



**ORGANİK PEROKSİT İÇEREN ATIKSULARIN
KOMBİNE ELEKTROKİMYASAL PROSESLERLE
ARITILABİLİRLİĞİ**

DEMET DARCAN CİNKAYA

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Ali Rıza DİNÇER

2022

T.C.
TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



ORGANİK PEROKSİT İÇEREN ATIKSULARIN KOMBİNE ELEKTROKİMYASAL
PROSESLERLE ARITILABİLİRLİĞİ

DEMET DARCAN CİNKAYA

ORCID: 0000-0002-6676-2345

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Danışman: Prof. Dr. Ali Rıza DİNÇER

TEMMUZ-2022

Her hakkı saklıdır.

ÖZET

ORGANİK PEROKSİT İÇEREN ATIKSULARIN KOMBİNE ELEKTROKİMYASAL PROSESLERLE ARITILABİLİRLİĞİ

Demet DARCAN ÇİNKAYA

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Ali Rıza DİNÇER

Organik peroksit üretimi ve atıksu oluşumu karmaşık bir yapıya sahip olup, yüksek miktarda organik ve inorganik madde içermektedir. Organik peroksit içeren atıksuların arıtılmasına yönelik literatürde mevcut bir çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmada ise elektrokimyasal oksidasyon(EKO) yöntemi ile birlikte kimyasal arıtma metodu olarak kireç ve demir sülfat, oksidasyon olarak hipoklorit, persülfat, ozon yöntemleri farklı deney koşullarında çalışılmıştır. Elektrokimyasal oksidasyon deneylerini gerçekleştirmek için bir cam reaktör, 1 L, kesikli sürekli karıştırılan reaktör kullanıldı. Dikey olarak yerleştirilmiş iki elektrottan oluşmaktadır: (i)paslanmaz çelik anot, toplam alanı 25 cm² (5 cm×5 cm) ve (ii) aşağıdaki boyutları olan bir paslanmaz çelik elektrot olan katot: 5 cm×5 cm. Elektrotlar elektrotlar arasındaki boşluk 1.0 -4.0 cm'ye ayarlanmıştır. Voltaj, bir BK-Precision kaynağıyla (0-30 V, 0-5 A) ayarlandı. 80 mL'lik reaksiyon karışımı, 15 dakika boyunca 240 rpm'de karıştırıldı. Test sıcaklığı, reaktör ceketine bağlı olarak 25 °C'de tutuldu Kimyasal maddeler, farklı dozlarda, farklı sürelerde ve farklı pH' larda atıksulara ilave edilmiş ve bu değişkenlerinde mevcut kirleticilerin giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. Çalışma sonucunda pH=3, pH=6.5, pH=9 ve pH=11'de elektrokimyasal oksidasyonsonucunda KOİ giderimi 20000 mg/L'den 8340 mg/L'ye azalmıştır. Kimyasal arıtma işlemi sonrası elektrokimyasal oksidasyon işlemi sonunda pH=2'de atıksu KOİ'si 7530 mg/L'den 4560 mg/L'ye azalmıştır. Hipoklorit oksidasyonu ve EKO işlemi sonucunda KOİ değeri 17120 mg/L'den 5600 mg/L'ye azalmıştır. Persülfat ve EKO işlemi sonunda KOİ değeri 20000 mg/L'den 2 saat sonunda 8560 mg/L'ye azalmıştır.

Anahtar kelimeler: Elektrokimyasal Oksidasyon, Organik Peroksit, Kimyasal Arıtma, Kimyasal Oksidasyon

ABSTRACT

TREATABILITY OF ORGANIC PEROXIDE CONTAINING WASTEWATER BY COMBINED ELECTROCHEMICAL PROCESSES

Demet DARCAN ÇİNKAYA

Department of Environmental Engineering

MSc. Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Ali Rıza DİNÇER

Organic peroxide production and wastewater formation have a complex structure and contain high amounts of organic and inorganic substances. There is no existing study in the literature on the treatment of wastewater containing organic peroxide. In this study, together with electrochemical oxidation method, lime and iron sulfate as chemical treatment method, hypochlorite, persulfate and ozone methods as oxidation were studied under different experimental conditions. A glass reactor, 1 L, batch continuous stirred reactor was used to perform the electrochemical oxidation experiments. It consists of two vertically placed electrodes: (i) stainless steel anode, total area 25 cm² (5 cm× 5 cm) and (ii) cathode, a stainless steel electrode with the following dimensions: 5cm×5cm. Electrodes were adjusted to 1.0 cm-4 cm spacing between the electrodes. The voltage was adjusted with a BK-Precision source (0-30 V, 0-5 A). The 80 mL reaction mixture was stirred at 240 rpm for 15 minutes. The test temperature was kept at 25 °C depending on the reactor jacket. Chemicals were added to wastewater at different doses, at different times and at different pHs, and the effects of these variables on the removal of existing pollutants were investigated. As a result of the study, as a result of electrochemical oxidation at pH=3, pH=6.5, pH=9 and pH=11, the COD removal decreased from 20000 mg/L to 8340 mg/L. At the end of the electrochemical oxidation process after chemical treatment, the wastewater COD was 7530 decreased from mg/L to 4560 mg/L. As a result of hypochlorite oxidation and ECO treatment, the COD level decreased from 17120 mg/L to 5600 mg/L. At the end of the persulfate and ECO treatment, the COD value decreased from 20000 mg/L to 8560 mg/L after 2 hours.

Keywords: Electrochemical oxidation, Organic Peroxide, Chemical Treatment, Chemical Oxidation

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
TABLolar DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
TEŞEKKÜR.....	x
1. GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı.....	2
2. KİMYA ENDÜSTRİSİ	3
2.1 Tesis Kapasitesi ve Üretim Düzeni	3
2.2 CAT K-BPO Toz Bölümü.....	14
2.3 Skatif Bölümü Üretimi.....	16
2.4 Pasta Bölümü Üretimi.....	22
3. ELEKTROKİMYASAL OKSİDASYON	29
3.1 Kimyasal Oksidasyon	29
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	32
4.1 Deneysel Metod	32
4.2 Veri Analizi.....	32
5. BULGULAR	34
5.1 Atıksu Numunesinde Elektrokimyasal Oksidasyon sonucu çalışma Bulguları	34
5.2 Atıksu Numunesinde FeSO ₄ + Elektrokimyasal Oksidasyon Sonucu Çalışma Bulguları.....	35
5.3 Atıksu Numunesinde Kireç + Elektrokimyasal Oksidasyon Sonucu Çalışma Bulguları.....	36
5.4 Atıksu Numunesinde Kireç + FeSO ₄ + Elektrokimyasal Oksidasyon Çalışma Bulguları.....	37
5.5 Atıksu Numunesinde Hipoklorit + Elektrokimyasal Oksidasyon + Evaporasyon Bulguları.....	38
5.6 Atıksu Numunesinde Evaporasyon + FeSO ₄ + 50 mL Ferrat Bulguları	39
5.7 Atıksu Numunesinde Persülfat, Elektrokimyasal Oksidasyon(4 A, 3 cm levha aralığı + 2 saat oksidasyon) Bulguları	40
5.8 Atıksu Numunesinde Hipoklorit + Elektrokimyasal Oksidasyon + Ozon(4 A, 5 cm levha aralığı + 3 saat oksidasyon) Bulguları	41

5.9 Atıksu Numunesinde Hipoklorit + Elektrokimyasal Oksidasyon + Ozon Bulguları(1 A, 4.6 V, 3 saat)	42
5.10 Atıksu Numunesinde 50 mL Hipoklorit + Ozon Oksidasyon Bulguları.....	43
5.11 Atıksu Numunesinde Hipoklorit + Elektrokimyasal Oksidasyon (Plakalar Arası mesafe 4 cm, 4 A, 3 saat) + Ozon Bulguları	44
5.12 Atıksu Numunesinde Hipoklorit + Elektrokimyasal Oksidasyon (Plakalar arası mesafe 3 cm, 4 A, 3 saat) Bulguları	45
5.13 Atıksu Numunesinde Hipoklorit + FeSO ₄ + Elektrokimyasal Oksidasyon (Plakalar arası mesafe 3 cm, 4 A, 3 saat) Bulguları	46
5.14 Atıksu Numunesinde Elektrokimyasal Oksidasyon (Plakalar arası mesafe 3 cm, 1 A, 3 saat) Bulguları	47
5.15 Atıksu Numunesinde Elektrokimyasal Oksidasyon (Plakalar arası mesafe 2 cm, 1 A, 3 saat) Bulguları	48
5.16 Atıksu Numunesinde Elektrokimyasal Oksidasyon (Plakalar arası mesafe 1 cm, 1 A ve 3 saat) Bulguları	49
5.17 Atıksu Numunesinde Elektrokimyasal Oksidasyon (Plakalar arası mesafe 3 cm, 5 A, 3 saat) Bulguları	49
5.18 Atıksu Numunesinde Elektrokimyasal Oksidasyon (Plakalar arası mesafe 3 cm, 4 A, 3 saat) Bulguları	50
5.19 Atıksu Numunesinde Elektrokimyasal Oksidasyon (Plakalar arası mesafe 3 cm, 3 A, 3 saat) Bulguları	51
5.20 Atıksu Numunesinde Elektrokimyasal Oksidasyon (Plakalar arası mesafe 3 cm, 2 A, 1-3 saat) Bulguları	52
5.21 Atıksu Numunesinde Elektrokimyasal Oksidasyon (Plakalar arası mesafe 3 cm, 4 A, 3 saat) Bulguları	52
5.22 Elektrokimyasal Oksidasyon ile Farklı Persülfat ve farklı akım şiddeti koşullarında TOC giderim veriminin değişimi	53
6. SONUÇLAR	59
KAYNAKLAR	64
ÖZGEÇMİŞ	66

TABLolar DİZİNİ

Tablo 5.1. Farklı pH’da 1.0 saat elektrokimyasal oksidasyon sonucunda kirlilik parametrelerinin değişimi(5 A, 26 V, 3 elektrokimyasal oksidasyon)	35
Tablo 5.2. Elektrokimyasal oksidasyonda numuneler sırasıyla pH=2, pH=4, pH=6 ve pH=11’e getirilerek bir saat 5 A ve 20 V’da elektrokimyasal oksidasyon işlemi sonucunda kirlilik parametrelerinin değişimi	36
Tablo 5.3. Kireç ile çöktürme sonrası Elektrokimyasal oksidasyonda numuneler sırasıyla pH=3, pH=5, pH=7 ve pH=11’e getirilerek bir saat 5 A ve 10 V’da elektrokimyasal oksidasyon işlemi sonucunda kirlilik parametrelerinin değişimi	37
Tablo 5.4. Kireç ve FeSO ₄ ile çöktürme sonrası Elektrokimyasal oksidasyonda numuneler sırasıyla pH=3, pH=5 ve pH=7’ye getirilerek bir saat 5 A ve 15 V’da elektrokimyasal oksidasyon işlemi sonucunda kirlilik parametrelerinin değişimi	38
Tablo 5.5. Hipoklorit ile oksidasyon, Hipoklorit+Elektrokimyasal Oksidasyon, Hipoklorit +Elektrokimyasal Oksidasyon+Evaporasyon işlemi 3 saat 1 A ve 6 V’da elektrokimyasal oksidasyon işlemi sonucunda kirlilik parametrelerinin değişimi	39
Tablo 5.6. Evaporasyon, Evaporasyon + 50 mL FeSO ₄ , Evaporasyon + FeSO ₄ + 50 mL (FeO ₄) ⁻² reaksiyon sonucunda kirlilik parametrelerinin değişimi	40
Tablo 5.7. Persülfat Persülfat + Elektrokimyasal oksidasyon(4 A, 1.0-2.0 saat, levha aralığı 3.0 cm) ve Persülfat + Elektrokimyasal Oksidasyon reaksiyon sonucunda kirlilik parametrelerinin değişimi	41
Tablo 5.8. Hipoklorit, Hipoklorit + Elektrokimyasal oksidasyon(3.0 saat) ve Hipoklorit + Elektrokimyasal Oksidasyon (3.0 saat) + Ozon reaksiyon sonucunda kirlilik parametrelerinin değişimi	42
Tablo 5.9. Hipoklorit, Hipoklorit + Elektrokimyasal oksidasyon(3.0 saat) ve Hipoklorit + Elektrokimyasal Oksidasyon (3.0 saat) + Ozon reaksiyon sonucunda kirlilik parametrelerinin değişimi	43
Tablo 5.10. Hipoklorit ile oksidasyon, Hipoklorit + Ozon Oksidasyonu işlemi sonucunda KOİ konsantrasyonunun değişimi	44
Tablo 5.11. Hipoklorit, Hipoklorit + Elektrokimyasal oksidasyon ve Hipoklorit + Elektrokimyasal Oksidasyon + Ozon reaksiyon sonucunda kirlilik parametrelerinin değişimi(4.0 A, plak mesafesi 4.0 cm, 3.0 saat oksidasyon)	45
Tablo 5.12. Hipoklorit ve Hipoklorit + Elektrokimyasal oksidasyon sonucunda kirlilik parametrelerinin değişimi	46
Tablo 5.13. Hipoklorit ve Hipoklorit + FeSO ₄ + EKO sonucunda kirlilik parametrelerinin değişimi	47
Tablo 5.14. Atıksu numunesinde farklı elektrokimyasal oksidasyon süresi sonucunda kirlilik parametrelerinin değişimi (Plakalar arası mesafe 3.0 cm, 1 A, 1.0-3.0 saat)	48
Tablo 5.15. Atıksu numunesinde farklı elektrokimyasal oksidasyon süresi sonucunda kirlilik parametrelerinin değişimi (Plakalar arası mesafe 2.0 cm, 1 A, 1.0-3.0 saat)	49
Tablo 5.16. Atıksu numunesinde farklı elektrokimyasal oksidasyon süresi sonucunda kirlilik parametrelerinin değişimi (Plakalar arası mesafe 1.0 cm, 1 A, 1.0-3.0 saat)	49

Tablo 5.17. Atıksu numunesinde farklı elektrokimyasal oksidasyon süresi sonucunda kirlilik parametrelerinin değişimi (Plakalar arası mesafe 3.0 cm, 5 A, 1.0-3.0 saat).....	50
Tablo 5.18. Atıksu numunesinde farklı elektrokimyasal oksidasyon süresi sonucunda kirlilik parametrelerinin değişimi (Plakalar arası mesafe 3.0 cm, 4 A, 1.0-3.0 saat).....	51
Tablo 5.19. Atıksu numunesinde farklı elektrokimyasal oksidasyon süresi sonucunda kirlilik parametrelerinin değişimi (Plakalar arası mesafe 3.0 cm, 3 A, 8 V, 1.0-3.0 saat).....	51
Tablo 5.20. Atıksu numunesinde farklı elektrokimyasal oksidasyon süresi sonucunda kirlilik parametrelerinin değişimi (Plakalar arası mesafe 3.0 cm, 2 A, 8 V, 1.0-3.0 saat).....	52
Tablo 5.21. Atıksu numunesinde elektrokimyasal oksidasyon ve aktif karbon uygulamasında kirlilik parametrelerinin değişimi (Plakalar arası mesafe 3.0 cm, 4 A, 20 V, 3.0 saat).....	53



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Mek 1-2 bölümü vaziyet planı	3
Şekil 2.2. Mek peroksit ünitesi iş akım şeması	5
Şekil 2.3. Mek peroksit (özel amaçlı) ünitesi iş akım şeması.....	6
Şekil 2.4. Mek peroksit (genel amaçlı, ftalatsız) üretimi iş akım şeması	7
Şekil 2.5. Mek peroksit (özel amaçlı, ftalatsız) üretimi ünitesi iş akım şeması	8
Şekil 2.6. Asetil aseton peroksit (genel amaçlı) üretimi ünitesi iş akım şeması.....	9
Şekil 2.7. Asetil aseton peroksit (özel amaçlı) üretimi ünitesi iş akım şeması.....	9
Şekil 2.8. Sikloheksanon üretimi iş akım şeması	10
Şekil 2.9. Metil izobütil keton peroksit üretimi iş akım şeması	11
Şekil 2.10. Akperox Er 60 Fw üretimi iş akım şeması	12
Şekil 2.11. Akperox Lpt üretimi iş akım şeması	12
Şekil 2.12. Akperox Er 59 üretimi iş akım şeması	13
Şekil 2.13. CAT K - BPO bölümü vaziyet planı	14
Şekil 2.14. Katalist K (3,5,5-Trimetilheksanoil Peroksit) üretimi iş akım şeması.....	15
Şekil 2.15. Benzoil peroksit üretimi iş akım şeması.....	16
Şekil 2.16. Skatif bölümü vaziyet planı.....	17
Şekil 2.17. Kobalt oktoat üretimi iş akım şeması	17
Şekil 2.18. Mangan oktoat üretimi iş akım şeması.....	18
Şekil 2.19. Çinko oktoat üretimi iş akım şeması	19
Şekil 2.20. Kurşun oktoat üretimi iş akım şeması	19
Şekil 2.21. Potasyum oktoat üretimi iş akım şeması	20
Şekil 2.22. Kalsiyum oktoat üretimi iş akım şeması	20
Şekil 2.23. Zirkon oktoat üretimi iş akım şeması	21
Şekil 2.24. Pasta bölümü vaziyet planı.....	22
Şekil 2.25. Di benzoil peroksit pasta üretimi iş akım şeması	22
Şekil 2.26. Efox bölümü vaziyet planı	23
Şekil 2.27. Efox 1 bölümü üretim iş akım şeması	24
Şekil 2.28. Efox 2 bölümü üretim iş akım şeması	25
Şekil 2.29. Efox 3 bölümü üretim iş akım şeması	26
Şekil 2.30. Efox 4-5 bölümü üretim iş akım şeması.....	27
Şekil 4.1. Elektro-oksidasyon işlemi için kullanılan aparatın basit şeması.....	32
Şekil 5.1. Elektrokimyasal oksidasyon ile farklı persülfat konsantrasyonlarında(1.0-5.0 g) zamanla TOC değişimi (TOC=7393 mg/L, pH=9.33, 1.0 Amper akım.....	54

Şekil 5.2. Elektrokimyasal oksidasyon ile farklı persülfat konsantrasyonlarında(1.0-5.0 g) zamanla TOC değişimi (TOC=7393 mg/L, pH=6.5, 2.0 Amper akım)	55
Şekil 5.3. Elektrokimyasal oksidasyon ile farklı persülfat konsantrasyonlarında(1.0-5.0 g) zamanla TOC değişimi (TOC=7486 mg/L, pH=6.5, 3.0 Amper akım)	56
Şekil 5.4. Elektrokimyasal oksidasyon ile farklı persülfat konsantrasyonlarında(1.0-5.0 g) zamanla TOC değişimi (TOC=7486 mg/L, pH=6.5, 5.0 Amper akım)	57
Şekil 5.5. Elektrokimyasal oksidasyon ile 5 g persülfat konsantrasyonunda 1 saat reaksiyon sonunda TOC değişimi (TOC=7486 mg/L, pH=6.5, 1.0-5.0 Amper akım).....	58



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı
BOİ	Biyokimyasal oksijen ihtiyacı
pH	Asitlik ve bazlık derecesini tarif eden ölçü birimi
g	Gram
dk	Dakika
rpm	Dakikadaki devir sayısı
SO ₄ ²⁻	Sülfat
L	Litre
mg	Miligram
mg/L	Miligram/litre

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans Tezimin her aşamasında bilgi ve desteğiyle yanımda olan, tecrübelerini aktaran danışmanım Prof. Dr. Ali Rıza Dinçer'e ve tez çalışmalarımın gerçekleştirilmesinde gerekli laboratuvar imkânlarının ve ekipmanlarının sağlanmasında yardımcı olan AKPA Kimya'ya teşekkürlerimi sunarım.

Demet DARCAN CİNKAYA

Kimyager



1. GİRİŞ

1.1. Literatür Özeti

Genellikle atıksu arıtımı, kirleticilerin doğasına bağlı olarak birincil, ikincil veya üçüncül yöntemler kullanılarak gerçekleştirilir. Atık sulardaki organik kirleticiler söz konusu olduğunda, substratların biyo-refrakter karakteri nedeniyle biyolojik arıtımı bazen imkansız olabilir. Bu nedenle tercihen fiziksel-kimyasal yöntemler uygulanır, ancak ozon veya klor dioksit ile oksidasyon her zaman etkili değildir.

Elektrokimyasal oksidasyon, kimyasal oksitlemeye benzer şekilde, güçlü oksidanların etkisiyle gerçekleştirilir, ancak yerinde elektro üretim, organik substratların azaltılmasında daha iyi verim sağlar. Doğrudan elektrokimyasal bozunma, suda çözülmüş çeşitli organik kirleticilerin oksidasyonu için farklı anodik malzemelerin test edilmesi yoluyla özel bir odakla araştırılmıştır. Birçok organik substrat, anodik mineralizasyona karşı karmaşık bir reaktivite gösterir; bu durumlarda, adsorbe edilen hidroksil radikallerinin merkezi rolü ve organik türlerin adsorpsiyon modu dikkate alınmalıdır (Martinez Huitle ve diğ., 2006). Heterojen elektroliz, atık sularda bulunan organik kirleticilerin oksidasyonu için iyi bilinen bir teknolojidir. Son yıllarda hem sentetik hem de gerçek atıksularla birçok çalışma yapılarak etkinliği ve sağlamlığı kanıtlanmıştır (Barrera, Diaz ve diğ., 2014). Elektrokimyasal oksidasyon, endüstriyel atık sulardan organiklerin verimli bir şekilde giderilmesini sağlayan yöntemlerden biridir. Organik kirleticilerin atık sularda bozunması için kullanılan ana elektrokimyasal prosedürler, elektrokimyasal ileri oksidasyon prosesleridir (EAOP'ler) (Moreira ve diğ., 2017; Candia Onfray ve diğ., 2018).

Direkt oksidasyonda, atık su kütlelerinde bulunan kirleticiler elektrot yüzeyine ulaşmalıdır ve bu yüzeye adsorbe edildikten sonra oksidasyon reaksiyonu gerçekleşir. Sonuç olarak, elektrot malzemelerinin doğası, oksidasyon işleminin seçiciliğini ve verimliliğini etkiler ve kütle transferi, çoğu zaman oksidasyon hızının darboğazı olan çok önemli bir işlem haline gelir (Barrera-Diaz ve diğ., 2014). Anodik oksidasyon süreci, bilimsel araştırmacılar tarafından son yıllarda araştırılmaktadır. Bu süreç "elektrokimyasal oksitlenme" olarak bilinir, çünkü organik kirleticiler, aktif olmayan anotta su deşarjından elektrojene edilen fizyosorplanmış hidroksil radikalleri ($\cdot\text{OH}$) vasıtasıyla tamamen CO_2 , su ve inorganik tuzlara mineralize edilir (Candia Onfray ve diğ., 2018; Panizza ve diğ., 2009).

Elektrokimyasal oksidasyon yönteminde bozunma mekanizması temel olarak iki adımı içerir: (1) elektrot yüzeyinde hidroksil radikallerinin ($\cdot\text{OH}$) oluşumu (Eşitlik 1); (2) $\cdot\text{OH}$ radikallerinin etkisiyle kirleticilerin oksidasyonu (Eşitlik 2) (Martinez-Huitl ve diğ., 2006).



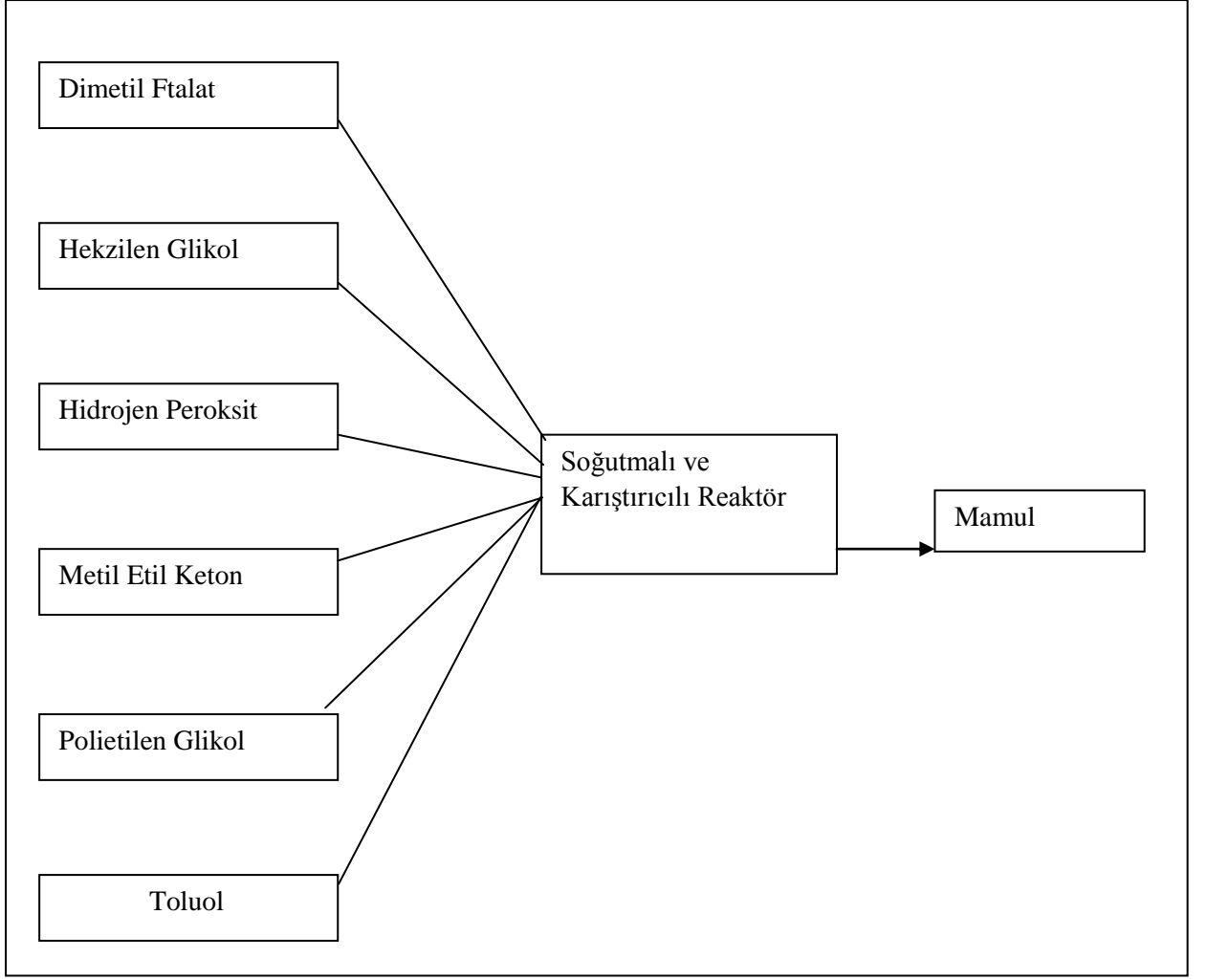
Bu çalışmada, kesikli bir reaktörde, yüksek konsantrasyonlarda organik peroksit, KOİ ve sülfat içeren endüstriyel bir atıksuyun elektrokimyasal oksidasyon, persülfat, ozon hipoklorit vb yöntemleri ile arıtılması çalışılmıştır. Entegre bir arıtma yöntemi oluşturmak için kimyasal pıhtılaşma ve kimyasal oksidasyonun elektrokimyasal oksidasyonla birleştirilmesiyle deneyler yapılmıştır. Entegre elektrokimyasal işlemin performansı deneysel olarak incelenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar peroksit içeren kimya endüstrisine oldukça pratik bilgiler sunmaktadır.

1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu çalışmada organik peroksit üreten bir kimya fabrikasında oluşan organik ve inorganik kirleticilerin kimyasal, elektrokimyasal ve oksidasyon yöntemlerinin tekli ya da birleşik kullanımı ile arıtılması çalışılmıştır.

Bu ünite; Mek Peroksit(Genel Amaçlı), Mek Peroksit (Özel Amaçlı), Mek Peroksit (Genel Amaçlı, Ftalatsız), Mek Peroksit (Özel Amaçlı, Ftalatsız), Asetil Aseton Peroksit (Genel Amaçlı), Asetil Aseton Peroksit (Özel Amaçlı), Sikloheksanon, Metil İzobütil Keton Peroksit, Akperox Er 60 Fw, Akperox Lpt, Akperox Er 59 üretim işlemleri gerçekleştirilmektedir.



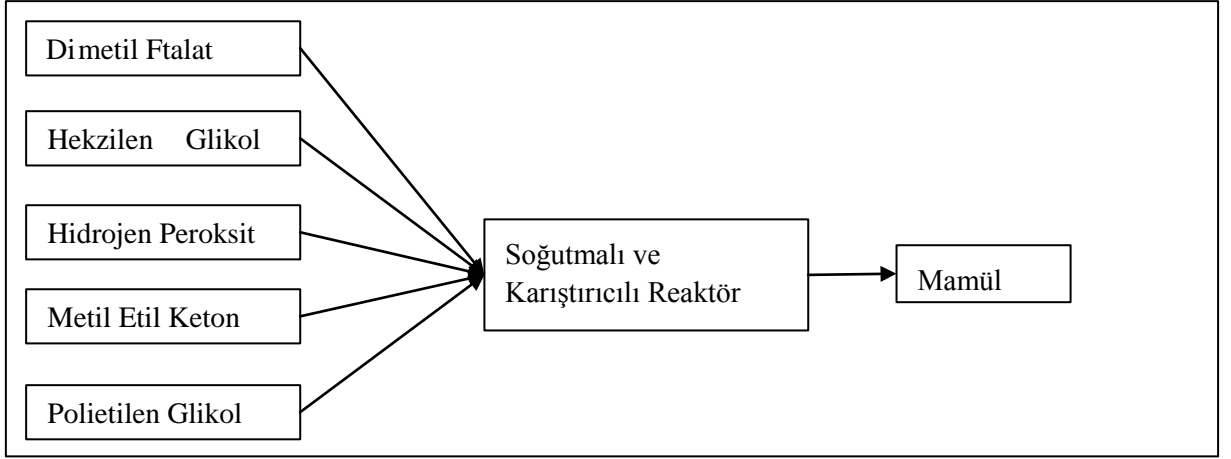


Şekil 2.2. Mek peroksit ünitesi iş akım şeması

Mek Peroksit Ünitesi İş Akım Şeması Açıklanması

Üretim için gerekli hammaddeler:

- Dimetil Ftalat
- Hekzilen Glikol
- Hidrojen Peroksit
- Metil Etil Keton
- Polietilen Glikol
- Toluol

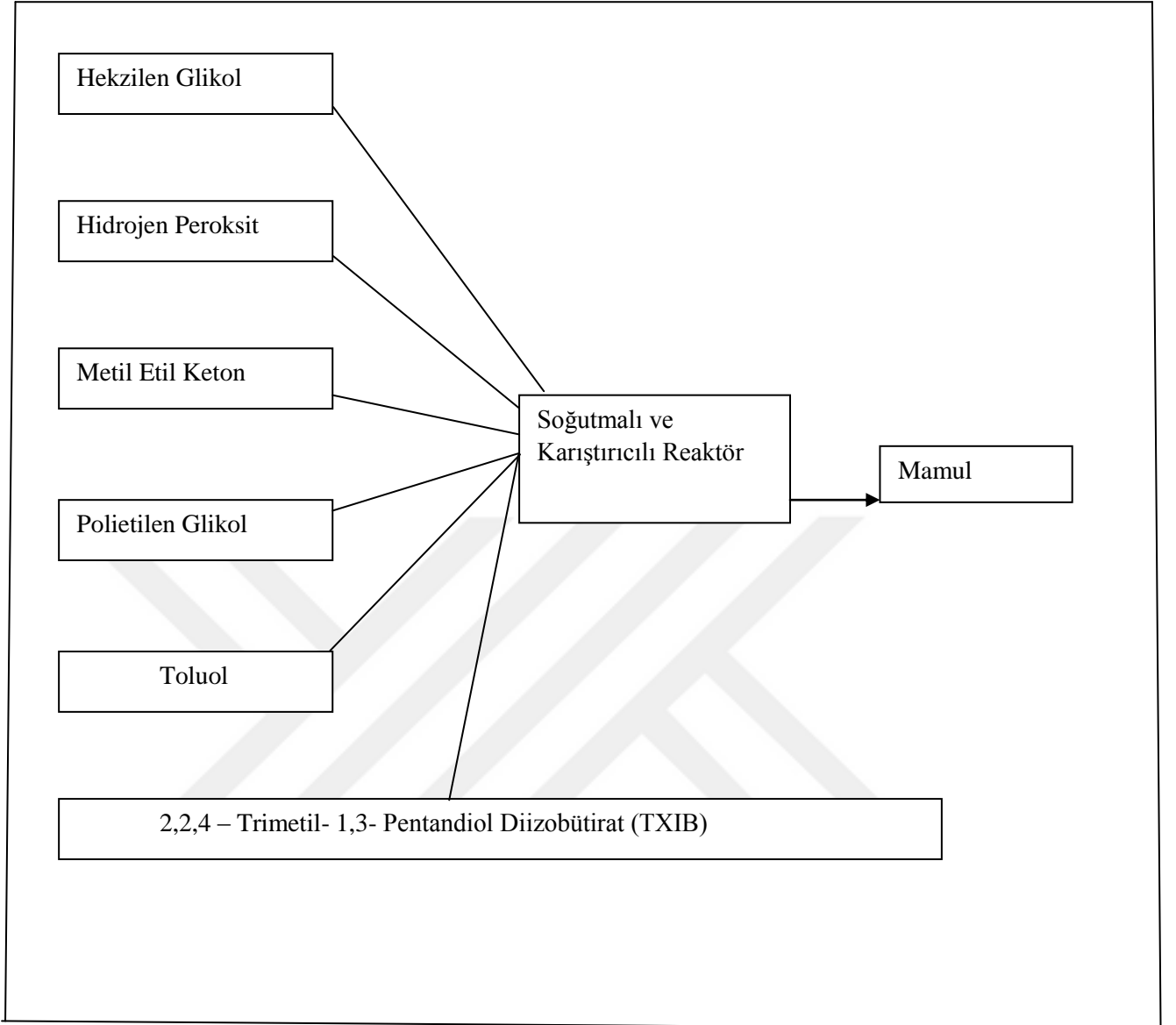


Şekil 2.3. Mek peroksit (özel amaçlı) ünitesi iş akım şeması

Mek Peroksit (Özel Amaçlı) Ünitesi İş Akım Şeması Açıklaması

Üretim için gereken hammaddeler:

- Dimetil Ftalat
- Hekzilen Glikol
- Hidrojen Peroksit
- Metil Etil Keton
- Polietilen Glikol

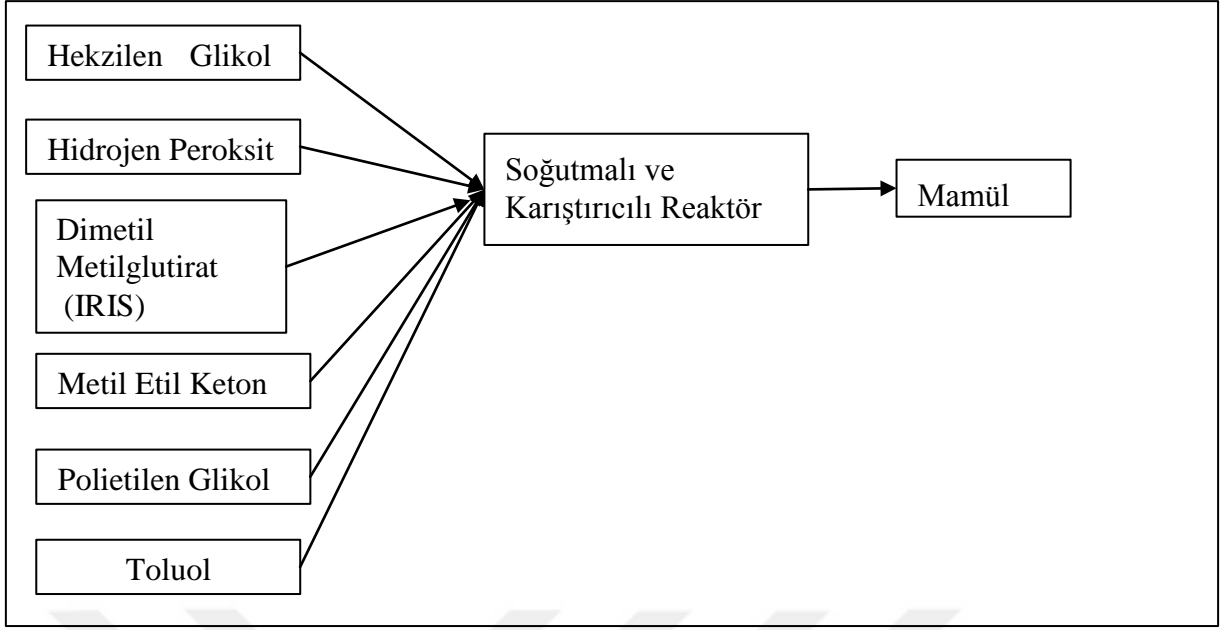


Şekil 2.4. Mek peroksit (genel amaçlı, ftalatsız) üretimi iş akım şeması

Mek Peroksit (Genel Amaçlı, Ftalatsız) Üretimi İş Akım Şeması Açıklaması

Üretim için gereken hammaddeler:

- Hexzilen Glikol
- Hidrojen Peroksit
- Metil Etil Keton
- Polietilen Glikol
- Toluol

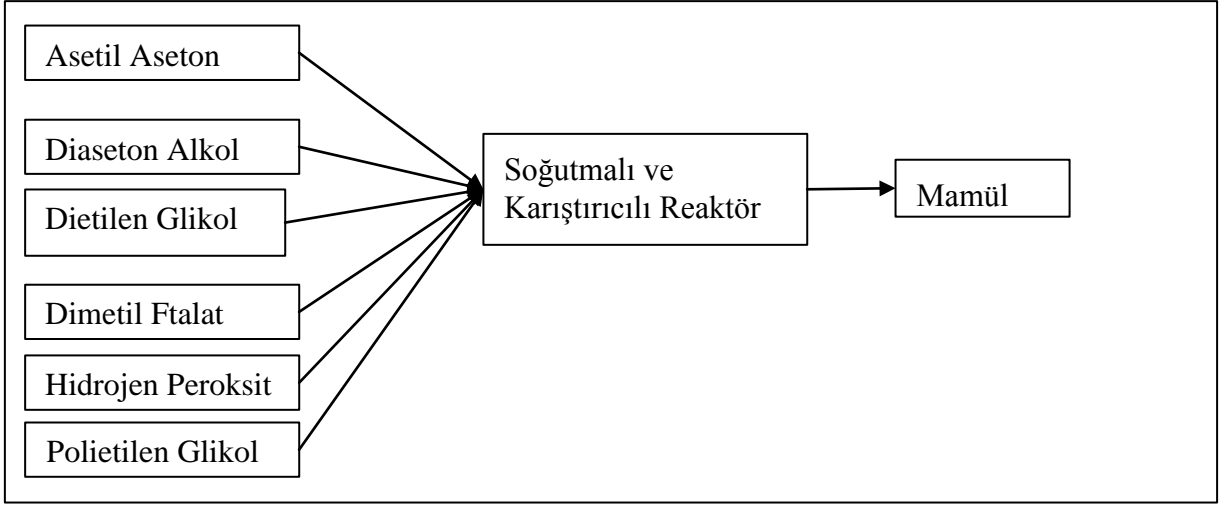


Şekil 2.5. Mek peroksit (özel amaçlı, ftalatsız) üretimi ünitesi iş akım şeması

Mek Peroksit (Özel Amaçlı, Ftalatsız) Üretimi Ünitesi İş Akım Şeması Açıklaması

Üretim için gereken hammaddeler:

- Hekzilen Glikol
- Hidrojen Peroksit
- Dimetil 2-Metilglutirat (IRIS)
- Metil Etil Keton
- Polietilen Glikol

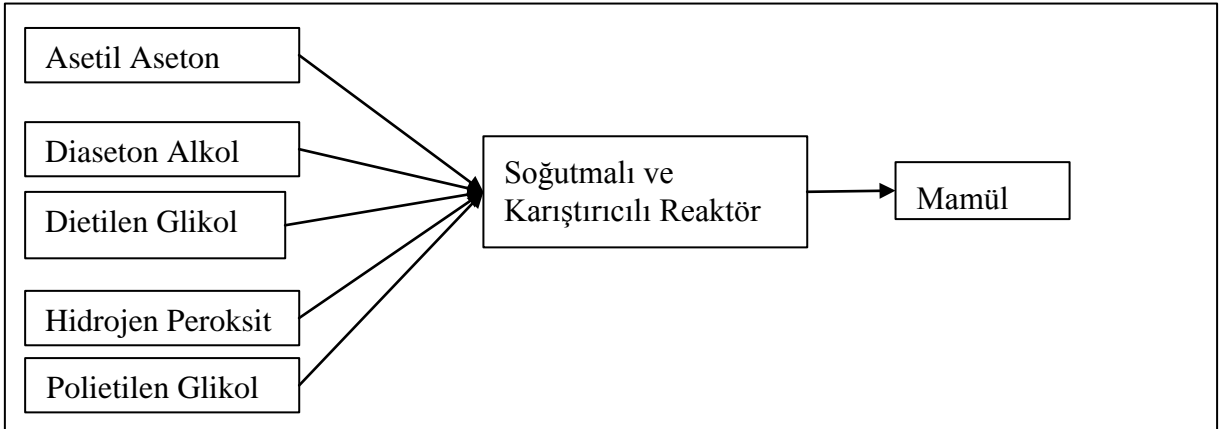


Şekil 2.6. Asetil aseton peroksit (genel amaçlı) üretimi ünitesi iş akım şeması

Asetil Aseton Peroksit (Genel Amaçlı) Üretimi İş Akım Şeması Açıklaması

Üretim için gereken hammaddeler:

- Asetil Aseton
- Diaseton Alkol
- Dietilen Glikol
- Dimetil Ftalat (DMP)
- Hidrojen Peroksit
- Propilen Glikol

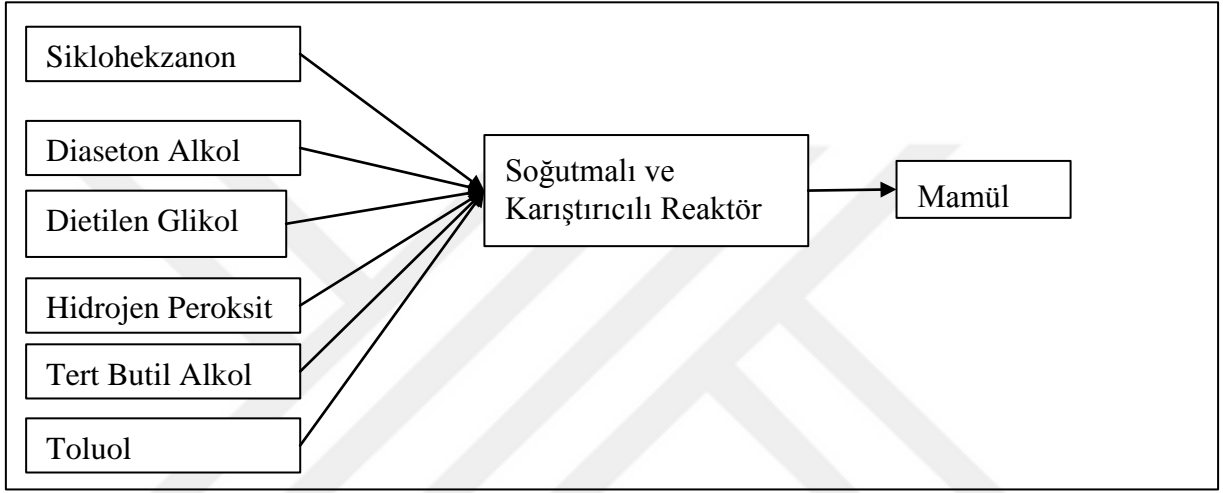


Şekil 2.7. Asetil aseton peroksit (özel amaçlı) üretimi ünitesi iş akım şeması

Asetil Aseton Peroksit (Özel Amaçlı) Üretimi Ünitesi İş Akım Şeması Açıklaması

Üretim için gereken hammaddeler:

- Asetil Aseton
- Diaseton Alkol
- Dietilen Glikol
- Hidrojen Peroksit
- Propilen Glikol

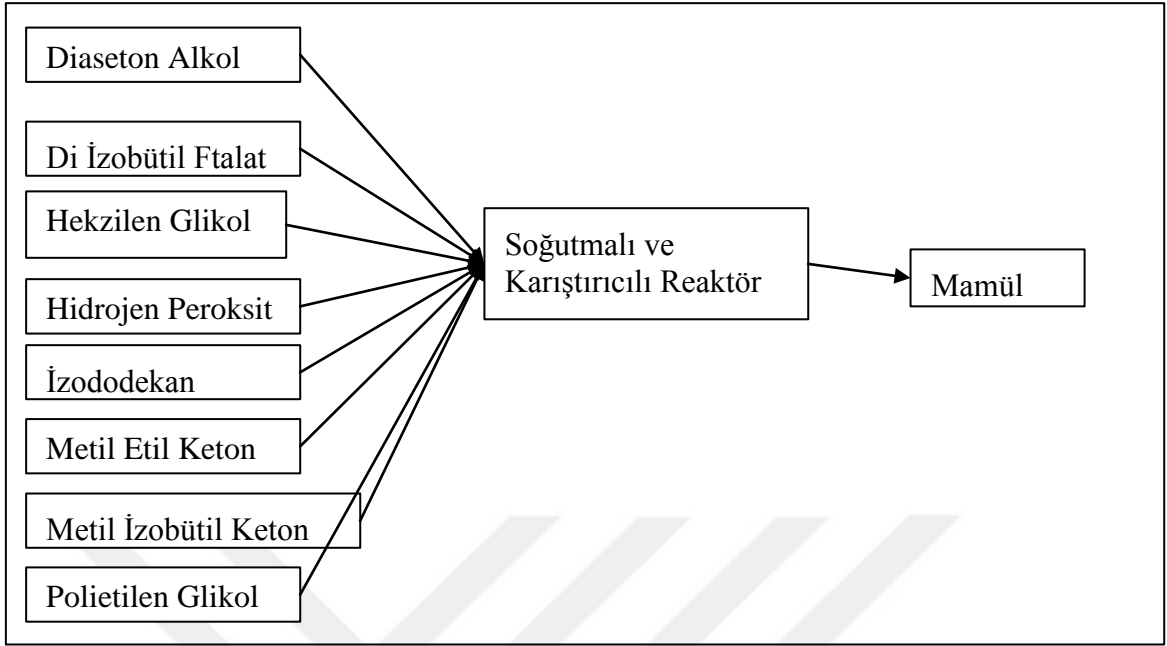


Şekil 2.8. Sikloheksanon üretimi iş akım şeması

Sikloheksanon Üretimi İş Akım Şeması Açıklaması

Üretim için gereken hammaddeler:

- Sikloheksanon
- Diaseton Alkol
- Dietilen Glikol
- Hidrojen Peroksit
- Tert Butil Alkol
- Toluol

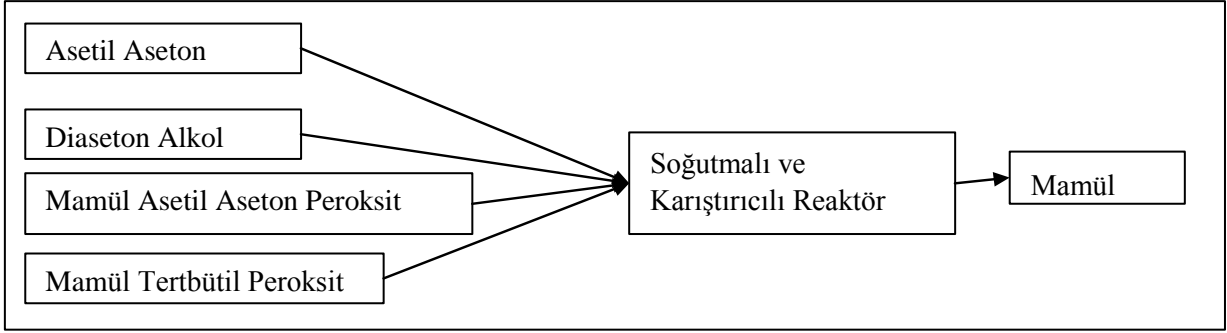


Şekil 2.9. Metil izobütil keton peroksit üretimi iş akım şeması

Metil İzobütil Keton Peroksit Üretimi İş Akım Şeması Açıklaması

Üretim için gereken hammaddeler:

- Diaseton Alkol
- Di İzobütil Ftalat
- Hekzilen Glikol
- Hidrojen Peroksit
- İzododekan
- Metil Etil Keton
- Metil İzobütil Keton
- Polietilen Glikol

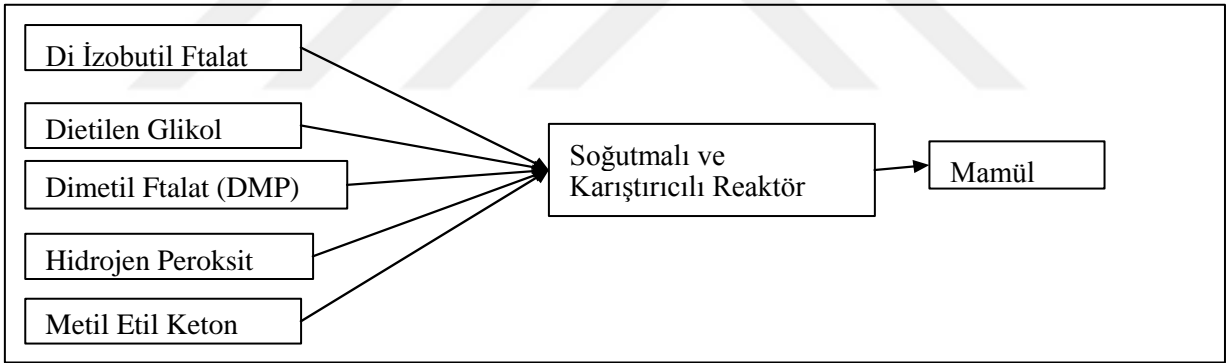


Şekil 2.10. Akperox Er 60 Fw üretimi iş akım şeması

Akperox Er 60 Fw Üretimi İş Akım Şeması Açıklaması

Üretim için gereken hammaddeler:

- Asetil Aseton
- Diaseton Alkol
- Mamul Asetil Aseton Peroksit
- Mamul Tertbütil Peroksi Benzoat

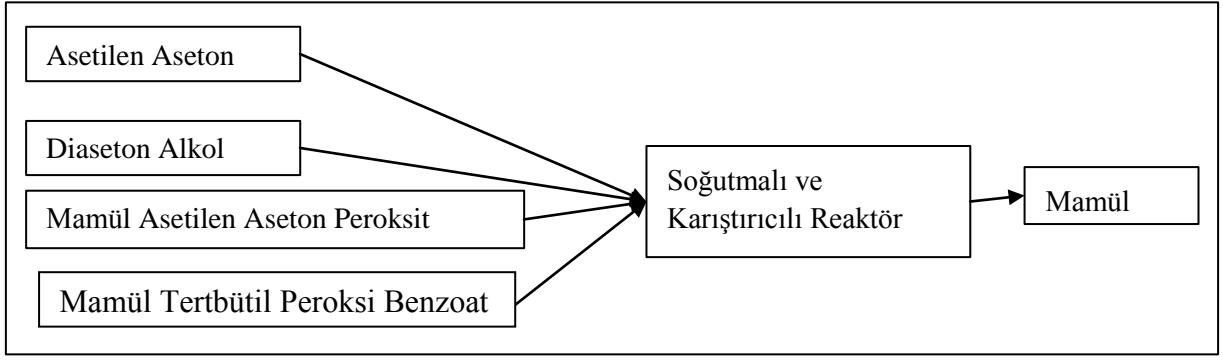


Şekil 2.11. Akperox Lpt üretimi iş akım şeması

Akperox Lpt Üretimi İş Akım Şeması Açıklaması

Üretim için gereken hammaddeler:

- Di İzobutil Ftalat
- Dietilen Glikol
- Dimetil Ftalat (DMP)
- Hidrojen Peroksit
- Metil Etil Keton

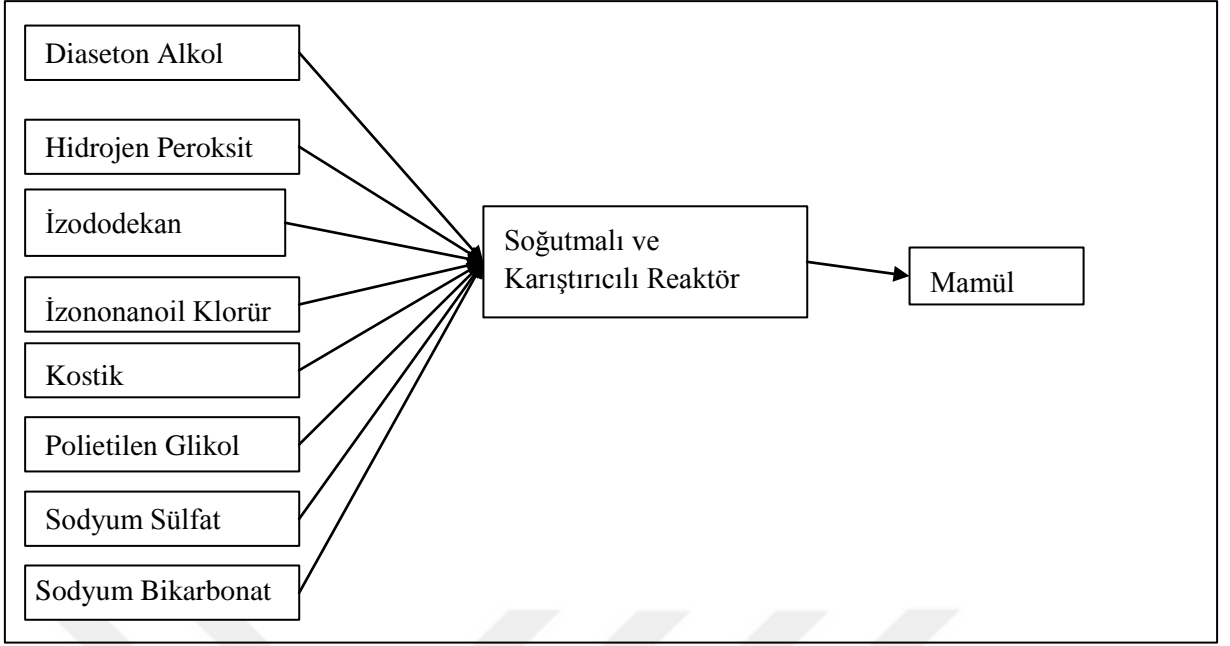


Şekil 2.12. Akperox Er 59 üretimi iş akım şeması

Akperox Er 59 Üretimi İş Akım Şeması Açıklaması

Üretim için gereken hammaddeler:

- Asetilen Aseton
- Diaseton Alkol
- Mamul Asetilen Aseton Peroksit
- Mamul Tert Bütil Peroksi Benzoat

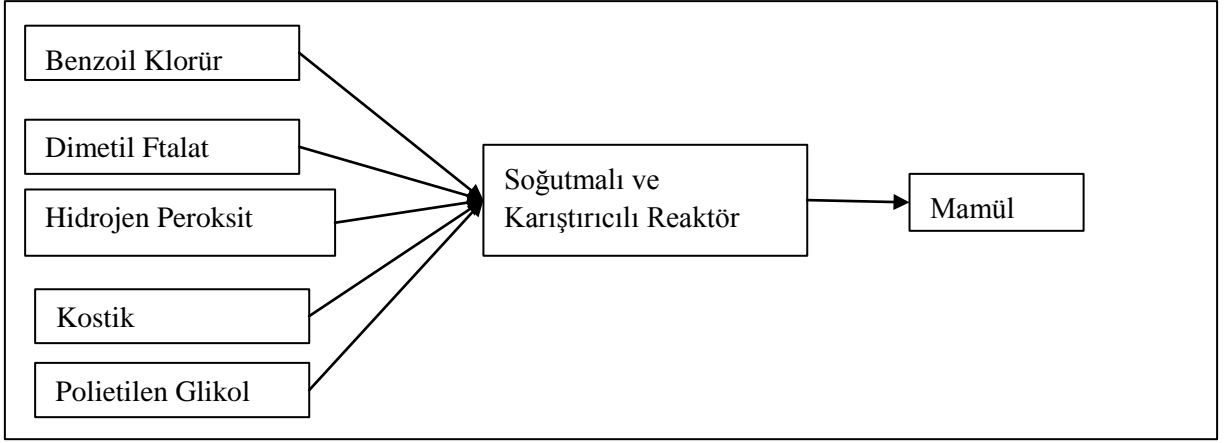


Şekil 2.14. Katalist K (3,5,5-Trimetilhekzanoil Peroksit) üretimi iş akım şeması

Katalist K (3,5,5-Trimetilhekzanoil Peroksit) Üretimi İş Akım Şeması Açıklaması

Üretim için gereken hammaddeler:

- Diaseton Alkol
- Hidrojen Peroksit
- İzododekan
- İzononoil Klorür
- Kostik
- Polietilen Glikol
- Sodyum Sülfat
- Sodyum Bikarbonat



Şekil 2.15. Benzoil peroksit üretimi iş akım şeması

Benzoil Peroksit Üretimi İş Akım Şeması Açıklaması

Üretim için gereken hammaddeler:

- Benzoil Klorür
- Dimetil Ftalat
- Hidrojen Peroksit
- Kostik
- Propilen Glikol

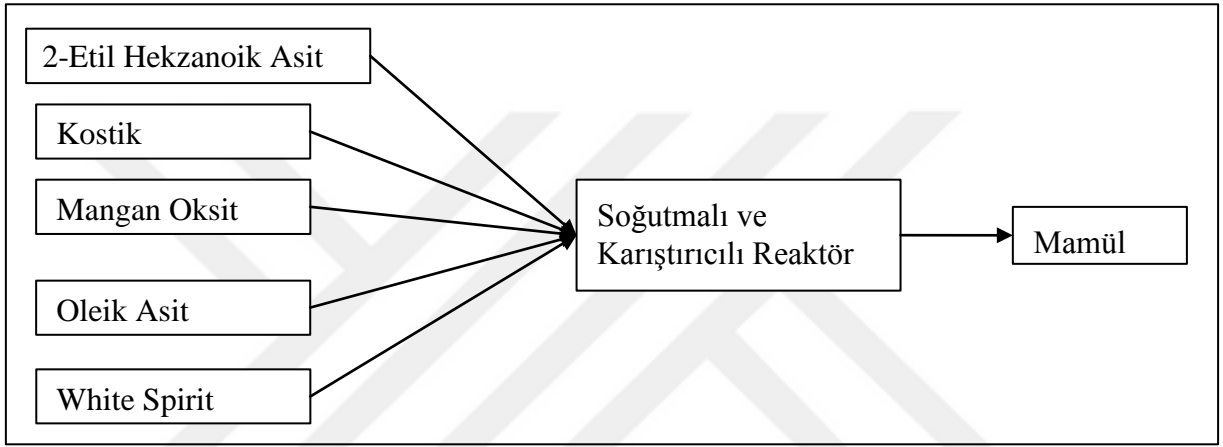
2.3. Skatif Bölümü Üretim

Bu bölümde; Kobalt Oktoat, Mangan Oktoat, Çinko Oktoat, Kurşun Oktoat, Potasyum Oktoat, Kalsiyum Oktoat, Zirkon Oktoat üretimi yapılmaktadır.

Kobalt Oktoat Üretimi İş Akım Şeması Açıklaması

Üretim için gereken hammaddeler:

- 2-Etil Hekzanoik Asit
- Butil Glikol
- Kobalt Hidroksit
- Toluol
- 2,2,4-Trimetil-1,3-Pentandiol Diizobütirat (TXIB)
- White Spirit

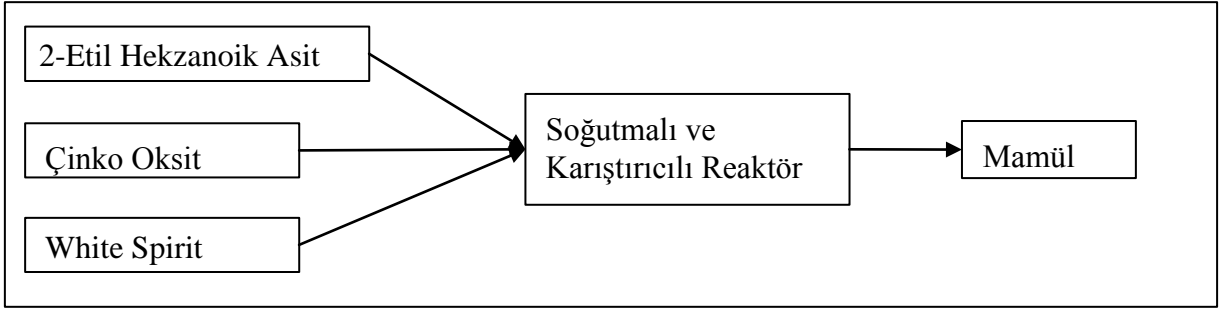


Şekil 2.18. Mangan oktoat üretimi iş akım şeması

Mangan Oktoat Üretimi İş Akım Şeması Açıklaması

Üretim için gereken hammaddeler:

- 2-Etil Hekzanoik Asit
- Kostik
- Mangan Oksit
- Oleik Asit
- White Spirit

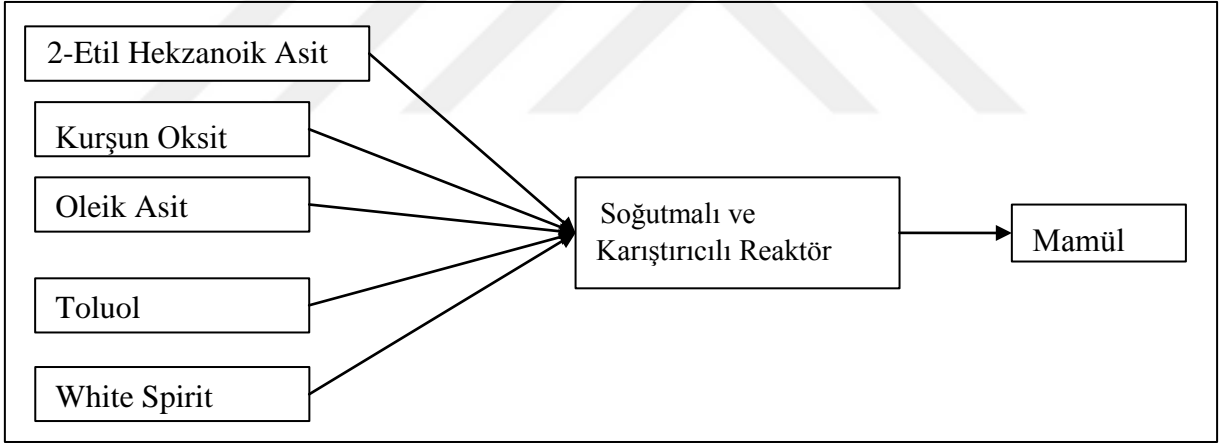


Şekil 2.19. Çinko oktoat üretimi iş akım şeması

Çinko Oktoat Üretimi İş Akım Şeması Açıklaması

Üretim için gereken hammaddeler:

- 2-Etil Hekzanoik Asit
- Çinko Oksit
- White Spirit

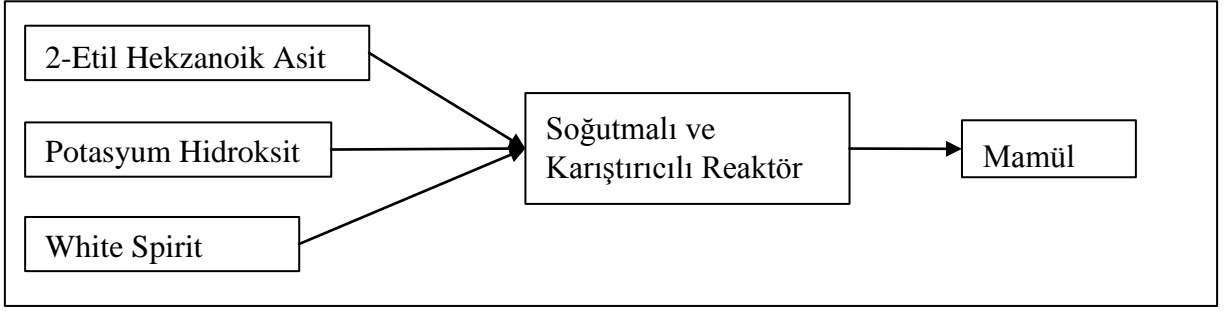


Şekil 2.20. Kurşun oktoat üretimi iş akım şeması

Kurşun Oktoat Üretimi İş Akım Şeması Açıklaması

Üretim için gereken hammaddeler:

- 2-Etil Hekzanoik Asit
- Kurşun Oksit
- Oleik Asit
- Toluol
- White Spirit

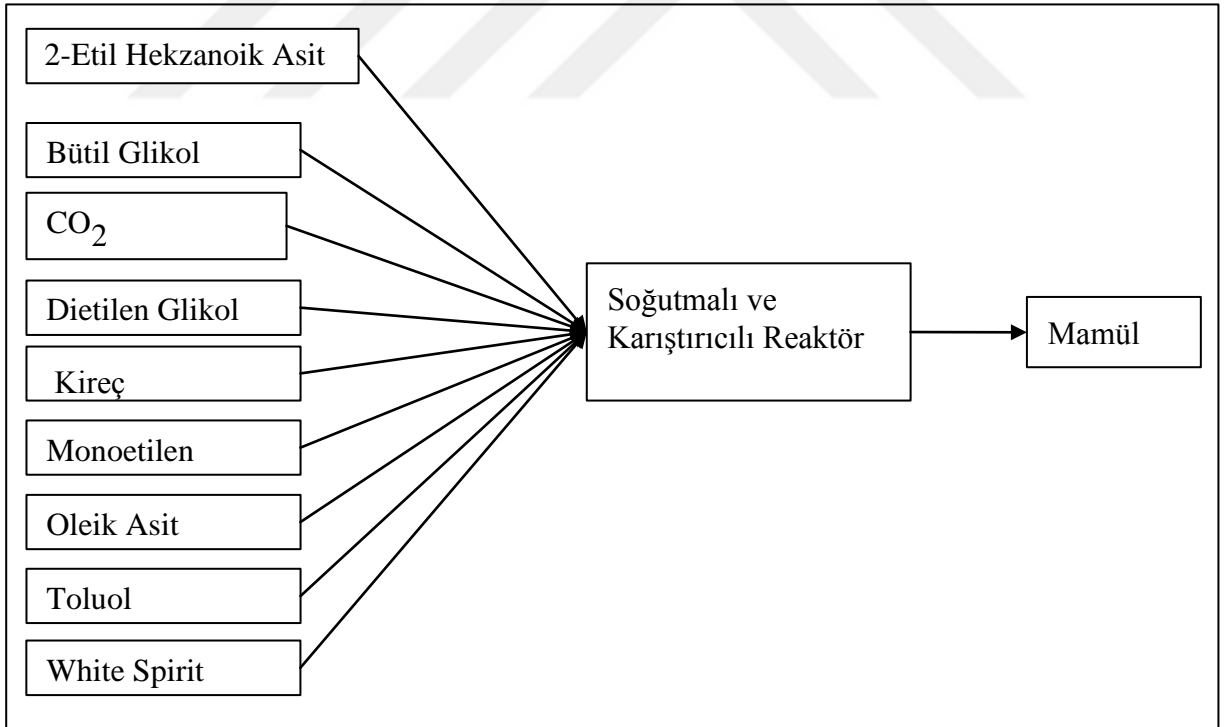


Şekil 2.21. Potasyum oktoat üretimi iş akım şeması

Potasyum Oktoat Üretimi İş Akım Şeması Açıklaması

Üretim için gereken hammaddeler:

- 2-Etil Hekzanoik Asit
- Potasyum Hidroksit
- White Spirit

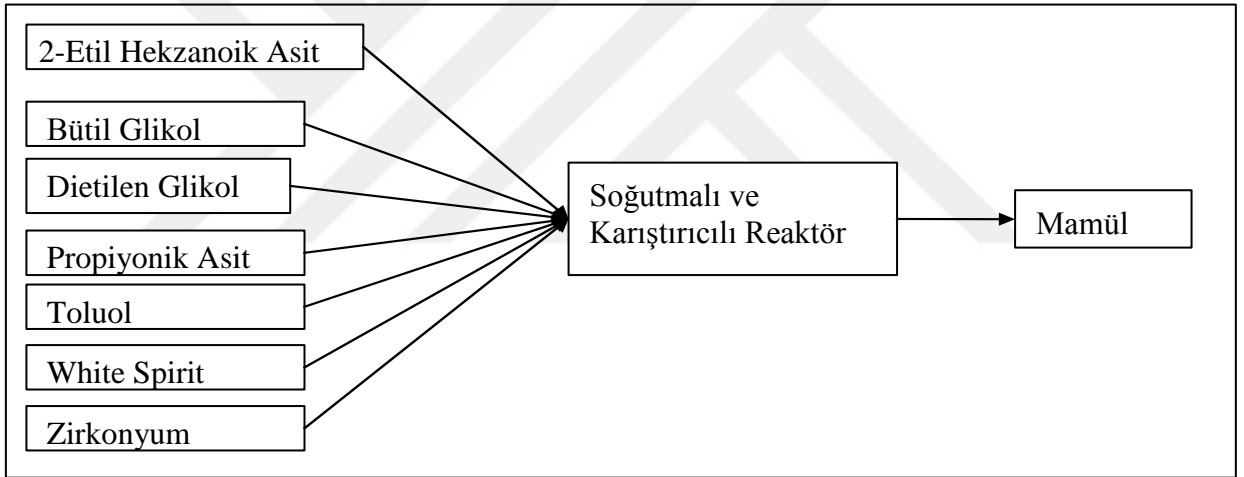


Şekil 2.22. Kalsiyum oktoat üretimi iş akım şeması

Kalsiyum Oktoat Üretimi İş Akım Şeması Açıklaması

Üretim için gereken hammaddeler:

- 2-Etil Hekzanoik Asit
- Bütil Glikol
- CO₂
- Dietilen Glikol
- Kireç
- Monoetilen Glikol
- Oleik Asit
- Toluol
- White Spirit



Şekil 2.23. Zirkon oktoat üretimi iş akım şeması

Zirkon Oktoat Üretimi İş Akım Şeması Açıklaması

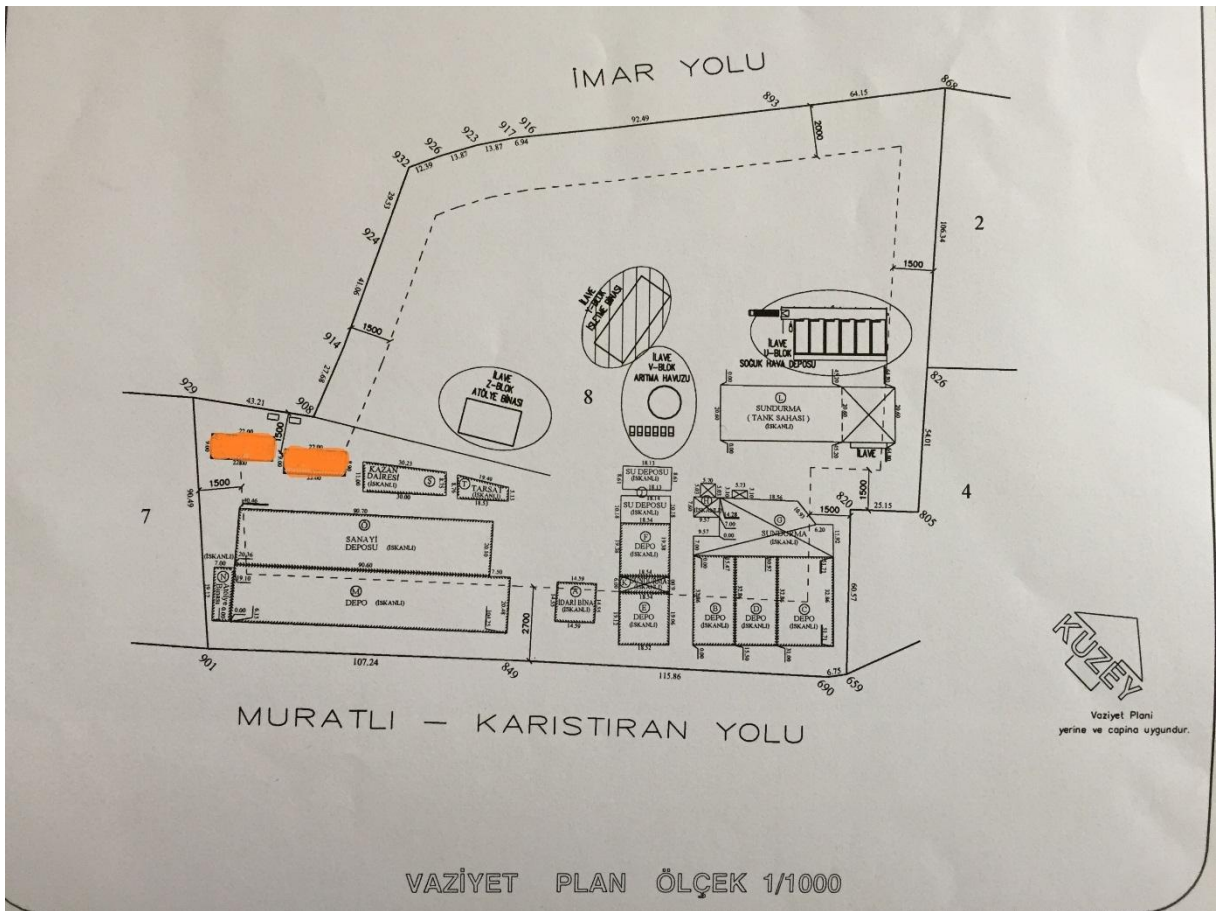
Üretim için gereken hammaddeler:

- 2-Etil Hekzanoik Asit
- Bütil Glikol
- Dietilen Glikol
- Propiyonik Asit
- Toluol
- White Spirit

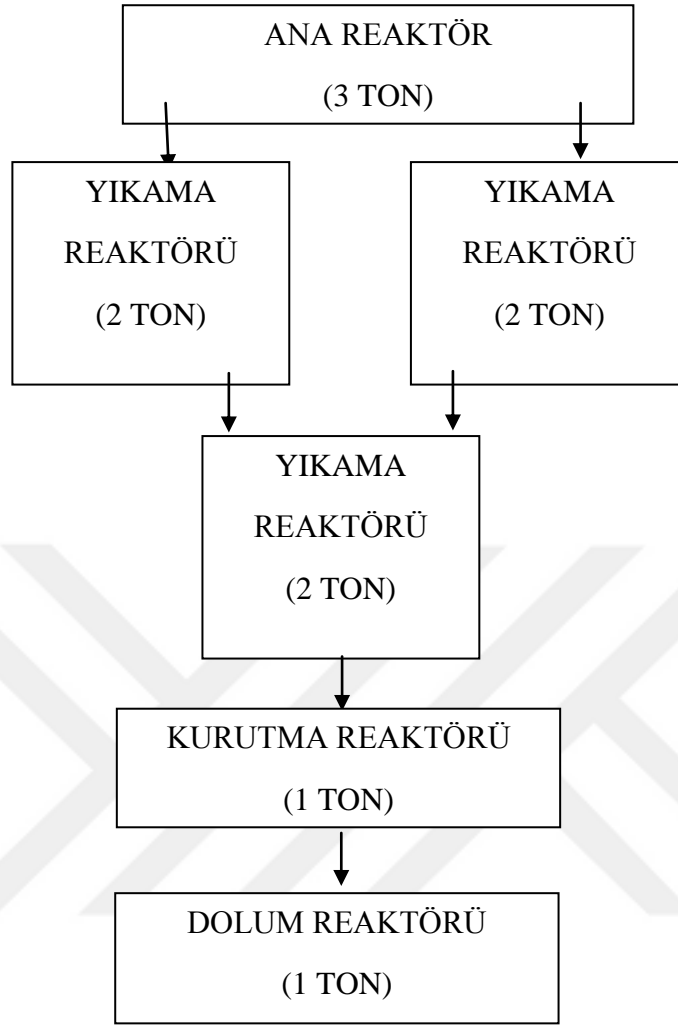
Di Benzoil Peroksit Pasta Üretimi İş Akım Şeması Açıklaması

Üretim için gereken hammaddeler:

- Benzoil Peroksit Toz
- Boya
- Diaseton Alkol
- Di İzobütıl Ftalat
- Fumed Silica



Şekil 2.26. Efox bölümü vaziyet planı



Şekil 2.27. Efox 1 bölümü üretim iş akım şeması

Efox 1 Bölümü Üretimi Proses Açıklaması

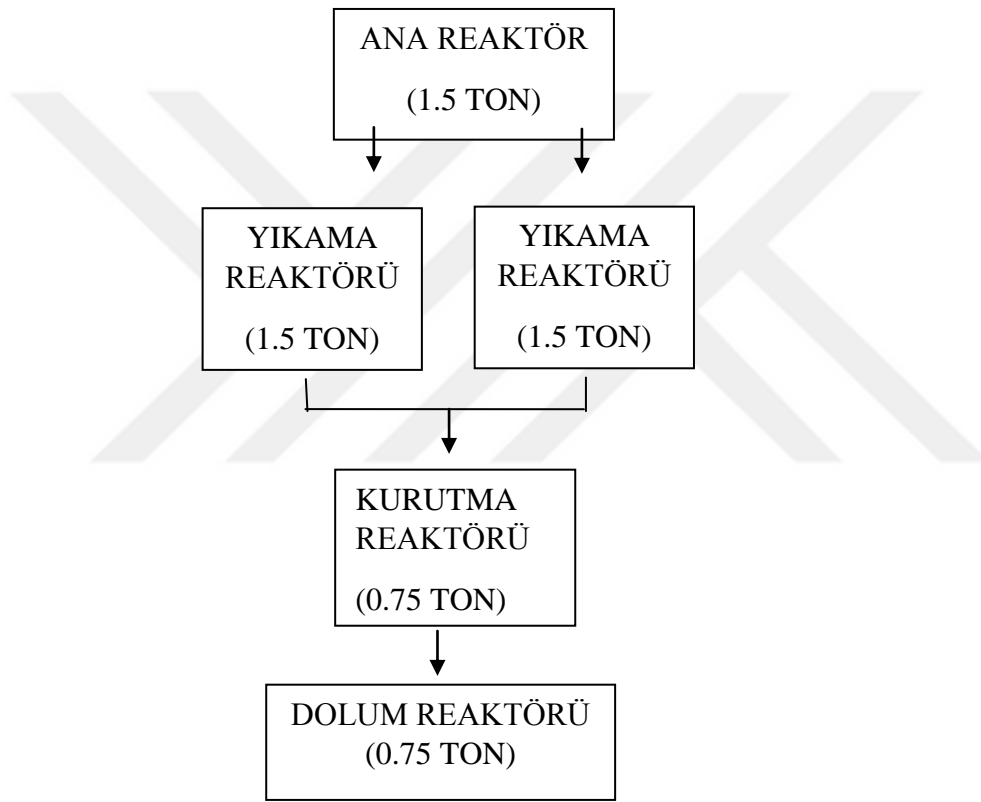
Bu bölümde yer alan reaktörlerin her birinde %10 emniyet payı bırakılmaktadır. Şekilde görüldüğü üzere; 1 adet 3 tonluk ana reaktör, 3 adet 2 tonluk yıkama reaktörü, 2 adet 1 tonluk kurutma ve dolum reaktörü yer almaktadır. 3000 kg'lık reaktörün %10 emniyet payı düşüldükten sonra 2500 kg hacimli reaktör olarak kabul edilir. Bu bölümde 8 saatte 6 şarj yapılmaktadır. Reaktörün %90 verimle çalıştığını kabul edersek;

$2500 \text{ kg/gün} \times 6 \text{ şarj} \times 0.90 = 13.500 \text{ kg/gün}$ ürün elde edilir. Ancak kimyasal reaksiyon sonrasında reaktörden çıkan malzeme miktarından %25-30 verim elde edilir.

$13.500 \text{ kg/gün} \times 0.25 \text{ verim} = 3375 \text{ kg/gün}$ ürün elde edilir.

Yıllık 300 iş gününe göre; $3375 \text{ kg/gün} \times 300 \text{ iş günü} = 1.012.500 \text{ kg/yıl}$ ürün elde edilir. Ancak kimyasal tepkimelerde (endotermik/ekzotermik) çıkan nihai ürünlerde $\pm\%10$ fark oluşabilmektedir.

2 tonluk yıkama reaktörlerinde de $\%10$ emniyet payı bırakılır. Reaktörlerin dolu hacmi 1800 kg'dır. Bu reaktörler 3 tonluk ana reaktöre bağlı olarak çalışır. Yine 1 tonluk kurutma ve dolum reaktörlerinde de emniyet payı $\%10$ bırakılır. Bunların da dolu hacim kapasiteleri 900 kg'dır.



Şekil 2.28. Efox 2 bölümü üretim iş akım şeması

Efox 2 Bölümü Üretimi Proses Açıklaması

Bu bölümde günlük 300 kg ürün üretilmektedir. Her bir reaktörde $\%10$ emniyet payı bırakılır. 1500 kg'lık ana reaktörün dolu hacmi 1350 kg'dır. 8 saatte 6 şarj yapılmaktadır. Reaktörün verimi $\%90$ kabul edilerek;

$1350 \text{ kg/gün} \times 6 \text{ şarj} \times 0.90 = 7290 \text{ kg/gün}$ reaktör kapasitesi

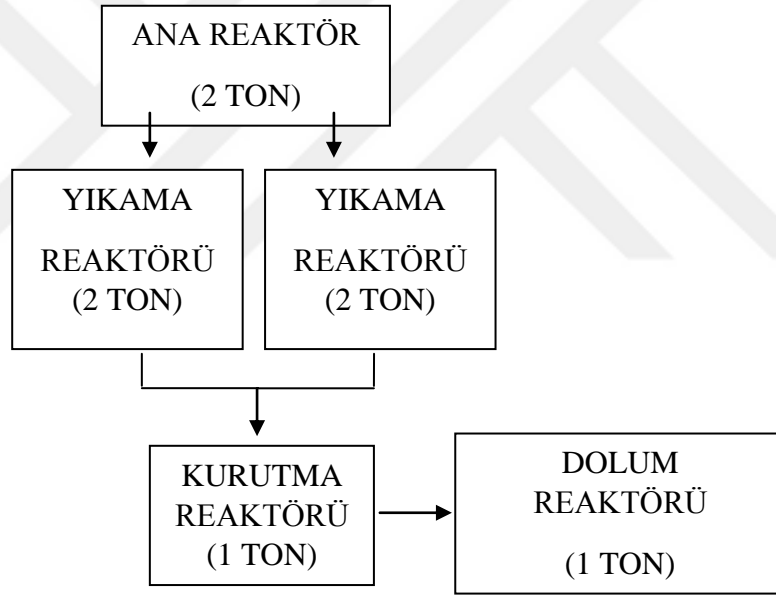
Ancak kimyasal reaksiyon sonrasında reaktörden çıkan malzeme miktarından %25-30 verim elde edilir.

$7290 \text{ kg/gün} \times 0.25 \text{ verim} = 1823 \text{ kg/gün}$ ürün elde edilir. Yıkama ve kurutma reaktörlerinde de işlem gördükten sonra elde edilen ürün miktarı 300 kg/gün 'dür.

Buna göre $0.90 \times 300 \times 300 \text{ kg/gün} = 81.000 \text{ kg/yıl}$ ürün oluşmaktadır. Ancak kimyasal tepkimelerde (endotermik/ekzotermik) çıkan nihai ürünlerde $\pm\%10$ fark oluşabilmektedir.

Ancak bu bölümde üretilen nihai ürünlerin verim kaybının düşük olmasının nedeni birçok kez yıkama (sodyum bikarbonat vb. ürünlerle) işlemine tabii tutulmasıdır. Yıkama sırasında kullanılan kimyasallar, üretilen ürünle reaksiyona girmemesi nedeniyle bazı ürünlerde verim oranı %18'e kadar düşmektedir.

Efox 3 Bölümü Üretim İş Akım Şeması



Şekil 2.29. Efox 3 bölümü üretim iş akım şeması

Efox 3 Bölümü Üretimi Proses Açıklaması

Bu bölümde günlük 600 kg ürün üretilmektedir. Her bir reaktörde %10 emniyet payı bırakılır. 2000 kg 'lık ana reaktörün dolun hacmi 1800 kg 'dır. 8 saatte şarj yapılmaktadır. Reaktörün verimi %90 kabul edilerek;

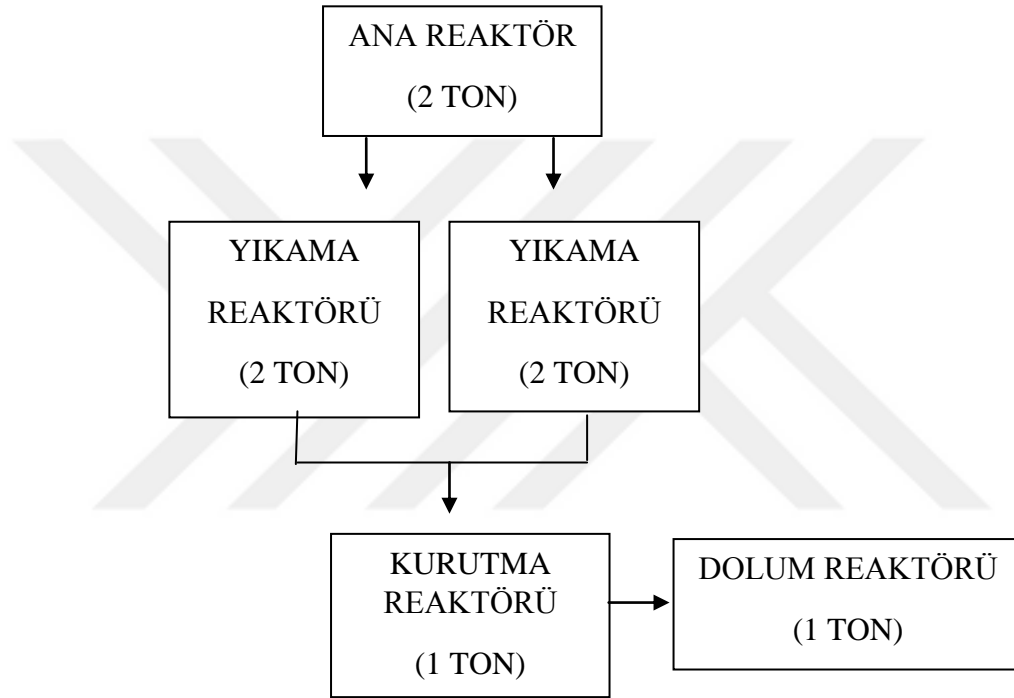
$1800 \text{ kg/gün} \times 6 \text{ şarj} \times 0.90 = 9720 \text{ kg/gün}$ reaktör kapasitesi

Ancak kimyasal reaksiyon sonrasında reaktörden çıkan malzeme miktarından %25-30 verim elde edilir.

$9720 \text{ kg/gün} \times 0.25 \text{ verim} = 2430 \text{ kg/gün}$ ürün elde edilir. Yıkama ve kurutma reaktörlerinde de işlem gördükten sonra elde edilen ürün miktarı 600 kg/gün 'dür.

Buna göre $0.90 \times 300 \times 600 \text{ kg/gün} = 162.000 \text{ kg/yıl}$ ürün oluşmaktadır. Ancak kimyasal tepkimeler (endotermik/ekzotermik) çıkan nihai ürünlerde ± 10 fark oluşabilmektedir.

Efox 4-5 Bölümü Üretim İş Akım Şeması



Şekil 2.30. Efox 4-5 bölümü üretim iş akım şeması

Efox 4-5 Bölümü Üretimi Proses Açıklaması

Bu bölümde günlük 600 kg ürün üretilmektedir. Her bir reaktörde %10 emniyet payı bırakılır. 2000 kg 'lık ana reaktörün dolun hacmi 1800 kg 'dır. 8 saatte şarj yapılmaktadır. Reaktörün verimi %90 kabul edilerek;

$1800 \text{ kg/gün} \times 6 \text{ şarj} \times 0.90 = 9720 \text{ kg/gün}$ reaktör kapasitesi

Ancak kimyasal reaksiyon sonrasında reaktörden çıkan malzeme miktarından %25-30 verim elde edilir.

9720 kg/gün x 0.25 verim = 2430 kg/gün ürün elde edilir. Yıkama ve kurutma reaktörlerinde de işlem gördükten sonra elde edilen ürün miktarı 600 kg/gün'dür.

Buna göre $0.90 \times 300 \times 600 \text{ kg/gün} = 162.000 \text{ kg/yıl}$ ürün oluşmaktadır. Ancak kimyasal tepkimeler (endotermik/ekzotermik) çıkan nihai ürünlerde ± 10 fark oluşabilmektedir.

Ancak bu bölümde üretilen nihai ürünlerin verim kaybının düşük olmasının nedeni birçok kez yıkama (sodyum bikarbonat vb. ürünlerle) işlemine tabii tutulmasıdır. Yıkama sırasında kullanılan kimyasallar, üretilen ürünle bir reaksiyona girmemesi nedeniyle bazı ürünlerde verim oranı %18'e kadar düşmektedir.



3. ELEKTROKİMYASAL OKSİDASYON

3.1. Kimyasal Oksidasyon

Elektrokimyasal oksidasyon: Elektrokimyasal ya da Anodik oksidasyon olarak bilinmektedir. Endüstriyel atık suların arıtılmasında kullanılan ileri oksidasyon prosesidir. Bu sistem bir güç kaynağına bağlı olarak anot ve katot olarak çalışan elektrot ya da elektrotlardan oluşmaktadır. Bu yöntemde sisteme enerji verildiğinde ve yeterli elektrot mevcudiyetinde, atıksu içerisinde mevcut kirleticilerle etkileşime girerek ve onları parçalayan güçlü oksitleyici türler oluşturmaktadır. Elektrokimyasal oksidasyon sonucunda ara ürünler ve nihayetinde bu kirleticiler karbon dioksit ve suya dönüşürler. Elektro oksidasyon kurulum ve işletilmesinin kolay olması nedeniyle son yıllarda atıksu arıtımında popülerlik kazanmıştır. Bu yöntem ile parçalanması zor olan bileşiklerin daha hızlı parçalanması sağlanmaktadır. Oksitleyici maddeler anot yüzeyinde oluştuğu için ek ilave kimyasal madde kullanımına ihtiyaç kalmamaktadır. Son yıllarda, elektrokimyasal oksidasyon metodu atık su arıtımında alternatif bir yöntem olarak kabul edilmiştir(Yao ve diğ., 2019). Mevcut arıtma teknolojiler arasında, elektrokimyasal prosesler, organik kirleticilerin neredeyse tamamen mineralizasyonuna veya nihai atık suyun biyolojik olarak bozunabilirliğini artırabilen ara türlerin oluşumuna yol açan yüksek arıtma verimlilikleri sundukları için büyük ilgi görmüştür (Szpyrkowics ve diğ., 2001; Feng ve diğ., 2003; Martínez-Huitle ve Ferro, 2006). Kurt ve diğ. (2007), elektrokimyasal proseslerin oksidasyon kinetiği biyolojik proseslerden yaklaşık 100 kat daha hızlıdır. Elektrooksidasyon tekstil atıksuları, toksik karton fabrika atıksuları, ilaç sanayi atıksuları, jelatin üretim tesisi atıksuları ve çöp sızıntı suyu gibi çeşitli atıksuların arıtımında son yıllarda artan bir şekilde kullanılmaktadır(Can ve diğ.,2019). Kirleticilerin elektrooksidasyonu, kirleticilerin anot yüzeyinde yok edildiği doğrudan anodik oksidasyon ve oksidasyonu gerçekleştirmek için bir aracının elektrokimyasal olarak üretildiği dolaylı oksidasyon olmak üzere iki farklı mekanizma kullanılarak gerçekleştirilebilir. Atık suyun elektrooksidasyonu sırasında her iki oksidasyon mekanizmasının da bir arada olabileceği bilinmektedir(Can ve diğ., 2019). Elektrooksidasyon, biyolojik olarak parçalanamayan organik maddeleri mineralize edebilen ve nitrojen türlerini ortadan kaldırabilen, çevre açısından uygun bir teknolojidir(Can ve diğ., 2019).

Elektrooksidasyon çeşitli mekanizmalar ile açıklanmaktadır. Ortamda tuz olması durumunda anodik olarak oluşturulan klor ve hipokloritin oksidasyonu iyi bilinmektedir. Bu reaksiyonda klorlu organik bileşiklerin oluşumu bu tip reaksiyonların kullanımını

sınırlandırmaktadır. Elektrokimyasal oksidasyon, Fenton prosesleri, foto-yardımlı Fenton prosesleri, uV/Fe^{3+} -oksalat/ H_2O_2 , fotokataliz, ozon su sistemi, Mn^{2+} /oksalik gibi atık suların organik kirleticilerin giderilmesi için farklı ileri oksidasyon prosesleri geliştirilmiş ve çeşitli araştırma grupları tarafından çalışılmıştır. Bu teknolojiler temel olarak geleneksel faz ayırma tekniklerinden (adsorpsiyon işlemleri, sıyırma teknikleri) ve kirleticileri kimyasal oksidasyon ve/veya indirgeme yoluyla yok eden yöntemlerden oluşur. Kimyasal oksidasyon, kirleticilerin karbon dioksit, su ve inorganik maddelere mineralizasyonunu veya en azından zararsız ürünlere dönüşmesini amaçlar (Martinez Huitle ve diğ., 2006).

Elektrokimyasal ileri oksidasyon prosesi hidroksil radikali ($\cdot OH$, $E^\circ=2.7$ V) veya sülfat radikalleri (SO_4^- , $E^\circ=2.5-3.1$ V) gibi güçlü oksidasyon maddelerinden kaynaklanmaktadır ve organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında etkili bir yöntemdir (Moreira ve diğ., 2017).

Sudaki organik kirleticilerin elektrokimyasal oksidasyonunda kullanılan çok çeşitli elektrotlar vardır. Asil metal elektrotlar, metal alaşım elektrotlar, karışık metal oksit elektrotlar, karbon ve grafit elektrotlar, bor katkılı elmas (BDD) elektrotlar vb.dir (ElMekawy ve ark., 2016). Bununla birlikte, en yaygın olanları $Ti/Ta_2O_5-IrO_2$, Ti/SnO_2-IrO_2 , Ti/RuO_2-IrO_2 , $Ti/Sb-SnO_2$, $Ti/SnO_2-Sb_2O_5-RuO_2$ ve Ti/TiO_2 gibi BDD ve MMO elektrotlarıdır (Yahiaoui ve diğ., 2013). Anodik malzemeler genellikle katalitik davranışlarına göre 'aktif' veya 'aktif olmayan' olarak sınıflandırılır, aktif anotlar (örneğin, Ti/RuO_2-IrO_2 , Ti/RuO_2-TiO_2), oksijen oluşum reaksiyonu (OER) için düşük aşırı potansiyele sahiptir ve diğer yüksek oranda oksitlenmiş organik türlere elektrokimyasal dönüşüm ve aktif olmayan anotlar (örn., SnO_2 , PbO_2 ve Ti_4O_7) OER için daha büyük aşırı potansiyel sergiler, bu da anot yüzeyinde üretilen daha büyük miktarda hidroksil radikalleri nedeniyle gelişmiş elektrokatalitik aktiviteler sunar (Martinez Huitle ve diğ., 2018). Brillas ve Martínez-Huitle'ye (2015) göre, BDD yüzeyindeki su deşarjından oluşan hidroksil radikalleri, organik kirleticilerin elektrokimyasal oksitlenmesinden sorumlu ana türlerden biridir. Bunun yanı sıra, BDD anot, H_2O_2 ve O_3 gibi güçlü oksidan türlerinin eşzamanlı oluşumuna da izin verir (Palma-Goyes ve diğ., 2010). Ayrıca klor iyonunun mevcudiyetinde sırasıyla klorlu oksidanların oluşumuna sebep olur. Bir peroksit işleminden sonra dengeleme havuzunda toplanan tuzlanmış derilerin yıkama işleminden elde edilen gerçek tabakhane çıkış suyu, BDD, $Ti/Pt/PbO_2$ ve $Ti/Pt/SnO_2 - Sb_2O_4$ olmak üzere üç farklı elektrot malzemesi kullanılarak elektroliz edilmiştir. Sonuçlar, test edilen anotlarla elektrokimyasal oksidasyonun, yüksek kirletici yükü olan atık sular için bile KO_2 , N içeren bileşikler ve sülfür

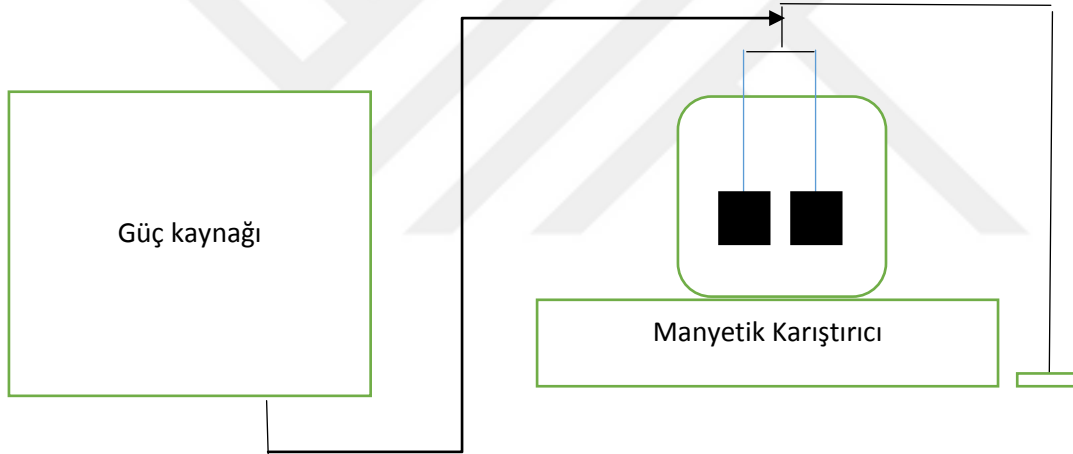
giderimleri ile ilgili olarak tabakhane atıksularına etkili bir arıtma olabileceğini göstermektedir (Caliari ve diğ., 2019).

Son zamanlarda, tekil oksidasyon proseslerin dezavantajlarının üstesinden gelmek için birleşik süreçlerin uygulanması önerilmiştir. Anodik oksidasyon (elektro-oksidasyon, EO), elektro-Fenton ve foto-elektro-Fenton gibi Elektrokimyasal Gelişmiş Oksidasyon Prosesleri (EAOP'ler) olarak adlandırılan AOP'lerin elektrokimyasal varyasyonları, çevresel uyumluluğu ve yüksek seviyesi nedeniyle çok dikkat çekmiştir (GilPavas ve diğ., 2018). Elektrokimyasal oksidasyon prosesinde bilinen destekleyici elektrolitler genellikle sülfat ve klorürdür, bunlara karşılık gelen aktif oksidasyon türleri sırasıyla hidroksil radikali ($\cdot\text{OH}$) ve aktif klorürdür. Bununla birlikte, diğer araştırmacılar, hidroksil radikali ($\cdot\text{OH}$) ve aktif klor gibi geleneksel EAOP alanındaki oldukça aktif radikallerin genellikle pH'a son derece yüksek hassasiyet gösterdiğini keşfetmişlerdir. Ek olarak, $\cdot\text{OH}$ 'nin yarı ömrü kısa ($<1 \mu\text{s}$) ve hızlı oksitleme (10^{-9}s) süresi vardır, bu da radikallerin yalnızca elektrot yüzey alanında hayatta kalmasını sağlar, bu da organik maddelerin düşük bozunma verimliliğine ve yüksek enerji tüketimine neden olur(Li ve diğ.,2020).

4 MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Deneysel Metod

Kesikli deney düzeneği Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Kesikli proses, esas olarak bir atık su tankı, pH kontrolörü, kimyasal pıhtılaşma tankı, elektrolitik hücre ve reaktöründen oluşur. Atıksudan KOİ, TOC giderimi için elektrokimyasal oksidasyon sistemi, önceki çalışmamızda gösterildiği gibi temel olarak 1 L’lik bir reaksiyon tankı, bir su banyosu, DC güç kaynağından oluşmaktadır. Reaksiyon hücresi, bir paslanmaz çelik anot ve bir paslanmaz çelik katot içeren tek bölmeli bir elektrokimyasal hücreden ibarettir. Anot ve katot, çubuk levha olarak dikdörtgen ($5 \times 5 \text{ cm}^2$) ebatlarındadır. Elektrotlar arası boşluk 1-4 cm’dir. Elektroliz çözeltisinin sıcaklığını istenen ayar noktasında ($30 \text{ }^\circ\text{C}$) tutmak için su banyosu kullanıldı.



Şekil 4.1. Elektro-oksidadasyon işlemi için kullanılan aparatın basit şeması

4.2. Veri Analizi

Tüm kimyasal analizler, su ve atık suların incelenmesi için standart yöntemlerle gerçekleştirilmiştir (Standard Methods,1998). KOİ değeri, Standart Yöntem 5220-B’ye göre dikromat açık geri akış yöntemiyle belirlendi. TOC seviyeleri Shimadzu, TOC-L modeli kullanılarak belirlendi. Sonuçların tekrarlanabilirliğini kontrol etmek için tüm deneyler iki kez tekrarlandı. Maksimum deneysel hata %5’in altında ve ortalama değerler rapor edildi. Her

ölçüm üç tekrarlı olarak yapılmış ve 3 sonucun ortalaması alınmıştır. Bu çalışmada kullanılan ekipmanlar listesi:

- Mervesan DC Power Supply 0-30 V/ 0-5 Dual Channel MT-305D11
- Dathan Manyetik Karıştırıcı MSH-20D
- WTV pHmetre portatif
- 2 adet paslanmaz çelik 5cm X 5 cm plaka, kalınlık 5 mm
- Ozon Jeneratörü
- Palintest termoreaktör 28'li
- Palintest fotometer (0-2000 mg/L KOİ)
- İletkenlik cihazı Delta Ohm HO2306.0
- UV Spektrofometre UV-1900 Shimadzu
- TOC-L Shimadzu

5. BULGULAR

Ham atık su örnekleri, Muratlı-Tekirdağ'da mevcut organik peroksit ve diğer kimyasalları üreten AKPA kimya fabrikasından alınmıştır.

5.1. Atıksu Numunesinde (Dengeleme Tankı) Elektrokimyasal Oksidasyon Çalışma Bulguları

Bu seri deneylerde dört adet eşit hacimde 500 mL atıksu numunesi alındı ve bu atıksuların pH'sı 4'e getirilerek ATEZ enzimi ile peroksit konsantrasyonu elimine edilmiştir. 45 dakika karıştırma işleminden sonra pH=3.0, pH=6.5, pH=9.0 ve pH=11'e ayarlanarak elektrokimyasal oksidasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. pH=3'de yapılan çalışmada reaksiyon başlangıcında atıksuyun rengi sarıya dönüşmüştür. Bol miktarda köpürme izlenmiştir. Köpük oluşumu ve reaksiyon süresi ile akımın volt değerinde düşme tesbit edilmiştir. Reaksiyon süresi sonunda ortam pH'sı 8.0 olarak ölçülmüştür. pH=6.5'de 5 A akım ve 26 volt akım potansiyelinde yapılan deneyde 25 dakika sonunda pH değeri 10'a yükselmiştir. pH=9'da yapılan deneyde 1 saat reaksiyon sonunda renkte karar ve bol miktarda köpürme oluşmuştur. Renk değişimi demir iyonlarının çözünmesinden kaynaklanmaktadır. pH=11'de pH=9'a benzer olarak pH'da yükselme, renkte karar ve köpürme meydana gelmiştir. Tablo 5.1'de görüldüğü gibi pH=3, pH=6.5, pH=9 ve pH=11'de yapılan elektrokimyasal deney sonucunda KOİ değeri 20000 mg/L'den sırasıyla 9480 mg/L, 8340 mg/L, 8430 mg/L ve 9000 mg/L olarak ölçülmüştür. pH değerinin 9 ve üzerinde olması durumunda KOİ değeri tekrar artmaya başlamıştır. KOİ giderim verimleri sırasıyla %52.6, %58.3, %57.85 ve %55 olarak gerçekleşmiştir. Hidrojen peroksit konsantrasyonu 3018 mg/L'den 407 mg/L(pH=3), 554 mg/L(pH=6.5), 530 mg/L(pH=9) ve 503 mg/L(pH=11)'ye azalmıştır. Klorür konsantrasyonunda açıklanabilir sistematik bir sonuç elde edilememiştir. TOC konsantrasyonu 3061 mg/L ile 2166 mg/L arasında değişmektedir. İletkenlik pH=3'de azalmıştır. Bunun aksine pH=6.5 ve daha üst değerlerde iletkenlik artmıştır. Muhtemel olarak çelik levhanın ayrışması sonucunda iyon konsantrasyonunun artmasından kaynaklanmaktadır. Elektrokimyasal oksidasyon sonucunda sülfat konsantrasyonları 7161-10270 mg/L arasında değişmektedir. Bu proseste sülfat ve klorür giderimi mümkün değildir. Proseste sülfat, klorür ve iletkenlik parametreleri izlenmiştir.

Tablo 5.1. Farklı pH'da 1.0 saat elektrokimyasal oksidasyon sonucunda kirlilik parametrelerinin değişimi(5 A, 26 V, 3 elektrokimyasal oksidasyon)

ANA HAVUZ	EKO (pH=3)	EKO (pH=6.5)	EKO (pH=9)	EKO (pH=11)
>20000 ¹	9480 ¹	8340 ¹	8430 ¹	9000 ¹
3018 ²	407 ²	554 ²	530 ²	503 ²
5708 ³	10842 ³	7279 ³	9474 ³	5585 ³
3061 ⁴	2771 ⁴	-	2984 ⁴	2981 ⁴
12,62 mS ⁵	10,50 mS ⁵	18,64 mS ⁵	14,30 mS ⁵	14,72mS ⁵
10455 ⁶	7161 ⁶	7716 ⁶	10053 ⁶	10270 ⁶

¹ KOİ(mg/L), ² H₂O₂(mg/L), ³ Klorür(mg/L), ⁴ TOC(mg/L), ⁵ İletkenlik, ⁶ Sülfat(mg/L)

5.2. Atıksu Numunesinde (Dengeleme Tankı) FeSO₄ + Elektrokimyasal Oksidasyon Çalışma Bulguları

Ana havuzdan(Dengeleme Tankı) alınan numunelerde peroksit giderimi için ilk olarak numunelerin pH'sı 4'e ayarlanarak ATEZ enzimi eklenerek peroksit giderimi gerçekleştirilmiştir. İkinci işlem olarak numuneler 30 dk karıştırılmış ve her bir behere 40'ar mL %20 FeSO₄ eklenerek 40 dk yavaş karıştırılmıştır (40 dev/dak, pH=6-7). pH=7'ye getirildikten sonra çamur filtrelenerek sudan ayrılmış ve elde edilen berrak suda Elektrokimyasal Oksidasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal oksidasyonda numuneler sırasıyla pH=2, pH=4, pH=6 ve pH=11'e getirilerek 1.0 saat 5 A ve 20 V'da elektrokimyasal oksidasyon işlemi uygulanmıştır. Bu deney serisinde de paslanmaz çelik elektrodlar kullanılmıştır. Dengeleme tankından alınan numunede KOİ, Sülfat, hidrojen peroksit ve TOC konsantrasyonları sırasıyla 12240 mg/L, 7814 mg/L, 1843 mg/L ve 2801 mg/L ölçülmüştür. Ana dengeleme havuzundan alınan örnekler pH=6-7 aralığına getirilerek FeSO₄ eklenmiştir. Bu işlem sonucunda KOİ 12240 mg/L'den 7530 mg/L'ye azalmıştır. Sülfat konsantrasyonu ortama sülfat eklenmesi nedeniyle yükselmiştir. Peroksit konsantrasyonunu 533 mg/L'ye azalmıştır. TOC konsantrasyonu 2801 mg/L'den 2556 mg/L'ye azalmıştır. Kimyasal arıtma üst sıvısında yapılan elektrokimyasal oksidasyon sonucunda KOİ konsantrasyonu 12240 mg/L'den 4560 mg/L(pH=2), 7350 mg/L(pH=4) ve 5620 mg/L(pH=6) 'ye azalmıştır. En iyi KOİ giderim verimi pH=2'de gerçekleşmiştir. pH ayarlamak için sülfürik asit kullanımı nedeniyle sülfat konsantrasyonları değişiklik göstermektedir. Elektrokimyasal oksidasyonda sülfat giderimi gerçekleşmemektedir.

Elektrokimyasal oksidasyon prosesi sonucunda tüm pH değerlerinde Klorür konsantrasyonu 6289-10909 mg/L arasında değişmektedir. TOC gideriminde pH=2, pH=4, pH=6 ve pH=11'de giderim verimleri sırasıyla %46, %12, %22 ve %46 olarak gerçekleşmiştir. En yüksek TOC giderimi pH=2 ve pH=11'de gerçekleşmiştir.

Tablo 5.2. Elektrokimyasal oksidasyonda numuneler sırasıyla pH=2, pH=4, pH=6 ve pH=11'e getirilerek bir saat 5 A ve 20 V'da elektrokimyasal oksidasyon işlemi sonucunda kirlilik parametrelerinin değişimi

Ana havuz	Ana havuz + FeSO ₄	EKO (pH=2)	EKO (pH=4)	EKO (pH=6)	EKO (pH=11)
12240 ¹	7530 ¹	4560 ¹	7350 ¹	5620 ¹	-----
7814 ²	13642 ²	21009 ²	11433 ²	10205 ²	-
10626 ³	-	9664 ³	10909 ³	8521 ³	6289 ³
1843 ⁴	533 ⁴	1927 ⁴	405 ⁴	505 ⁴	1402 ⁴
2801 ⁵	2556 ⁵	1372 ⁵	2251 ⁵	1989 ⁵	1383 ⁵

¹ KOİ(mg/L), ² Sülfat(mg/L), ³ Klorür(mg/L), ⁴ H₂O₂(%), ⁵ TOC(mg/L)

5.3. Atıksu Numunesinde (Dengeleme Tankı) Kireç + Elektrokimyasal Oksidasyon Çalışma Bulguları

Bu seri deneyde ana havuzdan alınan atıksular 500 mL beherlere konuldu ve pH değerleri 7'ye ayarlanarak çökelmeleri sağlandı. Üst çökelti suları alınarak pH değerleri sırasıyla 3, 5, 7 ve 11'e ayarlanarak elektrokimyasal oksidasyon işlemi uygulandı. Elektrokimyasal oksidasyon süresi bir saat dir. Deneyler 5 A ve 10 V akımda paslanmaz çelik elektrot kullanılarak manyetik karıştırıcılı bir sistemde yapılmıştır. Reaksiyon süresinin ilk 5 dk sonunda pH'da yükselme ve sistemde köpürme meydana gelmiştir. Bir saat reaksiyon sonunda KOİ, sülfat, klorür, H₂O₂ ve TOC konsantrasyonları sırasıyla 14260 mg/L, 8955 mg/L, 11225 mg/L, %0.00417 ve 3125 mg/L ölçülmüştür. pH=5'de bir saat elektrokimyasal oksidasyon sonucunda sırasıyla KOİ, sülfat, %H₂O₂, klorür ve TOC değerleri 11950 mg/L, 9379 mg/L, %0.00479, 8072 mg/L ve 2751 mg/L bulunmuştur. pH=7'de yapılan çalışmada pH'da yükselme ve bol köpürme gerçekleşmiştir. Bir saat reaksiyon sonunda KOİ değeri 11380 mg/L'ye azalmıştır. Hidrojen peroksit konsantrasyonu %0.00355 ölçülmüştür. Sülfat, klorür ve TOC değerleri 7346 mg/L, 9902 mg/L ve 2722 mg/L'ye azalmıştır.

pH=11'de pH=7'ye benzer olarak pH'da yükselme ve bol köpük oluşumu gözlemlenmiştir. Ölçülen tüm kirlilik parametreleri diğer pH'da bulunan değerlerden daha yüksek bulunmuştur. Gerçek üretim ve yaşamdaki farklı atık su türleri nedeniyle pH aralığı nispeten geniştir. Zhu ve diğ., 'OH'nin pH'a karşı son derece yüksek hassasiyet gösterdiğini tespit etmişlerdir(Zhu ve diğ., 2018). Proseste sülfat ve klorür giderimi gerçekleşmemektedir. Proseslerde atıksu karakteristiğinin izlenmesi amacıyla ölçülmüştür.

Tablo 5.3. %30 Kireç çözeltisi ile çöktürme sonrası Elektrokimyasal oksidasyonda numuneler sırasıyla pH=3, pH=5, pH=7 ve pH=11'e getirilerek bir saat 5 A ve 10 V'da elektrokimyasal oksidasyon işlemi sonucunda kirlilik parametrelerinin değişimi

Ana havuz	Ana havuz + kireç	EKO(pH=3)	EKO(pH=5)	EKO(pH=7)	EKO(pH=11)
16420 ¹	14826 ¹	14260 ¹	11950 ¹	11380 ¹	12900 ¹
--	9053 ²	8955 ²	9379 ²	7346 ²	9183 ²
--	11354 ³	11225 ³	8072 ³	9902 ³	19780 ³
--	0,00456 ⁴	0.00417 ⁴	0.00479 ⁴	0.00355 ⁴	0.00737 ⁴
3125 ⁵	3105 ⁵	3125 ⁵	2751 ⁵	2722 ⁵	3009 ⁵

¹ KOİ(mg/L), ² Sülfat(mg/L), ³ Klorür(mg/L), ⁴ H₂O₂(%), ⁵ TOC(mg/L)

5.4. Atıksu Numunesinde (Dengeleme Tankı) %30 Kireç Çözeltisi + %20 FeSO₄ Çözeltisi + Elektrokimyasal Oksidasyon Çalışma Bulguları

Ana havuzdan alınan numunelere enzim eklenerek içeriğinde bulunan serbest peroksitler yok edildikten sonra %30 kireç çözeltisi 85 ml eklendi ve pH 11'e getirildi. Daha sonra %20 FeSO₄ çözeltisinden 50 mL eklenerek pH dengelendi ve 1 saat karıştırıldı. Çökelme işlemi sonucunda beherlerin üst berrak suları toplanarak Elektrokimyasal Oksidasyon işlemi uygulanmıştır. Elektrokimyasal oksidasyon işleminde pH değeri 3.0, 5.0 ve 7.0 çalışılmıştır. pH=3'de 500 mL numune 1 saat boyunca elektrokimyasal oksidasyon işlemi uygulanmıştır. Bu işlem esnasında pH'da yükselme, bol miktarda köpürme ve renkte koyulaşma gözlemlenmiştir. Bir saat reaksiyon sonunda atık suda mevcut kirlilik parametreleri değişimi sırasıyla KOİ=6470 mg/L, Sülfat=13520 mg/L, Klorür=14933 mg/L ve H₂O₂=%0.00595 değerine azalmıştır. pH=5'de 500 mL numune 1 saat boyunca 5 A ve 15 V akım değerlerinde çıkış KOİ=6210 mg/L, sülfat=6150 mg/L, Klorür=3568 mg/L ve

H₂O₂=%0.00565 değerine düşmüştür. pH=7, 5 A ve 15 V akım değerlerinde 1 saat reaksiyon sonucunda KOİ=8670 mg/L, Sülfat=12626 mg/L, Klorür=15166 mg/L ve H₂O₂=%0.00486 olarak tespit edilmiştir. Sülfat ve klorür konsantrasyonları çıkış suyu karakteristiği amacıyla ölçülmüştür

Tablo 5.4. Kireç ve FeSO₄ ile çöktürme sonrası Elektrokimyasal oksidasyonda numuneler sırasıyla pH=3, pH=5 ve pH=7'ye getirilerek bir saat 5 A ve 15 V'da elektrokimyasal oksidasyon işlemi sonucunda kirlilik parametrelerinin değişimi

Ana havuz	EKO(pH=3)	EKO(pH=5)	EKO(pH=7)
12240 ¹	6470 ¹	6210 ¹	8670 ¹
7814 ²	13520 ²	6150 ²	12626 ²
10626 ³	14933 ³	3568 ³	15166 ³
1843 ⁴	0.00595 ⁴	0.00565 ⁴	0.00486 ⁴
2801 ⁵	2755 ⁵	1385 ⁵	1416 ⁵

¹ KOİ(mg/L), ² Sülfat(mg/L), ³ Klorür(mg/L), ⁴ H₂O₂(%), ⁵ TOC(mg/L)

5.5. Atıksu Numunesinde (Dengeleme Tankı) Hipoklorit + Elektrokimyasal Oksidasyon + Evaporasyon Bulguları

Ana dengeleme havuzundan alınan 500 mL'lik numuneye 2 mL enzim eklenerek hidrojen peroksit giderilmiştir. Peroksidi giderilen atıksu içerisine 20 mL %15 Hipoklorit eklenerek bağlı peroksit de giderilmiştir. Ortama hipoklorit eklendikten sonra atık su da kirlilik parametrelerinin değişimi sırasıyla KOİ=20000 mg/L'den 17000 mg/L'ye, sülfat konsantrasyonu 12346 mg/L'den 10031 mg/L'ye, hidrojen peroksit konsantrasyonu %6'dan %0.6'ya, klorür konsantrasyonu 23588 mg/L'den 22303 mg/L'ye azalmıştır. Ortama klor eklenmesi nedeniyle serbest klor konsantrasyonunda artış görülmüştür. Sonrasında paslanmaz çelik elektrotlar ile pH 5-6 arasında 1 A ve 6 V akım şiddetinde elektrokimyasal oksidasyon işlemi uygulanmıştır. Hipoklorit + elektrokimyasal oksidasyonun 3. saatinde alınan numunelerde KOİ=17120 mg/L'den 7830 mg/L'ye azalmıştır. Sülfat konsantrasyonu 13531 mg/L bulunmuştur. Sırasıyla %H₂O₂, klorür ve serbest klor konsantrasyonları %0.15, 21375 mg/L, 0.96 mg/L ölçülmüştür. Kirlilik parametrelerinin daha fazla giderimi amacıyla 350 °C yağ banyosu içerisinde 1 saat boyunca evaporasyon işlemi yapılarak tüm atıksu destile edilmiştir. Hipoklorit + elektrokimyasal oksidasyon + evaporasyon işlemleri sonucunda KOİ,

sülfat, %H₂O₂, klorür ve serbest klor değerleri sırasıyla 5600 mg/L, 0 mg/L, %0.07, 292 mg/L, serbest klor 0.09 olarak bulunmuştur.

Tablo 5.5. Hipoklorit ile oksidasyon, %15 Hipoklorit çözeltisi + Elektrokimyasal Oksidasyon, %15 Hipoklorit Çözeltisi + Elektrokimyasal Oksidasyon + 1 saat Evaporasyon işlemi 3 saat 1 A ve 6 V'da elektrokimyasal oksidasyon işlemi sonucunda kirlilik parametrelerinin değişimi

Ana havuz	Ana Havuz + Hipoklorit	Ana Havuz + Hipoklorit + EKO (3 saat)	Ana Havuz + Hipoklorit + EKO+ Evaporasyon
>20000 ¹	17120 ¹	7830 ¹	5600 ¹
12346 ²	10031 ²	13531 ²	0 ²
%6 ³	%0.6 ³	%0.15 ³	%0.07 ³
23588 ⁴	22303 ⁴	21375 ⁴	292 ⁴
1.74 ⁵	3.64 ⁵	0.96 ⁵	0.09 ⁵

¹ KOİ(mg/L), ² Sülfat(mg/L), ³ Klorür(mg/L), ⁴ TOC(mg/L), ⁵ H₂O₂(%)

5.6. Atıksu Numunesinde (Dengeleme Tankı) Evaporasyon + FeSO₄ + 50 mL %28 Ferrat Bulguları

Ana Havuz'a gelen atık sulardan 500 mL numune alınarak 90 °C de 3 saat evaporasyon işlemi uygulandı, TBA (Tert-butil Alkol) ün ortamdan uzaklaşım uzaklaşmadığına GC-MS ile kontrol edildi. Daha sonra evaporasyondan alınan numuneye 50 mL %20 FeSO₄ eklenerek 1 saat 155 rpm de karıştırıldı. pH=11'de çökeltim uygulandıktan sonra süzdürülen numuneye 50 mL 9.5 pH'lı %28 Ferrat çözeltisinden eklendi ve 4 saat karıştırıldı. Bu deney sonuçları aşağıdaki tabloda verilmiştir. Evaporasyon işlemi sonunda KOİ=9690 mg/L, Sülfat=60 mg/L, Klorür=318 mg/L, Serbest Klor=0.20 mg/L ve hidrojen peroksit %0.052457. Evaporasyon+ 50 mL FeSO₄(pH=11) yapılan deneyde KOİ=8030 mg/L, sülfat=60 mg/L, Klorür=6108 mg/L, %H₂O₂=0.05162 ve Serbest Klor=0.23 mg/L ölçülmüştür. Evaporasyon sonrasında numuneye 50 mL %20 FeSO₄ ve 50 mL %20 Ferrate eklendiğinde KOİ=7660 mg/L, sülfat=86 mg/L, Klorür=6191 mg/L, Serbest Klor=0.17 mg/L ve %H₂O₂=0.017163 bulunmuştur. KOİ giderimi en yüksek verimde evaporasyon+50 mL %20 FeSO₄+50 mL (FeO₄)⁻² reaksiyonları sonucunda gerçekleşmiştir. Peroksit konsantrasyonu tüm reaksiyon işlemleri sonucunda azalmıştır. Klorür ve sülfat gideriminde farklı giderim verimleri ile karşılaşılmıştır. Doğrudan bir gösterge olarak akım yoğunluğu,

elektrokimyasal oksidasyon prosesinde bozunma etkisinin en etkili parametresi olarak kabul edilir. Mevcut kontrol aralığında, akım yoğunluğu arttıkça •OH ve diğer yüksek reaktif grupların üretim hızı artar(Li ve diğ.,2020).

Tablo 5.6. Evaporasyon, Evaporasyon + 50 mL %20 FeSO₄, Evaporasyon + %20 FeSO₄ + 50 mL (FeO₄)⁻² reaksiyon sonucunda kirlilik parametrelerinin değişimi

Ana havuz	Ana Havuz + Evaporasyon (pH=2.40)	Ana Havuz + EVA.+ 50 mL FeSO₄ (pH=11)	Ana Havuz + EVA.+ 50 mL FeSO₄ + 50 mL (FeO₄)⁻ (pH=7)
15260 ¹	9690 ¹	8030 ¹	7660 ¹
1313 ²	318 ²	6108 ²	6191 ²
0.058596 ³	0.052457 ³	0.05162 ³	0.017163 ³
0.37 ⁴	0.20 ⁴	0.23 ⁴	0.17 ⁴

¹ KOİ(mg/L), ² Klorür(mg/L), ³ H₂O₂(%), ⁴ Serbest Klor(mg/L)

5.7. Atıksu Numunesinde (Dengeleme Tankı) Persülfat, Elektrokimyasal Oksidasyon (4 Amper, 3 cm levha aralığı + 2 saat oksidasyon) Bulguları

Ana havuz numunesinden 500 mL bir behere aktarıldıktan sonra 5 gr persülfat eklendi ve elektrokimyasal oksidasyon işlemine başlandı, elektrokimyasal oksidasyonda sıcaklığın artması ve persülfatın aktivasyon sıcaklığı dikkate alınarak 70 °C de numune alınıp değerlendirme yapılmıştır. Bu seri deneyde KOİ, Sülfat ve %H₂O₂ ölçümleri yapılmıştır. Persülfat ile yapılan oksidasyon sonucunda KOİ değerinde bir değişim elde edilememiştir. Sülfat konsantrasyonu 15803 mg/L ölçülmüştür. Persülfat + Elektrokimyasal oksidasyon sonucunda, bir saat sonunda KOİ konsantrasyonu 13300 mg/L'ye azalmıştır. İki saat reaksiyon sonunda KOİ konsantrasyonu 8560 mg/L'ye azalmıştır. Sülfat konsantrasyonu 17607 ve 16757 mg/L bulunmuştur. H₂O₂ konsantrasyonu persülfat ve elektrokimyasal oksidasyon sonucunda azalmıştır. %H₂O₂ konsantrasyonu %0.018-0.060 arasında değişmektedir. Kirleticilerin gideriminde en yüksek verim persülfat+elektrokimyasal Oksidasyon sonucunda gerçekleşmiştir. Bu proste sülfat giderimi beklenmemektedir. Sadece izleme amacıyla ölçülmüştür.

Tablo 5.7. Persülfat + Elektrokimyasal oksidasyon (4 A, 1.0-2.0 saat, levha aralığı 3.0 cm) ve Persülfat + Elektrokimyasal Oksidasyon reaksiyon sonucunda kirlilik parametrelerinin değişimi

Ana havuz	Ana Havuz + Persülfat	Ana Havuz + Persülfat + EKO (1 saat)	Ana Havuz + Persülfat + EKO (2 saat)
>20000 ¹	>20000 ¹	13300 ¹	8560 ¹
11248 ²	15803 ²	17607 ²	16757 ²
0.82 ³	0.018 ³	0.060 ³	0.028 ³

¹ KOİ(mg/L), ² Sülfat(mg/L), ³ H₂O₂(%)

5.8. Atıksu Numunesinde (Dengeleme Tankı) Hipoklorit + Elektrokimyasal Oksidasyon + Ozon (4 Amper, 5 cm levha aralığı + 3 saat oksidasyon) Bulguları

500 mL'lik ana havuz suyu 2 mL enzim ve 30 mL %15 hipoklorit eklenerek peroksitten arındırılmıştır. Sonrasında 3 saatlik elektrokimyasal oksidasyon işlemi uygulanmıştır (pH artmış ve köpürme gözlemlenmiştir). %25'lik ozon ile oksidasyon için 25 dk bekletildikten sonra analizleri yapılmıştır (köpürme ve renkte açılma gözlemlenmiştir). Hipoklorit ile oksidasyon sonucunda KOİ, %H₂O₂, Sülfat ve TOC değerleri sırasıyla 18930 mg/L, %0.32, 6618 mg/L ve 2963 mg/L bulunmuştur. 30 ml %15 Hipoklorit + Elektrokimyasal oksidasyon işleminde KOİ konsantrasyonu 20000 mg/L'den 12510 mg/L'ye azalmıştır. TOC konsantrasyonu 3046 mg/L'den 2553 mg/L'ye azalmıştır. H₂O₂ ve Sülfat konsantrasyonları %0.015 ve 11629 mg/L ölçülmüştür. 30mL %15 Hipoklorit + 3 saat Elektrokimyasal oksidasyon + %25 25 dk Ozonlama (pH=4-pH=5) işlemi sonucunda KOİ=6460 mg/L ve TOC=2384 mg/L ölçülmüştür. H₂O₂ değeri en düşük seviyeye azalmıştır(%0.013). Sülfat konsantrasyonu 10194 mg/L tespit edilmiştir. En yüksek verim Hipoklorit + Elektrokimyasal oksidasyon + Ozon oksidasyonu sonucunda bulunmuştur. Sülfat konsantrasyonları giriş atıksu karakteristiğine bağlı olarak değişmektedir.

Tablo 5.8. Hipoklorit, Hipoklorit + Elektrokimyasal oksidasyon (3.0 saat) ve Hipoklorit + Elektrokimyasal Oksidasyon (3.0 saat) + Ozon (25 dk) reaksiyon sonucunda kirlilik parametrelerinin değişimi.

Ana havuz	Ana Havuz + Hipoklorit	Ana Havuz + Hipoklorit + EKO (3 saat)	Ana Havuz + Hipoklorit + EKO (3 saat)+Ozon (25 dk)
>20000 ¹	18930 ¹	12510 ¹	6460 ¹
1.4 ²	0.32 ²	0.015 ²	0.013 ²
8466 ³	6618 ³	11629 ³	10194 ³
3046 ⁴	2963 ⁴	2553 ⁴	2384 ⁴

¹ KOİ(mg/L), ² H₂O₂(%), ³ Sülfat(mg/L), ⁴ TOC(mg/L)

5.9. Atıksu Numunesinde (Dengeleme Tankı) Hipoklorit + Elektrokimyasal Oksidasyon + Ozon (1 A, 4.6 V, 3.0 saat oksidasyon).

500 mL'lik Ana havuz numunesi 2 mL atez enzim ile serbest peroksitten arındırılmıştır. Üzerine 30 mL %15 Hipoklorit eklenerek bağlı peroksit de yok edilmek istenmiştir. Eklenmeden önceki pH değeri: 3,89 eklendikten sonraki pH değeri: 4,45'dir. Sonrasında paslanmaz çelik elektrotlar ile 1 A, 4.6 V da Elektrokimyasal Oksidasyon işlemine başlanmıştır(pH=5). Elektrokimyasal oksidasyon işlemi 3 saat sürmüş ve işlem esnasında köpürme ve pH'da yükselme gözlemlenmiştir(pH=7). Elektrokimyasal oksidasyon işleminden sonra %20 olarak ayarlanan ozon jeneratörü ile O₃ eklemesi yapılmış ve 20 dk boyunca devam etmiştir(pH=7). Köpürme ve renkte açılma gözlemlenmiştir. Bu seri deneylerde 30 mL %15 hipoklorit ile oksidasyonda çıkış KOİ değeri 8930 mg/L ölçülmüştür, Hidrojen peroksit, sülfat, klorür ve serbest klor konsantrasyonlarında düşüş gözlenmiştir. Hipoklorit+elektrokimyasal oksidasyon sonucunda KOİ konsantrasyonu 20000 mg/L'den 11430 mg/L'ye azalmıştır. Elektrokimyasal oksidasyon nedeniyle ortamda klorür artışı görülmüştür. Klorür konsantrasyonu 27510 mg/L olarak ölçülmüştür. Sülfat ve serbest klorür konsantrasyonları dengeleme havuzuna göre azalma göstermiştir. Hipoklorit+elektrokimyasal oksidasyon+ozon oksidasyonu sonucunda KOİ en düşük değere düşmüştür. KOİ konsantrasyonu 7750 mg/L'ye azalmıştır. Sülfat, hidrojen peroksit,klorür ve serbest klor konsantrasyonları sırasıyla 6933 mg/L, %0.17,13015mg/L ve 0.21 mg/L bulunmuştur. Tüm yöntemler kıyaslandığında en yüksek organik madde giderimi hipoklorit+elektrokimyasal oksidasyon+ozon oksidasyonunda gerçekleşmiştir. Çıkış hidrojen peroksit konsantrasyonları

yaklaşık olarak aynı bulunmuştur. Sülfat giderimi en yüksek %22 olarak gerçekleşmiştir. Sülfat ve klorür konsantrasyonları giriş atık su karakteristiğine bağlı olarak değişmektedir.

Tablo 5.9. Hipoklorit, Hipoklorit + Elektrokimyasal oksidasyon(3.0 saat) ve Hipoklorit + Elektrokimyasal Oksidasyon (3.0 saat)+ Ozon (25 dk) reaksiyon sonucunda kirlilik parametrelerinin değişimi

Ana havuz	Ana Havuz + Hipoklorit	Ana Havuz + Hipoklorit + EKO (3 saat)	Ana Havuz + Hipoklorit + EKO (3 saat) + Ozon (25 dk)
>20000 ¹	8930 ¹	11430 ¹	7750 ¹
1.4 ²	0.32 ²	0.17 ²	0.17 ²
8466 ³	6618 ³	7292 ³	6933 ³
4715 ⁴	216 ⁴	27510 ⁴	13015 ⁴
11.40 ⁵	0.27 ⁵	0.59 ⁵	0.21 ⁵

¹ KOİ(mg/L), ² H₂O₂(%), ³ Sülfat(mg/L), ⁴ Klorür(mg/L), ⁵ Serbest Klor(mg/L)

5.10. Atıksu Numunesinde (Dengeleme Tankı) 50 mL Hipoklorit + Ozon Oksidasyon Çalışması Bulguları

500 mL lik ana havuz suyuna 50 mL %15 Hipoklorit eklendi, bir miktar köpürme gözlemlendikten sonra pH ölçümü yapıldı (pH=7) Ana havuz suyuna hipoklorit eklendiğinde bir miktar köpük oluşmuştur, bunun sebebi serbest peroksitin hipoklorit ile parçalanmasıdır. 3 saat süren %25 ozonlama uygulama sırasında her saat başı numune alınıp analiz edilmiştir. Sonuçlar ise aşağıda tabloda verilmiştir. Sonuçlardan da görüldüğü gibi KOİ gideriminde önemli bir giderim verimi sağlanamamıştır. Sülfat ve klorür konsantrasyonları giriş atık su karakteristiğine bağlı olarak değişmektedir.

Tablo 5.10. Hipoklorit ile oksidasyon, Hipoklorit + Ozon Oksidasyonu işleminin sonucunda KOİ konsantrasyonunun değişimi

Ana havuz	Ana Havuz + Hipo	Ana Havuz + Hipo + Ozon (1 saat)	Ana Havuz + Hipo + Ozon (2 saat)	Ana Havuz + Hipo + Ozon (3 saat)
>20000 ¹	>20000 ¹	19390 ¹	17070 ¹	17020 ¹
8655 ²	6755 ²	7122 ²	7256 ²	7312 ²
4743 ³	5577 ³	13786 ³	15816 ³	15899 ³
1,5 ⁴	0,99 ⁴	0,56 ⁴	0,46 ⁴	0,41 ⁴
3855 ⁵	3467 ⁵	3321 ⁵	3289 ⁵	3253 ⁵

¹ KOİ(mg/L), ² Sülfat(mg/L), ³ Klorür(mg/L), ⁴ H₂O₂(%), ⁵ TOC(mg/L)

5.11. Atıksu Numunesinde (Dengeleme Tankı) Hipoklorit + Elektrokimyasal Oksidasyon (Plakalar Arası Mesafe 4 cm, 4 A, 3.0 saat) + Ozon Bulguları

Ana havuz numunesinden 500 mL numune alınmıştır. Üzerine 2 mL enzim 30 mL %15 hipoklorit eklenerek peroksitten arındırılmıştır(pH=5). Sonrasında numuneye elektrokimyasal oksidasyon işlemi uygulanmıştır(pH=4). Numune 3 saat boyunca paslanmaz çelik plakalar ile oksitlendirilmiştir. Numunede ilk andan itibaren pH yükselmesi ve köpürme, renkte kararırma gözlemlenmiştir. 3. saatin sonunda numune arıtma tesisinde kullanılan polyester filtre bezinden geçirilip 1 saat ozonlama işlemi yapılmıştır. Ozon işlemi esnasında numunenin pH=7 dir, bu işlem esnasında da köpürme gözlemlenmiştir. pH=7.0'de ozon(O₃) ve hidroksil radikalleri(OH) ortamda mevcuttur. Tablo 5.11'den görüldüğü gibi KOİ değeri en düşük hipoklorit + elektrokimyasal oksidasyon + ozonlama işlemi sonunda elde edilmiştir. Sülfat konsantrasyonları kullanılan sülfürik asit konsantrasyonlarına bağlı olarak artma ve azalma görülmüştür. Ozonlama işlemi sonucunda peroksit en düşük konsantrasyona azalmıştır(%0.008).

Tablo 5.11. Hipoklorit, Hipoklorit + Elektrokimyasal oksidasyon ve Hipoklorit + Elektrokimyasal Oksidasyon + 1 saat Ozon reaksiyon sonucunda kirlilik parametrelerinin değişimi(4.0 A, plak mesafesi 4.0 cm, 3.0 saat oksidasyon)

Ana havuz	Ana Havuz + Hipoklorit	Ana Havuz + Hipoklorit +EKO	Ana Havuz + Hipoklorit + EKO + Ozon
>20000 ¹	16618 ¹	15840 ¹	12750 ¹
8466 ²	6618 ²	16107 ²	10018 ²
1.4 ³	0.32 ³	0.042 ³	0.008 ³
3986 ⁴	3566 ⁴	2855 ⁴	2533 ⁴

¹ KOİ(mg/l), ² Sülfat(mg/l), ³ H₂O₂(%), ⁴ TOC(mg/L)

5.12. Atıksu Numunesinde (Dengeleme Tankı) Hipoklorit + Elektrokimyasal Oksidasyon (Plakalar Arası Mesafe 3 cm, 4 Amper, 3 saat) Bulguları

Ana havuz numunesinden 500 mL bir behere alındı, numunenin pH değeri 4 e getirildi sonrasında 2 mL enzim eklenerek serbest peroksit giderilmiştir. 30 mL %15 hipoklorit eklenerek saflaştırma işlemi uygulanmıştır. Üç saat zaman periyodunda elektrokimyasal oksidasyon işlemi yapılmıştır. Deneyler 3.0 cm plak arası, 4 A akım şiddetinde üç saat elektrokimyasal işlemi uygulanmıştır. Hipoklorit oksidasyonu sonucunda KOİ, sülfat ve hidrojen peroksit değerleri 18670 mg/L, 10346 mg/L ve %2.5 bulunmuştur. Bir saat elektrokimyasal oksidasyon sonunda KOİ, sülfat konsantrasyonları 17840 mg/L ve 9238 mg/L değerine azalmıştır. H₂O₂ değeri 0.012-0.0055 oranında değişmektedir. İki saat oksidasyon sonucunda KOİ ve sülfat 9230 mg/L ve 8259 mg/L değerine azalmıştır. Üç saat sonunda KOİ en düşük değere düşmüştür. KOİ giderim verimi %64 oranında gerçekleşmiştir. Sülfat konsantrasyonu 8259 mg/L-9814 mg/L aralığında değişmektedir. Sülfat değişimi giriş atık su karakteristiği ve kullanılan sülfürik asit ile ilgilidir.

Tablo 5.12. Hipoklorit ve Hipoklorit + Elektrokimyasal oksidasyon sonucunda kirlilik parametrelerinin değişimi

Ana havuz	Ana Havuz + Hipoklorit	Ana Havuz + Hipoklorit + Elektrokimyasal Oksidasyon (1 saat)	Ana Havuz + Hipoklorit + Elektrokimyasal Oksidasyon (2 saat)	Ana Havuz + Hipoklorit + Elektrokimyasal Oksidasyon (3 saat)
>20000 ¹	18670 ¹	17840 ¹	9230 ¹	7310 ¹
10346 ²	9379 ²	9238 ²	8259 ²	9814 ²
2.5 ³	0.0098 ³	0.012 ³	0.0055 ³	0.0055 ³

¹ KOİ(mg/L), ² Sülfat(mg/L), ³ H₂O₂(%)

5.13. Atıksu Numunesinde (Dengeleme Tankı) Hipoklorit + FeSO₄ + Elektrokimyasal Oksidasyon (Plakalar Arası Mesafe 3 cm, 4 Amper, 3 saat) Çalışması Bulguları

Ana havuz numunesinden 500 mL bir behere alındı, numunenin pH değeri 4 e getirildi sonrasında 2 mL enzim eklenerek serbest peroksit ortamdan giderildi. 30 mL %15 hipoklorit eklenerek oksidasyon işlemi uygulandı. 1 saat karıştırıldı pH=4'de 40 mL %10 luk FeSO₄ çözeltisinden eklendi ve elektrokimyasal oksidasyon işlemi sürdürüldü. pH 4-5'de 3 saat sürecek EKO işlemine başlandı her saat başı numune alınarak analizleri yapıldı. Bu deney kapsamında, hipoklorit + FeSO₄ + EKO deneyleri yapılmıştır. Oksidasyon sürecinde kirlilik parametrelerinin değişimi incelenmiştir. Ana havuzda yapılan ölçümde KOİ, sülfat ve H₂O₂ konsantrasyonları sırasıyla >20000 mg/L, 10346 mg/L, %2.5 ölçülmüştür. Tüm bu işlemler sonucunda bir saatlik oksidasyon sonunda KOİ=8270 mg/L, sülfat=12640 mg/L, H₂O₂=%0.018 konsantrasyonları bulunmuştur. İki saat sonunda KOİ konsantrasyonu 7660 mg/L'ye azalmıştır. pH'ın 4'e ayarlanması esnasında kullanılan sülfürik asit konsantrasyonu nedeniyle ortamda sülfat konsantrasyonu artmaktadır. Hidrojen peroksit konsantrasyonu yaklaşık olarak aynı kalmaktadır. 3 saat reaksiyon sonunda kirlilik parametreleri konsantrasyonlarında önemli bir değişim olmamıştır.

Tablo 5.13. Hipoklorit ve Hipoklorit + FeSO₄ + EKO sonucunda kirlilik parametrelerinin değişimi

Ana havuz	Ana Havuz + Hipoklorit	Ana Havuz + Hipoklorit + FeSO ₄ + EKO (1 saat)	Ana Havuz + Hipoklorit + FeSO ₄ + EKO (2 saat)	Ana Havuz + Hipoklorit + FeSO ₄ + EKO (3 saat)
>20000 ¹	18670 ¹	8270 ¹	7660 ¹	7780 ¹
10346 ²	9379 ²	12640 ²	13084 ²	14846 ²
2.5 ³	0.1 ³	0.018 ³	0.014 ³	0.011 ³

¹ KOİ (mg/L), ² Sülfat(mg/L), ³ H₂O₂(%)

5.14. Atıksu Numunesinde (Dengeleme Tankı) Elektrokimyasal Oksidasyon (Plakalar Arası Mesafe 3 cm, 1 Amper, 3 saat) Çalışması Bulguları

500 mL'lik ana havuz suyu 2 mL enzim ile serbest peroksitten arındırıldıktan sonra, 3 saatlik elektrokimyasal oksidasyon işlemi uygulanmıştır, her saat başı alınan numunelerin analizleri yapılmıştır. (1 A ve 6 V da uygulamalar yürütülmüştür). Birinci saatin sonunda az miktarda köpürme ve pH'da yükselme gözlemlenmiştir. İkinci saatin sonunda bol miktarda köpürme ve çamur oluşumu gözlemlenmiştir. Üçüncü saatin sonunda ise pH=4'den 11'e çıkmıştır, suyun rengi çok koyu hale gelmiştir. Atıksu renginde koyulaşma çelik levhadan iyonlaşan demir konsantrasyonundan kaynaklanmaktadır. Ana havuzda KOİ konsantrasyonu birinci saat sonunda 18840 mg/L'ye, ikinci saat sonunda 11950 mg/L'ye, üçüncü saat sonunda 8600 mg/L'ye azalmıştır. Sülfatın oksidasyon ile giderilmesi mümkün değildir. Hidrojen peroksit %0.68'den %0.0186'e azalmıştır. Elektrokimyasaldaki TOC ve KOİ giderimi doğrudan akım yoğunluğuna ve anot elektrot performansına bağlıdır(Can ve diğ, 2019).

Tablo 5.14. Atıksu numunesinde farklı elektrokimyasal oksidasyon süresi sonucunda kirlilik parametrelerinin değişimi (Plakalar arası mesafe 3.0 cm, 1 A, 1.0-3.0 saat)

Ana havuz	EKO (1.0 saat)	EKO (2.0 saat)	EKO (3.0 saat)
>20000 ¹	18840 ¹	11950 ¹	8600 ¹
10346 ²	9401 ²	13433 ²	10031 ²
0.68 ³	0.02070 ³	0.02023 ³	0.0186 ³
1,4 ⁴	0,053 ⁴	0,036 ⁴	0,021 ⁴
4150 ⁵	3844 ⁵	2577 ⁵	2136 ⁵

¹ KOİ(mg/L), ² Sülfat (mg/L), ³ Klorür(mg/L), ⁴ H₂O₂(%), ⁵ TOC(mg/L)

5.15. Atıksu Numunesinde (Dengeleme Tankı) Elektrokimyasal Oksidasyon (Plakalar Arası Mesafe 2 cm, 1 Amper, 3 saat) Çalışması Bulguları

500 mL'lik ana havuz suyu 2 mL enzim ile serbest peroksitten arındırıldıktan sonra, 3 saatlik elektrokimyasal oksidasyon işlemi uygulanmıştır, her saat başı alınan numunelerin analizleri yapılmıştır (1 A ve 6 V da uygulamalar yürütülmüştür.) Birinci saatin sonunda az miktarda köpürme ve pH'da yükselme gözlemlenmiştir. İkinci saatin sonunda bol miktarda köpürme ve çamur oluşumu gözlemlenmiştir. Üçüncü saatin sonunda ise pH 4'den 11'e çıkmıştır. Çelik elektrotun iyonlaşması nedeniyle suyun rengi çok koyu hale gelmiştir. Üç saat elektrokimyasal oksidasyon sonucunda KOİ değeri 20000 mg/L'den 11560 mg/L'ye azalmıştır. Sülfat konsantrasyonu 8998 ile 10672 mg/L arasında değişmektedir. Oksidasyon süresine bağlı olarak hidrojen peroksit konsantrasyonu azalmıştır. Üç saatlik oksidasyon sonucunda KOİ giderim verimi %42 olarak bulunmuştur.

Tablo 5.15. Atıksu numunesinde farklı elektrokimyasal oksidasyon süresi sonucunda kirlilik parametrelerinin değişimi (Plakalar arası mesafe 2.0 cm, 1 A, 1.0-3.0 saat)

Ana havuz	EKO (1.0 saat)	EKO (2.0 saat)	EKO (3.0 saat)
>20000 ¹	14920 ¹	13070 ¹	11560 ¹
9781 ²	10672 ²	8998 ²	9444 ²
0.04958 ³	0.04965 ³	0.02832 ³	0.01695 ³

¹ KOİ (mg/L), ² Sülfat(mg/L), ³ H₂O₂(%)

5.16. Atıksu Numunesinde (Dengeleme Tankı) Elektrokimyasal Oksidasyon (Plakalar Arası Mesafe 1 cm, 1 Amper, 3 saat) Çalışması Bulguları

500 mL'lik ana havuz suyu 2 mL enzim ile serbest peroksitten arındırıldıktan sonra, 3 saatlik elektrokimyasal oksidasyon işlemi uygulanmıştır, her saat başı alınan numunelerin analizleri yapılmıştır. (1 A ve 6 V da uygulamalar yürütülmüştür). Birinci saatin sonunda az miktarda köpürme ve pH da yükselme ve renkte koyulaşma gözlemlenmiştir. İkinci saatin sonunda bol miktarda köpürme ve çamur oluşumu gözlemlenmiştir. Üçüncü saatin sonunda ise pH 4'den 11'e çıkmıştır, suyun rengi çok koyu hale gelmiştir. İki saat reaksiyon sonunda KOİ giderim verimi %20.7 olarak gerçekleşmiştir. Üç saatlik reaksiyon sonunda %33 olarak bulunmuştur. Sülfat konsantrasyonları sülfat radikal oluşumu açısından önemlidir. Sülfatın oksidasyon ile giderilmesi mümkün değildir.

Tablo 5.16. Atıksu numunesinde farklı elektrokimyasal oksidasyon süresi sonucunda kirlilik parametrelerinin değişimi (Plakalar arası mesafe 1.0 cm, 1 A, 1.0-3.0 saat)

Ana havuz	EKO (1.0 saat)	EKO (2.0 saat)	EKO (3.0 saat)
>20000 ¹	16500 ¹	15860 ¹	13500 ¹
10346 ²	8988 ²	8488 ²	8422 ²
0.18 ³	0.091 ³	0.022 ³	0.012 ³

¹ KOİ(mg/L), ² Sülfat(mg/L), ³ H₂O₂(%)

5.17. Atıksu Numunesinde (Dengeleme Tankı) Elektrokimyasal Oksidasyon (Plakalar Arası Mesafe 3 cm, 5 Amper, 3 saat) Çalışması Bulguları

500 mL'lik ana havuz suyu 2 mL enzim ile serbest peroksitten arındırıldıktan sonra, 3 saatlik elektrokimyasal oksidasyon işlemi uygulanmıştır, her saat başı alınan numunelerin analizleri yapılmıştır.(5 A ve 12 V da uygulamalar yürütülmüştür.). Bir saatin sonunda pH yükselmesi olmuştur (pH=4) ve renk koyulaşmıştır. Paslanmaz çelik elektrotlar korozyona uğramıştır, bu sebeple KOİ'nin yükseldiği düşünülmektedir. İkinci saatin sonunda pH=4 den 7 ye yükselmiştir, renk daha da koyulaşmış ve çamur oluşmuştur. Üçüncü saatin sonunda pH=7'de sabit kalmıştır, bolca çamur oluşmuştur. Ana havuzda KOİ 20000 mg/L'den birinci ve üçüncü saat sonunda 13320 ve 9060 mg/L'ye azalmıştır. Üç saat elektrokimyasal oksidasyon sonunda KOİ giderme verimi %55 olarak gerçekleşmiştir. Ortam pH'na bağlı

olarak sülfat konsantrasyonu değişmektedir. Peroksit giderim verimi >99 olarak gerçekleşmektedir.

Tablo 5.17. Atıksu numunesinde farklı elektrokimyasal oksidasyon süresi sonucunda kirlilik parametrelerinin değişimi (Plakalar arası mesafe 3.0 cm, 5 A, 1.0-3.0 saat)

Ana havuz	EKO (1.0 saat)	EKO (3.0 saat)
>20000 ¹	13320 ¹	9060 ¹
10346 ²	6988 ²	12303 ²
2.5 ³	0.046 ³	0.013 ³

¹ KOİ(mg/L), ² Sülfat(mg/L), ³ H₂O₂(%)

5.18. Atıksu Numunesinde (Dengeleme Tankı) Elektrokimyasal Oksidasyon (Plakalar Arası Mesafe 3 cm, 4 Amper, 3 saat) Çalışması Bulguları

500 mL'lik ana havuz suyu 2 mL enzim ile serbest peroksitten arındırıldıktan sonra, 3 saatlik elektrokimyasal oksidasyon işlemi uygulanmıştır, her saat başı alınan numunelerin analizleri yapılmıştır(4 A ve 12 V da uygulamalar yürütülmüştür). Bir saatin sonunda pH=4 ölçülmüştür. Atıksu demir iyonizasyonu nedeniyle renkte koyulaşma gözlemlenmiştir. Paslanmaz çelik elektrotlar korozyona uğramıştır. İki saatin sonunda pH=4'den pH=7'ye yükselmiştir. Atıksu rengi daha fazla koyulaşmıştır ve çamur oluşumu gözlemlenmiştir. Üç saat reaksiyon sonunda pH=7'de kalmış ve bol miktarda çamur oluşumu tespit edilmiştir. Birinci ve ikinci saat sonunda tüm kirletici parametrelerinin konsantrasyonlarında azalma görülmüştür. Üç saat reaksiyon sonunda Fe⁺² iyonlaşması nedeniyle KOİ'de yükselme tespit edilmiştir. İki ve üç saat reaksiyon sonunda KOİ giderme verimleri sırasıyla %50 ve %33 olarak gerçekleşmiştir.

Tablo 5.18. Atıksu numunesinde farklı elektrokimyasal oksidasyon süresi sonucunda kirlilik parametrelerinin değişimi (Plakalar arası mesafe 3.0 cm, 4 A, 1.0-3.0 saat)

Ana havuz	EKO(1.0 saat)	EKO(2.0 saat)	EKO(3.0 saat)
>20000 ¹	16150 ¹	9910 ¹	13320 ¹
10348 ²	10346 ²	10357 ²	13107 ²
0.18 ³	0.043 ³	0.086 ³	0.095 ³

¹ KOİ(mg/L), ² Sülfat(mg/L), ³ H₂O₂(%)

5.19. Atıksu Numunesinde (Dengeleme Tankı) Elektrokimyasal Oksidasyon (Plakalar Arası Mesafe 3 cm, 3 Amper, 3 saat) Çalışması Bulguları

500 mL'lik ana havuz suyu 2 mL enzim ile serbest peroksitten arındırıldıktan sonra, 3 saatlik elektrokimyasal oksidasyon işlemi uygulanmıştır, her saat başı alınan numunelerin analizleri yapılmıştır (3 A ve 8 V da uygulamalar yürütülmüştür). Bir saatin sonunda pH=4 olarak ölçülmüştür. Renk koyulaşmaya başlamıştır. Paslanmaz çeliklerde demir iyonlaşması nedeniyle KOİ'de yükselme gerçekleşmiştir. İki saat reaksiyon sonunda pH=4'den pH=7'ye yükselmiştir. Renkte koyulaşma artmış ve çamur artışı görülmüştür. Üç saatin sonunda renk ve çamur artışı daha fazla gerçekleşmiştir. pH=7'de sabit kalmıştır. Bir, iki ve üçüncü saat sonunda KOİ değeri 20000mg/L'den 8820 mg/L, 9390 mg/L ve 12280 mg/L olarak ölçülmüştür. Sülfat konsantrasyonları 9314-13353 mg/L aralığında değişmiştir. Hidrojen peroksit giderimi %71-%92 oranında gerçekleşmiştir.

Tablo 5.19. Atıksu numunesinde farklı elektrokimyasal oksidasyon süresi sonucunda kirlilik parametrelerinin değişimi (Plakalar arası mesafe 3.0 cm, 3 A, 8 V, 1.0-3.0 saat)

Ana havuz	EKO(1.0 saat)	EKO(2.0 saat)	EKO(3.0 saat)
>20000	8820	9390	12280
9781	9314	13353	10401
0.18	0.053	0.014	0.014

¹ KOİ(mg/L), ² Sülfat(mg/L), ³ H₂O₂(%)

5.20. Atıksu Numunesinde (Dengeleme Tankı) Elektrokimyasal Oksidasyon (Plakalar Arası Mesafe 3 cm, 2 Amper, 1-3 saat) Çalışması Bulguları

500 mL'lik ana havuz suyu 2 mL enzim ile serbest peroksitten arındırıldıktan sonra, 3 saatlik elektrokimyasal oksidasyon işlemi uygulanmıştır, her saat başı alınan numunelerin analizleri yapılmıştır (2 A ve 8 V da uygulamalar yürütülmüştür). pH=4 civarında ölçülmüş ve renk ve çamur oluşumu gözlemlenmiştir. Elektrokimyasal oksidasyonun 2. Saatinde pH=7'ye yükselmiştir. Renkte koyulaşma ve çamur oranında artış tespit edilmiştir. Reaksiyon süresi üç saat olduğunda pH nötral bölgede ölçülmüş ve yüksek miktarda çamur oluşmuştur. KOİ giderim verimleri 1. saat sonunda %44.3 ve 2. Saat sonunda %32.5 olarak gerçekleşmektedir. KOİ deki artış Fe^{+2} iyon girişimi nedeniyle gerçekleştiği düşünülmektedir. Sülfat konsantrasyonları sülfürik asit kullanımı nedeniyle artmaktadır.

Tablo 5.20. Atıksu numunesinde farklı elektrokimyasal oksidasyon süresi sonucunda kirlilik parametrelerinin değişimi (Plakalar arası mesafe 3.0 cm, 2 A, 8 V, 1.0-3.0 saat)

Ana havuz	EKO (1.0 saat)	EKO (2.0 saat)	EKO (3.0 saat)
>20000 ¹	>20000 ¹	11140 ¹	13530 ¹
9781 ²	9814 ²	13911 ²	14672 ²
0.18 ³	0.13 ³	0.10 ³	0.07 ³

¹ KOİ(mg/L), ² Sülfat(mg/L), ³ H₂O₂(%)

5.21. Atıksu Numunesinde (Dengeleme Tankı) Aktif Karbon + Elektrokimyasal Oksidasyon (Plakalar Arası Mesafe 3 cm, 4 Amper, 3 saat) Çalışması Bulguları

Dengeleme havuzundan alınan 500 mL numunenin pH değeri 4-5 arasına ayarlanmıştır getirilir. 12 gr aktif karbon 140 rpm de karışan numuneye eklenir, üzerine 0,40 mL atez enzim eklenmiştir (numunenin içinde bulunan serbest peroksitin parçalanması için). Bir saat karıştırılan numune süzgeç kağıdından geçirilir, sonrasında elektrokimyasal oksidasyon işlemine başlanmıştır. Güç kaynağı 4 A, 20 V değerine ayarlanır, hızlı karıştırıcı üstünde 1000 rpm'de karışan numuneye batırılan elektrotlar ile elektrokimyasal oksidasyon işlemine başlanır. Üç saat süren elektrokimyasal oksidasyon işlemi esnasında sıcaklık artmış ve aktif karbonlar çözülerek suya koyu mavi rengini vermiştir bu esnada volt değeride düşmüştür, 8 V nihai voltaj değeridir, bol miktarda köpük oluşmuş atık suda bulunan organik maddeler oksitlenmiştir (demir elektrotlar kullanılmıştır). Dengeleme havuzunda kirlilik

değerleri Tablo 5.21’de görülmektedir. Aktif karbon + elektrokimyasal oksidasyon sonucunda KOİ giderme verimi %62 olarak gerçekleşmiştir. pH değeri 3.0’den 8.0’e yükselmiştir.

Tablo 5.21. Atıksu numunesinde elektrokimyasal oksidasyon ve aktif karbon uygulamasında kirlilik parametrelerinin değişimi (Plakalar arası mesafe 3.0 cm, 4 A, 20 V, 3.0 saat)

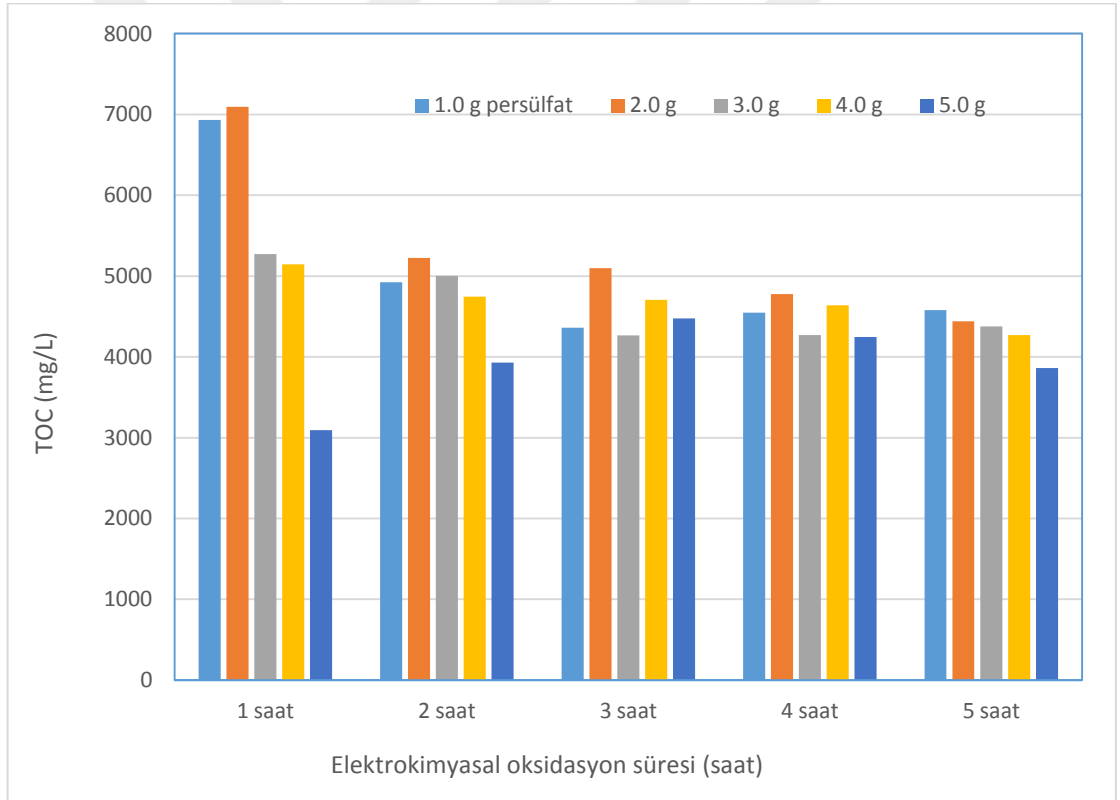
Ana Havuz	Ana havuz + AC + EKO
>20000 ¹	7590 ¹
8390 ²	15140 ²
0,25 ³	0,07 ³
3 ⁴	8 ⁴

¹ KOİ(mg/L), ² Sülfat(mg/L), ³ %H₂O₂, ⁴ pH

5.22. Elektrokimyasal oksidasyon ile Farklı Persülfat ve farklı akım şiddeti koşullarında TOC giderim veriminin değişimi

Bu çalışmada 1-5 gr persülfat konsantrasyonlarında 1-5 A akım şiddetinde deneyler yapılarak mevcut atıksuda organik madde giderimi çalışılmıştır. Şekil 5.1’den görüldüğü gibi 1.0 g persülfat konsantrasyonunda atıksu TOC konsantrasyonu 7393 mg/L’den birinci, ikinci, üçüncü, dördüncü ve beşinci saat sonunda sırasıyla 6930 mg/L, 4925 mg/L, 4360 mg/L, 4547 mg/L ve 4577 mg/L’ye azalmıştır. Üç saat sonunda en yüksek TOC giderim verimi elde edilmiştir. 2.0 g persülfat konsantrasyonunda atıksu TOC konsantrasyonu 7393 mg/L’den birinci, ikinci, üçüncü, dördüncü ve beşinci saat sonunda sırasıyla 7096 mg/L, 5223 mg/L, 5096 mg/L, 4777 mg/L ve 4441 mg/L’ye azalmıştır. Beş saat sonunda en yüksek TOC giderim verimi elde edilmiştir. 2-4 saatleri arasında TOC giderimi daha yavaş düşüş göstermiştir. 3.0 gr persülfat ve 1 Amper akım koşullarında zamanla TOC değişimi gösterilmiştir. Atıksu giriş KOİ konsantrasyonu 7393 mg/L’dir. Birinci saat sonunda TOC değeri 5274 mg/L’ye azalmıştır. Üç saat sonunda KOİ giderim verimi %42.32 bulunmuştur. Beş saat sonunda KOİ giderimi %41 olarak bulunmuştur. TOC değeri zamanla düzenli olarak azalmıştır. En yüksek TOC giderimi ilk bir saat sonunda gerçekleşmiştir. Birinci saat sonunda giderim verimi yaklaşık %30 civarında gerçekleşmiştir. Beş saat reaksiyon sonunda TOC giderimi %42.27 bulunmuştur. 1.0 gr, 2.0 g, 3.0 g persülfat oksidasyonuna göre 4.0 g

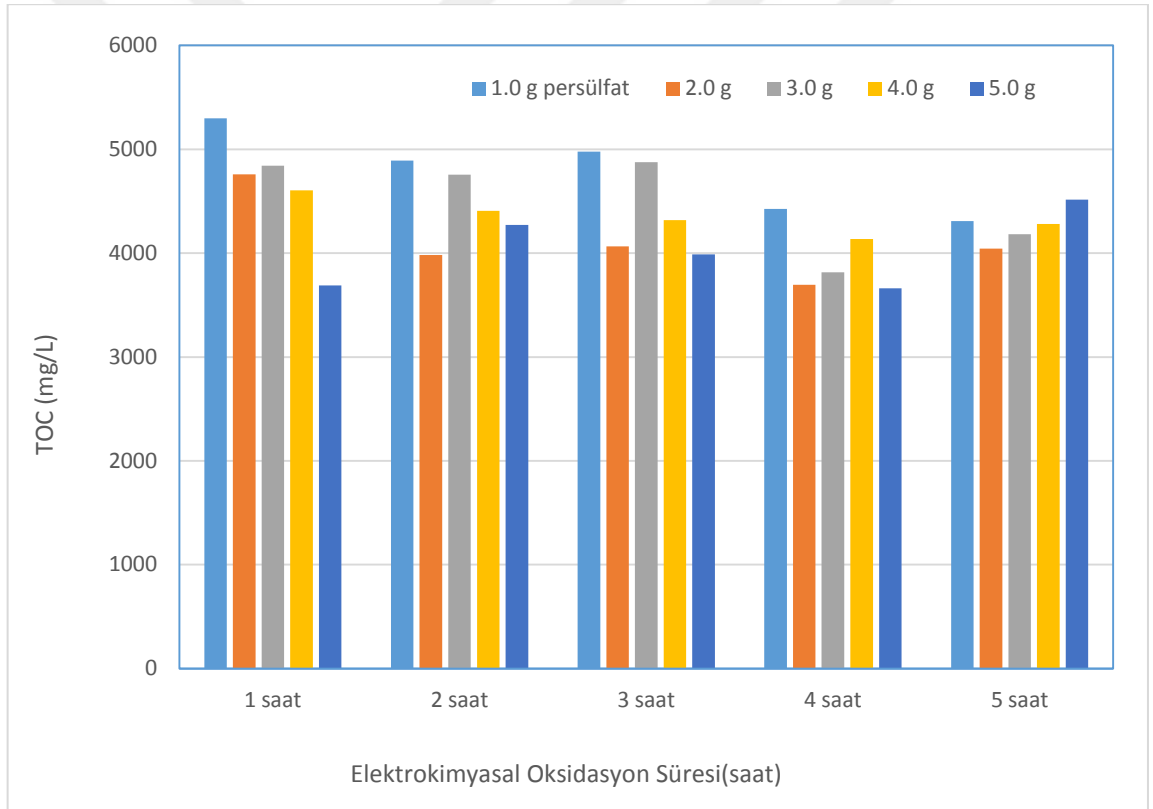
persülfat konsantrasyonunda daha yüksek verim elde edilmiştir. Persülfat konsantrasyonu arttıkça birinci saat oksidasyon sonucunda TOC giderim verimi de artmaktadır. 5.0 g persülfat konsantrasyonunda çıkış TOC değerleri verilmiştir. En yüksek TOC giderim verimleri 5.0 g persülfat konsantrasyonunda elde edilmiştir. 1.0-4.0 g persülfat konsantrasyonunda birinci saat sonunda TOC konsantrasyonu genel olarak 5000 mg/L'den yüksek bulunmuştur. 5.0 g persülfat konsantrasyonunda birinci saat sonunda TOC konsantrasyonu 3099 mg/L bulunmuştur. Reaksiyon süresi arttıkça TOC tekrar yükselmiş. Beşinci saat sonunda 3861 mg/L'ye azalmıştır. Zamanla TOC değerindeki artış nedeni tam olarak tespit edilememiştir. 1-5 g persülfat konsantrasyonları kıyaslandığında aynı akım koşullarında beş saatlik reaksiyon süresinde persülfat konsantrasyonu arttıkça organik madde gideriminin arttığı tespit edilmiştir.



Şekil 5.1. Elektrokimyasal oksidasyon ile farklı persülfat konsantrasyonlarında (1.0-5.0 g) zamanla TOC değişimi (TOC=7393 mg/L, pH=9.33, 1.0 Amper akım)

Bir gram persülfat konsantrasyonunda, 2 Amper akım koşullarında yapılan deneylerde bir saat reaksiyon süresi sonunda TOC giderim verimi %28.4 bulunmuştur. Beş saatlik

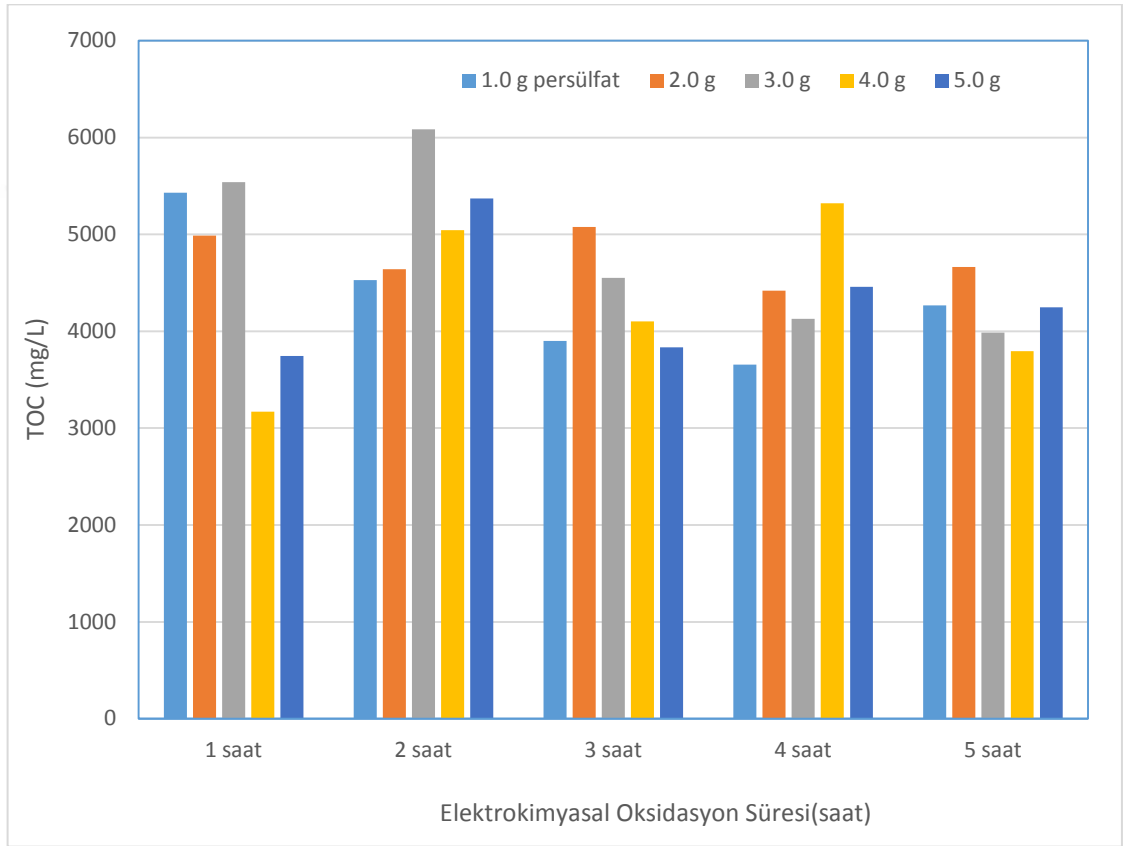
reaksiyon süresinde TOC değerleri 4427 ila 4929 arasında değişmektedir. 2 Amper akım koşullarında 2.0 g persülfat konsantrasyonunda TOC değişimi 1 saat, 2 saat, 3 saat, 4 saat ve 5 saat reaksiyon süresinde sırasıyla 4759 mg/L, 3982 mg/L, 4065 mg/L, 3695 mg/L ve 4044 mg/L ölçülmüştür. 2 g persülfat giderme verimi, 1.0 gr persülfata göre daha yüksek bulunmuştur. 3 g persülfat konsantrasyonunda TOC değişim aralığı 3816-4877 mg/L'dir. 2 g persülfat konsantrasyonuna göre sonuçlar daha yüksek bulunmuştur. Aynı akım koşullarında persülfat konsantrasyonu 4 g yükseltildiğinde bir saat sonunda TOC konsantrasyonu 4606 mg/L bulunmuştur. Dört saat sonunda TOC konsantrasyonu 4137 mg/L ölçülmüştür. 5 g persülfat konsantrasyonunda ilk bir saat sonunda en yüksek TOC giderme verimi gerçekleşmiştir. Dört saat sonunda TOC konsantrasyonu 3662 mg/L bulunmuştur.



Şekil 5.2. Elektrokimyasal oksidasyon ile farklı persülfat konsantrasyonlarında (1.0-5.0 g) zamanla TOC değişimi (TOC=7393 mg/L, pH=6.5, 2.0 Amper akım)

3 Amper akım şiddetinde 1-5 g persülfat konsantrasyonunda 5 saatlik elektrokimyasal oksidasyon deneyleri yapılmıştır. En yüksek giderim verimi ilk bir saat reaksiyon süresinde gerçekleşmektedir. 1 ila 5 saatlik reaksiyon süresinde TOC giderim verimleri %26.5 ila %50.5

arasında değişmektedir. 2 g persülfat konsantrasyonunda 1-5 saat reaksiyon süresinde TOC değişim aralığı 4418-5079 mg/L arasında bulunmuştur. 3 g persülfat konsantrasyonunda yapılan deneyde çıkış TOC değişim aralığı 3988 ile 6086 mg/L dir. 4 g persülfat konsantrasyonunda en yüksek verim ilk bir saatlik reaksiyon süresinde gerçekleşmiştir. TOC giderim verimi %57.7-%28.9 aralığında değişmektedir. Persülfat konsantrasyonu 5 g olduğunda çıkış TOC konsantrasyonu 3745 ile 5371 mg/L aralığında değişmektedir.

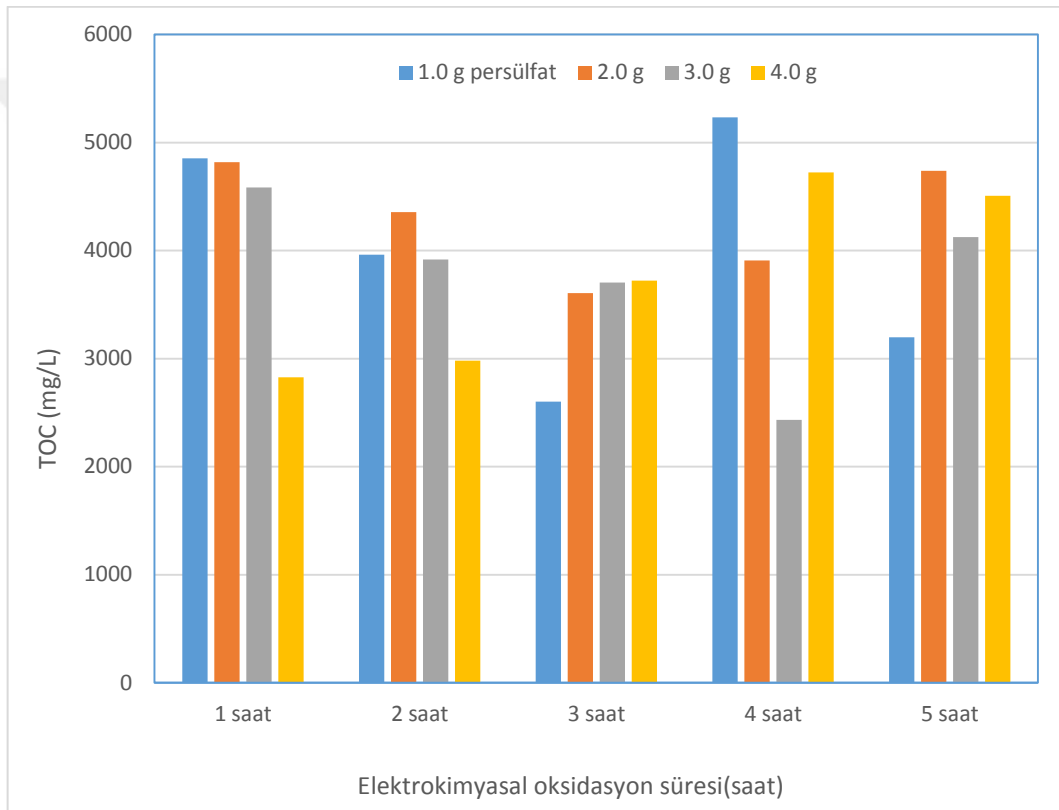


Şekil 5.3. Elektrokimyasal oksidasyon ile farklı persülfat konsantrasyonlarında(1.0-5.0 g) zamanla TOC değişimi (TOC=7486 mg/L, pH=6.5, 3.0 Amper akım)

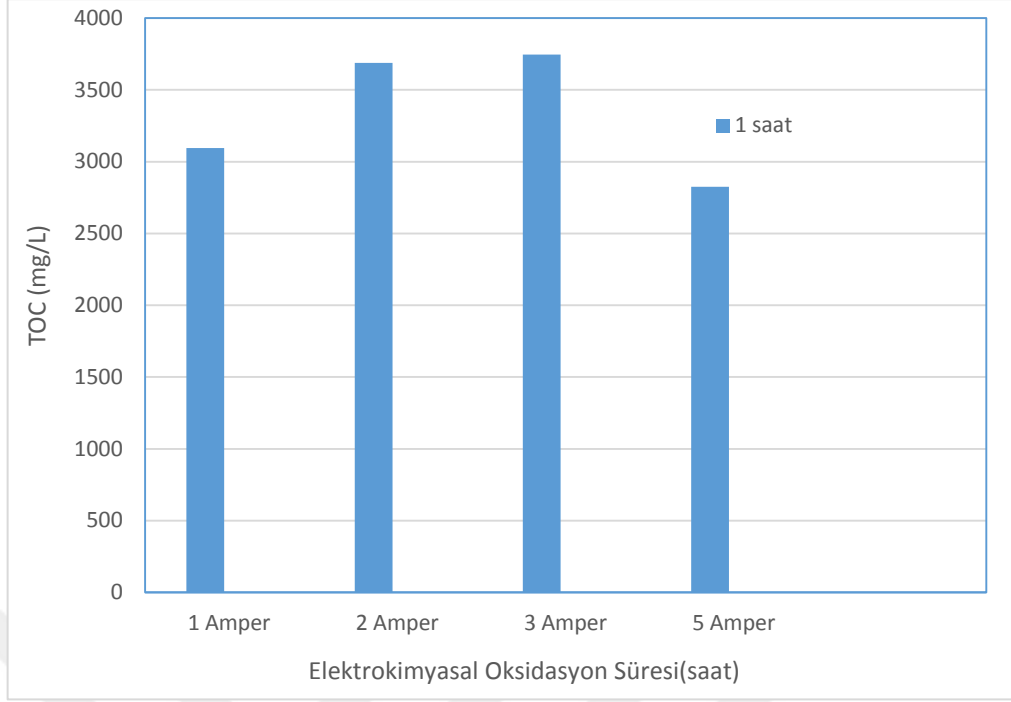
5 Amper akım koşullarında 1-5 g persülfat konsantrasyonlarında 5 saatlik reaksiyon süresinde TOC konsantrasyon değişimi şekil5.4'de verilmiştir. Şekil5.4'den görüldüğü gibi ilk bir saatlik reaksiyon süresi sonunda TOC giderim verimi %35.2 bulunmuştur. Reaksiyon süresi 5 saat olduğunda TOC giderim verimi %57.3 bulunmuştur. 1 g persülfat konsantrasyonunda 3 saat sonunda TOC konsantrasyonu 7486 mg/L'den 2603 mg/L'ye

azalmıştır. Birinci saat sonunda TOC konsantrasyonu 4854 mg/L ölçülmüştür. En yüksek TOC giderimi yaklaşık %65 bulunmuştur.

İki gram persülfat konsantrasyonunda aynı deney koşullarında bir, iki, üç, dört ve beş saat reaksiyon süresinde TOC giderim verimleri sırasıyla %35.6, %41.8, %51.8, %47.8 ve %36.7 olarak gerçekleşmiştir. Üç gram persülfat konsantrasyonunda 1 ile 5 saat reaksiyon süresince TOC giderim verimleri %38.8 (1 saat), %47.7(2 saat), %50.5(3 saat), %67.5(4 saat) ve %44.9(5 saat) olarak hesaplanmıştır. 4 gram persülfat konsantrasyonlarında çıkış TOC konsantrasyonları 2862-4722 mg/L arasında değişmektedir. En yüksek giderim verimi 1.saat sonunda elde edilmiştir(E=%62.2).



Şekil 5.4. Elektrokimyasal oksidasyon ile farklı persülfat konsantrasyonlarında(1.0-5.0 g) zamanla TOC değişimi (TOC=7486 mg/L, pH=6.5, 5.0 Amper akım)



Şekil 5.5. Elektrokimyasal oksidasyon ile 5 g persülfat konsantrasyonunda 1 saat reaksiyon sonunda TOC değişimi (TOC=7486 mg/L, pH=6.5, 1.0-5.0 Amper akım)

Şekil 5.1'den görüldüğü gibi en yüksek TOC giderim verimleri ilk bir saat içerisinde gerçekleşmiştir. Bu nedenle farklı akım koşullarında 1 saat elektrokimyasal oksidasyon sonunda 5.0 g persülfat konsantrasyonunda çıkış TOC konsantrasyonları Şekil 5.5'de gösterilmiştir. 1 Amper ve 5 Amper akım yoğunluğunda en yüksek TOC giderim verimleri gerçekleşmiştir. 2 ve 3 Amper akım koşullarında ilk bir saat içerisinde TOC giderimleri yaklaşık olarak aynı değerde bulunmuştur.

6. SONUÇLAR

Organik maddelerin mineralizasyonunda düşük ve yüksek akım koşullarında, iki ve üç saatlik reaksiyon sonucunda (aynı deney koşullarında), 2 A akım şiddetinde KOİ değeri >20000 mg/L'den 11140 mg/L ve 13530 mg/L'ye, 3 A akım şiddetinde KOİ değeri 9390 mg/L ve 12280 mg/L'ye, 4 A akım şiddetinde KOİ değeri 9910 mg/L ve 13320 mg/L, 5 A akım şiddetinde üç saat reaksiyon sonucunda KOİ değeri 9060 mg/L'ye azalmıştır. Akım yoğunluğunda artış zamana bağlı olarak KOİ değerinde sistematik bir artış yada azalma meydana getirmemiştir. 2 A akım şiddetinden 5 A akım şiddetine yükseltildiğinde, üç saat reaksiyon sonunda çıkış KOİ değerinde 1.49 kat azalma (verim yaklaşık olarak %50 artmıştır) tespit edilmiştir.

5 A, 20 V akım şiddetinde bir saat reaksiyon sonunda pH=3, pH=6.5, pH=9 ve pH=11'de yapılan elektrokimyasal oksidasyon işlemi sonunda en yüksek KOİ giderim verimleri sırasıyla pH=6.5 (E=%58.3), pH=9 (E=%57.85), pH=11 (E=%55), ve pH=3'de (E=%52.6) bulunmuştur.

5 A, 20 V akım koşullarında 3 saat reaksiyon sonucunda, demir sülfat ile kimyasal arıtma sonrası elde edilen üst sıvı fazda farklı pH'larda yapılan elektrokimyasal oksidasyon işlemi sonucunda en yüksek TOC ve KOİ giderimi pH=2'de bulunmuştur. pH=4'de yapılan oksidasyonda TOC ve COD değerlerinde artış olmuştur. pH'ın artması ile TOC giderim verimi artmıştır. Klorür ve sülfat gideriminde önemli bir farklılık gözlemlenmemiştir.

5 A ve 10 V akım koşullarında dengeleme tankından alınan atıksularda kireç ile çöktürme sonrasında elektrokimyasal oksidasyon işlemi sonucunda KOİ'de yükselme (pH=3 ve pH=11) ve çok az da olsa düşüş görülmüştür. TOC gideriminde en yüksek giderim pH=5 ve pH=7'de gözlemlenmiştir. Demir sülfat ile yapılan elektrokimyasal oksidasyon sonuçları kireç ile yapılan elektrokimyasal oksidasyona göre daha yüksek bulunmuştur. Demir sülfat ile yapılan oksidasyonda en yüksek TOC giderim verimi %51 iken kireç ile elde edilen en yüksek değer %13 bulunmuştur. Kireç ile çöktürme veriminin düşük olması nedeniyle KOİ artışı gerçekleşmiştir.

5 A ve 15 V akım koşullarında kireç ve demir sülfatın birlikte kullanıldığı kimyasal arıtma sonrasında yapılan elektrokimyasal oksidasyon verimleri, sadece kireç ile yapılan çalışmaya göre daha yüksek, demir sülfat deneyleri ile yapılan sonuçlara daha yakın bulunmuştur. En yüksek KOİ giderme verimi %49 olarak gerçekleşmiştir. Kireç kullanımı

çöktürme verimini negatif olarak etkilemiştir. Çıkış KOİ'deki artışın bu nedenle gerçekleştiği düşünülmüştür.

Dengeleme çıkışından alınan atıksu numunesi hipoklorit oksidasyonu sonrasında KOİ giderim verimi %14.4 olarak bulunmuştur. Bu atıksu üç saat elektrokimyasal oksidasyonu sonunda KOİ giderme verimi %54 olarak bulunmuştur. Elektrokimyasal oksidasyon sonucu oluşan atıksu evaporasyon işlemine tabi tutulmuştur. KOİ giderme verimi %67'ye yükselmiştir. Hipoklorit + Evaporasyon işlemi kireç+sülfat+elektrokimyasal proseslerine göre daha yüksek kirlilik giderimine sahiptir. Hipoklorit+elektrokimyasal oksidasyon+evaporasyon sonucunda sülfat giderme verimi %100 olarak gerçekleşmiştir. Bu oksidasyon işlemleri sonucunda TOC giderim verimi de >%99 oranında gerçekleşmiştir.

Bu seri deney çalışmasında uçucu organik maddelerin atıksudan uzaklaştırmak amacıyla evaporasyon işlemi uygulandı ve kalan organik maddelerin giderimi için FeSO_4 ve ferrat(FeO_4^-) uygulamaları yapılmıştır. Evaporasyonla organik maddelerin %36.6'sı giderilmiştir. pH=7 KOİ gideriminde optimum olarak tespit edilmiştir. Evaporasyon sonrasında atıksuya uygulanan demir sülfat ve ferrat uygulamasında KOİ giderimi %49.8 olarak bulunmuştur. Bu yöntem hipoklorit+elektrokimyasal oksidasyon+evaporasyon işleminde elde edilen KOİ giderim veriminden(%72 KOİ giderimi) daha düşük bulunmuştur.

KOİ gideriminde persülfat ve persülfat+elektrokimyasal oksidasyon(1.0-2.0 saat) yöntemleri sonucunda sadece persülfat uygulamasında KOİ giderim verimi %0 olarak gerçekleşmiştir. Birinci ve ikinci saat sonunda persülfat+elektrokimyasal oksidasyon sonunda %33.5 ve %57.2 KOİ giderimi bulunmuştur. Diğer oksidasyon yöntemleri ile kıyaslandığında organik madde gideriminin evaporasyon ve hipoklorit+elektrokimyasal oksidasyon+evaporasyon yöntemlerine göre %10-%15 daha düşük olduğu tespit edilmiştir. KOİ giderim verimi farklı pH'da yapılan elektrokimyasal oksidasyon yöntemi(%52-%58) ile yaklaşık aynı bulunmuştur.

Bu bölümde yapılan deneylerde hipoklorit+elektrokimyasal oksidasyon(4 A akım koşullarında, 3.0 saat oksidasyon)+ozon oksidasyonu sonucunda KOİ ve TOC gideriminde %67.7 ve %21.7 değerleri elde edilmiştir. Bu yöntem hipoklorit+elektrokimyasal oksidasyon+evaporasyon yönteminde elde edilen değerden(%72) %5 daha düşüktür. Ozon oksidasyonu organik madde gideriminde artışa neden olmuştur. Organik peroksit giderimi anti peroksit enzimi ile giderilmiştir(%77). Kalan hidrojen peroksidin yaklaşık %96'sı oksidasyon sonucunda giderilmiştir.

Hipoklorit oksidasyonunda KOİ gideriminde farklılık atıksu içerisinde bulunan KOİ bileşenlerinin farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 4 A'de hipoklorit+elektrokimyasal oksidasyon da KOİ giderme verimi %37.5 iken 1.0 A'de %42.9 bulunmuştur. Atıksu KOİ bileşenlerinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Ozon ilavesi durumunda 1.0 A ve 4.0 A akım koşullarında KOİ giderimi sırasıyla %61.25 ve %67.7 bulunmuştur. Hipoklorit+Ozon oksidasyonunda KOİ giderim verimlerinin çok düşük olması atıksu içerisinde ozon ile parçalanamayan organik bileşiklerin olduğunu göstermektedir. Tablo 8, Tablo 9 ve Tablo 10'da verilen hipoklorit oksidasyon sonuçlarından da görüldüğü gibi giderim verimlerinin çok farklı olması atıksu karakteristiğinin değişmesinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Üretim proseslerinde, farklı zaman periyotlarında farklı kimyasal madde üretimi nedeniyle KOİ bileşenlerinin de değiştiği bilinmektedir.

1 A, 4 A(5 cm levha aralığı), 4 A(4 cm levha aralığı) deneyleri karşılaştırıldığında KOİ giderim verimleri sırasıyla %61.25, %67.7 ve %36.25 bulunmuştur. KOİ gideriminin akım şiddetine bağlı olmadığı, atıksu üretim proseslerinden kaynaklanan ürün profiline bağlı olduğu tespit edilmiştir. Diğer seri deneylerde görüldüğü gibi sülfat gideriminde sistematik bir azalma ya da artış gözlemlenmemiştir. Hipoklorit ve ozon oksidasyon sonuçlarından da görüldüğü gibi organik madde giderim verimliliğinin, atıksu karakteristiğine bağlı olduğu düşünülmektedir. Üretim proseslerinde çok farklı organik madde üretimi yapılmaktadır.

Tablo 5.12'den görüldüğü gibi elektrokimyasal oksidasyon süresi arttıkça KOİ giderim verimi artmıştır. Oksidasyon süresi 1 saatten 3.0 saate yükseltildiğinde KOİ giderme verimi %10.8'den %63.45'e yükselmiştir. 4.0 A akım şiddetinde 3.0 cm levha aralığında KOİ giderimi %63.45 bulunmuştur (3.0 saat oksidasyon süresinde). Aynı akım şiddetinde(4.0 A) 4.0 ve 5.0 cm levha aralıklarında KOİ giderme verimi %36.25 ve %67.7 bulunmuştur. KOİ gideriminde levha açıklığına bağlı sistematik azalma ya da artış tespit edilememiştir.

Tablo 5.13'den görüldüğü gibi (3.0 cm plaka açıklığı, 4.0 A akım şiddeti) hipoklorit ile KOİ gideriminde düşük verim elde edilmiştir(%6.7). Hipoklorit ile yapılan diğer set çalışmalarında da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Hipoklorit(HOCl) + FeSO₄ + EKO işleminde oksidasyon süresi arttıkça KOİ giderim verimi artmaktadır.Organik madde giderimi %58.65-%61.7 aralığında değişmektedir.

Tablo 5.14 ile Tablo 5.16'da görüldüğü gibi plakalar arası mesafe, farklı akım şiddetleri(A), ve reaksiyon sürelerine bağlı olarak elektrokimyasal oksidasyon sürelerine bağlı olarak kirlilik parametrelerinin değişimi görülmektedir. 1.0 A akım şiddetinde, 3.0 cm plaka

boşluğunda bir, iki ve üçüncü saatin sonunda KOİ giderim verimleri sırasıyla %5.8, %40.25 ve %57 bulunmuştur. Aynı akım şiddetinde(1.0 A) 2.0 cm plaka boşluğunda birinci, ikinci ve üçüncü saat sonunda KOİ giderim verimleri sırasıyla %25.4, %34.65 ve %42.2 bulunmuştur. Yine 1.0 A akım şiddetinde 1.0 cm plaka boşluğunda bir, iki ve üç saat reaksiyon sonunda KOİ giderim verimleri sırasıyla %17.5, %20.7 ve %32.5 tespit edilmiştir. Sonuç olarak oksidasyon süresi arttıkça KOİ giderim verimi artmaktadır. Plakalar arası mesafe azaldıkça KOİ giderim verimi azalmaktadır.

Tablo 5.17-Tablo 5.20'de aynı levha boşluklarında(3.0 cm) farklı akım şiddetlerinde(2.0 A-5.0 A) KOİ giderim verimleri incelenmiştir. Deney koşullarının farklı olmasına rağmen sülfat gideriminde çok düşük giderim verimleri olduğu görülmüştür. Hidrojen peroksit gideriminde temel basamak anti peroksit olduğu tespit edilmiştir. 5.0 A ve 3.0 cm levha boşluğunda bir ve üç saat reaksiyon sonunda KOİ giderim verimi sırasıyla %33.4 ve %54.7 bulunmuştur. Akım 4.0 A'e düşürüldüğünde aynı levha aralığında (3.0 cm) bir, iki ve üç saat sonunda sırasıyla KOİ verimleri %19.25, %50.45 ve %33.4 verimleri elde edilmiştir.3.0 A akım koşullarında (levha arası mesafe 3.0 cm) bir, iki ve üç saat sonunda elektrokimyasal oksidasyon sonunda KOİ verimleri sırasıyla %55.9, %53.05 ve %38.6 hesaplanmıştır. Son olarak akım şiddeti aynı levha açıklığında 2.0 A'e düşürüldüğünde birinci, ikinci ve üçüncü saat sonunda KOİ giderimi sırasıyla %0.0, %44.3 ve %32.35 bulunmuştur. Akım şiddeti arttığında ikinci saat sonunda KOİ giderim veriminde sistematik artış ya da azalış görülmemiştir. İkinci saat sonunda KOİ giderim verimleri %44.3-%53.05 arasında değişmektedir. Üçüncü saat sonunda KOİ değerlerinde artış olmuştur. Buna bağlı olarak da KOİ giderim verimi azalmıştır. Be değişimde iki sonuç çıkarılmıştır. İlk olarak elektrokimyasal oksidasyon süresi arttıkça reaktör ortamında yeni organik maddelerin oluştuğu ve bu maddelerin elektrokimyasal olarak oksitlenemediği sonucuna varılmıştır. İkinci olarak ortamda artan demir(+2) iyonunun KOİ girişimine neden olduğudur.

Bu deneyde atıksu önce aktif karbon ile adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuş ve burada elde edilen atıksu elektrokimyasal oksidasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu çalışmada akım şiddeti 4.0 A, 20 V akım ponansiyeli ve 3.0 saat reaksiyon süresi uygulanmıştır. Üç saat elektrokimyasal oksidasyon sonucunda KOİ giderme verimleri %62.05 bulunmuştur. Önceki deneylerle kıyaslandığında aktif karbon+elektrokimyasal oksidasyon uygulamasının diğer deney sonuçlarına yakın olduğu bulunmuştur.

Farklı persülfat konsantrasyonlarında ve farklı akım koşullarında yapılan elektrokimyasal oksidasyonda en yüksek TOC giderim verimleri ilk bir saat reaksiyon süresinde gerçekleşmiştir. Reaksiyon süresine ve akım koşullarına bağlı olarak düzenli bir TOC giderimi gerçekleşmemiştir. En düşük TOC konsantrasyonu 5 Amper akım koşullarında elde edilmiştir.



KAYNAKLAR

- Barrera-Diaz, C., Canizares, P., Fernandez, F.J., Natividad, R., Rodrigo, M.A. (2014). Electrochemical Advanced Oxidation Processes: An overview of the current Applications to Actual Industrial Effluents. *J. Mex. Chem. Soc.*, 58(3), 256-275.
- Brillas, E., Martinez-Huitle, C.A. (2015). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Appl. Catal.B.* 166-167, 603-643.
- Caliari, P.C., Pacheco, M.J., Ciriaco, L., Lopes, A. (2019). Tannery wastewater: Organic load and sulfide removal Dynamics by electrochemical oxidation at different anode materials. *Environmental Technology and Innovation*, 14, 100345.
- Can, O.T., Gengec, E., Kobya, M. (2019). TOC and COD removal from instant coffee and coffee products production wastewater by chemical coagulation assisted electrooxidation. *Journal of Water Process Engineering*, 28, 28-35.
- Candia Onfray, C., Espinoza, N., Sabino da Silva, E.B., Toledo Neira, C., Espinoza, L.C., Santander, R., Garcia, V., Salazar, R. (2018). Treatment of Winery wastewater by anodic oxidation using BDD electrode. *Chemosphere*, 206, 709-717.
- ElMekawy A, Hegab HM, Losic D, Saint CP, Pant D (2016). Applications of graphene in microbial fuel cells: the gap between promise and reality. *Renew Sust Energy Rev.* doi:10.1016/j.rser.2016.10.044.
- Feng, C., Sugiura, N., Schimade, S., Maekawa, T. (2003). Development of a high performance electrochemical wastewater treatment system. *J. Hazard. Mat.B*, 103, 65-78.
- GilPavas, E., Dobrosz-Gomez, I., Gomez-Garcia, M.A. (2018). Optimization of sequential chemical coagulation –electro-oxidation process for the treatment of an industrial textile wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, 22, 73-79.
- Kurt, U., Apaydin, O., Gonullu, M.T. (2007). Reduction of COD in wastewater from an organized tannery industrial region by Electro-Fenton Process. *J. Hazard. Mat.* 143-33-40.
- Li, W., Liu, G., Miao, D., Li, Z., Chen, Y., Gao, X., Liu, T., Wei, Q., Ma, L., Zhou, K., Yu, Z. (2020). Electrochemical Oxidation of Reactive Blue 19 on boron-doped diamond anode with different supporting electrolyte. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8, 103997.
- Martinez-Huitle, C.A., Panizza, M. (2018). Electrochemical Oxidation of Organic Pollutants for Wastewater Treatment. *Current Opinion in Electrochemistry*, 11: 62-71.
- Martinez-Huitle, C.A., Ferro, S. (2006). Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chem.Soc. Rev.*, 35, 1324-1340.
- Moreira, F.C., Boaventura, R.A.R., Brillas, E., Vilar, V.J.P. (2017). Electrochemical advanced oxidation processes: a review on their application to synthetic and real wastewaters. *Appl. Catal. B-Environ*, 202, 217-261.

- Palma-Gayes, R.E., Guzman-Duque, F.L., Penuela, G., Gonzalez, I., Nava, J.L., Torres-Palma, R.A. (2010). Electrochemical degradation of crystal violet with BDD electrodes: Effect of electrochemical parameters and identification of organic by-products. *Chemosphere*, 81, 26-32.
- Panizza, M., Cerisola, G. (2009). Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chem. Rev.*, 109, 6541-6569.
- Szpyrkowics, L., Kelsall, G.H., Kaul, S.N., Faveri, M. (2001). Performance of electrochemical reactor for treatment of tannery wastewaters. *Chem. Eng. Sci.*, 56, 1579-1586.
- W.A.PHA, AWWA, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20, Federation, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment, Washington DC, USA, 1998.
- Yahiaoui I, Aissani-Benissad F, Fourcade F, Amran A (2013). Removal of tetracycline hydrochloride from water based on direct anodic oxidation (Pb/PbO₂ electrode) coupled to activated sludge culture. *Chem Eng J*, 221:418–425.
- Yao, J., Mei, Y., Xia, G., Lu, Y., Xu, D., Sun, N., Wang, J., Chen, J. (2019). Process Optimization of Electrochemical Oxidation of Ammonia to Nitrogen for Actual Dyeing Wastewater Treatment. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16, 2931. doi:10.3390/ijerph 16162931.
- Zhu, C., Jiang, C., Chen, S., Mei, R., Wang, X., Cao, J., Ma, L., Zhou, B., Wei, Q., Quyang, G., Yu, Z., Zghou, K. (2018). Ultrasound enhanced electrochemical oxidation of Alizarin Red S on boron doped diamond(BDD)anode: Effect of degradation process parameters, *Chemosphere*, 209, 685-695.