

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



**ELEKTROKOAGÜLASYON PROSESİ KULLANILARAK ATIKSULARDAN
KOBALT GİDERİMİ**

Ahmet Emin GENÇABAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

DANIŞMAN
Prof. Dr. Mehtap TANYOL

TUNCELİ- 2024

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ELEKTROKOAGÜLASYON PROSESİ KULLANILARAK ATIKSULARDAN
KOBALT GİDERİMİ

Ahmet Emin GENÇABAN
210020005

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

DANIŞMAN
Prof. Dr. Mehtap TANYOL

TUNCELİ-2024

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ELEKTROKOAGÜLASYON PROSESİ KULLANILARAK ATIKSULARDAN
KOBALT GİDERİMİ

Ahmet Emin GENÇABAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

Bu tez 29/05/2024 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

İmza

Doç. Dr. Özlem TEPE
(Fırat Üniversitesi)

BAŞKAN

İmza

Prof. Dr. Mehtap TANYOL
(Munzur Üniversitesi)

DANIŞMAN

İmza

Doç. Dr. G.Önder ERGÜVEN
(Munzur Üniversitesi)

ÜYE

Bu tez, Enstitümüz Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda hazırlanmıştır.

Prof. Dr. Altuğ KAZAR
Enstitü Müdürü

NOT: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı “Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu”ndaki hükümlere tabidir.

29/05/2024

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

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

İmza
Ahmet Emin GENÇABAN

İmza
Prof. Dr. Mehtap TANYOL

TEŞEKKÜR

Tez konumun belirlenmesinde, kaynakların temininde, çalışmamın her aşamasında desteğini asla esirgemeyen, değerli vaktini bana ayıran ve sorduğum hiçbir soruyu cevapsız bırakmayarak çözüm odaklı yaklaşan kıymetli danışman hocam Prof. Dr. Mehtap TANYOL'a her şey için minnettarım. Bilgisiyle ve tecrübesiyle yoluma ışık tutarak çok verimli bir süreç yaşamamı sağladığı için çok teşekkür ederim. Laboratuvar çalışmalarında bana sunduğu imkanlar için Munzur Üniversitesi'ne teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca manevi desteğini asla esirgemeyen, bana inancı sonsuz olan Esra VAN'a, kıymetli annem Fatma GENÇABAN'a, hep yanımda olan kardeşlerim Ayşe Meryem GENÇABAN ve Feride Merve GENÇABAN'a her şey için minnettarım.

Ahmet Emin GENÇABAN
TUNCELİ- 2024

İÇİNDEKİLER

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	I
TEŞEKKÜR	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ŞEKİLLER LİSTESİ	V
TABLolar LİSTESİ	VI
RESİMLER LİSTESİ	VII
KISALTMALAR LİSTESİ	VIII
ÖZET	IX
ABSTRACT	X
1.GİRİŞ	1
1.1.Kobaltın Önemi	2
1.2.Dünyadaki ve Ülkemizdeki Kobalt Rezervleri	3
1.2.1 Dünyadaki kobalt rezervleri	3
1.2.2. Ülkemizdeki kobalt rezervleri	6
1.3. Kobaltın Kullanım Alanları.....	6
1.3.1. Kobaltın gelecekteki yeri	8
1.3.1.1. Kobalt talebi ve arz dinamikleri	9
1.3.1.2. Kobalt geri dönüşümü ve sürdürülebilirlik	9
1.3.1.3. Döngüsel ekonomide kobalt	9
1.3.1.4. Kobalt jeopolitiği ve etik düşünceler	10
1.3.1.5. Yenilikçi madencilik ve işleme teknolojilerinde kobalt.....	10
1.4. Sucul Ortamlarda Kobalt	10
1.5. Kobaltın Çevre ve İnsan Sağlığı Üzerinde Etkileri	11
1.5.1. Çevresel kobalt	11
1.5.2. Kobaltın sağlık üzerinde etkisi	13
1.5.3. Kobalt ve ağır metallerin başlıca giderim yöntemleri	13
1.5.4. Fizikokimyasal yöntemler	14
1.5.5. Kimyasal çökelme.....	14
1.5.6. Pıhtılaşma – flokülasyon	15
1.5.7. Elektrokimyasal işlemler.....	15
1.5.8. İyon değişimi	16
1.5.9. Membran filtrasyon.....	17
1.5.10.Biyolojik yöntemler	17
1.6. Elektrokoagülasyon Prosesi	17
1.6.1. Elektrokoagülasyon prosesinin mekanizması	19
1.6.2. Elektrokoagülasyon yönteminin avantajları ve dezavantajları.....	21
1.6.2.1. Elektrokoagülasyon yönteminin avantajları	21
1.6.2.2. Elektrokoagülasyon yönteminin dezavantajları.....	22
1.6.3.Elektrokoagülasyon prosesine etki eden faktörler	23
1.6.3.1. Akım yoğunluğu	23
1.6.3.2. pH.....	24
1.6.3.3. Elektrotlar arası mesafe.....	24
1.6.3.4. Güç kaynağı.....	25
1.6.3.5. Reaksiyon süresi	25
1.6.3.6. Faraday kanunu ve akım verimi	25
1.7.Yanıt Yüzey Yöntemi	27
1.8. Literatürde Yapılmış Çalışmalar	28
2. MATERYAL VE METOT	32

2.1. Atıksu örneklerinin hazırlanması	32
2.2. Elektrokoagülasyon Hücresi	32
2.3. Analiz Yöntemleri	33
2.4. YYY ile DeneySEL Dizayn.....	34
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	35
3.1. Regresyon Modeli Denkleminin Geliştirilmesi ve Varyans Analizi (ANOVA).....	35
3.2. Co(II) giderimi üzerine işletme parametrelerinin etkisi	40
3.2.1. Akım yoğunluğunun etkisi	40
3.2.2. Elektrokoagülasyon süresinin etkisi	42
3.2.3. Co(II) konsantrasyonunun etkisi	43
3.3. Optimum Proses Şartlarının Seçimi.....	44
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	46
5. KAYNAKLAR.....	47
ÖZGEÇMİŞ.....	53
EKLER	54



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Kobaltın endüstriyel kullanımdaki zaman çizelgesi.....	8
Şekil 1.2. Elektrokoagülasyon işleminin şematik çizimi.....	20
Şekil 3.1. Co(II) giderimi için (a,d) normal olasılık eğrisi; (b, e) tahmin edilen yanıt karşı gerçek yanıtın eğrisi; (c, f) yanıt için artık analizi eğrisi.....	37
Şekil 3.2. Güç dönüşümü için Box–Cox eğrisi.....	38
Şekil 3.3. Co(II) giderim verimi üzerine akım yoğunluğu ve Co(II) konsantrasyonun birlikte etkisi (a: Fe elektrot; b: Al elektrot).....	42
Şekil 3.4. Co(II) giderim verimi üzerine zaman ve akım yoğunluğunun birlikte etkisi (a: Fe elektrot; b: Al elektrot)	43
Şekil 3.5. Co(II) giderim verimi üzerine zaman ve Co(II) konsantrasyonunun birlikte etkisi (a: Fe elektrot; b: Al elektrot).....	44
Şekil 3.6. Maksimum Co(II) giderim verimini veren proses değişkenlerinin sayısal değerleri (a: Fe elektrot, b: Al elektrot).....	45

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Bazı ülkelerin kazanılabilir kobalt kaynakları ve rezervlerinin dağılımı.....	5
Tablo 1.2. Türkiye'de kobalt içeren yataklardaki nikel-kobalt oranları ve rezervleri.....	6
Tablo 2.1. MKT'nin faktör ve seviyeleri.....	34
Tablo 3.1. Deneysel dizayn matrisi ve sonuçlar.....	35
Tablo 3.2. Co(II) giderimi için ANOVA.....	39



RESİMLER LİSTESİ

Resim 2.1. Elektrokoagülasyon düzeneği.....	33
--	----



KISALTMALAR LİSTESİ

Co	: Kobalt
AB	: Avrupa Birliği
ANOVA	: Varyans Analizi
EPA	: Çevre Koruma Ajansı
YYY	: Yanıt Yüzey Yöntemi
TDS	: Toplam Çözünmüş Katı
MKT	: Merkezi Kompozit Tasarım



ÖZET

Bu tez çalışmasında, sulu çözeltilerden kobalt (II) (Co(II)) giderimi için monopolar-paralel şekilde bağlı anot ve katot olarak alüminyum (Al-Al) veya demir (Fe-Fe) elektrotların kullanıldığı kesikli elektrokoagülasyon prosesi uygulanmıştır.

Prosesi analiz etmek için yanıt yüzey yöntemi (YYY) kullanılmıştır. Akım yoğunluğu ($4-20 \text{ mA/cm}^2$), başlangıç Co(II) konsantrasyonu (mg/L) ve elektrokoagülasyon süresini ($10-100 \text{ dk}$) gibi işletme parametrelerinin Co(II) giderimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Deney tasarımı, merkezi kompozit tasarım kullanılarak belirlenen 20 çalışmadan oluşmuştur. Farklı deney koşullarında Co(II) giderim %'sini tahmin etmek için ikinci dereceden bir model kullanılmıştır. Her bağımsız değişkenin önemi varyans analizi (ANOVA) ile hesaplanmıştır. YYY sonuçlarına göre, tüm bağımsız parametreler Co(II) giderim verimliliğinde önemlidir. Co(II) giderimi için bulunan optimum şartlar; Fe elektrotlar için akım yoğunluğu $16,67 \text{ mA/cm}^2$, başlangıç Co(II) konsantrasyonu $50,45 \text{ mg/L}$ ve reaksiyon süresi $79,39 \text{ dk}$ olup, %99,11'lik Co(II) giderme verimliliği elde edilmiştir. Al elektrotlar için ise optimum şartlar akım yoğunluğu $16,13 \text{ mA/cm}^2$, başlangıç Co(II) konsantrasyonu $54,25 \text{ mg/L}$ ve reaksiyon süresi $76,61 \text{ dk}$ olup, %99,05'lik Co(II) giderme verimliliği elde edilmiştir.

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde elektrokoagülasyon prosesinin hem Fe elektrotlar hem de Al elektrotlar kullanıldığı zaman sulu çözeltilerden Co(II) gideriminde başarılı bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Elektrokoagülasyon, Co(II) giderimi, Yanıt yüzey yöntemi, Al elektrot, Fe elektrot

ABSTRACT

Cobalt removal from wastewater by electrocoagulation process

In this thesis study, a batch electrocoagulation process using aluminum (Al-Al) or iron (Fe-Fe) electrodes as monopolar-parallel connected anode and cathode was applied for the removal of cobalt (II) (Co(II)) from aqueous solutions.

Response surface methodology (RSM) was used to analyze the process. The effects of operating parameters such as current density (4-20 mA/cm²), initial Co(II) concentration (mg/L) and electrocoagulation time (10-100 min) on Co(II) removal were investigated. The experimental design consisted of 20 studies determined using a central composite design (CCD). A quadratic model was used to estimate the Co(II) removal under different experimental conditions. The significance of each independent variable was calculated by analysis of variance (ANOVA). According to RSM results, all independent parameters are important in Co(II) removal efficiency. The optimum conditions for Co(II) removal are; for Fe electrodes, the current density was 16.67 mA/cm², the initial Co(II) concentration was 50.45 mg/L and the reaction time was 79.39 min, and a Co(II) removal efficiency of 99.11% was achieved. For Al electrodes, the optimum conditions were current density 16.13 mA/cm², initial Co(II) concentration 54.25 mg/L and reaction time 76.61 min, and a Co(II) removal efficiency of 99.05% was achieved.

When the results obtained were evaluated, it was shown that the electrocoagulation process could be used successfully in the removal of Co(II) from aqueous solutions when both Fe electrodes and Al electrodes were used.

Key words: Electrocoagulation, Co(II) removal, Response surface methodology, Fe electrode, Al electrode

1.GİRİŞ

Günümüzde endüstriyel faaliyetlerin artması, çevresel kirliliği de arttırmaktadır. Bu durum su kaynaklarının kirlenmesi ve çevre sağlığının olumsuz etkilenmesi anlamına gelmektedir. Su kirliliği, içme suyu kaynaklarının kirlenmesine, su ekosistemlerinin bozulmasına ve suya karışan zararlı kimyasal ve organik bileşiklerin insan sağlığını olumsuz etkilemesine yol açmaktadır. Bu nedenle suyun arıtılması ve temizlenmesi büyük önem taşımaktadır.

Kobalt, birçok endüstriyel süreçte kullanılan bir metaldir ve bu süreçler sonucunda atık sularda kobalt kirliliğine neden olmaktadır. Kobaltın atık sulardan uzaklaştırılması, su kirliliğinin azaltılması ve çevrenin korunması bakımından büyük önem arz etmektedir. Bu noktada elektrokoagülasyon yöntemi, ağır metallerin atık sularından etkili bir şekilde uzaklaştırılması için bir çözüm olarak öne çıkmaktadır. Bu yöntem kullanıldığında, elektrik akımı suya verilir ve bu akımın etkisiyle suyun içindeki katı ve çözünmüş maddeler bir araya gelerek çökelti oluşturur. Bu çökelti, sudan ayrılarak temizlenmiş bir su elde edilmesini sağlar.

Kobalt gibi ağır metallerin atık sularından etkili bir şekilde uzaklaştırılması için elektrokoagülasyon yöntemi oldukça etkili olabilir. Kobaltın elektrokoagülasyon yöntemiyle arıtılmasının önemi, su kaynaklarının korunması, su kirliliğinin azaltılması ve çevre sağlığının korunması açısından büyük önem taşımaktadır. Ayrıca, bu yöntem geleneksel arıtma yöntemlerine kıyasla daha ekonomik ve çevre dostu bir seçenek olabilir.

Bu yöntem, su kirliliğinin azaltılması, su kaynaklarının korunması ve çevre sağlığının iyileştirilmesi açısından büyük potansiyele sahiptir. Endüstriyel faaliyetlerin artmasıyla birlikte kobalt kirliliği de artmaktadır ve bu durum su kaynaklarının kirlenmesine neden olmaktadır. Dolayısıyla kobaltın elektrokoagülasyon yöntemiyle arıtılması, su kaynaklarının temizlenmesi ve çevrenin korunması için önemli bir adım olarak değerlendirilmelidir.

Kobalt elementi ismini Orta Çağ Avrupa madencilerinin kalay ve kurşun madenlerinin üretimi aşamasında oluşan, erimeyen metalin kullanılmasını önleyen katı yapısı nedeniyle Almanca'da 'şeytan' manasına gelen "kobold" sözünden almıştır. 1694 ve 1768 yılları arasında İsviçre'deki Stockholm bölgesinde hayatını sürdürmüş olan George Brandt tarafınca 1737 senesinde yeni bir metal olarak keşfi sağlanmıştır. 1780 yılında ise Tonbern Bergman element olarak tanımlamıştır. Kobalt pigmentinin Britanya

Müzesi'ndeki Portland vazoda Yunan camcılarının tarafınca miladın başlangıcına yakın vakitlerde kullanıldığı kanıtlanmıştır. Ayrıyeten kobalt içerikli maddeler; Tang (600/900) ile Ming (1350/1650) hanedanlıklarının süresinde Çin camlarına mavi renk vermek açısından ve 15. yüzyılın ilk döneminde Venedik camı üretimi için kullanılmıştır. Kobalt, sert gümüş rengine sahip bir metaldir. Doğada bilinen kobalt mineralleri kobaltın (CoAsS), smaltın (CoAs₂) ve linnatin (Co₃S₄)'dir (Eyüpoğlu, 2010). Kobalt, nikel veya bakır madenciliğinin yan ürünü olarak da elde edilir ve benzersiz özellikleri nedeniyle pazarda güçlü bir konuma sahiptir. Son yıllarda, kobaltın özel uygulamalarda kullanımını açıklayan benzersiz özellikleri nedeniyle birincil ürün olarak üretimine başlayacak birkaç proses geliştirilmiştir. Bu özellikler, kobaltın alternatif malzemelerle ikame edilme girişimleriyle birlikte tartışılmaktadır (Hawkins, 2013).

1.1.Kobaltın Önemi

Doğada yaygın olmasına rağmen, kobalt yalnızca yer kabuğunun %0,001'ini oluşturur. Nikelli demirde, göktaşlarında, güneş ve yıldız atmosferlerinde, doğal sularda, okyanus tabanlarında, toprakta, bitkilerde ve hayvanlarda az miktarda kobalt bulunur (Eyüpoğlu, 2010).

Kobalt, endüstriyel ve stratejik uygulamalarda büyük bir öneme sahiptir. Bu element, jet motoru türbinlerinde kullanılan süper alaşımların yanı sıra malzemelere manyetik özellik kazandırmak, korozyona karşı koruma sağlamak ve mekanik özellikleri geliştirmek için alaşımlarda, yüksek hızlı çeliklerde, takım çeliklerinde, elmas takımlarda ve kesici uçlarda kullanılmaktadır. Ayrıca bileşikleri, petrol ve seramik endüstrisinde katalizör olarak, boya ve mürekkeplerde pigment olarak ve verniklerde kurutma maddesi olarak kullanılır. Kobalt ayrıca pil elektrotlarında, çeşitli manyetik malzemelerde ve kayıt cihazlarında da kullanılmaktadır. Bugün, kobaltın en büyük maden üreticisi ülke Zaire (%52)'dir ve en büyük metal kullanıcısı ise Amerika Birleşik Devletleri'dir (Kartal ve ark., 2004).

Avrupa Birliği (AB), gelecekteki ihtiyaçlarını karşılamak ve temin riski yüksek olan hammaddelere güvenli ve kesintisiz erişim sağlamak amacıyla ortak bir çalışma başlatarak "kritik hammaddeler" listesi oluşturmuştur. Bu listede, yüksek ekonomik önemi ve tedarik riski sebebiyle kobalt da yer almıştır. Kobalt fiyatları Londra Metal Borsası'nda (LME) belirlenmektedir. Kobalt fiyatlarında 2008 yılına kadar büyük dalgalanmalar yaşanmış,

2008'de ise önemli bir artış görülmüştür. Özellikle 2016 yılından itibaren artan talebe bağlı olarak kobalt fiyatlarında dikkate değer bir yükseliş eğilimi gözlemlenmektedir (Yaylalı ve ark., 2020).

Kobalt, Orta Asya ve eski Sovyet coğrafyalarındaki bakır içerikli kobalt yataklarında karolit, sijenit ve lineyit gibi sülfür mineralleri; asbolit adı verilen mangan ve kobalt oksitlerinin karışımı ve sferokobaltit adı verilen karbonat mineralleri içinde bulunur. Dünya genelinde çıkarılan smaltit, saflorit ve skuterudit gibi kobalt arsenür ve sülfarsenür mineralleri içinde kobaltit ve arsenateritrit gibi mineraller izole halde bulunabilir. Kobalt, bakır, nikel, demir, çinko, mangan, gümüş ve arsenik gibi çeşitli metal cevherlerinde izole miktarda bulunur ve bu cevherlerin işlenmesi sonucu bir yan ürün olarak elde edilir. İnsanlarda ve geniş getiren hayvanlarda B12 vitamini üretimi için gerekli olan kobalt, B12 vitamini eksikliğinde ortaya çıkan ve "Perniciousanemia" olarak adlandırılan ciddi kansızlık durumuyla mücadelede de önemlidir. İnsanlar için kobalt tuzlarına aşırı maruz kalmanın sağlık üzerinde zararlı etkilere yol açabileceği bilinmektedir; öldürücü doz (LD₅₀) yaklaşık olarak 150-500 mg/kg civarındadır. Bu da 100 kg ağırlığındaki bir bireyin 20 g kobalt tuzu alması durumunda ölümcül olabileceğini gösterir (Eyüpoğlu, 2010).

1.2.Dünyadaki ve Ülkemizdeki Kobalt Rezervleri

Kobalt, dünya üzerindeki elementler içinde 33. sırada yer almaktadır. Doğada yaygın olarak bulunsa da yeryüzünün %0,001'nde rastlanmaktadır. Bununla birlikte kayalarda, bitkilerde, toprakta hayvanlarda ve okyanus diplerinde yer alan yumrulara cüzi miktarda bulunabilir. Dünya üzerinde 4-5.10⁶ ton kobalt rezervi bulunmakta ve 3-4.10⁶ ton rezerv ise potansiyel olarak mevcuttur. Ancak bu rezervler aynı derecede ekonomik kıymete sahip değildir. Günümüzde kobalt madeninin en büyük üreticisi Kongo olmakla birlikte cevherlerinin ekonomik olarak işlenebilmesinden dolayı kobalt rezervinin büyük kısmını da üretmektedir. (Ünüvar, 2013).

1.2.1 Dünyadaki kobalt rezervleri

Dünya genelinde toplam kobalt kaynağının 25,5 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir. Bu miktar sedimanter stratiform yataklarda %41, lateritik yataklarda %36 ve magmatik sülfid yataklarda %15 civarında bulunmaktadır. Ayrıca okyanus tabanındaki

mangan yumruları ve çökellerinde büyük miktarda kobalt potansiyeli bulunmaktadır, ancak günümüz teknolojisi ve ekonomik koşullar altında ekonomik işletmeciliğe uygun değildir. Pasifik, Atlantik ve Hint Okyanusu taban çökelleri 120 milyon ton kobalt kaynağına ev sahipliği yaptığı hesaplanmıştır. Ayrıca yapılan çalışmalarda kobalt madeninin kazanılmasının çoğunlukla bakır, nikel ve platin grubu metallerin kazanılmasına bağlı olduğu ifade edilmiştir.

Kazanılabilir kaynakların kara üzerinde olanları 32 milyon ton, kaynakların okyanus tabanında mevcut olanları ise 66 milyon ton olarak hesaplanmıştır. Dünyadaki kobalt kaynaklarının ve rezervlerinin ülkelere göre dağılımı Tablo 3.1'de verilmiştir (Arıkan, 2022)



Tablo 1.1. Bazı ülkelerin kazanılabilir kobalt kaynakları ve rezervlerinin dağılımı (Arıkan, 2022).

Ülke	Çökel çeşidi veya anametal	Kaynak (milyon ton) (Gizli)	Reserv (milyon ton) (Bilinen)	Rezerv (metrikton) (1 metrikton=1000 kg)
DKC	Bakır	14,5	3,400	3.600.000
Çin	Bakır, nikel, demir	0,4	0,080	80.000
Kanada	Bakır, nikel, kobalt	0,9	0,240	220.000
Avustralya	Bakır, nikel	4,5	1,200	1.400.000
Rusya	Nikel, bakır	0,9	0,250	250.000
Küba	Nikel	2,1	0,500	500.000
Filipinler	Nikel	1,2	0,500	260.000
Zambiya	Bakır	1,2	0,270	-
GüneyAfrika	Nikel,demir	4,5	1,200	40.000
Brezilya	Demir.bakır	2,1	0,890	-
YeniKaledonya	Nikel	0,9	0,370	-
Endonezya	Nikel	1,0	0,080	-
Fas	Kobalt	0,2	0,020	14.000
Madagaskar	Bakır	1,5	0,500	100.000
Finlandiya	Nikel	1,2	0,250	-
Norveç	Nikel	0,5	0,050	-
Almanya	-	0,2	-	-
İsveç	Bakır	0,7	0,100	-
Hindistan	Bakır	0,2	-	-
ABD	Bakır, nikel	1,0	0,180	53.000
Diğer ülkeler	Bakır, nikel	0,34	0,200	560.000
Kamerun	-	0,66	0,050	-
PapuaYeniGine	-	-	-	51.000
Toplam	-	40,7	10,33	-
Geri dönüştürülebilir atık	Atık malzemeler, piller	2,5	2,200	-
*URR	-	43,7	11,380	-
Okyanus tabanı	Kabuk, yumrular	7-37.0a	1,000	-
Küresel toplam	-	80,7	12,280	-

*URR (Ultimately Recoverable Resources): Geri kazanılabilir kaynaklar, a:Kaynakların ¼'ü çıkartılabilir.

1.2.2. Ülkemizdeki kobalt rezervleri

Ülkemizde Gümüşhane (Şiran), Bursa (Orhaneli), Kastamonu (Küre), Manisa (Turgutlu), Manisa (Gördes), Manisa (Merkez), Uşak (Banaz) ve Sivas (Divriği) başta olmak üzere şehirlerimizin birçoğunda kobalt izine rastlanmıştır. MTA'nın verilerine göre Kastamonu Küre'de kobalt tenörü ortalama değeri %0,3; Bursa Meryemsırtı'nda %0,01 ile %0,02 aralığında, Çaldağ'da ise %0,04 ile %0,06 arasındadır. Yapılan çalışmalara istinaden geri kazanımın maden cürufurlarından sağlanabileceği tespit edilmiştir. Küre'de mevcut izabe cürufurundan farklı yöntemlerle bakırın %60 ile %75 arasında geri kazanımının mümkün olduğu ortaya koyulurken bu oranın kobaltta ise %75 olduğu saptanmıştır (URL-1, 2021).

Kobalt Türkiye'de, bakır ve nikel yataklarının yan ürünü olarak üretilebilecek niceliklerde bulunmaktadır. Tablo 1.2'de ülkemizin mevcut kobalt kaynakları gösterilmiştir. Ülkemizin kobalt içeren Ni/Co yatakları genel anlamda lateritik şekilde olduğu görülmektedir (Arıkan, 2022).

Tablo 1.2. Türkiye'de kobalt içeren yataklardaki nikel-kobalt oranları ve rezervleri (Arıkan, 2022).

Konum	Tipi	%Co	%Ni	*Toplam Rezerv(ton)
Kastamonu (Küre)	Lateritik	0,3	0,0023	13,2milyon
Manisa (Çaldağ)	Lateritik	0,06	1,2	37,9milyon
Manisa (Gördes)	Lateritik	0,08	1,1	68,5milyon
Eskişehir (Mihalıççık)	Lateritik	0,2-0,3	1-4	-

*Görünür+Muhtemel+Mümkün Rezerv

Yukarıda ve tabloda aktarılmış olan sahaların dışında Türkiye'de Adana-Tufanbeyli, Elazığ-Keban, Balıkesir-Dursunbey, Gümüşhane-Şiran, Uşak – Banaz, Sivas-Suşehri'nde de kobalt bulunmaktadır (Arıkan, 2022).

1.3. Kobaltın Kullanım Alanları

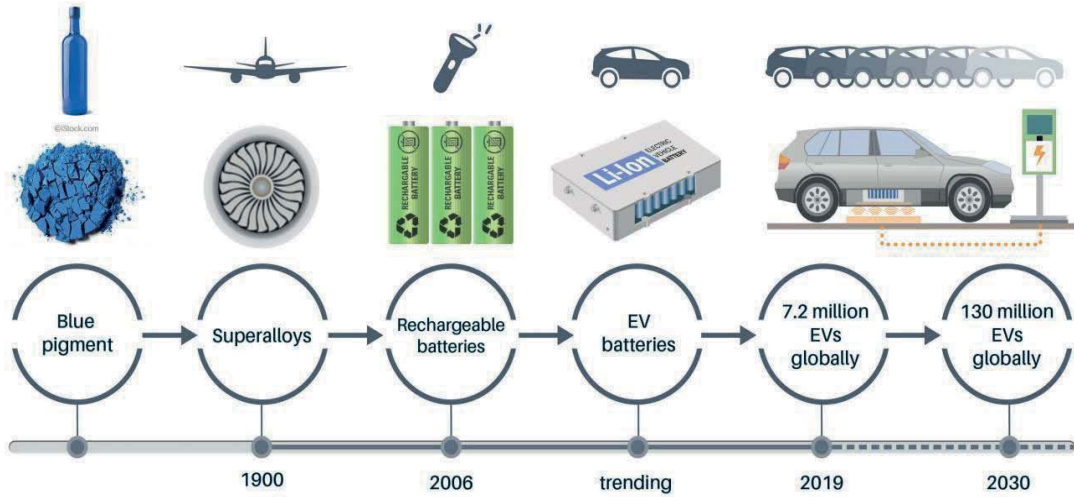
Kobalt, 15. yüzyılda Saksonya ve Bohemya'da gümüş ve arsenik ile birlikte maden olarak çıkarılmaya başlandı ancak o zamanlarda sadece oksit formunda ("kobalt mavisi") bir renklendirici olarak kullanılıyordu. İsveçli kimyager Georg Brandt, 1735 yılında

metalik kobaltı ilk kez izole etti ve daha sonra 1780 yılında Torbern Bergman tarafından bir element olarak tanımlandı. Bu tarihten sonra renklendirmenin dışında endüstriyel kullanımlar geliştirildi ve aslında 1914'e kadar kobalt sadece oksit olarak mevcuttu ve kullanılıyordu, yeni kullanımlar geliştikçe kobalt talebinde sürekli bir artış yaşandı.

19. yüzyılın başlarında, dünya çapında kobalt yatakları bulunmuştu. Almanya, Norveç, İsveç, Transilvanya (Romanya), Fransa, İspanya, İngiltere, Şili, Arjantin ve Tasmania dahil. 19. yüzyılın sonlarında, Yeni Kaledonya'nın oksitlenmiş kobalt madenleri kobaltın ana kaynağı haline gelmişti. Bu dönemde kobalt üretimi sadece yaklaşık 1.000 ton/yıl civarındaydı. Daha sonra 1932'den itibaren Fas'ın Bou-Azzer bölgesinde ve 1952'den itibaren Idaho, ABD'nin Blackbird bölgesinde de kobalt-arsenik yatakları işletilmeye başlandı (Fisher, 2011).

Kobaltın kullanımı tarih boyunca farklı amaçlar için genişlemiştir. M.Ö. 2600'lerde Mısır'da kobalt bileşikleri cam renklendirme amacıyla kullanılmıştır. Ayrıca, M.Ö. 1200'lere kadar uzanan bir tarihte kobalt glazür olarak kullanılmış ve kobalt bileşikleri (çoğunlukla oksitler) emaye renkleri olarak kullanılmıştır. 1705 yılında görünmez mürekkeplerin keşfi sırasında kobalt bileşikleri kullanılmış, ancak metalik kobalt 1735 yılında izole edilmiş ve 1780 yılında elementel kobalt tanımlanmıştır. Metalik kobaltın kullanımı, on dokuzuncu yüzyılın sonlarına doğru sınırlı elektrokaplama uygulamaları dışında yaklaşık 1907 yılına kadar gerçekleşmemiştir. 1907 yılında Ellwood Haynes'in Stellite adını verdiği bir kobalt-krom alaşımının patente alınmasından sonra, metalin kullanımı mıknatıslar, sert metaller ve süper alaşımlar gibi alanlarda sürekli olarak artmıştır. Talep, 1978 yılına kadar yılda yaklaşık 28.000 tona çıkmış ve 1990 yılına kadar hızla 50.000 tona çıkması bekleniyordu. Ancak Zaire'deki "Shaba olayı" adı verilen durum, bu projeksiyonları tamamen değiştirdi. Arz kesintisi endişeleri ve buna bağlı olarak fiyatların birkaç ay içinde 5,00 ABD dolarından 40,00 ABD dolarına yükselmesi, kobaltın alternatif metallerle geniş çaplı olarak değiştirilmesine neden oldu. Talep 1980'lerin ortalarında düştü ve 1990'a kadar 1978 seviyelerine inmedi. 1990'dan bu yana dünya genelindeki durgunluklar ve 1998'de Uzak Doğu'daki durgunluklar dışında kobalt talebi sürekli olarak artmış ve 1999'da işlenmiş kobalt talebi yaklaşık 36.000 ton olarak tahmin edilmiştir. 1990'dan bu yana kobalt talebi endüstrileşmiş ülkelerin ekonomileriyle uyumlu bir şekilde yüksek kobalt fiyatları dönemlerinde bile sürekli olarak artmaya devam etmiştir (Hawkins, 2013).

Kobalt, çeşitli kimyasal bileşikler için de geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bu kullanım alanları arasında hayvan yemi katkı maddeleri, çelik koridorlu otomobil lastiklerinde bağlayıcı katkı maddeleri, kimya ve petrol endüstrileri için katalizörler, boya kurutma için yardımcı maddeler, şarj edilebilir piller için elektrotlar, camı renksizleştiren maddeler, porselen emayeler için zemin astarı camları, manyetik kayıt ortamları ve pigmentler bulunmaktadır. Kobalt katalizörleri, kimya ve petrol endüstrilerinde reaksiyon hızlarını artırmak için kullanılır. 1998 yılında, kobalt katalizörlerin en yaygın kullanıldığı alanlar petrolün hidro işlenmesi ve poliester üretimindeki ara ürün olan tereftalik asit (TPA) ve dimetiltereftalat (DMT) üretimiydi. Şarj edilebilir piller, kobaltın hızla büyüyen bir kullanım alanı olmuştur. 1998 yılında, kobalt içeren üç tür şarj edilebilir pil vardı: lityum-iyon (Li-ion), nikel-kadmiyum (NiCd) ve nikel-metal hidrit (NiMH). Bu pillerin elektrotlarında kobaltın ağırlık yüzdesi farklılık göstermekteydi. Li-ion pillerinde katottaki kobalt oranı %0 ila %50 arasında değişirken, NiCd ve NiMH pillerinde katot ve anot bölgelerindeki kobalt oranları %3 ila %15 arasında değişiyordu. Bu piller ya büyük endüstriyel piller ya da küçük tüketici pillerinde kullanılmaktadır (Shedd, 2002).



Şekil 1.1. Kobaltın endüstriyel kullanımdaki zaman çizelgesi (URL-2, 2021).

1.3.1. Kobaltın gelecekteki yeri

Pek çok teknolojik uygulamada kritik bir unsur olan kobaltın gelecekteki beklentileriyle ilgili bazı potansiyel konular şunlardır;

- Kobalt talebi ve arz dinamikleri
- Kobalt geri dönüşümü ve sürdürülebilirlik
- Döngüsel ekonomide kobalt
- Kobalt jeopolitiği ve etik düşünceler
- Yenilikçi madencilik ve işleme teknolojilerinde kobalt

1.3.1.1. Kobalt talebi ve arz dinamikleri

Elektrikli araçlar, yenilenebilir enerji sistemleri ve enerji depolama gibi gelişen teknolojilerin yönlendirdiği kobaltın beklenen gelecekteki talebine odaklanabilir ve mevcut kobalt arzı ile talebi karşılamakta yaşanabilecek potansiyel zorlukları inceleyebilir. Bu araştırmalar, kobalt rezervleri, kaynakları, üretimi ve ticaret desenlerinin analizini içerebilir, ayrıca potansiyel gelecekteki kobalt kaynaklarını da kapsayabilir.

1.3.1.2. Kobalt geri dönüşümü ve sürdürülebilirlik

Kobalt talebi arttıkça, kobalt içeren malzemelerin geri dönüşümü, gelecekteki kobalt ihtiyaçlarını karşılamak ve kobalt çıkarma ve işleme ile ilişkili çevresel etkileri azaltmada kritik bir rol oynayabilir. Araştırmalar, kobalt geri dönüşümünün mevcut durumunu ve gelecekteki olanaklarını, teknolojik ilerlemeleri, ekonomik uygunluğu ve çevresel faktörleri inceleyebilir.

1.3.1.3. Döngüsel ekonomide kobalt

Atıkları en aza indirmeyi ve kaynakların geri kazanılmasını teşvik etmeyi amaçlayan döngüsel ekonomi, kobalt geri dönüşümü, yeniden kullanım ve kaynak verimliliği için fırsatlar sunmaktadır. Araştırmalar kobaltın döngüsel ekonomideki potansiyelini, politika çerçevelerini, teknolojik yenilikleri ve sürdürülebilir kobalt yönetimi için ekonomik teşvikleri içerebilir.

1.3.1.4. Kobalt jeopolitiği ve etik düşünceler

Kobalt üretimi birkaç ülkede yoğunlaşmış durumda olup, kobalt madenciliği ile ilgili işçi uygulamaları, insan hakları ve çevresel etkiler gibi konular da dahil olmak üzere jeopolitik ve etik endişeler bulunmaktadır. Kobalt madenciliği ile ilişkili jeopolitik dinamikleri ve etik düşünceleri incelenebilir ve politika çerçeveleri, kurumsal sosyal sorumluluk ve paydaş katılımı gibi konuları araştırılabilir.

1.3.1.5. Yenilikçi madencilik ve işleme teknolojilerinde kobalt

Derin deniz madenciliği, biyoliç ve düşük tenörlü cevherlerden geri kazanma gibi kobalt çıkarma için yenilikçi madencilik ve işleme teknolojileri keşfedebilir. Bu teknolojilerin teknik uygulanabilirliği, çevresel etkileri ve ekonomik sürdürülebilirliğinin değerlendirilmesi gündeme gelebilir.

Bunlar, kobaltın gelecekteki beklentileriyle ilgili bazı potansiyel konulardır. Kobaltın talebi, arzı, sürdürülebilirliği, uygulamaları ve gelecekteki toplumsal etkileri ile ilgili çeşitli alanlarda araştırma fırsatlarıyla dinamikler gelişmektedir (URL-3, 2023).

1.4. Sucul Ortamlarda Kobalt

Metallerin çözelti türleşmesinin, toplam çözünmüş konsantrasyonlarına ek olarak, metal biyoyararlanımında ve dolayısıyla toksisitede hayati bir rol oynadığı kabul edildiğinden, Co'nun türleşmesi bir dizi okyanus, nehir ağzı, nehir, göl, tortu ve toprak çalışmasının odak noktası olmuştur. Türleşme, bir elementin farklı izotopik bileşime, elektronik veya oksidasyon durumuna veya moleküler yapıya sahip formlar arasındaki dağılımını ifade eder. Bununla birlikte, türleşmeyi ölçmek için kullanılan analitik metodoloji genellikle operasyonel olarak tanımlanmış türlerle sonuçlanır (örneğin, karmaşık ve karmaşık olmayan). Sulu fazda, Co çözünmüş formda olabilir, organik veya inorganik ligandlarla kompleks haline getirilebilir veya süspanse kolloidal malzemeye kulombik veya kovalent bağlarla bağlanabilir (Collins ve Kinsela, 2010).

1.5. Kobaltın Çevre ve İnsan Sağlığı Üzerinde Etkileri

Tarih boyunca, insan faaliyetleri çevresel dönüşüme katkıda bulunmuştur. Zamanla, önemli nüfus artışı, teknoloji dünyasındaki yeniliklerin ortaya çıkışını önemli ölçüde etkilemiş ve bu da çevredeki bazı süreçlerin artan müdahalesine neden olmuştur (Morales, ve ark., 2011).

Son yıllarda çevre kirliliği sorunları, nüfus artışı, enerji ve besin yetersizliği gibi faktörlerle birlikte önemli bir sorun haline gelmiştir. Bu durum, insanlığın karşı karşıya kaldığı çevre sorunlarını daha da belirgin hale getirmiştir. Teknolojik gelişmelerin insanlığa sunduğu birçok yeni ürün ve alternatif çözümler, aynı zamanda çeşitli atıkların oluşmasına neden olmaktadır. Bu atıkların arıtımı için mevcut konvansiyonel yöntemler yeterli olmamakta ve etkili bir arıtım süreci oldukça maliyetli olabilmektedir. Bu nedenle, endüstriyel atıkların ekonomik ve pratik arıtımı için geniş çaplı bilimsel araştırmalar yapılmaktadır. Özellikle atıksularında ağır metal içeren endüstri kuruluşları, çevre kirliliğinin artmasında önemli bir rol oynamaktadır. Bu kuruluşlar, civa, çinko, kobalt, bakır, demir, kurşun, krom, arsenik ve gümüş gibi metal iyonlarını içeren atıklarıyla çevre dengesini olumsuz etkilemektedir. Bu sorunların çözümü için daha etkili ve ekonomik arıtım yöntemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir (Sağlam ve Cihangir, 1995).

Ağır metaller, çevrenin doğal yenilenme yeteneğini azaltan en yaygın kirletici grubudur. Canlı organizmaların düzgün çalışması için birçok ağır metal gereklidir. Bununla birlikte, bazıları gelişimleri üzerinde olumsuz bir etki yaratmaktadır. Çevrenin korunmasında en büyük odak noktası kadmiyum, kurşun ve civa gibi ağır metallerdir, ancak diğer mikro besinler de önemli toprak yükü olasılığı nedeniyle ilgiyi hak etmektedir. Toprak, su ve hava ortamlarındaki elementler arasında bulunan kobalt bu açıdan özel ilgi görmüştür. Bu metalin endüstrinin farklı dallarında çeşitlendirilmiş kullanımı, dünya pazarında talebini artırmıştır (Kosiosek ve Wyszowski, 2019).

1.5.1. Çevresel kobalt

Çevresel kobalt kaynakları doğaldır ve antropojeniktir. Doğal kaynaklar arasında erozyon (rüzgarla savrulan kıtasal tozlar), kayaların ve toprağın ayrışması, deniz suyu spreyi, volkanlar, orman yangınları, bitkiler tarafından ekstraksiyon ve kıtasal ve deniz biyogenik emisyonları bulunur. Atmosferik kobalt emisyonları için dünya çapında tahmin

yılda 5350-6170 tondur. Kobalt bileşiklerinin deniz suyunda, yüzey suyunda, kaynak suyunda ve yeraltı suyunda doğal olarak oluştuğu görülmüştür (Kim ve Gibb, 2006).

Kobalt, insan ve diğer hayvanlar için hayati bir eser elementidir ve gıdalarda yaygın olarak bulunur. Gıdalardaki en zengin kobalt kaynakları balık, kakao, kepek ve pekmezdır. Yapraklı bitkiler, özellikle marul, lahana ve ıspanak, nispeten yüksek kobalt içeriğine sahipken, ot ve tahıllarda bu oran düşüktür. Beyaz un gibi bazı gıdalarda ise kobalt içeriği oldukça düşüktür. Kobalt, baklagillerde bulunan ve azotun fiksasyonu için gereken bir elementtir. Kobalt kolayca emilir ve emilim oranı çeşitli faktörlere bağlı olarak değişkenlik gösterir. Ağız yoluyla alındığında yüksek dozlarda kobaltın büyük bir kısmı dışkı ve idrar yoluyla atılırken, enjeksiyonla alındığında ise safra ve idrar atılımı baskındır. Bu nedenle kobaltın emiliminde ve atılımında farklı faktörler etkilidir ve bu konu detaylı bir şekilde incelenmelidir (Domingo, 1989).

Tarım arazisine uygulanan kanalizasyon çamuru ve arıtılmış kanalizasyon suyu Co içerebilir, ancak çoğu arıtım aşamalarında uzaklaştırılır. Kanalizasyon çamurundaki reaksiyonlar Co ve mikroorganizmalar arasında kobalaminler oluşturabilir, bu da birçok bakteri için toksiktir. Aktif çamurun deşarjı, doğal sular için önemli bir kobalamin kaynağı oluşturabilir ancak Co'nun çamurun parçalanmasını azaltıp azaltmadığı belirsizdir. Co'nun mikroorganizmalar üzerindeki etkisi gözden geçirilmiş ve bazı organizmaların optimal Co^{+2} iyon konsantrasyonlarında riboflavin üretiminde artış göstermiştir ve bu Co'nun koruyucu etkisine bağlı olabileceği öne sürülmüştür. Rumen sıvılarındaki mikroorganizmalar, hayvan tarafından emilen ve beslenme için gereken vitamin seviyeleri sağlayan B12 vitamini de dahil olmak üzere çeşitli kobalaminler sentezleyebilir. Topraktaki mikrobiyal aktivite üzerindeki ekotoksikolojik etkilere ilişkin veriler, metallerin yüklenmesinin önemli bir etkiye sahip olabileceğini ve metalin türüne ve organizmanın türüne göre değişebileceğini göstermektedir (Gál ve ark., 2008)

Kobalt ve inorganik kobalt bileşikleri uçucudur. Bu nedenle partikül halinde atmosfere salınırlar. Atmosferik taşıma, partikül büyüklüğüne ve yoğunluğuna ve meteorolojik koşullara bağlıdır. Çapı $>2 \mu m$ olan kaba parçacıklar emisyon noktasından 10 km içinde birikebilirken, daha küçük parçacıklar daha uzun mesafeler kat edebilir. Bir çalışmada atmosferik kobaltın kütle medyan çapı $2.6 \mu m$ olarak bulunmuştur. Atmosferdeki kobaltın dönüşümleri ile ilgili veriler sınırlıdır. Yanma işlemlerinden kaynaklanan antropojenik kobaltın öncelikle oksitler olduğu varsayılmaktadır. Arsenit ve

sülfür formları da cevher çıkarma işlemleri sırasında atmosfere salınır (Kim ve Gibb, 2006).

1.5.2. Kobaltın sağlık üzerinde etkisi

Kobalt zehirlenmesi, havadaki kobalt tozunun solunması ve ciltle teması sonucunda ortaya çıkar. Elementel kobaltın toz formu, akciğerlerde çözünerek kan ve idrara karışır. Hayvan deneylerinde ise ince parçacıkların yarısının (20 µm) ve iri parçacıkların (11 µm) 3-4 günde yarı yarıya çözündüğü gözlemlenmiştir. Suda çözünmeyen kobalt oksit (Co₃O₄) solunduğunda vücut tarafından büyük ölçüde emilir, hücrelerde çözünerek kana karışır. Ağız yoluyla alınan kobalt bileşiklerinin %75'i atılırken, geri kalan kısım kandan uzaklaştırılır ancak karaciğer, akciğer, böbrek, testis ve bağırsaklarda birikebilir. Uzun süre kobalt tozuna maruz kalmak alerjik reaksiyonlara ve kronik bronşite neden olabilir. Kobalt kaynaklı cilt tahrişleri ve hastalıkları nadir görülse de farklı etkilere sahip olabilir. Bazıları deride döküntülere (eritem) neden olur, özellikle sıcak havalarda ellerde kobalt temasından kısa süre sonra ortaya çıkar. Diğerleri ise uzun yıllar boyunca kobalt bileşikleriyle temasın sonucunda gelişen egzamaya işaret eder (Kartal ve ark., 2004)

Kobalt ve kobalt tuzlarının solunabilir toz formunda düşük çözünürlükte hayvansal kanserojenlik iddiaları bulunmaktadır. Bu nedenle özellikle atmosferik kaynaklar üzerinde durulmalıdır. Ayrıca kobalt içeren maddeler ve implantasyonlarla temas, alerjik reaksiyonlara ve/veya tümörlere neden olabilir. Uzun süreli maruz kalma durumunda tiroid bezine, kan bileşimine ve kalp kasına zarar verebilir (Merian, 1984).

1.5.3. Kobalt ve ağır metallerin başlıca giderim yöntemleri

Büyük miktarlarda metal içeren atık suyun deşarjı nedeniyle, endüstriler arasında Cd, Cr, Cu, Ni, As, Pb, Zn ve Co ağır metaller içeren kimyasal yoğun endüstriler en tehlikeli olanlardır. Bu ağır metaller su ortamlarında yüksek çözünürlüğe sahip oldukları için canlı organizmalar tarafından emilebilir. Bu metaller besin zincirine girdikten sonra insan vücudunda birikebilir ve izin verilen konsantrasyonun ötesinde yutulduklarında ciddi sağlık sorunlarına neden olabilirler. Bu nedenle, metal kirlenmiş atık suyun çevreye deşarj edilmeden önce arıtılması gerekmektedir. Atık suyun metal kirliliği için en uygun arıtma sisteminin seçiminin, pH, başlangıç metal konsantrasyonu, genel arıtma performansı diğer

teknolojilere göre, çevresel etki gibi temel parametrelerin yanı sıra sermaye yatırımı ve işletme maliyetleri gibi ekonomik faktörlere bağlı olduğunu vurgulamak önemlidir. Ayrıca, teknik uygulanabilirlik, tesis basitliği ve maliyet etkinliği de inorganik atık suyun en uygun arıtma sisteminin seçiminde önemli bir rol oynar. Çevreyi korumak için en etkili ve ekonomik arıtma seçeneğini belirlerken, yukarıda bahsedilen tüm faktörler dikkate alınmalıdır (Barakat, 2011).

1.5.4. Fizikokimyasal yöntemler

Adsorpsiyon, atık sulardan ağır metallerin etkin bir şekilde uzaklaştırılmasına yardımcı olan fizikokimyasal bir arıtma prosesidir. Bu yöntem, yüksek veya düşük kirletici konsantrasyonlarında etkinlik göstermesi, seçicilik sağlaması, adsorbanların yeniden kullanılabilmesi ve düşük maliyeti gibi avantajlara sahiptir. Adsorpsiyon, katı yüzeylere fiziksel ve/veya kimyasal etkileşimlerle bağlanan maddelerin bir kütle transfer işlemidir. Tarımsal atıklardan, endüstriyel yan ürünlerden veya doğal malzemelerden elde edilen düşük maliyetli adsorbanlar, metal kirliliği olan sulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Son zamanlarda, tarımsal yan ürünlerin biyosorpsiyon işlemi yoluyla adsorban olarak kullanılmasına odaklanılmıştır. Fındık kabuğu, pirinç kabuğu, ceviz kabuğu, mısır koçanı gibi yeni kaynaklar, kimyasal modifikasyon sonrasında ağır metallerin uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılabilir. Bu biyokütlelerin selüloz, lignin, karbonhidrat ve silika içermesi nedeniyle maksimum metal gideriminin bu materyaller tarafından sağlandığı bulunmuştur (Chaemiso ve Nefo, 2019).

1.5.5. Kimyasal çökelme

Kimyasal çökeltme, basit çalışma prensibi nedeniyle laboratuvar ve endüstride inorganik atık sularından ağır metallerin uzaklaştırılması için en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Bu geleneksel kimyasal çökeltme işlemleri, hidroksit, sülfür, karbonat ve fosfat gibi ağır metallerin çözünmeyen çökeltilerini oluşturur. Bu işlemin mekanizması, atık su çözeltisindeki çözünmüş ağır metalleri reaksiyona sokarak çözünmeyen metal çökeltisi oluşturmaya dayanır.

Çökeltme işlemi sırasında çok küçük parçacıklar üretilir ve kimyasal çökteticiler, pıhtılaştırıcılar ve flokülasyon işlemleri, bunları çamur halinde uzaklaştırmak için parçacık boyutlarını artırmak için kullanılır. Metaller çökeldikten ve katı hale geldikten sonra kolayca çıkarılabilir ve düşük metal konsantrasyonları boşaltılabilir. Çözeltideki metal iyonlarının uzaklaştırılma yüzdesi, pH, sıcaklık, başlangıç konsantrasyonu, iyonların yükü vb. gibi ana parametreler değiştirilerek optimum seviyeye yükseltilebilir. En yaygın olarak kullanılan çökeltme tekniği, göreceli basitliği, düşük çöktetici (kireç) maliyeti ve otomatik pH kontrolünün kolaylığı nedeniyle hidroksit işlemidir. Çeşitli metal hidroksitlerin çözünürlüğü pH için 8.0 ila 11.0 aralığında en aza indirilmiştir (Chaemiso ve Nefo, 2019).

1.5.6. Pıhtılaşma – flokülasyon

Pıhtılaşma-flokülasyon mekanizması, kirleticilerin ve pıhtılaştırıcı-topaklaştırıcı ajanların elektrostatik etkileşim potansiyeline dayanır. Metal pıhtılaştırıcılar genellikle alüminyum bazlı ve demir bazlı olmak üzere iki kategoriye ayrılır. Alüminyum pıhtılaştırıcılar arasında alüminyum sülfat, alüminyum klorür ve sodyum alüminatlar bulunur. Demir pıhtılaştırıcılar arasında ferrik sülfat, demir sülfat, demir klorür ve demir klorür sülfat bulunur. Diğer pıhtılaştırıcı kimyasallar arasında sönmüş kireç ve magnezyum karbonat bulunur. Alüminyum ve demir pıhtılaştırıcıların etkinliği, çok yüklü polinükleer kompleksler oluşturma yeteneklerinden kaynaklanmaktadır. Oluşan komplekslerin doğası, sistemin pH'ı tarafından kontrol edilebilir. Metal pıhtılaştırıcılar suya eklendiğinde, metal iyonları (Al ve Fe) hızla hidrolize olur. Flokülasyon işlemi, eklenen organik polimerler tarafından oluşturulan inorganik polimerler ile partikül boyutunu arttırarak sürekli olarak ayrı partiküllere yol açar. Ayrık parçacıklar daha büyük parçacıklar halinde topaklaştırıldıktan sonra, filtrasyon, süzme veya yüzdürme yoluyla çıkarılabilir veya ayrılabilirler. Bu işlemin ana dezavantajları çamur üretimi, kimyasalların uygulanması ve toksik bileşiklerin katı faza aktarılmasıdır (Chaemiso ve Nefo, 2019).

1.5.7. Elektrokimyasal işlemler

Ağır metaller içeren atık suların arıtılması için elektrokimyasal işlem kullanılır. Bu işlem, ağır metalleri hidroksit formunda çöktürmek için zayıf asidik veya nötr bir katolit içinde gerçekleştirilir. Elektrokimyasal arıtma yöntemleri elektrodpozisyon, elektro-

pıhtılaşma, elektro-flotasyon ve elektro-oksidasyonu içerir. Kolloidlerin elektrot stabilizasyonu, hidroksit oluşumu ile pıhtılaşma ve çökeltme seviyelerine ulaşılmasını sağlar. En yaygın ağır metal çökeltme yöntemi, elektrolitik oksidasyon yoluyla pıhtılaştırıcılar ve topaklaştırıcılar oluşturarak kirleticileri etkisiz hale getirmeyi içerir. Elektro-pıhtılaşma işleminde, pıhtılaştırıcı uygun bir anot malzemesinin elektrolitik oksidasyonu ile üretilir ve yüklü iyonik metal türleri atık sudan uzaklaştırılır. Bu proses, azaltılmış çamur üretimi, kimyasal kullanımına gerek olmaması ve kullanım kolaylığı ile karakterizedir (Gunatilake, 2015)

1.5.8. İyon değişimi

İyon değişimi, geri dönüştürülebilir bir kimyasal reaksiyondur. Bu reaksiyonda, bir iyon (bir atom veya molekül, elektron kaybı veya kazancı sonucu bir elektrik yükü elde eder) atık su çözeltisinden hareketsiz bir katı parçacığa bağlı benzer yüklü bir iyonla değiştirilir. Bu iyon değişim parçacıkları genellikle doğal olarak oluşan inorganik zeolitler veya sentetik olarak üretilen organik reçinelerdir.

İyon değişimi, su arıtma endüstrisinde sıvı fazdan katı faza çözünmüş iyonları çekmek için en yaygın kullanılan yöntemdir. Bu işlemde, çözeltideki metal iyonlarını uzaklaştırmak için özel iyon değişimi içeren katyonlar veya anyonlar kullanılır. Bu amaçla yaygın olarak kullanılan iyon değiştiriciler, sentetik organik iyon değiştirici reçineleridir.

İyon değişim reçineleri, elektrolit çözeltisinden pozitif veya negatif yüklü iyonları emebilen ve aynı yüklere sahip diğer iyonları eşdeğer miktarda çözeltiye salabilen, suda çözünmeyen katı maddelerdir. Katyonik reçinelerdeki pozitif yüklü iyonlar (örneğin hidrojen ve sodyum iyonları), çözeltilerdeki nikel, bakır, çinko, gümüş, kadmiyum, altın, cıva, kurşun, krom, demir, kalay, arsenik, selenyum, molibden, kobalt, mangan ve alüminyum iyonları gibi pozitif yüklü iyonlarla değiştirilir. Benzer şekilde, reçinelerdeki negatif iyonlar (örneğin hidroksil ve klorür iyonları), kromat, sülfat, nitrat, siyanür ve çözünmüş organik karbon gibi negatif yüklü iyonlarla değiştirilebilir (Chaemiso ve Nefo, 2019)

1.5.9. Membran filtrasyon

Membran filtrasyonu, inorganik atık suların temizlenmesi için büyük ilgi görmüştür. Bu yöntem, ağır metalleri, askıda katı maddeleri, inorganik kirleticileri ve organik bileşikleri uzaklaştırabilir. Atık suyun içeriğine bağlı olarak, ultra filtrasyon, nano filtrasyon ve ters ozmoz gibi farklı membran filtrasyon türleri kullanılabilir. Ultra filtrasyon (UF), gözenek boyutu ve moleküler ağırlığa dayalı olarak ağır metalleri, makromolekülleri ve askıda katı maddeleri ayırmak için seçici membran kullanır. Polimer destekli ultrafiltrasyon (PSU) tekniği, metal iyonlarını bağlamak ve hedeflenen metal iyonlarını geri kazanmak için suda çözünür polimerik ligand ekler. Kompleksleştirme-ultrafiltrasyon ise çözünür metal bağlayıcı polimerlerin ultra filtrasyon ile kombinasyonuyla ağır metallerin geri kazanılmasını sağlar. Bu tekniklerin avantajları, düşük enerji gereksinimleri, hızlı reaksiyon kinetiği ve seçici bağlanma özellikleridir (Chaemiso ve Nefo, 2019).

1.5.10. Biyolojik yöntemler

Atık suların temizlenmesi için biyolojik tekniklerin kullanılması, ağır metallerin biyolojik olarak uzaklaştırılmasını içerir. Bu işlemlerde mikroorganizmalar, atık suların arıtılmasında rol oynarlar. Aktif çamur, damlatma filtreleri ve stabilizasyon havuzları, atık suların arıtılmasında sıkça kullanılan biyolojik tekniklerdir. Aktif çamur, organik materyali parçalamak için mikroorganizmaları kullanan ve daha sonra katıların çökmesine izin veren bir yöntemdir. Damlatma filtreleri ise mikroorganizmaların büyümesine yardımcı olur ve atık suyun organik maddelerini parçalar. Stabilizasyon havuzları ise yavaş, ucuz ve biyolojik bir yöntemdir ve güneş ışığı, algler, mikroorganizmalar ve oksijenin etkileşimine dayanır (Gunatilake, 2015).

1.6. Elektrokoagülasyon Prosesi

Elektrokoagülasyon teknolojileri ile, nitratlar, pestisitler, fosfatlar, fenoller, fekal atıklar, ağır metal iyonları ve tekstil boyaları dahil olmak üzere çok sayıda kirletici maddeyi sudan başarıyla uzaklaştırılmıştır. Biyolojik olarak parçalanamayan organik bileşiklerin uzaklaştırılması, büyük ölçüde bu prosesin yüksek verimliliği, çevre dostu

olması ve uyarlanabilirliği sayesinde önemli ölçüde ilerlemiştir. Önceki araştırmalar, elektrokoagülasyon yaklaşımının tabakhane, tekstil, deri ve petrol rafineri endüstrilerinde üretilen atıksulardan ağır metallerin (Ni, Cr, Zn, As, Cd, Fe ve Hg) ortadan kaldırılmasına yönelik yeni bir strateji olduğunu göstermiştir. Klorür tuzları eklemek dışında kimyasal kullanmaktan kaçınmak, elektrokoagülasyonun kritik faydalarından biridir ve onu en yeşil teknolojilerden biri haline getirir. Geniş uygulaması nedeniyle, elektrokoagülasyon tekniği çeşitli alanlarda yüzey ve yeraltı suyunu iyileştirmek için de kullanılmıştır. Elektrokoagülasyon kimyasal gereksinim olmadan ve basit bir kurulumla daha az çamur üretimi nedeniyle yakın zamanda diğer yöntemlere göre popülerlik kazanmıştır. Çeşitli su arıtma konularında elektrokoagülasyon tekniği başarıyla kullanılmıştır. Atıksuların kesikli veya sürekli sistemlerle arıtılmasına yönelik elektrokoagülasyon prosesinin laboratuvarlarda veya pilot ölçekte ayrıntılı olarak anlaşılması için çeşitli araştırmalar yapılmıştır (Sadaf, ve ark., 2024).

Elektrokoagülasyon prosesi, enerji tüketimini minimuma indirmeyi ve atıksulardan kirleticilerin arıtımını maksimuma çıkarmayı hedefleyen bir arıtma uygulaması olarak dikkat çekmektedir. Bu proses, atıksuda iyon oluşturmak üzere elektrotları kullanan birçok fiziksel ve kimyasal prosesi içeren karmaşık bir süreçtir (Samuk ve ark., 2011).

Elektrokoagülasyon etkili bir tekniktir, çünkü metal hidroksitler pıhtılaştırıcı olarak kullanıldığında, hidroksitin mineral yüzeylere adsorpsiyonu, önceden çöktürülmüş hidroksitlere göre 100 kat daha fazladır. Elektrokoagülasyonla oluşturulan topaklar nispeten büyük olduğundan daha az bağlı su içerir ve daha kararlıdır, bu nedenle filtrasyon ile kolayca uzaklaştırılabilirler. Maliyeti düşüktür ve kolayca çalıştırılabilir. Elektrokoagülasyon basit ekipmanlara ihtiyaç duyar ve herhangi bir atık su arıtma tesisi kapasitesi için tasarlanabilir. Bu işlemde herhangi bir kimyasal ilavesi gerekmediğinden, ikincil kirleticilerin oluşma olasılığını azaltır. Düşük akıma ihtiyaç duyar ve bu nedenle güneş, yel değirmenleri ve yakıt hücreleri gibi yeşil süreçlerle de çalıştırılabilir. 'Elektron' ana reaktif olduğundan ve reaktiflerin/kimyasalların eklenmesini gerektirmediğinden çevre dostu bir tekniktir. Bu, çamur oluşumunu büyük ölçüde en aza indirecek ve sonunda geleneksel atıksu arıtma yöntemlerinde pıhtılaştırıcı olarak kullanılan zararlı kimyasalların bir kısmını ortadan kaldıracaktır. Elektrokoagülasyon işlemi, küçük kolloidal parçacıkları etkili bir şekilde kararsızlaştırabilir ve diğer işlemlere kıyasla daha düşük miktarda çamur üretir (Khandegar ve Saroha, 2013).

1.6.1. Elektrokoagülasyon prosesinin mekanizması

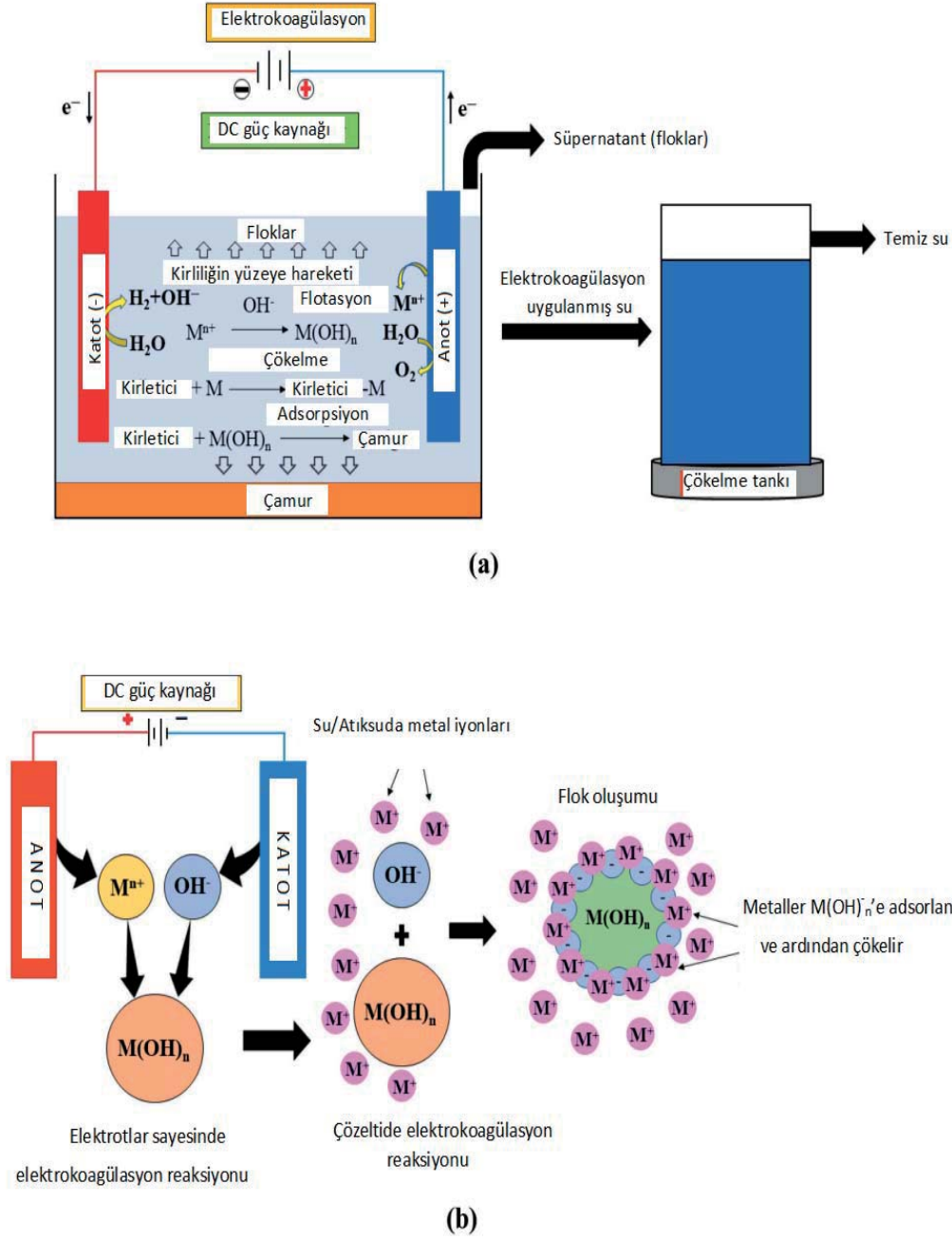
Elektrokoagülasyon işleminde anot olarak genellikle alüminyum veya demir plakalar kullanılır. Doğru akım voltajı uygulandığında, anotlar Al veya Fe iyonları üretmek için çözülür (Hernández ve ark., 2009). Elektrokoagülasyon yöntemi, genellikle elektrokimyasal pil oluşumuna dayanan bir yöntemdir (Arslan, 2008). Elektrokimyasal olarak üretilen metalik iyonlar iyi pıhtılaştırıcılardır. Atık suda bulunan ince dağılmış parçacıkları kararsızlaştırabilen bir dizi aktif ara ürün üretmek için anotların yakınında hidrolize olabilirler. Kararsız parçacıklar daha sonra topaklar oluşturmak üzere toplanır. Aynı zamanda, katotta üretilen hidrojen kabarcıkları, topakların çoğunu yüzdürebilir. Böylece oluşan agregalar atık sudan dekantasyon veya flotasyon ile uzaklaştırılabilir (Hernández ve ark., 2009).

Bir elektrokimyasal hücre olan elektrokoagülasyon reaktörü, genellikle alüminyum veya demirin anot olarak kullanıldığı bir yapıdır. Koagülan katyonlarının çözeltide oluşmasını, anodun (genellikle alüminyum veya demir) korozyonuyla sağlar. Elektrokoagülasyon prosesinde uygulanan potansiyel (elektrik akımı) sonucunda, metal anotlarda (Fe, Al gibi) çözünmeyle (Denklem 1.1) polimerik hidroksitlerin oluşumu ve suyun elektrolizi ile anot için oksijen, katot için ise hidrojen kabarcıklarının oluştuğu (Denklem 1.2) iki ayrı tepkime meydana gelir (Şekil 1.2a) (Arslan, 2008).



Elektronötrallite, zıt yüklü iyonlar (yükülü) kirlenici parçacıklara çekilir. Karşı iyonların negatif yüklü bir kirleniciye çekilmesi, bir Stern ve dağınık katmana bölünmüş bir elektrik çift katmanı oluşturur. Stern ve dağınık katmanlardaki yük konsantrasyonları nedeniyle kolloid yüzeyindeki yükü ölçmek zordur. Sonuç olarak, zeta potansiyeli, çözelti boyunca hareket ederken parçacığın etkin yükünün deneysel bir ölçüsü olarak kullanılır ve çözelti stabilitesinin doğrudan bir göstergesini sağlar. Elektroliz sırasında üretilen demir matrisin rolü, çekici kuvvetleri azaltarak kolloidal süspansiyonun dengesini bozmak, böylece enerji bariyerini düşürmek ve parçacıkların toplanmasını sağlamaktır. Çözeltinin, kirlenicinin ve pıhtılaştırıcının fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak yük

nötralizasyonu, çift katmanlı sıkıştırma, köprüleme ve adsorpsiyon dahil olmak üzere bir dizi elektrokoagülasyon mekanizması varsayılmıştır (Şekil 1.2b) (Zaroual ve ark., 2006).



Şekil 1.2. (a) Elektrokoagülasyon işleminin şematik diyagramı, (b) Elektrokoagülasyon işleminin kirlenici giderme mekanizması. (Bharti ve ark., 2023).

1.6.2. Elektrokoagülasyon yönteminin avantajları ve dezavantajları

1.6.2.1. Elektrokoagülasyon yönteminin avantajları

- Elektrokoagülasyon, basit ekipman gerektirir ve çalıştırma sırasında karşılaşılan sorunların çoğunun üstesinden gelmek için yeterli operasyonel genişlikle çalıştırılması kolaydır.

- Elektrokoagülasyon ile arıtılan atıksular berrak, renksiz ve kokusuzdur.

- Elektrokoagülasyon ile oluşan çamur, başlıca metal oksit/hidroksitlerden oluştuğundan, hızlı bir şekilde çökertilir ve kolay tahliye edilir. En önemlisi, düşük çamur üreten bir tekniktir (Mollah ve ark., 2001).

- Elektrokoagülasyon tarafından oluşturulan flok, kimyasal floka benzer, ancak elektrokoagülasyon flokunun çok daha büyük olduğu, daha az bağlı su içerdiği, asitlere dayanıklı ve daha stabil olduğu ve bu nedenle filtrasyon yoluyla daha hızlı bir şekilde ayrıştırılabildiği görülmektedir.

- Elektrokoagülasyon işlemi, uygulanan elektrik alanının etkisiyle en küçük kolloidal partikülleri uzaklaştırma avantajına sahiptir, çünkü uygulanan elektrik alan onları daha hızlı hareket ettirir ve bu şekilde koagülasyonu kolaylaştırır.

- Elektrokoagülasyon işlemi kimyasalların kullanımını önler, bu nedenle aşırı kimyasalların nötralize edilmesi ile ilgili sorun oluşturmaz ve atıksuyun kimyasal pıhtılaştırılması kullanıldığında eklenen yüksek konsantrasyonda kimyasal maddelerin neden olduğu ikincil kirliliğin olasılığı yoktur.

- Elektroliz sırasında üretilen gaz kabarcıkları, kirleticinin çözeltinin üstüne taşınmasına neden olabilir. Bu durumda kirleticinin daha kolay yoğunlaştırılması, toplanması ve uzaklaştırılması sağlanabilir.

- Elektrokoagülasyon hücreesindeki elektrolitik işlemler, elektriksel olarak kontrol edilir ve hareketli parçalara ihtiyaç duymazlar, bu nedenle daha az bakım gerektirir.

- Elektrokoagülasyon tekniği, elektriğin olmadığı kırsal alanlarda rahatlıkla kullanılabilir, çünkü üniteye bağlı bir güneş paneli işlemi gerçekleştirmek için yeterli olabilir. (Mollah ve ark., 2001).

- Tehlikeli kirleticilerin atık depolama alanlarından sızması ciddi bir çevresel sorundur ancak elektrokoagülasyon çamurundan sızan ağır metallerin, Toksisite Karakteristik Sızdırmazlık Prosedürü'ne (TCLP) göre, Çevre Koruma Ajansı (EPA)

tarafından belirlenen ve izin verilen sınırların içinde olduğu belirlenmiştir. Bu gerçekler, elektrokoagülasyon çamurunu inşaat malzemeleri için tercih edilen katkılardan biri haline getirmektedir ve elektrokoagülasyon çamuru başarılı bir şekilde beton ve çimento harcının üretiminde kullanılmıştır (Hashim ve ark., 2020).

- Elektrokoagülasyon ünitesinin ana yan ürünlerinden biri hidrojen gazıdır ve bu gaz çevre dostu bir yakıt olarak kabul edilir. Bu nedenle, elektrokoagülasyon işlemi sırasında hidrojen gazının geri kazanılması önemlidir. Ayrıca, elektrokoagülasyon ünitesini çalıştırmak için gereken gücün %13'ünün oluşturulan hidrojen gazından elde edilebileceği belirtilmiştir. Bu durum, hem çevre dostu bir yakıt elde etmek hem de enerji maliyetlerini azaltmak açısından önemli bir avantaj sağlamaktadır (Hashim ve ark., 2020).

1.6.2.2. Elektrokoagülasyon yönteminin dezavantajları

- 'Kurban elektrotlar' oksidasyon sonucu atıksu akışlarında çözülür ve düzenli olarak değiştirilmesi gerekir.

- Elektrik kullanımı birçok yerde pahalı olabilir.

- Katotta oluşan geçirgen olmayan bir oksit filmi, elektrokoagülasyon ünitesinin verimliliğinin kaybına neden olabilir.

- Atıksu süspansiyonunun iletkenliğinin yüksek olması gereklidir.

- Jelatinimsi hidroksit bazı durumlarda çözünme eğiliminde olabilir (Mollah ve ark.,2001).

- Elektrokoagülasyon teknolojisi hala reaktör tasarım çeşitliliği konusunda eksiklik göstermektedir, çoğu elektrokoagülasyon reaktörünün paralel plaka monopolar veya bipolar elektrot konfigürasyon sistemlerine sahip olduğu gözlemlenmektedir (Hashim ve ark., 2020).

- Tıkanıklık ve takılmaya bağlı çalışma sorunları oluşturabilir (Guevara ve Roy, 2019).

1.6.3.Elektrokoagülasyon prosesine etki eden faktörler

1.6.3.1. Akım yoğunluğu

Akım yoğunluğu, uygulanan akımın anotun daldırılmış yüzey alanına bölünmesiyle elde edilir ve genellikle santimetre kare başına miliamper (mA/cm) birimleriyle ifade edilir. Çoğu makale tarafından elektrik kullanımlarını ifade etmek için kullanılan önemli bir operasyonel parametredir. Bununla birlikte, bazı araştırmacılar yük yüklemenin daha uygun bir parametre olduğunu öne sürmüşlerdir. Yük yüklemesi, arıtılmış suyun birim hacmi başına uygulanan elektrik yükü miktarıdır (faraday veya coulomb cinsinden) (ortak birimler arasında metreküp başına faraday (F/m) veya litre başına coulomb (C/L) bulunur. Akım yoğunluğu, birim anot yüzey alanı başına katyon üretim hızının bir ölçüsüdür. Bu nedenle, bir şarj yüklemesinin raporlanması, litre başına miligram (mg/L) cinsinden bir kimyasal pıhtılaştırıcı dozunun bildirilmesiyle doğrudan karşılaştırılabilir (Lee ve Gagnon, 2014).

Elektrokoagülasyon sistemi için akım beslemesi, Al veya Fe iyonlarının miktarını belirleyen elektrotlardan salınan akımları içerir. Alüminyum için elektrokimyasal eşdeğer kütle 335.6 mg/(Ah)'dir, demir için ise 1041 mg/(Ah)'dir. Büyük bir akım, küçük bir elektrokoagülasyon ünitesi anlamına gelir. Ancak çok büyük akım kullanıldığında, elektrik enerjisi boşa harcanabilir ve akım verimliliğinde düşüş yaşanabilir. Elektrokoagülasyon sisteminin uzun süre bakım gerektirmeden çalışabilmesi için, elektrotların yüzeyinin periyodik olarak temizlenmesi ve akım yoğunluğunun 20-25 A/m olması önerilir. Akım yoğunluğu seçimi, pH, sıcaklık ve akış hızı gibi diğer parametrelerle birlikte yapılmalıdır. Alüminyum için akım verimliliği %120-140 olabilirken, demir için bu verim %100 civarındadır. Akım verimliliği, akım yoğunluğuna ve anyon türlerine bağlıdır. Ayrıca, demir elektrotlara düşük frekanslı ses uygulandığında %160'a varan artırılmış akım verimliliği elde edilebilir (Chen, 2004).

Elektrokimyasal süreçlerde birçok durumda akım yoğunluğu genellikle bir süreç sınırlayıcı adımdır, ancak geniş bir işletme aralığında, elektrokoagülasyon sırasında bunun gözlemlenmediği bilinmektedir. Parçacıkların yük destabilizasyonu yoluyla çöktürme gerçekleştiği için, bu süreç çözeltideki çöktürme konsantrasyonu tarafından yönetilir (kirletici parçacık yükünü dengeleyen). Dolayısıyla, işletme akım yoğunluğunun üretilen flokülantın (örneğin çözünmüş Fe veya Al hidroksitleri) özelliklerini etkilemediği sürece, uzaklaştırma

üzerinde bir etkisi olmaz. Bu parametre, rekabetçi süreçlerin meydana geldiği ve oluşturulan flokülün özelliklerinin etkilendiği değerlerde önem kazanır (örneğin, hidroksit $\text{Fe}(\text{OH})_3$ yerine manyetit (Fe_3O_4) oluşabilir. Elektrokimyasal olarak üretilen manyetit (Fe_3O_4) parçacıklarının yüzey alanının $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'ten önemli ölçüde daha küçük olabilir, bu da kirletici madde adsorpsiyonu için kullanılabilir temas alanını azaltır (Krystynik ve Tito, 2017).

1.6.3.2. pH

Su ve atık suyun pH değerinin elektrokoagülasyon üzerindeki etkileri, mevcut verimlilikle birlikte metal hidroksitlerin çözünürlüğünü de yansıtır. Klorür iyonları mevcut olduğunda, klor salınımı da etkilenecektir. Genel olarak, alüminyum akım verimleri asidik veya alkali durumlarda nötr durumdan daha yüksek bulunmuştur. Arıtma performansı ve kirletici giderimi için daha iyi sonuç pH 7'ye yakın olduğunda görülse de kirleticilerin doğasına bağlı olarak değişir. Ancak bu durumda güç tüketimi daha yüksektir (Chen, 2004). 7 ile 8 arasındaki pH'larda elektrokoagülasyon işlemi için maksimum performansın olduğu belirtilmiştir (Bazrafshan ve ark., 2012).

Elektrokoagülasyon prosesinde ortamın pH değerinin değişkenliği, kullanılan elektrot malzemesi ve başlangıç pH değerine bağlıdır. Alüminyum elektrot kullanıldığında başlangıç pH değeri 8'den küçükse çıkış suyunun pH değeri daha yüksek olurken, başlangıç pH değeri 8'den büyükse çıkış pH değeri daha düşük olmaktadır. Demir elektrot kullanıldığında ise çıkış pH değeri her zaman başlangıç pH değerinden daha yüksek olmaktadır. Yüksek pH değerlerinde çözeltinin pH'nın düşmesi, düşük pH değerlerinde ise çözeltinin pH'nın yükselmesi, elektrokoagülasyon proselinin avantajlarından birini oluşturmaktadır. Asidik şartlardaki pH artışı ise katotlardaki hidrojen oluşumuna bağlıdır (Şahin, 2006).

1.6.3.3. Elektrotlar arası mesafe

Elektrot mesafesini en aza indirmek, yüksek akım yoğunluğuna sahip elektrotları seçmek, iyonik mukavemeti ve elektrik iletkenliğini artırmak, çeşitli tipte ve malzemede elektrotların seçilmesi ve karıştırmaya dayalı iç kütle transferini artırmak gibi farklı yöntemlerle iç direnci en aza indirmek mümkündür. Elektrot mesafesinin en aza

indirilmediği, güçlü hareketliliğe sahip bir sıvıda bulunan bir reaktördeki bir anottan katoda doğru hidrojen iyonu hareketliliğini artıracak ve iç direnci azaltacaktır (Park ve ark., 2017). Bu azalmaya bağlı olarak bir elektrokoagülasyon işleminin verimliliğini azaltır ve dolayısıyla pıhtılaştırıcıların çözünmesini azaltır (Yasri ve ark., 2020).

1.6.3.4. Güç kaynağı

Bir DC güç kaynağı, sabit voltaj veya sabit akım modlarında çalıştırılabilir. Daha yaygın olan yaklaşım genellikle voltajın belirli bir değere ayarlandığı ve akımın elektrokoagülasyon hücresinin direncine bağlı olarak dalgalanmasına izin verildiği sabit voltaj modudur. Sabit akım (galvanostatik) modunda ise akım belirlenir ve voltaj dalgalanmaya bırakılır. Sabit akım işlemi, doğal olarak sabit voltaj işlemine göre belirgin bir avantaja sahiptir, çünkü katyon dozajı Faraday'ın yasası tarafından tanımlanan ilişkiye göre doğrudan kontrol edilebilir (Lee ve Gagnon, 2014).

1.6.3.5. Reaksiyon süresi

Faraday Yasası uyarınca, elektrokoagülasyon işleminde elektroliz süresi, sisteme salınan metal iyonunun oranını etkiler bu nedenle, elektrokoagülasyonun uzaklaştırma verimliliği, reaksiyon süresinin bir fonksiyonu olarak değerlendirilir. (Bazrafshan ve ark., 2012).

1.6.3.6. Faraday kanunu ve akım verimi

Elektrokimyasal proseslerde kullanılan temel kanun Faraday Kanunu'dur. Bir elektrokimyasal hücrede, akımın miktarı q ile akım şiddeti I arasındaki ilişki t zamanında incelenir;

$$q = \int (I dt) \quad (1.1)$$

reaksiyonu ile tanımlanır. Yukarıdaki eşitlikte (mol olarak) çözünen metalin miktarı Faraday kanunu ile açıklanırsa;

$$m = \frac{q}{n \cdot F} = \frac{I \cdot t}{n \cdot F} \quad (1.2)$$

Şeklinde belirtilir. Bu eşitlikte; n , çözünmüş metalin tesir değeri; F , Faraday sabiti ve 96485 C/mol değerine eşittir.

Elektrokimyasal proseslerde her bir elektrotta eşzamanlı olarak bir veya daha fazla reaksiyon gerçekleşir. Bu reaksiyonlar, akım verimi ile ilişkilidir ve elektrokimyasal sistemin verimini ölçmede en önemli kriter olarak kabul edilir. Bir elektrokimyasal sistemde, Faraday değerindeki kayıp ya da akım verimi CE (Coulombic Efficiency) ile ifade edilirse, akım verimi yük geçişine bağlı olarak tanımlanır:

$$CE = \frac{q_p}{q_T} \quad (1.3)$$

Oluşan ürünün harcadığı yük değerini q_p , toplam harcanan yük değerini q_T olarak ifade eden bu eşitlikte; oluşan ürün veya harcanan reaktanın miktarı esas alınarak ölçülen (m_{act}) ve teorik (m) akım verimi arasındaki ilişki bulunmaktadır;

$$CE = \frac{m_{act}}{m} \quad (1.4)$$

şeklinde ifade edilebilir. (1.2) eşitliği (1.4) eşitliğinde yerine yazmak gerekirse;

$$CE = \frac{m_{act} \cdot n \cdot f}{q} \quad (1.5)$$

elde edilir.

Bir elektrottaki toplam akım, o elektrotta gerçekleşen her bir reaksiyonun akımlarının toplamına eşittir. Bu durumda, bir elektrottaki toplam akım I_j olarak ifade edilir,

$$I = \sum I_j \quad (1.6)$$

Elektrokimyasal işlemde herhangi bir andaki akım verimi, o anki akıma bağlıdır:

$$CE = \frac{I_j}{I} \quad (1.7)$$

şeklinde ifade edilir (Tevkur, 2019).

1.7.Yanıt Yüzey Yöntemi

Yanıt yüzey yöntemi (YYY), optimizasyon süreci için karmaşık hesaplamaları içeren bir teknik olarak tanımlanabilir. Bu yaklaşım, tüm bağımsız değişkenleri entegre eden ve sonunda bir çıktının teorik değerini verebilecek bir dizi denklem bulmak için deneyden elde edilen veri girdisini kullanan uygun bir deneysel tasarım geliştirir (Said ve Amin, 2015). Kimyasal ve biyokimyasal işlemler birçok parametre tarafından etkilenir. Tüm parametrelerin etkilerini belirlemek mümkün olmadığı için, önemli etkilere sahip parametreleri seçmek gereklidir. Bağımsız parametreleri belirlemek için tarama deneyleri yararlıdır. Bu amaçla faktöriyel tasarımlar kullanılabilir. Önemli parametrelerin belirlenmesinden sonra iyileştirmelerin hangi yönde olacağı belirlenir ve parametrelerin seviyeleri belirlenir. Bu seviyelerin belirlenmesi önemlidir çünkü başarılı optimizasyon süreci doğrudan bu seviyelere bağlıdır. Yanlış seçilen seviyeler başarısız bir optimizasyona neden olur (Baş ve Boyacı, 2006).

Genel senaryo şöyledir. Yanıt, nicel sürekli bir değişkendir (örneğin, verim, saflık, maliyet) ve ortalama yanıt, p faktörün (örneğin, sıcaklık, basınç) seviyelerinin düzgün ama bilinmeyen bir fonksiyonudur ve seviyeleri gerçel değerlidir ve doğru şekilde kontrol edilebilir. Ortalama yanıt, işlem kombinasyonlarının bir fonksiyonu olarak çizildiğinde, cevap yüzeyi adı verilen p+1 boyutlu bir yüzeydir (Dean, 2017)

YYY'nin optimizasyon tekniği olarak uygulanmasının bazı aşamaları şunlardır:

- Araştırmanın amacına ve araştırmacının deneyimine göre, sistem üzerinde önemli etkilere sahip bağımsız değişkenlerin seçimi için tarama çalışmaları ve deney bölgesinin sınırlandırılması;
- Seçilen deney matrisine göre deney tasarımının seçilmesi ve deneylerin yapılması;
- Elde edilen deneysel verilerin matematiksel-istatistiksel olarak bir polinom fonksiyonuna uyumu;
- Modelin uygunluğunun değerlendirilmesi;

- Optimal bölgeye doğru bir yer değiştirme gerekliliğinin ve olasılığının doğrulanması ve her değişken için optimum değerlerin elde edilmesi olarak belirtilmiştir (Bezerra ve ark., 2008).

1.8. Literatürde Yapılmış Çalışmalar

Lin ve Peng (1994) tarafından yapılan çalışmada demir elektrotlar kullanılarak tekstil atıksularının elektrokoagülasyon ile arıtımı gerçekleştirilmiştir. Toplam aktif yüzey alanı 324 cm² olan elektrotlar kullanılarak 1,000 cm³'lük bir reaktörde akış hızı 0,75 L/dk olarak belirlenmiştir. Elektrokoagülasyon üzerine iletkenlik, pH, enerji gereksinimi ve polielektrolit ilavesinin etkileri (PAC) incelenmiştir. Optimum şartlar; zamanın 10 dakika, iletkenliğin 1,000 µmho/cm ve pH'nın 6 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, 40 mg/L PAC ilavesi kimyasal oksijen ihtiyacı değerini 800-1,600 mg/L arasında değiştirmekte ve giderme verimini %70 civarında artırmaktadır. Arıtma işlemi sonucunda AKM değeri de 200 mg/L'nin altına düşürüldüğü incelenmiştir.

Parga ve ark., (2005) tarafından yapılan çalışmada, elektrokoagülasyon işlemi sırasında demir elektrotlarda oluşan katı ürünlerin karakterizasyonu yapılmıştır. Bu amaçla toz X-ışını kırınımı, taramalı elektron mikroskobu, transmisyon Mössbauer spektroskopisi ve Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi gibi analiz yöntemleri kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar, elektrokoagülasyon ürünlerinde bulunan manyetit parçacıklarının ve amorf demir oksihidroksitlerin, saha pilot ölçekli bir çalışmada yeraltı suyundan %99'dan fazla verimlilikle arsenik (III) ve arsenik (V) uzaklaştırdığını incelemişlerdir.

Akbal ve Camcı (2011) tarafından yapılan çalışmada, metal kaplama atık suyundan demir ve alüminyum elektrotlarla monopolar konfigürasyonlarla elektrokoagülasyon ile bakır (Cu), krom (Cr) ve nikel (Ni) giderimi araştırılmıştır. Elektrot malzemesi, akım yoğunluğu, atık suyun pH ve iletkenliği üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sonuçlar, metal gideriminin akım yoğunluğu, pH ve iletkenlik arttıkça arttığını göstermiştir. Farklı elektrot malzemelerinin (demir, alüminyum) verimliliği karşılaştırılmıştır. Sonuçlar, Fe-Al elektrot çifti ile elektrokoagülasyonun çok verimli olduğunu ve 20 dakika elektrokoagülasyon süresinde, 10 mA/cm² akım yoğunluğunda ve 3.0 pH'ta %100 Cu, %100 Cr ve %100 Ni giderimi sağlayabildiğini göstermiştir. Buna bağlı enerji tüketimi ve elektrot tüketimi sırasıyla 10,07 kWh/m³ ve 1,08 kg/m³ olarak belirlendiği incelenmiştir.

Shafaei ve ark., (2011) tarafından yapılan çalışmada sulu çözeltilerden Kobalt iyonlarının uzaklaştırılması, alüminyum elektrotlarla elektrokoagülasyon prosesi ile incelenmiştir. Kirleticinin pH, akım yoğunluğu, zaman, iletkenlik ve başlangıçtaki metal konsantrasyonu gibi çeşitli parametrelerin elektrokoagülasyon prosesinin performansı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar, başlangıç pH'ının uzaklaştırma verimliliği üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Akım yoğunluğu ve elektroliz periyodu, Co giderme verimliliği üzerinde olumlu bir etkiye sahiptir. Ayrıca, çözelti iletkenliğinin artmasıyla elektrik enerjisi tüketiminin azaldığı bulunmuştur. Elektrokoagülasyon prosesinden elde edilen yan ürünler SEM, EDAX ve XRD kullanılarak analiz edilmiştir. Çözeltinin yüksek başlangıç konsantrasyonunun elektrokoagülasyon giderim verimliliği üzerinde azaltıcı bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Bununla birlikte, daha yüksek başlangıç konsantrasyonu durumunda daha büyük miktarda Co uzaklaştırıldığı incelenmiştir.

AlJaberi ve Hawaas (2013) tarafından yapılan çalışmada sentetik atık suyun içerisinde bulunan çok toksik metallerin giderilmesi için alüminyumdan yapılmış dört eşmerkezli kübik elektrot kullanan bir elektrokoagülasyon reaktörü kullanılmaktadır. Anotlar delikli bir yapıya sahipken, katotlarda delik bulunmamaktadır. Bu çalışma, çeşitli çalışma değişkenlerini inceleyerek kirleticilerin uzaklaştırma verimliliklerini ve enerji ile elektrot tüketim miktarlarını değerlendirmektedir. Pb, Cd ve Cu metallerinin en yüksek giderme verimlilikleri sırasıyla %99,73, %98,54 ve %98,92 olarak belirlenmiştir. pH 10'da 12,71 kWh/m enerji tüketimi ve 0,55 g elektrot tüketimi ile önemli ölçüde düşük maliyetle ağır metallerin giderimi sağlanmıştır. Ayrıca, reaksiyonların tümü birinci dereceden bir reaksiyonun kinetiğine uymaktadır. Elektrokoagülasyon işleminin termodinamik parametreleri, sıvı-katı etkileşiminde endotermik, spontan bir yapıya ve rastgele düzensizliğe işaret etmektedir. Bu çalışma, elektrokoagülasyon reaktörünün düşük enerji ve elektrot tüketimi ile atık sudaki ağır metalleri ortadan kaldırma yeteneği incelenmiştir.

Al-Shannag ve ark., (2015) tarafından yapılan bu çalışmada metal kaplama atıksularından ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması üzerine odaklanmaktadır. Elektrokoagülasyon tekniği kullanılarak yapılan deneyler sonucunda, Cu, Cr, Ni ve Zn gibi ağır metal iyonlarının uzaklaştırma verimliliğinin arttığı gözlemlenmiştir. Elektrotların konfigürasyonu, akım yoğunluğu ve elektrokoagülasyon süresi gibi parametrelerin artmasıyla birlikte, ağır metal iyonlarının uzaklaştırılma verimliliğinde artış sağlanmıştır. Özellikle 4 mA/cm akım yoğunluğunda, 9.56 pH ve 45 dakikalık elektrokoagülasyon

süresi ile %97'den fazla ağır metal iyonunun uzaklaştırıldığı görülmüştür. Bu çalışma koşulları, düşük enerji tüketimi ile ekonomik olarak uygulanabilir ve ölçek büyütmeyi mümkün kılmaktadır. Ayrıca, ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için elektrokoagülasyon süresi ve akım yoğunluğunun dikkatlice ayarlanması gerekmektedir. Ayrıca ağır metal iyonlarının en iyi şekilde uzaklaştırılması için, metal kaplama atık suyunun pH değeri hafif bazik koşullar seviyesine ayarlanması gerektiği incelenmiştir.

Cao ve ark., (2019) tarafından yapılan çalışmanın temel amacı, metal kaplama atıksularından ağır metal iyonları olan Cu, Cr, Ni ve Zn'nin elektrokoagülasyon tekniği kullanılarak uzaklaştırılmasıdır. Araştırmada altı karbon çelik elektrotlu bir elektro-reaktör kullanılmıştır. Elektrotların üçü katot, diğer üçü anot olarak belirlenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda, ağır metal iyonlarının uzaklaştırma verimliliğinin elektrokoagülasyon kalma süresi ve doğru akım yoğunluğu arttıkça arttığı gözlemlenmiştir. Ağır metal iyonlarının %97'sinden fazlası, 4 mA/cm akım yoğunluğunda, 9.56 pH ve 45 dakikalık elektrokoagülasyon süresinde başarılı bir şekilde uzaklaştırılmıştır. Bu çalışmada elde edilen koşullar, düşük enerji tüketimi ve ölçeklenebilirliği ile ekonomik olarak uygulanabilir bir işlem sunmaktadır. Ayrıca, yapılan kinetik çalışmalar, ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasının akıma bağlı parametrelerle sözde birinci dereceden modeli takip ettiğini ortaya koymuştur. Bu bulgular, elektrokoagülasyon tekniğinin metal kaplama atıksularından ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında etkili bir yöntem olduğu incelenmiştir.

Heidmann ve Calmano (2010) tarafından yapılan laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirilen bir araştırmada, galvanik atık suyun Ni, Cu ve Cr gibi metallerden arındırılması için elektrokoagülasyon sisteminin performansı detaylı bir şekilde incelemiştir. Araştırmada elektrot malzemesi ve düzeni, başlangıç pH'ı, yük yüklemesi ve uygulanan akım gibi çeşitli parametrelerin temizleme sonuçları ve elektrokoagülasyon verimliliği üzerindeki etkileri titizlikle değerlendirilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda, en iyi temizleme sonuçlarının Fe- ve Al-elektrotlarının bir kombinasyonu ile ve pH değerinin 5.0'ın üzerinde tutulmasıyla elde edilebileceği belirlenmiştir. Bu yaklaşımın, her iki elektrot tipinin avantajlarını birleştirerek etkili bir arıtma sağladığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, uygulanan akımın artmasıyla arıtma işleminin hızlandığı tespit edilmiştir. Örneğin, 0,2 A'da Fe elektrotları ve 1,5 A'da Al-elektrotları kullanılarak, 5,0 pH değerinde 180 dakika süren bir işlem sonucunda, 9,0 kWh/m güç tüketimi ile Cr konsantrasyonunun 1,5 mg/L, Cu konsantrasyonunun 6,5 mg/l ve Ni konsantrasyonunun 65,3 mg/l seviyesine

düştüğü gözlemlenmiştir. Bu bulgular, elektrokoagölasyon sisteminin galvanik atık suların arıtılmasında etkili bir yöntem olabileceği incelenmiştir.



2. MATERYAL VE METOT

2.1. Atıksu örneklerinin hazırlanması

Deneylerde kullanılan Co(II) içeren atıksu $\text{CoCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ distile suda çözülerek YYY dizaynına göre belirli konsantrasyonlarda sentetik olarak hazırlanmıştır. Hazırlanan sentetik Co(II) çözeltilerine iletkenliği sağlamak amacıyla NaCl ilavesi yapılmıştır (1,50 g/L) ve hazırlanan atıksu elektrokoagülasyon deneylerinde kullanılmıştır.

2.2. Elektrokoagülasyon Hücresi

Co(II) giderimi üzerine elektrokoagülasyon prosesinin etkinliğini tespit edebilmek amacıyla oluşturulan laboratuvar ölçekli düzenek Resim 2.1’de verilmiştir.

Resim 2.1’de verilen elektrokoagülasyon düzeneği, elektrokimyasal hücre, doğru akım (DC) güç kaynağı, peristaltik pompa ve mekanik karıştırıcıdan oluşmaktadır. Deney düzeneğinde kullanılan ekipmanların özellikleri şöyledir:

DC güç kaynağı: AATech 3303D (0-3A ve 0-30V) model doğru akım güç kaynağı.

Peristaltik pompa: Filtek marka 575 mL/dk akış hızında her iki yönde çalışabilen peristaltik pompa.

Elektrokoagülasyon hücresi: pleksiglas malzemeden üretilmiş, 1 L hacimli, boyutları 180 mm x 170 mm x 110 mm (uzunluk, genişlik ve yükseklik) olan bir hücredir.

Karıştırıcı: sürekli karışımı sağlamak için sisteme dönen bir karıştırıcı bağlanmıştır.

Her bir deneyde 500 mL hacimde Co(II) içeren sentetik atıksu elektrokoagülasyon hücresine ilave edilmiştir. Anot ve katot olarak 40 mm x 80 mm boyutunda demir (Fe) veya alüminyum (Al) elektrotlar kullanılmıştır. Elektrotların atıksuya batan kısmı 40 mm x 45 mm’dir. Elektrotlar arası mesafe 45 mm olarak tutulmuştur ve elektrotlar DC güç kaynağına monopolar-paralel şekilde bağlanmıştır. Deneyler 25 °C’de ve YYY dizaynına göre belirlenen arıtım sürecinde yapılmıştır. Co(II) çözeltilerinin başlangıç pH’ı 0,1 M H_2SO_4 ve 0,1 M NaOH kullanılarak 7,50’ye ($7,50 \pm 0,20$) ayarlanmıştır.

Atıksuyun sıcaklığını sabit tutabilmek için reaktör, su ceketli olarak tasarlanmıştır. Deney sürecince atıksu karıştırıcı ile 200 rpm’de karıştırılmıştır. Her bir deneysel çalışmadan sonra kullanılan elektrotlar zımparalanmış, gerektiğinde 0,25 M H_2SO_4 çözeltilisine batırılmış ve saf su ile durulanmıştır. Elektrokoagülasyon sonunda peristaltik

pompa aracılığıyla alınan örnekler, proses sırasında oluşan metal hidroksitlerin ve flokların giderimi için 60 dakika doğal çökelmeye bırakılmıştır ve durusu kısmından alınan örnekler analiz edilmeden önce 0,20 µm filtre kullanılarak filtrelenmiştir.



Resim 2.1. Elektrokoagülasyon düzeneği

Co(II) giderim verimi aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Co(II) \text{ giderim verimi (\%)} = \frac{C_o - C_t}{C_o} \times 100 \quad (2.1)$$

Burada C_o ve C_t , sırasıyla $t = 0$ and $t = t$ 'de, çözeltideki Co(II) konsantrasyonudur (mg/L).

2.3. Analiz Yöntemleri

Çözeltilerdeki Co(II) konsantrasyonu Perkin Elmer Model AAS 800 atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak belirlenmiştir. pH, iletkenlik, toplam çözünmüş katı (TDS) değerleri YSI Pro Plus multiparametre cihazı kullanılarak ölçülmüştür.

2.4. YYY ile Deneysel Dizayn

Bu çalışmada Design Expert 7.0 software programı kullanılarak; kesikli elektrokoagülasyon deneylerinin deneysel tasarımı, elde edilen sonuçların analizi ve optimizasyon süreci, merkezi kompozit tasarım esaslı yanıt yüzey yöntemi (YYY) ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca varyans analizi (ANOVA) ve 3D yanıt yüzey grafikleri bu programın sonuçları ile rapor edilmiştir. Mevcut çalışmada MKT, $2n$ eksenel nokta, 2^n faktöriyel nokta ve ayrıca bilinen sayıda merkez noktadan oluşmaktadır. Burada n , sayısal faktörlerin sayısıdır. Bu deneysel dizayn için üç değişken seçilmiştir: akım yoğunluğu (A), Co(II) konsantrasyonu (B) ve zaman (C). Deneyler 5 seviyede ($-\alpha, -1, 0, 1, +\alpha$) 20 deney serisi gerçekleştirilmiştir. Faktör seviyeleri Tablo 2.1’de sunulmuştur.

Tablo 2.1. MKT’nin faktör ve seviyeleri

Faktör (x_i)	Değişkenler	Birim	Değişkenlerin gerçek ve kodlanmış aralığı				
			$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
$x_1, (A)$	Akım yoğunluğu	mA/cm ²	4	7,24	12	16,76	20
$x_2, (B)$	Co(II) konsantrasyonu	mg/L	25	50,34	87,50	124,66	150
$x_3, (C)$	Zaman	dk	10	28,24	55	81,76	100

Yanıt yüzeyi analizinde bağımlı değişkene (y) göre etkileşimli ikinci dereceden matematiksel modelin genel yapısı, şu şekildedir:

$$y(\%) = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \beta_{ij} x_i x_j + e \quad (2.2)$$

Burada y , yanıt (Co(II) giderim verimi), β_0 sabit katsayı, β_i 1. derece etkiler, β_{ii} 2. derece etkiler, β_{ij} etkileşimli etkiler, x_i ve x_j değişkenlerin kodlanmış değerleri ve e rastgele hatadır.

Modelin tahmin doğruluğu R^2 korelasyon katsayısı ile ele alınmıştır ve modelin istatistiksel anlamlılığı belirlemek için Fisher F -testi kullanılmıştır. Model terimleri aynı zamanda p ve F değerleri kullanılarak da test edilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Regresyon Modeli Denkleminin Geliştirilmesi ve Varyans Analizi (ANOVA)

Bu çalışmada atıksulardan Co(II) giderimi üzerine elektrokoagülasyon prosesinin etkinliği Al ve Fe elektrotlar kullanılarak araştırılmıştır. Tablo 3.1’de deneysel dizayn matrisi ve farklı deney koşulları için elde edilen sonuçlar gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Deneysel dizayn matrisi ve sonuçlar

No	A-Akım yoğunluğu, mA/cm ²	B- Co(II) konsantrasyonu, mg/L	C-Zaman, dk	Co(II) giderim verimi, %	
				Fe elektrot	Al elektrot
1	7.24 (-1)	50.34 (-1)	81.76 (+1)	88.07	75.43
2	12.00 (0)	87.50 (0)	55.00 (0)	60.84	74.21
3	12.00 (0)	87.50 (0)	55.00 (0)	59.18	72.28
4	12.00 (0)	150.00 (+1.682)	55.00 (0)	52.27	62.32
5	16.76 (+1)	124.66 (+1)	81.76 (+1)	81.27	85.42
6	12.00 (0)	87.50 (0)	55.00 (0)	60.84	74.21
7	12.00 (0)	87.50 (0)	100.00 (+1.682)	92.33	83.74
8	4.00 (-1.682)	87.50 (0)	55.00 (0)	41.24	29.03
9	16.76 (+1)	124.66 (+1)	28.24 (-1)	43.67	78.00
10	12.00 (0)	87.50 (0)	55.00 (0)	59.18	72.28
11	7.24 (-1)	124.66 (+1)	81.76 (+1)	49.88	74.71
12	7.24 (-1)	50.34 (-1)	28.24 (-1)	62.1	60.24
13	12.00 (0)	87.50 (0)	55.00 (0)	60.84	72.28
14	12.00 (0)	87.50 (0)	10.00 (-1.682)	45.62	30.97
15	12.00 (0)	87.50 (0)	55.00 (0)	59.18	72.28
16	12.00 (0)	25.00 (-1.682)	55.00 (0)	96.71	90.44
17	7.24 (-1)	124.66 (+1)	28.24 (-1)	37.76	37.52
18	16.76 (+1)	50.34 (-1)	81.76 (1)	98.64	94.42
19	16.76 (+1)	50.34 (-1)	28.24 (-1)	85.41	78.96
20	20.00 (+1.682)	87.50 (0)	55.00 (0)	88.98	90.54

Deneysel sonuçlara dayanarak, prosesin performansını tahmin etmek için ampirik ikinci dereceden polinom modeller geliştirilmiştir ve Fe ve Al elektrotlar için elde edilen denklemler aşağıda verilmiştir.

Fe elektrotlar için;

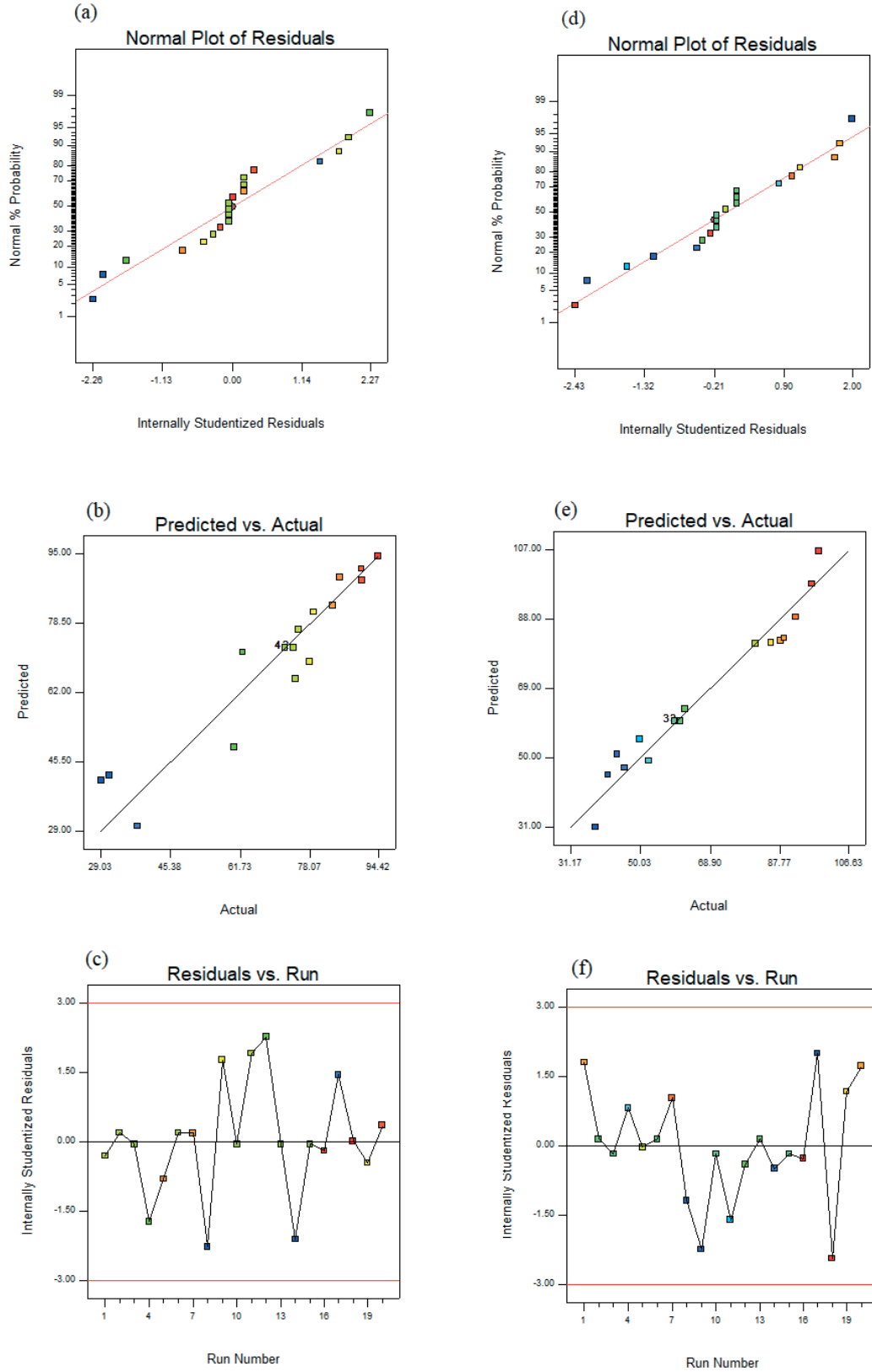
$$\begin{aligned} \text{Co (II) giderim verimi, \%} = & + 72,62 + 14,30A - 6,13B + 12,23C + 1,31AB \\ & - 3,31AC + 1,37BC - 2,65A^2 + 3,22B^2 - 3,51C^2 \end{aligned} \quad (3.1)$$

Al elektrotlar için;

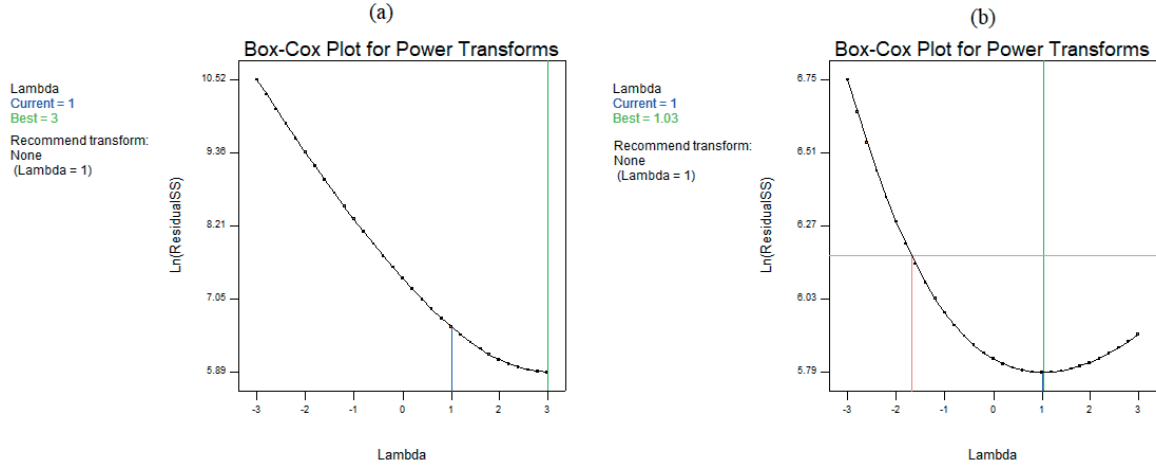
$$\begin{aligned} \text{Co (II) giderim verimi, \%} = & + 60,07 + 11,09A - 14,38B + 12,26C + 0,43AB \\ & + 1,59AC + 1,32BC + 1,43A^2 + 4,75B^2 + 2,80C^2 \end{aligned} \quad (3.2)$$

Programın önerdiği modelin doğruluğunu araştırmak için, normal dağılıma sahip olması gereken verilerin normalliği incelenebilir. Şekil 3.1a ve 3.1d'ye dayanarak modelin Fe elektrotlar ve Al elektrotlar için normal bir dağılıma sahip olduğu söylenebilir. Öte yandan, önerilen modelin güvenilirliği Şekil 3.1b ve 3.1e'de (matematiksel model ve deneysel verilerin sonuçları) doğrulanmıştır. Bu grafiklerden tahmin edilen veriler (predicted) ve gerçek (actual) arasında iyi bir uyum olduğu görülmektedir. Artıkların analizi, önerilen modelin teşhis edilmesi ve yanıtın tahmin edilmesi için güçlü bir araçtır (Abbasi vd., 2020). Giderilen Co(II) yüzdesi aralığında kalan eşit dağılım, bunun işleme bağlı olarak deneysel sonuçların çeşitliliğinin büyüklüğü düzeyinde olduğunu gösterir ve bu nedenle önerilen modeller kabul edilebilirdir (Şekil 3.1c, 3.1f). Dolayısıyla bu gözlemler, bu modellerin deneysel veriler için uygun olduğunu ve Co(II) giderimi için elektrokoagülasyon prosesinin performansını analiz etmek ve tahmin etmek için kullanılabileceğini göstermektedir.

Verilerin normal dağılıp dağılmadığını ve dağılmıyorsa normal dağılım için yanıt verilerine uygulanması gereken güç dönüşümü miktarını daha da doğrulamak için geleneksel Box-Cox dönüşüm grafiği ile belirlenir. Güç dönüşümü, güç fonksiyonları aracılığıyla verilerin monoton bir dönüşümünü oluşturmaya uygundur. Şekil 3.2(a) ve (b)'den, 1 ile 3 arasındaki lambda değerleri için %95 güven düzeyinde alt ve üst güven seviyelerine ulaşıldığı ve daha fazla güç dönüşümü (veri dönüşümü) önerilmediği görülebilmektedir. Herhangi bir dönüşüm gücü önerilmediğinden deneysel veriler üzerinde ANOVA testi yapılabilir (Lingamdinne ve ark., 2018).



Şekil 3.1. Co(II) giderimi için (a,d) normal olasılık eğrisi; (b, e) tahmin edilen yanıtta karşı gerçek yanıtın eğrisi; (c, f) yanıt için artık analizi eğrisi (a,b,c: Fe elektrot; d,e,f: Al elektrot).



Şekil 3.2. Güç dönüşümü için Box–Cox eğrisi (a: Fe elektrot, b: Al elektrot).

Oluşturulan ikinci dereceden modellerin istatistiksel önemi ve geçerliliği ANOVA kullanılarak değerlendirilmiştir. (Tablo 3.2). Her katsayının önemi ve her bağımsız değişken arasındaki etkileşimin gücü sırasıyla p -değeri ve F -değeri ile belirlenir. Model parametrelerinin kabul edilebilir olması için p -değeri 0,05'ten küçük ve F -değerinin 1'den büyük olması gerekir (El Hassani vd., 2017). Co(II)'nin elektrokoagülasyon prosesi ile giderimi için ANOVA sonuçlarına dayanarak, Fe ve Al elektrotlar için düşük bir p -değeri ve büyük bir F -değeri, modelin önemini doğrular (Tablo 3.2). Fe elektrot için 8,85'lik bir model F -değeri, modelin anlamlı olduğunu gösterir. Bu kadar büyük bir "model F -değeri"nin gürültü nedeniyle ortaya çıkma ihtimali yalnızca %0,11'dir. Al elektrot için ise 23,72'lik bir model F -değeri, modelin anlamlı olduğunu gösterir. Bu kadar büyük bir "model F -değeri"nin gürültüden kaynaklanma ihtimali yalnızca %0,01'dir.

Her bir model teriminin önemi p -değerine göre değerlendirilmiştir. Bir model teriminin p -değeri 0,05'ten küçükse, model terimi önemlidir. 0,10'den büyük p -değeri model terimlerinin önemli olmadığını gösterir. (Soleimani ve ark., 2023). Fe elektrotlar için önemli model terimleri lineer faktörler olan A , B , C 'dir. Al elektrotlar için önemli model terimleri lineer faktörler olan A , B , C ve kuadratik faktör olan B^2 'dir.

Verilerin modele iyi uyum sağlaması için korelasyon katsayısının en az 0,80 olması gerekmektedir. Yüksek bir R^2 değeri, geniş bir deney yelpazesinde gerçek ve hesaplanan sonuçlar arasında iyi bir uyum olduğunu gösterir (Zafari ve Ghaem, 2023). İkinci derece modellerden elde edilen R^2 değerleri Fe ve Al elektrotlar için sırasıyla 0,9553 ve 0,8884 olup, model ile giderim süreci arasında bir uyum olduğunu göstermektedir.

Tablo 3.2. Co(II) giderimi için ANOVA

Kaynak	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Ortalama kare	F- değeri	p-değeri Prob > F	
Fe elektrot						
Model	5929.31	9	658.81	8.85	0.0011	önemli
A	2794.24	1	2794.24	37.53	0.0001	
B	512.88	1	512.88	6.89	0.0254	
C	2042.33	1	2042.33	27.43	0.0004	
AB	13.73	1	13.73	0.18	0.6767	
AC	87.78	1	87.78	1.18	0.3030	
BC	15.02	1	15.02	0.20	0.6629	
A ²	101.01	1	101.01	1.36	0.2711	
B ²	149.40	1	149.40	2.01	0.1870	
C ²	177.20	1	177.20	2.38	0.1539	
Kalan	744.52	10	74.45			
Toplam	6673.83	19				
R ²			0.8884			
R ² -Ayarlanmış			0.7880			
Varyasyon katsayısı			12.22			
Yeterli hassasiyet			10.706			
Al elektrot						
Model	7005.46	9	778.38	23.72	< 0.0001	önemli
A	1679.95	1	1679.95	51.20	< 0.0001	
B	2823.83	1	2823.83	86.07	< 0.0001	
C	2053.80	1	2053.80	62.60	< 0.0001	
AB	1.46	1	1.46	0.045	0.8370	
AC	20.29	1	20.29	0.62	0.4499	
BC	13.83	1	13.83	0.42	0.5307	
A ²	29.61	1	29.61	0.90	0.3645	
B ²	325.11	1	325.11	9.91	0.0104	
C ²	112.97	1	112.97	3.44	0.0932	
Kalan	328.09	10	32.81			
Toplam	7333.54	19				
R ²			0.9553			
R ² -Ayarlanmış			0.9150			
Varyasyon katsayısı			8.65			
Yeterli hassasiyet			18.633			

*p<0,05'de önemli

Co(II) giderimi için yeterli hassasiyet değeri, Fe elektrot veya Al elektrot kullanıldığı zaman sırasıyla 10,515 ve 18,633 olarak elde edilmiştir. Yeterli hassasiyet, sinyal/gürültü oranını ölçer ve oranın 4'ten büyük olması arzu edilir. 10,706 ve 18,633 oranı yeterli bir sinyale işaret etmektedir. Bu modelin tasarım alanında gezinmek için kullanılabileceğini gösterir. Standart hatanın gözlemlenen yanıtın ortalama değerine oranı (varyasyon katsayısı (%CV)) modelin tekrarlanabilirliğinin ölçüsünü gösterir. Fe elektrot veya Al elektrot kullanıldığı zaman sırasıyla %12.22 ve %8.65'lik (%15'ten az) varyasyon katsayısı, tahmin edilen ikinci dereceden modellerin istatistiksel olarak güvenilir, tekrarlanabilir ve yüksek hassasiyete sahip olduğunu gösterir. Sonuç olarak, bu model tasarım alanında gezinmek için kullanılabilir (Ejimofo ve ark., 2021).

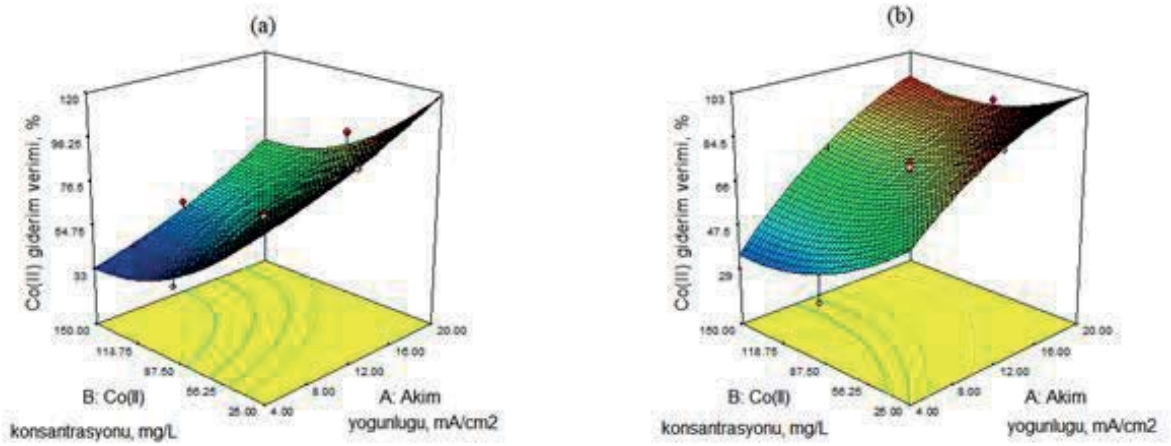
3.2. Co(II) giderimi üzerine işletme parametrelerinin etkisi

İkinci dereceden modellerin üç boyutlu (3D) yanıt yüzey eğrileri (Şekil 3.3-3.5), Design Expert 7.0 programı ile oluşturulmuştur ve bağımsız değişkenlerin yanıt üzerindeki etkileşimli etkisini değerlendirmek için kullanılmıştır.

3.2.1. Akım yoğunluğunun etkisi

Elektrik akımı, çoğunlukla metal elektrotları atıksu içinde çözer. Anot elektrotu, elektrokimyasal reaksiyonlar nedeniyle elektrokoagülasyon işlemi sırasında metalik iyonlar olan elektronları serbest bırakır ve bu metalik iyonlar, kararsızlaştırıcı ajanlar olarak görev yapar. Şekil 3.3(a) (Fe elektrot için) ve 3.3(b)'de (Al elektrot için) 55 dk sabit elektrokoagülasyon süresinde akım yoğunluğunun ve Co(II) konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak 3 boyutlu yanıt yüzey eğrileri gösterilmiştir. Her iki elektrot için de voltaj arttıkça Co(II) gideriminin arttığı bulunmuştur. Elektrot çözünmesi olayının voltaj potansiyelindeki artışla doğru orantılı olduğu görülmektedir. Bu çözünme işlemi polimerik metalik bileşiklerin ve metal hidroksitin oluşumuna yol açar. Sonuç olarak, kirletici maddelerin maksimum düzeyde uzaklaştırılması, birlikte çökeltme ve pıhtılaşma süpürme mekanizmalarının birleşimiyle elde edilir. Voltaj, elektrotlar arasındaki akım yoğunluğunu artırır. Elektron akışı artırıldığı için iyonik metal sentezi hızlandırılır ve bu da elektrokoagülasyonu hızlandırır (Koby ve ark., 2016). Akım yoğunluğunun kirleticilerin elektrokoagülasyon prosesi ile uzaklaştırılması üzerindeki etkilerini araştıran önemli sayıda

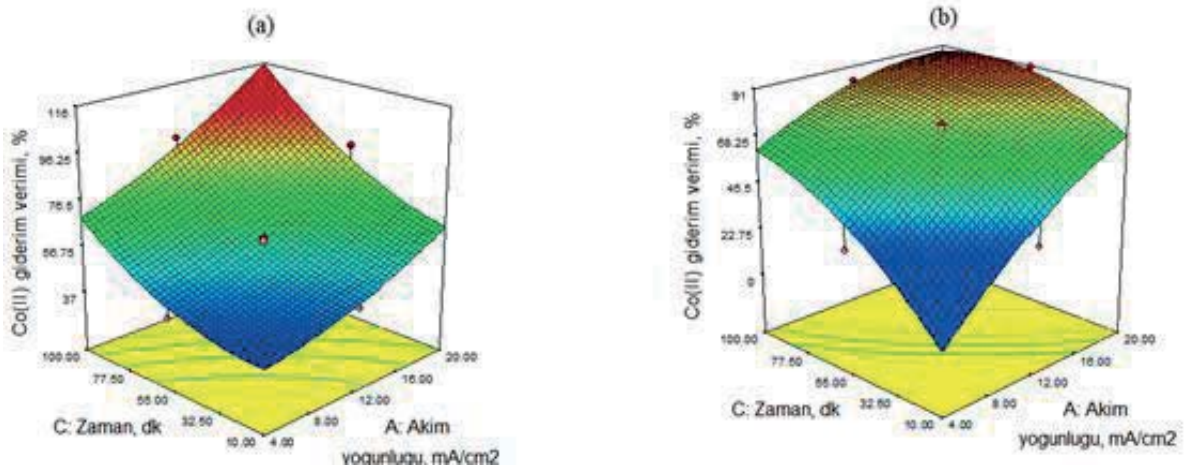
çalışma bulunmaktadır. Mena ve ark., (2019); tarafından yapılan farklı akım yoğunluklarında (3 ila 15 mA/cm² aralığında) alüminyum elektrotlar kullanarak florürün sudan uzaklaştırılması çalışmasında sonuçlar akım yoğunluğunun 3 mA/cm²'den ve 15 mA/cm²'ye arttırılmasının, florürün uzaklaştırılmasını %60'tan %80'e yükselttiğini göstermiştir. Yazarlar akım yoğunluğuyla birlikte florürün uzaklaştırılmasındaki artışın, alüminyum iyonlarının üretiminin artmasıyla açıklamışlardır. Ağır metallerin (arsenik) sudan uzaklaştırılmasında uygulanan akım yoğunluğunun aynı etkisi Müller ve ark., (2021); tarafından da rapor edilmiştir. Sonuçlar, 180 dakikada akım yoğunluğunun 0,49 mA/cm²'den 1,72 mA/cm²'ye yükselmesiyle arsenik konsantrasyonunun yaklaşık 750 µg/L'den 10 µg/L'ye düştüğünü göstermiştir. Artan akım yoğunluğu ile Fe(OH)₃ iyonlarının üretiminin artmasıyla arsenik gideriminin arttığı rapor edilmiştir. Akbal ve Camcı, (2011); Fe ve Al elektrotlarla bakır (Cu), krom (Cr) ve nikelin (Ni) metal kaplama atıksuyundan uzaklaştırılmasını araştırdıkları çalışmada Al ve Fe elektrotunun çözünme hızının artan akım yoğunluğuyla birlikte arttığını rapor etmişlerdir. Sonuç olarak, artan akım yoğunluğuyla birlikte Cu, Cr ve Ni giderimi artmıştır, çünkü daha yüksek akım yoğunluğunda atıksuya daha fazla Al³⁺ ve Fe³⁺ geçmiştir ve Al(OH)₃ ve Fe(OH)₃ oluşum hızı artmıştır. Alüminyum ve demir hidroksit toprakları metal iyonları için adsorban görevi görür ve bunları atıksudan uzaklaştırır. Eş zamanlı olarak katotta üretilen hidroksil iyonları atıksuyun pH'ını arttırır ve Cu, Cr ve Ni'nin karşılık gelen hidroksitleri formunda birlikte çökmesine neden olabilir. Akım yoğunluğunun, elektrokoagülasyonun arıtma verimliliğini etkileyebilecek pıhtılaştırıcı dozaj hızını, kabarcık üretim hızını ve topak büyümesini belirlediği iyi bilinmektedir. Ek olarak, artan akım yoğunluğuyla kabarcık yoğunluğunun arttığı ve boyutlarının azaldığı, bunun da daha büyük bir yukarı doğru akışa ve kirleticilerin daha hızlı uzaklaştırılmasına ve çamur yüzdürülmesine yol açtığı çalışmada gösterilmiştir. Bu çalışmalardan çıkan sonuç, akım yoğunluğunun elektrokoagülasyon prosesinin verimliliği üzerindeki etkisinin, kirleticilerin uzaklaştırılmasını hızlandıran anotlardan koagülantların üretim hızı ile ilişkili olduğudur.



Şekil 3.3. Co(II) giderim verimi üzerine akım yoğunluğu ve Co(II) konsantrasyonun birlikte etkisi (a: Fe elektrot; b: Al elektrot)

3.2.2. Elektrokoagülasyon süresinin etkisi

Elektrokoagülasyon süresi, uygun miktarda elektrot çözünürlüğünün ve suda çamur oluşumunun sağlanmasında önemli faktörlerden biridir. Anot ve katotlarda aynı anda birçok elektrokimyasal reaksiyon meydana gelir. Anodik malzeme tarafından üretilen metal iyonlarının miktarına bağlı Co(II) giderim verimliliği reaksiyon süresine bağlıdır. Kirleticiler birincil tepki olarak destabilizasyona uğrarlar. İyonların toplam konsantrasyonu ve bunlara karşılık gelen hidroksit flokları, elektrokoagülasyon işleminin süresi arttıkça artar (Bajpai ve ark., 2021). Elektrotlardaki iyon konsantrasyonunun arttırılması giderim performansını artırır. Şekil 3.4a-b yanıt yüzey eğrileri 87,50 mg/L sabit başlangıç Co(II) konsantrasyonunda elektrokoagülasyon süresi ile akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak Co(II) giderilme verimliliği arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Deneysel sonuçlar, elektrokoagülasyon süresinin arttırılmasının hem Fe elektrotlar için hem de Al elektrotlar için Co(II) gideriminde yüksek etkinlikle sonuçlandığını gösterdi. Reaksiyon süresi çok kısa olduğunda üretilen metal iyonları, asılı parçacıkları ve koloidal parçacıkları tamamen destabilize etmeye yeterli olmaz. Daha uzun reaksiyon süreleri daha fazla metal iyonu üretir ve bu da kirleticili madde giderimini daha verimli hale getirir.



Şekil 3.4. Co(II) giderim verimi üzerine zaman ve akım yoğunluğunun birlikte etkisi (a: Fe elektrot; b: Al elektrot)

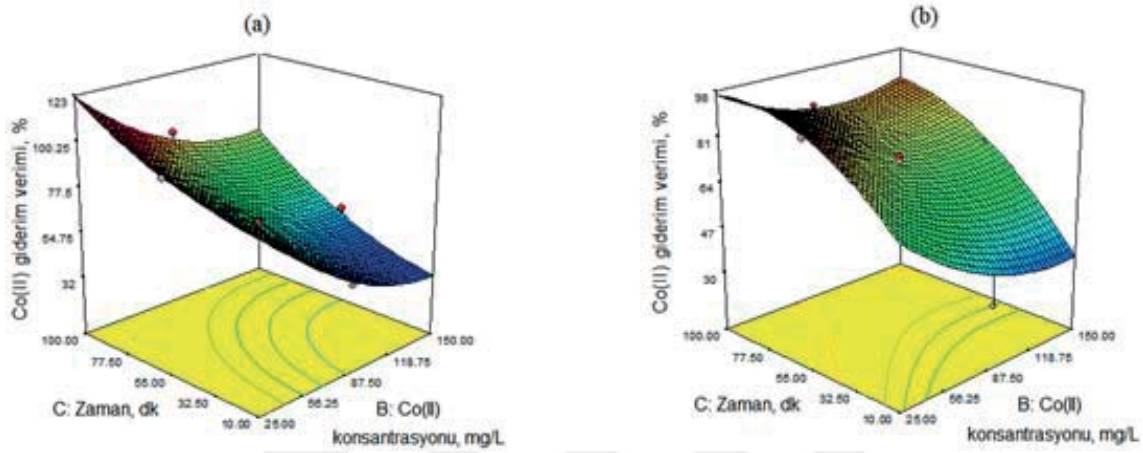
3.2.3. Co(II) konsantrasyonunun etkisi

Şekil 3.5a-b yanıt yüzey eğrileri 12 mA/cm² sabit akım yoğunluğunda Co(II) konsantrasyonu ile elektrokoagülasyon süresinin bir fonksiyonu olarak Co(II) giderilme verimliliği arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Şekillerden görüldüğü gibi daha yüksek başlangıç konsantrasyonlarında etkili Co(II) giderimi elde etmek için daha uzun elektrokoagülasyon süresi gerekmektedir. Bu nedenle, belirli bir zamanda Co(II) iyonlarının giderim etkinliğinin, başlangıçtaki kobalt konsantrasyonunun artırılmasıyla azaldığı açıktır. Bu, çözünmüş Fe veya Al iyonlarının miktarının, tüm başlangıç Co(II) konsantrasyonları için aynı sabit akım yoğunluğunda ve sürede sabit olmasıyla ilişkilendirilebilir (Faraday yasasına göre). Faraday yasasına göre; metal iyonlarının yerinde üretimi t ile doğru orantılıdır (Denklem 3.3).

$$m = \frac{Mjt}{zF} \quad (3.3)$$

Burada m , birim yüzey alanı başına teorik olarak üretilen metal iyonlarının miktarı, z elektron sayısı (Fe için $z = 2$, Al için $z = 3$). M anodun atom ağırlığını (Fe için $M = 55,85$ g/mol, Al için $M = 29,98$ g/mol için), F ise Faraday sabitini (96,486 C/mol) temsil eder. Denklem (3.3)'den metal iyonu üretim hızının t ile doğru orantılı olduğu görülebilir. Kirleticilerin uzaklaştırılması metal iyonlarının mevcudiyetine bağlıdır. Daha büyük t

değeri, prosesin verimliliğini artıran daha fazla metal iyonu üretimi sunar. Ancak, belirli bir limite kadar t'nin artmasıyla kirletici giderim verimi artar ve t'nin daha da artması proses verimini azaltır (Moradi ve ark., 2021; Sadeghi ve ark., 2022; Dubey ve ark., 2024). Metal iyonlarının aşırı dozlanması süreci tersine çevirdiğinden, daha iyi Co(II) giderim verimliliği için t değeri optimum olmalıdır.

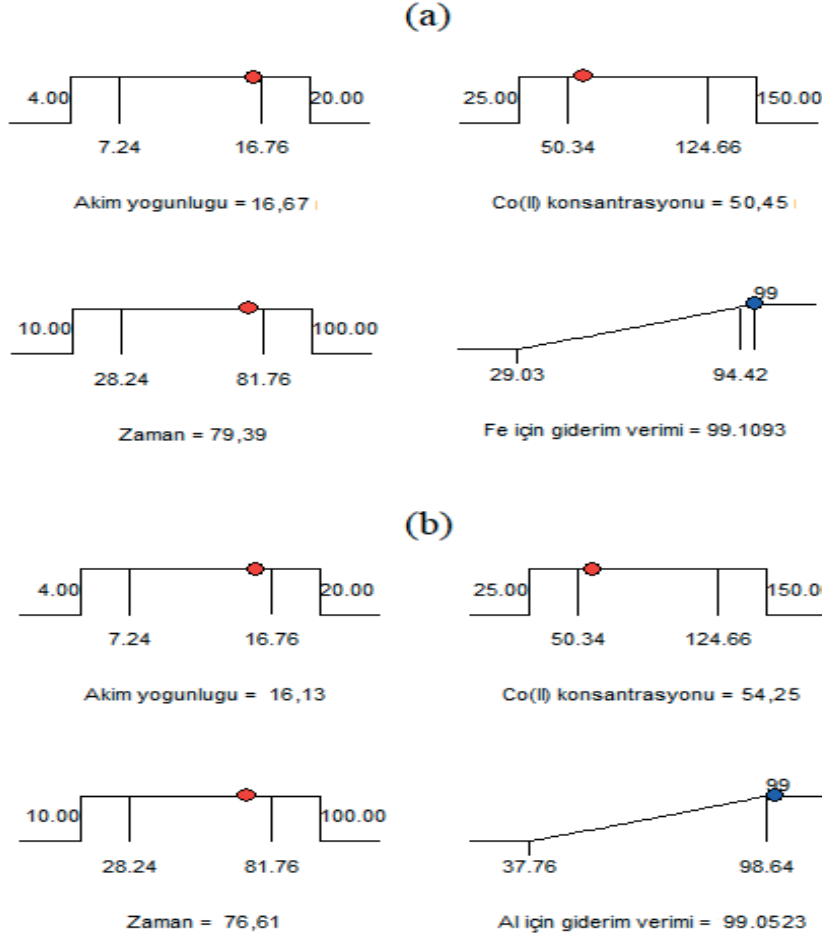


Şekil 3.5. Co(II) giderim verimi üzerine zaman ve Co(II) konsantrasyonunun birlikte etkisi (a: Fe elektrot; b: Al elektrot)

3.3. Optimum Proses Şartlarının Seçimi

Co(II) giderimi için sayısal koşulların optimizasyonu Design Expert yazılımının desirability (1.000) fonksiyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Programda her bir çalışma koşulu için istenen hedef (akım yoğunluğu, başlangıç Co(II) konsantrasyonu ve elektrokoagülasyon süresi) çalışma aracı içerisinde seçilirken, yanıt (Co(II) giderimi) en yüksek performansı elde etmek için maksimum olarak tanımlanmıştır. Model, Fe elektrotlar için optimum koşulları, akım yoğunluğu 16,67 mA/cm²'ye, başlangıç Co(II) konsantrasyonu 50,45 mg/L'ye ve reaksiyon süresi 79,39 dakikaya karşılık gelen %99,11'lik Co(II) giderme verimliliğini öngörmüştür. Al elektrotlar için ise optimum koşulları, akım yoğunluğu 16,13 mA/cm²'ye, başlangıç Co(II) konsantrasyonu 54,25 mg/L'ye ve reaksiyon süresi 76,61 dakikaya karşılık gelen % 99.05'lik Co(II) giderme verimliliğini öngörmüştür (Şekil 3.6). Modelin geçerliliğini doğrulamak için öngörülen optimum koşullarda hem Fe elektrotlar kullanılarak hem de Al elektrotlar kullanılarak iki onay deneyi gerçekleştirilmiştir. Doğrulayıcı deneyler ile bulunan Co(II) giderim etkinliği

hem Fe elektrotlar hem de Al elektrotlar için yaklaşık %98 olmuştur. Bulunan bu değer model ile elde edilen giderim verimleri ile karşılaştırıldığında modelin uygunluğunu ve doğruluğunu göstermektedir. Bu nedenle modelin elektrokoagülasyon prosesi ile Al veya Fe elektrotlaer kullanılarak Co(II)'nin gideriminin tahmini için yeterli olduğu söylenebilir.



Şekil 3.6. Maksimum Co(II) giderim verimini veren proses değişkenlerinin sayısal değerleri (a: Fe elektrot, b: Al elektrot).

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada yanıt yüzey yöntemi kullanılarak atıksulardan Co(II) giderimi üzerine elektrokoagülasyon prosesinin etkinliği araştırılmıştır. Proses hem Fe elektrotlar, hem de Al elektrotlar kullanılarak incelenmiştir. Elektrokoagülasyon deneyleri merkezi kompozit tasarıma göre 20 deney ile yürütülerek Co(II) giderim verimi üzerine dizayn faktörleri olan akım yoğunluğu, başlangıç Co(II) konsantrasyonu ve proses sürenin etkisi araştırılmıştır.

Merkezi kompozit tasarım sonuçlarına göre her iki elektrot tipi için incelenen üç parametrenin de proses üzerine etkili olduğu belirlenmiştir ($p < 0,05$). İkinci dereceden denklemlerin hem Fe hem de Al elektrotlar kullanıldığı zaman Co(II) giderim yanıtları için iyi uyum sağladığı bulunmuştur. Fe elektrot ve Al elektrot için sırasıyla 0.8884 ve 0.9553'lük yüksek R^2 değerleri elde edilmiştir. Optimum koşullar altında her iki elektrot içinde %99'un üzerinde Co(II) giderim verimleri elde edilmiştir.

Çalışma sonucunda şu öneriler sıralanabilir:

- Bu çalışmada elektrokoagülasyon deneyleri kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Daha sonraki çalışmalarda sürekli sistemin arıtım performansı değerlendirilebilir.
- Bu çalışmada Fe-Fe ya da Al-Al şeklinde elektrotlar kullanılmıştır. İleriki çalışmalarda Fe-Al hibrit konfigürasyonu ya da farklı elektrotlar tipleri kullanılarak proses etkinliği araştırılabilir.
- İleriki çalışmalarda oluşan çamurun analizi yapılarak, çamur miktarları belirlenebilir.
- Bu çalışmada paralel bağlı monopolar elektrokoagülasyon reaktörü kullanılmıştır. İleriki çalışmalarda seri bağlı monopolar elektrokoagülasyon reaktörü veya paralel bağlı bipolar elektrokoagülasyon reaktörü kullanılabilir.

5. KAYNAKLAR

- Abbasi, Z., Farrokhnia, A., Garcia-Lopez, E.I., ZargarShoushtari, M., Aghaie, E., 2020. Synthesis of ZnO–Ag₂CO₃–Fe₃O₄@rGO core–shell structure: magnetically separable photocatalyst for degradation of MB using the Box–Behnken design. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31:19554-19568.
- Akbal, F., Camcı, S., 2011. Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation. *Desalination*, 214-222.
- AlJaberi, F. Y., Hawaas, Z. A., 2013. Electrocoagulation removal of Pb, Cd, and Cu ions from wastewater using a new configuration of electrodes. *MethodsX*.
- Almukdad, A., Hawari, A. H., Hafiz, M., 2021. An Enhanced Electrocoagulation Process for the Removal of Fe and Mn from Municipal Wastewater Using Dielectrophoresis (DEP). *Water*, 485-504.
- Al-Shannag, M., Al-Qodah, Z., Bani-Melhem, K., Qtaishat, M. R., Alkasrawi, M., 2015. Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: Kinetic study and process performance. *Chemical Engineering Journal*, 749-756.
- Arıkan, F., 2022. Dünyada ve Türkiye’de Kobalt . Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü.
- Arslan, T., 2008. Kompleks olarak bağlı ağır metal içerikli atıksuların elektrokoagülasyon ile arıtımı. *Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İstanbul*.
- Barakat, M., 2011. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 361-377.
- Baş, D., Boyacı, İ. H., 2006. Modeling and optimization I: Usability of response surface methodology. 836-845.
- Bazrafshan, E., Biglari, H., Mahvi, A. H., 2012. Performance evaluation of electrocoagulation process for phenol removal from aqueous solutions. *Fresenius Environmental Bulletin*, 364-371.
- Bajpai, M., Katoch, S.S., Kadier, A., Ma, P.C., 2021. Treatment of pharmaceutical wastewater containing cefazolin by electrocoagulation (EC): Optimization of various parameters using response surface methodology (RSM), kinetic and isotherms study. *Chemical Engineering Research and Design*, 176:254–266.
- Bezerra, M. A., Santelli, R. E., Oliveira, E. P., Villar, L. S., Escaleira, L. A., 2008. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. 965-977.

- Bharti, M., Das, P.P., Purkait, M.K.,** 2023. A review on the treatment of water and wastewater by electrocoagulation process: Advances and emerging applications, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11:111558.
- Cao, D., Guo, T., Zhao, X.,** 2019. Treatment of Sb(V) and Co(II) containing wastewater by electrocoagulation and enhanced Sb(V) removal with Co(II) presence. *Separation and Purification Technology*.
- Chaemiso, T. D., Nefo, T.,** 2019. Removal Methods of Heavy Metals from Laboratory Wastewater. *Journal of Natural Sciences Research*, 36-42.
- Chen, G.,** 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 11-41.
- Collins, R. N., Kinsela, A. S.,** 2010. The aqueous phase speciation and chemistry of cobalt in terrestrial environments. *Chemosphere*, 763-771.
- Dean, A.,** 2017. Response Surface Methodology. *Springer International Publishing*, 565-614.
- Domingo, J. L.,** 1989. Cobalt in the environment and its toxicological implications. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 105-132.
- Dubey, S., Rekhate, C., Sharma, A., Joshi, A., Prajapati, A.K.,** 2024. Optimizing distillery effluent treatment through sono-electrocoagulation: A response surface methodology approach. *Total Environment Advances*, 9:200093.
- Ejimofofor, M.I., Ezemagu, I.G., Menkiti M.C.,** 2021. RSM and ANN-GA modeling of colloidal particles removal from paint wastewater via coagulation method using modified Aguleri montmorillonite clay. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 4(100164).
- El Hassani, K., Beakou, B.H., Kalnina, D., Oukani, E., Anouar, A.,** 2017. Effect of morphological properties of layered double hydroxides on adsorption of azo dye Methyl Orange: A comparative study. *Applied Clay Science*, 140:124-131.
- Eyüpoğlu, V.,** 2010. Sulu çözeltilerden kobalt ve nikelin solvent ekstraksiyon yöntemi kullanılarak ayrılması. *Yayımlanmamış Doktora Tezi* Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Sakarya.
- Fisher, K. G.,** 2011. Cobalt Processing Developments. The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 237-258.
- Gál, J., Hursthouse, A., Tatner, P., Stewart, F., Welton, R.,** 2008. Cobalt and secondary poisoning in the terrestrial food chain: Data review and research gaps to support risk assessment. *Environment International*, 821-838.
- Guevara, H. M., Roy, S.,** 2019. Electrocoagulation Introduction and Overview. Springer Nature Singapore, 217-232.

- Gunatilake, S.**, 2015. Methods of Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater. *Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies (JMESS)*, 12-18.
- Güney, S.**, 2013. Elektrokoagülasyon prosesinin çevre mühendisliğindeki uygulamaların araştırılması. *Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi* Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Bursa.
- Hashim, K. S., AlKhaddar, R., Shaw, A., Kot, P., Al-Jumeily, D., Alwash, R., Aljefery, M. H.** (2020). Electrocoagulation as an Eco-Friendly River Water Treatment Method. *Springer Nature Singapore*, 219-235.
- Hawkins, M.**, 2013. Why We Need Cobalt. *Applied Earth Science*, 66-70.
- Heidmann, I., Calmano, W.**, 2010. Removal of Ni, Cu and Cr from a galvanic wastewater in an electrocoagulation system with Fe- and Al-electrodes. *Separation and Purification Technology*, 308-314.
- Hernández, I. L., Díaz, C. B., Morales, G. R., Bilyeu, B., Núñez, F. U.**, 2009. Influence of the anodic material on electrocoagulation performance. *Chemical Engineering Journal*(148), 97-105.
- Kartal, G., Güven, A., Kahvecioğlu, Ö., Timur, S.**, 2004. Metallerin Çevresel Etkileri - II. *Metalurji Dergisi*, 137, 46-51.
- Khandegar, V., Saroha, A. K.**, 2013. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent-A review. *Journal of Environmental Management*, 949-963.
- Kim, J. H., Gibb, H. J.**, 2006. *Cobalt And Inorganic Cobalt Compounds*. Geneva: World Health Organization - Concise International Chemical Assessment Document 69.,
- Koby, M., Gengec, E., Demirbas, E.**, 2016. Operating parameters and costs assessments of a ready house wastewater effluent treated by a continuous electrocoagulation process. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 101:87-100.
- Kosiorek, M., Wyszowski, M.**, 2019. Effect Of Cobalt On The Environment And Living Organisms - A Review . *Applied Ecology And Environmental Research*, 11419-11449.
- Krystynik, P., Tito, D. N.**, 2017. Key process parameters affecting performance of electro-coagulation. *Chemical Engineering and Processing*, 106-112.
- Lee, S. Y., Gagnon, G. A.**, 2014. Review of the factors relevant to the design and operation of an electrocoagulation system for wastewater treatment. *NRC Research Press*, 421-429.
- Lin, S.H., Peng, C.F.**, 1994. Treatment of textilewastewater by electrochemical method. *Water Res.*28 : 277–282

- Lingamdinne, L.P., Koduru, J.R., Chang, Y.Y., Karri, R.R., 2018.** Process optimization and adsorption modeling of Pb(II) on nickelferrite-reducedgrapheneoxide nano-composite. *Journal of Molecular Liquids*, 250:202-211.
- Mena, V., Betancor-Abreu, A., González, S., Delgado, S., Souto, R., Santana, J., 2019.** Fluoride removal from natural volcanic underground water by an electrocoagulation process: Parametric and cost evaluations. *Journal of Environmental Management*, 246:472-483.
- Merian, E., 1984.** Introduction on environmental chemistry and global cycles of chromium, nickel, cobalt beryllium, arsenic, cadmium and selenium and their derivatives. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 9-38.
- Mollah, M. Y., Schennach, R., Parga, J. R., Cocke, D. L., 2001.** Electrocoagulation (EC) — science and applications. *Journal of Hazardous Materials*, 29-41.
- Moradi, M., Vasseghian, Y., Arabzade, H., Khaneghah, A.M., 2021.** Various wastewaters treatment by sono-electrocoagulation process: a comprehensive review of operational parameters and future outlook. *Chemosphere*, 263:128314.
- Morales, J. G., Bermea, O. M., Alvarez, E. H., Salazar, M. T., Arreola, M. E., Cruz, V. T., 2011.** Assessment of Atmospheric Metal Pollution in the Urban Area of Mexico City, Using Ficus benjamina as Biomonitor. *Bull Environ Contam Toxicol*, 496-500.
- Müller, D., Stirn, C.N., Maier, M.V., 2021.** Arsenic removal from highly contaminated ground water by iron electrocoagulation-investigation of process parameters and iron dosage calculation. *Water*, 13: 687-694.
- Parga, J. R., Cocke, D. L., Valenzuela, J. L., Gomes, J. A., 2005.** Arsenic removal via electrocoagulation from heavy metal contaminated groundwater in La Comarca Lagunera M'exico. *Journal of Hazardous Materials*, 247-254.
- Park, J.-G., Lee, B., Shi, P., Kim, Y., Jun, H.-B., 2017.** Effects of electrode distance and mixing velocity on current density and methane production in an anaerobic digester equipped with a microbial methanogenesis cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27732-27740.
- Sadaf, S., Roy, H., Fariha, A., Rahman, T. u., Tasnim, N., Jahan, N., . . . Islam, M. S., 2024.** Electrocoagulation-based wastewater treatment process and significance of anode materials for the overall improvement of the process: A critical review. *Journal of Water Process Engineering*.
- Sadeghi, H., Mohammadpour, A., Samaei, M.R., Azhdarpoor, A., Hadipoor, M., Mehrzmay, H., Khaneghah, A.M., 2022.** Application of sono-electrocoagulation in arsenic removal from aqueous solutions and the related human health risk assessment. *Environmental Research*, 212:113147.

- Sağlam, N., Cihangir, N.,** 1995. Ağır Metallerin Biyolojik Süreçlerle Biyosorbsiyonu Çalışmaları. *Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi*, 157-161.
- Said, K. A., Amin, M. A.,** 2015. Overview on the Response Surface Methodology (RSM) in Extraction Processes. *Journal of Applied Science & Process Engineering*, 8-17.
- Samuk, B., Kabdaşlı, I., Karpuzcu, M.,** 2011. Alüminyum yüzey işleme endüstrisi proses atıksularından elektrokoagülasyon yöntemiyle florür giderimi. *İTÜ Dergisi*, 21(2), 47-56.
- Shafaei, A., Pajootan, E., Nikazar, M., Arami, M.,** 2011. Removal of Co (II) from aqueous solution by electrocoagulation process using aluminum electrodes. *Desalination*, 121-126.
- Sharma, P., Sharma, N.,** 2024. RSM approach to pre-treatment of lignocellulosic waste and a statistical methodology for optimizing bioethanol production. *Waste Management Bulletin*, 2: 49-66.
- Shedd, K. B.,** 2002. *Cobalt Recycling In The United States In 1998*. Reston: U.S. Department Of The Interior.
- Soleimani, H., Sharafi K., Parian, J.A., Jaafari J., Ebrahimzade G.,** 2023. Acidic modification of natural stone for Remazol Black B dye adsorption from aqueous solution- central composite design (CCD) and response surface methodology (RSM). *Heliyon*, 9: e14743.
- Şahin, Y.,** 2006. Asit boya banyosu atıksularının kimyasal prosesler ile ön arıtılabilirliğinin incelenmesi. *Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İstanbul*.
- Tevkur, S.,** 2019. Mezbaha atıksularının elektrokoagülasyon prosesi kullanılarak arıtılması. *Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi Fen Bilimleri Enstitüsü Tunceli*.
- URL-1,** 2021. <https://imib.org.tr/maden/kobalt/>. İstanbul Maden İhracatçıları Derneği , 2 Kasım 2021.
- URL-2,** 2021. <https://www.bgs.ac.uk/news/cobalt-resources-in-europe-and-the-potential-for-new-discoveries/>, Cobalt resources in Europe and the potential for new discoveries. British Geological Survey 26 Ocak 2021.
- URL-3,** 2023. <https://geologyscience.com/ore-minerals/cobalt-ore> *Cobalt (Co) Ore*. 23 Nisan 2023
- Ünüvar, F.,** 2013. *Saf Kobaltın Borlama Özelliklerinin İncelenmesi*. *Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Isparta*.

- Yasri, N., Hu, J., Kibria, M. G., Roberts, E. P., 2020.** Electrocoagulation Separation Processes. *Department of Chemical & Petroleum Engineering, Schulich School of Engineering*, 168-203.
- Yaylalı, B., Yazıcı, E. Y., Celep, O., Deveci, H., 2020.** Kritik Metal Konumundaki Kobaltın Birincil Ve İkincil Kaynaklardan Üretimi. *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 35-50.
- Zafari, P., Ghaemi, A., 2023.** Modeling and optimization of CO₂ capture in mixed MEA-PZ amine solutions using machine learning based on ANN and RSM models. *Results in Engineering*, 19:101279.
- Zaroual, Z., Azzi, M., Saib, N., Chainet, E., 2006.** Contribution to the study of electrocoagulation mechanism in basic textile effluent. *Journal of Hazardous Materials*, 73-78.

EKLER

EK.1 Fe elektrot kullanıldığı zaman artırım öncesinde ve sonrasında iletkenlik, TDS ve ORP ve çözünmüş oksijen değerleri.

Run	İletkenlik (µs/cm) Giriş	İletkenlik (µs/cm) Çıkış	TDS (mg/L) Giriş	TDS (mg/L) Çıkış	ORP (mV) Giriş	ORP (mV) Çıkış	Çözünmüş Oksijen(mg/L) Giriş	Çözünmüş Oksijen(mg/L) Çıkış
1	709	637	461,5	416	92,6	-173,9	8,21	6,09
2	674	649	442,0	422,5	91,8	-273,9	9,17	5,83
3	702	638	455	416	92,4	-201,7	7,74	6,11
4	761	702	494	455	87,3	-188,4	12,41	8,64
5	762	642	494	416	83,2	-268,2	8,87	7,78
6	674	649	442,0	422,5	91,8	-273,9	9,17	5,83
7	717	711	468,0	461,5	92,6	-291,4	8,06	6,76
8	716	656	468	429	92,4	-112,7	8,08	6,27
9	794	693	520	448,5	91,1	-215,8	10,38	8,77
10	674	649	442,0	422,5	91,8	-273,9	9,17	5,83
11	744	688	487,5	448,5	97,7	-192,7	7,13	8,87
12	693	663	448,5	429	91,7	-126,2	6,57	6,53
13	702	638	455	416	92,4	-201,7	7,74	6,11
14	706	651	461,5	429	82,6	-105,1	6,57	6,08
15	702	638	455	416	92,4	-201,7	7,74	6,11
16	634	638	416	416	80,3	-204,4	8,19	6,93
17	746	729	487,5	474,5	97,8	-152,7	8,28	7,31
18	662	658	409,5	429	78,3	-237,4	6,21	4,81
19	766	656	500,5	429	68,8	-212,4	11,46	9,02
20	673	652	422,5	422,5	56,3	-324,7	6,67	5,24
optimum	748	703	487,5	461,5	69,2	-318,2	13,57	11,68

EK.1 Al elektrot kullanıldığı zaman arıtım öncesinde ve sonrasında iletkenlik, TDS ve çözünmüş oksijen değerleri.

Run	İletkenlik (µs/cm) Giriş	İletkenlik (µs/cm) Çıkış	TDS (mg/L) Giriş	TDS (mg/L) Çıkış	ORP (mV) Giriş	ORP (mV) Çıkış	Çözünmüş Oksijen(mg/L) Giriş	Çözünmüş Oksijen(mg/L) Çıkış
1	687	670	435,5	416	96,8	85,4	5,82	6,17
2	700	645	448,5	403	99	107,7	5,75	5,20
3	660	645	416	409,5	98,5	110,5	4,48	4,27
4	747	633	474,5	403	110,3	125,7	7,37	6,23
5	730	655	474,5	409,5	113,2	105,3	6,20	5,10
6	700	645	448,5	403	99	107,7	5,75	5,20
7	720	610	461,5	364	98,5	86,4	5,88	4,8
8	680	680	429	435,5	91,5	117	4,7	3,98
9	804	677	520	409,5	114,5	132	7,66	6,48
10	700	645	448,5	403	99	107,7	5,75	5,20
11	760	690	495	435,5	99,5	120,3	5,57	6,80
12	674	662	435,5	422,5	100	109	3,60	7,65
13	700	645	448,5	403	99	107,7	5,75	5,20
14	685	700	435,5	455	105,2	135,7	5,7	5,8
15	700	645	448,5	403	99	107,7	5,75	5,20
16	642	625	409,5	403	100,6	84,2	5,48	5,88
17	714	680	448,5	429,5	112,7	136	4,90	6,30
18	690	720	448,5	470	100,7	73	7,24	4,26
19	662	716	435,5	668	108,3	93,7	6,12	6,17
20	710	640	461,5	403	109	83	7,20	4,30
optimum	832	632	539,5	409,5	68,7	50,2	11,64	10,29