

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DERİ ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ ELEKTROKOAGÜLASYON VE ELEKTRO-
FENTON YÖNTEMLERİ İLE ARITIMINDA RSM KULLANILARAK PROSES
OPTİMİZASYONU**

GÖKHAN GÜRBÜZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. GAMZE VARANK**

İSTANBUL, 2015

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DERİ ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ ELEKTROKOAGÜLASYON VE ELEKTRO-
FENTON YÖNTEMLERİ İLE ARITIMINDA RSM KULLANILARAK PROSES
OPTİMİZASYONU**

Gökhan GÜRBÜZ tarafından hazırlanan tez çalışması 26.12.2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Gamze VARANK

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Yrd. Doç. Dr. Gamze VARANK

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof.Dr. Güleda ENGİN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç.Dr. Nihal BEKTAŞ

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmamın her aşamasında engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, her alanda destek ve yardımlarını gördüğüm Sayın Yrd. Doç. Dr. Gamze VARANK'a,

Laboratuvar sürecinin her aşamasında yardımları ve önerileri ile tezin gelişimine destek olan değerli hocalarım Araş. Gör. Senem YAZICI'ya, Araş. Gör. Hanife SARI'ya, Araş. Gör. Selin TOP'a,

Yüksek lisans öğretim hayatım boyunca beraber yol aldığımız, laboratuvar aşamasında her türlü yardım ve desteğini gördüğüm sevgili arkadaşım Yüksek Çevre Müh. Mustafa Eren SABUNCU'ya

Bugünlere gelmem konusunda benden hiçbir zaman desteklerini esirgemeyen sevgili annem Bedriye GÜRBÜZ ve sevgili babam Ayhan GÜRBÜZ'e sonsuz şükranlarımı sunarım.

Ocak, 2015

Gökhan GÜRBÜZ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ.....	vii
KISALTMA LİSTESİ.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
ÖZET	xiii
ABSTRACT.....	xv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Bulgular	2
BÖLÜM 2	
DERİ ENDÜSTRİSİ.....	3
2.1 Deri Sanayi	3
2.2 Türkiye ve Dünyada Deri Sanayi	4
2.3 Deri İşleme Endüstrisinde Kullanılan İşlemler	8
2.3.1.1 Kanatlarla Ayırma ve Budama Süreci	9
2.3.1.2 Islatma ve Yıkama Süreci	9
2.3.1.3 Kavaleta Süreci.....	10
2.3.1.4 Kireçleme-Kıl Giderme Süreci	10
2.3.1.5 Kireç Giderme Süreci	11
2.3.2 Sepileme (Tabaklama) Süreci	11
2.3.2.1 Sama Süreci.....	11
2.3.2.2 Piklaj (Salamura) Süreci	12
2.3.2.3 Birinci Sepileme Süreci	12
2.3.2.4 Sıkma, Yarma, Traşlama Süreci.....	13

2.3.2.5	Ağartma Süreci	13
2.3.2.6	Nötralizasyon	14
2.3.2.7	İkinci Sepileme (Retenaj) Süreci	14
2.3.3	Boyama Süreci	14
2.3.4	Yağlama Süreci.....	15
2.3.5	Son İşlemler Süreci	15
2.4	Deri Sanayide Su Kullanımı ve Atıksu Özellikleri.....	17
2.5	Deri Sanayide Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Miktarları.....	22
2.6	Deri Sanayide Meydana Gelen Kirleticilerin Çevrede Oluşturduğu Etkiler	23
2.7	Deri Sanayi Atıksularının Türkiye ve Dünyadaki Deşarj Kriterlerine Bakış	24

BÖLÜM 3

ELEKTROKOAGÜLASYON	26
3.1 Kolloidal Stabilite ve Kolloidlerin Özellikleri	26
3.1.1 Kolloid Türleri.....	26
3.1.2 Kolloidlerin Atıksu Ortamında Davranışları	27
3.2 Kimyasal Koagülasyon.....	28
3.3 Elektrokoagülasyon.....	30
3.3.1 Elektrokoagülasyon Prosesinin Genel Esasları	30
3.3.2 Elektrokoagülasyon Düzenğinde Meydana Gelen Tepkimeler...	33
3.3.2.1 Demir Elektrot Kullanıldığında Meydana Gelen Tepkimeler	34
3.3.2.2 Alüminyum Elektrot Kullanıldığında Meydana Gelen Tepkimeler	36
3.3.3 Elektrokoagülasyon Prosesinde Kullanılan Bağlantı Şekilleri	39
3.3.3.1 Paralel bağlı monopolar elektrotlar.....	39
3.3.3.2 Seri bağlı monopolar elektrotlar.....	39
3.3.3.3 Seri bağlı bipolar elektrotlar	40
3.3.4 Elektrokoagülasyon Prosesinin Avantaj ve Dezavantajları.....	41
3.3.5 Elektrokoagülasyon Prosesinin Uygulama Alanları	42

BÖLÜM 4

ELEKTRO-FENTON	44
4.1 Elektrokimyasal oksidasyon	44
4.1.1 Direkt Oksidasyon.....	44
4.1.2 İndirekt Oksidasyon	45
4.2 Fenton Prosesi (H_2O_2/Fe^{+2})	45
4.2.1 Fenton Proseste Meydana Gelen Reaksiyonlar.....	47
4.2.2 Fenton Prosesin Avantaj ve Dezavantajları	48
4.2.3 Fenton Prosese Etki Eden Faktörler.....	49
4.2.3.1 Demir Konsantrasyonunun Etkisi	49
4.2.3.2 Demir İyonu Türünün Etkisi	50
4.2.3.3 pH Etkisi	50
4.2.3.4 Sıcaklık Etkisi	51
4.2.3.5 Hidrojen Peroksit Konsantrasyonunun Etkisi	51

4.2.3.6	Kirletici Konsantrasyonu	51
4.2.3.7	Tamponlayıcı Tipi	52
4.2.3.8	Reaksiyon Süresinin Etkisi	52
4.2.4	Fenton Prosesin Kullanım Alanları	52
4.3	Elektro-Fenton Prosesi	52
4.3.1	Elektro-Fenton Prosesinde Meydana Gelen Reaksiyonlar	54
4.3.1.1	Katotta Meydana Gelen Tepkimeler	56
4.3.1.2	Anotta Meydana Gelen Tepkimeler	57
4.3.1.3	$\text{OH}^\bullet$ Radikalinin Oluşumuna İlişkin Tepkimeler	57
4.3.2	Elektro-Fenton Prosesinin Avantaj ve Dezavantajları	58
BÖLÜM 5		
CEVAP YÜZEY YÖNTEMİ		60
5.1	Cevap Yüzey Yöntemi	60
5.2	Cevap Yüzey Yöntemi Teorisi	64
5.3	Cevap Yüzey Yönteminin İstatiksel Analizi	67
5.3.1	Optimizasyon	69
5.4	Merkezi Kompozit Dizayn	69
5.5	Cevap Yüzey Yönteminin Avantajları ve Dezavantajları	72
BÖLÜM 6		
MATERYAL METOT		73
6.1	Atıksu Karakterizasyonu	73
6.2	Deney Düzenəğinin Kurulumu ve İşletilmesi	73
6.3	Analitik Yöntemler	75
6.4	DeneySEL Tasarım	75
BÖLÜM 7		
BULGULAR VE DEĞERLENDİRMELER		78
7.1	Model Geliştirme, Regresyon Analizi ve Optimizasyon	78
7.2	Maliyet Değerlendirmesi	92
BÖLÜM 8		
SONUÇLAR ve YORUMLAR		94
KAYNAKLAR		96
ÖZGEÇMİŞ		104

SİMGE LİSTESİ

Δx	Değişim değeri
€	Euro
A	Amper
mA/cm^2	Akım yoğunluğu
kWh	Kilowatt saat
M	Molar
R^2	Regresyon katsayısı
V	Volt
X_{avg}	i'inci faktörde yüksek ve düşük değerlerin ortalaması
X_i	i'inci faktörde gerçek değer

KISALTMA LİSTESİ

AC	Alternatif Akım
AKM	Askıda Katı Madde
Al	Alüminyum
ANOVA	Varyans Analizi
APHA	Amerikan Halk Sağlığı Birliği
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
CCD	Merkezi Kompozit Dizayn
DC	Doğru Akım
EK	Elektrokoagülasyon
EMS	En Muhtemel Sayı
DKE	Doygun Kalomel Elektrodu
Fe	Demir
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MP	Tek Kutuplu
OM	Organik Maddeler
RSM	Cevap Yüzey Yöntemi
S.D	Serbestlik Derecesi
SKKY	Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği
TAKM	Toplam Askıda Katı Madde

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Deri işleme sanayinin ekonomik faaliyetleri açısından yeri	6
Şekil 2.2 Deri sanayide ham deriye uygulanan işlem aşamaları	16
Şekil 2.3 Büyükbaş hayvan derisi (a), küçükbaş hayvan derisi (b) için deri işleme endüstrisi akım şeması	20
Şekil 2.4 Genelleştirilmiş deri işleme akım şeması üzerinde hammadde proses ilişkileri	21
Şekil 3.1 Yüklü partiküller ve yüksüz partiküller	28
Şekil 3.2 Sularda bulunan katı maddelerin boyutlarına göre sınıflandırılması	28
Şekil 3.3 Elektrokoagülasyon reaktörünün şematik görünüşü	32
Şekil 3.4 Elektrokoagülasyon prosesi bileşenleri ve kirletici giderim mekanizması	33
Şekil 3.5 Elektrokoagülasyon prosesinde; (a) alüminyum elektrodu ve (b) demir elektrodu kullanılması durumunda gerçekleşen tepkimeler	38
Şekil 3.6 Paralel bağlı monopolar EK reaktörü (a), seri bağlı monopolar EK reaktörü (b), seri bağlı bipolar EK reaktörü (c)	40
Şekil 4.1 Elektro-Fenton prosesle OH ⁻ radikallerinin üretimi	54
Şekil 5.1 X ₁ ve X ₂ 'nin Y'ye etkisinin cevap yüzey grafiği	65
Şekil 5.2 Kontur grafiği	65
Şekil 5.3 Örnek bir merkezi kompozit dizayn modeli	70
Şekil 5.4 Merkezi kompozit dizaynın kısımları	71
Şekil 5.5 İki değişkenli merkezi kompozit dizaynın analitik düzlemde gösterimi (a), üç değişkenli merkezi kompozit dizaynın analitik düzlemde gösterimi (b)	72
Şekil 6.1 Deney düzeneği	74
Şekil 7.1 Elektrokoagülasyon (a-b) ve elektro-fenton (c-d) prosesleri için KOİ ve TAKM'nin deneysel ve tahmin edilmiş değerlerinin karşılaştırılmaları	82
Şekil 7.2 Demir elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilen elektrokoagülasyon prosesi ile deri sanayi atıksuyunun arıtımı için elde edilen üç boyutlu cevap yüzey grafikleri a) pH ve elektroliz süresinin (dak.) KOİ giderimi üzerine etkisi b) pH ve akım yoğunluğunun (mA/cm ²) KOİ giderimi üzerine etkisi c) Akım yoğunluğu (mA/cm ²) ve elektroliz süresinin (dak.) KOİ giderimi üzerine etkisi d) pH ve elektroliz süresinin (dak.) TAKM giderimi üzerine etkisi e) pH ve akım yoğunluğunun (mA/cm ²) TAKM giderimi üzerine etkisi f) Akım yoğunluğu (mA/cm ²) ve elektroliz süresinin (dak.) TAKM giderimi üzerine etkisi	89

Şekil 7.3 Demir elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilen elektro-Fenton prosesi ile deri sanayi atıksuyunun arıtımı için elde edilen üç boyutlu cevap yüzey grafikleri a) KOİ giderimi üzerine pH ve H_2O_2 dozajının (molar) etkisi b) KOİ giderimi üzerine pH ve akım yoğunluğunun (mA/cm^2) etkisi c) KOİ giderimi üzerine akım yoğunluğu (mA/cm^2) ve elektroliz süresinin (dak.) etkisi d) KOİ giderimi üzerine pH ve elektroliz süresinin (dak.) etkisi 90

Şekil 7.4 Demir elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilen elektro-Fenton prosesi ile deri sanayi atıksuyunun arıtımı için elde edilen üç boyutlu cevap yüzey grafikleri a) pH ve H_2O_2 dozajının (molar) TAKM giderimi üzerine etkisi b) pH ve akım yoğunluğunun (mA/cm^2) TAKM giderimi üzerine etkisi c) Akım yoğunluğu (mA/cm^2) ve elektroliz süresinin (dak.) TAKM giderimi üzerine etkisi d) pH ve elektroliz süresinin (dak.) TAKM giderimi üzerine etkisi 91

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Türkiye’deki deri işleme tesislerinin durumu.....	7
Çizelge 2.2 Deri işleme sanayindeki işletmelerin kurulu ham deri işleme kapasiteleri....	8
Çizelge 2.3 Deri sanayide kullanılan su miktarlarının kullanıldıkları proseslere göre miktarları.....	18
Çizelge 2.4 Deri endüstride kullanılan prosesler sonucu meydana gelen atıksuların karakterizasyonu.....	19
Çizelge 2.5 Deri endüstride 1 ton ham deri için kullanılan başlıca kimyasal madde ve miktarları.....	22
Çizelge 2.6 Deri, deri mamulleri ve benzeri sanayilerin atık sularının alıcı ortama deşarj standartları.....	24
Çizelge 2.7 Deri endüstrisi atıksularının alıcı ortama deşarj standartları.....	25
Çizelge 3.1 Elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları.....	34
Çizelge 3.2 Fe^{3+} ve Fe^{2+} sulu ortamda oluşan hidroksil kompleks türleri.....	34
Çizelge 6.1 Deri sanayi atıksuyunun karakterizasyonu.....	73
Çizelge 6.2 Elektrokoagülasyon prosesinin optimizasyonu için deneylerin dizayn değişkenlerinin kodlanmış ve gerçek değerleri.....	76
Çizelge 6.3 Elektro-Fenton prosesinin optimizasyonu için deneylerin dizayn değişkenlerinin kodlanmış ve gerçek değerleri.....	76
Çizelge 7.1 Elektrokoagülasyon prosesinde KOİ ve TAKM için kodlu değişkenlerle elde edilen giderim verimleri için regresyon denklemleri.....	78
Çizelge 7.2 Elektro-Fenton prosesinde KOİ ve TAKM için kodlu değişkenlerle elde edilen giderim verimleri için regresyon denklemleri.....	79
Çizelge 7.3 Elektrokoagülasyon prosesinde deneysel çalışmalar sonucu elde edilen ve model yardımıyla tahmin edilen KOİ ve TAKM giderim verimleri.....	80
Çizelge 7.4 Elektro-Fenton prosesinde deneysel çalışmalar sonucu elde edilen ve model yardımıyla tahmin edilen KOİ ve TAKM giderim verimleri	81
Çizelge 7.5 Cevap yüzey modeli regresyon parametreleri varyans analizi.....	83
Çizelge 7.6 Elektrokoagülasyon ile KOİ gideriminde cevap yüzey modeli ANOVA (varyans analizi) sonuçları	84
Çizelge 7.7 Elektrokoagülasyon ile TAKM gideriminde cevap yüzey modeli ANOVA (varyans analizi) sonuçları	85
Çizelge 7.8 Elektro-Fenton prosesiyle KOİ gideriminde cevap yüzey modeli varyans analizi (ANOVA) sonuçları.....	86

Çizelge 7.9 Elektro-Fenton prosesiyle TAKM gideriminde cevap yüzey modeli varyans analizi (ANOVA) sonuçları.....	87
Çizelge 7.10 Optimum işletme şartları.....	92

DERİ ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ ELEKTROKOAGÜLASYON VE ELEKTRO-FENTON YÖNTEMLERİ İLE ARITIMINDA RSM KULLANILARAK PROSES OPTİMİZASYONU

Gökhan GÜRBÜZ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Gamze VARANK

Bu çalışmada, deri sanayi atıksularının arıtımında demir elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyon ve elektro-Fenton prosesleri ile KOİ ve TAKM giderimi için proses parametrelerinin optimizasyonu ve matematiksel model geliştirilmesi için cevap yüzey metotlarından biri olan merkezi kompozit dizayn uygulanmıştır. Cevaplar ve proses değişkenleri arasındaki etkileşimi elde etmek ve verileri analiz etmek için ANOVA analizi kullanılmıştır. Varyans analizi (ANOVA), giderim prosesleri üzerine proses parametrelerinin göreceli önemini göstermektedir. Giderim verimlerinin tahmin edilmesi için ikinci dereceden regresyon modelleri, Statgraphics Centurion XVI.I yazılım programı kullanılarak geliştirilmiştir. Optimum şartlar; elektro-Fenton prosesinde KOİ giderimi için reaksiyon süresi 5 dak., pH 3.31, akım yoğunluğu 53.72 mA/cm^2 ve H_2O_2 dozajı 0.14 M, elektrokoagülasyon prosesinde reaksiyon süresi 40.4 dak., pH 7.0 ve akım yoğunluğu 50.9 mA/cm^2 iken, TAKM giderimi için elektro-Fenton prosesinde reaksiyon süresi 45 dak., pH 2.0, akım yoğunluğu 65.0 mA/cm^2 ve H_2O_2 dozajı 0.06 M, elektrokoagülasyon prosesinde reaksiyon süresi 45 dak., pH 5.48 ve akım yoğunluğu 65.0 mA/cm^2 olarak bulunmuştur. Optimum şartlarda KOİ giderim verimleri elektrokoagülasyon ve elektro-Fenton prosesleri için sırasıyla % 54.8 ve % 87.3 iken TAKM giderim verimleri % 86 ve % 88 olarak elde edilmiştir.

İşletme maliyetleri, optimize edilmiş koşullarda elektrokoagülasyon ve elektro-Fenton prosesleri için 0.64 €/m³ ve 0.68 €/m³ olarak hesaplanmıştır. Elektro-Fenton prosesinin deri sanayi atıksularının arıtımında çok daha etkili bir arıtım yöntemi olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Deri sanayi atıksuyu, elektrokoagülasyon, elektro-Fenton, cevap yüzey metodu, maliyet analizi

**PROCESS OPTIMIZATION OF TANNERY WASTEWATER TREATMENT BY
ELECTROCOAGULATION AND ELECTRO-FENTON TECHNIQUES USING
RESPONSE SURFACE METHODOLOGY**

Gökhan GÜRBÜZ

Department of Environmental Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Assist. Prof. Dr. Gamze VARANK

In this study, response surface methodology (RSM) approach using Central Composite Design (CCD) is applied to develop mathematical model and optimize process parameters for COD and TSS removal from tannery wastewater by electrocoagulation and electro-Fenton processes using iron electrodes. ANOVA was used to analyse the data and to obtain the interaction between the process variables and the responses. Analysis of variance (ANOVA) showed the relative significance of process parameters in removal process. The second-order regression model was developed to predict the removal efficiency using Statgraphics Centurion XVI.I software programme. The optimal conditions were found to be reaction time 5.0 min, pH 3.31, current density 53.72 mA/cm², and H₂O₂ dose 0.14 M for electro- Fenton and reaction time 40.4 min, pH 7.0 and current density 50.9 mA/cm² for electrocoagulation for COD removal whereas reaction time 45.0 min, pH 2.0, current density 65.0 mA/cm², and H₂O₂ dose 0.06 M for electro- Fenton and reaction time 45.0 min, pH 5.48 and current density 65.0 mA/cm² for electrocoagulation for TSS removal. At optimum conditions 54.8% and 87.3% COD removal efficiencies was achieved in electrocoagulation and electro-Fenton processes, respectively. At optimum conditions 86% and 88% TSS removal efficiencies was achieved in electrocoagulation and electro-Fenton processes, respectively.

The operating costs for electrocoagulation and electro-Fenton processes at optimized conditions were calculated to be 0.64 €/m³ and 0.68 €/m³. Electro-Fenton process is found to be more effective in tannery wastewater treatment.

Keywords: Tannery wastewater, electrocoagulation, electro-Fenton, RSM, cost analysis

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Dünyamız, sanayi devrimiyle beraber büyük bir değişimin eşiğine gelmiştir. Gelişen sanayiler insanoğlunun hayatını kolaylaştırmanın ve gereksinimlerini karşılamanın yanı sıra insan yaşamı için gerekli unsurlara sahip olan çevreyi de kirletmektedir. Bu sebepten ötürü insanoğlu endüstrilerin çevreye verdiği zararları en aza indirmek ya da bu zararları tamamen ortadan kaldırmak amacıyla uygun arıtım teknolojileri bulmaya çalışmaktadır.

Dünyada ve ülkemizde hiç kuşkusuz çok önemli bir yere sahip olan deri sanayide ham hayvan derileri farklı proseslerden geçmektedir. Deri işletmelerinden açığa çıkan atıksuların meydana getirdiği kirliliğin yanısıra bu atıksuların oluşturduğu koku problemi de önemli bir sorun teşkil etmektedir. Küçük ve büyük ölçekli deri imalathanelerinin sayılarının artışına paralel olarak bu imalathanelerden çıkan atıksularda da artış meydana gelmektedir ve dolayısıyla bu atıksular çevreyi olumsuz bir şekilde tehdit etmektedir. Bu sebepten ötürü farklı yerlerde kurulmuş ve dağınık halde olan deri imalathanelerinin toplu olarak belli alanlarda kurulması ve buralara uygun arıtım teknolojilerinin entegrasyonunun sağlanması ile bu kuruluşlardan açığa çıkacak kirliliklerin daha kolay bir biçimde kontrol altına alınabilmesi ve bu kirliliklere kaynağında müdahale edilebilmesinin yanında arıtma maliyetlerini de düşürmesi açısından çok büyük öneme sahiptir. Yüksek değerlerde kirletici madde içeren deri sanayi atıksularının alıcı ortamlara deşarj edilmeden önce deşarj kriterlerini sağlayacak şekilde uygun arıtım teknolojileriyle arıtılmaları gerekmektedir.

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada, deri endüstri atıksularının demir elektrotlar kullanılmak suretiyle ileri arıtma yöntemlerinden olan elektrokoagülasyon ve elektro-Fenton prosesleriyle arıtılabilirliği araştırılmış, cevap yüzey yöntemi (RSM) kullanılarak proses optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Ayrıca işletme parametreleri olan; elektrokoagülasyon için pH, akım yoğunluğu ve elektroliz süresi, elektro-Fenton prosesi için pH, akım yoğunluğu, elektroliz süresi ve hidrojen peroksit dozajının KOİ ve TAKM giderim verimleri üzerindeki etkisi değerlendirilerek işletme maliyeti çalışmaları yapılmıştır.

1.3 Bulgular

Çalışma kapsamında, elektrokoagülasyon ve elektro-Fenton proseslerinde demir elektrotlar kullanılmak suretiyle yürütülen deneysel çalışmalarda KOİ ve TAKM giderim tahminleri için modeller oluşturulmuştur. ANOVA testleri ile oluşturulan modellerin uygunluğu, modellerde kullanılan terimlerin etki düzeyleri belirlenmiştir. Deri endüstrisi atıksularının uygulanan elektrokoagülasyon ve elektro-Fenton prosesleriyle farklı şartlarda arıtımı sonucu elde edilen giderim verim değerleri ile model yardımıyla tahmin edilen değerlerin karşılaştırılması sonucu modelin uygulanabilirliği ortaya konulmuştur. Gerçek deri endüstrisi atıksuyunun elektrokoagülasyon ve elektro-Fenton prosesleri ile yapılan arıtım işleminin cevap yüzey metodu kullanılmak suretiyle optimizasyonunun gerçekleştirilmesi, literatürde yer alan konu ile ilgili çalışmalar ile fark yaratmaktadır.

BÖLÜM 2

DERİ ENDÜSTRİSİ

2.1 Deri Sanayi

Deri sanayi, kesimhanelerden ve diğer et kesiminin yapıldığı yerlerden gelen ham derilerin kullanma şekillerine ve kullanım amaçlarına göre yüzülerek yağ, et ve yapısındaki yabancı maddelerinden arındırılarak çeşitli kimyasal prosesler sonucu kullanmaya hazır hale getirilip kategorize edilerek işlenmesinin yapıldığı sanayi kuruluşlarıdır [1]. Deri işleme sanayi, her çeşit işlenmemiş ve yarı işlenmiş küçükbaş ya da büyükbaş hayvan derilerini yarma, yarma-süet, vidala, napa, kürk, güderi, küçükbaş vidala, kösele vb. işlenmiş deri mamullerine ya da bu ürünlerin üretimlerinde ana ürünlere denk gelen yarı işlenmiş deriye çeviren müesseseleri içermektedir. Bu kuruluşlar üretimlerinde kireçleme/kıl giderme, sepileme ve sepilenmiş derilerin işlenmiş derilere çevrildiği son proseslerden bazılarına ya da tümüne birden yer ayırmaktadır [1], [2]. Deri sanayide kullanılan hammadde, iki grupta gruplandırılan küçükbaş (koyun, keçi, kuzu, oğlak) ve büyükbaş (sığır, manda) hayvanlardan elde edilen ham deridir. Bunlara ilave olarak bu iki gruba girmeyen (at, av hayvanları, deve vs.) hayvanların derileri de kullanılmaktadır. Domuz derisi birtakım ülkelerde önemli bir şekilde hammadde olarak kullanılmaktadır [1], [3]. Spor malzemesi yapımında kullanılan semikrom kösele, konfeksiyonda kullanılan süet, napa, güderi, kürk-süet, terlik ve ayakkabı yapımında kullanılan harçlı kösele, döşemelik yapımında kullanılan vidala ham derinin çeşitli işlemlerden geçirilerek işlenmesi sonucu üretilmektedirler [1], [4].

Çanta, terlik, ayakkabı ve diğer ürünlerin elde edilmesinde işlenmiş derinin kullanılması deri işleme sanayinin alanına girmemektedir. Ayrıca kösele kırpıntısı, tutkal, krom talaşı ve diğer hammaddelerden ayakkabı taban astarı da olarak bilinen aglomera derinin üretilmesi de deri işleme sanayinin alanına girmemektedir [4], [5].

2.2 Türkiye ve Dünyada Deri Sanayi

Deri endüstrisi dünyada et ve et ürünleri pazarına rağbet devam ettiği sürece tüm yan kuruluşları ile birlikte önemi yadsınamayacak endüstri kollarından biri olarak varlığını sürdürmeye devam edecektir. Kesimhanelerde ve diğer et kesimi yapılan yerlerde hayvanların kesilmeleri itibarıyla elde edilen derilerin herhangi bir işlem uygulanmadan çevreye bırakılmasıyla oluşan çevre kirliliğinin, endüstriyel imkanlar kullanılarak işlenmeleri sonucu oluşacak kirlilikten fazla olduğu yapılan araştırmalar sonucu elde edilmiştir. Buna ilaveten deri sanayide işlenen ham derinin işlenmesi itibarıyla kazandırdığı ekonomik yarar ve bu yararın tüketici ihtiyaçlarını karşılama niteliği sebebiyle, deri sanayi vazgeçilmesi zor olan sanayi kollarından biri olarak karşımıza çıkmaktadır [6].

Gelişmiş ülkeler 1970'li senelerin sonlarına kadar deri pazarının hakim gücü olmuşlardır. Sonrasında ise meydana getirdiği çevre kirliliği, gelişmekte olan ülkelere işgücünün kolay bulunabilmesi ve daha ucuz olması, emek-yoğun bu sektörün hakim gücünün merkezinin gelişmekte olan ülkelere kaymasına sebep olmuştur. Gelişmiş ülkeler gelişmekte olan ülkelere üretim aşamalarının özellikle yoğun emek gerektiren bölümlerini ve daha düşük katma değerde olan ürünleri bırakmışlardır. Türkiye'de 90'lı yıllar itibarıyla Rusya Federasyonu ve Doğu Avrupa ülkelerine yapılan ihracatın artması ve bu ülkelerin vatandaşlarına yapılan satışlar Türkiye'nin deri ihracatının gelişmesine büyük faydası olmuştur. Bunun sonucu olarak da deri pazarına Türkiye'de yatırımlar arttırılmış ve üretim miktarları da bununla paralel olarak artmıştır. Fransa, İspanya, İtalya gibi ülkeler çevre kirliliğine sebep olması ve akabinde getirdiği çevre baskısı sebebiyle tabakhaneleri kullanmaktan kaçınmaya başlamışlardır. Türkiye, bu gibi ülkelerin deri pazarındaki eksikliklerini çevre dostu arıtım teknolojilerini entegre ettiği organize sanayi bölgeleri kurmakla doldurmaya çalışmaktadır [5]. 90'lı yıllarla beraber, Vietnam ve Endonezya'da deri işleme sektörü kayda değer bir yol katetmiştir.

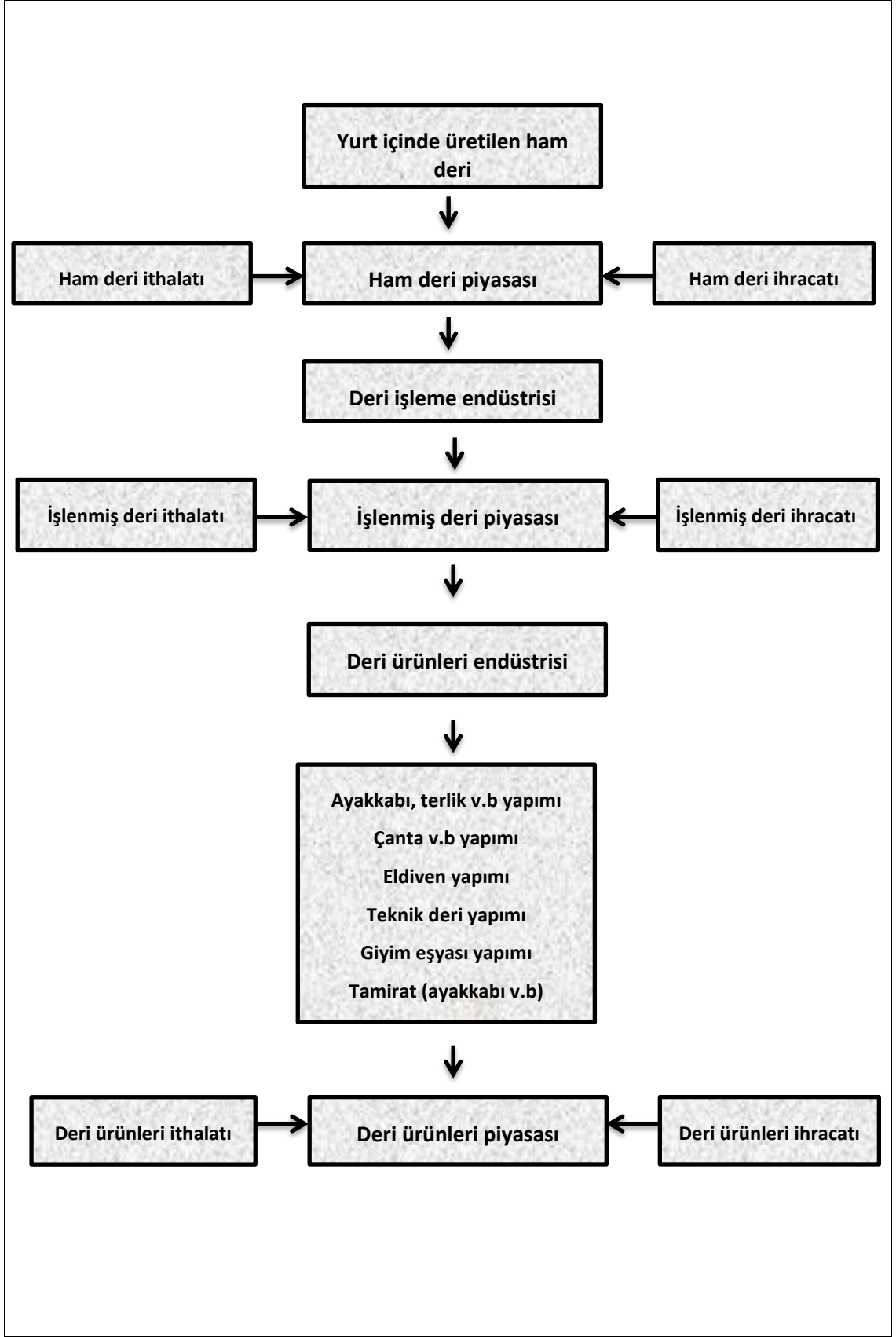
Bu durum, deri işleme sektörünün gelişmekte olan ülkeler arasında göç olaylarına neden olduğu izlenimi vermektedir. Üretim kayması Romanya, Macaristan, Bulgaristan, Polonya gibi ülkelere doğru olmaktadır [5], [7].

Türkiye’de deri ve deri ürünleri sektörü toplam ülke istihdamı içindeki % 1.52’lik payı ve toplam imalat endüstrisi içindeki ortalama % 3.3’lük payı ile ülkemizin 10. büyük sanayi kolu olma niteliklerini sergilemektedir. Bavul ihracatının da getirisiyle birlikte deri ürünleri ihracatının genel ihracat içindeki yeri % 10’a ulaşmıştır [8]. Dünya deri işleme kapasitesindeki % 22’lik payı ile Türkiye Dünya’nın 2. konumunda bulunmaktadır [5].

Türkiye’de küçükbaş mamul deri üretimi 1998 yılında 3.81 milyar dm² iken, büyükbaş mamül deride yüzlük deri üretimi 1.66 milyar dm² ve kösele üretimi 7.8 bin ton olarak istatistiklere yansımıştır [5].

Deri sanayinin artış gösteren kapasitesiyle bağlantılı olarak ülkemiz ham deri üretimi deri sanayinin ihtiyacına yetişememektedir. Bu durumdan dolayı ham derinin ithalatı vasıtasıyla bu durumdan çıkılmaya çalışılmış buna bağlı olarak da ham derinin elde edilmesinde ithalata bağımlılık söz konusu olmuştur [8].

Üretilen mamül gruplarına göre deri işleme sektöründe farklılıklar bulunmaktadır. Elbiselik deri (zig), kösele ve kürk işleyen işletmelerle ayakkabı yüzlük deri (vidala ve glase) işletmeleri arasında farklılıklar görülmektedir. Türkiye’de farklı büyüklüklerde, günlük 300-400 kg deri işleyen kuruluşlar olduğu gibi günlük 60 000 kg deri işleyen kuruluşlar da bulunmaktadır. Bu kuruluşlar üretim kapasitesi yüksek olan endüstriyel kuruluşlar ve atölye boyutunda üretim gerçekleştiren küçük işletmeler olmak üzere ikiye ayrılmaktadırlar [1]. Deri işleme sanayinin ekonomik faaliyetler açısından yeri Şekil 2. 1’ de verilmiştir [9], [10].



Şekil 2. 1 Deri işleme sanayinin ekonomik faaliyetleri açısından yeri [9], [10]

Çizelge 2. 1’de Türkiye’de endüstriyel bazlı deri imalatı gerçekleştiren kuruluşlar ve bu kuruluşların arıtma tesislerinin varlığı ile ilgili istatistikler verilmiştir [1].

Çizelge 2. 1 Türkiye’deki deri işleme tesislerinin durumu [1]

Sıra No	İl	İlçe	KurulanTesis Sayısı	Çalışan Tesis Sayısı	Arıtma Tesisi
1	Balıkesir	Merkez	5	5	Yok
		Gönen	60	30	Yok
2	Bolu	Gerede	120	60	Yok
3	Bursa	Merkez	80	50	Yok
		Mustafa Kemal Paşa	30	20	Yok
4	Çanakkale	Biga	48	-	Var
		Ezine	8	5	Yok
5	Denizli	Merkez	60	30	Yok
6	Gaziantep	Merkez	20	15	Yok
7	Hatay	Merkez	40	30	Yok
8	Isparta	Merkez	50	40	Yok
		Yalvaç	40	30	Yok
9	İstanbul	Tuzla	150	70	Var
10	İzmir	Menemen	100	40	Var
		Torbalı	4	3	Var
11	Kayseri	Develi	1	-	Var
12	Manisa	Merkez	40	20	Yok
		Kula	40	10	Yok
13	Niğde	Bor	60	40	Yok
14	Sakarya	Merkez	6	-	Yok
15	Tekirdağ	Çorlu	100	60	Var
16	Uşak	Merkez	300	50	Yok
17	Münferit Fabrikalar	-	10	10	Yok
18	Toplam		1372	618	

Uluslararası pazarda Türk deri işleme sanayinin avantajlarını sıralayacak olursak:

- Çevre dostu olan teknoloji tabanlı üretim altyapısı ve organize olmuş sanayi bölgeleri
- Gelişmiş kimya sanayisi ile yüksek kaliteli ürünler üretebilme becerisi
- Ortalama seviyenin üstünde üretim kalitesi
- Esnek üretim kapasitesi
- Dünya’nın % 22’lik küçükbaş hayvanlarının deri üretim işlemesi Türkiye’de gerçekleşmektedir [11].

Çizelge 2. 2’de ise Türkiye’nin bazı il ve ilçelerindeki deri işleme kuruluşlarının ham deriyi işleme kapasiteleri istatistiksel olarak gösterilmektedir [1].

Çizelge 2. 2 Deri işleme sanayindeki işletmelerin kurulu ham deri işleme kapasiteleri (milyon adet ham deri / yıl) [1]

İller ve İlçeler	Vidala	Giysilik	Astar	Kürk-Süet	Kösele
İstanbul -Tuzla	4.20	10.50	2.50	8.00	0.08
Tekirdağ -Çorlu	1.20	5.00	0.50	20.00	----
Bursa	0.90	0.50	0.30	3.40	----
Bursa –Mustafa Kemal Paşa	----	2.00	----	1.00	----
Çanakkale-Ezine	----	3.00	----	----	----
Balıkesir	----	----	----	----	0.02
Balıkesir-Gönen	0.05	0.50	----	3.00	----
Bolu-Gerede	0.90	----	----	----	----
İzmir-Torbalı	1.00	----	1.50	----	0.20
İzmir-Menemen	0.05	30.00	1.20	15.00	----
Uşak	----	15.00	0.03	2.50	----
Manisa	0.01	3.00	----	1.10	----
Manisa-Kula	----	4.00	0.50	1.00	----
Isparta	0.01	0.10	0.01	----	----
Isparta-Yalvaç	----	0.05	1.00	----	----
Denizli	----	----	0.30	----	0.70
Niğde-Bor	0.20	----	----	----	----
Hatay-Antakya	0.10	----	----	----	----
Gaziantep	0.05	----	----	----	----
Münferit Fabrikalar	0.50	1.50	1.00	1.00	0.30

2.3 Deri İşleme Endüstrisinde Kullanılan İşlemler

Deri sanayide ham deriden mamul deri elde edilebilmesi için ham deri dört ana proses ve işlemden geçmek zorundadır. Bu proses ve işlemler;

- Kireçleme / kıl giderme
- Sepileme(Tabaklama)
- İkinci sepileme (Retenaj), boyama-yağlama ve son işlemlerdir [9].

2.3.1 Kireçleme İşlemleri

Kireçleme işlemleri derilerin işletmeye gelmesiyle beraber derilerin sınıflandırılması, kanatlara ayırma ve budama, ıslatma ve yıkama, kavaleta ve kıl giderme, kireç uzaklaştırma işlemlerini içermektedir. Kireçleme, deri kalitesi üzerinde önemli bir prosesdir. Uygun olmayan kireçleme yöntemlerinden dolayı oluşan hatalar daha sonra gelen işlemlerde tamamıyla giderilememektedir [1], [2].

2.3.1.1 Kanatlara Ayırma ve Budama Süreci

Genellikle tuz ihtiva ederek tesise gelen büyükbaş hayvanların derilerinin baş derileri ve işe yaramadığı için kullanılmayan kısımları budanarak kenara ayrılmaktadır. Bu ayrılan kısımlar farklı iş sahalarında kullanılmak üzere değerlendirilmektedirler. Bu işlemlerin ardından derilerin kolay işlenebilmesi için deriler bel kemiği boyunca iki kanada ayrılmaktadırlar [1], [3].

2.3.1.2 Islatma ve Yıkama Süreci

Deri işlemenin ilk adımı olan bu süreçte, konservelenme ve depolanma esnasında suyunu kaybeden hayvan derilerine neminin tekrar kazandırılması temel amaçtır. Bundan dolayı ıslatılmış tuzlu deriler 8-20 saat, kuru deriler ise 24-48 saat bekletilmeleri gerekir [5]. Bu işlemde deriler; dolap, pervane ya da havuzlarda 6 ila 24 saat boyunca su içerisine bırakılarak kurutma esnasında kaybettikleri suyu ya da nemi tekrar kazanmaları sağlanır [1], [2], [4], [9], [12].

Hayvan derileri yapılarına suyu absorblayarak almaları sayesinde yumuşar ve temizlenirler. Bunun ardından gelen yıkama ile deriler yapılarındaki kan, pislik, tuz, lifli olmayan proteinlerden ve topraktan arındırılırlar. Tuzlanan deri % 15'den fazla miktarda tuz ihtiva etmektedir ve ortama deşarj edilen atıksularda çok miktarda tuz içermektedir [9], [13].

Deriyi koruyan tuz bu işlem esnasında uzaklaştırıldığından dolayı bakteriyel faaliyetleri engellemek amacıyla bakterisit kullanılmaktadır [1], [3], [14].

2.3.1.3 Kavaleta Süreci

Hayvan derilerinin iç yüzeylerinde bulunan fazla et ve yağ tabakalarının elde kavaleta bıçakları ya da döner spiral bıçakların bulunduğu kavaleta makineleri aracılığıyla uzaklaştırılması işleminden meydana gelmektedir. Bu işlem vasıtasıyla hayvan derisinden ayrılan parçalar devamlı bir şekilde akan su ile uzaklaştırılmakta veya değerlendirilmektedir. Genellikle bu işlem kireçleme ve kıl giderme işlemlerinin ardından uygulanmaktadır [1], [5], [9].

2.3.1.4 Kireçleme-Kıl Giderme Süreci

Deriden kıl giderme işlemi "hair pulp" ya da "hair burn" ifadeleriyle karşılığını bulabilir. Bu yöntem 4 ila 6 saat süren bir uygulamadır. Diğer bir yöntem ise "hair save" yöntemi olmakla beraber deriden kıl giderme makinesi ile giderilen kılın satılabilmesi mümkündür. Deri işletmeleri pazarın taleplerine göre iki yöntemden birini kullanmaktadırlar [5], [15].

Kireçleme-kıl giderme prosesi, hayvan derilerinin üzerindeki kıl ve kıl köklerine zarar veren üst deriyi gevşeterek çözünür durumdaki deri proteinlerini bertaraf eden bir işlemdir. Kireç (Ca(OH)_2), sodyum sülfür (Na_2S , zırnık), sodyum sülfürhidrat ve işlemi hızlandırmak maksadı ile dimetilamin gibi kimyasal maddeler kıl giderme işlemi için kullanılır. Bu işlem ıslatılmış derinin ağırlığına bakılarak % 2-10 sönmüş kireç, % 3-5 zırnık kullanılmak suretiyle 0.5 ila 10 gün arasında değişen sürelerde dolaplarda ya da pervane aracılığıyla uygulanmaktadır [4], [9], [12], [16].

Antiseptiklerin ve emülgatörün kullanıldığı bu işlemde deri üzerindeki yağlar büyük oranda bertaraf edilmektedir. Pervane veya dolap her saatte 5 ila 15 dakika çalıştırılmak suretiyle homojenlik sağlanmaktadır. Kimyasal madde konsantrasyonları, sıcaklık ve karıştırma, prosesin hızını etkileyen başlıca parametrelerdir. Kılın sadece deriden sökülmesi ve geri kazanılmak suretiyle değerlendirilmesi sözü edilen faktörlerin ayarlanması ile de mümkün olabilmektedir. Genel uygulama kireçlikte gevşetilen kılların ardından üst derinin makineli bıçaklarla sökülmesi sürekli akan su ile gerçekleştirilmektedir [5], [17].

2.3.1.5 Kireç Giderme Süreci

Kireç giderme işlemi 1,5 ila 2 saat arasında süren bir prosestir [1], [3]. Kıl gidermede kullanılan kireç, çözeltide asılı formda, kalsiyum sabunları halinde ya da deriye bağlanmamış deri lifleri arasında bulunur. Bu kireci uzaklaştırmak için amonyum klorür, amonyum sülfat gibi tuzlar kullanılmaktadır. Kireç giderme işleminde amonyum tuzlarının kullanılması bu sularda amonyak yükünün artmasına sebebiyet vermektedir [9].

Bu tuzlar kalıntı kireci çözünebilir tuzlara dönüştürmek suretiyle daha sonra uygulanacak yıkama işlemi aracılığıyla giderilmesini sağlamakla beraber sama prosesi için derinin pH'ını uygun bir duruma getirip derideki alkali şişmeyi azaltmaktadırlar [1].

Bu işlem sonucu itibariyle deri daha temiz ve daha yumuşak bir yüzeye sahip olmaktadır. Yıkama işlemi sona erdiğinde deri üzerindeki bütün istenilmeyen maddeler uzaklaştırılmış olmaktadır [5], [15].

2.3.2 Sepileme (Tabaklama) Süreci

Sepileme prosesinde kıl diplerinin, deri yapısındaki kolojen protein elyafın uzaklaştırılması, esneklik ve ıslanıp kurumaya karşı dayanıklılık, deri şişmesinin engellenmesi, derinin incilmesi için asidik ortam oluşturulması, deri iç gözeneklerinin açılması, çürüme, sürtünme, ısı direnci ve kimyasal direnci gibi durumlara karşı dayanıklı olması amaçlanmaktadır. Sepileme (tabaklama) prosesi, sama işlemi, piklaj (salamura) işlemi, birinci sepileme (kromlama) işlemi, sıkma, yarma, traşlama işlemleri, ikinci sepileme (retenaj) işlemlerini içermektedir [1], [3].

2.3.2.1 Sama Süreci

Bu proseste doğal katalizörler olan tripsin gibi proteolitik enzimler kullanılmaktadır. Aminoasit zincirlerini birbirine bağlayarak peptit bağlarını hidroliz eden kolojen protein elyafın ayrılmasını bu doğal katalizörler kolaylaştırmaktadır. Buna ilaveten bu işlemde pigmentler ve kıl kökleri gibi derinin yapısında olması arzu edilmeyen kalıntıların çoğu da uzaklaştırılmaktadır. Kireç giderme ve sama işlemleri genellikle modern deri işletmeciliğinde tek bir adımda uygulanmaktadır.

Bu proseslerden sama prosesinin, işlenen deriye ve diğer faktörlerin durumuna göre birkaç saatten bir güne kadar sürmesi mümkündür. Bu süre sona erdiğinde çözünmüş veya gevşemiş maddelerin uzaklaştırılması için deriler yıkanmaktadır. Bu aşamada derinin gözenekliliği, pürüzsüzlüğü, kayganlığı arttırılmış ve derinin kırışıklıkları giderilmiş olmaktadır [1], [3].

2.3.2.2 Piklaj (Salamura) Süreci

Salamura işlemi asidik ortam meydana getirmek suretiyle deriyi sepileme işlemine hazırlama işlemidir. Sülfürik asit, asetik asit, formik asit gibi asitler asidik ortamı meydana getirmek için kullanılmaktadır. Sodyum klorür ve sodyum sülfat asidin deriyi aşırı şekilde şişirmesini engellemek amacıyla kullanılmaktadır. Salamura işleminde ekseriyetle dolaplar kullanılmasına rağmen mikser de kullanılabilinmektedir. Salamura işlemi esnasında derinin hafif şişmesi kalojen protein elyafının ayrılmasını gerçekleştirerek sepilemenin deriye daha iyi bir şekilde nüfus etmesine olanak vermektedir [1], [3], [18].

Piklaj uygulaması, derinin uzun bir zaman boyunca derinin saklanabilmesi ve muhafaza edilmesi amaçlanarak yapılmaktadır. Bu işlemde derinin aşırı kabarmasını engelleyen etken salamura ve asitin karıştırılmasıdır. Piklaj genellikle birkaç saat içerisinde tamamlanan bir işlemdir [5], [15], [19].

2.3.2.3 Birinci Sepileme Süreci

Hayvan derisinin sentetik ve doğal kimyasal maddelerin kullanılmasıyla kalojen yapısını ayrıştırmaya yarayan ve derinin kararlı bir ürün haline gelerek çürümeden ve bozulmadan kalabilmesini sağlamak amacıyla yapılan işleme sepileme denilmektedir. Proseste kullanılan en önemli sepileme maddelerini krom (III) tuzları, sentetik sepileyiciler ve bitkisel sepi maddeleri olarak sıralayabiliriz. Ekseriyetle akrilik köklü maddelerin sentetik sepileyici olarak kullanımları gerçekleşmektedir. Bu işlemde derinin; ısı direnci, malzemenin boyut stabilitesi, aşınma direnci, sürtünme direnci, kimyasal direnci, ıslanıp kurumaya dayanıklılık, esneklik gibi mekanik özellikleri iyileştirilir [1], [3].

Krom ile tabaklama işleminin oldukça yaygın bir yöntem olmasının nedeni derinin kalitesini arttırması ve uygulama süresinin kısa olmasıdır [5].

Genellikle meşe palamudundan ya da mimozadan elde edilen valeks gibi tannik asit glukozidleri bitkisel tanen olarak kullanılmaktadır [5], [15].

Bunlara ilave olarak alüminyum ve sentetik tanenler (akrilik esaslı maddeler), krom kullanımına karşı kullanılacak alternatif yollardandır. Kromla yapılan prosede ayrılmış kolajen elyafın kromla arasında gerçekleşen reaksiyonunu daha basit hale getirmek için formik asit ve sodyum bikarbonat kullanılmaktadır. Bitkisel sepileme 3 ila 6 ay gibi sürelerde çoğunlukla havuzlarda ağır derilere uygulanırken bunun yanında kromla sepileme işlemi 4 ila 12 saat gibi bir zaman diliminde sonuçlanır [9].

2.3.2.4 Sıkma, Yarma, Traşlama Süreci

Tabaklama işleminin bitmesiyle birlikte dolaptan su ve deri tahliye edilmektedir. Hayvan derilerine yarma işlemi uygulanması ve deriler yapılarında bulunan sudan kurtulmaları için merdane ya da sıkma aleti denilen makinelerin arasından geçirilerek suları uzaklaştırılır. Bu şekilde derinin kokuşması önlenmiş olacaktır [1], [20].

Akabinde deri yarma makinesine her yerinde üniform bir kalınlığa ulaşması için yerleştirilir. Deri yeteri kadar kalın ise bu işlemin sonunda ayrılan ve yarma deri olarak isimlendirilen iç kısım süet vb. türde işlenmiş deri imal edilmesinde kullanılır. Yarma işleminin sonrasında gerçek deride kalan yarma bıçağının almaya gücünün yetmediği kısımlar traşlama işlemiyle uzaklaştırılır. Bu bıçakla deriyi arzu edilen kalınlık seviyesine getirmek mümkün olmaktadır. Krom talaşı, traşlama sonunda arda kalan atıklar olarak isimlendirilmektedir [1], [3].

2.3.2.5 Ağartma Süreci

Tanen sepisinden çıkan deriler sülfürik asit ve sodyum bikarbonatla ağartma işleminden geçirilerek kösele yapımında kullanılabilir [5].

2.3.2.6 Nötralizasyon

Çoğunlukla anyonik olan yağlama ve deri maddelerinin deriye nüfus etmesini sağlamak ve derilerdeki asiditeyi kontrol altına almak amacıyla deriler sodyum formiat, tiyosülfat, sodyum bikarbonat ve polifosfatlar gibi maddelerle işlemden geçirilirler ve yaklaşık olarak pH 5 ila 5.5 arasında bir değere sahip olurlar [9].

2.3.2.7 İkinci Sepileme (Retenaj) Süreci

İkinci sepileme prosesi derinin niteliklerini arttırmak amacıyla uygulanmaktadır. Birinci sepileme işlemi sayesinde kalojen lifleri arasında stabil bağlar oluşturulurken ikinci sepileme prosesinde yeterince büyük olan krom kompleksleri ile doldurulmuş bir yapı oluşturulur. Bu sayede derilere daha fazla yumuşaklık ve dolgunluk kazandırılmaktadır [1], [3], [18].

Bu prosede birinci sepilemede kullanılan maddelerden farklı maddelerle de dolaplarda birkaç saat süre bu işlem uygulanabilir [5].

2.3.3 Boyama Süreci

Bu prosede retenaj şerbetinin boşaltılmasının ardından deriler boyanmaları amacıyla boyalar dolaplara verilir. Kullanılacak boyalar çoğunlukla asidik ve direkt boyalardır [9]. Sentetik ve bitkisel özellikte olmak üzere çok geniş bir bant aralığında boya bulunmaktadır. Sentetik boyaların daha fazla tercih edildiği deri endüstrisinde, boyanın deriye iyi bir şekilde nüfus edebilmesi için asit kullanılır. Boyama işlemi ile beraber derilerin arzu edilen renklere boyanması ve deri gözeneklerinin dolgu maddesi ile doldurulmasına ilave olarak derilere dayanıklılık, esneklik, yumuşaklık gibi niteliklerde sağlanmaktadır[1].

2.3.4 Yağlama Süreci

Yağlama prosesi, sülfatlanmış, sülfolanmış, sülfetlenmiş ya da oksitlenmiş hayvansal ya da bitkisel yağ çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilir.

Bahsi geçen bu maddeler, derinin kaybetmiş olduğu doğal yağın yerine geçmek suretiyle deriye esneklik, yumuşaklık gibi özelliklerinin kazandırmalarının yanısıra yırtılmaya karşı daha dirençli bir nitelik de kazandırır [1], [3], [9].

2.3.5 Son İşlemler Süreci

Bu proses, deriye birtakım mekanik özellikler kazandırmak maksadıyla gerçekleştirilmektedir [1].

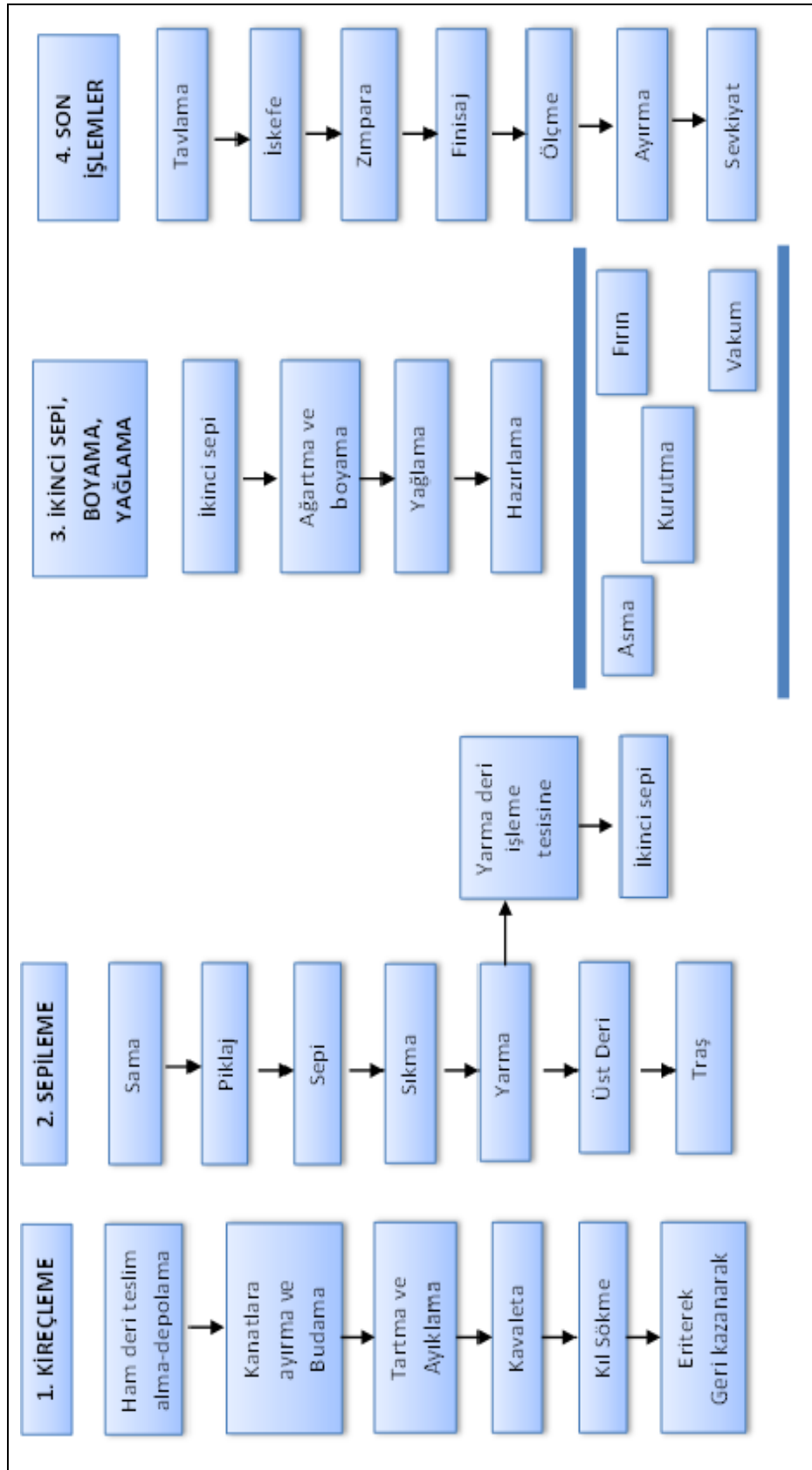
Derinin cinsine ve bitmiş ürünün arzu edilen kalite niteliklerine göre değişmekle beraber, çoğunlukla kurutma, tavlama, iskefe, gergef, budama, finisaj işlemlerinden oluşur [9].

Tavlama, belli işlemlerden geçmesine rağmen hala sert olan deriye kaybettiği nemi tekrar kazandırmak maksadıyla yapılmaktadır.

İskefede deriler bir makine yardımıyla yumuşatılmaktadır. Yumuşatılan bu deriler gergef yardımıyla dört bir tarafından gerilmektedirler. Derilerin kenarlarında kalan kullanılmayan küçük parçalar budanır.

Finisaj (cilalama), su ve çözücü özelliklere sahip maddeler kullanılmak suretiyle deriye yalıtkanlık ve parlaklık özelliklerini kazandırmak amacıyla bu maddelerin sürülerek veya püskürtülmesiyle gerçekleştirilmektedir. Finisaj işleminden geçen deriler tekrar kurutulduktan sonra ölçülürler ve paketlenip sevk olunurlar [1], [20].

Şekil 2. 2’de deri sanayide ham deriye uygulanan işlem aşamaları gösterilmiştir.



Şekil 2. 2 Deri sanayide ham deriye uygulanan işlem aşamaları [1]

2.4 Deri Sanayide Su Kullanımı ve Atıksu Özellikleri

Deri sanayide önemli miktarda su sarfiyatı yapılmaktadır.

- Üretim yerlerinin ve donanımın temizlemesi
- Gerçekleştirilen işlemler sonucu arzu edilmeyen kalıntıların deriden giderilmesi
- Boyama-yağlama aşamalarında sarf edilen kimyasal maddelerin taşınması
- Kimyasal maddelerin derilerle temasını sağlayacak ortamı oluşturmak
- Ham derilerin ıslatılması ve yıkanması amaçları için deri endüstride su kullanılmaktadır [9].

Ham deriyi kullanıma hazır deri haline getirebilmek için büyük hacimlerde su (30 - 80 m³/ 1 ton ham deri) sarfedilmektedir. Su sarfiyatı deri kuruluşlarının verimliliğinin gözönüne alınmasında temel kriterlerdendir. Proseslere göre toplam su sarfiyatının dağılımı incelendiğinde özellikle tabaklama öncesi işlemler ve yıkamalar önemli bir yer tutmaktadır. Deri endüstrisinde su sarfiyatı prosesden prosese değişiklik göstermektedir. Deri endüstrisinde genellikle krom tabaklayıcı maddelerin kullanılması halinde daha fazla su tüketilirken bitkisel tabaklayıcı maddelerin kullanılması durumunda daha az miktarda su sarfiyatı yapılmaktadır [5].

Açığa çıkan atıksu özellikleri ise kullanılan prosesin türü, proses süresi ve prosese giren kimyasal maddelerin niteliklerine göre değişiklik göstermektedir. Sodyum sülfür, amonyum tuzları, krom tuzları, sülfürik asit, bitkisel tabaklama maddeleri ve kireç, tabaklama sanayinde kirliliğe sebebiyet veren kimyasal maddelerdir. Islatma-yumuşatma prosesleriyle meydana gelen sularda kan ve benzeri organik kirlilikleri, kıl, yün, toprak gibi maddeler ve bazı protein atıkları bulunmaktadır. Yüksek miktarda tuzluluk bulundurması ve hafif alkali özelliği atıksuyun en dikkat çekici özelliğidir. Kıl giderme prosesinde sönmüş kireç ve zırnık (sodyum sülfür) beraber kullanılmaktadır. Sülfür maddesi, deri sanayinin en önemli kirletici maddelerindendir. Bu proseslerle meydana gelen atıklarda sülfür ve sönmüş kireç, koloidal yapılı proteinler ve yağlar bulunmaktadır. Sülfür bileşikleri bulundurduklarından dolayı bu sular alıcı ortamda oksijen sarfiyatına bağlı olarak H₂S gazının oluşmasına sebebiyet verebilmektedirler.

Sama ve kireç alma proseslerinden boşaltılmış banyo ve çalkalama sularında, enzimler ve kimyasal madde atıkları bulunmaktadır. Bu atıksular proteinler ve amonyum tuzları da ihtiva etmektedirler. Genelde yıkama atıksuları sodyum sülfür, albüminler, amonyum bileşikleri ve kalsiyum bileşiklerini ihtiva etmektedirler. Pikle prosesinden meydana gelen atıksular ise çözünmüş durumda tuz ve asitler ihtiva etmektedirler. Pikle prosesinde atıksuların pH'ı 3-4 civarında bulunmaktadır. Sepileme prosesinde ise yaygın olarak krom tuzları kullanılmaktadır. Krom banyosu atıksuları asidik özelliktedirler ve krom bileşikleri ihtiva etmektedirler. Tabaklama işleminin akabinde nötralizasyon prosesi uygulanmakta ve meydana gelen atıksuların pH'ı 5 civarında bulunmaktadır [5]. Deri sanayide deri üretiminin hammaddesi olan derinin üstünde bulunan tuz sonradan çevreye karışmasıyla birlikte çevre kirliliğine sebebiyet vermektedir [5], [22]. Ayrıca deri sanayide oluşan atıksular çok yüksek miktarlarda kirletici madde ihtiva etmektedirler. Organik madde (KO_2 , BO_2), yüksek miktarlarda tuzluluk, özel kirleticilerden (sülfür, krom), organik nitrojen ve amonyak deri endüstrisi atıksularının yapısında bulunan başlıca kirletici maddelerdir [5], [23]. Çizelge 2.3' de deri sanayide proseslere göre kullanılan su miktarları görülmektedir.

Çizelge 2. 3 Deri sanayide kullanılan su miktarlarının kullanıldıkları proseslere göre miktarları [5], [21]

PROSES	SU KULLANIMI			
	Aralık $m^3/gün$	Ortalama $m^3/gün$	Aralık m^3/ton ham deri	Ortalama m^3/ton ham deri
Islatma	13.5- 22.5	18	3-4	3.5
Kireçlik	18- 31.5	22.5	4-7	5
Kireç Giderme	9- 18	13.5	2-4	3
Salamura	3.6- 6.75	4.5	0.8- 1.5	1
Sepileme	5.5- 6.9	6.2	1-2.5	1.75
Yıkama				
Ağartma				
Nötralizasyon				
İkinci Sepi	7.5-15	13	1.6- 3.3	2.45
Boyama				
Yağlama				
Yağ Çıkarma				
TOPLAM	57.1 - 100.65	77.7	12.4 - 22.3	16.7

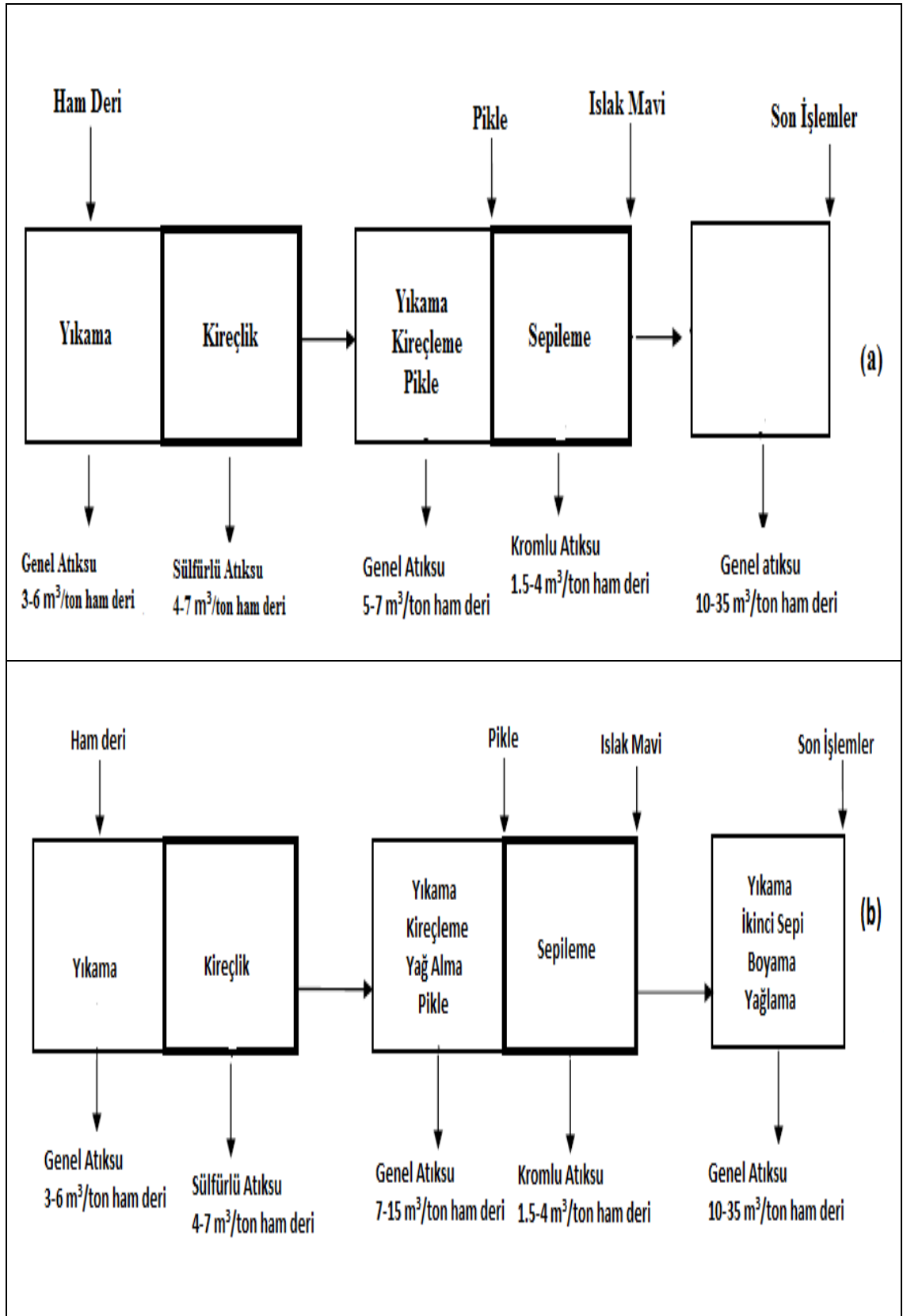
Deri endüstride kullanılan prosesler sonucu meydana gelen atıksuların karakterizasyonu, Çizelge 2. 4’de verilmiştir.

Çizelge 2. 4 Deri endüstride kullanılan prosesler sonucu meydana gelen atıksuların karakterizasyonu [5], [24]

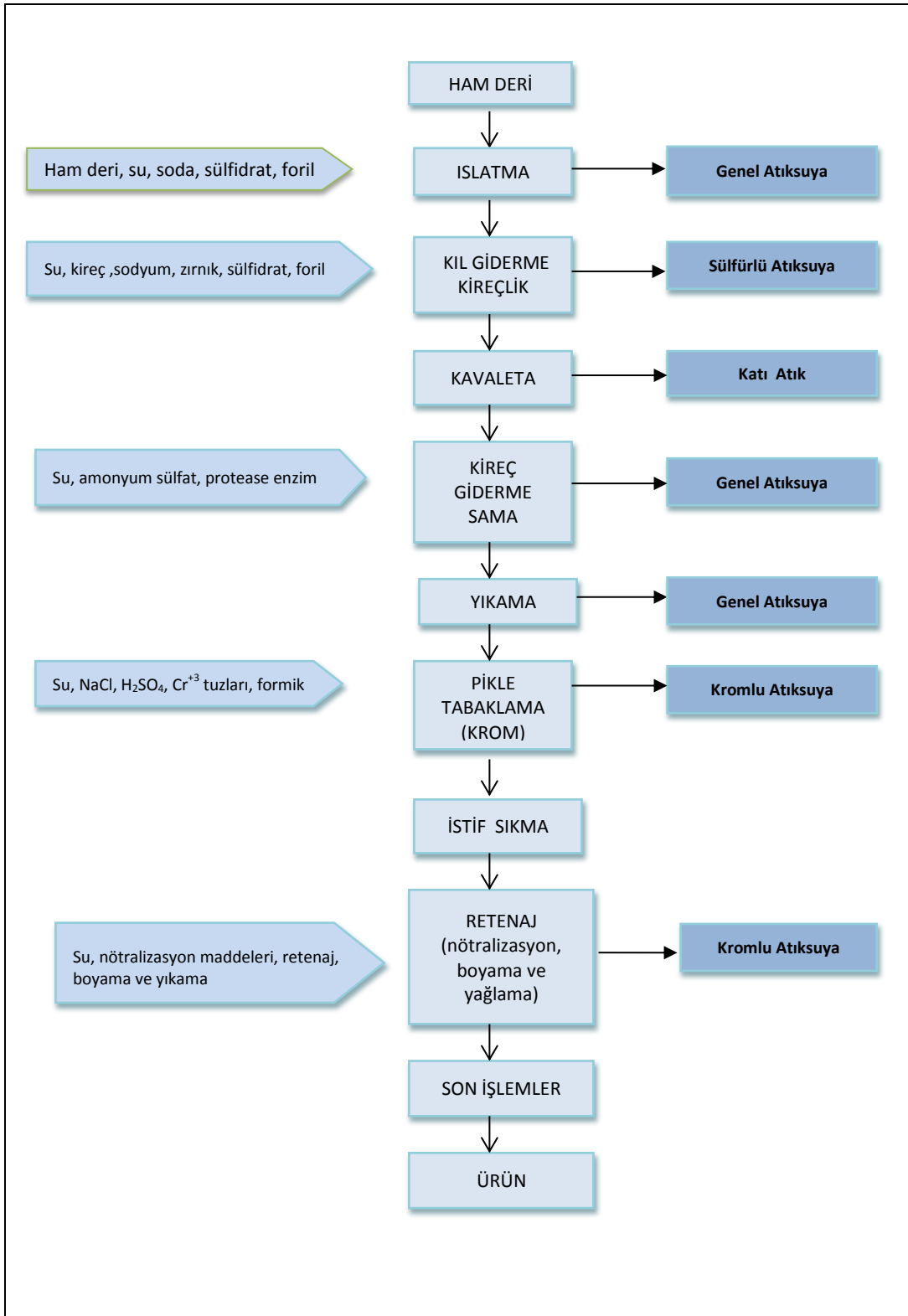
Parametre	Islatma	Kireçleme	Kireç Sökme	Pikle	Krom Tabaklama	Boyama Yağlama	Karışık (Yıkama)	Toplam
pH	7.5-8	10-12.8	7-9	2-3	2.5-3	3.5-4.5	7-9	
BOİ ₅ (g/L)	1.1-2.5	5-10	1-3	0.4-0.7	0.35-0.8	1-2	1-3	9.85-22
KOİ (g/L)	3-6	10-25	2.5-7	1-3	1-2.5	2.5-7	2.5-8	22.5-58.5
Toplam Katı maddeler (g/L)	25-40	25-35	3-8	30-70	25-60	3-8	15-25	126-246
Çözülmüş Katılar (g/L)	22-33	20-25	1.5-4	29-67	24-57	2.4-7	13-21	111.9-214
Askıda Katılar (g/L)	3-7	5-10	1.5-4	1-3	1-2.5	0.6-1	2-4	14.1-31.5
Cl ⁻ (g/L)	15-30	4-8	1-2	20-30	15-25	0.5-1	6-9.5	61.5-105.5
Toplam Cr (g/L)	-----	-----	-----	-----	2-5	0.04-0.1	0.1-0.25	2.14-5.35

Şekil 2. 3’de deri sanayide büyükbaş ve küçükbaş hayvanların ham derilerine uygulanan genel işlemler ve açığa çıkan atıksu miktarları sırasıyla gösterilmiştir [9].

Şekil 2. 4’de ise deri işleme sanayilerinde görülen genelleştirilmiş deri akım şeması üzerinde hammadde ve proses ilişkileri gösterilmektedir [5].



Şekil 2. 3 Büyükbaş hayvan derisi (a), küçükbaş hayvan derisi (b) için deri işleme endüstrisi akım şeması [9]



Şekil 2. 4 Genelleştirilmiş deri işleme akım şeması üzerinde hammadde proses ilişkileri [5]

2.5 Deri Sanayide Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Miktarları

Deri sanayide imal edilecek 1 ton ham deri için kullanılan başlıca kimyasal maddeler ve miktarları aşağıda verilen çizelge 2. 5' de görülmektedir.

Çizelge 2. 5 Deri endüstride 1 ton ham deri için kullanılan başlıca kimyasal madde ve miktarları [1]

Kimyasal Adı	Kimyasal Formülü	Kullanıldığı Proses	Miktarı (kg)
Sodyum Sülfür (Zırnık)	Na_2S	Kireçleme	10-30
Kalsiyum Hidroksit (Kireç)	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Kireçleme	25-40
Amonyum Sülfat (Gübre)	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Sama	5-20
Sülfürik Asit	H_2SO_4	Piklaj	5-15
Formik Asit	HCOOH	Piklaj	5-10
Okzalik Asit	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Ağartma	2-3
Sodyum Asetat	NaCH_3COO	Sepileme	5
Sodyum Bikarbonat (Soda)	NaHCO_3	Sepileme	5-15
Sodyum Sülfhidrat	NaHS	Kireçleme	10-15
Sodyum Format	HCOONa	Piklaj	5
Sodyum Klorür (Tuz)	NaCl	Piklaj	50-100
Magnezyum Oksit	MgO	Sepileme	3-4
Krom (III) Sülfat	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	Sepileme	80-120
Dolgu maddeleri	Mimoza	Yağlama	8-10
	Relugan RE	Yağlama	8-10
	Valeks	Yağlama	8-10
Dolap Boyası	Asidik Boya	Boyama	4
	Bazik Boya	Boyama	4
	Metalik Boya	Boyama	4
Yağlama Maddeleri	Sentetik Yağlar	Yağlama	10-20
	Sülfite Yağlar	Yağlama	10-20
	Sülfate Yağlar	Yağlama	10-20
	Sülfone Yağlar	Yağlama	10-20

2.6 Deri Sanayide Meydana Gelen Kirleticilerin Çevrede Oluşturduğu Etkiler

Çevresel endişelerin odağında bulunan ve olumsuz çevresel etkileri nedeniyle deri işleme endüstrisi, hem hukuksal hem de toplumsal odaklı baskıların gündeminde olmaya devam etmektedir. Hal böyleyken deri işleme kuruluşları su ortamındaki kirlilik parametrelerini istenilen değerlerin altında tutmak için çalışmalar yapmakta ve ideal bir değere ulaşmaları için çalışmalarına devam etmeleri gerekmektedir. Deri sanayi atıksularında bulunan ana kirletici maddeler, KOİ (atıksuda bulunan maddelerin tamamıyla parçalanarak zararsız hale getirilmesi için kimyasal reaksiyonlar tarafından tüketilen oksijen miktarı), BOİ (atık suda bulunan organik maddelerin biyolojik olarak yani mikroorganizmalarla parçalanması için gerekli olan oksijen miktarı), organik maddeler (OM), askıda katı madde (AKM), pH, sülfür, azot, krom, yağ ve gresden ibarettir [1].

Deri sanayinin hammaddesi olan işlenmemiş deri bünyesinde ihtiva ettiği tuz sonradan çevreye ulaştığında kirliliğe neden olmaktadır [5], [22]. Göl, deniz, akarsu gibi yüzey sularının ihtiva etmekte olduğu çözünmüş oksijeni azaltması suretiyle canlı hayatını etkileyen BOİ, aerobik hayatı etkilemekte ve anaerobik hayata geçişi hızlandırmaktadır böylece istenmeyen ayrışma ürünlerinden olan hidrojen sülfür, metan gibi ürünlerin oluşmasında rol oynamaktadır [1].

Sülfür iyonları, pH > 7'de, HS⁻ şeklinde ve pH < 7'de ise H₂S formundadır. Bakteriler sayesinde hidrojen sülfür, sülfürik aside oksitlenmekte bu madde de arıtma tesislerinin ve kanalizasyon betonlarının aşınmasına neden olabilmektedir. Buna ilave olarak hidrojen sülfürün zehirli bir gaz olması kanalizasyon ve arıtma tesislerinin bünyesinde çalışan elemanlar için açık bir tehlike ihtiva etmektedir. Deri işleme proseslerinde işleme sürecinde olan derilerden kopan parçalar askıda katı maddeleri oluşturmaktadır. Askıda katı maddeler alıcı ortamlar için tehlike arz etmekle beraber arıtma tesislerinde tıkanma, birikme gibi sorunlara neden olabilmektedirler [1]. Toplam inorganik süspansiyon maddeleri genelde kireç, kum iken; toplam organik süspansiyon maddeleri ise deri talaşı, kıl, katran, yağ, hayvani ve bitkisel yağlardan ibarettir. Kolay çökmeleri suretiyle dipte organik ve inorganik maddeleri içeren çamur tabakasının oluşumuna neden olurlar.

Oluşan çamur tabakası, oksijenin azalmasına neden olmak suretiyle ortamda bulunan balıkların besin aradıkları dip yüzeyi örterek ortamı işe yaramayan bir hale sokmaktadır [1], [2].

Cr(III), muhtemelen pH>4'de düşük çözünürlüğünden dolayı Zn, Pb, Ni, Hg, Cd gibi metallerle nazaran suda yaşayan canlılar ve memeliler açısından toksitesi daha azdır. Ayrıca Cr(III) bileşiklerinin topraktaki hareketlilikleri çok düşük olduğundan dolayı bitkilerin yapısında bulunmazlar [5].

Krom (VI), yüksek konsantrasyonlarda canlılara toksik etki etmek suretiyle öldürebilmekte, çeşitli imkanlar ile insan vücuduna girmesi ya da teneffüs edilmesiyle gerek deride gerekse akciğerlerde zararlara neden olabilmekte ayrıca yüksek dozları böbreklerde ve bağırsaklarda tahribat meydana getirebilmektedir [1].

2.7 Deri Sanayi Atıksularının Türkiye ve Dünyadaki Deşarj Kriterlerine Bakış

Ülkemizde su kirliliği kontrolü yönetmeliğine (SKKY) göre; deri, deri mamulleri ve benzeri endüstrilerin atıksularının alıcı ortamlara deşarj standartları aşağıdaki çizelge 2. 6'da gösterilmiştir [13].

Çizelge 2. 6 Deri, deri mamulleri ve benzeri sanayilerin atıksularının alıcı ortama deşarj standartları [13]

Parametre	Birim	Kompozit numune (2 saatlik)	Kompozit numune (24 saatlik)
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	(mg / L)	300	200
Askıda katı madde (AKM)	(mg / L)	125	-
Toplam Kjeldahl azotu (*)	(mg / L)	120	90
Toplam Kjeldahl azotu (**)	(mg / L)	60	45
Yağ ve Gres	(mg / L)	30	20
Sülfür (S ⁻²)	(mg / L)	2	1
Krom (Cr ⁺⁶)	(mg / L)	0.5	0.3
Toplam Krom	(mg / L)	3	2
Balık biyodeneyi (ZSF)	-	4	4
pH	-	6-9	6-9
Renk	(Pt-Co)	280	260

(*) Büyükbaş hayvan derisi işleyen endüstriler

(**) Küçükbaş hayvan derisi işleyen endüstriler ile atıksularının miktarca % 20-65'i deri sektöründen kaynaklanan karışık endüstriler

Dünya Bankası Raporu'na göre deri endüstrisi atıksularının alıcı ortama deşarj standartları ise çizelge 2. 7'de gösterilmektedir [25].

Çizelge 2. 7 Deri endüstrisi atıksularının alıcı ortama deşarj standartları [25]

Parametre	Birim	Maksimum Değerler
pH		6-9
BOİ	mg/l	50
KOİ	mg/l	250
TAKM	mg/l	50
Yağ ve Gres	mg/l	10
Sülfür	mg/l	1.0
Hekzavalent Krom	mg/l	0.1
Toplam Krom	mg/l	0.5
Azot (NH ₄ -N)	mg/l	10
Toplam Fosfor	mg/l	2
Koliform bakteri	EMS/100 ml	400
EMS : En Muhtemel Sayı		

ELEKTROKOAGÜLASYON

3.1 Kolloidal Stabilite ve Kolloidlerin Özellikleri

Su ortamında bulunan maddeler; askıda, kolloid ve çözünmüş olmak üzere üç şekilde bulunmaktadır. Maddenin su ortamında dağılmasıyla meydana gelen kolloidlerin askıdaki maddelerden farkı su ortamı içinde dağılan sıvı veya katı maddelerin boyutlarının çok küçük olması ve homojen bir biçimde dağılmalarıdır. Askıda katı maddelere kıyasla kolloidler çökelme hızları çok yavaştır ve su ortamından kısa zamanda çöktürülmek suretiyle ayrılmamaktadırlar [26]. Kolloidin bulunduğu ortamdan ayrılmaya karşı göstermekte olduğu direnç 'stabilite' olarak bilinmektedir. Kolloid stabilitesi ne kadar fazlaysa süzme, çöktürme gibi metotlarla kolloidin ortamdan ayrılması da o kadar zor olmaktadır [26], [27].

3.1.1 Kolloid Türleri

Sıvılarda kolloidler; katı-sıvı, gaz-sıvı, sıvı-sıvı olmak üzere üç şekilde bulunmaktadır. Sıvı-sıvı kolloidler emülsiyon olarak isimlendirilmektedirler. En fazla görüleni su ve yağın meydana getirdiği emülsiyonlardır. Gazlarda meydana gelen kolloidler ise hava kirliliği bakımından önem arz etmektedirler (duman, sis, smog v.s). Gazların sıvı ortamlarda dağılmasıyla beraber sıvı-gaz dispersiyonu (köpük) meydana gelmektedir. Hem atıksularda hem de doğada en fazla rastlanılan sıvı-katı kolloidler, arıtmaları bakımından büyük önem arz etmektedirler [26], [27].

Katı maddelerin sıvı ortamlarda dispersiyonu iki gruba ayrılmaktadır.

- Birinci grupta sıvılara kuvvetli bir şekilde bağlı olan dispersiyonlar;

Eğer ortam su ise su ortamını seven (hidrofilik) kolloidler, ortam yağ ise de yağı seven (liyofilik) kolloidler denilmektedir.

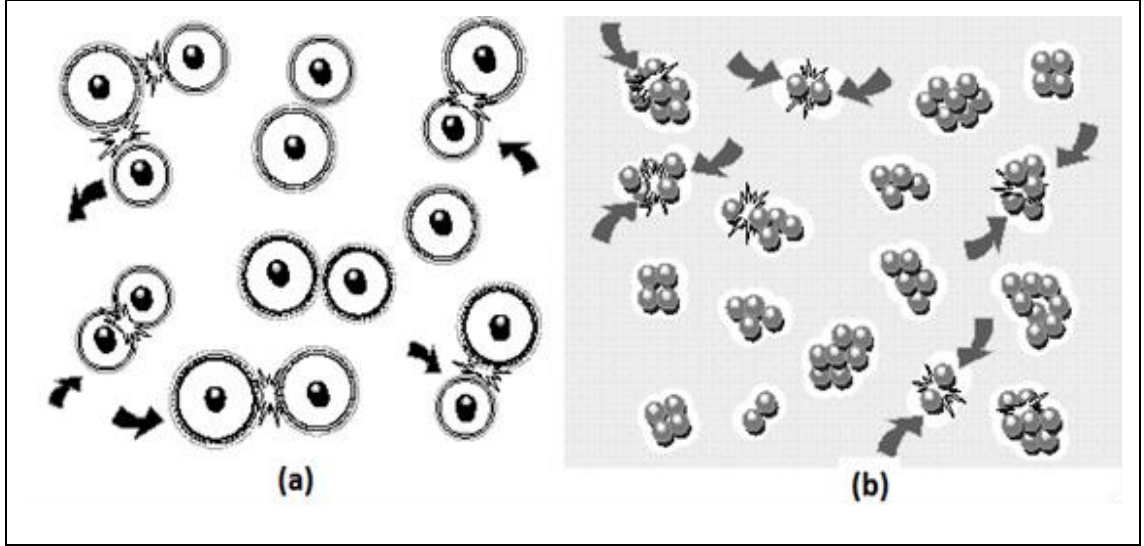
- İkinci grupta ise; suyu sevmeyen (hidrofobik) ve yağ sevmeyen (liyofobik) yer almakla beraber bunların elektrik yükleri önem arz etmektedir.

Kolloidlerin stabilizasyonunu yenmek suretiyle onları birleşebilir hale sokmak (destabilizasyon) mühendislik alanında önemli bir durumdur [26], [27].

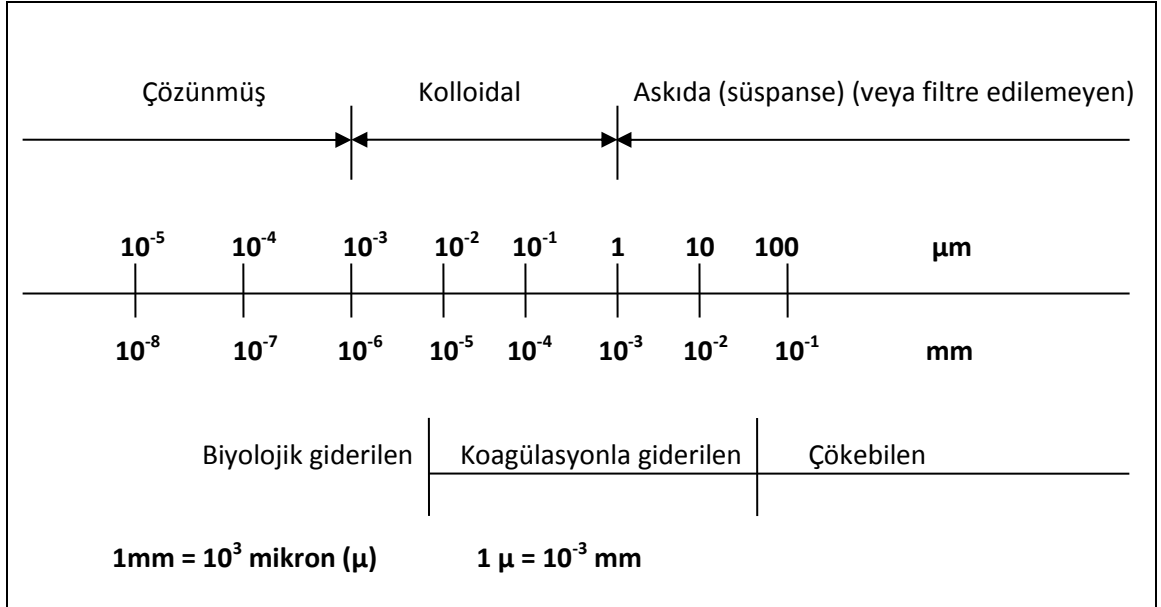
3.1.2 Kolloidlerin Atıksu Ortamında Davranışları

Bulanıklık meydana getiren partiküllerin boyutları 0.01-100 μm arasında değişiklik göstermektedir. Çöktürülmek ya da filtrelenmek suretiyle partikül maddelerin büyük bir bölümü uzaklaştırılabilir. 0.01-5 μm boyutlarında bulunan küçük partiküllerde çökeltim, filtrasyon gibi proseslerin uygulanması birtakım sorunlara neden olabilmektedir. 0.01-5 μm boyutundaki küçük partiküllerin çökme süreleri oldukça yavaştır ve filtrasyon prosesi esnasında kolay bir biçimde kaçabilmektedirler. Doğada genellikle partikül maddeler negatif yüke sahiptirler. Bu yükler birbirlerini geri püskürten, etkili birleşmeyi engelleyen ve flokülasyona engel olan komşu partikül maddelere sebep olmaktadır [28].

Partikül maddelerin etrafında bulunan yüklü tabakalar partikül maddeler arasında bir enerji engeli meydana getirmektedirler. Sözü edilen bu partikül maddelerin çöktürülmek suretiyle uzaklaştırılmaları için enerji engelini, elektrik yüklerinin nötralizasyonu ve partikül maddelerin birbirleriyle çarpışarak indirgenmeye ihtiyaç duymaktadır [28], [29]. Sonuç itibarıyla yüklü partiküller, sulu çözelti ortamlarında ayrık ve disperse olmuş halde bulunmaktadır. Öte yandan yük, önemli derecede elimine edilir ya da indirgenmesi sağlanırsa kolloidlerin biraraya gelmesi mümkün olacaktır [28]. Aşağıda Şekil 3. 1 (a)'da yüklü partiküller ve Şekil 3. 1 (b)'de yüksüz partiküller gösterilmektedir. Şekil 3. 2'de ise sularda bulunan katı maddelerin boyutlarına göre sınıflandırılması verilmiştir [30].



Şekil 3. 1 Yüklü partiküller (a) ve yüksüz partiküller (b) [28]



Şekil 3. 2 Sularda bulunan katı maddelerin boyutlarına göre sınıflandırılması [30]

3.2 Kimyasal Koagülasyon

Kimyasal koagülasyon, koloidal süspanسیون içindeki yüklü partiküllerin zıt yüklü iyonlarla karşılıklı olarak çarpışmaları ile nötralize edilmek suretiyle (destabilizasyon) bir araya toplanarak çökelmelerinin sağlanması olayıdır. Bu amaçla alüm gibi atıksuların arıtımında uzun zamandır kullanılmış olan uygun kimyasal maddeler çözeltiye eklenmektedirler.

Koagülasyon, kimyasal maddeyle kolloidal partiküllerin net yüzey yükünün azaltılması ve elektrostatik itme kuvveti vasıtasıyla sıkışmasıyla biraraya gelip yeterli miktarda Van Der Waals kuvvetiyle tutunup birikmesiyle gerçekleştirilmektedir. Elektrolitte bulunan zıt yüklerin sebep olduğu elektriksel çift tabakanın itme potansiyelindeki azalma, yüzey yükünün azaltılması suretiyle gerçekleştirilir [31].

Koagülasyon prosesi, askıda ve kolloid formda bulunan atık maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. 1nm (10^{-7} cm) - 0.1nm (10^{-8} cm) boyutlarında olan parçacıklar kolloid olarak isimlendirilmektedirler. Sözü edilen bu partikül maddeler kendi kendilerine çökelmezler ve klasik arıtma metotlarıyla uzaklaştırılamazlar. Atıksu ortamında bulunan kolloid maddelerin hidrofilik ya da hidrofobik olmaları mümkündür. Hidrofobik kolloid maddeler (çamur v.s) sıvı ortama yatkın değildir ve elektrolit ortamda kararsız durumda bulunmaktadırlar. Bu maddeler kolay bir şekilde koagüle olabilmektedirler. Proteinler gibi hidrofilik maddelerse su ortama yatkınlık göstermektedirler. Absorbe olan su flokülasyon prosesini geciktirmesinden dolayı etkili bir koagülasyon prosesi için özel bir işlem gerektirmektedir [9].

Elektriksel özelliğe sahip kolloid maddeler bu özellikleri nedeniyle itici güç meydana getirerek biraraya toplanmaya ve çökmeye engel teşkil ederler. Kolloid maddelerin kararlılık durumu itici elektrostatik güçlere, hidrofilik kolloidler durumundaysa koagülasyona engel olan su tabakada çözünmeye bağlı olmaktadır. Kolloidlerin kararlılığı önemli derecede elektrostatik yüke bağlı olduğundan dolayı koagülasyon ve flokülasyonu sağlamak amacıyla bu yükün nötralizasyonu gerekmektedir. Zeta potansiyeli, elektrostatik yükün büyüklüğü ile dolayısıyla da stabilizasyonun derecesi ile ilişkilidir. Kolloid çözeltide stabilizasyonun bozulması suretiyle çökmenin gerçekleşmesi için zeta potansiyelinin düşürülmesi gerekmektedir. Kolloid maddelerin endüstriyel atıksuların çoğunda negatif yüke sahip olmalarından dolayı atıksuya yüksek değerlikli kation ilave etmek suretiyle zeta potansiyeli düşürülmektedir. Optimum koagülasyona zeta potansiyeli sıfır olduğu zaman ulaşılmaktadır, bu nokta ' izoelektrik noktası ' olarak isimlendirilmektedir. Etkili bir koagülasyon ± 0.5 mV zeta potansiyeli aralığının üstünde meydana gelmektedir [9].

3.3 Elektrokoagülasyon

3.3.1 Elektrokoagülasyon Prosesinin Genel Esasları

Elektrokoagülasyon prosesi, çözünebilen ve pıhtılaştırıcı özellikleri olan metal bir elektrodun kullanıldığı elektrokimyasal atıksu arıtım sürecini ifade etmektedir [32]. Kimyasal koagülasyon ve elektrokoagülasyon arasındaki fark demir ya da alüminyumun ortama ilave edilme şekliyle kaynaklanmaktadır [32], [33]. Elektrokoagülasyon prosesi kullanılan elektrot malzemesinin elektriksel olarak çözünmesiyle koagülant maddelerin oluşturulmasına dayanmaktadır. Temini kolay ve ucuz olan demir ve alüminyum, elektrokoagülasyonda en çok tercih edilen elektrot malzemeleridir [32]. Ayrıca arıtımı yapılacak olan atıksuyun içeriğine göre farklı türde elektrotlar da kullanılabilir [34], [35].

Bu metotta, pıhtılaştırma ve çökeltme mekanizmaları sisteme kimyasal ilavesi gerekmeden elektrokimyasal reaktörde bulunan elektrotlar yardımı ile meydana getirilmektedir [32], [36].

Pahalı olan kimyasal maddelerin kullanımına gerek duyulmadan uygulanma imkanı bulması elektrokoagülasyon prosesini daha ekonomik kılmıştır [34], [35]. Elektrokoagülasyon prosesi kolloidlerin, süspansiyonların ve emülsiyonların elektriksel yüklerden etkilenmesi ilkesini temel alan bir prosesdir [32].

Çözelti sistemlerinin elektrokimyasal proses mekanizması oldukça kompleksir. Elektrokoagülasyon, elektroflotasyon, elektrooksidasyon olmak üzere prosesde üç önemli mekanizmanın gerçekleştiğine inanılmaktadır [31], [37]. Elektrokoagülasyon reaktöründe anotta metal iyonlarının oluşumu meydana gelirken, katotta ise H^+ ve OH^- iyonlarının oluşumu gerçekleşmektedir [34], [35].

Diğer bir ifadeyle katotta suyun elektrolizi ile H^+ ve OH^- iyonlarının oluşumu gerçekleşirken, anotta ise Fe ve Al iyonlarının, Fe^{2+} ve Al^{3+} formlarına yükseltgenmeleri meydana gelmektedir. Katotta üretilen OH^- iyonları ve anotta üretilen Fe^{2+} veya Al^{3+} iyonları çözelti içine difüze olarak $Al(OH)_3$ ya da $Fe(OH)_2$ oluşturmaları suretiyle tepkime vermektedirler [34]. Sistemde arıtım mekanizması metal hidroksitlerin oluşmasıyla beraber başlamaktadır [38].

Elektrokoagülasyon prosesinin kirletici maddeleri gidermedeki ilkesi koagülasyon, adsorpsiyon, çöktürme ve flotasyon uzaklaştırma mekanizmalarının bir ya da birkaçına dayandığı, demir ve alüminyum gibi metal anotların anodik çözünmeye uğraması ve hidrolizi ile çok az çözünen $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ gibi metal hidroksitlerin meydana gelmesi şeklinde olmaktadır [37], [39], [40]. Fe ve Al elektrotlardan çözünen metal iyonları ortam şartlarına göre metal-polimer kompleksleri meydana getirmekte ve kirletici maddeleri adsorblamak suretiyle koagüle olmaktadır [39].

Metal anotlara (Fe, Al, v.s) uygulanmakta olan potansiyel vasıtasıyla iki çeşit reaksiyon gözlenmektedir [26], [41].

- Elektrokoagülasyon reaktöründe anottan Fe veya Al çözünmektedirler. Kurban anot kullanıldığı sürece anodun çevresinde polimerik asit üretilmektedir. Metal katyonları anoda doğru yönelmekte olan negatif yüklü partikül maddelerle birleşmek suretiyle koagülasyonu gerçekleştirirler. Atıksu içeriğinde mevcut olan kirletici maddeler ya kimyasal tepkimeler ve çöktürme ile veya kolloid maddeye kimyasal ve fiziksel yolla bağlanmak suretiyle arıtılmaktadırlar. Arıtmanın akabinde elektroflotasyon, sedimentasyon ve filtrasyon yöntemleriyle uzaklaştırma gerçekleştirilmektedir. Klasik arıtma sistemlerinde eklenen koagülant maddeler, proseste üretilmektedir [26], [41].

- Suyun elektroliz olması esnasında, katotda hidrojen, anotta ise küçük oksijen baloncuklarının üretimi gerçekleşmektedir. Bu baloncuklar floküle olan partikülleri çekerler ve yüzmeye başlarlar dolayısıyla kirleticiler yüzeyde yüzerek ayrılmaktadırlar [26].

Elektrokoagülasyon prosesinin temel bileşenleri; harici bir güç kaynağı, elektrotlar ve bağlantı kablolarından ibarettir. Elektrot yarı reaksiyonlarının meydana gelmesi yani elektrokimyasal çözünmenin oluşabilmesi için elektrotlar arasında gerilim oluşumu gerçekleştirilmelidir [42].

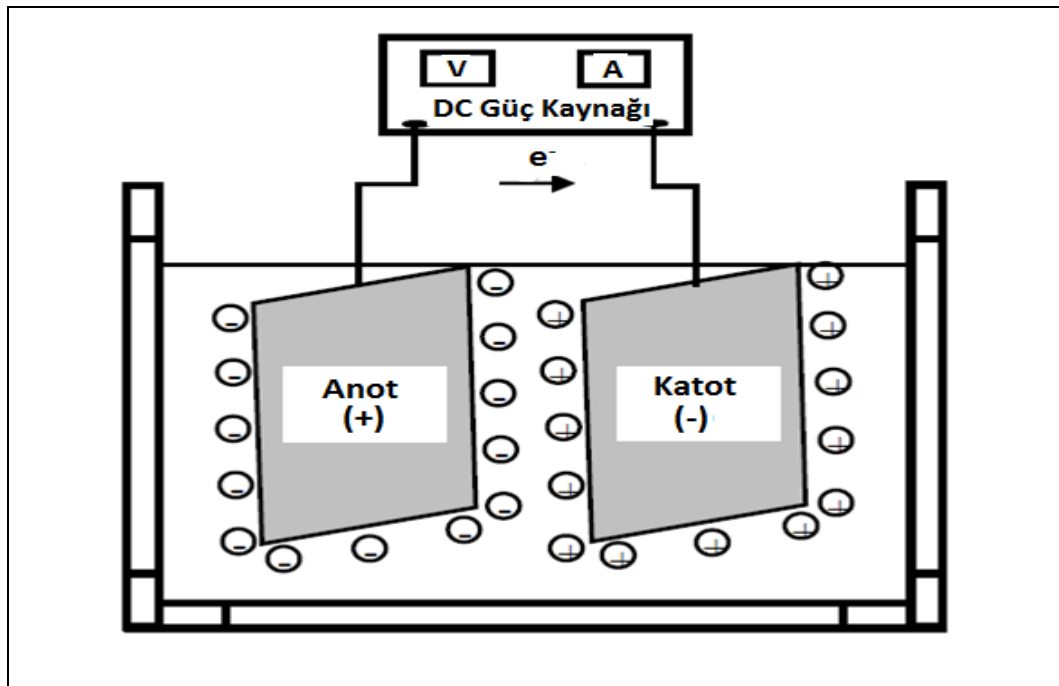
Elektrokimyasal proseste anotta yükseltgenme, katotta ise indirgenme gerçekleşmektedir. Elektrokimyasal prosesde genellikle birbirini izleyen üç aşamanın olduğu kabul edilir.

- Elektrolit oksidasyonda çözünen elektrot ile koagülant türlerin oluşumu
- Kirleticilerin destabilizasyonu, partikül süspansiyonu ve emülsiyonların kırılması
- Destabilize edilmiş fazlarda flokların toplanması [31], [43].

Kirleticilerin, askıdaki partiküllerin destabilizasyonu ve emülsiyonların kırılma mekanizması aşağıda olduğu gibi tanımlanabilir;

- Çözelti içerisinde akım geçmesi ve kullanılan elektrodun çözünmesi suretiyle üretilen iyonların etkileşimi ile oluşmuş yüklü türler etrafındaki difüze çift tabakanın sıkıştırılması
- Kullanılan elektrotların elektrokimyasal olarak çözünmesi suretiyle oluşturulan zıt iyonların neden olduğu, atıksu içerisindeki iyonik türlerin yük nötralizasyonu
- Flok yapısı ve koagülasyon sonucundaki flok oluşumu, kompleksleşmeyen kolloidal partikülleri yakalayan ve köprü kuran çamur tabakası oluşumudur [28], [37].

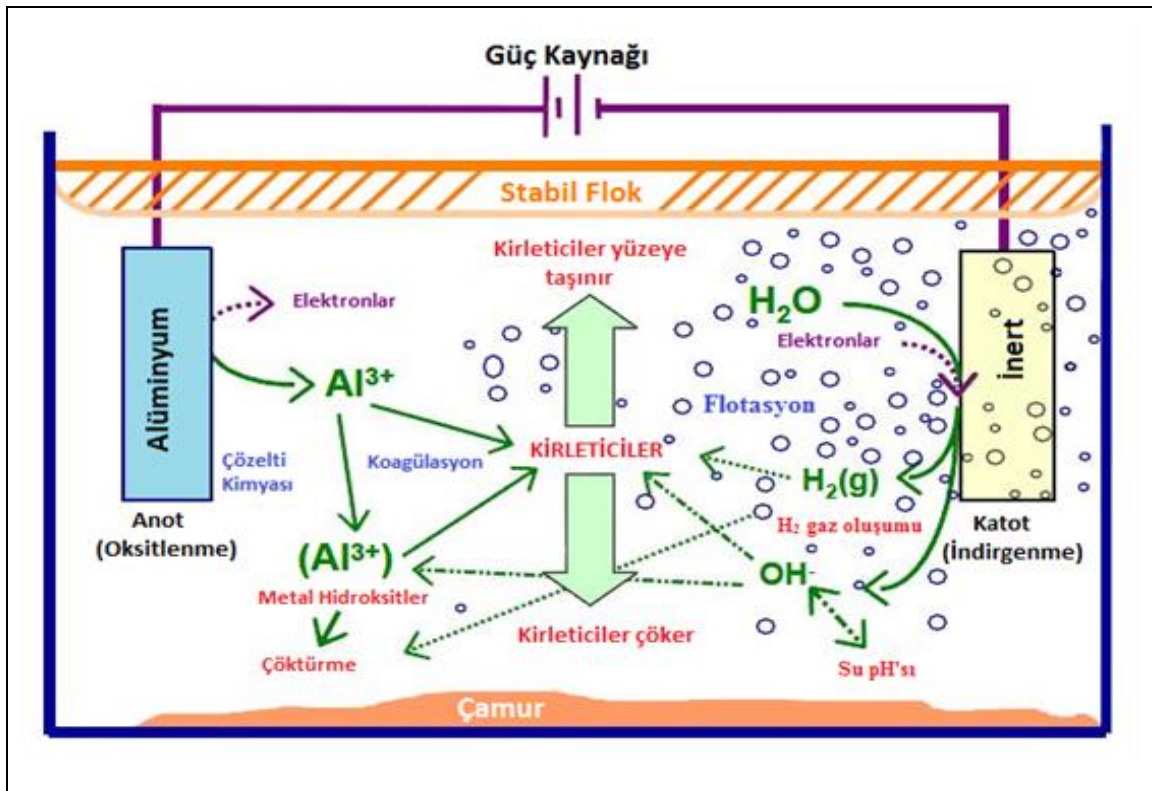
Elektrokoagülasyon prosesinde, ortamın kimyasal özellikleri, iletkenliği, pH, ortamdaki kolloidal partikül maddelerin boyutu ve kimyasal türlerin konsantrasyonu gibi faktörler etkili olmaktadır [9], [31], [42], [43]. Basit bir elektrokoagülasyon reaktörü Şekil 3. 3' de görülmektedir [28].



Şekil 3. 3 Elektrokoagülasyon reaktörünün şematik görünüşü [28]

Elektrokoagülasyon prosesi esnasında meydana gelen floklar hacimce daha büyük, daha kararlı ve sulu ortamdan kolay bir biçimde uzaklaşma özelliği bakımından kimyasal koagülasyon işlemine kıyasla daha etkili ve verimi yüksektir [34]. Endüstriyel atıksuların verimli ve yeterli düzeyde arıtmalarının gerçekleşmesi için, elektrokoagülasyon prosesinin çoğu zaman tamamlayıcı başka yöntemlerle beraber kullanılması talep edilmektedir [34].

Aşağıdaki Şekil 3. 4’de elektrokoagülasyon işleminin ana bileşenleri ve kirlenici giderim mekanizmaları gösterilmektedir.



Şekil 3. 4 Elektrokoagülasyon prosesi bileşenleri ve kirlenici giderim mekanizması [42],[44]

3.3.2 Elektrokoagülasyon Düzeneginde Meydana Gelen Tepkimeler

Elektrokimyasal reaksiyonlar, elektrolitten göç eden iyonik bileşiklerin anotta ve katotta indirgendiği ya da yükseltgendiği heterojen iyon transferi reaksiyonlarıdır. Genellikle anot ve katotta; metal, karbon ya da bir yarı iletken elektrot kullanılır [9], [45]. Aşağıda bir elektroliz düzeneğinde anot ve katotta meydana gelen tepkimeler Çizelge 3. 1 de gösterilmektedir.

Çizelge 3. 1 Elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları [9], [28], [43]

Anot reaksiyonları	Katot reaksiyonları
Anotta yükseltgenme (elektron verir)	Katotta indirgenme (elektron alır)
Anodik çözünme $Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$	Katodik birikme $Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu$
Anyonlar anotta toplanır	Katyonlar katotta toplanır
Anolit bölge oluşur	Katolit/Katodik bölge oluşur
Anotta oksijen: $2H_2O \rightarrow O_2 \uparrow + 4H^+ + 4e^-$	Katotta hidrojen: $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow + 2OH^-$
Klor var ise anotta klor: $2Cl^- + 2e^- \rightarrow Cl_2 \uparrow$	Gazın indirgenmesi: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

3.3.2.1 Demir Elektrot Kullanıldığında Meydana Gelen Tepkimeler

Elektrokoagülasyon prosesinde demir elektrotlar kullanıldığında bu elektrotların sulu ortamlarda meydana getireceği Fe kompleksleri önemlidir. Fe^{3+} iyonunun sulu ortamda meydana getirdiği hidroksil komplekslerinin oluşum sabitleri Çizelge 3.2’de gösterilmektedir. Çizelgeden de görüleceği üzere suda bulunan hidroksil iyonları elektrotlardan çözünmüş olan Fe^{3+} iyonları ile birleşmek suretiyle ortamın pH değerlerine göre komplekslerin oluşumuna sebebiyet verecektirler [9], [31].

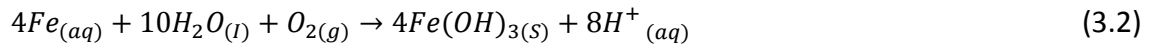
Çizelge 3. 2 Fe^{3+} ve Fe^{2+} sulu ortamda oluşan hidroksil kompleks türleri [9], [31]

Reaksiyon	logK	Reaksiyon	logK
$Fe^{3+} \leftrightarrow Fe(OH)^{+2} + H^+$	-3.00	$Fe^{3+} \leftrightarrow Fe(OH)_4^{-} + 4H^+$	-23.50
$Fe^{3+} \leftrightarrow Fe(OH)_2^{+} + 2H^+$	-6.40	$Fe^{2+} \leftrightarrow Fe(OH)^{+} + H^+$	-8.30
$2Fe^{3+} \leftrightarrow Fe(OH)_2^{4+} + 2H^+$	-3.10	$Fe^{2+} \leftrightarrow Fe(OH)_2^0 + 2H^+$	-17.20
$Fe^{3+} \leftrightarrow Fe(OH)_3^0 + 3H^+$	-13.10	$Fe^{2+} \leftrightarrow Fe(OH)_3^{-} + 3H^+$	-32.00
		$Fe^{2+} \leftrightarrow Fe(OH)_4^{2-} + 4H^+$	-46.40

Elektrokoagülasyon prosesinde elektrot olarak demir kullanıldığında demir anodun elektrolit çözeltideki ürünleri düşük pH değerinde $Fe(OH)_4^-$ gibi anyonik türler olmaktadır. Bu türler uygun pH'larda ilk olarak $Fe(OH)_3^-$ 'e sonuç olarak da aşağıda bulunan mekanizmalardaki tepkimelere göre $Fe_n(OH)_{2n-3n}$ 'e polimerleşmektedirler [9], [31],[37]. Aşağıda elektrokoagülasyonda demir elektrotların oluşturduğu mekanizmalar verilmiştir [9], [31].

Mekanizma 1:

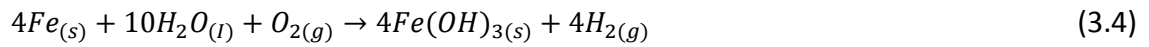
Anot:



Katot:



Toplam:



Mekanizma 2:

Anot:



Katot:



Toplam:



Elektrostatik kompleksleşme ya da çekicilik ve takip eden koagülasyon vasıtasıyla atıksudan kirletici maddeleri ayıran $Fe(OH)_{n(s)}$ akıntıda jelatine benzeyen bir süspansiyon meydana getirmektedir. Yüzey kompleksleşme modunda kirletici maddeler $Fe(OH)_{n(s)}$ 'a kimyasal olarak bağlanan bir ligand gibi davranmaktadırlar [9], [31], [37].



Aynı zamanda Fe^{+3} katyonlarının prehidrolizi su arıtımı reaktif halkaların meydana gelmesine neden olmaktadır. Literatürde bu oksihidroksi demir katyonları için yapısal modeller geniş çapta rapor edilmişlerdir [9], [31], [37].

Redoks tepkimesiyle oluşan H_2 , flotasyon vasıtasıyla, askıda ya da çözünmüş halde bulunan maddeleri uzaklaştırabilmektedir. Çözeltinin pH'ına bağlı olarak Fe^{3+} iyonları hidrasyon geçirebilmekte ve $Fe(OH)_3$ türleri asidik şartlarda bulunmaktadırlar. Aşağıda bununla ilgili tepkimeler verilmiştir [9], [31], [37].



Ayrıca alkali şartlar altında $Fe(OH)^+_6$ ve $Fe(OH)^+_4$ iyonları da bulunmaktadır [9], [31], [37].

3.3.2.2 Alüminyum Elektrot Kullanıldığında Meydana Gelen Tepkimeler

Elektrokoagülasyon prosesinde, Al elektrotları kullanılması durumunda Al elektrot anotta çözünmekte (3.13) ve katotta ise hidrojen gazı oluşmaktadır (3.14). Al elektrodun çözünmesi esnasında anotta farklı Al türleri meydana getirilir. Büyük boyutlu floklar meydana getirmek amacıyla Al türleri koagülant madde olarak kirleticilerle birleşmektedirler [28]. Oksidasyon sonucu Al anotlarının suda elektrolit olarak çözünmesiyle sulu Al^{+3} türleri meydana gelmektedir [28], [46].

Anotta:



Katotta:



Hidroliz esnasında meydana gelen hidrojen gazı su yüzeyine doğru yüzmekte ve bu yüzden de flotasyon prosesini hızlandırmaktadır. Al^{+3} iyonlarının katı $Al(OH)_3$ presipitatu oluşum tepkimesi (3.15)'te gösterilmektedir [28].



Elektrot olarak alüminyum kullanılan elektrokoagülasyon prosesinde koagülant oluşum mekanizması kimyasal koagülasyondaki mekanizmaya benzemektedir. Sözü edilen her iki proste de Al^{3+} iyonlarının hidrolizi ve sonuç olarak çeşitli alüminyum hidroksit polimer kompleks ve çöktellerinin oluşumu gerçekleşmektedir [28], [37].

Uygun pH değerlerinde ilk olarak $Al(OH)_3$ 'e dönüşen ve son olarak da (3.16)-(3.18) tepkimelerini izlemek suretiyle $Al_n(OH)_{3n}$ 'e polimerleşen alüminyum anodun düşük pH değerlerinde elektrolitik olarak çözünmesiyle Al^{+3} ve $Al(OH)^{+}_2$ gibi katyonik monomerik yapıları meydana gelmektedir [28].



(3.19)'da görüldüğü gibi katotta suyun indirgenmesinin ardından hidrojen oluşumu ve hidroksit birikmesiyle birlikte pH değerinde artma gerçekleşmektedir [28].

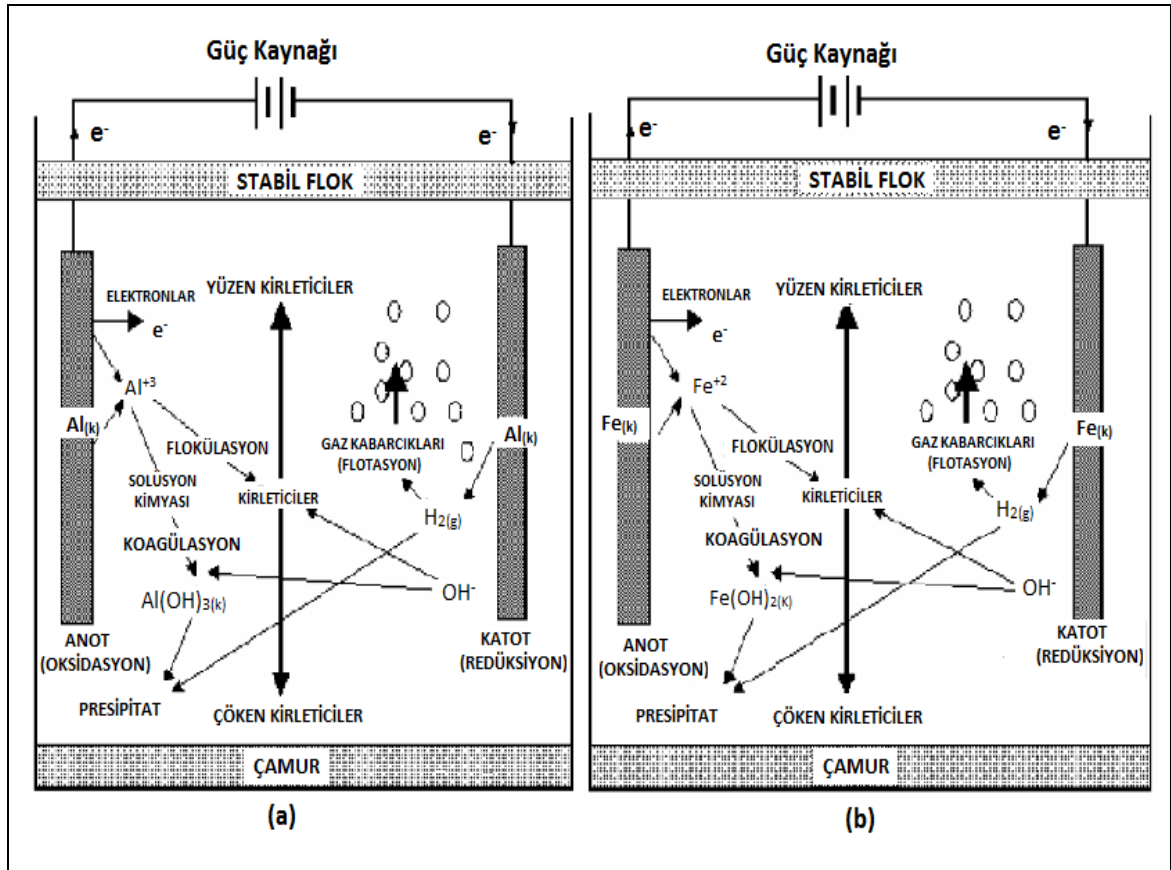


Elektrokoagülasyon prosesinde meydana gelecek ve kirletici maddelerin gideriminde önemli bir rol alacak olan metal hidroksitlerin türünde ortam pH'sı önemli bir rol oynamaktadır. Proste alüminyum elektrottan faydalanılması suretiyle pH 4-5 aralığında monomerik türler ($Al(OH)^{+}_2$, $Al(OH)_2^{+}$, $Al_2(OH)_2^{+4}$, $Al_2(OH)_2^{-4}$) meydana gelirken pH 5-6 aralığında ise polimerik türler ($Al_6(OH)_{15}^{+3}$, $Al_2(OH)_{17}^{+4}$, $Al_8(OH)_{20}^{+4}$,

$Al_{13}O_4(OH)_{24}^{+7}$, $Al_{13}(OH)_{34}^{+5}$) meydana geldiği ifade edilmektedir [42], [47]. Demir elektrot kullanılması halinde, pH 7-10 aralığında monomerik $Fe(OH)_3$ meydana gelir. pH 3.5-7 aralığında meydana gelen komplekslerse polimerleşme eğiliminde bulunmaktadır ve polimerik türler $Fe(OH)^{+2}$, $Fe(OH)_2^{+1}$, $Fe_2(OH)_2^{+4}$, $Fe(H_2O)_2^{+}$, $Fe(H_2O)_5OH^{+2}$, $Fe(H_2O)_4(OH)_2^{+1}$, $Fe(H_2O)_8(OH)_2^{+4}$, $Fe(H_2O)_6(OH)_4^{+2}$ ve pH 10'un üzerinde ise polimerik olan $Fe(OH)_4^-$ meydana gelmektedir [42], [48].

Flokülasyon maddesi olarak kullanılacak Fe^{3+} iyonu, Al^{3+} iyonuna kıyasla, Al^{3+} iyonunun bazı toksik etkileri nedeniyle daha fazla kullanılan elektrottur [28].

Şekil 3.5'de elektrokoagülasyon prosesinde, alüminyum elektrodu (a) ve demir elektrodu (b) kullanılması durumunda gerçekleşen tepkimeler gösterilmektedir.



Şekil 3. 5 Elektrokoagülasyon prosesinde; (a) alüminyum elektrodu [46] ve (b) demir elektrodu [49] kullanılması durumunda gerçekleşen tepkimeler [28]

3.3.3 Elektrokoagülasyon Prosesinde Kullanılan Bağlantı Şekilleri

En basit bir elektrokoagülasyon reaktörü, bir elektrolit içine daldırılmış olan bir anot ve bir katottan meydana gelmektedir. Anot ve katot elektrotlar bir güç kaynağına bağlanmaktadır. Bu durumda anotta oksidasyon gerçekleşeceğinden anot materyali elektrokimyasal olarak çözünmeye uğrayacaktır. Bu esnada katot ise pasivasyona uğrayacaktır. Ancak bu durum atıksu arıtımında uygun bir durum değildir çünkü metal elektrotların yeterli miktarda çözünmesi için kullanılan elektrotların geniş yüzey alanına sahip olmaları gerekir. Anot ve katot elektrotları paralel ya da seri bağlanmak kaydıyla bu elektrotlarla tek kutuplu (monopolar) veya çift kutuplu (bipolar) elektrokimyasal reaktörler meydana getirilebilir [43]. Bu proses, elektrot plakalarının yerleştirilme biçimine göre yatay ya da dikey olarak işletilebilir. Elektrot bağlantı şekilleri ile tek kutuplu paralel, monopolar seri ve çift kutuplu olmak üzere tasarlanabilir. Sürekli akımlı sistemlerde tek kanallı ya da çok kanallı olarak su akışı gerçekleştirilir [42].

3.3.3.1 Paralel bağlı monopolar elektrotlar

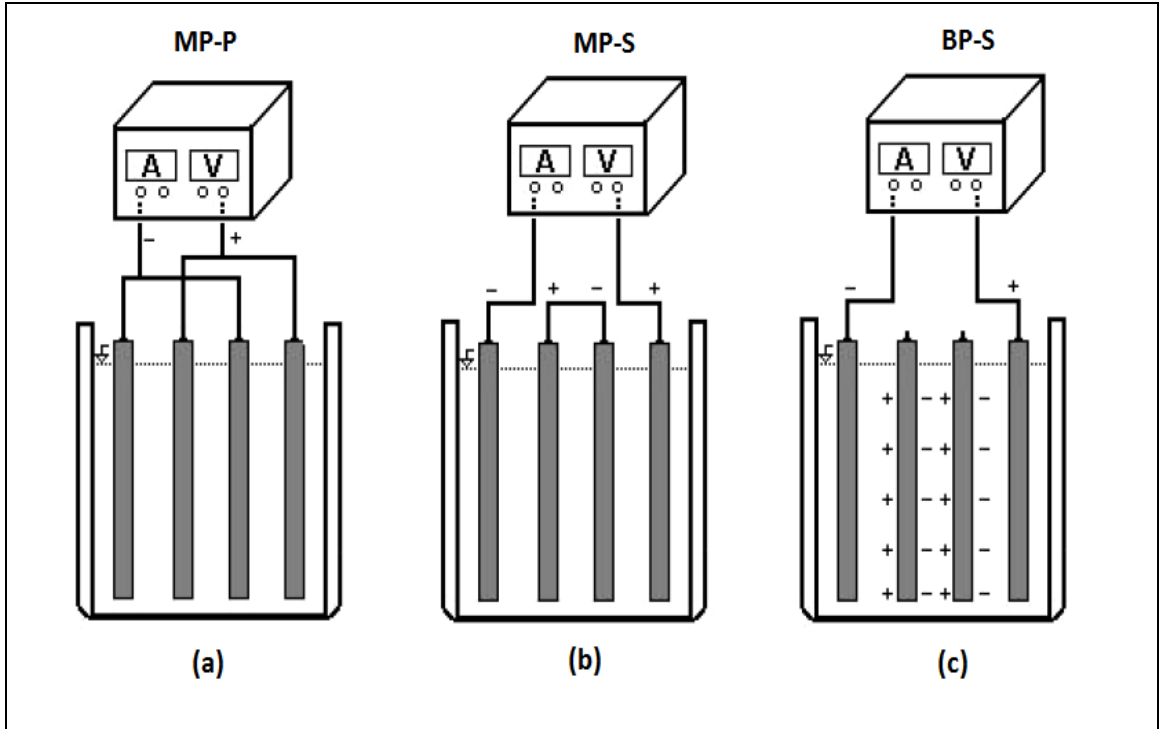
Anot ve katotların paralel bağlantı düzeninde akım her bir hücrenin direncine göre bölünmekte bundan dolayı seri bağlantıya kıyasla daha düşük potansiyel fark gerekmektedir [9].

3.3.3.2 Seri bağlı monopolar elektrotlar

Bu bağlantı şeklinin olduğu düzenekte her bir elektrot çifti dahili olarak birbirleriyle bağlanmıştır. Seri bağlantı şeklinde her bir hücre voltajı toplanacağından dolayı verilen akım için yüksek potansiyel fark gerekmektedir [9]. Seri şekilde bağlı elektrokoagülasyon prosesinde ortama verilecek akımın geçmesini sağlamak amacıyla daha yüksek bir potansiyel fark uygulamak gerekir bunun nedeni seri bağlı düzenekte direncin daha yüksek olmasıdır. Bundan dolayı reaktör içinde her yerde akım aynı değerdedir [43].

3.3.3.3 Seri bağılı bipolar elektrotlar

Bu bağlantı şeklinde sadece dışta bulunan elektrotlar güç kaynağına bağlanmış durumdadırlar ve iç kısımda bulunan elektrotlarda elektrik bağlantısı mevcut değildir. Dış kısımda bulunan elektrotlar monopolar ve iç kısımda bulunanlar ise bipolardırlar [9]. Elektrokoagülasyon düzeneğinde bulunan sıvı çözeltiye elektrik akımı verildiğinde ortada bulunan çözünen bağımsız anot elektrotların bir yüzü anot diğer yüzü ise katot gibi davranmaktadır. Bu elektrokoagülasyon düzeneği, prosesin kullanımı ve işletim kolaylığı bakımından avantajlı olmasından dolayı düzenlenmiştir [43].



Şekil 3. 6 Paralel bağılı monopolar EK reaktörü (a), seri bağılı monopolar EK reaktörü (b), seri bağılı bipolar EK reaktörü (c) [9]

Elektrokimyasal arıtım sırasında elektrotların pozitif tarafında anodik negatif tarafında ise katodik tepkimeler meydana gelecektir. Çözünen elektrotların iyon meydana getirdiği düzenekte alüminyum ve demir gibi çözünen metal levhaların kullanılması mümkündür. Bu iyonlar yüklenmiş partikülleri nötralize etmek suretiyle koagülasyon işlemini başlatmaktadırlar. Elektrotlardan çözünen iyonlar, kimyasal tepkimeyle çöktürme veya koloidal maddelerle birleşerek elektroflotasyonla reaktör yüzeyine çıkan floklar meydana gelmektedir. Buna ilaveten, elektriksel alandan ötürü suda bulunan koloidal partiküller, yağlar ve diğer bileşiklerin ayrılması da

gerçekleşmektedir. Bu proseste anot ve katot tepkimeleri ve ortamda meydana gelecek serbest radikal türleri, reaktördeki su ve bileşiklerin kimyasal ve fiziksel niteliklerini değiştirmeleri mümkündür. Böylece bu prosesle kirleticiler atıksu ortamından giderilerek arıtılmış olurlar [9], [43].

Elektrokoagülasyon düzeneklerinde alternatif akım (AC) ya da doğru akım (DC) uygulanmaktadır. Doğru akım elektrokoagülasyon (DC) teknolojisinde oksitlenmeden ötürü anot bozunmakta, diğer taraftansa katotta su geçirmeyen bir oksit tabakası meydana gelmektedir. Bu olaydan dolayı elektrokoagülasyon prosesinde verim kaybı meydana gelmektedir. Elektrokoagülasyon düzeneğinde çözünen paralel plaka elektrotlar eklenmek suretiyle doğru akım kayıpları küçültülmektedir. Fakat birçok elektrokoagülasyon prosesinde alternatif akım tercih edilmektedir [9], [43].

3.3.4 Elektrokoagülasyon Prosesinin Avantaj ve Dezavantajları

Elektrokoagülasyon prosesinin birtakım avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır, bunları şöyle sıralayabiliriz.

Avantajları [38]:

- Basit ekipmanlar ve işletme koşulları gerektirmektedir.
- Arıtım çıkış suyu renksiz, kokusuz ve berraktır.
- Meydana gelen çamur, metal oksit ve metal hidroksitlerden oluştuğundan dolayı kolay bir şekilde stabil duruma getirilir ve susuzlaştırılabilir. Çamur miktarı azdır.
- Meydana gelen floklar kimyasal floklara benzemekle beraber daha büyük floklar olma eğiliminde ve daha az bağlı su ihtiva etmektedirler. Asidik ortama dirençli ve stabil olup, filtrasyonda daha hızlı ayrılabilirler.
- Kimyasal arıtma ile kıyaslandığında elektrokoagülasyon çıkış suyu daha az toplam çözünmüş katılar içermektedir.
- Cihazların uyguladığı elektrik alan kolloidal parçacıkların daha hızlı hareket etmelerini sağlayarak koagülasyonu kolaylaştırdığından dolayı bu proses en küçük kolloidal parçacıkları giderme avantajına sahiptir.

- Bu proseste kimyasal madde kullanılmadığından dolayı kimyasal koagülasyonda ilave edilen yüksek konsantrasyondaki kimyasal maddenin neden olduğu ikincil kirlenme olasılığı ve aşırı kimyasalların nötralizasyonu sorunu ortadan kaldırılmaktadır.
- Elektroliz esnasında oluşan gaz kabarcıkları kirlетici maddeleri çözelti yüzeyine taşıyabilmekte, bunların daha kolay bir şekilde ayrılmaları sağlanmaktadır.
- Elektroliz düzeneği içindeki elektrotlar sabit konumda olup, elektriksel olarak kontrol edilmektedirler, bundan dolayı daha az bakım gerektirmektedir.
- Bu proses için, kırsal bölgelerde elektrik, prosese ilave edilen güneş panellerinden temin edilerek sağlanabilir.

Dezavantajları [26]:

- Oksidasyon neticesinde atıksuda bulunan çözünen maddeler elektrotların bozunmasına neden olurlar bundan dolayı elektrotların değişmesi gerekmekte bunun sonucu olarak da prosese ek bir maliyet yansımaktadır.
- Pek çok yerde elektriğin pahalı olması söz konusudur.
- Elektrokoagülasyon reaktöründe geçirimsiz oksit film tabakası oluşmak suretiyle proses veriminde kayıplara neden olmaktadır.
- Atıksuda yüksek iletkenliğe ihtiyaç duyulmaktadır.

3.3.5 Elektrokoagülasyon Prosesinin Uygulama Alanları

Elektrokoagülasyon prosesinin uygulandığı atıksular ve potansiyel uygulama alanları aşağıda verilmektedir [50].

- Yağ-su emülsiyonunun kırılması
- Askıda katı ve kolloid madde giderimi
- Ağır metal giderimi
- BOİ, fosfat ve azot giderimi
- Kompleks organiklerin giderimi
- Yağ ve gres giderimi

- Bakteri ve virüs giderimi

Bu yöntemin uygulanabileceği bazı alanlar ise şöyledir [50].

- Yeraltı suyu temizlenmesi
- Proses yıkama ve durulama suları
- İçme suyu arıtımı
- Evsel atıksu arıtımı
- Membran filtrasyonu öncesi ön arıtım
- Soğutma kuleleri
- Mezbaha, et işleme
- Otomobil üretimi ve makine
- Kağıt ve kağıt işleme
- Petrol ve gaz rafinerileri, petrokimyasal emülsiyonlar
- Tekstil
- Çamaşırhaneler
- Gıda

ELEKTRO-FENTON

4.1 Elektrokimyasal oksidasyon

Elektrokimyasal bir tepkimede yük, elektrotla iletken sıvı içindeki reaktif türler arasındaki ara yüzeyde transfer olmaktadır. Elektrokimyasal bir reaktör; bir güç kaynağı, bir iletken elektrolit, bir katot ve bir anottan meydana gelmektedir. Anotta yük, reaktif türlerden elektroda geçmek suretiyle oksidasyonu arttırırken katotta ise yük, tepkimeye giren türlere geçmek suretiyle oksidasyonda azalmaya sebebiyet vermektedir. Oksidasyondaki değişimler türlerin formlarının ve kimyasal niteliklerinin değişmesine neden olmaktadır [34], [51]. Sözü edilen bu metot özellikle endüstriyel atıksularda inorganik ve organik yapıli kirletici maddelerin uzaklaştırılması amacıyla uygulanmaya başlanmıştır. BOİ, KOİ, AKM ve renk parametrelerinin değerlerinin azaltılabileceğı görölerek geliştirilmiştir [35], [51]. Elektrokimyasal proseste direkt ve indirekt oksidasyon olmak üzere iki oksidasyon faaliyeti mevcuttur. Direkt oksidasyon faaliyeti anodik yüzeylerde gerçekleşirken indirekt oksidasyon faaliyeti elektrokimyasal proseslerde meydana gelen güçlü oksidant maddelerle meydana gelmektedir [52].

4.1.1 Direkt Oksidasyon

Bu oksidasyon işlemi sistemde kullanılacak elektrotların (anot-katot) yüzeyinde meydana gelmektedir. Oksidasyon tepkimeleri ile organik yapıli kirletici maddeler uzaklaştırılmaktadır. Bu prosesde önemli kısım anot kısmıdır. Anot materyali olarak; Ti/IrO₂, Pb/PbO₂, IrO₂, TiO₂, cam karbon, poroz karbon, fiber karbon, Fe, Al, Pt, Ti gibi

maddeler kullanılmaktadır. Katot materyali olaraksa genelde Pt, Ti ve çelik kullanılmaktadır [34], [51], [53].

Bu oksidasyonda katalitik aktivitesi yüksek anotlar yardımıyla suyun hidrolizi sağlanır ve OH⁻ radikalleri oluşturulur (4.1). Organik kirleticilerin bozunması, organik kirletici maddelerin bu radikalleri adsorblaması suretiyle meydana getirilmektedir [34], [51], [54].



Bir diğer oksidasyon mekanizması da yüksek klorür konsantrasyonlarında görülmektedir. Klorür konsantrasyonları anotta yüksek elektrokatalitik aktiviteyle meydana gelmektedir. Serbest klorun anot yüzeyinde su ile tepkimesinde H⁺ iyonları ile hipokloröz asit (ClOH) oluşmaktadır. Böylece hipokloröz asit organik maddelerin parçalanmasında önemli bir rol oynamaktadır [34], [51], [55]. Organik kirlilik türü, katalitik aktivite, akım yoğunluğu ve difüzyon oranı direkt oksidasyon oranını etkileyen parametrelerdir [34], [51].

4.1.2 İndirekt Oksidasyon

Bu oksidasyon işlemi elektrot yüzeyinde ya da yakınında değil, elektrotlar arasında bulunan su ortamında gerçekleşmektedir [34], [51], [56]. İndirekt oksidasyonda organik maddelerin daha küçük olan bileşenlere parçalanması, direk oksidasyonda oluşan radikallerin bozunmalarıyla oluşmuş birincil (O₂, Cl₂ gibi) ve ikincil (H₂O₂, O₃, ClO₂ gibi) oksidantların su ortamına difüze olmalarıyla gerçekleşmektedir. İndirekt oksidasyonun gücü pH, sıcaklık ve difüzyon oranına bağlıdır [34], [51], [55].

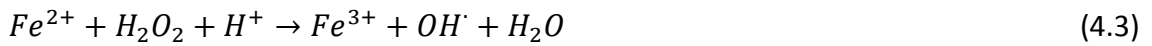
4.2 Fenton Prosesi (H₂O₂/Fe⁺²)

Biyolojik prosesler atıksu arıtımında daha ekonomik olmalarından dolayı tercih edilmektedir. Fakat atıksu ortamında toksik ve kalıcı özellikteki organik maddelerin bulunması halinde biyolojik prosesler görevlerini yapamamaktadırlar.

Sözü edilen bu tür atıksularda BOİ, KOİ ile kıyaslandığında çok küçüktür ve bundan dolayı bu atıksular biyolojik arıtıma uygun değildirler. Fizikokimyasal yöntemler (koagülasyon-flokülasyon, filtrasyon, aktif karbon adsorbsiyonu, hava ile sıyırma) bu

atıksuların arıtımında etkili olmasına rağmen, kirleticilerin bir ortamdan diğer bir ortama transferi mevzu bahis olduğundan tercih edilmemektedirler. Bu sebepten ötürü, organik yük ve toksisiteyi azaltmak için özellikle biyolojik arıtmadan önce ileri oksidasyon prosesleri kullanılmaktadır. İleri oksidasyon prosesleri, yüksek elektrokimyasal oksidasyon potansiyeline sahip hidroksil radikallerinin oluşumuna dayanmaktadır. Seçici olmayan hidroksil radikalleri tüm organik maddelerle tepkimeye girmekte ve son ürün olarak CO₂ ve H₂O meydana getirirler [57], [58], [59]. Fenton oksidasyonu da biyolojik ve kalıcı organik kirletici maddelerin uzaklaştırılmasının sağlandığı ileri oksidasyon prosesi olarak kullanılabilir [34].

Fenton metodu, asidik bir ortamda hidrojen peroksit (H₂O₂) ve Fe²⁺ iyonlarının reaksiyonu neticesinde hidroksil radikallerinin (OH[•]) meydana getirilmesi prensibini temel alan bir yöntemdir (4. 2) ya da (4. 3) [60].



İlk kez 1894 senesinde H.J.H. Fenton sayesinde etkinliği gözlenen Fenton sisteminin, 1930'lu yıllara kadar mekanizması ortaya çıkarılamamıştır. Fenton 1876 yılında, maleik asidi H₂O₂ ve düşük konsantrasyonda Fe(II) tuzunun karışımı ile muamele etmiş ve bunun sonucunda renkli bir ürün elde etmiştir. Maleik asidin H₂O₂ ile oksidasyonunun Fe²⁺ iyonları tarafından katalizlendiği ve oluşan renkli ürünün dihidroksimaleik asit olduğu 1894 senesinde yayınlanan makalede belirtilmiştir [51], [61], [62].

Bu gelişmeden daha sonra H₂O₂/metal iyonu kombinasyonları birçok maddenin oksidantı olarak kullanılmış ve 'Fenton reaktifi' olarak isimlendirilmiştir. Fenton reaktiflerinin mevcut olduğu bir sistemde, gerçek oksidantın Fe²⁺ ve hidrojen peroksit arasında meydana gelen reaksiyonlar sonrasında açığa çıkan OH[•] radikalleri olduğu Haber ve Weiss tarafından 1934 senesinde açıklanmıştır [51], [62].

Fenol reaktifi toksik organik bileşikler (boya atıksuları, plastik katkı maddeleri, kauçuk kimyasalları, fenol, formaldehit vb.) ihtiva eden endüstriyel atıksuların işlenmesinde kullanılmaktadır. Bu metot ayrıca organik kirletici maddelerin parçalanması, toksisitenin azaltılması, biyoparçalanabilirliğin artırılabilmesi, renk ve kokunun

giderilmesi amaçları için atıksularla kirlenmiş topraklara ve çamur kalıntılarına da uygulanabilmektedir [51], [62].

4.2.1 Fenton Prosesinde Meydana Gelen Reaksiyonlar

Fenton prosesi, asidik koşullar altında Fe^{+2} iyonunun hidrojen peroksit ile tepkimesine dayanır. Bu tepkime sonucu hidroksil radikalleri ($OH^\cdot$) meydana gelmektedir [57].



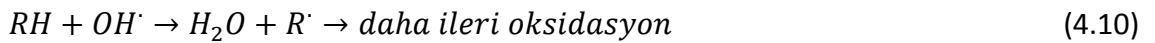
Hidrojen peroksitin (H_2O_2) ayrışmasını, demir iyonu başlatmaktadır; kataliz eder ve hidroksil radikalleri meydana gelir. Radikallerin meydana gelişi sulu çözeltilerde bir kompleks tepkime zinciri şeklinde olmaktadır [57].



Meydana gelen ferrik iyonlar da hidrojen peroksiti (H_2O_2) kataliz ederek su ve oksijene ayrıştırmaktadır. Demir iyonları ve radikaller de tepkimelerde meydana gelmektedir. Fe^{+3} iyonunun H_2O_2 ile tepkimesi Fenton benzeri proses olarak isimlendirilmektedir [57].



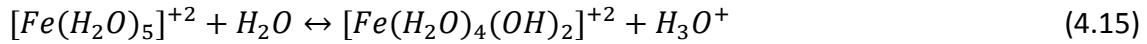
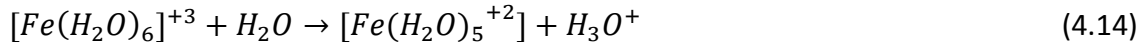
Hidroksil radikalleri protonları çıkarmak suretiyle organikleri okside eder ve böylece çok iyi reaktifler olan organik radikaller üretilir [57].



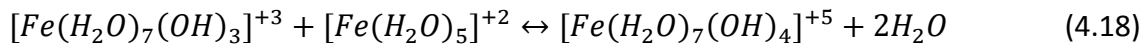
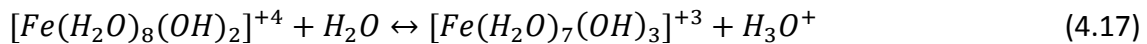
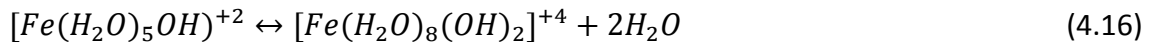
Organik serbest radikaller Fe^{+3} iyonu ile okside edilebilir, Fe^{+2} ile indirgenebilir ya da dimerize edilebilir [57].



Demir iyonları hidrojen peroksitle (H_2O_2) ferrik hidroksi kompleksler oluşturmak üzere tepkimeye girerler [57].



pH 3 ve pH 7 arasında yukarıda bulunan kompleksler aşağıda bulunan komplekslere dönüşür [57].



Eşitliklerde ifade edilen bu kompleksler, Fenton prosesin koagülasyon yeteneğini sağlamaktadırlar [57], [63]. Genel olarak dört aşamada meydana gelen fenton proses; pH ayarlama, oksidasyon tepkimesi, nötralizasyon, koagülasyon ve çöktürme aşamalarından oluşmaktadır [57], [64]. H_2O_2/Fe^{+2} oranıyla ilişkili olarak Fenton prosesin farklı arıtma fonksiyonları vardır. Eğer Fe^{+2} miktarı H_2O_2 'den fazla olursa arıtmada oksidasyon yerine kimyasal koagülasyon etkili olmaktadır [57].

4.2.2 Fenton Prosesin Avantaj ve Dezavantajları

Fenton prosesin, istenmeyen zararlı atıkların arıtılmasında birtakım avantajları vardır. Bunları aşağıdaki gibi sıralamamız mümkündür.

Avantajları:

- Demirin sadece katalitik miktarı kullanılmaktadır.
- Kullanılmayan Fe^{2+} çözeltiden kolay bir şekilde uzaklaştırılabilmektedir.
- H_2O_2 kendisi gibi toksik olmayan H_2O ve O_2 gibi maddelere bozunmaktadır.
- Fenton reaksiyonu sonucu oluşan hidroksil radikallerinin suda bulunan mevcut kirletici maddeleri mineralize etmedeki etkinliği çok yüksektir.
- H_2O_2 ve Fe^{2+} tuzları ucuz ve kolay bulunabilir bundan dolayı sistem ekonomiktir.

- Ozonlama ve klorlama işlemlerindeki gibi oksidasyon prosesi esnasında klorlu organik bileşikler meydana gelmez.
- İstendiği takdirde organik kirletici maddeler tamamıyla H₂O ve CO₂'e dönüştürülür [26], [62].
- Mevcut fizikokimyasal arıtma tesislerine çok az bir ek masrafla uygulanabilmektedir [51].

Dezavantajları:

Fenton prosesin avantajları olduğu gibi bazı dezavantajları da vardır.

- H₂O₂'nin taşıma ve depolama maliyeti yüksektir ve derişik çözeltileri tehlikelidir.
- Çözelti pH'sının 2-4 aralığına düşürülmesi ve işlem sonunda nötralleştirilmesi için çok fazla miktarda kimyasal madde gerektirmektedir.
- İşlem sona erdiğinde giderilmesi gereken demir çökelekleri oluşmaktadır.
- Meydana gelen alifatik karboksilik asitler ile demir türleri arasında meydana gelen komplekslerin çözelti ortamında oluşturulan hidroksil radikalleriyle parçalalara ayrılmasının zorluğundan dolayı tam mineralizasyona ulaşmanın mümkün olmaması dezavantajları olarak gösterilebilir [60].

4.2.3 Fenton Prosesine Etki Eden Faktörler

Fenton prosesine etki eden faktörler; demir iyonu konsantrasyonu, demir iyonu türü, pH, sıcaklık, hidrojen peroksit konsantrasyonu, kirletici konsantrasyonu, tamponlayıcı tipi ve reaksiyon süresidir.

4.2.3.1 Demir Konsantrasyonunun Etkisi

Demir iyonları ortamda bulunmadığında oksidasyonu sağlayan hidroksil radikalleri oluşmamaktadır. Örnek olarak hidrojen peroksit fenolik atıksulara ilave edildiğinde fenol miktarında bir azalma gerçekleşmemektedir [62]. Atıksuyun kirlilik derecesi ne olursa olsun, eklenen demir miktarının verimsiz olduğu noktaya kadar demir konsantrasyonu arttıkça fenol giderimi hızlanmaktadır. Bahsi geçen bu özellik Fenton tepkimesinin karakteristik özelliğidir. Organik materyalin derişimi ne olursa olsun, 3-15

mg/L konsantrasyondaki demir iyonunun tepkimenin başlamasına ve makul seviyede ilerlemesine izin verdiği yapılan çalışmalar sonucu gözlenmiştir [62], [65], [66]. Demir iyonu derişiminin artmasıyla beraber parçalanma hızı da artmaktadır. Fakat belli derişimin üzerinde parçalanma hızı oldukça azdır. Hatta fazla miktarda demirin kullanılmasından ötürü çıkış suyunda çözünmüş ya da askıdaki demir miktarı artmaktadır [57].

4.2.3.2 Demir İyonu Türünün Etkisi

Demir iyonu türünün birçok uygulamada önemli olmadığı, sadece demir iyonlarının tepkimeyi başlatmak için katalizör olarak kullanıldığı belirtilmektedir. Ortamda hidrojen peroksit ve organik materyal fazlaysa katalizör tepkime döngüsünün başlamasına ve hızlanmasına öncülük etmektedir. Ancak bazı araştırmacılar düşük dozda (mesela 10-15 mg/L den az H_2O_2 varlığında) fenton reaktifleri varlığında Fe^{2+} iyonunun tercih edilebileceğini ileri sürmüştürler. pH'ın yükseltilmesiyle beraber tepkimenin ardından demirin geri kazanılması da mümkün olabilmektedir [62], [65], [66].

4.2.3.3 pH Etkisi

İşletme pH'sı fenton prosesle kirletici maddelerin parçalanmasında etkili bir parametredir [57], [67], [68].

Bu prosesle yapılan çalışmalarda, optimum pH çoğunlukla 3 olarak bulunmuştur [57], [63]. Daha düşük pH değerlerinde $[Fe^{+2}(H_2O)]^{+2}$ oluşumu gerçekleştiğinden daha az $OH^{\cdot}$ radikalleri oluşturulmaktadır. $pH > 4$ olduğu durumlardaysa Fe^{+2} komplekslerinin oluşumunun gerçekleşmesinden ötürü parçalanma hızı azalmaktadır [57].

Redoks sistemi asidik şartlarda daha iyi meydana gelmektedir. H_2O_2 ve Fe^{2+} , pH 3.5' ten düşük olduğunda daha kararlıdır. pH 4'ten yüksek olduğu zaman Fe^{2+} iyonları kararsızdır ve kolaylıkla demir hidroksi kompleksleri oluşturmaya eğilimli demir iyonları meydana getirirler. Hidrojen peroksitin yüksek pH'da oksitleme kabiliyeti azaldığından dolayı kararsızdır. Redoks sistemini ve sistemin verimini, Fe^{2+} iyonları ve H_2O_2 kararsızlığı etkilemektedir [51].

4.2.3.4 Sıcaklık Etkisi

20 °C'den düşük sıcaklıklarda sıcaklığın artmasıyla beraber, tepkimenin de arttığı daha belirgindir. Hidrojen peroksitten yararlanma oranı sıcaklık 40-50 °C'nin üzerinde azalmaktadır. Bu problem hidrojen peroksitin H₂O ve O₂'e ayrışmasının hızlanmasından kaynaklanır. Bundan dolayı birçok uygulama 20-40 °C'de yapılmaktadır [26]. Yapılan bir uygulamada optimum sıcaklık 30 °C sıcaklık olarak kaydedilmiştir [57], [67]. Ortam sıcaklığının 10 °C'den 40 °C'ye artması sonucunda parçalanma veriminin değişmediği, 40 °C üzerinde hidrojen peroksitin su ve oksijene parçalanmasının artması nedeniyle soğutma işleminin yapılması gerektiği önerilmiştir [57], [69].

4.2.3.5 Hidrojen Peroksit Konsantrasyonunun Etkisi

H₂O₂ derişiminin artmasıyla beraber genellikle kirletici maddelerin parçalanma hızında da artış görölmektedir [57], [68]. Fakat fazla miktarda hidrojen peroksit derişimi halinde hidroksil radikalleriyle tepkimeye gireceğinden önerilmemektedir. Bu arada fazla H₂O₂ derişimi KOİ' nin artmasını da sağlamaktadır [57].

Kirletici maddelerin uzaklaştırılmasında, organik maddenin oksidasyon işleminin hangi hidroksil radikali tarafından meydana getirildiği önem arz etmektedir.

Aşağıda tipik bir uygulama gösterilmektedir.

Substrat → A oksidasyon ürünü → B oksidasyon ürünü → C oksidasyon ürünü → CO₂

Her dönüşümde arzu edilmeyen ara ürünlerin oluşumu gerçekleşebilir. Bahsedilen bu ara ürünlerin ortamda gözlenmesinden sonra, tepkimenin devamı için ortama hidrojen peroksit eklenmesi gerekir. Organik bileşiklerin mevcut olduğu atıksulardaki toksikliği indirmek için bu uygulamaya başvurulmaktadır [26], [62].

4.2.3.6 Kirletici Konsantrasyonu

Çoğu zaman endüstriyel atıksular için Fenton prosesle oksidasyondan önce seyreltme gerekir. Genellikle daha düşük kirletici derişimi uygundur. Fenton prosesle *p*-klorofenolün oksidasyon karakteristiğinin araştırıldığı bir uygulamada, *p*-klorofenol maddesinin parçalanma ürünü olan klor iyonunun 50 mM olması durumunda, *p*-

klorofenol maddesinin parçalanma veriminin fenton prosesle oldukça azaldığı kaydedilmiştir [57], [70].

4.2.3.7 Tamponlayıcı Tipi

pH ayarlamak için kullanılan tamponlayıcı madde tipi de önemli bir faktördür. En az oksidasyon verimini fosfat ve sülfat tamponu vermekten, en yüksek oksidasyon verimi asetat tamponu ile gerçekleşmektedir [57], [71].

4.2.3.8 Reaksiyon Süresinin Etkisi

Zaman, birçok değişkenden önce tam bir fenton tepkimesi için, ilk olarak özellikle atıksudaki organiklerin dayanıklılığına ve katalizör dozuna bağlıdır [62]. Örnek olarak, katalizörün 250 mg/L'den az olduğu halde, basit bir fenol oksidasyonu için tipik tepkime zamanı 30-60 dakikadır. Daha kompleks ve konsantre kirleticiler için aynı miktar katalizör ile tepkime daha uzun sürmektedir [26]. Hidrojen peroksitin fazla olan kısmı birçok atıksuyun analizinde girişime neden olmakta ve tepkime süresi uzamaktadır, bu durum arzu edilmemektedir. Ortamda bulunan fazla hidrojen peroksit, pH 7-10'a yükseltmek suretiyle ya da bisülfid çözeltileriyle nötrleştirilerek giderilebilmektedir [62], [65], [66].

4.2.4 Fenton Prosesin Kullanım Alanları

Alifatik ve aromatik bileşiklerin oksidasyonunda (Fenol ve türevleri, patlayıcılar, anilin, karbon tetraklorid, metil tert-butil eter), endüstride (tekstil endüstrisi, afyon alkaloidleri endüstrisi, kağıt endüstrisi, zeytinyağı endüstrisi), dezenfeksiyonda, pestisit oksidasyonunda, çamur şartlandırmada, katı atık sızıntı suyu arıtımında kullanılmaktadır [57].

4.3 Elektro-Fenton Prosesi

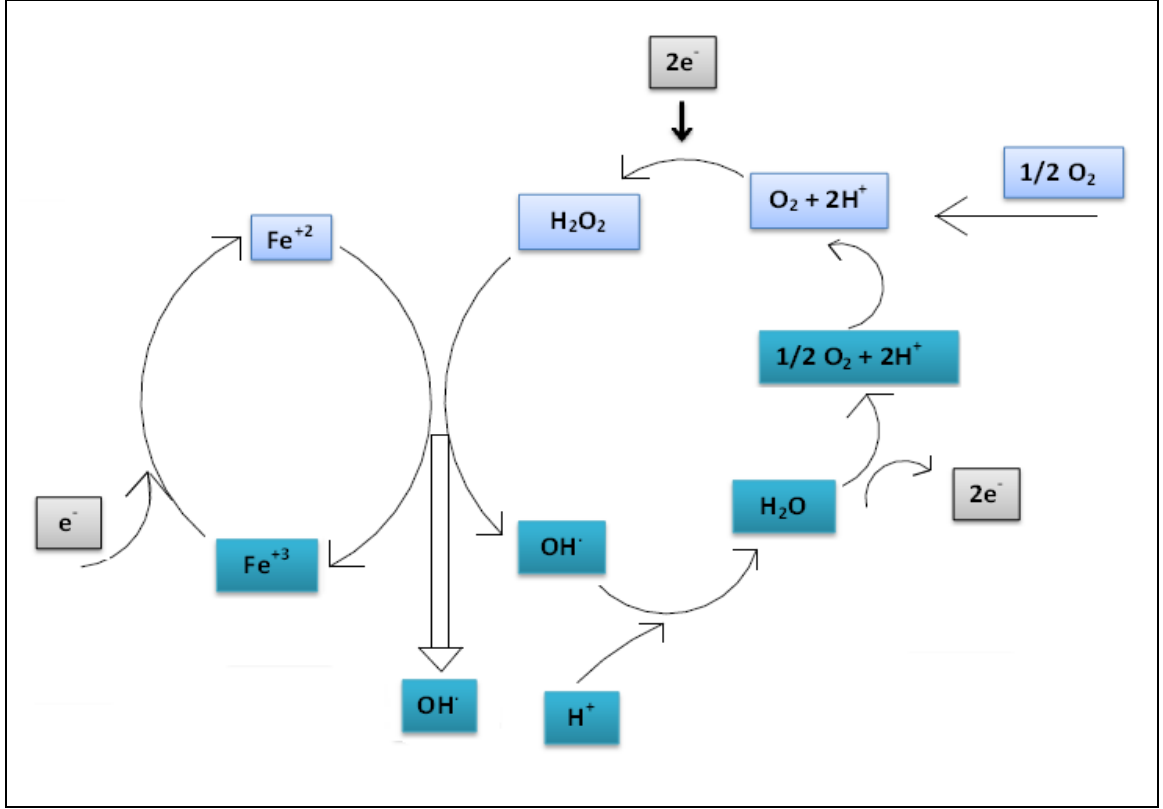
Biyolojik prosesler endüstriyel atıksuların arıtılmasında geniş ölçüde uygulama alanı bulmasına rağmen, ileri oksidasyon prosesleri kalıcı organik ve inorganik maddelerin hızlı uzaklaştırılmasının umulduğu sistemler için daha kullanışlı hale gelmektedirler.

İleri oksidasyon prosesi olarak Fenton oksidasyonu da biyolojik ve kalıcı organik kirletici maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılabilmektedir [34], [64], [72].

Farklı oksidasyon proseslerinin aynı elektrokimyasal hücre içinde eş zamanlı olarak uygulandığı hibrit sistemler, günümüzde elektrokimyasal metotların verimliliğinin arttırılabilmesi amacıyla yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Elektrokoagülasyon ve elektrooksidasyon proseslerinin birarada meydana geldiği bir sistem olarak bilinen elektro-Fenton prosesinden kirlilik yükü yüksek atıksuların arıtımında gayet iyi sonuçlar alınmaktadır [34], [73], [74], [75].

Temeli elektrokimyaya dayanan yeni bir ileri oksidasyon metodu olan elektro-Fenton prosesinde oksijenle doyurulmuş ve elektrokimyasal işlem sürecinde katottan sürekli bir şekilde oksijen geçirilen ve Fe^{2+} iyonuna sahip sulu çözeltide hidrojen peroksit (H_2O_2) ve ardından hidroksil radikalleri ($OH^\bullet$) üretimi anında meydana gelmektedir. Hidroksil radikalleri, aynı ortamı paylaşan kirletici dayanıklı yapıdaki organik maddelerle tepkimeye girmek suretiyle parçalanırlar ve işlem süresi yeterse giderek mineralize olmaktadır [26]. Diğer bir ifade ile; elektro-Fenton prosesinde, Fe^{2+} iyonları ile hidrojen peroksitin katalizlenmesi vasıtasıyla hidroksil radikallerinin üretilmesi amaçlanmaktadır. Organik maddeleri kolayca parçalayabilen hidroksil radikalleri oldukça iyi bir oksidant özelliği göstermektedirler [51].

Şekil 4. 1’de elektron-Fenton prosesiyle hidroksil radikallerinin ($OH^\bullet$) üretimi aşağıda şematize edilmiştir. Burada katot yüzeyinde eş zamanlı olarak O_2 ’nin indirgenmesi ile H_2O_2 ve Fe^{3+} ’ın indirgenmesi neticesinde ise Fe^{2+} meydana getirilir. Meydana getirilen H_2O_2 ve Fe^{2+} iyonunun reaksiyonu neticesinde homojen olarak hidroksil radikalleri oluşturulmaktadır. Elektroliz boyunca bu döngü sürdürülür ve tüketilen O_2 ’nin yaklaşık % 75’i elektroliz sırasında anot yüzeyinde suyun yükseltgenmesi sonucu meydana gelen O_2 ile geri kazanılmaktadır. Süreç bölünmemiş hücrelerde reaktif oksijen türleri üzerinden karmaşık bir şekilde ilerlemesine rağmen başlıca yükseltgen madde hidroksil radikalleridir [60].



Şekil 4. 1 Elektro-Fenton prosesle OH· radikallerinin üretimi [51], [76]

4.3.1 Elektro-Fenton Prosesinde Meydana Gelen Reaksiyonlar

Genel olarak organik maddelerin hidroksil radikalleriyle oksidasyonu aşağıda tanımlanan zincir tepkimeler vasıtasıyla meydana gelmektedir [34], [77].



Bu proseste görev alan hidroksil radikallerinin tek kaynağı Fenton oksidasyonu değildir. Hidroksil radikalleri aşağıda ifade edilen tepkime gereği anot yüzeyinde gerçekleşen suyun hidrolizi ile de meydana gelebilmektedir. Fakat sistemde anotta çözünebilir elektrot kullanılması halinde elektrooksidasyon verimi oldukça sınırlı olmaktadır [34], [51], [78].



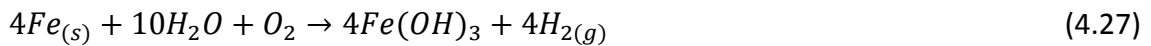
Sonuç olarak, Fenton oksidasyonuna kıyasla reaktördeki OH[•] radikallerinin miktarı daha yüksek olacaktır. Bu hadise, elektro-Fenton metodunun verimliliğini arttıran en önemli faktörlerden biri olma özelliği taşımaktadır. Fenton tepkimeleri neticesinde sistemde meydana gelen Fe(III) iyonlarının (4.22)'deki tepkime gereği katot yüzeyinde Fe(II) iyonuna indirgenmesi mümkün olmaktadır. Sözü edilen bu durum, Fenton zincir tepkimelerini teşvik edeceğinden dolayı, elektro-Fenton proseslerinde klasik Fenton oksidasyonuna kıyasla daha yüksek arıtım verimlerine ulaşılmaktadır [34], [51], [79].



Hidroliz esnasında ayrıca anotta meydana gelen aktif oksijen türleri, fiziksel ve kimyasal olarak anot yüzeyine tutunmak suretiyle organik maddeleri oksitleyebilmektedirler (4.25) ve (4.26). Literatürde bu durum 'direkt oksidasyon' olarak adlandırılmaktadır [34], [51], [55].



Bahsedilen bu tepkimelere ilaveten, anot yüzeyinde ikincil tepkimeler aracılığıyla oluşan O₃, H₂O₂, Cl₂/OCl⁻ gibi oksidant maddeler de reaktördeki organik kirletici maddeleri oksitleyebilirler (indirekt oksidasyon olarak adlandırılır) [34], [51], [80]. Elektro-Fenton prosesinde gerçekleşen diğer bir arıtma teknolojisi ise elektrokoagülasyon prosesidir. Elektrokoagülasyon prosesinde, anodik olarak meydana getirilen Fe(II) ve Fe(III) iyonları ortam pH'sıyla ilişkili olarak Fe(OH)_n türündeki yapılara dönüşmekte ve bu yapılar flokların polaritesine bağlı olarak kompleksleşme ya da elektrostatik ilgi tepkimeleriyle, kirletici maddelerin (organik, kolloidal, bir kısım iyonik vb. tür) uzaklaştırılmaları gerçekleştirilmektedir [34], [37], [51].



Elektro-Fenton prosesi, yukarıda bahsedilen birden fazla arıtım mekanizmasının beraber iş gördüğü bir sistem gibi olsa da, elektrokimyasal hücrede metodun verimini sınırlayıcı parazit tepkimelerin meydana gelmesi de olasıdır. Bilhassa, sistemde

meydana getirilen hidroksil radikalleri ($OH^\cdot$) ve dışarıdan ilave edilen hidrojen peroksit, bu parazit tepkimelerle tüketimleri gerçekleşebilmektedir [34], [51], [77].



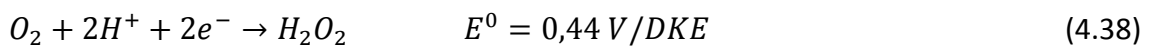
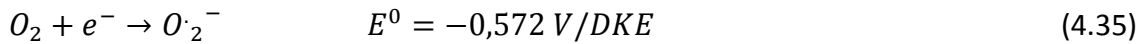
Genellikle bu tepkimelerin reaktörde sağlanacak olan uygun Fe(II)/ H_2O_2 ve Fe(III)/ H_2O_2 molar oranları ve pH ile azaltılabilmeleri mümkündür. Yüksek akım uygulamalarında parazit tepkimelere ilaveten, aşağıda ifade edilen yarışmalı elektrot tepkimelerinin tepkime (4.23) ve (4.24)'ü engellemesi olasılık dahilindedir. Bu durum, elektro-Fenton reaktöründe cereyan eden organik maddenin giderimini azaltan bir diğer önemli faktör olarak kabul edilir [34], [51], [81].

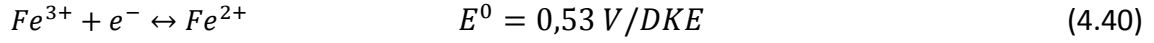


Elektro-Fenton prosesinde gerçekleşen kimyasal tepkimeler oldukça kompleks ve kontrolleri oldukça güç olmaktadır. Bundan dolayı, optimum işletme şartlarının belirlenmesinin bu yöntemin verimliliğinin artırılmasında büyük paya sahiptir [34], [51].

4.3.1.1 Katotta Meydana Gelen Tepkimeler

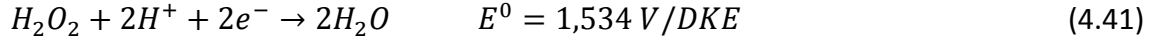
Elektro-Fenton proste katotta meydana gelen tepkimeler aşağıda görülmektedir [82].



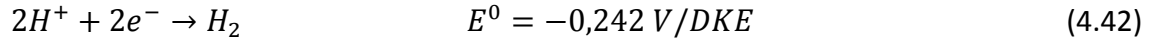


Katotta gerçekleşebilen ve oluşmaları arzu edilmeyen iki reaksiyon ise şu şekildedir [62]

Katot-çözelti ara yüzeyinde hidrojen peroksitin birikimine bağlı olarak hidrojen peroksitin (H_2O_2) suya indirgenmesi

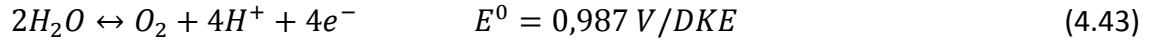


Hidrojen gazı çıkışı



4.3.1.2 Anotta Meydana Gelen Tepkimeler

Elektro-Fenton proسته anotta meydana gelen tepkimeler aşağıda görölmektedir. Anotta sadece suyun oksidasyonu neticesinde moleküler oksijen üretilmektedir [82].

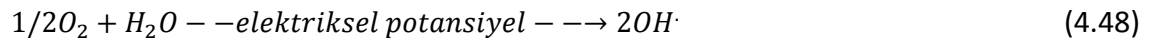


4.3.1.3 $OH^{\bullet}$ Radikalinin Oluşumuna İlişkin Tepkimeler

Hidroksil radikalının oluşumuna ait reaksiyonlar aşağıda verilmiştir [26].



Elektro-Fenton yöntemine ait kimyasal net bağıntı yukarıda ifade edilen dört tepkimenin toplanması suretiyle elde edilmektedir.



Basit olan bu metotla hidroksil radikalının kullanılan elektrik akımı ile doğru orantılı bir biçimde kontrollü bir şekilde üretimi gerçekleştirilmektedir. Bu özellik baz alınarak diğer maddelerin reaksiyonlarının hidroksil radikali konsantrasyonu ile ilişkilendirilmesi, kullanılan elektrik akımının miktarıyla kolay bir şekilde mümkün olabilmektedir [62].

4.3.2 Elektro-Fenton Prosesinin Avantaj ve Dezavantajları

Elektro-Fenton prosesinin klasik Fenton prosesine göre başlıca avantajları aşağıdaki gibi verilebilir.

Avantajları:

- İhtiyaç duyulduğu müddetçe hidrojen peroksit yerinde ve sürekli bir şekilde üretilir. Bu durumdan dolayı nakliye ve depolama gibi maliyetleri ortadan kaldırmaktadır.
- Seyreltik hidrojen peroksit çözeltisi işlem esnasında güvenliği arttırmaktadır.
- Üretim prosesi, uygun sıcaklık ve basınçta basit bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir.
- Hava ya da oksijen gönderilmesi reaksiyon çözeltisinin karışımını arttırmaktadır [62].
- Organik kirleticilerin daha çok yükseltgenmesini sağlayan ve çökelek oluşumunu minimuma düşüren Fe^{2+} iyonunun katot yüzeyinde sürekli rejenerasyonu sağlanır.
- Mekanistik çalışmalar için yükseltgenme kinetikleri kontrol edilebilmektedir.
- Uygulama şartlarının optimizasyonunun sağlanmasıyla daha düşük maliyetlerde tam mineralizasyona ulaşılabilir [60].
- Meydana gelen çamurların çökme karakteristikleri çok iyidir.
- Hidroksil radikallerinin kontrollü bir şekilde üretilmesi söz konusu olmaktadır.
- Reaksiyonu hemen başlatmak mümkündür [51].

Dezavantajları:

- Katot ara yüzeyinde hidrojen peroksit birikebilir ve belki kısmen bozunabilmektedir.
- Protonlar elektronlarla yüksek konsantrasyonlarda yarışır ve ortaya hidrojen gazı açığa çıkmaktadır.

Prosesin yukarıda ifade edilen iki etkisi de hidrojen peroksit üretiminde akım veriminin azalmasına neden olmaktadır. Bu durumdan dolayı asidik çözeltilerde, katodik potansiyel ve çözelti pH'sı akım veriminin kontrol edilmesinde önemlidirler [26].

- Normal kimyasal tepkimeler devam etmektedirler.

- Potansiyel korozyon sorunları mevcuttur.
- Anotta ve katotta oluşan gaz kabarcıkları meydana gelen çamurun çökme süresini arttırmaktadır.
- Köpük oluşumu gerçekleşebilir [51].

CEVAP YÜZEY YÖNTEMİ

5.1 Cevap Yüzey Yöntemi

Yüksek olmayan maliyetlerde proseslerin verimlerini yükseltmek ve sistemlerin performanslarını geliştirmek önemli bir hedeftir. Bu hedefe ulaşmak için kullanılan yöntem optimizasyon olarak isimlendirilir [83]. Diğer bir ifadeyle optimizasyon, prosesin belirlenen yanıtlar (hedefler) doğrultusunda, bağımsız değişkenlerin birbirleriyle olan etkileşimleri ve bu bağımsız değişkenlerin yanıtta (hedefe) olan etkileri de göz önüne alınarak biraraya getirilmesidir. Son yirmi yıl içinde bilgisayar yazılımlarında sayısal analizin, matematiğin ve mühendisliğin uygulanması ile optimizasyon teori ve tekniklerinde çok fazla ilerleme kaydedilmiştir [84]. Bir optimizasyon işlemi, genelde hedef fonksiyonu olarak isimlendirilen önceden tanımlanmış kriterleri minimize ya da maksimize etmek için (örnek olarak kâr ya da ürün kalitesi) karar (bağımsız) değişkenleri olarak isimlendirilen şartların değiştirilmesini içermektedir [84], [85].

DeneySEL mühendislik verilerine yorum getirme, analiz etme, planlama çalışmaları açısından istatistiksel metot ve yaklaşımlar son yıllarda ayrı bir önemiyet kazanmıştır. Uygulamada güvenilir, geçerli, ekonomik koşullar altında ürün karakterini etkileyen birçok değişkeni dizayn etmek önemiyetlidir. Prosesin verimini geliştirmek, stabilizeyi arttırmak, kâr ve yatırımlar üzerindeki etkisini görebilmek, proses kabiliyetini ve yeterliliğini değerlendirmek, en iyi son ürün koşullarını ve oluşum süresini değerlendirmek açısından ‘Tasarlanmış Denemeler’ oldukça önemlidir [86], [87].

Geleneksel deney dizayn metotlarında her bir parametrenin sistem performansı üstüne etkisi araştırıldığı durumlarda diğer tüm parametreler sabit tutulmak kaydıyla araştırma yapılmaktadır. Böyle bir halde, aynı anda sistem performansını etkileyen bütün değişkenlerin farklı seviyelerdeki etkilerinin incelenmesi muhtemel değildir. Kaynakların verimli kullanılması, zamandan ve maliyetten tasarruf, deney sayısının azaltılması ve en önemlisi araştırma-geliştirme faaliyetlerine hız kazandırılması için sistemin incelenen cevabının ölçülmesine imkan sağlayacak deneysel tasarımının yapılması zaruridir [42]. Değişken zaman tekniği, herhangi bir parametre değişiminin diğer parametre değişkenlerinin sabit tutulmak suretiyle uygun çalışma şartlarının belirlenmesidir. Tekniğin en önemli olumsuz yanı değişkenlerin interaktif etkilerini kapsamaması ve parametrelerin etkilerinin prosese tam anlamıyla yansıtılamamasıdır. Bu sorun cevap yüzey yöntemi kullanarak çözümlenebilmektedir [83], [88].

Cevap Yüzey Metodu, “Denemelerin Optimum Koşullara Ulaşması” adıyla 1951 senesinde Box ve Wilson tarafından tarif edilmiş ve geliştirilmiştir. İlk uygulama alanı kimya endüstrisi olmuştur. Montgomery ve Myers cevap yüzey metodunu, proseslerin optimizasyonu ve geliştirilmesi için gerekli istatistiksel ve matematiksel tekniklerin beraber kullanıldığı bir metot olarak tarif etmişlerdir [84], [89]. Yanıt yüzey yöntemi, prosesi etkileyen parametreler arasında etkileşimin gerçekleşip gerçekleşmediğini, eğer gerçekleşmişse hangi etkileşimin daha baskın olduğunu, prosesin hangi bağımsız değişkene daha duyarlı olduğunu saptayabilen bir yöntem olup bu avantajlarından dolayı da birçok alanda kullanılma imkanı bulmaktadır [42], [90].

Box ve Wilson mümkün olduğunca en az sayıda gözlem değeri ile yanıt yüzeyi üzerinde cevap değişkeninin maksimum değerini alacağı noktaya ulaşılması istenen deneme düzenlerini gerçekleştirmişlerdir. Bu maksatla bazı deneme düzenlerini kıyaslamış ve kompozit denemeleri tarif etmişlerdir [91], [92].

Cevap yüzey metotları model regresyon yardımıyla meydana getirilir. Bir faktörün ana etkisinin yahut diğer faktörlerle etkileşiminin cevap değişkeninin değerlerinde ne derece önemli bir etkiye sahip olduğuna regresyon katsayıları vasıtasıyla karar verilmektedir [91].

Cevap yüzey desenlerini kullanarak iki veya daha fazla faktörün (örnek olarak zaman, sıcaklık ve ikisinin beraber) sonuç üzerindeki etkileri araştırılarak optimum değerlerine ulaşılabilir. Elde edilen sonuçlar kontur haritası halinde veya üç boyutlu grafik olarak ifade edilebilir. Sayıca oldukça az deneysel kombinasyon kullanılarak gerçekte test edilmeyen faktör değeri ve bunların kombinasyonları hakkında tahmin yapılabilir [91]. Deneysel bir çalışmada sonuç üzerinde etkin olan çok sayıdaki parametreden meydana gelen bir tasarım düzleminde belirli özellikleri sağlayan bir bölgeyi (etkinliği araştırılan parametreleri içeren bir aralık) ve bu bölgeye ait optimum noktayı tahmin etmek 'Cevap Yüzeyi' oluşturma amacıdır. Bu şekilde elde edilen fonksiyon deneysel verileri temsil etmekle beraber model uyumunun fazla olması büyük öneme sahiptir [91].

Cevap yüzey metodu uygulamalarının doğası genellikle bir dizi matematiksel ve istatistiksel tekniklerin art arda uygulanması ve her bir aşamada elde edilen verilerin bir sonraki aşamada kullanılmasından meydana gelmektedir. Birinci aşamada, birtakım fikirler öne sürülmek kaydıyla sistemi karakterize edebilecek performans ölçüleri (yanıt) ve bunlar üstünde etkili olması muhtemel faktörlerin ve değişkenlerin belirlenmesi gerekir. Bu faktörler çoğu proseste oldukça fazladır. Bu durumdan dolayı bir takım ön denemeler yapılmak kaydıyla faktörlerin istatistiksel olarak en önemli olan birkaçı seçilebilir. Yapılan bu denemeler eleme (screening) olarak isimlendirilir ve araştırmanın ilerleyen safhalarında daha az deneme yapılarak maliyet ve zaman açısından önemli kazanımlar sağlanır.

Öneme sahip değişkenler ve deneme bölgesi belirlendikten sonra 'Cevap Yüzey Metodu'nun ikinci aşamasına geçilmekte ve bu aşamada amaç ise bağımsız değişkenlerin deneme bölgesi içinde belirlenen seviyelerinin sistemin cevabında meydana getirdikleri değerlerin, optimum noktaya yakın sonuçlar verip vermediğini saptamaktır. Optimum noktaya yaklaşıldıkça, meydana getirilen cevap yüzeydeki eğrilik doğal olarak daha belirginleşmektedir. Bu durumdan ötürü cevap yüzey metodunun bu aşaması birinci dereceden modeller kullanmak kaydıyla bu eğrilerin test edilmesinden ibarettir. Sistemin yanıtını belirlemede birinci dereceden modeller yeterli olursa seçilen deneme bölgesinin sistemin optimum performansından uzakta olduğu yargısına varılır.

Bu durumdan dolayı, yeni bir deneme bölgesi seçilmek kaydıyla faktör ayarlamaları yapılır. Yapılan bu işlem, meydana getirilen cevap yüzeydeki eğriliğin önemli olduğu bölgeler bulununcaya dek sürmektedir. Yapılan bu işlem ‘tarama’ olarak isimlendirilir.

Üçüncü aşama ise optimum noktaya yaklaşıldığında başlamaktadır. Araştırmacı bu noktada, optimum nokta çevresinde gerçek yanıt fonksiyonunu doğru ve hassas bir şekilde tahmin etmek için çaba sarfeder. Optimum nokta etrafında gerçek yanıt fonksiyonu önemli bir eğrilik gösterir. Bu eğriliğin tahmin edilmesinde genelde ikinci dereceden polinomiyal modellerden faydalanılır. Bu modelde eğriliğin tahmin edilmesinde bir önceki safhada uygulanan deneysel dizayna ek olarak deneysel noktaların ilave edilmesi gerekir (Central composite rotatable design). Uygun bir dizayn elde edilmesinin ardından, bu model optimum noktanın araştırılmasında kullanılmaktadır. Fakat bazı durumlarda, araştırmacı birtakım fiziksel kısıtlamalardan dolayı dizayn değişkenlerini belli aralıklar içerisinde incelemesi icap eder. Başka bir deyişle, işletme bölgesi ve deneme bölgesi aynıdır. Bu durumdan ötürü, bölge taraması yapılmasına gerek yoktur. Böylece araştırmacı proses hakkında önceden detaylı bir bilgiye vâkıf ise anlatılan bu aşamalardan bir yahut birkaçını kullanmaktan tasarruf sağlayabilir. Böylece hem zaman hem de maliyet açısından kazanımlara sahip olabilir [83], [93].

Sonuç olarak Cevap yüzey metodu, üç aşamalı olarak gerçekleştirilir. İlk aşamada tepki değerlerinin elde edilmesi için deneysel bir parametre kombinasyonu teşkil edilerek fiziksel deneyler gerçekleştirilir. Böylece geleneksel yöntemlerle yapılacak deney sayısına oranla daha az sayıda ve verimli deneyler yapılmak kaydıyla maliyetlerin azalması sağlanır. Gerçekleştirilen analiz sonucunda meydana getirilen matematik model vasıtasıyla bilinmeyen ara tepki değerlerinin tespiti kısa sürede yapılabilir. İkinci aşamada elde edilen tepkilerin giriş parametreleri ile olan ilişkileri ikinci dereceden polinomiyal ya da üssel bir fonksiyon olarak ifade edilir. Üçüncü ve son aşamada ise yüzey grafikleri ve ANOVA gibi analizler yardımıyla optimum noktalar belirlenir [94].

5.2 Cevap Yüzey Yöntemi Teorisi

Bir prosesteki girdi değişkenleriyle cevap değişkenleri arasındaki ilişkinin yapısı bilindiği zaman, girdi değişkenleri seviyelerinin optimum cevap değerini elde edecek şekilde seçilmesi muhtemeldir. Fakat cevap ile girdi değişkenleri arasındaki ilişkinin gerçek yapısı bilinmediği zaman, girdi değişkenlerinin cevap üzerindeki etkilerinin ampirik olarak bulunması söz konusudur. Cevap ve bağımsız değişkenler arasındaki fonksiyonun matematiksel formu birçok cevap yüzey metodu probleminde bilinmediğinden dolayı tahmin edilmelidir. Başka bir ifadeyle, cevap ve girdi değişkenleri arasındaki ilişkiyi temsil eden ampirik bir model bulunmaktadır. Bundan dolayı, birinci aşamada elde edilen verilere en iyi uyumu sağlayacak matematiksel modelin bulunması önem arz etmektedir [95]. Genellikle cevap yüzey metodunda bağımsız değişkenlerle bağımlı değişkenler arasındaki matematiksel ilişki bilinmemektedir. Bağımlı değişken ile bağımsız değişken arasında doğru fonksiyonel (1. dereceden veya 2. dereceden polinomial denklem) ilişkiyi tanımlamak üzere uygun yaklaşılmalıdır [86].

Bu gibi çalışmalarda aşağıdaki eşitlik esas alınmaktadır:

$$Y = f(X_1, X_2, X_3 \dots X_n) + \varepsilon \quad (5.1)$$

Bu eşitlikte Y gözlenebilen cevap değişkeni, f bağımsız değişkenlerin ($X_1, X_2 \dots X_n$) sürekli fonksiyonu ve ε hata terimi olarak tanımlanmaktadır [86].

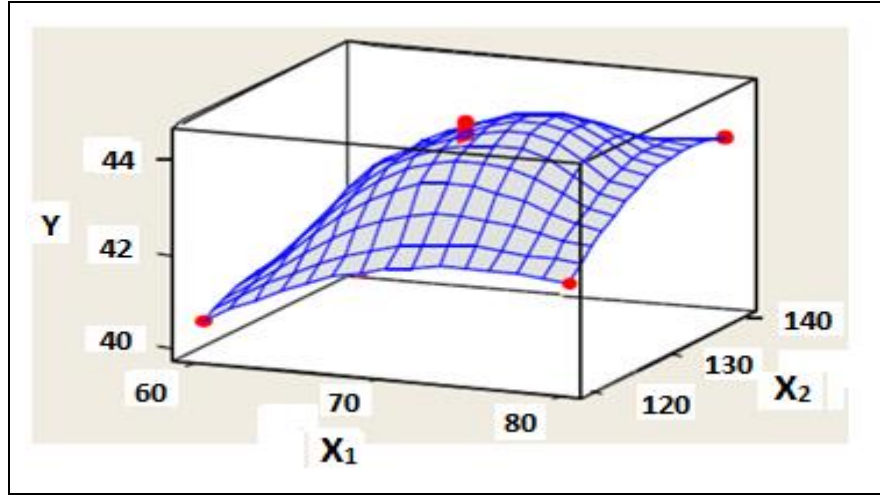
Bağımsız değişkenler (5. 2)'de görüldüğü gibi kodlanmaktadır.

$$\text{Kod değeri} = X_i = \frac{X_i - X_{avg}}{\Delta x} \quad (5.2)$$

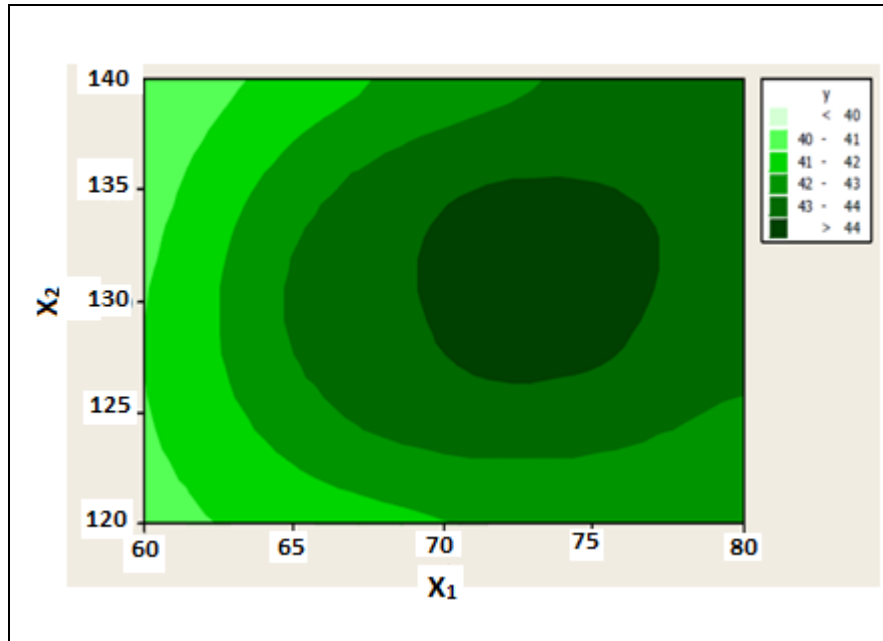
Burada X_i gerçek birimlerde i'inci faktörün gerçek değeri, x_{avg} i'inci faktör için yüksek ve düşük değerlerinin ortalamasını, Δx ise adım değişikliğini ifade etmektedir [96].

Cevap değişkeninde, bağımsız değişkenlerin etkisinin ve faktörlerin birbirleri arasındaki etkileşiminin hangi derecede önemli bir etkiye sahip olduğu meydana getirilen regresyon katsayıları vasıtasıyla model doğrultusunda karar verilmektedir. Elde edilen sonuçlar üç boyutlu grafik şeklinde yahut kontur grafiği şeklinde gösterilmektedir. 'Cevap Yüzeyi Metodu' aracılığı ile deneme sayısı azaltılarak gerçekte test edilmeyen faktör değerleri hakkında değerlendirmeler yapmak mümkün olabilir [86].

Örnek olarak, bir cevap yüzey grafiği Şekil 5. 1’de verilmektedir. Aşağıda verilen grafikte, X_1 ve X_2 ’nin her değeri Y değerini meydana getirmektedir ve verilen bu üç boyutlu grafik de cevap yüzey grafiği olarak isimlendirilmektedir [97], [98]. Aşağıdaki Şekil 5. 2’ de ise örnek bir kontur grafiği verilmektedir [97].



Şekil 5. 1 X_1 ve X_2 ’nin Y ’ye etkisinin cevap yüzey grafiği [97], [98]



Şekil 5. 2 Kontur grafiği [97]

Bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi açıklayan fonksiyon birçok durumda bilinmemektedir. Sistemi ifade etmek amacıyla genelde birinci ya da ikinci dereceden denklemler kullanılır [83].

Cevap, bağımsız değişkenlerin doğrusal fonksiyonuyla güzel bir şekilde modellendiriliyorsa, yaklaşım fonksiyonu birinci derece modeldir [98].

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \varepsilon \quad (5.3)$$

Sistemde bir eğri var ise, ikinci dereceden model gibi daha yüksek bir polinom derecesinden faydalanılmalıdır [98].

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_{11}^2 + \beta_{22} X_{22}^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \varepsilon \quad (5.4)$$

İkinci dereceden model başka bir şekilde ifade edilirse :

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i \neq j=1}^n \beta_{ij} X_i X_{ij} + \varepsilon \quad (5.5)$$

Burada β_0 dizayn merkez noktasında sabit cevap değeri; β_i , β_{ii} , ve β_{ij} sırasıyla doğrusal, kuadratik (ikinci dereceden) ve etkileşimli etki regresyon terimleri; X_i , bağımsız değişkenin seviyesi; n , bağımsız değişkenlerin sayısı; ve ε rasgele hatayı ifade etmektedir [99]. Genellikle, ikinci dereceden polinomal bir denklem aşağıdaki gibi türetilmektedir [99]:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \varepsilon \quad (5.6)$$

Yaygın olarak, cevap yüzey metodu uygulamalarında ikinci dereceden model kullanılır. Bunun sebepleri sıralanacak olursa:

- Esnekliğinden dolayı çeşitli fonksiyonel formlar alabildiğinden gerçek cevap fonksiyonunun tahmin edilmesinde avantaj sağlar.
- Karmaşık hesaplamalar olmadan en küçük kareler yöntemi kullanılmak kaydıyla katsayı değerlerinin tahmin edilmesine olanak tanır.
- Cevap yüzey metodunun problem çözümünde başarı ile uygulanabildiğini gösteren sayıca çok deneysel çalışmanın mevcut olması
- Matematiksel olarak optimum noktanın basit bir şekilde belirlenebilmesi [42].

Matris notasyonu yardımıyla ikinci dereceden eşitliğin ifade edilmesi mümkündür. En küçük kareler yöntemi vasıtasıyla matris notasyonunu anlatan denklem sistemi çözülmektedir. Yöntemde hatanın rastgele olduğu, hataların ortalamasının sıfıra eşit olduğu ve birbirlerinden bağımsız oldukları farzedilir [83].

$$Y = X\beta \pm \varepsilon \quad (5.7)$$

$$\begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1k} \\ 1 & x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2k} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ 1 & x_{n1} & x_{n2} & \cdots & x_{nk} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \\ \vdots \\ \beta_k \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_n \end{bmatrix}$$

Y
X
 β
 ε

(5.8)

Burada, ε rasgele hatayı ifade etmektedir [99].

Aşağıdaki denklem yardımıyla deneylerin toplam sayısı hesaplanmaktadır.

$$N = n^3 + 2n + n_c \quad (5.9)$$

Bu denklemde, N deneylerin toplam sayısını ve n ise faktörlerin sayısıdır [99].

5.3 Cevap Yüzey Yönteminin İstatistiksel Analizi

Regresyon modeli tahmin edildikten sonra denklemin ilişkiyi hangi ölçüde açıkladığının ve bu denklemi kullanmak kaydıyla yapılacak tahminlerin hangi ölçüde hassas olacağı araştırılmalıdır. Yapılan varsayımlardan biri olan, seçilen modelin matematiksel formunun uygunluğu dolayısıyla gerçek ortalama yanıtı temsil edebildiği de test edilmelidir. Bu amaçla varyasyon katsayısının (C.V) hesaplanması, regresyon analizine hipotez testlerinin uygulanması, hipotez testlerinin regresyon katsayılarına bireysel olarak uygulanması, regresyon katsayısının (R^2) ve düzeltilmiş regresyon katsayısının hesaplanması (R^2_{adj}), tahminlenmiş kalıntı hata kareler toplamının (PRESS) hesaplanması, yeterli tahminleme (adequite precision) değerinin hesaplanması, model uygunsuzluğunun test edilmesi (lack of fit testi) ve kalıntı analizi gibi farklı test yöntemleri kullanılmaktadır [84], [95].

Buna ilaveten, meydana getirilen matematiksel modelin prosesi tam anlamıyla temsil edip etmediğinin anlaşılabilmesi için yukarıda bahsedilen istatistiksel analizlere ek olarak birinci aşamada matematiksel modeli elde etmek için yapılan deneylerde incelenen parametrelerden bir ve/veya birkaçının seviyesini değiştirmek kaydıyla doğrulama deneyleri yapılarak modelden elde edilen sonuçla kıyaslanabilir. Bu doğrulama deneylerinden elde edilen sonuçlarla matematiksel modelden elde edilen sonuçlar arasındaki hatanın kabul edilebilir sınırlar arasında olması halinde modelin prosesi temsil ettiğini söylemek mümkündür [95].

Varyans analizi (ANOVA) , ardışık F-testi, model uygunsuzluğu testi, yeterli tahminleme ve diğer uygunluk ölçümlerini kapsamaktadır. Varyans analizi sonuçları, model uygunluğunu kontrol etmek suretiyle rapor etmektedir [99].

Cevap yüzey metodunda polinomal denklemin uygunluk kalitesi, regresyon katsayısı (R^2) denklem (5.10), düzeltilmiş regresyon katsayısı (R^2_{Adj}) denklem (5.11), tahmin edilmiş çoklu belirleme katsayısı (R^2_{Pred}) denklem (5.12) ile açıklanmaktadır [99].

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{Residual}}{SS_{Model} + SS_{Residual}} \quad (5.10)$$

$$R^2_{Adj} = 1 - \frac{SS_{Residual}/DF_{Residual}}{(SS_{Model} + SS_{Residual})/(DF_{Model} + DF_{Residual})} \quad (5.11)$$

$$R^2_{Pred} = 1 - \frac{PRESS}{(SS_{Model} + SS_{Residual})} \quad (5.12)$$

Burada ifade edilen SS ve DF terimleri sırasıyla, kareler toplamı ve serbestlik derecesini ve PRESS tahminlenmiş kalıntı hata kareler toplamını ifade etmektedirler. Kalıntı kareler toplamı (SS_E) aşağıdaki denklemlerde gösterilmektedir [99].

$$SS_E = SS_{PE} + SS_{LOF} \quad (5.13)$$

$$SS_{PE} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 \quad (5.14)$$

$$SS_{LOF} = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2 \quad (5.15)$$

Burada; SS_{PE} safsızlık hatasından dolayı kaynaklanan kareler toplamını, SS_{LOF} ise model uygunsuzluğundan dolayı kaynaklanan kareler toplamını göstermektedir [99].

Aşağıdaki eşitlikte tahminleşmiş kalıntı hata kareler toplamı (PRESS) ifade edilmektedir.

$$PRESS = \sum_{i=1}^n e_{(i)}^2 = \sum_{i=1}^n [y_i - \widehat{y}_{(i)}]^2 \quad (5.16)$$

Yeterli tahminleme değeri işaret gürültü oranına göre aşağıdaki eşitliklerde gösterilmektedir.

$$AP = \frac{\max(\widehat{Y}) - \min(\widehat{Y})}{\sqrt{\bar{V}(\widehat{Y})}} \quad (5.17)$$

$$\bar{V}(\widehat{Y}) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n V(\widehat{Y}) = \frac{p \sigma^2}{n} \quad (5.18)$$

Eşitlikte gösterilen p değeri model parametrelerinin sayısını, σ^2 kalıntı ortalama kareyi ve n ise deneylerin sayısını ifade etmektedir [99].

5.3.1 Optimizasyon

Çoklu cevaplar için cevap yüzey metodunda faktörler çekicilik/istenilen hedefe ulaşma fonksiyonu (D) vasıtasıyla optimize edilmektedir.

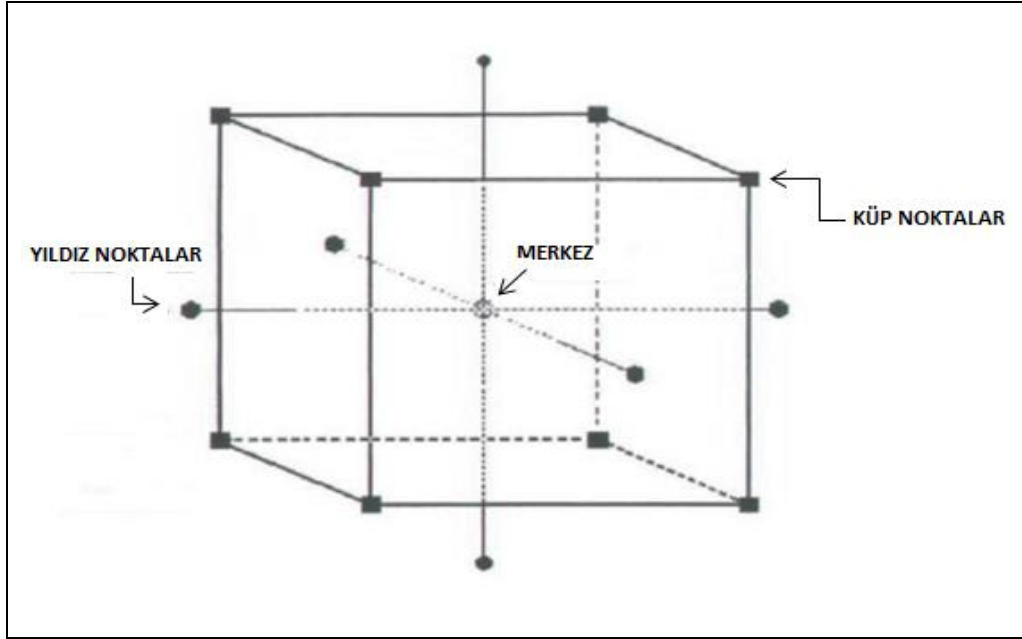
$$D = [\prod_{i=1}^N d_i^{r_i}]^{1/\sum r_i} \quad (5.19)$$

Burada, N cevapların sayısını, r_i ve d_i sırasıyla belirli bir yanıtın önem derecesini ve kısmi çekicilik fonksiyonunu ifade etmektedirler [99].

5.4 Merkezi Kompozit Dizayn

Cevap yüzey metodunun çeşitli dizaynları bulunmaktadır. En çok kullanılan iki dizaynı, 'Merkezi kompozit' ve 'Box-Behnken' dizaynlarıdır. Merkezi kompozit dizayn, herbir faktörün beş seviyesini kullanmakta iken, Box-Behnken dizaynı her bir faktörün üç seviyesini kullanmaktadır. Merkezi Kompozit Dizayn, birkaç merkezi nokta ve yıldız noktası eklemek yoluyla meydana gelmektedir. Örnek olarak, bir faktörün beş seviyesi kullanıldığında bu seviyeler $-a$, -1 , 0 , 1 ve a olarak kodlanmakta, $-a$ ve a minimum ve maksimum noktaları, -1 , 1 düşük ve yüksek seviyeyi, 0 ise orta seviyeyi ifade etmektedir. Buna ek olarak, Box-Behnken dizaynları, Merkezi kompozit dizaynlarından, sadece üç seviye kullanması ve daha az deneme noktası olması yönüyle farklılık göstermektedir [93]. Merkezi kompozit dizayn, grafik meydana getirmeyi sağlayan, genişletilmiş merkez noktaları içeren deneysel tasarım metodudur [91].

Aşağıdaki şekilde örnek bir merkezi kompozit dizayn modeli gösterilmektedir.



Şekil 5. 3 Örnek bir merkezi kompozit dizayn modeli [91]

Her bir faktör için merkez noktadan uzaklık faktöriyel noktalar için ± 1 birim, yıldız noktalar için faktöriyel noktaların ötesinde $\pm \alpha$ birim olmaktadır. α değeri, incelenen faktör sayısı ve tasarım için arzu edilen bazı özelliklere bağlı olmaktadır.

Yukarıdaki şekilden de anlaşılacağı üzere merkezi kompozit dizaynının en önemli avantajı, küp noktalar olan ana tasarım noktalarının dışında da deneysel tasarıma imkan tanınmasıdır. Buna ilaveten bu noktaların mevcudiyeti merkezi kompozit dizayn ile tasarlanmış bir çalışmaya döndürebilirlik kazandırmaktadır. Bu model genelde bir araştırma esnasında matematiksel olarak doğrusal modellerin yetersiz kaldığı hallerde ikinci dereceden model denklemlerinin açıklamasında ve dizaynında kullanılmaktadır. Merkezi kompozit dizaynının kullanılması durumunda matematiksel model ikinci dereceden bir polinom formuna dönüşmektedir. Dolayısıyla yanıt değerleri doğrusal ve ikinci dereceden modeller vasıtasıyla seçilen faktörlere bağlı olarak hesap edilir [91].

Box ve Wilson 3^k faktöriyel tasarımlara alternatif olarak merkezi kompozit dizaynı teklif etmiştir. Önemli istatistiksel özelliklere [rotatability (döndürülebilirlik), orthogonality (ortogonallik)] sahip merkezi kompozit tasarım, ikinci dereceden bir cevap düzeyi modelinin meydana getirilmesi için en popüler yöntemlerdendir [42], [95].

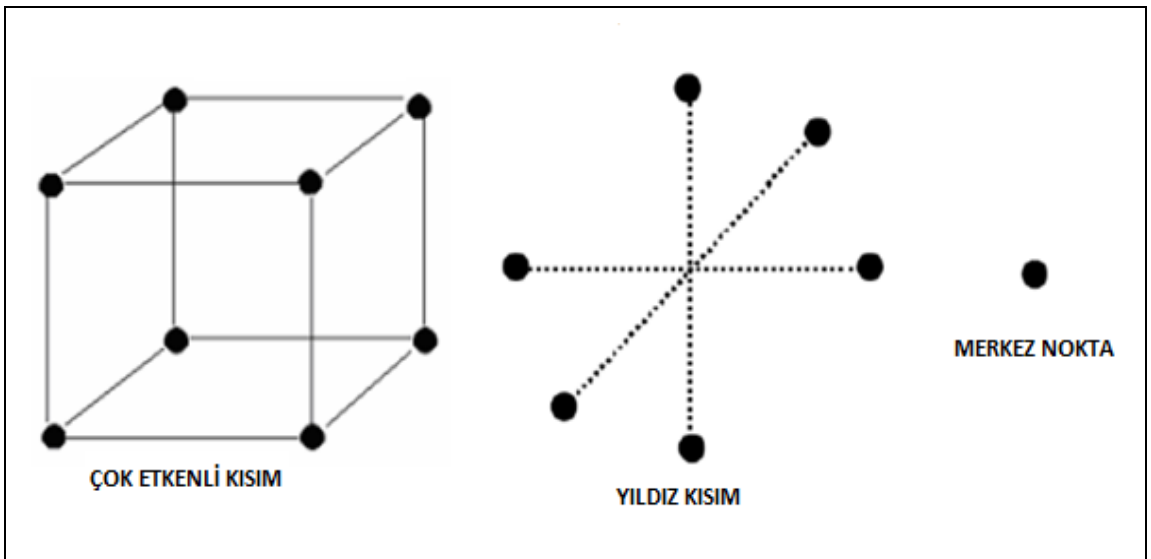
Merkezi kompozit dizayn üç bölümden meydana gelmektedir:

- k faktör sayısı olmak üzere 2^k faktöriyel veya 2^{k-m} kesirli faktöriyel tasarımıdır, burada faktör seviyeleri -1, +1 değerleri ile kodlanır. Buna tasarımın faktöriyel parçası denilir.
- n_0 adet merkez noktası ($n_0 \geq 1$).
- Her bir tasarım değişkeninin eksen üzerinde, tasarım merkezine uzaklığı α olan iki yıldız (veya eksen) noktası. Bu kısım eksen parçası veya yıldız parçası olarak isimlendirilir [42], [95].

Merkezi kompozit dizaynın kısımları Şekil 5. 4’de gösterilmektedir. Burada, toplam tasarım sayısı $N = 2^k + 2k + n_0$ olmaktadır. Meydana getirilecek olan ikinci dereceden modelin ana etkileri ve birinci dereceden interaksiyon etkileri 2^k denemesinden elde edilirken, merkez noktalar vasıtasıyla sistemin eğriliği test edilmektedir [42], [95].

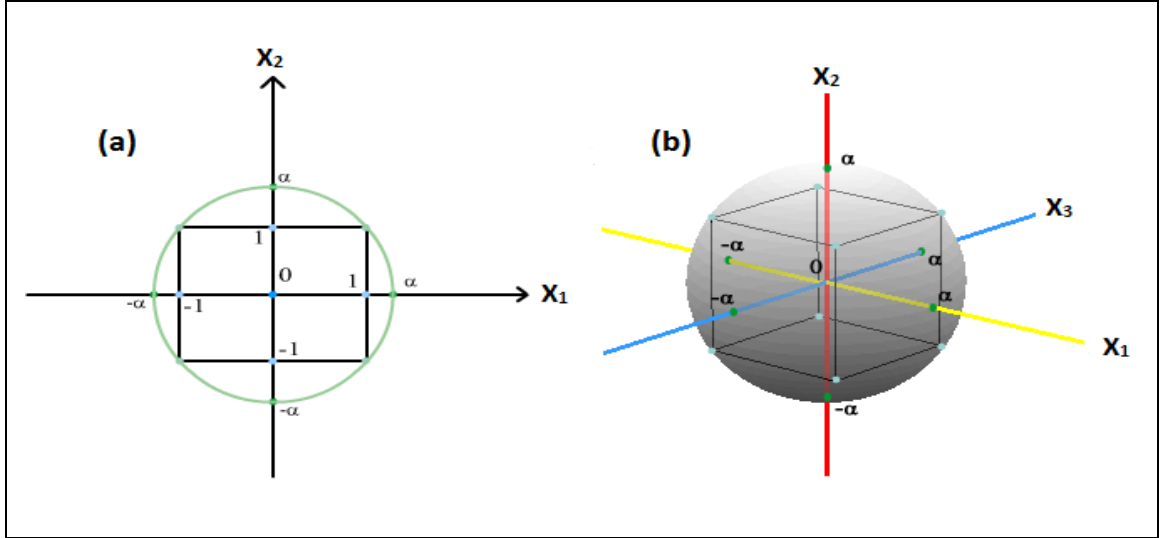
Merkezi kompozit dizayn metoduyla:

- Faktörlerin doğrusal etkisi incelenebilir.
- Faktörlerin parabolik etkileri ve faktörler arasındaki interaksiyon ve karesel ilişki incelenebilir.
- Optimum koşullar tespit edilebilir.
- Deneysel hata olup olmadığı kontrol edilebilir [86].



Şekil 5. 4 Merkezi kompozit dizaynın kısımları [42], [95]

Aşağıdaki şekillerde iki değişkenli merkezi karmaşık tasarımın Şekil 5. 5 (a) ve üç değişkenli merkezi kompozit dizaynın Şekil 5. 5 (b) analitik düzlemde gösterimi verilmektedir.



Şekil 5. 5 İki değişkenli merkezi kompozit dizaynın analitik düzlemde gösterimi (a), üç değişkenli merkezi kompozit dizaynın analitik düzlemde gösterimi (b) [86]

5.5 Cevap Yüzey Yönteminin Avantajları ve Dezavantajları

Cevap Yüzey Yönteminin avantaj ve dezavantajlarını sıralayacak olursak;

Avantajları:

- Daha az deney ile daha fazla bilgiye ulaşılabilmektedir.
- Bağımsız değişkenlerin etkilerini beraber inceleme olanağı tanımaktadır.
- Matematik bir model ile sistemin tanımlanması, dolayısıyla bağımlı ve bağımsız değişken arasındaki ilişkinin bu model vasıtasıyla ifade edilmesidir [83], [100].

Dezavantajları:

- Hiperbolik ya da çan eğrisi şeklinde simetrik olmayan fonksiyonlar ile modellenememesi
- Elde edilen biyokimyasal süreçler gibi doğrusal olmayan sistemlerin modellenmesinde başarılı olmamasıdır [83], [89].

BÖLÜM 6

MATERYAL METOT

6.1 Atıksu Karakterizasyonu

Çalışmada kullanılan numuneler deri işleme fabrikası atıksu dengeleme tankından elde edilmiştir. Numuneler +4 °C sıcaklıkta depolanarak, APHA tarafından tavsiye edilen standart metotlara göre muhafaza ve analiz edilmiştir [101]. Deri sanayi atıksuyunun karakterizasyonu çizelge 6. 1’de verilmiştir.

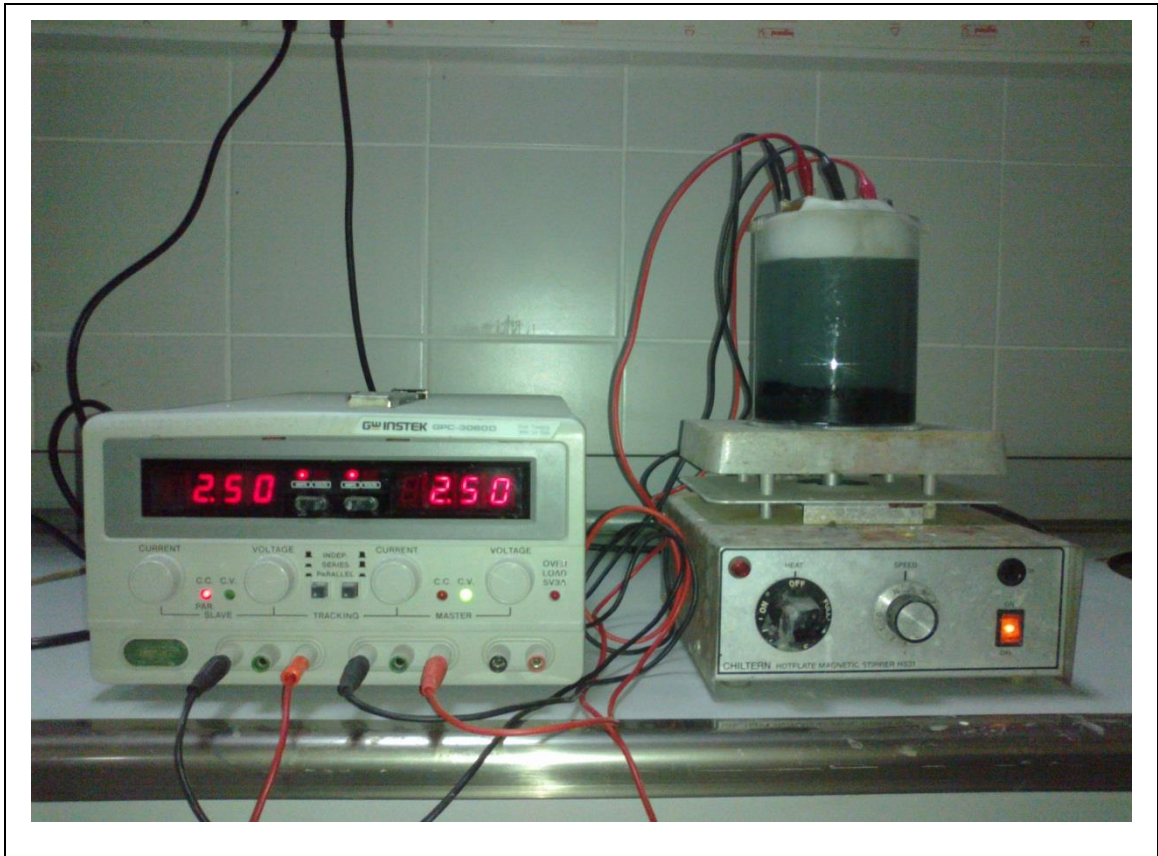
Çizelge 6. 1 Deri sanayi atıksuyunun karakterizasyonu

Parametre	Aralık	Ortalama Değer
pH	3.21-3.26	3.24
KOİ, mg/L	2832-2861	2850
TAKM, mg/L	1076-1093	1085
Bulanıklık, NTU	223-226	225
Klorür, mg/L	34355-35240	34989
Renk, Pt/Co	128-134	130

6.2 Deney Düzenekinin Kurulumu ve İşletilmesi

Deneysel çalışmalar, 9 cm çapında ve 13 cm yüksekliğinde laboratuvar ölçekli pleksiglas reaktörde gerçekleştirilmiştir. 4 tek kutuplu (MP) elektrot setleri (iki anot ve iki katot elektrot) her biri 46 cm² efektif alana sahip paralel dört demir palakadan (6 cm en x 11,5 cm yükseklik ve 0,1 cm kalınlık) oluşmaktadır.

Elektrotlar birbirlerinden 1.5 cm uzağa yerleştirilmişlerdir. Her bir test için 600 ml atıksu numunesi kullanılmıştır. Atıksu numunelerinde mevcut yüksek klorür konsantrasyonundan dolayı elektrolit çözeltisi kullanılmamıştır. Her çalışmadan önce, elektrotlar aseton ile yıkanmış, demir elektrotların yüzeylerindeki kirlilikler, elektrotların 100 cm³ HCl çözeltisi (% 35) ve 200 cm³ sulu heksametilentetraamin çözeltisinin (% 2.80) karıştırılması ile hazırlanan çözelti ile yıkanmak suretiyle uzaklaştırılmıştır [102].



Şekil 6. 1 Deney düzeneği

Elektrokoagülasyon deneyleri; pH 3-7, süre 5-45 dak. ve bir DC güç kaynağı yardımıyla 25-65 mA/cm² aralığında akım yoğunluklarının uygulanması ile gerçekleştirilmiştir. Elektro-Fenton prosesi ise; pH 2-4, süre 5-45 dak., hidrojen peroksit dozajı 0.06-1.4 M ve bir DC güç kaynağı yardımıyla 25-65 mA/cm² aralığında akım yoğunluklarının uygulanması ile gerçekleştirilmiştir. Elektro-Fenton prosesinde çözeltinin pH'ı deneysel çalışmalar öncesinde ayarlanmış ve karıştırma işlemi için manyetik karıştırıcı (200 rpm) kullanılmıştır. Elektrik akımına maruz kalmadan önce elektrolitik reaktörde yer alan atıksu numunesine belirlenen miktarda H₂O₂ (hidrojen peroksit) eklenmiştir.

6.3 Analitik Yöntemler

Tüm analizler APHA standart metotlarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir [101]. Deri atıksuyunun yüksek klorür içermesinden dolayı KOİ, açık reflüks titrimetrik metot ile ölçülmüştür. Hidrojen peroksitin analizi ise permanganometrik metot ile gerçekleştirilmiştir. Elektro-Fenton prosesinde pH önemli bir rol oynadığından dolayı düşük pH değerlerinde çalışılmıştır.

Benzer şekilde akım yoğunluğu elektro-Fenton prosesinde çok önemli bir rol oynamaktadır. Yüksek akım yoğunluğu değerlerinde rekabetçi elektrot reaksiyonları temel reaksiyonları inhibe edebilmektedir. Bu nedenden dolayı yüksek akım yoğunluğu değerleri tercih edilmemiştir.

6.4 Deneysel Tasarım

Deri endüstrisi atıksuyundan KOİ ve TAKM giderimi için elektro-Fenton ve elektrokoagülasyon proseslerinin deneysel tasarımı cevap yüzey metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Cevap yüzey metodu hedeflenen cevapları tahmin etmek için cevaplara etki eden değişken şartlarının optimizasyonu, analizi ve modellemesi için matematiksel ve istatistiksel teknikler kullanılmaktadır. Cevap yüzey metodu sadece sistem ya da prosesin mekanizmasını açıklamaz ayrıca gözlemlenen sonuçlar ve kontrollü deneysel faktörlerin arasında mevcut olan ilişkilerin değerlendirmesini de sağlamaktadır [103].

Bu çalışmada cevap yüzey metodunun yaygın olarak kullanılan bir formu olan merkezi kompozit dizayn, deri endüstri atıksuyundan KOİ ve TAKM giderimi için elektrokoagülasyon ve elektro-Fenton proseslerinin optimizasyonu için kullanılmıştır. Merkezi kompozit dizayn sıralı deneyler için ideal bir tasarım aracıdır.

Bu çalışmada merkezi kompozit dizaynla elektrokoagülasyon prosesinde 3 bağımsız değişkenli ve 5 seviyeli toplam 20 deney seti ile çalışılmış, elektro-Fenton prosesi için 4 bağımsız değişkenli ve 5 seviyeli toplam 30 deney seti ile çalışılmıştır. Dizayn, modelleme ve optimizasyon için Statgraphics Centurion XVI.I yazılımı kullanılmıştır.

Elektrokoagülasyon çalışmasında kullanılan değişkenler (bağımsız faktörler) pH (X_1), akım yoğunluğu (X_2), elektroliz süresi (X_3) iken, elektro-Fenton prosesinde ise pH (X_1), akım yoğunluğu (X_2), elektroliz süresi (X_3) ve hidrojen peroksit konsantrasyonu (X_4) olarak tanımlanmıştır. KOİ ve TAKM giderim verimleri (sırasıyla Y_1 ve Y_2) bağımlı faktörler (cevaplar) olarak belirlenmiştir.

Elektrokoagülasyon ve elektro-Fenton için proses değişkenlerinin ve aralıklarının gerçek değerleri ön hazırlık deneyleri ile belirlenmiş ve aşağıdaki çizelge 6. 2 ve çizelge 6. 3’de gösterildiği gibi kodlanmıştır. KOİ ve TAKM’in giderim verimleri analiz edilerek proses performansları değerlendirilmiştir.

Çizelge 6. 2 Elektrokoagülasyon prosesinin optimizasyonu için bağımsız değişkenlerin kodlanmış ve gerçek değerleri

	Sembol	Faktör	Kodlanmış değişkenler				
			-2	-1	0	1	2
Elektrokoagülasyon	X_1	pH	3	4	5	6	7
	X_2	Akım yoğunluğu (mA/cm ²)	25	35	45	55	65
	X_3	Elektroliz süresi (dak.)	5	15	25	35	45

Çizelge 6. 3 Elektro-Fenton prosesinin optimizasyonu için bağımsız değişkenlerin kodlanmış ve gerçek değerleri

	Sembol	Faktör	Kodlanmış değişkenler				
			-2	-1	0	1	2
Elektro-Fenton	X_1	pH	2	2.5	3	3.5	4
	X_2	Akım yoğunluğu (mA/cm ²)	25	35	45	55	65
	X_3	Elektroliz süresi (dak.)	5	15	25	35	45
	X_4	H ₂ O ₂ dozajı (Molar)	0.06	0.08	1.0	1.2	1.4

Elektrokoagülasyon prosesi için işletme parametreleri; pH (X_1): 3-7, J (Akım yoğunluğu): 25-65 mA/cm², t (elektroliz süresi): 5-45 dak. bağımsız değişken olarak ve KOİ ve TAKM giderim verimleri sistem cevapları / hedefleri (Y_1 ve Y_2) olarak belirlenmiştir. Elektro-Fenton prosesi için ise pH (X_1): 2-4, J (Akım yoğunluğu): 25-65 mA/cm², t (elektroliz süresi): 5-45 dak., H₂O₂ (Hidrojen peroksit) dozajı: 0.06-1.4 Molar bağımsız değişkenler ve KOİ ve TAKM giderim verimleri sistem cevapları / hedefleri (Y_1 ve Y_2) olarak belirlenmiştir.

BULGULAR VE DEĞERLENDİRMELER**7.1 Model Geliştirme, Regresyon Analizi ve Optimizasyon**

Merkezi kompozit dizayn ile elde edilen deneysel sonuçların değerlendirilmesi için ikinci dereceden (kuadratik) polinom cevap yüzeyi modeli uygulanmıştır. Deneysel tasarım sonuçları baz alınarak, elektro-Fenton ve elektrokoagülasyon proseslerinde elde edilen regresyon denklemleri, KOİ ve TAKM giderimi için aşağıdaki çizelge 7. 1 ve çizelge 7. 2'deki gibi belirlenmiştir.

Çizelge 7. 1 Elektrokoagülasyon prosesinde KOİ ve TAKM için kodlu değişkenlerle elde edilen giderim verimleri için regresyon denklemleri

Giderim, %	Elektrokoagülasyon
KOİ	$\% = -134,5 + 18,88 X_1 + 2,084 X_2 + 2,824 X_3 - 0,554 X_1^2 - 0,103 X_1 X_2 - 0,109 X_1 X_3 - 0,009 X_2^2 - 0,009 X_2^* X_3 - 0,019 X_3^2$
TAKM	$\% = 157,1 - 2,615 X_1 - 1,109 X_2 - 2,53277 X_3 - 0,095 X_1^2 + 0,022 X_1 X_2 + 0,079 X_1 X_3 - 0,00008 X_2^2 + 0,042 X_2^* X_3 + 0,005 X_3^2$

Çizelge 7. 2 Elektro-Fenton prosesinde KOİ ve TAKM için kodlu değişkenlerle elde edilen giderim verimleri için regresyon denklemleri

Giderim, %	Elektro-Fenton
KOİ	$\% = 56,18 + 42,33 X_1 - 1,68 X_2 - 1,26 X_3 - 156,24 X_4 - 5,067 X_1^2 + 0,147 X_1 X_2 + 0,006 X_1^* X_3 - 134,25 X_1 X_4 - 0,007 X_2^2 + 0,025 X_2 X_3 + 13,28 X_2 X_4 + 0,024 X_3^2 - 15,24 X_3 X_4 + 2082,81 X_4^2$
TAKM	$\% = 118,25 - 6,29 X_1 - 0,194 X_2 - 0,269 X_3 - 118,69 X_4 + 0,432 X_1^2 - 0,062 X_1 X_2 + 0,015 X_1 X_3 + 53,81 X_1 X_4 - 0,001 X_2^2 + 0,011 X_2 X_3 + 3,171 X_2 X_4 + 0,005 X_3^2 - 4,34 X_3 X_4 - 417,44 X_4^2$

Giderim verimlerinin tespit edildiği yukarıdaki denklemlerde katsayıların pozitif işareti sinerjik etkiye işaret ederken katsayıların negatif işareti antagonistik (ters sinerjistik etki) etkiye işaret etmektedir [96].

Elektrokoagülasyon prosesi için bağımsız işletme parametreleri incelendiğinde; KOİ giderim verimi üzerinde pH, akım yoğunluğu ve elektroliz süresinin pozitif etkiye sahip olduğu, TAKM giderim verimi üzerinde ise pH, akım yoğunluğu ve elektroliz süresinin negatif etkiye sahip olduğu görülmektedir. Elektro-Fenton prosesi için bağımsız işletme parametreleri incelendiğinde; KOİ giderim verimi üzerinde pH pozitif etkiye sahipken akım yoğunluğu, elektroliz süresi ve hidrojen peroksit dozajı negatif etkiye sahiptir. TAKM giderim verimi üzerinde ise pH, akım yoğunluğu, elektroliz süresi ve hidrojen peroksit dozajının negatif etkiye sahip olduğu görülmektedir.

Deneyler sonucunda elde edilen KOİ ve TAKM giderim verimleri ile yukarıda verilen denklemler yardımıyla tahmin edilen KOİ ve TAKM giderim verimleri çizelge 7. 3 ve çizelge 7. 4' de gösterilmektedir.

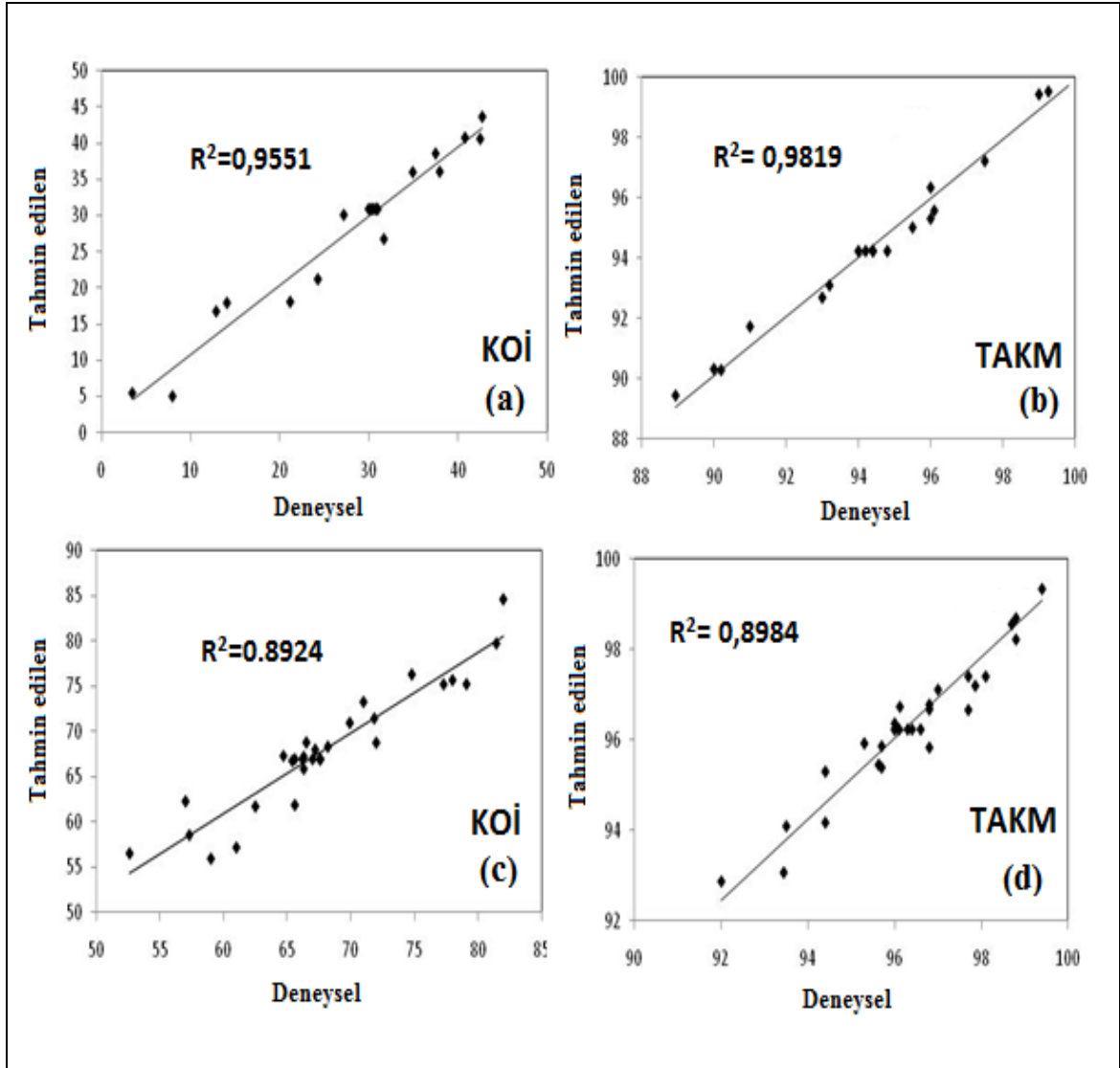
Çizelge 7. 3 Elektrokoagülasyon prosesinde deneysel çalışmalar sonucu elde edilen ve model yardımıyla tahmin edilen KOİ ve TAKM giderim verimleri

Deney No	Faktörler			Cevap 1		Cevap 2	
	pH	Akım yoğunluğu (mA/cm ²)	Elektroliz süresi (dak.)	KOİ giderimi, %		TAKM giderimi, %	
				Deneysel	Tahmini	Deneysel	Tahmini
1	-1	-1	-1	8,0	5,107	99,26	99,5427
2	1	-1	-1	24,3	21,25	96,0	96,35
3	-1	+1	-1	21,2	18,13	91,0	91,72
4	1	+1	-1	27,2	30,11	88,94	89,43
5	-1	-1	+1	31,7	26,78	90,0	90,31
6	1	-1	+1	37,5	38,57	90,2	90,27
7	-1	+1	+1	34,9	35,99	99,0	99,45
8	1	+1	+1	42,7	43,62	99,8	100,31
9	-2	0	0	12,9	16,81	95,5	95,02
10	+2	0	0	42,5	40,58	93,0	92,68
11	0	-2	0	14,1	17,99	93,2	93,09
12	0	+2	0	37,9	36,06	96,0	95,31
13	0	0	-2	3,51	5,552	96,1	95,57
14	0	0	+2	40,8	40,74	97,5	97,22
15	0	0	0	31,0	30,91	94,4	94,23
16	0	0	0	30,8	30,91	94,4	94,23
17	0	0	0	30,3	30,91	94,2	94,23
18	0	0	0	30,5	30,91	94,4	94,23
19	0	0	0	30,0	30,91	94,0	94,23
20	0	0	0	30,9	30,91	94,8	94,23

Çizelge 7. 4 Elektro-Fenton prosesinde deneysel çalışmalar sonucu elde edilen ve model yardımıyla tahmin edilen KOİ ve TAKM giderim verimleri

Deney No	Faktörler				Cevap 1		Cevap 2	
	pH	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Elektroliz süresi (dak.)	H ₂ O ₂ dozajı (Molar)	KOİ giderimi, %		TAKM giderimi, %	
					Deneysel	Tahmini	Deneysel	Tahmini
1	+1	+1	+1	+1	69,9	70,92	98,7	98,57
2	+1	+1	+1	-1	71,9	71,42	98,8	98,28
3	+1	+1	-1	+1	81,5	79,68	96,8	96,68
4	+1	+1	-1	-1	67,2	67,97	92,0	92,86
5	+1	-1	+1	+1	61,0	57,18	94,4	94,17
6	+1	-1	+1	-1	68,2	68,30	96,0	96,37
7	+1	-1	-1	+1	74,8	76,26	97,7	96,67
8	+1	-1	-1	-1	79,1	75,19	95,7	95,39
9	-1	+1	+1	+1	65,4	66,74	98,8	98,70
10	-1	+1	+1	-1	65,6	61,86	99,0	100,51
11	-1	+1	-1	+1	78,0	75,64	97,0	97,11
12	-1	+1	-1	-1	57,3	58,56	95,6	95,45
13	-1	-1	+1	+1	59,0	55,96	93,4	93,06
14	-1	-1	+1	-1	62,5	61,71	97,7	97,41
15	-1	-1	-1	+1	77,3	75,18	95,7	95,86
16	-1	-1	-1	-1	72,0	68,73	96,1	96,73
17	+2	0	0	0	66,3	67,17	95,3	95,92
18	-2	0	0	0	52,6	56,54	98,1	97,41
19	0	+2	0	0	66,3	65,84	97,9	97,20
20	0	-2	0	0	57,0	62,27	93,5	94,08
21	0	0	+2	0	66,5	68,76	99,4	99,38
22	0	0	-2	0	82,0	84,55	96,8	96,78
23	0	0	0	+2	71,0	73,23	94,4	95,29
24	0	0	0	-2	64,7	67,28	96,8	95,83
25	0	0	0	0	65,6	66,93	96,0	96,23
26	0	0	0	0	67,6	66,93	96,1	96,23
27	0	0	0	0	67,6	66,93	96,6	96,23
28	0	0	0	0	67,0	66,93	96,3	96,23
29	0	0	0	0	66,2	66,93	96,4	96,23
30	0	0	0	0	67,6	66,93	96,0	96,23

Şekil 7. 1’ de elektrokoagülasyon (a-b) ve elektro-Fenton (c-d) prosesleri için KOİ ve TAKM’nin deneysel çalışmalar sonucu elde edilen ve model yardımıyla tahmin edilen değerlerinin grafiksel olarak karşılaştırılmaları verilmektedir.



Şekil 7. 1 Elektrokoagülasyon (a-b) ve Elektro-Fenton (c-d) proseslerinde deneysel çalışmalar sonucu elde edilen ve model yardımıyla tahmin edilen KOİ ve TAKM giderim verimlerinin karşılaştırılması

Elektrokoagülasyon ve elektro-Fenton proseslerinde regresyon denklemlerinin tahmin yeteneklerini gösteren R^2 ifadesinin elektrokoagülasyon için % 90’dan fazla olması ve elektro-Fenton prosesi içinse % 90’a çok yakın olması, modelin % 95 güven aralığında gerçeğe en yakın KOİ ve TAKM giderim verimlerinin tahmin edilmesinde yeterli olduğunu göstermektedir.

Şekil 7. 1’den de deneysel çalışmalar sonucu elde edilen ve model yardımıyla tahmin edilen KOİ ve TAKM giderim verimlerinin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Elektrokoagülasyon prosesinde KOİ için grafiğin tahmin tutarlılığı % 95,51, TAKM için ise % 98,19, Elektro-Fenton prosesinde ise KOİ için grafiğin tahmin tutarlılığı % 89,24 ve TAKM için % 89,84 olarak tespit edilmiştir. Verilen dört grafikten de oluşturulan modeller ile elde edilen tahmin değerlerinin gerçekteki değerlere oldukça yakın olduğu gözlenmiş dolayısı ile denklemlerin geçerliliği ispatlanmıştır. Modelin anlamlılığı ve yeterliliği varyans analizi (ANOVA) ile gerçekleştirilmiştir. Varyans analizinde cevaplar ve proses değişkenleri arasındaki ilişkiyi belirlemek için verilerin grafiksel analizi yapılmıştır. Polinomiyal modelin kalitesi R^2 ile açıklanmış ve istatistiksel önemi Fisher F-testi ile kontrol edilmiştir. Model terimleri F-değeri ve p-değeri ile değerlendirilmiştir. Gerçekleştirilen deney sonuçları kullanılarak elektro-Fenton ve elektrokoagülasyon prosesleriyle atıksudan KOİ ve TAKM giderimi için oluşturulan modelin regresyon parametrelerinin varyans analizi çizelge 7. 5’de verilmiştir.

Çizelge 7. 5 Cevap yüzey modeli regresyon parametreleri varyans analizi

Proses	Model	R^2	Düzeltilmiş R^2	Kareler Toplamı	Kareler ortalaması	F-Değeri	Prob>F
Elektrokoagülasyon	KOİ	0,9551	0,9147	2258,652	250,961	23,6431	0,0000136
	TAKM	0,9819	0,9657	171,070	19,0078	60,4150	0,000000156
Elektro-Fenton	KOİ	0,8924	0,7921	1295,706	92,550	8,89270	0,0000686
	TAKM	0,8983	0,8035	80,6632	5,7616	9,47177	0,0000465

ANOVA analizinde her bir terimin anlamlılığı bu terimlerin karşılığı olan F değeri, p değeri ve kareler toplamı vasıtasıyla belirlenmektedir [96]. Büyük F değeri, karşılık gelen terimin çok fazla anlamlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca, F değerine bağlı olan p değeri F değerinin yeterince büyük bir değere sahip olup olmadığını göstermek için kullanılabilir [104], [105].

Küçük p değeri, hipotezin reddedilmesini ve değişkenin anlamlı olduğunu belirtmektedir. Kareler toplamı değeri, belirli bir değişkenin anlamlılığı dikkate alınırken ayrıca kontrol edilmelidir [96], [106], [107]. Kareler toplamı değeri artarken aynı zamanda o değişkenin anlamlılığı da artmaktadır [96]. Prob>F değerinin 0.05’den az olduğu durumlar, model teriminin anlamlı olduğunu gösterirken, 0.1’den daha büyük değerleri model terimlerinin anlamsız olduğunu göstermektedir [108], [109], [110], [111]. Prob>F değeri 0,0001’den düşük değerlere sahip olduğunda ise model istatistiksel olarak çok anlamlı ve model terimleri % 95 olasılık seviyesinde anlamlıdır denilebilir. Çizelge 7. 5’ deki sonuçlara göre her iki proses için tanımlanan regresyonun F değerlerinin yeterince yüksek olduğu görülmektedir. Çizelgeden 7. 5’ten görüldüğü üzere, modelin Prob>F değerleri 0.0001’den daha düşük değerler almıştır. Çizelge 7. 6’ da elektrokoagülasyon ile KOİ gideriminde cevap yüzey modeli ANOVA (varyans analizi) sonuçları verilmiştir.

Çizelge 7. 6 Elektrokoagülasyon ile KOİ gideriminde cevap yüzey modeli ANOVA (varyans analizi) sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	S.D	Kareler ortalaması	F-Oranı	P-Değeri	Yorum
Model	2258,652	9	250,9614	23,64	0,0000136	Çok Anlamlı
X ₁	565,132	1	565,132	53,24	<0.0001	Çok Anlamlı
X ₂	326,615	1	326,615	30,77	0,0002	Anlamlı
X ₃	1238,51	1	1238,51	116,7	<0.0001	Çok Anlamlı
X ₁ X ₁	7,72878	1	7,72878	0,73	0,4135	Anlamlı Değil
X ₁ X ₂	8,63201	1	8,63201	0,81	0,3884	Anlamlı Değil
X ₁ X ₃	9,48301	1	9,48301	0,89	0,3668	Anlamlı Değil
X ₂ X ₂	23,7512	1	23,7512	2,24	0,1656	Anlamlı Değil
X ₂ X ₃	7,27711	1	7,27711	0,69	0,4270	Anlamlı Değil
X ₃ X ₃	94,8162	1	94,8162	8,93	0,0136	Anlamlı
Toplam Hata	106,145	10	10,6145			
Toplam (corr.)	2364,8	19				

$$R^2 = \% 95,51$$

Çizelge 7. 6'da görüldüğü üzere model F değeri 23.64, ilgili p değeri 0,0000136 olarak belirlenmiş ve kareler toplamının ise yüksek değerler aldığı tespit edilmiştir. Bu değerlerden modelin anlamlı olduğu ve elektrokoagülasyon prosesinde KOİ giderimi için bağımsız değişkenler ve cevaplar arasındaki ilişkiyi uygun bir şekilde açıklayabildiği belirgin bir şekilde görülmektedir. Çizelge 7. 6'da verilen değerlerden lineer katsayıların kareli ve etkileşimli katsayılardan daha anlamlı olduğu sonucu çıkarılmaktadır.

Çizelge 7. 7'de elektrokoagülasyon ile TAKM gideriminde cevap yüzey modeli ANOVA (varyans analizi) sonuçları verilmiştir.

Çizelge 7. 7 Elektrokoagülasyon ile TAKM gideriminde cevap yüzey modeli ANOVA (varyans analizi) sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	S.D	Kareler Ortalaması	F-Oranı	P-Değeri	Yorum
Model	171,071	9	19,0078	60,4150	0,000000156	Çok Anlamlı
X ₁	5,4289	1	5,4289	17,26	0,0020	Anlamlı
X ₂	4,9284	1	4,9284	15,66	0,0027	Anlamlı
X ₃	2,7225	1	2,7225	8,65	0,0147	Anlamlı
X ₁ X ₁	0,229091	1	0,2290	0,73	0,4135	Anlamlı Değil
X ₁ X ₂	0,405	1	0,405	1,29	0,2830	Anlamlı Değil
X ₁ X ₃	4,9928	1	4,9928	15,87	0,0026	Anlamlı
X ₂ X ₂	0,00159	1	0,001590	0,01	0,9447	Anlamlı Değil
X ₂ X ₃	143,821	1	143,821	457,12	<0.0001	Çok Anlamlı
X ₃ X ₃	7,38731	1	7,38731	23,48	0,0007	Anlamlı
Toplam Hata	3,14621	10	0,31462			
Toplam (corr.)	174,217	19				

$$R^2 = \% 98,19$$

Çizelge 7. 7' de görüldüğü üzere elektrokoagülasyon prosesinde TAKM gideriminin varyans analizi sonucunda F değeri 60.42 olarak bulunmuş ve ikinci dereceden model için modelin çok anlamlı olduğu görülmüştür.

Cevap yüzey modelinden elde edilen ANOVA çizelgesi, lineer katsayıların anlamlı olduğunu, X_1X_3 (pHXelektroliz süresi) ve X_2X_3 (akım yoğunluğuX elektroliz süresi)'ün etkileşimli katsayılar arasında ve X_3X_3 (elektroliz süresiXelektroliz süresi)'ün kareli katsayılar arasında TAKM giderimi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Aşağıdaki Çizelge 7. 8 ve 7. 9'da elektro-Fenton prosesi ile KOİ ve TAKM gideriminde cevap yüzey modeli varyans analizi (ANOVA) sonuçları verilmektedir.

Çizelge 7. 8 Elektro-Fenton prosesiyle KOİ gideriminde cevap yüzey modeli varyans analizi (ANOVA) sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	S.D	Kareler Ortalaması	F-Oranı	P-Değeri	Yorum
Model	1295,706	14	92,5504	8,89270	0,0000686	Çok Anlamlı
X_1	169,708	1	169,708	16,31	0,0011	Anlamlı
X_2	19,1174	1	19,1174	1,84	0,1954	Anlamsız
X_3	373,513	1	373,513	35,89	<0.0001	Çok Anlamlı
X_4	53,1633	1	53,1633	5,11	0,0391	Anlamlı
$X_1 X_1$	44,0221	1	44,0221	4,23	0,0575	Anlamsız
$X_1 X_2$	8,73202	1	8,73202	0,84	0,3742	Anlamsız
$X_1 X_3$	0,0169	1	0,0169	0,00	0,9684	Anlamsız
$X_1 X_4$	28,8369	1	28,8369	2,77	0,1167	Anlamsız
$X_2 X_2$	14,0958	1	14,0958	1,35	0,2627	Anlamsız
$X_2 X_3$	106,709	1	106,709	10,25	0,0059	Anlamlı
$X_2 X_4$	112,997	1	112,997	10,86	0,0049	Anlamlı
$X_3 X_3$	162,38	1	162,38	15,60	0,0013	Anlamlı
$X_3 X_4$	148,718	1	148,718	14,29	0,0018	Anlamlı
$X_4 X_4$	19,0381	1	19,0381	1,83	0,1963	Anlamsız
Toplam Hata	156,112	15	10,4075			
Toplam (corr.)	1451,82	29				

$$R^2 = \% 89,24$$

Çizelge 7. 9 Elektro-Fenton prosesiyle TAKM gideriminde cevap yüzey modeli varyans analizi (ANOVA) sonuçları

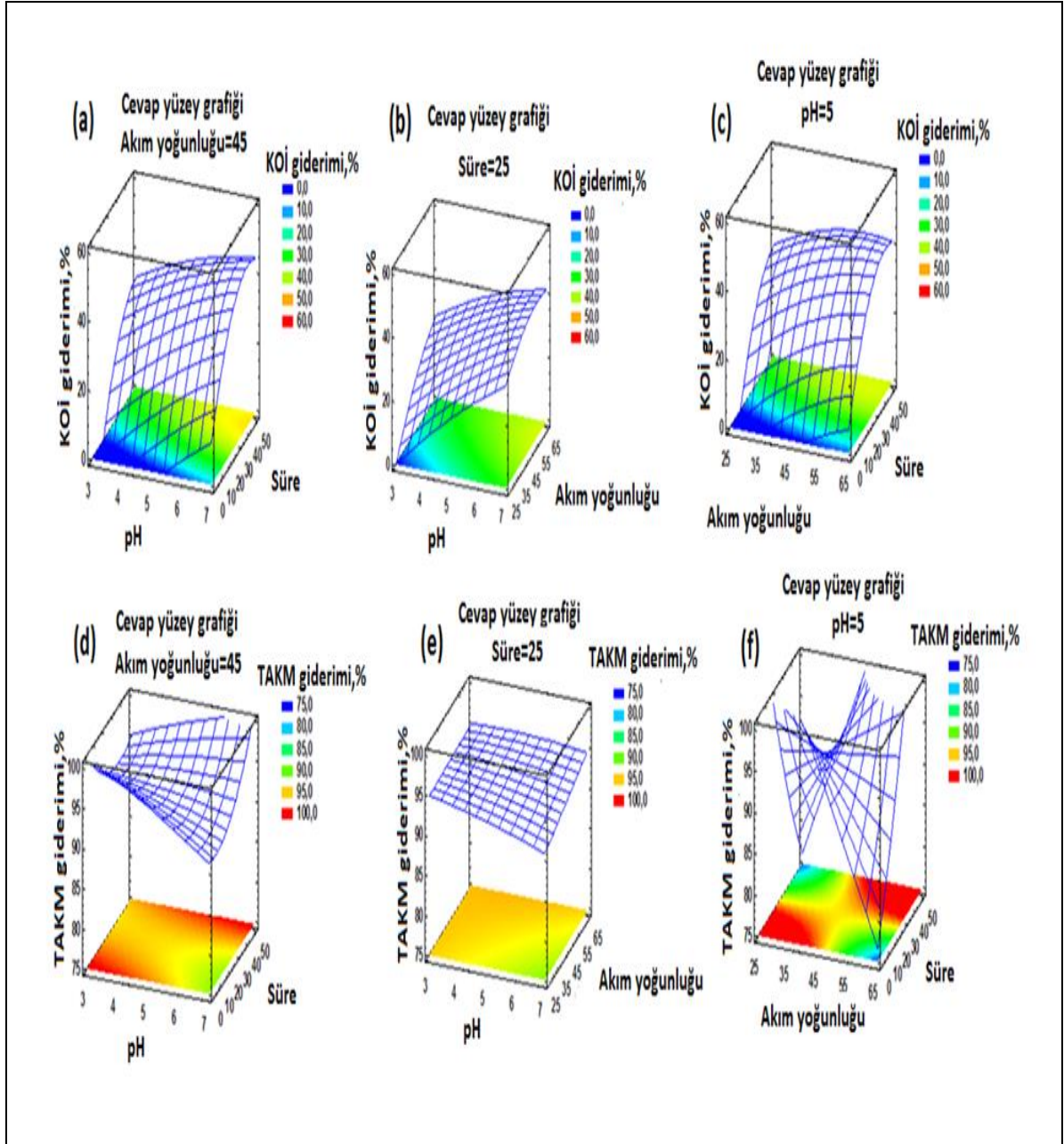
Kaynak	Kareler Toplamı	S.D	Kareler ortalaması	F-Oranı	P-Değeri	Yorum
Model	80,6632	14	5,76166	9,47177	0,0000465	Çok Anlamlı
X ₁	3,293	1	3,293	5,41	0,0344	Anlamlı
X ₂	14,5548	1	14,5548	23,93	0,0002	Anlamlı
X ₃	9,86884	1	9,86884	16,22	0,0011	Anlamlı
X ₄	0,429337	1	0,429337	0,71	0,4140	Anlamsız
X ₁ X ₁	0,32005	1	0,32005	0,53	0,4794	Anlamsız
X ₁ X ₂	1,54381	1	1,54381	2,54	0,1320	Anlamsız
X ₁ X ₃	0,091506	1	0,091506	0,15	0,7036	Anlamsız
X ₁ X ₄	4,63326	1	4,63326	7,62	0,0146	Anlamlı
X ₂ X ₂	0,592536	1	0,592536	0,97	0,3393	Anlamsız
X ₂ X ₃	19,2502	1	19,2502	31,65	<0.0001	Çok Anlamlı
X ₂ X ₄	6,43891	1	6,43891	10,59	0,0053	Anlamlı
X ₃ X ₃	5,75405	1	5,75405	9,46	0,0077	Anlamlı
X ₃ X ₄	12,093	1	12,093	19,88	0,0005	Anlamlı
X ₄ X ₄	0,764765	1	0,764765	1,26	0,2798	Anlamsız
Toplam Hata	9,12447	15	0,608298			
Toplam (corr.)	89,7877	29				

$$R^2 = \% 89,84$$

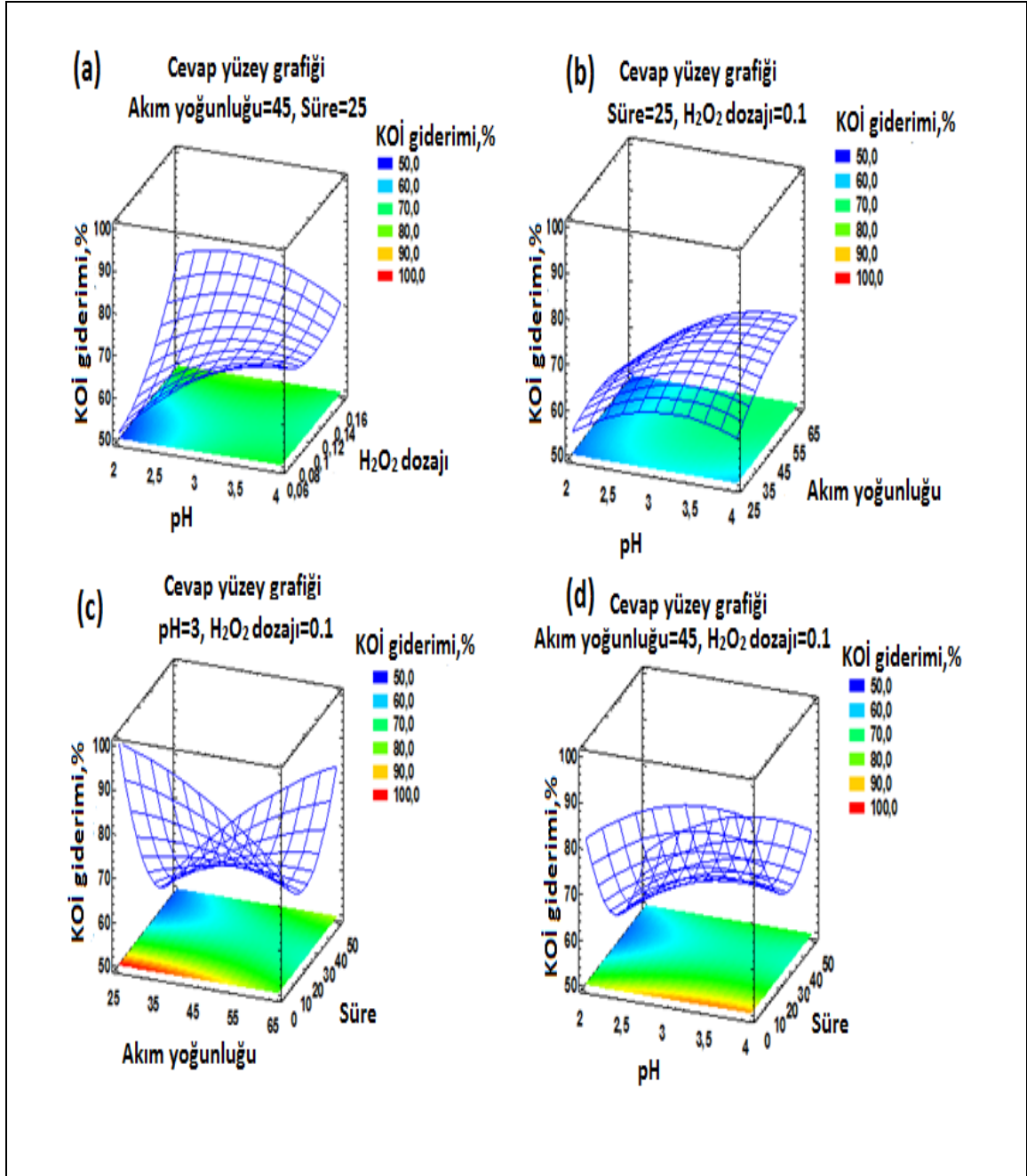
Çizelge 7. 8 ve Çizelge 7. 9'da elektro-Fenton prosesiyle KOİ ve TAKM gideriminin varyans analizi sonucunda F değerlerinin sırasıyla 8.89 ve 9.47 olduğu görülmektedir. KOİ için 0,0000686 ve TAKM için 0,0000465 olarak belirlenen p değerleri modelin çok anlamlı olduğunu ifade etmektedirler. Çizelge 7. 8'de KOİ giderimi üzerinde, reaksiyon süresinin çok anlamlı bir etkiye sahipken pH ve hidrojen peroksit dozajının anlamlı bir etkiye sahip olduğu görülmektedir.

ANOVA çalışması KOİ giderimi üzerinde, pH ve diğer parametreler arasındaki etkileşimin anlamsız bir etkiye sahip olduğunu gösterirken, X_2X_3 (akım yoğunluğuX elektroliz süresi), X_3X_4 (elektroliz süresiXH₂O₂ dozajı) ve X_2X_4 (akım yoğunluğuXH₂O₂ dozajı) etkileşimli katsayılarının anlamlı bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Sadece tek parametre elektroliz süresi kareli parametrelerde anlamlı bir etkiye sahiptir yorumu yapılabilmektedir. Çizelge 7. 9'da elektro-Fenton ile TAKM gideriminin varyans analizi çalışması KOİ giderimiyle benzer sonuçlar vermektedir. Çizelge 7. 9'dan hidrojen peroksit hariç lineer katsayıların tümünün ve etkileşimli katsayılardan X_2X_3 (akım yoğunluğuXelektroliz süresi), X_3X_4 (elektroliz süresiXH₂O₂ dozajı ve X_2X_4 (akım yoğunluğuXH₂O₂ dozajı) katsayılarının TAKM giderimi üzerinde anlamlı etkiye sahip olduğu sonucuna varılmaktadır. Sadece kareli katsayılardan sadece elektroliz süresinin anlamlı etkiye sahip olduğu görülmektedir. Modellerin determinasyon katsayılarıyla da modelin istatistiksel anlamı onaylanmıştır. Elektrokoagülasyon prosesinde R^2 değerleri KOİ için, 0.955 ve TAKM için 0.982 olarak belirlenmiştir. Elektro-Fenton prosesinde modelin R^2 değerleri, KOİ için 0.892 ve TAKM için 0.898 olarak belirlenmiştir. Buradan her iki proste belirlenen R^2 değerleri arzu edilen değerlerdedir sonucuna varılmaktadır çünkü model R^2 'nin en az % 80 değerinde olması önerilmektedir. Bağımsız değişkenlerin farklı kombinasyonları ile TAKM ve KOİ giderimini ifade eden yüzeylerin üç boyutlu görünüşünü sağlayan cevap yüzey yöntemi eşitlikleri baz alınarak cevap yüzey grafikleri geliştirilmiştir. İlgili cevap yüzey grafikleri Şekil 7.2 (a-f), Şekil 7.3 (a-d) ve Şekil 7.4 (a-d)'de verilmiştir. Cevap yüzey grafikleri cevapların maksimum değerleri için optimum şartları ifade eden belirgin pik noktalarına sahip işletme şartlarını göstermektedir. Bu noktalardan uzaklaştıkça giderim verimlerinde azalma gözlenmektedir. Şekil (7.2) – (7.4)'ten elektrokoagülasyon ve elektro-Fenton prosesleri ile TAKM giderim verimlerinin KOİ giderim verimlerinden çok daha yüksek olduğu görülmektedir.

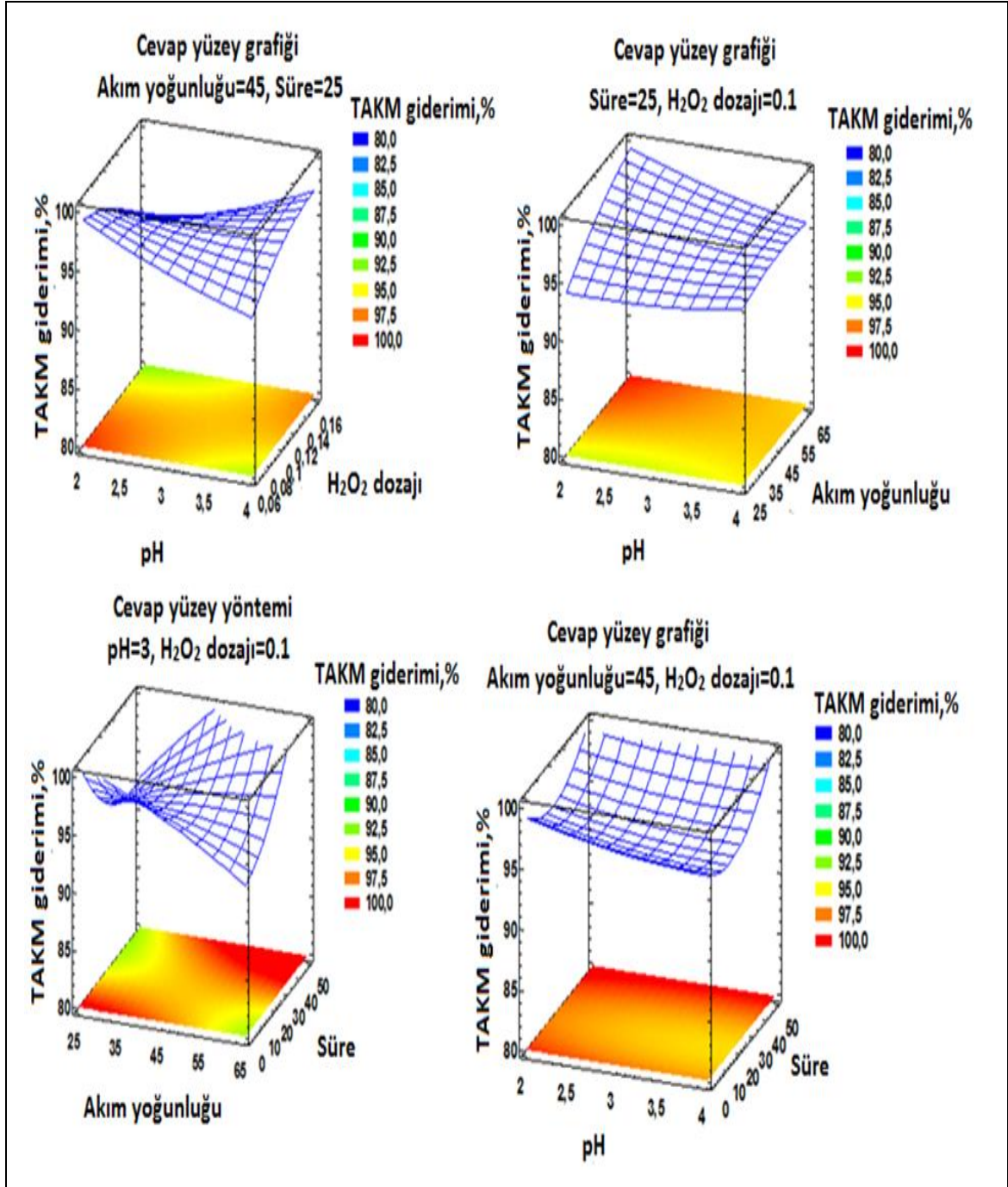
Elektrokoagülasyon ve Elektro-Fenton prosesleriyle elde edilen TAKM giderim verimleri arasında önemli bir fark olmadığı sonucuna varılabilmektedir ancak elektro-Fenton prosesiyle elde edilen KOİ giderim verimlerinin elektrokoagülasyon prosesiyle elde edilen KOİ giderim verimlerinden daha yüksek olduğu saptanmıştır.



Şekil 7. 2 Demir elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilen elektrokoagülasyon prosesi ile deri sanayi atıksuyunun arıtımı için elde edilen üç boyutlu cevap yüzey grafikleri a) pH ve elektroliz süresinin (dak.) KOİ giderimi üzerine etkisi b) pH ve akım yoğunluğunun (mA/cm²) KOİ giderimi üzerine etkisi c) Akım yoğunluğu (mA/cm²) ve elektroliz süresinin (dak.) KOİ giderimi üzerine etkisi d) pH ve elektroliz süresinin (dak.) TAKM giderimi üzerine etkisi e) pH ve akım yoğunluğunun (mA/cm²) TAKM giderimi üzerine etkisi f) Akım yoğunluğu (mA/cm²) ve elektroliz süresinin (dak.) TAKM giderimi üzerine etkisi



Şekil 7. 3 Demir elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilen elektro-Fenton prosesi ile deri sanayi atıksuyunun arıtımı için elde edilen üç boyutlu cevap yüzey grafikleri a) KOİ giderimi üzerine pH ve H₂O₂ dozajının (molar) etkisi b) KOİ giderimi üzerine pH ve akım yoğunluğunun (mA/cm²) etkisi c) KOİ giderimi üzerine akım yoğunluğu (mA/cm²) ve elektroliz süresinin (dak.) etkisi d) KOİ giderimi üzerine pH ve elektroliz süresinin (dak.) etkisi



Şekil 7. 4 Demir elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilen elektro-Fenton prosesi ile deri sanayi atıksuyunun arıtımı için elde edilen üç boyutlu cevap yüzey grafikleri a) pH ve H₂O₂ dozajının (molar) TAKM giderimi üzerine etkisi b) pH ve akım yoğunluğunun (mA/cm²) TAKM giderimi üzerine etkisi c) Akım yoğunluğu (mA/cm²) ve elektroliz süresinin (dak.) TAKM giderimi üzerine etkisi d) pH ve elektroliz süresinin (dak.) TAKM giderimi üzerine etkisi

Kullanılan program yardımıyla optimizasyon baz alınarak elektro-Fenton ve elektrokoagülasyon prosesleriyle maksimum KOİ ve TAKM giderimi için optimum işletme şartları belirlenmiş ve optimize edilmiş şartlar çizelge 7.10'da verilmiştir. Deneysel değerlerin tahmini değerlerle tutarlı olduğu sonucuna varılmıştır.

Çizelge 7. 10 Optimum işletme şartları

Faktör	Elektrokoagülasyon		Elektro-Fenton	
	KOİ	TAKM	KOİ	TAKM
pH	7.0	5.48	3.31	2.0
Akım yoğunluğu (mA/cm ²)	50.92	65.0	53.72	65.0
Süre (dakika)	40.39	45.0	5.0	45.0
H ₂ O ₂ dozajı (Molar)	-	-	0.14	0.06

7.2 Maliyet Değerlendirmesi

Elektrokoagülasyon ve elektro-Fenton proseslerinde enerji tüketim miktarı ve kullanılan elektrot malzeme miktarı işletme maliyetlerinin tahmin edilmesinde önemli olan parametrelerdir. Optimum koşullar altında uygulanan proseslerin işletme maliyetleri aşağıda verilen eşitlikle hesaplanmıştır.

$$OC = aENC + bELC \quad (7.1)$$

Burada aENC tüketilen elektrik enerjisini, bELC ise kullanılan malzeme maliyetini ifade etmektedir.

Elektrik enerjisi (kWh/m³) ve elektrot tüketimlerinin (kg/m³) maliyetleri Faraday Kanunu yardımıyla hesaplanmıştır.

$$ENC = \frac{U \times i \times t_{EC}}{v} \quad (7.2)$$

$$ELC = \frac{i \times t_{EC} \times M_W}{z \times F \times v} \quad (7.3)$$

Burada U hücre voltajı (V), i akımı (A), t_{EC} işletme süresini (dak.) , v atıksuyun hacmini (m^3), M_w alüminyum ya da çeliğin moleküler kütlesini, z transfer edilen elektron sayısını ve F ise Faraday sabitini (96487 C/mol) ifade etmektedir [102]. Her iki proses için de kimyasal tüketim maliyetinin gözardı edildiği unutulmamalıdır. Optimum şartlarda KOİ giderimi için deri sanayi atıksuyuna uygulanan elektrokoagülasyon ve elektro-Fenton proseslerinin işletme maliyetleri sırasıyla 0.64 €/m³ ve 0.68 €/m³ olarak belirlenmiştir. İki proses arasındaki işletme maliyetleri arasında önemli bir fark olmadığı görülmüştür.

SONUÇLAR ve YORUMLAR

Bu çalışmada, demir elektrotlar kullanılmak suretiyle elektrokoagülasyon ve elektro-Fenton prosesleri ile deri sanayi atıksuyunun arıtımı gerçekleştirilmiştir. Deneysel şartları belirlemek, proseslerin performanslarını optimize etmek ve modelleme yapmak amacıyla cevap yüzey metodunun bir uygulaması olan merkezi kompozit dizayn kullanılmıştır. Çalışmada geliştirilen ikinci dereceden model, deneysel ve tahmini değerler arasında anlamlı bir ilişkinin varlığını göstermektedir. Varyans analizi yüksek determinasyon katsayılarını göstermiştir ($R^2 > 0.80$). Böylece ikinci dereceden regresyon modeli ile deneysel verilerin memnun edici uyumu sağlanmıştır. Optimum şartlar; elektro-Fenton prosesinde KOİ giderimi için; reaksiyon süresi 5 dak., pH 3.31, akım yoğunluğu 53.72 mA/cm^2 ve H_2O_2 dozajı 0.14 M, elektrokoagülasyon prosesinde reaksiyon süresi 40.39 dak., pH 7.0 ve akım yoğunluğu 50.92 mA/cm^2 iken, TAKM giderimi için; elektro-Fenton prosesinde reaksiyon süresi 45 dak., pH 2.0, akım yoğunluğu 65.0 mA/cm^2 ve H_2O_2 dozajı 0.06 M, elektrokoagülasyon prosesinde ise reaksiyon süresi 45 dak., pH 5.48 ve akım yoğunluğu 65.0 mA/cm^2 olarak bulunmuştur. Elektrokoagülasyon prosesi ile optimum şartlar altında % 54.8 KOİ giderimi elde edilirken, elektro-Fenton prosesi ile optimum şartlar altında % 87.3 KOİ giderimi elde edilmiştir. Elektrokoagülasyon prosesi ile optimum şartlar altında % 86 TAKM giderimi elde edilirken, elektro-Fenton prosesi ile optimum şartlar altında % 88 TAKM giderimi elde edilmiştir.

Atıksu giriş ortalama KOİ ve TAKM değerleri sırasıyla 2850 mg/l ve 1085 mg/l olduğuna göre atıksuyun elektrokoagülasyon prosesi KOİ çıkış değeri 1288 mg/L, Elektro-Fenton prosesi KOİ çıkış değeri 362 mg/L; Elektrokoagülasyon prosesi TAKM çıkış değeri 152 mg/L ve elektro-Fenton prosesi TAKM çıkış değeri 130 mg/L olarak belirlenmiştir. Giderim verimlerine bakıldığında elektrokoagülasyon ve elektro-Fenton prosesleriyle elde edilen TAKM giderim verimlerinin arasında önemli bir fark olmadığı ancak elektro-Fenton prosesiyle elde edilen KOİ giderim verimlerinin, elektrokoagülasyon prosesiyle elde edilen KOİ giderim verimlerinden daha yüksek olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Elektrokoagülasyon ve Elektro-Fenton prosesleri ile arıtımı gerçekleştirilen deri sanayi atıksularının çıkış KOİ ve TAKM değerleri, Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliğinde verilen “Deri, Deri Mamulleri ve Benzeri Sanayilerin Atık Sularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları” ile karşılaştırıldığında bu değerlerin standartın öngördüğü değerlerin üzerinde kaldığı tespit edilmiştir. Her iki proses kendi içinde karşılaştırıldığında Elektro-Fenton prosesinin standart açısından sınır değerlerde kaldığı görülmektedir. Ancak her iki proses ile arıtılan atıksuyun alıcı ortama değil, kanala deşarjı daha uygundur.

İşletme maliyetlerine bakıldığında ise, optimize edilmiş koşullarda elektrokoagülasyon ve elektro-Fenton prosesleri için sırasıyla işletme maliyetleri 0.64 €/m³ ve 0.68 €/m³ olarak hesaplanmıştır. Buradan her iki proses için işletme maliyetlerinin arasında önemli bir fark olmadığı görülmüştür. Sonuçlar elektrokoagülasyon ve elektro-Fenton proseslerinin deri sanayi atıksuyunun arıtımında tavsiye edilen güçlü teknikler olduklarını fakat KOİ ve TAKM gideriminde elektro-Fenton prosesinin deri sanayi atıksuyunu arıtmada çok daha güçlü ve etkili bir proses olduğunu göstermektedir. Buna ilave olarak sonuçlar cevap yüzey yönteminin, deri sanayi atıksuyundan KOİ ve TAKM gidermede elektro-Fenton ve elektrokoagülasyon proseslerinin işletme şartlarını optimize etmede güçlü bir araç olduğunu onaylamıştır ve gelecekte yapılacak çalışmalar için cevap yüzey yönteminin başta zaman ve maliyet gibi çok önemli olan parametreler için büyük bir kolaylık sağladığından dolayı araştırmacılara tavsiye edilmektedir.

KAYNAKLAR

-
- [1] Özkan, A., (2008). Hatay'daki Deri Endüstri Atık Sularının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay.
 - [2] Toptaş, A., (1993). Deri Teknolojisi, İstanbul.
 - [3] Artan, R., (1984). Endüstriyel Atık Suların Kontrol ve Kısıtlama Esasları Projesi, İ.T.Ü, Çevre ve Şehircilik UYG-AR Merkezi, İstanbul.
 - [4] EPA., (1979). Development Document for Effluent Limitations Guidelines & Standards, Leather Tanning & Finishing Point Sources Category, EPA 440/1-79/016.
 - [5] Mert, B., (2009). Deri Sanayi Atıksularından Membran Teknolojisi İle Cr (III) Geri Kazanımının Araştırılması, Doktora Tezi, T.C Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
 - [6] Yılmaz, O., (2005). Deri Sanayi Katı Atıklarından Aktif Karbon Üretilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
 - [7] Bektaş, B. ve Sarı, A., (2007). Deri ve Deri Mamülleri, T.C. Başbakanlık Dış Ticaret Müsteşarlığı İhracatı Geliştirme Etüt Merkezi, Ankara.
 - [8] Gönüloğlu, A., (2001). Deri Sanayi Katı Atıklarının Hayvan Beslemede Kullanılabilirliği Üzerinde Bir Çalışma, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
 - [9] Şanlı, N., (2006). Deri Sanayi Atıksularının Kimyasal Koagülasyon ve Elektrokoagülasyon ile Arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, T.C. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
 - [10] Artan, N., (1987). Aktif Çamurda Çözünmüş Kalıcı Ürün Oluşumu Modeli, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
 - [11] Karabay, S., (2008). Waste Management In Leather Industry, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül University Graduate School Of Natural And Applied Sciences, İzmir.
 - [12] UNEP/IEO, (1991), Tanneries & the Environment, A Technical Guide to Reducing the Environmental Impact of Tannery Operations. Technical Report Series No: 4, United Nations Environment Programme, Paris, France.

- [13] T.C Resmi Gazete, SKKY, Su Kirliligi Kontrol Yönetmeliği, (25687), 31 Aralık 2004.
- [14] Tünay, O., (1996). Endüstriyel Kirlenme Kontrolü, 1. Baskı, İ.T.Ü. İnşaat Fakültesi Matbaası, İstanbul.
- [15] EPA, (1982). Industrial Resource Recovery Practices: Leather and Leather Product (SIC31), United States, 206.
- [16] Kabdaslı, I. ve Tünay, O., (1992). "Deri Endüstrisinde Arıtma Uygulamaları", III. Endüstri kirlenme Sempozyumu, İ.T.Ü. Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- [17] Kasal, İ.K., (2000). Deri Endüstrisi Atıksularından Krom (III) Geri Kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Fen Bil. Ens., İstanbul.
- [18] Genceli, E.A., (1997). Deri Endüstrisi Atık Sularının Biyolojik Arıtılabilirliği ve Kinetik Karakterizasyonu, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [19] Nakiboğlu, T., (2005). Deri Endüstrisi Atıksularından Kromun Çeşitli Alglerle Biyosorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- [20] Şengörür, B., (1984). Deri Endüstrisi Atık Sularındaki Sülfürün Giderilmesi Üzerine Bir Araştırma, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [21] Kayha, Y., (1997). Deri Endüstrisinin İncelenmesi, Kirlenme Kontrolünün Değerlendirilmesi, Atıksuların Arıtılması, Lisans Bitirme Çalışması, Trakya Üniversitesi, Çorlu Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çorlu.
- [22] Sreeram, K.J. ve Ramasami, T., (2003). "Sustaining Tanning Process Through Conservation, Recovery and Better Utilization of Chromium", Resour. Conserv. Recycling, 38: 185–212.
- [23] Ros, M. ve Gantar, A. (1998). "Possibilities of Reduction of Recipient Loading of Tannery Wastewater in Slovenia", Wat. Sci. Tech., 37: 145-152.
- [24] Raghava Rao, J., Chandrababu, N.K., Muralidharan, C., Unni nair, B., Rao, P.G. ve Ramasami, T., (2003). "Recouping The Wastewater: A Way Forward for Cleaner Leather Processing", Journal of Cleaner Production, 11: 591-599.
- [25] World Bank Group, (1998). Pollution Prevention and Abatement Handbook, Washington.
- [26] Yüksel, E., (2009). Elektro-Fenton Yöntemiyle Yüzey Aktif Madde İçeren Atıksuların Arıtılması, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [27] Tunay, O. ve Kabdaslı, I., (1996). Fiziksel Kimya, İTÜ İnşaat Fakültesi Matbaası, İstanbul.
- [28] Solak, M., (2007). Elektrokoagülasyon İle Mermer Atıksularının Arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.

- [29] Pierce, J.J., Weiner, R.F. ve Vesilind, P.A., (1997). Environmental Pollution and Control, Butterworth-Heinemann, 4th edition, 92, 392.
- [30] Samsunlu, A., (1999). Çevre Mühendisliği Kimyası, SAM-Çevre Teknolojileri Merkezi Yayınları, İstanbul.
- [31] Özyonar, F., (2007). Entegre Et Ve Et Ürünleri Tesisleri Atıksularının Kimyasal Koagülasyon Ve Elektrokoagülasyon Yöntemleriyle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- [32] Bayar, S., Boncukcuoğlu, R., Fil, B.A. ve Yılmaz, A.E., (2012). "Elektrokoagülasyon Yöntemi Kullanılarak Direct Red 23 Boyar Maddesinin Gideriminin İncelenmesi", Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 2:21-28.
- [33] Donini, J.C., Kan, J., Hassan, T.A., Szykarczuk, J., ve Kar, K.L., (1994). "The operating cost of electrocoagulation", The Canadian Journal of Chemical Engineering, 72: 1007-1012.
- [34] Yıldırım, Ö., (2007). Kağıt Endüstrisi Atıksularının Elektro-Fenton Yöntemiyle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak.
- [35] Chen, G., (2004). "Electrochemical technologies in wastewater treatment", Separation and Purification Technology, 38:11-41.
- [36] Koparal, A.S., Gökçen, Ş. ve Öğütveren, Ü., (1999). "Petrol Formasyon Suyunun Elektrokimya ve Geleneksel Yöntemler İle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi", Türkiye'de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu III, Cilt I: 370-379.
- [37] Mollah, M.Y.A., Schennach, R., Parga, JR., ve Cocke, DL., (2001), "Elektrocoagulation (EC) Science and Applications", Journal of Hazardous Materials, 84: 29-41.
- [38] Kandemir, A., (2011). Peynir Altı Suyunun Elektrokoagülasyon Yöntemi İle Arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [39] Özyonar, F. ve Karagözoğlu, B., (2012). "Elektrokoagülasyon Prosesi ile Tekstil Sanayi Atıksuyunun Arıtımı", Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 28 (1): 29-37.
- [40] Holt, P.K., Barton, G.W., Wark, M. ve Mitchell, C.A., (2002). "A Quantitative Comparison Between Chemical Dosing and Electrocoagulation", Colloids Surf., 211: 233-248.
- [41] Mollah, M.Y.A., Morkovsky, P., Gomes, J.A.G., Kesmez, M., Parga, J. ve Cocke, D.L., (2004). "Fundamentals, Present and Future Perspectives of Electrocoagulation", Journal of Hazardous Materials, 114: 199-210.

- [42] Aygün, A., (2012). Tekstil Endüstrisi Reaktif ve Dispers Boya Banyo Atıksularının Elektrokoagülasyon Prosesiyle Arıtımı: Yanıt Yüzey Yöntemiyle Optimizasyon, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [43] Eyvaz, M., (2006). Farklı Demir ve Alüminyum Elektrot bağlantıları ile Tekstil Atıksularının Elektrokoagülasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- [44] Holt, P.K., (2002). Electrocoagulation: unravelling and synthesising the mechanisms behind a water treatment process, Doktora Tezi, University of Sydney, Australia.
- [45] Pletcher, D. ve Walsh, F.C., (1990). Industrial Electrochemistry, The University Press, Cambridge.
- [46] Emamjomeh, M.M. ve Sivakumar, M., (2006). "An Empirical Model for Defluoridation by Batch Monopolar Electrocoagulation/Flotation (ECF) Process", Journal of Hazardous Materials, 131:118–125.
- [47] Alinsafi, A., Khemis, M., Pons, M.N., Leclerc, J.P., Yaacoubi, A., Benhammou, A. ve Nejmeddine, A., (2005). "Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater", Chemical Engineering and Processing, 44:461-470.
- [48] Sengil, İ.A. ve Özacar, M., (2009). "The decolorization of CI reactive black 5 in aqueous solution by electrocoagulation using sacrificial iron electrodes", Journal of Hazardous Materials, 161: 1369-1376.
- [49] Larue, O. ve Vorobiev, E., (2003). "Floc Size Estimation in Iron Induced Electrocoagulation and Coagulation Using Sedimentation Data", International Journal of Mineral Processing, 71: 1-15.
- [50] Öztürk, İ., Timur H. ve Koşkan, U., (2005). Atıksu Arıtımının Esasları, T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı Yayınları, Ankara.
- [51] Deliktaş, E., (2011). Kağıt Endüstrisi Atıksularının Elektro-Fenton Prosesi İle Arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [52] Bayat, F., (2013). Zeytin Karasularının Elektro-Fenton Yöntemi İle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gebze.
- [53] Pulgarin, C., Adler, N., Peringer, P. ve Comninellis, C., (1994). "Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in waste-water treatment", Water Research, 28: 887-893.
- [54] Panizza, M., Bocca, C. ve Cerisola, G., (2000). "Electrochemical treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutants", Water Research, 34: 2601-2605.
- [55] Israilides, C.J., Vlyssides, A.G., Mourafeti, V.N. ve Karvouni, G., (1997). "Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system", Bioresource Technology, 61: 163-170.

- [56] Rajkumar, D. ve Palanivelu, K., (2004). "Electrochemical treatment of industrial wastewater", Journal of Hazardous Materials, 113:123-129.
- [57] Gürtekin, E. ve Şekerdağ, N., (2008). "Bir İleri Oksidasyon Prosesi: Fenton Proses", Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Bilimleri Dergisi, 14: 229-236.
- [58] Martinez, N.S.S., Fernandez, J.F., Segura, X.F. ve Ferrer, A.S., (2003). "Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent", Journal of Hazardous Materials, 101: 315-322.
- [59] Çatalkaya, E.Ç., Bali, U. ve Sengül, F., (2004). "Fenol'ün Fotokimyasal Yöntemlerle Parçalanması Ve Mineralizasyonu", Su Kirlenmesi Ve Kontrolü Dergisi, 3: 31-41.
- [60] Özcan, A., (2010). Organik Kirletici İçeren Atıksuların Elektro-Fenton Yöntemiyle Arıtılması, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [61] Fenton, H.J.H., (1894). "Oxidation of Tartaric Acid In Presence Of Iron", J. Chem. Soc. Trans., 65: 899-910.
- [62] Kaplan, F., (2007). Zeytin Karasuyundaki Toksik Fenolik Bileşiklerin Farklı Karbon Elektrotlar Kullanılarak Elektrofenton Yöntemi İle Parçalanmaları, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [63] Neyens, E. ve Baeyens, J., (2003). "A Review of Classic Fenton's Peroxidation as an Advanced Oxidation Technique", Journal of Hazardous Materials, 98: 33-50.
- [64] Bigda, R.J., (1995). "Consider Fenton's Chemistry For Wastewater Treatment", Chemical Engineering Progress, 91 (12): 62-66.
- [65] Walling, C., (1975). "Fenton's Reagent Revisited", Accounts of Chemical Research, 8:125 -131.
- [66] Bishop, D.F., Stern, G., Fleischman, M. ve Marshall, L.S., (1968). "Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal wastewater", I & E.C Process Design and Development, 7: 110-117.
- [67] Lin, S.H. ve Lo, C.C., (1997). "Fenton process for treatment of desizing wastewater", Water Research, 31: 2050-2056.
- [68] Kang, Y.W. ve Hwang, K., (2000). "Effect of reaction conditions on the oxidation efficiency in the fenton process", Water Research, 34: 2786-2790.
- [69] Rivas, F.J., Beltran, F.J., Gimeno, O. ve Frades, J., (2001). "Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent", Journal of Agricultural and Food Chemistry, (4):1873-1880.
- [70] Kwon, B.G., Lee, D.S., Kang, N. ve Yoon, J., (1999). "Characteristics of *p*-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent", Water Research, 33: 2110-2118.
- [71] Benitez, F.J., Acero, J.L., Real, F.J., Rubio, F.J. ve Leal, A.I., (2001). "The role of hydroxyl radicals for the decomposition of *p*-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions", Water Research 35:1338-1343.

- [72] Teel, A.L., Warberg, C.R., Atkinson, D.A. ve Watts, R.J., (2001). "Comparison of mineral and soluble iron Fenton's catalysts for the treatment of trichloroethylene", *Water Research*, 35: 977-984.
- [73] Brillas, E. ve Casado, J., (2002). "Aniline degradation by Electro-Fenton and peroxicoagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment", *Chemosphere*, 47: 241-248.
- [74] Chang, P.H., Huang, C.L., Hsueh, C.L., Lu, M.C. ve Huang, G.H., (2004). "Treatment of non-biodegradable wastewater by electro-Fenton method", *Water Science and Technology*, 49: 213-218.
- [75] Tauchert, E., Schneider, S., Morais, J.L. ve Zamora, P.P., (2006). "Photochemically- assisted electrochemical degradation of landfill leachate, *Chemosphere*", 64: 1458-1463.
- [76] Oturan, M.A., Pinson, J., Deprez, D. ve Terlain, B., (1992). "Polyhydroxylation of salicylic acid by electrochemically generated hydroxyl radicals", *New. J. Chem.*, 16: 705- 710.
- [77] Diaz, C.B., Nunez, F.U., Campos, E., Pardave, M.P. ve Romo, M.R., (2003). "A combined electrochemical-irradiation treatment of highly colored and polluted industrial wastewater", *Radiation physics and chemistry*, 67: 657-663.
- [78] Boye, B., Dieng, M.M. ve Brillas, E., (2003). "Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton treatments of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 557:135–146.
- [79] Fokedey, E. ve Lierde, A.V., (2002). "Coupling of anodic and cathodic reactions for phenol electro-oxidation using three-dimensional electrodes", *Water Research*, 36: 4169-4175.
- [80] Deng, Y. ve Englehardt, J.D., (2006). "Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment", *Waste Management*, 27: 380-388.
- [81] Zhang, H., Choi, H.J. ve Huang, C.P., (2005). "Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate", *Journal of Hazardous Materials*, 125: 166- 174.
- [82] Kaplan, F. ve Hesenov, A., (2008). "Zeytin Karasuyundaki Toksik Fenolik Bileşiklerin Farklı Karbon Elektrotlar Kullanılarak Elektrofenton Yöntemi İle Parçalanmaları", *Ç.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Cilt: 17-6*.
- [83] Uzunoğulları, P., (2010). Patates Atığında *Aureobasidium pullulans* ile Pullulan Üretimi ve Cevap Yüzey Yöntemi ile Proses Koşullarının Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [84] Koç, B. ve Kaymak Ertekin, F., (2009). "Yanıt Yüzey Yöntemi ve Gıda İşleme Uygulamaları", *Gıda Dergisi*, 35(1): 1-8.
- [85] Banga JR, Canto E.B., Moles C.G. ve Alonso A.A., (2003). "Improving food processing using modern optimization methods, *Trends in Food Science & Technology*", 14: 131-144.

- [86] Oba, Ş., (2012). Ekstraksiyon Koşulları Optimize Edilmiş Bazı Baharat Ekstraktlarının Köftenin Depolama Stabilitesi Üzerine Etkilerinin Cevap Yüzey Metodu Kullanılarak Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- [87] Antony J., (2003). Design of Experiments for Engineers and Scientist, Elsevier Science & Technology Books, Waltham, 1–162.
- [88] Baş, D. ve Boyacı, İ.H., (2007). "Modeling and optimization I: Usability of response surface methodology", Journal of Food Engineering, 78: 836–845.
- [89] Myers, R.H. ve Montgomery, D.C., (1995). Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments, Second Edition, John Wiley and Sons, New York.
- [90] Türkyilmaz, H., (2011). Kurşun iyonlarının kesikli adsorpsiyon prosesi ile gideriminin cevap yüzey yöntemiyle optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- [91] Turan, M.D. ve Altundoğan, H.S., (2011). "Hidrometalurjik Araştırmalarda Yanıt Yüzey Yöntemlerinin Kullanımı", Madencilik, 50: 11-23.
- [92] Mead, R. ve Pike, D.J., (1975). "A Biometrics Invited Paper, A Review of Response Surface Methodology from a Biometric Viewpoint", Biometrics, 31(4): 803-851.
- [93] Dündar, A., (2011). Farklı Sıcaklık ve Sürelerde Pişirilen Köftelerde Heterosiklik Aromatik Aminlerin Oluşumunun Sınırlandırılmasında Optimum Tuz, Askorbik Asit ve Yağ Kullanım Seviyelerinin Yanıt Yüzey Yöntemi İle Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [94] Neşeli, S., Asiltürk, İ., Yıldız, S. ve Sağlam, H., (2012). "Tornalama İşleminde Cevap Yüzey Metodu İle Kesme Kuvvetlerinin Kesme Parametrelerinin Kesme Parametrelerine Bağlı Olarak Modellenmesi", 3. Ulusal Talaşlı İmalat Sempozyumu, 04-05 Ekim 2012, Ankara.
- [95] Subaşı, A., (2010). Yanıt Yüzey Yöntemi Yardımı İle Isı Değiştirici Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [96] Bajpai, S., Gupta, S.K., Dey, A., Jha, M.K., Bajpai, V., Joshi, S. ve Gupta, A., (2012). "Application of Central Composite Design approach for removal of chromium (VI) from aqueous solution using weakly anionic resin: Modeling, optimization, and study of interactive variables", Journal of Hazardous Materials, 227– 228: 436– 444.
- [97] Bradley, N., (2007). The Response Surface Methodology, Yüksek Lisans Tezi, Indiana University South Bend, IUSB Master of Science in Applied Mathematics and Computer Science, South Bend.
- [98] Akan, G., (2013). Biyokütleden Basınçlı Piroliz Yöntemiyle Elde Edilen Ürünlerin Cevap Yüzey Metodu Kullanılarak Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

- [99] Bashir, M.J.K., Aziz, H.A., Aziz, S.Q. ve Amr, S.A., (2012). "An Overview of Wastewater Treatment processes Optimization Using Response Surface Methodology (RSM)", The 4th International Engineering Conference, 15-16 October 2012, Gaza.
- [100] Ürküt, Z., (2007). Kalsiyum aljinatta immobilize edilmiş *Aureobasidium pullulans* P56 hücreleri ile pullulan üretiminin optimizasyonu, Yüksek lisans tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [101] APHA, (2005). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA, 21. Edition, Washington DC, USA.
- [102] Gengec, E., Kobya, M., Demirbas, E., Akyol, A. ve Oktor, K., (2012). "Optimization of baker's yeast wastewater using response surface methodology by electrocoagulation", *Desalination*, 286: 200-209.
- [103] Ölmez, T., (2009). "The optimization of Cr(VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology", *J.Hazard. Mater.*, 162: 1371-1378.
- [104] Kumar, M., Ponselvan, F. I. A., Malviya, J. R., Srivastava, V. C. ve Mall, I. D., (2009). "Treatment of bio-digester effluent by electrocoagulation using iron electrodes", *J. Hazard. Mater.*, 165: 345-352.
- [105] Amani-Ghadim, A. R., Aber, S., Olad, A. ve Ashassi-Sorkhabi, H., (2013). "Optimization of electrocoagulation process for removal of an azo dye using response surface methodology and investigation on the occurrence of destructive side reactions", *Chem. Eng. Process.*, 64: 68-78.
- [106] Ravikumar, K., Krishnan, S., Ramalingam S. ve Balu, K., (2007). "Optimization of Process Variables by the Application of Response Surface Methodology for Dye Removal Using a Novel Adsorbent", *Dyes and Pigments*, 72(1): 66-74.
- [107] Jing, X., Cao, Y., Zhang, X., Wang, D., Wu, X. ve Xu, H., (2011). "Biosorption of Cr (VI) from Simulated Wastewater Using a Cationic Surfactant Modified Spent Mushroom", *Desalination*, 269: 120-127.
- [108] Arslan-Alaton, İ., Tureli, G. ve Olmez-Hancı, T., (2009). "Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: optimization by response surface methodology", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 202: 142-153.
- [109] Guven, G., Perendeci, A. ve Tanyolac, A., (2008). "Electrochemical treatment of deproteinated whey wastewater and optimization of treatment conditions with response surface methodology", *J. Hazard. Mater.*, 157: 69-78.
- [110] Korbahti, B. K. ve Rauf, M. A. (2008). "Response surface methodology (RSM) analysis of photoinduced decoloration of toluidine blue", *Chem. Eng. J.*, 136, 25-30.
- [111] Zhang, H., Li, Y., Wu, X., Zhang, Y. ve Zhang, D. (2010). "Application of response surface methodology to the treatment landfill leachate in a three-dimensional electrochemical reactor", *Waste Manage.*, 30: 2096-2102.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	Gökhan GÜRBÜZ
Doğum Tarihi ve Yeri	04.05.1983 İSTANBUL
Yabancı Dili	İngilizce
E-posta	gokhangurbuz34@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan/Bölüm	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lise	Fen	Halit Armay Lisesi (Yabancı Dil Ağırlıklı)	2001
Lisans	Çevre mühendisliği	Atatürk Üniversitesi	2007
Ön Lisans	Adalet	Anadolu Üniversitesi	2014