



FENOL İÇERİĞİ YÜKSEK ATIK SUYUN KİMYASAL VE İLERİ OKSİDASYON YÖNTEMLERİ İLE ARITIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BUKET KAR

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA
ANABİLİM DALI**

**MERSİN
HAZİRAN - 2022**

FENOL İÇERİĞİ YÜKSEK ATIK SUYUN KİMYASAL VE İLERİ OKSİDASYON YÖNTEMLERİ İLE ARITIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BUKET KAR

ORCID ID: 0000-0002-5928-658X

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA
ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. BELGİN GÖZMEN SÖNMEZ
ORCID ID: 0000-0002-1751-8960**

**MERSİN
HAZİRAN - 2022**

ÖZET

FENOL İÇERİĞİ YÜKSEK ATIK SUYUN KİMYASAL VE İLERİ OKSİDASYON YÖNTEMLERİ İLE ARITIMI

Su canlı yaşamın devamlılığının vazgeçilmez bir parçasıdır. Ancak temiz su oranındaki azalma nüfus artış, hızlı sanayileşme ve kentleşme nedeniyle gün geçtikçe artmaktadır. Su kirliliği biyolojik çeşitliliğin azalmasına, insanlarda ve canlılarda ciddi hastalıklara, hatta can kayıplarının yaşanmasına neden olmaktadır. Şu an %13 civarında olan endüstrideki su kullanım miktarının 2030 yılında ise %20'lere kadar çıkması beklenmektedir. Bu sebepler göz önüne alındığında endüstrilerden kaynaklanan atık suların arıtılması önem taşımaktadır.

Fenol ve fenolik bileşikleri, endüstriyel atık sularda en yaygın kimyasal kirletici formlarındandır ve düşük konsantrasyonlarda bile yüksek toksisiteye sahip öncelikli kirleticilerdir.

Bu çalışmada amaç fenol içeriği yüksek atık suyun içerdiği organik ve inorganik kirlilik içeriğinin azaltılmasıdır. Atık suyun arıtımı kimyasal koagülasyon, elektro koagülasyon (EK) (Al/Al ve Fe/Fe elektrot çifti kullanılarak), elektrokoagülasyon/elektro-Fenton (EK/EF) kombine sistemi, elektro-Fenton (EF) ve anodik oksidasyon (AO) yöntemleriyle sağlanmıştır. Uygulanan yöntemin etkinliği toplam organik karbon (TOK) ve inorganik karbon (IK) giderimi hesaplanarak tespit edilmiştir.

Toplam organik karbon gideriminde en yüksek verim alınan yöntemden en az verim alınan yönteme doğru sıralama; 2 saat Fe/Fe elektrot çifti ile elektrokoagülasyon sonrası 4 saat EF yöntemi (%78), Al/Al elektrot çifti ile 5 saat elektrokoagülasyon yöntemi (%73), pH 8,8'de Fe/Fe elektrot çifti ile 2 saat EK/EF kombine yöntemi (%71), 8 saat BDD anot ile AO yöntemi (%55), 1 saat kimyasal koagülasyon yöntemi (%53) ve pH 8,8'de Fe/Fe elektrot çifti kullanılarak gerçekleştirilen elektrokoagülasyon yöntemi (%50) şeklindedir.

Deneyler sonucunda IK gideriminde en yüksek verim %79 ile Fe/Fe elektrot çifti kullanılarak gerçekleştirilen elektrokoagülasyon sonrası 4 saat EF yöntemi ile elde edilmiştir.

Fe/Fe elektrot çifti ile gerçekleştirilen elektrokoagülasyon yönteminin ortama hidrojen peroksit ilavesi ile EF destekli hale dönüştürülmesi sonucu yüksek fenol içeriğine sahip atık suyun organik kirletici içeriğinin önemli miktarının mineralizasyona uğradığı görülmektedir. Bu yöntem sonrası biyolojik arıtım veya membran filtrasyon gibi yöntemlerin uygulanabilirliği arttığından daha iyi bir arıtım için ön işlem olarak önerilebilir.

Anahtar Kelimeler: İleri Oksidasyon Yöntemleri, Fenol, Atık Su, Elektro-Fenton, Elektro-Koagülasyon, Anodik Oksidasyon.

Danışman: Prof. Dr. Belgin Gözmen Sönmez, Mersin Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Mersin.

ABSTRACT

TREATMENT OF WASTEWATER WITH HIGH PHENOL CONTENT BY CHEMICAL AND ADVANCED OXIDATION METHODS

Water is an indispensable part of the continuity of living life. However, the decrease in the rate of clean water is increasing day by day due to population growth, rapid industrialization, and urbanization. Water pollution causes a decrease in biological diversity, serious diseases in humans and living things, and even loss of life. The amount of water uses in the industry, which is currently around 13%, is expected to increase up to 20% in 2030. Considering these reasons, it is important to treat wastewater originating from industries.

Phenol and phenolic compounds are the most common forms of chemical pollutants in industrial wastewater and are primary pollutants with high toxicity even at low concentrations.

The aim of this study is to reduce the organic and inorganic pollution content of wastewater with high phenol content. Wastewater treatment was achieved by chemical coagulation, electrocoagulation (EC) (using Al/Al and Fe/Fe electrode pairs), electrocoagulation/electro-Fenton (EC/EF) combined system, electro-Fenton (EF) and anodic oxidation (AO) methods. The effectiveness of the applied method was determined by calculating the total organic carbon (TOC) and inorganic carbon (IC) removal.

Sorting from the method with the highest efficiency to the method with the least efficiency in TOC removal; Electro-Fenton method for 4 h after electrocoagulation with 2 h Fe/Fe electrode pair (78%), 5 h electrocoagulation method with Al/Al electrode pair (73%), 2 h with Fe/Fe electrode pair at pH 8.8 electrocoagulation/electro-Fenton combined method (71%), anodic oxidation method with BDD anode for 8 h (55%), chemical coagulation method for 1 h (53%), and electrocoagulation method using Fe/Fe electron pair at pH 8.8 (50%).

As a result of the experiments, the highest efficiency in IC removal with 79% was obtained by the electro-Fenton method for 4 h after electrocoagulation using Fe/Fe electron pair.

It is observed that a significant amount of organic pollutant content of the wastewater with high phenol content was mineralized as a result of the electrocoagulation method performed with the Fe/Fe electrode pair, which was converted into electro-Fenton supported by the addition of hydrogen peroxide to the medium. Since the applicability of methods such as biological treatment or membrane filtration increases after this method, it can be recommended as a pre-treatment for better treatment.

Keywords: Advanced Oxidation Process, Phenol, Wastewater, Electro-Fenton, Electro-Coagulation, Anodic Oxidation.

Advisor: Prof. Dr. Belgin Gözmen Sönmez, Department of Chemistry, Mersin University, Mersin.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans sürecimin ilk anından itibaren bana sonsuz destek olan, deneyimleriyle destek veren, anlayışıyla ve duruşuyla örnek olan yüksek lisans hayatımın sürekliliğinin sağlanmasında ve tezimin oluşmasında en büyük yardımı gösteren saygı değer kıymetli hocam Prof. Dr. Belgin GÖZMEN SÖNMEZ'e,

Hayatımın tüm aşamalarında, her durumda sevgisini, ilgisini, desteğini olabildiğince çok gösteren ve en derinlerimde hissettiren canım annem Hayriye KAR'a, tatlı diliyle, sıcacık gülümsemesiyle beni her zaman manevi ve maddi destekleyen babam Sami KAR'a ve ne zaman istesem yanımda olan ve daima olacağını bildiğim ağabeyim Hasan KAR'a,

Attığım her adımda bana yol arkadaşlığı yapan, yüksek lisans ve tez dönemlerimde inancıyla, şefkatiyle yanımda olan ve destek veren sevgili nişanlım Caner GEYİK'e

Sorularım olduğunda yanıtlayan ve yardımcı olan arkadaşlarım Rojbin BULUTTEKİN ve Barış SAÇLI'ya,

İçtenlikle çok teşekkür ediyorum.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇ KAPAK	i
ONAY	ii
ETİK BEYAN	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	3
2.1. Türkiye’de ve Dünya’da Su Tüketiminin Sektörlere Göre Dağılımı	3
2.2. Atık Su Karakterizasyonunda Başlıca Parametreler	4
2.2.1. Kimyasal Arıtma Yöntemleri	5
2.2.2. Biyolojik Arıtma Yöntemleri	6
2.2.3. Fiziksel Arıtma Yöntemleri	6
2.3. İleri Oksidasyon Yöntemleri	6
2.3.1. İleri Oksidasyon Yöntemlerinin Avantajları ve Dezavantajları	7
2.3.2. Fenton Yöntemi	7
2.3.3. Elektro-Fenton Yöntemi	8
2.3.4. Elektrokoagülasyon Yöntemi	9
2.3.5. Anodik Oksidasyon Yöntemi	10
2.4. Fenol	11
2.5. Atık Suların Oksidasyonu ile İlgili Çalışmalar	13
3. MATERYAL ve YÖNTEM	16
3.1. Materyal	16
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Elektrotlar	16
3.1.2. Atık Su Temini	16
3.2. Yöntem	16
3.2.1. Koagülasyon Yöntemi	16
3.2.2. Elektrokoagülasyon Yöntemi	17
3.2.2.1. Al/Al Elektrot Çifti ile Elektrokoagülasyon Yöntemi	17
3.2.2.2. Fe/Fe Elektrot Çifti ile Elektrokoagülasyon ve Elektrokoagülasyon/Elektro-Fenton Yöntemi	17
3.2.3. Elektro-Fenton Yöntemi	18
3.2.4. Anodik Oksidasyon Yöntemi	18
3.3. Analiz Yöntemleri	18
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	19
4.1. Atık Su Fizikokimyasal Özellikleri	19
4.2. Kimyasal Koagülasyon Uygulaması	19
4.3. Elektrokoagülasyon Uygulamaları	20
4.3.1. Al/Al Elektrot Çifti Kullanılarak Gerçekleştirilen Elektrokoagülasyon Uygulamaları	21
4.3.2. Fe/Fe Elektrot Çifti Kullanılarak Gerçekleştirilen Elektrokoagülasyon ve Elektrokoagülasyon/Elektro-Fenton Uygulamaları	22
4.4. Elektro-Fenton Uygulamaları	24
4.5. Anodik Oksidasyon Uygulamaları	25
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	28
KAYNAKLAR	30
ÖZGEÇMİŞ	34

TABLÖLAR DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 4.1. İzolasyon prosesi atık suyunun fizikokimyasal özellikleri	19
Tablo 4.2. Al/Al elektrot çifti ile elektrokoagülasyon sonrası çöken katı miktarı, çözünen Al miktarları, elektrot tüketimi ve enerji tüketimi	22
Tablo 4.3. Elektrokoagülasyon ve elektrokoagülasyon/elektro-Fenton sisteminde oluşan katı atık miktarı ve enerji sarfıyatı	24

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Atık suların çıkış kaynakları	3
Şekil 2.2. Dünya’da ve Türkiye’de su kullanımının sektörlere göre kullanım oranları	4
Şekil 2.3. İleri oksidasyon yöntemlerinin sınıflandırılması	7
Şekil 2.4. Elektro-Fenton yöntemi	9
Şekil 4.1. Kimyasal koagülasyon yöntemi ile TOK ve IK giderimi (V=100 mL, pH= 8,8)	20
Şekil 4.2. A) Al/Al ve B) Fe/Fe elektrot çifti ile elektrokoagülasyon uygulamaları	21
Şekil 4.3. Al/Al elektrot çifti ile elektrokoagülasyon uygulamaları (V=200 mL, pH=8,8)	22
Şekil 4.4. Elektrokoagülasyon ve elektrokoagülasyon/elektro-Fenton uygulamaları (I= 400 mA, t= 2 saat)	23
Şekil 4.5. Elektrokoagülasyon sonrası elektro-Fenton yöntemi ile oksidasyon (I=400 mA, pH 3,0)	24
Şekil 4.6. Elektrokoagülasyon sonrası elektro-Fenton yöntemi ile TOK giderimi (I=400 mA, pH 3,0)	25
Şekil 4.7. a) Anodik oksidasyonda zamana bağlı giderim (I= 530 mA), b) Farklı akımlarda TOK giderimi (pH 8,8)	26

SİMGELER VE KISALTMALAR

Kısaltma/Simge	Tanım
AO	Anodik Oksidasyon
BDD	Bor Doplanmış Elmas Elektrot
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
ECP	Elektrokimyasal Peroksidasyon
EF	Elektro-Fenton
EİOT	Elektro İleri Oksidasyon Teknikleri
EK	Elektrokoagülasyon
EK/EF	Elektrokoagülasyon/Elektro-Fenton
EPA	ABD Çevre Koruma Ajansı
EPPG	Kenar Düzlemi Piroolitik Grafit
PTFE	Politetrafloroetilen
İK	İnorganik Karbon
İOP	İleri Oksidasyon Prosesleri
İOT	İleri Oksidasyon Teknikleri
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
TSS	Toplam Askıda Katı Madde
TOK	Toplam Organik Karbon

1. GİRİŞ

Yeryüzünde canlı yaşamın sürdürebilirliğinin en önemli ve temel kaynaklarından biri sudur. Ancak, nüfus artışı, hızlı sanayileşme, kentleşme nedeniyle içilebilir ya da tarımda kullanılabilir su kaynakları gün geçtikçe azalmaktadır. Su kirliliği çevreyi etkilemekte ve aynı zamanda biyolojik çeşitliği azaltması bakımından sorun oluşturmaktadır. İnsanlarda ve canlılarda ciddi hastalıklara, hatta can kayıplarının yaşanmasına sebep olmaktadır. Endüstriyel atık sular, maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden, endüstriyel alanlarda üretimler sonrasında açığa çıkan kirlenmiş sulardır. Atık suların özellikleri tanımlanırken fiziksel, kimyasal ve biyolojik içeriklerinden faydalanılır. Atık suyun görünümü, kokusu, sıcaklığı gibi parametreler fiziksel özelliklerindendir. Uçucu organik bileşikler, yağ-gress, pestisitler ise kimyasal özelliklerindendir. Biyolojik özellikleri ise virüsler, hayvanlar ve bitkilerden oluşturur (Haliccevre, 2021). Atık sulardaki kirlilik fiziksel olup giderilebilir ya da biyolojik olarak parçalanamayan organik maddelerden kaynaklanıp kalıcı olabilir. Bu ve bunun gibi sebepler su kirliliğinin önüne geçilmesi gerektiğinin bir göstergesidir. Dünya Ekonomik Forum'un 2019 ve 2020 yıllarında yayınladığı raporlarda su kıtlığının önümüzdeki on yılda en büyük küresel risk olacağı belirtilmiştir (Weforum, 2020). Bu sorunun üstesinden gelebilmek adına sanayi atık sularının en azından proses içerisinde veya sulamada tekrar kullanılabilir özelliklere dönüştürülerek kazanılması büyük önem taşımaktadır.

Endüstrilerden kaynaklanan atık sular, çok sayıda kirleticiler ve onlar için besin maddesi ve organik katı madde oluşturur. Bu kirleticiler çevrede biyolojik olarak bozunabilir veya biyolojik olarak bozunamaz ya da inert olabilir ve patojenik mikroorganizmalar içerebilir, dolayısıyla atık su çevreye ve herhangi bir su organizmasına deşarj edildiğinde kirliliğe veya sağlık sorunlarına neden olur (Roy vd., 2022).

Ayrıca endüstriyel proseslerde kullanılan atık su fenol bakımından yüksek bir kirletici içeriğine sahip olabilmektedir. Fenol bileşikleri içeren atık su tesislerinde biyolojik arıtma prosesleri (aerobik ve anaerobik) kullanımı yetersiz kalabilir. Bu tarz atık suların biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) genellikle yüksek değildir. Atık su arıtmalarında yaygın olarak membran filtrasyon, adsorpsiyon, kimyasal oksidasyon ve elektokoagülasyon kullanılmaktadır. Özellikle biyolojik arıtma yapmadan önce, organik yük ve toksisiteyi azaltmak için oksidasyon yöntemleri yapılması faydalı olacaktır (Gürtekin, 2008). Atık sulara bulunan fenol gibi refrakter bileşiklerin oksidasyonunda ileri oksidasyon tekniklerinin (İOT) kullanımı son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Hidroksil radikali üretimine dayanan İOT'ler, bu radikalin yüksek aktivitesi ve güçlü oksidasyon kabiliyeti nedeniyle çeşitli organik kirleticileri mineralize etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektrooksidasyon yöntemleri; elektrokoagülasyon, AO ve EF yöntemleri ve bu yöntemlerin kombinasyonlarından oluşmaktadır.

Bu çalışmada yüksek fenol ve askıda katı madde içeriğe sahip izolasyon malzeme üretim atık suyunun fiziksel (filtrasyon), kimyasal koagülasyon ve elektro ileri oksidasyon teknikleri (EİOT) kullanılarak toplam organik karbon ve askıda katı madde yükünün azaltılması incelendi. Elektro ileri

oksidasyon yöntemlerinden; elektrokoagülasyon, elektro-Fenton, anodik oksidasyon ve elektrokoagülasyon/elektro-Fenton kombine sistemleri uygulandı. Kullanılan yöntemlerin etkinliği, atık suyun toplam organik karbon, inorganik karbon ve askıda katı madde içerikleri takip edilerek belirlendi.



2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

Yaşamın temel kaynağı sudur. İnsanların hayatta kalması, tarımın devamlılığı, sanayi ve diğer kollarındaki üretimlerin kesintisiz devam edebilmesi için su temini en önemli etkidir. Günümüzde, dünya çapında çevreye yayılabilen kimyasal bileşiklerin üretimi ve kullanımı muazzam bir şekilde artmıştır ve bu bileşiklerin çoğu biyolojik olarak parçalanamayan türdendir. Bu nedenle, atık suların çevreye deşarj edilmeden önce arıtılması çok büyük önem arz etmektedir (Rajkumar ve Palanivelu, 2004).

Atık su arıtımı, suların çeşitli kullanımlar sonucunda fiziksel, kimyasal, biyolojik ve radyoaktif özelliklerinde oluşan değişimlerin tamamının ya da bir kısmının geri kazanılmasını amaçlamaktadır. Atık suların arıtılmasındaki amaç, arıtılan suların canlı sağlığını tehdit etmeyecek, biyolojik çeşitliliği azaltmayacak ya da balıkçılığı olumsuz yönde etkilemeyecek kullanılabilir özelliklerde su kalitesini sağlamaktır (Mevzuat, 2021). Atık suların çıkış kaynakları Şekil 2.1.'de gösterilmiştir (Kacgun, 2021).



Şekil 2.1. Atık suların çıkış kaynakları (Kacgun, 2021).

2.1. Türkiye’de ve Dünya’da Su Tüketiminin Sektörlere Göre Dağılımı

Türkiye’de 2020 TUİK verilerine göre içme /kullanım amaçlı ve sanayi, termik santraller ve maden işletmelerde kullanılmak üzere 9,8 milyar m³’ü soğutma amaçlı 18,2 milyar m³ su çekilmiştir (TUİK, 2020). 2021 yılı verilerinde ise Türkiye’de yıllık tatlı suyun %74’ü tarım, %13’ü evsel ve %13’ü sanayilerin ihtiyaçlarının karşılanması için kullanılmıştır. Şu an %13 civarında olan endüstrideki su kullanım miktarının 2030 yılında ise %20'lere kadar çıkması beklenmektedir (TUİK, 2021). Çekilen

suyun yaklaşık %56'sı denizden, %22,5'i yeraltı ve %21,5'i yüzey suları olmak üzere %44'ü tatlı su kaynaklarından temin edilmiştir (TUİK, 2021).

Dünyada ve Türkiye'de su kullanımının sektörlere göre kullanım oranları Şekil 2.2'de gösterilmektedir (Sutema, 2021).



Şekil 2.2. Dünya'da ve Türkiye'de su kullanımının sektörlere göre kullanım oranları (Sutema, 2021).

Dünya'da atık suyun arıtılarak tekrar kullanımı her geçen yıl daha çok önem taşımaktadır. Örneğin, Kaliforniya'da 2010'da sadece 860 Mm³/yıl arıtılmış atık su yeniden kullanılmış, oysa toplam atık suyun (4300 Mm³/yıl) %80'den fazlası (3440 Mm³/yıl) okyanusa deşarj edilmiştir. 2030 yılında 2470 Mm³ /yıl'ın yeniden kullanılması planlanmaktadır (Tchobanoglous vd., 2011). İspanya'da yılda 500 Mm³'ten fazla arıtılmış atık su şu anda yeniden kullanılmaktadır ve 1000 Mm³/yıl'a ulaşması beklenmektedir (Mudgal vd., 2015). İsrail'de arıtılmış atık su atıklarının %80'den fazlası, esas olarak tarımsal sulama için yeniden kullanılmaktadır. Singapur'da NEWater, ülkenin mevcut su ihtiyacının %30'unu karşılamaktadır (Angelakis ve Gikas, 2014), bu değerin 2060 yılına kadar %55'e yükseleceği planlanmaktadır.

2.2. Atık Su Karakterizasyonunda Başlıca Parametreler

Atık suların karakter özellikleri tespit edilirken fiziksel, kimyasal ve biyolojik içeriklerinden faydalanılır. Atık suyun karakterizasyonu atık suyun arıtma yönteminin seçilmesinde yön göstericidir. Fiziksel özellikler renk, koku, bulanıklık, sıcaklık ve katı maddelerden oluşur. Kimyasal özellikler genellikle atık suyun inorganik ve organik doğası kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) olarak tanımlanır.

Biyolojik özellikler genel olarak iki alt kategoriye ayrılır. Halk sağlığı değerlendirmeleri için su kaynaklı hastalıklar ve besin katkılarından kaynaklanan biyobirikim gibi biyolojik süreçler (Roy vd., 2022).

2.2.1. Kimyasal Arıtma Yöntemleri

Kimyasal atık su arıtımı, kirleticilerin daha güvenli kimyasallara hidrolize edilmesine yardımcı olan çeşitli kimyasal reaksiyonlardan oluşur. Kimyasal çöktürme yönteminde HCl ve Ca(OH)₂ gibi kimyasallar eklenerek uygun bir pH elde edilene kadar asidik (2,0) veya alkali pH (10) değerlerine getirilir (Oktav vd., 2003). Ana kimyasal yöntemlerde kimyasal oksidant olarak mangan sülfat (MnSO₄), potasyum permanganat (KMnO₄), hipoklorit (HOCl), hidrojen peroksit (H₂O₂) ve ozon (O₃) kullanılır (Oktav vd., 2003). Diğer yöntemler ise Fenton reaktifleri de dahil olmak üzere koagülasyon ve ileri oksidasyon işlemleridir. Ağır metallerin uzaklaştırılması için özellikle çöktürme, koagülasyon, flokülasyon kullanılır (Cheremisinoff, 1996; Saleh vd., 2020).

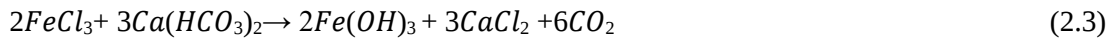
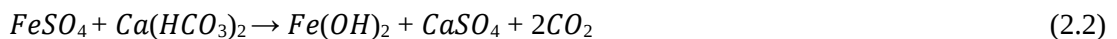
Kolagülasyon (pıhtılaşma), belirli bir süspansiyon veya çözeltinin kararsız hale getirilmesi işlemidir. Yani pıhtılaşmanın işlevi, belirli bir sistemin kararlılığına neden olan faktörlerin üstesinden gelmektir (Bratby, 2006).

Flokülasyon, kararsızlaştırılmış parçacıkların veya kararsızlaştırmanın bir sonucu olarak oluşan parçacıkların bir araya gelmeye, temas etmeye ve böylece büyük yığınlar oluşturmaya teşvik edildiği süreçtir (Bratby, 2006).

Pıhtılaştırıcı, kararsızlığı ortadan kaldırmak için belirli bir süspansiyona veya çözeltiliye eklenen kimyasal maddeye verilen addır (Bratby, 2006).

Flokülant (veya filtre) yardımcıları, flokülasyon hızını hızlandırmak veya flokülasyon sırasında oluşan yumakları güçlendirmek için bir süspansiyona veya solüsyona eklenen kimyasallar veya maddelerdir (Bratby, 2006).

En etkili koagülantlar genellikle demir (Fe(SO₄)·7H₂O ve FeCl₃·6H₂O) ve alüminyum (Al₂(SO₄)₃·18H₂O) olmak üzere iki değerlikli ve üç değerlikli metalik iyonlardır. Ancak kalsiyum, magnezyum ve mangan iyonları da kullanılabilir. Bu koagülantlar, düşük maliyetli ve atık su arıtımında etkili olmaları, az çamur oluşturmaları ve geniş pH aralıklarında çalışabilmeleri nedeniyle tercih edilir. Alkali ortamda koagülantlar ile aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşir (2.1 – 2.3) (Russell, 2006).



25 °C’de Al^{3+} iyonları pH 5,8 ile 7,7 arasında $Al(OH)_3$ oluştururken, Fe^{3+} iyonları ise pH 5,2 ile 8,7 arasında $Fe(OH)_3$ oluşturur. Atık suyun özelliklerine göre her koagülantın verimli olduğu pH aralığı ve koagülant dozajı farklı olabilir (Şahnalı, 2015).

2.2.2. Biyolojik Arıtma Yöntemleri

Biyolojik arıtma, atık sularda biyolojik olarak parçalanabilen maddelerin kısmen veya tamamen uzaklaştırılması yöntemidir. Atık suyun türüne bağlı olarak askıda, koloidal veya çözünmüş bozunabilir organik madde miktarları değişkenlik göstermektedir. Biyolojik arıtma sistemleri aerobik ve anaerobik sistemlerden oluşur (Nicholas ve Cheremisinoff, 1996).

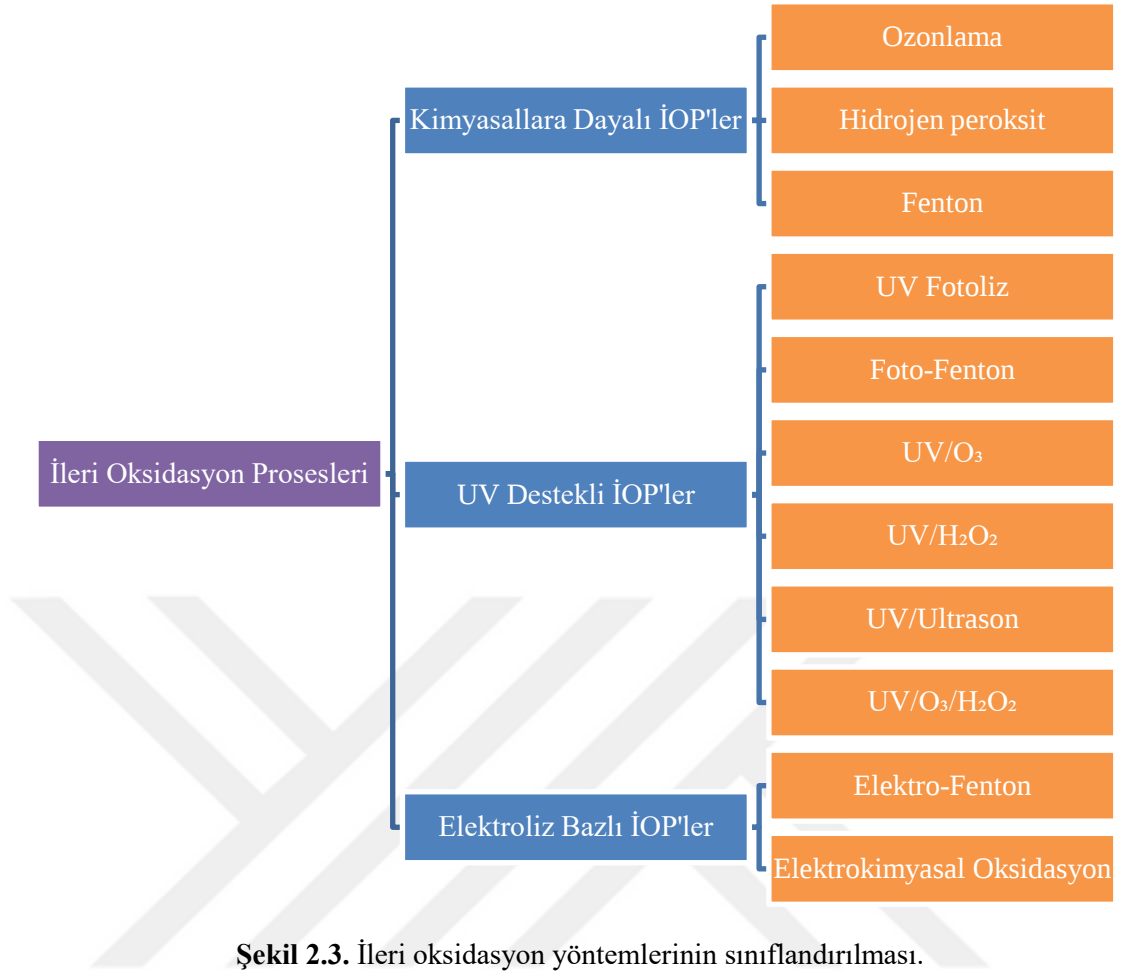
2.2.3. Fiziksel Arıtma Yöntemleri

Fiziksel arıtma yöntemleri çoğunlukla çökeltme, adsorpsiyon, eleme, yüzdürme, membranlar ve iyon değişimi vb. ile maddeleri uzaklaştırır. Bu yöntemlerde yerçekimi, elektriksel çekim, Van der Waals kuvvetleri vb. doğal kuvvetler kullanılmaktadır. Toplam askıda katı maddelerin ve kirleticilerin çoğu, genel atık su arıtma proseslerinde önemli bir rol oynayan ayrıştırma prosesi ile uzaklaştırılır. Membran yöntemleri, suyu daha güvenli ve tekrar kullanılabilir hale getirmek için kullanılan gelişmiş yöntemlerdir (Roy vd., 2022).

2.3. İleri Oksidasyon Yöntemleri

İleri oksidasyon prosesleri (İOP), kirleticileri oksitlemek için radikal yapıda ki oksitleyici ajanların kullanılmasına dayanan bir yöntemdir. Kullanılan en güçlü oksitleyici radikaller arasında hidroksil radikali ($\cdot OH$) bulunur. Son zamanlarda sülfat radikaliyle ($SO_4^{\cdot -}$) organik kirleticilerin sudan uzaklaştırılması için çalışmalar dikkat çekici derecede artmıştır (Saleh vd., 2020).

Bu teknolojiler için genel bir sınıflandırma yapılmamıştır ancak çalışma prensibine göre bu teknolojiler Şekil 2.3’de belirtildiği gibi birkaç gruba ayrılabilir (Roy vd., 2022). Şekil 2.3 incelendiğinde bu yöntemlerin sadece kimyasal oksidant ile veya foto ya da elektro destekli olarak uygulanabildikleri görülmektedir.



2.3.1. İleri Oksidasyon Yöntemlerinin Avantajları ve Dezavantajları

İleri oksidasyon yöntemlerinin avantajları, organik kirleticileri bir fazdan diğer faza aktarmaya gerek duymadan zararsız ürünlere indirgeyebilen çevre dostu kimyasal bir tekniktir. Bu esnada büyük miktarda çamur üretmez. Ayrıca, diğer geleneksel arıtma tekniklerine kıyasla daha az alıkonma süresine sahip, hızlı reaksiyon vermektedir. Sistem için gerekli akış hızının işlenmesi için geniş bir alan gerektirmez (Saleh vd., 2020).

İleri oksidasyon yöntemlerinin dezavantajları ise yüksek işletme ve bakım maliyetlerine sahiptir. Sistemi tasarlamak için kalifiye personele ihtiyaç vardır. Belirli kirleticilere göre uyarlanmış karmaşık bir kimyaya sahiptir (Saleh vd., 2020).

2.3.2 Fenton Yöntemi

Fenton prosesi, organik kirleticilerin giderilmesi için atık suyun rengini, toksisitesini ve kalan KOİ'sini gidermeyi amaçlar ve atık suyun biyolojik olarak parçalanabilirliğini arttıran en etkili oksidasyon yöntemlerinden biridir. Asidik koşullarda Fe^{2+} içeren elektrolitik hücrede (tipik olarak demir

(II) sülfat, FeSO_4) ve hidrojen peroksit çözeltisiyle (H_2O_2) karmaşık ara reaksiyonlar nihayetinde organik kirleticileri atık sudan uzaklaştıran redoks reaksiyonlarıdır (Saleh vd., 2020; Roy vd., 2022). Fenton oksidasyon işleminde yer alan reaksiyonlar (2.4 – 2.7) aşağıda gösterilmiştir.



2.3.3. Elektro-Fenton Yöntemi

Kalıcı organik bileşikler azaltmak için EF prosesleri son on yıldan bu yana yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemin cazip bir arıtma tekniği olarak kabul edilmesinin nedeni temel olarak hızlı kirletici uzaklaştırma oranı, kalıcı organik kirletici uzaklaştırma için daha yüksek bozulma oranı ve çevre ile uyumluluğu gösterilebilir. Bu işlem altında, elektrokimyasal hücrede Fenton reaktifinin elektro-jenerasyonu ile hidroksil radikali oluşturulur. Şekil 2.4’de EF prosesi gösterilmektedir (Roy vd., 2022). EF yönteminde H_2O_2 üretimi yerinde ve istenilen miktarda gerçekleştirilir. Oksijen gazının katotta iki elektron indirgenmesi sonucu asidik ortamda H_2O_2 üretimi gerçekleştirilir. Katot olarak genellikle karbon keçe (Oturkan vd., 2001) ve karbon-politetrafloroetilen (PTFE) gaz (O_2 veya hava) difüzyon elektrotlar (Flox vd., 2007) kullanılır (2.8).



Katalitik miktarda Fe^{2+} eklenmesi veya anot olarak Fe metali kullanımı sonucu ortamda bulunan Fe^{2+} iyonları ile H_2O_2 ’in tepkimesi sonrası (Fenton tepkimesi) Fe^{3+} ve etkili bir oksidan olan hidroksil radikalleri ($\cdot\text{OH}$) üretilir (2.9):



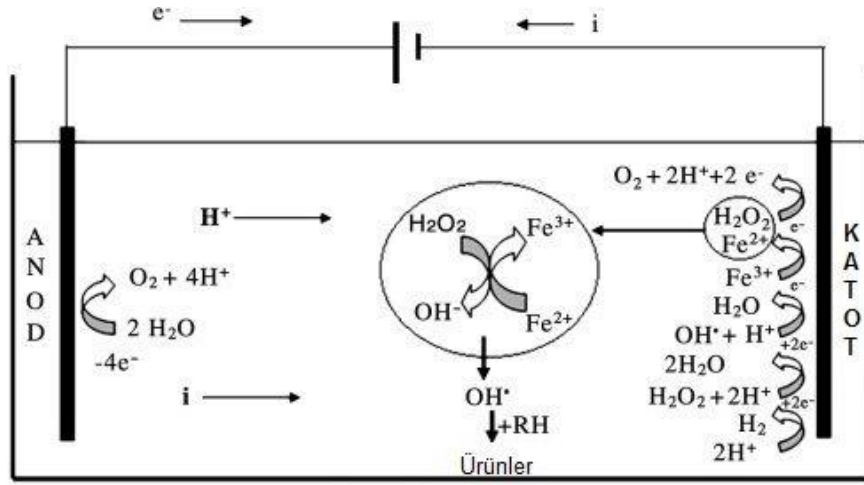
Fenton tepkimesi sonrası oluşan Fe^{3+} katotta indirgenerek Fe^{2+} ye dönüşür ve tekrar Fenton tepkimesine katılır (2.10):



Anotta ise suyun oksidasyonu sonucu oksijen gazı üretilir (2.11):



Bu yöntemde hidrojen peroksitin yerinde üretimi nakliye, depolama gibi bazı maliyetlerin ortadan kalkmasını sağlar aynı zamanda güvenlik açısından da önemlidir.



Şekil 2.4. Elektro-Fenton yöntemi.

Elektro-Fenton yönteminin etkinliği foto veya sono destekli olarak gerçekleştirildiğinde etkinliği artırılabilir (Babuponnusami ve Muthukumar, 2012).

Elektrokimyasal oksidasyon yönteminin geleneksel Fenton işlemine kıyasla başlıca avantajları şunlardır:

- Konsantrasyonu ve birikim hızı, uygulanan akım veya potansiyelin ayarlanmasıyla kolayca ayarlanabilen H_2O_2 'nin yerinde üretimi,
- Mekanik çalışmalara izin veren bozunma kinetiğinin kontrolü,
- Reaksiyon yoluyla katodik Fe^{3+} indirgemelerinden sürekli Fe^{2+} rejenerasyonu nedeniyle organik kirlleticilerin daha yüksek bozunma hızı ile birlikte çamur üretiminin en aza indirilmesi,
- Elektrik kaynağı yenilenebilir enerji kaynaklarından geldiğinde maliyetler büyük ölçüde azaltılarak, işletme parametreleri optimize edildiğinde nispeten düşük maliyetle toplam mineralizasyonun uygulanabilirliği (Zhou vd., 2018).

2.3.4. Elektrokoagülasyon Yöntemi

Elektrokoagülasyon (EK) yönteminde kimyasal maddeler yerine elektrik enerjisi ve metal elektrotlar (alüminyum ve demir gibi kurban anod) kullanarak aynı anda ağır metal iyonlarını, süspansiyondaki katıları, organik emülsiyonları ve diğer birçok kirlletici maddeyi ortadan kaldıran elektrokimyasal bir işlemdir (Zaleschi vd., 2012). Anot metalinin oksidasyonu sonucu çözeltide demir

ve alüminyum hidroksitler oluşurken, katotta suyun indirgenmesi sonucu hidrojen gazı üretilir. Askıda katı maddeler metal hidroksitler ile etkileşerek kararlılıklarını kaybeder ve floklar oluşturur. Kirlletici maddelerin çökmesi sonucu çamur oluşumu meydana gelir (Shahedi vd., 2020). Bu yöntemde metal oksitler ve/veya metal hidroksitlerden oluşan çamurun daha sonra filtrasyonu gerçekleştirilir. Katotta üretilen hidrojen gazı ile bazen oluşan yumaklar su yüzeyinde kalır. Kullanılan kurban anodun kütlesi zaman içinde azalacağından yenilenmesi gerekir.

Elektrokoagülasyon, elektrokimya, pıhtılaşma ve yüzdürme adımlarını içeren üç ana süreçten oluşur. Elektrokoagülasyon yönteminin başlıca avantajları aşağıdaki gibidir:

- Ayrı bir kimyasal gerekmediği için yeşil teknolojidir.
- Elektrokoagülasyon yönteminde karıştırma havuzu ve çökeltme tankı gerektirmediği için arıtma maliyeti düşüktür.
- Düşük bakım maliyeti ve basit tasarıma sahiptir.
- Elektrokoagülasyon yönteminde üretilen çamur miktarı azdır ve konvansiyonel koagülasyon proseslerine göre daha kalitelidir.

Elektrokoagülasyon yönteminde başlıca dezavantajları şunlardır:

- Elektrotların periyodik olarak değiştirilmesi gerekir.
- Sodyum klorür (NaCl) gibi klorlu bileşiklerin elektrolit olarak kullanılması nedeniyle toksisite ortaya çıkar. Toksisite nedeniyle NaCl gibi klorlu bileşiklerin elektrolit olarak sodyum sülfat gibi kloruz bileşiklerle değiştirilmesi gerekir (Roy vd., 2022).

2.3.5. Anodik Oksidasyon Yöntemi

Anodik oksidasyon prosesi organik kirleticilerin bir anot malzemesinin yüzeyinde doğrudan veya dolaylı olarak oksitlenmesi prensibine dayanır (Grimm vd., 1998). Platin, grafit, titanyum ve bor doplanmış elmas (BDD), literatürde elektrooksidasyon prosesi için yaygın olarak kullanılan anot malzemeleri arasında yer almaktadır (Fil vd., 2014; Ukundimana vd., 2018).

Sistemde BDD anot gibi yüksek O₂ aşırı gerilim potansiyeline sahip elektrotlar kullanıldığında •OH daha hızlı üretilir. AO sürecinde yer alan iki aşamalı mekanizma aşağıdaki gibidir:

1. Kalıcı organik kirleticilerin kısa zincirli biyolojik olarak bozunabilir ürünlere dönüştürüldüğü elektrokimyasal dönüşüm. Organik kirleticilerin doğrudan oksidasyonu, kirleticilerin ilk olarak anot (MO) yüzeyine adsorbe olması ve burada anot yüzeyinden elektron transferi ile gerçekleşir (2.12). Burada oksidasyon hızı, anodun katalitik aktivitesine ve organik bileşiklerin (R) anot yüzeyinin aktif noktalarına difüzyon hızına bağlıdır (Liu vd., 2019).



2. Kalıcı organik kirleticilerin bir miktar CO₂, H₂O ve inorganik iyonlara tamamen bozunmasının meydana geldiği elektrokimyasal oksidasyon veya mineralizasyon. BDD gibi anotlar kullanıldığında elektrot yüzeyinde yarı-adsorbe hidroksil radikalleri oluşur ve bu radikaller sayesinde organik türlerin oksidasyonu gerçekleşir (2.13).



Ayrıca, anodik olarak üretilen klor, hipoklorit, hidrojen peroksit, persülfat, sülfat radikali ve ozon gibi ajanlar organik kirleticilerin oksidasyonunda görev alırlar, daha çok BDD anot yüzeyinde ortamda bulunan türlere bağlı olarak gerçekleşir (2.14 – 2.15) (Brillas vd., 1995; Sirés vd., 2014).



Anodik oksidasyon prosesinin başlıca avantajları, çalıştırmanın kolay olması, kirleticilerin bozunmasının hızla gerçekleşmesi ve kirletici uzaklaştırma hızının daha yüksek olmasıdır.

Anodik oksidasyon işleminde, verimlilik, oksidasyon işleminden sorumlu olduğu için anodun doğru seçimine bağlıdır (Roy vd., 2022).

2.4. Fenol

Fenol ve fenolik bileşikler, endüstriyel atık sularda en yaygın kimyasal kirletici formlarındandır ve düşük konsantrasyonlarda bile yüksek toksisiteye sahip öncelikli kirleticilerdir. Atık su akışındaki fenolik bileşikler esas olarak petrol rafinerileri, kömür dönüştürme tesisleri, plastik, boya, petrokimyasallar, polimerik reçineler, kömür katranı damıtması, ilaç sektörü, kağıt hamuru, kağıt ve ahşap ürünleri gibi çeşitli endüstrilerin atık sularında bulunur (Rajkumar ve Palanivelu, 2004; Villegas vd., 2016).

Fenolik bileşiklerin arıtılmadan doğaya bırakılması, insanlar, hayvanlar ve su sistemleri için ciddi sağlık risklerine yol açabilir. Fenol, ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) ve Kanada Ulusal Kirletici Salınım Envanteri tarafından öncelikli kirletici olarak belirlenmiştir. Uluslararası düzenleyici kurumlar, sürdürülebilir bir çevre için fenoller için katı deşarj limitleri belirlemiştir. Avrupa Birliği çeşitli fenolleri öncelikli kirleticiler olarak görmektedir ve içme suyundaki toplam fenol oranını <0,0005 mg/L olarak belirlemiştir. EPA, yüzey suyundaki fenol için 1 ppb'den daha düşük bir su saflık standardı belirlemiştir (Villegas vd., 2016).

Hem insanlar hem de su yaşamı için toksisite seviyeleri genellikle 9-25 mg/L aralığındadır. Fenol, düşük konsantrasyonlarda (5-25 mg/L) balıklar için öldürücüdür ve yaklaşık 0,5 mg/L olması halinde içme suyunda hoş olmayan tada yol açmaktadır (Jiang vd., 2003; Villegas vd., 2016).

Fenolik bileşikler, mikrobiyal popülasyonun normal işlevini engellediğinden biyolojik arıtma sürecini etkiler. Fenolik bileşikler hem akut hem de kronik olabilen tehlikeli sağlık etkilerine sahiptir. Uzun süreli maruz kalma sonucu insanlarda düzensiz solunum, kas zayıflığı, refleks ve aktivite kaybı, titreme, koma ve solunum durmasına neden olabilir. İnsanların fenole maruz kalması ciltte, gözlerde ve mukoza zarlarında tahrişe neden olur. Fenol maruziyetine bağlı kronik etkiler iştahsızlık, kilo kaybı, ishal, baş dönmesi, tükürük salgısı ve idrarda koyu renklenme olabilir. Hayvanlarda fenollere kronik maruziyet, gastrointestinal ve merkezi sinir sistemlerinde ve karaciğer, böbrek ve kardiyovasküler dokularda tahrişe yol açar. Hayvan çalışmaları, fetal vücut ağırlığında azalma, büyüme geriliği ve yavrularda anormal gelişme göstermiştir. Bu nedenle fenolik bileşiklerden etkilenen atık suların deşarjdan önce arıtılması gerekmektedir (Rajkumar ve Palanivelu, 2004; Villegas vd., 2016).

Fenolik türler içeren atık sular için distilasyon, absorpsiyon, ekstraksiyon, kimyasal oksidasyon gibi geleneksel işlemler ve ileri teknolojiler arasında elektrokimyasal oksidasyon, foto-oksidasyon, ozonlama, UV/H₂O₂, Fenton reaksiyonu, membran prosesleri ve enzimatik arıtma yer alır. Elektrokimyasal oksidasyon arıtımda yüksek verim gösterirken, Fenton işlemleri, ozonlama, ıslak hava oksidasyonu ve fotokimyasal işlem gibi ileri işlemler, geleneksel olanlara göre daha az kimyasal kullanılmasına karşın yüksek enerji maliyetlerine sahiptir. Biyolojik arıtma prosesleri fizikokimyasal arıtma ile karşılaştırıldığında çevre dostudur ve enerji tasarrufu sağlar ancak yüksek konsantrasyonda bulunan fenolik kirleticileri arıtamaz (Villegas vd., 2016).

Fenolün kendisinin inhibisyon potansiyeli ve diğer organik ve inorganik inhibitörlerin varlığı, arıtım işlemi için önemli bir dezavantajdır. Burada kullanılan ana reaktif, temiz bir reaktif olan elektrondur ve bu nedenle ekstra reaktif eklenmesine gerek yoktur (Rajkumar ve Palanivelu, 2004).

Elektrokimyasal proseste, kirleticiler doğrudan veya dolaylı oksidasyon prosesi ile yok edilir. Doğrudan AO işleminde, kirleticiler önce anot yüzeyinde adsorbe edilir ve daha sonra anodik elektron transfer reaksiyonu ile yok edilir. Dolaylı oksidasyon işleminde hipoklorit/klor, ozon, hidrojen peroksit gibi güçlü oksidanlar elektrokimyasal olarak üretilir. Kirleticiler daha sonra üretilen oksidanın oksidasyon reaksiyonu ile toplu çözelti içinde yok edilir. Tüm oksidanlar yerinde üretilir ve hemen kullanılır (Rajkumar ve Palanivelu, 2004).

Fenolik atık suların arıtılmasında aerobik veya anaerobik koşullar altında, fenoller mikroorganizmalar tarafından zararsız bileşiklere indirgenebilir. Bazı aerobik bakteri ve mantarlar, karbon ve enerji kaynağı olarak fenolleri kullanır ve onu bozar. Bununla birlikte, biyolojik arıtmanın en büyük dezavantajı yüksek fenol konsantrasyonlarında 3000 mg/L'den fazla olduğunda, mikroorganizmaların inhibisyonu birçok araştırmacı tarafından bildirilmiştir. %5 tuz içeren atık sularda mikroorganizmaların yaşaması da zordur. Kimyasal tesisler tarafından boşaltılan çoğu fenolik atık su,

yüksek konsantrasyonlarda fenol ve tuz içerir. Ayrıca, genellikle fenolün parçalanması için yedi gün gibi uzun bir zamana ihtiyaç vardır (Jiang vd., 2003).

Adsorpsiyon, seyreltik fenolik atık suyun arıtılmasında etkili bir yöntemdir. Aktif karbon veya diğer sorbentlerin yüksek maliyetleri nedeniyle yüksek konsantrasyonlu fenolik atık suların arıtması için adsorpsiyon kullanılamaz (Jiang vd., 2003).

2.5. Atık Sulardan Oksidasyonu ile İlgili Çalışmalar

Adhoum ve Monser (2004) tarafından yapılan çalışmada, zeytin karasuyunun arıtımı için elektrokoagülasyon yöntemi uygulanmıştır. Hem taze hem de depolanmış zeytin karasuyu atık sularının arıtımında, kurban alüminyum elektrotlar kullanılmış ve kirleticilerin yüksek düzeyde giderildiği tespit edilmiştir. pH 4-6 aralığı optimum çalışmanın olduğu aralıktır ve çalışma boyunca pH ayarlamasına gerek duyulmamıştır. Akımdaki artış ile arıtmadaki iyileştirme hızı doğru orantılı artmıştır. Ancak elektrot ve enerji tüketiminde de eş zamanlı artış gözlemlenmiştir. Düşük maliyetle en hızlı arıtımı sağlayan optimum akım yoğunluğu 75 mA/cm^2 olarak bulunmuştur. Bu nedenle, hızlı ve düşük maliyetli arıtıma izin veren optimum akım yoğunluğu 75 mA/cm^2 olarak belirlenmiştir. İşlemden 25 dakika sonra, %76 KOİ, %91 polifenol ve %95 koyu renk giderimi sağlanmıştır. Yüksek kaliteli atık su elde etmek için klasik bir biyolojik işlemle yöntemin birleştirilebileceğini göstermişlerdir. Ayrıca, arıtılmış zeytin değirmeni atık suyunun nihai pH'ı neredeyse doğal su akıntılarına doğrudan boşaltılmasına izin verecek şekilde nötr olmuştur.

El-Ashtoukhy vd. (2013) tarafından gerçekleştirilen çalışmalarında, petrol rafinerisi atık suyundan fenolik bileşikler uzaklaştırmak için elektrokoagülasyon yöntemini uygulamıştır. Yatay katodun üzerinde bulunan delikli bir plastik sepette paketlenmiş rastgele konumlandırılmış Al raschig halkalarından yapılmış sabit yataklı ve tek anotla elektrokimyasal reaktör kullanılmıştır. Fenolik bileşiklerin maksimum uzaklaştırılması için gerekli uygulama koşulları şu şekilde belirlenmiştir: pH = 7, NaCl konsantrasyonu = 1 g/L, akım yoğunluğu = $8,59 \text{ mA/cm}^2$, sıcaklık = 25°C . Optimum çalışma koşullarında gerçek rafineri atık suyunun 3 mg/L olan fenol içeriğinin, 2 saat işlem sonrasında %100'ünün etkin bir şekilde uzaklaştırıldığı bildirilmiştir. Akım yoğunluğu ve NaCl konsantrasyonun arttırılması halinde atık suyun fenolik bileşik gideriminde bir artış ve KOİ'de azalma oluşmaktadır. Başlangıç fenolik bileşik konsantrasyonu ve sıcaklığındaki artışla fenolik bileşiklerin uzaklaştırma etkinliği azalmış ve çözeltinin KOİ'si artmıştır. Tüm fenolik bileşikler için akım yoğunluğunun ve NaCl konsantrasyonunun artmasıyla elektrokimyasal pıhtılaşmanın enerji tüketimi ve elektrot tüketiminin arttığı bulunmuştur. Enerji tüketimi 0,066 ila 16,32 kWs/g arasında fenol giderimine bağlı olarak değişiklik göstermiş.

Bazrafshan vd. (2012) araştırmalarında, sulu çözeltilerden fenolün uzaklaştırılması için kurban anot olarak demir ve alüminyumun olduğu elektrokoagülasyon yöntemini kullanmıştır. Deneyler, demir ve alüminyum elektrotlar ile ayrı ayrı iki kutuplu kesikli reaktörde gerçekleştirilmiştir. 60 V voltajda,

80 dakikalık reaksiyon süresinde, 5 mg/L başlangıç konsantrasyonunda, iletkenlik 3000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, pH 5 ve pH 7 de sırasıyla maksimum fenol giderimi verimi alüminyum elektrotta %94,7 ve demir elektrotta %98,0 olarak bulunmuştur. Ayrıca uygulanan voltajdaki artışın, arıtım hızını önemli ölçüde artırdığı tespit edilmiştir. Ancak potansiyel arttıkça enerji tüketiminde de aynı oranda artış gözlenmiştir.

Abdelwahab vd. (2009) çalışmalarında, petrol rafinerisi atık suyundan fenolü gidermek için elektrokoagülasyon yöntemini kullanmışlardır. Yöntemde yatay olarak konumlandırılmış alüminyum katot ve alüminyum anot hücreler kullanılmıştır. Akım yoğunluğu, NaCl konsantrasyonu ve anot kalınlığı arttıkça fenolün oksidasyon veriminde artış gözlemlenmiştir. Elektrokimyasal pıhtılaşmanın enerji tüketimi ve elektrot tüketimi akım yoğunlukları 6,4–23,6 mA/cm^2 için sırasıyla 0,061 ila 0,502 kWh/g aralığında, ve 0,761 ila 2,638 g Al/g fenol olarak belirlenmiştir. Fenol başlangıç derişimi 13 mg/L olan 3,5 L hacimli petrol rafinerisi atık suyunun, destek elektroliti olarak 2 g/L NaCl kullanılarak, 19,3 mA/cm^2 akım yoğunluğunda, pH 8 de 2 saat süren elektrokoagülasyon işleminin ardından fenol konsantrasyonunu 1 mg/L'ye düşmüştür. Böylece petrol rafinerisi atık suyundan başlangıç fenol konsantrasyonunun %94,5'inin arıtılması sağlanmıştır.

Khatri vd. (2018), fenol içeriği 250 mg/L olan sentetik bir atık su numunesinin Fe elektrot kullanarak EF yöntemi ile oksidasyonunu gerçekleştirdikleri çalışmada optimum koşulları şu şekilde belirlemiştir: 37,2 mM H_2O_2 , pH 5,2, NaCl elektroliti (iletkenlik 125 $\mu\text{S}/\text{cm}$), 30 dak. Bu koşullarda fenolün tamamen oksidasyonu gerçekleştirilmiştir. Aktif karbonun yardımcı katalizör olarak kullanılması ile TOK giderimi %52,2'den %75'e yükseltilmiştir.

Ponnusami ve Muthukumar (2011) fenol oksidasyonu için Fenton, EF, foto-elektro-Fenton ve sono-elektro-Fenton yöntemlerini karşılaştırmıştır. Bozunma etkinliği; foto-elektro-Fenton > sono-elektro-Fenton > elektro-Fenton > Fenton olarak sıralanmıştır. Foto-elektro-Fenton ve sono-elektro-Fenton yöntemlerinde tamamen fenol oksidasyonu sağlanırken foto-elektro-Fenton yönteminde 30 dak sonra tam bozunma ve %64,2 mineralizasyon gerçekleşmiştir. Sono-elektro-Fenton yönteminde 40 dak da tam oksidasyon ve %67,9 mineralizasyona ulaşılmıştır. Fenton ve EF yönteminde tam oksidasyon için daha uzun süreye ihtiyaç olduğu bildirilmiştir.

Oktav vd. (2002) çalışmalarında zeytinyağı endüstrisi atık suyunun kimyasal yöntemler ile oksidasyonunu incelemişler ve HCl ve kireç ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ile gerçekleştirdikleri kimyasal çöktürme sonrası sırasıyla %38 ve %13 KOİ giderimi sağlamışlardır. Kimyasal oksidasyon yöntemlerinde ise MnSO_4 , KMnO_4 ve H_2O_2 oksidantları eklemeyen önce atık su pH değeri $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile nötral hale getirilmiştir. Mangan sülfat derişimi 300 mg/L olarak uygulandığında 3 saat sonra %41, 100 ve 200 mg/L KMnO_4 eklendiğinde 2 saat sonra %44 ve %56, 20 mL/L NaOCl ile oksidasyonda 2 saat sonra %45, ve son olarak 200 mg/L H_2O_2 eklendiğinde 2 saat sonra %41 KOİ giderimi sağlanmıştır. Atık su pH değeri 3,5 olarak ayarlandıktan sonra Fenton reaktifleri olarak 50 mg/L FeSO_4 ve 100 mg/L H_2O_2 eklendiğinde ise %70 KOİ giderim sağlanmıştır.

Görmez vd. (2020) elektro/Fe(II)/persülfat yöntemi ile zeytin karasuyunun elektrokimyasal oksidasyonunu gerçekleştirdikleri çalışmada optimum koşulları belirleyerek 200 mA sabit akımda 25 mM Fe(II) ve 250 mM persülfat kullanarak 6 saat elektroliz sonucu %71 TOK giderimi sağlamıştır.

Olvera-Vargas vd. (2019), anaerobik çamurun entegre arıtımı için sıralı bir elektrokimyasal süreç uyguladıkları çalışmada elektrokimyasal peroksidasyon (ECP) ve elektro-Fenton (EF) yöntemini birleştirmiştir. İlk adımda, ECP (Fe elektrotları ile H₂O₂ destekli elektrokoagülasyondan oluşur) yöntemi ile sinerjik elektrokoagülasyon/Fenton oksidasyonunu uygulanmış ve KOİ, TOK ve TSS sırasıyla %89, %75 ve %86 oranında azaltılmıştır. Bu uygulama da optimum koşullar olarak pH 5, [H₂O₂]/[Fe²⁺] doz oranı 5, akım yoğunluğu 15,38 mA/cm² ve süre 2 saat olarak verilmiştir. Ayrıca, toplam koliformlar tedavinin ilk saatinde tamamen öldürüldü. Sıvı çıkış suyunda EF yöntemi uygulanarak kalan organik fraksiyonun mineralizasyonu sağlanmış ve 4 saat işlemden sonra KOİ ve TOK giderimi sırasıyla %92 ve %87 elde edilmiştir (optimal koşullar: pH 3, 25 mA/cm²).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Doğru akım kaynağı (DC): Elektrokimyasal işlemlerde sabit akım uygulamalarında,
pH metre (WTW): Atık su pH değerlerinin ölçümü ve ayarlanmasında,
Filtrasyon düzeneği: Atık suyun filtrasyon işlemlerinde kullanılmıştır.

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Elektrotlar

Hidrojen peroksit (Merck): EF uygulamasında,
Demir(III) klorür (Merck): Kimyasal koagülasyonda,
Whatman 54 süzgeç kağıdı: Koagülasyon ve elektrokoagülasyon sonrası süzme işlemlerinde,
Alüminyum plaka (7 cm × 3 cm): Elektrokoagülasyon uygulamalarında,
Demir plaka (10 cm × 5 cm) : Elektrokoagülasyon uygulamalarında,
Bor doplanmış elmas (BDD) elektrot (7 cm × 5 cm Condias): AO uygulamalarında,
Kenar düzlemi pirolitik grafit (EPPG) (3 cm × 1 cm, Momenitive PG plate): EF uygulamalarında katot olarak,
Ultra safsu (Millipore, 18,2 mS/cm): Çözelti hazırlamada kullanıldı.

3.1.2. Atık Su Temini

Tez kapsamında çalışılan atık su, Mersin ilinde faaliyetini sürdürmekte olan izolasyon malzemeleri üretimi yapan işletmeden temin edildi.

3.2. Yöntem

3.2.1. Koagülasyon Yöntemi

Kimyasal koagülasyon yönteminde 100 mL atık su örneğine 10 mg/mL FeCl_3 çözeltisinden farklı hacimlerde (2,5-5,0-10 mL) eklenerek 150 rpm karıştırma hızında 2 dakika hızlı karıştırıldı. Daha sonra 40 rpm de 25 dakika flokleşme için bekletildi. Karıştırma sonlandırılarak 25 dakika çökmenin tamamlanması beklenerek oluşan katı filtrelenecek tartıldı. Süzüntünün TOK içeriği analiz edildi.

3.2.2. Elektrokoagülasyon Yöntemi

Elektrokoagülasyon yöntemi Al/Al ve Fe/Fe elektrot çifti kullanılarak gerçekleştirildi. Farklı akımlarda gerçekleştirilen elektrokimyasal işlemler sonrası çöken kısım filtre ile ayrılarak tartıldı ve süzütünün TOK ve IK içeriği belirlendi. Elektrotlar kullanılmadan önce %35 (v/v) HCl asit çözeltisinde 2 dakika tutularak yıkandı ve etüvde kurutuldu.

3.2.2.1. Al/Al Elektrot Çifti ile Elektrokoagülasyon Yöntemi

Al/Al elektrot çifti ile deneyler 200 mL atık su ile gerçekleştirildi. Atık su pH değeri kendi pH değeri olan 8,8 de tutuldu. 200, 300 ve 500 mA sabit akım değerlerinde elektrokoagülasyon deneyleri gerçekleştirildi.

3.2.2.2. Fe/Fe Elektrot Çifti ile Elektrokoagülasyon ve Elektrokoagülasyon/Elektro-Fenton Yöntemi

Fe/Fe elektrot çifti ile elektrokoagülasyon deneyleri 400 mL de gerçekleştirildi. Elektrokoagülasyon deneyleri atık suyun kendi pH değeri olan 8,8 de ve 3 M H₂SO₄ çözeltisi ile ayarlandıktan sonra pH 5,0 de 400 mA’de gerçekleştirildi. Atık su numunesi iki saat elektrokoagülasyon sonrası filtrelenerek EF yönteminde kullanıldı. Elektrokoagülasyon yöntemi ile EF yönteminin kombinasyonu için pH 8 ve pH 5 de çözeltiye H₂O₂/Fe molar oranı 5 olacak şekilde H₂O₂ eklendi (Olvera-Vargas vd., 2019).

Fe anot ile elektrokoagülasyon sırasında çözeltiye geçen Fe kütlesi Faraday yasasına göre Eşitlik 4.1 ile belirlendi.

$$m_{Fe} = \frac{IM_A t}{nF} \quad (4.1)$$

burada I: akım (A), t: zaman (s), M_A: Fe atom kütlesi (55,85 g/mol), n: elektron sayısı (2), F: Faraday sabiti (96487 Coulomb)’dir.

Elektrokoagülasyon deneyleri 400 mA de gerçekleştirildiğinde çözeltiye geçecek Fe kütlesi yukarıdaki eşitlik kullanılarak 0,83 g olarak belirlendi. 400 mL atık su için 0,20 M H₂O₂ eklendi. Hidrojen peroksit ilavesi iki saat elektrokoagülasyon işleminde 10 dakika arayla 680 µL eklenerek gerçekleştirildi. TOK analizi öncesinde ortamda kalan H₂O₂’in fazlası 750 µL 200 mM Na₂SO₃ eklendikten sonra 10 dakika ultrasonik banyoda bekletilerek giderildi.

3.2.3. Elektro-Fenton Yöntemi

Fe/Fe elektrot çifti ile 400 mA'de gerçekleştirilen 2 saat elektrokoagülasyon süzöntüsü pH 3'e ayarlandıktan sonra EPPG katot elektrot ve Pt anot kullanılarak EF yöntemi ile oksidasyona tabi tutuldu. Atık su çözeltisi akım uygulamadan 10 dakika O₂ gazı ile doyuruldu ve elektroliz boyunca O₂ gazı geçirilmeye devam edildi. Dört saat EF işlemi sırasında saat başı örnek alınarak filtrelendikten sonra TOK, IK analizleri gerçekleştirildi.

3.2.4. Anodik Oksidasyon Yöntemi

Anodik oksidasyon yönteminde anot olarak BDD katot olarak (paslanmaz çelik) 316L elektrot kullanıldı. Farklı akım değerleri uygulanarak farklı zamanlarda örnek alındı filtrelendikten sonra TOK içeriği analiz edildi.

3.3. Analiz Yöntemleri

pH ve sıcaklık: Atık su alım sırasında pH ölçümü ve suyun sıcaklığı WTW marka pH metre ile gerçekleştirildi.

Toplam katı madde tayini: Atık su kaynağından 250 mL numune atık su alındı. Numuneden alüminyum kaba 10 mL tartıldı. 105 °C de su uzaklaştırılana kadar etüvde 2 saat bekletilen numune çıkarıldı ve soğuduktan sonra alüminyum kap tartılarak toplam katı madde hesabı yapıldı.

Kül tayini: Toplam katı madde tayini sonrası kalan katı 550 °C de 40 dakika yakılarak kül tayini gerçekleştirildi.

İyon analizi: İletkenlik dedektörüne ve Metrosep A Supp 5 (150/4,0) kolona sahip Metrohm Marka İyon kromatografisi cihazı ile belirlendi. Anyon analizi için 0,70 mL/dak akış hızında Na₂CO₃ (6 mM)/NaHCO₃ (12 mM) mobil fazı, katyon analizi için 0,90 mL/dak akış hızında HNO₃ (1M) mobil fazı kullanıldı.

Toplam organik karbon analizi: Atık su TOK ve IK analizleri Shimadzu TOC analizörü ile gerçekleştirildi. Örnekler 100 kat seyreltildikten sonra analiz işlemi gerçekleştirildi.

Toplam fenol tayini: 100 mL de 0,1-0,2-0,3-0,4 ve 0,5 mg fenol içeren standartlar hazırlandı. 100 mL ultra safsu (şahid) ve standart çözeltiler üzerine 2,5 mL 0,5 N NH₄OH çözeltisi eklendi ve fosfat tamponu ile pH 7,9±0.1'e ayarlandı. 1,0 mL 4-aminoantipirin (2g/100 mL) çözeltisi eklendi ve iyice karıştırıldı. Daha sonra karışıma 1.0 mL K₃Fe(CN)₆ (8 g/100 mL) eklendi ve karıştırıldı. 15 dakika bekletildikten sonra küvetlere alınarak, şahid çözelti, standart çözeltiler ve numunenin absorbanşı 500 nm'de şahide karşı okundu. Oluşturulan kalibrasyon kullanılarak atık su içerisindeki toplam fenol miktarı belirlendi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Atık Su Fizikokimyasal Özellikleri

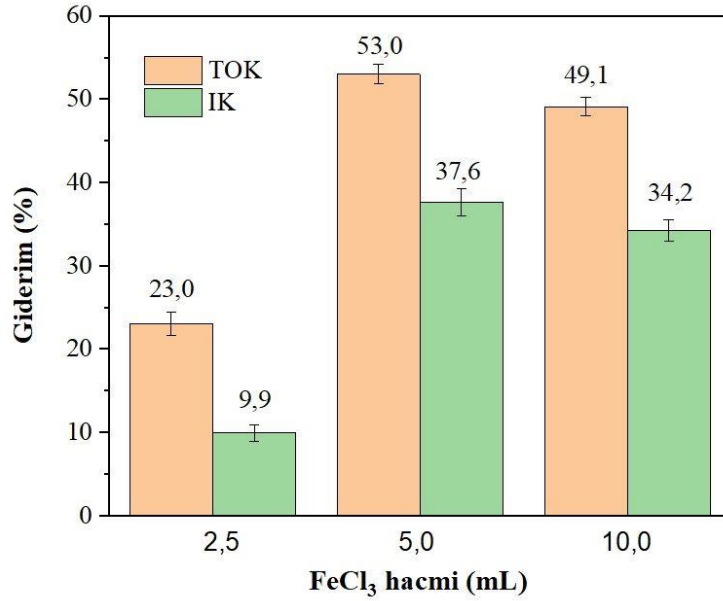
Mersin ilinde faaliyetini sürdürmekte olan izolasyon malzeme üretimi yapan işletmeden temin edilen atık suyun fizikokimyasal özellikleri Tablo 4.1’de verilmiştir. Atık su içerisinde yüksek oranda katı madde bulunduğu görülmektedir. Askıdaki katı maddeler, bulundukları sucul ortamda ışığın iletimine engel olurken daha sonra çökelmelere neden olabilir. Güneş ışının geçirgenliğinin %10’dan fazla azalması sonucu fotosentezi zorlaştırmaktadır. Askıda katı madde miktarının fazla olması ayrıca balıkların büyüme hızlarının azalmasına, hastalığa karşı dirençlerinin düşmesine, balık yumurtalarının gelişiminin durmasına ve azalan yiyeceğe bağlı ölümlere sebep olabilmektedir. Bu nedenle atık su içerisinde askıda katı madde miktarının azaltılması için koagülasyon yöntemleri seçilmiştir.

Tablo 4.1. İzolasyon prosesi atık suyunun fizikokimyasal özellikleri.

Parametreler	Değerler
pH	8,5-8,8
Sıcaklık	25-35 °C
Toplam katı madde	%24,75 (a/a)
Kül	%2,11 (a/a)
İletkenlik	18,83 mS/cm
Çözülmüş Toplam Organik Karbon	18,32 g/L
Çözülmüş İnorganik Karbon	8,19 g/L
Toplam fenol	%0,3-0,5 (a/a)
Serbest fenol	%0,02-0,08 (a/a)
Formaldehit	%0,04-0,12 (a/a)
Amonyak	%0,07-0,20 (a/a)
Diğer (oil, vb)	%0,6-0,8 (a/a)
Cl ⁻	13,94 ppm
NO ₃ ⁻	0,74 ppm
PO ₄ ³⁻	0,61 ppm
SO ₄ ²⁻	25,05 ppm
Na ⁺	50,96 ppm
NH ₄ ⁺	22,39 ppm
K ⁺	0,33 ppm
Ca ²⁺	0,74 ppm
Mg ²⁺	3,82 ppm

4.2. Kimyasal Koagülasyon Uygulaması

Farklı hacimlerde 10 mg/mL derişimde FeCl₃ çözeltisi eklenerek gerçekleştirilen koagülasyon uygulamalarında atık suyun TOK ve IK içeriklerindeki azalma Şekil 4.1 de görülmektedir.



Şekil 4.1. Kimyasal koagülasyon yöntemi ile TOK ve IK giderimi (V=100 mL, pH= 8,8).

Koagülasyon ajanı olarak 5 mL FeCl₃ kullanıldığında atık su içerisinde çözünmüş TOK ve IK miktarının %53 ve %38 giderilebildiği görülmektedir. Ancak 2,5 mL koagülasyon ajanı yeterli olmazken 10 mL koagülantın eklenmesinin TOK giderimi üzerinde olumlu etkisinin olmadığı görülmektedir. Askıda katı maddeler, çözünmüş metal iyonları ve emülsiyon yağların çökerek atık sudan uzaklaştırılması kısa süreli bir kimyasal koagülasyon uygulaması ile mümkündür. 25 °C’de Al³⁺ iyonları pH 5,8 ila 7,7 arasında Al(OH)₃ oluştururken, Fe³⁺ iyonları ise pH 5,2 ila 8,7 arasında Fe(OH)₃ oluşturur (4.2).



Gerçekleştirilen kimyasal koagülasyon işlemi sonucu atık su pH değeri 8,8’den 8,5’e değişim göstermiştir.

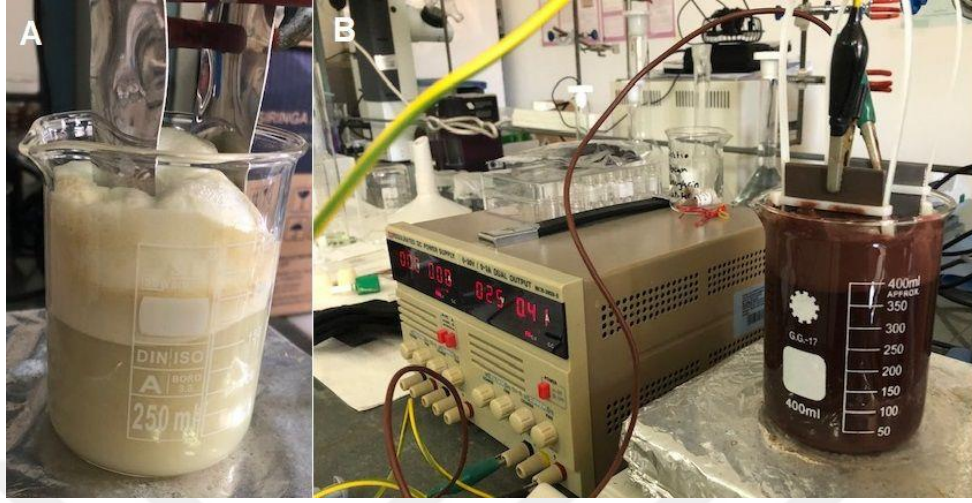
4.3. Elektrokoagülasyon Uygulamaları

Elektrokoagülasyon yönteminde kurban elektrot olarak Al ve Fe kullanılmıştır. Atık suyun iletkenliği uygun değerde olduğu için herhangi bir elektrolit eklenmeden gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.2).

Elektrokimyasal oksidasyon yöntemlerinde TOK giderimine bağlı enerji sarfıyatı aşağıdaki Eşitlik (4.3) kullanılarak hesaplanmıştır: (Brillas vd., 2009)

$$\text{Enerji sarfıyatı (kWsaat/L)} = \frac{E_{hücre} It}{1000 V_{atık su}} \quad (4.3)$$

Eşitlikte I, akım (A); E, hücre potansiyeli (V); t, elektroliz süresi (saat); $V_{\text{atık su}}$, hacimi (m^3) ifade etmektedir.



Şekil 4.2. A) Al/Al ve B) Fe/Fe elektrot çifti ile elektrokoagülasyon uygulamaları.

4.3.1. Al/Al Elektrot Çifti Kullanılarak Gerçekleştirilen Elektrokoagülasyon Uygulamaları

Anot/katot çifti olarak Al/Al kullanılan elektrokoagülasyon deneylerinde atık su TOK giderimi uygulanan akıma bağlı olarak Şekil 4.3’de verilmiştir. Uygulanan akım değerindeki artış TOK giderimini arttıracak yönde etki göstermiştir. Akım miktarı 200, 300, 500 ve 800 mA olduğunda TOK giderimi sırasıyla %55, %67, %73 ve %75 olarak elde edilmiştir. Elektrokoagülasyon yönteminde uygulanan akım sonucu kurban anotta yükseltgenme sonucu Al^{3+} iyonları çözeltiye geçer. Atık suyun pH değeri bazik olduğu için oluşan $\text{Al}(\text{OH})_3$ yapıları pıhtılaşma/yumaklaşmaya ve daha sonrasında çökmeye sebep olur. Bu sayede atık su içerisinde askıda katı maddeler dahil olmak üzere kirleticilerin çökerek ayrılması sağlanır. Elektroliz sırasında katotta açığa çıkan H_2 gazı nedeniyle atık yüzeyinde köpük oluşmakta ancak elektroliz sonrası karıştırılmadan beklendiğinde oluşan pıhtı/yumaklar çökerek ayrılmaktadır.

Atık su içerisindeki IK miktarı ise 500 mA ve 800 mA akım uygulandığında %54 ve %57 azalırken 200 ve 300 mA de sırasıyla %20 ve %40 giderilmiştir. Uygulanan elektrokoagülasyon sonucu atık su içerisinde çökerek ayrılan katı miktarı ile Al anot yüzeyinde yükseltgenerek çözeltiye geçen Al miktarı Tablo 4.2 de görülmektedir. Uygulanan akım miktarı arttıkça atık sudan çökerek ayrılan katı miktarı ve çözeltiye geçen Al miktarı artmaktadır.

Tablo 4.2. Al/Al elektrot çifti ile elektrokoagülasyon sonrası çöken katı miktarı, çözünen Al miktarları, elektrot tüketimi ve enerji tüketimi

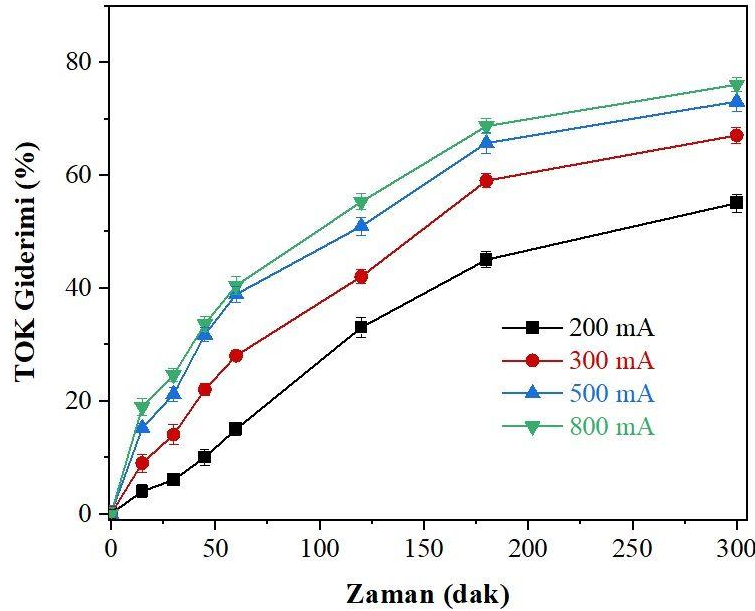
	Sabit akım (mA)			
	200	300	500	800
Çöken Katı Miktarı (g)	1,542	2,673	5,228	5,788
Çözünen Al (g)	0,235	0,596	1,085	1,350
Elektrot tüketimi (kg Al/kg TOK)	0,0117	0,0244	0,0408	0,0692
Enerji tüketimi (kWsaat/m ³)	0,0120	0,0225	0,0438	0,0720

Bu verilere göre Eşitlik (4.4) kullanılarak hesaplanana elektrot tüketim (q) verileri yine Tablo 4.2’de verilmiştir.

$$\text{Elektrot tüketimi (q)} = \frac{m_0 - m_t}{\text{TOK}_0 - \text{TOK}_t} = \frac{\text{kg Al}}{\text{kg TOK}} \quad (4.4)$$

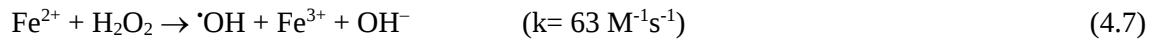
Uygulanan akım miktarının artmasına bağlı olarak giderilen TOK kütlesi başına çözeltiye geçen Al kütlesinin arttığı görülmektedir.

Elektroliz sürecinde harcanan enerji Eşitlik (4.3) kullanılarak hesaplandı ve 5 saat elektroliz için farklı akım değerlerinde bulunan değerler Tablo 4.2 verildi. En yüksek TOK gideriminin elde edildiği 500 mA de gerçekleştirilen elektrokoagülasyon uygulamasında 3 ve 5 saat sonra enerji tüketim değerleri 0,0263 ve 0,0438 kWsaat/m³ olarak belirlendi.

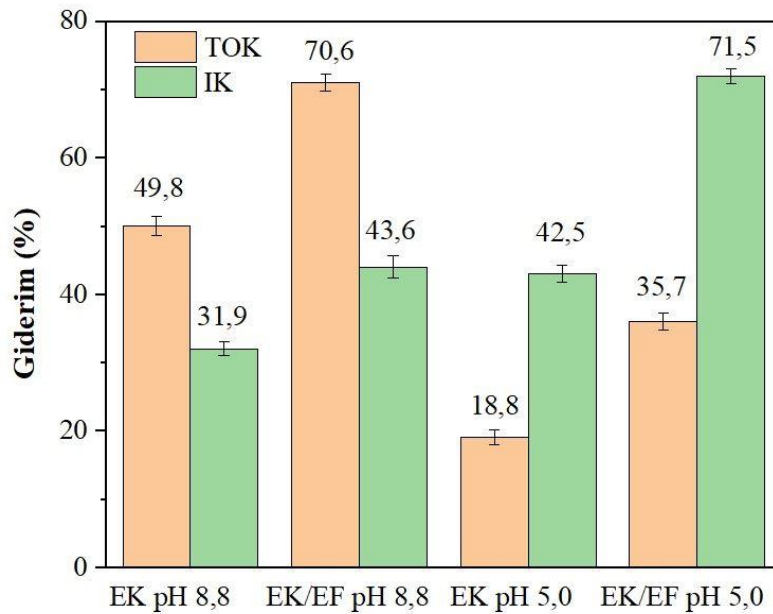
**Şekil 4.3.** Al/Al elektrot çifti ile elektrokoagülasyon uygulamaları (V=200 mL, pH=8,8).

4.3.2. Fe/Fe Elektrot Çifti Kullanılarak Gerçekleştirilen Elektrokoagülasyon ve Elektrokoagülasyon/Elektro-Fenton Uygulamaları

Elektrot çifti olarak Fe/Fe kullanılarak gerçekleştirilen elektrokoagülasyon (EK) deney sonuçları Şekil 4.4 de verilmiştir. Elektrokoagülasyon işlemi pH 8,8 ve pH 5,0'de hem H₂O₂ eklenmeden hem de 0,20 mM H₂O₂ eklenerek gerçekleştirilmiştir. Elektrokoagülasyon sırasında anotta yükseltgenerek çözeltiye geçen Fe iyonları Fe(III) ve Fe(II) hidroksitleri oluştururken (4.5 – 4.6), EF yönteminde çözeltiye geçen Fe iyonları eklenen H₂O₂ ile Fenton tepkimesine girerek hidroksil radikallerini üretir (4.7).



Fe(III) iyonları ile elektrokoagülasyon işleminin pH 5,2-8,7 aralığında gerçekleştirilebileceği bilinmektedir. Şekil 4.4 incelendiğinde pH 5,0'de EK ve EK/EF işleminin TOK gideriminde etkili olmadığı görülmektedir. Bu yöntemler ile pH 5'de elde edilen TOK giderimi %18,8 ve %35,7 olarak belirlenmiştir. Ancak atık su içerisindeki IK giderimi elektrokoagülasyon yönteminde %42,5, EK/EF kombine sisteminde %71,5 olarak elde edilmiştir. Atık suyun kendi pH değeri olan 8,8'de elektrokoagülasyon ile %49,8 TOK ve %31,9 IK giderimi elde edilmiştir. Ortama H₂O₂ eklenerek pH 8,8'de gerçekleştirilen EK/EF kombine sistemi ile TOK ve IK giderimi sırasıyla %70,6 ve 43,6'ya yükselmiştir. Bu yöntemler sonucu oluşan katı miktarı Tablo 4.3'de görülmektedir. En yüksek katı atık pH 5,0'de EK/EF kombine sistemi sonucu elde edilmiştir.



Şekil 4.4. Elektrokoagülasyon ve elektrokoagülasyon/elektro-Fenton uygulamaları (I= 400 mA, t= 2 saat).

Tablo 4.3. Elektrokoagülasyon ve elektrokoagülasyon/elektro-Fenton sisteminde oluşan katı atık miktarı ve enerji sarfıyatı

	EK (pH 8,8)	EK/EF (pH 8,8)	EK (pH 5,0)	EK/EF (pH 5,0)
Katı (g)	5,28	4,68	5,18	6,70
Enerji sarfıyatı (kWsaat/m ³)	0,0054	0,0050	0,0055	0,0054

Olvera-Vargas vd. (2019) tarafından yapılan çalışmada farklı H₂O₂/Fe²⁺ oranları denenmiş ve optimum molar oranını 5 olarak belirlemiştir. Hidrojen peroksit, oksijen ve suya bozunması nedeniyle teorikte belirlenen derişimden fazla eklenmelidir (4.8). Ancak aşırı miktarda eklenmesi durumunda ise hidroksil radikali yakalayıcısı gibi davranarak oksidasyon etkinliğinin düşmesine neden olur (4.9).



Elektrokoagülasyon ve EK/EF kombine uygulamalarında enerji sarfıyatı değerleri birbirine yakın değerlerde hesaplanmıştır ve bu değer 0,0054 kWsaat/m³ olarak verilebilir.

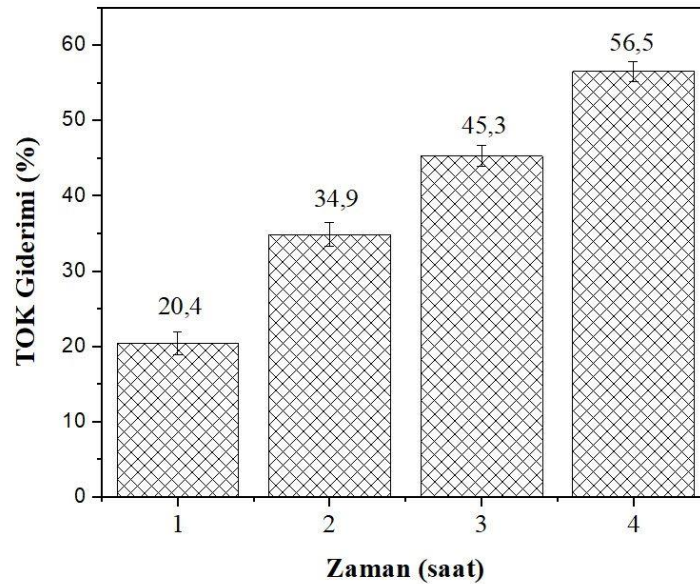
4.4. Elektro-Fenton Uygulamaları

Atık suyun 400 mA de Fe/Fe elektrot çifti ile gerçekleştirilen elektrokoagülasyon işlemi sonrası filtrelenen atık suyun pH değeri 3'e ayarlandı ve O₂ ile doyurulduktan sonra Pt/EPPG anot/katot çifti ile EF yöntemi ile oksidasyonu gerçekleştirildi (Şekil 4.5).

**Şekil 4.5.** Elektrokoagülasyon sonrası elektro-Fenton yöntemi ile oksidasyon (I=400 mA, pH 3,0).

Dört saat EF oksidasyonunda saat başı örnek alınarak TOK giderimi belirlendi (Şekil 4.6). Şekil 4.4’de verildiği gibi 2 saat elektrokoagülasyon işlemi sonucu atık suyun TOK içeriği %49,8 azalmıştır. Bu atık su daha sonra EF yöntemi ile elektroliz edildiğinde atık suda kalan TOK içeriğinin 1, 2, 3 ve 4 saat sonra sırasıyla %21, %35, %45 ve %57 mineralizasyonu sağlanmıştır. EK/EF kombine sistemi ile 2 saat sonucu %70,6 TOK giderimine ulaşılırken elektrokoagülasyon sonrası 4 saat EF işleminde elde edilen TOK giderimi %78,18 olarak belirlenmiştir. Bu yöntemde atık sudan uzaklaştırılan IK değeri ise %79,31’dir. Sonuçlar karşılaştırıldığında 2 saat EK/EF kombine sisteminin enerji sarfiyatı bakımından daha verimli olacağı söylenebilir. Ancak EK sonrası EF yönteminin uygulanması H₂O₂ maliyetini azaltacak yönde olacaktır.

İki saat elektrokoagülasyon uygulamasında 0,0054 kWsaat/m³ enerji sarfiyatına ek olarak EF deneylerinde 1, 2, 3 ve 4 saat elektroliz sonrasında sırasıyla 0,0170-0,0341-0,0510-0,0680 kWsaat/m³ enerji sarfiyatı hesaplanmıştır.

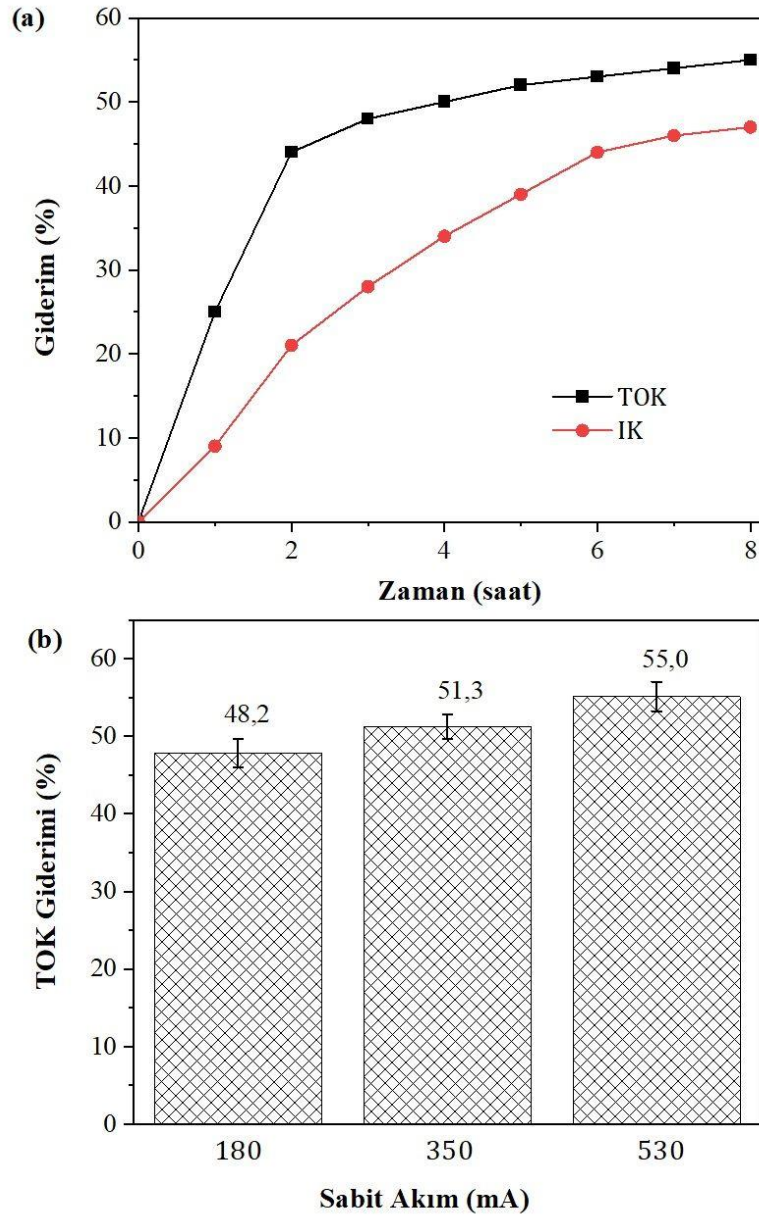


Şekil 4.6. Elektrokoagülasyon sonrası elektro-Fenton yöntemi ile TOK giderimi (I=400 mA, pH 3,0).

4.5. Anodik Oksidasyon Uygulamaları

Anodik oksidasyon deneyleri, çözeltinin iletkenliği yeterli olduğu için destek elektroliti eklemeyen BDD anot ve paslanmaz çelik katot (316L) kullanılarak farklı akımlarda 8 saat sürede gerçekleştirildi (Şekil 4.7). Şekil 4.7 a’da 530 mA akım uygulandığında atık suyun TOK ve IK içeriğinin zamana göre giderimi görülmektedir. TOK gideriminin de ilk 2 saatte hızlı olarak gerçekleşirken sonra yavaşlamış ve neredeyse sabit hale gelmiştir. İki saat AO sonucu atık sudan %44 TOK ve %21 IK giderimi gerçekleştirilirken 4 saat sonra %50 ve %34,8 saat sonra ise ancak %55 ve %47 TOK ve IK

giderilebilmiştir. Üç farklı akımda gerçekleştirilen AO deney sonuçları Şekil 4.7b’de verilmiştir. Akım miktarı 180, 350 ve 530 mA olarak uygulandığında TOK gideriminin çok fazla değişmediği görülmektedir. Uygulanan bu akım değerleri için sırasıyla %48, %51 ve %55 TOK giderimi sağlanmıştır. BDD anot yüzeyinde sülfat ve klorür iyonları varlığında persülfat, sülfat iyonu, klor gazı ve hipoklorit oluştuğu önceki çalışmalarda belirlenmiştir. Atık su analiz sonuçları sülfat ve klorür içeriğini göstermesine rağmen AO yöntemi etkili bir mineralizasyon sağlayamamıştır. Bunun nedeni anot yüzeyinin atık içindeki farklı türlere bağlı pasif hale gelmesi olabilir.



Şekil 4.7. a) Anodik oksidasyonda zamana bağlı giderim ($I = 530$ mA),
b) Farklı akımlarda TOK giderimi (pH 8,8).

Enerji tüketimi incelendiğinde, 530 mA de gerçekleştirilen AO uygulamasında 2 saat sonra 0,0151 kWsaat/m³ sarfiyata ulaşılırken 4 ve 8 saat elektroliz uygulandığında enerji sarfiyatı 0,0302 ve 0,0604 kWsaat/m³ değerlerine yükselmiştir. Uygulanan sabit akım değerine bağlı olarak enerji tüketimi değeri değişmektedir. Uygulanan akım 180 ve 350 mA olarak tutulduğunda 8 saat elektroliz sonrası ulaşılan enerji tüketim değerleri ise sırasıyla 0,0162 ve 0,0385 kWsaat/m³ olarak hesaplandı.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada fenol içeriği yüksek atık suyun arıtımı kimyasal koagülasyon, EK (Al/Al ve Fe/Fe elektrot çifti kullanılarak gerçekleştirilen), EK/EF kombine sistemi, EF ve AO yöntemleriyle sağlanmıştır.

Kimyasal koagülasyon uygulamasında, koagülant olarak 10 mg/mL derişimde FeCl_3 çözeltisinden 100 mL atık suya 2,5 mL, 5 mL ve 10 mL eklenerek TOK/IK içeriklerindeki azalma belirlendiğinde 2,5 mL için sırasıyla %23 ve %10 giderim, 5 mL için %53 ve %38 giderim ve 10 mL için %49 ve %34 giderim 1 saat sonunda elde edilmiştir. Atık suyun sahip olduğu bazik pH değerinde (pH 8,8) en yüksek kimyasal koagülasyon verimi 5 mL koagülant eklenerek elde edilirken daha yüksek koagülantın verimi azalttığı gözlenmiştir.

Al/Al anot/katot çifti kullanılan elektrokoagülasyon deneylerinde uygulanan akım değerindeki artışın TOK giderimini arttıracak yönde etki ettiği gözlemlenmiştir. Akım miktarı 200, 300, 500 ve 800 mA olduğunda TOK giderimleri 5 saat'lik işlem sonucunda sırasıyla %55, %67, %73 ve %75 olarak belirlenmiştir. Atık su içerisindeki IK miktarı ise 500 mA ve 800 mA akım uygulandığında %54 ve %57 azalırken 200 ve 300 mA de sırasıyla %20 ve %40'ı giderilmiştir. Uygulanan akım miktarındaki artış anotta yükseltgenerek çözeltiye geçen Al^{3+} iyonu miktarını arttırarak daha çok $\text{Al}(\text{OH})_3$ oluşumuna izin verir. Atık su içinde askıda katı maddenin flokleşme ve çökmesi kolaylaşır.

Fe/Fe anot/katot çifti kullanılan elektrokoagülasyon deneylerinde pH 8,8 ve pH 5,0'de elektrokoagülasyon ve EK/EF kombine uygulaması gerçekleştirilmiştir. İki tekniğin birleştirildiği kombine sistemde ortama aşamalı olarak 0,20 mM H_2O_2 eklenmiştir. pH 5,0'de EK ve EK/EF işleminin TOK giderimi %19 ve %36 olarak belirlenmiş ve etkili olmadığı görülmüştür. Ancak atık su içerisindeki IK giderimi elektrokoagülasyon yönteminde %43, EK/EF kombine sisteminde %72 olarak elde edilmiştir. Atığın kendi pH değeri olan 8,8'de elektrokoagülasyon ile %50 TOK ve %32 IK giderimi elde edilmiştir. En iyi giderim verimi ortama H_2O_2 eklenerek gerçekleştirilen 2 saat EK/EF kombine sistemi ile elde edilerek, TOK ve IK giderimi sırasıyla %77 ve %44'e yükselmiştir.

Elektro-Fenton uygulamasında, Fe/Fe elektrot çifti ile 2 saat elektrokoagülasyon işlemi uygulanmış ve filtrelenmiş atık su kullanılmıştır. TOK içeriği analiz edildiğinde 1, 2, 3 ve 4 saat sonra sırasıyla %21, %35, %45 ve %57 mineralizasyon sağlandığı gözlenmiştir. EK/EF kombine sistemi ile 2 saat sonucu %71 TOK giderimine ulaşılırken elektrokoagülasyon sonrası 4 saat EF işleminde elde edilen TOK giderimi %78,18 olarak belirlenmiştir. Bu yöntemde atık sudan uzaklaştırılan IK değeri ise %79'dur.

Sonuçlar karşılaştırıldığında 2 saat EK/EF kombine sisteminin süre ve enerji sarfıyatı bakımından daha verimli olacağı söylenebilir. Ancak EK sonrası EF yönteminin uygulanması H_2O_2 'in yerinde üretilmesine bağlı maliyetini düşürerek, depolanma sorununu ortadan kaldıracaktır. Ancak elektroliz sürenin fazla olması elektrik sarfıyatında artışa neden olacaktır. Ayrıca EF yöntemi öncesi pH

değeri 3'e düşürüldüğünden tekrar nötral hale getirilmesi gereklidir. Bu nedenle bu yöntemlerin optimizasyonu gereklidir.

Al/Al elektrot çifti ile gerçekleştirilen elektrokoagülasyon uygulamasında 5 saat elektroliz sonucu 500 mA sabit akımda %73 TOK giderimine ulaşılmıştır. Bu yöntemde daha yüksek akım, daha uzun elektroliz süresi gerektiğinden enerji maliyeti daha yüksek olacaktır. Ayrıca Al anottan çözeltiliye geçen Al iyonları toksisitesi nedeniyle bu yöntemin dezavantajını oluşturmaktadır.

Anodik oksidasyon uygulamasında, İki saat AO sonucu atık sudan %44 TOK ve %21 IK giderimi gerçekleştirilirken 4 saat sonra %50 ve %34, 8 saat sonra ise ancak %55 ve %47 TOK ve IK giderilebilmiştir. Akım miktarı 180, 350 ve 530 mA olarak uygulandığında sırasıyla %48, %51 ve %55 TOK giderimi sağlanmış ve akım miktarındaki değişimin TOK gideriminde çok fazla değişmediği görülmüştür. TOK giderimi ilk 2 saatte hızlı olarak gerçekleşirken sonra yavaşlamış ve neredeyse sabit hale gelmiştir.

Toplam organik karbon gideriminde en yüksek verim alınan yöntemden en az verim alınan yönteme doğru sıralama; 2 saat Fe/Fe elektrot çifti ile elektrokoagülasyon sonrası EF yönteminde toplamda %78, Al/Al elektrot çifti ile 5 saat elektrokoagülasyon yönteminde %73, pH 8.8'de Fe/Fe elektrot çifti ile EK/EF kombine yöntemde %71, AO yönteminde %55, kimyasal koagülasyon yönteminde %53 ve pH 8.8'de Fe/Fe elektrot çifti kullanılarak gerçekleştirilen elektrokoagülasyon yönteminde % 50 şeklindedir.

Deneyler sonucunda IK gideriminde en yüksek verim %79 ile Fe/Fe elektrot çifti kullanılarak gerçekleştirilen elektrokoagülasyon sonrası 4 saat EF yöntemi ile elde edilmiştir.

İnorganik karbon gideriminde en yüksek verim alınan yöntemden en az verim alınan yönteme doğru sıralama pH 5'de Fe/Fe elektrot çifti kullanılarak gerçekleştirilen EK/EF kombine yöntemde %72, EK Al/Al elektrot çifti kullanılarak gerçekleştirilen yöntemde %54, AO yönteminde %47, pH 5'de Fe/Fe elektrot çifti kullanılarak gerçekleştirilen EK yönteminde %43 ve kimyasal koagülasyon yönteminde %38 şeklindedir.

Sonuç olarak TOK içeriği yüksek atık suyun oksidasyonunda en etkili yöntem Fe/Fe elektrot çifti ile elektrokoagülasyon sırasında dışarıdan hidrojen peroksidin eklendiği ve EF kombine sistemidir. Bu yöntemin diğer yöntemlere kıyasla avantajları şu şekilde sıralanabilir:

- i-) pH ayarlanmasına ihtiyaç duyulmaması
- ii-) elektroliz süresinin kısa olması (2 saat) ve enerji maliyetinin az oluşu
- iii-) Atık suyun organik ve IK içeriğinin önemli miktarda giderilmesi ve daha sonra biyolojik arıtım sistemi ile arıtmaya uygun hale getirilmesi,
- iv-) çözeltiliye geçen Fe iyonlarının çökerek uzaklaştırılması,
- v-) eklenen hidrojen peroksidin su ve oksijene bozunarak ortamdan uzaklaştırılabilir oluşudur.

KAYNAKLAR

Abdelwahab, O., Amin, N.K, El-Ashtoukhy, E-S.Z. (2009). "Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater." *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 163, No. 2-3, pp. 711-716.

Adhoum, N., Monser L. (2004). "Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation." *Chemical Engineering and Processing*, Vol. 43, No. 10, pp. 1281-1287.

Angelakis, A.N., Gikas, P. (2014). "Water Reuse: Overview of current practices and trends in the World with emphasis in EU". *Water Utility Journal*, Vol. 8, pp. 67–78.

Babuponnusami, A., Muthukumar, K. (2012). "Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes." *Chemical Engineering Journal*, Vol. 183, pp. 1-9.

Bazrafshan, E., Biglari, H., Mahvi, A. (2012). "Phenol removal by electrocoagulation process from aqueous solutions". *Fresenius Environmental Bulletin*, Vol. 21, No. 2, pp. 364-371.

Bratby, J. (2006). *Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment*, Seattle, London.

Brillas, E., Bastida, R. M., Llosa, E., Casado, J. (1995). "Electrochemical destruction of aniline and 4-chloroaniline for wastewater treatment using a carbon-PTFE O₂-fed cathode". *Technical Papers Electrochemical Science and Technology*, Vol. 142, No. 6, pp. 1733-1741.

Brillas, E., Sires, I., Oturan, M.A. (2009). "Electro-Fenton process and related electro-chemical technologies based on Fenton's reaction chemistry". *Chemical Review*, Vol. 109, No. 12, pp. 6570-6631.

Cheremisinoff, N.P. (1996). *Biotechnology for waste and wastewater treatment*, New Jersey, USA.

El-Ashtoukhy, E-S.Z., El-Taweel, Y.A., Abdelwahab, O., Nassef, E.M. (2013). "Treatment of petrochemical wastewater containing phenolic compounds by electrocoagulation using a fixed bed electrochemical reactor." *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 8, pp. 1534-1550.

Fil, B. A., Boncukcuoglu, R., Yilmaz, A.E., Bayar, S. (2014). "Electro-oxidation of pistachio processing industry wastewater using graphite anode". *Clean-Soil Air Water*, Vol. 42, No. 9, pp. 1232-1238.

Flox, C., Garrido, J.A., Rodriguez, R.M., Cabot, P.I., Centellas, F., Arias, C., Brillas, E. (2007). "Mineralization of herbicide mecoprop by photoelectro-Fenton with UVA and solar light." *Catalysis Today*, Vol. 129, pp. 29-36.

Görmez, F., Görmez, Ö., Yabalak, E., Gözmen, B. (2020). "Application of the central composite design to mineralization of olive mill wastewater by the electro/FeII/persulfate oxidation method". *SN Applied Sciences*, Vol. 2, pp. 178

Grimm, J., Bessarabov, D., Sanderson, R. (1998). "Review of electro-assisted methods for water purification." *Desalination*, Vol. 115, pp. 285-294.

Gürtekin, E. ve Şekerdağ, N. (2008). "An advanced oxidation process: Fenton process." *Journal of Engineering Sciences*, Vol. 14, No. 3, pp. 229-236.

Jiang, H., Fang, Y., Fu, Y., Guo, Q. X. (2003). "Studies on the extraction of phenol in wastewater." *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 101, No. 2, pp. 179-190.

Khatri, I., Singh, S., Garg, A. (2018). "Performance of electro-Fenton process for phenol removal using iron electrodes and activated carbon." *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 6, No. 6, pp. 7368-7376.

Liu, Y. J., Hu, C. Y.; Lo, S. L. (2019). "Direct and indirect electrochemical oxidation of amine-containing pharmaceuticals using graphite electrodes." *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 366, pp. 592-605.

Mudgal, S., van Long, L., Saidi, N., Haines, R., McNeil, D., Jeffrey, P., Smith, H., Knox, J. (2015). *Optimization water reuse in EU: Final report; BIO by Deloitte: Brussels, Belgium.*

Oktav, E., Çatalkaya, E.Ç., Şengül, F. (2003). "Zeytinyağı endüstrisi atıksularının kimyasal yöntemlerle arıtımı". *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 5, pp. 11-21.

Olvera-Vargas, H., Zheng, X., Garcia-Rodriguez, O., Lefebvre, O. (2019). "Sequential "electrochemical peroxidation-electro-Fenton" process for anaerobic treatment". *Water Research*, Vol. 154, pp. 277-286.

Oturan, M.A., Oturan, N., Lahitte, C., Trevin, S., (2001). "Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent: Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol." *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 507, pp. 96-102.

Rajkumar, D. and Palanivelu, K. (2004). "Electrochemical treatment of industrial wastewater." *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 113, No. 1-3, pp. 123-129.

Roy, S., Garg, A., Garg, S., Tran, T.A. (2022). *Advanced Industrial Wastewater Treatment and Reclamation of Water*. Cham, Switzerland.

Russell, D. (2006). *Practical Wastewater Treatment*, Georgia, USA.

Saleh, I.A., Zouari, N., Al-Ghouti, M.A. (2020). "Removal of pesticides from water and wastewater: Chemical, physical and biological treatment approaches." *Environmental Technology & Innovation*, Vol. 19, 101026.

Shahedi, A., Darban, A. K., Taghipour, F., Jamshidi-Zanjani, A. (2020). "A review on industrial wastewater treatment via electrocoagulation processes." *Current Opinion in Electrochemistry*, Vol. 22, pp. 154-169.

Sirés, I., Brillas, E., Oturan, M., Rodrigo, M., Panizza, M. (2014). "Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review." *Environmental Science and Pollution Research*, Vol. 21, pp. 8336-8367.

Şahnalı, İ. (2015). *Fıstık işleme tesisi atık sularından kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) gideriminin araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, T.C. Selçuk Üniversitesi, Konya, Türkiye.

Tchobanoglous, G., Leverenze, H., Nellor, M.H., Crook, J. (2011). *Direct Potable Reuse: A Path Forward*; WaterReuse Research Foundation: Alexandria, VA, USA.

TÜİK (2021) <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Su-ve-Atiksu-Istatistikleri-2020-37197>

Ukundimana, Z., Omwene, P. I., Gengec, E., Can, O. T., Kobya, M. (2018). "Electrooxidation as post treatment of ultrafiltration effluent in a landfill leachate MBR treatment plant: Effects of BDD, Pt and DSA anode types." *Electrochimica Acta*, Vol. 286, pp. 252-263.

Villegas C. L. G., Mashhadi N., Chen M., Mukherjee, D., Taylor K. E., Biswas N. (2016). "A short review of techniques for phenol removal from wastewater." *Current Pollution Reports*, Vol. 2, pp. 157-167.

Zaleschi, L., Teodosiu, C., Cretescu, I., Rodrigo, M. A. (2012). “A Comparative study of electrocoagulation and chemical coagulation processes applied for wastewater treatment.” Environmental Engineering Management Journal, Vol. 11, No. 8, 1517-1525.

Zhou, M., Oturan, M.A., Sirés, I. (2018), Electro-Fenton Process, Gateway East, Singapore.

The Global Risks Report. (2020). <https://www.weforum.org/reports/the-global-risks-report-2020> [Accessed 06 May 2022].

Web Sitesi, 18 Ekim 2021 tarihinde <https://mevzuat.gov.tr/mevzuat?MevzuatNo=7221&MevzuatTur=7&MevzuatTertip=5> adresinden erişildi.

Web Sitesi, 18 Ekim 2021 tarihinde <https://haliccevre.com/atik-su-ve-ozellikleri/> adresinden erişildi.

Web Sitesi, 19 Ekim 2021 tarihinde <https://www.kacgun2017.com/genel/su-kirliligi-ve-cevreye-olan-etkileri.html> adresinden erişildi.

Web Sitesi, 20 Ekim 2021 tarihinde <https://sutema.org/kirilgan-dongu/suyun-sektorlere-gore-kullanim-oranlari.9.aspx> adresinden erişildi.

Web Sitesi, 20 Ekim 2021 tarihinde <https://www.aa.com.tr/tr/turkiye/sanayide-suyun-verimli-kullanilmasi-ve-atik-su-miktarinin-azaltilmasi-saglanacak/2184929> adresinden erişildi.

