

**GEÇİŞ METALİ İÇEREN KOMPOZİT ELEKTROTLARIN
ARAŞTIRILMASI VE İLERİ OKSİDASYON SÜREÇLERİNDE
UYGULANMASI**

KÜBRA GÖKMEN ERDOĞAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KOMPOZİT MALZEME TEKNOLOJİLERİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. ANATOLİ DİMOĞLO**

DÜZCE, 2024

T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

GEÇİŞ METALİ İÇEREN KOMPOZİT ELEKTROTLARIN
ARAŞTIRILMASI VE İLERİ OKSİDASYON SÜREÇLERİNDE
UYGULANMASI

Kübra GÖKMEN ERDOĞAN tarafından hazırlanan tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından Düzce Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kompozit Malzeme Teknolojileri Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Anatoli DİMOGLO

Düzce Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Anatoli DİMOGLO

Düzce Üniversitesi

Prof. Dr. Şeref KESKİN

Düzce Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Fatma DAĞDELEN

Kocaeli Sağlık ve Teknoloji Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 31/05/2024

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını beyan ederim.

31 Mayıs 2024

Kübra GÖKMEN ERDOĞAN

TEŞEKKÜR

Öğrenim hayatımda ve bu tezin hazırlanmasında gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı çok değerli hocam Prof. Dr. Anatoli DİMOGLO'ya en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca değerli katkılarını esirgemeyen sevgili eşim Hakkı ERDOĞAN'a şükranlarımı sunarım.

Analizlerin gerçekleştirilmesinde gerekli laboratuvar imkânlarının ve ekipmanlarının sağlanmasında yardımcı olan Arş. Gör. Dilara ÖZTÜRK'e de teşekkür ederim.

Bu çalışma boyunca yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen sevgili aileme ve arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

31 Mayıs 2024

Kübra GÖKMEN ERDOĞAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
KISALTMALAR.....	x
SİMGELER	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIK SULARI.....	4
3. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIK SULARININ ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLER İLE ARITILMASI.....	5
3.1. ELEKTROKİMYASAL REAKSİYONLAR VE FARADAY KANUNU	7
3.1.1. Birinci Faraday Kanunu.....	9
3.1.2. İkinci Faraday Kanunu	9
3.1.3. Elektrokimyasal Yöntemlerin Özellikleri	11
3.1.3.1. Çok yönlülük	11
3.1.3.2. Enerji verimliliği	11
3.1.3.3. Otomasyona uyumu.....	12
3.1.3.4. Çevreye uyumu.....	12
3.1.3.5. Maliyeti	12
3.2. ATIKSU ARITIMINDA ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLER	13
3.2.1. Elektrokoagülasyon.....	13
3.2.1.1. Akım yoğunluğunun elektrokoagülasyona etkisi	20
3.2.1.2. NaCl varlığının elektrokoagülasyona etkisi.....	20
3.2.1.3. pH'nın elektrokoagülasyona etkisi.....	21
3.2.1.4. Sıcaklığın elektrokoagülasyona etkisi	21
3.2.2. Elektroflotasyon Prosesi	22
3.2.3. Elektrooksidasyon Prosesi.....	25
3.2.3.1. Dolaylı elektrooksidasyon prosesi	26
3.2.3.2. Anodik elektrooksidasyon prosesi	27
3.2.4. Elektro-Fenton Oksidasyon Prosesi	28
3.2.5. Elektrokimyasal Membran Yöntemleri	30
3.2.5.1. Elektrodializ.....	30
3.2.5.2. Elektroliz	31
3.2.5.3. Bipolar membran prosesler	31
3.2.5.4. Elektrozmoz prosesi	32
3.2.5.5. Elektroforez prosesi	32
3.2.6. Elektrobiriktirme Prosesleri	32
3.3. ELEKTROKİMYASAL DESTRÜKSİYON YÖNTEMİ	33
3.4. BOYALARIN ELEKTROKİMYASAL OKSİDASYON SÜREÇLERİNDEKİ ETKİSİ	39
3.4.1. Elektrot Malzemesi	40
3.4.2. Ortamın Sıcaklığının ve pH'nın Etkisi.....	42

4. MATERYAL VE YÖNTEM	44
4.1. KOMPOZİT ELEKTROTLAR	44
4.1.1. Yüksek Hızlı Oksijen Yakıtı ile Kaplama Yöntemi (HVOF)	44
4.2. ATIK SUYUN TEMİNİ VE KARAKTERİZASYONU	45
4.3. KULLANILAN KİMYASAL MALZEMELER	45
4.4. KULLANILAN CİHAZ, ARAÇ VE GEREÇLER	45
4.5. YÖNTEM	45
4.5.1. Elektrotların Hazırlanması	45
4.5.1.1. Tungsten Karbür + Kobalt Elektrot (WC/Co) Kaplaması	46
4.5.1.2. Tungsten Karbür + Nikel Elektrot (WC/Ni) Kaplaması	46
4.5.1.3. Tungsten Karbür + Kobalt+ Krom Elektrot (WC/Co/Cr) Kaplaması	47
4.5.1.4. Colmonoy 6 Elektrot Kaplaması	47
4.5.1.5. Stellite 1 Elektrot (Co/Cr) Kaplaması	47
4.5.2. Atık su Arıtma Çalışmaları	47
4.5.2.1. Tungsten Karbür + Kobalt Elektrot (WC/Co) ile Yapılan Atık su Arıtma Çalışmaları	48
4.5.2.2. Tungsten Karbür + Nikel Elektrot (WC/Ni) ile Yapılan Atıksu Arıtma Çalışmaları	49
4.5.2.3. Tungsten Karbür + Kobalt+ Krom Elektrot (WC/Co/Cr) ile Yapılan Atıksu Arıtma Çalışmaları	51
4.5.2.4. Colmonoy 6 Elektrot ile Yapılan Atıksu Arıtma Çalışmaları	52
4.5.2.5. Stellite 1 Elektrot ile Yapılan Atıksu Arıtma Çalışmaları	54
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	56
5.1. KOMPOZİT ELEKTROTLAR İLE RENK GİDERİMİ	56
5.1.1. Elektrooksidasyon Yöntemi ile Renk Çalışması	57
5.1.2. Elektrokoagülasyon Yöntemi ile Renk Çalışması	58
5.2. KOMPOZİT ELEKTROTLAR İLE KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI ...	59
5.3. KOMPOZİT ELEKTROTLAR İÇİN XRD DEĞERLENDİRMESİ	60
5.4. KOMPOZİT ELEKTROTLAR İÇİN SEM DEĞERLENDİRMESİ	62
6. SONUÇ	64
7. KAYNAKLAR	66
ÖZGEÇMİŞ	71

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 3.1. Azo bileşiklerin tepkime örneği.	6
Şekil 3.2. Elektrokimyasal hücrenin şematik gösterimi.	8
Şekil 3.3. Elektrokoagülasyon düzeneği ve anot ve katot arasında gerçekleşen reaksiyonlar.	15
Şekil 3.4. Alüminyum kolloidal parçacıkların yapısı.	16
Şekil 3.5. Demir kolloidal parçacıkların yapısı.	17
Şekil 3.6. Elektrokoagülasyon yoluyla suyun rengini gidermenin teknolojik diyagramı.	18
Şekil 3.7. Elektrokoagülasyon / Elektroflotasyon sistem düzeneği (1-atıksu toplama tankı, 2- elektrokoagülator, 3-elektroflotatör).	23
Şekil 3.8. Elektroflotasyon prototip sistemin düzeneği.	24
Şekil 3.9. Doğrudan elektrooksidasyon sisteminde organik bileşiklerin parçalanması.	26
Şekil 3.10. Dolaylı elektrooksidasyon sisteminde organik bileşiklerin parçalanması.	26
Şekil 3.11. Elektro fenton prosesindeki OH [•] radikallerinin üretimi.	29
Şekil 3.12. Konsantre boya içeren tekstil atık su için kolon tipi elektrooksidasyon sistemi.	35
Şekil 4.1. Sistem düzeneği ve tekstil atık suyu.	48
Şekil 4.2. WC/Co elektrotu ile 30 dakika EO yöntemi ile çalışma sonrası suyun rengi.	48
Şekil 4.3. WC/Co elektrotu ile 30 dakika EO sonrası 7 dakika EK yöntemi ile çalışma sonrası suyun rengi.	49
Şekil 4.4. WC/Ni elektrotu ile 30 dakika EO yöntemi ile çalışma sonrası suyun rengi.	50
Şekil 4.5. WC/Ni elektrotu ile 30 dakika EO sonrası 7 dakika EK yöntemi ile çalışma sonrası suyun rengi.	50
Şekil 4.6. WC/Co/Cr elektrotu ile 30 dakika EO yöntemi ile çalışma sonrası suyun rengi.	51
Şekil 4.7. WC/Co/Cr elektrotu ile 30 dakika EO sonrası 7 dakika EK yöntemi ile çalışma sonrası suyun rengi.	52
Şekil 4.8. Colomonoy 6 elektrotu ile 30 dakika EO yöntemi ile çalışma sonrası suyun rengi.	53
Şekil 4.9. Colomonoy 6 elektrotu ile 30 dakika EO sonrası 7 dakika EK yöntemi ile çalışma sonrası suyun rengi.	54
Şekil 4.10. Stellite 1 elektrotu ile 30 dakika EO yöntemi ile çalışma sonrası suyun rengi.	54
Şekil 4.11. Stellite 1 elektrotu ile 30 dakika EO sonrası 7 dakika EK yöntemi ile çalışma sonrası suyun rengi.	55
Şekil 5.1. Tekstil atık suyunun dalga boyu taraması.	56
Şekil 5.2. Elektrooksidasyon Çalışmaları Sonrası Farklı Dalga Boylarında Renk Ölçümleri.	57
Şekil 5.3. Elektrooksidasyon Çalışmaları Sonrası Farklı Dalga Boylarında % Renk Giderimi.	58
Şekil 5.4. Elektrokoagülasyon Çalışmaları Sonrası Farklı Dalga Boylarında Renk Ölçümleri.	58
Şekil 5.5. Elektrokoagülasyon Çalışmaları Sonrası Farklı Dalga Boylarında % Renk	

Giderimi.	59
Şekil 5.6. Elektrooksidasyon Çalışmaları Sonrası Kimyasal Oksijen İhtiyacı Giderimi.	60
Şekil 5.7. Tungsten karbür elektrot için XDR spekturumu.	61
Şekil 5.8. Stellite 1 elektrot için XDR spekturumu.	62
Şekil 5.9. WC/Co ve Stellite 1 elektrotları için 250 kat genişletilmiş SEM görüntüleri (a) WC/Co ve (b) Stellite 1.	62
Şekil 5.10. WC/Co ve Stellite 1 elektrotları için 500 kat genişletilmiş SEM görüntüleri (c) WC/Co ve (d) Stellite 1.....	63
Şekil 5.11. WC/Co ve Stellite 1 elektrotları için 1000 kat genişletilmiş SEM görüntüleri (e) WC/Co ve (f) Stellite 1.	63



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa No

Çizelge 3.1. Elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları.	8
Çizelge 3.2. Elektrokimyanın uygulama alanları [11].	9
Çizelge 3.3. Faraday kanunu denklemleri.	9
Çizelge 3.4. Elektrotlarda ve atık suda oluşan bazı kimyasal reaksiyonlar [16].	10
Çizelge 4.1. Titanyum üzerine kaplaması yapılmış kompozit elektrotlar.	46



KISALTMALAR

AKM	Askıda katı madde
BDD	Bor katkılı elmas
BOİ	Biyolojik oksijen ihtiyacı
CO	Colmonoy 6
EK	Elektrokoagülasyon
EO	Elektrooksidasyon
EDX	X-ışını floresan spektrometresi
HVOF	Yüksek hızlı oksijen yakıtı ile kaplama yöntemi
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı
Me	Metal
MMO	Metal oksit
PTA	Platinleştirilmiş titanyum
R	Organik radikal
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
ST	Stellite 1
TOK	Toplam organik karbon
WC	Tungsten karbür
XRD	X Işını Kristalografisi

SİMGELER

A	Akım şiddeti
Al	Alüminyum
Ag	Gümüş
AlCl ₃	Alüminyum klorür
Al(OH) ₃	Alüminyum hidroksit
C	Karbon
Cl	Klor
CO ₂	Karbondiyoksit
Co	Kobalt
Co ₃ O ₄	Kobalt (II,III) oksit
Cr	Krom
F	Faraday sayısı
Fe	Demir
FeCl ₃	Demir (III) klorür
Fe(OH) ₃	Demir hidroksit
H	Hidrojen
H ₂ O	Su- dihidrojen monoksit
H ₂ O ₂	Hidrojen peroksit
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
HOCl	Hipokloröz asit
I	Devreden geçen akım şiddeti
ke	Orantı faktörü
MnO ₂	Orantı faktörü
N	Azot
NaCl	Sodyum klorür
Na ₂ CO ₃	Sodyum karbonat
NaOH	Sodyum hidroksit
NH ₃	Amonyak
Ni	Nikel
O	Oksijen
OCI ⁻	Hipoklorit iyonu
OH ⁻	Hidroksil iyonu
PbO ₂	Kurşun dioksit
Pt	Platin
RuO ₂	Rutenyum (IV) oksit
S	Kükürt
Sb	Kalay
SnO ₂	Kalay dioksit
t	Elektroliz süresi
Ti	Titanyum
TiO ₂	Titanyum dioksit
Ek	Ekivalent değeri
Δm	Elektrot yüzeyinden çözünen maddenin miktarı
Q	Elektrik miktarı

ÖZET

GEÇİŞ METALİ İÇEREN KOMPOZİT ELEKTROTLARIN ARAŞTIRILMASI VE İLERİ OKSİDASYON SÜREÇLERİNDE UYGULANMASI

Kübra GÖKMEN ERDOĞAN

Düzce Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kompozit Malzeme Teknolojileri Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Anatoli DİMOGLO

Mayıs 2024, 70 sayfa

Geçiş metalleri, metal oksitler ve bunların kompozit bileşikleri, çok boyutlu morfolojik yapıları nedeniyle yüksek yük depolama, aşınma direnci ve elektron taşıma kapasitelerine sahiptir. Son yıllarda, geçiş metalleri doğada fazlaca bulunması ve düşük maliyetleri nedeniyle elektrokimya alanında bir araştırma noktası haline gelmiştir. Elektrokimyasal yöntemlerden biri olan elektrooksidasyon yöntemleri, yüksek verim, kolay kontrol ve çok yönlülük nedeniyle atık su arıtımında etkili bir çözümdür. Geçiş metalleri daha hızlı elektron transferi, daha düşük iç dirençler, yüksek kararlılık, aşınmaya ve korozyona karşı direnç gibi tek metal oksitlerden daha iyi elektrokimyasal özelliklere sahiptir. Bu tez çalışmasında Nikel, Krom, Kobalt ve Tungsten gibi çeşitli geçiş metalleri Titanyum yüzeylere HVOF kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. Farklı içerik oranları ile hazırlanan kompozit elektrotlar ile tekstil atık suyunda elektrooksidasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda elektrooksidasyon yöntemi ve kompozit elektrotlar kullanılarak tekstil atık suyunda Renk ve KOİ giderimi amaçlanmıştır. Geliştirilen kompozit elektrotların yüzey yapıları, malzeme karakterizasyonu, elektrokimyasal davranışları ve verimleri elektrooksidasyon süreçlerinde incelenmiştir. Tungsten Karbür esaslı kompozit malzeme ile kaplanan titanyum elektrotların yüzey yapısının homojen ve kaplama malzemesinin kristalize olduğu belirlenmiştir. Elektrooksidasyon süreçleri sonunda Tungsten Karbür esaslı kompozit elektrotlar (WC/Co/Cr, WC/Ni ve WC/Co) ile en yüksek renk giderim verimi %93,7 seviyesinde ölçülmüştür. KOİ giderimi verimi ise, tungsten karbür esaslı WC/Co/Cr kaplı elektrot malzemesi ile arıtım sonrası en yüksek değer %87,27 olarak ölçülmüştür. Bu tez çalışmasında geçiş metalleri ile üretilen kompozit elektrotların tekstil atık suyu arıtımında etkili ve yüksek verimli olabileceği ortaya çıkarılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Geçiş Metalleri, Kompozit Elektrot, Elektrooksidasyon, Tungsten Karbür, Tekstil Atık suyu

ABSTRACT

INVESTIGATION OF TRANSITION METAL CONTAINING COMPOSITE ELECTRODES AND APPLICATION IN ADVANCED OXIDATION PROCESSES

Kübra GÖKMEN ERDOĞAN

Düzce University

Graduate School, Department of Composite Material Technologies

Master Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Anatoli DİMOGLO

May 2024, 70 pages

Transition metals, metal oxides, and their composite compounds possess high charge storage, wear resistance, and electron transport capacities due to their multidimensional morphological structures. In recent years, transition metals have become a focal point in the field of electrochemistry due to their abundance in nature and low cost. Electrooxidation processes, one of the electrochemical processes, are an effective solution for wastewater treatment due to their high efficiency, easy control, and versatility. Transition metals exhibit better electrochemical properties than single metal oxides, such as faster electron transfer, lower internal resistance, high stability, and resistance to wear and corrosion. In this thesis, various transition metals such as Nickel, Chromium, Cobalt, and Tungsten were coated onto Titanium surfaces using the HVOF coating method. Electrooxidation studies were conducted on textile wastewater using composite electrodes prepared with different content ratios. The studies aimed to remove color and COD from textile wastewater using the electrooxidation method and composite electrodes. The surface structures, material characterization, electrochemical behavior, and efficiencies of the developed composite electrodes were examined in the electrooxidation processes. It was determined that the surface structure of titanium electrodes coated with Tungsten Carbide-based composite material was homogeneous and the coating material was crystallized. At the end of the electrooxidation processes, the highest color removal efficiency was measured at 93.7% with Tungsten Carbide-based composite electrodes (WC/Co/Cr, WC/Ni, and WC/Co). The highest COD removal efficiency was measured at 87.27% with the tungsten carbide-based WC/Co/Cr coated electrode material after treatment. This thesis demonstrated that composite electrodes produced with transition metals can be effective and highly efficient in the treatment of textile wastewater.

Key Words: Transition Metals, Composite Electrode, Electrooxidation, Tungsten Carbide, Textile Wastewater

1. GİRİŞ

Modern toplumun sanayinin ve tarımsal üretimin, enerjinin ve kamu hizmetlerinin gelişmesiyle ilgili en önemli sorunları arasında su kaynaklarının entegre kullanımı ve korunması yer almaktadır. Artan su tüketimi ve artan su kalitesi gereksinimleri, yeni su temini sistemleri ve yapılarının inşasını, mevcut olanların genişletilmesini ve yeniden inşasını belirlemektedir.

Atık su doğal sulara girdiğinde, ikincisindeki mineral tuzların içeriği sürekli olarak artar ve bu da tatlı su kıtlığını ağırlaştırır. Bu bağlamda, endüstriyel atıklardan çevreyi korumanın ana yönü, atıksız ve düşük atıklı teknolojik süreçlerin geliştirilmesi olmalıdır. Bu görev stratejiktir ve uzun bir süre için tasarlanmıştır. Şu anda bu sorunu çözenin en yaygın yöntemi, çeşitli atıkların yakalanması ve işlenmesi için etkili arıtma tesislerinin geliştirilmesidir.

Endüstriyel atık su çeşitleri arasında tekstil sanayi işletmelerinde oluşan atık sular ön plana çıkmaktadır. Bu endüstriler su kaynaklarının önemli tüketicileridir ve su kaynaklarından büyük miktarda tatlı su almaktadırlar. Bu, doğal çevrenin ciddi şekilde kirlendiğini ve kaynakların israf edildiğini göstermektedir.

Tekstil üretimi ve boyama endüstrisi, kendi kirlilik kaynakları olan suyun kullanımı konusunda kendine has özelliklere sahiptir ve entegre kullanım amacıyla su arıtma sorununa özel teknolojik çözümlerin geliştirilmesini ve uygulanmasını gerektirir. Bu önlemlerin uygulanmasında önemli bir rezerv, elektrik enerjisinin çözeltide yüksek hızda meydana gelen kimyasal reaksiyonların enerjisine doğrudan dönüştürüldüğü atık su arıtma teknolojisinde elektrik akımının kullanılmasıdır.

Günümüzde su arıtma teknolojisinde etkili ve ilerici olarak elektrikli işleme yöntemleri geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin uygulanmasına yönelik kurulumlar oldukça kompakttır, verimlidir, kontrollü ve operasyon süreçleri nispeten kolay bir şekilde otomatikleştirilir. Ek olarak, elektrikle arıtma, diğer yöntemlerle uygun şekilde birleştirildiğinde, atık suyun, değişen bileşim ve dağılıma sahip bir dizi yabancı maddeden başarılı bir şekilde arıtılmasını mümkün kılmaktadır. Bu durumda, kural olarak, arıtılmış suyun tuz

bileşiminin artmaması ve çökelti oluşumunun sıklıkla ortadan kaldırılması veya bunların miktarının önemli ölçüde azalması da olumludur. Bütün bunlar, bazı durumlarda elektrokimyasal yöntemlerin geleneksel su arıtma yöntemlerine göre önemli avantajlar sağlamaktadır.

Elektrik kaynaklarının sayısı ve gücündeki artış, elektrolizörlerin tasarım geliştirme alanındaki önemli ilerlemeler, anodik polarizasyona dirençli, düşük aşınmalı elektrotlar da dahil olmak üzere yeni elektrik malzemelerinin ortaya çıkışı, elektrofiziksel ve elektrokimyasal faktörlerin etkisinin prensipleri, su arıtma teknolojisinde ve endüstriyel atık suyun yerel arıtımında geniş uygulama alanı bulmaktadır.

Tekstil atık sularına yönelik elektrokimyasal arıtma prosesleri, oksitlenmesi zor organik bileşiklerin (alkoller, nitro bileşikleri, azo boyalar, merkaptanlar vb.) uzaklaştırılması amacıyla geliştirilmektedir. Elektrokimyasal oksidasyon proseslerinde, atık sularda bulunan maddeler tamamen ayrışarak karbondioksit (CO_2), amonyak (NH_3) ve suya (H_2O) dönüşür veya başka yöntemlerle giderilebilecek daha basit ve toksik olmayan maddeler oluşturmaktadır.

Anot olarak çözünmeyen malzemeler tek tek veya titanyum dioksit ile karıştırılarak bir titanyum bazına (ORTA, vb.) uygulanan grafit, manyetit, kurşun oksitler, manganez, rutenyum, iridyum kullanılmaktadır. Oldukça nadiren, malzemenin yüksek maliyeti nedeniyle platin veya platinleştirilmiş titanyum (PTA) tercih edilmektedir. Katotlar uzun servis ömrü sağlayan malzemelerden yapılmaktadır: molibden, grafit, paslanmaz çelik ve ayrıca molibden, tungsten veya bunların alaşımlarıyla kaplanmış diğer çelikler. İşlem, çeşitli tasarımlara sahip elektrolizörlerde elektrot boşluklarının ayrılmasıyla ve ayrılmadan gerçekleştirilmektedir.

Elektrokimyasal oksidasyon ve indirgeme reaksiyonları, boyaların birikmesinden organik sentezin temelini oluşturan karmaşık dönüşümlere kadar geniş bir süreç yelpazesini içermektedir. Anodik oksidasyon ve indirgeme mekanizmaları elektrotların malzemesine, elektrolitin sıcaklığına ve bileşimine (ortamın asitliği, iyonik veya moleküler tipte yabancı maddelerin varlığına (inhibitörler, katalizörler vb.)) bağlıdır.

Çeşitli organik maddelerin anodik oksidasyonu hakkındaki bilgiler, oksitlenmesi zor organik bileşiklerin derin imhası için elektrokimyasal yöntemin kullanılma olasılığını belirlemeyi mümkün kılmaktadır. Elektronlar organik bileşiklerden anoda aktarıldığında,

genellikle oksijen içeren bağların (C-O, N-O, S-O, vb.) sayısı ve çokluğu artmakta veya hidrojen içeren bağların (C-H, N-H, S-H vb.) sayısı artmaktadır.

Su arıtma amacıyla elektrokimyasal yöntemlerin yaygın kullanımına yönelik önemli bir teknolojik husus, yüksek aktivite, seçicilik, kimyasal stabilite ve ekonomi gereksinimlerini aynı anda karşılayan yeni, ucuz ve erişilebilir elektrot malzemeleri bulma sorunudur. Bu bağlamda, elektrot işlemlerini önemli ölçüde yoğunlaştırmayı mümkün kılan, aşınması düşük plaka elektrotlarının geliştirilmesi pratik açıdan büyük önem taşımaktadır.

Bir elektrokimyasal proses için elektrot malzemeleri seçerken, çoğu atık su gibi seyreltik sulu çözeltilerdeki elektrotların davranışının incelenmesinin önemine özellikle dikkat etmek gerekmektedir. Bu çalışmada kompozit elektrot tasarımı ve atık su arıtım sürecinde bazı parametrelerin değişimine ve özelliklerine önem verilmiştir.

2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIK SULARI

Tekstil endüstrisinde uygulanan proseslerde genel olarak yüksek miktarda su kullanılmaktadır. Suyun yoğun kullanıldığı prosesler; pişirme, haşıllama, yıkama, ağartma, boyama, apreleme olarak sıralanabilir. Bu proseslerden çıkan atık su, yüksek Kimyasal oksijen ihtiyacı/ Biyolojik oksijen ihtiyacı (KOİ/BOİ), yüksek iletkenlik, değişken pH, sülfür bileşikleri, boya, ağır metaller, askıda katı madde (AKM), yüksek oranda çözünmüş organik ve inorganik madde içermektedir. Tekstil atık sularında en büyük problemi oluşturan parametrelerden biri yoğun boyadır. Atık sudaki yoğun boya boyama proseslerinden kaynaklıdır. Tekstil yüzeyine tam olarak bağlanamayan boyalar su içerisinde kalır ve biyolojik olarak parçalanamayan bu boyaların kalıntıları atık olarak uzaklaştırılmaktadır.

Tekstil atık su bileşenlerinin biyolojik olarak parçalanabilirliğinin zayıf olması ve hatta bazen toksik olması nedeniyle ileri bir arıtma teknolojisi gerekmektedir. Özellikle arıtılmış atık suyun yeniden kullanılması hedefleniyorsa, organik içeriklerin kapsamlı bir şekilde uzaklaştırılmasının yanı sıra neredeyse tamamen renksizleştirme de gerekmektedir.

3. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIK SULARININ ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLER İLE ARITILMASI

Antropojenik ve endüstriyel faaliyetler arasında tekstil fabrikalarından boya içeren atık su deşarjları ön plana çıkmaktadır. Su ortamı üzerindeki olumsuz etkileri ciddi çevresel endişe kaynağıdır. Tekstil endüstrisi suları ışık nüfuzunu sınırlar, biyolojik olarak parçalanabilirliği düşüktür ve potansiyel toksisiteye sahiptir. Bu bağlamda elektrokimyasal oksidasyon işlemi, bu toksik ve parçalanması zor organik kirleticilerin arıtılmasında etkili bir yaklaşımdır. Ayrıca yöntem ekonomik, yönetimi kolay, evrensel ve çevre dostudur [1].

Anilin boya endüstrisinin ürünü olan sentetik boyalar günümüzde ülke ekonomisinin çeşitli sektörlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Boyaların önemli bir kısmı (%80) hafif sanayi işletmelerinin boyama ve terbiye endüstrilerinde iplik, kumaş, deri ve kürk boyamada; yaklaşık %10 kimya endüstrisinin çeşitli dallarında: plastik, kimyasal elyaf, ev kimyasalları, kauçuk ürünleri, boya ve diğer malzemelerin üretimi; %4 - kağıt hamuru ve kağıt endüstrisinde; %2 - baskıda; %4 diğer tüm sektörlerde [2].

Boyaların bu kadar kapsamlı kullanımı, onlar için özel gereksinimleri belirler: son derece çeşitli bir yapıya sahip olmaları ve birçok boyalı malzemeyle etkileşimlerini sağlayan farklı fizikokimyasal özelliklere sahip olmaları gerekir. Boyaların geniş çeşitliliği, kimyasal ve teknik olarak ayrılan uyumlu bir bilimsel sınıflandırmanın oluşturulmasını gerektirmiştir.

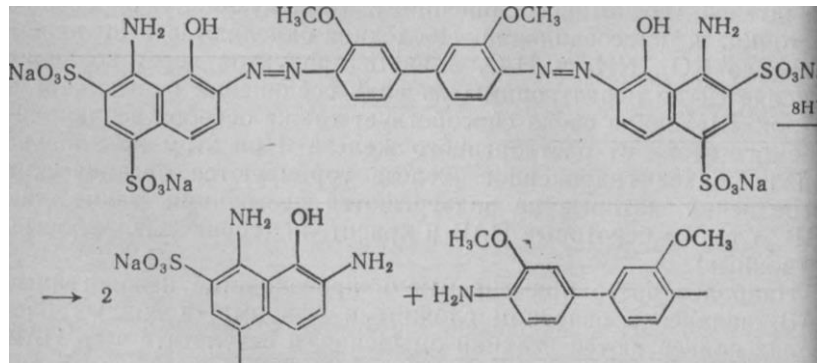
Kimyasal sınıflandırma, moleküllerin yapısal özelliklerine, kimyasal bağların doğasına dayanır ve boyaların, kromofor sistemlerinin ortaklığına dayalı olarak sınıflara bölünmesini sağlamaktadır. Teknik sınıflandırma, boyaların özelliklerine ve boyanan malzemelerle ilişkilerine dayanmaktadır[3].

Asit boyalar $-SO_3H$, $-COOH$ ve diğer grupları içerir ve renkli anyonlar oluşturmak üzere ayrışan sodyum, amonyum veya potasyum tuzları formunda üretilir. Bu boyalar genellikle yün başta olmak üzere ipek, deri, koyun derisi ve poliamid elyafların asidik ortamda boyanmasında kullanılmaktadır. Bazı asit boya türleri, kağıt, sabun, mürekkep üretiminde kullanılan gıda ürünleri, damga mürekkepleri, vernikler, kozmetik vb. ürünlerin renklendirilmesinde kullanılmaktadır [4].

Bazik boyalar, asidik olanlardan farklı olarak suda ayrılmakta ve renkli katyonlar oluşturmaktadır. Temel amino gruplarını içerirler. Bu boyaların mükemmel renklendirme gücü vardır. Renkler temiz ve parlaktır ancak ışığa ve ıslak işlemlere yeterince dayanıklı değildir. Bu nedenle tekstil boyamada nadiren kullanılmasına rağmen vernik, yazı macunu, boyama kağıdı, ahşap, deri ve diğer malzemelerin yapımında yaygın olarak kullanılmaktadırlar[5].

Fiziksel ve kimyasal atıksu arıtma yöntemleri üç gruba ayrılabilir. Birinci grup yöntemler, atık suyun reaktif arıtımı sırasında oluşan metal hidroksitleri kullanarak kirliliğin çökeltiye aktararak giderilmesini sağlar. İkinci grup, aktif karbonlar ve makro gözenekli iyon değiştiriciler üzerinde adsorpsiyon, ters ozmoz, ultrafiltrasyon, köpük ayırma ve elektroflotasyon gibi ayırma yöntemlerini içerir. Üçüncü grup, redoks işlemlerinin bir sonucu olarak organik moleküllerin derin dönüşümlerine dayanan yıkıcı yöntemleri birleştirir. Yukarıda tartışılan temizleme yöntemleriyle karşılaştırıldığında bir takım önemli avantajlara sahiptirler [4].

Destruksiyon yöntemlerden en yaygın kullanılanı, oksitleyici maddelerle atık su arıtımı, reaktif indirgeme-oksidasyon, elektrokimyasal ve elektrokatalitik imhadır. Çalışmanın özü, asit hidrolizi kullanılarak boyaların ve yüzey aktif maddelerin yok edilmesi ve serbest bırakıldığı sırada atomik hidrojen ile indirgenmesidir. Bu prosesin kimyası, kimyasal ve biyolojik oksidasyona tabi olmayan azo ve nitro bileşiklerinin amino bileşiklerine indirgenmesine dayanmaktadır. Örnek olarak bir boyanın atomik hidrojen ile indirgenmesini verilebilmektedir[6].



Şekil 3.1. Azo bileşiklerin tepkime örneği.

Bu durumda faz sınırında (elektrot-çözelti) meydana gelen aşamaların yanı sıra, işlenen sıvının hacminde meydana gelen kimyasal dönüşümler de büyük önem taşımaktadır.

Çoğu durumda, anodik oksidasyon işlemleri bir miktar dengesizliğe, yani organik maddelerin kimyasal stabilitesinin kaybına katkıda bulunur; bu, elektroliz ürünlerinin etkisi altında hacimsel işlemlerin ortaya çıkmasını büyük ölçüde kolaylaştırır.

Bu nedenle, organik kirletici maddelerin elektrokimyasal olarak yok edilmesi işlemi, elektroliz sırasında güçlü oksitleyici maddeler olan klor ve onun hidroliz ürünlerini içeren aktif klorin oluşumu nedeniyle artırılmış atık sudaki Cl^- iyonlarının varlığında önemli ölçüde yoğunlaşmaktadır. Klorürlerin sulu çözeltilerinde çözünmeyen anotlar üzerindeki tipik işlemler, klor iyonlarının oksidasyonunun birleşik işlemleridir [7].

Organik kirleticilerin elektrokimyasal oksidasyonuna karşı iyi performans gösteren anot malzemeleri temel olarak bor katkılı elmas (BDD) [1], [2], PbO_2 [3], $Sb-SnO_2$ [8] ve diğer karışık maddelere dayanmaktadır. Metal oksitler (MMO'lar) [9]. Bununla birlikte, BDD elektrotunun yüksek maliyeti, SnO_2-Sb bazlı anotların nispeten kısa hizmet ömrü ve PbO_2 bazlı elektrotların kimyasal liçi ile kurşun kontaminasyonunun yüksek riski, pratik ve büyük ölçekli uygulamalarını azaltmıştır. Öte yandan, MMO anotlarının kullanımı, düşük maliyeti, hazırlanma kolaylığı ve elektrokimyasal uygulamaların çeşitliliği nedeniyle özellikle caziptir; çünkü elektrokatalitik özellikleri, bu anotların bileşimi ve/veya hazırlama koşulları değiştirilerek önemli ölçüde modüle edilebilmektedir [6], [10].

3.1. ELEKTROKİMYASAL REAKSİYONLAR VE FARADAY KANUNU

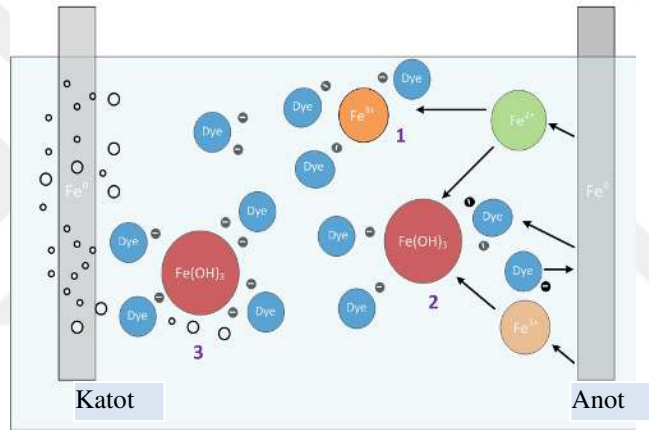
Elektrokimyasal reaksiyonlar, elektrolit içindeki iyonik bileşiklerin, anot hücrelerinde yükseltgendiği ve katot hücrelerinde indirgendiği heterojen iyon transferi tepkimeleridir. Anot elektrotta prosese bağlı olarak çözünen metaller veya çözünmeyen karbon, yarı iletken malzemeler kullanılmaktadır. Katot olarak da genellikle metal elektrotlar kullanılmaktadır. Elektroliz işlemi sırasında anot ve katot elektrotlara enerji girişinin sağlanması ve çözeltinin belirli seviyede iletkenliğe sahip olması gerekmektedir [11].

Elektrokimyasal reaksiyonlar, sıvı ve katı arasında oluşan katı yüzeyinde yük aktarımının olduğu yüzey işlemleridir. Elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları Çizelge 3.1'de verilmektedir. Katı-sıvı ara yüzeyinde oluşan elektrokimyasal reaksiyon tipleri; Elektrokimyasal reaksiyon, heterojen elektrokataliz, heterojen redoks elektrokataliz, homojen redoks kataliz.

Çizelge 3.1. Elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları.

Anot reaksiyonları	Katot reaksiyonları
Anotta anyon birikimi. Yükseltgenme olur. Anodik çözünme: ($Me \rightarrow Me^{+3} + 3e^-$) Anolit çözelti oluşur. Anotta oksijen ($2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2\uparrow + 4H^+$) Ortamda klor var ise ($2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2\uparrow$)	Katotta katyon birikimi. İndirgenme olur. Katodik birikme: ($Me^{+2} + 2e^- \rightarrow Me$) Katolit çözelti oluşur. Katotta hidrojen ($2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$) Gazın indirgenmesi ($O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$)

Elektrokimyasal reaksiyonlar, anot ve katot elektrotlara çözelti içerisinde elektrik akımının sağlanması sonucu gerçekleşmektedir. Elektrokimyasal hücre içerisinde elektrotlar ve çözelti arasında oluşan reaksiyonlar ile elektroliz işlemi oluşmaktadır. Elektrokimyasal hücre örneği Şekil 3.2’de göstermektedir.



Şekil 3.2. Elektrokimyasal hücrenin şematik gösterimi.

Elektrokimya konusu arıtma ve geri kazanım, elektro-sentez, sensörler, korozyon, malzeme teknolojisi gibi oldukça geniş kullanım alanları olan bir konudur [12]. Elektrokimya konusunun ve teknolojisinin uygulama alanları ve çeşitliliği Çizelge 3.2’de verilmektedir.

Elektrokimyasal proseslerde “Faraday Kanunu” esas alınmaktadır. Faraday, çeşitli elektroliz tepkimelerini inceleyerek iki kanun ortaya koymuştur:

Çizelge 3.2. Elektrokimyanın uygulama alanları [11].

Elektro-sentez Organik-İnorganik kimyasallar Metaller ve metal alaşımlar Yarı iletkenler İletken polimerler Kompozitler	Malzeme Teknolojisi Elektro-şekillendirme Asitle metal yüzeylerinde şekil oluşturma Asitle yarı iletkenlerin yüzeylerinde şekil oluşturma Elektro-foretik boyama Elektro-kaplama
Elektrik Depolama ve Dönüştürme Yakıt hücreleri Redoks pilleri Güneş hücreleri	Arıtma ve Geri Kazanım Kimyasalların ve metallerin geri kazanımı Elektroflotasyon, elektrooksidasyon ve elektrokoagülasyon Metal giderimi İnorganik ve organik kirleticilerin giderimi Su saflaştırma
Sensörler İyon seçici elektrotlar Polarografi Elektrokimyasal tespit Biyomedikal uygulamaları in-vivo sensörler ve izleme	Korozyon Koruma Önleme İzleme Kontrol

3.1.1. Birinci Faraday Kanunu

Elektrot hücresinde bulunan elektrolit çözeltisine uygulanan elektrik miktarı ile elektrotta serbest forma geçen metal iyonu miktarı arasındaki bağıntıyı vermektedir. Elektrot yüzeyinden çözelti içerisine serbest halde geçen madde miktarı, elektrolit çözeltisine uygulanan elektrik miktarı ile doğru orantılıdır.

Çizelge 3.3. Faraday kanunu denklemleri.

$\Delta m = k_e \cdot \dot{I} \cdot t$ $\Delta m = A \cdot \dot{I} \cdot t / 96500 \cdot Z$ $Q = \dot{I} \cdot t$	$\Delta m = \bar{E}_k \cdot \dot{I} \cdot t / F$ $\Delta m = k_e \cdot Q$ $\bar{E}_k = F \cdot k_e$
Δm : Elektrot yüzeyinden çözünen maddenin miktarı (g), k_e : Orantı faktörü, $\dot{I}$: Akım şiddeti (A), t : Elektroliz süresi (sn), $\bar{E}_k$: Kimyasal ekivalent, F : Faraday sayısı (96500 kulon), Q : Elektrik miktarı (kulon).	

3.1.2. İkinci Faraday Kanunu

Birbirinden bağımsız, ayrı elektrolit çözeltilerine aynı elektrik miktarının

uygulanmasıyla, elektrot yüzeylerinden serbest hale geçen madde miktarları arasındaki bağlantıyı vermektedir. Aynı elektrik miktarı, farklı elektrolit çözeltilerine uygulandığı durumda elektrotlarda bir ekivalent sayıda maddenin ayrılması için 96496 amper·saniye ya da kulona (yaklaşık olarak 96500 kulon) ihtiyaç vardır. Bu miktara “1 Faraday” denir.

Elektrokimya teknolojisi, içme suyu ve atık su arıtımında etkin ve verimli sonuçlar alınmasını sağladığı için son yıllarda yaygın kullanım alanı bulmaya başlamıştır [3], [13]. Bazı durumlarda, elektrokimya teknolojisi atık su içindeki dirençli kirleticiler için vazgeçilmez bir arıtma basamağı haline gelmiştir [12]. Özellikle tekstil [14], gıda [15], yağ [16], metal [3], [17], [18], galvaniz ve petrokimya endüstrisi [17] atık sularının arıtımında başarıyla uygulanmaktadır.

Elektrokimyasal arıtım yöntemleri, çeşitli avantajları olan, geniş perspektifli yöntemler olarak kabul edilmektedirler. Ekipman ihtiyacının az oluşu, arıtma işleminin kısa sürede gerçekleşmesi, kimyasal maddeye ihtiyaç duyulmaması, buna bağlı olarak da daha az çamur oluşması [14], [17], [19] gelecekte su ve atık su arıtımında daha geniş yer bulmalarına neden olacaktır. Elektrokimyasal proseslerde meydana gelen reaksiyonların mekanizması, kısmen aydınlatılmış olup [20], elektrotlarda ve atık suda oluşan kimyasal reaksiyonlar Çizelge 3.4’de verilmektedir. Proses aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir.

Çizelge 3.4. Elektrotlarda ve atık suda oluşan bazı kimyasal reaksiyonlar [16].

Anot	Katot
$4\text{OH}^- - 4\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_{2(\text{g})}$ $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+$ $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} = \text{Cl}_{2(\text{g})}$ $\text{Cl}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O} = \text{HOCl} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ Al-anot $\text{Al}_{(\text{s})} - 3\bar{e} = \text{Al}_{(\text{aq})}^{3+}$ $\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$ Fe-anot $\text{Fe}_{(\text{s})} - 2\bar{e} = \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$ $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{HOCl} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Cl}^-$ $\text{Fe}^{+2} - \bar{e} = \text{Fe}^{+3}$ $\text{Fe}^{+3} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$ $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}$ (asidik çözeltilerde)	$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{OH}^-$ (bazik çözeltilerde) $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = 4\text{OH}^-$ $\text{Al}_{(\text{s})} + 4\text{OH}^- = [\text{Al}(\text{OH})_4]^- + 3\bar{e}$ (yüksek pH) $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- = [\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$ $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^- + 2\text{OH}^- = [\text{Fe}(\text{OH})_6]^{-3}$ (yüksek pH)

3.1.3. Elektrokimyasal Yöntemlerin Özellikleri

Özellikle Avrupa ve Rusya’da elektrokimya teknolojisi ve proseslerinden geçtiğimiz 30 yılda atık suda kirlilik kontrolünde etkili ve verimli bir şekilde yararlanılmaktadır. Ülkemizde ise elektrokimyasal sistemlerin içme suyu ve atık su arıtma tesislerinde kullanımı son birkaç yılda uygulanmaya başlanmıştır. Ülkemizin organize sanayi bölgelerinde atık su arıtımı ve suların geri kazanımı oldukça önemlidir. Özellikle tekstil, metal, gıda, petrol ve petrokimya gibi suyun yoğun kullanıldığı endüstrilerde, elektrokimyasal arıtım yöntemlerinin uygulanması, önemli bir çevresel problemin önüne geçecektir.

Elektrokimyasal prosesler diğer arıtma proseslerine göre işletme maliyeti açısından olduğu kadar, geri kazanım ve arıtma verimi açısından da oldukça avantajlıdır. Yoğun kirlenici yüküne sahip evsel ve endüstriyel atık suların arıtımında elektrokimyasal proseslerin kullanımı geleneksel arıtma teknolojilerinin eksiklerini ve dezavantajlarını ortadan kaldıracaktır [12]. Elektrokimyasal yöntemleri kirlilik problemlerini çözmede ve önlemede ön plana çıkaran esas kriterler aşağıdaki başlıklarla özetlenebilir.

3.1.3.1. Çok yönlülük

Elektrokimyasal prosesler çevre probleminin birçoğunun çözümünde kullanılabilir. Elektrokimyasal tepkimeler sonrasında çözeltielerin inceltmesi veya konsantre hale getirilmesi, su ve kirlilik fazının ayrımı sağlanmaktadır. Elektrokimyasal teknolojiler kullanılarak kirlenicilerin çok düşük konsantrasyonlara kadar atık sudan ayrılabilmesi sağlanabilmektedir.

3.1.3.2. Enerji verimliliği

Elektrokimyasal prosesler, geleneksel sistemlerde kullanılan proseslere göre sıcaklığa daha az duyarlıdır. Yani proses düşük veya yüksek sıcaklıklarda da gerçekleşebilir. Bu durum iklim değişikliğinin çok olduğu ülkemizde yaz ve kış dönemlerinde tesisin arıtma veriminin değişmemesini sağlamaktadır. Elektrotların düşük enerjilerde çalışabilmesi ve çevresel şartlardan etkilenmemesi tesisin enerji verimliliğini oldukça arttırmaktadır. Proseslerde yaygın bir şekilde görülen düşük iletkenlik seviyesi, voltaj değeri düşmeleri ve yan reaksiyonların neden olduğu güç kayıpları, kullanılan elektrot, reaktör tasarımları ve atık suyun şartlandırılması ile ortadan kaldırılabilir.

3.1.3.3. Otomasyona uyumu

Elektrokimyasal proseslerde gerçekleşen reaksiyonlar oldukça hızlıdır. Bu sebeple kullanılan ve kontrol edilecek ünite sayısı azdır. Proseslerde geleneksel sistemlerin aksine çok daha az dış kaynak kullanımı vardır. Dış girdilerin ve ünite sayısının az olması nedeniyle sistemin kontrolü ve otomasyonu kolay bir şekilde uygulanabilir.

3.1.3.4. Çevreye uyumu

Elektrokimyasal proseslerde kullanılan ana malzeme elektrotlardır. Reaksiyonların gerçekleştiği ünitelerde ek reaktif ihtiyacı olmamaktadır. İlave kimyasal vb. ürünlerin kullanılmaması yan ürün oluşumunu ortadan kaldırmaktadır. İkincil bir kirleticinin ortaya çıkmaması ve enerji verimliliğinin yüksek olması sebebiyle yeşil arıtma teknolojileri arasında yer almaktadır.

3.1.3.5. Maliyeti

Elektrokimyasal proseslerde gerçekleşen reaksiyonların hızlı olması sebebiyle atık suyun tutulma süresi de oldukça kısadır. Bu sayede ekipmanların boyutları ve hacimleri geleneksel arıtma yöntemlerinde kullanılan ekipmanlara göre oldukça küçük kalmaktadır. Ekipmanların boyutlarının küçük olması, ilave reaktif ihtiyacının olmaması, çamur çıkışının az olması ve enerji tüketiminin düşük olması sebebiyle sistemin işletme ve kurulum maliyeti düşüktür. Ek olarak ekipmanların boyutlarının küçük olmasıyla diğer sistemlere göre daha az alan işgal etmektedirler [21].

En çok kullanılan elektrokimyasal teknikler; elektrobiriktirme, elektrokoagülasyon, elektroflotasyon, elektrooksidasyon, elektrodekantasyon ve elektrokinetik remediasyondur [21], [22]. Bu prosesler, birleştirilerek hibrit bir sistem halinde veya ayrı ayrı kullanılabilir.

Elektrokimyasal proseslerini birbirinden ayıran başlıca özellik elektrot çeşidi ve reaktör tasarımlarıdır. Elektrooksidasyon veya elektroflotasyon prosesleri çözünmeye karşı dayanıklı, yüksek-düşük pH'dan etkilenmeyen metal alaşımlarından yapılmış elektrotlar veya grafit elektrotlar ile gerçekleştirilir. Elektrooksidasyon prosesinde atıksu da bulunan organik maddelerin oksidasyonu bu elektrotlardan çıkan oksijen ve hidrojen gazları ile oksitlenir. Elektroflotasyon prosesinde ise reaktör tasarımı ve katot elektrottan çıkan gazlar yardımıyla kirleticilerin su yüzeyinde toplanması sağlanmaktadır.

Elektrokoagülasyon prosesinde diğer proseslerden farklı olarak çözünen metal elektrotlar kullanılmaktadır. Metal elektrotlardan çözünen iyonlar, ortam koşullarına göre kirleticileri absorplayan metal-polimer kompleksleri oluşturmaktadırlar.

Elektrokimyasal arıtım sistemlerinde, elektriksel iletkenliği arttırmak ve kirletici bileşiklerin dolaylı oksitlenmesini sağlamak için ortama NaCl, AlCl₃, FeCl₃ gibi tuzlar ilave edilebilmektedir. Atık suların içerisinde büyük miktarlarda anyon ve katyon iyonları bulunacağından genellikle ilave tuzlara ihtiyaç duyulmamaktadır. İlave ürün kullanılmaması atık suların elektrokimyasal prosesler ile arıtımında avantaj teşkil etmektedir. Elektrokimyasal prosesler, minimum miktarda veya hiç kimyasal madde kullanmadan gerçekleştirilebilir. Bu sistemler, büyük hacimlerde ekipman, ünite ve çok sayıda kimyasala ihtiyaç duyan geleneksel arıtma sistemlerinin yerini alma potansiyelini taşımaktadırlar [21].

3.2. ATIKSU ARITIMINDA ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLER

3.2.1. Elektrokoagülasyon

Atık su arıtımında elektrik akımı İngiltere'de 1889 yılında uygulandığı görülmüştür. Elektrokoagülasyonda ise Alüminyum ve demir elektrotların kullanımı ilk kez 1909 yılında Amerika'da tescil edilmiştir. İçme suyu arıtıma uygulamalarında elektrokimyasal proseslerin kullanımı 1946 yılında Amerika'da gerçekleşmiştir. Elektrokimyasal yöntemlerin ilk uygulandığı dönemlerde veriminin yüksek olmasına rağmen elektrik ve kurulum maliyetlerinin de yüksek olması sebebiyle çok fazla tercih edilmemiştir. Ancak, günümüz şartlarında elektriğe erişim ve kullanım maliyetleri geçmişe göre çok daha iyi durumdadır. Bu sebeple yüksek verimler ve etkili arıtım sağlayan bu sistemlerin kullanımı açısından bir problem görülmemektedir. İçme suyu standartları, Atıksu deşarj standartlarındaki değişimler ve temiz su ihtiyacı yüksek verimle çalışan sistemlerin önemini artırmıştır.

Elektrokoagülasyon, sıvı fazdaki ortama iyon çözünmesini sağlamak için elektrik akımı yardımıyla çözünen elektrotların tercih edildiği etkili ve kompleks bir arıtım prosesidir [19], [21]. Elektrokoagülasyon prosesinde koagülant anot elektrotun elektrolitik oksidasyonu sırasında çözünmesi ile oluşmaktadır. Bu durum kimyasal koagülasyondan metal tuzları veya koagülant kimyasalı eklenerek yapılmaktadır. Atık su içerisinde

bulunan iyon yüklü kirleticiler elektrokoagülasyon prosesinde üretilen metal iyonları ile birleşerek metal hidroksit floklarını oluşturmaktadır.

Elektrokoagülasyon prosesinin diğer elektrokimyasal prosesler ile birlikte uygulanması mümkündür. Ancak bu sistemler oldukça kompleks yapıdadır. Reaktör içerisinde aynı anda elektrokoagülasyon, elektrooksidasyon ve elektroflotasyon proseslerinin gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Elektrokoagülasyon prosesinde yükseltgenme reaksiyonları anot hücresinde, indirgenme reaksiyonları ise katot hücresinde meydana gelmektedir [22]. Bu prosede koagülasyon aşağıda belirtilen üç aşamada gerçekleşmektedir.

- Anot elektrodun çözünmesi ile koagülantların oluşması,
- İyon yüklü kirleticilerin anot elektrottan çözünen metal iyonları ile birleşerek metal hidroksit floklarının oluşması,

Atık suda bulunan kirleticilerin destabilizasyonu, partikül emisyonu ve emülsiyon kırılması aşağıdaki şekilde özetlenebilmektedir.

- Anotun oksidasyonu ile oluşan iyonlar etkileşir, bu da oluşan iyonların etrafında dağılmış çift tabakanın sıkışmasını sağlamakta,
- Anotun elektrokimyasal çözünmesiyle üretilen zıt yüklü iyonlar, suda bulunan iyonik türlerin nötralizasyonunu sağlar. Bu zıt yüklü iyonlar, Van der Waals kuvvetlerine sahip olduklarından parçacıklar arasındaki itme kuvvetlerini azaltarak pıhtılaşmayı sağlamakta,
- Koagülasyon sonucunda suda kalan koloidal parçacıklar birleşip yapışarak flokları oluşturmaktadır.

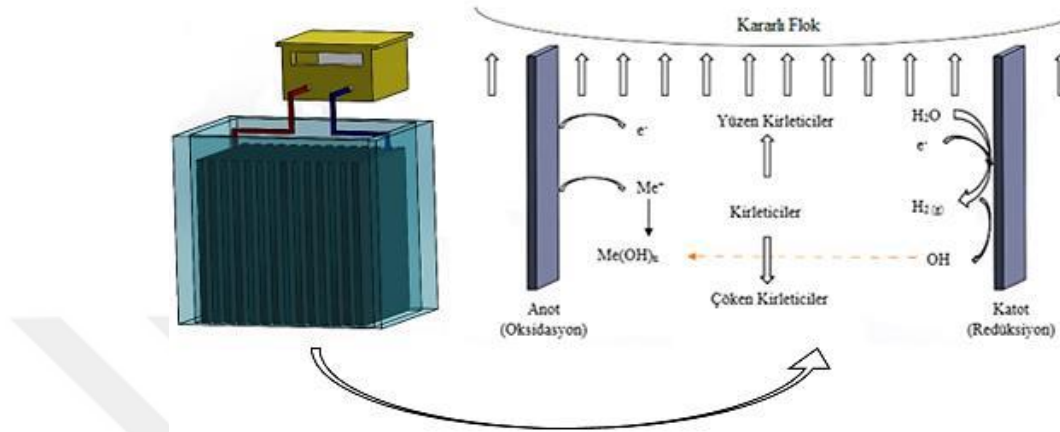
Elektrokoagülasyon yöntemi önemli ölçüde ortamın kimyasal özelliklerine ve iletkenliğine bağlıdır. Ayrıca pH, ortamdaki koloidal parçacıkların boyutu ve suyun içerisinde bulunan kimyasal türlerin konsantrasyonu gibi özellikler de elektrokoagülasyon yöntemini etkilemektedir [23]. Elektrokoagülasyonda reaksiyonlar bir anot ve bir katotta meydana gelmektedir. Anot olarak 'M' ile simgelenen metalin kimyasal reaksiyonları aşağıda verilmektedir.

- Anot:





○ Katot:



Şekil 3.3. Elektrokoagülasyon düzeneği ve anot ve katot arasında gerçekteşen reaksiyonlar.

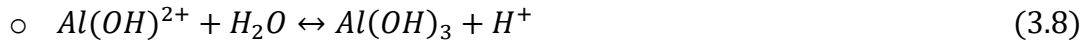
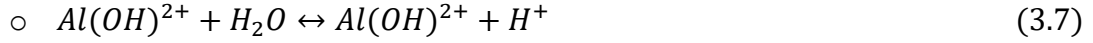
Elektrokoagülasyon prosesinde en çok tercih edilen elektrot malzemeleri alüminyum ve demir olarak bilinmektedir [24], [25]. Genellikle demir ve alüminyumdan yapılan metal anotların kullanıldığı işlem sonucunda, iki ayrı reaksiyon meydana gelmektedir. Demir veya alüminyum anottan çözünerek metal iyonları oluşturur ve bunlar hemen polimerik demir ve alüminyum hidroksitler oluşturur. Bu polimerik hidroksitler mükemmel koagülant görevi gören yapılardır.

Prosesteki paralel reaksiyonlar sonucunda, anotta oksijen kabarcıkları ve katotta hidrojen kabarcıkları meydana gelmektedir. Bu gaz kabarcıkları, su yüzeyine çıkarak koagüle olmuş kirlenitçileri uzaklaştırmaktadır. Elektrokoagülasyonda su ve atık sudaki katodik dağılımla katodik indirgeme, çözeltideki iyonların yer değiştirmesi, katotta bulunan metal iyonlarının bozunması ve diğer kimyasal ve elektrokimyasal işlemler meydana gelmektedir [26].

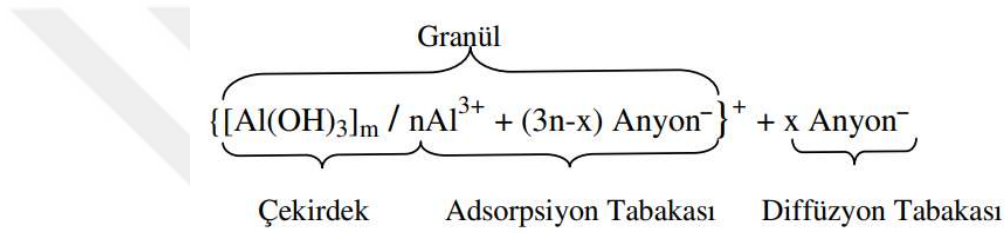
Elektrokoagülasyon yöntemi kullanıldığında genellikle içme suyu arıtımında alüminyum elektrotlar, atık su arıtımında ise demir elektrotlar tercih edilir [12]. Alüminyum veya demir elektrotlar tercih edildiğinde, oluşan alüminyum ve demir iyonları hemen reaksiyona girerek hidroksitleri ve polihidroksitleri oluşturur. Alüminyum elektrot

kullanıldığında, anotta aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşir.

Alüminyum elektrotun çözülmesi;



Bu reaksiyonlar, kolloidal parçacıkların oluşumuyla sonuçlanır. Şekil 3.4'te, bir Al kolloidal parçacığının yapısını gösterilmektedir.



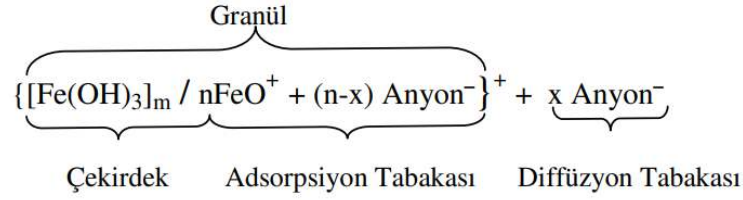
Şekil 3.4. Alüminyum kolloidal parçacıkların yapısı.

Demir elektrotlar tercih edildiğinde anot bölgesinde aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşmektedir.

Demir elektrodun çözülmesi;



Şekil 3.5'te demir kolloidal parçacıklarının yapısı, merkezi çekirdek ve çevresindeki adsorpsiyon ve difüzyon katmanlarıyla birlikte gösterilmektedir.



Şekil 3.5. Demir kolloidal parçacıkların yapısı.

Elektrokoagülasyonda sıklıkla kullanılan demir ve alüminyum elektrotların sulu ortamda oluşturduğu kompleksler çok önemlidir. Tepkime reaksiyonlarından da görülebileceği gibi, su içindeki hidroksil iyonları, elektrotlarda çözünmüş olan Al^{3+} iyonları ile birleşerek su ortamının pH'ına bağlı olarak çeşitli kompleksler oluşturmaktadır. Bu kompleksler, elektrokoagülasyon prosesinin etkinliği üzerinde önemli bir etkiye sahiptir ve arıtma performansını belirleyen faktörlerden biridir. Bu nedenle, elektrotlar tarafından oluşturulan komplekslerin yapısı ve davranışı, elektrokoagülasyon işleminin optimize edilmesinde dikkate alınması gereken önemli bir konudur.

Demir elektrot anotların elektrolitik çözeltilerindeki ürünler genellikle düşük pH'ta $\text{Fe}(\text{OH})^{4-}$ gibi anyonik türlerdir ve uygun pH değerlerinde $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'e ve daha sonra $\text{Fe}_n(\text{OH})_{2n}$ veya $\text{Fe}_n(\text{OH})_{3n}$ 'ye dönüşerek polimerleşirler. [27]. Monomerik demir türleri arasında $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})^{4-}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ bulunurken, polimerik demir türleri arasında $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^{63+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})^{24+}$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})^{44+}$ gibi çeşitli türler bulunmaktadır. Bu hidroksit ve polihidroksit türleri, suya dağılmış katı parçacıklar üzerinde güçlü bir çekim oluşturarak koagüle olmayı sağlarlar. Elektrotlarda oluşan gazlar da koagüle olan malzemeye etki ederek flotasyonu sağlamaktadır. Bu nedenle, elektrokoagülasyon işleminde demir anotlarının çözeltilere saldıgı bu çeşitli türler, atık suyun arıtılmasında etkili bir şekilde kullanılabilir.

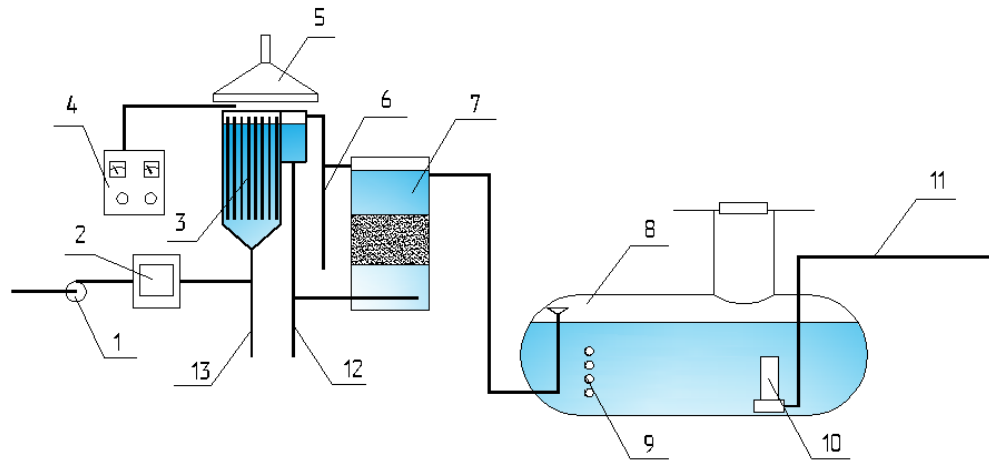
Elektrokoagülasyon yöntemi, anot ve katotta üretilen oksijen ve hidrojen kabarcıkları sayesinde elektroflotasyonla birlikte gerçekleşmektedir. Elektrokoagülasyon ve dolayısıyla elektroflotasyon yönteminin başarısı, kabarcıkların boyutuna ve atık su ile kabarcıkların tamamen karışmasına bağlıdır. Küçük kabarcıklar, geniş bir yüzey alanı oluşturarak sıvı içinde dağılmış parçacıkların yapışmasını sağlamaktadır. Bu sayede, parçacıkların daha iyi ayrılmasını ve elektroflotasyon işleminin verimliliğinin artmasını sağlamaktadır. Bu nedenle, kabarcıkların boyutu ve homojen bir şekilde dağılması, elektrokoagülasyon ve elektroflotasyon işlemlerinin etkinliği açısından kritik öneme

sahiptir.

Elektrokoagülasyon prosesinin verimini arttırmak için, zaman zaman farklı kutuplu elektrotların yerlerini değiştirmek gerekebilir. Bununla birlikte metal çözünmesinin sağlanması için geniş yüzey alanlı elektrotların kullanılması gerekmektedir. Bu nedenle iki elektrotlu elektrokoagülasyon hücrelerinin kullanılması uygun değildir. Paralel ve seri bağlı aynı kutuplu elektrotlardan oluşturulan elektrokoagülasyon hücrelerinin kullanılması performansı arttırmaktadır [14].

Elektrokoagülasyon yöntemlerinde çoğunlukla doğru akım güç kaynakları kullanılır. Ancak, 1980'li yılların başından itibaren alternatif akım kaynakları kullanan elektrokoagülasyon prosesleri üzerine çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Özellikle madencilik sektöründe oluşan kömür parçacıkları ve asılı haldeki kilin stabilitesini kırmak için alternatif akım elektrokoagülasyon sistemleri kullanılmaktadır.

Elektrokoagülasyon yöntemleri, içme suyu arıtımında ve son zamanlarda kağıt, gıda, metal, maden, yağ, tekstil ve deterjan endüstrisi atık sularının arıtımında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu yöntem, çeşitli endüstriyel sektörlerde atık su arıtımı için etkili ve çevre dostu bir çözüm sunmaktadır. Teknolojik arıtma şeması aşağıda Şekil 3.6'da verilmektedir. (1: ilk kaldırma pompaları, 2: ızgara, 3: alüminyum elektrotlu elektrokoagülatör, 4: güç kaynağı, 5: havalandırma sistemi, 6: taşma boru hattı, 7: yüzer yüklemeli filtre, 8: temiz su tankı, 9 ve 10 pompalar, 11: tüketicilere su temini, 12: drenaj durulama suyu, 13: elektrokoagülatör boşaltma boru hattı).



Şekil 3.6. Elektrokoagülasyon yoluyla suyun rengini gidermenin teknolojik diyagramı.

Suyun rengi bozulduğunda, bir elektrokoagülatörün 24 saat çalışma sırasındaki verimliliği $240 \text{ m}^3/\text{gün}'ü$ ($10 \text{ m}^3/\text{saat}$) aşmamalıdır. Alüminyum konsantrasyonu proses modellemesi ile belirlenmelidir. Veri yokluğunda, alüminyum konsantrasyonunun $2,5 \text{ mg/dm}^3$ aralığında belirlenmesi, çözünür alüminyum elektrotlar üzerindeki akım yoğunluğunun $1-2 \text{ mA/cm}^2$ olması, çözünür elektrotlar arasındaki mesafenin 5-15 mm olması önerilmektedir.

Arıtma prosesleri içerisinde, elektrokoagülasyon çevresel açıdan ayrıcalıklı bir konuma sahiptir. Çünkü bu proses, basit ekipmanlar kullanarak gerçekleştirildiği için çalışma koşulları oldukça kolaydır. Sistemin değişmeyen parçalarının bakım maliyeti düşüktür, bu da prosesin kurulum maliyeti ve işletme maliyetini azaltır. Elektrokoagülasyon yönteminde, sisteme ilave kimyasal madde eklenmesine gerek olmadığı için ikincil kirlilik oluşumu yani çamur miktarı minimum düzeydedir. Ortaya çıkan çamur, metal oksitler ve metal hidroksitlerden oluştuğu için kolaylıkla stabilize edilebilir ve susuzlaştırılabilir. Proses sırasında oluşan floklar daha büyük yapıda floklar oluşturmaya eğilimlidir ve yapılarında az miktarda su içermektedirler. Bu floklar, asidik ortamlarda dirençli ve stabildir ve filtrasyonla optimum düzeyde sudan ayrılırlar. Arıtılan atık su, renksiz, kokusuz ve berrak bir hal alır.

Kimyasal arıtmayla kıyaslandığında, elektrokoagülasyonun çıkış suyunda daha az miktarda çözünmüş katı madde bulunmaktadır. Bu yöntemde koloidal parçacıklar, geleneksel kimyasal ve biyolojik tekniklere göre daha verimli bir şekilde uzaklaştırılır. Çünkü elektrotların uyguladığı elektrik alanı sayesinde küçük parçacıkların daha hızlı hareket etmesi sağlanarak koagülasyonu kolaylaştırmaktadır.

Elektroliz sırasında oluşan hava kabarcıkları, kirletici maddeleri çözeltinin yüzeyine taşıyarak bunların daha kolay ayrılmasını sağlar. Bu süreç, prosesin etkinliğini artırır. Elektrokoagülasyon prosesi için gereken elektrik enerjisi, kırsal bölgelerde güneş panelleri gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlanabilir. Düşük akımlar kullanıldığı için, bu yöntem güneş ve rüzgar enerjisi gibi yeşil teknolojiler arasında yer alır. Ancak, elektrokoagülasyon işleminin bazı dezavantajları da vardır. Bu sistemlerde sarf elektrotlar kullanıldığından, anotların periyodik olarak değiştirilmesi gerekir. Bu bakımdan işletme maliyetleri artabilir. Ayrıca, prosesin başarısı çeşitli faktörlere bağlıdır ve optimize edilmesi gerekebilir. Bununla birlikte, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması ve kirleticilerin etkin bir şekilde arıtılması gibi avantajlar, elektrokoagülasyonun çevresel

açından önemli bir arıtma yöntemi olarak kabul edilmesini sağlamaktadır.

Organik maddelerin uzaklaştırılmasıyla birlikte, bazı toksik klorlu organik bileşikler, klor içeriklerinden dolayı bozunabilir. Ancak, yüksek miktarda hümik ve fulvik asit içeren atık sularda trihalometanların oluşması muhtemeldir. Bu süreçte katot üzerinde geçirimsiz bir film katmanı oluşabilir ve bu da proses verimliliğini düşürebilir. Bu durumu önlemek için kutupların periyodik olarak değiştirilmesi gerekmektedir.

Atık suyun yüksek iletkenliği, elektrokoagülasyon prosesinin verimliliği açısından son derece önemlidir. Ayrıca, elektrik maliyetinin yüksek olduğu bölgelerde, prosesin işletme maliyeti yüksek olabilmektedir. Bu nedenle, prosesin ekonomik olarak sürdürülebilir olması için enerji tüketimi dikkate alınmalı ve uygun işletim stratejileri geliştirilmelidir.

3.2.1.1. Akım yoğunluğunun elektrokoagülasyona etkisi

Elektrokoagülasyon yönteminde akım, her elektrottan salınan Al^{3+} ve Fe^{2+} iyonlarının miktarına göre belirlenmektedir. Alüminyumun elektrokimyasal eşdeğer kütlesi 335,6 mg/Ah'dır ve demir için ise 1041 mg/Ah'dır. Daha yüksek bir akım, daha küçük bir elektrokoagülasyon ünitesi anlamına gelir. Ancak, daha yüksek akım yoğunluğu, akım veriminde önemli bir düşüşe neden olabilir. Elektrokoagülasyon yönteminde, sistem kurulumu hariç uzun süreli çalışma için akım yoğunluğunun 20-25 A/m² arasında olması tavsiye edilmektedir. Akım yoğunluğunun seçimi ise pH, sıcaklık ve akış hızı gibi çalışma parametreleri dikkate alınarak belirlenmelidir. Alüminyum için yüksek akım verimliliği, klorür iyonlarının varlığında korozyona neden olmaktadır. Akım verimliliği, akım yoğunluğuna ve anyon tipine bağlı olarak değişmektedir [28]. Elektrokoagülasyon prosesinde atıksuyun arıtımı, birçok faktöre bağlı olarak değişmektedir. Bunlar arasında üretilen iyon miktarı, üretilen akım ve işlem süresi önemlidir. İyon miktarı da proseste kullanılan elektrot materyalleri ve işlem koşulları gibi faktörlere bağlı olarak değişmektedir. Üretilen akım, elektrotlar arasındaki gerilim ve elektrot yüzey alanı gibi parametrelerle ilişkilidir. Zamana bağlı olarak ise işlem süresi, atık suyun içerdiği kirleticilerin türüne ve konsantrasyonuna göre belirlenmektedir. Bu nedenle, atık suyun etkili bir şekilde arıtılması için prosesin iyon miktarı, üretilen akım ve işlem süresi gibi faktörler dikkatle ayarlanması gerekmektedir.

3.2.1.2. NaCl varlığının elektrokoagülasyona etkisi

Elektrokoagülasyon yönteminde, suyun ve atık suyun iletkenliğini arttırmak için tuz

kullanılmaktadır. Tuzlar, hem iyonik destek sağlar hemde HCO_3^- (karbonat) ve SO_4^{2-} (sülfat) gibi anyonların varlığında oluşabilecek olumsuz etkileri oldukça yüksek miktarda azaltmaktadır. Bu anyonlarının varlığında Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarının elektrotların yüzeyinde çökmesine ve yalıtımlı bir katman oluşturmaya neden olmaktadır. Bu yalıtım katmanı, elektrotlar arasındaki potansiyeli artırarak akım verimliliğini önemli ölçüde azaltır. Yalıtım katmanının oluşmasını önlemek ve prosesin verimli çalışmasını sağlamak için prosesteki anyonların en az %20'sinin klorür olması gerekir. Prosese harici NaCl eklenmesi iletkenliği arttırdığından güç tüketiminin azalmasına yardımcı olur. Ayrıca, elektrokimyasal yollarla oluşan klor, atık suların dezenfeksiyonunun sağlanmasında önemli bir parametredir [12].

3.2.1.3. pH'in elektrokoagülasyona etkisi

Atık su arıtımında pH'in elektrokoagülasyon prosesi üzerindeki etkisi, metal hidroksitlerin mevcut verimliliği ve çözünürlüğü ile belirlenmektedir. Alüminyum elektrotların tercih edildiği proseslerde, asidik ve bazik ortamlarda akım verimi nötr ortama göre daha yüksektir. Arıtma verimliliği kirleticinin özelliklerine bağlıdır. En yüksek giderim verimliliği genellikle pH 7'de elde edilmektedir. pH 7'de güç tüketimi iletkenliğin değişiklik göstermesi nedeniyle daha yüksektir. Elektrokoagülasyon prosesi ile arıtıldıktan sonra, asidik atık su için çıkış pH'ı artmakta, bazik atık su için ise düşmektedir. Bu da sürecin avantajları arasında yer almaktadır. Asidik koşullarda pH'ın artması katotta hidrojen oluşumundan kaynaklanmaktadır. Anotta oluşan $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'ler H^+ iyonlarını serbest bırakır ve pH'ın düşmesine neden olur. Klor iyonlarının varlığındaki bir proseste aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelmektedir.



Proseste pH'taki artış, hidrojen açığa çıkaran reaksiyonlarla dengelenerek pH'ın düşmesi sağlanır. Alkali koşullar altında pH'ın düşmesi, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ oluşumu ve katyonlarla oluşan hidroksitin çökmesi ile açıklanmaktadır. Alüminyum elektrotların kullanıldığında nötr pH şartlarında dahi yüksek giderim verimi elde edilmektedir [15].



3.2.1.4. Sıcaklığın elektrokoagülasyona etkisi

Atık su arıtımında elektrokoagülasyon yönteminin kullanımı, son yıllarda artmasına

rağmen sıcaklığın etkisi henüz yeterince araştırılmamıştır. Yapılan çalışmalar, proses akımının 60°C'ye kadar arttığını, sıcaklığın daha da yükselmesi durumunda ise akım veriminin azaldığını göstermektedir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte elektrotlarda bulunan alüminyum oksit tabakanın parçalanmasıyla akım verimliliğindeki bu artış sağlanmaktadır. Proseste sıcaklık ile birlikte iletkenliğin artması, enerji tüketimini azaltmaktadır[12].

3.2.2. Elektroflotasyon Prosesi

Elektroflotasyon atık su arıtımında en çok tercih edilen elektrokimyasal arıtma yöntemlerinden biridir ve flotasyondan temel farkı ise hava kabarcıklarının üretilmesidir. Elektroflotasyon kimya, deri sanayisi, yağ-su emülsiyonları, metal kaplama atölyeleri kağıt, tekstil ve boya atıksularının arıtımında sıklıkla kullanılmaktadır. Elektrofloasyon yöntem, elektrolitik hücrelerde oluşan gaz kabarcıklarının (H₂ ve O₂) koloidal parçacıkları adsorbe etmesi, su yüzeyine doğru hareket ettirmesi ve yüzeyden toplaması işlemidir. Elektrot hücrelerinden elde edilen hava kabarcıkları çok iyi karakterize edilmiştir, tekdüzedir ve suyun yüzeyine çok yavaş yükselmektedirler. Bu gazların oluşma reaksiyonları aşağıda verilmiştir [29].

Anotta:



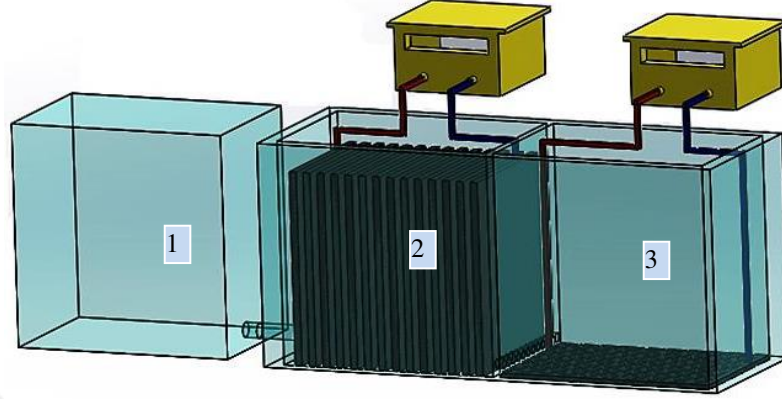
Katotta:



Flotasyon yöntemi genellikle askıdaki katıları sıvılardan ayırmak için kullanılmaktadır. Elektroflotasyonda bu olay boyut sınırlaması olmadan gerçekleşmektedir. Bu süreçte gaz kabarcıkları askıdaki katı maddelere yapışır ve onları sıvının yüzeyine doğru iletirmektedir. Çamur olarak yüzeyden toplanan askıdaki katı maddeler bu sayede sıvı fazdan ayrılır.

Atık sudaki askıda katı maddeleri ayırmak için elektroflotasyondan önce koagülasyon veya adsorpsiyon işleminin uygulanması verimi artırmaktadır. Elektroflotasyon yönteminde elde edilen kabarcıklar genellikle 5-100 µm çapındadır ve dispersiyonu oldukça yüksektir. Hava kabarcığı sayısı elektrotların yüzey alanına bağlı olarak 10-20 milyon/cm² arasında değişmektedir. Elektrokoagülasyon ve elektroflotasyon yöntemleri birçok parçalama ve uzaklaştırma mekanizmasını hem tek bir reaktörde hızlı hem de etkili

bir şekilde gerçekleştirmektedir. Yöntemlerin verimli çalışabilmesi için ilk olarak atık suyun karakterizasyonu belirlenmesi gerekmektedir. Daha sonra iletkenlik, akım yoğunluğu, pH ve proses süresi gibi elektrokimyasal yöntemler için ana parametreler dikkate alınmaktadır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. Elektrokoagülasyon / Elektroflotasyon sistem düzeneği (1-atıksu toplama tankı, 2- elektrokoagülatör, 3-elektroflotatör).

Elektroflotasyon hücrelerinde oluşan ve yüzeyde toplanan floklar sıyrılır ve sudan ayrılarak filtrasyona gönderilmektedir. Elektroflotasyonun etkinliği, oluşan hava kabarcıklarının hacmine ve sayısına bağlıdır. Hava kabarcıklarının boyutu elektrotun akım yoğunluğuna, tipine ve şekline bağlıdır. Hava kabarcıklarının sayısı, akım yoğunluğu, elektrot malzemesi, pH ve sıcaklık değiştirilerek kontrol edilebilir, bu sayede elektroflotasyon hızı arttırılabilir. Atık sulardan askıda katı maddeleri, yağları ve diğer organik maddeleri ayırmak arıtmanın ana prosesidir. Flotasyon genellikle sedimentasyondan daha hızlı ayırma sağlamaktadır. Flotasyon yöntemi hidrofobik yüzeylerin oluşumuna bağlıdır. Bu yüzeyleri sağlamak için yüzey aktif maddeler kullanılmaktadır. Bu maddeler kirletici parçacıkların hava teması ile toplanmasını kolaylaştırır. Partikül yoğunluğunun değişmesi, dağılan partiküllerin suyun yüzeyine kaldırılmasını ve köpük tabakasında kalmasını sağlamaktadır. Daha sonra bu tabaka mekanik olarak yüzeyden sıyrılır. Elektroflotasyon, oluşturduğu ince gaz kabarcıkları ile 20 μm 'den küçük parçacıkların uzaklaştırılmasında da oldukça etkilidir.



Şekil 3.8. Elektroflotasyon prototip sistemin düzeneği.

Elektroflotasyon, çözülmüş hava flotasyonuna kıyasla daha küçük parçacıkların çözeltilerden ayrılmasını sağlar. Elektroflotasyon prosesinde uygulanan akım yoğunluğu voltaj ve amperle bağlı olarak değiştirilerek farklı boyutlarda hava kabarcıkları oluşturulabilmektedir. Böylece daha geniş bir yüzey alanı sağlanmakta, bu sayede ayırma verimliliği ve etkinliğinin artırmaktadır. Elektroflotasyon hücresinde tercih edilen akım yoğunluğu genellikle $0,1-10 \text{ mA/cm}^2$ 'dir. Hücre potansiyeli 10 V 'a çıktığında enerji tüketimi $0,2-0,4 \text{ kWh/m}^3$ aralığında değişmektedir.

Elektroflotasyon yönteminde hücrelerin kapasiteleri çoğunlukla küçük olmakta ve maksimum arıtma akış hızı $150 \text{ m}^3/\text{saat}$ 'dir. Elektroflotasyonun performansı kirletici giderme verimini ve güç tüketim miktarını yansıtmaktadır. Kirletici giderme verimliliği genellikle oluşan kabarcığın boyutuna bağlıdır. Güç tüketiminde hücre tasarımı, elektrot malzemesi ve çalışma koşulları (akım yoğunluğu ve iletkenliği) oldukça önemlidir [30]. Elektroflotasyonda pH'nın proses verimliliği üzerinde önemli bir etkisi vardır. Oluşan kabarcıkların boyutu suyun pH'ına ve elektrot malzemesine bağlıdır. Hidrojen kabarcıklarının boyutu pH 7'de en küçüktür. Oksijen kabarcıkları ise pH arttıkça artmaktadır. Katot ve anot malzemeleri de hidrojen kabarcıklarının boyutunu etkiler.

Yapılan bir araştırmada, pH 3-4 aralığında hidrojen kabarcıklarının boyutlarının $16 \mu\text{m}$, pH 6'da $27 \mu\text{m}$ ve pH 2'de ise $23 \mu\text{m}$ olduğu gözlenmiştir. Bu süreçte oksijen ve hidrojen üretimi araştırılmaktadır. Katotta pH artışıyla birlikte anotta pH kaybı, tampon çözelti kullanılmadığında çok hızlı bir şekilde devam etmektedir [12].

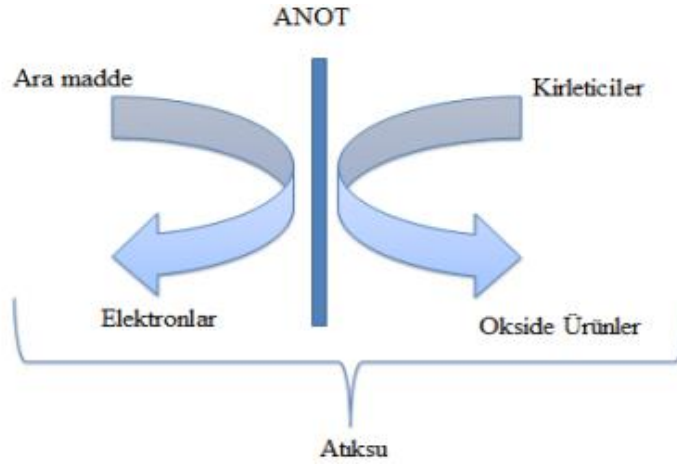
Elektroflotasyonda oluşan hava kabarcıkları, akım yoğunluğuna bağlıdır ve yüzey koşulları parçacık boyutunu etkiler. Hava kabarcığının boyutu, akışı ve flotasyon

hücresinde bulunan gaz kabarcıklarının sayısı, farklı boyutlardaki parçacıkların geri kazanılmasında oldukça etkilidir. Gaz kabarcıklarının boyutu küçüldükçe akım yoğunluğu artar. Elektroflotasyonda elektrotların hücre içerisine yerleştirilme şekli prosesin işleyişi açısından önemlidir. Elektroflotasyon hücresinde anot genellikle tabana yerleştirilir. Paslanmaz çelik malzemeden yapılmış katot, anodun 10-50 mm üzerine yerleştirilmektedir [4]. Elektrotların bu düzeni, anotta oluşan hava kabarcıklarının dağılımını yavaşlatır. Elektroflotasyon prosesinde atık suyun iletkenliğinin düşük olması durumunda enerji tüketimi önemli ölçüde artmaktadır.

Geleneksel elektrot sisteminde, katodun üst yüzeyi atık su akışıyla temas ederken alttaki anot doğrudan temas etmez. Bu durum alttaki anotta oluşan oksijen kabarcıklarının atık su içerisinde hızla dağılmamasına yardımcı olmaktadır. Bazı durumlarda, işlem sırasında oksijen kabarcıkları birleşerek büyük kabarcıklar oluşturmaktadırlar. Bu durum verimliliğin düşmesine yol açmaktadır. Büyük hava kabarcıkları hem küçük hava kabarcıkların miktarını azaltır hem de önceden oluşmuş topakların kırılma olasılığını artırmaktadır [12].

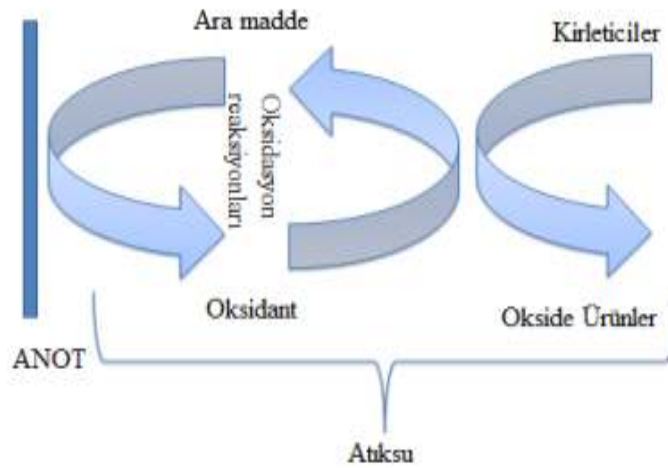
3.2.3. Elektrooksidasyon Prosesi

Ortamdaki kirleticilerin çözünmeyen metal/metal oksit elektrotlar tarafından oksitlendiği işlemlere elektrooksidasyon yöntemleri denir. Son yıllarda araştırmacılar, proses performansını dikkate alarak çeşitli kirletici maddelerin farklı elektrotlar üzerindeki oksidasyon verimliliklerini, elektrokatalitik aktivitedeki iyileşmeyi ve elektrot malzemelerinin elektrokimyasal stabilitesini incelemişlerdir [3], [12]. Elektrooksidasyonda en iyi sonuçlar genellikle metal oksit anotlar kullanılarak elde edilmiştir [20]. Titanyum üzerine RuO_2 , Co_3O_4 ve MnO_2 uygulanarak oluşturulan anodun diğer anotlar ile karşılaştırıldığında daha iyi katalitik aktivite gösterdiği belirlenmiştir [14]. Ancak kurşun ve grafit anotlar ile yapılan çalışmalarda da verimli sonuçlar elde edilmiştir. Elektrotların bulunduğu ortam, sürecin ilerlemesi açısından oldukça önemlidir.



Şekil 3.9. Doğrudan elektrooksidasyon sisteminde organik bileşiklerin parçalanması.

Doğrudan (anodik) oksidasyon ve dolaylı (indirekt) oksidasyon olmak üzere iki adet oksidasyon vardır. Oksidasyon işleminin süresi; bileşiklerin konsantrasyonuna ve stabilitesine, kullanılan tuz konsantrasyonuna, pH'a, anot boyutuna, uygulanan akım ve voltaja göre değişmektedir [25].



Şekil 3.10. Dolaylı elektrooksidasyon sisteminde organik bileşiklerin parçalanması.

Elektrooksidasyon prosesi, yüksek saflaştırma veriminin yanı sıra yeni teknolojilere de sahip olma özelliğine sahiptir. Bu işlemlerde, saflaştırma sürecinde toksik maddelerin oluşumunun önlenmesine dikkat edilmelidir. Atık sularda elektrooksidasyon işlemi, uygun standartlar elde edilmesine olanak tanımaktadır. Ancak dirençli olan kirleticiler, elektro-oksidadasyon işlemiyle biyolojik olarak kendi parçalarına dönüştürülebilir [20].

3.2.3.1. Dolaylı elektrooksidasyon prosesi

Dolaylı elektrooksidasyonda, anodik olarak oluşturulmuş klor ve hipokloritin

kullanılması oldukça yaygındır. Bu yöntem ile birçok organik ve inorganik kirletici, yüksek klorür konsantrasyonlarında oksitlenmektedir. Ancak, ara ve son ürün olarak klorlu organik bileşiklerin oluşması, bu teknolojinin uygulama alanlarını sınırlamaktadır. Toksik ve biyobozunurluğu düşük kirleticilerin arıtımında dolaylı oksidasyon tercih edilmektedir. Kirleticiler ayrıca, elektrokimyasal yöntemlerle elde edilen H_2O_2 yardımıyla da parçalanabilmektedir. Bu yöntemde, katot gözenekli karbon-politetrafloroetilenden (PTFE) ve anot ise Pb/PbO₂, Ti/Pt/PbO₂ veya Pt olarak tercih edilmektedir.

Elektro-Fenton reaksiyonlarını gerçekleştirmek için atık suya Fe^{2+} tuzları eklenir veya anottan çözünmüş Fe elde edilir. Elektrik akımı ile elde edilen ozon da atık su arıtımında kullanılmaktadır. Atık su içerisinde yer alan metal iyonlarını uzaklaştırmak için de elektrooksidasyon kullanılır. Bu süreçte metal iyonları anot üzerinde oksitlenerek stabil hale gelmektedir. Hidroksil radikallerinin oluşması ile organik kirleticilerin parçalanması hızlanmaktadır. Anotta metal iyonlarının yenilenmesi yaygın bir olaydır. Bilinen ara maddeler arasında Ag^{2+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , Ce^{4+} ve Ni^{2+} bulunmaktadır. Genellikle asidik koşullar altında meydana gelen elektrooksidasyon yöntemlerinde ara madde oluşturmaktadır. Yöntemin en önemli dezavantajını ise ağır metallerden kaynaklanan kirleticiler oluşturmaktadır [12]

Elektrooksidasyon reaksiyonları oluşan ürünlere (Cl_2 , O_3 , ClO_2 , O_2 , H_2 , $O\cdot$, $OH\cdot$, $ClOH\cdot$, H_2O_2 , CO_2) göre tahmin yapılabilmektedir. Dolaylı oksidasyonda radikallerin yeniden yapılanması sonucu oluşan primer (Cl_2 , O_2) ve sekonder (ClO_2 , O_3 , H_2O_2) oksidanlar uzun ömürlüdür ve oksidasyon işlemi sırasında elektrotlardan uzak alanlara yayılır. Dolaylı oksidasyon hızı, sıcaklığa, pH'a ve atık sudaki sekonder oksidanların etkilerine ve difüzyon hızına bağlıdır.

3.2.3.2. Anodik elektrooksidasyon prosesi

Yöntem genel olarak anodik oksidasyon veya doğrudan oksidasyon olarak tanımlanmaktadır. Anodik oksidasyon, kirletici mineralizasyonunu kolaylaştıran teknolojilerden biridir. Bu yöntemde atık suya fazla kimyasal eklenmesi veya katodu oksijenle beslemeye gerek yoktur. Bu avantajlar, anodik oksidasyonu diğer oksidasyon proseslerine göre daha avantajlı hale getirmektedir. Anodik oksidasyonda, anot malzemesi en önemli unsurdur. Camsı karbon, Ti/RuO₂, Ti/Pt-Ir, fiber karbon, MnO₂, Pt-karbon siyahı, gözenekli karbon ve paslanmaz çelik gibi çeşitli malzemeler anot olarak

kullanılabilir. Ancak hiçbirisi yeterli aktivite ve stabiliteye sahip değildir. Yaygın olarak kullanılan anotlar arasında grafit, Pt, PbO₂, IrO₂, TiO₂ ve SnO₂ bulunmaktadır [12], [14].

Anodik oksidasyonda OH•, O• ve ClOH• gibi radikallerin oksidasyon potansiyeli yüksektir ve kısa ömürlüdürler. Yöntem sırasında bu radikaller ya Cl₂, O₂, ClO₂, O₃ ve H₂O₂ gibi diğer oksidanlara dönüşürler ya da organik bileşikleri oksitlerler. Anodik oksidasyon ile atık sudaki istenmeyen organik bileşiklerin elektrooksidasyonu, elektrokimyasal dönüşümü ve elektrokimyasal ayrışması meydana gelmektedir. Elektrokimyasal dönüşüm, toksik, biyolojik olarak parçalanamayan kirleticilerin biyolojik olarak parçalanabilen organiklere dönüştürülmesidir ve elektro-oksidasyondan sonra biyolojik arıtma gerektirir. Elektrokimyasal ayrışmada CO₂ ve H₂O açığa çıkar. Anodik oksidasyon ile organik maddelerin tamamen oksidasyonunun meydana gelmesi daha kolaydır, çünkü dolaylı oksidasyon işlemi tüm organikleri H₂O ve CO₂'ye dönüştürmek için yeterli değildir.

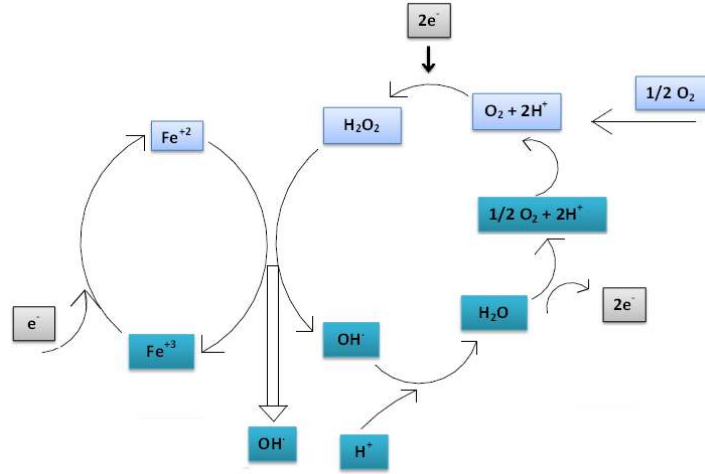
Çalışmalar neticesinde, asidik ortamlarda anodik oksidasyon sürecinin yan ürünleri olarak oksijen, serbest klor, ozon ve kloroksitlerin oluştuğuna ulaşılmıştır. Kirleticilerin anodik oksidasyonu, oksidasyon reaksiyonları yoluyla doğrudan elektrotlarda meydana gelmektedir. Yüksek moleküler ağırlıklı organiklerin tamamen oksidasyonu için daha fazla elektron ve enerjiye ihtiyaç duyulması, prosesin yatırım ve işletme maliyetlerini arttırmaktadır. Organik bileşiklerin atık sudaki anodik elektro-oksidasyon hızı, anodun katalitik aktivitesine, uygulanan akım yoğunluğuna ve anotun aktif noktalarındaki organik bileşiklerin difüzyon hızına bağlıdır.

3.2.4. Elektro-Fenton Oksidasyon Prosesi

Gelişmiş bir oksidasyon yöntemi olan Elektro fenton prosesinde, elektrokimyasal proses sırasında oksijenle doyurulmuş katot ve hidrojen peroksitten (H₂O₂) sürekli bir oksijen değişimi gerçekleşir ve ardından hidroksil radikalleri (OH•) üretilmektedir. Fe²⁺ iyonları, katot yüzeyinde oluşur ve sulu çözeltide bulunur. Organik maddeler, hidroksil radikalleri ile reaksiyona girerek parçalanır ve işlem süresi yeterli ise yavaş yavaş mineralize olmaktadır [31]

Elektro fenton prosesi, elektrooksidasyon ve elektrokoagülasyonun bir arada meydana geldiği bir sistem olarak bilinir ve kirlilik yükü yüksek atık suların arıtımında başarılı sonuçlar elde edilmektedir [32]. Organik maddeleri kolaylıkla parçalayabilen hidroksil

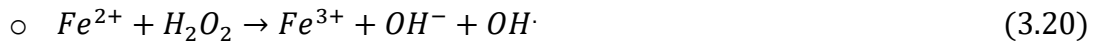
radikalleri, son derece güçlü oksidatif özelliklere sahiptir [33], [34]. Elektro fenton prosesiyle hidroksil radikallerinin ($OH^\cdot$) üretimi aşağıda Şekil 3.11’de verilmektedir.



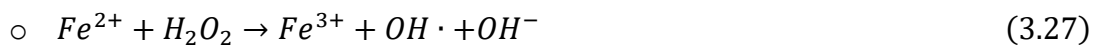
Şekil 3.11. Elektro fenton prosesindeki $OH^\cdot$ radikallerinin üretimi.

Burada, katot yüzeyinde O_2 'nin indirgenmesi ve H_2O_2 ile Fe^{3+} 'nin eş zamanlı indirgenmesi sonucunda Fe^{2+} oluşur. H_2O_2 ve Fe^{2+} iyonunun reaksiyonu sonucunda homojen olarak hidroksil radikalleri meydana gelir. Bu döngü, elektroliz boyunca devam eder ve tüketilen O_2 'nin yaklaşık %75'i, elektroliz sırasında anot yüzeyindeki suyun oksidasyonu sonucunda oluşan O_2 tarafından geri kazanılır.

Organik maddelerin (R) hidroksil radikalleri ile oksidasyonu, aşağıda açıklanan zincir reaksiyonlar yoluyla gerçekleşmektedir [35].



Elektro fenton prosesinde katotta meydana gelen tepkimeler aşağıdaki denklemlerde gösterilmektedir [36].



Elektro fenton prosesinde, katot yüzeyindeki Fe^{2+} iyonunun sürekli olarak yenilenmesi sağlanarak organik kirleticilerin daha fazla oksidasyonu teşvik edilir ve çökelti oluşumu en aza indirilmektedir.

3.2.5. Elektrokimyasal Membran Yöntemleri

İyon transferi için elektrokimyasal membran yöntemleri kullanılarak sağlanmaktadır. Bu yöntemlerde iyon seçici membranlar kullanılmaktadır. Bu yöntem ile elektrokimyasal proseslerde mikro ve ultrafiltrasyonun da gerçekleşmesi sağlanır.

3.2.5.1. Elektrodializ

Elektrodializ işlemi, çözeltilerin konsantrasyonlarının kontrol edilerek deiyonize edilmesi ve seyreltilmesini sağlamaktadır. Bu yöntem özellikle deniz suyundan tuzun uzaklaştırılarak içme suyu elde edilmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca, gıda, ilaç ve metal işleme endüstrisi atık sularının arıtılması, meyve suyu ve tuz çözeltilerinin yenilenmesinde de kullanılmaktadır. Elektrodializde temel kural, "+" yüklerin katyonik membrandan, "-" yüklerin ise anyonik membrandan geçmesine izin vermektir. Doğru elektrik akımının iyonları, anyonları geçirgen ancak katyonları geçirmeyen (anyonik) ve katyonları geçirgen ancak anyonları geçirmeyen (katyonik) iyonla seçilmiş membranlar aracılığıyla taşınması ilkesine dayanmaktadır. Bu membranlar su ve diğer solventlerin geçişine izin vermemektedir.

Anot ve katot hücrelerini ayırmak için 0,2-0,5 mm kalınlıkta olacak şekilde ince plastik ayırıcılar kullanılmaktadır. Bu ayırıcılar iki tip olarak sınıflandırılabilir: plastikten yapılmış akım ayırıcılar ve termoplastik malzemeden yapılmış döner akım ayırıcılar. Uygulanan elektrik akımı ile anyonlar anoda doğru hareket eder, anyon değişim membranlarından geçer ve katyon değişim membranı tarafından tutulur. Katyonlar da katoda doğru hareket eder ve anyon değişim membranı tarafından tutulur. Bu süreç sonucunda konsantre ve seyreltik hücreler oluşmaktadır. Konsantre ve seyreltik bir fraksiyonun kombinasyonu bir hücre çifti oluşturur. Elektrodializ hücresinde en az 300 hücre çifti bulunmaktadır. Membranların yüzey alanı 0,2-0,5 m² arasında değişirken, akım yoğunluğu genellikle 200-2000 A/m² arasındadır.

Uygulamalarda membranın seçici geçirgenliği nedeniyle membran üzerinde çözünmüş madde miktarı veya tüketimi meydana gelmektedir. Bu durumda, konsantrasyon

değişikliği yapılarak ve verimi belirlemek için çözünmüş madde difüzyonu kullanılarak polarizasyon oluşmaktadır. Polarizasyon hücrelerinde hücrelerin yükselmesi ve diğer türlerin taşınması sağlanır. Bu türler, katyon oluşturan membranlardaki H^+ iyonları ve anyon düzenleyici membranlardaki OH^- iyonlarıdır. Anyon ve katyonların hareketi nedeniyle çözeltide pH değişiklikleri meydana gelmektedir.

3.2.5.2. Elektrohizroliz

Elektrohizroliz yöntemi, membranların kullanılmasıyla sodyum sülfattan sülfürik asit (H_2SO_4) ve sodyum karbonat (Na_2CO_3) üretmek için tercih edilmektedir. Kullanılan elektrohizroliz hücresi genel olarak üç bölmeli olarak tasarlanmaktadır. Bu hücrelerden orta bölmede sodyum sülfat bulunmaktadır. Sodyum iyonları, katyon değişim membranlarından geçerek katotta üretilen OH^- iyonlarıyla birleşir. Sülfat iyonları da anyon değişim membranından geçerek H^+ iyonlarıyla birleşerek sülfürik asit oluşturur. Yüksek konsantrasyonlarda sülfürik asit, düşük akım verimliliğine ve anyon değişim membranlarının zayıf seçiciliğine neden olabilir.

Alternatif olarak, elektrohizrolizde iki bölmeli hücreler de kullanılmaktadır. İki odacıklı hücreler, anyon değişim membranlarının zayıflamasını önler ve %15'in üzerindeki sülfürik asit konsantrasyonlarında yüksek akım verimi sağlar. Ayrıca, sodyum sülfattan amonyum sülfat ve sodyum hidroksit üretiminde de elektrohizroliz yöntemi kullanılmaktadır.

İşlem, üç bölmeli hücrelerde gerçekleştirilmektedir. Sodyum sülfat, hücrenin orta bölmesine beslenir ve sülfat iyonları, anyon değişim membranı yoluyla anoda doğru hareket etmektedir. Bu süreçte hücreye amonyak verilmektedir.

3.2.5.3. Bipolar membran prosesler

Bipolar membranlar, tuzları ayırmak için kullanılmaktadır. Bu işlemlerde anyonik ve katyonik iyonlaştırıcı membranlar kullanılmaktadır. Hücre içerisinde protonlar katyonik katmana doğru hareket ederken, hidroksil iyonları anyonik katmana doğru hareket eder. Bu işlem genellikle iki veya üç bölmeli olarak uygulanır. Bipolar membranlar, yüksek oranda difüzyon sağlayan, yüksek seçiciliğe sahip, uzun ömürlü ve kimyasal stabilite açısından zengin işlemlerdir. Ayrıca, en fazla kimyayı kullanan işlemler arasındadırlar.

3.2.5.4. Elektroozmoz prosesi

Elektroozmoz, membran tabanlı bir ayırma işlemidir. Bu fenomen, membranın iki tarafı arasında elektriksel potansiyel farkı oluştuğunda ortaya çıkar. Bu potansiyel farkı, iyonların taşınmasına ve sıvının membran gözeneklerinden geçişine yardımcı olur. Membran, sulu çözeltiye daldırıldığında yük kazanma yeteneğinden dolayı, bu mekanizma yüzeyde elektriksel bir çift tabakanın oluşmasını gerektirir. Bu katman, zıt yüklü, hareketli dağınık katmanın yüzeyine yakın bir yerde oluşur. Elektroozmoz prosesi aynı zamanda atık sulardan koloidal maddelerin uzaklaştırılması ve susuzlaştırma işlemlerinde de kullanılmaktadır.

3.2.5.5. Elektroforez prosesi

Elektroforez, elektriksel potansiyele dayalı bir ayırma işlemidir ve genellikle kolloidal maddelerin atık sudan uzaklaştırılması ve çamurun yoğunlaştırılması gibi uygulamalarda kullanılır. Arıtma süreci, su ve iyonik maddelerin geçirgen olduğu ancak kolloidal maddelerin geçirgen olmadığı membranlar kullanılarak gerçekleştirilir. Elektroforez işlemi ayrıca metal malzemelerin kaplanması için de kullanılmaktadır [6]

3.2.6. Elektrobiriktirme Prosesleri

Elektrokimyasal yöntemler metallerin geri kazanılması ve metal yüzeylerin parlatılmasında önemli bir rol oynamaktadır. Bu yöntemlerle metalin geri kazanımı temelde katodik biriktirmeye dayanmaktadır.



Bu işlem, metal kazanımı açısından ekonomik ve teknik olarak her metale uygulanabilir değildir. Metallerin elektrokimyasal geri kazanımı genellikle iki aşamadan oluşur. İlk aşama, metallerin toplanmasıdır; ikinci aşama ise toplanan metallerin ayrıştırılmasıdır. Günümüz teknolojisinde, metal tozları genellikle karbon katotlar üzerinde toplanmakta ve ayrıştırılması için fiziksel yöntemler yeterli olmaktadır. Bu işlem metal geri kazanımını yüksek saflıkta gerçekleştirir. Madencilik endüstrisinde, metal geri kazanımı oldukça verimli bir süreçtir. Metal geri kazanımında çeşitli tipte reaktörler kullanılır, bunlar arasında en çok tercih edilenler tank tipi hücrelerdir. Reaktör hacmi, prosesin yüküne göre kolaylıkla değiştirilebilir. Bu tip reaktörler, yüksek konsantrasyonlu proses akışlarından metalin geri kazanılması için kullanılır. Elektrotlar, tek kutuplu ve iki

kutuplu olarak düzenlenebilir ve bu işlemlerde elektrot sayısı genellikle 10 ila 100 arasında değişmektedir.

Elektrobiriktirme proseslerinde, plaka ve kafes tipi reaktörler sıklıkla kullanılmaktadır. Bu tür reaktörler genellikle anyon, katyon ve membran parçalarından oluşur. Bu modüler yapı, reaktörün tasarımını ve işleyişini kolaylaştırır. Döner katot hücreleri ise odalardan elektrot yüzeyine kütle transferini artırmak ve katot üzerinde biriken metal tozlarını uzaklaştırmak amacıyla özel olarak tasarlanmıştır. Metaller, elektrik akımı kullanılarak geri kazanılır ve toz halinde çökeltirilir. Katot yüzeyinde metal birikimi olduğundan, verimliliğin artırılması için spesifik yüzey alanının artırılması gerekmektedir. Bu nedenle, akışkan yataklı elektrotlar tasarlanmıştır [12]

3.3. ELEKTROKİMYASAL DESTRÜKSİYON YÖNTEMİ

Son yıllarda endüstriyel atık suların arıtılmasına yönelik elektrokimyasal yöntemler giderek yaygınlaşmaktadır. Yüksek üretkenlik ve verimlilik, donanım tasarımının kompaktlığı ve basitliği ve teknolojik süreci tamamen otomatikleştirme yeteneği ile ayırt edilirler.

Su sistemlerinin elektrikle arıtılmasına yönelik çeşitli yöntemler arasında, elektrokimyasal ve elektrokatalitik destrüksiyon yöntemleri, renkli atık suyun arıtma teknolojisinde en yaygın şekilde kullanılmaktadır.

Atık su arıtmanın oldukça yüksek verimliliği, tesislerin güvenilirliği ve hızlı devreye alınması, çökelpmenin olmaması ve bir dizi diğer olumlu faktör hem teorik hem de uygulamalı nitelikte bu ilerici teknolojinin geliştirilmesine yönelik daha fazla araştırmayı teşvik etmektedir.

Elektrokimyasal destrüksiyon yönteminin özü, atık sıvının anodik polarizasyon koşulları altında çözünmeyen elektrotlara sahip bir aparatta arıtılmasıdır. Başarılı bir elektroliz için suda klorür iyonlarının bulunması, anot malzemesinin uygun seçilmesi ve belirli işlem parametrelerinin olması gerekir. Organik kirleticilerin mineralizasyon derinliği hem elektrot redoks işlemleri (katodik indirgeme ve anodik oksidasyon) hem de elektroliz ürünlerinin etkisi altındaki hacimsel reaksiyonlarla belirlenir.

Elektrokimyasal su arıtma işlemleri her zaman bir gaz fazının oluşmasıyla gerçekleşir.

Katoda harici bir elektrik alanı uygulandığında, hidrojen oluşumu ve organik bileşiklerin elektrolitik indirgenmesi meydana gelir. Asidik çözeltilerde hidrojen iyonunun (hidronyum) indirgenmesi aşağıdaki şema ile temsil edilebilmektedir:



Hidrojenin katodik indirgeme reaksiyonu, bazı metallerde, diğer birçok elektrot reaksiyonunun aşırı voltajından önemli ölçüde daha yüksek, önemli bir aşırı voltajla meydana gelir. Hidrojen aşırı voltajının değeri birçok faktöre bağlıdır. Her şeyden önce çözeltinin bileşimine, katot malzemesine ve yüzeyinin durumuna, akım yoğunluğuna ve sıcaklığına bağlıdır.

Organik maddelerin sulu ortamdaki elektro-indirgenme reaksiyonları, elektrottaki hidrojen evriminin mekanizması ile ilişkilidir ve bu nedenle farklı doğadaki indirgeyici maddelerden söz eder: elektronlar, iyonlar veya hidrojen atomları. Çoğu zaman organik madde molekülleri katottaki elektrokimyasal reaksiyona doğrudan katılarak organik anyonlara dönüşmektedir.



Bu durumda prosesin bir sonraki aşaması, bir hidrasyon ürününün oluşmasıyla anyonun nötralizasyonudur.



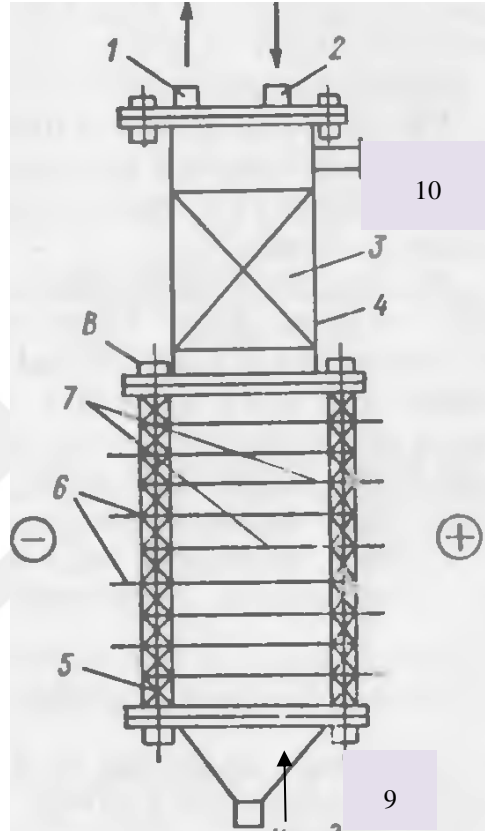
Bir hidrojen iyonunun ve bir organik molekülün aynı anda deşarja katılması da mümkündür.



Yüksek katot potansiyelinde, organik bileşiklerin yüksek reaktivitesine katkıda bulunan reaksiyon ara maddeleri olarak serbest radikaller oluşturulabilir. İndirgeme işleminin seyri, ikame edicinin doğasından (elektronegatif ve elektropozitif gruplar) ve indirgenmiş moleküldeki konumundan, katot malzemesinden, elektroliz koşullarından ve özellikle çözeltinin bileşiminden etkilenmektedir.

Bununla birlikte, elektrolizörlerde meydana gelen katodik indirgeme işlemleri, anodik

oksidasyon işlemleriyle birleştirilir ve azo ve nitro gruplarını içeren boyaların genel mineralizasyon sürecine önemli bir katkı sağlar. Katotta indirgeme ürünleri olarak oluşan amino bileşikler, anotta üretilen oksitleyici maddeler tarafından işlenen sıvının hacminde çok daha kolay oksitlenir. Örnek olarak aşağıda Şekil 3.12’de sanayi tipi elektrooksidasyon sistemin şeması verilmektedir.



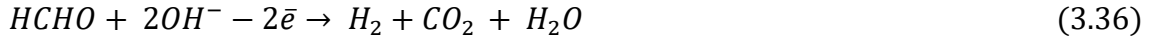
Şekil 3.12. Konsantre boya içeren tekstil atık su için kolon tipi elektrooksidasyon sistemi.

Şekil 3.12’deki elektrooksidasyon sisteminin parçaları 1, 2: hava girişi ve gazların çıkışı, 3: ara boru, 4: bağlantı borusu, 5: contalar, 6: katot, 7: anot, 8: bağlantı pimi, 9: atık su girişi ve 10: temiz su çıkışı olarak belirtilmiştir.

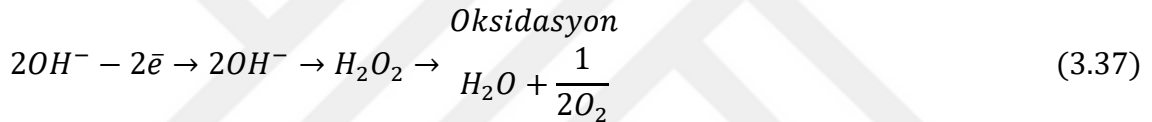
Elektrooksidasyon prosesleri katodik elektroredüksiyon proseslerinden çok daha zordur. Organik bileşikler elektro-oksidize ederken, anodun enerji heterojenliği, OH (ads.) parçacıklarının sürece katılımı vb. dahil olmak üzere çok çeşitli faktörlerin etkisini hesaba katmak gerekir. Bazı durumlarda oksidasyon, elektronik bir mekanizma ile ilerler, yani organik madde anotta adsorbe edilir, eşzamanlı veya önceki dehidrasyonla elektronları bağışlar:



Organik radikal R'nin daha sonraki dönüşümü reaktivitesi ile belirlenir. Böylece formaldehitin platin anot üzerinde elektro-oksidasyonu sırasında CO₂ ile birlikte H₂CO ve HCOO veya HCOO⁻ bulunmuştur, bu da reaksiyonun H₂CO ve HCOOH veya HCOO⁻ ara oluşumu yoluyla ilerlediği anlamına gelir. Formaldehitin tamamen oksidasyonu, hidrojen ve karbondioksit oluşumuyla meydana gelir:



Anodik oksidasyon birçok açıdan güçlü bir oksitleyici maddenin etkisine çok benzer. Sulu bir çözeltide hidroksit iyonlarının düşük anot potansiyelinde boşaltılarak hidroksit radikalleri oluşturduğu varsayılmaktadır. İkincisi, birleştirildiğinde hidrojen peroksit üretir; bu daha sonra organik bir bileşikle reaksiyona girerek oksidasyona neden olabilir veya ayrılarak oksijen ve su üretebilir:



Reaksiyon, ara ürünler olan hidroksil radikallerinin katılımıyla veya güçlü bir oksitleyici madde olarak oksijenin katılımıyla gerçekleşebilir. Bununla birlikte, anodik oksidasyon işleminin mekanizması çok karmaşıktır ve henüz tam olarak kurulmamıştır; bu nedenle, her bir durumda, incelenen organik bileşikle ilgili olarak özel bir çalışma yapılması gerekmektedir.

Bu durumda faz sınırında (elektrot-çözelti) meydana gelen aşamaların yanı sıra, işlenen sıvının hacminde meydana gelen kimyasal dönüşümler de büyük önem taşımaktadır. Çoğu durumda, anodik oksidasyon işlemleri bir miktar dengesizliğe, yani organik maddelerin kimyasal stabilitesinin kaybına katkıda bulunur; bu, elektroliz ürünlerinin etkisi altında hacimsel işlemlerin ortaya çıkmasını büyük ölçüde kolaylaştırmaktadır.

Bu nedenle, organik kirletici maddelerin elektrokimyasal olarak yok edilmesi işlemi, elektroliz sırasında güçlü oksitleyici maddeler olan klor ve onun hidroliz ürünlerini içeren aktif klorun oluşumu nedeniyle artırılmış atık sudaki Cl⁻ iyonlarının varlığında önemli ölçüde yoğunlaşır. Klorürlerin sulu çözeltilerinde çözünmeyen anotlar üzerindeki tipik işlemler, klor iyonlarının oksidasyonunun birleşik işlemleridir.

Atık sudan boyaların uzaklaştırılması için elektrokimyasal yöntemlerle ilgili bir dizi çalışmaya dikkat edelim. Reaktif Kırmızı 195 içeren atık suyun renk giderme sürecini incelemek için demir elektrotlu bipolar elektrokoagülasyon kullandı [13]. Başlangıç pH'ının, sodyum sülfat konsantrasyonunun, başlangıç boya konsantrasyonunun, elektroliz süresinin ve elektrik akımı yoğunluğunun etkileri araştırıldı. Optimum çalışma parametrelerinin pH = 11, boya konsantrasyonu = 50 mg/l, sodyum sülfat konsantrasyonu 1200 mg/l, elektroliz süresi 5 dakika, elektrik akımı 4 A olduğu bulunmuştur. Bu koşullar altında boya giderme verimliliği %99'un üzerine çıkmıştır [37].

Metil turuncu boyanın uzaklaştırılmasında elektrokoagülasyon prosesi (EK) kullanılarak birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda, 22,5 cm² aktif yüzeye sahip iki demir elektrot içeren bir elektrokimyasal hücre kullanılmıştır. Çalışma koşulları arasında arka plan elektrolitinin doğası ve konsantrasyonu, akım yoğunluğu, pH, elektrotlar arası mesafe, boya konsantrasyonu ve bağlantı modu gibi faktörler optimize edilmiştir. 15 dakikalık EK'den sonra elde edilen renk giderme derecesi, pH 7,25'te ve akım yoğunluğu 64 A/m²'de %83'e ulaştı. pH'a bağlı olarak üç EK proses mekanizması önerilmiştir ve bu testler daha düşük veya daha yüksek giderim oranlarına ulaşmaktadır. EK işleminden kaynaklanan topakların yüzeyinin enerji dağılımlı X-ışını floresan spektrometresi (EDX), ana elementler demir, oksijen ve klorür ile küçük elementler olarak tespit edilen karbon, sodyum ve alüminyumun seviyelerini içeren bir spektrum gösterir. Bu çalışmanın gösterdiği gibi, EK prosesinde boyanın giderilmesi tekstil atık su arıtma teknolojisine başarıyla uygulanabilmektedir [38].

Irki'nin çalışmasında boyalar, deterjanlar ve kimyasal yardımcı maddeler gibi yüksek konsantrasyonlarda kirletici madde içeren tekstil endüstrisi atıksuları incelenmiştir. Tekstil fabrikası suları, Ti/BDD ve Ti/SnO₂-Nb₂O₅ anotları üzerinde persülfat katalizli elektrokimyasal oksidasyon kullanılarak arıtıldı. Sonuçlar, persülfat katalizörünün elektrokimyasal prosesin verimliliğini yalnızca Ti/BDD anodu üzerinde önemli ölçüde arttırdığını, ancak Ti/SnO₂-Nb₂O₅ anodu üzerinde etkilemediğini göstermektedir.

Ti/BDD anotta en uygun çalışma koşulları bulundu: [NaCl] 3 g/l, [PS] 2 g/l, akım yoğunluğu 4,16 mA/cm², pH 7,5, elektroliz süresi 120 dakika, bu da %94,78'in giderilmesine olanak sağlar tekstil atık suyunda renk maddeleri, %64,57 KOİ ve %41,57 TOK bulunmaktadır.

Ti/SnO₂-Nb₂O₅ anodunda optimum çalışma koşulları: [NaCl] 3 g/l, [PS] 1 g/l, uygulanan

akım yoğunluğu 4,16 mA/cm², pH 7,5, elektroliz süresi 150 dakika. %73,04 rengi, %41,32 KOİ'yi ve %39,22 TOK'u giderdi. Elektrokimyasal oksidasyon işlemleri sırasında tespit edilen oksidatif radikaller, biyolojik tekstil atık suyundaki organik maddelerin oksidasyonuna katkıda bulunabilir[39].

Başka bir çalışmada, kimyasal ve tekstil atık sularının elektrokimyasal bozunması, kesikli, kesikli geri dönüşüm ve sürekli geri dönüşüm sistemleri gibi farklı tipte reaktör konfigürasyonlarında Ti/RuOx-TiOx anot kullanılarak araştırıldı. Akım yoğunluğu, elektroliz süresi ve destekleyici elektrolit konsantrasyonu gibi önemli çalışma parametrelerinin, bu sistemlerin kirlletici giderme verimliliği ve enerji tüketimi üzerindeki etkisi eleştirel olarak incelenmektedir [40].

Periyodik çalışmalar, akım yoğunluğu: 4, elektroliz süresi: 6 saat, destekleyici elektrolit konsantrasyonu: 5 gml⁻¹ gibi çalışma parametrelerinin sistemin genel performansını iyileştirmek için ideal olduğunu göstermektedir. Toplu devridaim sisteminin kirlletici giderme performansının, devridaim akış hızı arttıkça önemli ölçüde artması bekleniyordu. KOİ giderimindeki iyileşme (%65,3-82,7) akım verimliliğinde, Akım verimin 'de ve Spesifik enerji tüketiminde önemli bir iyileşmeye yol açtı; sistemin akış hızında (Q, Lh⁻¹) spesifik enerji tüketimi (15,06-12,45 kWh kg⁻¹) 20'den arttı 4 Adm⁻² akım yoğunluğunda 100 l/saat'e kadar. Geri dönüşüm kesikli reaktörüyle karşılaştırıldığında, geri dönüşüm reaktörünün performansı enerji tüketimi ve hız sabiti açısından caziptir. Geri dönüşüm reaktörünün çalışma esnekliği nedeniyle daha iyi bir konfigürasyona sahip olduğu bulunmuştur [41].

Isaev'in çalışmasında, azo boyaların su kirliliğine yol açtığını vurgulamıştır. Bu nedenle bu kirlleticilerin atık sulardan uzaklaştırılması için ileri yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Azo boyalarının atık sulardan uzaklaştırılması için çeşitli yaklaşımlar kullanılarak geliştirilen elektrokimyasal oksidasyon yöntemleri gözden geçirilmiştir. Süreçler arasında anodik oksidasyon, elektro-Fenton, foto-elektro-Fenton ve güneş foto-elektro-Fenton yer alır. Proses teknolojisi, reaktör tasarımı, karakteristik bozunma ürünleri ve bunların toksisitesi dahil olmak üzere çeşitli parametrelerin etkisi tartışılmaktadır [42].

Qiao'nın çalışmasında, elektrokimyasal oksidasyon (EO) teknolojisine yönelik şu anda en umut verici yaklaşımı tartışmakta, temel ilkelerini sunmakta ve ayrıca araştırmadaki ilerlemeyi ve elektrot malzemelerinin, elektrokimyasal reaktörlerin ve elektrokatalizörlerin uygulama durumunu açıklanmaktadır. Aynı zamanda akım

yoğunluğu ve elektrolit türü gibi çalışma koşullarının bozunma etkisine etkisi tartışılmıştır. Son olarak EO teknolojisi ile diğer su arıtma teknolojilerini birleştirmenin etkinliği özetlenmektedir.

Bu süreçlerde EO teknolojinin iyileştirme yönlerini ve potansiyel mekanizmalarını ayrıntılı olarak tartıştık ve uygun çalışma koşullarının seçilmesinin yalnızca işleme verimliliğini artırmakla kalmayıp aynı zamanda işlem maliyetini de azaltabileceğini göstermektedir. Bununla birlikte, elektrotların optimizasyonunun her zaman EO teknolojisini geliştirmenin temeli olduğu ve yüksek verimli elektrokatalizörlerin ve birleşik süreçlerin bir kombinasyonunun kullanımının EO teknolojinin daha geniş kullanımı için oldukça önemlidir [43].

Tekstil endüstrisi atık suyunun bir titanyum-tantal-platin-iridyum anot üzerinde elektrokimyasal oksidasyonunun incelenmesi ile ilgili bir çok çalışma yapılmıştır. Qiao'nın yaptığı çalışmada kesikli deneyler, çeşitli akımlarda, NaCl konsantrasyonlarında ve devridaim hızlarında dahili çevirmeli bir akış elektrolizöründe gerçekleştirilmiştir. Toplam 361 mg/L konsantrasyonda 16 tekstil boyası ve 281 mg/L kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) içeren renkli sentetik atık su ile çalışılmıştır. Çoğu durumda, düşük enerji tüketiminde 10-15 dakikalık arıtma sonrasında atık suyun niceliksel renginin değişmesi sağlandığı gözlenmiştir [44].

Yukarıdaki makalelerin örneklerini kullanarak, atık su arıtımında elektrokimyasal yöntemlerin uygulamasının etkili ve umut verici bir yöntem olduğu sonucuna varılmıştır.

3.4. BOYALARIN ELEKTROKİMYASAL OKSİDASYON SÜREÇLERİNDEKİ ETKİSİ

Teknolojik sürecin iyileştirilmesindeki en önemli sorunlardan biri, atıkların çevreye ve her şeyden önce hidrosfere nüfuz etmesini önleyecek yöntem ve yöntemlerin geliştirilmesidir. Hafif sanayinin boyama ve terbiye endüstrileri (tekstil ve triko yan sanayii) ciddi bir su kirliliği tehlikesi oluşturmaktadır. Bu endüstriler su tüketiyor ve atık suları sentetik boyalarla birlikte diğer ilgili organik bileşikler de içeriyor.

Tekstil atık suyunun bileşenleri çoğunlukla toksiktir ve biyokimyasal olarak oksitlenmesi zordur, bu da bu kategorideki endüstriyel atık suyu nötralize etmeyi son derece tehlikeli ve son derece zor hale getirir. Birçok boyanın vücut üzerinde toksik etkisi vardır:

kanserojen, mutajenik, alerjenik, ganodotoksik. Doğrudan boyaların su kütlelerinde oranlanırken hijyenik özellikleri, boyaların su kütleleri için zararlılığının sınırlayıcı göstergesinin organoleptik olduğunu göstermektedir.

Bir dizi doğrudan boya için izin verilen maksimum konsantrasyon 0,1 mg/l olarak ayarlanmıştır. Boyalar ayrıca su kütlelerinin doğal kendi kendini temizleme süreçlerini de etkileyebilir. 1 mg/l'lik bir boya konsantrasyonunda, oksijen tüketiminin biyokimyasal [45] süreci engellenir 0,1-0,01 mg/l ise suyun hidrokimyasal ve mikrobiyolojik niteliklerini etkilememektedir [46].

3.4.1. Elektrot Malzemesi

Elektrolizin başarılı bir şekilde uygulanması ve elektrokimyasal prosesin istenilen yola yönlendirilmesi için gerekli en önemli koşul elektrot malzemesinin seçimidir. Bu seçim, elektrotun kimyasal stabilitesi ve elektrolizin gerçekleştiği ortama göre inertliği ile belirlenir.

Az çözünür anotlar, aktif olarak anot görevi gören bir metal tabana bir katmanın uygulandığı bir bileşimdir. Bu tür elektrotlara kompozit elektrotlar denir. Şu anda titanyum, daha fazla kullanılabilirliği ve iyi ekonomik performansı nedeniyle uygulamalı elektrokimyada anot bazı olarak en yaygın şekilde kullanılmaktadır.

Anotun titanyum tabanına, elektrotun anodik bir çalışma yüzeyi oluşturan, elektroliz işlemi sırasında anotun potansiyelini ve tüm elektrokimyasal parametrelerini belirleyen bir aktif kütle tabakası uygulanır. Elektrotun titanyum bazında şu veya bu şekilde biriken aktif katman, platin grubu metallerden veya bunların alaşımlarından ve ayrıca anodik polarizasyona dirençli ve yeterli elektronik iletkenliğe sahip metal oksitlerden oluşabilir. Önerilen çok sayıda seçenek arasında endüstride en iyi geliştirilen ve kullanılanlar, PbO₂ [1], [6], [47] MnO₂ ve rutenyum ve titanyum [39] ile nitrik asit elektrolitinden elektrolitik olarak çökeltilmiş aktif bir platin veya platin grubu metal katmanına sahip elektrotlardır.

Son on yılda etkili katalizör arayışında elektrokimyacılar metal oksit sistemlerine çok dikkat ettiler. Ancak bu tür sistemlerin oluşturulması büyük zorluklarla doludur. Her şeyden önce, anotların bir dizi özelliğin birleşimine sahip olması gerekir: iyi elektronik iletkenlik, önemsiz korozyon aşınması ve yüksek katalitik aktivite. Bu özelliklerin, agresif ortamlar, yüksek anodik potansiyeller ve yüksek sıcaklıklar dahil olmak üzere,

uzun süreli çalışmanın son derece zorlu koşulları altında korunması gerekir.

Belirli bir reaksiyona göre elektrot malzemesinin elektrokimyasal aktivitesini karakterize eden ana göstergelerden biri, bu reaksiyonun aşırı voltajıdır. Bunun nedeni, elektrotun gerçek potansiyelinin, üzerinde meydana gelen reaksiyonun denge potansiyelinden sapmasıdır.

Belirli bir elektrotta reaksiyonun aşırı voltajı ne kadar düşük olursa, bu reaksiyonun potansiyeli de o kadar düşük olur ve enerji tüketimi de o kadar düşük olur. Örneğin hidrojen, oksijen, klorun farklı elektrotlar üzerinde salınması farklı potansiyellerde meydana gelir ve belirli bir elektrokimyasal reaksiyonu gerçekleştirmek için bir elektrot malzemesi seçerken, bu reaksiyonun belirli bir değerdeki aşırı voltaj değerini hesaba katmak gerekmektedir.

Düşük aşırı gerilime sahip metaller (Pt, Ru) [48], [49] katot malzemeleri olarak en uygun olanlardır ancak ekonomik faktörlerden dolayı bu amaçlar için demir katot en iyisidir. Elektrokimyasal imha teknolojisinde en yaygın kullanılan yapısal çelikten yapılmış katotlardır.

Anottaki organik boyaların ve arıtılan sıvının hacminde üretilen aktif klor bileşenlerinin oksidasyonu yoluyla atık suyun elektrokimyasal renk gideriminin gerçekleştirilmesi daha uygun olduğundan, anot malzemesi seçimine özel dikkat gösterilmelidir.

Bu durumdaki ana zorluk, çoğu metalin anodik polarizasyon koşulları altında termodinamik olarak kararsız olması (çözünür veya pasifleşir) gerçeğinden kaynaklanmaktadır. Seyretilik NaCl çözeltilerinin elektrolizi sırasında anotların özel çalışma koşulları, klor iyonlarının deşarjına ek olarak üzerlerinde önemli miktarda oksijenin salınmasından kaynaklanmaktadır.

Belirli bir malzemenin anot olarak uygunluğunu belirleyen ana faktör, klor salınımının hafif bir aşırı voltajı ve oksijen salınımının yüksek aşırı voltajı, yani klor iyonlarının deşarjına ilişkin yüksek seçiciliktir. Öte yandan bu anotların yeterli mekanik dayanıklılığa, üretilebilirliğe ve agresif ortamlara karşı kimyasal dirence sahip olması gerekir. Anot seçiminde ekonomik faktör de önemlidir [2].

Elektrokimyasal atık su arıtma teknolojisinde yüksek verimli ve kimyasallara dayanıklı anotların geliştirilmesi ve kullanılması, klor, kostik soda ve klorat üretiminde

elektrokimyadaki modern gelişmelere dayanmaktadır. Kapsamlı araştırmaların nesneleri çeşitli karbon-grafit malzemeleri ve özellikle metal oksitlerdir.

Grafit, elektriksel olarak oldukça iletken, elektrokimyasal olarak aktif bir anot malzemesidir. Bu özelliklerin düşük maliyetle birleşimi, organik elektrosentezde yaygın kullanımını belirler ve teknolojik su arıtma sistemlerinde kullanım için özellikle ilgi çekicidir.

Su arıtma teknolojisinde, ORTA anotları olarak adlandırılan, karışık izomorfik oksitler TiO_2 ve RuO_2 'den oluşan aktif bir katmanla kaplanmış titanyum anotlar, pratik bir gelişme ve endüstriyel uygulama kazanmıştır. Bu anotların elektrokimyasal özellikleri bakımından grafitte göre önemli avantajları vardır. 1 ila 10 kA/m^2 arasındaki akım yoğunluklarında ORTA potansiyeli, grafit anodun potansiyelinden önemli ölçüde düşüktür. Sonuç olarak boya çözeltilerinin renk değiştirme oranı çok daha yüksektir.

3.4.2. Ortamın Sıcaklığının ve pH'ın Etkisi

Bilindiği gibi sıcaklık arttıkça çoğu kimyasal reaksiyonun hızı artar ve Van't Hoff kuralı kullanılarak yaklaşık olarak tahmin edilebilir. Her 10 derecelik sıcaklık artışıyla reaksiyon hızı 2-3 kat artar. Bu, aktivasyon enerjisi etkileşimleri için yeterli hale gelen aktif moleküllerin sayısındaki artışa bağlı olarak reaksiyona giren parçacıkların etkili çarpışma sayısındaki artışla açıklanmaktadır. Elektrokimyasal sistemlerde elektrolitin sıcaklığının artırılması, elektrot reaksiyonlarının aşırı gerilimini azaltır.

Ortamın pH'ının elektrokimyasal imha süreci üzerindeki etkisi, farklı redoks potansiyellerine sahip $HClO$, ClO^- veya Cl_2 formlarındaki aktif klor içeriğinin oranıyla ilişkilidir. Oksitleyici yeteneklerine göre, redoks potansiyellerine göre belirtilen klor bileşikleri şu seride düzenlenir: $HClO > Cl_2 > ClO^-$.

Redoks potansiyellerinin değerlerine bağlı olarak, en verimli oksidatif prosesler, $HClO$ içeriğinin maksimum olduğu, $pH \ll 5,0$ 'da, hafif asidik bir ortamda meydana gelmelidir. Bununla birlikte, pratikte en büyük oksitleme yeteneği nötr bir ortamda, $pH 7,0-7,5$ 'te ortaya çıkar. Bunun nedeni, bu pH değerlerinde $HClO$ ve ClO^- içeriklerinin yaklaşık olarak aynı olması ve sistemin en büyük aktiviteye sahip olmasıdır, yani nötr hipoklorit çözeltilerindeki maksimum oksidasyon hızı yalnızca sistemin oksitleyicinin özelliklerinden kaynaklanmaktadır.

Atık suyun elektrokimyasal arıtımı sırasında organik safsızlıkların derin ve yıkıcı bir şekilde yok edilmesini sağlayan ana parametreler anodik akım yoğunluğu ve elektroliz süresidir. Akım yoğunluğu, bir kimyasal reaksiyonun hızı gibi, elektrot-çözelti ara yüzündeki kimyasal dönüşümlerin sayısını gösteren bir elektrokimyasal reaksiyonun hızını ifade eder.

Elektrotlardaki akım yoğunluğundaki değişiklik, elektrolizördeki sıvı hareketinin hidrodinamiğini de etkiler. Bu nedenle, elektrokimyasal arıtma için optimal akım yoğunluklarının seçimi aynı zamanda elektrikli reaktörlerdeki sıvı hareketinin hidrodinamik özelliklerine de dayanmalıdır.



4. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışmasında kompozit elektrot tasarımı için farklı yöntemlerin literatür araştırması yapılmış ve denemeleri gerçekleştirilmiştir. Yüksek hızlı oksijen yakıtı ile kaplama yöntemi (HVOF) seçilerek elektrotlar hazırlanmıştır. Bu çalışma, farklı bağlayıcılar ile (Co, Ni, Cr, CoCr ve Ni) yüksek hızlı oksijen yakıtı püskürtülmüş Tungsten karbür (WC) bazlı kaplamalarda elektrot yüzeyinin korozyonun engellenmesi amaçlanarak etkili bir EO/EK atıksu arıtım prosesi çalışılmıştır.

HVOF ile püskürtme, proses değişkenlerinin optimize edilmesiyle %1'den daha az gözenekliliğe sahip yüksek yoğunluklu kaplamalar üretebilen son derece esnek bir tekniktir. (chidanbaram 2004) Kaplama malzemesinin oksidasyonu, püskürtme işlemi sırasında inert gazla kapatılarak önemli ölçüde azaltılabilmektedir.

4.1. KOMPOZİT ELEKTROTLAR

Kompozit elektrotlar birçok alanda kullanılmakta olup, iki başlık altında incelenmektedir. Bunlar kompozit modifiye elektrotlar ve kimyasal modifiye elektrotlardır. Polimer kaplama ve yüzey adsorpsiyonu ile de kompozit elektrotlar elde edilmektedir.

4.1.1. Yüksek Hızlı Oksijen Yakıtı ile Kaplama Yöntemi (HVOF)

HVOF, geleneksel alev püskürtmeden önemli ölçüde farklıdır çünkü yanma gazları büyük bir hızla ilerlemektedir. Bu nedenle, HVOF tabancalarının alevine enjekte edilen toz parçacıkları da modern ekipmanlar için ortalama 650 m/s'ye kadar yüksek hızlara ulaşmaktadır. Yüksek parçacık hızları, sıcak gaz jeti ile spreyci parçacıkları arasında kısa etkileşim süresine neden olur, bu da ısı transferinin orta düzeyde olmasına ve parçacık sıcaklıklarının nispeten düşük olmasını sağlamaktadır [50].

Farklı malzemeler için işlem koşulları, sınırlı erimenin ya da tamamen erimenin engellenebileceği şekilde ayarlanabilmektedir. Bu, genellikle oksidasyonun azalmasıyla birlikte korozyon direncinin belirgin bir şekilde azalmasına yol açmaktadır. Metalin yüzeyindeki darbeli yüksek parçacık hızı, yüksek sıcaklık nedeniyle düşük akma gerilimi ile birleştiğinde, yoğun kaplamaların üretilmesine olanak tanımaktadır. Bu sayede, HVOF püskürtmeli paslanmaz çelik veya nikel bazlı süper alaşım kaplamalar, mükemmel bir

korozyon koruma fonksiyonu sağlamaktadır. Sıcak ancak katı sprey parçacıklarının yüksek hızlı etkisi, kaplanmış çelik yüzeylere olağanüstü yapışma ve yüksek yapışma mukavemeti sağlamaktadır[50], [51]. Kullanılan tüm malzemeler Titanyum elektrot yüzeyine HVOF yöntemi ile kaplanmıştır.

4.2. ATIK SUYUN TEMİNİ VE KARAKTERİZASYONU

Bu tez çalışmasında, atık su örnekleri bir tekstil firmasından temin edilmiştir ve belirli tarihlerde numune alma işlemi gerçekleştirilerek çalışmalar yürütülmüştür.

4.3. KULLANILAN KİMYASAL MALZEMELER

Deneyisel çalışmalar sırasında pH ayarlaması için %35'lik hidroklorik asit (HCl %35'lik Tekkim marka) ve payet formunda sodyum hidroksit (NaOH, ZAG marka), iletkenlik optimizasyonu için ise sodyum klorür (NaCl, Merck marka) tercih edilmiştir. KOİ kuvvet testleri, standart yonteme uygun olarak Hach Lange firmasından temin edilmiştir.

4.4. KULLANILAN CİHAZ, ARAÇ VE GEREÇLER

Elektrometrik yonteme göre numunelerin pH ve iletkenlik ölçümleri için HQ40D Dijital iki kanallı multimetre parametre ölçer kullanılmıştır. Elektrooksidasyon ve Elektrokoagülasyon yöntemlerinin uygulanması için 1 litrelik cam beher kullanılmıştır. Toplamda 8 farklı tipte tasarlanmış kompozit elektrot kullanılmıştır. Elektrik akımı, TT T-echni-c Rxn 305D (0-30 V / 0-5 A) model doğru akım güç kaynağı kullanılarak sisteme 2 adet ara bağlantı kablosuyla sağlanmıştır. Dalga boyu taraması ile absorbands ölçümleri ve KOİ kuvvet test ölçümleri Hach Lange DR 3900 Spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir. Elektrotların yüzey görüntülemeleri, FEI QUANTA 250 FEG marka SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) kullanılarak yapılmıştır.

4.5. YÖNTEM

4.5.1. Elektrotların Hazırlanması

Atıksu arıtma çalışmalarında kullanılacak titanyum elektrotların yüzeyleri HVOF yöntemi uygulanarak kaplanmıştır. Titanyum yüzey üzerine 5 farklı yapıda malzemenin

kaplaması yapılmıştır. Bu malzemeler;

- Tungsten Karbür-Kobalt,
- Tungsten Karbür-Nikel,
- Tungsten Karbür-Kobalt-Krom,
- Colmonoy 6,
- Stellite 1.

Titanyum plakaların ölçüleri 70x130x3 mm olarak ayarlanmıştır. Kaplama malzemesi ise 50-70 mikron kalınlığında kaplanmıştır. Malzemelerin kaplanması sırasında titanyum yüzeyde boşluk kalmamasına dikkat edilmiştir.

Çizelge 4.1. Titanyum üzerine kaplaması yapılmış kompozit elektrotlar.

Kullanılan Elektrotlar				
WC/Co	WC/Ni	WC/Co/Cr	Colmonoy 6 (CO)	Stellite 1 (ST)
				

4.5.1.1. Tungsten Karbür + Kobalt Elektrot (WC/Co) Kaplaması

Tungsten karbür esaslı kaplamalar sonrası elde edilen yüksek yüzey sertliği genellikle oldukça yüksektir. Metallerin yüksek aşınma direnci gerektiren uygulamalarında, tungsten karbür sıklıkla tercih edilmektedir. Kobalt içeren tungsten karbür kaplamalar aşınmaya ve korozyona karşı dirençli bir kaplamadır. Kaplama oranları ise %82,62 WC, %12 Co, %5,28 Ct, %0,022 Fe, %0,05 O ve %0,03 Cf olarak uygulanmıştır.

4.5.1.2. Tungsten Karbür + Nikel Elektrot (WC/Ni) Kaplaması

Aşınmaya ve korozyona karşı dirençli bir kaplama çeşidi olan tungsten karbür

kaplamalardan bir diğeri ise Nikel içeren kaplamalardır. Kaplama oranları ise %82,12 WC, %12,27 Ni, %5,48 Ct, %0,10 Cf, %0,02 O ve %0,02 Fe olarak uygulanmıştır.

4.5.1.3. Tungsten Karbür + Kobalt+ Krom Elektrot (WC/Co/Cr) Kaplaması

Aşınmaya ve korozyona karşı dirençli bir kaplama çeşidi olan tungsten karbür kaplamalardan bir diğeri ise kobalt ve kromun birlikte kullanıldığı kaplamalardır. Kaplama oranları ise %80,40 WC, %10 Co, %4,02 Cr, %5,5 Ct, %0,03 O ve %0,02 Fe olarak uygulanmıştır.

4.5.1.4. Colmonoy 6 Elektrot Kaplaması

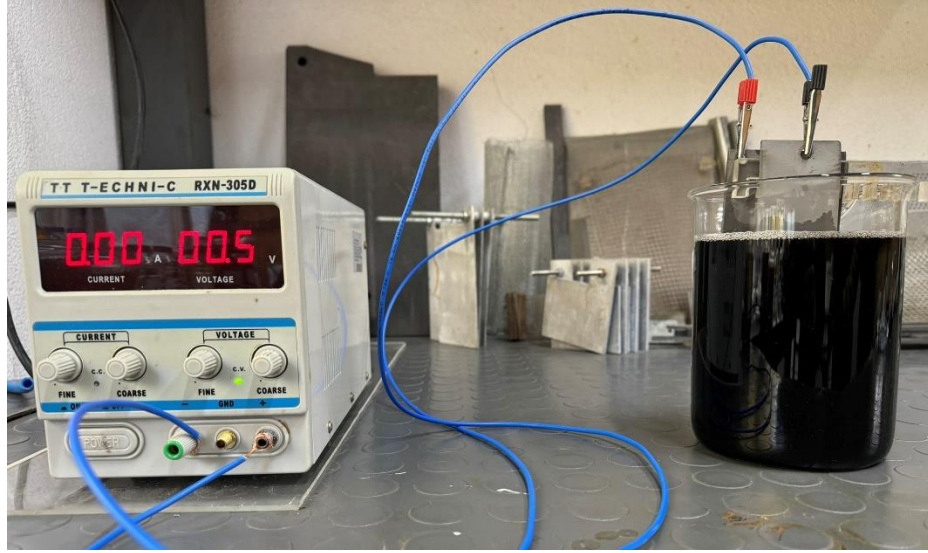
Nikel esaslı kaplamalar, bağlayıcı olarak kullanılır ve genellikle korozyona ve yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklı kaplamalar sağlamaktadır. Bu kaplamalar genellikle yüksek ısı direnci ve korozyon direnci gerektiren uygulamalarda tercih edilir. Kaplama oranları ise %71,14 Ni, %16,3 Cr, %4,38 Si, %3,95 Fe, %3,35 B ve %0,8 C olarak uygulanmıştır.

4.5.1.5. Stellite 1 Elektrot (Co/Cr) Kaplaması

Kobalt esaslı kaplamalar, özellikle Stellite1, Stellite6, Stellite12 ve Stellite21 gibi çeşitler ile temsil edilmektedir. Bu kaplamalar, yüksek sıcaklıklarda kızıl sertliğini koruyabilen malzemelerdir. Yüksek sıcaklıklarda kızıl sertliği koruyabilen tek malzemedir. Yüksek sıcaklıklara dayanıklı, aşınma ve korozyona karşı dirençli kaplamalardır. Kaplama oranları ise %49,9 Co, %30,2 Cr, %12,8 W, %2,48 C, %1,6 Fe, %1,5 Ni, %0,32 Mn ve %0,1 Mo olarak uygulanmıştır.

4.5.2. Atık su Arıtma Çalışmaları

Atık su arıtma çalışmaları laboratuvar ölçekli ve 1 litre hacmindeki hücrelerde yapılmıştır. Atık suya hazırlanan elektrotlar ile belirlenen şartlarda elektrooksidasyon prosesi uygulanmıştır. Öncelikle atık suyun bütün denemelerde aynı şartlarda olabilmesi için 10 litrelik stok numunesi alınmıştır. Stok numunesine 12 g/L konsantrasyonunda sodyum klorür eklenerek iletkenlik seviyesi 52,6 mS/cm seviyesine getirilmiştir. Atık suyun pH değeri 4 olarak sabit tutulmuş ve değiştirilmemiştir.



Şekil 4.1. Sistem düzeneği ve tekstil atık suyu.

4.5.2.1. Tungsten Karbür + Kobalt Elektrot (WC/Co) ile Yapılan Atık su Arıtma Çalışmaları

Başlangıç olarak stok numunesinden 1 litre alınarak elektrooksidasyon hücresine eklenmiştir. Anot ve katot elektrot olarak tungsten karbür-kobalt kaplı titanyum kullanılmıştır. Elektrotun elektriksel direnci $0,2 \Omega$ ve elektrooksidasyon prosesi başlangıç pH'ı 4 olarak ölçülmüştür. Elektrooksidasyon prosesi 30 dakika boyunca 4 A – 5,5 V şartlarında akım yoğunluğu 360 A/m^2 olacak şekilde sürdürülmüştür. 30 dakika sonunda elektrooksidasyon şartları 4 A - 7,2 V seviyelerine gelmiştir.



Şekil 4.2. WC/Co elektrotu ile 30 dakika EO yöntemi ile çalışma sonrası suyun rengi.

Elektrooksidasyon prosesi sonrası atıksu numunesi elektrokoagülasyon hücresine

alınmıştır. Elektrooksidasyon prosesi sonrası suyun pH seviyesinde değişim olmamıştır. Elektrokoagülasyon prosesinde anot ve katot elektrot olarak alüminyum kullanılmıştır. Elektrokoagülasyon prosesi 7 dakika boyunca 4 A–3,3 V şartlarında akım yoğunluğu 150 A/m² olacak şekilde sürdürülmüştür. Elektrokoagülasyon prosesi sonrası NaOH kullanılarak suyun pH'ı 5,2'ye yükseltilmiştir. Daha sonra içerisine 0,5g/L konsantrasyonda anyonik polielektrolit çözeltisinden 2 ml eklenmiştir ve 1 dakika boyunca yavaş karıştırma yapıp flokların oluşması beklenmiştir. Flok oluşumu gerçekleştikten sonra 20 mikron gözenek çaplı kaba filtreden kendi akışı ile süzülerek 50 ml'lik numune kaplarına alınmıştır. Laboratuvar analizleri için uygun şartlarda saklanmıştır.



Şekil 4.3. WC/Co elektrotu ile 30 dakika EO sonrası 7 dakika EK yöntemi ile çalışma sonrası suyun rengi.

4.5.2.2. Tungsten Karbür + Nikel Elektrot (WC/Ni) ile Yapılan Atıksu Arıtma Çalışmaları

Önceki arıtma çalışmasına benzer şekilde stok numunesinden 1 litre alınarak elektrooksidasyon hücresine eklenmiştir. Anot olarak tungsten karbür-nikel kaplı titanyum elektrot kullanılırken, katot olarak tungsten karbür-kobalt kaplı titanyum elektrot kullanılmıştır. Elektrotun elektriksel direnci 0,2 Ω ve elektrooksidasyon prosesi başlangıç pH'ı 4 olarak ölçülmüştür. Elektrooksidasyon prosesi 30 dakika boyunca 4 A – 5,2 V şartlarında akım yoğunluğu 360 A/m² olacak şekilde sürdürülmüştür. 30 dakika sonunda elektrooksidasyon şartları 4 A – 9,5 V seviyelerine gelmiştir.



Şekil 4.4. WC/Ni elektrotu ile 30 dakika EO yöntemi ile çalışma sonrası suyun rengi.

Elektrooksidasyon prosesi sonrası atıksu numunesi elektrokoagülasyon hücresine alınmıştır. Elektrooksidasyon prosesi sonrası suyun pH seviyesinde değişim olmamıştır. Elektrokoagülasyon prosesinde anot ve katot elektrot olarak alüminyum kullanılmıştır. Elektrokoagülasyon prosesi 7 dakika boyunca 4 A–3,3 V şartlarında akım yoğunluğu 150 A/m² olacak şekilde sürdürülmüştür. Elektrokoagülasyon prosesi sonrası NaOH kullanılarak suyun pH'ı 5,2'ye yükseltilmiştir. Daha sonra içerisine 0,5g/L konsantrasyonda anyonik polielektrolit çözeltisinden 2 ml eklenmiştir ve 1 dakika boyunca yavaş karıştırma yapıp flokların oluşması beklenmiştir. Flok oluşumu gerçekleştikten sonra 20 mikron gözenek çaplı kaba filtreden kendi akışı ile süzülerek 50 ml'lik numune kaplarına alınmıştır. Laboratuvar analizleri için uygun şartlarda saklanmıştır.



Şekil 4.5. WC/Ni elektrotu ile 30 dakika EO sonrası 7 dakika EK yöntemi ile çalışma

sonrası suyun rengi.

4.5.2.3. Tungsten Karbür + Kobalt+ Krom Elektrot (WC/Co/Cr) ile Yapılan Atıksu Arıtma Çalışmaları

Bu çalışmada da benzer şekilde stok numunesinden 1 litre alınarak elektrooksidasyon hücresine eklenmiştir. Anot olarak tungsten karbür-kobalt-krom kaplı titanyum elektrot kullanılırken, katot olarak tungsten karbür-kobalt kaplı titanyum elektrot kullanılmıştır. Elektrotun elektriksel direnci $0,3 \Omega$ ve elektrooksidasyon prosesi başlangıç pH'ı 4 olarak ölçülmüştür. Elektrooksidasyon prosesi 30 dakika boyunca 4 A – 6 V şartlarında akım yoğunluğu 360 A/m^2 olacak şekilde sürdürülmüştür. 30 dakika sonunda elektrooksidasyon şartları 4 A – 8,5 V seviyelerine gelmiştir.



Şekil 4.6. WC/Co/Cr elektrotu ile 30 dakika EO yöntemi ile çalışma sonrası suyun rengi.

Elektrooksidasyon prosesi sonrası atıksu numunesi elektrokoagülasyon hücresine alınmıştır. Elektrooksidasyon prosesi sonrası suyun pH seviyesi 3,86 olmuştur. Elektrokoagülasyon prosesinde anot ve katot elektrot olarak alüminyum kullanılmıştır. Elektrokoagülasyon prosesi 7 dakika boyunca 4 A–3,6 V şartlarında akım yoğunluğu 150 A/m^2 olacak şekilde sürdürülmüştür. Elektrokoagülasyon prosesi sonrası NaOH kullanılarak suyun pH'ı 5,2'ye yükseltilmiştir. Daha sonra içerisine 0,5g/L konsantrasyonda anyonik polielektrolit çözeltisinden 2 ml eklenmiştir ve 1 dakika boyunca yavaş karıştırma yapıp flokların oluşması beklenmiştir. Flok oluşumu gerçekleştikten sonra 20 mikron gözenek çaplı kaba filtreden kendi akışı ile süzülerek 50 ml'lik numune kaplarına alınmıştır. Laboratuvar analizleri için uygun şartlarda

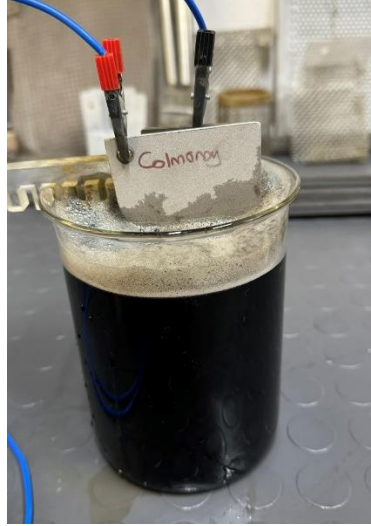
saklanmıştır.



şekil 4.7. WC/Co/Cr elektrotu ile 30 dakika EO sonrası 7 dakika EK yöntemi ile çalışma sonrası suyun rengi.

4.5.2.4. Colmonoy 6 Elektrot ile Yapılan Atıksu Arıtma Çalışmaları

Colmonay 6 ile kaplı elektrotlar ile yapılan çalışmada da benzer şekilde stok numunesinden 1 litre alınarak elektrooksidasyon hücresine eklenmiştir. Anot olarak Colmonay 6 kaplı titanyum elektrot kullanılırken, katot olarak tungsten karbür-kobalt kaplı titanyum elektrot kullanılmıştır. Elektrotun elektriksel direnci $0,2 \Omega$ ve elektrooksidasyon prosesi başlangıç pH'ı 4 olarak ölçülmüştür. Elektrooksidasyon prosesi 30 dakika boyunca 4 A – 4,5 V şartlarında akım yoğunluğu 360 A/m^2 olacak şekilde sürdürülmüştür. 30 dakika sonunda elektrooksidasyon şartları 4 A – 3,6 V seviyelerine gelmiştir.



Şekil 4.8. Colomonoy 6 elektrotu ile 30 dakika EO yöntemi ile çalışma sonrası suyun rengi.

Elektrooksidasyon prosesi sonrası atıksu numunesi elektrokoagülasyon hücresine alınmıştır. Elektrooksidasyon prosesi sonrası suyun pH seviyesi 4,46 olmuştur. Elektrokoagülasyon prosesinde anot ve katot elektrot olarak alüminyum kullanılmıştır. Elektrokoagülasyon prosesi 7 dakika boyunca 4 A–3,5 V şartlarında akım yoğunluğu 150 A/m² olacak şekilde sürdürülmüştür. Elektrokoagülasyon prosesi sonrası NaOH kullanılarak suyun pH'ı 5,2'ye yükseltilmiştir. Daha sonra içerisine 0,5g/L konsantrasyonda anyonik polielektrolit çözeltisinden 2 ml eklenmiştir ve 1 dakika boyunca yavaş karıştırma yapıp flokların oluşması beklenmiştir. Flok oluşumu gerçekleştikten sonra 20 mikron gözenek çaplı kaba filtreden kendi akışı ile süzülerek 50 ml'lik numune kaplarına alınmıştır. Laboratuvar analizleri için uygun şartlarda saklanmıştır.



Şekil 4.9. Colomonoy 6 elektrotu ile 30 dakika EO sonrası 7 dakika EK yöntemi ile çalışma sonrası suyun rengi.

4.5.2.5. Stellite 1 Elektrot ile Yapılan Atıksu Arıtma Çalışmaları

Stellite 1 ile kaplı elektrotlar ile yapılan çalışmada da benzer şekilde stok numunesinden 1 litre alınarak elektrooksidasyon hücresine eklenmiştir. Anot olarak Stellite 1 kaplı titanyum elektrot kullanılırken, katot olarak tungsten karbür-kobalt kaplı titanyum elektrot kullanılmıştır. Elektrotun elektriksel direnci $0,3 \Omega$ ve elektrooksidasyon prosesi başlangıç pH'ı 4 olarak ölçülmüştür. Elektrooksidasyon prosesi 30 dakika boyunca $4 \text{ A} - 4,3 \text{ V}$ şartlarında akım yoğunluğu 360 A/m^2 olacak şekilde sürdürülmüştür. 30 dakika sonunda elektrooksidasyon şartları $4 \text{ A} - 3,5 \text{ V}$ seviyelerine gelmiştir.



Şekil 4.10. Stellite 1 elektrotu ile 30 dakika EO yöntemi ile çalışma sonrası suyun rengi.

Elektrooksidasyon prosesi sonrası atıksu numunesi elektrokoagülasyon hücresine

alınmıştır. Elektrooksidasyon prosesi sonrası suyun pH seviyesi 4,48 olmuştur. Elektrokoagülasyon prosesinde anot ve katot elektrot olarak alüminyum kullanılmıştır. Elektrokoagülasyon prosesi 7 dakika boyunca 4 A–3,4 V şartlarında akım yoğunluğu 150 A/m² olacak şekilde sürdürülmüştür. Elektrokoagülasyon prosesi sonrası NaOH kullanılarak suyun pH'ı 5,2'ye yükseltilmiştir. Daha sonra içerisine 0,5g/L konsantrasyonda anyonik polielektrolit çözeltisinden 2 ml eklenmiştir ve 1 dakika boyunca yavaş karıştırma yapıp flokların oluşması beklenmiştir. Flok oluşumu gerçekleştikten sonra 20 mikron gözenek çaplı kaba filtreden kendi akışı ile süzülerek 50 ml'lik numune kaplarına alınmıştır. Laboratuvar analizleri için uygun şartlarda saklanmıştır.



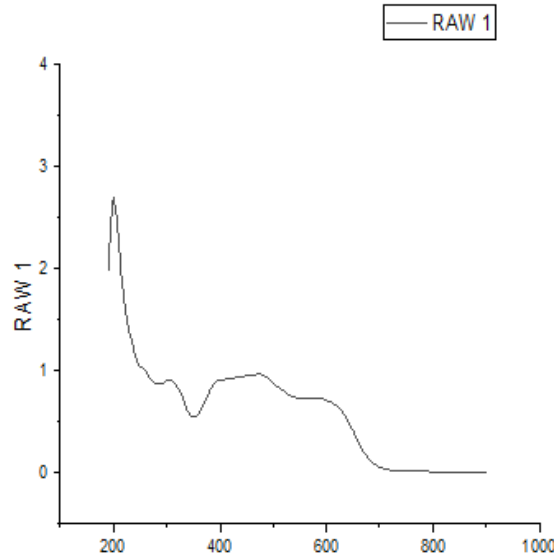
Şekil 4.11. Stellite 1 elektrotu ile 30 dakika EO sonrası 7 dakika EK yöntemi ile çalışma sonrası suyun rengi.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada kullanılan atık suyun iletkenliği elektrokoksiasyon için yeterli seviyelerde olmadığından iletkenlik 5,57 mS/cm olarak ayarlanmış ve iletkenlik parametresi başlangıçta sabit tutulmuştur. Başlangıçtaki pH değerleri ise elektrokoksiasyonun en verimli şekilde çalışması için pH 4'e ayarlanmıştır. Tasarlanan ve daha sonrasında hazırlanan kompozit elektrotların SEM ve XRD analizleri yapılmıştır. Bu elektrotlar ile elektrokimyasal yöntemler ile laboratuvar ölçekli tekstil atık suyu arıtma çalışmaları sonucunda renk ve kimyasal oksijen ihtiyacı için analizleri tamamlanmıştır. Bulunan sonuçlara göre tasarlanmış olan kompozit elektrotlar ile geleneksel yöntemlere göre kısa sürede daha etkili bir yöntem geliştirilmiştir. HVOF püskürtmeli kaplamaların elektrokimyasal yöntemlerde elektrot malzemesi olarak atık su arıtımında kullanılmasında etkili olduğu ve etkinliğinde bir azalma olmaksızın aşınmaya karşı direnç gösterdiği gözlenmiştir.

5.1. KOMPOZİT ELEKTROTLAR İLE RENK GİDERİMİ

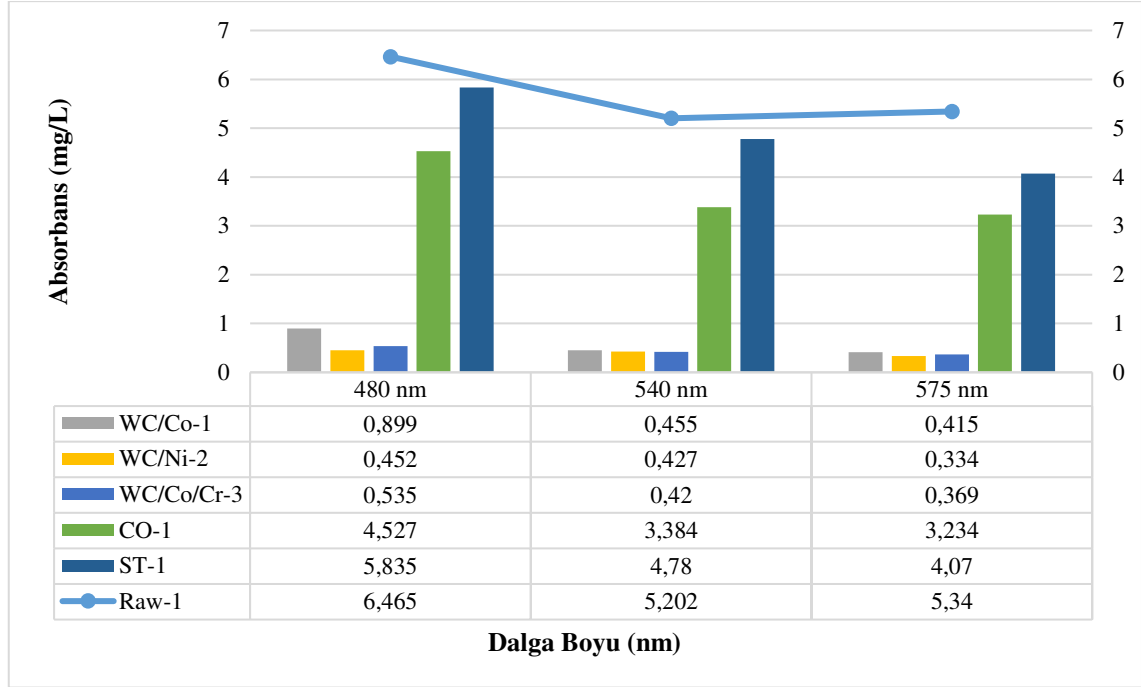
Bu çalışma için, tekstil atık suyunda ve arıtım prosesi sonrası alınan numunelere spektrofotometre ile dalga boyu taraması yapılmıştır.



Şekil 5.1. Tekstil atık suyunun dalga boyu taraması.

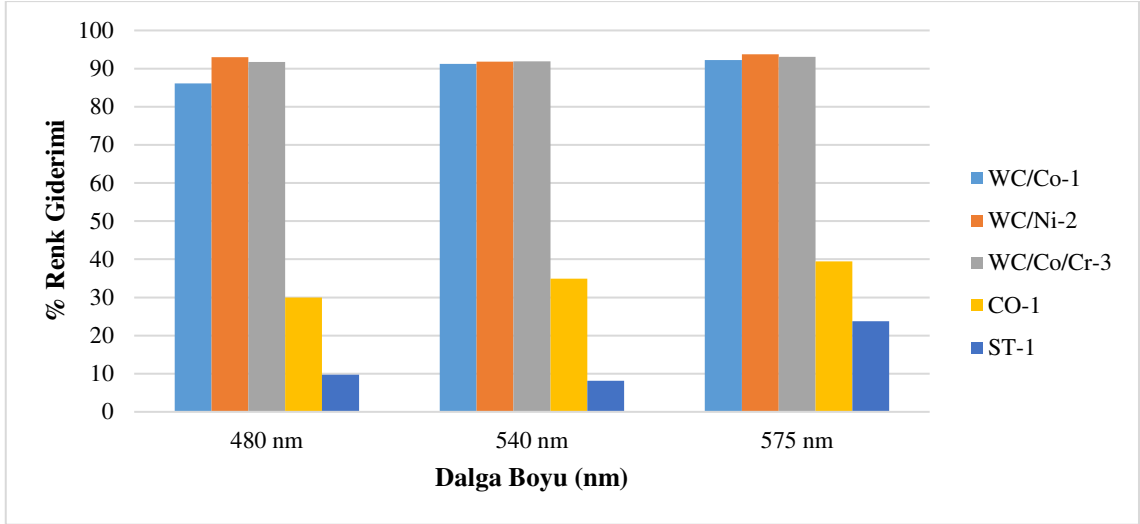
5.1.1. Elektrooksidasyon Yöntemi ile Renk Çalışması

Kesikli olarak gerçekleştirilen proste ilk olarak tercih edilen elektrooksidasyonda çökeltme işlemi tamamlandıktan sonra numune örnekleri alınarak farklı dalga boylarında absorbans ölçümleri yapılmıştır. Bu dalga boyları yapılan dalga boyu taraması sonucu 480 nm, 540 ve 575 nm'ler olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.2. Elektrooksidasyon Çalışmaları Sonrası Farklı Dalga Boylarında Renk Ölçümleri.

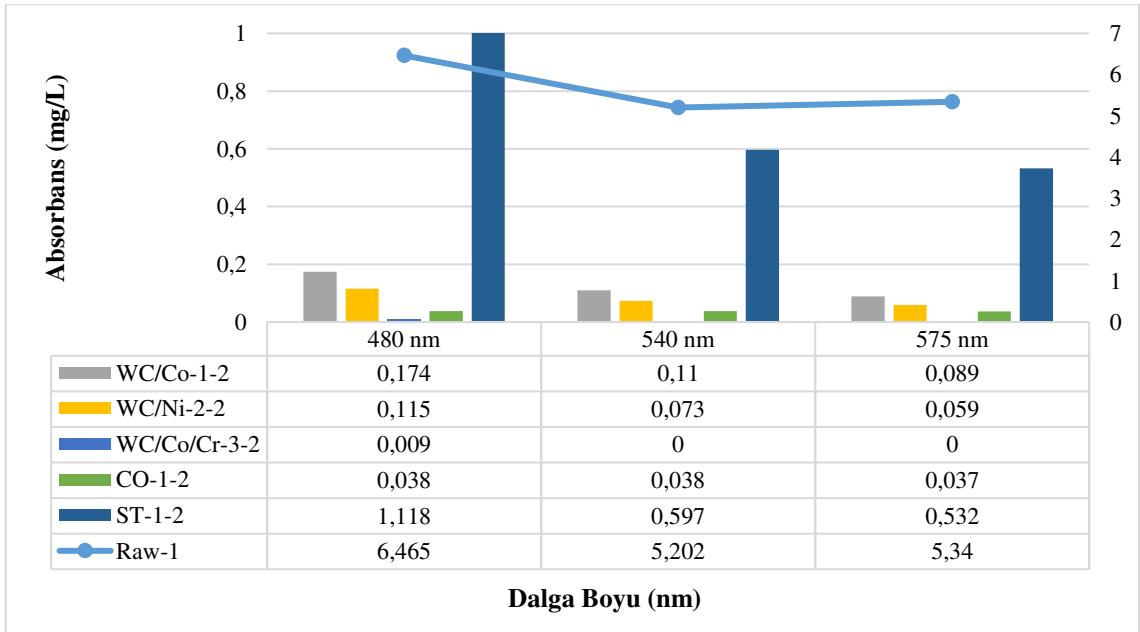
Renk giderim yüzdeleri incelendiğinde 480 nm'de en yüksek verim %93 ile WC/Ni elektrot ile elde edilmiştir. 540 nm ve 575 nm'de WC/Co, WC/Ni ve WC/Co/Cr elektrotları ile %90 üzerinde giderim verimi sağlanmıştır. Elektrooksidasyonda Colomonoy 6 ve Stellite 1 elektrotlar ile yüksek oranda renk giderimi sağlanamamıştır.



Şekil 5.3. Elektrooksidasyon Çalışmaları Sonrası Farklı Dalga Boylarında % Renk Giderimi.

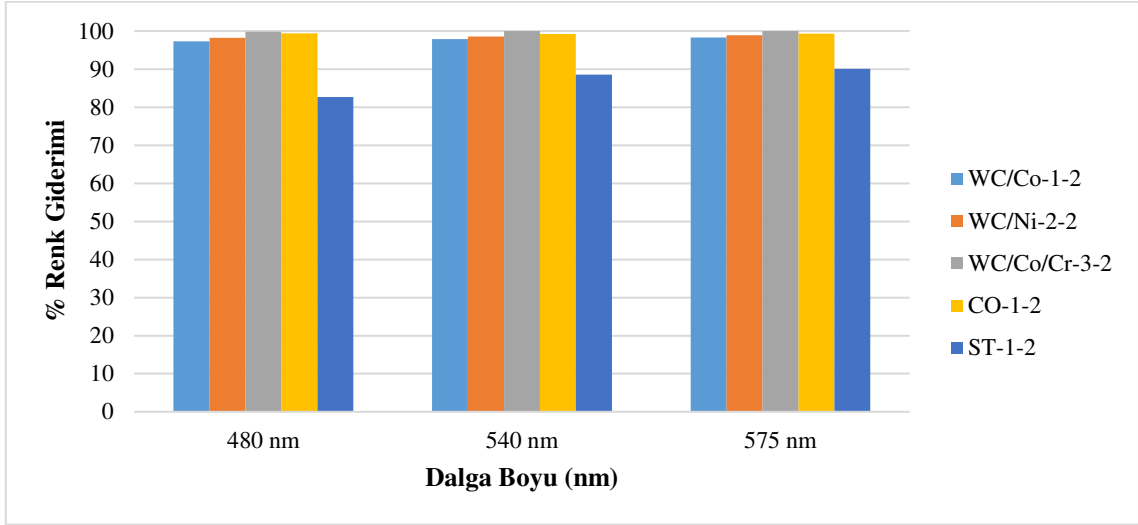
5.1.2. Elektrokoagülasyon Yöntemi ile Renk Çalışması

Kesikli olarak gerçekleştirilen proseste ikinci olarak tercih edilen elektrokoagülasyonda çökeltme işlemi tamamlandıktan sonra numune örnekleri alınarak farklı dalga boylarında absorbans ölçümleri yapılmıştır. Bu dalga boyları yapılan dalga boyu taraması sonucu 480 nm, 540 ve 575 nm’ler olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.4. Elektrokoagülasyon Çalışmaları Sonrası Farklı Dalga Boylarında Renk Ölçümleri.

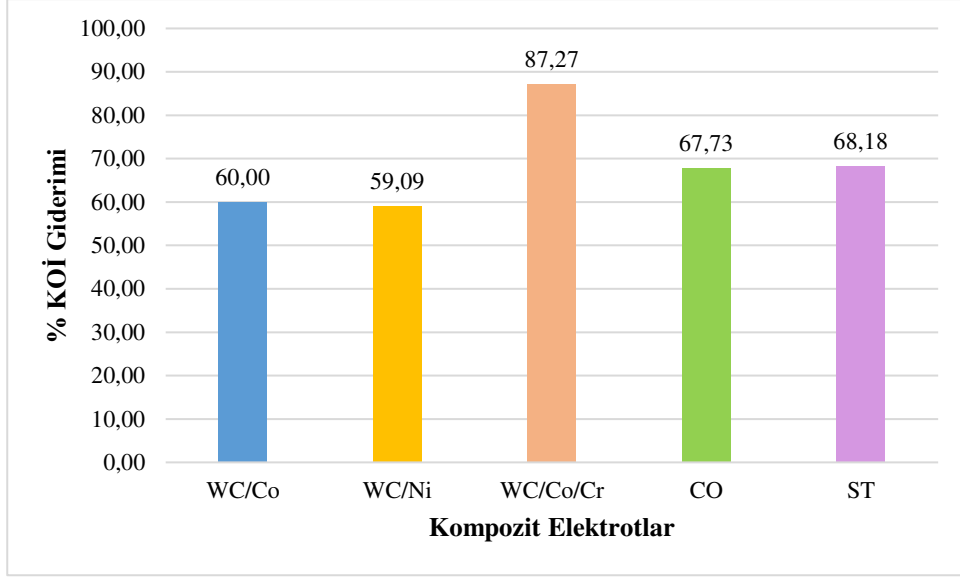
Renk giderim yüzdeleri incelendiğinde 480 nm’de en yüksek verim %99,9 ile WC/Co/Cr elektrot ile elde edilmiştir. 540 nm ve 575 nm’de WC/Co/Cr elektrot ile %99,9 üzerinde giderim verimi sağlanmıştır. Tüm elektrot ile yüksek giderim verimleri elde edilmiştir.



Şekil 5.5. Elektrokoagülasyon Çalışmaları Sonrası Farklı Dalga Boylarında % Renk Giderimi.

5.2. KOMPOZİT ELEKTROTLAR İLE KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI

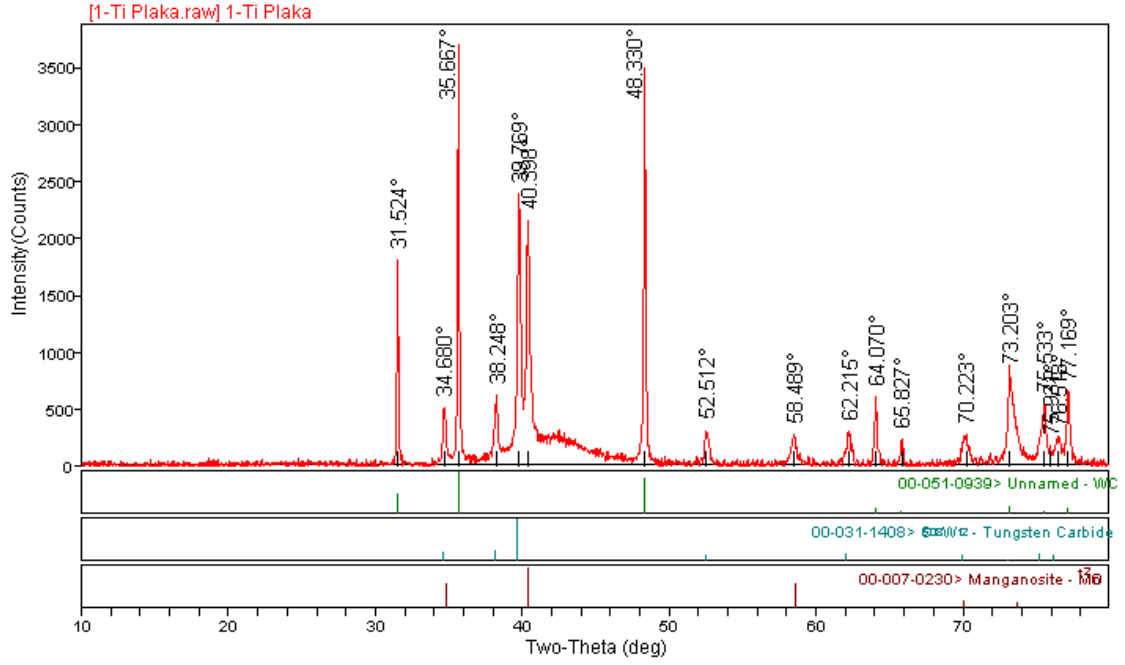
Bu çalışmada kompozit elektrotlar ile elektrooksidasyon yönteminden sonra kimyasal oksijen ihtiyacı için numuneler alınmıştır. Sonuçlara göre tüm kompozit elektrotlar %50’nin üzerinde giderim verimlerine sahiptir. En yüksek giderim verimi %87,27 ile WC/Co/Cr elektrot ile elde edilmiştir.



Şekil 5.6. Elektrooksidasyon Çalışmaları Sonrası Kimyasal Oksijen İhtiyacı Giderimi.

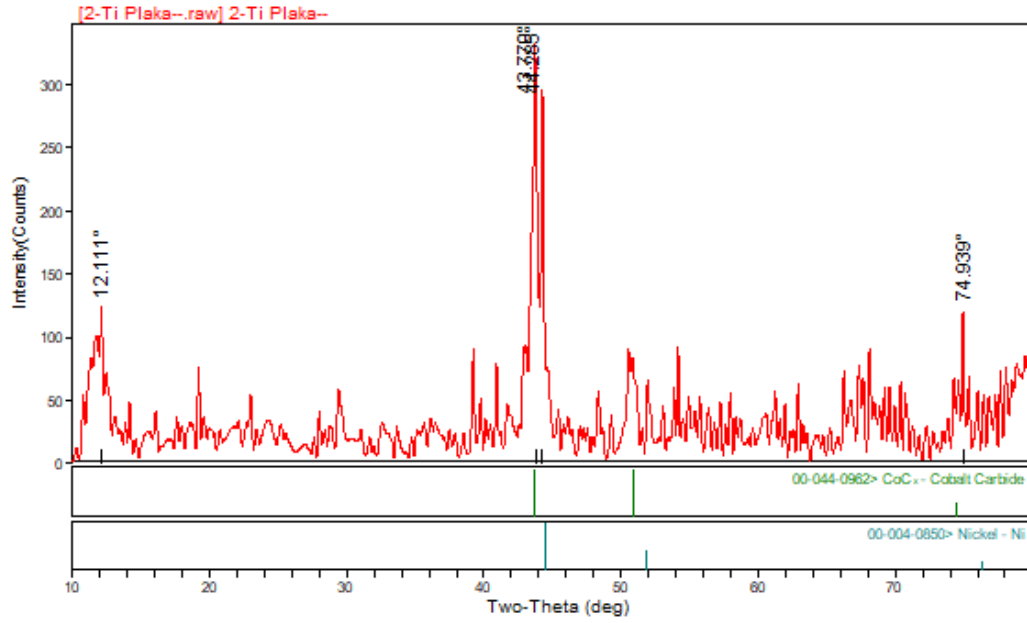
5.3. KOMPOZİT ELEKTROTLAR İÇİN XRD DEĞERLENDİRMESİ

Titanyum yüzey üzerine HVOF kaplama yöntemi ile tungsten karbür malzeme ile kaplanmış elektrotun X Işını Kristalografisi (XRD) spektrumu Şekil 5.7’de gösterilmektedir. Şekildeki spektrumda elektrot yüzeyinin oldukça kristalize malzeme ile kaplandığı anlaşılmaktadır. Spektrumda karakteristik piklerin geneli tungsten karbür (WC) malzemeye aittir. Spektrumda görülen pikler oldukça keskin ve yoğunluk seviyeleri 3500’den daha fazladır. Karakteristik özelliğini en belirgin gösteren piklerin 2Theta değerleri $35,70^{\circ}$ ve $48,33^{\circ}$ ’dir.



Şekil 5.7. Tungsten karbür elektrot için XDR spektrumu.

Titanyum yüzey üzerine HVOF kaplama yöntemi ile Stellite 1 Elektrot (Co/Cr) malzemesi ile kaplanmış elektrotun X Işını Kristalografisi (XRD) spektrumu Şekil 5.8’de gösterilmektedir. Şekildeki spektrumda elektrot yüzeyinin Tungsten Karbür elektrotta göre daha amorf yapıda olduğu görülmektedir. Spektrumda karakteristik piklerin geneli Kobalt Karbür malzemeye aittir. Spektrumda görülen yoğunluk seviyeleri Tungsten Karbür elektrodta göre daha azdır. Işınlara yansıma miktarlarının düşük olması Stellite 1 elektrot yüzeyinin amorf yapıda olduğu anlamına gelmektedir. Karakteristik özelliğini en belirgin gösteren piklerin 2Theta değerleri 43,78° ve 44,29°’dur.

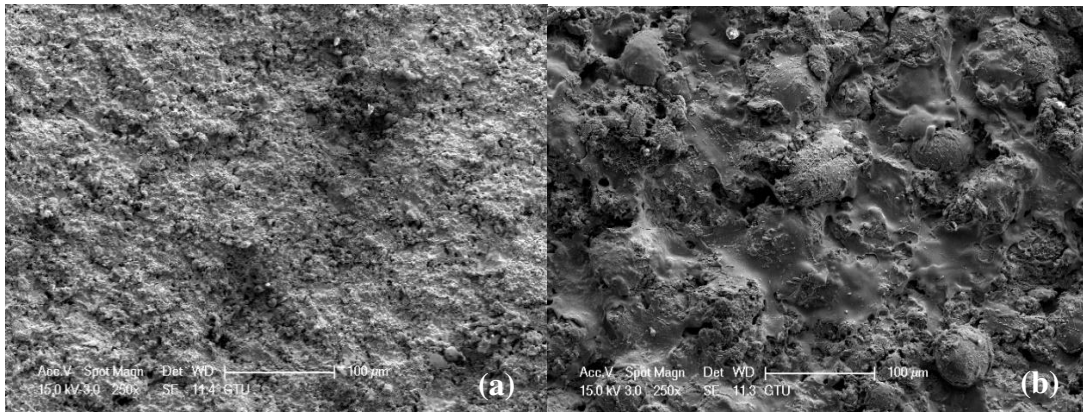


Şekil 5.8. Stellite 1 elektrot için XDR spekturumu.

5.4. KOMPOZİT ELEKTROTLAR İÇİN SEM DEĞERLENDİRMESİ

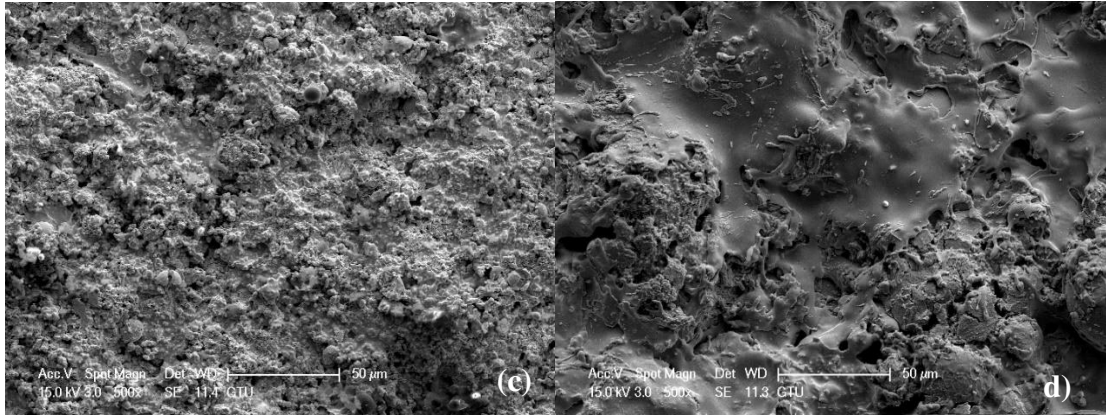
Bu çalışmada kullanılan elektrotlar için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile numune yüzeyi taranmış ve farklı ölçeklerde SEM görüntüleri çekilmiştir.

Şekil 5.9’da 250 kat büyütülen görüntülerde WC elektrot (a) yüzeyinin stellite elektrot (b) yüzeyine göre daha homojen olduğu görülmektedir. Kaplı yüzeyde görülen malzemenin partikül boyutu WC elektrotta daha küçüktür. Bu sayede yüzey alanı oldukça fazladır buna rağmen pürüzlülüğü stellite elektroda göre daha azdır.



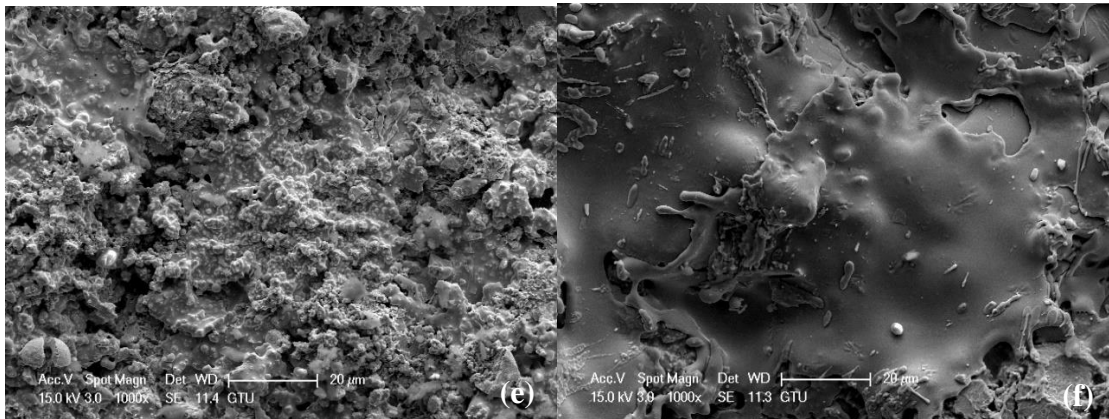
Şekil 5.9. WC/Co ve Stellite 1 elektrotları için 250 kat genişletilmiş SEM görüntüleri
(a) WC/Co ve (b) Stellite 1.

Şekil 5.10'da 500 kat büyütülen görüntülerde yapısında birçok metal bulunduran stellite elektrot (d) yüzeyinde farklı yapı formlarında bölgeler bulunmaktadır. Bu metallerin bazıları elektrot yüzeyine işlenirken partikül formunda kalmıştır. Erime noktaları farklı olan metallerin yüzeyde karışarak homojen yapı oluşturmadığı gözlenmiştir.



Şekil 5.10. WC/Co ve Stellite 1 elektrotları için 500 kat genişletilmiş SEM görüntüleri
(c) WC/Co ve (d) Stellite 1.

Şekil 5.11'de 1000 kat büyütülen görüntülerde içerisinde yüksek oranda Kobalt, Krom ve Tungsten bulunduran stellite kaplı elektrot (f) yüzeyinde eriyik formda bölümlere odaklanılmıştır. Tungsten karbür kaplı elektrot yüzeyinde (e) genel olarak homojen yayılmış malzeme karışımı görülmektedir. Bu yapıya sahip elektrotta yüksek iletkenlik ve pH değişim direnci elde edilmektedir.



Şekil 5.11. WC/Co ve Stellite 1 elektrotları için 1000 kat genişletilmiş SEM görüntüleri
(e) WC/Co ve (f) Stellite 1.

6. SONUÇ

İleri elektrokimyasal yöntemler ile ilgili endüstriyel atık sularının arıtımı ve yeniden kullanımı için çok sayıda yayın yapılmıştır. Araştırmaların sonucuna göre bu yöntemlerin geleneksel yöntemlere göre daha avantajlı olduğu laboratuvar çalışmaları sonucunda anlaşılmıştır. Son yıllarda, geçiş metalleri elektrokimyasal yöntemler için bir araştırma noktası haline gelmiştir. Elektrooksidasyon, elektrik akımı uygulanan elektrotlar yardımıyla ortamdaki kirleticilerin oksitlendiği bir yöntemdir. Bu yöntem çok yönlülüğü, enerji verimliliği, otomasyona ve çevreye uyumuyla atık su arıtımında etkili bir çözümdür. Elektrik akımının sağlandığı elektrotlar ise geçiş metalleri, metal oksitler ve bunların kompozit bileşikler çok boyutlu morfolojik yapıya sahiptir. Bu nedenle yüksek yük depolama, aşınma direnci ve elektron taşıma kapasitelerine sahip olan bu materyallerden seçilmektedir.

Bu çalışmada geçiş metali içeren kompozit elektrotların ileri oksidasyon süreçlerinde uygulanabilirliği araştırılmıştır. Elektrotlar, Nikel, Krom, Kobalt ve Tungsten gibi çeşitli geçiş metalleri Titanyum yüzeylere HVOF kaplama yöntemi ile kaplanmış ve elektrooksidasyon yöntemi ile endüstriyel tekstil atık suyunun arıtım çalışmalarında kullanılmak üzere uygun hale getirilmiştir. Geliştirilen kompozit elektrotların yüzey yapıları, malzeme karakterizasyonu, elektrokimyasal davranışları ve verimleri elektrooksidasyon süreçlerinde incelenmiştir. Tungsten Karbür esaslı kompozit malzeme ile kaplanan titanyum elektrotların yüzey yapısının homojen ve kaplama malzemesinin kristalize olduğu SEM ve XRD analizleri ile belirlenmiştir.

Elektrooksidasyon yönteminde tekstil atık suyuna 12 g/L konsantrasyonunda sodyum klorür eklenerek iletkenlik seviyesi 52,6 mS/cm seviyesine getirilmiştir. pH (pH: 4), akım (A: 4) ve işlem süresi (t: 30 dk.) sabit tutularak tüm elektrotlar için aynı şartlar uygulanmıştır. Elektrooksidasyon sonunda Tungsten Karbür esaslı kompozit elektrotlar (WC/Co/Cr, WC/Ni ve WC/Co) ile en yüksek renk giderim verimi %93,7 seviyesinde ölçülmüştür. KOİ giderimi verimi ise, tungsten karbür esaslı WC/Co/Cr kaplı elektrot malzemesi ile arıtım sonrası en yüksek değer %87,27 olarak ölçülmüştür. Bu tez çalışmasında geçiş metalleri ile üretilen kompozit elektrotların tekstil atık suyu arıtımında

etkili ve yüksek verimli olabileceği ortaya çıkarılmıştır.

Deneyssel sonuçlardan anlaşıldığı gibi elektrooksidasyon süreçlerinde renk, kimyasal oksijen ihtiyaı ve boyar madde gibi parametrelerde kompozit elektrotların başarılı olduğu gözlenmiştir. Endüstriyel tekstil atık suyu arıtımında bu kompozit elektrotların etkili ve yüksek verimle kullanılabileceği anlaşılmıştır. Bu alışma ile endüstriyel tekstil atık suyunun arıtılabilirliği ve geri kazanım potansiyeli incelenmiş olup, elektrotların atık sudaki kirleticilerin uzaklaştırılmasında etkili olduğu ve yüksek arıtım potansiyeli gösterdiği kanıtlanmıştır.



7. KAYNAKLAR

- [1] J. M. Aquino, G. F. Pereira, R. C. Rocha-Filho, N. Bocchi, ve S. R. Biaggio, “Electrochemical degradation of a real textile effluent using boron-doped diamond or β -PbO₂ as anode”, *J Hazard Mater*, c. 192, sy 3, ss. 1275-1282, Eyl. 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.06.039.
- [2] D. A. C. Coledam vd., “Electrochemical mineralization of cephalexin using a conductive diamond anode: A mechanistic and toxicity investigation”, *Chemosphere*, c. 168, ss. 638-647, Şub. 2017, doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.11.013.
- [3] M. Panizza, I. Sirés, ve G. Cerisola, “Anodic oxidation of mecoprop herbicide at lead dioxide”, *J Appl Electrochem*, c. 38, sy 7, ss. 923-929, Tem. 2008, doi: 10.1007/s10800-008-9497-3.
- [4] A. Dimoglo, B. Utlu, D. Öztürk, ve K. Gökmen-Erdogan, “Influence of the Electrocatalytic Anode Nature on Dye Destruction”, *ChemistrySelect*, c. 8, sy 46, Ara. 2023, doi: 10.1002/slct.202303185.
- [5] T. Duan, Q. Wen, Y. Chen, Y. Zhou, ve Y. Duan, “Enhancing electrocatalytic performance of Sb-doped SnO₂ electrode by compositing nitrogen-doped graphene nanosheets”, *J Hazard Mater*, c. 280, ss. 304-314, Eyl. 2014, doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.08.018.
- [6] A. N. Subba Rao ve V. T. Venkatarangaiah, “Metal oxide-coated anodes in wastewater treatment”, *Environmental Science and Pollution Research*, c. 21, sy 5, ss. 3197-3217, Mar. 2014, doi: 10.1007/s11356-013-2313-6.
- [7] J. Radjenovic ve D. L. Sedlak, “Challenges and Opportunities for Electrochemical Processes as Next-Generation Technologies for the Treatment of Contaminated Water”, *Environ Sci Technol*, c. 49, sy 19, ss. 11292-11302, Eki. 2015, doi: 10.1021/acs.est.5b02414.
- [8] Y.-H. Wang, S. Cheng, K.-Y. Chan, ve X. Y. Li, “Electrolytic Generation of Ozone on Antimony- and Nickel-Doped Tin Oxide Electrode”, *J Electrochem Soc*, c. 152, sy 11, s. D197, 2005, doi: 10.1149/1.2041007.
- [9] L. M. da Silva, G. de Oliveira Santiago Santos, M. M. de Salles Pupo, K. I. B. Eguiluz, ve G. R. Salazar-Banda, “Influence of heating rate on the physical and electrochemical properties of mixed metal oxides anodes synthesized by thermal decomposition method applying an ionic liquid”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, c. 813, ss. 127-133, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.jelechem.2018.02.026.
- [10] F. C. Moreira, R. A. R. Boaventura, E. Brillas, ve V. J. P. Vilar, “Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real

- wastewaters”, *Appl Catal B*, c. 202, ss. 217-261, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.08.037.
- [11] C. Y. Yun *vd.*, “Application and assessment of enhanced electrolytic process for laundry wastewater treatment”, *Int J Electrochem Sci*, c. 9, sy 3, ss. 1522-1536, 2014.
 - [12] G. Chen, “Electrochemical technologies in wastewater treatment”, *Sep Purif Technol*, c. 38, sy 1, ss. 11-41, 2004, doi: 10.1016/j.seppur.2003.10.006.
 - [13] U. B. Ögütveren, N. Gönen, ve S. Koparal, “Removal of dye stuffs from waste water: electrocoagulation of acilan blau usingsoluble anode”, *Journal of Environmental Science and Health. Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology*, c. 27, sy 5, ss. 1237-1247, 1992, doi: 10.1080/10934529209375794.
 - [14] T. H. Kim, C. Park, J. Lee, E. B. Shin, ve S. Kim, “Pilot scale treatment of textile wastewater by combined process (fluidized biofilm process-chemical coagulation-electrochemical oxidation)”, *Water Res*, c. 36, ss. 3979–3988, 2002, doi: 10.1016/S0043-1354(02)00113-6.
 - [15] X. Chen, G. Chen, ve P. L. Yue, “Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation”, *Sep Purif Technol*, c. 19, sy 1-2, ss. 65-76, 2000, doi: 10.1016/S1383-5866(99)00072-6.
 - [16] H. Inan, A. Dimoglo, H. Şimşek, ve M. Karpuzcu, “Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation”, *Sep Purif Technol*, c. 36, sy 1, ss. 23-31, 2004, doi: 10.1016/S1383-5866(03)00148-5.
 - [17] X. Wang, H. Wang, D. Gao, B. Chen, Y. Meng, ve M. Wang, “A clean technology to separate and recover vanadium and chromium from chromate solutions”, *Hydrometallurgy*, c. 177, ss. 94-99, 2018, doi: 10.1016/j.hydromet.2018.03.003.
 - [18] M. Hunsom, K. Pruksathorn, S. Damronglerd, H. Vergnes, ve P. Duverneuil, “Electrochemical treatment of heavy metals (Cu²⁺, Cr ⁶⁺, Ni²⁺) from industrial effluent and modeling of copper reduction”, *Water Res*, c. 39, sy 4, ss. 610-616, 2005, doi: 10.1016/j.watres.2004.10.011.
 - [19] H. Hu, M. Yang, ve J. Dang, “Treatment of strong acid dye wastewater by solvent extraction”, *Sep Purif Technol*, c. 42, sy 2, ss. 129-136, 2005, doi: 10.1016/j.seppur.2004.07.002.
 - [20] D. Christova-Boal, R. E. Eden, ve S. McFarlane, “An investigation into greywater reuse for urban residential properties”, *Desalination*, c. 106, sy 1-3, s. 391397, 1996, doi: 10.1016/S0011-9164(96)00134-8.
 - [21] M. Y. A. Mollah, P. Morkovsky, J. A. G. Gomes, M. Kesmez, J. Parga, ve D. L. Cocke, “Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation”, *J Hazard Mater*, c. 114, sy 1-3, ss. 199-210, 2004, doi: 10.1016/j.jhazmat.2004.08.009.

- [22] M. Y. A. Mollah, R. Schennach, J. R. Parga, ve D. L. Cocke, "Electrocoagulation (EC)- Science and applications", *J Hazard Mater*, c. 84, sy 1, ss. 29-41, 2001, doi: 10.1016/S0304-3894(01)00176-5.
- [23] M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroze, ve H. M. Ang, "Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review", *Adv Colloid Interface Sci*, c. 209, ss. 172-184, 2014, doi: 10.1016/j.cis.2014.04.002.
- [24] P. K. Holt, G. W. Barton, ve C. A. Mitchell, "The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology", *Chemosphere*, c. 59, sy 3, ss. 355-367, 2005, doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.10.023.
- [25] X. Chen, G. Chen, ve P. L. Yue, "Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation", *Chem Eng Sci*, c. 57, sy 13, ss. 2449-2455, 2002, doi: 10.1016/S0009-2509(02)00147-1.
- [26] J. Xiao, W. Lv, Z. Xie, Y. Tan, Y. Song, ve Q. Zheng, "Environmentally friendly reduced graphene oxide as a broad-spectrum adsorbent for anionic and cationic dyes: Via π - π Interactions", *J Mater Chem A Mater*, c. 4, sy 31, ss. 12126-12135, 2016, doi: 10.1039/c6ta04119a.
- [27] M. Kobya, O. T. Can, ve M. Bayramoglu, "Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes", *J Hazard Mater*, 2003, doi: 10.1016/S0304-3894(03)00102-X.
- [28] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, ve P. Nigam, "Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative", *Bioresource Technology*. 2001. doi: 10.1016/S0960-8524(00)00080-8.
- [29] S. Veli, T. Öztürk, ve A. Dimoglo, "Treatment of municipal solid wastes leachate by means of chemical- and electro-coagulation", *Sep Purif Technol*, c. 61, sy 1, ss. 82-88, 2008, doi: 10.1016/j.seppur.2007.09.026.
- [30] S. D. Batoul Mohebrad, Abbas Rezaee, "Anionic surfactant removal Using electrochemical process: effect of electrode materials and energy consumption", *Iranian Journal of Health, Safety & Environment*, c. 5, sy 2, ss. 939-946, 2018.
- [31] E. Yüksel, I. A. Şengil, ve M. Özacar, "The removal of sodium dodecyl sulfate in synthetic wastewater by peroxi-electrocoagulation method", *Chemical Engineering Journal*, c. 152, sy 2-3, ss. 347-353, 2009, doi: 10.1016/j.cej.2009.04.058.
- [32] P. H. Chang, Y. H. Huang, C. L. Hsueh, M. C. Lu, ve G. H. Huang, "Treatment of non-biodegradable wastewater by electro-Fenton method.", *Water Sci Technol*, c. 49, sy 4, ss. 213-8, 2004.
- [33] B. Boye, M. Morième Dieng, ve E. Brillas, "Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton treatments of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, c. 557, ss. 135-146, Eki. 2003, doi: 10.1016/S0022-

- [34] E. Fokedey ve A. Van Lierde, “Coupling of anodic and cathodic reactions for phenol electro-oxidation using three-dimensional electrodes”, *Water Res*, c. 36, sy 16, ss. 4169-4175, Eyl. 2002, doi: 10.1016/S0043-1354(02)00103-3.
- [35] C. Barrera-Díaz, F. Ureña-Nuñez, E. Campos, M. Palomar-Pardavé, ve M. Romero-Romo, “A combined electrochemical-irradiation treatment of highly colored and polluted industrial wastewater”, *Radiation Physics and Chemistry*, c. 67, sy 5, ss. 657-663, Tem. 2003, doi: 10.1016/S0969-806X(02)00497-8.
- [36] C. Can Yarıntepe, N. Ayman Öz, ve S. Erdem, “Zeytin Karasuyunun Arıtım Yöntemleri”, *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, c. 1, sy 1, ss. 81-109, Ara. 2015, doi: 10.28979/comufbed.307882.
- [37] Y.-S. Perng ve H. M. Bui, “Decolorization of Reactive Red 195 solution by electrocoagulation process”, *Journal of Vietnamese Environment*, c. 5, sy 1, ss. 22-26, Nis. 2014, doi: 10.13141/jve.vol5.no1.pp22-26.
- [38] S. Irki, “Decolorizing Methyl Orange by Fe-Electrocoagulation Process – A Mechanistic Insight”, *International Journal of Environmental Chemistry*, c. 2, sy 1, s. 18, 2018, doi: 10.11648/j.ijec.20180201.14.
- [39] N. C. Tao ve T. Le Luu, “Different behaviours of biologically textile wastewater treatment using persulfate catalyzed electrochemical oxidation process on Ti/BDD and Ti/SnO₂-Nb₂O₅ anodes”, *Environmental Engineering Research*, c. 28, sy 5, ss. 220555-0, Kas. 2022, doi: doi.org/10.4491/eer.2022.555.
- [40] H. Park, N. Mameda, C.-W. Li, H. W. Jeong, H. Park, ve K.-H. Choo, “Optimizing RuO_x-TiO₂ composite anodes for enhanced durability in electrochemical water treatments”, *Chemosphere*, c. 265, s. 129166, Şub. 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.129166.
- [41] C. Ahmed Basha, P. A. Soloman, M. Velan, L. R. Miranda, N. Balasubramanian, ve R. Siva, “Electrochemical degradation of specialty chemical industry effluent”, *J Hazard Mater*, c. 176, sy 1-3, ss. 154-164, Nis. 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.10.131.
- [42] A. B. Isaev, N. S. Shabanov, A. G. Magomedova, P. V. Nidheesh, ve M. A. Oturan, “Electrochemical oxidation of azo dyes in water: a review”, *Environ Chem Lett*, c. 21, sy 5, ss. 2863-2911, Eki. 2023, doi: 10.1007/s10311-023-01610-5.
- [43] J. Qiao ve Y. Xiong, “Electrochemical oxidation technology: A review of its application in high-efficiency treatment of wastewater containing persistent organic pollutants”, *Journal of Water Process Engineering*, c. 44, s. 102308, Ara. 2021, doi: 10.1016/j.jwpe.2021.102308.
- [44] E. Chatzisyneon, N. P. Xekoukoulotakis, A. Coz, N. Kalogerakis, ve D. Mantzavinos, “Electrochemical treatment of textile dyes and dyehouse effluents”, *J Hazard Mater*, c. 137, sy 2, ss. 998-1007, Eyl. 2006, doi:

10.1016/j.jhazmat.2006.03.032.

- [45] E. L. Terechova, G. Zhang, J. Chen, N. A. Sosnina, ve F. Yang, “Journal of environmental chemicalengineering combined chemical coagulation – flocculation / ultraviolet photolysis treatment for anionic surfactants in laundry wastewater”, *Biochem Pharmacol*, c. 2, sy 4, ss. 2111-2119, 2014, doi: 10.1016/j.jece.2014.09.011.
- [46] A. Marco, S. Esplugas, ve G. Saum, “How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment”, *Water Science and Technology*, c. 35, sy 4, ss. 321-327, 1997, doi: 10.1016/S0273-1223(97)00041-3.
- [47] O. Shmychkova, T. Luk’yanenko, A. Velichenko, L. Meda, ve R. Amadelli, “Bi-doped PbO₂ anodes: Electrodeposition and physico-chemical properties”, *Electrochim Acta*, c. 111, ss. 332-338, Kas. 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2013.08.082.
- [48] T. É. S. Santos, R. S. Silva, K. I. B. Eguiluz, ve G. R. Salazar-Banda, “Development of Ti/(RuO₂)_{0.8}(MO₂)_{0.2} (M=Ce, Sn or Ir) anodes for atrazine electro-oxidation. Influence of the synthesis method”, *Mater Lett*, c. 146, ss. 4-8, May. 2015, doi: 10.1016/j.matlet.2015.01.145.
- [49] R. de Mello, L. H. E. Santos, M. M. S. Pupo, K. I. B. Eguiluz, G. R. Salazar-Banda, ve A. J. Motheo, “Alachlor removal performance of Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ anodes prepared from ionic liquid solution”, *Journal of Solid State Electrochemistry*, c. 22, sy 5, ss. 1571-1580, May. 2018, doi: 10.1007/s10008-017-3700-6.
- [50] B. Wielage *vd.*, “Development and trends in HVOF spraying technology”, *Surf Coat Technol*, c. 201, sy 5, ss. 2032-2037, Eki. 2006, doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.04.049.
- [51] D. Chidambaram, C. R. Clayton, ve M. R. Dorfman, “Evaluation of the electrochemical behavior of HVOF-sprayed alloy coatings”, *Surf Coat Technol*, c. 176, ss. 307-317, 2004, doi: 10.1016/S0257-8972(03)00809-0.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Kübra GÖKMEN ERDOĞAN

Yabancı Dili : İngilizce

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kompozit Malzeme Teknolojileri	Düzce Üniversitesi	2024
Y. Lisans	Kimya	Düzce Üniversitesi	2020
Lisans	Kimya	Düzce Üniversitesi	2017

YAYINLAR

Tezden Çıkan Yayın

Dimoglo, B. Utlu, D. Öztürk ve K. Gökmen-Erdogan, “Influence of the Electrocatalytic Anode Nature on Dye Destruction”, *ChemistrySelect*, c. 8, sy 46, Ara. 2023, doi: 10.1002/slct.202303185.

PATENTLER

Gökmen-Erdogan, Kübra. Dimoglo, Anatoli. Erdogan, Hakkı. “Endüstriyel Atık Sudaki Kirleticilerin Elektrooksidasyon Prosesi ile Giderilmesi için Yöntem ve Endüstriyel Cihaz.” Türkiye, Patent 2024/004433, 22 Mayıs 2024.