

**ELEKTROOKSİDASYON YÖNTEMİ İLE
NONİLFENOLETOKSİLAT-10 (NP10E) ARITIMI VE
YÜZEY YANIT METODU İLE OPTİMİZASYONU**

Sabriye SİVRİ



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELEKTROOKSİDASYON YÖNTEMİ İLE NONİLFENOLETOKSİLAT-10
(NP10E) ARITIMI VE YÜZEY YANIT METODU İLE OPTİMİZASYONU**

Sabriye Sivri

ORCID NO: 0000-0003-3472-6806

Prof. Dr. Gökhan Ekrem ÜSTÜN
(Danışman)

ORCID NO: 0000-0002-7126-6792

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2020

TEZ ONAYI

Sabriye SİVRİ tarafından hazırlanan “ELEKTROOKSİDASYON YÖNTEMİ İLE NONİLFENOLETOKSİLAT-10 (NP10E) ARITIMI VE YÜZEY YANIT METODU İLE OPTİMİZASYONU” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Gökhan Ekrem ÜSTÜN

Başkan : Prof. Dr. Gökhan Ekrem ÜSTÜN
ORCID NO: 0000-0002-7126-6792
Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Sevil ÇALIŞKAN ELEREN
ORCID NO: 0000-0002-8489-9214
Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Ahmet AYGÜN
ORCID NO: 0000-0002-6321-0350
Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa
Bilimleri Fakültesi,
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN
Enstitü Müdürü

.../.../....

U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

17/01/2020

Sabriye SİVRİ

ÖZET

Yüksek Lisans

ELEKTROOKSİDASYON YÖNTEMİ İLE NONİLFENOLETOKSİLAT-10 (NP10E) ARITIMI VE YÜZEY YANIT METODU İLE OPTİMİZASYONU

Sabriye SIVRI

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Gökhan Ekrem ÜSTÜN

Çevreye ve insan sağlığına olan zararlı etkilerin önlenmesi amacı ile atıksular deşarj edilmeden önce alıcı ortam kriterlerine uygun bir şekilde arıtılmalıdır. Kullanılan geleneksel arıtma yöntemleri günümüzde spesifik kirleticilerin giderimi için yetersiz kalmaktadır. Özellikle tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksularda çevre ve insan sağlığına zararlı birçok kimyasal mevcuttur. Örneğin Nonilfenoletoksilat (NPE) gibi kirleticiler endokrin bozucu, toksik ve kanserojen özellik göstermektedir. Bu bileşiklerin yüksek kalıcılıklarından dolayı kimyasal ya da biyolojik olarak arıtımlarında başarılı sonuçlar elde edilememektedir. NPE'lerin kullanımı günümüzde bazı yasal sınırlamalarla kısıtlandırılmıştır. Atıksulardaki konsantrasyonlarına önemli kısıtlamalar getirilmiştir. NPE'ler pek çok ileri arıtma yöntemleri ile arıtılabilmektedir. Bu çalışmada, elektrooksidasyon yöntemi ile sentetik atıksudaki NP10E bileşiğinin arıtılabilirliği araştırılmış elde edilen sonuçlar yüzey yanıt metodu (YYM) kullanılarak optimize edilmiştir. Çalışmada NaCl ve Na₂SO₄ olmak üzere farklı elektrolitlerin KOİ, TOK ve NP10E giderim verimlerine olan etkileri karşılaştırılmıştır. Akım, pH ve elektroliz süresi bağımsız değişkenler olarak seçilmiştir. Bu değişkenlerin KOİ, TOK ve NP10E giderimi üzerine olan etkileri Design Expert yazılımı ile oluşturulan istatistiksel modelle açıklanmıştır. NaCl ve Na₂SO₄ için optimum koşullarda (NaCl'de pH: 8, akım: 4 A, elektroliz süresi: 45 dk, Na₂SO₄'te pH: 5, akım: 2 A, elektroliz süresi: 180 dk) sırası ile % 92,5-76,0 KOİ, % 94,2- 72,8 TOK ve % 85,3-76,3 NP10E giderim verimi elde edilmiştir. Optimum şartlarda gerçek atıksuda NaCl için % 93,0 KOİ, % 95,0 TOK, % 90,8 NP10E giderim verimi elde edilirken, Na₂SO₄ için % 88,4 KOİ, % 83,8 TOK, %88,2 NP10E giderim verimi belirlenmiştir. Elektrik maliyetleri NaCl ve Na₂SO₄ için sırasıyla 0,95 \$/m³ ve 1,30 \$/m³ olarak belirlenmiştir. EO prosesinde NaCl'nin Na₂SO₄ elektrolitine göre daha etkili olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Elektrooksidasyon, Nonilfenoletoksilat, Yüzey Yanıt Metodu

2020, viii + 101 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

NONILFENOLETEOXYLATE-10 (NP10E) TREATMENT WITH ELECTROOXIDATION PROCESS AND OPTIMIZATION WITH SURFACE RESPONSE METHOD

Sabriye SIVRİ

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Gökhan Ekrem ÜSTÜN

To prevent harmful effects to the environment and human health, wastewater should be treated in accordance with the receiving environment criteria before discharge. The conventional treatment methods used today are insufficient for the removal of specific pollutants. Harmful chemicals are observed especially in wastewater disposed by the textile industry. These harmful pollutants such as NPE have endocrine disrupting, toxic and carcinogenic properties. Due to the high persistence of these compounds, successful results cannot be obtained by means of chemical or biological treatment. The use of NPE is restricted by some legal limitations today. Significant restrictions have been enacted on their concentration in wastewater. NPEs can be treated with many advanced treatment methods. In this study, the refinability of NP10E compound in synthetic wastewater by using electrooxidation method was investigated and the results were optimized using Response Surface Methodology (RSM). The effects of different electrolytes such as NaCl and Na₂SO₄ on the efficiency of COD, TOC and NP10E reduction are compared in the study. Current, pH and electrolysis time were selected as independent variables. The effects of these variables on COD, TOC and NP10E removal are explained by the statistical model created with Design Expert software. For NaCl and Na₂SO₄ under optimum conditions (NaCl: pH: 8, current: 4 A, electrolysis time: 45 min, Na₂SO₄: pH: 5, current: 2 A, electrolysis time: 180 min), 92.5-76.0 % COD, 94.2 – 72.8 % TOC and 85.3-76.3 % NP10E removal efficiency was achieved respectively. Under optimum conditions, the actual waste water yield of 93.0 % COD, 95.0 % TOC, and 90.8 % NP10E was obtained for NaCl, while the yield of 88.4 % COD, 83.8 % TOC, and 88.2 % NP10E was obtained for Na₂SO₄. Electricity costs were determined as 0.95 \$/m³ and \$ 1.30 \$/m³ respectively for NaCl and Na₂SO₄. In the EO process, it was found that NaCl was more effective than Na₂SO₄ electrolyte.

Key words: Electrooxidation, Nonylphenolethoxylate, Response Surface Methodology

2020, viii + 101 sayfa.

TEŐEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim süresince yardımlarını eksik etmeyen tez danışmanım Prof. Dr. Gökhan Ekrem ÜSTÜN' e, Deneysel çalışmalarım süresince bana yol gösteren ve desteklerini esirgemeyen Dr. Öğr. Üyesi Ahmet AYGÜN' e, çalışmalarım boyunca misafiri olduğum Bursa Teknik Üniversitesi' nde benden yardımlarını eksik etmeyen Prof. Dr. Mehmet İŐLEYEN' e, laboratuvar çalışmalarımda yardım ve desteğini esirgemeyen Arş. Gör. Okan KARATAŐ' a, tezimin teknik çizim gerektiren kısmında destek aldığım ve her zaman yanımda olan sevgili arkadaşım Arş. Gör. Seda VATAN CAN' a, çalışmanın deneysel aşamasında manevi desteğini esirgemeyen sevgili arkadaşım Elif KOÇ' a ve tüm eğitim hayatım boyunca maddi manevi destek ve sevgilerini esirgemeyen canım aileme teşekkürlerimi sunarım.

Sabriye SİVRİ

17/01/2020

İÇİNDEKİLER

Sayfa

| | |
|---|----|
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. KURUMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI..... | 3 |
| 2.1. Nonilfenol (NP) ve Nonilfenoletoksilat (NPE) Bileşikleri | 3 |
| 2.2. NP ve NPE'nin Üretim ve Kullanım Alanları..... | 5 |
| 2.3. Tekstil Endüstrisinde NP ve NPE Bileşiğinin Kullanımı | 7 |
| 2.4. NP ve NPE Bileşiklerinin Çevresel Ortamlarda Dağılımı | 8 |
| 2.5. NP ve NPE'nin Sağlık ve Çevresel Etkileri | 9 |
| 2.6. Dünya'da ve Türkiye'de NP ve NPE Bileşiğine Getirilen Yasal Sınırlamalar | 10 |
| 2.7. NP ve NPE Bileşiklerinin Gideriminde Kullanılan Arıtma Yöntemleri | 12 |
| 2.7.1. Fizikokimyasal Yöntemler | 12 |
| 2.7.2. Biyolojik Yöntemler | 14 |
| 2.7.3. İleri Oksidasyon Yöntemleri | 15 |
| 2.8. Atıksu Arıtımında Elektrokimyasal Prosesinin Genel Esasları | 19 |
| 2.8.1. Elektrooksidasyon Prosesi | 23 |
| 2.8.2. Elektrooksidasyon Prosesinde Kullanılan Elektrotlar | 26 |
| 2.9. Elektrooksidasyon Prosesini Etkileyen Faktörler | 27 |
| 2.9.1. Akım Yoğunluğu..... | 27 |
| 2.9.2. pH..... | 27 |
| 2.9.3. Süre | 27 |
| 2.10. Literatür Çalışmaları | 28 |
| 2.11. Yüzey Yanıt Metodu (YYM) | 30 |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM | 32 |
| 3.1. Materyal | 32 |
| 3.1.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar | 32 |
| 3.1.2. Sentetik Atıksu Karakteristiği | 33 |
| 3.1.3. Gerçek Atıksu Karakteristiği..... | 33 |
| 3.1.4. Deney düzeneği | 34 |
| 3.2. Metot | 36 |
| 3.3. KOİ analizi | 38 |
| 3.4. TOK analizi | 38 |
| 3.5. Sülfat analizi..... | 38 |
| 3.6. Klorür analizi | 38 |
| 3.7. Yüzey Yanıt Modelinin Oluşturulması | 38 |
| 3.8. Optimizasyon Çalışması | 42 |
| 3.9. Kinetik Deney Çalışmaları | 42 |
| 3.10. Hesaplamalar ve Eşitlikler | 42 |
| 4. BULGULAR VE TARTIŞMA | 44 |
| 4.1. Sentetik NP10E Çözeltisi ile Gerçekleştirilen Optimizasyon Çalışmaları | 44 |
| 4.1.1. NaCl Elektroliti Kullanılarak Gerçekleştirilen Çalışmalar | 44 |
| 4.1.2. Na ₂ SO ₄ Elektroliti Kullanılarak Gerçekleştirilen Deneylerin Sonuçları | 68 |
| 4.2. Gerçek Atıksuda Optimum Şartlarda Gerçekleştirilen Çalışmalar | 90 |
| 4.2.1. NaCl Elektroliti Kullanılarak Gerçekleştirilen Deneylerin Sonuçları | 90 |
| 4.2.2. Na ₂ SO ₄ Elektroliti Kullanılarak Gerçekleştirilen Deneylerin Sonuçları | 91 |
| 5. SONUÇ | 92 |

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

| Simgeler | Açıklama |
|---------------------------------|---------------------------------|
| t | Süre |
| A | Akım |
| V | Volt |
| kWsa | Kilowatt saat |
| \$ | Amerikan Doları |
| L | Litre |
| mg | Miligram |
| kg | Kilogram |
| mL | Mililitre |
| m ³ | Metreküp |
| ng | Nanogram |
| µg | Mikrogram |
| H ₂ O ₂ | Hidrojen peroksit |
| •OH | Hidroksil radikali |
| NaCl | Sodyum klorür |
| Na ₂ SO ₄ | Sodyum sülfat |
| R ² | Regresyon katsayısı |
| Adj-R ² | Düzeltilmiş regresyon katsayısı |
| C _{KOI} | % KOİ giderimi |
| C _{TOK} | % TOK giderimi |
| E _t | Enerji tüketimi |
| E _{tm} | Elektrik tüketim maliyeti |

| Kısaltmalar | Açıklama |
|--------------------|---------------------------|
| NP | Nonilfenol |
| NPE | Nonilfenoletoksilat |
| NP10E | Nonilfenoletoksilat-10 |
| dk | Dakika |
| OSB | Organize Sanayi Bölgesi |
| ATT | Atıksu Arıtma Tesisi |
| EPA | ABD Çevre Koruma Ajansı |
| BKE | Bor Katkılı Elmas |
| EO | Elektrooksidasyon |
| KOİ | Kimyasal Oksijen İhtiyacı |
| TOK | Toplam Organik Karbon |
| YYM | Yüzey Yanıt Metodu |
| F | Fisher Values |
| MKT | Merkezi Kompozit Dizayn |

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

| | |
|---|----|
| Şekil 2.1. Dallanmış NP yapısı | 3 |
| Şekil 2.2. NPE'lerin fiziksel yapısı | 4 |
| Şekil 2.3. NPE'lerin biyolojik ayrışması | 5 |
| Şekil 2.4. Elektrokimyasal proses hücre şekli..... | 20 |
| Şekil 2.5. Elektrokimyasal prosesinde doğrudan oksidasyon..... | 23 |
| Şekil 2.6. Elektrokimyasal prosesinde dolaylı oksidasyon..... | 24 |
| Şekil 3.1. Atıksu Arıtma tesisi numune alma noktası | 34 |
| Şekil 3.2. Elektrokimyasal proses deney düzeneği (simüle sistem) (1) elektrolizör, (2) güç kaynağı, (3) sirkülasyon pompası, (4) besleme tankı..... | 35 |
| Şekil 3.3. Elektrokimyasal proses deney düzeneği..... | 36 |
| Şekil 3.4. Atıksu çözümlerinin hazırlanma işlemi..... | 37 |
| Şekil 4.1. KOİ giderimi için deney sonuçları ve tahmini değerlerin kıyaslanması (NaCl) | 48 |
| Şekil 4.2. pH ve akımın KOİ giderim verimi üzerine etkisi (NaCl, t: 60 dk)..... | 50 |
| Şekil 4.3. pH ve sürenin KOİ giderim verimi üzerine etkisi (NaCl, A: 3A)..... | 51 |
| Şekil 4.4. Akım ve sürenin KOİ giderim verimi üzerine etkisi (NaCl, pH: 6,5) | 52 |
| Şekil 4.5. TOK giderimi için deney sonuçları ve tahmini değerlerin kıyaslanması (NaCl) | 54 |
| Şekil 4.6. pH ve akımın TOK giderim verimi üzerine etkisi (NaCl, t: 60 dk)..... | 56 |
| Şekil 4.7. pH ve sürenin TOK giderim verimi üzerine etkisi (NaCl, A: 3A)..... | 57 |
| Şekil 4.8. Akım ve sürenin TOK giderim verimi üzerine etkisi (NaCl, pH: 6,5) | 58 |
| Şekil 4.9. Maliyet için deney sonuçları ve tahmini değerlerin kıyaslanması (NaCl)..... | 60 |
| Şekil 4.10. pH ve akımın maliyet üzerine etkisi (NaCl, t: 60 dk)..... | 62 |
| Şekil 4.11. pH ve sürenin maliyet üzerine etkisi (NaCl, A: 3A)..... | 63 |
| Şekil 4.12. Akım ve sürenin maliyet üzerine etkisi (NaCl, pH: 6,5) | 64 |
| Şekil 4.13. KOİ sonuçlarının 0.derece kinetiğe uygunluğu (NaCl) | 67 |
| Şekil 4.14. KOİ giderimi için deney sonuçları ve tahmini değerlerin kıyaslanması (Na ₂ SO ₄)..... | 71 |
| Şekil 4.15. pH ve akımın KOİ giderim verimi üzerine etkisi (Na ₂ SO ₄ , t: 135 dk)..... | 73 |
| Şekil 4.16. pH ve sürenin KOİ giderim verimi üzerine etkisi (Na ₂ SO ₄ , A: 3A)..... | 74 |
| Şekil 4.17. Akım ve sürenin KOİ giderim verimi üzerine etkisi (Na ₂ SO ₄ , pH: 6,5) | 75 |
| Şekil 4.18. TOK giderimi için deney sonuçları ve tahmini değerlerin kıyaslanması (Na ₂ SO ₄)..... | 77 |
| Şekil 4.19. pH ve akımın TOK giderim verimi üzerine etkisi (Na ₂ SO ₄ , t: 135 dk)..... | 79 |
| Şekil 4.20. pH ve sürenin TOK giderim verimi üzerine etkisi (Na ₂ SO ₄ , A: 3A) | 80 |
| Şekil 4.21. Akım ve sürenin TOK giderim verimi üzerine etkisi (Na ₂ SO ₄ , pH: 6,5) | 81 |
| Şekil 4.22. Maliyet için deney sonuçları ve tahmini değerlerin kıyaslanması (Na ₂ SO ₄)..... | 83 |
| Şekil 4.23. pH ve akımın maliyet üzerine etkisi (Na ₂ SO ₄ , t: 135 dk)..... | 85 |
| Şekil 4.24. pH ve sürenin maliyet üzerine etkisi (Na ₂ SO ₄ , A: 3A)..... | 86 |
| Şekil 4.25. Akım ve sürenin maliyet üzerine etkisi (Na ₂ SO ₄ , pH: 6,5)..... | 87 |
| Şekil 4.26. KOİ sonuçlarının 1.derece kinetiğe uygunluğu (Na ₂ SO ₄)..... | 90 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

| | |
|--|----|
| Çizelge 2.1. NP bileşiminin fiziksel ve kimyasal özellikleri | 3 |
| Çizelge 2.2. NP ve NPE üretim miktarları | 6 |
| Çizelge 2.3. Elektrokimyasal redoks reaksiyonları | 19 |
| Çizelge 3.1. NaCl parametrelerin seviye ve değerleri | 39 |
| Çizelge 3.2. Na ₂ SO ₄ parametrelerin seviye ve değerleri | 39 |
| Çizelge 3.3. NaCl elektroliti için deneysel koşullar | 40 |
| Çizelge 3.4. Na ₂ SO ₄ elektroliti için deneysel koşullar | 40 |
| Çizelge 3.4. Na ₂ SO ₄ elektroliti için deneysel koşullar (Devam) | 41 |
| Çizelge 4.1. Deney sonuçları (NaCl) | 45 |
| Çizelge 4.2. KOİ giderimi için ANOVA testi sonuçları (NaCl) | 46 |
| Çizelge 4.3. KOİ giderimi için uygulanan modelin uygunluk testinde kullanılan istatistiki değerler (NaCl) | 49 |
| Çizelge 4.4. TOK giderimi için ANOVA testi sonuçları (NaCl) | 53 |
| Çizelge 4.5. TOK giderimi için uygulanan modelin uygunluk testinde kullanılan istatistiki değerler (NaCl) | 55 |
| Çizelge 4.6. Birim elektrik maliyeti için ANOVA testi sonuçları (NaCl) | 59 |
| Çizelge 4.7. Maliyet için uygulanan modelin uygunluk testinde kullanılan istatistiki değerler (NaCl) | 61 |
| Çizelge 4.8. Optimizasyon sonucunda elde edilen değerler (NaCl) | 65 |
| Çizelge 4.9. Zamana bağlı ölçülen KOİ sonuçları | 66 |
| Çizelge 4.10. Kinetik modellerle elde edilen sonuçlar | 67 |
| Çizelge 4.11. Deney sonuçları (Na ₂ SO ₄) | 69 |
| Çizelge 4.12. KOİ giderimi için ANOVA testi sonuçları (Na ₂ SO ₄) | 70 |
| Çizelge 4.13. KOİ giderimi için uygulanan modelin uygunluk testinde kullanılan istatistiki değerler (Na ₂ SO ₄) | 72 |
| Çizelge 4.14. TOK giderimi için ANOVA testi sonuçları (Na ₂ SO ₄) | 76 |
| Çizelge 4.15. TOK giderimi için uygulanan modelin uygunluk testinde kullanılan istatistiki değerler (Na ₂ SO ₄) | 78 |
| Çizelge 4.16. Birim elektrik maliyeti için ANOVA testi sonuçları (Na ₂ SO ₄) | 82 |
| Çizelge 4.17. Maliyet için uygulanan modelin uygunluk testinde kullanılan istatistiki değerler (Na ₂ SO ₄) | 84 |
| Çizelge 4.18. Optimizasyon sonucunda elde edilen değerler (Na ₂ SO ₄) | 88 |
| Çizelge 4.19. Zamana bağlı ölçülen KOİ sonuçları (Na ₂ SO ₄) | 89 |
| Çizelge 4.20. Kinetik modellerle elde edilen sonuçlar (Na ₂ SO ₄) | 89 |
| Çizelge 4.21. Gerçek atıksu deney sonuçları (NaCl) | 90 |
| Çizelge 4.21. Gerçek atıksu deney sonuçları (NaCl) (Devam) | 91 |
| Çizelge 4.22. Gerçek atıksu deney sonuçları (Na ₂ SO ₄) | 91 |

1. GİRİŞ

Günümüzde nüfusun hızla artması, insanların şehirlere göç etmesi, sanayi ve teknolojideki gelişmeler, doğal kaynakların daha hızlı ve fazla şekilde kullanılıp kirletilmesine neden olmaktadır. Dünyada ve ülkemizde tatlı su kaynaklarının sınırlı miktarda olması ve yaşanılması muhtemel su kıtlıklarının önüne geçilmesi için atıksu arıtımı ve yeniden kullanımı önemli bir konu haline gelmektedir.

Endüstriler çok fazla miktarda su tüketmektedir. Özellikle tekstil endüstrisinde ıslak prosesler yüksek su tüketimlerini gerektirmekte ve çok fazla miktarda atıksu oluşmaktadır. Oluşan bu atıksu içerisinde, çevre ve insan sağlığını tehdit edebilecek çok sayıda zararlı kimyasal bulunmaktadır. Tekstil atıksularında daha çok nonilfenol ve nonilfenol etoksilat bileşiklerini görmek mümkündür. Bu bileşikler toksik, endokrin bozucu, biyobozunurluğu düşük, kanserojen özellikte olan maddelerdir. Alıcı ortamlara verilmeden önce bu kirleticilerin atıksudan uzaklaştırılması gerekmektedir.

Nonilfenol ve nonilfenol etoksilatların üretim alanları çok farklıdır ve değişik şekillerde kullanımı mevcuttur. Tekstil, metal, kağıt ve deri gibi birçok endüstride kullanılmaktadır. Çamaşır ve bulaşık deterjanı, emülgatör, boya, böcek öldürücü ilaçlar, kişisel bakım ürünleri ve plastik üretiminde nonilfenol ve türevleri kullanılmaktadır.

Dünya'da ve ülkemizde ekolojik yaşama olan zararlı etkilerinden dolayı nonilfenol ve nonilfenol etoksilat bileşikleri ile ilgili bazı yasal sınırlamalar getirilmiştir. Bazı ülkelerde bu kimyasalların kullanımı tamamen yasaklanmıştır ve yerine muadillerinin kullanılması önerilmiştir. Türkiye 2012 yılında NP bileşimini öncelikli kimyasallar listesine eklemiştir.

Nonilfenol ve nonilfenol etoksilat bileşiklerinin giderilmesinde pek çok teknolojik arıtım yöntemleri uygulanmaktadır. Fizikokimyasal arıtma yöntemleri (adsorpsiyon, flokülasyon, çöktürme) bu bileşiklerin arıtımında yetersiz kalmaktadır. Düşük biyobozunurlukları nedeniyle biyolojik arıtım da etkili bir yöntem olmamaktadır. Kalıcılığı yüksek olan bu kimyasal bileşiklerin giderimde ileri arıtım (membran

prosesler, nanofiltrasyon, ters osmoz, ozonlama, fenton, fotokimyasal işlemler, elektrooksidasyon) prosesleri uygulanmalıdır.

Elektrooksidasyon prosesi, anot ve katot içeren elektrokimyasal bir hücreye akım yoğunluğunun uygulanmasıdır. Anot bölgesinde kullanılan metal oksitlerle kaplı elektrotlar veya bor katkılı elmas gibi özel malzemelerin kullanılması hidroksil radikali ($\cdot\text{OH}$) oluşumuna neden olmaktadır. Organik kirleticilerin anodik bir ortamda oksidasyonu elektrokimyasal dönüşüm ve elektrokimyasal yanma olarak iki şekilde gerçekleşmektedir. Literatür çalışmaları incelendiğinde elde edilen yüksek arıtım verimleri elektrooksidasyon prosesi ile arıtım yapmayı cazip hale getirmiştir.

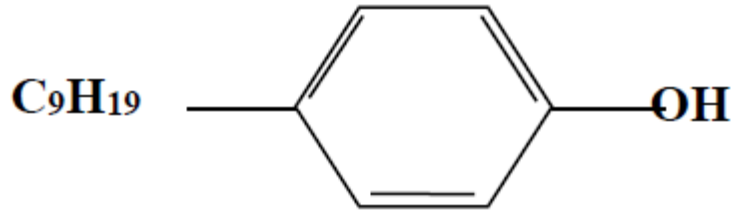
Bu çalışmanın amacı sentetik olarak hazırlanan NP10E çözeltisinin elektrooksidasyon prosesi ile iki çeşit elektrolit kullanılarak giderim verimlerinin karşılaştırılması için yüzey yanıt metodu ile optimize edilmesi ve sonrasında optimum çalışma koşullarında tekstil işletmelerinin yoğun olarak bulunduğu bir organize sanayi bölgesinden alınan gerçek atıksu numunesine bu elektrooksidasyon işleminin uygulanması ile giderim verimlerinin belirlenmesidir.

Çalışmada tekstil endüstrisinde yoğun olarak kullanılan NP10E bileşiğinin elektrooksidasyon prosesi ile giderimi için öncelikle sentetik olarak hazırlanan NP10E çözeltisi elektrooksidasyon prosesinde yüzey yanıt metodu kullanılarak optimize edilmiştir. Optimizasyon çalışmalarında pH, akım (A, amper), süre (t, dakika) ve elektrolit türü değişken olarak seçilmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında optimum koşullar altında tekstil endüstrisi ağırlıklı bir OSB ATT (Organize Sanayi Bölgesi Atıksu Arıtma Tesisi) çıkışından alınan atıksu numunesi elektrooksidasyon prosesi ile arıtılmıştır. Sentetik ve gerçek atıksu için elde edilen yüzde giderim değerleri karşılaştırılmıştır.

2. KURUMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Nonilfenol (NP) ve Nonilfenoletoksilat (NPE) Bileşikleri

Nonilfenoller (NP), para pozisyonundaki dokuz karbonlu zincire bağlanan ve bir fenol halkasından oluşan ksenobiyotik bileşiklerdir. Hafif soluk renkli viskoz bir sıvı olan NP'ler, endüstride asidik koşullar altında fenolün nonan ile alkilasyonu sonucu üretilmektedir (Wheeler ve ark. 1997, Thiele ve ark. 2004). Bu hidrofobik özellikteki bileşiklerin log K_{OW} (ayrılım katsayısı) değeri 4,48 olup suda düşük çözünürlüğe sahiptir (John ve ark. 2000). Şekil 2.1' de dallanmış NP yapısı ve Çizelge 2.1'de (Anonim 2002) yapısal ve kimyasal özellikleri verilmektedir.

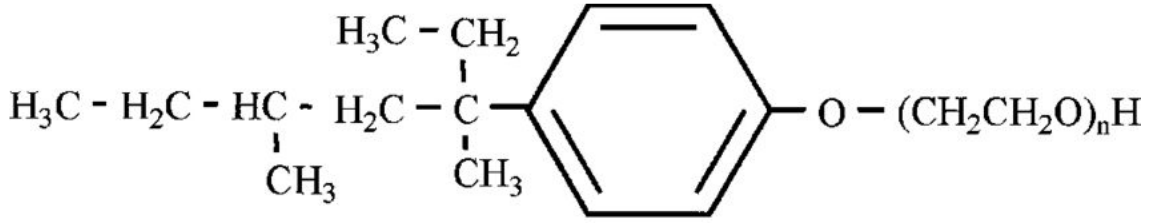


Şekil 2.1. Dallanmış NP yapısı

Çizelge 2.1. NP bileşiğinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

| | |
|-------------------|-----------------------------------|
| Molekül formülü | C ₁₅ H ₂₄ O |
| Molekül ağırlığı | 220,34 g/mol |
| Erime noktası | -8 °C |
| Kaynama noktası | 290-300 °C |
| Yoğunluk | 0,953 (20 °C) |
| Buhar basıncı | 0,3 Pa (20 °C) |
| log K_{OW} | 4,48 |
| pK _a | 10.7 |
| Suda çözünürlük | 6 mg/L (20 °C) |
| Alevlenme noktası | 141-155 °C |
| Viskozite | 2,500 mPa (20 °C) |

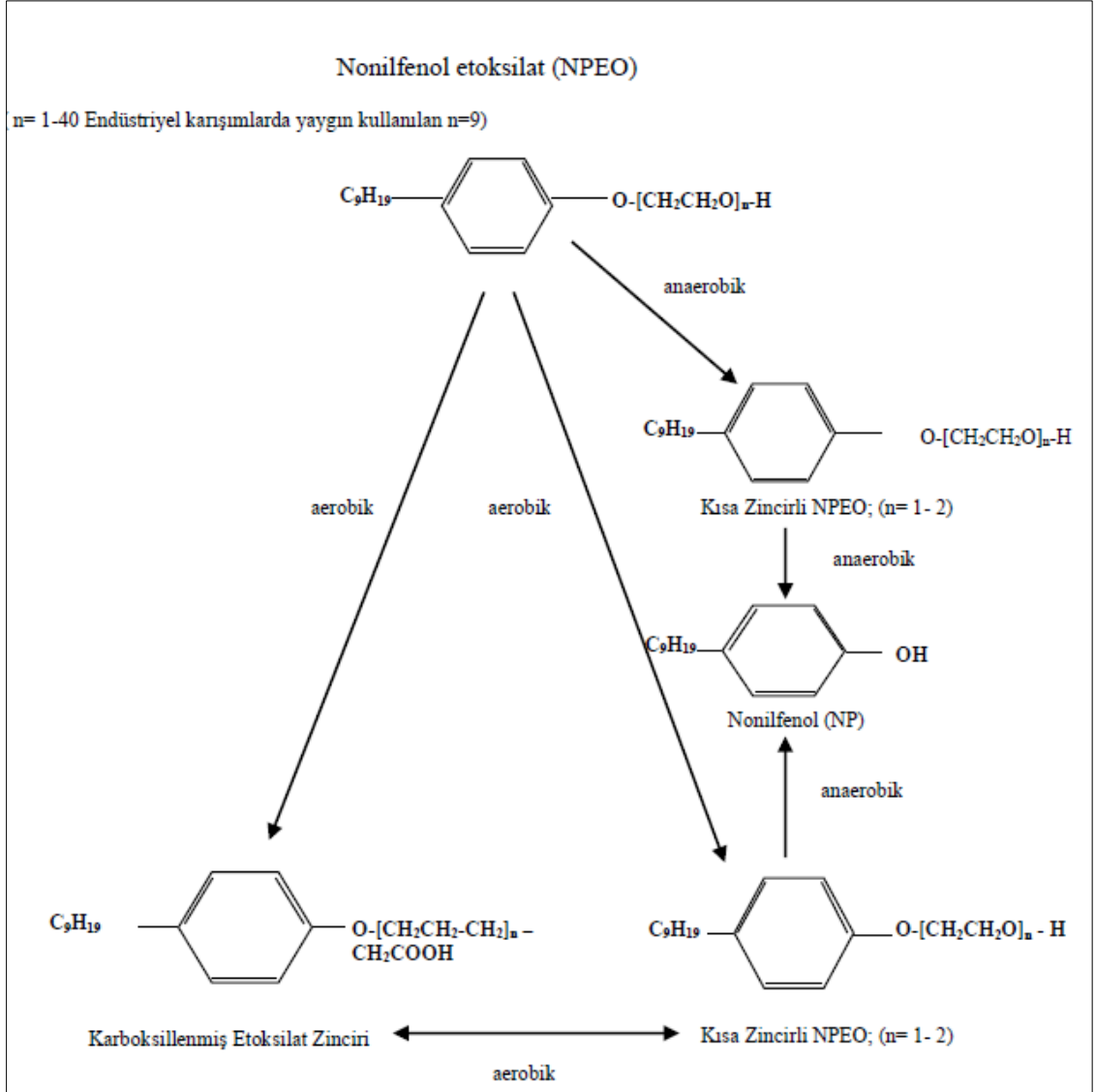
Nonilfenoletoksilatlar (NPE), NP'nin bazik koşullar altında etilen oksitle (EO) reaksiyona sokulması suretiyle üretilmektedir. Kimyasal formülü $(C_2H_4O)_n C_{15}H_{24}O$ olan NPE'lerin fiziksel yapısı ise Şekil 2.2' de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. NPE'lerin fiziksel yapısı

Etoksilasyon derecesi, NP'nin EO'ya molar oranına bağlıdır (Anonim 2010). NP'ler genellikle noniyonik özellikteki yüzey aktif madde olan NPE'leri üretmek için kullanılan ara kimyasallardır. NPE'lerin yapısında bulunan alkilbenzen ve etoksilat bu kimyasalları diğer sürfaktanlara göre daha üstün kılmaktadır (Kassim ve ark.1993).

NPE ve NP'lerin kimyasal özellikleri çevresel durumlarını belirlemede önemli bir rol oynamaktadır. Düşük moleküllü NPE ve NP'lerin suda çözünürlükleri düşüktür. Her iki bileşik de düşük buhar basıncına sahiptir. Oktanol su dağılım katsayısı ($\log K_{OW}$) düşük zincirli NP ve NPE'lerde yüksektir ve molekül ağırlığı yüksek olan NPE'ler için $\log K_{OW}$ değeri düşüktür. Bu özellikler doğrultusunda zincir sayısı fazla olan NPE'ler su fazında kalmaktadır. NPE'lerin su ortamında biyolojik olarak parçalanması sonucunda karboksilatlanmış NPE, NP ve düşük zincir sayılı NPE'ler oluşmaktadır (Wait 2015). Anaerobik ortam koşullarında NPE'lerin biyolojik ayrışması NP'lerin oluşmasına neden olmaktadır. Şekil 2.3' te NPE'lerin biyolojik ayrışması sonucu oluşan bileşikler verilmektedir (Porter ve ark. 2002).



Şekil 2.3. NPE'lerin biyolojik ayrışması

Oluşan bu kısa zincirli etoksilat ve NP'ler daha toksik özellik göstermektedir.

2.2. NP ve NPE'nin Üretim ve Kullanım Alanları

Nonilfenol ilk kez 1940 yılında sentezlenmiştir (Soares ve ark. 2008). NP'ler kömür katranı ve petrolün rafinasyonu sırasında elde edilen ürünlerden üretilmektedir. NP genellikle endüstrilerde NPE, reçine ve plastik üretiminde ara madde olarak kullanılmaktadır. NPE'nin kullanım alanı NP'ye göre daha fazladır. NPE'nin tarihsel kullanım sürecine bakıldığında evsel ve endüstriyel alanlarda düşük maliyetli yüzey

aktif madde olarak kullanıldığı görülmektedir. Özellikle kısa zincirli NPE'ler deterjan gibi temizlik ürünlerinde kullanılmaktadır. Tekstil endüstrisi başta olmak üzere kağıt hamur, deri, boya, tarım ve kağıt gibi çeşitli endüstrilerde üretime yardımcı madde olarak NP ve NPE'ler kullanılmaktadır. Örneğin kağıt endüstrisinde kullanılan NPE'ler köpük önleme, tortu kontrolü, temizlik ve bakım gibi işlemlerde yardımcı bileşikler olarak kullanılmaktadır. Atıksu arıtma tesislerinde bertaraf sonucunda oluşan monomer şeklindeki bileşikler de NP üretimine neden olmaktadır.

Artan tüketim talepleri ile NP ve türevlerinin üretimindeki artış paralellik göstermiştir. 1997 yılına ait üretim verileri Çizelge 2.2' de verilmektedir (Karakaş ve ark. 2014).

Çizelge 2.2. NP ve NPE üretim miktarları

| | Yer | Üretim (ton) |
|-----------------------------------|-----------------------------|---------------------|
| Nonilfenol (NP) | Avrupa | 73 500 |
| | Amerika Birleşik Devletleri | 145 000 |
| | Japonya | 40 000 |
| | Diğer | 70 000 |
| | Dünya | 335 000 |
| Nonilfenol Etoksilat (NPE) | Avrupa | 118 000 |
| | Amerika Birleşik Devletleri | 240 000 |
| | Japonya | 65 000 |
| | Diğer | 105 000 |
| | Dünya | 530 000 |

Tekstillerde NP ve NPE Kısıtlanma Raporuna (SCA 2013) göre, AB'deki toplam NPE üretimi 2010 yılı için 28 000 ton olarak belirlenmiştir. NP ve NPE'nin insan ve çevre üzerine olan olumsuz etkileri nedeniyle bu bileşiklerin üretimi azatılmaktadır. Bu nedenle 1997 yılından 2010 yılına kadar NP ve türevlerinin üretiminde düşüş meydana gelmiştir.

2.3. Tekstil Endüstrisinde NP ve NPE Bileşiminin Kullanımı

Tekstil endüstrisi ekonominin gelişimi açısından ülkemizde önemli bir yere sahiptir. 2019 verilerine göre Türkiye tekstil imalatı kapasite kullanım oranı % 79,5 olarak belirlenmiştir. İtalya başta olmak üzere Almanya, Amerika Birleşik Devletleri (ABD), İngiltere ve Bulgaristan gibi pek çok ülkeye ihracat yapılmaktadır. Endüstri ihracının % 7,2'sini tekstil sektörü oluşturmakta olup ihracatta önemli bir paya sahiptir (Anonim 2019). Kalite ile birlikte ürün talebinin artması ve sonucunda tekstil ürünlerinin üretimindeki artış beraberinde atık oluşumunu da arttırmaktadır.

NPE bileşikleri tekstilde,

- Temizleme ve durulama amacı ile yüzey aktif madde,
- Tekstil ürünleri ıslatıcısı,
- Yağ ve fiberler için emülgatör,
- Ham pamuk ve yün yıkamada yıkama ürünü,

Boya ve ağartma proseslerinde yardımcı ajan olarak kullanılmaktadır.

Tekstil endüstrisinde neredeyse tüm proseslerde NP ve türevleri kullanılmaktadır. NP kullanımı sonucunda ürün ve atıksu deşarjlarında NP ve türevleri görülmektedir. 1 ton NPE üretimi sonucunda suya 3 kg NPE verilmektedir (Anonim 2002). Tekstil endüstrisinde ham atıksudaki temsili NP ve NPE konsantrasyonu sırası ile 0,15-4,1 mg/L olarak verilmektedir (Anonim 2007).

Ülkemizde Bursa, İstanbul, Denizli, Aydın, Uşak, Kahramanmaraş, Adana illeri NPE kirliliğinin yoğun olduğu yerler olarak belirlenmiştir (Karakaş ve ark. 2014). Bursa ili

tekstil sektöründe ülkemizde öncü illerden biri konumunda bulunmaktadır. Bu nedenle sanayinin büyük bölümünü tekstil fabrikaları oluşturmaktadır.

2.4. NP ve NPE Bileşiklerinin Çevresel Ortamlarda Dağılımı

NP ve türevlerinin farklı çevresel alanlardaki (yüzey ve yer altı suyu, tortul, toprak, hava) varlıkları fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre belirlenmektedir. NP havadan sucul ve karasal ortama ıslak çökme sonucunda geçiş yapmaktadır (Fries ve Puttmann 2004). Güneş fotolizi sonucunda doğal su yüzeylerinde farklı derinliklerde nonilfenol konsantrasyonunda azalma görülmektedir (Ahel 1994c). Çökeltelerde NP' nin yarılanma ömrü 60 yıldır (Shang ve ark. 1999). NP'nin biyolojik olarak parçalanması, bu madde ile kirlenmiş bölgelerde doğal alan mikroorganizmalarının bileşiğe adapte olması sonucunda NP parçalayabilen organizmalar tarafından gerçekleştirilmektedir ancak bu olay oksijen varlığı ile kısıtlanmaktadır (Ahmed ve ark. 2001, Saagua ve ark. 2002).

Aktif çamur sisteminde havalandırma, sıcaklık ve anoksik ortam gibi işletme koşulları NP giderimi için önemli bir rol oynamaktadır (Tanghe ve ark. 1998). Yapılan bir çalışma ile atıksu arıtma tesisi çamurlarında NP bileşiğinin bir ara ürün olarak ortamda bulunduğu belirlenmiştir. Endüstriyel AAT ve kentsel AAT'lerde NP'nin konsantrasyonu daha fazladır (Langford ve Lester, 2002). AAT'lerde NP'nin % 90'ı atık çamur ile birlikte giderilmektedir (Shao ve ark. 2003).

Yüzey sularında (göller, nehirler, akarsular ve haliçler) NP varlığı antropojenik kaynaklı olup, sanayi ve yerleşimin yoğun olduğu bölgelerdeki AAT deşarjları, tarımsal faaliyetler sonucunda oluşan atık ve atıksular, fosseptik sistemlerden kaynaklı sorunlar ve depolama sahası sızıntı suları olarak sıralanmaktadır (Hale ve ark. 2000, Corsi ve ark. 2003). Nehir suyundan alınan bir örnekte NP konsantrasyonu 0,7 ng/L ile 15 µg/L olarak ölçülmüştür (Bester ve ark. 2001). Bunun nedeni mevsimsel değişiklikler ile mikrobiyal aktivitenin hızlanması sonucu NPE'lerin bozunması olarak açıklanmıştır (Li ve ark. 2004). Partikül büyüklüğü, sedimentasyon hızı ve nehir debisi, NP ayrışmasını etkilemektedir.

Toprakta NP, kanalizasyon atıklarının rastgele dökülmesinden ya da AAT çamurlarının tarım arazilerine verilmesinden kaynaklanmaktadır. NP toprağa kuvvetli bağlandığı için topraktaki hareketliliğinin düşük olması beklenmektedir. Yapılan bir çalışma ile 730 gün sonra yüzeyin 30 cm içerisinde NP kirleticisinin % 99'u bulunmuştur (Vogel ve ark. 2000). NP'nin topraktan buharlaşma hızı anlamlı değildir. 40 günün sonunda topraktaki 1g NP/kg toprak'ın % 22'si buharlaşmıştır (Trocme ve ark. 1988).

Kirleticilerin akiferlere girişi sorpsiyon ve biyolojik bozunma prosesleri ile ilişkilidir. Tarımsal faaliyetler, depolama sahası sızıntı suları, kirlenmiş nehirlerden gelen sular ve topraktan akifere sızan sular NP'nin yer altı sularında birikmesine neden olmaktadır. Akiferlerde biyolojik ve kimyasal bozunma için elverişli ortam koşulları olmadığından kirleticilerin giderilmesi yavaş gerçekleşmektedir (Langwald ve Puhakka 2000).

2.5. NP ve NPE'nin Sağlık ve Çevresel Etkileri

NP'ler sucul ortamda orta derecede biyoakümülatif ve bu ortam organizmaları (balık, su omurgasızları ve bitkileri) için çok toksik, endokrin bozucu ve kalıcı bileşiklerdir.

Endokrin bozucular, kendilerini doğal hormonlara benzeterek endokrin sistemi rahatsız etmektedir. NP ve NPE'ler endokrin sistemini olumsuz etkilemektedir. 1938'de alkilfenollerin östrojenik olduğunu kanıtlayan ilk bilim adamları Dodds ve Lawson'dur, ancak deneylerinde kullandıkları test tüplerinin üretiminde NP'yi tesadüfen gözlemleyen Soto ve çalışma arkadaşları, östrojen sunulmuş gibi göğüs tümör hücrelerindeki başlangıç üremesinde başarılı olmuşlardır (Soto ve ark. 1991). 17 β -östradiol, kadının cinsiyet organının gelişmesini sağlayan doğal bir hormondur (Alberts ve ark. 1983). Bu hormon, iskelet sistemini etkileyebilmekte ve normal hücrelerden kanserojen özellikteki hücrelerin meydana gelmesine neden olabilmektedir (Lee ve Lee 1996). NP'nin erkek üreme sistemindeki antrojenlerin çalışmasını engelleyerek antiandrojenik özellikte olduğu belirlenmiştir (Lee ve ark. 2003). Normal dişi bir balık tarafından üretilebilen kan proteini maddesi olan Vitellogenin, NP'ye maruz kalan erkek balıklar tarafından üretilmeye başlanması bu maddenin endokrin bozucu özellikte

olduğunu göstermektedir (Anonim 2001). Kurbaçalarda da NP ve NPE maruziyetine bağlı olarak cinsiyet değişimleri görülmüştür (Anonim 2012).

NP'lerin toksisitesi pek çok etkene bağlıdır. Hücrelerin özelliklerine ve yapılarına göre değişiklik gösterebilmektedir. NP bileşiğinin toksik özelliği su organizmaları için EC50 değeri (85-150 µg/L) ile belirlenmektedir. Yapılan testlerde akut toksisite değerleri 135 ile 950 µg/L ölçülmüş ve bu sonuçların sucul organizmalar için yüksek toksisite değerlerinde olduğu sonucuna varılmıştır (Anonim 2012).

NP'ler canlılarda iskelet ve kas sistemini etkileyerek hasara neden olmaktadır. Bitkilerin kök ve kloroplastlarına zarar vererek büyümeyi engellemektedir (Soares ve ark. 2008).

Kirli olduğu bilinen bir nehirde balık, su kuşları ve algler üzerinde NP'nin biyo birikimi gözlenmiştir (Ahel ve ark. 1993). NP konsantrasyonu alglerde 1,5-38 mg/kg arasında olup balıklarda 0,03-1,59 mg/kg arasında değişim göstermiştir. Yabani ördeklerde ise 0,03-1,2 mg/kg arasında olup yoğunlukla kaslarda birikim göstermiştir (Sabik ve ark 2003). NP konsantrasyonunun yüksek olduğu bilinen sedimentlerden alınan midyeler üzerinde yapılan çalışmada NP birikimine rastlanmamıştır (Synder ve ark 2001). İnsanlar üzerinde NP birikimi kontamine olmuş gıda ürünleri (et, süt sebze ya da içme suyu gibi) ya da mesleki maruziyetten kaynaklanabilmektedir (Cherry ve ark. 2003, De Rosa ve ark. 2003, Swan ve ark. 2003).

2.6. Dünya'da ve Türkiye'de NP ve NPE Bileşiğine Getirilen Yasal Sınırlamalar

Çevreye ve canlılara olan zararlı etkilerinden dolayı Avrupa ülkeleri NP ve türevlerinin üretimi ve kullanımının sınırlandırılması için gerekli çalışmalar yürütmüşlerdir. Su Çerçeve Direktifinde (2000/60/EC) NP ve etoksilatları öncelikli maddeler olarak belirlenmiştir. Avrupa, Japonya ve Kanada pazarlarında kullanılan alkil etoksilatlar düşük verimli fakat çevre için daha az zararlı diğer yüzey aktif maddelerle yer değiştirilerek kullanımları azaltılmıştır (Campbell 2002).

ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA), 2010 yılında NP ve NPE'lerin sınırlandırılması için sanayide NP ve türevlerinin gönüllü olarak çıkarılmasını amaçlamıştır. Bu nedenle bu bileşikler yerine alternatif olacak 8 daha güvenli madde sunulmuştur. Eylem planı ile birlikte ABD de tatlı ve tuzlu sulardaki yaşamı korumak amacıyla NP için EQS (Çevre Kalite Standartları) belirlemiştir. Bu kriterlere göre NP tatlı suda 6,6 µg/L, tuzlu suda ise 1,7 µg/L'nin altında olmalıdır (Anonim 2005). Avrupa Birliği Çamur Direktifi ise NP, NP mono ve dietoksilatların toplamı için 50 mg/kg sınır değerine işaret etmektedir (Anonim 2005, González ve ark. 2010, Gao ve ark. 2017).

NP türevlerinin kullanımı ve üretimi, Kanada, İsviçre ve Rusya dahil olmak üzere birçok ülke tarafından yasaklanmış veya kısıtlanmıştır (Cherniaev ve ark. 2016).

REACH Direktifi (1907/ 2006/EC) ile NP ve NPE içeren 58 madde için kısıtlama getirilmiştir. Türkiye'de bu direktif yol haritası yapılarak "*Kimyasalların Kaydı, Değerlendirilmesi, İzni ve Kısıtlanması Hakkında Yönetmeliği*" (23.06.2017, 30105 sayılı Resmi Gazete) oluşturulmuştur. Bu yönetmeliğe göre kimyasalların çevreye ve insan sağlığına verebileceği her türlü zararlı etki imalatçı ve ithalatçı firmanın sorumluluğundadır. Yönetmelikte "*1 ton ve üzerinde imal edilen veya kendi halinde veya karışım içerisinde veya eşya içerisinde ithal edilen maddeler Çevre ve Şehircilik Bakanlığında kayıt numarası almadan piyasaya arz edilemeyecektir*" ifadesi yer almaktadır. Türkiye yılda 1 tonun üzerinde NP üretip, ithal etmektedir ve 2012 yılında NP öncelikli kimyasallardan biri olarak tanımlanmıştır (Anonim 2008). "*Zararlı Madde ve Karışımlarının Sınıflandırılması Yönetmeliği*" (26.12.2008, 27092 sayılı Resmi Gazete) "*Bu maddeler, belirlenen amaçlar için ağırlıkça % 0,1'e eşit veya daha büyük konsantrasyonlarda madde olarak veya karışımların bileşeni olarak piyasaya arz edilememekte veya kullanılmamaktadır*" ifadesi ile bu maddelerin piyasadaki durumunu açıklamıştır. Bu yönetmeliğin Ek-1'i 2011 yılında düzenlenip NP ve NPE'ler listeye eklenmiştir.

2.7. NP ve NPE Bileşiklerinin Gideriminde Kullanılan Arıtma Yöntemleri

Çeşitli kullanımlar sonucu oluşan atıksu, alıcı ortama deşarj edilmeden önce çevrenin ekolojik yapısının bozulmaması için fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma proseslerinden biri veya birkaçı ile arıtılmalıdır. Tekstil işletmelerinin yoğun olduğu sanayi bölgesi atıksularında oldukça yüksek konsantrasyonlarda NP ve NPE bileşikleri görülebilmektedir. Sularda düşük konsantrasyonda bile olsa zararlı etki yaratabilen bu mikrokirleticilerin fizikokimyasal, biyolojik ve ileri arıtma (oksidasyon, filtrasyon, nanofiltrasyon, ters osmoz) yöntemleri kullanılarak atıksudan giderimi gerçekleştirilmektedir.

2.7.1. Fizikokimyasal Yöntemler

NP ve bileşiklerinin fizikokimyasal olarak arıtılmasında adsorpsiyon, çöktürme, kimyasal oksidasyon gibi arıtım metotları uygulanmaktadır.

Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, çözünmüş maddelerin sıvı-katı, sıvı-gaz ve sıvı-sıvı ara yüzeylerde tutulmasıdır. İstenmeyen kirliliklerin atıksudan uzaklaştırılması için adsorbent adı verilen maddeler kullanılmaktadır. Adsorbant ve çözünmüş parçacıklar arasındaki çekim kuvvetine göre adsorpsiyon üç çeşittir. Fiziksel adsorpsiyon; Wan der Waals kuvvetleri neticesinde meydana gelmektedir. Kimyasal adsorpsiyon; çözelti parçacıkları ve adsorbent arasındaki tersinir olmayan kimyasal reaksiyonlara dayanmaktadır. İyonik adsorbsiyon; iyonların elektrostatik çekim gücü ile adsorbent yüzeyindeki yüklü olan alanlarda tutunmasıdır.

Adsorpsiyon prosesi, fenol gibi düşük miktardaki toksik maddelerin ve endüstriyel sulardaki kalıcı organiklerin giderilmesinde ve kalan çözünmüş kirleticileri gidermek için çökeltme veya biyolojik sistemler gibi diğere işlemlerden sonra kullanılmaktadır (Fang ve Chen 2012).

Khatibikamal ve ark. (2019) yaptıkları çalışmada, poli (amidoamin) (PAMAM) kaplı demir oksit nanoparçacıkları üreterek, atıksudan NP uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanmışlardır. Kinetik çalışmalar yapılarak optimum çalışma koşulları (pH: 7, sıcaklık: 30 °C, t: 60 dakika) elde edilmiştir. NP gideriminin kinetik hızı yalancı ikinci derece model olarak belirlenirken adsorpsiyon davranışı Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermine uygun bulunmuştur. Buna göre, distile su, içme suyu, kuyu suyu ve arıtılmış atık su için sırasıyla % 70, 67, 63 ve 65 NP giderim verimleri gözlenmiştir.

Flokülasyon

Atık suyun içerisinde bulunan küçük tanecik veya pıhtıların yavaşça karıştırılarak ya da yardımcı koagülantlar ile topak haline getirilip çöktürüldükten sonra sudan uzaklaştırmak için gerekli flokların oluşturulması işlemi flokülasyon olarak bilinmektedir.

Yang ve ark. (2016), hümik asit ve kaolin içeren atıksudan flokülasyon yöntemini kullanarak iz NP uzaklaştırılması için bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Bu işlem için katyonik özellikle değiştirilebilir hidrofobik/ hidrofilik karakteristikli polimerik topaklayıcı tasarlanmıştır. Bulanıklık, NP giderimi ve UV254 azaltılmasında verimli sonuçlar elde edilmiştir. Optimum koşullar (pH: 4; T: 35 ° C; dozaj: 40 mg/L) altında % 79 NP giderimi elde edilmiştir. Ayrıca kaolin ve hümik asitin, topaklayıcı ile birlikte NP uzaklaştırılmasında sinerjik bir etki oluşturduğu sonucuna varılmıştır.

Limum ve ark. (2019) yaptıkları çalışmada, potasyum ferrat (K_2FeO_4) kullanarak atıksu ve anaerobik arıtma çamurundan NP ve mono NP giderimini araştırmıştır. Çalışma sonucunda, atık su örnekleri için NP ve NP1E için maksimum giderim verimleri % 98 ve % 92 olarak belirlenmiştir. Anaerobik arıtma çamurunda ise % 58 NP ve % 96 NP1E giderimi elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, atık su ve anaerobik arıtma çamuru numunelerinde NP ve NP1E konsantrasyonlarının potansiyel olarak Fe (VI) tarafından düşürülebildiği belirlenmiştir. Buna göre, potasyum ferratın (K_2FeO_4) atık su arıtma işlemleri için önemli bir kimyasal oksidan olduğu sonucuna varılmıştır.

2.7.2. Biyolojik Yöntemler

Çözünmüş organik kirleticilerin mikroorganizmalar yardımı ile ayrıştırılması biyolojik arıtma ile gerçekleşmektedir. Ekonomik olarak ucuz, çevreye dost ve güvenilir bir arıtma yöntemi olan biyolojik arıtmada, aerobik ve anaerobik koşullar önemlidir. Aerobik arıtma, sudaki kirliliğin mikroorganizmalarla oksijen varlığında yükseltgenmesi ve sonucunda kirliliklerin parçalanması ile gerçekleşmektedir. Aerobik arıtma ile kolloidal halde ve suda çözünmüş bileşikler giderilmektedir. NP ve bileşiklerinin biyolojik olarak arıtımında, bu bileşikleri ayrıştırabilecek mikroorganizmalar kullanılarak ya da farklı ortam koşullarında (anaerobik veya oksik) çalışma yapılarak giderim prosesleri uygulanmaktadır.

Anaerobik/Anoksik Prosesler

Gao ve ark. (2017) yaptığı çalışmada, anaerobik/oksik arıtım yapılan evsel atıksu arıtma tesisinde, NP, NP1E ve NP2E konsantrasyonları bir yıl boyunca izlenmiştir. Çalışmada A/O prosesi iki oksik, iki anaoksik koşulların gerçekleştiği tanklardan oluşmuştur. Elde edilen sonuçlara göre bu bileşiklerde kayda değer değişiklikler mevsimsel olarak gözlenmiştir. Kısa zincirli NPnE bileşikleri en fazla kış mevsiminde izlenmiştir. Toplam NP, NP1E ve NP2E konsantrasyonları sırasıyla 3900 - 7000 ng/L, 4000 - 4800 ng/L ve 5200 - 7200 ng/L arasında değişmiştir. NP için mevsimsel giderim verimi; kış> yaz> sonbahar> bahar, NP2E için; yaz> sonbahar> kış> bahar, NP1E için; ilkbahar> yaz> sonbahar> kış şeklinde elde edilmiştir. Buna göre NP2E ve NP1E için farklı değerler elde edilse de genel olarak NP gideriminin yaz ayında daha baskın olduğu sonucuna varılmıştır. Mikrobiyal bozunma yüksek sıcaklıklarda hızlanabilmektedir. A/O prosesinde anaerobik arıtma kısa zincirli NPnE'lerin bozunmasında önemli bir rol oynamaktadır.

He ve ark. (2016) tarafından yapılan çalışmada NP'nin 3 yeşil alg (*Scenedesmus quadricauda*, *Chlorella vulgaris* ve *Ankistrodesmus acicularis*) ve 1 siyanobakter (*Chroococcus minutus*) olmak üzere 4 tatlı su mikroalgi tarafından biyolojik olarak parçalanarak uzaklaştırılması araştırılmıştır. Bu dört alg türü NP gideriminde başarılı

olmuştur. NP'nin değişen konsantrasyonlarında (0,5-2,5 mg/L) ve 2 saatlik sürede en fazla NP giderimi (% 83,8) Ankistrodesmus acicularis algi tarafından elde edilmiştir. Chlorella vulgaris (% 80,8), S. quadriauda (Scendesmus quadriauda) (% 70,9) ve C. minutus (Chroococcus minutus) (% 64,3) NP giderimleri belirlenmiştir. C. Vulgaris ile en yüksek (% 68,8) biyolojik ayrışma görülürken, A. acicularis (% 65,6), S. quadriauda (% 63,1) ve C. minutus (% 34,9) için biyobozunma değerleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre NP'nin giderilmesinde alg kullanımı etkili olmuştur. Chlorella vulgaris ve diğer Chlorella türleri gibi yeşil mikro algler bazı organik maddeleri, inorganik besinleri ve ağır metalleri kendileri için faydalı olan ürünlere dönüştürerek, atıksudan bu maddelerin uzaklaştırılmasında etkili olduğu belirlenmiştir (Baglieri ve ark. 2016).

2.7.3. İleri Oksidasyon Yöntemleri

NP ve türevlerinin gideriminde fizikokimyasal, biyolojik, anaerobik ve adsorpsiyon gibi klasik arıtma prosesleri uygulanmış fakat bu bileşiklerin tamamen bozunması için bu yöntemler yeterli olmamıştır. Bu maddelerin biyobozunurluğunun geliştirilmesi için daha etkili metotlar belirlemek öncelikli hale gelmiştir (Lu ve ark. 2008, da Silva ve ark. 2015).

İleri oksidasyon ünitelerine sahip tesisler, basit, esnek ve kolay uygulanabilirlik gibi önemli avantajlara sahiptirler. Kalıcı organik bileşiklerin gideriminde ileri oksidasyon prosesleri önemli bir rol oynamaktadır. İleri oksidasyon, reaktif •OH radikali üretilmesine dayanan kimyasal oksidasyon yöntemidir. Boya ve endokrin bozucu madde gideriminde, fenton, ozon, foto-fenton, fentona benzer reaksiyonlar (Fe^{+2}/H_2O_2 , Fe^{+3}/H_2O_2) UV, iyonlaştırıcı radyasyon ve elektrooksidasyon yöntemleri kullanılmaktadır.

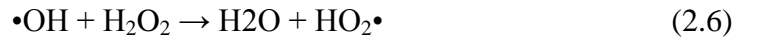
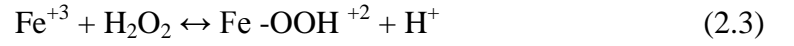
Fenton prosesi

Fenton prosesi, Fe^{+2} iyonunun H_2O_2 ile reaksiyona girip •OH radikalleri oluşturmasına dayanmaktadır. Radikallerin oluşması ile çözelti içerisindeki reaksiyonlar zincirleme

olarak devam etmektedir. Ferrik iyonlar sayesinde hidrojen peroksit, su ve oksijene ayrıştırılmaktadır.



Fe^{+3} hidrojen peroksitle reaksiyona girmesi sonucu fentona benzer reaksiyonlar oluşmaktadır.

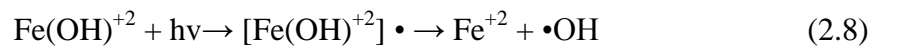


Ayrıca $\bullet\text{OH}$ radikalleri organik maddeyi okside ederek organik radikaller üretebilmektedir.



Foto- fenton prosesi

Foto- fenton prosesi, Fe^{+2} iyonu, UV ışını ve H_2O_2 birleşimine dayanmaktadır. Foto- fenton, fentona göre daha fazla $\bullet\text{OH}$ radikali ürettiği için kirleticilerin gideriminde daha hızlı ve etkili olmaktadır. Bu prosesler 400 nm dalga boyundaki fotonları kullanmaktadır.



Fenton prosesi ile endüstriyel (kağıt, boya, tekstil, petro kimya) atıksulardan kaynaklanan fenol gibi maddelerin arıtımı amaçlanmıştır.

Zhou ve Zhang (2017) yüksek konsantrasyonlarda NPE içeren atıksuda fenton oksidasyon prosesi ile arıtım çalışması yapmıştır. NP10E içeren atıksuyun giriş KOİ değeri 1200 ± 500 mg/L arasında olup pH değeri 6,5 olarak ölçülmüştür. pH, H_2O_2/Fe^{+2} oranı, H_2O_2 dozajı ve reaksiyon süreleri bağımlı değişkenler olarak kabul edilip optimum koşullar için tek faktöriyel testleri yapılmıştır. Optimum koşullarda (H_2O_2 : 76,32 mmol/L, H_2O_2/Fe^{+2} : 3, pH: 5, reaksiyon süresi: 2 saat) % 85,60 KOİ giderimi gözlenmiştir.

Dulov ve ark. (2013) NP sulu çözeltisi için pH ve $\bullet OH$ radikalinin fotokimyasal parçalanma prosesi üzerindeki etkisini araştırmışlardır. NP çözeltisine sırası ile UV, H_2O_2/UV , fenton/foto-fenton işlemleri uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, hidrojen peroksit fotolizi pH'a bağlı olup, H_2O_2/UV prosesinin NP parçalanmasında daha etkili olduğu belirlenmiştir. Fentonun etkinliği UV ve hidrojen peroksit göre daha düşük olup NP parçalanması H_2O_2 konsantrasyonuna bağlıdır ve prosese UV eklenmesi parçalanma etkinliğini arttırmıştır. Deneysel işlemlerin sonunda tüm proseslerden daha etkin NP giderimi H_2O_2/UV prosesi ile belirlenmiştir. H_2O_2/UV işleminde optimum koşullar pH:11 H_2O_2 : 250 $\mu mol/L$ olarak ölçülmüştür.

Ozon

Ozon normal sıcaklıkta gaz halinde olup bozunma hızı pH'a ve sıcaklığa göre değişmektedir. $\bullet OH$, metal oksit ve karbon gibi maddeler bozunmayı başlatan katalizlerdir. Ozon oksijenden yüksek voltajda elde edilebilmektedir. UV ışınımı ve ozon birlikte kullanılarak organik madde giderimi arttırılabilmektedir.

Diaz ve ark. (2018) çalışmalarında ozon ve elektrokimyasal işlemleri birlikte kullanarak NP giderimini incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre, asidik ortam koşullarında ozonlama ile % 30 KOİ giderimi gözlenirken, elektrokimyasal ile % 70 KOİ giderimi

elde edilmiştir. Proses sadece elektrokimyasal olarak işletilirse KOİ ve TOK giderim sürelerinin, birleşik çalışan (UV/O₃) sisteminde ilk basamak olan ozonlamanın iki katı olacağı belirlenmiştir. Sistemler ayrı ve birleşik olarak test edilmiş ve birleşik çalışan sistemin işletme maliyetinin daha düşük olduğu sonucuna varılmıştır.

Membran prosesi

Membran prosesi, iki fazı birbirinden ayıran ve seçici geçirgen özellikte olan maddenin diğer faza taşınması işlemi olarak tanımlanmaktadır. Akış yönü ve itici kuvvet (basınç) proses için önemli prensiplerdir. Membran prosesleri, mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF), ters ozmos (TO), elektrodializ (ED), ve pervaporasyondur. Kullanılan gözenek boyutları membranları birbirinden ayıran en önemli özelliktir. MF ve UF'de itici kuvvet basınç iken TO'da basınç ve konsantrasyondur.

Tekstil endüstrisinde boya ve yıkama gibi işlemlerde çok fazla deterjan içeren atıksu oluşmaktadır. Ancak oluşan atıksuyun, proses içinde özellikle çok su gerektiren ıslak proseslerde membran prosesi (ultrafiltrasyon ve ters osmoz) ile arıtılarak tekrar kullanımı gerçekleştirilmektedir.

Elektrooksidasyon

NP ve NPE gibi zor parçalanan kirleticilerin sulardan uzaklaştırılması için elektrooksidasyon tercih edilmektedir. Elektrooksidasyon prosesi, bor katkılı elmas (BKE), kaplanmış titanyum, platin veya grafit kaplı anot yüzeyinde organik maddenin doğrudan ya da dolaylı olarak oksitlenmesi işlemine dayanmaktadır (İlhan ve ark. 2007). Elektrooksidasyon ile ilgili yapılmış örnek çalışmalar aşağıdaki bölümde açıklanmıştır.

2.8. Atıksu Arıtımında Elektrokimyasal Prosesinin Genel Esasları

Elektrokimyasal reaksiyon prosesleri, elektrolitten gelen iyonik bileşiklerin anotta ve katotta yükseltgendiği veya indirgendiği heterojen iyon transferi tepkimeleridir. Anot ve katot kullanılan elektrotlar genellikle karbon, metal veya yarı iletken özellikte olmaktadır. Anot ve katotta meydana gelen elektrokimyasal redoks reaksiyonları Çizelge 2.3’ de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Elektrokimyasal redoks reaksiyonları

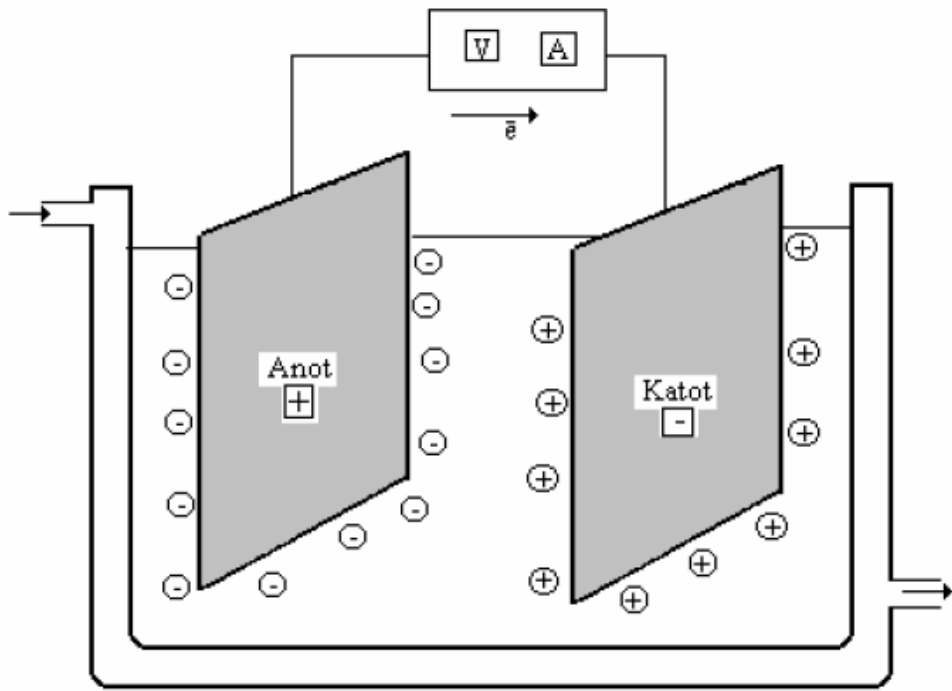
| Anot reaksiyonları | Katot reaksiyonları |
|--|---|
| e^- vererek yükseltgenir | e^- alarak indirgenir |
| Anotta çözünme ($Al \rightarrow Al^{+3} + 3e^-$) | Katotta birikme ($Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$) |
| Anolit bölge | Katolit bölge |
| Anotta oksijen çıkışı $2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2(g) \uparrow + 4H^+$ | Katotta hidrojen çıkışı $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(g) \uparrow + 2OH^-$ |
| Anotta klor olması durumu $2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2 \uparrow$ | Gaz indirgenme durumu $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ |

Elektrokimyasal prosesler, evsel atıksu, tekstil atıksuları, sızıntı suları, mezbaha atıksuları, kağıt sanayi atıksuları ve deterjan atıksuları gibi alanlarda uygulanmakta olup, organik madde, askıda katı madde, ağır metal, renk, fenol, nitrat gibi kirliliklerin gideriminde oldukça etkili olmaktadır (İlhan ve ark. 2007).

Elektrokimyasal arıtım ile renk ve koku gibi kirlenici parametrelerin gideriminde etkili sonuçlar alınmaktadır. Diğer proseslerde kirliliğin arıtımı için birçok sistem birlikte kullanılırken kimyasal proseslerde bu kirlilikler tek proses ile giderilebilmektedir. Basit araç ve gereç gerektirmesi ve kolay işletim şartları ve düşük işletim giderleri ile kimyasal prosesler cazip hale gelmektedir. Ayrıca düşük enerji gereksinimi, düşük

kimyasal kullanımı ve yüksek sıcaklıklarda çalışabilmesi prosesi avantajlı kılan diğer özelliklerdir.

Elektrokimyasal prosesler, elektrokoagülasyon (EC), elektroflotasyon (EF) ve elektrooksidasyon (EO) olmak üzere üç çeşittir. Bu sistemler ayrı ayrı kullanılabilir gibi tek bir proseste birleştirilerek de kullanılabilir. Elektrokimyasal proseslerde kullanılan hücrelerin basit dizaynı Şekil 2.4’ te verilmiştir.



Şekil 2.4. Elektrokimyasal proses hücresi şekli

Elektrokoagülasyon (EC), demir ve alüminyum metal iyonları ile demir veya iyon kaplı elektrotlarda çözündürme yapılarak pıhtılaştırma yapılması işlemidir. Anotta metal iyonları oluşurken, katotta hidrojen gazı çıkışı olmaktadır. Hidrojen gazı sudaki toplanmaları yukarıya doğru itmektedir. Bu olay elektroflotasyon olup, EC proseslerinde diğerlerinden farklı olarak EF ve EO prosesleri aynı proseste

olabilmektedir. Bir EC prosesinde anotda meydana gelen kimyasal reaksiyonları aşağıdaki eşitliklerde verilmiştir (Chen 2004).

Alüminyum anotda;



Alkali durumlarda;



Asidik durumlarda;



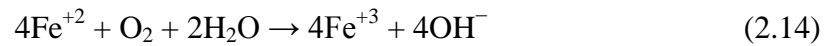
Demir anotda;



Alkali durumlarda;



Asidik durumlarda;



Katotta gerçekleşen reaksiyon;

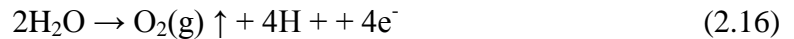


Al^{+3} ve Fe^{+2} iyonları atıksuda bulunan topraklar için iyi bir pıhtılaştırıcı olmaktadır. Hidrolize olan alüminyum iyonları, $Al-O-Al-OH$ ağları oluşturup sudaki F^- gibi kirleticileri adsorbe ederek koagüle olmaktadır. EC atıksudan partiküllerin gideriminde etkili olmaktadır ancak, atıksuda Cl^- içeren bir organik bileşiğin olması durumunda suda toksik etki yaratan klorlu organikler oluşabilmektedir.

Elektroflotasyon, suyun elektrolizi sırasında üretilen hidrojen ve oksijen gaz kabarcıklarının atıksudaki kirleticileri suyun yüzeyine doğru yönlendirmesi işlemidir. Minerallerin geri kazanılmasında ve düşük yoğunluktaki askıda katı madde veya yağ gibi kirliliklerin uzaklaştırılmasında EF prosesi kullanılmaktadır. EF prosesinde kimyasal kullanımı azdır ve anot bölgesinde oluşan Cl^- dezenfektan özellik göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda uygulanabilir olması prosesi uygulanabilir kılmaktadır. Elektrotlarda oluşan korozyon, elektrotların pasivize olma durumu, doğru akım uygulaması gereği ve tank yüksekliğinin 1 metreden az olması gibi durumlar EF prosesinin dezavantajları olarak belirtilmektedir (Çolak 2017).

EF prosesinde oluşan kimyasal reaksiyonlar aşağıdaki eşitlikte verilmiştir.

Anotta gerçekleşen reaksiyon:



Katotta gerçekleşen reaksiyon:



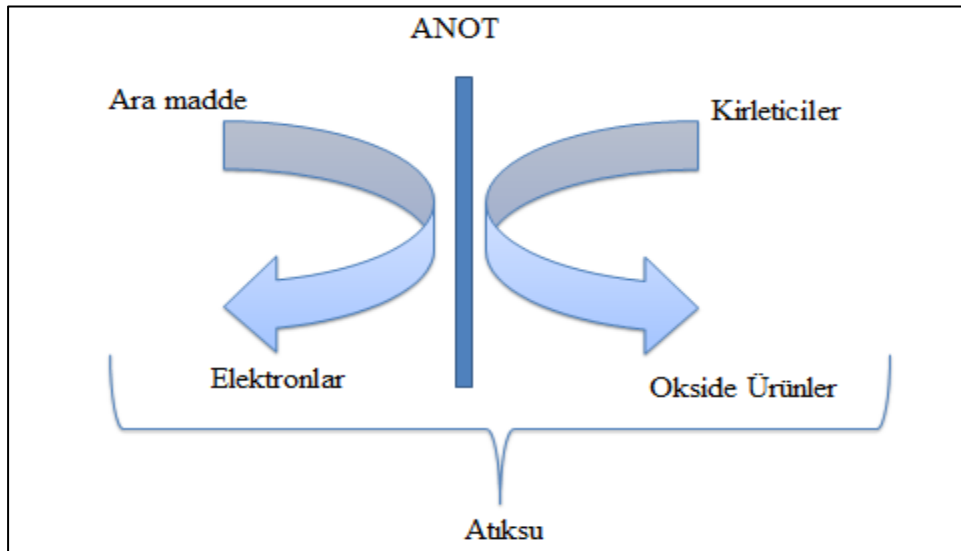
EF prosesinde oluşan kabarcıkları proses temelini oluşturmaktadır. Akım yoğunluğu ile gaz kabarcıklarında boyutsal farklılıklar oluşmaktadır. Artan yüzey alanı ile ayırma verimi artmaktadır. EF proses verimi, kabarcık hacmi ve sayısının yanı sıra elektrotun cinsi ve yüzey alanına, sıcaklığa ve akım yoğunluğuna bağlı olarak değişmektedir. EF proseslerde akım yoğunluğu $0,1-10 \text{ mA/cm}^2$ aralığında tercih edilmektedir (Pletcher ve Walsh 1990).

Bu tez çalışmasında elektrooksidasyon prosesi ile atıksu arıtımı yapılmış olup elektrooksidasyon konusunun detaylı açıklanması gerekmektedir. Aşağıda elektrooksidasyon ile ilgili araştırmalar verilmiştir.

2.8.1. Elektrooksidasyon Prosesi

Elektrooksidasyon (EO), biyolojik olarak parçalanması zor olan organik maddelerin ara ürünlere veya CO₂ ve H₂O'ya kadar oksitlenmesidir. Çözünmeyen (metal/metal oksit) elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilen bu proseste atıksudaki kirleticiler anotta yükseltgenmektedir. EO prosesinde, önemli elektrot anot olduğu için anodun katalitik etkisi önemlidir (İlhan ve ark. 2007). Proseste seçilen akım yoğunluğu ve anot yüzeyindeki aktif bölgelerde gerçekleşen organik madde difüzyon hızı, sıcaklık ve pH'a bağlı olarak katalitik aktivite değişim göstermektedir (Demirci ve ark. 2016).

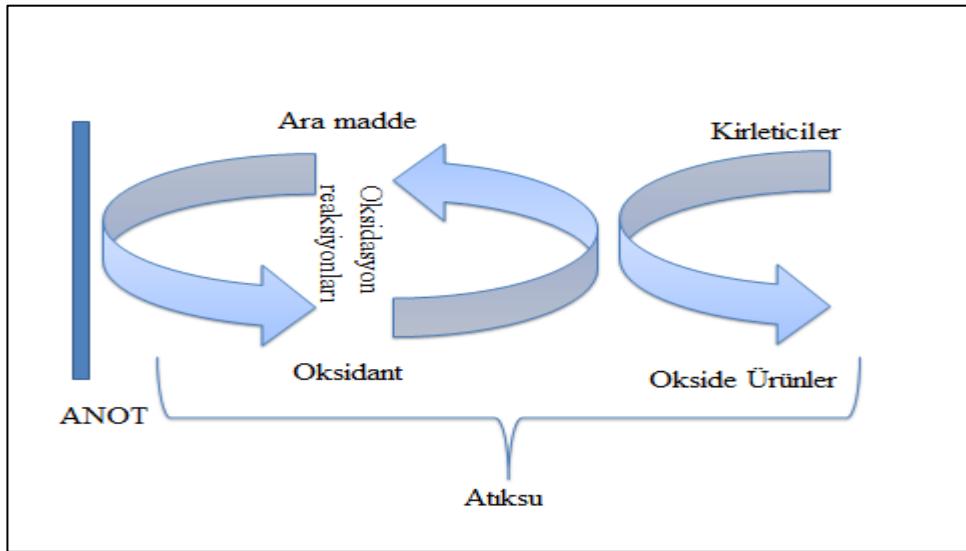
EO proseslerinde atıksudaki kirleticiler doğrudan veya dolaylı yoldan okside olabilmektedir. Doğrudan oksidasyon, kirleticinin anot yüzeyine adsorbe olduktan sonra yüzeyden elektron transferi ile taşınmasıdır. Şekil 2.5' te doğrudan oksidasyonun oluşum mekanizması gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Elektrooksidasyon prosesinde doğrudan oksidasyon

Doğrudan oksidasyonda, organik madde kolayca mineralize olabilmektedir. Bu uygulamada, çok fazla kimyasal madde eklemesi yapılmadığı ve katota oksijen eklemesine gerek olmadığı için diğer oksidasyon işlemlerinden daha avantajlı olmaktadır.

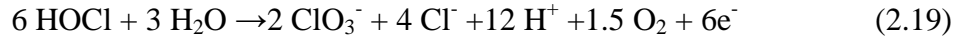
Dolaylı oksidasyon, organik ürünün elektrokimyasal olarak okside olmasından sonra tepkimeye klor, hipoklorit, hidrojen peroksit ve ozon gibi iyon veya moleküllerin katılarak radikal oluşturup oksidasyonun devam ettirilmesi işlemi olarak açıklanmaktadır. Şekil 2.6' da dolaylı oksidasyonun oluşum mekanizması gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Elektrooksidasyon prosesinde dolaylı oksidasyon

Dolaylı oksidasyon ile toksik ve biyobozunurluğu düşük kirleticilerin giderimi yapılabilmektedir. Anodik olarak üretilen klor pek çok organik ve inorganik ürünün parçalanmasında etkilidir. Fakat son ve ara ürün olarak klorlu organik bileşiklerin oluşması bu prosesin en önemli kısıtlaması olarak gösterilmektedir. Atıksuda klor varlığında gerçekleşen dolaylı oksidasyon reaksiyonları aşağıdaki eşitliklerde verilmiştir.

Anotta gerçekleşen reaksiyonlar:



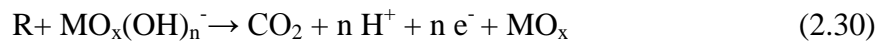
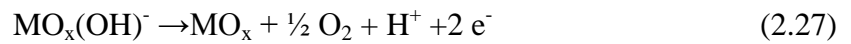
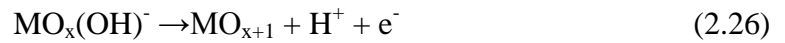
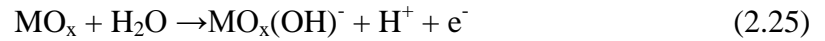
Çözelti reaksiyonları:



Katotta gerçekleşen reaksiyonlar:



Elektrooksidasyon prosesinde gerçekleşen reaksiyonlar eşitliklerde verilmiştir.



Yukarıdaki eşitliklerde; MO_x anotta üretilen oksijenin oksitlenmiş türünü, R organik bileşiği ve n anotta adsorbe edilmiş olan •OH sayısını ifade etmektedir. MO_{x+1} ise kimyasal adsorplanmış aktif oksijen olup kimyasal çevrimden sorumlu olmaktadır. •OH radikali fiziksel olarak adsorplanmış oksijeni temsil etmekte olup elektrokimyasal parçalanmadan sorumlu olmaktadır.

2.8.2. Elektrooksidasyon Prosesinde Kullanılan Elektrotlar

Kullanılan elektrot tipi elektrokimyasal proseslerde prosesi belirleyen önemli bir etkidir. Elektrooksidasyon proseslerinde anotta çözünmeyen bor katkılı elmas (BKE), PbO₂/SnO₂, PbO₂/Ti, PbO₂, SnO₂, TiO₂/TiRuO₂, Ti/Pt-Ir, Ti/PdO-CO₃O₄, Ti/RhO_x-TiO₂, Ti-SnO₂/Pt, elektrotlar kullanılmaktadır (Andrade ve ark. 2007, Cabeza ve ark. 2007).

Bor katkılı elmas elektrotun diğer elektrotlardan farkı geniş aralıklarda (katodik ve anodik polarizasyon: -1,5 -3V) çalışabilmesidir. Ayrıca yüksek gerilim potansiyeline sahiptir. Bu nedenle anot yüzeyinde daha fazla •OH radikali adsorplayabilmektedir. Kirlilik daha çabuk okside olduğu için bu elektrot tipi genellikle tercih edilmektedir. Grafit elektrotlarda düşük akım yoğunluklarında (0.03 ile 0.32 A / m²) akım verimi % 70 gibi yüksek değerler göstermektedir. Düşük akım yoğunluklarında inorganik kirleticiler gideriminde etkili sonuçlar alınmasına rağmen, organik bileşiklerin anodik yükseltgenmesinde Pt elektrotları düşük performans göstermektedir.

PbO₂ anot elektrotu EO prosesinde çok çalışılmıştır. Anilin gibi organik kirleticilerin gideriminde verimli bir anot malzemesi olarak kullanılmaktadır (Gürel 2013). Bu elektrot ucuz ve etkin olması nedeniyle cazip olsa da Pb⁺² iyonlarından meydana gelen korozyon kullanımını sınırlandırmaktadır.

Saf SnO₂ yarı iletken olup yaklaşık 3,5 eV'dir. Oda sıcaklığında gösterdiği yüksek direnç nedeni ile doğrudan elektrot olarak kullanılmamaktadır. Ar, B, Bi, F, P ve Sb ile iletkenlikleri geliştirilebilmektedir. Kirleticiyi oksitleyebilme yeteneği çok iyi olmasına rağmen Sb₂O₅SnO₂ elektrotları, PbO₂ gibi elektrokimyasal kararlılıkta yeterli olmamaktadır.

Saf TiO₂ 3,05'lik bir bant boşluğuna sahip olup oda sıcaklığında düşük iletkenliktedir. Fotokatalist olarak atıksu arıtımında kullanılabilir. Nb ve/veya Ta ile iletkenliği arttırılarak elektrokatalizör olarak kullanılabilir.

2.9. Elektrooksidasyon Prosesini Etkileyen Faktörler

Elektrooksidasyon prosesi veriminde, anodun katalitik aktivitesi dolayısı ile elektrot seçimi çok önemli faktör olsa da pH, akım yoğunluğu, reaksiyon süresi, partikül büyüklüğu, elektrot yüzey alanı, iletkenlik gibi parametreler de verimi etkilemektedir.

2.9.1. Akım Yoğunluğu

Elektrokimyasal proseslerde akım yoğunluğunun optimize edilmesi önemlidir. Akım yoğunluğunun artması ile maliyette de artış görölmektedir. Akım yoğunluğu ve giderim süresi arasında bir ilişki söz konusudur. Prosesle yüksek akım yoğunluğu uygulandığında arıtma süresi kısalmaktadır (Yazıcı 2017).

2.9.2. pH

Elektrokimyasal prosesler için pH, elektrolitik reaksiyonların yürütölmeli sırasında etkili olan önemli parametrelerden birisi olarak ifade edilmektedir. EO işleminde •OH radikallerinin oluşumunda görev almaktadır. Arıtım prosesleri neticesinde ortamda pH değişimi olabilmektedir. EO ile arıtım işlemleri sonrasında pH düşüşü gözlenmektedir (Kahraman 2019).

2.9.3. Süre

Tüm giderim prosesleri için uygun arıtım süresinin belirlenmesi önemlidir. Belirlenen çalışma için optimizasyon işlemleri uygulanmalıdır. Uygulanan arıtma süresi proses için en doğru süre olmalıdır. Yeterli olmayan arıtma süresi uygulandığında düşük giderim değerleri elde edilirken, gerekenden daha fazla süre arıtım yapıldığında gereksiz giderim maliyetleri ortaya çıkabilmektedir. Atıksu arıtım süresi belirlenirken uygulanan

prosesler ve atıksuyun karakteristik özellikleri göz önüne alınmalı ve bu değerlere göre giderim süresi belirlenmelidir.

2.10. Literatür Çalışmaları

NP ve NPE'lerin arıtımı çevresel ve sağlık açısından son derece önemli olup günümüzde kullanımında belirli kısıtlamalar getirilmiştir. Çoğu ülke bu kimyasalların kullanımı yasaklamış ve muadil kimyasal ürünleri kullanma kararı almışlardır. Bu bilgiler doğrultusunda, bu bileşiklerin giderimi üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde literatürde pek çok farklı metotta çalışma görülebilmektedir. Fizikokimyasal uygulamalar kalıcı organik bileşiklerin bozunumu için yetersiz kalmakta olup, ileri arıtım proseleri (ozon, fenton, foto-fenton ve elektrooksidasyon) uygulanan çok sayıda çalışma mevcuttur.

Mostafazadeh ve ark. (2019) yaptığı çalışmada, çamaşır atıksuyunun yeniden kullanılması için yüzey aktif maddelerin (NPE) giderilmesinde membran prosesi ile birlikte elektrokimyasal ve adsorpsiyon proseslerini geliştirmişlerdir. Atıksu öncelikle ultrafiltrasyon (UF) prosesi uygulanmıştır. Burada oluşan süzöntü suyu ise elektrokoagülasyon / elektrooksidasyon, adsorpsiyon ve nanofiltrasyon proseslerinden geçirilmiştir. Nanofiltrasyon süzöntüsü ise elektrooksidasyon işleminden geçirildikten sonra geri kazanım prosesi tamamlanmıştır. Optimum koşullarda UF ile KOİ (% 50), AKM (% 95), bulanıklık (% 97), NP3-17E (% 75) giderim sağlanmıştır. UF filtratına uygulanan EO ile % 80'den daha az KOİ giderimi belirlenmiştir. NF konsantrisine uygulanan EC işlemi, EO'ya göre daha verimsiz sonuçlar göstermiştir. Adsorpsiyon prosesi ile UF konsantratından % 40-45 KOİ giderimi elde edilirken, bulanıklıkta giderim söz konusu olmayıp, NP3-17E gideriminde granüler aktif karbonla gerçekleştirilen adsorpsiyon için % 95 verim elde edilmiştir.

Denim atıksuyu ve NP10E sulu çözeltisinin elektrooksidasyon niteliğinin değerlendirildiği bir çalışmada, çeşitli elektrotlar (BKE-BKE, BKE-Cu, BKE-Fe, kullanılarak KOİ ve TOK giderimi yapılmıştır. Sentetik NP10E çözeltisi 50 mg/L konsantrasyonunda 1 L hazırlanmış ve KOİ değeri 95 mg/L olarak ölçülmüştür. Kontrol

parametreleri, akım (1-3 A, Amper), başlangıç pH (2-2,8), arıtma süresi (280 dk, dakika) olacak şekilde belirlenmiştir. BKE-BKE elektrotu kullanılarak yapılan deneyde sentetik NP10E çözeltisi için optimum koşullar belirlenmiş ve (Akım: 2 A, pH: 5,7, t: 240 dk) % 83 KOİ ve % 40 TOK giderimi elde edilmiştir. BKE-Cu elektrotu ile yapılan deneyde, optimum koşullar belirlenmiş ve (Akım: 1A, pH: 2, t: 240 dk) % 92 KOİ ve TOK % 46 TOK giderimi elde edilmiştir. BKE-Fe elektrotu ile yapılan deneyde, optimum koşullar belirlenmiş ve (Akım: 1A, pH: 2, t: 240 dk) % 85 KOİ ve % 32 TOK giderimi elde edilmiştir. Gerçek atıksu ile yapılan deneylerde, BKE-BKE elektrotu kullanılarak optimum koşullar belirlenmiş ve (Akım: 2A, pH: 4,5, t: 780 dk) % 44 KOİ ve % 27 TOK giderim verimleri elde edilmiştir. BKE-Cu ve BKE-Fe elektrotu ile yapılan deneylerde optimum koşullar (Akım: 1A, pH: 4,5, t: 780 dk) olarak belirlenmiş ve sırasıyla giderim verimleri KOİ (% 43,8-25,7), TOK (% 36,9-18,3) olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, BKE-Cu elektrotu kullanılarak yapılan çalışmalarda daha yüksek giderim değerleri elde edilmiştir (Benitez ve ark. 2017).

Fenol giderimi için yapılan bir çalışmada, BKE ve Ti/Ti_{0,7}Ru_{0,3}O₂ elektrotları kullanılmıştır. Klorit bulunma ve bulunmama durumlarında, elektrotlar arasında KOİ giderim verimi karşılaştırılmıştır. Yüksek klorit (3035 mg/L Cl⁻) kullanıldığında ve orta dereceli bir akım uygulandığında (50 mA/ cm²) Ti/Ti_{0,7}Ru_{0,3}O₂ elektrotu ile en iyi KOİ giderim verimi elde edilmiştir. BKE elektrotunda klorür varlığı, KOİ giderim verimi için Ti/Ti_{0,7}Ru_{0,3}O₂ elektrotu ile benzer derecede etkili olmamıştır. Fakat 607 mg/L Cl⁻ eklendiğinde 8 saat elektroliz süresinin sonunda KOİ gideriminde % 52 artış belirlenmiştir. BKE elektrot kullanıldığında reaksiyon hızı, Ti/Ti_{0,7}Ru_{0,3}O₂ elektrotuna göre daha düşük bulunmuştur. Bunun nedeni, aktif klorun BKE yüzeyinde üretilen •OH radikalleri tarafından klorat ve perklorata oksitlenmesi olarak belirtilmiştir. Ti/Ti_{0,7}Ru_{0,3}O₂ elektrotunun elektroliz sırasında üretilen aktif klor ile oksidasyon yapıldığında ve prosese klorür eklenmesi durumlarında uygulanması gerektiği belirtilmiştir. Bu elektrot kullanıldığında eğer Cl⁻ konsantrasyonu düşük ise, daha hızlı reaksiyon kinetiği elde etmek için yüksek akış hızı ve akım yoğunluğu uygulanması gerekli olduğu açıklanmıştır (Costa ve Ruotolo 2012).

Alcocer ve ark. (2017) tarafından yapılan çalışmada, NP7E (başlangıç konsantrasyonu = 500 mg/L) bileşiğinin EO yöntemi ile giderilmesi amaçlanmıştır. Bunun için BKE (70 cm²) elektrotlar kullanılmıştır. Deneysel, pH: 9,2, akım yoğunluğu (j= 20, 30, 40 mA/cm²) ve debisi= 12,6 L/dk olan ortam koşullarında gerçekleştirilmiştir. Buna göre TOK, KOİ değerleri takip edilip elektrik tüketimi değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 40 mA/cm² akım yoğunluğunda 8 saatlik sürenin sonucunda % 90 TOK ve KOİ giderimi sağlanıp 2,09 kWsa/L elektrik tüketim değeri belirlenmiştir.

2.11. Yüzey Yanıt Metodu (YYM)

Deneysel çalışmalar için genellikle değişkenlerin sistem performansı üzerinde etkileşimi araştırılırken bütün değişken parametreler sabit tutularak inceleme yapılmaktadır. Ancak bu yöntemde değişkenlerin bütün seviyelerinin araştırılması mümkün değildir. Deneysel zaman, maliyet, deney sayılarının azaltılması ve proses veriminin artması için en uygun deneysel modeller oluşturulmalıdır.

YYM, deneysel süreçlerin geliştirilmesi ve optimizasyonunun sağlanması için istatistiksel ve matematiksel verilerin birlikte kullanılmasını amaçlayan bir yöntemdir (Myers ve Montgomery 1995).

YYM, prosesteki bağımsız değişkenlerin arasındaki ilişkiyi ve bu değişkenlerin yanıtlar üzerindeki etki derecesini inceleyen istatistiksel modelleme yöntemidir (Mason ve ark. 2003).

YYM, 3 basamaklı bir çalışmanın ürünü olarak ortaya çıkmaktadır. İlk olarak, deneme bölgeleri belirlenmelidir. Bu işlem, az deneme ile iyi verim elde etmeyi amaçlamaktadır. İkinci olarak bölge incelemesi yapılmalıdır. Buradaki amaç, bağımsız faktörlerin yanıtlarının optimum noktaya olan yakınlığının denetlenmesidir. Üçüncü aşama ise optimizasyon işlemidir. Yanıt fonksiyonunun optimum noktaya yaklaştığı yerdeki eğrilik durumunun tahminlenmesi için oluşturulan işlemidir. Bu eğrilikler, lineer olmayan modeller, polinomial modeller, üssel ve eksponansiyel modellerdir.

Yanıt ve bağımsız değişkenin lineer fonksiyonu arasında iyi bir uyum söz konusu ise model birinci dereceden polinomiyal olarak ele alınmaktadır. Eğer bir yanıt yüzeyinde eğrilik varsa ikinci dereceden polinomiyal model olarak belirlenmektedir. Sistemi açıklamada birinci dereceden polinomiyal model eksik kalmaktadır. İkinci dereceden polinomiyal model, esnek olduğu için yanıt fonksiyonlarının tahminlemesi daha kolay yapılabilir. Optimum nokta belirlenirken katsayı değerleri en küçük kareler yöntemi ile tahminlenmektedir. Bölgesel minimum ve maksimum noktaları bir tane olduğu için ikinci dereceden polinomiyal model kullanımı daha çok kolaylık sağlamaktadır.

Tam faktöriyel, kısmi faktöriyel ve merkezi kompozit tasarım YYM fonksiyon belirlemede kullanılan modellerdir.

MKT’de 2 faktöriyel nokta bulunmaktadır. Bunlardan bir tanesi aksel nokta olup $+\alpha$ ve $-\alpha$ düzeylerinden oluşur. $+$ ve $-$ en yüksek ve en düşüklüğü temsil etmektedir. Aksel nokta program tarafından belirlenen kullanıcının kendi oluşturduğu noktaların uzağında olan noktalardır. Faktöriyel noktalardan ikincisi, merkezi noktalar olup $+1$ ve -1 düzeylerinden oluşmaktadır. Tekrar noktaları olarak adlandırılan bu noktalar deneysel hatanın tahmin edilmesinde kullanılmaktadır. Bağımsız değişkenlerin orta noktalarıdır.

MKT modelinin sonuçları aşağıdaki eşitlik ile analiz edilmektedir.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 \quad (2.32)$$

Eşitlikte gösterilen Y: tahmini değer, β_0 =sabit sayı, β_i = lineer katsayı, β_{ij} = i ve j bağımsızları arasındaki etki katsayısı, k: faktör katsayısı olarak ifade edilmektedir (Liu 2011, Khor ve ark. 2012).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Günümüzde artan nüfus ve gelişen endüstri ile tüketim hızla artmakta ve bunun sonucunda atık oluşumu önemli bir sorun haline gelmektedir. Evsel veya endüstriyel pek çok kirlilik kaynağı mevcut olup, bu kirlilikler çevreye zarar vermektedir. Özellikle tekstil endüstrisi aşırı su tüketen prosesleri ve çok çeşitli kirleticiler içeren atıksuları ile dikkat çekmektedir. Bu kirleticiler, toksik özellikleri nedeniyle hem çevreye hem de insan sağlığına zararlı bileşiklerdir ve uygun arıtma yöntemleri ile bertaraf edilmesi gerekmektedir.

Literatürde tekstil endüstrisi atıksularında bulunan NP10E bileşiğinin giderimi için pek çok farklı yöntem (fizikokimyasal, biyolojik ve elektrokimyasal) seçilmiş ve uygulanmıştır.

Bu tez çalışması kapsamında, iki farklı elektrolit kullanılarak sentetik olarak hazırlanan NP10E'nin elektrooksidasyonu amaçlanmıştır. Çalışmada optimizasyon için yüzey yanıt metodu (YYM) uygulanmıştır. Elde edilen optimizasyon sonuçlarına göre gerçek atıksuda NP10E giderim deneyleri yapılmış ve sonucunda kullanılan iki farklı elektrolitin NP10E giderimi ve maliyet üzerine olan etkisi karşılaştırılmıştır.

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Sentetik NP10E numunesi Vesper marka Nonilfenoletoksilat-10 kimyasalı kullanılarak hazırlanmıştır. Elektroliz işlemi sırasında elektrolit olarak kullanılan NaCl (sodyum klorür) ve Na₂SO₄ (sodyum sülfat) tuzları Merck marka olup, KOİ, TOK, sülfat ve klorür çalışmalarında da Merck marka kimyasallar kullanılmıştır. Atıksudaki NP10E konsantrasyonunu belirlemek için LCK 433 Hach Lange marka test kiti kullanılmıştır.

KOİ çalışmaları WTW CR 4200 marka termoreaktörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TOK deneylerinde Teledyne Tekmar TOK Fusion marka cihaz kullanılmıştır. pH ölçüm işlemleri WTW 340i marka pH metre ile gerçekleştirilmiştir. NP10E konsantrasyon ölçümleri için Lange DR 5000 model spektrofotometre kullanılmıştır. Çözelti hazırlanması için Thermo marka safsu cihazı, Wise marka karıştırıcı ve Shimadzu marka hassas terazi kullanılmıştır.

3.1.2. Sentetik Atıksu Karakteristiği

NP10E çözeltisinin hazırlanması için öncelikle, yoğunluğu 1,0622 g/mol olan NP10E kimyasalından 2,35 mL alınıp 500 mL'lik balon jodede 5000 mg/L' lik stok çözelti hazırlanmıştır. Stok çözeltiden 2 mL alınıp 100 mL'lik balon jodede 100 mg/L' lik NP10E çözeltisi hazırlanmıştır. Bu sentetik çözelti başlangıç KOİ ve TOK analizleri için kullanılmıştır. Deneyler sırasında 2,5 L'lik 100 mg/L konsantrasyonunda NP10E sentetik çözeltisi hazırlanarak EO çalışması yapılmıştır.

Bu çalışmada, moleküler ağırlığı 1,0622 g/mol olan 100 mg/L NP10E çözeltisinin başlangıç KOİ değeri 180 mg/L, TOK, değeri 57,86 mg/L olarak analiz edilmiştir.

3.1.3. Gerçek Atıksu Karakteristiği

Çalışmada tekstil endüstrisinin ağırlıkta olduğu Demirtaş Organize Sanayi Bölgesinin atıksu arıtma tesisi çıkış suyundan örnek alınmıştır (Şekil 3.1). Alınan çıkış atıksu KOİ, TOK, NP10E, sülfat ve klorür değerleri sırasıyla; 72 mg/L, 52 mg/L, 15 mg/L, 211 mg/L ve 1250 mg/L olarak ölçülmüştür.



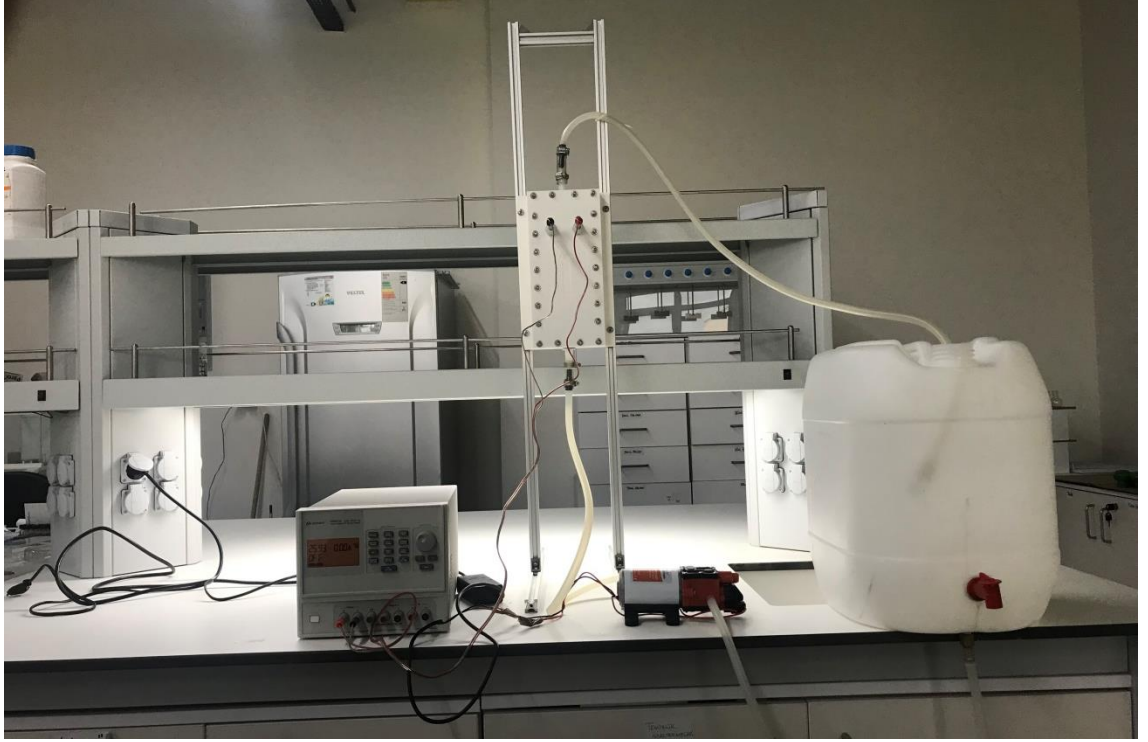
Şekil 3.1. Atıksu Arıtma tesisi numune alma noktası

3.1.4. Deney düzeneği

Elektrooksidasyon işlemleri 280*170*60 mm ebatlarında ve anodik aktif yüzey alanı 0,016 m² olan DiaCCon GmbH marka Susi tipi niyobyum bazlı bor katkılı elmas (BKE) elektrolizör ile gerçekleştirilmiştir. Elektrotlar arası mesafe 2 mm olup anot kısmı BKE ve katot kısmı paslanmaz çelik kaplıdır. Sistemin maksimum işletme basıncı 0,5 bar ve minimum debisi 2,5 L/dk'dır. Akım ve voltaj, Keysight U8031A marka güç kaynağı (0-30 V, 0-10 A, EA Elektro-Automatic) tarafından sağlanmış ve istenilen akım yoğunluğuna göre ayarlama yapılmıştır. Atıksu beslemesi Seaflo marka peristaltik pompa ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan elektrooksidasyon deney düzeneğinin simüle sistemi ve gerçek deney düzeneği sırasıyla Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'te verilmiştir.



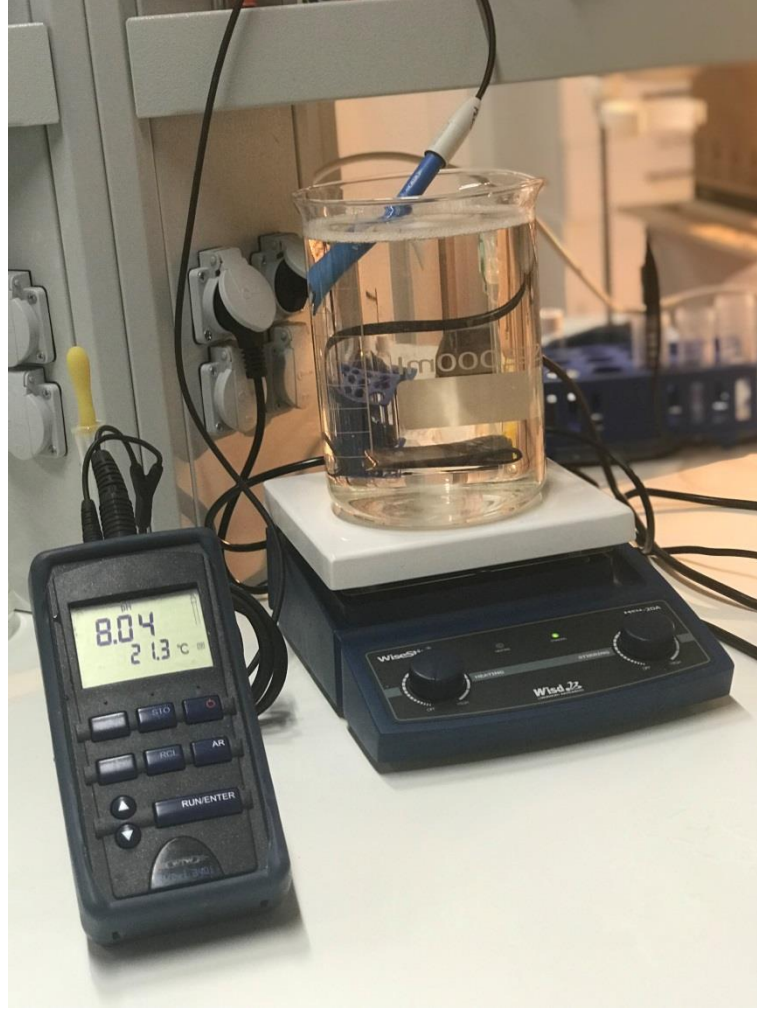
Şekil 3.2. Elektrooksidasyon deney düzeneği (simüle sistem) (1) elektrolizör, (2) güç kaynağı, (3) sirkülasyon pompası, (4) besleme tankı



Şekil 3.3. Elektrooksidasyon deney düzeneği

3.2. Metot

Elektrooksidasyon prosesinde gerekli iletkenliğin sağlanması amacı ile öncelikli olarak uygulanması gereken tuz miktarı belirlenmiştir. Bu amaçla NaCl ve Na₂SO₄ tuzları kullanılmıştır. Yapılan denemeler sonucunda 0,5 g/L NaCl ve 0,5 g/L Na₂SO₄ kullanılması uygun bulunmuştur. 2,5 L sentetik NP10E çözeltisi için ön denemeler sonucunda belirlenmiş olan 1,25 g elektrolit (NaCl veya Na₂SO₄) tartılarak iletkenlik sağlanıp, 1 N H₂SO₄ ve 1N NaOH ile pH ayarlamaları yapılmıştır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Atıksu çözeltilisinin hazırlanma işlemi

Güç kaynağı ile istenilen akım seçilmiştir. Polietilen bir kaptaki NP10E çözeltilisinin belirlenen süre boyunca elektrooksidasyon ünitesine pompa ile sürekli olarak beslemesi yapılmıştır. Deney boyunca her 15 dakikalık periyotlarda volt değerleri kaydedilmiştir. Deney setleri arasında elektrolizör temizliği saf su ile yapılmıştır. Her set sonunda reaktörden KOİ ve TOK ölçümü için numuneler alınmıştır.

Gerçek atıksu deneylerinde tesisten alınan çıkış suyunun laboratuvar ortamında KOİ, sülfat ve klorür ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen sülfat ve klorür sonuçlarına göre eklenmesi gereken tuz (NaCl veya Na_2SO_4) miktarları belirlenmiştir. Atıksu yüksek

değerde klorür (1250 mg/L Cl⁻) içerdiği için KOİ ölçümlerinde kolaylık sağlaması amacı ile atıksu 1/4 oranında seyreltilerek deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Gerçek atıksu deneylerinde kalan NP10E konsantrasyonu da ölçülmüştür.

3.3. KOİ analizi

KOİ ölçümleri için gerekli olan standart potasyum dikromat çözeltisi (0,01667 M), sülfürik asit reaktifi, ferroin indikatör çözeltisi, standart demir amonyum sülfat çözeltisi (0,1 M) hazırlanmıştır. Sentetik ve gerçek atıksu numuneleri kapalı reflux titrimetrik yöntemi (SM 5220 B) ile ölçülmüştür.

3.4. TOK analizi

TOK deneyleri yüksek sıcaklıkta yakma metodu (SM 5310 B) ile yapılmıştır.

3.5. Sülfat analizi

Sülfat analizi için baryum klorür çözeltisi hazırlanmıştır. Tüm deneyler sülfatın gravimetrik metodu (SM 4500 - SO₄⁻² C) kapsamında yapılmıştır.

3.6. Klorür analizi

Klorür tayini için 0,0141 N gümüş nitrat standart çözeltisi hazırlanmıştır. Klorür analizi titrimetrik klorür (SM 4500 - Cl⁻ C) tayin metodu ile yapılmıştır.

3.7. Yüzey Yanıt Modelinin Oluşturulması

Çalışma kapsamında, ikinci dereceden model oluşumu için Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) seçilmiştir. Elde edilen modelin uygunluğu varyans analizi (ANOVA) ile açıklanmıştır.

Çalışmada Designer Expert yazılımı kullanılarak yanıt yüzey modeli oluşturulmuştur. EO prosesi için önemli olan bağımsız değişkenler akım (A), pH ve elektroliz süresi (dakika) optimize edilmesi gereken parametreler olarak belirlenmiştir. 17 deney seti oluşturularak bağımsız değişkenlerin deney aralıkları ve seviyeleri farklı tuzlar için ayrı ayrı (NaCl ve Na₂SO₄) belirlenmiştir. Çizelge 3.1’ de NaCl için ve Çizelge 3.2’ de Na₂SO₄ için parametrelerin seviye ve değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.1. NaCl parametrelerin seviye ve değerleri

| Değişkenler | Sembol | -2 (- α) | -1 (düşük) | 0 (orta) | +1 (yüksek) | +2 (+ α) |
|------------------------------------|----------------|------------------|------------|----------|-------------|------------------|
| pH | X ₁ | 3,5 | 5 | 6,5 | 8 | 9,5 |
| Akım (A) | X ₂ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Akım Yoğunluğu (A/m ²) | | 62,5 | 125 | 187,5 | 250 | 312,5 |
| Elektroliz süresi (dk) | X ₃ | 30 | 45 | 60 | 75 | 90 |

Çizelge 3.2. Na₂SO₄ parametrelerin seviye ve değerleri

| Değişkenler | Sembol | -2 (- α) | -1 (düşük) | 0 (orta) | +1 (yüksek) | +2 (+ α) |
|------------------------------------|----------------|------------------|------------|----------|-------------|------------------|
| pH | X ₁ | 3,5 | 5 | 6,5 | 8 | 9,5 |
| Akım (A) | X ₂ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Akım Yoğunluğu (A/m ²) | | 62,5 | 125 | 187,5 | 250 | 321,5 |
| Elektroliz süresi (dk) | X ₃ | 45 | 90 | 135 | 180 | 225 |

Çizelge 3.1’ de ve Çizelge 3.2’ de gösterilen -1,0,+1 değerleri tüm değişkenlerin aldığı en küçük, orta ve en büyük değerler olarak tanımlanırken, α ise aksenal noktaları temsil etmektedir. MKT kullanılarak oluşturulan deney koşulları NaCl elektroliti için Çizelge 3.3’ te gösterilmiştir.

Çizelge 3.3. NaCl elektroliti için deneysel koşullar

| Deney No | pH | Akım (A) | Zaman (dakika) |
|----------|-----|----------|----------------|
| 1 | 5 | 2 | 45 |
| 2 | 8 | 2 | 45 |
| 3 | 5 | 4 | 45 |
| 4 | 8 | 4 | 45 |
| 5 | 5 | 2 | 75 |
| 6 | 8 | 2 | 75 |
| 7 | 5 | 4 | 75 |
| 8 | 8 | 4 | 75 |
| 9 | 3,5 | 3 | 60 |
| 10 | 9,5 | 3 | 60 |
| 11 | 6,5 | 1 | 60 |
| 12 | 6,5 | 5 | 60 |
| 13 | 6,5 | 3 | 30 |
| 14 | 6,5 | 3 | 90 |
| 15 | 6,5 | 3 | 60 |
| 16 | 6,5 | 3 | 60 |
| 17 | 6,5 | 3 | 60 |

MKT kullanılarak oluşturulan deney koşulları Na₂SO₄ elektroliti için Çizelge 3.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 3.4. Na₂SO₄ elektroliti için deneysel koşullar

| Deney No | pH | Akım (A) | Zaman (dakika) |
|----------|----|----------|----------------|
| 1 | 5 | 2 | 90 |
| 2 | 8 | 2 | 90 |
| 3 | 5 | 4 | 90 |

Çizelge 3.4. Na₂SO₄ elektroliti için deneysel koşullar (Devam)

| | | | |
|----|-----|---|-----|
| 4 | 8 | 4 | 90 |
| 5 | 5 | 2 | 180 |
| 6 | 8 | 2 | 180 |
| 7 | 5 | 4 | 180 |
| 8 | 8 | 4 | 180 |
| 9 | 3,5 | 3 | 135 |
| 10 | 9,5 | 3 | 135 |
| 11 | 6,5 | 1 | 135 |
| 12 | 6,5 | 5 | 135 |
| 13 | 6,5 | 3 | 45 |
| 14 | 6,5 | 3 | 225 |
| 15 | 6,5 | 3 | 135 |
| 16 | 6,5 | 3 | 135 |
| 17 | 6,5 | 3 | 135 |

Yukarıda belirtilen deneyler sonucunda elde edilecek yanıt, bağımsız değişkenlere bağlı olarak oluşturulacak modelle elde edilir. Elde edilen modelin deneysel verileri karşılamadaki hassasiyeti varyans analizi (ANOVA) ile belirlenmiştir. Faktörün yanıtı olan etkisi %95 güven aralığında Fischer (F-Testi) ile belirlenmiştir. Model uygunluğuna karar verirken;

- 1) Lack of fitten kaynaklanan hatanın önemsiz olması,
- 2) Regresyon kaynaklı varyasyonun önemli olması (% 95 güven aralığı),
- 3) Regresyon katsayısı (R^2),
- 4) Düzeltilmiş regresyon katsayısı (Adj- R^2),

5) Tahmin edilmiş kalıntı kareler hata toplamı (PRESS),

6) Tahmin edilmiş çoklu belirleme katsayısı (Pre PRESS), değerleri kullanılmaktadır.

3.8. Optimizasyon Çalışması

Design Expert yazılımı ile nokta tahmini, grafiksel ve sayısal olmak üzere farklı optimizasyon işlemleri gerçekleştirilmektedir. Bu çalışmada sayısal optimizasyon yapılmıştır. Optimizasyonda her bir değişkene maksimize, minimize etme, sabit bir değere eşitleme, hedef belirleme, aralıkta olma gibi farklı işlemler uygulanabilmektedir.

Optimizasyonda üretilen çözümün en uygun çözüm olup olmaması durumu istenirlik değeri ile ifade edilmektedir. İstenirlik değeri en fazla 1 olup, optimizasyon sonucunda bu değer 1'e yakın olması istenmektedir.

3.9. Kinetik Deney Çalışmaları

EO prosesi ile elde edilen deneysel verilere göre pH, akım yoğunluğu ve arıtım süresi YYM ile optimize edilmiştir. Sentetik atıksu için belirli zaman aralıklarında (NaCl için beşer dakika aralıklar ile 45 dk, Na₂SO₄ için on beşer dakika aralıklar ile 180 dk boyunca) numune alınmıştır. Bu numunelerin KOİ analizleri yapıp zamana karşı giderim verimlerinin kinetiği 0' ıncı, 1' inci ve 2' inci derece olarak belirlenmiştir.

3.10. Hesaplamalar ve Eşitlikler

Giderim veriminin hesaplanmasında kullanılan eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$(\%) C_{KOI} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad (3.1)$$

C₀, elektroliz işlemi öncesinde kirletici madde konsantrasyonu, C_e, elektroliz işlemi sonrası kalan kirletici konsantrasyonu, (%) C_{KOI}, elektroliz prosesi ile giderilen kirletici madde konsantrasyonunun % değeri olarak ifade edilmektedir.

$$(\%) C_{\text{TOK}} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad (3.2)$$

C_0 , elektroliz işlemi öncesinde kirletici maddenin TOK eşdeğeri, C_e , elektroliz işlemi sonrası kalan kirletici konsantrasyonunun TOK eşdeğeri, $(\%) C_{\text{TOK}}$, elektroliz prosesi ile giderilen kirletici madde konsantrasyonunun % TOK giderim eşdeğeri olarak ifade edilmektedir.

Enerji tüketiminin hesaplanmasında aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır.

$$E_t = V * I * t \quad (3.3)$$

Burada V, volt, I, akım şiddeti (A), t, zaman (dk) ve E_t , enerji tüketimi (kWsa) olarak gösterilmiştir.

Elektrik tüketiminin hesaplanması için aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır. Elektrik maliyetinin hesaplanmasında elektriğin kW saati 0,081 \$ alınmıştır (Anonim, 2017).

$$E_{tm} = E * \frac{0,081}{1 \text{ kWsa}} \quad (3.4)$$

E_{tm} , elektrik tüketim maliyeti, E, tüketilen elektrik enerjisi kWsa olarak ifade edilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Sentetik NP10E Çözeltisi ile Gerçekleştirilen Optimizasyon Çalışmaları

KOİ ve TOK giderimi için deneysel çalışmalara başlamadan önce literatür taraması yapılmış ve ön denemelerle uygun aralıktaki pH, akım ve elektroliz süresi seçilmiştir. Maliyet unsuru da dikkate alınarak EO prosesinde sentetik NP10E çözeltisi için KOİ ve TOK giderimleri optimize edilmiştir.

4.1.1. NaCl Elektroliti Kullanılarak Gerçekleştirilen Çalışmalar

Design Expert 11.0.3 yazılımı kullanılarak deney tasarımı ve veri analizleri yapılmıştır. Buna göre NaCl elektroliti kullanıldığında akım (amper, A), pH, elektroliz süresi (dakika, dk) ve bu parametrelere göre elde edilen KOİ (mg/L), TOK (mg/L), % KOİ giderimi, % TOK giderimi, volt (V), birim atıksu elektrik safiyatı (kWh/m³) ve elektrik maliyeti (\$/m³) değerleri Çizelge 4.1' de verilmiştir.

Aynı akım yoğunluğunda düşük volt değerinin gözlenmesi tuzlu atıksular için olası bir durum olmakla beraber (Malkoç 2008, Vardar 2006) volt değerinin düşmesi ile birim elektrik maliyeti düşmektedir. Bu sonuç özellikle tekstil atıksuları gibi yoğun tuz içeriğine sahip olan atıksuların arıtılmasında EO prosesini avantajlı hale getirmektedir. Farklı tuz konsantrasyonları bu çalışmada değerlendirilmemiştir. Fakat iki çeşit tuz kullanılarak EO işleminde elde edilen farklılıklar ortaya konulmuştur. Yapılan ön denemeler ile NaCl elektroliti kullanıldığında aynı akım ve pH' da daha kısa sürede daha etkin giderim verimleri elde edildiği görülmüş ve deney süreleri kısaltılarak uygun çalışma aralıkları belirlenmiştir.

Deneysel merkez olarak seçilen çalışma şartlarında (pH: 6,5 t: 60 dk), farklı akıma (1,3,5 A) göre KOİ ve TOK giderim verimlerinde değişiklikler belirlenmiştir. Akımın artması ile KOİ ve TOK giderim verimleri artmıştır. Akım arıtım verimini etkilemiştir. Artan volt değerleri ile elektrik maliyeti de artış göstermiştir.

Çizelge 4.1. Deney sonuçları (NaCl)

| Deney no | pH | Akım (amper) | Elektroliz süresi (dakika) | KOİ (mg/L) | TOK (mg/L) | KOİ (%) | TOK (%) | Volt (V) | Birim Atıksu Elektrik Sarfıyatı (kWsa/m ³) | Elektrik maliyeti (\$/m ³) |
|----------|-----|--------------|----------------------------|------------|------------|---------|---------|----------|--|--|
| 1 | 5 | 2 | 45 | 76,00 | 58,10 | 57,78 | 67,72 | 6,79 | 4,07 | 0,33 |
| 2 | 8 | 2 | 45 | 85,12 | 61,47 | 52,71 | 65,85 | 6,58 | 3,95 | 0,32 |
| 3 | 5 | 4 | 45 | 30,40 | 23,92 | 83,11 | 86,71 | 9,57 | 11,48 | 0,93 |
| 4 | 8 | 4 | 45 | 15,19 | 10,28 | 91,56 | 94,29 | 9,26 | 11,11 | 0,90 |
| 5 | 5 | 2 | 75 | 30,40 | 24,46 | 83,11 | 86,41 | 6,67 | 6,67 | 0,54 |
| 6 | 8 | 2 | 75 | 73,01 | 53,33 | 59,44 | 70,37 | 6,79 | 6,79 | 0,55 |
| 7 | 5 | 4 | 75 | 15,19 | 10,31 | 91,56 | 94,27 | 9,20 | 18,40 | 1,49 |
| 8 | 8 | 4 | 75 | 5,00 | 5,17 | 97,22 | 97,13 | 9,51 | 19,01 | 1,54 |
| 9 | 3,5 | 3 | 60 | 45,59 | 32,35 | 74,67 | 82,03 | 7,82 | 9,38 | 0,76 |
| 10 | 9,5 | 3 | 60 | 57,76 | 42,79 | 67,91 | 76,23 | 8,02 | 9,63 | 0,78 |
| 11 | 6,5 | 1 | 60 | 106,00 | 81,40 | 41,11 | 54,78 | 5,25 | 2,10 | 0,17 |
| 12 | 6,5 | 5 | 60 | 5,00 | 5,20 | 97,22 | 97,11 | 10,25 | 20,49 | 1,66 |
| 13 | 6,5 | 3 | 30 | 66,01 | 51,75 | 63,33 | 71,25 | 8,44 | 5,06 | 0,41 |
| 14 | 6,5 | 3 | 90 | 18,23 | 15,34 | 89,87 | 91,48 | 8,23 | 14,81 | 1,20 |
| 15 | 6,5 | 3 | 60 | 27,36 | 19,01 | 84,80 | 89,44 | 8,13 | 9,75 | 0,79 |
| 16 | 6,5 | 3 | 60 | 27,36 | 18,85 | 84,80 | 89,53 | 8,13 | 9,75 | 0,79 |
| 17 | 6,5 | 3 | 60 | 27,36 | 18,95 | 84,80 | 89,47 | 8,33 | 10,00 | 0,81 |

KOİ Giderimi

Deneylelerdeki bağımsız değişkenlerin (pH, akım ve elektroliz süresi) bağımlı değişkenlere (KOİ, TOK ve birim elektrik tüketim maliyeti) etkisi ve bunların birbiri ile ilişkisinin incelenmesi için MKT kullanılmıştır.

EO prosesi kullanılarak NP10E içeren sentetik atıksuda KOİ giderim çalışması yapılmıştır. Buna çalışmadan elde edilen KOİ sonuçları Çizelge 4.1' de verilmiştir. Buna göre Çizelge 4.1' deki KOİ giderim verimleri, Design Expert yazılımı kullanılarak analiz edilmiş ve en uygun tanımlama kuadratik model ile yapılmıştır. Elde edilen kuadratik modelde kullanılan bağımsız değişkenlerin modele olan etkisi varyans analizi (ANOVA) tablosu ile ifade edilmiştir. KOİ giderimi için ANOVA testi Çizelge 4.2' de verilmiştir.

Çizelge 4.2. KOİ giderimi için ANOVA testi sonuçları (NaCl)

| Varyasyon Kaynağı | Kareler Toplamı | Serbestlik Derecesi | Kareler Ortalaması | F değeri | p>F |
|--------------------|-----------------|---------------------|--------------------|----------|----------|
| Model | 4448,72 | 9 | 494,30 | 76,57 | < 0.0001 |
| A-pH | 49,47 | 1 | 49,47 | 7,66 | 0,0278 |
| B-Akım | 3097,54 | 1 | 3097,54 | 479,80 | < 0.0001 |
| C-Süre | 615,59 | 1 | 615,59 | 95,35 | < 0.0001 |
| AB | 229,46 | 1 | 229,46 | 35,54 | 0,0006 |
| AC | 57,13 | 1 | 57,13 | 8,85 | 0,0207 |
| BC | 40,30 | 1 | 40,30 | 6,24 | 0,0411 |
| A ² | 211,99 | 1 | 211,99 | 32,84 | 0,0007 |
| B ² | 285,43 | 1 | 285,43 | 44,21 | 0,0003 |
| C ² | 75,97 | 1 | 75,97 | 11,77 | 0,0110 |
| Kalıntı | 45,19 | 7 | 6,46 | | |
| Model Uygunsuzluğu | 45,19 | 5 | 9,04 | | |
| Saf Hata | 0,00 | 2 | 0,00 | | |
| Toplam | 4493,91 | 16 | | | |

Bir modelin uygunluğu, model uygunsuzluğunun (lack of fit) anlamsız ve regresyon modelinin de anlamlı olmasını gerektirmektedir (Dargahi ve ark. 2019). Bir modelde fisher values (F) değerinin artması model terimlerinin önem derecesini artırırken, p>F

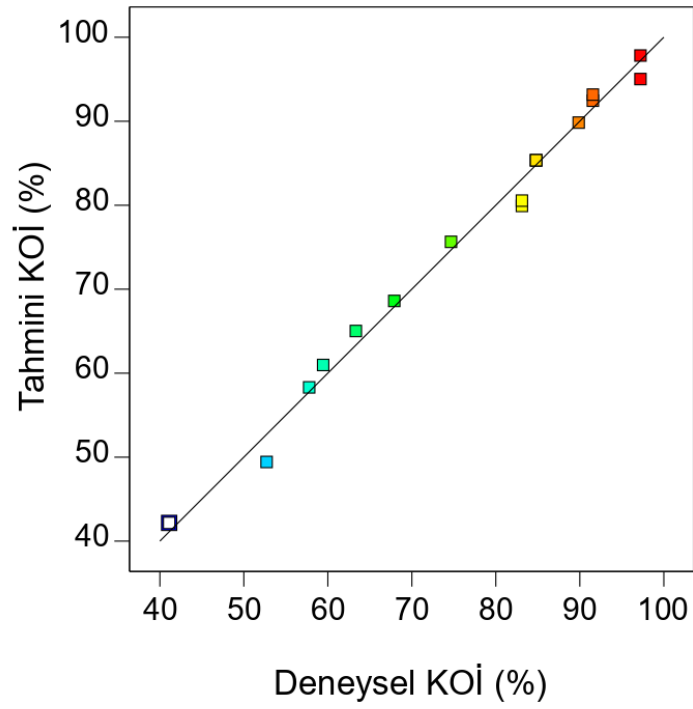
değerlerinin de aynı zamanda azalması gerekmektedir. Modelde 0,05'ten büyük olan model değişkenleri anlamsız terim olarak adlandırılır ve modelden çıkarılmaktadır. Bu durum modelde anlamsız terimlerin elemine edilerek modelin daha uygun olmasına olanak sağlayacaktır. Çizelge 4.2' de elde edilen bütün model değişkenleri, model için uygundur ve bu çizelge oluşturulmadan önce anlamsız değişkenler backward yöntemi ile çıkarılmıştır. Bu işlem yapılırken başlangıçta tüm model terimleri dikkate alınmış ve daha sonra F ve p>F değerleri incelenerek modelden anlamsız terimler çıkarılmıştır. Her değişkenin çıkarılmasından sonra model test edilmiş, eğer terim model için anlamlı ise çıkarma işlemi yapılmadan sonlandırılmıştır.

ANOVA'da model uygunsuzluğu için hesaplanan p değerinin p>0,05 ve model için hesaplanan p değerinin p<0,05 olması ideal bir model için istenen bir durumdur (Rajasimman ve ark. 2009). Çizelge 4.2' de verilen ANOVA'ya göre model için hesaplanan p değerleri 0,05'ten küçük ve model anlamlıdır.

YYM kullanılarak oluşturulan model denklemlerin kodlanmış değerleri Eşitlik 4.1' de verilmiştir. Eşitlikte kullanılan pH, akım ve elektroliz süresi sırası ile A,B,C olarak ifade edilmiştir.

$$\% C_{KOI} = 85.36 - 1.76 A + 13.91 B + 6.20 C + 5.36 AB - 2.67AC - 2.24 CB - 3.31 A^2 - 3.84 B^2 - 1.98 C^2 \quad (4.1)$$

KOI giderimi için model denklemlerin gerçek değerleri kullanılarak tahmini sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlar ile gerçek deney sonuçlarının arasındaki ilişki Şekil 4.1' de verilmiştir.



Şekil 4.1. KOİ giderimi için deney sonuçları ve tahmini değerlerin kıyaslanması (NaCl)

Şekil 4.1'e göre, deneysel % KOİ veri sonuçları ile modelle tahmin edilen % KOİ giderim verimi sonuçları birbiri ile uyum göstermiştir.

Model uygunluğunun test edilmesinde korelasyon katsayısı (R^2), düzeltilmiş belirtme katsayısı (Adj. R^2), tahminlenmiş belirtme katsayısı (Pre. R^2), yeterli hassasiyet (Adeq Precision), varyasyon katsayısı (C.V), tahmini kalıntı hata kareler toplamı (PRESS) gibi istatistiki değerlerin belirlenmesi gerekmektedir. Çizelge 4.3'te KOİ giderim veriminde, modifiye edilmiş modeldeki verilerin uygunluğunun test edilmesi için gerekli olan istatistiki değerler verilmiştir.

Çizelge 4.3. KOİ giderimi için uygulanan modelin uygunluk testinde kullanılan istatistiki değerler (NaCl)

| | R² | Adj R² | Pre R² | Adeq Precision | C.V | PRESS |
|--------------|----------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|------------|--------------|
| Değer | 0,99 | 0,98 | 0,93 | 28,56 | 3,31 | 329,87 |

Korelasyon katsayısı R^2 , yanıt değişken değer değişimlerinin deneysel etkilerle açıklanabilirlik ölçüsünü gösteren model uygunluk derecesi olarak açıklanmaktadır. R^2 değeri 0-1 arasında bir değer almakta olup, 1'e yakın olması modelin uygunluğunu arttırmaktadır (Dargahi ve ark. 2019). $R^2= 0,99$ değerinde olduğu için % 95 güven aralığında yanıt değişkenlerindeki farklılıklar bağımlı değişkenler tarafından açıklanmaktadır.

Korelasyon katsayısı R^2 , düzeltilmiş belirtme katsayısı Adj. R^2 ile kontrol edilmiştir. Adj. R^2 , önemsiz terimlerin modelden çıkarılmasından sonra model uygunluğunun test edilmesi amacı ile kullanılmaktadır. R^2 ve Adj. R^2 değerlerinin birbirine yakın olması önerilen modelin deneysel veriler ile uygunluk gösterdiğini belirtmektedir (Aygün ve ark. 2019). Adj. R^2 değeri 0,98 olarak bulunmuştur. R^2 ve Adj. R^2 değerleri arasındaki fark 0,01 olup model tahmin değerlerinin, deneysel çalışmalardan elde edilen gerçek KOİ giderim verimlerini çok iyi karşıladığını göstermektedir.

Tahminlenmiş belirtme katsayısı Pre. R^2 ve düzeltilmiş belirtme katsayısı Adj. R^2 arasındaki fark 0,2'den küçük olup 0,05 olarak belirlenmiştir. Bu durum, KOİ giderim veriminin hesaplanmasında oluşturulan modelin uygun olduğunu göstermektedir.

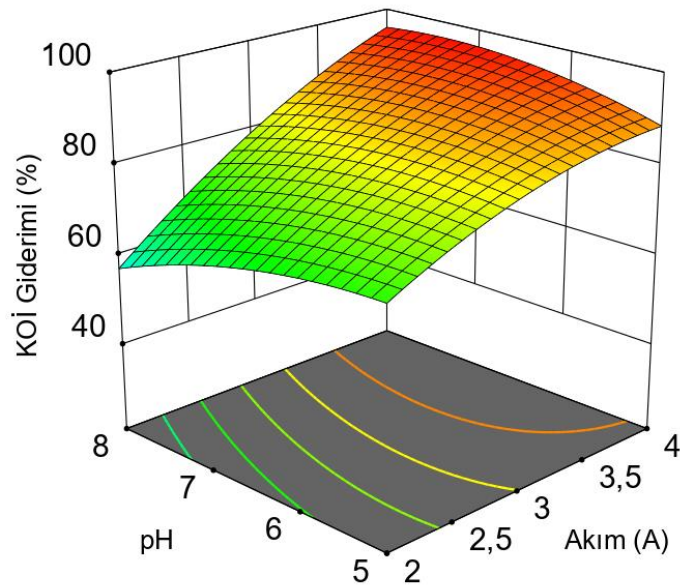
Standart sapmanın ortalama değere göre yüzde değişimi varyasyon katsayısı C.V ile açıklanmaktadır. Varyasyon katsayısı C.V değerinin % 5'ten küçük olması model için olumlu bir durumdur. Varyasyon katsayısı C.V değeri % 3,31 gibi küçük bir değer almıştır ve modelin tahmin edilebilirliğini daha kolay hale getirmiştir.

Yeterli hassasiyet Adeq Precision, gürültü sinyal oranını ölçmektedir. Bu değerın 4'ten büyük olması model doğruluğunun geçerli olması için istenen bir durumdur. KOİ giderim verimi için yeterli hassasiyet Adeq Precision değeri 28,56 olarak bulunmuş ve model uygunluğu için istenen değeri sağlamıştır.

Tahmini kalıntı hata kareler toplamı PRESS değerinin küçük olması model uygunluğu için istenen bir durum olup, bu değer 329,87 olarak bulunmuştur. Bulunan bir değer model için uygundur.

Oluşturulan model ile tüm bağımsız değişkenlerin (pH, akım, elektroliz süresi) bağımlı değişkenler (KOİ, TOK ve birim elektrik tüketim maliyeti) üzerindeki etkisinin incelenebileceği yukarıda elde edilen sonuçlardan da görülmüştür.

KOİ gideriminde akım ve pH gibi parametreler incelenirken, süre 60 dk olarak sabit tutulmuştur. Şekil 4.2' de akımın etkisinin pH'a göre KOİ giderim veriminde daha etkili olduğunu görülmüştür. Akım etkisi EO proseslerinin reaksiyon hızını belirlediği için önemli bir faktördür (Babuponnusami ve ark. 2012).

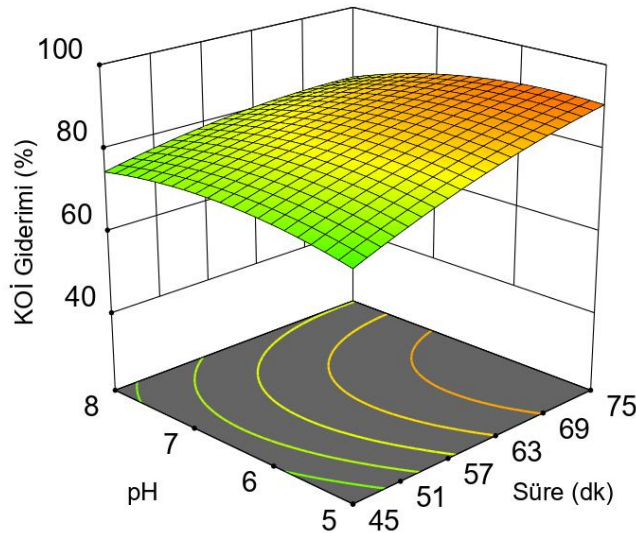


Şekil 4.2. pH ve akımın KOİ giderim verimi üzerine etkisi (NaCl, t: 60 dk)

Şekil 4.2’ de de görüldüğü gibi akımın 2 A’ den 4 A’ e çıkarılması ile KOİ giderim verimi artmıştır. pH, 6,5’e kadar KOİ verimi artmış 6,5’ ten sonra KOİ giderim veriminde azalma görülmüştür.

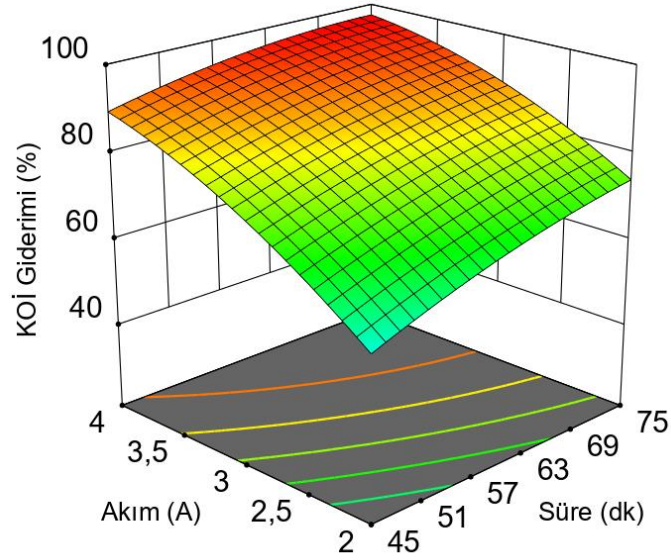
60 dakika elektroliz süresinde, pH 6,5 değerinde iken akım 1 A’ den 5 A’ e arttırıldığında KOİ giderim verimi % 41,1’ den % 97,2’ ye yükselmiştir. A: 3 A değerinde ise pH 3,5’ te KOİ giderim verimi % 74,67 iken pH: 9,5’ e çıkarıldığında KOİ giderimi % 67,9 değerine düşmüştür. En yüksek KOİ giderim verimi pH: 6,5’ te % 84,8 görülmüştür. Benzer çalışmalarda pH: 3’ ten küçük olması ile NPE’nin parçalanması sırasında atıksuda istenmeyen kısa zincirli ara ürünler oluştuğu gözlenmiştir (Antonio ve Roberto 1994, Solea ve ark. 2000).

Şekil 4.3’ te akım 3A’ de sabit tutularak pH ve elektroliz süresinin KOİ giderim verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. KOİ giderim verimi 45’ten 75’ inci dk’ ya kadar artış göstermiştir. 3 A’de pH: 6,5 değerinde 30, 60, 90’ ıncı dk’ da KOİ gideri verimi %63,3, %84,8 ve %89,9 olarak ölçülmüştür. Bu duruma göre, verimin artan elektroliz süresi ile arttığı görülmüştür.



Şekil 4.3. pH ve sürenin KOİ giderim verimi üzerine etkisi (NaCl, A: 3A)

KOİ gideriminde 6,5 pH’da akım ve süre arasındaki ilişki Şekil 4.4’ te gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Akım ve sürenin KOİ giderim verimi üzerine etkisi (NaCl, pH: 6,5)

Buna göre, pH 6,5’te artan akım ve süre % KOİ giderim verimini arttırmıştır. pH: 6,5’ te akımın 1 A’den 5 A’ e yükseltilmesi verimi olumlu bir şekilde etkilemiştir. pH: 6,5, A: 3A ve 30 dk’ da gerçekleştirilen EO deney setinde KOİ giderim verimi % 63,3 olarak belirlenirken, t: 60 dk’ ya çıkarıldığında aynı akımda KOİ giderim verimi % 89,9 olarak belirlenmiştir.

NaCl elektroliti kullanılarak yapılan EO deneylerinde yüksek KOİ giderim değerlerinin yüksek akım yoğunluğu ve süreye bağlı olduğu sonucuna varılmıştır. Zeytin işleme proses atıksularının EO ile arıtılması çalışmasında faktöriyel dizayn ile optimum koşullarda % 73’ lük KOİ giderimi elde edilmiştir. Akım yoğunluğu ve elektroliz süresinin KOİ ile fenol giderimi üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir (Deligiorgis ve ark. 2008).

Yapılan deneyler sonucunda çok düşük ve yüksek pH değerlerinin KOİ gideriminde olumsuz etki yarattığı belirlenmiştir.

TOK Giderimi

NP10E içeren sentetik atıksuda TOK giderim çalışması sonuçları Çizelge 4.1' de verilmiş olup TOK giderim verimleri, Design Expert yazılımı kullanılarak analiz edilmiştir. Kuadratik modelin uygun olduğu belirlenmiştir. Kuadratik modelde kullanılan bağımsız değişkenlerin modele olan etkisi ve TOK giderimi için ANOVA testi ise Çizelge 4.4' te verilmiştir.

Çizelge 4.4. TOK giderimi için ANOVA testi sonuçları (NaCl)

| Varyasyon Kaynağı | Kareler Toplamı | Serbestlik Derecesi | Kareler Ortalaması | F değeri | p>F |
|--------------------|-----------------|---------------------|--------------------|----------|----------|
| Model | 2518,35 | 9 | 279,82 | 83,88 | < 0.0001 |
| A-pH | 22,77 | 1 | 22,77 | 6,83 | 0,0348 |
| B-Akım | 1736,69 | 1 | 1736,69 | 520,61 | < 0.0001 |
| C-Süre | 342,90 | 1 | 342,90 | 102,79 | < 0.0001 |
| AB | 100,50 | 1 | 100,50 | 30,13 | 0,0009 |
| AC | 44,59 | 1 | 44,59 | 13,37 | 0,0081 |
| BC | 20,50 | 1 | 20,50 | 6,15 | 0,0423 |
| A ² | 123,84 | 1 | 123,84 | 37,12 | 0,0005 |
| B ² | 213,99 | 1 | 213,99 | 64,15 | < 0.0001 |
| C ² | 75,17 | 1 | 75,17 | 22,53 | 0,0021 |
| Kalıntı | 23,35 | 7 | 3,34 | | |
| Model Uygunsuzluğu | 23,35 | 5 | 4,67 | 1813,00 | 0,0006 |
| Saf Hata | 0,0052 | 2 | 0,0026 | | |
| Toplam | 2541,70 | 16 | | | |

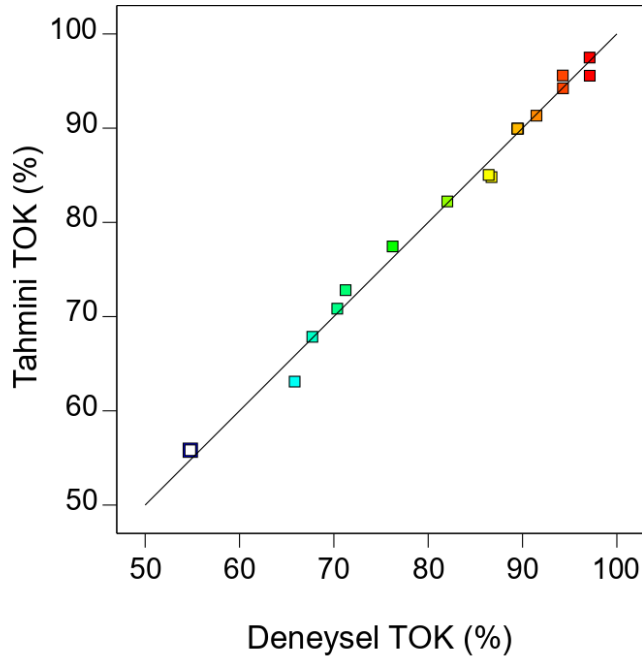
Modelin uygunluğu için model uygunsuzluğu (lack of fit) anlamsız ve regresyon modeli de anlamlı olmalıdır. Model terimlerinin önem derecesi F değerlerinin artması ve p>F değerlerinin azalması ile artmaktadır. Modelde 0,05'ten büyük olan değişkenler modelden çıkarılmaktadır. Böylece modelden uygun olmayan terimler elenerek anlamlı bir model oluşturulmaktadır. Çizelge 4.4' te elde edilen bütün model değişkenleri model için uygundur. Anlamsız değişkenler backward yöntemi ile çıkarılmıştır.

İdeal bir model için model uygunsuzluğunu gösteren p değeri $p > 0,05$ ve model için hesaplanan p değeri $p < 0,05$ olmalıdır. Çizelge 4.4' teki ANOVA'ya göre model için hesaplanan p değerleri 0,05'ten küçük ve model anlamlıdır.

YYM kullanılarak oluşturulan model denklemlerin kodlanmış değerleri Eşitlik 4.2'de verilmiştir. Eşitlikte kullanılan pH, akım ve elektroliz süresi sırası ile A,B,C olarak ifade edilmiştir.

$$\% C_{TOK} = + 89,85 - 1,19 A + 10,42 B + 4,63 C + 3,54 AB - 2,36 AC - 1,60 BC - 2,53 A^2 - 3,32 B^2 - 1,97 C^2 \quad (4.2)$$

TOK giderimi için model denklemlerin gerçek değerleri kullanılarak tahmini sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlar ile gerçek deney sonuçları arasındaki ilişki Şekil 4.5' te belirtilmiştir.



Şekil 4.5. TOK giderimi için deney sonuçları ve tahmini değerlerin kıyaslanması (NaCl)

Şekil 4.5' te deneysel verilerin sonucu modelle tahmin edilen TOK giderim verim sonuçları ile uyum göstermiştir.

Bir modelin uygunluğunun test edilmesinde, korelasyon katsayısı R^2 , düzeltilmiş belirtme katsayısı Adj. R^2 , tahminlenmiş belirtme katsayısı Pre. R^2 , yeterli hassasiyet Adeq Precision, varyasyon katsayısı C.V, tahmini kalıntı hata kareler toplamı PRESS gibi istatistiki değerlerin belirlenmesi gerekmektedir. Çizelge 4.5' te TOK giderim veriminde, modifiye edilmiş modeldeki verilerin uygunluğunun test edilmesi için gereken istatistiki değerler verilmiştir.

Çizelge 4.5. TOK giderimi için uygulanan modelin uygunluk testinde kullanılan istatistiki değerler (NaCl)

| | R^2 | Adj R^2 | Pre R^2 | Adeq Precision | C.V | PRESS |
|--------------|-------|-----------|-----------|----------------|------|--------|
| Değer | 0,99 | 0,98 | 0,93 | 29,75 | 2,21 | 176,34 |

R^2 değerinin 1'e yakın olması modelin uygunluğunu arttırmaktadır. $R^2= 0,99$ olup % 95 güven aralığında model bağımlı değişkenler tarafından açıklanmaktadır. Korelasyon katsayısı R^2 , düzeltilmiş belirtme katsayısı Adj. R^2 ile kontrol edilmiştir. Adj. R^2 değeri 0,98 olarak bulunmuştur. R^2 ve Adj. R^2 değerleri arasındaki fark 0,01 olup model tahmin değerleri ile deneysel çalışmalardan elde edilen gerçek TOK giderim verimleri ile uygunluk göstermiştir.

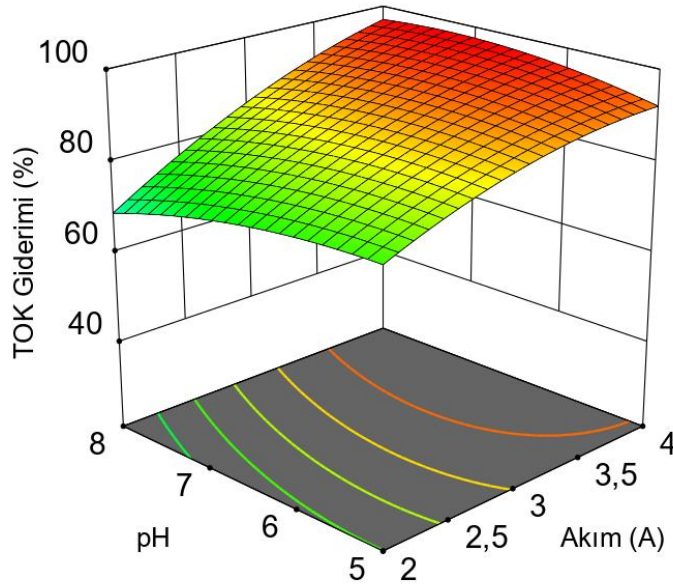
Tahminlenmiş belirtme katsayısı Pre. R^2 ve düzeltilmiş belirtme katsayısı Adj. R^2 arasındaki fark 0,2' den küçük olup 0,05 olarak belirlenmiştir. Bu değer, TOK giderim veriminin hesaplanmasında oluşturulan modelin uygun olduğunu göstermektedir.

Model uygunluğu için, varyasyon katsayısı C.V değerinin % 5'ten küçük olması istenen bir durumdur. Bu değer % 2,21 gibi küçük bir değer olarak modelin tahmin edilebilirliğini kolaylaştırmıştır.

Yeterli hassasiyet Adeq Precision, değerinin 4'ten büyük olması model doğruluğunun geçerli olması için istenen bir durumdur. Yeterli hassasiyet Adeq Precision değeri 29,75 olup, TOK giderim veriminin hesaplanması için uygundur.

Tahmini kalıntı hata kareler toplamı PRESS 176,34 olup bu değer model için uygun bulunmuştur. Oluşturulan model ile tüm bağımsız değişkenlerin bağımlı değişkenler üzerindeki etkisi açıklanabilmektedir.

TOK giderimi için akım ve pH gibi parametreler incelenirken, t: 60 dk olarak sabit tutulmuştur. Şekil 4.6' da akımın etkisinin pH'a göre TOK giderim veriminde çok daha etkili olduğunu görülmüştür.

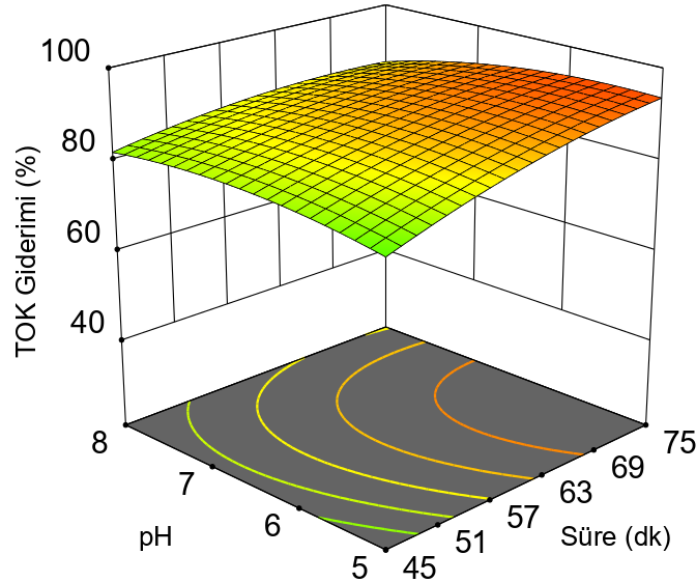


Şekil 4.6. pH ve akımın TOK giderim verimi üzerine etkisi (NaCl, t: 60 dk)

Şekil 4.6' da akımın artması ile TOK gideriminde önemli derecede artış meydana gelmiştir. pH: 5' ten sonra yüksek akım değerlerinde % 80' in üzerinde TOK giderimi elde edilmiştir. t: 60 dk' da sabit tutulup, pH: 6,5 iken akımın artması ile TOK giderim verimi artmıştır. Akım değeri 1 A iken TOK giderim verimi % 54,8, 3 A' da % 89,5 ve 5 A' da % 97,1 olarak belirlenmiştir. A: 3 A' de iken değişen pH değerleri için (3,5, 6,5, 9,5) % TOK giderim verimleri (% 82,0, % 89,5, % 76,2) olarak belirlenmiştir. pH: 5

ve pH: 8 olmak üzere iki farklı pH' da, aynı süre (45 dk) ve akımlarda (2 A) yapılan deneylerde % TOK değeri % 67,7 ve % 65,9 olarak belirlenmiştir. Aynı koşullarda sadece akım değeri 2 A'den 4 A'e çıkarıldığında ise % TOK giderimi % 86,4'den % 94,3'e ulaşarak önemli derecede artış meydana gelmiştir. Bu durum, akımın diğer bağımsız değişkenlere göre giderim verimi üzerinde daha fazla etkisinin olduğunu göstermektedir.

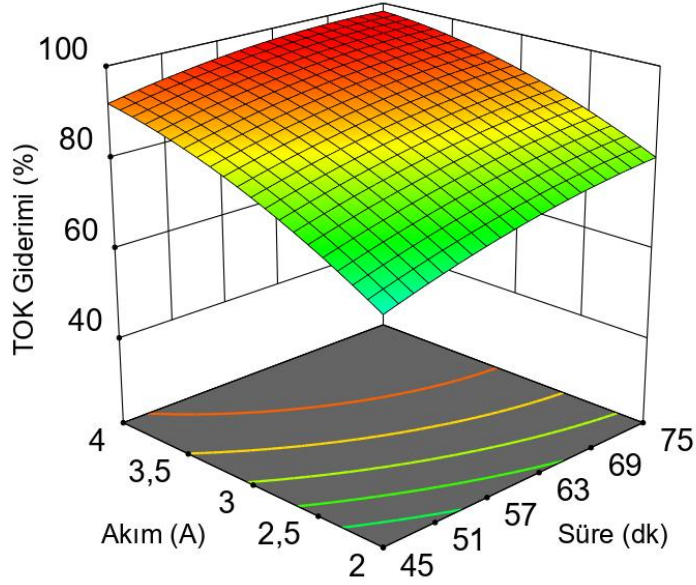
Şekil 4.7' de A: 3 A' de sabit tutularak pH ve sürenin % TOK giderim verim ile ilişkisi incelenmiştir. Buna göre elektroliz sürenin % TOK giderim verimleri üzerinde daha etkili olduğu görülmüştür.



Şekil 4.7. pH ve sürenin TOK giderim verimi üzerine etkisi (NaCl, A: 3A)

Şekil 4.7' de de görüldüğü gibi A: 3A' de sabit tutulduğunda, elektroliz süresinin artması % TOK giderim verimini önemli derecede arttırmıştır. Akım: 3 A'de sabit tutulup, pH: 6,5 değerinde ve 30, 60 ve 90 dk' lık elektroliz sürelerinde elde edilen % TOK giderim değerleri sırası ile % 71,8, % 89,5 ve % 91,5 olarak ölçülmüştür. Buna göre, elektroliz süresi EO prosesi ile TOK gideriminde etkili bir parametre olarak belirlenmektedir.

Şekil 4.8' ye bakıldığında pH: 6,5' te sabit tutularak akım ve elektroliz süresinin % TOK giderim verimine olan etkisi açıklanmıştır. Akımın TOK giderim veriminde elektroliz süresine göre daha etkili bir parametre olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.8. Akım ve sürenin TOK giderim verimi üzerine etkisi (NaCl, pH: 6,5)

Şekil 4.8' e göre artan elektroliz süresi ve akım TOK giderim verimini arttırmıştır. Akımın 2 A' den 4 A' e çıkarılması durumunda % TOK giderim verimi önemli derecede artmıştır. pH: 6,5' te sabit olup, A: 1 A'den 5 A'e çıkarıldığında % TOK değeri % 54,8' den % 97,1' e artmıştır.

Genel olarak, akımın pH ve elektroliz süresine göre % TOK giderim verimi üzerinde daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Akımın ve elektroliz süresinin artması TOK giderim verimini arttırmıştır.

Maliyet Sonuçları

EO prosesi ile NP10E içeren sentetik atıksuda KOİ ve TOK giderimi sırasında harcanan enerji için elde edilen birim elektrik maliyeti sonuçları Çizelge 4.1' de gösterilmiştir. Design Expert yazılımı ile elde edilen model kuadratik olup, kullanılan bağımsız değişkenlerin modele ve birim elektrik maliyetine olan etkileri için ANOVA testi Çizelge 4.6' da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Birim elektrik maliyeti için ANOVA testi sonuçları (NaCl)

| Varyasyon Kaynağı | Kareler Toplamı | Serbestlik Derecesi | Kareler Ortalaması | F değeri | p>F |
|--------------------|-----------------|---------------------|--------------------|----------|----------|
| Model | 3,08 | 7 | 0,4402 | 1517,17 | < 0.0001 |
| A-pH | 0,0003 | 1 | 0,0003 | 0,9337 | 0,3591 |
| B-Akım | 2,33 | 1 | 2,33 | 8040,16 | < 0.0001 |
| C- Süre | 0,6505 | 1 | 0,6505 | 2241,93 | < 0.0001 |
| AC | 0,0015 | 1 | 0,0015 | 5,14 | 0,0497 |
| BC | 0,0717 | 1 | 0,0717 | 247,01 | < 0.0001 |
| A ² | 0,0011 | 1 | 0,0011 | 3,87 | 0,0806 |
| B ² | 0,0189 | 1 | 0,0189 | 65,31 | < 0.0001 |
| Kalıntı | 0,0026 | 9 | 0,0003 | | |
| Model Uygunsuzluğu | 0,0022 | 7 | 0,0003 | 1,68 | 0,4231 |
| Saf Hata | 0,0004 | 2 | 0,0002 | | |
| Toplam | 3,08 | 16 | | | |

Uygun bir model elde edebilmek için, model uygunsuzluğunun (lack of fit) önemsiz ve regresyon modelinin de önemli olması gerekmektedir. Modeldeki terimlerinin önem derecesi F değerlerinin artması ve p>F değerlerinin azalması ile artmaktadır. Modelde 0,05'ten büyük olan değişkenler modelden çıkarılmaktadır. Böylece modelden uygun olmayan terimler elenerek anlamlı bir model oluşturulmaktadır. Çizelge 4.6' ya göre bütün model değişkenleri model için uygundur. Anlamsız olan bağımsız değişkenler backward yöntemi ile çıkarılmıştır.

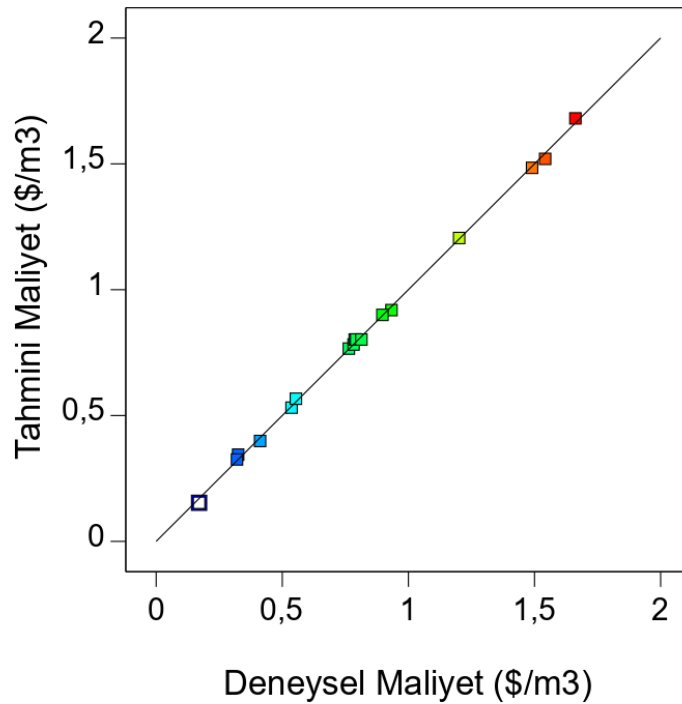
İdeal bir model için p değeri p>0,05 ve model için hesaplanan p değeri ise p<0,05 olmalıdır. Çizelge 4.6' daki ANOVA'da model için hesaplanan p değerleri 0,05'ten

küçük olduğu için model anlamlıdır. Ancak pH terimi için $p > F$ değeri 0,3591 olmasına rağmen bu değer modelden çıkartılmamıştır. Bu terimin modelden çıkarılması diğer terimler arasındaki ilişkiyi anlamsız bırakacağı için pH terimi model hiyerarşisi nedeni ile modelde tutulmuştur.

Model denklemlerin kodlanmış değerleri Eşitlik 4.3' te verilmiştir. Eşitlikte kullanılan pH, akım ve elektroliz süresi sırası ile A,B,C olarak ifade edilmiştir.

$$\% C_{Maliyet} = + 0,802 + 0,004 A + 0,382 B + 0,202 C + 0,014 AC + 0,095 BC - 0,007 A^2 + 0,029 B^2 \quad (4.3)$$

Birim elektrik tüketim maliyeti için model denklemlerin gerçek değerleri kullanılarak tahmini sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlar ile gerçek deney sonuçlarının arasındaki ilişki ise Şekil 4.9' da belirtilmiştir.



Şekil 4.9. Maliyet için deney sonuçları ve tahmini değerlerin kıyaslanması (NaCl)

Şekil 4.9' a göre, deneysel verilerin sonucu ile modelle tahmin edilen maliyet sonuçları ile uyum göstermiştir.

Bir modelin uygunluğunun test edilmesinde, korelasyon katsayısı R^2 , düzeltilmiş belirtme katsayısı Adj. R^2 , tahminlenmiş belirtme katsayısı Pre. R^2 , yeterli hassasiyet Adeq Precision, varyasyon katsayısı C.V, tahmini kalıntı hata kareler toplamı PRESS gibi istatistiki değerlerin belirlenmesi gerekmektedir. Çizelge 4.7' de elektrik, modifiye edilmiş modeldeki verilerin uygunluğunun test edilmesi için gereken istatistiki değerler verilmiştir.

Çizelge 4.7. Maliyet için uygulanan modelin uygunluk testinde kullanılan istatistiki değerler (NaCl)

| | R^2 | Adj R^2 | Pre R^2 | Adeq Precision | C.V | PRESS |
|--------------|-------|-----------|-----------|----------------|------|-------|
| Değer | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 130,71 | 2,07 | 0,01 |

R^2 değerinin 1'e yakın olması modelin uygunluğunu güçlendirmektedir. R^2 değeri 0,99 olduğu için % 95 güven aralığında model bağımlı değişkenler tarafından açıklanmaktadır.

Korelasyon katsayısı R^2 'nin kontrol edilmesi için düzeltilmiş belirtme katsayısı Adj. R^2 kullanılmaktadır. Adj. R^2 değeri 0,99 olarak bulunmuştur. R^2 ve Adj. R^2 değerlerinin aralarındaki fark 0,0007 olup model tahmin değerlerinin ile deneysel çalışmalardan elde edilen gerçek birim elektrik tüketim maliyet değerlerinin çok iyi karşıladığını göstermektedir.

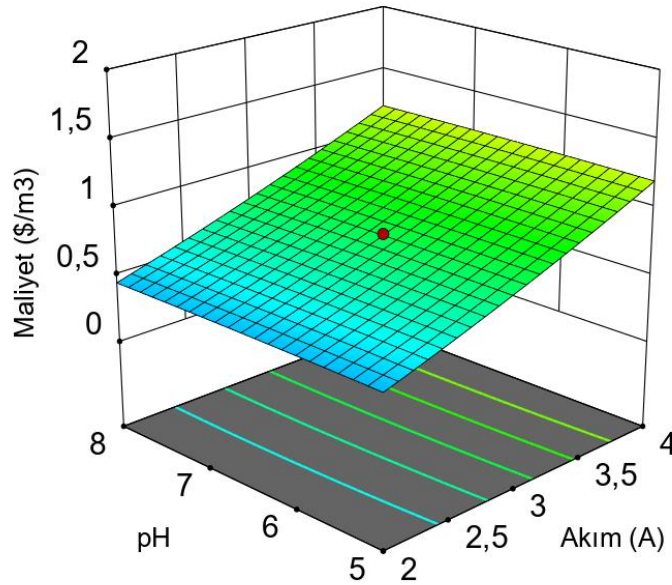
Tahminlenmiş belirtme katsayısı Pre. R^2 ve düzeltilmiş belirtme katsayısı Adj. R^2 arasındaki fark 0,2'den küçük olup 0,003 olarak belirlenmiştir. Bu değer, birim elektrik tüketim maliyet değerlerinin hesaplanmasında oluşturulan modelin uygun olduğunu göstermektedir.

Model uygunluğu için, varyasyon katsayısı C.V değerinin % 5' ten küçük olması istenen bir durumdur. Bu değer % 2,07 gibi küçük bir değer olarak modelin tahmin edilebilirliğini kolaylaştırmıştır.

Yeterli hassasiyet Adeq Precision, değerinin 4'ten büyük olması model doğruluğunun geçerli olması için istenen bir durumdur. Yeterli hassasiyet Adeq Precision değeri 130,71 olarak bulunmuştur. Bu değer birim elektrik tüketim maliyet değerlerinin hesaplanması için uygundur.

Tahmini kalıntı hata kareler toplamı PRESS 0,01 olarak bulunmuştur. Değer model için uygundur. Oluşturulan model ile tüm bağımsız değişkenlerin bağımlı değişkenler üzerindeki etkisi açıklanabilmektedir.

Birim elektrik tüketim maliyet değerlerinde akım ve pH gibi parametreler incelenirken, t: 60 dk olarak sabit tutulmuştur. şekil 4.10'da akımın etkisinin pH'a göre maliyet sonuçlarında çok daha etkili olduğunu görülmüştür.

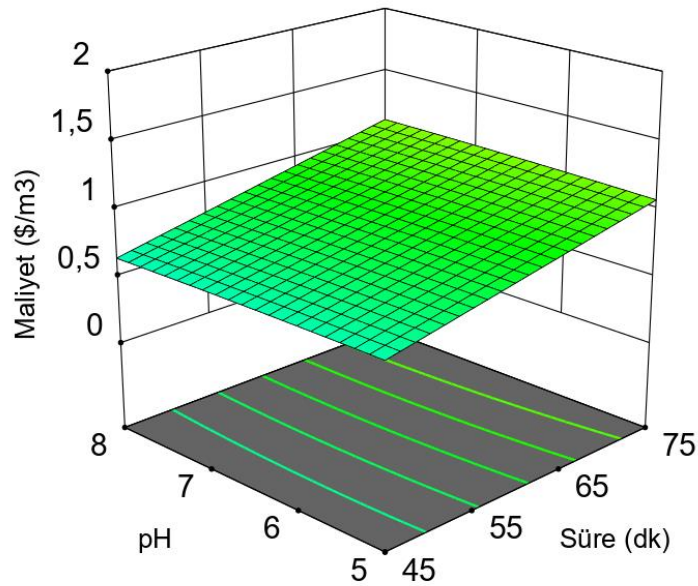


şekil 4.10. pH ve akımın maliyet üzerine etkisi (NaCl, t: 60 dk)

EO prosesi ile sentetik NP10E arıtımı yapılırken birim elektrik tüketim maliyetinin pH ve akımla olan ilişkisini incelemek için t: 60 dk' da sabit tutulmuştur. Şekil 4.10' da da görüldüğü gibi pH değişimi maliyet sonucuna etki etmemiştir. Ancak A: 2 A'den 4 A'e çıkarıldığında maliyet değerlerinde önemli derecede artış meydana gelmiştir. pH:6,5 'te akım 1, 3, 5 A iken sırasıyla 0,17, 0,79 ve 1,66 $\$/m^3$ birim elektrik tüketim maliyetleri elde edilmiştir. Buna göre, akımın artması ile elektrik maliyeti artmaktadır.

Şekil 4.10' da görülen kırmızı nokta modelle tahmin edilen noktanın oluşturulan yüzey noktasından daha fazla olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.11'de akım 3 A' da sabit tutularak pH ve sürenin birbiri ile olan ilişkisi incelenmiştir.

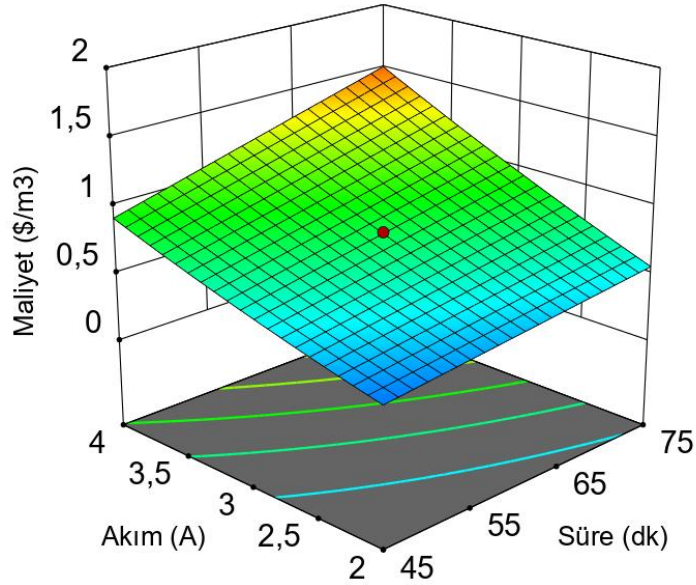


Şekil 4.11. pH ve sürenin maliyet üzerine etkisi (NaCl, A: 3A)

Şekil 4.11'de görüldüğü gibi zamanla birim elektrik maliyeti artmıştır. A: 3 A'de sabit tutulup pH: 6,5 değerinde iken t: 30. dk' da birim elektik tüketim maliyet değeri 0,41 $\$/m^3$ ve 60 dk' ya çıkarıldığında 1,20 $\$/m^3$ olarak artış göstermiştir. pH'nın değişmesi

maliyeti etkilememiştir. A: 3A’de sabit ve t: 60 dk iken artan pH değerlerinde (3,5, 6,5 ve 9,5) maliyet üzerinde önemli değişiklikler (0,76 - 0,79 - 0,78 $\$/m^3$) gözlenmemiştir.

Şekil 4.12’de pH: 6,5’ te sabit tutularak akım ve elektroliz süresinin birim elektrik tüketim maliyet değerine olan etkisi açıklanmıştır.



Şekil 4.12. Akım ve sürenin maliyet üzerine etkisi (NaCl, pH: 6,5)

Şekil 4.12’den de görüldüğü gibi maliyet üzerinde akımın etkisi elektroliz süresine göre daha etkili olmuştur. pH: 6,5’ te sabit tutulduğunda A: 2 A’den 4 A’e çıkarılması birim elektrik tüketim maliyetinin artmasına neden olmuştur. pH: 5 ve t: 45 dk olduğu durumda maliyet 0,33 $\$/m^3$ iken A: 4 A’e çıkarıldığında maliyet değeri 0,93 $\$/m^3$ olarak artış göstermiştir. pH: 5, A: 2 A olduğu durumda ise t: 45 dk’ dan 75 dk’ ya çıkarılması ile maliyet değeri 0,33 $\$/m^3$ ’ten 0,54 $\$/m^3$ ’e artmıştır. Akım ve elektroliz süresinin birlikte artması ile birim elektrik tüketim maliyeti de artmıştır. Buna göre pH: 5 ve A: 2 A iken t: 30 dk arttırılarak 0,21 $\$/m^3$ daha fazla elektrik tüketim maliyeti ile karşılaşılmış ve yine benzer şekilde A: 4 A olduğunda t: 30 dk arttırılınca 0,56 $\$/m^3$ daha fazla elektrik tüketim maliyeti elde edilmiştir. Bu sonuca göre iki bağımsız

değişken (A ve t) maliyeti etkilemektedir. Akım faktörü ise birim elektrik tüketim maliyetini daha fazla etkilemektedir.

Maliyet için akım, pH ve elektroliz süresi genel olarak değerlendirildiğinde akım ve sürenin elektrik tüketim maliyet değerinin belirlemede daha önemli bir parametre olduğu görülmüştür. Buna göre, artan akım ve elektroliz süresi elektrik tüketimini dolayısı ile maliyeti arttırmaktadır.

Optimizasyon

Sentetik atıksuda NP10E'nin giderimi için yapılan deneyler sonucunda elde edilen giderim verimleri ve birim elektrik tüketim maliyet değerleri karşılaştırılarak en iyi sonuçlar için optimum koşullar belirlenmiştir. NaCl elektroliti kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde optimizasyon aralıkları bağımsız değişkenler için pH aralığı 5-8, A: 2-4 A (125-250 A/m²) ve t: 90-180 dk olarak belirlenmiştir. Yanıtlar için, KOİ ve TOK bağımlı değişkenleri maksimize edilip, maliyet bağımlı değişkeni minimize edilerek optimizasyon çalışması yapılmıştır. KOİ ve TOK giderimi için en iyi sonuçların elde edildiği ve elektrik maliyeti açısından en uygun değer dikkate alındığı durumun optimizasyon sonucu Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Optimizasyon sonucunda elde edilen değerler (NaCl)

| pH | Akım (Amper) | Elektroliz Süresi (dakika) | % KOİ | % TOK | Elektrik maliyeti (\$/m³) |
|-----------|-------------------------|---|--------------|--------------|---|
| 8 | 4 | 45 | 92,5 | 94,2 | 0,90 |

Çizelge 4.8'e göre, optimum koşullar başlangıç pH 8, A: 4 A (250 A/m²) ve t: 45 dk olarak belirlenmiştir. Optimum koşullarda % 92,5 KOİ, % 94,2 TOK ve elektrik maliyeti 0,90 \$/m³ % 75,8' lik istenirlik oranı ile sağlanmıştır. Yüksek akım değerlerinde ya da artan elektroliz sürelerinde KOİ ve TOK gideriminde daha verimli sonuçlar elde edilmiştir. Artan volt değeri birim elektrik tüketimini dolayısı ile maliyet

değerlerini artmasına neden olmuştur. Bu durum optimum koşulların belirlenmesinde etkili olmuştur.

Optimum koşullarda NaCl elektroliti kullanılarak EO prosesi ile NP10E giderimi çalışması yapılmış ve % 85,3 NP10E giderimi elde edilmiştir.

Kinetik Analiz

Optimum çalışma şartlarında (pH: 8, A: 4 A, t: 45 dk) ve beşer dakika zaman aralıklarında numuneler alınarak KOİ için analiz yapılmıştır. Bu analizler sonucunda reaksiyon kinetiğinin derecesi belirlenmiştir. Çizelge 4.9' da sentetik NP10E atıksuyunun EO ile arıtımında zamana karşı çıkış atıksuyunda ölçülen KOİ değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.9. Zamana bağlı ölçülen KOİ sonuçları

| Elektroliz Süresi (dk) | KOİ (mg/L) |
|-------------------------------|-------------------|
| 0 | 180 |
| 5 | 174,24 |
| 10 | 158,4 |
| 15 | 126,72 |
| 20 | 107,71 |
| 30 | 63,36 |
| 45 | 15 |

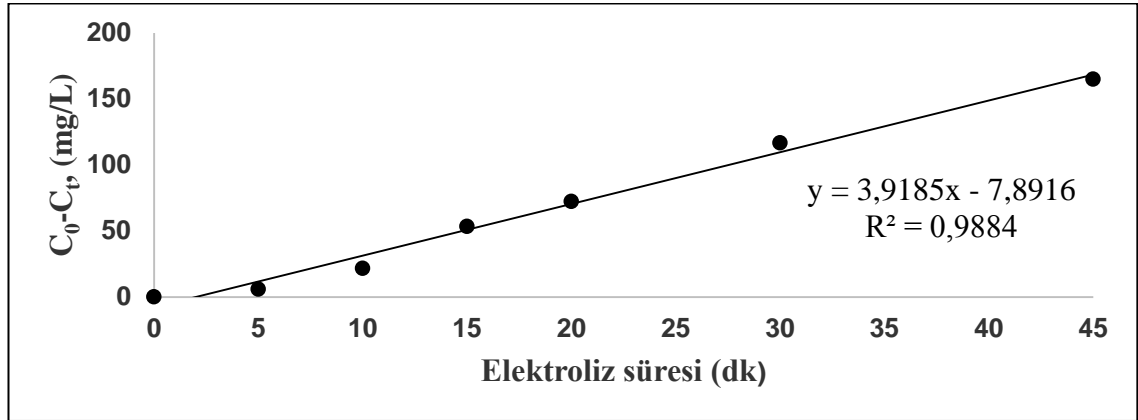
Çizelge 4.9' a göre 45 dk' lık elektroliz süresinin sonunda % 91,7 KOİ giderimi verimi elde edilmiştir. Çizelge 4.10'da NP10E sentetik atıksuyunun EO ile arıtımında en uygun KOİ giderim veriminin elde edilmesinde kullanılan kinetik modellerin seçimi için kullanılacak R^2 değerleri ve kinetik katsayıları verilmiştir.

Çizelge 4.10. Kinetik modellerle elde edilen sonuçlar

| Kinetik | R ² değeri | Kinetik Katysayı | Birim |
|---------|-----------------------|------------------|---------|
| 0. | 0,9884 | 3,9185 | mg/L.dk |
| 1. | 0,9144 | 0,0546 | 1/dk |
| 2. | 0,7329 | 0,0012 | L/mg.dk |

Çizelge 4.10'da R² değerleri incelendiğinde KOİ giderim kinetiğinin en uygun kinetik türü 0' ıncı derece olduğu görülmektedir.

Şekil 4.13'te zamana karşı KOİ giderim verimlerinin 0'ıncı derecede kinetik türüne uygunluğu gösterilmiştir.



Şekil 4.13. KOİ sonuçlarının 0.derece kinetiğe uygunluğu (NaCl)

Şekil 4.13'e göre 0' ıncı derece KOİ giderim veriminin k kinetik katsayısı 3.91 mg/L.dk olarak belirlenmiştir.

Yapılan benzer bir çalışmada zeytin işleme proses atıksuyuna EO prosesi uygulanmış ve KOİ gideriminde 0' ıncı dereceden reaksiyon kinetiğinin (8.5 mg/L.dk) etkili olduğu belirlenmiştir (Deligiorgis ve ark. 2008).

4.1.2. Na₂SO₄ Elektroliti Kullanılarak Gerçekleştirilen Deneilerin Sonuçları

Na₂SO₄ elektroliti kullanılması durumunda akım (amper, A), pH, elektroliz süresi (dakika, dk) ve bu parametrelere göre elde edilen KOİ (mg/L), TOK (mg/L), % KOİ giderimi, % TOK giderimi, volt (V), birim atıksu elektrik safiyatı (kWh/m³) ve elektrik maliyeti (\$/m³) değerleri Çizelge 4.11' de verilmiştir. Deney tasarımı ve veri analizleri için Design Expert yazılımı kullanılmıştır.

Yapılan ön çalışmalar sonucunda Na₂SO₄ tuzu kullanıldığında etkin giderim verimlerinin sağlanması için elektroliz sürelerinin uzatılması gerektiği belirlenmiştir. NaCl elektroliti ile aynı konsantrasyonda çalışılmış fakat farklı tuzlar farklı elektoliz sürelerini karşılamıştır.

Deneysel merkez olarak seçilen çalışma şartlarında (pH: 6,5, A: 3 A, t: 135 dk) KOİ ve TOK giderim verimlerinde değişiklikler belirlenmiştir.

Çizelge 4.11. Deney sonuçları (Na₂SO₄)

| Deney no | pH | Akım (amper) | Elektroliz süresi (dakika) | KOİ (mg/L) | TOK (mg/L) | KOİ (%) | TOK (%) | Volt (V) | Birim Atıksu Elektrik Sarfıyatı (kWsa/m ³) | Elektrik maliyeti (\$/m ³) |
|----------|-----|--------------|----------------------------|------------|------------|---------|---------|----------|--|--|
| 1 | 5 | 2 | 90 | 120,01 | 38,54 | 33,33 | 33,39 | 7,00 | 8,40 | 0,68 |
| 2 | 8 | 2 | 90 | 130,00 | 43,85 | 27,78 | 24,22 | 7,20 | 8,64 | 0,70 |
| 3 | 5 | 4 | 90 | 48,01 | 16,72 | 73,33 | 71,11 | 10,34 | 24,81 | 2,01 |
| 4 | 8 | 4 | 90 | 64,01 | 23,13 | 64,44 | 60,03 | 9,77 | 23,46 | 1,90 |
| 5 | 5 | 2 | 180 | 48,01 | 16,22 | 73,33 | 71,97 | 7,05 | 16,91 | 1,37 |
| 6 | 8 | 2 | 180 | 95,99 | 30,83 | 46,67 | 46,71 | 7,61 | 18,27 | 1,48 |
| 7 | 5 | 4 | 180 | 30,01 | 10,51 | 83,33 | 81,83 | 9,67 | 46,42 | 3,76 |
| 8 | 8 | 4 | 180 | 90,00 | 30,43 | 50,00 | 47,40 | 9,80 | 47,04 | 3,81 |
| 9 | 3,5 | 3 | 135 | 79,99 | 27,43 | 55,56 | 52,60 | 8,05 | 21,73 | 1,76 |
| 10 | 9,5 | 3 | 135 | 130,00 | 46,25 | 27,78 | 20,07 | 8,55 | 23,09 | 1,87 |
| 11 | 6,5 | 1 | 135 | 128,00 | 47,55 | 28,89 | 17,82 | 5,49 | 4,94 | 0,40 |
| 12 | 6,5 | 5 | 135 | 40,00 | 13,41 | 77,78 | 76,82 | 10,84 | 48,77 | 3,95 |
| 13 | 6,5 | 3 | 45 | 100,01 | 33,44 | 44,44 | 42,21 | 8,50 | 7,65 | 0,62 |
| 14 | 6,5 | 3 | 225 | 20,00 | 7,21 | 88,89 | 87,54 | 8,56 | 38,52 | 3,12 |
| 15 | 6,5 | 3 | 135 | 63,00 | 21,22 | 65,00 | 63,32 | 8,55 | 23,09 | 1,87 |
| 16 | 6,5 | 3 | 135 | 66,01 | 22,83 | 63,33 | 60,55 | 8,55 | 23,09 | 1,87 |
| 17 | 6,5 | 3 | 135 | 64,01 | 22,52 | 64,44 | 61,07 | 8,60 | 23,21 | 1,88 |

KOİ Giderimi

Design Expert yazılımı ile Çizelge 4.11'deki KOİ, TOK giderim verimleri ve maliyet analiz edilmiştir. Kuadratik model ile en uygun tanımlama yapılmıştır. Kuadratik modelde kullanılan bağımsız değişkenlerin modele olan etkisi varyans analizi (ANOVA) tablosu ile ifade edilmiştir. KOİ giderimi için ANOVA testi Çizelge 4.12' de belirtilmiştir.

Çizelge 4.12. KOİ giderimi için ANOVA testi sonuçları (Na₂SO₄)

| Varyasyon Kaynağı | Kareler Toplamı | Serbestlik Derecesi | Kareler Ortalaması | F değeri | p>F |
|--------------------|-----------------|---------------------|--------------------|----------|----------|
| Model | 6141,64 | 7 | 877,38 | 64,39 | < 0.0001 |
| A-pH | 1056,25 | 1 | 1056,25 | 77,52 | < 0.0001 |
| B-Akım | 2203,78 | 1 | 2203,78 | 161,74 | < 0.0001 |
| C-Süre | 1284,03 | 1 | 1284,03 | 94,23 | < 0.0001 |
| AC | 259,41 | 1 | 259,41 | 19,04 | 0,0018 |
| BC | 501,39 | 1 | 501,39 | 36,80 | 0,0002 |
| A ² | 794,47 | 1 | 794,47 | 58,31 | < 0.0001 |
| B ² | 202,09 | 1 | 202,09 | 14,83 | 0,0039 |
| Kalıntı | 122,63 | 9 | 13,63 | | |
| Model Uygunsuzluğu | 121,19 | 7 | 17,31 | 24,04 | 0,0405 |
| Saf Hata | 1,44 | 2 | 0,7202 | | |
| Toplam | 6264,27 | 16 | | | |

Modelin uygun olması, model uygunsuzluğunun (lack of fit) anlamsız ve regresyon modelinin anlamlı olmasına bağlıdır. Modelde model terimlerinin önem derecesi fisher values (F) değerinin artması ve p>F değerlerinin azalması ile artmaktadır. 0,05'ten büyük olan terimler modelde anlamsız terim olarak ifade edilmekte ve modelden çıkarılmaktadır.

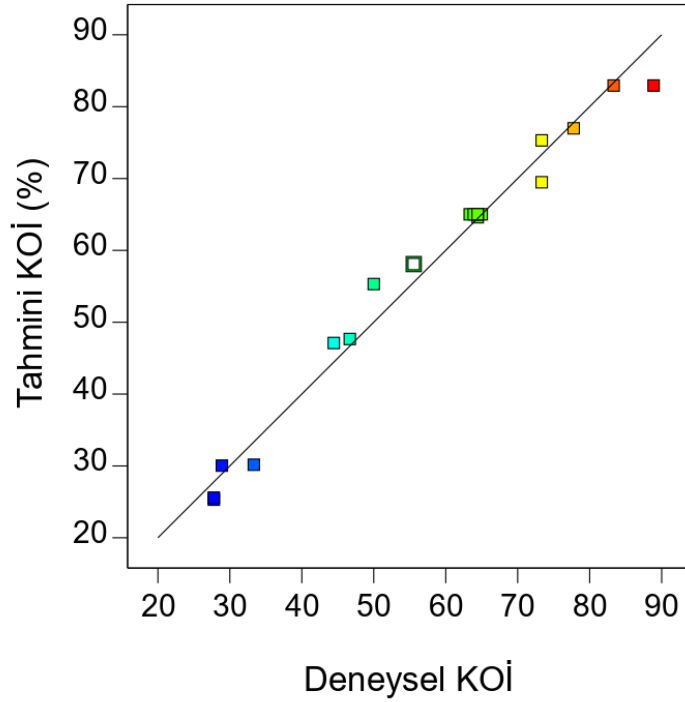
Çizelge 4.12'de elde edilen bütün model değişkenleri model için uygundur ve anlamsız değişkenler backward yöntemi ile çıkarılmıştır. Bu işlem sırasında başlangıç için bütün model terimleri dikkate alınmış ve daha sonra F ve p>F değerleri incelenerek modelden anlamsız terimler çıkartılmıştır.

ANOVA'ya göre, ideal bir model model uygunsuzluk değerinin $p > 0,05$ ve model için hesaplanan p değerini $p < 0,05$ olması durumunda elde edilmektedir. Çizelge 4.12'de verilen ANOVA'ya göre model için hesaplanan p değerleri 0,05'ten küçük ve model anlamlıdır.

Model denklemlerini kodlanmış değerleri Eşitlik 4.4' te verilmiştir. Eşitlikte kullanılan pH, akım ve elektroliz süresi sırası ile A,B,C olarak ifade edilmiştir.

$$\% C_{KOI} = + 65,29 - 8,12 A + 11,74 B + 8,96 C - 5,69 AC - 7,92 BC - 5,88 A^2 - 2,97 B^2 \quad (4.4)$$

KOİ giderimi için tahmini sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlar ile gerçek deney sonuçları arasındaki ilişki Şekil 4.14' te gösterilmiştir.



Şekil 4.14. KOİ giderimi için deney sonuçları ve tahmini değerlerin kıyaslanması (Na_2SO_4)

Şekil 4.14'e göre, deneysel verilerin sonucu ile modelle tahmin edilen KOİ giderim verimi sonuçları ile uyum göstermiştir.

Model uygunluğunun test edilmesi için gerekli istatistiki değerlerin belirlenmesi gerekmektedir. Çizelge 4.13'te KOİ giderim veriminde, modifiye edilmiş modeldeki verilerin uygunluğunun test edilmesi için gereken istatistiki değerler verilmiştir.

Çizelge 4.13. KOİ giderimi için uygulanan modelin uygunluk testinde kullanılan istatistiki değerler (Na₂SO₄)

| | R² | Adj R² | Pre R² | Adeq Precision | C.V | PRESS |
|--------------|----------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|------------|--------------|
| Değer | 0,98 | 0,97 | 0,92 | 22,83 | 6,48 | 507,07 |

Korelasyon katsayısı R², değerinin 1'e yakın olması modelin uygunluğunu arttırmaktadır. R²= 0,98 değerinde olduğu için %95 güven aralığında yanıt değişkenlerindeki farklılıklar bağımlı değişkenler tarafından açıklanmaktadır.

R² ve Adj. R² değerlerinin birbirine yakın olması istenen bir durum olup, Adj. R² değeri 0,97 olarak bulunmuştur. R² ve Adj. R² değerlerinin aralarındaki fark 0,01 olup model tahmin verileri ile deneysel çalışmalardan elde edilen gerçek KOİ giderim verimleri çok iyi karşılanmaktadır.

Düzeltilmiş belirtme katsayısı Adj. R² ile tahminlenmiş belirtme katsayısı Pre. R² arasındaki fark 0,2'den küçük olup 0,05 olarak belirlenmiştir. Bu durum, KOİ giderim veriminin hesaplanmasında oluşturulan modelin uygun olduğunu göstermektedir.

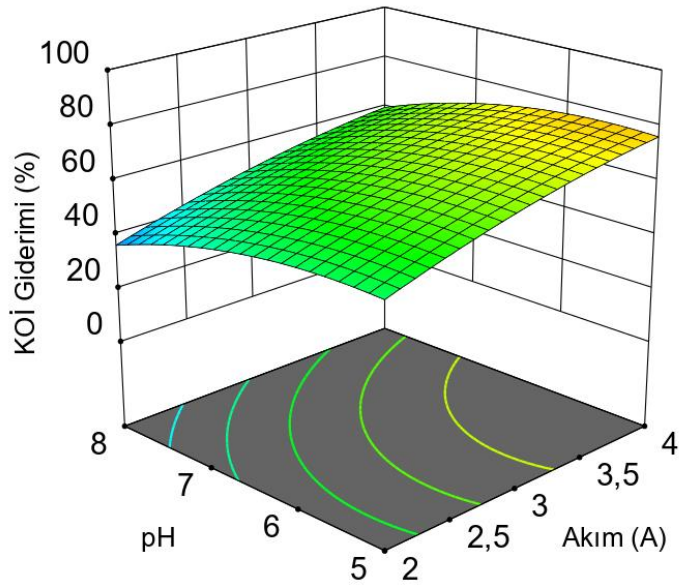
Varyasyon katsayısı C.V değerinin % 5'ten küçük olması model için olumlu bir durumdur. Varyasyon katsayısı C.V değeri % 6,48 olarak belirlenmiştir.

Yeterli hassasiyet Adeq Precision, değerinin 4'ten büyük olması model doğruluğunun geçerli olması için istenen bir durum olup, KOİ giderim verimi için Adeq Precision değeri 22,83 olarak bulunmuş ve model uygunluğu için istenen durumu sağlamıştır.

Tahmini kalıntı hata kareler toplamı PRESS değerinin küçük olması model uygunluğu için istenen bir durum olup, bu değer 507,07 olarak bulunmuştur. Böyle bir değer model için uygundur.

Oluşturulan kuadratik model ile pH, akım, elektroliz süresi gibi tüm bağımsız değişkenlerin KOİ, TOK ve birim elektrik tkretim maliyeti gibi tüm yanıtlar üzerindeki etkisinin incelenebileceği yukarıda elde edilen istatistiki değerlerle kanıtlanmıştır.

KOİ gideriminde akım ve pH gibi parametreler incelenirken, t: 135 dk olarak sabit tutulmuştur. şekil 4.15' te KOİ giderim verimi için akımın etkisinin pH' a göre çok daha etkili olduğunu görülmüştür.

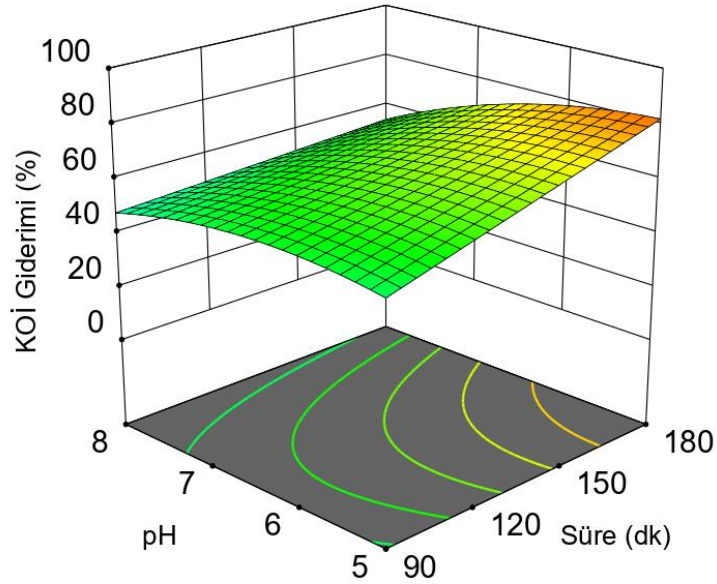


şekil 4.15. pH ve akımın KOİ giderim verimi üzerine etkisi (Na_2SO_4 , t: 135 dk)

Şekil 4.15'e bakıldığında akım 2 A'den 4 A'ye doğru arttığında KOİ giderim verimi de artmıştır.

Süre 135 dk' da sabit tutulduğunda, akım 3 A' de pH: 3,5 - 6,5 - 9,5 değerlerinde sırasıyla % 55,6, % 64,4 ve % 27,3 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. pH değerinin bazik koşullara yaklaşması ile % KOİ değeri azalmıştır.

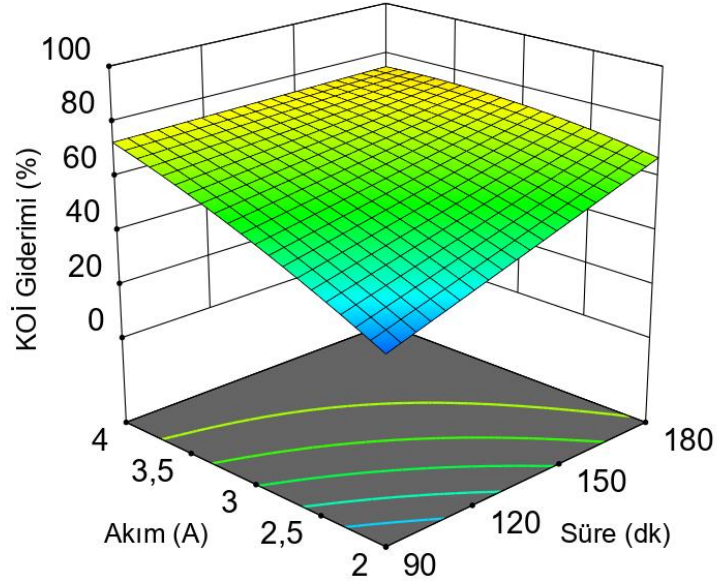
Şekil 4.16' da pH ve elektroliz süresinin KOİ giderim verimi üzerindeki etkisi ve bu iki değişkenin birbiri ile ilişkisi verilmiştir.



Şekil 4.16. pH ve sürenin KOİ giderim verimi üzerine etkisi (Na_2SO_4 , A: 3A)

Şekil 4.16' da görüldüğü gibi elektroliz süresi KOİ giderim verimi üzerinde pH' ya göre daha etkili olmuştur. t: 90 dk' dan 180 dk' ya arttırıldığında KOİ giderim verimi de belirgin derecede artmıştır. A: 3 amperde sabit tutulduğunda, pH: 6,5 olduğu durumda t: 45, 135 ve 225 dk iken elde edilen % KOİ değerleri sırası ile % 44,4, % 64,4 ve % 88,9 olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.17’ de akım ve elektroliz süresinin KOİ giderim verimi üzerindeki etkisi ve bu iki değişkenin birbiri olan ilişkisi verilmiştir.



Şekil 4.17. Akım ve sürenin KOİ giderim verimi üzerine etkisi (Na_2SO_4 , pH: 6,5)

Şekil 4.17’ de akım ve elektroliz süresinin artması ile KOİ giderim veriminin arttığı görülmektedir. pH: 6,5 değerinde sabit tutulup, A: 3A olduğunda elektroliz süresinin 90’dan 180 dk’ ya çıkarılması KOİ giderimini arttırmaktadır. t:135 dk’ da A: 1, 3 ve 5 A’ larda iken sırasıyla % 28,9, % 64,4 ve % 77,8 KOİ giderim verimleri elde edilmiştir.

TOK Giderimi

NP10E içeren sentetik atıksuda TOK giderim çalışması sonuçları Çizelge 4.11’ de gösterilmiştir. Buna göre Design Expert yazılımı ile Çizelge 4.11’ deki TOK giderim verimleri analiz edilmiştir. Kuadratik modelin uygun olduğu belirlenmiştir. Bu modelde kullanılan bağımsız değişkenlerin modele olan etkisi ve TOK giderimi için ANOVA testi Çizelge 4.14’ te verilmiştir.

Çizelge 4.14. TOK giderimi için ANOVA testi sonuçları (Na₂SO₄)

| Varyasyon Kaynağı | Kareler Toplamı | Serbestlik Derecesi | Kareler Ortalaması | F değeri | p>F |
|--------------------|-----------------|---------------------|--------------------|----------|----------|
| Model | 7054,79 | 7 | 1007,83 | 43,85 | < 0.0001 |
| A-pH | 1313,75 | 1 | 1313,75 | 57,16 | < 0.0001 |
| B-Akım | 2552,17 | 1 | 2552,17 | 111,04 | < 0.0001 |
| C-Süre | 1403,01 | 1 | 1403,01 | 61,04 | < 0.0001 |
| AC | 194,50 | 1 | 194,50 | 8,46 | 0,0173 |
| BC | 495,74 | 1 | 495,74 | 21,57 | 0,0012 |
| A ² | 997,69 | 1 | 997,69 | 43,41 | 0,0001 |
| B ² | 339,69 | 1 | 339,69 | 14,78 | 0,0039 |
| Kalıntı | 206,85 | 9 | 22,98 | | |
| Model Uygunsuzluğu | 202,52 | 7 | 28,93 | 13,36 | 0,0714 |
| Saf Hata | 4,33 | 2 | 2,17 | | |
| Toplam | 7261,64 | 16 | | | |

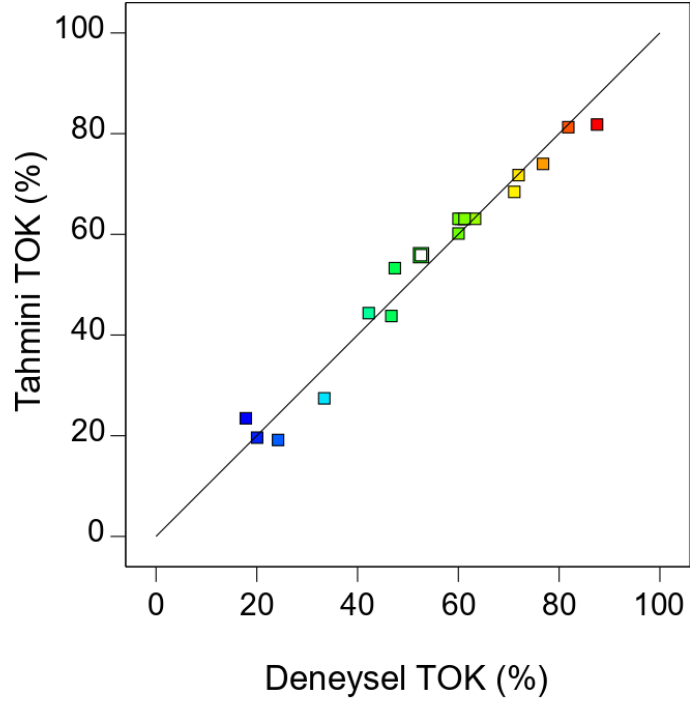
Modelin uygunluğunda; model uygunsuzluğunun (lack of fit) anlamsız ve regresyon modelinin anlamlı olması istenen bir durumdur. Model terimlerinin önem derecesi F ve p değerleri ile ilişkili olup, F değerlerinin artması ve p>F değerlerinin azalması ile artmaktadır. p>F değeri 0,05'ten büyük olan değişkenler modelden çıkarılmaktadır. Bu yöntem ile modelden uygun olmayan terimler çıkarılarak anlamlı bir model oluşturulmaktadır. Çizelge 4.14'te elde edilen bütün model değişkenleri model için uygundur. Anlamsız değişkenlerin çıkarılmasında backward yöntemi kullanılmıştır.

İdeal bir modelde model uygunsuzluğunu gösteren p değeri p>0,05 ve model için hesaplanan p değeri p<0,05 olması istenir. Çizelge 4.14' teki ANOVA'ya göre model için hesaplanan p değerleri 0,05' ten küçük ve model anlamlıdır.

Model denklemleri kodlanmış değerleri Eşitlik 4.5' te verilmiştir. Eşitlikte kullanılan pH, akım ve elektroliz süresi sırası ile A,B,C olarak ifade edilmiştir.

$$\% C_{TOK} = + 63,87 - 9,06 A + 12,63 B + 9,36 C - 4,93 AC - 7,87 BC - 6,59 A^2 - 3,85B^2 \quad (4.5)$$

TOK giderimi için model denklemlerin gerçek değerleri kullanılarak tahmini sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlar ile gerçek deney sonuçlarının arasındaki ilişki ise Şekil 4.18’ de gösterilmiştir.



Şekil 4.18. TOK giderimi için deney sonuçları ve tahmini değerlerin kıyaslanması (Na_2SO_4)

Şekil 4.18’ e göre, deneysel verilerin sonucu ile modelle tahmin edilen TOK giderim verimlerinin sonuçları ile uyum göstermiştir.

Bir modelin uygunluğunun test edilmesi için bazı istatistiki değerlerin belirlenmesi gerekmektedir. Çizelge 4.15’ te TOK giderim veriminde, modifiye edilmiş modeldeki verilerin uygunluğunun test edilmesi için gereken istatistiki değerler verilmiştir.

Çizelge 4.15. TOK giderimi için uygulanan modelin uygunluk testinde kullanılan istatistiki değerler (Na₂SO₄)

| | R² | Adj R² | Pre R² | Adeq Precision | C.V | PRESS |
|--------------|----------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|------------|--------------|
| Değer | 0,97 | 0,95 | 0,86 | 19,22 | 8,87 | 1025,17 |

Korelasyon katsayısı R² değerinin 1'e yakın olması modelin uygunluğunu arttırmaktadır. R² değeri 0,97 olup model bağımlı değişkenler tarafından % 95 güven aralığında açıklanmaktadır.

R² değerinin kontrolü düzeltilmiş belirtme katsayısı Adj. R² ile sağlanmıştır. Adj. R² değeri 0,95 olarak bulunmuştur. R² ve Adj. R² değerlerinin aralarındaki fark 0,02 olup model tahmin değerleri ile deneysel çalışmalardan elde edilen gerçek TOK giderim verimlerini çok iyi karşıladığını göstermektedir.

Tahminlenmiş belirtme katsayısı Pre. R² ile Adj. R² arasındaki farkın 0,2' den küçük olması gerekmektedir. Elde edilen fark 0,09 olarak belirlenmiştir. Bu durum, TOK giderim veriminin hesaplanmasında oluşturulan modelin uygun olduğunu göstermektedir.

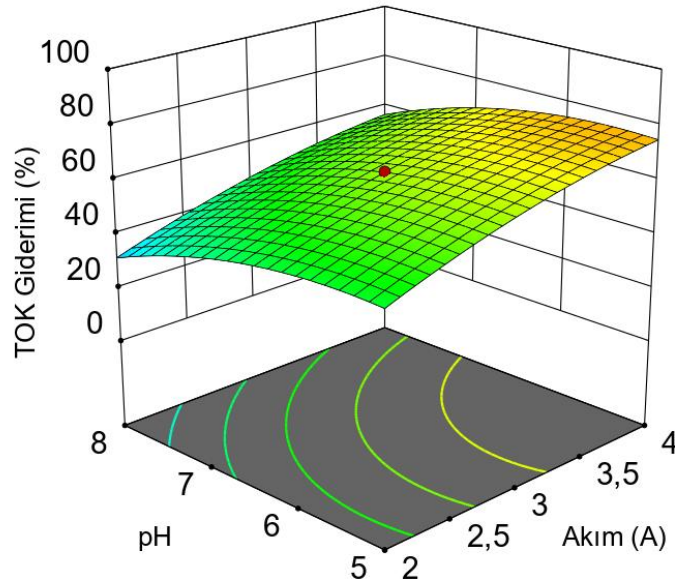
Model uygunluğu için, varyasyon katsayısı C.V değeri % 8,87 olarak belirlenmiştir.

Model doğruluğunun geçerli olması için yeterli hassasiyet Adeq Precision değerinin 4' ten büyük olması gerekmektedir. Adeq Precision değeri 19,22 olarak bulunmuştur. Değer TOK giderim veriminin hesaplanması için uygundur.

Tahmini kalıntı hata kareler toplamı PRESS 1025,17 olarak bulunmuştur. Bu değer model için uygundur.

Oluşturulan model ile tüm bağımsız değişkenlerin bağımlı değişkenler üzerindeki etkisi açıklanabilmektedir.

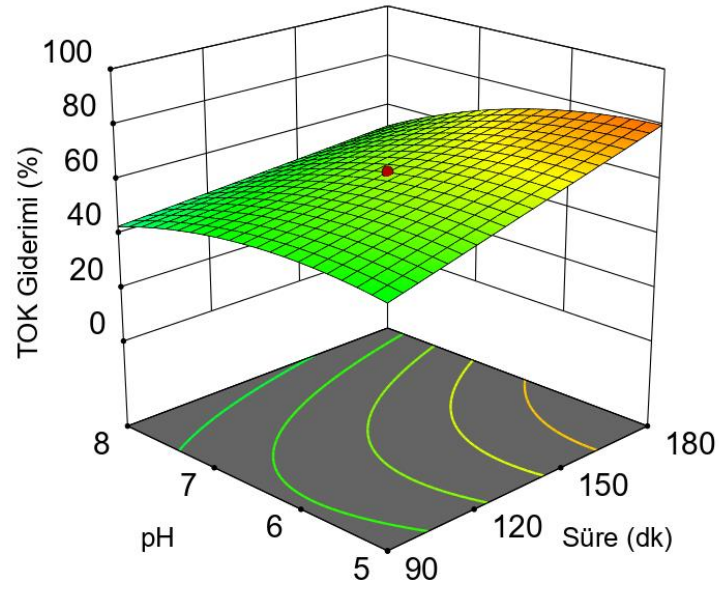
TOK gideriminde akım ve pH gibi parametrelerin incelenmesi için, süre 135 dakikada sabit tutulmuştur. Akımın etkisinin pH' ya göre TOK giderim veriminde çok daha etkili olduğu Şekil 4.19' da gösterilmiştir.



Şekil 4.19. pH ve akımın TOK giderim verimi üzerine etkisi (Na_2SO_4 , t: 135 dk)

Şekil 4.19'da A: 2 A' den 4 A' e doğru artarken TOK giderim verimi de artmaktadır. pH değeri 5' ten 8' e doğru incelendiğinde TOK giderim değeri pH: 6,5' e kadar artış gösterirken daha yüksek pH değerlerinde TOK giderimi azalmıştır. t: 135 dk' da sabit ve akım 3A iken 3,5, 6,5 ve 9,5 pH değerlerinde elde edilen TOK giderim verimi sonuçları sırası ile % 52,6, % 60,6 ve % 20,1 olarak ölçülmüştür.

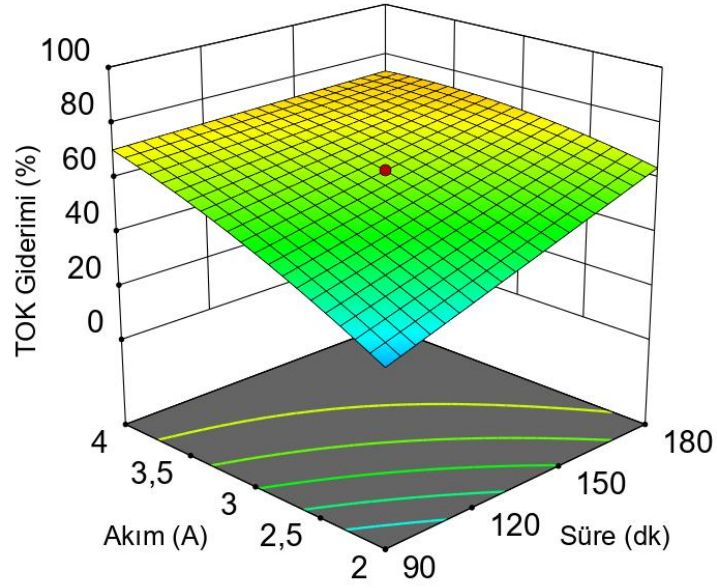
Şekil 4.20' de A: 3 A' de sabit tutularak pH ve sürenin birbiri ile olan ilişkisi incelenmiştir. Buna göre elektroliz sürenin pH' ya göre TOK giderim verimi üzerinde daha etkili olduğu görülmüştür.



Şekil 4.20. pH ve sürenin TOK giderim verimi üzerine etkisi (Na_2SO_4 , A: 3A)

Şekil 4.20' ye göre 45 ve 75 dk boyunca yapılan deneylerde elektroliz süresinin artması KOİ giderimin veriminin artmasına neden olmuştur. 3A' da sabit tutulan akım ve pH: 6,5 olan ortam koşullarındaki deneylerde farklı süreler için (45, 135 ve 225 dk) TOK giderim değerlerinin süreyle arttığı (% 42,3 TOK, % 60,6 TOK ve % 87,5 TOK) görülmüştür. Asidik ve bazik pH aralıkları TOK giderim verimini olumsuz etkilemekte olup en iyi giderim verimi pH: 6,5' da ölçülmüştür.

Şekil 4.21' de pH: 6,5' te sabit tutularak akım ve elektroliz süresinin TOK giderim verimine olan etkisi açıklanmıştır. Akımın TOK gideriminde, elektroliz süresine göre daha etkili bir parametre olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.21. Akım ve sürenin TOK giderim verimi üzerine etkisi (Na_2SO_4 , pH: 6,5)

Elektroliz süresinin 90 dk' dan 180 dk' ya çıkarıldığı süre boyunca elde edilen TOK giderim verimlerindeki artış, akımın 2' den 4 A' ya çıkarılması ile elde edilen TOK giderim verimlerine göre daha düşük olduğu Şekil 4.21' den görülmektedir. Ancak iki değişken değerlerinin de artış göstermesi TOK giderimini olumlu etkilemiştir. t: 135 dk ve pH 6,5'te sabit iken akımın 1,3 ve 5 A değerlerinde TOK giderim verimleri sırası ile % 17,8, % 60,6 ve % 76,8 olarak ölçülmüştür.

TOK giderim veriminde akım ve elektroliz süresi önemli parametreler olarak belirlenmiştir. Düşük moleküler ağırlıklı karboksilik asitlerin oluşumu nedeniyle düşük akım yoğunluklarında TOK'un parçalanması zordur (Marselli ve ark. 2003).

Maliyet Sonuçları

EO ile NP10E içeren sentetik atıksuda KOİ ve TOK giderimi sırasında harcanan enerji sonucunda elde edilen birim elektrik maliyeti sonuçları Çizelge 4.11' de gösterilmiştir. Çizelge 4.11' deki birim elektrik maliyet değerleri, Design Expert yazılımı ile analiz edilmiştir. Oluşturulan model kuadratik olup, kullanılan bağımsız değişkenlerin modele

ve birim elektrik maliyetine olan etkileri için ANOVA testi Çizelge 4.16' da belirtilmiştir.

Çizelge 4.16. Birim elektrik maliyeti için ANOVA testi sonuçları (Na₂SO₄)

| Varyasyon Kaynağı | Kareler Toplamı | Serbestlik Derecesi | Kareler Ortalaması | F değeri | p>F |
|--------------------|-----------------|---------------------|--------------------|----------|----------|
| Model | 20,03 | 8 | 2,50 | 2526,14 | < 0.0001 |
| A-pH | 0,0047 | 1 | 0,0047 | 4,74 | 0,0612 |
| B-Akım | 12,85 | 1 | 12,85 | 12971,95 | < 0.0001 |
| C-Süre | 6,39 | 1 | 6,39 | 6448,10 | < 0.0001 |
| AB | 0,0040 | 1 | 0,0040 | 3,99 | 0,0808 |
| AC | 0,0080 | 1 | 0,0080 | 8,12 | 0,0215 |
| BC | 0,5979 | 1 | 0,5979 | 603,33 | < 0.0001 |
| A ² | 0,0041 | 1 | 0,0041 | 4,14 | 0,0763 |
| B ² | 0,1364 | 1 | 0,1364 | 137,68 | < 0.0001 |
| Kalıntı | 0,0079 | 8 | 0,0010 | | |
| Model Uygunsuzluğu | 0,0079 | 6 | 0,0013 | 43,28 | 0,0228 |
| Saf Hata | 0,0001 | 2 | 0,0000 | | |
| Toplam | 20,03 | 16 | | | |

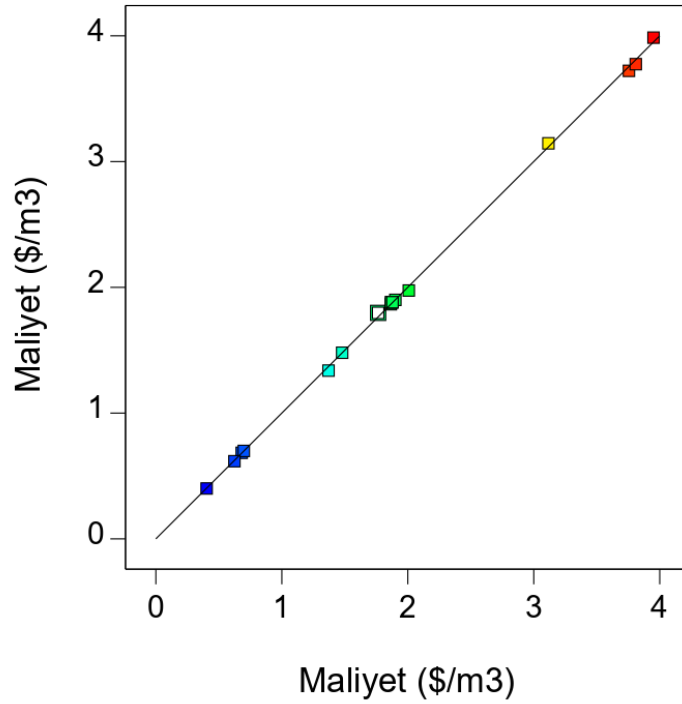
Model uygunsuzluğunun (lack of fit) önemsiz ve regresyon modelinin önemli olması uygun bir modelin oluşturulması için önemlidir. Model terimlerinin önemi, F değerlerinin artması ve p>F değerlerinin azalması ile artmaktadır. 0,05' ten büyük olan değişkenler modelden çıkarılmaktadır. Modelden uygun olmayan terimlerin elenmesi ile anlamlı bir model oluşturulmaktadır. Çizelge 4.16' ya göre bütün model değişkenleri model için uygundur. Anlamsız terimler backward yöntemi ile çıkarılmıştır.

p değerinin p>0,05 ve model için hesaplanan p değerinin ise p<0,05 olması modeli ideal bir model yapmaktadır. Çizelge 4.16' daki ANOVA'da model için hesaplanan p değerleri 0,05'ten küçük olduğu için model anlamlıdır.

Model denklemleri kodlanmış değerleri Eşitlik 4.6' da verilmiştir. Eşitlikte kullanılan pH, akım ve elektroliz süresi sırası ile A,B,C olarak ifade edilmiştir.

$$\% C_{\text{Maliyet}} = + 1,88 + 0,017 A + 0,896 B + 0,632 C - 0,022 AB + 0,032 AC + 0,273 BC - 0,013 A^2 + 0,077 B^2 \quad (4.6)$$

Birim elektrik tüketim maliyeti için model denklemdaki gerçek değerler kullanılarak tahmini sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlar ile gerçek deney sonuçlarının arasındaki ilişki ise Şekil 4.22’de gösterilmiştir.



Şekil 4.22. Maliyet için deney sonuçları ve tahmini değerlerin kıyaslanması (Na_2SO_4)

Şekil 4.22’ ye göre, deneysel verilerin sonucu ile modelle tahmin edilen maliyet sonuçları birbiri ile uyum göstermiştir.

Çizelge 4.17’ de, modifiye edilmiş modeldeki verilerin uygunluğunun test edilmesi için gereken istatistikî değerler verilmiştir.

Çizelge 4.17. Maliyet için uygulanan modelin uygunluk testinde kullanılan istatistikî değerler (Na₂SO₄)

| | R² | Adj R² | Pre R² | Adeq Precision | C.V | PRESS |
|--------------|----------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|------------|--------------|
| Değer | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 156,53 | 1,62 | 0,05 |

Korelasyon katsayısı R² değerinin 1'e yakın olması modelin uygunluğunu arttırmaktadır. R² değerinin 0,99 olması, modelin % 95 güven aralığında bağımlı değişkenler tarafından açıklandığını göstermiştir.

R², düzeltilmiş belirtme katsayısı Adj. R² kullanılarak kontrol edilmektedir. Adj. R² değeri 0,99 olarak bulunmuştur. R² ve Adj. R² değerlerinin aralarındaki fark 0,0004 olup model tahmin değerleri ile deneysel çalışmalardan elde edilen gerçek birim elektrik tüketim maliyet değerlerinin çok iyi karşılandığını göstermektedir.

Tahminlenmiş belirtme katsayısı Pre. R² ve Adj. R² arasındaki fark 0,2'den küçük olup 0,002 olarak belirlenmiştir. Bu değer, birim elektrik tüketim maliyet değerlerinin hesaplanmasında oluşturulan modelin uygun olduğunu göstermektedir.

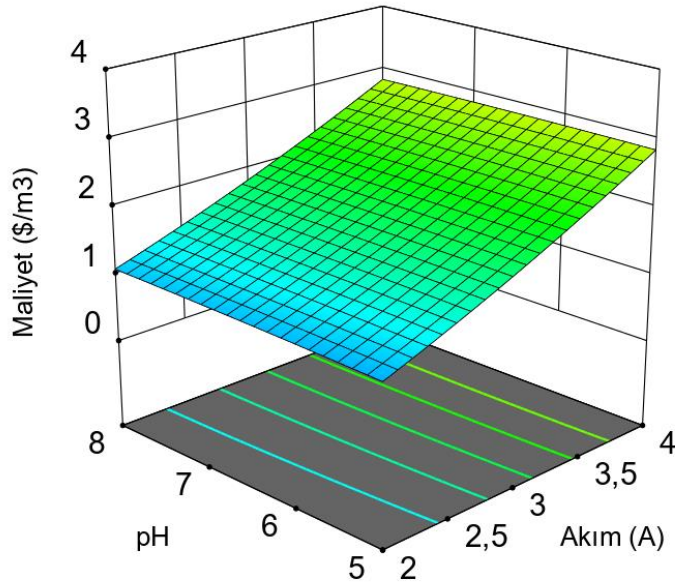
Model uygunluğu için, varyasyon katsayısı C.V değerinin % 5' ten küçük olması istenen bir durumdur. Bu değer % 1,62 gibi küçük bir değer olarak modelin tahmin edilebilirliğini kolaylaştırmıştır.

Yeterli hassasiyet Adeq Precision değerinin 4'ten büyük olması model doğruluğunun geçerli olması için istenen bir durumdur. Adeq Precision değeri 156,53 olarak bulunmuştur. Bu değer birim elektrik tüketim maliyet değerlerinin hesaplanması için uygundur.

Tahmini kalıntı hata kareler toplamı PRESS 0,05 olarak bulunmuştur. Bu değer model için uygundur.

Oluşturulan model ile tüm bağımsız değişkenlerin bağımlı değişkenler üzerindeki etkisi açıklanabilmektedir.

Birim elektrik tüketim maliyet değerlerinde akım ve pH gibi parametreler incelenirken, süre 60 dk olarak sabit tutulmuştur. Şekil 4.23' e göre maliyet sonuçlarının belirlenmesinde akım, pH' ya göre daha çok etkili olmuştur.

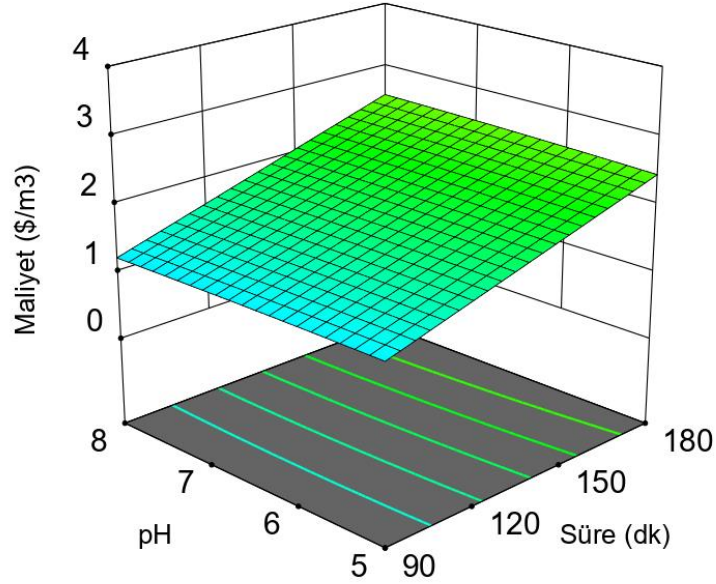


Şekil 4.23. pH ve akımın maliyet üzerine etkisi (Na_2SO_4 , t: 135 dk)

Şekil 4.23' te görüldüğü gibi pH' nın 5'den 8'e çıkarılması birim elektrik tüketim maliyetini değiştirmemiştir. A: 3 A ve t: 135 dk' da sabit tutulması ile farklı pH değerlerinde (3,5, 6,5 ve 9,5) birim elektrik tüketim maliyet değerleri (1,76 \$/m³, 1,87 \$/m³ ve 1,87 \$/m³) olarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.22' ye göre akımın 2 A' den 4 A' e çıkarılması durumunda birim elektrik tüketim maliyetinde artış görülmüştür. A: 3 A, pH: 6,5 ve t: 135 dk olduğunda birim elektrik tüketim maliyeti 1,87 \$/m³ iken, A: 5 A'ya çıkarıldığında 3,95 \$/m³ değerinde hesaplanmıştır.

Şekil 4.24’ te A: 3 A’ de sabit tutularak pH ve sürenin birbiri ile olan ilişkisi incelenmiştir.



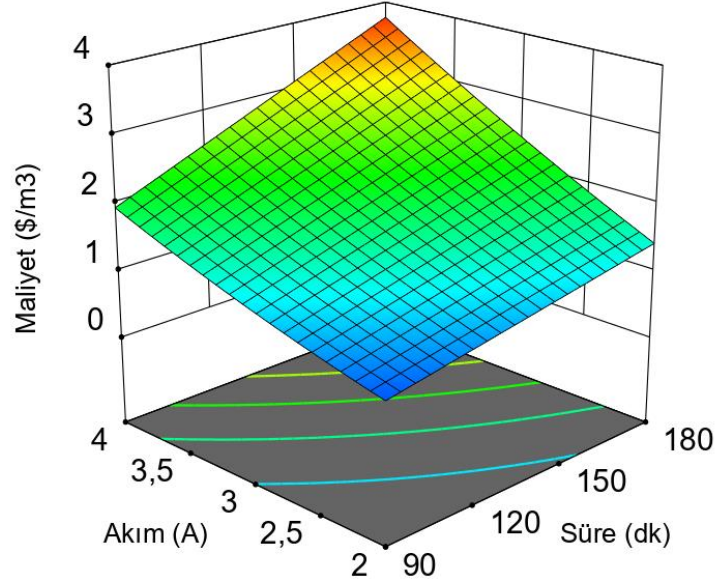
Şekil 4.24. pH ve sürenin maliyet üzerine etkisi (Na_2SO_4 , A: 3A)

Şekil 4.24’ te görüldüğü gibi elektroliz süresi birim elektrik tüketim maliyetini arttırmıştır. 90’inci dk’dan 180’inci dk’ya kadar tüm zamanlarda maliyet sürekli olarak artmıştır. Bu duruma karşılık değişen pH değerleri birim elektrik tüketim maliyetini önemli bir şekilde etkilememiştir.

A: 3 A’da sabit ve pH: 6,5 değerinde 45,135 ve 225 dk olmak üzere farklı elektroliz sürelerinde elde edilen birim elektrik tüketim maliyet değerleri $0,62 \text{ \$/m}^3$, $1,87 \text{ \$/m}^3$ ve $3,12 \text{ \$/m}^3$ olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.11’de pH: 5 ve A: 2 A olduğu durumlarda t: 90 ve 180 dk’ da $0,68 \text{ \$/m}^3$ ve $1,37 \text{ \$/m}^3$ birim elektrik tüketim maliyeti belirlenmiştir. Buna karşılık pH: 8 ve A: 2 A olan durumlarda t: 90 ve 180 dk’da $0,70$ ve $1,48 \text{ \$/m}^3$ birim elektrik tüketim maliyeti belirlenmiştir. Buna göre pH’ın elektroliz süresi gibi elektrik tüketim maliyetinde de etkili olmadığı görülmüştür.

Şekil 4.25' te pH: 6,5'de sabit tutularak akım ve elektroliz süresinin birim elektrik tüketim maliyet değerine olan etkisi açıklanmıştır.



Şekil 4.25. Akım ve sürenin maliyet üzerine etkisi (Na₂SO₄, pH: 6,5)

Şekil 4.25' ten de görüldüğü gibi maliyet üzerinde akımın etkisi elektoliz süresine göre daha etkili olmuştur. pH: 6,5' te sabit tutulduğunda akımın 2 A' den 4 A' e çıkarılması birim elektrik tüketim maliyetinin artmasına neden olmuştur. pH 6,5' te sabit iken t: 90 dk' dan 180 dk' ya çıkartılması sonucunda birim elektrik tüketim maliyetinde artış meydana geldiği görülmüştür.

pH: 6,5'da sabit tutulduğunda, t: 135 dk iken akımın 1 A' lik bir akım uygulandığında birim elektrik maliyeti 0,40 \$/m³ iken 5 A' lik akım uygulanması ile 3,95 \$/m³ olarak hesaplanmıştır. Bu değerler tüm deneysel sonuçların içerisinde en yüksek ve en düşük birim elektrik maliyeti olup, akımın proses üzerindeki baskın olan etkisi görülmektedir.

Optimizasyon Sonuçları

Sentetik atıksuda NP10E' nin giderimi için optimum koşullar belirlenmiştir. Na₂SO₄ elektroliti kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde optimizasyon aralıkları bağımsız değişkenler için pH: 5-8, A: 2-4 A(125- 250 A/m²) ve t: 90-180 dk olarak belirlenmiştir. Yanıtlar için, KOİ ve TOK bağımlı değişkenleri maksimize edilip, maliyet bağımlı değişkeni minimize edilerek optimizasyon çalışması yapılmıştır.

KOİ ve TOK gideriminin en iyi, elektrik maliyetinin en uygun olduğu optimum koşullar Çizelge 4.18'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.18. Optimizasyon sonucunda elde edilen değerler (Na₂SO₄)

| pH | Akım (Amper) | Elektroliz Süresi (dakika) | % KOİ | % TOK | Elektrik maliyeti (\$/m ³) |
|----|--------------|----------------------------|-------|-------|--|
| 5 | 2 | 180 | 76 | 72,8 | 1,40 |

Çizelge 4.18'e göre, pH: 5, A: 2 A (128 A/m²) ve t: 180 dk' da en iyi giderim verimleri % 76 KOİ, % 72,8 TOK ve en uygun elektrik maliyeti 1,40 \$/m³ % 76,3' lük istenirlik oranı ile elde edilmiştir.

Optimum koşullarda Na₂SO₄ elektroliti kullanılarak EO prosesi ile NP10E giderim çalışması yapılmış ve % 76,3 NP10E giderim verimi elde edilmiştir.

Kinetik Analiz

Na₂SO₄ elektroliti kullanılarak yapılan deneysel çalışmalar sonucunda optimum çalışma koşulları pH: 5, A: 2 A ve t: 180 dk olarak belirlenmiştir.

Optimum çalışma şartlarında ve beşer dakika zaman aralıklarında numuneler alınarak KOİ için analiz yapılmıştır. Bu analizler sonucunda reaksiyon kinetiğinin derecesi

belirlenmiştir. Çizelge 4.19’ da sentetik NP10E atıksuyunun EO ile arıtımında zamana karşı çıkış atıksuyunda ölçülen KOİ değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.19. Zamana bağlı ölçülen KOİ sonuçları (Na₂SO₄)

| Elektroliz Süresi (dk) | KOİ (mg/L) |
|-------------------------------|-------------------|
| 0 | 180 |
| 15 | 167,94 |
| 30 | 155,23 |
| 45 | 130 |
| 60 | 98,21 |
| 90 | 93,45 |
| 120 | 82,37 |

Çizelge 4.19’ a bakıldığında 120 dk’lık elektroliz süresinin sonunda % 82,4 KOİ giderim verimi elde edilmiştir.

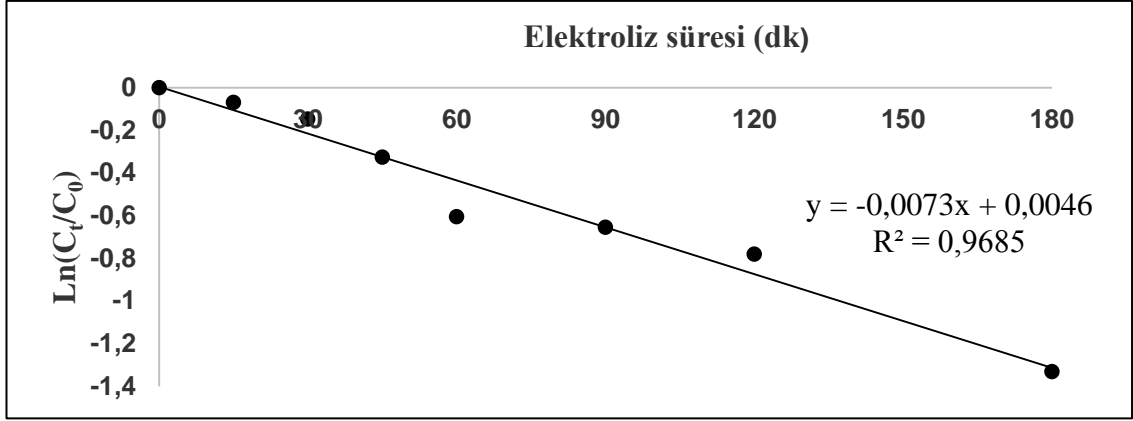
Çizelge 4.20’ de NP10E sentetik atıksuyunun EO ile arıtımında en uygun KOİ giderim veriminin elde edilmesinde kullanılan kinetik modellerin seçimi için kullanılacak R² değerleri ve kinetik katsayıları verilmiştir.

Çizelge 4.20. Kinetik modellerle elde edilen sonuçlar (Na₂SO₄)

| Kinetik | R² değeri | Kinetik Katsayı | Birim |
|----------------|-----------------------------|------------------------|--------------|
| 0. | 0,9176 | 0,7411 | mg/L.dk |
| 1. | 0,9685 | 0,0073 | 1/dk |
| 2. | 0,9358 | 0,00008 | L/mg.dk |

Çizelge 4.20’de R² değerlerine bakıldığında KOİ giderim kinetiğinin en uygun kinetik türü 1’ inci derece olduğu görülmektedir.

Şekil 4.26’da zamana karşı KOİ giderim verimlerinin 1’inci derecede kinetik türüne uygunluğu gösterilmiştir.



Şekil 4.26. KOİ sonuçlarının 1.derece kinetiğe uygunluğu (Na₂SO₄)

Şekil 4.26' ya göre 1' inci derece KOİ giderim veriminin k kinetik katsayısı $7,03 \times 10^{-3}$ 1/dk olarak belirlenmiştir.

4.2. Gerçek Atıksuda Optimum Şartlarda Gerçekleştirilen Çalışmalar

Tekstil işletmelerinin yoğunlukta olduğu sanayi bölgesi atıksuyunun EO prosesi kullanılarak KOİ, TOK ve NP10E giderimi için optimum şartlar belirlenmiştir. İki farklı elektrolitin optimum koşullarda, gerçek atıksu üzerinde giderim verimleri KOİ, TOK ve NP10E için karşılaştırılmıştır.

4.2.1. NaCl Elektroliti Kullanılarak Gerçekleştirilen Deneylerin Sonuçları

NaCl elektoliti kullanılarak optimum koşulların pH: 8 A: 4 A, t: 45 dk olduğu şartlarda gerçekleştirilen deneyler için elde edilen KOİ, TOK ve NP10E giderim verim sonuçları Çizelge 4.21'de verilmiştir.

Çizelge 4.21. Gerçek atıksu deney sonuçları (NaCl)

| Yanıtlar | Elektrolit (NaCl) (pH: 8, A: 4 A, t: 45 dk) |
|-----------|--|
| KOİ (%) | 93,0 |
| TOK (%) | 95,0 |

Çizelge 4.21. Gerçek atıksu deney sonuçları (NaCl) (Devam)

| | |
|------------------------------|------|
| NP10E (%) | 90,8 |
| Maliyet (\$/m ³) | 0,95 |

Çizelge 4.21'e göre KOİ, TOK, NP10E ile maliyet bağımlı değişkenleri için sırasıyla % 93,0, % 95, % 90,8 giderim verimi ve 0,95 \$/m³ maliyet değeri elde edilmiştir. Klor bakımından oldukça zengin su ürünleri yetiştiriciliği atıksuyunu BKE anotta EO prosesi ile arıtımı için yapılan bir çalışmada, ortalama KOİ değeri 54.8 mg/L olarak belirlenmiştir. Buna göre, farklı akım yoğunluklarında (5-50 A/m²) elde edilen KOİ giderimi akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olup akım yoğunluğunun artması ile KOİ giderim (% 90) hızı da artmıştır (Diaz ve ark. 2011).

4.2.2. Na₂SO₄ Elektroliti Kullanılarak Gerçekleştirilen Deneylerin Sonuçları

Na₂SO₄ elektoliti kullanılarak optimum koşulların pH: 5 A: 2 A, t: 180 dk olduğu şartlarda gerçekleştirilen deneyler için elde edilen KOİ, TOK ve NP10E giderim verim sonuçları Çizelge 4.22'de verilmiştir.

Çizelge 4.22. Gerçek atıksu deney sonuçları (Na₂SO₄)

| Yanıtlar | Elektrolit (Na₂SO₄) (pH: 5, A: 2 A, t: 180 dk) |
|------------------------------|---|
| KOİ (%) | 88,4 |
| TOK (%) | 83,8 |
| NP10E (%) | 88,2 |
| Maliyet (\$/m ³) | 1,30 |

Çizelge 4.22' ye göre KOİ, TOK, NP10E ile maliyet bağımlı değişkenleri için sırasıyla % 88,4, % 83,8, % 88,2 giderim verimi ve 1,30 \$/m³ maliyet değeri elde edilmiştir.

5.SONUÇ

Bu çalışmada NP10E içeren sentetik ve gerçek atıksuyun elektrooksidasyon yöntemi ile artırılabilirliği araştırılmıştır. Buna göre, sentetik NP10E çözeltisinde pH, akım ve elektroliz süresi gibi deneysel değişkenler dikkate alınarak KOİ, TOK giderimi ve maliyet değerleri analiz edilmiştir. Deneysel destekleyici elektrolit olarak NaCl ve Na₂SO₄ kullanılmış ve NP10E giderim verimine olan etkileri incelenip kıyaslanmıştır.

YYM kullanılarak KOİ, TOK ve maliyeti tahmin etmek için ayrı ayrı modeller oluşturulmuştur. Bu modeller kuadratik modeller olarak belirlenmiştir. Her bir model için farklı ANOVA tabloları oluşturulmuş ve model terimlerinin modele olan etkileri incelenmiştir.

Bu veriler doğrultusunda Design Expert yazılımı ile NaCl elektoliti kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde optimum koşullar pH: 8, A: 4 A ve t: 45 dk olarak belirlenmiştir. Optimum koşullarda elde edilen KOİ, TOK, NP10E giderim verimleri, birim elektrik sarfıyatı ve elektrik maliyet değerleri sırası ile % 92,5, % 94,2, % 85,3, 11,11 kWsa/m³ ve 0,90 \$/m³ olarak belirlenmiştir. Na₂SO₄ elektoliti kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde optimum koşullar pH: 5, A: 2 A ve t: 180 dk olarak belirlenmiştir. Optimum koşullarda elde edilen KOİ, TOK, NP10E giderim verimleri, birim elektrik sarfıyatı ve elektrik maliyet değerleri sırası ile % 76, % 72,8, % 76,3, 17,28 kWsa/m³ ve 1,40 \$/m³ olarak belirlenmiştir.

Sentetik atıksuda yapılan kinetik çalışmalarda NaCl elektroliti kullanıldığında KOİ giderim veriminin k kinetik katsayısı 3,91 mg/L.dk ve reaksiyon denklemi 0' ıncı derecede olarak belirlenmiştir. Na₂SO₄ elektroliti ile KOİ giderim veriminin k kinetik katsayısı 7,03×10⁻³ 1/dk ve 1'inci derece reaksiyon denklemine sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Sentetik atıksuda NaCl ve Na₂SO₄ elektroliti ile KOİ, TOK ve NP10E giderim verimleri kıyaslanmıştır. NaCl elektolitinin EO prosesinde KOİ, TOK ve NP10E gideriminde daha başarılı olduğu sonucuna varılmıştır. Bunun nedeni olarak da NaCl elektolitinin

atıksuda dolaylı elektrolize neden olması gösterilmiştir. NaCl elektrolitinin volt değeri, Na₂SO₄ elektrolitine göre daha düşük olduğu için NaCl elektroliti kullanılması ile daha düşük birim elektrik ve maliyet değerleri elde edilmiştir.

NaCl ve Na₂SO₄ elektrolitleri için optimum koşullarda gerçek atıksuda KOİ, TOK, NP10E giderim verimleri ve elektrik sarfiyatı ile maliyet değerleri analiz edilmiştir. Buna göre NaCl elektroliti kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde % 93,0 KOİ, % 95,0 TOK, % 90,8 NP10E giderim verimi elde edilmiştir. Elektrik sarfiyatı ve maliyeti ise sırasıyla 11,85 kWsa/m³ ve 0,95 \$/m³ olarak belirlenmiştir. Na₂SO₄ elektroliti ile yapılan deneyde ise % 88,4 KOİ, % 83,7 TOK, %88,2 NP10E giderim verimi belirlenmiştir. Elektrik sarfiyatı 16,05 kWsa/m³ ve elektrik maliyeti 1,30 \$/m³ olarak hesaplanmıştır.

Gerçek atıksudaki yoğun tuz konsantrasyonu nedeniyle dolaylı oksidasyon reaksiyonu daha baskın hale gelmiş ve daha yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. Sentetik atıksuda olduğu gibi gerçek atıksuda da NaCl elektroliti kullanıldığında daha yüksek KOİ, TOK ve NP10E giderim verimleri ve daha düşük elektrik maliyeti elde edilmiştir.

Gerçek atıksu ile yapılan deneylerde NaCl elektroliti için 11,85 kWsa/m³ elektrik enerjisi tüketilmiş 0,96 \$/m³ elektrik enerjisi maliyeti belirlenmiştir. Na₂SO₄ elektroliti için 16,05 kWsa/m³ elektrik enerjisi tüketilmiştir ve 1,30 \$/m³ elektrik enerjisi maliyeti belirlenmiştir. Maliyet açısından iki elektroliz kıyaslandığında NaCl elektrolitinin kullanılması volt değerlerini düşürdüğü için prosesde istenen bir durum olarak belirlenmiştir.

Yapılan benzer bir çalışmada kot atıksularında NP10E BKE-Cu elektrot kullanılarak EO ile arıtılmıştır. A: 1 A, pH: 4,5 ve t: 780 dk olan çalışma koşullarında enerji tüketimi ve maliyeti sırası ile 13,36 kWsa/m³ ve 0,62 \$/m³ olarak belirlenmiştir (Benitez ve ark. 2017).

Buna göre farklı akım, elektroliz süreleri, farklı elektrolit ve elektrotlar, enerji tüketimini dolayısı ile enerji maliyetinin değişmesine neden olduğu görülmüştür.

Genel olarak iki elektrolitin performansı karşılaştırıldığında hem sentetik hem de gerçek atıksu için NaCl elektroliti daha uygun bir seçenek olarak belirlenmiştir. Elde edilen yüksek giderim verimleri ve düşük elektrik tüketimi nedeniyle maliyet açısından NaCl elektroliti Na₂SO₄ elektolitine göre EO prosesinde daha üstün bir elektrolit destekleyici olarak belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Ahel, M, McEvoy, J., Giger, W. 1993.** Bioaccumulation of the lipophilic metabolites of nonionic surfactants in fresh-water organisms. *Environ Pollut*,79: 243–8.
- Ahmed, S, Javed, M.A., Tanvir, S., Hameed, A. 2001.** Isolation and characterization of a Pseudomonas strain that degrades 4-acetamidophenol and 4-aminophenol. *Biodegradation*, 12(5): 303–309.
- Alberts, E., Kalverboer, A.F., Hopkins, B. 1983.** Mother infant dialog in the first days of life an observational study during breast-feeding. *J Child Psychol Psychiatry Allied Discip*, 24: 145–161.
- Alcocer, K.G.A., Montero, P.J.E., Uribe, B.A.F., Diaz, C.E.B., Martínez, M.C.N., Naranjo, G.C.F. 2017.** Electrochemical Degradation of Nonylphenol Ethoxylate-7 (NP7EO) Using a DiaClean® Cell Equipped with Boron-Doped Diamond Electrodes (BDD). *Water, Air, & Soil Pollut*, 228:289.
- Andrade, L.S., Augusto, L., Ruotolo, M.L.A, Filho, R.C.R., Bocchi, N., Biaggio, S.R., Iniesta, J., Garcia, V.G.,Montiel, V. 2007.** On the performance of Fe and Fe, F doped Ti-Pt/PbO₂ electrodes in the electrooxidation of the Blue Reactive 19 dye in simulated textile wastewater, *Chemosphere*, 66(11): 2035-2043,
- Anonim, 2001.** Priority Substances List Assessment Report - Nonylphenol and its Ethoxylates. Environment Canada, Health Canada. Canadian Environmental Protection Act., Kanada.
- Anonim 2002.** Risk Assessment Report on 4-nonylphenol (branched) and nonylphenol. European Union, Office for Official Publications of the European Communities, Luxemburg.
- Anonim, 2005.** Aquatic Life Ambient Water Quality Criteria: Nonylphenol. US Environmental Protection Agency, US EPA Office of Water, EPA- 822- 05-005, Washington DC, US
- Anonim, 2007.** Best Management Practices - Textiles Sector: Nonylphenol and its Ethoxylates and Chromium. Ontario Ministry of the Environment, XCG Consultants Ltd., Toronto.
- Anonim, 2008.** Kimyasalların Envanteri ve Kontrolü Yönetmeliği. Kimyasallar Yönetimi Bölümü. TC Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Ankara.
- Anonim, 2010.** Nonylphenol (NP) and Nonylphenol Ethoxylates (NPEs) Action Plan. US Environmental Protection Agency, RIN 2070-ZA09, Washington DC, US.
- Anonim, 2012.** SVHC Support Document - 4-Nonylphenol, branched and linear, European Chemicals Agency (ECHA).
- Anonim, 2017.** 2019 İçin 1Kw Kaç TL?. <https://www.enerjibes.com/1-kw-kac-tl/>, (Erişim tarihi: 25.09.2018).
- Anonim, 2019.** Toplam Tekstil ve Hammaddeleri Sektörü 2019 Yılı Ağustos Ayı İhracatı Performans Raporu. İTKİB, İstanbul.
- Aygün, A., Nas, B., Sevimli, N.F. 2019.** Treatment of reactive dyebath wastewater by electrocoagulation process: Optimization and cost-estimation. *Korean J. Chem. Eng.*, 36(9): 1441-1449.
- Babuponnusami, A., Muthukumar, K. 2012.** Advanced oxidation of phenol: a comparison between Fenton, electro- Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. *Chemical Engineering Journal*, 183(15): 1–9.

- Baglieri, A., Sidella, S., Barone, V., Fragalà, F., Silkina, A., Negre, M., Gennari, M. 2016.** Cultivating *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus quadricauda* microalgae to degrade inorganic compounds and pesticides in water. *Environ. Sci. Pollut. Res*, 23: 18165–18174.
- Benitez, J.C.V., Miranda, V.M., Hernández, I.L., Sánchez, P.T.A., Mejía, G.V. 2017.** Electrooxidation Performance of Aqueous Solution of Nonylphenol Decaethoxylate and Denim Wastewater. *Water, Air, & Soil Pollut*, 228- 393.
- Bester, K., Theobald, N., Schrode, H., F. 2001.** Nonylphenols, nonylphenol-ethoxylates, linear alkylbenzenesulfonates (LAS) and bis(4-chlorophenyl)-sulfone in the German Bight of the North Sea. *Chemosphere*, 45: 817–26.
- Cabeza, A., Urtiaga, A., Rivero, M.J., Ortiz, I. 2007.** “Ammonium removal from landfill leachate by anodic oxidation, *Journal of Hazardous Materials*, 144(3): 715-719
- Chen, G. 2004.** Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 38(1): 11-41.
- Cherniaev, A. P., Kondakova, A. S., Zyk, E.N. 2016.** Contents of 4-Nonylphenol in surface sea water of Amur Bay (Japan/ East Sea). *Achievements in the Life Sciences*, 10(1): 65–71.
- Cherry, N., Labreche, F., Collins, J., Tulandi, T. 2001.** Occupational exposure to solvents and male infertility. *Occup Environ Med*, 58: 635–40
- Corsi, S.R., Zitomer, D.H., Field, J.A., Cancilla, D.A. 2003.** Nonylphenol ethoxylates and other additives in aircraft de-icers, anti-icers, and waters receiving airport runoff. *Environ Sci Technol*, 37: 4031–7.
- Costa, B.P.H., Ruotolo, L.A.M. 2012.** Phenol Removal From Wastewaters By Electrochemical Oxidation Using Boron Doped Diamond (BDD) And Ti/Ti_{0.7} Ru_{0.3} O₂ Dsa® Electrodes. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 29(4):763-773.
- Çolak, Z. 2017.** Adıyaman Kâhta yüzüncü yıl göleti'ne deşarj edilen ilçe atıksuyunun elektroflotasyon yöntemiyle arıtılabilirliğinin araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, ADYÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Adıyaman.
- Da Silva, S.W., Bordignon, G. L., Viegas, C., Rodrigues, M. A. S., Arenzon, A., Bernardes, A. M. 2015.** Treatment of solutions containing nonylphenol ethoxylate by photoelectrooxidation. *Chemosphere*, 119: 101–108.
- Dargahi, A., Ansari, A., Nematollahi, D., Asgari, G., Shokoohia, R., Samarghandi, M. R. 2019.** Parameter optimization and degradation mechanism for electrocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) herbicide by lead dioxide electrodes. *RSC Adv*, 9: 5064–5075.
- De Rosa, M., Zarrilli S., Paesano, L., Carbone, U., Boggia, B., Petretta, M., Maisto, A., Cimmino, F., Puca, G., Colao, A., Lombardi, G. 2003.** Traffic pollutants affect fertility in men. *Hum Reprod*, 18(5): 1055–61.
- Deligiorgis, A., Xekoukoulotakis, N.P., Diamadopoulos, E., Mantzavinos, D. 2008.** Electrochemical oxidation of table olive processing wastewater over boron-doped diamond electrodes: treatment optimization by factorial design. *Water Res*, 42(4–5): 1229–1237.
- Demirci, Y., Pekel, L.C., Altınten, A., Alpbaz, M. 2016.** Elektrokoagülasyon reaktöründe bulanık kontrol metodu ile pH, iletkenlik ve sıcaklığın eş zamanlı kontrolü. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University* 31(4): 987-996.

- Diaz, C.B., Uribe, A.F., Pena M.R., Palma, C.G., Bilyeu, B. 2018.** Integrated advanced oxidation process, ozonation-electrodegradation treatments, for nonylphenol removal in batch and continuous reactor. *Catalysis Today*, 305: 108-116.
- Díaz, V., Ibáñez, R., Gómez, P., Urtiaga, A.M., Ortiz, I. 2011.** Kinetics of electro-oxidation of ammonia-N, nitrites and COD from a recirculating aquaculture saline water system using BDD anodes. *Water Research*, 45(1): 125-34.
- Dulov, A., Dulova, N., Trapido, M. 2013.** Photochemical degradation of nonylphenol in aqueous solution: The impact of pH and hydroxyl radical promoters. *Journal of Environmental Sciences*, 25(7): 1326–1330.
- Fang, Q., Chen, B. 2012.** Adsorption of perchlorate onto raw and oxidized carbon nanotubes in aqueous solution. *Carbon*, 50(6): 2209-2219.
- Fries, E., Puttmann, W. 2008.** Occurrence of 4-nonylphenol in rain and snow. *Atmos Environ*, 38: 2013–2016.
- Gao, D., Li, Z., Guan, J., Liang, H. 2017.** Seasonal variations in the concentration and removal of nonylphenol ethoxylates from the wastewater of a sewage treatment plant. *Journal of Environmental Sciences*, 54: 217–223.
- Gonzalez, M.M., Martín, J., Santos, J.L., Aparicio, I., Alonso, E. 2010.** Occurrence and risk assessment of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in sewage sludge from different conventional treatment processes. *Science of the Total Environment*, 408 (3): 563–570.
- Gürel, S. 2013.** Karışık Endüstriyel Atıksuların Elektrokimyasal Yöntemlerle Arıtımı. *Yüksek Lisans Tezi*, ANAÜ, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.
- Hale, R.C., Smith, C.L, de Fur, P.O., Harvey, E., Bush, E.O., La Guardia, M.J., Vadas, G.G. 2000.** Nonylphenols in sediments and effluents associated with diverse wastewater outfalls. *Environ Toxicol Chem.*, 19(4): 946–952.
- He, N., Sun, X., Zhong, Y., Sun, K., Liu, W., Duan, S. 2016.** Removal and biodegradation of nonylphenol by four freshwater microalgae. *In. Jour. Environmental Research and Public Health*, 13(12): 1239.
- İlhan, F., Kurt, U., Apaydın, Ö., Arslankaya, E., Gönüllü, M.T. 2007.** Elektrokimyasal Arıtım ve Uygulamaları: Katı Atık Sızıntı Suyu Çalışması. TÜRKAY AB Sürecinde Türkiye’de Katı Atık Yönetiminde Çevre Sorunları Sempozyumu, YTÜ Makine Fakültesi Endüstri Müh. Bölümü, İstanbul.
- Kahraman, Ö. 2019.** Kot Kumaş Üretim Tesisi Atıksularının Elektrokimyasal Yöntemlerle Arıtılabilirliği. *Yüksek Lisans Tezi*, Aksaray Üni., Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Aksaray.
- Karakaş C, 2014.** Substance Flow Analysis of Nonylphenol and Nonylphenol Ethoxylates in Turkey. *Yüksek Lisans Tezi*, ODTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Kassim, A., Simoneit T.A. 1993.** Detergents: A Review of the Nature, Chemistry, and Behavior in the Aquatic Environment. Part 1. Chemical Composition and Analytical Techniques. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 23(4): 325-376.
- Khatibikamal, V., Panahi, H.A., Torabian, A., Baghdadi, M. 2019.** Optimized poly(amidoamine) coated magnetic nanoparticles as adsorbent for the removal of nonylphenol from water. *Microchemical Journal*, 45: 508-516.
- Khor, C.Y., Abdullah, M.Z. 2012.** Optimization of IC encapsulation considering fluid/structure interaction using response surface methodology. *Simulation Modelling Practice and Theory*, 29: 109-122.

- Langford, K.H., Lester, J.N. 2002.** Fate and behaviour of endocrine disrupters in wastewater treatment processes: Endocrine disrupters in wastewater and sludge treatment processes, Editörler: Brikett, J.W., Lester, J.N., Boca Raton, USA, 104-134.
- Langwaldt, J.H., Puhakka, J.A. 2000.** On-site biological remediation of contaminated groundwater: a review. *Environ Pollut*, 107: 187–97.
- Lee, H.J., Chattopadhyay, S., Gong, E.Y., Ahn, R.S., Lee, K. 2003.** Antiandrogenic effects of bisphenol A and nonylphenol on the function of androgen receptor. *Toxicol Sci*, 75: 40–6.
- Lee, P.C., Lee, W. 1996.** In vivo estrogenic action of nonylphenol in immature female rats. *Bull Environ Contam Toxicol*, 57: 341–8.
- Li, D., Kim, M., Shim, W.J., Yim, U.H., Oh, J.R., Kwon J.Y.. 2004.** Seasonal flux of nonylphenol in Han River, Korea. *Chemosphere*, 56(1): 1–6.
- Limmun, W., Ito, A., Ishikawa, N., Momotori, J., Kawamura, Y. 2019.** Removal of nonylphenol and nonylphenol monoethoxylate from water and anaerobically digested sewage sludge by Ferrate(VI). *Chemosphere*, 236: 124399.
- Liu, J., Wen, S., Liu, D., and Lv, M., 2011.** Response surface methodology for optimization of copper leaching from a low-grade flotation middling. *Journal of Minerals and Metallurgical processing*, 28: 139-145.
- Lu, J., Jin, Q., He, Y., & Wu, J. 2008.** Enhanced anaerobic biodegradation of nonylphenol ethoxylates by introducing additional sulfate or nitrate as terminal electron acceptors. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 62: 214– 218.
- Malkoç, R. 2008.** Reaktif tekstil boya çözümlerinin elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtımının incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*. CÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Marselli, B., Gomez, G.J., Michaud, P.A., Rodrigo, M.A., Comminellis, C. 2003.** Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 150(3): 79-83.
- Mason, R.L., Gunst, R.F., Hess, J.L. 2003.** Statistical Design and Analysis of Experiments, With Applications to Engineering and Science, Wiley, New York, 760.
- Mostafazadeh, A. K., Benguit, A.T., Carabin, A., Drogui, P., Brien, E. 2019.** Development of combined membrane filtration, electrochemical technologies, and adsorption processes for treatment and reuse of laundry wastewater and removal of nonylphenol ethoxylates as surfactants. *Journal of Water Process Engineering*, 28: 277-292.
- Myers RH, Montgomery DC., Cook, C.M.A. 1995.** Response Surface Methodology, Process and Product Optimization Using Designed Experiments. New York, ABD, 821.
- Pletcher, D. Walsh, F.C. 1990.** Industrial Electrochemistry. The University Press, Cambridge, 672.
- Porter, A.J., Hayden, N.J. 2002.** Nonylphenol in the Environment: A Critical Review. University of Vermont, Department of Civil and Environmental Engineering, Burlington, VT.
- Rajasimman, M., Sangeetha, R., Karthik, P. 2009.** Statistical optimization of process parameters for the extraction of chromium(VI) from pharmaceutical wastewater by emulsion liquid membrane. *Chem. Eng. J*, 150(2-3): 275–279.
- Saagua, M.C., Hall L.B., Anselmo, A.M. 2002.** Microbiological characterization of a coke oven contaminated site and evaluation of its potential for bioremediation. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 18: 841–845.

- Sabik, H., Gagne, F., Blaise, C., Marcogliese, D.J., Jeannot. R. 2003.** Occurrence of alkylphenol polyethoxylates in the St. Lawrence River and their bioconcentration by mussels (*Elliptio complanata*). *Chemosphere*, 51: 349–56.
- Shang, D.Y., Macdonald, R.W., Ikononou, M.G. 1999.** Persistence of nonylphenol ethoxylate surfactants and their primary degradation products in sediments from near a municipal outfall in the strait of Georgia, British Columbia, Canada. *Environ Sci Technol*, 33: 1366–72.
- Shao, B., Hu, J., Yang, M. 2003.** Nonylphenol ethoxylates and their biodegradation intermediates in water and sludge of a sewage treatment plant. *Bull Environ Contam Toxicol*, 70: 527–32.
- Snyder, S.A., Keith, T.L., Pierens, S.L., Snyder E.M., Giesy, J.P. 2001.** Bioconcentration of nonylphenol in fathead minnows (*Pimephales promelas*). *Chemosphere*, 44(8): 1697–702.
- Soares, A.,Guieysse, B., Jefferson, B., Cartmell, E., Lester, J.N., 2008.** Nonylphenol in The Environment: A Critical Review on Occurrence, Fate, Toxicity and Treatment in Wastewaters. *Environment International*, 34(7): 1033–1049.
- Soto, A.M., Justicia, H., Wray. J.W., Sonnenschein C. 1991.** P-Nonylphenol: an estrogenic xenobiotic released from “modified” polystyrene. *Environ Health Perspect*, 92: 167–73.
- Swan, S.H., Kruse, R.L., Liu, F., Barr, D.B., Drobnis, E.Z., Redmon, J.B., 2003.** Semen quality in relation to biomarkers of pesticide exposure. *Environ Health Perspect*, 111: 1478–1484.
- Tanghe, T., Devriese, G., Verstraete, W. 1998.** Nonylphenol degradation in lab scale activated sludge units is temperature dependent. *Water Res*, 32: 2889–2896.
- Thiele, B., Heinke, V., Kleist, E., Guenther, K. 2004.** Contribution to the structural elucidation of 10 isomers of technical p-nonylphenol. *Environ Sci Technol*, 38: 3405–3411.
- Trocme, M., Tarradellas, J., Vedy, J.C. 1988.** Biototoxicity and persistence of nonylphenol during incubation in a compost-sandstone mixture. *Biol Fert Soils*, 5(4): 299–303.
- Vardar, B. 2006.** Tekstil endüstrisi reaktif boya banyolarının elektrokimyasal yöntemler ile arıtımı. *Yüksek lisans tezi*, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Vogel, D., Gehring, M., Tennhardt, L., Weltin, D., Bilitewski, B. 2000.** Prediction of potential leaching of endocrine disruptors from soils solution and run-off effluents. Practical use of vitellogenin Elisa assays as bioindicator. EU R&D Project PRENDISENSOR (ENV4-CT97-0473).
- Wait, A.D. 2015.** An Environmental Overview of Alkylphenol Ethoxylates. Gradient Corporation, 02138, Cambridge, MA.
- Wheeler, T.F., Heim, J.R., La Torre, M.R., Janes A.B. 1997.** Mass spectral characterization of p-nonylphenol isomers using high-resolution capillary GC-MS. *J Chromatogr Sci*, 35: 19–30.
- Yang, Z., Ren, K., Guibal, E., Jia. S., Shen, J., Zhang, X., Yang, W. 2016.** Removal of trace nonylphenol from water in the coexistence of suspended inorganic particles and NOMs by using a cellulose-based flocculant. *Chemosphere*, 161: 482-490.
- Yazıcı, E.T. 2017.** IOHEXOL’ün Elektrokimyasal Yöntemi ile Parçalanması ve İşletme Parametrelerinin Etkilerinin İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, GTÜ, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze.

Zhou, R., Zhang, W. 2017. Treatment of the High Concentration Nonylphenol Ethoxylates (NPEOs) Wastewater by Fenton Oxidation Process. *American Journal of Analytical Chemistry*, 8: 72-80.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Sabriye SİVRİ
Doğum Yeri ve Tarihi : Bursa / 14.12.1992
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Meriç Anadolu Lisesi (2007-2011)
Lisans : Uludağ Üniversitesi (2011-2016)

İletişim (e-posta) : sivrissabriye@gmail.com