

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

ELEKTROKOAGÜLASYONDA OLUŞAN
Al(OH)₃ FLOĞUNUN ÖZELLİKLERİNİN VE
PROSES PERFORMANSI İLE İLİŞKİSİNİN
İNCELENMESİ

Orhan Taner CAN
DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2010

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

ELEKTROKOAGÜLASYONDA OLUŞAN
Al(OH)₃ FLOĞUNUN ÖZELLİKLERİNİN VE
PROSES PERFORMANSI İLE İLİŞKİSİNİN
İNCELENMESİ

Orhan Taner CAN
DOKTARA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU

GEBZE

2010



DOKTORA TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve/.... sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından/.../20... tarihinde tez savunma sınavı yapılan Orhan Taner CAN 'ın tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edildi.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : **Prof. Dr. Mahmut Rahim BAYRAMOĞLU**

ÜYE

: **Prof. Dr. Bülent KESKİNLER**

ÜYE

: **Prof. Dr. İdil ARSLAN ALATON**

ÜYE

: **Doç. Dr. Mehmet KOBYA**

ÜYE

: **Doç. Dr. Yılmaz YILDIRIM**

ONAY

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: ELEKTROKOAGÜLASYONDA OLUŞAN $\text{Al}(\text{OH})_3$ FLOĞUNUN ÖZELLİKLERİ VE PROSES PERFORMANSI İLE İLİŞKİSİNİN İNCELENMESİ

YAZARIN ADI: ORHAN TANER CAN

Bu tezde alüminyum anot elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon prosesinde oluşan $\text{Al}(\text{OH})_3$ floklarının özellikleri ve kirleticileri giderme performansları araştırıldı.

Çalışma iki bölümden oluşmaktadır. İlk bölümde elektrofloğunun kimyasal ve fiziksel yapısının aydınlatılması için, elektrokoagülasyon reaktöründe farklı pH değerlerinde üretilen flokların çözeltideki çökeltme hızları, flok boyutları ve zeta potansiyelleri gibi değişik önemli özellikleri ölçüldü. Daha sonra çözeltiden filtrelenerek alınan floklar 105 °C 'de kurutuldu ve TGA, FT-IR, SEM, XRD, BET yüzey alanı, Al içeriği ve XPS analizleri yapıldı. Aynı zamanda elektrofloğun klasik kimyasal koagülasyon ile oluşturulan kimyasal floktan farklı olan yönlerinin ortaya konabilmesi için Alüminyum Sülfat tuzundan üretilen kimyasal flokların da özellikleri paralel bir şekilde incelendi. Analiz sonuçlarından elektrokimyasal koagülasyon ile üretilen flokların kimyasal koagülasyon ile üretilen floklardan boyut olarak daha büyük olduğu, bu nedenle daha hızlı çöktikler, daha iyi sıkışabildikleri, daha az çamur oluşturdıkları, daha az su içerdikleri, daha yüksek BET yüzey alanlarına sahip oldukları, izoelektrik pH 'sının (8.5) daha yüksek olduğu bulundu.

İkinci bölümde, elektroflokların kirleticileri giderme performansı incelendi. Sonuç olarak, bu yüksek özellikleri ile ilişkili bir şekilde kirletici giderme performanslarının daha yüksek olduğu saptandı. Ayrıca kirletici yapısı ile elektroflokların kirletici giderme performansı arasında ilişkinin ortaya konulmasına çalışıldı.

SUMMARY

THESIS TITLE: THE OBSERVATION OF THE RELATIONSHIPS BETWEEN THE CHARACTERISTICS OF $\text{Al}(\text{OH})_3$ FLOC FORMED IN ELECTROCOAGULATION AND PROCESS PERFORMANCE

AUTHOR: ORHAN TANER CAN

In this thesis, the characteristics of $\text{Al}(\text{OH})_3$ flocs formed in electrocoagulation by using aluminium anodes and their pollutant removal performances were investigated.

This study consists of two parts; In the first part, to elucidate the chemical and physical structures of electroflocs relevant properties such as sedimentation rate, floc size, and zeta potential of produced flocs in the electrocoagulation reactor at different pH values were measured in solution. Then, the flocs taken from the solution by filtering were dried at 105°C and various analysis were performed like BET surface area, TGA, FT-IR, SEM, XRD, BET, Al content, and XPS. At the same time, to determine the differences of electroflocs from classic chemical flocs, properties of chemical flocs obtained from aluminium sulfate salt were also observed. It was found that flocs produced by electrochemical coagulation were bigger in size, faster in sedimentation, better pressed, had higher BET area, contained less water and higher isoelectric pH (8.5) than flocs produced by chemical coagulation.

In the second part, the pollutant removal performance of electroflocs was investigated. In conclusion, due to their outstanding characteristics, the removal performance of electrochemically generated flocs was found to be higher than that of chemically generated flocs. Furthermore, it was tried to find out the relation between the structure of the pollutants and pollutant removal performance of the electroflocs.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, bana her zaman yol gösteren saygıdeğer tez yönetici hocam sayın Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU 'na en içten duygularımla sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımda desteklerini gördüğüm bölüm öğretim üyelerimizden Doç Dr. Mehmet KOBYA 'ya gönülden teşekkür ederim.

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Mühendisliği Bölümünden Uzman Adem ŞEN 'e Uzman Ahmet NAZIM 'a Arş. Gör. Furkan DÜNDAR 'a Arş. Gör. Salim Levent AKTUĞ 'a Kimya Mühendisliği Bölümünden Uzman Başak TEMUR ERGAN 'a Fizik Bölümünden Arş. Gör. Ali Şems AHSEN 'e Kimya Bölümünden Dr. Serpil HARBECK 'e ve Çevre Mühendisliği Bölümünden Dr. Abdurrahman AKYOL 'a katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Bu tezin tamamlanması sırasında her zaman yanımda hissettiğim bana manevi desteklerini esirgemeyen annem ve kardeşlerime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tez çalışmamı anne ve babama ithaf ediyorum.

Orhan Taner CAN

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
EKLER DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.1. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	5
2. GENEL BİLGİLER	6
2.1. Elektrokimyasal Prosesin Esasları	6
2.1.1. Faraday Kanunu ve Akım Verimi	7
2.2. Elektrokimyasal Atıksu Arıtım Prosesleri	9
2.2.1. Elektrooksidasyon (Eox) Prosesi	9
2.2.2. Elektroflotasyon (EF) Prosesi	15
2.2.3. Elektrokoagülasyon (EC) Prosesi	18
2.2.3.1. Elektrokoagülasyon Teknolojisi	23
2.2.3.2. Elektrokoagülasyon Teorisi	25
2.2.3.3. EC Üzerine Elektrik Yükünün (Charge Loading) Etkisi	31
2.2.3.4. EC Üzerine Elektrolit Konsantrasyonunun Etkisi	31
2.2.3.5. EC Üzerine Akım Yoğunluğunun Etkisi	33
2.2.3.6. EC Prosesinde Elektrot Türünün ve Polarizasyon Etkileri	34
2.2.3.7. EC Prosesinde Elektrotlar Arası Mesafe	35
2.2.3.8. EC Prosesinde Katodun Çözünmesi ve Akım Verimliliği	35
3. GEREÇ VE YÖNTEM	41

3.1. Deneysel Çalışma	41
3.2. Deneylerde Kullanılan Malzeme ve Maddeler	42
3.2.1. Elektrokimyasal Koagülasyon (ECC) Reaktör Sistemi	42
3.2.2. ECC ile Flok Üretim Prosedürü	45
3.2.3. CC ile Flok Üretim Prosedürü	46
3.2.4. Flok Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntem ve Cihazlar	47
3.2.4.1. ECC ve CC Alüminyum Hidroksit Flok Çözeltilerinde Yapılan Analizler	47
3.2.4.2. ECC ve CC Alüminyum Hidroksit Kurutulmuş Floklarda Yapılan Analizler	48
3.2.4.3. Flok Performansının İncelenmesi Aşamasında Kullanılan Maddeler ve Yapılan Analizler	50
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	57
4.1. Elektrokoagülasyonda oluşan $Al(OH)_3$ floğunun özelliklerinin araştırılması	57
4.1.1 Zeta Potansiyeli Ölçüm Sonuçları	57
4.1.2. Çökeltme Hızı ve Flok Boyutu Analizi ve Sonuçları	60
4.1.3. TGA ve Alüminyum Analizi Sonuçları	67
4.1.4. FT-IR (Fourier Transform Infrared) Analizi ve Sonuçları	72
4.1.5. XRD Analizi ve Sonuçları	74
4.1.6. SEM Analizi ve Sonuçları	76
4.1.7. XPS Analizi ve Sonuçları	78
4.1.8. BET Analizi ve Sonuçları	81
4.2. Elektrokoagülasyonda Oluşan $Al(OH)_3$ Floğunun Performans Özelliklerinin Araştırılması	83
4.2.1. BQ Giderme Performansı ve Sonuçları	83
4.2.1.1. pH 'nın Etkisi	83
4.2.1.2. Çözelti İletkenliğinin Etkisi	86
4.2.1.3. Akım Yoğunluğunun Etkisi	87
4.2.1.4. Elektroliz Süresinin Etkisi	89
4.2.1.5. Başlangıç BQ Konsantrasyonunun Etkisi	91
4.2.1.6. Başlangıç HQ Konsantrasyonunun Etkisi	93

4.2.2. Reaktif Red RB133 Giderme Performansı ve Sonuçları	95
5. SONUÇ	98
6. KAYNAKLAR	103
EKLER	114
ÖZGEÇMİŞ	121

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Sembol	Açıklamalar	Sayfa
A	Absorbans	-
EDTA	Etilen diamin tetra asetik asit	-
UV	Ultraviyole	-
IR	İnfrared (Kızıl ötesi)	-
D	Flok Çapı	μm
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu	-
XRD	X Işınları Kırınım Cihazı	-
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu	-
λ	Dalga Boyu	nm
λ_{max}	Maksimum Dalga Boyu	nm
RR 198	Remazol Red RB133 Tekstil Boyası	-
C_0	Boyanın başlangıç konsantrasyonu	mg l^{-1}
CE	Faraday değeriadaki kayıp veya akım verimi	-
CI	Colour index	-
E	Elektrik enerjisi	Wh
F	Faraday sabiti ve 96485 C/mol	C mol^{-1}
I	Akım şiddeti	A, mA
I_j	Bir elektrottaki toplam akım	A, mA
J	Akım yoğunluğu	A m^{-2}
M	Teorik olarak çözünen metalin miktarı	mol
m_{act}	Pratikte çözünen metalin miktarı	mol
M_A	Pratikte anot elektrottaki çözünme miktarı	g
M_{Ate}	Anot elektrottaki teorik çözünme miktarı	g
M_K	Pratikte katot elektrottaki çözünme miktarı	g
M_T	Toplam çözünen alüminyum miktarı	g
MA	Molekül ağırlığı	g
N	Çözünen metalin tesir değeri	-
pH	Çözeltideki hidrojen iyonu konsantrasyonu	-
q	Akımın miktarı (yük)	C

q_b	Birim alüminyum başına giderilen boya miktarı	[kg/kg]
q_p	Oluşan ürünün harcadığı yük	C
q_T	Toplam harcanan yük değerini	C
R	Boya giderme verimi	[%]
T	Sıcaklık	°C, °K
t	Zaman	dak., h
V	Volt	Volt

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Bir elektrokimyasal hücrenin şematik görünümü	6
2.2. Deri sanayi atıksularının EOx ile arıtımı	10
2.3. Tekstil atıksularının EOx ile arıtımı	11
2.4. Elektrokimyasal dönüşüm veya parçalanmanın şematik görünümü	11
2.5. Bir EC-EF prosesinin şematik görünümü	16
2.6. Bir laboratuvar EF reaktörünün görünümü	16
2.7. EC prosesi ile ilgili reaktör ve arıtım sisteminin şematik görünümü	20
2.8. Bir EC reaktörü ve özelliklerinin şematik görünümü	20
2.9. BP-S bağlı bir EC reaktörünün şematik görünümü	21
2.10. EC prosesi elektrot bağlantı şekillerinin şematik görünümü	23
2.11. Elektrokoagülasyon mekanizması	26
2.12. Elektrokoagülasyonda oluşan polimerik Al türleri	28
2.13. Sulu ortamda oluşan alüminyum komplekslerinin denge konsantrasyonu ve pH ilişkisi	28
2.14. Sulu ortamda Fe^{3+} ve Fe^{2+} oluşturduğu kompleksler denge konsantrasyonu ve pH ilişkisi	30
2.15. Reaktif Red RB 133 tekstil boyasının EC 'nın akım verimliliği	36
3.1. Flok üretimi için akış diyagramı	41
3.2. ECC deney sistemi şeması	43
3.3. ECC deney sisteminin görünümü	43
3.4. ECC Reaktörü	44
3.5. ECC Reaktörü yandan görünüşü	45
3.6. p-Benzokinonun moleküler yapısı	50
3.7. BQ absorbands spektrumu ($C = 50 \text{ mg l}^{-1}$, pH 6.5)	51

3.8.	BQ Absorbans - Konsantrasyon kalibrasyon eğrisi	51
3.9.	Hidrokinonun moleküler yapısı	52
3.10.	HQ absorbans spektrumu ($C = 50 \text{ mg l}^{-1}$, pH 6.5)	53
3.11.	HQ Absorbans - Konsantrasyon kalibrasyon eğrisi	53
3.12.	Remazol Red RB 133 ün moleküler yapısı	54
3.13.	Reactive Red 198 'in absorbans spektrumu ($C = 5-100 \text{ mg l}^{-1}$, pH 6.5)	55
3.14.	Reaktif Red 198 'in Absorbans - Konsantrasyon kalibrasyon eğrisi	56
4.1.	Flok çözeltilerinin zeta potansiyelleri (Al dozu: 0.331 mg l^{-1})	59
4.2.	(a) ECC ve (b,c) CC ile elde edilmiş flokların plexiglas çökelme kolonunda çöktürülmesi	61
4.3.	Çökelme prosesinin gelişimi	61
4.4.	ECC flokların çökelme hızı eğrileri	62
4.5.	CC flokların çökelme hızı eğrileri	62
4.6.	ECC için ϕ ile $v_s^{1/4.65}$ arasındaki ilişkileri	64
4.7.	CC flokların, değişik pH 'larda ϕ ile $v_s^{1/4.65}$ arasındaki ilişkileri	64
4.8.	ECC ve CC flokların pH 'ya bağlı tek tane çökelme hızları	65
4.9.	ECC ve CC flokların pH 'ya bağlı çapları (Çökelme Datalarından elde edilen)	66
4.10.	ECC ve CC flokların pH 'ya bağlı çapları (Partikül Size Cihazından elde edilen)	66
4.11.	Alüminyum hidroksitin hidrasyon-dehidrasyon adımları	67
4.12.	pH 'nın değiştiği bulk fazında sulu oksit yüzeylerin karakter değişimi	68
4.13.	ECC flokların pH 'ya bağlı TG ve DTA grafikleri	68
4.14.	CC flokların pH 'ya bağlı TG ve DTA grafikleri	69
4.15.	ECC ve CC flokların pH 'ya bağlı su içeriği oranları	71
4.16.	ECC ve CC flokların pH 'ya bağlı Al içeriği oranları	71
4.17.	ECC flokların pH 'ya bağlı FT-IR spektrumları	72

4.18.	CC flokların pH 'ya bağlı FT-IR spektrumları	72
4.19.	Merck Al(OH) ₃ 'ün FT-IR spektrumu	73
4.20.	ECC flokların XRD spektrumları	74
4.21.	CC flokların XRD spektrumları	75
4.22.	ECC ve CC flokların 50000 kat büyütölen SEM görüntöleri	76
4.23.	Merck Al(OH) ₃ 'ün 50000 kat büyütölen SEM görüntüsü	77
4.24.	ECC 'de boya adsorblamış floğun 50000 kat büyütölen SEM görüntüsü	77
4.25.	ECC 'de BQ adsorblamış floğun 50000 kat büyütölen SEM görüntüsü	77
4.26.	ECC flokların XPS spektrumları	78
4.27.	Standart Al(OH) ₃ ve Al metalinin XPS spektrumları	79
4.28.	CC flokların XPS spektrumları	79
4.29.	pH 'ya bağlı olarak floklardaki oksijen / Al atom oranları değişimi	80
4.30.	ECC ve CC flokların pH 'ya bağlı BET yüzey alanı değişimi	82
4.31.	ECC ve CC flokların pH 'ya bağlı Toplam Gözenek Hacmi değişimi	83
4.32.	BQ giderme verimine çözelti pH 'sının etkisi	85
4.33.	Adsorbsiyon kapasitesine çözelti pH 'sının etkisi	85
4.34.	BQ giderme verimine çözelti iletkenliğinin etkisi	86
4.35.	Adsorbsiyon kapasitesine çözelti iletkenliğinin etkisi	87
4.36.	BQ giderme verimine akım yoğunluğunun etkisi	88
4.37.	Adsorbsiyon kapasitesine akım yoğunluğunun etkisi	89
4.38.	BQ giderme verimine elektroliz süresinin etkisi	90
4.39.	Adsorbsiyon kapasitesine elektroliz süresinin etkisi	90
4.40.	BQ giderme verimine başlangıç BQ konsantrasyonunun etkisi	92
4.41.	Adsorbsiyon kapasitesine başlangıç BQ konsantrasyonunun etkisi	92

4.42.	Flok adsorbsiyonuna başlangıç BQ konsantrasyonunun etkisi	93
4.43.	HQ giderme verimine başlangıç HQ konsantrasyonunun etkisi	94
4.44.	Adsorbsiyon kapasitesine başlangıç HQ konsantrasyonunun etkisi	94
4.45.	Flok adsorbsiyonuna başlangıç HQ konsantrasyonunun etkisi	95
4.46.	ECC ve CC flokların pH 'ya bağlı RR 198 giderme verimleri	96
4.47.	ECC ve CC flokların pH 'ya bağlı adsorbsiyon değişimleri	96

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Elektrokimyasal redoks reaksiyonları	6
2.2. Bazı anot elektrotlarının renk ve KOI giderim sonuçları	10
2.3. EC avantajları	21
2.4. EC dezavantajları	21
2.5. Bazı endüstriyel atıksuların elektrokoagülasyon ile arıtım sonuçları	22
2.6. Al elektrotlar kullanılması durumunda oluşan EC mekanizmaları	27
2.7. Fe elektrotlar kullanılması durumunda oluşan EC mekanizmaları	29
2.8. EC prosesinde Fe elektrot kullanımı durumunda proses basamakları	30
3.1. BQ özellikleri	50
3.2. HQ özellikleri	52
3.3. Remazol Red RB 133 ün özellikleri	54
4.1. Zeta Potansiyelinin Bir Fonksiyonu Olarak Koagülasyonun Derecesi	57
4.2. ECC Çökelme datalarından elde edilen u_{∞} tek tane çökelme hızı, ilk çökelme hızı, k, flok yoğunluğu ve çapı değerleri	64
4.3. CC Çökelme datalarından elde edilen u_{∞} tek tane çökelme hızı, ilk çökelme hızı, k, flok yoğunluğu ve çapı değerleri	65
4.4. ECC ve CC flokların TG ve DTA bağlı kütle kayıpları	70
4.5. Flokların TGA ve Al Analizi sonuçlarından elde edilen %Al oranları	70
4.6. FT-IR vibrasyonları ve bunlara karşılık gelen dalga sayıları	73
4.7. ECC flokların BET dataları	81
4.8. CC flokların BET dataları	82

EKLER DİZİNİ

<u>EK</u>		<u>Sayfa</u>
1	Bilgisayar destekli pH kontrol sisteminde online ölçülen pH - zaman grafiği	114
2	ECC pH 6.5 için flok çapı dağılımı	115
3	Standart alüminyum hidroksit numunesinin XRD spektrumu	116
4	Çökelme analizi için örnek hesaplama	117

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Her geçen gün artan nüfus ve gelişen teknoloji ile birlikte yeni endüstri dalları ortaya çıkmış, mevcut endüstri dalları ise artan nüfus ile kapasitelerini artırmıştır. Bu durum mevcut doğal kaynakların ve bunların en önemlisi olan suyun kullanımını artırmaktadır. Kullanılan bu sular kirlenmiş olarak tekrar doğal su ortamlarına verilmektedir. Endüstriyel ve teknolojik gelişmeye bağlı olarak kirletici çeşitliliği ve miktarı artmış, çevre için daha büyük bir sorun haline gelmiştir.

Endüstrilerden kaynaklanan atıksular, evsel atıksulara göre kaynak, miktar ve karakter açısından büyük farklılıklar gösterirler. Endüstriyel atıksuların doğaya yaptığı etkiler çok daha önemli düzeyde, doğal dengeyi değiştirici ve bazı durumlarda geri dönülmez nitelikte olmaktadır. Doğal kaynakların sınırlı olmasından ve bizden sonraki nesillerinde bu kaynaklardan faydalanması gerektiğinden çevre bilinci ortaya çıkmıştır. Çevrenin kirlenmesine neden olan etkenlerin kontrol altına alınması ve endüstri tesislerinin kullanılmış sularının doğal su ortamlarını kirletmesini engelleyecek şekilde arıtılması ve arıtma teknolojilerin iyileştirilmesi ve geliştirilmesi gerekmektedir.

Endüstriyel atıksu arıtım sistemlerinin işletme zorlukları ve atıksu kirletici deşarj değerlerine getirilen sınırlamaların gün geçtikçe daha da sıkılaşmasından dolayı, elektrokimyasal metotlar ile arıtım son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Küçük ve orta ölçekli sanayi tesisleri, düşük debili ve kirlilik yükü yüksek atıksular oluşmaktadır. Bu atıksuların arıtımında arıtım süresinin uzunluğu, maliyeti, oluşan çamurun miktarı ve susuzlaştırılması, arıtma tesisi yeri temin etme zorluğu gibi problemler ortaya çıkmaktadır. Bu problemleri çözmede geleneksel atıksu arıtma sistemlerinin yetersiz kaldığı görülmektedir. İleri atıksu arıtım prosesleri arasında yer alan ve özellikle son yıllarda daha da önem kazanan elektrokimyasal arıtım prosesleri bu problemlerin çözümüne önemli katkı sağlamaktadır.

Elektrokoagülasyon, değişik elektrokimyasal prosesler arasında değişik avantajları nedeniyle öne çıkmaktadır.

Elektrokoagülasyon (EC) prosesinde anot olarak çözünen demir veya alüminyum elektrotlar kullanılması halinde bu elektrotlar çözünerek çözeltiliye Al^{3+} ve Fe^{2+} , Fe^{3+} iyonları vermekte olup, bu iyonlar sudaki hidroksil iyonları ile birleşerek çok az çözünen $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$ gibi metal hidroksitler oluşturmaktadır. EC anında oluşan metal hidroksit partiküllerinin adsorbsiyon özellikleri çok yüksektir [Mollah *et al.*, 2001].

Elektrokoagülasyon prosesinde oluşan metal hidroksit flokların yapısını incelemek amacıyla yapılan çalışmalarda; Demir elektrotların kullanıldığı EC prosesinden elde edilen flokların çapları çökeltme verilerinden pH 7 için 141 μm hesaplanmıştır. Aynı pH değeri için demir sülfat ($FeSO_4$) tuzundan elde edilen flokların çapları ise 100 μm olarak hesaplanmıştır. Çökeltme hızları ise elektroflok için $5.4 \cdot 10^{-4} m s^{-1}$ kimyasal flok için ise $2.9 \cdot 10^{-4} m s^{-1}$ olarak hesaplanmıştır [Larue and Vorobiev, 2003]. Alüminyum anot ve katot kullanılan bir EC prosesinde elde edilen flokların XRD analizleri sonucunda amorf veya çok zayıf kristal yapıya sahip oldukları belirlenmiştir [Gomes *et al.*, 2007].

Boyama ve apre imalatı atıksularından demir elektrotlar ile EC prosesi üzerine atıksu iletkenliği, pH, enerji tüketimi ve polielektrolit miktarı etkileri araştırılmıştır. Boyama ve apre imalathanelerinden toplanan atıksuların çoğunda iletkenlik optimum işletme aralığı içinde olduğundan dolayı iletkenliğin ayarlanmasına gerek olmadığı, atıksu pH 5-10 arasında arıtma verimini etkilemediği görülmüştür. 40 mg l^{-1} 'lik polialüminyum klorür 'ün (PAC) arıtma verimini önemli derecede arttırdığı ve enerji tüketimini %30 azalttığı tespit edilmiştir. 92.5 $A m^{-2}$ akım yoğunluğunda %51 civarında KOI giderimi gerçekleştirilmiştir [Lin and Peng, 1994].

Acilan Blau tekstil boyası bipolar çelik Raching halkaları ve çözünür demir elektrotlar kullanılarak giderilmiştir [Öğütveren *et al.*, 1992 (a)]. En iyi giderme verimi pH 8.0 'de %85-95 elde edilmiştir. NaCl destek elektrolitin giderme verimini % 90 üzerine çıkardığı tespit edilmiştir. %95 'lik boya giderimi 1,30 V için, 6.95

kWh m⁻³ enerji tüketimi hesaplanmıştır. 5 dakikalık EC süresinde %98 giderim verimi elde edilmiştir.

Demir elektrotlar kullanılarak (toplam aktif yüzey alanı: 324 cm²) tekstil atık sularının EC ile arıtımı gerçekleştirilmiştir [Lin and Peng, 1994]. 1000 cm³ bir reaktörde, akış hızı 0.75 l dak⁻¹. olacak şekilde EC üzerine iletkenlik, pH, enerji gereksinimi ve polielektrolit ilave etkileri (polialüminyum klorür, PAC) çalışılmıştır. Optimum şartlar; zaman: 10 dakika, iletkenlik: 1000 mmho cm⁻¹, pH 6.0 olarak belirlenmiştir. 40 mg l⁻¹ PAC ilavesi KOI değeri 800-1600 mg l⁻¹ arasında değişmekte olup, giderme verimi %70 civarındadır. SS ise 200 mg l⁻¹ 'nin altına düşürülmüştür.

EC ile Asit Oranj 7 tekstil boyasının giderimi üzerine pH, karıştırma hızı, boya konsantrasyonu, elektrotlar arası mesafe, akım yoğunluğu, sıcaklık gibi parametre etkileri araştırılmıştır [Daneshvar *et al.*, 2003]. Renk ve KOI giderimin de sırasıyla %98 ve %84 bir verim elde edilmiştir. Bu değerler demir elektrotlar kullanıldığında <200 ppm boya konsantrasyonu ve 34.62 A m⁻² akım yoğunluğunda bulunmuştur. Nötr pH aralığında 6.0-8.0 giderme veriminin en yüksek değere çıktığı bulunmuştur.

Asit Oranj 7 tekstil boyası elektrokoagülasyon ve elektrooksidasyon prosesi ile giderilmiştir [Xiong *et al.*, 2001]. EC verimi üzerine arıtım süresi, iletkenlik, hava akış hızı ve voltaj etkileri incelenmiştir. KOI ve renk giderimi %99 ve %87 olarak gerçekleşmiştir. Bu verim Fe²⁺/boya mol oranı: 0.5; 30 dakika süre; voltaj 20 V ve hava akış hızı 0.1 m³ saat⁻¹ elde edilmiştir.

EC ile reaktif tekstil boyası (Remazol Red RB 133 (Reaktif Red 198)) çözeltilerinden renk giderimi [Can *et al.*, 2002] ve tekstil atıksularından KOI ve türbidite giderimi araştırılmıştır [Kobyas *et al.*, 2003]. Bu amaçla monopolar paralel bağlı alüminyum elektrotların kullanıldığı bir elektrokimyasal reaktör tasarlanmıştır. Renk giderimi, KOI ve türbidite giderimi üzerine pH, iletkenlik, akım yoğunluğu, karıştırma hızı, zaman, konsantrasyon, polielektrolit ilavesi gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Ayrıca enerji tüketimi, çözünmüş alüminyumun renk giderme

kapasitesi ve çözünmüş alüminyumun KOI giderme kapasitesi incelenmiştir. Alüminyum elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon proseslerinde kirleticilerin giderimin de iki asıl etkileşme mekanizması mümkündür; pH 4.0-6.5 aralığında monomerik ve polimerik alüminyum hidroksit türlerinin çökelme mekanizması, pH>6.5 aralığında, ve polimerik alüminyum hidroksit türlerinin boyayı adsorbladığı ifade edilmiştir. Tekstil atıksularının EC 'nin renk ve türbidite giderimin de oldukça etkili olduğu, ancak tekstil atıksularından KOI giderimin de ise aynı düzeyde etkili olmadığı görülmüştür. Bu da Al türlerinin çözünmüş KOI gidermede kısmen etkili olduğunu göstermektedir [Can, 2002]. Ayrıca sabit karbon kolon yatağında farklı yüksekliklerde ve farklı akış hızlarında breakthrough eğrileri elde edilmiş, karbon tükenme noktaları belirlenmiş, deşarj standartlarını aşmayacak şekilde KOI konsantrasyonunun hangi aşamada sağlanacağı araştırılmıştır [Sözbir, 2002].

Bir diğer çalışmada, EC ile reaktif tekstil boyası çözeltilerinden (Levafix Orange E3 GA) boya giderimi, renk giderimi ve türbidite giderimi araştırılmıştır. Bu amaçla monopolar paralel bağlı alüminyum ve demir elektrotların kullanıldığı bir elektrokimyasal reaktör tasarlanmıştır. Boya giderimi, renk giderimi ve türbidite giderimi üzerine pH, iletkenlik, akım yoğunluğu, karıştırma hızı, zaman, konsantrasyon, polielektrolit ilavesi gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Ayrıca enerji tüketimi ve çözünmüş elektrotun giderme kapasiteleri incelenmiştir. Alüminyum elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon proseslerinde kirleticilerin giderimin de pH 4.0-6.5 aralığında monomerik ve polimerik alüminyum hidroksit türlerinin çökelme mekanizması ve pH>6.5 olduğunda ise $Al(OH)_3$ ve polimerik alüminyum hidroksit türlerinin adsorbsiyon mekanizması etkili olmaktadır. Demir elektrotların kullanıldığı deneylerde flok oluşumunda ve boyar maddeyi adsorbe etmekte etkili olan tür $Fe(OH)_3$ olup, pH 8.0-8.5 aralığında iyi giderme verimlerinin elde edildiği bilinmektedir. Bu aralıkta yüksek türbidite giderimi görülmüştür. Ayrıca boya giderimi için harcanan enerjinin azaldığı ve çözünen elektrotun giderme kapasitesinin de arttığı izlenmiştir. Yapılan çalışmalarda EC 'nun boya, renk ve türbidite giderimin de oldukça etkili olduğu görülmüştür. Özellikle demir elektrot kullanıldığında alüminyuma göre 4 kat yüksek başlangıç konsantrasyonlarında ve daha kısa deney sürelerinde aynı verimlere ulaşmak mümkün olmuştur [Uygun, 2003].

1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu tezin amacı klasik kimyasal koagülasyona oranla daha iyi bir kirletici giderme performansı göstermiş olan elektrokoagülasyon prosesinde, üretilen floklarının özelliklerinin araştırılması ve kimyasal tuzlardan üretilmiş floklardan farklılıklarının ortaya konmasıdır.

Bu amaçla alüminyum anot elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon prosesinde üretilen alüminyum hidroksit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) floklar ile Alüminyum Sülfat tuzundan üretilen alüminyum hidroksit flokları incelendi.

Çalışma kapsamında elektrokoagülasyon prosesinde alüminyum anot reaktörde çözünen Al miktarı gravimetrik olarak belirlendi ve bu miktara eşit Al içerecek şekilde Alüminyum Sülfat tuzu ile kimyasal koagülasyon gerçekleştirildi. Farklı pH değerlerinde hem elektrokoagülasyon prosesi ile üretilen alüminyum hidroksit elektroflokların hem de saf alüminyum sülfat tuzundan kimyasal koagülasyonla üretilen alüminyum hidroksit flokların çözeltideki çökeltme hızları, flok boyutları ve zeta potansiyelleri analizleri yapıldı. Daha sonra çözeltiden filtrelenerek alınan floklar 105 °C 'de kurutulduktan sonra TGA, FT-IR, SEM, XRD, BET yüzey alanı, Al içeriği ve XPS gibi karakteristik analizleri yapıldı.

Çalışmada, kirleticilerin kimyasal yapısı ile proses performansı arasında ilişkiyi ortaya koyabilmek üzere, özellikle, kirleticinin iyonik grup içermesi, polaritesi üzerinde duruldu. Endüstriyel atıksularda bulunması, kirletici vasıflarının önemli oluşu gibi diğer hususlar da dikkate alınarak üç madde seçildi: İyonik grup içermeyen bileşikler olarak dipol momentleri farklı iki bileşik [p-Benzokinon (dipol momenti = 0.67 Debye), Hidrokinon (dipol momenti = 0)] ve kuvvetli iyonik gruplar içeren kompleks yapıda Remazol Red RB 133 (Reaktif Red 198) tekstil boyası.

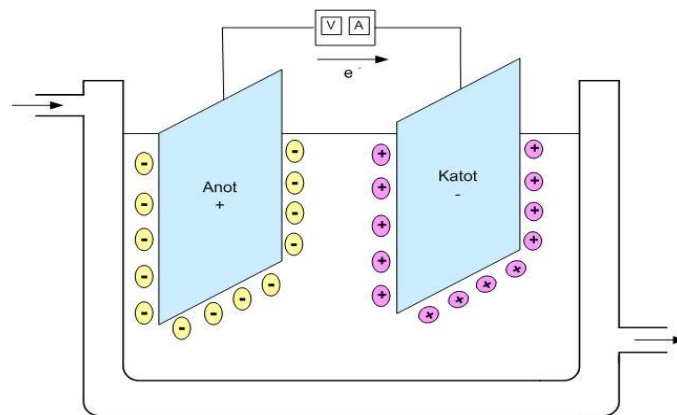
2. GENEL BİLGİLER

2.1. Elektrokimyasal Prosesin Esasları

Elektrokimyasal tepkimeler, elektrolitten hareket eden iyonik bileşiklerin anotta ve katotta yükseltgendiği veya indirgendiği heterojen iyon transferi tepkimeleridir. Anot ve katotta genellikle metal, karbon veya bir yarı iletken elektrot kullanılmaktadır [Scott, 1995]. Bir elektroliz hücresinin şematik olarak görünüşü Şekil 2.1 'de [Scott, 1995], anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar ise Tablo 2.1 'de verilmiştir [Pletcher and Walsh, 1990]. Bir elektroliz işleminin gerçekleşebilmesi için; anot ve katot arasında bir bağlantı ve elektroliz çözeltisinde belli bir iletkenlik (anyon ve katyonlar) olması gerekir.

Tablo 2.1. Elektrokimyasal redoks reaksiyonları [Scott, 1995]

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



Şekil 2.1. Bir elektrokimyasal hücrenin şematik görünümü [Pletcher and Walsh, 1990]

Elektrokimyasal prosesleri çevre kirlilik problemlerini önlemede ve çözmeye ön plana çıkaran esas kriterleri ise aşağıdaki şekilde özetleyebiliriz [Scott, 1995]:

Çok yönlülük: Elektrokimyasal prosesler birçok çevre probleminin çözümünde doğrudan veya dolaylı olarak kullanılabilir. Elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme sonucu, çözeltilerin derişiklendirilmesi veya seyreltilmesi yani faz ayırmaları gerçekleştirilir. Sonuç olarak birçok kirleticinin ve maddenin çok düşük konsantrasyonlara kadar bile ayrılması söz konusudur.

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

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

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

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

2.1.1. Faraday Kanunu Ve Akım Verimi

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

$$q = \int (I dt) \quad (2.1)$$

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

$$m = \frac{q}{n F} = \frac{I t}{n F} \quad (2.2)$$

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

$$CE = \frac{q_p}{q_T} \quad (2.3)$$

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

$$CE = \frac{m_{act}}{m} \quad (2.4)$$

şeklinde ifade edilir. (2.2) eşitliği (2.4) eşitliğinde yerine yazılırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$CE = \frac{m_{act} n F}{q} \quad (2.5)$$

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

$$I = \sum I_j \quad (2.6)$$

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

$$CE = \frac{I_j}{I} \quad (2.7)$$

2.2. Elektrokimyasal Atıksu Arıtım Prosesleri

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

Elektrooksidasyon ve elektroflotasyon proseslerinde ortama karşı dayanıklı çözünmeyen inert metal veya metal alaşımlarından yapılmış elektrotlar (Ti/Sn, Ti/Ru, Pt/Ti/Ir, çelik gibi) kullanılmaktadır [Rajeshwar *et al.*, 1994; Szpyrkowicz *et al.*, 1995; Vlyssides *et al.*, 2001]. EOx 'da elektrokimyasal olarak oluşan $\text{OH}^\bullet$ radikali ile organik maddelerin oksidasyonu olmaktadır. Elektroflotasyonda ise oksidasyondan ziyade çıkan gazlar (O_2 ve H_2) yardımıyla kirleticilerin reaktör yüzeyinde toplanarak ayrılması sağlanır. EC 'da ortamda çözünen metal elektrotlar (Al ve Fe gibi) kullanılmaktadır. Bu elektrotlardan çözünen metal iyonları ortam koşullarına göre metal-polimer kompleksleri oluşturarak kirleticileri adsorblayarak koagüle olmaktadır. EC prosesinde kirleticilerin kısmen de EOx gerçekleşmez. EC 'nın diğer proseslerden farkı ortamdaki kirletici gideriminin oksidasyon, koagülasyon ve flotasyon olayları birlikte olabilmektedir. Ancak EC prosesinde kirleticilerin oksidasyonu pek açık olmayıp, ortam şartlarına bağlıdır.

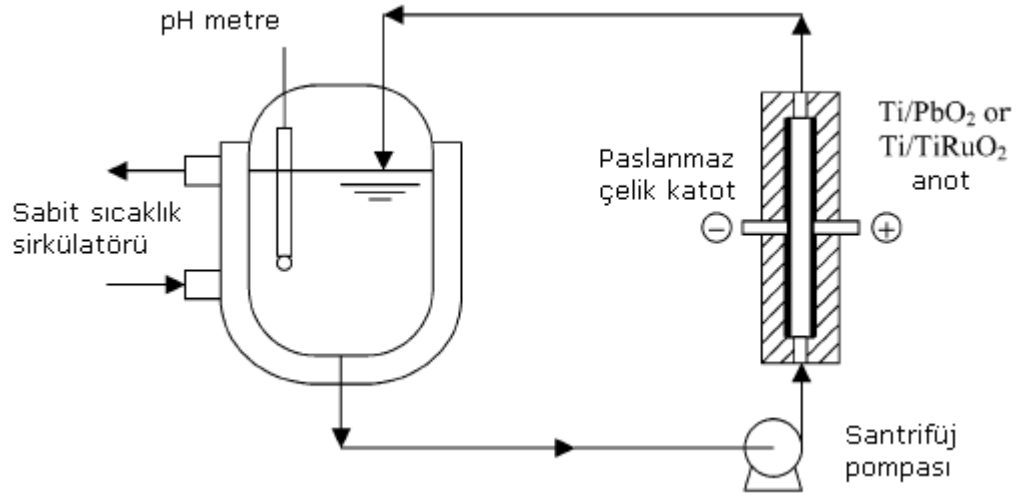
2.2.1. Elektrooksidasyon (Eox) Prosesi

Çözünmeyen metal/metal oksit elektrotlar (Pt/Ti, Ti/Ru/Ir, Ni/Ti/Ga, çelik gibi) ile ortamdaki kirleticilerin okside olduğu proses elektrooksidasyon prosesi olarak bilinir. EOx 'da en iyi sonuçların metal oksit anotlarla alındığı belirtilmiştir [Szpyrkowicz *et al.*, 1995; Rajeshwar *et al.*, 1994]. RuO_2 , Co_3O_4 ve MnO_2 , titanyum bazı üzerine tatbiki ile oluşturulan anodun diğer anotlara göre daha iyi katalitik aktivite göstermektedir. Bununla beraber, kurşun ve grafit anotların da çok iyi sonuçlar vermektedir. Bazı anot elektrotların renk ve KOI giderim verimleri Tablo

2.2 'de verilmiştir [Yokovlev *et al.*, ; Rajeshwar *et al.*, 1994; 1988Scott, 1995]. Elektrotların bulunduğu ortam çok önemli olup, iki tip oksidasyon söz konusudur. Bunlar anodik (direkt) ve dolaylı (indirekt) oksidasyondur. Laboratuar ve pilot ölçekte bir EOx sistemi sırasıyla Şekil 2.2 ve Şekil 2.3 'de görülmektedir.

Tablo 2.2 Bazı anot elektrotlarının renk ve KOI giderim sonuçları [Yokovlev *et al.*, Rajeshwar *et al.*, 1994; 1988Scott, 1995]

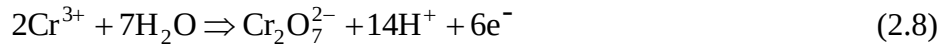
Anot materyali	Renk giderimi (%)	KOI giderimi (%)
Ti/Pt	40	9
Ti/RuO ₂ -TiO ₂	42	26
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	45	23
Ti/Pt-Ir	50	39
Ti/MnO ₂ -RuO ₂	46	10
TiRhO _x -TiO ₂	47	29
TiPdO-Co ₃ O ₄	48	25
Ti/RuO ₂	99	90
Ti/Pt	99	99
Ti/Pt-Ir	99	82



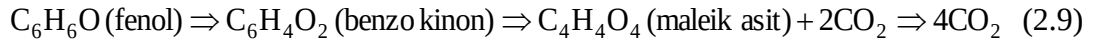
Şekil 2.2. Deri sanayi atıksularının EOx ile arıtımı [Panizza and Cerisola, 2004]

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

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



Anodik oksidasyona bir diğer örnek olarak fenolün sulu ortamdaki oksidasyonu verilebilir [Scott, 1995].

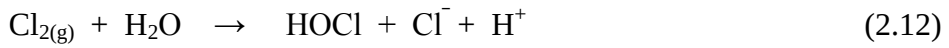


İndirekt (dolaylı) oksidasyonda ise; ortamda bazı kimyasal maddeler bulunması veya dışarıdan sisteme ilave edilmesi halinde elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda oksitleyici ajanlar şeklinde (Cl_2 , ClO_2 , O_3 , $\text{O}^\cdot$, $\text{OH}^\cdot$, $\text{ClOH}^\cdot$, H_2O_2 , O_2 , H_2 , CO_2 gibi)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

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

prosesine dayandırılmaktadır. Çünkü ikincil oksitleyici bileşikler atıksu içindeki organik bileşiklerin CO₂ ve H₂O 'ya tamamen parçalanmasını sağlayamayabilirler.

Bir çok araştırmacı asidik çözeltilerde; O₂, serbest klor ve belki bir miktar O₃, ve doğrudan oksidasyon prosesindeki klor oksitler gibi ikincil oksitleyiciler ortaya çıkmaktadır [Vlyssides *et al.*, 2000; Chen *et al.*, 2000(a)]. Orta alkali çözeltilerde ise klorür, klor gazına ve hipoklorit, klorür iyonuna iyonuna dönüşmektedir. Bunun yanı sıra O₂, bir miktar H₂O₂ ve belki O₃ oluşabilir. Oluşan bu reaksiyonlar aşağıda ifade edilmiştir:



Kuvvetli alkali çözeltilerde kararlı klorat anyonu, ClO₃⁻ oluşumundan dolayı klorür klor gazı ve klorür iyonlarına indirgenen bir çevrim söz konusudur. Bu yüzden EOx prosesinde düşük pH 'da klorürler serbest klorüre, yüksek pH 'da ise klorat iyonlarına indirgenmektedir. Yalnız orta alkali-nötr pH arasında serbest hidroksil radikallerin sürekli oluşumu, başlangıç konsantrasyonlarındaki klorürlerin kararlılıklarını muhafaza etmesini sağlamaktadır.

Yüksek klor iyonu içeren bir tekstil atıksuyunun Ti/RuO₂, Ti/Pt ve Ti/Pt/Ir elektrotlar ile direkt veya indirekt elektrooksidasyonu sonucunda organik türlerin oksidasyonun da oldukça etkili olduğu görülmüştür. Başlangıç 6330 mg l⁻¹ klor konsantrasyonu ve 960 mg l⁻¹ KOI içeriğine sahip atıksu 60 dak. 'lık elektrooksidasyon süresi sonucunda Ti/RuO₂, Ti/Pt ve Ti/Pt/Ir elektrotlar kullanılarak arıtılmış olup, sırasıyla %92, 87.5 ve 85.2 KOI giderimi elde edilmiştir. [Naumezyk *et al.*, 1994].

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

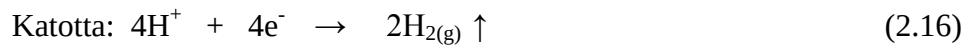
anodik oksidasyonla Congo Red ve Xiron Blau 2RHD boya çözeltilerinden renk giderimi yapılmıştır. Congo Red başlangıç boya çözelti konsantrasyonu 10, 20 ve 30 mg l⁻¹ olduğu durumlarda renk giderim verimi ve enerji tüketimi sırasıyla %92 (143 kWh kg⁻¹ enerji tüketimi), %93 (75 kWh kg⁻¹), %94 (57 kWh kg⁻¹) gerçekleşmiştir. Xiron Blau 2RHD boya çözelti konsantrasyonu 20, 30 ve 40 mg l⁻¹ için ise sırasıyla, %96 (67 kWh kg⁻¹ enerji tüketimi), %97 (46 kWh kg⁻¹), %97 (31 kWh kg⁻¹) bulundu [Öğütveren *et al.*, 1992(b)].

Yapılan birçok çalışmada, tekstil atıksu ve boya çözeltilerinden ortamda NaCl olmadığı durumda renk giderim veriminin düşük olduğu tespit edildi. Diğer taraftan ortamda klor iyonlarının bulunmasının (NaCl 'den gelen Cl⁻ iyonları) anottan klor gazı açığa çıkmasına yol açtığı; ortam pH 'sına göre, pH 1.50 'de Cl₂, pH 4.0-7.0 arasında ise HOCl ve pH 10 'da OCl⁻ kirleticileri oksitleyici klor türleri ortaya çıkmaktadır. Buna göre bir EOx prosesinde, boyaların anotta yükseltgenmesi, çözeltide bulunan NaCl nedeniyle oluşan aktif klor bileşikleri ve ortamın pH değerine bağlı olarak anotta açığa çıkan oksijen ile renk gideriminin olduğu ifade edilmektedir [Öğütveren *et al.*, 1992(c); Chen *et al.*, 2000(a)]. Boyar maddeler için EOx prosesi incelendiğinde anotta boyar maddelerin yükseltgenmesi, tepkime süresine ve boyanın cinsine bağlı olduğu görülmüştür. Yapılan incelemelerde önce azo ürünlerinin yükseltgendiği ve azo bağı sayısı arttıkça elektrokimyasal yükseltgenmenin daha etkin olduğu belirlenmiştir. Boyaların parçalanarak renksizleşmesi sonucu oluşan ürünlerin analizi tatmin edici olmadığı, yükseltgenme basamağı mekanizması tam olarak açıklanamamıştır. Yükseltgenme hızının öncelikle kullanılan anot materyalinden etkilendiği ifade edildi.

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

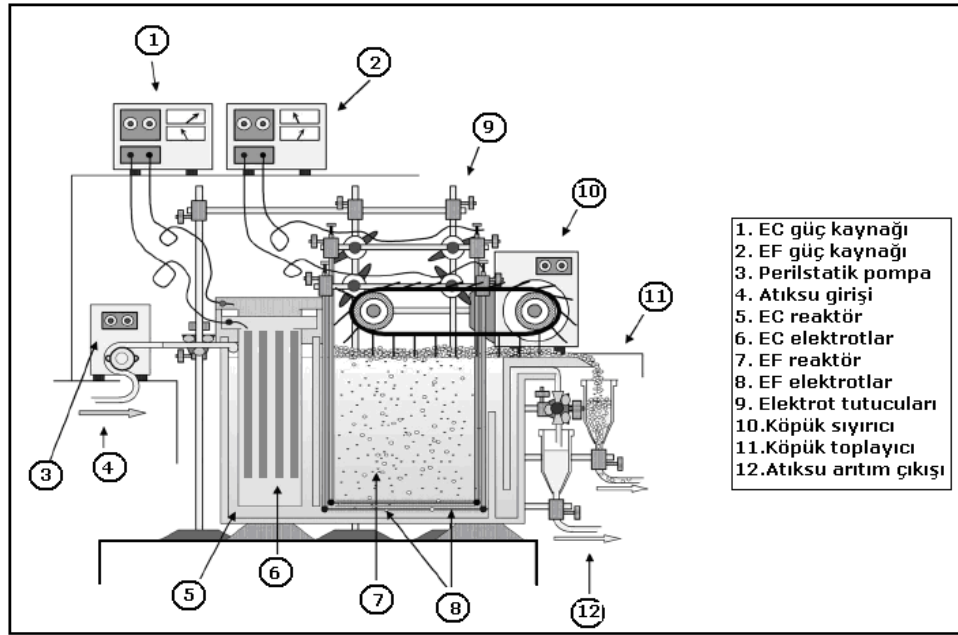
2.2.2. Elektroflotasyon (EF) Prosesi

Atıksu arıtımında en fazla kullanılan elektrokimyasal arıtım proseslerinden bir diğeri elektroflotasyondur [Fukui and Yuu, 1984; Chen *et al.*, 2000(b); Chen *et al.*, 2002; Gao *et al.*, 2005]. Elektroflotasyon, elektrolitik şartlara göre oluşan gaz kabarcıkları (H₂, O₂ gibi) tarafından kolloidal partiküllerin adsorblanarak su yüzeyine doğru hareket ederek toplanması işlemidir (Şekil 2.5 ve Şekil 2.6). Bu gazların oluşum reaksiyonları aşağıda verilmiştir:

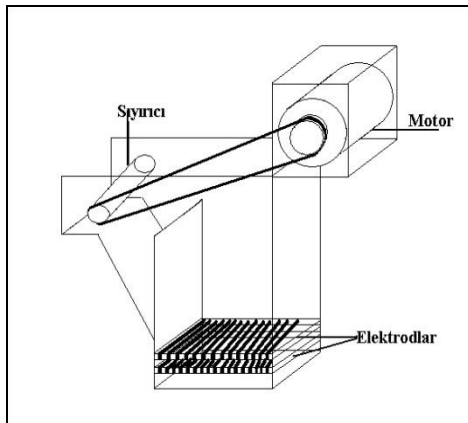


Oldukça yüksek dispersiyona sahip bu kabarcıklar 5-100 µm çapındadır. Elektrot yüzey alanına bağlı olarak kabarcıkların sayısı 10-20 milyon cm⁻² arasında değişmektedir [Müller, 1992; Matis and Zouboulis, 1995; Romanov *et al.*, 2000; Kobya *et al.*, 2001]. Bu işlemin yapıldığı reaktörlere elektroflotatör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

Su içindeki katı süspansiyonların, yağların, emülsiyonların ve kolloidal partiküllerin ve diğer organik maddelerin ayrılması deşarj edilecek atık suyun BOI değerinin düşürülmesinde başlıca işlemdir. Flokülasyon kimyasallarının (Fe³⁺ gibi) eklenmesi veya hava flotasyonu genellikle çökelmeden daha hızlı bir ayırım sağlar.



Şekil 2.5. Bir EC-EF prosesinin şematik görünümü [Casqueira *et al.*, 2006]



Şekil 2.6. Bir laboratuvar EF reaktörünün görünümü [Romanov *et al.*, 2000]

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

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

Elektroflotatöre uygulanan akım yoğunluğu değiştirilerek farklı boyutlarda gaz kabarcıkları oluşturulabilir, böylece daha büyük bir yüzey alanı oluşur ki, gaz kabarcıkların çarpışması ve bir araya gelme olasılığı artırılmış olunur. Bu durumda ayırma verimi ve etkinliği artırılır. EF hücrelerinde tercih edilen akım yoğunlukları genellikle $0.1-10 \text{ mA cm}^{-2}$ 'dir. Hücre potansiyeli 10 V değerine çıktığında enerji tüketimi $0.2-0.4 \text{ kWh m}^{-3}$ aralığındadır. EF hücrelerinin kapasiteleri genelde yüksek olmayıp, maksimum arıtma oranı $150 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ civarındadır [Pletcher and Walsh, 1990].

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

Dispers Blue 56 boya çözeltisi ve tekstil boyama atıksularından EF ve EC işlemi aynı reaktörde gerçekleştirilmiş olup, 10 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda alüminyum elektrotlar kullanıldığında %93 'lük bir renk giderme verimi elde edildi. Ayrı reaktörlerde tekstil atıksuyu için EF 'da 15 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda %85 'lik renk giderimi elde edilirken, elektroflotokoagülasyonda ise 10 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda ise alüminyum elektrotlar kullanıldığında %94 'lük bir giderme verimi elde edildi [Ögütveren *et al.*, 1992(a)].

2.2.3. Elektrokoagülasyon (EC) Prosesi

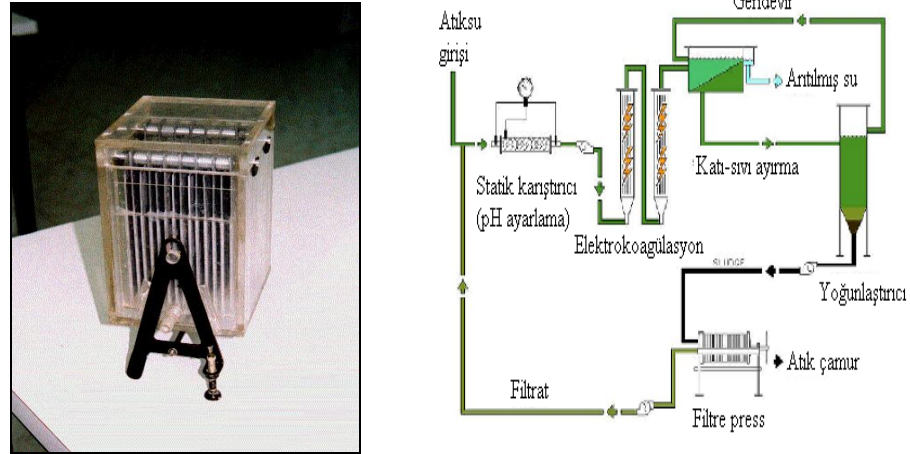
EC ile atıksu arıtımı ilk olarak 1889'da İngiltere'de önerilmiştir [Matteson *et al.*,1995]. Daha sonra ABD 'de 1909 'da demir ve alüminyum elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyon ile atıksuların arıtımı ile ilgili bir patent alınmıştır. Büyük ölçekte EC ile içme sularının arıtımı 1946'da ABD'de ilk olarak uygulanmıştır. Bu metotta alüminyum anotlar kullanılarak elektrokimyasal hidrolize ile alüminyum hidroksit flokları oluşturulur. Elektroliz ile oluşan flokların çökmesi veya sedimantasyonu hızlıdır. İçme sularından renk giderimi gerçekleştirilmiş olur. Aynı sistem ile demir elektrotlar kullanılarak 1956'da İngiltere 'de nehir suları arıtılmıştır. 1946 ve 1956 yıllarında yapılan iki araştırmada renk ve türbidite giderimin de yüksek kaliteye arıtılmış suyun elde edilmesi sonuçların ümit verici olduğunu göstermiştir. Kimyasal koagülasyon prosesi ile karşılaştırıldığında yüksek başlangıç yatırım maliyetinden dolayı o yıllarda pek kabul görmemiştir. Son zamanlarda, atıksu arıtım deşarj çıkışlarına getirilen sınırlamalardan dolayı EC yeniden gündeme gelmiştir. 1972 'de EC ile gıda endüstrisi atıksuları arıtılmıştır. Bu çalışmada; EC çözünmüş hava flotasyonu ile yapılan kimyasal dozlama ile karşılaştırılmıştır. Her iki süreçte de flok oluşumu söz konusu olup, EC 'de daha hızlı yoğun bir floklaşma gözlenmektedir. EC 'deki düşünce kültürlerden mikroorganizmaların ve atıksudan çözünmüş maddelerin ve proteinlerin giderimine uygulanmıştır [Matteson *et al.*, 1995]. 1980 'de Rus bilim adamları atıksuların farklı metotlar ile arıtımını inceleyerek EC ile bu konudaki düşüncelere yeni bakış açıları getirmişler ve yağ-su karışımlarından yağı gidermişlerdir. Alüminyum elektrotlar kullanıldığında istenmeyen çökeltilerin oluşumu yukarıdaki çalışmaların ortak görüşüdür. EC esnasında meydana gelen çökeltiler genellikle çok fazla metal hidroksit oluşumundan kaynaklanmaktadır. Bu hidroksitler çözünen elektrot malzemesinden ileri gelmektedir. Eğer alüminyum elektrotlar kullanılıyorsa, sonuçta oluşacak çökeltiler çöp sahalarına boşaltılacaktır. EC 'de bundan dolayı demir elektrotlar daha fazla tercih edilmektedir. Çünkü çöp deponi alanlarında ağır metal kirliliği ortaya çıkabilir. EC demir elektrot kullanması halinde Al elektrot kullanıldığı sistem kadar renk açısından bir şeffaflık sağlanamamaktadır. Çok az miktarda da olsa çözünmüş demir iyonları suda renk oluşumuna yol açmaktadır.

EC sürecinde genellikle doğru akım (DC) ve doğru akım güç sağlayıcıları kullanılmaktadır. 1980 'li yılların başında alternatif akım kullanan EC sistemleri üzerine çalışmaların yapıldığı görülmüştür. Özellikle maden endüstrisinde oluşan kömür partikülleri ve süspanse killerin stabilitesi yani kararlılığının kırılmasında alternatif akımlı EC sistemi kullanılmıştır [EPA, 1993]. 20. yüzyılda atıksuların arıtımında EC prosesinin kullanım düşüncesi sınırlı iken, özellikle son 20 yıl içerisinde popülaritesi ve etkinliği özellikle Avrupa ve Güney Amerika ülkelerinde kullanımının arttığını görmekteyiz. Kağıt ve kağıt hamuru endüstrisinde, maden ve metal proses endüstrisinde kullanılmıştır. Ayrıca gıda, yağ, boya, maden sanayi atıksuları, organik madde içeren sızıntı suları, lokanta, flor giderimi, tekstil, sentetik deterjan ve maden üretim işlemleri atıksularının arıtımında kullanılır.

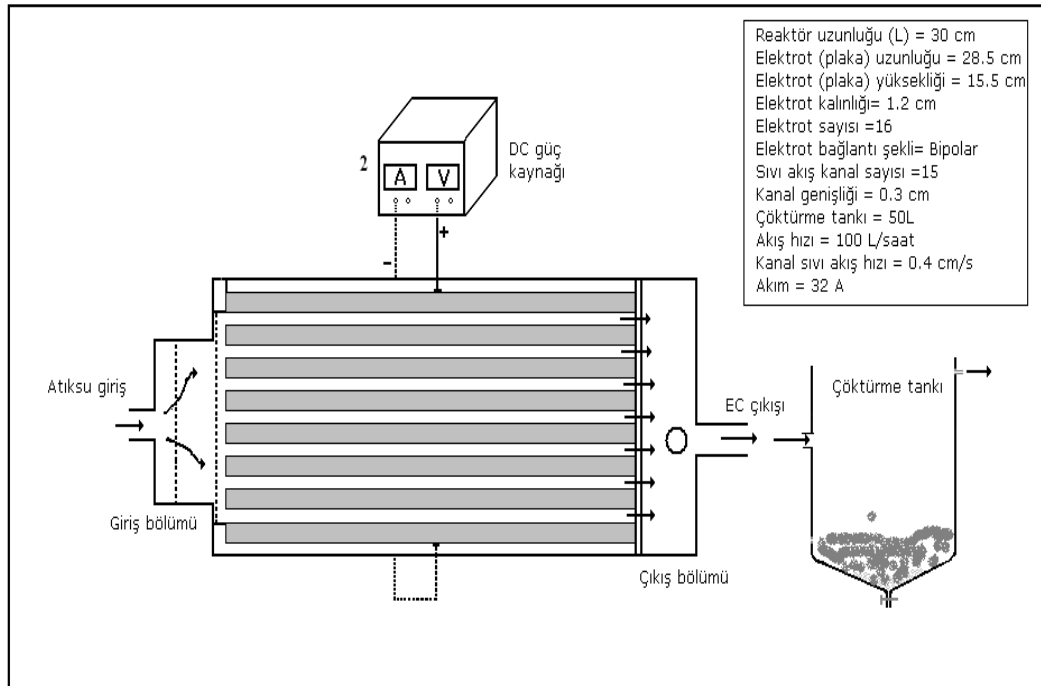
EC 'de anot olarak çözünen demir veya alüminyum elektrotlar kullanılması halinde bu elektrotlar çözünerek çözeltiye Al^{3+} ve Fe^{2+} , Fe^{3+} iyonları vermekte olup, bu iyonlar sudaki hidroksil iyonları ile birleşerek çok az çözünen $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$ gibi metal hidroksitler oluşturmaktadır.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

Yirminci yüzyılda atıksuların arıtımında EC prosesinin kullanım düşüncesi sınırlı iken, özellikle son 20 yıl içerisinde popülaritesi ve etkinliği özellikle Avrupa ve Güney Amerika ülkelerinde kullanımının arttığını görmekteyiz. Bununla birlikte son zamanlarda atıksulardaki kirleticilere getirilen kısıtlamalar nedeniyle EC 'nın kullanımına olan ilgi artmıştır [Mollah *et al.*, 2001]. EC son 15 yılda gelişmiş ülkelerde endüstriyel atıksuların arıtımı için kullanılmaya başlandı [Scott, 1995]. EC 'da alüminyum (Al) ve/veya demir (Fe) anot olarak kullanılır. Anot ve katotlarda oluşan hidroliz reaksiyonları tarafından alüminyum veya demir hidroksit flokları ortaya çıkar. Bu şekilde üretilen floklar hızla çökerek veya flotasyonla yüzeyde toplanarak atıksulardaki kirleticilerin giderimine neden olurlar. Bu arada EC yüksek ilk yatırım maliyeti, onun diğer arıtma teknolojileri kadar yaygın kullanımını engellemiştir. Bu ilgi EC 'nin bir çok su ve atıksu için basit ve verimli bir arıtma metodu oluşundandır [Mollah *et al.*, 2001; Chen, 2004]. EC 'da kullanılan bazı reaktörler ve prosesler Şekil 2.7, Şekil 2.8 ve Şekil 2.9 'de görülmektedir. Atıksu arıtım işlemlerine göre elektrokoagülasyon prosesinin avantaj ve dezavantajları

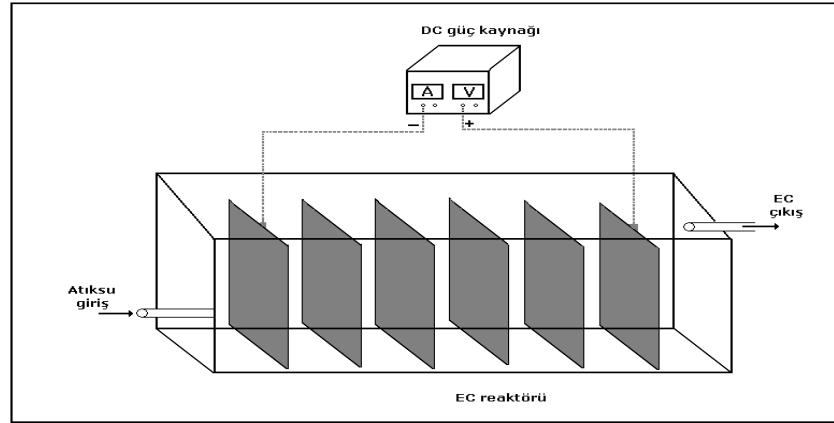
ortaya konulmuş olup, bu durum sırasıyla Tablo 2.3 ve Tablo 2.4 'de özetlenmiştir [Mills, 2000; Mollah *et al.*, 2001; Chen, 2004]. Ayrıca bazı endüstriyel atıksuların EC ile arıtım sonuçları Tablo 2.5 'de görülmektedir.



Şekil 2.7. EC prosesi ile ilgili reaktör ve arıtım sisteminin şematik görünümü



Şekil 2.8. Bir EC reaktörü ve özelliklerinin şematik görünümü



Şekil 2.9. BP-S bağlı bir EC reaktörünün şematik görünümü

Tablo 2.3. EC avantajları [Mills, 2000; Mollah *et al.*, 2001; Chen, 2004]

EC Avantajları:

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

Tablo 2.4. EC dezavantajları [Mills, 2000; Mollah *et al.*, 2001; Chen, 2004]

EC Dezavantajları:

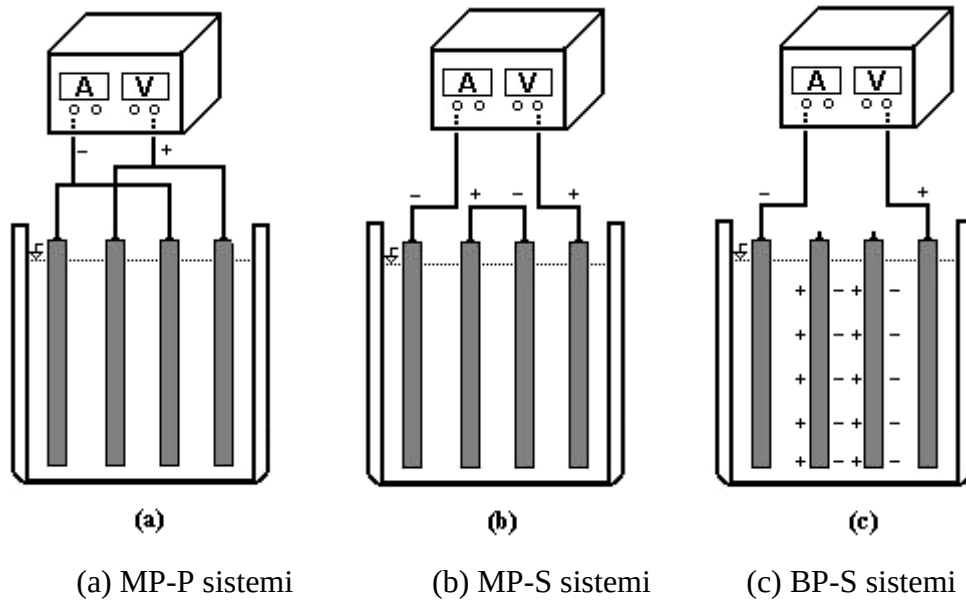
- Çözünen ‘harcanan elektrot’ ların düzenli olarak yenilenmesi gerekmektedir.
- Bazı yerlerde elektrik kullanımı pahalı olabilir.
- Katot üzerinde geçirimsiz bir film tabakası oluşumu prosesin verimliliğini düşürebilir.
- Atıksu çözeltilerinin yüksek iletkenliğe sahip olması gerekir.
- Bazı durumlarda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

Tablo 2.5. Bazı endüstriyel atıksuların elektrokoagülasyon ile artım sonuçları

Atıksu tipi	Optimum proses şartları			Elektrot tipi	Giriş KOI (mg/L)	KOI giderimi (%)	İşletme maliyeti (\$/m ³)	Kaynaklar
	Akım yoğunluğu A/cm ²	pH	İşletme süresi (dak.)					
Alkol distilasyon işlemi atıksuları	20	5.2	180	Fe	4750	15	11841	Yavuz, (2007)
Alkol distilasyon işlemi atıksuları	182	4.8	60	Al	14555	76		Kanan <i>et al.</i> , (2006)
Süthane atıksuları	0.6	7.0	1	Fe	18300	98		Sengil and Ozacar, (2006)
Patates cips üretim atıksuları	300	4.0	40	Al	2200-2800	62		Kobyay <i>et al.</i> , (2006(a))
Pasta ve yemek üretim proses atıksuları	18.2	4.0	60	Al	7500	80		Roa-Morales <i>et al.</i> , (2006)
Gıda proses atıksuları	18.2	4.0	30	Al	2500-	88		Barrera-Diaz <i>et al.</i> , (2006)
Zeytinyağı üretim atıksuları	75	4-6	25	Al	30000	76		Adhoum and Monser, (2004)
Zeytinyağı üretim atıksuları	20	6.2	30	Al	48500	52		Inan <i>et al.</i> , (2004)
Zeytinyağı üretim atıksuları	20	6.2	30	Fe	48500	42		Inan <i>et al.</i> , (2004)
Yumurta üretim proses atıksuları	80	5.0	35	Al	4200	92		Xu <i>et al.</i> , (2002)
Tavuk mezbahane atıksuları	150	2.0	25	Al	27500	93	0.40	Bayramoglu <i>et al.</i> , (2006)
Tavuk mezbahane atıksuları	150	2.0	25	Fe	27500	85		Bayramoglu <i>et al.</i> , (2006)
Lokanta (restaurant) atıksuları	30-80	6-10	90	Al	606-4240	84-99		Chen <i>et al.</i> , (2000(a))
Maya üretim proses atıksuları	70	7.0	50	Fe	2485	69		Kobyay and Delipinar, (2008)
Maya üretim proses atıksuları	70	6.5	50	Al	2485	71		Kobyay and Delipinar, (2008)
Tekstil atıksuları	30	5.0	15	Al	2031	63		Bayramoglu <i>et al.</i> , (2007)
Tekstil atıksuları	30	7.0	15	Fe	2031	65		Bayramoglu <i>et al.</i> , (2007)
Kağıt hamuru ve kağıt üretim atıksuları	55.6	7.0	60	Fe	2050	80		Maresh <i>et al.</i> , (2006)
Karışık endüstriyel atıksular	45.5	4-8	60	Al	800-2500	51-88		Linares-Hernandez <i>et al.</i> , (2007)
Sigara endüstrisi atıksuları	10.9	7.2	85	Fe	1180	60		Bejankiwar, (2002)
Kimyasal polishing atıksuları	93	7.3	30	Al/Fe	500	85		Lai and Lin, (2003)

2.2.3.1. Elektrokoagülasyon Teknolojisi

En basit bir EC reaktörü, bir elektrolit içine daldırılmış bir anot ve bir katottan oluşmaktadır. Çözünen anot ve katot elektrotlar bir güç kaynağına bağlanır. Bu durumda anotta oksidasyon olacağından anot materyali elektrokimyasal olarak çözünecektir. Bu arada katot ise pasivasyona maruz kalacaktır. Fakat bu durum atıksu arıtımı için uygun değildir; çünkü metal elektrotların yeterli miktarda çözünmesi için kullanılan elektrotların geniş yüzey alanına sahip olmaları gerekmektedir. Anot ve katot elektrotlar paralel veya seri bağlanmak suretiyle tek kutuplu (monopolar) elektrokimyasal reaktörler oluşturulabilir. Çift anot ve katottan oluşan paralel bağlı bir monopolar elektrokoagülasyon reaktörü Şekil 2.10 'da görülmüştür [Mameri *et al.*, 1998; Mameri *et al.*, 2001; Ge *et al.*, 2004; Eyvaz *et al.*, 2006; Bayramoğlu *et al.*, 2007].



Şekil 2.10. EC prosesi elektrot bağlantı şekillerinin şematik görünümü [Mameri *et al.*, 1998; Mameri *et al.*, 2001; Ge *et al.*, 2004; Eyvaz *et al.*, 2006; Bayramoğlu *et al.*, 2007]

Şekil 2.10 (a) 'dan monopolar paralel bağlı EC sistemden de (MP-P) görülebileceği gibi iki adet paralel iletken metal plaka paralel elektrotları

oluşturmaktadır. Bu elektrotlar bir güç kaynağına bağlanmaktadır. Bu güç kaynağı üzerinden EC reaktöründeki akım ve voltaj değeri ayarlanır ve dijital olarak okunmaktadır. EC reaktörlerindeki iletken metal plakalar tükenen elektrotlar (sacrificial anodes) olarak bilinmektedir. Anot elektrotların çözünmesi veya tükenmesi anodun çözünme potansiyeli düşmekte ve sonuçta katodun pasivizasyonu minimize olmaktadır. Çözünen anot tipleri Fe, Al gibi çeşitli metallerden yapılabilir.

Tek kutuplu (monopolar) elektrotların seri bağlanması (MP-S) ile Şekil 2.10 (b) 'de gösterilen EC reaktörü ortaya çıkmaktadır. Şekilden de görülebileceği gibi her bir tükenen veya çözünen anot elektrot çiftleri birbirine bağlanmaktadır. Diğer taraftan ise monopolar anot ve katot elektrotlar bir güç kaynağına bağlıdır. İçteki çözünen anot elektrotların en dıştaki monopolar anot veya katot elektrotlar ile bir bağlantısı bulunmamaktadır. Seri bağlı EC 'de ortama verilecek akımın geçmesi için daha yüksek bir potansiyel fark uygulamak gerekmektedir. Çünkü seri bağlı EC reaktörlerinde direnç daha yüksektir. Bu yüzden reaktör içinde her yerde akım aynı değerdedir.

Bir diğer EC reaktöründe ise elektrotlar paralel çift kutuplu (bipolar) olarak (BP-S) bağlanmaktadır (Şekil 2.10 (c)). Bir güç kaynağına bağlı monopolar anot ve katot elektrot arasına birbiri ile bağlantısı olmayan çözünen anot elektrotlar yerleştirilmiştir. Bu EC reaktör şekli, prosesin kullanım ve işletim kolaylığı amacıyla düzenlenmiştir. EC reaktöründeki sıvı çözeltiye elektrik akımı uygulandığında, ortadaki çözünen bağımsız anot elektrotların bir yüzü anot diğer yüzü katot gibi davranmaktadır [Mameri *et al.*, 1998; Mameri *et al.*, 2001]. Böylece elektrokimyasal arıtım esnasında elektrotların pozitif tarafında anodik negatif tarafında ise katodik reaksiyonlar oluşacaktır. Çözünen elektrotların iyon oluşturduğu sistemde demir ve alüminyum gibi çözünen metal levhalar kullanılabilir. Ortama verilen bu iyonlar, yüklenmiş partikülleri nötralize ederek koagülasyon işleminin başlamasını sağlamaktadır. Elektrotlardan çözünen iyonlar; kimyasal reaksiyon ile çöktürme veya kolloidal maddelerle birleşip EF ile reaktör yüzeyine çıkan floklar oluşmaktadır. Ayrıca, elektriksel alandan dolayı sudaki kolloidal partiküller, yağlar veya diğer bileşiklerin ayrılması da sağlanmaktadır. EC 'da anot ve katot reaksiyonları ve ortamda oluşacak serbest radikal türleri, reaktör

içindeki su ve bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirebilir. Tüm bu karmaşık elektrokoagülasyon işleminde kirleticiler atıksulardan uzaklaştırılarak arıtım yapılmış olunur.

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

2.2.3.2. Elektrokoagülasyon Teorisi

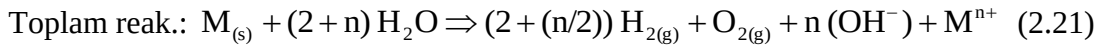
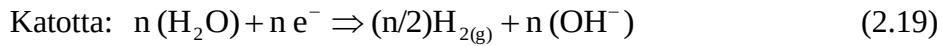
EC 'da anot olarak çözünen demir veya alüminyum elektrotlar kullanılması halinde bu elektrotlar çözünerek çözeltiye Al^{3+} ve Fe^{2+} , Fe^{3+} iyonları vermekte olup, bu iyonlar sudaki hidroksil iyonları ile birleşerek çok az çözünen $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$ gibi metal hidroksitler oluşturmaktadır. EC anında oluşan metal hidroksit partiküllerinin adsorbsiyon özellikleri çok yüksektir. Çözelti sistemlerinin elektrokimyasal proses mekanizması oldukça komplekstir. Proseste genellikle EC, EF ve EOx olmak üzere üç önemli mekanizmanın birlikte meydana geldiğine inanılmaktadır [Holt *et al.*, 2002; Gürses *et al.*, 2002; Jianga *et al.*, 2002; Canizares *et al.*, 2005; Canizares *et al.*, 2006; Moreno-Casillas *et al.*, 2007]. Elektrokimyasal proseste anotta yükseltgenme, katotta ise indirgenme olacaktır. EC prosesinde genellikle ard arda üç aşamanın olduğu kabul edilmektedir (Şekil 2.11).

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

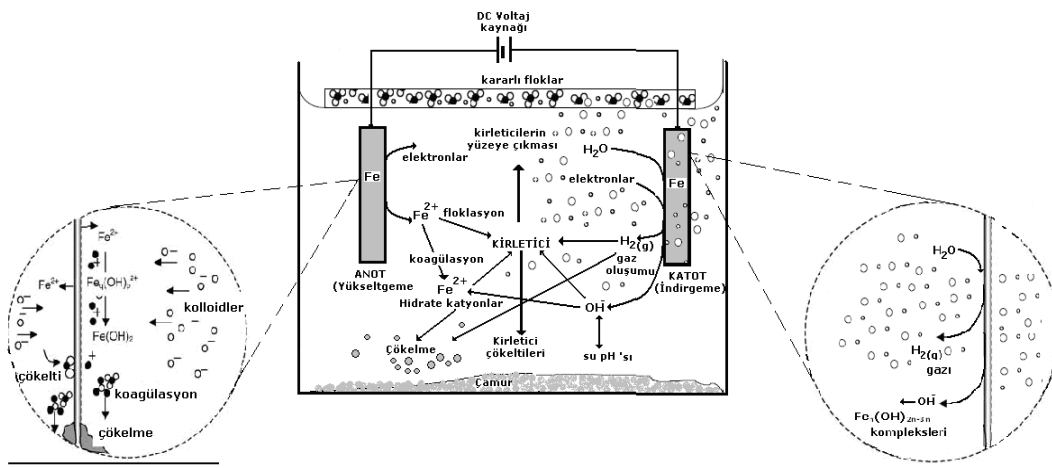
Kirleticilerin destabilizasyon mekanizması, partikül süspansiyonu ve emülsiyon kırılması aşağıdaki şekilde tanımlanır:

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

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



Elektrokimyasal proste anot olarak kullanılan metal $M_{(s)}$: Fe veya Al ifade eder.



Şekil 2.11. Elektrokoagülasyon mekanizması [Canizares *et al.*, 2005; Holt *et al.* 2002]

Eğer elektrotlar arası potansiyel oldukça yüksek ise atıksuda bulunan organik bileşikler Cl^- veya H_2O doğrudan oksidasyonu gibi anotta (2.18) ve (2.11) gibi ikincil reaksiyonlar gözlenecektir. pH 3.0-4.0 daha büyük değerlerinde ise bir dizi reaksiyonlarıyla (2.12) ve (2.13) reaksiyonları meydana gelmektedir [Chen *et al.*, 2000(a); Adhoum and Monser, 2004]

Alüminyum elektrotlar ile EC: EC 'da çok sık kullanılan çözünen alüminyum elektrotların sulu ortamda oluşturacağı Al kompleksleri önemlidir. Sulu ortamda Al^{3+} 'nın oluşturduğu hidroksil kompleksleri ve bu komplekslerin oluşum sabitleri Şekil 2.12 'de verilmiştir. Tablo 2.6 'da gösterilen reaksiyonlardan da görüleceği gibi sudaki hidroksil iyonları elektrotlardan çözünmüş olan Al^{3+} iyonları ile birleşerek ortamın pH değerine göre komplekslerin oluşumuna yol açacaktır [Benefield *et al.*, 1982; Metcalf&Eddy, 1991].

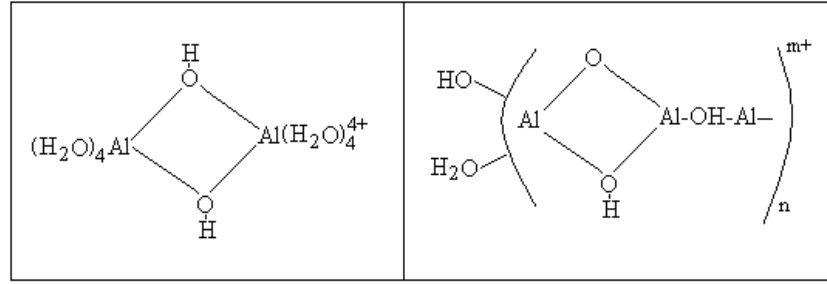
Alüminyum anodun elektrolitik çözeltideki ürünleri düşük pH da katyonik tek moleküllü Al^{3+} ve $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ gibi türlerdir ki bunlar uygun pH değerlerinde önce $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'e ve sonuçta aşağıdaki reaksiyonlara göre $\text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$ 'e polimerleşirler. pH 6.30 'da 0.03 mg l^{-1} minimum bir çözünürlüğe sahip olup, daha asidik ve bazik pH değerlerinde bu çözünürlük artmaktadır [Holt *et al.*, 2002]. EC 'da Al elektrotlar kullanıldığında iki tür mekanizma oluştuğu ifade edilmektedir [Mollah *et al.*, 2001]:

Tablo 2.6. Al elektrotlar kullanılması durumunda oluşan EC mekanizmaları

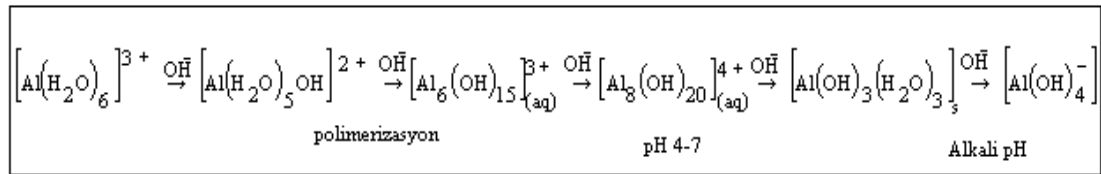
Anot ve katot reaksiyonları				
Anot:	$\text{Al}_{(s)}$	$\rightarrow$	$\text{Al}_{(aq)}^{3+}$	$+ 3e^-$
	$\text{Al}_{(aq)}^{3+}$	$+ \text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow$	$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$
	$n \text{ Al}(\text{OH})_3$	$\rightarrow$	$\text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$	
Katot:	6H^+	$+ 6e^-$	$\rightarrow$	$3\text{H}_{2(g)}$

Bununla birlikte sulu ortamın pH değerine bağlı olarak $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ve $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ gibi diğer iyonik türler sistemde mevcut olabilir. Örneğin,

dimetrik ve polimerik Al^{3+} hidroksi komplekslerinin yapısı Şekil 2.12 de görülmektedir [Rebhun and Lurie, 1993; Mollah et al., 2001; Gürses *et al.*, 2002].

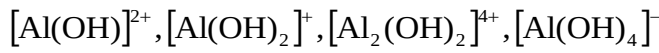


Şekil 2.12. Elektrokoagülasyonda oluşan polimerik Al türleri [Rebhun and Lurie, 1993; Mollah et al., 2001; Gürses *et al.*, 2002]

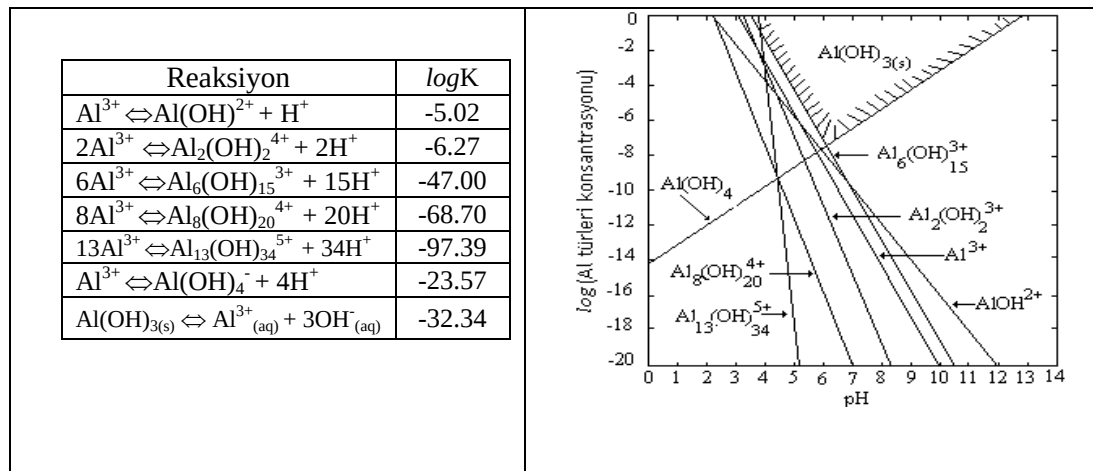
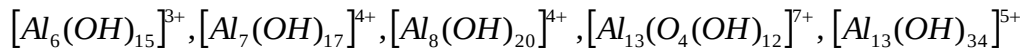


Oluşan polimerik Al türleri aşağıda verilmiştir:

Monomerik alüminyum türleri:



Polimerik alüminyum türleri:



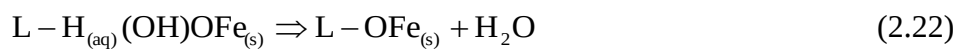
Şekil 2.13. Sulu ortamda oluşan alüminyum komplekslerinin denge konsantrasyonu ve pH ilişkisi [Benefield *et al.*, 1982]

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

Tablo 2.7. Fe elektrotlar kullanılması durumunda oluşan EC mekanizmaları [Mollah *et al.*, 2001]

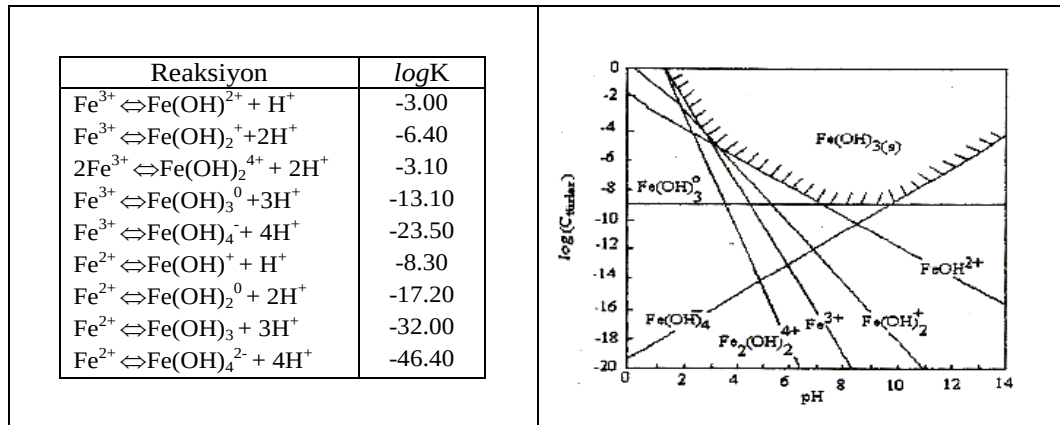
EC mekanizma	Anot ve katot reaksiyonları
Mekanizma 1.	
Anot:	$4\text{Fe}_{(\text{s})} \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + 8\text{e}^-$ $4\text{Fe}^{2+} + 10\text{H}_2\text{O} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 8\text{H}^+$
Katot:	$8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow 4\text{H}_{2(\text{g})}$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

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



Aynı zamanda Fe^{3+} katyonlarının prehidrolizi su arıtımı için reaktif halkaların teşkiline sebep olur. Bu oksî-hidroksi demir katyonları için yapısal modeller literatürde ifade edilmiştir [Mollah *et al.*, 2001]. Redoks reaksiyonu ile üretilen H_2 , flotasyon yoluyla, çözünmüş veya askıdaki maddeleri giderebilir. Fe^{3+} iyonları çözeltinin pH sına bağlı olarak hidrasyon geçirebilirler ve $\text{Fe}(\text{OH})_3$ türleri asidik koşullar altında bulunurlar. Fe elektrotlar ile ilgili proses basamakları Tablo 2.8 'de görülmektedir. Alkali koşullar altında ayrıca $\text{Fe}(\text{OH})_6^+$ ve $\text{Fe}(\text{OH})_4^+$ iyonları da vardır. Hem anyonik hem de katyonik türlerin çözünen anot olarak demir plaka/çubuk kullanarak EC 'nu oldukça kolay anlaşılır uygulamalardır. Polimerik

Fe^{3+} ve Al^{3+} tarafından kompleks ve ağır metallerin adsorbsiyonu rapor edildi. Fe^{3+} iyonlarının su arıtımında flokülasyon kimyasalı olarak avantajı alüminyuma göre toksik etkisinin olmamasıdır. EC 'da çok sık kullanılan çözünen Fe elektrotların sulu ortamda oluşturacağı Fe-hidroksi kompleksleri önemlidir. $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4]^{2+}$, ve sonuçta ise $\text{Fe}(\text{OH})_3$ veya $\text{Fe}(\text{OH})_2$ oluşacaktır. Sulu ortamda Fe^{3+} 'in oluşturduğu hidroksil kompleksleri ve bu komplekslerin oluşum sabitleri Şekil 2.14 'de verilmiştir [Benefield *et al.*, 1982; Metcalf&Eddy, 1991]. Şekilden hidroksil iyonları elektrotlardan çözünmüş olan Fe^{3+} iyonları ile birleşerek ortamın pH değerine göre Fe-hidroksi komplekslerinin oluştuğu görülmüştür [Benefield *et al.*, 1982].



Şekil 2.14. Sulu ortamda Fe^{3+} ve Fe^{2+} oluşturduğu kompleksler denge konsantrasyonu ve pH ilişkisi [Benefield *et al.*, 1982]

Tablo 2.8. EC prosesinde Fe elektrot kullanımı durumunda proses basamakları

EC Fe elektrot kullanımı durumunda proses basamakları	Anot	Katot
(a) Tek adımlı proses	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^-$ ($E^0 = -0.04$ V)	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-$ (asidik çözeltilerde)
b) İki adımlı proses	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ ($E^0 = -0.44$ V)	$2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$ (bazik çözeltilerde)
İlk olarak Fe^{2+} , daha sonra anot potansiyeline göre Fe^{3+} oksitlenir. İkinci adım anotta olacak, fakat sulu fazdaki diğer oksitleyicilerin varlığı ile oluşacaktır. Bu reaksiyon O_2 'nin varlığına bağlıdır.	$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ ($E^0 = 0.77$ V) $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{Fe}^{2+} \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$ (asidik çözeltilerde) $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}^{3+} + 4\text{OH}^-$ (bazik çözeltilerde)	Zamanla katotik çözelti bazik olacak ve uygulanan akım OH^- iyonlarını anota doğru harekete zorlayacak; anota yakın bölgede pH ana çözeltiden çok daha yüksek olacak ve sonuçta $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oluşacaktır. ($\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$)

2.2.3.3. EC Üzerine Elektrik Yükünün (Charge Loading) Etkisi

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

$$Q_e = \frac{n I t}{V} \quad (2.23)$$

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

$$Q_e = \frac{n I}{Q_L} \quad (2.24)$$

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

2.2.3.4. EC Üzerine Elektrolit Konsantrasyonunun Etkisi

Arıtmada çözeltinin iletkenliği elektrokimyasal prosesler için önemli bir faktördür. Çünkü böyle prosesler elektrot yüzeyinden çözeltiye ve çözelti içinde heterojen iyon transfer reaksiyonlarına dayanmaktadır [Ögütveren *et al.*, 1992(a)]. Elektrolit konsantrasyonu artmasıyla atıksu iletkenliğinin değişimi EC prosesinde enerji tüketimini etkileyecektir. EC prosesinin voltajı ve enerji tüketimi iletkenlik ile değişir. Atıksu iletkenliği ($mS\ cm^{-1}$ veya $\mu S\ cm^{-1}$) arttıkça EC prosesinde elektrotlar arası potansiyel (V) ve enerji tüketimi azalır. EC prosesinde atıksuyun iletkenliği belli bir değerde ohmic direnci sınırlamak için yeterli olması gerekir.

EC ile lokanta atıksularına NaCl ilave edilerek iletkenlik 443-2850 $\mu\text{S cm}^{-1}$ arasında değiştirilerek artırılmış olup, KOI (>%85) ve yağ-gres (>%99) giderim veriminin iletkenlik artışıyla değişmediği saptanmıştır [Chen *et al.*, 2000].

Reaktif Red RB 133 tekstil boyasının EC çalışmalarında çözelti iletkenliğinin 250-2500 $\mu\text{S cm}^{-1}$ aralığındaki artışla birlikte renk giderme veriminde düşüş, 2500 $\mu\text{S cm}^{-1}$ 'nin üstündeki iletkenlik değerlerde bu düşüşün bir dengeye vardığı ve iletkenlik artışıyla elektrotlar arası potansiyelin düştüğü ifade edildi [Can, 2002]. İletkenlik 250 'den 4000 $\mu\text{S cm}^{-1}$ 'e artarken elektrotlar arası potansiyelin 31.9 'dan 3.4 V 'a azaldığı ve bunun sonucu anodik oksidasyonun azaldığı ve renk giderme veriminin düşmesine neden olduğu gözlenmiştir. İletkenlik artışıyla tekstil atıksularından renk ve organik bileşiklerin giderimin de elektrokimyasal oksidasyon önemli bir rol oynadığı bilinmekte olup, EC prosesinde anotta kısmen elektrokimyasal oksidasyonun gerçekleştiği ifade edilmektedir [Lin and Peng, 1994; Scott, 1995].

NaCl ilavesi uygun bir seviyede atıksuyun elektriksel iletkenliğini artırmak için gereklidir. Enerji tüketimi hücre voltajı ile doğru orantılı ve sıvı dirençliliği ile artar. Makul fiyatı, orta seviyede düşük toksisitesinden NaCl kullanılır ve klor türleri tükenen anot yüzeylerinde inhibisyon olayını önler [Calvo *et al.*, 2003; Donini *et al.*, 1994]. Yüksek yağ içeriğine sahip atıksuyun (55000 mg/L KOI, 12000 mg/L SS ve pH 6.7) EC ile arıtımında 0.015 mol l⁻¹ (0.9 g l⁻¹) kullanılması durumunda KOI ve SS giderim verimi %43.7 ve %31.6 iken 0.045 mol l⁻¹ (2.7 g l⁻¹) NaCl konsantrasyonunda ise KOI ve SS giderim verimi %32.3 ve %23.8 olarak saptanmıştır [Calvo *et al.*, 2003]. Fakat fazla NaCl konsantrasyonu proses verimini düşürebilir. NaCl konsantrasyonunun aşırı miktarda olması elektrotların aşırı tüketimine ve yüzeylerinde çukurluklar şeklinde düzensiz çözünmelerine neden olur. 3 g l⁻¹ üzerinde NaCl konsantrasyonlarında Al çözünme akım verimi %150 'den daha fazladır. Bu klorür konsantrasyonu tekrardan kullanılacak sulardaki kabul edilebilir maksimum konsantrasyonu aşacaktır [Calvo *et al.*, 2003].

2.2.3.5. EC Üzerine Akım Yoğunluğunun Etkisi

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

$$C = \frac{I t M}{Z F V} \quad (2.25)$$

Bu eşitlikte V: elektrolit hücre veya EC reaktörü hacmi, F: Faraday sabiti ($96485.3 \text{ Cloumb mol}^{-1} \cong 96500 \text{ C mol}^{-1}$), Z: anot metalin kimyasal ekivalent değeri veya reaksiyonda transfer edilen elektron sayısı ($Z_{Al} = 3$; $Z_{Fe} = 2$), M: anot metalinin molekül ağırlığı ($M_{Fe} = 56 \text{ g mol}^{-1}$, $M_{Al} = 27 \text{ g mol}^{-1}$), t: EC süresi (s) ve C: elektrolit hücre veya EC reaktöründeki çözünen metal (Fe veya Al) konsantrasyonudur.

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

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

2.2.3.6. EC Prosesinde Elektrot Türünün ve Polarizasyon Etkileri

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

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

2.2.3.7. EC Prosesinde Elektrotlar Arası Mesafe

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

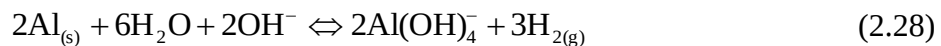
kabarcıkları oluşur ve bu kabarcıkların sıvı yüzeyine çıkış hızları artar ve sonuçta prosesin elektroflotasyon etkisi azalır. EC reaktörlerinde sıcaklık geri devir veya atıksuyun sirkülasyonu ile birkaç dereceyle sınırlı Joule etkisinden dolayı artacaktır. Sıcaklık artışı EC prosesinde tüketilen elektrik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

2.2.3.8. EC Prosesinde Katodun Çözünmesi ve Akım Verimliliği

EC prosesinde anot ve katot olarak Al ve Fe elektrotlar kullanılır. Faraday yasasına göre EC prosesinde anot olarak kullanılan elektrotların çözünmesi gerekir. Örneğin; EC prosesinde elektrot olarak Al elektrotlar kullanılır ise Faraday yasasına göre elektrolitik devreden 1 Faradaylık (1F) yük geçtiğinde bipolar EC reaktöründe her bir anotta 9 g Al çözünecektir ($M_{Al} = 27 \text{ g mol}^{-1}$ ve Al^{3+} için $Z = 3$). Akım verimliliği ise Faraday yasasına göre gerçek elektrot tüketiminin teorik elektrot tüketimine oranıdır. Bununla ilgili eşitlikler (2.3)-(2.5) 'de verilmiştir. Elektrotların kullanım süresini belirlediğinden dolayı EC proses için önemlidir. Elektrokimyasal yan etkilerden dolayı gerçek elektrot tüketimi atıksu özellikleri ve işletme koşullarına bağlı olarak teorik değerden fazla veya az olabilir. (2.18) nolu reaksiyonlar elektrot tüketimini azaltma eğilimindedir. Diğer taraftan ise; elektrot olarak Al kullanılması durumunda anotların çevresindeki (2.13), (2.18) ve (2.26) reaksiyonları ve katotlarda $H_{2(g)}$ oluşumu çoğu zaman anot yüzeylerinde asidik ve katot yüzeylerinde ise bazik atıksu oluşturacaktır.



Bundan dolayı asidik anot yüzeylerinde (2.27) ve katot yüzeylerinde ise (2.28) reaksiyonları gerçekleşir ve sonuçta gerçek elektrot tüketimi teorik olarak tüketilecek olandan (Faraday yasasına göre) daha fazla olacaktır.

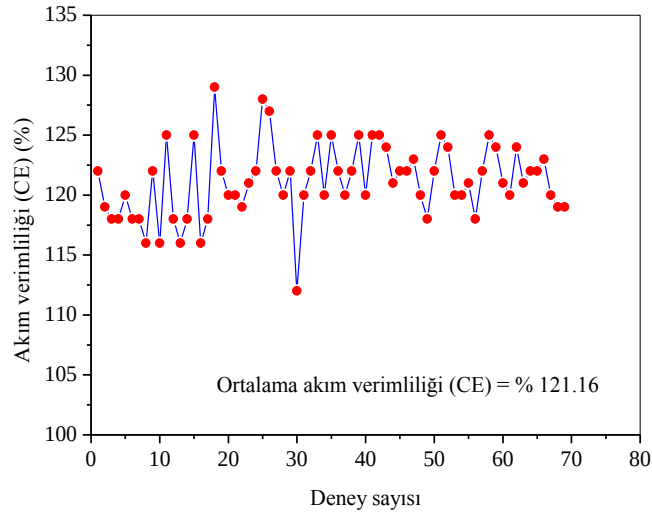


Bazı çalışmalarda ifade edildiği gibi katotta da çözünmenin meydana geldiği görülmüştür [Do and Chen, 1994; Lin and Peng, 1994; Chen *et al.*, 2000; Picard *et al.*, 2000]. EC prosesinde elektrokimyasal proses mekanizmasıyla sadece anot çözünmesi gerektiğinden bu durumu açıklamak oldukça zordur. EC 'da meydana

gelen reaksiyonlar ile suyun indirgenmesi esnasında oluşan hidroksil iyonlarının katot elektrotlar üzerinde bir kimyasal etki yapmaktadır. Bu durum Al elektrot olarak kullanıldığında yukarıda ifade edilen (2.28) reaksiyon oluşmaktadır. EC ile tekstil atıksularının arıtımında Al elektrotlar kullanılarak renk giderme ve tekstil atıksuyunun arıtılmasında katotlarında çözündüğü belirtilmiş olup; çözünmenin asidik ortamlarda çok az, pH 7.0-9.0 arası ortamlarda en fazla, $\geq$ pH 9.0 ortamlarda ise az olduğu görülmüştür [Lin and Peng, 1994]. Bu durumun nedenleri; (a) asidik durumda çok az olması, katotta ki OH^- iyonlarının pH nötralizasyonunda kullanılması, (b) pH 7.0-9.0 arası ortamda en çok olması, katottaki OH^- iyonlarının pH nötralizasyonunda kullanılmaması, (c) $\geq$ pH 9.0 ortamda az olması, katottaki OH^- iyonlarının bir kısmının reaksiyonunda kullanılması şeklinde ifade edildi.



Reaktif Red RB 133 tekstil boyasının EC çalışmalarında ortalama akım verimliliği % 121.16 olarak gerçekleştiği belirtilmiştir (Şekil 2.15). Bu çalışmada katodik çözünme anodik çözünmenin ortalama %60 kadar gerçekleştiği görülmüştür [Can, 2002].



Şekil 2.15. Reaktif Red RB 133 tekstil boyasının EC 'ninin akım verimliliği [Can, 2002]

Katodik çözünmenin sebeplerinden biride katot yüzey alanı ve dolayısıyla katodik akım yoğunluğudur. Bunun için gerçekleştirilen iki deneyde EC aynı akım uygulanmış birinci durumda anot ve katot elektrotların yüzey alanları eşit tutulmuş dolayısıyla anodik ve katodik akım yoğunlukları eşit tutulmuş ve sonuçta katodik çözünme anodik çözünmenin %46 sı kadar gerçekleşmiştir. İkinci durumda ise anot elektrotun yüzey alanı sabit tutulup katot elektrotun yüzey alanı %50 azaltılarak yarıya indirilmiş dolayısıyla katodik akım yoğunluğu 2 katına çıkmış ve katodik çözünme anodik çözünmenin %88 'i kadar gerçekleşmiştir. Bu her iki deneydeki pH artışı eşit seviyede gerçekleşmiştir. İkinci durumda katodik çözünmedeki artışın nedeni katottaki OH^- iyonu çıkışının gerçekleştiği elektrot yüzey alanındaki azalma ve bu iyonların birim yüzey başına konsantrasyonlarında ki artış görülmektedir.

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

$$E_{\text{enerji}} (\text{kWh/kgKOI}) = \frac{U I t}{1000 V_{\text{atıksu}} (C_{\text{KOI}} R_{\text{KOI}})} \quad (2.30)$$

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

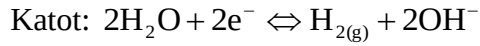
$$R_{\text{KOI}} = \frac{(C_{\text{KOI},0} - C_{\text{KOI},t})}{C_{\text{KOI},0}} \quad (2.31)$$

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

$$E_{\text{elektrot}} (\text{kgAl/kgKOI}) = \left(\frac{3600 M_{\text{Al}} I t \Phi_{\text{Al}}}{3F} \right) \left(\frac{1}{V_{\text{atıksu}} (C_{\text{KOI},0} R_{\text{KOI}})} \right) \quad (2.32)$$

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

$$\Phi_{Al} = \frac{\Delta m_{deneysel}}{\Delta m_{teorik}} = \frac{3F}{3600 M_{Al} I t} \Delta m_{deneysel} \quad (2.33)$$



Yukarıdaki anot ve katot reaksiyonlarına göre; Al çözünürlük ve H₂ oluşum akım verimliliği yani Faradik verim Faraday yasası ile ifade edilir:

$$\Phi_{Al} = \frac{Z_{Al} F m_{Al}}{M_{Al} Q} \quad (2.34)$$

$$\Phi_{H_2} = \frac{Z_{H_2} F n_{H_2}}{Q} \quad (2.35)$$

Burada Q: geçen elektriksel yük (A. saniye), m_{Al} : çözünmüş Al ağırlığı, n_{H_2} : hidrojenin mol sayısı (mol), M_{Al} : Al molar ağırlığı, z: elektrot reaksiyonlarıyla ilgili elektronların sayısı yani; yukarıdaki anot ve katot reaksiyonlarından $Z_{Al} = 3$ ve $Z_{H_2} = 2$ 'dir. H₂ oluşum verimi atıksudaki askıda katı madde konsantrasyonundan daha az etkilenmektedir [Khemis et al., 2006]. Akım verimi 1.6-2.2 arasında değişmekte fakat çok konsantre atıkların akım yoğunluğunun pozitif etkisi hariç, işletme koşullarında fazla etkilenmediği belirtilmiştir. Anot ve katot reaksiyonlarına göre Al/H₂ oranı ise 1.5 'dir. Yapılan deneysel çalışmaların bu oranın 1.5-2.2 arasında değiştiğini ortaya çıkarmıştır. Anot ve katot reaksiyonlarında akım verimi tüm durumlarda 1 'den daha büyüktür. Yağ karışımları ve anyonik silika arıtımında Al 'ın çözünme akım verimi özellikle çalışmanın ilk dakikalarında zaman ile önemli derecede azalmış, fakat lateks partiküllerinin giderimin de ise zamanla artmıştır. Hidrojen oluşum verimi uzun sürede daha az etkilenmiştir [Khemis et al., 2006]. Φ_{Al} verimi genellikle organik maddenin elektrot yüzeyini kaplaması (bloke etmesi) mümkün olduğundan seyreltik ortamdan çok daha yoğun partikül içeren ortamda daha düşük değerdedir. Yağ ve silika dispersiyonlarında işletme şartlarına göre çözünme verimi 1.4-1.9 arasında iken, lateks için ise 1.0-1.6 arasındadır. Φ_{Al}

üzerine akım yoğunluğunun etkisi partikül maddenin yapısına bağlıdır. Φ_{Al} yağ süspansiyonları için akım yoğunluğu ile belirgin şekilde azalır iken, anyonik silika ile bir pozitif etki gözlenmiş ve lateks içeren ortamın belirgin bir etkisi gözlenememiştir. Elektrokimyasal gaz oluşumunun olumlu etkileri ile yüksek akım yoğunluklarında azalacak şekilde ortaya çıkan yüksek süspansiyon içeriklerinde elektrot yüzeyinin inhibe olduğu ifade edilebilir [Khemis *et al.*, 2006].

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



Korozyon çukurları yarışmacı adsorbsiyon etkisi karşı dengesiyle sağlanan ekivalent akımdan çok daha fazla alüminyum hidroksit flokları oluşturur. Bu %130 akım verimliliği elde edilmesiyle ilgilidir [Mameri *et al.*, 1998].

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

$$t_N = \frac{m_t n F}{M_{Al} A_e N} \quad (2.38)$$

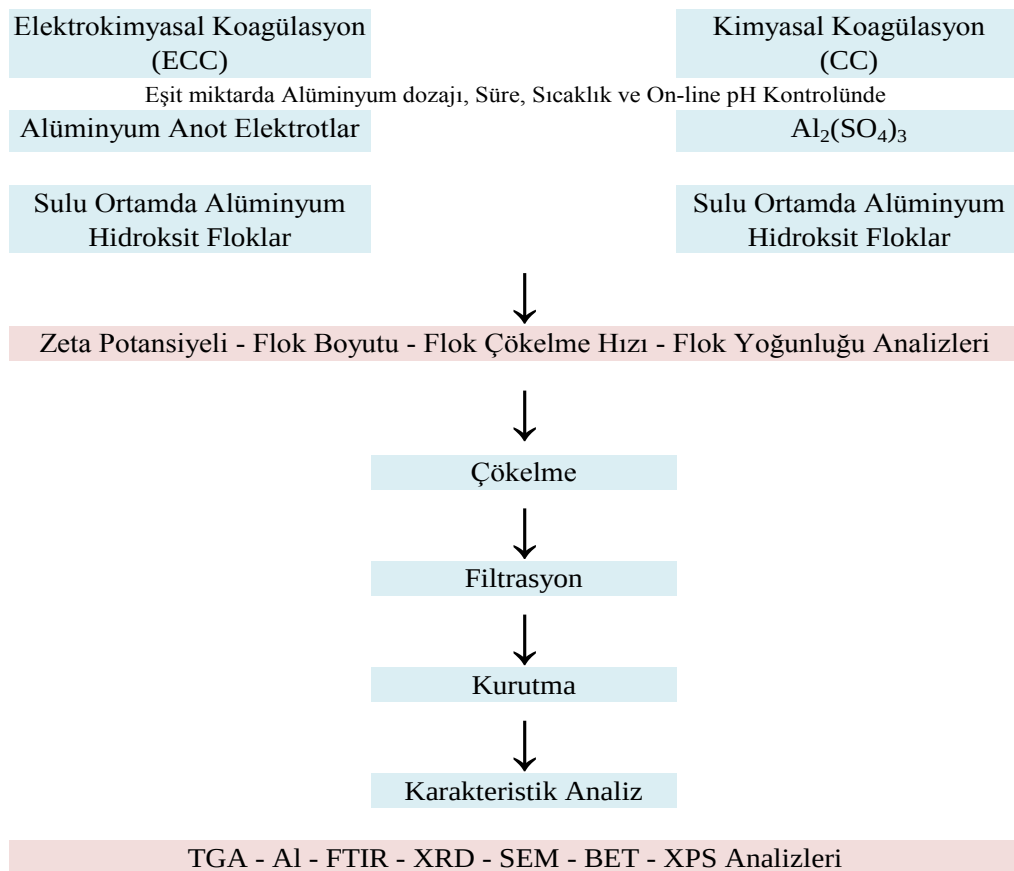
Bu eşitlikte; A_e : elektrot alanı (m^2), N : hücre sayısı, n : Al değerliği (3), m_t : teorik Al kütlesi (kg), M_{Al} : Al molar kütlesi (kg), Bu eşitlik akım verimliliği %100 e eşit olduğu duruma göre oluşturuldu. B sabiti deneyde kullanılan hücre sayısına bağlıdır. B (A saniye); $t_N = B/CD$; CD: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

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Deneysel Çalışma

Bu tezin çalışma konusu temelde iki aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşama elektrokoagülasyonda oluşan $\text{Al}(\text{OH})_3$ floğunun özelliklerinin araştırılması, ikinci aşamasında ise bu flokların kirleticileri giderme performansının incelenmesinden oluşmaktadır.

Elektrokoagülasyonda oluşan $\text{Al}(\text{OH})_3$ floğunun özelliklerinin araştırılması aşamasında, bu flokların yapılarının anlaşılmasına yardımcı olması ve alüminyum tuzları ile kimyasal koagülasyonda oluşan $\text{Al}(\text{OH})_3$ floklarından farklılıklarını görebilmek amacıyla Alüminyum Sülfatın kullanıldığı kimyasal koagülasyon ve alüminyum anot elektrotların kullanıldığı Elektrokoagülasyon prosesleri aşağıda şekil 3.1. 'de özetlenen akım şemasındaki prosedür gerçekleştirildi.



Şekil 3.1. Flok üretimi için akış diyagramı

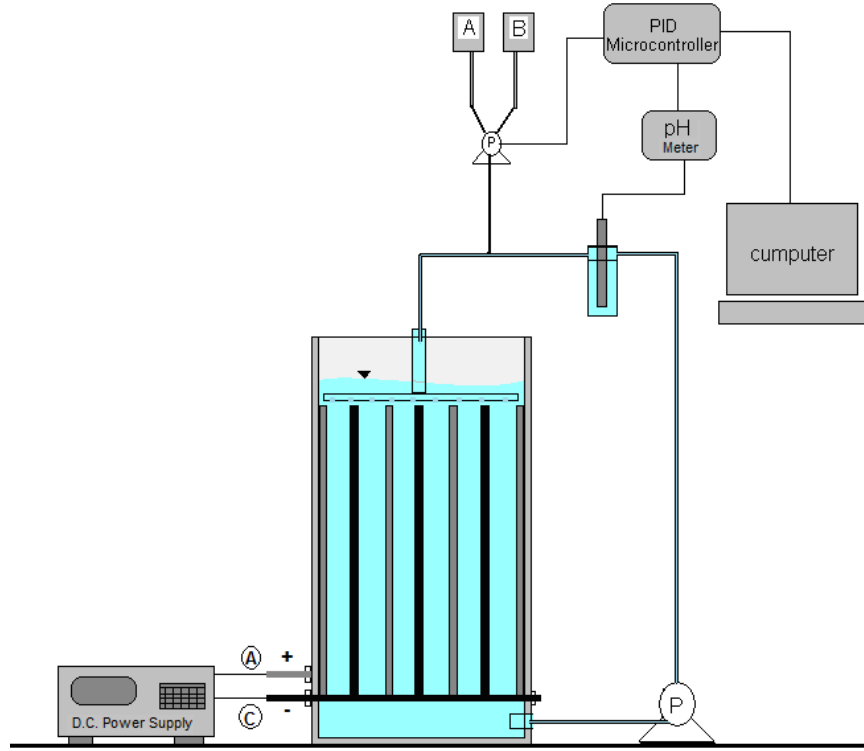
İkinci Aşamada, polar gruplar içeren fakat dipol momentleri farklı iki bileşik [p-Benzokinon (dipol momenti = 0.67 Debye), Hidrokinon (dipol momenti = 0)] ve kuvvetli iyonik gruplar içeren kompleks yapıda Remazol Red RB 133 (Reaktif Red 198) tekstil boyası kullanılarak flokların kirletici giderme performansı incelendi.

3.2. Deneylerde Kullanılan Malzeme ve Maddeler

3.2.1. Elektrokimyasal Koagülasyon (ECC) Reaktör Sistemi

Elektrokimyasal Koagülasyon (ECC) deneylerinde kullanılan deney sistemi şeması şekil 3.2. 'de ve resmi şekil 3.3. 'de görülmektedir. Deney sistemindeki reaktör pleksiglastan yapılmış olup, 70*70*250 mm boyutlarındadır. Reaktörde 4 adet 200*60*3 mm boyutlarında %99.53 saflıkta alüminyum anot elektrot ve aynı boyutlarda 3 adet 304L paslanmaz çelik katot elektrot olmak üzere toplam 7 elektrot kullanıldı. Elektrotlar en dışta 2 adet anot olmak üzere 7mm aralıklarla, monopolar paralel sistemde bağlanarak anot ve katot toplam aktif yüzey alanlarının eşit olması sağlandı. Toplam anot aktif yüzey alanının 684 cm^2 olduğu reaktör 650 ml çözelti alacak şekildedir. Şekil 3.4. ve 3.5. 'te reaktörün resmi görülmektedir.

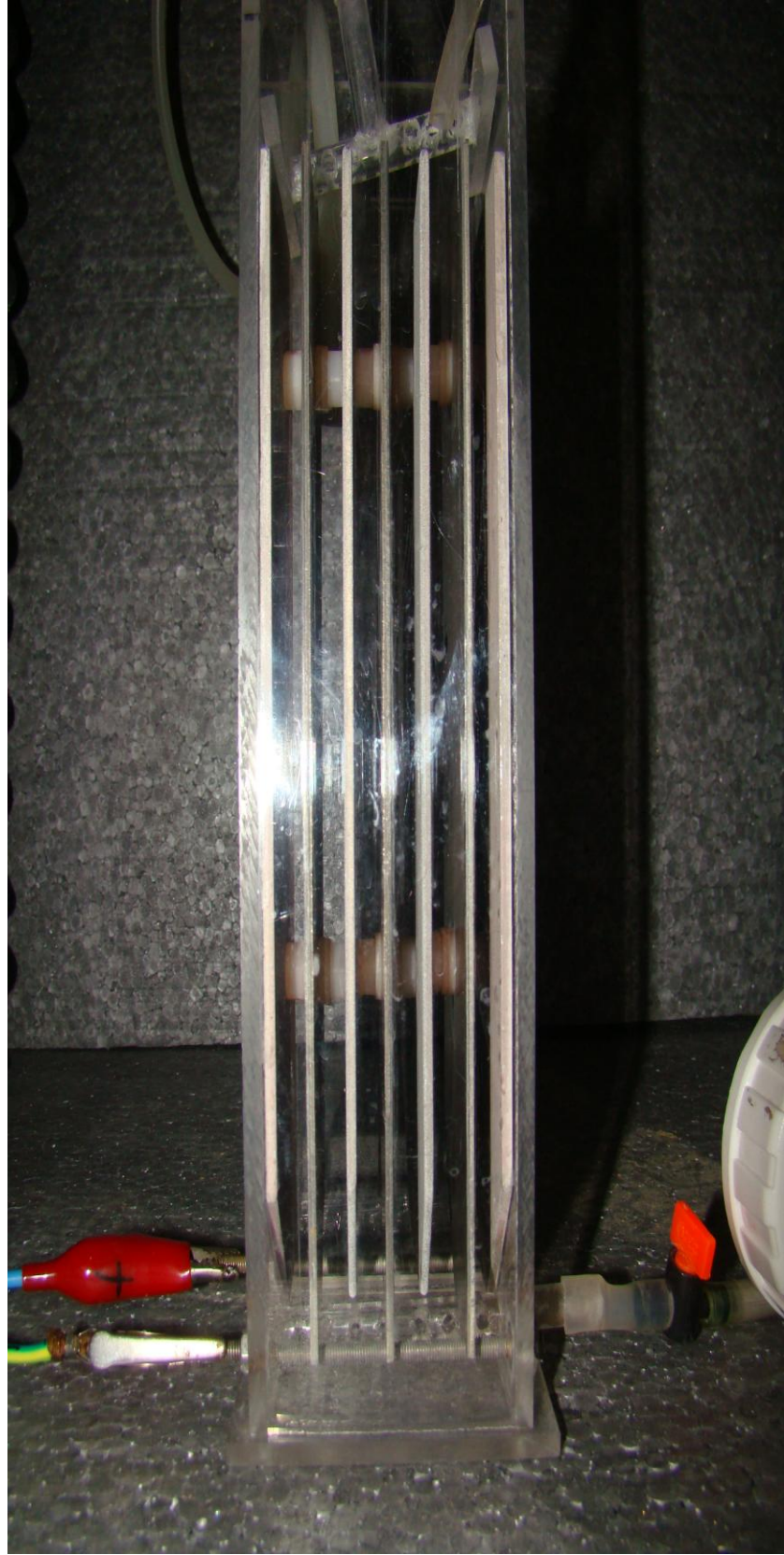
Sistemde güç kaynağı olarak Agilent marka (Agilent 6674A System; 0-60V / 0-35A) dijital (D.C.) doğru akım güç kaynağı kullanıldı.



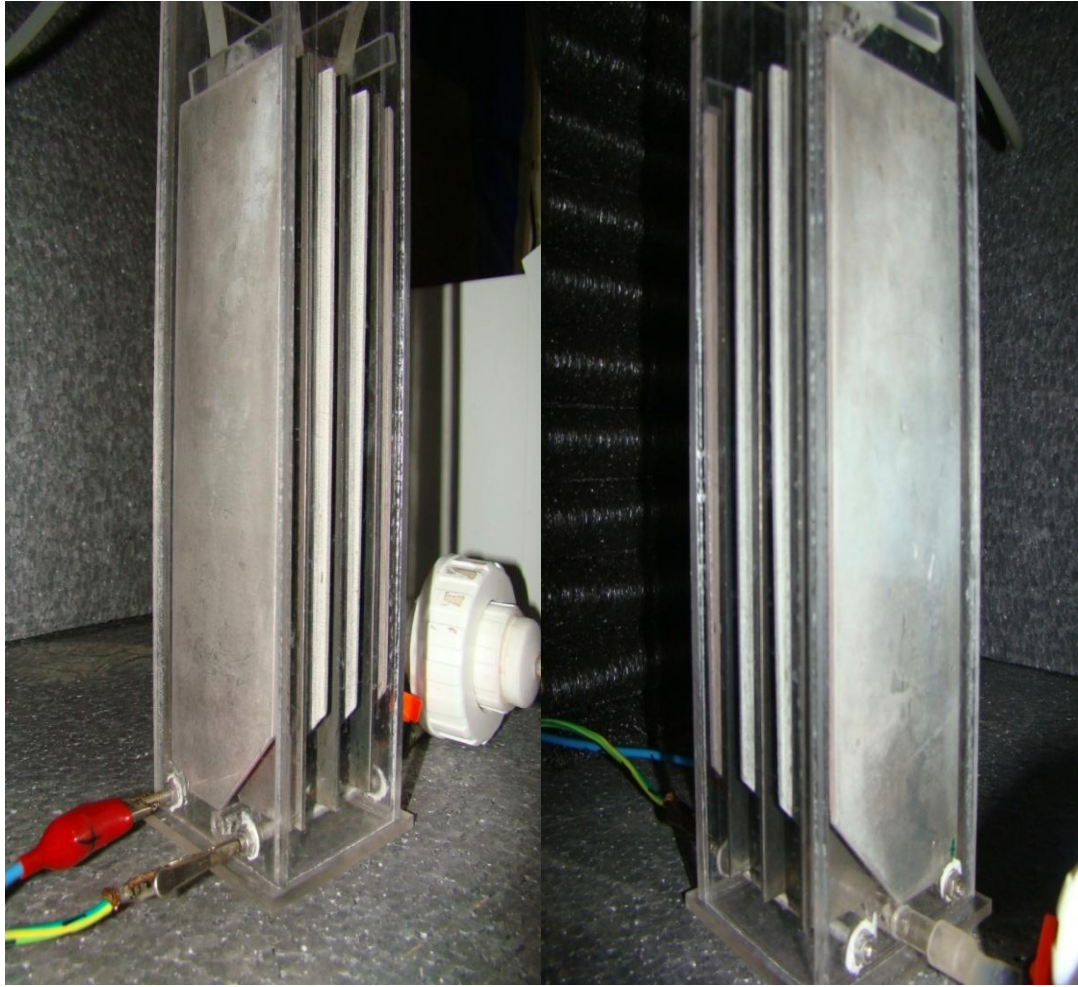
Şekil 3.2. ECC deney sistemi şeması



Şekil 3.3. ECC deney sisteminin görünümü



Şekil 3.4. ECC Reaktörü



Şekil 3.5. ECC Reaktörü yandan görünüşü

3.2.2. ECC İle Flok Üretim Prosedürü

ECC ile Alüminyum hidroksit flok üretiminde, reaktördeki elektrotlarda oluşan gerilimden kaynaklanan sıcaklık artışını önlemek için, pleksiglas reaktöre soğuk hava verilerek çözelti sıcaklığı 25 ± 1 °C 'de sabit tutuldu. pH kontrolü ve homojenizasyonu için çözelti pelistatik pompa aracılığıyla 1200 ml dak.⁻¹ debi ile sirküle edildi. Deneylerde pH kontrolü bilgisayar destekli kontrol sistemi ile sağlandı. Ek 1. de örnek bir deneyin zamana bağlı pH değeri görülmektedir.

Her deneyden önce alüminyum elektrotlar yüzeyinde biriken safsızlıklardan arındırılması amacıyla aseton ile silindi ve 0.1 l %35 lik HCl ve 0.2 l %2.80 lik hexametilentetramin (CH₂)₆N₄ karışımından oluşan temizleme çözeltisinde 5 dakika bekletildikdek sonra saf su ile yıkandı.

Deneylerde saf suyun iletkenliği destek elektrolit (NaNO_3) kullanılarak $1000 \mu\text{S cm}^{-1}$ 'ye ayarlandı. NaCl 'ün elektrolit olarak kullanıldığı elektrokoagülasyon proseslerinde, anot potansiyeli yeteri kadar yüksek olduğu durumlarda indirekt oksidasyon gibi ikincil reaksiyonlar ile Cl^- yükseltgenerek $\text{Cl}_{2(g)}$ üretimine neden olur. $\text{Cl}_{2(g)}$ çözeltide pH bağlı bir şekilde hızla çözünerek kimyasal olarak ClO^- dönüşür. ClO^- kirleticileri etkili bir şekilde oksitler ve sonuç olarak renk giderme verimi artar [Zaied and Bellakhala, 2009]. Cl^- iyonlarının renk giderme verimindeki etkisi düşünülerek ECC flokların kirletici giderme performanslarını etkilememesi için NaCl gibi elektrolitler yerine NaNO_3 tercih edildi.

Analizler için yeterli miktarda flok elde edilebilmesi için reaktöre 20 dakika boyunca 1.37 Amper akım uygulandı. Deney sonunda Alüminyum anot elektrotlar kurutulup tartılarak her deneyde tüketilen anot miktarı kaydedildi.

Sadece pH 'nın değişken olarak seçildiği bu deneylerde 4.0-9.5 pH aralığında değişik pH 'larda yürütölen deneylerde elde edilen alüminyum hidroksit flokları çözeltisinin zeta potansiyeli, flok boyutları ölçölmüş ve çökölme testleri uygulandı. Çökölme testleri sonrasında floklar filtrelenerek çözeltiden alındı ve 105°C de etövde kurutulup analize hazır hale getirildi.

3.2.3. CC İle Flok Üretim Prosedürü

CC ile alüminyum hidroksit flok üretimi ECC ile üretim sırasında harcanan ortalama alüminyum elektrot miktarı olan 215 mg baz alınarak bu miktara denk alüminyum içerecek miktar olan 2655 mg Alüminyum Sülfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$) kullanılarak 1 l 'lik belerlerde $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 'de, 500-200 rpm hızında 20 dakika boyunca gerekli miktarda 1M NaOH ilave edilip karıştırılarak gerçekleştirildi. 4.5-9.5 pH aralığında değişik pH değerlerinde elde edilen alüminyum hidroksit flokları çözeltisinin zeta potansiyeli, flok boyutları ölçöldü ve çökölme testleri uygulandı. Çökölme testleri sonrasında floklar filtrelenerek çözeltiden alındı ve 105°C de etövde kurutulup analize hazır hale getirildi. Ayrıca bazı analizlerde referans olarak Merck marka pure hydrarggillite Alüminyum Hidroksit ($\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) kullanıldı.

3.2.4. Flok Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntem ve Cihazlar

3.2.4.1. ECC ve CC Alüminyum Hidroksit Flok Çözeltilerinde Yapılan Analizler

Flok Çözeltilerinde; zeta potansiyeli analizi, flok boyutu analizi ve çökeltme testleri yapıldı. Çökeltme testleri sonuçlarından, flok (Tek tane) çökeltme hızı, flok yoğunluğu ve flok boyutu hesaplandı.

Zeta Potansiyeli Analizi: Zeta potansiyeli ölçümleri Malvern Zetasizer Nano ZS cihazında yapıldı.

Flok Boyutu Analizi: Flok Çözeltilerinde flok boyutu analizleri Malvern Mastersizer 2000 Partikül Boyutu Analiz cihazında pompa hızı (pump speed) 1200 rpm, karıştırıcı hızı (stirrer speed) 750 rpm ve ultrasound %50 seçilerek yapıldı.

Çökeltme Testi: ECC ve CC ile elde edilen 650 ml flok çözeltisi 32 mm iç çapa sahip 670 mm uzunluğundaki şeffaf plexiglas çökeltme kolonuna flokları bozmayacak şekilde yavaşça boşaltıldı. Kolon homojenliğin sağlanması için hafifçe çalkalandıktan sonra dik konuma getirilerek kronometre başlatıldı ve 0-5-10-15-25-30-45-60-90-120-150-180 dak. sonunda çökelen flokların yüksekliği kaydedildi.

Floküle olmuş süspansiyonların toplu çökmesi çökeltme kolonunda ayırt edilebilen iki ayrı bölge oluşturmaktadır. Kolonun üst tarafında berraklık artarken alt tarafında çökelen floklar artan konsantrasyonları nedeniyle birbirleriyle kontak kurmaya başlar. Üst kısımda kritik zamana kadar sürekli bir gizli çökeltme devam ederken alt kısımda prosesin sonuna kadar birleşme ve sıkılaşma devam etmektedir.

Yeni yaklaşımlar floküle olmuş süspansiyonların çökeltme davranışlarında önemli tahminler yapılmasını sağlamıştır [Bustos et al., 1999; Garrido et al., 2000; Bürger and Wendland, 2001]. Birleşme - çökeltme prosesi fenomeni teorisinde, süspansiyonun çökeltme davranışı 2 fonksiyon ile modellenmiştir, Kynch (batch flux) toplu akış yoğunluk fonksiyonu f_{bk} ve (solid effective stress) katı etkili baskı fonksiyonu σ_e bunlar hacimsel katı konsantrasyonun birer fonksiyonu olarak bilinmektedir. Bu çalışmada Maude ve Whitmore (1958) tarafından verilen,

Richardson ve Zaki (1954) 'nin (flux density) akış yoğunluğu fonksiyonunun genelleştirilmiş bir yarı ampirik eşitliği kullanıldı [Kynch G.J., 1952; Richardson and Zaki, 1954; Maude and Whitmore, 1958].

3.2.4.2. ECC ve CC Alüminyum Hidroksit Kurutulmuş Floklarda Yapılan Analizler

Alüminyum hidroksit flok çözeltilerinden filtrelenerak çözeltiden alınmış ve 105 °C de etüvde kurutulmuş floklarda; TGA - Al - FTIR - XRD - SEM - BET ve XPS Analizleri yapıldı.

TGA Analizi: Kızdırma kaybı ve faz dönüşüm sıcaklıklarını tespit etmek amacıyla, termal analiz cihazı (Mettler Toledo, TGA/SDTA 851) kullanılarak 5K dak⁻¹ ısıtma hızı ile hava atmosferinde maksimum 1000 °C sıcaklığa çıkılarak yapıldı.

Al (Alüminyum) Analizi: Xylenol orange tetrasodium metal indikatörü kullanılarak kompleksometrik titrasyon yöntemi ile kurutulmuş alüminyum hidroksit flokların Al içerikleri tayin edildi.

Kompleksometrik Al tayini metodu (Xylenol orange tetrasodium): 25 ml (Belli miktarda) örnek çözeltisi üzerine 50 ml standart 0.1 M EDTA çözeltisi ile 2 ml 1 M HCl çözeltisi katılıp dikkatle kaynatılır ve kaynar su banyosu üzerinde 10 dakika tutulur. Çözelti soğuduktan sonra sodyum asetat/asetik asit tampon çözeltisi ile pH=5-6 olarak ayarlanır ve 3 damla (yeterli miktarda) indikatör çözeltisi katılıp renk sarıdan kırmızıya dönünceye kadar standart 0.1 M ayarlı (ZnSO₄) çinko sülfat çözeltisi ile titre edilir.

FT-IR (Fourier Transform Infrared) Analizi: FT-IR, Bio-Rad Tropical Option for FTS 175 C FT-IR spektrometre cihazı kullanılarak, 500-4000 cm⁻¹ frekans aralığında alüminyum hidroksitin absorpsiyon spectrumu elde edilerek içerdiği bağ yapıları incelendi.

105 °C ta kurutulmuş ECC ve CC numunelerinden 1 mg alınarak 200 mg (Potasyum bromür) KBr ile karıştırıldı ve 10 Mpa. basınç altında sıkıştırılarak 13 mm çapında yarı saydam diskler halinde analize hazır hale getirildi. Background olarakta sadece KBr den hazırlanan disk kullanıldı.

XRD (X Ray Difraktometer) Analizi: Flokların kristal yapısı, Rigaku Dmax 2200 marka X Işınları Kırınım cihazı ile incelendi. Tarama; $5^{\circ} \leq 2\theta \leq 75^{\circ}$ aralığında 0.020° rezolusyonla ve $5^{\circ} \text{ dak}^{-1}$ tarama hızı ile yapıldı.

XRD kristal malzemelerin karakterizasyonu için güçlü bir tekniktir. Teknik tipik olarak tek kristallerin latis parametreleri analizi veya fazı, sertlik derecesi ve hatta gerilim polikristal materyallerinin (örnek tozlar) analizinde kullanılmaktadır. Bu cihazlar malzemenin kristal yapıda olup olmadığı, kristal yönelimleri, ortalama tanecik boyutları, kristal kusurları gibi malzeme hakkında bilgi vermektedir. Bu bilgi yapı üzerine gönderilen ışın demetlerinin malzemenin örgü düzlemlerinden karakteristik açılarla saçılması yardımı ile oluşan spektrumdan elde edilmektedir. Elde edilen piklerle örgü içindeki atomik yerleşmeler saptanmaktadır.

SEM (Scanning Electron Microscope) Analizi: Philips XL30 S FEI model Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüler 50000 kat büyütülerek flok yüzeyi incelendi.

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilmektedir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Bu teknik yaygın bir şekilde araştırmalarda ve geliştirme uygulamalarında kullanılmaktadır.

BET (Brunauer-Emmett-Teller) Yüzey Alanı Analizi: Quantachrome Autosorb1 cihazında 300°C de 3 saatlik degas sonrasında azot adsorbsiyon-desorbsiyon izotermi ve BET metodu ile belirlendi.

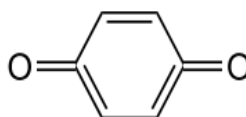
XPS (X ray Photoelectron Spectroscopy) Analizi: X ışını fotoelektron spektroskopisi analizlerinde Phobus 150 SPECS elektron analizörü ve konvensiyonel X-Ray kaynağı ($\text{AlK}\alpha$) kullanıldı. XPS analizi bir katı yüzeyinin (10 nm derinliğine

kadar) fiziksel-kimyasal yapısı hakkında bilgi sağlamaktadır. Özellikle flokların yüzey ve kütleli özellikleri arasındaki farklılıkların tespiti açısından önem taşımaktadır.

3.2.4.3. Flok Performansının İncelenmesi Aşamasında Kullanılan Maddeler ve Yapılan Analizler

P-Benzokinon (BQ) :

Deneylerde Merck marka p-Benzokinon kullanıldı. Şekil 3.6. 'da p-Benzokinonun moleküler yapısı ve tablo 3.1. 'de ise özellikleri görülmektedir.



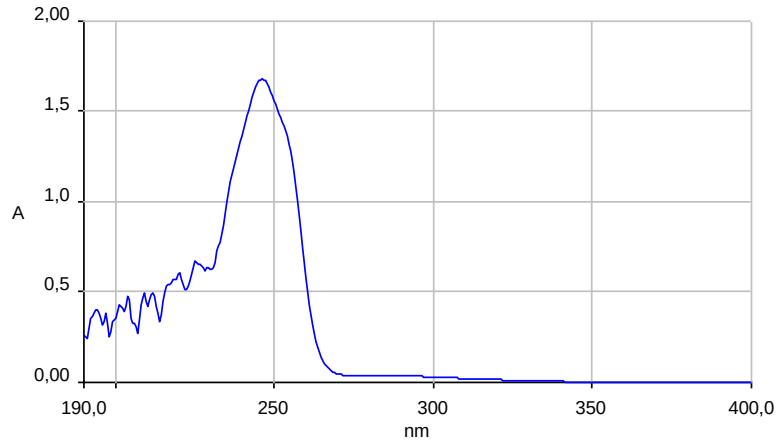
Şekil 3.6. p-Benzokinonun moleküler yapısı

Tablo 3.1. BQ özellikleri

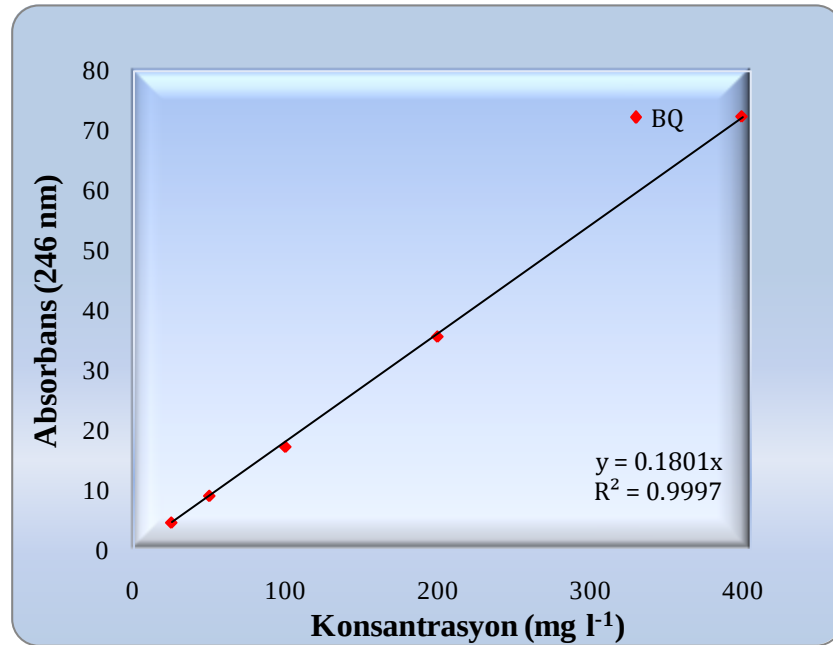
Parametre	Miktar
CAS Numarası	106-51-4
EPA Tehlikeli Atık Numarası	U197
Moleküler Formülü	C ₆ H ₄ O ₂
Moleküler Ağırlığı	108.09
Tarifi	Sarı Kristal, Buruk Klor Gibi Bir Koku
Spesifik Yoğunluğu 20 °C	1.32 g cm ³
Parlama Noktası	77 °C
Suda Çözünürlüğü 25 °C	10 g l ⁻¹
Tehlike Kategorileri	Zehirli, Tagriş Edici, Çevre İçin Tehlikeli
Dipol Momenti	0.67 Debye > 0 (Polar)
Termal Bozunma (°C)	124
Fare Oral Toksisitesi LD ₅₀ (mg kg ⁻¹)	>130
Balık Toksisitesi LC ₅₀ (mg l ⁻¹)	>0.045
pH (1 g l ⁻¹ su) 20 °C	4
λ _{max} Dalga Boyu (Suda) (nm)	246

Destile su ve kullanılarak hazırlanan 50 mg l⁻¹ p-benzokinon çözeltisi NaNO₃ elektrolit çözeltisi katılarak iletkenliği 1000µS cm⁻¹ ayarlandı ve Perkin Elmer

marka UV-Vis Spektrofotometrede cihazında 190-400 nm. dalga boyu arasında absorbans değerleri okundu. Absorbansın maksimum olduğu dalga boyu $\lambda_{\max}$ 246 nm. bulundu. Bu dalga boyunda 25-400 mg l⁻¹ arasında değişik konsantrasyonlarda absorbans değerleri okunarak, konsantrasyon-absorbans kalibrasyon eğrileri çizildi. Şekil 3.7. 'de BQ absorbans spektrumu ve Şekil. 3.8. 'de absorbans-konsantrasyon kalibrasyon eğrisi görülmektedir.



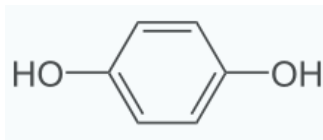
Şekil 3.7. BQ absorbans spektrumu (C = 50 mg l⁻¹ , pH 6.5)



Şekil 3.8. BQ Absorbans - Konsantrasyon kalibrasyon eğrisi

Hidrokinon (HQ) :

Deneylerde Merck marka Hidrokinon kullanıldı. Şekil 3.9. 'da Hidrokinonun moleküler yapısı ve tablo 3.2. 'de ise özellikleri görülmektedir.

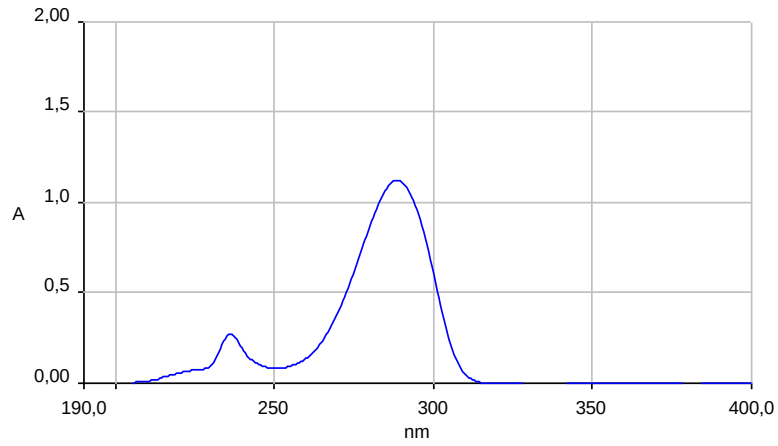


Şekil 3.9. Hidrokinonun moleküler yapısı

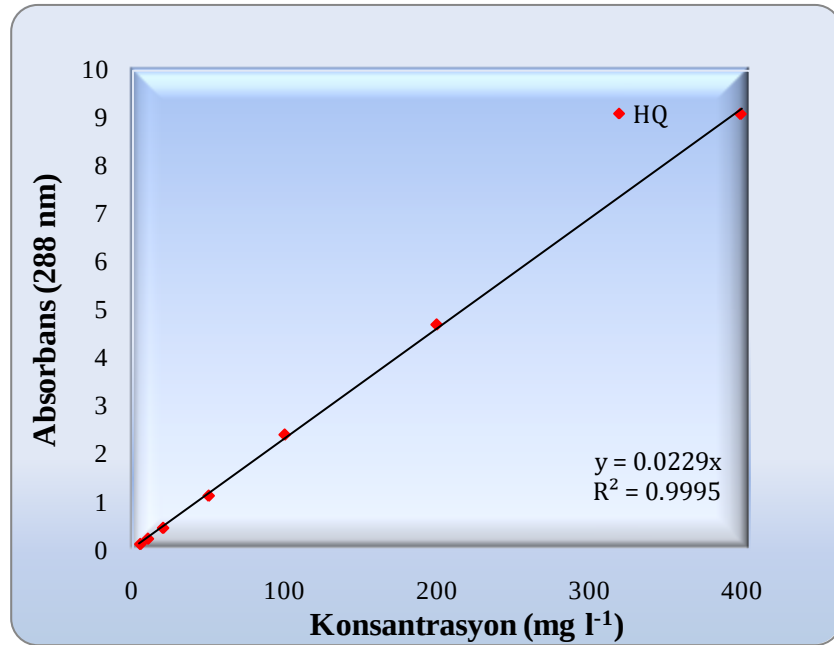
Tablo 3.2. HQ özellikleri

Parametre	Miktar
CAS Numarası	123-31-9
Moleküler Formülü	C ₆ H ₆ O ₂
Moleküler Ağırlığı	110.09
Tarifi	Beyaz Kristal, Katı, Kokusuz
Spesifik Yoğunluğu 20 °C	1.33 g cm ³
Parlama Noktası	165 °C
Suda Çözünürlüğü 25 °C	70 g l ⁻¹
Tehlike Kategorileri	Zehirli, Tagriş Edici, Çevre İçin Tehlikeli
Dipol Momenti	0 Debye = 0 (Apolar)
Fare Oral Toksisitesi LD ₅₀ (mg kg ⁻¹)	>320
Balık Toksisitesi LC ₅₀ (mg l ⁻¹)	>0.100
pH (1 g l ⁻¹ su) 20 °C	4
λ _{max} Dalga Boyu (Suda) (nm)	288

Destile su ve kullanılarak hazırlanan 50 mg l⁻¹ hidrokinon çözeltisi NaNO₃ elektrolit çözeltisi katılarak iletkenliği 1000µS cm⁻¹ ayarlandı ve Perkin Elmer marka UV-Vis Spektrofotometrede cihazında 190-400 nm. dalga boyu arasında absorbans değerleri okundu. Absorbansın maksimum olduğu dalga boyu λ_{max} 288 nm. bulundu. Bu dalga boyunda 5-400 mg l⁻¹ arasında değişik konsantrasyonlarda absorbans değerleri okunarak, konsantrasyon-absorbans kalibrasyon eğrileri çizildi Şekil 3.10. 'da HQ absorbans spektrumu ve Şekil. 3.11. 'de absorbans-konsantrasyon kalibrasyon eğrisi görülmektedir.



Şekil 3.10. HQ absorpsiyon spektrumu ($C = 50 \text{ mg l}^{-1}$, pH 6.5)

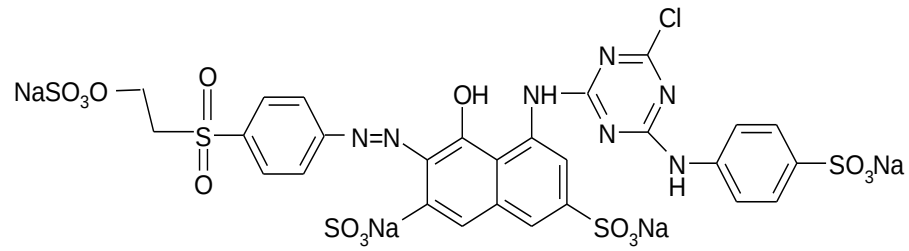


Şekil 3.11. HQ Absorbans - Konsantrasyon kalibrasyon eğrisi

Reaktif Red 198:

Deneylerde DyStar firmasından temin edilen ticari reaktif tekstil boyası Remazol Red RB 133 kullanıldı. Şekil 3.12. 'de Remazol Red RB 133 ün moleküler yapısı ve tablo 3.3. 'de ise özellikleri görülmektedir. Colour Index 'te Reaktif Red 198 olarak tanımlanan Remazol Red RB 133 boyası, kuvvetli iyonik gruplar içeren kompleks bir yapıya sahiptir.

Tekstil endüstrisinde yoğun bir şekilde kullanılan bu tür boyaların renkli atık sularının alıcı su ortamlarına doğrudan verilmeleri durumunda hem kontrolsüz anaerobik koşullarda toksik ve kanserojen aromatik aminleri oluşturmaları hem de estetik görünimleri bozmaları bakımından çevreye zarar vermektedir.



Şekil 3.12. Remazol Red RB 133 ün moleküler yapısı

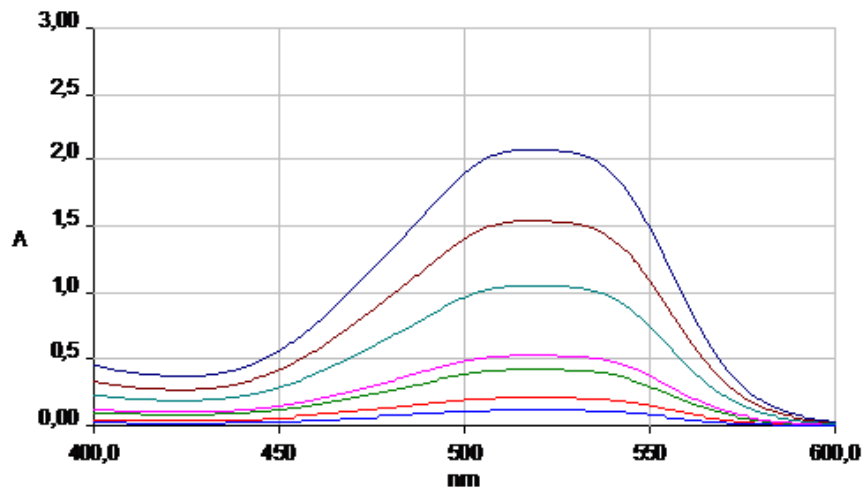
Tablo 3.3. Remazol Red RB 133 ün özellikleri

Parametre	Miktar
Colour Index Numarası	Reactive Red 198
Cromophore	Azo
Reaktif Anchor sistemi	Monochlorotriazine (MCT) ve Vinylsulfone (VS)
Moleküler Ağırlığı	984.2
Tarifi	Kırmızı toz partikül
Suda Çözünürlüğü 25 °C	70 g l ⁻¹
COD miktarı (mg g ⁻¹)	540
BOD ₅ miktarı (mg/g)	<10
DOC miktarı (mg/g)	120
Balık Toksisitesi LC ₅₀ (mg l ⁻¹)	>500
pH (10 g l ⁻¹ su) 20 °C	7
λ _{max} Dalga Boyu (Suda) (nm)	518

Destile su kullanılarak hazırlanan 250 mg l⁻¹ Remazol Red RB 133 çözeltisi NaNO₃ elektrolit çözeltisi katılarak iletkenliği 1000µS cm⁻¹ ayarlandı ve Perkin Elmer marka UV-Vis Spektrofotometrede cihazında 400-600 nm. dalga boyu arasında absorbans değerleri okundu. Absorbansın maksimum olduğu dalga boyu λ_{max} 518 nm. bulundu. Bu dalga boyunda 5-100 mg l⁻¹ arasında değişik konsantrasyonlarda absorbans değerleri okunarak, konsantrasyon - absorbans

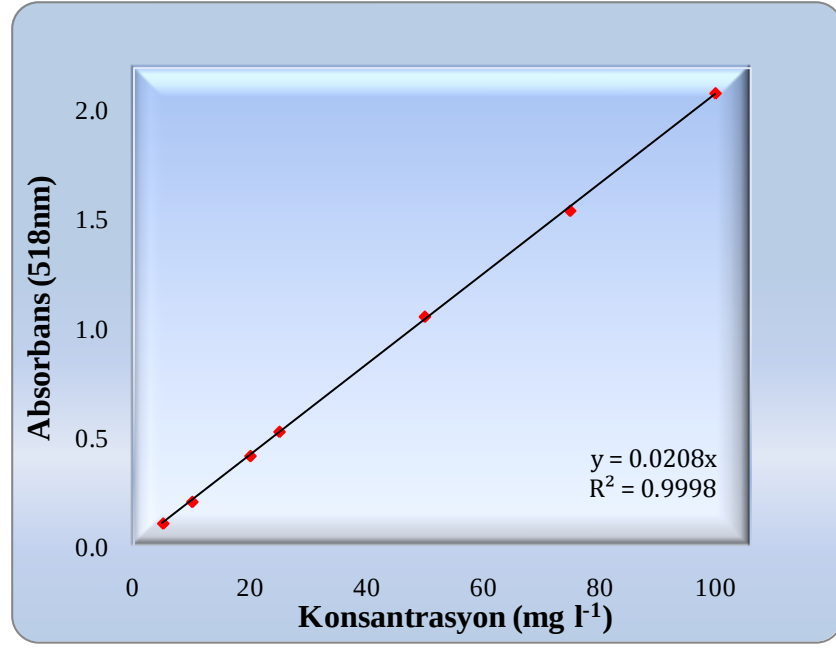
kalibrasyon eğrileri çizildi şekil 3.13. Boyanın kendi pH değeri olan 7 için yapılan bu işlem daha sonra pH 4 ve pH 9.5 için tekrarlandı ve her bir pH için maksimum dalga boyunda bir değişiklik olmadı $\lambda_{\max}$ 518 nm. olarak gerçekleşti, kalibrasyon eğrileri arasındaki fark ise ihmal edilebilecek seviyede oldu. Şekil. 3.14. 'de absorbans - konsantrasyon kalibrasyon eğrisi görülmektedir.

ECC flok üretimi proses şartları (akım yoğunluğu, süre, iletkenlik) boya giderme deneylerinde de aynı tutularak üretilen flokların yapısının korunması amaçlandı. Ancak yüksek flok miktarı üretimi nedeniyle, yapılan ön denemelerde düşük konsantrasyonlu boya çözeltilerinde %100 yakın gidermeler görüldüğünden pH 'ya bağlı giderme verimi farklılığını görmek için Remazol Red RB 133 çözelti konsantrasyonu 250 mg l^{-1} olarak seçildi.



Şekil 3.13. Reactive Red 198 'in absorbans spektrumu (C = 5-100 mg l⁻¹ , pH 6.5)

Şekil 3.13. 'te (mavi) 5 (kırmızı) 10 (yeşil) 20 (pembe) 25 (turkuaz) 50 (kahve) 75 ve (lacivert) 100 mg l⁻¹ olarak Reaktif Red 198 boya konsantrasyonlarını temsil etmektedir.



Şekil 3.14. Reaktif Red 198 'in Absorbans - Konsantrasyon kalibrasyon eğrisi

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Elektrokoagülasyonda oluşan $Al(OH)_3$ floğunun özelliklerinin araştırılması

4.1.1 Zeta Potansiyeli Ölçüm Sonuçları

Negatif yüklü bir tanecik ve onun çevresindeki pozitif yüklü iyon atmosferi difüz tabakaya karşı bir elektriksel potansiyel üretir. Bu potansiyel yüzeyde en yüksektir ve yüzeyden uzaklaştıkça devamlı olarak azalarak difüz tabakanın dışında sıfıra yaklaşır. Yüzeyden uzaklaştıkça zeta potansiyeli Stern tabakasında doğrusal ve daha sonra difüz tabakada üstel olarak sıfıra yaklaşır. Katı yüzeyindeki yüzey potansiyeli ölçülmemesine rağmen, yüzey ve çözelti arasındaki potansiyel farkı yani zeta potansiyelini belirlemek mümkündür. Katı yüzeyinin ölçülebilen potansiyeli zeta potansiyeli ya da elektro kinetik potansiyel olarak adlandırılır. Zeta potansiyeli daima yüzey potansiyelinden küçüktür.

Zeta potansiyeli değerinin belirlenmesinin en önemli nedeni tanecik etrafındaki difüz çift tabakanın büyüklüğünü belirlemektir. Zeta potansiyeli, kolloidal sistemlerin birçok önemli özelliklerinin anlaşılmasını, kontrol edilmesini ve tanecikler üzerindeki elektriksel yükün ya da potansiyelin belirlenmesini sağlar. Zeta potansiyelinin ölçümü ayrıca dispersiyon ve agregat proseslerinin anlaşılması için çok önemlidir. Zeta potansiyelinin büyüklüğü agregat oluşumunu önleyerek kolloidal süspansiyonları kararlı kılar. Tablo 4.1. 'de koagülasyon derecesi ile zeta potansiyeli arasındaki ilişki görülmektedir.

Tablo 4.1. Zeta Potansiyelinin Bir Fonksiyonu Olarak Koagülasyonun Derecesi [Wang *et al.* 2005]

Koagülasyon Derecesi	Zeta Potansiyeli (mV)
Maksimum	(+3) ile (0) arasında
Mükemmel	(-1) ile (-4) arasında
İyi	(-5) ile (-10) arasında
Zayıf	(-11) ile (-20) arasında
Hemen hemen yok	(-21) ile (-30) arasında

Zeta Potansiyeli, dispers sistemlerin stabilitesinde pratik uygulamaya sahiptir. Kullanılan sisteme dayalı olarak eğer zeta potansiyel, belli bir değerin altına düşürülürse, çekme kuvvetleri, itme kuvvetlerden üstün gelir ve partiküller bir araya gelir. Bu olay, flokülasyon olarak bilinir. [Gönül 2000]

Zeta potansiyeli yüzey yük yoğunluğu ve çift tabaka kalınlığı ile ilgilidir. Gerçekte yüzey yük yoğunluğu potansiyel belirleyici iyonların konsantrasyonuna bağlıdır. Birçok sistemde H^+ iyonu potansiyel belirleyici iyon olduğu için zeta potansiyeli pH 'ya bağlıdır.

Sıfır yük noktası (point of zero charge, pH_{pzc}) ve izoelektrik nokta (isoelectric point, pH_{iep}) terimleri bir katı-elektrolit çözelti ortamında dağılmış katı fazın yüzey durumunu tanımlamak için kullanılır. Sıfır yük noktası; negatif ($[MO^-]$) ve pozitif ($[MO^{2+}]$) yüzey konsantrasyonların eşit olduğu yerdeki pH miktarıdır. [Gulicovski *et al.* 2008]

$pH > pH_{pzc}$ ise yüzey yükü negatif
 $pH < pH_{pzc}$ ise yüzey yükü pozitifdir.

İzoelektrik pH; bir molekül veya yüzeyin zeta potansiyelinin sıfıra eşit olduğu pH 'dır. Net bir izoelektrik nokta elde edebilmek için, molekül (veya yüzey) amfoterik olmalıdır. Bunun anlamı, hem asidik hem de bazik fonksiyonel gruplara sahip olunmasıdır. [Gulicovski *et al.* 2008]

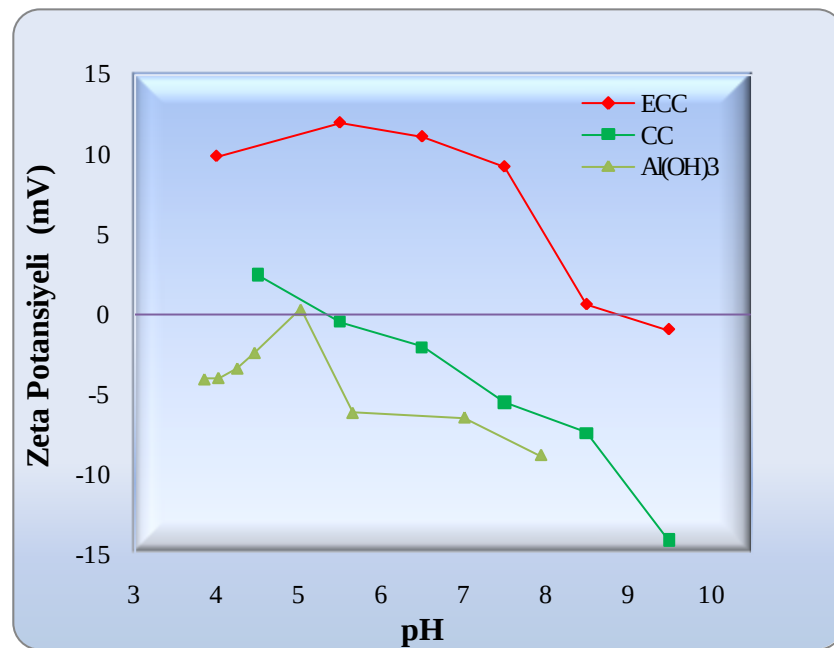
Zeta potansiyeli miktarı pH ve elektrolitin iyonik gücünün artışıyla azalmaktadır. Ayrıca elektrolit konsantrasyonunun artışı ile elektriksel çift tabakanın difüz kalınlığı azaldığından agrege partiküllerin çapı artmaktadır. [Gulicovski *et al.* 2008]

Yukarıda zeta potansiyelinin flok yapısı açısından ne kadar önemli olduğu anlatılmaktadır. Farklı pH değerlerinde eşit miktarda Al dozlanan ECC, CC ve standart alüminyum hidroksit flok çözeltilerinin zeta potansiyelleri ölçüldü.

Her üç alüminyum hidroksit çözeltisi için de zeta potansiyelinin sıfır olduğu farklı pH değerleri bulundu. ECC flok çözeltisi için pH_{pzc} 8.5, CC flok çözeltisi için pH_{pzc} 5.5 ve standart alüminyum hidroksit flok çözeltisi için pH_{pzc} 5 olarak ölçüldü (Şekil 4.1). Yüzey yükü açısından,

ECC için $pH > 8.5$ yüzey yükü negatif

CC için $pH > 5.5$ yüzey yükü negatif



Şekil 4.1. Flok çözeltilerinin zeta potansiyelleri (Al dozu: 0.331 mg l⁻¹)

Zeta potansiyelinin +15 ile -15 mV aralığında olması iyonik kuvvetlerin yüksek oluşundan kaynaklanmaktadır. Şekil 4.1 de görüldüğü gibi, ECC flok daha geniş bir pH aralığında yüksek bir pozitif yüzey yüküne sahiptir. Halbuki CC flok negatif bir yüzey yüküne sahiptir. Sonuç olarak, ECC ve CC 'nin yüzey yükü-pH ilişkisi birbirinden oldukça farklıdır. Dolayısıyla, adsorbsiyon- iyonik etkileşim gibi mekanizmaların önemli olduğu kimyasal-elektrokimyasal koagülasyon prosesleri, kirleticinin taşıdığı yüklü grupların tipine (katyonik-anyonik) ve kirleticinin

polaritesine (polar-apolar) bağılı olarak, aynı pH 'da farklı giderme performansları gösterebilirler.

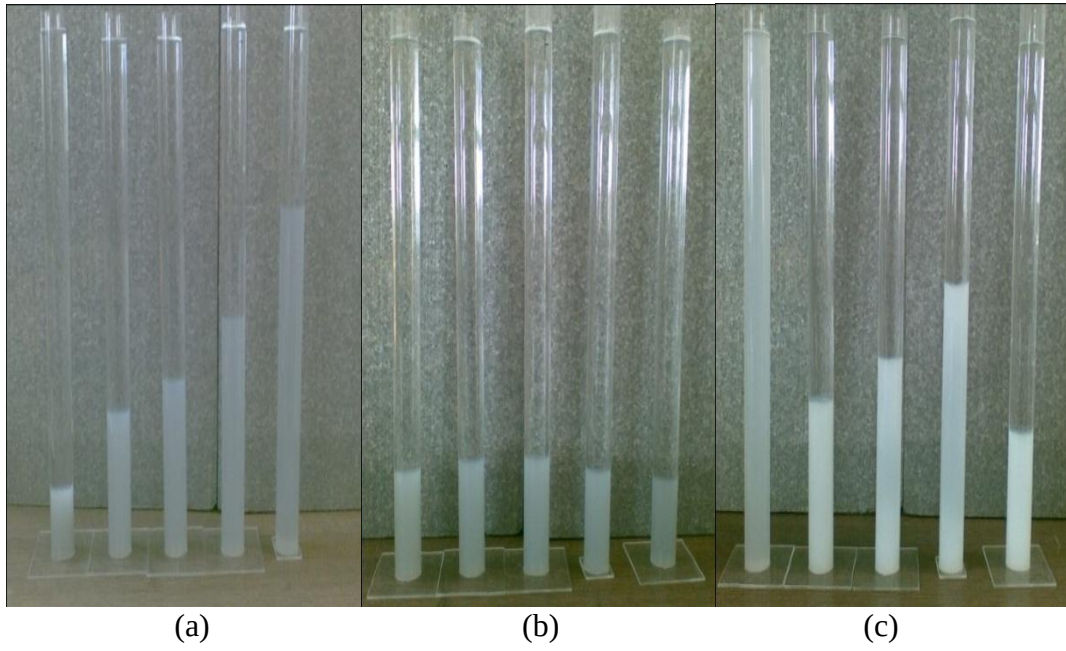
ECC flok boyutunun elektrolit konsantrasyonundan (iletkenlikten) ne şekilde etkilendiğini gözlemlemek için pH 6.5 'ta 25-50-125-250-500-1000-4000-8000 $\mu\text{S cm}^{-1}$ iletkenlik değerlerinde üretilen flokların çapları zeta sizer cihazında ölçüldü. Sonuçta; 500 $\mu\text{S cm}^{-1}$ değerine kadar sırasıyla 11.8-14.1-14.8 ve 16.1 μm ile flok çapının arttığı ancak bu noktadan sonra pek değişmediği görüldü.

4.1.2. Çökelme Hızı ve Flok Boyutu Analizi ve Sonuçları

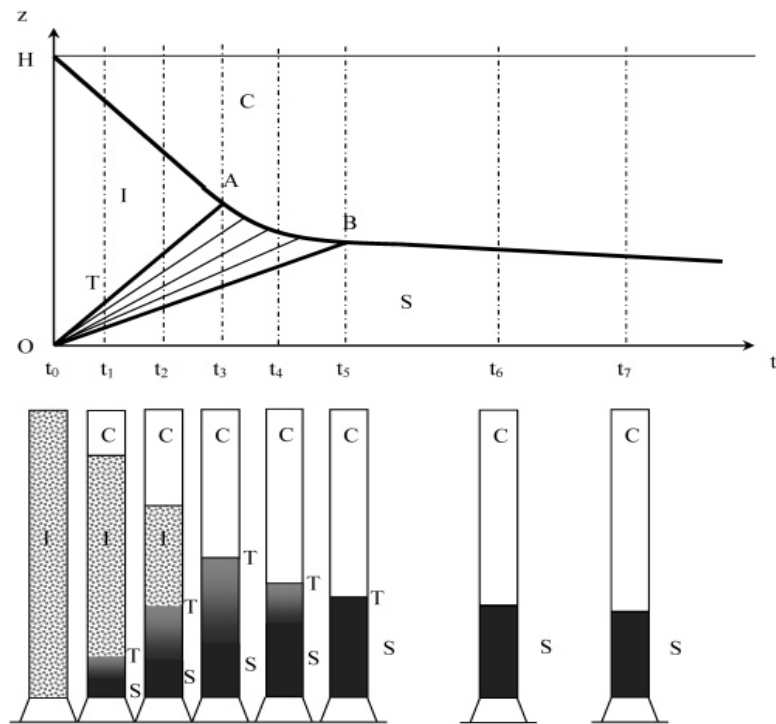
ECC ve CC ile 4-9.5 arasında değişen pH değerlerinde elde edilen 650 ml 'lik flok çözeltileri 32 mm iç çapa sahip 670 mm uzunluğundaki şeffaf plexiglas çökelme kolonuna flokları bozmayacak şekilde yavaşça boşaltıldı ve çökelme değerleri kaydedildi.

Dispers sistemlerde, dispers fazı oluşturan partiküllerin yoğunluğu, dispersiyon ortamının yoğunluğundan fazla olduğunda partiküller, yer çekiminin etkisi ile çökelirler. Küresel partiküllerin çökme hızı Stokes yasası ile verilmektedir.

Şekil 4.2. 'de çökelme kolonuna yerleştirilmiş flok çözeltisi ve zamanla dibe doğru çökelmeye başlayan floklar, şekil 4.3. 'te ise çökelme prosesinin gelişimi görülmektedir.

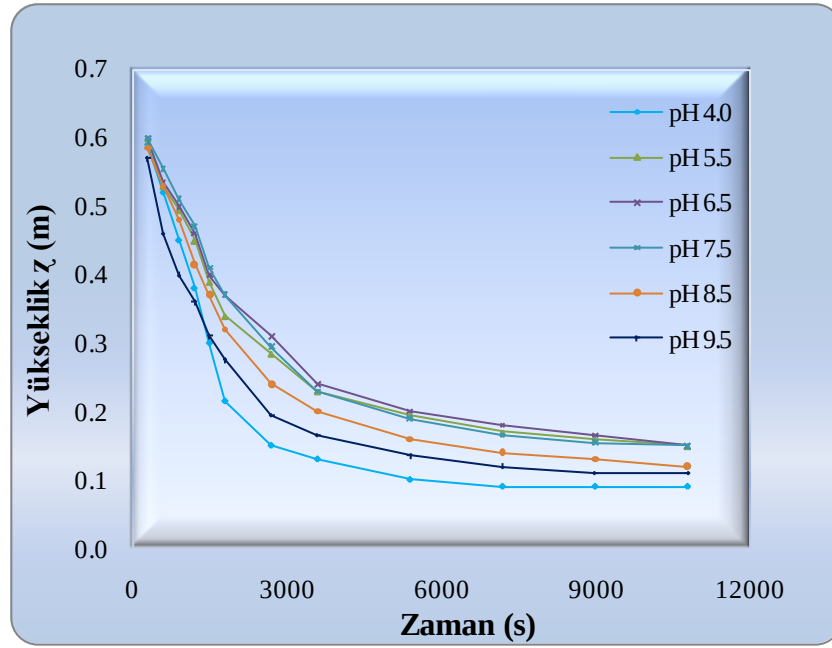


Şekil 4.2. (a) ECC ve (b,c) CC ile elde edilmiş flokların plexiglas çökeltme kolonunda çöktürülmesi

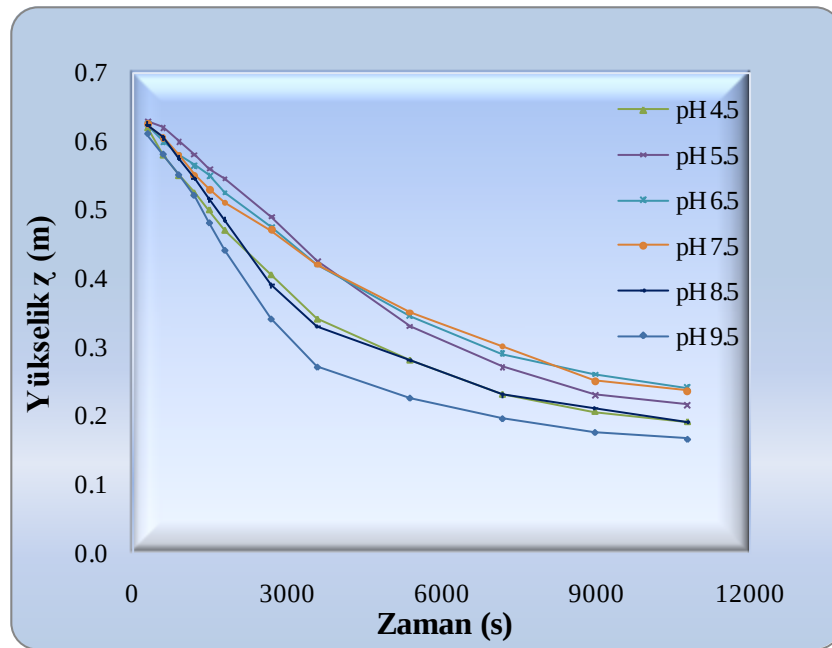


Şekil 4.3. Çökeltme prosesinin gelişimi (Wu and Chern, 2006)

Şekil 4.4. ve 4.5. 'te EEC ve CC flokların çökeltme hız eğrileri görülmektedir. Şekillerden ECC flokların CC floklardan daha kısa sürede çökelebildikleri ve daha iyi sıkışabildikleri görülmektedir.



Şekil 4.4. ECC flokların çökelme hızı eğrileri



Şekil 4.5. CC flokların çökelme hızı eğrileri

$$v_s = -\frac{dz}{dt} \quad (4.1)$$

z_0 Başlangıç yüksekliği (0.64 m) z çökelme miktarı (m) v_s flokların çökelme hızı (m s^{-1})

$$\varphi(z) = \varphi_0 \frac{z_0}{z_T(t)} \quad z_C \leq z \leq z_0 \quad (4.2)$$

Burada φ katı konsantrasyonu, φ_0 başlangıç katı konsantrasyonu olup, çökme sonrasında filtrelenecek kurutulan flok miktarını, z_C kritik çökelti yüksekliğini, z_0 başlangıç çökelti yüksekliğini ifade etmektedir.

ECC ve CC flokların çökme datalarından, ilk çökme hızları, tek tane çökme hızı, flok yoğunlukları ve çapları hesaplandı. Hesaplamalar için aşağıdaki yol takip edildi: Öncelikle (4.2) bağıntısına göre $\varphi(z)$ değerleri hesaplandı. Sonra, çökme hız eğrilerinden (Şekil 4.4 veya 4.5) v_s çökme hızı zamana bağlı olarak hesaplandı. Bunun için pratik bir yol olarak, yükseklik-zaman eğrilerinden regresyon ile elde edilen 2. mertebe polinomun (4.1) ifadesine göre türevi alındı. Daha sonra, elde edilen v_s - φ veri seti kullanılarak (4.3) bağıntısına göre $v_s^{1/n}$ ile $\varphi(z)$ arasında lineer regresyon uygulanıp tek tane çökme hızı u_∞ ve k değerleri hesaplandı.

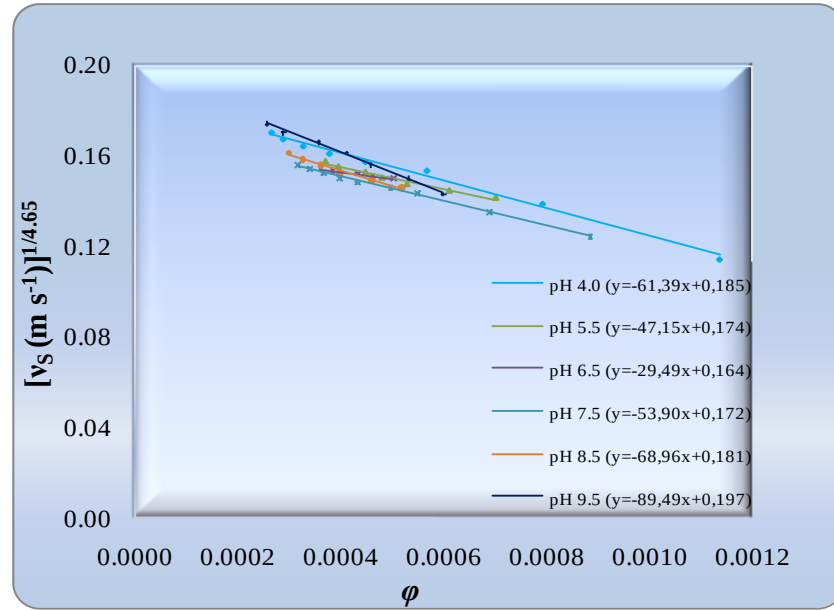
$$v_s^{1/n} = u_\infty^{1/n} - k u_\infty^{1/n} \varphi(z) \quad z_C \leq z \leq z_0 \quad (4.3)$$

$$\rho_F = \frac{\rho_S + (k - 1)\rho_L}{k} \quad (4.4)$$

ρ_F flok yoğunluğu (4.4) eşitliğine göre bulundu. Burada; ρ_S katı partiküllerin yoğunluğu (Alüminyum hidroksitin yoğunluğu 2420 kg m^{-3}), ρ_L çözeltinin yoğunluğu (ECC de $1000 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$ lik NaNO_3 elektrolit çözeltisi için 1000.4 kg m^{-3} , CC de 2655 mg l^{-1} $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ çözeltisi için 1001.7 kg m^{-3}). En son olarak, flok çapı D aşağıdaki (4.5) bağıntısı ile bulundu:

$$D = \left(\frac{18 \mu u_\infty}{g (\rho_F - \rho_L)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.5)$$

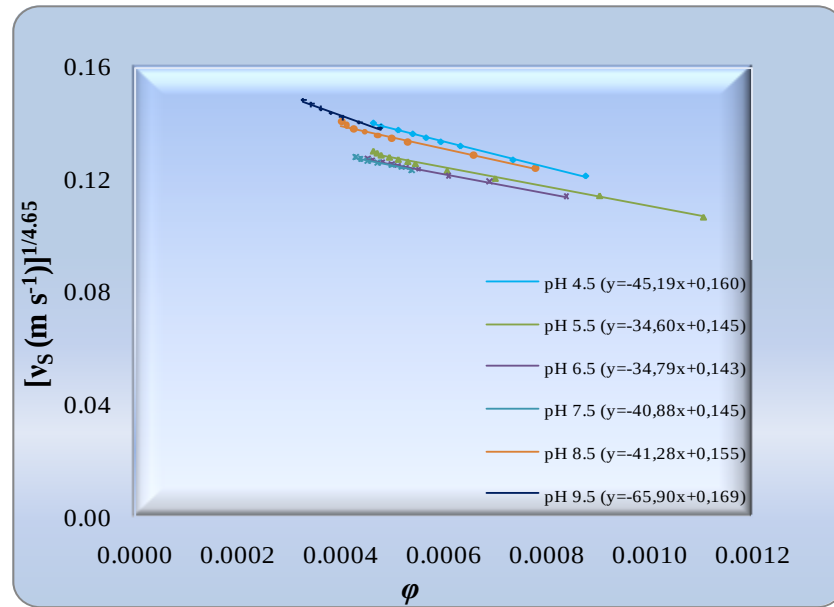
Burada; μ çözeltinin viskozitesi (25°C de $0.89 \cdot 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}$), g yerçekimi ivmesi (9.81 m s^{-2}). Ek 4 'te çökme analizi hesaplamalarına bir örnek verildi.



Şekil 4.6. ECC için ϕ ile $v_S^{1/4.65}$ arasındaki ilişkileri

Tablo 4.2. ECC Çökelme datalarından elde edilen u_∞ tek tane çökelme hızı, ilk çökelme hızı, k , flok yoğunluğu ve çapı değerleri

pH	a	b	R^2	$u_\infty (10^{-4} \text{ m s}^{-1})$	İlk çökelme hızı $^*(10^{-4} \text{ m s}^{-1})$	$k (\text{m}^3_{\text{flok}}/\text{m}^3_{\text{kat}})$	$\rho_F (\text{kg m}^{-3})$	$D (\mu\text{m})$
4.0	0.185	61.39	0.992	3.91	2.88	332	1004.7	386
5.5	0.174	47.15	0.976	2.94	1.85	271	1005.6	303
6.5	0.164	29.49	0.993	2.23	1.68	180	1008.3	215
7.5	0.172	53.90	0.996	2.79	1.77	313	1004.9	317
8.5	0.181	68.96	0.989	3.53	2.22	381	1004.1	394
9.5	0.197	89.49	0.995	5.24	2.96	454	1003.5	523

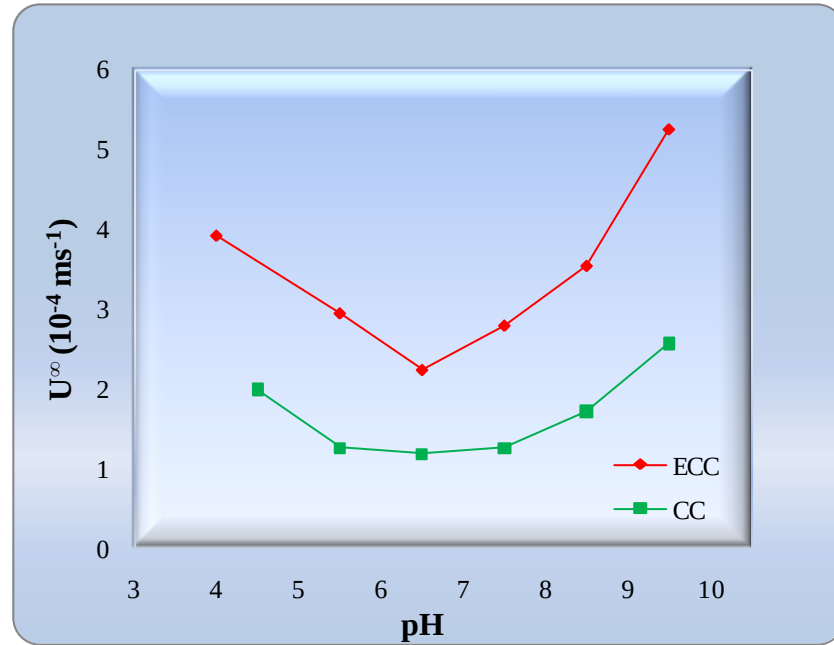


Şekil 4.7. CC flokların, değişik pH 'larda ϕ ile $v_S^{1/4.65}$ arasındaki ilişkileri

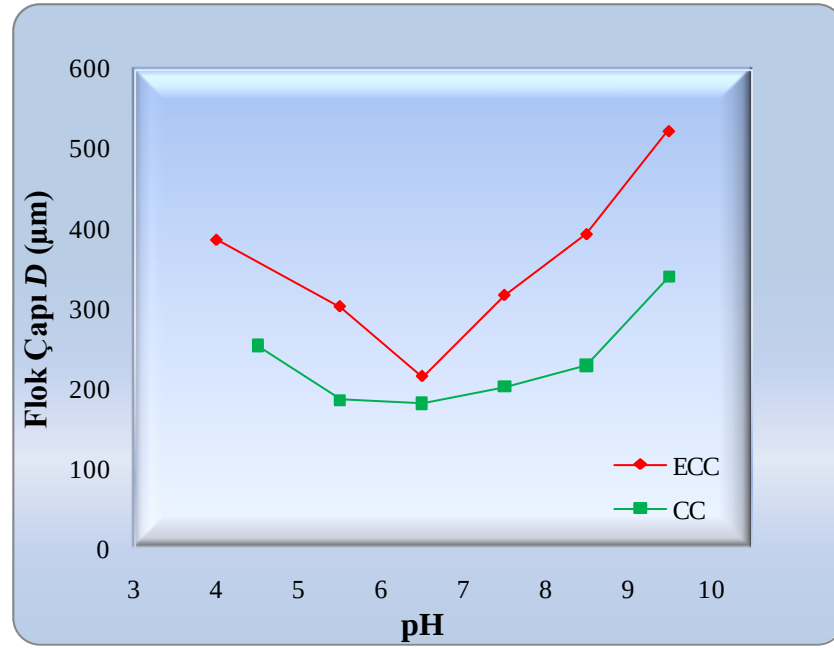
Tablo 4.3. CC Çökelme datalarından elde edilen u_{∞} tek tane çökelme hızı, ilk çökelme hızı, k , flok yoğunluğu ve çapı değerleri

pH	a	b	R^2	$u_{\infty} (10^{-4} \text{ m s}^{-1})$	İlk çökelme hızı $^*(10^{-4} \text{ m s}^{-1})$	$k (\text{m}^3_{\text{flok}}/\text{m}^3_{\text{katı}})$	$\rho_F (\text{kg m}^{-3})$	$D (\mu\text{m})$
4.5	0.160	45.19	0.997	1.99	1.08	282	1006.7	254
5.5	0.145	34.60	0.993	1.26	0.76	239	1007.6	186
6.5	0.143	34.79	0.997	1.18	0.70	243	1007.5	182
7.5	0.145	40.88	0.990	1.26	0.71	282	1006.7	202
8.5	0.155	41.28	0.984	1.72	1.09	266	1007.0	230
9.5	0.169	65.90	0.979	2.57	1.40	390	1005.3	340

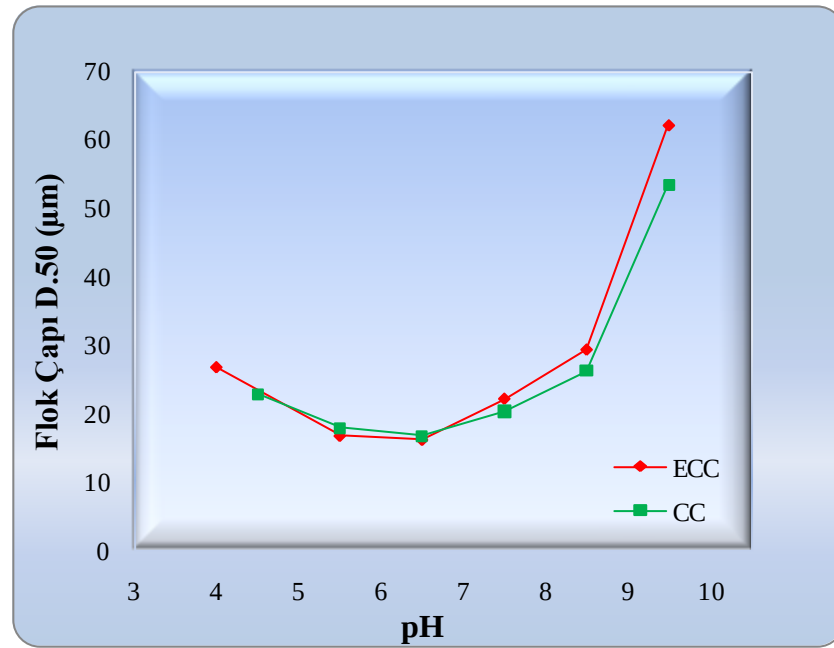
Hem ECC flokların hem de CC flokların asidik ve bazik uçlarda en büyük flok çapı ve en yüksek çökelme hızlarına sahip oldukları görülmektedir. ECC floklar asidik pH 4.0 'te 386 μm değerine, nötral pH 6.5 'te en küçük 215 μm ve bazik pH 9.5 'te en yüksek 523 μm çap değerlerine ulaşmaktadır. Benzer şekilde CC floklar asidik pH 4.5 'te 254 μm değerine, nötral pH 6.5 'te en küçük 182 μm ve bazik pH 9.5 'te en yüksek 340 μm çap değerlerine ulaşmaktadır. Şekil 4.9. 'da görüldüğü gibi ECC floklar CC floklardan daha büyük çap değerlerine sahiptirler. Çökelme hızları ise CC flokların hemen hemen 2 katı kadardır.



Şekil 4.8. ECC ve CC flokların pH ya bağlı tek tane çökelme hızları



Şekil 4.9. ECC ve CC flokların pH ya bağlı çapları (Çökeltme Datalarından elde edilen)



Şekil 4.10. ECC ve CC flokların pH ya bağlı çapları (Partikül Size Cihazından elde edilen)

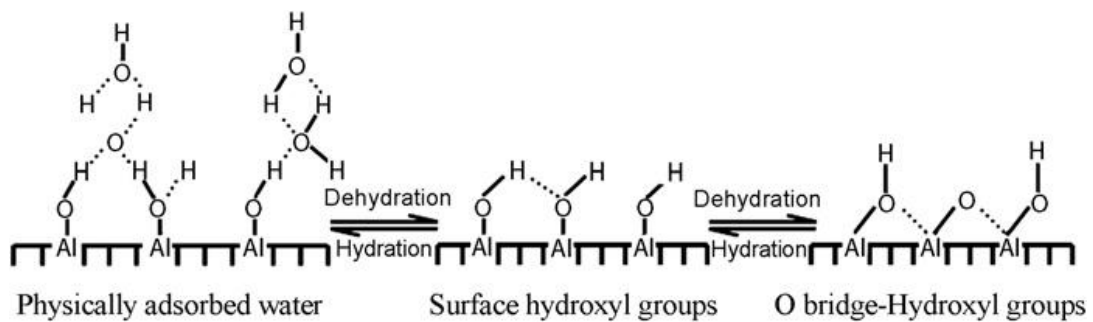
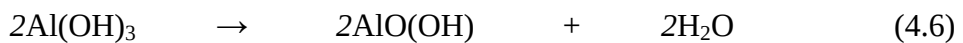
Flok çapları çökeltme datalarından hesaplandıktan sonra, ayrıca partikül size cihazında da ölçüldü. Şekil 4.10. 'da görüldüğü gibi ölçülen değerler şekil 4.9 'da hesaplanan flok çapı değerlerinden hemen hemen 10 kat küçüktür. Cihazda ölçülen

değerlerin çökelme datalarından hesaplanan değerlerden çok daha küçük olmalarının nedeni cihaz tarafından ölçüm sırasında uygulanan yüksek karıştırma hızı ve ultra sesin etkisinden kaynaklanmaktadır; böylece büyük floklar (agregatlar) parçalanarak, büyük ihtimal ile başlangıç safhasında oluşan mikro floklar ortaya çıkmaktadır. Buna rağmen, cihazdan elde edilen mikroflok çapının pH 'ya bağlı değişimi çökelme verilerinden elde edilen değişim ile benzer trendi sergilediği şekil 4.10 'da görülmektedir. Burada önemli bir husus, ECC ile CC arasındaki şekil 4.9 'da görülen farkın ortadan kalkmış olmasıdır. Fakat CC mikroflokuları ile aynı çapa sahip olmalarına rağmen, ECC mikroflokuları daha hızlı bir şekilde makroflok veya agregat haline dönüşmektedir. Ek 2. de ECC pH 6.5 için partikül size cihazından elde edilen flok size dağılımı görülmektedir.

4.1.3. TGA ve Alüminyum Analizi Sonuçları

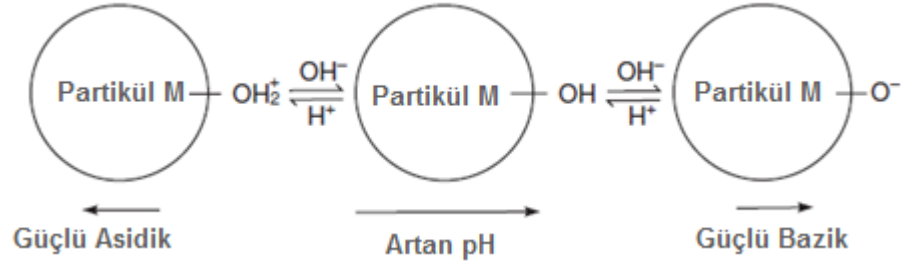
Alüminyum hidroksit $\text{Al}(\text{OH})_3$ diğer adı hidrate alümina normal koşullarda alüminyumun en kararlı formudur. Bir miktar bağlı (kristal) su içeren değişik formları olduğundan bazen $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot X\text{H}_2\text{O}$ şeklinde de yazılmaktadır.

Doğada *gibbsite* minerali formunda bulunur. İçeriğindeki suyu kaybederek önce boehmite (diaspore) $\text{AlO}(\text{OH})$ ve nihayetinde alüminyum okside Al_2O_3 dönüşür. 20 °C santigratta 2.42 g cm⁻³ yoğunluğa sahiptir. Denklem (4.6), (4.7) ve şekil 4.11. 'de Alüminyum hidroksitin dehidrasyon adımları görülmektedir.

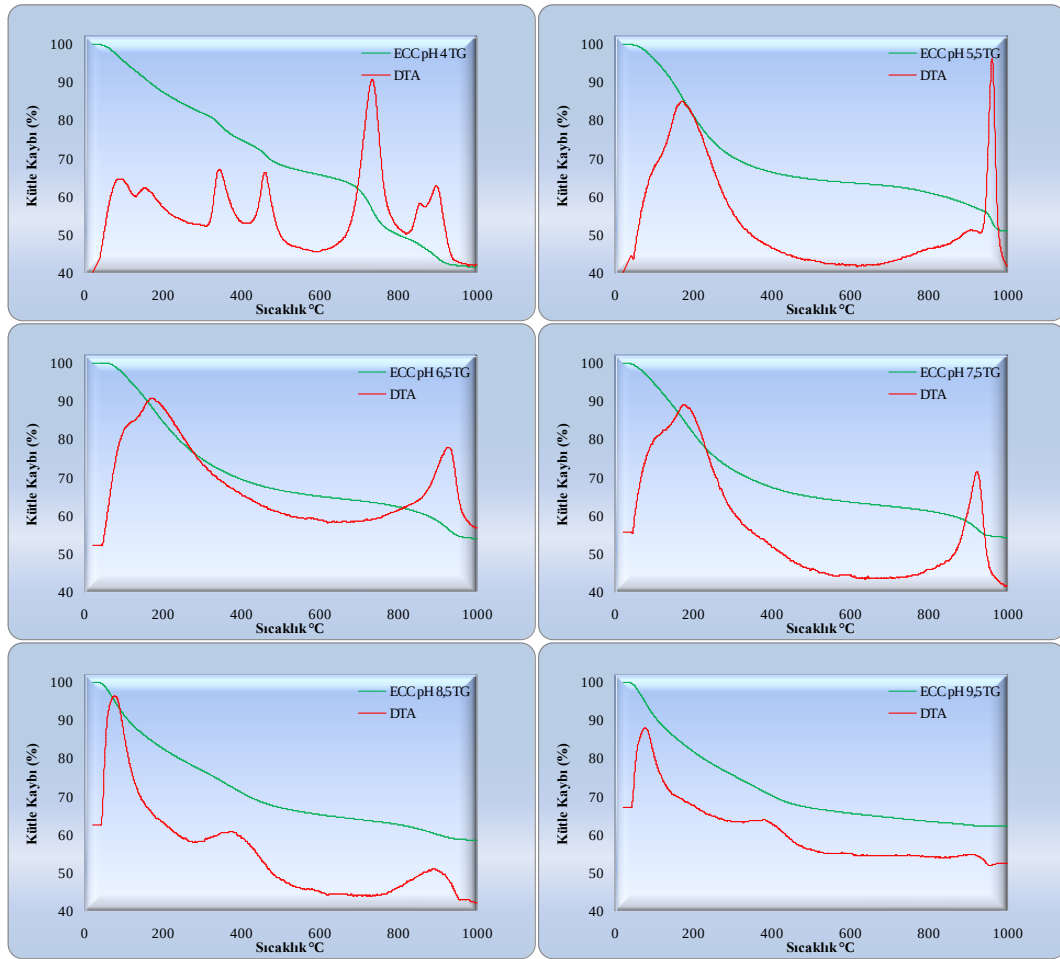


Şekil 4.11. Alüminyum hidroksitin hidrasyon-dehidrasyon adımları [Yang *et al.* 2007]

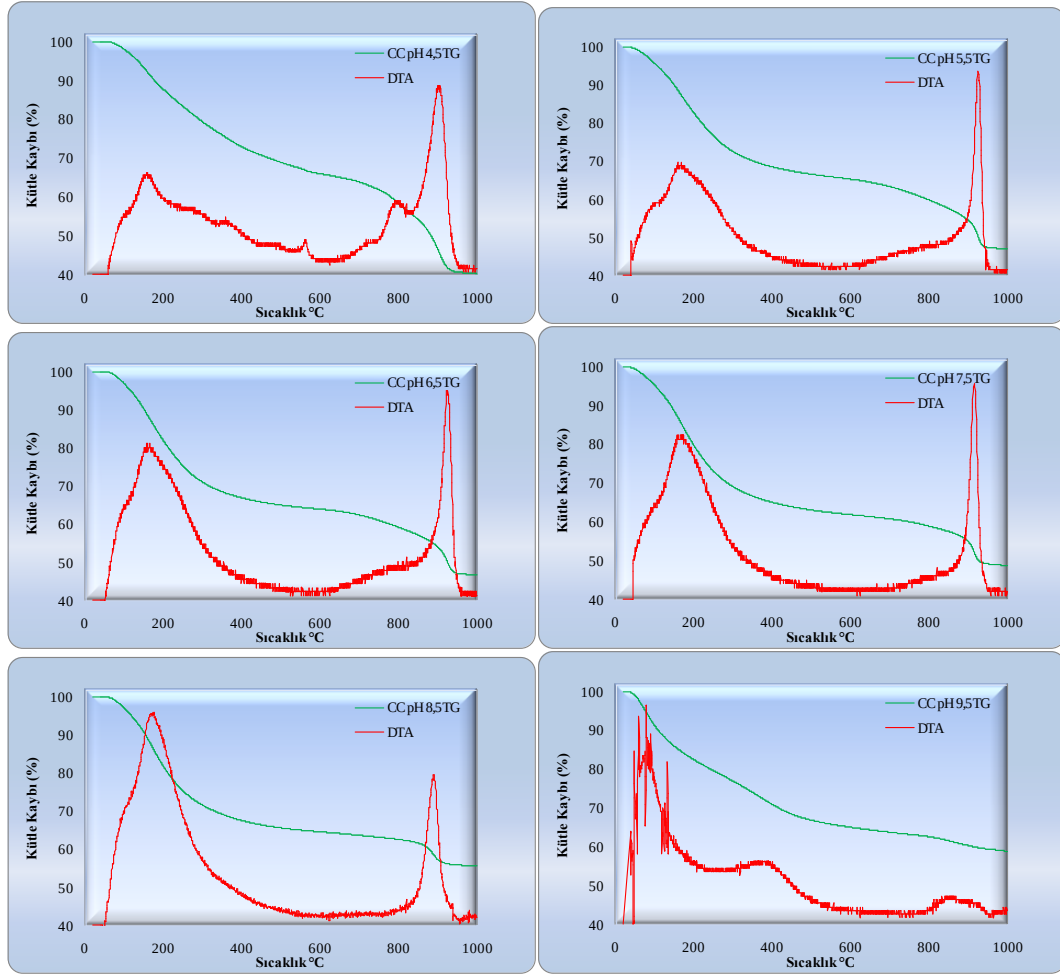
Alüminyum hidroksit amfoteriktir. Kuvvetli asit ortamında $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$ ve kuvvetli baz ortamında $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ formundadır. Bunlar seyreltik çözeltilerdeki ana iyonlardır. Derişik çözeltilerde çok daha kompleks polimerik türleri oluşabilmektedir. Şekil 4.12. 'te pH 'nın değıştiğı bulk fazında sulu oksit yüzeylerin karakter değışimi görölmektedir.



Şekil 4.12. pH 'nın değıştiğı bulk fazında sulu oksit yüzeylerin karakter değışimi



Şekil 4.13. ECC flokların pH 'ya bağı TG ve DTA grafikleri



Şekil 4.14. CC flokların pH 'ya bağlı TG ve DTA grafikleri

Şekil 4.13. ve şekil 4.14. 'te 20 °C başlayarak 0.5 °C artışlarla 98 dak. sonunda 1000 °C de tamamlanan Termal Gravimetrik Analiz sonuçları görülmektedir.

Tablo 4.4 'te ECC ve CC olarak üretilen flokların 105 °C kurutulmuş örneklerinden içerdikleri Al ve su oranları hesaplandı. (950 °C tüm suyun uzaklaştığı kabul edilmektedir)

Tablo 4.4. ECC ve CC flokların TG ve DTA bağlı kütle kayıpları

Sıcaklık (°C)	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%)	
550	20-550	<u>ECC</u>	<u>CC</u>
	pH 4-4.5	33	33
	5.5	36	34
	6.5	35	36
	7.5	36	38
	8.5	34	35
	9.5	34	34
950	550-950	<u>ECC</u>	<u>CC</u>
	pH 4-4.5	25	26
	5.5	12	19
	6.5	11	17
	7.5	9	13
	8.5	7	9
	9.5	4	7

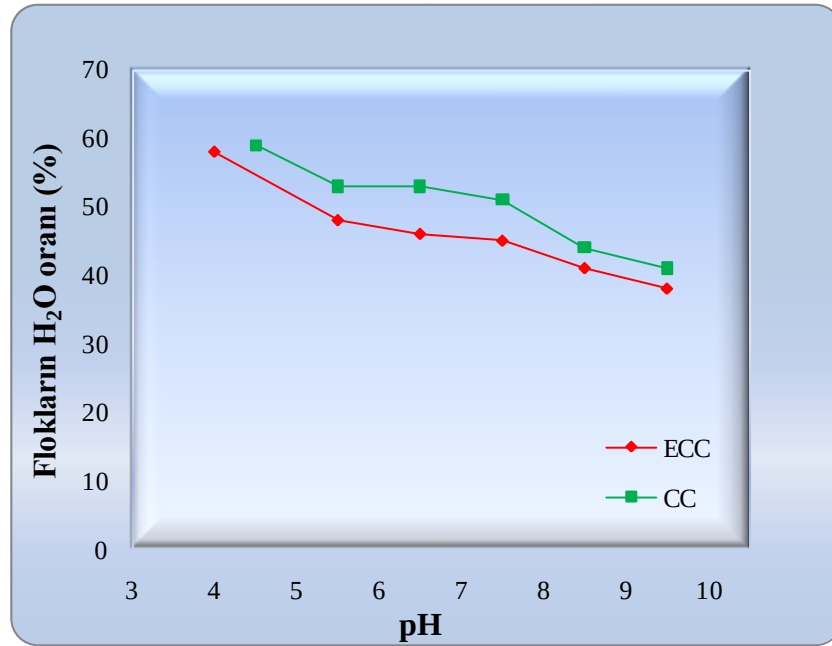
ECC ve CC Alüminyum Hidroksit TG ve DTA piklerinden ağırlık kaybının genel olarak 20-550 °C ve 550-950 °C sıcaklık bandında 2 temel aşamada gerçekleştiği görülmektedir. Bağlı (kristal) suyun uzaklaştırıldığı aşama olarak kabul edilen 1. aşamada ağırlık kayıplarının ECC ve CC için pH 'dan bağımsız olarak ortalama %35 dolaylarında olduğu görülmektedir. Ancak 2. aşamada, ağırlık kayıplarının pH ve proses tipine (ECC - CC) bağlı olarak değiştiği görülmektedir. Buna göre, CC de yapısal H₂O veya OH miktarı ECC ye göre daha yüksektir.

Ayrıca TG analizine paralel olarak, flokların Al içerikleri Xsilen orange titrasyon yöntemiyle tayin edildi. Tablo 4.5 'te TG ve Al analiz sonuçlarından flokların % alüminyum içerikleri çok küçük farklılıkla hesaplandı.

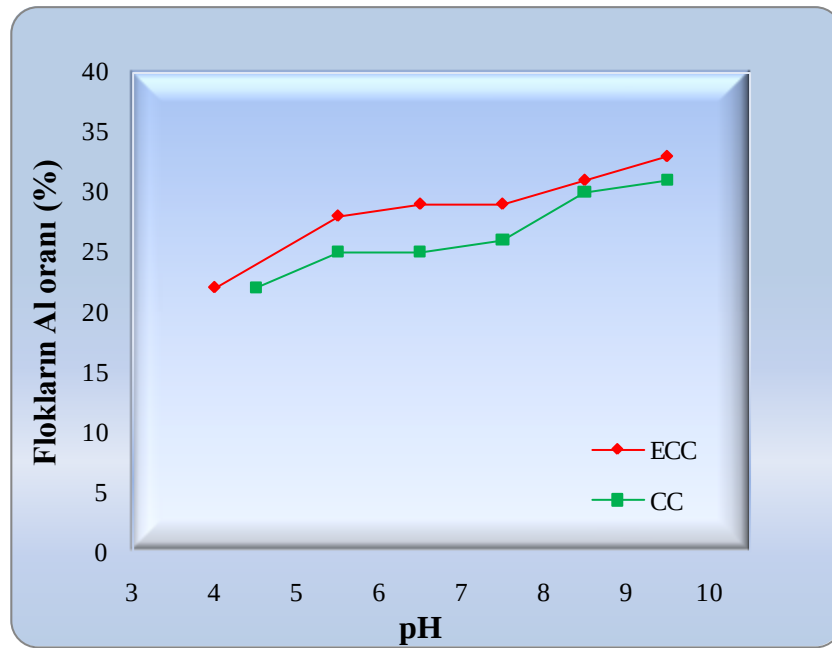
Tablo 4.5. Flokların TGA ve Al Analizi sonuçlarından elde edilen %Al oranları

pH		4	4.5	5.5	6.5	7.5	8.5	9.5
ECC	%Al tirasyon	25	-	29	31	32	32	28
	%Al TGA	22	-	28	29	29	31	33
CC	%Al tirasyon	-	26	25	27	25	29	31
	%Al TGA	-	22	25	25	26	30	31

Şekil 4.15. ve 4.16. ' da görüldüğü gibi, ECC flokların Al yüzdesi CC floklara göre daha yüksektir ve bağlı su oranları daha düşüktür. Ayrıca, ortamın pH 'sı arttıkça flokların su içeriklerinin azaldığı bunun sonucunda alüminyum içeriğinin arttığı ve bu artışın ECC floklarında daha yüksek olduğu görülmektedir.



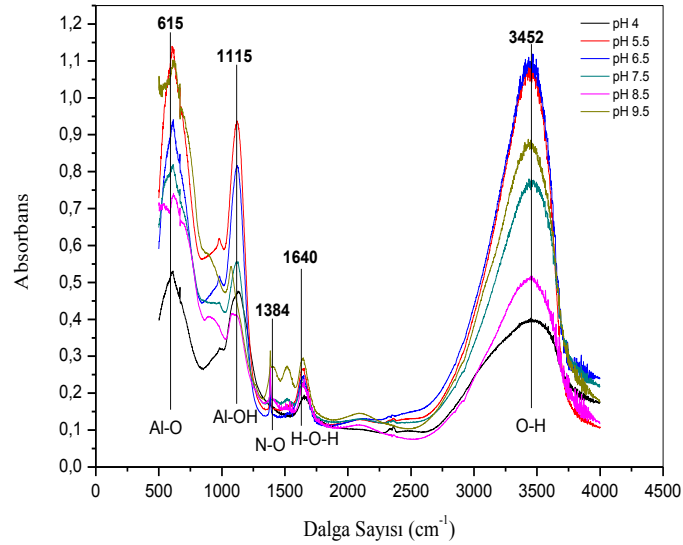
Şekil 4.15. ECC ve CC flokların pH ya bağlı su içeriği oranları



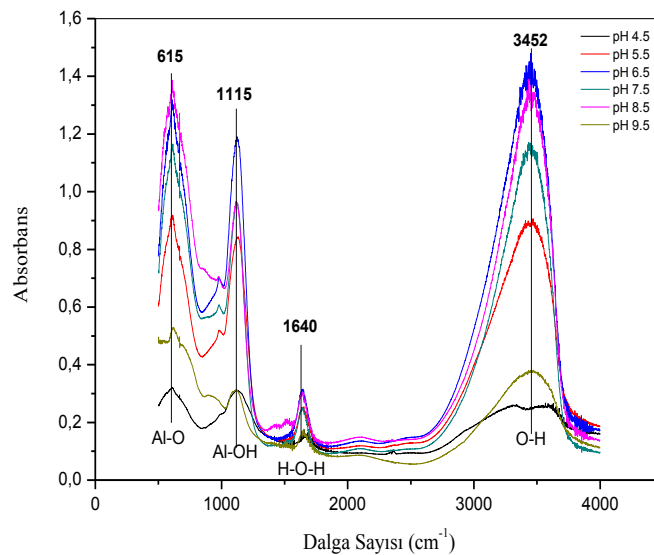
Şekil 4.16. ECC ve CC flokların pH ya bağlı Al içeriği oranları

4.1.4. FT-IR (Fourier Transform Infrared) Analizi ve Sonuçları

105 °C ta kurutulmuş ECC ve CC flok numunelerinden alınan örnekler (Potasyum bromür) KBr ile karıştırılarak hazırlanan saydam disklerden, 500-4000 cm^{-1} frekans aralığında şekil 4.17. ve 4.18. deki absorpsiyon spektrumları elde edilerek flokların içerdiği bağ yapıları incelendi.



Şekil 4.17. ECC flokların pH 'ya bağlı FT-IR spektrumları

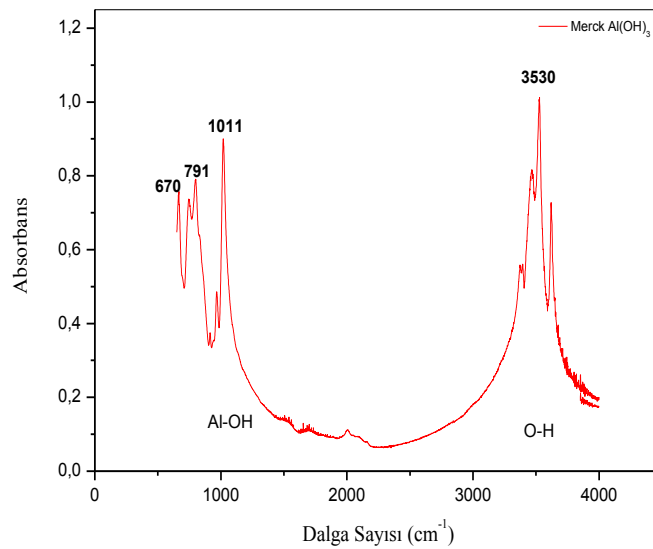


Şekil 4.18. CC flokların pH 'ya bağlı FT-IR spektrumları

Tablo 4.6. FT-IR vibrasyonları ve bunlara karşılık gelen dalga sayıları

Titreşim Tipi	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Aralığı (cm ⁻¹)
OH stretching (Gerilme)	3452	3000–3800
H-O-H bükülme Moleküler H ₂ O	1638	1572–1813
Al–O–H bending (Bükülme)	926	880–1000
Al–O	615	500-800
N-O	1384	

Tablo 4.6 'da Al(OH)₃ için genel FT-IR vibrasyonları ve bunlara karşılık gelen dalga sayıları listelendi. Şekil 4.17. 'de ECC ve şekil 4.18. 'de CC flokların FT-IR spektrumundan belirgin bir şekilde 2600-3800 titreşim aralığında ve 3453 pikindeki O-H gerilme bandı ve 1600-1700 titreşim aralığında 1640 pikindeki H-O-H bükülme bandı görülmektedir. 2600-3800 titreşim aralığındaki O-H gerilme bandının oluşumuna alüminyum hidroksit'teki hem adsorblanan su ve hem de yapısal OH grupları katkıda bulunurken, 1640 bandının oluşumuna sadece H-O-H adsorblanan su katkıda bulunmaktadır [Jhonston *et al.*, 2002]. 615 dalga sayısı gamma alüminyum fazında Al-O titreşimini ve 1384 dalga sayısı ECC çözeltilerinde kullanılan elektrolitteki NO₃ gruplarından kaynaklanan N-O titreşimini göstermektedir [Pricop *et al.* 2004]. Şekil 4.17 ve 4.18 karşılaştırıldığında, absorbans değerleri mukayese edilerek yarı-kantitatif olarak, CC floklarında OH grubunun daha fazla olduğu söylenebilir.

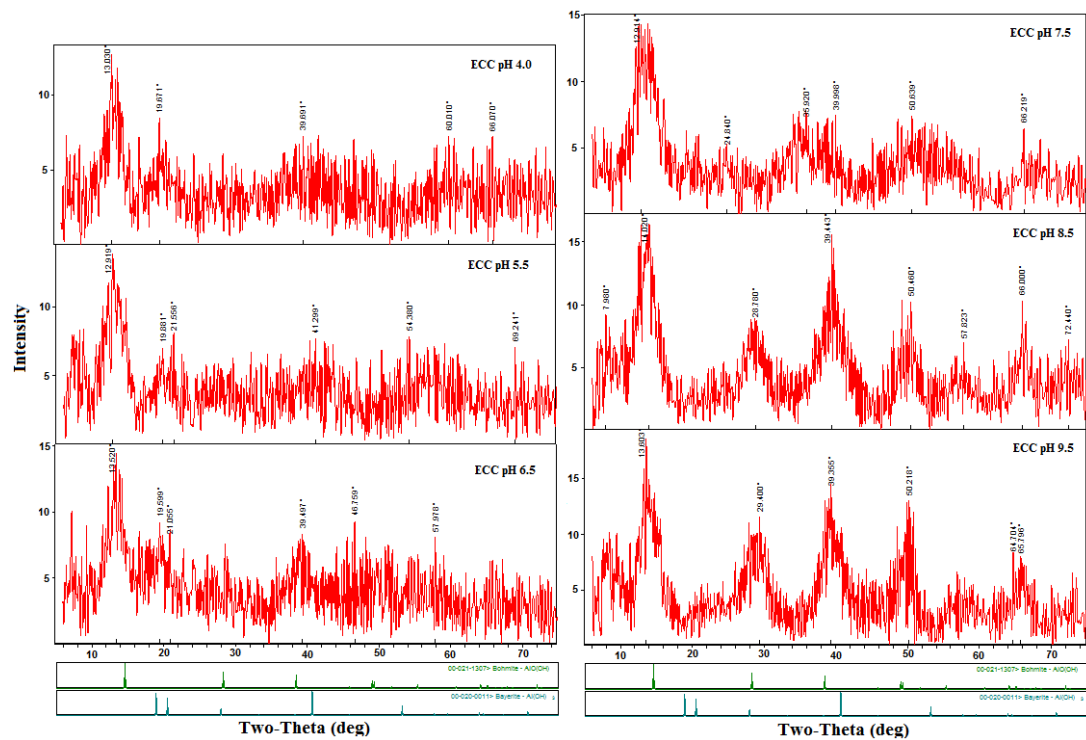
Şekil 4.19. Merck Al(OH)₃ 'ün FT-IR spektrumu

ECC ve CC floklarının yanında standart $\text{Al}(\text{OH})_3$ numunesinde FT-IR spektrumu çekildi. Şekil 4.19. da sonuçları görülmektedir. Standart numunede de küçük pik kaymaları ile birlikte O-H ve diğer pikler tablo 4.5. 'te verilen titreşim aralığında görülmektedir.

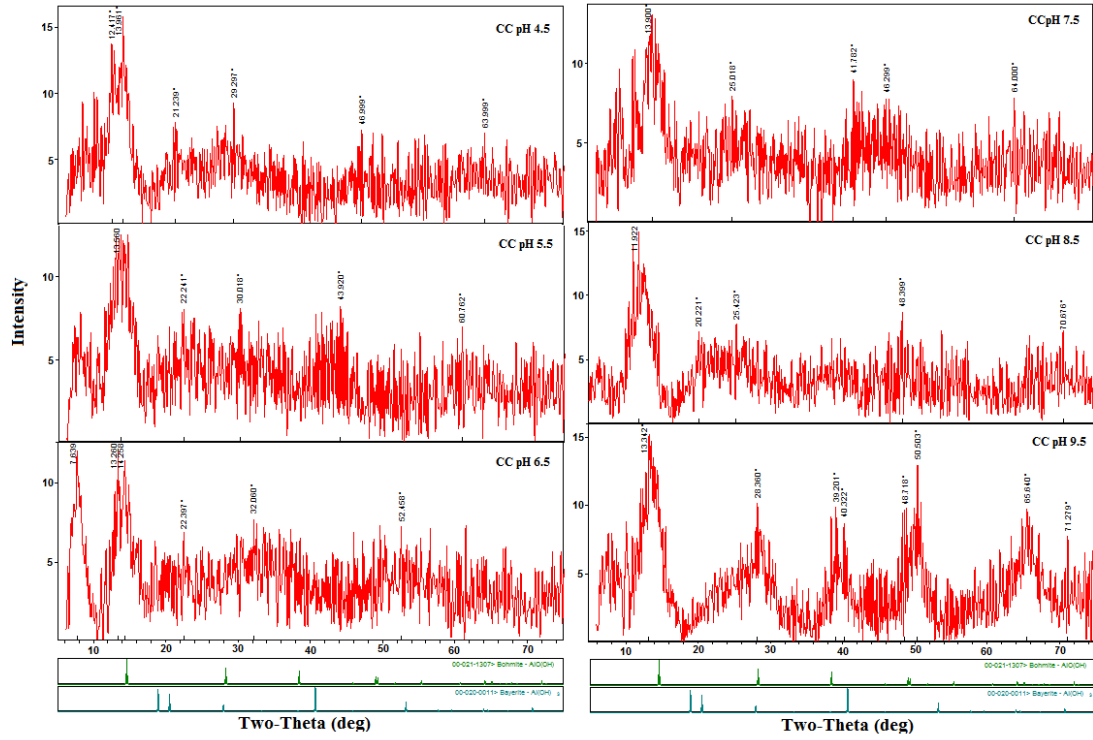
4.1.5. XRD Analizi ve Sonuçları

ECC ve CC ile üretilmiş flokların kristal yapılarının anlaşılabilmesi için yapılan XRD ölçümleri sonucunda elde edilen spektrumlar şekil 4.20 ve şekil 4.21. de iki grup halinde gösterildi.

Ayrıca standart alüminyum hidroksit numunesinin XRD spektrumu Ek.3 'te verildi. Standart numunenin XRD spektrumundan, belirgin piklere sahip olduğu, ECC ve CC floklardan farklı olarak kristal bir yapıda olduğu görüldü.



Şekil 4.20. ECC flokların XRD spektrumları



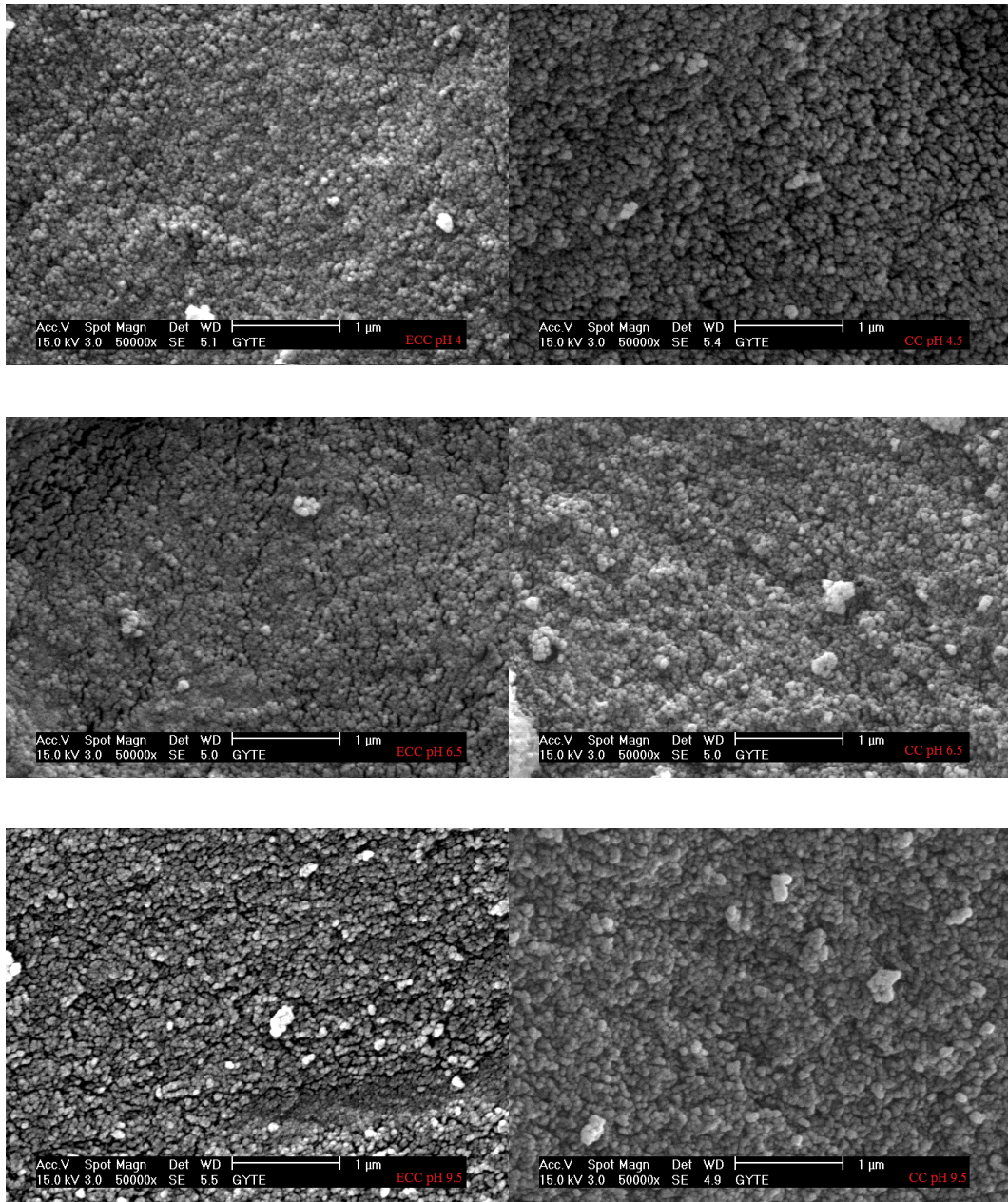
Şekil 4.21. CC flokların XRD spektrumları

XRD sonuçlarından görüleceği üzere ECC ve CC floklara ait XRD pikleri çok düşük intensiteye sahip, çok geniş ve sıg bir dağılım göstermektedir, bu durum flokların oldukça amorf veya zayıf bir kristal yapıya sahip olmalarından kaynaklanmaktadır. Her iki koşulda oluşturulan flokların kristal yapıları genellikle *boehmite* formunda iken ECC oluşturulan floklarda bu yapının yanında bayerit formu da gözlenmektedir. Hem ECC hem de CC oluşturulan floklarda, asidik şartlarda oluşturulan flokların bazik şartlarda oluşturulan floklara göre daha amorf yapıda oldukları, ortamının pH 'sı yükseldikçe flok yapısının kristalleşme derecesinin az da olsa arttığı görülmektedir. TGA sonuçlarından pH 'nın artışı ile kristal suyun azaldığı görülmüştü, bu durumda kristalleşmenin artışı ile flokların kristal su içeriklerinin azaldığı söylenebilir.

4.1.6. SEM Analizi ve Sonuçları

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile ECC, CC flok, standart $\text{Al}(\text{OH})_3$, ECC de boya adsorblanmış flok ve ECC de BQ adsorblanmış flok görüntüleri 50000 kat büyütülerek flok yüzeyi görüntülendi (Şekil 4.22, 4.23, 4.24, 4.25).

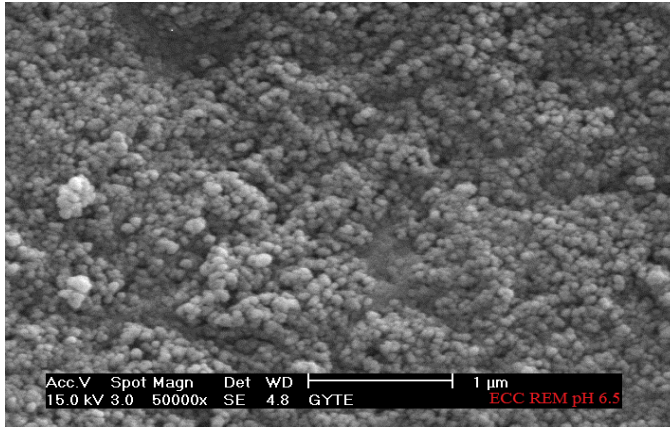
Görüntülerden ECC ve CC flokların kümeleşmiş amorf bir görünüme sahip oldukları, standart $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'ün daha kristal bir görünüme sahip olduğu görülmektedir.



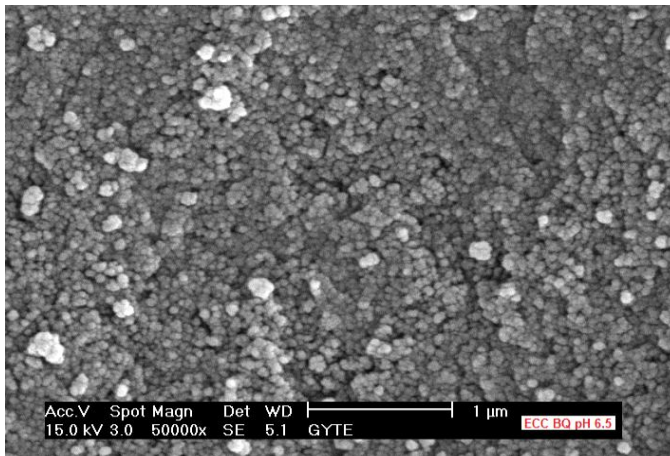
Şekil 4.22. ECC ve CC flokların 50000 kat büyütülen SEM görüntüleri



Şekil 4.23. Merck $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'ün 50000 kat büyütülen SEM görüntüsü



Şekil 4.24. ECC de boya adsorblanmış floğun 50000 kat büyütülen SEM görüntüsü



Şekil 4.25. ECC de BQ adsorblanmış floğun 50000 kat büyütülen SEM görüntüsü

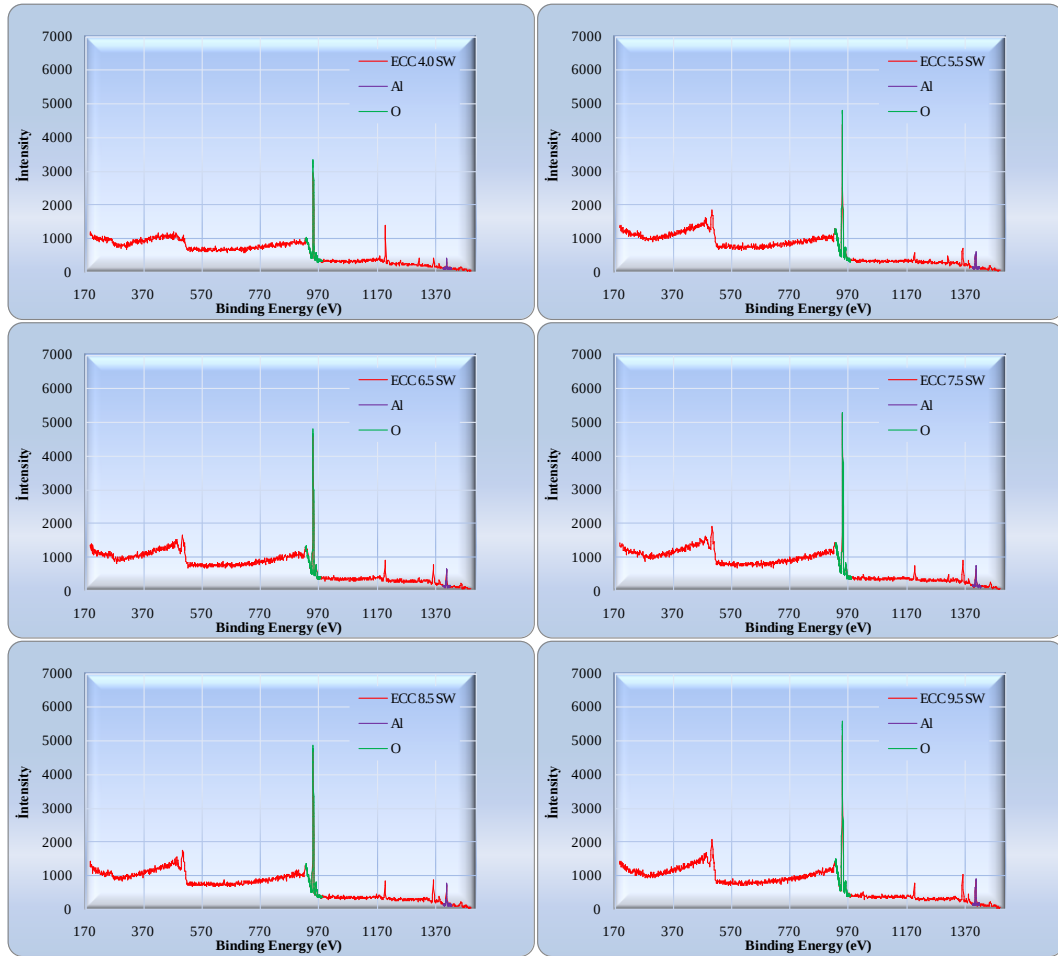
4.1.7. XPS Analizi ve Sonuçları

XPS analizi bir katı yüzeyinin (10 nm derinliğine kadar) fiziksel-kimyasal yapısı hakkında bilgi sağlamaktadır. Özellikle flokların yüzey ve kütsel özellikleri arasında farklılıkların tespiti önem taşımaktadır. XPS spektrumlarından yüzeyin kimyasal bileşimi, elementel bileşimini hesaplamak için aşağıdaki eşitliğe göre yüzeydeki n (atom g cm^{-3}) değeri her bir element için hesaplanır:

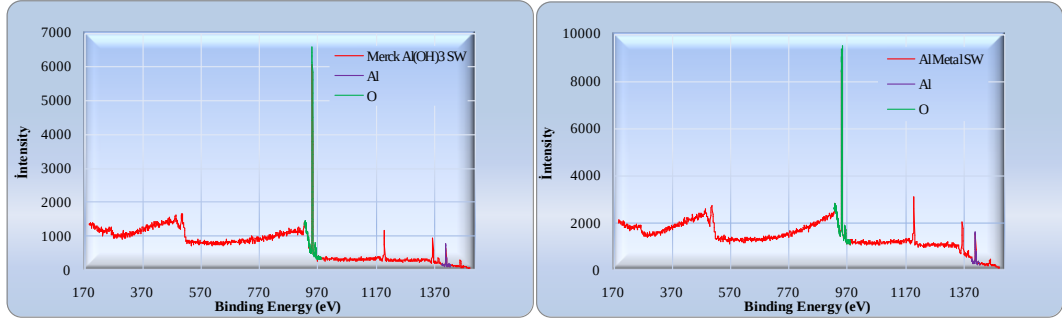
$$n = I/S \quad (4.8)$$

Burada I : elektron sayısı (şiddet), S : atomik duyarlılık katsayısıdır. $\text{Al K}\alpha$ ışınları ile çalışıldığında ve 54.7 derece X-ray kaynağı için, Al 2p piki için $S = 0.234$; O 1s piki için $S = 0.711$ dir.

Bu değerler kullanıldığında, Merck Alüminyum trihidroksit için O/Al oranı 2.85 olarak hesaplandı. (Şekil 4.27) Stokiyometrik oranın 3 olduğu dikkate alındığında, en azından yüzeyde bir miktar kristal (bağlı) suyun olduğu ortaya çıkar.

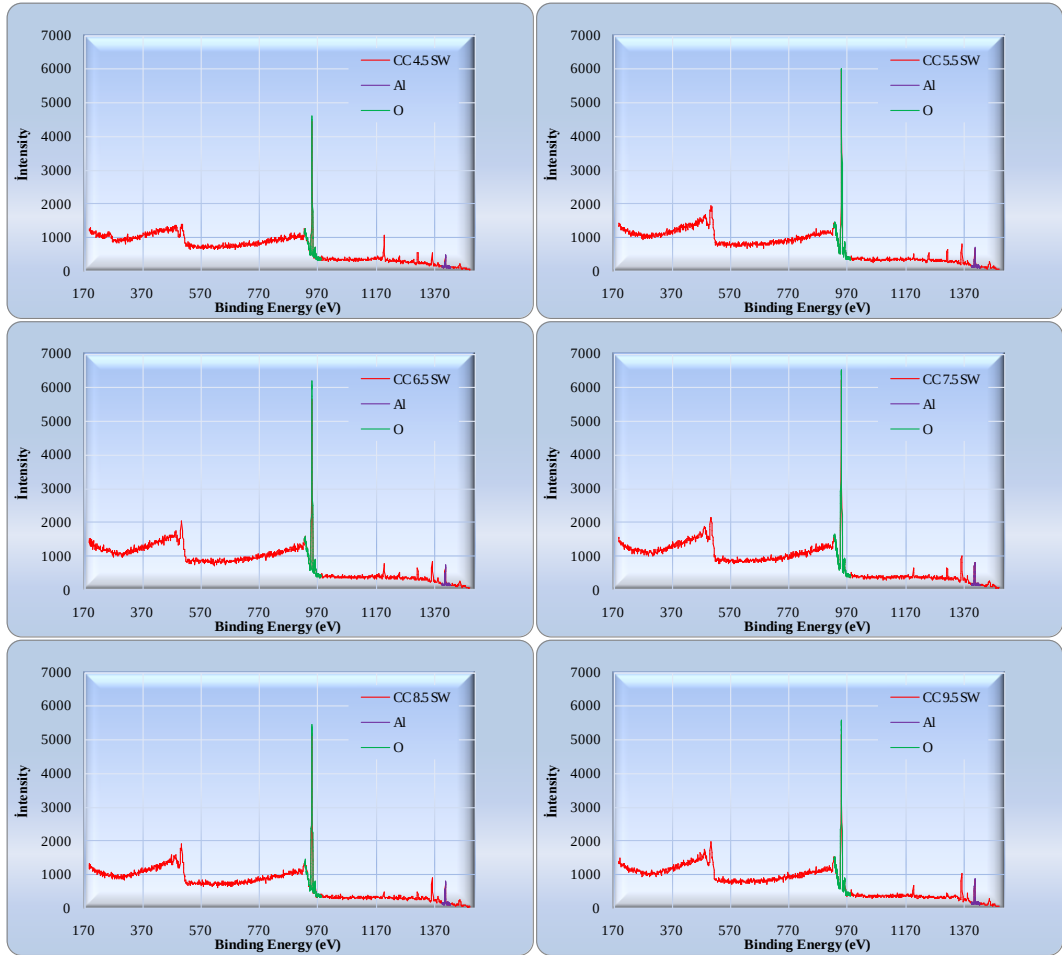


Şekil 4.26. ECC flokların XPS spektrumları



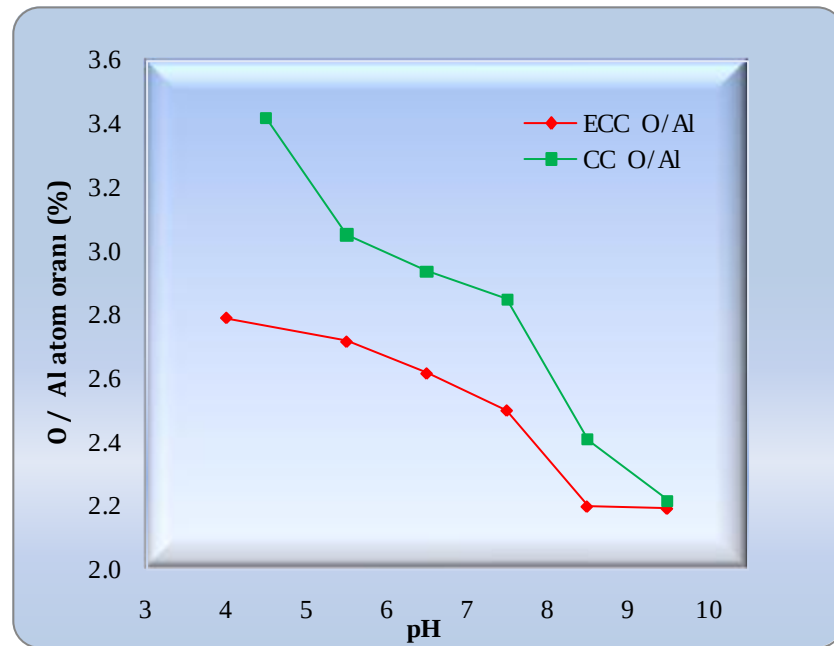
Şekil 4.27. Standart $\text{Al}(\text{OH})_3$ ve Al metalinin XPS spektrumları

Şekil 4.26 ve 4.28 'de ECC ve CC flokların Al ve O intensitelerini gösteren XPS spektrumları görülmektedir.



Şekil 4.28. CC flokların XPS spektrumları

Burada, XPS ile Hidrojenin tespit edilemediğini bildirmek gerekmektedir. Dolayısıyla, temel olarak Oksijen, Hidrojen ve Alüminyum 'dan oluşan yüzey bileşiminin XPS ile tam olarak tespit edilmesi mümkün değildir. ECC ve CC için yüzeydeki O/Al oranının pH ile değişimi şekil 4.29 'da gösterilmiştir. CC 'ye ait bu oranın ECC den daha yüksek olduğu, pH arttıkça bu oranın düşerek pH 9.5 'da eşitlendiği görülmektedir. Bu sonuçlar, Tablolar 4.4 ve 4.5 ve şekiller 4.15 ve 4.16 da verilmiş olan diğer yöntemlerle bulunan sonuçlarla paralellik göstermektedir. Buradan çıkan bir başka sonuca göre, bu örneklerin yüzey ve kütle içi kimyasal yapıları benzer olup, ayrıca pH 'ya bağlı olarak benzer şekilde değişim göstermektedirler.



Şekil 4.29. pH 'ya bağlı olarak floklardaki oksijen / Al atom oranları değişimi

4.1.8. BET Analizi ve Sonuçları

ECC ve CC olarak farklı pH değerlerinde üretilen Alüminyum hidroksit flokları süzülüp 105 °C kurutulduktan sonra spesifik yüzey alanı Quantachrome Autosorb1 cihazında 300 °C de 3 saatlik gaz giderme sonrasında azot adsorbsiyon-desorbsiyon izotermi ve BET metodu ile belirlendi. Taze çöktürülmüş Alüminyum hidroksit jeli çok düşük yüzey alana sahiptir, ancak sıvı ortamda digestion ile yüzey alanı artmaktadır [Chuah *et al.* 2000]. Kurutma işleminin agregasyona veya partikül büyümesine yol açabileceği ve gaz adsorbsiyonu ile ölçülen yüzey alanını etkileyeceği ve arttıracığı bilinmektedir [Konechnilc and Hause, 1987]. Ayrıca, yüksek ısılarla çıkıldığında termal yapısal değişiklikler nedeniyle yüzey alanın azaldığı da görülmektedir [Jitianu *et al.* 2000]. Dolayısıyla, burada elde sonuçların, su içindeki orijinal flokların değerlerini tam yansıtmayacağı düşünüldükçe değerlendirilmesinde fayda vardır.

ECC ve CC ile elde edilen tüm Alüminyum hidroksit flokları aynı sıcaklıkta (105 C) ve aynı sürede (180 dak.) kurutularak, kurutma sıcaklığı ve süresinden farklılığından kaynaklanacak yüzey alanı farklılığının önüne geçilmiştir.

Yüksek yüzey alanı ve gözenek formasyonu için muhtemel mekanizma Alüminyum trihidroksitin ısıtılması ile su kaybederek boehmite formuna dönüşmesidir.

300 °C de 3 saatlik degas edilen ECC ve CC flokların BET analiz sonuçları tablo 4.7. ve 4.8 'de görülmektedir. Standart alüminyum hidroksit numunesi BET yüzey alanı ise 17 m² g⁻¹ ölçüldü.

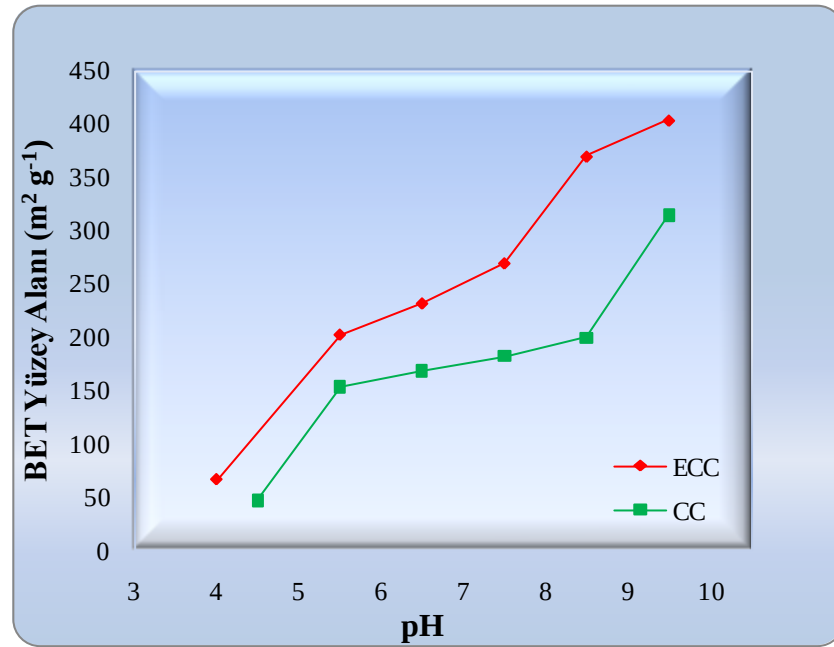
Tablo 4.7. ECC flokların BET dataları

pH	Pore Boyutu D (Å)	Toplam Pore Hacmi (cm ³ g ⁻¹)	BET Yüzey Alanı (m ² g ⁻¹)
4.0	13.1	0.022	66
5.5	12.8	0.064	202
6.5	12.7	0.074	231
7.5	12.9	0.087	269
8.5	13.2	0.122	370
9.5	12.6	0.128	404

Tablo 4.8. CC flokların BET dataları

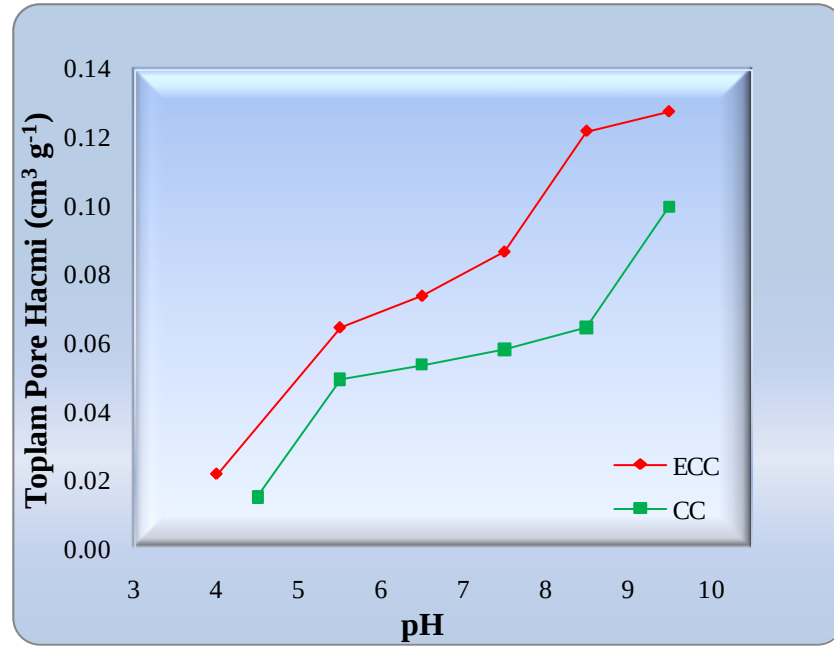
pH	Pore Boyutu D (Å)	Toplam Pore Hacmi (cm ³ g ⁻¹)	BET Yüzey Alanı (m ² g ⁻¹)
4.5	12.9	0.015	47
5.5	12.9	0.049	153
6.5	12.8	0.054	168
7.5	12.8	0.058	182
8.5	12.9	0.065	199
9.5	12.7	0.100	314

Şekil 4.30. ve 4.31. 'de flokların yüzey alanlarının ve toplam gözenek hacimlerinin pH ile doğrudan ilişkili olduğu ve pH artışına bağlı olarak arttığı görülmektedir.



Şekil 4.30. ECC ve CC flokların pH 'ya bağlı BET yüzey alanı değişimi

ECC prosesinde üretilen flokların BET yüzey alanlarının CC prosesinde üretilen floklardan %30 ile %85 arasında değişen oranlarda yüksek olduğu görülmektedir. Bu oranların su içinde disperse halde floklar için de geçerli olduğu kesin değildir.



Şekil 4.31. ECC ve CC flokların pH 'ya bağlı Toplam Gözenek Hacmi değişimi

4.2. Elektrokoagülasyonda Oluşan $Al(OH)_3$ Floğunun Performans Özelliklerinin Araştırılması

Flokların performans özellikleri araştırılırken değişik yapı - özelliklerde bileşikler kullanılarak yapının performans üzerinde etkisinin de ortaya konulmasına çalışıldı.

4.2.1. BQ Giderme Performansı ve Sonuçları

ECC de oluşan $Al(OH)_3$ flokların giderme performansını incelemek üzere çözelti pH 'sı, iletkenlik, akım yoğunluğu, süre ve çözelti konsantrasyonunun değişken olarak seçildiği deney serisinde BQ giderme verimi ve flok adsorbsiyon kapasitesi takip edildi.

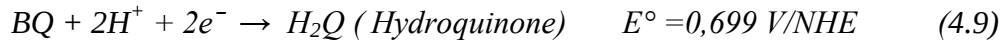
4.2.1.1. pH 'nın Etkisi

pH pek çok araştırmacının da gözlemlediği gibi ECC prosesinin performansını etkileyen önemli bir işletme faktörüdür. [Koby et al. 2003; Gao et al. 2005; Sengil and Ozacar, 2006; Mahesh et al. 2006] ECC çalışmaları sırasında bir pH kontrolünün yapılmadığı, başlangıç pH 'sının kayda değer bir şekilde arttığı ve daha

sonra çözeltideki çeşitli iyonların tamponlama kapasitesine bağlı olarak bir noktada sabitlendiği bilinmektedir. Bu gerçeği göz önünde bulundurarak pH 'nın etkisini daha etkili bir şekilde incelemek için bu çalışmada bir bilgisayarlı proses kontrol sistemi kullanıldı.

pH 'nın etkisi; akım yoğunluğu (20 A m^{-2}), süre (20 dak.), iletkenlik ($1000 \mu\text{S cm}^{-1}$) ve BQ konsantrasyonu (50 mg l^{-1}) sabit tutularak pH 4-9.5 aralığında araştırıldı. pH 'nın BQ giderme verimi üzerine etkisi şekil 4.32. 'de görülmektedir. Giderme verimi nötral diyebileceğimiz 5.5 ve 7.5 aralığında artış gösterirken en yüksek değerine pH 7.5 te %77 ile ulaştı, asidik ve bazik pH değerlerinde ise düşüş gösterdi.

Asidik çözeltideki düşük gidermenin başlıca nedeni elektrot reaksiyonuna göre BQ 'nun HQ 'a elektro redüksiyonudur.

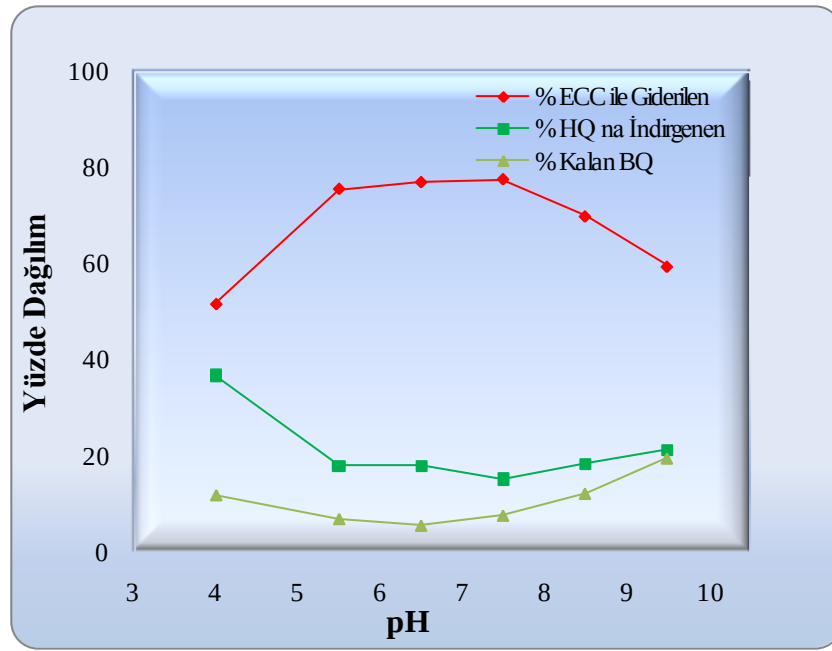


Diğer taraftan çözelti pH 'sına bağlı olarak sulu Al^{3+} ortamında farklı alüminyum türlerinin baskın olduğu bilinmektedir; asidik pH 2-3 aralığında Al^{3+} and $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ iyonları baskın iken, pH 4-9 aralığında $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ gibi çeşitli polimerik türler oluşmakta ve pH 'ya bağlı olarak değişen adsorbsiyon kapasitesine sahip flokların oluşumundan sorumlu $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ olarak çökmektedir. Son olarak pH 9 'dan büyük olduğunda alüminyumun amfoterik özelliğinden dolayı reaksiyon (4.10) gerçekleşmekte ve oluşan $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ harcanarak monomerik $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ anyonu oluşmaktadır.

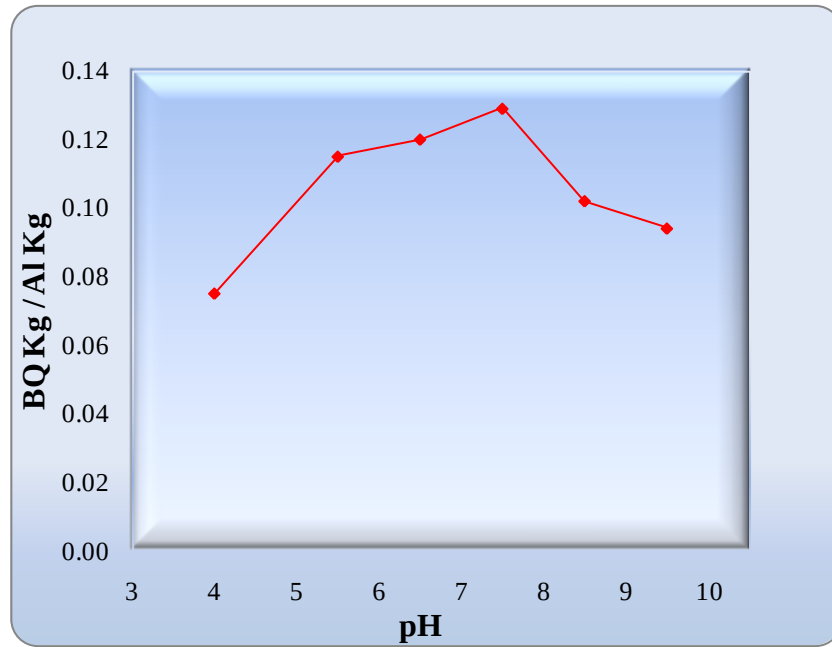


$\text{Al}(\text{OH})_4^-$ anyonunun ECC performansı üzerinde pozitif bir etkisi olmadığı gibi, 9 'un üstündeki pH 'larda giderme veriminde düşüş kaydedildi.

Şekil 4.33 ECC ile elde edilen floğun pH 'ya bağlı olarak adsorbsiyon kapasitesini göstermektedir. Burada maksimum adsorbsiyon $0.125 \text{ kg BQ / Kg Al}$ ile pH 7.5 te gerçekleşti.



Şekil 4.32. BQ giderme verimine çözelti pH 'sının etkisi

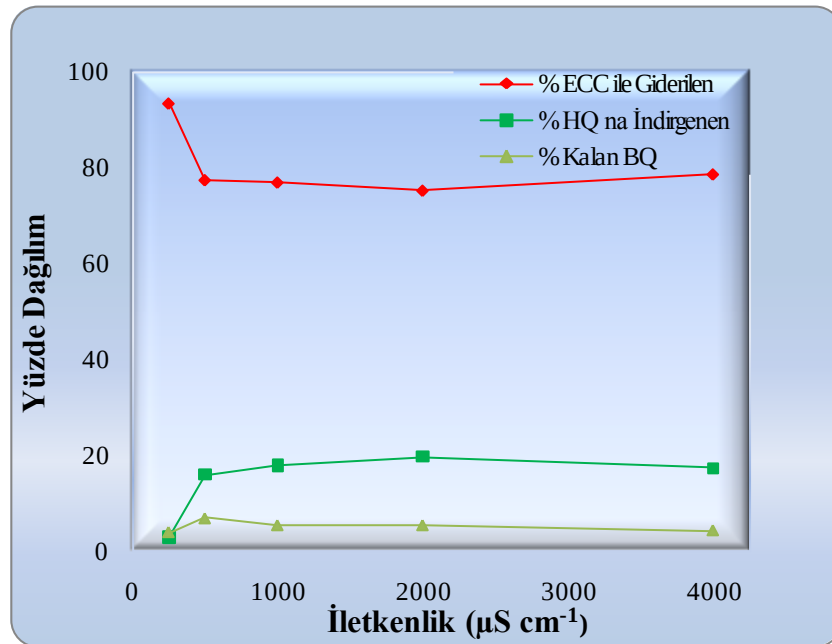


Şekil 4.33. Adsorbsiyon kapasitesine çözelti pH 'sının etkisi

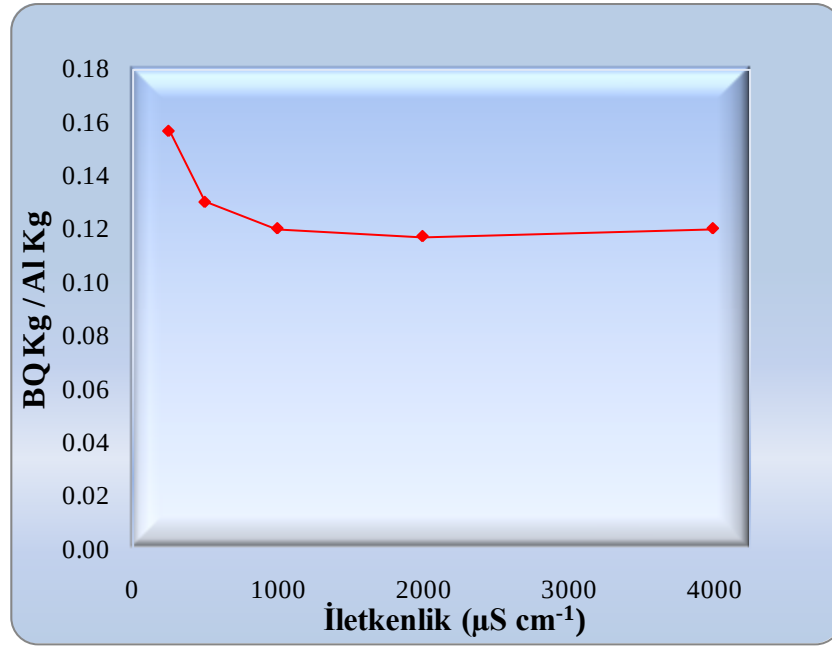
4.2.1.2. Çözelti İletkenliğinin Etkisi

İletkenliğin etkisi; akım yoğunluğu (20 A m^{-2}), süre (20 dak.), pH (6.5) ve BQ konsantrasyonu (50 mg l^{-1}) sabit tutularak $250\text{-}4000 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$ aralığında NaNO_3 destek elektroliti kullanılarak araştırıldı. Şekil 4.34 'te görüleceği gibi çözelti iletkenliğinin en düşük olduğu 250 de BQ 'nun düşük katodik redüksiyonu nedeniyle %93 ile en yüksek giderme verimi gerçekleşirken, daha sonra sert bir düşüşle yükselen çözelti iletkenliği ile sabit bir düzeyde seyretmektedir.

Şekil 4.35 'te ECC ile elde edilen floğun iletkenliğe bağlı olarak adsorbsiyon kapasitesi görülmektedir. İletkenlik deneylerinde anot elektrot çözünme miktarının % 2-10 aralığında iletkenlik artışıyla arttığı görüldü. Bu durumda adsorbsiyonun $0.157 - 0.120 \text{ kg BQ / Kg Al}$ aralığında gerçekleştiği görüldü.



Şekil 4.34. BQ giderme verimine çözelti iletkenliğinin etkisi



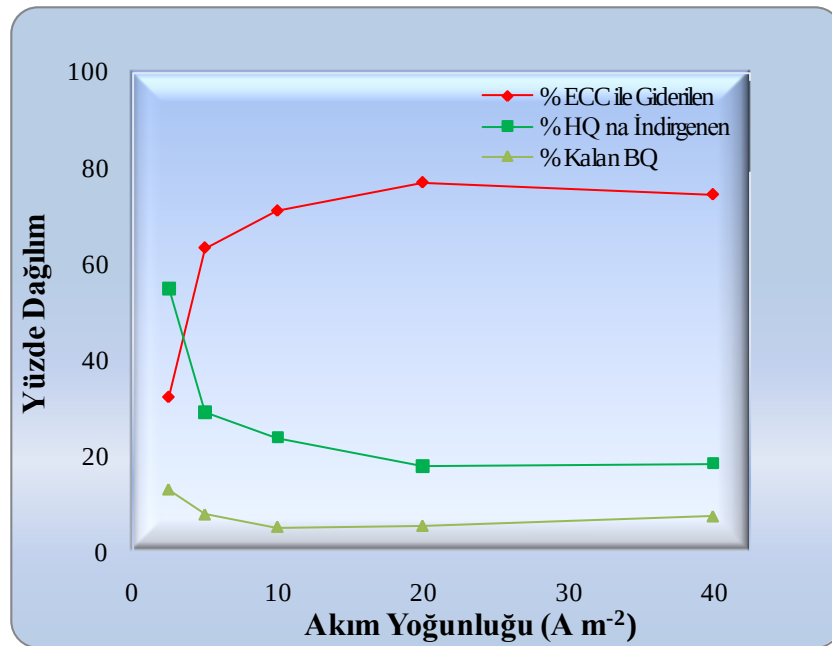
Şekil 4.35. Adsorbsiyon kapasitesine çözelti iletkenliğinin etkisi

4.2.1.3. Akım Yoğunluğunun Etkisi

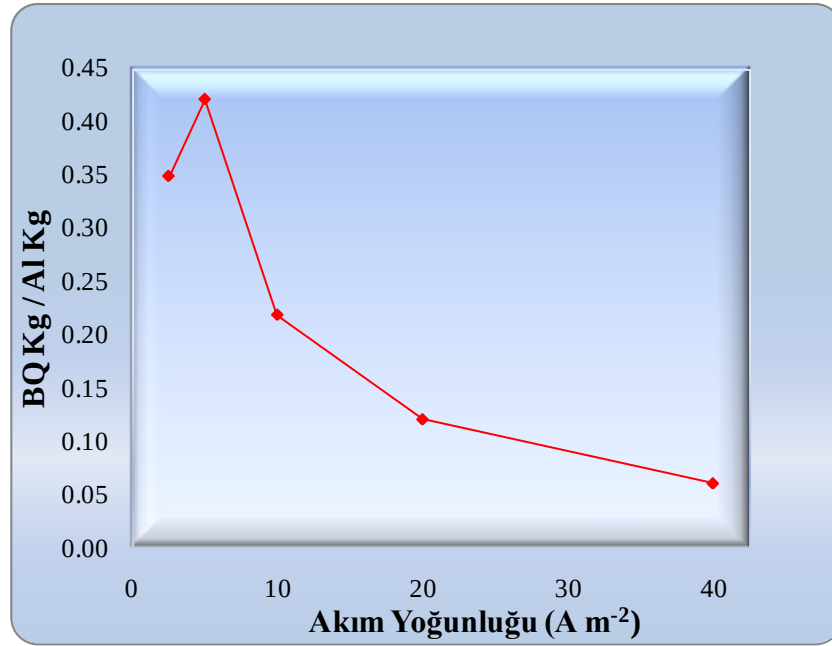
Akım yoğunluğunun etkisi; pH (6.5), süre (20 dak.), iletkenlik ($1000 \mu\text{S cm}^{-1}$) ve BQ konsantrasyonu (50 mg l^{-1}) sabit tutularak $2.5\text{-}40 \text{ A m}^{-2}$ aralığında araştırıldı. Şekil 4.36 'da akım yoğunluğuna bağlı olarak giderme verimi görülmektedir. Akım yoğunluğu 2.5 A m^{-2} den 20 A m^{-2} ye artırıldığında, reaktörde voltaj 3.4 den 8.1 V arttı ve giderme verimi %33 den %83 kadar çıktı, sonrasında 40 A m^{-2} de zayıf bir düşüş gösterdi. BQ 'nun katodik redüksiyonu neredeyse ters bir durum sergiledi. Diğer taraftan akım yoğunluğunun artışı ile anodik çözünmenin arttığı ve bunun sonucu olarak kirletici giderimi için gerekli flok miktarının arttığı bilinmektedir. Üstelik akım yoğunluğu arttıkça, hava kabarcıklarının oluşum oranı artmakta, kabarcıkların boyutu küçülmektedir ki bu durum H_2 flotasyonu ile kirletici giderimin de daha faydalıdır. [Adhoum *et al.* 2004]

Bu arada Al adsorbsiyon kapasitesi Şekil 4.37 'de görüldüğü gibi 5 A m^{-2} değeri için $0.43 \text{ Kg BQ / Kg Al}$ ile pik göstermekte ve daha sonra akım yoğunluğunun 40 A m^{-2} arttığı noktada 7 kat azalarak $0.060 \text{ Kg BQ / Kg Al}$ değerine düşmektedir.

Böylece yüksek giderme verimine rağmen, yüksek akım yoğunluğunun çok fazla flock üretimine neden olmasından dolayı yararlı olmadığı görülmektedir. Üstelik elektrot tüketimi faraday m^{-3} olarak sadece yük yüklemesine bağlı değil aynı zamanda pH ve diğer çözelti parametrelerine de bağlıdır. Anodun hem elektrokimyasal hem de kimyasal olarak çözündüğü iyi bilinmektedir. BQ giderme deneylerinde ortalama kimyasal çözünme faradayik çözünmenin %39 oranında gerçekleşti. Bu yüzde oranı ECC prosesinin dinamik doğasından dolayı deneyler arasında az veya çok farklılıklar gösterebilmektedir.



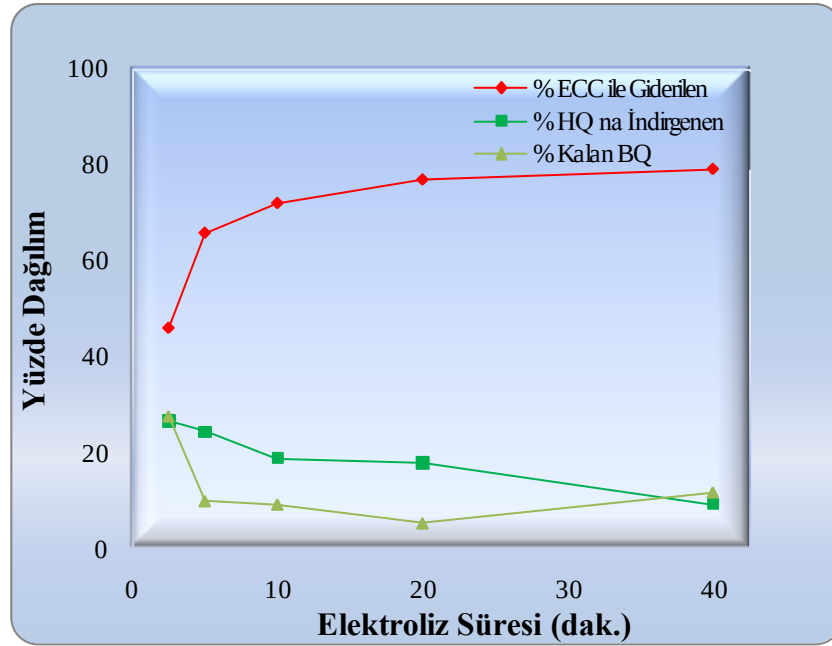
Şekil 4.36. BQ giderme verimine akım yoğunluğunun etkisi



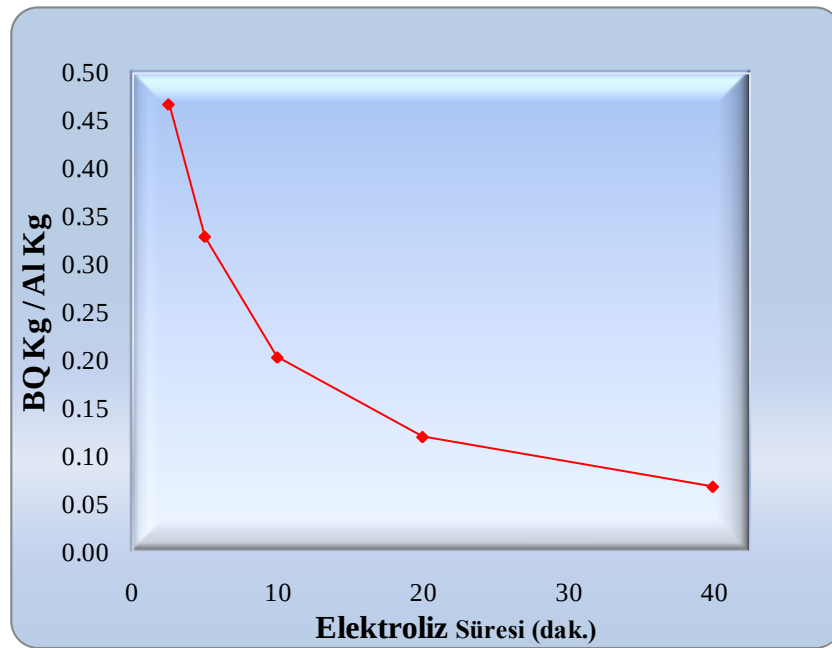
Şekil 4.37. Adsorbsiyon kapasitesine akım yoğunluğunun etkisi

4.2.1.4. Elektroliz Süresinin Etkisi

Elektroliz süresinin etkisi; pH (6.5), akım yoğunluğu (20 A m^{-2}), iletkenlik ($1000 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$) ve BQ konsantrasyonu (50 mg l^{-1}) sabit tutularak 2.5-40 dak. aralığında araştırıldı. Elektroliz süresi ilerledikçe, hem katodik redüksiyonun (sürenin uzaması ile) azalması hem de yeni flok formasyonunun oluşması nedeniyle giderme verimi artmaktadır şekil 4.38. Bu esnada sürenin 2.5 dakikadan 40 dakikaya çıkması elektrot tüketimini 12 kat arttırmış ve bunun sonucu olarak şekil 4.39 'da görüleceği üzere adsorbsiyon kapasitesi 11 kat azalmıştır. Bu sonuç elektroliz süresinin, ECC prosesinin ekonomik uygulanabilirliğinde önemli bir parametre olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.38. BQ giderme verimine elektroliz süresinin etkisi



Şekil 4.39. Adsorbsiyon kapasitesine elektroliz süresinin etkisi

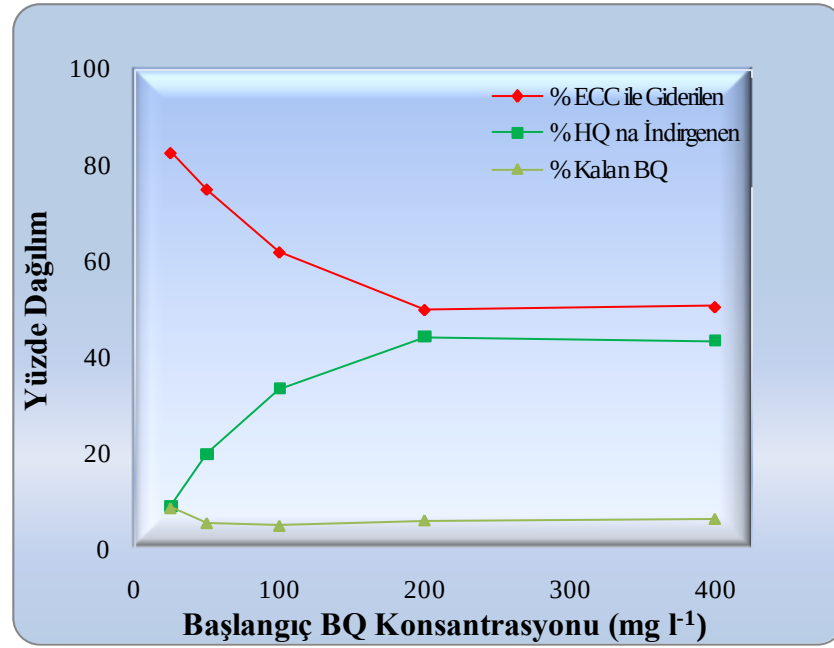
4.2.1.5. Başlangıç BQ Konsantrasyonunun Etkisi

BQ konsantrasyonunun etkisi; pH (6.5), akım yoğunluğu (20 A m^{-2}), iletkenlik ($1000 \mu\text{S cm}^{-1}$) ve süre (20 dak.) sabit tutularak $25\text{-}400 \text{ mg l}^{-1}$ aralığında araştırıldı. Şekil 4.40 BQ konsantrasyonunun artışı ile katodik redüksiyonun arttığını ve giderme veriminin azaldığını göstermektedir. Diğer taraftan yüksek BQ konsantrasyonunda floklar daha etkili kullanıldı. Al adsorbsiyon kapasitesi miktarı 0.065 den $0.656 \text{ Kg BQ / Kg Al}$ 'a 10 kat (şekil 4.41) ve flok adsorbsiyon kapasitesinde benzer şekilde attığı görüldü (şekil 4.42).

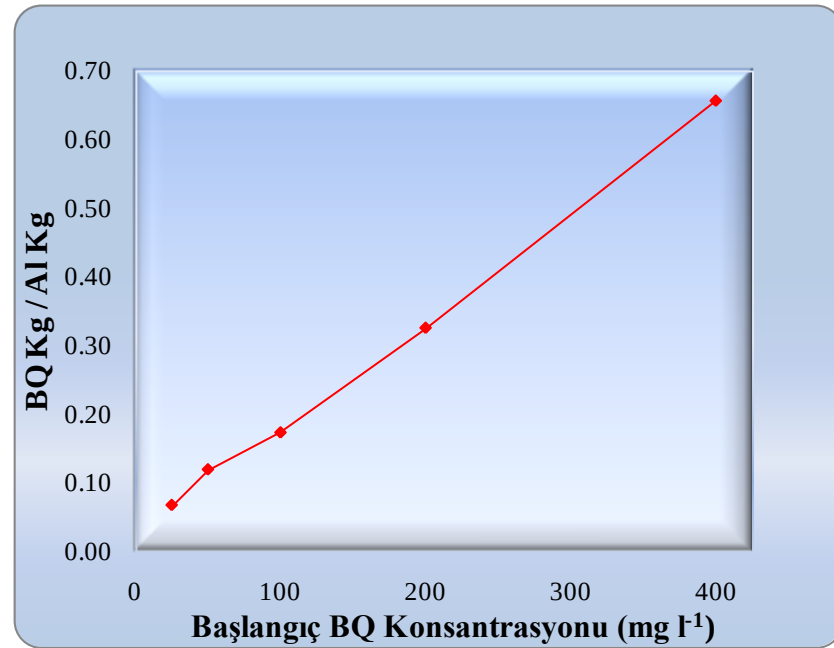
ECC prosesinde genel katodik redüksiyon H^+ redüksiyonudur. Bu arada çözelti kompozisyonuna bağlı olarak diğer rakip reaksiyonlar meydana gelir ve elektrot reaksiyonunun derecesini hem termodinamik ve hem de elektro kinetik durumu belirler. BQ giderme çalışmasında katotta elektrot reaksiyonu (4.11) meydana gelmiştir. Redüksiyon potansiyeli herkesçe biline Nerst denklemi ile hesaplandı.

$$E = E^\circ - 0.02958 * \ln(\text{H}_2\text{Q}/\text{BQ}) + 0.05916 * \text{pH} \quad (4.11)$$

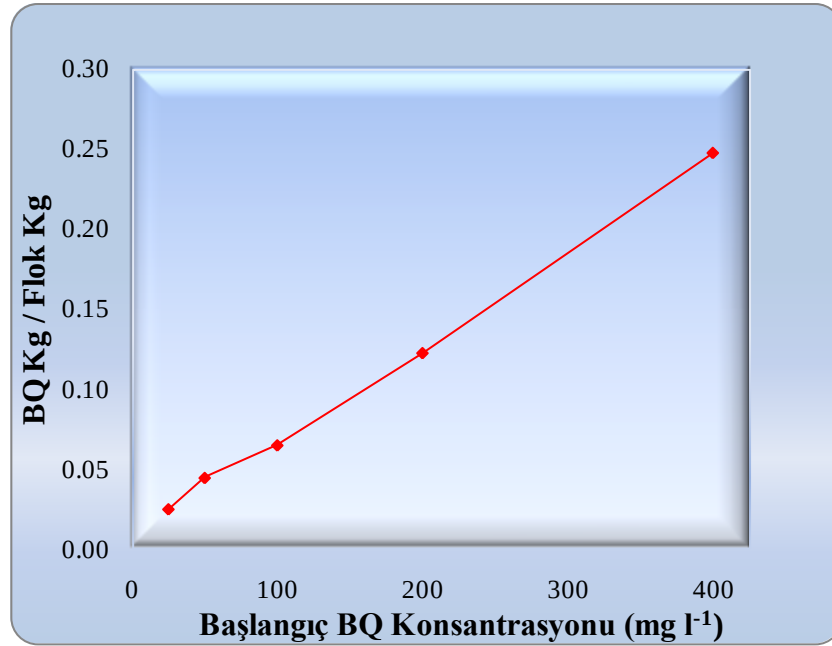
BQ redüksiyonu termodinamik olarak H^+ redüksiyonundan daha elverişlidir. Aynı zamanda elektrot reaksiyonunun derecesinin, EC ünitesindeki akım yoğunluğu, iletkenlik, BQ konsantrasyonu, pH ve elektroliz süresi gibi proses şartlarının bir fonksiyonu olan elektrot aşırı potansiyellerine bağlı olarak elektrot kinetikleri tarafından belirlendiği bilinmektedir.



Şekil 4.40. BQ giderme verimine başlangıç BQ konsantrasyonunun etkisi



Şekil 4.41. Adsorbsiyon kapasitesine başlangıç BQ konsantrasyonunun etkisi



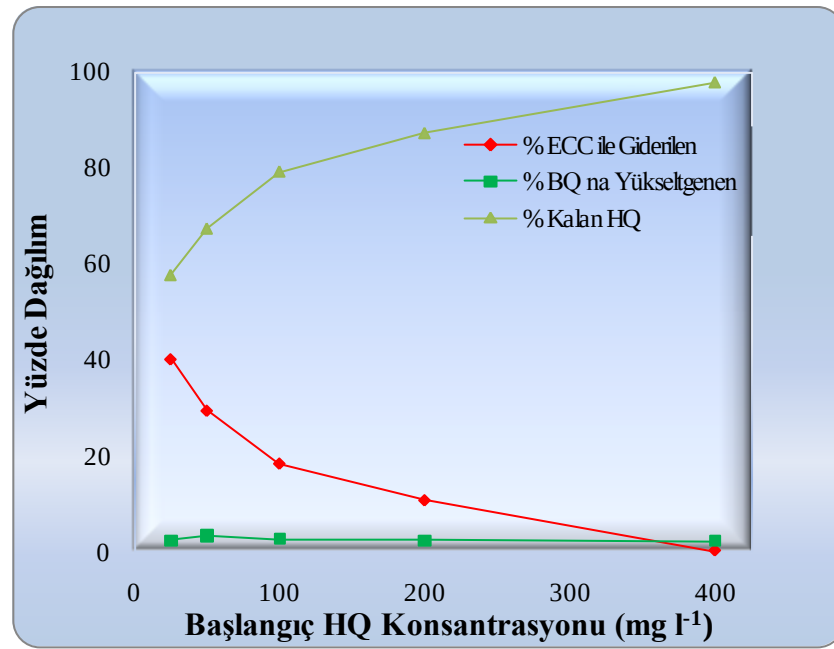
Şekil 4.42. Flok adsorbsiyonuna başlangıç BQ konsantrasyonunun etkisi

4.2.1.6. Başlangıç HQ Konsantrasyonunun Etkisi

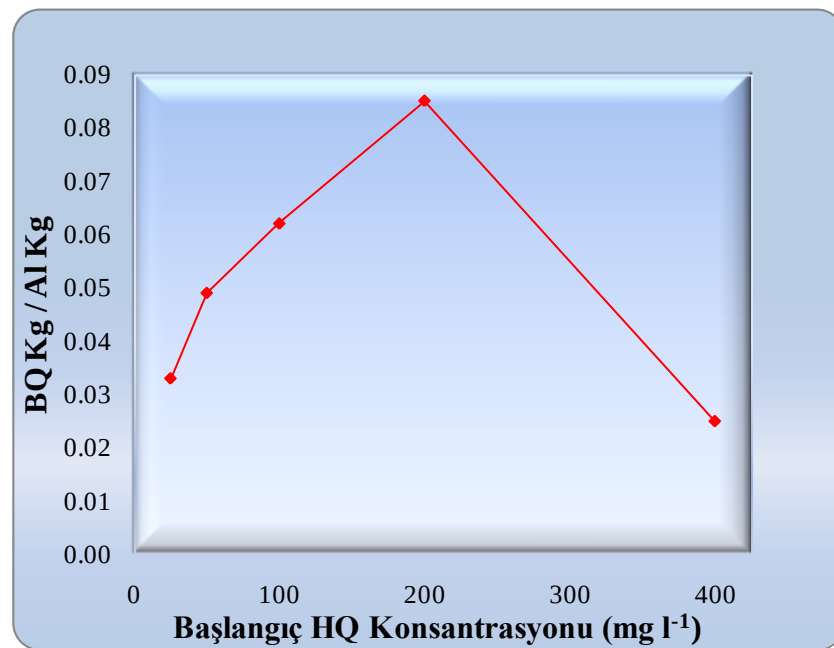
Bu noktada HQ nun oksidasyonu ve giderimi ile ilgili değişen HQ başlangıç konsantrasyonlarında bir çalışma yapıldı.

HQ konsantrasyonunun etkisi; pH (6.5), akım yoğunluğu (20 A m^{-2}), iletkenlik ($1000 \mu\text{S cm}^{-1}$) ve süre (20 dak.) sabit tutularak 25-400 mg l^{-1} aralığında araştırıldı. Şekil 4.43 'te görüleceği gibi oksidasyon derecesinin neredeyse Başlangıç konsantrasyonundan bağımsız olduğu, fakat sürpriz bir şekilde gidermenin konsantrasyon ile ters ilişkili olduğu ortaya çıktı.

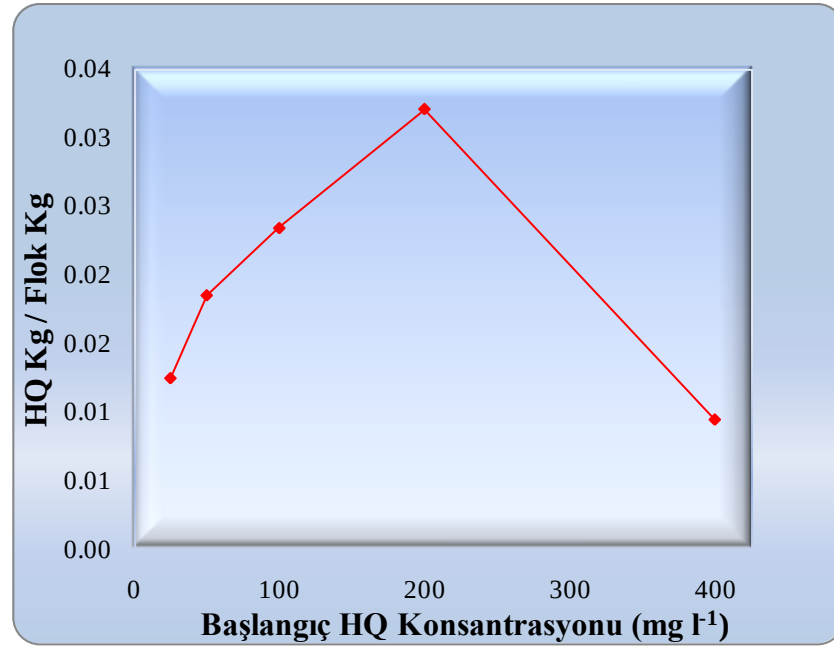
BQ çözeltisi ile elde edilen giderme verimi ile karşılaştırıldığında HQ 'nun ECC prosesi ile pek etkili olarak giderilmediği ve adsorbsiyon kapasitesinin hem Al hemde flok miktarı için düşük olduğu söylenebilir (Şekil 4.44 ve 4.45).



Şekil 4.43. HQ giderme verimine başlangıç HQ konsantrasyonunun etkisi



Şekil 4.44. Adsorpsiyon kapasitesine başlangıç HQ konsantrasyonunun etkisi

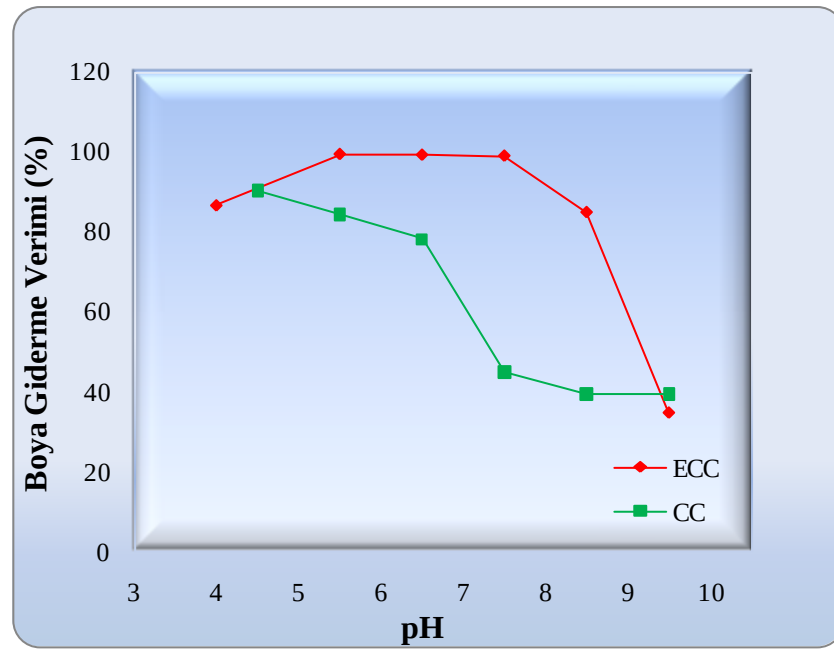


Şekil 4.45. Flok adsorbsiyonuna başlangıç HQ konsantrasyonunun etkisi

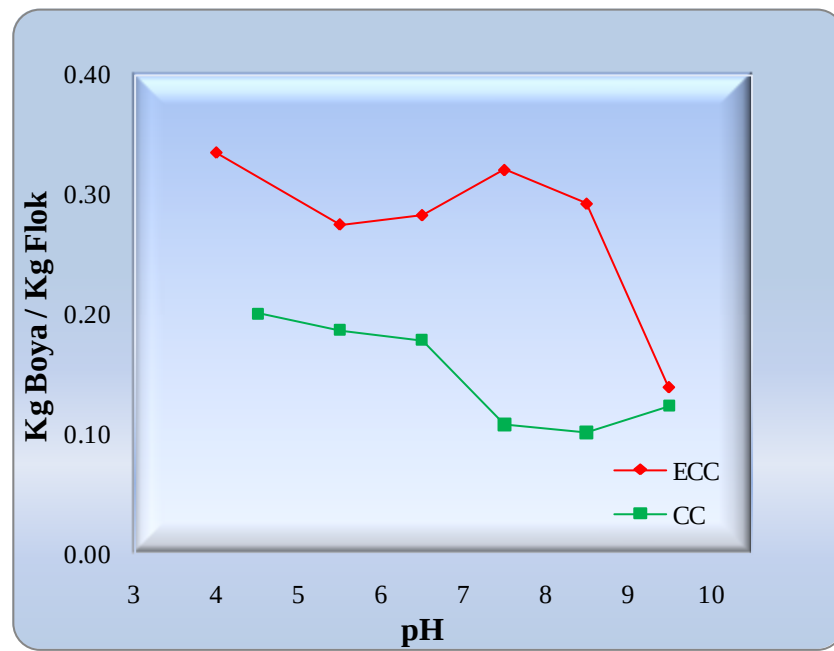
4.2.2. Reaktif Red RB133 Giderme Performansı ve Sonuçları

Evsel ve endüstriyel atıksular çoğunlukla anyonik sürfektan ve partiküler maddeler içerirler. Bu partiküllerin zeta potansiyelleri genellikle -10 ile -40 mV aralığındadır. Arıtmada alüminyum tuzlarının kullanıldığı durumlarda alüminyum iyonlar hidrolize olarak polimerik alüminyum hidroksit jel ağını meydana getirir ve askıda partiküller bu jel içerisine hapsolurlar. Zayıf bir pozitif zeta potansiyeli elde etmek için pH, pH 6 'ya yakın ayarlanır, (örneğin +5 mV) bu zeta potansiyelinde elektrostatik stabilite önemsizdir, fakat pozitif yüklü floklar üretilerek anyonik kirleticilerin bu floklar üzerine adsorbsiyonu ile önemli bir giderme sağlanır. [Shaw, 1992]

Şekil 4.46. 'da ECC ve CC yöntemiyle Reaktif Red 198 giderme sonuçları görülmektedir. ECC ile özellikle nötral pH diyebileceğimiz 5.5 - 7.5 aralığında % 99 'un üzerinde giderme verimleri sağlanmıştır. CC ile gidermenin pH artışına bağlı olarak azaldığı görülmektedir. Şekil 4.47. 'de ECC flokların CC floklardan ortalama 2 kat daha fazla adsorbsiyon kapasitesine sahip oldukları anlaşılmaktadır.



Şekil 4.46. ECC ve CC flokların pH 'ya bağlı RR 198 giderme verimleri



Şekil 4.47. ECC ve CC flokların pH 'ya bağlı adsorbsiyon değişimleri

EEC ve CC ile Reaktif Red 198 boyasının giderime sonuçları grafikleri ile zeta potansiyeli grafikleri birbiriyle büyük benzerlik göstermektedir. Reaktif Red 198 boyasının giderimin de adsorbsiyon mekanizmasında BET yüzey alanından çok zeta potansiyelinin etkili olduğu yani fiziksel adsorbsiyondan çok iyonik adsorbsiyonun etkili olduğu görülmektedir. Boya içeriğindeki sülfonik grupların boyaya kazandırdığı anyonik özellik, boyanın daha yüksek pozitif zeta potansiyeline sahip ECC floklar tarafında daha başarılı bir şekilde giderilmesini sağlamaktadır.

5. SONUÇ

Bu tezde alüminyum anot elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon prosesinde oluşan $\text{Al}(\text{OH})_3$ floklarının özellikleri ve bunların kirleticileri giderme performansları araştırıldı.

ECC ve CC yöntemiyle üretilen alüminyum hidroksil floklarının farklı pH değerlerine sahip çözelti ortamındaki yapısı incelendi. OH^- iyonu konsantrasyonunun alüminyum hidroksitin oluşumunda gerekli iyon (reaktan) olduğu düşünülürse pH 'nın flok oluşumunda ne denli etkili olduğu kolayca görülür.

pH aynı zamanda flokların oluşmasını, olgunlaşmasını ve çökmesini kontrol eden zeta potansiyeli ile de direkt ilgilidir.

Tez de farklı pH değerlerinde eşit miktarda Al dozlanan ECC, CC ve referans olarak alınan standart alüminyum hidroksit flok çözeltilerinin zeta potansiyelleri ölçüldü. Her üç alüminyum hidroksit çözeltisi için de zeta potansiyelinin sıfır olduğu farklı pH değerleri bulundu. ECC flok çözeltisi için pH_{pzc} 8.5, CC flok çözeltisi için pH_{pzc} 5.5 ve standart alüminyum hidroksit flok çözeltisi için pH_{pzc} 5 olarak ölçüldü.

Alüminyumun amfoterik yapısından dolayı hem ECC hem de CC flok çözeltilerinde net izoelektrik noktalar (pH) elde edilebildi. pH artışı ile zeta potansiyeli miktarı azalmakta ve izoelektrik noktada yüzey yükü işaret değiştirerek (+) dan (-) ye geçmektedir. Ayrıca aynı pH değerine sahip çözeltide elektrolit konsantrasyonunun artışı ile zeta potansiyeli miktarının sıfıra doğru yaklaştırıldığı, böylece flok çaplarının belli bir iletkenlik değerine kadar arttığı ($500 \mu\text{S cm}^{-1}$) ancak bu noktadan sonra pek değişmediği görüldü.

pH 'nın ECC ve CC flokların çökme hızları ve çapları üzerindeki etkisine bakıldığında; Hem ECC flokların hem de CC flokların asidik ve bazik uçlarda en büyük flok çapı ve en yüksek çökme hızlarına sahip oldukları, ECC floklar asidik

pH 4.0 'te 386 μm değerine, nötral pH 6.5 'te en küçük 215 μm ve bazik pH 9.5 'te en yüksek 523 μm çap değerlerine ulaştıkları, benzer şekilde CC floklar asidik pH 4.5 'te 254 μm değerine, nötral pH 6.5 'te en küçük 182 μm ve bazik pH 9.5 'te en yüksek 340 μm çap değerlerine ulaştıkları görüldü. Sonuçta ECC flokların CC floklardan daha büyük çap değerlerine sahip oldukları ve çökelme hızlarının hemen hemen 2 kat fazla olduğu görüldü.

Farklı pH değerlerinde çöktürülen ve çözeltiden süzülerek alınıp kurutulan floklar bir dizi ölçüme tabi tutuldu ve aşağıdaki sonuçlara ulaşıldı:

Alüminyum hidroksitin su içeriğinin yapısal formunda değişikliğe neden olan temel bir parametre olduğu görüldü. $\text{Al}(\text{OH})_3$ floklar içeriğindeki suyu kaybederek önce boehmite (diaspore) $\text{AlO}(\text{OH})$ ve nihayetinde alüminyum okside Al_2O_3 dönüşmektedirler.

1000 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar Termal Gravimetrik Analize tabi tutulan ECC ve CC alüminyum hidroksitlerin TG ve DTA piklerinden, ağırlık kaybının genel olarak 20-550 $^{\circ}\text{C}$ ve 550-950 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık bandında 2 temel aşamada gerçekleştiği görülmektedir. 1. temel aşamada; ki bu aşama bağlı suyun uzaklaştırıldığı aşama olarak kabul edilirse ağırlık kayıplarının ortalama %35 dolaylarında olduğu görüldü. Ancak 2. aşamada ağırlık kayıplarının pH ve üretildiği ECC ve CC prosese bağlı olarak değiştiği ve su kaybının pH artışı ile azaldığı, yani yüksek pH değerlerindeki flokların daha az su içerdikleri görüldü ve bu durum titrimetrik Al analizi ile de doğrulandı. Ayrıca TGA sonuçlarından ECC flokların daha az su içerdikleri görüldü.

ECC ve CC flokların FT-IR spektrumundan belirgin bir şekilde 2600-3800 titreşim aralığında ve 3453 pikindeki O-H gerilme bandı ve 1600-1700 titreşim aralığında 1640 pikindeki H-O-H bükülme bandı, 615 dalga sayısı gamma alüminyum fazında Al-O titreşimi ve 1384 dalga sayısında ECC çözeltilerinde kullanılan elektrolitteki NO_3 gruplarından kaynaklanan N-O titreşimi görüldü.

ECC ve CC floklara ait XRD pikleri çok düşük intensiteye sahip, çok geniş ve sıkı bir dağılım göstermekte olup, oluşturulan flokların oldukça amorf veya zayıf bir

kristal yapıya sahip olduklarına işaret etmektedir. Hem ECC hem de CC oluşturulan floklarda, asidik şartlarda oluşturulan flokların bazik şartlarda oluşturulan floklara göre daha amorf yapıda oldukları görüldü. TGA sonuçlarından pH 'nın artışı ile kristal suyun azaldığı görülmüştü, bu durumda kristalleşmenin artışı ile flokların kristal su içeriklerinin azaldığı söylenebilir.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntülerden ECC ve CC flokların kümeleşmiş amorf bir görünüme sahip oldukları, standart $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'ün daha kristal bir görünüme sahip olduğu görüldü.

XPS analizi sonuçları CC flok yüzeyindeki O/Al oranının ECC den daha yüksek olduğunu, pH arttıkça bu oranın düşerek pH 9.5 da eşitlendiklerini gösterdi. Bu sonuçlar, kütle içi (bulk) yapı ile ilgili olarak diğer yöntemlerle bulunan sonuçlarla paralellik göstermektedir. Bu sonuca göre, bu örneklerin yüzey ve kütle içi kimyasal yapıları benzer olup, ayrıca pH 'ya bağlı olarak benzer şekilde değişim göstermektedirler.

ECC prosesinde üretilen flokların BET yüzey alanlarının CC prosesinde üretilen floklardan %30 ile %85 arasında değişen oranlarda yüksek olduğu ve pH artışıyla yüzey alanının arttığı görüldü.

Polar gruplar içeren fakat dipol momentleri farklı iki bileşik [p-Benzokinon (dipol momenti = 0.67 Debye), Hidrokinon (dipol momenti = 0)] ve kuvvetli iyonik gruplar içeren kompleks yapıda Reaktif Red 198 boyası kullanılarak flokların performansı incelendi ve aşağıdaki sonuçlara ulaşıldı:

ECC de oluşan $\text{Al}(\text{OH})_3$ flokların giderme performansını incelemek üzere çözelti pH 'sı, iletkenlik, akım yoğunluğu, süre ve çözelti konsantrasyonunun değişken olarak seçildiği deney serisinde BQ giderme verimi ve flok adsorbsiyon kapasitesi takip edildi.

Giderme verimi nötral diyebileceğimiz 5.5 ve 7.5 aralığında artış gösterirken, asidik ve bazik pH değerlerinde ise düşüş gösterdi. Asidik çözeltideki düşük

gidermenin başlıca nedeni elektrot reaksiyonuna göre BQ 'nun HQ 'a elektro redüksiyonudur. Bazik çözeltideki düşük gidermenin nedeni ise gidermede etki olan $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ harcanarak monomerik $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ anyonu oluşturmastır.

Konsantrasyon parametresinin etkisi 25 - 400 mg l⁻¹ aralığında araştırıldı. BQ konsantrasyonunun artışı ile katodik redüksiyonun arttığını ve giderme veriminin azaldığını görüldü. Diğer taraftan yüksek BQ konsantrasyonunda flokların daha etkili kullanıldığı ve adsorbsiyon kapasitesi miktarı 0.065 den 0.656 Kg BQ / Kg Al 'a 10 kat arttığı tespit edildi.

HQ 'nun ECC ile giderme verimini incelemek üzere değişik HQ başlangıç konsantrasyonlarında yapılan çalışmada Oksidasyon derecesinin neredeyse başlangıç konsantrasyonundan bağımsız olduğu, fakat sürpriz bir şekilde gidermenin konsantrasyon ile ters ilişkili olduğu ortaya çıktı. BQ çözeltisi ile elde edilen giderme verimi ile karşılaştırıldığında HQ 'nun ECC prosesi ile pek etkili olarak giderilmediği ve adsorbsiyon kapasitesinin düşük olduğu söylenebilir. Burada BQ nin dipol momentinin 0.67, Hidrokinonun ise 0 olduğu göz önüne alındığında, giderme veriminin kirletici polaritesi ile ilişkili olduğu söylenebilir.

EEC ve CC ile Reaktif Red 198 boyasının giderime sonuçları grafikleri ile zeta potansiyeli grafikleri birbiriyle büyük benzerlik göstermektedir. Reaktif Red 198 boyasının giderimin de adsorbsiyon mekanizmasında BET yüzey alanından çok zeta potansiyelinin etkili olduğu yani fiziksel adsorbsiyondan çok iyonik adsorbsiyonun etkili olduğu söylenebilir. Boya içeriğindeki sülfonik grupların boyaya kazandırdığı anyonik özellik, boyanın daha yüksek pozitif zeta potansiyeline sahip ECC floklar tarafında daha başarılı bir şekilde giderilmesini sağlamaktadır.

ÖNERİLER

- Yüksek ısılara çıkıldığında termal yapısal değişiklikler nedeniyle yüzey alanı değiştiğinden bu tezde elde edilen sonuçların, su içindeki orijinal flokların değerlerini tam yansıtmayacağı düşünülerek, orijinal flokların yüzey alanı ve flokların diğer özelliklerinin *in-situ* ortamda analiz edilmesi.
- Çözelti ortamında mikroskopik yöntemlerle flok yapısının incelenmesi, fotoğraflanması.
- Işık saçılımı ve ışık geçirgenliği gibi tekniklerle flok boyutunun incelenmesi.
- Hem ECC hemde CC flokların yüzey hidroksit grupları miktarının tayin edilmesi ve bunların kirletici giderme performansına etkisinin incelenmesi.
- $\text{Al}(\text{OH})_3$ floğunun kirletici giderme performansının farklı yapısal özelliklere sahip değişik kirleticilerle araştırılması.

KAYNAKLAR

Adhoum N., Monser L., Bellakhal N., Belgaied J.E., Treatment of electroplating wastewater containing Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr (VI) by electrocoagulation, *J. Hazard. Mater.* 112 (2004) 207–213.

Adhoum N., Monser L., Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation, *Chem. Eng. Proces.* 43 (2004) 1281-1287.

Barrera-Diaz C., Roa-Morales G., Avila-Cordoba L., Pavon-Silva T., Bilyeu B., Electrochemical treatment applied to food-processing industrial wastewater, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (2006) 34-38.

Bayramoglu M., Eyvaz M., Kobya M., Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation: economic evaluation, *Chem. Eng. J.*, 128 (2007) 155- 161.

Bayramoglu M., Kobya M., Can O.T., Sozbir M., Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater, *Sep. Purif. Technol.*, 37(2004) 117-125.

Bayramoglu M., Kobya M., Eyvaz M., Senturk E., Technical and economic analysis of electrocoagulation for the treatment of poultry slaughterhouse wastewater, *Sep. Purif. Technol.* 51 (2006) 404–408.

Bejankiwar R.S., Electrochemical treatment of cigarette industry wastewater: feasibility study, *Water Res.*, 36 (2002) 4386-4390.

Benefield, L.D., Judkins, J.J.Jr. and Weand, L.B., (1982), *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*, Pretice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey.

Bürger R. and Wendland W.L., Sedimentation and suspension flows: historical perspective and some recent developments. J. Eng. Math. 41 (2001) 101–116.

Bustos M.C., Concha F., Bürger R., Tory E., Sedimentation and Thickening. Phenomenological Foundation and Mathematical Theory. Kluwer Academic Publishing, Dordrecht, The Netherlands. (1999)

Calvo L.S., Leclerc J.P., Tanguy G., Cames M.C., Paternotte G., Valentin G., Rotsan A., Lapique F., An electrocoagulation unit for the purification of soluble oil wastes of high COD, Environ. Progress, 22 (2003) 57-65.

Can O. T., Bayramoglu M., Kobya M., Decolorization of reactive dye solutions by electrocoagulation using aluminum electrodes, Ind. Eng. Chem. Res., 42(2003) 3391-3396.

Can O.T., (2002), Aluminyum elektrotlar kullanılarak tekstil atıksu ve boyalarının elektrokoagülasyon ile arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enst., Çevre Müh. Anabilimdalı, Gebze-Kocaeli.

Can O.T., Kobya M., Demirbas E., Bayramoglu M., Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation, Chemosphere, 62 (2006) 181–187.

Canizares P., Carmona M., Lobato J., Martinez F., Rodrigo M.A., Electrodissolution of aluminum electrodes in electrocoagulation processes, Ind. Eng. Chem. Res. 2005, 44, 4178-4185.

Canizares P., Martinez F., Jimenez C., Lobato J., Rodrigo M.A., Comparison of the aluminum speciation in chemical and electrochemical dosing processes, Ind.Eng. Chem. Res. 45 (2006) 8749-8756.

Casqueira R.G., Torem M.L., Kohler H.M., The removal of zinc from liquid streams by electroflotation, Minerals Eng. 19 (2006) 1388–1392.

Chen G., Chen, X., Yue, P.L., Electrocoagulation and electroflotation of restaurant Wastewater, J. Environ. Eng. 126(2000(b)) 858–863.

Chen G., Chen, X., Yue, P.L., Novel electrode system for electroflotation of wastewaters, Environ. Sci. and Technol. 36 (2002) 778–783.

Chen G., Electrochemical technologies in wastewater treatment, Sep. Purif. Technol. 38 (2004) 11-41.

Chen X., Chen G., Yue P.L., Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation, Sep. Purif. Technol. 19 (2000(a)) 65–76.

Chen X., Chen G. and Yue P.L., Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation, Chem. Eng. Sci. 57 (2002), 2449-2455.

Chuah G.K., Jaenicke S., Xu T.H., The effect of digestion on the surface area and porosity of alumina, Microporous and Mesoporous Materials 37 (2000) 345–353

Daneshvar N., Ashassi-Sorkhabi H., Tizpar A., Decolorization of orange II by electrocoagulation method, Sep. Purif. Technol., 31 (2003) 153-162.

Do J.S., Chen, M.L., Decolourization of dye-containing solutions by electrocoagulation., J. Applied Electrochem., 24 (1994) 785-790.

Donini J.C., Kan J., Szykarczuk J., Hassan T.A., Kar K.L., The operating cost of electrocoagulation, Can. J. Chem. Eng., 2 (1994) 1007-1012.

EPA, (1993), Electro-pure alternating current electrocoagulation, Emerging Technol. Summary, EPA /540/s-93/504.

Eyvaz M., Bayramoğlu M., Kobyas M., Tekstil endüstrisi atıksularının elektrokoagülasyon ile arıtılması: teknik ve ekonomik değerlendirme, İTÜ Dergisi/e-Su Kirlenmesi Kontrolü, 16(2006) 55-65.

Fukui Y. and Yuu S., Development of apparatus for electro-flotation, Chemical Engineering Science 39 (1984) 939-945.

Gao P., Chen, X., Shen, F., Chen, G., Removal of chromium(VI) from wastewater by combined electrocoagulation–electroflotation without a filter, Sep. Purif. Technol., 43 (2005), 117-123.

Garrido P., Bürger R., Concha F., Settling velocities of particulate systems: 11. Comparison of the phenomenological sedimentation–consolidation model with published experimental results. Int. J. Miner. Process. 60 (2000) 213– 227.

Ge J., Qu J., Lei P., Liu H., New bipolar electrocoagulation–electroflotation process for the treatment of laundry wastewater, Sep. Purif. Technol. 36 (2004) 33-39.

Gomes J.A.G., Daida P., Kesmez M., Weir M., Moreno H., Parga J.R., Irwin G., McWhinney H., Grady T., Peterson E. and Cocke D.L., Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al–Fe electrode system and characterization of products, J. Haz. Mater., 139 (2007) 220-231

Gönül N., Yüzey Kimyasi Ve Kolloidler, Ankara (2000)

Gulicovski J. J., Cerovic L. S., Milonjic S. K., Point of Zero Charge and Isoelectric Point of Alumina, Materials and Manufacturing Processes, 23 (2008) 615–619

Gürses A., Yalcin M., Dogar C., Electrocoagulation of some reactive dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables, Waste Manag. 22 (2002) 491–499.

Hammick D. Ll., Hampson G. C., G. Jenkins I., Electrical Moments Of P-Quinone And Related Compounds *Nature* **136**, (1935) 990-991

Holt P.H., Barton G.W., Wark M., Mitchell A.A., A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation, *Colloids Surf. A*, 211 (2002) 233-248.

Inan H., Dimoglo A., Simsek H., Karpuzcu M., Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation, *Sep. Purif. Technol.*, 36 (2004) 23-31.

Jhonston C.T., Wang S., Hem S.L., Measuring the Surface Area of Aluminium Hydroxide Adjuvant, *J. Pharmaceutical Sciences.*, 91 (2002) 1702-1706.

Jianga J-Q., Grahama N., Andrea C., Kelsall G.H., Brandon N., Laboratory study of electro-coagulation–flotation for water treatment, *Water Res.* 36 (2002) 4064-4078.

Jitianu M., Soiu M.B.L., Zaharescu M., Jitianu A., And Ivanov A. Comparative Study of Sol-Gel and Coprecipitated Ni-Al Hydrotalcites, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 19 (2000) 453–457

Kannan N., Karthikeyan G., Tamilselvan N., Comparison of treatment potential of electrocoagulation of distillery effluent with and without activated Areca catechu nut carbon, *J. Hazard. Mater.*, 137 (2006) 1803–1809.

Khemis M., Leclerc J.P., Tanguy G., Valentin G., Lapique F., Treatment of industrial liquid wastes by electrocoagulation: experimental investigations and an overall interpretation model, *Chem. Eng. Sci.*, 61(2006) 3602-3609.

Khosla N.K., Venkachalam S., Sonrasundaram P., Pulsed electrogeneration of bubbles for electroflotation, *J. Appl. Electrochem.*, 21(1991) 986–990.

Koby M., Can O.T., Bayramoglu M., Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes, *J. Hazard. Mater.*, 100 (2003) 163–178.

Koby M., Hiz H., Senturk E., Aydiner C., Demirbas E., Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation, *Desalination* 190 (2006) 201–211.

Koby M., Senturk E., Bayramoglu M., Treatment of poultry slaughterhouse wastewaters by electrocoagulation, *J. Hazard. Mater.*, 133 (2006) 172–176.

Koby, M., Romanov, A., Dimoglo, A., Aydiner, C., Atıksulardanki koloidal partiküllerin elektroflotokoagülasyonla giderimi, *Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi (SKKD)*, 11(2001) 25-31.

Konechnilc T.J., Hause W., The Use Of Capillary Suction Time To Characterize The Surface Area Of Aluminum Hydroxide Suspensions Drug Development And Industrial Pharmacy, 13(3) (1987)517-528

Kynch G.J., A theory of sedimentation. *Trans. Faraday Soc.* 48 (1952) 166–176.

Lai C.L., Lin S.H., Electrocoagulation of chemical mechanical polishing (CMP) wastewater from semiconductor fabrication, *Chem. Eng. J.*, 95 (2003) 205-211.

Larue O. and Vorobiev E., Floc size estimation in the iron induced electrocoagulation and coagulation using sedimentation data, *Int. J. Miner Process.*, 1629 (2003) 1-15.

Lin, S.H., Peng, C.F., Treatment of textile wastewater by electrochemical method, *Water Res.*, 28(1994) 277-282.

Linares-Hernandez I., Barrera-Diaz C., Roa-Morales G., Bilyeu B., Urea-Nunez F., A combined electrocoagulation-sorbition process applied to mixed industrial wastewater, *J. Hazard. Mater.*, 144 (2007) 240-248.

Mahesh S., Prasad B., Mall I.D., Mishra I.M., Electrochemical degradation of pulp and paper mill wastewater. Part 1. COD and color removal, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (2006) 2830-2839.

Mameri N., Lounici H., Belhocine D., Grib H., Piron D.L., Yahiat Y., Defluoridation of Sahara water by small plant electrocoagulation using bipolar aluminium electrodes, *Sep. Purif. Technol.* 24 (2001) 113-119.

Mameri N., Yeddou A.R., Lounici H., Belhocine D., Grib H., Bariou B., Defluoridation of septentrional Sahara water of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes, *Water Res.* 32(1998), 1604-1612.

Matis K.A., Zouboulis, A.I., Electrolytic flotation: an unconventional technique, *Flotation Science and Engineering*, University of Newcastle upon Tyne. (1995)

Matteson M.J., Dobson R.L., Glenn Jr. R.W., Kukunoor N.S., Waits W.H., III, Clayfield E.J., Electrocoagulation and separation of aqueous suspensions of ultrafine particles, *Colloids Surf. A*, 104 (1995) 101-109.

Maude A.D. and Whitmore R.L., A generalization teory of sedimentation . Br, *J. Appl. Phys.*, 9 (1958) 477-482

Metcalf&Eddy, (1991), *Wastewater Engineering*, Third edition, McGraw-Hill Inc., Civil Engineering Series, New York.

Mills D., A new process for electrocoagulation, *J. Am. Water Works Assoc.(JAWWA)*, 92(2000) 34-43.

Mollah M.Y.A., Morkovsky P., Gomes J.A.G., Kesmez M., Parga J. and Cocke D.L., Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, J. Hazard. Mater. 114 (2004) 119-210.

Mollah M.Y.A., Schennach, R., Parga, J.R. and Cocke, D.L., Electrocoagulation (EC)-science and applications, J. Hazard. Mater. 84 (2001) 29-41.

Moreno-Casillas H.A., Cocke D.L., Gomes J.A.G., Morkovsky P., Parga J.R., Peterson E., Electrocoagulation mechanism for COD removal, Sep. Purif. Technol., 56 (2007) 204–211.

Müller K., (1992), Electroflotation from the double layer to troubled waters, in Oliver J., Murphy et al. (eds.), Electrochemistry in Transition, Plenum Press, New York, USA.

Naumezyk J., Szpyrkowicz, L., Zilio-Grandi, F., Electrochemical treatment of textile wastewater, Wat. Sci. Tech. 11 (1994) 17-24.

Öğütveren B.Ü., Gönen N., Koparal S., Removal of dye stuffs from wastewater: electrocoagulation of acilan blau using soluble anode, J. Environ. Sci. Health, A27(1992(c)) 1237-1247.

Öğütveren BÜ., Gönen, N., Koparal, S., Removal of dye stuffs from wastewater: electrocoagulation of Acilan Blau using soluble anode, J. Environ. Sci and Healt., A27(1992(a)) 1237-1247.

Öğütveren Ü.B., Koparal, S., Electrochemical treatment of water containing dye-stuffs: anodic oxidation of Congo Red and Xiron Blau 2RHD, J. Environ. Stud., 42 (1992(b)) 41-52.

Panizza M., Cerisola G., Electrochemical oxidation as a final treatment of synthetic tannery wastewater, Environ. Sci. Technol., 38 (2004) 5470-5475.

Picard T., Cathalifaund-Feuillade, G., Mazet, M. and Vandensteendam, C., Cathodic dissolution in the electrocoagulation process using aluminium electrodes, J. Environ. Monit. 2(2000) 77-80.

Pletcher D., Walsh F.C.,(1990), Industrial electrochemistry, The Universty press, Cambridge.

Pricop A. M. K., Popovici E. J., Roiban D., Ursale T., Grecu R., Indrea E., Multifunctional Skeletal Catalytic Support 1. Alumina-Based Composition For Porous Adsorbing Layer Journal of Optoelectronics And Advanced Materials, 6 (2004) 219 - 224

Pulgarin J., Adler, N., Peringer, P., Comninellis, C., Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment., Wat. Res. 28 (1994) 887-893.

Rajeshwar K., Ibanez J.G. and Swai, G.M., Electrochemistry and the environment, J. Appl. Electrochem. 24(1994) 1077-1091.

Rebhun M., Lurie M., Control of organic matter by coagulation and floc separation, Wat. Sci. Technol. 27 (1993) 1-20.

Richardson J.F. and Zaki W.N., Sedimentation and fluidization. Trans. Inst. Chem. Eng. 32 (1954) 35-53

Roa-Morales G., Campos-Medina E., Aguilera-Cotero J., Bilyeu B., Barrera-Diaz C., Aluminum electrocoagulation with peroxide applied to wastewater from pasta and cookie process, Sep. Purif. Technol., 54 (2006) 124-129.

Romanov A., Kobya M., Dimoğlu A., Atıksulardaki koloidal partiküllerin elektroflotokoagülasyonla giderimi, İTÜ 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Semp. İstanbul, (2000) 67-74.

Scott K., (1995), *Electrochemical processes of clean technology*, , The Royal Society of Chemistry, UK-Cambridge.

Sengil I.A., Ozacar M., Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes, *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 1197–1205.

Shaw D.J., *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, (1992)

Sözbir M., (2002), *Demir Elektrodlar Kullanılarak Tekstil Atıksu ve Boyalarının Elektrokoagülasyon ile Arıtımı*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enst., Çevre Müh. Anabilimdalı, Gebze-Kocaeli.

Szpyrkowicz L., Naumcazyk J., Zilio Grandi F., Electrochemical treatment of tannery wastewater, *Wat. Res.* 29(1995) 517-524.

Uygun R., (2003), *Demir ve Alüminyum Elektrodlar Kullanılarak Tekstil Boyalarının Elektrokoagülasyon ile Arıtımı*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enst., Çevre Müh. Anabilimdalı, Gebze-Kocaeli.

Vlyssides A.G., Israilides C.J., Detoxification of tannery waste liquors with an electrolysis system, *Environ. Pollut.*, 97 (1997) 147-152.

Vlyssides A.G., Karlis P., Laizidoy M., Zorpas A., Arapoglou D., Treatment of leachate from a domestic solid waste sanitary landfill by an electrolysis system, *Environ. Technol.* 22 (2001) 1467-1476.

Vlyssides A.G., Papaioannou D., Laizidoy M., Karlis P.K., Zorpas A.A., Testing an electrochemical method for treatment of textile dye wastewater, *Waste Manag.* 20 (2000) 569-574.

Wang L.K., Hung Y-T., Shammas N.K., *Physicochemical Treatment Processes*, New Jarsey (2005)

Wu C-H. and Chern J-M., Experiment and Simulation of Sludge Batch Settling Curves: A Wave Approach, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (2006) 2026-2031.

Xiong Y., Strunk, P.J., Xia, H., Zhu, X. and Karlsson, H.T., Treatment of dye wastewater containing acid orange II using a cell with three-phase three-dimensional electrode, *Water. Res.*, 35 (2001), 4226-4230.

Xu L.J., Sheldon B.W., Larick D.K., Carawan R.E., Recovery and utilization of useful by-products from egg processing wastewater by electrocoagulation, *Poultry Sci.*, 81 (2002) 785-792.

Yang X., Sun Z., Wang D., Forsling W., Surface acid–base properties and hydration/dehydration mechanisms of aluminum (hydr)oxides, *Journal of Colloid and Interface Science* 308 (2007) 395–404.

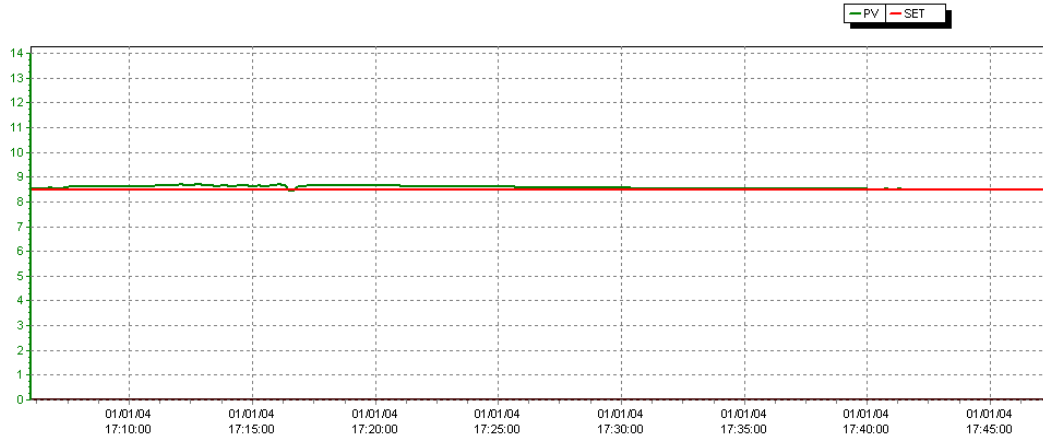
Yavuz Y., EC and EF processes for the treatment of alcohol distillery wastewater, *Sep. Purif. Technol.*, 53 (2007) 135–140.

Yokovlev S.V., Krosnoboradko S.G., Svetoshova E.S., Electrochemical decolourization of organic dye containing wastewaters, *Khim Tekhnol Vody (USSR)*. 10 (1988) 226-235.

Zaied M. and Bellakhala N., Electrocoagulation treatment of black liquor from paper industry, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 995-1000.

EKLER

EK 1.



Ek 1. Bilgisayar destekli pH kontrol sistemide online ölçülen pH - zaman grafiği

EK 2.



MASTERSIZER



Result Analysis Report

Sample Name:
Al flok PH:6,5 - Average

Sample Source & type:
Factory = Paris

Sample bulk lot ref:
123-ABC

SOP Name:
sir2

Measured by:
user

Result Source:
Averaged

Measured:
04 Eylül 2008 Perşembe 18:27:30

Analysed:
04 Eylül 2008 Perşembe 18:27:31

Particle Name:
Aluminyum Hidroksit

Particle Ri:
1,500

Dispersant Name:
Water

Accessory Name:
Hydro 2000G (A)

Absorption:
0

Dispersant Ri:
1,330

Analysis model:
General purpose

Size range:
0,020 to 2000,000 μm

Weighted Residual:
1,156 %

Sensitivity:
Enhanced

Obscuration:
10,68 %

Result Emulation:
Off

Concentration:
0,0238 %Vol

Span :
1,677

Uniformity:
0,526

Result units:
Volume

Specific Surface Area:
0,453 m^2/g

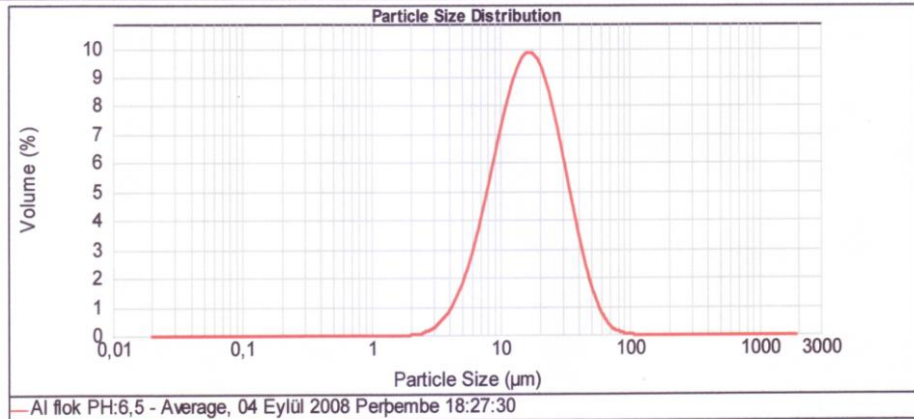
Surface Weighted Mean D[3,2]:
13,248 μm

Vol. Weighted Mean D[4,3]:
18,889 μm

d(0.1): 7,214 μm

d(0.5): 16,124 μm

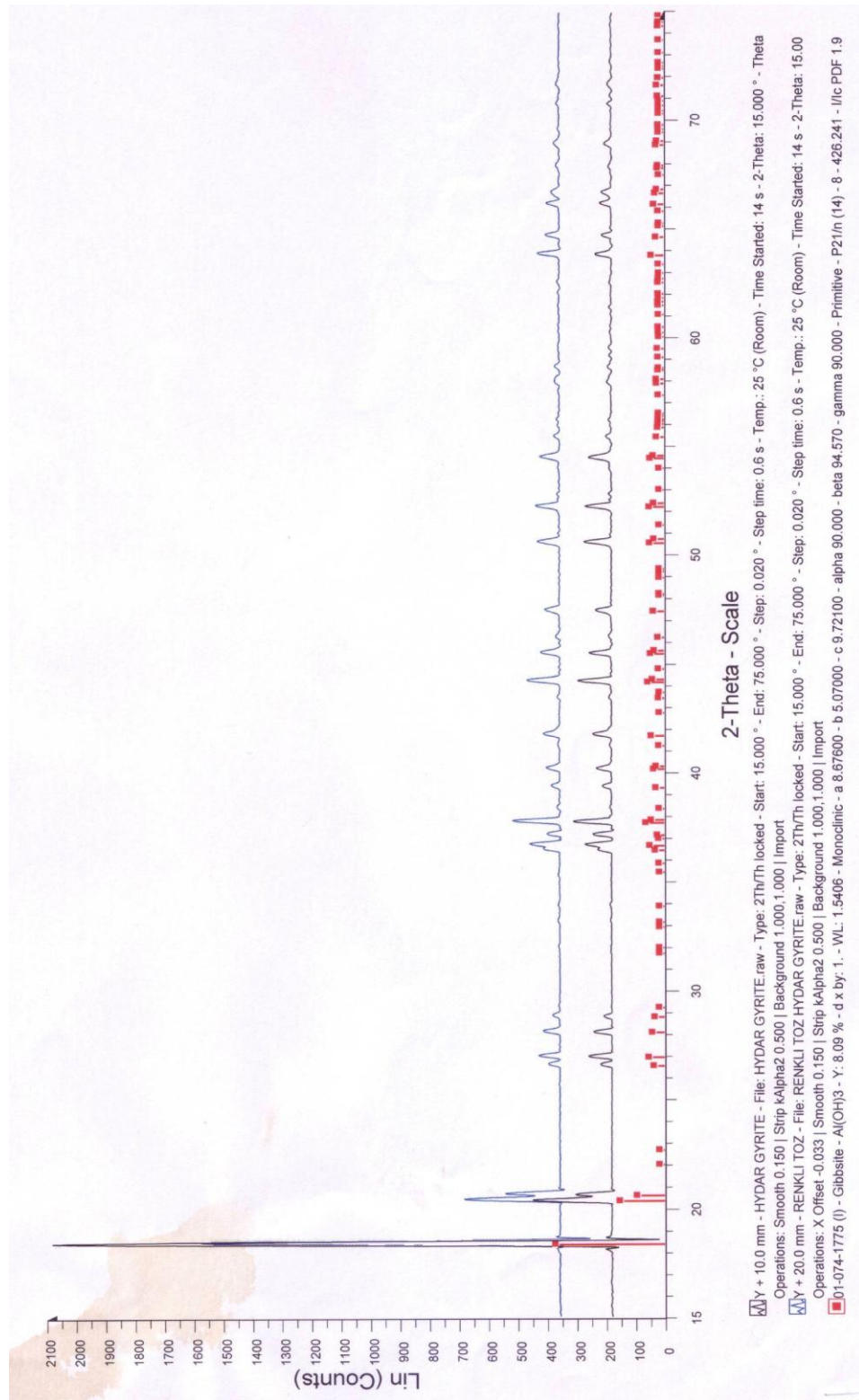
d(0.9): 34,255 μm



Size (μm)	Vol Under %	Size (μm)	Vol Under %	Size (μm)	Vol Under %	Size (μm)	Vol Under %	Size (μm)	Vol Under %	Size (μm)	Vol Under %
0,010	0,00	0,105	0,00	1,096	0,00	11,482	29,37	120,226	100,00	1259,925	100,00
0,011	0,00	0,120	0,00	1,259	0,00	13,183	37,33	136,036	100,00	1445,440	100,00
0,013	0,00	0,138	0,00	1,445	0,00	15,136	45,94	158,489	100,00	1659,587	100,00
0,015	0,00	0,158	0,00	1,660	0,00	17,378	54,83	181,970	100,00	1905,461	100,00
0,017	0,00	0,182	0,00	1,905	0,00	19,953	63,59	208,930	100,00	2187,762	100,00
0,020	0,00	0,209	0,00	2,188	0,00	22,909	71,82	239,883	100,00	2511,886	100,00
0,023	0,00	0,240	0,00	2,512	0,02	26,303	79,17	275,423	100,00	2894,032	100,00
0,026	0,00	0,275	0,00	2,884	0,14	30,200	85,41	316,228	100,00	3311,311	100,00
0,030	0,00	0,316	0,00	3,311	0,38	34,674	90,39	363,076	100,00	3801,894	100,00
0,035	0,00	0,363	0,00	3,802	0,87	39,811	94,12	416,869	100,00	4365,158	100,00
0,040	0,00	0,417	0,00	4,365	1,69	45,709	96,72	478,630	100,00	5011,872	100,00
0,046	0,00	0,479	0,00	5,012	3,00	52,481	98,37	549,541	100,00	5754,399	100,00
0,052	0,00	0,550	0,00	5,754	4,96	60,258	99,30	630,957	100,00	6606,934	100,00
0,060	0,00	0,631	0,00	6,607	7,74	69,183	99,75	724,436	100,00	7585,776	100,00
0,069	0,00	0,724	0,00	7,586	11,49	79,433	99,92	831,764	100,00	8709,636	100,00
0,079	0,00	0,832	0,00	8,710	16,33	91,201	99,99	954,993	100,00	10000,000	100,00
0,091	0,00	0,955	0,00	10,000	22,31	104,713	100,00	1096,476	100,00		

Ek 2. ECC pH 6.5 için flok çapı dağılımı

EK 3.



Ek 3. Standart alüminyum hidtoksit numunesinin XRD spektrumu

EK.4

Çökelme Analizi İçin Örnek Hesaplama

ECC pH6.5 için flok çökelme hızı ve boyut hesaplamaları

Zaman (sn)	Sütündaki Flok Yüksekliği					
	PH4	PH5.5	PH6.5	PH7.5	PH8.5	PH9.5
0	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64
300	0.59	0.6	0.6	0.6	0.585	0.57
600	0.52	0.53	0.535	0.555	0.53	0.46
900	0.45	0.495	0.5	0.51	0.48	0.4
1200	0.38	0.45	0.46	0.47	0.415	0.36
1500	0.3	0.39	0.4	0.41	0.37	0.31
1800	0.215	0.34	0.37	0.37	0.32	0.275
2700	0.15	0.285	0.31	0.295	0.24	0.195
3600	0.13	0.23	0.24	0.23	0.2	0.165
5400	0.1	0.195	0.2	0.19	0.16	0.135
7200	0.09	0.17	0.18	0.165	0.14	0.12
9000	0.09	0.16	0.165	0.155	0.13	0.11
10800	0.09	0.15	0.15	0.15	0.12	0.11

Öncelikle
$$\varphi(z) = \varphi_0 \frac{z_0}{z_T(t)} \quad z_c \leq z \leq z_0$$

bağıntısına göre $\varphi(z)$ değerleri hesaplandı

ph 6.5 için ECC flok konsantrasyonu 877 mg l⁻¹

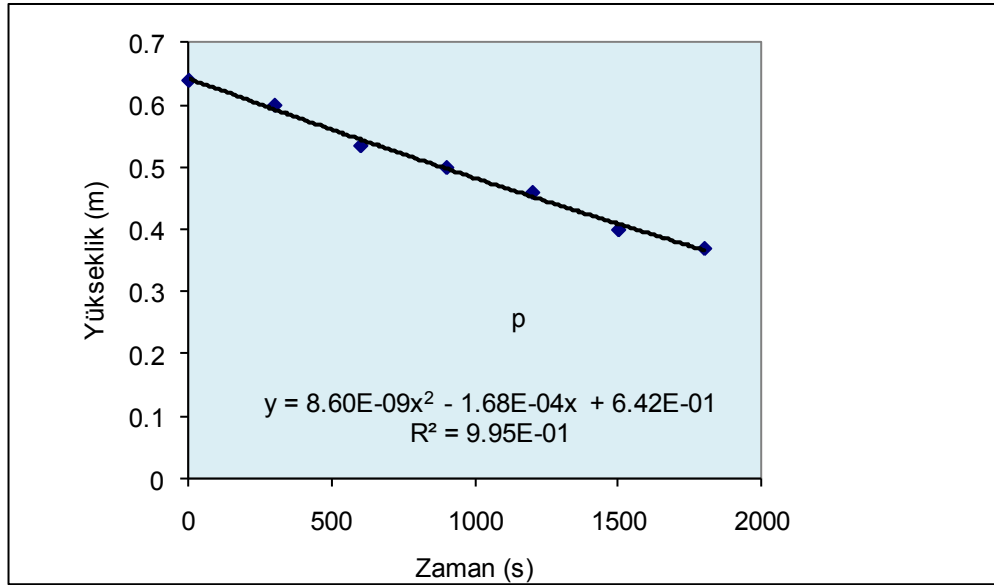
Alüminyum hidroksitin yoğunluğu 2420 kg m⁻³

0 saniye için; $\varphi(z)$ değeri

$$=0.001*877*0.64/(0.64*2420) =0.000387$$

Zaman	PH6.5
0	0.000387
300	0.000387
600	0.000434
900	0.000464
1200	0.000504
1500	0.00058
1800	0.000627
2700	0.000748
3600	0.000966

Sonra, çökelme hız eğrilerinden (Şekil 4.4 veya 4.5) v_s çökelme hızı zamana bağlı olarak hesaplandı. Bunun için pratik bir yol olarak, yükseklik-zaman eğrilerinden regresyon ile elde edilen 2. mertebe polinom (4.1) ifadesine göre türevi alındı.



0 saniye için; V_s değeri

$$v_s = -\frac{dz}{dt}$$

$$= -0.0000000172 \cdot (0) + 0.000168$$

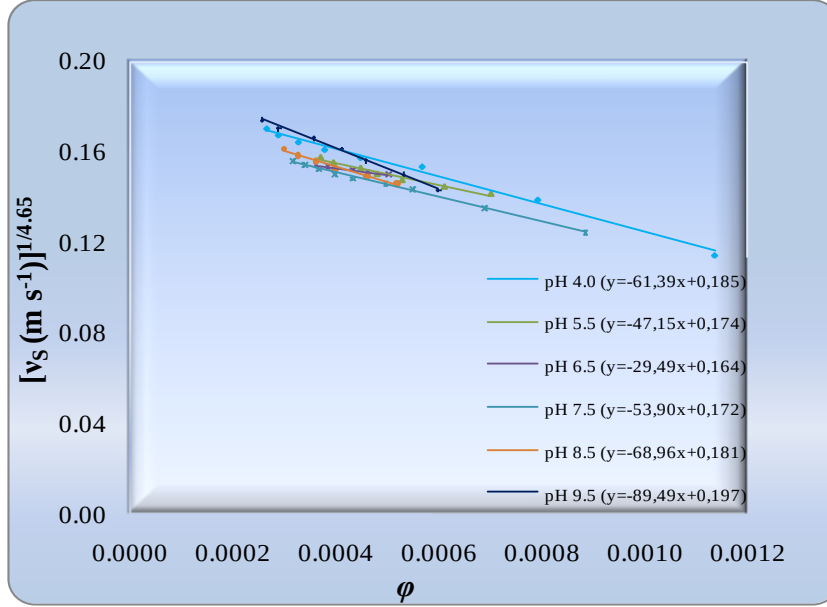
$$= 0.000168 \text{ m s}^{-1} \text{ aynı zamanda ilk çökelme hızı}$$

Zaman	PH6.5
0	0.000168
300	0.000163
600	0.000158
900	0.000153
1200	0.000147
1500	0.000142
1800	0.000137
2700	0.000122
3600	0.000106

Daha sonra, elde edilen v_s - φ veri seti kullanılarak (4.3) bağıntısına göre $v_s^{1/n}$ ile $\varphi(z)$ arasında lineer regresyon uygulanıp tek tane çökme hızı u_∞ ve k değerleri hesaplandı.

$n=4.65$ alındı

$$v_s^{1/n} = u_\infty^{1/n} - k u_\infty^{1/n} \varphi(z) \quad z_c \leq z \leq z_0$$



pH	a	b	R ²	$u_\infty (10^{-4} \text{ m s}^{-1})$	İlk çökme hızı $^*(10^{-4} \text{ m s}^{-1})$	$k (\text{m}^3_{\text{flok}}/\text{m}^3_{\text{katı}})$	$\rho_F (\text{kg m}^{-3})$	$D (\mu\text{m})$
4.0	0.185	61.39	0.992	3.91	2.88	332	1004.7	386
5.5	0.174	47.15	0.976	2.94	1.85	271	1005.6	303
6.5	0.164	29.49	0.993	2.23	1.68	180	1008.3	215
7.5	0.172	53.90	0.996	2.79	1.77	313	1004.9	317
8.5	0.181	68.96	0.989	3.53	2.22	381	1004.1	394
9.5	0.197	89.49	0.995	5.24	2.96	454	1003.5	523

$$u_\infty (10^{-4} \text{ m s}^{-1}) = a^{(4.65)} = 0.164^{(4.65)} = \mathbf{2.23}$$

$$k = b/a = 29.49/0.164 = \mathbf{180}$$

ρ_F flok yoğunluğu $\rho_F = \frac{\rho_S + (k-1)\rho_L}{k}$ eşitliğine göre bulundu. Burada; ρ_S katı partiküllerin yoğunluğu (Alüminyum hidroksitin yoğunluğu 2420 kg m^{-3}), ρ_L çözeltinin yoğunluğu (ECC de $1000 \mu\text{S cm}^{-1}$ lik NaNO_3 elektrolit çözeltisi için 1000.4 kg m^{-3} , CC de 2655 mg l^{-1} $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ çözeltisi için 1001.7 kg m^{-3}).

$$= ((2420 + (180 - 1) * 1000.4) / 180) = \mathbf{1008.3 \text{ kg m}^{-3}}$$

En son olarak, flok çapı

$$D = \left(\frac{18 \mu u_{\infty}}{g (\rho_F - \rho_L)} \right)^{1/2} \quad \text{bağıntısı ile bulundu:}$$

$$= (((18 * 0.89 * 2.23 \cdot 10^{-4}) / ((9810 * (1008.3 - 1000.4))))^{0.5} * 1000000 \\ = \mathbf{215 \text{ } \mu\text{m}}$$

Burada; μ çözeltinin viskozitesi (25 °C de $0.89 \cdot 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}$), g yerçekimi ivmesi (9.81 m s^{-2})

ÖZGEÇMİŞ

1974 yılında Adıyaman 'ın Kahta ilçesinde doğan Orhan Taner CAN, ilk, orta ve lise öğrenimini Kahta 'da tamamladı. 1998 yılında Harran Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği bölümünde lisans öğrenimini tamamladı. 2002 yılında GYTE Çevre Mühendisliği Bölümünde yüksek lisans öğrenimini tamamladı. 2003 yılında GYTE Çevre Mühendisliği Bölümünde doktora öğrenimine başladı. Halen İstanbul Büyükşehir Belediyesi Çevre Koruma Müdürlüğünde görev yapmaktadır.