

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ATIK SULARIN ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE ARITILMASI

Kimyager Yıldız KARAER

**FBE Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ulvi AVCIATA

İSTANBUL, 2007

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	ix
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ	7
2.1 Atık Suların Genel Özellikleri ve Sınıflandırılması	7
2.1.1 Atık Su Parametreleri	8
2.1.1.1 Fiziksel Parametreler	8
2.1.1.2 Kimyasal Parametreler	10
2.1.1.3 Biyolojik Parametreler	10
2.2 Atık Sularda Bulunan Zararlı Bazı Organik Maddelerin Endüstriyel Kaynakları	10
2.2.1 Fenoller ve Türevleri	10
2.2.2 Pestisidler	11
2.2.3 Deterjanlar	11
2.2.4 Uçucu Organik Bileşikler	12
2.2.5 Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar(PAH)	13
2.1.6 Dezenfeksiyon Sonucu Oluşan Organik Maddeler	14
2.3 Atık Su Arıtma Teknikleri	15
2.3.1 Fizikokimyasal Yöntemler	15
2.3.1.1 Izgara ve Elekler	15
2.3.1.2 Kum Tutucular	16
2.3.1.4 Dengeleme	16
2.3.1.4 Karıştırma	16
2.3.1.5 Çökeltme ve Berraklaştırma	17
2.3.1.6 Yüzdürme	17
2.3.2 Kimyasal Yöntemler	17
2.3.2.1 Adsorpsiyon	17
2.3.2.2 Kimyasal Oksidasyon	18
2.3.3 Membran Filtrasyon ile Arıtma	19
2.3.4 Biyolojik Yöntemler	19
2.3.4.1 Aerob Aktif Çamur	19
2.3.4.2 Anaerob Aktif Çamur	20

2.4	Elektrokimyasal Arıtma.....	20
2.4.1	Elektrik Akımı ve Elektrolitik İletkenlik.....	20
2.4.2	Elektroliz	22
2.4.2.1	Faraday Kanunları	23
2.4.3	Elektrokimyasal Analizin Prensipleri	24
2.4.4	Kirliliklerin Oksidasyonu ve Hidrojenasyonu.....	24
2.5	Elektrokoagülasyon	28
2.5.1	Elektrokoagülasyon Teknolojisi	28
2.5.1.1	Koagülasyon	28
2.5.1.2	Flokülasyon	30
2.5.2	Elektrokoagülasyon Prosesi ve Reaksiyonları.....	31
2.5.3	Elektrokoagülasyon Teknolojisinin Avantajları ve Dezavantajları.....	35
3.	MATERYAL ve YÖNTEMLER.....	38
3.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	38
3.2	Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler	39
3.3	Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	40
3.3.1	Kimyasal Oksijen İhtiyacı	41
4.	DENEYSEL BULGULAR.....	44
4.1	Metilen Mavisi ile Yapılan Atık Su Çözeltisi	44
4.2	İndigo Mavisi ile Yapılan Atık Su Çözeltisi	47
4.3	Alizarin Sarısı ile Yapılan Atık Su Çözeltisi.....	49
4.4	Çiçek Yağı ile Yapılan Atık Su Çözeltisi	51
4.5	Zeytinyağı ile Yapılan Atık Su Çözeltisi.....	53
4.6	Evsel Atık Su (1)	56
4.7	Evsel Atık Su (2)	58
4.8	Tekstil Atık Suyu.....	60
4.9	Deterjan İçeren Atık Su	62
4.10	Sabun Fabrikasının Atık Suyu.....	64
5.	TARTIŞMA ve ÖNERİLER	66
6.	KAYNAKLAR.....	70
	ÖZGEÇMİŞ.....	75

SİMGE LİSTESİ

V	Hacim
cm ³	Santimetre
g	Gram
mg	miligram
L	Litre
V	Volt
O	Yükseltgenme
R	İndirgenme
E	Elektrot Potansiyeli
%	Yüzde İşareti
°C	Santigrad Derece
g	Gram
mg	miligram
L	Litre
V	Volt
O	Yükseltgenme
R	İndirgenme

KISALTMA LİSTESİ

UV-VIS	Ultraviyole Görünür Spektroskopisi
IR	Infra-red (Kızıl Ötesi)
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
BOİ	Biolojik Oksijen İhtiyacı
UOB	Uçucu Organik Bileşikler
HK	HidroKarbon
PAH	Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
THM	Trihalometan
EPA	Environmental Protection Agency
DAS	Demir Amonyum Sülfat Çözeltisi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Arıtma Tesislerinde Kullanılan Izgara	16
Şekil 2.2 Karıştırılma İşlemi.....	16
Şekil 2.3 Çökeltme Havuzu.....	17
Şekil 2.4 Sodyum Klorürün Elektrolizi	22
Şekil 2.5 Alken Hidrojenasyonu.....	25
Şekil 2.6 Hidrojenasyon Basamakları	26
Şekil 2.7 Yağlarına Atom Halindeki Hidrojenle Doyurulması	26
Şekil 2.8 Sabunlaşma Reaksiyonu.....	27
Şekil 2.9 Alizarin sarısının Alüminyum Kompleksi	33
Şekil 2.10 Elektrokoagülasyon Hücresi.....	35
Şekil 2.11 Jelatinimsi Katyonik Kompleksler	39
Şekil 3.1 Deneylerde Kullanılan Elektrokimyasal Hücre.....	39
Şekil 4.1 Metilen Mavisinin Açık Formülü	44
Şekil 4.2 Metilen Mavisi ile Yapılan Atık Su Çözeltisinin UV Spektrumu.....	45
Şekil 4.3 Metilen Mavisi ile Yapılan Atık Su Çözeltisinin Elektrolizden önceki(1) ve sonraki(2) FTIR Spektrumu.....	46
Şekil 4.4 İndigo Mavisinin Formülü	47
Şekil 4.5 İndigo Mavisi ile Yapılan Atık Su Çözeltisinin UV Spektrumu	47
Şekil 4.6 İndigo Mavisi ile Yapılan Atık Su Çözeltisinin Elektrolizden önceki(1) ve sonraki(2) FTIR Spektrumu.....	48
Şekil 4.7 Alizarin Sarısının Formülü	49
Şekil 4.8 Alizarin Sarısı ile Yapılan Atık Su Çözeltisinin UV Spektrumu	49
Şekil 4.9 Alizarin Sarısı ile Yapılan Atık Su Çözeltisine Ait Elektrolizden önceki(1) ve sonraki(2) FTIR Spektrumu.....	50
Şekil 4.10 Çiçek Yağı ile Yapılan Atık Su Çözeltisinin UV Spektrumu	51
Şekil 4.11 Çiçek Yağı ile Yapılan Atık Su Çözeltisinin Elektrolizden önceki(1) ve sonraki(2) FTIR spektrumu.....	52
Şekil 4.12 Zeytinyağı ile Yapılan Atık Su Çözeltisinin(NaOH ilaveli) UV Spektrumu	53
Şekil 4.13 Zeytinyağı ile Yapılan(KOH ilaveli) Atık Su Çözeltisinin UV Spektrumu	54
Şekil 4.14 Zeytinyağı ile Yapılan Atık Su Çözeltisinin Elektrolizden önceki(1) ve sonraki(2) FTIR Spektrumu.....	55

Şekil 4.15 Evsel Atık Suyu(1) Ait UV Spektrumu	56
Şekil 4.1 Evsel atıksuya(1) ait elektrolizden önce(1) ve elektrolizden sonraki(2) FTIR spektrumu.....	57
Şekil 4.17 Evsel Atık Suyu(2) Ait UV Spektrumu.....	58
Şekil 4.18 Evsel Atık Suyu(2) Ait Elektrolizden önce(1) ve sonraki(2) FTIR Spektrumu	59
Şekil 4.19 Tekstil Atık Suyuna Ait UV Spektrumu	60
Şekil 4.20 Tekstil Atık Suyuna Ait Elektrolizden önceki(1) ve sonraki(2) FTIR Spektrumu	61
Şekil 4.21 Deterjan İçeren Atık Suyu Ait UV Spektrumu.....	62
Şekil 4.22 Deterjan İçeren Atık Suyu Ait Elektrolizden önce(1) ve sonraki(2) FTIR spektrumu.....	63
Şekil 4.23 Sabun Fabrikasının Atık Suyuna Ait UV Spektrumu	64
Şekil 4.24 Sabun Fabrikasının Atık Suyuna Ait Elektrolizden önce(1) ve sonraki(2) FTIR Spektrumu.....	65
Şekil 5.1 Atık Suyun Elektrolizi Esnasındaki Basamaklar.....	67

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Atık Suların Atık Su Alt Yapı Tesislerine Deşarjında Öngörülen Atık Su Standartları.....	9
Çizelge 2.2 UOB Grupları ve Bu Grupların Örnekleri.....	13
Çizelge 2.3 Sularda Referans Bileşik Olarak Tanımlanan PAH'lar	14
Çizelge 2.4 İçme Sularında Bulunan Başlıca Dezenfeksiyon Yan Ürünleri	14
Çizelge 2.5 Endüstriyel Atıksuların Arıtımında Kullanılan Başlıca Arıtım Yöntemleri	15

ÖNSÖZ

Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde yüksek lisansa başladığım andan itibaren bana her konuda yardımını esirgemeyen ve değerli önerileri ile yol gösteren tez danışmanım değerli hocam Sn. Prof. Dr. Ulvi AVCIATA'ya;

Çalışmalarım süresince her türlü yardımlarını esirgemeyen hocam uzman Ertan SELİMOĞLU'na, laboratuvar çalışmalarım boyunca yardımcı olan Anorganik Kimya asistanlarına;

Çalışmalarım sırasında benden desteklerini esirgemeyen Akçat Belediye Başkanı Mustafa YILMAZ ve belediye personeline;

Tüm hayatım boyunca olduğu gibi, bu zor süreçte de bana sabır ve yol gösteren, maddi manevi desteklerini hiç esirgemeyen sevgili aileme;

Sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

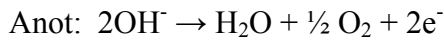
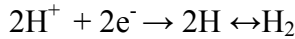
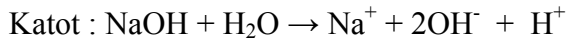
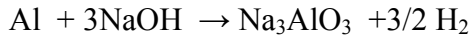
Aralık 2007

Kimyager Yıldız KARAER

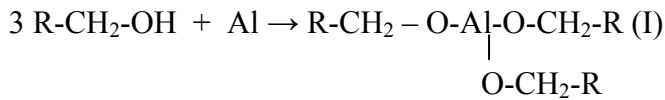
ÖZET

Geleneksel atık su arıtma proseslerinde, Aüminyum sülfat, Demir(3) klorür, suda çözünen sodyum silikatlar, polielektrolitler ilavesiyle doymamış ve doymuş yağlar, boyar maddelerin yanısıra, tek tek veya beraberce yardımcı kimyasallar, gresler ve polimer gibi maddeleri çöktürmek için kullanılırlar. Bundan sonra filtrasyon, çöktürme kimyasal madde depolama ve birçok kimyasal işlem gelmektedir.

Atık su tankında, metal elektrotlar NaOH ve KOH ile temas ettiği zaman, reaksiyon ortamında atom halindeki hidrojen ve oksijen gazları oluşmaktadır. Bu atom halindeki hidrojen ve oksijen atomların yüksek afinitesi sonucunda, yağlar, organik maddeler, organik pigmentleri molekül özelliklerine bağlı olarak yükseltgenme ve indirgenmeye maruz bırakarak hidrojenasyon ve oksijenasyon reaksiyonuna girerler. Bu çalışmada bazı metal elektrotlar, sodyum hidroksit ya da potasyum hidroksit ile düşük voltajlı ve akım şiddetine sahip elektrik akımı kullanılmıştır. Sonuçta doymamış yağlar ve bileşiklerin doyurulduğunu ve kolayca filtre edilebildiğini görülmüştür.



Hidrojenlenmiş ve oksijenlenmiş organik bileşikler doyurulmuş olarak aşağıdaki şekilde gösterilebilir.



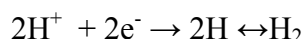
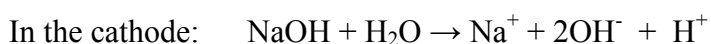
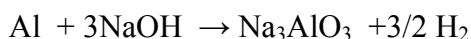
Bu kompleksler hidrofobik olup, sudan ayrılarak koagüle olurlar(I). Oksitlenmiş organik pigmentlerde Al(+3) ile kompleks yapıp ondan sonra koagüle olacaklardır. Anlaşılabacağı gibi hem Al(+3) [Al(OH)₃] ve Na₃AlO₃ halihazırda organik bileşikler için iyi bir çöktürücüdür.

Anahtar kelimeler: Metal elektrotlar, sodyum hidroksit ve potasyum hidroksit, atık su arıtımı, Atomal hidrojen ve oksijenin Alüminyum kompleksleri

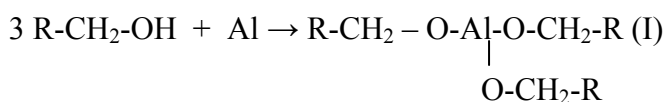
ABSTRACT

In the traditional waste water purification, Aluminium sulphate, Ferric chloride, water soluble sodium silicates, polyelectrolytes, are used to precipitate waste water impurities as, saturated and unsaturated oils, and dyestuffs alone or with auxiliary chemicals, polymers, greases and so on. Precipitation, filtration, storing more chemicals and many industrial process came later.

In the wastewater storage tank, when metallic electrodes react with NaOH or KOH, the produced. Hydrogen and oxygen gases will oxidize and reduce oils, polymers, organic materials, organic pigments and so on. In this research, we used some metallic electrodes, sodium hydroxide or potassium hydroxide, and electric current in low voltage and current. Eventually, we have realised to saturate the unsaturated oils and compounds, to filtrate then easily.



Hydrogenated and oxidized organic compounds will be saturated and



These complexes are hydrophobic, so they will float on the water surface, or coagulate.(I) Oxidized organic pigments will make complex with Al (3+), then they will coagulate. As you will deduce, both Al(3+) [Al (OH)₃] and Na₃AlO₃ are now good coagulants for organic and inorganic compounds.

Keywords: Metallic electrodes, sodium hydroxide and potassium hydroxide. Hydrogen and oxygen saturation and Aluminium complexes, chemically purified water

1. GİRİŞ

Yeryüzünde mevcut bulunan su kaynakları hava, karalar, okyanuslar ve göller olarak tanımlarsak bu kaynakların yaklaşık %96,5 denizler ve %3,5 civarında karalardaki tatlı su kaynakları oluşturmaktadır. Dünya oluşumundan bugüne kadar su miktarının artmamasına rağmen insanoğlunun suya olan ihtiyacı her geçen gün artmaktadır. Dünya nüfusunun dörtte biri temiz ve güvenli su olanağından mahrum olduğu ve geri kalmış ülkelerde en sık görülen hastalık grubunun suyla bulaşan hastalıklar olması sebebiyle temiz su insanlığın en önemli problemlerinden biri haline gelmiştir.(Oğur, R.,2005; <http://www.tema.org.tr>). Aynı zamanda canlı yaşamının vazgeçilmez unsuru olarak su yalnızca insan gereksinimlerinin değil, ekolojik dengenin korunması ve canlı türlerinin yaşamsal faaliyetlerinin sürdürülmesi için de son derece önemlidir.(Kulaç, S., 2004)

Artan dünya nüfusu ile birlikte endüstriyel taleplerin gerçekleştirilmesi, çevrenin korunması ve gelecek nesillere aktarılması önemli bir konu hale gelmiştir. Gelişen teknoloji ve hızlı sanayileşme, çok büyük ve çözülmesi giderek zorlaşan bir problemi, çevre kirliliğini de beraberinde getirmiştir. Bugün bu kirlilik doğanın dengesini bozar duruma gelmiş ve insan yaşamını tehdit eden boyutlara ulaşmıştır. Su kirliliği ise çevre kirliliğinin önemli bir boyutunu oluşturmaktadır. Su, hava ve toprakta çevre kirliliği biyolojik ve kimyasal etkenler tarafından oluşturulmaktadır.

Konutlar, sanayi-endüstri kuruluşları, enerji santralleri, tarım ve hayvancılık uygulamaları sonucu açığa çıkan ve içinde sağlığa zararlı biyolojik ve kimyasal maddeleri barındıran sular atık su olarak tanımlanır. Kentleşme ve teknolojiye bu hızlı gelişmelere bağlı olarak endüstriyel, tarımsal ve diğer atık sular en yakın alıcı ortamlara verilmektedir. Genel olarak bu ortamlar en yakında bulunan deniz, göl, ırmaklar gibi ortamlar olup, burada yaşayan organizmalar ve diğer canlı türleri için çok önemli bir problem haline gelmektedir. Bu açıdan atık su kontrolü ve çevreye etkileri çok önemli bir konudur.

Atık sularda kirlenmeyi oluşturan ve buna bağlı olarak çevre kirliliğine neden olan etmenler; organik maddeler (proteinler, karbonhidratlar, yağ ve gres), yüzey aktif maddeler, fenoller, pestisidler, klorlu bileşikler, ağır metal bileşikler (antimon, arsenik, bor, bakır, baryum, kurşun, nikel, krom, kalay, kobalt, gümüş, vb.), siyanür, poliklorobifenil (PCB), polibromobifenil (PBB), aromatik ve alifatik hidrokarbonlar, rafinerizasyon ve distilasyon işlemleri sırasında oluşan maddeler, parçalanmaya dirençli deterjanlar olarak özetlenebilir.

Bu kirlenme yalnızca su kaynakları ile sınırlı kalmayıp besin zincirine girerek gıda kirlenmesine de neden olmaktadır. Bu kirleticileri içeren atık suların kullanım amacına göre, su standartlarına uygunluğunun kontrol edilmesi ve kirletici içeriğinin istenilen seviyeye düşürülmesi gerekmektedir. Bunun için suların çeşitli kullanımlar sonucunda atık su haline dönüşerek boşaldıkları alıcı ortamın doğal, fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik ve ekolojik özelliklerini değiştirmeyecek hale getirebilmek için fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma işlemlerinin biri veya birkaçı bir arada uygulanır. Bu yöntemlerden bazıları, biyolojik ve kimyasal oksidasyon, adsorpsiyon, flotasyon, kimyasal koagülasyon, ve elektrokimyasal işlemlerdir.(Uğurlu, M., 2004 ; Tünay, O., 1996)

Atık su kontrolünde uygulanan arıtma yöntemleri olarak tanımlanan kimyasal, fiziksel ve biyolojik işlemler kısaca şöyle özetlenebilir:

- Kimyasal arıtım, atık su çökeltme havuzundan geçtikten sonra karıştırma ünitesinde çeşitli kimyasallar eklenerek, bu kimyasalların suyun içindeki kirleticiler ile reaksiyona girerek çökmesi ile oluşur.
- Biyolojik arıtma; evsel veya endüstriyel atık suların çeşitli bakteriler yardımı ile biyolojik olarak parçalanması ile gerçekleşir.
- Fiziksel arıtma; hiçbir kimyasal veya bakteri kullanmadan fiziksel yollarla ve cazibe ile atık suyun içindeki yağ ve kaba atıkların ızgara ve benzeri düzenekler ile uzaklaştırılmasıdır.

Ana atık su arıtma prosesleri şu şekilde sıralanabilir:

- Izgara(ince veya kaba)
- Ön dinlendirme havuzu
- Koagülasyon ünitesi
- Flokülasyon ünitesi
- Çöktürme ünitesi
- Filtrasyon ünitesi

Genel arıtma yöntemlerinde, arıtılacak atık su, içerdiği maddeleri ve iyonları en çok ve kolay uzaklaştıracağı umulan çeşitli kimyasal maddelerle [$Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $Ca(OH)_2$, Na_4SiO_4 gibi] tek tek deneme reaksiyonuna sokulur, en etkili yöntem bulunur ve ona devam edilir. Soğukta bu işlem genellikle yavaş gerçekleşir. Ayrıca ağır metaller kimyasal maddelerle suda erimez hale getirilerek arıtma çamuru içinde kalır ve toprağa gömülür.

Arıtma çamurunun bulunduğu killi toprak, ne kadar sıkıştırılırsa sıkıştırılsın, bu ağır metaller, bilhassa deri yıkama ve boyama sonunda atılan dabağ atıklarındaki krom tuzları zamanla yağmur sularıyla yıkanarak yeraltı sularında çözünerek çevreye yayılır hale gelirler. Bu kromca zengin yeraltı suları çeşitli yayılma yolları sonucunda kilometrelerce uzağa taşınarak tarım alanlarına ulaşabilir. Derelere, nehirlere ve denizlere çeşitli yollarla ulaşan bu maddeler canlıların yapısına nüfus ederek toksik etkiler yaratmaktadır.

Mevcut bu tehlike bazı araştırma gruplarınca iyon değiştirici reçinelerle giderilmeye çalışılmaktadır. Tüm reçinelerin iyon tutma ve değişme ömürleri vardır, dolayısıyla maliyeti yüksek olup her geçen gün maliyeti artmakta olan tesislerle beraber kullanılmak zorundadır.

Son yıllarda, çevresel önemi ve ekonomik verimi nedeniyle, elektrokimyasal arıtma metotları olan elektrooksidasyon ve elektrokoagülasyon üzerinde çeşitli çalışmalar dikkat çekmektedir. (Cameselle, vd., 2005; Chen, 2004; Mollah vd., 2001). Elektrokimyasal prosesinin kirleticileri uzaklaştırmadaki prensibi koagülasyon, adsorbsiyon, çöktürme ve flotasyon giderme mekanizmalarının biri veya birkaçına dayanmaktadır. Gerçekte koagülasyon prosesi kimyasal ya da elektriksel olarak gerçekleştirilebilir. Kimyasal koagülasyon yüksek maliyeti ve fazla çamur oluşturma sebebiyle bugün daha az kabul görmektedir. Elektrokoagülasyon proseslerinde ise iyon yada koloidal yükü nötralize etmek için elektrik akımı kullanılır. Elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu anotta oluşan metal iyonları su ile reaksiyona girerek metal oksitleri ve hidroksitleri oluştururlar. Atık sudaki hedef partiküller elektriksel olarak üretilen bu metal iyonları ve oksit/hidroksitleri kompleksleri teşekkül ederek koagüle edilebilirler(Kulaç, S., 2004).Koagüle edilen metal hidroksit flokları filtrasyon ile sudan ayrılmaktadır.

Elektrokimyasal yöntem gaz, sıvı ve katıların bulunduğu ortamlara kolaylıkla uygulanabilmekte ve endüstriyel proseslerde kirlilik problemlerinin giderilmesi için yeni ufuklar açmaktadır. Birçok avantajından dolayı elektrokimyasal proses, farklı endüstriyel ve çeşitli kaynaklı atık suların arıtılmasında etkili bir yöntem olarak kullanılabilir. Bu yöntemin avantajları; ana reaktifin elektron olması, elektrokimyasal işlem sonucunda yeni ürünlerin geliştirilmesi veya mevcut atıkların daha az zararlı hale getirilmesini sağlayarak ekolojik dengeyi bozmamasıdır.

Elektrokimyasal arıtma, birçok farklı içerikli su ve atık suların arıtımında test edilmiş ve başarılı sonuçlar alınmıştır. Yapılan çalışmalardan örnekler şu şekilde sıralanabilir; Ağır metal iyonları içeren maden atık sularının arıtılması (Ninova-Kovachea, V., 2003), koloidal partiküllerinin elektrokoagülasyonla giderimi (Tsouris, vd., 2001), korozyon ürünlerinin elektrokoagülasyonla sudan uzaklaştırılması (Nukheli vd.,1993), yağlı atık suların elektrokoagülasyonu (Ibanez, vd.,1994), atık sulardan sürfaktantların gideriminin elektrot materyalleri ve organik komponentler arasındaki dağılımı (George, vd.,2000), çok küçük partiküllerin elektrokoagülasyonla ayırımı (Matteson, vd.,1995), deri endüstri atık sularının elektrokimyasal yöntemle arıtılması(Szpyrkowicz, L., 1995), deri endüstri atık sularının elektrokimyasal oksidasyonu (Rao, vd., 2001), deri endüstri atık sularındaki sülfürün elektrokimyasal oksidasyonu (Rajalo, vd.,2001), restoran atık sularının arıtılması (Guohua, vd., 1999), elektro kaplama sularında krom giderimi (Öğütveren, vd.,1994), elektro kaplama atık suyundan Cr^{+6} elektrokimyasal çöktürümü (Kongsricharoen, vd.,1995), tuzlu suyun ön arıtımı (Sanfan, W.,1991), restoran atık sularından kirliliklerin giderimi (Xueming, vd., 2000), sızıntı sularından çözünmüş organik maddelerinin giderimi (Tsai, vd., 1997) , içme suyunun elektrokoagülasyonu (Vık, vd.,1984) .Bu çalışmalara ek olarak, poliaromatik organik bileşenleri içeren atık suların arıtımında(Panizzo, M., vd 2000) Elektrooksidasyon ve elektrokoagülasyon yöntemleri ile organik ve inorganik atık suların arıtımında başarılı bir şekilde kullanılabileceği (Do, J.S vd., 1994; Naumezyk, L., vd 1996) üzerinde çalışılmıştır. Bir diğer çalışmada elektrokoagülasyon ve elektroredüksiyon yöntemleri kullanılarak atık sularda nitrit ve nitratın belirgin oranda gidilebileceği rapor edilmektedir.(Koparal, vd., 2002)

Elektrokimyasal yöntemin tekstil atık sularında kullanılabilirliği ile ilgili de birçok çalışma mevcuttur. Tekstil atık suları genellikle yüksek pH ve renk içeriği, düşük biyolojik parçalanabilirlik gibi özellikleri ile kirli atık sular arasında yer almaktadır (Lin, vd.,1997). Tekstil ürünlerinin çeşitliliğindeki artış ve buna bağlı olarak yüksek değişkenlikte kimyasal özelliklere sahip birçok boyarmaddenin kullanılması, bu sektörün atık sularının arıtılmasını daha zor hale getirmektedir. Bu amaçla, adsorbsiyon, biyolojik arıtım, oksidasyon, koagülasyon ve flokülasyon gibi konvansiyonel metotlar kullanılmaktadır (Jia vd., 1999). Ancak adsorbsiyon prosesinde adsorban rejenerasyonunun zorluğu (Daneshvar vd., 2004), kimyasal koagülasyonda kimyasal ilavesi sonucu istenmeyen reaksiyonların meydana gelmesiyle ekstra kirlilik ve fazla çamur oluşumu (Lin, vd., 1994), biyolojik arıtımda bazı boyarmaddelerin mikroorganizmalar üzerindeki toksik etkilerinden dolayı başka metotlar

geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bununla birlikte, bu metotlar genellikle pahalı ve tekstil atık sularının bileşenlerinin çok çeşitli olmasından dolayı etkisiz kalmaktadır (Vlyssides, vd., 2002). Pek çok çalışma tekstil atık sularının arıtımında KOİ, türbidite ve çözünmüş katı maddelerin Elektrokimyasal proses ile etkili bir şekilde giderildiğini göstermektedir (Bayramoglu vd., 2004; Daneshvar vd., 2004; Kobya vd., 2003; Can vd., 2003; Lin, vd., 1997). Ayrıca yapılan çalışmalara son yıllarda yapılan, tekstil atık sularının elektrokimyasal arıtma teknolojisi kullanarak arıtılarak boya teknolojisinde kullanılabileceği (Mohana, vd., 2007) tekstil boyası atık sularının iyon değişimi ile birlikte kimyasal ve elektrokimyasal arıtım prosesinin kullanımı (Raghu, vd., 2007), kaplama endüstrisi atık sularından Cu^{+2} , Cr^{+6} ve Ni^{+2} giderimleri üzerinde elektrokoagülasyon prosesi (Hunsom,M.,2005), Ti/Pt elektrotlar kullanılarak evsel atık suyun pH ile bağlantılı olarak elektrokimyasal arıtımı (Vlyssides, vd., 2002) gibi çalışmaları da eklemek mümkündür.

Sonuç olarak, kirliliği ortadan kaldırmak ve atık suları temizlemek için tasarlanan elektrokimyasal proseslerin ümit vaat etmekte olduğu, süre, enerji ve buna benzer diğer parametrelerin uygun şekilde kontrol edilmesi ile çevreye entegrasyon konusunda herhangi bir problemin yaşanmayacağı ileri sürülmektedir. Elektrokoagülasyon; özetle alışılmış koagülasyon-flokülasyon uygulamalarına kıyasla elektriksel alanın varlığından dolayı,

- Çok küçük kolloidal tanecikleri uzaklaştırabilme
- Nispeten daha az çamur üretme
- Biyolojik olarak bozunmayan organik maddeleri uzaklaştırabilme veya biyolojik arıtıma hazır hale getirme
- Koagülant dozajının kolayca kontrol edilebilmesi
- Hidroksitler şeklindeki çökelekler veya floklar üzerinde adsorpsiyonla ağır metal iyonlarını uzaklaştırabilme
- Sürekli pH kontrolü gerektirmeme
- İyi dizayn edilmiş sistemlerde %90 civarında yüksek verim elde edilebilme
- Yaklaşık 10 dakika gibi kısa temas süresi gerektirme
- Nispeten düşük yatırım maliyeti gerektirme

gibi avantajlara sahiptir.(Pouet, M.F., vd 1995)

Bu çalışmada kullanılan elektrokimyasal yöntemde, atıkların suda çözünmez hale getirilmesi için gerekli kimyasal maddeler ve reaksiyonlar aynı ortamda aynı zamanda oluşturulmaktadır.(Selimoğlu, E., 2007) Elektroliz sırasında üretilen atom halindeki hidrojen ve oksijen özellikle doymamış organik maddelerde hidrojenasyona ve oksidasyona sebep olduğu için çözünmüş halde bulunan kirleticileri sudan uzaklaştırmada daha kolaylık sağlamaktadır.

Elektrokimyasal ünitesinin geliştirilmesi ve optimizasyonu için; pH gibi atık suya ait karakteristikler, akım yoğunluğu ve uygulama süresi gibi proses değişkenleri ve elektrot materyalinin tipi ile bağlantı şekli gibi proses konfigürasyonlarının ayrıntılı bir şekilde göz önüne alınması gerekmektedir(Şengil, İ.A., 2000). Bu çalışmada elektrot materyali, pH, akım yoğunluğu ve uygulama süresi dikkate alınarak, çeşitli atık sularının Elektrokoagülasyon ile arıtılmasının UV, IR ve KOİ ile giderme verimi üzerine etkileri ortaya konmuştur.

2. GENEL BİLGİ

2.1 Atık Suların Genel Özellikleri ve Sınıflandırılması

Su kirliliği, su kaynağının fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarda kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde ve enerji atıklarının boşaltılmasıyla oluşur.

Atık su ise, evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen veya tamamen değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular, şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri alanlarda yağışlarda yüzey veya yüzey altı akışa dönüşmesi sonucunda oluşan sular olarak tanımlanabilir.

Atık sular, fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üç tür kirlilik gösterirler.

- Suyun fiziksel özelliklerinin değişmesi (renk, koku, tat, bulanıklık, sıcaklık, pH v.s) fiziksel kirliliğe neden olur. Yüksek sıcaklıkta çevreye bırakılan atık su, karıştığı nehir suyunun sıcaklığını doğal olarak arttıracaktır. Oksijenin yüksek sıcaklıkta, sudaki çözünürlüğü azalacağından, nehir suyundaki biyolojik oksijen, biyolojik hayat için yetersiz kalacaktır.
- Zamanla suda birikime sebep olan kurşun, civa gibi ağır metaller, biyolojik yolla parçalanabilen organik maddeler ve inorganik atıklar atık suda kimyasal kirlilik yapar. Kimyasal kirlilik, genellikle sanayi atıklarının arıtımsız olarak sulara verilmesi sonucunda oluşur. Bazı endüstriyel atık sulardaki dayanıklı kirleticiler, alıcı su ortamında birikme, canlıların dokularında yoğunlaşma ve belli sınırlar üstünde canlılar üzerinde doğrudan toksik etki etme özelliklerine sahiptirler. Ayrıca endüstriyel atık suların sebep olduğu kirlenmelerde ekolojik denge bozulmasına daha çok rastlanmakta ve bu bozunma çoğunlukla geri dönüşü olmayan bir nitelik taşımaktadır.

Kimyasal kirleticiler özelliklerine göre üç sınıfta toplanabilir:

- ❖ **Bozulmadan Kalanlar:** Klorür gibi inorganik bileşiklerde zamanla parçalanma görülmez. Derişimleri alıcı suda zamanla artarken yağmur suyu ile azalır.
 - ❖ **Değişebilenler:** Biyolojik olarak parçalanabilen organik kirleticilerdir. Mikroorganizmalar tarafından parçalanarak inorganik kararlı maddelere dönüşürler.
 - ❖ **Kalıcılar:** Zamanla biyolojik birikime yol açan civa, arsenik, kadmiyum, krom, kurşun, bakır gibi metaller, tarım ilaçları gibi organik maddeler ve uzun yarı ömürlü radyoaktif maddelerdir.
- Biyolojik kirliliği, organik atıkların etkisiyle su kaynaklarında üreyen algler, küfler ve bakteriler oluştururlar. Bu canlılar zamanla ortamdaki oksijeni tüketirler. Oksidasyon işlemine bağlı olarak, ekzotermik reaksiyonlar suyun sıcaklığını yükselterek diğer canlıların yaşaması için gereken oksijen miktarını düşürmeye devam eder. İngiltere’de Ulusal Araştırma Enstitüsü tarafından yapılan bir araştırma sonucunda, içme sularında doğal ve sentetik 324 adet organik bileşik tanımlanmıştır. Bu bileşiklerin hemen tamamının çok düşük derişimlerde de kanserojen olduğu tespit edilmiştir.

2.1.1 Atık Su Parametreleri

Atık su özellikleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak gruplandırılabilirler. Bu özellikleri gösteren parametreler şunlardır.

2.1.1.1 Fiziksel Parametreler

Atık suda bulunan katı maddelerin derişimi, suyun sıcaklığı, pH değeri, kokusu, rengi ve bulanıklığı atık suyun en önemli fiziksel parametrelerini oluşturur. Atık suda bulunan toplam katı madde, çökebilir katıları, askıda katıları ve çözünmüş katıları içerir. Askıda katılar kaba kirleticilerin göstergesi olup basit fiziksel arıtım yöntemleri ile arıtılabilirler. Çökebilir katılar, yer çekimi etkisi ile çöker ve atık suyun membran filtrelerden süzülmesi esnasında filtre üzerinde tutunurlar. Çözünmüş maddeler ise atık suların membran filtreden geçirilmesinden sonra atık sularda kalan maddelerdir.

Sıcaklık ve pH nehirlerde ve göllerdeki bitkisel ve biyolojik hayatı etkileyen önemli parametrelerdir. Bu iki parametre, çözülmüş oksijen ve biyolojik oksijen ihtiyacı gibi birçok kalite parametresinin değerini belirleyici rol oynar. Çizelge 2.1’de atık suların atık su alt yapı tesislerine deşarjında öngörülen atık su standartları verilmiştir(<http://www.cevreorman.gov.tr>)

Çizelge 2.1 Atık suların atık su alt yapı tesislerine deşarjında öngörülen atık su standartları

PARAMETRE	KANALİZASYON SİSTEMLERİ TAM ARITMA İLE SONUÇLANAN ATIKSU ALTYAPI TESİSLERİNDE	KANALİZASYON SİSTEMLERİ DERİN DENİZ DEŞARJI İLE SONUÇLANAN ATIKSU ALTYAPI TESİSLERİNDE
Sıcaklık (°C)	40	40
pH	6.5-10.0	6.0-10.0
Askıda katı madde (mg/L)	500	350
Yağ ve gres (mg/L)	250	50
Katran ve petrol kökenli yağlar (mg/L)	50	10
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) (mg/L)	4000	600
Sülfat (SO_4^{--}) (mg/L)	1700	1700
Toplam sülfür (S) (mg/L)	2	2
Fenol (mg/L)	20	10
Serbest klor (mg/L)	5	5
Toplam azot (N) (mg/L)	- ^(a)	40
Toplam fosfor (P) (mg/L)	- ^(a)	10
Arsenik (As) (mg/L)	3	10
Toplam siyanür (Toplam CN^-) (mg/L)	10	10
Toplam kurşun (Pb) (mg/L)	3	3
Toplam kadmiyum (Cd) (mg/L)	2	2
Toplam krom (Cr) (mg/L)	5	5
Toplam civa (Hg) (mg/L)	0.2	0.2
Toplam bakır (Cu) (mg/L)	2	2
Toplam nikel (Ni) (mg/L)	5	5
Toplam çinko (Zn) (mg/L)	10	10
Toplam kalay (Sn) (mg/L)	5	5
Toplam gümüş (Ag) (mg/L)	5	5
Cl^- (Klorür) (mg/L)	10000	-

(a) Bu parametrelere atık su değerlendirilmesinde bakılmayacaktır.

Suyun bulanıklık derecesi (türbiditesi), çok güvenilir olmakla beraber suyun içerdiği katı maddenin derişimi hakkında bilgi verebilir. Bulanıklık derecesi, sudaki katıların belli şiddetteki ışığı absorbe etme derecesi veya ışığı dağıtma derecesi cinsinden ifade edilir. Suyun içindeki askıda kolloidal katıların suya verdiği renge “zahiri renk” denir ve bu renk genellikle gridir. Atık sularda görülen diğer renkler suya endüstriyel atıkların katıldığının göstergesidir.

2.1.1.2 Kimyasal Parametreler

Atık suyun kimyasal özelliklerini, içerdği çözünmüş organik maddeler, toksik maddeler, azotlu ve fosforlu maddeler belirler. Atık sularda biyolojik olarak bozunabilen organik maddeler üç grupta toplanırlar:

- Proteinler (yüksek molekül ağırlıklı aminoasitler)
- Karbonhidratlar (şeker, nişasta, selüloz)
- Lipidler (sıvı ve katı yağlar)

Tipik bir evsel atık suyun organik kısmı, %40–60 protein, %25–30 karbonhidrat ve %10 lipid içerir. Atık suyun içerdği organik maddeler BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı), KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) gibi kimyasal parametreler cinsinden ifade edilir. Atık suların içerdği inorganik bileşikler ise toksik olmayıp, ancak çok yüksek dozlarda kirletici olarak düşünülebilirler. Kum, çakıl ve mineral tuzlar inorganik katılar arasında sayılırlar. Fenol ve türevleri önemli kirleticilerdendir. Zehirleyici etkiye sahip olmaları nedeni ile biyolojik bozunmayı kısıtlandırmaktadırlar. Ayrıca sularda kötü tat ve kokmaya neden olurlar. Atık sularda çeşitli derişimler de çözünmüş gazlar da bulunur. Oksijen yüzeysel havalanma sonucu suya geçer ve atık su arıtımında çözünmüş oksijen miktarı önemli bir kimyasal parametredir.

2.1.1.3 Biyolojik Parametreler

İçme ve kullanma suyunun güvenilir olup olmadığını ve kalite kriterini sağlayıp sağlamadığını kontrol etmek için bakteriyolojik testler yapılır. Sularda bulunabilecek tek hücreli veya çok hücreli patojenik organizmaların miktarı bu testlerle belirlenir. En çok rastlanan patojen türleri koli basili ve streptokoktur. Sağlığa zarar vermeden suyun kullanılabilmesi açısından bu ölçümler büyük bir önem taşır. (Akpınar, T., 1988)

2.2. Atık Sularda Bulunan Zararlı Bazı Organik Maddelerin Endüstriyel Kaynakları

2.2.1. Fenoller ve Türevleri

Fenol ve türevleri bilinen en toksik ve tehlikeli organik kirleticilerdendir. Fenol ve türevleri toksik özellikleri nedeniyle atık sularda bu bileşiklerin miktarlarına sınırlandırmalar getirilmiştir. Endüstriyel atık akımlarında sıkça fenol ve türevlerine rastlanmaktadır. Özellikle kömür işletmelerinin kömür destilasyon, petrokimyasallar petrol arıtım ve organik sentezlerin atık akımları bol miktarda fenol kirliliği içerir. Fenolik bileşenler ayrıca kâğıt hamuru ve kâğıt

ağartma tesisleri, reçine, pestisid endüstrileri atık sularında ve doğal olarak insan ve hayvan idrarında da ölçülebilir miktarda yer almaktadır. Fenollü suların içilmesi şiddetli ağrılara, böbrek bozukluklarına, ağır sarsıntılara ve hatta ölümlere neden olabilir. Fenol içeren atık suların arıtılması için çeşitli kimyasal ve fiziksel yöntemler uygulanmaktadır. Bunlar sıvı membran ile ekstraksiyon, aktif karbon ile adsorpsiyon, reçine ile organokiller, yaş hava oksidasyonu, reaktifler ile kimyasal bozunma ve elektrokimyasal yöntemlerdir. Petrokimya endüstrisinin atık sularında yüksek oranlarda bulunan fenolün arıtımı için yaş hava oksidasyonu tavsiye edilmektedir. Bu yöntem atık sulardaki fenolik bileşiklerin hızlı bozunmasını sağlar ve küçük moleküllü organik bileşikler oluşur. Bu küçük moleküllü bileşikler yaş hava oksidasyonu yöntemiyle kolaylıkla atık sulardan uzaklaştırılabilir. (Koçhisar, N., 1989; Lin, vd., 2002)

2.2.2. Pestisidler

Günümüzde dünya nüfusu hızla artmakta, artan nüfus sayısı da yiyecek talebindeki hızlı artışı beraberinde getirmektedir. Artan yiyecek ihtiyacının karşılanmasının yolu tarımda birim alandan daha fazla verim alınmasını sağlamaktan geçmektedir. Ancak tarım arazilerinde yüksek verim alınmasını etkileyen pest denilen doğal zararlılar (böcekler, mantarlar, kemirgenler, nematadlar ve akarlar vb.) mevcuttur. Böceklerden mantarlara zararlı böcekler ve kemirgenlere, akarlar ve nematadlar gibi canlılara kadar değişen canlı grupları, tarımda yüksek verim alınmasını etkilemekte bir anlamda da insanların yiyeceklerine ortak olmaktadır. İşte bu durumun önlenmesi ve insanlarla hayvanlara zararlı olan çeşitli hastalıkların engellenmesi amacıyla pestisit adı verilen kimyasal maddeler tarımda kullanılmaktadır. Çeşitli endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan suni organik kimyasal maddeler, tarım alanlarında kullanılan pestisit ve herbisitler, suda doğal olarak güç parçalanmış bileşiklerdir. Bu tür bileşiklerin bir kısmı canlı bünyelerinde birikime ve toksik etkilere neden olurlar. Diğer bir kısmı ise canlı bünyede mutajen ve kanserojen etkiler yapar. (Baklaya, N., 1998)

2.2.3. Deterjanlar

Sentetik deterjanların içerdikleri fosfor nedeni ile alıcı ortamlarda ötrofikasyona neden olduklarının yanı sıra ayrıca deterjanların sulara neden olduğu köpük, estetik bir sorun olarak ortaya çıkmaktadır. Bunun ötesinde deterjanlar kimyasal yapılarına bağlı olarak alıcı su

ortamlarında çeşitli düzeylerde kirliliğe neden olabilirler. Deterjanların ham maddesi olan alkilbenzen sülfanatlar alıcı ortamlarda parçalanması çok güçtür. Bu nedenle pek çok ülkede deterjan üreten endüstriler alkilbenzen sülfanatların üretimini durdurmuş ve onun yerine lineer Alkil Sülfanat üretimine başlamışlardır. Lineer Alkil Sülfanatların aerobik koşullarda biyolojik olarak kolay ayrışabilmekte ve deterjanlarla kirlenme problemi azalmaktadır. Bir diğer önemli kirletici maddede deterjanlarda katkı maddesi olarak kullanılan ve yüzey aktif maddelerin etkinliğini artırmada özelliği olan Sodyum Tripolifosfat olup, kullanımında da çeşitli kısıtlamalar ve yasaklamalar söz konusudur. Katkı maddelerinin birinci görevi suyu yumuşatmaktır. Bunların birçok avantajları yanı sıra fosfor içermesi nedeni ile önemli çevre problemlerine yol açmaktadır. Çünkü Sodyum Tripolifosfat içerdiği yüksek düzeydeki fosfor nedeni ile sularda alg çoğalmasının artmasına ve dolayısıyla oksijen azalmasına neden olmaktadır. Bu durumda su canlıları yok olup, ötrofikasyon ortaya çıkmaktadır.(Kabasolak, B., 1998)

2.2.4. Uçucu Organik Bileşikler (UOB)

Atık sularda bulunan organik bileşiklerin çoğu uçucu organik bileşiklerdir. Bunların buhar basıncı yüksek olduğundan arıtma tesislerinde ve alıcı ortamlarda emisyonu koku ve toksik kirlenmeye sebep olurlar. Atık sulardan yayılabilecek muhtemel UOB'ler şöyle sınıflandırılabilirler; Aromatik hidrokarbonlar (HK), klorlu HK, oksijenli HK ve alifatik HK.

Endüstri ve ticari aktiviteler kentsel atık sudaki UOB'lerin en büyük kaynaklarıdır. UOB'ler için başlıca endüstriyel kaynaklar kimya ve petrokimya üretimleri, elektronik üretimi ve petrol rafinerileridir. UOB'lerin ticari kökenli başlıca kaynakları ise araç ve makine tamirhaneleri, kuru temizleyiciler, hastaneler, boyahaneler, petrol ve kimyevi madde dağıtımdır. UOB'ler bulundurdıkları bileşenlere göre çeşitli gruplara ayrılırlar. Bu gruplar ve örnekler çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2 UOB Grupları ve Bu Grupların Örnekleri

Bileşen Sınıfı	Örnekler
Alifatikler	Alkanlar, Hidrokarbonlar
Aromatikler	Benzen, Etilbenzen, Toluen, Ksilen
Halojenli Türler	Trikloroeten, Trikloroetan, Trikloroetilen, 1.1.1. Trikloroetan, Tetrakloroetilen, Kloroform, Karbontetraklorür Vinil klorür, Metil klorür
Oksijen İçeren Türler	Formaldehit, Aseton, Çeşitli Alkoller,
Sülfür içeren Türler	Eterler, Aminler
Azot İçeren Türler	Merkaptonlar, Tiyoferenler Benzonitril

UOB'ler normal atmosferik koşullar altında (25⁰C) yüksek buhar basıncına ve düşük kaynama noktasına sahiptirler.

2.2.5. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH)

Temel olarak organik maddelerin tam yanmaması sonucu ortaya çıkan bu bileşikler, egzoz emisyonları, yakıt kullanımı ve kısmen de, bakteri ve bitki faaliyetleri sonucu ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla, egzoz emisyonları, yakıt kullanımı başlıca kaynaklar olarak ortaya çıkmaktadır. Sindirim sistemi kanserlerine yol açtığı bilinen bu bileşikler, çözünürlükleri çok yüksek olmamakla beraber, partiküler maddelerin üzerinde kolayca adsorblanabilmeleri nedeniyle, askıda katı maddenin yüksek olduğu sularda yüksek derişimlere erişebilmektedirler. Demir boruların yüzeyinde kullanılan bitüm kaplamanın, suya PAH ların geçmesine yol açtığı bilinmektedir. En yüksek çözünürlüğe sahip PAH bileşiği olan fluorantan bu yolla suya geçmekte ve derişimi, tanımlanmış sınır değerleri aşabilmektedir. Çizelge 2.3'de Avrupa birliği tarafından tanımlanan PAH'lar tanımlanmaktadır.

Çizelge 2.3 Sularda referans bileşik olarak tanımlanan PAH lar

WHO	Avrupa Birliği
Fluorantane	Fluorantane
3,4 - benzo fluranten	Benzo 3,4 – fluranten
11,12 - benzo fluranten	Benzo 11,12 – bfluranten
3,4 - benzo piren	Benzo 3,4 – piren
Indeno - (1,2,3 – cd) piren	Indeno - (1,2,3 – cd) piren

Avrupa Birliği ve Dünya Sağlık Teşkilatı, söz konusu altı bileşiğin toplam derişimi için, içme sularında 0.0002 mg/l sınır değerini önermektedir.

2.2.6. Dezenfeksiyon Sonucu Oluşan Organik Maddeler

Klorun, sularda bulunan doğal organikler olan hümkik ve fulvik asitler ile reaksiyona girmesi sonucu oluşan klorlu organik bileşikler, sularda bulunan başlıca dezenfeksiyon yan ürünleri ya da THM(Trihalometan)'lar olarak tanımlanırken, sularda doğal olarak bulunan bromür de, THM oluşumuna yol açmaktadır. Çizelge 2.4'de içme suyunda başlıca dezenfeksiyon yan ürünleri verilmektedir.

Literatürde, uygulanan klor miktarının, suda bulunan organik madde miktarına oranının, oluşan yan ürünlerin türlerini belirleyen en önemli faktör olduğu belirtilmektedir. Örneğin, düşük klor dozlarında, fenol suya tat veren klorofenole çevrilirken, yüksek dozlarda tatsız klorlu kinonlara çevrilmektedir.

Çizelge 2.4.İçme sularında bulunan başlıca dezenfeksiyon yan ürünleri

Trihalometanlar(THM)	Siyanürlü Halojenler
Kloroform	Siyanürlü Klorürler
Bromodiklorometan	Siyanür Bromür
Aldehitler	Klorofenoller

2.3 Atık Su Arıtma Teknikleri

Atık sulardan organik bileşiklerin gideriminin de çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Arıtım için kullanılacak yöntem organik bileşiklerin tipine ve derişimine bağılı olarak saptanır. Geleneksel arıtma yöntemleri çizelge2.5’de gösterilmektedir.

Çizelge 2.5. Endüstriyel Atık Suların Arıtımında Kullanılan Başlıca Arıtım Yöntemleri

GELENEKSEL YÖNTEMLER		
FİZİKSEL	KİMYASAL	BİYOLOJİK
Izgaralar	Kimyasal çöktürme	Anaerob Aktif Çamur
Öğütücüler	Adsorpsiyon	Aerob Aktif Çamur
Dengeleme	Dezenfeksiyon	
Karıştırma	Membran Filtrasyon	
Yumaklaştırma	Klor ile dezenfeksiyon	
Çökeltme	Klordioksitle dezenfeksiyon	
Yüzdürme	Elektrokimyasal Arıtma	

2.3.1.Fizikokimyasal Yöntemler

Genel olarak fiziksel işlemler sayıca fazladır. Atık suyun içerdiği askıda kolloidal partikülleri ve diğer iri maddeleri sudan ayırarak, ileriki proseslere arıtılmak üzere hazırlayan yöntemlerdir. Bu yöntemler şunlardır.

2.3.1.1. Izgara ve Eleklere:

Genel olarak arıtmada ilk rastlanan temel işlem elemedir. Eleme, kaba ve çökebilir katı parçaların engel oluşturma suretiyle alıkonma işlemidir. Izgaralar, arıtma tesislerinde giriş yapısında kullanılır. Barajdan iletim hattıyla gelen yosun, tahta, bez gibi büyük parçaları tutmak için kullanılır. Şekil 2.1’de arıtma tesislerinde kullanılan ızgara örneği verilmiştir.



Şekil 2.1 Arıtma Tesislerinde Kullanılan Izgara

2.3.1.2. Kum Tutucular

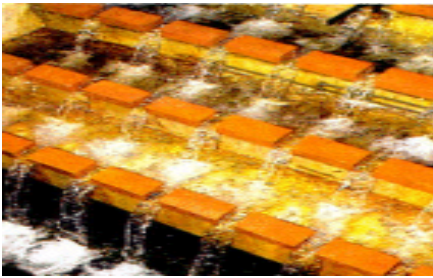
Atık su arıtma tesislerinde kum tutma işlemi atık sudan kum, çakıl, cam, metal ve bazı maddeleri ayırmak için yapılır.

2.3.1.3. Dengeleme:

Atık su arıtma tesislerinde atık su debileri genellikle sabit değildir. Debi dengeleme işleminin amacı bu değişikliklerden meydana gelen çeşitlilik durumlarını sabitleştirmek mansap tarafındaki ekipmanlara düzenli ve kararlı bir akış sağlamaktır.

2.3.1.4 Karıştırma:

Kimyasal işlemlerde sık karşılaşılan, birden fazla maddenin birbiriyle karışması için uygulanan bir işlemdir. Ham suya oksijen vermek ve içindeki CO_2 , Mn, Fe vb. gazları gidermek için kullanılır. Şekil 2.2’de karıştırılma işlemi görülmektedir.



Şekil 2.2 Karıştırılma işlemi

2.3.1.5. Çökeltme ve Berraklaştırma

Çökeltme ve berraklaştırma işlemleri aynı fiziksel ilkenin, çöktürme (veya sedimentasyon) işleminin uygulamaları olup, katı partiküllerin dibe çökerek berrak sıvı fazdan ayrılması esasına dayanır. Çökeltme işlemi aynı zamanda sıvı-katı ayırıştırma işlemidir. Arıtma tesisinden yavaş karıştırma ünitesinden çıkan suyun içindeki flokların sudan ayrılmasında uygulanır. Su arıtımında en çok kullanılan çökeltme havuzu tipi ise dairesel çökeltme havuzlarıdır. Bazı dairesel çökeltme havuzlarında, merkezde hızlı karıştırma ve yavaş karıştırma bölümleri olup bütün koagülasyon, flokülasyon ve çökeltme işlemleri aynı havuzda olmaktadır. Şekil 2.3’de çökeltme havuzu görülmektedir.



Şekil 2.3 Çökeltme havuzu

2.3.1.6. Yüzdürme (Flotasyon)

Sudaki hafif batmayan ince veya kaba askıda katı maddelerin, askıda organik veya inorganik bileşiklerin ve yağ cinsi maddelerin, mikroskobik gaz kabarcıkları vasıtasıyla yüzeye kadar getirilip, sıyrıcılar vasıtasıyla yüzen tabakayı, alttaki su tabakasından ayırmaktır.

2.3.2. Kimyasal Yöntemler

Kimyasal arıtım atık sudaki bileşiklerin kimyasal yapısını değiştirerek onları arıtmaya yarar.

2.3.2.1. Adsorpsiyon

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun yada olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri yapay katılar ise aktif kömür, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralanabilir.

Adsorpsiyon işlemi amacıyla en yaygın olarak aktif karbon kullanılmaktadır. Aktif karbon granül veya toz olarak kullanılabilir. Genel olarak aktif karbon kolonlara doldurulur ve atık su bu kolonlardan geçirilir. Doğal olarak bir müddet sonra aktif karbonun yüzeyi dolacağı için verimi düşer. Bu durumda aktif karbonun rejenere edilmesi gerekir.

Literatürde değişik kaynaklı aktif karbonla fenol ve organik madde adsorpsiyonu üzerinde birçok çalışma mevcuttur. Fındık kabuklarından üretilen aktif karbonun atık su arıtımında kullanılabileceği bir araştırma raporunda gösterilmiştir. Uçucu kül, bentonit, kömür, slika, kil, şeker kamışı posası, mısır bitkisi, pirinç, kitin gibi bir takım ucuz adsorbanlar adsorpsiyonda başarıyla kullanılmaktadır. (Banat, vd.,2000; Viraraghavan, vd., 1998)

Ayrıca kuvvetli bazik anyon değiştiricilerle karboksil grubu içeren organik asitlerin uzaklaştırılması ile ilgili çalışmada, bu asitlerin ana mekanizmasının iyon değişimi olduğu, ancak bir miktar organik asitin reçine yüzeyinde adsorplandığı belirlenmiştir. Polimerik reçineler ile toksik organik maddelerin adsorpsiyon yöntemiyle arıtımında kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. (Altunok, S., 1994)

2.3.2.2. Kimyasal Oksidasyon

Kimyasal oksidasyon, çeşitli nedenlerle istenmeyen bileşiklerin zararsız bileşiklere dönüştürülmesi veya daha sonraki arıtma işlemleri için uygun yapıya getirilmesi amacıyla uygulanır. Kimyasal oksidasyon serbest veya bir bileşik yapısında bulunan bir elementin oksidasyon düzeyinin diğer bir deyimle değerliğinin yükseltilmesi ile sağlanır. Başlıca kullanımlar arasında,

- Organik bileşiklerin giderilmesi
- Dezenfeksiyon
- Renk giderilmesi
- Siyanür giderilmesi
- Sülfür giderilmesi
- Amonyak giderilmesi
- Demir ve mangan giderilmesi sayılabilir.

Organik maddelerin arıtılmasında, oksidasyon uygulamalarında başlıca oksidasyon vasıtaları şu şekilde sınıflandırılabilir.

- ❖ Ozon ile kimyasal oksidasyon
- ❖ Permanganat ile kimyasal oksidasyon
- ❖ Klor ile kimyasal oksidasyon

2.3.3 Membran Filtrasyonu ile Arıtıma

Etkin ama pahalı bir diğer seçenek olan membran filtrasyonu da sık uygulanmamaktadır. Bu teknoloji ile, %75'den daha fazla organik karbon giderimi elde etmek için molekül ağırlıkları 200-500 detan arası olan organikleri tutabilen özellikle membran içeren nanofiltrasyon cihazlarının kullanımı gerekmektedir. Çoğu uygulamada, membran bozulmasını önlemek amacıyla ön arıtma gerekli olmaktadır. Buda maliyeti arttıran bir diğer unsur olarak ortaya çıkmaktadır.

Membran sistemlerinin hali hazırda atık sudan boyayı uzaklaştırmada, arıtmadan çıkan suyun yeniden kullanılması ve bazı boyar maddelerin geri kazanımı gibi çok iyi avantajları vardır. Şu anda ticari amaçlı olarak kullanılan membran sistemleri olarak ultrafiltrasyon, ters osmoz, gaz ayırma ve elektrodializ sayılabilir.(Baklaya, N., 1998)

2.3.4. Biyolojik Yöntemler

Biyolojik arıtım, atık su içindeki çözünmüş ya da asılı organik maddelerin mikroorganizmalarla parçalanarak kararlı inorganik bileşiklere dönüştürülmesi ve çökebilen mikroorganizmaların oluşturulmasıdır. Organik kirleticilerin parçalanarak zararsız maddelere dönüştürülmesi çok sayıda mikroorganizma tarafından gerçekleştirilmektedir. En çok kullanılan yöntem aktif çamur yöntemidir. Bunun kullanımı da iki şekilde gerçekleşir.

2.3.4.1 Aerob Aktif Çamur

Aerob aktif çamur, insan faaliyetleri sonucu gelişen doğal biyolojik prosestir. Kanalizasyon ve herhangi bir organik atığın belirli bir süre havalandırılması, içerdiği organik maddelerin indirgenmesi ve yumaklanmış çamur oluşumuyla elde edilir. Aerob aktif çamur, içerdiği mikroorganizmalarla organik atıkları, CO₂, su ve enerjiye dönüştüren havalı (aerobik)

biyokimyasal bir prosestir. Bu süreç sırasında mikroorganizmalar hem kendi enerjilerini hemde sentez gereksinimlerini karşılarlar. Arıtılan atık suyun niteliği, kullanılan biyolojik arıtma sistemi ve çalışma koşullarına göre çok geniş bir dağılım gösteren bu mikroorganizma karışımı genelde dört ana grupta toplanır. Bunlar; topaklaşmayı sağlayan mikroorganizmalar, saprofitler, diğer canlılarla beslenen organizmalar ve zararlı organizmalardır. Topaklaşmayı sağlayan mikroorganizmalar en önemli mikroorganizmalardır. Çünkü bunlar atık sudan aktif çamurun ayrılmasını kolaylaştırırlar. Saprofitler organik maddelerin parçalanmasını sağlar.

2.3.4.2. Anaerob Aktif Çamur

Anaerobik aktif çamur prosesleri mikrobiyolojik olarak komplekstir. Ortamda az miktarda mantar ve protozoa bulunmasına karşın, proses bakteri aktivitesine bağlı olarak ilerler. Bu işlemde ortamda bulunan bakteriler üç grupta toplanır. Bunlar; hidrolitik, fermantasyon yapabilen ve metanojenik bakterilerdir.

Anaerobik aktif çamurun üremesinden sonra ortamdaki metanojenik organizmaların miktarı oldukça fazladır. Bu türler saf kültür içinde üreyemez. Fermantasyon yapan organizmaların üremesi işleminden sonra ortaya çıkan metan gazı varlığında son ürün olarak ortaya çıktıkları düşünülmektedir. Atık suların biyolojik yollardan arıtılmasında bazı üstünlükleri nedeni ile sürekli karıştırmalı biyolojik reaktörler yaygın olarak kullanılmaktadır. Tek kademeli biyolojik reaktörlere göre çok kademeli biyolojik reaktörler arıtım için daha kullanışlıdır. Çünkü bir kademededen diğerine geçiş olduğu için mikroorganizmalar toksik ortama uyum sağlamakta ve böylelikle toksik madde mikroorganizmalara şok etkisi yapmamaktadır. (Pekin, B., 1983)

2.4 Elektrokimyasal Arıtma

2.4.1. Elektrik Akımı ve Elektrolitik İletkenlik

Kimyasal bağlanmanın tüm türlerinde, elektronlar değişik şekilde rol aldıklarından, tüm kimyasal reaksiyonlar esas itibariyle elektrikseldir. Elektrik akımı, elektrik yükünün akması sonucu oluşur. Bu yük, metallerde elektronlar tarafından taşındığı için bu tür elektrikselsel iletme metalik iletkenlik denir. Elektrik yükünün iyonlar tarafından taşındığı elektrolitik iletkenlikte ise elektrolitin iyonları serbest şekilde dolaşmadıkça oluşmaz. Bu nedenle elektrolitik iletkenlik ergimiş tuzlar ve elektrolitlerin sulu çözeltilerinde görülür.

Bir elektrolitik iletken den elektriğin iletilmesi iyonların hareketine eşlik eden kimyasal bir değişmeği gerektirir.

Elektrik akımı amper olarak ölçülür. Bir amperlik bir akımın bir saniyede taşıdığı elektrik miktarı olarak tanımlanan kulon(coulomb) elektrik yük miktarıdır.

Buna göre

$$1 \text{ amp} = 1 \text{ coul/sn ve}$$

$$1 \text{ coul} = 1 \text{ amp.sn şeklinde yazılabilir.}$$

Bir devreden elektrik akımının geçmesine neden olan elektriksel potansiyel farkı (gerilim farkı) volt olarak ölçülür. Potansiyel farkı 1 volt olduğunda, 1 kulon(columb) elektriğin düşük potansiyelden yüksek potansiyele taşınması için gerekli işe 1 joule denir. Buna göre 1 volt, 1 joule/coule eşittir. 1 volt.coul ise 1 joule'e eşit bir enerji birimidir.

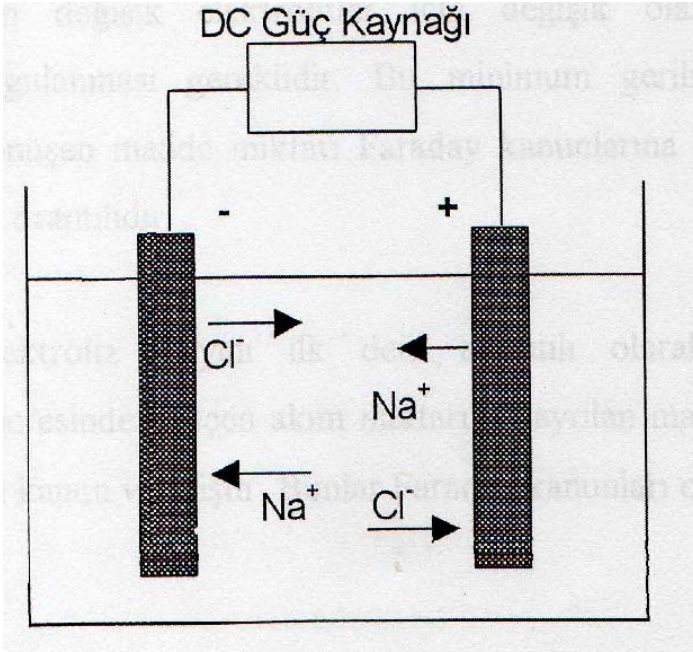
Bir telin iki noktası arasındaki fark ne kadar yüksekse elektrik akımı da o ölçüde şiddetli olur. Georg ohm 1826 da potansiyel farkı, V (volt cinsinden) ile elektrik akımı, I(amper) arasında nicel bağıntıyı ifade etmiştir.

$$I = V/R \text{ veya } V = IR$$

Burada R Ohm yasası orantı sabiti olup direnç adıyla bilinir. Direnç ohm olarak ölçülür. 1 amperlik bir akımın, 1 ohm luk bir dirençten geçmesi için 1 voltluk gerilime gereksinme vardır.

Elektrolitik iletkenliğin ilkeleri en iyi şekilde inert elektrotlar arasında elektroliz edilen ergimiş NaCl için çizilmiş şekil 2.4' de elektrolitik pilde gösterilmektedir. Burada akım kaynağı, elektronları soldaki elektrotlara pompaladığından bu elektrodun negatif yükü olduğu kabul edilir. Buna karşılık sağdaki pozitif elektrottan sürekli olarak elektron çekilir. Böylece oluşan elektrik alanında sodyum iyonları(katyonlar) negatif kutba (katot) doğru ve klorür iyonları (anyonlar) pozitif kutba(anot) doğru çekilirler. Sonuç olarak elektrolitik iletkenlikte katyonlar katota doğru ve anyonlar anota doğru göç ederek elektrik yükü taşınır.

Anotta yükseltgenme katotta indirgenme vuku bulurken, bu iki olay daima aynı anda meydana gelir. Anoddaki yükseltgenme, katotdaki indirgenme daima ekivalenttir.(Ertuğrul,A., 1970)



Şekil 2.4 Sodyum Klorürün Elektrolizi

Şekil 2.4de gösterilen elektroliz hücresinde katotta sodyum iyonları indirgenirken



Anotta klorür iyonları yükseltgenir.



Bu iki yarım tepkimeden hücre bütünüünün tepkimesi elde edilir.



2.4.2 Elektroliz

Bir elektrolit çözeltisine iki metalik iletken daldırılır ve bunlar bir doğru akım kaynağına bağlanırsa çözeltiden elektrik akımı geçer. Bu sırada çözelti içinde iyonlarla akım taşınır ve iki elektrotta da kimyasal değişimler olur. Bu olaya elektroliz adı verilir. Elektroliz sırasında bir elektrotta çözelti ayrışarak katı, sıvı veya gaz halindeki madde ayrılır. Diğer elektrotta da katı, sıvı veya gaz bir madde çözeltiye geçebilir. Çözeltiden akımın geçmesi ve elektrotlarda ayrışmanın olması için değişik elektrolitler için minimum bir potansiyel farkının uygulanması gereklidir. Bu minimum gerilim ayrışma gerilimidir. Elektrotlarda dönüşen madde miktarı faraday kanunlarına göre çözeltiden geçen elektrik miktarı ile orantılıdır.

Elektroliz olayını ilk defa ayrıntılı olarak inceleyen M.Faraday, elektroliz hücresinden geçen akım miktarı ile ayrılan madde miktarı arasındaki ilişkiyi gösteren iki kanun vermiştir.(Skoog, vd., 1982)

2.4.2.1 Faraday Kanunları

1.Elektrolizde, bir elektrod üzerinde açığa çıkan madde miktarı çözeltiden geçen akımın miktarı ile orantılıdır.

2.Çeşitli maddelerin çözeltilerinden aynı miktar akım geçirildiğinde, elektrotlarda açığa çıkan maddelerin eşdeğer gram sayıları birbirine eşittir.Bir çözeltiden 96493 coulombluk bir elektrik akımı geçirildiğinde katod ve anotta birer eşdeğer gram madde açığa çıkar.Bu rakam genellikle 96500 olarak alınır ve adına 1 faraday (F) denir.Coulomb(kulon) Q ile gösterilir ve amper arasında ,

$$Q=I \times t \quad (2.4)$$

Şeklinde bir bağıntı vardır.

Burada, t saniye cinsinden zamandır. Buna göre 1 amper, 1 saniyede geçen 1 coulomb'luk elektrik miktarıdır.(Mortimer C.E.,1993)

Faraday kanunlarına göre bir elektrotta elektroliz sonucu açığa çıkan madde miktarı;

$$M = \frac{Q \cdot A}{96500 n} \quad (2.5)$$

Formülüyle verilebilir. Burada;

M = elektrotta açığa çıkan madde miktarı(g)

Q=elektrolizde geçen elektrik akımı(coulomb)

A=Atom ağırlığı(g/mol)

n = transfer olan e miktarı(mol)

2.4.3 Elektrokimyasal Analizin Prensipleri

Bu çalışmada gerek hidrojenlendirme ve oksijenlenme gerekse bir anorganik metalle kompleks yapma işlemleri temel olarak elektrokimyasal yöntemle oluşturulmuştur.

Oksidasyon işlemleri anotlarda oluşmaktadır. Alüminyum ve demirim çözeltiliye geçmesi bir kısmi anodik prosesdir. Diğer kısmi işlem redüksiyon (indirgenme) işlemidir. İndirgenme reaksiyonları katotlarda oluşmaktadır.

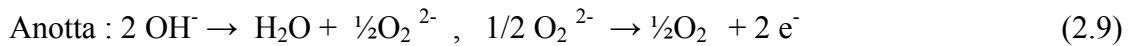


Bu nedenle serbest hidrojenin açığa çıkma reaksiyonu kısmi bir katodik prosesdir.

2.4.4 Kirliliklerin Oksidasyonu ve Hidrojenasyonu

Farklı kaynaklı atık sularda, ister organik maddelerdeki $-\text{COOH}$, ve $-\text{OH}$ gruplar, isterse anorganik maddelerdeki SO_4^{2-} , NO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, bazlar ve bazı nötr olmayan tuzlar bulunmaktadır. Yani her bir durumda asit ve baz grupları vardır. Ortama amfoterik seçilmiş bir metal iyonunun girmesi nötralizasyon ve çözünürlüğün düşmesi sonucu çökelme işleminin olması demektir.

Ayrıca yağ, yağ asitleri, doymamış bağları içeren moleküllerin hidrojenasyonu ve oksidasyonu o maddelerin katılaşmasına yol açacak ve yine seçilmiş metal iyonlarıyla kolayca ayrılmasına yol açacaktır. Kirlilikler bir elektrotta direkt elektrokimyasal oksidasyon ve indirgenmeye maruz kalırlar. Elektrot uygun potansiyelin uygulanması ile atık sudan kirliliği uzaklaştırır. Anot ve katodu aynı yani Alüminyum metalinden yapılmış bir elektroliz hücresinde aşağıdaki temel reaksiyonlar oluşmaktadır.



Görülüyor ki ortamdaki su anot ve katotda O_2 ve H_2 verirken $NaOH$ miktarı sabit kalmaktadır. Bu arada katot da

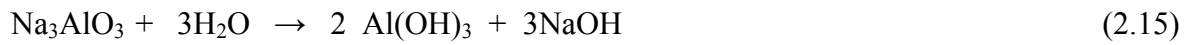


Reaksiyonuyla Alüminyum elektrot çözeltiye Al^{3+} iyonları verirken



Oluşan oksit tabakası anodun çözünmesini yavaşlatır.

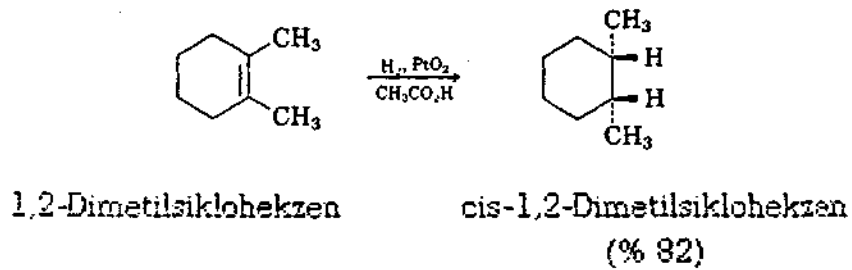
Katotda oluşan Na_3AlO_3 aşağıdaki ara geçiş hallerine de sahiptir.



Alüminyum hidroksit, $Al(OH)_3$, jel yapıda olup son derece absorbandır, polimer boya, yağ ve laklarını çökeltir. (Selimoğlu, E., 2007)

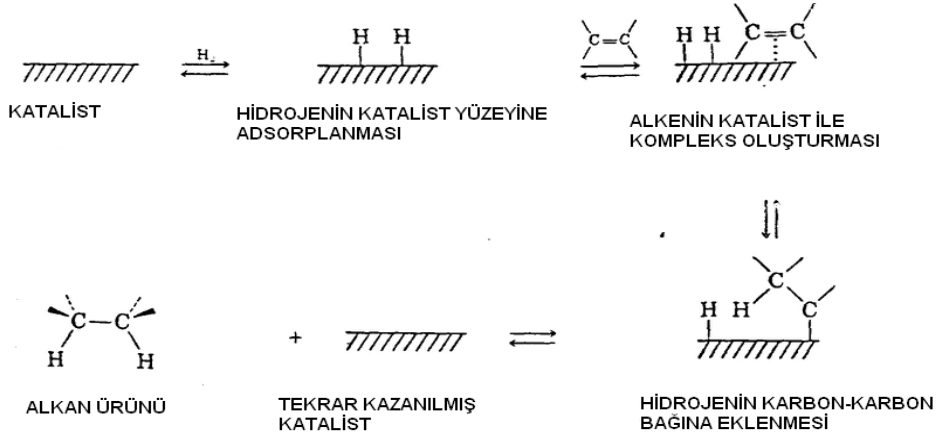
Hidrojenasyon

Alkenler uygun bir katalizör eşliğinde hidrojen ile tepkimeye girerek bunlara karşılık gelen doymuş alkan ekleme ürünleri verirler. Bu çift bağ hidrojenlendi veya indirgendi diye tanımlanır. Çoğu alkan hidrojenlenmesinde ya platin yada paladyum kullanılır. Normal olarak paladyum çok ince tanelere bölünür ve yüzey alanını maximum yapmak için inert bir madde olan kömür yüzeylerine tutturulur. Platin ise normal olarak PtO_2 olarak kullanılır. Şekil 2.5 de bir alken hidrojenasyonu görülmektedir.



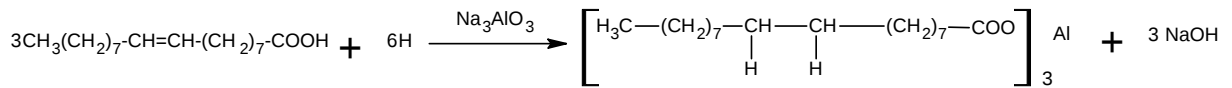
Şekil 2.5 alken hidrojenasyonu

Diğer organik tepkimelerin çoğunun tersine, hidrojenlenme homojen yerine heterojen bir tepkimedir. Yeni hidrojenasyon çözelti yerine katı katalizör yüzeyi üzerinde meydana gelir. Tepkimenin ilk basamağı hidrojenin kataliz yüzeyinde adsorplanmasıdır. Sonra metalin boş yörüngesi ile akenin pi bağlarına eklenir ve doymuş ürün kataliz yüzeyinden ayrılır. Hem hidrojen hem de çift bağ katalizin aynı yüzeyinden eklenir. Şekil 2.6'da hidrojenasyon basam basamakları görülmektedir. (Mcmurry, J., 1999)

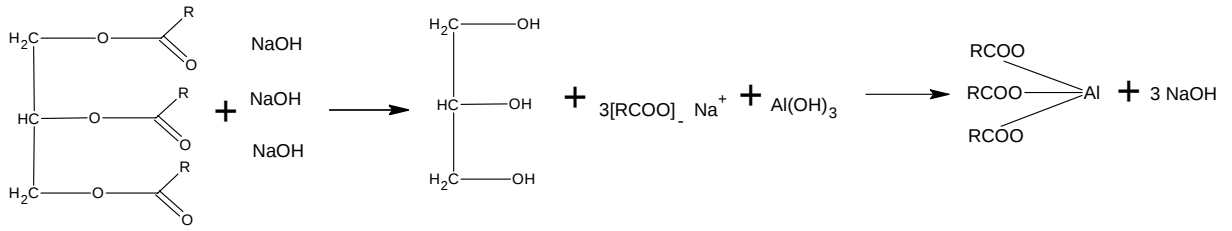


Şekil 2.6 Hidrojenasyon Basamakları

Yağların hidrojenasyonu ise sıvı yağlardaki doymamış yağ asitlerinin hidrojenle doyurulması işlemidir. Çifte bağların doyurulması sonucu yağların sıvı özelliği kaybolarak tek bağlı katı yağlar haline dönüştürülmektedir. Bazı ortamda da aşağıdaki şekilde sabunlaşma reaksiyona sonucu Alüminyum-Kompleksler oluşmaktadır. Şekil 2.7 ve Şekil 2.8 reaksiyonlar verilmektedir.

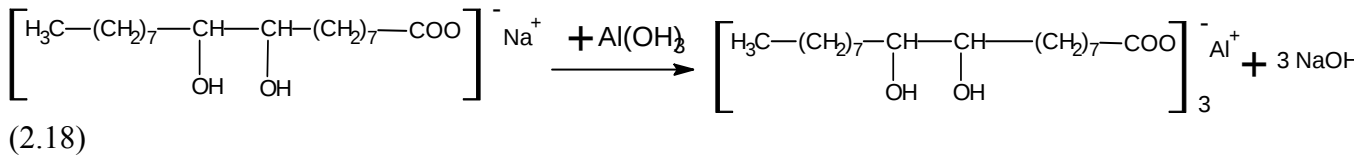
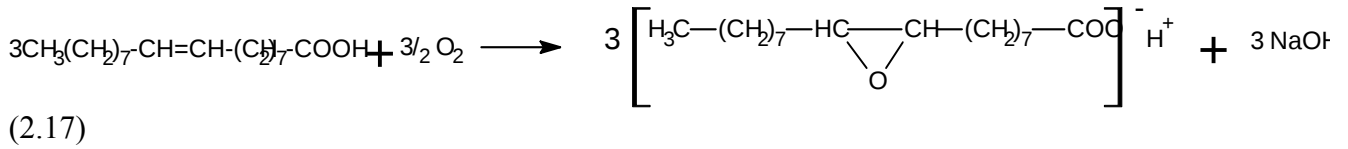


Şekil 2.7 Yağların atom halindeki hidrojenle bazı ortamda doyurulması

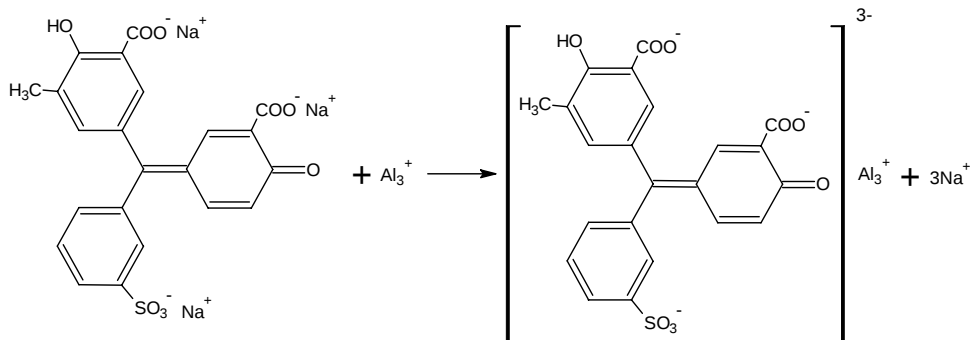


Şekil 2.8 Sabunlaşma reaksiyonu

Oksidasyonla konjuge yağlarda epoksitlerin oluşması sonucu katılaşması olayı gerçekleşmektedir.



Görüleceği gibi tüm reaksiyonlar aynı ortamda oluşmaktadır. Boyarmaddelerle kompleks oluşturması amfoter olması nedeniyle, hem alkali hemde asidik ortamda mümkündür. Bir boyar madde olan alizarin sarısının Al ile olan kompleksi Şekil 2.9'da verilmektedir.



Şekil 2.9 Alizarin sarısının Al kompleksi

Bu reaksiyon ve elektrokimyasal özellikler tüm tekstil boyaları için geçerlidir.

2.5 Elektrokoagülasyon

2.5.1 Elektrokoagülasyon Teknolojisi

Atık suların geri dönüşümü artık tamamen gerekli hale gelmiştir. Bu nedenden dolayı atık suların arıtımı için masrafsız ve daha etkili teknolojilerin geliştirilmesi gerekmektedir. Elektrokimyasal arıtma teknolojileri bu etkin arıtma teknolojileri arasında sayılmaktadır. Gelecek vadeden teknolojilerden biri olan elektrokoagülasyon kimyasal ilavesi gerektirmeyen mevcut yöntemlerinden biridir ve geliştirilmektedir. Elektrokoagülasyon prosesinin kirleticileri uzaklaştırmadaki prensibi koagülasyon, adsorbsiyon, çöktürme ve flokülasyon giderme mekanizmalarının biri veya birkaçına dayanmaktadır. Alüminyum ve demir gibi metal anotların anodik çözünmeye uğraması ve hidrolizi ile metal hidroksitleri oluşmaktadır. Birçok avantajından dolayı Elektrokoagülasyon prosesi, farklı endüstriyel atıksuların arıtılmasında etkili bir yöntem olarak kullanılmaktadır.

2.5.1.1 Koagülasyon

Ham suyun içinde bulunan çökelmeyen kolloidal maddeler ve yavaş çöken askıda katı maddeleri hızlı çökelen floklara çevirmek için suya kimyasal madde eklenir. Suyu kimyasal madde katılarak hızlı karıştırılmasına, kolloidal ve askıda katı maddelerin destabilize edilmesine ve destabilize edilmiş katı maddelerin birleşmesine koagülasyon denir. Destabilizasyon işlemi bütün kolloid parçacıkları çevreleyen elektriksel çift tabakanın sıkıştırılması ile meydana gelir. (Yılmaz, M., 2007)

Kolloidal partiküller genellikle 1 mikron ebattan küçük olup, yerçekimi karşısında çökmez ve uzun süre askıda kalabilirler. Koagülasyon, partiküller arasındaki itmeyi azaltan, nötralize eden veya tersine çeviren tuzların destabilasyonunu sağlamasıdır.

Kolloid veya parçacık yüzeyleri yükle yüklendiğinde, zıt yüklü bazı iyonlarda yüzeye ilişir. Bu iyonların tutulması elektrostatik ve vander waals bağları ile olur. Bir parçacık elektrik akımına maruz kalmış bir elektrolit çözeltisine yerleştirilirse, elektrotlardan birine iyon bulutu şeklinde sürüklenerek saldıracaktır. Tanecik etrafındaki iki tabakaya birden elektriksel çift tabaka denir. Kolloid stabilizasyonunda etkili olan bu iki tabakadır. Konsantrasyon dış tabakada, dışarıya doğru azalır. Bu fark dengeye ulaşmak için difüzyon oluşturmaktadır.

Elektrostatik ve difüze olayı, sabit dış tabakadan sonra yükün çözeltinin içine doğru azalmasını sağlar. Parçacık yüzeyi ile çözelti içerisindeki yük yoğunluğu farkından dolayı bir elektriksel çökme oluşacaktır.

Adsorbsiyon ve yük nötralizasyonu; çökelti oluşturacak kadar koagülant ilavesi ile oluşan jel çökelerken, ortamda bulunan kolloidleri de beraberinde çökertir. Adsorbsiyon ile sağlanan çökeltilerde, polimer(sentetik veya organik)ve Al(III), Fe(III) gibi koagülantlar etkilidir.

Alüminyum ve demir ile stabilizasyon için, sulu çözeltide serbest halde bulunmadıkları söylenebilir. Bu iyonlar sulu çözeltide hidrate halde bulunurlar. $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$ gibi aqua kompleksleri halinde bulunurlar. Hidroksitlerinin oluşması için gerekli olan konsantrasyondan daha az bu hidratize komplekslerden katılırsa, çözeltide monomerik, dimerik türü kompleksler oluşur (Yılmaz, M., 2007) Örneğin;



Bu tip reaksiyonlara hidrolitik reaksiyonlar denir. Bu oluşumlar konsantrasyonuna bağlı olduğu için, ortamın pH ile oynayarak istediğimiz tür kompleksleri elde etmek mümkündür. En çok kullanılan koagülantlar mineral tuzlar ve organik polimerlerdir. . Su arıtımında en çok kullanılan koagülant madde alum ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ve demir tuzları (Ferrous Sulphate $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Ferric Sulfate $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, Ferric Chloride FeCl_3) olup, koagülasyon işlemini kolaylaştırıcı kimyasal olarakta polielektrolit kullanılır.

Alum ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$): Hidroksit flokları oluşturmak için suda yeterli alkalinite bulunmalıdır. Gerekli pH değerleri arasında alkalinite genellikle bikarbonat iyonları formunda olur. Bazı ham sularda alumla reaksiyona girecek yeterli miktarda alkalinite yoksa alkalinite olarak kireç (hidroksit iyonu olarak) veya (karbonat iyonu olarak) soda külü eklenir. Alum koagülasyonu için en uygun pH değeri 4.5-8.5'dir.

Demir 2 sülfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$): Hızlı çökeltme için hidroksit iyonu formunda alkaliniteye ihtiyaç vardır. Reaksiyonun oluşması için pH 9.5 'e yükseltilmelidir. pH yükseltilmesi kireçle yapılabilir.

Demir 3 sülfat ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$):Suda yeterli tabii alkanite yoksa suya sönmuş kireç eklenir. Optimum pH 4-12 dir.

Demir 3 klorür (FeCl_3):Suda yeterli tabii alkanite yoksa, suya sönmuş kireç eklenir. Optimum pH 4-12 dir.

Polielektrolit:Polielektrolitler anyonik (negatif yüklü), katyonik (pozitif yüklü), poliamfolit (pozitif ve negatif yüklü grup) türlerinde olur. Polielektrolitler nişasta ve polisakkarit sakızları gibi tabii orijinli ya da sentetik orijinli olup, su arıtımında genellikle sentetik polielektrolitler kullanılır.

Hızlı karıştırma tanklarında, koagulant maddeleri uniform şekilde karıştırmak ve askıda katı maddelerle kimyasalları yeterli şekilde temasa geçirmek için mekanik karıştırıcılar kullanılır. Enerji tüketimini ve işletim giderlerini düşürmek için bazı tesislerde perdeli hidrolik karıştırma yapıları da kullanılır. (<http://www.geocities.com.tr>)

2.5.1.2 Flokülasyon

Flokülasyon, koagülasyon işlemi sonucunda destabilize edilmiş küçük flokların yavaş karıştırılarak birleşmesi ve hızlı çökebilen büyük flokların oluşması işlemidir. Flokülasyon işlemi polimer maddelerin bağımsız partiküller arasında köprü oluşturulmasıdır. Bu mekanizma, büyük organik polimerlerin, kolloid parçacıkları adsorbsiyonu ve parçacık-polimer -parçacık bağlanma meydana gelmesi ile oluşan restabilizasyondur. Kolloid üzerinde polimerin adsorbe olabileceği yerlerin olması durumunda çökelme gerçekleşir.

Polielektrolit hareketler 3 kategoride incelenebilir. İlk grupta, polielektrolit hareketleri koagülant olarak davranış gösterir. Atık su partikülleri genelde düşük yük değerlerine sahip negatif yüklüdür. Bu yüzden katyonik polielektrolitler kullanılır. Katyonik polielektrolitlerin birincil koagülantları oluşturduğu düşünülür. Polielektrolitlerin ikinci kısmı, parçacıklar arası köprü kurulmasıdır. Bu grupta polimerler anyonik veya non-iyoniktir. Partiküllerin yüzeyine tutunma blokları şeklinde tutulmalar olarak çökeltide bulunur. Polimer yüzeyinde iki veya daha fazla parçacık arası tutunmalar olduğunda bir köprü oluşur. Flokülasyon işlemi boyunca köprü kurmuş parçacıklar ile diğer köprülü parçacıklar arası eşleşmeler 3 boyutlu oluşumları meydana getirir ve çözeltiden kolaylıkla uzaklaşabilir.

Polielektrolitlerin 3. tip hareketleri, koagülasyon-köprülenme olarak söylenebilir. Çok büyük molekül ağırlıklı katyonik polielektrolitler olup, düşük yük ve parçacık köprüler formundadır. Bu gruplar arasında, sentetik polimerler ve özellikle koagülant ve flokülantlar sulu ortamlardaki askıda maddelerin separasyonunu kolaylaştırmak için kullanılır. Çok çeşitli separasyon prosesinden çamur susuzlaştırmaya kadar geniş bir kullanım alanları vardır.

Bir sıvının içinden katı maddelerin ayrılması partiküllerin yoğunluğundan gözle görülür bir şekilde farklı olması durumunda hızlı bir şekilde meydana gelir. Partiküller ya çöker ya da sıvının üzerinde yüzer. Zorluk partiküllerin büyüklüğünden dolayı su içinde askıda kalması ile oluşur. Bu durumda separasyonu koagülantlar ve flokülantlar yerine getirir.

Köprü oluşumu polimer zincirlerinin değişik partiküllerini çekerek, partiküllerin yığın halinde çökmesine yardımcı olmasını sağlar. Flokülantlar, partiküllerin taşıdığı elektriksel yükleri dengeleyecek aktif yük grupları taşırlar. Flokülantlar partikülleri köprü oluşumu dışında nötralizasyon yoluyla destabilizasyon sağlayarak da çökmeyi meydana getirir.

Flokülasyon işlemi yavaş karıştırma, havalı karıştırma mekanik karıştırma ve hidrolik karıştırma işlemleriyle yapılır. En çok mekanik karıştırıcılar tercih edilmektedir.(Alkan, vd., 2006)

2.5.2 Elektrokoagülasyon Prosesi ve Reaksiyonları

Elektrokimyasal atık su akımı için gerekli olan iyonlar, fiziksel ve kimyasal birçok kompleks proses içeren kullanılabilir malzemelerden yapıli elektrotlar tarafından oluşturulmaktadır. Elektrokoagülasyon prosesindeki koagülant iyonlar elektrotlar tarafından üretilirler ve birbirini izleyen 3 adım içermektedirler.

- 1-Kurban elektrotlar tarafından elektrolitik oksidasyon ile koagülant teşekkülü
- 2-Emülsiyonların parçalanması ve süspansiyon partikül kirleticilerin destabilizasyonu
- 3-Destabilize flokların toplanması ve birleştirilmesi

Kirliliklerin destabilisasyon mekanizması partiküllerin süspansiyonu ve emülsiyonların parçalanması özetle aşağıdaki gibi tanımlamak mümkündür.

- Kurban elektrotlar oksidasyonu ile üretilmiş iyonların birbirini etkilemesi ile yüklü türler etrafında iki katmanın sıkıştırılması

- Kurban elektrotların elektrokimyasal çözülmesi ile üretilen zıt yüklü iyonlar ile atık su içinde iyonik türlerin yük nötralizasyonu
- Zıt yüklü iyonların vandervalls çekimine üstün gelmesi sonucu büyük miktarlardaki elektrostatik itmeleri azaltması koagülasyonu meydana getirmektedir. Proses sonunda net yük sıfırdır.
- Flok formu; sulu ortam içinde hala kalan kolloidal partiküller köprü kurmak ve tuzağa düşürerek ince bir tabaka çamur oluşturarak koagülasyon sonucu floklar teşekkül etmektedir.
- Kirlilik türlerinin adsorpsiyonu için katı oksitler, hidroksitler ve oksihidroksitler aktif yüzey sağlamaktadır. Elektroforetik hareket ile metal katyonları negatif yüklü kolloidal parçacıklara saldırarak koagülasyonu meydana getirirler.

Bu proseste genellikle potansiyel anotlar Alüminyum ve Demir olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada kullanılan elektrot ise Alüminyumdur. Demir/Alüminyum metal iyonları anotta uygun formda üretilmekte ve çözülmeaktadır. Hemen polimerik Alüminyum ve Demir hidroksite hidroliz olmaktadır. Bu polimerik hidroksitler muhteşem koagülant ajanlardır. Tüketilebilir metal anodlar, anodun yakınında polimerik hidroksitlerin sürekli olarak üretiminde kullanılmaktadır. Atık su akımında bulunan kirlilikler ya kimyasal reaksiyon ve çökeltme ile ya da fiziksel ve kimyasal bağlanma ile elektrot aşınması sonucu üretilen kolloidal materyaller ile arıtma gerçekleştirilmektedir. Bundan sonra suda çözünmez hale gelen kirlilikler sedimentasyon ve filtrasyon ile giderilmektedir. Böylece sıradan koagülasyon prosesinde olduğu gibi kimyasal koagülant eklemekten daha ziyade, ortamda aynı zamanda koagülant ajanlarının oluşması tercih edilmektedir.

Su ayrıca paralel reaksiyonlarla elektroliz edilmekte ve katotta H_2 anotta O_2 küçük gaz kabarcıkları şeklinde üretilmektedir. Bu gaz kabarcıkları floke edilmiş partiküllere saldırırlar ve su yüzeyine doğru hareket ettirerek yüzeyde kirlilikleri yüzdürürler. Aynı zamanda açığa çıkan atomal hidrojen ve oksijen doymamış yağları doyurarak suda çözünmez hale getirir ve flokülasyonu kolaylaştırır.

Basit bir elektrokoagülasyon reaktörü anottan ve katottan yapılmaktadır. Potansiyel dışarıdan bir güç kaynağı ile sağlandığı zaman anot materyali oksidasyona uğrar. Katotta bu arada elementel metallerin indirgenmesine maruz kalacaktır. Elektrokoagülasyon mekanizması

ayrıca özellikle sulu ortam kimyasına oldukça bağlıdır. Ayrıca, pH, partikül boyutu ve kimyasal bileşiklerin konsantrasyonu gibi diğer karakteristikler elektrokoagülasyon prosesini etkiler. Elektrokoagülasyon prosesi ile iyon ve organik maddelerin uzaklaştırılması Alüminyum ihtiva eden örneklerle açıklanmıştır.(Mohammad, vd., 2004) Kısaca elektrokimyasal hücrede meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

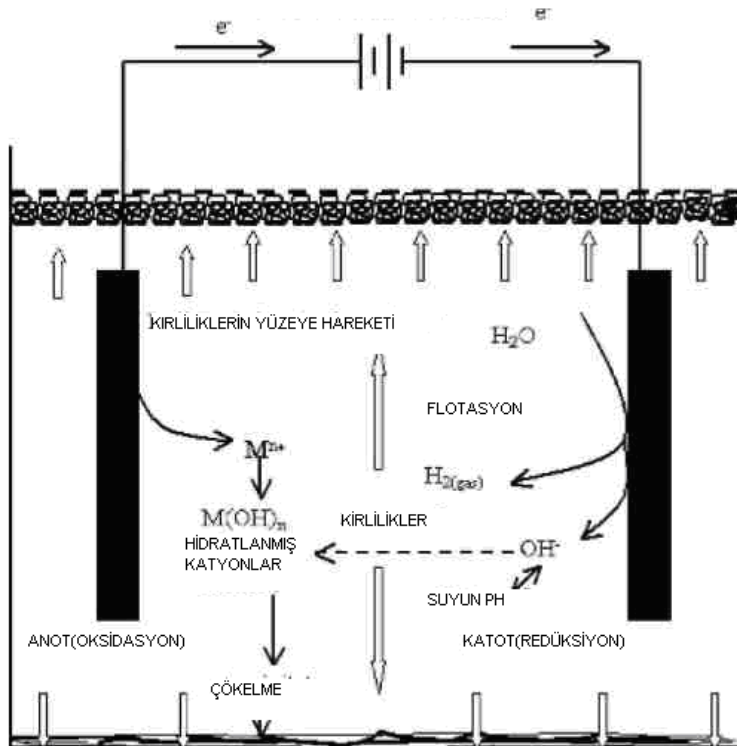
Anotta :



Katotta :



Şekil 2.10 da bir elektrokogülasyon hücresinde meydana gelebilecek reaksiyon türleri özetlenmiştir.

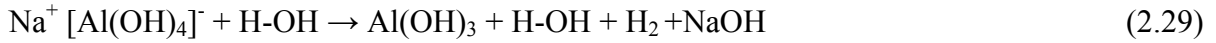
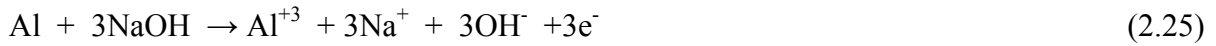


Şekil 2.10 Elektrokoagülasyon hücresi

Alüminyum Reaksiyonları

Organik ve inorganik kirleticileri direkt uzaklaştırmak için elektrot seçimi, elektrot materyalinin kararlılığı, maliyeti, seçiciliği ve çevreye uygunluğu gibi arıtılacak çözeltinin durumu ve bileşimi hesaba katılmalıdır. Bu çalışmada kullanılan Alüminyum metali anfoter madde olma ve oluşturduğu $\text{Al}(\text{OH})_3$ floklar ile kolayca koagülasyonu sağlama özelliği ile tercih edilmiştir. Doğru alüminyum kompleksleri oluşturmak için, $\text{pH} \geq 8$ den yukarı olan koşullar tercih edilir.

Alüminyum metalinin göstermiş olduğu reaksiyonlar kısaca şöyle sıralanabilir:



Alüminyum elektrot kullanarak atık suyun elektrokoagülasyon prosesi ile arıtılması, birçok çalışmacı tarafından rapor edilmektedir. Alüminyum anotun elektrolitik çözünmesi düşük pH'da Al^{+3} ve $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ gibi katyonik monomerik türleri meydana getirir. Uygun pH değerlerinde ilk olarak $\text{Al}(\text{OH})_3$ e dönüşür ve son olarak aşağıdaki reaksiyonlara göre $\text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$ e göre polimerleşir;

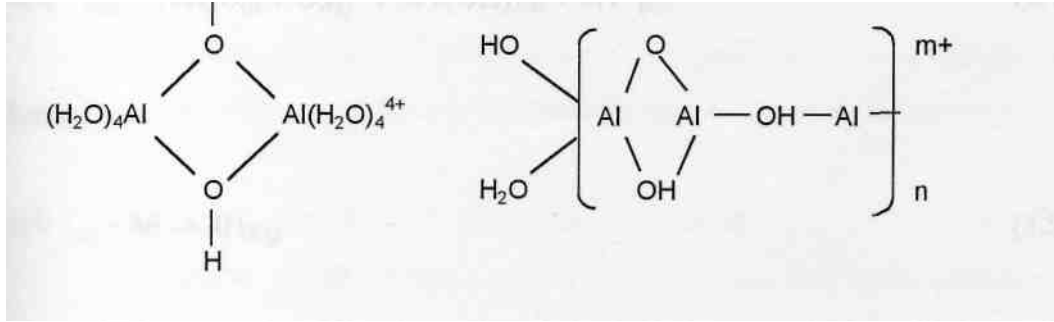


Her ne kadar $\text{Al}(\text{OH})$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2$ ve $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ gibi diğer iyonik türler sulu ortamın pH'sına bağlı olsalar da sistemde mevcuttur. Uygun şartlar altında yüklü multimerik hidrokso Al^{3+} türlerinin çeşitli formları oluşabilir. Al^{+3} iyonları üzerinde hidroliz $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$,

$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{+2}$ $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}^{+1}$ ve birçok monomerik ve polimerik formda aşağıdaki floklar geniş bir pH aralığında üretilir.(Koby, vd.,2003)

$\text{Al}(\text{OH})^{+2}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{+4}$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{+3}$ $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{+4}$ $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{+4}$
 $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{+7}$ $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{+5}$

H



Şekil 2.11 Jelatinimsi Katyonik Kompleksler

Şekil 2.11’de gösterilen bu jelatinimsi yüklü hidrokso katyonik kompleksler yük nötralizasyonu meydana getirmek için adsorbsiyon ile ve bir çökeltide ağ oluşumu ile kirlilikleri etkili bir şekilde uzaklaştırabilir.(Kulaç, S., 2004; Mohammad, vd., 2004)

Bu hidroksit/polihidroksit/polihidrometalik bileşikler, koagülasyona sebep olan zıt yüklü iyonlar kadar dağıtılmış partiküller için güçlü bir afinitiyeye sahiptir. Elektrotlardan yayılmış gazlar koagüle edilmiş maddelerin flotasyonuna sebep vermek ve etkilemektedir.

2.5.3 Elektrokoagülasyon Teknolojisinin Avantajları ve Dezavantajları

Elektrokoagülasyon prosesinin farklı atık suların arıtılmasında birçok avantaja rağmen bazı dezavantajlarına sahiptir. Yararları ve sakıncaları şöyle sıralayabiliriz;

- Elektrokoagülasyon tarafından arıtılan atık su temiz, renksiz, kokusuz ve tatmin edici su sağlamaktadır.
- Çöktürme sonrası elde edilen atık su kalitesi yüksek: prosese geri döndürülebilir ya da tekrar kullanılabilir.

- Elektrokoagülasyon prosesi; basit ekipman ile çalışılması, arıtma operasyonu sırasında müdahale edilebilir geniş ve elverişli operasyon aralığına sahip olabilmektedir.
- Elektrokoagülasyon tarafından oluşturulan çamur, öncelikle metal oksit/hidroksitlerinden oluştuğundan suyun temizlenmesine kolayca eğilim göstermektedir.
- Elektrokoagülasyon tarafından oluşturulan floklar kimyasal floklara benzerdir, ama Elektrokoagülasyon flokları daha büyük olma eğilimindedirler. Ayrıca oksitlere karşı dirençli ve stabildir. Böylece filtrasyon ile daha hızlı ayrılabilirler.
- Elektrokoagülasyon, kimyasal arıtmıla karşılaştırıldığında atık suda toplam çözünmüş katılar daha az içermektedir. Eğer su geri kazanılacaksa düşük toplam çözünmüş katı seviyesi daha az geri kazanma maliyetine katkıda bulunacaktır.
- Elektrokoagülasyon prosesi uygulanan elektriksel alanın daha hızlı hareketinden dolayı daha küçük koloidal parçaların azaltılmasında daha avantajlıdır. Böylece koagülasyon daha kolay gerçekleşir.
- Elektrokoagülasyon prosesi kimyasal madde kullanımını iptal etmektedir. Böylece, atık suların kimyasal koagülasyonu sırasında kimyasal katılım ile oluşan yüksek konsantrasyonlu ikinci bir kirlilik oluşma ihtimali ve kimyasalları nötrleştirme problemi yoktur.
- Elektroliz sırasında oluşan gaz köpüğü kirlilikleri çözeltinin en üst noktasına taşıyabilir. Burası kirliliklerin daha konsantre olmasını sağlayan, toplayan ve ayrılmasını sağlayan yerdir.
- Elektrokoagülasyon hücreleri içindeki elektrolitik proses parçaların hareketsizliği ile kontrol edilebilir. Böylece daha az koruma gerektirir.
- Oluşan çamur EPA'nın toksik karakterli çamurlarla ilgili standartlarını sağlar(Kimyasal koagülasyonda oluşan stabil olmayan metal hidroksitleri zararlı atıklar olarak sınıflandırılırlar).
- Daha düşük hacimde ve daha kolay suyunu verebilen çamur elde edilir.(Kimyasal koagülasyonda yüksek hacimli ve suyunu kolay vermeyen çamur oluşur). Filtreleme hızı %76 daha fazla olan%83 daha az çamur oluşur.

Kimyasal koagülasyonla karşılaştırıldığında Elektrokoagülasyon daha düşük çamur ürettiği düşünülerek avantajlıdır. Elektrokoagülasyon tarafından oluşturulan floklar daha büyüktür , daha az sarılmış su içerir ve daha stabildir. Ayrıca laboratuvar çalışmaları sırasında kirletici çamurların hareketinde kimyasal koagülasyona kıyasla Elektrokoagülasyonun daha iyi sonuç verdiği kanıtlanmıştır. (Avşar, Y., 2007)

Bu avantajlara ek olarak dezavantajları da vardır. Bu dezavantajları şöyle sıralayabiliriz:

- Kurban elektrotlar oksidasyon sonucu atık suda çözülmetedir ve buda düzenli olarak yenisiyle değiştirilmesini gerektirmektedir.
- Elektrik kullanımı birçok yerlerde problemli olabilir.
- Su geçirmez oksit tabakası katot üzerinde oluşarak Elektrokoagülasyon prosesinin etkisinin kaybetmesine sebebiyet verebilir.
- Atık su süspansiyonlarında yüksek iletkenlik gereklidir.
- Jelatinimsi hidroksit bazı durumlarda çözülme eğiliminde olabilir.

3.0 MATERYAL VE YÖNTEMLER

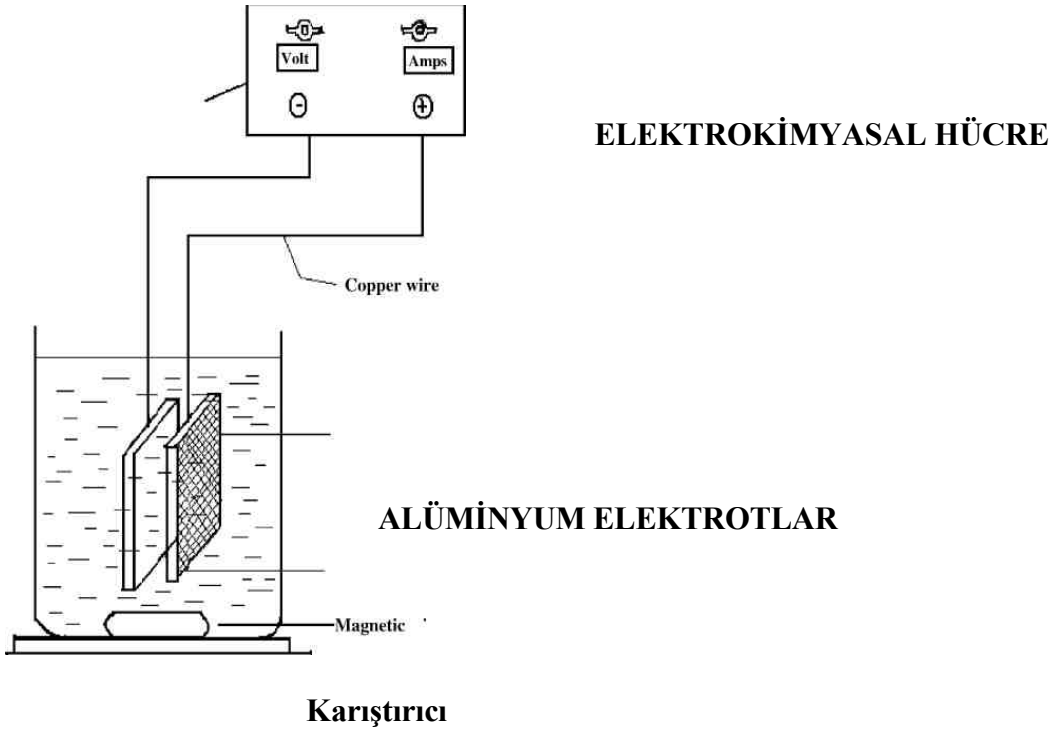
3.1.Kullanılan Kimyasal Maddeler

- Merck.Sodyum hidroksit
- Al metali : 14x3,5x1 mm boyutunda 2 adet (% 99 saflıkta)
- Merck. Sülfirik asit
- Merck.Gümüş sülfat
- Merck .Demir amonyum sülfat
- Merck .Civa sülfat
- Merck Potasyum dikromat
- Merck.Demir 2 sülfat
- Merck fenantrolin mono hidrat
- Merck Potasyum Hidroksit

3.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

- Infrared spektrofotometresi: Perkin Elmer Spectrum One
- Ultravile-visible spektrofotometresi: Agilent 8453 UV/Vis spectrometer ,Küvet 10 mm Hellma, 104-QS
- Distile su cihazı: Maxima Ultra –Pure Water
- Analitik Terazi: Agust Sauter D-7470
- pH metre: Metrohom 780 pH meter
- Elektrokimyasal hücresi :Camdan yapılmış 11 cm uzunluğunda, 7,2 cm genişliğinde (şekil 3.1)
- Redresör: Fikret Ulutaş-Elektronik ve Tıbbi Laboratuarları
- Isıtıcı ve karıştırıcı: Thermajust
- Filtre kağıdı: 110 nm çapında

DOĞRU AKIM GÜÇ KAYNAĞI



Şekil.1 Deneylerde kullanılan elektrokimyasal hücre

3.3 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Atık sularda, çeşitli yerlerden gelmesi nedeniyle yağlar, reçineler, boyarmaddeler ve organik maddeler (esanslar, esterler, solventler, vs) inorganik maddeler (asitler, bazlar, tuzlar, çözünebilir veya çözünemeyen maddeler) ve biyolojik madde ve bakteriler bulunmaktadır. Bu çalışmada geleneksel arıtma tekniklerinden farklı olarak bütün reaksiyonlar aynı ortamda oluşturularak arıtma gerçekleştirilmektedir.

Çalışmanın temel hatları ve çalışma şartları şöyle sıralanabilir:

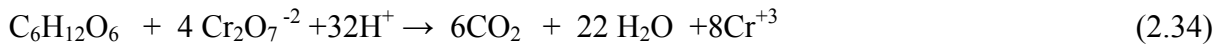
- Geleneksel arıtma yönteminde havalandırmanın amacı maddeyi oksijenle reaksiyona sokma olduğuna göre, elektroliz esnasında, suyun elektrolizinden oluşan oksijen ve hidrojen gazlarını yağ, organik maddelere sokmak ve bazı inorganik metal bileşiklerin oksidasyon ve indirgeme reaksiyonlarıyla suda çözünmez veya çözünürlüğü minimum hale getirmektir.
- Çöktürme işlemi: Organik maddeleri, H_2 , O_2 sokarak ve de, elektroliz hücresinde ya atık sudaki alkalilikten faydalanarak, ya da asidik atık çözeltinin NaOH (KOH) alkalilendirilmesiyle pH ı >8, kurban elektrotlar vasıtası ile alüminatları oluşturarak suda çözünmez hale getirmektir.
- İncelenen atık sular; deterjan ve sabun içeren sular, evsel ve tekstil atık suları, organik boyar maddeler içeren atık sulardan ibarettir.
- Her bir çalışma 1000 cm^3 atık su kullanarak elektrokimyasal hücrede gerçekleştirilmiştir
- Elektrotlar arası mesafe 10 cm'dir
- Bütün çalışmalar oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir
- Doğru akım 10 V değerine ayarlanmış ve elektroliz 1 saat süreyle gerçekleştirilmiştir.
- Çökelen anorganik ve inorganik atıkların filtrasyonu yapılmıştır.
- Elektroliz sonucu filtrasyonu yapılan suda UV ve IR çekimleri yapılarak, UV de absorbanların değişip değişmediği, IR de ise karakteristik fonksiyonel grupların azalıp azalmadığı incelenmiştir.

- Birkaç atık su elektrolizine KOİ deneyleri yapılarak arıtımın gerçekleşip gerçekleşmediği de kontrol edilmiştir.

3.3.1 Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)

Bir suyun ya da atık suyun kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ; su örneğinin asidik ortamda organik maddelerin kuvvetli bir kimyasal yükseltgeyebilici ile yükseltgenebilen kısmının oksijen eşdeğerinin bir ölçüsüdür. KOİ organik maddelerin türleri arasında ayırım yapmadığı için kolektif bir parametredir. Ölçüm sonuçlarının teorik değere ne kadar yaklaşacağı, oksidasyonun hangi oranda tamamlandığına bağlıdır. Çok sayıda organik bileşik %90–100 oranında oksitlenebilmektedir. Bu gibi durumlarda KOİ, teorik oksijen ihtiyacının gerçekçi bir ifadesidir. KOİ akarsu ve endüstriyel atık incelemelerinde önemli ve çabuk sonuç veren bir parametredir. Bir suya ait KOİ tayini sonucu, BOİ den farklı olarak biyolojik olarak ayırmayan bazı maddeleri içerebilir.

Bir atığın kimyasal oksijen ihtiyacı yüksek sıcaklıkta (150°C) %50 sülfürik asitli ve gümüş katalizli kaynayan bir ortamda geri soğutma altında, atık örneğinin 2 saat içinde indirgediği potasyum bikromat miktarı ile ölçülür. Bu yükseltgeyici ortamda karbonlu organik maddeler CO₂ ve H₂O ya azotlu organik maddeler ise NH₃'e dönüşür. Organik maddenin bikromatla(Cr₂O₇) yükseltgenmesi;



Reaksiyon denkleminde uygun olarak %95–98 verimle meydana gelir. Reaksiyonda belli ve aşırı bir miktar bikromat kullanılır ve reaksiyondan arta kalan bikromat demir amonyum sülfat (Fe(NH₄)₂(SO₄)₂) geri titrasyonu ile tayin edilerek, organik maddenin yükseltgenmesinde harcanan bikromat kantitatif olarak tayin edilir. Bikromat fazlasının demir amonyum sülfatla titrasyonu ferroin indikatörüne karşı yapılır. Ortamda Cr⁺⁶ kalmadığında damlatılan ilave ilk damla demir amonyum sülfattaki Fe(II) iyonları ferroinle kırmızı renk verir.

Deneyin Yapılışı

Gerekli çözeltiler

- **Sülfirik Asit (4mol/l):**220 ml H_2SO_4 500 ml distile suya eklenir ve soğuduktan sonra litreye tamamlanır
- **Gümüşlü Sülfirik Asit Reaktifi:**10 g gümüş sülfat (Ag_2SO_4) 35 ml distile suya eklenir ve üzerine 965 ml sülfirik asit ilave edilerek gümüş sülfatın çözünmesi için 1-2 gün beklenir.
- **Demir Amonyum Sülfat Çözeltisi (DAS) (0,12mol/l=0,12 N):** 47 g $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ suda çözülür ve üzerine 20 ml sülfirik asit ilave edilir. Soğuduktan sonra distile suyla litreye tamamlanır.
- **Standart Potasyum Dikromat Çözeltisi (0,040 mol/l=0,24 N):**80 g civa sülfat($HgSO_4$) 800 ml distile suda çözülerek üzerine 100 ml derişik sülfirik asit ilave edilir. Soğuduktan sonra, önceden 2 saat süreyle $103^\circ C$ de kurutulmuş olan 11.768 g potasyum dikromat bu çözeltiliye eklenir ve distile suyla litreye tamamlanır.
- **Ferroin İndikatör Çözeltisi:** 0,7 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ suda çözülür ve 1,5 g 1,10 fenantrolin monohidrat ilave edilerek çözünene dek çalkalanır,100 ml ye destile suyla tamamlanır.

Numune kabı iyice karıştırılarak 10 ml numune pipetle 250 ml'lik şilifli erlene aktarılır. Numunede KOİ değeri yüksek olduğu tahmin ediliyorsa 1 ml numune alınıp 10 ml'ye tamamlanır. Erlene birkaç tane temiz kaynama taşı konularak numunenin üzerine 5 ml standart dikromat çözeltisi konur ve karıştırılır. Erlen musluk altında soğutularak ve çalkalanarak azar azar 15 ml gümüşlü sülfirik asit reaktifi ilave edilir. Erlen soğutucuya takılır ve soğutma suyu ve ısıtıcı açılır.Erlen musluk altında soğutularak 2 saat süreyle kaynatılır. Reaksiyon sonrasında soğutma suyunun fazla ısınmamasına dikkat edilir.2 saat sonra ısıtıcı kapanarak kaynamanın tamamen durması beklenir. Daha sonra 30 ml distile su ile soğutucunun içi şilifli erlenin içine yıkanır ve oda sıcaklığına kadar soğuması beklenir.2-3 damla ferroin indikatörü ilave edilerek, standart demir amonyum çözeltisi ile renk mavi-yeşilden kiremit kırmızısı rengine dönene kadar titre edilir.

Şahit Numune

KOİ deneyinde kullanılan araç-gereç ve ayıraçlardan gelebilecek ve çevreden bulaşabilecek organik maddelerin getireceği hatayı hesaba katmak üzere şahit bir deney yürütülür.Şahit deney,numune ile aynı koşullarda,ancak numune yerine distile su kullanılır.

Hesaplama

$$KOİ(mg/l) = (a-b).N.8.1000/V_{\text{örnek}}$$

a:Şahidin DAS sarfıyatı

b:Numunenin DAS sarfıyatı

n:DAS çözeltisinin normalitesi

Atık sulardaki muhtemel KOİ değerleri aşağıda verilmiştir.

Numune	aralık mg/L
Evsel atık su giriş akımı	200-400
Evsel atık su çıkış akımı	10-80
Endüstriyel atık su	200-4000

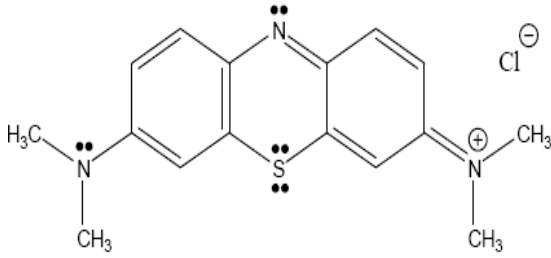
4.0 DENEYSEL BULGULAR

4.1 Metilen Mavisi ile Yapılan Atık Su Çözeltilisi

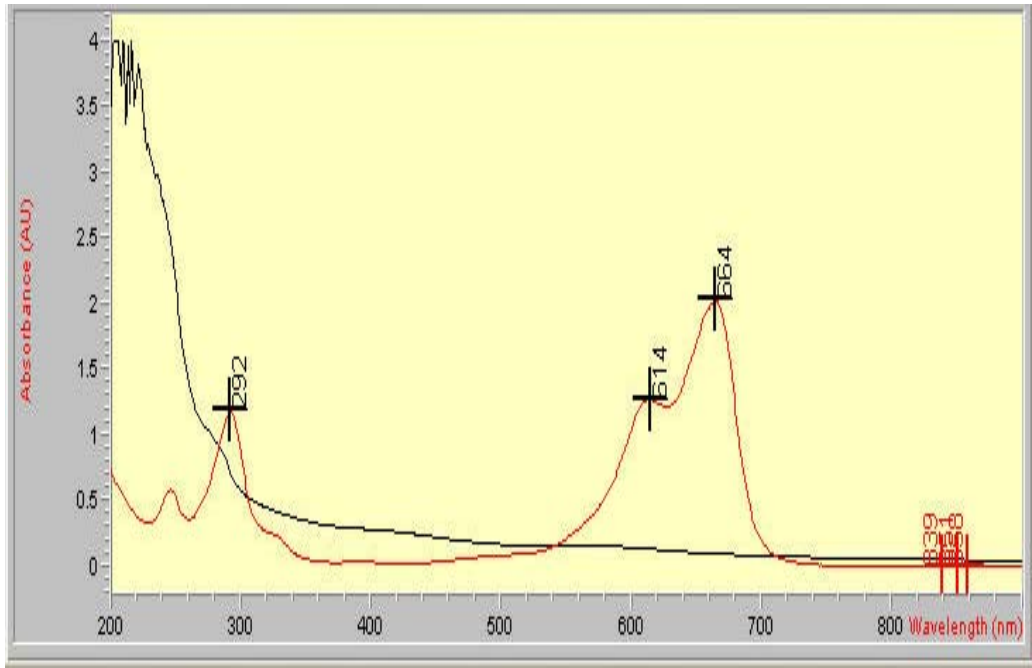
10mg metilen mavisi kullanılarak saf su ile 1000 ml tamamlanarak elektrolize başlanmıştır. Başlangıç pH 6 olarak ölçülmüş ve ortamı bazik yapmak için içine birkaç tane NaOH pelleti atılmıştır. Anot olarak kullanılan Al elektrotta başlangıca oranla 0,07 gr lık bir kayıp, katotta ise 0,04 gr lık bir kayıp söz konusudur. Bu kayıp suya geçen Alüminyum iyonlarını göstermektedir. Şekil 4.2 UV spektrumu ve Şekil 4.3 FTIR spektrumu verilmiştir.

Metilen mavisi ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$) (3,7-bis(dimetilamino)-fenazotiyonyum klorür) tekstil sektöründe boyar madde ve redoks indikatörü olarak yaygın bir şekilde kullanıldığından, atık sulara metilen mavisine rastlanmaktadır. Metilen mavisi suyu kuvvetle tutma özelliği olan koyu mavi renkte bir boyar maddedir.

Metilen mavisinin açık formülü şekil 4.1’de gösterilmektedir.

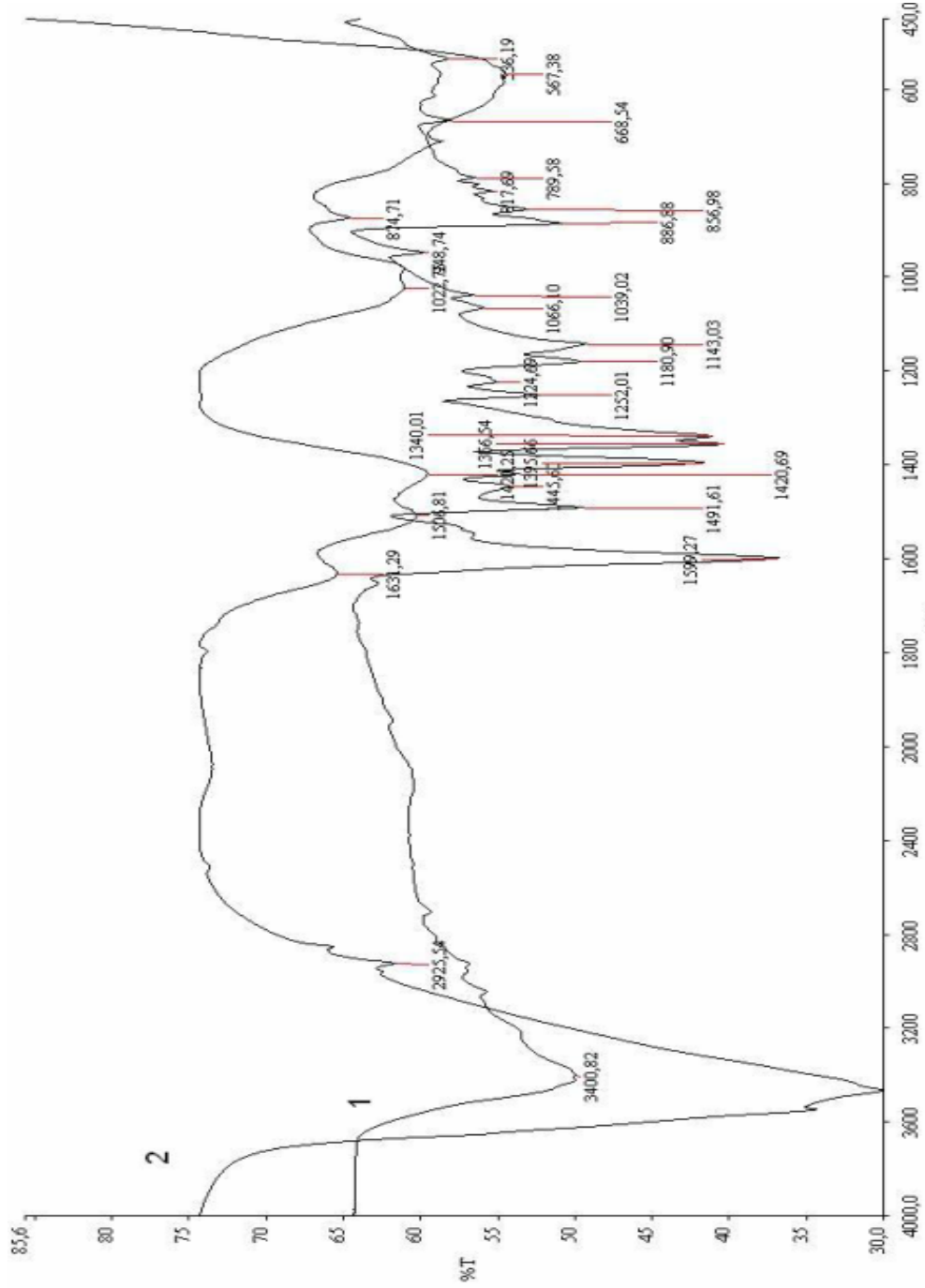


Şekil 4.1 Metilen Mavisinin Formülü



#	Name	Peaks(nm)	Abs(AU)	Valleys(nm)	Abs(AU)
1		548.0	0.15378	854.0	4.3498E-2
1		555.0	0.15356	816.0	4.8264E-2
1		573.0	0.15122	804.0	4.9951E-2
2		664.0	2.02600	839.0	-1.0829E-2
2		614.0	1.26770	851.0	-1.0762E-2
2		292.0	1.18410	858.0	-1.0741E-2

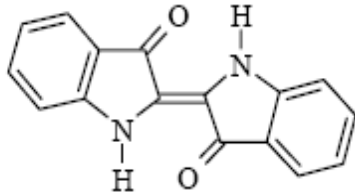
Şekil 4.2 Metilen Mavisi ile Yapılan Atık Çözeltilisinin UV Spektrumu



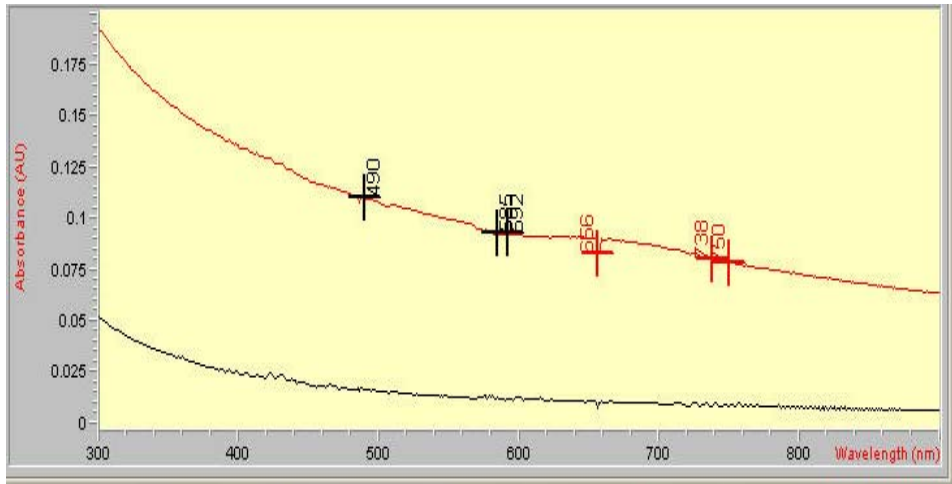
Şekil4.3 Metilen mavisi ile yapılan atık su çözeltisinin elektrolizden önceki(1) ve sonraki (2) IR spektrumu

4.2 İndigo Mavisi ile Yapılan Atık Su Çözeltilisi

Koyu mavi renkli boyar madde İndigo önemli bir pirol türevidir. 0,1 gr indigo mavisi 1000 ml çeşme suyuna katılarak akım istenen değere ayarlandıktan sonra elektrolize başlanmıştır. İndigo mavisinin kısmen çözöldüğü görölmüştür. Başlangıç pH 7 olarak ölçölmüş ve ortam bazikliğini sağlamak için NaOH pelleti katılmıştır. Elektroliz sonucunda anottaki ağırlık kaybı 0,22 katottaki ağırlık kaybı ise 0,09 olarak hesaplanmıştır. İndigo mavisinin açık formölü aşağıda Şekil 4.4’de verilmiştir. Şekil 4.5 UV spektrumu ve Şekil 4.6 FTIR spektrumu verilmiştir.

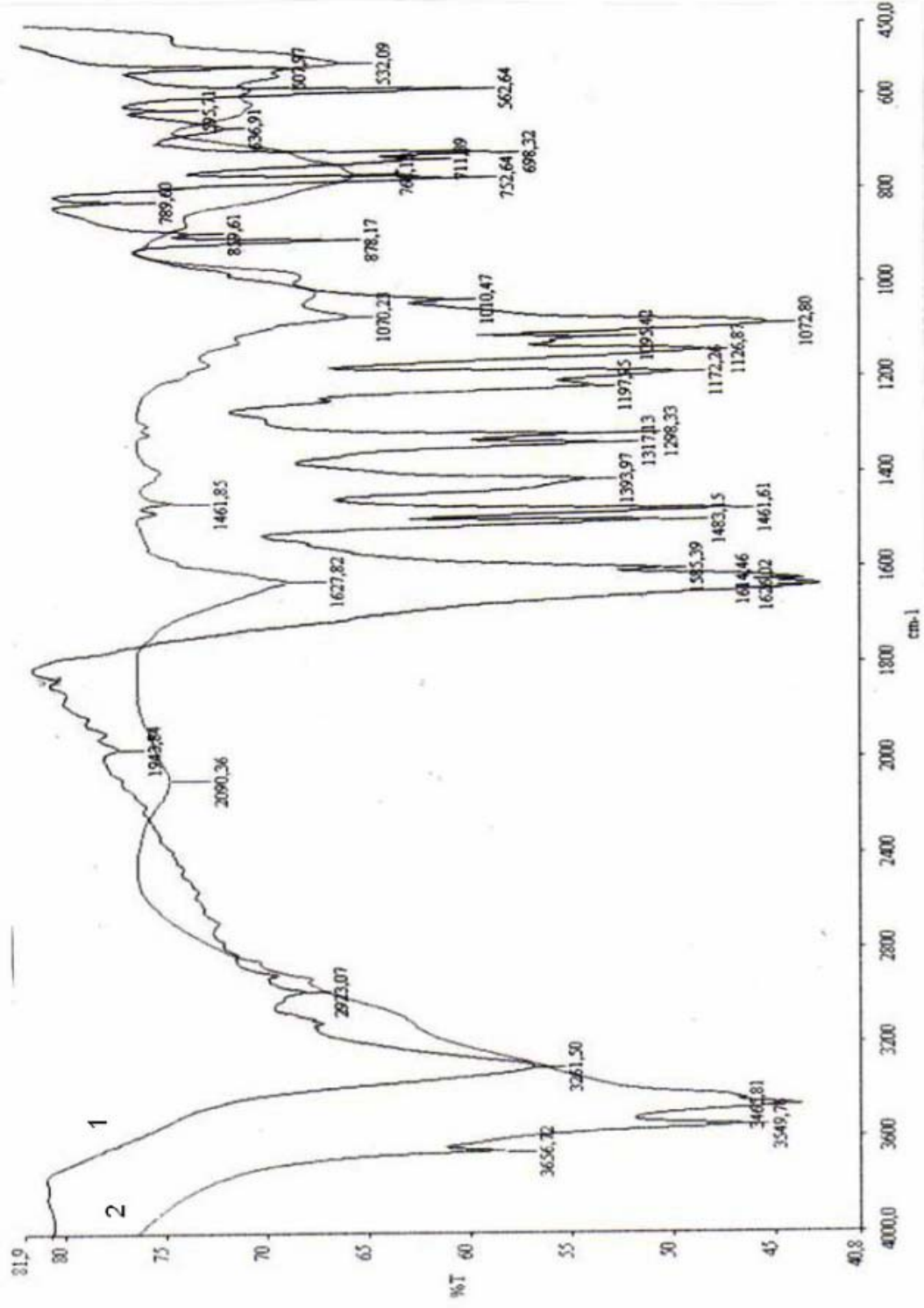


Şekil 4.4 İndigo Mavisinin Formölü



#	Name	Peaks(nm)	Abs(AU)	Valleys(nm)	Abs(AU)
1		388.0	2.6125E-2	844.0	5.8422E-3
1		393.0	2.5767E-2	865.0	5.8665E-3
1		399.0	2.5364E-2	839.0	5.9857E-3
2		490.0	0.11002	750.0	7.7932E-2
2		592.0	9.2770E-2	738.0	7.9873E-2
2		585.0	9.2565E-2	656.0	8.2361E-2

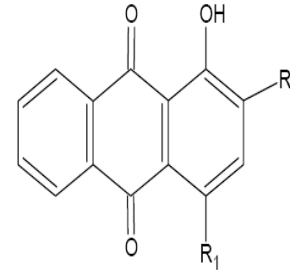
Şekil 4.5 İndigo Mavisi ile Yapılan Atık Su Çözeltilisinin UV Spektrumu



Şekil 4.6 İndigo mavisi ile yapılan atık su çözeltisinin elektrolizden önceki(1) ve sonraki(2) IR spektrumu

4.3 Alizarin Sarısı ile Yapılan Atık Su Çözeltili

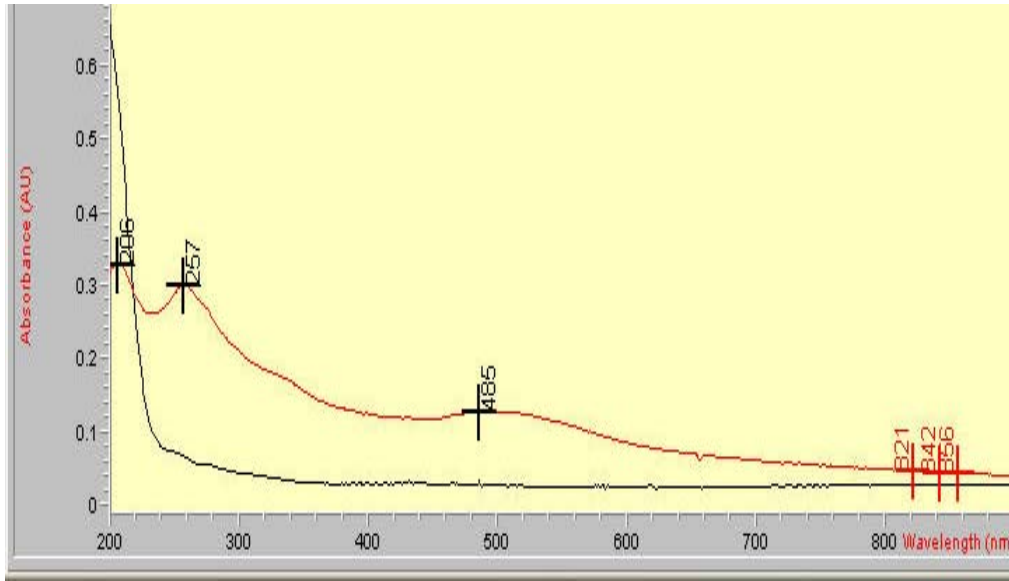
Alizarin sarısı bir sekonder metabolit olan antrakinondur. $C_{14}H_8O_4$ kapalı formülüne sahip olan alizarin sarısı Şekil 4.7’de gösterilmektedir. 0,55 gr alizarin sarısı 1000 ml’ye çeşme suyunla tamamlanmış ve başlangıç pH 5 olduğu için ortam NaOH ile bazik yapılarak elektrolize başlanmıştır. Elektrotlardaki madde kaybı anot için 0,36 gr, katot için 0,15 gr olarak ölçülmüştür. Şekil 4.8 UV spektrumu ve Şekil 4.9 FTIR spektrumu verilmiştir.



1 Alizarin

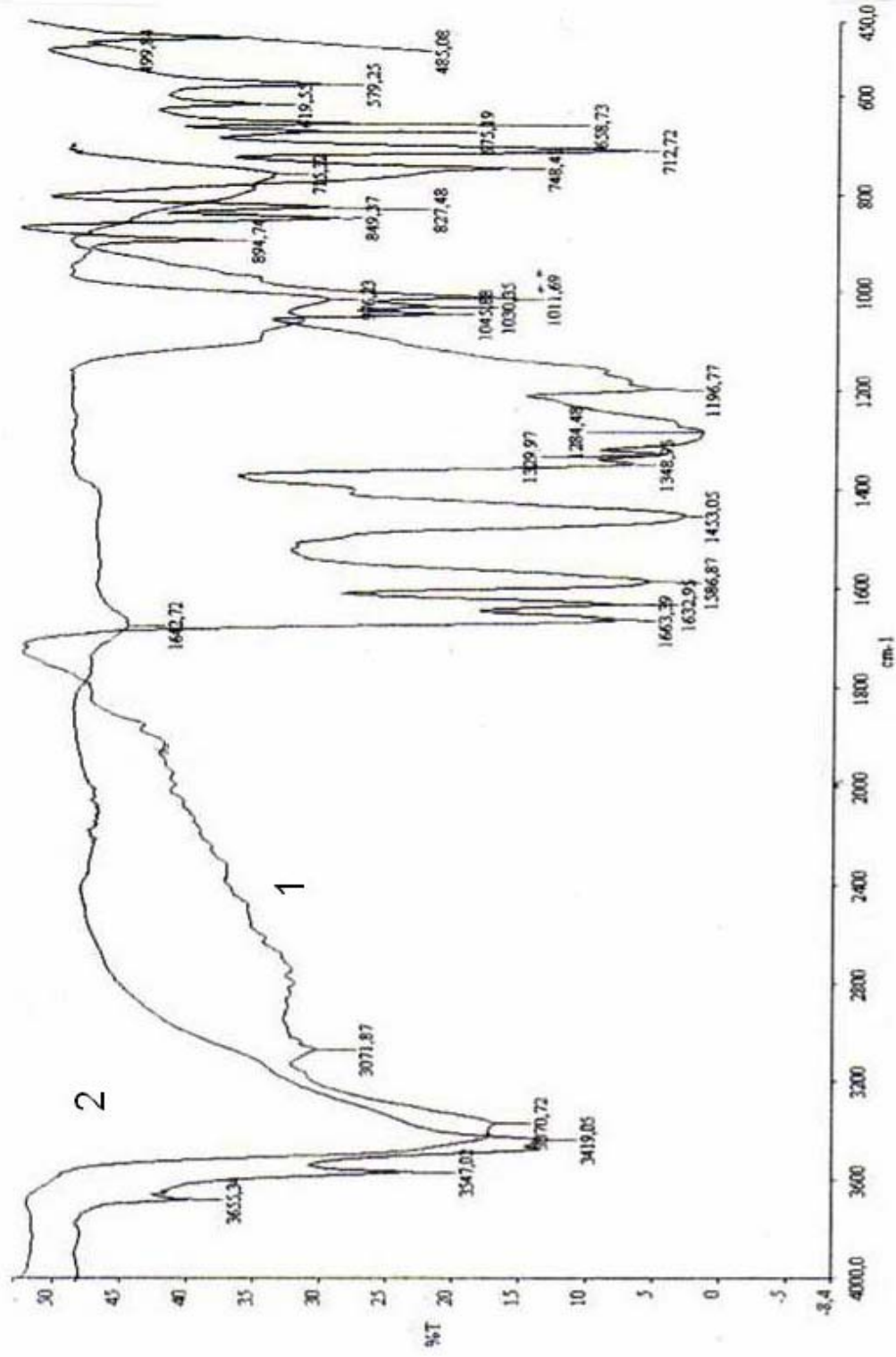
R= OH; R₁= H

Şekil 4.7 Alizarin Sarısının Formülü



#	Name	Peaks[nm]	Abs[AU]	Valleys[nm]	Abs[AU]
1		486.0	3.3633E-2	658.0	2.0856E-2
1		431.0	3.2674E-2	623.0	2.2478E-2
1		422.0	3.2080E-2	590.0	2.3606E-2
2		206.0	0.32863	856.0	4.3207E-2
2		257.0	0.30019	842.0	4.4570E-2
2		485.0	0.12824	821.0	4.6080E-2

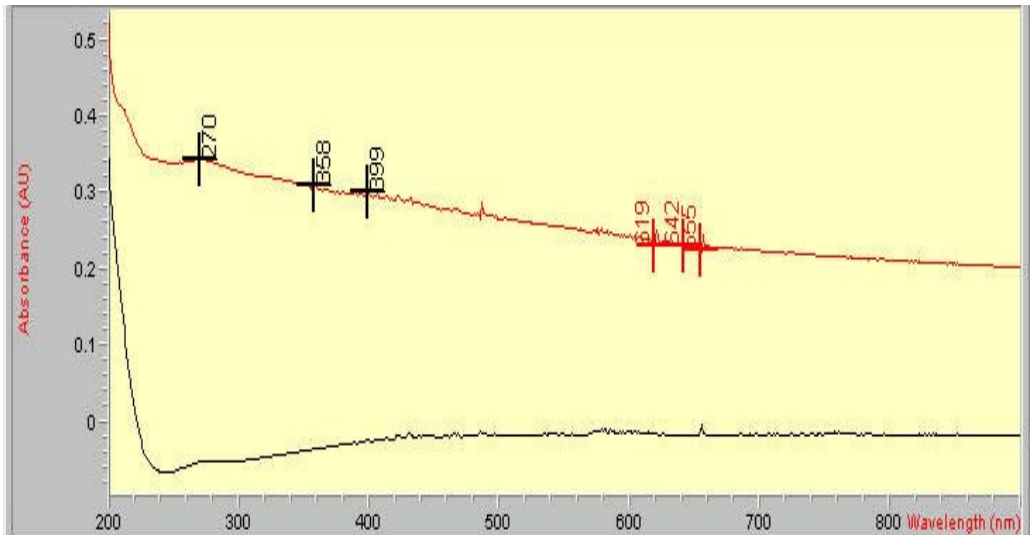
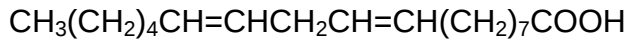
Şekil 4.8 Alizarin Sarısı ile Yapılan Atık Su Çözeltilisinin UV Spektrumu



Şekil 4.9 Alizarin sarı ile yapılan atık su çözeltisinin elektrolizden önceki(1) ve sonraki(2) IR spektrumu

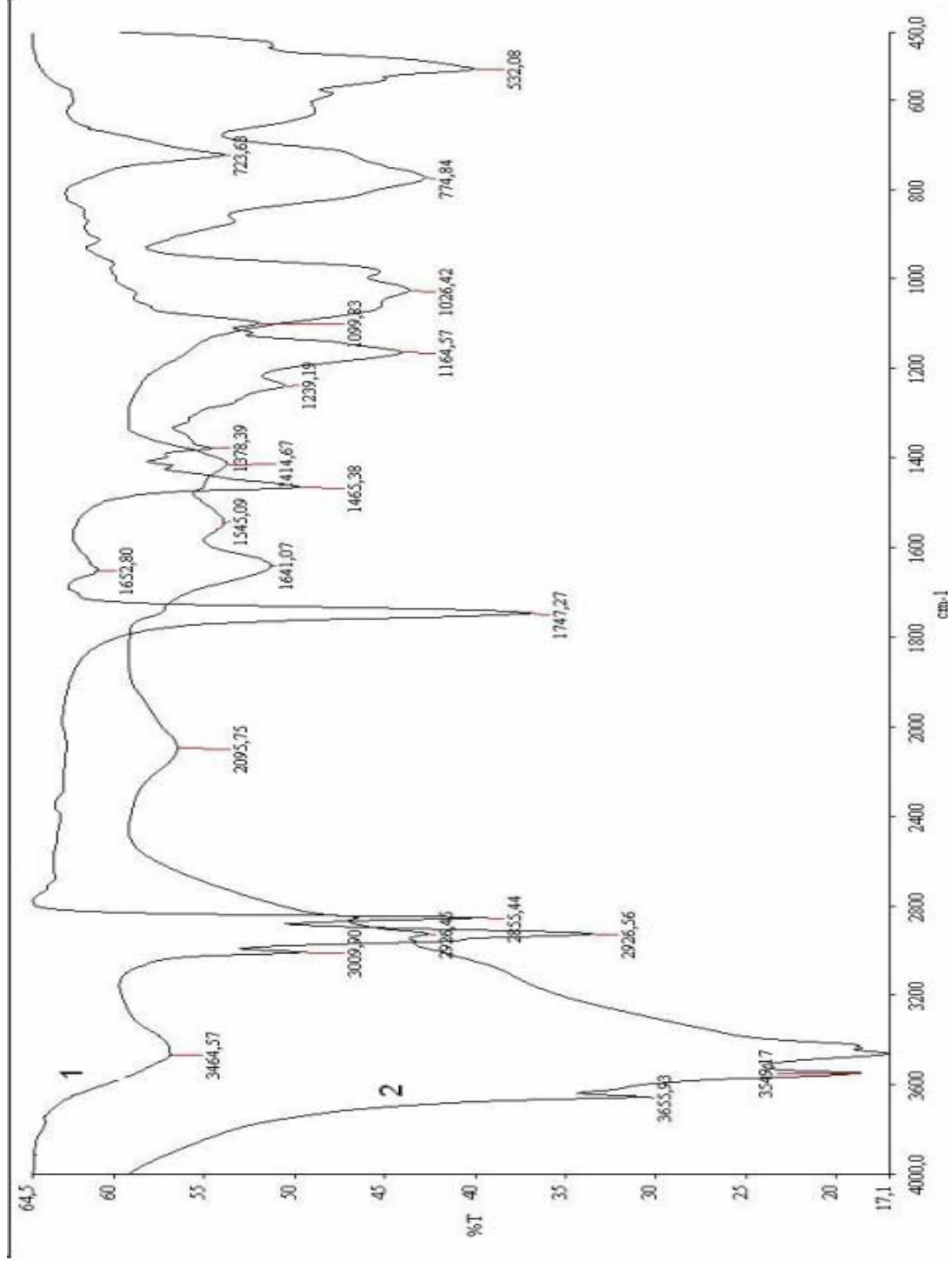
4.4 Çiçek Yağı ile Yapılan Atık Su Çözeltisi

Sıvı yağ olarak tanımladığımız çiçek yağı yani linoleik asit yapısında çift bağlar bulunan ve $C_{18}H_{32}O_2$ sahip bir yağ asididir. 50 ml çiçek yağı alınarak 1000 ml ye çeşme suyunla tamamlanmış ve elektrolize başlanmıştır. Başlangıç pH 7 olarak ölçülmüş ve ortam NaOH ile bazik yapılarak elektrolize devam edilmiştir. Elektroliz bitiminde elektrotlardaki madde kaybı anotta 0,30 gr, katotta ise 0,16 gr olarak ölçülmüştür. Çiçek yağının açık formülü aşağıda verilmiştir. Şekil 4.10 UV spektrumu ve şekil 4.11’de FTIR spektrumu verilmiştir.



#	Name	Peaks[nm]	Abs[AU]	Valleys[nm]	Abs[AU]
1		656.0	-3.4575E-3	244.0	-6.7045E-2
1		581.0	-9.7990E-3	391.0	-2.8595E-2
1		576.0	-1.1944E-2	396.0	-2.7323E-2
2		270.0	0.34253	655.0	0.22589
2		358.0	0.30953	619.0	0.22997
2		399.0	0.29963	642.0	0.23016

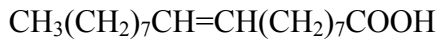
Şekil 4.10 Çiçek Yağı ile Yapılan Atık Su Çözeltisinin UV Spektrumu



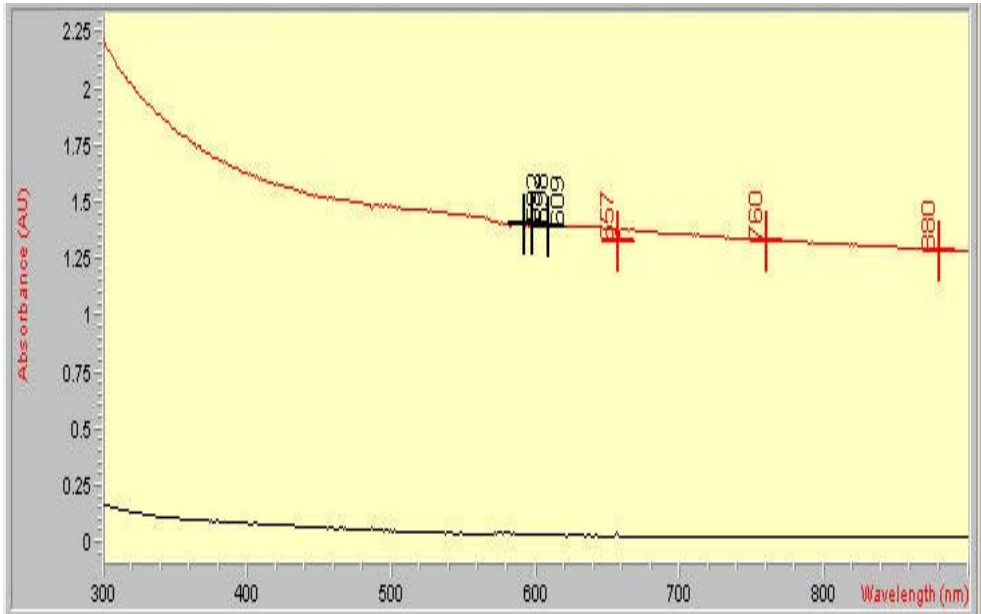
Şekil 4.11 Çiçek yağı ile yapılan atık su çözeltisinin elektrolizden önceki(1) ve sonraki (2) IR spektrumu

4.5 Zeytinyağı ile Yapılan Atık Su çözeltisi

Saf zeytinyağı 2 farklı elektroliz kabında 10 ml alınarak ve çeşme suyuyla 500 tamamlandı. Ortamı bazik yapmak için 1.hücreye NaOH katıldı, 2. hücreye ise KOH katıldı. Elektroliz sonucunda elektrotlardaki madde kaybı NaOH ilaveli hücrede anotta 0,18 iken katotta 0,05 olarak hesaplanmıştır. KOH ilaveli elektroliz kabında ise anotta 0,16 katotta ise 0,04 olarak hesaplanmıştır. Zeytinyağı $C_{18}H_{34}O_2$ kapalı formülüne sahip oleik asit olarak adlandırılan bir yağ asididir. Açık formülü aşağıdaki gibidir. Şekil 4.12 - 4.13 UV spektrumu ve Şekil 4.14'de FTIR spektrumu verilmiştir.



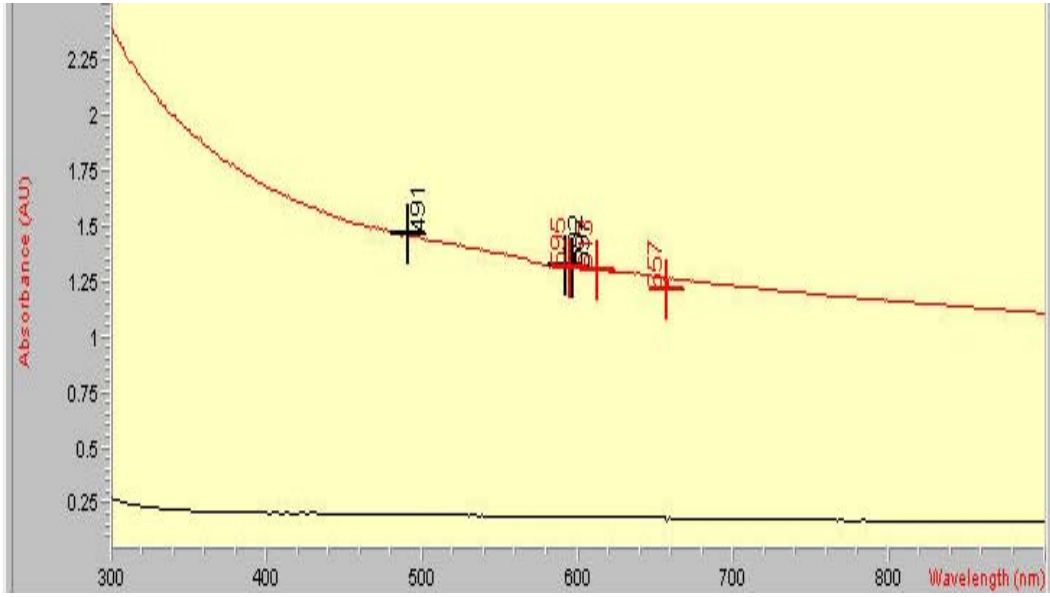
NaOH ilaveli



#	Name	Peaks(nm)	Abs(AU)	Valleys(nm)	Abs(AU)
1		379.0	9.2661E-2	839.0	1.9739E-2
1		388.0	8.9902E-2	813.0	2.0200E-2
1		393.0	8.8753E-2	819.0	2.0267E-2
2		592.0	1.40400	880.0	1.28660
2		598.0	1.39980	760.0	1.32820
2		609.0	1.39640	657.0	1.32920

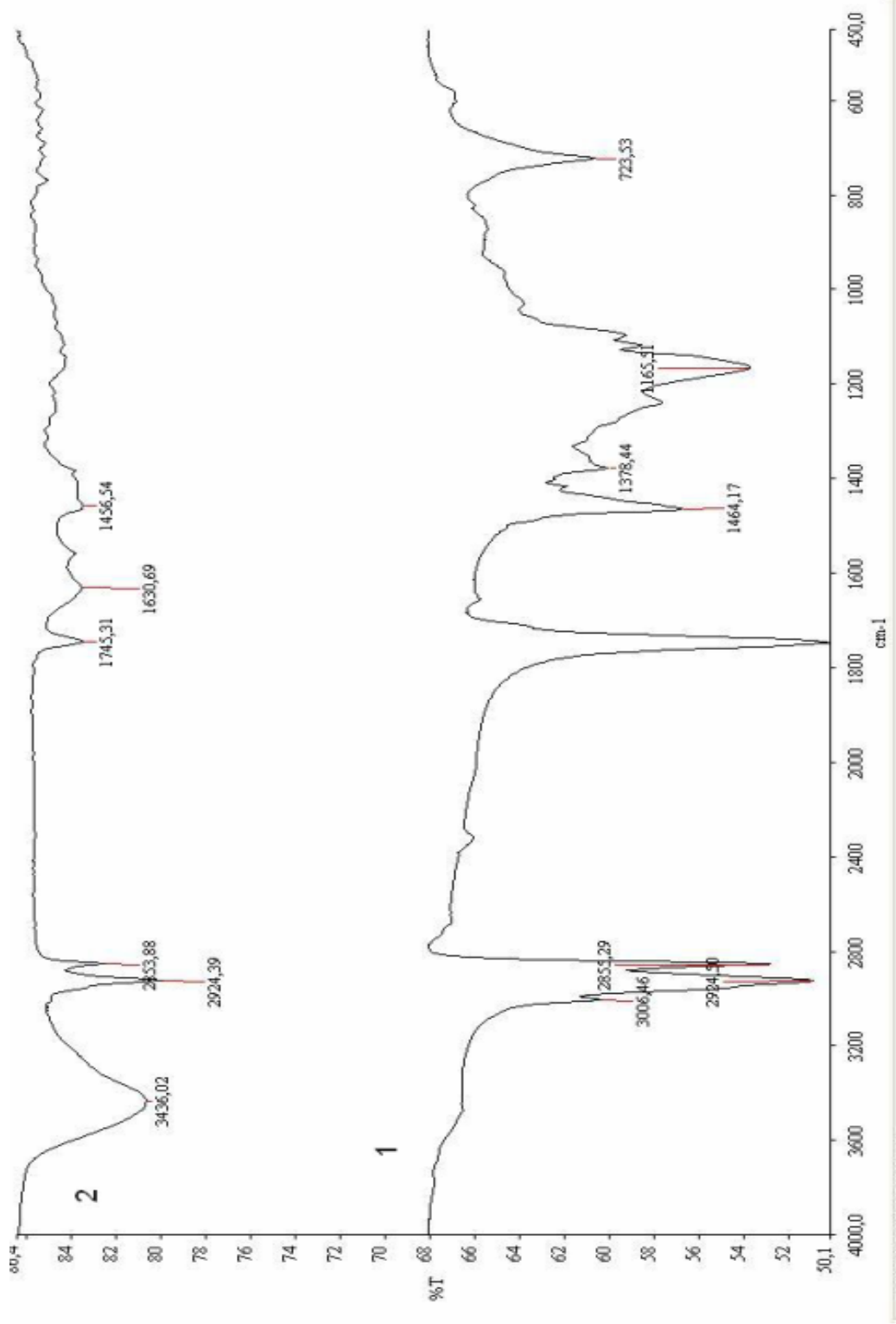
Şekil 4.12 Zeytinyağı ile Yapılan Atık Su Çözeltisinin(NaOH ilaveli) UV Spektrumu

KOH ilaveli



#	Name	Peaks(nm)	Abs(AU)	Valleys(nm)	Abs(AU)
1		379.0	0.21198	657.0	0.17233
1		393.0	0.21193	583.0	0.18563
1		388.0	0.21157	622.0	0.18579
2		592.0	1.59280	657.0	1.48860
2		597.0	1.58770	621.0	1.57280
2		661.0	1.55990	582.0	1.57610

Şekil 4.13 Zeytinyağı ile Yapılan(KOH ilaveli) Atık Su Çözeltilisinin UV Spektrumu



Şekil 4.14 Zeytinyağı ile yapılan atık su çözeltisinin elektrolizden önceki(1) ve sonraki(2) IR spektrumu

4.6 Evsel Atık Su (1)

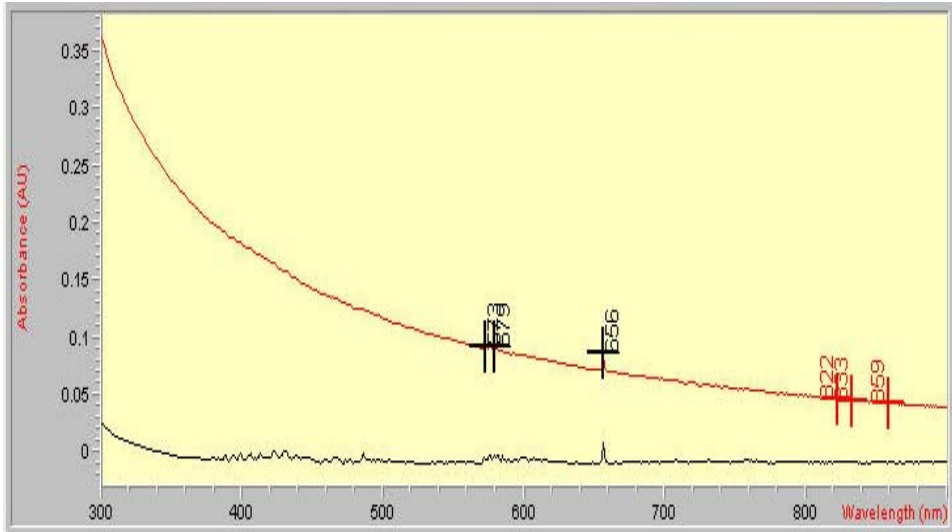
500 ml atık su ve 500 ml çeşme suyu katılarak Al elektrotlarla elektrolize başlandı. Başlangıç pH 6 olduğundan dolayı artama bazık yapıldı. 1 saat elektroliz edildikten sonra elektrotlardaki ağırlık kaybı anotta 0,11 katotta ise 0,09 olarak hesaplanmıştır. Kirlilik gideriminin diğer bir göstergesi olan KOİ değerleri de elektrolizden önce ve sonra olarak aşağıdaki gibi bulunmuştur. Şekil 4.15 UV spektrumu ve Şekil 4.16 FTIR spektrumu verilmiştir.

$$KOİ = \frac{(21,0-18,9).0,12.8000}{10} = 201,6 \text{ (Elektrolizden önce)}$$

10

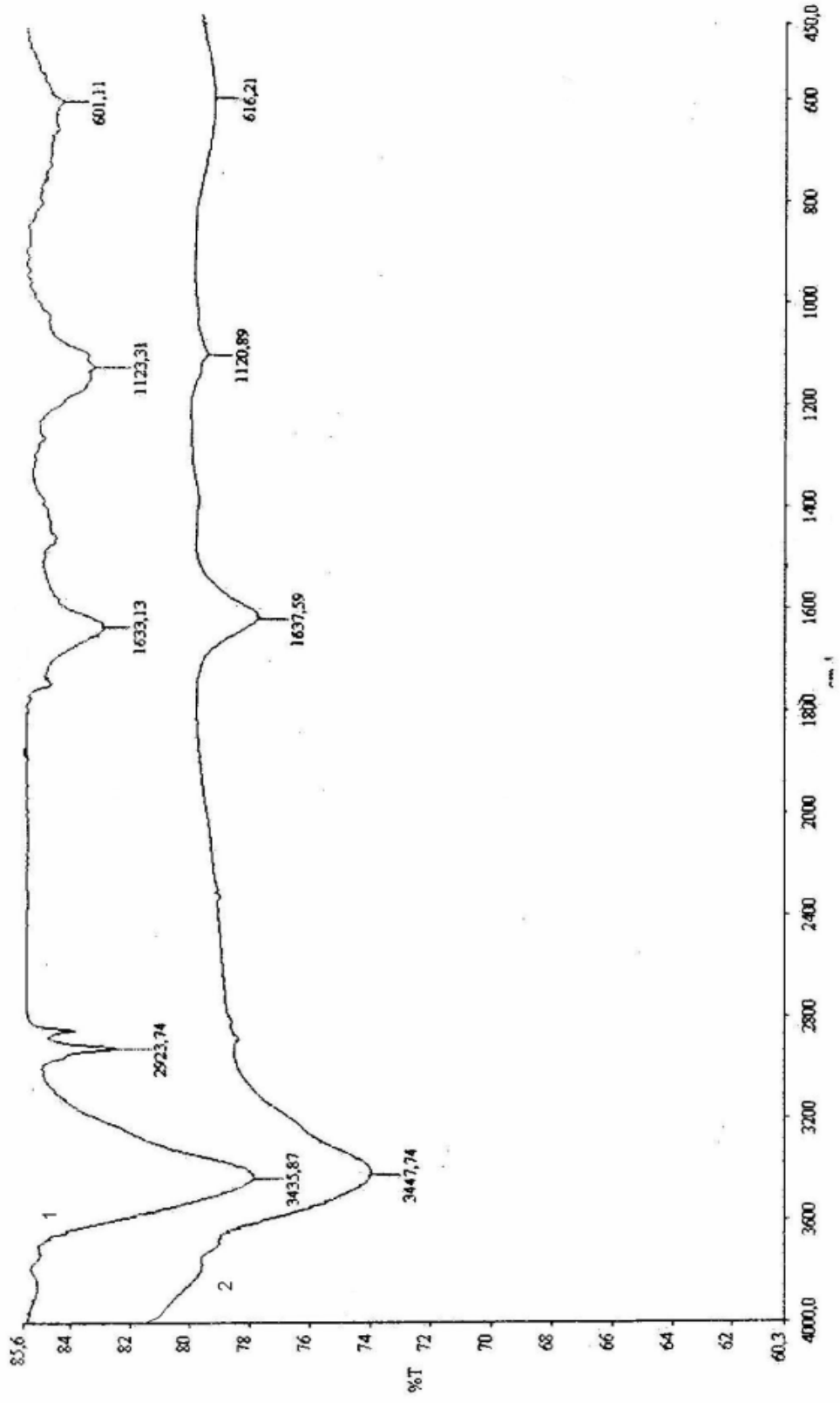
$$KOİ = \frac{(21,0-20,6).0,12.8000}{10} = 38,4 \text{ (Elektrolizden sonra)}$$

10



#	Name	Peaks(nm)	Abs[AU]	Valleys(nm)	Abs[AU]
1		656.0	7.3371E-3	567.0	-1.1125E-2
1		423.0	7.7248E-4	645.0	-1.0981E-2
1		431.0	5.6791E-4	635.0	-1.0474E-2
2		573.0	9.1537E-2	859.0	4.2069E-2
2		579.0	9.1294E-2	833.0	4.4892E-2
2		656.0	8.6429E-2	822.0	4.5626E-2

Şekil 4.15 Evsel Atık Suyu(1) Ait UV Spektrumu



Şekil 4.16 Evsel atık(1) suya ait elektrolizden önceki(1) ve sonraki(2) IR spektrumu

4.7 Evsel Atık Suyu (2)

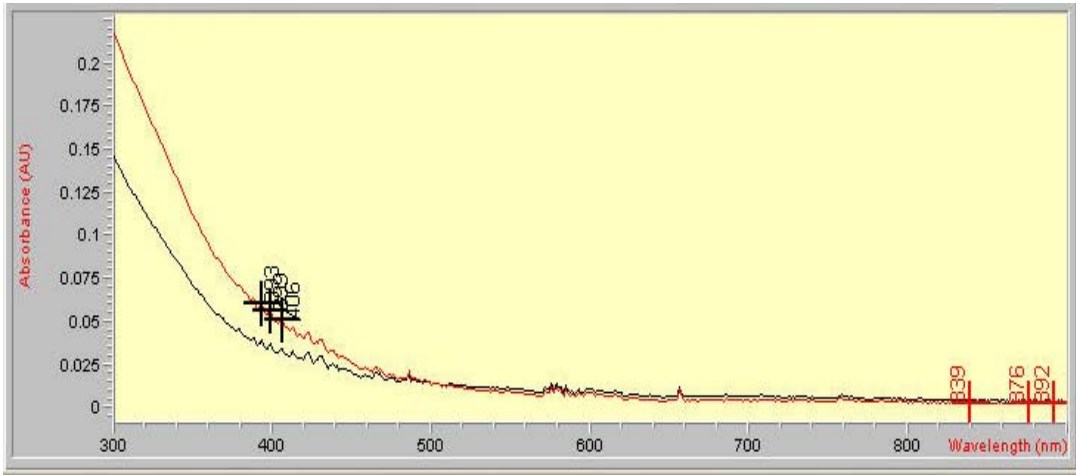
500 ml farklı bir arıtma tesisinin girişinden alınmış evsel atık su ve 500 ml çeşme suyu ilave edilerek 1000 ml elektroliz kabında elektrolize başlandı. Başlangıç pH 7 olarak bulunduğundan ortamı bazik yapmak için NaOH ilave edildi. Başlangıçtaki görüntü berrak yeşil sarımsı renkti, elektroliz edildikçe bulanık beyaza döndü. Elektroliz sonucunda elektrotlardaki madde kaybı anotta 0,07 gr iken katotta 0,02 gr olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.17 UV spektrumu ve Şekil 4.18'de IR spektrumu verilmiştir. Hesaplanan KOİ değerleri elektrolizden önce ve sonra olarak aşağıda verilmiştir.

$$KOİ = \frac{(24,6 - 17,6) \cdot 0,12 \cdot 8000}{10} = 672 \text{ (Elektrolizden önce)}$$

10

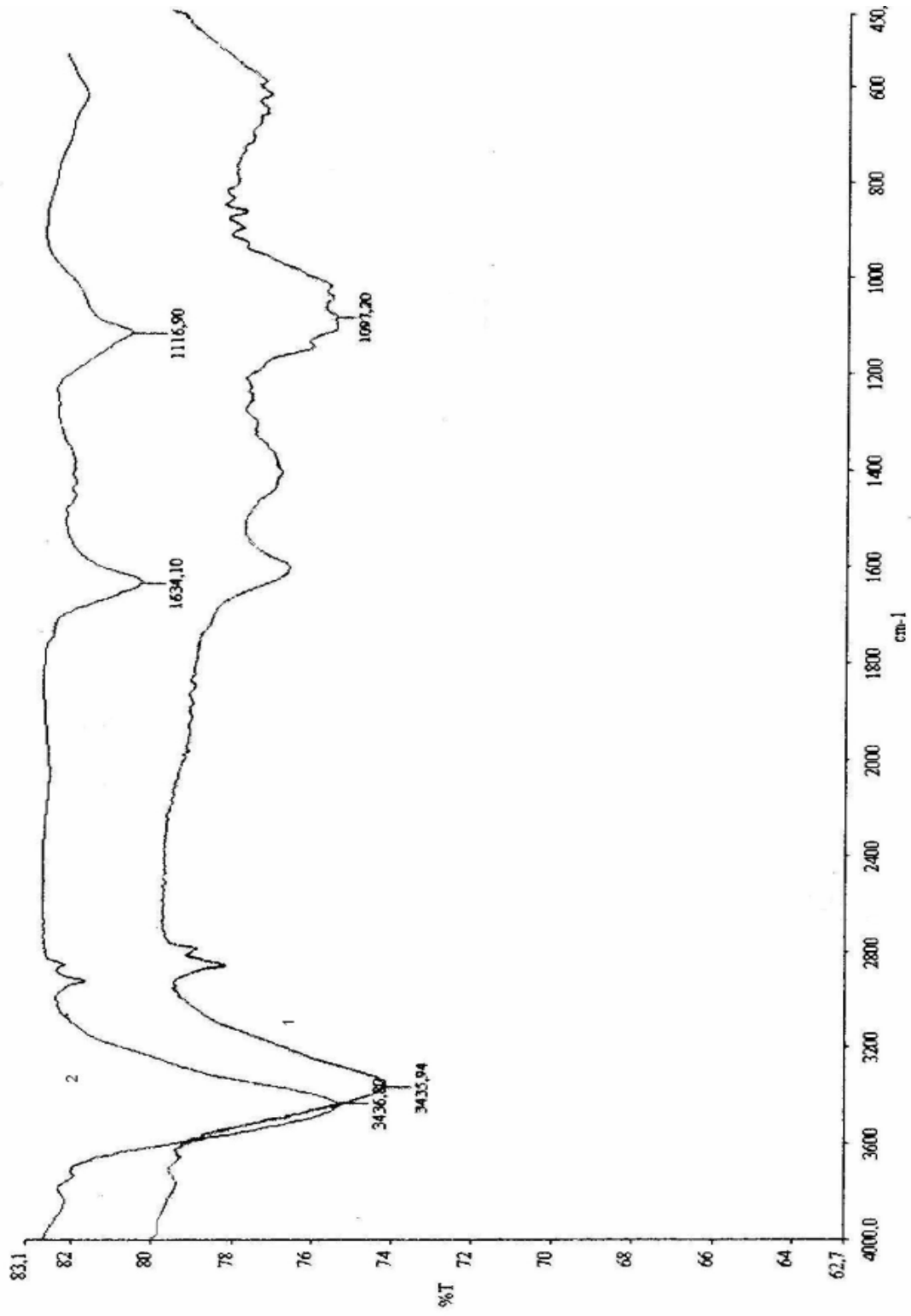
$$KOİ = \frac{(24,6 - 24) \cdot 0,12 \cdot 8000}{10} = 57,6 \text{ (Elektrolizden sonra)}$$

10



#	Name	Peaks[nm]	Abs[AU]	Valleys[nm]	Abs[AU]
1		388.0	4.0522E-2	884.0	3.6330E-3
1		393.0	3.9160E-2	892.0	3.6340E-3
1		399.0	3.7058E-2	865.0	3.7355E-3
2		393.0	6.0298E-2	892.0	2.2101E-3
2		399.0	5.6199E-2	839.0	2.2464E-3
2		406.0	5.1280E-2	876.0	2.3022E-3

Şekil 4.17 Evsel Atık Suyu(2) ait UV spektrumu



Şekil 4.18 Evsel Atık(2) ait elektrolizden önceki
(1) ve sonraki(2) IR spektrumu

4.8 Tekstil Atık Suyu

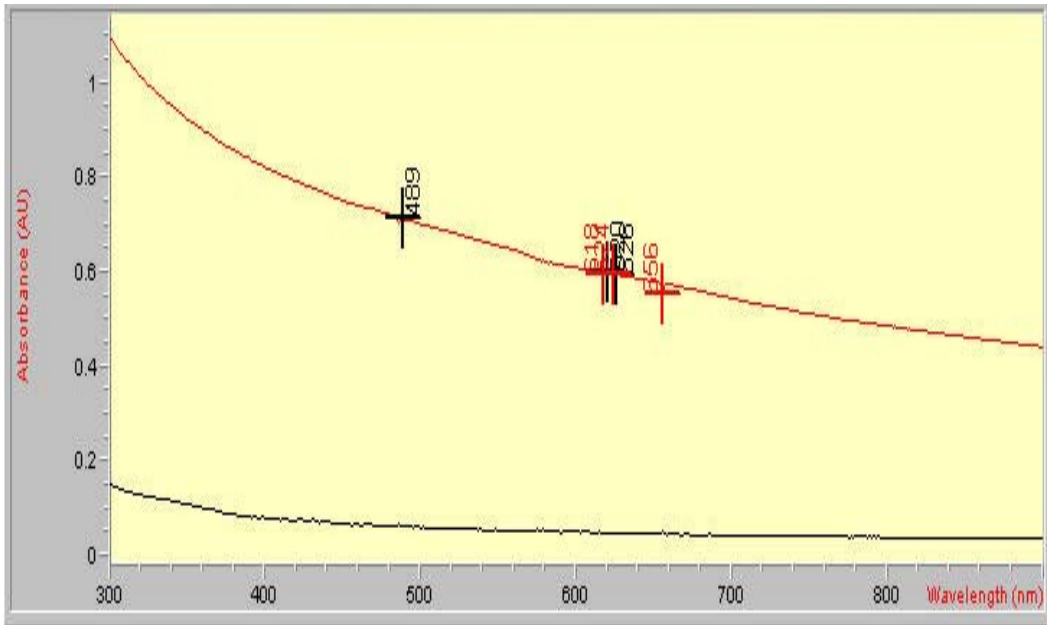
Tekstil Fabrikasından farklı proses aşamasından alınan tekstil atık suyunun 500 ml'sine 500 ml çeşme suyu ilave edilerek elektrolize başlandı. Başlangıç pH 6 olduğundan dolayı ortam bazık hale getirildi. 20 dk saat sonra taneciklerin büyüdüğü gözlemlenmiştir. Elektroliz sonucunda elektrotlardaki madde kaybı anotta 0,03 gr katotta ise 0,01 gr olarak bulunmuştur. KOİ tayininde sarı renkli bikromat sarısı yeşili döndü. Buda çok fazla yükseltgen olduğunu gösterir bu nedenle seyreltme işlemi yapıldı. Numune 10 ml yerine 1 ml alındı. Şekil 4.19 UV spektrumu ve Şekil 4.20'de IR spektrumu verilmiştir. Hesaplanan KOİ değerleri elektrolizden önce ve sonra olarak aşağıda verilmiştir.

$$KOİ = \frac{(24,6-21,4) \cdot 0,12 \cdot 8000}{1} = 3072 \text{ (Elektrolizden önce)}$$

1

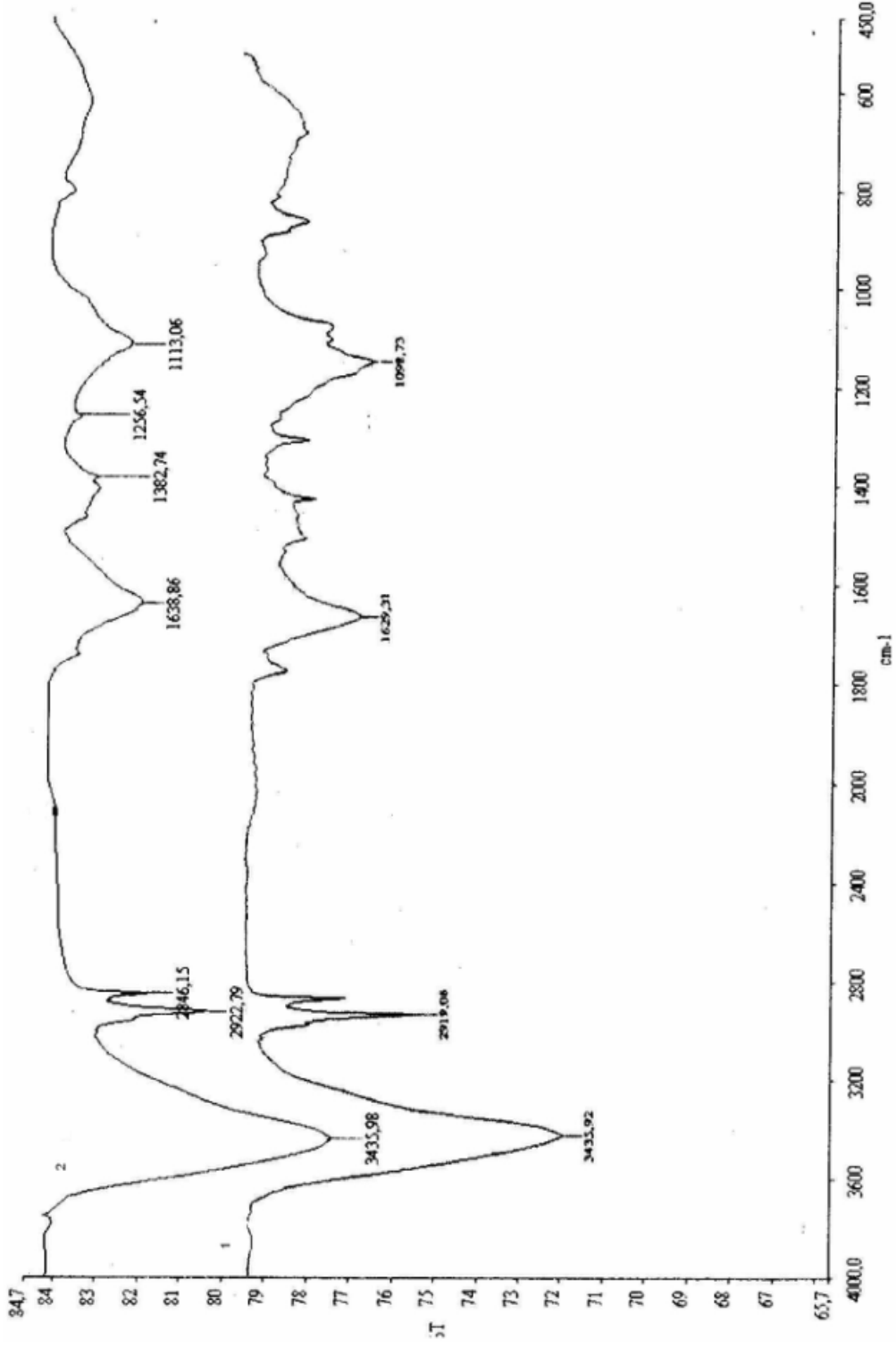
$$KOİ = \frac{(24,6-24) \cdot 0,12 \cdot 8000}{1} = 576 \text{ (Elektrolizden sonra)}$$

1



#	Name	Peaks(nm)	Abs(AU)	Valleys(nm)	Abs(AU)
1		388.0	8.4036E-2	876.0	3.5021E-2
1		393.0	8.2943E-2	851.0	3.5742E-2
1		399.0	8.1314E-2	839.0	3.5906E-2
2		489.0	0.71195	656.0	0.55493
2		620.0	0.59924	624.0	0.59269
2		626.0	0.59387	618.0	0.59735

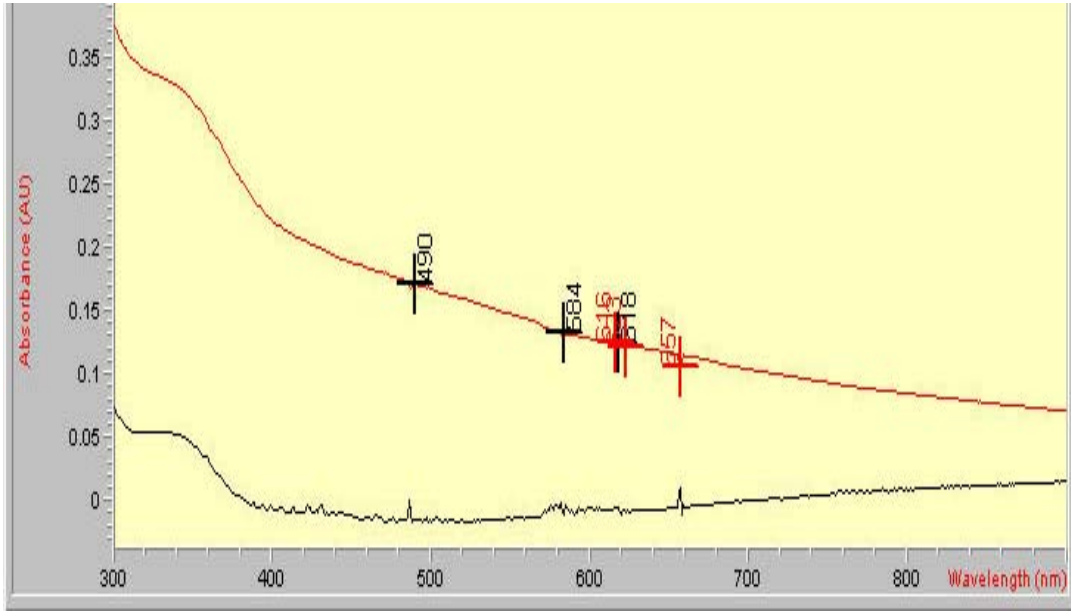
Şekil 4.19 Tekstil Atık Suyuna Ait UV Spektrumu



Şekil 4.20 Tekstil Atık suyuna ait elektrolizden önceki(1) ve sonraki(2) IR spektrumu

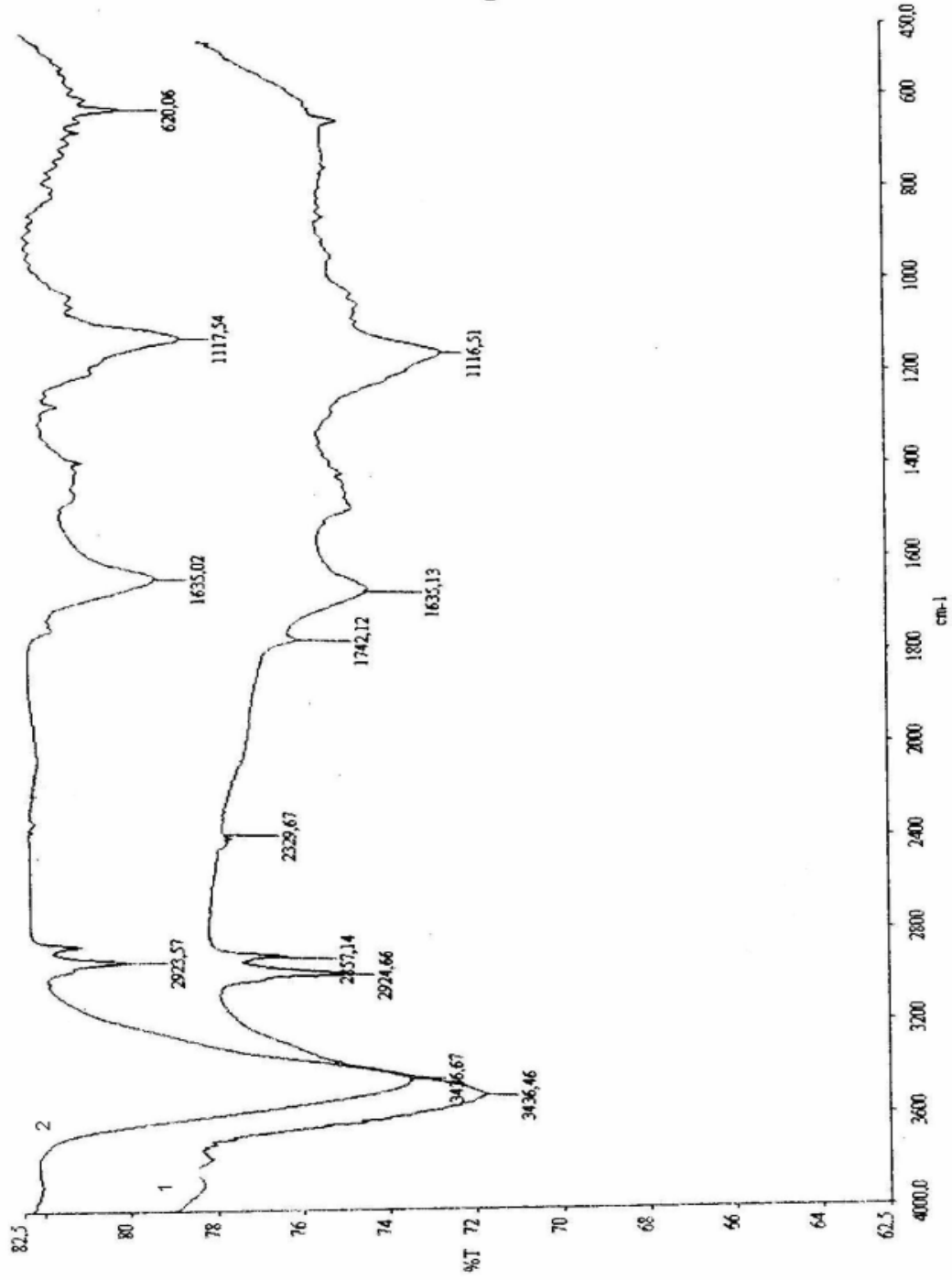
4.9 Deterjan İçeren Atık Su

1000 ml çeşme suyuna 1.01 gr toz deterjan ilave edilerek elektrolize başlandı. Ortam bazik olduğu için NaOH ilavesi yapılmadı ama çözülme olayı biraz zaman aldı ve köpük oluşumu normal sıvı deterjanlara kıyasla daha az oluştu. Elektrotlardaki madde kaybı anotta 0,14 katotta ise 0,03 olarak bulunmuştur. Şekil 4.21’de UV spektrumu ve Şekil 4.22’de IR spektrumu verilmiştir.



#	Name	Peaks(nm)	Abs(AU)	Valleys(nm)	Abs(AU)
1		331.0	5.4734E-2	471.0	-1.7281E-2
1		857.0	1.4153E-2	479.0	-1.6570E-2
1		866.0	1.3387E-2	523.0	-1.6568E-2
2		490.0	0.17074	657.0	0.10606
2		584.0	0.13256	623.0	0.12144
2		618.0	0.12534	616.0	0.12426

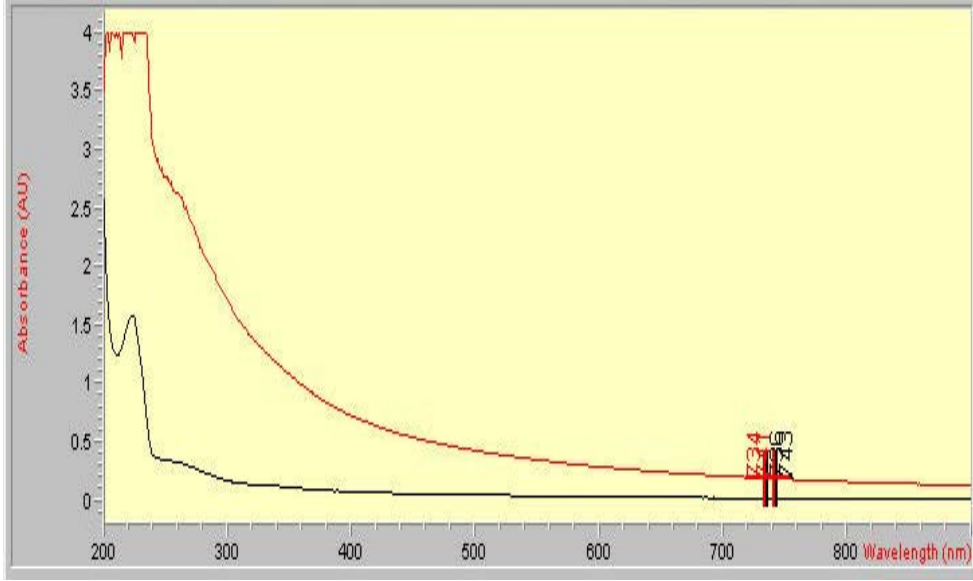
Şekil 4.21 Deterjan İçeren Atık Suyu Ait UV Spektrumu



Şekil 4.22 Deterjan içeren Atık suya ait elektrolizden önce(1) ve sonraki(2) IR spektrumu

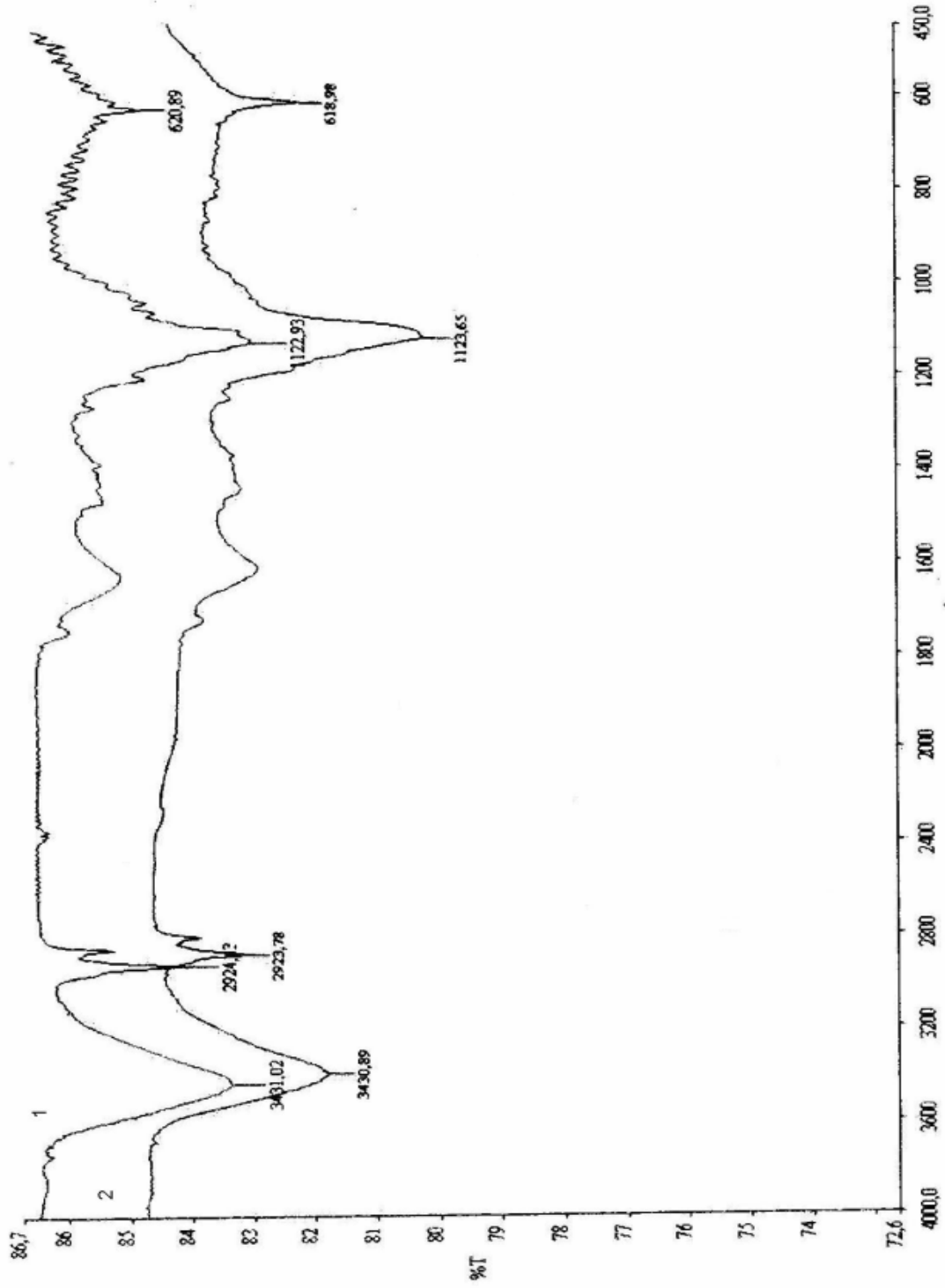
4.10 Sabun Fabrikasının Atık Suyu

Sabun fabrikasının atığından 1000 ml alınarak elektrolize başlandı. Başlangıç pH 8 olarak bulunduğundan sonra ortama birkaç pellet NaOH pelleti atılmıştır. Elektroliz sonucunda elektrotlardaki madde kaybı anotta 0,28 gr, katotta ise 0,11 gr olarak bulunmuştur. Şekil 4.23’de UV spektrumu ve Şekil 4.24’de IR spektrumu verilmiştir.



#	Name	Peaks(nm)	Abs[AU]	Valleys(nm)	Abs[AU]
1		223.0	1.57990	865.0	7.0267E-3
1		393.0	7.7950E-2	847.0	7.7162E-3
1		399.0	7.5212E-2	842.0	7.7324E-3
2		736.0	0.18709	741.0	0.18326
2		743.0	0.18374	734.0	0.18645
2		xxx	xxx	xxx	xxx

Şekil 4.23 Sabun Fabrikasının Atık Suyuna Ait UV Spektrumu



Şekil 4.24 Sabun Fabrikasının Atık suyuna ait elektrolizden önceki(1) ve sonraki(2) IR spektrumu

5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Atık suların arıtılması ve kullanılabilir hale getirilmesi günümüzün en büyük sorunlarından biridir. Bunun çeşitli yöntemleri olup bununla ilgili olarak incelediğimiz elektrokimyasal olarak atık su arıtımı son zamanlarda üzerinde yoğun çalışmalar yapılan önemli bir yöntemdir.

Atık sularda yağlar, tekstil boyar maddeleri , deterjan vb. gibi maddelerle deneyler yapılarak incelenmiş ve bulunan değerler verilmiştir.

Doymamış yağlar ve yapılarında çifte bağ içeren maddeler, elektroliz sırasında açığa çıkan atom halindeki hidrojen ve oksijen ile doyurularak suda çözünmez hale getirilir. Ortam bazik olduğu için sabunlaşma reaksiyonu gerçekleşmektedir. Sonuçta Alüminyum kompleksleri oluşarak çökmektedirler. Bu çalışmada Alüminyum metali kullanılarak oluşan Alüminyum floklarının doyurulmuş maddelerle kompleksleşmesi sonucu sudan uzaklaştırılmaktadırlar. Demir metaline göre, Alüminyum metalinin tercih edilmesinin en önemlisi Alüminyumun demir'e göre daha az pasifize olmasıdır.

Elektrokimyasal olarak atık su arıtma çalışmasında tek bir madde ile yapılan FTIR çalışmalarda özellikle fonksiyonel gruplardaki küçülme daha iyi gözlemlenmiştir. Evsel atık ve karışık atık sularda ise fonksiyonel grupların birbirini kapatması sonucu yapıdaki çifte bağların hidrojenasyon ve oksijenasyonla doyurulması olayı FTIR çekimlerinde net bir şekilde gözlemlenememiştir.

Yapılan ilk 5 deney tek bir madde ile yapılmış diğer 5 deney ise karışık atık sulara uygulanmıştır. Karışık atık sularda kirliliğin gideriminin başka bir belirteci olan KOİ değerleri incelenmiştir.

Yapılan bütün deneylerde UV çekimlerinde ise karakteristik gruplardan daha ziyade absorbands değerlerinin düşmesi bize çözünmüş olan maddelerin suda çözünmeyen komplekslere dönüştüğünü göstermiştir. Ayrıca $Al(OH)_3$ flokları diğer metal hidroksi komplekslerine kıyasla daha zararsız ve daha kolay filtre edilebilen komplekslerdir.

1. deneye ait olan metilen mavisi ile yapılan atık çözeltisine ait FTIR spektrumu incelendiğinde özellikle incelenen olan çift bağ bölgesine ait olan piklerde azalma mevcuttur. Metilen mavisinin yapısında bulunan aromatik çifte bağa ait olan $C=N$ piki 1599 cm^{-1} de gözlemlenmiş elektroliz sonucunda elde edilen 2. spektruma bakıldığında ise bu pikin küçüldüğü görülmüştür. UV spektrumunda ise 664 nm de $2,02$ absorbands gösteren maddenin

elektroliz sonunda 0,1 değerine azaldığı görülmüştür. Bu değerler bize çözeltide mevcut olan metilen mavisinin Alüminyum kompleksi halinde çöktüğünün göstermektedir.

2. deneyde ise indigo mavisini ile yapılan atık su çözeltisi incelenmiştir. İndigo mavisinde karakteristik grup olan diaril ketona ait C=O piki 1627 cm^{-1} de gözlemlenmiş ve elektrolizden sonraki kısma ait olan 2. spektrumda ise bu pikin düştüğü gözlemlenmiştir. UV spektrumunda ise 656 nm 0,082 absorbans değeri 0,012 değerine düşmüştür. Bu değerler bize çözeltide mevcut olan indigo mavisinin alüminyum kompleksi oluşturarak çöktüğünü göstermektedir.

3. deneyde ise alizarin sarısı ile yapılan atık incelenmiştir. Alizarin sarısının yapısında da heteroaromatiklere ait $1575\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen C=C gerilme pikleri elektroliz işleminden sonra kaybolmuştur. UV spektrumunda ise 257 nm de 0,3 olan absorbans değerinin 0,07'e düştüğü gözlemlenmiştir. Bu değerler bize çözeltide mevcut olan alizarin sarısının alüminyum kompleksi oluşturarak çöktüğünü göstermektedir.

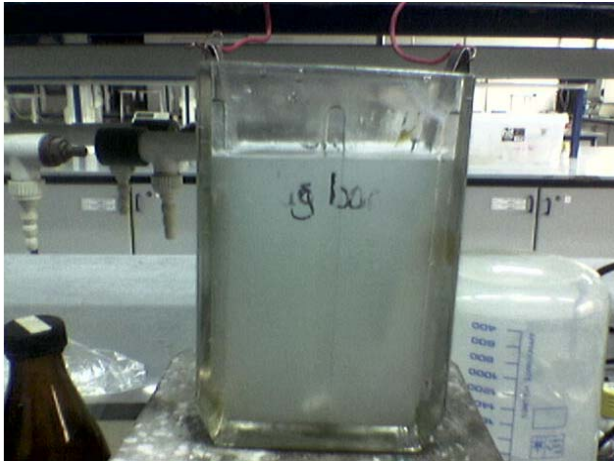
4. deneyde ise çiçek yağı ile bir atık çözeltisi yapılarak özellikle C=C çifte bağın ve yapıda bulunan karboksilik aside ait C=O grubunun durumu gözlemlenmek istenmiştir. FTIR spekturumu incelendiğinde 1747 cm^{-1} de görülen karboksilik aside ait C=O pikinde küçülme 2. spekturumda görülmektedir. $3040\text{-}3080\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler C=C piklerine ait C-H gerilmelerinde de küçülme görülmektedir. UV spektrumunda ise 270 nm 0,35 absorbans değeri tamamen kaybolduğu gözlemlenmiştir. Bu değerler bize çözeltide mevcut olan çiçekyağının doymuş hale gelerek alüminyum kompleksi oluşturarak çöktüğünü göstermektedir.

5. deneyde ise zeytinyağı ile bir atık çözeltisi hazırlanmıştır. FTIR spekturumu incelendiğinde 1745 cm^{-1} de C=O piki 2. spektrumda küçüldüğü gözlemlenmiştir. 2924 cm^{-1} ve 2855 cm^{-1} de C=C çifte bağına ait C-H gerilmelerinin 2. spektrumda küçülme gözlemlenmiştir. UV spektrumunda ise alkali ortama KOH ve NaOH ile iki farklı spektrum elde edilmiştir. NaOH ile elde edilen UV spekturumu 657 nm deki 1,32 absorbans değerinin 0,05'e düştüğü gözlemlenmiştir. KOH ile elde edilen spekturumda ise 657 nm deki 1,48 absorbans değeri 0,17 değerine kadar azalmıştır. Bu değerlerde bize çözeltide mevcut olan zeytinyağının doymuş yapıya geçerek alüminyum kompleksi oluşturarak çöktüğünü göstermektedir.

6.7. ve 8. deneyler evsel atık sular ve tekstil atık suyu incelenmiştir. FTIR ise grupların birbirini kapatmasından dolayı iyi bir sonuç vermemiştir. UV spektrumunda ise arıtma tesislerinden alınan evsel atık suların 1. sinde 656 nm deki absorbens değeri 0,08 den 0,007'e değerine azalmıştır. Farklı bir arıtma tesisinden alınan evsel atık suda(2) 406 nm deki absorbens değeri 0,05 den 0,03 değerine düştüğü gözlemlenmiştir. Tekstil atık suyunda ise 656 nm deki absorbens değeri 0,55 den 0,075 düştüğü gözlemlenmiştir. Bu atık sularda kirlilik gideriminin diğer fonksiyonu olan KOİ incelenmiştir. Evsel atık sularda %81-91 arasında azalma mevcutken, tekstil atık suyunda ise başlangıç KOİ değerinin çok yüksek olduğu gözlemlenmiş ve KOİ gideriminin %82 oranında gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Bu değerlerde bize karışık atık sularda mevcut olan kirleticilerin sudan elektrokimyasal olarak uzaklaştırıldığının kanıtıdır.

9. ve 10. deneyler sabun ve deterjan atıkları ile yapılmış atıklardır. Deterjana ait UV spektrumunda 490 nm deki 0,17 absorbens değerinin tamamen kaybolduğu görülmüştür. Sabun atığında ise 734 nm deki 0,18 absorbens değeri 0,07 değerine azalmıştır. FTIR ile yapılan spektrumlar incelendiğinde içerisinde çok fazla safsızlık olması sebebiyle bu yöntem iyi bir sonuç vermemiştir

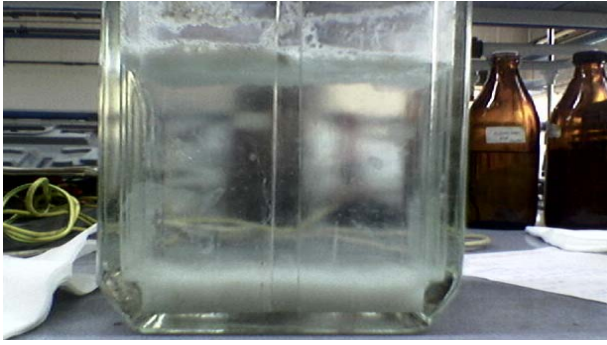
Şekil 5.1'de atık suyun elektrolizi esnasında başlangıçta, kompleksler oluşumunda ve en sonda çökerken resimler görülmektedir



a)



b)



c)

Şekil 5.1 Atık Suyun Elektrolizi Esnasındaki Basamaklar a)Elektroliz Başlangıcında, b) Elektrolizden Bir Müddet Sonra, c)Elektroliz Bittikten sonra

Sonuç olarak gerek tek bir madde ile yapılan atık sularda, gerekse karışık atık sularda elektrokimyasal olarak arıtımın gerçekleştirilebileceği ve bu arıtım mekanizmasının doymamış grupları içeren maddelerde alkali ortamda doyurulma olarak gerçekleştirilip sudan uzaklaştırılabileceği kanıtlanmıştır. Elde edilen Alüminyum komplekslerde farklı bir şekilde değerlendirilebilmektedir. Elektroliz ile arıtma sonucu oluşan Alüminyum kompleksler, metal sabunları olarak, su geçirmez malzeme ve çimento katkısı olarak, flotasyon ajanı olarak değerlendirilebilme alanları mevcuttur. Bu çalışma bir proje şeklinde gerçekleştirilebildiğinde fabrika ve evsel atıkların daha az kimyasal madde kullanarak daha küçük tesislerde düşük voltajda arıtılması imkan dahilinde olacaktır. Alüminyum levhaların Türkiye'de üretilmesinin bir avantaj olduğu düşünülerek Ulusal Ekonomiye katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Ayrıca ağır metal kirlilikleri bu yolla aynı anda arıtılarak, dışarıdan satın alınan iyon değiştiricileri ile yapılan arıtma işlemlerine nazaran daha üstün ve büyük yararlar sağlanabilir.

6. KAYNAKLAR

- Alkan, U., Teksoy A., ve Başkaya, S.,(2006) ,“Determination of Optimum Coagulation Conditions for the Removal of Natural Organic Matter from Surface Waters” Ekoloji 15(59):18-26
- Akpınar, D., (1998), “Endüstriyel Atık Sulardaki Fenol ve Ağır Metal İyon Karışımlarının Adsorpsiyon / Biyosorpsiyonunun Karşılaştırmalı İncelenmesi”, Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara
- Altunok, S., (1994), “Atık Sulardan Fenolün Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderilmesi”, Yüksek Mühendislik Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum
- Avsar, Y., Kurt, U., ve Gönüllü T., (2007) “Comparison of Classical Chemical and Electrochemical Processes for Treating Rose Processing Wastewater”, Journal of Hazardous Materials 148 340–345
- Banat, F., A., Al-Bashir, B., Al-Asheh, ve S., Hayajneh, O., (2000), “Adsorption of Phenol by Bentonite”, Elsevier Science Ltd., 107, 391-398, Jordan
- Balkaya, N., (1998), “Pestisitlerin Alıcı Su Ortamlarına Etkileri”, I. Atık Su Sempozyumu kitabı içinde (Editörler; V. Atlı, İ. Belenli), 310-315, Kayseri
- Bayramoğlu, M., Kobyas, M., Can, O.T.ve Sozbir, M., (2004),“Operating Cost Analysis of Electrocoagulation of Textile Dye Wastewater, Separation and Purification Technology”, 37,117-125.
- Berkem, A.R., (1958), “Elektrokimya ve Hesaplamaları” İÜ Yayınları
- Can, O. T., Bayramoğlu, M. ve Kobyas, M., (2003). Decolorization of Reactive Dye Solutions By Electrocoagulation Using Aluminum Electrodes, Industrial Engineering Chemistry Research, 42, 3391-3396
- Daneshvar, N., Sorkhabi, H. A. ve Kasiri, M. B., (2004). Decolorization of Dye Solution Containing Acid Red 14 by Electrocoagulation with a Comparative Investigation of Different electrode con-nections, Journal of Hazardous Materials, B112, 55-62.
- Cameselle, C, Pazos, M. ve Sanromán, M. A., (2005). Selection of an Electrolyte to Enhance the Electrochemical Decolourisation of Indigo. Optimisation and scaleup, Chemosphere, 60, 1080-1086.
- Chen, G., (2004). Electrochemical Technologies in Wastewater Treatment, Separation and Purification Technology, 38, 11—41
- Do, J.S. ve Chen, M.L.,(1994), “Decolourisations of Dye-Containing Solutions by Electrocoagulation” J.App.Electrochem., 24:785-790
- Ertuğrul, A., (1970) “Analitik Kimya”, İTÜ yayınları,

- George, A.C., Ciprian, R., Ilie, V., ve Laura P.,(2000), "Correlation Between Organic Component and Electrode Material: Consequences on Removal of Surfactants from Wastewater", *Electrochimia Acta*,46 297-303
- Guohua. C., Xueming, C., ve Po, L.Y.,(1999),"Electrocoagulation and Electroflotation of Reataurant Wastewater", *Environmental Engineering*, 196(9)858-863.
- Hunsom, M., Pruksathorna, K.,Damronglerd , S., Vergnes , H., ve Duverneuil, P.,(2004), "Electrochemical Treatment of Heavy metals (Cu^{2+} , Cr^{6+} , Ni^{2+}) from İndustrial Effluent and Modeling of Copper Reduction"610-616
- Ibanez, J.G., Takimito, M.M., Vasquez R.C., Basak, S., Myung, N., ve Rajeshwar. K.,(1994), "Laboratory Experiments on Electrochemical Remediation of the Environment: Electrocoagulation of Oily Wastewater", *J. chem. Edu.* 1050-52
- Jia, J., Yang, J., Liao, J., Wang, W. ve Wang, Z., (1999). Treatment of Dyeing Wastewater with ACF Electrodes, *Water Research*, 33, 881-884
- Kabasolak, B., (1998), "Atık Su-Atık Su Arıtımı ve Alıcı Ortamlara Etkileri", I. Atık Su Sempozyumu kitabı içinde (Editörler; V. Atlı, İ. Belenli), 299-303, Kayseri
- Kobyas, M., Can, O.T., ve Bayramoğlu, B., (2003) , "Treatment of Textile Wastewaters by Electrocoagulation Using İron and Aluminum Electrodes", *Journal of Hazardous Materials B100* 163–178
- Koçhisar, N., (1989), "Endüstriyel Atık Sulardan Fenol Giderilmesi", Yüksek Mühendislik Tezi, Ondokuzmayıs Üniversitesi, Samsun
- Kongsricharoern, N., ve Pollprasert, C.,(1995), "Electrochemical Precipitation of Chromium (Cr^{+6}) from an Electroplating Wastewater", *Wat Sci Tech.* 31(9) 109-117
- Koparal,A.S. ve Öğütveren, Ü.B., (2002) "Removal of Nitrate from Water by Electro reduction and Electrocoagulation".*Journal of Hazardous Materials*, B 89:83-94
- Kulaç S.,(2004) "Deri endüstrisinin atık sularının elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılması",Sakarya.
- Lin, S.H., ve Peng, C.F.,(1994), "Treatment of Textile Wastewater by Electrochemical Method", *Wat.Res*, 28(2) 277-282.
- Lin, S. H. ve Chen, M. L., (1997). Treatment of Textile Wastewater by Electrochemical Methods for Reuse, *Water Research*, 31, 868-876
- Lin, H., Wang, C., (2002), "Treatment of High-Strength Phenolic Wastewater by a New Two-Step Method", *Elsevier Science B.V.*, B90, 205-216, Taiwan

Matteson, M.J., Dobson, R.L., Glem, R.W., Kukinoor, N.S., Waits, W.H., ve Clayfield E.J.,(1995), “Electrocoagulation and Seperation of Aqueous Suspensions of Ultrafine Particeles” Colloids and Surfaces,104 101-109

Mcmurry, J., (1999), “Organik kimya” Marmara üniversitesi yayınları, çeviren Prof. Dr. Kemal Yelekçi,M.Ü yayınları

Metcalf & Eddy, (1991), “Wastewater Engineering, Treatment, Disposal and Reuse” McGraw-Hill international Editions

Mohammad Y.A, Mollaha, Paul M., Jewel A.G, Kesmez, M., Pargad, J., Cocke,D., (2004), “Fundamentals, Present and Future Perspectives of Electrocoagulation” , Journal of Hazardous Materials, B114 199–210

Mohana,N., Balasubramanian, N., ve Basha, C.A., (2007) “Electrochemical Oxidation of Textile Wastewater and its Reuse”, Journal of Hazardous Materials 147 644–651

Mollah, M.Y.A., Schennach,R., Parga, J.R. ve Cocke, D.L.(2001).Electrocoagulation (EC)-Science and Applications, Journal of Hazardous Materials,B84,29-41

Mortimer C.E., (1993) “Modern Üniversite Kimyası”, Çağlayan kitabevi

Naumezyk, L., Szpgrkowiez, F., (1996) ,“Electrochemical Treatment of Textile Wastewaters”, Wat.Sci. Texh., 34(11):17-24

Ninova-Kovachea, V.,(2003), "Electrochemical Treatment of Mine Waste Waters Containing Heavy Metal İons", 50 Years University of Mining and Geology St Ivan Rilski" Annual, 46, part II, Mining and Mineral Processing, Sofia, 215-220.

Nukheli, M.,ve Korovin, N.V.,(1993), "Removal of Corrosion Products from Water by Electrocoagulation", Thermal Engineering . 40 (1 1) 894-896.

Oğur recai “ temel su analiz teknikleri”, aydın matbaacılık Ankara 2005

Öğütveren,Ü.B.,Gönen, N., ve Koparal S.,(1994), “Removal of Chromium Fromaqueous Solutions and Plating Bath Rinse by an Electrochemical Method”, İtern.J.Environmental Studies. 45 81-87,1994

Panizzo,M., Boca, C. ve Cerisola, G., (2000) “Electrochemical Treatment of Wastewater Containing Polyaromatic Organic Pollutants” Wat.Res.,34(9):2601-2605

Pekin, B., (1983), “Biyokimya Mühendisliği”, 2. Kitap, Kısım 3, Ege Üniversitesi Kimya Fakültesi Yayınları, İzmir

Pouet, M.F. and Grasmick, A., (1995) ,“Urban Wastewater Treatment by Electrocoagulation and Flation”, Wat.Sci.Tech., 31:275-283

- Raghu, S., ve Basha C.A., (2007) "Chemical or Electrochemical Techniques, Followed by Ion Exchange, for Recycle of Textile Dye Wastewater", *Journal of Hazardous Materials* 149 324–330
- Rajalo, G., ve Petrovskaya, T., (2001), "Selective Electrochemical Oxidation of Sulphides in Tannery Wastewater", *Environmental Technology* 17 605-672.
- Rao, N.N., Somasekhar, K.M., Kaul, S.N., ve Szpyrkowicz, L., (2001), "Electrochemical Oxidation of Tannery Wastewater", *J. Of Chemical Technology and Biotechnology*, 76 1124-1131.
- Sanfan, W., (1991), "Studies on Economic Property of Pretreatment Proces of Brackish Water Using Electrocoagulation Method", *Desalination*.82 365-373
- Selimoğlu, E., (2007) , "Atık Sularda Elektroliz", Y.T.Ü
- Skoog, D.A., ve West, D.M. , (1982) "Fundamentals of Analytical Chemistry" , HolSaunders International Editions. Forth Edition .
- Szpyrkowicz, L., Naumczyk, J., ve Grandi F.Z., (1995), "Electrochemical Treatment of Tannery Wastewater Using Ti/Pt and Ti/Pt/Ir Electrodes", *Wat Res*, 29(2)517-524.
- Şengil, İ.A., ve Özacar, M., 1996, "Çevre ve Mühendislik kimyası", Adapazarı
- Tsai, C.T., Lin, S.T., Shue, Y.C., ve Su, P.L., (1997), "Electrolysis of Soluble Organic Matter in Leachate from Landfills", *Wat. Res.* 31 (12)3073-3081
- Tsouris, C., Depaoli, D.W., Shor, J.T., Hu, M.Z.C., ve Ying, T.Y., (2001), "Electrocoagulation for Magnetic Seeding of Colloidal Particles", *Colloids and Surfaces* 177 223-233
- Tünay, O., (1996), "Endüstriyel Kirlenme Kontrolü", İ.T.Ü. Yayınları, İstanbul
- Uğurlu, M., (2004) "Elektrokoagülasyon Yöntemi ile Kağıt Atık Sularında Bazı İnorganik Bileşiklerin Giderilmesi", *G.Ü. Fen Bilimleri Dergisi* 17(3):85-99
- Xueming, C., Guohua, C., ve Po, L.Y., (2000), "Separation of Pollutants from Restaurant Wastewater by Electrocoagulation", *Separation and Purification tech.* 19:65-76.
- Vık, E.A., Carlson, D.A., Eikum, S.A., ve Gjessing T.E., (1984), "Electrocoagulation of Potable Water", *Water Res.* 18, 11, 1355-1360,
- Vlyssides, A.G., Karlis, P.K., Rori, N., ve Zorpas, A.A., (2002), "Electrochemical Treatment in Relation to pH of Domestic Wastewater Using Ti/Pt Electrodes *Journal of Hazardous Materials*" B95 215–226
- Viraraghavan, T., Flor de Maria Alfaro, (1998), "Adsorption of Phenol from Wastewater by Peat, Fly ash Bentonite", *Elsevier Science B.V.*, 57, 59-70, Canada

Yetiş, Ü., Dilek, F., “Su Kaynaklarında Kirlenme”, Yerel Yönetimler Araştırma ve Eğitim Merkezi Yayınları, Ankara

Yılmaz, M, (2007),“Ramat Yıkama Sularındaki Metalik Altının Polielektrolit/Metal iyon/klor Gazı ile Geri Kazanımı”,YTÜ

<http://www.tema.org.tr>

<http://www.saglik.gov.tr>

<http://www.geocities.com.tr>

<http://www.cevreveormancom.tr>

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	02.03.1979	
Doğum yeri	Karamürsel-KOCAELİ	
Lise	1992-1995	Karamürsel Lisesi
Lisans	1996-2000	Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
Yüksek lisans	2006-	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Programı

Çalıştığı Kurumlar

2006-2007	Akçat Belediyesi, Akçat Kaynak Suyu,Tesis Sorumlusu	Karamürsel/KOCAELİ
2004-2006	Pi-Analitik Dersaneleri , Kimya/Fen Bilgisi öğretmeni	Pendik/İSTANBUL
2002-2004	Gebze Sınav Dersaneleri ,Kimya/Fen Bilgisi öğretmeni	Gebze/KOCAELİ
2001-2002	Hayat Kimya(Bingo), Kalite Kontrol Laboratuvarı	Yeniköy/KOCAELİ