ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

PETROKİMYASAL ATIKSULARIN ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE ARITILMASI

Saidat Olanipekun GIWA

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2013

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

PETROKİMYASAL ATIKSULARIN ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE ARITILMASI

Saidat Olanipekun GIWA

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hale HAPOĞLU

Petrokimyasal atıksular çok sayıda kirletici maddeleri içerir. İyi arıtılmayan atıksular çevre üzerinde zararlı etkilere sebep olabilir. Elektrokoagülasyon, uygun işletme koşulları seçilirse, yüksek verim elde edilebilen geleneksel kimyasal koagülasyonun farklı bir biçimidir. Prosesin yüksek verimi ve çevre dostu özelliklerine rağmen, yüksek işletme maliyetinden dolayı (kimyasal işlemler ile karşılaştırıldığında) endüstriyel ölçekte uygulanması cesaret verici değildir. Endüstriyel atıksu arıtma tesislerinde işlemi uygulanabilir hale getirmek için, özellikle sürecin yüksek işletme maliyetine katkıda bulunabilir enerji tüketimi sorununa çözüm bulunması gerekmektedir. Elektrokimyasal proseslerde enerji tüketimi, uygulanan akım yoğunluğu, elektroliz süresi ve yardımcı elektrolit derişiminin fonksiyonudur. Elektrokoagülasyon esnasında elektrolit iletkenliği ve sıcaklığı birbirlerine bağlı olduğu için belli bir akım yoğunluğu ve elektroliz süresinde enerji tüketimini etkileyen değişken çözelti iletkenliği veya sıcaklık olabilir. Ayrıca, bu etkenler elektrokoagülasyon verimini etkileyecek değişkenler arasında yer almaktadır. Çalışmanın ilk aşaması proses dinamiğinin araştırılması ve elektrokoagülasyon prosesinin bulanıklık giderme veriminin optimize edilmesidir. Optimizasyon sonucu yağsız petrokimyasal atıksu için optimum işletme koşullarının 18.166 mA/cm^2 akım yoğunluğu, 1.25 g/L NaCl derişimi ve 27.46 dk elektroliz süresi olduğunu göstermiştir. Maksimum bulanıklık giderim verimi 2.6 US \$/m^3 maliyet ile %96.8 bulunmuştur. Çalışmanın diğer aşamasında, reaktör sıcaklığını ve iletkenliğini kontrol etmek için ayarlanabilen değişken olarak sırasıyla soğutma suyu akış hızı ve NaCl çözeltisi akış hızı seçilmiştir. Deneysel olarak tek girdili-tek çıktılı (SISO) ve çok girdili-çok çıktılı (MIMO) atıksu sıcaklığının ve iletkenliğinin kontrolleri sırasıyla gerçekleştirilmiştir. Kontrol çalışmalarında geleneksel kontrol yöntemi olan oransal-integral-türevsel (PID) kontrol ve ileri kontrol yöntemlerinden olan fuzzy kontrol yöntemleri kullanılmıştır. Çok girdili-çok çıktılı fuzzy kontrol kullanılarak arıtımda minimum enerji tüketimi 1.64kWh/m^3 bulunmuştur. Yaklaşık %27 enerji tüketim azalışı elde edilmiştir. Böylece enerji tüketiminde yaklaşık %27 azalma sağlanmıştır.

Ağustos 2013, 194 sayfa

Anahtar Kelimeler: Optimizasyon, fuzzy ve oransal integral türevsel (PID) kontrol uygulamaları, Çok girdili - çok çıktılı (MIMO) sıcaklık ve iletkenlik kontrolü, elektrokoagülasyon, petrokimyasal atıksu arıtımı

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

PETROCHEMICAL WASTEWATER TREATMENT BY MEANS OF ELECTROCHEMICAL METHOD

Saidat Olanipekun GIWA

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Hale HAPOĞLU

Petrochemical wastewaters contain a wide range of pollutants. If the wastewaters are not effectively treated detrimental effects can be seen on the environment. Electrocoagulation is a variant of conventional chemical coagulation which its high efficiency can be achieved if appropriate operating conditions are chosen. Despite the high efficiency and environmental friendliness of the process, high operating cost (compare to chemical processes) has made its application in industrial scale not encouraging. To make the process practicable in industrial wastewater treatment plants, solution needs to be found especially to energy consumption problem which can contribute to high operating cost of the process. In electrochemical processes energy consumption is a function of applied current density, supporting electrolyte concentration and electrolysis time. Due to relationship between conductivity and temperature during electrolysis at a specific value of applied current density and electrolysis time, energy consumption can be affected by temperature or conductivity. Also these variables are among the factors that can affect pollutant removal efficiency of electrocoagulation. The first stage of the study was to investigate the dynamics of the process and to optimize the turbidity removal efficiency of an electrocoagulation process. The result of numerical optimization showed that for non-oily petrochemical wastewater optimum operating conditions were 18.166 mA/cm^2 current density, 1.25 g/L NaCl concentration and 27.46 min electrolysis time. The maximum turbidity removal efficiency was 96.8 % with operating cost of 2.6 US $\$/m^3$. Other stage of the study, to control the reactor temperature and conductivity, cooling water flow rate and NaCl solution flow rate were chosen as the manipulated variables respectively. The experimental single-input-single output (SISO) and multi-input-multi-output (MIMO) controls of wastewater temperature and conductivity were achieved respectively. Proportional-integral-derivative (PID) control as the traditional control method and Fuzzy control as advanced control method were used in control studies. The minimum energy consumption of the treatment was found to be 1.64 kWh/m^3 by using MIMO fuzzy control. Approximately 27% energy consumption reduction was obtained. Thus, approximately 27% reduction was achieved in energy consumption.

August 2013, 194 pages

Key Words: Optimization, fuzzy and proportional-integral-derivative (PID) control applications, Multi input – multi output (MIMO) temperature and conductivity control, electrocoagulation, petrochemical wastewater treatment

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımı yönlendiren, araştırmaların her aşamasında bilgi ve öneri veren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Hale HAPOĞLU'na (Ankara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı), çalışmalarım sırasında önemli katkılarda bulunan ve yönlendiren sevgili hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa ALPBAZ'a (Ankara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı), çalışmanın süresince bana sevgi gösteren arkadaşlarım Yüksek Mühendis Canan Lütfiye PEKEL'e, Yüksek Mühendis Ayşe AKPINAR'a, Yüksek Mühendis İsmail BAYRAM'a, Araş. Gör. Zeynep YILMAZER HİTİT'e, Araş. Gör. Şule CAMCIOĞLU'na, Araş. Gör. Baran ÖZYURT'a ve Araş. Gör. Adnan ALDEMİR'e, atıksu analizlerinde bana yardım eden ASKİ Atıksu Laboratuvarı personelleri Sayın İrfan BEYAZ'a, Sayın Zafer ARIKAN'a, Sayın Çiğdem BAL'a ve Sayın Aysel ÇALIŞ'a, çalışmalarım süresince benim için zamanlarını ayıran sevgili hocalarım Yrd. Doç. Dr. Suna ERTUNÇ'a (Ankara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı), Doç. Dr. Ayla ALTINTEN'e (Gazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı), Doç. Dr. Zehra ZEYBEK'e (Ankara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı), Doç. Dr. Kamran POLAT'a (Ankara Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı), Prof. Dr. Hasan TOĞRUL'a (Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu) ve Uzman Kimyager Nilufer VURAL'a (Ankara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı), her türlü destekleri için rahmetli babam Sayın Alhaji Abdulfatai OLANIPEKUN'a, annem Sayın Kudirat OLANIPEKUN'a, dayım Sayın Kamarudeen Ayoola BUSARI'ya ve Sayın Alhaji Folorunsho Musa GIWA'ya, çalışmalarım süresince ve her zaman beni destekleyen eşim Dr. Abdulwahab GIWA'ya ve çocuklarım Abdullahi GIWA'ya, Abdurrahman GIWA'ya ve Halimah GIWA'ya ve en derin duygularla teşekkür ederim.

Ayrıca, doktora programımı madde olarak destekleyen Türkiye Cumhuriyeti Başbakanlık Yurtdışı Türkler ve Akraba Topluluklar Başkanlığı'na şükranlarımı sunarım.

Bu tez çalışması, Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) tarafından 12A4240002 No'lu proje kapsamında desteklenmiştir. Ankara Üniversitesi BAP'a teşekkürlerimi sunarım.

Saidat Olanipekun GIWA
Ankara, Ağustos 2013

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **i**
ABSTRACT ..... **ii**
TEŞEKKÜR ..... **iii**
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ ..... **vii**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **ix**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **xii**
1. GİRİŞ **1**
1.1 Tezin Önemi **3**
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **4**
2.1 Elektrokimyasal Atıksu Arıtma Yöntemleri ve Optimizasyon ile İlgili Kaynak Araştırması **4**
2.2 Proses Kontrol İlgili Kaynak Araştırması **11**
3. KURAMSAL TEMELLER **14**
3.1 Petrokimyasal Hakkında Genel Bilgiler **14**
3.1.1 Petrokimyasallar **14**
3.1.2 Petrokimyasal üretiminde kullanılan bazı prosesler **18**
3.1.2.1 Çatlama veya piroliz **18**
3.1.2.2 Polimerleşme **19**
3.1.2.3 Alkilleştirme (Alkilasyon) **20**
3.1.2.4. İzomerleşme **21**
3.1.2.5 Hidrojenleme **21**
3.2 Petrokimyasal Atıksu Kaynakları ve Özellikleri **22**
3.3 Petrol/Petrokimyasal Atıksuların ve Benzerlerinin Deşarjları **23**
3.4 Atıksu Arıtma Yöntemleri **26**
3.5 Elektrokimyasal Arıtma Temeli **28**
3.6 Elektrokimyasal Reaksiyonlara Etki Eden Değişkenler **30**
3.6.1 Elektrot potansiyeli **30**
3.6.2 Akım yoğunluğu **31**
3.6.3 Elektrot malzemesi **31**
3.6.4 Adsorpsiyon **34**
3.7 Elektrokimyasal Arıtma Yöntemleri **34**
3.7.1 Elektrooksidasyon (EOx) süreci **35**
3.7.2 Elektroflotasyon **36**
3.7.3 Elektrofenton **37**
3.7.4 Elektrokoagülasyon (EC) prosesi **41**
3.7.4.1 Elektrokoagülasyon Aşamaları **45**
3.7.4.2 Elektrokoagülasyon üzerine elektrik yükünün etkisi **46**
3.7.4.3 Elektrokoagülasyon üzerine yardımcı elektrolit derişiminin etkisi **47**
3.7.4.4 Elektrokoagülasyon üzerine akım yoğunluğunun etkisi **48**
3.7.4.5 Elektrokoagülasyon verimi üzerine sıcaklık etkisi **48**
3.7.4.6 Elektrot çözünmesi ve akım verimliliği **49**
3.7.4.7 Elektrokoagülasyon süreçlerinde enerji tüketimi **51**
3.7.4.8 Elektrokoagülasyon süreçlerinde elektrotların bağlantı şekilleri **52**
3.8.1 Deney tasarımı **54**
3.8.1.1 Merkezi karmaşık tasarım (CCD) **54**

3.8.1.2 Box Behnken tasarımı (BBD) **57**
3.8.1.3 D-optimal RSM tasarımı **60**
3.8.1.4 Bir faktör RSM tasarımı **63**
3.8.2 Veri analizi **65**
3.8.3 Optimizasyon **65**
3.8.3.1 Sayısal optimizasyon **66**
3.8.3.2 Grafiksel optimizasyon **68**
3.9 Proses Kontrol **69**
3.9.1 Proses kontrol yöntemleri **70**
3.9.1.1 İleri beslemeli kontrol **70**
3.9.1.2 Geri beslemeli kontrol **71**
3.9.1.3 On/off kontrol **71**
3.9.1.4 Oransal-integral-türevsel (PID) kontrol **72**
3.9.1.5 Fuzzy kontrol **73**
3.9.1.5.1 Fuzzy kural temeli **75**
3.9.1.5.2 Fuzzy modele dayalı kontrol **77**
3.9.1.5.3 Fuzzy model belirlemesi **78**
3.9.1.5.4 Fuzzy kontrol basamakları **79**
3.9.1.5.5 Fuzzyleştirme **79**
3.9.1.5.6 Fuzzy kontrol **80**
3.9.1.5.7 Ters fuzzy işlemi **81**
3.9.1.5.8 Fuzzy kontrolün tasarım işlemleri **83**
4. MATERYAL VE YÖNTEM **84**
4.1 Deneylerin Yapılışı **84**
4.2 Deney Tasarımı, Veri analizi ve Optimizasyonu **88**
4.3 Kontrol Deneyleri **91**
5. BULGULAR VE TARTIŞMA **92**
5.1 Elektrokoagülasyon Yönteminde Elektrot Çözünmesi, Arıtılan Çözelti Sıcaklığı ve Enerji Tüketimine İşletme Parametrelerinin Etkisi **92**
5.1.1 Elektrot çözünmesine işletme parametrelerinin etkisi **92**
5.1.2 pH değişmesine işletme parametrelerinin etkisi **93**
5.1.3 Çözelti sıcaklığına işletme parametrelerinin etkisi **94**
5.1.4 Hücre voltajına ve enerji tüketimine işletme parametrelerinin etkisi **97**
5.2 Yağlı Petrokimyasal Atık Suyun Elektrokoagülasyon (EC) ile Arıtımı **100**
5.2.1 Akım yoğunluğu etkisi **100**
5.2.2 NaCl derişimi etkisi **101**
5.2.3 Elektroliz süresi etkisi **103**
5.3 Yağsız Petrokimyasal Atık Suyun Elektrokoagülasyon ile Arıtımı **104**
5.3.1 Yağsız petrokimyasal atıksuda bulanık giderimi ve işletme maliyeti **104**
5.3.2 Yağsız petrokimyasal atıksudan bulanıklık giderilmesinde elektrot çözünmesi (D_1) **111**
5.3.3 Yağsız petrokimyasal atıksudan bulanıklık giderilmesinde enerji tüketimi (E_1) **112**
5.3.4 Yağsız petrokimyasal atıksuyun elektrokoagülasyon sıcaklığı (T) **112**
5.3.5 Yağsız petrokimyasal atıksuyun arıtımı için ANOVA ve optimizasyon sonuçları **114**
5.4 Elektrokoagülasyon Sistemi ve Ön Denemelerin Sonuçları **118**

5.5 Optimum Koşulları Belirlemek İçin Petrol Rafineri Atıksuyunun Elektrokoagülasyon Yöntemiyle Arıtımı 120
5.5.1 Petrol rafineri atıksuyundan bulanık giderimi ve işletme maliyeti 121
5.5.2 Petrol rafineri atıksuyunun arıtımında elektrot çözünmesi (D_2) 127
5.5.3 Petrol rafineri atıksuyunun artımında enerji tüketimi (E_2) 128
5.5.4 Petrol rafineri atıksuyu için ANOVA ve optimizasyon sonuçları 129
5.6 Kontrol Deneylerinin Sonuçları 132
5.6.1 Tek girdili-tek çıktılı (SISO) fuzzy ve oransal integral türev iletkenlik kontrolü 134
5.6.2 Tek girdili-tek çıktılı (SISO) fuzzy ve oransal-integral-türevsel (PID) sıcaklık kontrolü 136
5.6.3 Çok girdili-çok çıktılı (MIMO) fuzzy ve oransal integral türev kontrol 138
5.7 Petrol Rafineri Atıksuyu için Elektrokoagülasyon ile Artıma Verimi ve İşletme Maliyetine İletkenlik ve Sıcaklık Kontrolunun Etkisi 141
6. SONUÇLAR 144
KAYNAKLAR 146
EKLER 155
EK 1 Fuzzy İletkenlik Kontrol Algoritması 156
EK 2 PID İletkenlik Kontrol Algoritması 165
EK 3 Fuzzy Sıcaklık Kontrol Algoritması 171
EK 4 PID Sıcaklık Kontrol Algoritması 180
EK 5 Giriş ve Çıkış Değişken Hataları için Üyelik Fonksiyon Kümeleri 186
EK 6 İlişki Matrisi 190
EK 7 Cohen Coon Kontrol Parametrleri Hesaplamak için Kullanılan Matlab Kodu 191
ÖZGEÇMİŞ 192

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

|X'X|	Bilgi matrisinin determinantı
a	Endüstriyel enerji fiyatı, $/kwh
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
AC	Alternatif akım
AKM	Askıda katı madde
ANOVA	Varyans analizi
b	Toptan elektrot fiyatı, $/kg
BBD	Box Behnken Tasarımı
BDD	Bor ilave edilmiş elmas
BOİ	Biyokimyasal oksijen ihtiyacı
BP-P	Çift kutuplu paralel bağlantı
BR	Kabarcık reaktör
C	İşletme maliyeti, US $/m^3
C_1	İşletme maliyeti, US $/m^3
C_2	İşletme maliyeti, US $/m^3
CCC	Kısıtlı merkez kompozit
CCD	Merkez kompozit tasarımı
CCF	Yüz merkezli merkez kompozit
CCI	Yazıtlı merkez kompozit
CE	Akım verimi, %
$C_{eletrot}$	Tüketilen elektrot miktarı, kg Al/m^3
C_{enerji}	Enerji tüketimi, kWh/m^3
$C_{kirletici}$	Kirletici giderimi (derişim farkı)
C_o	Başlangıç derişimi, mg/L
C_t	Belli bir arıtma süresinde kirletici derişimi, mg/L
D	Elektrot dozu
D/nu	Deney numara
D_1	Elektrot dozu, g
D_2	Elektrot dozu, g
DC	Doğru akım
DCC	Çift hücre bölüm reaktör
DDEC	Bölünmüş çift elektrot elektrokimyasal hücre
D_F	Faradik elektrot dozu
DTEC	Bölünmüş üç elektrot elektrokimyasal hücre
e	Elektrot dozu, kg Al/m^3
E	Enerji tüketimi, kWh/m^3
E_1	Enerji tüketimi, kWh/m^3
E_2	Enerji tüketimi, kWh/m^3
EC	Elektrokoagülasyon
ECF	Elektro-koagülasyon-flotasyon
EF	Elektroflotasyon
EKF	Genişletilmiş Kalman Filtre
EOx	Elektrooksidasyon
EPA	Çevre koruma ajansı
F	Faraday sabiti
FLC	Fuzzy mantıksal kontrol

FPR	Filtre basınç reaktör
GA	Genetik algoritma
i	Akım yoğunluğu
I	Akım, A
IAE	Hata mutlak değerleri toplamı
İndis k	Şimdiki zamanı,
İndis k-1	Geçmişteki bir örnekleme zamanını
İndis k-d	Geçmişteki d ölü zamanlı örnekleme periyodunu
ISE	Hata kareleri toplamı
K_C	Oransal kontrol parametre
K_D	Türevsel kontrol parametre, dk
K_I	İntegral kontrol parametre, dk^{-1}
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı
M	Molekül ağırlığı
m_i	i. referans kümenin alan merkezi
MIMO	Çok girdili-çok çıktılı
MP-P	Tek kutuplu paralel bağlantı
MP-S	Tek kutuplu seri bağlantı
n	Hücre sayısı
NaCl	Sodyum klorür
Nu	Numara
PID	Oransal integral türevsel
Q_e	Hacım başına elektrik yükü, C/hacım
Q_L	Akış hızı, L/s
R	Fuzzy model ilişki matrisi
R	Kirleticinin yüzde giderimi, %
RSM	Yanıt yüzey metodu
SCE	Doymuş kalomel elektrotu
SISO	Tek girdili-tek çıktılı
t	Elektroliz süresi, h, s
T	Sıcaklık, ^oC
TKN	Toplam khjeldahl azotu
TR_1	Bulanıklık giderimi, %
TR_2	Bulanıklık giderimi, %
U	Fuzzy model için giriş değişkeninin olasılık vektörü
u_c	Sayısal kontrol sinyali
u_i	Ayarlanabilen değişken
V	Voltaj, V
$v_{çözelti}$	Arıtılan çözelti hacmı, m^3
X_1	Akım yoğunluğu, mA cm^{-2}
X_2	İletkenlik, mS cm^{-1} (petrol rafineri atıksuyu için)
X_2	Sodyum klorür derişimi, g/L (yağsız petrokimyasal atıksuyu için)
X_3	Elektroliz süresi (yağsız petrokimyasal atıksuyu için)
X_3	pH (petrol rafineri atıksuyu için)
X_4	Elektroliz süresi, dk
Y	Fuzzy model için çıkış değişkeninin olasılık vektörü
y	Ölçülen sıcaklığın (34 ^oC) üyelik fonksiyon değerleri
Z	Elektron sayısı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1	Ham madde ve gereç stoğundan sağlanan temel petrokimyasallar	15
Şekil 3.2	Petrokimyasal ara ürünleri ve türevleri	15
Şekil 3.3	Petrokimyasallar ve son ürünleri	16
Şekil 3.4	Polistiren	16
Şekil 3.5	Polipropilen	17
Şekil 3.6	Stirenikler	17
Şekil 3.7	Polietilen	18
Şekil 3.8	Bir kraking örneği	18
Şekil 3.9	Adipik asit ve heksametilendiamin polimerleşmesi	19
Şekil 3.10	Etilen polimerleşmesi	20
Şekil 3.11	İzobutanın propilen ile alkilleşmesi	21
Şekil 3.12	Bütanın izomerleşmesi	21
Şekil 3.13	i-bütenin hidrojenleme reaksiyonu	22
Şekil 3.14	Elektroliz olayları	28
Şekil 3.15	Klor gaz oluşumu	29
Şekil 3.16	Bazı elektrot tepkimeleri ve standart elektrot potansiyelleri	30
Şekil 3.17	Elektrokimyasal hücreye uygulanan gerilimin hücre içindeki dağılımı	33
Şekil 3.18	Bir tipik elekroflotasyon reaktörünün görünümü	37
Şekil 3.19	Elektrofenton mekanizması	39
Şekil 3.20	Elektrofenton için kullanılan sistemler	41
Şekil 3.21	Elektrokaogülasyon için deney düzeneği	44
Şekil 3.22	Elektrokoagülasyon mekanizmaları	46
Şekil 3.23	Elektrokoagülasyon süreçlerinde elektrot bağlantı şekilleri	53
Şekil 3.24	Merkezi karmaşık tasarımın noktaları	54
Şekil 3.25	Üç faktörlü kısıtlı merkez kompozit (CCC)	55
Şekil 3.26	Üç faktörlü yazıtlı merkezi karmaşık tasarım (CCI)	56
Şekil 3.27	Üç faktörlü yüz merkezli merkezi karmaşık tasarım (CCF)	56
Şekil 3.28	Bir 3-faktör BBD tasarımı	59
Şekil 3.29	Maksimum hedef için istenirlik şekilleri	67
Şekil 3.30	Minimum hedef için istenirlik şekilleri	67
Şekil 3.31	Gaye hedef için istenirlik şekilleri	68
Şekil 3.32	Aralıkta hedef için istenirlik şekilleri	68
Şekil 3.33	Bir grafiksel optimizasyon sonucu örneği (hedef olarak gaye kullanılmıştır)	69
Şekil 3.34	İleri beslemeli kontrol temel blok diyagramı	71
Şekil 3.35	Geri beslemeli kontrol temel blok diyagramı	71
Şekil 3.36	On-off kontrol sistemi çalışma şekli	72
Şekil 3.37	Bir Fuzzy kontrol edicinin genel görünüşü	74
Şekil 3.38	Fuzzy modele dayalı kontrol	78
Şekil 3.39	Fuzzyleştirme	80
Şekil 3.40	Çıktı referans setleri	82
Şekil 4.1	Ceketli, monopolar elektrokoagülasyon sistemi şeması	86
Şekil 4.2	Kontrollü elektrokoagülasyon sistemi	87

Şekil 4.3	Kontrollü elektrokoagülasyon sistemi için blok diyagram.....	87
Şekil 5.1	Çözelti sıcaklığına işletme parametrelerinin etkisi.....	95
Şekil 5.2	Çözelti sıcaklığına işletme parametreleri etkisi.....	96
Şekil 5.3	Hücre voltajına işletme parametrelerinin etkisi.....	98
Şekil 5.4	Bulanıklık giderilişine akım etkisi……..	100
Şekil 5.5	Bulanıklık giderilişine akım yoğunluğu etkisi.....	101
Şekil 5.6	Enerji tüketimine NaCl etkisi.....	102
Şekil 5.7	Bulanıklık giderilişine NaCl etkisi.....	102
Şekil 5.8	Bulanıklık derişimi profili.....	103
Şekil 5.9	Bulanıklık giderimine elektroliz süresi etkisi	104
Şekil 5.10	Yağsız petrokimyasal atıksudan EC ile bulanıklık giderimine akım yoğunluğu ve NaCl derişimi etkisi için 3 boyutlu yüzey ve kontör grafikleri.....	106
Şekil 5.11	Yağsız petrokimyasal atıksudan EC ile bulanıklık giderimine akım yoğunluğu ve elektroliz süresi etkisi için 3 boyutlu yüzey ve kontör grafikleri.....	107
Şekil 5.12	Yağsız petrokimyasal atıksudan EC ile bulanıklık giderimine akım yoğunluğu, NaCl derişimi ve elektroliz süresi etkisi için 3 boyutlu yüzey ve kontör grafikleri.....	108
Şekil 5.13	Yağsız petrokimyasal atıksuyunun EC ile arıtımının işletme maliyetine akım yoğunluğu ve NaCl derişimi etkisi için 3 boyutlu yüzey ve kontör grafikleri.....	109
Şekil 5.14	Yağsız petrokimyasal atıksuyunun EC ile arıtımının işletme maliyetine akım yoğunluğu ve elektroliz süresi etkisi için 3 boyutlu yüzey ve kontör grafikleri.....	110
Şekil 5.15	Yağsız petrokimyasal atıksuyunun EC ile arıtımının işletme maliyetine akım yoğunluğu ve elektroliz süresi etkisi için 3 boyutlu yüzey ve kontör grafikleri.....	111
Şekil 5.16	Petrol rafineri atık suyundan EC ile bulanıklık giderimine akım yoğunluğu ve NaCl derişimi etkisi için 3 boyutlu yüzey ve kontör grafikleri.....	122
Şekil 5.17	Petrol rafineri atıksuyundan EC ile bulanıklık giderimine akım yoğunluğu ve pH etkisi için 3 boyutlu yüzey ve kontör grafikleri.....	123
Şekil 5.18	Petrol rafineri atıksuyundan EC ile bulanıklık giderimine akım yoğunluğu ve elektroliz süresi etkisi için 3 boyutlu yüzey ve kontör grafikleri.....	124
Şekil 5.19	Petrol rafineri atıksuyundan EC ile bulanıklık giderimine iletkenlik ve pH etkisi için 3 boyutlu yüzey ve kontör grafikleri.....	125
Şekil 5.20	Petrol rafineri atıksuyundan EC ile bulanıklık giderimine iletkenlik ve pH etkisi için 3 boyutlu yüzey ve kontör grafikleri.....	126
Şekil 5.21	Petrol rafineri atıksuyunun EC ile arıtımında işletme maliyetine akım yoğunluğu ve pH etkisi için 3 boyutlu yüzey ve kontör grafikler.....	127
Şekil 5.22	Optimum şartlarda petrol rafineri atıksuyunun iletkenliğinin zamanla değişimi.....	133

Şekil 5.23 Optimum şartlarda petrol rafineri atıksuyunun sıcaklığının zamanla değişimi..... 134
Şekil 5.24 Tek girdili-tek çıktılı Fuzzy iletkenlik kontrol sonucu..... 135
Şekil 5.25 Tek girdili-tek çıktılı PID iletkenlik kontrol sonucu..... 135
Şekil 5.26 Fuzzy sıcaklık kontrolu (set noktası = 20 ^{o}C)..... 136
Şekil 5.27 Fuzzy sıcaklık kontrolu (set noktası = 22.35 ^{o}C)..... 137
Şekil 5.28 PID sıcaklık kontrolu (set noktası = 20 ^{o}C)..... 137
Şekil 5.29 PID sıcaklık kontrolu (set noktası = 22.35^{o}C)..... 138
Şekil 5.30 Çok girdili-çok çıktılı Fuzzy iletkenlik kontrol sonucu..... 139
Şekil 5.31 Çok girdili-çok çıktılı fuzzy sıcaklık kontrol sonucu..... 139
Şekil 5.32 Çok girdili-çok çıktılı PID iletkenlik kontrol sonucu..... 140
Şekil 5.33 Çok girdili-çok çıkışlı PID sıcaklık kontrol sonucu..... 140

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1	Yağ ve hidrokarbon kirletme değerleri.....	22
Çizelge 3.2	Petrol Sanayii (Petrol Rafinerileri ve Benzerleri) için deşarj standartları.....	24
Çizelge 3.3	Petrol Sanayii (Petrol Dolum Tesisleri ve Benzerleri) için deşarj standartları.....	24
Çizelge 3.4	Petrol Sanayii (Hidrokarbon Üretim Tesisleri) için deşarj standartları.....	25
Çizelge 3.5	Atıksu arıtımında kullanılan bazı proseslerin avantaj ve dezavantajları.....	27
Çizelge 3.6	Üç faktörlü CCC ve CCI için tasarım matrisleri.....	57
Çizelge 3.7	Bir 3-faktör BBD tasarımı.....	58
Çizelge 3.8	3-faktör CCF ve BBD tasarım matrisleri	59
Çizelge 3.9	Minitab ortamında üç faktörlü deney tasarımı için aday kümesi.....	61
Çizelge 3.10	Minitab ortamında üç faktörlü D-optimal tasarımı.....	62
Çizelge 3.11	Design Expert ortamında üç kodlanmış faktörlü D-optimal tasarımı...	62
Çizelge 3.12	Design Expert ortamında üç (gerçek) faktörlü D-optimal tasarımı.....	63
Çizelge 3.13	Üç farklı model için kodlanmış değerler içeren bir faktör tasarımı.....	64
Çizelge 3.14	Üç farklı model için gerçek değerler içeren bir faktör tasarımı.....	64
Çizelge 3.15	Dilbilimsel kural kümesi.....	75
Çizelge 3.16	Kontrol hareketleri için fuzzy karar tablosu……..	76
Çizelge 4.1	Ölçülen parametreler ve kullanılan cihazlar/yöntemler.....	88
Çizelge 4.2	Elektrokoagülasyon deneyleri için kullanılan atıksuların ölçülen özellikleri.....	88
Çizelge 4.3	Kontrol deneyleri için petrol rafineri atıksuyunun ölçülen özellikleri	88
Çizelge 4.4	Yağsız petrokimyasal atıksu arıtımı için tasarlanan deneysel matristeki faktörler ve seviyeleri.....	89
Çizelge 4.5	Petrol rafineri atık suyun arıtımı için tasarlanan matrisin faktörleri ve seviyeleri.....	89
Çizelge 4.6	Yağsız petrokimyasal atıksu arıtımı için sayısal optimizasyonun kriterleri.....	90
Çizelge 4.7	Petrol rafineri atık suyu arıtımı için sayısal optimizasyonun kriterleri.....	90
Çizelge 4.8	İletkenlik ve sıcaklık kontrolü kullanılan PID parametreleri……	91
Çizelge 5.1	Al elektrot çözünmesine işletme parametrelerinin etkisi……..	92
Çizelge 5.2	Sistem soğutulduğunda farklı NaCl derişim değerlerinde Al elektrot çözünmesine akımın etkisi.....	93
Çizelge 5.3	Oda sıcaklığı ve farklı NaCl derişim değerlerinde son pH değerlerine akım etkisi.....	93
Çizelge 5. 4	Sistem soğutulduğunda farklı NaCl derişim değerlerinde son pH değerlerine akımın etkisi.....	94
Çizelge 5.5	Enerji tüketimine işletme parametrelerinin etkisi.....	99
Çizelge 5.6	Enerji tüketimine işletme parametreler.....	99
Çizelge 5.7	Enerji tüketimi ve elektrot çözünmesine akım yoğunluğu etkisi.....	101
Çizelge 5.8	Tasarım matrisi ve deney sonuçları.....	113

Çizelge 5.9	Yağsız petrokimyasal atıksu arıtımında bulanıklık giderimi için geliştirilen modelin ANOVA sonuçları.....	115
Çizelge 5.10	Yağsız petrokimyasal atıksuyun işletme maliyeti modelinin ANOVA sonuçları.....	116
Çizelge 5.11	Yağsız petrokimyasal atıksu arıtımında Al elektrot dozu modelinin ANOVA sonuçları.....	116
Çizelge 5.12	Yağsız petrokimyasal atıksu arıtımında enerji tüketimi için bulunan modelin ANOVA sonuçları.....	117
Çizelge 5.13	Yağsız petrokimyasal atıksuyun sıcaklığının modeli için ANOVA sonuçları.....	118
Çizelge 5.14	Optimizasyonun sonucu……	118
Çizelge 5.15	1.5L elektrokoagülasyon sisteminde ön deneme sonuçları.....	119
Çizelge 5.16	Petrol rafineri atık suyun elektrokoagülasyon ile arıtımı için tasarım matrisi ve deney sonuçları.....	120
Çizelge 5.17	Petrol rafineri atıksuyundan elektrokoagülasyon ile bulanıklık giderimi için geliştirilen modelin ANOVA sonuçları.....	130
Çizelge 5.18	Petrol rafineri atıksuyunun elektrokoagülasyon ile arıtımında işletme maliyeti modeli için ANOVA sonuçları.....	130
Çizelge 5.19	Petrol rafineri atıksuyunun elektrokoagülasyon ile arıtımı için elektrot dozu modeli ANOVA sonuçları.....	131
Çizelge 5.20	Petrol rafineri atıksuyunun elektrokoagülasyon ile arıtımında enerji tüketimi için geliştirilen modelin ANOVA sonuçları.....	132
Çizelge 5.21	Kontrol performans kriterleri.....	141
Çizelge 5.22	Kirletici giderim verimine sıcaklık ve iletkenlik kontrol etkisi.....	142
Çizelge 5.23	Kontrollu ve kontrolsuz deneyler ardında elde edilen son kirletici derişimi.....	143
Çizelge 5.24	Enerji tüketimi ve işletme maliyetine sıcaklık ve iletkenlik kontrol etkisi.....	143

1. GİRİŞ

Petrokimya endüstrisi, son yıllarda petrokimyasal ürünlerin artan talebi nedeniyle büyük bir gelişmeye maruz kalan en önemli sektörlerinden biri olarak kabul edilebilir (Mirbagheri vd. 2010). Ancak, bu ürünlerin yaygın kullanımı neredeyse bütün çevresel kaynakların kirlenmesine yol açmaktadır. Atıksu büyük miktarda tuzsuzlaştırma, hidro-çatlama, hidro-sıyırma gibi petrokimyasal üretim süreçlerinden ve buhar sıvılaşma ürününden (Tobiszewski vd. 2012) oluşmaktadır. Sonuç olarak, dirençli organik kirleticiler de dâhil olmak üzere geniş bir yelpazeye genellikle petrokimya atık suyunda rastlanmaktadır. Bu organikler son derecede zehirlidir ve mikrobiyal aktiviteyi engelleyebilir (Guo vd. 2009). Bazı petrokimya tesislerinde atıksu, insanlar ve bir bütün olarak çevreye verdiği zararlar nedeniyle öncelikli kirleticiler olarak listelenen organik bileşikleri içerir. Örneğin, Poliaromatik hidrokarbonlar, ftalin, tereftalin ve birçok diğer zehirli organik bileşik US EPA Öncelikli Kirleticiler listesinde yer almaktadır. Bu organiklerin karsinojenik etkisi de vardır.

Petrokimyasal atıksu yüksek kimyasal ve biyolojik oksijen ihtiyacı (KOİ ve BOİ), maddelerin büyük miktarlarda asılı katı parçacık, yağ ve gres, sülfitler, amonyak ile karakterize edilir. Ayrıca atıksuyun miktarı çok yüksektir ve içinde biyolojik parçalanabilirliği düşük olan kirleticiler olabilir. Petrokimyasal atık suyun ve onun gibi aynı özellikleri paylaşan diğer atık suların geri kullanma amacıyla arıtılması hem çevre kirlenmesini hem de taze su için endüstriyel gereksinimi azaltabilir. Bunun dışında, yetkililer tarafından dayatılan kısıtlamalar nedeniyle işlenmiş suyu yeniden kullanmak için petrokimyasal atık suların arıtımı ilgi çeken bir konu haline gelmiştir (Qin vd. 2007).

Genellikle, endüstriyel atık suların arıtımı için kullanılan geleneksel yöntemler fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreçlerdir. Bu metotların birleşimi de kullanılmaktadır. Adsorpsiyon, ozonlama ve fotokataliz gibi bazı fizikokimyasal yöntemlerin yüksek arıtma verimine sahip olmalarına rağmen yüksek işletme maliyeti ve küçük ölçekli tesislerin sınırlı uygulamaları nedeniyle kısıtlamaları vardır (Cho vd. 2008). Ayrıca adsorpsiyon için kullanılan adsorbentlerin kullanım sürelerinin sınırlı olması bu yöntemin bir dezavantajı olarak bilinmektedir (Kobya vd. 2008). Endüstriyel atık

suların arıtımında kullanılan en önemli fiziksel süreçlerden biri filtrasyondur. Bu yöntemin dezavantajı ise atık sulardaki zehirli çözünmüş bileşiklerin giderilişinde düşük arıtma verimi elde edilmesidir. Kimyasal koagülasyon ve kimyasal yükseltgenme yöntemleri ise yüksek kirlilik yüküne sahip organik maddeler, ağır metaller ve zehirli birleşikler içeren endüstriyel atık suların arıtımında kullanılmakta olup, kontrol ve işletme bakımından en hassas süreçlerdendir. Ayrıca bu arıtma sürecinde ortaya çıkan çamurların işlenmesi ve uzaklaştırması oldukça zordur. Başka bilinen etkili ve yüksek verimli arıtma yöntemleri biyolojik yolla yapılmaktadır. Ancak, atıksudaki kirleticilerin yüksek parçalanabilirliğinin gerekli olması, bazı organiklerin mikroorganizmalar üzerinde zehirli etkiye sahip olması, arıtma sürelerinin uzun ve işletme problemlerinin oldukça fazla olması dezavantajlar olarak ortaya çıkmıştır (Kobya vd. 2008).

Geleneksel arıtma yöntemlerinin dezavantajlarını gidermek ve bu süreçlerle giderimi zor olan kirleticiler içeren atıksuları arıtmak için ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon, nanofiltrasyon, diyaliz, ters ozmos gibi membran süreçleri, biyoteknolojik olarak biyofiltrasyon, ko-metabolism; elektroenzimatik süreç ve elektrofenton, elektrooksidasyon, elektrodiyaliz, elektroflotasyon, elektrokoagulasyon gibi elektrokimyasal prosesler kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalarda endüstriyel atıksuların artımında elekrokimyasal yöntemlerin çok etkili olduğu bulunmuştur (Chen 2002, Bande vd. 2008, Sundarapandiyan vd. 2010). Atıksuların elektrokimyasal arıtılmasında en çok kullanılanlar elektrooksidasyon, elektrokoagülasyon ve elektroflotasyondur.

Elektrokoagülasyon (EC), arıtımdan sonra oluşan çamurun niteliği bakımından, kimyasal koagülasyon yerine çok tercih edilen bir yöntemdir. EC'de koagülant, elektrotların çözünmesinden çıkan metalik iyonlar ile suyun parçalanmasından gelen hidroksil iyonlarının birleşmesinden oluşmaktadır. Bu metalik hidroksit partiküllerinin adsorpsiyon özellikleri çok yüksektir (Kobya vd. 2008). Genel olarak, bu süreç için alüminyum, demir gibi çözünen elektrotlar kullanılmaktadır. Son zamanlarda EC çeşitli endüstriyel süreçlerden elde edilen atıksuları arıtmak için önemli bir ilgi görmüştür. EC ile arsenik (Gomes vd. 2007, Wan vd. 2011) , demir (Ghosh vd. 2008) içeren içme suları, kobalt çözeltisi (Shafaei vd. 2008) ve kağıt fabrikası atık suyunun (Zaied ve Bellakhal 2009) arıtılmasından %99'a ulaşan giderim verimleri elde edilmiştir. Ayrıca, Tchamango vd. (2010) ve Kushwaha vd. (2010) aynı işlemi kullanılarak süt fabrikası

atıksuyu için tam bulanıklık giderimini bildirmişlerdi. EC'nin bir başka önemi de az miktarda ortaya çıkan çamurun kolayca (Sayiner vd. 2008) çökelebilmesi ve berrak kısmın (süpernatant) kimyasal koagülasyon ile karşılaştırıldığında daha az toplam çözünmüş katı maddeleri içermesidir (Golder vd. 2007). Ancak, elektrokoagülasyon sürecinin verimi, kirletici başlangıç derişimi, akım yoğunluğu, atıksuyun sıcaklığı, başlangıç pH ve iletkenliği gibi parametrelere bağlıdır. Böylece, endüstrilerde kabul edilebilen işletme maliyetinde elektrokoagülasyon ile yüksek arıtma verimleri sağlayabilen işletme koşullarının seçilmesi gerekmektedir.

1.1 Tezin Önemi

Genel olarak elektrokimyasal yöntemler atıksuların ve içme suyunun arıtılmasında laboratuvar ölçekte çok başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. Endüstride kullanılmamasının nedeni kimyasal yöntemlere göre yüksek sermaye ve işletme maliyeti gerektirmesidir. Canizares vd. (2005)'e göre ABD'de belediye atıksularının arıtılması için açılan elektrokimyasal arıtım tesisleri bu nedenle terk edilmiştir.

Bu tezde elektrokoagülasyon tekniği ile petrokimyasal atıksuyun kesikli olarak işletilen bir karıştırmalı reaktörde arıtımını gerçekleştirilmiştir, en uygun işletme parametreleri belirlenmiştir, kontrol amacına yönelik sistem modeli geliştirilmiştir ve kontrol sistemleri kullanılarak minimum elektrik tüketimi ile arıtım sağlanmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1 Elektrokimyasal Atıksu Arıtma Yöntemleri ve Optimizasyon ile İlgili Kaynak Araştırması

Son zamanlarda atıksu arıtımında elektrokimyasal yöntemler kullanılması ile ilgili araştırmalar önemli miktarda artmıştır.

El-Ashtoukhy vd. (2013) yatay katot üzerinde yer alan delikli bir plastik sepet içinde paketlenmiş rasgele yönelimli Raschig Al halkalarında yapılan bir sabit yataklı anot içeren kesikli elektrokoagülasyon reaktör kullanılarak petrokimyasal atıksudan fenolü bileşim giderimini incelemişlerdir. Giderim verim üzerine pH, işletme süresi, akım yoğunluğu, başlangıç fenol derişimi, NaCl derişimi, sıcaklık gibi işletme parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Akım yoğunluğu ve NaCl derişimi arttırıldıkça fenol bileşim giderimi arttığı ve KOİ giderimi azaldığı gözlenmiştir. Ayrıca, başlangıç fenol derişimi ve sıcaklık artması fenolü bileşim giderimi azalmasına ve KOİ giderimi artmasına yol açmıştır. Optimum koşullarda (akım yoğunluğu = 8.59 mA/cm^2, pH=7, NaCl derişimi= 1 g/L, sıcaklık = 25 ^oC) 2 saat elektroliz ardında başlangıçta 3 mg/L içeren gerçek petrol rafineri atık suyundan tam fenolü bileşim giderimi elde edilmiştir.

Yazdanbakhsh vd. (2013) laboratuvar ölçekte doğal zeytinyağı atıksuyunun titanyum katot ve demir anot kullanılarak elektrokoagülasyon-flotasyon ile arıtımını incelemişlerdir. Deneyler atık suyun doğal pH'si (5.2), nötr (7.0) ve bazik pH (10.0)'da 39.06, 78.13 ve 117.19 A m^{-2} akım yoğunluğu ile gerçekleştirilmiştir. 117.19 A m^{-2} akım yoğunluğu, 5.2 pH'de ve 60 dakikalık elektroliz ardında maksimum % 99.89 bulanıklık, %96.14 KOİ ve %89.97 fenol bileşim giderimleri elde edilmiştir.

Bazrafshan vd. (2013) gerçek süthane atıksuyundan KOİ, $BOİ_5$ ve TAKM (toplam askıda katı madde) giderimine uygulanan voltaj ve elektroliz süresi etkisini araştırılmışlardır. KOİ, $BOİ_5$ ve TAKM giderimi uygulanan voltaj ve elektroliz süresi artmasıyla arttığı gözlenmiştir. 60 V uygulanan voltaj değeri ve 60 dakika elektroliz süresinde % 98.84 KOİ, %97.95 $BOİ_5$, %97.75 TAKM ve > %99.9 bakteri indikatör giderimi elde edilmiştir.

Medel vd. (2012) rafineri atıksuyundan fenol ve fenollü bileşimeler giderimi için karşılaştırma amacıyla bor içeren elmas elektrot (BDD) ile elektrooksidasyon ve foto-elektro-fenton yöntemini kullanmışlardır. Optimum elektrooksidasyon koşullarında (akım=2 A, elektroliz süresi= 120 dakika, başlangıç pH=1) % 99.5 % fenollü bileşimler ve %97 TOK elde edilmiştir. Ancak, aynı elektroliz süresinde yapılan foto-elektro-fenton %99.9 fenolü bileşimler ve %25.69 TOK giderimini sağlamıştır. Bu sonuçlara bakarak rafineri atık suyundaki inatçı organik kirleticilerin ortadan kaldırılması için BDD elektrooksidayonun uygun bir yöntem olduğuna karar verilmiştir.

Akbal ve Camcı (2011) Metal kaplama atıksuyundan Cu, Cr ve Ni, Fe ve Al elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyon ile bulanıklık giderilmesinde, proses verimine akım yoğunluğu, elektrot malzemesi, pH ve iletkenlik etkisini araştırmışlardır. Akım yoğunluğu, pH ve iletkenlik arttıkça giderim veriminin arttığı gözlenmiştir. Optimum koşullarda (elektrot materyali: Fe-Al, akım yoğunluğu: 10 mA cm^{-2}, pH:3, arıtma süresi:20 dk.) %100 Cu, %100 Cr, %100 Ni uzaklaştırılması elde edilmiştir. Karşılık gelen enerji ve elektrot tüketimleri sırasıyla, 10.07 kWh/m^3 ve 1.08 kg/m^3 olarak belirlenmiştir.

Behbahani vd. (2011) yaptıkları araştırmada, cevap yüzey yöntemini (RSM), elektrokoagülasyon ile florür giderimi ve göreceli işletim maliyeti üzerindeki başlangıç pH'si, başlangıç florür derişimi, akım yoğunluğu ve reaksiyon süresi de dahil olmak üzere ana işletimsel değişkenleri etkisini değerlendirmek amacıyla uygulanmıştır. Başlangıç pH değerinin florür giderme verimi ve işletim maliyetine etkisinin ihmal edilebilir olduğu görülmüştür. Başlangıç florür derişiminin azalmasının giderimi artırdığı, fakat işletme maliyeti üzerine hiçbir etkisi olmadığı tespit edilmiştir. Öte yandan, akım yoğunluğu ve reaksiyon süresinin artmasının florür giderim verimi ve işletme maliyetlerini artırdığı gözlenmiştir. ANOVA sonuçları olarak, flor giderim verimi ve işletme maliyeti modelleri için sırasıyla % 96.5 ve % 97.3 R^2 değerleri bulunmuştur. Optimum koşullarda (7.25 mg / L başlangıç florür derişimi, 0.0167 A/cm^2 akım yoğunluğu, 7 pH, ve 25 dk arıtma süresi) % 94.5 florür giderimi elde edilmiştir.

Kobya vd. (2011) yaptıkları çalışmada, içme suyundan elektrokoagülasyon ile arsenik giderim verimi ve enerji tüketimine elektrot malzemesi (Fe ve Al) ve bağlantı şekilleri

(monopolar seri (MP-S), monopolar paralel (MP-P) ve bipolar seri (BP-P) etkisini incelemiştir. MP-S elektrot bağlantısıyla gerçekleştirilen elektrokoagülasyonun hem Al hem de Fe için en yüksek arıtma verimi ve en düşük enerji tüketimi ve işletme maliyetini sağladığı gözlenmiştir. MP-S bağlantı ve 2.5 A/m^2 akım yoğunluğunda optimum arsenik giderimi Fe (%94.1) ve Al (%93.5) için sırasıyla 2.5 ve 4 dakikalık elektrokoagülasyon ile elde edilmiştir. Bu şartlarda, enerji tüketimi ve işletme maliyeti Fe elektrot için 0.0140kWh/m^3 ve 0,0047 $Euro/m^3$ bulunurken Al elektrot için 0.0254kWh/m^3 enerji tüketimi ve 0.0064 Euro /m^3 işletme maliyeti bulunmuştur.

Ngamlerdpokin vd. (2011) yaptıkları çalışmada, KOİ, BOİ ile yağ ve gresinin biyodizel atıksuyundan kimyasal koagülasyon ve elektrokoagülasyon ile giderilmesini araştırmışlardır. Deneysel çalışmanın sonunda, biyodizel atıksuyun arıtılması için bu proseslerin etkili olduğu bulunmuştur. Kimyasal yöntemle %97.5 KOİ, %97.2 $BOİ_5$ ve %98.2 yağ ve gres giderimi elde edilirken elektrokoagülasyonla %99.6 KOİ, %91.5 $BOİ_5$ ve %99.5 yağ ve gres giderimini sağlamıştır. Koagülasyon (1.11 USD/m^3) elektrokoagülasyona göre (1.78 USD/m^3) daha düşük işletme maliyetini sağlamıştır. Fakat BOİ değeri dışında daha kaliteli arıtılmış atıksu elektrokimyasal yöntemle elde edilmiştir.

Secula vd. (2011) yaptıkları bir çalışmada, sentetik tekstil atıksuyunun çelik elektrotları kullanılarak elektrokoagülasyon ile arıtımını incelenmişlerdir. Enerji tüketimi azalması dikkate alınarak başlangıçta 40mg/L boya madde içeren suyun %99 arıtılması için 10,91 A/m^2 akım yoğunluğu ve 180 dk kalma süresi optimum parametre olarak bulunmuştur.

Vasudevan vd. (2011) yaptıkları çalışmada, alüminyum elektrotları kullanılarak su ortamından kadmiyum giderilmesine doğru akım (DC) ve dalgalı akımın (AC) etkilerini incelemişlerdir. 0.2 A/dm^2 akım yoğunluğu ve 7 pH'da yapılan deneylerin sonuçları doğru akıma göre (%96.2, 1.002 kWh/kl) dalgalı akımın (%97.5, 0.454 kWh/kl) daha yüksek arıtma verimi ve daha az enerji tüketimini sağladığını göstermiştir. Ayrıca hem AC ve DC için elektrokoagülasyonun kinetiğini araştırmışlardır. Kadmiyum adsorpsiyonunun ikinci mertebeden kinetiğe uyduğu ve ekzotermik olduğu bulunmuştur.

Wan vd. (2011), arsenik içeren içme suyunun demir elektrotları ile elektrokoagülasyonla arıtımına, pH, başlangıç arsenik derişimi, yükseltgenme durumu (oxidation state) ve çözünmüş fosfat, silika ve sülfat derişimini etkisini incelenmişlerdir. pH 9 iken giderim daha yavaş olmuş ama pH 5-8 iken son arıtma veriminin pH değerinden bağımsız olduğu bulunmuştur. As(V) giderim hızının As(III) giderim hızından daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Su ortamında 1 ve 4 mg/L fosfat varlığı arıtma verimini engellerken 5 ve 20 mg/L silika veya 10 ve 50 mg/L sülfat varlığının arıtma verimine önemli bir etkisi bulunmamıştır. İncelenen koşulların çoğunda %99.9'dan fazla arsenik giderimi elde edilmiştir.

Costa vd. (2010) yaptıkları çalışmada, elektrooksidasyon ile sentetik tabakhane atıksu arıtımını incelemişlerdir. Bor ilave edilmiş elmas (Si/BDD), antimon ilave edilmiş kalay oksidi (Ti/SnO_2-Sb) ve iridium-antimon ilave edilmiş kalay oksidi (Ti/SnO_2-Sb-Ir) anot materyaller olarak değerlendirilmiştir. Ayrıca, KOİ, TOK, fenol ve absorbans kullanılarak arıtma verimine, pH ve akım yoğunluğunun etkisini incelenmişlerdir. Sonuçlar, akım yoğunluğu ile arıtma veriminin arttığını ve Si/BDD'nin en iyi elektrot olduğunu göstermiştir.

Gao vd. (2010), bir süspansiyondan elektro-koagülasyon-flotasyon (ECF) teknolojisi ile yosun çıkarılmasını araştırmışlardır. Sonuçlar, demir ile karşılaştırıldığında, alüminyumun yosun çıkarılması için mükemmel bir elektrot olduğunu göstermiştir. Optimum koşullar (akım yoğunluğu = 1mA/cm^2, pH = 4-7, su sıcaklığı = 18-36 ^oC, yosun yoğunluğu = 0.55 × 109-1.55 × 10^9 hücre / L) altında, 0.4kWh/m^3 enerji tüketimi ile % 100 yosun uzaklaştırılması elde edilmiştir. Genel olarak, sonuç ECF teknolojisi teknik ve ekonomik bakış açılarından, yosun çıkarılması için etkili bulunmuştur.

Kushwaha vd. (2010) yapmış oldukları çalışmada, taklit süt atıksuyunun demir elektrot kullanılarak elektrokoagülasyon ile arıtımını incelemiştir. Prosesin yüksek arıtma verimine bağlı olan faktörleri optimize etmek için 2^4 tam faktöriyel merkez kompozit tasarım (CCD) kullanılmıştır. Tasarımda faktörler olarak akım yoğunluğu (J), sodyum klorür (NaCl) dozu (m) , elektroliz süresi (t) ve pH, ve yanıt olarak ise kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) yer almıştır. Tespit edilen optimum koşullarda (J= 270A/m^2, t=50 dak, m=0, pH=7) %70 KOİ giderimi elde edilmiştir. Bunun dışında aynı durumlarda %48.2

toplam katı, %92.75 toplam azot ve %99.8 bulanıklık uzaklaştırması gerçekleştirilmiştir.

Sundarapandiyan vd. (2010) yaptıkları çalışmada, sentetik organik (protein) madde içeren tuzlu atık suyun grafit elektrotları kullanılarak elektroyükseltgenme ile arıtımını incelemiştir. KOİ ve toplam khjeldahl azot (TKN) giderim hızına, akım yoğunluğu, pH, zaman ve tuz derişimi, elektrooksidasyon parametrelerinin etkisini incelemişlerdir. KOİ ve TKN gideriminde pH 9, akım yoğunluğu 0.024A/cm^2 ve 2 saat elektroliz süresinde en iyi sonuçu elde etmişlerdir. Bu şartlar altında, 1 kg TKN ve 1 kg KOİ giderimi için sırasıyla enerji ihtiyacının 22.45 kWh ve 0,80 kWh olduğunu belirlemişlerdir. Enerji ihtiyacı göz önüne alındığında optimum akım yoğunluğunun 0.012 A/cm^2 olduğuna karar vermişlerdir. Başlangıçta 40 g kirlilik içeren atık suda, akım yoğunluğu 0.012 A/cm^2 ve pH 9 koşullarında yapılan 2 saatlik elektroliz sonucunda %89.11 KOİ ve %96.31 TKN giderimi elde edilmiştir.

Yavuz vd. (2010) gerçekleştirdikleri bir çalışmada, yemekhane atık suyunun alüminyum elektrot kullanılarak elektrokoagülasyon ile arıtılmasını incelemiştir. 10 mA/cm^2 akım yoğunluğu, pH 5.5 ve 20 mg/l yardımcı koagülant derişimi optimum değerler olarak bulunmuş ve bu koşullar altında %97 KOİ elde edilmiştir.

Abdelwahab vd. (2009) gerçekleştirdikleri bir çalışmada, petrol rafineri atık suyundan organik bileşiğin aluminum elektrotu kullanılarak elektrokoagülasyon ile giderilmesini incelemiştir. 19.3 mA/cm^2 akım yoğunluğu, pH 7 ve 2 g/L NaCl optimum koşullar olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda, başlangıç fenol derişimi 50 mg/L ve 30 mg/L iken sırasıyla 2 saat elektroliz ile %95 ve yaklaşık %100 giderim verimi elde edilmiştir.

Chavalparit ve Ongwande (2009) yapmış oldukları çalışmada, biyodizel atık suyunun alüminyum anot ve grafit katot ile elektrokoagülasyon yoluyla arıtımını incelemiştir. Yanıt yüzey metodu ile yapılan optimizasyonun ardından 6.06 pH, 18,2 V voltaj ve 23.5 dakika reaksiyon süresi optimum koşullar olarak bulunmuştur. Bu optimum koşullarda, %55.43 KOİ, %98.42 yağ ve gres, ve %96.59 askıda katı madde giderimi elde edilmiştir. Sonuçların geleneksel yöntemle gerçekleştirilen optimizasyon sonuçlarına uyduğu bulunmuştur.

Zaied ve Bellakhala (2009), kâğıt endüstrisinden çıkan siyah likör arıtımında kullanılan elektrokoagülasyon sürecinde daha yüksek kirletici giderimi elde etmek için, prosese elektroliz süresi (t), akım yoğunluğu (J), elektrot malzemesi tipi ve başlangıç pH'nın etkisini inceleyerek deneme çalışmaları gerçekleştirmişlerdir. Elektrot materyali olarak alüminyumun daha iyi olduğu bulunmuştur. Optimal deneysel koşullar (başlangıç pH 7, t = 50 dk ve J = 14mAcm^{-2}) altında, %98 KOİ, % 92 polifenoller ve %99 renk giderimi elde edilmiştir.

Zongo vd. (2009), krom ilave edilen tekstil atık suyunun alüminyum ve demir elektrotları kullanarak elektrokoagülasyon ile arıtılmasını incelenmişlerdir. Alüminyum elektrot kullanıldığında atıksu ortamında Cr(VI) varlığının KOİ giderimini etkilemediği bulunmuştur. Ancak demir elektrot kullanıldığında Cr(VI) varlığının KOİ giderimini yavaşlattığı fakat demirin çözünmesinin giderim hızını etkilemediği gözlenmiştir. Fe elektrotlar ile Cr(VI) giderim veriminin daha yüksek olduğu bulunmuştur. 60 dakika süre ve 100 mA/m^2 akım yoğunluğunda Fe elektrotlar ile Cr(VI) tamamen giderilirken aynı koşulda Al elektrotlar ile %40 giderim elde edilmiştir.

Radha vd. (2009), elektrokimyasal yükseltgenme yöntemi ile tekstil atıksuyundaki organiklerin, grafit anodu kullanılarak giderimini incelemişlerdir. 1L atık suda elektrotlar arası mesafe 6 cm olarak sabit tutulmuş, laboratuvar ölçekte pH ve akım yoğunluğu değiştirilerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Akım yoğunluğu 28 mA/cm^2 ve pH 1.3 değerinde, 6 dakikalık elektroliz süresinde maksimum KOİ, toplam katı, toplam çözünmüş katı, toplam organik karbon ve renk giderimine ulaşılmıştır. Bu optimum koşullarda %96.8 toplam organik karbon, %96 renk, %68 KOİ, %50.7 toplam çözünmüş katı ve %49.2 toplam katı giderimi elde edilmiştir.

Aleboye vd. (2008) asit kırmızı 14(AR14) azo boyar maddenin kesikli reaktörde elektrokoagülasyon süreci ile giderimini incelemişlerdi. Yanıt yüzey yöntemi (RSM), renk gideriminde üç ana bağımsız parametrenin, akım yoğunluğu, elektroliz zamanı ve başlangıç pH'ının tek ve birleşik etkilerini değerlendirmek ve sürecin işletme koşullarını optimize etmek için uygulanmıştır. Bu amaçla, bir 2^3 tam faktöriyel merkez kompozit yöntemine göre deneyler tasarlanmıştır. Anova sonucu, R^2 değeri (0.928) elde edilen modelin deney verilerine uyumlu olduğunu göstermiştir. Optimal koşullar (102Am^{-2}

akım yoğunluğu, 4.47 dk elektroliz süresi ve 7.27 başlangıç pH) altında >% 91 renk giderim elde edilmiştir.

Ghosh vd. (2008) yaptıkları bir çalışmada, demir (Fe(II)) içeren sentetik içme suyunun alüminyum elektrotları kullanarak elektrokoagülasyon ile arıtımını incelemişlerdir. Fe(II) giderilişinin akım yoğunluğunun arttırılması ile arttığı gözlenmiştir. Ayrıca elektrotlar arası mesafenin az olmasının arıtım için daha uygun olduğu bulunmuştur. Başlangıçta 25 mg Fe(II) içeren atık suda, 35 dk elektroliz süresi sonunda %99.2 Fe(II) giderimi elde edilmiştir. Bunun için optimum işletme maliyet 6.05 US $/m^3 olarak hesaplanmıştır.

Bande vd. (2008) yağ-su emülsiyonunun alüminyum elektrot kullanılarak elektroflotasyon yöntemi ile arıtılmasını araştırmışlardır. 5.0 V ve 0.4 A sırasıyla optimum voltaj ve optimum akım yoğunluğu olarak belirlenmiş ve bu durum için enerji tüketiminin 0.67 kWh/m^3 olduğu bulunmuştur. Optimum arıtma süresi ise 20 dakika olarak gözlenmiştir. 50 mg/l başlangıç yağ derişimi için 30 dakika arıtma süresi ve pH 4.72'de %90 yağ giderimi elde edilirken aynı koşullarda (30 dakika, 50 mg/l başlangıç yağ derişimi) 4 mg/l NaCl ilave edildiğinde %94.44 yağ giderimi gerçekleştirilmiştir.

Tir ve Moulai-Mostefa (2008) yağlı atıksudan alüminyum anot kullanılarak elektrokoagülasyon süreciyle istenen KOİ ve bulanıklık değerlerinin elde edilmesini incelemişlerdir. Arıtmanın en doğru işletme parametreleri, ön deneysel çalışmalardan elde edilmiştir. Bunun ardından, atıksu arıtımında optimum koşulları belirlenmek için sisteme yanıt yüzey metodu uygulanmıştır. Deneysel sonuçlar elektrokoagülasyonun çok verimli olduğunu göstermiştir. Optimal koşullar (25 mA cm^{-2} akım yoğunluğu, 7 pH ve 22 dak elektroliz süresi) %99 bulanıklık ve %90 KOİ giderimi elde edilmiştir. Varyans analizi (ANOVA), 0.998 R^2 değeriyle elde edilen quadratik modelin deney verilerine uyduğunu göstermiştir.

Panizza ve Cerisola (2008) dönüşümlü voltametri ve yığın elektrolizi yöntemi ile bor ilave edilmiş elmas (BDD) elektrotunda sentetik atıksuyun elektrokimyasal yükseltgenmesini incelenmiştir. 12 saat elektroliz gerçekleştirildiğinde optimum akış hızı 300 dm^3/h, optimum akım yoğunluğu ise 20 mA/cm^2 bulunmuş olup, bu optimum

koşullarda ve 70 kWh/m^3 enerji tüketimi ile %97 KOİ giderimi elde etmişlerdir. 4 saat elektrolizden sonra ve optimum koşullarda tam renk giderimi gözlenmiştir.

Gomes vd. (2007) yaptıkları çalışmada, arsenik içeren suyun Al-Fe, Fe-Fe ve Al-Al elektrot kombinasyonunu kullanarak elektrokoagülasyon ile arıtılmasını incelenmişlerdir. Sonuçta Al-Fe elektrot kombinasyonunun en iyi olduğu belirlenmiştir. Al-Fe elektrot kombinasyonu ile maksimum arsenik giderimi için optimum başlangıç pH'nin 6 olduğu bulunmuştur.

Mohan vd. (2007) yaptıkları çalışmada, sentetik tekstil atıksuyu kullanarak, atık sudaki organik kirleticilerin elektroyükseltgenme ile giderimini araştırmışlardır. Anot olarak Ti/TiO_2-RuO_2, Ti/TiO_2-PbO_2 ve Ti/TiO_2-SnO_2, katot olarak paslanmaz çelik ve destek elektroliti olarak NaCl kullanılmıştır. Sonuçta, elektrokimyasal yükseltgenme yöntemi ile tekstil atık suyunun arıtımı ve arıtılmış atık suyun boyama prosesi için kullanılmasının mümkün olduğu bulunmuştur. Kirletici uzaklaştırma hızının, önemli bir şekilde kirleticinin başlangıç derişimine, destek elektrolit derişimine ve pH değerine bağlı olduğu bulunmuştur.

2.2 Proses Kontrol İlgili Kaynak Araştırması

Vijayachitra vd. (2013) bir hava aracı dinamik prosesi için, iki girişili – bir çıkışlı fuzzy kontrol edici tasarlamıştır. Kontrol edicinin giriş ve çıkış üyelik fonksiyonları optimize etmek için genişletilmiş Kalman Filtre (EKF) yaklaşımı kullanılmıştır. Bu yöntemin, daha iyi tahmin verdiği ve hızlı bir şekilde yakınsadığı gözlenmiştir.

Shi vd. (2012) ısıtma fırınının doğrusal olmayan büyük gecikme ve zamanla değişme problemini çözmek için Fuzzy PID kontrolü ve uzman karar kombinasyonu kullanarak sıcaklığı kontrol etmiştir. Ayrıca, bir uzman fuzzy-PID kontrol edici tasarlanmıştır. PID parametreleri fuzzy mantık algoritmasıyla ayarlanmıştır. Bu kombinasyonun kontrol eylemi hata değerine bağlı olarak çalıştırılmıştır. Sıcaklığı kontrol etmek için, hata istenilen değerden büyük olduğunda fuzzy-PID ve ters durumda uzman kontrolün seçildiği belirlenmiştir. Simülasyon ve deney sonuçları uzman fuzzy-PID algoritmasına dayalı sıcaklık kontrol sisteminin geleneksel PID'ye göre daha hızlı tepki, daha küçük aşmaya ve yüksek sağlamlık avantajlarına sahip olduğunu göstermiştir.

Jiang ve Jiang (2012) fuzzy kendinden ayarlamalı oransal-integral-türevsel (PID) denetleyiciye dayalı bir sıcaklık kontrol sistemi önermiştir. Bu yeni fuzzy-PID kontrol edici, temel olarak geleneksel PID'yi alır, fuzzy akıl ve evrenin değişken söylem teorisi kullanarak hatta (on-line) PID parametrelerini otomatik olarak düzenler. Yeni algoritmanın kontrol performansının değerlendirilmesi amacıyla, Matlab Simulink'teki entegre fuzzy kontrolü aracı kullanılarak sıcaklık kontrol etmek için hem geleneksel PID hem fuzzy kendinden ayarlamalı PID kontrol edici içeren bir simülasyon modeli oluşturulmuştur. Simülasyon sonuçları geleneksel PID kontrol ediciye göre fuzzy kendinden ayarlamalı PID kontrol edicinin neredeyse hiçbir aşmayı ve karakteristik bir kısa ayarlama zamanı, ve daha iyi dinamik tepki ve kararlı durum özelliğine sahip olduğunu göstermiştir. Fuzzy kendinden ayarlamalı PID ve geleneksel PID sıcaklık kontrol hassasiyeti sırasıyla 0.005 ^{o}C ve 0.2 ^{o}C'ydi.

Yusuf vd. (2012) yumurta kuluçka için kullanılacak fuzzy kontrol edicinin (FLC) tasarım ve uygulanmasında genetik algoritmaların kullanımını incelemiştir. Fuzzy mantıksal kontrolün üyelik fonksiyonu genetik algoritma optimizasyonu kullanılarak belirlenmiştir. Simülasyon sonuçları FLC'ye GA uygulanması aşmayı 1.2800'den 1.0081'e azalttığını göstermiştir. Ayrıca GA performansı arttırmak için yığın büyüklüğünün önemli bir faktör olduğu bulunmuştur. Buna ek olarak, çaprazlama ve mutasyon oranı arasındaki etkileşim de GA performans hızını etkileyebileceği söylenmiştir.

Katte vd. (2011) etkin gerçekleştirilme yapılı ve mevcut sualtı kontrol sistemlerinde kolayca uygulanabilen, az kurala dayalı basit bir fuzzy mantık kontrol edici (FLC) önermişlerdir. Bu FLC fuzzyleştirme için çan biçimli üyelik fonksiyonu, kontrol mantığında 49 kural ve ters fuzzyleştirmek için ağırlık faktörü merkez yöntemi kullanılarak tasarlanmıştır. Sıcaklık ölçümü ve kontrolünde daha yüksek hassasiyet elde etmek için 16-bit çözünürlüklü analog arabirim kartı tasarlanmıştır. PID ve FLC uygulanan sistemin deneysel sonuçları karşılaştırma amacıyla basamak etki için çizilmiştir. FLC'nin hızlı tepki, keskin yükselme zamanı ve geleneksel PID kontrol ediciye göre daha düzgün kontrol performansına sahip olduğu gözlenmiştir. Bu makalede, C dilinde geliştirilen bir yazılım ve donanınım özellikleri de anlatılmıştır.

Altınten vd. (2008) stiren üretimi için kullanılan kesikli polimerizasyon reaktörünü genetik algoritmalı (GA) kendinden ayarlamalı PID kontrolü altında başarıyla çalıştırmışlardır. Kontrol edici performansı farklı optimal reaktör sıcaklığı profilleri altında incelenmiştir. Deney sonuçları GA'lı kendinden ayarlamalı kontrol hat dışı optimizasyon yöntemiyle belirlenen optimal sıcaklık profilini takip etmekte çok iyi bir performans sergilediğini göstermiştir. Çalışmanın endüstriyel polimerizasyon reaktörü kontrol çalışmalarına iyi bir temel sağlayabileceği gözlenmiştir.

3. KURAMSAL TEMELLER

3.1 Petrokimyasal Hakkında Genel Bilgiler

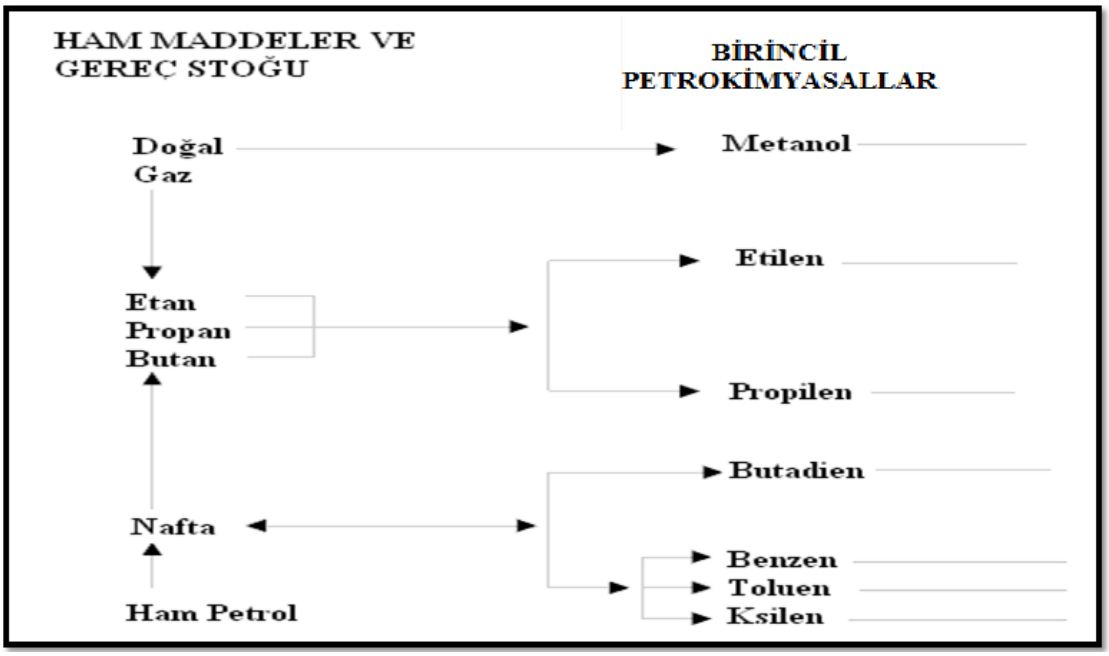
Şu anda, petrokimyasal üretimi için kullanılan ana kaynakları ham petrol ve doğal gazdır. Çünkü bunlar kömür, biyokütle gibi ana kaynaklara göre daha ucuz, kolayca bulunabilir ve birincil petrokimyasallara kolayca işlenebilir. Her yıl, tüm petrokimya ürünleri için tüketilen petrol ve gaz yaklaşık yüzde beştir (Ophardt 2003). Nafta, etan, metan, metanol ve etanol petrokimya gereç stoku olarak tanımlanabilir (Ren 2009). Yaygın olarak bu ana stokların en çok kullanılanları etan ve naftadır. Petrokimyasal üretimi için etan dışında diğer kullanılan gaz gereç stokları propan ve bütandır. Genelde temel petrokimyasallar ana kaynakları veya gereç stoklarından üretilir.

3.1.1 Petrokimyasallar

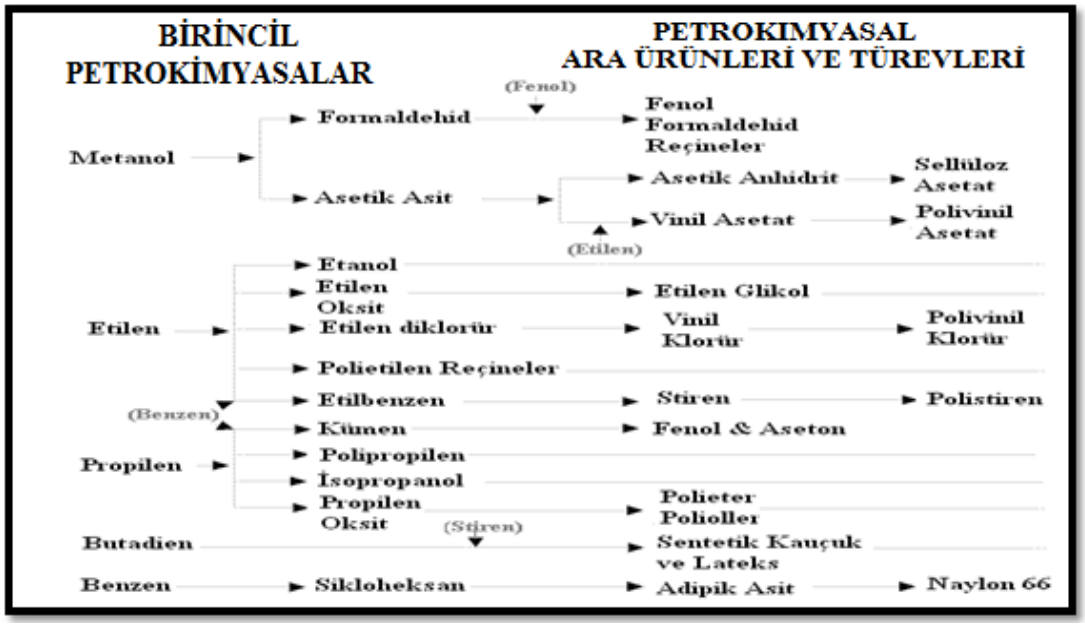
Genel olarak petrokimyasalların üç sınıfı vardır. *Birincil petrokimyasallar* gereç stoklarından üretilir. Etilen, propilen, butadien, tolüen, benzen, ksilen gibi kimyasallar bu gruba aittir. *Orta petrokimyasallar (veya petrokimyasal ara ürünleri)* birincil petrokimyasalların dönüştürülmesinden meydana getirilir. Örneğin, formaldehit, asetik asit, vinil klorür, etil benzen, stiren, fenol vb. *Petrokimyasal türevleri* ise doğrudan birincil petrokimyasalların dönüştürülmesinden, hidrokarbon olan ara ürün petrokimyasallarının değiştirilmesinden ve klor, azot veya oksijen içeren ara ürünlerden üretilebilir (Ophardt 2003). Bunlar arasında yapıştırıcılar, tarım kimyasalları, alkol, amonyak, deterjan, patlayıcı maddeler, gübreler, zirai ilaçlar, tatlandırıcı ve parfümler, gıda katkıları, endüstriyel karbon, endüstriyel gazlar, tıp ürünleri, boyalar, parlatıcılar, kauçuk ve kauçuk kimyasalları, plastik, polimer, ve plastikleştiriciler, sülfür ve sülfürik asit, yüzey kaplamalar, sentetik elyaf, sentetik motor yakıtları sayılabilir (Austin 1984).

Plastik ve diğer kimyasalları üretmek için kullanılan çok önemli birincil petrokimyasallar etilen ve propilendir. Etilenin %58'i polietilenin %13'ü, etilen oksit/glikolun %13'ü, etilen diklorürün %7'si ve etil benzenin (stiren polimerlerin üretiminde kullanılır) %9'u diğer kimyasalların üretimi için kullanılmaktadır. Propilenin %62'si, polipropilenin %12'si ve kümenin % 27'i diğer kimyasalların üretimi için kullanılır. Genel olarak, yaklaşık %30 etilen ve propilen türevleri, dayanıklılık sağlamak

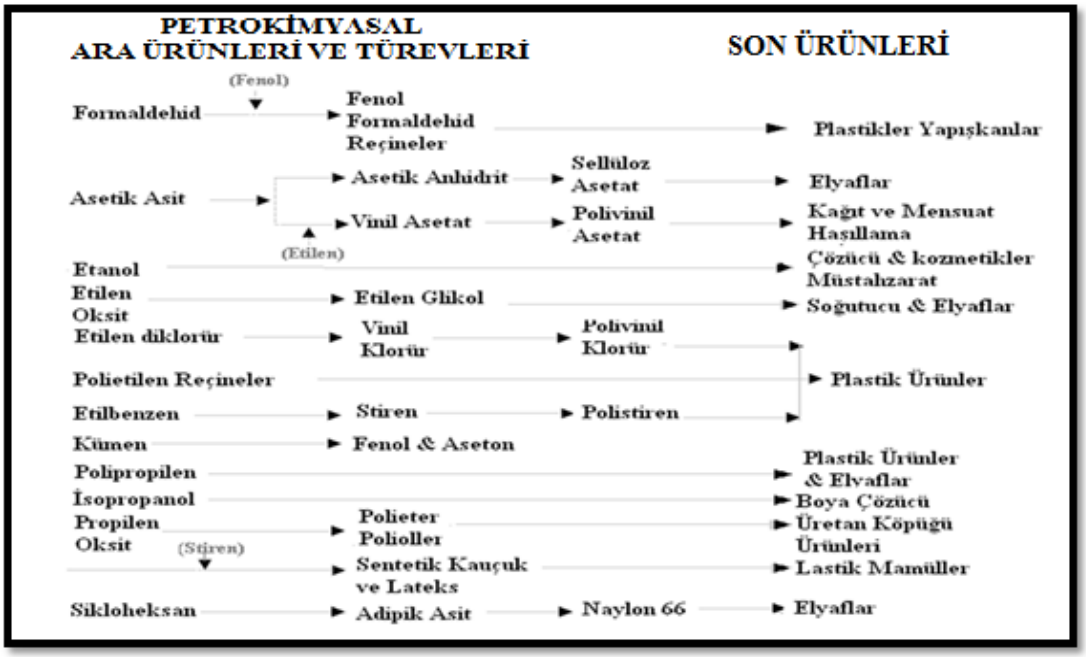
için (örneğin su borularında) kullanılır. Onların üç veya daha fazla yıl kullanım ömrü olabilir. Geri kalan % 70 oranından türevlerden tek kullanımlık maddeler üretimi için yararlanılabilir (örneğin polietilen çöp torbaları) (Ren 2009). Şekil 3.1-3.7'de bazı petrokimyasal ham maddeler ve gereç stokları, petrokimyasallar ve son ürünleri verilmektedir (http: //www.elmhurst.edu/~chm/vchembook/325petrochem.html).



Şekil 3.1 Ham madde ve gereç stoğundan sağlanan temel petrokimyasallar (Ophardt 2003)



Şekil 3.2 Petrokimyasal ara ürünleri ve türevleri (Ophardt 2003)



Şekil 3.3 Petrokimyasallar ve son ürünleri (Ophardt 2003)



Şekil 3.4 Polistiren (Polystyrene:aosenchemical.en.made-in-china.com 2012)



Şekil 3.5 Polipropilen (Total refining chemicals:www.totalrefiningchemicals.com 2012)



Şekil 3.6 Stirenikler (www.totalrefiningchemicals.com 2012)



Şekil 3.7 Polietilen (Total refining chemicals: www.totalrefiningchemicals.com 2012)

3.1.2 Petrokimyasal üretiminde kullanılan bazı prosesler

Petrokimyasal üretiminde kullanılan bazı kimyasal prosesler aşağıdaki gibi özetlenebilir.

3.1.2.1 Çatlama veya piroliz

Ağır moleküllerin veya büyük hidrokarbonların ısı veya katalizör etkisiyle ufak moleküllere parçalanması için kullanılan bir yöntemdir. Yaygın olarak zeolit katalizörler kullanılmaktadır (Shreve ve Brink 1985). Prosesin ana stokları nafta ve gaz yağıdır. Bütün kraking endotermiktir ve gerekli ısıl enerji çok yüksektir. Bunun dışında, çok karmaşık tepkimeler olarak bilinmektedir (Austin 1984). Buhar krakingi ile hafif olefin üretimi için en çok kullanılan ana stokları nafta ve etandır. Bu sürecin en önemli ürünü etilendir. Çok kısa kalma süresiyle 760-870 ^{o}C sıcaklık aralığında propilen yan ürün olarak üretilir (Austin 1984). Kraking üç basamakta gerçekleştirilmektedir (Ren 2009) : piroliz, ayrımsal damıtma ve ürün ayırma. Bu basamakların en önemlisi olan piroliz ile 750-900 ^{o}C (1100 ^{o}C'a kadar) sıcaklık aralığında ve <0.5 saniye kalma suresiyle nafta parçalanır (Ren 2009) .

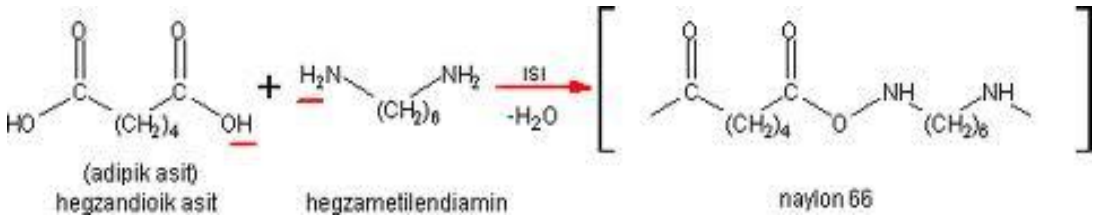
$$C_7H_{15}.C_{15}H_{30}.C_7H_{15} \rightarrow C_7H_{16} + C_6H_{12} : CH_2 + C_{14}H_{28} : CH_2$$

ağır gaz yağı — benzin — benzin (antinok) — dolanan stok

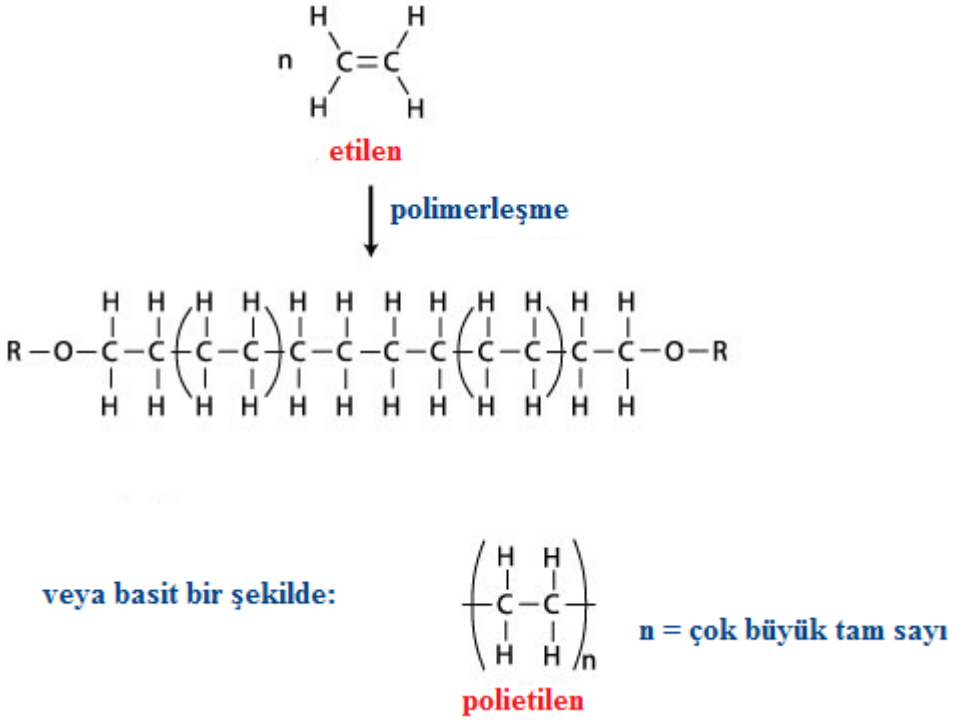
Şekil 3.8 Bir kraking örneği (Shreve ve Brink 1985)

3.1.2.2 Polimerleşme

Petrokimya endüstrisinde çok önemli bir tepkimedir. Monomer birimlerinden başlayarak polimer birimlerinin oluşumuna yol açan reaksiyonlara polimerizasyon denir. Polimer, monomer denilen görece küçük moleküllerin birbirlerine tekrarlar halinde eklenmesiyle oluşan çok uzun zincirli moleküllerdir. Aynı monomerlerin oluşturduğu polimere homopolimer, en az iki farklı tip monomerden oluşan polimere ise kopolimer denir. Polimerleşmenin bir örneği, naylon (hexametilenadipamit) üretmek için adipik asit ve heksametilen diamin arasındaki reaksiyondur (Austin 1984). Polimerleşme reaksiyonlarının *kondenzasyon* ve *katılma* olmak üzere iki ana tipi vardır. İki molekül tepkimeye girerek büyük bir molekül oluştururken H_2O veya HCl gibi küçük moleküller açığa çıktığında gerçekleşen tepkimeye *kondenzasyon tepkimesi* denir. Zincirleme kondenzasyon tepkimelerinden oluşan tepkimeye *kondenzasyon polimerleşmesi* denir. Naylon 66 oluşumunda gerçekleşen polimerleşme türü kondenzasyondur. Bu reaksiyon su molekül açığa çıkararak gerçekleşmektedir (Şekil 3.9). *Katılma polimerleşme* çok sayıda monomerin yan yana gelmesiyle, yan ürün vermeksizin oluşur. Eten ve türevlerinin vermiş oldukları polimerleşme katılma polimerleşmesine örnek olarak verilebilir. Polietilen bir katılma polimeridir. Etilen, polimerleşmeyi başlatıcı bir katalizör ile polimerleşir ve polietilen oluşur (polimerleşme: www.kimyaturk.net, 2012). Etilen polimerleşmesi şekil 3.10'da verilmektedir.



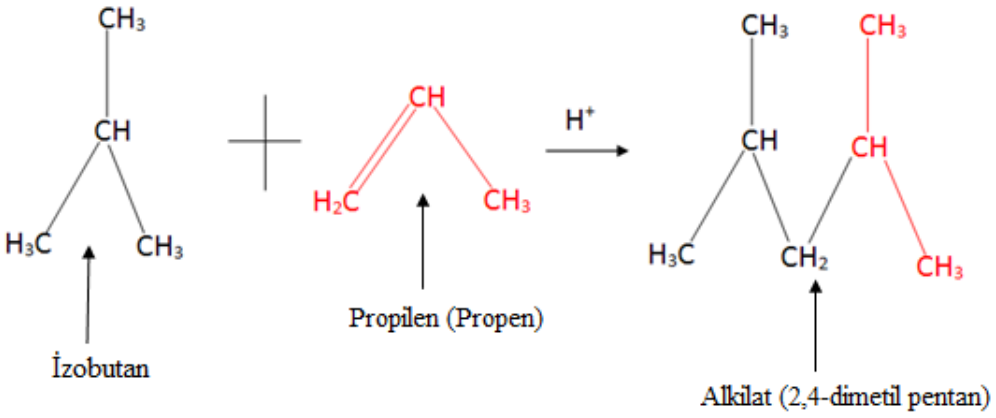
Şekil 3.9 Adipik asit ve heksametilendiamin polimerleşmesi (Austin 1984)



Şekil 3.10 Etilen polimerleşmesi
(http://www.mpcfaculty.net/mark_bishop/addition_polymers.htm, 2012)

3.1.2.3 Alkilleştirme (Alkilasyon)

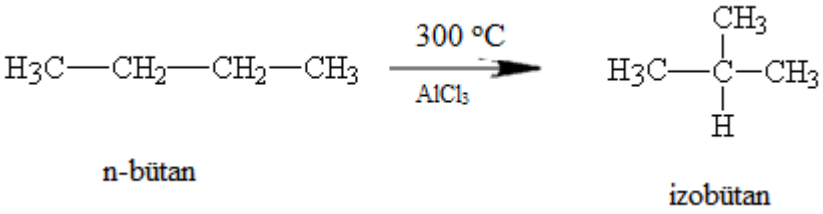
Bir olefinin, katalizör eşliğinde, aromatik veya parafinik bir hidrokarbonla reaksiyonu olarak tanımlanabilir (Austin 1984). Alkilleşme birimleri petrol rafinerilerinde 1930'larda tesis edilmiştir. Ancak 2**.** Dünya Savaşı sırasında uçak benzini için büyük bir talep oluştuğundan alkilleşme önemli hale gelmiştir. Şimdi, alkilleşme otomobil benzinin rafinerilerinin kalitesini artırmak için fraksiyonlu damıtma, katalitik kraking, ve izomerleşme ile kombinasyon halinde kullanılmaktadır (Anonymous 2013c). Bu proses için katalizör olarak susuz asitler (H_2SO_4, HF gibi) kullanılır. Yüksek sıcaklıkta katalizör kullanılmadan da gerçekleşebilir (Kranz 2008). Bir alkilleme prosesi örneği şekil 3.11'de verilmektedir. Alkilleşmeden elde edilen ürün alkilat olarak bilinmektedir.



Şekil 3.11 İzobutanın propilen ile alkilleşmesi (Anonymous 2013b)

3.1.2.4. İzomerleşme

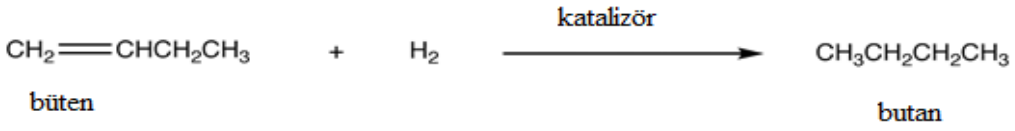
Bir molekülde atom sayısını değiştirmeden atomların molekül içerisindeki yerlerinin değiştirilmesidir. Bu prosesin bir örneğin aşağıdaki gibi verilebilir (Şekil 3.12) (Shreve ve Brink 1985).



Şekil 3.12 Bütanın izomerleşmesi

3.1.2.5 Hidrojenleme

Bir doymamış hidrokarbona (olefin (alken) ve alkin) hidrojen katılması olarak tanımlanabilir. Bu proses için katalizör olarak platin, palladyum gibi soymetaller ile, nikel ve rodyum gibi geçiş metalleri kullanılır. Alken hidrojenlenmesinden alkan elde edilir (www.cliffsnotes.com). Alkine hidrojen katılmasının ürünü alken veya alkan olabilir. Çift veya bağ doyurulması dışında, moleküllerden diğer element (oksijen, azot, halojen, kükürt gibi) yok edilmesi için kullanılabilir. Hidrojenlenmede şartlar şöyledir; basınç: 27.2-68 atm, sıcaklık: 205-400 ^{o}C (Shreve ve Brink 1985). Bir hidrojenlenme tepkimesine örnek şekil 3.13'te verilmektedir.



Şekil 3.13 i-bütenin hidrojenleme reaksiyonu

3.2 Petrokimyasal Atıksu Kaynakları ve Özellikleri

Petrokimya endüstrisinde, aromatik bileşikler (benzen-toluen-ksilen) ve olefin (alken) üretiminden, yağ ve karbondioksit çıkartma işleminden ve metanol damıtımından atıksu çıkabilir (Botalova vd. 2009).

Bölüm 3.1'de görüldüğü gibi petrokimyasallar hidrokarbon çeşitlerini içerir. Bundan dolayı petrokimya endüstrileri veya rafinerilerden çıkan atık sularda yüksek miktarda organik kirleticiler bulunmaktadır. Bu organiklerin çoğu son derece tehlikelidir. Örneğin ftalik bileşiklerin insani gelişimi olumsuz bir şekilde etkilebileceği ve kanserogen olduğu ortaya çıkmıştır. Ayrıca poliaromatik bileşiklerin kanserojen etkileri de rapor edilmiştir (Sponza ve Öztekin 2011). Genellikle, bu organikler kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) ile tanımlanır. Bunun dışında petrokimya üretim süreçlerinden gelen atıksular yüksek hacim, bulanıklık, çok değişken pH ve yüksek yağ veya hidrokarbon miktarına sahiptir. Ayrıca bu atıksuda anorganik kirletici (kükürt, ağır metaller v.b) bulunabilir. Bazı rafineri/petrokimyasal proseslerde yağ ve hidrokarbon kirletme değerleri çizelge 3.1'de verilmektedir.

Çizelge 3.1 Yağ ve hidrokarbon kirletme değerleri (Harikrishnan ve Husen 2009)

Atıksu kaynakları	Yağ/hidrokarbon kirletme değerleri (ppm)
İzomerazasyon ünitesi	50 – 10000
Olefin çatlamasının soğutma kulesi	3000 – 5000
Asidik ve sülfürlü bileşimler çıkarıcı	5 – 300
Tuz çıkarıcılar	30 – 5000
Sağanak su	300 – 500
Yangı söndürme eğitim merkezi	50 – 1000
Soğutma suyu	5 – 100
Kazan sıvı ürünü	3 – 50

Genel olarak, atıksularda çok çeşitli organik kirleticiler bulunmaktadır. Bu kirleticilerin sınıflandırılmasında kullanılan iki önemli özellik biyolojik parçalanabilirliği ve zehirliliğidir. Buna göre organik maddeler aşağıdaki gibi dört gruba ayrılırlar:

- Biyolojik parçalanabilir ve zehirli olmayan organik maddeler
- Biyolojik parçalanabilir ve zehirli organik maddeler
- Biyolojik parçalanamayan ve zehirli olmayan organik maddeler
- Biyolojik parçalanamayan ve zehirli organik maddeler

Birinci grup bileşikler problem oluşturmamaktadır, ikinci grup maddeler ise yeteri derecede seyreltikten sonra biyolojik proseslere verilebilir. Üçüncü gruptaki bileşikler deşarj edilebilir. Özellikle dördüncü gruptaki bileşiklerin çevreye sınırlı veya deşarjı mümkün olmayan maddelerden oluştuğu görülmektedir. Renkli organik maddeler atıksulardaki toplam organik yüklerin yalnız küçük bir kısmını oluşturur. Bu yüzden, onların yüksek renk derecesi kolaylıkla belirlenebilir. Ancak suların görünümü ve ışığın geçirimliliğini olumsuz olarak etkileyerek ırmakların kirlenmesine yol açacaktır (Kobya vd. 2008). Biyolojik parçalanabilir organik kirleticiler biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) ile karakterize edilir. Biyolojik parçalanmayan organik kirleticiler ise kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ile ölçülür.

Biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ), atıksudaki organik bileşiklerin (hem karbonlu hem azotlu olan) biyolojik olarak parçalanması için kullanılan oksijen miktarıdır (Sullivan vd. 2010). Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ise, atıksudaki yükseltgenebilir organik maddelerin kimyasal bileşikler (sülfürik asit (H_2SO_4), potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$), gümüş sülfat (Ag_2SO_4) katalizörü) kullanılarak oksitlenmesi için gerekli oksijen miktarıdır.

3.3 Petrol/Petrokimyasal Atıksuların ve Benzerlerinin Deşarjları

Arıtılmış petrokimyasal ve benzeri atıksular su ortamına verilmeden önce çizelge 3.2-3.4'te bulunan özelliklere sahip olmalıdır (Su kirliliği kontrolü yönetmeliği: http://web.deu.edu.tr/atiksu/ana39/skkypdf.pdf 2012).

Çizelge 3.2 Petrol Sanayii (Petrol Rafinerileri ve Benzerleri) için deşarj standartları

Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 Saatlik	Kompozit Numune 24 Saatlik
Askıda Katı Madde(Akm)	(mg/L)	120	60
Yağ Ve Gres	(mg/L)	20	10
Amonyum Azotu (Nh_4-N)	(mg/L)	40	20
Hidrokarbonlar	(mg/L)	15	10
Sülfür (S^{-2})	(mg/L)	2	1
Fenol	(mg/L)	2	1
Krom (Cr^{+6})	(mg/L)	0.2	0.1
Toplam Siyanür (Cn^{-})	(mg/L)	2	1
pH	-	6-9	6-9

Çizelge 3.3 Petrol Sanayii (Petrol Dolum Tesisleri ve Benzerleri) için deşarj standartları

Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 Saatlik	Kompozit Numune 24 Saatlik
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	(mg/L)	400	200
Askıda Katı Madde (AKM)	(mg/L)	60	30
Yağ ve Gres	(mg/L)	40	20
Hidrokarbonlar	(mg/L)	6	8
Fenol	(mg/L)	2	1
Toplam Siyanür (CN^{-})	(mg/L)	0.5	0.2
Sülfür (S^{2-})	(mg/L)	2	1
pH		6-9	6-9

Çizelge 3.4 Petrol Sanayii (Hidrokarbon Üretim Tesisleri) için deşarj standartları

Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 Saatlik	Kompozit Numune 24 Saatlik
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	(mg/L)	300	250
Askıda Katı Madde (AKM)	(mg/L)	200	100
Yağ Ve Gres	(mg/L)	20	10
Hidrokarbonlar	(mg/L)	15	10
Amonyum Azotu (Hn4-N)	(mg/L)	20	10
Sodyum (Na)	(mg/L)	250	200
Serbest Klor (Cl)	(mg/L)	0.3	-
Sülfat (SO_4)	(mg/L)	2000	1700
Demir	(mg/L)	10	8
Fenoller	(mg/L)	2	1
Toplam Siyanür (CN^-)	(mg/L)	1	0.5
Sülfür (S^{-2})	(mg/L)	2	1
Civa (Hg)	(mg/L)	-	0.05
Kadmiyum (Cd)	(mg/L)	0.15	0.10
Çinko (Zn)	(mg/L)	1	0.5
Kurşun (Pb)	(mg/L)	1	0.5
Krom (Cr^{+6})	(mg/L)	0.5	0.2
Bakır (Cu)	(mg/L)	1	0.5
Balık Biyodeneyi (ZSF)	-	6	4
pH	-	6-9	6-9

3.4 Atıksu Arıtma Yöntemleri

Atıksu arıtımında kullanılan klasik yöntemler kimyasal (çöktürme, floklaştırma ve fenton ve ozon yükseltgenmeleri), biyolojik (aerobik, anaerobik ve biyosorpsiyon), fiziksel (adsorpsiyon, membran filtrasyonu ve iyon değişimi) prosesleridir. Bu yöntemlerin bazı avantaj ve dezavantajları Çizelge 3.5'de verilmektedir. İleri arıtma yöntemleri geleneksel arıtma proseslerinin dezavantajlarını gidermek için geliştirilmiştir. Örneğin kimyasal yöntemlerle yüksek arıtma verimi elde edilebilir. Ama arıtmadan çıkan çamur miktarı oldukça yüksektir. Bunu ortadan kaldırılması için elektrooksidasyon, elektrokoagülasyon, elektrofenton ve elektroflotasyon kullanımı ortaya çıkmıştır.

Ayrıca alıcı ortam deşarj standartlarında kirletici derişim değerlerinin aşağıya çekilmesi ve yasal zorunlulukların artması ileri arıtma proseslerini zorunlu kılmaktadır. Bu maksatla, son yıllarda membran prosesler (ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon, nanofiltrasyon, diyaliz, elektrodiyaliz, destekli ve sıvı membranlar), ozon (O_3), hidrojen peroksit (H_2O_2), Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2), ultraviole (UV) oksidasyon, ultrasonik oksidasyon ve elektrokimyasal prosesler veya bu proseslerin kombinasyonları şeklinde atıksu arıtım sistemleri ortaya çıkmıştır. Bu prosesler özellikle biyolojik ayrışabilirliği zor olan endüstriyel kirleticilerin gideriminde oldukça etkilidir. Ayrıca bu proseslerden ortaya çıkan çamur miktarının klasik proseslere göre düşük veya hiç olmayışı diğer bir avantajlarıdır. Bu proseslerin birçoğu ticarileşmiş veya ticarileşmesi için yoğun çalışmalar harcanmaktadır. Membran prosesler endüstriyel atıksulardaki koloidal maddeler ve yüksek molekül ağırlığına sahip maddelerin arıtımında ve endüstrinin bu prosesler ile arıtılmış suları yeniden kullanıldığı durumlarda sıkça tercih edilmektedir. Membran proses dışındaki ileri arıtım proseslerinde atıksu ortamında oluşan radikaller ile organik maddelerin parçalanması sağlanmaktadır. İleri atıksu arıtım proseslerinin en önemli dezavantajı ise yüksek atıksu debilerinde işletme maliyet değerlerinin klasik arıtım proseslerine göre daha yüksek oluşudur (Kobya 2008).

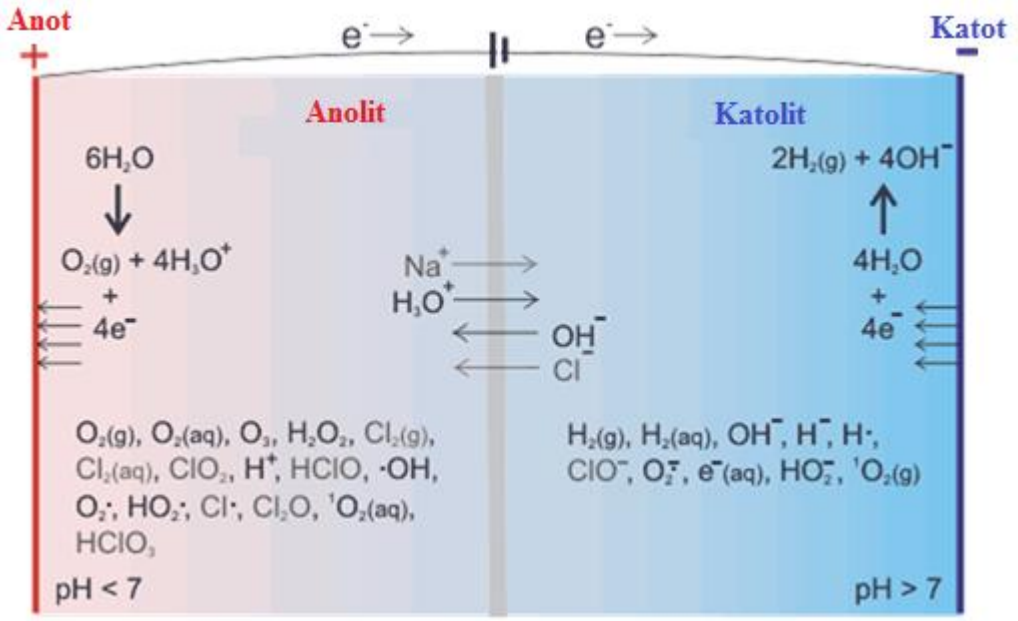
Çizelge 3.5 Atıksu arıtımında kullanılan bazı proseslerin avantaj ve dezavantajları

Proses	Avantaj	Dezavantaj	Kaynak
Kimyasal koagülasyon	Atıksudan etkili renk giderilmesi	Diğerlerine göre yüksek arıtma maliyeti	Kim vd. (2002)
Kimyasal koagülasyon, flotasyon ve sedimentasyon	Yüksek katı derişimi içeren süspansiyon ve yağ damlası arıtması	Fazla miktarda kimyasal çamur oluşması	Bande vd. (2008)
Biyolojik proses	Endüstriyel atıksudaki organik kirleticilerin uzaklaştırılması için ekonomik ve etkilidir. Prosesin çözünmüş yağ ve yüksek yağ ve gres içerikli atıksuların etkili arıtımını sağlayabilmesi	Oluşan çamurun yok edilme sürecinin uzun sürmesi Prosesin ön arıtmaya gereksinim duyması	Mohan vd. (2007) Bande ve ark., (2008)
UV/H_2O_2,O_3 oksidasyonu	Atıksudan etkili renk giderimi	Yüksek arıtma maliyeti	Kim vd. (2002)
Filtrasyon	Yüksek katı giderimi	Geri yıkama gereği	Bande vd. (2008)
Membran prosesi (ultrafiltrasyon)	Çözünmüş yağ giderimi	Düşük akış hızı, membran kirliliği ve memban ömrünün azalması	Bande vd. (2008)

3.5 Elektrokimyasal Arıtma Temeli

İleri atıksu arıtım süreçleri arasında en hızlı gelişen, uygulanan ve gelecekte daha fazla uygulama olanağı olan teknolojilerden biri elektrokimyasal atıksu arıtım yöntemleridir. Atıksulardaki kirleticilerin deşarj standart limitlerinin daha da sınırlandırılması etkili ve çevre kirliliğini azaltan bir durumdur. Bu prosesler temiz teknolojiler olarak bilinmektedir.

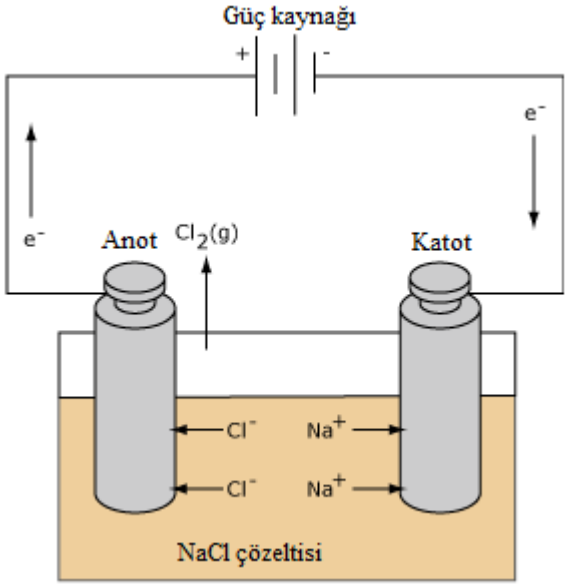
Elektrokimyasal yöntemlerin temeli su parçalanmasıdır. Elektrolitten elektrik akımı geçişinden dolayı ortaya çıkan tepkimeler indirgenme ve yükseltgenmedir. Bu prosesler için kullanılan iki elektrottan oluşan reaktöre elektrolitik hücresi denir. Scott (1995) anot (artı şarjlı nokta) ve katotta (eksi şarjlı nokta) genellikle metal, karbon veya yarı iletken elektrotların kullanıldığını bildirmiştir (Kobya 2008). Bir hücrede elektroliz işleminin gerçekleşebilmesi için anot ve katot arasında bir bağlantı olması, elektrik akımı geçirilmesi ve elektroliz çözeltisinde belli bir iletkenlik olması gerekir. Düşük iletken çözeltinin elektrolit olarak kullanılabilmesi için sodyum klorür (NaCl), sodyum sülfat (Na_2SO_4) gibi yardımcı elektrolitlerin çözeltiye eklenmesi gerekmektedir.



Şekil 3.14 Elektroliz olayları (Anonymous 2013k)

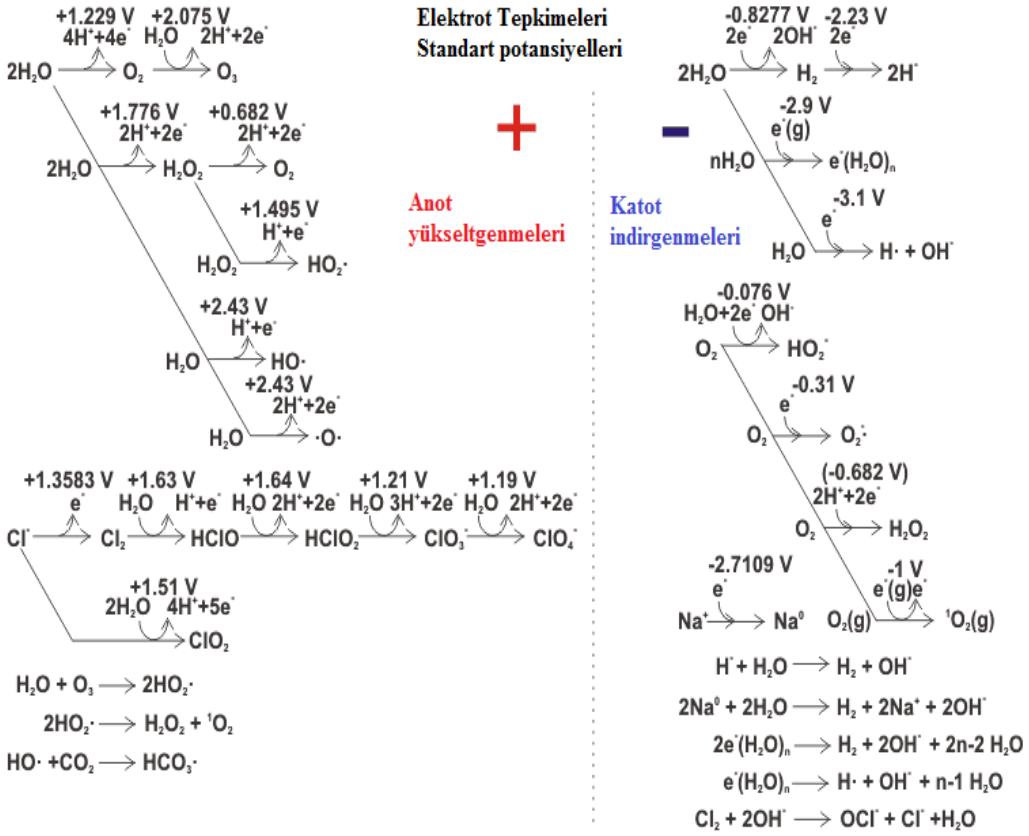
Şekil 3.14'te görüldüğü gibi elektroliz esnasında, anot oksijen gazı oluşmasından elektron verirken, katot hidrojen gazı oluşumu için elektron almaktadır. Böylece, anotta

yükseltgenme ve katotta indirgenme olur. Anot ve katot etrafında oluşan bölgeler sırasıyla anolit ve katolit olarak bilinmektedir. Anolit asidik bölge iken katolit bazik bölgedir. Elektrolitteki anyonlar anoda giderken katyonlar katoda gider.



Şekil 3.15 Klor gaz oluşumu (Anonymous 2013g)

Elektroliz esnasında, çözelti iletkenliğini arttırmak için eklenen NaCl gibi tuzlar elektrot yüzlerinde redoks tepkimelere girebilir. Yan tepkimeler elektroliz verimini azaltabilir ve yeni katı maddeleri oluşturabilir. Elektrotların yüzeylerinde diğer elektrolitik tepkimelerinden daha başka katılar ve gazlar oluşabilir. Elektrolizde gerçekleşen yan tepkimeler karmaşıktır. Hücreye uygulanan voltaj hücrede elektroliz tepkimeleri ve süreçleri için istenilen voltajdan daha büyük olduğunda yan tepkilerin karmaşıklığı daha artar. Yardımcı elektrot olarak NaCl kullanıldığında gerçekleşen istenmeyen bir reaksiyon klor gaz oluşumudur (Şekil 3.15). Şekil 3.16'de Elektrotların çevrelerinde oluşabilen bazı tepkimeler ve standart potansiyelleri verilmiştir.



Şekil 3.16 Bazı elektrot tepkimeleri ve standart elektrot potansiyelleri (Anonymous 2013k)

3.6 Elektrokimyasal Reaksiyonlara Etki Eden Değişkenler

Genel olarak, elektrokimyasal proseslerden bahsederken aşağıdaki değişkenlerin göz önüne alınması gerekmektedir.

1. Elektrot potansiyeli
2. Akim yoğunluğu
3. Elektrot malzemesi
4. Adsorpsiyon
5. Çözelti iletkenliği
6. Hücre tasarımı

3.6.1 Elektrot potansiyeli

Elektrot yüzeyinde elektron aktarımı için gerekli enerjiyi sağlayan etken elektrot potansiyelidir ($\Delta G = -nFE^{o}$). Bir elektroliz hücresinin elektrotları arasına uygulanan

gerilim ile elektrot potansiyelleri arasındaki ilişki Sekil 3.17'de şematik olarak gösterilmiştir (Eberson and Schafer 1972).

Çoğu organik bileşiğin elektrot potansiyel tersinmez olduğundan, yeterli bir reaksiyon hızı sağlayabilmek için $\eta = E - E^o$ gibi bir aşırı gerilimin uygulanması gerekir (Polat 1997).

Organik maddelerin elektrot yüzeylerinde indirgenmesi veya yükseltgenmesi, son urunun cinsini belirleyen ara ürünlerin oluşmasına neden olur. Hangi ara urunun oluşacağı yine elektrot potansiyeline bağlıdır. Elektrokimyasal proseslerde özellikle deney düzeniği voltametri yöntemine göre yapıldıpında hücrede çalışma elektrodu ile referans elektrot arasındaki potansiyel farkı olarak tanımlanan elektrot potansiyelindeki küçük değişmeler bile elektrokimyasal reaksiyonun gidişini değiştirebilir. Yardımcı elektrot ile çalışma elektrodu arasındaki potansiyel farkı (hücre potansiyeli) laboratuvar skalasındaki elektrokimyasal proseslerde önemli olmazken, endüstriyel ölçekteki çalışmalarda, enerji tüketimi doğrudan hücre potansiyeline bağlı olduğundan önemlidir (Polat 1997).

3.6.2 Akım yoğunluğu

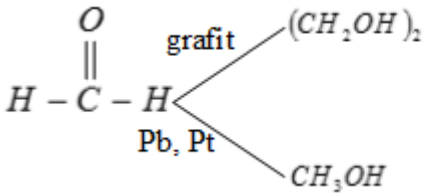
Akim yoğunluğu yani, elektrodun birim alanından gecen akim elektrokimyasal reaksiyon hızının bir ölçüsüdür ve elektrot potansiyeline bağlı olarak değişir. Bazı elektrokimyasal proseslerde örnek olarak elektrosentezlerde akım yoğunluğunun yüksek bir düzeyde olması istenir. Ancak, bu durumda elektrot potansiyeli değişeceğinden yan ürünlerin oluşması sorunu ortaya çıkar. Bu da ancak kontrollü akım altında çalışmakla önlenir. Akım yoğunluğu düşük tutularak yan ürünlerin oluşunu azaltılabilir. Ancak, bu kez de reaksiyon suresi uzayacağından enerji tüketiminin artması söz konusu olur (Polat 1997).

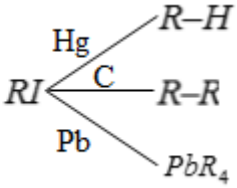
3.6.3 Elektrot malzemesi

Elektrokimyasal sentezlerdeki rolü en az anlaşılan değişkenlerden birisi elektrot malzemesidir. Farklı elektrot yüzeylerinde oksijen ve hidrojen aşırı gerilimleri farklı olduğundan, katodik ve anodik potansiyelin alt ve üst sınırları da farklı olmaktadır.

Daha önemlisi, elektrodun cinsi, çözeltideki substrat, ara ürün (iyon veya radikal) ve son ürün gibi türlerin elektrot yüzeyindeki adsorpsiyonunu belirlediğinden, farklı elektrot yüzeylerinde ayni koşullarda reaksiyon ürünleri farklı olmaktadır (Fleischmann and Pletcher 1973).

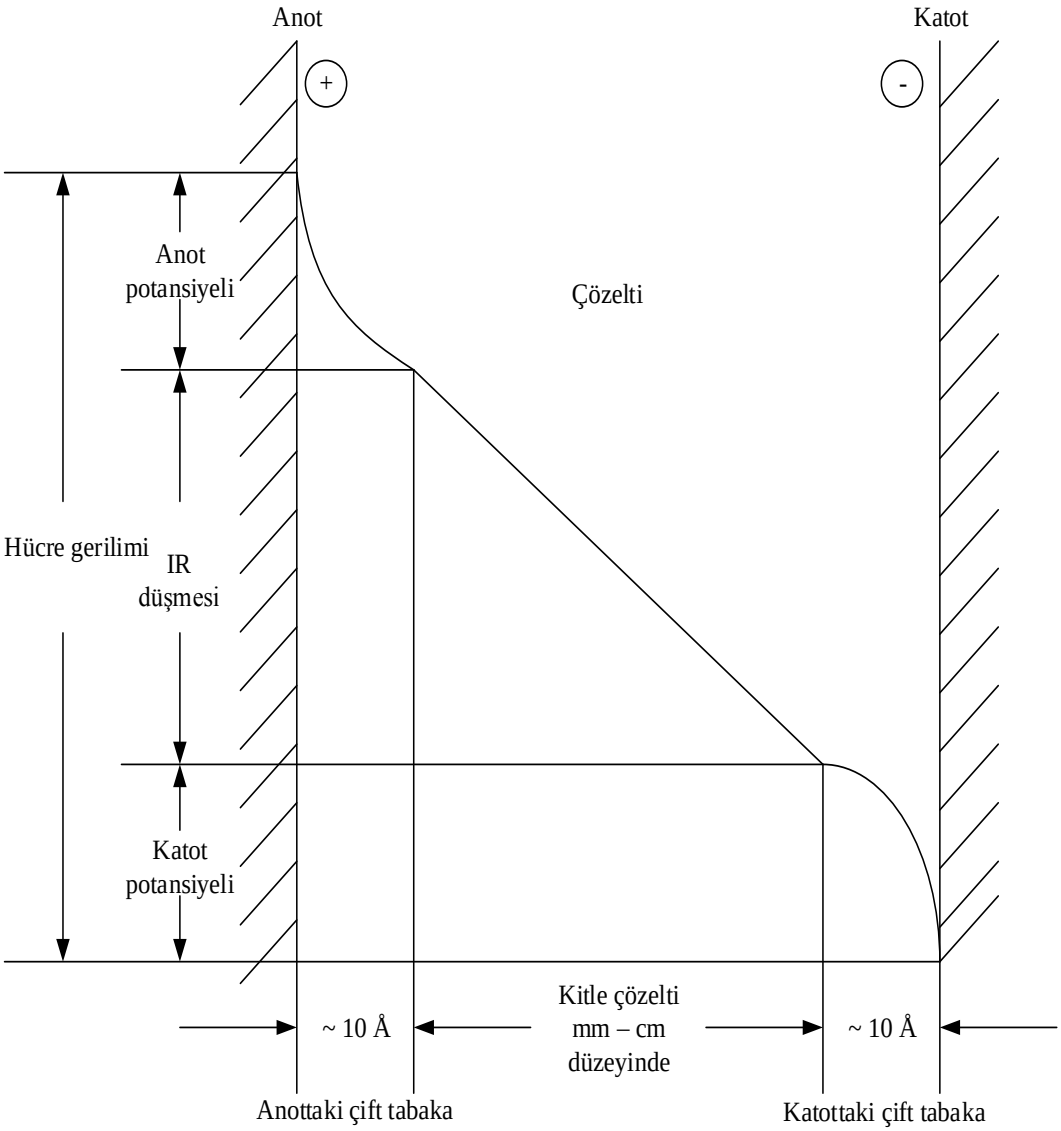
Formaldehit ve alkil halojenürlerin değişik elektrot malzemesi üzerindeki indirgenme ürünleri aşağıda gösterilmiştir (Polat 1997).





İdeal olarak seçilen bir elektrot malzemesinin aşağıda belirtilen özelliklere sahip olması gerekir. Ancak, pratikte bu özelliklerin hepsine birden sahip olan bir elektrot malzemesi bulmak mümkün değildir (Polat 1997).

1. Fiziksel kararlılık
2. Kimyasal kararlılık
3. Yüksek iletkenlik
4. Uygun fiziksel yapı
5. Uygun elektrokatalitik etki
6. Dayanıklılık suresi
7. Maliyet



Şekil 3.17 Elektrokimyasal hücreye uygulanan gerilimin hücre içindeki dağılımı (Eberson and Schafer 1971)

Elektrokimyasal sentezlerde kullanılacak olan elektrot malzemesinin seçiminde bazı genellemeler yapılabilir. İndirgenmezliklerinden dolayı hemen hemen bütün metaller kimyasal olarak dayanıklı oldukları ortamlarda katot malzemesi olarak kullanılabilir (cıva, kurşun, kalay, platin, alüminyum, bakir, çelik, nikel ve karbon gibi). Sulu ortamda elektroaktif maddenin indirgenme potansiyel sinirini kullanılan katot malzemesinin hidrojen aşırı gerilimi susuz ortamlarda ise çözücü – elektrolit sisteminin bozunma potansiyel belirlemektedir (Polat 1997).

Anot olarak kullanılacak malzeme çeşidi korozyon nedeni ile daha sinirlidir. Platin, kurşundioksit, karbon ve grafit asitli, kursun bazik ve çelik, demir, mangan ile titan oksitleri (TiO_x) gibi iletken seramikler de nötral ortamlarda anot malzemesi olarak kullanılabilmektedir (Polat 1997).

Burada da, elektroaktif maddenin yükseltgenmesinin potansiyel üst sinirini sulu ortamlarda oksijen aşırı gerilimi, susuz ortamlarda ise çözücü – elektrolit sisteminin bozunma potansiyeli belirlenmektedir (Genders and Pletcher 1990).

3.6.4 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, çözelti fazından gelen türlerin elektrot yüzeyi ile etkileşmelerini içerir. Etkileşmelerin doğası ve derecesi çok değişkendir. Elektroaktif maddenin metal ile kuvvetli adsorpsiyonu sonunda kovalent bağ oluşabilmektedir. Örnek olarak, hidrojenin platin yüzeyindeki adsorpsiyonu verilebilir (Polat 1997) şöyle:

$$H^+ + e^- + Pt \rightarrow Pt - H$$

Etkileşmelerin elektrostatik olması da mümkündür. Elektrot yüzeyinin yüklü olmasından dolayı çözelti fazındaki iyon ve dipoller ara bölgeye çekilirler. Zayıf etkileşmelerde Van der Waals kuvvetleri geçerlidir (Polat 1997).

3.7 Elektrokimyasal Arıtma Yöntemleri

Sanayi devrinin başlangıcından günümüze kadar geçen süre içinde bir ülkedeki endüstriyel çabalar ve bu yolla elde edilen teknolojik ilerlemeler o ülkenin gelişmişliğinin bir göstergesi sayılmaktaydı. Fakat günümüzde gelişmişlik ve buna paralel olarak toplum refahına, fabrikaların artan kapasite ve sayılarının olumlu etkilerinin yanı sıra neden olduğu çevre kirliliği de önemli boyutlara ulaşmıştır.

Endüstri kuruluşlarının esas amacı, çok sayıda ve çeşitte ürün üretmektir. Ancak bu üretim esnasında oluşan katı, sıvı ve gaz fazlardaki atıklar büyük sorunlar oluşturmaktadır. Bu atıklar genelde evsel atıklara nazaran daha karmaşık ve toksik, endüstri dalının cinsine göre çeşitlilik arz eden atıklardır. Bu nedenle arıtma işlemlerinde teknolojilerinin belirlenmesinde ve seçeneklerin ortaya konulmasında her

endüstrinin ayrı ayrı ele alınması gerekmektedir. Farklı endüstriler için elektrokimyasal atıksu arıtım prosesleri dışındaki arıtma tekniklerine yönelik araştırma faaliyetleri büyük oranda gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal atıksu arıtımında en çok elektrooksidasyon (EOx), elektroflotasyon (EF) ve elektrokoagülasyon (EC) prosesleri kullanılmaktadır. Son zamanlarda, elektrofenton ilgi çalışmalar çok sayıda literatürlerde bulunmaktadır. Bu prosesler birlikte veya ayrı ayrı olarak bir sistem içerisinde olabilir. Atıksuda bulunan kirleticilerin yükseltgenerek, adsorplanarak veya reaktör yüzeyinde birikerek ayırımı sağlanmaktadır.

3.7.1 Elektrooksidasyon (EOx) süreci

Çözünmeyen metal/metal oksit elektrotları kullanılarak, elektrik akımı geçirildiğinde atıksudaki kirleticilerin yükseltgenme tepkimeleri ile kararsızlaştırıldığı yöntemler elektrooksidayon olarak bilinir. Bu yöntemde kullanılan elektrotların katalitik etkinliği vardır. Organik kirleticilerin bulunduğu ortamda elektrooksidasyonla ayrışmada CO_2 ve H_2O açığa çıkmaktadır. Elektrooksidasyonda elektrot materyalleri ve elektrotların bulunduğu ortam çok önemlidir. Böylece iki tür oksidasyon söz konusudur. Bunlar anodik (direkt) ve dolaylı (indirekt) yükseltgenmelerdir (Kobya vd. 2008). Kirleticilerin anodik oksidasyonu doğrudan elektrotların yüzeylerinde yükseltgenme tepkimeleriyle gerçekleşmektedir. Yüksek molekül kütleli organiklerin tam yükseltgenmesi için daha fazla elektrot ve enerji gerekebilir ve sürecin yatırım ve işletme maliyeti artabilir. Anodik oksidasyon tepkimesinin bir örneği (Denklem 3.1) Scott (1995) tarafından verilmiştir (Kobya vd. 2008).

$$C_6H_6O \Rightarrow C_6H_4O_2 \Rightarrow C_4H_4O_4 + 2CO_2 \Rightarrow 4CO_2 \qquad (3.1)$$

İndirekt (dolaylı) oksidasyonda su ortamında bulunan veya dışarıdan sisteme ilave edilen bazı kimyasal maddeler elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda yükseltgen maddeler (Cl_2, ClO_2, O_3, $O^{\cdot}$, $OH^{\cdot}$, $ClOH^{\cdot}$, H_2O_2, O_2, H_2, CO_2 gibi) oluşmaktadır (Kobya vd. 2008). $O^{\cdot}$, $OH^{\cdot}$ ve $ClOH^{\cdot}$ yüksek oksitleyici özelliğe sahip radikaller olup, çok kısa ömürlüdürler. Bu radikaller uzun ömürlü ve oksidasyon sürecindeki elektrotlardan belli bir uzaklıktaki alan içine difüzlenip parçalanarak tekrar birincil (Cl_2, O_2) ve ikincil

oksitleyicilere (ClO_2, O_3 ve H_2O_2) dönüşebilir veya organik kirleticileri doğrudan yükseltgerler (Kobya vd. 2008).

Atıksudaki organik bileşiklerin doğrudan elektrooksidasyon hızı anodun katalitik etkinliği, uygulanan akım yoğunluğu ve çöselti içindeki bileşiklerin difüzyon hızına bağlıdır. Dolaylı oksidasyon hızı ise çözelti özellikleri (pH, sıcaklık) ve içindeki ikincil oksitleyicilerin difuzyon hızına bağlıdır. Atıksudan kirleticilerin elektrooksidasyon ile giderilmesinde doğrudan yükseltgenme tepkimeleri çok önemlidir. Çünkü anodik oksidasyon atıksudaki organik kirleticilerin tam parçalanmasını sağlayabilir (Kobya vd. 2008). Dolaylı oksidasyonlarda oksitleyici oluşumunda gerçekleşen tepkimeler aşağıdaki denklemlerde (Denklem (3.3) - (3.5)) verilmiştir (Kobya vd. 2008). Çözeltiden klor gazı çıkmasını engellemek için bu reaksiyonlar asidik şartlarda gerçekleştirilmemelidir.

$$2Cl^-_{(aq)} \Rightarrow Cl_{2(g)} + 2e^- \quad (3.2)$$

$$Cl_{2(g)} + H_2O_{(s)} \Leftrightarrow HOCl_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} + H^+_{aq} \quad (3.3)$$

$$HOCl_{(aq)} \Leftrightarrow ClO^-_{(aq)} + H^+_{aq} \quad (3.4)$$

$$O_{2(g)} + H^+_{aq} + 2e^- \Rightarrow H_2O_{2_{(aq)}} \quad (3.5)$$

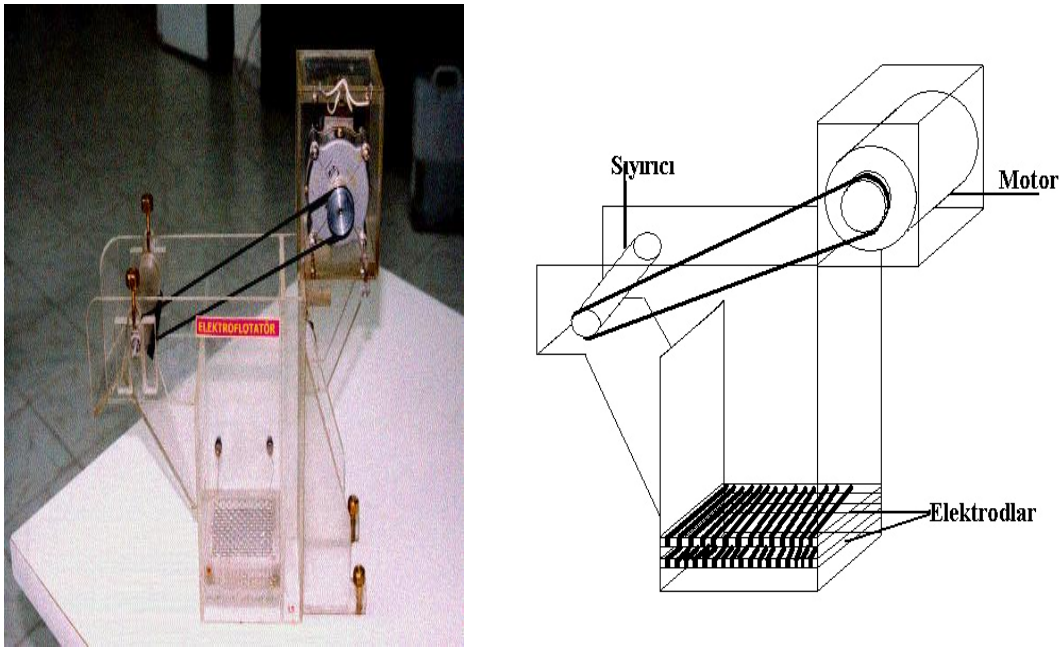
3.7.2 Elektroflotasyon

Atıksu arıtımında çok kullanılan başka bir elektrokimyasal arıtım süreci elektoflotasyondur (Chen vd. 2002, Bande vd. 2008, Gao vd. 2010). Elektrolitik şartlara göre oluşan gaz kabarcıkları (H_2, O_2 gibi) tarafından sulu ortamda bulunan çözünmüş ve çözünmeyen askıda parçacıkların adsorplanarak su yüzeyine toplanması işlemi elektroflotasyon olarak bilinmektedir. Bu süreçte gerçekleşen tek olay su parçalanmasıdır. Oluşan gazların tepkimeleri Denklem (3.6) - (3.7) verilmiştir.

Anotta: $2H_2O_s \Rightarrow O_{2(g)}\uparrow + 4H^+_{(aq)} + 4e^-_{(aq)}$ (3.6)

Katotta: $4H^+_{(aq)} + 4e^-_{(aq)} \Rightarrow 2H_{2(g)}$ (3.7)

Birçok kaynakdan elde edilen bilgilere göre elektroflotasyonda oluşan gaz kabarcıkları oldukça küçük (çapı: 5 - 100 µm) ve yüksek dağılma özelliklerine sahiptir. Bunun dışında elektrot alanına bağlı olarak kabarcıkların sayısı 10-20 milyon/cm^2 arasında değişmektedir. Bu sürecin verimi; oluşan kabarcıkların hacmine ve sayısına, oluşan kabarcıkların boyutu ise; akım yoğunluğu, elektrot cinsi ve şekline bağlıdır. Akım yoğunluğun, elektrot materyali, pH ve sıcaklık değiştirilerek kabarcıkların sayısı ve büyüklüğü kontrol edilebilmekte olup, bu sayede elektroflotasyon arıtım hızı arttırılabilmektedir. Elektroflotasyon hücrelerinde tercih edilen akım yoğunluğu değeri genellikle 0.1-10 mA/cm^2'dir. Hücre potansiyeli 10 V değerine çıktığında enerji tüketimi 0.2-0.4 kWh/m^3 aralığındadır. Elektroflotasyon hücrelerinin kapasiteleri genelde yüksek olmayıp, maksimum arıtma oranı 150 m^3/h civarındadır. (Kobya vd. 2008). Ramonavo ve arkadaşlarının kullandığı laboratuvar ölçekte bir elektrofloatasyon reaktörü şekil 3.18'de gösterilmektedir (Kobya vd. 2008).



Şekil 3.18 Bir tipik elekroflotasyon reaktörünün görünümü (Kobya vd. 2008)

3.7.3 Elektrofenton

İleri arıtma yöntemlerinden bilinen başka önemli atıksu arıtma yöntemi fenton yükseltgenmesidir. Bu prosesin gerçekleşmesi için, hidrojen peroksit ve Fe^{2+} içeren

çözelti arıtılacak çözeltiye eklenir. Fenton tepkimesinde Fe^{2+}, F^{3+}'ye yükseltgenirken hidrojen peroksit hidroksil iyonuna ve hidroksil radikaline indirgenir. Fenton reaktifleri (Fe ve H_2O_2) veya tepkimeleri elektrolit yoluyla gerçekleştirildiğinde proses elektrofenton olarak bilinir. Genel olarak elektrofenton yönteminin iki türü vardır; birinci çeşit için fenton reaktifleri çözeltiye eklenir ve kullanılan çözünmeyen elektrot elektrokimyasal yol ile fenton tepkimeleri meydana gelir. Şekil 3.19'de fenton miyarlar dışardan eklendiği bir elektrofenton mekanizması gösterilmektedir. Görüldüğü gibi, anot çözünmeyen elektrot olduğu için anotta tek tepkime 4 elektron, 4 mole hidrojen iyonu ve 1 mole oksijen gazına su yükseltgenmesidir. Katotta ise hidrojen gazı ve hidroksil iyonu oluşur. Bunun dışında hidrojen peroksit de elektrolit olarak katotta oluşabilir. İkinci elektrofenton türünde proses esnasında fenton milyarları özellikle Fe^{2+} elektrolit oluşur. Her iki türde fenton veya kirletici parçalanma tepkimeleri aynıdır; oluşan ürünler hidroksil radikal ve kararlaştırılmış kirleticidir. Bunlar aşağıdaki gibidir (Nidheesh ve Gandhimathi 2012).

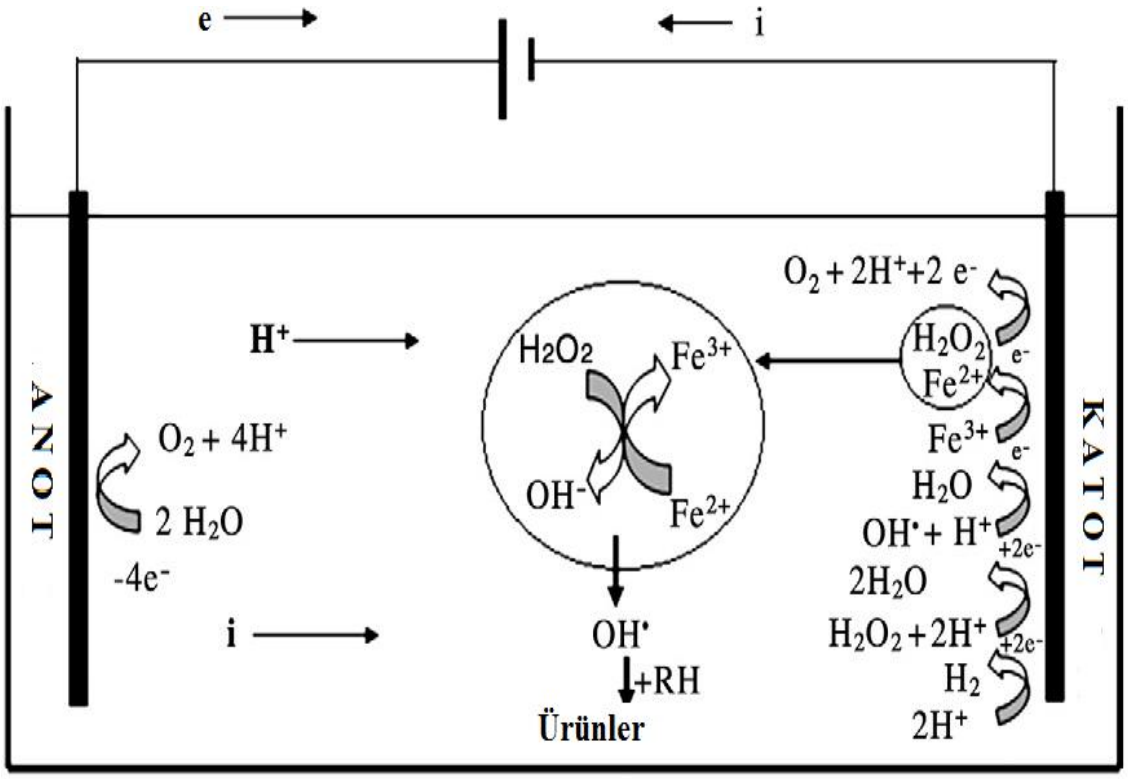
$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO^{\cdot} \tag{3.8}$$

$$RH + HO^{\cdot} \rightarrow R^{\cdot} + H_2O \tag{3.9}$$

Burada, RH organik kirleticiyi göstermektedir.

$$R^{\cdot} + Fe^{3+} \rightarrow R^+ + Fe^{2+} \tag{3.10}$$

$$Fe^{2+} + HO^{\cdot} \rightarrow Fe^{3+} + OH^- \tag{3.11}$$



Şekil 3.19 Elektrofenton mekanizması

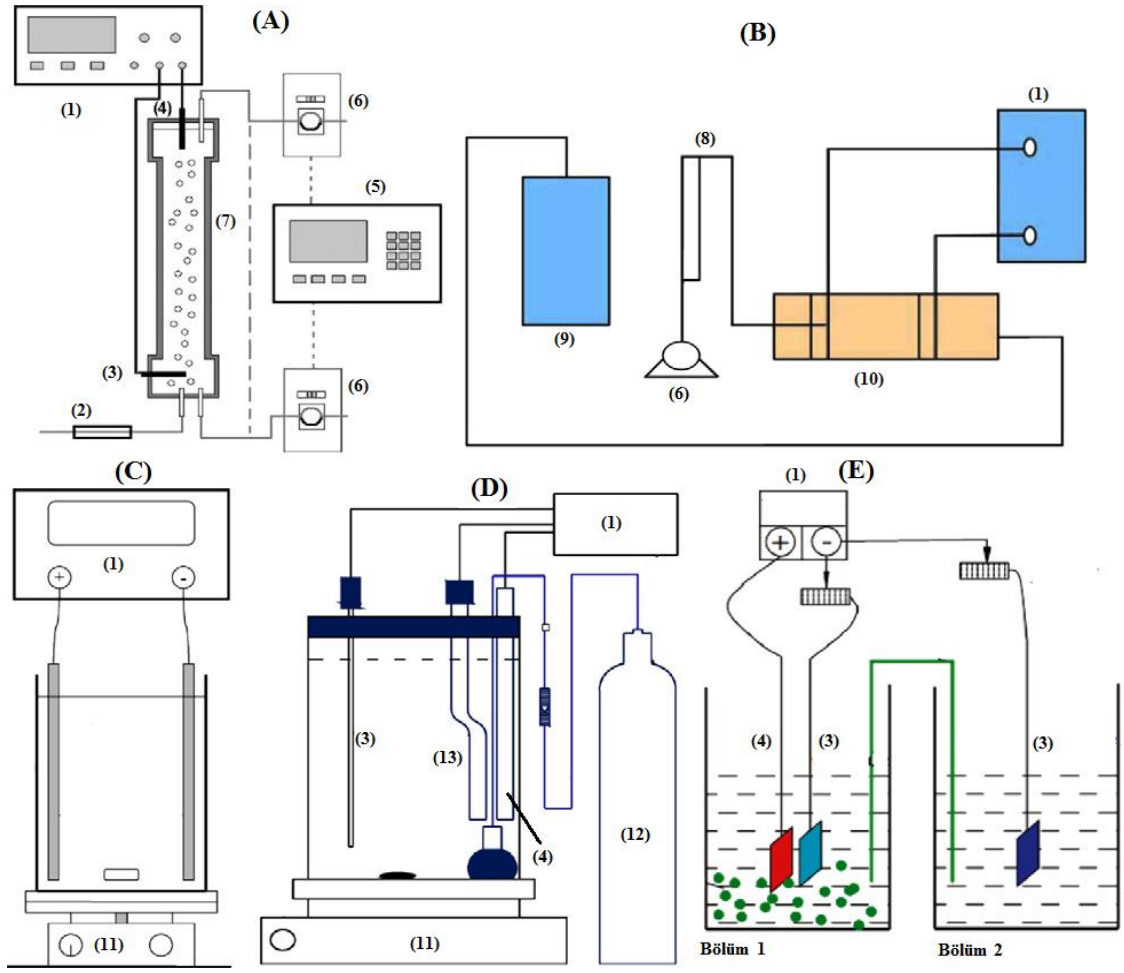
Elektrofenton yöntemler için kullanılan dört farklı reaktör şekil 3.20'da verilmektedir. Elektrofenton yönteminin önemli parçalarını bir tanesi elektrolit reaktörüdür. Araştırmacılar bu proses için çok çeşitli reaktörler kullanmıştır. Bazıları şunlardır; (1) *Kabarcık reaktör (BR)*: Şekil 3.20.a'da verilen bir tipik kabarcık reaktör Rosales vd. (2009) tarafından kullanılmıştır (Nidheesh ve Gandhimathi 2012). Bu elektrolitik sistemde anot veya katot olarak 3.14 cm^2 olan toplam temas yüzey alanına sahip çelik çubuklar ya da 1.27 cm^2 lik toplam temas yüzey alanına sahip olan grafit çubuklar kullanılmıştır. (2) *Filtre basınç reaktör (FPR):* Reçine atıkları arıtımında Prabhakaran vd (2009) tarafından kullanılan 2L kapasiteli tipik bir filtre basınç reaktör şekil 3.20.b'de verilmektedir. Sistem DC güç kaynağına bağlı bir elektrolitik hücresi, pompa, rezervuar ve debi ölçerden oluşmuştur. (3) *Bölünmüş çift elektrot elektrokimyasal hücre (DDEC)* : Kurt vd. (2007) kullanıldığı bir DDEC şekil 3.20.c'de verilmektedir. Bu sistemde anot ve katot olarak 5.0 cm^2 toplam efektif elektrot alanına sahip demir elektrotları ve reaktör olarak 0.5 L kapasiteli bir cam beher kullanılmıştır. (4) *Bölünmüş üç elektrot elektrokimyasal hücre (DTEC)*: DTEC'de DDEC'ye ek olarak referans elektrodu bulunmaktadır. Bu tür reaktörde potansiyel kontrollü elektroliz

gerçekleştirilir. Zhou vd. (2007) referans elektrot olarak bir doymuş kalomel elektrotu (SCE) kullanmışlardır (Nidheesh ve Gandhimathi, 2012). Bu araştırmacıların deney düzeneği şeması Şekil 3.20.d'de verilmektedir. (5) *Çift hücre bölüm (DCC) reaktör*: DCC reaktör iki bölümden oluşur. Yuan vd.(2011) rodamin B giderimi için bir DDC kullanmışlardır (Nidheesh ve Gandhimathi 2012). Sistemin birinci bölümünde anot ve katot elektrotlar yerleştirilirken diğer bölümüne sadece katot elektrot koyulmuştur (Şekil 3.20.e). İki bölümü bağlamak için K_2SO_4 ve ağar içeren bir tuz köprüsü kullanılmıştır. Su elektrolizinden H_2 ve O_2 mikro kabarcıklarının oluşumu bölüm 1'de gerçekleşmiştir. Bölüm 2'deki katot OH^{-}'i biriktirme amacıyla alternatif kaynak olarak kullanılmıştır. Bu bölümde bölüm 1'den gelen asidik atıksuyun nötrleştirilmesi gerçekleştirilmiştir (Nidheesh ve Gandhimathi 2012).

Daha önceden belirtildiği gibi elektrofenton için hem çözünmeyen hem çözünen elektrotlar kullanılabilir. Platin, bor katkılı elmas (BDD), karbon keçe, grafit, RuO_2 katkılı titanyum, IrO_2-RuO_2 katkılı titanyum, paslanmaz çelik ve demir son zamanlarda elektrofenton için kullanılan bazı elektrotlardır. Nidheesh ve Gandhimathi (2012) elektrofenton için literatürde en çok kullanılan (anot) elektrotun platin olduğunu belirtmişlerdir. Ancak bu elektrotun fiyatı çok yüksek olduğu için endüstrilerde atıksu arıtımında kullanılmasının mümkün olamayacağı düşünülmüştür.

Oksijen eklenme hızı, pH, sıcaklık, uygulanan akım yoğunluğu, yardımcı elektrot tipi, hidrojen peroksit derişimi ve eklenme şekli, Elektrotlar arası mesafe, Fe^{2+} derişimi elektrofenton arıtma verimini etkiler. Oksijen eklenme hızındaki artış hidrojen peroksit oluşum hızını arttırarak elektrofenton sistemi performansını sınırlar. pH elektrofenton verimini etkileyen çok önemli faktörlerden biridir. Genelde proses asidik ortamda gerçekleşir. Optimum değeri ise 2 ve 4 arası değişir. Sıcaklık elektrofentonu hem olumsuz hem de olumlu etkileyebilir. Yüksek sıcaklıkta oksijen çözünmesi azalabilir ve hidrojen peroksit kendi kendine parçalanır. Bunlar arıtma verimini azaltır. Ancak yüksek sıcaklıkta fenton tepkimesi (Denklem 2.8) hızı artabilir. Bu atış arıtma verimini artırabilir. Genel olarak akım, hidrojen peroksit derişimi ve Fe^{2+} derişimi artışları elektrofenton arıtma verimini artırır. Yardımcı elektrot derişimi artışı elektrofenton performansını artırır. Ancak bazı elektrolit diğerlerine göre daha hızlı arıtma sağlayabilir (Nidheesh ve Gandhimathi, 2012). Bu yöntem için KCl, NaCl, Na_2SO_4,

$NaNO_3$ ve $NaClO_4$ yardımcı elektrolit olarak kullanılmaktadır. Elektrofenton ile kirletici giderilmesinde elektrotlar arası mesafe en çok enerji tüketimini etkiler (Nidheesh ve Gandhimathi 2012).



Şekil 3.20 Elektrofenton için kullanılan sistemler

(1) doğru akım güç kaynağı, (2) hava kompresörü, (3) katot, (4) anot, (5) kontrol ünitesi, (6) pompalar, (7) geri akım, (8) rotametre, (9) depo, (10) elektrokimyasal reaktör, (11) manyetik karıştırıcı, (12) oksijen deposu, (13) doymuş kalomel elektrotu (SCE)

3.7.4 Elektrokoagülasyon (EC) prosesi

Matteson vd. (1995) elektrokoagülasyon ile atıksu arıtımının ilk olarak 1889'da İngiltere'de gerçekleştirildiğini kaydetmişlerdir. Daha sonra ABD'de 1909'da demir ve alüminyum elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyonla atıksuların arıtımı konusunda bir patent almışlardır. Büyük ölçekte EC ile içme sularının arıtımı 1946'da ABD'de ilk

olarak uygulanmıştır. Bu metotta alüminyum anotlar kullanılarak elektrokimyasal hidroliz ile alüminyum hidroksit flokları oluşturulur. Elektroliz ile oluşan flokların çökelmesi hızlıdır. İçme sularından renk giderimi gerçekleştirilmiş olur. Aynı sistem ile demir elektrotlar kullanılarak 1956'da İngiltere'de nehir suları arıtılmıştır. 1946 ve 1956 yıllarında yapılan iki araştırmada renk ve bulanıklık gideriminde yüksek kalitede arıtılmış suyun elde edilmesi sonuçların ümit verici olduğunu göstermiştir. Kimyasal koagülasyon prosesi ile karşılaştırıldığında yüksek başlangıç yatırım maliyetinden dolayı o yıllarda pek kabul görmemiştir. Son zamanlarda, atıksu arıtımında deşarj çıkışlarına getirilen sınırlamalardan dolayı elektrokoagülasyon yeniden gündeme gelmiştir (Kobya vd. 2008).

Elektrokoagülasyon süreçlerinde genellikle doğru akım (DC) ve doğru akım güç sağlayıcıları kullanılmaktadır. Ancak, 2011'de yapılan bir çalışmada, hem alternatif (AC) hem de doğru akım (DC) kullanılmıştır (Vasudevan vd. 2011). Bu araştırmanın ardında, AC'nin kullanıldığı alüminyum elektrot ile elektrokoagülasyon daha düşük enerji tüketimi ve yüksek arıtma verimini sağlamıştır. Böylece, elektrokoagülasyon süreçlerini etkileyen faktörlerden bahsederken elektrik akım tipi unutulmamalıdır.

Ayrıca, son zamanlarda, fiziksel arıtma yöntemlerinin dezavantajlarını tamamen yok etmek veya azaltmak için bu proseslerin elektrokoagülasyon ile kombinasyonu kullanılmaya başlamıştır. Bir çalışmada yerüstü su arıtımı için alüminyum elektrokoagülasyon-mikrofiltrasyon uygulanmıştır. Sonuçta, asidik pH ve orta düzeyli alüminyum dozajında memban tıkanmasının azaldığı gözlenmiştir (Gamage ve Chellama 2011).

Endüstriyel atık suların arıtımında oldukça iyi sonuçlar elde edilmesinin yanında kimyasal koagülasyonda olduğu gibi ikincil bir kirletici oluşturmaması yöntemin uygulanmasını cazip kılmaktadır. Ayrıca bu sürecin uygulanmasının artmasını sağlayan avantajlar aşağıdaki gibi özetlenebilir. Elektrokoagülasyon dezavantajlarının da gün geçtikçe azaldığı söylenebilir. Örneğin, elektrotun yenilenmesi bipolar veya monopolar şeklinde bağlanan çoklu elektrot sistemi kullanılarak ortadan kaldırılmıştır. Ayrıca, enerji tüketimi azalması için yardımcı elektrolit NaCl ve Na_2SO_4 gibi kullanılmaktadır.

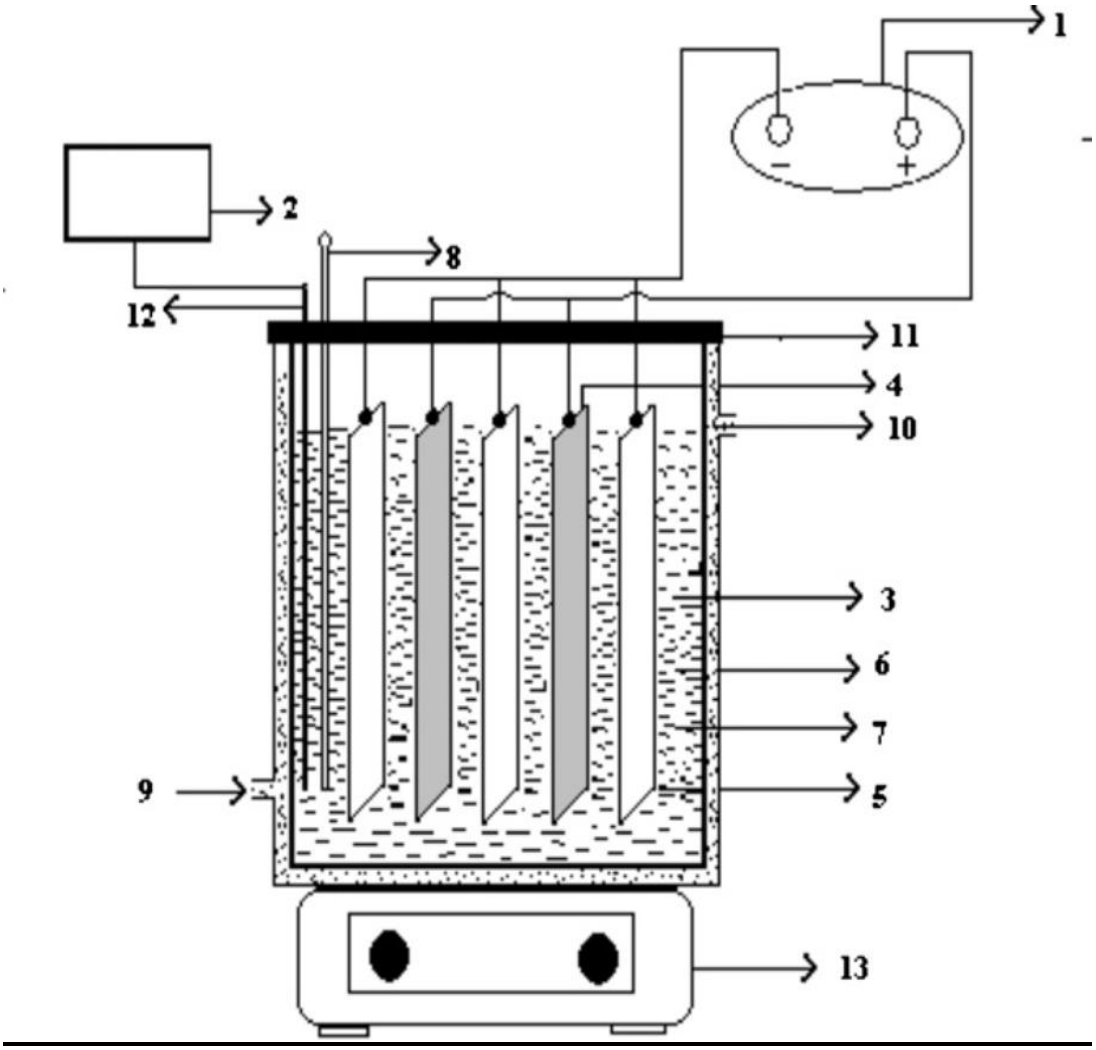
Elektrokoagülasyon için bir laboratuvar ölçekte deney düzeneği örneğin şekil 3.21'de verilmiştir.

EC'nin avantajları (Kobya vd. 2008):

- Basit araç gereç gerektirir. Ayrıca kolay işletme parametreleri ile iyi bir verim sunar.
- Atık suların elektrokoagülasyon metoduyla arıtılmasıyla renk ve koku giderimi iyi derecede sağlanır.
- Minimum seviyede çamur oluşmaktadır. Oluşan çamur temel olarak metal oksitleri/hidroksitleri içermesi nedeniyle kolay çökebilir ve susuzlaştırılabilir bir yapı sergilemektedir.
- Elektrokoagülasyon ile oluşturulan floklar kimyasal koagülasyonda oluşturulan floklara benzemekle birlikte daha az su ihtiva eden, daha kararlı ve büyük yapıya sahiptir. Bu nedenle arıtılmış sudan filtrasyon ile hızlı bir şekilde ayrılabilmektedir.
- Elektrokoagülasyon metodu ile arıtılan atık sular daha az toplam çözünmüş katı içeriğine sahiptir. Eğer suyun yeniden kullanımı söz konusu ise bu düşük toplam çözünmüş katı içeriği daha düşük su geri kazanım maliyeti gerektirecektir.
- Elektrokoagülasyon uygulamasında en küçük yüklü parçacıklar bunların hareket etmesine neden olan elektrik alan sayesinde koagüle olma eğilimi gösterdiğinden bu arıtma yöntemi kolloidal parçacıkların etkin bir şekilde giderilmesini mümkün kılmaktadır.
- Kimyasal madde kullanımından kaçınılır böylece kimyasal koagülasyonda ilave edilen yüksek derişimdeki kimyasalların sebep olduğu ikincil kirlenme olasılığı ve fazla miktardaki kimyasalların etkisizleştirilmesi problemi ortadan kalkar.
- Elektroliz sırasında oluşan gaz kabarcıkları flotasyonu hızlandırmaktadır.
- Elektrokoagülasyon pilindeki elektrolitik prosesler elektriksel olarak kontrol edilmekte bu yüzden daha az bakım gerektirmektedir.
- Birçok kirleticiyi bir arada giderir. Yani alternatif proseslerde belli kirleticileri gidermede birkaç proses ard arda kullanılır. Ancak elektrokoagülasyon bu kirleticileri tek bir prosesle giderebilmektedir.

EC'nin dezavantajları (Kobya vd. 2008):

- Elektrik maliyetinin yüksek olduğu yerlerde elektrokoagülasyon sisteminin işletme maliyeti de yüksek olabilir.
- Katotta elektrokoagülasyon pilinin performansını olumsuz yönde etkileyecek bir geçirimsiz oksit tabakası oluşabilir.
- Atıksu çözeltilerinin yüksek iletkenliğe sahip olması gerekir.



Şekil 3.21 Elektrokaogülasyon için deney düzeneği

(1) DC güç kaynağı, (2) pH metre, (3) elektrokimyasal hücre, (4) katotlar, (5) anotlar, (6) elektrolit, (7) ceket, (8) termostat, (9) termostat suyunun girişi, (10) termostat suyunun çıkışı, (11) PVC kapak, (12) pH sensörü, (13) manyetik karıştırıcı (Vasudevan vd. 2011)

3.7.4.1 Elektrokoagülasyon Aşamaları

EC proseslerinde genellikle ard arda üç aşamanın olduğu kabul edilmektedir (Gomes vd. 2007, Yang 2007, Abdelwahab vd. 2009). Bu mekanizmalar Alüminyum elektrot için şekil 3.22'de verilmektedir.

(a) Alüminyum elektrot için,

- Elektrotların yüzeylerinde elektrolitik reaksiyonlar;

Anodik tepkime

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^{-} \tag{3.12}$$

Katodik tepkime

$$3H_2O + 3e^{-} \rightarrow \frac{3}{2}H_2 + 3OH^{-} \tag{3.13}$$

- Sıvı fazda koagülant oluşumu:

$$Al^{3+} + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3H^{+} \tag{3.14}$$

- Koagülant üzerine kararsızlaştırılmış kirleticilerin (kk) adsorpsiyonu:

$$Al(OH)_3 + kk + \left[Al(OH)_3 - kk\right]flok \tag{3.15}$$

(b) Demir elektrot için,

- Elektrotların yüzeylerinde elektrolitik reaksiyonlar;

Anodik tepkime

$$4Fe \rightarrow 4Fe^{2+} + 8e^{-} \tag{3.16}$$

Katodik tepkime

$$8H_2O + 8e^{-} \rightarrow 4H_2 + 8OH^{-} \tag{3.17}$$

- Sıvı fazda koagülant oluşumu:

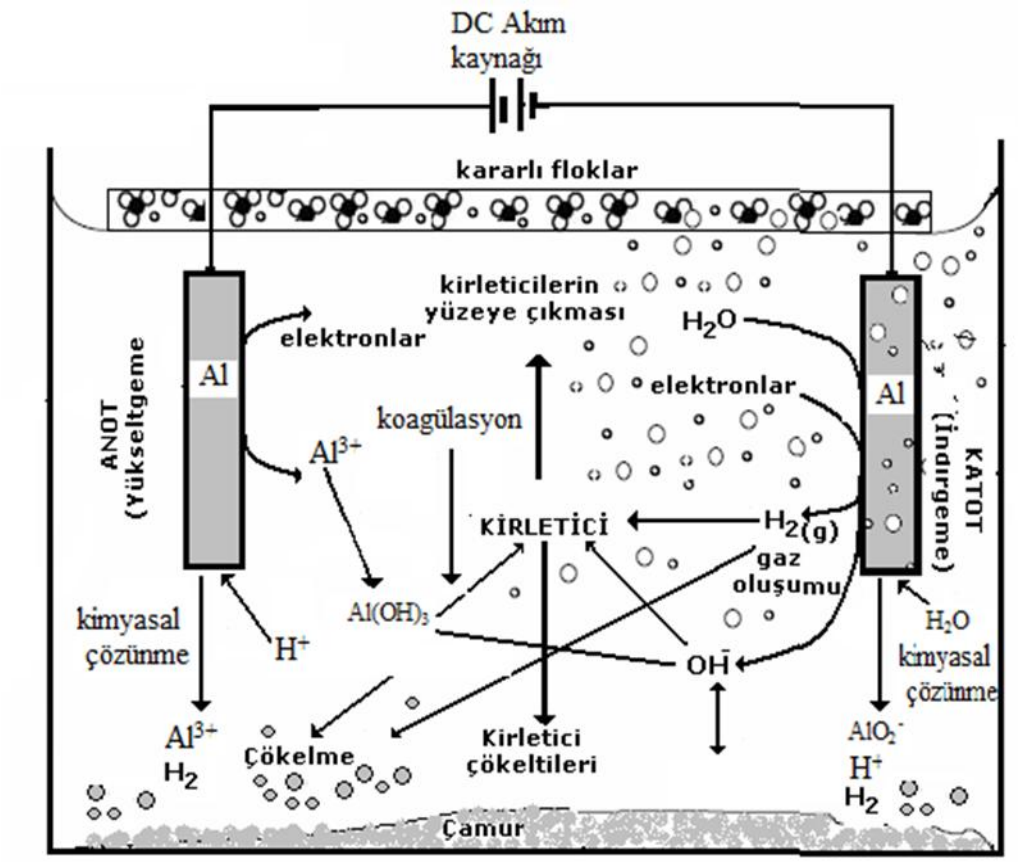
$$4Fe^{2+} + 10H_2O \xrightarrow{O_2 / hava} 4Fe(OH)_3 + 8H^+ \quad (3.18)$$

- Koagülant üzerine kararsızlaştırılmış kirleticilerin (kk) adsorpsiyonu:

$$4Fe(OH)_3 + kk \rightarrow [Fe(OH)_3 - kk]flok \quad (3.19)$$

Ayrıca anodik potansiyel yeterince yüksek olunca oksijen oluşumu da gerçekleşebilir (Behbahani vd. 2011). Bu olay aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \quad (3.20)$$



Şekil 3.22 Elektrokoagülasyon mekanizmaları

Şekil 3.22'de gösterilen reaktörde oluşan elektrot çözünmesi yukarıda anlatılmıştır.

3.7.4.2 Elektrokoagülasyon üzerine elektrik yükünün etkisi

EC mekanizması oldukça kompleks olup; genellikle elektrokoagülasyonun yanı sıra olası üç mekanizma: elektroflotasyon, elektrooksidasyon ve adsorpsiyon sözkonusudur.

Bu mekanizmaların hepsi akım yüküne oldukça bağlıdır. Elektrik yükü (Qe) kesikli bir EC prosesinde atıksudan kirleticilerin giderimi üzerine akımın etkisi şeklinde ifade edilir (Denklem (3.21)).

$$Q_e = \frac{nIt}{V} \tag{3.21}$$

Bu ifadede, n, I, t, V, ve Q_e sırasıyla, hücre sayısı, akım(A), elektroliz süresi, reaktördeki arıtılan su veya atıksuyun hacmi (L veya m^3) başına elektrik yüküdür (1 L veya m^3 başına Faraday). Hem anotlardan Al veya Fe çözünmesi ve hem de katotlardan H_2 gazının oluşan miktarı Q_e ile orantılıdır. Sürekli sistemde akış hızı Q_L dikkate alınarak yukarıdaki eşitlik aşağıdaki şekilde yazılır (Denklem (3.22)):

$$Q_e = \frac{nI}{Q_L} \tag{3.22}$$

Genellikle Q_L'nin artmasıyla Q_e azalacağı için kirleticilerin giderim verimi Q_L artışı ile azalır. Akım yükünün artışı ile elektrolitik oksidasyon, çözünen anot miktarının artışı ve adsorpsiyon ile daha yüksek kirletici giderim verimi elde edilebilir, fakat elektroliz veya EC süreci voltajı hızlı bir şekilde arttığından elektrik tüketimi ve enerji maliyeti artmaktadır. Bundan dolayı EC prosesinde optimum bir akım yükünün belirlenmesi önemlidir.

3.7.4.3 Elektrokoagülasyon üzerine yardımcı elektrolit derişiminin etkisi

Arıtmada çözeltinin iletkenliği elektrokimyasal prosesler için önemli bir faktördür. Çünkü böyle süreçler elektrot yüzeyinden çözeltiye ve çözeltiden elektrot yüzeyine elektron alışveriş tepkimelerine dayanmaktadır. Elektrolit derişiminin artmasıyla atıksu iletkenliğinin değişimi hücre voltajını azaltarak enerji tüketimini etkiler. EC prosesinde atıksuyun iletkenliği belli bir değerde ohm olarak direnci sınırlamak için yeterli olmalıdır. NaCl ilavesi uygun bir seviyede atıksuyun elektriksel iletkenliğini artırmak için gereklidir. Ayrıca, bu yardımcı elektrolitin ilave edilmesi elektrokoagülasyon sürecinin arıtma verimini ve kullanılan elektrotların yüzeylerindeki pasif maddeleri yok ederek çözünmesini etkiler (Abdelwahab vd. 2009).

3.7.4.4 Elektrokoagülasyon üzerine akım yoğunluğunun etkisi

Akif elektrotların yüzey alanı başına elektrotlara uygulanan elektrik akımı akım yoğunluğu olarak tanımlanır. Elektrokoagülasyonda sadece çözünen metal miktarı değil aynı zamanda sürecin arıtma verimini etkileyebilen gaz kabarcıklarının (H_2) oluşum hızıda akım yoğunluğuna bağlıdır (Holt vd. 2005). Ayrıca, Khosla vd. (1991)'nin bildirdiklerine göre akım yoğunluğunun artması gaz kabarcıklarının yoğunluğunu artırırken onların boyutunun azaltmasına neden olmaktadır. Sonuçta yukarı doğru daha büyük gaz akışı ve kirleticilerin daha hızlı giderimi ve çamur flotasyonu gözlenmektedir (Kobya vd. 2008) . Faraday kanununa göre çözünen elektrot miktarı (D_f), akım ve elektroliz süresi ile doğru orantılıdır. Bu ilişki denklem (3.23)'te verilmiştir.

$$D_F = \frac{ItM}{zF} \tag{3.23}$$

Bu eşitlikte, *F*, *Z*, *M*, *t* ve D_F sırasıyla Faraday sabiti (96485.3399 Coulomb/mol), elektroliz süresince iyon başına elektrotun verdiği elektron sayısı (Z_{Al} = 3; Z_{Fe} = 2), çözünen elektrotun molekül kütlesi (M_{Fe} = 56 g/mol, M_{Al} = 27 g/mol), elektroliz süresi (t) ve faradik elektrot dozudur (Faraday kanuna göre tüketilen elektrot miktarı) .

Elektrokoagülasyon sürecinde reaktördeki atıksuyun veya çözeltinin ısınması gibi olumsuz etkilerin ortaya çıkmasını önlemenin yanı sıra aşırı O_2 oluşumundan kaçınmak için limit değerde bir akım yoğunluğu tavsiye edilir. Yüksek akım yoğunluklarında hızlı bir şekilde anot çözünerek çözeltiye alüminyum iyonları verir, elektrot başına hesaplanan giderim veriminin azaldığı görülebilir. Tavsiye edilen akım yoğunluğu 10-3000 A/m^2 ve düşük kirlilik yüküne sahip atık sularda Al dozajı 0.03-0.25 g/L'dir (Kobya vd. 2008).

3.7.4.5 Elektrokoagülasyon verimi üzerine sıcaklık etkisi

Elektrokimyasal yöntemlerde sıcaklık artması elektrik akım geçişinden dolayı molekülerin birbirlerine çarpmasından meydana gelir. Almanya'da, Teknik Üniversite Braunschweig'deki Cianciulli ve Wätzig elektrokimya proseslerinde bir kılcal damarda elektroforezde elektrik akımı ve sıcaklık arasındaki ilişkiyi araştırmışlardır. Sonuç olarak, sıcaklığın kılcal damar boyunca elektrik akımının büyüklüğü ile doğrusal olarak

arttığını gözlenlemişlerdir (Evans 2011). Ancak çok sayıda araştırmada, sıvıdan elektrik akım geçilirken ısı oluşumu olasılığı dikkate alınmadan, deneylerin sadece oda sıcaklığında yapıldığı rapor edilmektedir (Kobya vd. 2003, Gao vd. 2010).

Sıcaklığın elektrokoagülasyon verimi üzerine olumlu veya olumsuz etkisi olabilir. Yüksek sıcaklıkta yapılan elektrokoagülasyonda, alüminyum çözünmesi ve su parçalanması ile oluşan aktif koagülantların ($Al(OH)_3$) çökmemesi ve kararsız flokların oluşumu gözlenebilir. Sonuç olarak, sıcaklık bu işlem verimi üzerinde olumsuz etkilere sahip olur. Katal ve Pahlavanzadeh (2011), ağır metaller içeren çözelti arıtımında kullanılan bir elektrokoagülasyon sürecinin arıtım verimi üzerinde sıcaklığın olumsuz etkisini rapor etmişlerdir. Diğer taraftan, El-Naas vd. (2009) sıcaklık ve pH değerinin elektrokoagülasyonda KOİ ve sülfat giderme hızına etkisinin önemli olmadığını gözlemlemişlerdir. Sonuçta, optimum sıcaklık olarak 25 ^{o}C'yi seçmişlerdir. Ancak, elektroliz süresi uzun olduğunda süreç verimine sıcaklığın önemli etkisi olabilir. Bundan dolayı, sıcaklığı istenilen değerde tutulması gerekmektedir.

3.7.4.6 Elektrot çözünmesi ve akım verimliliği

Elektrokoagülasyon yöntemlerinde en yaygın olarak kullanılan çözünen elektrotlar alüminyum (Al) ve demir (Fe) metallerinden oluşturulmaktadır. Bu elektrotlarla ile yüksek arıtma verimi elde edilebilir. Fakat bu da giderilecek kirleticilerin türüne bağlıdır. Al elektrotlar atıksulardan renk gideriminde Fe elektrotlardan daha iyi sonuçlar verebilir. Çünkü Fe elektrotlar çözünürken yeşil veya sarı kahverengi gibi renkleri yaratabilir (Kobya vd. 2008). Ancak, yapılan bir araştırmanın sonucunda elektrokoagülasyon ile arsenik gideriminde MP-S bağlantısı ile Fe elektrot, Al elektroda göre daha yüksek arıtma verimi, daha düşük enerji tüketimi ve işletme maliyetini sağlamıştır (Kobya vd. 2011).

Elektrokoagülasyon süreçlerinde ilk ve en önemli adım elektrot çözünmesidir. Teorik olarak elektrokoagülasyonda çözünen elektrot miktarı Faraday elektroliz yasasından türetilen eşitlikten hesaplanır (Denklem 3.23). Bir elektrokoagülasyon çalışmasında, Fe elektrot çözünmesi bu elektroliz kuralına uyarken deneysel Al elektrot dozunun faradik dozundan daha büyük olduğu bulunmuştur (Gu vd. 2009). Elektrokoagülasyon

proseslerinde deneysel olarak tüketilen elektrot miktarının teorik elektrot tüketimine (yüzde) oranı akım verimi olarak tanımlanır (Denklem (3.11)) .

$$CE = \frac{D}{D_F} \times 100 \tag{3.24}$$

Bu eşitlikte, *CE* ve *D* sırası ile akım verimliliği ve deneysel olarak tüketilen elektrot miktarıdır. DF Denklem (3.10)'da tanımlanmıştır.

Elektrokimyasal yan etkilerden dolayı gerçek elektrot tüketimi atıksu özellikleri ve işletme koşullarına bağlı olarak teorik değerden fazla veya az olabilir. Al elektrotların (katot ve anot) kullanıldığı elektrokoagülasyon süreçlerinde hem kimyasal hem de elektrokimyasal yolla çözünme gerçekleşebilir (Mouedhen vd. 2008, Gu vd. 2009). Deneysel Al dozu faradik Al dozundan daha büyük olduğunda akım verimliliği 1'den büyük olur ve elektrot çözünmesine kimyasal çözünmenin katıldığına inanılmaktadır. Anot elektrot etrafında gerçekleşen su parçalanma reaksiyonları kimyasal elektrot çözünmesini ilerletmektedir. Bu tepkimeler anolit pH değerini azaltır ve aşağına verilen denklem ile ifade edilirler (Denklem (3.15) – (3.28)):

$$Al^{3+}_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} \Rightarrow Al(OH)^{2+}_{(aq)} + H^+_{(aq)} \tag{3.25}$$

$$Al(OH)^{2+}_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} \Rightarrow Al(OH)_2^{+}_{(aq)} + H^+_{(aq)} \tag{3.26}$$

$$Al(OH)_2^{+}_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} \Rightarrow Al(OH)_{3\ (s)} + H^+_{(aq)} \tag{3.27}$$

Oluşan protonlar aşağıdaki tepkimeye göre Al elektrotta indirgenir:

$$Al_{(s)} + 3H^+_{(aq)} \Rightarrow Al^{3+}_{(aq)} + {}^3\!/_2 H_{2(g)} \tag{3.28}$$

Anotta olduğu gibi katotta da kimyasal elektrot çözünmesi olabilir. Birincil katodik tepkime hidrojen gazı olduğundan katolit pH'i bazik olmaktadır. Pourbaix (1974) göre katolitin bazik pH değeri öncelikle katot Al elektrotun dış korunma tabakasını bozarak elektrotun kimyasal yolla çözünmesini ilerletir ve bu bölgede gerçekleşen kimyasal olay Denklem (3.29) ve (3.30)'de verilmiştir (Gu vd. 2009).

$$AlOOH_{(s)} + OH^-_{(aq)} \Rightarrow AlO_2^-{}_{(aq)} + H_2O_{(s)} \quad (3.29)$$

$$Al_{(s)} + 2H_2O_{(s)} \Rightarrow AlO_2^-{}_{(aq)} + \tfrac{3}{2}H_{2(g)} + H^+_{(aq)} \quad (3.30)$$

Ayrıca, elektrotların elektrolitik çözünmesi hem anot hem katotta gerçekleşebilir. Bu da akım verimliliğinin birden büyük olmasının başka bir sebebidir. Can (2002)'a göre katodik çözünmenin nedeni katot yüzey alanı ve dolayısıyla katodik akım yoğunluğudur (Kobya vd. 2008). Bunun için gerçekleştirilen iki elektrokoagülasyon deneyinde aynı akım uygulanmış, birinci durumda anot ve katot elektrotların yüzey alanları eşit tutulmuş dolayısıyla anodik ve katodik akım yoğunlukları eşit tutulmuş ve sonuçta katodik çözünme anodik çözünmenin %46 sı kadar gerçekleşmiştir. İkinci durumda ise anot elektrotun yüzey alanı sabit tutulup katot elektrotun yüzey alanı %50 azaltılarak yarıya indirilmiş dolayısıyla katodik akım yoğunluğu 2 katına çıkmış ve katodik çözünme anodik çözünmenin %88'i kadar gerçekleşmiştir. Bu her iki deneydeki pH artışı eşit seviyede gerçekleşmiştir.

3.7.4.7 Elektrokoagülasyon süreçlerinde enerji tüketimi

Genel olarak elektrokimyasal arıtım yöntemlerinde enerji tüketimi işletme maliyetinin önemli bir parçasıdır. Elektrokoagülasyon yöntemlerinde enerji tüketimi arıtılan atıksuyun (çözelti) hacmi (Denklem (3.32)) veya giderilen kirletici kütlesi (kg) (Denklem (3.31)) başına hesaplanır.

$$E_{enerji}(kWh/kgkirletici) = \frac{VIt}{v_{çözelti}C_{kirletici}} \quad (3.31)$$

$$E\ (kWh/m^3çözelti) = \frac{VIt}{v_{çözelti}} \quad (3.32)$$

Burada, E, V, I, t, $v_{çözelti}$ ve $C_{kirletici}$ sırasıyla enerji tüketimi (kWh/kg veya kWh/m^3), hücre voltajı (volt), akım (amper), elektroliz süresi (saat), arıtılan atıksuyun (çözelti) hacmi (m^3) ve belli sürede(t saat) kirleticinin giderimi (derişim farkı).

Elektroliz esnasında akım sabit iken hücre potansiyel zamanla değişmekte olursa, enerji tüketimi Denklem (3.33) kullanılarak hesaplanır.

$$E(kWh/m^3 çözelti) = \frac{I}{v_{çözelti}} \int_0^t V \, dt \qquad (3.33)$$

Denklem (3.31)-(3.33)'de görüldüğü gibi enerji tüketimi, hücre voltajı, elektrik akımı ve elektroliz süresinin arttırılması ile artar. Sabit elektrik akımı ve belli bir elektroliz süresinde yapılan elektrokoagülasyon deneylerinde kg veya m^3 başına enerji tüketimi tek hücre voltajı ile değişir. Bu durumda, enerji tüketimini etkileyen faktörler arıtılan atıksuyun iletkenliği ve elektrotlar arası mesafedir. Atıksudaki iyonları arttırmak için sodyum klorür (NaCl) , sodyum sülfat (Na_2SO_4) gibi yardımcı elektrolit kullanılmaktadır. Atıksuyun iletkenliği arttırılması ve elektrotlar arası mesafenin azaltılması elektrokoagülasyon reaktöründeki atıksuyun ısınmasına neden olur ve elektrot aşırı potansiyeli ile birlikte ohmik direncini düşürerek hücre voltajını azaltır. Ayrıca, elektrotların bağlantı şekilleri de enerji tüketimini etkileyebilir.

3.7.4.8 Elektrokoagülasyon süreçlerinde elektrotların bağlantı şekilleri

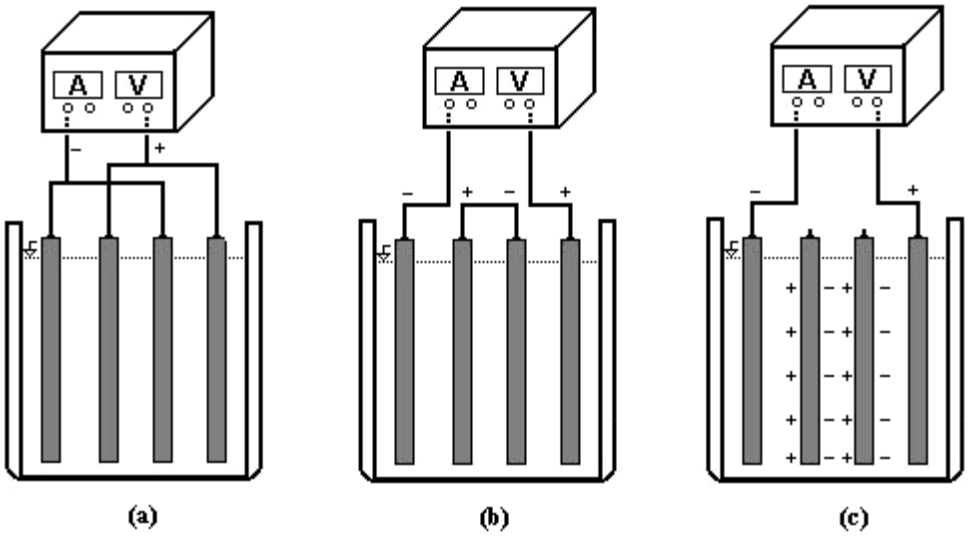
En basit bir EC reaktörü, bir elektrolit içine daldırılmış bir anot ve bir katottan oluşmaktadır. Çözünen anot ve katot elektrotlar bir güç kaynağına bağlanır. Bu durumda, anotta elektrooksidasyon olurken katot pasif kalır. Fakat bu durum atıksu arıtımı için uygun değildir; çünkü metal elektrotların yeterli miktarda çözünmesi için kullanılan elektrotların geniş yüzey alanına sahip olmaları gerekmektedir (Kobya vd. 2008).

Genel olarak elektrokoagülasyon (kesikli ve sürekli) reaktöründe anot ve katot elektrotlar paralel tek kutuplu (MP-P), seri tek kutuplu (MP-S) veya paralel çift kutuplu olarak bağlanmaktadır. Şekil 3.23.a'da görüldüğü gibi MP-P bağlantıda katot elektrotlar ve anot elektrotlar ayrı ayrı birbirlerine bağlandıktan sonra bir güç kaynağına bağlanmaktadır.

Tek kutuplu (monopolar) elektrotların seri bağlanmasında, her bir çözünen anot elektrot çiftleri birbirine bağlanmaktadır. Diğer taraftan ise monopolar anot ve katot elektrotlar

bir güç kaynağına bağlıdır. İçteki çözünen anot elektrotların en dıştaki monopolar anot veya katot elektrotlar ile bir bağlantısı bulunmamaktadır (Şekil 3.23.b). Seri bağlı elektrot kullanılan EC reaktörlerinde ortama verilen akımın geçmesi için daha yüksek bir potansiyel fark uygulanması gerekmektedir. Çünkü seri bağlı EC reaktörlerinde direnç daha yüksektir. Bu yüzden reaktör içinde her yerde akım aynı değerdedir (Kobya vd. 2008).

Paralel çift kutuplu bağlantıda bir güç kaynağına bağlı monopolar anot ve katot elektrot arasına birbiri ile bağlantısı olmayan çözünen anot elektrotlar yerleştirilir (Şekil 3.23.c). Bu EC reaktör şekli, prosesin kullanım ve işletim kolaylığı amacıyla düzenlenir. EC reaktöründeki sıvı çözeltiye elektrik akımı uygulandığında, ortadaki çözünen bağımsız anot elektrotların bir yüzü anot diğer yüzü katot gibi davranmaktadır. Böylece elektrokimyasal arıtım esnasında elektrotların pozitif tarafında anodik negatif tarafında ise katodik reaksiyonlar oluşur.



(a) MP-P sistemi (b) MP-S sistemi (c) BP-P sistemi

Şekil 3.23 Elektrokoagülasyon süreçlerinde elektrot bağlantı şekilleri (Kobya vd. 2011)

3.8 Yanıt Yüzey Metodu (RSM)

RSM, deneyleri tasarlamak, modelleri oluşturmak, seçilen faktörlerin bağıl önemini ve etkileşimleri değerlendirmek ve belirtilen yanıtları optimize etmek için kullanılan etkili

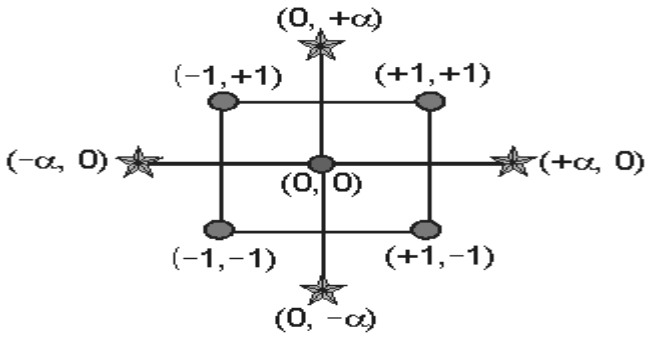
istatistik teknolojileridir. Bu yöntem üç adımdan oluşmaktadır. Bunlar: deney tasarımı, veri analizi ve en iyileme (optimizasyon).

3.8.1 Deney tasarımı

RSM'de merkezi karmaşık tasarım (CCD), Box Behnken tasarımı (BBD) ve D-optimal tasarımı kullanılmaktadır. Bu tasarımlar aşağıdaki gibi özetlenebilir.

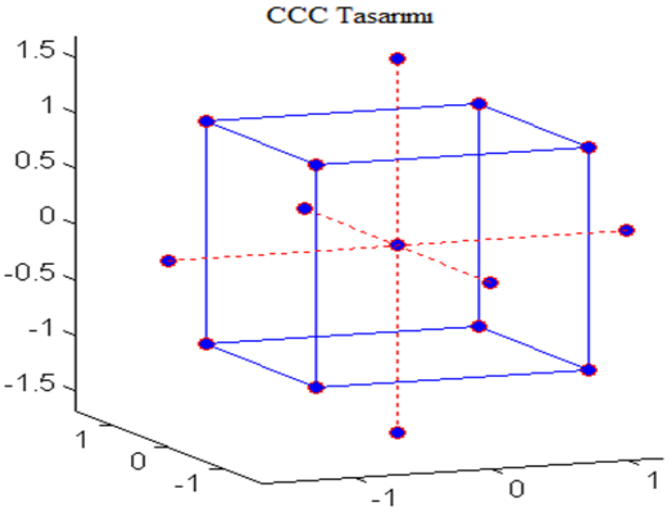
3.8.1.1 Merkezi karmaşık tasarım (CCD)

Farklı çok değişkenlere bağlı prosesleri optimizasyonda en çok merkezi karmaşık tasarım uygulanmaktadır. Merkezi kompozit tasarımlarında her faktörün 5 seviyesi (-α, -1, 0, 1, ve + α) gerektir. Bir CCD içinde üç tasarım nokta grubu vardır. Bunlar, faktöriyel noktaları: tam veya kesri olabilir, merkez noktaları ve eksenel noktalar (veya yıldız noktaları). Tasarımın faktöriyel noktaları faktörlerin +1 ve -1 seviyeleri tüm muhtemel kombinasyonları oluşmaktadır. İki faktör durumu için dört tasarım noktaları vardır: (-1, -1) (+1, -1) (-1, +1) (+1, +1) . Kesri faktöriyel noktalarında faktörlerin kombinasyonlarının kısmı kullanılır. Bu tasarımlar 5-30 faktör için mevcuttur. Yıldız noktalarında tek bir faktöre +/- alpha değerleri verilirken diğer bütün faktörleri sıfır alır (yani kodlanmış merkez değeri). İki faktör durumu için yıldız noktaları: (-α, 0) (+α , 0) (0, - α) (0, + α). Merkezi noktalarında, tüm faktörlerin değerleri kodlu olarak 0 (yanı merkez değerleri) olur. İki faktör durumu için merkez (0, 0). Merkezi noktaları genelde deneysel hata (pure error) iyi bir tahmin almak için 4-6 kez tekrarlanır. Şekil 3.24'te iki faktörlü tasarım için kodlu birimde mevcut noktalar ve yerleri gösterilmektedir (Stat-Ease 2005).

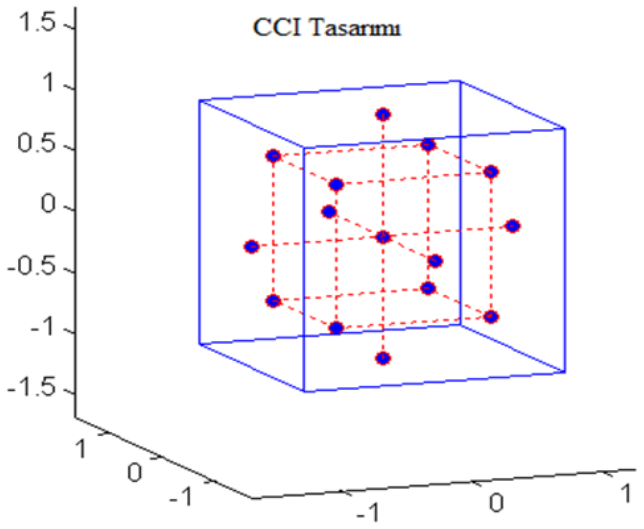


Şekil 3.24 Merkezi karmaşık tasarımın noktaları

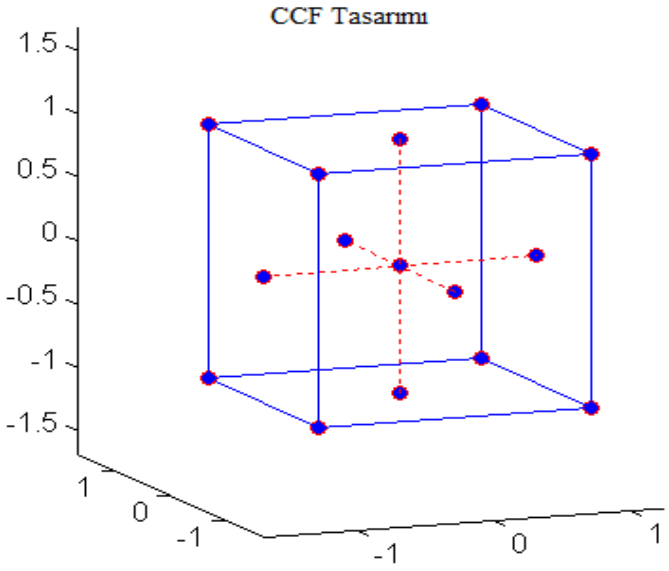
Merkezi kompozit tasarımlarının üç tipi vardır: kısıtlı merkez kompozit (CCC), yazıtlı merkezi karmaşık tasarım (CCI) ve yüz merkezli merkezi karmaşık tasarım (CCF). CCF ve CCI bir alfa değeri ile CCC'den farklıdır. CCF için negatif ve pozitif alfa değeri minimum ve maksimum tasarım noktalarına eşittir. CCC ve CCI her faktörün 5 seviyesi (-α, -1, 0, +1, + α) gerektirirken CCF sadece 3 düzey (-1, 0, +1) gerektirir, Ancak, tüm CCD için deney sayısı aynıdır. CCD tasarımların en iyisi CCC'dir. Şekil 3.25'te gösterildiği gibi CCC için tasarım alanı küpü çevrelemektedir. Faktöriyel noktaları küpün köşesinde bulunmaktadır. CCI faktöriyel noktaları birden küçük olduğu için tasarım alanı küpün içinde yer almaktadır (Şekil 3.26). CCF için alfa değerleri faktöriyel noktalarının değerlerine eşit olduğu için CCF tasarım alanı küpün yüzlerinde gözükür (Şekil 3.27). Bu şekillerde bulunan çeşitli CCD tasarımları üç faktör durumu içindir. CCC ve CCI için üç faktörlü birer tasarım matrisi örneği çizelge 3.6'da verilmektedir. Bu çizelgedeki değerler gerçektir (kodlanmış değil). Bu çizelgede seri numarası 1'den 8'e kadar olan faktöriyel noktalarıdır. Seri numarası 8-14 ve 15-20 ise sırasıyla yıldız ve merkez noktalarıdır. x1, x_2 ve x_3'ün maksimum (+1) , minimum(-1) ve orta (0) değerleri sırasıyla 20, 10 ve 15'tir. CCC tasarımında – α ve + α deneysel değeri 6.6 ve 23.4'tür. CCI tasarımında – α ve + α değerleri 20 ve 10'dur (yani maksimum ve minimum değeri). Aynı şekilde, CCF tasarımına bir örnek çizelge 3.8'de verilmektedir. O çizelgede görüldüğü gibi minimum ve maksimum değerleri (10 ve 20) ile – α ve + α değerleri (10 ve 20) aynıdır.



Şekil 3.25 Üç faktörlü kısıtlı merkez kompozit (CCC)
(http://www.mathworks.com/help/stats/ccdesign.html 2013)



Şekil 3.26 Üç faktörlü yazıtlı merkezi karmaşık tasarım (CCI)
(http://www.mathworks.com/help/stats/ccdesign.html 2013)



Şekil 3.27 Üç faktörlü yüz merkezli merkezi karmaşık tasarım (CCF)
(http://www.mathworks.com/help/stats/ccdesign.html 2013)

Çizelge 3.6 Üç faktörlü CCC ve CCI için tasarım matrisleri (http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pri/section3/pri3363.html 2013)

Sınırlı Merkez Kompozit (CCC)				Yazıtlı Merkez Kompozit (CCI)			
Deney nu	X_1	X_2	X_3	Deney nu	X_1	X_2	X_3
1	10	10	10	1	12	12	12
2	20	10	10	2	18	12	12
3	10	20	10	3	12	18	12
4	20	20	10	4	18	18	12
5	10	10	20	5	12	12	18
6	20	10	20	6	18	12	18
7	10	20	20	7	12	12	18
8	20	20	20	8	18	18	18
9	6.6	15	15	9	10	15	15
10	23.4	15	15	10	20	15	15
11	15	6.6	15	11	15	10	15
12	15	23.4	15	12	15	20	15
13	15	15	6.6	13	15	15	10
14	15	15	23.4	14	15	15	20
15	15	15	15	15	15	15	15
16	15	15	15	16	15	15	15
17	15	15	15	17	15	15	15
18	15	15	15	18	15	15	15
19	15	15	15	19	15	15	15
20	15	15	15	20	15	15	15

3.8.1.2 Box Behnken tasarımı (BBD)

5 seviye gerektiren CCD'nın aksine BBD yanıt faktörleri ile ilgilidir genel kuadratik model katsayılarının hesaplanması için üç faktör düzeyi gerektirir. BBD diğer faktörleri orta düzeyde tutarken faktörlerin her bir çiftinin 2^2 faktöriyel noktaları (üç faktör için:[-1 -1 0]) ve birkaç orta noktasından ([0 0 0]) oluşur. BBD en az 3 faktör için kullanılabilir. Örnek olarak kodlanmış faktörler içeren bir BBD Çizelge 3.7'de

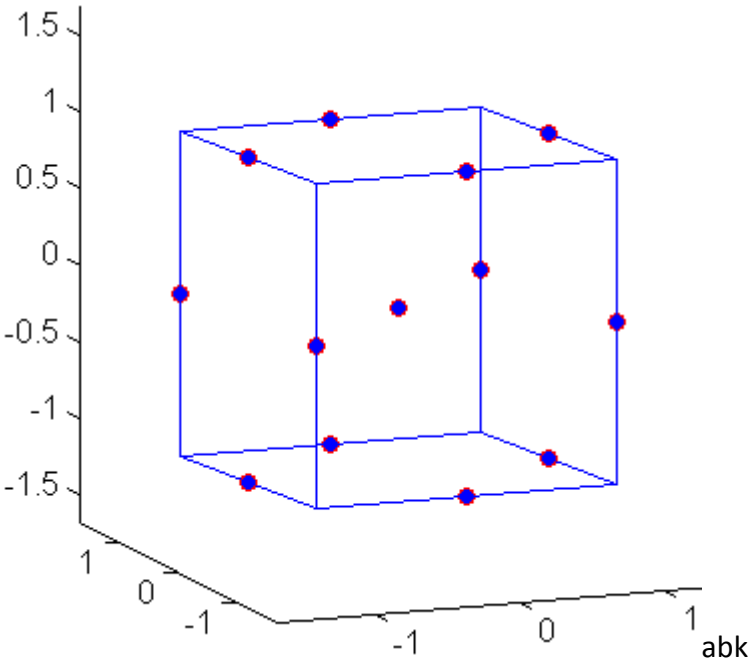
verilmektedir. Gerçek faktörlü BBD tasarımının bir örneği Çizelge 3.8'de bulunmaktadır. BBD tasarım alanının köşesinde (Şekil 3.28) hiç deney noktası bulunmamaktadır (yani CCD tasarımları gibi faktöriyel (tek +1 ve -1) içeren kombinasyonları yoktur). Böylece, BBD deneycilerin aşırı faktör kombinasyonları çalışmamasını sağlar.

Çizelge 3.7 Bir 3-faktör BBD tasarımı
(http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pri/section3/pri3363.html 2013)

Deney nu	X_1	X_2	X_3
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

BBD'nin iki avantajı vardır (Lawson 2010). Birincisi, BBD'nin her bir faktörünün 3 seviyede değişmesini gerektirmesidir. Gerçek örnek deneyler tasarlanmaktaysa, bu deneyleri daha az maliyetli hale getirebilir. İkincisi, BBD aynı faktör sayısı için CCD'dan daha az deney sayısı sağlamaktadır. Örnek olarak, 3-faktör deney tasarım için CCD 20 deney sayısı gerektirirken BBD (sadece 3 merkez nokta ile) 15 deney sayısı gerektirmektedir. Bu ikinci avantajı 4 faktör için mevcut değildir. 4-faktör deney tasarımı için sadece 3 merkez nokta için deney seçilir hem CCD hem de BBD ile toplam

27 deney sayısı elde edilir. BBD'nın dezavantajı ise 2^k tasarımı ile başlayan iki aşamadan oluşturulmamasıdır (Lawson 2010). Bu durum 3-faktör BBD gösteren Şekil 3.27'de görülebilir. Tasarım alanının (küpün) köşesinde hiç deney noktaları bulunmamaktadır. Bundan dolayı deneyci doğrusal modelin yeterince faktörleri ve tepkiler arasındaki ilişkiyi temsil ettiğinden emin ise bir BBD kullanılması tavsiye edilir (Lawson 2010).



Şekil 3.28 Bir 3-faktör BBD tasarımı
(http://www.mathworks.com/help/stats/ccdesign.html 2013)

Çizelge 3.8 3-faktör CCF ve BBD tasarım matrisleri
(http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pri/section3/pri3363.html 2013)

Yüz merkezli merkez kompozit (CCF) tasarımı				Box-Behnken tasarımı (BBD)			
Deney nu	X_1	X_2	X_3	Deney nu	X_1	X_2	X_3
1	10	10	10	1	10	10	15
2	20	10	10	2	20	10	15
3	10	20	10	3	10	20	15
4	20	20	10	4	20	20	15
5	10	10	20	5	10	15	10
6	20	10	20	6	20	15	10
7	10	20	20	7	10	15	20

Çizelge 3.8 3-faktör CCF ve BBD tasarım matrisleri (devam)

8	20	20	20	8	20	15	20
9	10	15	15	9	15	10	10
10	20	15	15	10	15	20	10
11	15	10	15	11	15	10	20
12	15	20	15	12	15	20	20
13	15	15	10	13	15	15	15
14	15	15	20	14	15	15	15
15	15	15	15	15	15	15	15
16	15	15	15				
17	15	15	15				
18	15	15	15				
19	15	15	15				
20	15	15	15				

3.8.1.3 D-optimal RSM tasarımı

CCD ve BBD tasarımlarıyla iyi sonuç elde edilmediğinde D-optimal tasarımının kullanılması iyi bir seçimdir. D-optimal tasarım tüm mümkün deneylerin en iyi alt kümesini içeren bir bilgisayar destekli tasarımdır. D-optimal tasarımda seçilen bir kriter, matematiksel model ve istenilen deney sayısına bağlı olarak, bir seçim işlemi ile en iyi tasarım oluşturulur. Böylece, bu yöntem deney tasarlamada bir eniyileme yöntemidir. D-optimal tasarımında deneysel bölge düzensiz olunca, önceden yapılan deneyler dahil edilmesi gerektiğinde, nitel faktörleri ikiden fazla seviye olduğunda, tasarım noktaları sayısının azaltılması zorunluluğu olduğunda, özel regresyon modellerine uyulması gerektiğinde veya aynı tasarımda proses faktörleri (hız, sıcaklık vb.) çıktı içerik faktörleri (prosese bağlı olarak ürünü temsil edenler) vardığında kullanılabilir (Triefenbach 2008).

D-optimalite kriteri bilgi matrisinin determinantını (|X'X|) maksimize ederek modelin katsayılarının farklılığını azaltır. D-optimal tasarımında birinci aşama aday kümesi oluşturulmasıdır. Aday kümesi deneyde sayılan çeşitli faktör düzeylerinin tüm mümkün kombinasyonunu içerir. Sonra, aday kümesinden seçilen modele , kritere ve istenilen

deney sayısına göre bilgisayar algoritması vasıtasıyla D-optiamal tasarım elde edilir. Ancak, D-optimal oluşturma işlemi yazılım paketinin tipine göre değişebilir. Bir örnek olarak, Minitab ortamında 3 faktör ve 12 deney sayısı içeren bir D-optimal tasarım matrisi oluşturalım. Bu yazılımda aday kümesi CCD veya BBD kullanılarak oluşturulur. Bundan istenilen deney sayısına göre en iyi deney seti seçilir. Ayrıca, istenilen deney sayısına bağlı olarak model seçenekleri verilir. Bu örnek için CCD'den oluşturulan ve kodlanmış faktörleri içeren aday kümesi Çizelge 3.9'de verilmektedir. Son en iyi tasarım matrisi ise Çizelge 3.10'da gösterilmektedir. Çizelge 3.10'da verilen tasarım matrisinde deney numarası aday tasarımındaki deney sırasıyla göstermektedir. Aynı örnek için Design Expert'te elde edilen en iyi tasarımı Çizelge 3.11 ve 3.12'de verilmektedir. Bu yazılımın işleyişi Minitab'ınkinden daha farklıdır. Design Expert'te aday kümesi kullanıcı tarafından seçilmemektedir.

Çizelge 3.9 Minitab ortamında üç faktörlü deney tasarımı için aday kümesi

Deney Nu	X_1	X_2	X_3
1	0	0	0
2	0	0	0
3	-1	1	-1
4	1	1	1
5	0	0	2
6	0	2	0
7	-1	1	1
8	0	0	0
9	0	-2	0
10	1	1	-1
11	0	0	-2
12	0	0	0
13	2	0	0
14	-1	-1	-1
15	0	0	0
16	-2	0	0
17	1	-1	-1
18	0	0	0
19	1	-1	1
20	-1	-1	1

Çizelge 3.10 Minitab ortamında üç faktörlü D-optimal tasarımı

Deney Nu	X_1	X_2	X_3
5	0	0	2
14	-1	-1	-1
16	-2	0	0
3	-1	1	-1
7	-1	1	1
1	0	0	0
20	-1	-1	1
4	1	1	1
10	1	1	-1
17	1	1	-1
19	1	-1	1
6	0	2	0

Çizelge 3.11 Design Expert ortamında üç kodlanmış faktörlü D-optimal tasarımı

Deney Nu	X_1	X_2	X_3
1	1	-1	-1
2	-1	1	1
3	1	0.278	-1
4	-1	1	-0.294
5	-1	0	-1
6	-0.002	0.002	0.002
7	1	-1	0.277
8	-0.276	-1	-1
9	-1	-0.299	1
10	0.299	1	1
11	1	1	0
12	0	1	-1

Çizelge 3.12 Design Expert ortamında üç (gerçek) faktörlü D-optimal tasarımı

Deney Nu	X_1	X_2	X_3
1	20	10	10
2	10	20	20
3	20	16.39	10
4	10	20	13.53
5	10	15	10
6	14.99	15.01	15.01
7	20	10	16.38
8	13.62	10	10
9	10	13.51	20
10	16.49	20	20
11	20	20	15
12	15	20	10

3.8.1.4 Bir faktör RSM tasarımı

Bu tasarım bir sayısal faktör için bir kübik modelin kadar oluşturulmasını sağlar. Gerekli düzeylerin sayısı, tahmini istediğiniz polinom sırasına bağlıdır. Üç tek faktör düzeyleri (-1, 0, 1) artı çoğaltır bir doğrusal model için uyum eksikliği ve saf hata belirlenmesini sağlar. Beş tek faktör düzeyleri (-1, - .5, 0, .5, 1) artı çoğaltır bir kuadratik model için uyum eksikliği ve saf hata hesaplanır. (- .666, -1, .333, 0, .333, .666, 1) yedi bir tek faktör düzeyleri artı çoğaltır ile bir küp modeli için uyum eksikliği ve saf hata belirlenir. Çizelge 3.13 ve 3.14'te üç farklı model için bir faktör tasarımı bulunmaktadır. Bu çizelgede görüldüğü gibi bir faktör tasarımı lineer, kuadratik ve kübik model için sırasıyla 5, 7 ve 10 deney sayısı gerektirmektedir.

Çizelge 3.13 Üç farklı model için kodlanmış değerler içeren bir faktör tasarımı

	X_1		
Deney Nu	Lineer model	Kuadratik model	Kübik model
1	1	1	0.33
2	0	-0.5	0
3	1	0.5	0.67
4	-1	-1	-0.67
5	-1	1	-1
6		0	-1
7		-1	1
8			-0.33
9			1
10			0

Çizelge 3.14 Üç farklı model için gerçek değerler içeren bir faktör tasarımı

	X_1		
Deney Nu	Lineer model	Kuadratik model	Kübik model
1	10	15	11.67
2	15	20	10
3	10	17.5	13.34
4	20	10	16.66
5	20	12.5	15
6		10	18.33
7		20	10
8			20
9			20
10			15

3.8.2 Veri analizi

Bu kısımda, deney sonuçları model kullanılarak değerlendirilir. Genel olarak, RSM'de cevapları analiz için lineer, kuadratik veya kübik model kullanılabilir. RSM'nin genel polinom modeli Denklem (3.34) verilmektedir. Geliştirilen modelin deney sonuçlarına uyumluluğu ve istatistiksel önemini bilmek için f-değer, p-değer, uyum eksikliği, R^2 gibi varyans analiz (ANOVA) sonuçları kullanılmaktadır.

Aslında, p-değeri, istatistiksel anlamlılık demektir. Bir sonucun istatistiksel anlamlılığı örneklemdeki gözlemlenen ilişki (değişkenler arasında) veya farklılığın (ortalamalar hakkında) sadece şans eseri oluşması ihtimalidir ve bu örneğin seçildiği popülasyonda bu tip bir ilişki veya farklılık bulunmamaktadır. Daha doğrusu, bir sonucun istatistiksel anlamlılığı bize sonucun doğru (popülasyonu temsil etmesi bakımından) olarak kabul edilme derecesini söyler. Yani p-değeri bir sonucun azalan bir indexte reliability'sini gösterir. P-değeri küçüldükçe, bulguların geçerli olma olasılığı o derecede artar. P değeri gözlemlenen sonucumuzun geçerli olduğu görüşünü, yani sonucun "popülasyonu temsilcisi" olduğunu içeren hata ihtimalini gösterir (Parmaksız 2006).

Modelin istatistiksel önemi için f-değerinin büyük olması istenirken p-değerin 0.05'ten küçük olması gerekir (Stat-Ease 2005). Modelin deney sonuçlarına uyması için R^2 değeri bire yakın ve uyum eksikliğinin 0.05'ten büyük olması gerekmektedir.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{k} \beta_i X_i + \sum_{i<j}^{k} \beta_{ij} X_\iota X_j + \sum \beta_{\iota\iota} X_\iota^2 + \ldots \qquad (3.34)$$

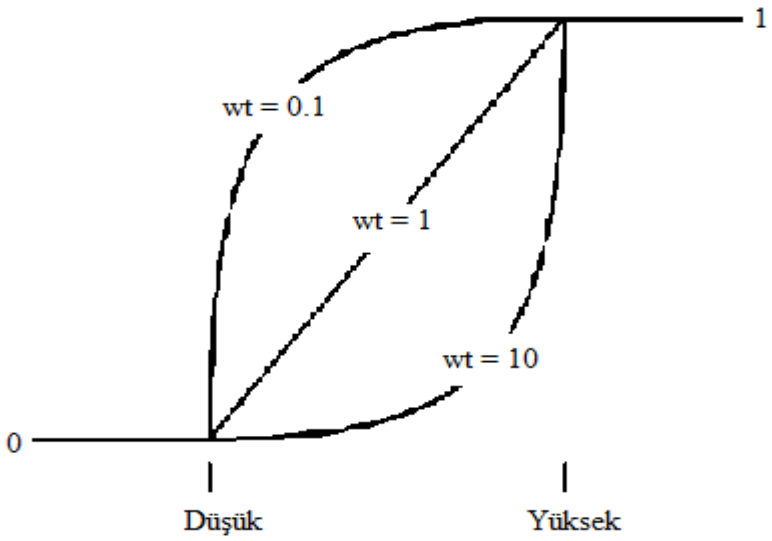
Burada, Y, X β_0, β_i β_{ij} ve β_{ii} sırasıyla cevap (bağımlı değişken), faktör (bağımsız değişken), sabit, lineer terimin katsayısı, etkileşim teriminin katsayısı ve kuadratik terimin katsayısıdır.

3.8.3 Optimizasyon

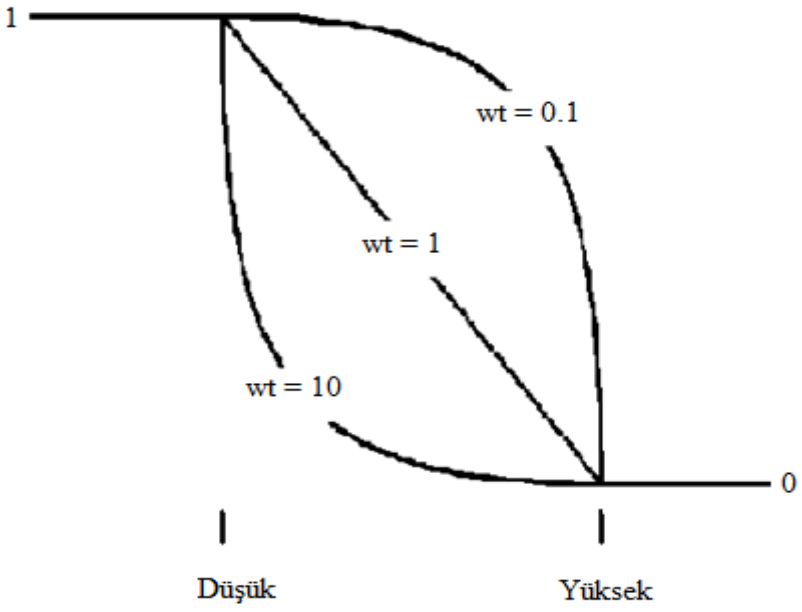
RSM yöntemlerinde en önemli ve son basamak incelenen sistem veya prosesin optimum şartlarının belirlenmesidir. Optimizasyondan önce deney sonuçlarının analiz edilmesi şarttır. Optimizasyon sayısal veya grafiksel olarak yapılabilir.

3.8.3.1 Sayısal optimizasyon

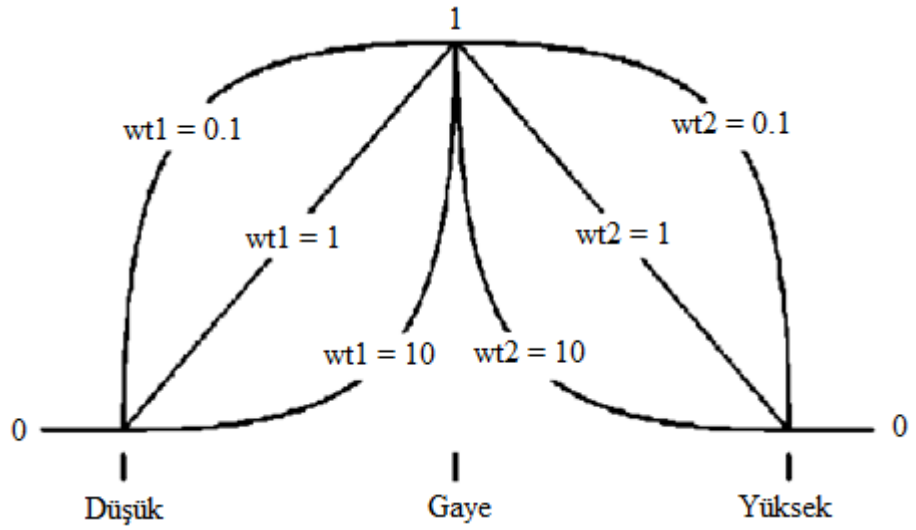
Sayısal optimizasyonda ilk olarak cevap ve faktörlerin hedefleri, önemleri ve ağırlık faktörları belirlenir. Mümkün hedefler: maksimize et (maksimize), minimize et (minimize), gaye (faktör/cevap değerleri aralığından tek bir değer), faktör/cevap değerleri aralığı (tek gaye değil), hiç (sadece cevap için mevcuttur) ve kesin bir değere ayarla (sadece faktörler için kullanılır) şeklinde sıralanabilir. Optimizasyondaki her bir parametre için maksimum ve minimum değerler sağlanmalıdır. Önem faktörlerin ne kadar önemli olduğunu veya isteğe bağlı değerliliğini göstermektedir. Önem sayısal olarak değeri 1 ve 5 arası değişir. Bir faktörün veya cevabın en önemli olması istenildiğinde 5 (sembol olarak: +++++) verilir. Bir ağırlık faktörü kendine özgü istenirlik fonksiyonunun şeklini ayarlamak için bir hedefe atanabilir. Faktör/cevap ağırlığı değerleri 0.1 ve 10 arası değişir. 1'den büyük ağırlık faktörü cevap/faktör hedefine daha fazla önem verir, 1'den küçük ağırlık faktörü, hedefe daha az önem verir. Cevabın istenirlik şekli ağırlık faktörü değerine göre değişir. Ağırlık faktörü 1 olunca cevabın istenirliği faktör ile lineer bir şekilde değişir. Genelde, artan ağırlık faktörü (en fazla 10) sonucu hedefe doğru hareket ettirir, azaltılmış ağırlık faktörü (en az 0.1) tam tersi bir etki yaratır. Farklı hedefler için cevap istenirlikleri Şekil 3.29-3.32'de verilmektedir (Stat-Ease 2005). Şekillerde görüldüğü gibi ağırlık faktörü 0.1, 1 ve 10 olduğunda hedefe göre istenirlik farklı değişmektedir. Ayrıca, istenen ağırlık faktörü sayısı hedefe bağlıdır. Maksimum ve minimum hedefler tek bir ağırlık faktörü değeri gerektirebilir. Gaye hedefin kullanılması için 2 ağırlık faktörü sayısı girilmesi gerekir. Aralıkta hedef için ağırlık faktörü girilmesine gerek yoktur. Otomatik olarak minimum ve maksimum ağırlık faktörü için 1 kullanılmaktadır. Böylece aralıkta hedef daima lineer grafik gösterir. Burada sayısal optimizasyon için bütün bahsedilen durumlar "Design Expert" yazılımında mevcuttur. Başka bir yazılımda farklı olabilir.



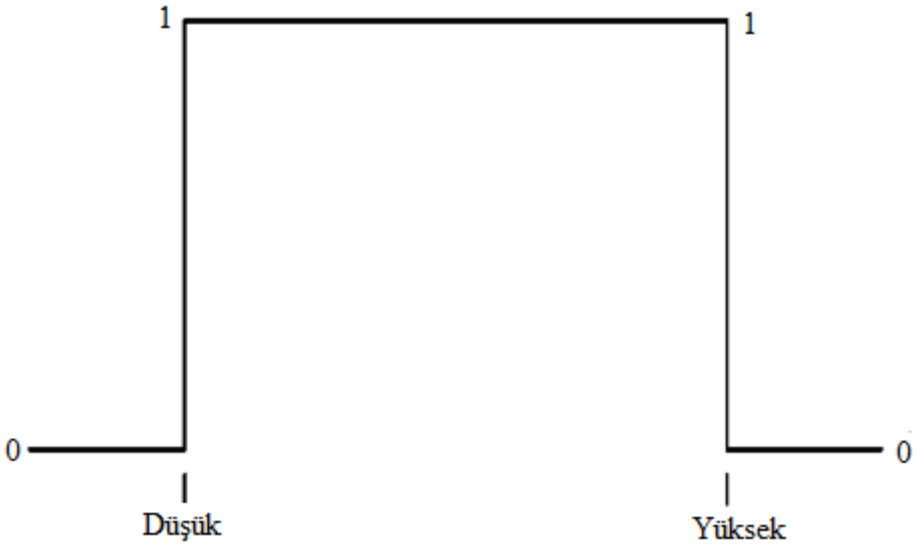
Şekil 3.29 Maksimum hedef için istenirlik şekilleri



Şekil 3.30 Minimum hedef için istenirlik şekilleri



Şekil 3.31 Gaye hedef için istenirlik şekilleri

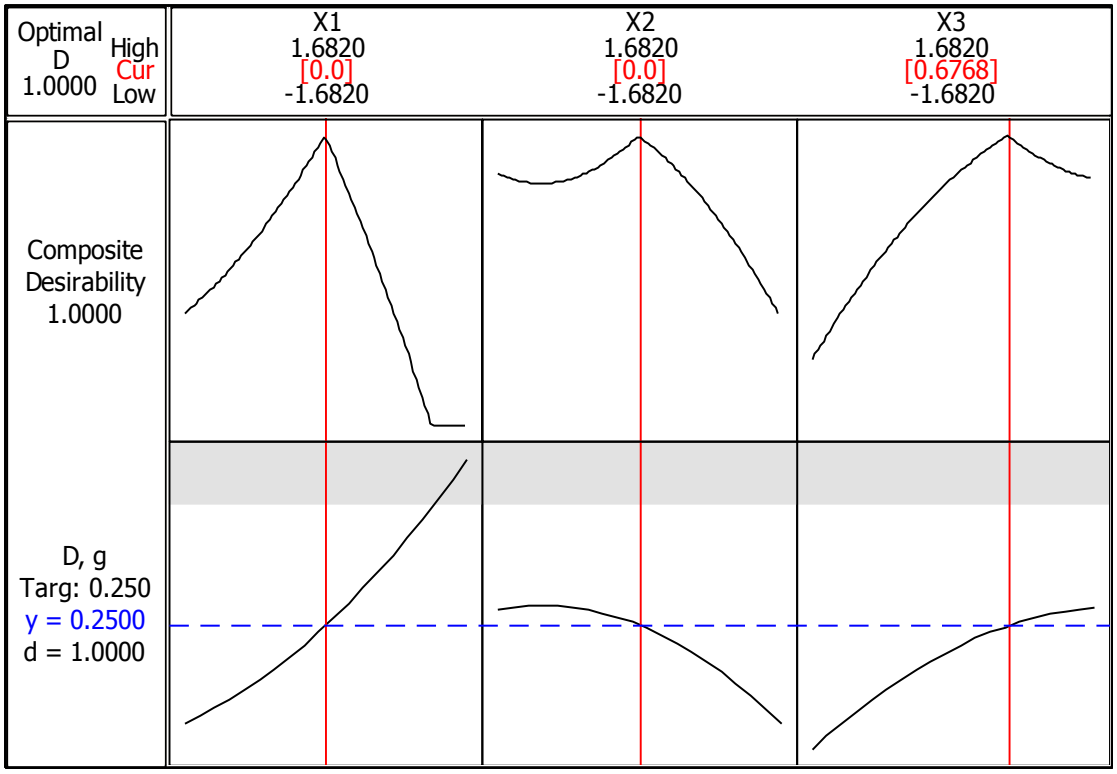


Şekil 3.32 Aralıkta hedef için istenirlik şekilleri

3.8.3.2 Grafiksel optimizasyon

Grafik optimizasyonu kontur (çevre çizgisi) grafiklerinin bir üstyazım çizgesini üretir. Bu yöntemle optimize edilecek proses veya sistem en az 3 bileşen veya 2 sayısal proses değişkenine sahip olmak zorundadır. Yani, sayısal optimizasyonun aksine tek faktörlü sistem için uygulanmaz. "Minitab" yazılımında tek bulunan optimizasyon grafiksel optimizasyondur. Bu yöntem için üç hedef (maksimum, minimum ve gaye)

bulunmaktadır. Ayrıca optimizasyon kriteri olarak sadece cevabın minimum ve maksimum deneysel değeri, ağırlık faktörü (0.1-10) ve önem (1-5) değerlerinin belirlenmesi gerekmektedir. Kriter girildikten sonra program kendi optimum şartlarını ve cevap değerini bulup, optimizasyon çizgesini çizer. Bu grafikte başlangıç faktör değerleri olarak bulunan optimum şartlar kullanılır. Şekil 3.33'te bir grafiksel optimizasyon sonucu gösterilmektedir. Burada cevabın 0.25 olması hedeflenmiştir. Kriter: ağırlık faktörü ve önem değeri 1 olarak girilmiştir. Sonuçta kodlanmış birimde her bir faktör için 1.682 optimum değer bulunmuştur. Yani X_1=1.682, X_2=1.682 ve X_3=1.682. grafikte optimum cevap Y ile gösterilmektedir.



Şekil 3.33 Bir grafiksel optimizasyon sonucu örneği (hedef olarak gaye kullanılmıştır)

3.9 Proses Kontrol

Proses kontrol karlılık ve sistemin ürünlerinin kalitesini artırırken prosesin güvenli işlemesini sağlayan bir kimya mühendisliği dalıdır. Ayrıca genel anlamda bakılırsa, proses kontrol ürün üretilirken proses değişkenlerini (sıcaklık, basınç, derişim vb.) istenilen değerlerde tutmak için kullanılan yöntemlerle ilgilidir. Proses kontrol manuel ve otomatik olarak gerçekleşebilir. Manuel kontrolde proses çıktı veya ölçülen

değişkenini istenen değere getirmek için ayar değişkeni elle ayarlanır. Bilgisayar programı (algoritma) kullanarak el değmeden gerçekleşen kontrollere otomatik kontrol denir.

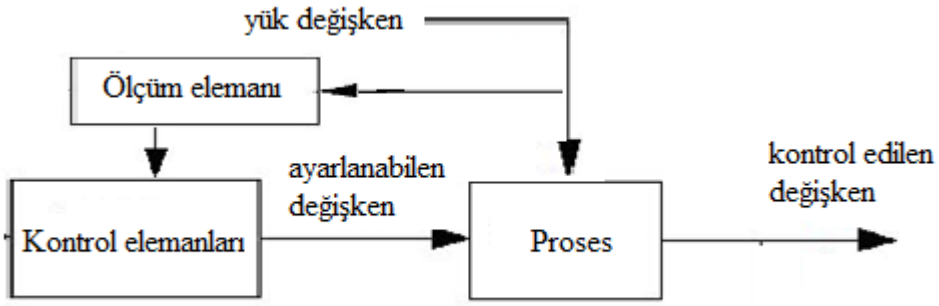
Otomatik kontrolde amaç yüksek kalite, güvenlik ve karlılık elde etmektir. Bunun için kontrol sistemleri vana açma, pompa yavaşlatma veya ısıtıcı açma gibi işlemleri yaparken sürekli olarak proses değişkenlerini (sıcaklık, basınç, seviye, akış ve derişim gibi) ölçer ve ölçülen değeri istenen değerine getirmeyi sağlar.

3.9.1 Proses kontrol yöntemleri

Kontrol sistemine göre proses kontrolün iki türü vardır. Bunlar: İleri beslemeli ve geri beslemeli kontrol. Bu kontrol yöntemleri standart kontrol metodu olarak bilinir (Bequette 2003). Kontrol edici çeşidine bağlı olarak, oransal kontrol, oransal integral kontrol, oransal integral türevsel kontrol, tahmin edici kontroller, fuzzy kontrol gibi algoritmalar mevcuttur. Bu bölümde, İleri beslemeli ve geri beslemeli kontrol, PID kontrol ve fuzzy kontrol anlatılacaktır.

3.9.1.1 İleri beslemeli kontrol

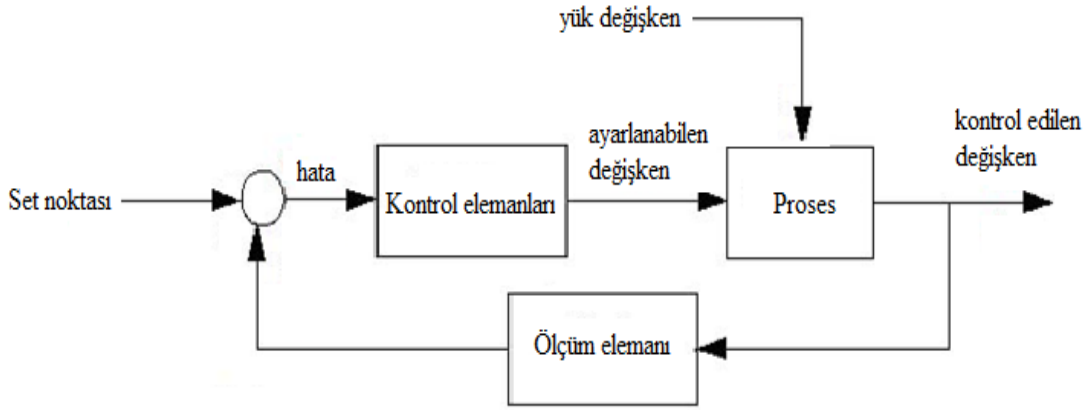
İleri beslemeli kontrol sistemleri, bozucu etkilere karşı önceden tanımlı bir şekilde tepki gösterirler; bu bakımdan sistemin ve bozucu etkilerin önceden çok iyi tanınmış olması gerekir (İleri beslemeli Kontrol: http://www.bilisimsozlugu.net/feedforward%20control 2013). İleri besleme kontrolunun avantajı çıkış değişkeni etkilenmeden önce bozucu etkiye sahip değişkenin (yük değişkeni) ölçülmesi ve bozucu etkiyi kontrol amacıyla ayarlanabilen değişkenin değiştirmesidir. Ancak bu yöntem kontrol edilen üzerine yük etkisini ölçmemesinden dolayı mükemmel kontrol sağlayamayabilir. Sonuç olarak geri beslemeli kontrol sistemleri daha çok tercih edilir. İleri beslemeli için temel blok diyagramı Şekil 3.34'te verilmektedir.



Şekil 3.34 İleri beslemeli kontrol temel blok diyagramı

3.9.1.2 Geri beslemeli kontrol

Geri beslemeli sistemler kapalı hat sistemler olarak da bilinir. Bu yöntemde yük değişkeni ölçülmesi (ileri beslenmesi kontrolde olduğu gibi) yerine proses çıkış değişkeni (kontrol edilen değişken) ölçülür, istenilen değerle karşılaştırılır ve buradan çıkan hata değerine göre ayarlanabilen değişken değiştirilir. Şekil 3.35 geri beslemeli kontrol temel blok diyagramını göstermektedir.

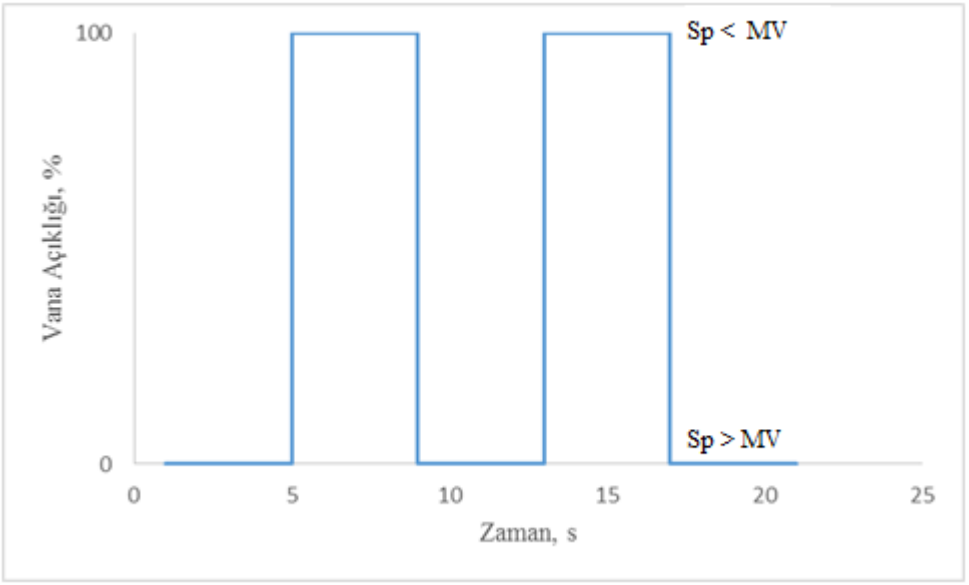


Şekil 3.35 Geri beslemeli kontrol temel blok diyagramı

3.9.1.3 On/off kontrol

Otomatik geri beslemeli sistemlerde en temel kontrol yöntemi on-off kontroldur. Bu tür sistemde son kontrol elemanı (örneğin vana, pompa) ya tamamen açık ya da tamamen kapalı olur. Böylece, ayarlanabilen değişkenin sadece iki değeri vardır (yan 0 ve 1). Çıkış değişkeni set noktasından daha az olduğunda, son kontrol elemanı tam olarak açar ve ölçülen değer set noktası değerinden daha büyük olduğunda, vana kapanır, on-off

kontrol böyle bir şekilde çalışır. Şekil 3.36'da görüldüğü gibi set noktası (sp) ölçülen proses çıkışı değerinden (MV) küçük olunca vana %100 açıktır, ancak set noktası ölçülen çıkış değerinden büyük olduğunda vana %0 açıktır. Set noktasına ulaşıldıktan sonra vananın çok hızlı açıp kapanması vananın bozulmasına sebep olabilir. Bunu önlemek için on-off kontrol fonksiyonuna ölü bandı eklenebilir. Ölü bandı tam kontrol aralığına diferansiyel boşluk oranıdır. Ölü bandı, vana durumu değiştirilmeden önce kontrol edilen değişken (örneğin sıcaklık) değerinin, belirli miktarda set noktasının yukarısına ya da altına değişmesini sağlar. Örneğin, 100 ^{o}C sıcaklık set noktasınına % 8 ölü bandı uygulanmaktaysa ölçülen çıkış değeri 98 ^{o}C olunca vana açılır ve ölçülen sıcaklık değeri 102 ^{o}C olunca vana kapanır.



Şekil 3.36 On-off kontrol sistemi çalışma şekli

3.9.1.4 Oransal-integral-türevsel (PID) kontrol

PID kontrol ediciler doğrusal sistemler için oldukça etkili olduğu tasarım kolaylığı ve ucuz maliyeti nedeniyle endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Rao vd. 2010). Bu kontrol edicinin kontrol sistemlerinde hata düzeltme, proses kararlaştırma, ve lineer olmayan ve zamanla değişen sistemleri kontrol etme yeteneği bilinir (Zho vd. 2012). PID kontrol ediciler üç farklı kontrol parametresi içerir. Her birinin fonksiyonu farklıdır. Oransal kontrol edici (K_P) zaman artışı ve yatışkın hal hatası azaltır. İntegral kontrol parametresi (K_I) sabit veya adım girişi için kararlı hal hatasının ortadan

kaldırılmasında etkilidir, ancak geçiş yanıtını daha yavaş yapabilir. Türev kontrol (K_D) sistemin kararlılığını artırır, seti aşmayı (overshoot) azaltır ve geçiş yanıtını iyileştirme etkisi vardır. Bu üç kontrol parametresi beraber kullanıldığında PID algoritması (Denklem (3.35)) oluşur (http://ctms.engin.umich.edu). PID kontrol kullanılması aşağıdakilere sonuçları sağlar:

1. Türevsel kontrol ile ana bozuculara hızlı yanıt
2. Oransal kontrol ile ana dalgalanmalar olmaksızın prosesin set noktasında tutulması
3. İntegral kontrol ile offsetin kaldırılması

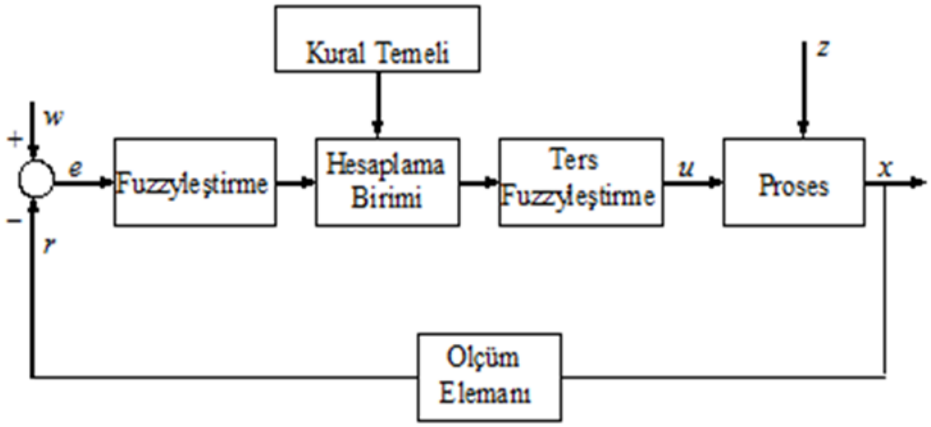
$$u(t) = K_C e(t) + K_I \int e(t)dt + K_D \frac{de}{dt} \tag{3.35}$$

PID parametreleri ayarlama deneme ve yanılma (trial and error) veya çeşitli bilimsel yöntemler kullanılarak yapılabilir. Deneme ve yanılma yöntemi tahmine dayalıdır. Her parametrenin etkisine önce tek tek ve sonra bir arada bakılır, uygun parametreleri bulana kadar denemeye devam edilir. Bu yöntemle, iyi kontrol sonuç elde edilebilir. Ancak uzun zaman alabilir. Bilimsel yöntemde kontrol edilecek prosesten elde edilen veriler kullanarak oransal-integral-türevsel kontrol parametreleri ayarlanır. Cohen-Coon, Ziegler-Nicols gibi oransal-integral-türevsel (PID) kontrol parametreleri ayarlama yöntemleri bilimsel yöntem olarak bilinir. Bu yöntemlerin en önemli avantajı kısa bir sürede parametreleri bulunmasıdır. Bunun dışında bilimsel yöntemle iyi kontrol sağlayacak PID parametreleri elde edilebilir. Ancak, bilimsel yolla kontrol parametreleri ayarlanması varsayımlara dayanıklı olduğu için bazı proseslere uyumayabilir. Bu durumda deneme ve yanılma yöntemi kullanılır (Eder 2010).

3.9.1.5 Fuzzy kontrol

Fuzzy kontrol Fuzzy mantığına dayalı bir kontrol yöntemidir. fuzzy mantık " numaralar yerine kelimeler ile hesaplama" olarak basitçe tanımlanabildiği gibi, fuzzy kontrol "denklemler yerine cümleler ile kontrol etme" olarak basitçe tanımlanabilir (Goel vd. 2012). Fuzzy kontrolü kümelerin matematiksel teorisi kullanır. Bu teknik, geleneksel bilgisayarlara göre daha az hassas ve mantıklı davranmaya izin vererek normal insan düşünmesini simüle eder. Yani, fuzzy karara varmak için bilgisayarın insan gibi

düşünmesini sağlar. Kontrol çıktısını, kontrol edici girdi değişkenlerinin bir fonksiyonu olarak tanımlayan algoritmaların yerine bir fuzzy kontrol edici tasarımcısı dilbilimsel değişkenler aracılığıyla kontrol değişkenleri ile girdi değişkenlerini birbirine bağlayan kurallar oluşturur. Sıcak, ılık, soğuk vb. sıcaklık kontrol etmek için kullanılabilen dilbilimsel değişkenlerdir. Tüm kurallar tanımlandıktan sonra, kontrol sistemi tüm kuralları taramakla başlar. Daha sonra sonuçlar, tanımlanan mümkün kontrol çıktılarının bir fuzzy kümesi içinde bir araya getirilir. Bu hesaplamalar bir hesaplama (fuzzy) birimi ile yapılır. Sonra ters fuzzyleştirme işlemi yaparak tek kontrol çıktısı ortaya çıkar. Özet olarak bir fuzzy kontrol edicinin temel ilkeleri; dilbilimsel değişkenler üzerinden işleyen kural temeli, girdi değerlerinin bir fonksiyonu olarak kurallar oluşturan fuzzyleştirme modülü, girdi koşulları ve kural temelinin bir fonksiyonu olarak çıktı değişkenlerinin şartlarını oluşturan hesaplama birimi ve fuzzy kümesini en iyi temsil eden tek bir değere dönüştüren ters fuzzyleştirme modülü. Bir fuzzy kontrol edicinin genel görünüşü Şekil 3.37'de verilmektedir (Altınten 2001). Fuzzy mantık kontrolu çok doğrusal olmayan veya geleneksel kontrol tasarımıyla hiç anlaşılmayan bir süreç için kullanılabilir. Ayrıca, fuzzy mantığı insani operatörler tarafından kullanılan kontrol stratejilerini kontrol mühendislerinin kolayca uygulamasını sağlar. Bunun dışından, fuzzy kontrol sistemlerinin kullanımı oldukça basit ve ekonomiktir (www.intechopen.com).



w = set noktası — r = ölçülen değer
x = proses çıktısı — e = hata
u = kontrol çıktısı — z = gürültü

Şekil 3.37 Bir Fuzzy kontrol edicinin genel görünüşü

3.9.1.5.1 Fuzzy kural temeli

Kural temeli fuzzy kurallarının bir seti, karar tablosu (look-up tablosu olarak da bilinir) ya da ilişki matrisi ile tanımlanabilir ve fuzzy model yapısını oluşturur. Kural temelinin değişik gösterim şekilleri:

1. Kural temeli fuzzy kurallarının bir seti ile gösterilebilir. Fuzzy IF-THEN yapısı ile kontrol hareketlerini ayarlamak için fuzzy kümelerine e ve Δe'nin üyelik derecesiyle ilişkili bazı fuzzy kontrol kararları tanımlanır. Tipik bir dilbilimsel kural kümesi çizelge 3.15'te gösterilmiştir. Burada e hatayı ve Δe de hatanın değişimini göstermektedir.

Çizelge 3.15 Dilbilimsel kural kümesi

Δe \ e	**NB**	**NO**	**NK**	**S**	**PK**	**PO**	**PB**
PB	S	PK	PO	PB	PB	PB	PB
PO	NK	S	PK	PO	PB	PB	PB
PK	NO	NK	S	PK	PO	PB	PB
S	NB	NO	NK	S	PK	PO	PB
NK	NB	NB	NO	NK	S	PK	PO
NO	NB	NB	NB	NO	NK	S	PK
NB	NB	NB	NB	NB	NO	NK	S

PB : Pozitif Büyük
PO : Pozitif Orta
PK : Pozitif Küçük
S : Sıfır
NB : Negatif Büyük
NO : Negatif Orta
NK : Negatif Küçük

2. Kural temeli karar tablosu (look-up tablosu) ile de gösterilebilir. Örnek olarak, Ng ve Li (1994) tarafından verilen bir girdi hatası ve hatanın değişimine karşılık gelen 7x7 mümkün kontrol hareketi için bir karar tablosu çizelge 3.16'da verilmektedir (Altınten 2001).

Çizelge 3.16 Kontrol hareketleri için fuzzy karar tablosu

	Hatanın değişimi						
	NB	NO	NK	S	PK	PO	PB
NB	0	0	2	0	0	0	0
NO	1	2	0	1	5	4	5
NK	6	1	3	2	2	4	6
S	0	1	2	3	4	5	6
PK	3	4	6	4	4	2	4
PO	5	3	1	5	6	5	2
PB	6	6	6	6	4	4	6

Karar tablosu için anahtarlar

Negatif Büyük	NB	0
Negatif Orta	NO	1
Negatif Küçük	NK	2
Sıfır	S	3
Pozitif Küçük	PK	4
Pozitif Orta	PO	5
Pozitif Büyük	PB	6

3. Kural temeli bir ilişki matrisi ile de gösterilebilir. Aşağıda bir-girdi ve bir-çıktılı bir sistem için ilişki matrisine örnek olarak verilebilir. Matrisin her sütunu bir referans fuzzy seti göstermektedir. Burada giriş ve çıkış değişkenleri fuzzyleştirilmiş olarak kullanılır (Altınten 2001).

$$R = \begin{bmatrix} 0.1 & 0.2 & 0.4 & 0.6 \\ 0.2 & 0.5 & 0.8 & 1.0 \\ 0.6 & 0.6 & 0.6 & 0.6 \\ 1.0 & 0.7 & 0.4 & 0.3 \end{bmatrix}$$

3.9.1.5.2 Fuzzy modele dayalı kontrol

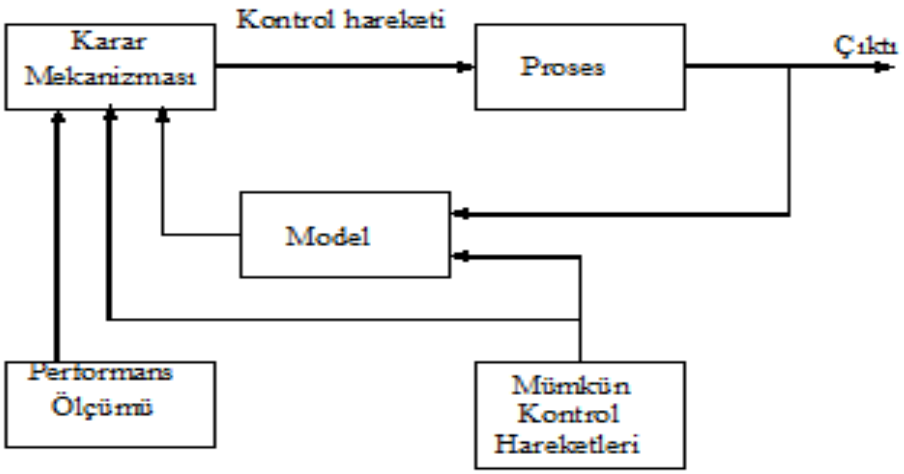
Kurala dayalı Fuzzy kontrol ile ilgili zorluklardan biri kontrol kuralları veya kontrol edici ilişki matrisi belirlenmesidir. Birçok durumda, kontrol kuralları yazmak ya da sözle ifade etmek çok olabilir. Bu durumda, Fuzzy modele dayalı kontrol kullanılır (Newell ve Lee 1989).

Modele dayalı kontrolde en önemli kısım modelin oluşturulmasıdır. İşletimci ve sistem mühendisleri deneyimlerine dayanarak bir sistem modeli tanımlayan kurallar yazabilirler. Örneğin, "Eğer soğutma suyu artarsa, reaktör sıcaklığı düşer" gibi. Diğer yaklaşım ise son yıllarda geliştirilen fuzzy tanılama algoritmasının kullanılmasıdır. Bu iki model oluşturma yaklaşımının birleştirilmesi bazı avantajlar sağlayabilir (Newell ve Lee 1989).

Fuzzy modele dayalı kontrolün genel yapısı şekil 3.38'de gösterilmektedir. Burada seçilen mümkün kontrol hareketlerinin kümesi belirlenmiştir. Bunlar örnek olarak, pozitif ya da negatif değişimler olabilir. Model bu hareketlerin her biri için çıktının ne olabileceğini tahmin etmede kullanılır. Daha sonra kontrol çıktısının değerini karar mekanizması en uygun şekilde seçer. Örneğin, en küçük hata için gerekli çıktıyı bulur. Daha sonra seçilen kontrol hareketi prosese uygulanır ve her bir kontrol adımı için işlemin tümü tekrarlanır (Newell and Lee 1989).

Bu hesaplamalarda iki konuya dikkat edilmelidir:

1. Fuzzy referans kümelerinin sayısı ve aralığı öyle seçilmelidir ki, beklenen işletim şartları aralığında model sistemi en uygun şekilde temsil etsin.
2. Mümkün kontrol hareketleri kümesi yeterli kontrolü verecek şekilde seçilmelidir.



Şekil 3.38 Fuzzy modele dayalı kontrol

3.9.1.5.3 Fuzzy model belirlemesi

Bir-girdili, bir-çıktılı, 1. mertebeden model şeklinde bir ilişki matrisi proses girdi-çıktı verilerinden belirlenebilir. Bu modelin genel formu denklem (3.35)'te verilmektedir (Newell and Lee 1989);

$$Y_k = Y_{k-1} \circ U_{k-d} \circ R \tag{3.35}$$

Burada Y ve U model için çıkış ve giriş değişkenlerinin olasılık vektörleri, R model ilişki matrisidir. İndis olan k şimdiki zamanı, k-1 geçmişteki bir örnekleme zamanını ve k-d geçmişteki d ölü zamanlı örnekleme periyodunu ifade etmektedir.

Model belirlemek için aşağıdaki işlemler sırasıyla yapılır.

1. Kontrol edilen prosesin ölü zamanı ve model tipi seçilir.
2. Giriş ve çıkış için uygun fuzzy referans kümeleri seçilir.
3. Prosesten uygun giriş-çıkış verileri toplanır.
4. Aşağıda gösterilen modele ilişki matrisinin değerlendirilmesi ile ilgili belirleme algoritması uygulanır. (Her bir değişken için N referans setinin kullanımı NxNxN ilişki matrisini verir.)

Model ilişki matrisi algoritması aşağıdaki gibi belirlenir;

1. Bir başlangıç ilişki matrisi alınır. Bu matris boş olabildiği gibi, bir başlangıç noktası olarak operatörün ya da mühendisin bilgilerini içerebilir.
2. Bir y_k, y_{k-1} ve u_{k-d} veri seti alınır.
3. Elde edilen veriler fuzzyleştirilerek Y_k, Y_{k-1} ve U_{k-d} olasılık vektörlerine çevrilir.
4. Bir ilişki matrisi oluşturulur.

$$R' = U_{k-d} \times Y_{k-1} \times Y_k \tag{3.36}$$

5. U_{k-d} ve Y_{k-1} olasılık vektörleri içerisindeki i* ve *j** ile gösterilen maksimum üyelik değerinin pozisyonu belirlenir.
6. R' ilişki matrisi *R* ye çevrilir.

$$R(i^*, j^*, k) = a \cdot R'(i^*, j^*, k) + (1-a) R(i^*, j^*, k) \qquad k=1, N \tag{3.37}$$

$$R(i, j, k) = \max(R'(i, j, k), R(i, j, k)) \qquad i=i^*,\ j=j^* \text{ hariç, tüm } i, j, k \text{ için} \tag{3.38}$$

Burada *a* sabit olup değeri 0.5 (iyi bir gürültü yok edici) ve 1.0 (hızlı güncelleme) arasındadır.

7. Daha fazla veri varsa ikinci adıma geri dönülür.

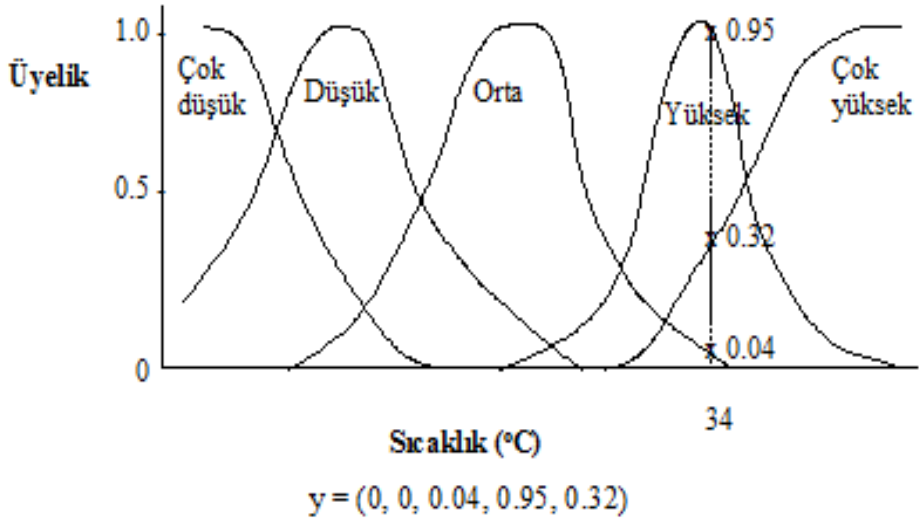
3.9.1.5.4 Fuzzy kontrol basamakları

Genel olarak Fuzzy kontrol yöntemi üç adımdan oluşur. Bunlar; fuzzyleştirme, Fuzzy kontrol (yani hesaplama) ve ters Fuzzy işlemi (defuzzyleştirme). Bu basamakları göstermek için Newell ve Lee (1989)'un kullandığı örnek kullanılacaktır.

3.9.1.5.5 Fuzzyleştirme

Tek sayının (crips number or singleton) fuzzy birimine çevrilmesi fuzzyleştirme olarak bilinir. Bu basamak ile her referans set için tek sayıya üyelik fonksiyon değerleri verilir. Fuzzyleştirme işlemi Şekil 3.39'da gösterildiği gibi yapılır. Bu örnekte, beş referans

fuzzy kümelerinde (çok düşük, düşük, orta, yüksek, çok yüksek) ölçülen sıcaklığın (34 ^{o}C) üyelik fonksiyon değerleri (0.0, 0.0, 0.04, 0.95, 0.32) vardır. Bu nümerik değerler girdi vektörüne karşılık gelecektir. Bu aşağıdaki örnekte gaussian üyelik fonksiyonu kullanılmıştır. Üyelik fonksiyon şekli üçgen, yumak ve çan da olabilir.



Şekil 3.39 Fuzzyleştirme

3.9.1.5.6 Fuzzy kontrol

Fuzzy kontrol veya hesaplama fuzzy kontrolün ikinci basamağı olarak bilinir. Burada fuzzyleştirilmiş ölçüm sinyalleri fuzzy kontrole gelmekte ve gerekli hesaplamalar amaca göre gerçekleştirilmektedir. Bu birimde fuzzyleştirilmiş ölçümler ile ters fuzzy işlemine giren kontrol çıktısı arasında ilişkiler kurulmaktadır. Bu ilişkiler mantıksal ifadelere dayanan kural kümesi olabildiği gibi bir fuzzy ilişki matrisi (relation matrix) şeklinde de olabilir. Olabilecek çıktı vektörü verilen ilişki matrisi ve girdi vektörü kullanılarak hesaplanabilir. Örneğin, tek-girdili tek-çıktılı bir sistem için ilişki matrisi şu şekilde olabilir;

$$R = \begin{bmatrix} 1.0 & 0.7 & 0.3 & 0.0 & 0.0 \\ 0.7 & 1.0 & 0.7 & 0.3 & 0.0 \\ 0.3 & 0.7 & 1.0 & 0.7 & 0.3 \\ 0.0 & 0.3 & 0.7 & 1.0 & 0.7 \\ 0.0 & 0.0 & 0.3 & 0.7 & 1.0 \end{bmatrix}$$

Burada çıktı da beş fuzzy referans kümesine (çok küçük, küçük, orta, büyük, çok büyük) sahiptir.

Olabilecek çıktı vektörünün hesabı için şu bağıntı kullanılır,

$$u_i = \max_j \min(\mu_j, R_{ji}) \tag{3.39}$$

Örnek olarak Şekil 3.38'den elde edilen fuzzyleştirilmiş girdi için yukarıdaki ilişki matrisi kullanılarak çıktı vektörünün oluşturalım;

$u_1 = \max[\min(0,1.0), \min(0,0.7), \min(0.04,0.3), \min(0.95,0), \min(0.32,0)]$

$u_1 = \max(0,0,0.04,0,0)$

$u_1 = 0.04$

$u_2 = \max[\min(0,0.7), \min(0,1.0), \min(0.04,0.7), \min(0.95,0.3), \min(0.32,0)]$

$u_2 = \max(0,0,0.04,0.3,0)$

$u_2 = 0.3$

$u_3 = \max[\min(0,0.3), \min(0,0.7), \min(0.04,1.0), \min(0.95,0.7), \min(0.32,0.3)]$

$u_3 = \max(0,0,0.04,0.7,0.3)$

$u_3 = 0.7$

$u_4 = \max[\min(0,0), \min(0,0.3), \min(0.04,0.7), \min(0.95,1.0), \min(0.32,0.7)]$

$u_4 = \max(0,0,0.04,0.95,0.32)$

$u_4 = 0.95$

$u_5 = \max[\min(0,0), \min(0,0), \min(0.04,0.3), \min(0.95,0.7), \min(0.32,1.0)]$

$u_5 = \max(0,0,0.04,0.7,0.32)$

$u_5 = 0.7$

Bu şekilde çıktı vektörün (ayarlanabilen değişken) fuzzyleştirilmiş halinde elde edilir.

$$u = [0.04, 0.30, 070, 095, 0.70]$$

3.9.1.5.7 Ters fuzzy işlemi

Ters fuzzy işleminin amacı, daha sonra kontrol sinyali olarak kullanılacak olan fuzzy çıktısını tek bir değere çevirmesidir. Başlıca bu işlem için üç yöntem kullanılır. Bunlar;

1. Alan merkezi yöntemi
2. Maksimum merkezi yöntemi
3. Maksimum ortalaması yöntemi

Genellikle alan merkezi yöntemi çok kullanılmaktadır. Bu yöntem, fuzzy kümesi üyelik fonksiyonlarıyla tanımlanan eğrinin altındaki alanın merkezine uygun elemanı seçer. Alan merkezi yöntemi matimatiksel olarak aşağıdaki gibi ifade edilir (Newell ve Lee 1989) ;

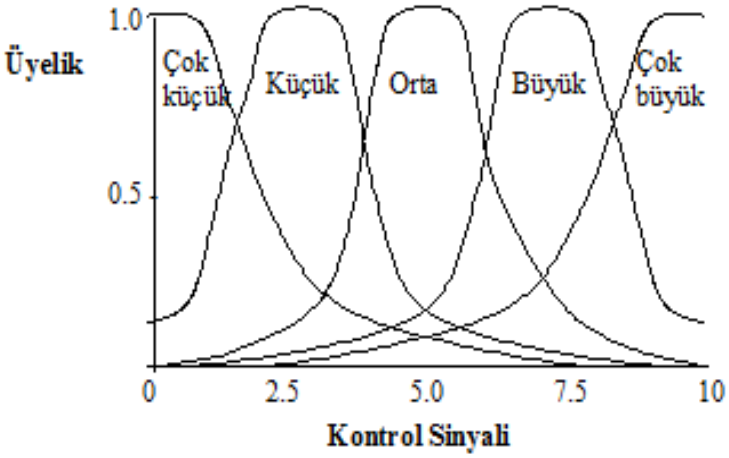
$$u_c = \frac{\sum_i u_i \, m_i}{\sum_i u_i} \tag{3.40}$$

şeklindedir. Burada, m_i, i. referans kümenin alan merkezidir.

Çıktı fuzzy referans kümeleri (Şekil 3.40) için *u*'nun ortalama değerleri kullanılarak yukarıda verilen olabilecek çıktı vektörüne ters fuzzy işlemi uygulanırsa;

$$u_c = \frac{0.04*0.0 + 0.3*2.5 + 0.7*5.0 + 0.95*7.5 + 0.7*10.0}{0.04 + 0.3 + 0.7 + 0.95 + 0.7}$$
$$u_c = 6.8$$

Böylece *u* kontrol sinyali sayısal bir değere dönüştürülmüş oldu.



Şekil 3.40 Çıktı referans setleri (Newell ve Lee 1989)

3.9.1.5.8 Fuzzy kontrolün tasarım işlemleri

Fuzzy kontrolün tasarlanması için takip edilen işlemler aşağıdakilerdir:

1. Kontrol edilen sistemin girdiler ve çıktıları için referans fuzzy kümelerinin tanımlanması. Referans kümelerinin sayısı önemli bir tasarım parametresidir. Çok az küme oldukça kaba bir kontrolle sonuçlanır. Küme sayısının çok fazla olması durumunda ise kontrol kurallarının sayısı ve ilişki matrisinin boyutu artar. Referans kümelerinin şekli ve konumu da kontrol performansı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Ancak referans kümelerinin konumları için herhangi bir açıklayıcı yöntem mevcut değildir.
2. Kontrol kuralları kümesinin tanımlanması. Bunlar prosesi çalıştıran mühendisler ya da operatörlerin deneyimlerinden türetilebilir. Genellikle zor bir basamaktır ve özellikle "tam" bir kural kümesi (tüm durumlar için bir kural) ve kontrol hareketine ilişkin kurallar arasında çelişkiler olmaksızın bir kural kümesi oluşturulduğuna emin olmak oldukça zordur.
3. İlişki matrisi içerisinde kurallar derlemek. Basit bir kural tipi *If y* is *A then u* is *B*, burada *A* ve *B* referans fuzzy kümeleri, ilişki matrisinde uygun pozisyonlarda basitçe birleştirilir ve ilişki matrisinde geriye kalan pozisyonlara da sıfırlar yerleştirilir.
4. Kontrol edici test edilir.

Bazı durumlarda ikinci basamağı atlamak ve direkt olarak ilişki matrisini tanımlamak bazı deneyimlerle mümkün olabilir (Newell ve Lee 1989).

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1 Deneylerin Yapılışı

Bu tezde, iki elektrokoagülasyon sistemi kullanılmıştır. Çok elektrotlu elektrokoagülasyon (Şekil 4.1) ve otomatik kontrollü elektrokoagülasyon (Şekil 4.2) sistemleri. Çok elektrotlu elektrokoagülasyon sistemi sadece elektrokoagülasyon deneylerinde kullanılmıştır. Kontrollü sistemde ise sistemin değişikliğinin elektrokoagülasyon işletme parametrelerine etkisini incelemek amacıyla tekrar elektrokoagülasyon deneyleri, kontrol için dinamik deneyler ve kontrol deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bütün sistem için 1.5L kapasiteli pleksi camdan yapılan ceketli bir kesikli tepkime kabı kullanılmıştır. Elektrokoagülasyon sistemlerinde ve otomatik kontrolü elektrokoagülasyon sisteminde sırasıyla 45mm x 53 mm x 3mm boyutlu, 56.7 cm^2 toplam etkin alana sahip ve 45mm x 60mm x 3mm boyutlu, toplam 96 cm^2 etkin alanlı ve %98 saflığına sahip alüminyum elektrotları kullanılmıştır. Elektrotlar monopolar modunda güç kaynağına bağlanmıştır. Elektrokoagülasyon ve kontollü elektrokoagülasyon sistemlerinde sırasıyla 10 A, 100 V (EMGE, 2012) ve 2 A, 100V (MAY11-ESA Constant current power supply, COMMAT Sanayi) kapasiteli doğru akım güç kaynakları kullanılmıştır. Bu sistemlerde bulunan ve analiz için kullanılan bazı cihazlar ve bilgileri Çizelge 4.1'de verilmektedir. Her bir sistemde elektrotlar arası mesafe 1.5cm'dir. Her deneysel çalışma öncesinde elektrotların yüzeylerinden pasif parçacıkları yok etmek için elektrotlar zımparalandıktan sonra saf su ile durulanmıştır kontrollü elektrokoagülasyon sistemi Matlab Simulink (Matlab 2012) ortamında çalıştırılmıştır. Bunun için kullanılan blok diyagram Şekil 4.3'te verilmektedir. Bu diyagramın kontrol kısmında kullanılan kontrol algoritmaları iletkenlik ve sıcaklık için sırasıyla EK 1 - EK 4'te bulunmaktadır. Deneyler için 1 L gerçek petrokimya endüstrisi veya petrol rafineri atıksuyu kullanılmıştır. Elektrokoagülasyon ve kontrol deneyleri için sırasıyla kullanılan atıksuların ölçülen özellikleri çizelge 4.2-4.3'te verilmektedir. Atık suların pH ve iletkenliğini ayarlamak amacıyla sırasıyla NaOH/HCl (0.5 M) ve NaCl istenilen işletme koşullarına göre eklenmiştir. Her atıksu farklı işletme koşulları altında arıtılmıştır.

Kirleticilerin (bulanıklık, KOİ ve AKM) yüzde giderimi Denklem 4.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$R(\%) = \frac{C_o - C_t}{C_o} \times 100 \quad (4.1)$$

Burada,

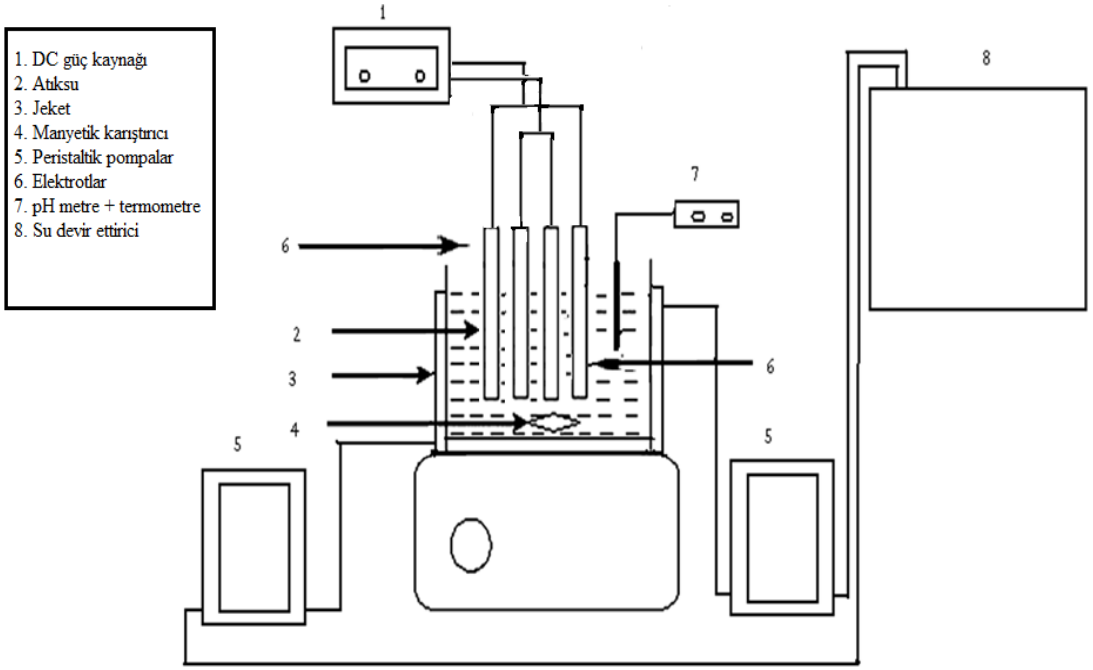
R: kirleticinin yüzde giderimi, $C_{o:\ başlangıç}$ derişimi, Ct_{belli} bir arıtma süresinde kirletici derişimi.

Prosesin ekonomik değerlendirilmesi yapılırken sadece elektrot ve elektrik fiyatları hesaba katılmıştır. Atık suların elektrokoagülasyon ile arıtımı için işletme maliyeti (*C*) Denklem (4.2) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$C = aC_{enerji} + bC_{elektrot} \quad (4.2)$$

$$C_{enerji} = IVt \quad (4.3)$$

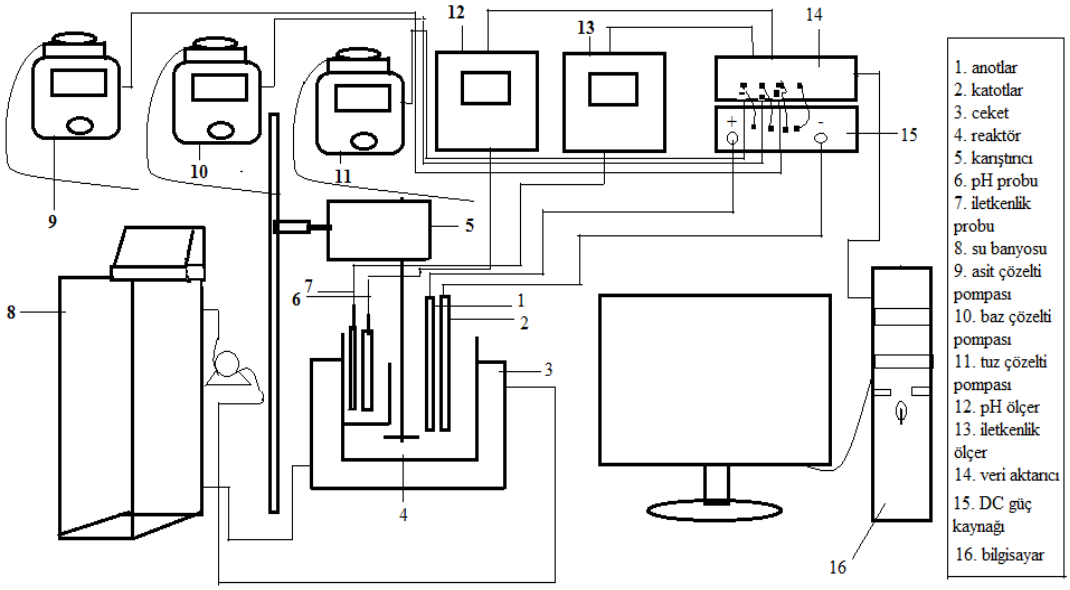
Bu ifadede, C_{enerji} (kWh/m^3) ve $C_{elektrot}$ (kg Al/m^3) arıtıma süresince tüketilen enerji ve elektrot miktarlarıdır. C_{enerji}, Eşitlik (4.3) kullanılarak hesaplanmıştır. Elektrot miktarı, $C_{elektrot}$, elektrotların son ve başlangıç ağırlığının farkından tespit edilmiştir (Behbahani vd. 2011). Katsayılar *a* ($/kwh) ve *b* ($/kg) ise endüstriyel enerji ve toptan alüminyum fiyatlarını göstermektedir. Petrokimyasal atık sular arıtıldığında, *a* ve *b* sırasıyla 0.09355 US$/kWh ve 0.875 US $/kg Al olarak bulunmuştur (Mart 2012). Petrol rafineri atıksuyu arıtıldığı zaman (Haziran 2013), a: 0.098064 US$/kWh, b: 3.9852 US $/kgAl. Alüminyum elektrot fiyatı kaliteye göre değişmektedir



Şekil 4.1 Ceketli, monopolar elektrokoagülasyon sistemi şeması

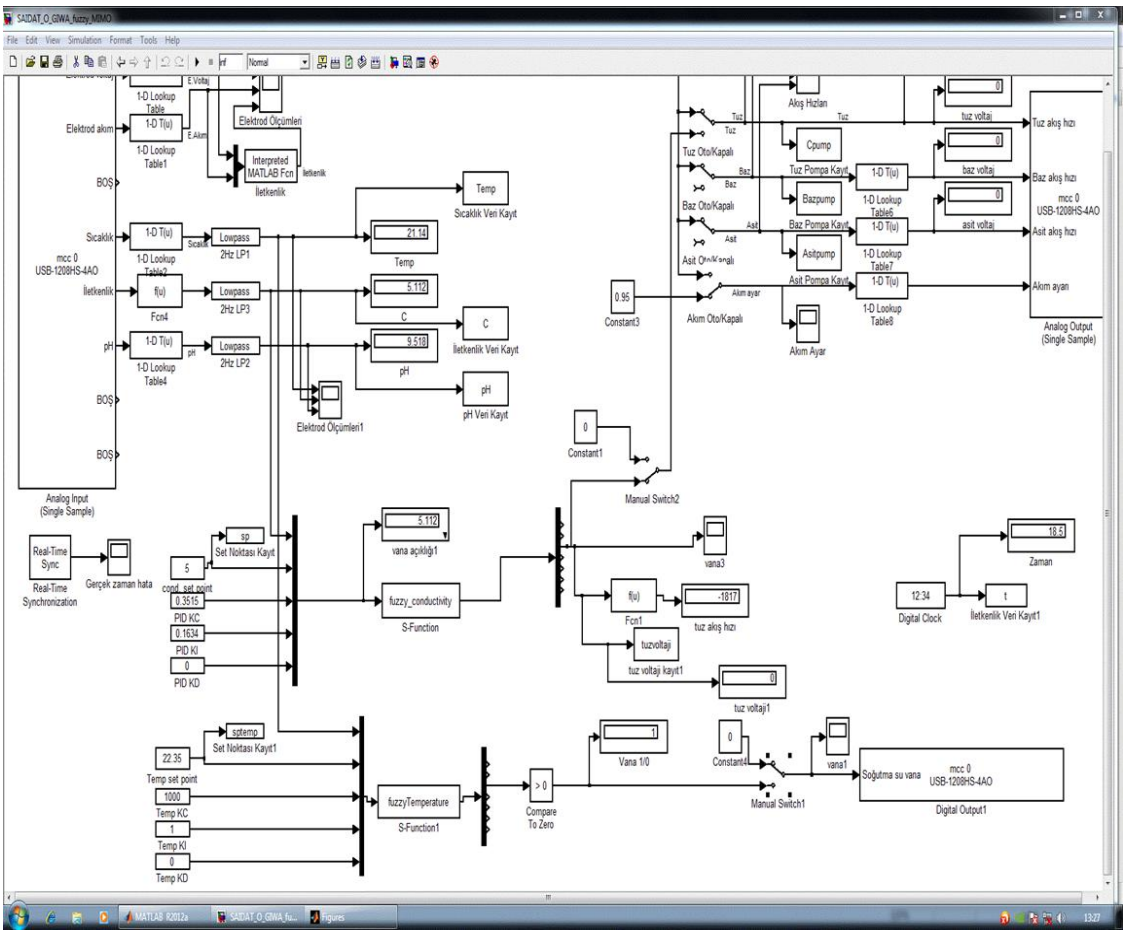


(a)



(b)

Şekil 4.2 Kontrollü elektrokoagülasyon sistemi (a) Resim görünüşü, (b) Çizim görünüşü



Şekil 4.3 Kontrollü elektrokoagülasyon sistemi için blok diyagram

Çizelge 4.1 Ölçülen parametreler ve kullanılan cihazlar/yöntemler

Parametre	Cihaz/ yöntemin adı
pH	Metre Tollerdo
İletkenlik	Metre Tollerdo
Bulanıklık	Orbeco Su analiz sistemi Analist, modeli 975-MP
KOİ	Açık reflaks metodu (Standard method 5220 B)
AKM	Cam yünü süzgeçten süzme metodu (TS EN 872)

Çizelge 4.2 Elektrokoagülasyon deneyleri için kullanılan atıksuların ölçülen özellikleri

Parametre	Yağlı petrokimyasal atıksu	Yağsız petrokimyasal atıksu
Bulanıklık (FTU)	313.75	208
pH	6	10.92

Çizelge 4.3 Kontrol deneyleri için petrol rafineri atıksuyunun ölçülen özellikleri

Kirletici parametre	Miktarı
Bulanıklık (FTU)	44.5
KOİ (mg/L)	130
AKM (mg/L)	33
İletkenlik (mS/cm)	1.96
pH	7.48

4.2 Deney Tasarımı, Veri analizi ve Optimizasyonu

Bu bölümdeki bütün istatistiksel işlem "Design Expert 7.0.0" adlı bir yazılım paket programından yararlanarak gerçekleştirilmiştir. Yağsız petrokimya ve petrol rafineri atık sular optimize etmek için, merkezi karmaşık tasarıma göre deneyler tasarlamıştır. Bu atıksuların her birisi için kullanılan tasarım matristeki faktörler ve seviyeler çizelge 4.4 - 4.5'te verilmektedir. Alpha değeri 1.8616 olarak seçilmiştir.

Çizelge 4.4 Yağsız petrokimyasal atıksu arıtımı için tasarlanan deneysel matristeki faktörler ve seviyeleri

Değişken, birim	Faktör	Seviyeler				
		-α	-1	0	1	+ α
Akım yoğunluğu, mA/cm^2	X_1	6.005	10.935	18.166	25.397	30.327
NaCl derişimi, g/L	X_2	0.5	0.8	1.25	1.7	2
Elektroliz süresi, dk	X_3	10	17.09	27.5	37.9	45

Çizelge 4.5 Petrol rafineri atık suyun arıtımı için tasarlanan matrisin faktörleri ve seviyeleri

Değişken, birim	Faktör	Seviyeler				
		-α	-1	0	1	+ α
Akım yoğunluğu, mA/cm^2	X_1	4.17	7.29	10.42	13.54	16.67
İletkenlik	X_2	2	3	4	5	6
pH	X_4	6	7	8	9	10
Elektroliz süresi, dk	X_3	10	15	20	25	30

Deney verilerinin analizi karesel model seçilerek gerçekleştirilmiştir. Modelin genelleştirilmiş formülü Eşitlik (4.4)'te verilmiştir.

$$Y_i = \beta_o + \sum_1^3 \beta_i x_i + \sum_1^3 \beta_{ii} x_{ii}^2 + \sum_1^3 \beta_{ij} x_{ij} \quad (4.4)$$

β_o , β_i, β_{ii} ve β_{ij}sırasıyla önleme, lineer, etkileşim, ve kare terimleri için regresyon katsayılarıdır. Y_i cevaplar ve x_i kodlanmış faktörlerdir. Bu tasarım için bulanıklık giderim, işletme maliyeti, elektrot dozu ve enerji cevap olarak seçilmiştir.

Modellerin kalitesi ve tahmin güçlerinin varyans katsayısı (R^2) değerine bağlı olduğu belirlenmiştir. Bundan dolayı bulanıklık giderim, işletme maliyeti, elektrot dozu ve enerji tüketimi için elde edilen modellerin niteliği R^2 kullanılarak ve istatistiksel önemi ANOVA'daki f-değeri ve p-değeri ile değerlendirilmiştir (Tir ve Mustafa 2008).

Yağsız petrokimya ve petrol rafineri atık suyun sayısal optimizasyon kriterleri çizelge 4.6 ve 4.7'de verilmektedir. Ağırlık faktörü ve önemi için programda olağan değerleri kullanılmıştır. Cevap ve bütün faktörlerin ağırlık fakörü bir önem değeri 3 olması cevap veya faktörler için belirtilen hedef aynı şekilde önemlidir (Stat-Ease 2005).

Çizelge 4.6 Yağsız petrokimyasal atıksu arıtımı için sayısal optimizasyonun kriterleri

		Kısıtlama				
	Hedef	Alt Limit	Üst Limit	Alt ağırlık faktörü	üst ağırlık faktörü	Önem değeri
Akım yoğunluğu	istenen = 18.166	10.935	25.397	1	1	3
NaCl derişimi	istenen = 1.250	0.804047	1.69595	1	1	3
Elektroliz süresi	istenen = 27.460	17.0944	37.9056	1	1	3
Bulanıklık giderimi	maximize	63	99	1	1	3
İşletme maliyeti	aralıkta	0.324	5.9	1	1	3

Çizelge 4.7 Petrol rafineri atık suyu arıtımı için sayısal optimizasyonun kriterleri

		Kısıtlama				
	Hedef	Alt Limit	Üst Limit	Alt ağırlık faktörü	üst ağırlık faktörü	Önem değeri
Akım yoğunluğu	istenen = 9.9	7.29	13.57	1	1	3
İletkenlik	aralık	3	5	1	1	3
pH	istenen = 9	7	9	1	1	3
Elektroliz süresi	istenen = 18	15	25	1	1	3
Bulanıklık giderimi	maximize	30.1124	98.3596	1	1	3
İşletme maliyeti	minimize	0.48813	2.39473	1	1	3
Elektrot dozu	maximize	0.0404	0.427	1	1	3
Enerji tüketimi	minimize	0.8	11.375	1	1	3

4.3 Kontrol Deneyleri

İletkenlik ve sıcaklığı kontrol etmek için, sırasıyla ayarlanabilen değişkenler olarak NaCl çözeltisi ve soğutma suyu akış hızları kullanılmıştır. SISO Sıcaklık kontrolü için kullanılan PID parametreleri ise deneme ve yanılma yöntemine göre bulunmuştur. İletkenlik ve sıcaklık (MIMO) kontrolünde kullanılan oransal-integral-türevsel (PID) parametreleri Cohen Coon yöntemine göre hesaplanmıştır. Bu hesaplamada ayarlanabilen değişkene basamak etki verdikten sonra elde edilen giriş çıkış verileri Excel Spread Sheet'e girerek EK 7'deki "Matlab" Kodu kullanılmıştır. Bu parametrelerin değerleri Çizelge 4.8'de verilmektedir.

Çizelge 4.8 İletkenlik ve sıcaklık kontrolü kullanılan PID parametreleri

PID parametreleri	Sıcaklık, SISO	Sıcaklık, MIMO	İletkenlik, (SISO, MIMO)
K_C	1000	0.01149	0.3515
K_I (dk^{-1})	1	0.005341	0.1634
K_D (dk)	0	0	0

Fuzzy modele dayalı sıcaklık ve iletkenlik kontrolünde fuzzyleştirme, fuzzy kontrol ve defuzzyleştrime için sırasıyla 5'li üçgen tip üyelik fonksiyonları, 5X5X5 boyutlu ilişki matrisi (EK 6) ve ağırlık faktörü merkezi yöntemi kullanılmıştır. Üçgen boyutları ve ilişki matrisi genetik algoritması kullanılarak bulunmuştur (Altınten 2001). Her kontrol için kullanılan giriş ve çıkış hata değişimi üyelik fonksiyonları EK 5 şekil 1-10'da verilmektedir.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1 Elektrokoagülasyon Yönteminde Elektrot Çözünmesi, Arıtılan Çözelti Sıcaklığı ve Enerji Tüketimine İşletme Parametrelerinin Etkisi

Bu bölümde farklı işletme parametrelerinin değiştirilmesinin, elektrot çözünmesi, elektrolit (çeşme suyu) özellikleri (pH ve sıcaklık) ve enerji tüketimine etkisi incelenmiştir.

5.1.1 Elektrot çözünmesine işletme parametrelerinin etkisi

Oda sıcaklığında ve soğutma ceketi ile yapılan deneylerde elektrot çözünmesinin 1.5 g/L NaCl derişime kadar akım artırılmasıyla arttığı gözlenmiştir. Çizelge 5.1 gösterildiği gibi, oda sıcaklığında, 0.5 g/L NaCl ve 45 dakika işletme süresi parametrelerinde akım değeri 0.5 A'den, 1.0 A, 1.5 A ve 2.0'ye kadar sırasıyla artırıldığında Al dozu 0.4002 g'dan 0.6695 g, 0.9327 g, ve 1.6944 g'a kadar artmıştır. Aynı koşullarda ama sistemin soğutmasıyla, akım değerleri 0.5 A, 1.0 A, 1.5 A ve 2.0 A iken sırasıyla Al dozu 0.3347 g, 0.6025 g, 0.8601 g ve 1.4499 g olarak ölçülmüştür (Çizelge 5.2). Ancak, 2 g/L NaCl derişimde, oda sıcaklığında elektrot dozu akım arttırılmasıyla artarken soğutmalı sistemde 1.5 A'den sonra akımın artırılmasının elektrot çözünmesini etkilemediği görülmüştür.

Çizelge 5.1 Al elektrot çözünmesine işletme parametrelerinin etkisi (reaktör çevresi: oda sıcaklığı, ~25 ^{o}C)

	Oda sıcaklığında elektrot dozu (D), g (T_{oda}~ 25 ^{o}C)			
Akım, A	0.5 g/L NaCl	1.0 g/L NaCl	1.5 g/L NaCl	2.0 g/L NaCl
0.5	0.4002	0.3087	0.2870	0.3704
1.0	0.6695	0.4737	0.8772	0.7443
1.5	0.9327	0.9650	1.1675	0.7832
2.0	1.6944	1.2214	1.2508	1.3138

Çizelge 5.2 Sistem soğutulduğunda farklı NaCl derişim değerlerinde Al elektrot çözünmesine akımın etkisi

	Ceket ile yapılan deneylerde elektrot dozu (D), g (T_{ceket}= 5 ^{o}C)			
Akım, A	0.5 g/L NaCl	1.0 g/L NaCl	1.5 g/L NaCl	2.0 g/L NaCl
0.5	0.3347	0.3608	0.2923	0.3157
1.0	0.6025	0.6695	0.7595	1.6405
1.5	0.8601	0.7832	0.9316	1.7578
2.0	1.4499	1.4238	1.0445	1.7705

5.1.2 pH değişmesine işletme parametrelerinin etkisi

Düşünce olarak, elektrotlara uygulanan akımın arttırılmasının arıtılan çözeltinin son pH değerinin artmasına sebep olması gerekmektedir. Çünkü elektroliz esnasında $Al(OH)_3$ oluşumu çözelti pH değerini arttırır. Akımın arttırılması ise $Al(OH)_3$ oluşumu hızını arttırabilir. Çalışılan bütün işletme koşulları altında, kullanılan suyun son pH değerinin başlangıç pH değerinden daha büyük olduğu tespit edilmiştir. Ancak, bütün reaktör çevre sıcaklığı ve NaCl derişimi değerlerinde akımın arttırılmasının çözelti son pH değerini önemli bir şekilde etkilemediği bulunmuştur. Örneğin, oda sıcaklığında, 45 dakika ve 0,5 g/L NaCl derişimde son pH değerinin akımın artırılmasıyla önce azaldığı sonra arttığı gözlenmiştir (Çizelge 5.3). Sistem soğutulduğunda aynı işletme koşullarında (45 dakika ve 0.5 g/L NaCl) akım arttırılırken son pH değerinin önce arttığı sonra azaldığı görülmüştür (Çizelge 5.4). Bu sonuçlar elektrokoagülasyon süreçlerinin karmaşık olduğunu göstermektedir. Böylece, bu tür sistemler yalnız teorik açıdan tahmin edilemez.

Çizelge 5.3 Oda sıcaklığı ve farklı NaCl derişim değerlerinde son pH değerlerine akım etkisi

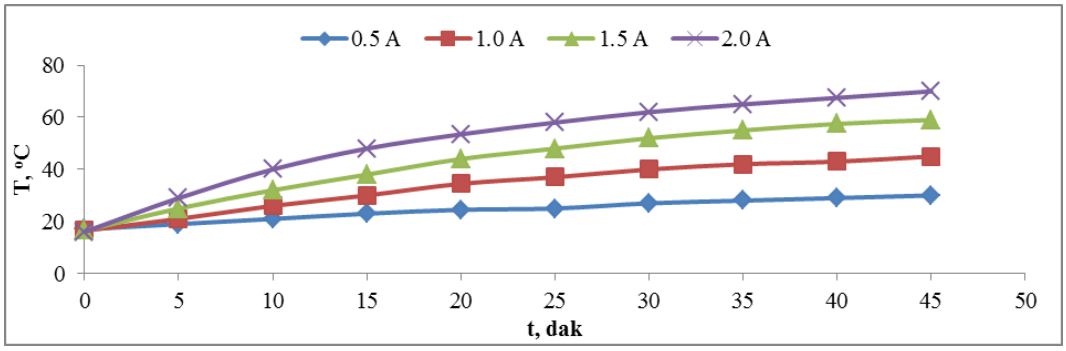
	Oda sıcaklığında 45dk elektrokoagülasyon sonunda ölçülen pH			
Akım, A	0.5 g/L NaCl	1.0 g/L NaCl	1.5 g/L NaCl	2.0 g/L NaCl
0.5	7.97	8.43	8.51	8.78
1.0	7.90	8.12	8.67	8.47
1.5	7.16	8.27	8	8.43
2.0	8.19	7.88	8.43	8.70

Çizelge 5. 4 Sistem soğutulduğunda farklı NaCl derişim değerlerinde son pH değerlerine akımın etkisi

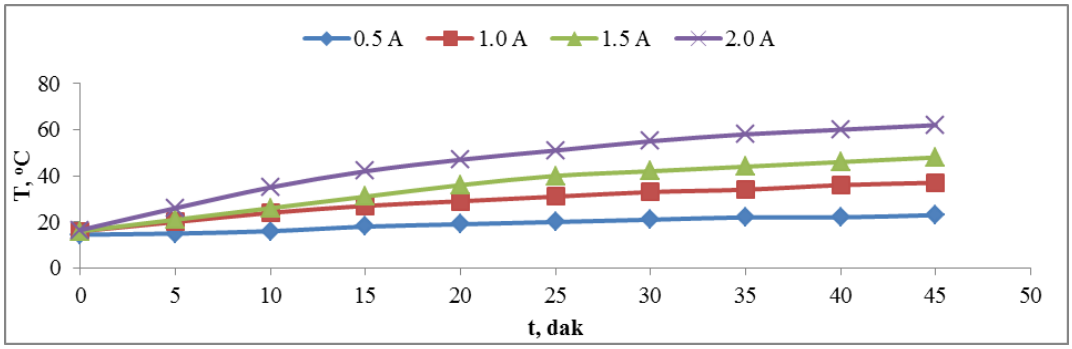
	Ceket ile soğutularak yapılan 45dk elektrokoagülasyon sonunda pH değerleri			
Akım, A	0.5 g/L NaCl	1.0 g/L NaCl	1.5 g/L NaCl	2.0 g/L NaCl
0.5	8.15	10.34	8.65	8.81
1.0	8.92	8.89	8.99	8.93
1.5	8.91	8.5	8.94	9
2.0	8.54	8.77	9.09	9.32

5.1.3 Çözelti sıcaklığına işletme parametrelerinin etkisi

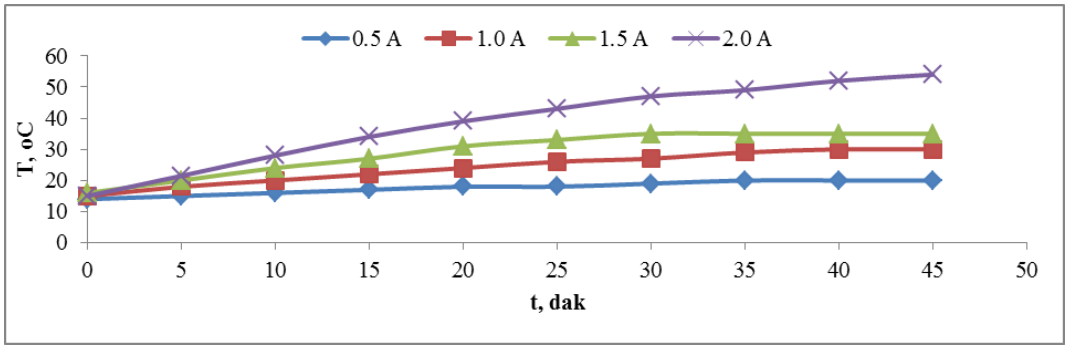
Deneyler sırasında, tüm elektroliz süresi ve NaCl derişim değerlerinde sistem soğultulduğunda bile çözelti sıcaklığının akım arttırılması ile arttığı gözlenmiştir. Örneğin, 0.5 g/L ve 10 dakika elektroliz süresinde 0.5 A, 1.0 A, 1.5 A ve 2.0 A akım uygulandığında sırasıyla soğutmalı sistemde 21 ^{o}C, 26 ^{o}C, 32 ^{o}C ve 40 ^{o}C, ve soğutmasız sistemde 31.5 ^{o}C, 38 ^{o}C, 43 ^{o}C ve 51 ^{o}C çözelti sıcaklıkları ölçülmüştür (Şekil 5.1-5.2). Ayrıca, bu şekillerden belli bir akım ve elektroliz süresinde NaCl derişimi arttıkça çözelti sıcaklığının azaldığı fark edilebilir. Mesela, 2 A akım ve 45 dakika elektroliz süresinde NaCl derişimi 0.5 g/L, 1 g/L, 1.5 g/L ve 2 g/L olarak arttırıldığında sırasıyla çözelti sıcaklığının soğutmalı sistemde 70 ^{o}C, 62 ^{o}C, 54 ^{o}C ve 47 ^{o}C, ve soğutmasız sistemde 88.5 ^{o}C, 76 ^{o}C, 67 ^{o}C ve 63 ^{o}C olduğu görülmüştür. Bu sonuçlardan, akım geçişinin çözelti sıcaklığını ne kadar etkileyebileceğinin çözeltinin başlangıç iletkenliğine bağlı olduğu söylenebilir.



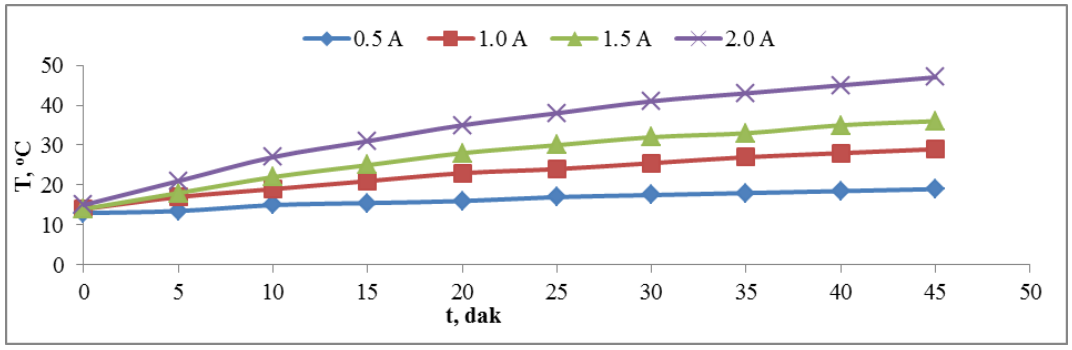
(a)



(b)

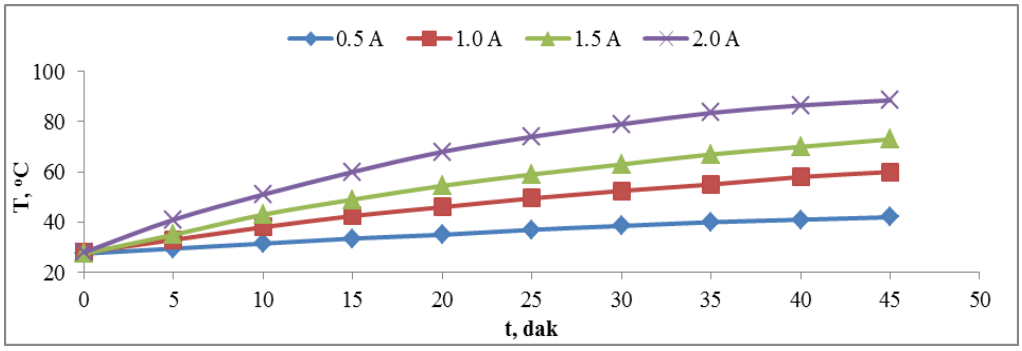


(c)

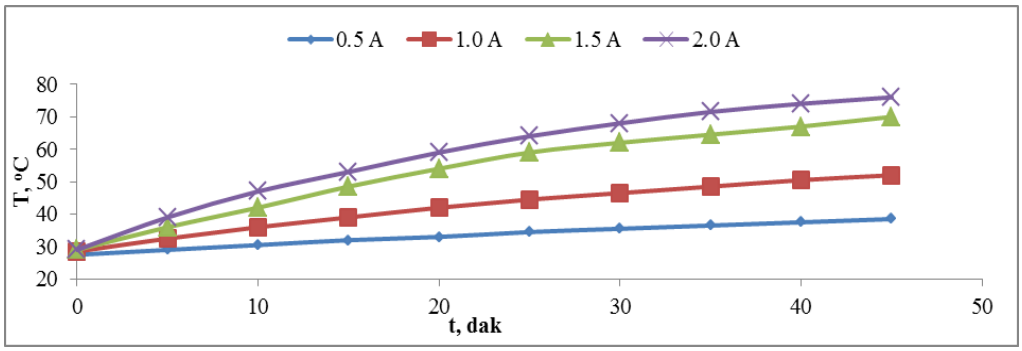


(d)

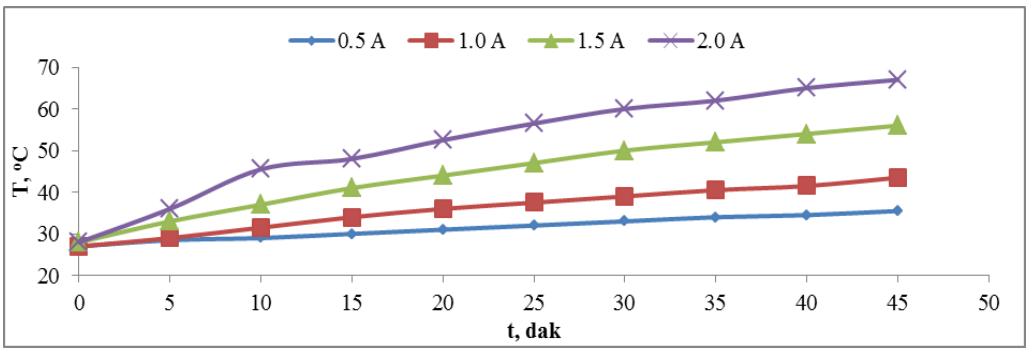
Şekil 5.1 Çözelti sıcaklığına işletme parametrelerinin etkisi (ceket giriş sıcaklığı=5 ^{o}C). Koşullar: başlangıç pH=7.01, , (a) 0.5 g/L NaCl, (b) 1.0 g/L NaCl (c) 1.5 g/L NaCl (d) 2.0 g/L NaCl



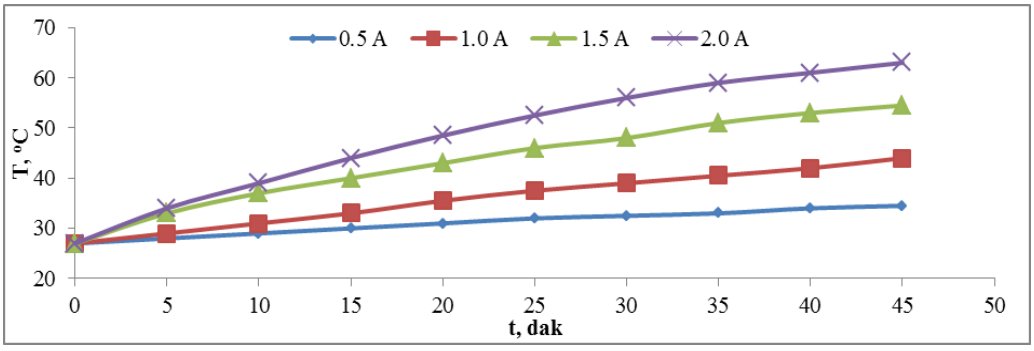
(a)



(b)



(c)

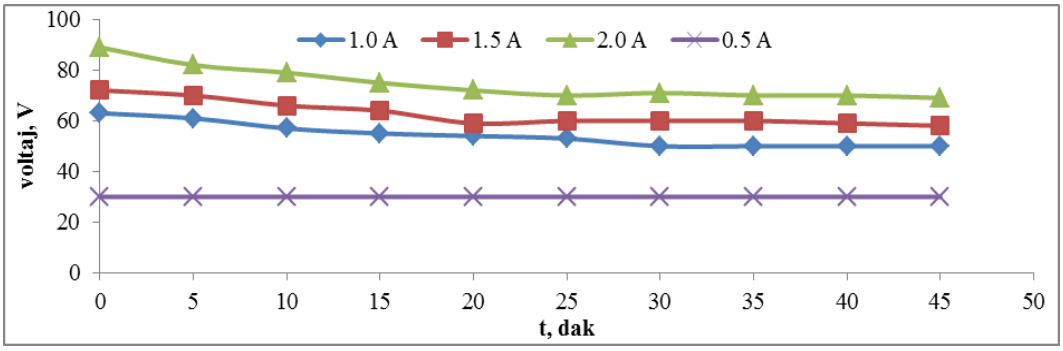


(d)

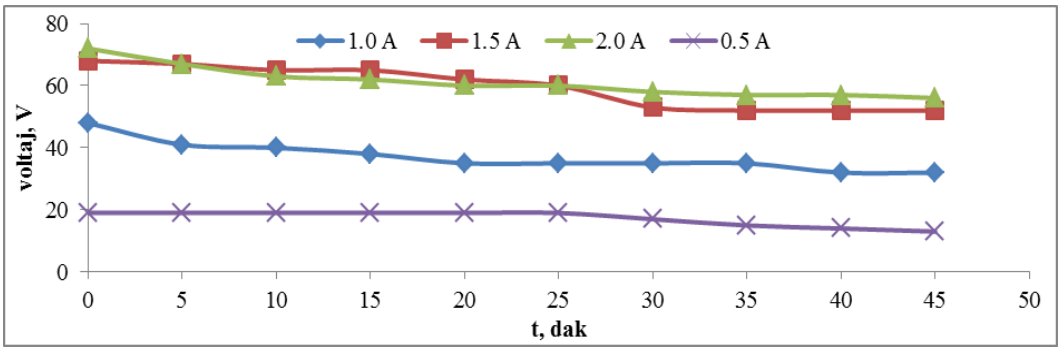
Şekil 5.2 Çözelti sıcaklığına işletme parametreleri etkisi (reaktörün dış sıcaklığı = oda sıcaklığı,~25^{0}C). Koşullar: başlangıç pH=7.01, (a) 0.5 g/L NaCl, (b) 1.0 g/L NaCl (c) 1.5 g/L NaCl (d) 2.0 g/L NaCl

5.1.4 Hücre voltajına ve enerji tüketimine işletme parametrelerinin etkisi

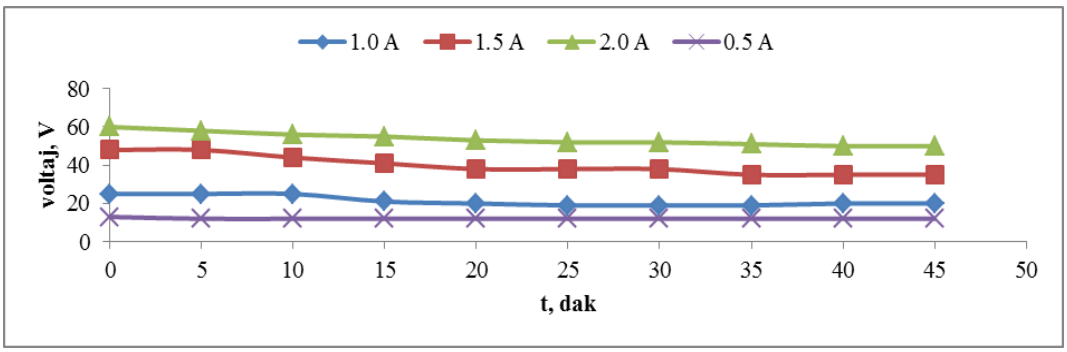
Reaktörün çevre sıcaklığı her ne olursa olsun, voltajın hem elektroliz süresi hem de akım ile değiştiği gözlenmiştir. Belli bir NaCl derişimi ve elektroliz süresinde akım arttırıldıkça voltajın arttığı, ama belli bir NaCl derişimi ve akım değerinde voltajın elektroliz süresiyle azaldığı görülmüştür. Elektroliz ilerledikçe oluşan kimyasal tepkime sonucu çözelti içindeki iyonların sayısı azalır, böylece, belli akım ve NaCl derişiminde elektroliz süresi arttırıldıkça aynı akım geçişi için az voltaj gerektiği açıklanabilir. Ancak, bazı şartlarda voltaj önemli bir şekilde zamanla değişmeyebilir veya sabit kalabilir. Örneğin, voltajın bütün NaCl derişimleri için akım 0.5 A iken zamanla sabit kaldığı ve 1 A'da NaCl derişimi 1.5 g/L ve 2.0 g/L olduğunda zamanla önemli bir şekilde değişmediği görülmüştür (Şekil 5.3).



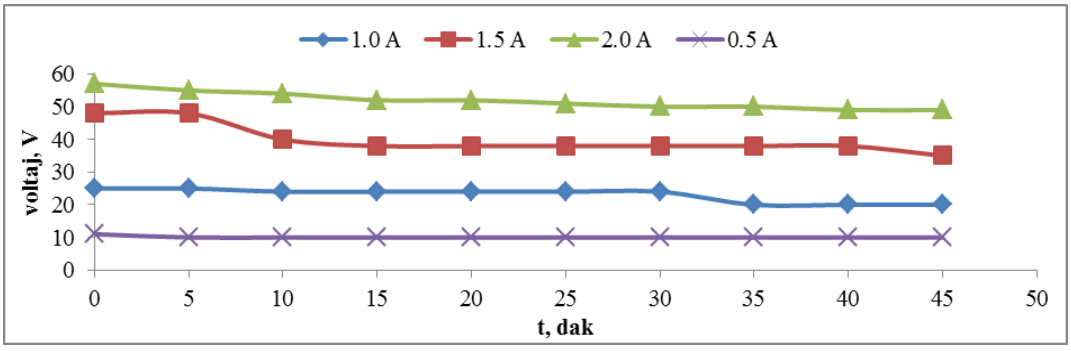
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 5.3 Hücre voltajına işletme parametrelerinin etkisi. Koşullar: başlangıç pH=7.01, reaktörün dış sıcaklığı = oda sıcaklığı,~25^{0}C (a) 0.5 g/L NaCl, (b) 1.0 g/L NaCl (c) 1.5 g/L NaCl (d) 2.0 g/L NaCl

Çizelge 5.5-5.6'da 45 dakikalık elektroliz ardından elde edilen enerji tüketimi verimleri göstermektedir. Her NaCl derişiminde enerji tüketiminin, akımın arttırılmasıyla arttığı gözlenmiştir. Ancak her akım değerinde NaCl derişimi arttırıldıkça enerji tüketimi önemli bir şekilde azalmıştır. Bu Ohm yasasına göre açıklanabilir: sabit dirençte akım ve voltaj birbirlerine orantılıdır. Böylece, akım arttırılması hem voltaj hem enerji tüketimi artması ile sonuçlanır. Ancak, direnç iletkenlikle ters orantılıdır. Akım sabit kalırsa iletkenliğin arttırılması, hem voltajı hem de enerji tüketimini azaltır. Voltaj, akım ve destek elektrolit derişimi, enerji tüketimini etkilerken, reaktör çevre sıcaklığını önemli bir şekilde etkilemediği fark edilmiştir.

Çizelge 5.5 Enerji tüketimine işletme parametrelerinin etkisi (reaktör çevresi: oda sıcaklığı, ~25 ^{o}C)

	Oda sıcaklığında enerji tüketimi, kWh/m^3			
Akım, A	0.5 g/L NaCl	1.0 g/L NaCl	1.5 g/L NaCl	2.0 g/L NaCl
0.5	11.25	6.5417	4.5	3.75
1.0	40.5417	27.5833	15.875	17.2917
1.5	70.5	67	44.8125	44.6875
2.0	111.3333	91.3333	80.3333	77.6667

Çizelge 5.6 Enerji tüketimine işletme parametreler etkisi (reaktör çevresi: soğutma ceketi, 5 ^{o}C)

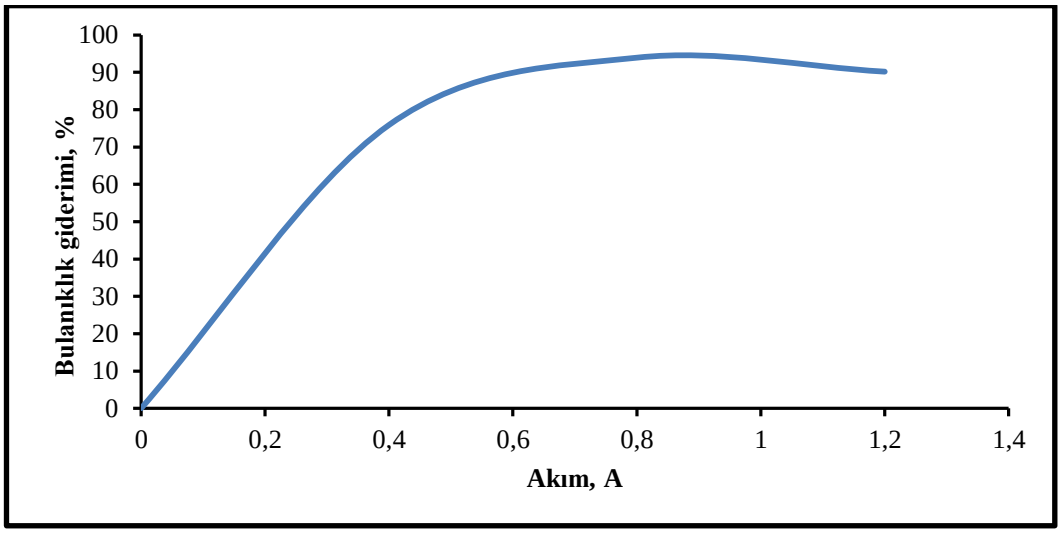
	Ceket ile yapılan deneylerde enerji tüketimi, kWh/m^3			
	0.5 g/l NaCl	1.0 g/l NaCl	1.5 g/l NaCl	2.0 g/l NaCl
0.5 A	11.25	6.5625	4.5	3.75
1.0 A	42.83	37.5	15.75	22.5
1.5 A	77.25	66.875	45	52.8125
2.0 A	107.8333	96.9167	71.75	87.0833

5.2 Yağlı Petrokimyasal Atık Suyun Elektrokoagülasyon (EC) ile Arıtımı

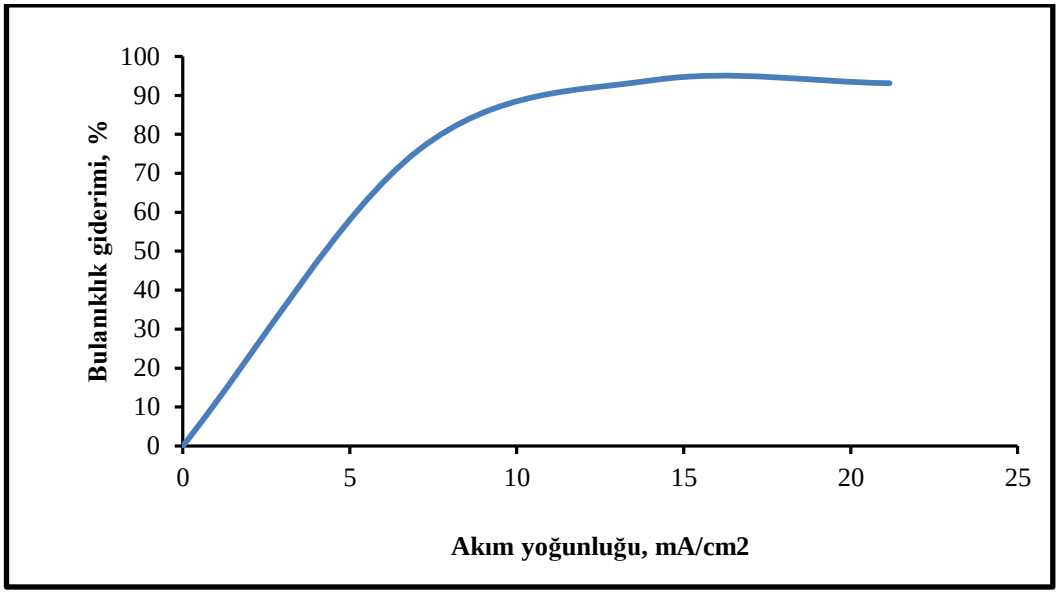
Bulanıklık ile karakterize edilmiş atık suyun, elektrokoagülasyon ile arıtımında akım yoğunluğu, yardımcı elektrolit derişimi ve elektroliz süresi etkileri dikkate alınarak deneyler gerçekleştirilmiştir.

5.2.1 Akım yoğunluğu etkisi

Akım yoğunluğu kesikli elektrokoagülasyon sürecinde doğrudan sabit tutulabilen işletim parametresi olduğu için son derece önemlidir. Akım yoğunluğu koagülant dozu ve kabarcık üretimi oranlarını belirlemesi dışında güçlü elektrot yüzeylerinde kütle aktarımı ve çözelti karışımını da etkiler (Holt vd. 2005). Elektrokoagülasyon sürecinin bulanıklık giderim verimi üzerine akım yoğunluğunun etkisini araştırmak için, akım yoğunluğu değerleri 7.055 ve 21.164 mA/cm^2 (0.4-1.2 A) arasında değiştirilmiştir. Sonuçlar, akım yoğunluğu (14,109 mA/cm^2'e kadar) arttıkça arıtma veriminin arttığını göstermiştir (Şekil 5.4 ve 5.5). 21.164 mA/cm^2'de giderimin azalması elektrot yüzeyi üzerinde pasif tabakanın varlığı nedeniyle olmuş olabilir çünkü 1.2 A akım uygulandığında çözünen alüminyum miktarı 0.4496 g dır. Bu değeri 0.8 A'de çözünmüş Al miktarına göre daha azdır (Çizelge 5.7). Bu nedenle düşük verimin nedeni olarak çözeltide koagülant azalışı söylenebilir.



Şekil 5.4 Bulanıklık giderilişine akım etkisi (NaCl derişimi=1 g/L, başlangıç pH=6, başlangıç bulanıklık derişimi=313.75 FTU)



Şekil 5.5 Bulanıklık giderilişine akım yoğunluğu etkisi (NaCl derişimi=1 g/L, başlangıç pH=6, başlangıç bulanıklık derişimi=313.75 FTU)

Ancak, enerji tüketiminin akım yoğunluğu arttıkça artması gözlenmiştir. Çizelge 5.6'da görüldüğü gibi akım yoğunluğu 7.055, 14.109 ve 21.164 mA/cm^2 iken sırasıyla hesaplanan enerji tüketimi 5, 20, 37.2 kWh/m^3'dir. Enerji tüketiminin elektrot çözünmesine göre işletme maliyetini daha çok etkilediği açıktır (Çizelge 5.7).

Çizelge 5.7 Enerji tüketimi ve elektrot çözünmesine akım yoğunluğu etkisi (NaCl derişimi=1 g/L, başlangıç pH=6, başlangıç bulanıklık derişimi=313.75 FTU)

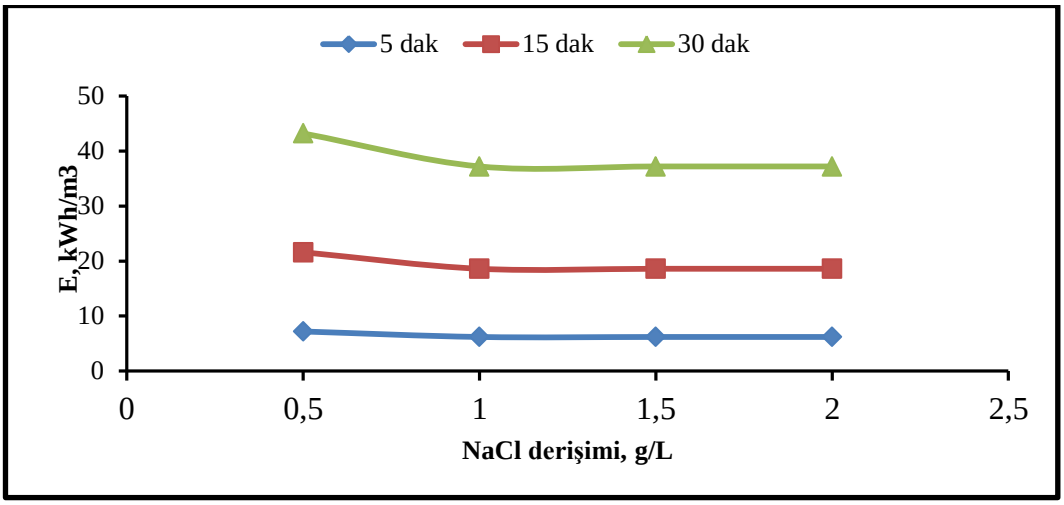
i, mA/cm^2	e,kg Al/m^3	E, kWh/m^3	C, US /m^3
7.0546	0.206	5	0.648
14.1093	0.7738	20	2.548075
21.164	0.4496	37.2	3.87346

5.2.2 NaCl derişimi etkisi

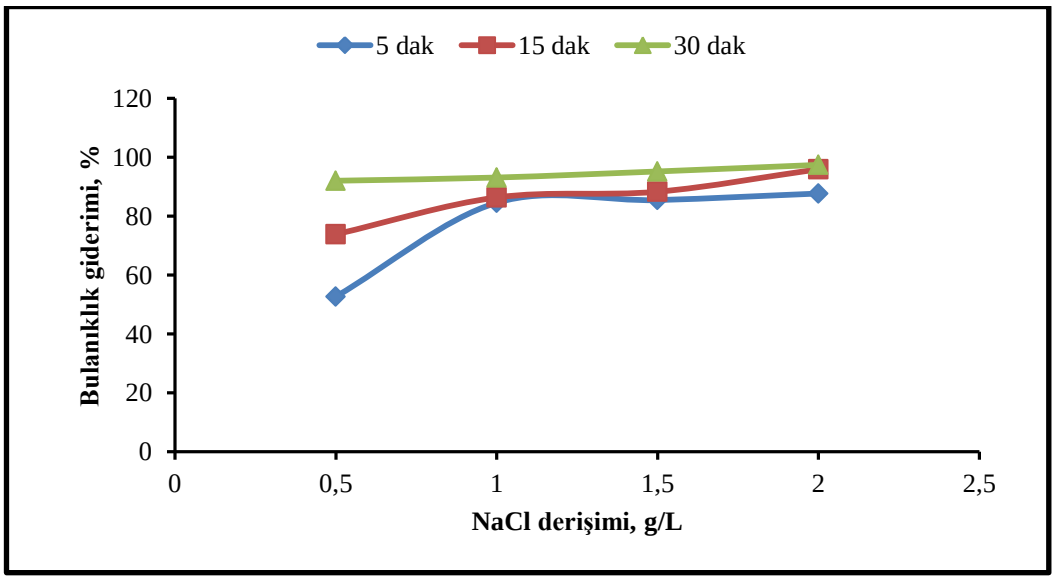
Çözeltinin iyonik iletkenliği artırmak için NaCl derişimi 0.5 ve 2g/L arasında değiştirilmiştir. Yapılan 15 dakikalık elektroliz için derişim 0.5 g / L'den 1g /L arasında değiştirildiğinde, voltaj 72 V'den 62 V'e ve enerji tüketimi 21.6 kWh/m^3'den 18.6 kWh/m^3'e azalmıştır. Ancak, 1g/L ötesinde NaCl derişim değeri artışının enerji tüketimi üzerine etkisi yoktur. Şekil 5.6, farklı NaCl derişim ve elektroliz süresinde enerji

tüketimini göstermektedir. Buna benzeyen bir sonuç Abdelwahab vd (2009) tarafından rapor edilmiştir.

Şekil 5.7'de görüldüğü üzere, bulanıklık giderimi NaCl değerlerinde artış ile değişmiştir. Örneğin, 15 dakikalık deneylerde, derişim 0.5 ile 1 g / L arasında değiştirildiğinde verim % 73.86'den %86.36'a yükselmiştir. Maksimum uzaklaştırma verimi, çözeltiye 2g NaCl ilavesi ile elde edilmiştir. Bu etkiyi incelenmek için akım değeri 1.2 A'de tutulmuştur.



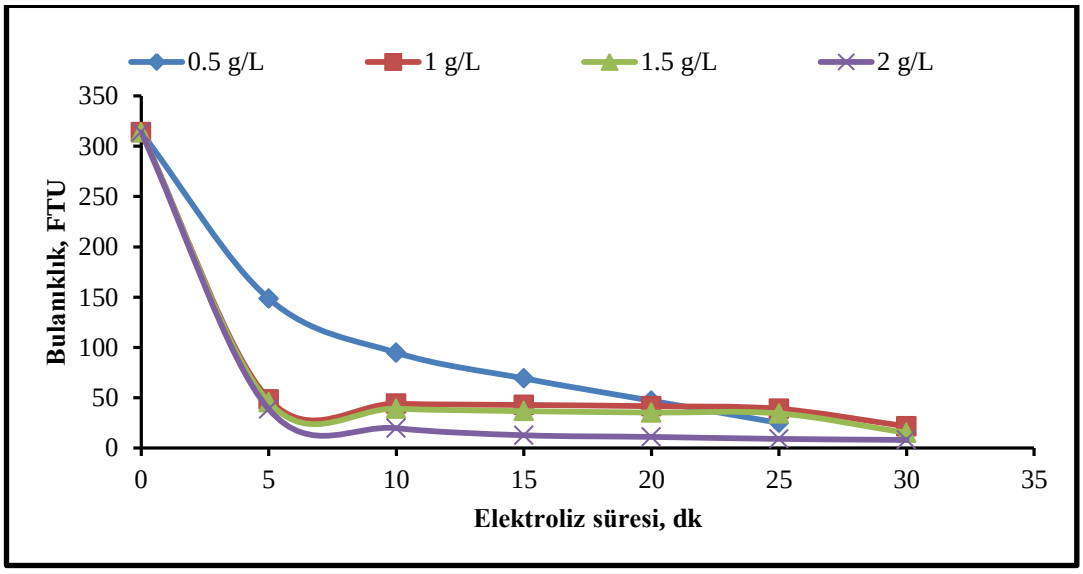
Şekil 5.6 Enerji tüketimine NaCl etkisi (akım yoğunluğu =21.164 mA/cm^2, başlangıç pH=6, başlangıç bulanıklık derişimi=313.75 FTU)



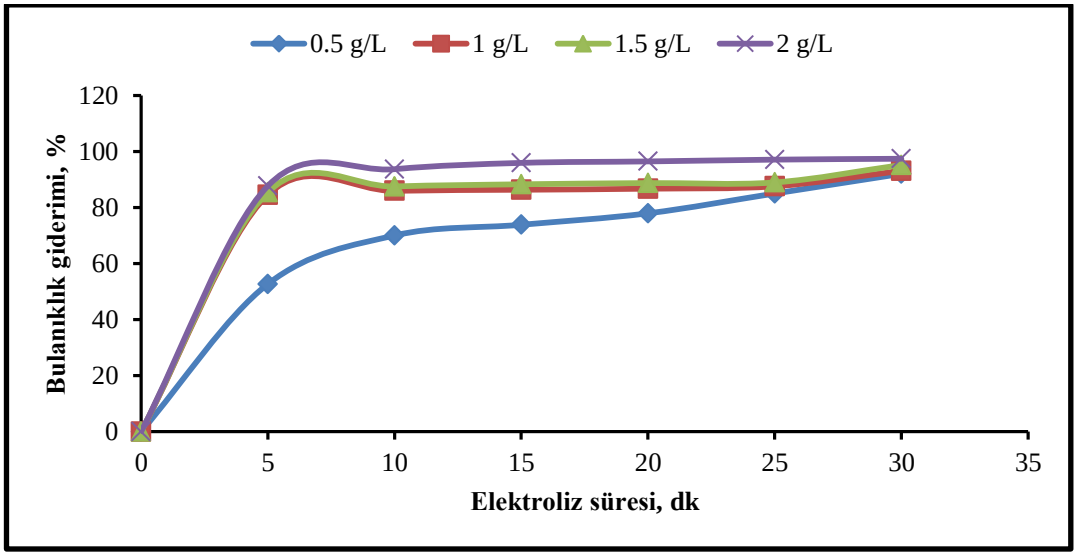
Şekil 5.7 Bulanıklık giderilişine NaCl etkisi (akım yoğunluğu =21.164 mA/cm^2, başlangıç pH=6, başlangıç bulanıklık derişimi=313.75 FTU)

5.2.3 Elektroliz süresi etkisi

Bulanıklık giderim kinetiklerinin incelenmesi farklı NaCl derişimi için 21,16 mA/cm^2 değerinde akım yoğunluğu sabit tutularak ve arıtma süresi 5 ve 30 dakika seçilerek gerçekleştirilmiştir. Burada kinetik NaCl derişimine göre de değerlendirildi çünkü Abdelwahab vd. 2009 yılında yaptıkları çalışmada atıksu ortamında NaCl eklenmesinin elektrotların yüzeylerindeki pasif oksit tabakasını yok ederek EC arıtma verimini artırdığını belirtmişlerdir. Şekil 5.8 ve 5.9'da gösterildiği gibi en hızlı kinetik NaCl derişimi 2 g/L iken elde edilmiştir. Örneğin 5 dakikada 0.5 g/L NaCl ile giderim % 52.7 iken 2 g/L NaCl ile giderim % 87.7'a kadar ulaşmıştır.



Şekil 5.8 Bulanıklık derişimi profili (akım yoğunluğu =21.164 mA/cm^2, başlangıç pH=6, başlangıç bulanıklık derişimi=313.75 FTU)



Şekil 5.9 Bulanıklık giderimine elektroliz süresi etkisi (akım yoğunluğu =21.164 mA/cm^2, başlangıç pH=6, başlangıç bulanıklık derişimi=313.75 FTU)

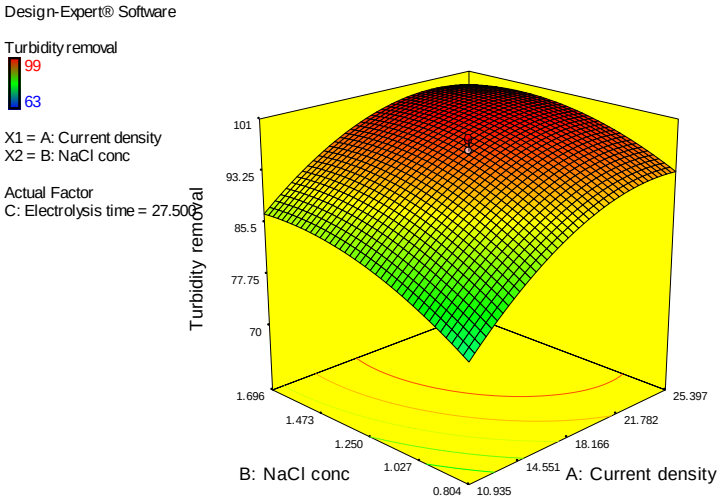
5.3 Yağsız Petrokimyasal Atık Suyun Elektrokoagülasyon ile Arıtımı

Elektrokoagülasyon ile bulanıklığı giderme verimi üzerine akım yoğunluğu, NaCl derişimi ve elektroliz süresinin birleşik etkisi incelemek için deneyler, faktörleri istatistiksel olarak oluşturulan geleneksel tasarım matrisi yöntemiyle elde edilebilir. Bu faktörlerin bileşimleri merkez kompozit yöntemi ile tasarlanmıştır (Çizelge 5.8).

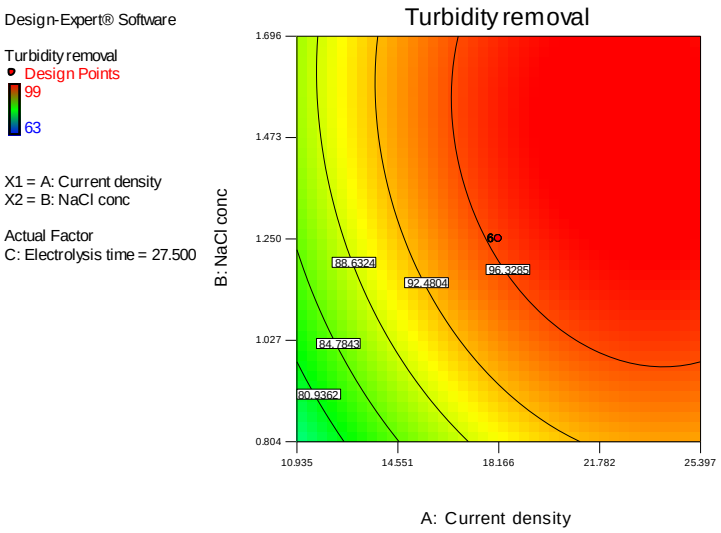
5.3.1 Yağsız petrokimyasal atıksuda bulanık giderimi ve işletme maliyeti

Çizelge 5.8'de görüldüğü gibi yağsız petrokimyasal atık sudan bulanık giderimini akım yoğunluğu/akım, yardımcı elektrolit derişimi ve elektroliz süresinin etkilediği gözlenmiştir. Merkez nokta deneylerinde (([18.17 1.25 27.5], not: 18.17 mA/cm^2=1.03 A)) ortalama % 96.73 bulanık giderimi elde edilmiştir. Bunun için ortalama işletme maliyeti metre küp başına US $2.62 hesaplanmıştır. Merkez noktalarından pozitif ve negatif akım yoğunluğu adımlarıyla sırasıyla bulanık giderimi %96.73'den %98'e artmış ve %70'e azalmıştır. Aynı şekilde işletme maliyeti 2.62 US $/m^3'den 5.11 US $/m^3'e artmış ve 0.44 US $/m3'e azaldığı görülmüştür. Faktöriyel deneylerinde de, akım artmasının bulanık giderimi ve işletme maliyetini arttırdığı bulunmuştur. Örneğin, 17.09 dk elektroliz süresi ve 1.7 g/L NaCl derişiminde akım yoğunluğu 10.04 mA/cm^2 (0.57 A)'den 25. 4 mA/cm2 (1.44A) arttırıldığında bulanık giderimi ve işletme maliyeti

%68 ve 0.66 US$/$m^3$'ten %86 ve 2.18 US$/m^3'e yükselmiştir. Ayrıca, sabit akım yoğunluğu ve NaCl derişiminde elektroliz süresinin artması hem bulanık giderimini hem de işletme maliyetinin artmasına yol açmıştır. Örneğin, akım yoğunluğu 18. 17 mA/cm^2 ve NaCl 1.25 g/L iken elektroliz süresi 10 dk'dan 45 dk' ya arttırıldığında bulanık giderimi %68'den %99'a işletme maliyeti ise 1 US$/m3'ten 4.19 US$/m^3'e artmıştır. Faktöriyel deneylerde de elektroliz süresi aynı şekilde bulanık giderimi ve işletme maliyetini etkilemiştir; deney numarası 2 ve 12 karşılaştırılırsa, elektroliz süresinin 20.82 dk arttığında %28.6 bulanık giderimi ve 0.56 US$/$m^3$ işletme maliyeti artışı gözlenebilir (Çizelge 5.8). Ancak, sabit akım yoğunluğu ve elektroliz süresinde NaCl derişimi arttırılması bulanık giderimi arttırırken işletme maliyetini azalttığı görülmüştür. Eksenel deneylerinde (diğer faktörler orta değerlerindeyken (1.03 A akım ve 27.5 dk elektroliz süresi 27.5 dk) diğer faktörün minimumdan (-alfa) ve maksimumdan büyük (+alfa) değerinde yapılan deneyler) NaCl derişimi 0.5 g/L'den 2 g/L'ye arttığında bulanık giderimi %80'den %97 artmış ve işletme maliyeti 2.75 US$/$m^3$'ten 2.27 US$/m^3'e azalmıştır. Bütün faktöriyel deneylerde deney numara 7 ve 12 hariç NaCl derişim bulanık giderimi ve işletme maliyetini aynı şekilde etkilemiştir. Ancak, minimum akım yoğunluğu ve elektroliz süresinde (10.94 mA/cm^2 ve 17.09 dk) NaCl derişimi minimum değerinden (0.8 g/L) maksimum değerine (1.7 g/L) değişmesi bulanık giderimi ve işletme maliyetinin sırasıyla %63'ten %68'e ve 0.32 US$/m3'ten 0.66 US$/m3'ya arttığı gözlenmiştir (Çizelge 5.8). Burada işletme maliyetinin NaCl derişimi artmasıyla artışı elektrot maliyetinden kaynaklanmıştır. Çünkü bu deneylerde (deney 7 ve 12) enerji tüketiminin NaCl derişiminin artmasıyla azaldığı görülmüştür. Yüksek elektrot maliyetinin ise yüksek elektrot dozundan meydan geldiği söylenebilir. Çünkü NaCl derişimi 0.8 g/L ve 1.7 g/L olduğunda sırasıyla elektrot dozu 0.0521 g ve 0.0918 g olduğu gözlenmiştir. Özet olarak akım yoğunluğu ve elektroliz süresinin bulanık giderimi ve işletme maliyeti üzerine doğrusal ve kombine etkileri olduğu anlaşılmıştır. Bulanık giderimi ve işletme maliyetine akım yoğunluğu-NaCl derişimi kombine etkisi (Şekil 5.10 ve 5.13) NaCl derişimi-elektroliz süresi kombine etkisi (Şekil 5.11 ve 5.14) ve akım yoğunluğu-elektroliz süresi kombine etkisi (Şekil 5. 12 ve 5.15) incelenmiştir. 3D ve kontör grafikleri sadece faktöriyel deneylerinden oluşturulmuştur.

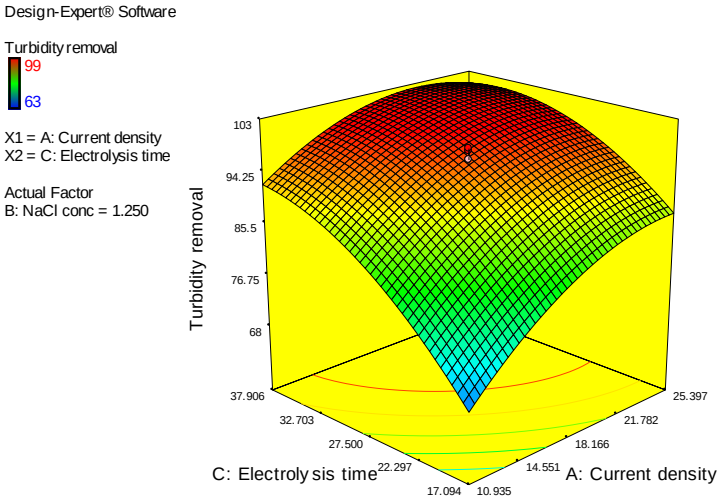


(a)

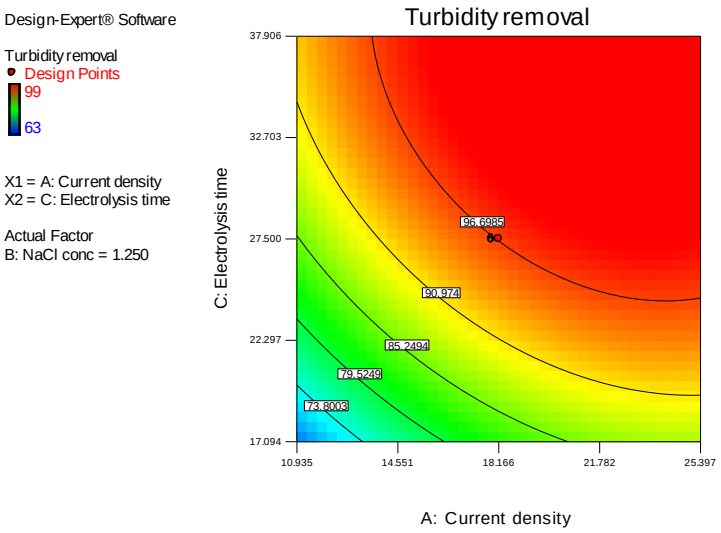


(b)

Şekil 5.10 Yağsız petrokimyasal atıksudan EC ile bulanıklık giderimine akım yoğunluğu ve NaCl derişimi etkisi için 3 boyutlu yüzey ve kontör grafikleri

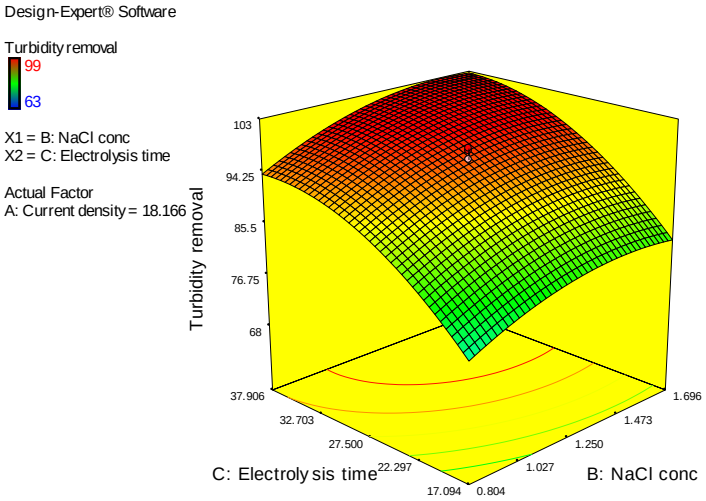


(a)

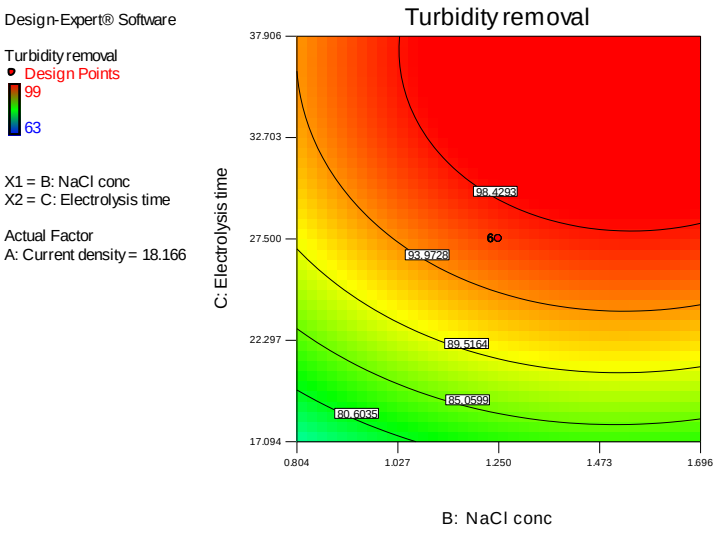


(b)

Şekil 5.11 Yağsız petrokimyasal atıksudan EC ile bulanıklık giderimine akım yoğunluğu ve elektroliz süresi etkisi için 3 boyutlu yüzey ve kontör grafikleri

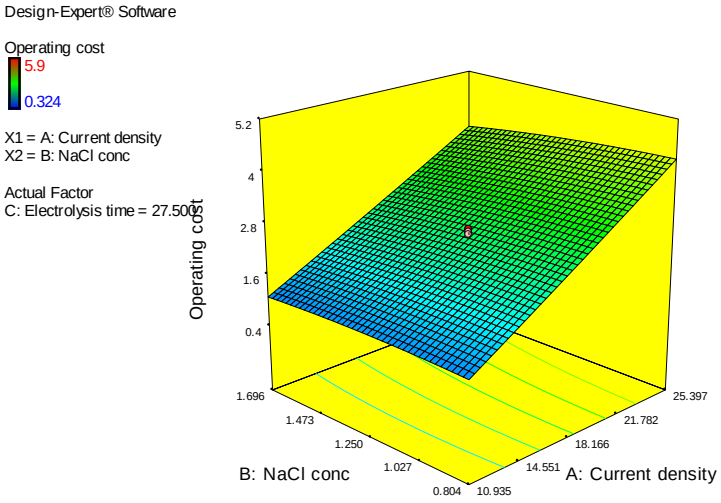


(a)

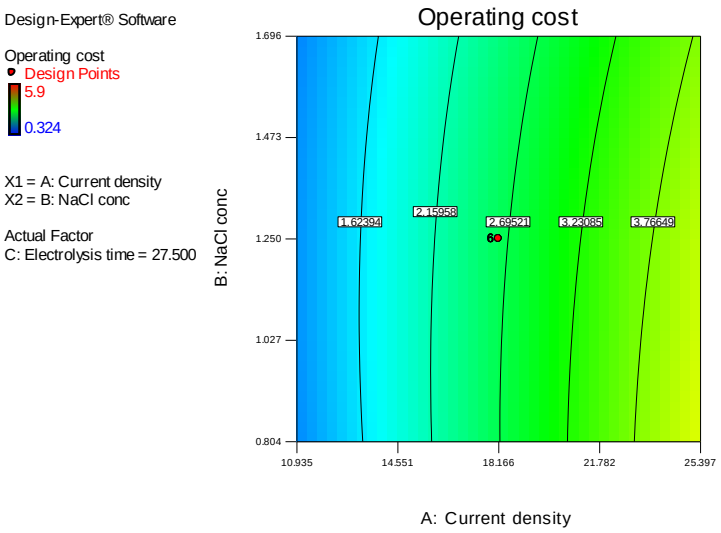


(b)

Şekil 5.12 Yağsız petrokimyasal atıksudan EC ile bulanıklık giderimine akım yoğunluğu, NaCl derişimi ve elektroliz süresi etkisi için 3 boyutlu yüzey ve kontör grafikleri

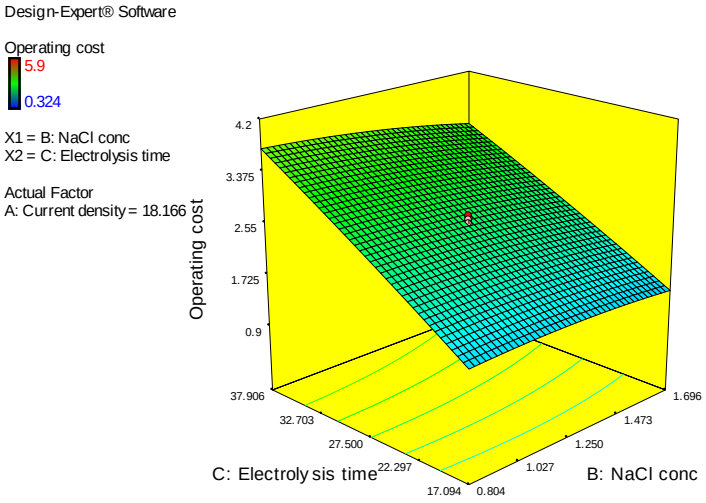


(a)

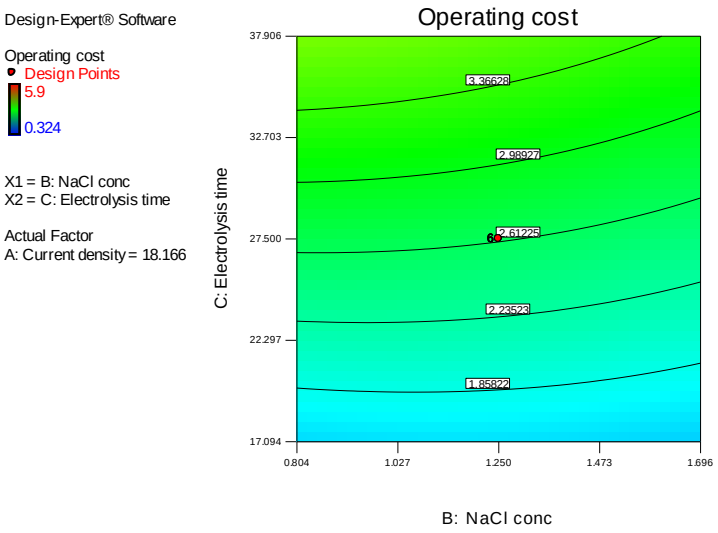


(b)

Şekil 5.13 Yağsız petrokimyasal atıksuyunun EC ile arıtımının işletme maliyetine akım yoğunluğu ve NaCl derişimi etkisi için 3 boyutlu yüzey ve kontör grafikleri

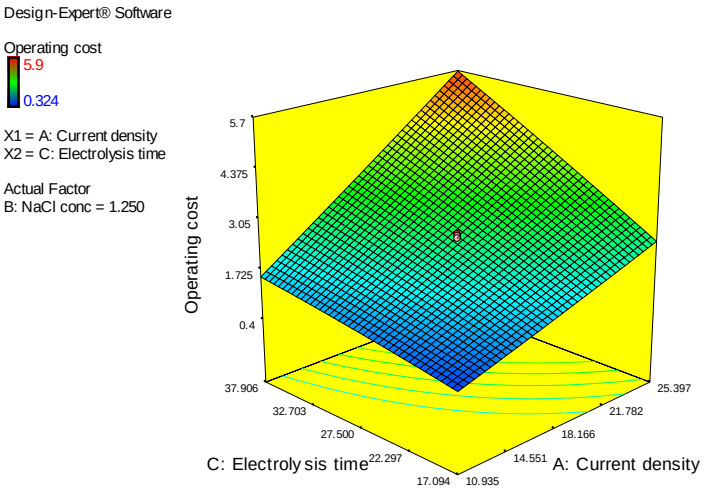


(a)

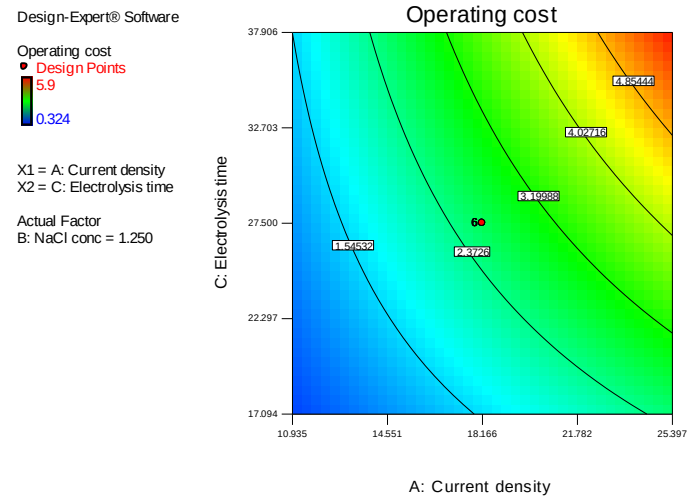


(b)

Şekil 5.14 Yağsız petrokimyasal atıksuyunun EC ile arıtımının işletme maliyetine akım yoğunluğu ve elektroliz süresi etkisi için 3 boyutlu yüzey ve kontör grafikleri



(a)



(b)

Şekil 5.15 Yağsız petrokimyasal atıksuyunun EC ile arıtımının işletme maliyetine akım yoğunluğu ve elektroliz süresi etkisi için 3 boyutlu yüzey ve kontör grafikleri

5.3.2 Yağsız petrokimyasal atıksudan bulanıklık giderilmesinde elektrot çözünmesi (D_1)

Faraday elektroliz kanuna göre elektrot çözünmesi uygulanan doğru akım ve elektroliz süresiyle orantılıdır. Çizelge 5.8'de gösterildiği gibi tasarımın merkezi deneylerinden ([18.17 1.25 27.5], not: 18.17 mA/cm^2=1.03 A) elde edilen ortalama Al elektrot dozu 0.2205 g. Bulunmuştur. Bu noktalarından pozitif ve negatif eksenel noktalara sırasıyla basamak akım değiştirilmesi ile elektrot dozu 0.2205 g'dan 0.3641 g'a artmış ve 0.1638 g'a azalmıştır. Aynı şekilde, merkez noktadan eksenel noktalara elektroliz süresinin artan ve azalan adım değişikliklerinden sırasıyla 0.242 g ve 0,1886 g Al elektrot dozu

elde edilmiştir. Tam tersine, pozitif ve negatif eksenel noktalara NaCl derişiminin benzer değişimi sırasıyla 0.074 ve 0.2673 g Al elektrot dozunu sağlamıştır. Ancak, 25.4 mA/cm^2 akım yoğunluğu (akım değeri= 1.44 A) ve 17.09 dk elektroliz süresinde 0.8 g/L'den 1.7 g/L'ye NaCl derişiminin değişmesi Al elektrot dozunun 0.1416 g'dan 0.1672 g'a artmasına neden olmuştur. 25.4 mA/cm^2 akım yoğunluğu, 0.8 g/L NaCl derişimi ve 45 dk elektroliz süresinde maksimum Al elektrot çözünmesi (0.4204 g) elde edilmiştir. Bu sonuçlardan, akım yoğunluğu ve elektroliz süresinin değişimi belirli bir eğilim içinde Al çözünmesini etkilerken, NaCl derişimi değiştirilmesinin Al elektrot çözünmesine önemli bir etkiye sahip olmadığı görülebilir. Böylece, istatiksel plana göre yapılan elektrot çözünmesi deney sonuçlarının Faraday kanuna uyduğu söylenebilir.

5.3.3 Yağsız petrokimyasal atıksudan bulanıklık giderilmesinde enerji tüketimi (E_1)

Genel olarak, elektrokimyasal yöntemlerde enerji tüketimi çok önemlidir. Çünkü enerji tüketimi işletme maliyeti değişmesini elektrot tüketimine göre daha çok etkiler. Deney sonuçlarından enerji tüketiminin akım ve elektroliz süresi arttırılmasıyla arttığı görülmüştür. Örneğin, 1.25 g/L NaCl derişimi ve 27.5 dk elektroliz süresinde (18.17 mA/cm^2 dan) 12.16 mA/cm^2 ile akım yoğunluğu artması ve azalması sırasıyla 25.9646 kWh/m^3 ve 3.1167 kWh/m^3 enerji tüketimlerine yol açmıştır. Aynı şekilde, 18.17 mA akım yoğunluğu ve 1.25 g/L NaCl derişiminde 17.5 dk ile elektroliz süresi artması ve azalmasından sırasıyla 42.4875 kWh/m^3 ve 9.4417 kWh/m^3 enerji tüketimleri elde edilmiştir. Faktöriyel deneylerde NaCl derişimi artmasının enerji tüketimini azalttığı gözlenmiştir. Örneğin, 10.94 mA/cm^2 akım yoğunluğu ve 37.91 dk elektroliz süresinde 2.215 g/L ile NaCl derişimi değiştirilmesi 3.5256 kWh/m^3 ile enerji tüketimi azalmasına sebep olmuştur. Ayıca, 25.4 mA/cm^2 akım yoğunluğu ve 27.91 dk elektroliz süresinde 0.8 g/L'den 1.7 g/L'ye NaCl derişimi arttığında enerji tüketimi 59.1396 kWh/m^3'ten 54.5904 kWh/m^3'e azalmıştır. Fakat eksenel deneylerde NaCl derişimin enerji tüketimini önemli ölçüde etkilemediği gözlenmiştir (Çizelge 5.8).

5.3.4 Yağsız petrokimyasal atıksuyun elektrokoagülasyon sıcaklığı (T)

Çizelge 5.8'de gösterildiği gibi elektroliz esnasında atık suyun sıcaklığı akım yoğunluğu artmasıyla artmıştır. NaCl derişimi 1.25 g/L ve elektroliz süresi 27 dk iken 18.17

mA/cm^2'dan 12.16 mA/cm^2'a akım artması ve azalması sırasıyla 7°C ve 0.5 ^{o}C sıcaklık değişimine yol açmıştır. Ancak, NaCl derişimi artışının atıksuyun sıcaklığını azalttığı görülmüştür; 18.17 mA/cm2 ve 27.5 dk elektroliz süresinde 0.75 g/L ile NaCl azalması ve artmasından sırasıyla 2 ^{o}C ve 0 ^{o}C sıcaklık değişimi meydana gelmiştir. Ama bunun tersi, 25.4 mA/cm^2 akım yoğunluğu ve 17.09 dk elektroliz süresinde ve 10.94 mA/cm^2 akım yoğunluğu ve 37.91 dk elektroliz süresinde görülmüştür. Ayrıca, bu yanıt üzerine elektroliz süresi etkisi önemsiz görünmüştür. Örneğin, 10.94 mA/cm^2 akım yoğunluğu ve 0.8 g/L NaCl derişiminde elektroliz süresi 37.91 dk ve 17.09 dk iken atık suyun sıcaklığının 21 ^{o}C olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 5.8 Tasarım matrisi ve deney sonuçları

	Faktörler				Cevaplar					
Deney nu	X_1, mA/cm^2	X_2, g/L	X_3, dk	C_f, FTU	TR1, %	C1, US \$/m^3	D1, g	E1, kWh/m^3	T, ^{o}C	CE, %
1	18.17	1.25	27.50	12.04	94.21	2.60	0.1958	25.9646	22	123.5
2	10.94	1.70	37.91	7.98	96.16	1.22	0.1354	11.7521	19	102.9
3	25.40	0.80	17.09	41.6	80.00	2.62	0.1416	26.6604	24	102.8
4	18.17	1.25	27.50	4.6	97.79	2.67	0.2738	25.9646	22	172.7
5	10.94	0.80	37.91	34.01	83.65	1.58	0.1697	15.2777	21	129.0
6	18.17	1.25	27.50	3.76	98.19	2.69	0.2943	25.9646	22	185.6
7	10.94	0.80	17.09	76.96	63.00	0.32	0.0521	6.71067	21	87.9
8	25.40	1.70	17.09	29.12	86.00	2.18	0.1672	21.7385	23	121.4
9	18.17	1.25	27.50	10.90	97.76	2.59	0.1886	25.9646	22	119.0
10	25.40	0.80	37.91	9.36	95.50	5.90	0.4204	59.1396	26	137.6
11	25.40	1.70	37.91	4.37	97.90	5.41	0.3501	54.5904	28	114.6
12	10.94	1.70	17.09	66.56	68.00	0.66	0.1918	5.2979	22	323.4
13	18.17	1.25	45.00	2.08	99.00	4.19	0.242	42.4875	23	93.3
14	6.01	1.25	27.50	62.4	70.00	0.44	0.1638	3.11667	18.5	313.0
15	18.17	1.25	27.50	7.68	96.31	2.62	0.2196	25.9646	22	138.5
16	18.17	0.50	27.50	39.52	81.00	2.75	0.2673	23.6042	25	168.6
17	18.17	2.00	27.50	6.24	97.00	2.27	0.074	23.6042	18	46.7
18	18.17	1.25	10.00	66.56	68.00	1.00	0.1288	9.44167	20	223.4
19	18.17	1.25	27.50	7.65	96.32	2.56	0.1508	25.9646	23	95.1
20	30.33	1.25	27.50	4.16	98.00	5.11	0.3641	51.2417	25	137.5

5.3.5 Yağsız petrokimyasal atıksuyun arıtımı için ANOVA ve optimizasyon sonuçları

Bulanıklık giderme verimi (TR_1), işletme maliyeti(C_1), elektrot dozu (D_1), enerji tüketimi (E_1) ve sıcaklık (T) için elde edilen matematiksel modeller Denklem 5.1-5.5'te verilmiştir. Anova sonuçlarına göre f-değeri ve p- değeri ile modellerin istatiksel olarak önemli olduğu bulunmuştur. Ayrıca çizelge 5.9-5.13'te görüldüğü gibi p- değerleri 0.05'ten küçük model terimlerde akım yoğunluğu, NaCl derişimi ve elektroliz süresi yer almıştır. Modeller üzerine bu faktörlerin istatistiksel önemini ifade etmektedir. Bu çizelgelerde diğer bulunan önemli model terimleri de verilmiştir.

$$TR_1 = -66.09016 + 5.67654X_1 + 49.45511X_2 + 3.91116X_3 - 0.35314X_1X_2 - 0.035568X_1X_3 + 0.10533X_2X_3 - 0.090502X_1^2 - 14.90557X_2^2 - 0.045337X_3^2 \quad (5.1)$$

$$C_1 = -1.62395 + 0.016494X_1 + 1.76657X_2 - 5.0368E-04X_3 - 0.035081X_1X_2 + 0.00782303X_1X_3 - 0.020176X_2X_3 + 0.000460741X_1^2 - 0.34464X_2^2 - 0.000363626X_3^2 \quad (5.2)$$

$$D_1 = -0.21068 - 0.012585X_1 + 0.48978X_2 + 0.00856686X_3 - 0.0058184X_1X_2 + 0.000665348X_1X_3 - 0.0072704X_2X_3 + 0.000285X_1^2 - 0.091024X_2^2 - 0.000119023X_3^2 \quad (5.3)$$

$$E_1 = -4.4409 - 0.25051X_1 + 13.70286X_2 - 0.45886X_3 - 0.17570X_1X_2 + 0.083579X_1X_3 - 0.046875X_2X_3 + 0.00654368X_1^2 - 4.63517X_2^2 - 0.000806X_3^2 \quad (5.4)$$

$$T = 26.79157 - 0.26556X_1 - 1.933X_2 - 0.23814X_3 + 0.016613X_1X_3 + 0.00279856X_1^2 \quad (5.5)$$

YYM analiz sonuçlarını değerlendirmek için başka kullanılan istatiksel ölçü R^2'dir. R^2 değeri 1'e ne kadar yakınsa modelin uygun olduğunu ifade eder ve R^2 ayarlanmış (Adj R^2) ile R^2 mantıklı bir uyum içerisinde olması gerekir. Yüksek R^2 değerleri quadratik modelin deneysel verilere uyumlu olduğunu ifade eder (Kobya vd. 2008). Çizelge 5.9 ve 5.10'da görüldüğü gibi modeller bulanıklık giderme ve işletme maliyeti için sırasıyla 0.98 ve 0.99 yüksek R^2 değerleri sağlamıştır. Böylece modellerin deneysel verileri ile

uyumlu olduğu test edilmiştir. Ayrıca bu değerlerin ayarlanmış R^2 değerlerine uyduğu da söylenebilir. Ayrıca, enerji tüketimi model (Denklem 5.4) için ayarlanmış ve tahmin R-ka değeri birbirine ve bire çok yakın ve p-değeri 0.0001'den küçük (Çizelge 5.12) olduğuna göre modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğu söylenebilir. Ayrıca, elektrot dozu için bulunan karesel polinom model (Denklem (5.3)) 0.05'ten küçük p-değer ve önemsiz uyum eksikliğine sahip olması istatistiksel önemini sağlamıştır (Çizelge 5.11). Diğer taraftan sıcaklık için geliştirilen azaltılmış karesel polinom modelin deneysel verimlerle önemli uyum eksikliğine sahip olmasına rağmen yine 0.0005 p-değer ile istatiksel olarak önemli olduğu ortaya çıkmıştır (Çizelge 5.13). Terim X_1, X_2 ve X_1X_3 tüm modeller için istatistiksel olarak anlamlıdır.

Çizelge 5.9 Yağsız petrokimyasal atıksu arıtımında bulanıklık giderimi için geliştirilen modelin ANOVA sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Ortalama kare	F-değer	p-değer
Model	2825	9	313.95	53.05	< 0.0001
X_1	670.34	1	670.34	113.27	<0.0001
X_2	204.28	1	204.28	34.52	0.0002
X_3	1206.18	1	1206.18	203.81	<0.0001
X_1X_2	10.37	1	10.37	1.75	0.2181
X_1X_3	57.30	1	57.30	9.68	0.0125
X_2X_3	1.91	1	1.91	0.32	0.5838
X_1^2	323.63	1	323.63	54.68	<0.0001
X_2^2	127.27	1	127.27	21.51	0.0012
X_3^2	348.22	1	348.22	58.84	0.0001
Artık	53.25	9	5.92		
Uyum eksikliği	42.86	2	8.57	3.3	0.1335
Saf hata	10.4	4	2.6		
Toplam	2878.83	19			
R^2 = 0.9815	Ayarlanmış R^2 = 0.9638		Tahmin R^2 = 0.8338		

Çizelge 5.10 Yağsız petrokimyasal atıksuyun işletme maliyeti modelinin ANOVA sonuçları

Terim	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Ortalama kare	F-değer	p-değer
Model	46.88	9	5.21	238.35	<0.0001
X_1-akım yoğunluğu	29.8700	1	29.8700	1366.78	<0.0001
X_2-NaCl derişimi	0.2200	1	0.2200	10.25	0.0108
X_3-Elektroliz süresi	13.7400	1	13.7400	628.7	0.0001
X_1X_2	0.1000	1	0.1000	4.68	0.0586
X_1X_3	2.7700	1	2.7700	126.84	<0.0001
X_2X_3	0.0700	1	0.0700	3.21	0.1068
X_1^2	0.0074	1	0.0074	0.34	0.574
X_2^2	0.0700	1	0.0700	3.22	0.1063
X_3^2	0.0240	1	0.0240	1.09	0.323
Artık	0.026	9	0.022		
Uyum eksikliği	0.019	5	0.038	17.62	0.0079
Saf hata	8.541E-03	4	2.131E-03		
Toplam	47.11	19			
R^2 = 0.9958	Ayarlanmış R^2 = 0.9916		Tahmin R^2 = 0.9606		

Çizelge 5.11 Yağsız petrokimyasal atıksu arıtımında Al elektrot dozu modelinin ANOVA sonuçları

Terim	Kareler toplamı	Serbest derecesi	Ortalama kare	F-değer	p-değer
Model	0.14	9	0.016	4.72	0.0118
X_1	0.055	1	0.055	16.66	0.0022
X_2	5.12E-03	1	5.12E-03	1.55	0.2418
X_3	0.037	1	0.037	11.27	0.0073
X_1X_2	2.82E-03	1	2.82E-03	0.85	0.3778
X_1X_3	0.02	1	0.02	6.06	0.0335

Çizelge 5.11 Yağsız petrokimyasal atıksu arıtımında Al elektrot dozu modelinin ANOVA sonuçları (devam)

X_2X_3	9.11E-03	1	9.11E-03	2.75	0.128
X_1^2	3.19E-03	1	3.19E-03	0.97	0.3489
X_2^2	4.72E-03	1	4.72E-03	1.43	0.2596
X_3^2	2.39E-03	1	2.39E-03	0.72	0.4148
Artık	0.033	10	3.31E-03		
Uyum eksikliği	0.018	5	3.66E-03	1.24	0.4103
Saf hata	0.015	5	2.96E-03		
Toplam	0.17	19			
$R^2 = 0.8095$ Ayarlanmış $R^2 = 0.6381$					

Çizelge 5.12 Yağsız petrokimyasal atıksu arıtımında enerji tüketimi için bulunan modelin ANOVA sonuçları

Terim	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Ortalama kare	F-değer	p-değer
Model	4750.51	9	527.83	328.16	< 0.0001
X_1	3048.06	1	3048.06	1895.04	< 0.0001
X_2	15.2	1	15.2	9.45	0.0118
X_3	1352.92	1	1352.92	841.13	< 0.0001
X_1X_2	2.57	1	2.57	1.6	0.235
X_1X_3	316.39	1	316.39	196.7	< 0.0001
X_2X_3	0.38	1	0.38	0.24	0.6381
X_1^2	1.69	1	1.69	1.05	0.3299
X_2^2	12.25	1	12.25	7.61	0.0202
X_3^2	0.11	1	0.11	0.068	0.7992
Artık	16.08	10	1.61		
Uyum eksikliği	16.08	5	3.22		
Saf hata	0	5	0		
Toplam	4766.6	19			
$R^2 = 0.9966$ Ayarlanmış $R^2 = 0.9936$ Tahmin $R^2 = 0.9741$					

Çizelge 5.13 Yağsız petrokimyasal atıksuyun sıcaklığının modeli için ANOVA sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Ortalama kare	F-değer	p-değer
Model	90.24	5	18.05	9.06	0.0005
X_1	61.29	1	61.29	30.76	< 0.0001
X_2	10.15	1	10.15	5.09	0.0405
X_3	5.99	1	5.99	3.01	0.1049
X_1X_3	12.5	1	12.5	6.27	0.0252
X_1^2	0.31	1	0.31	0.16	0.6973
Artık	27.89	14	1.99		
Uyum eksikliği	27.06	9	3.01	18.04	0.0027
Saf hata	0.83	5	0.17		
Toplam	118.14	19			

Yağsız petrokimyasal atıksudan bulanıklık giderilmesinin optimum koşullarını bulmak için sayısal optimizasyon yöntemi kullanılmıştır. 30 iterasyon sonra bulunan sonuç çizelge 5.14'te verilmiştir. 18.17 mA/cm^2 akım yoğunluğu, 1.25 g/L NaCl derişimi ve 27.5 dakika optimum şartlar olarak belirlenmiştir.

Çizelge 5.14 Optimizasyonun sonucu

Nu	Akım yoğunluğu (mA/cm2)	NaCl derişimi (g/L)	Elektroliz Süresi (dk)	Bulanıklık giderimi (%)	İşletme maliyeti (US$/m^3)	İstenilirlik
1	18.166	1.25	27.46	96.8319	2.63393	0.985

5.4 Elektrokoagülasyon Sistemi ve Ön Denemelerin Sonuçları

1.5L elektrokoagülasyon sisteminin blok diyagramı üç bölümden oluşmaktadır. Bunlar: çıkış (output) bölümü, ayar bölümü ve kontrol bölümü. Çıkış bölümünde sistemde ölçülen değişkenlerin (sıcaklık, iletkenlik, pH gibi) göstermektedir. Ayar bölümü ise

çıkış bölümündeki bulunan değişkenleri ayarlamak için kullanılmaktadır. Burada bulunan cihazlar pompalardır. Akış hızları ile ayarlar yapılmaktadır. Kontrol bölümü ise ayar bölümündeki değişkenleri kullanarak çıkış değişkenleri istenilen değerlere getirmektedir.

Çizelge 5.15 1.5L elektrokoagülasyon sisteminde ön deneme sonuçları

	0.4 A			0.8 A			1.2 A		
t, dk	T, ^{o}C	pH	C, ч S/cm	T, ^{o}C	pH	C, ч S/cm	T, ^{o}C	pH	C, ч S/cm
0	21.6	8.08	296	20	7.84	346.8	21.7	7.72	288.8
5	21.9	8.46	270.5	21.5	8.1	308.9	23.9	8.01	256.8
10	22.5	8.58	251.7	23.8	8.14	268.4	28.3	8.04	226.3
15	23.1	8.65	238.6	26.3	8.2	234.6	32.3	8.1	220.5
20	23.4	8.68	232.1	28.5	8.33	221.1	35.1	8.22	218.2
25	23.8	8.75	218.8	30.9	8.44	201.1	36.4	8.3	215.2
30	24.3	8.8	208.7	32.9	8.53	188.6	37.3	8.4	210
35	24.6	8.84	201.4	34	8.66	173.3	38	8.47	203.5
40	25	8.94	194.4	35.3	8.7	165.1	38.4	8.53	198.3
45	25.3	9.01	187	36.1	8.74	159.9	38.6	8.6	194.3
50	25.7	9.06	178.5	36.7	8.77	155.5	38.8	8.65	189.1
55	26	9.11	169.4	37.1	8.8	153	38.8	8.69	184.7
60	26.2	9.13	165.7	37.3	8.82	150.2	38.7	8.72	177.4

Sistemi tanımak için akım 0.4 -1.2 A arası değiştirilerek, pH ve iletkenlik değiştirilmeden 60 dakika içme suyunun elektrokoagülasyonu gerçekleştirilmiştir. Deney esnasında her akım değerinde 50 dakika elektroliz süresine kadar suyun sıcaklığının dışında pH ve iletkenliğinin elektroliz süresiyle değiştiği gözlenmiştir: zaman ilerledikçe pH'in asidik değerden bazik değere değiştiği, iletkenliğin azaldığı ve sıcaklığın arttığı görülmüştür. 50 dakika sonra sıcaklığın zamanla değişmesi önemli bulunmamıştır. Ancak her elektroliz süresinde akım arttıkça sıcaklığın arttığı Çizelge 5.15'te fark edilebilir.

5.5 Optimum Koşulları Belirlemek İçin Petrol Rafineri Atıksuyunun Elektrokoagülasyon Yöntemiyle Arıtımı

Bu bölümde optimum koşulların belirlenmesi için petrol rafineri atıksuyunun elektrokoagülasyon ile arıtımı gerçekleşmiştir. Deneyler merkez kompozit tasarıma göre tasarlanmıştır. Bu matriste (Çizelge 5.16) faktörler olarak akım/akım yoğunluğu, iletkenlik, pH ve elektroliz süresi alırken bulanık giderimi elektrot dozu, enerji tüketimi ve işletme maliyeti yanıt olarak kullanılmıştır. Tasarımı ayrıntısı çizelge 4.4'te verilmektedir.

Çizelge 5.16 Petrol rafineri atık suyun elektrokoagülasyon ile arıtımı için tasarım matrisi ve deney sonuçları

	Faktörler					Yanıtlar			
D/Nu	X_1, mA/cm^2	X_2, mS/cm	X_3	X_4, min	C_f, FTU	TR_2, %	E_2, kWh/m^3	D_2, g	C_2, US $/m^3
1	10.42	4	8	20	3.29	92.61	3.6667	0.0405	0.7780
2	13.54	3	9	25	9.25	79.21	9.4792	0.1396	1.4859
3	7.29	5	9	25	4.66	89.53	2.0417	0.427	1.9019
4	7.29	5	9	15	3.51	92.11	1.2250	0.1181	0.5908
5	10.42	4	10	20	3.32	92.54	3.6667	0.1455	0.9394
6	13.54	3	9	15	5.92	86.70	6.6625	0.0404	0.8144
7	10.42	6	8	20	2.3	94.83	3.0000	0.1583	0.9250
8	7.29	3	9	15	4.38	90.16	2.0125	0.1937	0.9693
9	7.29	3	7	25	3.85	91.35	3.3542	0.1291	0.8434
10	10.42	4	6	20	3.56	92.00	4.3333	0.1869	1.1698
11	16.67	4	8	20	2.57	94.22	11.2000	0.0571	1.3259
12	10.42	4	8	20	3.30	92.58	3.6667	0.1987	1.1514
13	10.42	4	8	10	7.64	82.83	2.1667	0.0693	0.4886
14	13.54	3	7	25	9.14	79.46	11.3750	0.3210	2.3947
15	13.54	5	7	25	9.26	79.19	7.5833	0.2822	1.8683
16	13.54	5	7	15	5.73	87.12	4.5500	0.3531	1.8534
17	10.42	4	8	20	3.28	92.63	3.6667	0.2010	1.1606
18	4.17	4	8	20	31.1	30.11	0.8000	0.1028	0.4881
19	7.29	3	9	25	0.73	98.36	3.6458	0.1395	0.9135
20	10.42	4	8	30	2.43	94.54	7.0000	0.2665	1.7485
21	13.54	5	9	25	3.80	91.46	7.5833	0.2783	1.8527

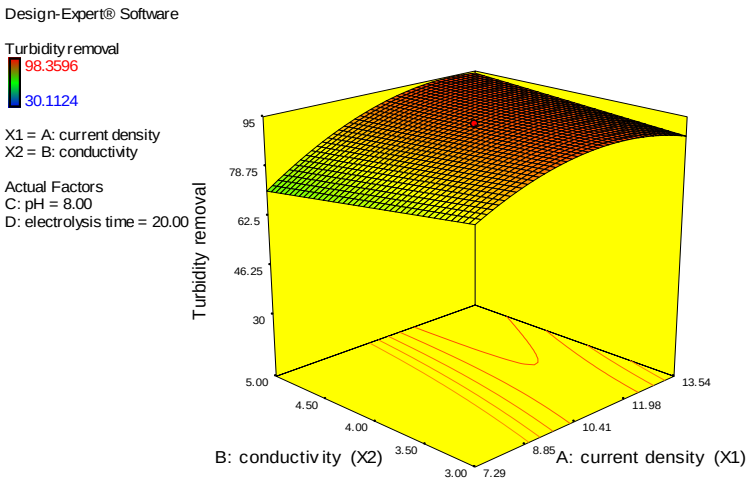
Çizelge 5.16 Petrol rafineri atık suyun elektrokoagülasyon ile arıtımı için tasarım matrisi ve deney sonuçları (devam)

22	10.42	4	8	20	3.26	92.67	3.6667	0.1521	0.9657
23	7.29	5	7	25	11.6	73.93	2.6250	0.2024	1.06402
24	7.29	5	7	15	26.5	40.45	1.2250	0.1111	0.56288
25	10.42	4	8	20	3.33	92.52	3.6667	0.1551	0.97767
26	10.42	2	8	20	3.87	91.30	6.8333	0.1817	1.39421
27	13.54	5	9	15	1.52	96.58	4.8750	0.1266	0.98259
28	10.42	4	8	20	3.25	92.70	3.6667	0.1901	1.11715
29	7.29	3	7	15	15.65	64.83	2.2750	0.1833	0.95358
30	13.54	3	7	15	1.91	95.71	6.5000	0.1874	1.38424

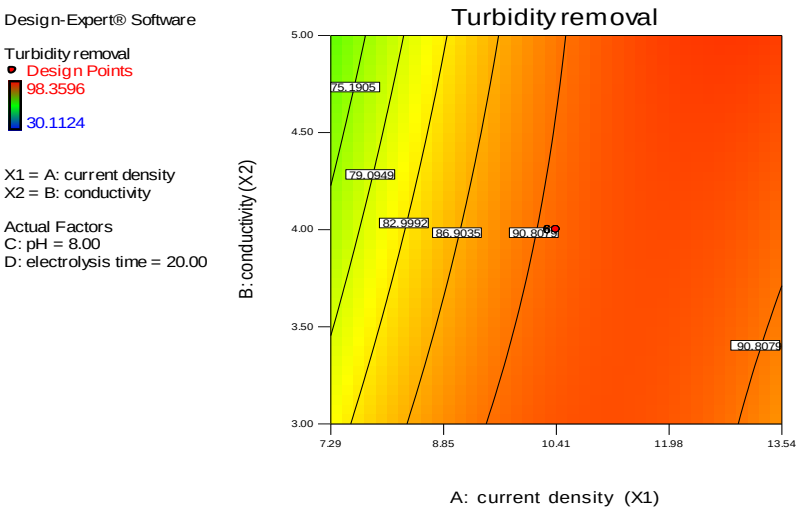
5.5.1 Petrol rafineri atıksuyundan bulanık giderimi ve işletme maliyeti

Elektrokoagülasyon verimine etki eden değişkenlerde akım yoğunluğu/akım, yardımcı elektrolit derişimi (veya iletkenlik), başlangıç pH ve elektroliz süresi yer almaktadır. Çizelge 5.16'da görüldüğü gibi merkez deneylerinden yaklaşık 1US$/m^3 işletme maliyeti ile %92.6 bulanıklık giderimi elde edilmiştir. Akım yoğunluğunun pozitif ve negatif alfa değerinin kullanıldığı deneylerinde sırasıyla 0.489 US$/m^3 ve 1.326 US $/m^3 işletme maliyeti ile petrol rafineri atık suyundan %30 ve %94.22 bulanık giderilmiştir. Ancak faktöriyel deneylerde akım yoğunluğu artışının elektroliz ve pH ile beraber bulanıklık giderimini etkilediği fark edilmiştir. Örneğin, 3 mS/cm, 9 pH ve 25 dakikada yapılan deneylerde akım yoğunluğu 7.29 mA/cm^2 (0.7 A)'den 13.54 mA/cm^2 (1.3 A)'ye arttırıldığında bulanıklık giderimi %98.36'dan %79.21'e azalmıştır, ancak işletme maliyeti 0.9135 US$/m^3'ten 1.4859 US$/m^3'e artmıştır. Ayrıca, pH 7 iken aynı iletkenlik ve elektroliz süresinde 7.29 ve 13. 54 mA/cm^2 akım yoğunluğu için benzer bir sonuç elde edilmiştir. Ancak deney numarası 21 ve 23 ve deney numarası 14 ve 29 karşılaştırılırsa akım yoğunluğu ve pH değeri ve akım yoğunluğu ve elektroliz süresinin aynı anda artmasının hem bulanık giderimini hem de işletme maliyetini arttırdığı anlaşılmıştır. Şekil 5.17-5.18'de sırasıyla bulanık giderimine akım yoğunluğu (X_1) – pH (x_3) ve akım yoğunluğu (X_1) – elektroliz süresi (X_4) etkisi gösterilmektedir. Şekiller 5.16, 5.19 ve 5.20 sırasıyla akım yoğunluğu (X_1) – iletkenlik (X_2), iletkenlik (X_2) – pH (X_3), iletkenlik (X_2) – elektroliz süresi (X_4)'nin bulanıklık giderimini önemli bir şekilde etkilemediği göstermektedir. Bu sonuçlar bulanıklık giderimi üzerine pH'nın etkisinin

iletkenliğin etkisine göre daha önemli olduğunu göstermektedir. Normalde elektrokimyasal arıtmanın işletme maliyetini önemli bir şekilde akım yoğunluğu ve elektroliz süresi etkiler. Bu sonuçlar elektrot tüketiminin işletme maliyetini (enerji tüketimine göre) daha çok etkilediğini göstermektedir. Şekil 5.21'de işletme maliyeti üzerine akım yoğunluğu (X_1) - pH (X_3) etkileşimi 3D ve kontör grafikleri gösterilmektedir. 3D ve kontör grafikleri sadece faktöriyel deneylerinden oluşturulmuştur. Çizelge 5.16'daki C_f ile tanımlanan satır son bulanıklık derişimi göstermektedir.

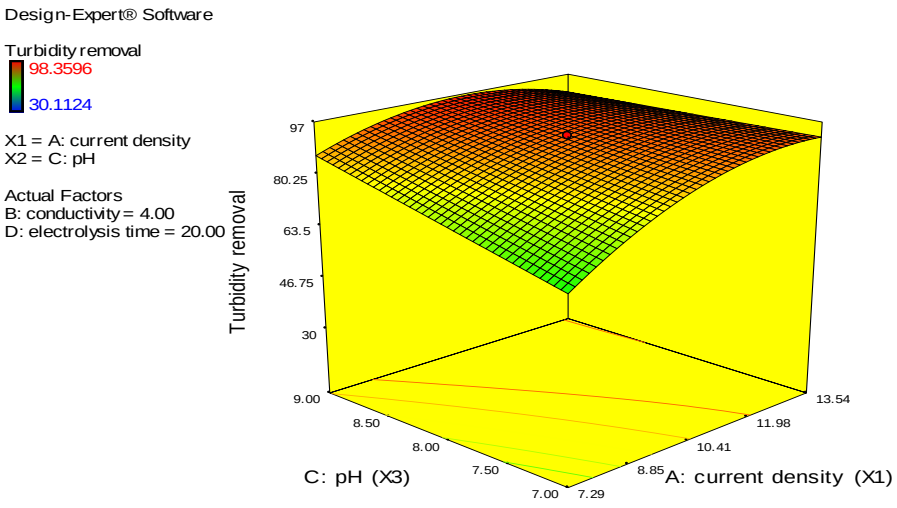


(a)

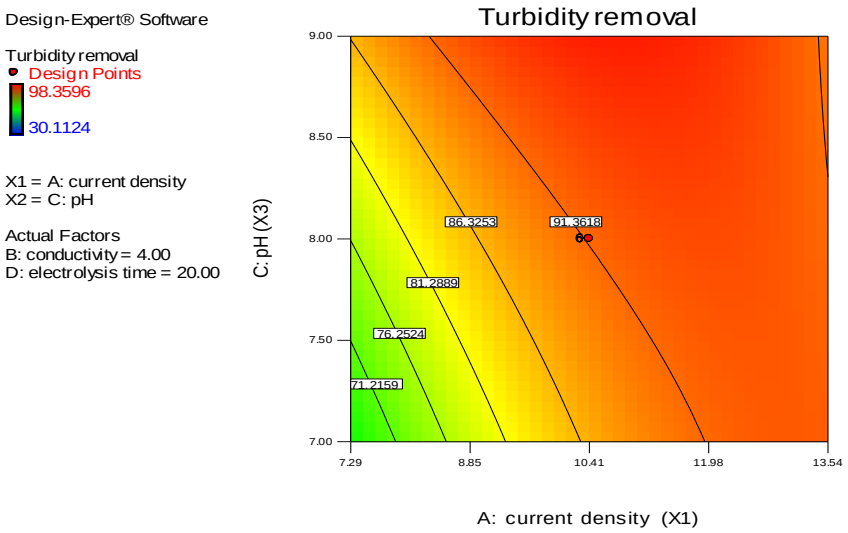


(b)

Şekil 5.16 Petrol rafineri atık suyundan EC ile bulanıklık giderimine akım yoğunluğu ve NaCl derişimi etkisi için 3 boyutlu yüzey ve kontör grafikleri

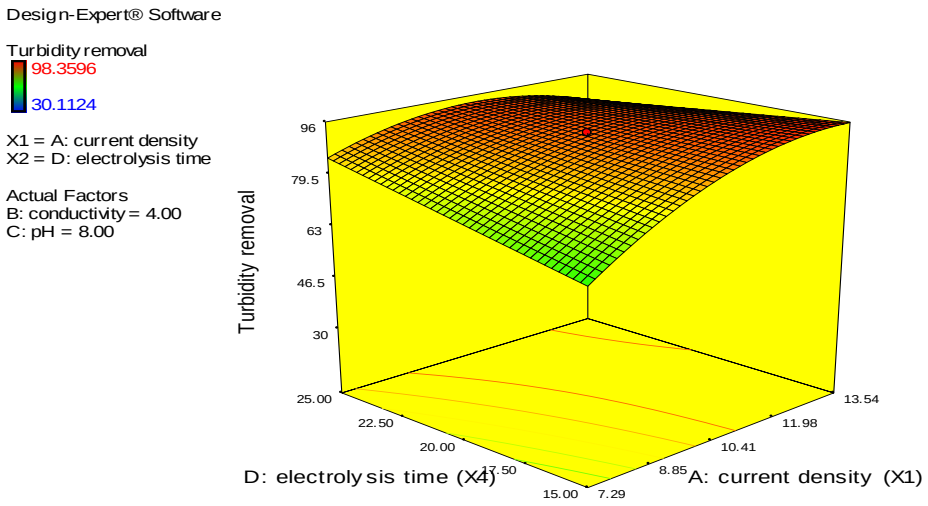


(a)

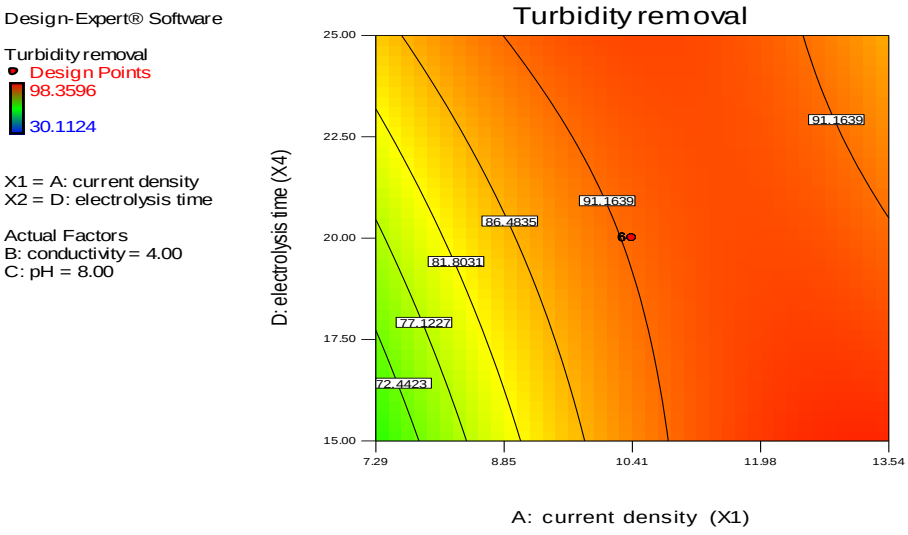


(b)

Şekil 5.17 Petrol rafineri atıksuyundan EC ile bulanıklık giderimine akım yoğunluğu ve pH etkisi için 3 boyutlu yüzey ve kontör grafikleri

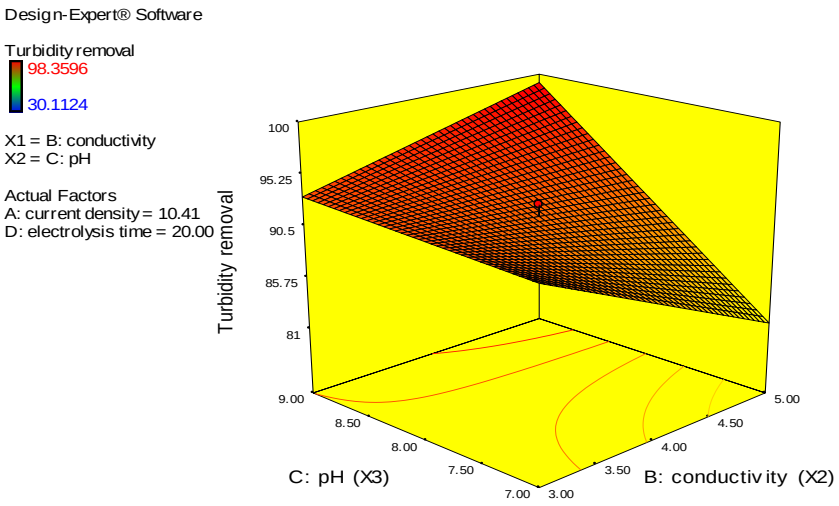


(a)

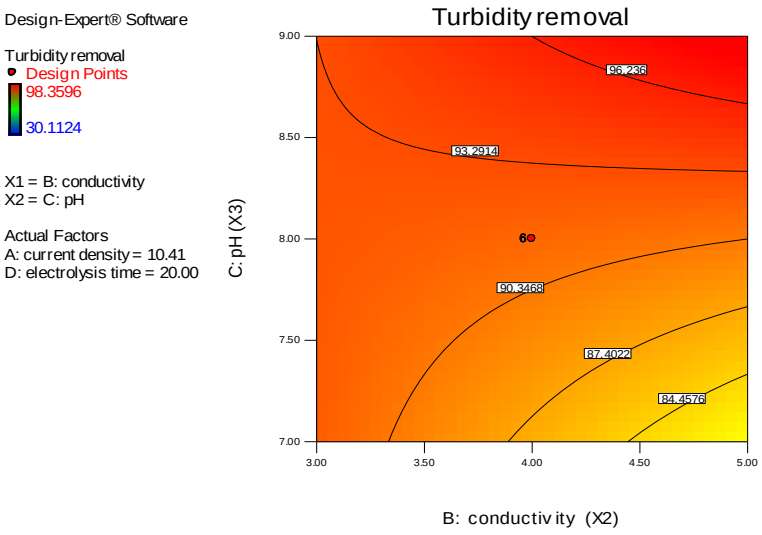


(b)

Şekil 5.18 Petrol rafineri atıksuyundan EC ile bulanıklık giderimine akım yoğunluğu ve elektroliz süresi etkisi için 3 boyutlu yüzey ve kontör grafikleri

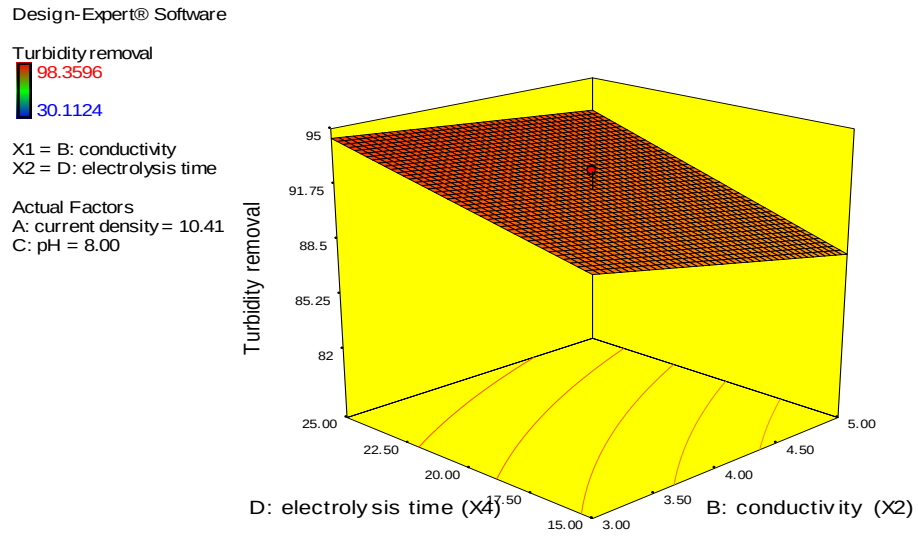


(a)

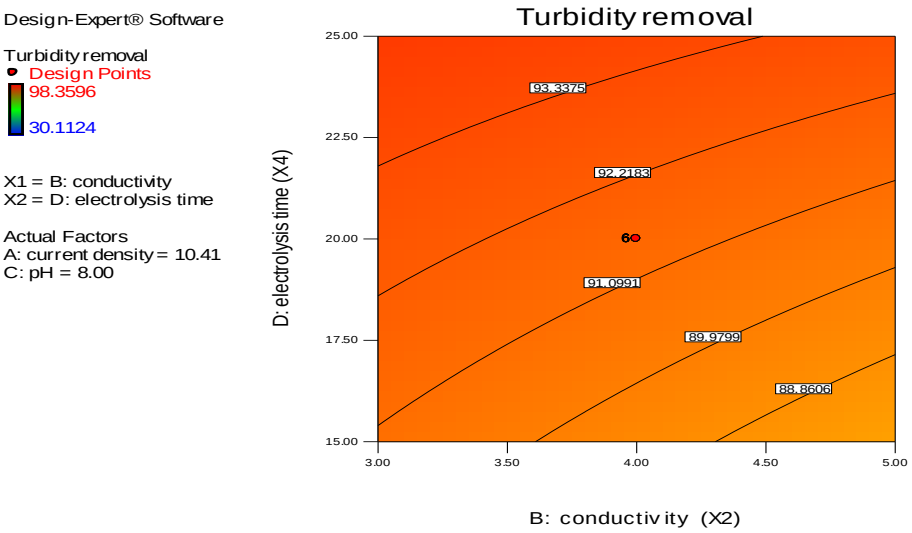


(b)

Şekil 5.19 Petrol rafineri atıksuyundan EC ile bulanıklık giderimine iletkenlik ve pH etkisi için 3 boyutlu yüzey ve kontör grafikleri

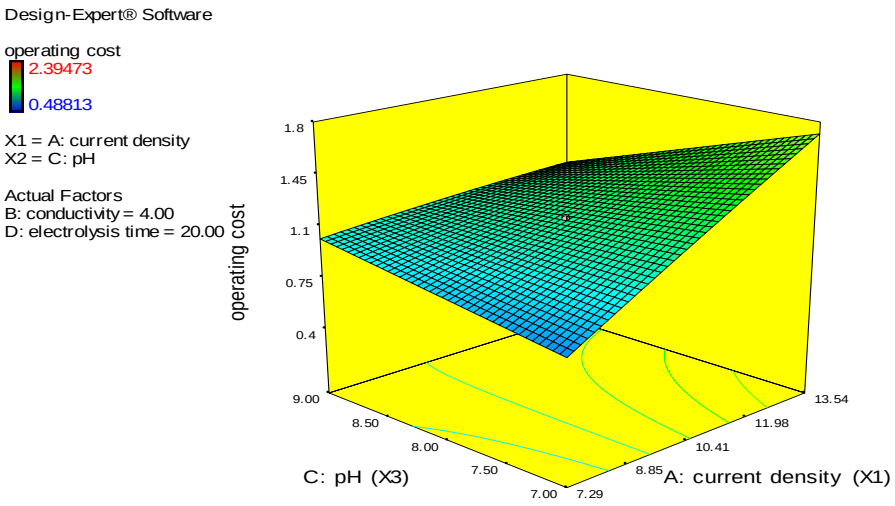


(a)

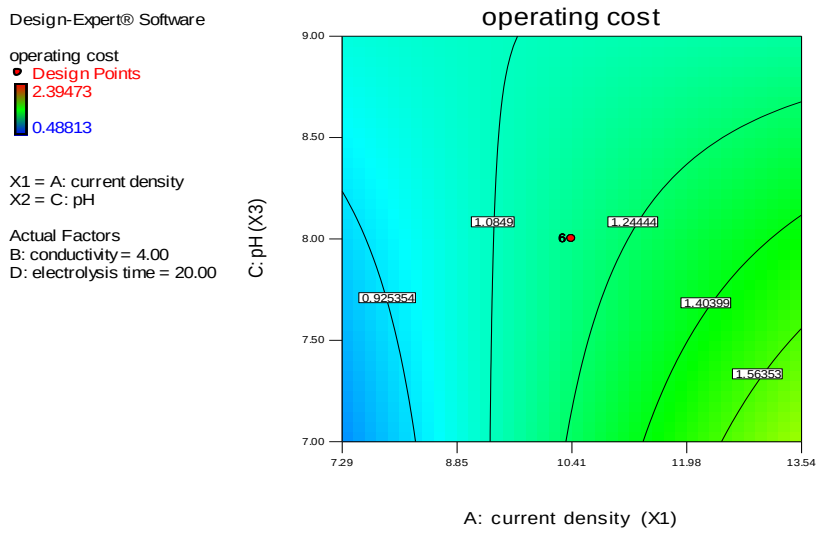


(b)

Şekil 5.20 Petrol rafineri atıksuyundan EC ile bulanıklık giderimine iletkenlik ve pH etkisi için 3 boyutlu yüzey ve kontör grafikleri



(a)



(b)

Şekil 5.21 Petrol rafineri atıksuyunun EC ile arıtımında işletme maliyetine akım yoğunluğu ve pH etkisi için 3 boyutlu yüzey ve kontör grafikler

5.5.2 Petrol rafineri atıksuyunun arıtımında elektrot çözünmesi (D_2)

Faraday elektroliz kanuna göre elektrot çözünmesi, uygulanan elektrik akım ve elektroliz süresine bağlıdır. Ancak, bazı araştırmacılar elektrokoagülasyon deneylerinde elektrot olarak alüminyum kullanıldığında elektrot dozunun, hem kimyasal hem elektrokimyasal yolla elektrot çözünmesinden geldiğini rapor etmişlerdir (Canizares vd. 2005, Mouedhen vd. 2008, Gu vd. 2009). Ayrıca kimyasal alüminyum çözünmesinin,

başlangıç pH değerine bağlı olduğu da söylenmiştir. Böylece bu çalışmada alüminyum elektrot çözünmesine elektrokoagülasyonda akım yoğunluğu, NaCl derişimi ve elektroliz süresinin etkisi dışında başlangıç pH'nin etkisi de araştırılmıştır. Çizelge 5.16'de görüldüğü gibi merkez deneylerden ([10.14 4 8 20]) ortalama 0.1563 g Al dozu elde edilmiştir. Pozitif akım yoğunluğu, iletkenlik, pH ve elektroliz eksenel deneyleri sırasıyla 0.0571 g ([16.16 4 8 20]) , 0.1583 g ([10.14 6 8 10]), 0.1455 g ([10.14 4 10 20]) ve 0.2665 g ([10.14 4 8 30]) Al dozunu sağlamıştır. Bu faktörlerin negatif aksiyel deneylerinden ise 0.1028 g ([4.17 4 8 20]), 0.1816 g ([10.14 2 8 20]), 0.1869 g ([10.14 4 6 20], 0.069 g ([10.14 4 8 10]) Al dozu elde edilmiştir. Eksenel deneylerin sonuçlarından Al elektrot çözünmesini önemli bir şekilde etkileyenin elektroliz süresi olduğu anlaşılmıştır. Maksimum elektrot dozunu (0.429 g) 7.29 mA/cm^2 akım yoğunluğu, 5 mS/cm, 9 pH ve 25 dk elektroliz süresi sağlamıştır. Bu durumda bulanıklık giderimi ve işletme maliyetinin %89.53 ve 1.9019 US$/m^3 olduğu bulunmuştur.

5.5.3 Petrol rafineri atıksuyunun artımında enerji tüketimi (E_2)

Elektrokimyasal proseslerde enerji tüketiminin uygulanan elektrik akımı veya akım yoğunluğu, elektroliz süresi ve yardımcı elektrolit derişimine bağlı olduğu bilinmektedir (Abdelwahab vd. 2009, Gu vd. 2009). Çizelge 5.16'da gösterildiği gibi akım yoğunluğu, iletkenlik ve elektroliz süresi enerji tüketimini önemli bir şekilde etkilemiştir. Akım yoğunluğu ve elektroliz süresinin artırılması enerji tüketimini arttırırken iletkenliğin artışının enerji tüketimini azalttığı gözlenmiştir. Örneğin, pozitif akım yoğunluğu, iletkenlik ve elektroliz süresi eksenel deneylerinde sırasıyla kübik metre başına 11.2 kWh, 3kWh ve 7 kWh enerji tüketilmiştir. Negatif akım yoğunluğu, iletkenlik ve elektroliz süresi eksenel deneylerinde sırasıyla metreküp başına tüketilen enerji miktarı 0.8 kWh, 6.8333 kWh ve 2.1667 kWh olarak hesaplanmıştır. Ayrıca faktöriyel deneylerde de akım yoğunluğu, iletkenlik ve elektroliz süresi enerji tüketimini aynı şekilde etkilemiştir. Örneğin deney numara 14 ve 16 karşılaştırılırsa enerji tüketimine iletkenlik ve elektroliz süresinin etkisi incelenebilir. Akım yoğunluğu ve elektroliz süresinin etkisi örnek olarak 4**.** ve 21**.** deneylerin karşılaştırılmasında açıkca görülebilir.

5.5.4 Petrol rafineri atıksuyu için ANOVA ve optimizasyon sonuçları

Petrol rafineri atıksuyunun elektrokoagülasyon ile arıtımında bulanıklık giderimi (TR_2), işletme maliyeti (C_2), elektrot dozu (D_2) ve enerji tüketimi (E_2) için geliştirilen modeller denklem (5.6)-(5.9)'da verilmektedir. Çizelge 5.17-5.20'de verildiği gibi bütün modeller için p-değer 0.05'ten küçüktür. Bu modellerin istatiksel olarak önemli olduğunu göstermektedir. Ayrıca model terimlerinde p-değerinin 0.05'ten küçük olması terimlerin istatistiksel önemlerini ifade eder. Ek olarak modellerin R-karesinin bire yakın olması model verilerin (tahmin) deney verilerine uyduğunu gösterir. Böylece, bulanıklık giderimi modeli için anlamlı terimler X_1, X_3, X_1X_3, X_1X_4 ve X_1^2 olarak bulunmuştur (Çizelge 5.17). İşletme maliyeti için X_1, X_4 ve X_1X_3 (Çizelge 5.18), elektrot dozu için X_4 ve X_1X_3 (Çizelge 5.19) ve enerji tüketimi için X_1, X_2, X_4, X_1X_2, X_1X_4, X_1^2, X_2^2, X_4^2 (Çizelge 5.20) önemli terimler olarak bulunmuştur.

$$\begin{aligned} TR_2 = {} & -99.82521 + 35.75256X_1 - 48.75449X_2 + 6.38474X_3 + 4.35887X_4 \\ & + 1.2391X_1X_2 - 1.74247X_1X_3 - 0.40962X_1X_4 + 4.11938X_2X_3 \\ & + 0.085674X_2X_4 - 0.77473X_1^2 \end{aligned} \tag{5.6}$$

$$\begin{aligned} C_2 = {} & -3.14056 + 0.64422X_1 - 0.68707X_2 + 0.26964X_3 + 0.056109X_4 \\ & - 0.066331X_1X_3 + 0.085776X_2X_3 - 0.0012837X_1^2 \end{aligned} \tag{5.7}$$

$$\begin{aligned} D_2 = {} & -0.6465 + 0.16107X_1 + 0.021583X_2 + 0.051306X_3 - 0.032248X_4 \\ & - 0.016224X_1X_3 + 5.0725E-003X_3X_4 - 0.00141625 - 003X_1^2 \end{aligned} \tag{5.8}$$

$$\begin{aligned} E_2 = {} & 11.44905 - 0.53225X_1 - 2.32066X_2 - 0.88649X_3 - 0.10737X_4 \\ & + 0.10508X_1X_2 - 0.017083X_1X_3 + 0.034017X_1X_4 + 0.090365X_2X_3 \\ & - 0.030573X_2X_4 - 0.030156X_3X_4 + 0.05868X_1^2 + 0.30221X_2^2 + 0.073047X_3^2 \\ & + 0.00875221X_4^2 \end{aligned} \tag{5.9}$$

Çizelge 5.17 Petrol rafineri atıksuyundan elektrokoagülasyon ile bulanıklık giderimi için geliştirilen modelin ANOVA sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	Serbest derecesi	Ortalama kare	f-değer	p-değer
Model	5367.81	10	536.78	6.24	0.0003
X_1	1394.52	1	1394.52	16.2	0.0007
X_2	33.46	1	33.46	0.39	0.5404
X_3	533.42	1	533.42	6.2	0.0222
X_4	113.74	1	113.74	1.32	0.2646
X_1X_2	239.9	1	239.9	2.79	0.1114
X_1X_3	474.41	1	474.41	5.51	0.0299
X_1X_4	655.42	1	655.42	7.61	0.0125
X_2X_3	271.51	1	271.51	3.15	0.0918
X_2X_4	2.94	1	2.94	0.034	0.8554
X_1^2	1648.51	1	1648.51	19.15	0.0003
Artık	1635.7	19	86.09		
Uyum eksikliği	1635.67	14	116.83	27874.73	< 0.0001
Saf hata	0.021	5	0.00419		
Toplam	7003.51	29			
R^2= 0.7664	Ayarlanmış R^2 = 0.6435				

Çizelge 5.18 Petrol rafineri atıksuyunun elektrokoagülasyon ile arıtımında işletme maliyeti modeli için ANOVA sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	Serbest derecesi	Ortalama kare	F- değer	p-değer
Model	4.61	7	0.66	7.99	< 0.0001
X_1	1.77	1	1.77	21.44	0.0001
X_2	1.79E-05	1	1.79E-05	2.18E-04	0.9884
X_3	0.15	1	0.15	1.78	0.1963

Çizelge 5.18 Petrol rafineri atıksuyunun elektrokoagülasyon ile arıtımında işletme maliyeti modeli için ANOVA sonuçları (devam)

X_4	1.89	1	1.89	22.91	< 0.0001
X_1X_4	0.69	1	0.69	8.34	0.0085
X_2X_3	0.12	1	0.12	1.43	0.2448
X_1^2	4.53E-03	1	4.53E-03	0.055	0.8169
Artık	1.81	22	0.082		
Uyum eksikliği	1.7	17	0.1	4.57	0.0504
Saf hata	0.11	5	0.022		
Toplam	6.43	29			
R^2 = 0.7178		Ayarlanmış R^2 = 0.6280			

Çizelge 5.19 Petrol rafineri atıksuyunun elektrokoagülasyon ile arıtımı için elektrot dozu modeli ANOVA sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	Serbest derecesi	Ortalama kare	F- değer	p-değer
Model	0.12	7	0.017	3.17	0.0178
X_1	7.37E-04	1	7.37E-04	0.14	0.7119
X_2	0.011	1	0.011	2.12	0.1592
X_3	6.31E-03	1	6.31E-03	1.2	0.2854
X_4	0.042	1	0.042	7.91	0.0101
X_1X_3	0.041	1	0.041	7.81	0.0106
X_3X_4	0.01	1	0.01	1.95	0.176
X_1^2	5.51E-03	1	5.51E-03	1.05	0.3175
Artık	0.12	22	5.27E-03		
Uyum eksikliği	0.097	17	5.73E-03	1.56	0.3281
Saf hata	0.018	5	3.67E-03		
Toplam	0.23	29			
R^2 = 0.5021		Ayarlanmış R^2 = 0.3437			

Çizelge 5.20 Petrol rafineri atıksuyunun elektrokoagülasyon ile arıtımında enerji tüketimi için geliştirilen modelin ANOVA sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	Serbest derecesi	Ortalama kare	F-değer	p-değer
Model	225.02	14	16.07	149.24	< 0.0001
X_1	155.06	1	155.06	1439.82	< 0.0001
X_2	18.84	1	18.84	174.91	< 0.0001
X_3	0.45	1	0.45	4.2	0.0583
X_4	32.73	1	32.73	303.96	< 0.0001
X_1X_2	1.73	1	1.73	16.02	0.0012
X_1X_3	0.046	1	0.046	0.42	0.5251
X_1X_4	4.52	1	4.52	41.97	< 0.0001
X_2X_3	0.13	1	0.13	1.21	0.2881
X_2X_4	0.37	1	0.37	3.47	0.0821
X_3X_4	0.36	1	0.36	3.38	0.086
X_1^2	9.01	1	9.01	83.63	< 0.0001
X_2^2	2.51	1	2.51	23.26	0.0002
X_3^2	0.15	1	0.15	1.36	0.2619
X_4^2	1.31	1	1.31	12.2	0.0033
Artık	1.62	15	0.11		
Uyum eksikliği	1.62	10	0.16		
Saf hata	0	5	0		
Toplam	226.64	29			
$R^2 = 0.9929$	Ayarlanmış $R^2 = 0.9862$				

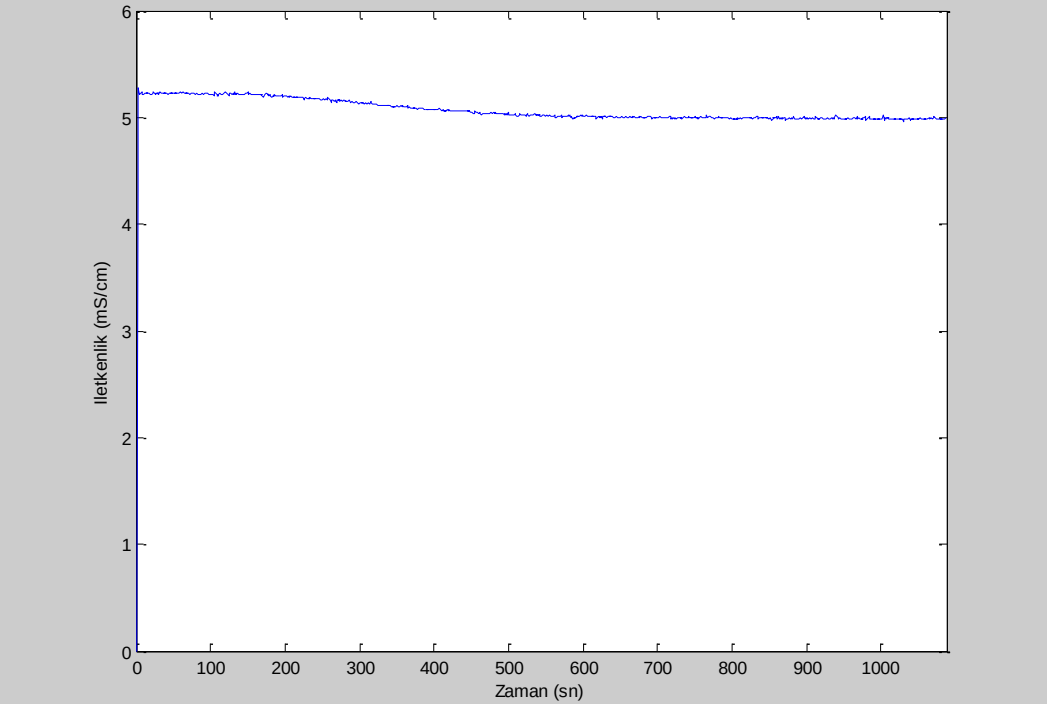
Petrol rafineri atıksuyu artımı için 9.9 mA/cm^2 akım yoğunluğu, 5 mS/cm iletkenlik, 9 pH ve 18 dk elektroliz süresi optimum koşullar olarak bulunmuştur. Bu koşullarda bulanıklık giderimi, işletme maliyeti, elektrot dozu ve enerji tüketimi sırasıyla %96.5002, 1.06267 US$/m3, 0.1745 g ve 2.4911 kWh/m^3'dır.

5.6 Kontrol Deneylerinin Sonuçları

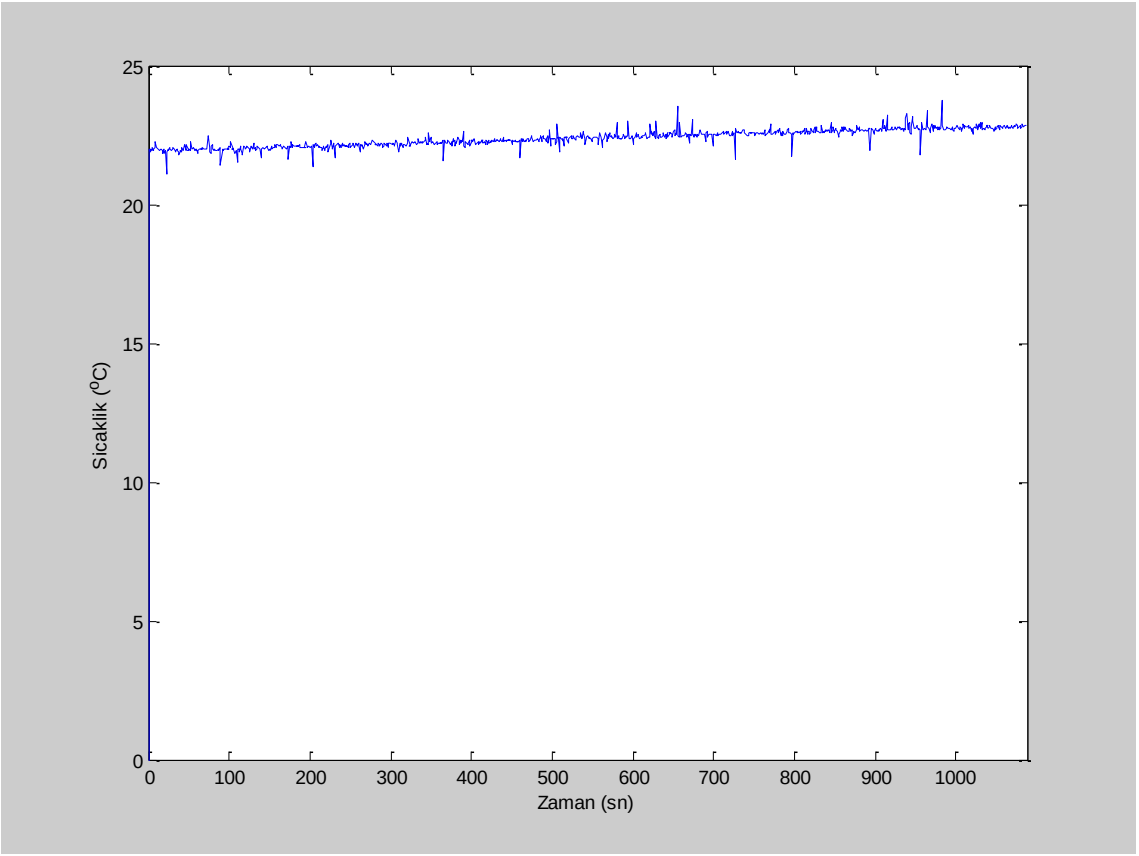
Özellikle bulanıklık gibi fiziksel kirletici elektrokoagülasyon ile arıtılırken deneylerin oda sıcaklığında (20 – 25 ^{o}C) yapılması tercih edilir. Ayrıca, enerji tüketimi ve işletme

maliyetini etkileyecek bir değişken olabileceği için kontrol altına alınması gerekmektedir. Bunun dışında, iletkenlik elektrokimyasal proseslerde enerji tüketimi önemli bir değişken olarak bilinir. Bundan dolayı kontrol değişkenleri olarak iletkenlik ve sıcaklık seçilmiştir. Bölüm 5.5.4'te görüldüğü gibi petrol rafineri atıksuyunun arıtımı için 9.9 mA, 5 mS/cm, pH 9 ve 18 dk optimum koşul olarak bulunmuştur. Bu koşullarda elektrokoagülasyon esnasında atıksuyun ortalama sıcaklık değeri 22.35 ^{o}C olarak hesaplanmıştır. Optimum koşullarda ve kontrolsüz halde gerçekleştirilen deney için iletkenliğin ve sıcaklığın sırasıyla zamanla değişimi grafikleri şekil 5.22-5.23'te verilmektedir.

Kontrolun amacı, deney sırasında iletkenliği ve sıcaklığı optimum değerlerinde tutmaktır. Ek olarak sıcaklığın 20 ^{o}C'de kontrolu çalışmıştır. Bunun için her iki değişkenin ayrı ayrı ve ayrıca eşzamanlı modele dayanıklı Fuzzy kontrolu ve Oransal integral türev (PID) kontrolu gerçekleştirilmiştir.



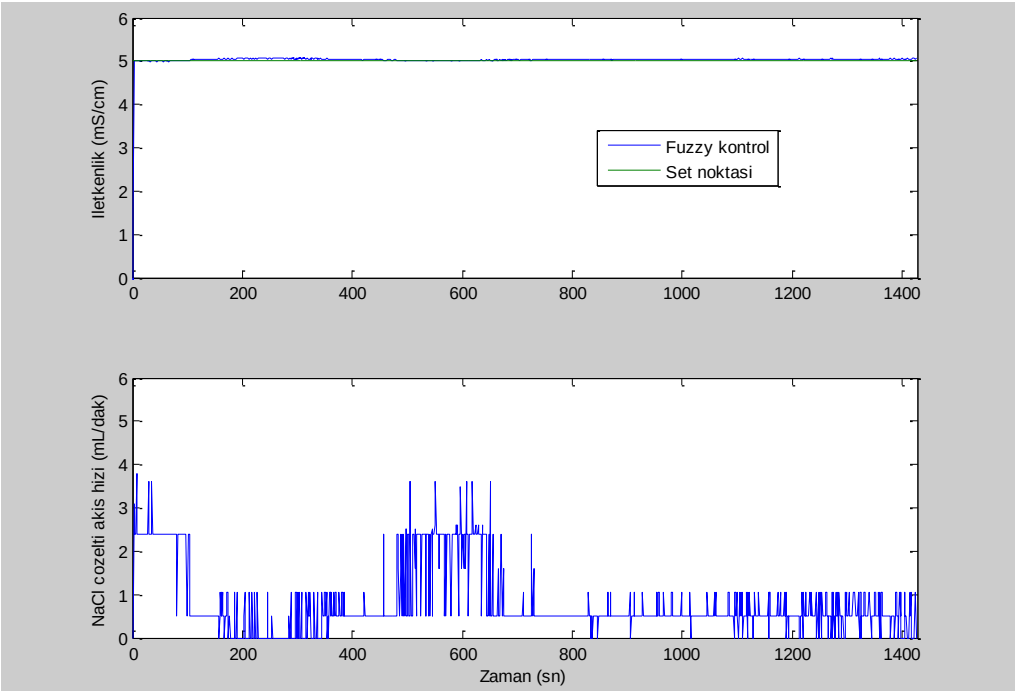
Şekil 5.22 Optimum şartlarda petrol rafineri atıksuyunun iletkenliğinin zamanla değişimi, elektrokoagülasyon işletme şartları: akım = 0.95 A, başlangıç iletkenlik = 5 mS/cm, başlangıç pH = 9, elektroliz süresi = 1080 s



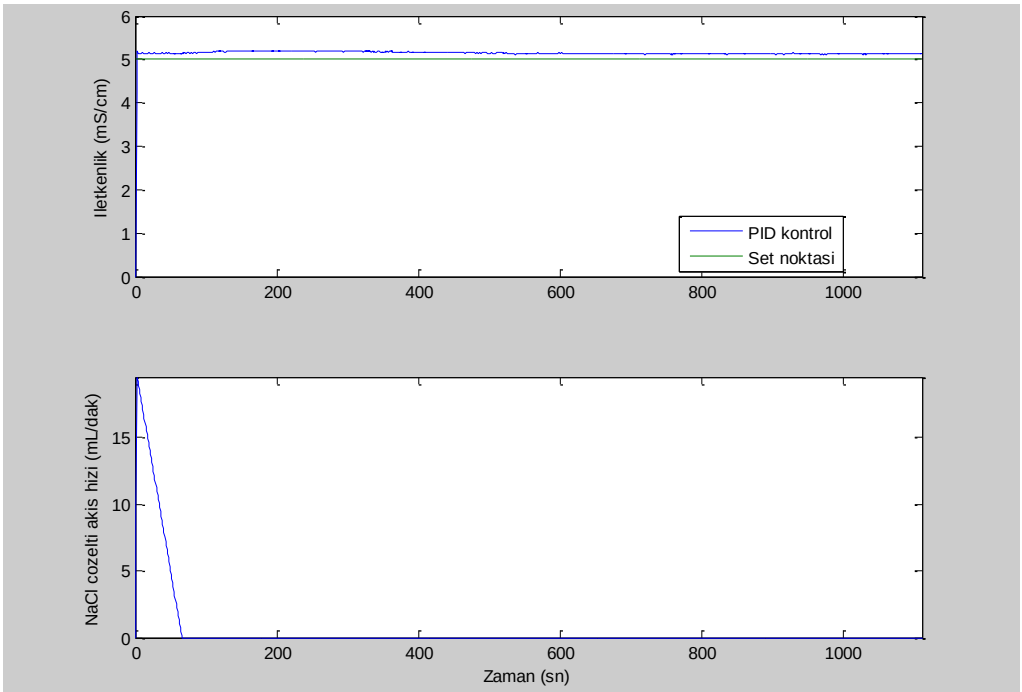
Şekil 5.23 Optimum şartlarda petrol rafineri atıksuyunun sıcaklığının zamanla değişimi, elektrokoagülasyon işletme şartları: akım = 0.95 A, başlangıç iletkenlik = 5 mS/cm, başlangıç pH = 9, elektroliz süresi = 1080 s

5.6.1 Tek girdili-tek çıktılı (SISO) fuzzy ve oransal integral türev iletkenlik kontrolu

Bu bölümde arıtma esnasında arıtılan atıksuyun iletkenliğinin optimum set değerinde tutulması için elektrokoagülasyon sistemine modele dayanıklı Fuzzy ve oransal integral türev (PID) kontrol yöntemleri uygulanmıştır. Her iki yöntemle iyi iletkenlik kontrolu sağlanmıştır. Ancak, hata kriteri parametreleri (IAE ve ISE değerleri) Fuzzy'nin PID'ye göre iletkenliği daha iyi kontrol ettiğini göstermiştir. Fuzzy için IAE = 0.8189 ve ISE =0.0591 hesaplanmıştır. PID için IAE = 2.8692, ISE = 0.4459 (Çizelge 5.21) bulunmuştur. Şekil 5.24-5.25'te sırasıyla fuzzy ve PID iletkenlik kontrol sonuçları gösterilmektedir.



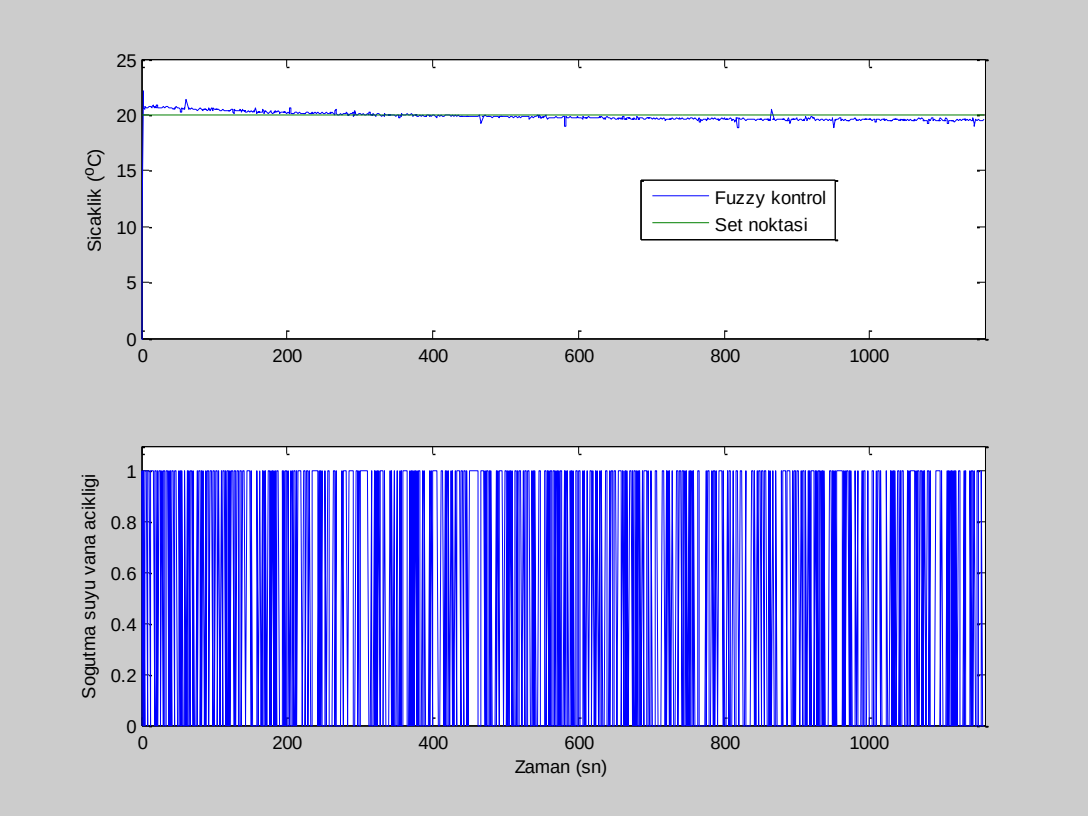
Şekil 5.24 Tek girdili-tek çıktılı Fuzzy iletkenlik kontrol sonucu, elektrokoagülasyon işletme şartları: akım = 0.95 A, başlangıç iletkenlik = 5 mS/cm, başlangıç pH = 9, elektroliz süresi = 1080 s



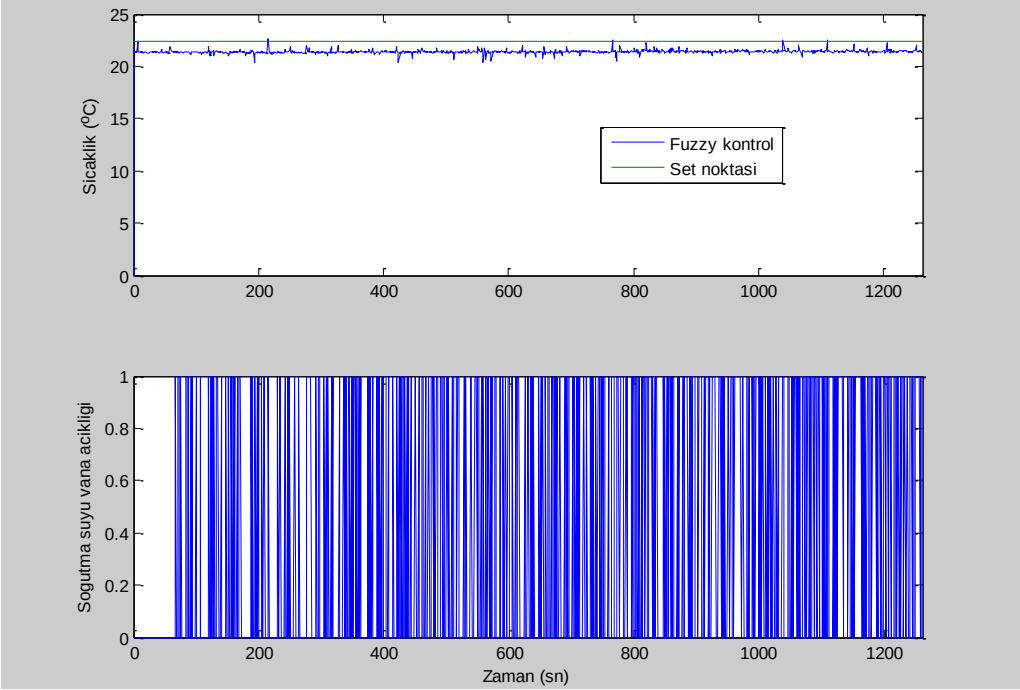
Şekil 5.25 Tek girdili-tek çıktılı PID iletkenlik kontrol sonucu, elektrokoagülasyon işletme şartları: akım = 0.95 A, başlangıç iletkenlik = 5 mS/cm, başlangıç pH = 9, elektroliz süresi = 1080s (18 dk)

5.6.2 Tek girdili-tek çıktılı (SISO) fuzzy ve oransal-integral-türevsel (PID) sıcaklık kontrolü

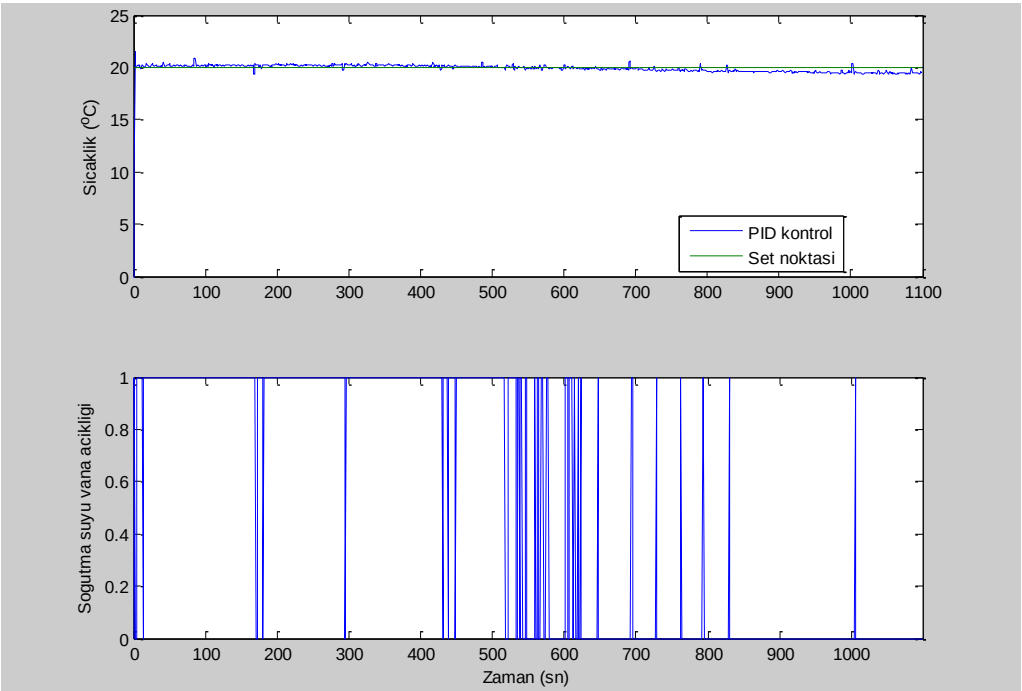
Petrol rafineri atıksuyunun EC ile arıtımı sırasında gerçekleştirilen sıcaklık kontrolü sonuçları şekil 5.26 - 5.29'te verilmektedir. Bu şekillerde yer alan profillerde (Şekil 5.25 hariç) ve etkinlik kriteri tablosunda (Çizelge 5.27) gösterildiği gibi arıtma sırasında atıksuyun sıcaklığının istenilen değerde kalmasını hem fuzzy hem de PID kontrol sağlamıştır. Sıcaklık kontrolünde en düşük IAE ve ISE değeri set noktası 20 ^{o}C iken PID uygulandığında elde edilmiştir. Sıcaklık set noktası 22.35^{o}C iken fuzzy kontrol performansının da IAE ve ISE etkinlik kriterlerine göre iyi olduğu bulunmuştur (Rahmat vd. 2011).



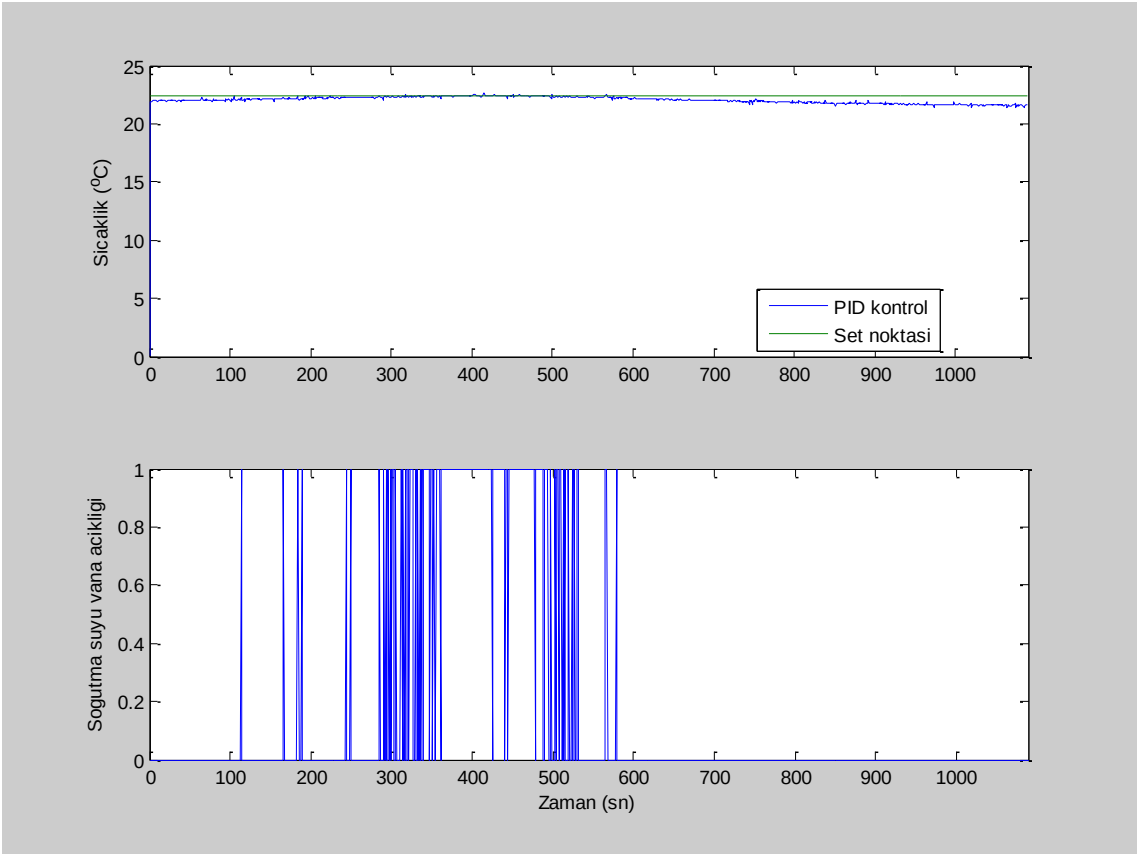
Şekil 5.26 Fuzzy sıcaklık kontrolü (set noktası = 20 ^{o}C), elektrokoagülasyon işletme şartları: akım = 0.95 A, başlangıç iletkenlik = 5 mS/cm, başlangıç pH = 9, elektroliz süresi = 1080 s



Şekil 5.27 Fuzzy sıcaklık kontrolü (set noktası = 22.35 °C), elektrokoagülasyon işletme şartları: akım = 0.95 A, başlangıç iletkenlik = 5 mS/cm, başlangıç pH = 9, elektroliz süresi = 1080s



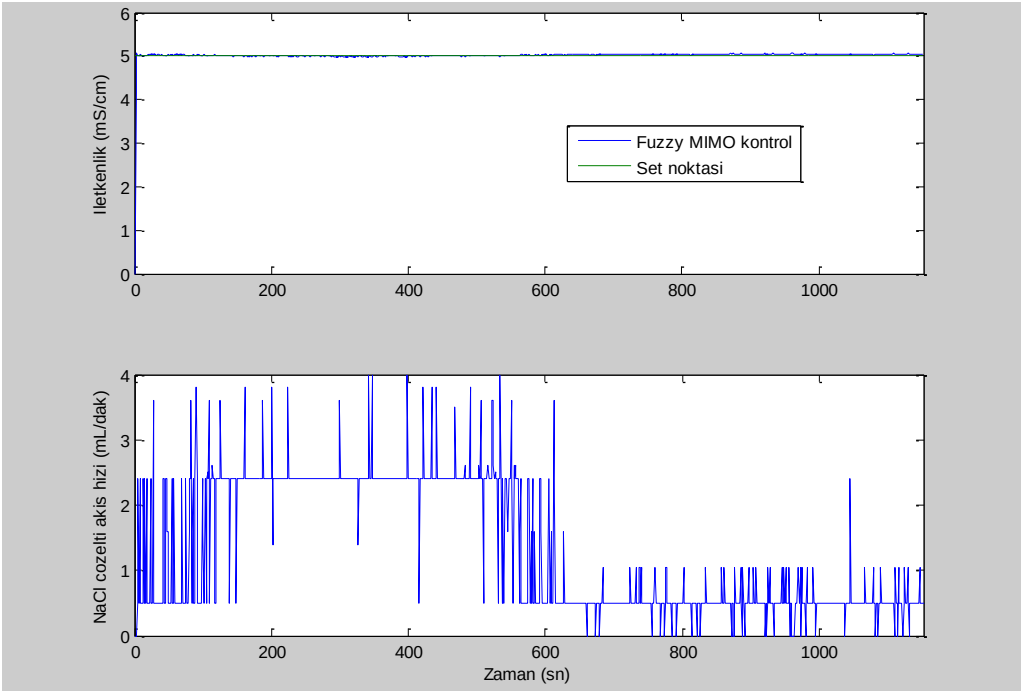
Şekil 5.28 PID sıcaklık kontrolü (set noktası = 20 °C), elektrokoagülasyon işletme şartları: akım = 0.95 A, başlangıç iletkenlik = 5 mS/cm, başlangıç pH = 9, elektroliz süresi = 1080 s



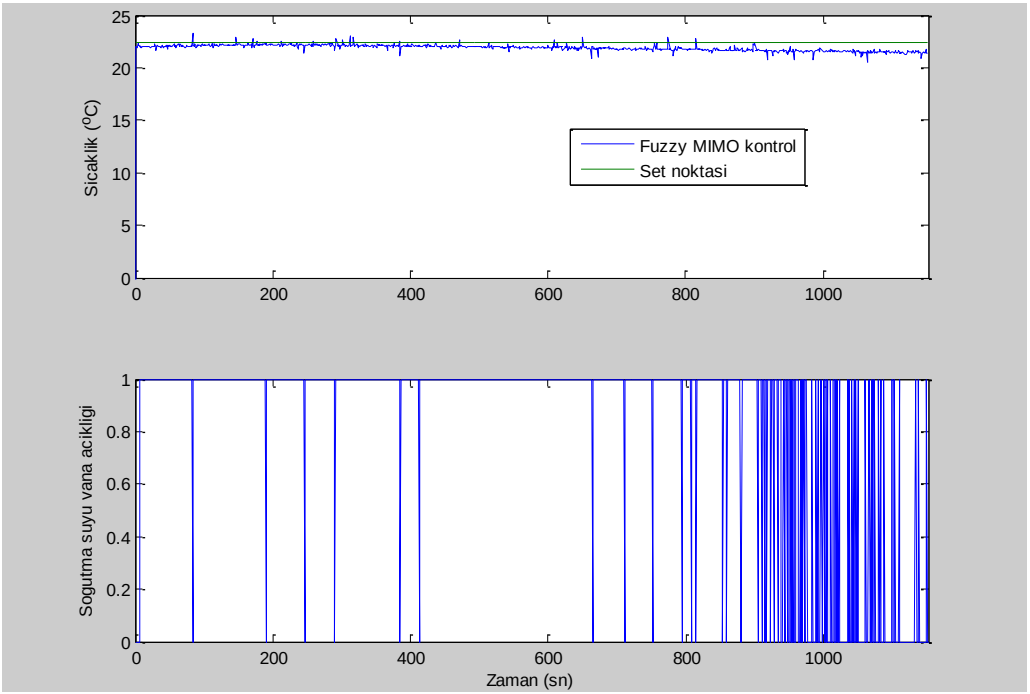
Şekil 5.29 PID sıcaklık kontrolü (set noktası = 22.35°C), elektrokoagülasyon işletme şartları: akım = 0.95 A, başlangıç iletkenlik = 5 mS/cm, başlangıç pH = 9, elektroliz süresi = 1080 s

5.6.3 Çok girdili-çok çıktılı (MIMO) fuzzy ve oransal integral türev kontrol

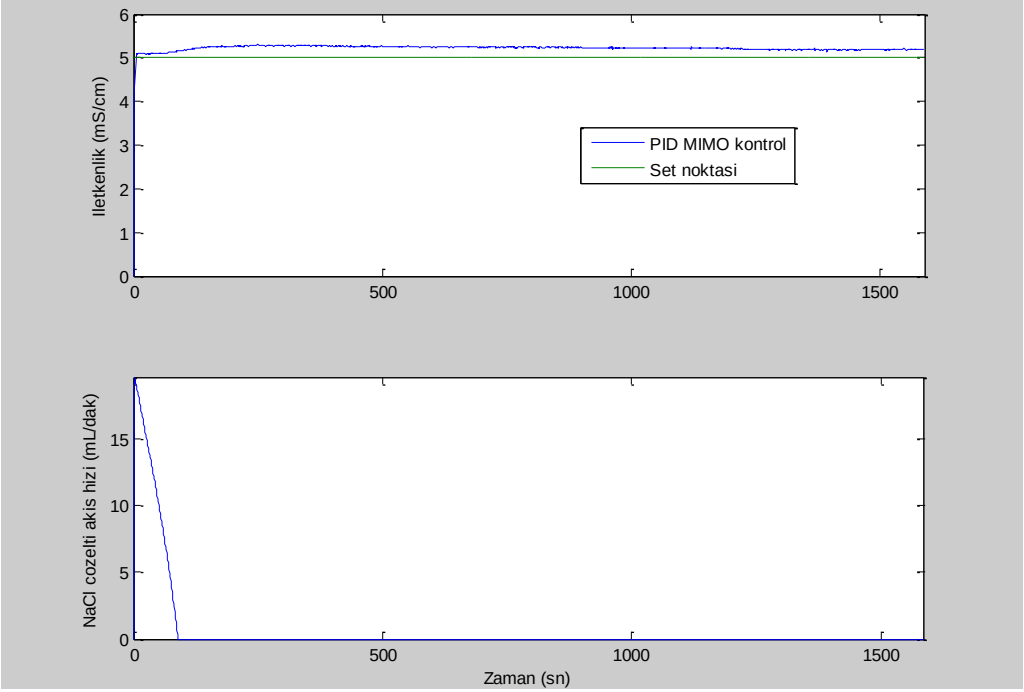
Petrol rafineri atık suyunun EC ile arıtımı sırasında fuzzy ve PID yöntemleri kullanılarak sıcaklık ve iletkenlik aynı anda kontrol edilmiştir. Sonuçlar fuzzy algoritmasının (Şekil 5.30) PID'ye göre (Şekil 5.31) iletkenlik kontrolünü daha iyi sağladığını göstermiştir. Ayrıca, IAE ve ISE etkinlik kriterleri de fuzzy'nin (IAE = 0.5739, ISE = 0.0329) PID'ye (IAE = 4.5398, ISE = 1.1137) göre daha iyi kontrol sağladığını doğrulamıştır (Çizelge 5.21). Sıcaklık kontrol sonuçları her iki yöntemin kontrol edebilirliğinin iyi olduğunu göstermiştir. PID kontrolde atıksuyun başlangıç sıcaklığı daha yüksek olmasına rağmen soğutma sıcaklığı ayarlanınca atıksuyun sıcaklığı istenilen değere (22.35 °C) getirilmiştir (Şekil 5.33). Bu durum PID sıcaklık kontrolünde yüksek IAE ve ISE değerlerine neden olmuştur (Çizelge 5.21).



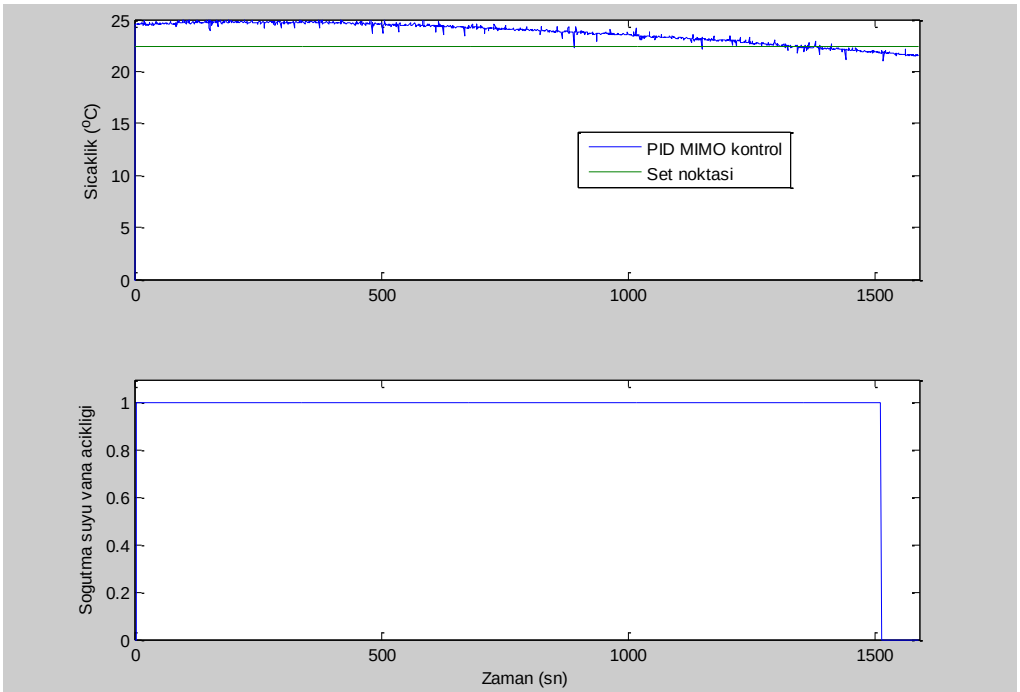
Şekil 5.30 Çok girdili-çok çıktılı Fuzzy iletkenlik kontrol sonucu, elektrokoagülasyon işletme şartları: akım = 0.95 A, başlangıç iletkenlik = 5 mS/cm, başlangıç pH = 9, elektroliz süresi = 1080 s



Şekil 5.31 Çok girdili-çok çıktılı fuzzy sıcaklık kontrol sonucu, elektrokoagülasyon işletme şartları: akım = 0.95 A, başlangıç iletkenlik = 5 mS/cm, başlangıç pH = 9, elektroliz süresi = 1080s



Şekil 5.32 Çok girdili-çok çıktılı PID iletkenlik kontrol sonucu, elektrokoagülasyon işletme şartları: akım = 0.95 A, başlangıç iletkenlik = 5 mS/cm, başlangıç pH = 9, elektroliz süresi = 1080s



Şekil 5.33 Çok girdili-çok çıkışlı PID sıcaklık kontrol sonucu, elektrokoagülasyon işletme şartları: akım = 0.95 A, başlangıç iletkenlik = 5 mS/cm, başlangıç pH = 9, elektroliz süresi = 1080s

Çizelge 5.21 Kontrol performans kriterleri

Kontrol yöntemi	Kontrol edilen değişken (set noktası)	IAE	ISE
Fuzzy	İletkenlik (5 mS/cm)	0.8189	0.0591
PID	İletkenlik (5 mS/cm)	2.8692	0.4459
Fuzzy	Sıcaklık (20 ^{o}C)	8.1423	8.3301
Fuzzy	Sıcaklık (22.35^{o}C)	16.9484	15.7352
PID	Sıcaklık (20 ^{o}C)	5.9318	3.7413
PID	Sıcaklık (22.35 ^{o}C)	6.0693	3.0978
Fuzzy MIMO	Sıcaklık (22.35 ^{o}C)	7.9250	4.7054
Fuzzy MIMO	İletkenlik (5 mS/cm)	0.5739	0.0329
PID MIMO	Sıcaklık (22.35 ^{o}C)	36.3482	75.7552
PID MIMO	İletkenlik (5 mS/cm)	4.5398	1.1137

5.7 Petrol Rafineri Atıksuyu için Elektrokoagülasyon ile Artıma Verimi ve İşletme Maliyetine İletkenlik ve Sıcaklık Kontrolunun Etkisi

Optimum koşullarda (9.9 mA/cm, 5 mS/cm ve 18 dk) kontrol kullanılmadan gerçekleştirilen elektrokoagülasyon dinamik deneyi 2.28 kWh/m^3 enerji tüketimi ve 0.654 US$/m^3 işletme maliyetiyle petrol rafineri atıksuyundan %78.77 KOİ, %96.44 bulanıklık ve %45 askıda katı madde giderimini sağlamıştır. Bu sonuçlar elektrokoagülasyon sırasında kullanılan deneyler için, karşılaştırmak üzere kullanılmıştır.

Sıcaklık ve iletkenlik Fuzzy ve PID ile tek girdili, tek çıktılı (SISO) sistem ile kontrol edildiğinde KOİ ve bulanıklık için elde edilen giderim sonuçları yaklaşık aynıdır. Örneğin, sıcaklık set noktası 20 ^{o}C olduğunda fuzzy kontrol edici ile yapılan elektrokoagülasyonda % 60.9 KOİ ve %99.6 bulanıklık giderimine yol açmıştır ve PID kontrol edici ile %64 KOİ ve %100 bulanıklık elde edilmiştir. Bu koşulda kontrol yöntemlerinin her ikisi ile arıtım için enerji tüketimi 2.28 kWh/m^3 olarak hesaplanmıştır. İletkenlik kontrol edildiğinde de buna benzeyen giderim sonuçları elde edilmiştir. Fuzzy iletkenlik kontrolu ile elektrokoagülasyondan %66.15 KOİ ve % 94.49 bulanıklık giderimi elde edilirken, aynı sistemde PID iletkenlik kontrol edici ile %66.46 KOİ ve % 93.9 bulanıklık giderimini sağlamıştır. Bunun için enerji tüketimleri Fuzzy ve PID için ayrı ayrı yaklaşık 1.71 kWh/m^3 olarak hesaplanmıştır. AKM gideriminin tek

girdili-tek çıkışlı sıcaklık ve iletkenlik kontrollerinden önemli bir şekilde etkilenmediği görünmektedir. Örneğin, sıcaklık set noktası 22.35 ^{o}C olduğunda Fuzzy ve PID kontrol ile sırasıyla AKM giderimi %75.76 ve %42.4 bulunmuştur. Aynı şekilde Fuzzy ve PID ile sırasıyla, iletkenlik kontrolu %57.58 ve %24.2 AKM giderimine yol açmıştır. Çok girdili – çok çıktılı fuzzy ve PID kontrol ile yapılan elektrokoagülasyon deneylerinde yaklaşık aynı bulanıklık (%95) ve AKM (%39.3) giderimi elde edilmiştir. Ancak, Fuzzy MIMO ve PID MIMO kontroller ile sırasıyla elektrokoagülasyon arıtımı %64.5 ve % 59 KOİ giderimini sağlamıştır. Elektrokoagülasyon esnasında, enerji tüketimine sıcaklık kontrolünün etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Çok girdili – çok çıktılı Fuzzy kontrol yapılarak elektrokoagülasyon ile elde edilen sonuçlar sistem kontrol edilmediğinde elde edilen sonuçlar ile karşılaştırıldığında kontrolsüz deneyin KOİ giderimi açısından daha iyi arıtma (%78.77 KOİ, %96.44 bulanıklık ve %45 AKM) sağladığı ancak MIMO fuzzy kontrolün 1.64 kWh/m^3 ile minimum enerji tüketimi sağladığı görülmüştür. Kontrolsüz deney ile karşılaştırıldığında enerji tüketimine dayalı olarak fuzzy MIMO kontrol yaklaşık %27 enerji tüketimi azalmasına yol açmıştır. Enerji tüketimi azalması, elektrot fiyatı enerji fiyatından daha yüksek olduğu için işletme maliyetini azaltmamıştır. MIMO kontrol ile gerçekleştirilen elektrokoagülasyon için ortalama işletme maliyeti 0.7565US$/m^3 idi ve kontrolsüz elektrokoagülasyon için işletme maliyeti 0.654 US $/m^3 hesaplanmıştır.

Çizelge 5.22 Kirletici giderim verimine sıcaklık ve iletkenlik kontrol etkisi

Şart	Set noktası	KOİ giderimi, %	Bulanıklık giderimi, %	AKM giderimi, %
Dinamik		78.769	96.944	45.455
Sıcaklık kontrol (fuzzy)	20 ^{o}C	60.923	99.640	45.455
Sıcaklık kontrol (fuzzy)	22.35 ^{o}C	57.846	97.169	75.758
İletkenlik kontrol (fuzzy)	5 mS/cm	66.154	94.494	57.576
Sıcaklık kontrol (PID)	20 ^{o}C	64.000	100.000	72.727
Sıcaklık kontrol (PID)	22.35 ^{o}C	57.231	97.101	42.424
İletkenlik kontrol (PID)	5 mS/cm	66.462	93.910	24.242
Fuzzy çift kontrol (MIMO)	5 mS/cm, 22.35 ^{o}C	64.615	95.011	39.394
PID çift kontrol (MIMO)	5 mS/cm, 22.35 ^{o}C	59.077	95.146	39.394

Çizelge 5.23 Kontrollu ve kontrolsüz deneyler ardında elde edilen son kirletici derişimi

Şart	Set noktası	Son KOİ derişimi, mgL^{-1}	Son bulanıklık derişimi, FTU	Son AKM derişimi, %
Dinamik		27.6	96.944	18.0
Sıcaklık kontrol (fuzzy)	20 ^oC	50.8	99.640	18.0
Sıcaklık kontrol (fuzzy)	22.35 ^oC	54.8	97.169	8.0
İletkenlik kontrol (fuzzy)	5 mS/cm	44.0	94.494	14.0
Sıcaklık kontrol (PID)	20 ^oC	46.8	100.000	9.0
Sıcaklık kontrol (PID)	22.35 ^oC	55.6	97.101	19.0
İletkenlik kontrol (PID)	5 mS/cm	43.6	93.910	25.0
Fuzzy çift kontrol (MIMO)	5 mS/cm, 22.35 ^oC	46.0	95.011	20.0
PID çift kontrol (MIMO)	5 mS/cm, 22.35 ^oC	53.2	95.146	20.0

Çizelge 5.24 Enerji tüketimi ve işletme maliyetine sıcaklık ve iletkenlik kontrol etkisi

Şart	Set noktası	e, $kgAl/m^3$	E, kWh/m^3	OC, $US\$/m^3$
Dinamik		0.1081	2.28	0.654
Sıcaklık kontrol (fuzzy)	20 ^oC	0.1351	2.28	0.762
Sıcaklık kontrol (fuzzy)	22.35 ^oC	0.2061	2.28	1.045
İletkenlik kontrol (fuzzy)	5 mS/cm	0.1974	1.824	0.966
Sıcaklık kontrol (PID)	20 ^oC	0.1488	2.28	0.817
Sıcaklık kontrol (PID)	22.35 ^oC	0.0837	2.28	0.557
İletkenlik kontrol (PID)	5 mS/cm	0.2003	1.71	0.966
Fuzzy çift kontrol (MIMO)	5 mS/cm, 22.35 ^oC	0.1626	1.63875	0.809
PID çift kontrol (MIMO)	5 mS/cm, 22.35 ^oC	0.1346	1.71	0.704

6. SONUÇLAR

Bu çalışmada, elektrokoagülasyon arıtma verimi, enerji tüketimi, elektrot çözünmesi ve işletme maliyeti üzerine akım yoğunluğu, başlangıç iletkenlik değeri, destek elektrolit derişimi, başlangıç pH ve elektroliz süresinin etkisi araştırılmıştır. Enerji tüketimi daha az ve artıma verimi daha iyi olabilmesi için, elektrokoagülasyon esnasında atıksu iletkenliği ve sıcaklığının kontrolüne oransal integral türevsel (PID) ve fuzzy modele dayalı kontrol yöntemleri uygulanmıştır.

Arıtma sonuçları, elektrokoagülasyon yönteminin petrokimya ve petrol rafineri atıksularının arıtımında çok etkili olduğunu göstermiştir. Elektrokoagülasyon yönteminde bulanıklık giderme verimi, enerji tüketimi, elektrot çözünmesi ve işletme maliyetini en çok akım yoğunluğu ve elektroliz süresi etkilemiştir. Akım yoğunluğu ve elektroliz süresi artışı ile arıtma verimi, enerji tüketimi, elektrot çözünmesi ve işletme maliyetinin arttığı gözlenmiştir. Çözelti iletkenliği veya yardımcı elektrolit derişiminin enerji tüketimi için önemli bir faktör olduğu bulunmuştur. Belli bir akım yoğunluğu ve elektroliz süresinde iletkenlik veya NaCl derişimi artırıldıkça hücre voltajı ve enerji tüketiminin azaldığı görülmüştür. Atıksuyun doğal pH'sinde yapılan arıtım çalışmasından iyi sonuçlar elde edilmiştir. Petrokimyasal atıksulardan bulanıklık gideriminin NaCl derişiminden etkilendiği, ancak petrol rafineri atıksu arıtımının NaCl derişiminden hiç etkilemediği görülmüştür. Yağlı petrokimyasal atıksu arıtımında maksimum bulanıklık giderimi % 97.43 atıksuyun doğal pH'sinde ve maksimum işletme parametrelerinde (akım yoğunluğu = 21. 64 mA/cm^2, NaCl derişimi = 2 g/L, elektroliz süresi = 30 dk) çalışılarak elde edilmiştir. RSM yöntemine göre yapılan çalışmalarda optimum koşullar yağsız petrokimyasal atıksu için 18. 16 mA/cm^2 akım yoğunluğu, 1.25 g/L NaCl derişimi ve 27.46 dk elektroliz süresi, petrol rafineri atıksuyu için 9.9 mA/cm^2 akım yoğunluğu, 5 mS/cm atıksu iletkenliği, pH 9 ve 18 dk elektroliz süresi olarak bulunmuştur. Bu optimum koşullarda yağsız petrokimya ve petrol rafineri atıksularından sırasıyla %96.8 ve %96.5 bulanıklık giderimi elde edilmiştir.

Kontrol deney sonuçları elektrokoagülasyon prosesinin kontrol edilebilirliğini göstermiştir. Hem fuzzy modele dayalı kontrol hem PID algoritması iyi iletkenlik ve sıcaklık kontrolü sağlamıştır. Ancak, hata kareleri toplamı (ISE) ve hata mutlak

değerleri toplamı (IAE) kriterlerine göre en iyi kontrol sonucu çok girişli-çok çıkışlı fuzzy kontrolünden elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre fuzzy yönteminin PID'ye göre daha iyi kontrol sağladığı bulunmuştur.

Ayrıca, petrol rafineri atıksuyunun arıtımı için elektrokoagülasyon prosesine sıcaklık ve iletkenlik kontrolünün etkisi değerlendirilmiştir. Sıcaklık kontrolünün sadece bulanıklık giderimini etkilediği bulunmuştur. Optimum koşullarda, kontrolsüz halde yapılan elektrokoagülasyon %97 bulanıklık giderimi sağlarken set noktası 20 ^{o}C olduğunda kontrollü eletrokoagülasyondan yaklaşık %100 bulanıklık giderimi elde edilmiştir. Ancak, sıcaklık kontrolünün enerji tüketimi üzerine etkisi hiç bulunmamıştır. Öte yandan iletkenlik kontrolünün enerji tüketimini çok etkilediği görülmüştür. Enerji tüketimindeki en büyük azalma (%27) fuzzy çok girişli-çok çıkışlı (MIMO) kontrolü ile elde edilmiştir. Kontrol algoritmalarının etkinliği set noktası seçimleri ve ayar değişkenlerinin uygun kullanımı ile artırılabilir. Kontrol set değerleri sabit veya profil şeklinde alınarak etkinlik artışı sağlanabilir.

Bu çalışmanın sonuçları literatürdekiler ile karşılaştırıldığında daha iyi olduğu anlaşılmıştır çünkü Ozyonar ve Karagozoglu (2011)'nin çalışmasında elden edilen minimum işletme maliyeti 0.044 USD/(m^3 dak)'dır, fakat bu çalışmada bulunan minimum işletme maliyeti 0.036 USD/(m^3 dak)'dır. Ayrıca, aynı Ozyonar ve Karagozoglu (2011)'nin çalışmasında, herhangi bir kontrol olmadan, enerji tüketimi 4.5 kWh/m^3 olarak bulunmuştur, ancak bu çalışmada, kontrol uygulandığında elde edilen enerji tüketimi 1.64 kWh/m^3'tür. Böylece, bu çalışmadaki uygulanan kontrolün önemi ortaya çıkmıştır.

Son olarak, bu çalışmadaki elde edilen sonuçlara göre, elektrokoagülasyon özellikle on-line kontrol algoritmaları ile birlikte petrol rafineri ve petrokimya endüstrilerinde artıma yöntemi olarak kullanılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

Abdelwahab, O., Amin, N.K. and El-Ashtoukhy, E.S.Z. 2009. Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater. Journal of Hazardous Materials, 163, 711-716.

Anonymous. 2013a. Addition polymerization. Web Sitesi: http://www.mpcfaculty.net/mark_bishop/addition_polymers.htm, Erişim Tarihi: 03.07.2012.

Akbal, F. and Camcı, S. 2011. Copper, Chromium and Nickel removal from metal plating wastewater by Electrocoagulation. Desalination, 269, 214–222.

Altınten, A. 2001. Genetik Algoritma kullanılarak fuzzy kontrol yöntemi ile stiren polimerizasyon reaktörünün kontrolü. Doktora tezi, Gazi Üniversitesi, 220 s., Ankara.

Altınten, A., Ketevanlioğlu, F., Erdoğan, S., Hapoğlu, H. and Alpbaz, M. 2008. Self-tuning PID control of jacketed batch polystyrene reactor using genetic algorithm. Chemical Engineering Journal. 138, 490-497.

Anonim. 2013. İleri beslemeli kontrol. Web Sitesi: http://www.bilisimsozlugu.net/feedforward%20control, Erişim Tarihi: 01.05.2013.

Anonim. 2013. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği. Çevre ve Orman Bakanlığın. Web Sitesi: http://web.deu.edu.tr/atiksu/ana39/skkypdf.pdf Erişim Tarihi: 07.11.2012.

Anonymous. 2013b. Alkylation of propylene with isobutane. Web Sitesi: http://www.eia.gov/todayinenergy/detail.cfm?id=9971, Erişim Tarihi: 30.05.2013.

Anonymous. 2013c. Alkylation. Web Sitesi: http://global.britannica.com/EBchecked/topic/15802/alkylation, Erişim Tarihi. 30.05.2013.

Anonymous. 2013d. Box Behnken Design. Web Sitesi: http://www.mathworks.com/help/stats/ccdesign.html, Erişim Tarihi: 20.03.2013.

Anonymous. 2013e. Central composite designs. Web Sitesi: http://www.mathworks.com/help/stats/ccdesign.html, Erişim Tarihi: 20/03/2013.

Anonymous. 2013f. Comparisons of response surface designs. Web Sitesi: http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pri/section3/pri3363.htm, Erişim Tarihi: 20.03.2013.

Anonymous. 2013g. Electrolytic cells.
Web Sitesi: http://chemistry.about.com/library/weekly/aa082003a.htm, Erişim Tarihi: 23.02.2013.

Anonymous. 2013h. Polimerleşme. Web Sitesi: www.kimyaturk.net, Erişim Tarihi: 03/07/2012.

Anonymous. 2013i. Polystyrene. Web Sitesi: www.aosenchemical.en.made-in-china.com, Erişim Tarihi: 03.07.2012.

Anonymous. 2013j. Total refining chemicals.
Web Sitesi: www.totalrefiningchemicals.com, Erişim Tarihi: 03.07.2012.

Anonymous. 2013k. Water structure and science.
Web Sitesi: http://www.lsbu.ac.uk/water/electrolysis.html , Erişim Tarihi: 23.02.2013.

Austin, G.T. 1984. Shreve's chemical processes industries, 5th Edition. McGraw-Hill Book Company, 859 p., Singapore.

Baizer, M.M. and Lund, H. 1983. Organic electrochemistry. Marcel Dekker, New York.

Bande, R.M., Prasad, B., Mishra, J.M. and Wasewar, K.L. 2008. Oil field effluent water treatment for safe disposal by electroflotation. Chemical Engineering Journal, 137, 503-509.

Bazrafshan, E., Moein, H., Mostafapour, F.K. and Nakhaie, S. 2013. Application of electrocoagulation process for dairy wastewater treatment. Journal of Chemistry, Volume 2013, Article ID 640139, 8 pages, 2013. doi:10.1155/2013/640139.

Behbahani, M., Moghaddam, M.R.A. and Arami, M. 2011. Techno-economical evaluation of fluoride removal by electrocoagulation process: optimization through response surface methodology. Desalination. 217, 209-218.

Bequette, B.W. 2003. Process control: modeling, design, and simulation. Prentice Hall Professional, 769 p., New Jersey, USA.

Botalova, O., Schwarzbauer, J., Frauenrath, T. and Dsikowitzk, L. 2009. Identification and chemical characterization of specific organic constituents of petrochemical effluents. Water Research, 43, 3797-3812.

Canizares, P., Carmona, M., Lobato, J., Martínez, F. and Rodrigo, M.A. 2005. Electrodissolution of aluminum electrodes in electrocoagulation processes. Industrial & Engineering Chemistry Research, 44, 4178-4185.

Chavalparit, O. and Ongwandee, M. 2009. Optimizing electrocoagulation process for the treatment of biodiesel wastewater using response surface methodology. Journal of Environmental Science, 21, 1491-1496.

Chen, X., Chen, G. and Yue, L.P. 2002. Novel system for electroflotation of wastewater. Environmental Science Technology, 36,778-783.

Cho, S., Lee, H. and Moon, S. 2008. Integrated electroenzymatic and electrochemical treatment of petrochemical watewater using a pilot membaneless system. Process Biochemistry, 43, 1371-1376.

Cianciulli, C. and Wätzig, H. 2011. Infrared-based temperature measurements in capillary electrophoresis. Electrophoresis, 32(12), 1530-1536.

Costa, C.R., Montailla, F., Moranlon, E. and Olivi, P. 2010. Electrochemical oxidation of synthetic tannery wastewater in chloride free aqueous media. Journal of Hazardous Materials, 180, 429-435.

Eberson, L. And Schafer, H. 1971. Methods for the study of electroorganic reactions. Organic Electrochemistry, Topic in Current Chemistry, 21, 14-18, Springer-Verlag, Berlin, Heildelberg, New York.

Eder, H.H. 2010. PID tuning – science, art or both? Web Sitesi: http://www.act-control.com/publications/PID%20Tuning.pdf, Erişim Tarihi: 30.05.2013.

El-Naas, M.H., Al-Zuhair, S., Al-Lobaney, A. and Maklouf, S. 2009. Assessment of electrocoagulation for the treatment of petroleum refinery wastewater. Journal of Environmental Management, 91, 180-185.

Evans, J. 2011. Feeling hot, hot, hot: The relationship between electric current and temperature. Web Sitesi: http://www.separationsnow.com/details/ezine/sepspec25881ezine/Feeling-hot-hot-hot-The relationship-between-electric-current-and-temperature.html?tzcheck=1, Erişim tarihi: 10.01.2013.

Fleischmnn, M. and Pletcher, D. 1973. Physical parameters for the control of organic electrode processes. Advances in Physical Organic Chemistry, Vol. 10, Academic Press, New York.

Gao, S., Yang, J., Tian, J., Ma, F., Tu, G. and Du, M. 2010. Electro-coagulation–flotation process for algae removal. Journal of hazardous materials. 177, 336-343.

Genders, D.J. and Pletcher, D. 1990. Electrolysis from laboratory, to pilot, to production. The Electrosynthesis Company Inc., New York.

Ghosh, D., Solanki, H. and Purkait, M.K. 2008. Removal of Fe(II) from tap water by electrocoagulation technique. Journal of Hazardous Materials. 155, 135-143.

Goel, A., Uniyal, A., Bahuguna, A., Patwal, R.S. and Ahmed, H. 2012. Performance comparison of PID and fuzzy logic controller using different defuzzification techniques for positioning control of dc motors. Journal of Information Systems and Communication, 3(1), 235-238.

Golder, A.K., Samanta, A.N. and Ray, S. 2007. Removal of Cr^{3+} by electrocoagulation with multiple electrodes: bipolar and monopolar configurations. Journal of Hazardous Materials, 141, 653-661.

Gomes, J.A.G., Daida, P., Kesmez, M., Weir, M., Moreno, H., Parga, J.R., Irwin, G., Mc Whinney, H., Grady, T., Peterson, E. and Cock, D.L. 2007. Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al-Fe electrode system and characterization of the product. Journal of Hazardous Materials, B139, 220-231.

Gu, Z., Liao, Z., Schulz, M., Davis, J.R., Baygents, J.C and Farrell, J. 2009. Estimating dosing rates and energy consumption for electrocoagulation using iron and aluminum electrodes, Industrial and Engineering Chemistry Research**,** 48, 3112–3117.

Guo, J., Ma, F., Chang, C-C., Cui, D., Wang, L., Yang, J. and Wang, L. 2009. Start-up of a two-stage bioaugmented anoxic (A/O) biofilm process treating petrochemical wastewater under different do concentration. Bioresource Technology, 100, 3483-3488.

Harikrishnan, P. and Husen, D. 2009. Advantages of point source reduction of oils and hydrocarbons in refining and petrochemical operations. Arab Water World (AWW). Vol. XXXIII, Issue 10. Web Sitesi: http://www.water.siemens.com/SiteCollectionDocuments/Industries/Oil_and_Gas/Brochures/AWW_MyCelx_1009.pdf, Erişim Tarihi: 13.07.2013.

Holt, P.K., Barton, G.W. and Mitchell, C.A. 2005. The future of electrocoagulation as a localized water treatment technology. Chemosphere, 59, 355-367.

Jiang, W. and Jiang, X. 2012. Design of an intelligent temperature control system based on the fuzzy self-tuning PID. Procedia Engineering, 43, 307-311.

Katte, N., Konduru, N.R., Pobbathi, B. and Sidaraddi, P. 2011. Fuzzy logic applied to an oven temperature control system. Sensors & Transducers Journal, 133(10), 65-73.

Kim, T.H., Park, C., Shin, E. and Kim, S. 2002. Decolorization of disperse and reactive dyes by continous electrocoagulation process. Desalination, 150, 165-175.

Kobya, M., Bayramoğlu, M., Can, O.T., Sözbir, M. ve Akyol, A. 2008. Elektrokimyasal atık suların arıtılması için elektrokimyasal reaktör geliştirilmesi. TÜBİTAK Çevre, Atmosfer, Yer ve Deniz Bilim Araştırma Grubu, 104Y267.

Kobya, M., Can, O.T. and Bayramoglu, M. 2003. Treatment of textile wastewater by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. Journal of Hazardous Materials, B100, 163-178.

Kobya, M., Ulu F., Gebologlu, U., Demirbas, E. and Oncel, M.S. 2011. Treatment of potable water containing low concentration of arsenic with electrocoagulation: different connection modes and Fe-Al electrodes. Separation and Purification Technology, 77, 283-293.

Kranz, K. 2008. Intro to alkylation chemistry mechanisms, operating variables, and olefin interactions. DuPont™ STRATCO® Clean Fuel Technology. Web Sitesi: http://www2.dupont.com/Clean_Technologies/en_US/assets/downloads/Alkylation%20Chemistry.pdf, Erişim Tarihi: 09.02.2013.

Kurt, U., Apaydin, O. and Gonullu, M.T. 2007. Reduction of COD in wastewater from an organized tannery industrial region by electro-Fenton process. Journal of Hazardous Materials, 143, 33-40.

Kushwaha, J.P., Srivastafa, V.C. and Mall, I.D. 2010. Organics removal from dairy wastewater by electrochemical treatment and residue disposal. Seperation and purification Technology, 76, 198-205.

Lawson. J. 2010. Design and analysis of experiments with SAS. 1st Edition. Chapman & Hall/CRS, Taylor & Francis Group. 596 p.

Matteson, M.J., Dobson, R.L., Glenn Jr., R.W., Kukunoor, N.S., Waits III, W.H. and Clayfield, E.J. 1995. Electrocoagulation and separation of aqueous suspensions of ultrafine particles. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 104, 101-109.

Mirbagheri, S.A., Poshtegal, M.K. and Parisai, M.S. 2010. Removing of urea and ammonia from petrochemical industries with the objective of reuse, in a pilot scale: surveying of the methods of waste water treament. Desalination, 256, 70-76.

Mohan, N., Balasubramanian, N. and Basha, C.A. 2007. Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse. Journal of Hazardous Materials, 147, 644-651.

Mouedhen, G., Feki, M., De Petris Wery, M. and Ayedi, H.F. 2008. Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process. Journal of Hazardous Materials, 150, 124-135.

Newell, R.B. and Lee, P.L. 1989. Applied process control: A case study. Prentice Hall, 146 p.

Ngamlerdpokin, K., Kumjadpai, S., Chatanon, P., Tungmanee, U., Chuenchuanchom, S., Jaruwat, R., Lertsathitphongs, P. and Hunsom, M. 2011. Remediation of biodiesel wastewater by chemical and electro-coagulation: A comparative study. Journal of Environmental Management, 92, 2454-2460.

Nidheesh, P.V. and Gandhimathi, R. 2012. Trends in electro-fenton process for water and wastewater treatment: An overview. Desalination, 299, 1-15.

Ophardt, C.E. 2003. Oil to petrochemicals, Virtual ChemBook, Elmhurst College. Web Sitesi: http://www.elmhurst.edu/~chm/vchembook/325petrochem.htm. Erişim Tarihi:03.07.2012.

Ozyonar, F. and Karagozoglu, B. 2011. Operating cost analysis and treatment of domestic wastewater by electrocoagulation using aluminum electrodes. Polish Journal of Environmental Studies, 20(1), 173-179.

Panizza, M. and Cerisola, G. 2008. Removal of colour and COD from wastewater containing acid blue 22 by electrochemical oxidation. Journal of Hazardous Materials, 153, 83-88.

Parmaksız, M.Y. 2006. İstatistikteki Temel Tanımlar – 2 (Değişkenler Arası İlişkiler Neden Önemlidir?). Web Sitesi: http://www.myparmaksiz.com/istatistikteki-temel-tanimlar-2-degiskenler-arasi-iliskiler-neden-onemlidir/. Erişim Tarihi: 16.08.2013.

Polat, K. 1997. Elektrokimyasal yöntemlerle 4-amino-N,N-dimetilanilin sentezi. Doktora tezi, Ankara Üniversitesi, 123 s., Ankara.

Prabhakaran, D., Kannadasan, T. and Basha, C.A. 2009. Treatability of resin effluents by electrochemical oxidation using batch recirculation reactor. International Journal of Environmental Science and Technology, 6(3), 491-498.

Qin, J-J., Oo, M.H., Tao, G. and Kekre, K.A. 2007. Feasibility study on petrochemical wastewater treatment and reuse using submerged MBR. Journals of Membrane Science, 293, 161-166.

Radha, K.V., Sridevi, V. and Kalavani, K. 2009. Electrochemical oxidation for the treatment of textile industry wastewater. Bioresource Technology. 100, 987-990.

Rahmat, M.F., Yazdani, A.M., Movahed, M.A. and Mahmoudzadeh, S. 2011. Temperature control of a continuous stirred tank reactor by means of two different intelligent strategies. International Journal on Smart Sensing and Intelligent Systems. 4(2), 244-267.

Rao, K.A.G., Reddy, B.A. and Bhavani, P.D. 2010. Fuzzy PI and integrating type fuzzy PID controllers of linear, nonlinear and time-delay systems. International Journal of Computer Applications, 1(6), 41-47.

Ren, T. 2009. Petrochemicals from oil, natural gas, coal and biomass: energy use, economics and innovation.
Web Sitesi: http://igitur-archive.library.uu.nl/dissertations/2009-0212-200641/ren.pdf, Erişim Tarihi: 03.07.2012.

Romanov, A., Kobya, M. ve Dimoğlu, A. 2000. Atıksulardaki kolloidal partiküllerin elektroflotokoagülasyonla giderimi. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, Konferans Bildiri, s. 67-74, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.

Rosales, E., Pazos, M., Longo, M.A. and Sanromán, M.A. 2009. Electro-Fenton decoloration of dyes in a continuous reactor: a promising technology in colored wastewater treatment. Chemical Engineering Journal, 155, 62-67.

Sayiner, G., Kandemir, F. and Dimgolo, A. 2008. Evaluation of boron removal by electrocoagulation using iron and aluminium electrodes. Desalination, 230, 205-212.

Scott, K. 1995. Electrochemical processes of clean technology. The Royal Society of Chemistry, UK-Cambridge.

Secula, M.S., Cretescu, I. and Pretrescu, S. 2011. Experimental study of indigo carmine removal from aqeous solution by electrocoagulation. Desalination, 277(1-3), 227-235.

Shafaei, A., Rezayee, M., Arami, M. and Nikazar, M. 2010. Removal of Mn^{2+} ions from synthetic wastewater by electrocoagulation process. Desalination, 260, 23-28.

Shi, D., Gao, G., Gao, Z. and Xiao, P. 2012. Application of expert fuzzy PID method for temperature control of heating furnace. Procedia Engineering, 29, 257-261.

Shreve, R.N. ve Brink, J.A. 1985. Kimyasal proses endüstrileri, 4. baskı (Çeviri: Çataltaş, A. I), İnkılap Kitabevi, Yayın Sanayi ve Ticaret A. Ş. : 564 s., Ankara.

Sponza, D.T. and Oztekin, R. 2011. Removal of some hydrophobic poly aromatic hydrocarbons and daphnia magna acute toxicity in a petrochemical waste water with ultrasound in Izmir-Turkey. Seperation and Purification Technology, 77, 301-311.

Stat-Ease. 2005. Design-Expert Version 7.0.0, Stat-Ease Inc., Minneapolis.

Sullivan, A.B., Snyder, D.M. and Rounds, S.A. 2010. Controls on biochemical oxygen demand in the Upper Klamath River, Oregon. Chemical Geology, 269, 12-21.

Sundarapandiyan, S., Chandrasekar, B., Ramanaiah, B., Krishnan, S. and Saravanan, P. 2010. Electrochemical oxidation and reuse of tannery saline wastewater. Journal of Hazardous Materials, 180, 197-203.

Tchamango, S., Nanseu-Njiki, C.P., Ngameni, E. and Hadjiev, D. 2010. Treatment of dairy effluents by electrocoagulation usimg aluminium electrodes. Science of the Environment, 408, 947-952.

Tir, M. and Moulai-Mostefa, N. 2008. Optimization of oil removal from oily wastewater by electrocoaagulation using response surface method. Journal of Hazardous Materials, 158, 107-115.

Triefenbach, F. 2008. Design of experiments: The D-optimal approach and its implementation as a computer algorithm. BSc thesis, Umea University, Meschede, Germany. Web Sitesi: www.citeseerx.ist.psu.edu, Erişim Tarihi: 28.03.2013.

Vasudevan, S., Lakshmi, J. and Sozhan, G. 2011. Effects of alternating and direct current in electrocoagulation process on the removal of cadmium from water. Journal of Hazardous Materials, doi:10.1016/j.jhazmat.2011.04.081.

Vijayachitra, S. and Divya, M. 2013. Fuzzy optimization using extended Kalman filter. International Journal of Engineering Science and Technology, 5(1), 1-8.

Wan, W., Pepping, T.J., Banerji, T., Chaudhari, S. and Giammar, D.E. 2011. Effects of water chemistry on arsenic removal from drinking water by electrocoagulation. Water Resources, 45, 384-392.

Weinberg, N.L. 1974. An organic chemist's approach to electroorganic synthesis. Chemtech, March, 184-189.

Yang, C.-L. 2007. Electrochemical coagulation for oily water demulsification, Separation and Purification Technology, 54, 388–395.

Yavuz, Y., Koparal, S.A. ve Öğütveren, Ü.B. 2010. elektrokimyasal yöntemlerle yemekhane atık suyunun arıtımı. Dokuzuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 685-686.

Yazdanbakhsh, A.R., Massoudinejad, M.R., Arman, K. and Aghayani, E. 2013. Investigating the potential of electro-coagulation-flotation (ECF) process for pollutants removal from olive oil mill wastewater. Journal of Applied Environmental and biological Sciences, 3(3), 22-28.

Yuan, S., Fan, Y., Zhang, Y., Tong, M. and Liao, P. 2011. Pd-Catalytic in situ generation of H_2O_2 from H_2 and O_2 produced by water electrolysis for the efficient electro-Fenton degradation of Rhodamine B. Environmental Science and Technology, 45(19), 8514-8520.

Yusuf, I., Yusuf, Y. and Iksan, N. 2012. FGA temperature control for incubating egg. Advances in Fuzzy Systems, Volume 2012, Article ID 506082, 8 pages doi:10.1155/2012/506082.

Zaied, M. and Bellakhal, N. 2009. Electrocoagulation treatment of black liquor from paper industry. Journal of Hazardous Materials, 163, 995- 1000.

Zhou, M., Yu, Q., Lei, L. and Barton, G. 2007. Electro-Fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system. Separation and Purification Technology, 573(2), 380-387.

Zongo, I., Leclere, J., Maiga, H.A. and Wethe, F.L. 2009. Removal of hexavalent chromium from industrial wastewater by electrocoagulation: a comprehensive comparison of aluminium and iron electrodes. Separation and Purification Technology, 66, 159-166.

EKLER

EK 1 Fuzzy İletkenlik Kontrol Algoritması
EK 2 PID İletkenlik Kontrol Algoritması
EK 3 Fuzzy Sıcaklık Kontrol Algoritması
EK 4 PID Sıcaklık Kontrol Algoritması
EK 5 Giriş ve Çıkış Değişken Hataları için Üyelik Fonksiyon Kümeleri
EK 6 İlişki Matrisi
EK 7 Cohen Coon Kontrol Parametrleri Hesaplamak için Kullanılan Matlab Kodu

EK 1 Fuzzy İletkenlik Kontrol Algoritması

```
function [sys,x0,str,ts] = fuzzy_conductivity(t,x,u,flag)
%SFUNTMPL General M-file S-function template
%      With M-file S-functions, you can define you own ordinary
differential
%   equations (ODEs), discrete system equations, and/or just about
%   any type of algorithm to be used within a Simulink block diagram.
%
%   The general form of an M-File S-function syntax is:
%       [SYS,X0,STR,TS] = SFUNC(T,X,U,FLAG,P1,...,Pn)
%
%    What is returned by SFUNC at a given point in time, T, depends on
the
%   value of the FLAG, the current state vector, X, and the current
%   input vector, U.
%
%   FLAG   RESULT             DESCRIPTION
%   -----  ------             ----------------------------------------
----
%    0       [SIZES,X0,STR,TS]  Initialization, return system sizes in
SYS,
%                                  initial state in X0, state ordering
strings
%                               in STR, and sample times in TS.
%   1       DX                   Return continuous state derivatives in
SYS.
%   2      DS                  Update discrete states SYS = X(n+1)
%   3      Y                   Return outputs in SYS.
%    4       TNEXT                Return next time hit for variable step
sample
%                               time in SYS.
%   5                           Reserved for future (root finding).
%   9      []                  Termination, perform any cleanup SYS=[].
%
%
%   The state vectors, X and X0 consists of continuous states followed
%   by discrete states.
%
%    Optional parameters, P1,...,Pn can be provided to the S-function
and
%   used during any FLAG operation.
%
%   When SFUNC is called with FLAG = 0, the following information
%   should be returned:
%
%      SYS(1) = Number of continuous states.
%      SYS(2) = Number of discrete states.
%      SYS(3) = Number of outputs.
%      SYS(4) = Number of inputs.
%               Any of the first four elements in SYS can be specified
%               as -1 indicating that they are dynamically sized. The
%               actual length for all other flags will be equal to the
%               length of the input, U.
%      SYS(5) = Reserved for root finding. Must be zero.
%      SYS(6) = Direct feedthrough flag (1=yes, 0=no). The s-function
%               has direct feedthrough if U is used during the FLAG=3
```

```
%                  call. Setting this to 0 is akin to making a promise
that
%                   U will not be used during FLAG=3. If you break the
promise
%                then unpredictable results will occur.
%       SYS(7) = Number of sample times. This is the number of rows in
TS.
%
%
%      X0     = Initial state conditions or [] if no states.
%
%      STR    = State ordering strings which is generally specified as
[].
%
%      TS     = An m-by-2 matrix containing the sample time
%                    (period, offset) information. Where m = number of
sample
%                times. The ordering of the sample times must be:
%
%                TS = [0      0,      : Continuous sample time.
%                       0      1,       : Continuous, but fixed in minor
step
%                                       sample time.
%                     PERIOD OFFSET, : Discrete sample time where
%                                       PERIOD > 0 & OFFSET < PERIOD.
%                       -2     0];      : Variable step discrete sample
time
%                                           where FLAG=4 is used to get
time of
%                                       next hit.
%
%                There can be more than one sample time providing
%                they are ordered such that they are monotonically
%                increasing. Only the needed sample times should be
%                specified in TS. When specifying than one
%                 sample time, you must check for sample hits explicitly
by
%                seeing if
%                   abs(round((T-OFFSET)/PERIOD) - (T-OFFSET)/PERIOD)
%                is within a specified tolerance, generally 1e-8. This
%                    tolerance is dependent upon your model's sampling
times
%                and simulation time.
%
%                  You can also specify that the sample time of the S-
function
%                   is inherited from the driving block. For functions
which
%                change during minor steps, this is done by
%                  specifying SYS(7) = 1 and TS = [-1 0]. For functions
which
%                       are held during minor steps, this is done by
specifying
%                SYS(7) = 1 and TS = [-1 1].

%   Copyright 1990-2002 The MathWorks, Inc.
%   $Revision: 1.18 $

%
```

```
% The following outlines the general structure of an S-function.
%
switch flag,

  %%%%%%%%%%%%%%%%%%
  % Initialization %
  %%%%%%%%%%%%%%%%%%
  case 0,
    [sys,x0,str,ts]=mdlInitializeSizes;

  %%%%%%%%%%%%%%%%
  % Derivatives %
  %%%%%%%%%%%%%%%%
  case 1,
    sys=mdlDerivatives(t,x,u);

  %%%%%%%%%%
  % Update %
  %%%%%%%%%%
  case 2,
    sys=mdlUpdate(t,x,u);

  %%%%%%%%%%
  % Outputs %
  %%%%%%%%%%
  case 3,
    sys=mdlOutputs(t,x,u);

  %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
  % GetTimeOfNextVarHit %
  %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
  case 4,
    sys=mdlGetTimeOfNextVarHit(t,x,u);

  %%%%%%%%%%%%%
  % Terminate %
  %%%%%%%%%%%%%
  case 9,
    sys=mdlTerminate(t,x,u);

  %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
  % Unexpected flags %
  %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
  otherwise
    error(['Unhandled flag = ',num2str(flag)]);

end

% end sfuntmpl

%
%=============================================================================
========
% mdlInitializeSizes
% Return the sizes, initial conditions, and sample times for the S-
function.
%=============================================================================
========
%
```

```
function [sys,x0,str,ts]=mdlInitializeSizes

%
% call simsizes for a sizes structure, fill it in and convert it to a
% sizes array.
%
% Note that in this example, the values are hard coded.  This is not a
%  recommended  practice  as  the  characteristics  of  the  block  are
typically
% defined by the S-function parameters.
%
sizes = simsizes;

sizes.NumContStates  = 0;
sizes.NumDiscStates  = 7;
sizes.NumOutputs     = 7;
sizes.NumInputs      = 5;
sizes.DirFeedthrough = 1;
sizes.NumSampleTimes = 1;   % at least one sample time is needed

sys = simsizes(sizes);

%
% initialize the initial conditions
%
x0  = [21.5 21.5 0 0 20 20 20];

%
% str is always an empty matrix
%
str = [];

%
% initialize the array of sample times
%
% ts  = [-2 0]; % Variable sample time
 ts  = [-1 0]; % Inherited sample time
% ts  = [0 0];  % continuous sample time
% ts  = [1];

% end mdlInitializeSizes

%
%=============================================================================
========
% mdlDerivatives
% Return the derivatives for the continuous states.
%=============================================================================
========
%
function sys=mdlDerivatives(t,x,u)

sys = [];

% end mdlDerivatives

%
%=============================================================================
========
```

```
% mdlUpdate
% Handle discrete state updates, sample time hits, and major time step
% requirements.
%=========================================================================
========
%
function sys=mdlUpdate(t,x,u)

% Þu anki t degeri t(n+1) : Þu anki zaman

% u(1) : anlýk giriþ deðeri     @ t=t(n+1)
% u(2) : anlýk set point deðeri @ t=t(n+1)

% Onceki girisleri ve cikislari al
giris_n_1 = x(2);       %Input @ t(n-1)
giris_n   = x(1);       %Input @ t(n)

cikis_n_1 = x(4);       %Controller output @ t(n-1)
cikis_n   = x(3);       %Controller output @ t(n)

sp_n_2    = x(7);       %Set point @ t(n-2)
sp_n_1    = x(6);       %Set point @ t(n-1)
sp_n      = x(5);       %Set point @ t(n)

 RSON(:,:,1)=[.74859  .36490 .00008 .00000 .00000
       .50601  .92013 .46387 .14406 .00000
       .00000  .46050 .58798 .62642 .15572
       .00000  .02934 .24417 .53954 .70407
       .00000  .00000 .00000 .00255 .37940];
 RSON(:,:,2)=[.49399  .50106 .00000 .00000 .00000
              .57073  .96013 .49533 .11174 .00000
              .01759  .52045 .96200 .53550 .07801
              .00000  .12125 .47760 .95457 .58950
              .00000  .00000 .03265 .41150 .93734];
  RSON(:,:,3)=[.92537  .46669 .00000 .00000 .00000
              .57073  .96013 .48431 .07595 .00000
              .01759  .48886 .94700 .50262 .02478
              .00000  .12125 .46049 .94879 .58950
              .00000  .00000 .00000 .41150 .93734];
  RSON(:,:,4)=[.92537  .50106 .00000 .00000 .00000
              .57073  .96013 .49073 .11174 .00000
              .01759  .52769 .95320 .53550 .07801
              .00000  .12125 .47760 .95457 .58950
              .00000  .00000 .03265 .41150 .93734];
 RSON(:,:,5)=[ .92537  .00467 .00000 .00000 .00000
              .69170  .45702 .43179 .01391 .00000
              .18709  .64567 .73803 .46941 .00289
              .00000  .11226 .48231 .82084 .49847
              .00000  .00000 .00000 .64896 .86666];
ULAR=[0. 0.5 1.0 1.05 1.1 1.2 1.3 1.4 1.5 1.6 1.7 1.75 1.8 1.85 1.9
1.94 1.96 1.98 2.0 2.1 2.2 2.3 2.4 2.5 2.6 2.7 2.8 2.9 3.0 3.1 3.2 3.3
3.4 3.5 3.6 3.8 4];

%FFF.m
%XCARP1.m
YSETT=5.00;
USETT=2;
YSON=5.00;
YSCAL=0.1;
```

```
USCAL=2;
YFUZZY=0;
RMKEZY(1)=-1.;
RMKEZY(2)=-0.49;
RMKEZY(3)=-0.01;
RMKEZY(4)=0.457;
RMKEZY(5)=1.;
SOLY(1)=4.5;
SOLY(2)=0.283;
SOLY(3)=0.550;
SOLY(4)=0.650;
SOLY(5)=0.617;
SAGY(1)=0.717;
SAGY(2)=0.283;
SAGY(3)=0.550;
SAGY(4)=0.650;
SAGY(5)=4.5;


for ITT=1:5;
        SOLU(ITT)=SOLY(ITT);
        SAGU(ITT)=SAGY(ITT);
       RMKEZU(ITT)=RMKEZY(ITT);
end

for ITT=1:5;
        SOLY(ITT)=SOLY(ITT)*YSCAL;
        SAGY(ITT)=SAGY(ITT)*YSCAL;
        SOLU(ITT)=SOLU(ITT)*USCAL;
        SAGU(ITT)=SAGU(ITT)*USCAL;
       RMKEZY(ITT)=RMKEZY(ITT)*YSCAL;
       RMKEZU(ITT)=RMKEZU(ITT)*USCAL;

end
YKESKI=u(1)-YSETT;
for JGL=1:5;
%function[FFFy]= FFF(YKESKI,RMKEZY,SOLY,SAGY,JGL)
if                  (YKESKI<=(RMKEZY(JGL)-SOLY(JGL)))                  ||
(YKESKI>(RMKEZY(JGL)+SAGY(JGL)))
FFFy=0.;
elseif (YKESKI <= RMKEZY(JGL))
FFFy=1.-( RMKEZY(JGL)-YKESKI)/SOLY(JGL);
else
FFFy=1-(YKESKI-RMKEZY(JGL))/SAGY(JGL);
end
%end
%[FFFy] = FFF(YKESKI,RMKEZY,SOLY,SAGY,JGL);
SOYK1(JGL)=FFFy;
end
UZAK=5000000;
for IKRR=1:37;
ANAKO=ULAR(IKRR);
UK1=ANAKO-USETT;
for JGL=1:5;
%function[FFFy]= FFF(YKESKI,RMKEZY,SOLY,SAGY,JGL)
if (UK1<=(RMKEZU(JGL)-SOLU(JGL))) || (UK1>(RMKEZU(JGL)+SAGU(JGL)))
FFFy=0.;
elseif (UK1 <= RMKEZU(JGL))
FFFy=1.-( RMKEZU(JGL)-UK1)/SOLU(JGL);
```

```
else
FFFy=1-(UK1-RMKEZU(JGL))/SAGU(JGL);
end
%end
%[FFFy] = FFF(UK1,RMKEZU(JGL),SOLU(JGL),SAGU(JGL));
SONUCU(JGL)=FFFy;
end
%function[XCARP1y] = XCARP1(RSON,SOYK1,SONUCU,RMKEZY)
AYYU=zeros(5);
for ITT=1:5
SSDD=0;
for ITT1=1: 5
SSYEN=0;
for ITT2=1: 5

if (SONUCU(ITT2)<= RSON(ITT2,ITT1,ITT));
TTIF=SONUCU(ITT2);
else
TTIF=RSON(ITT2,ITT1,ITT);
end
if (TTIF > SSYEN);
SSYEN=TTIF;
end
end

if(SOYK1(ITT1)<=SSYEN);
TTIF=SOYK1(ITT1);
else
TTIF=SSYEN;
end
if TTIF > SSDD;
    SSDD=TTIF;
end
end
AYYU(ITT)=SSDD;
end
SS=0.;
SS1=0.;
for IGL=1: 5
SS1=SS1+AYYU(IGL);
SS=SS+AYYU(IGL)*RMKEZY(IGL);
end
DFUZZY=0.;
if or(SS1 <0,SS1> 0)
DFUZZY=SS/SS1;
end
XCARP1y=DFUZZY;

%end


%[XCARP1y]=XCARP1(RSON,SOYK1,SONUCU,RMKEZY);
WRWR=XCARP1y;
WRW1=WRWR+YSETT;
if UZAK > abs(WRW1-YSON)
UZAK=abs(WRW1-YSON);
USAYI=UK1;
YFUZZY=WRW1;
UNO=IKRR;
```

```
end
end

UK1=USAYI+USETT;
YKEEE=YKESKI+YSETT;
ANAKO=UK1*1.;


%output = cikis_n + deltau;
output=ANAKO;

%deltat = 1;
%KC = u(3);
%KI = u(4);
%KD = u(5);

%deltau = KC * -1.1*(1+(deltat/KI)+(KD/deltat)) * (sp_n_1 - giris_n_1)
- KC*(1+(2*KD/deltat)) * (sp_n - giris_n) + (KC*(KD/deltat)) * (u(2) -
u(1));

%output = cikis_n + deltau

%if (output < 0 )
%    output = 0;
%elseif (output > 100)
%    output = 100;
%end


sys(7) = sp_n_1;        % Set point noktalarini kaydir
sys(6) = sp_n;
sys(5) = u(2);

sys(4) = cikis_n;       % Output degerlerini kaydir
sys(3) = output;        % Yeni Controller cikis degeri

sys(2) = giris_n;       % Input degerlerini kaydir
sys(1) = u(1);

% end mdlUpdate

%
%==========================================================================
========
% mdlOutputs
% Return the block outputs.
%==========================================================================
========
%
function sys=mdlOutputs(t,x,u)

sys(1) = x(1);
sys(2) = x(2);
sys(3) = x(3);
sys(4) = x(4);
sys(5) = x(5);
sys(6) = x(6);
sys(7) = x(7);
% end mdlOutputs
```

```
%
%=============================================================================
========
% mdlGetTimeOfNextVarHit
% Return the time of the next hit for this block.  Note that the
result is
% absolute time.  Note that this function is only used when you
specify a
% variable discrete-time sample time [-2 0] in the sample time array
in
% mdlInitializeSizes.
%=============================================================================
========
%
function sys=mdlGetTimeOfNextVarHit(t,x,u)

sampleTime = 0.05;     %  Example, set the next hit to be one second
later.
sys = t + sampleTime;

% end mdlGetTimeOfNextVarHit

%
%=============================================================================
========
% mdlTerminate
% Perform any end of simulation tasks.
%=============================================================================
========
%
function sys=mdlTerminate(t,x,u)

sys = [];

% end mdlTerminate
```

EK 2 PID İletkenlik Kontrol Algoritması

```
function [sys,x0,str,ts] = PID_conductivity(t,x,u,flag)
%SFUNTMPL General M-file S-function template
%      With M-file S-functions, you can define you own ordinary
differential
%   equations (ODEs), discrete system equations, and/or just about
%   any type of algorithm to be used within a Simulink block diagram.
%
%   The general form of an M-File S-function syntax is:
%       [SYS,X0,STR,TS] = SFUNC(T,X,U,FLAG,P1,...,Pn)
%
%    What is returned by SFUNC at a given point in time, T, depends on
the
%   value of the FLAG, the current state vector, X, and the current
%   input vector, U.
%
%   FLAG   RESULT             DESCRIPTION
%   -----  ------             ----------------------------------------
----
%    0       [SIZES,X0,STR,TS]  Initialization, return system sizes in
SYS,
%                                  initial state in X0, state ordering
strings
%                               in STR, and sample times in TS.
%   1       DX                   Return continuous state derivatives in
SYS.
%   2      DS                  Update discrete states SYS = X(n+1)
%   3      Y                   Return outputs in SYS.
%    4       TNEXT                Return next time hit for variable step
sample
%                               time in SYS.
%   5                           Reserved for future (root finding).
%   9      []                  Termination, perform any cleanup SYS=[].
%
%
%   The state vectors, X and X0 consists of continuous states followed
%   by discrete states.
%
%    Optional parameters, P1,...,Pn can be provided to the S-function
and
%   used during any FLAG operation.
%
%   When SFUNC is called with FLAG = 0, the following information
%   should be returned:
%
%      SYS(1) = Number of continuous states.
%      SYS(2) = Number of discrete states.
%      SYS(3) = Number of outputs.
%      SYS(4) = Number of inputs.
%               Any of the first four elements in SYS can be specified
%               as -1 indicating that they are dynamically sized. The
%               actual length for all other flags will be equal to the
%               length of the input, U.
%      SYS(5) = Reserved for root finding. Must be zero.
%      SYS(6) = Direct feedthrough flag (1=yes, 0=no). The s-function
%               has direct feedthrough if U is used during the FLAG=3
```

```
%                  call. Setting this to 0 is akin to making a promise
that
%                   U will not be used during FLAG=3. If you break the
promise
%                then unpredictable results will occur.
%       SYS(7) = Number of sample times. This is the number of rows in
TS.
%
%
%      X0     = Initial state conditions or [] if no states.
%
%      STR    = State ordering strings which is generally specified as
[].
%
%      TS     = An m-by-2 matrix containing the sample time
%                    (period, offset) information. Where m = number of
sample
%                times. The ordering of the sample times must be:
%
%                TS = [0      0,      : Continuous sample time.
%                       0      1,       : Continuous, but fixed in minor
step
%                                       sample time.
%                     PERIOD OFFSET, : Discrete sample time where
%                                       PERIOD > 0 & OFFSET < PERIOD.
%                       -2     0];      : Variable step discrete sample
time
%                                           where FLAG=4 is used to get
time of
%                                       next hit.
%
%                There can be more than one sample time providing
%                they are ordered such that they are monotonically
%                increasing. Only the needed sample times should be
%                specified in TS. When specifying than one
%                 sample time, you must check for sample hits explicitly
by
%                seeing if
%                   abs(round((T-OFFSET)/PERIOD) - (T-OFFSET)/PERIOD)
%                is within a specified tolerance, generally 1e-8. This
%                    tolerance is dependent upon your model's sampling
times
%                and simulation time.
%
%                  You can also specify that the sample time of the S-
function
%                   is inherited from the driving block. For functions
which
%                change during minor steps, this is done by
%                  specifying SYS(7) = 1 and TS = [-1 0]. For functions
which
%                       are held during minor steps, this is done by
specifying
%                SYS(7) = 1 and TS = [-1 1].

%   Copyright 1990-2002 The MathWorks, Inc.
%   $Revision: 1.18 $

%
```

```
% The following outlines the general structure of an S-function.
%
switch flag,

  %%%%%%%%%%%%%%%%%%
  % Initialization %
  %%%%%%%%%%%%%%%%%%
  case 0,
    [sys,x0,str,ts]=mdlInitializeSizes;

  %%%%%%%%%%%%%%%%
  % Derivatives %
  %%%%%%%%%%%%%%%%
  case 1,
    sys=mdlDerivatives(t,x,u);

  %%%%%%%%%%
  % Update %
  %%%%%%%%%%
  case 2,
    sys=mdlUpdate(t,x,u);

  %%%%%%%%%%
  % Outputs %
  %%%%%%%%%%
  case 3,
    sys=mdlOutputs(t,x,u);

  %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
  % GetTimeOfNextVarHit %
  %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
  case 4,
    sys=mdlGetTimeOfNextVarHit(t,x,u);

  %%%%%%%%%%%%%
  % Terminate %
  %%%%%%%%%%%%%
  case 9,
    sys=mdlTerminate(t,x,u);

  %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
  % Unexpected flags %
  %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
  otherwise
    error(['Unhandled flag = ',num2str(flag)]);

end

% end sfuntmpl

%
%================================================================================
========
% mdlInitializeSizes
% Return the sizes, initial conditions, and sample times for the S-
function.
%================================================================================
========
%
```

```
function [sys,x0,str,ts]=mdlInitializeSizes

%
% call simsizes for a sizes structure, fill it in and convert it to a
% sizes array.
%
% Note that in this example, the values are hard coded.  This is not a
%  recommended  practice  as  the  characteristics  of  the  block  are
typically
% defined by the S-function parameters.
%
sizes = simsizes;

sizes.NumContStates  = 0;
sizes.NumDiscStates  = 7;
sizes.NumOutputs     = 7;
sizes.NumInputs      = 5;
sizes.DirFeedthrough = 1;
sizes.NumSampleTimes = 1;   % at least one sample time is needed

sys = simsizes(sizes);

%
% initialize the initial conditions
%
x0  = [22 22 0 0 20 20 20];

%
% str is always an empty matrix
%
str = [];

%
% initialize the array of sample times
%
% ts  = [-2 0]; % Variable sample time
 ts  = [-1 0]; % Inherited sample time
% ts  = [0 0];  % continuous sample time
% ts  = [1];

% end mdlInitializeSizes

%
%=============================================================================
========
% mdlDerivatives
% Return the derivatives for the continuous states.
%=============================================================================
========
%
function sys=mdlDerivatives(t,x,u)

sys = [];

% end mdlDerivatives

%
%=============================================================================
========
```

```
% mdlUpdate
% Handle discrete state updates, sample time hits, and major time step
% requirements.
%=========================================================================
========
%
function sys=mdlUpdate(t,x,u)

% Þu anki t degeri t(n+1) : Þu anki zaman

% u(1) : anlýk giriþ deðeri     @ t=t(n+1)
% u(2) : anlýk set point deðeri @ t=t(n+1)

% Onceki girisleri ve cikislari al
giris_n_1 = x(2);       %Input @ t(n-1)
giris_n   = x(1);       %Input @ t(n)

cikis_n_1 = x(4);       %Controller output @ t(n-1)
cikis_n   = x(3);       %Controller output @ t(n)

sp_n_2    = x(7);       %Set point @ t(n-2)
sp_n_1    = x(6);       %Set point @ t(n-1)
sp_n      = x(5);       %Set point @ t(n)

deltat = 0.05;
KC = u(3);
KI = u(4);
KD = u(5);

deltau = KC * (1+(deltat/KI)+(KD/deltat)) * (sp_n_1 - giris_n_1) -
KC*(1+(2*KD/deltat)) * (sp_n - giris_n) + (KC*(KD/deltat)) * (u(2) -
u(1));

output = cikis_n + deltau;

if (output < 0 )
    output = 0;
elseif (output > 0.1)
    output = 0.1;
end

sys(7) = sp_n_1;        % Set point noktalarini kaydir
sys(6) = sp_n;
sys(5) = u(2);

sys(4) = cikis_n;       % Output degerlerini kaydir
sys(3) = output;        % Yeni Controller cikis degeri

sys(2) = giris_n;       % Input degerlerini kaydir
sys(1) = u(1);

% end mdlUpdate

%
%=========================================================================
========
% mdlOutputs
% Return the block outputs.
```

```
%=============================================================================
========
%
function sys=mdlOutputs(t,x,u)

sys(1) = x(1);
sys(2) = x(2);
sys(3) = x(3);
sys(4) = x(4);
sys(5) = x(5);
sys(6) = x(6);
sys(7) = x(7);
% end mdlOutputs

%
%=============================================================================
========
% mdlGetTimeOfNextVarHit
% Return the time of the next hit for this block.  Note that the
result is
% absolute time.  Note that this function is only used when you
specify a
% variable discrete-time sample time [-2 0] in the sample time array
in
% mdlInitializeSizes.
%=============================================================================
========
%
function sys=mdlGetTimeOfNextVarHit(t,x,u)

sampleTime = 0.05;     %  Example, set the next hit to be one second
later.
sys = t + sampleTime;

% end mdlGetTimeOfNextVarHit

%
%=============================================================================
========
% mdlTerminate
% Perform any end of simulation tasks.
%=============================================================================
========
%
function sys=mdlTerminate(t,x,u)

sys = [];

% end mdlTerminate
```

EK 3 Fuzzy Sıcaklık Kontrol Algoritması

```
function [sys,x0,str,ts] = fuzzytemperature(t,x,u,flag)
%SFUNTMPL General M-file S-function template
%      With M-file S-functions, you can define you own ordinary
differential
%   equations (ODEs), discrete system equations, and/or just about
%   any type of algorithm to be used within a Simulink block diagram.
%
%   The general form of an M-File S-function syntax is:
%       [SYS,X0,STR,TS] = SFUNC(T,X,U,FLAG,P1,...,Pn)
%
%    What is returned by SFUNC at a given point in time, T, depends on
the
%   value of the FLAG, the current state vector, X, and the current
%   input vector, U.
%
%   FLAG   RESULT             DESCRIPTION
%   -----  ------              ----------------------------------------
----
%    0       [SIZES,X0,STR,TS]  Initialization, return system sizes in
SYS,
%                                  initial state in X0, state ordering
strings
%                               in STR, and sample times in TS.
%   1       DX                   Return continuous state derivatives in
SYS.
%   2      DS                  Update discrete states SYS = X(n+1)
%   3      Y                   Return outputs in SYS.
%    4       TNEXT               Return next time hit for variable step
sample
%                               time in SYS.
%   5                           Reserved for future (root finding).
%   9      []                  Termination, perform any cleanup SYS=[].
%
%
%   The state vectors, X and X0 consists of continuous states followed
%   by discrete states.
%
%    Optional parameters, P1,...,Pn can be provided to the S-function
and
%   used during any FLAG operation.
%
%   When SFUNC is called with FLAG = 0, the following information
%   should be returned:
%
%      SYS(1) = Number of continuous states.
%      SYS(2) = Number of discrete states.
%      SYS(3) = Number of outputs.
%      SYS(4) = Number of inputs.
%               Any of the first four elements in SYS can be specified
%               as -1 indicating that they are dynamically sized. The
%               actual length for all other flags will be equal to the
%               length of the input, U.
%      SYS(5) = Reserved for root finding. Must be zero.
%      SYS(6) = Direct feedthrough flag (1=yes, 0=no). The s-function
%               has direct feedthrough if U is used during the FLAG=3
```

```
%                  call. Setting this to 0 is akin to making a promise
that
%                   U will not be used during FLAG=3. If you break the
promise
%                then unpredictable results will occur.
%       SYS(7) = Number of sample times. This is the number of rows in
TS.
%
%
%      X0     = Initial state conditions or [] if no states.
%
%      STR    = State ordering strings which is generally specified as
[].
%
%      TS     = An m-by-2 matrix containing the sample time
%                    (period, offset) information. Where m = number of
sample
%                times. The ordering of the sample times must be:
%
%                TS = [0      0,      : Continuous sample time.
%                       0      1,       : Continuous, but fixed in minor
step
%                                       sample time.
%                     PERIOD OFFSET,: Discrete sample time where
%                                       PERIOD > 0 & OFFSET < PERIOD.
%                       -2     0];      : Variable step discrete sample
time
%                                           where FLAG=4 is used to get
time of
%                                       next hit.
%
%                There can be more than one sample time providing
%                they are ordered such that they are monotonically
%                increasing. Only the needed sample times should be
%                specified in TS. When specifying than one
%                 sample time, you must check for sample hits explicitly
by
%                seeing if
%                   abs(round((T-OFFSET)/PERIOD) - (T-OFFSET)/PERIOD)
%                is within a specified tolerance, generally 1e-8. This
%                    tolerance is dependent upon your model's sampling
times
%                and simulation time.
%
%                  You can also specify that the sample time of the S-
function
%                   is inherited from the driving block. For functions
which
%                change during minor steps, this is done by
%                  specifying SYS(7) = 1 and TS = [-1 0]. For functions
which
%                       are held during minor steps, this is done by
specifying
%                SYS(7) = 1 and TS = [-1 1].

%   Copyright 1990-2002 The MathWorks, Inc.
%   $Revision: 1.18 $

%
```

```
% The following outlines the general structure of an S-function.
%
switch flag,

  %%%%%%%%%%%%%%%%%%
  % Initialization %
  %%%%%%%%%%%%%%%%%%
  case 0,
    [sys,x0,str,ts]=mdlInitializeSizes;

  %%%%%%%%%%%%%%%%
  % Derivatives %
  %%%%%%%%%%%%%%%%
  case 1,
    sys=mdlDerivatives(t,x,u);

  %%%%%%%%%%
  % Update %
  %%%%%%%%%%
  case 2,
    sys=mdlUpdate(t,x,u);

  %%%%%%%%%%
  % Outputs %
  %%%%%%%%%%
  case 3,
    sys=mdlOutputs(t,x,u);

  %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
  % GetTimeOfNextVarHit %
  %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
  case 4,
    sys=mdlGetTimeOfNextVarHit(t,x,u);

  %%%%%%%%%%%%%
  % Terminate %
  %%%%%%%%%%%%%
  case 9,
    sys=mdlTerminate(t,x,u);

  %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
  % Unexpected flags %
  %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
  otherwise
    error(['Unhandled flag = ',num2str(flag)]);

end

% end sfuntmpl

%
%================================================================================
========
% mdlInitializeSizes
% Return the sizes, initial conditions, and sample times for the S-
function.
%================================================================================
========
%
```

```
function [sys,x0,str,ts]=mdlInitializeSizes

%
% call simsizes for a sizes structure, fill it in and convert it to a
% sizes array.
%
% Note that in this example, the values are hard coded.  This is not a
%  recommended  practice  as  the  characteristics  of  the  block  are
typically
% defined by the S-function parameters.
%
sizes = simsizes;

sizes.NumContStates  = 0;
sizes.NumDiscStates  = 7;
sizes.NumOutputs     = 7;
sizes.NumInputs      = 5;
sizes.DirFeedthrough = 1;
sizes.NumSampleTimes = 1;   % at least one sample time is needed

sys = simsizes(sizes);

%
% initialize the initial conditions
%
x0  = [21.5 21.5 0 0 20 20 20];

%
% str is always an empty matrix
%
str = [];

%
% initialize the array of sample times
%
% ts  = [-2 0]; % Variable sample time
 ts  = [-1 0]; % Inherited sample time
% ts  = [0 0];  % continuous sample time
% ts  = [1];

% end mdlInitializeSizes

%
%=============================================================================
========
% mdlDerivatives
% Return the derivatives for the continuous states.
%=============================================================================
========
%
function sys=mdlDerivatives(t,x,u)

sys = [];

% end mdlDerivatives

%
%=============================================================================
========
```

```
% mdlUpdate
% Handle discrete state updates, sample time hits, and major time step
% requirements.
%=========================================================================
========
%
function sys=mdlUpdate(t,x,u)

% Þu anki t degeri t(n+1) : Þu anki zaman

% u(1) : anlýk giriþ deðeri     @ t=t(n+1)
% u(2) : anlýk set point deðeri @ t=t(n+1)

% Onceki girisleri ve cikislari al
giris_n_1 = x(2);       %Input @ t(n-1)
giris_n   = x(1);       %Input @ t(n)

cikis_n_1 = x(4);       %Controller output @ t(n-1)
cikis_n   = x(3);       %Controller output @ t(n)

sp_n_2    = x(7);       %Set point @ t(n-2)
sp_n_1    = x(6);       %Set point @ t(n-1)
sp_n      = x(5);       %Set point @ t(n)

 RSON(:,:,1)=[.74859  .36490 .00008 .00000 .00000
       .50601  .92013 .46387 .14406 .00000
       .00000  .46050 .58798 .62642 .15572
       .00000  .02934 .24417 .53954 .70407
       .00000  .00000 .00000 .00255 .37940];
 RSON(:,:,2)=[.49399  .50106 .00000 .00000 .00000
              .57073  .96013 .49533 .11174 .00000
              .01759  .52045 .96200 .53550 .07801
              .00000  .12125 .47760 .95457 .58950
              .00000  .00000 .03265 .41150 .93734];
  RSON(:,:,3)=[.92537  .46669 .00000 .00000 .00000
              .57073  .96013 .48431 .07595 .00000
              .01759  .48886 .94700 .50262 .02478
              .00000  .12125 .46049 .94879 .58950
              .00000  .00000 .00000 .41150 .93734];
  RSON(:,:,4)=[.92537  .50106 .00000 .00000 .00000
              .57073  .96013 .49073 .11174 .00000
              .01759  .52769 .95320 .53550 .07801
              .00000  .12125 .47760 .95457 .58950
              .00000  .00000 .03265 .41150 .93734];
 RSON(:,:,5)=[ .92537  .00467 .00000 .00000 .00000
              .69170  .45702 .43179 .01391 .00000
              .18709  .64567 .73803 .46941 .00289
              .00000  .11226 .48231 .82084 .49847
              .00000  .00000 .00000 .64896 .86666];
ULAR=[-1  0  1];
%FFF.m
%XCARP1.m
YSETT=22.350;
USETT=0;
YSON=22.350;
YSCAL=1.0;
USCAL=1;
YFUZZY=0;
RMKEZY(1)=-1.;
```

```
RMKEZY(2)=-0.49;
RMKEZY(3)=-0.01;
RMKEZY(4)=0.457;
RMKEZY(5)=1.;
SOLY(1)=4.5;
SOLY(2)=0.283;
SOLY(3)=0.550;
SOLY(4)=0.650;
SOLY(5)=0.6170;
SAGY(1)=0.717;
SAGY(2)=0.283;
SAGY(3)=0.550;
SAGY(4)=0.65;
SAGY(5)=4.5;


for ITT=1:5;
        SOLU(ITT)=SOLY(ITT);
        SAGU(ITT)=SAGY(ITT);
       RMKEZU(ITT)=RMKEZY(ITT);
end

for ITT=1:5;
        SOLY(ITT)=SOLY(ITT)*YSCAL;
        SAGY(ITT)=SAGY(ITT)*YSCAL;
        SOLU(ITT)=SOLU(ITT)*USCAL;
        SAGU(ITT)=SAGU(ITT)*USCAL;
       RMKEZY(ITT)=RMKEZY(ITT)*YSCAL;
       RMKEZU(ITT)=RMKEZU(ITT)*USCAL;

end
YKESKI=u(1)-YSETT;
for JGL=1:5;
%function[FFFy]= FFF(YKESKI,RMKEZY,SOLY,SAGY,JGL)
if                  (YKESKI<=(RMKEZY(JGL)-SOLY(JGL)))                  ||
(YKESKI>(RMKEZY(JGL)+SAGY(JGL)))
FFFy=0.;
elseif (YKESKI <= RMKEZY(JGL))
FFFy=1.-( RMKEZY(JGL)-YKESKI)/SOLY(JGL);
else
FFFy=1-(YKESKI-RMKEZY(JGL))/SAGY(JGL);
end
%end
%[FFFy] = FFF(YKESKI,RMKEZY,SOLY,SAGY,JGL);
SOYK1(JGL)=FFFy;
end
UZAK=5000000;
for IKRR=1:3;
ANAKO=ULAR(IKRR);
UK1=ANAKO-USETT;
for JGL=1:5;
%function[FFFy]= FFF(YKESKI,RMKEZY,SOLY,SAGY,JGL)
if (UK1<=(RMKEZU(JGL)-SOLU(JGL))) || (UK1>(RMKEZU(JGL)+SAGU(JGL)))
FFFy=0.;
elseif (UK1 <= RMKEZU(JGL))
FFFy=1.-( RMKEZU(JGL)-UK1)/SOLU(JGL);
else
FFFy=1-(UK1-RMKEZU(JGL))/SAGU(JGL);
end
```

```
%end
%[FFFy] = FFF(UK1,RMKEZU(JGL),SOLU(JGL),SAGU(JGL));
SONUCU(JGL)=FFFy;
end
%function[XCARP1y] = XCARP1(RSON,SOYK1,SONUCU,RMKEZY)
AYYU=zeros(5);
for ITT=1:5
SSDD=0;
for ITT1=1: 5
SSYEN=0;
for ITT2=1: 5

if (SONUCU(ITT2)<= RSON(ITT2,ITT1,ITT));
TTIF=SONUCU(ITT2);
else
TTIF=RSON(ITT2,ITT1,ITT);
end
if (TTIF > SSYEN);
SSYEN=TTIF;
end
end

if(SOYK1(ITT1)<=SSYEN);
TTIF=SOYK1(ITT1);
else
TTIF=SSYEN;
end
if TTIF > SSDD;
    SSDD=TTIF;
end
end
AYYU(ITT)=SSDD;
end
SS=0.;
SS1=0.;
for IGL=1: 5
SS1=SS1+AYYU(IGL);
SS=SS+AYYU(IGL)*RMKEZY(IGL);
end
DFUZZY=0.;
if or(SS1 <0,SS1> 0)
DFUZZY=SS/SS1;
end
XCARP1y=DFUZZY;

%end


%[XCARP1y]=XCARP1(RSON,SOYK1,SONUCU,RMKEZY);
WRWR=XCARP1y;
WRW1=WRWR+YSETT;
if UZAK > abs(WRW1-YSON)
UZAK=abs(WRW1-YSON);
USAYI=UK1;
YFUZZY=WRW1;
UNO=IKRR;
end
end
```

```
UK1=USAYI+USETT;
YKEEE=YKESKI+YSETT;
ANAKO=UK1*1.;


%output = cikis_n + deltau;
output=ANAKO;

%deltat = 1;
%KC = u(3);
%KI = u(4);
%KD = u(5);

%deltau = KC * -1.1*(1+(deltat/KI)+(KD/deltat)) * (sp_n_1 - giris_n_1)
- KC*(1+(2*KD/deltat)) * (sp_n - giris_n) + (KC*(KD/deltat)) * (u(2) -
u(1));

%output = cikis_n + deltau

%if (output < 0)
%    output = 0;
%elseif (output > 100)
%    output = 100;
%end



sys(7) = sp_n_1;        % Set point noktalarini kaydir
sys(6) = sp_n;
sys(5) = u(2);

sys(4) = cikis_n;       % Output degerlerini kaydir
sys(3) = output;        % Yeni Controller cikis degeri

sys(2) = giris_n;       % Input degerlerini kaydir
sys(1) = u(1);

% end mdlUpdate

%
%=============================================================================
========
% mdlOutputs
% Return the block outputs.
%=============================================================================
========
%
function sys=mdlOutputs(t,x,u)

sys(1) = x(1);
sys(2) = x(2);
sys(3) = x(3);
sys(4) = x(4);
sys(5) = x(5);
sys(6) = x(6);
sys(7) = x(7);
% end mdlOutputs

%
```

```
%=============================================================================
========
% mdlGetTimeOfNextVarHit
% Return the time of the next hit for this block.  Note that the
result is
% absolute time.  Note that this function is only used when you
specify a
% variable discrete-time sample time [-2 0] in the sample time array
in
% mdlInitializeSizes.
%=============================================================================
========
%
function sys=mdlGetTimeOfNextVarHit(t,x,u)

sampleTime = 0.05;     %  Example, set the next hit to be one second
later.
sys = t + sampleTime;

% end mdlGetTimeOfNextVarHit

%
%=============================================================================
========
% mdlTerminate
% Perform any end of simulation tasks.
%=============================================================================
========
%
function sys=mdlTerminate(t,x,u)

sys = [];

% end mdlTerminate
```

EK 4 PID Sıcaklık Kontrol Algoritması

```
function [sys,x0,str,ts] = PID_TEMPERATURE(t,x,u,flag)
%SFUNTMPL General M-file S-function template
%      With M-file S-functions, you can define you own ordinary
differential
%   equations (ODEs), discrete system equations, and/or just about
%   any type of algorithm to be used within a Simulink block diagram.
%
%   The general form of an M-File S-function syntax is:
%       [SYS,X0,STR,TS] = SFUNC(T,X,U,FLAG,P1,...,Pn)
%
%    What is returned by SFUNC at a given point in time, T, depends on
the
%   value of the FLAG, the current state vector, X, and the current
%   input vector, U.
%
%   FLAG   RESULT             DESCRIPTION
%   -----  ------              ----------------------------------------
----
%    0       [SIZES,X0,STR,TS]  Initialization, return system sizes in
SYS,
%                                  initial state in X0, state ordering
strings
%                               in STR, and sample times in TS.
%   1       DX                   Return continuous state derivatives in
SYS.
%   2      DS                  Update discrete states SYS = X(n+1)
%   3      Y                   Return outputs in SYS.
%    4       TNEXT               Return next time hit for variable step
sample
%                               time in SYS.
%   5                           Reserved for future (root finding).
%   9      []                  Termination, perform any cleanup SYS=[].
%
%
%   The state vectors, X and X0 consists of continuous states followed
%   by discrete states.
%
%    Optional parameters, P1,...,Pn can be provided to the S-function
and
%   used during any FLAG operation.
%
%   When SFUNC is called with FLAG = 0, the following information
%   should be returned:
%
%      SYS(1) = Number of continuous states.
%      SYS(2) = Number of discrete states.
%      SYS(3) = Number of outputs.
%      SYS(4) = Number of inputs.
%               Any of the first four elements in SYS can be specified
%               as -1 indicating that they are dynamically sized. The
%               actual length for all other flags will be equal to the
%               length of the input, U.
%      SYS(5) = Reserved for root finding. Must be zero.
%      SYS(6) = Direct feedthrough flag (1=yes, 0=no). The s-function
%               has direct feedthrough if U is used during the FLAG=3
```

```
%                  call. Setting this to 0 is akin to making a promise
that
%                   U will not be used during FLAG=3. If you break the
promise
%                then unpredictable results will occur.
%       SYS(7) = Number of sample times. This is the number of rows in
TS.
%
%
%      X0     = Initial state conditions or [] if no states.
%
%      STR    = State ordering strings which is generally specified as
[].
%
%      TS     = An m-by-2 matrix containing the sample time
%                    (period, offset) information. Where m = number of
sample
%                times. The ordering of the sample times must be:
%
%                TS = [0      0,      : Continuous sample time.
%                       0      1,       : Continuous, but fixed in minor
step
%                                       sample time.
%                     PERIOD OFFSET, : Discrete sample time where
%                                       PERIOD > 0 & OFFSET < PERIOD.
%                       -2     0];      : Variable step discrete sample
time
%                                           where FLAG=4 is used to get
time of
%                                       next hit.
%
%                There can be more than one sample time providing
%                they are ordered such that they are monotonically
%                increasing. Only the needed sample times should be
%                specified in TS. When specifying than one
%                 sample time, you must check for sample hits explicitly
by
%                seeing if
%                   abs(round((T-OFFSET)/PERIOD) - (T-OFFSET)/PERIOD)
%                is within a specified tolerance, generally 1e-8. This
%                    tolerance is dependent upon your model's sampling
times
%                and simulation time.
%
%                  You can also specify that the sample time of the S-
function
%                   is inherited from the driving block. For functions
which
%                change during minor steps, this is done by
%                  specifying SYS(7) = 1 and TS = [-1 0]. For functions
which
%                       are held during minor steps, this is done by
specifying
%                SYS(7) = 1 and TS = [-1 1].

%   Copyright 1990-2002 The MathWorks, Inc.
%   $Revision: 1.18 $

%
```

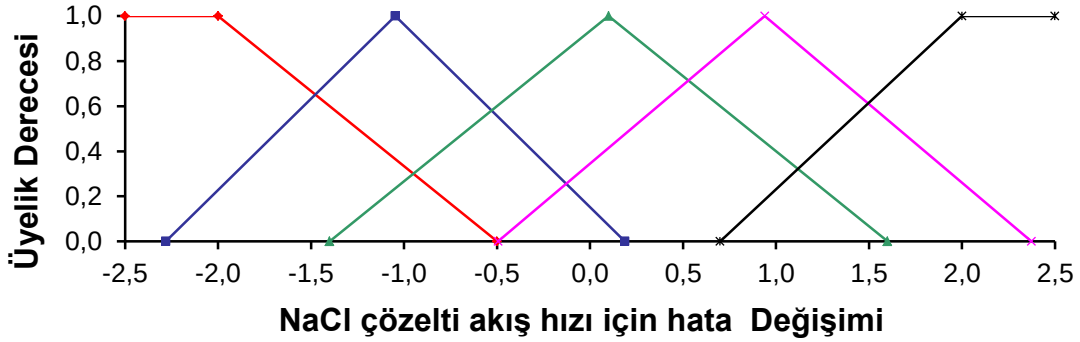
```
% The following outlines the general structure of an S-function.
%
switch flag,

  %%%%%%%%%%%%%%%%%%
  % Initialization %
  %%%%%%%%%%%%%%%%%%
  case 0,
    [sys,x0,str,ts]=mdlInitializeSizes;

  %%%%%%%%%%%%%%%%
  % Derivatives %
  %%%%%%%%%%%%%%%%
  case 1,
    sys=mdlDerivatives(t,x,u);

  %%%%%%%%%%
  % Update %
  %%%%%%%%%%
  case 2,
    sys=mdlUpdate(t,x,u);

  %%%%%%%%%%
  % Outputs %
  %%%%%%%%%%
  case 3,
    sys=mdlOutputs(t,x,u);

  %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
  % GetTimeOfNextVarHit %
  %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
  case 4,
    sys=mdlGetTimeOfNextVarHit(t,x,u);

  %%%%%%%%%%%%%
  % Terminate %
  %%%%%%%%%%%%%
  case 9,
    sys=mdlTerminate(t,x,u);

  %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
  % Unexpected flags %
  %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
  otherwise
    error(['Unhandled flag = ',num2str(flag)]);

end

% end sfuntmpl

%
%=============================================================================
========
% mdlInitializeSizes
% Return the sizes, initial conditions, and sample times for the S-
function.
%=============================================================================
========
%
```

```
function [sys,x0,str,ts]=mdlInitializeSizes

%
% call simsizes for a sizes structure, fill it in and convert it to a
% sizes array.
%
% Note that in this example, the values are hard coded.  This is not a
%  recommended  practice  as  the  characteristics  of  the  block  are
typically
% defined by the S-function parameters.
%
sizes = simsizes;

sizes.NumContStates  = 0;
sizes.NumDiscStates  = 7;
sizes.NumOutputs     = 7;
sizes.NumInputs      = 5;
sizes.DirFeedthrough = 1;
sizes.NumSampleTimes = 1;   % at least one sample time is needed

sys = simsizes(sizes);

%
% initialize the initial conditions
%
x0  = [21.5 21.5 0 0 20 20 20];

%
% str is always an empty matrix
%
str = [];

%
% initialize the array of sample times
%
% ts  = [-2 0]; % Variable sample time
 ts  = [-1 0]; % Inherited sample time
% ts  = [0 0];  % continuous sample time
% ts  = [1];

% end mdlInitializeSizes

%
%=============================================================================
========
% mdlDerivatives
% Return the derivatives for the continuous states.
%=============================================================================
========
%
function sys=mdlDerivatives(t,x,u)

sys = [];

% end mdlDerivatives

%
%=============================================================================
========
```

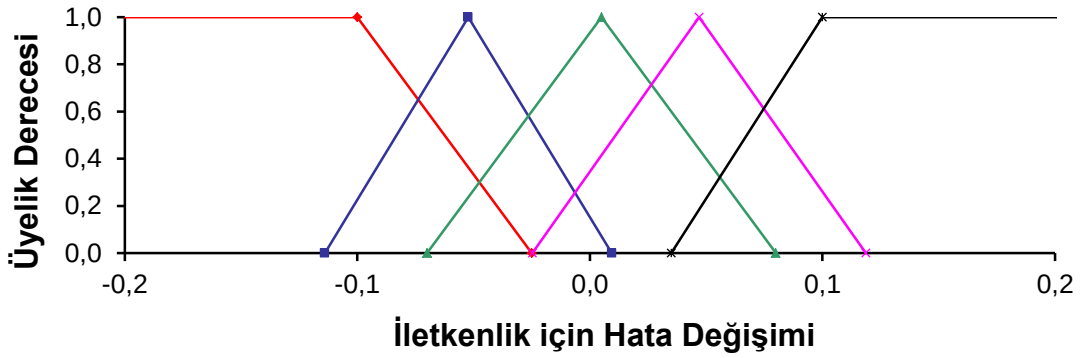
```
% mdlUpdate
% Handle discrete state updates, sample time hits, and major time step
% requirements.
%=========================================================================
========
%
function sys=mdlUpdate(t,x,u)

% Þu anki t degeri t(n+1) : Þu anki zaman

% u(1) : anlýk giriþ deðeri     @ t=t(n+1)
% u(2) : anlýk set point deðeri @ t=t(n+1)

% Onceki girisleri ve cikislari al
giris_n_1 = x(2);       %Input @ t(n-1)
giris_n   = x(1);       %Input @ t(n)

cikis_n_1 = x(4);       %Controller output @ t(n-1)
cikis_n   = x(3);       %Controller output @ t(n)

sp_n_2    = x(7);       %Set point @ t(n-2)
sp_n_1    = x(6);       %Set point @ t(n-1)
sp_n      = x(5);       %Set point @ t(n)

deltat = 0.05;
KC = u(3);
KI = u(4);
KD = u(5);

deltau = KC * -1*(1+(deltat/KI)+(KD/deltat)) * (sp_n_1 - giris_n_1) -
KC*(1+(2*KD/deltat)) * (sp_n - giris_n) + (KC*(KD/deltat)) * (u(2) -
u(1));

output = cikis_n + deltau

if (output < 0 )
    output = 0;
elseif (output > 100)
    output = 100;
end


sys(7) = sp_n_1;        % Set point noktalarini kaydir
sys(6) = sp_n;
sys(5) = u(2);

sys(4) = cikis_n;       % Output degerlerini kaydir
sys(3) = output;        % Yeni Controller cikis degeri

sys(2) = giris_n;       % Input degerlerini kaydir
sys(1) = u(1);

% end mdlUpdate

%
%=========================================================================
========
% mdlOutputs
% Return the block outputs.
```

```
%=============================================================================
========
%
function sys=mdlOutputs(t,x,u)

sys(1) = x(1);
sys(2) = x(2);
sys(3) = x(3);
sys(4) = x(4);
sys(5) = x(5);
sys(6) = x(6);
sys(7) = x(7);
% end mdlOutputs

%
%=============================================================================
========
% mdlGetTimeOfNextVarHit
% Return the time of the next hit for this block.  Note that the
result is
% absolute time.  Note that this function is only used when you
specify a
% variable discrete-time sample time [-2 0] in the sample time array
in
% mdlInitializeSizes.
%=============================================================================
========
%
function sys=mdlGetTimeOfNextVarHit(t,x,u)

sampleTime = 0.05;     %  Example, set the next hit to be one second
later.
sys = t + sampleTime;

% end mdlGetTimeOfNextVarHit

%
%=============================================================================
========
% mdlTerminate
% Perform any end of simulation tasks.
%=============================================================================
========
%
function sys=mdlTerminate(t,x,u)

sys = [];

% end mdlTerminate
```

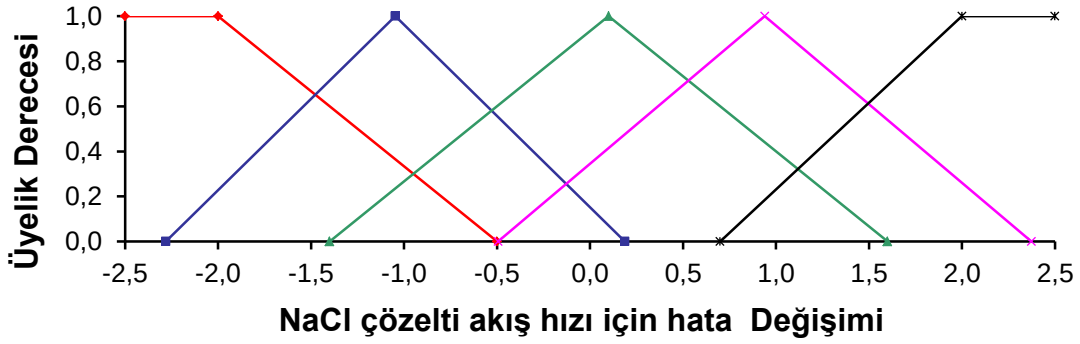
EK 5 Giriş ve Çıkış Değişken Hataları için Üyelik Fonksiyon Kümeleri



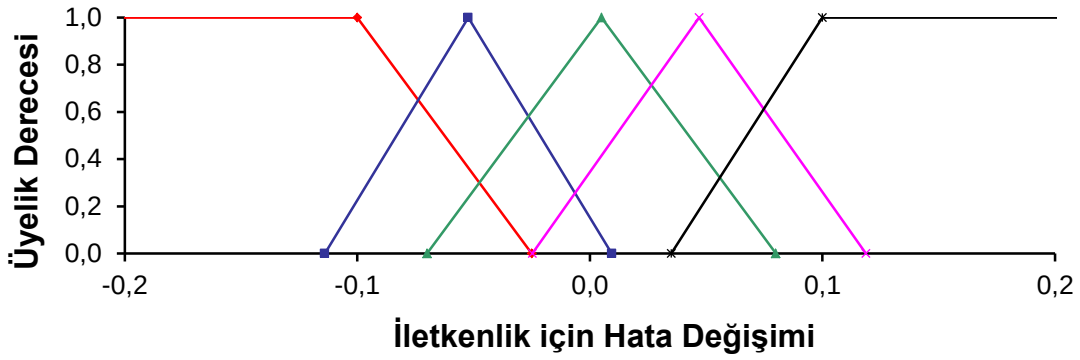
Şekil 1 NaCl çözelti akış hızı için hata değişimi üyelik fonksiyonları kümesi (SISO Fuzzy kontrol için, merkez akış hızı noktası = 2 mL/dk akım yoğunluğu = 9. 9 mA/cm^2, başlangıç pH = 9, elektroliz süresi = 1080 s)



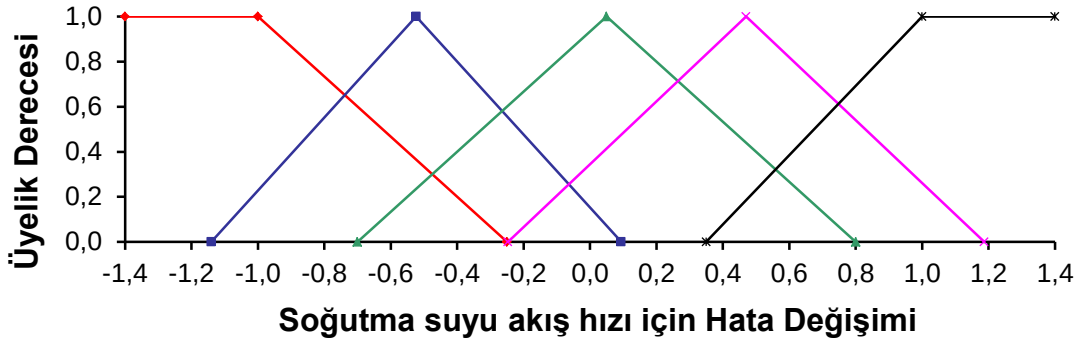
Şekil 2 İletkenlik için hata değişimi üyelik fonksiyonları kümesi (SISO Fuzzy kontrol için, merkez iletkenlik noktası (set noktası) = 5 mS/cm akım yoğunluğu = 9. 9 mA/cm^2, başlangıç pH = 9, elektroliz süresi = 1080 s)



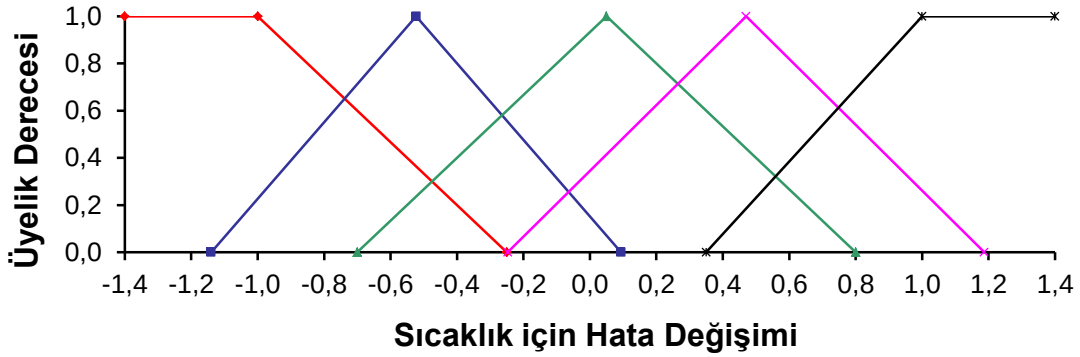
Şekil 3 NaCl çözelti akış hızı için hata değişimi üyelik fonksiyonları kümesi (MIMO Fuzzy kontrol için, merkez akış hızı noktası= 2 mL/dk akım yoğunluğu = 9. 9 mA/cm^2, başlangıç pH = 9, elektroliz süresi = 1080 s)



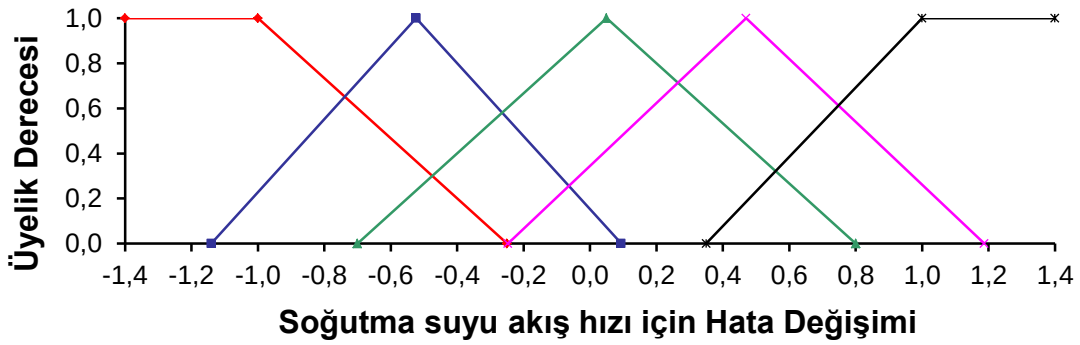
Şekil 4 İletkenlik için hata değişimi üyelik fonksiyonları kümesi (MIMO Fuzzy kontrol için, merkez iletkenlik noktası (set noktası) = 5 mS/cm akım yoğunluğu = 9. 9 mA/cm^2, başlangıç pH = 9, elektroliz süresi = 1080 s)



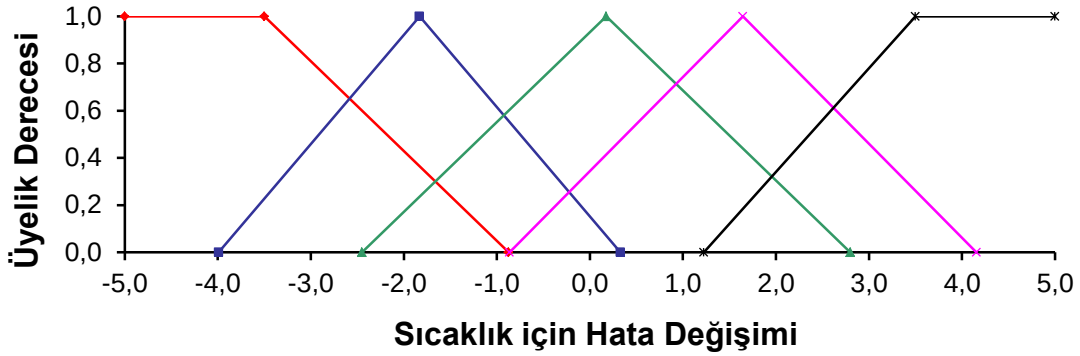
Şekil 5 Soğutma suyu akış hızı için hata değişimi üyelik fonksiyonları kümesi (SISO Fuzzy kontrol için, merkez vana açıklığı noktası = 0, akım yoğunluğu = 9. 9 mA/cm^2, başlangıç pH = 9, elektroliz süresi = 1080 s)



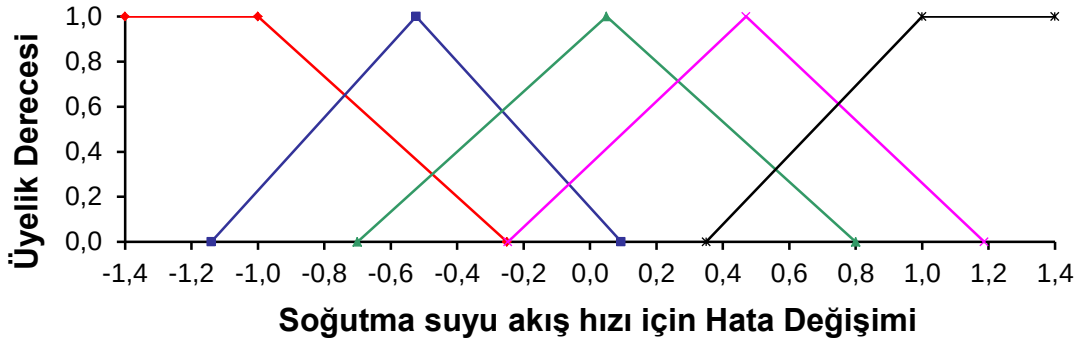
Şekil 6 Sıcaklık için hata değişimi üyelik fonksiyonları kümesi (SISO Fuzzy kontrol için, set noktası = 20 ^{o}C, akım yoğunluğu = 9. 9 mA/cm^2, başlangıç pH = 9, elektroliz süresi = 1080 s)



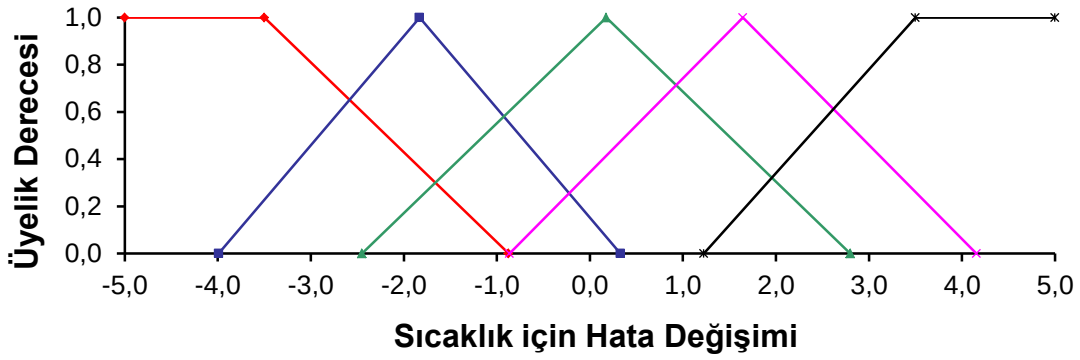
Şekil 7 Soğutma suyu akış hızı için hata değişimi üyelik fonksiyonları kümesi (SISO Fuzzy kontrol, merkez vana açıklığı noktası = 0, akım yoğunluğu = 9.9 mA/cm^2, başlangıç pH = 9, elektroliz süresi = 1080 s)



Şekil 8 Sıcaklık için hata değişimi üyelik fonksiyonları kümesi (SISO Fuzzy kontrol için, merkez sıcaklık noktası (set noktası) = 22.35 ^{o}C, akım yoğunluğu = 9. 9 mA/cm^2, başlangıç pH = 9, elektroliz süresi = 1080 s)



Şekil 9 Soğutma suyu akış hızı için hata değişimi üyelik fonksiyonları kümesi (MIMO Fuzzy kontrol için, set vana açıklığı noktası = 0, akım yoğunluğu = 9. 9 mA/cm^2, başlangıç pH = 9, elektroliz süresi = 1080 s)



Şekil 10 Sıcaklık için hata değişimi üyelik fonksiyonları kümesi (MIMO Fuzzy kontrol için, set noktası = 22.35 ^{o}C, akım yoğunluğu = 9. 9 mA/cm^{2}, başlangıç pH = 9, elektroliz süresi = 1080 s)

EK 6 İlişki Matrisi

```
RSON(:,:,1)=[.74859  .36490 .00008 .00000 .00000
             .50601  .92013 .46387 .14406 .00000
             .00000  .46050 .58798 .62642 .15572
              .00000  .02934 .24417 .53954 .70407
              .00000  .00000 .00000 .00255 .37940];
 RSON(:,:,2)=[.49399  .50106 .00000 .00000 .00000
        .57073  .96013 .49533 .11174 .00000
        .01759  .52045 .96200 .53550 .07801
        .00000  .12125 .47760 .95457 .58950
        .00000  .00000 .03265 .41150 .93734];
  RSON(:,:,3)=[.92537  .46669 .00000 .00000 .00000
        .57073  .96013 .48431 .07595 .00000
        .01759  .48886 .94700 .50262 .02478
        .00000  .12125 .46049 .94879 .58950
        .00000  .00000 .00000 .41150 .93734];
  RSON(:,:,4)=[.92537  .50106 .00000 .00000 .00000
        .57073  .96013 .49073 .11174 .00000
        .01759  .52769 .95320 .53550 .07801
        .00000  .12125 .47760 .95457 .58950
        .00000  .00000 .03265 .41150 .93734];
 RSON(:,:,5)=[ .92537  .00467 .00000 .00000 .00000
        .69170  .45702 .43179 .01391 .00000
        .18709  .64567 .73803 .46941 .00289
        .00000  .11226 .48231 .82084 .49847
        .00000  .00000 .00000 .64896 .86666];
```

EK 7 Cohen Coon Kontrol Parametrleri Hesaplamak için Kullanılan Matlab Kodu

```
commandwindow
clear all
clc
close all
format short g

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Controller's Tuning Models
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
data = xlsread('experimentaldata');
modeltype = idproc({'P1D'});
u = data(:,1);
y = data(:,2);
ts = 1;
mdata = iddata(y,u,ts);
% mdata = detrend(mdata,0);
model = pem(mdata,modeltype,'InitialState','auto');
model

stm = 1;
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% Cohen-Coon Method %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
Kp1 = model.Kp.value(1);
T1 = model.Tp1.value(1)/stm;
Td1 = model.Td.value(1)/stm;
kc1 = 1/Kp1 * T1/Td1 * (4/3 + Td1/(4*T1));
tauI1 = Td1 * (32 + 6 * Td1/T1)/(13 + 8 * Td1/T1);
tauD1 = Td1 * 4/(11 + 2 * (Td1/T1));
P1 = kc1;
I1 = kc1/tauI1;
D1 = kc1*tauD1;
CCParameters = [P1 I1 D1]
```

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Saidat Olanipekun GIWA
Doğum Yeri : Oyo, Nijerya
Doğum Tarihi : 17.01.1980
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dilleri : İngilizce ve Türkçe

Bilgisayar Bilgisi

MATLAB, MathCAD, Minitab, Design Expert, Word Processing, Spreadsheet.

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Ladigbolu Grammar School, Oyo, Nijerya. 1992-1998.
Lisans : Federal University of Technology, Minna, Nijerya. 2000-2006.
Yüksek Lisans : Federal University of Technology, Minna, Nijerya. 2006.

Tezler

(1) Design of Technological Processes for the Production of Nano Particle Coated Filter Aid from Bularafa (Nigerian) Diatomite, Chemical Engineering Department, Federal University of Technology, Minna, Nigeria. 2006.
(2) Design of a Plant to Produce 1 Million Litres/Day of Biodiesel from Soyabean Oil, Chemical Engineering Department, Federal University of Technology, Minna, Nigeria. 2006.

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Niger State Water Board, Minna, Nijerya. 2005 - 2006.
Federal University of Technology, Minna, Nijerya. 2007 – 2008.

Yayınları (SCI ve diğer)

Makaleler

(1) Giwa, A. and **Giwa, S.O.** 2013. Estimating the Optimum Operating Parameters of Olefin Metathesis Reactive Distillation Process. ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences (ISSN: 1819-6608), 8(8), Accepted for publication.
(2) **Giwa, S.O.,** Pekel, L.C., Camcioglu, S., Ertunc S., Alpbaz, M. and Hapoglu, H. 2013. Aluminium Electrode Dissolution in Electrocoagulation Process.

International Journal of Advanced Scientific and Technical Research (ISSN 2249-9954), 3(4), 127-136.

(3) Giwa, A. and **Giwa, S.O.** 2013. Application of Aspen Plus to Hydrogen Production From Alcohols By Steam Reforming: Effects of Reactor Temperature. International Journal of Engineering Research & Technology (ISSN: 2278-0181), 2(8), 187-196.

(4) **Giwa, S.O.,** Giwa, A., Togrul, H. and Hapoglu, H. 2013. Effects of Operating Parameters on Electrode Dissolution and Energy Consumption during Electrocoagulation Treatment of Petroleum Refinery Wastewater. International Journal of Engineering Research & Technology (ISSN: 2278-0181), 2(8), 178-186.

(5) **Giwa, S.O.,** Giwa, A., Zeybek, Z. and Hapoglu, H. 2013. Electrocoagulatıon Treatment of Petrol Refinery Wastewater: Optimization through RSM. International Journal of Engineering Research & Technology (ISSN: 2278-0181), 2(8), 145-144.

(6) Giwa, A., **Giwa, S.O.,** Bayram, İ. and Karacan, S. 2013. Simulations and Economic Analyses of Ethyl Acetate Productions by Conventional and Reactive Distillation Processes Using Aspen Plus. International Journal of Engineering Research & Technology (ISSN: 2278-0181), 2(8), 122-144.

(7) Giwa, A. and **Giwa, S.O.** 2013. Simulation, Sensitivity Analysis and Optimization of Hydrogen Production by Steam Reforming of Methane Using Aspen Plus. International Journal of Engineering Research & Technology (ISSN: 2278-0181), 2(7), 1719-1729.

(8) Giwa, A., **Giwa, S.O.** and Hapoglu, H. 2013. Adaptive Neuro-Fuzzy Inference Systems (ANFIS) Modeling of Reactive Distillation Process. ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences (ISSN: 1819-6608), 8(7), 473-479.

(9) **Giwa, S.O.,** Giwa, A. and Hapoglu, H. 2013. Investigating the Effects of Some Parameters on Hydrogen Sulphide Stripping Column Using Aspen HYSYS. ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences (ISSN: 1819-6608), 8(5), 338-347.

(10) Giwa, A. and **Giwa, S.O.** 2013. Property Models and Reactive Distillation Processes. International Journal of Advanced Scientific and Technical Research (ISSN 2249-9954), 3(1), 466-476.

(11) Giwa, A. and **Giwa, S.O.** 2013. Isopropyl Myristate Production Process Optimization Using Response Surface Methodology and MATLAB. International Journal of Engineering Research & Technology (ISSN: 2278-0181), 2(1), 853-862.

(12) **Giwa, S.O.,** Pekel, L.C., Hapoglu, H. and Vural, N. 2013. Optimization of Turbidity Removal from Petrochemical Wastewater by Electrocoagulation Using Response Surface Methodology. International Journal of Advanced Scientific and Technical Research (ISSN 2249-9954), 3(1), 443-454.

(13) Giwa, A. and **Giwa, S.O.** 2012. Optimization of Transesterification Reaction Integrated Distillation Column Using Design Expert and Excel Solver. International Journal of Advanced Scientific and Technical Research (ISSN 2249-9954), 2(6), 423-435.

(14) **Giwa, S.O.,** Polat, K. and Hapoglu, H. 2012. The Effects of Operating Parameters on Temperature and Electrode Dissolution in Electrocoagulation

Treatment of Petrochemical Wastewater. International Journal of Engineering Research & Technology (ISSN: 2278-0181), 1(10), 968-976.

(15) **Giwa, S.O.,** Ertunc S., Alpbaz, M. and Hapoglu, H. 2012. Electrocoagulation Treatment of Turbid Petrochemical Wastewater. International Journal of Advances in Science and Technology (ISSN: 2229-5216), 5(5), 23-32.

Uluslararası Tebliğler

(1) Giwa, A. and **Giwa, S.O.** Application of Crank-Nicolson Finite Difference Method to the Solution of the Dynamic Model of a Reactor. 12th International Workshop on Dynamical Systems and Applications (IWDSA 2013), August 12-15, 2013, Atilim University, Ankara, Turkey. Abstract Book, 21.

(2) Giwa, A. and **Giwa, S.O.** Layer-Recurrent Neural Network Modelling of Reactive Distillation Process. The 6th International Conference on Chaotic Modeling and Simulation (CHAOS 2013), Yeditepe University, 11-14 June, 2013, Istanbul, Turkey. Book of Abstracts (ISBN: 978-618-80698-1-7), 46.

(3) **Giwa, S.O.,** Pekel, C., Camcioglu, S., Ertunc S., Alpbaz, M. and Hapoglu, H. Aluminium Electrode Dissolution in Electrocoagulation Process. Istanbul International Solid Waste, Water and Wastewater Congress 2013, May 22-24, 2013, Halic Congress Center, Istanbul, Turkey. Congress Proceedıngs (Publishing Certificate No: 24380), 1073-1081.

(4) **Giwa, S.O.,** Pekel, C., Camcioglu, S., Ertunc S., Alpbaz, M. and Hapoglu, H. Aluminium Electrode Dissolution in Electrocoagulation Process. Istanbul International Solid Waste, Water and Wastewater Congress 2013, May 22-24, 2013, Halic Congress Center, Istanbul, Turkey. Abstracts (ISBN: 978-605-6326-912), 273-274.

(5) **Giwa, S.O.,** Pekel, L.C., Hapoglu, H. and Vural, N. Optimization of Turbidity Removal from Petrochemical Wastewater by Electrocoagulation Using Response Surface Methodology. International Conference on Recycling and Reuse, June 4-6, 2012, Istanbul, Turkey. Book of Abstracts (ISBN: 978-975-404-919-0), 14.

(6) **Giwa, S.O.,** Camcioglu, S., Ertunc S., Hapoglu, H. and Aldemir, A. Turbidity Removal from Petrochemical Wastewater by Electrocoagulation. 7th Chemical Engineering Conference for Collaborative Research in Eastern Mediterranean Countries, April 27-May 1, 2012, Corfu, Greece. Poster 69.

(7) **Giwa, S.O.,** Yilmazer, Z., Polat, K., Alpbaz, M. and Hapoglu, H. Investigation of Current Density Effect on Electrocoagulation Reactor Temperature in Petrochemical Wastewater Treatment. 9th International Electrochemistry Meeting in Turkey, 25-29 September, 2011, Çeşme, Izmir. Book of Abstracts, 300.