktörleri aşağıdaki şekilde özetleyebiliriz.

Çok yönlülük: Elektrokimyasal işlemler, birçok çevre probleminin çözümünde doğrudan ya da dolaylı olarak kullanılabilir. Elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme sonucunda çözeltilerin derişik hale gelmesi ya da seyreltilmesi yani faz ayırmaları gerçekleştirilir. Sonuç olarak, çoğu kirleticinin ve maddenin çok düşük konsantrasyonlara kadar bile ayrılması söz konusudur.

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

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

Çevreye uygunluk: Elektrokimyasal işlemlerde ana reaktif elektrottur. Proseste genellikle çok fazla ekstra reaktifler gerekmez, ek olarak bu proseslerin birçoğunun yüksek seçicilik özelliğinden dolayı ikincil ürünlerin oluşumu gözlenmemektedir.

Maliyete etkisi: Elektrokimyasal ekipmanın üretimi, işletilmesi ve kontrolünün tasarlanması kolay ve ucuzdur. Çoğu ekipmana göre çok az bir alan işgal etmektedir. (Rajeshwar, Ibanez, & Swain, 1994)

4.6.3. Faraday yasası

Elektroliz süresince anotta bir metalin çözünmesi, bir gaz çıkışı olduğu gibi herhangi bir yükseltgenme olabilir, Fe^{+2} iyonlarının Fe^{+3} iyonlarına yükseltgenmesi buna bir örnektir. Yine katotta herhangi maddenin ayrışması olabilir ve indirgenme olabilir, Ce^{+4} iyonun Ce^{+3} iyonuna indirgenmesi bu duruma bir örnektir. Michael Faraday tepkimenin türünün önemi olmaksızın, elektrotlarda değişikliğe uğrayan madde miktarının elektrolitten geçen elektrik miktarıyla doğru orantılı olduğunu bulmuştur. Bu yasaya *Faraday'ın 1. elektroliz yasası* denilmektedir.

$$Am = ke \cdot \dot{I} \cdot t \quad (4.8)$$

$$Am = Ek \cdot \dot{I} \cdot t / F \quad (4.9)$$

$$Am = A \cdot \dot{I} \cdot t / 96500 \text{ Z} \quad (4.10)$$

$$Am = ke \cdot Q \quad (4.11)$$

$$Q = \dot{I} \cdot t \quad (4.12)$$

$$Ek = F \cdot ke \quad (4.13)$$

Burada ;

- Am : Elektrotlardan ayrılan maddenin miktarını (g),
- Ke : Orantı faktörünü,
- $\dot{I}$: Akım şiddetini (A),
- t : Elektroliz süresini(sn),
- Ek : Kimyasal ekivalenti,
- F : Faraday sayısını (96500 kulon),
- Q : Elektrik miktarını (kulon) ifade etmektedir (Özgürses, 2003).

4.6.4. Elektrokimyasal arıtımın avantajları

1) Basit ekipman gerekmektedir. Ayrıca kolay işletme parametreleri ile iyi bir verim elde edilebilmektedir.

2) Atık suların elektrokimyasal arıtım yöntemleriyle arıtılmasıyla iyi bir derecede renk ve koku giderim elde edilir.

3) Elektrokimyasal arıtım yöntemleriyle birçok kirletici birlikte giderilebilir. Yani alternatif proseslerde istenilen kirlilikleri gidermede birkaç süreç peş peşe kullanılabilir. Ancak elektrokimyasal proseslerde bu kirleticiler tek bir süreçte giderilebilmektedir.

4) Elektrokimyasal arıtım prosesleri oldukça düşük bakım maliyeti ve iş gücü gerektirir.

5) Az enerji ihtiyacından dolayı gereken enerji kolayca karşılanabilir.

6) Yüksek sıcaklıklar proses için herhangi bir problem teşkil etmemektedir.

7) Daha az kimyasal madde kullanımı söz konusudur.

8) Elektrokimyasal çöktürme sürecinden sonra oluşan floklar, kimyasal floklara benzemesine rağmen elektrokimyasal çöktürme flokları daha büyük olur ve daha kararlıdır ve de bu floklar filtrasyonla daha kolay ayrışabilirler.

9) Elektrokimyasal çöktürme işlemi sonucu oluşan toplam çözünmüş katıların içeriği, kimyasal arıtmaya oranla daha düşüktür.

10) Elektrokimyasal çöktürme prosesi küçük kolloidal partiküllere karşı kimyasal arıtmaya kıyasla daha etkilidir.

11) Elektrokimyasal çöktürme prosesinde kimyasal madde kullanılmaz ve çöktürme işlemi nötralizasyon esasına göre olmaktadır. Eğer yüksek kirletici konsantrasyonlarında çalışılıyorsa kimyasal madde ilavesi yapılabilir.

4.6.5. Elektrokimyasal arıtımın dezavantajları

1) Elektrot, atık su içinde bulunan çözünmüş maddelerin oksidasyonu sonucu oksitlenebilir.

2) Çoğu yerde elektrik maliyeti yüksektir, fakat kullanılan enerji miktarı çok az olduğundan yüksek bir maliyet oluşturmaz.

3) Atıksudaki süspanse maddelerin yüksek iletkenlik değerine sahip olması istenir.

4) Bazı çalışmalarda çözünebilir maddeler hidroksit şeklinde çökelebilmektedir. (Akbulut, 2000; Mollah, Schennach, Parga, & Cocke, 2001)

4.6.6. Elektrokimyasal arıtmıda önemli parametreler

4.6.6.1. Elektrot malzemenin tipi

Elektrot tipi, elektrokimyasal arıtım türünü belirler. Aynı zamanda kirlletici giderim verimini de doğrudan etkiler. Elektrokimyasal çöktürme yönteminde elektrot akım ile birlikte ortamda çözünürken, elektroyükseltgeme prosesinde ise OH radikalleri oluşur ve elektrotta çözünme olmaz. Elektrokimyasal çöktürme işlemlerde demir ve alüminyum elektrotlar, elektroyükseltgeme prosesinde ise titanyum, platin, rutenyum, grafit gibi elektrotlar kullanılmaktadır.

4.6.6.2. Elektrotların yerleşimi

Elektrotların reaktör içerisinde yerleşimi de kirlletici giderim verimi için önemli bir parametredir. Monopolar ve bipolar elektrotlar kullanılarak seri ve ya paralel şekilde bağlanmak şartıyla farklı giderim verimleri elde edilebilmektedir.

4.6.6.3. pH

pH, ortamdaki elektrokimyasal tepkimeleri doğrudan etkilediği için büyük öneme sahiptir. Hem elektroyükseltgeme prosesinde hidroksil radikallerinin oluşumunda, hem de elektrokimyasal çöktürme prosesinde metal hidroksitlerin oluşumunda pH en önemli parametredir. Elektrokimyasal çöktürme prosesinde tepkime süresince ortam pH değeri artma eğilimi gösterirken, elektroyükseltgeme prosesinde atıksu özelliklerine bağlı olarak çoğunlukla pH değerinin reaksiyon süresince düştüğü gözlenmektedir. Her iki elektrokimyasal arıtım işleminde de giderim verimleri başlangıç pH değerlerine bağlı olduğu kadar, çıkış suyu pH değerlerine de bağılılık göstermektedir.

4.6.6.4. Akım yoğunluğu

Uygulanan prosesin verimi ile birlikte işletme maliyeti üzerine de etkisi vardır. Sistemde çok fazla akım şiddeti uygulandığında işletme maliyeti artacağı gibi, seçilen elektrokimyasal arıtım prosesi elektrokimyasal çöktürme yöntemi ise akım şiddetine bağılı olarak sistemde çamur oluşumu da artacaktır. Buna ek olarak reaktöre uygulanan akım şiddeti arttıkça arıtım süresi azalmaktadır.

4.6.6.5. Bekletme zamanı

Bekletme süresi tüm arıtma proseslerinde olduğu gibi elektrokimyasal arıtım proseslerinde de önemli bir parametredir. Yapılacak çalışmalarda, bekletme zamanının optimum değerinin bulunması gerekir. Çünkü bekletme süresi olması gereken değerden kısa olursa, sistem istenilen verimde arıtma gerçekleştirilemeyeceği gibi bu zamanın uzun olmasında da maliyet açısından, çamur ve köpük oluşumu bakımından istenilmeyen etkiler olacaktır.

4.6.6.6. Kontrol parametreleri

Yukarıda bahsedilen etkilerin haricinde atık suyun elektriksel iletkenliği, pH değerinin değişimi, ortam sıcaklığı ve indirgenme-yükseltgenme potansiyeli gibi kontrol parametreleri de önemlidir.(Köksal, 2015)

4.6.7. Elektrokimyasal arıtımın çeşitleri

Elektrokimyasal arıtım sistemleri tek başına çalışabildiği gibi, bazı sistemlerde birkaç elektrokimyasal proses eş anda ve kombine şekilde kullanılabilir. Örneğin; elektrokimyasal çöktürme işlemi sırasında oluşan gaz çıkışı ile kısmen bir elektroflotasyon da gerçekleşmektedir. Bu da elektrokimyasal arıtım yöntemlerinde kısa sürede etkin bir arıtım verimi elde edilmesini sağlamaktadır. Elektrokimyasal yöntemler, arıtımın haricinde metal geri kazanımında da son yıllarda kullanılmaya başlamıştır. (Chmielewski, Urbański, & Migdał, 1997)

Elektrokimyasal arıtım yöntemleri şu şekildedir:

4.6.7.1. Elektrokimyasal çöktürme (Elektrokoagülasyon)

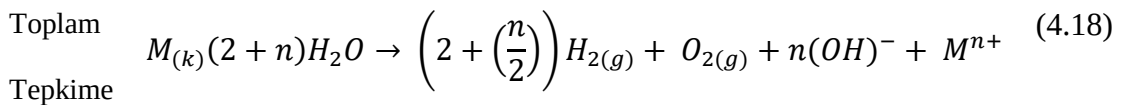
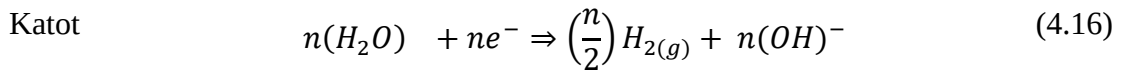
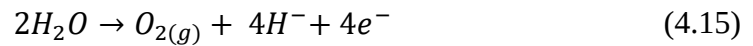
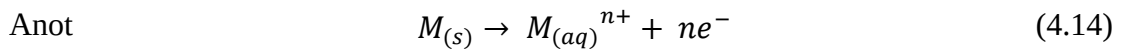
Elektrokimyasal çöktürme prosesi, bir elektrolit içine daldırılan metal elektrotlar ile bu elektrotlara uygulanan elektrik akımının yer aldığı bir elektrokimyasal reaktörden oluşur (Mollah et al., 2001). Elektrokimyasal çöktürmenin temelinde koagülasyon, adsorbsiyon, çöktürme ve flotasyon prosesleri bulunur(Ihara, Kanamura, Shimada, & Watanabe, 2004). Elektrokimyasal çöktürme ile emülsifiye maddeler, askıda katı maddeler ve kolloidal maddeler kararlı hale getirilir. Bu yüzden elektriksel uygulamalarda elektrotlarla partiküller uygun şekilde temas ettirildiğinde, partiküller

nötralize olmakta ve farklı partiküller bir araya gelerek büyük floklar oluşturmaktadır (Larue, Vorobiev, Vu, & Durand, 2003). Elektroliz esnasında meydana gelen gaz kabarcıkları oluşan hafif yumakların bazen yüzeyde toplanmasını da sağlar. Diğer yandan çözünmüş organik ve inorganik yapıdaki kirlilik oluşturu maddelerin az da olsa oluşan flokların yüzeyinde adsorplanarak giderilmesi söz konusudur. (Kurt, 2007)

Elektrokimyasal çöktürme işleminde alüminyum ve demir elektrotlar kullanılmaktadır. Bunun sebebi; metalik iyonların adsorpsiyon kapasitesinin yüksekliği nedeniyle iyi bir pıhtılaştırıcı olmasıdır. Anot ve katot elektrotlarda oluşan hidroliz tepkimeleri tarafından alüminyum veya demir hidroksit flokları ortaya çıkar, üretilen bu floklar hızla çökerek ya da flotasyonla yüzeyde toplanarak atıksulardaki kirleticilerin giderimine yardımcı olur. Elektrokimyasal çöktürmede, anot olarak çözünen alüminyum veya demir elektrotların kullanılması durumunda bu elektrotlar çözülmeye uğrayarak çözeltiye Al^{3+} , Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonları vermektedir, bu iyonlar da sudaki hidroksil iyonları ile birleşerek çok az miktarda çözünen $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$ gibi metal hidroksitlerini oluşturmaktadır. Elektrokimyasal çöktürme sırasında oluşan metal hidroksit partiküllerinin adsorbsiyon yetenekleri oldukça yüksektir. (Chen, 2004; Mollah et al., 2001)

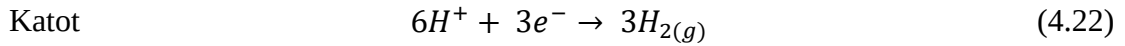
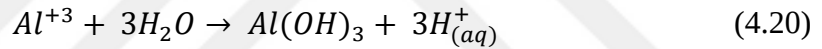
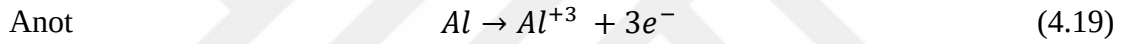
Elektrokimyasal çöktürme mekanizmalarının etkinliğini atıksuyun kirlilik yükü, partiküllerin büyüklüğü, suyun iletkenliği, pH değeri, elektrot tipi, akım yoğunluğu ve elektroliz süresi belirler.

Elektroliz esnasında elektroliz hücresi içerisinde, anot ile katot bölgelerinde meydana gelen temel tepkimeler şunlardır:



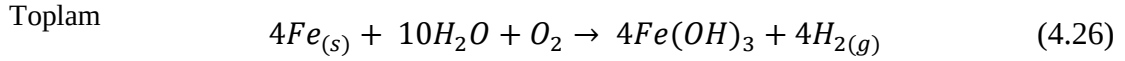
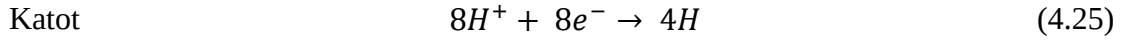
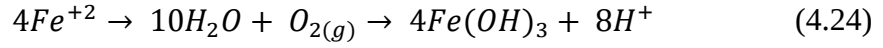
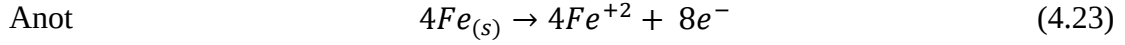
Eğer elektrotlar arasındaki potansiyel çok yüksek ise atıksuda bulunan organik bileşikler veya H₂O doğrudan oksidasyonu gibi anotta ikincil reaksiyonlar gözlenecektir. Elektrokimyasal proseste anot olarak kullanılan metal M_(s) : Fe ya da Al temsil eder (Adhoum & Monser, 2004).

Elektrokimyasal çöktürmede sıklıkla kullanımı olan alüminyum elektrotların sulu ortam içinde oluşturacağı Al kompleksleri oldukça önemlidir. Sudaki hidroksil iyonları elektrotlardan çözünen Al³⁺ iyonlarıyla birleşerek ortamdaki pH değerine göre komplekslerin oluşmasına yol açacaktır (Benefield, Judkins, & Weand, 1982; Tchobanoglous, Burton, & Stensel, 1991). Alüminyum anodun elektrolitik çözelti içerisindeki ürünleri, düşük pH değerlerinde katyonik tek moleküllü Al³⁺ ve Al(OH)₂⁺ gibi türlerdir. Ayrıca bunlar uygun pH değerlerine sahip ortamlarda önce Al(OH)₃'e ve daha sonra aşağıdaki reaksiyonlara göre Al_n(OH)_{3n}'e polimerleşirler. (Holt, Barton, Wark, & Mitchell, 2002)



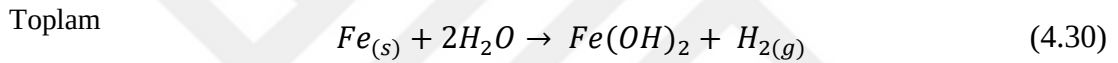
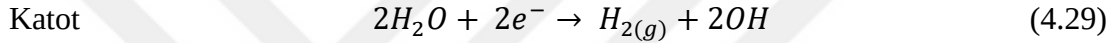
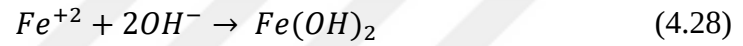
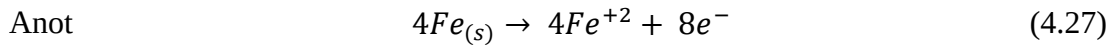
Demir elektrotlar kullanılarak elektrokimyasal çöktürmede demir anoda ait elektrolitik çözelti içerisindeki ürünler, düşük pH değerlerinde anyonik Fe(OH)₄⁻ gibi türlerdir. Bu yapılar uygun pH değerlerinde öncelikle Fe(OH)₃'e, sonra aşağıdaki mekanizmalardaki reaksiyonlar doğrultusunda Fe_n(OH)_{2n-3n}'e polimerleşirler. Elektrostatik kompleksleşme ve takip eden çökeltme yoluyla atık sudan kirleticileri ayıran Fe(OH)_{n(s)} çözeltide jelatinimsi bir süspansiyon oluşturur. Elektrokimyasal çöktürmede demir elektrotlar kullanıldığında sırasında iki tür mekanizma oluştuğu ifade edilmektedir

1. Mekanizma:



Tepkime

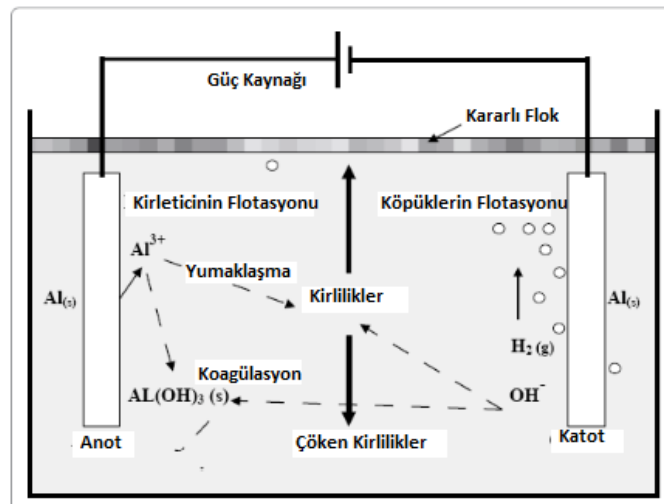
2. Mekanizma:



Tepkime

(Mollah et al., 2001)

Bu aşamada suda bulunan kirleticiler, oluşan $Fe(OH)_3$ yumağına tutunarak çökmektedir. Fe^{3+} iyonlarının atıksu arıtmalarında flokülasyon kimyasalı olarak avantajı alüminyuma kıyasla toksik etkisinin bulunmamasıdır.(Tchobanoglous et al., 1991)



Şekil 4. 2. Elektrokimyasal Çöktürme Düzeneklerinin Şematik Görünümü

Oluşan hidrojen gazı karıştırıcı ve flokülasyon için rol oynar. Floklar, oluştuktan sonra elektrolitik gazlarıyla bağlanarak flokların batmasını engeller ve bu sayede flotasyona neden olur. Bu durumda su yüzeyinde flok ve köpük tabakasının oluşmasını sağlayarak kirleticilerin giderimini sağlar. Ağır olan floklarsa reaktör tabanına çöker. Türlerin çözelti içerisinde etkileşime girebileceği birçok yol vardır, bunlar aşağıda özetlenmiştir;

1.Zıt yüklü elektrotlar birbirine doğru hareket eder ve yük nötralizasyonu sayesinde yumaklaşma gerçekleşir.

2.Kasyon ya da hidroksil iyonlar (OH^-) kirleticilerle bir yığın oluştururlar. Bu yığınlar yüksek adsorpsiyon özelliğine sahip oldukları için kirleticilere tutunurlar (köprü çökme).

3.Hidroksitler kafes şeklinde yapılar meydana getirirler ve bu yapılar atık suyu süpürürler.

4.Kirleticilerin daha az toksik türlere oksitlenmesi gerçekleşir.

5.Kirleticiler oluşan gaz baloncuklar ile elektroflotasyon ve adezyonla giderilir (Gengeç, 2012).

4.6.7.1.1. Elektrokimyasal çöktürmenin avantajları

1.Elektrokimyasal çöktürme için basit ekipmanlar gerekir ve işletilmesi kolaydır.
2.Elektrokimyasal çöktürme ile arıtılmış su lezzetli, temiz, renksiz ve kokusuzdur.
3.Elektrokimyasal çöktürme sonucu oluşan çamurlar, başlıca metal oksitler/hidroksitlerinden oluştuğundan kolayca çökmeye ve filtrelenebilir.

4.Elektrokimyasal çöktürme sonucu oluşan floklar kimyasal floklarla benzerlik gösterir, fakat kimyasal floklardan daha büyük olurlar ve daha az bağlı su içerirler, asitlere dirençli ve daha kararlıdır, bundan dolayı da süzme ile daha çabuk uzaklaştırılırlar.

5.Kimyasal arıtıma kıyasla, bu işlem neticesinde daha az toplam çözünmüş katı madde içeren su elde edilebilir.

6.Elektrokimyasal çöktürme prosesinde uygulanan elektrik alan çok daha hızlı hareket etmelerini sağladığı için, çok küçük kolloidal parçacıkların giderilmesi avantajına sahiptir.

7.Kimyasal kullanıma gerek duyulmaz, atıksuyun kimyasal koagülasyonunda olduğu gibi, fazla kimyasalların nötralize edilmesi gibi bir problem ve yüksek konsantrasyonlarda ilave edilen kimyasal maddelerin ikinci bir kirliliğe neden olması gibi bir ihtimal de yoktur.

8.Elektroliz sırasında oluşan gaz kabarcıkları, kirleticileri çözeltinin yüzeyine taşıyarak, onların kolayca değiştirilmesini, toplanmasını ve uzaklaştırılmasını sağlar.

9.Elektrokimyasal çöktürme hücresindeki elektroliz süreçleri, hiç bir parça hareketi olmaksızın elektriksel olarak kontrol edilebilir, böylece daha az bakım gerektirir.

10.Elektrokimyasal çöktürme tekniği elektrik olmayan kırsal alanlarda bile kullanılabilir, üniteye bağlı bir güneş enerjisi paneli ile süreç yürütülebilir (Mollah et al., 2001)

4.6.7.1.2. Elektrokimyasal çöktürmenin dezavantajları

1.Kullanılan elektrotlar yükseltgeme sonucu atıksu içerisinde çözünürler ve aşınırlar, bu yüzden elektrotların düzenli olarak değiştirilmeleri gerekir.

2.Bazı yerlerde elektrik kullanımı pahalı olabilir.

3.Katot yüzeyinde geçirimsiz yükseltgeme filmi oluşur, bu durum elektrokimyasal çöktürme biriminin veriminin düşmesine neden olabilir.

4.Atıksuyun elektriksel iletkenlik değerinin yüksek olması gerekir.

5.Jelatinimsi hidroksitler bazı durumlarda çözünme eğilimi gösterebilirler.

6.Kullanılan elektrot tipine bağlı olarak su ve atıksudaki demir ve alüminyum konsantrasyonu standartların üzerinde olabilir.(Holt et al., 2002)

4.6.7.1.3. Elektrokimyasal çöktürme işleminin uygulama alanları

Elektrokimyasal çöktürme sürecinin atıksu arıtımında şu amaçlar için kullanılabilir; ağır metal giderimi, yağ-su emülsiyon kırılması, evsel atıksuyun arıtımı, içme suyu arıtımı, BOİ, KOİ, fosfat ve azot giderimi, yeraltı suyu temizlenmesi, proses yıkama ve durulama suları, askıda katı ve kolloid madde giderimi, kompleks organiklerin giderimi (Zoroğlu, 2019).

Elektrokimyasal çöktürme yöntemi; tekstil atıksuları, içme suları, lokanta atıksuları, metal endüstrisi, galvanize sanayi, gıda endüstrisi, otomobil endüstrisi, yem endüstrisi, petrol rafineri ve petrokimya endüstrileri atıksularının arıtılmasında başarı ile

uygulanan bir yöntemdir. Elektrokimyasal çöktürme süreci ile suda ağır metaller yağ-gres, askıda katı maddeler, sudaki yağ emülsiyonları giderilebilir (Yılmaz, 2013). Elektrokimyasal çöktürme yöntemi ile gerçekleştirilmiş çalışmaların örnekleri aşağıda verilmiştir.

Tir ve arkadaşları (2008); yağlı atıksuyun arıtımını alüminyum elektrot kullanarak elektrokimyasal çöktürme yöntemi ile giderimini gerçekleştirmiştir. Sistemin arıtım verimi KOİ giderim ve bulanıklık giderim verimi üzerinden hesaplanmıştır. Çalışmada pH, akım yoğunluğu ve elektroliz süresi parametrelerinin sistem verimine etkisi incelenmiştir. Gerçekleştirilen çalışma sonucunda pH 7 değerinde, akım yoğunluğu 25 mA/cm² değerine ve 22 dakikalık elektroliz süresinde en iyi gerim verimi olan %89.63 KOİ ve %99'den fazla bulanıklık giderim verimi elde edilmiştir (Tir & Moulai-Mostefa, 2008).

Ün ve arkadaşları (2009); bitkisel yağ rafinerisi atıksuyunun arıtımını elektrokimyasal çöktürme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Sistemin giderim verimi KOİ giderim verimi üzerinden hesaplanmıştır. pH, akım yoğunluğu, Na₂SO₄ ve PAC(poly aluminum chloride) dozajı parametrelerinin sistemin verimine etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, bitkisel yağ rafinerisi atıksuyu pH 7 değerinde, 90 dakika elektroliz süresinde ve 35 mA/cm² akım yoğunluğunda %98.9 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Ayrıca akım yoğunluğu, PAC ve Na₂SO₄ dozajının artmasıyla KOİ giderim veriminin arttığı görülmüştür (Un, Koparal, & Ogutveren, 2009).

Canizares ve arkadaşları (2007); elektrokimyasal yöntemlerle yağ-su emülsiyonun arıtımını gerçekleştirmiştir. pH, yağ konsantrasyonu, elektrik yükü geçişi, elektrolit parametrelerinin kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderim verimi üzerindeki etkileri, alüminyum elektrot kullandığı çalışmalarda incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda, pH parametresinin giderim verimi üzerinde çok etkili bir faktör olduğu ve pH değeri 5 ile 9 arasındayken çok iyi bir giderim verimi elde edildiği görülmüştür. Bununla birlikte elektrik yükü sisteme verildikçe aynı oranda KOİ giderim verimi artarken, yağ konsantrasyonunun artmasıyla birlikte KOİ giderim veriminin azaldığı görülmüştür (Canizares, Martínez, Lobato, & Rodrigo, 2007).

Göç (2018); çelik telleri elektrot olarak kullanarak yağlı atıksuyun arıtımını gerçekleştirmiştir. Sistemin giderim verimi bulanıklık giderim verimi üzerinden hesaplanmıştır. Elektrotlar arası potansiyel farkın, akış debisinin sürekli-kesikli

olmasının bulanıklık giderim verimine etkisi incelenmiştir. Elektrotlar arası potansiyel farkın etkisini incelemek için 5 V, 10 V ve 15 V değerlerinde çalışmalar yapılarak, potansiyel farkın artmasıyla giderim veriminin arttığı sonucunda varılmıştır. Akış debisinin etkisini incelemek için 51, 108 ve 146 mL/dk debi değerlerinde kesikli ve sürekli akışta çalışmalar yapılmıştır. Çalışma sonucunda; kesikli akışta debi değerinin artmasıyla giderim veriminde çok fazla bir değişim olmazken, enerji tüketimi azalmıştır. Sürekli akışta debi değerinin artmasıyla giderim verimi azalırken, enerji tüketimi de azalmıştır (Göç, 2018).

Aşkın (2011); bitkisel tabanlı metal kesme sıvısının atıksulardan giderim çalışmasını monopolar paralel bağlı alüminyum elektrot kullanarak elektrokimyasal çöktürme yöntemi ile gerçekleştirmiştir. Sistemin arıtım verimine etkisi KOİ ve bulanıklık giderim verimi üzerinden hesaplanırken; pH, akım yoğunluğu, başlangıç iletkenlik değeri ve elektroliz süresi parametrelerinin sistem verimine etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda; pH 4 değerinde, akım yoğunluğu 80 A/m² değerinde, 30 dakikalık elektroliz süresinde ve 1 mS/cm elektriksel iletkenlik değerinde en iyi giderim verimi olan %90,6 KOİ ve %99,25 bulanıklık giderim verimi elde edilmiştir (Aşkın, 2011).

Bensadok ve arkadaşları (2008); kesme sıvısı emülsiyonunun elektrokimyasal çöktürme yöntemi ile arıtımı üzerine bir çalışma yapmışlardır. Çalışmada pH, akım yoğunluğu, yağ konsantrasyonu ve geri döngü oranının kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve bulanıklık giderim verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Yağ konsantrasyonu çalışmalarında %2, %4 ve %6 kesme sıvısı içeren emülsiyonlar hazırlanmıştır. Yapılan çalışmalar sonunda yağ yüzdesi arttığında KOİ ve bulanıklık giderim veriminin azaldığı tespit edilmiştir. Akım yoğunluğu 100, 150 ve 200A m⁻² değerlerinde çalışılmıştır ve çalışma sonunda akım yoğunluğu arttıkça KOİ ve bulanıklık giderim veriminin arttığı sonucuna varılmıştır. 130 cm³/dk, 320 cm³/dk, 520 cm³/dk ve 750 cm³/dk değerlerinde akış debi çalışmaları yapılmıştır ve çalışma sonunda debi arttıkça KOİ ve bulanıklık giderim veriminin arttığı görülmüştür. pH çalışmaları için pH 3, 5, 6, 7, 9, 11 değerlerinde çalışmalar yürütülmüştür ve sonucunda en iyi KOİ ve bulanıklık giderim verimi pH 6-7 değerlerinde elde edilmiştir. Çalışma sonunda sağlanan en iyi koşullarda KOİ ve bulanıklık giderimi sırasıyla %92 ve %99 elde edilmiştir (Bensadok, Benammar, Lapicque, & Nezzal, 2008).

Bakırcı (2014); elektrokimyasal çöktürme yöntemi ile metal kesme sıvısı atıksuyunun arıtımı üzerine bir çalışma yürütmüştür. Yaptığı çalışmada elektrot olarak çelik, alüminyum ve demir kullanmıştır. Çalışmalarında pH, voltaj farkı, elektrotlar arası mesafe, elektrot malzemenin türü, elektrot alanı ve debi parametrelerinin bulanıklık giderim verimi üzerine etkisini incelemiştir. Yaptığı çalışma sonucunda; voltaj miktarı arttıkça bulanıklık giderim verimi arttığı; elektrotlar arasında en iyi giderimi çelik, en düşük giderimi alüminyum elektrotla elde edildiği, elektrotlar arası mesafe arttıkça giderim veriminin düştüğü, pH nötral değerindeyken daha kısa sürede giderim veriminin %90'dan fazla olduğu, elektrot sayısı arttıkça giderim veriminin arttığı ve debi değeri arttıkça giderim veriminin azaldığı gözlemlenmiştir (Bakırcı, 2014).

Koby ve arkadaşları (2008); metal kesme sıvısı atıksuyunun elektrokimyasal çöktürme yöntemiyle arıtımı çalışmasını gerçekleştirmiştir. Elektrokimyasal çöktürme işlemi için demir ve alüminyum plaka elektrotlar kullanılmıştır. Arıtım verimi kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve toplam organik karbon (TOC) giderim verimi ile elde edilmiştir. Çalışmada pH, akım yoğunluğu ve süre parametreleri üzerinde durulmuştur. Çalışma sonucunda alüminyum elektrot ile; 25 dakikada, pH 5'te, 60 A/m² akım yoğunluğunda %93 KOİ ve %78 TOC giderim verimi elde edilmiştir. Demir elektrot ile; 25 dakikada, 7 pH değerinde, 60 A/m² akım yoğunluğunda %92 KOİ ve %82 TOC giderim verimi elde edilmiştir. Optimum şartlar altında, işletme maliyetleri demir ve alüminyum elektrot için sırasıyla 0.497 \$/m³ ve 0.768 \$/m³ olarak hesaplanmıştır (M Koby, Ciftci, Bayramoglu, & Sensoy, 2008).

Calvo ve arkadaşları (2003); kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) değeri oldukça yüksek olan (55000 mg/L) çözülebilir yağlı atıksuyun arıtımını elektrokimyasal çöktürme yöntemi ile gerçekleştirmiştir. Elektrot olarak alüminyum elektrot tercih edilmiştir. Arıtım çalışmalarında parametre olarak elektrolit miktarı, koagülant dozu, akım yoğunluğu, akış debisi ve elektrotlar arası mesafesine bakılmıştır. İlk olarak elektrolit çalışması yürütülmüştür. Elektrolit olarak NaCl kullanılmıştır. Yüksek dozda NaCl kullanıldığında KOİ ve askıda katı madde (AKM) giderim veriminin düştüğü gözlemlenmiştir. 5 mΩ/cm dozda elektrolit bu çalışma için en makul değer olarak belirlenmiştir. Elektrolit miktarı belirlendikten sonra akım ve koagülant miktarı çalışmaları gerçekleştirilmiştir. 2-10 A arasında yapılan akım çalışması sonucunda 7 A'de AKM ve KOİ giderim verimini en iyi sonucu verdiği görülmüştür. Koagülant olarak

kullanılan Al'nin optimum dozu 1 g/L olarak belirlenmiştir. Yapılan akış debisi çalışmalarında 3 L/sa'ten daha hızlı akışlarda KOİ ve AKM giderim veriminin düştüğü görülmüştür. Son olarak elektrotlar arası boşlukların arıtım verimine etkisini incelemek için elektrotlar arasındaki mesafe 5, 10 ve 20 mm tutulmuştur ve elektrotlar arası mesafe arttığında KOİ giderim verimi azalırken, AKM giderim veriminin arttığı görülmüştür. Yapılan tüm çalışma sonucunda elektrokimyasal çöktürme yönteminin, yüksek KOİ değeri içeren yağlı atıksuların arıtımında etkili bir yöntem olduğu söylenmiştir (Calvo et al., 2003).

Çiftçi (2007); metal kesme sıvısının elektrokimyasal çöktürme ve koagülasyon yöntemi ile arıtımının uygulanabilirliği üzerine bir çalışma yapmıştır. Çalışmada monopolar paralel bağlı demir ve alüminyum elektrotlar kullanılmıştır. Bu çalışmada giderim verimi kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), toplam organik karbon (TOC) ve bulanıklık giderim verimi üzerinden incelenmiştir. Koagülasyon deneylerinde sadece pH ve koagülant dozajının arıtıma etkisi incelenirken, elektrokimyasal çöktürme deneylerinde ise pH, akım yoğunluğu ve zaman parametrelerine bağlı arıtım verimi incelenmiştir. Sonuç olarak koagülasyon işlemlerinde $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ koagülantı ile pH 7 değerinde en iyi giderim verimi (%97) elde edilmiştir. Elektrokimyasal çöktürme deneyleri sonucunda akım yoğunluğu ile giderim veriminin arttığı, deney süresinin artmasıyla da giderim veriminin arttığı görülmüştür. Demir elektrotlar için pH 7 değerinde, 60 A/m^2 yoğunluğunda ve 15-25 dakika arası deney süresinde % 92 giderim verimi elde edilirken, alüminyum elektrotlar için pH 4 değerinde, 60 A/m^2 akım yoğunluğunda ve 15-25 dakika deney süresinde %90-93 giderim verimi elde edilmiştir (Ç, 2007).

Demirbas ve Koby (2017); metal kesme sıvılarının arıtımında elektrokimyasal çöktürme ve koagülasyon yönteminin performansı üzerine çalışma yapmışlardır. Sistemin arıtım verimi kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve toplam organik karbon (TOC) giderim verimi üzerinden hesaplanmıştır. Koagülasyon deneyleri için pH ve koagülant dozları çalışmaları yapılmıştır. Koagülant olarak alüminyum klorür, demir klorür, alum ve demir sülfat kullanılmıştır. Koagülantlar 50-1000 mg/L dozajlarında çalışılmıştır ve 500 mg/L'den sonra verimde herhangi bir değişim olmadığı görülmüştür. Dozaj çalışması sonucunda KOİ ve TOC giderimi; alum için %97 ve %81, alüminyum klorür için %96 ve %80, demir sülfat için %91 ve %76, demir klorür için %93 ve %77 olarak belirlenmiştir.

pH'nın arıtmaya etkisini incelemek için pH 4.5-8.5 arasında çalışmalar yürütülmüştür. Yapılan çalışmalar sonucunda pH 6.5 değerinde en iyi giderim verimi elde edilmiştir. Koagülasyon çalışmaları sonucunda alüminyum bazlı koagülantlar demir bazlı koagülantlara göre arıtmada daha etkili olduğu görülmüştür. Elektrokimyasal çöktürme çalışmaları için alüminyum ve demir elektrot kullanılmıştır. Alüminyum elektrot için pH 5'te, akım yoğunluğu 80 A/m² değerinde %94 KOİ ve %83 TOC giderim verimi elde edilmiştir. Demir elektrot için pH 7'de, 80 A/m² değerinde %90 KOİ ve %80 TOC giderim verimi elde edilmiştir (Demirbas & Koby, 2017).

Izquierdo ve arkadaşları(2010); çözülebilir kesme sıvılarının demir ve alüminyum elektrot kullanılarak yapılan elektrokimyasal çöktürme çalışmalarında kullanılacak olan elektrolitin yapısının sistemin arıtım verimine etkisini incelemiştir. Çalışmada elektrolit olarak sodyum klorür, sodyum nitrat, sodyum sülfat anyonları; potasyum ve amonyum katyonları kullanılmıştır. Alüminyum elektrot, bütün elektrolitlerde yüksek akım verimiyle çözülürken; demir elektrotun nitrat tuzları ve potasyum sülfat kullanılarak daha az akımda çözülebildiği görülmektedir. Al elektrotu kullanılan elektrokimyasal arıtım çalışmalarında sodyum klorür kullanılarak 0.75 kWh/m³, Fe elektrot kullanılan elektrokimyasal arıtım çalışmalarında sülfat tuzu kullanılarak yaklaşık 5 kWh/m³ enerji harcanmıştır (Izquierdo et al., 2010).

Koby ve arkadaşları (2011); metal kesme sıvısı atıksuyunun arıtımını elektrokimyasal çöktürme yöntemi ile yapmışlardır. Çalışmalarda elektrot olarak demir ve alüminyum tercih edilip; pH, akım yoğunluğu, arıtım süresi parametrelerinin, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), bulanıklık ve toplam organik karbon (TOC) giderim verimine etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda demir elektrot için akım yoğunluğu 66.39 A/m², pH 7,03 değerinde ve arıtım süresi 20,60 dakika optimum şartlar olarak belirlenmiştir. Alüminyum elektrot için; akım yoğunluğu 62.67 A/m², pH 5,01 değerinde ve 24,39 dakika arıtım süresinde en iyi giderim verimi elde edilmiştir. Demir elektrot ile KOİ, TOC ve bulanıklık giderim verimleri sırasıyla; %93, %83, %99,8 iken; alüminyum elektrot için %93,5, %85,2 ve %99,9'dur (Mehmet Koby, Demirbas, Bayramoglu, & Sensoy, 2011).

Sangal ve arkadaşları (2013); metal kesme sıvısını alüminyum elektrotla, elektrokimyasal çöktürme yöntemi ile arıtma çalışması yapmışlardır. Çalışma kapsamında pH, akım yoğunluğu ve sıcaklık parametrelerinin giderim verimine etkisi

incelenmiştir. pH için optimum değer 6,50, akım yoğunluğu için 138,8 A/m² ve sıcaklık için 40 C optimum değer olarak belirlenip %99 giderim verimi elde edilmiştir (Sangal, Mishra, & Kushwaha, 2013).

4.6.7.2. Elektrokimyasal yükseltgeme (Elektrooksidasyon)

Elektrokimyasal yükseltgeme ilk olarak ortaya çıkan elektrokimyasal arıtım süreci olarak bilinir. Elektroyükseltgenme, 19. yüzyılda siyanürün parçalanması üzerine yapılan çalışmalar ile başlamıştır. İletken çözelti ortamına iki metalik iletken yerleştirilerek doğru akım kaynağı ile birlikte elektrik akımı yaratmak ve geçen akım sayesinde elektrokimyasal tepkimeleri başlatmak ve hızlandırmak bu işlemin temel prensibidir.

İlk olarak elektrokimya bilim dalının arıtım proseslerinde uygulanabilir bir yöntem olduğu, Bockris tarafından 1972 yılında ortaya konmuştur.(Bockris, 2013) O günden itibaren çok sayıda organik ve inorganik molekülün elektroyükseltgenme yöntemiyle parçalanabilirliği denenmiş, birçok arıtım sürecinde KOİ gideriminin Elektroyükseltgenme ile yüksek verimlerde başarıldığı kanıtlanmıştır (Özdemir, 2005).

Elektrokimyasal yükseltgenme yönteminde temel prensip, çözünmeyen elektrotlar (Ti, Ru, Pt, paslanmaz çelik vb.) kullanılarak elektrotlar vasıtasıyla çıkan gazlar (O₂ ve H₂) ile istenilen yükseltgemenin sağlanmasıdır. Bu işlemle birlikte çoğu madde yükseltgemeye uğratılabilirken, biyolojik olarak parçalanabilirliği zor olan bileşikler biyolojik olarak kolay parçalanabilir, organik bileşiklere ya da CO₂ ve H₂O gibi son ürünlere dönüştürülmektedir (İlhan, Kurt, Apaydin, Arslankaya, & Gönüllü).

Elektroyükseltgenme yönteminde en iyi sonuçların metal oksit anotlar ile alındığı belirtilmiştir. Elektroyükseltgeme süreçlerinde kurşun, grafit, titanyum, platinyum elektrotlar kullanılmaktadır. Etkili bir giderim yöntemidir (İlhan et al.; Yılmaz, 2013). Elektroyükseltgenme işlemi ile gerçekleştirilmiş çalışmalardan bazıları şu şekildedir:

Yavuz ve Shahbazi'nin (2012); yapmış olduğu çalışmada Reactive Black 5 (RB5) boyasının elektrokimyasal arıtımını, bor katkılı elmas elektrotlarla (BDD) doldurulmuş dolgu kolonda gerçekleştirmiştir. Bu çalışma kapsamında pH, destek elektrot miktarı, akış debisi, akım yoğunluğu ve boya konsantrasyonu parametrelerine bakılmıştır. Bu parametrelerin giderim verimleri kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), toplam organik karbon (TOC) ve renk giderim verimi üzerinden hesaplanmıştır. Çalışma sonucunda 1 mA cm⁻²

akım yoğunluğunda, doğal pH değerinde (6,15), 100 mLdk⁻¹ akış debisinde ve 0,02 mol/L Na₂SO₄ konsantrasyonunda %97 renk giderim, % 51 KOİ giderim ve %29.3 TOC giderim verimi elde edilmiştir (Yusuf Yavuz & Shahbazi, 2012).

Yavuz ve Öğütveren (2008); fenol giderimini tıkaç akım reaktörde elektrokimyasal yöntemle gerçekleştirmiştir. Elektrokimyasal oksidasyonu gerçekleştirmek için bor katkılı elmas elektrotlar kullanılmıştır. Bu kapsamda; 200, 500 ve 1500 mg/L değerlerinde fenol başlangıç derişimi; 24.83×10^{-3} , 36.3×10^{-3} , 47.8×10^{-3} L/dk değerlerinde akış debisi ; 1, 3, 5 mA/ cm² değerlerinde akım yoğunluğu ; 3, 11 ve doğal pH değerlerinde pH ve 0.03, 0.05, 0.07 M değerlerinde NaCl konsantrasyonu çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalar sırasında fenol ve kimyasal oksijen giderim verimi analizleri yapılmıştır. Sonuç olarak; 200 mg/L başlangıç fenol derişiminde, 60 dakikada, 0,03 M NaCl varlığında %99,5 fenol ve %95'in üzerinde KOİ giderim verimi elde edilmiştir (Yusuf Yavuz, Koparal, & Öğütveren, 2008).

Koparal ve arkadaşları (2007); Basic Red 29 boyasını bor katkılı elmas elektrotlarla doldurulmuş dolgulu kolonda elektrokimyasal yöntemlerle arıtmışlardır. Boya konsantrasyonu, destek elektrot miktarı, akım yoğunluğu, akış debisi, pH parametrelerini kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve renk giderim verimi üzerinde incelemişlerdir. Sonuç olarak, 1 mA/cm² akım yoğunluğunda, 36,3 mL/dk akış debisinde, 5.8 pH değerinde, 0,01 M Na₂SO₄ konsantrasyonunda, %97,2 renk ve %91 KOİ giderim verimi elde etmişlerdir (Koparal, Yavuz, Gürel, & Öğütveren, 2007).

Yavuz ve arkadaşları (2011); Basic Blue 3 (BS3) boyasını, bor katkılı elmas elektrotlarla doldurulmuş dolgulu kolonda elektrokimyasal yöntemle arıtımını sağlamıştır. Çalışma kapsamında renk, sıcaklık, akış debisi, destek elektrot konsantrasyonu, boya konsantrasyonu parametrelerine bakılarak giderim verimi kimyasal oksijen miktarı (KOİ) ve renk giderim verimi üzerinden hesaplanmıştır. Sonuç olarak, 0,875 mA/cm² akım yoğunluğu, 30 °C sıcaklık, 109.5 mL/dk akış debisi ve 0,01 mol/L destek elektrot konsantrasyonu en iyi deneysel koşul olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında %99 renk ve %86,7 KOİ giderim verimi elde edilmiştir (Yusuf Yavuz, Savaş Koparal, & Öğütveren, 2011).

Elektroyükseltgenme işleminde; katodik ve anodik oksidasyon prosesleri olmak üzere iki farklı işlem mevcuttur.

1.Katodik Yükseltgeme İşlemi

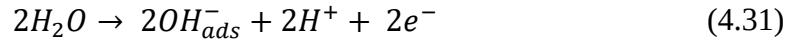
Özellikle metalik bileşenlerin sulu ortamdan uzaklaştırılmaları ya da geri kazanımları amacıyla kullanılan bir yöntemdir. Genellikle toksik içerikleri olan ağır metallerin sudan uzaklaştırılmasın için tercih edilir(Köleli, 1996). Oksidasyonun yavaş gerçekleşmesi ve işlem sırasında açığa çıkan hidrojen gazının akım verimini düşürmesi, bu işlemin uygulamadaki en önemli dezavantajlarıdır (Özdemir, 2005).

2.Anodik Yükseltgeme İşlemi

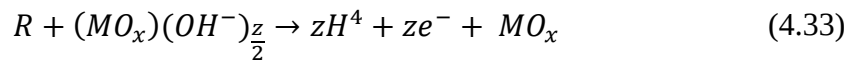
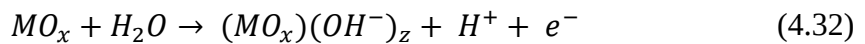
Atıksuların arıtımında uygulanan anodik işlemle oksijen (O₂) ya da ozon (O₃) gazı ile doğrudan ve ya sodyum klorür eklenmiş çözeltide klor gazı (Cl₂) ya da hipoklorit (OCl⁻) aracılığı ile dolaylı olarak KOİ'ye temel teşkil eden zararlı ve zararsız organik moleküllerin yükseltgenerek parçalanmasını sağlamaktadır (Pulgarin, Adler, Peringer, & Comninellis, 1994).

4.6.7.2.1. Doğrudan yükseltgeme

Organik bileşiklerin gideriminde uygulanan doğrudan anodik yükseltgeme, elektrot yüzeyinde elektron alışverişiyle gerçekleşir. Suyun yükseltgenmesiyle oluşan adsorplanmış OH⁻ radikalleriyle organik maddenin parçalanması sağlanır.



Metal oksit, anotta (MO_x)OH⁻ radikallerinin oluşumu ve organiklerin parçalanması tepkimeleri şu şekildedir (Yılmaz, 2013):



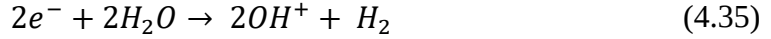
4.6.7.2.2. Dolaylı Yükseltgeme

Elektroyükseltgenme sürecinde aktif rol oynayan elektrot anottur. Bu yüzden, süreçte etkili olan parametrelerin başında anodun katalitik aktivitesi gelir. Ayrıca akım, sıcaklık, pH ve organik bileşiklerin ile diğer oksidantların difüzyon hızı da çok önemlidir.(Israilides, Vlyssides, Mourafeti, & Karvouni, 1997)

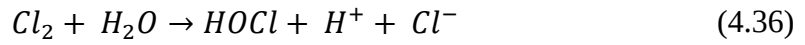
Dolaylı yükseltgeme özellikle seyreltik atıksularla çalışırken tercih edilir. Sodyum klorür ilavesiyle elektrokimyasal olarak üretilen klor ya da hipoklorit kirleticilerin dezenfeksiyonunda ya da arıtımında kullanılabilir. Gerçekleşen anot tepkimesi aşağıdaki gibidir:



Katot tepkimesiyse eşitlik 4.36'daki gibidir.



Çözültide gerçekleşen toplam tepkime ise eşitlik 4.37 ve 4.38 şeklindedir.



Hipoklorit ve serbest klorun ikisi de dezenfektandır, yükseltgen özellik taşırlar (Yılmaz, 2013).

4.6.7.3. Elektroflotasyon

Elektroflotasyon; suyun elektrolizi sonucu oluşan oksijen ve hidrojen gazı kabarcıklarının kirlilikleri ve küçük parçacıkları toplayarak yüzeye çıkarması işlemidir. Katotta ve anotta gerçekleşen tepkimeler elektrokimyasal olarak hidrojen ve oksijen gazı üretimidir. İlk olarak değerli minerallerin eldesi amacıyla ortaya çıkmış bir yöntemdir.

Elektroflotasyonu etki eden faktörler; pH, akım yoğunluğu, elektrot cinsi ve elektrotların yerleşimidir. Bu tekniğin diğer flotasyon tekniklerinden üstün yanı çok küçük ve düzgün gaz kabarcıklarının elde edilebilmedir. Yöntemde, olabildiğince küçük kabarcıklar yüzey alanını artırmakta böylelikle kirliliğin ya da eldesi hedeflenen materyallerin toplanıp yüzdürülmesini daha kolay ve verimli hale getirebilmektedir (Özdemir, 2005).

Elektrotlar ve elektrotların doğru olarak kullanılması elektroflotasyon tekniğinin en kritik basamağıdır. Demir, alüminyum ve paslanmaz çelik ucuz olmalarına rağmen anodik olarak çözünür olduklarından elektroflotasyon yönteminde tercih edilmez. Anodik olarak çözünmeyen kurşun oksit ve grafit elektrotlar en yaygın olarak kullanılan elektrotlardır. Ancak yüksek potansiyel değerleri gereksindirmeleri ve dayanıklılıklarının düşük olması ucuz olmalarına karşın bu elektrotların farklı elektrotlarla kompanse

edilmesi gerekliliğini ortaya çıkarmaktadır. Ayrıca kurşun oksit elektrotlar ortamda yüksek kurşun kirliliği de oluşturmaktadır. Elektrokimyasal olarak en yüksek verim platin elektrot ile sağlanır, fakat platinin yüksek maliyetinden ötürü sanayi uygulamalarında kullanılamaz. Son yıllarda geliştirilen ve de yüksek verimleri saptanan TiO_2-RuO_2 ve $Ti/IrOx-Sb_2O_5-SnO_2$ anotları sanayide elektroflotasyon uygulamalarında yaygın olarak kullanılan kurşun oksit ve grafit elektrotların yerini almaya başlamıştır.(Chen, 2004) Birçok elektroflotasyon yöntemiyle gerçekleştirilmiş çalışma mevcuttur.

Bande ve arkadaşları (2008); yaptıkları çalışmada yağ-su emülsiyonunu elektroflotasyon yöntemi ile arıtmayı amaçlamışlardır. Elektrot olarak alüminyum tercih edilmiştir. Çalışmada yağ konsantrasyonu, voltaj, pH, tuzluluk ve flotasyon süresi parametreleri incelenmiştir. Voltaj çalışmalarında 2,5, 5 ve 7,5 voltajda çalışmalar yapılmıştır ve 5 voltaj değeri optimum voltaj değeri olarak kabul edilmiştir. Tuzun çalışmalara etkisini incelemek için 4, 6 ve mg/l NaCl ile deneyler yapılmıştır ve çalışma sonunda 4 mg/l NaCl en iyi giderim verimi sonucunu vermiştir. pH deneyleri için; pH 4.72 , 6.65 , 7.28 ve 8.63 değerlerinde çalışmalar yapılmıştır ve çalışmaların sonucunda pH 4.72 değerinde en iyi giderim verimi elde edilmiştir. En iyi flotasyon süresini belirlemek için 30 dk, 40 dk ve 50 dk da çalışmalar yapılmıştır ve sonucunda 50. Dakikada en iyi giderim verimi elde edilmiştir. Yağ konsantrasyonunun giderim verimine etkisini belirlemek için, yağ konsantrasyon değeri 50, 75 ve 100 mg/l değerlerinde çalışılmıştır. Çalışma sonunda 100 mg/l yağ konsantrasyon değerinde en iyi giderimin yapıldığı görülmüştür. Optimum koşullarda, yağ-su emülsiyonun arıtımı için yapılan elektroflotasyon işlemleri sonucunda %90 değerinin üzerinde giderim verimi elde edilmiştir.

Hosny (1996); yağ-su emülsiyonunu arıtmak amacıyla elektroflotasyon yöntemiyle çalışmalar yapmıştır. Çalışmada anot olarak kurşun, katot olarak paslanmaz çelik kullanılmıştır. Çalışmada akım yoğunluğu, flotasyon süresi, yağ konsantrasyonu ve flokulant ajan konsantrasyonunun arıtım verimine etkisi incelenmiştir. Yapılan akım yoğunluğu çalışmalarında deneyler NaCl kullanarak ve NaCl kullanmayarak yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda akımla birlikte giderim veriminin doğru orantılı biçimde arttığı ayrıca NaCl eklenen çalışmalarda giderim veriminin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Flotasyon süresi için 40 ve 60 dakikada çalışmalar yürütülmüştür, 40. dakikada %65,4 ve 60. dakikada %71 giderim verimi elde edilmiştir. Enerji tüketimi göz önüne

alındığında 40 dakika optimum değer olarak belirlenmiştir. Yağ konsantrasyonunun çalışmalara olan etkisini incelemek için 490,1050 ve 1990 mg/L yağ konsantrasyonu içeren emülsiyonlar ile çalışılmıştır, yağ konsantrasyonu arttıkça giderim veriminin arttığı görülmüştür. Flokülant ajanının çalışmaya etkisini incelemek için 0,4,8,16,32 mg/L flokülant kullanılmıştır; sonuç olarak flokülant miktarı arttıkça giderim verimi arttığı görülmüştür. Sağlanan optimum koşullarda %92 giderim verimi elde edilmiştir (Hosny, 1996).

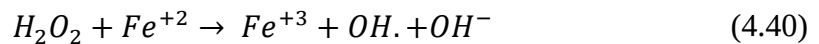
Chawaloeshonsiya ve arkadaşları (2017); yapmış olduğu çalışmada metal kesme sıvısı atıksuyu, kabarcık kolon reaktörü (BCR) ve hava kaldırma reaktöründe (ALR) elektrokimyasal çöktürme-flotasyon yöntemi ile arıtmıştır. Çalışmada demir, alüminyum ve grafit olmak üzere 3 tip elektrot kullanılmıştır. Elektrotlar deney düzeneğine paralel plaka şeklinde yerleştirilmiştir. Alüminyum elektrot, %99 verim ile en iyi giderim verimini veren elektrot olmuştur. Çalışmada akım yoğunluğu ve elektrotlar arası mesafenin giderime etkisi incelenmiştir. Çalışma sonunda, ALR ve BCR sistemlerinin çamur miktarının az oluşması ve düşük güç tüketimi gibi birçok avantajı olduğu gözlemlenmiştir. Elektrotlar arası mesafe azaldıkça ve akım yoğunluğu arttıkça giderim veriminin arttığı sonucuna varılmıştır (Chawaloeshonsiya, Prommajun, Wongwailikhit, & Painmanakul, 2017).

4.6.7.4. Elektro-Fenton

ElektroFenton sürecinde; elektrokimyasal kısmı Fe^{2+} ile H_2O_2 'nin aktiviteleri oluşturmaktadır. H_2O_2 çözünmüş oksijen indirgenmesiyle birlikte, Fe^{2+} iyonları ise Fe^{3+} iyonlarının aşağıda gösterildiği gibi anotta gerçekleşen tepkimeler sonucu indirgenmesi ya da yükselgenmesi ile oluşur.



Aşağıdaki tepkimeye göre, H_2O_2 ve Fe^{2+} arasında gerçekleşen kimyasal tepkime sonucunda, seçici olmayan güçlü yükseltgeyiciler olan hidroksil radikalleri oluşur (Yılmaz, 2013).



Elektro-oksidasyon (EO) ve elektro-koagülasyonun (EC) bir arada gerçekleştiği bir sistem olarak bilinen elektro-Fenton (EF) sistemi, kirlilik yükü yüksek atıksuların arıtımında oldukça iyi sonuçlar vermektedir (Brillas & Casado, 2002; Chang, Huang, Hsueh, Lu, & Huang, 2004; Tauchert, Schneider, de Morais, & Peralta-Zamora, 2006). ElektroFenton sürecinin giderim verimi; H_2O_2 ve Fe^{2+} katyon miktarlarına, çözeltinin pH'ına, akım yoğunluğuna ve elektrolit maddenin konsantrasyonuna bağlıdır (Yılmaz, 2013). Elektro-Fenton yöntemi ile gerçekleştirilmiş birçok çalışma mevcuttur.

Chachou ve arkadaşları (2015); yağlı su emülsiyonlarının arıtımını elektro-Fenton yöntemi ile gerçekleştirmiştir. Çalışmalarda 2 paralel plaka elektrot kullanılmıştır. Sistem verimi KOİ giderim verimi üzerinden hesaplanarak; katot olarak kullanılacak elektrot tipi, elektrolit miktarı, akım yoğunluğu, başlangıç demir konsantrasyonu ve elektroliz süresi parametrelerinin verime etkisi incelenmiştir. Katot elektrotun etkisini görmek için paslanmaz çelik, grafit ve Ti/Pt elektrotları kullanılarak çalışmalar yürütülmüştür. En iyi giderim verimi grafit elektrot ile elde edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda pH 3 değerinde, 0,15 A akım değerinde, 0,05 M Na_2SO_4 miktarında, 0,015 M $FeSO_4$ miktarında ve 180 dakikalık elektroliz süresinde en iyi KOİ giderim verimi (%93,6) elde edilmiştir (Chachou et al., 2015).

Deliktaş (2011); elektro-Fenton yöntemi ile kağıt endüstrisinin atıksuyunun giderimine yönelik çalışma gerçekleştirmiştir. pH 3,0 değerinde, 1 A akım değerinde, 45 dakikalık arıtım süresinde ve 1500 mg/L'lik H_2O_2 derişiminde %55 KOİ giderim verimi elde edilmiştir (Deliktaş, 2011).

Khoufi ve arkadaşları (2006); zeytinyağı endüstrisi atıksuyunun arıtımının ön arıtımını elektro-Fenton yöntemiyle gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada elektrot olarak demir elektrot tercih edilmiştir. Elektro-Fenton yönteminin ön arıtım aşaması olarak kullanılmasıyla, zeytinyağı atıksuyunun toksisite değeri %100'den %69'a düşürülmüştür. Aynı zamanda toplam polifenolik bileşiklerin %65,8'i sudan giderilmiştir (Khoufi, Aloui, & Sayadi, 2006).

Ün ve arkadaşları (2017); peynir altı atıksuyu arıtımını demir elektrot kullanarak elektrokimyasal çöktürme ve elektro-Fenton yöntemi ile gerçekleştirmişlerdir. Atıksuyun başlangıç KOİ değeri 15,500 mg/L'dir. Çalışmada pH, akım yoğunluğu, destek elektrolit tipi ve miktarı parametrelerinin arıtım verimi ve enerji tüketimine etkisi incelenmiştir. Elektro-Fenton deneyleri için H_2O_2 eklemesinin deneylere etkisi de incelenmiştir. pH

çalışmaları için 3, 5, 7, 9 değerlerinde çalışılmıştır. En iyi verim pH 3 değerinde elde edilmiştir. Akım yoğunluğunun sisteme etkisini incelemek için 30, 35 ve 40 mA/cm² değerlerinde çalışmalar yürütülmüştür ve akım yoğunluğu 40 mA/cm² değerinde en iyi giderim verimi elde edilmiştir. Destek elektrolit tipinin ve miktarının sistemin giderim verimine etkisini incelemek için NaNO₃, KNO₃, KCl, NaCl, Na₂SO₄ ve K₂SO₄ tuzları, 0.1, 0.15 ve 0.2 M değerinde kullanılmıştır. 0.2 M Na₂SO₄ sistemin giderim verimine en iyi katkı gösteren elektrolit miktarı ve elektrolit tipi olmuştur. Elektro-Fenton deneyleri için H₂O₂ miktarının belirlenmesi için 0.05, 0.1 ve 0.2 M değerlerinde çalışılmıştır ve çalışma sonucunda en iyi sonuç H₂O₂'in 0.2 M değerinde elde edilmiştir. En iyi koşullarda son KOİ değeri 1408 mg/L olarak %90.92 giderim verimi elde edilmiştir (Un & Kandemir, 2017).

Klidi ve arkadaşları (2019); kâğıt fabrikası atıksuyunun arıtımını elektro-Fenton yöntemi ile yürütmüştür. Çalışmalarda modifiye edilmiş karbon keçe ve gaz difüzyon elektrotu katot olarak kullanılırken, Ti/IrO₂-Ta₂O₅ ve bor katkılı elmas anot olarak kullanılmıştır. TOC giderim verimi sistemin giderim verimini belirlemektedir. Çalışma sonucunda elektro-Fenton yönteminin, uygun şartlarda kâğıt endüstrisi atıksuyunu başarılı bir şekilde giderimini gerçekleştirdiği görülmüştür (Klidi et al., 2019).

Mohajeri ve arkadaşları (2019); sızıntı suyunun arıtımını elektro-Fenton yöntemi ile gerçekleştirmiştir. Arıtım verimi KOİ ve renk giderim verimi üzerinden hesaplanmıştır. pH, arıtım süresi, akım, H₂O₂ ve Fe⁺² konsantrasyonu, H₂O₂/Fe⁺² molar oranı ve elektrotlar arası mesafe parametreleri üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda ; pH:3, H₂O₂ ve Fe⁺² oranı :1, akım:2A, elektrotlar arası mesafe:3 cm değerlerinde ve 30 dakikalık arıtım süresinde KOİ ve renk giderimi; %92 ve %93 olarak elde edilmiştir (Mohajeri, Hamidi, Isa, & Zahed, 2019).

4.6.7.4.1. Elektro-Fenton'un avantajları

1. H₂O₂, ihtiyaç duyulduğunda yerinde ve daima üretilebilir. Bu durum nakliye ve depolama ihtiyacını ortadan kaldırır.
2. Üretim süreci normal sıcaklık ve basınçta kolayca gerçekleştirilir.
3. Tepkime hemen başlatılabilir.
4. Çamurların çökme karakteristikleri gayet iyidir.
5. Hidroksil radikallerinin kontrollü üretimi gerçekleştirilebilir.

4.6.7.4.2. Elektro-Fenton'un dezavantajları

1. H_2O_2 katot ara yüzeyinde birikebilir ve bu durum kısmen bozunmaya yol açabilir.
2. Yüksek derişimlerde protonlar elektronlarla yarışır ve durum hidrojen gazının açığa çıkmasına neden olur.
3. İlk iki dezavantaj durumu, H_2O_2 üretiminde akım verimini düşürür.
4. Anot ve katotta oluşan gaz kabarcıkları meydana gelen çamurun çökme zamanını arttırır.
5. Köpük oluşumu söz konusudur.(Deliktaş, 2011)



5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Yöntem

Yapılan deneysel çalışmada metal işleme endüstrisinden alınan bor katkılı kesme atıksularının arıtımı kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle gerçekleştirilmiştir. Bu atıksuyun kirlilik parametreleri Tablo 5.1.'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Atıksuyun Kirlilik Parametreleri

Parametre	Yaklaşık Değeri
pH	8,91
Elektriksel İletkenlik ($\mu\text{S/cm}$)	5,02
KOİ (mg/L)	5500

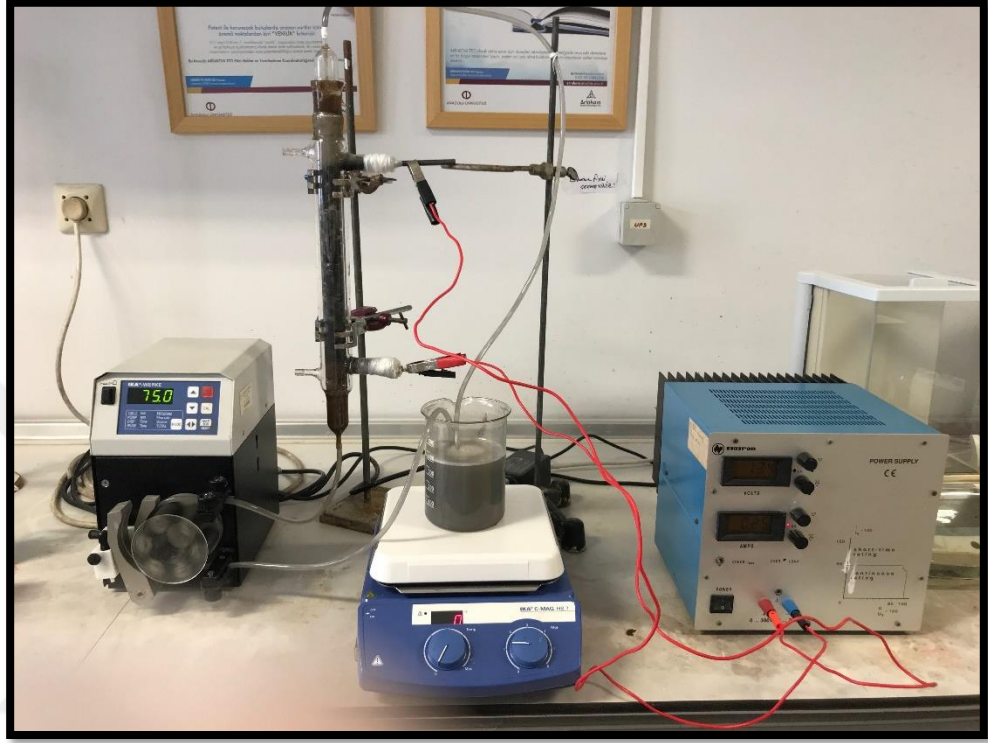
5.1.1. Elektrokimyasal arıtım uygulaması

Elektrokimyasal çalışmalarda dağılmış iki kutuplu tıkaç akım reaktör kullanılmıştır. Bu reaktör iç içe yerleştirilmiş iki adet cam borudan oluşmaktadır. İç kısımda bulunan cam borunun 2,5 cm'dir. Dış kısımda bulunan cam borunun çapı ise 4 cm'dir. Bu kolonun boyu 21,5 cm'dir. Çalışmalarda elektrot şekli olarak rashing halkası tercih edilmiştir. Bu halkaların boyu 0,8 cm, çapı 0,8 cm iç boşluk çapı ise 2,5 cm'dir. Elektrokimyasal reaktörün iç kısmına rashing halkaları elektrot malzemesi yerleştirilmiştir. Reaktör, her biri 5 elektrot içeren 27 tabakadan oluşmaktadır. Bu tabakaların arasına yalıtkan malzemeler yerleştirilmiştir. Böylelikle elektrotların birbirlerinden ayrılarak hem kısa devre oluşumu engellenmiştir hem de reaktörde iki kutupluluk sağlanmıştır. Elektrot malzeme ile doldurulmuş kolonun üst ve alt kısmında, anot ve katot bağlantılarının sağlanması için 0,8 cm çapında ve 15 cm uzunluğunda 2 adet çubuk kullanılmıştır. Bu çubuk malzemelerin cinsinin uygulanacak olan arıtım yöntemine göre değişimi sağlanmıştır.

Deneysel çalışmalarda reaktör peristaltik pompa yardımıyla alt kısımdan yukarıya doğru, sürekli tek geçişli olacak şekilde beslenmiştir. Reaktöre besleme hortumlar yardımıyla bir çözelti kabından sağlanmıştır.

500 ml'lik hacimlerle deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Atıksu numunelerinin başlangıç ve deneyin sonunda pH ve elektriksel iletkenlik değerleri Thermo Scientific Orion STAR A215 cihazıyla ölçülmüştür. Deney esnasında belirli zaman aralıklarında

reaktörden numune alınmıştır. Alınan numuneler Nüve NF 800 R santrifüj cihazı ile 7000 devir/dakikada 5 dakika süreyle santrifüjlenmiştir. Santrifüjlenen numunelerin açık TSE Standart (2011) ile KOİ analizleri gerçekleştirilmiştir.



Görsel 5.1. Deney düzeneği

5.1.1.1. Elektrokimyasal çöktürme uygulaması

Elektrokimyasal çöktürme deneylerinde, 1 adet 125 ml'lik hacimli tıkaç akım reaktör, 1 adet manyetik karıştırıcı, 1 adet peristaltik pompa ve 1 adet güç kaynağı kullanılmıştır. Elektrokimyasal çöktürme uygulamasında ilk olarak alüminyum elektrot kullanılmıştır. İlk olarak optimum arıtım süresi çalışmaları yapılmış, optimum süre belirlendikten sonra farklı destek elektrolit derişimleri (0,1 M, 0,15 M, 0,2 M, 0,25 M ve 0,3 M), farklı akım yoğunluğu değerlerinde ($0,2 \text{ mA/cm}^2$, $0,4 \text{ mA/cm}^2$ ve $0,5 \text{ mA/cm}^2$) çalışmalar yürütülmüştür. Optimum akım yoğunluğu ve destek elektrolit miktarı belirlendikten sonra sistemin giderim verimini arttırmak için farklı pH değerlerinde (3,6 ve kendi pH değerinde) ve farklı akış hızı değerlerinde (50 ml/dk, 95,3 ml/dk ve 142,8 ml/dk) çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Aynı deneysel çalışmalar sırasıyla demir elektrot için de gerçekleştirilmiştir. Optimum süre çalışması tamamlandıktan sonra ilk olarak farklı akış hızlarında (50 ml/dk, 95,3 ml/dk ve 142,8 ml/dk) çalışmalar yürütülmüştür. Uygun akış hızı değeri belirlendikten sonra farklı değerlerde akım yoğunluğu (0,2 mA/cm², 0,3 mA/cm², 0,4 mA/cm², 0,5 mA/cm², 0,6 mA/cm², 0,7 mA/cm² ve 0,8 mA/cm²) çalışmaları yapılmıştır. Daha sonra destek elektrolit miktarını belirlemek için farklı değerlerde elektrolit miktarı (0,05 M, 0,1 M, 0,15 M, 0,2 M, 0,25 M ve 0,3 M) çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda sistemin giderim verimini arttırmak için farklı değerliklerde (3,6 ve kendi pH değeri) pH etkisine bakılmıştır.

5.1.1.2. Elektro-Fenton uygulaması

Elektro-Fenton uygulaması için 1 adet 125 ml'lik tıkaç akım reaktör, 1 adet karıştırıcı, 1 adet güç kaynağı ve 1 adet peristaltik pompa kullanılmıştır. Elektro-Fenton uygulaması için demir elektrotlarla yürütülen en iyi koşullarda, farklı H₂O₂(MERCK, Almanya) derişimlerinin (1000 mg/l, 2000 mg/l ve 3000 mg/l) giderim verimi üzerine etkileri incelenmiştir.

5.1.1.3. Elektrokimyasal yükseltgeme uygulaması

Elektrokimyasal yükseltgeme çalışmaları için 1 adet 125 ml'lik tıkaç akım reaktör, 1 adet manyetik karıştırıcı, 1 adet peristaltik pompa ve 1 adet güç kaynağı kullanılmıştır. Elektrokimyasal yükseltgeme deneylerinde elektrot olarak grafit elektrot kullanılmıştır. İlk olarak optimum süre çalışması yapıldıktan sonra sistemde farklı akış hızlarının (95,3 ml/dk, 142,8 ml/dk ve 190,3 ml/dk) etkisi incelenmiştir. Daha sonra farklı akım yoğunluğu değerlerinin (0,2 mA/cm², 0,3 mA/cm², 0,4 mA/cm², 0,5 mA/cm², 0,6 mA/cm²) sistemin giderim verimi üzerine etkisi incelenmiştir.

5.1.1.4. Elektrokimyasal reaktörün yüzey alanının hesaplanması

Rashing halkalarının boyu 0,8 cm, çapı 0,8 cm ve iç boşluk çapı 0,3 cm'dir. Bir elektrotun yüzey alanının hesaplanması için:

Burada halkaların çapına R₁, iç boşluk çapına da R₂ ve halkaların boyuna H dersek;

$$A_{\text{elektrot}} = 2x\text{Üst Alan} + \text{Yan Alan} \quad (5.1)$$

$$A_{elektrot} = 2x \left[\pi \left(\frac{R_1}{2} \right)^2 - \pi \left(\frac{R_2}{2} \right)^2 \right] + (\pi \cdot R_1 \cdot H + \pi \cdot R_2 \cdot H) \quad (5.2)$$

$$A_{elektrot} = \left[(\pi \cdot 0.4^2) - (\pi \cdot 0.15^2) \right] + (\pi \cdot 0.8 \cdot 0.8 + \pi \cdot 0.3 \cdot 0.8) \quad (5.3)$$

$$A_{elektrot} = 3,6285 \quad (5.4)$$

Reaktörde toplam 135 adet elektrot kullanıldığı için:

$$Toplam Alan = n \cdot A_{elektron} \quad (5.5)$$

$$A = 135 \times 3,6285 \text{ cm}^2 \quad (5.6)$$

$$A = 489,853 \text{ cm}^2 \quad (5.7)$$

5.1.1.5. Enerji tüketiminin hesaplanması

$$\frac{kWh}{m^3} = \frac{I \cdot V}{Q} \quad (5.8)$$

Burada;

I: Akım (A)

V: Voltaj (V)

Q: Debi (m³/sa)

5.1.2. Kimyasal koagülasyon deneyleri

Metal işleme endüstrisinden alınan borlu kesme sıvısı atıksuyundan 500 ml'lik hacimler alınarak çalışılmıştır. Uygulamada koagülant madde olarak alüminyum sülfat (Al₂(SO₄)₃.18H₂O) ve demir (II) klorür (FeCl₃.6H₂O) kullanılmıştır. Alüminyum sülfat koagülantı ile 1000, 1250, 1500 ve 2000 mg/L derişimlerinde çalışılırken, demir klorür koagülantı ile 250, 500, 750 ve 1000 mg/L derişimlerinde çalışılmıştır. Bununla birlikte pH çalışmaları için 1 M NaOH ve derişik HNO₃ çözeltileri kullanılmıştır. Kimyasal koagülasyon ile birlikte arıtılabilirlik çalışmaları MTOPS SF-4 jar test düzeneğinde yapılmıştır.

5.1.2.1. Jar testi

Metal kesme sıvısı atıksuyu numunesine farklı konsantrasyonlarda koagülant maddeleri eklenmiştir. Uygun koagülant değerleri belirlendikten sonra numunelerin pH ayarlamaları yapılmıştır. Daha sonra 1 dakika boyunca 100 devir/dakikada hızlı karıştırma, 15 dakika boyunca da 30 devir/dakikada yavaş karıştırma işlemi yapılmıştır. Karıştırma işlemi bittikten sonra 30 dakika boyunca çökelme için beklenilmiştir.



Görsel 5.2. Jar testi

5.2. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Analizi

Numuneler kirlilik derecelerine göre belirli oranlarda seyreltilir, çünkü bu metot KOİ derişimi 500 mg/L değerine kadar bir okuma sağlamaktadır. Seyreltilen numunelerden 1 ml alınarak KOİ tüplerine eklenir. Tüpe eklenen numunelerin üzerine 0,5 ml potasyum dikromat çözeltisi ilave edilir. Potasyum dikromat eklendikten sonra numunelerin üzerine 1,5 ml sülfürik asit- gümüş sülfat çözeltisi eklenir. Bu işlemler saf su ve standart çözeltisi için de yapılır. Standart çözelti olarak fitalat çözeltisi kullanılmaktadır. Fitalatın KOİ değeri 500 mg/L'dir. Kimyasal eklemesinden sonra KOİ tüplerinin ağzı hava almayacak şekilde kapatılır ve şişeler Merck Spectroquant TR 420 termoreaktörüne 2 saat süreyle konulur. 2 saatin sonunda numuneler soğumaya bırakılır. Numuneler soğuduktan sonra erlene boşaltılır. Erlene boşaltılan tüplerin üzerlerine 4,5 ml saf su eklenir, tüp çalkalanır ve erlenin üzerine boşaltılır. Her erlenin üzerine 1-2 damla Ferroin indikatörü eklenir ve amonyum demir (II) sülfat (DAS) çözeltisi ile

titrasyon işlemi gerçekleştirilir. Numunelerin rengi yeşilden kırmızıya dönene kadar titrasyon yapılır.

Yapılan KOİ analizlerinin sonucunda numunelerin KOİ derişimi, KOİ giderim verimi ve tüketilen enerji miktarı hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar için aşağıdaki formüller kullanılmıştır.

10 ml potasyum dikromat çözeltisi, H₂SO₄ çözeltisiyle 100 ml'ye seyreltilir. Seyreltilmiş numunenin üzerine 2-3 damla ferroin indikatörü eklenerek amonyum demir (II) sülfat çözeltisi ile titre edilir. Amonyum demir (II) sülfat çözeltisinin derişimi, C, mol/L cinsinden aşağıdaki bağıntıyla bulunur.

$$C = \frac{10 \times 0,04 \times 6}{V} = \frac{2,4}{V} \quad (5.9)$$

V: Kullanılan amonyum demir (II) sülfat çözeltisinin hacmi, ml'dir.

Standard amonyum demir (II) sülfat çözeltisinin derişimi, C, bulunduktan sonra KOİ değeri hesaplanır. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), mg oksijen/L cinsinden aşağıdaki bağıntıyla hesaplanır.

$$KOİ = \frac{8000 \cdot c \cdot (V_1 - V_2)}{V_0} \quad (5.10)$$

Burada;

V₁: Saf su numunesi için harcanan demir amonyum sülfat miktarını (mL)

V₂: Atıksu numunesi için harcanan demir amonyum sülfat miktarını (mL)

V₀: Deney numunesinin hacmini (mL)

C: Standard amonyum demir (II) sülfat çözeltisinin derişimini (mol/L)

8000: Sonucu mg O₂/L türünden ifade edebilmek için gerekli dönüştürme faktörünü temsil etmektedir.

KOİ derişimleri hesaplandıktan sonra giderim verimini yüzde cinsinden hesaplamak için aşağıdaki bağıntı kullanılır.

$$\%Giderim = \frac{C_0 - C}{C} \times 100 \quad (5.11)$$

Burada;

C: Reaktörden alınan atıksu numunesinin KOİ derişimi (mg/L)

C₀: Atıksu numunesinin başlangıç KOİ derişimi (mg/L)'dir.

Son olarak enerji tüketiminin hesaplanması için aşağıdaki bağıntı kullanılmıştır.

6. ELDE EDİLEN VERİLER

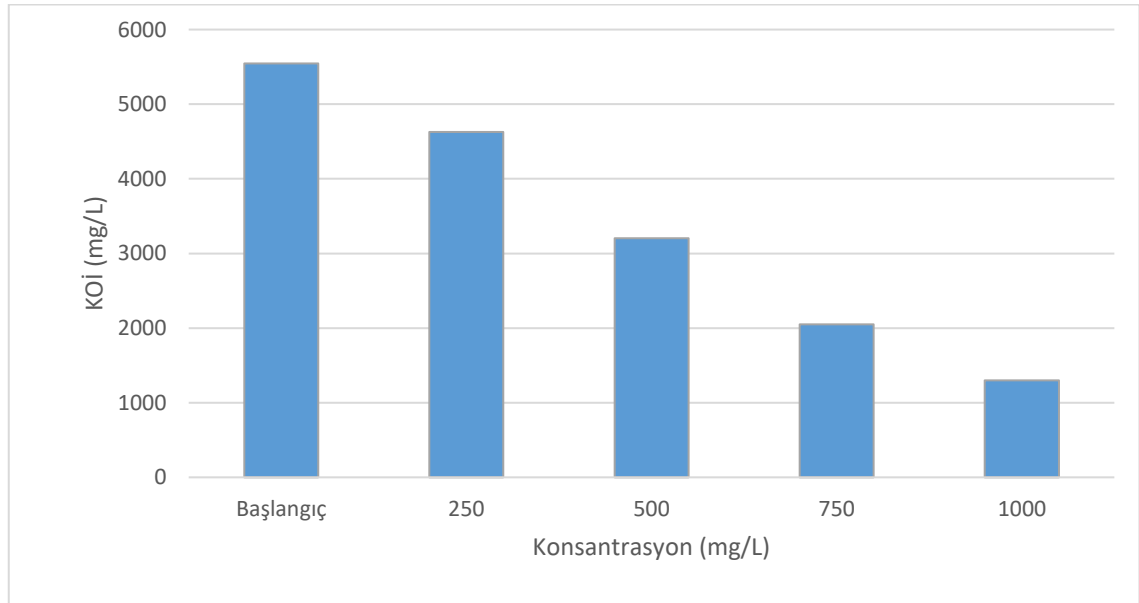
Çalışma kapsamında metal kesme atıksuyu elektrokimyasal yöntemler ve kimyasal çöktürme yöntemiyle arıtımı gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal arıtım çalışmalarında pH, debi, akım yoğunluğu, arıtım süresi ve destek elektrolit miktarları parametrelerinin çalışma verimi üzerindeki etkisine bakılırken, kimyasal çöktürme işlemlerinde koagülant konsantrasyonu ve pH'ın çalışma üzerindeki etkisine bakılmıştır.

6.1. Bor Katkılı Kesme Sıvılarının Kimyasal Koagülasyon Yöntemi ile Arıtımı

Bor katkılı kesme sıvılarının kimyasal çöktürme yöntemiyle arıtımı uygulamasında koagülant madde olarak alüminyum sülfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) ve demir (II) klorür ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır.

6.1.1. Kimyasal koagülasyon uygulamasında alüminyum sülfatın koagülant madde olarak kullanılması

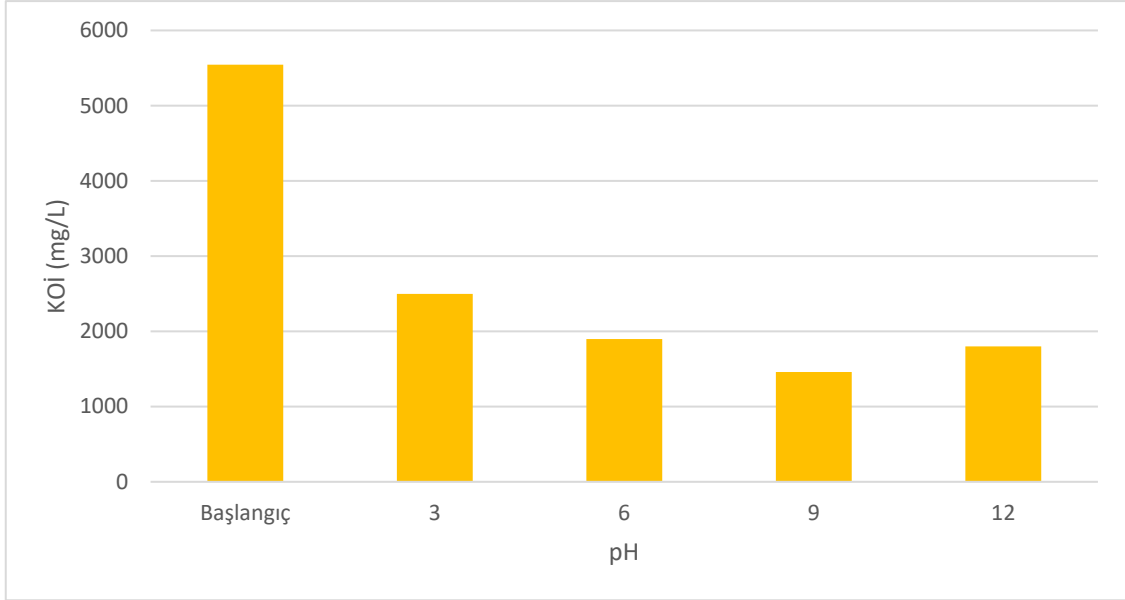
Alüminyum sülfat koagülantının kimyasal koagülasyon uygulaması üzerindeki etkisini incelemek amacıyla farklı koagülant dozajı (250, 500, 750 ve 1000 mg/L) ile çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmanın KOİ giderimi üzerindeki etkisi Şekil 6.1'de gösterilmektedir.



Şekil 6. 1. Farklı Derişimlerdeki Alüminyum Sülfatın KOİ Giderimine Etkisi (pH:kendi)

6.1.1.1. pH'ın alüminyum sülfat koagülantı üzerine etkisi

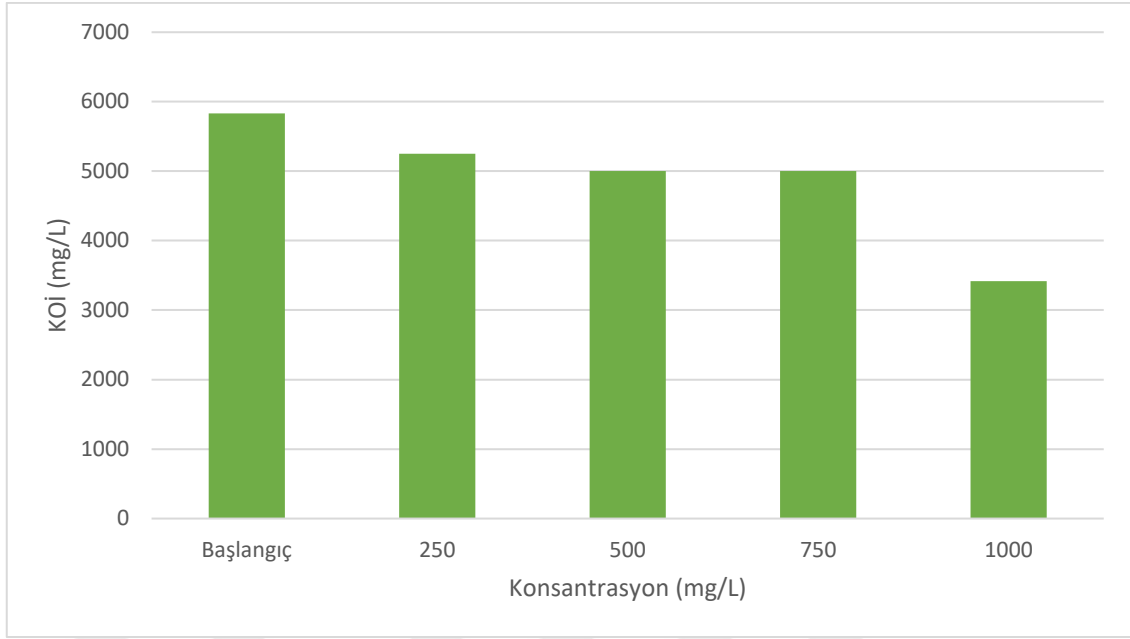
Alüminyum sülfat koagülantı üzerinde pH'ın etkisini incelemek için 4 farklı pH değerinde (3, 6, 9, 12) çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmaların KOİ giderimine etkisi Şekil 6.2'de gösterilmektedir.



Şekil 6. 2. pH'ın KOİ Giderimine Etkisi (Konsantrasyon: 1000 mg/L)

6.1.2. Kimyasal koagülasyon uygulamasında demir (II) klorürün koagülant madde olarak kullanılması

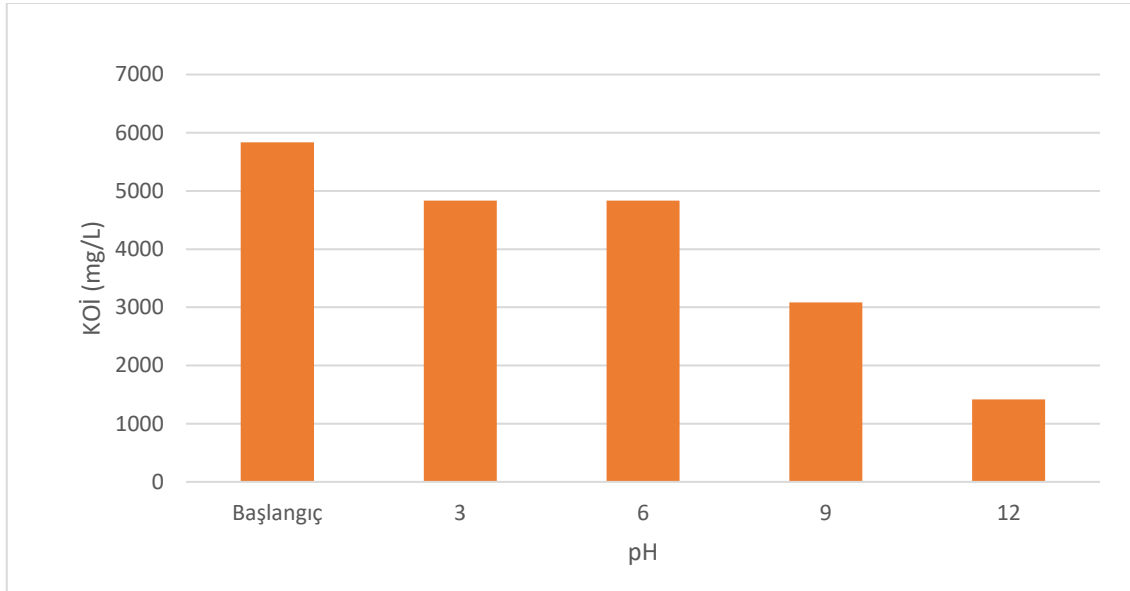
Demir (II) klorür koagülantının kimyasal koagülasyon uygulaması üzerindeki etkisini incelemek amacıyla farklı koagülant dozajı (250, 500, 750 ve 1000 mg/L) ile çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmanın KOİ giderimi üzerindeki etkisi Şekil 6.3'de gösterilmektedir.



Şekil 6. 3. Farklı Demir (II) Klorür Konsantrasyonlarında KOİ Giderimi (pH:Kendi)

6.1.2.1. pH'ın demir (II) klorür koagülantı üzerindeki etkisi

pH'ın demir (II) klorür koagülantı ile kimyasal koagülasyon arıtımı üzerindeki etkisini belirlemek için 4 farklı (3, 6, 9, 12) pH değerlerinde çalışmalar yürütülmüştür. Yapılan çalışmaların KOİ giderimine etkisi Şekil 6.4'de gösterilmektedir.



Şekil 6. 4. pH'ın Demir (II) Klorür Koagülantı Üzerindeki Etkisi (Konsantrasyon: 1000 mg/L)

6.2. Bor Katkılı Kesme Sıvısının Elektrokimyasal Çöktürme Yöntemiyle Arıtım Çalışması

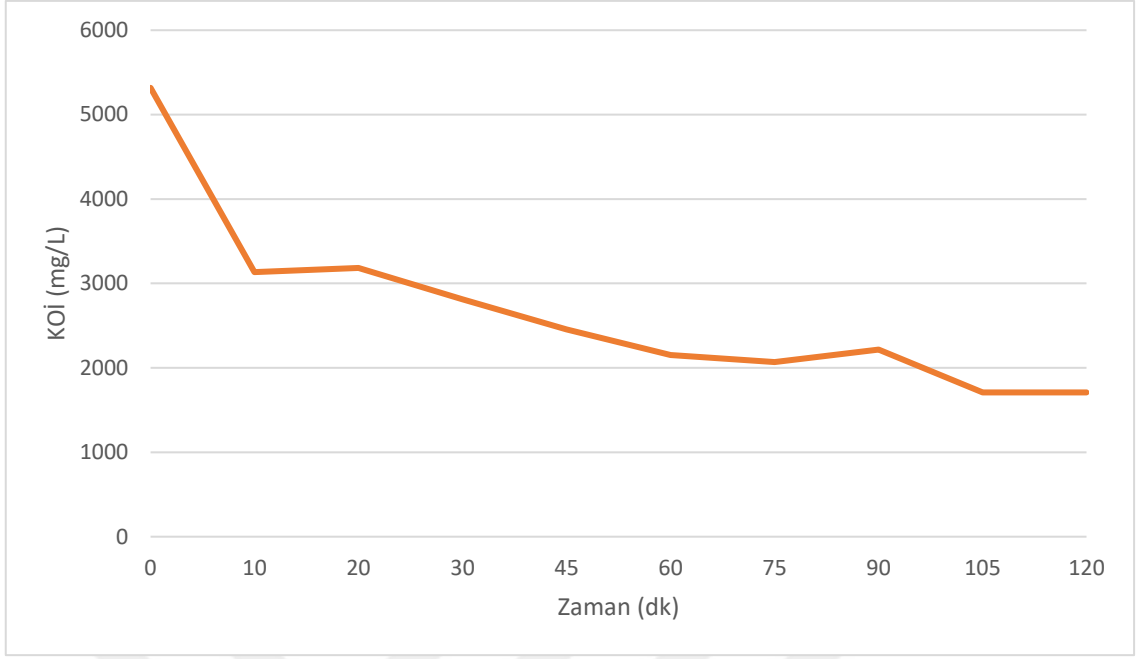
Deneysel çalışmalara, bor katkılı kesme sıvısının arıtımı her bir tabakasında 5 adet, toplam 27 kat rashing halkası şeklinde demir ve alüminyum elektrot bulunan dağılmış tıkaç akım reaktörde gerçekleştirilmiştir. Atıksuyun başlangıç KOİ değeri yaklaşık olarak 5500 mg/L'dir.

6.2.1. Alüminyum elektrotlar ile yapılan elektrokimyasal çöktürme çalışmaları

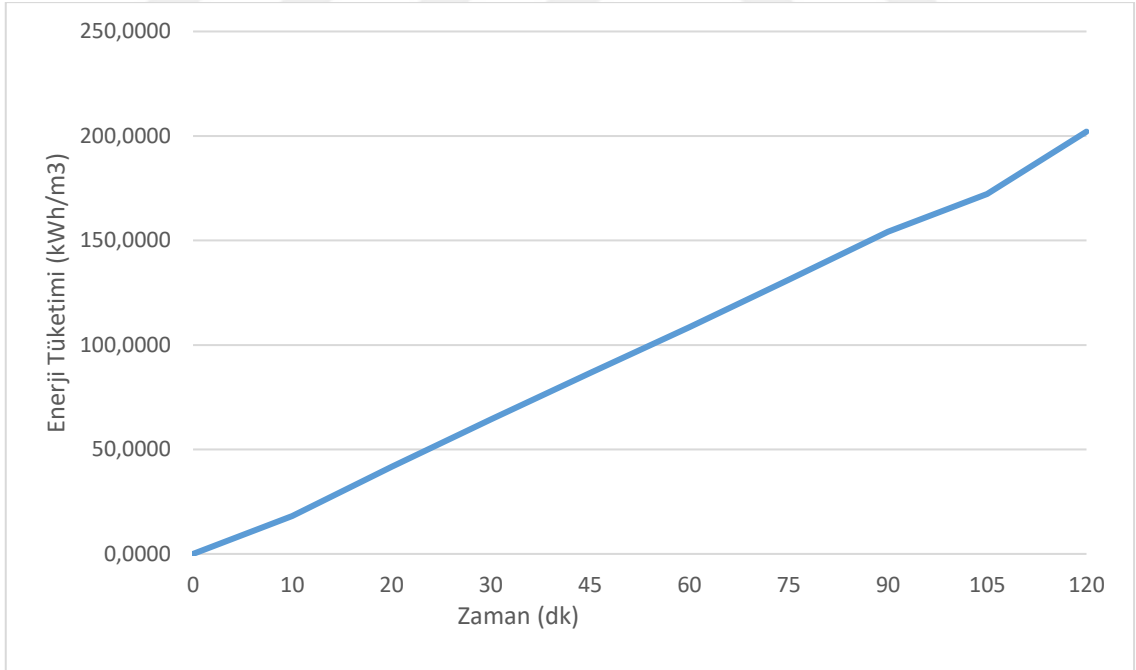
Deneyler ilk olarak alüminyum elektrot ile gerçekleştirilmiştir. İlk olarak optimum arıtım süresi çalışmaları yapılmış, optimum süre belirlendikten sonra farklı destek elektrolit derişimleri (0,1 M, 0,15 M, 0,2 M, 0,25 M ve 0,3 M), farklı akım yoğunluğu değerlerinde (0,2 mA/cm², 0,4 mA/cm² ve 0,5 mA/cm²) çalışmalar yürütülmüştür. Optimum akım yoğunluğu ve destek elektrolit miktarı belirlendikten sonra sistemin giderim verimini arttırmak için farklı pH değerlerinde (3,6 ve kendi pH değerinde) ve farklı akış hızı değerlerinde (50 ml/dk, 95,3 ml/dk ve 142,8 ml/dk) çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

6.2.1.1. Alüminyum elektrotlarla gerçekleştirilen elektrokimyasal çöktürme deneyleri için optimum süre çalışması

Alüminyum elektrotlar kullanılarak yapılan elektrokimyasal çöktürme deneylerinde ilk olarak optimum süre çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma kapsamında 0,2 mA/cm² akım yoğunluğunda, 50 ml/dk akış hızında, 0,1 M destek elektrolit miktarında ve atıksuyun kendi pH değerinde çalışma yürütülmüştür. Çalışma sonucunda, KOİ gideriminin ve enerji tüketiminin zamana karşı etkisi Şekil 6.5'de ve Şekil 6.6'da gösterilmiştir.



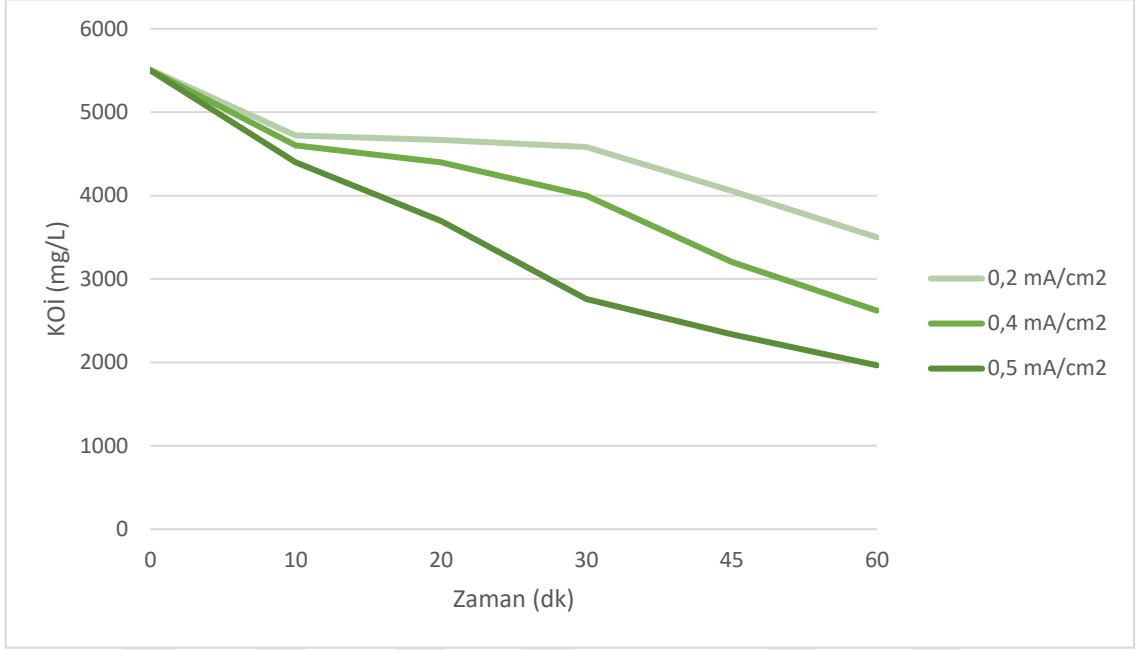
Şekil 6. 5. Alüminyum Elektrotlarla Gerçekleştirilen Elektrokimyasal Çöktürme Deneylerinde Optimum Süre Belirleme Çalışması (I : $0,2 \text{ mA/cm}^2$, destek elektrolit miktarı: $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, Q : 50 mL/dk , pH :kendi)



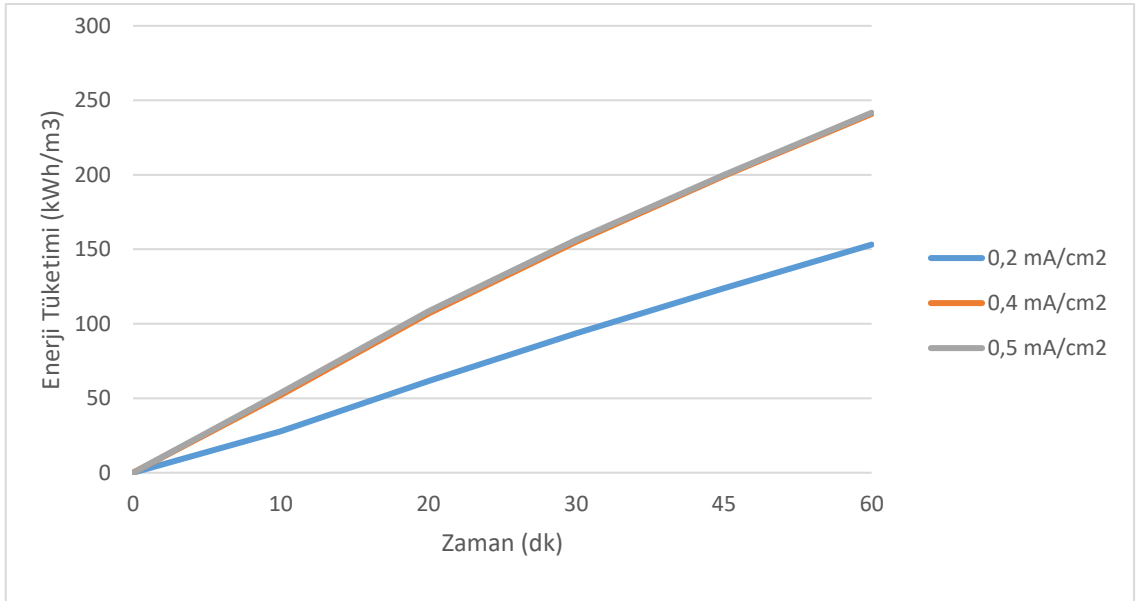
Şekil 6. 6. Alüminyum Elektrotlarla Gerçekleştirilen Elektrokimyasal Çöktürme Deneylerinde Optimum Süre Belirleme Çalışması için Tüketilen Enerji Miktarı (I : $0,2 \text{ mA/cm}^2$, destek elektrolit miktarı: $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, Q : 50 mL/dk , pH :kendi)

6.2.1.2. Alüminyum elektrotlar üzerinde akım yoğunluğunun etkisi

Alüminyum elektrotlar üzerinde akım yoğunluğunun etkisini görmek için atıksuyun kendi pH değerinde, 3 farklı akım yoğunluğu ($0,2 \text{ mA/cm}^2$, $0,4 \text{ mA/cm}^2$ ve $0,5 \text{ mA/cm}^2$) değeri çalışılmıştır. Çalışmanın sonucu Şekil 6.7 ve 6.8’de gösterilmiştir.



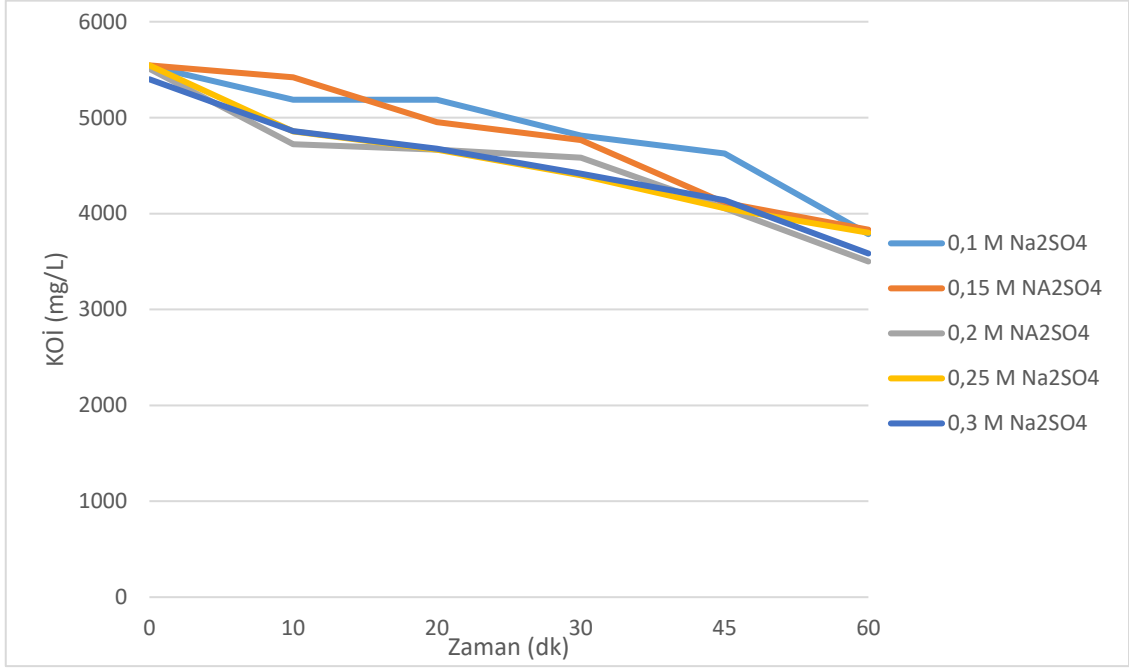
Şekil 6. 7. Akım Yoğunluğu Değişiminin Alüminyum Elektrotlar Üzerine Etkisi (destek elektrolit miktarı: $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, $Q:50 \text{ mL/dk}$, pH: kendi)



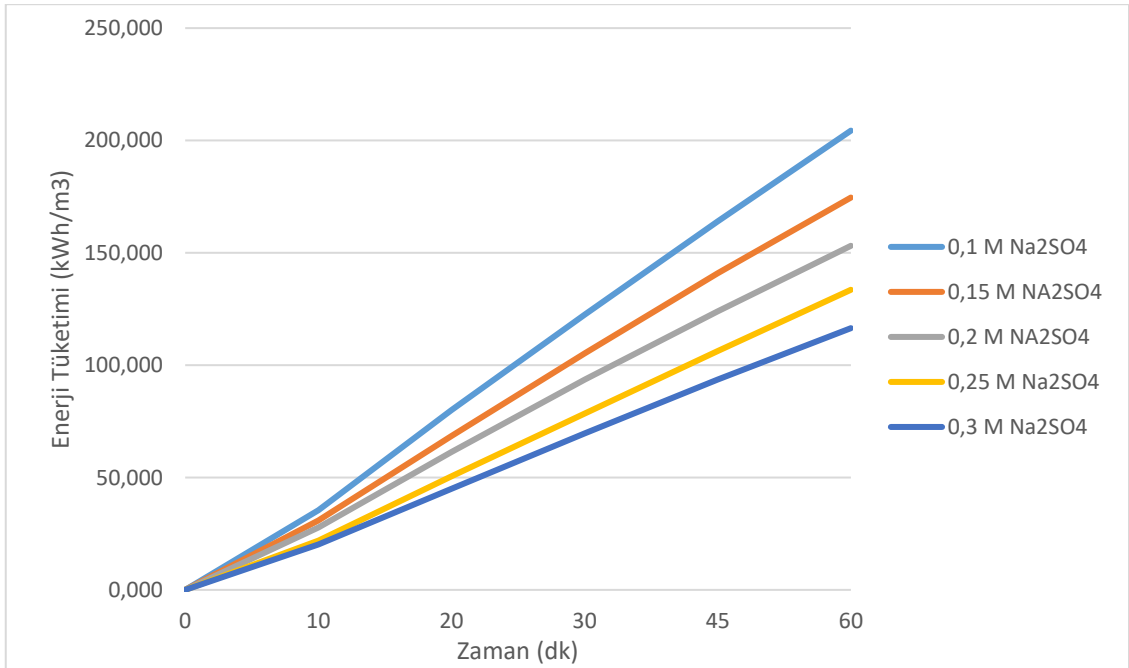
Şekil 6. 8. Farklı Akım Yoğunluklarının Alüminyum Elektrotlar Üzerindeki Enerji Tüketimine Etkisi (destek elektrolit miktarı: $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, $Q:50 \text{ mL/dk}$, pH kendi)

6.2.1.3. Destek elektrolit miktarının alüminyum elektrot üzerine etkisi

Çalışmada destek elektrolit olarak Na_2SO_4 kullanılarak alüminyum elektrot ile elektrokimyasal çöktürme uygulaması üzerindeki etkisini incelemek için 5 farklı miktarda (0,1 M, 0,15 M, 0,2 M, 0,25 M, 0,3 M) elektrolit kullanılmıştır. Destek elektrolit miktarının KOİ giderimine ve enerji tüketimine etkisi şekil 6.9-6.10'da gösterilmiştir.



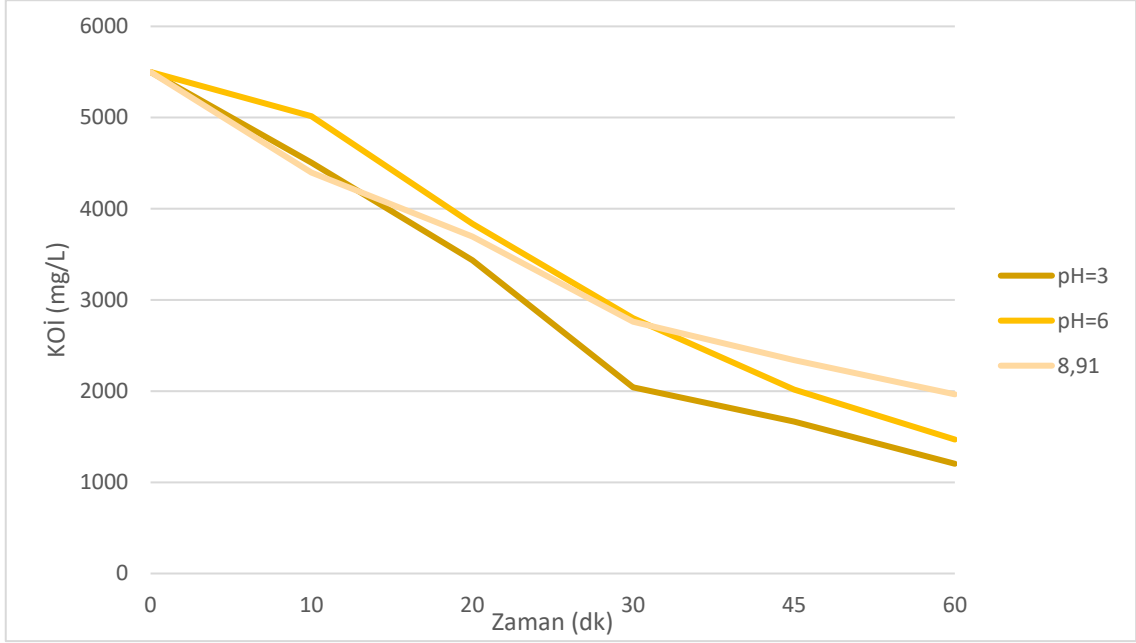
Şekil 6. 9. Destek Elektrolit Miktarı KOİ Giderimi Üzerine Etkisi (I: 0,5 mA/cm², Q:50 mL/dk, pH:kendi)



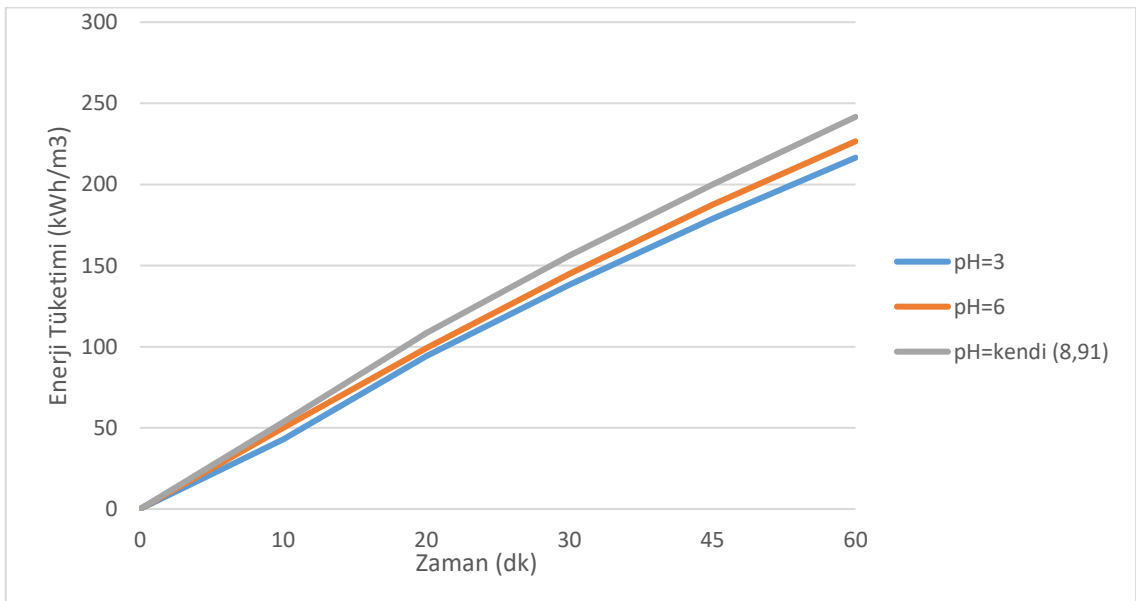
Şekil 6. 10. Destek Elektrolit Miktarının Enerji Tüketimine Etkisi (I: 0,5 mA/cm², Q:50 mL/dk, pH:kendi)

6.2.1.4. pH değişiminin alüminyum elektrot üzerine etkisi

Alüminyum elektrot kullanarak elektrokimyasal çöktürme yöntemiyle bor katkılı atık kesme sıvısının arıtımında optimum deney süresi, uygun akım yoğunluğu ve destek elektrolit miktarı belirlendikten sonra; giderim verimi üzerinde pH'ın etkisini incelemek için 3 farklı pH değerinde (3,6 ve kendi pH değeri: 8,91) çalışmalar yürütülmüştür. pH'ın KOİ giderimine ve enerji tüketimine etkisi Şekil 6.11 ve Şekil 6.12'de gösterilmiştir.



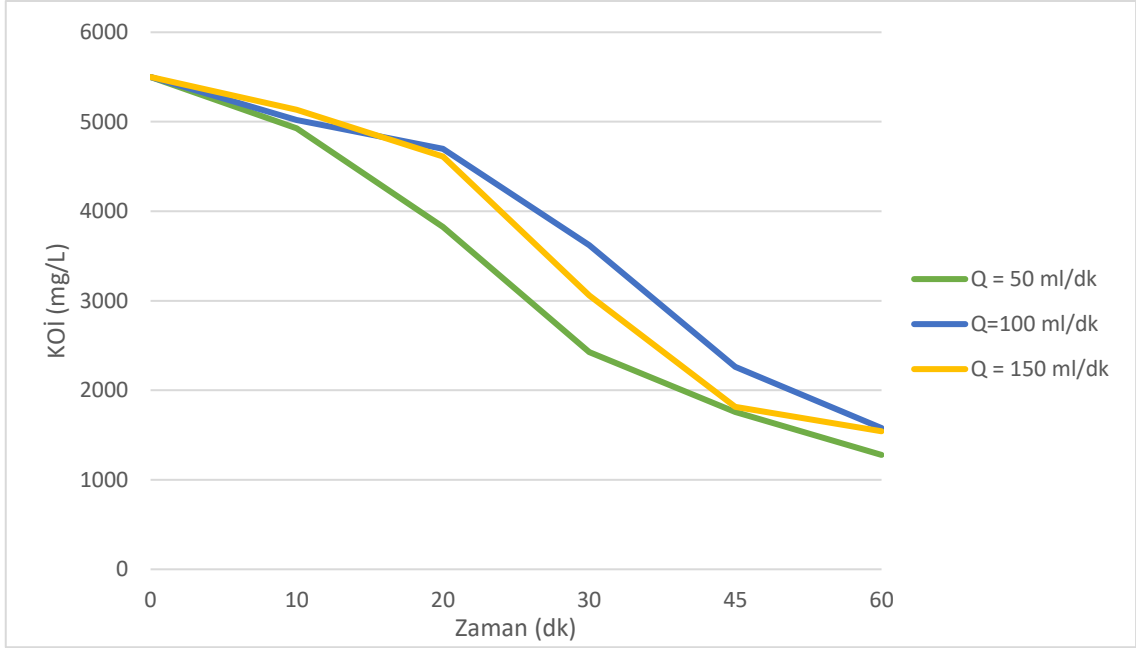
Şekil 6. 11. pH Değişiminin KOİ Giderimine Etkisi (I: 0,5 mA/cm², Q: 50 mL/dk, destek elektrolit miktarı: 0,2 M Na₂SO₄)



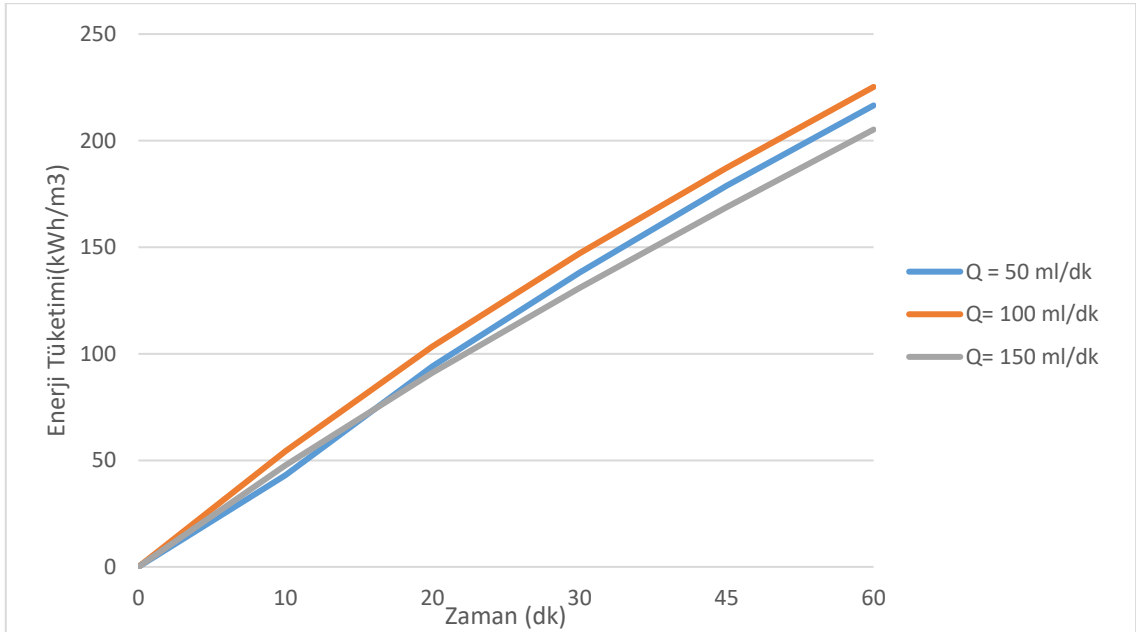
Şekil 6. 12. pH Değişiminin Enerji Tüketimi Üzerine Etkisi (I: 0,5 mA/cm², Q: 50 mL/dk, destek elektrolit miktarı :0,2 M Na₂SO₄)

6.2.1.5. Akış hızı değişiminin alüminyum elektrot üzerine etkisi

Farklı akış hızları değerlerinde yapılan çalışmalarda, akış hızının alüminyum elektrotla gerçekleştirilen elektrokimyasal çöktürme işleminin üzerine etkisi incelenmiştir. Çalışmalar optimum koşullarda yürütülmüştür. Yapılan çalışmaların KOİ giderimi ve enerji tüketimi üzerine etkileri Şekil 6.13 ve Şekil 6.14’de gösterilmiştir.



Şekil 6.13. Debi Değişiminin KOİ Giderimine Etkisi (I : $0,5 \text{ mA/cm}^2$, destek elektrolit miktarı : $0,2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, $\text{pH}:3$)

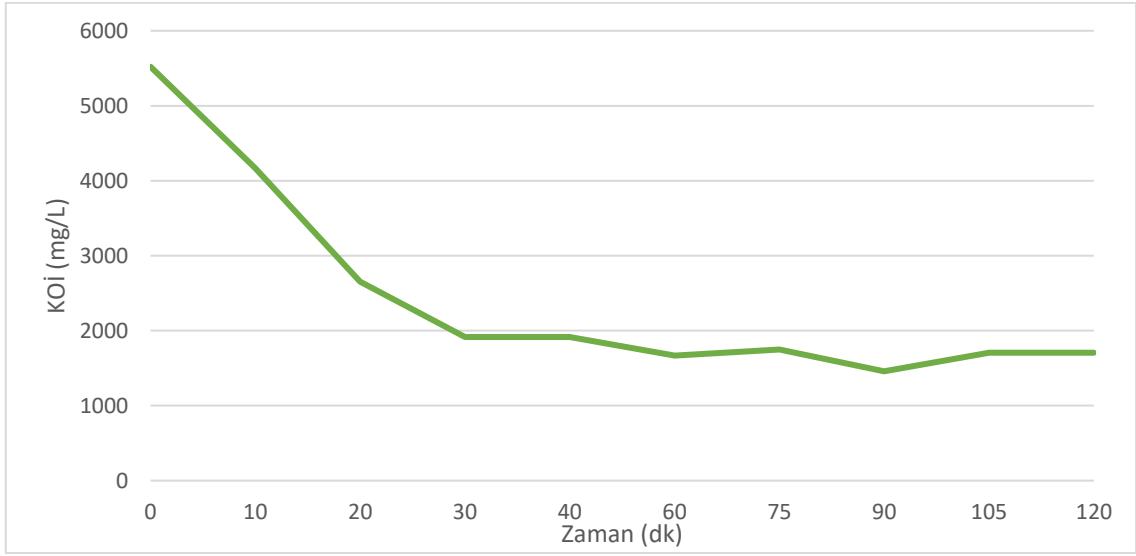


Şekil 6.14. Debi Değişiminin Enerji Tüketimine Etkisi (I : $0,5 \text{ mA/cm}^2$, destek elektrolit miktarı : $0,2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, $\text{pH}:3$)

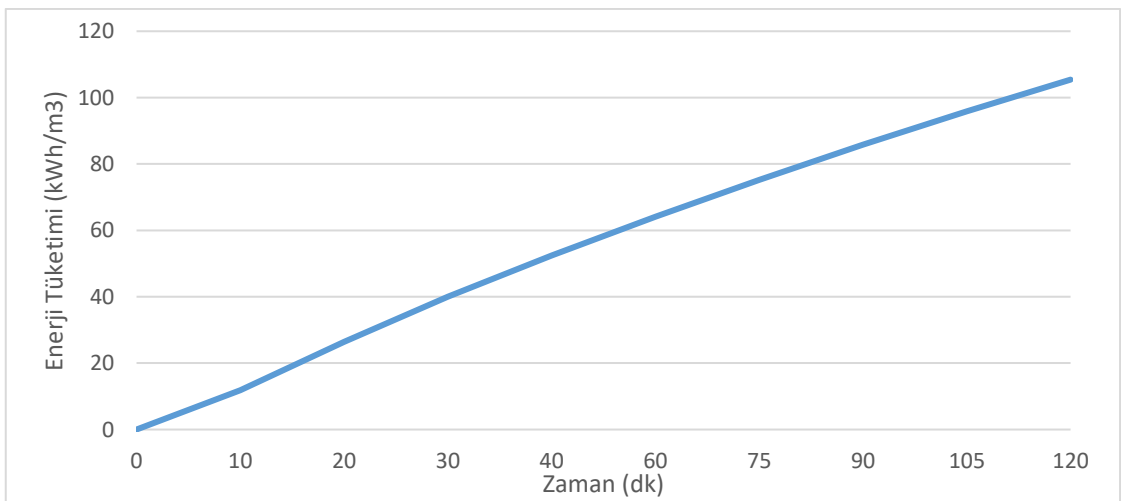
6.2.2. Demir elektrotlarla gerçekleştirilen elektrokimyasal çöktürme uygulaması

6.2.2.1. Demir elektrotlar ile gerçekleştirilen elektrokimyasal çöktürme uygulamasında optimum süre belirleme çalışması

Bu çalışma kapsamında atıksuyun kendi pH değerinde, 0,2 mA/cm² akım yoğunluğunda ve 0,1 M Na₂SO₄ ilave edilerek optimum süre çalışması gerçekleştirilmiştir. Yapılan arıtım süresi çalışmasının KOİ giderimine ve enerji tüketimine etkisi Şekil 6.15 ve Şekil 6.16’da gösterilmiştir.



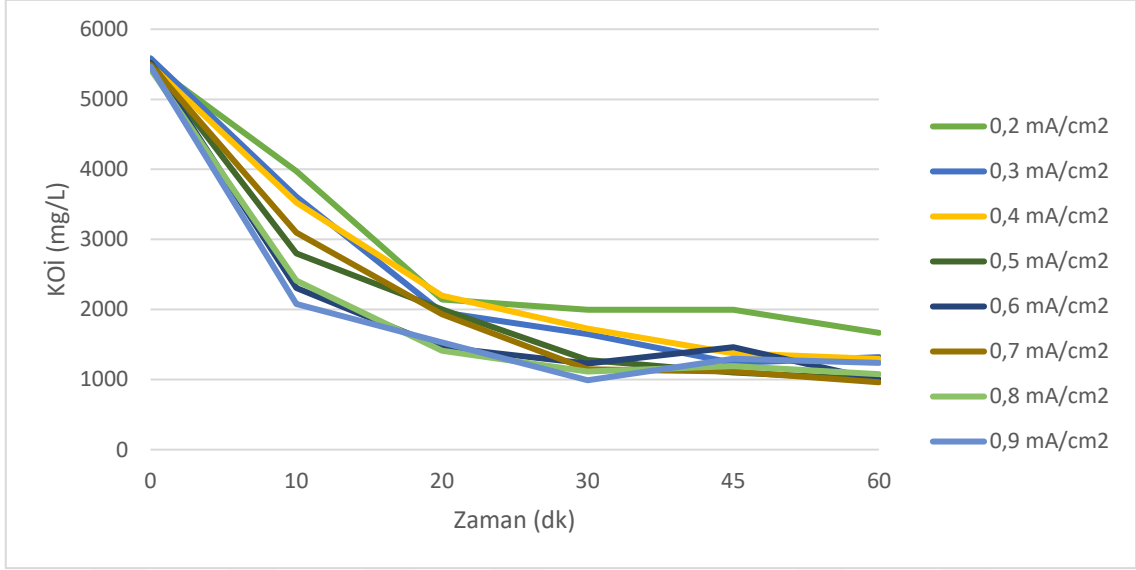
Şekil 6. 15. Demir Elektrotlarla Gerçekleştirilen Elektrokimyasal Çöktürme İşleminde Arıtım Süresinin Belirlenmesinde KOİ Analizinin Etkisi (I:0,2 mA/cm², destek elektrolit miktarı :0,1 M Na₂SO₄, pH:kendi, Q: 50 ml/dk)



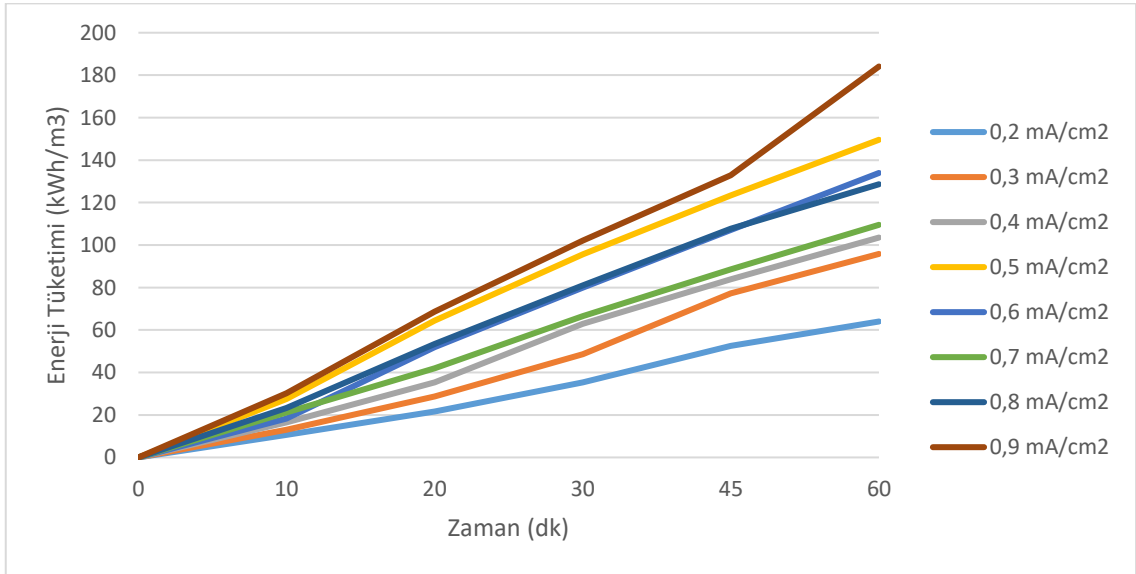
Şekil 6. 16. Demir Elektrotlarla Gerçekleştirilen Elektrokimyasal Çöktürme İşleminde Optimum Arıtım Süresinin Belirlenmesine Enerji Tüketiminin İncelenmesi (I: 0,2 mA/cm², destek elektrolit miktarı :0,1 M Na₂SO₄, pH:kendi, Q: 50 ml/dk)

6.2.2.2. Akım yoğunluğunun demir elektrotlara etkisi

Demir elektrotlar üzerinde akım yoğunluğunun etkisini görmek için atıksuyun kendi pH değerinde, 8 farklı akım yoğunluğu (0,2 mA/cm², 0,3 mA/cm², 0,4 mA/cm², 0,5 mA/cm², 0,6 mA/cm², 0,7 mA/cm², 0,8 mA/cm² ve 0,9 mA/cm²) değeri çalışılmıştır. Yapılan çalışmaların KOİ giderimine ve enerji tüketimine etkisi Şekil 6.17 ve Şekil 6.18’de gösterilmiştir.



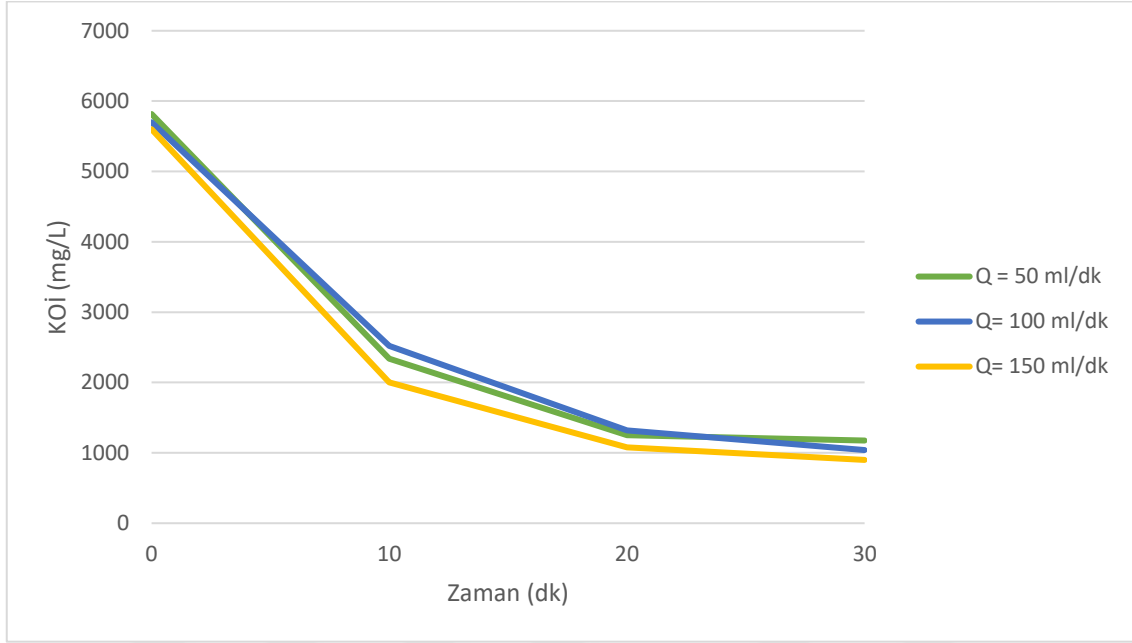
Şekil 6. 17. Akım Yoğunluğu Değişiminin KOİ Giderimine Etkisi (Destek elektrolit miktarı :0,1 M Na₂SO₄ , , pH:kendi, Q: 50 ml/dk)



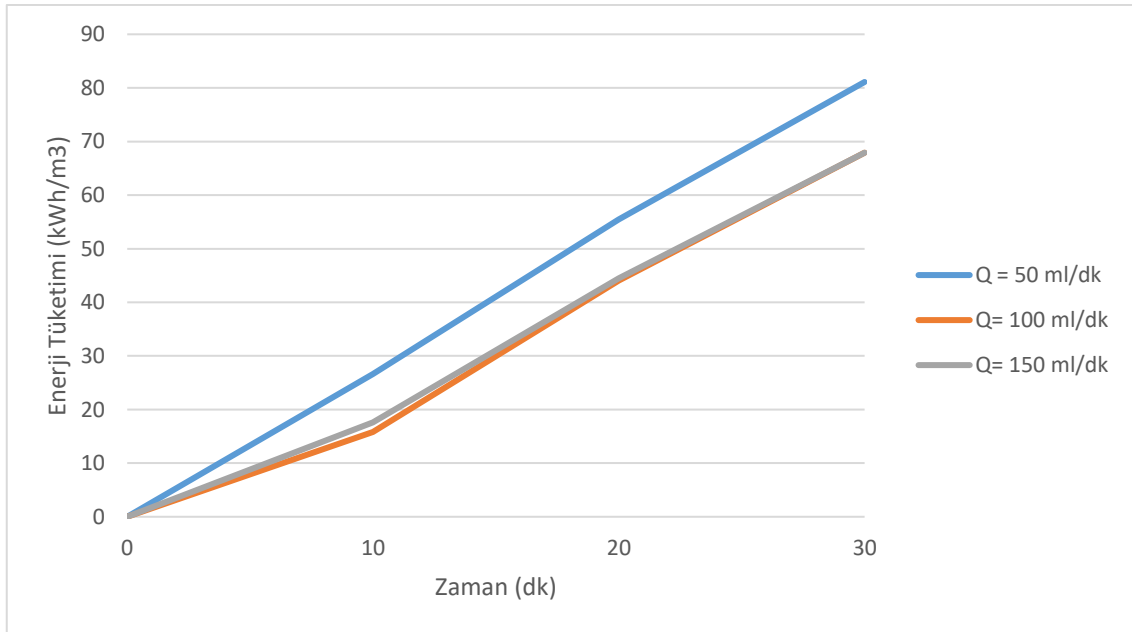
Şekil 6. 18. Akım Yoğunluğu Değişiminin Enerji Tüketimine Etkisi (Destek elektrolit miktarı :0,1 M Na₂SO₄, pH:kendi, Q: 50 ml/dk)

6.2.2.3. Akış hızı değişimlerinin demir elektrotlara etkisi

Debi değişiminin demir elektrotlar üzerinde etkisini incelemek için 3 farklı debi değerinde çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmaların KOİ ve enerji tüketimine etkisi Şekil 6.19 ve Şekil 6.20’de gösterilmiştir.



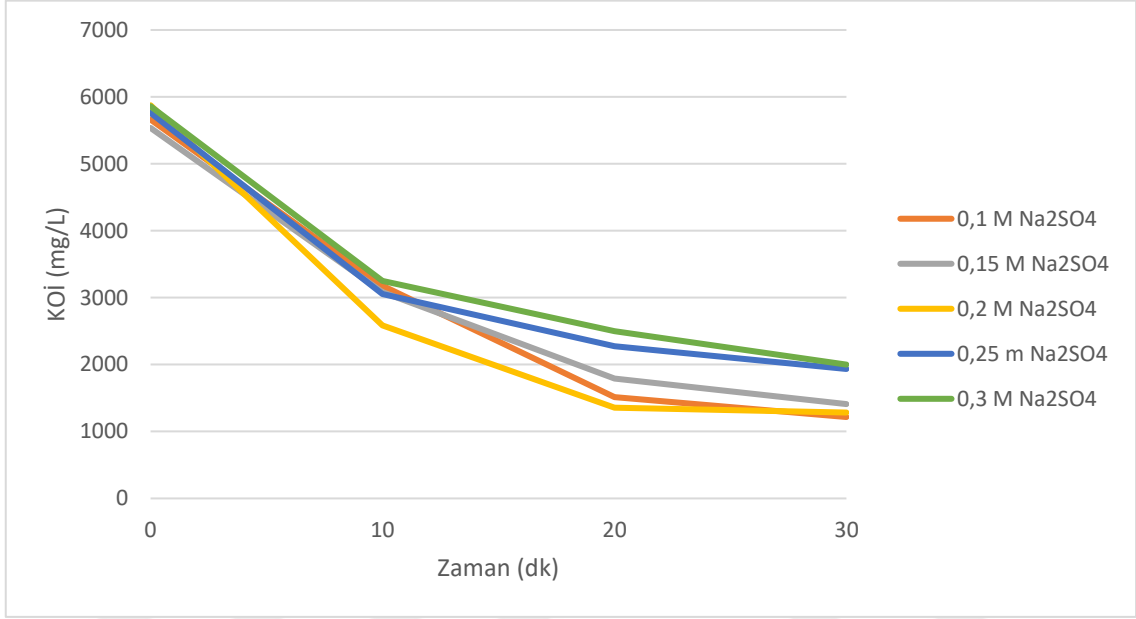
Şekil 6. 19. Debi değişiminin KOİ Giderimine Etkisi (I : $0,7 \text{ mA/cm}^2$, Destek elektrolit miktarı : $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, , pH:kendi, Q: 50 ml/dk)



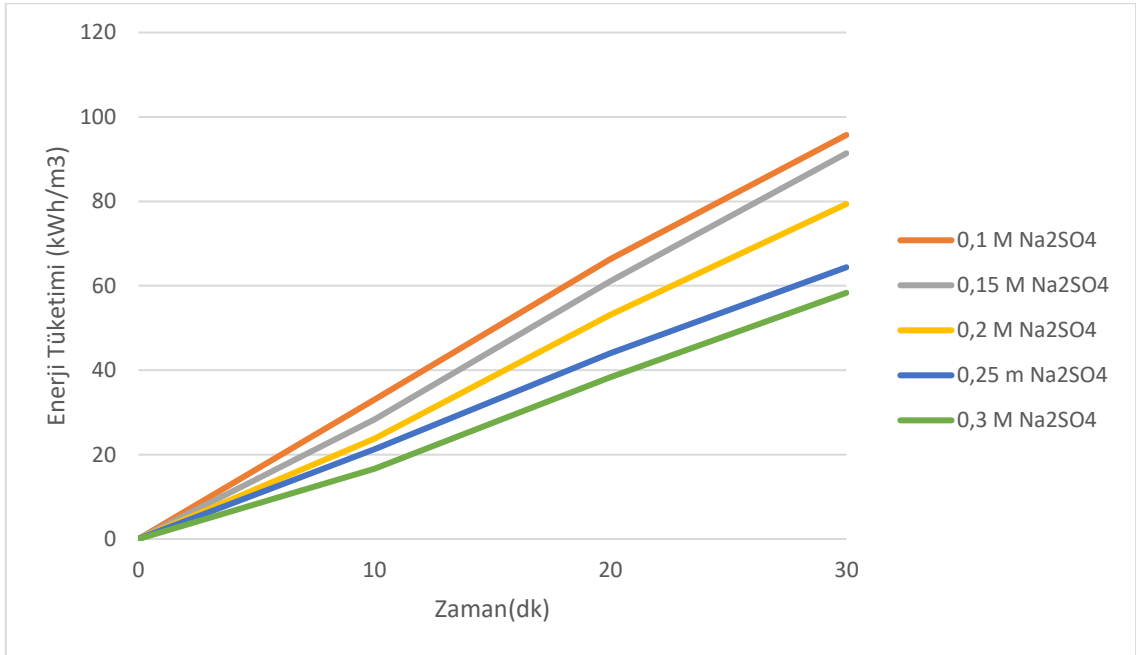
Şekil 6. 20. Debi Değişiminin Enerji Tüketimine Etkisi (I : $0,7 \text{ mA/cm}^2$, Destek elektrolit miktarı : $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, pH:kendi, Q: 50 ml/dk)

6.2.2.4. Demir elektrotlar üzerinde destek elektrolit miktarının etkisi

Demir elektrotla yürütülen elektrokimyasal çöktürme işlemlerinde, optimum destek elektrolit miktarının belirlenmesi için 6 farklı miktar Na_2SO_4 kullanılmıştır. Yapılan çalışmaların KOİ giderimine ve enerji tüketimine etkisi Şekil 6.21 ve Şekil 6.22’de gösterilmiştir.



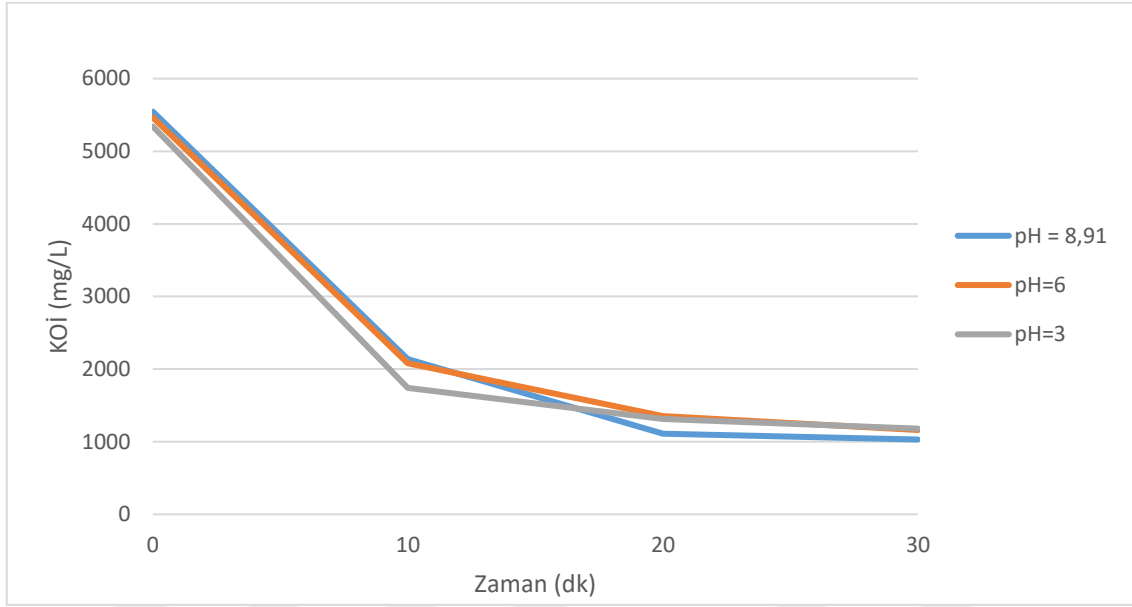
Şekil 6. 21. Destek Elektrolit Miktarının KOİ Giderimine Etkisi (I: 0,7 mA/cm² , pH:kendi, Q: 150 ml/dk)



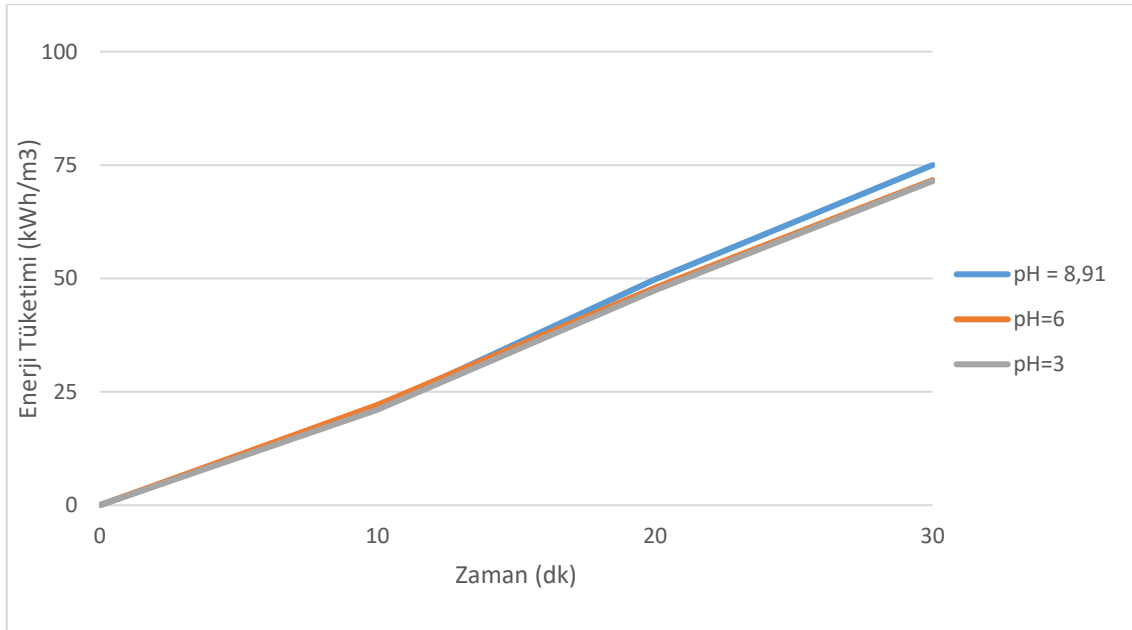
Şekil 6. 22. Destek Elektrolit Miktarının Enerji Tüketimine Etkisi (I: 0,7 mA/cm² , pH:kendi, Q: 150 ml/dk)

6.2.2.5. pH değişiminin demir elektrotlar üzerinde etkisi

Demir elektrotlarla yapılan elektrokimyasal çöktürme işleminde pH'ın etkisini incelemek için 3 farklı pH değeriyle (3,6 ve 8,91) çalışmalar yürütölmüştür. Yapılan çalışmaların KOİ giderimine ve enerji tüketimine etkisi Şekil 6.23 ve Şekil 6.24'de gösterilmiştir.



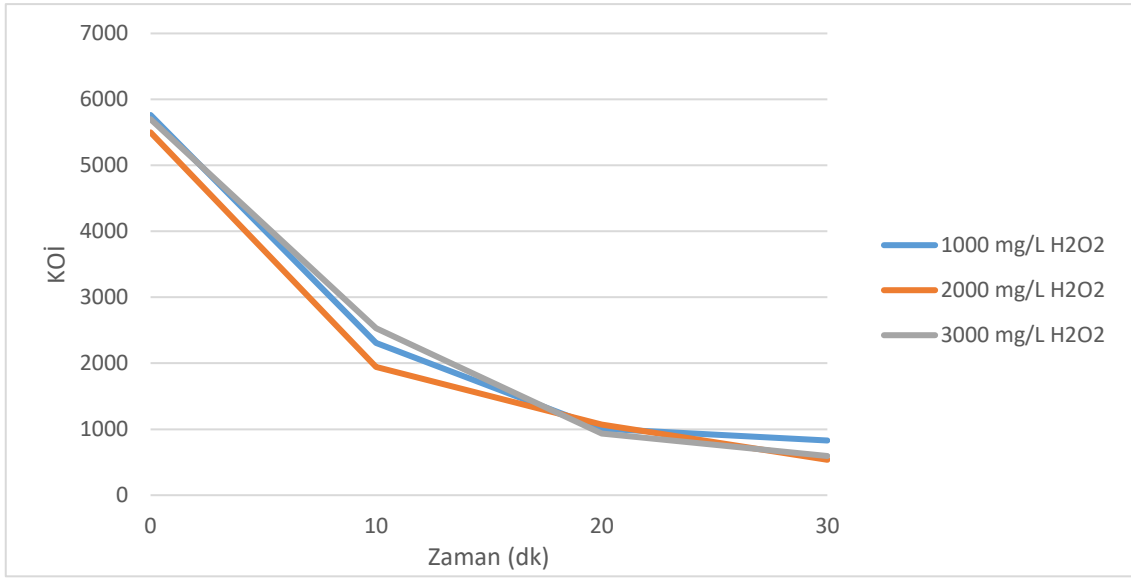
Şekil 6. 23. pH'ın KOİ Giderimine Etkisi (I: 0,7 mA/cm², Destek elektrolit miktarı:0,2 M Na₂SO₄ , Q: 150 ml/dk)



Şekil 6. 24. Enerji Tüketimine pH'ın Etkisi (I: 0,7 mA/cm², Destek elektrolit miktarı:0,2 M Na₂SO₄ , Q: 150 ml/dk)

6.3. Bor Katkılı Kesme Sıvılarının Elektro-Fenton Yöntemiyle Arıtımı

Bor katkılı kesme sıvısı atıksularının arıtımının elektro-Fenton yöntemi ile sağlanması amacıyla, elektrokimyasal çöktürme işleminde demir elektrotun kullanıldığı ve en iyi giderim şartlarının elde edildiği koşullarda, hidrojen peroksitin (H_2O_2) giderim verimine etkisini incelemek için 3 farklı H_2O_2 (1000 mg/l, 2000 mg/l ve 3000 mg/l) derişiminde çalışmalar yürütülmüştür. Çalışmaların KOİ giderimine ve enerji tüketimine etkisi Şekil 6.25 ve Şekil 6.26’de gösterilmiştir.



Şekil 6. 25. H_2O_2 Derişimlerinin KOİ Giderimine Etkisi (I : 0,7 mA/cm², Destek elektrolit miktarı:0,2 M Na_2SO_4 , Q : 150 ml/dk, pH:kendi)



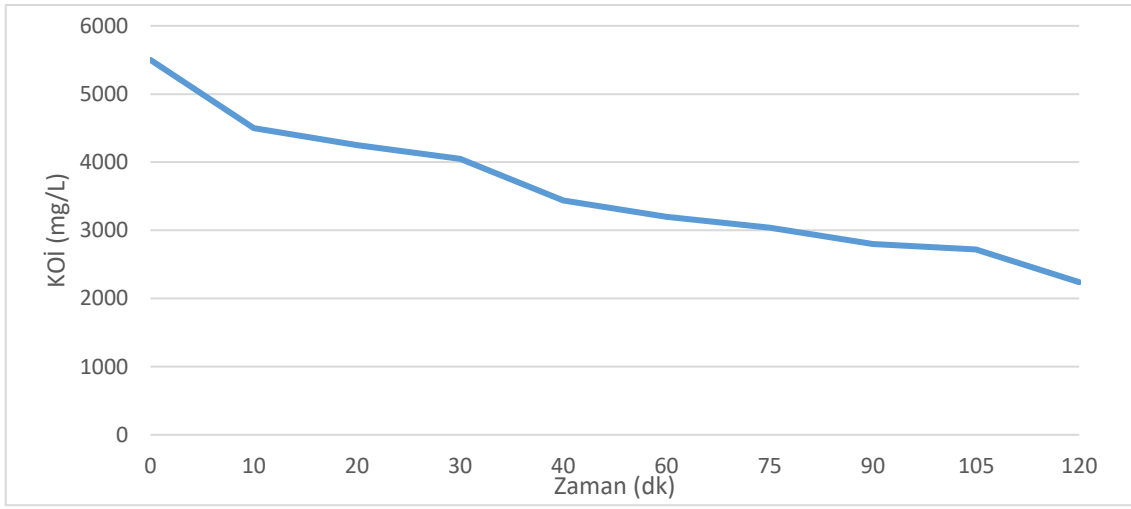
Şekil 6. 26. H_2O_2 Derişimlerinin Enerji Tüketimine Etkisi (I : 0,7 mA/cm², Destek elektrolit miktarı:0,2 M Na_2SO_4 , Q : 150 ml/dk, pH:kendi)

6.4. Bor Katkılı Kesme Atıksularının Elektroyükseltgeme Yöntemi ile Arıtımı Uygulaması

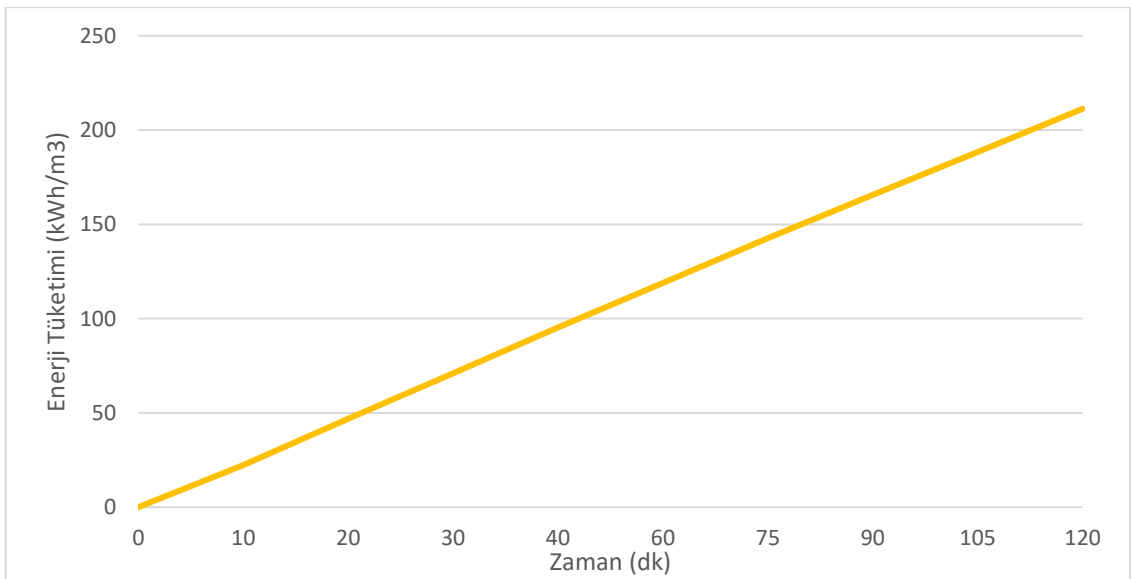
Bor katkılı atık kesme sıvısının elektroyükseltgeme yöntemi ile arıtımı uygulamasında elektrot olarak grafit kullanılmıştır.

6.4.1. Grafit elektrotlarda optimum sürenin belirlenmesi

Elektroyükseltgeme çalışmalarında optimum süreyi belirlemek için 120 dakikalık çalışma gerçekleştirilmiştir. Optimum süre çalışmasının KOİ giderimine ve enerji tüketimine etkisi Şekil 6.27 ve Şekil 6.28’de gösterilmiştir.



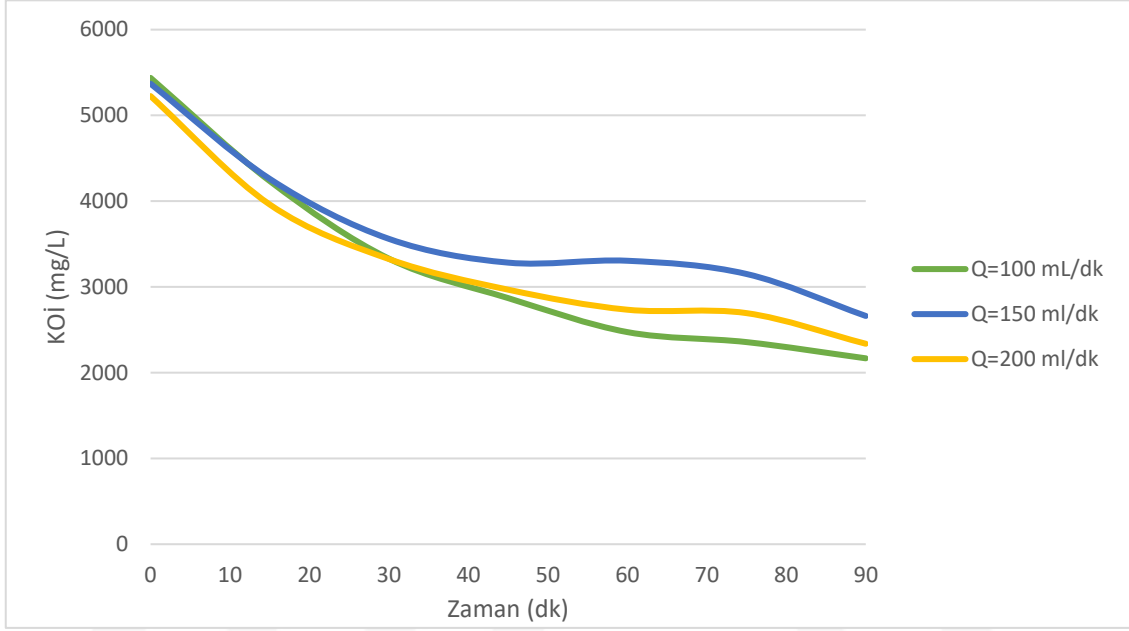
Şekil 6. 27. Grafit Elektrotlar ile Gerçekleştirilen Arıtım Süresi Çalışması (I : 0,2 mA/cm², Destek elektrolit miktarı:0, M Na₂SO₄, Q : 100 ml/dk, pH:kendi)



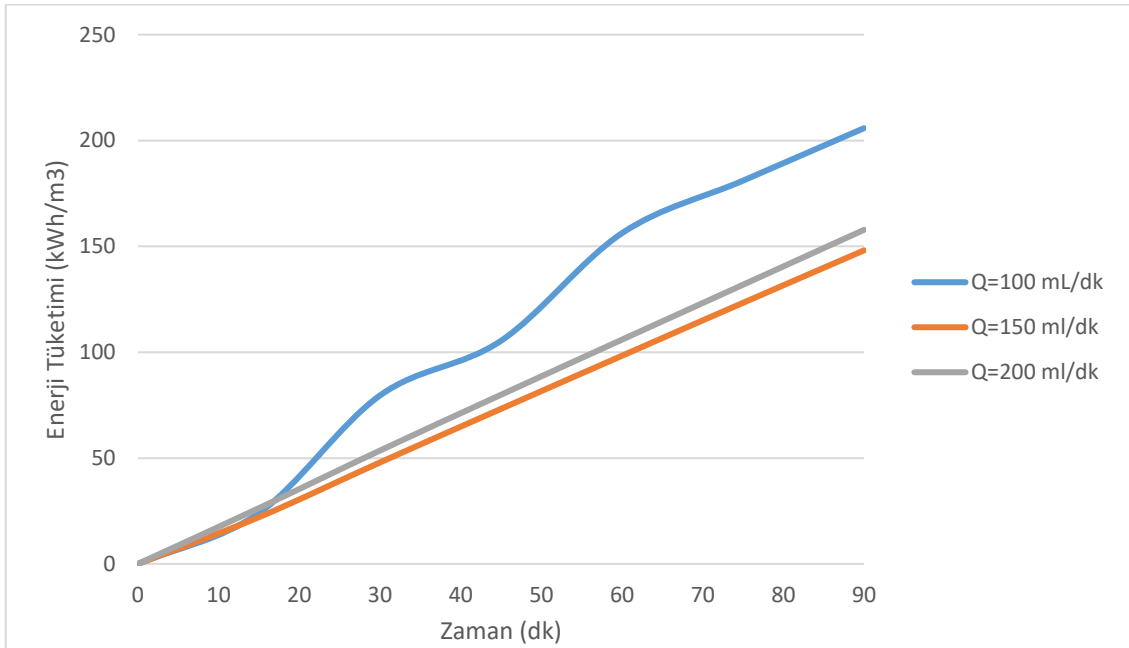
Şekil 6. 28. Arıtım Süresi Çalışmasında Tüketilen Enerji Miktarı (I : 0,2 mA/cm², Destek elektrolit miktarı:0, M Na₂SO₄, Q : 100 ml/dk, pH:kendi)

6.4.2. Grafit elektrot üzerinde debi değişiminin etkisi

Grafit elektrotlar ile sağlanan elektroyükseltgeme metoduyla arıtım üzerinde debinin etkisini görmek için 3 farklı (95,3 mL/dk, 142,8 ml/dk, 190,3 ml/dk) debi değeri çalışması yapılmıştır. Yapılan çalışmaların KOİ giderimine ve enerji tüketimine etkisi Şekil 6.29 ve Şekil 6.30’da gösterilmiştir.



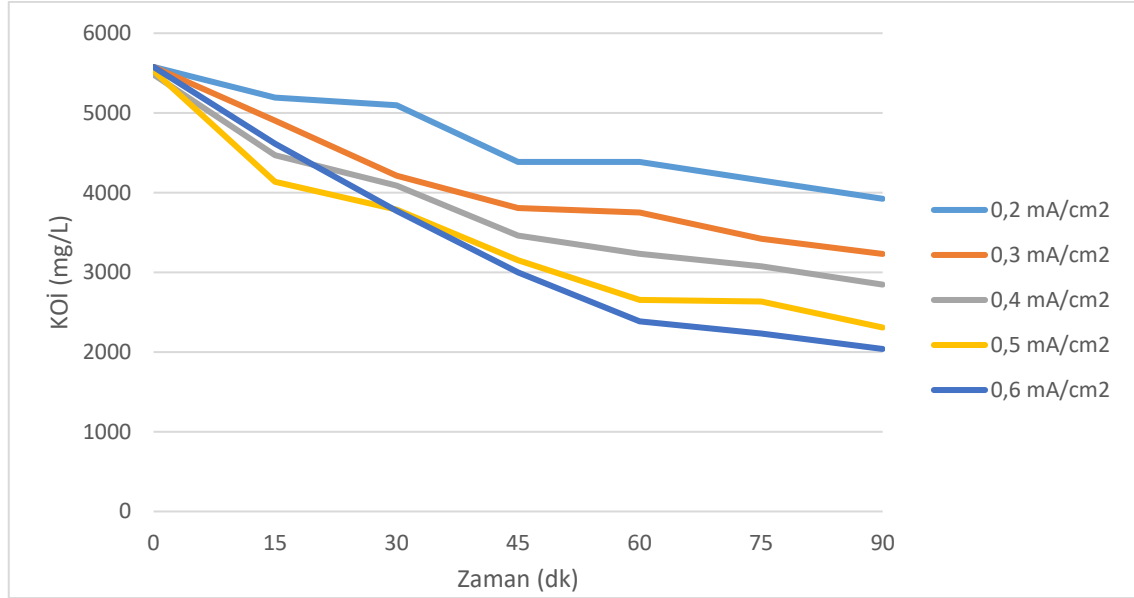
Şekil 6. 29. Farklı Debi Değerlerinde KOİ Giderimi (I : 0,2 mA/cm², Destek elektrolit miktarı:0, M Na₂SO₄, pH:kendi)



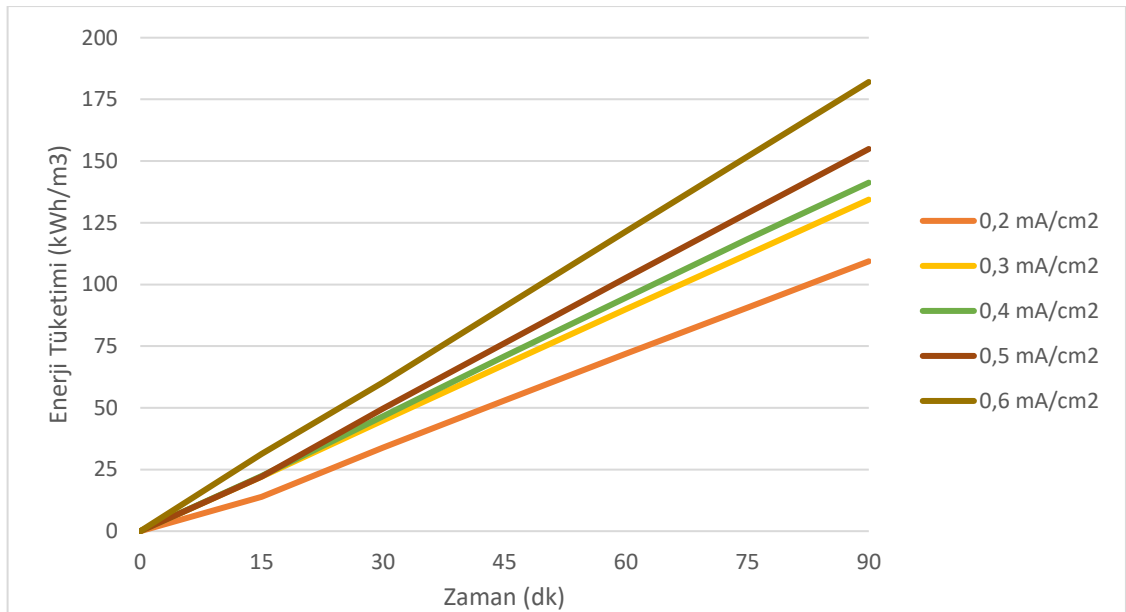
Şekil 6. 30. Debi Değişiminin Enerji Tüketimine Etkisi (I : 0,2 mA/cm², Destek elektrolit miktarı:0, M Na₂SO₄, pH:kendi)

6.4.3. Grafit elektrotlar üzerinde akım yoğunluğunun etkisi

Grafit elektrotlar ile gerçekleştirilen elektroyükseltgeme yöntemiyle kesme atıksularının arıtımı uygulaması üzerinde akım yoğunluğunun etkisini incelemek amacıyla 5 farklı akım yoğunluğu değeri ($0,2 \text{ mA/cm}^2$, $0,3 \text{ mA/cm}^2$, $0,4 \text{ mA/cm}^2$, $0,5 \text{ mA/cm}^2$, $0,6 \text{ mA/cm}^2$) ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çalışmaların KOİ giderimine ve enerji tüketimine etkisi Şekil 6.31 ve Şekil 6.32’de gösterilmiştir.



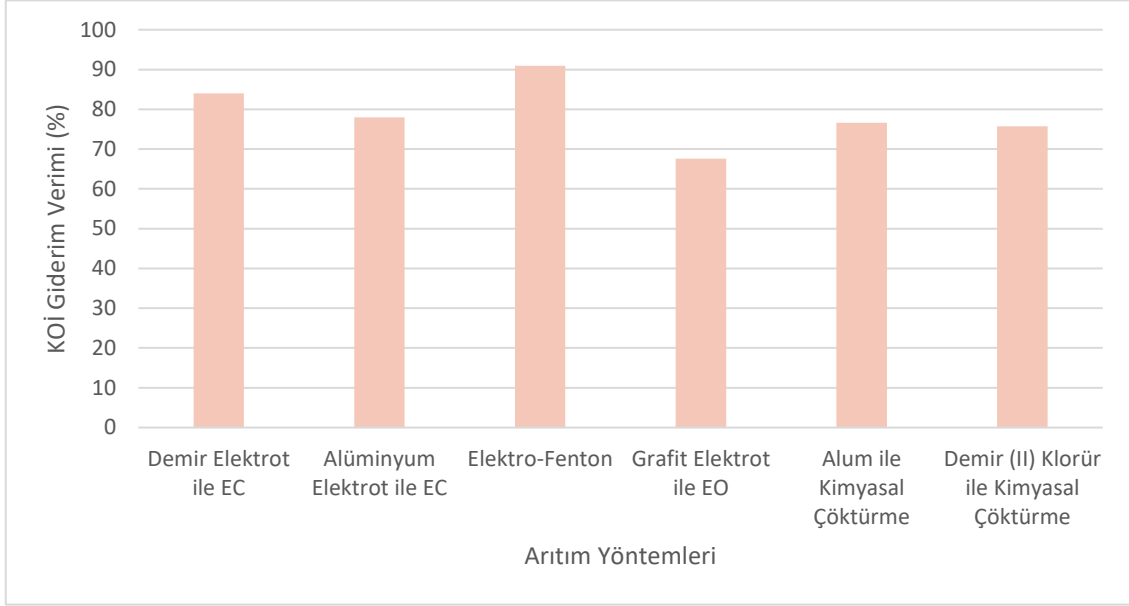
Şekil 6. 31. Akım Yoğunluğunun KOİ Giderimine Etkisi ($Q:150 \text{ ml/dk}$, Destek elektrolit miktarı:0, M Na_2SO_4 , pH:kendi)



Şekil 6. 32. Akım Yoğunluğu Çalışmalarında Enerji Tüketimi ($Q:150 \text{ ml/dk}$, Destek elektrolit miktarı:0, M Na_2SO_4 , pH:kendi)

6.5. Farklı Arıtım Türlerinin Karşılaştırılması

Metal endüstrisi atıksuyunun arıtımı demir elektrot kullanarak ve alüminyum elektrot kullanarak elektrokimyasal çöktürme yöntemiyle, elektro-Fenton yöntemiyle, grafit elektrot kullanarak elektroyükseltgeme yöntemiyle; alum ve demir (II) klorür kullanarak kimyasal çöktürme yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Şekil 6.33’de gösterilmiştir.



Şekil 6. 33. Metal Kesme Atıksularının Farklı Yöntemlerle Arıtımının Karşılaştırılması

7. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI

Çalışma sonunda pH, debi, destek elektrolit miktarı, akım yoğunluğu parametrelerinin KOİ giderimi verimi üzerinde etkisi elektrokimyasal sistemlerde incelenirken, koagülant dozajı ve pH parametrelerinin KOİ giderim verimine etkisi kimyasal çöktürme sisteminde incelenmiştir.

7.1. Bor Katkılı Kesme Sıvılarının Kimyasal Koagülasyon Yöntemi ile Arıtımı

7.1.1. Kimyasal koagülasyon uygulamasında alüminyum sülfatın koagülant madde olarak kullanılması

Şekil 6.1'e bakıldığında, alüminyum sülfat koagülantı ile gerçekleştirilen kimyasal çöktürme işlemleri sonucunda, 1000 mg/L alüminyum sülfat kullanılarak %76,6 KOİ giderim verimi sağlandığı görülmüştür.

7.1.1.1. pH'ın alüminyum sülfat koagülantı üzerine etkisi

Şekil 6.2'ye bakıldığında, 1000 mg/L alüminyum sülfat koagülantı kullanılarak yapılan pH çalışmaları sonucunda, pH=9 değerinde %76,6 KOİ giderimi elde edildiği görülmektedir.

7.1.2. Kimyasal koagülasyon uygulamasında demir (II) klorürün koagülant madde olarak kullanılması

Yapılan çalışmanın sonucunda Şekil 6.3 incelendiğinde, demir (II) klorür koagülantının konsantrasyonunun artması ile birlikte giderimin arttığı belirlenmiştir. En iyi giderim verimi olarak, 1000 mg/L demir (II) klorür konsantrasyonu kullanıldığında %41,4 KOİ giderim verimi elde edilmiştir.

7.1.2.1. pH'ın demir (II) klorür koagülantı üzerindeki etkisi

Yapılan çalışmaların sonucunda Şekil 6.4 incelendiğinde, 1000 mg/L demir (II) klorür koagülantı kullanılarak KOİ giderimi veriminin alkali koşullarda %75,7'e çıktığı gözlemlenmiştir.

7.2. Bor Katkılı Kesme Sıvısının Elektrokimyasal Çöktürme Yöntemiyle Arıtım Çalışması

7.2.1. Alüminyum elektrotlar ile yapılan elektrokimyasal çöktürme çalışmaları

Yapılan alüminyum elektrotlar ile arıtım süresi belirleme çalışmaları sonucunda, alüminyum elektrot için optimum arıtım süresi 60 dk olarak belirlenmiştir. Şekil 6.5’de görüldüğü gibi 60 dakikadan sonra KOİ gideriminde çok fazla bir değişim olmadığı belirlenmiştir.

7.2.1.1. Alüminyum elektrotlar üzerinde akım yoğunluğunun etkisi

Şekil 6.7’de gösterildiği gibi, yapılan akım yoğunluğu çalışmasının sonucunda, akım yoğunluğunun artması ile doğru orantılı olarak KOİ gideriminin de arttığı görülmüştür. Enerji tüketimi üzerinde akım yoğunluğunun etkisi incelendiğinde; akım yoğunluğunun artmasıyla enerji tüketiminin de arttığı görülmüştür. Çalışmalar sonunda 0,5 mA/cm² ve 0,4 mA/cm² akım yoğunluğu değerleri arasında KOİ gideriminde açıkça bir fark varken, enerji tüketiminde çok da fark olmadığı görülerek, 0,5 mA/cm² akım yoğunluğu değeri bu çalışma için optimum akım yoğunluğu değeri olarak kabul edilmiştir. Bu akım yoğunluğunda %64,3 KOİ giderim verimi elde edilirken, 241,7 kWh/m³ enerji harcanmıştır.

7.2.1.2. Destek elektrolit miktarının alüminyum elektrot üzerine etkisi

Şekil 6.9’da gösterildiği gibi, uygulanan destek elektrolit miktarlarının KOİ giderimi üzerindeki etkisine bakıldığında, en iyi KOİ gideriminin destek elektrolit miktarının 0,2 M Na₂SO₄ kullanıldığında elde edildiği görülmüştür. Şekil 6.10’da destek elektrolit miktarının enerji tüketimi üzerindeki etkisine bakıldığında, destek elektrolit kullanımı arttığında sisteme uygulanan voltaj değeri azaldığından enerji tüketimi azalmaktadır. Bu destek elektrolit miktarı kullanıldığında %29 KOİ giderim verimi elde edilirken, 153,125 kWh/m³ enerji harcanmıştır.

7.2.1.3. pH değişiminin alüminyum elektrot üzerine etkisi

Alüminyum elektrotlar ile gerçekleştirilen elektrokimyasal çöktürme deneyleri üzerinde pH’ın etkisini incelemek için uygulanan 3 pH değerinin KOİ giderimi

üzerindeki etkisini gösteren Şekil 6.11 incelendiğinde, pH değerinin düşmesiyle KOİ gideriminin arttığı görülmektedir. Şekil 6.12 incelendiğinde aynı şekilde pH değerinin azalmasıyla enerji tüketiminin de azaldığı görülmektedir. pH 3 değerinde %78 KOİ giderim verimi elde edilirken, 216,52 kWh/m³ enerji harcanmıştır.

7.2.1.4. Akış hızı değişiminin alüminyum elektrot üzerine etkisi

Debi değişiminin KOİ giderimi üzerindeki etkisi için Şekil 6.13 incelendiğinde, en iyi giderimin en düşük debi değerinde elde edildiği görülmektedir. Şekil 6.14’de enerji tüketiminde debinin etkisine bakıldığında en yüksek debi değerinde en az enerji tüketimi elde edilirken, diğer debi değerlerinde enerji tüketiminde çok keskin bir fark görülmemektedir.

7.2.2. Demir elektrotlarla gerçekleştirilen elektrokimyasal çöktürme uygulaması

7.2.2.1. Demir elektrotlar ile gerçekleştirilen elektrokimyasal çöktürme uygulamasında optimum süre belirleme çalışması

Şekil 6.15 incelendiğinde, demir elektrotlarla gerçekleştirilen elektrokimyasal çöktürme deneyleri için yapılan optimum süre çalışmasının KOİ giderimine etkisi bakıldığında optimum süre 60. dk olarak belirlenmiştir.

7.2.2.2. Akım yoğunluğunun demir elektrotlara etkisi

Yapılan çalışmalar sonucunda Şekil 6.17’e bakıldığında, akım yoğunluğu değerinin 0,7 mA/cm²’e kadar artırılmasıyla birlikte KOİ giderimi de artarken, bu değerden sonra KOİ gideriminin azaldığı gözlemlenmiştir. Şekil 6.18’e bakıldığında, akım yoğunluğu değişiminin enerji tüketimine etkisi incelendiğinde, enerji tüketiminin akımın artırılmasıyla birlikte arttığı görülmektedir. Enerji tüketiminde olabildiğince az sarfiyatı sağlaması ve en iyi KOİ giderimini sağlaması yönünden çalışmaya en uygun akım yoğunluğu değeri 0,7 mA/cm² seçilmiştir. Bu akım yoğunluğu değerinde %82,5 KOİ giderim verimi elde edilirken 109,53 kWh/m³ enerji harcanmıştır. Fakat sistemde oluşan tıkanmalardan ve tıkanmadan kaynaklanan ısınma sorunundan ötürü optimum süre 30 dakikaya düşürülmüştür.

7.2.2.3. Akış hızı değişimlerinin demir elektrotlara etkisi

Farklı debi değerleriyle yapılan çalışmaların sonucunda Şekil 6.19 ve Şekil 6.20 incelendiğinde, hem KOİ gideriminde hem de enerji tüketiminde debi değerinin artmasıyla hem KOİ gideriminin arttığı hem de enerji tüketiminin azaldığı görülmektedir. En iyi giderim verimi 150 ml/dk debi değerinde %84 KOİ giderim verimi elde edilirken, 67,92 kWh/m³ enerji harcanmıştır.

7.2.2.4. Demir elektrotlar üzerinde destek elektrolit miktarının etkisi

Destek elektrolitlerin demir elektrotlarla giderimde Şekil 6.21 ve Şekil 6.22 incelendiğinde, destek elektrolit kullanıldıkça sistem için tüketilen enerji miktarının azaldığı ve 0,2 M Na₂SO₄ kullanımında en iyi KOİ giderimi olan %78 KOİ giderim verimi elde edilirken 79,375 kWh/m³ enerji harcanmıştır.

7.2.2.5. pH değişiminin demir elektrotlar üzerinde etkisi

Şekil 6.23 ve Şekil 6.24'e bakıldığında pH değişimi ile KOİ giderimi ve enerji tüketiminde çok bir fark olmadığı tespit edilmiştir.

7.3. Bor Katkılı Kesme Sıvılarının Elektro-Fenton Yöntemiyle Arıtımı

Uygulanan farklı derişimlerdeki H₂O₂'nin sistem üzerindeki etkisi Şekil 6.25'de incelendiğinde KOİ gideriminde en etkili derişimin 1000 mg/l olduğu tespit edilmiştir. Bu derişim değerinde %90,9 KOİ giderim verimi elde edilirken, 77,29 kWh/m³ enerji tüketimi olmuştur. Şekil 6.26'ye bakıldığında ve enerji tüketimine derişimin etkisi incelendiğinde derişimin artması ile birlikte enerji tüketiminin azaldığı görülmektedir.

7.4. Bor Katkılı Kesme Atıksularının Elektroyükseltgeme Yöntemi ile Arıtımı Uygulaması

7.4.1. Grafit elektrotlarda optimum sürenin belirlenmesi

Çalışmanın sonucunda Şekil 6.27'e bakıldığında sürenin artması ile birlikte KOİ gideriminin de arttığı belirlenmiştir. Çalışma sonunda optimum süre 90 dakika olarak belirlenmiştir.

7.4.2. Grafit elektrot üzerinde debi değişiminin etkisi

Yapılan alışmalar sonucunda, şekil 6.29'a bakıldığında debinin grafit elektrot ile arıtım üzerinde etkisi hakkında debinin artması ile KOİ giderimi azalıyor veya debinin azalması ile KOİ giderimi azalıyor gibi net bir yorum yapmak mümkün değildir.

7.4.3. Grafit elektrotlar üzerinde akım yoğunluğunun etkisi

şekil 6.31 ve şekil 6.32 incelendiğinde, grafit elektrotlarla gerçekleştirilen elektrokimyasal arıtımda, KOİ gideriminin ve enerji tüketimeinin akım yoğunluğu değerinin artmasıyla birlikte arttığı sonucuna varılmıştır. En yüksek akım yoğunluğu değerinde 182,7083 kWh/m³ enerji harcanırken, %67,6 KOİ giderim verimi elde edilmiştir.

7.5. Farklı Arıtım Türlerinin Karşılaştırılması

Bor katkılı metal kesme sıvılarının bu çalışma kapsamında; alüminyum elektrot ile elektrokimyasal çöktürme, demir elektrot ile elektrokimyasal çöktürme, elektro-Fenton, grafit elektrotlar ile elektrokimyasal yükseltgeme, alüminyum sülfat koagölantı ile kimyasal çöktürme ve demir (III) klorür koagölantı ile kimyasal çöktürme yöntemleri ile arıtımı gerçekleştirilmiştir. Yapılan kimyasal çöktürme çalışmalarında alum ile %76,6 KOİ giderim verimi elde edilirken, demir (III) klorür ile %75,7 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Elektrokimyasal öktürme çalışmaları sonucunda; alüminyum elektrotla %78 KOİ giderim verimi elde edilirken, demir elektrotlar ile %84 KOİ giderim verimi sağlanmışır. Elektro-Fenton yöntemiyle %90,9 KOİ giderim verimi elde edilirken, grafit elektrotlarla gerçekleştirilen elektroyükseltgeme yöntemiyle %67,6 KOİ giderim verimi elde edilmiştir.

8. SONUÇ ve DEĞERLENDİRME

Metal işleme endüstrilerinde oluşan en büyük kirlilik kaynağı metal kesme atıksularıdır. Bu çalışmada metal işleme endüstrisinden alınan metal kesme atıksuyunun gideriminde elektrokimyasal yöntemlerin etkisini incelemek için pH, akım yoğunluğu, destek elektrolit miktarı, debi, arıtım süresi parametrelerinin KOİ giderim verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Çalışma boyunca 3 farklı elektrokimyasal süreç gerçekleştirilmiştir.

Elektrokimyasal çöktürme işlemleri için kullanılan demir elektrottan kendi pH değerinde, 30 dakikalık arıtım süresinde, $0,7 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda, 150 ml/dk akış hızında ve 0,2 M Na_2SO_4 kullanılarak %84 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Alüminyum elektrot kullanılarak gerçekleştirilen elektrokimyasal çöktürme işleminde, 60 dakikalık arıtım süresinde, pH=3 değerinde, $0,5 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda, 50 ml/dk akış hızında ve 0,2 M Na_2SO_4 kullanılarak %78 KOİ giderim verimi elde edilmiştir.

Çalışmalar sonucunda atıksuyun pH değerinin çözünmüş alüminyum ve demir materyali ve oluşan hidroksillerden dolayı, atıksuyun başlangıç pH değerinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Alüminyum ve demir elektrotlar kıyaslandığında, alüminyum elektrotun maliyeti demir elektrota göre daha yüksektir. Fakat alüminyum elektrotun bakımı ve temizliği demir elektrota kıyasla oldukça kolaydır. Demir elektrot, rashing halkalarıyla gerçekleştirilen elektrokimyasal süreçlerde çok fazla çözünmesinden dolayı halkalarda tıkanmaya ve tıkanmadan ötürü de sistemin ısınmasına neden olmuştur.

Elektro-Fenton yöntemi ile metal kesme atıksuyunun giderimi amacıyla yapılan çalışmada 1000 mg/L H_2O_2 kullanılarak %90,9 KOİ giderim verimi elde edilmiştir.

Elektroyükseltgeme çalışmaları için grafit elektrot kullanılmıştır. Grafit elektrot kullanılarak gerçekleştirilen metal kesme atıksuyunun elektroyükseltgeme çalışması sonucunda, 90 dakika arıtım süresinde 100 ml/dk akış hızında ve $0,5 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğu değerinde %67,6 KOİ giderim verimi elde edilmiştir.

Bu çalışmalara ek olarak kimyasal çöktürme yöntemi ile metal kesme atıksularının giderimi incelenmiştir. Bu kapsamda alüminyum sülfat ve demir (II) klorür koagülant olarak kullanılmıştır. Alüminyum sülfat koagülantı ile 1000 mg/L derişimde ve atıksuyun kendi pH değerinde %76,6 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Alüminyum sülfat koagülantı ile gerçekleştirilen çalışma sonucunda atıksu berrak bir hal almıştır. Demir (II) klorür koagülantı ile 1000 mg/L derişiminde ve pH=12 değerinde %75,7 KOİ giderim verimi elde edilmiştir.

KAYNAKÇA

- Acarkan, N. (1984). *Bor Ürün Çeşitleri ve Kullanım Alanları Boron Products and Their Uses*. Doktora Tezi. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi.
- Adair, R. (2007). *Boron*. New York: The Rosen Publishing Group, Inc.
- Adhoum, N., & Monser, L. (2004). Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 43(10), 1281-1287.
- Akbulut, H. Y. (2000). *Siyanür Ve Krom(Vi) İçeren Galvanik Atıksuların Elektrokimyasal Yöntemler Kullanılarak Arıtılması*. Yüksek Lisans Tezi. Kocaeli: Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Aşkın, Ş. (2011). *Bitkisel Tabanlı Metal Kesme Sıvılarının Elektrokimyasal çöktürme Yöntemi İle Giderimi*. Yüksek Lisans Tezi. Kocaeli: Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Bakırcı, B. (2014). *Kesme Sıvılarının Karakterizasyonu Ve Elektrokimyasal çöktürme ile Atıksulardan Arıtımı*. Yüksek Lisans Tezi. Zonguldak: Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Baldwin, B. A. (1977). Relative antiwear efficiency of boron and sulfur surface species. *Wear*, 45(3), 345-353.
- Beatty, R. (2005). *Boron*. New York: Marshall Cavendish.
- Benfield, L. D., Judkins, J. F., & Weand, B. L. (1982). *Process chemistry for water and wastewater treatment*. New Jersey: Prentice Hall Inc.
- Bensadok, K., Benammar, S., Lapique, F., & Nezzal, G. (2008). Electrocoagulation of cutting oil emulsions using aluminium plate electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 152(1), 423-430.
- Bockris, J. (2013). *Electrochemistry of cleaner environments*. Philadelphia: Springer Science & Business Media.
- Brillas, E., & Casado, J. (2002). Aniline degradation by Electro-Fenton® and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment. *Chemosphere*, 47(3), 241-248.

- Büyükıldız, E. (2007). *Emet Borik Asit Fabrikası Atıklarından Borun Kazanılması*. Yüksek Lisans Tezi. Kütahya:Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Byers, J. P. (2017). *Metalworking fluids*. (3). Florida:Crc Press.
- Calvo, L. S., Leclerc, J. P., Tanguy, G., Cames, M., Paternotte, G., Valentin, G., Lapique, F. (2003). An electrocoagulation unit for the purification of soluble oil wastes of high COD. *Environmental Progress*, 22(1), 57-65.
- Canizares, P., Martínez, F., Lobato, J., & Rodrigo, M. A. (2007). Break-up of oil-in-water emulsions by electrochemical techniques. *Journal of Hazardous Materials*, 145(1-2), 233-240.
- Center, I. W. R. (2003). *Cutting Fluid Mangement: Small Machining Operations*. Iowa: University of Northern Iowa.
- Chachou, L., Gueraini, Y., Bouhalouane, Y., Poncin, S., Li, H. Z., & Bensadok, K. (2015). Application of the electro-Fenton process for cutting fluid mineralization. *Environmental technology*, 36(15), 1924-1932.
- Chang, P.H., Huang, Y.H., Hsueh, C.L., Lu, M.C., Huang, G.H. (2004). Treatment of non-biodegradable wastewater by electro-Fenton method. *Water Science and Technology*, 49(4), 213-218.
- Chawaloespionsiya, N., Prommajun, C., Wongwailikhit, K., & Painmanakul, P. (2017). Comparison of cutting-oil emulsion treatment by electrocoagulation–flotation in bubble column and airlift reactors. *Environmental technology*, 38(10), 1295-1304.
- Chen, G. (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and purification technology*, 38(1), 11-41.
- Chmielewski, A., Urbański, T., Migdał, W. (1997). Separation technologies for metals recovery from industrial wastes. *Hydrometallurgy*, 45(3), 333-344.
- Connolly, H. E., van der Gast, C. J., Wylie, D., Stephenson, T., Thompson, I. P. (2006). Enhanced biological treatment of spent metalworking fluids by prior removal of a polymer. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 81(9), 1540-1546.

- Çiftçi, Ç. (2007). *Metal Kesme Atıksularının Koagülasyon ve Elektrokimyasal çöktürme ile Arıtımı*. Yüksek Lisans Tezi. Kocaeli: Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Çimen, Y., & Türk, H. (2007). Oxidation of 2, 6-di-tert-butylphenol with tert-butyl hydroperoxide catalyzed by iron phthalocyanine tetrasulfonate in a methanol–water mixture. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 265(1-2), 237-243.
- Damera, N. R., & Pasam, V. K. (2008). Performance profiling of boric acid as lubricant in machining. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 30(3), 239-244.
- Deliktaş, E. (2011). *Kağıt endüstrisi atıksularının elektro-fenton prosesi ile arıtılması*. Yüksek Lisans Tezi. Konya:Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Demirbas, E., & Kobya, M. (2017). Operating cost and treatment of metalworking fluid wastewater by chemical coagulation and electrocoagulation processes. *Process Safety and Environmental Protection*, 105, 79-90.
- Deshmukh, P., Lovell, M., Sawyer, W. G., & Mobley, A. (2006). On the friction and wear performance of boric acid lubricant combinations in extended duration operations. *Wear*, 260(11-12), 1295-1304.
- Dırak, S. (2011). *Eti Maden Müdürlüğü Kırka Bor İşletmesi Bor Endüstri Atıklarında Eser Elementlerin Tayini ve Lityumun Kazanılması*. Yüksek Lisans Tezi. Kütahya:Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Dolapcı, F. (2010). *Bitkisel Kesme Sıvılarının Bileşim-Özellik Bağlılıklarının Modellenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Kocaeli: Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Eckenfelder, W. W. (1989). *Industrial water pollution control*. New York:McGraw-Hill.
- Erdemir, A. (2009). *Advances in boron-based lubricants and lubrication additives*. Kütahya:Paper presented at the IV International Boron Symposium.
- Feng, C., Sun, H., Li, S., Camarillo, M. K., Stringfellow, W. T., & Liang, Y. (2015). Treatment of oil–water emulsion from the machinery industry by Fenton's reagent. *Water Science and Technology*, 71(12), 1884-1892.

- Gengeç, E. (2012). *Melanoidin Ve Melanoidin İçeren Maya Endüstrisi Atıksularının Elektrokimyasal Arıtımı*. Kocaeli: Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Giraltoš, P., Maga, D, Klekovkin, V. (2007). *Ecological Aspects of Cutting Fluids & Minimization of the Ecological Impacts of Cutting Fluids*. Master Thesis. Slovakia: Trenčín University, Faculty of Mechatronics TnUAD.
- Göç, S. (2018). *Yağlı Atıksuların Üç Boyutlu Çelik Tel Elektrot Kullanımı İle Elektrokimyasal Arıtımı*. Yüksek Lisans Tezi. Zonguldak:Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Gressel, M. G. (2001). *Comparison of mist generation of flood and mist application of metal working fluids during metal cutting*. PhD Thesis. Ohio:University of Cincinnati, Industrial Engineering.
- Gülgönül, İ. (1995). *Bor minerallerinin flotasyonunda şlamın etki mekanizması*. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul:İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Hakizimana, J. N., Gourich, B., Chafi, M., Stiriba, Y., Vial, C., Drogui, P., & Naja, J. (2017). Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. *Desalination*, 404, 1-21.
- Hamrock, B. J. (1994). *Fundamentals of Fluid Film Lubrication*. New Jersey:McGraw-Hill.
- Helvacı, C. (2003). Türkiye borat yatakları Jeolojik konumu, ekonomik önemi ve bor politikası. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 5(1), 4-41.
- Holt, P. K., Barton, G. W., Wark, M., & Mitchell, C. A. (2002). A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 211(2-3), 233-248.
- Hosny, A. Y. (1996). Separating oil from oil-water emulsions by electroflotation technique. *Separations Technology*, 6(1), 9-17.
- Ihara, I., Kanamura, K., Shimada, E., & Watanabe, T. (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.

- İlhan, F., Kurt, U., Apaydin, Ö., Arslankaya, E., & Gönüllü, M. T. (2007). Elektrokimyasal arıtım ve uygulamaları: Kati Atık Sızıntı Suyu Çalışması. *Türkey-2007*, 2, 1-16.
- Israilides, C., Vlyssides, A., Mourafeti, V., & Karvouni, G. (1997). Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system. *Bioresource Technology*, 61(2), 163-170.
- Izquierdo, C. J., Canizares, P., Rodrigo, M., Leclerc, J., Valentin, G., & Lapique, F. (2010). Effect of the nature of the supporting electrolyte on the treatment of soluble oils by electrocoagulation. *Desalination*, 255(1-3), 15-20.
- Jalalvand, A. R., Roushani, M., Goicoechea, H. C., Rutledge, D. N., & Gu, H.-W. (2018). MATLAB in electrochemistry: A review. *Talanta*, 194, 205-225.
- Karaağaç, A. (2015). *Endüstriyel Bor Atıklarından Borun Geri Kazanımı Ve Nanoboroksit Eldesi*. Yüksek Lisans Tezi. Balıkesir:Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Karabacak, Y. E. (2013). *Bor Katkılı Yağların Motor Performansına Etkisinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Trabzon:Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Karahan, M. (2010). *Ham Soya Yağından Metal Kesme Sıvı Eldesi Ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi. Kocaeli:Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Karakaş, B. (2008). *Bor Endüstrisi Atıksularının Nanofiltrasyonla Arıtılabilirliğinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Erzurum:Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Khoufi, S., Aloui, F., & Sayadi, S. (2006). Treatment of olive oil mill wastewater by combined process electro-Fenton reaction and anaerobic digestion. *water research*, 40(10), 2007-2016.
- Kimura, Y., Wakabayashi, T., Okada, K., Wada, T., & Nishikawa, H. (1999). Boron nitride as a lubricant additive. *Wear*, 232(2), 199-206.

- Klidi, N., Proietto, F., Vicari, F., Galia, A., Ammar, S., Gadri, A., & Scialdone, O. (2019). Electrochemical treatment of paper mill wastewater by electro-Fenton process. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 841, 166-171.
- Koby, M. (2013). *Alkali Ve Asidik Çinko Kaplama Atıksularının Elektrokimyasal Arıtımı*. Yüksek Lisans Tezi. Kocaeli:Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Koby, M., Ciftci, C., Bayramoglu, M., & Sensoy, M. (2008). Study on the treatment of waste metal cutting fluids using electrocoagulation. *Separation and purification technology*, 60(3), 285-291.
- Koby, M., Demirbas, E., Bayramoglu, M., & Sensoy, M. (2011). Optimization of electrocoagulation process for the treatment of metal cutting wastewaters with response surface methodology. *Water, Air, & Soil Pollution*, 215(1-4), 399-410.
- Koparal, A. S., Yavuz, Y., Gürel, C., & Öğütveren, Ü. B. (2007). Electrochemical degradation and toxicity reduction of CI Basic Red 29 solution and textile wastewater by using diamond anode. *Journal of Hazardous Materials*, 145(1-2), 100-108.
- Köksal, Z. (2015). *Antep Fıstığı İşleme Atıksularının Sürekli Sistemde Elektrokimyasal Arıtım Yöntemleri İle Arıtımının İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Erzurum:Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Köleli, F. (1996). *Elektrokimya*. İzmir:Saray Bilimsel Yayıncılık.
- Kurt, U. (2007). *Fenton Ve Elektrokimyasal Yöntemlerle Evsel Atıksuların Arıtılabilirliğinin Araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul:Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Larue, O., Vorobiev, E., Vu, C., & Durand, B. (2003). Electrocoagulation and coagulation by iron of latex particles in aqueous suspensions. *Separation and purification technology*, 31(2), 177-192.
- Li, X., Liu, J., Wang, Y., Xu, H., Cao, Y., & Deng, X. (2015). Separation of oil from wastewater by coal adsorption-column flotation. *Separation Science and Technology*, 50(4), 583-591.

- Lovell, M., Higgs, C., Deshmukh, P., & Mobley, A. (2006). Increasing formability in sheet metal stamping operations using environmentally friendly lubricants. *Journal of materials processing technology*, 177(1-3), 87-90.
- Misra, S., & Sköld, R. O. (2000). Lubrication studies of aqueous mixtures of inversely soluble components. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 170(2-3), 91-106.
- Mohajeri, S., Hamidi, A., Isa, M., & Zahed, M. (2019). Landfill Leachate Treatment through electro-Fenton oxidation. *Pollution*, 5(1), 199-209.
- Mollah, M. Y. A., Schennach, R., Parga, J. R., & Cocke, D. L. (2001). Electrocoagulation (EC)—science and applications. *Journal of Hazardous Materials*, 84(1), 29-41.
- Nachtman, E. (1989). Metal cutting and grinding fluids. *ASM Handbook*, 16, 121-132.
- Naumczyk, J., Szpyrkowicz, L., & Zilio-Grandi, F. (1996). Electrochemical treatment of textile wastewater. *Water Science and Technology*, 34(11), 17-24.
- Ovalı, S. (2008). *Metal Kesme İşleminde Soğutucu Akışkanın Isıl Analizi*. Yüksek Lisans Tezi. Kocaeli:Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Özdemir, K. (2005). *Meyvesuyu Fabrikası Atıksularının Elektrokimyasal Olarak Arıtılması*. Yüksek Lisans Tezi. Ankara:Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Özgürses, M. T. (2003). *Elektrokimyasal çöktürme ile Reaktif Tekstil Boya Çözeltilerinin Arıtımı*. Yüksek Lisans Tezi. Kocaeli:Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Pawlak, Z., Kałdoński, T., Lisewski, M., Urbaniak, W., & Oloyede, A. (2012). The effect of hexagonal boron nitride additive on the effectiveness of grease-based lubrication of a steel surface. *Industrial Lubrication and Tribology*, 64(2), 84-89.
- 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), 1-4.
- Pletcher, D., & Walsh, F. C. (2012). *Industrial electrochemistry*. Berlin:Springer Science & Business Media.

- Pulgarin, C., Adler, N., Peringer, P., & Comninellis, C. (1994). Electrochemical detoxification of a 1, 4-benzoquinone solution in wastewater treatment. *water research*, 28(4), 887-893.
- Rajeshwar, K., Ibanez, J., & Swain, G. (1994). Electrochemistry and the environment. *Journal of applied electrochemistry*, 24(11), 1077-1091.
- Samuk, T. B. (2015). *Yapı Malzemesi Üretiminde Kullanılan Bor Türevlerine Yönelik Çalışmaların Analizi*. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul:İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Sangal, V. K., Mishra, I., & Kushwaha, J. (2013). Electrocoagulation of soluble oil wastewater: parametric and kinetic study. *Separation Science and Technology*, 48(7), 1062-1072.
- Schey, J. A. (1984). Tribology in metalworking: friction, lubrication, and wear. *Journal of Applied Metalworking*, 3(2), 173-173.
- Shah, F. U. (2009). *Boron compounds as additives to lubricants: synthesis, characterization and tribological optimization*. Licentiate Thesis. Switzerland:Luleå University of Technology, Environmental and Natural Resources Engineering, Sustainable Process Engineering.
- Skerlos, S. J. (2007). Prevention of metalworking fluid pollution: environmentally conscious manufacturing at the machine tool. *Environmentally conscious manufacturing*, Walley, Hoboken, NJ, 95-122.
- Survey, G. (2012). *Mineral Commodity Summaries: 2012*. Washington:Government Printing Office.
- Tauchert, E., Schneider, S., de Morais, J. L., & Peralta-Zamora, P. (2006). Photochemically-assisted electrochemical degradation of landfill leachate. *Chemosphere*, 64(9), 1458-1463.
- Tchobanoglous, G., Burton, F. L., & Stensel, H. (1991). Wastewater engineering. *Management*, 7, 1-4.
- Tir, M., & Moulai-Mostefa, N. (2008). Optimization of oil removal from oily wastewater by electrocoagulation using response surface method. *Journal of Hazardous Materials*, 158(1), 107-115.

- Un, U. T., & Kandemir, A. (2017). Treatment of whey wastewater by electrocoagulation and electro-Fenton methods in batch mode. *Desalination and Water Treatment*, 95, 88-95.
- Un, U. T., Koparal, A. S., & Ogutveren, U. B. (2009). Electrocoagulation of vegetable oil refinery wastewater using aluminum electrodes. *Journal of Environmental Management*, 90(1), 428-433.
- Üneri, S. (1978). *Elektrokimya*. 1(28). Ankara:Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yay.
- Yavuz, Y. (1998). *Tekstil Atıksularından Boyar Maddelerin Elektroadsorpsiyonla Giderimi*. Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir:Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Yavuz, Y., Koparal, A. S., & Ögütveren, Ü. B. (2008). Phenol degradation in a bipolar trickle tower reactor using boron-doped diamond electrode. *Journal of Environmental Engineering*, 134(1), 24-31.
- Yavuz, Y., Savaş Koparal, A., & Ögütveren, Ü. B. (2011). Electrochemical oxidation of Basic Blue 3 dye using a diamond anode: evaluation of colour, COD and toxicity removal. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 86(2), 261-265.
- Yavuz, Y., & Shahbazi, R. (2012). Anodic oxidation of Reactive Black 5 dye using boron doped diamond anodes in a bipolar trickle tower reactor. *Separation and purification technology*, 85, 130-136.
- Yılmaz, S. (2013). *İçki Sanayi (Alkolsüz İçkiler, Meşrubat Üretimi vs.), Sirke Atıksuyunun Kİmyasal-Elektrokimyasal Koagülasyonu Ve Nano Kaplamalı Elektrotlar İle Arıtımı*. Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir:Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Zoroğlu, D. (2019). *Hastane Atıksularından Elektrokimyasal çöktürme Yöntemi İle Kimyasal Oksijen İhtiyacı Gideriminin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Samsun:Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Tuğçe GEDİK

Yabancı Dil: İngilizce

Doğum Yeri ve Yılı: GİRESUN / 31.01.1993

E-posta: tgedik93@gmail.com

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2017, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü (%30 İngilizce)
- 2016-2017, Jan Evangelista Purkyně University, Faculty of Environment, Environmental Engineering, Ústí nad Labem/ CZECH REPUBLIC (Erasmus Programı).
- Haziran 2017-Temmuz 2017, Bilecik Demir Çelik Fabrikası, Stajyer Mühendis, Eskişehir.
- Ağustos 2015-Eylül 2015, Temçev Mühendislik Müşavirlik Arıtma Sistemleri San. Tic. Ltd. Şti., Stajyer Mühendis, Eskişehir.