

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

**SİNTİNE SULARININ ELEKTROKİMYASAL OLARAK ARITILABİLİRLİĞİNİN
ARAŞTIRILMASI**

KÜBRA ULUCAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. UĞUR KURT**

İSTANBUL, 2011

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

**SİNTİNE SULARININ ELEKTROKİMYASAL OLARAK ARITILABİLİRLİĞİNİN
ARAŞTIRILMASI**

KÜBRA ULUCAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. UĞUR KURT**

İSTANBUL, 2011

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SİNTİNE SULARININ ELEKTROKİMYASAL OLARAK ARITILABİLİRLİĞİNİN
ARAŞTIRILMASI

Kübra ULUCAN tarafından hazırlanan tez çalışması 16.06.2011 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. Uğur KURT

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Yrd. Doç. Dr. Uğur KURT

Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Ömer APAYDIN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Vedat UYAK

İstanbul Üniversitesi

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın yürütülmesi ve yönlendirilmesindeki değerli katkılarından dolayı değerli hocam Yrd.Doç.Dr. Uğur KURT'a ve deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını ve deneyimlerini esirgemeyen Arş.Gör.Dr.Tamer COŞKUN ve Arş.Gör.Fatih İLHAN'a, reaktörlerimi kurmamda yardımcı olan babama teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Ayrıca çalışmalarım boyunca manevi destek veren Büşra Akoğlu, Nihan Güney Coşkun ve bütün arkadaşlarıma, anneme ve kardeşime sonsuz teşekkürler.

Mayıs, 2011

Kübra ULUCAN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	Vii
KISALTMA LİSTESİ	Viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiii
BÖLÜM 1.....	1
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	3
1.3 Hipotez	3
BÖLÜM 2.....	4
DENİZ KİRLİLİĞİ	4
2.1 Deniz Kirliliğinin Tanımı.....	4
2.2 Gemilerden Kaynaklanan Deniz Kirliliği	5
2.2.1 Petrol ve Petrol Türevli Atıklar	6
2.2.1.1 Balast ve Kirli Balast Suları	9
2.2.1.2 Sintine	10
2.2.1.3 Slop	12
2.2.1.4 Slaç	12
2.2.2 Dökme Haldeki Zehirli Sıvı Madde Atığı.....	12
2.2.3 Denizde Ambalajlı Halde Taşınan Zararlı Maddeler.....	13
2.2.4 Evsel Nitelikli Sular	13
2.2.5 Çöp	13
2.2.6 Gemilerden Kaynaklanan Hava Kirliliği	13
2.3 Dünya’da ve Türkiye’deki Deniz Kirliliği	13
2.4 Gemilerden Kaynaklanan Kirliliğe İlişkin Uluslararası ve Ulusal Mevzuat ..	15

BÖLÜM 3.....	19
SİNTİNE SULARI	19
3.1 Genel Tanım	19
3.2 Sintine Sularının Özellikleri	20
3.3 Sintine Sularının Denize Etkileri	20
3.3.1 Yayılma.....	21
3.3.2 Buharlaşıma	21
3.3.3 Dağılma	21
3.3.4 Sübyeleşme	22
3.3.5 Çözünme	22
3.4 Sintine ve Balast Suları Kabul Tesisleri ile İlgili Türkiye'deki Durum.....	22
3.5 Arıtım Yöntemleri.....	23
BÖLÜM 4.....	27
ELEKTROKİMYASAL ARITMA	27
4.1 Faraday Kanunu	28
4.2 Elektrokoagülasyon Prosesi	28
4.2.1 Elektrotlardaki Reaksiyonlar:	30
4.2.2 Elektrokoagülasyona Etki Eden Faktörler	34
4.2.2.1 İletkenlik	34
4.2.2.2 Başlangıç pH'sı	35
4.2.2.3 Elektrot Tipleri ve Yerleşimleri.....	36
4.2.2.4 Akım Yoğunluğunun Etkisi	38
4.2.2.5 Reaksiyon Süresi	39
4.2.3 Elektrokoagülasyon Prosesinin Avantaj ve Dezavantajları	39
4.3 Elektroflotasyon.....	41
4.3.1 Reaksiyonlar.....	42
4.3.2 Elektroflotasyonun Özellikleri.....	42
4.3.2.1 Oluşan Gaz Balonlarının Büyüklüğü.....	43
4.3.2.2 Dezenfeksiyon.....	44
4.3.3 Elektroflotasyon Prosesinin Avantaj ve Dezavantajları	44
4.4 Elektrokimyasal Oksidasyon	45
4.4.1 Elektro-Fenton Prosesi.....	47
4.4.1.1 Elektro-Fenton Prosesini Etkileyen Parametreler	50
4.5 Elektrokimyasal Arıtım Uygulamaları.....	52
BÖLÜM 5.....	57
MATERYAL VE METOT.....	57
5.1 DeneySEL Çalışmalarda Kullanılan Atıksu	57
5.2 Deney Düzenekli ve Prosedürü.....	58
5.2.1 Kesikli Sistem Çalışmaları.....	58
5.2.2 Sürekli Sistem Çalışmaları	59
5.3 Analiz Yöntemleri.....	60

BÖLÜM 6.....	64
DENEYSEL ÇALIŞMA VE BULGULAR.....	64
6.1 Elektrokoagülasyon ve Elektroflotasyon Deneyleri.....	64
6.1.1 Alüminyum Elektrotlar ile Kesikli Sistem Çalışmaları.....	64
6.1.1.1 Başlangıç pH'sının Etkisi.....	64
6.1.1.2 Başlangıç Sıcaklığın Etkisi.....	65
6.1.1.3 Sürenin Etkisi.....	67
6.1.1.4 Akım Yoğunluğunun Etkisi.....	68
6.1.2 Demir Elektrot ile Kesikli Sistem Çalışmaları.....	70
6.1.2.1 Başlangıç pH'sının Etkisi.....	70
6.1.2.2 Başlangıç Sıcaklığın Etkisi.....	71
6.1.2.3 Sürenin Etkisi.....	72
6.1.2.4 Akım Yoğunluğunun Etkisi.....	73
6.1.3 Sürekli Sistem Çalışmaları.....	74
6.2 Elektrooksidasyon Çalışmaları.....	78
6.2.1 Elektrofenton Çalışması.....	78
6.2.1.1 Giriş pH'sının Etkisi.....	78
6.2.1.2 Akım Yoğunluğunun Etkisi.....	80
6.2.1.3 Başlangıç Hidrojen Peroksit Konsantrasyonu Etkisi.....	83
6.3 Elektrokimyasal Yöntemlerin Karşılaştırılması.....	87
BÖLÜM 7.....	89
SONUÇ VE ÖNERİLER.....	89
KAYNAKLAR.....	93
ÖZGEÇMİŞ.....	99

SİMGE LİSTESİ

F	Faraday katsayısı, 96.500 C/mol
I_i	Akım yoğunluğu, Birimi: mA/cm ² veya A/m ²
M	Elektrotun bağıl molar ağırlığı
N	Oksidasyon/Redüksiyon eşitliklerindeki elektron sayısı
n_H	Hidrojenin elektron transfer sayısı (mol başına 2 elektron)
n_O	Oksijenin elektron transfer sayısı (mol başına 4 elektron)
Q_H	Normal koşullar altında hidrojen üretim hızı (L/sn)
Q_O	Normal koşullar altında oksijen üretim hızı (L/sn)
t	Zaman
V_0	Normal koşullar altında gazların molar hacmi (22,4 L/mol)
w	Çözünen elektrot malzemesinin miktarı (g/sm ²)

KISALTMA LİSTESİ

AKM	Askıda Katı Madde
BDD	Bor Katkılı Elmas (Boron Doped Diamond)
BM	Birleşmiş Milletler
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
EC	Elektrokoagülasyon (Electrocoagulation)
EF	Elektroflotasyon (Electroflotation)
EO	Elektrooksidasyon (Electrooxidation)
GESAMP	Deniz Çevresini Korumayı Bilimsel Olarak İnceleyen Uzmanlar Topluluğu (The Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection)
IMO	Uluslar arası Denizcilik Organizasyonu (International Marine Organisation)
KHP	Potasyum Hidrojen Fitalat
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MARPOL	Denizlerin Gemiler Tarafından Kirlenmesinin Önlenmesi Hakkında Uluslararası Sözleşme (The International Convention for the Prevention of Pollution from Ships)
TCDD	Türkiye Cumhuriyeti Devlet Demiryolları
TÜPRAŞ	Türkiye Petrol Rafinerileri A.Ş.
UNEP	Birleşmiş Milletler Çevre Programı (The United Nations Environment Programme)
UNDP	Birleşmiş Milletler Kalkınma Programı (The United Nations Development Programme)
WB	Dünya Bankası (World Bank)
WHO	Dünya Sağlık Teşkilatı (World Health Organisation)

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Balast Sularının Gemilerde Bulunma Durumları 11
Şekil 4.1	İki elektrotlu elektrokoagülasyon hücresinin şematik gösterimi [45] 29
Şekil 4.2	Su ortamında Fe kompleksleri ve pH ilişkisi (a) Fe^{3+} ve (b) Fe^{2+} [46] 32
Şekil 4.3	Demirin hava oksijeni ile oksidasyonu [73]..... 33
Şekil 4.4	Alüminyum kompleksleri ve pH ilişkisi [49] 34
Şekil 4.5	Monopolar (a) ve Bipolar (b) elektrotların seri halindeki bağlantılarının şematik gösterimi [45] 36
Şekil 4.6	Monopolar elektrot bağlantısına bir örnek [44] 38
Şekil 4.7	Paralel bağlantılı bipolar elektrot bağlantısına bir örnek [44] 38
Şekil 5.1	Kesikli sistem çalışma düzeneği 58
Şekil 5.2	Sürekli sistem çalışma düzeneği..... 59
Şekil 6.1	Alüminyum elektrot ile yapılan çalışmada sistemdeki pH değişimleri 65
Şekil 6.2	Alüminyum elektrot ile yapılan çalışmalarda pH'nın KOİ giderimine etkisi 65
Şekil 6.3	Alüminyum elektrot ile yapılan çalışmada sistemdeki sıcaklık değişimleri 66
Şekil 6.4	Alüminyum elektrot ile yapılan çalışmalarda sıcaklığın KOİ ve yağ-gres giderimine etkisi..... 66
Şekil 6.5	Alüminyum elektrot ile yapılan çalışmalarda süresinin KOİ ve yağ-gres giderimine etkisi..... 67
Şekil 6.6	Alüminyum elektrot ile yapılan çalışmalarda akım yoğunluğunun KOİ ve yağ-gres giderimine etkisi 68
Şekil 6.7	Demir ve alüminyum elektrotlar ile yapılan çalışmaların pH değişimine göre KOİ verimleri 70
Şekil 6.8	Başlangıç sıcaklığının KOİ ve yağ-gres giderimine etkisi 71
Şekil 6.9	Sürenin KOİ ve yağ-gres giderimine etkisi 73
Şekil 6.10	Alüminyum elektrot ile yapılan çalışmalarda akım yoğunluğunun KOİ ve yağ-gres giderimine etkisi 73
Şekil 6.11	Sürekli sistemde zamana karşı elde edilen gaz miktarı 74
Şekil 6.12	Sürekli sistem çıkışında elde edilen KOİ ve yağ-gres verimleri 77
Şekil 6.13	pH'nın değişimi ile hidrojen peroksit konsantrasyonun zamana göre değişimi 79
Şekil 6.14	Elektrofenton prosesinde pH'nın KOİ giderimine etkisi..... 79
Şekil 6.15	Akım yoğunluğunun değişimi ile H_2O_2 konsantrasyonun zaman içerisinde bozunması 81
Şekil 6.16	Elektrofenton prosesinde uygulanan akımın KOİ giderimine etkisi..... 82

Şekil 6.17	Elektrofenton prosesinde farklı akım yoğunluklarının KOİ ve yağ-gres giderimine etkisi.....	82
Şekil 6.18	Elektrofenton prosesinde başlangıç hidrojen peroksit konsantrasyonlarının değişimi	84
Şekil 6.19	Elektrofenton prosesinde başlangıç hidrojen peroksit konsantrasyonlarının KOİ giderimine etkisi	86
Şekil 6.20	Elektrofenton prosesinde hidrojen peroksit konsantrasyonunun KOİ ve Yağ-Gres Giderim Verimine Etkisi	86
Şekil 6.21	Elektrokimyasal arıtım sonuçları.....	88

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1	Genel kirleticilerin kaynakları.....	5
Çizelge 2.2	Denizlerde Petrol Kirliliği Meydana Getiren Baslıca Kaynaklar.....	7
Çizelge 2.3	Denizlerde tespit edilen petrol ve petrol türevleri miktarları	8
Çizelge 2.4	Türkiye denizlerinde ve boğazlarında tespit edilen petrol ve petrol türevleri miktarları (g/L)	8
Çizelge 2.5	Dökme haldeki zehirli sıvı madde atığı özellikleri	12
Çizelge 2.6	Dünya denizlerinde gemi ve gemi aktivitelerinin neden olduğu kirlenmenin boyutları	14
Çizelge 4.1	Çeşitli oksidant maddelerin oksidasyon gücü	48
Çizelge 5.1	Deneysel çalışmada kullanılan sintine suyunun karakterizasyonu	57
Çizelge 5.2	KHP ile KOİ deney sonuçları	62
Çizelge 5.3	Ham su ile KOİ deney sonuçları.....	62
Çizelge 5.4	Çıkış numuneleri ile KOİ deney sonuçları.....	63
Çizelge 6.1	Alüminyum elektrotlarla yapılan kesikli çalışmanın sonuçları.....	69
Çizelge 6.2	Demir elektrotlarla yapılan kesikli çalışmanın sonuçları.....	75
Çizelge 6.3	Elektrofenton prosesinde pH değişimleri çalışması sonuçları	79
Çizelge 6.4	Elektrofenton prosesinde akım yoğunluğu etkisi çalışmasının sonuçları ...	83
Çizelge 6.5	Elektrofenton prosesinde başlangıç hidrojen peroksit konsantrasyonu çalışması sonuçları	85
Çizelge 6.6	Elektrokimyasal arıtmada elde edilen optimum şartlar ve sonuçları	87

SİNTİNE SULARININ ELEKTROKİMYASAL OLARAK ARITILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Kübra ULUCAN

Çevre Mühendisliği Programı
Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Uğur KURT

Deniz taşımacılığının artması beraberinde deniz araçlarından kaynaklanan kirlilik problemini gündeme getirmiştir. Bu kirliliğin temel kaynaklarından birisi de içeriğinde yüksek oranda petrol türevi, yağ ve hidrokarbon bulunduran sintine sularıdır. Sintine sularına deniz sularının karışması nedeni ile bu tip atıksuların klorür içeriği ve dolayısıyla iletkenliği de oldukça yüksektir. Bu özellik sintine sularının elektrokimyasal arıtılabilirliği için bir avantaj oluşturmaktadır. Yüksek iletkenlik, akım şiddetinin artmasına, voltajın ve enerji maliyetinin düşmesine yol açar. Diğer taraftan elektrokimyasal arıtma yöntemleri ile fazladan kimyasal madde tüketimi engellenerek klasik kimyasal arıtma yöntemlerine göre bir tasarruf sağlanmaktadır. Bu çalışmada sintine sularının elektrokoagülasyon/elektroflotasyon prosesleri ile ve ayrıca dolaylı elektrooksidasyon yöntemi olan elektrofenton prosesi ile arıtımı incelenmiştir. Elektrokoagülasyon ve elektroflotasyon proseslerinde alüminyum ve demir elektrotların performansları karşılaştırıldığında, $7,5 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda 10 dakika gibi kısa bir sürede alüminyum elektrotların kullanımı ile elde edilen KOİ (%64,8) ve yağ-gres (%57) giderimlerinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Belirlenen optimum şartlar ile gerçekleştirilen sürekli sistemde ise ortalama KOİ ve yağ-gres giderim verimleri sırasıyla %56,9 ve %49,1 olarak belirlenmiştir. Elektrofenton prosesinde ise $5000 \text{ mg H}_2\text{O}_2/\text{L}$, $6,80 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğu ve 10 dakikalık temas süresinde optimum KOİ ve yağ-gres giderim verimleri sırasıyla %71 ve %69 olarak gerçekleşmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sintine Suları, Elektrokimyasal Arıtma, Elektrokoagülasyon, Elektroflotasyon, Elektrofenton.

RESEARCH OF BILGE WATER TREATABILITY BY ELECTROCHEMICAL PROCESSES

Kübra ULUCAN

Department of Environmental Engineering
MSc. Thesis

Advisor: Assist. Prof. Dr. Uğur KURT

With the increasing in sea transport, marine pollution problems caused by vehicles have been noted. One of the main source of this pollution is the bilge water, which contains petroleum, oil and hydrocarbon in high concentration. Due to the contamination of sea water to the bilge water, it also contains in high content of chloride, and therefore it is high in conductivity. This feature is an advantage for treatability of bilge water with electrochemical processes. High conductivity leads to increasement of current intensity and decreasing in voltage and energy costs. On the other hand, with the opposite of conventional chemical treatment, treating with electrochemical methods can be avoide extra consumption of chemicals. In this study, treatment of bilge water with electrocoagulation/electroflotation and also with electrofenton, which is one of the indirect electrooxidation prosesess is investigated. Compared iron to aluminum electrodes in electrocoagulation and electrofenton processes, with 7,5 mA/cm² of current density in 10 minutes, 64.8% of COD and %57 of oil-grease removal with aluminum electrodes showed that they are more effective than iron electrodes. By applying the optimum conditions to a continuous feed reactor, it is noted that the removal of average COD removal rate is 56,9% and average oil-grease removal rate is 49,1%. With 5000 mg H₂O₂/L and 6,80 mA/cm² of current density in electrofenton process, after 10 minutes 71% and 69% of removal rates in COD and oil-gres are obtained, respectively.

Key words: Bilge water, Electrochemical treatment, Electrocoagulation, Electroflotation, Electrofenton.

1.1 Literatür Özeti

Taşımacılığın son yıllarda genelde gemilerle ve tankerlerle yapılması, beraberinde deniz araçlarından kaynaklanan kirlilik problemini gündeme getirmiştir. Günümüzde büyük boyutlara ulaşan deniz kirlenmesi sorunu, denize kıyısı ülkelerin yanı sıra tüm dünya toplumlarını ilgilendiren bir konu haline gelmiştir. Gemilerden kontrolsüz bir şekilde denize bırakılan evsel, sintine, slop, slaç ve kirli balast suları denizler için her geçen gün bir tehdit oluşturmaktadır.

Sintine suları bu sular arasında önemli bir yer kaplamaktadır. Sintine tankında depolanan bu su, makine bölümünden gelen soğutma suları ve yağ sızıntılarını, gemideki yıkama faaliyetlerinden gelen suları, yağ depolama tankından gelen çamurlu suları barındırmakta ve yoğun olarak yağ içermektedir. Sintine sularının arıtımındaki kullanılan klasik uygulamalar çöktürme ve yüzdürme, santrifüj ile ayırma, filtrasyon, koagülasyon gibi fiziksel ve kimyasal proseslerdir. Sintine sularının içeriğindeki yağların büyük kısmının emülsiyeye halde olmasından dolayı fiziksel yöntemlerin kullanımı yetersiz kalabilmektedir. Yağ içeren suların arıtılmasında geleneksel yöntemlerin verimli olmadığı belirtildiği gibi ultrafiltrasyon, sulu oksidasyon, biyoteknolojik, elektrokoagülasyon, fotokatalitik yöntemlerinin uygulandığı belirlenen sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır.

İleri atıksu arıtım prosesleri arasında en hızlı gelişen, uygulanan ve gelecekte daha fazla uygulama olanağı olan proseslerden biri de elektrokimyasal atıksu arıtım prosesleridir. Elektrokimyasal arıtım evsel atıksularda başarılı bir şekilde uygulandığı gibi, fenol, anilin, zeytin yağı, siyanür, dericilik endüstrisi atıksuyu, tekstil atıksuyu, boya endüstrisi atıksuyu gibi endüstriyel atıksularda da etkili olduğu görülmüştür.

Elektrokimyasal atıksu arıtım prosesleri elektrokoagülasyon, elektroflotasyon ve elektrooksidasyon proseslerinden oluşmaktadır. Elektrokoagülasyonda anotta kullanılan demir veya alüminyum elektrotlar çözünerek suya Al^{+3} ve Fe^{+2} , Fe^{+3} iyonları vermekte ve bu iyonlar suda adsorpsiyon özelliği yüksek olan metal hidroksilleri oluşturmaktadır. Bu şekilde emülsifiye haldeki maddeler, askıda katı maddeler ve kolloidal maddeler tarafından kararlı hale getirilmektedir. Ayrıca çökeltme sırasında oluşan floklar, katotta çıkan gazlar vasıtasıyla su yüzeyine kaldırılarak (elektroflotasyon) prostesten ayrılmaktadır. Elektrooksidasyon yöntemlerinde ise anot elektrotu sayesinde oksidant bileşikler oluşturup oksidasyon sağlanmaktadır. Dolaylı elektrooksidasyon yöntemlerinden biri olan elektrofenton prosesinde, hidrojen peroksitin demir elektrotlar ile sağlanan $Fe(II)$ iyonları ile reaksiyona girerek hidroksil radikalleri ($\cdot OH$) oluşmaktadır ve bu şekilde parçalanması zor bileşiklerin oksidasyonu sağlanmaktadır.

Sentine suları klorür içeriği nedeniyle yüksek iletkenliğe sahip atık sulardır ve düşük enerji ihtiyacı, daha az kimyasal madde kullanımı gibi avantajları olan elektrokimyasal yöntemlerle arıtıma uygun olan bir atıksudur. Sentine sularının elektrokimyasal olarak arıtımı üzerine literatürde çok fazla araştırma bulunmamaktadır, fakat sentine suyunun temel kirliliğini oluşturduğu düşünülen yağ ve/veya dizel yakıt içeriğine sahip farklı atıksuların elektrokimyasal olarak arıtımı konusunda çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalarda genel olarak yağ-gres gideriminin elektrokoagülasyon sonucu oluşan metal hidroksitlere adsorbe olunarak ya da elektrokoagülasyon prosesi sonucunda ortaya çıkan gazlar vasıtasıyla elektroflotasyon ile giderildiğini göstermişler. Bu tip atıksuların elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımı konusunda genel olarak alüminyum ve demir elektrotlar ile çalışılmış ve yağ içeren suların arıtımında alüminyum elektrotun daha verimli sonuçlar verdiklerini göstermişler [1,2,3]. Dolaylı elektrooksidasyon

yöntemlerinden elektrofenton prosesi ile yapılan diğer bir çalışmada ise alüminyum elektrotla elde edilen verimden çok daha fazla oranda KOİ giderimi sağlandığını belirtmişler[4,5].

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında elektrokimyasal prosesler kullanılarak sintine sularının arıtılabilirliği araştırılacaktır. Elektrokimyasal proseslerden elektrokoagülasyon, elektroflotasyon ve elektrooksidasyon (elektrofenton prosesi) prosesleri sintine suyu arıtımında kullanılacaktır. Arıtılabilirlik çalışmalarında demir ve alüminyum elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon ve elektroflotasyon proseslerinin arıtıma etkisi, elektrofenton prosesinin KOİ ve yağ-gres giderimi üzerine etkisi araştırılacaktır. Ayrıca enerji tüketiminin araştırılması ve işletme parametrelerinin optimizasyon çalışmaları yapılacaktır.

1.3 Hipotez

Sintine suları yüksek oranda yağ içeren atık sulardır. Literatürde belirtildiği gibi demir elektrotlara oranla alüminyum elektrotların yağ içeren suların elektrokoagülasyon ve elektroflotasyon prosesi ile arıtımında etkili olup olmadığı gösterilecek, yine literatürde belirtildiği gibi elektrokoagülasyona oranla elektrooksidasyon proseslerinin arıtımda verimli olup olmadığı, hangi prosesin maliyet açısından arıtımda kullanılmak üzere daha uygun olduğu saptanacaktır.

DENİZ KİRLİLİĞİ

2.1 Deniz Kirliliğinin Tanımı

Denizlerin yeryüzündeki bütün su kaynakları ile doğrudan ya da dolaylı bir ilişkileri bulunmaktadır. Su doğal çevriminde denizlere karıştığı için, denizler kirliliklerin genel toplanma alanı olmaktadır. Bu nedenle deniz kirliliğini diğer su kirlilikleri ile birlikte incelemek gerekir [6,7].

Deniz kirliliğinin başlıca kaynaklarını genel olarak karadan, atmosferden ve deniz ortamından diye ayırabiliriz. Denizlerin kullanım alanlarından biri kirlilik içeren deşarjlar için bir alıcı ortam olmasıdır. Deniz kıyısındaki yerleşim yerlerinden yapılan direk deşarjlar, endüstrilerce deşarj yeri olarak kullanılan nehirlerin denizlere açılımı, hava kirliliğinin yağmur suları ile yeryüzüne inmesi gibi deniz kirliliği oluşturan nedenlerin yanı sıra, endüstrilerce kullanılan petrol ve türevlerinin yaygın bir şekilde üretilip kullanılması sonucu oluşan deşarjlar, deniz taşımacılığı ve deniz kazaları da denizlerin kirlenmesinde önemli rol oynamaktadırlar. Deniz ortamına giren genel kirleticiler ve kaynakları Çizelge 2.1’de özetlenmiştir.

Petrol ve petrol ürünlerinden kaynaklanan kirlilik, metal kirliliği, pestisit kirliliği, organik madde kirliliği, mikrobiyal kirlilik, ısı kirlenme ve radyoaktif kirlenme deniz kirliliğini oluşturan temel unsurlardır [6].

Çizelge 2.1 Genel kirleticilerin kaynakları [6]

Kirleticiler	Doğal girdiler	İnsan aktiviteleri sonucu girdiler
Ağır metaller	Nehirlerle taşınım (kayaların erozyonu), volkanik aktiviteler ve organik maddenin parçalanması	Endüstriyel ve evsel atıklar, yüzeysel sular
Hidrokarbonlar	Ham petrol ve doğal gaz sızıntıları, nehirlerle taşınım, volkanlar, sudaki bakteri ve diğer organizma faaliyetleri	Gemicilik ve sondaj aktiviteleri, atmosferik girdiler, evsel ve endüstriyel atık sular, yüzeysel sular
Nutrientler	Nehirlerle taşınım, biyolojik aktivite, upwelling, dip sedimentleri	Endüstriyel ve evsel deşarjlar, zirai atıklar
Radyoaktif elementler	Nehirlerle taşınım (Radyoaktif element içeren kayalar), volkanik aktiviteler, atmosferik etkileşim	Nükleer santraller, nükleer silah denemeleri, endüstriyel, tıbbi ve evsel deşarjlar
Partikül madde	Nehirlerle taşınım, biyolojik aktivite, dip sedimentlerinin karışımı, atmosfer, bulanıklık ve akıntılar	Balıkçılık aktiviteleri, madencilik, sondaj çalışmaları, evsel ve endüstriyel deşarjlar

2.2 Gemilerden Kaynaklanan Deniz Kirliliği

Ülkeler ve kıtalararası ulaşımın önemi gittikçe artmaktadır ve daha ucuz olması sebebi ile tercih edilen deniz taşımacılığı birçok sorunu da beraberinde getirmektedir. Gemilerle, tankerlerle yapılan taşımacılığın sonucu olarak deniz araçlarından kaynaklanan kirlilik problemini gündeme getirmiştir. Uluslararası kanunların varlığını yoksayarak, gemiler atıklarını (sintine suları, balast suları, evsel nitelikli sular, slaç, slop vb.) gelişigüzel denizlere deşarj etmektedir ve deniz kirliliğine neden olmaktadır.

Gemilerden kaynaklanan kirliliğinin toplam deniz kirliliği içerisinde kara kaynaklı deniz kirliliği kadar önemli bir yeri bulunmaktadır. GESAMP'in 1990 yılında yayınladığı rapora göre, toplam deniz kirliliğinin %44'ü karadan, %33'ü atmosferden, %12'si gemicilik faaliyetlerinden, %10'u suya batımadan ve %1'i deniz yatağındaki faaliyetlerden kaynaklanmaktadır [8]. Gemilerden kaynaklanan deniz kirliliğinde en önemli kirletici kaynak petrol kirliliğidir, ancak gemilerden bırakılan pissu, çöp ve slaç, slop gibi atıklar da deniz kirliliğine neden olmaktadır [9].

Gemilerden kaynaklanan çeşitli kirleticiler MARPOL tarafından aşağıdaki gibi sınıflandırılmıştır [9]:

- » Petrol ve Türevleri (EK 1)
- » Dökme Haldeki Zehirli Sıvı Maddeler (Ek 2)
- » Denizde Ambalajlı Halde Taşınan Zararlı Maddeler (Ek 3)
- » Pissu (Ek 4)
- » Çöp (Ek 5)
- » Gemilerden Kaynaklanan Hava Kirliliği (Ek 6)

2.2.1 Petrol ve Petrol Türevli Atıklar

Denizlerdeki yağ ve petrol kirliliği genel anlamda, gemilerden petrol veya petrol ürünlerinin direk veya balast suyu ile birlikte denize boşaltılması ile oluşmaktadır. Gemilerden, deniz yatağında yapılan petrol arama ve çıkarma çalışmalarından, doğal sızıntılardan ya da kaza sonucu ortama saçılmasından dolayı dünyada 2-28 milyon ton/yıl petrol ürünü denizlere ulaşmaktadır. Yağ/petrol kirliliğini oluşturan birçok sebep ve miktarları Çizelge 2.2’de gösterilmiştir [10]

Tankerler, denizcilikte sıvı yükleri taşımak amacıyla tasarlanmış gemilerdir. Ham petrol tankerleri ve kimyasal tankerlerde taşınan sıvı yüklerin yüklenmesi ve boşaltımı sırasındaki sızıntılar ve boşaltımdan sonra tankların deniz suyu ile yıkanmasıyla oluşan kirli balastların denize basılmaları nedeni ile deniz kirliliği oluşmaktadır. Bunun yanı sıra, özellikle petrol ve tehlikeli yük taşıyan tankerlerin kazaları, karaya oturmaları, yangın ve gemi kırılması gibi sebepler sonucu okyanuslara petrolün karışması ile denizler kirlenmektedir. Tanker dışındaki gemilerde tankerlerdeki kadar olmasa da yakıt tankları bulunmaktadır ve bir kaza olduğunda bu yakıt tanklarından denize sızıntı olmakta ve deniz kirliliğine yol açmaktadır.

Deniz dibinde ham petrol ve doğal gaz yataklarının işletilmesi esnasında ve ayrıca deniz dibinde gerçekleşen depremler sonucu, petrolün yeryüzüne direk çıkması gibi sebeplerle doğal yollardan deniz kirliliği oluşmaktadır.

Çizelge 2.2 Denizlerde Petrol Kirliliği Meydana Getiren Başlıca Kaynaklar [10]

KAYNAKLAR	MİKTAR (milyon ton/yıl)
Deniz Taşımacılık Faaliyetlerinden	0,48-1,92
Tanker Kazaları	0,10-0,22
Diğer Gemi Kazaları	0,02-0,35
Petrol Boru Hattı Kazaları	<0,01
Petrol Platformlarındaki Kazalar	0,08-<0,38
Doğal Deniz Dibi Petrol Sızıntıları	0,20-7,00
Atmosferden Kaynaklanan Kirlenme	0,40-9,00
Petrol Rafinelerinden Deşarjlar	0,20-0,30
Karasal Petrol Sondaj Çalışmaları	0,01-0,25
Petrol boru hatlarındaki kazalar	<0,01-0,03
Nehir ve Akarsularla taşınma	1,90
Endüstriyel atıklar	0,08-1,98
Motorlu taşıtlardan	0,50-4,40
Havacılık faaliyetlerinden	0,05
Şehirlerin atıksularından	0,20
Toplam	2,08 -27,99

Deniz kazalarına nispeten daha sık gerçekleşen ama buna rağmen daha az miktarda kirliliğe neden olan diğer bir önemli kirlenme nedeni de bakım, onarım ve inşaatların yapıldığı tersanelere gelen gemilerin, kirli balast ve sintinelerini tersanelerin bulunduğu deniz kıyılarına deşarj etmeleridir. Tersanelerde kurulan kirli balast ve sintine alım tesisleri ile tersanelerden dolayı oluşan kirlilik büyük oranda azalmıştır [11].

Sintine sularının, petrol ve petrol ürünleri içeren sıvı atıklar içerisinde önemli bir yeri bulunmaktadır. Gemilerin dip kısmında depolanan sintine suları, farklı karakterlerde birçok kirlenici içeren yağlı bir atıksudur. Makine dairelerinden sızan yağ ve gres de sintinede depolanmaktadır ve bu da sintine suyunun yağ konsantrasyonunu yükseltmektedir. Karakterizasyonun gemiden gemiye değişiklik göstermesi nedeni ile içeriğinin tam olarak bilinmesi zordur. Sintine sularındaki kirleniciler genel olarak dizel yakıt, yağlama yağları, gres yağı, çözücüler, boyalar, soğutmada kullanılan kimyasallar ve temizlik maddeleridir.

Dünya denizlerinde tespit edilen petrol ve petrol türevlerinin miktarları Çizelge 2.3'te özetlenmiştir [12]. Çizelge 2.4'te, deniz trafiğinin artması ile Karadeniz'de İstanbul Boğazı'nda, Haliç'te Marmara Denizi'nde ve Çanakkale Boğazı'nda yıllara göre petrol ve petrol türevlerinin miktarları görülmektedir.

Çizelge 2.3 Denizlerde tespit edilen petrol ve petrol türevleri miktarları [12]

Yer	Yıl	Miktar (g/L)
Güney Baltık Denizi	1983	2–130
İngiltere	1990–1991	0,7–12
	1993	9,3–48
Rhode Island Moonstone	1986	115–384
Meksika Körfezi	1982	0,4–66,8
Kuzey Atlantik Okyanusu	-	17–147
Akdeniz Türkiye Sahili	1987	$> 400 \times 10^{-3}$
Batı Akdeniz	1979	1–123
Girit	1998	0.145
Yunanistan, Creten Denizi	1997	0,092–0.317
İtalya, Augusta Körfezi	1984	0,1–0,4
Adriyatik Denizi kıyısı	-	1400–10980
Fransa, Cortiou	1988	104
Lyons Körfezi	1983	23
	1988	18–23
Arap Körfezi, Kuzeybatı	1986	500
Arap Körfezi	-	3,25–25,33
Katar	1986	1,2–428
Kızıldeniz	-	6–1685
Tayland	1991	1,9–72
Karadeniz, Sevastopol	1990	540
Karadeniz, Yalta	1991	180
Karadeniz, Novorossisk-Gelendzhik	1992	130
Hazar Denizi	1981–1993	60–230
	1997	230
İstanbul Boğazı-Odesa-Yalta-Batum	1985–1989	1000 – 3500
Manş Denizi	1981	3.4 – 9,0
	1993–1994	9×10^{-3}
Florida Boğazı	-	47
Brezilya, Sao Sebastio Boğazı	1995	49.6
Malezya, Johor Boğazı	1995	2.795

Çizelge 2.4 Türkiye denizlerinde ve boğazlarında tespit edilen petrol ve petrol türevleri miktarları (g/L) [12]

İstasyon	Karadeniz	İstanbul Boğazı		Haliç	Marmara	Çanakkale Boğazı	
Yıllar		Giriş	Çıkış		Denizi	Giriş	Çıkış
1997	44.6	43.1	-	66.8	64.0	11.2	106
1998	16.1	9.5	-	45.3	40.3	45.9	35.0
1999	126.9	13.4	-	25.2	15.8	11.8	106.4
2000	64.8	19.2	77.7	44.5	41.4	19.6	31.7
2001	97.7	148	607.6	87.2	148	87.2	87.2
2002	209.2	45.5	1100	752	36.0	44.3	592.7
2003	47.8	255	650.9	110	4.9	102	490.3
2004	277.1	130	249.6	1220	23.5	27.1	324.3

Deniz ortamındaki petrol kirlenmesi ve petrol kirliliği sonucu oluşan bileşikler, ekosistem içerisindeki tüm organizmaları az veya çok etkilemektedir. Petrol ürünlerini deniz canlıları üzerine toksik etkisi, doku ve hücrelerde birikim ve fizyolojik faaliyetlerin etkilenmesi gibi etkileri bulunmaktadır [7].

Yengeç, istakoz gibi yaşamını deniz tabanına geçiren canlılar petrol kirlenmesine karşı en duyarlı canlılardandır. Bunlar 1-10 ppm oranında petrol konsantrasyonundan etkilenirler [13]. Midye gibi çift kabuklular ve balık türleri 5-50 ppm, deniz bitkileri ise 10-100 ppm oranına duyarlıdır [13]. Yılda ortalama 350 milyon ton petrolün Akdeniz’de hareket halinde olduğu ve bunun 0.5-1 milyon tonunun denize çeşitli yollardan karıştığı açıklanmıştır [13].

MARPOL, ham petrol, akaryakıt, slaç, petrol atıkları ve rafine ürünleri petrol olarak tanımlamaktadır [14]. Bu nedenle aşağıda belirtilen gruplar gemilerden kaynaklı petrol ve petrol türevi içeren atıkları olarak dikkate alınabilir:

- » Petrollü Tank Yıkamaları
- » Yağlı sintine Suları
- » Kirli Balast Suları
- » Slaç
- » Slop
- » Akaryakıt Artıkları
- » Kullanılmış Yağlama Yağı

2.2.1.1 Balast ve Kirli Balast Suları

Balast suyu, geminin dengesini sağlamak için denizden çekilen ve yanaşılan limanlarda tekrar denize basılan sudur [7]. Özellikle petrol tankerlerine ait olan balast suları denizleri önemli ölçüde kirletmektedir.

Gemiler dengelerini sağlamak üzere denizden çektikleri suyun miktarı yük taşıyıp taşıyamalarına bağlıdır. Yük taşımadıkları zamanlarda daha fazla su çekerler, çünkü

pervanenin daha çok suya girmesi, geminin suya biraz daha batırılarak dengesinin sağlanması ve gemi yapı elemanlarına binen stresin azaltılması gerekmektedir. Balast suları gemilerinin dip ve yan taraflarında bulunan tanklara alınırlar. Gemi yükünü boşalttıkça denge sağlamak için denizden su çekmektedir. Ters durumda da gemi yük alırken de balast tanklarında bulunan suyu denize geri bırakmaları gerekmektedir. Gemilere balast sularının alınmasını Şekil 2.1’de gösterilmiştir.

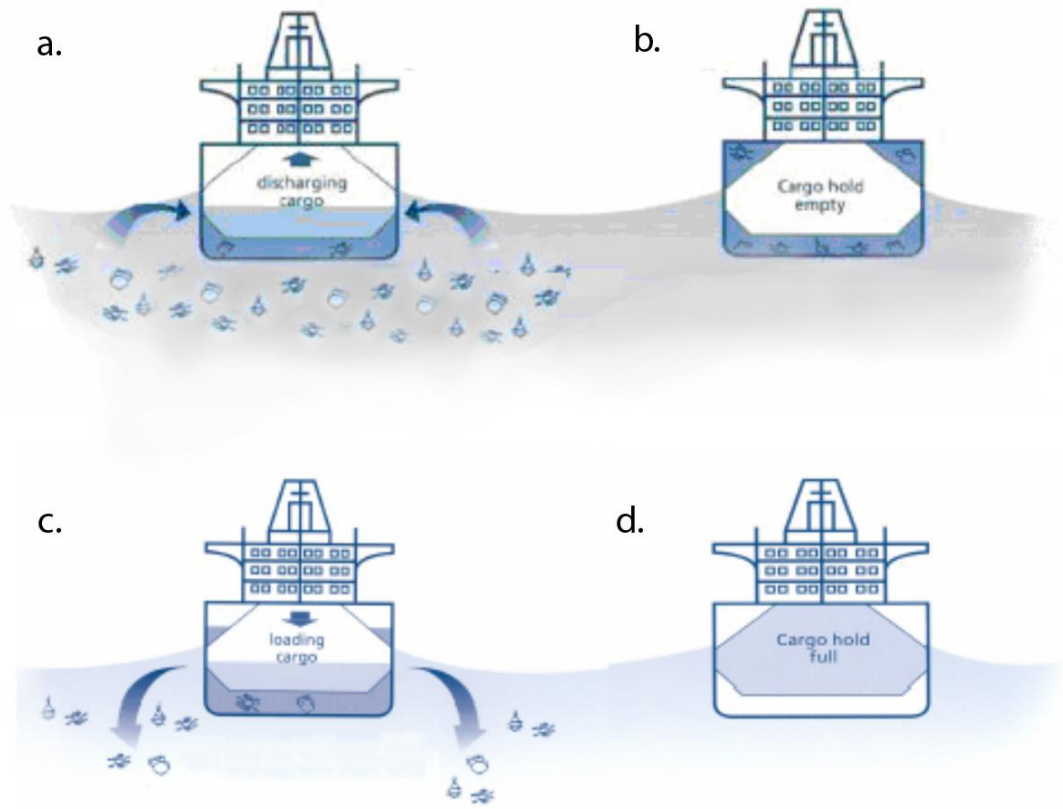
Geminin balast tanklarına doldurduğu deniz suyu çeşitli tortular içerebileceği gibi mikrobiyolojik canlıları da (patojenler vb.) içerebilmektedir. Farklı bir ekosisteme sahip bir bölgeye giden gemi, gittiği bölgede balast sularını boşaltmaları halinde ekosistemin dengesini bozmakta ve hatta elverişsiz yönde etkileyebilmektedir [15].

Gemilerde oluşan sintine, balast ve evsel atıksular her biri için ayrılmış, geminin alt kısmına yerleştirilmiş ayrı tanklarda depolanmaktadırlar. Birbirine karışmayacak şekilde ayrı ayrı tasarlanmış olan bu tanklarda tank sızdırmazlığı oldukça önemlidir. Ancak bazı gemilerde ve tankerlerde balast için ayrı bir tank bulunmadığı için petrol taşıdıkları tanklara almaktadırlar. Kirli balast suyu olarak tanımlanan bu su bahsi geçen tanka alındığında petrol ile kirlenmekte ve gemilerin yeterli kapasiteleri olmadığı için bu şekilde denizlere boşaltılmaktadır. Denizlere boşaltılmadan önce ayırma ve filtreleme sistemlerinin gemilerde kullanılmaya başlaması ile problem giderilmeye çalışılmıştır [16] .

Gemilerdeki balast suları ile taşınan zararlı mikroorganizmlara ait kontrol yapılan diplomatik konferanslar ile IMO’ya üye devletlerin anlaşmasıyla sonuçlanmıştır. Sözleşme deniz çevresinin korunması konusunda balast suları ile ülkemize gelen canlıların azaltılması hususunda da önem taşımaktadır [15].

2.2.1.2 Sintine

Gemilerin makine ve yardımcı makine alt tankları, ambarlar veya benzer bölümlerinden sızan su ve yağlı atık sularıdır. Sintine suları geminin dip kısmında bulunan tankta depolanmaktadır. Sintine suları yağ içermesi nedeniyle deniz kirlenmesinde önemli bir kirleticidir.



Şekil 2.1 Balast Sularının Gemilerde Bulunma Durumları, a.Kargo boşaltılırken gemiye balast sularının alınması, b.Kargo kısmının boş bulunması hali, c.Kargo yüklenirken balast suyunun boşaltılması, d. Kargo ile yüklenmişken gemide balast suyunun bulunmaması [15]

Motordan, jeneratörden, sanzımandan, vites kutusundan ve tanklardan sızan akışkanlar sintine tankında toplanmaktadır. Bahsi geçen bu akışkanlar petrol, dizel yağı, antifreeze, solvent içerebilmektedir. Atıksu pompaları ve borulardan kaynaklanabilecek sızıntılar da sintine tankına tuzlu su girişine neden olmaktadır. Ayrıca gemilerde kullanılan deterjan, sintine temizleyecisi, boya gibi çeşitli maddeler de sintine tankında toplanmaktadır.

Genel olarak bakarsak, sintine suyu tuzlu ve yağlı bir atıksu olarak özetlenebilir. Sintine sularının denize deşarj edilmeleri sonucu yağın denize karışması ile denizdeki pek çok canlı türünü etkilenecektir. Denizlerdeki besin kaynağının temelini oluşturan planktonların yağ kirlenmelerine karşı hassasiyetleri deneysel olarak kanıtlanmıştır

[17]. Planktonların yağlardan zarar görmeleri sonucu besin zincirinin diğer halkalarını da etkisi altına alarak bütün deniz canlılarının etkilemesine neden olacaktır.

Açık denizde su yüzeyindeki yağ tabakasının deniz dibini etkisi azken, sığ sularda ve limanlarda ise etkisi daha fazladır. Sığ sularda yüzeydeki yağ damlacıkları zamanla deniz tabanına ulaşarak dip canlılarına zarar vermektedir. Yağ dibe çökerken yüzeyde bulunan diğer parçacıkların da yağın yüzeyine yapışarak çökmesi ile zarar artmakta ve zararın etkisinin de uzun sürmesine neden olmaktadır [17].

2.2.1.3 Slop

Gemilerde kargo tanklarının yıkanması sonucu oluşan tank yıkama suları dahil, slop tanklarında biriken yağlı su artıklarına slop denilir [18].

2.2.1.4 Slaç

Gemilerin makine dairelerinde, yakıt tanklarında veya petrol tankerlerinin kargo tanklarında tortu ve/veya yağ çökeltiilerinden oluşan çamura slaç denmektedir[18].

2.2.2 Dökme Haldeki Zehirli Sıvı Madde Atığı

Zehirli sıvı madde olarak tanımlanan maddelerin gemiden boşaltılmasından sonra tankların yıkanması sonucu bu maddelerle bulaşmış sıvıyı ifade etmektedir. Bu atıklar MARPOL 73/78 Ek 2’de “Dökme Zehirli Sıvı Maddelerle Deniz Kirlenmesinin Kontrolü için Kurallar” başlığı altında yer almaktadır. Ek 2’ye göre bu atıklar dört kategoriye ayrılmaktadır [9]. Bu kategorileri Çizelge 2.5’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.5 Dökme haldeki zehirli sıvı madde atığı özellikleri [9]

Kategori	İnsan Sağlığına Tehlikesi	Denizin Sağladığı Kolaylıklara Verilen Zarar	Kirliliğe Karşı Gerekli Önlemler
A	Büyük Tehlike	Ciddi Zarar	Sıkı Önlemler
B	Tehlikeli	Zararlı	Özel Önlemler
C	Küçük tehlike	Küçük derecede Zarar	Özel Çalışma Koşulları
D	Fark Edilebilir Tehlike	En küçük Derecede Zarar	Çalışma Durumlarında Biraz Dikkat

2.2.3 Denizde Ambalajlı Halde Taşınan Zararlı Maddeler

Konteynırlarla ya da benzeri formlarla taşınan zararlı maddeler doğrudan deniz kirliliği kaynağı olarak düşünülmemekle birlikte, bu tür maddelerin kıyı kısımlarında boşaltım, yıkama ve depolama işlemleri sırasında oluşan kirlilik olarak isimlendirilmiştir.

2.2.4 Evsel Nitelikli Sular

Gemilerde bulunan evsel nitelikli atıksular gemi personeli ve yolcular tarafından kullanılan mutfak ve tuvalet sularıdır [14]. Mutfaklarda temiz su tanklarında bulunan kullanma suları, tuvaletlerde ise genellikle denizlerden çekilen su kullanılmaktadır. Evsel nitelikli bu sular gemi kaynaklı deniz kirliliğinde önemli bir yer tutmaktadır.

2.2.5 Çöp

Gemilerde gemi personeli veya yolcular tarafından üretilen katı atıklardır. Üretilen çöp miktarı kentsel alanlarla karşılaştırıldığında çok küçük miktarlarda olsa da özellikle plastiklerin denize olan etkisinden ötürü MARPOL 73/78 Ek 5 ile yürürlüğe konmuştur.

2.2.6 Gemilerden Kaynaklanan Hava Kirliliği

Gemilerden kaynaklanan emisyonları sınırlandırmak amacı ile MARPOL 73/78 Ek 6 yürürlüğe girmiştir. Bu kurallar ozon tüketen maddelerin kullanımını yasaklamakla birlikte, kükürt dioksit ve azot oksitlerin yayılmasını sınırlandırmaktadır.

2.3 Dünya’da ve Türkiye’deki Deniz Kirliliği

Dünya nüfusunun %60’ı kadar kısmı deniz ya da okyanus kıyısına 100 kilometrelik yakınlıkta yaşamakta ve yaklaşık 3 milyar insan yiyecek, ulaşım, atık depolama, vb. için denizleri kullanmaktadır [6]. Dünyadaki kıyısız alanların bir kısmı kara kökenli kirleticiler tarafından kirlilikle karşı karşıyadır. En büyük risk altında olan kıyılar Avrupa kıyılarıdır ve Asya ve Pasifik kıyıları bunları takip etmektedir [6]. Bu kirliliklerin büyük bir kısmı petrol sızıntılarından kaynaklanmaktadır ve bütün dünya kıyısız alanları olumsuz yönde

etkilemektedir. GESAMP'ın 1990 yılındaki raporuna göre, denizlere karışan toplam petrolün % 46'sı sadece gemilerden kaynaklandığı vurgulanmaktadır [8].

Dünya denizlerindeki gemi ve gemi aktivitelerinin neden olduğu kirlenmenin boyutları Çizelge 2.6'da verilmiştir. Çizelgeden de görüleceği gibi yapılan ölçümlere göre onbir yıl içerisinde kirliliğin azaldığı görülmektedir. Bu kirlenmenin azalmasını şu şekilde özetleyebiliriz,

- » Uluslararası kanunlarla kirli balast ve sintinelerin denizlere deşarjının önlenmesi
- » Sintine ve kirli balast suları için tersanelerde ve limanlarda arıtma tesislerinin kurulması
- » Gemi tasarımlarının geliştirilmiş olması.

Çizelge 2.6 Dünya denizlerinde gemi ve gemi aktivitelerinin neden olduğu kirlenmenin boyutları [19]

	1989 (milyon ton)	2000 (milyon ton)
Tanker Operasyonları	0.159	0.163
Tanker Kazaları	0.114	0.162
Gemi Sintineleri	0.253	0.524
Tanker Terminalleri	0.030	0.002
Tanker Dışı Gemi Kazaları	0.007	0.02
Gemi Sökümleri	0.003	3.750
TOPLAM	0.57	4.630

Türkiye coğrafi konumu nedeni ile, özellikle Karadeniz'e kıyısı olan ülkelere ulaşım açısından, dünyanın önemli noktalarından birinde bulunmaktadır. Karadeniz, Marmara Denizi, Ege Denizi ve Akdeniz yarı kapalı deniz olduklarından, kendilerini yenileme süreçleri oldukça uzundur. Gemilerin sintine ve balast sularını bu denizlere basmaları, ayrıca denizlerimizde meydana gelen tanker kazaları bu denizler için büyük bir problem oluşturmaktadır. Özellikle İstanbul ve Çanakkale Boğazları kaza riskinin en büyük olduğu alanlardır. Denizcilik Müsteşarlığının verilerine göre son 10 yıl içerisinde İstanbul Boğazı'nda 350 deniz kazası olmuştur. Bu kazaların % 57'si çarpışma, % 22'si karaya oturma ve % 21'i diğer nedenlerle meydana gelmiştir. Bu kazalardan ciddi

sonuçlar doğuranların sayısı ise 30’dur. Boğazlar, ciddi deniz kirliliğine yol açacak kaza tehditleri ile karşı karşıyadır [20].

İstanbul Çanakale Boğazlarından geçen gemilerin neden olduğu evre kirliliğini dört başlıkta toplayabiliriz [21]:

- » Baca gazlarının yarattığı evre kirliliği,
- » Atıklarını denize boşaltmaları sonucu oluşan evre kirliliği
- » Gemi makinelerinin jeneratörlerinin, egzozlarının, pervanelerinin denizde ve havada neden olduğu gürültü kirlilikleri,
- » Gemilerin karaya oturma, çatışma gibi kazalar sonucunda yara amasının, batmasının denize ve havaya yayılması, yanması ve patlamasının neden olduğu evre kirlilikleri.

Bu meddeler içinde çevreye etkisinin en büyük olduğu madde gemi kazalarının neden olduğu evre kirlilikleridir.

Denizlerimizdeki diğer bir tehtit ise kimyasal tanker terminalleridir. Marmara Denizi’nde ve özellikle İzmit Körfezi kıyılarında bulunan kimyasal tanker terminalleri kimyasal tanker trafiğini arttırmaktadır. Kimyasal tanker terminallerindeki alım tesislerinin yetersizliği, gelen tankerin tank yıkama sularını ve kirli balastların denize deşarj etmeleri tehlikesini ortaya çıkarmaktadır [6].

Denizlerdeki petrol kirliliğini önlemek amacı ile çeşitli uluslararası anlaşmalar imzalanmıştır, bunların arasında MARPOL bu anlaşmaların temelini oluşturmaktadır. Türkiye’de ise deniz kirliliği kontrolüne yönelik yönetmelikler mevcuttur (Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği, Gemilerden Atık Alınmasına Dair Yönetmelik).

2.4 Gemilerden Kaynaklanan Kirliliğe İlişkin Uluslararası ve Ulusal Mevzuat

Deniz kirlenmesi üzerine yaklaşımlar genel olarak küresel ölçekte ele alan uluslararası kuruluşlar tarafından yapılmaktadır. Bunların içinde Avrupa Birliği, Birleşmiş Milletler evre Programı (UNEP), Birleşmiş Milletler Kalkınma Programı (UNDP), Dünya Bankası

(WB), Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) bulunmaktadır [6]. Deniz kirliliğine karşı uluslararası ölçekte yapılan sözleşmeler 20. yüzyılın ortalarından itibaren görülmeye başlamıştır. Bu sözleşmeler içerisinde, denizcilik sektörüne etki eden her türlü teknik konuyla ilgilenme amacıyla Birleşmiş Milletler tarafından kurulmuş olan IMO'nun 1973 yılında yayınlanmış olan Gemiler Neden Olduğu Kirlenmenin Önlenmesine ilişkin Uluslar arası Sözleşmesi (MARPOL 73/78) en kapsamlı düzenlemelerden biridir. Sözleşmenin amacı, denizlerin petrol, pis sular, çöpler, zehirli sıvılar, ambalajlı zararlı maddelerden kirlenmesinin ve kaza sonucu oluşacak deniz ve çevre kirliliğinin önlenmesidir.

MARPOL 73/78 Sözleşmesi, taraf ülkelerin limanlarına yanaşan gemilerin katı ve sıvı atıklarını almak üzere atık kabul tesisi oluşturma zorunluluğunu getirmiştir. Bu sözleşmenin kuralları uyarınca, gemilerin denize yağ, yağ karışımı, çöp ve pis su dökmesi yasaklanmıştır. Bu atıkların yandıktıkları limanlardaki atık kabul tesislerince alınana kadar gemilerdeki tanklarda biriktirme zorunluluğu getirilirken, limanlara da sintine ve balast sularını, pis su ve çöpleri gecikmeye meydan vermeyecek şekilde alacak atık kabul tesisi oluşturma yükümlülüğü getirmiştir [20].

MARPOL Sözleşmesi, kirliliğe neden olacak aykırı hareketlere, taraf devletlerin uygulayabileceği yaptırımların çerçevesini de düzenlemiştir. Buna göre; sözleşme gereklerine aykırı olan her türlü hareket yasaklanabilecek ve devletin yasama yetkisi dâhilinde idari mevzuatta cezai hükümlerce cezalandırılabilir [20].

Sadece Akdeniz ülkeleri taraf alan ve Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP) tarafından düzenlemiş olan bir diğer sözleşmede Akdeniz'in Kirlenmeye Karşı Korunmasına Dair 1976 Barselona Sözleşmesi'dir. Sözleşmeye taraf Akdeniz ülkeleri, bölgenin kirlenmesine karşı dayanışma içerisinde tüm önlemleri alacaklarını taahhüt etmişlerdir.

Ülkemizi de ilgilendiren bir diğer sözleşme ise, Karadeniz'in çevresel sorunlarının temel nedenleri araştırılmak üzere 6 bölge ülkeleri (Türkiye, Bulgaristan, Romanya, Ukrayna, Rusya Federasyonu ve Gürcistan) tarafından Bükreş'te imzalanmış olan "Karadeniz'in Kirlenmeye Karşı Korunmasına Dair Bükreş Sözleşmesi"dir. 1992 yılında imzalanan bu

sözleşme ile taraf ülkeler Karadeniz’de kara kökenli kirleticiler tarafından kirletilmesinin önlenmesi ve ortadan kaldırılmasını taahhüt etmişlerdir.

“Tehlikeli Atıkların Sınırlar ötesi Taşınmasının ve Bertarafının Kontrolüne Dair 1989 Basel Sözleşmesi” BM üyesi ülkeler tarafından tehlikeli atık maddelerin sınırlar ötesi yasadışı trafiğinin yarattığı kaygılar dolayısı ile imzalanmıştır. Sözleşme ekinde kontrol edilecek atık kategorileri, özel değerlendirmeye tabi tutulacak atık kategorileri, tehlikeli özellikler listesi, bertaraf işlemleri yer almaktadır. Sözleşmenin 4. maddesi uyarınca taraf ülkeler bertaraf amacı ile tehlikeli atıkların veya diğer atıkların ithalini yasaklayabilirler. Sözleşme uyarınca tüm atıklar kaynak ülkelerinde önlem alınmak suretiyle zararsız hale getirilecektir.

“Petrol Kirliliğine Karşı Hazırlık, Müdahale ve İşbirliği Hakkında Uluslararası Sözleşme (OPRC 1990) Sözleşme" 1990 yılında IMO tarafından imzaya açılmıştır. Bu sözleşme, petrol kirliliğine karşı hazırlıklı olma ve müdahale konusunda taraflar arasında uluslararası koordinasyon ve işbirliği sağlamak, bilgi, eğitim ve teknik yardım hususlarını kapsamakta olup, IMO' ya yeni bir sorumluluk getirmektedir. Sözleşme ile MARPOL 73/78'den sonra, ciddi bir petrol kirliliği olayının çevreye yaratacağı zararları asgariye indirmek üzere, taraf ülkelere bölgesel planda da ortak hareket etme sorumlulukları getirilmiştir.

Gemilerden kaynaklanan deniz kirliliğinin en aza indirilmesi ancak uluslararası kurallara uyarak sağlanabilir. Bu amaçla, Türk karasularında gemilerden kaynaklanan deniz kirliliğini önlemek veya en aza indirmek amacı ile limanlarda yeterli atık alım tesislerinin kurulmasını ve denetlemesini temin etmek gerek ulusal gerekse ülkemizin taraf olduğu uluslararası sözleşmeler gereği bir zorunluluktur.

Türkiye’de deniz kirliliği denetleme konusunda 31/12/2004 tarihli 25687 sayılı “Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği” incelemek gerekirse, yönetmeliğin dördüncü bölüm madde 16/c’sine göre içme ve kullanma suyu temin edilen kıta içi yüzeysel sularda yöre halkının güvenlik, toplu taşıma, su ürünleri çıkarılması gibi gerekli ihtiyaçlarını karşılamak amacı konusunda akaryakıt ile çalışan kayık, motor ve benzeri araçların su alma yapısına 300 metreden daha yakın olmamak şartı ile girişlerine izin verilir.

Yönetmelik gereğince bu amaçla kullanılan araçlarda oluşabilecek her türlü atıksu ve sintine suyunun arıtıldıktan sonra bile içme ve kullanma suyu rezervuarına boşaltılması yasaktır. Yönetmeliğin Madde 23/d'sinde denizlerle ilgili kirletme yasakları gereğince gemi ve diğer deniz araçlarından kaynaklanan petrol ve petrol türevi içeren katı ve sıvı atıkların ve bu denizler üzerindeki hava sahasında seyreden uçakların atıklarının Türk karasularına boşaltılması yasaktır. Atıkların bertaraf işlemleri ve liman yöneticilerinin yükümlülükleri üzerine yönetmeliğin 19. madde gereğince liman yöneticileri, sahip oldukları atık kabul tesislerinde toplanan petrol ve petrol türevli katı ve suyu ayrıştırılmış sıvı atıkları ve zehirli sıvı madde atıklarını lisanslı bertaraf tesislerine, çöp atıklarını belediyelerin katı atık işleme veya düzenli depolama tesislerine, pis suyu da kendi arıtma tesislerinde arıtmak ya da belediyelerin atık su alt yapı tesislerine bağlamak, taşımak veya taşıtmakla yükümlüdür.

25682 sayılı ve 26/11/2004 tarihli "Gemilerden Atık Alınması ve Atıkların Kontrolü Yönetmeliği" gemilerin normal faaliyetleri sonucunda ortaya çıkan MARPOL 73/78 EK-I kapsamında bulunan petrol ve petrol türevli katı ve sıvı atıkları, MARPOL 73/78 EK-II kapsamında bulunan zehirli sıvı madde atıkları, MARPOL 73/78 EK-IV kapsamında bulunan pis suları ve MARPOL 73/78 EK-V kapsamında bulunan çöp atıklarını, atık olarak kabul eder.

Ayrıca, sintine suyu 21/1/2004 tarihli ve 25353 sayılı "Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği"ne göre Kategori-II içinde değerlendirilir ve bertarafı için Kategori-II ve/veya Kategori-III bertaraf yöntemleri esas alınır.

Petrol ve petrol türevli atıkların sintine suyu ile karıştırılmaması kaydıyla petrol rafinerilerine gönderilmesine Bakanlıkça uygun görülmesi durumunda izin verilebilir, aksi halde 27/8/1995 tarihli ve 22387 sayılı Resmî Gazete'de yayımlanan Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliğinin ilgili hükümleri doğrultusunda bertaraf edilmesi gerekmektedir.

SİNTİNE SULARI

3.1 Genel Tanım

Su gemilerin makina dairesinde birçok yerde kullanılmaktadır. Bu suyun bir kısmı sızıntılarla veya işletme yanlışlarından dolayı kaybolmaktadır. Geminin en düşük seviyesindeki bölümünde sintine tankı bulunmaktadır. Geminin makina dairesinin etrafında düşük seviyedeki bu bölümde sintine suları birikmektedir. Bu tankın boyutları geminin büyüklüğüne ve toplanacak sintine suyu miktarına bağlıdır.

Sintine suyunun içeriğinde temiz su, deniz suyu, yağ, çamur, kimyasallar ve birçok farklı sıvı bulunmaktadır. Sintine tankına gelen temiz su ve deniz suları borulama hattındaki sızıntılardan, sızıntısı olan pompalarda veya vanalardan, su tankların taşmasından kaynaklanabilir. Sintine suyundaki deniz suyunun büyük bir kısmı şaft salmastra veya salmastra kutusundaki sızıntıdan kaynaklanmaktadır. Ayrıca deniz suyu, ana denizci sandığı vanalarındaki sızıntılardan da sızabilmektedir. Temiz su ise ısı değiştiricilerden, temiz su jeneratöründen ve buhar kazanlarından sintine suyuna karışabilir. Sintine suyundaki yağın esas kaynağı ise petrol saflaştırılardan, petrol hattındaki sızıntılardan ve yağ taşmalarından kaynaklanmaktadır.

Dünya tankerlerinin % 80'i sintine sularını sintine tanklarında biriktirirken %20'si denize boşaltarak kirlenmeye neden olmaktadır [20].

Sintine atık suyu gövdede veya tesisatlardaki kaçaklardan kaynaklanan suları, yakıt kaçaklarını, yağlı atıkları, çeşitli temizlik katkılarını, inceltici ve boya atıklarını, ambar kaçaklarını (taşınan mala göre değişir) içeren bir atıksudur [7].

3.2 Sintine Sularının Özellikleri

Motor, jeneratör, şanzıman, vites kutusu ve tanklardan sızan petrol, dizel yağı, yağ, antifriz, solvent gibi madde içeren bu atıklar sintine tankında toplanmaktadır. Ayrıca gemide kullanılan deterjanlar ve boyalarda bu tankta depolanmaktadır.

Sintine suyunun sintine tankında uzun süre depolanması durumunda kötü kokuya oluşabilir, ayrıca petrol içeriğinden kaynaklanan yanıcı/patlayıcı özelliğinden dolayı tehlike yaratabilir. Ayrıca, hava sıcaklığının artması ile nem artacak ve çeşitli ekipmanların paslanmasına ve korozyonuna neden olacaktır, ve sızan su miktarı artacaktır. Bu nedenle bu suyun aralıklarla uzaklaştırılması gerekmektedir.

Sintine suyundaki yağ oranı gemiden gemiye değişiklik göstermektedir [22]. Bir geminin yakıt deposu hasarlı ise sızan yakıt miktarı artacağından sintine suyundaki yağ içeriği de artacaktır.

Atık su miktarı sintine pompalarına takılan özel filtreler ile azaltmak mümkündür. Sadece hidrokarbonları tutabilen bu filtrelerden yağ ayırıcılığı olanlar büyük yat ve ticari gemiler için dizayn edilmiş olup makine dairesine monte edilirler.

3.3 Sintine Sularının Denize Etkileri

Denizlerde pek çok canlı türü birbirleri etkileşim halinde yaşamlarını sürdürmektedirler. Deniz yaşamının besin zincirinin ilk halkaları olan planktonların yağlardan zarar görmeleri sonucu bu etki zincirin diğer halkalarını da etkisi altına alarak bütün deniz hayatını etkilemesine neden olur.

Yoğunluğu deniz suyundan az olan yağ, denizdeki canlılar için hayati önem taşıyan çözünmüş oksijenin difüzyonunu engelleyen bir tabaka oluşturmaktadır. Çözünmüş oksijen konsantrasyonunun azalmasına neden olan bu durum sonucunda, bazı özel organizma türleri ortamı terk ederek, çözünmüş oksijen konsantrasyonu yüksek olan bölgelere gitmektedir. Ayrıca yağ, güneş ışığının deniz suyuna nüfuz etmesini engelleyerek, denizin dibine düşen ışınlarının gitmesini engellemekte ve ekolojik

dengede problemler oluşturmaktadır. Yağ balıkların solungaçlarına yapışarak solunum yapmalarına, deniz kuşlarının ise tüylerine yapışarak uçmalarına engel olmaktadır [16].

Açık denizde su yüzeyindeki yağ tabakasının deniz dibini etkisi azken, sığ sularda ve limanlarda ise etkisi daha fazladır. Sığ sularda yüzeydeki yağ damlacıkları zamanla deniz tabanına ulaşarak dip canlılarına zarar vermektedir. Yağ dibe çökerken yüzeyde bulunan diğer parçacıkların da yağın yüzeyine yapışarak çökmesi ile zarar artmakta ve zararın etkisinin de uzun sürmesine neden olmaktadır [17].

Denize dökülen sintine atık sularında ki yağlar çeşitli fiziksel ve kimyasal etkiler ile değişimlere uğrarlar. Bu etkiler kısaca şöyledir;

3.3.1 Yayılma

Yağ denize yüzeyinde önce kendi ağırlığı ile daha sonra yüzey geriliminin etkisi ile yayılır. Yüksek viskoziteli yağlar, özellikle akma noktasının altındaki ısılarda fazla oranda yayılım gösterirler. Yayılma oranındaki çeşitlilik; rüzgar hızı, akıntı gel-git akıntıları gibi koşulların değişikliklerine bağlıdır [17].

3.3.2 Buharlaşma

Buharlaşmanın miktarı yağın uçuculuğu ile ilgilidir. Yağın yayılması ile yüzey alanı genişlemekte ve bu da buharlaşmayı etkilemektedir. Dalgalı deniz, yüksek rüzgar hızı ve sıcaklık buharlaşma miktarını artırır. Buharlaşma sonucunda yüzeyde kalan yağların yoğunluğu ve vizkositesi artar [17].Benzin ve mazot gibi daha hafif olan petrol ürünleri fazla miktarda ve kısa sürede buharlaşırken fuel-oil gibi daha ağır olan petrol ürünleri çok sınırlı oranda buharlaşır [17].

3.3.3 Dağılma

Yüzeyde yayılmış yağ tabakası dalga ve çalkantılar ile yağ damlacıkları oluşturarak bunların suya tamamen karışmasına neden olabilirler. Viskoz yağlar su yüzeyinde kalın tabakalar halinde kalma eğilimindedirler. Bu tip yağlar deniz yüzeyinde haftalarca kalıken, aksine akışkan olan yağlar birkaç gün içinde dağılmaktadırlar [17].

3.3.4 Sübyeleşme

Madeni yağların çoğu hacmini arttırarak sulu yağ sübyesi oluşturma eğilimindedirler. Dalgalı bir denizde pek çok yağ hızla sübyeleşir ve dağılmaya karşı bir direnç oluşturur. Sübyeeler sakin deniz ortamında güneş ışınlarıyla ısınmaları ile veya kıyıya vurmaları ile tekrar yağ ve suya ayrılırlar [17].

3.3.5 Çözünme

Yağların çözünme oranı ve miktarı, yağın içeriğine, yayılma miktarına, su ısısına, türbülansa ve dağılma miktarına bağlıdır [17].

3.4 Sintine ve Balast Suları Kabul Tesisleri ile İlgili Türkiye'deki Durum

Türkiye'de liman, iskele, yat limanı (marina), gibi toplam 295 adet kıyı tesisi bulunmaktadır. Bu tesislerden 7 liman TCDD Genel Müdürlüğü, 17 liman ve iskele TDC, 2 liman TÜPRAŞ, 20 liman ve iskele ait oldukları kamu kurumu, 50 liman ve iskele belediye ve özel idareler, 53 liman ve iskele özel sektör, 13 yat limanı Turizm Bakanlığı ve belediyeler, 128 balıkçı barınağı ise kooperatifler, belediyeler ve özel idareler tarafından işletilmektedir [20].

Ülkemizdeki limanların incelenmesi sonucunda Marmara Bölgesindeki limanlarda bulunan atık kabul tesislerinin bir kısmının yeterli olduğu, ancak diğer limanlarımızda ise atık kabul tesislerinin bulunmadığı tespit edilmiştir. Örneğin Gemlik, Mudanya, Erdek, Çanakkale, Gelibolu, Tekirdağ ve Silivri'deki limanlarda atık alım tesisi bulunmamaktadır [6].

Limanlardaki atık kabul tesisleri birbirlerinden farklı nitelikte ve farklı kapasitededir. Bu tesislerinin büyük bir bölümü sintine ve balast sularının gemilerden tankerlerle alınmasına yöneliktir. Arıtma yapılmayan atık kabul tesislerinde; sintine suyunun içeriğindeki yağ sintine suyunun tanklarda dinlendirilmesiyle ayrıştırılmaktadır. Sintine suyundan ayrıştırılan yağ özel sektör kuruluşlarına satılmakta, suyu ise denize deşarj edilmektedir. Arıtma yapılan atık kabul tesislerinde genellikle kimyasal arıtım

uygulanmakta, sudan ayrıştırılan yağ özel sektöre satılmakta ve arıtım sonrası elde edilen temiz su ise denize deşarj edilmekte veya kanalizasyona verilmektedir.

TCDD limanlarındaki en büyük atık kabul tesislerinden biri olan Haydarpaşa limanındaki 2006 yılında tamamlanan atık kabul tesisinin kapasitesi 42 m³/saattir [23]. Sintine sularının içeriğindeki yağ ilk önce dinlendirilerek yüze çıkmasını sağlanmaktadır, daha sonrasında ise arıtma tesisine alınan alt fazdaki su alüminyum klorür ve anyonik polielektrolit eklenerek kimyasal koagülasyon ile arıtılmaktadır. Üst fazdan alınan yağ ise separatörler vasıtasıyla içeriğindeki su alındıktan sonra özel kuruluşlara satılmaktadır.

Ülkemizde özel sektör kuruluşlarınca, yerel yönetimlerce ve kamu iktisadi teşebbüslerince işletilen birçok liman bulunmaktadır. Limanların farklı kuruluşlar tarafından işletilmesi atık kabul tesislerinin uluslararası sözleşmelere uyumlu bir şekilde yönetilmesini zorlaştırmaktadır [20].

3.5 Arıtım Yöntemleri

Sintine suyunun karakterizasyonu ve miktarı geminin tipine ve işletim koşullarına bağlı olarak değişim göstermektedir[14]. Genel olarak içeriğinde yakıt artığı, deniz suyu, kullanılmış yağlar, deterjan gibi maddeler bulunması nedeniyle arıtımı oldukça zor sulardır. Sintine suyunun arıtımındaki en önemli noktalardan bir de yağın uzaklaştırılmasıdır. Yağın suda birçok halde bulunma durumu çevresel bir problemdir. Yağlar (hidrokarbonlar dahil olmak üzere) suyun kalitesini önemli ölçüde düşürmektedir ve rengi ve ışık geçirgenliği (denizdeki fotobiyolojik döngü için gerekli ışığı adsorbe eder) gibi görsel değişikliklerle birlikte kokusunu ve tadını, vizkozitesin, iletkenliğinin değişmesine neden olur.

Yağlar su da dört şekilde bulunabilirler [24]. Yağlar,

- » Yüzeyde,
- » Emülsiyeye halde
- » Çözünmüş patiküller halde,
- » Askıda katı maddelerin üzerinde adsorbe edilmiş halde bulunabilirler.

Yüksek stabiliteye sahip yağ emülsiyonlarının klasik metotlarla arıtılması oldukça zordur. Yüzeyde bulunan yağlar graviteli ayırıcılarla kullanılarak uzaklaştırılabilirken, stabil olmayan yağ/su emülsiyonları yağın serbest forma dönüşmesi için emülsiyon kırıcı maddelerin ilavesi veya ısıtma işlemi yapılması gerekmektedir.

Sintine sularının arıtımındaki kullanılan klasik uygulamalar çöktürme ve yüzdürme, santrifüj ile ayırma, filtrasyon, koagülasyon gibi fiziksel ve kimyasal proseslerdir. Sintine sularının içeriğindeki yağların büyük kısmının emülsiyeye halde olmasından dolayı fiziksel yöntemlerin kullanımı yetersiz kalabilmektedir. Caplan vd. [25] ve Woytowich vd. [26] geleneksel yağ/su ayırma sistemleriyle 20 mikrondan küçük emülsiyeye halindeki yağ damlacıklarının ayırıştırılamadığını belirtmişlerdir. Yağ içeren suların arıtılmasında geleneksel yöntemlerin verimli olmadığı belirtildiği gibi ultrafiltrasyon (UF) [27,28], UF/membran destilasyon [29,30], sulu oksidasyon [31], biyoteknolojik [32], elektrokoagülasyon [33], fotokatalitik [34] yöntemlerinin uygulandığı sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır.

Sintinenin sularının yüzeyinde bulunan yağların uzaklaştırılmasında kullanılan sistemlerden biri plakalı ayırıcılardır. Temel prensibi yatay akışlı tanklarda çökeltim bölgesi yüksekliği boyunca dikey levhalarla ayrılarak, seri halde küçük yüksekliklere sahip çökeltim bölgeleri oluşturmak ve böylece paralel plakalar arasına giren yağın üniform olarak dağılmasını sağlamaktır.

Santrifüj mantığı ile çalışan bir diğer sistem ise seperatörlerin kullanımıdır. Genellikle sintine sularının arıtıma alınmadan önce bekletilmesi sırasında üst fazında biriken yağlı kısımdan suyun ayrılması için kullanılmaktadır. Yüksek devirli makineler olan seperatörlerle yağ veya suyu ayırmanın temel prensibi, merkezkaç kuvveti oluşturarak anafaz içersindeki istenmeyen partiküllerin ayrılması şeklindedir.

Yüzdürme (flotasyon) yüzebilen ve askıdaki katı zerrecikleri ve yağları içinde bulunduğu sıvı ortamdan ayırmak amacıyla kullanılan bir yöntemdir. Askıdaki ve bazı çökebilir zerrecikler gaz kabarcıklarıyla birleşerek yoğunlukları sıvının yoğunluğundan az aldığı için su yüzeyine doğru hareket ederler. Yüzeyde biriken partiküller ve yağlar flotasyon sonrasında bir sıyrıcı yardımı ile sıyrılarak uzaklaştırılırlar. Flotasyon işlemi çözünmüş

hava ile yada havalandırma gibi sistemler yardımı ile yapılabilirken, elektrokimyasal olarak da (elektroflotasyon) gerçekleştirilebilmektedir.

Emülsiyonların gideriminde etkinliği birçok atıksu arıtımında kanıtlanmış olan membran proseslerinin sintine sularının arıtımı konusundaki çalışmaları oldukça azdır. Sintine suyu arıtımında membran sistemlerinin kullanımında karşılaşılan en büyük problem, askıda katı madde ve yağ içeriğinden dolağı membranların tıkanmasıdır[22]. Peng vd [27] ve Trembley vd. [28] sintine suyunu arıtmada ultrafiltrasyon sistemini kullanımını araştırmışlar, fakat yağ membranları tıkma riskinden ötürü ultrafiltrasyon uygulamadan önce mikrofiltasyon (MF) kullanmışlar ve elde edilen çıkış suyunun yağ içeriği izin verilen sınır değerlerinin (15ppm) oldukça altta olduğunu göstermişlerdir. Benito vd. [29] 4 ve 90µm çaplarındaki yağ emülsiyonları içeren sintine suyunun arıtımında 100 nm ve 6 nm gözenek çapına sahip 2 farklı membranı incelemiş ve her iki membranda da 0,2 – 0,5 MPa basınç altında yağ ve gres konsantrasyonunun 15 ppm'in altına kadar indirmişlerdir. Gryta vd. [30] ise ön işlem yapılmamış Szczecin Limanı'ndan aldıkları sintine suyunu kullanarak UF/MD sisteminin etkinliğini araştırmışlar. Polivinil florür membranlara sahip tübüler ultrafiltrasyon modülü ile yağ içeriğinin 5 ppm'den daha aza indirmeyi başarmış ve akabinde kullandıkları polipropilen membrana sahip membran destilasyon modülü ile de yağı tamamını, toplam organik karbon içeriğini %99,5 oranında ve toplam askıda katı madde içeriğini de %99,9 oranında gidermiştir. Araştırmacılar, ultrafiltrasyon ve membran destilasyon metodunun sintine suyu arıtımında verimliliğini kanıtlamışlardır.

Genellikle endüstriyel atıkların ve çamurların artımında kullanılan ıslak hava oksidasyonu prosesi organik maddelerin yüksek basınç ve sıcaklıkta oksijen ile tepkisi sağlanarak elde edilen arıtım prosesidir. Bu proses ile kompleks organik bileşikler, biyolojik olarak parçalanabilen basit formlara ve büyük çoğunlukla da karbondioksit ve suya oksitlenirler. Sintine sularının sulu oksidasyon ile arıtımını inceleyen Bernal ve arkadaşları [31] yüksek oksijen konsantrasyonunda 200 bar basınçta ve 350°C sıcaklıkta KOİ giderimi %90, yağ ve gres giderim ise %99,9 (15 000 ppm olan yağ içeriği 15 ppm'in altına indirilmiştir) oranında ve etkin bir şekilde arıtılabildiğini göstermişlerdir.

Yang vd. [32] biyolojik bozunma (biodegradation) ile emülsiyel dizel yakıtların arıtımını incelemişler ve yüksek tuzluluklara dayanıklı hale getirilmiş mikroorganizmalar biofiltrede kullanılmış ve %90 oranında TOK giderimi sağlarken emülsiyel dizel yakıtın giderimini de dizel yakıtın %7'lik gibi bir kısmını da uçtuğunu göstererek kanıtlamışlardır.

Sintine sularının literatürde elektrokimyasal yöntemlerle arıtım uygulamalarının sayısı oldukça azdır. Woytowich vd. [26] tarafından gerçekleştirilmiş olan bir çalışmada demir ve alüminyum elektrotlar kullanarak elektrokoagülasyon prosesi incelenmiş ve araştırmacılar elektrokoagülasyonun daha yüksek maliyetli klasik kimyasal proseslere göre daha çok kabul görmeye başladığını belirtmişlerdir.

ELEKTROKİMYASAL ARITMA

Elektrokimya veya elektrokimyasal prosesler artık günlük hayatımızın birçok yerinde rastlanmaktadır. Kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren piller, akümülatörlerin yanı sıra bazı metallerin saflaştırılmasında veya elektriksel kaplamasında da elektrokimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren bu düzeneklere genel olarak elektrokimyasal hücre denilmektedir. Bu hücrelerde yükseltgenmenin gerçekleştiği elektrot anot, indirgenmenin gerçekleştiği elektrot ise katot olarak adlandırılır ve çözelti içerisinde bulunan katyonlar katoda, anyonlar ise anoda doğru hareket ederler.

Biyolojik prosesler ve fiziko-kimyasal prosesler dahil artık birçok arıtma teknolojisi hakkında birçok konu bilinmektedir ve uygulanmaktadır, fakat hala daha verimli ve pahalı olmayan arıtma teknolojileri araştırılmaktadır. Son yıllarda elektrokimyasal arıtım yöntemleri de artık literatürde yerini almaya başlamıştır.

Elektrokimyasal arıtma metotları günümüzde evsel atıksuların, atık yağların, boyaların, askıda katı maddelerin, sızıntı sularının, organik madde atıklarının, sentetik atıksular, ağır metallerin gideriminde ve suların deflorinasyonu gibi birçok dalda uygulanmaktadır [34]. Elektrokimyasal prosesler içinde en çok kullanılanlar; elektrokoagülasyon, elektroflokülasyon, elektroflotasyon ve elektrooksidasyondur.

Elektrokoagülasyon kirlletici giderimi için nötralizasyonda kullanılacak kimyasalın elektrokimyasal olarak üretimi olarak açıklanabilir. Elektroflokülasyon ise çökebilecek büyük partiküllerin oluşumu için elektrokimyasal işlemdir [24]. Elektroflotasyon elektriksel olarak üretilen gazlar (örneğin, O_2 , H_2) ile kirleticilerin bu gaz balonlarına

tutunması ile çözeltiden daha kolay ayrılabilceğı yüzey kısmına taşınımını içeren bir işlemdir. Elektrooksidasyon ise çözünmeyen elektrotlar (Ti, Ru, Pt, paslanmaz çelik vb.) kullanımı sonucu çıkan gazlar (O₂ ve H₂) ile oluşan H₂O₂ ve •OH radikalleri ile istenilen oksidasyon sağlanmaktadır.

4.1 Faraday Kanunu

Faraday yasalarına göre elektrotlarda açığa çıkan maddelerin kütleleri ile devreden geçen elektriksel yük arasında doğru orantı bulunmaktadır. Bir kesit üzerinden birim zamanda geçen yük miktarı elektrik akımını vermektedir ve SI birim sisteminde birimi amper (A)'dir [24].

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad (4.1)$$

Elektrik yükünün SI birim sistemindeki birimi coulomb (C)'dur ve 1 amper 1 coulomb/sn'e eşittir. Bir mol elektrotun taşıdığı yük 96485C'dur ve 1 Faraday (f) olarak bilinir.

Akım yoğunluğu ise birim elektrot yüzeyinden geçen elektrik akımıdır, ve Eşitlik (4.2) ile gösterilebilir[24].

$$i = \frac{I}{A} \quad (4.2)$$

Burada A elektrot yüzey alanıdır ve akım yoğunluğunun birimi ise A/m²'dir.

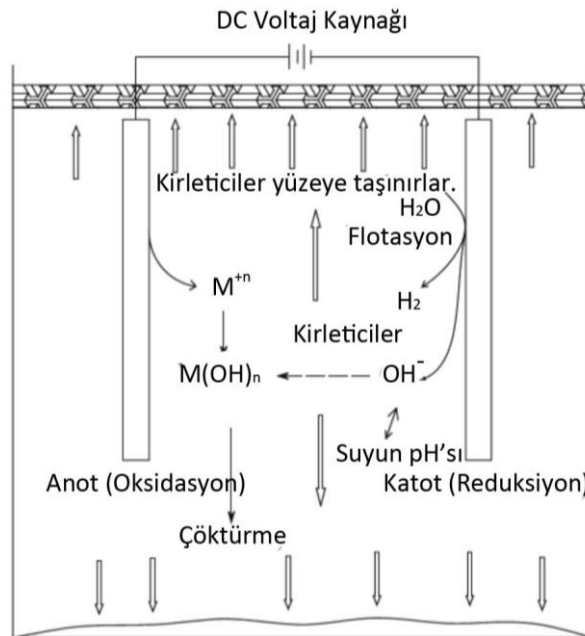
4.2 Elektrokoagülasyon Prosesi

Elektrokoagülasyon suya iyon sağlayan eriyen elektrotların (Fe/Al) kullanımı ile uygulanan ve birçok kimyasal ve fiziksel olayları içeren karmaşık bir prosestir. Kesikli ve sürekli uygulamaları ile asırlardır araştırılmaktadır. Elektrokoagülasyon yiyecek artıkları [35], yağlı atıksular [36], boya [37,38], tekstil [39], sızıntı suları [40], suyun defloridasyonu [41], maden atıksuları [42] ve ağır metal içeren atıksular [42,43] gibi birçok atıksu arıtımında kullanılmıştır.

Elektrokoagülasyonun genel mekanizmasında 3 temel prosesin rol oynadığı belirtilmektedir [39,44].

- » Elektrot yüzeyinde elektrolitik reaksiyonların gerçekleşmesi
- » Su fazında koagülant formasyonunun oluşması
- » Çözülmüş veya koloidal kirleticilerin koagülant üzerine adsorpsiyonu ve çöktürme veya flotasyon ile giderimi

Fe/Al elektrotlar anotta çözünerek suda polimerik demir ve alüminyum hidroksitlerine hemen hidrolize olan demir ve alüminyum iyonları vermektedir. Bu polimerik hidroksitler üstün koagülantlardır. Eriyen metal elektrotlar anodunun cidarında sürekli olarak polimerik hidroksitleri üretmek için kullanılırlar. Koagülasyon bu metal katyonlarının elektroforetik hareketleri sayesinde negatif partiküller ile birleşmesiyle oluşmaktadır. Atıksu içerisinde var olan kirleticiler, kimyasal reaksiyonlarla veya elektrodun erimesi ile elde edilmiş koloidal maddelere fiziksel ve kimyasal olarak tutunması ile arıtılmaktadırlar. Bunun akabinde elde edilen floklar elektroflotasyon, çöktürme ve filtreleme ile giderilmektedir. Klasik koagülasyonda, koagülasyon kimyasalların eklenmesi ile elde edilirken, buna karşıt olarak gerekli koagülantlar elektrokoagülasyon prosesinde elde edilmektedir. Ana hatları ile proses Şekil 4.1’de gösterilmiştir [45].



Şekil 4.1 İki elektrotlu elektrokoagülasyon hücresinin şematik gösterimi [45]

Alüminyum ve demir gibi çözünebilen elektrotlar su ortamında bulunan kolloidal maddelerin, yağların ya da bazı kirleticilerin giderilmesinde kullanılırken, titanyum gibi inert elektrotlar sudaki metal iyonların gideriminde kullanılmaktadır [44].

Kimyasal koagülasyonda ve elektrokoagülasyonda temel prensip şudur: Kolloidal süspansiyon içindeki elektriksel yüklü partiküllerin metalik hidroksit iyonları ile birleşip nötralizasyonun sağlanması ve sonrasında çöktürme veya flokülasyon ile kirliliğin uzaklaştırılmasıdır. Elektrokoagülasyon ile kimyasal elektrokoagülasyon arasındaki fark ise alüminyum yada demir iyonlarının suya verilme şeklidir. EC, demir yada alüminyum gibi çözünebilir anotların elektriksel çözünmesi ile suda metalik hidroksit flokların oluşturulması prensibine dayanmaktadır. Alüminyum ve demir içeren metal tuzlarının (alüminyum sülfat/klorür ve demir sülfat/klorür) hidrolize edilmesiyle ise kimyasal koagülasyon olmaktadır.

4.2.1 Elektrotlardaki Reaksiyonlar:

Basit elektrokoagülasyon reaktörü bir anot ve bir katottan oluşmaktadır. Dış bir kaynaktan potansiyel akım uygulandığında, anot maddesinde oksidasyon gerçekleşirken katotta metallerin indirgenme yada yükseltgenmeleri görülür. Anot olarak M metali kullanıldığında gerçekleşecek elektrokimyasal reaksiyonlar şu şekilde gösterilebilir [45]:

Anotta:

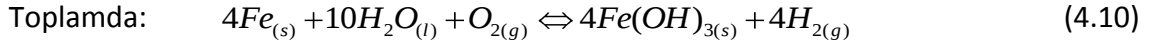
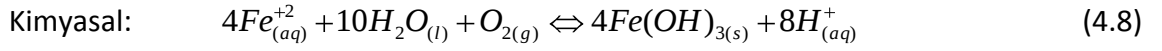


Katotta:

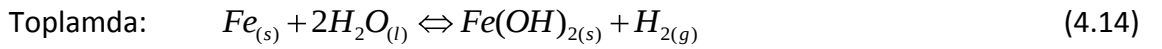
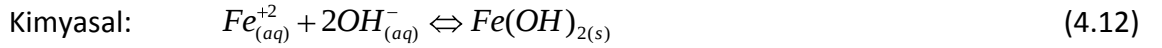


Hidrojen gazı demir yada alüminyum elektrotların kullanımı ile elde ediliyorsa, anottaki oksidasyon sonucu olarak Fe^{+3} veya Al^{+3} iyonları elde edilecek ve bu iyonlar katotta üretilen OH^- iyonları ile reaksiyona girecek ve çökerken kirleticileri üzerine adsorbe eden hidroksitlerine dönüşecektir. Demir yada çelik anotlar kullanıldığı zaman, metal hidroksitlerin üretiminde iki mekanizma düşünülmektedir [45]:

Mekanizma 1:



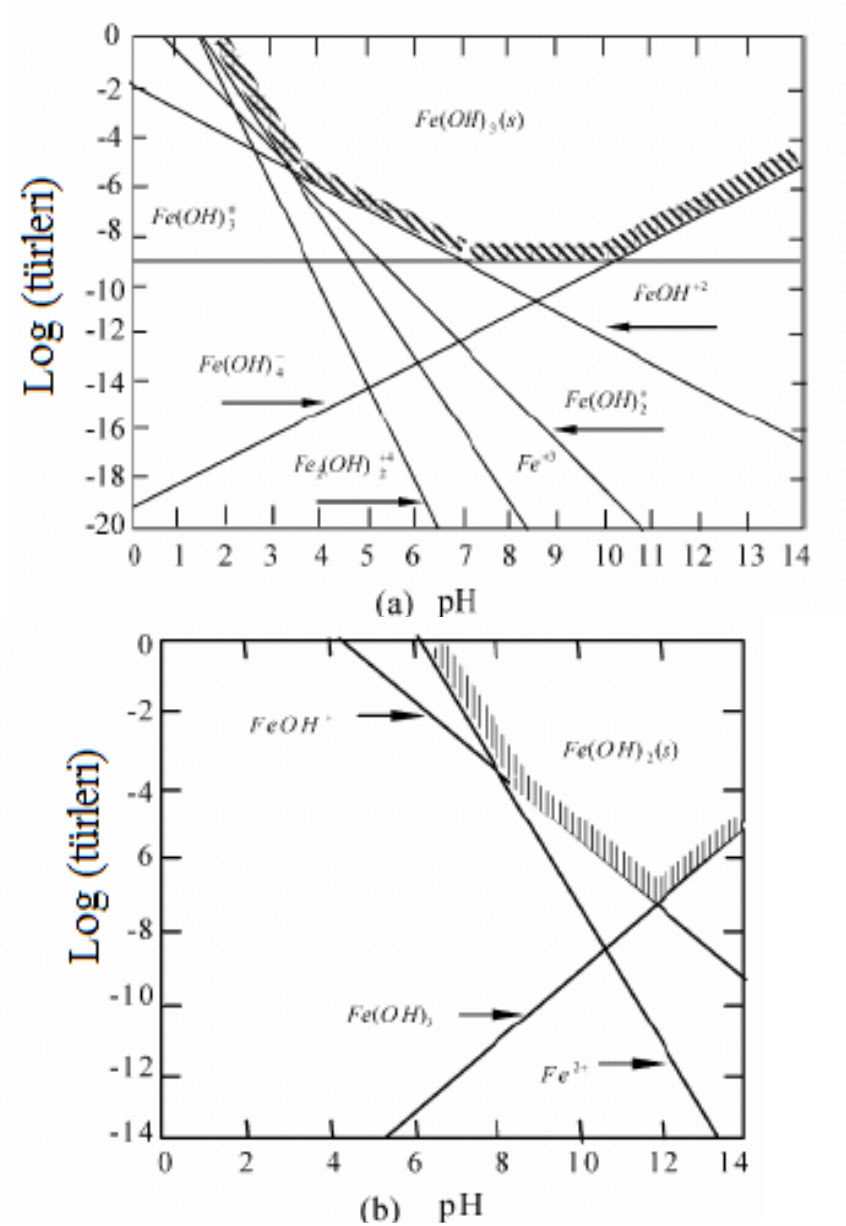
Mekanizma 2:



Bu mekanizmalar sonrası oluşan $Fe(OH)_{2(s)}$ formu, kirleticileri elektrostatik çekim veya kompleksleşme ile akabinde koagülasyon ile su ortamından jelatinimsi bir süspansiyon halinde uzaklaştırılır. Ayrıca redoks reaksiyonları sonucu oluşan H_2 gazı ile flotasyon oluşmakta ve çözünmüş veya askıdaki maddeleri flote ederek giderebilmektedir [44].

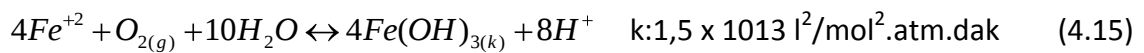
Fe^{3+} iyonları asidik şartlarda iken $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)^+$, $Fe(OH)_3$ gibi türleri oluştururken, alkali ortamda iken iyonları oluşturmaktadır. Bu nedenle elektrokoagülasyon prosesinde demir elektrotların kullanılması durumunda pH'ya bağlı olarak hem anyonik

hemde katyonik türlerin görülmesi mümkün olmaktadır. Demir iyonlarına ait pH-pC diyagramı Şekil 4.2’te gösterilmiştir.

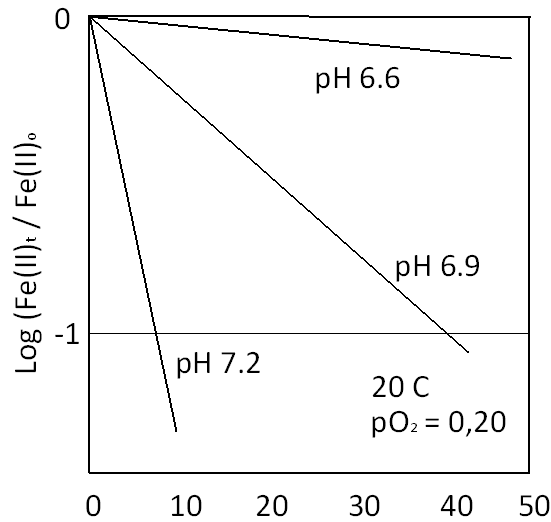


Şekil 4.2 Su ortamında Fe kompleksleri ve pH ilişkisi (a) Fe^{3+} ve (b) Fe^{2+} [46]

Elektrokoagülasyonda oluşan Fe^{+2} 'nin havadaki oksijen ile oksitlenmesi Denklem (4.15) ile gösterilebilir [74].



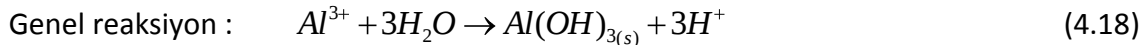
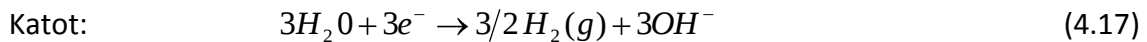
Denklem (4.15) pH 5'in altında gerçekleşmemektedir. Oksidasyon hızı pH'ya bağlıdır (Şekil 4.3), pH arttıkça oksidasyon hızı artmaktadır.



Şekil 4.3 Demirin hava oksijeni ile oksidasyonu [73]

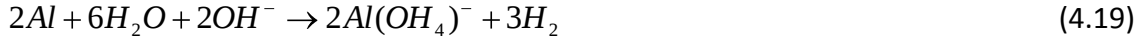
Şekil 4.3'e göre pH 6,9 ve pH 7,2'de $p\text{O}_2$ 0,2 atm ve 20°C sıcaklıkta reaksiyonun %90'nının gerçekleşmesi için gerekli süre 43 ve 8 dakikadır. Bakır, fosforik asit gibi bileşenler katalizör etki yaparak reaksiyonu hızlandırırken, yüksek alkalinite oksidasyonu yavaşlatmaktadır.

Elektrot olarak alüminyum kullanıldığında ise anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir [42,34].

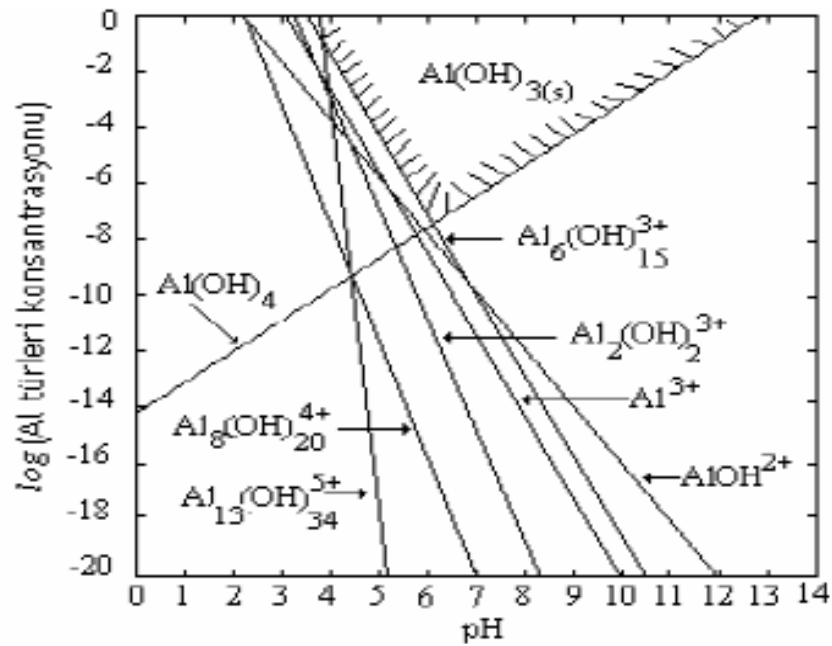


Alüminyum elektrotların anodunda ve katotunda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları sonucu Al^{3+} ve OH^- iyonları oluşur ve pH aralığına bağlı olarak Al(OH)^{2+} , Al(OH)_2^+ , Al(OH)_3 , Al(OH)_4^- gibi çözünebilir monomerik türlerine dönüşerek reaksiyona girerler. Oluşan monomerik türler ise kompleks çökelme kinetikleri uyarınca suda çözünmeyen Al(OH)_3 'e dönüşür [42,34].

Katot da meydana gelen indirgenme reaksiyonları sırasında, yüksek pH'da katot elektrodu OH^- iyonlarının saldırısına uğrayabilmektedir. Bu ortamda (4.4)'te belirtilen reaksiyon gerçekleşir ve $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ oluşur [47]. Asidik ortamda monomerik katyonların, alkali ortamda ise $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 'in baskın olduğu ifade edilmektedir[48].



Ortam pH'ına bağlı olarak monomerik türlerin yanında $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$ gibi polimerik türler de oluşabilmektedir (Şekil 4.4). Oluşan $\text{Al}(\text{OH})_3$ flokları geniş yüzey alanına sahip olmaları nedeniyle aynı zamanda suda bulunan organik kirleticileri hızlı bir biçimde adsorplarken, kolloidal partikülleri de sararak su ortamından uzaklaştırırlar.



Şekil 4.4 Alüminyum kompleksleri ve pH ilişkisi [49]

4.2.2 Elektrokoagülasyona Etki Eden Faktörler

4.2.2.1 İletkenlik

İletkenlik elektrokoagülasyon prosesi dahil bütün elektrokimyasal proseslerde özellikle enerji tüketimi açısından büyük önem taşıyan bir faktördür.

Bir çözeltinin iletkenliği o çözeltinin elektrik akımına gösterdiği direncin tersidir. İletkenliği düşük çözeltilerde çözeltinin direnci yüksek olması nedeniyle sabit bir akım altında ohm kanunu uyarınca elektrotlar arası gerilimde yüksek olur ve enerji tüketimi artar. İletkenliği yüksek çözeltilerde ise elektrotlar arası gerilimin azalmasına bağlı olarak enerji tüketimi de düşecektir. Başka bir deyişle, elektrolitin iletkenliği düşük olduğu zaman akım verimi azalma görülecektir ve arıtımın sağlayabilmesi için yüksek potansiyel uygulamak gerekecektir, bu da elektrodun pasivasyonuna neden olacağı gibi arıtma maliyetini de çoğaltacaktır.

Genel olarak NaCl eklenmesi ile elektrolitin iletkenliği arttırılır. Klorür elektrolizinde sudaki aktif klorür ile dezenfeksiyon da sağlamaktadır [45]. Ayrıca klorür eklenmesiyle sudaki CO_3^{2-} ve SO_4^{2-} 'nin neden olduğu negatif etkileri de giderecektir. Arıtılmak istenen suda CO_3^{2-} ve SO_4^{2-} 'nin varlığında Ca^{+2} ve Mg^{+2} 'nin çökmesi ve oksit tabakasının oluşumu görülecektir ve bu da akım veriminin düşürecek [50,51].



Bununla birlikte aşırı NaCl ilavesi kirletici giderim verimini düşürebilmekte veya elektrotların aşırı tüketimine ve üzerinde düzensiz çöküntülere neden olabilmektedir.

Su arıtımında elektrokoagülasyonun etkin uygulanabilmesi için suyun %20 Cl^- içermesi gerekmektedir [45].

4.2.2.2 Başlangıç pH'sı

Çözeltinin pH'sı gerçekleşen elektrolitik reaksiyonları ve metal iyonlarının çözünürlüğünü etkilemesinden dolayı hem elektrokimyasal proseslerde hem de kimyasal koagülasyon prosesinde önemli bir rol oynamaktadır [17].

Alüminyum elektrotlarla yapılan çalışmalarda genellikle asidik veya alkali koşullarda elde edilen akım verimliliğinin nötr ortamlarda elde edilenlere göre daha yüksek olduğu ifade edilmektedir. İletkenlikteki değişime bağlı olarak nötr'e yakın pH'larda

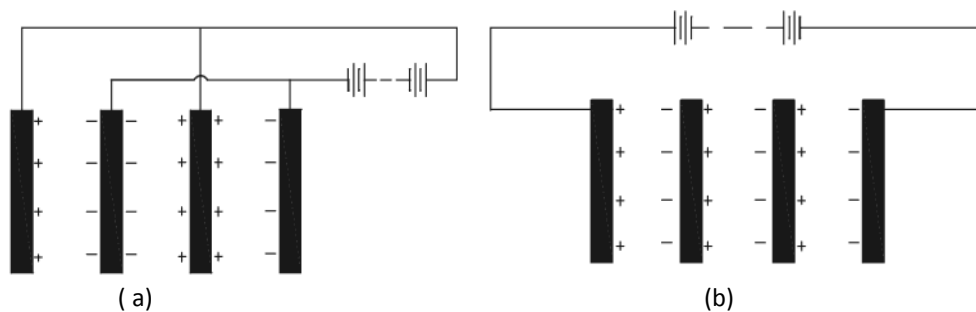
enerji tüketiminin ise daha yüksek olduğu belirtilmektedir [52]. Başlangıç pH'ının etkisi giderilecek kirleticiye bağlı olarak da değişebilmektedir.

4.2.2.3 Elektrot Tipleri ve Yerleşimleri

Elektrokoagülasyon prosesinin koagülant elde etmek üzere genellikle eriyen elektrot olarak (anot) Alüminyum veya Demir elektrotlar uygulanmaktadır. Alüminyum elektrotlar tek başlarına veya demir elektrotlarla birlikte atıksu arıtımında da kullanılmaktadır. Atıksu da önemi miktarda Ca^{2+} ve Mg^{2+} bulunması durumunda katot olarak paslanmaz çelik elektrotların kullanılması önerilmektedir [52].

Reaktör tasarımı, elektrotların yerleşimi ve bağlantı biçimleri enerji tüketimini etkileyen önemli faktörler arasında yer almaktadır. Bu nedenle işletme ve maliyet açısından göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Elektrotlar arası mesafenin değişmesi kirletici giderim veriminden ziyade enerji tüketimini etkilemektedir.

En basit şekli ile elektrokoagülasyon reaktörü bir anot ve bir katot içeren elektrolit hücresiyle yapılabilir. Bir elektrik kaynağına bağlanması ile anot maddesi oksidasyonla elektrokimyasal olarak çözünecek, katotta ise pasivasyon gerçekleşecektir. Genellikle, iki elektrotlu elektrokoagülasyon hücresi metal bozunma oranından dolayı atıksu arıtımında uygun değildir. Bunun için yüksek yüzey alanlı elektrotların kullanımı daha uygundur ve etkin performans elektrokoagülasyon hücresinin monopolar elektrotlarla veya bipolar elektrotlarının kullanımı ile elde edilebilir. Şekil 4.5'de bir örneği gösterilmiştir [24,44,45].



Şekil 4.5 Monopolar (a) ve Bipolar (b) elektrotların seri halindeki bağlantılarının şematik gösterimi [45]

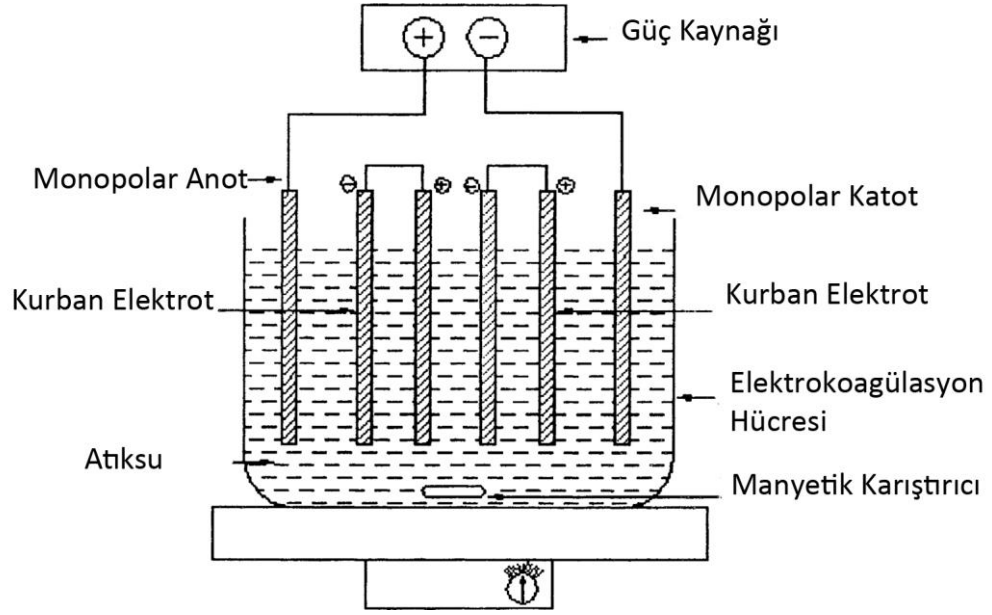
Basitçe paralel olarak yerleştirilmiş metal elektrot çiftlerinden ve bir elektrik kaynağından oluşmaktadır. Elektrotların bu şekilde yerleştirilmeleri ile anotun çözünmesi için gerekli potansiyeli düşürmekte ve katottaki pasivasyonu azaltmaktadır [44,45].

Farklı monopolar elektrot yerleştirilmeleri Şekil 4.6'de verilmiştir. Şekilde bir çiftte ortada bulunan elektrotların birbirine bağlı olduğu fakat elektrik kaynağına bağlı olmadığı görülmektedir. Bu uygulama hücrede seri halde olan monopolar elektrotların elektriksel olarak yüklerini eşleştirir ve bir hücre içerisinde birçok elektrotun kullanılmasını sağlamaktadır [44,45].

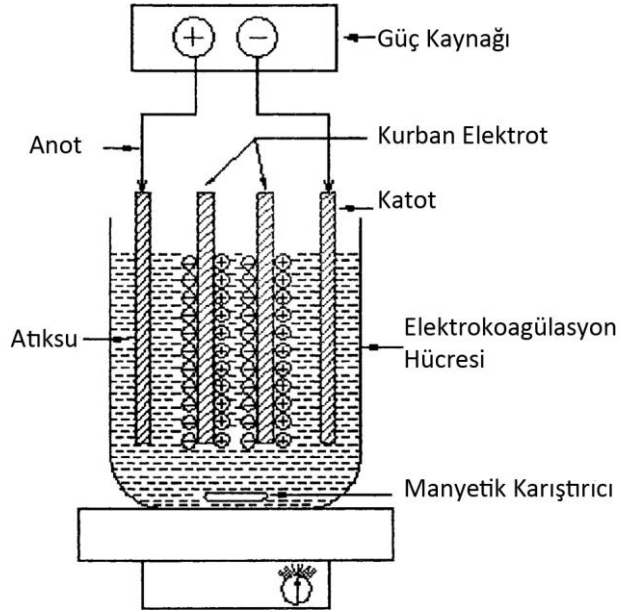
Bir başka uygulama ise bipolar elektrotların kullanımudur. Burada ise, çözünen elektrotlar iki paralel elektrotu arasına elektriksel bağlantı oladan yerleştirilir (Şekil 4.7). Sadece iki çözünen elektrota elektrik kaynağı bağlıdır. Elektrotların bu yerleşimi kullanımı sırasında kolayca uygulanmasını sağlamıştır. İki elektrottan elektrik akımı geçtiğinde, arada bulunan metallerin yüzeylerini yüklü parçalara dönüştürür ve parçaların her iki yönü farklı yüklenir. Bu nedenle bu düzene bipolar adı verilmiştir. Elektrotların bir yüzü anot gibi çalışırken, bir yüzü katot işlevi görmektedir [44].

Alüminyum ve demir elektrotlar kullanıldığında, elektrokoagülasyon hücrelerinde monopolar elektrotlu seriler daha verimli olduğu görülmüştür. Ayrıca, anot olarak demirin ve katot olarak alüminyumun kullanıldığı elektrokoagülasyonların Fe/Fe elektrot çiftinin kullanıldığı arıtmadan daha verimli olduğu da görülmüştür [45].

Genellikle elektrotlar arası mesafenin kılmasına ile ohmik direnç azalmaktadır, dolayısıyla enerji tüketimi düşmektedir. Bununla birlikte çok kısa elektrot aralıklarında ise reaksiyon sırasında oluşan askıda katı madde ve kabarcıkların elektrotlar arasında birikmesi ile daha yüksek elektrik direnci oluşabilmektedir [45].



Şekil 4.6 Monopolar elektrot bağlantısına bir örnek [44]



Şekil 4.7 Paralel bağlantılı bipolar elektrot bağlantısına bir örnek [44]

4.2.2.4 Akım Yoğunluğunun Etkisi

Direk olarak kontrol edilebilen tek parametre olmasında ötürü akım yoğunluğunun işletilmesi elektrokoagülasyonda önemli bir parametredir. Akım yoğunluğu değiştirilmesi ile koagülant dozajı, üretilen balon miktarı, çözeltinin karışımı ve

elektrotlara arası kütle transferi belirlenmektedir. Ayrıca, akım yoğunluğunun artması ile üretilen kabarcıkların oluşum hızı ve boyutları verimi olumsuz yönde etkilemektedir ve buna bağlı olarak da çok büyük akım yoğunlukları akım verimliliğinin azalmasına neden olabilmektedir[50]. Herhangi bir bakım yapılmaksızın etkin bir şekilde elektrokoagülasyon sisteminin kullanılabilmesi için 20-25 A/m² akım yoğunluğu önerilmektedir [52].

Bir elektrokoagülasyon deneylerinde genellikle DC kaynağı kullanılmaktadır. Çözünen metal iyonu miktarı elektrolitik çözeltiden geçen elektrik miktarı ile doğru orantılıdır. Akım yoğunluğu (A/cm²) ile çözenen malzeme miktarı (M) arasındaki basit ilişki Faraday kanunu ile açıklanabilir. Bir elektroliz hücresinden 1 Faraday elektrik akımı geçtiğinde anottan 1 eşdeğer gram madde açığa çıkmaktadır ve buna karşılık katotta 1 eşdeğer gram madde indirgenir [44,45,52]. O halde çözünen madde miktarı;

$$w = \frac{itM}{Nf} \quad (4.22)$$

Akım yoğunluğunun belirli bir optimum değerinden sonra yüksek akım yoğunluğuna bağlı olarak giderim hızında düşüş olur ve elektrik akımının önemli bir bölümü ısı enerjisine dönüşerek suyun ısınmasına sebep olmaktadır.

4.2.2.5 Reaksiyon Süresi

Reaksiyon süresi akım yoğunluğu ile ortama verilmek istenen metal iyonlarının miktarının belirlenmesini sağlamaktadır. Reaksiyon süresinin uzamasına paralel olarak enerji tüketimi de artmaktadır. Genellikle yüksek akım yoğunluğunda kısa reaksiyon süreleri kirleticilerin giderimi için yeterli olabilmektedir.

4.2.3 Elektrokoagülasyon Prosesinin Avantaj ve Dezavantajları

Hem kimyasal koagülasyonda hem de elektrokoagülasyonda temel prensip şudur: Kolloidal süspansiyon içindeki elektriksel yüklü partiküllerin metalik hidroksit iyonları ile birleşip nötralizasyonun sağlanması ve sonrasında çöktürme veya flotasyon ile kirliliğin uzaklaştırılmasıdır. Elektrokoagülasyon ile kimyasal elektrokoagülasyon

arasındaki fark ise alüminyum yada demir iyonlarının suya verilme şeklidir. Elektrokoagülasyon, demir yada alüminyum gibi çözünebilir anotların elektroçözünme ile suda metalik hidroksit flokların oluşturulması prensibine dayanmaktadır. Alüminyum ve demir içeren metal tuzlarının (alüminyum sülfat/klorür ve demir sülfat/klorür) hidrolize edilmesiyle ise kimyasal koagülasyon olmaktadır. Kimyasal koagülasyona göre elektrokoagülasyonun avantajları bulunmaktadır. Bunlar [24,44,45]:

1. Kimyasal koagülasyon prosesinde, metal tuzlarının hidrolizi pH'ın düşmesine neden olmakta ve çıkış pH'sını etkilemektedir. Kimyasal koagülasyon pH değişimlerine oldukça hassastır ve en etkin koagülasyon pH 6-7 arasında gerçekleşmektedir. Elektrokoagülasyonda ise geniş bir pH aralığında (4-9) çalışmak mümkündür. Çok farklı pH değerleri gerekmedikçe, genellikle pH kontrolü gerekmemektedir. Genellikle pH artışı görülmektedir, bu da özellikle ağır metal iyonlarının hidroksitleri olarak çöktürülmesinde yardımcı olmaktadır.
2. Elektrokoagülasyonda elde edilen floklar kimyasal floklara benzemektedir, fakat elektrokoagülasyon flokları daha büyüktür ve daha az su bağları içermektedir, aside karşı dayanıklı ve daha karardır. Kimyasal koagülasyon prosesinde, proses sonrasında çöktürme ve filtrasyon kullanılır. Elektrokoagülasyon prosesinde ise çöktürme veya flotasyon kendiliğinden gerçekleşir. Elektroliz sırasında oluşan gaz balonları kirleticileri çözeltinin yüzeyine çıkartabilir.
3. Elektrokoagülasyon prosesi küçük koloidal partiküllere karşı kimyasal arıtma oranla daha etkilidir.
4. Elektrokoagülasyon ile elde edilmiş olan çamur kolay çökebilir ve kolay susuzlaştırılabilir, çünkü içeriğinin büyük bir kısmı metalik oksitler ya hidroksitlerden oluşmaktadır. Bunlara ek olarak elektrokoagülasyon prosesi az çamur üreten bir arıtma tekniğidir.
5. Elektrokoagülasyon proseslerinde kimyasal kullanımından kaçınılır. Bu nedenle, reaksiyon sonrası artan kimyasalları nötralize etmeye gerek kalmayacaktır ve suya eklenen kimyasala bağlı olarak gelen diğer iyonlardan kaynaklanan kirliliğin de önüne geçilecektir.

6. Düşük sıcaklığa ve düşük bulanıklığa sahip suların arıtımında kimyasal koagülasyon ile memnun edici sonuçlar elde edilemese de, elektrokimyasal proses ile arıtılabilmektedir.
7. Koagülant dozajı için gerekli potansiyelin hesaplanması ve ayarlanması oldukça kolaydır.
8. Elektrokoagülasyon prosesi düşük debili atıksu arıtma tesisleri için uygundur.
9. Elektrokoagülasyon prosesinin işletme süresi oldukça düşüktür.
10. Elektrokoagülasyon prosesinin işletme maliyetleri daha düşüktür.
11. Elektrokoagülasyon sırasında açığa çıkan gazlar sayesinde karışım sağlanmaktadır. Bu nedenle kimyasal karışımı gerekmemektedir.
12. Elektrokoagülasyon prosesi basit ekipmanlarla çalıştırılır ve işletilmesi kolaydır.

Elektrokoagülasyonun dezavantajlarından bahsetmek gerekirse,

1. Oksidasyonun bir sonucu olarak eriyen elektrotlar atıksu içerisinde çözünmektedir ve bu nedenle sık sık yenilenmesi gerekmektedir.
2. Zamanla elektrotların pasifleşmesi uygulamasını sınırlandırmaktadır.
3. Atıksuda yüksek iletkenliğe gereksinim duymaktadır.
4. Katotta elde edilen H₂ gazı çökecek olan maddelerin çökmesini engelleyebilir.
5. Çıkıştaki alüminyum veya demir iyonlarının konsantrasyonları daha yüksek olabilir.
6. İşletme maliyetleri oldukça düşükken araştırma maliyeti yüksektir.

4.3 Elektroflotasyon

Atıksu arıtımında kullanım alanı bulan bir diğer elektrokimyasal arıtım yöntemi ise elektroflotasyondur. Genellikle tek başına değil de, bir diğer elektrokimyasal prosesle birlikte kullanılan bu yöntem; elektrotlarda elde edilen gazlar oluşan floklara hücum ederek kaldırma kuvveti ile yüzeye çıkmasını sağlamaktadır [24].

Atıksulardan elektroflotasyon yöntemiyle giderilen kirleticiler daha çok yağ ve emülsiyonlar gibi düşük yoğunluklu maddeler olabildiği gibi askıda katı maddelerde yüksek bir verimle giderilebilmektedir. Özellikle bazı tesislerde problem oluşturan giderilemeyen KOİ'nin bir kısmı da bu yöntemle giderilmiş olur. Bu gibi özelliklerinden dolayı elektroflotasyon çeşitli sanayilerde kullanılmaktadır. Bu sanayilere örnek olarak metal kaplama, tekstil, boya ve kimya endüstrisi verilebilir.

4.3.1 Reaksiyonlar

Elektroflotasyon prosesinde gerçekleşen mekanizmalar flotasyon prosesine benzemektedir. Yalnızca ortamda olması gereken gaz kabarcıkları elektroflotasyonda belli ölçüde kendiliğinden oluşmaktadır. Elektroliz sırasında anotta ve katottaki reaksiyonlar sonucu hidrojen ve oksijen gazlarının oluşumuna ait reaksiyon aşağıda verilmiştir [40]:



Eşitlik (4.23)'ye göre elde edilen hidrojen gazı miktarı elde edilen oksijen gazının iki katı kadardır [45]. Faraday kanununa göre

$$Q_H = \frac{I \cdot V_0}{n_H \cdot f} \quad (4.24)$$

$$Q_O = \frac{I \cdot V_0}{n_O \cdot f} \quad (4.25)$$

1 amper akım için toplam üretilen gaz, Q_g (l/sn),

$$Q_g = Q_H + Q_O = \frac{I \cdot V_0}{f} \left(\frac{1}{n_H} + \frac{1}{n_O} \right) = 1,74 \times 10^{-4} \text{ l/sn} \quad (4.26)$$

4.3.2 Elektroflotasyonun Özellikleri

Elektroflotasyonda oluşan gaz baloncuklarının boyutları çok küçük olmasına rağmen çok yüksek dispersiyona sahiptir. Bu proseste gaz baloncuklarının rolü çok büyüktür. Bu

nedenle gaz baloncuklarının optimum yoğunluğunu belirlemek amacıyla etkili olan parametreler üzerinde oynamalar yapılarak optimizasyon çalışmaları yapmak gerekir. Elektrotun cinsi ve yüzey alanı en önemli parametre olmakla birlikte, akım yoğunluğu ve reaktör tipi de çok önemlidir. Genel olarak elektroflotasyon prosesinin işletme şartlarının optimizasyonunda ise akım, elektrot tipi, pH ve sıcaklık gibi parametreler üzerinde çeşitli oynamalar yaparak sistem için optimum işletme şartları belirlenmelidir.

4.3.2.1 Oluşan Gaz Balonlarının Büyüklüğü

Flotasyon karmaşık bir prosestir. Giderim verimleri askıda katı maddenin özelliklerine, gaz baloncukları ile aksıda katı maddelerin hacimsel oranına, flotasyon tankındaki bekleme süresine bağlı olmakla birlikte gaz balonlarının büyüklüğüne de bağlıdır. Genellikle gaz baloncuklarının boyutlarının azalması ile giderim verimi artmaktadır. Bunun nedeni şu şekilde açıklanabilir, gaz balonlarının boyutları küçüldükçe askıda katı maddelerin tutunacağı yüzey alan büyümektedir. Bu nedenle, flotasyon prosesleri için bu baloncukların istenilen büyüklükte elde edilmesi oldukça önemlidir.

Elektroflotasyon ile elde edilen baloncuk büyüklükleri klasik flotasyon tankından (DAF) daha küçük boyuttadır. Elektroflotasyon prosesinin en önemli özelliklerinden biri de budur.

Elde edilen baloncukların büyüklükleri çözeltinin pH'sına da bağlıdır. Nötr pH'da genellikle hidrojen gazı baloncukları küçükten, oksijen baloncukları boyutları pH ile artmaktadır. Yapılan bir çalışmada pH'a bağlı olarak hidrojen gazlarının oluşturdukları baloncuklarının boyutlarının değişimi incelenmiş ve çalışmaya göre pH 2 iken demir elektrotun oluşturduğu hidrojen kabarcıkları 20-80 μm iken pH 7'de 5-45 μm pH 12'de ise 17-60 μm olarak belirlenmiştir. Diğer elektrotlar üzerinde denenen çalışmalarda da benzer değerler gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre elektroflotasyonun giderim verimi asidik ya da bazik bir ortamda nötral bir ortama göre daha yüksek olmaktadır [34,52].

Gaz baloncuklarının büyüklüklerini etkileyen bir diğer parametre ise elektrot materyali ve akım yoğunluğudur. Elektrotlar içerisinde en küçük baloncukları üreten materyal çeliktir. Akım yoğunluğunun artması ile ise baloncukların boyutları azaltılmaktadır.

4.3.2.2 Dezenfeksiyon

Çözelti içerisinde klorür iyonları olduğu zaman, elektrokimyasal olarak hipoklorit (OCI^-) elde edilerek suyun ya da atıksuyun dezenfeksiyonu sağlanabilir:

Anotta:



4.3.3 Elektroflotasyon Prosesinin Avantaj ve Dezavantajları

Elektrokimyasal arıtım türlerinde önemli bir yeri olan elektroflotasyonun bazı avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Bunlar kısaca şöyle özetlenebilir [53],

Avantajları:

1. Kabarcık sayısını ve boyutunu kontrol etmek için olarak akım yoğunluğu kullanılabilir.
2. Yüklenmiş olan kabarcıklar bir bütün halini almazlar.
3. Yüksek flok stabilitesini bozmaz.
4. Yüksek sıcaklıklar kabul edilebilir.
5. Daha az kimyasal kullanılır.
6. Anodik klor dezenfektan gibi davranır.

Dezavantajları:

1. Doğru akım (DC) gücü gerektirir.
2. Substrat çözeltileri iletkenlik için yeterliliği sağlayabilir.
3. Tank yüksekliği 1m'den azdır.

4. Elektrot korozyonu oluşur.
5. Elektrot pasivasyonu oluşur.
6. Yüksek spesifik yoğunluklu materyallere göre daha zayıf performans sağlar.

Elektroflotasyonda gaz kabarcıkları elektroliz süresince kirleticileri taşıyarak daha küçük kirletici konsantrasyonlarını bile flotasyon mekanizmasıyla giderebilmektedir. Kabarcık sayısının ve boyutunu kontrol etmek için bir parametre olarak akım yoğunluğu kontrol edilir.

Özellikle elektrooksidasyon sonucu oluşan anodik klor, dezenfektan gibi davranır.

4.4 Elektrokimyasal Oksidasyon

Atıksu arıtımı üzerine elektrooksidasyon çalışmaları 19. yüzyıla kadar uzanmaktadır. Son zamanlarda ise farklı kirletici kaynaklarının oksidasyonunda farklı elektrotların kullanım verimleri, elektrokatalitik aktivitenin geliştirilmesi ve proses performansını etkileyen faktörleri ile ilgili yapılan çalışmalar üzerine yoğunlaşmıştır [52].

Elektrokimyasal oksidasyon yönteminde çözünmeyen elektrotlar (Ti, Ru, Pt, paslanmaz çelik vb.) kullanarak elektrotlar vasıtasıyla çıkan gazlar (O_2 ve H_2) ile oluşan H_2O_2 ve $\bullet OH$ radikalleri ile istenilen oksidasyon sağlanmaktadır. Bu işlemle birlikte birçok madde oksidasyona uğratılabilirken biyolojik olarak parçalanabilirliği zor olan bileşikler, biyolojik olarak kolay parçalanabilir organik bileşiklere veya CO_2 ve H_2O gibi son ürünlere dönüştürülür. Elektrooksidasyon prosesinde aktif rolü oynayan elektrot olarak anot göze çarpar. Bundan dolayı bu proseste etkili olan parametrelerin başında anodun katalitik aktivitesi gelir. Ayrıca akım, sıcaklık, pH ve organik bileşiklerin ve diğer oksidantların difüzyon hızı etkilidir. Eğer anodun yeteri kadar yüksek potansiyeli varsa, atıksuda bulunan klorür iyonları veya organik bileşiklerin direkt oksidasyonu gibi ikincil reaksiyonlarda oluşabilir.

Elektrooksidasyon proseslerini incelediğimizde literatürde genellikle Ti, Pt, Ru, BDD vb. anotlar kullanıldığını görmekteyiz. Etkili giderim ve çamur oluşumunun çok az olması nedeniyle tercih edilen elektrokimyasal yöntemler arasında yer almaktadır. Arıtımın

yanı sıra metal geri kazanımında da bu yöntem son yıllarda kullanılmaya başlamıştır [54]. Elektrooksidasyon sızıntı sularının arıtımı için etkili ve geleceği parlak bir yöntemdir. Elektrooksidasyon ile önemli ölçüde KOİ giderimi sağlanırken hemen hemen tüm amonyak azotu ve özellikle renk giderilebilir. Tüm giderim verimleri ve enerji tüketimi özellikle akım yoğunluğu, iletkenlik(gerekirse elektrolit ilave edilmeli), pH, anot materyali ve ön arıtmıla çok yakından ilgilidir [55].

Belirtilmesi gereken önemli bir konu ise çözeltilerin elektrolizi esnasında suyun oksidasyonu, ortamdaki mevcut organik maddelerin oksidasyonundan oldukça hızlı gerçekleşmektedir [56]. Anotta, açığa çıkan O_2 gazı en temel oksidant olarak işlevselliğini kirlilik ortamında yaptığı gibi, ortamdaki diğer iyonlarda anot reaksiyonları gereğince yükseltgenerek, diğer oksidasnt formları oluşturabilmektedir. Bu duruma bariz bir örnek olarak Cl^- iyonu gösterilebilir.

Denklem (4.27) uyarınca sudaki klorür kimyasal oksidant olarak kullanılabilen Cl_2 gazına dönüşmekte ve Denklem (4.28) ve (4.29) uyarınca da Cl_2 gazı reaksiyona girerek suda hipoklorit (OCl^-) oluşturmakta ve böylece kimyasal oksidasyon ve dezenfeksiyonu sağlamaktadır [56].

Elektrooksidasyon yöntemleri dolaylı ve direk elektrooksidasyon prosesleri olmak üzere ikiye ayrılabilir. Dolaylı elektrooksidasyon prosesi olarak adlandırılan proseslerde suda bulunan oksidant maddenin elektrokimyasal proses ile daha etkin hale getirilirken,

Kileticilerin elektrooksidasyonu farklı birçok yöntemle yapılabilmektedir. Anotta oluşturulan klorit ve hipokloritin kullanımı ile kirleticilerin giderildiği bilinmektedir. Bu teknik ile yüksek klorür konsantrasyonlarında (Genellikle 3000mg/L klorür konsantrasyonundan daha fazla) birçok inorganik ve organik kirleticiler giderilebilmektedir [52]. Diğer bir yöntem ise elektrokimyasal olarak hidrojen peroksit elde ederek kirletici giderimidir. Bu sistemde, katot materyali olarak karbonpolitetrafloretillen (PTFE) anot materyali olarak Pb/PbO_2 , $Ti/Pt/PbO_2$ veya Pt kullanılmaktadır. Ayrıca suya Fe^{+2} tuzları eklenerek veya demir elektrotlar kullanarak elektrokimyasal olarak suya demir eklenmesi ile elektrofenton prosesi de

kullanılabilecek proseslerden biridir. Suda bulunan oksidant maddenin elektrokimyasal prosesler ile daha etkin hale getirilen bu tip prosesler dolaylı elektrooksidasyon prosesleri olarak adlandırılırken, anot malzemesi vasıtasıyla oksidant maddenin suya verildiği prosesler direk elektrooksidasyon prosesleri olarak adlandırılmaktadır [52].

4.4.1 Elektro-Fenton Prosesi

Fenton prosesinin temeli 19. yüzyılın sonlarına dayanmaktadır. 1894 yılında İngiliz kimyager H.J. Fenton, H_2O_2 'in Fe(II) tuzları tarafından aktive edilerek tartarik asidi oksitleyebildiğini etkisi görülmüş, 1934 yılına gelindiğinde ise fenton reaksiyonlarında baskın oksidant türünün $\bullet OH$ radikali olduğu Haber ve Weiss tarafından bulunmuştur [57]. Fenton prosesinin atıksu arıtımında konusunda ise akademik laboratuvar çalışmaları 90'lı yıllardan sonra hız kazanmıştır [58].

Fenton reaksiyonu elektron alışverişine dayanan bir redoks tepkimesidir ve bu tepkime sonucunda oluşan radikaller ile etkinliği ortaya çıkmaktadır. M bir geçiş elementi olmak üzere (Fe^{2+} , Mn vb.) fenton reaksiyonu genel olarak (4.30)'daki denklem ile ifade edilmektedir.



Hidrojen peroksitin parçalanması ile oluşan $\bullet OH$ radikalinin en önemli özelliği flor gazından (F_2) sonra gelen en kuvvetli oksitleyici madde olmasıdır (Çizelge 4.1). Oksitleme özelliği ile organik kirleticilerin parçalanmasında oldukça etkili olabilmektedir [59,60].

Geçiş elementi olarak Fe iyonu kullanılması durumunda asidik ortamda hidrojen peroksitin katalik olarak ayrışma mekanizması demir iyonlarının (+II) ve (+III) değerlikli oksidasyon seviyeleri arasında döngü oluşturduğu bir dizi kompleks reaksiyon zinciri ile gerçekleşmektedir (Denklem 4.31- 4.41) [59].

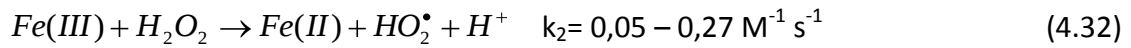
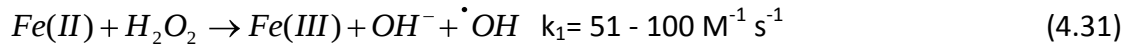
Elektro-fenton prosesinde ise ortamda fenton prosesinde bahsi geçen katalitik etkiyi yapacak olan Fe^{++} iyonları demir elektrotlar ile elektroliz ortamında oluşturulur ve H_2O_2 ile Fe^{++} iyonları varlığında fenton oksidasyon reaksiyonları gerçekleşir.

Çizelge 4.1 Çeşitli oksidant maddelerin oksidasyon gücü [61]

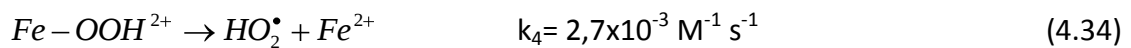
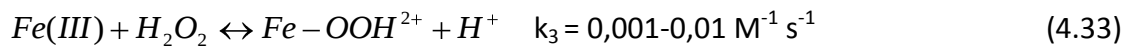
Oksidant Türü	Oksidasyon Gücü ($Cl_2:1,0\text{ eV}$)*
Flor Gazı	2,23
Hidroksil Radikali	2,06
Atomik Oksijen	1,78
Hidrojen Peroksit	1,31
Perhidroksil Radikali	1,25
Permanganant	1,24
Hipobromik Asit	1,17
Klordioksit	1,15
Hipoklorik Asit	1,10
Hipoiyodik Asit	1,07
Klor Gazı	1,00
Brom	0,80
İyot	0,54

*Klor için oksidasyon potansiyeli =1 eV baz alınarak hazırlanmıştır

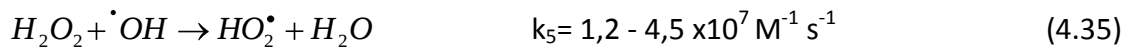
Fenton reaksiyonları, Fe(II) iyonları hidrojen peroksit ile reaksiyona girmesi sonucu (4.31) •OH radikallerinin oluşmasıyla başlamaktadır.

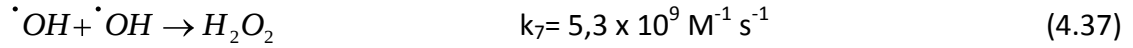
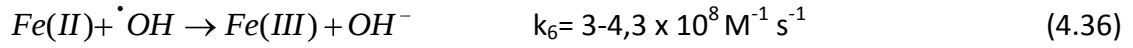


Fe(II) ile H_2O_2 reaksiyonu sonucu oluşan Fe(III) de ortamda bulunan hidrojen peroksit ile reaksiyona girmektedir. Eşitlik (4.32) uyarınca gerçekleşen bu reaksiyon “Fenton benzeri reaksiyon” olarak adlandırılmaktadır. 2 basamakta gerçekleşmektedir (4.33 - 4.34) [49].



Oluşan •OH radikallerinin (Denklem 4.31) bir bölümü Fe(II) iyonları, H_2O_2 ve diğer •OH radikalleri tarafından tüketilebilmektedir (Denklem 4.35, 4.36, 4.37).





Denklem (4.32) ve (4.35)'deki reaksiyonlarda aynı zamanda peroksi radikalleri de oluşmakta ve ortamdaki demir iyonları ile reaksiyon vermektedir (Denklem 4.38, 4.39).



Fenton reaksiyonları sonucu oluşan $\bullet OH$ radikalleri organik maddelere (R-H.) tepkimeye girerek daha küçük molekül yapıları bileşiklere dönüşmelerini sağlamaktadır. Hidroksil radikallerinin organik maddeler ile oluşan reaksiyonları genellikle aşağıdaki şekilde gerçekleşir [60].

a) H-H, N-H, C-H bağlarından H çıkarma

Hidroksil radikalleri organik maddeyle tepkimeye girerek organik maddenin protonunu soyutlaması ile Denklem 3.39'daki reaksiyon gerçekleşmektedir. Reaksiyon sonucu organik radikaller oluşmakta ve Denklem 4.41 ve 4.42'deki reaksiyonlar gerçekleşebilmektedir.



b) Doymamış C-C bağlarına veya aromatik halkalara katılma

Hidroksil radikalleri, alkanlar, aromatik halkalar gibi organik bileşiklerin doymamış C=C bağlarına saldırarak organik maddenin parçalanmasını sağlayabilmektedir.



Doymamış C-C bağlarına katılma ve Denklem (4.43)'de görüldüğü biçimde H açığa çıkarma reaksiyonları geri dönüşümsüz reaksiyonlar olarak gerçekleşmektedir. Buna karşın aromatik halkalara katılma reaksiyonları çift yönlü olarak yürümektedir.

4.4.1.1 Elektro-Fenton Prosesini Etkileyen Parametreler

Fe iyonu konsantrasyonu ve türü

Özellikle demir iyonlarının katalizliğinde hidroksil radikallerinin oluşumunun etkin bir biçimde gerçekleşmesi nedeniyle, ortamda demir iyonlarının bulunması büyük önem taşımaktadır. Fenton reaksiyonlarında ortamda bulunan demir iyonlarının miktarı arttırıldıkça reaksiyon artmaktadır, ancak belirli bir dozajdan sonra kirleticilerin giderilmesinde verim sabit kalmaktadır.

Fe(II) iyonlarının varlığında reaksiyonlar gerçekleşirse hidrojen peroksitin hızla parçalandığı ve •OH radikalleri oluştuğu gözlenmektedir. Buna karşın sadece Fe(III) iyonlarının varlığında başlayan fenton reaksiyonları ile kirletici giderimi daha yavaş gerçekleşmektedir.

H₂O₂ Konsantrasyonu

Ortamdaki hidrojen peroksitin oksidasyonu sonucu hidroksil radikalleri oluşmaktadır. Ortamda yeterli miktarda hidrojen peroksit olmaması durumunda proses esnasında istenmeyen ara ürünler oluşabilmektedir. Böyle bir durum gerçekleştiğinde ortama fazladan hidrojen peroksit ilavesi yapılması gerekmektedir. Özellikle atıksu arıtımında toksisite gideriminde bu husus önem taşımaktadır. Dolayısıyla hidrojen peroksit miktarının optimum dozajlara kadar artırılması istenmeyen ara ürünler oluşumunun önlenmesi açısından önemlidir.

Optimum hidrojen peroksit dozajlarına ulaşıldığında genellikle KOI'nin giderilmesinde ve toksisite indirgenmesinde ani artan verimlilikler gözlemlenir. Optimum hidrojen dozajından daha fazla miktarda hidrojen peroksit eklenmesi durumunda hidrojen peroksit iyonları birbirleri ile reaksiyona girerek peroksi radikalleri oluşturmaktadır. Peroksi radikalleri organik maddeleri oksitleyebilme gücü gücü hidroksil radikalleri

kadar yüksek değildir. Bu nedenle fazla hidrojen peroksit dozajlarında giderim veriminde azalmalar görülebilmektedir.

Başlangıç pH'ının Etkisi

Başlangıç pH değerleri fenton reaksiyonları için büyük önem taşımaktadır. Fe(II) iyonları ve hidrojen peroksit düşük pH değerlerinde daha kararlıdır. Ortam pH'ı yükseldikçe hidrojen peroksitin kararsızlığı artmaktadır. Hidrojen peroksit pH 3-4 değerlerinde en kararlı halde iken pH değeri 5'in üzerinde çıktıkça bozulma hızında hızlı bir biçimde artış meydana gelmektedir[62]. Hidrojen peroksit bazik ortamda oksijen varlığında kolayca parçalanarak oksidasyon yeteneğini kaybedebilir [63].

Fe(II) ise pH 4'ten yüksek olduğunda kararsızdır ve Fe(III) iyonlarına dönüşerek demir (III) hidroksit kompleksleri şeklinde çökelirler [64]. Fe(III) iyonlarının, hidroksit kompleksleri şeklinde çökmesi sonucunda tekrar Fe(II) haline dönüşmeleri mümkün değildir. Bu nedenle pH değerinin yükselmesiyle kirleticilerin giderim verimi azalır.

Fenton reaksiyonları için de pH'ın çok düşük olması istenmeyen bir durumdur. pH değeri 2,5'in altında olduğu durumda $[Fe^{2+}][H_2O]^+$ oluşmakta ve hidrojen peroksit ile reaksiyona girmektedir. Ancak bu reaksiyon çok yavaş gerçekleştiği için az miktarda hidroksil radikali oluşmakta ve buna bağlı olarak kirletici giderim verimi azalmaktadır.

Genellikle fenton prosesi ile kirleticilerin giderilmesi konusunda hidrojen peroksitin kararlı olduğu pH aralığı 3-4 tercih edilmektedir ve çoğu uygulamada başlangıç pH değeri 3 için optimum verimler elde edilmektedir.

Sıcaklık

Sıcaklık artışı fenton reaksiyonunun hızını artırır. Sıcaklığın 40-50 °C' nin üzerine çıkması H₂O₂ yi H₂O ve O₂ ' ye bozunduracağından oksidasyon verimliliği düşmektedir. Fenton uygulaması için optimum sıcaklık aralığı 20-40 °C' dir.

Yüksek kirlilikteki atıkların ön arıtma işlemlerinde fenton prosesinin kullanılması durumunda sıcaklık yükselmesi kontrol edilmeli ve H₂O₂ ilavesi tedrici olarak ard arda

yapılmalıdır. Fenton reaksiyonlarının ilerleyen safhalarda sıcaklığın yükselmesine neden olabilir. Bu H_2O_2 dozunun 10-20 mg/L değerlerini aştığı durumlarda meydana gelir. Sıcaklık kontrolü sadece ekonomik açıdan değil aynı zamanda güvenlik açısından da önemlidir.

Reaksiyon Süresi

Fenton prosesinde optimum reaksiyon zamanı atıksuyun kirlilik yüküne, organik kirleticilerin yapısına ve kimyasal dozajına bağlı olarak değişebilmektedir. Düşük organik kirletici içeren atıksularda 1 saatin altındaki reaksiyon süreleri yeterli olabilmektedir. Bununla birlikte organik kirletici yükü ve direncinin artmasına bağlı olarak daha yüksek reaksiyon sürelerine ihtiyaç duyulabilmektedir.

4.5 Elektrokimyasal Arıtım Uygulamaları

Son yıllarda fenol, zeytin yağı, klorofenol, siyanür, dericilik endüstrisi atıksuyu, tekstil atıksuyu, boya endüstrisi atıksuyu, evsel atıksu, organik kirleticiler, yağ rafinasyonu ve ilaç üretimi atıksuyu, endüstriyel atıklardan ağır metallerin geri kazanılması elektrokimyasal yöntemlerle başarıyla gerçekleştirilmiş, literatürde elektrokimyasal oksidasyon prosesinin biyolojik, fiziksel ve kimyasal proseslerden daha etkin olduğu belirtilmiştir [44].

Elektrokoagülasyon teknolojisi emülsiyonların ve askıda katı maddelerin çökeltilmesi için kullanılan metal tuzlarının ya da polimerlerin ve polielektrolitler kullanımına bir alternatif sunmaktadır. Bu teknoloji yüksek yoğunlukta metal hidroksit türlerini suya vermesi ile metalleri, kolloidal katıların ve partiküllerin, çözünabilir inorganik kirleticileri gidermektedir. Bu metal hidroksit türleri askıda katı maddelerin ve yağ emülsiyonlarının üzerlerini elektrostatik yükü yükleyerek bir araya toplar, koagülasyon veya flotasyon ile su fazından ayılmalarını sağlamaktadır [24].

Emülsiyon yağlar arasındaki ana kuvvetler çekici (Van der Waals) ve itici (Elektrostatik) kuvvetler olabilir. Kolloidal bu partiküllerin yüzeyleri hidrofilik karboksil gruplarının iyonizasyonundan veya sürtünmeden kaynaklı yüklenmelerden dolayı negatif yüklüdür. Bu yüklemelere genel olarak emülsiyon yağların birbirleri ile birleşmelerini ve

pıhtılaşmalarını engelleyen itici kuvvetler neden olmaktadır. Pozitif yüklü katyonların eklenmesi ile, kolloidlerin nötralizasyonu ve pıhtılaşmalarını veya çökelmelerini meydana gelir. Poliyaminlerin, H_2SO_4 , $AlCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$ gibi organik veya inorganik koagülantlar bunun için kullanılmaktadır. Ancak, bu işlem için çok fazla kimyasal maddeye, zamana gerek olduğu gibi fazla çamur çıkmasına neden olmaktadır, ayrıca küçük kolloidlerin koagülasyonu ise pek mümkün değildir [24]. Fe^{+3} iyonlarının üretimi ile emülsiy maddelerin oksidatif olarak gideriminde daha etkin olduğu görülmüştür [24]. Yüksek yük yoğunluklu polivalent metalik iyonların eklenmesi demir ve alüminyum gibi eriyebilir metal anotların elektriksel çözündürme ile elde edilebilir. Burada, anottaki potansiyel kontrol altında tutulmalıdır, eğer anot fazla pozitif olursa, pasif hale gelebilir ve çözünmesi durabilir. Uygulanan potansiyelin dikkatlice kontrolü ve klorür iyonlarının eklenmesi ile bu pasifleştirme etkisi ortadan kaldırılabilir. Ayrıca, uygulanan potansiyel yeterince pozitif olmasa, metalin Pourbaix diyagramındaki pasivasyon bölgesinde olabilir ve çözünme verimli olmayabilir.

Katottaki reaksiyonda ise oluşan H_2 gazı, yağların adsorpsiyonu için geniş bir yüzey alanı oluşturacak olan flokları veya çökelekleri yukarıya doğru taşır. Bu elektrokoagülasyon – elektroflotasyon prosesinde oluşan yağlı yüzey çamur ve dipteki katı çamur mekanik olarak giderilebilir. Yağ giderimi %96-99 verimle giderilebilmiştir [24].

Khemis ve arkadaşlarının [65] sondaj çalışmalarında kullanılan konsantre yağ içeren suyun elektrokoagülasyonu üzerine yaptıkları çalışmada, $Al(III)$ üretimi ile elde edilen hidrojenin birbiriyle bağlantılı olduğunu göstermişler. Düşük akım yoğunluklarında hidrojen gazı miktarının üretilen $Al(III)$ 'e oranı 1,5 olarak bulmuşlar. $Al(III)$ biriktikçe damlacıklar üzerindeki zeta potansiyeli azalmış ve bu da giderim verimini arttırmıştır. 0,6 g/L alüminyum eldesinde %93 oranında yağ giderimi sağlamışlardır. Hidrojen gazı eldesi akım yoğunluğu arttıkça artmaktadır.

Chen ve arkadaşları [2] restaurantlardan çıkan yağlı atıksuyun elektrokoagülasyon ile arıtımını incelemişler. Yağ gideriminde demir elektrotla göre alüminyum elektrotun daha verimli olduğunu, demir elektrot kullanımı ile çıkış suyunda demirden dolayı yeşil rengin görünmesini ve bulanıklığın varlığından ve demir hidroksitlerinin çökmesinin

zor olduğunu vurgulamışlar. pH ve akım yoğunluğundaki değişimlerin yağ ve gres giderimine etkili olmadığını ve atıksudaki yağ ve gres'i %94 oranında giderebildiklerini göstermişler.

Asselin ve arkadaşları [3] gemiden temin ettikleri sintine suyunda monopolar ve bipolar pozisyonlardaki elektrotların kullanımının KOİ giderimi üzerinde nasıl etki ettiğini göstermek amacıyla bu çalışmayı yapmışlar. Hem alüminyum hem de demir elektrot ile 10 dakika gibi kısa bir sürede KOİ'yi büyük oranda giderdiğini görmüşler. Sintine suyundaki yağın bir kısmının üretilen alüminyum ve demir hidroksitlerce adsorbe edildiği, bir kısmının ise üretilen hidrojen gazı ile yüzeye çıkartıldıkları belirtilmiş. Çelik/demir elektrot ile monopolar bağlantıda, 1,5A'de ve 1 saat sonunda optimum veriminin (%78 KOİ verimi, %95 yağ ve gres verimi) elde edildiğini ve yağ ve gresi 35mg/L'ye kadar düşürdüklerini göstermişler.

Yang [66] yaptığı çalışmada, sudaki yağ içeriği ile bulanıklığın doğru oranda bağlantılı olduğunu göstermiş. Sudaki yüzey aktif maddeler yağ damlacıklarını sararak suda askıda halde kalmasını sağladıklarını ve elektrokoagulasyonla suya verilen demir iyonlarınca yüzey aktif maddelerin tutunduğunu böylece yağ damlacıklarının birleşip floklarla yüzeye çıkabildiklerini bahsetmedir.

Xu ve Zhu [67] yemekhane atıksularındaki yağın elektrokoagulasyon ile arıtılabilirliğini incelemişler. İçeriğindeki yağ miktarı arttıkça yağ ve gres giderimin arttığı görülmüş. pH'nın ise KOİ ve yağ gres giderimi üzerine etkisinin az olduğunu, elektrotlar arası mesafenin artmasıyla giderim verimlerinin düştüğünü, optimum akım yoğunluğunun 15 A/m² olduğunu göstermişler.

Ibanez ve arkadaşları [68] yağlı atıksu artımı konusunda yaptıkları çalışmada, elektrolizin başlamasından birkaç dakika sonra yüzeyde yağ tabakasının görüldüğünü ve yüzeydeki bu yağın sıyırma ile uzaklaştırılabildiğini söylemişler.

Öğütveren ve Koparal [1]'in yaptıkları farklı yağ konsantrasyonlarının elektroflotasyon ile giderim çalışmasında, hem demir hem de alüminyum elektrot kullanmışlar ve

alüminyum hidroksitlerin adsorplama kapasitesinin daha iyi olmasından dolayı alüminyum elektrot ile yağ ve gres gideriminin daha verimli olduğunu göstermişler.

Emamjomeh ve Sivakumar [69] yaptıkları çalışma sonucunda, elektriksel iletkenliğin yağ ve gres gideriminde pek etkili olmadığını, bekleme süresi ve debinin giderim mekanizmasında önemli bir rolü olduğunu vurgulamışlar. Demir elektrotlar yerine alüminyum elektrotların yağ ve gres gideriminde daha etkili olduğunu göstermişler.

Tir ve Mostefa [36] yaptıkları çalışmada, yağ emülsiyonların alüminyum flokları ile tutulma mekanizasını göstermek amacıyla mikroskobik çalışmada bulunmuşlar. Elektroliz sırasında oluşturulan alüminyum floklarınca yağ emülsiyonları adsorbe edebildiğini ve gaz baloncukları ile yüzeye çıkartıldıklarını göstermişler.

Fenton prosesi zeytinyağı, kağıt, ilaç endüstrisi [70], boyahane atıksuları [71], tekstil endüstrisi atıksuları [60] gibi çeşitli endüstrilerin atıksularının, çöp depolama sahalarından sızıntı sularının arıtılmasında [40] gibi özellikle biyolojik ayrışmaya dirençli kirleticilerin giderilmesinde kullanılan bir prosestir.

Yavuz ve arkadaşları [4] petrol rafinerisi atıksuyu arıtımında elektrokimyasal yöntemlerin uygulanabilirliği üzerine bir araştırma yapmışlar. En iyi arıtım veriminin ilk önce elektrofenton yapılmış suda anotta BDD elektrotların kullanıldığı elektrooksidasyon yapılması ile elde edildiğini göstermişler. Demir elektrotlarla yapılan elektrokoagülasyon prosesinde %2,26 oranında KOİ giderimi yapılabilirken, elektrofenton prosesi ile 9 dakikada sonunda %75,71 oranında KOİ giderimi sağlamış, BDD anotlu elektrooksidasyonla ise 40 dakika sonunda $5\text{mA}/\text{cm}^2$ akım yoğunluğunda %96 oranında KOİ gidermişler. 0,05 M NaCl varlığında ise, BDD elektrotlu sistemde 60 dakika sonunda, $3\text{mA}/\text{cm}^2$ akım yoğunluğunda %95,48 KOİ giderimi elde edilebilmiş olsada klorür içeren atıksu ile klorür içermeyen atıksuların arıtmaları karşılaştırıldığında toplam gerekli enerji değerlerinde bir farklılık görülmemiştir.

Laat ve Le [5] klorürün fenton prosesine etkisini araştırdıkları makalede, fenton prosesinde hidrojen peroksit ile reaksiyona girmesi gereken Fe(II)'nin, klorür varlığında klorür ile reaksiyona girip Fe(III)-kloro bileşiklere dönüşmesi ve elde edilen FeCl^+

kompleksinin hidrojen peroksit ile okside olabilmesi nedeni ile hidrojen peroksitin Fe(II) ile reaksiyona girmesini engellediğini söylemektedirler. Klorür konsantrasyonunun artması organik kirleticilerin okside olması oranını azaltacağını, buna neden olarak da $\text{OH}\bullet$ ile $\text{Cl}\bullet$ reaksiyonu sonucu oluşan $\text{Cl}_2\bullet$ radikallerinin $\text{OH}\bullet$ radikallerine oranla daha az reaktif olmasından kaynaklanabileceğini göstermişler.

MATERYAL VE METOT**5.1 Deneyisel Çalışmalarda Kullanılan Atıksu**

Sintine atıksuyu Haydarpaşa Atık Kabul Tesis'i'nden temin edilmiştir. Tesiste tankerlerle alınan sintine suyu ilk önce dengeleme tankına getirilir ve bu bekleme tankında kendi gravitesi ile yağ ve suyun ayrılması beklenirken ısıtma işlemi de yapılmaktadır. Bu tankın alt fazından alınan atıksu kimyasal arıtım ünitesinin dengeleme tankına getirilir ve buradan pompalar vasıtasıyla arıtma tesisine gönderilmektedir. Deneylerde kullanılan sintine suyu kimyasal arıtmaya girmeden önceki dengeleme tankından alınmıştır.

Kullanılan sintine suya ait karakterizasyon Çizelge 5.1'deki gibidir.

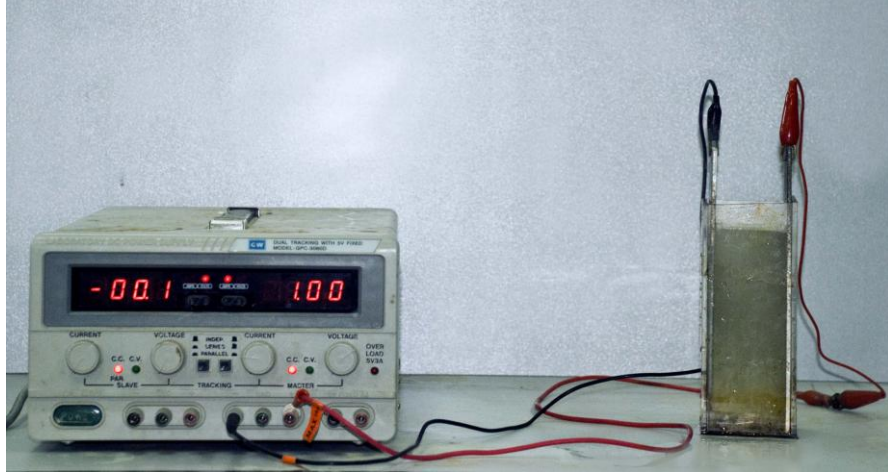
Çizelge 5.1 Deneyisel çalışmada kullanılan sintine suyunun karakterizasyonu

Parametreler	Değerler
pH	6,86
İletkenlik	31,1 mS/cm ²
Bulanıklık	35,5 NTU
Toplam Askıda Katı Madde	111 mg/L
Klorür	11860 mg/L
Kimyasal Oksijen İhtiyacı	2247 mg/L
Biyolojik Oksijen İhtiyacı	490 mg/L
Yağ & Gres	93 mg/L

5.2 Deney Düzeneği ve Prosedürü

5.2.1 Kesikli Sistem Çalışmaları

Elektrokoagülasyon/Elektroflotasyon ve Elektrofenton çalışmalarında kullanılan reaktör ve deney düzeneği Şekil 5.1’de görülmektedir.



Şekil 5.1 Kesikli sistem çalışma düzeneği

Kesikli sistem çalışma düzeneği plexiglasstan yapılmış olup, 60 mm x 60 mm x 170 mm (Genişlik x En x Boy) boyutlarında, kullanılan alüminyum ve demir elektrotlar ise 50 mm x 200 mm (En x Boy) boyutlarındadır. Elektrotlar arası mesafe 60mm’dir.

Kesikli sistemlerde her bir çalışma için reaktör hacmi 500 ml’dir. Sistem çalıştırılmadan önce (elektrotlar reaktörün içindeyken) reaktördeki su yüksekliği 147mm’dir. Kullanılacak akım yoğunluğu ise Denklem (4.2) ile uygulanan 500mA akım için aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$i = \frac{I}{A} = \frac{500mA}{2 \cdot (5cm) \cdot (14,7cm)} = 3,4mA/cm^2$$

Kesikli çalışmalar sonucu alınan numunelerde çöktürme işleminin hızlı ve etkin bir şekilde olabilmesi amacıyla anyonik polielektrolit eklenmiştir. Numune başına atıksu içerisinde 0,2 mg/L konsantrasyonda anyonik polielektrolit olacak şekilde eklenmiştir.

Kullanılan güç kaynağı ise GW Instek marka GPS-3030 DD modeldir.

5.2.2 Sürekli Sistem Çalışmaları

Elektrokoagülasyon/Elektroflotasyon çalışmalarında kullanılan sürekli sistem reaktörü ve deney düzeneği Şekil 5.2’de görülmektedir.



Şekil 5.2 Sürekli sistem çalışma düzeneği

Kullanılan sürekli sistem reaktörü plexiglasstan yapılmış olup, 60 mm x 60 mm x 350 mm (Genişlik x En x Boy) boyutlarında, kullanılan alüminyum elektrotlar ise 50 mm x 200 mm (En x Boy) boyutlarındadır. Reaktöre giriş alt taraftan 20 mm yukarıda, reaktörden çıkış ise alttan 208 mm yukarıdadır. Reaktörün hacmi 750 ml’dir. Gaz toplamak için gaz yıkama şişesi kullanılmıştır.

Alüminyum elektrotun yüksekliği 250 mm olduğuna göre sistem kullanılacak akım yoğunluğu Denklem (4.2) ile uygulanan 500mA akım için aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$i = \frac{I}{A} = \frac{500mA}{2 \cdot \underbrace{6cm} \cdot \underbrace{10cm}} = 2,5mA/cm^2$$

Sürekli çalışmalar sonucu alınan numunelerde çöktürme işleminin hızlı ve etkin bir şekilde olabilmesi amacıyla numune başına atıksu içerisinde 0,2 mg/L konsantrasyonda olacak şekilde anyonik polielektrolit eklenmiştir.

Kullanılan güç kaynağı ise GW Instek marka GPS-3030 DD modeldir. Kullanılan pompa Watson Marlow SCIQ 323 marka peristatik pompadır ve bekletme süresi 10 dakika olacak şekilde debisi ayarlanmıştır.

5.3 Analiz Yöntemleri

Numunelerin KOI analizleri Standard Metotlarda (SM 21th) belirtilen 5220 B açık reflux metoduna uygun şekilde yapılmıştır. Yağ ve gres tayini standart metod SM 5520 D sohxlet ekstaksiyon metodu ile, BOİ tayini standart metot SM 5210 B ile, bulanıklık SM 2130, iletkenlik SM 2510 ile, sıcaklık SM 2550, pH ise SM 4500-H+ B elektrometrik metot ile, klorür SM 4500 Cl- ile yapılmıştır.

İletkenlik Hach-Lange HQ40d cihazı ile ölçülmüştür. pH probu olarak WTW pH Electrode Sentix 41, bulanıklık cihazı olarak ise WTW Turb550IR kullanılmıştır.

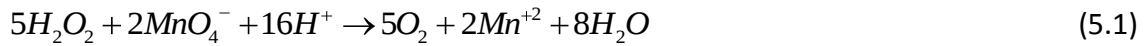
Deneylerde kullanılan kimyasallar;

- » Derişik H_2SO_4 , %95-97
- » 6 N ve 1N H_2SO_4
- » 6 N ve 1N NaOH
- » 0,1 M $KMnO_4$
- » H_2O_2 (Merck, %30)
- » Standart dikromat çözeltisi (0,25 N)
- » Ferroin indikatörü
- » Demir Alüminyum Sülfat (0,125 N)
- » HCl (%5'lik temizleme çözeltisi olarak)
- » n-Hegzan (Merck, extra pure, %95)
- » Diatoma Toprağı (10gr/L)

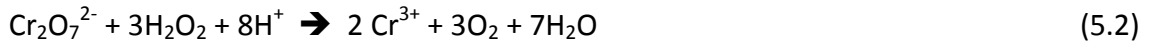
Elektrofenton deneylerinde istenilen konsantrasyonda eklenmesi hidrojen peroksit hesap yolu ile bulunmuş, sonrasında sistem çalışmaya başlamadan önce numune alınıp

başlangıç konsantrasyonu tekrardan hesaplanmıştır. Hidrojen peroksit tayini zaman içerisinde alınan numunelerde de yapılmış ve hidrojen peroksitin sistemde kullanım mekanizması elektrofenton çalışmasında izlenmiştir.

Hidrojen Peroksit Tayini'nde, sülfürik asit içeren numune potasyum permanganat ile titre edilir ve sarfedilen permanganat hacmine göre Denklem (5.1) ile hidrojen peroksit konsantrasyonu elde edilir.



Hidrojen peroksit dikromat ile Denklem (5.2)'deki reaksiyonu vermektedir. Bu nedenle KOİ analizlerinde pozitif girişime neden olmaktadır [72].



Bu nedenle fenton reaksiyonları sonucu bakiye kalan hidrojen peroksitin KOİ analizleri yapılmadan önce giderilmesi gerekmektedir. Bu nedenle çıkış numunelerinin pH'larını 10'un üzerinde olacak şekilde NaOH kullanarak ayarlanmış ve hidrojen peroksitin yokluğuna kanaat getirildikten sonra KOİ deneyleri yapılmıştır.

Sintine suyuna deniz suyu karışması nedeniyle içeriğinin klorür konsantrasyonu oldukça yüksektir. Standart metotlarda belirtildiği üzere KOİ deneyi en fazla 2000 mg/L klorür konsantrasyonu içerecek atıksularda 1gr HgSO₄/50 ml numune olacak şekilde civa sülfat kullanımı ile gerçekleştirilmelidir. Yapılan KOİ deneylerinin doğruluğunu araştırmak üzere 12000 mg/L klorür konsantrasyonuna sahip 500 mg/L KOİ'ye karşılık gelecek şekilde potasyum hidrojen fitalat ile hazırlanmış ve farklı HgSO₄ içerecek şekilde KOİ deneyleri gerçekleştirilmiştir. Numunede 2000mg/L klorür içeriğinden az olması amacıyla, numuneler 10 kat seyreltilmiştir. Sonuçlar Çizelge 5.2'de görülmektedir. 2gr HgSO₄ eklenmesi durumunda KOİ sonuçları istenilen ölçüde çıkmıştır.

Aynı çalışma ham su ve çıkış numuneleri için de tekrarlanmıştır. Sonuçlar Çizelge 5.3 ve Çizelge 5.4'te görülmektedir. Ham su ile yapılan çalışmada 1,4 ve 2 gr HgSO₄ / 50ml numune için elde edilen değerler aynı olduğundan, sonraki çalışmalarda aynı seyreltme

oranı ve numune miktarı kullanılarak yapılan çalışmalarda 1,4 gr HgSO₄ / 50ml numune değeri kullanılmıştır.

Çizelge 5.2 KHP ile KOİ deney sonuçları

Eklenen HgSO ₄ miktarı	Ölçülen KOİ, mg/L	Ortalama KOİ, mg/L
0,75gr/50ml numune	600	597
	590	
	600	
1 gr/50 ml numune	525	528
	525	
	535	
2 gr/50 ml numune	495	500
	505	
	500	

Çizelge 5.3 Ham su ile KOİ deney sonuçları

Eklenen HgSO ₄ miktarı	Ölçülen KOİ, mg/L	Ortalama KOİ, mg/L
0 gr/50ml numune	3350	3360
	3330	
	3400	
0,75gr/50ml numune	2800	2783
	2800	
	2750	
1 gr/50 ml numune	2400	2467
	2550	
	2450	
1,4 gr/50 ml numune	2250	2247
	2250	
	2240	
2 gr/50ml numune	2260	2247
	2250	
	2230	

Ayrıca, Çizelge 5.3'ten hesaplanabileceği üzere, civa sülfat eklenmemiş olan numune ile optimum civa sülfat eklenmiş olan numuneler arasında 1,5 kat fark bulunmaktadır. Çizelge 5.4'te de çıkış numunelerinde yapılmış olan çalışmalarda da aynı değeri hesaplayabilmekteyiz.

Çizelge 5.4 Çıkış numuneleri ile KOİ deney sonuçları

Numune	Eklenen HgSO ₄ miktarı	Ölçülen KOİ, mg/L	Ortalama KOİ, mg/L
Numune 1	0 gr/50ml numune	760	760
		760	
		760	
	1,4 gr/50ml numune	510	509
		508	
		508	
Numune 2	0 gr/50 ml numune	1210	1210
		1200	
		1220	
	1,4 gr/50 ml numune	807	805
		804	
		805	

Civanın insanların sinir sistemini etkilediği ve vücutta birikerek ölümle sonuçlanan bulgularının olduğu bilinmektedir. Bu amaçla KOİ deneyinde kullanılan civanın çevreye salınımını engellemek amacı ile yapılan KOİ deneylerinde civa sülfat kullanılmamış, elde edilen 1,5 kat değeri kullanılmıştır.

DENEYSEL ÇALIŞMA VE BULGULAR

6.1 Elektrokoagülasyon ve Elektroflotasyon Deneyleri

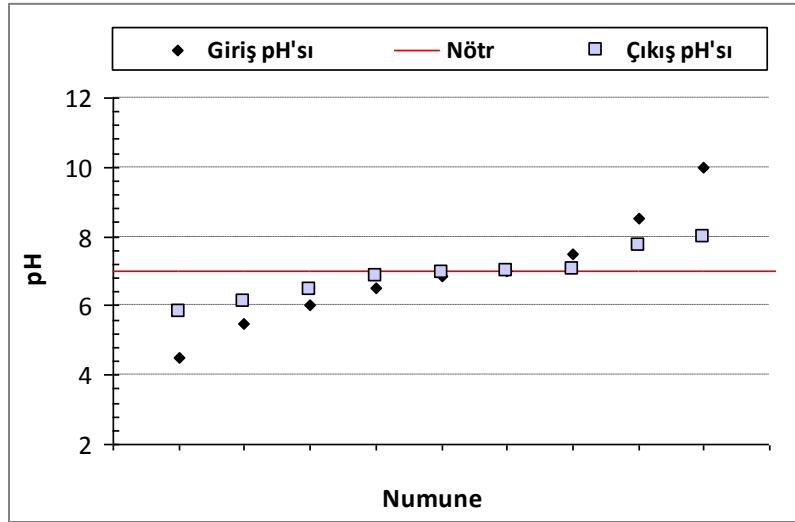
6.1.1 Alüminyum Elektrotlar ile Kesikli Sistem Çalışmaları

Bu çalışmalarda alüminyum elektrotlar kullanılarak optimum elde edilebilecek arıtma verimi bulunması amaçlanmıştır. Sintine suyunda KOİ ve yağ-gres gideriminde pH'nın, sıcaklığın, akım yoğunluğunun ve sürenin etkileri araştırılmıştır.

6.1.1.1 Başlangıç pH'sının Etkisi

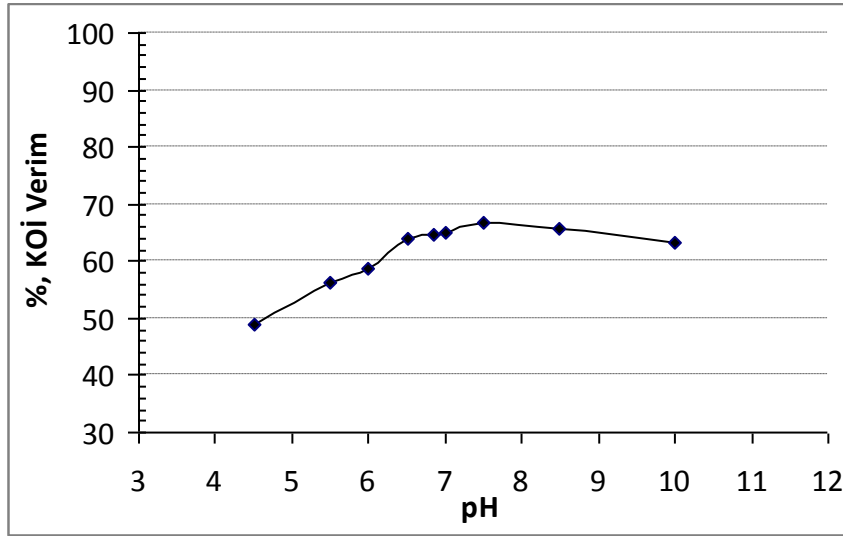
Alüminyum hidroksitlerin pC-pH diyagramına göre en iyi çökelme pH'sı Şekil 4.3'de pH:6,5 olduğunu görülmektedir. En iyi KOİ veriminin hangi pH'da olduğunu görebilmek amacıyla giriş pH'ları pH:4,5, pH:5,5, pH:6, pH:6,5, pH:6,86 (orjinal pH), pH:7, pH:7,5, pH:8,5 ve pH:10 ile çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar 20°C sıcaklıkta, 7,5 mA/cm² akım yoğunluğunda, 10 dakika süre ile 500 ml sintine suyu ile yapılmıştır.

Çalışmalara ait giriş ve çıkış pH'ları Şekil 6.1'de görülebilmektedir. Şekil 6.1'ye göre çıkış pH'larında pH 7'ye doğru yükselme ya da inme görülmektedir. Yüksek pH çalışmalarında (pH:8,5 ve pH10) anotta metal çözünme (yükseltgenme) reaksiyonları (3.11 ve 3.15) katottaki suyun indirgenmesi (3.16) ile OH⁻ oluşumu reaksiyonundan daha hızlı gerçekleşmektedir. Çözünen metal iyonları (Al(III) ve Fe(II)) ortamdaki mevcut OH⁻ ile reaksiyon vererek pH'nın düşmesine neden olmaktadır.



Şekil 6.1 Alüminyum elektrot ile yapılan çalışmada sistemdeki pH değişimleri

Şekil 6.2'deki KOİ verimlerine bakılırsa, pH 6,5 ile pH 8,5 arasında KOİ verimlerinde önemli bir değişiklik görülmemektedir. pH ayarlamadan kaynaklanabilecek kimyasal masrafı yapılmaması için ham suyun orjinal pH'sı olan pH6,86 bundan sonraki çalışma setlerinde optimum pH olarak kullanılmıştır.



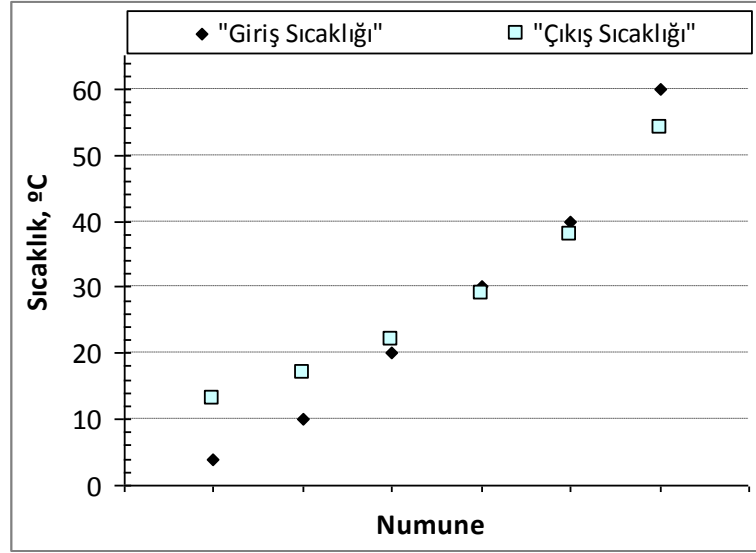
Şekil 6.2 Alüminyum elektrot ile yapılan çalışmalarda pH'nın KOİ giderimine etkisi

6.1.1.2 Başlangıç Sıcaklığın Etkisi

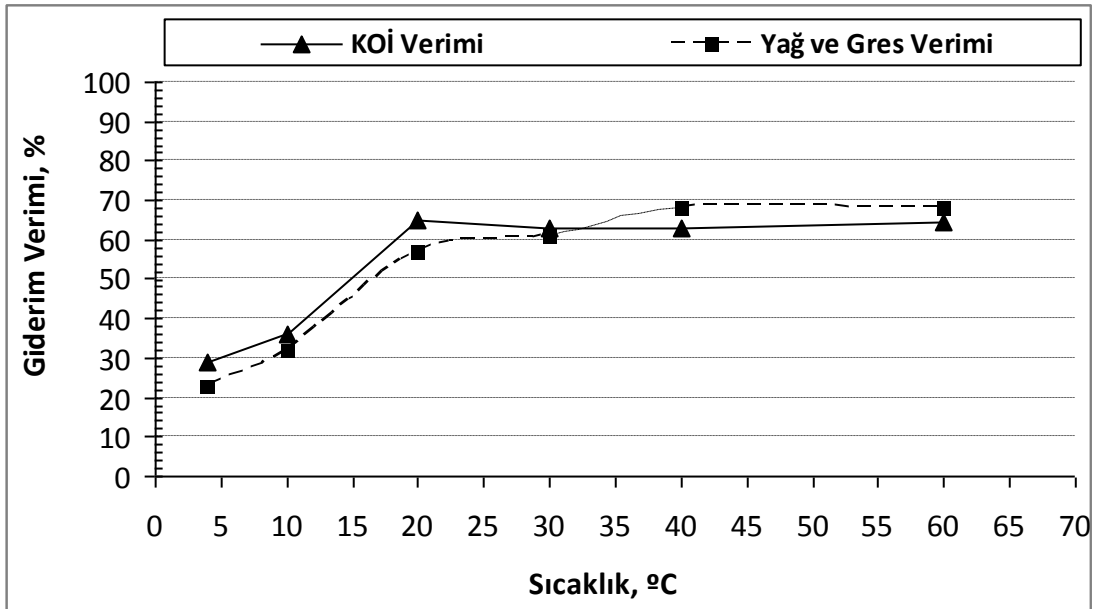
Sıcaklık yağ ve gres gideriminde etkili mekanizmalardan biridir. Sıcaklığın artışının KOİ ve yağ-gres giderimi üzerine etkisini araştırmak üzere bir çalışma seti düzenlemiştir. Kış aylarındaki su sıcaklığı olan 4°C başta olmak üzere, 10°C, 20°C, 30°C, 40°C ve 60°C sintine suyu sıcaklıklarında KOİ ve yağ-gres giderimi incelenmiştir. Bu çalışmalar

atıksuyun orjinal pH'sında (pH 6,86), 7,5 mA/cm² akım yoğunluğunda, 10 dakika süre ile 500 ml sintine suyu ile yapılmıştır.

Çalışma öncesinde ve sonrasında reaktördeki su sıcaklıklarının değişimleri Şekil 6.3'te görülmektedir. Sıcaklık değişimlerinin ile elde edilen KOİ ve yağ-gres giderim verimleri ise Şekil 6.4'te görülmektedir.



Şekil 6.3 Alüminyum elektrot ile yapılan çalışmada sistemdeki sıcaklık değişimleri



Şekil 6.4 Alüminyum elektrot ile yapılan çalışmalarda sıcaklığın KOİ ve yağ-gres giderimine etkisi

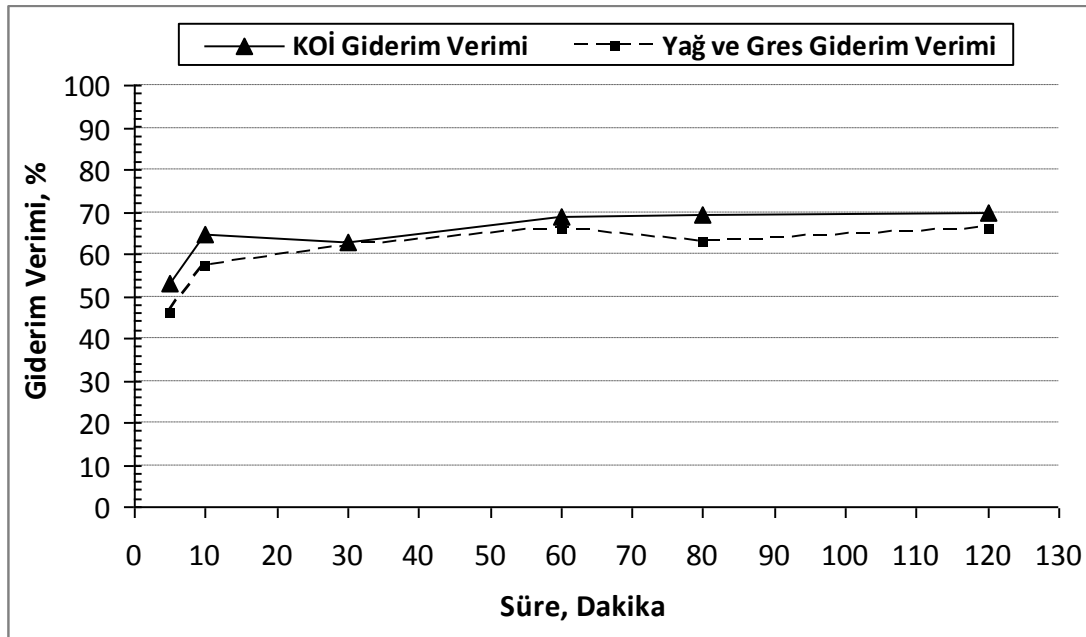
Hem KOİ hem de yağ ve gres 4°C'deki sintine suyu sıcaklığında sırasıyla %29 ve %23 oranında giderilirken, 40°C'de %64 ve %68 oranında giderilmiştir. Başka bir deyiş ile

Şekil 6.4'ten yağ ve gres gideriminde sıcaklığın etkisi görülmektedir. KOİ gideriminde 20°C sintine suyu sıcaklığından sonra önemli bir artış görülmese de, yağ ve gres gideriminde 20°C'te %53 iken, 40°C'de %68'dir.

Sıcaklık artışı maliyet artışı anlamına geldiği için KOİ gideriminin optimum koşullara geldiği 20°C sıcaklık optimum sıcaklık olarak kabul edilmiş ve bundan sonraki çalışmalarda 20°C sıcaklık kullanılmıştır.

6.1.1.3 Sürenin Etkisi

Sintine suyunun alüminyum elektrot kullanılan elektrokoagülasyon-elektroflotasyon prosesi ile arıtmada optimum sürenin bulunabilmesi amacıyla 5, 10, 30, 60, 80, 120 dakikaları boyunca pH 6,86'da, 20°C sıcaklıkta ve 7,5 mA/cm² akım yoğunluğunda çalışmalar düzenlenmiştir. Çalışma sonuçları Şekil 6.5'te görülmektedir.



Şekil 6.5 Alüminyum elektrot ile yapılan çalışmalarda süresinin KOİ ve yağ-gres giderimine etkisi

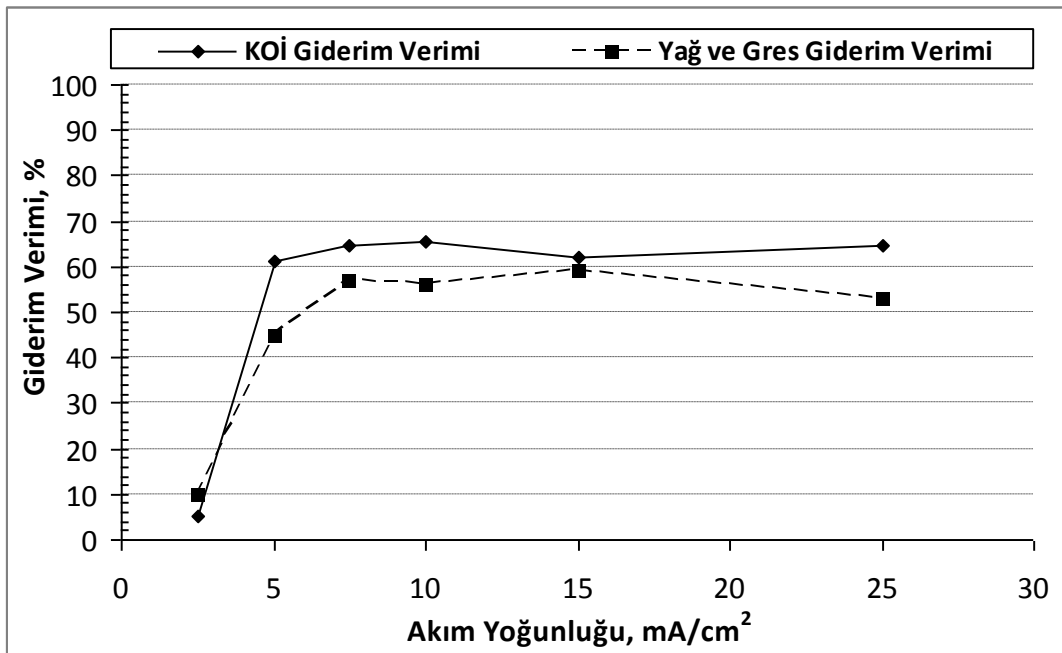
Şekil 6.5'ten de görüleceği gibi, ilk 10 dakikalık kısımda KOİ ve yağ-gres'in büyük bir giderilirmiş, 60 dakikadan sonra her iki parametre içinde giderim verimi yaklaşık %70 olmuştur. 10 dakikalık arıtım sonrası KOİ ve yağ gres verimleri sırasıyla %64 ve %53 iken 60 dakika sonrasında % 69 ve %68'dir. Ayrıca, elektrokoagülasyon-elektroflotasyon prosesinin ilk dakikalarından itibaren yüzeyde yağ görülmeye başlamıştır.

Asselin ve arkadaşlarının [3] sintine suyu ile yaptıkları çalışmalarında da 10 dakika içerisinde alüminyum elektrot ile KOİ'nin büyük bir kısmını giderdiklerini göstermişler.

Elektrik maliyeti göz önünde bulundurulduğunda, optimum süre olarak 10 dakika seçilmiş olup, bundan sonraki çalışmalarda süre 10 dakika olarak kabul edilmiştir.

6.1.1.4 Akım Yoğunluğunun Etkisi

Alüminyum elektrotlar ile sintine suyu arıtımında akım yoğunluğunun etkisini araştırmak amacıyla pH 6,86'da, 20°C sıcaklıkta ve 10 dakika süre ile 2.5, 5, 7.5, 10, 15 ve 25mA/cm² akım yoğunluklarında çalışmalar yapılmıştır. Çıkış numunelerine numune içinde 0,2 mg/L konsantrasyonda olacak şekilde anyonik polielektrolit eklenmiştir. Çalışma sonuçları Şekil 6.6'da görülmektedir.



Şekil 6.6 Alüminyum elektrot ile yapılan çalışmalarda akım yoğunluğunun KOİ ve yağ-gres giderimine etkisi

7,5 mA/cm² akım yoğunluğundan daha yüksek akım yoğunluklarında KOİ ve yağ-gres gideriminde bir değişiklik görümemiştir. Yağ-gres giderimi ile KOİ gideriminin paralel olduğu da Şekil 6.6'dan görülmektedir.

Çizelge 6.1'de alüminyum elektrotlarla yapılan çalışmanın özeti bulunmaktadır.

Çizelge 6.1 Alüminyum elektrotlarla yapılan kesikli çalışmanın sonuçları

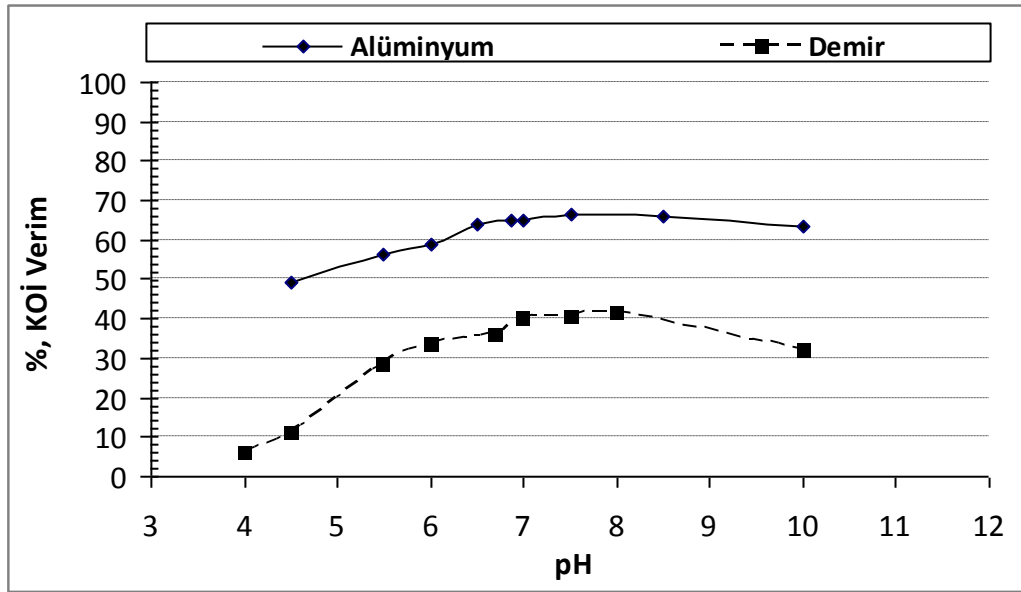
Çıkış KOİ Kons. mg/L		KOİ Verim, %	Çıkış Yağ-Gres Kons. mg/L	Yağ-Gres Verimi, %	Çıkış İletkenlik, mS/cm	Giriş Voltaj, V	Çıkış Voltaj, V	Çıkış Sıcaklık, ° C
Sıcaklığın Etkisi , °C								
4	1593	29,1	72	23	30,5	6,2	6,1	13,2
10	1433	36,2	63	32	29,9	6,3	6,1	17,2
20	792	64,8	40	57	28,9	6,5	6,0	22,1
30	836	62,8	36	61	29,8	6,4	6,1	29,4
40	836	62,8	30	68	30,1	6,4	5,9	37,9
60	797	64,5	30	68	30,5	6,5	5,8	54,2
Sürenin Etkisi, dakika								
5	1055	53	50	46	30,8	6,5	6,3	21,5
10	792	64,8	40	57	28,9	6,5	6,0	22,5
30	836	62,8	35	62	29,2	6,5	5,7	24,5
60	697	69	32	66	28,9	6,4	5,6	27,2
80	693	69,2	34	63	28,5	6,5	5,7	29,9
120	677	69,9	32	66	27,7	6,4	5,8	30
Akım Yoğunluğunun Etkisi, mA/cm ^s								
2,5	2131	5,2	84	10	29,7	3,5	3,4	21
5	876	61	51	45	30,0	5,3	5,1	22,5
7,5	792	64,8	40	57	29,8	6,5	6,0	24,2
10	777	65,4	41	56	29,3	6,9	6,4	25,3
15	856	61,9	38	59	30,8	8,1	7,5	27,8
25	797	64,5	44	53	30,9	13,3	12,7	30,9

6.1.2 Demir Elektrot ile Kesikli Sistem Çalışmaları

Bu çalışmalarda demir elektrotlar kullanılarak optimum elde edilebilecek arıtma verimi bulunması amaçlanmıştır. Sintine suyunda KOİ ve yağ-gres gideriminde pH'nın, sıcaklığın, akım yoğunluğunun ve sürenin etkileri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar alüminyum elektrot ile yapılan çalışmaların sonuçları ile karşılaştırılarak hangi elektrotta arıtımın daha verimli olduğu sonucuna varılmak istenmiştir.

6.1.2.1 Başlangıç pH'sının Etkisi

Demir hidroksitlerin pC-pH diyagramına göre en iyi çökelme pH'sı Şekil 3.12'de pH7 olduğunu görebiliyoruz. En iyi KOİ veriminin hangi pH'da olduğunu görebilmek amacıyla giriş pH'ları pH 4, pH 4,5, pH 5,5, pH 6, pH6,86 (orjinal pH), pH 7, pH 7,5, pH 8 ve pH 10 ile çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar 20°C sıcaklıkta, 7.5 mA/cm² akım yoğunluğunda, 10 dakika süre ile 500 ml sintine suyu ile yapılmıştır.



Şekil 6.7 Demir ve alüminyum elektrotlar ile yapılan çalışmaların pH değişimine göre KOİ verimleri

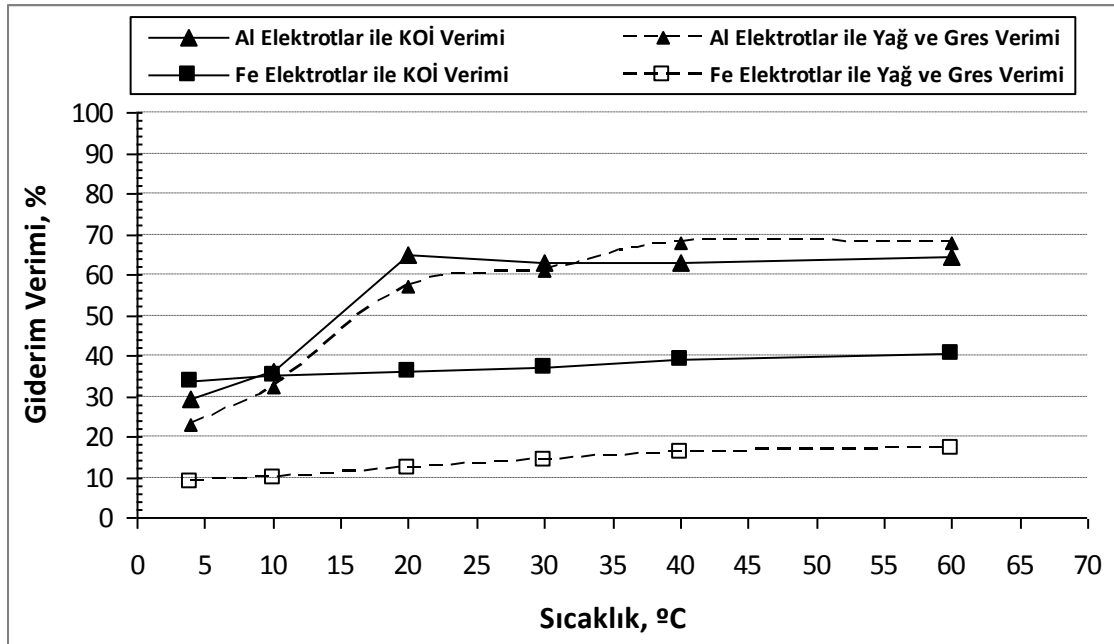
Şekil 6.7'deki KOİ verimlerine bakılırsa, demir elektrot için optimum pH 7 – 8 aralığındadır. Alüminyum elektrotla yapılan çalışmalara göre demir elektrot ile yapılan çalışmalarda pH'nın KOİ giderim veriminde daha etkili olduğu sonucunu da çıkartabiliriz. Sintine suyunun orijinal pH'sı olan 6,86'da demir elektrotlarla % 36, pH 8'de ise %41,5 oranında KOİ giderimi elde edilmişken alimunyum elektrotlarla pH6,86

da %64 oranında KOİ giderimi elde edilmiştir. Bu sonuçları kıyaslarsak, sularının elektrokoagülasyon ve elektroflotasyon ile arıtımında alüminyum elektrotların daha etkili olduğunu sonucuna varılabilir.

6.1.2.2 Başlangıç Sıcaklığın Etkisi

Demir elektrot ile elektrokoagülasyon ve elektroflotasyon prosesinde başlangıç sıcaklığındaki değişimlerin KOİ ve yağ-gres giderimi üzerine etkisini araştırmak üzere bir çalışma seti düzenlemiştir. Kış aylarındaki su sıcaklığı olan 4°C başta olmak üzere, 10°C, 20°C, 30°C, 40°C ve 60°C sintine suyu sıcaklıklarında KOİ ve yağ-gres giderimi incelenmiştir. Çıkış numunelerine numune içinde 0,2 mg/L konsantrasyonda olacak şekilde anyonik polielektrolit eklenmiştir.

Hem alüminyum hem de demir elektrotlar ile yapılmış çalışmaların sonuçları Şekil 6.8'te görülmektedir.



Şekil 6.8 Başlangıç sıcaklığının KOİ ve yağ-gres giderimine etkisi

Demir elektrot için sıcaklığın artması ile yağ-gres ve KOİ gideriminde düşük bir artış görülmüştür. KOİ ve yağ-gres 4°C'deki sintine suyu sıcaklığında sırasıyla %34 ve %9 oranında giderilirken, 40°C'de %39 ve %16 oranında giderilmiştir. Ögütveren ve Koparal'in [1] yağ içeren sentetik su ile yaptıkları çalışmada alüminyum hidroksitlerin

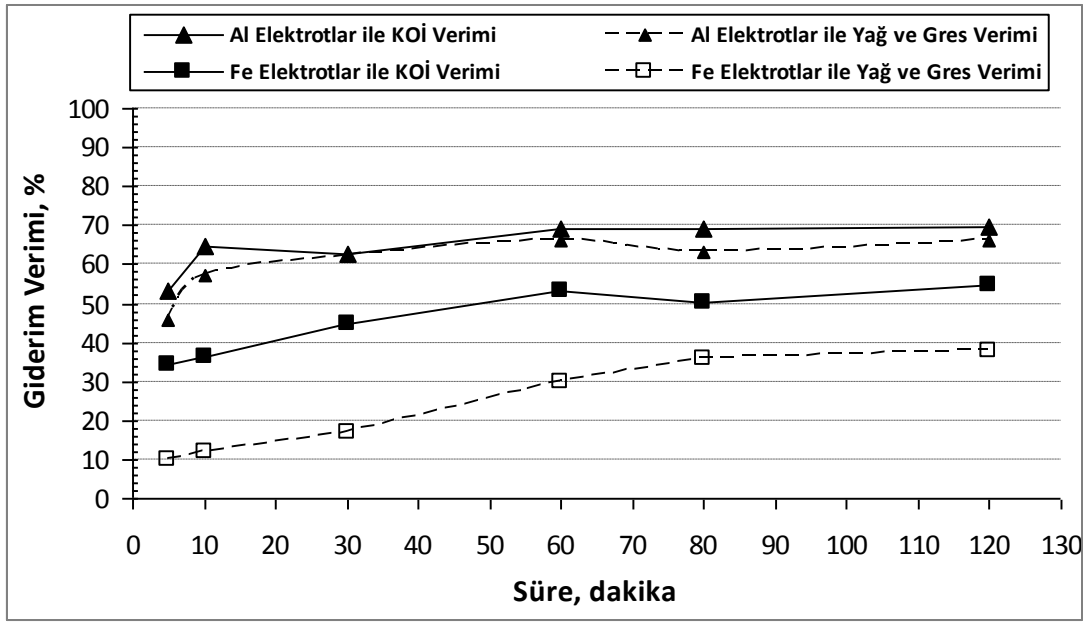
adsorplama kapasitesinin daha iyi olduğunu vurgulamışlar. Şekil 6.8'e göre de, alüminyum elektrotla yapılan çalışmaya nazaran demir elektrot ile yapılan çalışmada yağ ve gres gideriminin düşük olmasının nedenini adsorplama kapasitelerinden kaynaklandığını söyleyebiliriz.

Alüminyum elektrotlar ile elektrokoagülasyon–elektroflotasyon çalışmaları daha verimli olduğu Şekil 6.8'den de anlaşılmaktadır. KOİ gideriminin alüminyum elektrot için optimum koşullara geldiği 20°C sıcaklık çalışmaların paralel olması amacıyla optimum sıcaklık olarak kabul edilmiş ve bundan sonraki çalışmalarda 20°C sıcaklık kullanılmıştır.

6.1.2.3 Sürenin Etkisi

Sintine suyunun elektrokoagülasyon-elektroflotasyon prosesi ile arıtmada optimum sürenin bulunabilmesi amacıyla 5, 10, 30, 60, 80, 120 dakikaları boyunca pH 6,86'da, 20°C sıcaklıkta ve 7.5 mA/cm² akım yoğunluğunda çalışmalar düzenlenmiştir. Çalışma sonuçları Şekil 6.9'te görülmektedir. Demir elektrotlar için 60. dakikaya kadar KOİ giderimin arttığı (60. dakikadaki KOİ giderimi %53), 60. dakikadan sonra giderim artışının azaldığı, yağ-gres giderimi için ise 80. dakikaya kadar giderim veriminin arttığı (5. dakikada %10 iken 80. dakikada %36) ve sonrasında giderim veriminin azaldığı görülmektedir. Alüminyum elektrotlarla KOİ ve yağ-gres içeriğinin büyük bir kısmı 10 dakikada giderilirken, demir elektrotlar ile aynı verime 60 dakika reaksiyon süresinde dahi ulaşamamıştır.

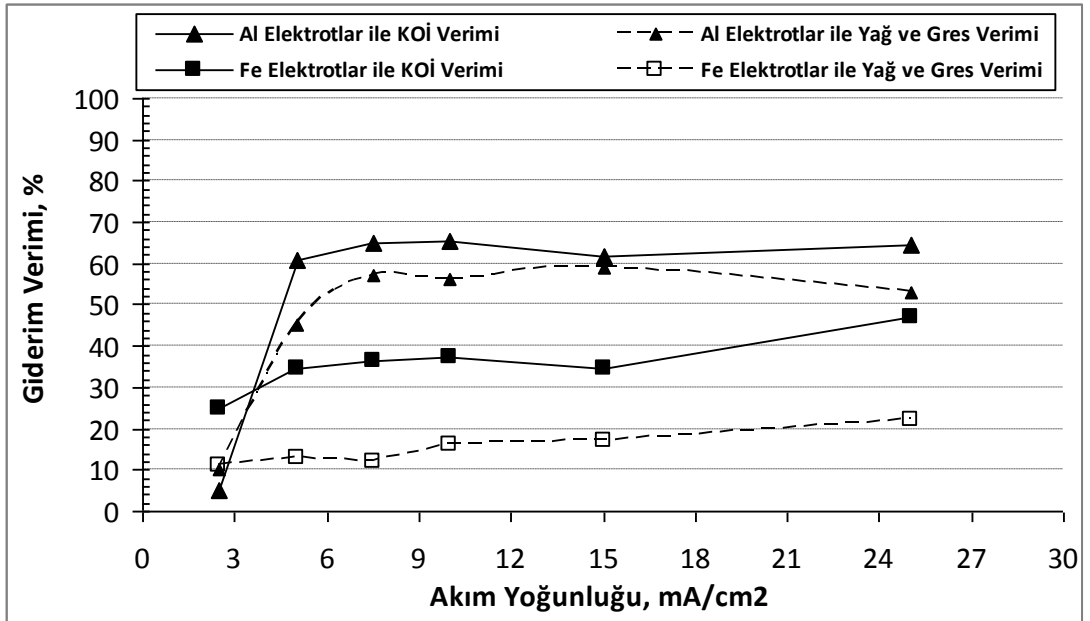
Yapılan çalışmalar sonucu çıkış pH'sının arttığı görülmüştür. 60 dakikalık çalışma sonrasında pH 8,40'a yükselmiştir. Şekil 6.10'da görüldüğü üzere KOİ giderim verimi 60. dakikaya kadar artmıştır. Şekil 4.2 (b)'deki Fe(II)'nin pC-pH diyagramına bakılırsa, çökelmenin pH 8,5'dan sonra daha iyi olduğu görülecektir. Çalışma boyunca pH'nın artması ile demirin çökebilirliğinin artması sonucu olarak 60 dakikalık çalışma süresine kadar KOİ giderim veriminde artış görülmüştür.



Şekil 6.9 Sürenin KOİ ve yağ-gres giderimine etkisi

6.1.2.4 Akım Yoğunluğunun Etkisi

Sintine suyu arıtımında akım yoğunluğunun etkisini araştırmak amacıyla pH 6,86'da, 20°C sıcaklıkta ve 10 dakika süre ile 2.5, 5, 7.5, 10, 15 ve 25mA/cm² akım yoğunluklarında çalışmalar yapılmıştır. Çalışma sonuçları Şekil 6.10'da görülmektedir.



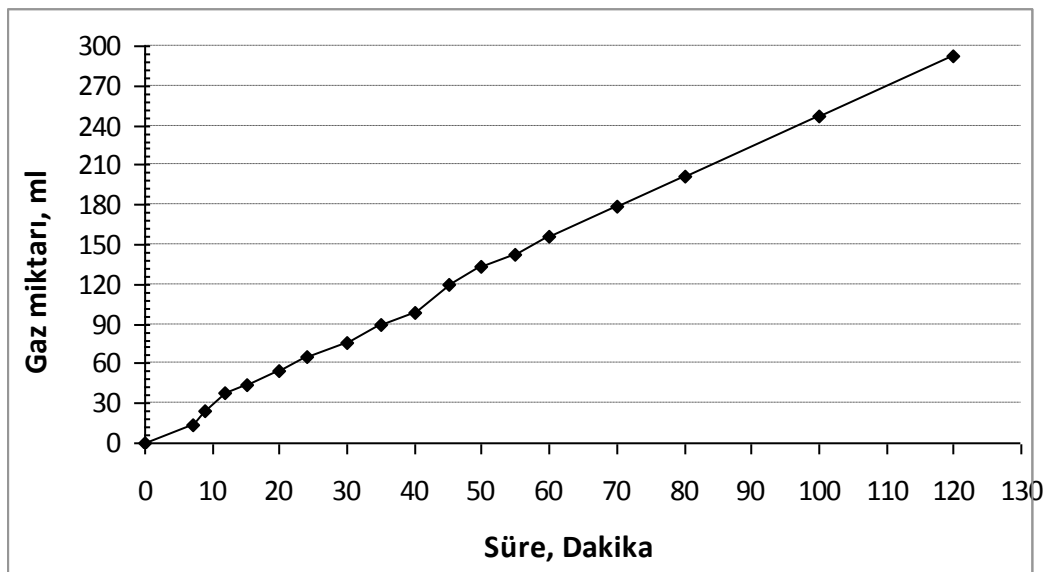
Şekil 6.10 Alüminyum elektrot ile yapılan çalışmalarda akım yoğunluğunun KOİ ve yağ-gres giderimine etkisi

Demir elektrotlarla yapılan çalışmada akım yoğunluğunun artması ile KOİ ve yağ-gres gideriminde hızlı bir artış görülmemiştir (Şekil6.10). 15 mA/cm² akım yoğunluğuna kadar KOİ ve yağ-gres giderim verimleri sırasıyla %35 ve %15 civarında görülmüştür. Alüminyum elektrotlar ile yağ-gres giderimi %55 iken, demir elektrotlar ile %15 olarak bulunmuş. Bunun nedeni olarak da alüminyum hidroksitlerin adsorplama gücünden kaynaklandığını söyleyebiliriz. Çizelge 6.1’de alüminyum elektrotlarla yapılan çalışmanın özeti bulunmaktadır.

6.1.3 Sürekli Sistem Çalışmaları

Chen ve arkadaşlarının [2] ve Emmamojeh ve arkadaşlarının [69] yaptıkları çalışmalardan da görüldüğü gibi, yapılan kesikli çalışmalar sintine suyunun elektrokoagülasyon-elektroflotasyon prosesi ile arıtımında alüminyum elektrot kullanımının demir elektrota göre daha verimli olduğunu göstermiştir.

Kesikli sistemde elde edilen KOİ ve yağ-gres verimlerini sürekli beslemeli tankta elde edilip edilemeyeceğini araştırmak üzere 7.5 mA/cm² akım yoğunluğunda, sintine suyunun orijinal pH’sında (pH6.86), 10 dakika hidrolik bekleme süresine sahip olacak şekilde besleme pompası ayarlanmış kapalı – sürekli sistem reaktörden aralıklarla çıkış numuneleri alınıp, üretilen gaz miktarı ölçülmüştür. Üretilen gaz miktarı Şekil 6.11’de görülmektedir.



Şekil 6.11 Sürekli sistemde zamana karşı elde edilen gaz miktarı

Çizelge 6.2 Demir elektrotlarla yapılan kesikli çalışmanın sonuçları

	Çıkış KOİ Kons. mg/L	KOİ Verim, %	Çıkış Yağ-Gres Kons. mg/L	Yağ-Gres Verimi, %	Çıkış İletkenlik, mS/cm	Giriş Voltaj, V	Çıkış Voltaj, V	Çıkış Sıcaklık, ° C
Sıcaklığın Etkisi, , °C								
4	1493	33,6	85	9	29,5	6,3	6,2	12,1
10	1461	35	84	10	29,4	6,3	6,1	15,4
20	1433	36,2	81,4	12	29,5	6,5	6,3	22,7
30	1414	37,1	80	14	29,3	6,5	6,3	28,9
40	1374	38,9	78	16	29,9	6,4	6,1	35,4
60	1334	40,6	77	17	28,9	6,5	6,1	52,9
Sürenin Etkisi, dakika								
5	1473	34,4	84	10	29,5	6,5	6,5	21,4
10	1433	36,2	81,4	12	29,4	6,5	6,3	22,7
30	1235	45	77	17	29,4	6,5	6,2	24,6
60	1055	53	65	30	29,2	6,4	6,1	26,3
80	1115	50,4	59,4	36	29,2	6,5	6,0	27,5
120	1015	54,8	58	38	29,9	6,4	6,0	29,2
Akım Yoğunluğunun Etkisi, mA/cm²								
2,5	1693	24,7	83	11	29,4	3,2	3,2	21,2
5	1473	34,4	81	13	29,5	5,2	5,1	22,7
7,5	1433	36,2	81,4	12	29,3	6,5	6,3	23,6
10	1414	37,1	78	16	29,1	6,9	6,7	25,4
15	1473	34,4	77	17	28,9	7,9	7,5	26,7
25	1195	46,8	73	22	28,9	12,9	12,5	28,9

Khemis [65]'in çalışmasında belirtildiği üzere, elde edilen hidrojen gazının üretilen Al(III) iyonları ile doğru orantılıdır. O halde Şekil 6.11 ile, kullanılan elektrotta üretilen Al(III) iyonlarının zamana göre miktarında önemli bir değişimin olmadığını, istenilen verim ile Al(III) iyonlarının elde edildiğini söyleyebiliriz.

Teorik toplanması gereken gaz miktarını Denklem (4.24)'ten hesaplayabiliriz.

$$Q_H = \frac{I \cdot V_0}{n_H \cdot f} = \frac{(1,5A) \cdot (22,4 \text{ litre} / \text{mol})}{2 \cdot (96500 \text{ C} / \text{mol})} = 1,74 \times 10^{-4} \text{ l} / \text{sn}$$

1 saatte toplanması gereken gaz miktarı 0,626 litre olacaktır. Şekil 6.11'den görüleceği gibi 1 saatlik çalışma sonrasında toplanan gaz miktarı 0,156 litre olmuştur. Teorik gaz miktarı ile karşılaştırıldığında %25 verim ile gazın toplandığı söylenebilir. Teorik gaz miktarına oranla daha az hacimde gaz toplanmasını, sızdırmazlığın tam sağlanamaması ve/veya katottaki indirgenme reaksiyonlarının yalnızca suyun H₂ gazına indirgenmesinin (Denklem 4.13) olmadığı indirgenme potansiyeli yüksek olan formlarında indirgendiği gerçeği ile açıklanabilir.

Sürekli sistemin 1 saat'lit işletimi sonunda 156 ml gaz toplandı. Normal şartlar altında 1 mol gaz 22,4 litre hacim kaplıyor ise; toplanan gaz,

$$n = \frac{156 \text{ ml}}{22,4 \text{ L} / \text{mol}} = 0,007 \text{ mol}$$

Sistemin hidrolik bekleme süresi 10 dakika ise, 1 saatte sistemden geçen atıksu miktarı,

$$V = \frac{0,75 \text{ L} \cdot 60 \text{ dakika}}{10 \text{ dakika}} = 4,5 \text{ L}$$

4,5L sintine suyunda 0,007 mol gaz biriktiriliyorsa, 1 m³ sintine suyunda 1,56 mol gaz toplanacaktır. Eğer toplanmış olan gazın hepsi hidrojen gazı olsaydı, sistemde 1,56mol H₂/m³ debisinde hidrojen gazı toplanacak olurdu.

Hidrojen gazından elde edilebilecek enerjiyi Denklem (6.2)'den bulabiliriz.

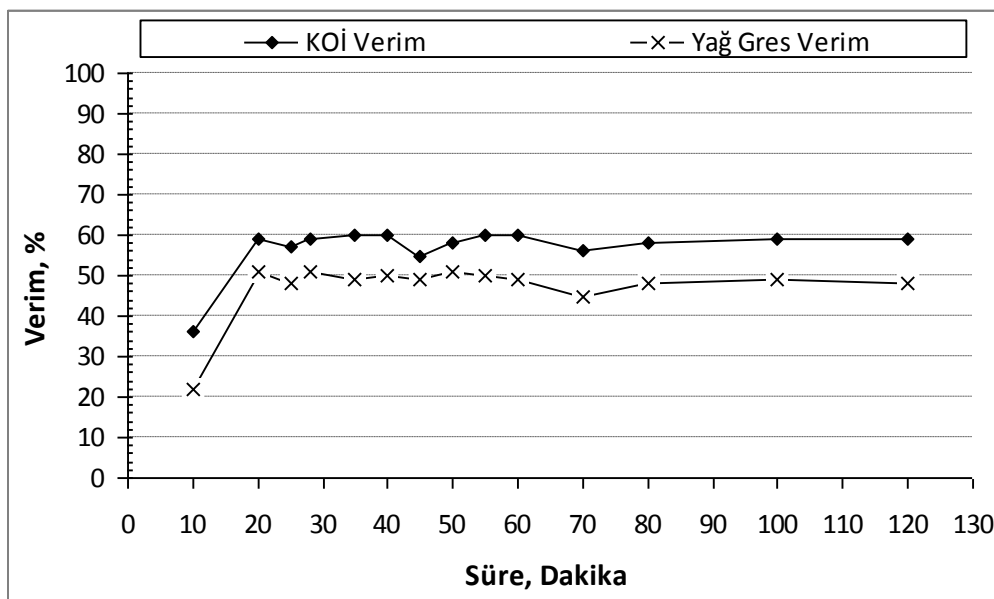


1kcal 4,184kJ ise hidrojen gazının oksijenle tepkimeye girmesi sonucu elde edilecek enerji 68,4 kcal/mol'dur. Sistemden 1,56 mol H_2/m^3 debisinde hidrojen gazı toplanıyorsa, elde edilecek enerji 106,7 kcal/ m^3 'tür.

Kargo tankerlerinin sintine suyu tank kapasitesi 35 m^3 'tür [74]. 1 gemiden gelen sintine suyundan elde edilecek enerji miktarı 3735 kcal'dir. 1kWsa 860kcal ise, toplam elde edilecek enerji 4,34 kWsa (104,2kWgün)'dir. Bir evin günlük ortalama enerji tüketimi 7kWgün ise, toplam 14,9 evin enerjisi karşılanabilir.

Çıkış numunelerine numune içinde 0,2 mg/L konsantrasyonda olacak şekilde anyonik polielektrolit eklenmiştir. Alüminyum elektrot ile çalıştırılan sürekli beslemeli reaktörden aralıklarla alınan çıkış numunelerindeki KOİ ve yağ-gres verimleri ise Şekil 6.12'de görülmektedir.

Kesikli sistemde aynı bekleme süresine, sıcaklığa ve akım yoğunluğuna ait alüminyum elektrotlarla yapılan çalışmada elde edilen KOİ verimi %64 iken, sürekli beslemeli sisteme geçildiğinde KOİ verimi zaman karşı ufak değişimler gösterse, ortalama olarak %57 KOİ verimi elde edilmiştir (Şekil 6.12). Yağ ve gres giderim verimi kesikli sistemde %53 iken sürekli sistemde ortalama %49 olarak bulunmuştur. Sürekli sisteme geçildiğinde kesikli sistemde elde edilen KOİ ve yağ-gres verimlerinden sırasıyla %7 ve %4 oranında düşüş görülmüştür.



Şekil 6.12 Sürekli sistem çıkışında elde edilen KOİ ve yağ-gres verimleri

6.2 Elektrooksidasyon Çalışmaları

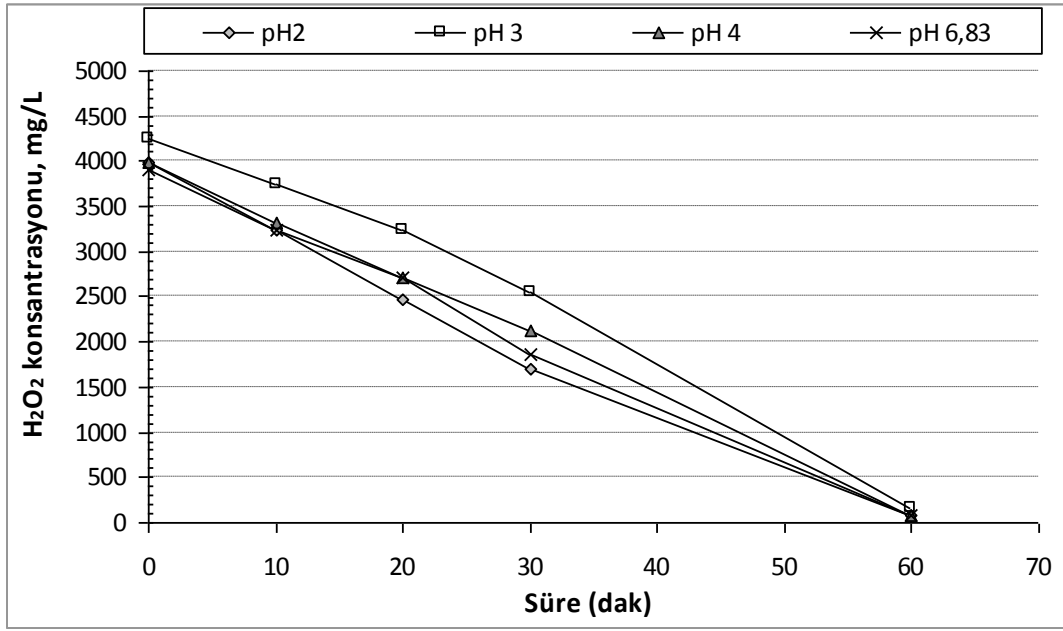
6.2.1 Elektrofenton Çalışması

Yapılan elektrofenton çalışmasında, pH değişikliğinin, sürenin, akım yoğunluğunun ve H_2O_2 dozajının oksidasyona etkisi araştırılmıştır. Sıcaklık elektrokoagülasyon-elektroflotasyon prosesinde 20°C sıcaklıktan sonra giderim veriminin değişmediği ve sıcaklığın artması ile H_2O_2 'yi bozunduracağı göz önünde bulundurularak elektrofenton çalışmalarında sıcaklık 20°C olarak ayarlanmıştır. Alınan çıkış numunelerinin KOİ konsantrasyonlarına bakılabilmesi için hidrojen peroksit içeriğinin bozundurulması gerekmektedir, bu amaçla numunelerin pH'ları pH10'un üzerine getirilmiş ve her numunede 0,2 mg/L konsantrasyonda olacak şekilde polielektrolit eklenmiştir. Bakiye hidrojen peroksit pH<10 ayarlanarak tamamen bozunduruldu ve permanganometrik olarak hidrojen peroksit yokluğuna kanaat getirildikten sonra KOİ deneyleri yapılmıştır.

6.2.1.1 Giriş pH'sının Etkisi

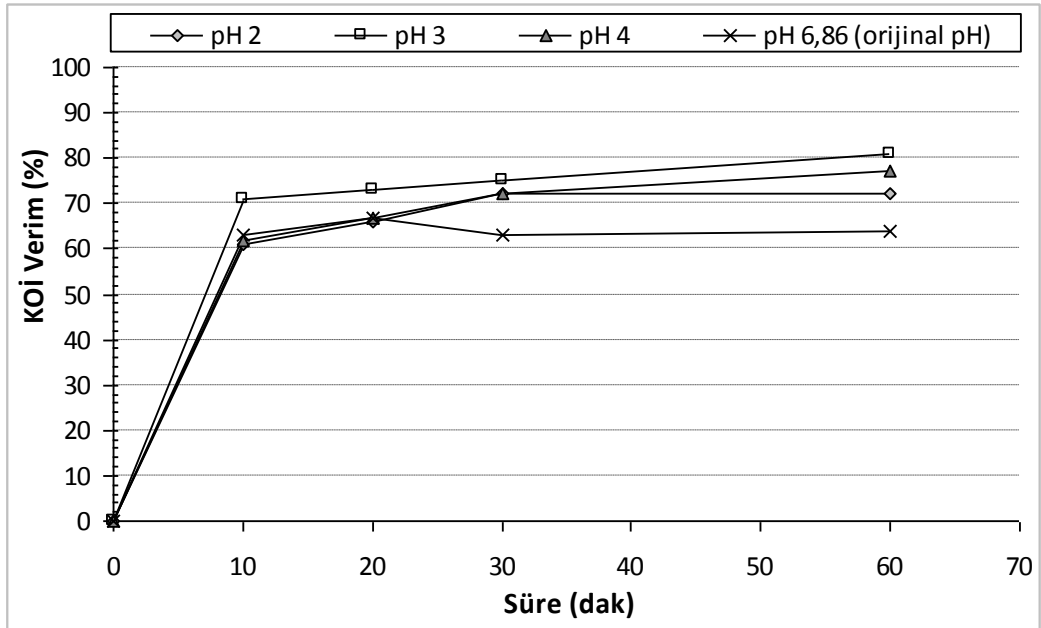
Atıksu pH'sı arttıkça hidrojen peroksit kararsızlığı arttığı için, genellikle elektrofenton prosesleri için pH 3-4 aralığında gerçekleştirilmektedir [62]. Bu nedenle araştırmada giriş pH'sı olarak pH 2, pH 3, pH 4 ve orjinal pH kullanılmıştır. Çalışmalar 500 ml sintine suyu ile kesikli reaktörde 5000 mg/L H_2O_2 dozajı ile 1A sabit akımda (6,80 mA/cm²) gerçekleştirilmiştir. Zamana göre numuneler alınıp, numunelerdeki hidrojen peroksit konsantrasyonları ve çıkış pH'ları kayıt altına alınmıştır. Zamana karşı kalan hidrojen peroksit konsantrasyonları Şekil6.13'te görülmektedir.

5000mg/L konsantrasyonda hidrojen peroksit olacak şekilde hazırlanmış numunelerin başlangıç anında ölçülen hidrojen peroksit konsantrasyonları ortalama olarak 4038 mg/L'dir. Bunun nedeni kullanılan hidrojen peroksitin saflığının değişmesi ve hidrojen peroksitin eklenmesi anında reaksiyonun başlanmasıyla olarak söylenebilir.



Şekil 6.13 pH'nın değişimi ile hidrojen peroksit konsantrasyonunun zamana göre değişimi

KOİ giderim verimlerinin pH değişimi ile değişimi Şekil 6.14'de ve Çizelge 6.3'te görülmektedir. pH 2 ve pH 4'te elde edilen KOİ verimleri birbirlerine yakın iken, pH 3'te %80'lere kadar verim elde edilmiştir. Orijinal pH ile yapılan çalışmada ise ortalama %65 oranında KOİ verimi elde edilmiştir. İlerleyen çalışmalarda optimum pH olarak 3 seçilmiştir.



Şekil 6.14 Elektrofenton prosesinde pH'nın KOİ giderimine etkisi

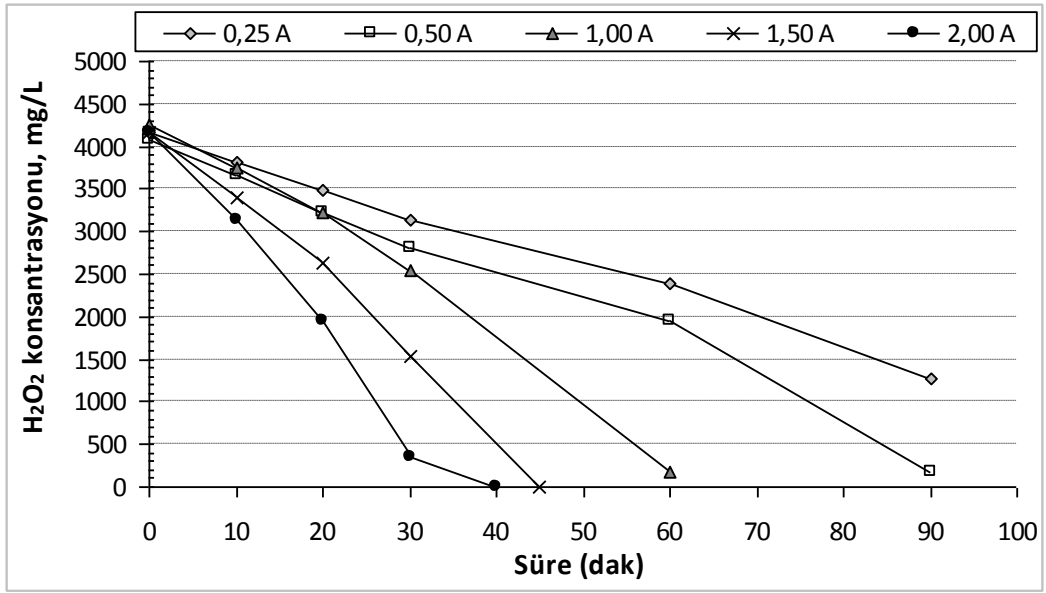
Çizelge 6.3 Elektrofenton prosesinde pH değişimleri çalışması sonuçları

Süre	KOI	KOI Verim	H ₂ O ₂ konsantrasyonu
pH:2			
0	2247	0	3995
10	885	61	3230
20	771	66	2465
30	628	72	1700
60	628	72	85
pH:3			
0	2247	0	4250
10	656	71	3740
20	599	73	3230
30	571	75	2550
60	428	81	170
pH:4			
0	2247	0	3995
10	856	62	3315
20	742	67	2720
30	628	72	2125
60	513	77	85
pH:6,83			
0	2247	0	3910
10	833	63	3230
20	747	67	2720
30	828	63	1870
60	805	64	85

6.2.1.2 Akım Yoğunluğunun Etkisi

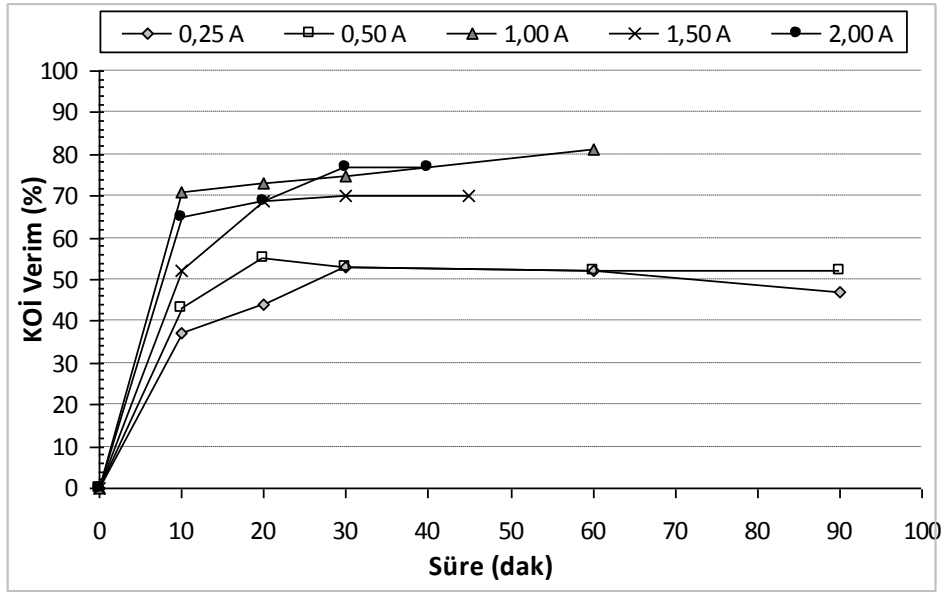
Elektrofenton prosesinde suya geçen demir iyonlarının miktarı prosesin verimliliğini etkilemektedir. Bu amaçla, yapılan bu araştırmada 0.25, 0.50, 1.00, 1.50 ve 2.00 Amper olarak değiştirilen akımlarda giriş pH'sı 3 ve 5000 mg/L konsantrasyonda hidrojen peroksit içerecek şekilde ayarlanmış numunelerle çalışılmıştır. Çalışmalar 500 ml santine suyu ile kesikli reaktörde çalışılmıştır. Zamana göre numuneler alınıp, numunelerdeki hidrojen peroksit konsantrasyonları ve çıkış pH'ları kayıt altına alınmıştır.

Zamana karşı kalan hidrojen peroksit konsantrasyonları Şekil 6.15'te görülmektedir. Şekil 6.16'dan görüldüğü üzere hidrojen peroksitin tükenme uygulanan akım arttıkça artmıştır, başka bir deyişle atıksuya geçen demir iyonlarının miktarı arttıkça hidrojen peroksitin •OH radikallerine dönüşüm hızı artmıştır.

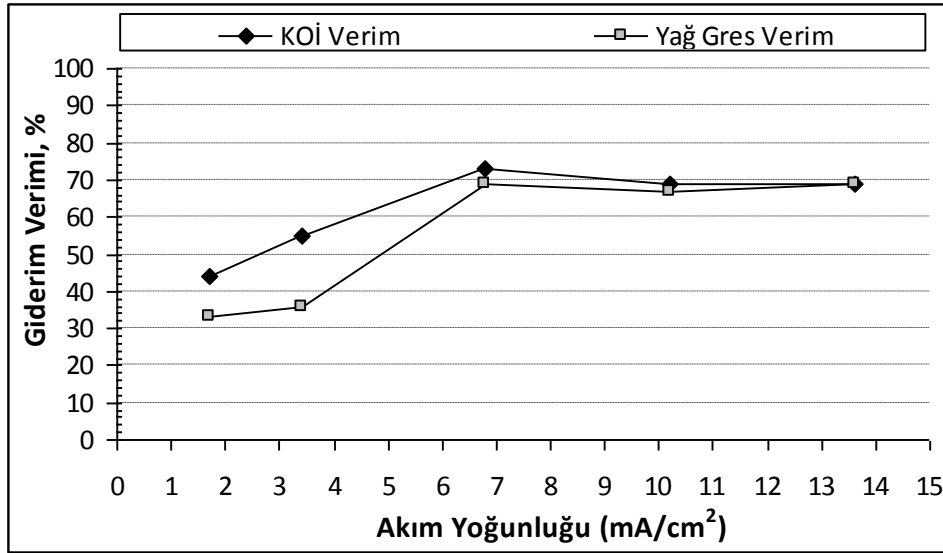


Şekil 6.15 Akım yoğunluğunun değişimi ile H_2O_2 konsantrasyonunun zaman içerisinde bozunması

Şekil 6.16'de ve Çizelge 6.4'te ise süreye bağlı olarak uygulanan akım yoğunluğunun değişiminin KOİ giderim verimine etkisi görülmektedir. 0.25 ve 0.50 A elektrik akımlarında KOİ giderimi %50 iken, 1.00, 1.50 ve 2A'de ise %70 civarındadır. 1 A'de giderim ilk 10 dakikada gerçekleşirken, 1.50 A'e çıkartıldığında 10 dakikadaki giderim verimi azalmış, 2A'de ise tekrar artmıştır. Bunların sebebi, uygulanan 1.50 A elektrik akımında 1A'e oranla ortama geçen demir miktarlarının artması sonucu oksidant türlerin ($\bullet OH$, $HO_2\bullet$ radikalleri gibi) $Fe(II)$ ile reaksiyon vererek kirletici formların oksidasyonunu yavaşlattığı görülmektedir. 2A'te tekrar giderim veriminin artmasının sebebi olarak da ortama geçen $Fe(II)/Fe(III)$ iyonlarının $Fe(OH)_3$ koagülasyon mekanizmasını tetiklediğini ve böylece giderim veriminde bir artışa neden olduğu söylenebilir. Şekil 6.17'de herbir akım yoğunluğunda 20. dakikada temin edilen numunelerde yapılmış olan KOİ ve yağ-gres deney sonuçları görülmektedir.



Şekil 6.16 Elektrofenton prosesinde uygulanan akımın KOİ giderimine etkisi



Şekil 6.17 Elektrofenton prosesinde farklı akım yoğunluklarının KOİ ve yağ-gres giderimine etkisi

Düşük akım yoğunluklarında KOİ ve yağ-gres giderimi oldukça azken, $6,8 \text{ mA/cm}^2$ (1 Amper) akım yoğunluğunda KOİ ve yağ-gres giderim verimleri sırasıyla %73 ve %61 olarak elde edilmiş ve akım yoğunluğu artmasıyla giderim değişmemiştir. Elde edilen bu bilgi doğrultusunda ilerleyen çalışmalarda uygulanan akım 1 Amper ($6,8 \text{ mA/cm}^2$) olarak seçilmiştir.

Çizelge 6.4 Elektrofenton prosesinde akım yoğunluğu etkisi çalışmasının sonuçları

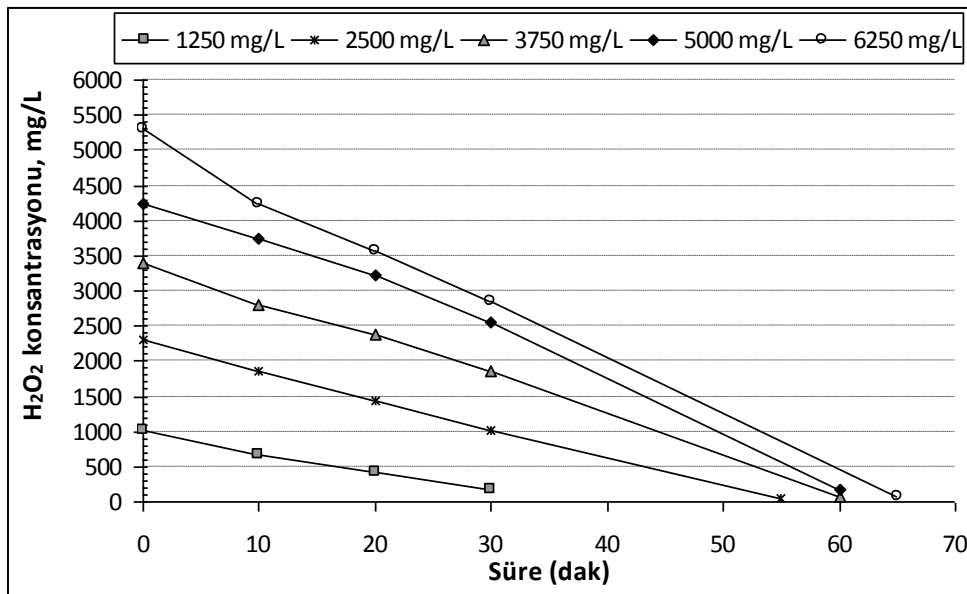
Süre	KOİ	KOİ Verim	H ₂ O ₂ konsantrasyonu
0,25A			
0	2247	0	4165
10	1425	37	3825
20	1250	44	3485
30	1055	53	3145
60	1089	52	2380
90	1189	47	1275
0,5 A			
0	2247	0	4080
10	1280	43	3655
20	1005	55	3230
30	1061	53	2805
60	1089	52	1955
90	1089	52	170
1A			
0	2247	0	4250
10	656	71	3740
20	599	73	3230
30	571	75	2550
60	428	81	170
1,5 A			
0	2247	0	4165
10	1086	52	3400
20	705	69	2635
30	677	70	1530
45	677	70	0
2A			
0	2247	0	4165
10	785	65	3145
20	689	69	1955
30	521	77	340
40	521	77	0

6.2.1.3 Başlangıç Hidrojen Peroksit Konsantrasyonu Etkisi

Optimum akım yoğunluğu çalışmasında 1.00 A elektrik akımında ve 20. dakika sonucunda tüketilmiş hidrojen peroksit konsantrasyonu 1020 mg/L'dir. O halde, %73 oranında KOİ giderim verimi elde edebilmek için 1020 mg/L hidrojen peroksit konsantrasyonuna ihtiyaç var denilebilir. Bu çalışmada başlangıç hidrojen peroksit konsantrasyonunun elektrofenton prosesine etkisi araştırılmıştır. Başlangıç konsantrasyonu 1250, 2500, 3750, 5000 ve 6250 mg/L olarak hesap yöntemiyle ayarlanmış ve pH'sı 3 olan sintine sularının zamana karşı KOİ giderim verimleri incelenmiştir. Çalışmalar 500 ml sintine suyu ile kesikli reaktörde çalışılmıştır. Zamana

göre numuneler alınıp, numunelerdeki hidrojen peroksit konsantrasyonları ve çıkış pH'ları kayıt altına alınmıştır.

Çıkış hidrojen peroksit konsantrasyonlarının zamana göre değişimi Şekil 6.18'da görülmektedir. Başlangıç hidrojen peroksit konsantrasyonları 1250, 2500, 3750, 5000 ve 6250 mg/L olarak ayarlanmış olsada, yapılan analiz sonrası hesaplanan hidrojen peroksit konsantrasyonu 1020, 2295, 3400, 4250 ve 5313 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca şahit numune ile yapılan paralel çalışmada (distile su kullanılarak belirlenmiş olan bu konsantrasyonlarda ve pH:3'te) hidrojen peroksit konsantrasyonları permanganat ile tayin edildi ve 1250, 2500, 3750, 5000 ve 6250 mg/L olarak hesaplanmış hidrojen peroksit konsantrasyonları 1050, 2350, 3500, 4400, 5400 mg/L olarak bulunmuştur. Bu, kullanılan hidrojen peroksitin %30'luk derişimin değişmiş olmasıyla ve / veya eklendiği anda pH:3'te hidrojen peroksitin bozunmaya başlamasıyla ilgili olabilir.



Şekil 6.18 Elektrofenton prosesinde başlangıç hidrojen peroksit konsantrasyonlarının değişimi

Ayrıca Şekil 6.18'den hidrojen peroksit konsantrasyonları azaldıkça toplam reaksiyon süresi de azaldığı da görülmektedir. Giriş konsantrasyonlarının değişse de hidrojen peroksit tüketim hızı birbirine paralel olmuştur.

Şekil 6.19'de ve Çizelge 6.5'te başlangıç hidrojen peroksit konsantrasyonlarının KOİ giderimine zamana karşı etkisi görülmektedir. Bir önceki çalışmada 5000 mg/L

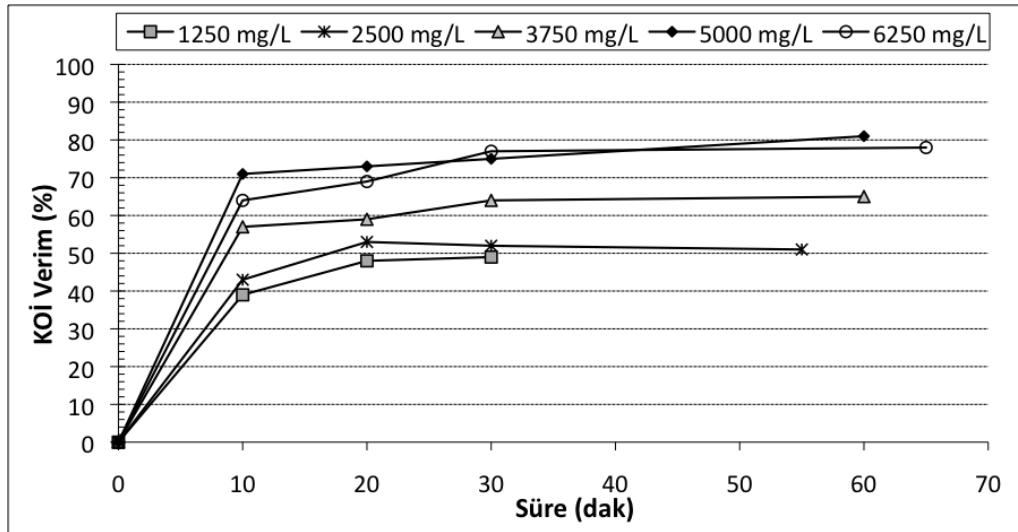
başlangıç hidrojen peroksit konsantrasyonu ile 20 dakikada %73'lük KOİ giderimi sağlanabilmesi için toplam 1020 mg/L hidrojen peroksit tüketilmiştir. Şekil 6.19'da farklı hidrojen peroksit konsantrasyonlarında elde edilen KOİ verimlerini görebilmekteyiz.

Çizelge 6.5 Elektrofenton prosesinde başlangıç hidrojen peroksit konsantrasyonu çalışması sonuçları

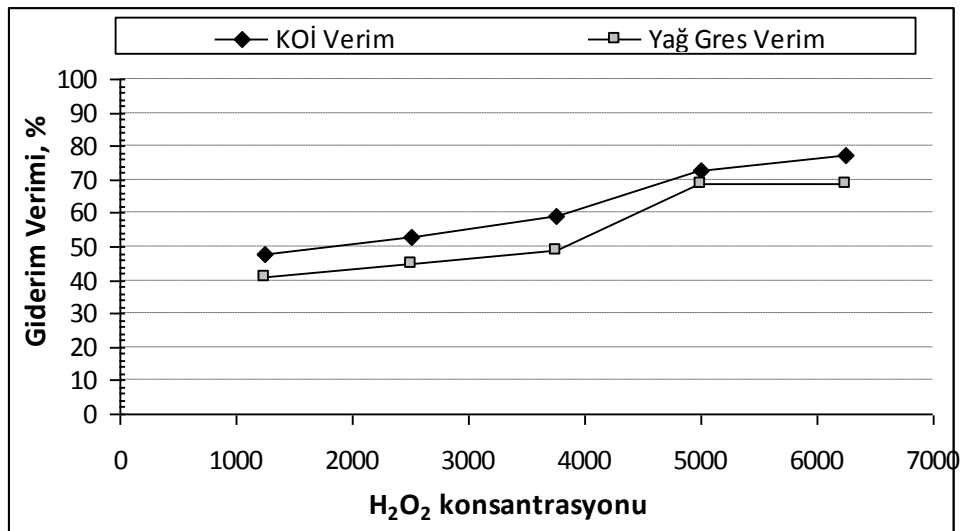
Süre	KOİ	KOİ Verim	H ₂ O ₂ konsantrasyonu
1250 mg/L			
0	2247	0	1020
10	1377	39	680
20	1173	48	425
30	1135	49	170
2500 mg/L			
0	2247	0	2295
10	1285	43	1870
20	1054	53	1445
30	1086	52	1020
55	1108	51	42,5
3750 mg/L			
0	2247	0	3400
10	955	57	2805
20	911	59	2380
30	805	64	1870
60	778	65	85
5000 mg/L			
0	2247	0	4250
10	656	71	3740
20	599	73	3230
30	571	75	2550
60	428	81	170
6250 mg/L			
0	2247	0	5312,5
10	817	64	4250
20	689	69	3570
30	509	77	2847,5
65	500	78	85

Şekil 6.19'da başlangıçta 1250mg/L olarak hesaplanmış olan hidrojen peroksit konsantrasyonda KOİ giderim verimi %50'yi aşamamıştır. Bu da tüketilen hidrojen peroksit konsantrasyonundan çok giriş hidrojen peroksit konsantrasyonunun KOİ gideriminde daha önemli olduğunu göstermektedir. KOİ verimi gideriminde 5000 mg/L ile 6250 mg/L başlangıç hidrojen peroksit konsantrasyonları arasında önemli bir fark

görülmendiğinden optimum başlangıç hidrojen peroksit konsantrasyonunun 5000mg/L olduğu söylenebilir.



Şekil 6.19 Elektrofenton prosesinde başlangıç hidrojen peroksit konsantrasyonlarının KOİ giderimine etkisi



Şekil 6.20 Elektrofenton prosesinde hidrojen peroksit konsantrasyonunun KOİ ve Yağ-Gres Giderim Verimine Etkisi

Farklı hidrojen peroksit konsantrasyonlarında 20. dakikada elde edilen KOİ ve yağ-gres verimleri Şekil 6.20’de görülmektedir. 1250 mg/L hidrojen peroksit konsantrasyonunda elde edilen yağ-gres verimi %41 iken, 6250 mg/L’de %69’dur. Yağ-gres ve KOİ verimleri birbirine paralel olduğu da Şekil 6.20’den görülmektedir.

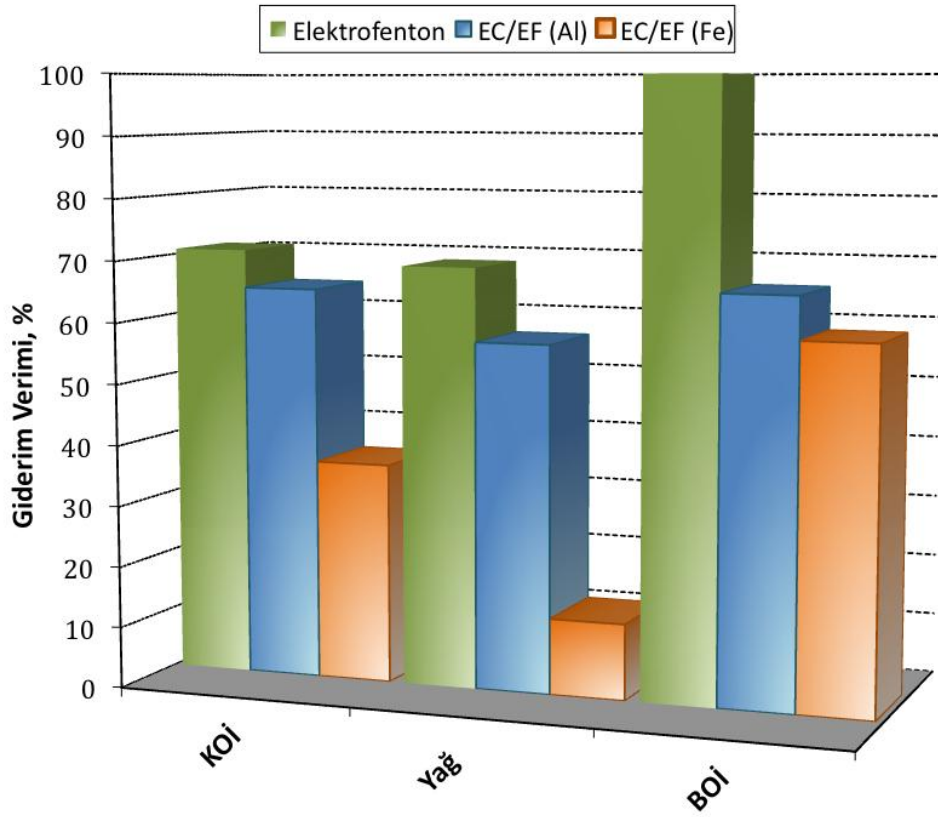
Elektrofenton prosesi ile 5000mg/L konsantrasyonda 60 dakikalık çalışma sonrasında 428 mg/L KOİ’ye ve 16 mg/L yağ-gres’e ulaşılabilmektedir.

6.3 Elektrokimyasal Yöntemlerin Karşılaştırılması

Elektrokimyasal yöntemlerle sintine sularının arıtılabilirliğinin üzerine yapılan çalışmaları özetlemek amacıyla Çizelge 6.6 ve Şekil 6.21 oluşturulmuştur.

Çizelge 6.6 Elektrokimyasal arıtmada elde edilen optimum şartlar ve sonuçları

Proses	Elektrokoagülasyon / Elektroflotasyon		Elektrofenton
Elektrot Tipi	Alüminyum	Demir	Demir
Reaksiyon Süresi (Dak)	10	10	10
Uygulanan Akım (A)	1,0	1,0	1,0
Uygulanan Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	7,5	7,5	6,8
İlk voltaj (V)	6,5	6,5	6,2
Son Voltaj (V)	6	6,2	6
Giriş pH'sı	6,86	6,86	3
Çıkış pH'sı	6,95	6,90	4,86
İletkenlik (uS/cm)	29,8	29,5	28,4
Çamur Üretimi (ml/500ml)	40	55	35
Bulanıklık, ntu	24,4	276	30,7
Giriş KOİ'si (mg/L)	2247	2247	2247
Çıkış KOİ'si (mg/L)	792	1433	656
KOİ Verimi (%)	64,8	36,2	71
Giriş Yağ-Gres Kons. (mg/L)	93	93	93
Çıkış Yağ-Gres Kons. (mg/L)	40	81,4	29
Yağ-Gres Verimi (%)	57	12,5	68,8
Giriş BOİ'si (mg/L)	490	490	490
Çıkış BOİ'si (mg/L)	167	200	0
BOİ Verim, %	66	59	100
Giriş AKM'si (mg/L)	111	111	111
Çıkış AKM'si (mg/L)	13	213	110
AKM Verim, %	88	0	0
Elektrik Tüketimi (kWh/m ³)	2,17	2,13	2,07



Şekil 6.21 Elektrokimyasal arıtım sonuçları

Elektrokimyasal arıtım sistemleri karşılaştırıldığında, demir elektrotlarla çalışılan elektrokoagülasyon-elektroflotasyon prosesinde hem KOİ hem de yağ-gres giderimlerinin çok düşük olduğu, ayrıca çıkış suyunda diğer proseslere oranla yüksek oranda bulanıklığın ve AKM'nin olduğunu görülmüştür. Elektrofenton prosesinin 10 dakikalık uygulanmasıyla alüminyum elektrotlar karşılaştırıldığında elektrofenton prosesinin daha etkin olduğu da gösterilmiştir (elektrokoagülasyon ve elektrofenton prosesleri için sırasıyla KOİ verimleri %64,8 ve %71 ve yağ-gres verimleri ise %57 ve %68,8'dir.) Elektrofenton prosesinde yağ-gres giderimindeki artış, KOİ verimini arttırmış olabilir, ayrıca BOİ'nin tamamen giderilmiş olması, elektrofenton prosesi ile biyoparçalanabilir organik kirletici formların tamamen giderildiğini göstermektedir.

Çamur üretimi karşılaştırıldığında ise, elektrofenton prosesinin çamur miktarı diğer proseslere nispeten daha az ve stabil olduğu görülmüştür. Aynı akım yoğunluğunda çalışılmış olan demir elektrotlarla elde edilen çamur miktarına oranla elektrofenton prosesinde daha stabil çamur elde edildiği Kurt ve arkadaşlarının [75] çalışmalarında da gösterilmiştir.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Sintine sularının elektrokimyasal olarak arıtımı konusunda, elektrokoagülasyon/elektroflotasyon ve elektrofenton proseslerinin etkinliği araştırılmıştır. Elektrokoagülasyon ve elektroflotasyon proseslerinde alüminyum ve demir elektrotların kullanılabilirliği incelenmiştir.

Elektrokoagülasyon/elektroflotasyon proseslerinde pH'nın değişimi incelendiğinde çıkış pH'larında pH 7'ye doğru yükselme ya da inme eğiliminde oldukları görülmüştür, Yüksek pH çalışmalarında (pH:8,5 ve pH10) anotta metal çözünme (yükseltgenme) reaksiyonları (3.11 ve 3.15) katottaki suyun indirgenmesi (3.16) ile OH^- oluşumu reaksiyonundan daha hızlı gerçekleşmektedir. Çözünen metal iyonları (Al(III) ve Fe(II)) ortamdaki mevcut OH^- ile reaksiyon vererek pH'nın düşmesine neden olmaktadır. Her iki elektrot içinde yüksek oranda KOİ giderimi pH 7 civarında görülmüştür. Atıksuyumuzun pH'sı 6,80'dir, bu sayede pH ayarlaması için gerekli maliyetten kaçınılmıştır.

Sıcaklık yağ ve gres gideriminde etkili mekanizmalardan biri olduğu bilinmektedir. Bu amaçla hem alüminyum hem de demir elektrotlarla yapılan çalışmada sıcaklığın etkinliği araştırılmış ve düşük sıcaklıklarda ($<20^\circ\text{C}$) hem KOİ hem de yağ-gres gideriminin düşük olduğu görülmüştür. İki elektrotun verimleri karşılaştırıldığında ise alüminyum elektrotun demire göre üstün olduğu görülmüştür. Buna sebep olarak ise daha önce yağ içeren sentetik su ile yapılmış olan bir çalışmada [1] vurgulandığı üzere alüminyum hidroksitlerin demir hidroksitlere oranla yağ adsorplama kapasitelerinin daha iyi olmasından kaynaklandığını söyleyebiliriz. 20°C sıcaklıktan daha yüksek

sıcaklıklarda yağ-gres giderim hızı düşmesi sebebi ile (4°C sıcaklıkta yağ-gres giderimi alüminyum elektrot ve demir elektrot için sırasıyla %23 ve %9 iken 20°C sıcaklıkta KOİ giderimi alüminyum elektrot ve demir elektrot için sırasıyla %57 ve %12'dir) fazla ısıtma maliyetinde kaçınmak üzere 20°C'taki sintine suyu ile çalışmaya devam edilmiştir.

Sürenin elektrokoagülasyon/elektroflotasyon prosesine etkisi araştırıldığında ise, alüminyum elektrotlarda 10. dakikadan sonra giderim hızında değişiklik görülmemekle birlikte, demir elektrotlar için 60. dakikada optimuma ulaşmıştır. Ayrıca demir elektrotlarla ancak 60. dakika elde edilen %53'lük KOİ giderim oranı alüminyum elektrotlarla 10 dakikadan daha kısa sürede elde edildiği görülmüştür.

Akım yoğunluğunun artması ile ise demir elektrotlarla yapılan çalışmada 15 mA/cm² akım yoğunluğuna kadar KOİ ve yağ-gres giderim verimleri sırasıyla %35 ve %15 civarında iken, alüminyum elektrotlar ile yağ-gres giderimi %55 olarak bulunmuştur. Bu çalışmalardan KOİ giderim mekanizmasına yağ-gres giderimin etkili olduğu söylenebilir.

Alüminyum elektrotlar ile elde edilen optimum şartların uygulandığı sürekli beslemeli sistemde, kesikli sistemde elde edilen verilere oranla daha düşük KOİ ve yağ-gres giderimleri elde edilmiştir. Kesikli sistemde aynı bekleme süresine, sıcaklığa ve akım yoğunluğuna ait alüminyum elektrotlarla yapılan çalışmada elde edilen KOİ verimi %64 iken, sürekli beslemeli sisteme geçildiğinde KOİ verimi zaman karşı ufak değişimler gösterse, ortalama olarak %57 KOİ verimi elde edilmiştir. Yağ ve gres giderim verimi kesikli sistemde %53 iken sürekli sistemde ortalama %49 olarak bulunmuştur. Sürekli sisteme geçildiğinde kesikli sistemde elde edilen KOİ ve yağ-gres verimlerinden sırasıyla %7 ve %4 oranında düşüş görülmüştür.

Ayrıca sürekli beslemeli sistemde üretilen gaz miktarı da incelenmiştir. Zamana karşı elde edilen gaz miktarlarının doğru orantılı olarak artması bize kullanılan alüminyum elektrotlardan verimli bir şekilde Al(III) iyonları elde ettiğimizi göstermiştir. Ayrıca, toplanan gazın içeriğinin %100 hidrojen gazı olması durumunda ise hidrojen gazından elde edebileceğimiz enerji miktarının 106,7 kcal/m³ atıksu olduğu da hesaplanmıştır.

Elektrofenton çalışmasında pH'nın 3 olduğu çalışmanın daha verimli KOİ sonuçları vermesi ile optimum pH 3 olarak kabul edilmiştir. Farklı akım yoğunlukları uygulandığında ise hidrojen peroksit tüketim hızının akım yoğunluğu ile doğru orantılı olarak bulunmuştur. Ancak düşük akım yoğunluklarında KOİ ve yağ-gres giderimi oldukça azken, $6,8 \text{ mA/cm}^2$ (1 Amper) akım yoğunluğunda KOİ ve yağ-gres giderim verimleri sırasıyla %73 ve %61 olarak elde edilmiş ve akım yoğunluğu artmasıyla giderim fazla değişmemiştir. Ayrıca, 1 A'de giderim ilk 10 dakikada gerçekleşirken, 1.50 A'e çıkartıldığında 10 dakikadaki giderim verimi azalmış, 2A'de ise tekrar artmıştır. 1,5A akımında 1A'e oranla ortama geçen demir miktarlarının artması sonucu oksidant türlerin ($\bullet\text{OH}$, $\text{HO}_2\bullet$ radikalleri gibi) Fe(II) ile reaksiyon vererek kirletici formların oksidasyonunu yavaşlattığı görülmektedir. 2A'te tekrar giderim veriminin artmasının sebebi olarak da ortama geçen Fe(II)/Fe(III) iyonlarının $\text{Fe}(\text{OH})_3$ koagülasyon mekanizmasını tetiklediğini ve böylece giderim veriminde bir artışa neden olduğu söylenebilir.

$6,8 \text{ mA/cm}^2$ (1 Amper) akım yoğunluğunda ve 5000 mg/L başlangıç hidrojen peroksit konsantrasyonu ile 20 dakikada %73'lük KOİ giderimi sağlanabilmesi için toplam 1020 mg/L hidrojen peroksit tüketilmiştir. %73'lük KOİ giderimi için 1020 mg/L hidrojen peroksit konsantrasyonunun yeterli olup olmadığını görmek amacıyla başlangıçta 1250mg/L olarak hesaplanmış olan hidrojen peroksit konsantrasyonunda tekrardan çalışılmış ancak KOİ giderim verimi %50'yi aşamamıştır. Bu da tüketilen hidrojen peroksit konsantrasyonundan çok giriş hidrojen peroksit konsantrasyonunun KOİ gideriminde daha önemli olduğunu göstermektedir. KOİ verimi gideriminde 5000 mg/L ile 6250 mg/L başlangıç hidrojen peroksit konsantrasyonları arasında önemli bir fark görülmediğinden optimum başlangıç hidrojen peroksit konsantrasyonunun 5000mg/L olduğu söylenebilir.

Elektrokimyasal arıtım sistemleri karşılaştırıldığında, demir elektrotlarla çalışılan elektrokoagülasyon-elektroflotasyon prosesinde hem KOİ hem de yağ-gres giderimlerinin çok düşük olduğu hem de çıkış suyunda diğer proseslere oranla yüksek oranda demir kaynaklı bulanıklığın olduğunu görülmüştür. Elektrofenton prosesinin 10 dakikalık uygulanmasıyla alüminyum elektrotlar karşılaştırıldığında elektrofenton

prosesinin daha etkin olduğu görölmüştür (elektrokoagölasyon ve elektrofenton prosesleri için sırasıyla KOİ verimleri %64,8 ve %71 ve yağ-gres verimleri ise %57 ve %68,8'dir.) Elektrofenton prosesinde düşük pH'da (pH:3) yağ asitlerinin hidrolize olarak kısmen okside olması yağ-gres ve KOİ gideriminde artış sağlanmıştır. Ayrıca BOİ'nin tamamen giderilmiş olması, elektrofenton prosesi ile biyoparçalanabilir organik kirletici formların tamamen giderildiğini göstermektedir.

Diğer taraftan, oluşan arıtma çamurları incelendiğinde elektrofenton prosesinden kaynaklanan arıtma çamurunun daha kararlı ve daha az hacimde meydana geldiği gözlemlenmiştir.

"Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği"nin derin deşarjı için verdiği Tablo 22'ye göre KOİ'nin 400 mg/L nin, yağ-gres'in 15 mg/L'nin ve BOİ₅'in 250 mg/L'nin altında olması istenmektedir. Bu sistemler arasında ancak elektrofenton prosesi ile 5000mg/L konsantrasyonda 60 dakikalık çalışma sonrasında 428 mg/L KOİ'ye 16 mg/L yağ-gres'e ulaşılabilmiş ve BOİ₅'in tamamı giderilmiştir.

Ancak şu da bilinmelidir ki, çalışmış olduğumuz sintine suyu için arıtma bu şekildedir. Sintine suları çok farklı karakterde olabilmektedir. Bu tez çalışmasında gerçek sintine suları ile çalışılmış ve iletkenliği yüksek olması bakımından elektrokimyasal arıtma yöntemlerinin performansları incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar ümit vericidir ve geliştirmeye açıktır. Elektrokoagölasyon-elektrofenton şeklinde tasarlanabilecek iki kademeli sistemlerde daha başarılı sonuçların alınabileceği aşıkardır. Ayrıca sintine sularında direk elektrooksidasyon (Ti/BDD elektrotlar vb.) arıtma yönteminin performansı ile arıtma çıktılarının enerji potansiyellerinin detaylandırılması araştırılması gereken önemli hususlardandır.

KAYNAKLAR

- [1] Öğütveren, U.B. ve Koparal, S., (1997). "Electrocoagulation for oil–water emulsion treatment", *Journal of Environmental Science Health A* 32 (9–10):2507–2520.
- [2] Chen X., Chen G. ve Yue P.L., (2000). "Separation of Pollutants from Restaurant Wastewater by Electrocoagulation", *Seperation Purification Technology*, 19:65-76
- [3] Asselin, M., Drogui, P., Brar, S. K., Benmoussa, H. ve Blais, J.F., (2008). "Organic removal in oily bilgewater by electrocoagulation process", *Journal of Hazardous Materials*, 151:446-455.
- [4] Yavuz Y., Koparal S. ve Öğütveren Ü. B., (2010). "Treatment of petroleum refinery wastewater by electrochemical methods", *Desalination*, 258:201-205.
- [5] Laat, J. D. ve Le, T. G., (2006). "Effects of chloride ions on the iron(III)-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide and on the efficiency of the Fenton-like oxidation process", *Applied Catalysis B: Environmental*; 66:137-146
- [6] Körbahtı, B. ve Artut, K. (2008). "Sintine Suyunun Sürekli Beslemeli Elektrokimyasal Reaktörde Arıtılması", Tübitak Proje No: 106Y087, Mersin.
- [7] Demiray, N., (2006). Sintine Sularından Kaynaklanabilecek Deniz Kirliliğinin Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- [8] GESAMP, (1990). "The State of the Marine Environment, UNEP Regional Seas Reports and Studies", No. 115, Nairobi.
- [9] Keskin, H.A., (2006). Gemilerden Kaynaklanan Atıkların Kontrolü Kapsamında Liman Atık Kabul Tesisi ve Ambarlı Limanı Örneği, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kıyı Mühendisliği, İstanbul.
- [10] Egemen, Ö. (1999). Çevre ve Su Kirliliği, Ege Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi Yayınları, No: 42, İzmir.
- [11] Clark, R.B., Frid, C. ve Attrill, M., (2001). *Marine Pollution*, Oxford University Press, 64-65, Washington.
- [12] Güven K.C. ve Öztürk B., (2005). Deniz Kirliliği, Temel Kirleticiler ve Analiz Yöntemleri, Türk Deniz Araştırmaları Vakfı (TÜDAV) Yayınları, No: 21.

- [13] Artüz, İ., (1992). Deniz Kirlenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Gemi İnşaatı ve Deniz Bilimleri Fakültesi Yayını, Sayı:1464.
- [14] Daşhan, E. S., (2010). Gemi Kaynaklı Atıkların Yönetimi ve Bertarafı, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [15] Öztürk B., Öztürk A.A. ve Algan N., (2001). "Ship Originated Pollution In The Turkish Straits System", Proceeding of the International Symposium on the Problems of Regional Seas 2001, 12 – 14 Mayıs, Ataköy Marina, İstanbul, Türkiye.
- [16] Zırlı Ö., (2004). İstanbul'u Çevreleyen Denizlerde Gemi Kaynaklı Evsel Atık su ve Sintine Suyu Kirliliği, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [17] Çoban E., (1991). Gemilerden Kaynaklanan Sintine Atıksuları ile Deniz Kirlenmesi ve Pilot Ölçekte Bir Arıtılabilirlik Çalışması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Deniz Bilimleri ve Coğrafya Enstitüsü Deniz Fiziği Kimyası Bölümü, İstanbul.
- [18] İstanbul Çevre Yönetimi Sanayi Ve Ticaret A.Ş web sitesi, www.istac.com.tr, 10 Nisan 2011.
- [19] Satır, T. (2007). Deniz Kirliliğini Önleme Konvansiyonu (MARPOL 73/78) Gereklere Uygun Atık Alım Tesisi Kurulması, İşletimi ve Yönetimi için Model Geliştirilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü, İstanbul.
- [20] T.C. Sayıştay Başkanlığı, (2002). Gemilerin Denizleri ve Limanları Kirletmesini Önleme ve Kirlilikle Mücadele, <http://www.sayistay.gov.tr/rapor/perdenrap/2002/2002-1cevrekirliligi/denizkirmucrapor.htm>, 20 Nisan 2011.
- [21] Göbekli, E., (2009). Gemilerin Çevreye Kirletmesini Önlemek Amacıyla Uygulanan Uluslararası Kurallar, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Gemi İnşaatı ve Gemi Makineleri Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- [22] Bilgili, M.S., Sekman, E., Top, S., Uslu, E. ve Varank, G., (2011). "Treatment of Oily Wastewater from Port Waste Reception Facilities by Electrocoagulation", International Journal of Environmental Research, Baskıda.
- [23] İSTAÇ Haydarpaşa Atık Kabul Tesisi Projesi, http://www.istac.com.tr/index.php?categoryid=75&p2_articleid=88, 11 Mayıs 2011.
- [24] Rajeshwar, K. ve Ibanez, J., (1996). Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Abatement. Academic Press, Inc., London.
- [25] Caplan, J.A., Newton, C. ve Kelemen, D., (2000). "Technical Report: Novel Oil/Water Separator for Treatment of Oily Bilgewater", Marine Technology, 37(2): 111–3314.
- [26] Woytowich, D.L., Dalrymple, C.W., Gilmore, F.W. ve Britton, M.G., (1993). "Electrocoagulation (CURE) Treatment of Ship Bilgewater for the U.S. Coast

Guard in Alaska”, MTS Journal, 27(1):62–67.

- [27] Peng, H., Tremblay, A.Y. ve Veinot, D.E., (2002). “Design and Performance of An Inorganic MF/Polymeric UF Hybrid System for the Treatment of Difficult Waste Stream Containing Both Colloidal and Micron Sized Particles”, Desalination, 149:151-152.
- [28] Tremblay, A.Y., Peng, H. ve Veinot, D.E., (2005). “The Use of Backflushed Coalescing Microfiltrations a Pretreatment for the Ultrafiltration of Bilge Water”, Desalination, 181:109-120.
- [29] Benito, J.M., Sanchez, M.J., Pena, P. ve Rodriguez, M.A., (2007). “Development of a New High Porosity Ceramic Membrane For the Treatment of Bilge Water”. Desalination, 214: 91–101
- [30] Gryta, M., Karakulski, K. ve Morawski W.A., (2001). “Purification of Oily Wastewater by Hybrid UF/MD”, Water Research, 35(15):3665-3669.
- [31] Bernal, J.L., Miguélez, J.R.P., Sanz, E.N. ve Martinez de la Ossa, E., (1999). “Wet Air Oxidation of Oily Wastes Generated Aboard Ships: Kinetic Modeling”, Journal of Hazardous Materials, B67: 61–73.
- [32] Yang, L., Lai, C-T. ve Shieh, W.K., (1999). “Biodegradation of Dispersed Diesel Fuel Under High Salinity Conditions”, Water Research, 34(13): 3303–3314.
- [33] Karakulski, K., Morawski, W.A. ve Grzechulska, J., (1998). “Purification of Bilge Water by Hybrid Ultrafiltration and Photo Catalytic Processes”, Separation and Purification Technology, 14: 163–173.
- [34] İlhan, F. (2006). Sızıntı Sularının Elektrokoagülasyon Yöntemiyle Arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [35] Beck, E. C., Giannini, A. P. ve Ramirez, E. R. (1974). “Electrocoagulation clarifies food wastewater”, Food Technology, 22: 18-19.
- [36] Tir, M. ve Moulai-Mostefa, N., (2008). “Optimization of Oil Removal from Oilywastewater by Electrocoagulation Using Response Surface Method” Journal of Hazardous Materials, 158:107-115.
- [37] Wafaa, B., Essadki, A.H., Gourich, B., Dassaa, A., Chenick, H. ve Azzi, M., (2010). “Electrocoagulation/Electroflotation of Reactive, Disperse and Mixture Dyes in an External Loop Airlift”, Journal of Hazardous Materials, 184:710-716.
- [38] Kobya, M., Demirbaş, E., Can, O.T. ve Bayramoğlu, M., (2006). “Treatment of Levafix Orange Textile Dye Solution by Electrocoagulation”, Journal of Hazardous Materials, 132:183-188
- [39] Can O.T., Kobya M., Demirbaş E. ve Bayramoğlu M., (2006). “Treatment of Textile Wastewater by Combined Electrocoagulation”, Chemosphere, 62:181-18
- [40] İlhan, F., Kurt, U., Apaydın, Ö. ve Gönüllü, M.T.,(2008). “Treatment of Leachate by Electrocoagulation Using Aluminum and Iron Electrodes”, Journal of Hazardous Materials, 154: 381-389
- [41] Essadki, A. H., Gourich, B., Azzi, M., Vial, Ch. ve Delmas, H., (2010). “Kinetic

- Study of Defluoridation of Drinking Water by Electrocoagulation/Electroflotation in a Stirred Tank Reactor and in an External-Loop Airlift Reactor”, Chemical Engineering Journal, 164:106-114.
- [42] Akbal, F., Camcı, S., (2011). “Copper, Chromium and Nickel Removal from Metal Plating Wastewater by Electrocoagulation”, Desalination, 269:214-222.
- [43] Kabdaşlı, I., Arslan, T., Ölmez Hancı, T., Arslan Alaton, İ. ve Tünay, O., (2009). “Complexing Agent and Heavy Metal Removals from Metal Plating Effluent by Electrocoagulation with Stainless Steel Electrodes”, Journal of Hazardous Materials, 165:838-845.
- [44] Mollah, M.Y., Schennah, R., Parga, J.R. ve Cocke, D.L., (2000). “Electrocoagulation (EC) –Science and Applications”, Journal of Hazardous Materials, B84:29-41
- [45] Comninellis, C., Chen, G., (2010). Electrochemistry for the Environment, Springer, Londra.
- [46] İrdemez Ş., Demircioğlu N. ve Yıldız Y.Ş., (2006). “The Effects of pH on Phosphate Removal from Wastewater by Electrocoagulation with Iron Plate Electrodes”, Journal of Hazardous Materials, B137:1231-1235
- [47] Pons, M.N., Alinsafi, A., Khemis, M., Lerclerc, J.P., Yaocoubi, A. ve Benhammou A., Nejmeddine A., (2005). “Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewaters”, Chemical Engineering and Processing, 44:461-470
- [48] Brillas, E. ve Martinez, C.A., (2009). “Decontamination of Wastewaters Containing Synthetic Organic Dyes by Electrocoagulation Methods : A General Review”,
- [49] Şengül, F. ve Küçükgül, E.Y., (1997). Çevre Mühendisliğinde Fiziksel –Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler, Dokuz Eylül Üniversitesi Fak. Yayınları, No:153, 4.Baskı
- [50] Daneshvar, N., Oladegaragoze, A. ve Djafarzadeh, A., (2006). “ Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation an investigation of the effect of operational parameters” Journal of Hazardous Materials, B129:116-122
- [51] Gourich, B., Merzouk, B., Seki, A., Madani, K., Vial, Ch. ve Barkaoui, M., (2009). “Studies on the decolorization of textile dye wastewater by continuous electrocoagulation process”, Chemical Engineering Journal, 149:207-214
- [52] Chen, G., (2004). “Electrochemical Technologies in Wastewater Treatment”, Separation and Purification Technology, 38:11-41
- [53] Akbulut, H. Y., (2000). Siyanür ve Krom (VI) İçeren Galvanik Atıksuların Elektrokimyasal Yöntemler kullanılarak arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknolojileri Enstitüsü, Kocaeli.
- [54] Chmielewski, A. G., Urbaski ve Migdal, W., (1997). “Separation Technologies for Metals Recovery From Industrial Wastes.”, Hydrometallurgy 45, 333-344.
- [55] Deng Y. ve Englehardt J. D., (2006). “Electrochemical Oxidation for Landfill Leachate Treatment”, Waste Management, 27:380-388.

- [56] Kurt, U. (2007). Fenton ve Elektrokimyasal Yöntemlerle Eysel Atıksuların Arıtılabilirliğinin Araştırılması, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [57] Doğan, C., (2010). “Yünlü ve Akrilik İplik Boyahane Atıksularında Fenton ve Elektrokoagülasyon Yöntemleri ile Renk ve KOİ Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [58] Pignatello, J.J., Oliveros, E. ve MacKay, A., (2006). “Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry”, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 36:1-84
- [59] Wang S., (2008). “A Comparative Study of Fenton and Fenton-like reaction Kinetics in Decolourisation of Wastewater”, Dyes and Pigments 76:714-720
- [60] İsmail, F., Bouasla, C. ve Samar, M.H., (2010). “Degradation Violet 6B Dye by the Fenton Process”, Desalination 254:35-41.
- [61] Rodrigez, M., (2003), “Fenton and UV-vis. Based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement”, PhD thesis, Universitat de Barcelona.
- [62] Kang, Y.W. ve Hwang, K.Y., (2000). “Effects of Reaction Conditions on the Oxidation Efficiency in the Fenton Process”, Wat. Res. 34 (10):2786-2790
- [63] Kuo, W.G., (1992). “Decolorizing dye wastewater with Fenton Reagent”, Water Research, 26:881-886
- [64] Bigda, R.J., (1995). “Considers Fenton’s chemistry for wastewater treatment”, Chem. Eng. Prog., 12:62-66
- [65] Khemis, M., Tanguy, G., Leclerc, J.P., Valentin, G. ve Lapique, F., (2005). “Electrocoagulation for the Treatment of Oil Suspensions: Relation Between the Rates of Electrode Reactions and the Efficiency of Waste Removal”, Institution of Chemical Engineers, 83(B1): 50-57.
- [66] Yang, C., (2007). “Electrochemical coagulation for Oily Water Demulsification”, Separation and Purification Technology, 54:388-395.
- [67] Xu, X. ve Zhu, Z. (2004). “Treatment of Refectory Oily Wastewater by Electro-coagulation Process”, Chemosphere, 56:889-894.
- [68] Ibanez, J.G., Takimoto, M.M., Vasquez, R.C., Basak, S., Myung, N. ve Rajeshwar, K., (1995). “Laboratory experiments on electrochemical remediation of the environment:electrocoagulation of oily wastewater”, Journal of Chemical Education; 72:1050–1052.
- [69] Emamjomeh, M.M. ve Sivakumar, M. (2009). “Review of Pollutants Removed by Electrocoagulation and Electrocoagulation/Flotation Processes”, Journal of Environmental Management, 90:1663-1679.
- [70] Tekin, H., Bilkay, O., Ataberk, Ş.S., Balta, T.H., Ceribaşı, I.H., Sanin, I.D., Dilek, F. B. ve Yetiş, U., (2006). “Use of Fenton Oxidation of improve the biodegradability of a Pharmeceutical wastewater”, Journals of Hazardous

Materials, 136(2):258-265

- [71] Kurt, U., Avşar, Y. ve Gönüllü M.T., (2006). "Treatability of water-based paint wastewater with Fenton process in different reactor types", Chemosphere, 64:1536-1540
- [72] Talınlı İ. ve Anderson G., (1992). "Interference of hydrogen peroxidation on the Standard COD test", Water Res., 26(1):107-110
- [73] Tünay, O., (1996). "Çevre Mühendisliğinde Kimyasal Prosesler", İstanbul Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi Matbaası, İstanbul.
- [74] Standart Drive Web Sitesi, Vessel Design, <http://www.standarddrive.com/vessel-design.php>, 20 Mayıs 2011.
- [75] Kurt, U., Gonullu, M.T., Ilhan, F. ve Varınca, K., (2008). "Treatment of Domestic Wastewater by Electrocoagulation in a Cell with Fe-Fe Electrodes", Environmental Engineering Science, 25:2

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Kübra ULUCAN
Doğum Tarihi ve Yeri : 17 / 07 / 1985, İstanbul
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : kubra.ulucan@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Çevre Mühendisliği Bölümü	Yıldız Teknik Üniversitesi	2007
Lise	Fen Bilimleri	Erenköy Kız Lisesi (Y.D.A.)	2003

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2009 –	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2008 – 2009	İzgi Group – İzgi İnşaat San. Ve Tic. Ltd. Şti	Proje Mühendisi
2007 – 2008	Aem Çevre Laboratuvar Analiz Tic. A.Ş.	Gaz Kromatografisi Analisti

YAYINLARI

Makale

1. D. Karadag, S.Tok, E. Akgul, **K.Ulucan**, H.Evden, M.A. Kaya, (2006). “Combining adsorption and coagulation for the treatment of azo and anthraquinone dyes from aqueous solution”, Industrial and Engineering Chemical Research, 45:3969-3973

Bildiri

1. Kurt U., İlhan F., Birben N.C., **Ulucan K.**, Gonullu M.T., (2009). “Sızıntı Sularının Evsel Atıksularla Birlikte Elektrokoagülasyon Prosesiyle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi”, Türkiye Katı Atık Yönetimi Sempozyumu, Haziran 2009, İstanbul.