İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KOMPLEKS OLARAK BAĞLI AĞIR METAL İÇERİKLİ ATIKSULARIN ELEKTROKOAGÜLASYON İLE ARITIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Y. Müh. Tülin ARSLAN

Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Programı : ÇEVRE BİLİMLERİ VE MÜHENDİSLİĞİ

OCAK 2008

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KOMPLEKS OLARAK BAĞLI AĞIR METAL İÇERİKLİ ATIKSULARIN ELEKTROKOAGÜLASYON İLE ARITIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Y. Müh. Tülin ARSLAN
(501051723)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 24 Aralık 2007
Tezin Savunulduğu Tarih : 30 Ocak 2008

Tez Danışmanı : Prof.Dr. N. Işık KABDAŞLI

Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. İsmail TORÖZ (İ.T.Ü)

Y.Doç.Dr. Mehmet KOBYA (G.Y.T.E.)

OCAK 2008

ÖNSÖZ

Bu çalışma sırasında bilgi ve deneyimini benden esirgemeyen, değerli görüş ve düşünceleri ile yol gösteren, yoluma ışık tutan ve adil davranan ve bu çalışmanın oluşmasında en büyük paya sahip kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. N. Işık KABDAŞLI'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmamın her aşamasında görüş ve düşünceleri ile yol gösteren değerli hocam Prof. Dr. Olcay TÜNAY'a ve çalışmalarım boyunca her türlü yardımlarını esirgemeyen Araş. Gör. Tuğba ÖLMEZ'e çok teşekkür ederim.

Başta Yük. Müh. Tolga Tezgel olmak üzere, desteklerini ve sevgilerini benden esirgemeyen Tuncay ÖZKÖK'e, Araş. Gör. İlke PALA'ya, Yük. Müh. Betül Hande GÜRSOY'a ve kadim dostum Araş Gör. Özlem TİMİRCİ'ye çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca sevgilerini üzerimden hiç eksik etmeyen, beni her türlü destekleyen ve yüreklendiren babama, anneme ve ablama minnetlerimi sunarım ayrıca beni her zaman neşelendiren Şirin'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR **v**
TABLO LİSTESİ **vi**
ŞEKİL LİSTESİ **xi**
SEMBOL LİSTESİ **xiii**
ÖZET **xiv**
SUMMARY **xv**

1. GİRİŞ **1**

2. METAL SON İŞLEMLERİ ENDÜSTRİSİ **3**

2.1. Endüstrinin Tanımı 3

2.2. Metal Son İşlemleri Endüstrisinde Üretim 3

2.2.1. Hammaddeler 3
2.2.2. Üretim prosesleri ve işlemler 5

2.3. Metal Son İşlemleri Endüstrisinde Altkategorilerin Belirlenmesi 11

2.4. Metal Son İşlemleri Endüstrisi Atıksu Karakterizasyonunun Altkategoriler Bazında İncelenmesi 15

2.4.1. Metal son işlemleri endüstrisinde su kullanımı ve atıksu kaynakları 15
2.4.2. Metal son işlemleri endüstrisinde kirletici parametreler ve arıtma yöntemleri 19

2.5. Kompleks Olarak Bağlı Metal İçeren Atıksuların Arıtımı 26

2.5.1. Hidroksit çöktürmesinin temel esasları 27

2.6. Diğer Ağır Metal Giderme Yöntemleri 31

2.6.1. Karbonat, sülfat ve klorür çöktürmesi 31
2.6.2. Flotasyon 31
2.6.3. Membran Filtrasyon 32
2.6.4. İyon Değiştirme 32
2.6.5. Elektrodiyaliz 33
2.6.6. Membran Elektrodiyaliz 34
2.6.7. Adsorpsiyon 34

2.7. Ağır Metal Giderme Amacı ile yapılan Çalışmalar 35

3. ELEKTROKİMYASAL ARITIM PROSESLERİ **39**

3.1. Elektrokimyasal Prosesin Esasları 39

3.1.1. Redoks reaksiyonlarının genel prensipleri 39
3.1.2. Elektrot potansiyelleri 40

3.1.3. Piller ve elektrotlar 42
3.2. Elektrokoagülasyon 45
3.2.1. Elektrokoagülasyonun prensipleri 48
3.2.2. Elektrokoagülasyonda kullanılan reaktör tipleri 53
3.3. Elektrokimyasal Arıtma Uygulamaları 56
4. DENEYSEL ÇALIŞMA 65
4.1. Deneysel Çalışmanın Planlanması 65
4.2. Deneysel Çalışma Düzeni 68
4.2.1. Deneylerde kullanılan materyal ve metot 68
4.2.1.1. Asidik çinko nikel banyosu 68
4.2.1.2. Materyal ve metot 69
4.2.2. Deneylerin yürütülüşü 70
4.2.3. Numune karakterizasyonu 71
4.3. Hidroksit Çöktürmesi 71
4.4. Elektrokoagülasyon Uygulamaları 74
4.4.1. Başlangıç pH'sının etkisi 74
4.4.2. Sabit klorür konsantrasyonunda başlangıç pH'sının proses verimine etkisi 77
4.4.3. Elektrolit konsantrasyonunun etkisi 82
4.4.4. Akım yoğunluğunun TOK ve metal giderim verimine etkisi 84
4.5. Elektro-Fenton Denemeleri 87
5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME 90
KAYNAKLAR 92
EKLER 98
ÖZGEÇMİŞ 124

KISALTMALAR

AKM : Askıda Katı Madde
BDD : Boron Doped Diamond
$BOİ_5$: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
DDTC : Dietildihyokarbomat
DMAB : Dimetilaminboron
PDS : Disulforipokatekol
BAL : Dimerkaptoprpanol
emf : Elektromotor Kuvveti
EPA : Environmental Protection Agency
EHPG : Etilenbis
EDTPO : Etilendiamintetra
EDTA : Etilendiamintetraasetikasit
ICE : Instantaneous Current Efficiency
HDTMA : Hekzadesiltrimetilamonyumbromür
HEDTA : Hidroksietileitlendiamintriasetikasit
HEDP : Hidroksietilidendifosforik Asit
KOİ : Kimyasal Oksijen İhtiyacı
CMP : Kimyasal Mekanik Parlatma
NTA : Nitrilotriasetik Asit
ATMP : Nitrilometilenfosforik Asit
SUS : Paslamaz Çelik
PAC : Polialüminyum Klorür
PEI : Polietilenimin
PAM : Poliklaramid
CTAB : Setiltrimetilamonyumbromür
SDS : Sodyum Dodesil Sülfat
SSA : Sulfosalisilik Asit
TSP : Thisodyum Fosfat
TEA : Trietanolamin
TOK : Toplam Organik Karbon

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1	Metal Son İşlemleri Kategorisi Kapsamında Olan Endüstriler.....	4
Tablo 2.2	Metal Son İşlemleri İle Birlikte Bulunabilen Endüstri Kategorileri.....	5
Tablo 2.3	Türkiye'de Metal İşleyen Yan Sanayinde Kullanılan Ana Hammadde Grupları.....	5
Tablo 2.4	Metal Son İşlemleri Endüstrisinde Yer Alan İşlemler.....	7
Tablo 2.5	Yaygın Olarak Kullanılan Kompleks Yapıcı Maddeler.....	14
Tablo 2.6	Metal Son İşlemleri Endüstrisinde Uygulanan İşlemlere Göre Altkategoriler.....	16
Tablo 2.8	Her Bir Altkategorinin Atıksu Hacminin Toplam Atıksudaki Payı Üzerine Yapılan Bir Değerlendirme.....	18
Tablo 2.7	Metal Son İşlemleri Endüstrisinde İşlemlere Göre Su Kullanımı....	19
Tablo 2.9	Metal Son İşlemleri Altkategorileri Atıksularında Metal Konsantrasyonları.....	21
Tablo 2.10	Metal Son İşlemleri Endüstrisi Atıksularında Bulunan Diğer Kirletici Parametrelerin Konsantrasyonları.....	22
Tablo 2.11	Atıksuların Temel Karakteri ve Uygulanan Arıtmanın Esas Fonksiyonu.....	23
Tablo 2.12	Arıtma Teknolojilerinin Uygulamaları.....	24
Tablo 2.13	Arıtma Teknolojilerinin Atıksu Tiplerine Uygulanabilirliği.....	25
Tablo 2.14	Kompleks Olarak Bağlı Metal İçeren Atıksulardaki Metal Konsantrasyonları.....	26
Tablo 4.1	Deneylerde Kullanılan Kaplama Banyosunun Reçetesi.....	68
Tablo 4.2	Deneysel Çalışmada Kullanılan Kompozit Numunelerin Karakteri.....	71
Tablo 4.3	NaOH ile Yürütülen Hidroksit Çöktürmesi Sonuçları.....	72
Tablo 4.4	KOH ile Yürütülen Hidroksit Çöktürmesi Sonuçları.....	73
Tablo 4.5	$Ca(OH)_2$ ile Yürütülen Hidroksit Çöktürmesi Sonuçları.....	73
Tablo 4.6	$FeCl_3$ ve KOH ile Yürütülen Hidroksit Çöktürmesi Sonuçları.....	81

Tablo A.1 Kompozit Numune 1 ile 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ve pH 2'de yürütülen deney sonuçları (klorür konsantrasyonu 2612 mg/L)..... 100

Tablo A.2 Kompozit Numune 1 ile 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ve pH 3'te yürütülen deney sonuçları (klorür konsantrasyonu 1572 mg/L)..... 100

Tablo A.3 Kompozit Numune 1 ile 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ve pH 4'te yürütülen deney sonuçları (klorür konsantrasyonu 1575 mg/L)..... 101

Tablo A.4 Kompozit Numune 1 ile 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ve pH 5'te yürütülen deney sonuçları (klorür konsantrasyonu 1464 mg/L)..... 101

Tablo A.5 Kompozit Numune 1 ile 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ve pH 6'da yürütülen deney sonuçları (klorür konsantrasyonu 1496 mg/L)..... 102

Tablo A.6 Kompozit Numune 1 ile 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ve pH 7'de yürütülen deney sonuçları (klorür konsantrasyonu 1350 mg/L)..... 102

Tablo A.7 Kompozit Numune 1 ile 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ve pH 8'de yürütülen deney sonuçları (klorür konsantrasyonu 1622 mg/L)..... 103

Tablo B.1 Kompozit Numune 2 ile 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda, sabit klorür konsantrasyonunda ve pH 3'te yürütülen deney sonuçları (Numunedeki klorür konsantrasyonu 1615 mg/L)..... 105

Tablo B.2 Kompozit Numune 2 ile 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda, sabit klorür konsantrasyonunda ve pH 4'te yürütülen deney sonuçları (Numunedeki klorür konsantrasyonu 1615 mg/L)..... 105

Tablo B.3 Kompozit Numune 2 ile 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda, sabit klorür konsantrasyonunda ve pH 5'te yürütülen deney sonuçları (Numunedeki klorür konsantrasyonu 1615 mg/L)..... 106

Tablo B.4 Kompozit Numune 2 ile 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda, sabit klorür konsantrasyonunda ve pH 6'da yürütülen deney sonuçları (Numunedeki klorür konsantrasyonu 1615 mg/L)..... 106

Tablo B.5 Kompozit Numune 2 ile 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda, sabit klorür konsantrasyonunda ve pH 7'de yürütülen deney sonuçları (Numunedeki klorür konsantrasyonu 1615 mg/L)..... 107

Tablo B.6 Kompozit Numune 2 ile 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda, sabit klorür konsantrasyonunda ve pH 8'de yürütülen deney sonuçları (Numunedeki klorür konsantrasyonu 1615 mg/L)..... 107

Tablo B.7 Kompozit Numune 2 ile 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda, sabit klorür konsantrasyonunda ve pH 10'da yürütülen deney sonuçları (Numunedeki klorür konsantrasyonu 1615 mg/L)..... 108

Tablo B.8 Kompozit Numune 2 ile 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda, sabit klorür konsantrasyonunda yürütülen elektrokoagülasyon deneyleri sonucunda oluşan çamur karakteristiği..... 108

Tablo C.1 Kompozit Numune 3 ile 1500 mg/L klorür konsantrasyonunda, 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ve pH 6'da yürütülen deney sonuçları..... 110

Tablo C.2 Kompozit Numune 3 ile 1875 mg/L klorür konsantrasyonunda, 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ve pH 6'da yürütülen deney sonuçları..... 110

Tablo C.3 Kompozit Numune 3 ile 2250 mg/L klorür konsantrasyonunda, 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ve pH 6'da yürütülen deney sonuçları..... 111

Tablo C.4 Kompozit Numune 3 ile 2635 mg/L klorür konsantrasyonunda, 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ve pH 6'da yürütülen deney sonuçları..... 111

Tablo C.5 Kompozit Numune 3 ile 3000 mg/L klorür konsantrasyonunda, 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ve pH 6'da yürütülen deney sonuçları..... 111

Tablo C.6 Kompozit Numune 5 ile 3000 mg/L klorür konsantrasyonunda, 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ve pH 2'de yürütülen deney sonuçları..... 112

Tablo C.7 Kompozit Numune 3 ile 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda, pH 6'da ve çeşitli klorür konsantrsayonlarında yürütülen elektrokoagülasyon deneyleri sonucu oluşan numunelerdeki çamur karakteristiği 112

Tablo D.1 Kompozit Numune 5 ile başlangıç pH'sı pH 6 da ve kendi elektrolit konsantrasyonunda (Numunedeki klorür konsantrasyonu 1477 mg/L) 2.25 mA/cm^2 akım yoğunluğunda yürütülen deney sonuçları..... 114

Tablo D.2 Kompozit Numune 5 ile başlangıç pH'sı pH 6 da ve kendi elektrolit konsantrasyonunda (Numunedeki klorür konsantrasyonu 1477 mg/L) 4.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda yürütülen deney sonuçları..... 114

Tablo D.3 Kompozit Numune 5 ile başlangıç pH'sı pH 6 da ve kendi elektrolit konsantrasyonunda (Numunedeki klorür konsantrasyonu 1477 mg/L) 6.75 mA/cm^2 akım yoğunluğunda yürütülen deney sonuçları..... 115

Tablo D.4 Kompozit Numune 5 ile başlangıç pH'sı pH 6 da ve kendi elektrolit konsantrasyonunda (Numunedeki klorür konsantrasyonu 1477 mg/L) 9 mA/cm^2 akım yoğunluğunda yürütülen deney sonuçları..... 115

Tablo D.5 Kompozit Numune 4 ile başlangıç pH'sı pH 6 da ve kendi elektrolit konsantrasyonunda (Numunedeki klorür konsantrasyonu 1477 mg/L) 11.25 mA/cm^2 akım yoğunluğunda yürütülen deney sonuçları..... 116

Tablo D.6 Kompozit Numune 4 ile başlangıç pH'sı pH 6 da ve kendi elektrolit konsantrasyonunda (Numunedeki klorür konsantrasyonu 1477 mg/L) 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda yürütülen deney sonuçları..... 116

Tablo D.7 Kompozit Numune 4 ile başlangıç pH'sı 6 da ve kendi elektrolit konsantrasyonunda (Numunedeki klorür konsantrasyonu 1477 mg/L) 33.75 mA/cm^2 akım yoğunluğunda yürütülen deney sonuçları..... 117

Tablo D.8 Kompozit Numune 4 ile başlangıç pH'sı 6 da ve kendi elektrolit konsantrasyonunda (Numunedeki klorür konsantrasyonu 1477 mg/L) 45 mA/cm^2 akım yoğunluğunda yürütülen deney sonuçları..... 117

Tablo D.9 Kompozit Numune 4 ile başlangıç pH'sı 6 da ve kendi elektrolit konsantrasyonunda (Numunedeki klorür konsantrasyonu 1477 mg/L) 56.25 mA/cm^2 akım yoğunluğunda yürütülen deney sonuçları..... 118

Tablo D.10 pH 2'de, 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ve klorür konsantrasyonu 3000 mg/L olan numunede yürütülen deney sonuçları..... 118

Tablo D.11 Kompozit Numune 4 ve 5 ile başlangıç pH'sı 6 da, kendi elektrolit konsantrasyonunda (Numunedeki klorür konsantrasyonu 1477 mg/L) ve çeşitli akım yoğunluklarında yürütülen elektrokoagülasyon deneyleri sonucu oluşan çamur karakteristiği..... 118

Tablo E.1 H_2O_2 ilavesiz elektrokoagülasyon denemesi (Kompozit Numune 6)..... 120

Tablo E.2 15 mM H_2O_2 ilaveli elektrokoagülasyon denemesi (Kompozit Numune 7)..... 120

Tablo E.3 20 mM H_2O_2 ilaveli elektrokoagülasyon denemesi (Kompozit Numune 7)..... 121

Tablo E.4 30 mM H_2O_2 ilaveli elektrokoagülasyon denemesi (Kompozit Numune 6)..... 121

Tablo E.5 45 mM H_2O_2 ilaveli elektrokoagülasyon denemesi (Kompozit Numune 6)..... 121

Tablo E.6 92 mM H_2O_2 ilaveli elektrokoagülasyon denemesi (Kompozit Numune 6)..... 122

Tablo E.7 153 mM H_2O_2 ilaveli elektrokoagülasyon denemesi (Kompozit Numune 6)..... 122

Tablo E.8 230 mM H_2O_2 ilaveli elektrokoagülasyon denemesi (Kompozit Numune 6)..... 122

Tablo E.9 Farklı H_2O_2 dozajlarında yürütülen (EK E'de verilen) elektrokoagülasyon denemelerinde oluşan çamur ve özellikleri..... 123

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfo No

Şekil 2.1	**:**	Metal Son İşlemleri Endüstrisinde Yer Verilen Temel İşlemler ve Bunların Sırası.....	6
Şekil 3.1	**:**	Elektrokimyasal Hücrenin Şematik Görünüşü.....	42
Şekil 3.2	**:**	Elektrokoagülasyon Ünitesinde Meydana Gelen Reaksiyonlar.....	51
Şekil 3.3	**:**	Sulu Ortamda Demir Kompleksleri ve pH İlişkisi.....	53
Şekil 3.4	**:**	Tek ve Çoklu Kanallardan Su Akışı.....	53
Şekil 3.5	**:**	Seri Bağlı Monopolar Elektrokoagülasyon Reaktörü.....	54
Şekil 3.6	**:**	Paralel Bağlı Monopolar Elektrokoagülasyon Reaktörü.....	55
Şekil 3.7	**:**	Dipolar Elektrotların Paralel Bağlandığı Elektrokoagülasyon Reaktörü.....	57
Şekil 4.1	**:**	Elektrokoagülasyon Ünitesi.....	70
Şekil 4.2	**:**	Elektrokoagülatör ve DC Güç Kaynağı.....	70
Şekil 4.3	**:**	Başlangıç pH'sının TOK Giderimi Üzerine Etkisi.....	75
Şekil 4.4	**:**	Başlangıç pH'sının Çinko Giderimi Üzerine Etkisi.....	76
Şekil 4.5	**:**	Başlangıç pH'sının Nikel Giderimi Üzerine Etkisi.....	76
Şekil 4.6	**:**	Farklı Başlangıç pH'larında Yürütülen Denemelerdeki pH Değişimleri.....	77
Şekil 4.7	**:**	Farklı başlangıç pH'larında Sabit Klorür Konsantrasyonunda Yürütülen Denemelerde TOK Konsantrasyonundaki Zamana Bağlı Değişim.....	78
Şekil 4.8	**:**	Farklı başlangıç pH'larda ve Sabit Klorür Konsantrasyonunda Yürütülen Denemelerde Nikel Konsantrasyonunun Zamana Göre Değişimi.....	80
Şekil 4.9	**:**	Farklı başlangıç pH'larda ve Sabit Klorür Konsantrasyonunda Yürütülen Denemelerde Çinko Konsantrasyonunun Zamana Göre Değişimi.....	80
Şekil 4.10	**:**	Elektrolit (Klorür) Konsantrasyonunun TOK Gideriminde Etkisi.....	82
Şekil 4.11	**:**	Elektrolit Konsantrasyonunun Nikel Giderimi Üzerine Etkisi.....	84

Şekil 4.12 : Elektrolit Konsantrasyonunun Çinko Giderimi Üzerine Etkisi..... 84
Şekil 4.13 : Farklı Akım Yoğunluklarında TOK Değişimleri..... 85
Şekil 4.14 : Akım Yoğunluğunun Çinko Arıtımına Etkisi..... 86
Şekil 4.15 : Akım Yoğunluğunun Nikel Giderimine Etkisi..... 86
Şekil 4.16 : Elektro-Fenton Denemelerinde Zamana Bağlı TOK Değişimleri (Normalize)..... 88
Şekil 4.17 : Elektro-Fenton Denemelerinde H_2O_2 Dozuna Bağlı Olarak Elde Edilen Organik Madde Giderimleri..... 89

SEMBOL LİSTESİ

E°	:	Standart elektrot potansiyeli
E_{pil}	:	Bir pilin elektrot potansiyeli
E_{oks}	:	Oksidasyon yarı reaksiyonunun potansiyeli
E_{red}	:	Redüksiyon yarı reaksiyonunun potansiyeli
F	:	Faraday sabiti [96500 C/mol]
ΔG	:	Serbest Enerji Değişimi
ΔG°	:	Standart serbest enerji değişimi
I	:	Akım şiddeti [A]
i	:	Akım yoğunluğu
k	:	Orantı sabiti
m	:	Madde miktarı
n	:	Transfer olan elektron sayısı
pє	:	Elektron aktivitesi
Q	:	Reaksiyon denge sabiti
Q*	:	Elektrik miktarı
R	:	Gaz sabiti [cal ˚K-1 mol-1]
T	:	Mutlak sıcaklık [˚K]
t	:	Zaman
V	:	Elektrolit hacmi [lt]

KOMPLEKS OLARAK BAĞLI AĞIR METAL İÇERİKLİ ATIKSULARIN EELEKTROKOAGÜLASYON İLE ARITIMI

ÖZET

Metal son işlemleri endüstrisi atıksularında üretim proseslerinde kullanılan çok çeşitli kimyasallar ve hammaddeler sonucunda bu endüstriden kaynaklanan atıksularda metaller, organik maddeler, askıda katı maddeler, siyanür, fosfor ve florür bulunmaktadır. Metal son işlemleri endüstrisi atıksularında bulunan kadmiyum, krom, bakır, kurşun, nikel, çinko ve gümüş gibi ağır metaller çevre üzerinde toksik etkiye sahip ve deşarj limitleriyle sınırlandırılmış kirleticilerdir. Endüstri atıksularındaki toksik organik madde kaynaklarından olan şelatlar gibi kompleks yapıcıların gideriminde de özel kontrol ve arıtma metotları uygulanmaktadır. Özellikle kaplama banyolarında kullanılan bu kompleks yapıcı organik maddeler metalleri çözelti içinde tuttuğundan metal giderimini oldukça etkilemektedirler.

Bu çalışmada metal son işlemleri endüstrisi kompleks olarak bağlı metal altkategorisi atıksularının elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılabilirliği uygulaması için hem kompleks yapıcı formdaki organik madde hem de çinko ve nikel metallerinin giderimlerinin sağlandığı en uygun işletme koşullarının belirlenmesi ve elde edilen giderme verimlerinin metal son işlemleri endüstrisi atıksuları arıtımı için en uygun teknoloji olarak tanımlanan hidroksit çöktürmesi performansı ile karşılaştırılması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda yapılan çalışmalar aşağıda sıralanmıştır.

Birinci bölümde, çalışmanın amaç ve kapsamı kısaca açıklanmıştır.

İkinci bölümde atıksulardaki en önemli ağır metal kaynağı olan metal son işlemleri endüstrisinde kullanılan hammaddeler, üretim proses ve işlemleri incelenmiş, altkategorilere göre atıksu karakterizasyonu yapıldıktan sonra, metal son işlemleri endüstrisinde su kullanımı ve dolayısıyla atıksu kaynakları belirlenmiştir. Metal son işlemleri endüstrisinde uygulanan arıtma yöntemlerinden kısaca bahsedildikten sonra bu çalışmanın da esas konusunu oluşturan kompleks olarak bağlı metal içeren atıksuların arıtımı incelenmiştir. Daha sonra diğer ağır metal giderme yöntemlerine değinilmiş ve bu konuyla ilgili literatür çalışması verilmiştir.

Üçüncü bölümde redoks reaksiyonları, elektrot potansiyelleri, piller ve elektrotlardan kısaca bahsedildikten sonra elektrokoagülasyon yöntemi ve kullanılan reaktör tipleri açıklanmıştır. Elektrokimyasal arıtım uygulamaları da bu bölümde incelenmiştir.

Dördüncü bölümde elektrokoagülasyon uygulama esaslarının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen deney sonuçları ile birlikte hidroksit çöktürmesi ve elektro-Fenton deney sonuçları verilmiş ve bunlar tartışılmıştır.

Beşinci bölümde deneysel çalışma sonuçlarının değerlendirilmesi yapılmıştır.

TREATMENT OF COMPLEXED METAL WASETEWATER BY ELECTROCOAGULATION

SUMMARY

Metal finishing wastewaters contain the chemicals used and workpiece materials. Owing to the great variety of chemicals and materials used in the processing, wastewaters contain a long list of pollutants which includes metals, organic wastes, suspended solids, cyanide, phosphate and fluoride. Metals constitute an important group, including over 30 metals. Toxic metals such as cadmium, chromium, copper, lead, nickel, zinc and silver are found at significant concentrations in the metal finishing wastewaters and they have been regulated by imposing stringent discharge limitations. One of the origins of the toxic organics cover complex formers, mostly chelating agents, which are widely used in plating baths, being mixed with metals. They strongly interfere with metal removal, requiring specialized control and treatment methods.

In this study, complexed heavy metals wastewater which is one of metal finishing industry's subcategory treatment is aimed. For this purpose, the optimum process conditions for the treatment of the zinc and nickel including organic material such as chelating agents of the electrocoagulation process were investigated. After that the results of the complexed heavy metal removal from an acidic coating bath in metal finishing industry using electrocoagulation treatment compare to the hydroxide precipitation which is the most common conventional treatment applied to metal finishing wastewaters to remove heavy metals, as well as many other particulate and soluble pollutants. For this purpose, in the first section the aim and the scope of the study were explained.

In the second section, the raw materials used in metal finishing industry which is the most important source of heavy metals in wastewater streams and production processes were examined. Wastewater sources on the basis of subcategories and wastewater characterization was determined. After briefly explanation of the treatment methods of metal finishing industry an important part is given to the complexed heavy metal treatment which is the scope of this study. Furthermore the literature investigation of other heavy metal treatment methods explained briefly.

In the third section, briefly explanation of redox reactions, electrode potential and electrochemical cells electrocoagulation treatment systems and the reactor types used in these processes were explained.

In the fourth section, the results of electrocoagulation experiments as well as the results of hydroxide precipitation and electro-Fenton were given and comparatively assessed.

In the fifth section, the evaluation of experimental results was presented.

1. GİRİŞ

Metal son işlemleri kategorisi, değişen saflıkta üretilen metal veya metal alaşımlarını hammadde olarak alıp bunları çeşitli proseslerde işleyerek belirli bir amaca uygun yapı, şekil ve özelliğe sahip duruma getiren bir endüstri sınıfıdır. Metal son işlemleri kategorisi otomotiv, elektronik, savunma, madeni eşya, ağır makine, telekomünikasyon, kuyumculuk gibi birçok endüstri dalını kapsamaktadır. Metal son işlemleri endüstrisinde uygulanan 50 kadar temel işlem bulunmaktadır. Bu işlem ya da prosesler endüstrilerde ana karakteristik özellikleri değişmeksizin üretilecek ürüne bağlı olarak çeşitli şekillerde uygulanmaktadırlar. Atıksu açısından önem taşıyan temel işlemler arasında elektrokaplama, elektriksiz kaplama, eloksalleme, aşındırma, temizleme, taşlama, parlatma, ısıl işlemler, sıcak daldırma kaplaması vb. prosesler sıralanmaktadır. Üretim proseslerinin özellikleri, bu proseslerde kullanılan hammaddelerin ve yardımcı kimyasal maddelerin çeşitliliği nedeniyle, bu endüstriden kaynaklanan atıksular kirlilik parametreleri ve atık yükü açısından farklılık göstermektedir. Metal endüstrisi atıksularının kontrolü ve kalite ölçütlerine baz oluşturacak parametreler; pH, ağır metaller, askıda katı madde, toplam zehirli organik madde, siyanür, florür, toplam fosfor, yağ ve gres olarak sıralanabilmektedir. Ağır metaller çok düşük konsantrasyonlarda bile toksik etki gösteren ve birikim potansiyeline sahip kirleticilerdir. Yüksek toksisiteleri ve birikicilik özellikleri nedeniyle ağır metallerin giderimi çevresel açıdan büyük önem taşımaktadır.

Ağır metal içeren atıksuların arıtımında, ağır metalin türüne, arıtma ihtiyacının büyüklüğüne ve arıtılacak suyun diğer özelliklerine göre, hidroksit çöktürmesi, sülfür çöktürmesi, adsorbsiyon, evaporasyon ve iyon değiştirme gibi değişik metotlar uygulanabilmektedir. Bunlardan hidroksit çöktürmesi metal içeren atıksuların arıtımında en uygun arıtma teknolojisi olarak tanımlanmaktadır. Yöntemin esası optimum pH değerlerinde metallerin hidroksit olarak çöktürülmesidir. Aktif silika ya da polimerler koagülasyona yardımcı maddeler olarak eklenebilmektedir. Hidroksit çöktürmesini takriben ppm seviyesindeki konsantrasyonlarda, metal giderimi için

aktif karbon üzerine adsorpsiyon uygulanabilmektedir. Endüstriyel kirleticilerin arıtılmasında kimyasal çöktürme oldukça etkili olmasına karşın koagülan olarak ortama eklenen kimyasal madde ikincil bir kirletici sorununun ortaya çıkmasına sebep olmaktadır. Bu nedenle ve ekonomik kaygılar doğrultusunda, son yıllarda araştırıcılar elektrokoagülasyon yönteminin çeşitli endüstriyel atıksulara uygulanabilirliğini incelemektedirler.

Elektrokoagülasyon su ve atıksu arıtımında uygulanması kolay ve etkili bir yöntemdir. Bu yöntemde koagülan genellikle alüminyum ve demirden yapılan anot elektrotlarının elektro-oksidasyonu sonucu sağlanmakta ve katotta da elektroliz gazları (hidrojen gazı) oluşmaktadır. Elektrokoagülasyon yönteminde koagülan olarak kimyasal madde eklenmediğinden oluşacak çamur miktarı da buna bağlı olarak az olmaktadır. Elektrokoagülasyon yöntemi ile ağır metal içerikli atıksuların arıtılması son yıllarda araştırılmaya başlanmıştır. Hidroksit çöktürmesi uygulamasının organik kompleks olarak bağlı metal içeren atıksuların arıtılmasında etkili olamaması, elektrokoagülasyon prosesinin kompleks olarak bağlı metal içeren atıksular için uygulanabilirliğinin araştırılmasını gündeme getirmektedir. Elektrokoagülasyon yöntemi ile aynı uygulama esnasında organik madde metal kompleksinin parçalanması ve metallerin serbest hale gelerek hidroksit olarak çöktürülmesi mümkün olabilmektedir. Bu çalışmada incelenen atıksu bir son işlemleri endüstrisinin asidik çinko nikel kaplama banyosu deşarj sularıdır. İncelenen bu atıksu bünyesinde kompleks olarak bağlı nikel bulunmaktadır. Elektrokoagülasyon sisteminin karakteristik özellikleri de düşünülerek incelenen atıksudaki ağır metallerin yüksek pH'larda organik madde metal komplekslerinin parçalanması ile serbest hale gelerek hidroksit çöktürmesi ve sistemde gerçekleşen kimyasal oksidasyon sonucu organik madde giderimi amaçlanmaktadır. Literatürde elektrokoagülasyon yöntemi ile kompleks olarak bağlı ağır metal giderimi çalışmaları oldukça kısıtlıdır. Bu çalışmada elektrokoagülasyon yöntemi kullanılarak kompleks olarak bağlı ağır metal içeren atıksuların arıtımı için uygulama esasları tanımlanacak ve giderim verimi üzerine etki edecek parametreler belirlenerek en uygun arıtma koşulları önerilecektir.

2. METAL SON İŞLEMLERİ ENDÜSTRİSİ

2.1. Endüstrinin Tanımı

Metal son işlemleri kategorisi, metal veya metal alaşımlarının işlendiği ve sonunda ara ürün veya mamül ürünlerin üretildiği bir endüstri sınıfıdır. Metal son işlemleri endüstrisinde kaplama, kesme, boyama, yüzey temizleme, parlatma gibi çok çeşitli işlemler ile metal veya metal alaşımlara belirli bir amaca uygun yapı, şekil ve özellik kazandırılmaktadır. Bu amaç doğrultusunda endüstride madeni eşya, çatal-bıçak, küçük el aletleri gibi çok çeşitli metal ürünler elde edilmektedir. Tablo 2.1'de metal son işlemleri kapsamında olan endüstriler listelenmiştir (Tünay, 1984).

Söz konusu endüstriler uyguladıkları işlem ya da işlemlerle metal son işlemleri kategorisinde yer aldıkları gibi bir kısmı da aynı zamanda diğer üretim dallarında da yer alabilmektedirler. Ancak diğer endüstri kategorilerinde de yer alan endüstrilerin sadece ilgili işlemleri metal son işlemleri endüstrisi kategorisi kapsamında ele alınmaktadır. Tablo 2.2'de metal son işlemleri ile birlikte bulunabilen endüstri kategorileri verilmiştir (Tünay, 1984).

2.2. Metal Son İşlemleri Endüstrisinde Üretim

2.2.1. Hammaddeler

Metal son işlemleri endüstrisinde Tablo 2.3'te listelenen bakır, demir, nikel, çinko gibi yaygın metaller yanında özel alaşımlar, altın, platin gibi değerli metaller hammadde olarak kullanmaktadır. Ayrıca uygulanan işlemin niteliğine göre banyolar değişik miktar ve özellikte asitler, bazlar, kompleks yapıcılar, siyanür bileşikleri, organik katkı maddeleri, yağlar ve yüzey aktif maddeler içerebilmektedir (Tünay, 1984).

Tablo 2.1: Metal Son İşlemleri Kategorisi Kapsamında Olan Endüstriler (Tünay, 1984)

Endüstriler
Bıçakçı eşyası, el aletleri ve hırdavat malzemesi imali
Metal mobilya ve teçhizatı
Metal yapı malzemesi imali
Diğer metal eşya sanayi
İçten yanmalı motorlar ve türbinler imali
Metal ve ağaç işleyen makineler imali
Özel endüstri makineleri ve teçhizatı imali
Büro, muhasebe ve hesap makineleri imali
Başka yerde sınıflandırılmamış makineler imali
Tarım makineleri ve teçhizatı sanayi
Elektrikli sanayi makineleri ve cihazları
Radyo, TV ve haberleşme alet ve cihazları (elektronik)
Elektrikli ev aletleri
Başka yerde sınıflandırılmamış elektrikli aletler
Deniz ulaşım araçları imali ve onarımı
Demiryolu ulaşım araçları imali
Motorlu kara nakil araçları
Motosiklet ve bisiklet yapımı
Başka yerde sınıflandırılmamış kara nakil araçları
Uçak sanayi
Mesleki ve ilmi aletler ile başka yerde sınıflandırılmamış ölçü ve kontrol aletleri
Fotoğrafçılık malzemeleri ve optik eşya imali
Saat imali
Kuyumculuk ve benzeri imalat
Müzik aletleri imalatı
Her türlü spor, atletizm, jimnastik, alet ve malzemesi imali
Başka yerde sınıflandırılmamış imalat sanayi

Tablo 2.2: Metal Son İşlemleri İle Birlikte Bulunabilen Endüstri Kategorileri (Tünay, 1984)

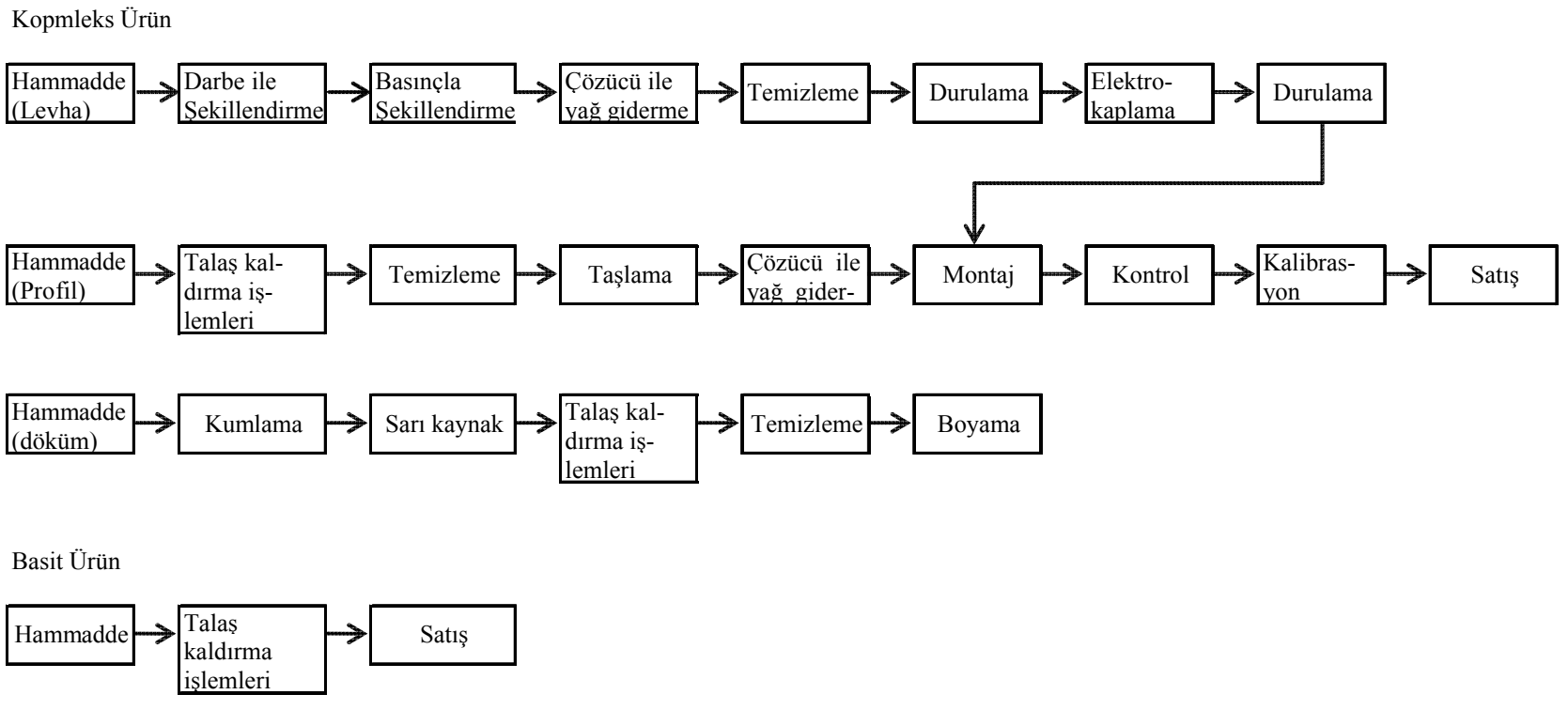
Kategoriler
Demir Çelik Endüstrisi
Dökümhaneler
Emayeleme Endüstrisi
Bakır Şekillendirme Endüstrisi
Alüminyum Şekillendirme Endüstrisi
Tel (Kablo) Kaplama Endüstrisi
Elektronik ve Elektrikli Araçlar Endüstrisi
Pil ve Akü Endüstrisi
Tersaneler ve Gemi Söküm Yerleri
Fotoğrafçılık Araç ve Malzemesi Üretimi ve Fotoğraf Stüdyoları

Tablo 2.3: Türkiye'de Metal İşleyen Yan Sanayinde Kullanılan Ana Hammadde Grupları (Tünay, 1984)

Hammadde Grubu	
Karbon Çeliği	Kurşun Alaşım
Saç	Dökme Çelikler
Kalite Çelik	Dökme Demirler
Yay Çelik	Bakır
Dövme Çelik	Pirinç
Sementasyon Çelikleri	Bronz
Yüksek Alaşımlı Çelik	Tunç
Isıya Dayanıklı Çelik	Alüminyum
Asal Çelikler	Alüminyum Alaşım
Paslanmaz Çelik	Çinko Alaşım

2.2.2. Üretim prosesleri ve işlemler

Metal son işlemleri kategorisinde yer alan değişik personel sayılı ve kapasiteli tesislerde çok çeşitli türde ürünler üretilmektedir. Bu ürünlere bağlı olarak kullanılan işlemlerin sayısı ve proses akım şekli de çok değişkendir ve bir genelleme yapılamamaktadır. Metal son işlemleri endüstrisinde 50 farklı işlem uygulanmaktadır. Şekil 2.1'de endüstride yer verilen işlemler ve bunların genel bir



Şekil 2.1: Metal Son İşlemleri Endüstrisinde Yer Verilen Temel İşlemler ve Bunların Sırası

sırası gösterilmiştir. İstenen ürüne bağlı olarak bu işlemlerin birine, bir kısmına veya hepsine yer vermek gerekebilmektedir. Tablo 2.4'te verilen bu işlemler aşağıda kısaca açıklanmıştır (Tünay, 1984).

Tablo 2.4: Metal Son İşlemleri Endüstrisinde Yer Alan İşlemler

•Elektro Kaplama	•Isıl Kesme	•Kesme
•Elektriksiz Kaplama	•Kaynaklama	•Saçma
•Eloksalleme	•Sarı Kaynak	•Buhar Kaplaması
•Dönüştürme Kaplaması	•Lehimleme	•Isı ile Kaplama
•Aşındırma ve Kimyasal İşleme	•Alevle Kaplama	•Taşlama
•Temizleme	•Elektrostatik Boyama	•Parlatma
•Talaş Kaldırma İşlemleri	•Püskürtme ile Kesme	•Boya Sıyırma
•Tuz Banyosunda Tufal Giderme	•Elektrik Deşarjı ile İşleme	•Boyama
•Çözücü ile Yağ Giderme	•Elektrokimyasal İşleme	•Kumlama
•Makine ile Parlatma	•Elektron Işını ile İşleme	•Elektroboyama
•Vakumda Metal Boya	•Lazer ile İşleme	•Perdahlama
•Darbe ile Şekillendirme	•Plazma Ark ile İşleme	•Montaj
•Basınçla Şekillendirme	•Ultrasonik İşleme	•Kalibrasyon
•Daldırma ile Kaplama	•Sinterleme	•Kontrol
•Mekanik Kaplama	•Lamineleme	•Isıl İşlem

Elektrokaplama: Elektrik akımının uygulanması ile bir metalin başka bir metal üzerine ince bir tabaka halinde kaplanmasıdır. Elektrokaplama banyolarında baz metale aşınmaya karşı direnç kazanması, korozyonun önlenmesi, sürtünme katsayısının azaltılması ve dekoratif amaçlar doğrultusunda kaplama yapılmaktadır. Demir veya demir dışında herhangi bir metal, kaplanacak metal yani baz metal olarak uygulanırken bakır, nikel, çinko, krom, kalay, kurşun, demir, alüminyum veya pirinç, bronz gibi alaşımlar kullanılabilmektedir. Bu banyolarda kaplanacak metal katot olarak görev yapmaktadır. Kaplamayı oluşturacak metal iyonları ise asidik, alkali ya da nötr özellikteki çözeltiden katot üzerinde indirgenmektedir. Zamanla kaplama ile azalan metal iyonu, kaplanacak metalin tel halinde inert maddeden yapılmış sepetlerde çözeltisi çözeltiye daldırılarak banyoda çözünmesi ve anot olarak işlem görmesi şeklinde sağlanmaktadır. Eğer anot olarak inert bir madde seçilmişse çözeltiye kaplanacak metalin tuzu da ilave edilmektedir. Elektrokaplama banyoları

metal tuzları, kompleks yapıcıları, pH tamponlarını ve çeşitli organik bileşikleri içermektedir. Çinko, nikel, kadmiyum, krom, bakır banyoları sık kullanılan elektrokaplama banyolarındandır (Tünay, 1984).

Elektriksiz Kaplama: Elektrik enerjisi kullanmadan metal iyonları katalitik indirgeme ile kaplanacak yüzeyde indirgenerek birikmektedir. Bu işlem kimyasal ürünlerinden birinin reaksiyonu katalize ettiği otokatalitik bir uygulamadır. Elektriksiz kaplama banyoları metal kaynağı (genellikle metal tuzu), metali indirgeyen bir indirgeyici (hidrazin, dimetilamin boron (DMAB), formaldehit v.b.), metali çözeltide tutan bir kompleks yapıcı (EDTA, Rochelle tuzu, tartarik asit, sitrik asit v.b.), çeşitli tampon ve stabilizanlar (üre, florür tuzları, organik bileşikler, ağır metaller, siyanür v.b.) oluşmaktadır (Tünay ve diğ.,). Ayrıca pH, sıcaklık gibi diğer koşulların da sağlanması önemlidir. Elektriksiz kaplama metal ve metal olmayan yüzeylere parça şekline bağlı olmaksızın üniform ve yoğun bir kaplama yapılmasını sağladığından tercih edilen bir uygulamadır (Tünay, 1984).

Eloksalleme: Eloksalleme metalin çözünmeyen bir metal oksit tabakasıyla kaplandığı bir elektrolitik oksidasyon işlemidir. Bu işlem özellikle alüminyuma uygulandığı gibi çinko, magnezyum ve titanyuma da uygulanabilmektedir. Anot olarak görev yapan oksit tabakanın elektrokimyasal olarak metal yüzeyini kaplaması ile metallerde korozyon önleme, özel elektrik ve mekanik özellikler kazandırma uygulamaları yapılmaktadır (Tünay, 1984).

Kimyasal Dönüştürme Kaplaması: Metal kaplamada yaygın olarak kullanılan ana işlemlerden biridir. Bu tür kaplama direkt olarak baz metale ya da daha önceden kaplanmış metale uygulanarak metal yüzeyinin çeşitli özelliklerinin geliştirilmesi ve dekoratif bir görünüm kazandırılması amaçlanmaktadır. Kromatlama, fosfatlama, metal renklendirmesi ve pasifleştirme işlemleri bu kaplama uygulamasına dahil edilmektedir (Tünay, 1984).

Aşındırma ve Kimyasal İşleme: Bu işlemler arasında aşındırma, kimyasal işlem ve parlak daldırma yer almaktadır. Aşındırma işlemi konsantre sodyum hidroksit çözeltisi kullanarak metal parçalara şekil vermek amacıyla uygulanmaktadır. Kimyasal işleme amonyum persülfat, kromik asit, nitrik asit ve bunların bileşimlerinin kullanıldığı konsantre asidik çözeltilerden oluşmaktadır. Parlak

daldırma parça yüzeylerinin oksitlerden temizlenmesi için genellikle eloksallemeden önce uygulanmaktadır (Tünay, 1984).

Temizleme: Metal son işlemleri endüstrisinde oldukça önemli bir yeri bulunan temizleme işleminde parça üzerindeki yağ, gres, kir gibi maddeler su ve deterjan veya diğer bir dağıtıcı madde kullanılarak temizlenmektedir. Bu temizleme işleminde büyük miktarlarda su ve çeşitli kimyasallar kullanılmaktadır. Elektrokaplama ve elektriksiz kaplama gibi proseslerde temizleme adımı önem taşımaktadır (Tünay, 1984).

Talaş Kaldırma İşlemleri ve Taşlama: Bu işlemler doğal ve sentetik yağların metallere ve metal yüzeylerine şekil verme ve parçanın işlenmesi için soğutma ve yağlanması ile uygulanan mekanik operasyonlardır (Tünay, 1984).

Makine ile Parlatma, Parlatma ve Perdahlama: Makine ile parlatma işlemi metal parçalarının çapak ve tortulardan arındırılması için yağ, sabun, sodyum dikromat, sodyum siyanür, sitrik ve maleik asit vb. kimyasalların kullanıldığı bir prosestir. Parlatma adımı yüzeylerin pürüzsüz hale getirilmesi işlemidir. Bu amaç doğrultusunda metalik sabunlar, mineral yağlar ve vakslar kullanılan kimyasallar arasındadır. Perdahlama işleminde yüzey üzerindeki pürüzler, çapaklar parçadan ayrılmamakla birlikte bunların yerleri değiştirilmektedir (Tünay, 1984).

Darbe ile Şekillendirme, Basınçla Şekillendirme ve Kesme: Bu işlemlerin hepsi mekanik operasyonlardır. Şekil verme işlemi sırasında yağ ve gres kullanılabilmektedir (Tünay ve diğ.,).

Isıl İşlem: Karbürizasyon, su verme ve temperleme gibi ısıl işlemler çalışılan parçanın kontrollü ısıtma ve soğutma ile fiziksel özelliklerinin geliştirilmesini amaçlamaktadır. Bu amaç doğrultusunda söz konusu işlemin banyolarında yağlar, alkoller, deterjanlar, sodyum klorür, sodyum siyanür, sodyum florür, kalsiyum klorür, mineral asitler kullanılmaktadır (Tünay, 1984).

Isıl Kesme, Kaynaklama, Sarı Kaynak, Lehimleme ve Alevle Kaplama: Isıl kesme, metal parçaların asetilen veya ark kaynağı ile kesilmesi veya delinmesi işlemidir (Tünay, 1984). Bu işlemden sonra durulama adımı gerçekleştirilebilmektedir. Kaynaklama, sarı kaynak ve lehimleme işlemleri metal parçaların sıcaklık ve/veya basınç ile metalin erimesi ya da ergimiş metal ile

birleştirilmesi uygulamalarıdır. Alevle kaplama işleminde metal alev ile toz haline getirilerek parça üzerine metalik kaplama yapılmaktadır (Tünay, 1984).

Kumlama: Kum, silika veya fındık kabuğu v.b. gibi doğal maddelerin basınçla püskürtülmesiyle parçalara şekil verilmesi ve yüzeylerinin pürüzsüz hale getirilmesi işlemidir. Bu işlemden sonra durulama adımı uygulanabilmektedir (Tünay, 1984).

Püskürtme ile Kesme: Kumlama işlemine benzer, ancak bu işlemde yüksek hızda gaz veya sıvı akımı ile alüminyum oksit, silikon karbür, dolomit gibi ince daneli malzemeler sert ve kırılgan maddelerin kesilmesi için uygulanmaktadır.

Elektrokimyasal İşleme ve Elektrik Deşarjı ile İşleme: Elektrokimyasal işlemede elektrokaplamanın tersi olarak işlenecek metal anot olarak kullanılarak istenen şekil ve miktarda metalin ayrılması sağlanmaktadır. Elektrik deşarjı ile işlemede ise iletken maddelere bir elektrot ile oluşan elektrik arkı ile kesme işlemi gerçekleştirilmektedir (Tünay, 1984).

Elektron Işını ile İşleme, Lazer ile İşleme, Plazma Ark ile İşleme, Ultrasonik İşleme: Elektron ışını ve lazer ile işleme termoelektrik uygulamalardır. Plazma ark ile işleme parçaya yüksek hızda iyon halinde gazlar ile şekil verilmesi prosesidir. Ultrasonik işlemede sıvı ortamda ultrasonik enerji sert ve kırılgan maddelerin işlenmesi için uygulanmaktadır (Tünay, 1984).

Sinterleme ve Lamineleme: Sinterleme sıcaklık ve basınç ile metal tozlarının metal yüzeylere kaplandığı bir işlemdir. Lamineleme işleminde ise metal, plastik, ağaç v.b. yapılar yapıştırılarak istenen parça oluşturulmaktadır. Bu işlemi durulama ya da soğutma işlemleri takip edebilmektedir (Tünay ve diğ.,).

Daldırma ile Kaplama: Bu işlemde kaplanacak metal ergimiş haldeki metal banyosuna daldırılarak üzerinin ince bir tabaka ile kaplanması sağlanmaktadır. Alüminyum, kalay, kurşun daldırma kaplama işlemleri yapılmaktadır, ancak çinko kaplama (galvanizleme) en yaygın uygulamadır (Tünay, 1984).

Saçma, Buhar Kaplaması ve Isı ile Kaplama: Saçma işleminde kaplama bir gaz deşarj tüpünde metal iyonlarının metal parçaya bombardımanı ile sağlanmaktadır. Buhar kaplamasında bir metal bileşiği ısıtılmış yüzeyde dekompozisyon

(parçalanması) ile kaplanmaktadır. Isı ile kaplama işlemi ise ısı ile demir ve alaşımları üzerine ergimiş metallerin kaplanması uygulamasıdır (Tünay, 1984).

Tuz Banyosunda Tufal Giderme: İşlenecek metal yüzeyindeki oksit v.b. tabakalar sıcak tuz çözeltilerine daldırılarak temizlenmektedir. Bu banyoları su ve asit banyoları takip etmektedir (Tünay, 1984).

Çözücü ile Yağ Giderme: Organik çözücüler kullanarak metal yüzeyler üzerindeki yağ ve gresin temizlenmesi işlemidir. Temizleme sıvı veya buhar faz ile yapılabilmektedir (Tünay, 1984).

Boya Sıyırma: Organik kaplamaların parçadan giderilmesi işlemidir. Sıyırma çözeltisinde kostik, deterjan, emülsifiye maddeler, asitler, solventler bulanabilmektedir (Tünay, 1984).

Boyama, Elektroboyama, Elektrostatik Boyama: Boyama metal parçalar üzerine boya, vernik, plastik gibi organik bir kaplama uygulanması işlemidir. Spreyleme en yaygın yöntemdir. Elektroboyama da sıvı ortamda emülsiyon halde bulunan boya ve parça anot veya katot olarak kullanılarak kaplama yapılmaktadır. Elektrostatik boyamada ise, parça üzerine zıt yüklü boya partikülleri uygulanarak ve ısı ile sabitleştirilmektedir (Tünay, 1984).

Vakumda Metal Boya ve Mekanik Kaplama: Parçanın vakum altında metal buharıyla temas ettirilmesi sonucu vakumda metal kaplanması yapılırken kadmiyum, çinko ve kalay tozlarının parça üzerinde kaplanması mekanik kaplama işlemlerini oluşturmaktadır. Mekanik kaplama işleminden önce ve sonra temizleme ve durulama işlemleri uygulanmaktadır (Tünay, 1984).

Montaj, Kalibrasyon ve Kontrol: Montaj ile parçalar birleştirilmekte ve belirli bir bütün oluşturulmaktadır. Kalibrasyon işlemi ile parçada çeşitli referans noktaları belirlenmektedir. Kontrol ile de üretimi biten parçanın istenen kaliteye uygunluğu test edilmektedir (Tünay, 1984).

2.3. Metal Son İşlemleri Endüstrisinde Altkategorilerin Belirlenmesi

Atıksulardaki ağır metal içeriği atıksuyun yapısına bağlı olarak oldukça farklılık göstermektedir. Bu farklılık kullanılan proses yanında daha pek çok faktöre doğrudan

veya dolaylı olarak bağlıdır. Örneğin metal son işlemleri endüstrisinde su kullanımı, atıksu kaynakları, oluşan atıksuların hacimleri ve karakterleri oldukça değişkendir ve işlemden işleme çeşitlilik göstermektedir (Tünay, 1984).

Metal son işlemleri endüstrisinde uygulanan 50 kadar temel işlem bulunmaktadır. Bu işlem ya da prosesler endüstrilerde ana karakteristik özellikleri değişmeksizin üretilecek ürüne bağlı olarak çeşitli şekillerde (varyasyonlarda) uygulanmaktadırlar. Atıksu açısından önem taşıyan temel işlemler arasında elektrokaplama, elektriksiz kaplama, eloksalleme, aşındırma, temizleme, taşlama, parlatma, ısıl işlemler, sıcak daldırma kaplaması vb. prosesleri sıralanmaktadır (Tünay, 1984).

Hammadde kullanımı, üretim prosesleri, ürün cinsi ve üretim kapasitesi, su kullanımı, atıksu karakterleri gibi çeşitli faktörler göz önüne alınarak gerçekleştirilen altkategorizasyon çalışmaları atıksu kalitelerinin belirlenmesinde ve buna bağlı olarak atıksu kontrol ve kısıtlama esaslarının geliştirilmesinde büyük önem taşımaktadır. Örneğin yukarıda sıralanan temel işlemler sonucu açığa çıkan atıksuların birçoğu ağır metal içeriği yönünden zengin olan adi metal içerikli atıksular alt kategorisindedir ve/veya bu alt kategoriyi de içermektedir (Tünay, 1984).

Metal son işlemleri endüstrisinde uygulanan temel işlemlerden kaynaklanan atıksular, karakterleri ve arıtma uygulamaları bakımından yedi farklı grupta ele alınabilmektedir. Bu altkategoriler;

- adi metaller içeren atıksular,
- değerli metal içren atıksular,
- kompleks metal içeren atıksular,
- altı değerlikli krom içeren atıksular,
- siyanür içeren atıksular,
- yağlı atıksular,
- çözücüler (solventler)

olarak sıralanabilmektedir (Kabdaşlı, 1990). Bu atıksu gruplarının her biri karakteristik bir parametre veya parametre grubu ile diğerlerinden ayrılmaktadır.

Örneğin siyanür içeren atıksular altkategorisi siyanür içeren atıksuları, kompleks metal içeren atıksular altkategorisi kompleks olarak bağlı metal içeren atıksuları, adi metal içeren atıksular altkategorisi diğer altkategoriler kapsamına girmeyen tüm atıksu akımlarını kapsamaktadır. Bu altkategorizasyon yaklaşımı çerçevesinde siyanür içeren atıksular altkategorisinden kaynaklanan atıksularda önce siyanür oksidasyonu yapıldıktan sonra metal arıtımı gerçekleştirilmektedir. Kompleks olarak bağlı metal içeren atıksuların arıtımında da diğer gruplardan farklı olarak kompleks olarak bağlı metallerin giderimi sağlanmaktadır. Siyanürlü bileşik içeren kompleks metal atıksuları ise önce siyanür arıtmasından geçirilmekte ve daha sonra metal giderimi gerçekleştirilmektedir.

Adi metal içeren atıksular grubundaki temel kirleticiler metaller ve asitlerdir. Metal kirleticilerin konsantrasyonları oldukça değişkendir ve geniş bir aralıktadır. Bu atıksuların bünyesindeki diğer kirleticilerin konsantrasyonları ise metallere nazaran daha düşüktür (Tünay, 1984).

Değerli metal içerikli atıksularda altın ve gümüş konsantrasyonları açısından önem taşıyan parametrelerdir. Bunların yanında paladyum, rodyum gibi diğer değerli metallerde bulunabilmektedir. (Tünay, 1984).

Kompleks metal içerikli atıksuların ana kaynağı elektriksiz kaplama ve daldırma kaplama banyolarıdır. Kompleks olarak bağlı olan metaller genellikle bakır, çinko, nikel ve kalay olarak sıralanabilmektedir. Metal son işlemleri uygulamalarında sıkça kullanılan kompleks yapıcı maddeler Tablo 2.5'te verilmiştir (Tünay ve diğ.,).

Siyanür içerikli atıksuların esas kaynakları elektrokaplama ve ısıl işlem uygulamalarıdır. Altkategori bazında siyanür konsantrasyonu birkaç bin mg/L olmaktadır (Tünay, 1984).

Altı değerlikli krom içeren atıksular da siyanür içerikli atıksular gibi ayrı akımlar olarak toplanmalı ve arıtılmalıdır. Bu altkategoriden yüksek konsantrasyonlarda altı değerlikli krom içeren akımlar oluşmaktadır (Tünay, 1984).

Yağlı atıksular serbest veya emülsiyon halinde yağ ve çeşitli organik maddeleri içermektedir. Bu doğrultuda uygulanan arıtmanın amacı da yağ ve gres ile zehirli organik maddelerin kontrolüdür (Tünay, 1984).

Atıksu sınıfında ele alınmayan ve tehlikeli atık grubuna dahil edilen çözücüler hiçbir akıma karıştırılmadan ayrı toplanmalı ve uzaklaştırılmalıdır. Bununla beraber durulama ve yıkama işlemleri sırasında söz konusu çözücüler atıksulara karışabilmektedirler (Tünay, 1984).

Tablo 2.5: Yaygın Olarak Kullanılan Kompleks Yapıcı Maddeler

•Amonyak	•Oksin,8-Hidrokinolin
•Amonyum klorür	•Oksinsulfonik asit
•Amonyum hidroksit	•Ftalosiyanin
•Amonyum biflorür	•Potasyum etil ksantat
•Asetilasetan	•Fosforik asit
•Sitrik asit	•Polietilenimin (PEI)
•Kromotropik asit	•Polimetakriloaseton
•Siyanür	•Poli(P-vinilbenEİliminodiasetik asit)
•DTPA	•Rochelle tuzu
•Dipridil	•Sodyum glukonat
•Disulfopirokatekol(PDS)	•Sodyum pirofosat
•Disalisilaldehit 1,2-propilendimin	•Süksinik asit
•Dimerkaptopropanol (BAL)	•Sodyum tripolifosfat
•Ditizon	•Sulfosalisilik asit (SSA)
•Dietil ditiyofosforik asit	•Salisilaldehit
•Etilendiamintetraasetik asit (EDTA)	•Salisilaldoksim
•Etilenbis (EHPG)	•Sodyum hidroksiasetat
•Etilendiamintetra (EDTPO)	•Sodyum Sitrat
•Gliserik asit	•Sodyum florür
•Glikolik asit	•Sodyum malat
•Glukonik asit	•Sodyum amino asetat
•Hidroksietiletilendiamintriasetik asit (HEDTA)	•Tartarik asit
•Hidroksietilidendifosforik asit (HEDP)	•Trisodyum fosfat (TSP)
•HEDDA	•Triflorasetilaseton
•Laktik asit	•Tenoiltrifloraseton
•Malik asit	•Trietilentetramin
•Monosodyum fosfat	•Triaminotrietilamin
•Nitrilotriasetik asit (NTA)	•Trietanolamin (TEA)
•N-Dihidroksietilglisin	•Tetrafenilporfin
•Nitrilometilen fosforik asit (NTPO, ATMP)	•Toluen ditial
•N-Hidroksietiletilendiamin	•Tiyoglikolik asit
•o-Fenantrolin	•Tiyoüre

Metal son işlemleri endüstrisinin altkategorizasyonunu oluşturan atıksu gruplarının endüstride uygulanan temel işlemlere göre dağılımı Tablo 2.6'da verilmiştir (Tünay ve diğ.,).

2.4. Metal Son İşlemleri Endüstrisi Atıksu Karakterizasyonunun Altkategoriler Bazında İncelenmesi

2.4.1. Metal son işlemleri endüstrisinde su kullanımı ve atıksu kaynakları

Metal son işlemleri endüstrisinde başlıca su kullanılan ve dolayısıyla atıksu oluşumu söz konusu olan başlıca işlemler

- durulama,
- soğutma ve yağlama,
- söndürme,
- eksilen çözeltilerin tamamlanması,
- parça temizleme,
- sprey ile boyama,
- gaz yıkama ve hava kirlenmesi önleme ekipmanları,
- montaj ve test

olarak sıralanmaktadır (Tünay, 1984).

Tablo 2.6: Metal Son İşlemleri Endüstrisinde Uygulanan İşlemlere Göre Altkategoriler

İşlemler	İnorganik					Organik	
	Adi Metaller	Değerli Metaller	Kompleks Metaller	Krom (+6)	Siyanür	Yağlar	Çözücüler
Elektrokaplama	X	X		X	X		
Elektriksiz kaplama	X	X	X		X		
Eloksalleme	X			X			
Aşındırma ve kimyasal iş.	X	X	X	X			
Temizleme	X	X	X	X	X	X	X
Talaş kaldırma işlemleri	X					X	
Taşlama	X					X	
Parlatma	X	X				X	
Makine ile parlatma	X			X	X	X	
Perdahlama	X	X			X	X	
Darbe ile şekillendirme	X					X	
Basınçla şekillendirme	X					X	
Kesme	X					X	
Isıl işlem	X				X	X	X
Isıl kesme	X						
Kaynaklama	X						
Sarı kaynak	X						
Lehimleme	X						
Alevle kaplama	X						
Kumlama	X						
Püskürtme ile kesme	X					X	
Elektrik deşarjı ile kesme	X					X	
Elektrokirnyasal işleme	X				X	X	X
Elektron ışını ile işleme	X						
Lazer ile işleme	X						
Plazma ark ile işleme	X						
Ultrasonik işleme	X						
Sinterleme	X						
Lamineleme	X						
Daldırma ile kaplama	X						
Saçma	X						
Buhar kaplaması	X						
Isı ile kaplama	X						
Tuz banyosunda tufal gid.	X					X	
Çözücülerle yağ giderme	X					X	X
Boya sıyırma	X					X	X
Boyama	X					X	X
Elektrostatik boyama	X			X		X	X
Elektroboyama	X						X
Vakumlu metal boyama	X						
Montaj	X					X	X
Kalibrasyon	X					X	
Kontrol	X					X	
Mekanik kaplama	X			X			

Daha önceki bölümlerde açıklandığı gibi metal son işlemleri endüstrisi kapasite ve kullanılan işlemler bakımından çok çeşitlilik göstermektedir. Kullanılan sistemlerin varyasyonları ve kapasiteleri endüstriden endüstriye farklıdır. Bu nedenle üretim bazında her bir işlem için kullanılan su miktarını belirlemek oldukça güçtür. Tablo 2.7 atıksu hacimlerini belirlemek için su kullanımı miktarları hakkında genel bir fikir vermektedir (Tünay, 1984). Su kullanımı olmayan olarak belirtilen işlemlerde işlemden önce veya sonra çeşitli amaçlarla su kullanılmaktadır (Tünay, 1984).

Metal son işlemleri endüstrisinde başlıca atıksu kaynakları:

- uygulanan işlemlerde su kullanımı olanlar,
- hava kirlenmesi kontrol cihazları atıksuları,
- yıkama, temizlik suları

olarak sıralanmaktadır (Tünay, 1984). Amerika'da yapılan bir araştırmada her bir altkategorinin atıksu hacminin toplam atıksudaki payı üzerine yapılan bir değerlendirme Tablo 2.8'de verilmiştir (Tünay, 1984).

Tablo 2.7: Metal Son İşlemleri Endüstrisinde İşlemlere Göre Su Kullanımı

İşlem	Önemli Su Kullanımı	Az Su Kullanımı	Su Kullanımı Olmayan
Elektrokaplama	X		
Elektriksiz kaplama	X		
Eloksalleme	X		
Aşındırma ve kimyasal işleme	X		
Temizleme	X		
Talaş kaldırma işlemleri	X		
Taşlama	X		
Parlatma		X	
Makine ile parlatma	X		
Perdahlama		X	
Darbe ile şekillendirme		X	
Basınçla şekillendirme		X	
Kesme		X	
Isıl işlem	X		
Isıl kesme		X	
Kaynaklama	X		
Sarı kaynak		X	
Lehimleme		X	
Alevle kaplama		X	
Kumlama	X		
Püskürtme ile kesme		X	
Elektrik deşarjı ile işleme		X	
Elektrokimyasal işleme		X	
Elektron ışını ile işleme			X
Lazer ile işleme			X
Plazma ark ile işleme			X
Ultrasonik işleme			X
Sinterleme			X
Lamineleme		X	
Daldırma ile kaplama		X	
Saçma			X
Buhar kaplaması			X
Isı ile kaplama			X
Çözücü ile yağ giderme		X	
Boya sıyırma	X		
Boyama	X		
Elektrostatik Boyama	X		
Elektroboyama	X		
Vakumlu metal boya			X
Montaj		X	
Kalibrasyon			X
Kontrol	X		
Mekanik kaplama	X		

Tablo 2.8: Her Bir Altkategorinin Atıksu Hacminin Toplam Atıksudaki Payı Üzerine Yapılan Bir Değerlendirme

Altkategori	Toplam atıksudaki hacim aralığı	Ortalama
Adi metaller içeren atıksular	%1.4-100	%67.6
Değerli metal içren atıksular	%20.1	
Kompleks metal içeren atıksular	%11.9	
Siyanür içeren atıksular	%1.4-29.6	%14.6
Altı değerlikli krom içeren atıksular	%23.4	
Yağlı atıksular	%0-31.7	%6.4

2.4.2. Metal son işlemleri endüstrisinde kirletici parametreler ve arıtma yöntemleri

Metal son işlemleri endüstrisinden kaynaklanan atıksularda bulunabilen metal konsantrasyonları altkategoriler bazında Tablo 2.9'da verilmiştir (Tünay, 1984). Bu tablodan da görülebileceği gibi antimon, arsenik, berilyum, civa, selenyum, talyum, baryum, kobalt, vanadyum, itriyum ve molibden çok düşük konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Tablo 2.9'da verilen konsantrasyonlar çoğu metal için getirilen deşarj limitlerinin altında kalmaktadır. Dolayısıyla deşarj limitlerinin altında kalan konsantrasyonlar durumunda ilgili metalin arıtma ihtiyacı söz konusu olmamaktadır. Bununla birlikte kadmiyum, krom, bakır, kurşun, nikel, çinko ve gümüş arıtma veya geri kazanım ihtiyacı bulunan parametreler olarak ortaya çıkmaktadır. Genel olarak metal son işlemleri endüstrisinde atıksuların kontrolü ve kalite ölçütlerine baz oluşturacak parametreler;

- kadmiyum,
- toplam krom,
- bakır,
- kurşun,
- nikel,
- çinko,
- gümüş,

- toplam askıda katı madde,
- siyanür,
- florür,
- toplam fosfor,
- yağ ve gres,
- toplam zehirli organik maddeler,
- pH olarak belirtilmiştir. Tablo 2.10'da altkategoriler bazında metal ve organik kirleticiler dışındaki kirletici parametre konsantrasyonları verilmiştir (Tünay, 1984).

Tablo 2.9: Metal Son İşlemleri Altkategorileri Atıksularında Metal Konsantrasyonları(mg/L)

	Adi Metaller				Değerli Metaller				Kompleks Metaller				Yağlı Atıksular			
	Min.	**Maks.**	**Ort.**	**Med.**	**Min.**	**Maks.**	**Ort.**	**Med.**	**Min.**	**Maks.**	**Ort.**	**Med.**	**Min.**	**Maks.**	**Ort.**	**Med.**
Antimon	0.0	0.43	0.007	0.0									0.001	0.603	0.175	0.016
Arsenik	0.0	0.064	0.005	0.0									0.002	0.115	0.022	0.010
Berilyum	0.0	0.044	0.008	0.005									0.0005	0.110	0.012	0.002
Kadmiyum	0.0	21.5	0.613	0.001					0.0	3.65	0.247	0.0	0.001	1.70	0.104	0.012
Krom	0.0	35.4	2.10	0.105									0.005	15.0	1.190	0.133
Bakır	0.0	500.0	14.2	0.175					0.0	62.6	10.0	5.9	0.00	21.0	1.790	0.271
Kurşun	0.0	42.3	1.25	0.053					0.0	3.61	0.372	0.0	0.008	390.0	12.0	0.130
Civa	0.0	0.4	0.005	0.0									0.000	0.025	0.003	0.001
Nikel	0.0	415.0	19.4	0.078					0.0	294.0	22.5	0.55	0.001	5.70	0.628	0.105
Selenyum	0.0	0.06	0.007	0.005									0.001	0.050	0.009	0.005
Gümüş	0.0	0.08	0.006	0.0	0.0	600.0	69.0	0.243					0.001	22.1	0.851	0.02
Talyum	0.0	0.062	0.008	0.003									0.001	0.50	0.113	0.025
Çinko	0.0	16500.0	312.0	0.393					0.02	17.6	3.05	0.21	0.004	80.0	8.32	1.20
Baryum	0.0	0.017	0.032	0.029												
Bor	1.67	4.0	3.14	3.76												
Kobalt	0.0	0.023	0.007	0.0												
Altın					0.0	42.7	9.27	0.56								
İridyum																
Molibden	0.0	0.300	0.102	0.018												
Palladyum					0.0	0.120	0.023	0.00								
Platin																
Radyum					0.0	0.22	0.018	0.00								
Kalay	0.0	14.7	1.04	0.0					0.0	6.60	0.5	0.0				
Titanyum	0.0	4.30	0.493	0.006												
Vanadyum	0.0	0.216	0.066	0.023												
İtriyum	0.0	0.02	0.01	0.01												

Tablo 2.10: Metal Son İşlemleri Endüstrisi Atıksularında Bulunan Diğer Kirletici Parametrelerin Konsantrasyonları (mg/L) (Tünay, 1984)

Parametre	Adi Metaller Alt.				Kompleks Metaller Alt.				Siyanür İçeren Atıksular Alt.				Yağlı Atıksular Alt.			
	Maks.	**Min.**	**Ort.**	**Med.**	**Maks.**	**Min.**	**Ort.**	**Med.**	**Maks.**	**Min.**	**Ort.**	**Med.**	**Maks.**	**Min.**	**Ort.**	**Med.**
Siyanür	42.3	0	1.25	0.05					1680	0.05	298	77.4	0.53	0	0.04	0.005
Florür	36.1	0	4.3	0.9												
Fosfor	76.7	0	7.7	3.1	101	0.2	23	8.2								
TAM	151000	285	16200	2710	83	0	16.3	3.3								
Amonyak	270	0	42.4	6.4												
Yağ ve Gres	802000	4.7	40700	6060									80200	65	41000	6100

Metal son işlemleri endüstrisinde altkategori bazında atıksuların temel karakterleri ve bu altkategori gruplarına uygulanan arıtma şekilleri Tablo 2.11'de verilmiştir (Tünay, 1984).

Tablo 2.11: Atıksuların Temel Karakteri ve Uygulanan Arıtmanın Esas Fonksiyonu

Atıksu	**Temel Atık Türü**	**İlk Arıtma**	**Son Arıtma**
Adi metaller	İnorganik	–	Metal giderme*
Değerli metaller	İnorganik	Değerli metal geri kazanma	–
Kompleks metaller	İnorganik	–	Kompleks metal giderme
Altı değerlikli krom	İnorganik	Krom indirgeme	Metal giderme
Siyanür	İnorganik	Siyanür oksitleme	Metal giderme
Yağlar	Organik	Yağ giderme	Metal giderme
Çözücü	Organik	–	Geri kazanma veya ayrı uzaklaştırma

* Atıksulardaki değerli metal dışındaki kirleticilere bağlı olarak saptanan

Tablo 2.12'de metal son işlemleri atıksularına uygulanan arıtma teknolojileri ve bunların uygulama yerleri, Tablo 2.13'te ise teknolojilerin atıksu tipine göre uygulanabilirlikleri gösterilmiştir.

Tablo 2.12: Arıtma Teknolojilerinin Uygulamaları

Arıtma Yöntemi	**Metal Son İşlemlerine Göre Uygulama**
Aerobik Ayrışma	Yağların parçalanması ve organik maddelerin giderilmesi
Karbon Adsorpsiyonu	Organik maddelerin ve eser metallerin giderilmesi
Santrifüj	Çamur suyunu almak ve yağ giderme
Kimyasal Redüksiyon	Kromat ve kromik asit arıtımı
Kimyasal Redüksiyon-Çöktürme	Kompleks metallerin giderilmesi
Birleştirme	Yağ giderme
Diyatome toprağı ile Filtrasyon	Askıda katı madde ve metal hidroksitlerin giderilmesi
Elektrokimyasal Oksidasyon	Serbest siyanür ve siyanatların bozulması
Elektrokimyasal Redüksiyon	Metal son işlemleri ve soğutma kuleleri blöflerinde kromun indirgenmesi
Buharlaştırma	Proses kimyasal maddelerin konsantre hale getirilmesi ve geri kazanılması
Demir Sülfatla Çöktürme	Siyanür ve kompleks metallerin giderilmesi
Flotasyon	Askıda katı madde ve yağ giderilmesi
Granüler yatak filtrasyonu	Çökeltme tankı çıkış suyunda katıların giderilmesi
Gravitasyonla çamur yoğunlaştırma	Çökeltim tankı çamurunun suyunu almak
Yüksek pH'ta Çöktürme	Kompleks metallerin giderilmesi
Hidroksit çöktürmesi	Çözünmüş metallerin giderilmesi
Çözünmeyen Nişasta ksantatları	Çözünmüş metallerin giderilmesi
Entegre adsorpsiyon	Boya ve emülsiyon halindeki yağların giderilmesi
İyon değiştirme	Çözünmüş metallerin giderilmesi ve geri kazanılması
Membran filtre	Askıda madde ve çözünmüş metallerin giderilmesi
Klorla oksidasyon	Siyanür ve siyanatların bozulması
Hidrojen peroksitle oksidasyon	Siyanür bozulması ve metal giderilmesi
UV radyasyonu ve ozonla oksidasyon	Siyanür ve siyanatların bozulması
Turba adsorpsiyonu	Çözünmüş metallerin giderilmesi
Basınç filtrasyonu	Çamur suyuna alma veya askıda madde giderme
Reçine adsorpsiyonu	Organik madde giderimi
Ters Osmoz	Suyun yeniden kullanımı için çözünmüş tuzların gideril.
Çökeltme	Askıda madde ve metal giderimi
Sıyırma	Serbest yağ giderilmesi
Çamur kurutma yatakları	Çamur suyunu giderme
Sülfür Çöktürmesi	Çözünmüş metallerin giderilmesi
Ultrafiltrasyon	Yağ ve askıda madde giderimi ve boya saflaştırma
Vakum filtrasyon	Çamur suyunu giderme

Tablo 2.13: Arıtma Teknolojilerinin Atıksu Tiplerine Uygulanabilirliği

Teknoloji	Adi Metaller	Değerli Metaller	Kompleks Metaller	Krom İçeren	Siyanür İçeren	Yağlı Atıklar	Çözücü Atıkları	Çamur	Proses İçi
Aerobik ayrışma						X	X		
Karbon adsorpsiyonu	X	X	X			X	X		
Santrifüj						X		X	
Kimyasal redüksiyon				X					
Birleştirme						X			
Diyatome toprağı ile filtrasyon	X	X	X			X	X		
Elektrokimyasal oks.					X				
Elektrokimyasal redüksiyon				X					
Elektrokimyasal reje.				X					X
Elektrodiyaliz				X					X
Elektrolitik geri kaza.	X	X							X
Emülsiyon kırma						X			
Buharlaştırma	X	X	X	X	X				X
Flotasyon	X		X			X			
Granüler yatak filtrasyon	X	X	X						
Gravitasyonla çamur yoğunlaştırma								X	
Yüksek pH çöktürme			X						
Hidroksit çöktürmesi	X	X	X		X				
Çözünmeyen nişasta ksantatları	X	X	X						
İyon değiştirme	X	X	X	X	X				X
Membran filtrasyon	X	X	X						
Klorla oksidasyon					X				
Hidrojen peroksitte oksidasyon					X				
Ozonla oksidasyon					X				
UV Radyasyonu ve ozonla oksidasyon					X				
Turba adsorpsiyonu	X	X	X						
Basınç filtrasyonu	X	X	X						
Reçine adsorpsiyonu						X	X		
Ters osmoz	X	X	X			X	X		
Çökeltme	X	X	X						X
Sıyırma						X			
Çamur kurutma yatakları									
Sülfür çöktürmesi	X	X	X	X				X	
Ultrafiltrasyon	X	X	X			X	X		X
Vakum filtrasyon								X	

2.5. Kompleks Olarak Bağlı Metal İçeren Atıksuların Arıtımı

Metal son işlemleri endüstrisinde kompleks olarak bağlı metal içeren atıksular aşındırma ve kimyasal işleme, elektriksiz kaplama ve temizleme işlemlerinden kaynaklanmaktadır. Bu işlemler esnasında oluşan atıksularda bulunabilen metaller ise Tablo 2.14'de verilmiştir. (Kabdaşlı, 1990).

Tablo 2.14: Kompleks Olarak Bağlı Metal İçeren Atıksulardaki Metal Konsantrasyonları

Metal	Konsantrasyon (mg/L)			
	Minimum	**Maksimum**	**Ortalama**	**Medyan**
Kadmiyum	0.0	3.65	0.247	0.0
Bakır	0.0	62.6	10.0	5.9
Kurşun	0.0	3.61	0.372	0.0
Nikel	0.0	294.0	22.5	0.55
Çinko	0.02	17.6	3.05	0.21

Elektriksiz kaplama işleminde kullanılan ana kimyasal maddeler sodyum hipofosfat ya da formaldehit gibi indirgeyiciler, Rochelle tuzu, etilendiamintetraasetik asit (EDTA), sodyum sitrat gibi çeşitli kompleks yapıcı maddeler ve kaplanacak metal olarak sıralamak mümkündür. Kimyasal işleme ve aşındırma banyoları metal tuzlarını, alkali yapıcıları ve kompleks yapıcı maddeleri içermektedir. Siyanür ve amonyak kompleks yapıcı maddeler metalin kaplama potansiyelini artırmak amacı için kullanılmaktadır. Kalsiyum ve magnezyum tuzları içeren banyoların alkali temizleme çözeltileri ile sertlik giderme işleminde de kompleks yapıcı maddeler kullanılmaktadır (Kabdaşlı, 1990).

Metal son işlemleri endüstrisinden yukarıda da bahsedilen işlemlerden kaynaklanan kompleks olarak bağlı ağır metal içeren atıksular ayrı bir altkategori çerçevesinde ele alınmakta ve arıtma ihtiyacı da bu yaklaşıma göre karşılanmaktadır. Kompleks olarak bağlı ağır metal içeren atıksuların arıtımında literatürde bahsedilen standart bir arıtma uygulaması bulunmamaktadır. Ancak pratikte en çok yüksek pH'da hidroksit çöktürme uygulaması ile karşılaşılmaktadır. Kompleks olarak bağlı ağır metal içeren atıksuların arıtımı için uygulanan diğer arıtma yöntemleri ise kimyasal indirgeme-

çöktürme işlemi, iyon değişimi, membran filtrasyonu ve demir sülfatla çöktürme yöntemleri olarak sıralanabilmektedir (Kabdaşlı, 1990).

Kompleks olarak bağlı metal içeren atıksuların arıtımında uygulanan kimyasal indirgeme-çöktürme prosesinde metal kompleksini kırmak üzere pH düşürülmekte ve indirgeyici ilavesiyle metaller hidroksit olarak çökebilecek serbest iyonlara dönüştürülmektedir. Daha sonra çözelti pH'sı artırılarak metaller hidroksit olarak çöktürülür. Kompleks olarak bağlı metal altkategorisi atıksularının arıtımında uygulanan hidroksit çöktürmesi adi metal içeren atıksuların arıtımında uygulanan hidroksit çöktürme yöntemi ile esas olarak aynı prensibe dayanmaktadır (Kabdaşlı, 1990).

2.5.1. Hidroksit çöktürmesinin temel esasları

Kompleks olarak bağlı metal içeren atıksular bünyelerinde kompleks bileşikler bulunduran akımlardır. Kompleks bileşikler ise bir veya daha fazla merkezi atoma ligand adı verilen iyon veya moleküllerin atomu kuşatarak bağlanması ile oluşmaktadır (Tünay, 1996). Bu merkezi atomlar çoğunlukla metallerdir. Bir merkezi atomun ligandlarla yapacağı bağ sayısı koordinasyon sayısı olarak tanımlanmaktadır. Bağlanma koordinasyon bağı ile gerçekleşmektedir. Koordinasyon bağı bir elektron çifti olup, merkezi atomlar elektron alıcısı, ligandlar elektron vericisi olarak hareket etmektedir. Buna göre serbest elektron çifti verebilen moleküller ligand olarak kompleks vermeye eğilimlidir. Hemen bütün metallerin de elektron çifti almaya eğilimleri vardır. Kompleks bileşiklerin denge denklemleri ise kompleks oluşumu yönünde;

$$\text{Ligand} + \text{merkezi metal iyonu} \Leftrightarrow \text{kompleks bileşik} \qquad \textbf{(2.1)}$$

olarak yazılmaktadır. Bu kompleksasyon reaksiyonu için denge denklemi ise,

$$\beta = \frac{[Kompleks]}{[Ligand][Merkezi\ Metal\ İyonu]} \qquad \textbf{(2.2)}$$

şeklinde tanımlanmaktadır. Buradaki denge sabiti de stabilite sabiti adını almaktadır. Stabilite sabiti ne kadar büyükse kompleks o kadar kararlıdır. Ligandlar diğer bir terimle kompleks yapıcı maddeler organik veya inorganik formda bulunabilmektedir Kabdaşlı (1990). Doğal sularda bulunan H_2O, OH^-, HCO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-} ve polifosfatlar

gibi çeşitli inorganik ligandların Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+} ve K^{+} gibi metallerle yaptıkları kompleks formlar nötr pH seviyelerinde ve seyreltik çözeltilerde önem taşımazken pH'nın yükselmesiyle kompleks oluşumu da artmaktadır. Organik ligandlara en iyi örnek ise çeşitli endüstriyel faliyetler sonucu atıksularda bulunan EDTA ve NTA olarak verilebilmektedir. Diğer taraftan sularda hümik asitler gibi doğal olarak da ligand yapısında maddeler bulunmaktadır (Tünay, 1996).

Kompleks formlar bulunduğunda metallerin çözünürlükleri faz diyagramları kullanılarak çalışılmaktadır. Bu faz diyagramlarının yorumlanması çözelti içerisinde maddelerin sayısına eşit olan denklemlerin çözülmesiyle olmaktadır. Özellikle asidik sistemlerde ve pH'ya dayalı çöktürmede pH en önemli parametredir. Faz diyagramları da çözünürlük-pH ilişkisini, her bir bileşiğin çözünürlüğünü ve optimum pH gibi kritik noktaları ortaya koymaktadır. Bir sistemde ligandlar, ligand-metal komplekslerinin stabilite sabitleri göz önünde bulundurularak sistemdeki diğer bileşenlerle ilişkilerinin tanımlanması ile gruplara ayrılmışsa ligand olmayan çözeltide çözünürlük değişimi toplamı metal diyagramlarından tayin edilebilmektedir (Tünay ve Kabdaşlı, 1994).

Hidroksit çöktürmesi ağır metallerin hidroksitlerinin çözünürlüğünün çok düşük olması esasına dayanmaktadır. Ancak bir katı maddenin çözünürlüğü ise kompleks oluşumu ile artar. Ortamda kuvvetli kompleks yapıcı inorganik ve organik iyonlar bulunması ağır metallerin çözünürlüğünü de önemli ölçüde artırır. Hidroksit çöktürmesinin uygulanabilmesi için metallerin serbest halde veya zayıf komplekslerle bağlı olmaları gerekmektedir. Bir metal iyonunun sudaki hidroksil, klorür gibi zayıf kompleks yapıcılarla yaptığı kompleksler metal iyonlarının sudaki konsantrasyonunun minimum olduğu noktayı belirten optimum pH'nın belirlenmesi açısından önemlidir. Metallerin hidroksil ligandı ile yaptıkları bileşikler olarak tanımlanan hidroksokompleksler söz konusu olduğunda kompleks oluşumu düşük pH'larda önem taşımamaktadır. Ancak pH'nın artması ile hidroksokomplekslerin konsantrasyonları da artmaktadır. Metal iyonun çözünürlük çarpımına bağlı olarak metal giderimi için pH'nın artırılması gerekmektedir. Bu iki olayın sonucu olarak çözeltideki metal iyonu konsantrasyonu belli bir pH'ya kadar azalmakta, daha sonra kompleks oluşumu olayı ağır bastığı için artmaya başlamaktadır. Bu minimum

çözünürlüğün elde edildiği pH optimum pH olarak adlandırılmaktadır (Kabdaşlı, 1990).

Kuvvetli kompleksler ile bağlı metallerin pH 9-10 civarında uygulanan hidroksit çöktürmesi ile giderilmeleri komplekslerin metali suda tutmalarından dolayı mümkün değildir. Yüksek pH'da hidroksit çöktürmesi yönteminde ise suyun pH'sı kireç ve sodyum hidroksit gibi alkali madde ilavesi ile 12 ve üssüne çıkartılıp kompleks halde bulunan metallerin serbest hale gelmeleri sağlanır. Bu amaç doğrultusunda organik ligandı kompleks olarak bağlayabilecek bir katyonun ortama ilave edilmesi ile metalin serbest forma dönüştürülerek hidroksit katı fazı olarak çöktürülmesi gerçekleştirilir. Bu işlevi görebilecek katyonun zehirli olmaması ve organik ligandı etkin bir şekilde kompleks olarak bağlayabilmesi gerekmektedir. Kompleks olarak bağlı metal içeren atıksuların arıtımında özellikle kalsiyum başarılı sonuçlar vermektedir. Kalsiyumun yüksek dozajlarında ortama eklenmesiyle metaller serbest forma dönüştürülebilmekte ve metal hidroksitler olarak çöktürülebilmektedir. Ancak organik ligand kalsiyum ile kompleks oluşturarak hiçbir değişime uğramadan arıtılmış atıksuların bünyesinde kalmaktadır. Bu sebeple kompleks olarak bağlı metal içeren atıksulardan hem ağır metal hem de organik madde giderimi sağlanamamaktadır (Kabdaşlı, 1990; Tünay ve Kabdaşlı, 1994).

Yüksek pH'da hidroksit çöktürme sonucu oluşan bu metallerin çözünmeyen tuzları genelde çok küçük kristaller oluşturdukları için çökelmeye yardımcı olmak için alüminyum sülfat, demir (II) sülfat ve demir (III) klorür gibi koagülanların ve polielektrolit gibi koagülasyon yardımcılarının kullanımı yaygındır. Her metal için ayrı ayrı denenerek kullanılabilecek olan yüksek pH'da hidroksit çöktürmesi uygulamasının etkin bir çökeltme yapılsa dahi arıtılmış suda dağılmış katı halde metal bulunacağından yüksek verimler için çökeltme sonrası filtrasyon ihtiyacı vardır (Tünay, 1996).

Hidroksitleri halinde çöken metaller için kimyasal çöktürme mekanizması aşağıda gösterilmiştir.

$$M^{2+}+2OH^{-}\leftrightarrow M(OH)_2(k)\downarrow \qquad \textbf{(2.3)}$$

Burada M metal iyonlarını, OH^- çöktürücü iyonu, $M(OH)_2$ ise katı metal hidroksitlerini göstermektedir.

Etkin metal giderimlerinin elde edilebilmesi için hidroksit çöktürmesinin söz konusu metalin optimum pH değerinde yürütülmesi gerekmektedir. Hidroksit çöktürmesinde her metalin optimum pH'sı farklı değerler aldığından arıtılacak atıksuda birden fazla ağır metal bulunması durumunda uygulama pH'sının seçimi proses verimi açısından önem taşımaktadır. Atıksuyun birden fazla metal içermesi durumunda her metalin optimum pH'sında yürütülen kademeli çöktürme ya da söz konusu metal çözünürlüklerinin deşarj standartları dikkate alınarak seçilen tek bir pH değerinde çöktürme gerçekleştirilebilmektedir. Bu seçimde bünyesinde birden fazla metal içeren atıksuların arıtımında optimum pH değerlerinin birbirine olan yakınlığı önem taşımaktadır. Optimum pH'ları birbirine çok yakın olan metaller durumunda deşarj standartlarının sağlanacağı ortak bir pH değerinin bulunması olası iken optimum pH'ları birkaç pH birimi farklı olan metaller durumunda tek bir pH değerinin sağlanması daha zor bir ihtimal olarak görünmektedir (Tünay, 1994).

Sıcaklık, iyonik güç, kompleks bileşiklerin mevcudiyeti, alkalinite, tamponlama kapasitesi ve diğer katı fazların oluşumu gibi pek çok faktör metal hidroksitlerinin çözünürlüğünü etkilemektedir. Flokülanların eklenmesiyle organik ve inorganik maddelerin, çözünmüş ya da emülsifiye yağların ve mikrokirleticilerin floklara adsorpsiyonu ile askıda maddelerin, ağır metallerin ve diğer kirleticilerin giderimi sağlanmaktadır. Bütün çöktürme-sedimantasyon proseslerinde olduğu gibi hidroksit çöktürmesi yönteminin performansı da katı fazı ayırma basamağı tarafından belirlenmektedir (Tünay, 1994).

Hidroksit çöktürmesi, uygulamasının kolaylığı, basit ekipman ihtiyacı ve bunların ucuz olması, güvenli işletimi, yüksek konsantrasyonlarda metal içeren atıksuların etkin şekilde arıtılabilmesi ve özellikle çöktürme vasıtası olarak kirecin kullanılması durumunda düşük maliyeti gibi avantajlara sahiptir. Ancak proses sonucu göreceli yüksek miktarda çamur oluşumu en önemli dezavantajıdır. Ayrıca metaller farklı pH değerlerinde minimum çözünürlüklere ulaşmaktadır. Bu sebeple atıksuda bulunan bütün metaller için yüksek giderim değerlerine bazı hallerde iki aşamalı arıtım sonucu ulaşılmaktadır (Tünay, 1994).

2.6. Diğer Ağır Metal Giderme Yöntemleri

2.6.1. Karbonat, sülfat ve klorür çöktürmesi

Karbonat çöktürmesi hidroksit çöktürmesi ile beraber ya da ayrı olarak uygulanmaktadır. Hidroksit çöktürmesinden esas farklılığı oluşan formların (az çözünen metal karbonatları) çözünürlüklerinin karbonat konsantrasyonunun da bir fonksiyonu olmasıdır. Bu uygulamada düşük metal çözünürlüklerinin elde edilmesi hidroksit çöktürmesindeki optimum pH ayarlaması yerine pH değerleriyle birlikte karbonat dozajına da bağlı olmaktadır. Ancak karbonat çöktürmesini kısıtlayan esas neden çökelme kinetiğidir. Literatürde karbonat çöktürmesinin ağır metal gideriminde performansını belirlemek için çinko, kadmiyum ve nikel metalleriyle yapılan çalışmalar çıkışta bulunan metal konsantrasyonlarının teorik olarak hesaplanan çözünürlüklerinin üzerinde olduğunu göstermektedir. Ancak yine literatürde hidroksit çözünürlüğü yüksek olan kurşun gibi bazı ağır metallerin gideriminde karbonat çöktürmesinin etkili olduğu belirtilmektedir (Kurniawan ve diğ., 2006).

Sülfat çöktürmesi ile kurşun gideriminde çıkışta 2 mg/L değerinde kurşun giderimi sağlamak için pH 3.5-5.5 değerlerinde en az stokiyometrik oranın iki katı sülfat tuzları dozlaması gerekmektedir. Sülfat çöktürmesi çoğunlukla baryum gideriminde kullanılmaktadır. Çöktürme sonrası 1mg/L civarındaki çıkış baryum konsantrasyonu baryuma stokiyometrik sülfat dozu (Ba/SO_4:1M/1M) ile sağlanabilmektedir. Klorür çöktürmesi özellikle siyanür oksidasyonu ile birlikte gümüş giderimi ve geri kazanımı için uygulanmaktadır (Kurniawan ve diğ., 2006).

2.6.2. Flotasyon

Flotasyon sıvı fazda bulunan katıların ya da dispers formdaki sıvıların gaz kabarcıklarına tutunarak ayrılması şeklinde gerçekleştirilen bir arıtma yöntemidir. Kabarcıklara tutunan ağır metal içerikli partiküller gaz kabarcıklarının yükselmesiyle çözeltiden ayrılmaktadır. Flotasyon yöntemi çöktürme ile ayırımdan daha kısa sürede gerçekleşmektedir. Ancak bazı durumlarda partiküllerin tamamı sistemden uzaklaştırılamamaktadır (Kurniawan ve diğ., 2006).

2.6.3. Membran Filtrasyon

Ağır metal gideriminde partikül büyüklüğüne bağlı olarak kullanılan başlıca filtrasyon yöntemleri ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmozdur.

Ultrafiltrasyon membranları por büyüklüğü dağılımı ve molekül ağırlığı alanına (1000-10000 Da{kg/kmol}) bağlı olarak ağır metal, makromolekül ve askıda katıların gideriminde kullanılmaktadır. Ultrafiltrasyon membranları ile ağır metal gideriminde çitosan kullanılabilmektedir. Çitosan bağlarındaki amino gruplar metal bağlanması için koordinasyon alanı olarak işlev görmektedir. Çitosan ve metal iyonları

$$M^{2+} + nRNH_2 \Leftrightarrow M-(RNH)_n^{2+} \quad \textbf{(2.4)}$$

reaksiyonu uyarınca kompleks bileşikler oluşturmaktadır. M ve RNH_2 sırasıyla metali ve çitosandaki amino grubu göstermektedir.

Nanofiltrasyon ultrafiltrasyon ve ters osmoz membranları arasında yer almaktadır. Genel olarak metal konsantrasyonu 2000 mg/L atıksulara uygulanmaktadırlar. Nanofiltrasyonun ayırma mekanizmasındaki Donan etkisi ve iyon seçici olmaları önemli ve farklı bir özelliktir (Kurniawan ve diğ., 2006).

Ters osmoz uygulamasında, basınçlı ortamda çalışan membranın içinde filtrasyon gerçekleşmektedir. Membran ile atıksu ve temiz su birbirinden ayrıldığında, temiz su tarafından konsantre kısma yani atıksu tarafına doğru akış olmaktadır. Bu akış ozmotik basınç dengeye ulaşıncaya kadar devam etmektedir. Fakat konsantre çözelti tarafına ozmotik basıncı aşacak miktarda bir statik basınç uygulandığında akış öncekinin tersi yönde membrandan preslenebilmektedir. Böylece basınç uygulanan yönde sadece konsantre akım kalmaktadır. Yöntemin maliyetinin yüksek oluşu ve ikincil bir arıtma ihtiyacı gibi dezavantajları bulunmaktadır (Kurniawan ve diğ., 2006).

2.6.4. İyon Değiştirme

İyon değiştirme bir katı maddenin temasta bulunduğu sıvıdan belirli iyonları alıp, buna karşılık ekivalen miktarda diğer iyonları sıvıya vermesi esasına dayanan bir fizikokimyasal arıtma yöntemidir. İyon değiştirme değerli metallerin geri

kazanımında yaygın olarak kullanılmaktadır. İyon değişimi uygulamasında ağır metal giderim mekanizması

$$nRSO_3^- - H^+ + M^{n+} \Leftrightarrow nRSO_3^- - M^{n+} + nH^+ \quad \textbf{(2.5)}$$

reaksiyonu ile ifade edilmektedir. Burada $-RSO_3^-$, iyon değiştiricideki anyonik grubu, M, metal katyonu ve n, metal iyonların oksidasyonuna bağlı olan reaksiyon katsayısını göstermektedir (Kurniawan ve diğ., 2006).

İyon değiştiricinin özelliklerine bağlı olarak (asidik şartlarda pH 2-6) iyon değişimi ile ağır metal giderimi etkin bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir. İyon değiştirme yönteminin avantajları, çamur oluşumunun söz konusu olmaması, basit ve kullanışlı ekipmanlara ihtiyaç duyulması ve uygulama süresinin kısa olması şeklinde sıralanmaktadır. Bu yöntemin maliyetinin yüksek olması, bütün ağır metallerin arıtımı için uygulanamaması ve tek başına yeterli olmaması gibi dezavantajları bulunmaktadır (Kurniawan ve diğ., 2006).

2.6.5. Elektrodiyaliz

Elektrodiyaliz elektriksel potansiyelin sağlanmasıyla çözeltideki yüklü parçacıkların iyon değiştirici membrandan geçtiği bir prosestir. Bu amaç ile kullanılan membranlar genellikle anodik ve/veya katodik yapıdaki ince yapılı plastik malzemelerdir. İyonik yapıdaki bir çözelti ile membrana besleme yapıldığında anyonlar anyon değiştiriciden geçerek anoda, katyonlar da katyon değiştiriciden geçerek katoda taşınmaktadır. Sistem askıda madde ve pH kontrolü gerektirmektedir (Kurniawan ve diğ., 2006).

Literatürde, elektrodiyaliz yöntemi ile metal konsantrasyonu 1000 mg/L'den fazla atıksuların etkili biçimde arıtılamadığı belirtilmektedir. Ancak metal konsantrasyonu 20 mg/L'den az olması durumunda etkin bir arıtma yöntemi olarak kullanılabilmektedir. Bir membran prosesi uygulaması olduğundan temiz besleme, işletiminin dikkatle yürütülmesi ve periyodik olarak bakım ihtiyacı bulunmaktadır. Yöntemin ağır metal giderimi açısından avantajı Cr, Cu gibi metallerin geri kazanımını sağlaması, etkin bir giderim yapması ve suyu istenilen düzeyde arıtılabilmesi olarak sıralanabilmektedir (Kurniawan ve diğ., 2006).

2.6.6. Membran Elektrodiyaliz

Membran elektrodiyaliz elektrolitik potansiyelle yürütülen kimyasal bir prosestir. Metal son işlemleri endüstrisi atıksularında, ağır metal gideriminde kullanılmaktadır. Bu amaç doğrultusunda;

- konvansiyonel metal katot (elektro kazanım),
- yüksek yüzey alanlı katot,

olmak üzere iki tip katot kullanılmaktadır. İyon değiştirici bir membrana elektrik potansiyel uygulandığında anotta oksidasyon reaksiyonları;

$$M_1 \Leftrightarrow M_1^{n+} + ne^- \quad \textbf{(2.6)}$$

$$4OH^- \Leftrightarrow 2H_2O + O_2\,4e^- \quad \textbf{(2.7)}$$

$$2Cl^- \Leftrightarrow Cl_2 + 2e^- \quad \textbf{(2.8)}$$

katotta ise redüksiyon reaksiyonları;

$$M_2^{n+} + ne^- \Leftrightarrow M_2 \quad \textbf{(2.9)}$$

$$2H_2\,2e^- \Leftrightarrow H_2(g) \quad \textbf{(2.10)}$$

meydana gelmektedir. Bu reaksiyonlarda M metali, n reaksiyon katsayısını göstermektedir. Bu yöntemin yüksek enerji ihtiyacı, işletme maliyetinin artması açısından bir dezavantajdır (Kurniawan ve diğ., 2006).

2.6.7. Adsorpsiyon

Adsorpsiyonun genel olarak temel mekanizması sıvı fazdaki bileşiğin katı faza taşındığı ve bu fazda fiziksel ve/veya kimyasal olarak bağlandığı bir kütle transfer prosesi şeklindedir. Geniş yüzey alanı, yüksek absorplama kapasitesi ve yüzey reaksiyonları gibi özelliklerinden dolayı Ni(II), Cr(VI), Cd(II), Cu(II), Zn(II), gibi metallerin gideriminde absorban olarak aktif karbon kullanılmaktadır. Literatürde ağır metal gideriminde kullanılan 100 kadar sorban olduğu belirtilmektedir (Kurniawan ve diğ., 2006).

2.7. Ağır Metal Giderme Amacı ile Yapılan Çalışmalar

Su ve endüstriyel atıksulardan ağır metal giderimi yukarıda tanıtılan fizikokimyasal yöntemlerle gerçekleştirilebilmektedir. Kimyasal çöktürme, adsorpsiyon, membran prosesler, elektrolitik membran prosesleri ile yapılmış pek çok çalışma bulunmaktadır. Bu konuda literatürde yer alan bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Tünay ve diğerleri (1994), Cd(II) ve Cu(II) içerikli sentetik olarak hazırlanmış numunelerin kapalı sistemde hidroksit çöktürmesi ile giderimini incelemişlerdir. Bu çalışmada Ca(II) ve Na inorganik katyonları atıksuda bulunan NTA ve EDTA ligandları ile ligand paylaşıcılar olarak kullanılmıştır. Başlangıç Cd(II) konsantrasyonu 37 mg/L, optimum pH 11 ve çöktürücü olarak $Fe(OH)_3$ kullanıldığı deney koşullarında % 96 Cd(II) giderim verimi ve başlangıç Cu(II) konsantrasyonu 16 mg/L, optimum pH 9.5, çöktürücü olarak $Mg(OH)_2$'in kullanıldığı ve yine 24 saat süren deneyler sonucu % 80 Cu(II) giderimi olduğu belirtilmektedir. Çalışmada ayrıca sadece Ca(II) katyonunun her iki ligandla da etkin şekilde bağlandığı ve pH 11'de Cd(II) çözünürlüğünü belirleyen en baskın unsurun EDTA olduğu gösterilmektedir.

Charerntanyarak (1999), yaptığı çalışmada Zn(II), Cd(II) ve Mn(II) içerikli sentetik olarak hazırlanmış numuneye sülfür ile çöktürme ve daha sonra koagülasyon/flokülasyon prosesini uygulamıştır. Başlangıç metal konsantrasyonları sırasıyla 450, 15, 1085 mg/L olan Zn(II), Cd(II) ve Mn(II) için Na_2S dozu 100 mg/L uygulanan çalışmada optimum pH değerinin pH 11 olduğu rapor edilmiştir.

Li ve diğerleri (2003), bakır içerikli gerçek elektrokaplama atıksuyunun modifiye edilmiş koagülasyon/flokülasyon prosesi ile arıtımını incelemişlerdir. Uyguladıkları yöntemde sodyum dietildihidyokarbomat (DDTC) bağlayıcısı ve poliferrik sülfat ile poliklaramid (PAM) flokülan olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada başlangıç bakır konsantrasyonun 20 mg/L, optimum pH 10-11.5 olduğu şartlarda poliferrik sülfat ile % 99.6, PAM koagülanı ile % 95 verim elde edildiği tespit edilmiştir. Deneyler sonucu yumaklaştırma aracısı DDTC dozunun kompleks olarak bağlı bakır miktarına bağlı olduğu, DDTC'nin pH 10'da diğer bağlayıcılardan daha etkin olduğu bulunmuştur.

Rubio ve Tessele (1997), yürüttükleri deneysel çalışmalarında Zn(II) ve Ni(II) içerikli sentetik olarak hazırlanmış atıksuyun flotasyonunu incelemişlerdir. Çalışmada 0.5 mg/L şebazit kolektörü kullanılmış ve çöktürücü olarak $Fe(OH)_3$ seçilmiştir. Başlangıç metal konsantrasyonu 2 mg/L, optimum pH 5.5 ve $Fe(OH)_3$ dozu 20 mg/L olan şartlarda % 98.6 metal giderimi olduğu saptanmıştır. Çalışmada ayrıca giderim veriminin yüzeyler arası kimyaya ve agregasyon etkisine bağlı olduğu rapor edilmiştir.

Zamboulis ve diğerleri (2004), yaptıkları çalışmada Zn(II) ve Cu(II) içerikli sentetik olarak hazırlanmış numunenin sorptif flotasyon ile arıtımını incelemişlerdir. Uygulamalarında kolektör olarak zeolit, çöktürücü olarak SDS (sodyum dodesil sülfat) ve HDTMA (heksadesil-trimetil-amonyum-bromür) kullanılmıştır. 2 g/L zeolit ilavesiyle başlangıç Zn(II) konsantrasyonunun 50 mg/L olduğu şartlarda % 99 giderim ve 4 g/L zeolit ilavesiyle başlangıç Cu(II) konsantrasyonunun 500 mg/L olduğu şartlarda % 97 giderim verimlerine ulaşılmıştır. Bu çalışmada sistem yüzey yükünün ve çözelti pH'sının zeolit yardımıyla flotasyon prosesi ile ağır metal gideriminde önemli bir etkisi olduğu gösterilmiştir.

Mavrov ve diğerleri (2003), adsorpsiyon, membranla ayırma ve flotasyon sistemlerinin birlikte kullanıldığı bir proseste Cu(II) ve Zn(II) içerikli gerçek atıksuyun zeolit bağlayıcısı yardımıyla giderimini incelemişlerdir. Her iki metal için de yapılan çalışmalarda başlangıç metal konsantrasyonu 60 mg/L, optimum pH 8-10 olan şartlarda % 97 giderim verimi elde edilmiştir.

Juang ve Shiau (2000), Cu(II) ve Zn(II) içerikli sentetik olarak hazırlanmış numunenin çitosan-ultrafiltrasyon membran prosesi ile arıtımını incelemişlerdir. Basınç 2 bar, optimum pH 8.5-9.5, başlangıç Cu(II) ve Zn(II) konsantrasyonları sırası ile 79 mg/L ve 81 mg/L olan şartlarda bakır için % 100, çinko için ise % 95 giderim verimleri elde edilmiştir. Bu çalışmada çitosan kullanımın ağır metal giderimini 6-10 kat artırdığı görülmüştür. Bunun sebebinin çitosan yapısındaki metal bağlanması için koordinasyon alanları sağlayan amino gruplar olduğu belirtilmiştir.

Aliane ve diğerleri (2001), Cr(III) içerikli sentetik olarak hazırlanmış numunede kompleksasyon-ultrafiltrasyon prosesini polietilamin (PEI) ve makroligand ile modifiye ederek Cr(III) giderimini incelemişlerdir. Çalışmada pH, ligand konsantrasyonu, basınç ve membran por çapı gibi parametrelerin metal giderimini

etkilediği görülmüş ve uygun şartlarda (basınç 3 bar, optimum pH 6 ve başlangıç Cr(III) konsantrasyonu 20 mg/L) % 95 giderim verimi elde edilmiştir.

Yurlove ve diğerleri (2002), Ni(II) içerikli sentetik olarak hazırlanmış çözeltinin miseller-ultrafiltrasyon ile arıtımını incelemişlerdir. Basınç 4 bar, başlangıç Ni(II) konsantrasyonu 10 mg/L olan şartlarda % 100 Ni(II) giderimi sağlanmıştır. Aynı yöntemle Ni(II) gideriminin incelendiği diğer bir çalışmada ise başlangıç Ni(II) konsantrasyonu 29 mg/L, pH aralığı 5-7 olan şartlarda % 60 Ni(II) giderimi gerçekleştirilmiştir. Bu iki çalışmada da metal gideriminin katyonların ve misselledeki ekstranların kompleksasyonuna bağlı olduğu belirtilmiştir (Akita ve diğ.1999).

Ahn ve diğerleri (1999), Ni(II) içerikli elektrokaplama atıksuyu arıtımında nanofiltrasyon ana maddesi olarak polivinil alkol kullanılması durumunu incelemişlerdir. Yapılan çalışmada Ni(II) gideriminin uygulanan basınca ve başlangıç metal konsantrasyonuna bağlı olduğu gösterilmiştir. Uygun şartlarda (başlangıç Ni(II) konsantrasyonu 2000 mg/L, optimum pH 3-7, basınç 2.9 bar) % 94 Ni(II) giderimi elde edilmiştir. 2.9 bardan daha yüksek basınçlarda basıncın artırılmasının Ni(II) giderimini etkilemediği belirlenmiş ve nanofiltrasyon ile Ni(II) gideriminde 2.9 bar basıncın optimum basınç olduğu rapor edilmiştir.

Qdais ve diğerleri (2004), Cu(II) ve Cd(II) içerikli sentetik olarak hazırlanmış atıksuyun nanofiltrasyon ve/veya ters ozmos sistemleri ile karşılaştırmalı bir şekilde arıtımını incelemişlerdir. Ters ozmos sistemi ile 7 bar basınçta, pH 4-11 aralığında, başlangıç metal konsantrasyonları 200 mg/L olan şartlar için % 98 Cu(II) giderimi ve % 99 Cd(II) giderimi elde edilmiştir. Nanofiltrasyon ile yapılan çalışmalarda ise % 90 Cu(II), % 97 Cd(II) giderimi olduğu görülmüştür. Sonuçlar iki yönteminde ağır metal içerikli atıksuların arıtımında etkili olduğunu nanofiltrasyonun ters ozmostan daha az basınç ihtiyacı duymasıyla düşük maliyeti yönünden tercih edilebilir olduğunu göstermiştir.

Ozaki ve diğerleri (2002), poliamid ana materyalli, ultra-düşük-basınçlı ters ozmos membranında Cu(II) ve Ni(II) içerikli sentetik ve gerçek kaplama atıksularının arıtımı incelemiştir. Her iki metal için de başlangıç metal konsantrasyonlarının 50 mg/L, basıncın 5 bar, optimum pH aralığının 7-9 olduğu şartlarda % 100 giderim sağlanmıştır. Bu çalışmada membran ötesi basıncın artması ile giderim ve akının da arttığına ayrıca pH 7-9 aralığının maksimum metal giderimi için uygun olduğuna

işaret edilmiştir. Poliamid membranların selüloz asetat gibi kullanılan diğer malzemelere nazaran yüksek porozite ve hidrofilik özellikleri sayesinde atıksulardan ağır metal gideriminde etkin bir yöntem olduğu gösterilmiştir.

Rengaraj ve diğerleri (2003), Cr(III) içerikli sentetik olarak hazırlanmış numunede uygulanan çalışma koşullarında (başlangıç Cr(III) konsantrasyonu 100 mg/L, optimum pH 3.5) sentetik reçine (sülfonik asit fonksiyonlu kuvvetli asidik) kullanarak Cr(III) gideriminde iyon değişimi prosesini incelemiştir. Kullanılan her iki reçine için de tam bir krom giderimi sağlanmıştır.

Sapari ve diğerleri (1996), yaptıkları çalışmada Zn(II), Cr(III) ve Cr(IV) içerikli kaplama atıksuyunun Amberlite IR-120 ve Dowex 2-X4 reçineleri ile iyon değiştiricide giderimini incelemişlerdir. Başlangıç metal konsantrasyonları Zn(II), Cr(III) ve Cr(IV) için sırasıyla 5.43, 2.66 ve 9.77 mg/L olan koşullarda her bir metal için % 100'e yakın giderim sağlanmıştır.

Tzanetakis ve diğerleri (2003), Ni(II) ve Co(II) içerikli sentetik olarak hazırlanmış numunenin elektrodiyalizinde iyon değiştirici membranın performansını incelemişlerdir. İki katyon değiştirici membran benzer çalışma koşullarında uygulanmıştır. Bu çalışmada platinyum kaplı titanyum anot ve paslanmaz çelik katot olarak kullanılmıştır. Nafyon 117 katyon değiştirici membranın kullanıldığı deneylerde çalışma koşulları Ni(II) için akım şiddeti 40 mA/cm², başlangıç Ni(II) konsantrasyonu 11.72 mg/L olarak seçilmiş ve % 69 nikel giderimi sağlanmıştır. Co(II) metali için yürütülen çalışmada ise akım şiddeti 2.5 mA/cm² ve başlangıç konsantrasyonu 0.84 mg/L iken % 90 giderim elde edilmiştir.

3. ELEKTROKİMYASAL ARITIM PROSESLERİ

3.1. Elektrokimyasal Prosesin Esasları

3.1.1. Redoks reaksiyonlarının genel prensipleri

Kimyasal oksidasyon, serbest veya bir bileşik yapısında bulunan bir elementin oksidasyon düzeyinin, diğer bir deyimle değerliğinin yükseltilmesi ile sağlanmaktadır (Tünay ve Kabdaşlı, 1996). Oksidasyona uğrayan element bir bileşik içinde ise bu bileşik için de oksitlenmiş terimi kullanılmaktadır. Kimyasal indirgenme, oksidasyonun tersine, oksidasyon düzeyinin indirilmesi ile sağlanmaktadır. Yükseltgenme indirgenme olayları oksidasyon-redüksiyon (redoks) reaksiyonları ile gerçekleşmektedir (Tünay ve Kabdaşlı, 1996). Bir redoks reaksiyonu iki yarı reaksiyondan meydana gelmektedir. Bunlar oksidasyon yarı reaksiyonu ve redüksiyon yarı reaksiyonu olup, bu reaksiyonlar mutlaka birlikte oluşmaktadır. Yarı reaksiyonlarda elektron alan indirgenmekte ve oksitleyici adını almaktadır. Elektron veren ise oksitlenmekte ve indirgeyici olarak isimlendirilmektedir. Redoks reaksiyonlarının oluşabilirliği ve reaksiyon yönleri termodinamik esaslar çerçevesinde ve serbest enerji kavramından yararlanılarak belirlenmektedir. Reaksiyonun serbest enerji değişimi (ΔG_r);

$$\Delta G_r^\circ = (\sum n_i \Delta G_i^\circ)_{\text{ürünler}} - (\sum n_i \Delta G_i^\circ)_{\text{reaktanlar}} \qquad \textbf{(3.1)}$$

formülüyle hesaplanmaktadır (Tünay ve Kabdaşlı, 1996).

Organik maddelerin oksidasyon tanımı ise, reaksiyonların karmaşıklığı, elektron alışverişinin ve oksidasyon düzeylerinin tam olarak belirlenememesi dolayısıyla daha güçtür (Tünay ve Kabdaşlı, 1996). Bu konuda çeşitli yaklaşımlar mevcuttur. Bu yaklaşımlardan biri Pauling kuralıdır. Bu kurala göre; kovalent bağa sahip, yapısı tanımlı bir bileşikte, herhangi bir atomun yükü elektronegativiteler esas alınarak belirlenmektedir. Buna göre kovalent bağı oluşturan elektron çiftinin yük olarak tamamının, bağı oluşturan iki atomdan elektronegatifliği daha fazla olana ait olduğu

kabul edilmektedir. Dolayısıyla elektronegatifliği büyük olan atom bir elektron kazanmış olduğundan eksi değerlik almakta, küçük olan ise bir elektron kaybettiğinden artı değerlik kazanmaktadır (Tünay ve Kabdaşlı, 1996).

3.1.2. Elektrot potansiyelleri

Oksidasyon redüksiyon yarı reaksiyonlarının potansiyelleri E_{oks} ve E_{red} şeklinde gösterilmektedir. Bir pilin elektrot potansiyeli, E_{pil};

$$E_{pil} = E_{oks} + E_{red} \quad \textbf{(3.2)}$$

ifadesi ile hesaplanmaktadır. Yarı reaksiyon potansiyeli, reaksiyonun elektrot yüzeyinde gerçekleşmesi sonucu elektrot ve çözelti arasında yük farklılaşması dolayısıyla bir potansiyel farkı oluşması sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu potansiyel iki farklı iletkenin (metal elektrot ve çözelti) temas yüzeyleri arasındaki potansiyel farklarının yarattığı potansiyel atlamalarının toplamından oluşmaktadır. Bu potansiyel ilgili reaksiyonun elektrot potansiyeli olarak adlandırılmaktadır. Elektrot potansiyeli her yarı reaksiyonun enerjisine karşılık gelmekte ve o yarı reaksiyonun bir karakteristiği olma özelliğini taşımaktadır. Bir yarı reaksiyonun potansiyeli, hiçbir yarı reaksiyon tek başına oluşamayacağı için, mutlak olarak belirlenememektedir. Bu nedenle bir yarı reaksiyonun elektrot potansiyeli, potansiyeli sıfır kabul edilen bir yarı reaksiyonu referans alınarak belirlenmektedir (Tünay ve Kabdaşlı, 1996). Referans reaksiyon olarak;

$$H^+(ç) + e^- \leftrightarrow 1/2H_2(g) \quad \textbf{(3.3)}$$

reaksiyonu kabul edilmiştir. Bu referans yarı reaksiyon hidrojen iyonunun hidrojen gazına redüksiyonu reaksiyonudur. Söz konusu yarı reaksiyonun elektrot potansiyeli E=0 kabul edilmektedir (Tünay ve Kabdaşlı, 1996).

Bir yarı reaksiyonun referans elektroda (hidrojen elektrodu) göre belirlenmiş elektrot potansiyeline "standart elektrot potansiyeli" adı verilmektedir. Standart elektrot potansiyellerinin belirlenmesi için 1953 yılında IUPAC bir esas kabul etmiştir. Buna göre bir yarı reaksiyonun indirgenme yönündeki potansiyeli standart elektrot potansiyeli olarak kabul edilmektedir. Standart şart değerleri yaygın olarak 1 atm ve 25˚C için verilmektedir (Tünay ve Kabdaşlı, 1996).

Yarı reaksiyonlarda transfer edilen elektron sayıları ($E_{pil} = E_{oks} + E_{red}$ ve E_{pil} için her iki reaksiyonda da eşit) redoks potansiyelini etkilememektedir. Çünkü akım için oluşan reaksiyon esastır. Ancak transfer edilen elektron sayıları redoks stokiyometrisi ΔG değerini etkilemektedir. Bu nedenle iki yarı reaksiyonun toplamı ile elde edilen reaksiyonun E değeri ΔG toplamlarından gidilerek hesaplanabilmektedir. Eğer iki yarı reaksiyon elektron sayıları olarak eşit ve dengede, yani bir pil oluşturuyorsa yarı reaksiyonların E değerleri toplanabilmektedir. ΔG = -nFE ifadesinde ΔG ve E ters işaretlidir. Dolayısıyla E değeri pozitif olan reaksiyon kendiliğinden gerçekleşebilmektedir. E değeri büyük olan reaksiyonu gerçekleştiren madde E değeri küçük olan reaksiyonu gerçekleştiren maddeye göre daha güçlü oksitleyicidir (Tünay ve Kabdaşlı, 1996).

Serbest enerji ve elektrot potansiyeli arasındaki ilişki,

$$\Delta G = -nFE \qquad \textbf{(3.4)}$$

bağıntısı ile verilmektedir. Burada;

n : transfer olan elektron sayısını,

F : Faraday sabitini (96500 coulomb/ekivalen veya 23060 kal/volt-ekivalen)

olarak ifade etmektedir (Tünay ve Kabdaşlı, 1996).

Serbest enerji ve elektrot potansiyellerinin standart şartlar dışındaki şartlarda değerleri,

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT\ln Q \qquad \textbf{(3.5)}$$

denklemi ile hesaplanmaktadır. Burada;

R : gaz sabitini,

T : mutlak sıcaklığı, (˚K)

Q : reaksiyonun denge sabitini

ifade etmektedir. Denklem (3.5)'deki bütün terimler (-nF) ile bölünürse;

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF}\ln Q \qquad \textbf{(3.6)}$$

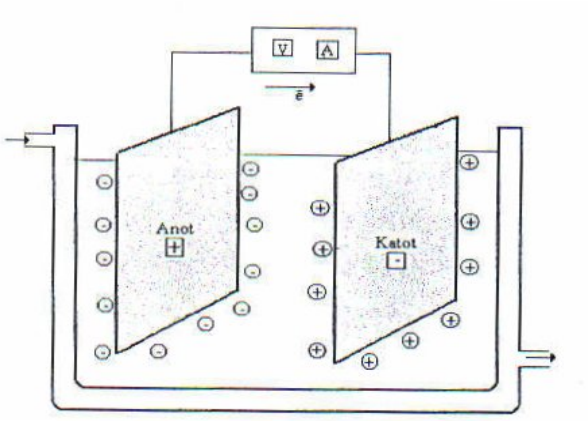
elde edilmekte ve bu denkleme Nernst denklemi adı verilmektedir (Tünay ve Kabdaşlı, 1996). Elektron aktivitesi;

$$p\epsilon = -\log(e^-) \quad \textbf{(3.7)}$$

olarak tanımlanmakta ve bir çözeltideki elektronların kullanılabilirliğinin bir göstergesi şeklinde ifade edilmektedir. Oksidasyon redüksiyon reaksiyonlarında elektron miktarının reaksiyon bileşenleri cinsinden ifade edilmesinde kullanılmaktadır (Tünay ve Kabdaşlı, 1996).

3.1.3. Piller ve elektrotlar

Elektrokimyasal pil (galvani pili) kimyasal reaksiyon sonucu elektrik akımı oluşturan pillere verilen genel isimdir. Bütün galvani pilleri oksidasyon-redüksiyon reaksiyonlarına dayanmaktadır. Oksidasyon, yani elektronların verildiği yarı reaksiyonun oluştuğu elektrot anot adını almaktadır. Elektronların verilmesi ile (-) yük taşıyan anotta biriken (+) yükler, katotta (+) yüklerin harcanmasıyla dengelenerek çözeltide elektronötraliteyi sağlamaktadır. Yüklerin dengelenmesi elektrolitin iyonlarının hareketi dolayısıyla elektriği iletmesi ile sağlanmaktadır. Burada anot görevi gören elektrot çözünerek harcanmaktadır (Tünay ve Kabdaşlı, 1996). Şekil 3.1 elektrokimyasal bir hücrenin şematik görünüşünü göstermektedir (Vardar, 2006).



Şekil 3.1: Elektrokimyasal Hücrenin Şematik Görünüşü

Pillerin temel elemanları olan elektrotlar çalışma şekillerine göre sınıflandırılmaktadır. Bir metal elektrot çözeltide kendi iyonları ile tersinir olan bir reaksiyon veriyorsa bu tip elektrotlara birinci sınıftan elektrot adı verilmektedir. Bu

elektrodun potansiyeli çözeltideki katyonun aktivitesine (konsantrasyonuna) bağlıdır (Tünay ve Kabdaşlı, 1996). Amalgam elektrotlar metal alaşım (metal-civa alaşımı) elektrotlar da bir cins metal elektrottur. Bir metal elektrot, bu metalin az çözünen bir tuzu ile kaplı ise ve daldırıldığı elektrolit bu az çözünen tuza doygun olup, aynı zamanda bu tuzun anyonuna sahip ancak çok çözünen bir tuzu da içeriyorsa bu tür elektrotlara ikinci sınıftan elektrotlar adı verilmektedir (Tünay ve Kabdaşlı, 1996). Bu elektrotlar hem anyona hem de katyona göre tersinirdir. Kalomel elektrodu ikinci sınıftan elektrotlara bir örnektir. Üçüncü sınıf elektrotlar inert bir iletken üzerinde doymuş gazların oluşturduğu elektrotlar olup; bunlara gaz elektrotlar adı da verilmektedir. Hidrojen elektrodu üçüncü sınıf elektrotlara bir örnektir. Dördüncü sınıf elektrotlar çözelti ile anyon ve de katyon alışverişinde bulunmamakta sadece elektron alışverişini sağlamaktadır. Bu tip elektrotlara redoks elektrotları da denmektedir (Tünay ve Kabdaşlı, 1996). Platin elektrotlar en sık kullanılan redoks elektrotlarıdır. Bir platin elektrot II ve III değerlikli demir iyonları içeren bir çözeltiye daldırıldığında,

$$Fe^{3+} + e^{-} \leftrightarrow Fe^{2+} \qquad \textbf{(3.8)}$$

reaksiyonu ile platin elektrottan elektronlar Fe^{3+} iyonlarına katılmakta, elektrot (+) yüklenmekte ve çözelti anyonlarını çekerek bir potansiyel oluşturmaktadır. Bu potansiyelin değeri çözeltideki Fe^{2+} ve Fe^{3+} konsantrasyonlarına bağlıdır ve bu değer bir hidrojen elektroda göre belirlenirse,

$$E = E^{\circ} - \left(\frac{RT}{F} \ln \frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}} \right) \qquad \textbf{(3.9)}$$

elde edilmektedir. Oluşan bu reaksiyon tersinir olup; hidrojen elektrodu yerine potansiyeli hidrojen elektrottan daha yüksek bir elektrot kullanılırsa,

$$Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + e^{-} \qquad \textbf{(3.10)}$$

şeklinde tersine dönmekte ve akım yönü değişmektedir. Yani elektrotta hem oksidasyon hem de redüksiyon reaksiyonları oluşabilmektedir. Bu nedenle bu elektrotlara redoks elektrotları adı verilmektedir. Redoks reaksiyonlarının çözeltideki diğer iyonlardan da etkilenebilmektedir (Tünay ve Kabdaşlı, 1996).

Bir pilde reaksiyon kendiliğinden gerçekleşmiyorsa (spontane olmayan reaksiyon) dışarıdan enerji verilerek oluşturulabilmektedir. Dışarıdan akım verilerek oluşturulan piller elektrolitik pil adını almaktadır. Elektroliz olayı çözeltideki iyonların elektrotlarda element olarak açığa çıkmalarıdır. Elektrolizde örneğin metal iyonları bulunan çözeltilerde metaller elektrotta (katot) metalik hale geçerek birikmektedir. Bu işlem daha çok elektrolitik piller şeklinde dışarıdan akım uygulanarak gerçekleştirilmektedir. Elektroliz ile ilgili temel esaslar Faraday tarafından iki kanun ile tanımlanmıştır (Tünay ve Kabdaşlı, 1996).

I. Faraday Kanunu, bir pilde elektrotlarda çözünen veya açığa çıkan madde miktarı geçen elektrik miktarı ile,

$$m = k \times Q^* \qquad \textbf{(3.11)}$$

orantılıdır şeklinde ifade edilmektedir. Burada;

m: madde miktarını,

Q^*: elektrik miktarını,

k: orantı sabitini

göstermektedir. Elektrik miktarı Q^*;

$$Q^* = I \times t \qquad \textbf{(3.12)}$$

olduğundan sonuç olarak,

$$m = k \times I \times t \qquad \textbf{(3.13)}$$

eşitliği elde edilmektedir. Burada I akım şiddetini, t ise zamanı göstermektedir (Tünay ve Kabdaşlı, 1996).

II. Faraday Kanunu, aynı miktarda elektrik ile çözünen veya açığa çıkan farklı maddelerin miktarları bu maddelerin eşdeğer ağırlıkları ile orantılıdır şeklinde ifade edilmektedir (Tünay ve Kabdaşlı, 1996).

3.2. Elektrokoagülasyon

Elektrokoagülasyon yönteminin teorik yapısını daha iyi anlayabilmek için elektroliz olayını ve bu proses esnasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonları iyi anlamak gerekmektedir. Bunun içinde galvanik pilin ve elektrolitik pilin farkı tanımlanmalıdır. Önemli olan, ilk aşamada elektrokimyasal pil tanımının yapılmasıdır. Bu pil, kimyasal reaksiyonların elektrik enerjisini kullandığı ya da elektrik akımı doğurduğu bir elektrolite batırılmış elektrotlardan oluşan bir sistemdir. Galvanik (volta) pil ise sürekli meydana gelen kimyasal reaksiyonlar sonucu elektrik akımı oluşturan bir elektrokimyasal pildir (Hernandez, 2002).

Elektrokoagülasyon yöntemi genel olarak elektrokimyasal pil (elektrolitik pil) oluşumu esasına dayanmaktadır. Basit bir elektrokoagülasyon pili, bir elektrolit içine daldırılmış bir anot ve bir katottan oluşmaktadır. Dış bir güç kaynağından bir güç uygulandığı zaman anot oksidasyona, katot redüksiyona uğramaktadır. Bu durumda anot elektrokimyasal olarak çözünmekte ve katot ise pasivasyona maruz kalmaktadır. Metal elektrotların yeterli miktarda çözünmesi için kullanılan elektrotların geniş yüzey alanına sahip olmaları gerekmektedir. M metali ile anot ve katottaki elektrokimyasal reaksiyonlar;

anotta;

$$M(k) \rightarrow M^{n+}(ç) + ne^- \quad \textbf{(3.14)}$$

$$2H_2O(ç) \rightarrow 4H^+(ç) + O_2(g) + 4e^- \quad \textbf{(3.15)}$$

katotta;

$$M^{n+}(ç) + ne^- \rightarrow M(k) \quad \textbf{(3.16)}$$

$$2H_2O(ç) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^- \quad \textbf{(3.17)}$$

şeklinde özetlenebilmektedir (Mollah ve diğ., 2004). Elektrolit çözeltisi proses sırasında meydana gelen elektron transferi görevini yürütmektedir. Elektrolitteki iyonların hareketi ile elektrik iletilmektedir. Literatürde yer alan elektrokoagülasyon çalışmalarında NaCl yaygın olarak kullanılan bir elektrolit cinsidir. Sulu çözeltide NaCl sodyum ve klorür iyonları olarak iyonlaşmaktadır. Sistem çalıştırıldığında

elektrik akımının hareketi ile meydana gelen ilk olaylardan biri hidrolizdir. Elektroliz sırasında su molekülü ana iyonlarına ayrışmaktadır. Bu olay katot ve anotta sırasıyla;

$2e^-+2H_2O \rightarrow H_2(g)+2OH^-$ (0.83 Volt) **(3.18)**

$2H_2O \rightarrow O_2(g)+4H^++4e^-$ (1.23 Volt) **(3.19)**

olarak meydana gelmektedir. Bu reaksiyonlardan da görüldüğü gibi suyun katotta indirgenmesi için 0.83 V, anotta yükseltgenmesi için 1.23 V gerekmektedir (Hernandez, 2002).

Elektroliz sırasında elektrotlardaki metalleri, suyu ve çözeltideki iyonları kapsayan bir seri redoks reaksiyonu meydana gelmektedir. İdeal şartlar altında meydana gelen 3.21 ve 3.22 reaksiyonları sırasıyla 2.71 ve 1.23 volta ihtiyaç duymaktadır (Hernandez, 2002). Eşitlik 3.20-3.22'de verilen reaksiyonlardan da görülebileceği gibi söz konusu şartlar altında su molekülleri Na^+ iyonlarına göre daha kolay indirgeneceklerdir. Bununla birlikte katotta meydana gelen redüksiyon reaksiyonları sonucu oluşan esas ürün suyun hidrolizi ile meydana gelen hidrojen gazıdır (Hernandez, 2002).

$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$ **(3.20)**

$Na^+ + e^- \rightarrow Na$ (2.71 Volt) **(3.21)**

$2H_2O+2e^- \rightarrow H_2+2OH^-$ (1.23 Volt) **(3.22)**

Bu koşullarda anotta ise;

$2Cl^- \rightarrow Cl_2+2e^-$ (1.36 Volt) **(3.23)**

$2H_2O \rightarrow O_2+4H^++4e^-$ (1.23 Volt) **(3.24)**

su molekülleri ve klorür oksitlenmektedir

İdeal şartlar altında 3.23 ve 3.24 nolu oksidasyon reaksiyonları için sırasıyla 1.36 ve 1.23 volta ihtiyaç duymaktadır. Bu yarı reaksiyonların standart elektrod potansiyelleri birbirine yakın olduğundan her iki ürünün de (Cl_2 ve O_2 gazları) çıkışı gözlenebilmektedir. Yine de her iki reaktanın da standart elektrot potansiyeli

karşılaştırıldığında suyun daha kolay oksitleneceği söylenebilmektedir. Ancak, sistemde hiçbir zaman ideal şartlara ulaşmak mümkün olmamaktadır. Ayrıca yüksek pH seviyeleri de suyun oksidasyon potansiyelini azaltmaktadır. Bu şartlar altında, reaksiyonlar sonucu oluşan bu faktörler aşırı voltaj (overvoltaj) olarak isimlendirilmektedir. Aşırı voltaj bir reaksiyonun oluşması için ideal şartlarda gerekli olan enerjinin daha fazlası olan enerji olarak tanımlanmaktadır. Örneğin ideal şartlarda suyun O_2 gazına oksitlenmesi için 1.23 V yeterliyken gerçek şartlarda bu reaksiyonun oluşması için daha büyük voltaj değerleri gerekmektedir (Hernandez, 2002).

Genel olarak NaCl ve suyun bir elektrokoagülasyon prosesindeki reaksiyonu

$$2NaCl+2H_2O \rightarrow 2Na^{+}+2OH^{-}+H_2(g)+Cl_2(g) \quad \textbf{(3.25)}$$

olarak gerçekleşmektedir.

Elektroliz olayında önemli olan diğer bir faktör ise "Faraday Kanunu"dur. Bu kanuna göre bir elektrolitik pildeki elektrotların birinde oluşturulan ya da tüketilen maddelerin miktarı direkt olarak hücreden geçen elektrik miktarıyla orantılıdır. Faraday Kanunu uygulanırken akım, zaman ve bir devirde geçen elektrik yükü arasındaki ilişkiler göz önünde bulundurulmaktadır. Bir saniyede bir amper akımdan bir Columb yük iletilmektedir. Ayrıca 1 Columb (C) 1 amp-sn'ye eşittir. Bir mol elektrondaki yüklerin büyüklüğü olarak ifade edilen Faraday sabiti 9.65×10^4 (96500 columba) C'ye eşittir. Bir volta (galvani pil) pilde 1 Faraday yükü bir elektrottan diğerine taşımak için Faraday sabiti ile elektrotlar arasındaki potansiyel farkın çarpımına eşit olan bir iş (W) gerekmektedir. Bu iş bir volta pilde;

$$W = -F \times (\text{potansiyel fark}) \quad \textbf{(3.26)}$$

negatif bir değer almaktadır. Çünkü hücre çevirme için enerji kaybetmektedir. Molar miktarlardaki reaktanların bütün hücrede yaptıkları iş;

$$W_{maks} = -n \times F \times E_{hücre} \quad \textbf{(3.27)}$$

bağıntısından hesaplanabilmektedir. Burada;

W_{maks} : volta hücrede iletilen maksimum elektriksel iş,

$E_{hücre}$: bir volta hücredeki elektrotlar arasındaki maksimum potansiyel fark, ayrıca elektromotor kuvveti (emf),

n : stokiyometrik olarak transfer edilen elektron sayısı,

olarak tanımlanmaktadır (Hernandez, 2002). Elektromotor kuvveti hücredeki maddelerin konsantrasyonlarına ve sıcaklığa bağlıdır. Elektrokimyasal veriler elektromotor kuvveti, $E°_{hücre}$ olarak bilinen termodinamik standart şartlar altındaki koşulların seçilmesiyle belirlenmektedir. Bu haldeki standart şartlar 1 M çözünmüş madde konsantrasyonu, 1 atmosfer basınç ve 25 °C sıcaklık olarak tanımlanabilmektedir. Elektrokimyasal proseslerdeki diğer önemli bir kavram ise elektromotor kuvveti, serbest enerji değişimi ve reaksiyon denge sabiti arasındaki ilişkilerdir. Bir reaksiyonun sürekliliğini gösteren serbest enerji,

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S \quad \textbf{(3.28)}$$

olarak ifade edilmektedir. Burada;

ΔG : serbest enerji değişimi,

ΔH : girenlerin ve ürünlerin entalpisi,

ΔS : girenlerin ve ürünlerin entropisi,

T : reaksiyonun sıcaklığı

olarak tanımlanmaktadır. Belli sıcaklık ve basınçta reaktanların ürünlere dönüşmesi entalpi ve entropinin değişimi ile gerçekleşmektedir. Bu da serbest enerjinin değişmesine neden olmaktadır. Eğer ΔG negatif ise reaksiyon kendiliğinden oluşmaktadır (Hernandez, 2002).

3.2.1. Elektrokoagülasyonun prensipleri

Bir elektrokoagülasyon reaktörü genellikle alüminyum ya da demirin anot olarak kullanıldığı elektrokimyasal bir hücredir. Anodun korozyonu ile (çoğunlukla alüminyum ya da demir) koagülan katyonlarının çözeltide oluşumu sağlanmaktadır. Elektrokoagülasyon prosesinde uygulanan potansiyel (elektrik akımı) sonucu metal anotlarında; Fe, Al gibi anotların çözünmesiyle polimerik hidroksitleri oluşturacak metal iyonlarının oluşumu ve suyun elektrolizi ile anotta oksijen, katotta ise hidrojen

kabarcıklarının oluşumu gibi genel olarak iki ayrı reaksiyon meydana gelmektedir. Oluşan bu kabarcıklar ile floküle olmuş partiküller su yüzeyi üzerinde yüzmektedir (Mididuddi, 2002). Diğer bir ifadeyle elektrokoagülasyon prosesinde meydana gelen aşamalar

- elektrolitik oksidasyon esnasında çözünen elektrot ile koagülan türlerinin oluşumu,
- kirleticilerin destabilizasyonu, partikül süspansiyonu ve emülsiyonların kırılması,
- destabilize olmuş partiküllerin flokları oluşturması,

şeklinde sıralanabilmektedir (Mollah ve diğ., 2001). Kirleticilerin destabilizasyon mekanizması, partikül süspansiyonu ve emülsiyon kırılması

- çözelti içinden geçen akım sonucu anodun iyonizasyonu ile meydana gelen pozitif yüklü katyonların negatif yüklü partiküllerin etrafındaki dağınık çift tabakayı bastırması,
- su bünyesinde çoğunlukla negatif yüklü bulunan partiküllerin, elektrokimyasal olarak çözünen elektrotlar tarafından üretilen katyonlarla yük nötralizasyonunun sağlanması ve
- son olarak da flok oluşumu

şeklinde gerçekleşmektedir (Mollah ve diğ., 2004). Bunların dışında elektrokoagülasyon pilinde

- atıksuda bulunan kirleticilerin katodik indirgenmesi,
- kolloidal partiküllerin koagülasyonu,
- çözeltideki iyonların elektroforik göçü,
- elektrotlarda oluşan O_2 ve H_2 gazları sonucu koagüle olmuş partiküllerin elektroflotasyonu,
- metal iyonlarının katotta indirgenmesi,
- diğer elektrokimyasal ve kimyasal prosesler,

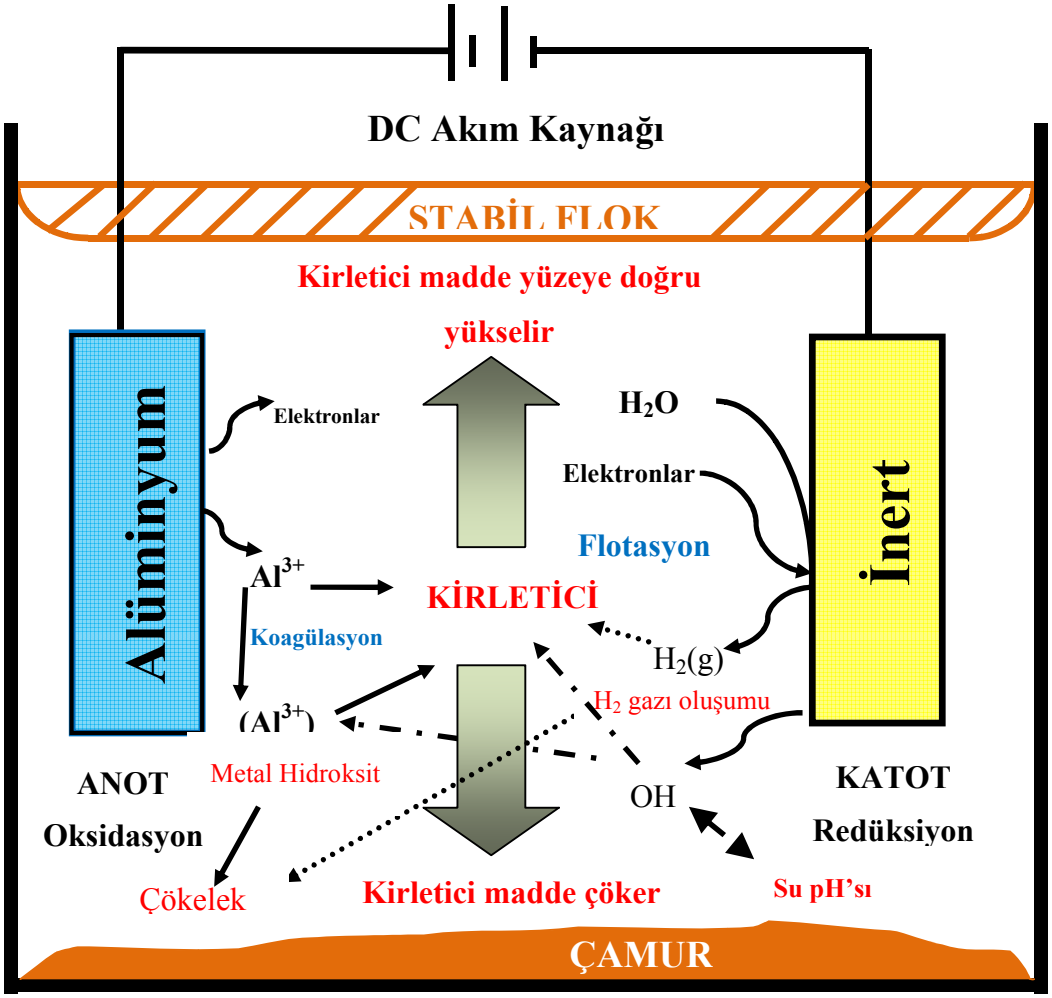
gibi fiziko-kimyasal prosesler de meydana gelebilmektedir (Mollah ve diğ., 2004).

Elektrokimyasal olarak anodun çözünmesi ile oluşan metal iyonlarının oluşturduğu bu polimerik oksihidroksitler oldukça iyi koagülan maddelerdir. Metal anotların çözünmesi ile polivalen metal katyonlarının sürekli bir şekilde oluşumu sağlanmaktadır. Bu metal katyonları da elektroforik hareketle anoda doğru hareket etmekte olan negatif yüklü partiküllerin nötralizasyonunu gerçekleştirmektedir. Bu floklar ise suyun elektrolizi sonucu oluşan gaz kabarcıkları yardımı ile yüzeye taşınabilmektedir. Sistemde oluşan çamur ise elektroflotasyon, sedimentasyon ya da filtrasyon ile giderilebilmektedir. Konvansiyonel (klasik) koagülasyon prosesinde olduğu gibi dışarıdan bir kimyasal madde dozlaması yerine elektrokoagülasyon sisteminde koagülan anodun çözünmesiyle sistem bünyesinde oluşturulmaktadır (Mididuddi, 2002).

Elektrokoagülasyon yöntemi ile askıda katı maddeler, ağır metaller, organik maddeler, yağ ve gres (FOG; fats, oil ve greases) ve çeşitli iyonlar gibi oldukça geniş bir yelpazedeki kirleticiler giderilebilmektedir (Holt ve diğ., 2001; Adhaum ve diğ., 2004; Pouet ve Grasmick, 1995; Cames ve diğ., 2001; Mameri ve diğ., 2001). Giderilmesi amaçlanan kirleticilerin fizikokimyasal özellikleri bu kirleticilerin sistem ile ilişkisini ve giderim mekanizmasını etkilemektedir. Örneğin iyonlar çoğunlukla elektro çökebilir iken yüklü askıda maddeler pozitif yüklü koagülana adsorplanmaktadır. Bir elektrokoagülasyon sisteminde elektrotlarda gerçekleşen elektrolitik reaksiyonlar sonucu sulu çözeltide koagülan oluşumu, çözünmüş ya da kolloidal haldeki kirleticilerin koagülana adsorplanması ve oluşan çamurun sedimentasyon, flotasyon ya da filtrasyon yöntemlerinden biri ile giderilmesi gibi çeşitli adımlar bulunmaktadır (Kobya ve diğ., 2006).

Vik ve diğerleri (1984), Abuzaid ve diğerleri (1998), Barkley ve diğerleri (1993), Chen ve diğerleri (200), Pauet ve Grasmick (1994) yaptıkları çalışmalarda elektrokoagülasyon yöntemini anlamak için çoğunlukla deneysel bir yaklaşım göstermişlerdir (Holt, 2002). Bu yüzden bu araştırmacılar çalışmaları sonucu sınırlı bir reaktör dizaynı ve işletim koşulları altında elektrokoagülasyon sisteminin kirletici giderim kapasitesini anlayabilmiş, ancak kirletici giderim mekanizmasının esas temelini oluşturan mekanizmaların niceliğini açıklamakta ve bu mekanizmaları çıkarmada başarısız olmuşlardır. Bu çalışmalarda elektrokoagülasyon sistemi sadece spesifik kirleticiler için dizayn edilmiş ve işletilmiştir (Holt, 2002).

Şekil 3.2 elektrokoagülasyon prosesinin karışık ve birbiriyle ilişkili doğasını ve mekanizmalarını göstermektedir (Holt ve diğerleri, 2001). Buradan da görüldüğü gibi koagülan madde ve onun hidrolizi sonucu oluşan ürünler kirleticilerle, diğer iyonik maddelerle ya da gaz kabarcıklarıyla birçok etkileşim göstermektedir. Bu etkileşimler tam olarak anlaşılmış ve tanımlanmış olmadığından bu konuda araştırma ihtiyacı bulunmaktadır.



Şekil 3.2: Elektrokoagülasyon Ünitesinde Meydana Gelen Reaksiyonlar

Elektrokoagülasyon sisteminin çalışmasını sağlayan veya işletilmesinde etkin rol oynayan elektrokimya, koagülasyon ve flotasyon olmak üzere genel olarak üç ana mekanizmadan bahsedilmektedir. Elektrokoagülasyon uyugalamasında anot olarak demir, çelik ve alüminyum elektrotlar oldukça sık kullanılmaktadır. Alüminyumun anodik çözünmesi eşitlik 3.30'da gösterilmiştir.

$Al^{3+}+3e^{-}\leftrightarrow Al$ $E^{0}_{A}=-1.66$ V **(3.29)**

Anotta ayrıca oksijen oluşumu da gerçekleşmektedir.

$4OH^{-}\rightarrow O_2+2H_2O+4e^{-}$ $E^{0}_{A}=-0.40$ V **(3.30)**

Katotta da sistem pH'sına bağlı olarak hidrojen oluşumu gözlenmektedir. Nötral ya da alkali pH'larda hidrojen oluşumu,

$2H_2O+2e^{-}\rightarrow 2OH^{-}+H_2$ $E^{0}_{K}=-0.83$ V **(3.31)**

asidik pH'lar da ise

$2H^{+}+2e^{-}\rightarrow H_2$ $E^{0}_{K}=0$ V **(3.32)**

reaksiyonları gerçekleşmektedir (Holt, 2002).

Demir elektrotların kullanıldığı bir elektrokoagülasyon sisteminde pH'ya bağlı olarak meydana gelen ana reaksiyonlar eşitlik 3.33 ve 3.34'te gösterilmiştir. Bu reaksiyonlardan anotta,

$Fe_{(k)}\rightarrow Fe^{2+}_{(ç)}+2e^{-}$ **(3.33)**

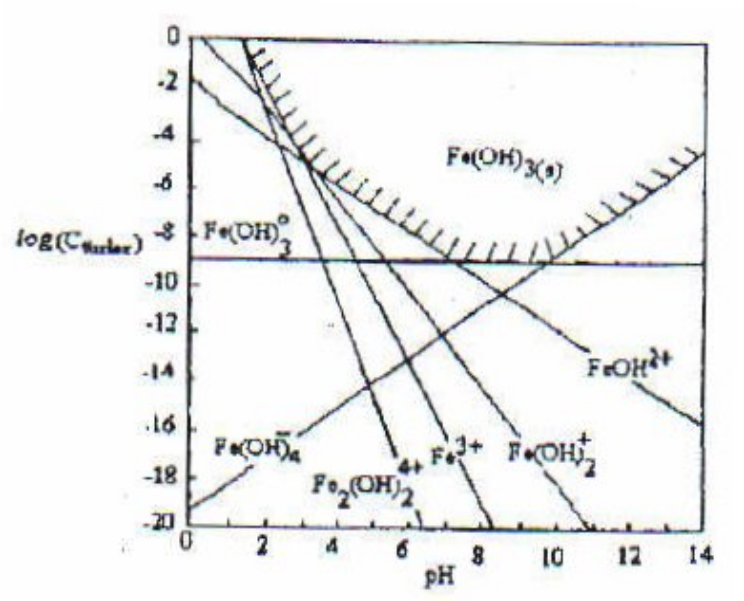
$Fe^{2+}_{(ç)}\rightarrow Fe^{3+}+3e^{-}$ **(3.34)**

katotta ise,

$3H_2O+3e^{-}\rightarrow (3/2)H_2\uparrow+3OH^{-}$ **(3.35)**

meydana gelmektedir (Kobya ve diğ., 2007). Bu sistemde demirin elektrokimyasal oksidasyonu sonucu çözelti pH'sına bağlı olarak $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^{+}$, $Fe(OH)_6^{3+}$, $Fe(H_2O)_5OH^{2+}$, $Fe(H_2O)_4OH_2^{+}$, $Fe(OH)_3$, ve $Fe(OH)_4^{-}$ gibi monomerik türler ile $Fe_2(H_2O)_8OH_2^{4+}$ ve $Fe(H_2O)_6OH_4^{2+}$ gibi polimerik türler oluşmaktadır (Kobya ve diğ., 2007, Uygun, 2003). Bu hidroliz ürünleri pH 3.5-7 aralığında polimerize olmaktadırlar. pH'nın 2'den küçük olduğu asidik şartlarda ise $Fe(OH)_6^{3+}$ hidroksokompleksi çözeltide hakim tür olmaktadır. Bu durum pH ve/veya koagülan konsantrasyonun artması ile $Fe(OH)_3(k)$ formunun oluşması için hidrolizin gerçekleşmesiyle değişmektedir. Şekil 3.3'te sulu ortamda Fe^{3+} iyonlarının

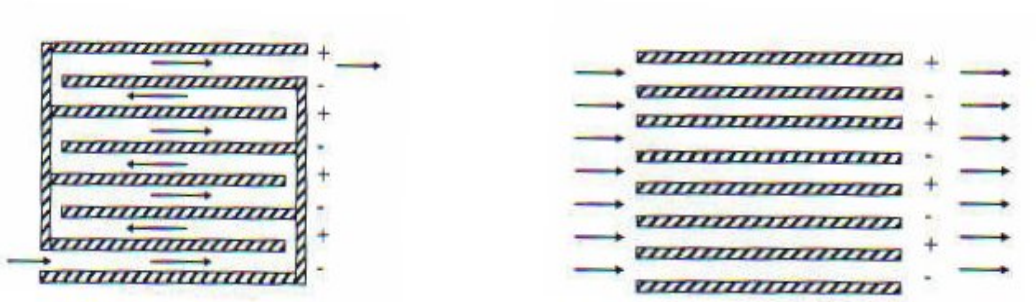
oluşturduğu hidroksokompleks türlerin pH'ya bağlı değişimleri görülmektedir (Uygun, 2003).



Şekil 3.3: Sulu Ortamda Demir Kompleksleri ve pH İlişkisi

3.2.2. Elektrokoagülasyonda kullanılan reaktör tipleri

Elektrot plakalarının yerleşim şekline bağlı olarak elektrokoagülasyon reaktörü yatay veya dikey olabilmektedir. Elektrokoagülasyon sisteminin basit olması için elektrot plakaları genellikle çift kutuplu modda düzenlenmektedir. Şekil 3.4'ten de görüldüğü gibi plakalar arası boşluklardan su akışı çoklu kanallarla veya tek kanal ile sağlanabilmektedir.

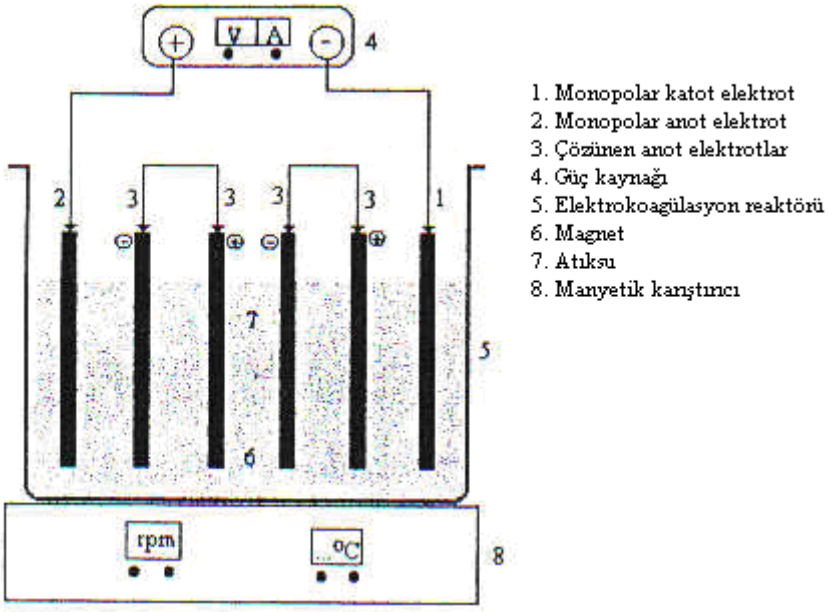


a) Tekli kanal b) Çoklu kanallar

Şekil 3.4: Tek ve Çoklu Kanallardan Su Akışı

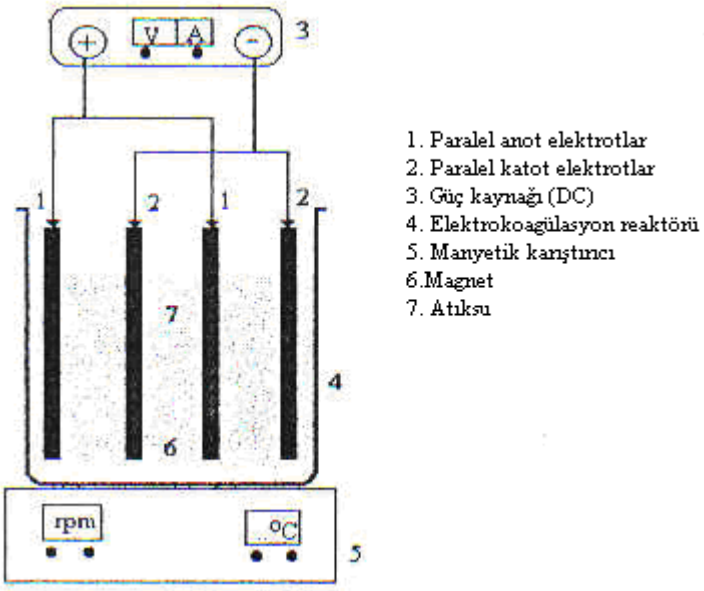
Çoklu kanal sistemi basit bir sistem olmakla birlikte her kanaldaki akış hızı oldukça küçüktür. Elektrot yüzey pasivasyonunun minimize edilemediği durumlarda tek kanal akışı kullanılarak akış hızını artırmak tavsiye edilmektedir (Chen, 2004).

Seri bağlı elektrotların kullanıldığı sistemlerde ortama verilecek akımın geçmesi için daha yüksek bir potansiyel fark uygulamak gerekmektedir. Çünkü seri bağlı elektrokoagülasyon reaktörlerinde direnç daha yüksektir. Şekil 3.5'te de görüldüğü gibi bu seri bağlanma şeklinde her bir tükenen veya çözünen elektrot çiftleri birbirine ve monopolar anot ve katot elektrotlar ise bir güç kaynağına bağlanmaktadır. İçteki çözünen anot elektrotların en dıştaki monopolar anot veya katot elektrotlar ile bir bağlantısı bulunmamaktadır (Mollah ve diğ., 2004).



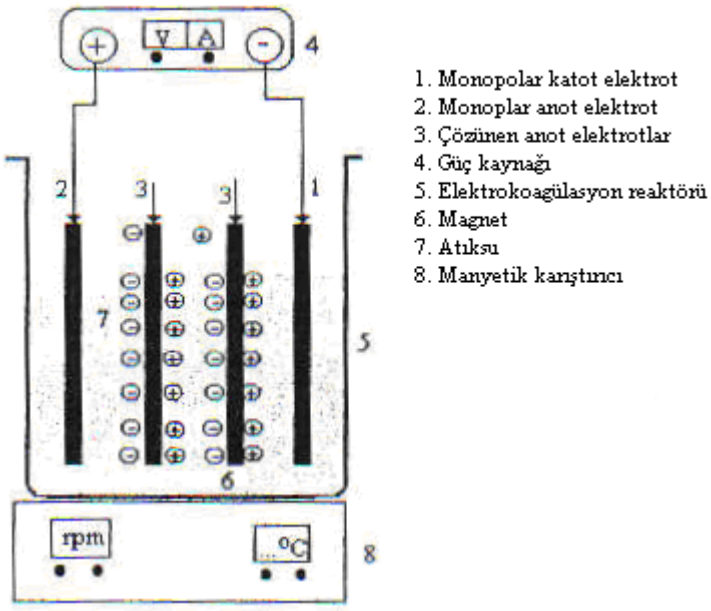
Şekil 3.5: Seri Bağlı Monopolar Elektrokoagülasyon Reaktörü

Şekil 3.6'dan da görülebileceği gibi iki adet paralel düzende yerleştirilmiş iletken metal plaka paralel elektrotları oluşturmaktadır. Söz konusu elektrotlar bir güç kaynağına bağlanmaktadır. Bu güç kaynağı üzerinden elektrokoagülasyon reaktöründeki akım ve voltaj değeri ayarlanıp, dijital olarak okunabilmektedir. Elektrokoagülasyon reaktörlerindeki iletken metal plakalar "harcanan elektrotlar" olarak bilinmektedir. Anot elektrotların çözünmesi veya tükenmesi sonucu anodun çözünme potansiyeli düşmekte ve katodun pasivasyonu minimize olmaktadır (Mollah ve diğ., 2004).



Şekil 3.6: Paralel Bağlı Monopolar Elektrokoagülasyon Reaktörü

Elektrotların paralel çift kutuplu (bipolar) olarak bağlanması ile oluşturulan reaktör tipi ise Şekil 3.7'de verilmiştir. Bu düzenlemede bir güç kaynağına bağlı monopolar anot ve katot elektrot arasına birbiri ile bağlantısı olmayan çözünen anot elektrotlar yerleştirilmektedir. Bu reaktör düzeni basit olup, kullanım sırasında bakımı kolaylaştırmaktadır. Reaktördeki sıvı çözeltiye elektrik akımı uygulandığında, ortadaki çözünen bağımsız anot elektrotların bir yüzü anot diğer yüzü katot gibi davranmaktadır (Mollah ve diğ., 2004).



Şekil 3.7: Dipolar Elektrotların Paralel Bağlandığı Elektrokoagülasyon Reaktörü

3.3. Elektrokimyasal Arıtma Uygulamaları

Panizza ve diğerleri (2001), boron kaplı (doped) elmas elektrod kullanarak elektrokimyasal oksidasyon yöntemiyle organik bileşiklerin giderimini araştırmışlardır. Başlangıç fenol konsantrasyonu 5 mM, akım şiddeti 27.2 mA/cm², suyun bozunma potansiyeli 3.4 V, hücre potansiyeli 2.2 V, akım verimi 1 olan çalışma koşullarında fenolün anodik oksidasyonu incelenmiştir. Yürüttükleri bu çalışmada enerji ihtiyacı ile uygun elektrod alanını belirlemek için teorik model önermişler ve gerçekleştirdikleri bu deneysel ve teorik çalışmaların ışığında α dönüşüm oranının;

$$\alpha = \frac{i}{i_{\lim}} \qquad (0<\alpha<1) \qquad \textbf{(3.30)}$$

artması ile etkin elektrod alanı ihtiyacı azalırken, spesifik enerji ihtiyacının arttığı sonucuna varmışlardır. Bağıntı 3.30'da

i : akım şiddeti,

$i^{\circ}_{\lim}$: limitli akım şiddeti

olarak ifade edilmektedir.

Adhaum ve diğerleri (2004), Cu^{2+}, Zn^{2+} ve Cr^{6+} içerikli sentetik olarak hazırlanmış numunelerin alüminyum elektrodu kullanarak elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtımını incelemişlerdir. Bu çalışmada pH, akım şiddeti ve başlangıç metal konsantrasyonu gibi parametrelerin arıtma verimi üzerine etkileri araştırılmıştır. 50 mg/L başlangıç metal konsantrasyonlarında, 50 cm^2 anot yüzey alanında ve 25 ± 1 $^{\circ}C$ sıcaklıkta pH'nın metal giderme verimi üzerine etkisini belirlemek amacıyla yürütülen deneylerde etkin metal gideriminin pH 4-8 arasında elde edildiği pH 6'nın ise optimum pH olduğu sonucuna varılmıştır. Yürütülen bu çalışmalarda akım yoğunluğu arttıkça metal giderme veriminin arttığı belirlenmiştir. Bu çalışmada uygulanan en yüksek akım yoğunluğunda (48 mA/cm²) Cu^{2+} ve Zn^{2+} konsantrasyonlarının 5 dakika içerisinde minimum düzeylere indirilebildiği buna karşın Cr^{6+} için 20 dakika gibi daha uzun süreler gerektiği saptanmıştır. Krom giderimi için daha uzun reaksiyon sürelerine ihtiyaç duyulması bu metal iyonunun giderim mekanizmasının Cu^{2+} ve Zn^{2+}'nunkinden farklı olması ile izah edilmiştir. Başlangıç metal konsantrasyonunun giderme verimi üzerine etkisini belirlemek için yürütülen deneylerde başlangıç metal konsantrasyonun artırılması ile giderim veriminin azaldığı görülmüştür. Ayrıca yürütülen deneyler sonucunda deşarj standartları doğrultusunda bir arıtım için 2 mg/L gibi bir miktar yük yüklemesinin yapılmasının gerekli olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada endüstriyel atıksular ile çalışırken elektrod ve volumetrik enerji ihtiyaçlarının sırayla 1 g/L ve 32 Ah/L olmasının etkin bir metal arıtımı için gerekli olduğu vurgulanmıştır. Söz konusu çalışmada aynı zamanda elektrokoagülasyon ile ağır metal giderme yönteminin kimyasal koagülasyon ve aktif karbon üzerine adsorpsiyon yöntemlerine kıyasla çok daha kısa sürede gerçekleştiği rapor edilmiştir.

Goa ve diğerleri (2005), yaptıkları çalışmada Cr^{6+} iyonunu Cr^{3+} iyonuna indirgeyerek toplam krom konsantrasyonunun 0.5 mg/L'nin altına düşürmek için monopolar düzende bağlanmış beş elektrotlu elektrokoagülasyon ve iki aşamalı elektroflotasyon proseslerini birlikte kullanmışlardır. Yük yüklemesi, koagülasyon ünitesinde pH'nın, yüzey aktif maddelerin, hibrit elektrotların ve güç ihtiyacının sistem verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu çalışmada Cr^{6+}'nın Cr^{3+}'ya redüksiyonunun elektrokimyasal olarak oluşturulan Fe^{2+} sayesinde başarılı bir şekilde gerçekleştiği saptanmıştır. Cr^{6+} gideriminde Fe^{3+} ve Al^{3+} iyonlarının iyi koagülanlar olduğu ve

oluşan çamurun elektroliz-elektroflotasyon sonucu oluşan gaz kabarcıklarıyla etkili biçimde yüzdürüldüğü belirlenmiştir. Sisteme küçük miktardaki yüzey aktif maddesi ilavesinin flotasyon verimini artırdığı rapor edilmiştir. Başlangıç Cr^{6+} konsantrasyonunun 10 mg/L, yük yüklemesinin 2.48 Faraday/m^3 su, pH 5-8, güç ihtiyacının 1 kWh/m^3'ten az ve iletkenliğin 1.5 mS/cm olduğu şartlarda, askıda katı madde miktarının 3 mg/L'nin altında ve toplam kromun ise 0.5 mg/L'den az olması nedeniyle Al-Fe elektrod sistemi ile yapılan elektrokoagülasyon uygulaması sonucunda çıkış suyunun deşarjdan önce bir filtrasyon işlemine ihtiyaç olmadığı belirtilmiştir.

Subbaiah ve diğerleri (2002), nikelin elektrokimyasal arıtma ile hidroksit olarak çöktürmesini anot olarak titanyum substratı, katot olarak paslanmaz çelik plakası kullanılan düzenleme ile incelemişlerdir. Bu çalışmada başlangıç Ni konsantrasyonu 40 g/L, akım şiddeti 20 mA/cm^2, sıcaklık 30°C, HNO_3 konsantrasyonu 28.4 g/L, enerji ihtiyacı 3.43 kWh/kg olan şartlarda başlangıç nikel ve nitrat iyonları konsantrasyonlarının, pH, akım şiddeti ve sıcaklığın metal giderimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Deneyler sonucu nikel konsantrasyonunun artmasıyla (10-40 g/L Ni^{2+}) hidroksit çöktürmesinin akım verimi ve flokların çarpışma şiddetinin azaldığı, nitrat iyonları olmadığında nikel hidroksit çöktürmesi olmadığı, akım şiddetinin artmasıyla akım veriminin ve çarpışma şiddetinin azaldığı, ancak nikel hidroksitlerin partikül büyüklüğünün arttığı, sıcaklığın artmasıyla, nikel hidroksitlerin çöktürme akım veriminin azaldığı ve nikel hidroksitlerin deşarj kapasitesinin 200 mAh/g olduğu saptanmıştır.

Lai ve Lin (2003), yaptıkları çalışmada yarı iletken üretiminden alınan kimyasal mekanik parlatma (CMP) atıksuyunun elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtımını incelemişlerdir. CMP atıksuyu yüksek oranda askıda katı madde, bulanıklık, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve bakır (1000 mg/L'den çok) içermektedir. Deneysel çalışmalar elektrokoagülasyon süresinin, elektrod düzenleme çeşitlerinin ve elektrolit dozunun sistem performansına etkilerini belirleme çerçevesinde yürütülmüştür. Çalışmada demir, alüminyum ve titanyum elektrotlarının beş farklı düzenlemesi denenmiş ve en iyi sonuçlara Al/Fe (anot/katot) ile ulaşılmıştır. Al/Fe elektrod düzenlemesi ile başlangıç Cu^{2+} konsantrasyonu 78 mg/L, KOİ'si 288 mg/L, bulanıklığı 158 NTU olan CMP atıksuyunun 50 mg/L NaCl ilavesi

elektrokoagülasyon ile arıtımında 100 dakikadan az bir sürede % 96 bulanıklık, % 75 KOİ ve % 99 Cu^{2+} giderimi sağlanmıştır. NaCl elektroliti için uygun konsantrasyon belirleme çalışmaları sonucu 25 mg/L dozun en etkin giderme verimini sağladığı saptanmıştır. 10V, 20V ve 30V güç miktarları ayrıca denenmiş 20 V'ta bulanıklığın 10 NTU'nun altına düştüğü ve % 99 bakır gideriminin sağlandığı belirlenmiştir.

Lai ve Lin (2004), yürüttükleri diğer bir çalışmada alüminyum ve demir elektrotlarının üç farklı düzende bağlanması ile yürüttükleri elektrokoagülasyon uygulamalarında bakır içeren (CMP) atıksuların arıtım performansı ile oluşan çamur özellikleri arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir. Çalışmada kullanılan atıksuyun Cu^{2+} konsantrasyonu 83 mg/L, KOİ'si 277 mg/L ve bulanıklığı 180 NTU'dur. pH 7.3'de, 20 $^{\circ}C$ sıcaklıkta, 9.3 mA/cm² akım yoğunluğunda (2 A), 30 V'ta DC ünitesi ve Al(anot)/Fe(katot) kullanılarak yürütülen denemede 30 dakika reaksiyon süresi sonunda % 99 bakır, % 96 bulanıklık ve % 88.7 KOİ giderimi elde edilmiştir. Çalışmalarda CMP atıksuyunun ortalama partikül boyutunun 0.1 μm (partikül büyüklüğü dağılımı 0.068-0.12 μm) olduğu, elektrokoagülasyondan sonra ortalama partikül büyüklüğünün 16.8 μm, partikül büyüklüğü dağılımının 0.49-141 μm artış gösterdiği belirlenmiştir. Bu büyüklükteki partiküllerin de yüksek oranda çamur çökelmesi sağladıkları belirtilmiştir. Çamur çökelme hızları ve katı akış eğrisi modellenmiştir.

Hu ve diğerleri (2005), CMP atıksularının elektrokoagülasyon-flokülasyon uygulaması ile arıtımında yüzey aktif maddelerin sistem verimi üzerine etkisini araştırmışlardır. Bu amaç doğrultusunda sisteme katyonik yüzey aktif maddesi olarak setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ve anyonik yüzey aktif maddesi olarak da sodyum dodesil sülfat (SDS) ilaveleri yapılmıştır. Elektrokoagülatör de bipolar bağlı yedi adet alüminyum elektrod kullanılmıştır. 25±1 $^{\circ}C$ sabit sıcaklıkta yürütülen deneylerde iletkenliğin 1334-273 μs/cm aralığında kalmasını sağlamak amacıyla sisteme 50 mg/L NaCl ilaveleri yapılmıştır. Yürütülen denemelerde oluşan yumaklar katyonik yüzey aktif maddesi ile çevrelendiğinde pozitif yük ile anyonik yüzey aktif maddesi ile sarıldığında ise negatif yük ile yüklendiği belirtilmiştir. CMP endüstrisi atıksularında negatif yüklü partiküller (silikat vb.) yoğun olduğundan katyonik yüzey aktif maddesi (CTAB) ile sarılmış pozitif yüklü floklar bu partiküller ile birleşerek bulanıklık giderme verimini artırıcı yönde rol oynamaktadır. CTAB aynı zamanda

çamur hacmini ve flotasyon/sedimentasyon süresini azaltıcı işlev görmektedir. 5 mg/L dozajında kullanılan CTAB'nın çıkış suyundaki TOK konsantrasyonuna etkisinin az olacağı vurgulanan bu çalışmada % 90 civarında çözünmüş silis ve bulanıklık giderimi elde edilmiştir. Bu çalışmada katyonik yüzey aktif maddesi olan CTAB'nın çamur hacmini ve çökelme süresini azaltıcı rol oynadığı buna karşın anyonik yüzey aktif maddesi olan SDS'nin proses üzerinde böyle bir etkisinin olmadığı rapor edilmiştir.

Lai ve Lin (2006), çalışmalarında Cu-CMP atıksuyunu alüminyum ve demir elektrotlarının dört farklı düzenlemesiyle sürekli akımla beslenen reaktörde elektrokoagülasyon ile arıtımını ve oluşan çamurun dondurma/çözme yöntemi ile susuzlaştırma işlemine uygunluğunu araştırmışlardır. 20 °C sıcaklıkta, 30 V potansiyelde, başlangıç Cu^{2+} konsantrasyonu 83 mg/L, bulanıklık 180 NTU, KOİ 290 mg/L olan ve DC güç kaynağı kullanılan çalışma koşullarında Al/Fe (anot/katot) elektrod düzenlemesi ile % 96 bulanıklık, % 99 bakır ve % 88.7 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Yürütülen bu çalışma ile CMP atıksuyundaki iyi okside olmuş partiküllerin, bakır iyonlarının ve KOİ'nin söz konusu yöntemle etkin biçimde giderildiği gösterilmiştir. Dondurma/çözme uygulamasının çamur hacmini azalttığı, elektrokoagülasyon prosesindeki partikül boyutunu ve toplam katıları artırdığı görülmüştür. Ayrıca alüminyum elektrodunun demire nazaran bulanıklığı daha iyi giderdiği ve çamur analizi testlerinde daha az ısıtma ihtiyacı olduğu bulunmuştur.

Rana ve diğerleri (2004), $K_2Cr_2O_7$ (2-8 mg/L) kullanarak sentetik olarak hazırladıkları numunelerin karbon aerojel elektrotlar ile elektrokimyasal arıtılabilirliğini incelemişlerdir. Anot ve katodun her ikisinde de karbon aerojel elektrotların kullanıldığı reaktörde elektrotlar paralel olarak yerleştirilmiştir. Deneysel çalışma DC güç kaynağı kullanılarak 20 °C sıcaklıkta, 1 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 0.3-1.3 A.h yük yüklemesi ve 2-7 pH aralığında yürütülmüştür. pH 2'de, yük 0.8 A iken % 98.5 krom giderimi elde edilmiştir. Spesifik yüzey alanı 800 m^2/g, düşük elektriksel direnci $\leq$40 mΩcm ve por çapı dağılımı $\leq$50 nm gibi özelliklere sahip karbon aerojel elektrodu kullanılan sistemde Box-Behnken modeli uygulanmış ve istatistiksel analiz hesaplamaları sonucu R^2 değeri % 94.69

bulunmuştur. Bu da sistem üzerinde pH, konsantrasyon ve yük parametrelerinin önemli bir rol oynadığını göstermiştir. Rana ve diğerleri tarafından yürütülen bu çalışmada karbon aerojel elektrotlar ile Cr^{6+}'nın etkin olarak giderilebildiği ve pH'nın giderme verimi üzerinde önemli bir rol oynadığı rapor edilmiştir.

Juang ve Lin (1999), yaptıkları çalışmada Cu(II) ve sitrik asit, nitrilotriasetik asit (NTA) ve EDTA kompleks yapıcı maddeleri içeren atıksuyun katyon seçici membranla, iridyum oksit kaplı titanyum anodu (IrO_2/Ti) ve platinyum kaplı titanyum katodu (Pt/Ti) ile giderimini incelemişlerdir. Söz konusu çalışmada akım şiddetinin, başlangıç pH'sının, kompleks yapıcı maddelerin konsantrasyonlarının ve elektrolit konsantrasyonunun ($NaNO_3$) bakır giderme verimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Bu amaç doğrultusunda gerçekleştirilen deneysel çalışma farklı akım şiddetlerinde (1.85-13.9 mA/cm^2), Cu^{2+} konsantrasyonlarında (0.01-0.08 M), başlangıç anodil $NaNO_3$ konsantrasyonlarında (0.001-0.2 M) ve pH 2.2'de yürütülmüştür. Bu çalışmada

$$R_{Cu}(\%) = 100 \times \frac{katot\ üzerinde\ depolanan\ Cu\ miktarı}{baslangic\ Cu\ miktarı} \qquad \textbf{(3.31)}$$

$$n(\%) = 100 \times \frac{katot\ üzerinde\ depolanan\ Cu\ miktarı}{2.\ Faraday\ Kanunu'na\ göre\ depolanan\ Cu\ miktarı} \qquad \textbf{(3.32)}$$

olarak tanımlanmıştır. Söz konusu çalışmada akım şiddetinin artmasıyla n'nin azaldığı, R_{Cu} arttığı sitrat>NTA>EDTA sıralamasında n ve R_{Cu}'nun azaldığı görülmüştür. pH 2.2'de Cu(II)'nin üç ligandla da yaptığı komplekslerin R_{Cu} ve n eğerlerinin maksimuma ulaştığı rapor edilmiştir. $NaNO_3$'ın n ve R_{Cu} üzerinde etkisi olmadığı, ancak 0.1 M gibi bir $NaNO_3$ miktarının komplekslerin membranda ya da katodilde çöktürülebilmesi için gerekli olduğu belirtilmiştir.

Juang ve Lin (2000), yaptıkları diğer bir çalışmada Cu^{2+} gibi metal ve EDTA kompleks yapıcı maddesi içeren atıksuyun membran separatörlü (Neosepta CM-1 ve CM-2) elektroliz hücresi ile arıtımını incelemişlerdir. Çalışmada IrO_2/Ti anot olarak ve Pt plakası, Pt/Ti, Cu plakası, paslanmaz çelik gibi elektrotlar katot olarak kullanılmıştır. Akım şiddetinin 13.9 mA/cm^2 (1.85-18.5 mA/cm^2 aralığı), başlangıç anodil $NaNO_3$ konsantrasyonu 0.1 M (0.1-0.8 M aralığı), başlangıç anodil pH 3,

başlangıç katodil Cu-EDTA konsantrasyonu 0.01 M (0.01-0.08 M aralığı), başlangıç pH 2.27 (1-9 aralığı), sıcaklığın 25 $^{\circ}C$ ve IrO_2/Ti anodunun kullanıldığı deneylerde en yüksek verim 50 dakikada Pt plakasıyla elde edilmiştir. Cu-EDTA içerikli katodil hücresinde iletkenlik oldukça düşüktür. Akım yoğunluğunun artırılması n'nin (akım verimi) azalmasına, R_{Cu} (Cu giderimi) ve R_{EDTA} (EDTA giderimi) göreceli olarak artmasına sebep olmuştur. Ekonomik yönden kabul edilebilir koşullar olması için n'nin % 60 ve R_{Cu} > % 95 olması gerekmektedir. Bunun sağlanabilmesi için 1.85 ve 13.9 mA/cm² akım yoğunluklarında beslenen en düşük Cu-EDTA konsantrasyonları sırasıyla 0.014 ve 0.03 M'dır. pH aralığı 1-11, akım yoğunluğu 13.9 mA/cm² olan şartlarda, Pt/Ti elektrodunun katot olarak kullanılmasıyla Pb, Hg ve Cd metallerinde elektrodepolama yapılabildiği ancak Co, Ni, Zn ve Mn metallerinde elektrodepolama yapılamadığı rapor edilmiştir.

Chen ve Lim (2005), yaptıkları çalışmada elektrokimyasal depolama yöntemiyle metal geri kazanımını incelemişlerdir. Bu çalışmada metal geri kazanımının birinci dereceden reaksiyon kinetiğine uyum sağladığı belirtilmiştir. Elektrotlar arası mesafenin değişimi geri kazanımı etkilemezken karıştırma hızının artması kinetiklerin hızlanmasına sebep olduğu görülmüştür. Atıksuda bulanabilecek hümik asit 20 mg/L'nin altındaki değerlerde geri kazanımı etkilemiyorken miktarı 50 mg/L'ye artırıldığında geri kazanım veriminde düşüş meydana gelmiştir. EDTA ligandının da bakır giderim verimini azalttığı saptanmıştır. Metal geri kazanımında gümüş>kurşun>bakır sıralaması olduğu belirtilmiştir. Yapılan XPS analizleri sonucu metal depolamanın hem elemental metal şeklinde hem de onların hidroksitleri şeklinde olduğu rapor edilmiştir. Depolanan metallerin SEM diyagramları yüzey üzerinde tutunan kristallerin varlığını da göstermiştir.

Juang ve Wang (1999), güçlü kompleks yapıcı madde olan EDTA ile bağlı Cu(II) ve Pb(I) içeren çözeltide katyon seçici membranla elektrolitik geri kazanım çalışmalarında akım şiddeti, başlangıç katodil pH'sı ve toplam metal konsantrasyonu gibi işletme koşullarının etkisini incelemişlerdir. İridyum oksit kaplı titanyum (IrO_2/Ti) anot ve paslanmaz çelik katot olarak kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar akım yoğunluğu 1.85-18.5 mA/cm^2, başlangıç pH'sı 1.47-6, toplam metal konsantrasyonu 5-20 mM aralığında yürütülmüştür. Bu çalışmalar artan başlangıç

katodil pH'sı ile metal giderim veriminin düştüğünü göstermiştir. Cu(II) depolanmasının Pb(II)'dan daha hızlı ve verimli olduğu görülmüştür. Metal konsantrasyonuna bağlı olmaksızın birden fazla metal-EDTA çözeltilerinde tek metal-EDTA çözeltilerine kıyasla metal geri kazanımının ve akım veriminin düşük olduğu görülmüştür. Uygun koşullarda (13.9 mA/cm^2, 50 dak, pH 2.08) % 96 metal giderimi sağlanmıştır.

Juang ve Lin (2001), yaptıkları çalışmada katyon seçici membran (Neosepta CM-1) kullanılan elektroliz hücresi ile ekivalen miktardaki $CuSO_4$ ve sitrik asit içerikli çözeltinin arıtımını incelemişlerdir. Çalışmada iridyum oksit kaplı titanyum (IrO_2/Ti) anot, platin kaplı titanyum (Pt/Ti) katot elektrotları olarak kullanılmıştır. Elektroliz hücresinde katodil bölmesi sitrat-Cu(II) kompleks bileşiğini, anodil ise $NaNO_3$ çözeltilerini içermektedir. Bütün deneyler akım yoğunluğu 1.85-13.9 mA/cm^2, başlangıç katodil pH 1-9, Cu(II) konsantrasyonu 5-30 mM, anodildeki $NaNO_3$ konsantrasyonu 1-200 mM aralığında uygulanmıştır. Yapılan deneyler sonucunda akım yoğunluğunun artırılması ile n'nin (akım verimi) azaldığı, ancak R_{Cu}'nin (Cu giderimi) arttığı ve bir süre sonra sabitlendiği görülmüştür. Anodilde bulunan $NaNO_3$ konsantrasyonu değişiminin n ve R_{Cu}'ni etkilemediği görülmüştür. Bununla birlikte sitratın katodilde ya da membran yüzeyinde çökmesi için 0.1 M $NaNO_3$ ilavesinin gerekli olduğu belirtilmiştir. 13.9 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 20 mM Cu-sitrat konsantrasyonu ile n > %50, R_{Cu} > % 96 sonuçlarına ulaşılmış ve bu yöntemin ekonomik olarak uygun olduğu belirtilmiştir.

Gyliene ve diğerleri (2004), yaptıkları çalışmada EDTA ile kompleks olarak bağlı Cu(II), Ni(II), Zn(II), Co(II), Cd(II), Ca(II), ve Mn(II)'in içeren çözeltilerden EDTA geri kazanımını incelemişlerdir. Bu çalışmada EDTA ile kompleks yapan metal iyonlarının Cu(II) ile yer değiştirmesi ve zayıf asidik çözeltide Cu(II) girişi ile çözünmeyen $Cu_2EDTA.4H_2O$ bileşiği oluşturulması metodu uygulanmıştır. $Cu_2EDTA.4H_2O$ bileşiğinin çözünmesi sonucu bakır elektroliz yöntemi ile giderilmiştir. Üç bölmeli cam elektroliz hücresinde iki adet Pt teli anot ve bakır kağıdı (50 cm^2) katot elektrodu olarak kullanılmıştır. Deneylerde katodil çözeltisi olarak asidik, alkali ve nötr çözeltiler denenmiş ve en iyi sonuçlara asidik çözeltide elektroliz ile ulaşılmıştır. 20 mmol/L metal-EDTA, 50 mmol/L $CuSO_4$ başlangıç

konsantrasyonu olan asidik koşullarda yürütülen elektroliz sonucunda geri kazanımı yapılan çökeltinin içeriğinde % 95.9 EDTA ve % 0.01 Cu(II) olduğu görülmüştür. Bu çalışma elektroliz yöntemi ile anot üzerinde ligand ve katot üzerinde metal geri kazanımının etkin bir uygulama olduğu tekrar gösterilmiştir.

Canizares ve diğerleri (2005), yaptıkları çalışmada elektrokoagülasyon prosesinde alüminyum elektrotların çözünürlüklerini incelemişlerdir. Deneylerde kullanılan çözelti sülfat veya klorür içermektedir. Elektrokoagülasyon prosesinin daha iyi anlaşılabilmesi çerçevesinde yürütülen çalışmalarda anot yüzeyindeki elektriksel çözünmenin koagülan oluşumunu sağlayan ana mekanizma olduğu belirtilmiştir. Ancak çalışmalarda alüminyum oluşumunda kimyasal ve elektrokimyasal çözünmenin her ikisinin de önemli bir rol oynadığı ve elektroliz hücresinde gerçekleşen alüminyum çözünmesinde kimyasal prosesin elektrokimyasal prosesten daha önemli yardımları olduğu görülmüştür. Alüminyumun kimyasal çözünürlüğünün incelendiği deneyler pH 3, 7, 12, 13 ve NaCl 2450 mg/L ya da Na_2SO_4 3000 mg/L şartları için tekrarlanmıştır. Bu deneyler sonucunda alüminyum kimyasal çözünürlüğünün yüksek oranda pH'dan etkilendiği ve alkali pH'ların çözünürlüğü artırdığı görülmüştür. Ayrıca elektrolitin (NaCl ya da Na_2SO_4) kimyasal çözünürlüğe etki etmediği görülmüştür. Alüminyum elektrodunun elektrokimyasal çözünürlüğünün incelendiği deneyler akım yoğunluğu 0.5 mA/cm^2, debi 0.0055 L/sn, pH 6 ve NaCl 2450 mg/L veya Na_2SO_4 3000 mg/L şartlarında yürütülmüştür. Çalışmalar sonucunda elektrokimyasal çözünme prosesinin esas olarak hücreden geçen spesifik elektrik yüküne bağlı olduğu görülmüştür. Elektrolit konsantrasyonun ve iyonların yapısının elektro çözünme miktarını etkilemediği belirtilmiştir. Deneysel ve teorik sonuçların birbirine uyduğu iyi bir sistem modellemesi yüksek oranda ayrılmış numune debisi ve alüminyum türleri ile pH hesaplamalarının varsayımsal denge kabullerine dayanarak yapılmıştır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1. Deneysel Çalışmanın Planlanması

Metal son işlemleri endüstrisinden kaynaklanan atıksulara ağır metalin türüne, arıtma ihtiyacına ve arıtılacak suyun diğer özelliklerine göre, hidroksit çöktürmesi, sülfür çöktürmesi, adsorpsiyon, evaporasyon, sementasyon ve iyon değiştirme gibi değişik arıtma metotları uygulanabilmektedir. Bunlardan hidroksit çöktürmesi metal içeren atıksuların arıtımında en uygun arıtma teknolojisi olarak tanımlanmaktadır. Endüstriyel kirleticilerin arıtılmasında kimyasal çöktürme oldukça etkili olmasına karşın koagülan olarak ortama eklenen kimyasal madde ikincil bir kirletici sorununun ortaya çıkmasına sebep olmaktadır. Bu nedenle ve ekonomik kaygılar doğrultusunda, son yıllarda elektrokoagülasyon yönteminin çeşitli endüstriyel atıksulara uygulanabilirliği araştırma konusu olarak ele alınmaktadır. Başlangıç ve işletme maliyetinin düşük olması, işletme kolaylığı, koagülan olarak kimyasal ilavesi gerektirmemesi gibi avantajlara sahip olan elektrokimyasal yöntemler son yıllarda özellikle ağır metal içeren atıksuların arıtımında başarı ile uygulanmaktadır.

Bu çalışmada metal son işlemleri endüstrisi, kompleks olarak bağlı metal içeren atıksular altkategorisine dahil olan ağır metal ve diğer yardımcı kimyasalları içeren asidik çinko nikel kaplama banyosunun elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımı planlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, elektrokimyasal arıtma uygulamasında önem taşıyan başlangıç pH'sı, akım yoğunluğu, reaksiyon süresi ve elektrolit konsantrasyonu gibi işletme parametrelerinin hem organik madde hem de çinko ve nikel giderim verimleri üzerine etkilerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu çalışmada kullanılan metal kaplama banyo numunesi kaynak bazında alınmıştır. Diğer bir ifade ile söz konusu numune kaplama işlemi gerçekleştirildikten sonra banyonun değişimi esnasında alınmış ve bu işlemi takip eden durulama adımlarını da karakterize etmek üzere 1/100 oranında distile su ile seyreltilmiştir. Bu tez kapsamında gerçekleştirilen tüm deneysel çalışmada kaplama ve bunun durulama adımlarını karakterize etmek üzere hazırlanmış bu kompozit numune kullanılmıştır.

Literatürde elektrokoagülasyon ile atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılan elektrot malzemeleri demir ve alüminyum olarak verilmektedir. Anılan elektrot malzemelerinin diğer elektrot malzemelerine kıyasla düşük maliyetli ve kolay bulunabilir olması gibi avantajları nedeniyle deneysel çalışmada elektrokoagülasyon denemelerinin paslanmaz çelik (316 SS) elektrotlar ile yürütülmesi planlanmıştır.

Bölüm 3'de verilen literatür incelemesinde de bahsedildiği üzere elektrokimyasal arıtma uygulamalarının gerçekleştirildikleri akım yoğunlukları atıksuyun karakterine bağlı olarak 10-250 mA/cm^2 gibi oldukça geniş bir aralıkta değişim göstermektedir. Literatür bilgileri ışığında, yüksek akım yoğunluklarında çok fazla çamur oluşacağı ve elektrokoagülatörün konfigürasyonu da dikkate alınarak bu deneysel çalışmada 2.25-56.25 mA/cm^2 (0.5-12.5 A) akım yoğunluğu aralığında çalışılmasına karar verilmiştir.

Kullanılan elektrot malzemesine bağlı olarak elektrokimyasal arıtma uygulamasının gerçekleştirildiği başlangıç pH değeri oldukça önem taşımaktadır. Demir elektrotlar kullanılması durumunda uygulamanın gerçekleştirildiği pH değerlerine bağlı olarak giderme mekanizmalarında değişim söz konusu olabilmektedir. Asidik pH'larda ortamda elektrolit olarak NaCl bulunması durumunda oksidasyon ve koagülasyon mekanizmalarının her ikisi ile birlikte kirletici giderimi söz konusu olur iken alkali pH'larda oksidasyon mekanizması etkisini kaybetmektedir. Bu çalışma kapsamında incelenen atıksu, kaplama banyosunun karakteristiğinden dolayı hafif asidik bir yapı göstermektedir. Bununla birlikte söz konusu kompozit numunede asit veya baz ihtiyacını minimize edebilmek amacıyla öncelikle örneğin orijinal pH'sı ve buna yakın pH değerlerinde elektrokimyasal arıtmanın gerçekleştirilmesi planlanmıştır. Bununla birlikte asidik ve alkali koşullardaki proses verimlerini de belirleyebilmek amacıyla deneysel çalışma asidik, nötr ve alkali pH koşullarını kapsayan geniş bir başlangıç pH (2-10) aralığında yürütülmüştür.

Kompleks olarak bağlı metal içeren atıksuların elektrokoagülasyon ile arıtımını incelemek üzere seçilen kaplama banyosu yüksek konsantrasyonda (190 g NaCl/L) klorür kullanılarak hazırlanmaktadır. Söz konusu banyonun seyreltilmesi (1/100) ile hazırlanan kompozit numunelerde ise klorür konsantrasyonu yaklaşık 1500 mg/L'ye ulaşmaktadır. Literatürde yer alan çalışmalarda elektrokoagülasyon uygulaması için NaCl'ün en uygun elektrolit olduğu belirtilmektedir. Elektrokoagülasyon

uygulamasında NaCl hem iletkenliği artırmakta hem de asidik pH'larda güçlü oksitleyicilerin oluşumuna katkı sağlamaktadır.

Literatür değerlendirmeleri ışığında NaCl kullanılarak yürütülen elektrokoagülasyon uygulamalarının 500-3000 mg/L elektrolit konsantrasyon aralığında gerçekleştirildiği görülmektedir. Bu çalışmada kullanılan kompozit numunenin klorür konsantrasyonunun 1500 mg/L olduğu düşünüldüğünde, söz konusu numunenin elektrolit konsantrasyonunun elektrokoagülasyon uygulaması için uygun ve yeterli olacağı söylenebilmektedir. Dolayısıyla başlangıç pH'sının ve akım yoğunluğunun proses verimi üzerine etkisini belirlemek üzere yürütülen deneysel çalışmalar numuneye NaCl ilavesi yapılmadan diğer bir ifadeyle kendi çözünmüş madde (elektrolit) konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte elektrolit konsantrasyonunun proses verimi üzerine etkisi olup olmadığını belirlemek üzere orijinal konsantrasyonundan 3000 mg/L'ye kadar değişen dozlarda klorür ilaveli bir seri deney planlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, en uygun klorür (elektrolit) konsantrasyonunu belirlemek amacıyla çeşitli elektrokoagülasyon uygulamaları yürütülmüştür.

Organik madde ve kompleks olarak bağlı metal gideriminin amaçlandığı bu deneysel çalışma çerçevesinde, TOK ve metal ölçümleri ile proses veriminin belirlenmesi hedeflenmiştir. Deneysel çalışmadan elde edilen sonuçlar değerlendirilerek metal son işlemleri endüstrisi asidik çinko nikel kaplama banyolarında elektrokimyasal yöntemler ile kompleks olarak bağlı metal ve organik madde gideriminin uygulama esaslarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

Bölüm 3'te de belirtildiği üzere metal son işlemleri endüstrisi atıksuları için en uygun arıtma teknolojisi hidroksit çöktürmesi olarak tanımlanmaktadır. Bu nedenle deneysel çalışmanın ilk aşamasında kompozit numunenin hidroksit çöktürmesi ile arıtımı planlanmıştır. Söz konusu çalışma kapsamında NaOH, KOH ve $Ca(OH)_2$ ile pH ayarının gerçekleştirildiği üç farklı set hidroksit çöktürmesi uygulaması gerçekleştirilmiştir. Ayrıca $FeCl_3$'un koagülan olarak kullanıldığı ve elektrokoagülasyon uygulamasında oluşan $Fe(OH)_3$ miktarına eşdeğer dozajlarda bir set klasik koagülasyon-flokülasyon uygulaması planlanmıştır. Bu uygulama ile adsorpsiyon ve kimyasal çökelme ile giderilen organik madde ve metal miktarlarının belirlenmesi hedeflenmiştir. Aynı zamanda organik madde giderimini maksimize

edebilmek amacıyla H_2O_2 ilaveli elektrokoagülasyon uygulamaları da gerçekleştirilmiştir. Fenton prosesine benzeştirilmek üzere yürütülen bu elektrokoagülasyon uygulamalarında H_2O_2'in uygulamanın başlangıcında ilave edilmesi düşünülmüştür. Elektro-Fenton prosesinden sonra reaksiyona girmeden kalan H_2O_2, numuneye Micrococcus lysodeikticus'tan elde edilen seyreltilmiş enzim katalizörü (Fluka Chemie; 200181AÜ/mL; T = 20 ºC ve pH = 7'de; 1 dakikada 1 AÜ 1 μmol H_2O_2 bozar) uygun hacimde katılarak bozulmuştur.

4.2. Deneysel Çalışma Düzeni

4.2.1. Deneylerde kullanılan materyal ve metot

4.2.1.1.Asidik çinko nikel banyosu

Deneysel çalışmada kullanılan numune bir metal son işlemleri endüstrisi kompleks olarak bağlı metal içeren atıksu altkategorisine dahil olan bir fabrikadan temin edilmiştir. Asidik nikel çinko kaplama işleminin gerçekleştirildiği kaplama banyosunun hazırlanışında kullanılan reçete Tablo 4.1'de verilmiştir. Bu çalışma da söz konusu reçeteye göre hazırlanmış ve ilgili tesiste kaplama işlemlerinin gerçekleştirildiği banyonun dökülmesi esnasında alınan gerçek numune kullanılmıştır.

Tablo 4.1: Deneylerde Kullanılan Kaplama Banyosunun Reçetesi

Banyo Bileşimi	**Birim**	**Ortalama**	**Aralık**
Çinko (II)	g/L	35	32-37
Nikel (II)	g/L	30	29-31
Klorür	g/L	190	180-220
Borik asit	g/L	20	17-23
Zincrolyte KCL Ni Kompleksör	mL/L	180	160-200
Zincrolyte KCL Ni Katkı Maddesi A	mL/L	80	70-90
Zincrolyte KCL Ni Taşıyıcı B	mL/L	25	20-30
Zincrolyte KCL Ni Parlatıcı	mL/L	1	0.5-2
Zincrolyte KCL Ni L	mL/L	1.5	1-3
İsteğe Bağlı Katkı Maddesi	mL/L	12	10-15
Enthobrite CLZ Katkı Maddesi CP	mL/L	2.5	0-5

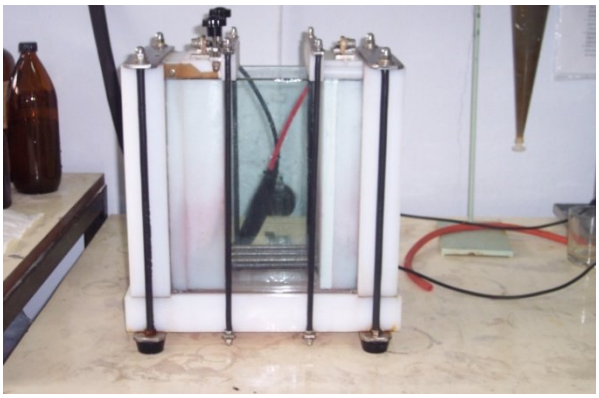
4.2.1.2.Materyal ve metot

Elektrokoagülasyon deneyleri Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de gösterilen deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Akım ve voltaj kontrolü dijital, Maksimel Professional Systems UPS 023 marka, 0-20 V gerilim ve 0-60 A akım ayarlı, doğru akım güç kaynağı ile sağlanmıştır. Elektrokoagülasyon deneylerinde 34.3 cm uzunluğunda, 12.5 cm genişliğinde, 28.3 cm yüksekliğinde aside dayanıklı cam ve polietilen malzemeden yapılmış dikdörtgen kesitli bir reaktör kullanılmıştır. Reaktörde 6 adet paralel bağlı elektrotlar kullanılmıştır. Elektrotlar reaktör tabanına yatay olarak 2 mm aralıklarla yerleştirilmiş olup tamamen çözeltiye batmış durumdadır. Elektrod materyali olarak her biri 11.9 cm uzunluğunda, 1.02 cm çapında 38.5 cm^2 aktif yüzey alanına sahip 316 (SS) paslanmaz çelik elektrotlar kullanılmıştır.

Deneyler sırasında pH ölçümlerinde 0.001 duyarlıklı Orion 720A+ marka pHmetre kullanılmıştır. Başlangıç pH'sının istenilen değere getirilmesi için asit gerekli olduğunda HCl baz gerekli olduğunda ise NaOH veya KOH kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan tüm kimyasal maddeler analitik saflıktadır.

Çöktürme işleminden sonra numuneler filtre edilmiştir. Filtrasyon işleminde askıda katı madde tayini için AP40 Millipore marka cam elyafı, TOK ve metal ölçümleri için ise 0.45 μm'lik Sartorius AG marka selüloz asetat filtre kağıtları ve Millipor süzme düzeni kullanılmıştır.

TOK ölçümleri Tekmahr-Dorhmann marka Apollo 9000 model karbon analizörü ve metal ölçümleri ise Unicam 929 model atomik absorpsiyon spektrometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneylerdeki ölçümler sırasında kullanılan tüm analiz yöntemleri, KOİ hariç, Standart Yöntemlere uygun olarak yapılmıştır (APHA, 1998). KOİ ölçümlerinde ISO 6060 (ISO, 1986) yöntemi kullanılmıştır.



Şekil 4.1: Elektrokoagülasyon Ünitesi



Şekil 4.2: Elektrokoagülatör ve DC Güç Kaynağı

4.2.2. Deneylerin yürütülüşü

Elektrokoagülasyon çalışmasında her bir deneyden sonra deney süresince elektrot yüzeyinde biriken kir ve pasları gidermek için, elektrotlar, önceden hazırlanan temizleme çözeltisinde (%5'lik nitrik asit) 2 ile 5 dakika bekletilmiştir. Zamana karşı alınacak numune miktarına bağlı olarak belirlenen hacimde (1.5, 1.6 veya 1.8 L) kompozit numune istenilen başlangıç pH'sı ayarlandıktan sonra reaktöre konulmuştur. Güç kaynağı üzerinde istenen akım ve voltaj ayarlaması yapıldıktan sonra reaktör çalıştırılmıştır. Reaktörden 0, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 75, 90, 105, 120, 150 ve 180 dakika gibi sürelerde (duruma göre bu süreler değiştirilerek) TOK ve metal ölçümleri için numune alınmıştır. Alınan numunelerin hemen pH'ları ölçülmüş ve numuneler TOK ve metal ölçümü için Sartorius AG marka 0.45 μm'lik

selüloz asetat filtre kağıtlarından süzülmüştür. Elektrokoagülasyon uygulaması sonunda oluşan çamur miktarının belirlenmesi amacıyla AKM analizleri gerçekleştirilmiştir.

Hidroksit çöktürmesi deneylerinde pH ayarı için NaOH, KOH ve kireç kullanılmıştır. Koagülasyon-flokülasyon uygulamalarında koagülan olarak $FeCl_3$ seçilmiştir. Elektrokoagülasyon uygulamaları sonunda ulaşılan pH'lara karşı gelen pH 11'de yürütülen klasik koagülasyon-flokülasyon denemelerinde 2-5 dakika 200 rpm'de hızlı karıştırma, daha sonra 30 dakika yavaş karıştırma yapılmıştır. Bu adımları takiben numuneler 30 dakika çökelmeye bırakılmıştır. 30 dakika sonunda ise TOK ve metal ölçümleri için numuneler süzülmüştür.

4.2.3. Numune karakterizasyonu

Kaplama işlemi ve bunu takip eden durulamaları karakterize etmek üzere Bölüm 4.1'de tariflendiği şekilde hazırlanan kompozit numunelerin karakteri Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2: Deneysel Çalışmada Kullanılan Kompozit Numunelerin Karakteri

Parametre	Birim	Kompozit Numune 1	Kompozit Numune 2	Kompozit Numune 3	Kompozit Numune 4	Kompozit Numune 5	Kompozit Numune 6
TOK	mg/L	201	206	206	207	172	181
KOİ	mg/L	470	480	490	480	440	455
Klorür	mg/L	1350	1370	1404	1477	1412	1456
Çinko	mg/L	236	226	234	232	216	–
Nikel	mg/L	279	288	275	291	247	–
TKN	mg/L	48	49	47	47	–	–
pH	–	6.92	6.97	6.78	7.02	6.95	6.87

4.3. Hidroksit Çöktürmesi

Bölüm 2'de de bahsedildiği üzere metal son işlemleri endüstrisinden kaynaklanan metal içeren akımların arıtımı için en uygun teknoloji hidroksit çöktürmesi olarak önerilmektedir. Ancak bu arıtma yöntemi metallerin atıksularda özellikle organik ligandlar ile kompleks bileşik oluşturmuş formda bulunması durumunda yetersiz kalmaktadır.

Atıksuların bünyesinde bulunan ağır metallerin optimum pH'larında yürütülen hidroksit çöktürmesinde pH ayarı için kullanılan kimyasal maddeler NaOH ve $Ca(OH)_2$'dir. Bu nedenle deneysel çalışmanın ilk aşamasında NaOH ile pH ayarının yapıldığı hidroksit çöktürmesi uygulaması gerçekleştirilmiştir. pH 8-12 aralığında NaOH kullanılarak Kompozit Numune 1 üzerinde yürütülen hidroksit çöktürmesi sonuçları Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3: NaOH ile Yürütülen Hidroksit Çöktürmesi Sonuçları

Çöktürme pH	**TOK**		**Çinko**		**Nikel**	
	Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi
	mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%
6.92*	201*	-	236*	-	279*	-
8.00	193	4	84	64	234	16
9.03	183	9	1.3	99	95	66
10.01	180	10	1.0	100	70	75
11.01	185	8	0.8	100	50	82
12.01	193	4	2.5	99	17	94

* *Kompozit Numune 1 karakteri*

Tablo 4.3'ten de görüldüğü üzere NaOH ile yürütülen hidroksit çöktürmesinde pH 9'dan itibaren 1 mg/L'ler mertebesine düşürülerek etkin bir çinko giderimi gerçekleştirilebilmektedir. Bu uygulama ile maksimum giderimin olduğu pH 12'de nikel konsantrasyonu ancak 17 mg/L'ye düşürülebilmektedir. TOK giderimi ise % 10 ile sınırlı kalmaktadır.

Banyo reçetesinin yüksek miktarlarda potasyum tuzları içermesinden hareket ile hidroksit çöktürmesinde pH ayarının KOH ile yapılması gündeme gelmiş ve pH 8-11 aralığında KOH ile Kompozit Numune 1 üzerinde çöktürme denemeleri gerçekleştirilmiştir. Bu denemelerden elde edilen sonuçlar Tablo 4.4'te verilmiştir.

Tablo 4.4: KOH ile Yürütülen Hidroksit Çöktürmesi Sonuçları

Çöktürme pH	TOK		Çinko		Nikel	
	Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi
	mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%
6.92*	201*	-	236*	-	279*	-
8.00	168	16	45	81	173	38
9.05	163	19	4.3	98	51	82
10.06	168	16	0.8	100	31	89
11.02	174	13	0.6	100	12	96

* *Kompozit Numune 1 karakteri*

KOH ile yürütülen hidroksit çöktürmesinde de NaOH ile gerçekleştirilene benzer metal giderimleri elde edilmiştir. Bu uygulamada organik madde gideriminde % 10'luk bir iyileşme gözlenmekle birlikte maksimum TOK giderimi %19 ile sınırlı kalmıştır.

Kompleks olarak bağlı metal içeren atıksulardan yüksek pH'da hidroksit çöktürmesi ile metal gideriminde pH ayarı ve özellikle ligand paylaşım işlevi görmesi nedeniyle kalsiyum tuzları kullanılmaktadır (Kabdaşlı, 1990). Bu nedenle Kompozit Numune 1 üzerinde yüksek pH'da hidroksit çöktürmesi uygulaması $Ca(OH)_2$ kullanılarak gerçekleştirilmiş ve pH 8-12 aralığı için elde edilen sonuçlar Tablo 4.5'te verilmiştir.

Tablo 4.5: Ca(OH)2 ile Yürütülen Hidroksit Çöktürmesi Sonuçları

Çöktürme pH	TOK		Çinko		Nikel	
	Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi
	mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%
6.92*	201*	-	236*	-	279*	-
7.98	182	9	91	61	203	27
9.08	174	13	1.0	100	83	70
10.06	181	10	0.1	100	68	76
11.11	191	5	0.2	100	46	84
12.00	186	7	1.2	99	11	96

* *Kompozit Numune 1 karakteri*

Tablo 4.5'ten de görüldüğü üzere kireç ile yürütülen hidroksit çöktürmesi uygulamasında da pH 10 ve 11'de çinko % 100 verimle giderilmiştir. Buna karşın bu

uygulama ile sınırlı bir organik madde giderimi elde edilmiştir. Nikel konsantrasyonu ise pH 12'de ancak 11 mg/L'ye düşürülebilmiştir.

Hidroksit çöktürmesinden elde edilen sonuçların genel bir değerlendirilmesi yapıldığında incelenen atıksudan pH 10-11 aralığında bu proses ile etkin çinko arıtımının mümkün olabildiği görülmektedir. Maksimum nikel gideriminin ancak pH 12'de mümkün olduğu ve bu uygulama ile de ulaşılan nikel konsantrasyonlarının 11-17 mg/L arasında kaldığı söylenebilmektedir. Bu uygulamalarda etkin nikel gideriminin elde edilememesi ise banyo muhtevasında bulunan kompleks yapıcı maddenin nikel ile kompleks yapma kabiliyeti ile izah edilebilmektedir. Zira bu kompleks yapıcı madde banyoda nikeli kompleks olarak bağlamak üzere kullanılmaktadır. Bu çöktürme uygulamalarında kompleks yapıcı madde yapı değiştirmediğinden bir miktar nikel kompleks olarak arıtılmış suda kalmaktadır. Dolayısıyla nikelin kompleks olarak bağlı bu kısmı standart hidroksit çöktürmesi ile arıtılamamaktadır.

4.4. Elektrokoagülasyon Uygulamaları

Kompleks olarak bağlı metal içeren atıksu altkategorisini temsil etmek üzere hazırlanan kompozit numuneler üzerinde çelik elektrotlar kullanılarak yürütülen elektrokoagülasyon denemeleri;

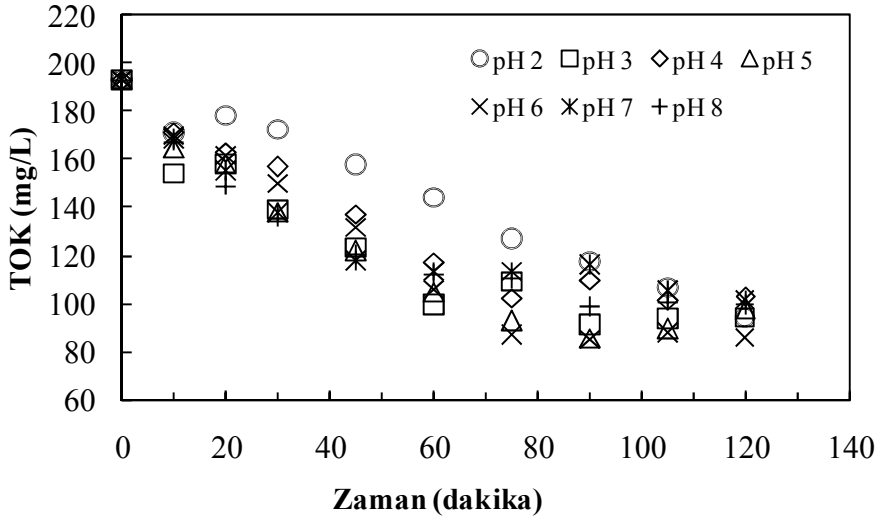
- başlangıç pH'sının,
- klorür (elektrolit) konsantrasyonunun,
- akım yoğunluğunun,
- sürenin

organik madde ve metal giderim verimi üzerine etkilerini belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

4.4.1. Başlangıç pH'sının etkisi

Başlangıç pH'sının elektrokoagülasyon ile TOK ve metal giderim verimleri üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla Kompozit Numune 1 ile 22.5 mA/cm^2 sabit akım yoğunluğunda başlangıç pH'sı 2-8 aralığında yürütülen denemelerden elde edilen sonuçlar EK A'da kapsamlı olarak verilmiştir. Bu denemelerde her bir

başlangıç pH'sı için gerçekleştirilen elektrokoagülasyon uygulamalarında zamana karşı ölçülen TOK konsantrasyonları Şekil 4.3'te verilmiştir. Söz konusu elektrokoagülasyon uygulamalarında pH ayarı gerekli olduğunda HCl veya NaOH kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Dolayısıyla bu set denemelerde başlangıç pH'sının 2 ile 6 arasında kaldığı durumlarda pH ayarı için HCl kullanıldığından farklı elektrolit konsantrasyonlarında diğer bir ifade ile farklı klorür konsantrasyonlarında çalışılmıştır.

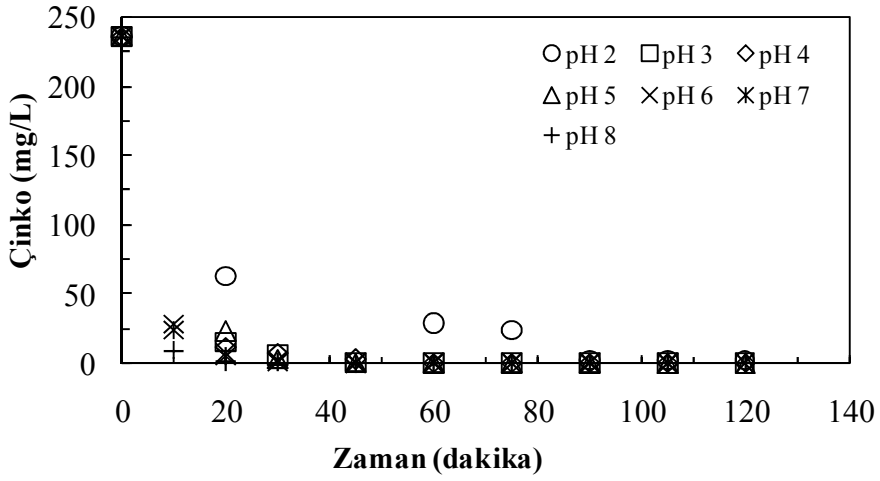


Şekil 4.3: Başlangıç pH'sının TOK Giderimi Üzerine Etkisi

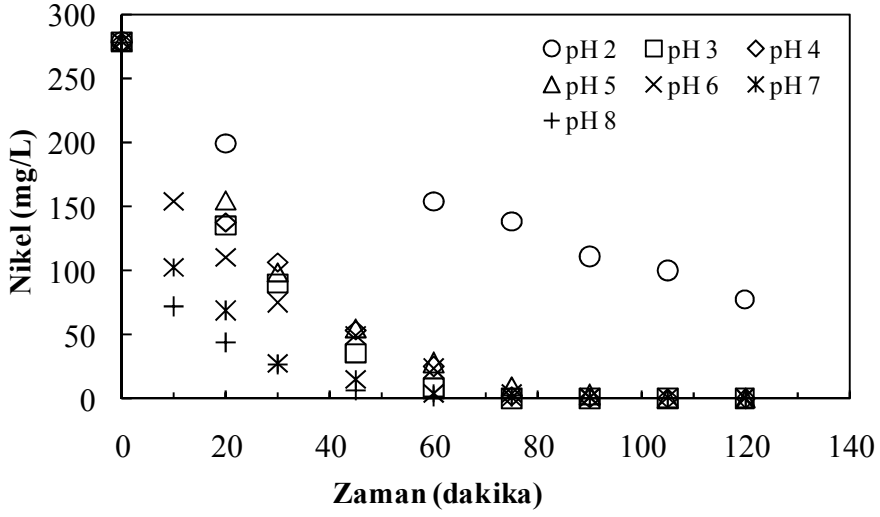
Başlangıç pH'sının proses verimi üzerine etkisini belirlemek üzere yürütülen deneysel çalışmalardan elde edilen TOK giderimleri ve ulaşılan konsantrasyonlar değerlendirildiğinde (Şekil 4.3 ve EK A) incelenen tüm başlangıç pH değerlerinde artan süre ile organik madde gideriminde bir artışın meydana geldiği söylenebilmektedir. Bu artış pH 2 dışındaki tüm denemelerde elektrokoagülasyon uygulamasının ilk 60 dakikasında daha belirgindir. pH 2'de başlatılan elektrokoagülasyon uygulamasında ilk 60 dakikada % 25'lik bir TOK gideriminin ve diğer tüm denemelerde ise % 45'lere varan organik madde giderimlerine ulaşılmış olması da bu görüşü doğrulamaktadır. 60 dakikadan daha uzun reaksiyon sürelerinde ise organik madde giderim hızında bir yavaşlama gözlenmektedir. Başlangıç pH'sı 6 dışındaki tüm elektrokoagülasyon denemelerinde 120 dakikaya uzatılmış uygulamalarda ulaşılan TOK giderimleri % 45'ler mertebesindedir. Başlangıç pH'sı 6'da yürütülen denemede ise % 57'ye varan daha yüksek TOK giderimleri elde

edilmiştir. Bu sonuçtan hareketle söz konusu numunenin elektrokoagülasyon ile arıtımında en uygun başlangıç pH'sının 6 olduğu görüşüne varılmıştır. Bu pH değeri pH ayarı için asit ihtiyacının minimum olduğu değerdir. Zira kompozit numunenin orijinal pH'sı 6.7-6.9 arasındadır. Dolayısıyla başlangıç pH'sını 6'ya ayarlamak için gereken asit miktarı da en azdır.

22.5 mA/cm^2 sabit akım yoğunluğunda 2 ile 8 arasında değişen farklı başlangıç pH'larında elektrokoagülasyon deneylerinde zamana karşı elde edilen çinko ve nikel konsantrasyonları sırasıyla Şekil 4.4 ve Şekil 4. 5'te verilmiştir.

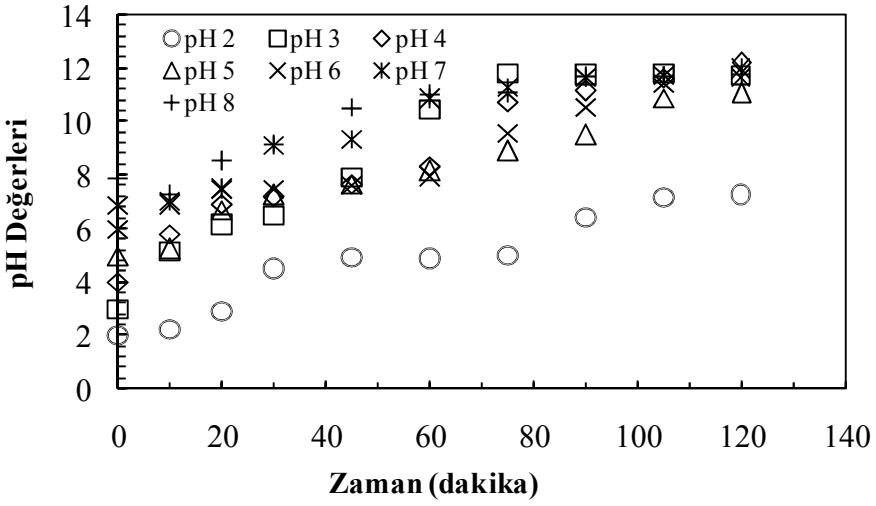


Şekil 4.4: Başlangıç pH'sının Çinko Giderimi Üzerine Etkisi



Şekil 4.5: Başlangıç pH'sının Nikel Giderimi Üzerine Etkisi

Şekil 4.4'ten de görüldüğü üzere pH 2 dışındaki tüm elektrokoagülasyon denemelerinde çinko 1 mg/L'nin altına indirilmiştir. Başlangıç pH'sı 2 olan denemede ise ulaşılan pH nedeniyle çinko konsantrasyonu 1 mg/L'nin üzerinde kalmıştır. Benzer giderme verimleri uygulamalar sonunda nikel için de elde edilmiştir (bkz Şekil 4.5). Bununla birlikte nikel giderimini TOK parametresi ve ulaşılan pH'lar ile ilişkilendirmek gerekmektedir. EK A'da verilen deney sonuçları incelendiğinde kompleks olarak bağlı nikelin organik maddenin yaklaşık % 50'si giderildiğinde serbest forma dönüştüğü ve böylece nikel hidroksit olarak çökeldiği sonucuna varılabilmektedir. Bu sonuç TOK konsantrasyonunun 100 mg/L seviyelerine düştüğü ve pH'nın 11'e ulaştığı durumlarda nikel arıtımı gerçekleşmiş olması ile desteklenmektedir. 120 dakikalık elektrokoagülasyon uygulaması esnasında pH değişimleri için bir değerlendirme yapıldığında; Şekil 4.6'dan da görüldüğü gibi pH 2 dışındaki tüm denemelerde alkali pH'lara ulaşıldığı söylenebilmektedir.

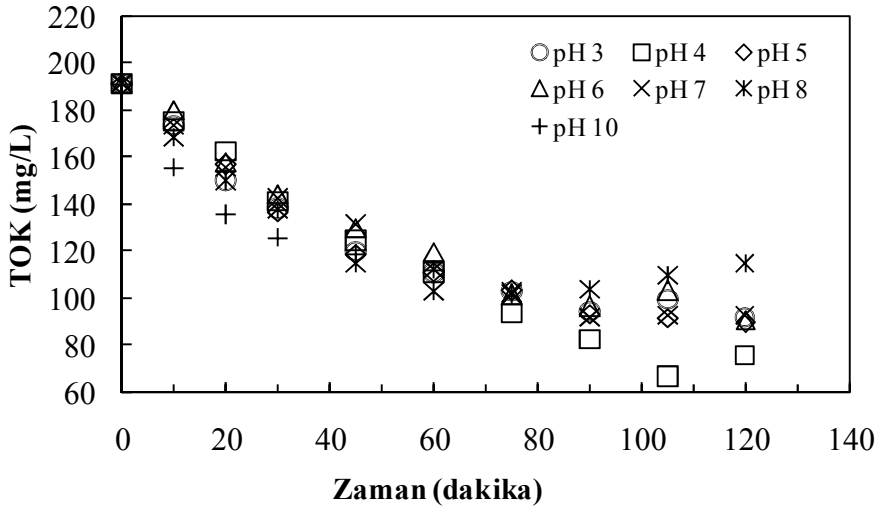


Şekil 4.6: Farklı Başlangıç pH'larında Yürütülen Denemelerdeki pH Değişimleri

4.4.2. Sabit klorür konsantrasyonunda başlangıç pH'sının proses verimine etkisi

Başlangıç pH'sının TOK ve metal giderim verimi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğu değerinde pH 3-10 aralığında yürütülen elektrokimyasal arıtma uygulamalarında her bir numunedeki klorür konsantrasyonu eşit tutulmuştur. Bunun için ilk olarak 20 L kompozit numunenin pH'sı 3'e

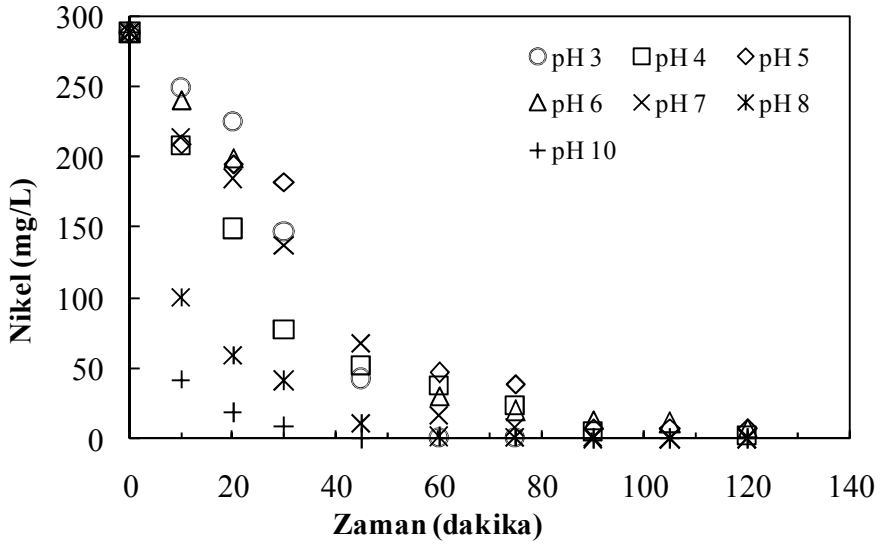
ayarlanmıştır. Daha sonraki pH ayarlamaları KOH kullanılarak yapılmıştır. Böylece her bir deneme sabit klorür konsantrasyonunda yürütülmüştür. Kompozit Numune 2 ile gerçekleştirilen bu denemelerde zamana bağlı olarak ölçülen TOK konsantrasyonları Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Bu deneysel çalışmadan elde edilen sonuçlar EK B'de kapsamlı olarak verilmiştir.



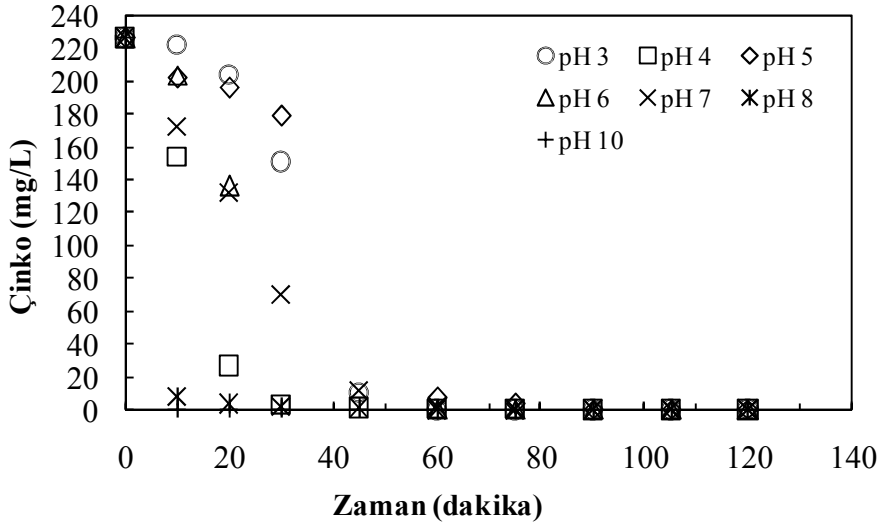
Şekil 4.7: Farklı başlangıç pH'larında Sabit Klorür Konsantrasyonunda Yürütülen Denemelerde TOK Konsantrasyonundaki Zamana Bağlı Değişim

Başlangıç pH'sının proses verimi üzerine etkisini belirlemek üzere sabit klorür konsantrasyonunda (1615 mg/L) yürütülen deneysel çalışmalardan elde edilen TOK giderimleri ve ulaşılan konsantrasyonlar değerlendirildiğinde reaksiyonun ilk 75 dakikasında artan süre ile organik madde gideriminde bir artış meydana geldiği söylenebilmektedir. 75 dakikadan daha uzun reaksiyon sürelerinde ise organik madde giderim hızı yavaşlamaktadır. 120 dakikaya uzatılmış elektrokoagülasyon uygulamalarında ulaşılan TOK giderimleri ise % 50'ler mertebesindedir. Bu denemelerden elde edilen diğer bir sonuç ise elektrokoagülasyon uygulamasında organik madde giderme veriminin pratik olarak başlangıç pH'sından etkilenmediği şeklindedir. Bu sonucun aksine, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'dan da görüldüğü üzere, nikel ve çinko giderme verimleri sırasıyla uygulamanın ilk 60 ve 40 dakikalarında başlangıç pH'sı ile önemli ölçüde değişim göstermektedir. Ancak metal giderimlerinin ve ölçülen metal konsantrasyonlarının elektrokoagülasyon prosesinde ulaşılan pH'lar ve TOK konsantrasyonları ile ilişkilendirilmesi daha anlamlı bir yaklaşım olarak görünmektedir. Zira elektrokoagülasyon uygulamasında ağır metal

giderim mekanizması metallerin çözünmeyen veya çözünürlüğü çok düşük olan hidroksit tuzlarına dönüşmesi ve katı faz olarak çökmesi esasına dayanmaktadır. Ancak bir metalin hidroksit olarak çöktürülebilmesi için hidroksil ligandları dışında herhangi bir kompleks yapıcı madde (ligand) ile bağlı olmaması diğer bir ifadeyle serbest formda ve hidroksokompleks bileşikler halinde bulunması gerekmektedir. Bu çalışmada kullanılan metal kaplama banyosunun bünyesinde bulunan kompleks yapıcı madde sadece nikeli kompleks olarak bağlayarak çözeltide çözünmüş formda tutmakta ve çinko ile herhangi bir kompleks bileşik oluşturmamaktadır. Bu nedenle kompozit numunenin bünyesinde bulunan çinko metal çözünürlüğünün minimum olduğu pH değeri olarak tanımlanan optimum pH değerine veya bu pH'ya yakın değerlere ulaşıldığında (pH>8) etkin olarak giderilebilmektedir. Söz konusu deney koşullarında çinko konsantrasyonun 0.5 mg/L'nin altına düşürülmesi için gerekli olan minimum elektrokoagülasyon süresinin 45 dakika olduğu Şekil 4.9'dan da görülmektedir. Kompleks olarak bağlı nikelin hidroksit olarak çöktürülebilmesi için ise öncelikle kompleks yapıcı maddenin belirli bir seviyeye kadar arıtımı gerekmektedir. Şekil 4.7 ve 4.8 birlikte değerlendirildiğinde, etkin nikel gideriminin TOK konsantrasyonun 100 mg/L'ler mertebesine düştüğü sürelerde gerçekleştiği görülmektedir. Ancak kompleks yapıcı maddeden kaynaklanan organik maddenin bu seviyelerdeki giderimi nikel konsantrasyonunun 1 mg/L'nin altına düşürülmesi için yeterli olmamaktadır. Etkin nikel giderimi için TOK konsantrasyonun 100 mg/L indirilmesiyle birlikte çözeltide ulaşılan pH'nın 10.5 üzerinde olması da gerekmektedir. TOK konsantrasyonun 100 mg/L civarında olduğu ancak çözeltide ulaşılan pH'nın 10.5 altında kaldığı koşullarda (Örnek: 60. dakikadaki sonuçlar) nikel konsantrasyonlarının 10 mg/L'ler mertebesine düşmüş olması bu sonucu desteklemektedir. Elde edilen bu sonuçlardan hareket ile TOK konsantrasyonun 100 mg/L indiği süre sonunda kompleks yapıcı maddenin nikel ile yaptığı kompleks türün bozunduğu ve nikelin hidroksit olarak çökebilecek forma dönüştüğü söylenebilmektedir.



Şekil 4.8: Farklı başlangıç pH'larda ve Sabit Klorür Konsantrasyonunda Yürütülen Denemelerde Nikel Konsantrasyonunun Zamana Göre Değişimi



Şekil 4.9: Farklı başlangıç pH'larda ve Sabit Klorür Konsantrasyonunda Yürütülen Denemelerde Çinko Konsantrasyonunun Zamana Göre Değişimi

22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ve sabit klorür konsantrasyonunda başlangıç pH'sı 3-10 aralığında yürütülen elektrokoagülasyon denemelerinin sonunda oluşan çamur miktarları EK B8'de verilmiştir. Oluşan bu çamur miktarları ve denemeler sonunda ulaşılan pH'lar baz alınarak, organik madde ve metal giderim mekanizmasını belirlemek amacıyla, bir seri koagülasyon-flokülasyon deneyi gerçekleştirilmiştir. Bu denemelerde elektrokoagülasyon uygulamasındaki durumu karakterize etmek amacıyla koagülan olarak $FeCl_3$ kullanılmıştır. $FeCl_3$ dozajları elektrokoagülasyon

uygulaması sonunda oluşan çamurdaki demir miktarına eşdeğer olacak şekilde yapılmıştır. Tablo 4.6'da bu deneylerden elde edilen sonuçlar verilmiştir.

Tablo 4.6: $FeCl_3$ ve KOH ile Yürütülen Hidroksit Çöktürmesi Sonuçları

Çöktürme pH	**TOK**		**Çinko**		**Nikel**		**AKM**
	Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	
	mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%	mg/L
6.97*	206*	-	226*	-	288*	-	-
7.99	133	35	5.66	97	1.2	100	13220
9.92	129	37	0.3	100	0.7	100	12110
11.71	174	16	0.21	100	0.1	100	13500
11.58	161	22	0.17	100	0.2	100	12910

*: *Kompozit Numune 2 karakteri*

Tablo 4.6'dan da görüleceği üzere bu uygulamadaki TOK giderimleri % 37 ile sınırlı kalmıştır. Oysa elektrokoagülasyon denemeleri sonunda % 57'lere varan daha yüksek TOK giderimleri elde edilmiştir. pH 7.99'da yürütülen koagülasyon denemesinde elde edilen TOK giderimi (% 35), başlangıç pH'sı 6'da yürütülen elektrokoagülasyon uygulamasının (bkz. EK A.5) 60. dakikasında ve ulaşılan pH 7.94'te % 10 daha düşüktür. 75 dakikada ölçülende ise % 17 ilave TOK giderimi elde edilmiştir.

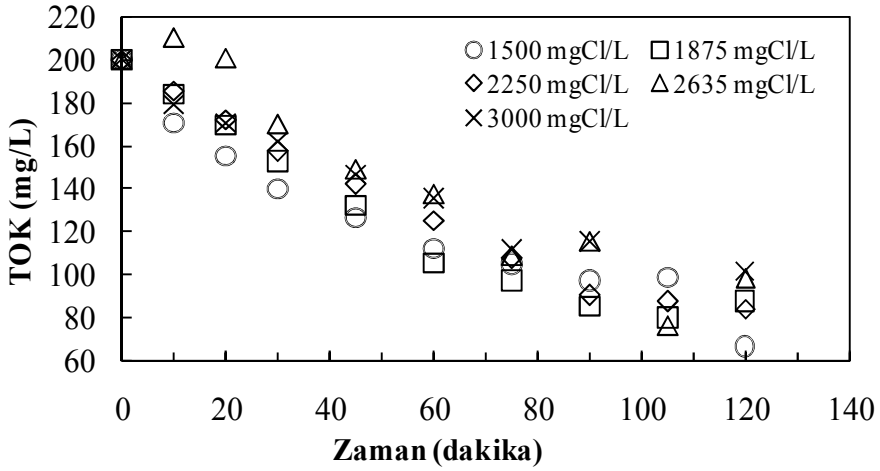
Elektrokoagülasyon uygulamasının 75. dakikasında ulaşılan pH 9.94'tür ve pH 9.92'deki koagülasyon-flokülasyon deneyi TOK sonucuyla karşılaştırma yapmaya imkan tanımaktadır. Elektrokoagülasyon denemesinin 60 ve 75 dakikasında oluşan çamur miktarlarının koagülasyondakilerden çok daha düşük olduğu düşünüldüğünde ilave organik madde giderimlerinin adsorpsiyon ve flok içinde tutulma mekanizması dışındaki bir giderim ile sağlandığı söylenebilmektedir. Bu mekanizmanın ise oksidasyon olduğu düşünülmektedir. Alkali pH'larda klorürün oksidasyon gücünü kaybetmesi nedeniyle elektrokoagülasyon denemesinde (başlangıç pH'sı 6'daki) pH 10.5'e ulaştığında ilave TOK gideriminin olmaması da bu görüşü desteklemektedir.

Koagülasyon-flokülasyon denemelerinde pH 7.99 ve 9.92'de nikel konsantrasyonları sırasıyla 1.2 ve 0.7 mg/L olarak ölçülmüştür. Oysa elektrokoagülasyon denemesinde (başlangıç pH'sı 6) pH 7.94 ve 9.54'e ulaştığında ölçülen nikel konsantrasyonları sırasıyla 23 ve 4 mg/L'dir. KOH ile yürütülen hidroksit çöktürmesinde (bkz. Tablo

4.4) ise pH 8'de nikel konsantrasyonu 173 mg/L pH 9.05' de ise 51 mg/L olarak ölçülmüştür. Tüm deney verileri karşılaştırıldığında, nikel giderim mekanizmasının sadece hidroksit çöktürmesi olmadığı adsorpsiyon ve/veya flok içinde tutulmayla da bir miktar giderimin gerçekleştiği görüşüne varılmaktadır. En yüksek $Fe(OH)_3$ floklarının mevcut olduğu koagülasyon-flokülasyon denemelerinde en yüksek nikel giderimlerinin elde edilmiş olması da bu görüşü desteklemektedir.

4.4.3. Elektrolit konsantrasyonunun etkisi

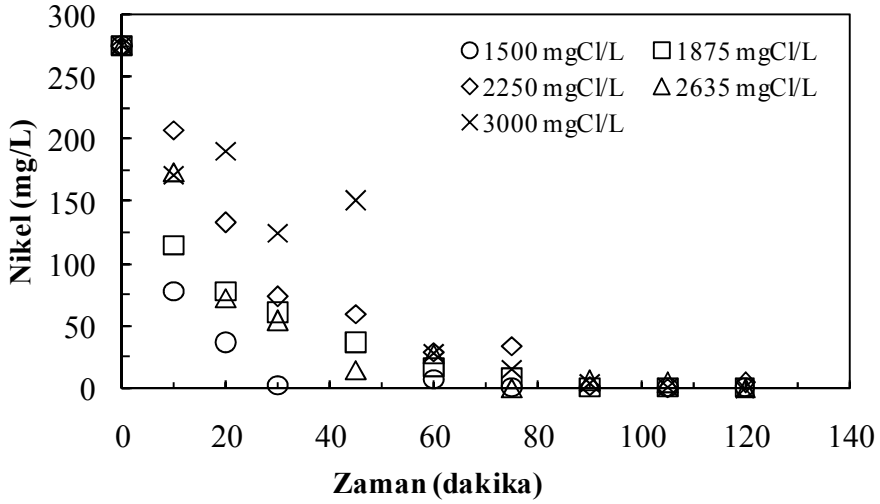
Elektrolit (klorür) konsantrasyonunun elektrokoagülasyon proses verimi üzerine etkisi 22.5 mA/cm^2 sabit akım yoğunluğunda ve başlangıç pH'sı 6'da kompozit numuneye NaCl ilaveleri yapılarak araştırılmıştır. Bu amaç doğrultusunda kompozit numunedeki toplam klorür konsantrasyonu 1500 mg/L'den (numunedeki orijinal klorür ve pH ayarı için kullanılan HCl'den gelen klorürün toplamı) 3000 mg/L'ye kadar artırılmıştır. EK C'de de bu denemelerden elde edilen sonuçlar toplu olarak verilmiştir. Bu denemelerde elde edilen TOK, nikel ve çinko giderimleri ise sırasıyla Şekil 4.10, 4.11, ve 4.12'de gösterilmiştir.



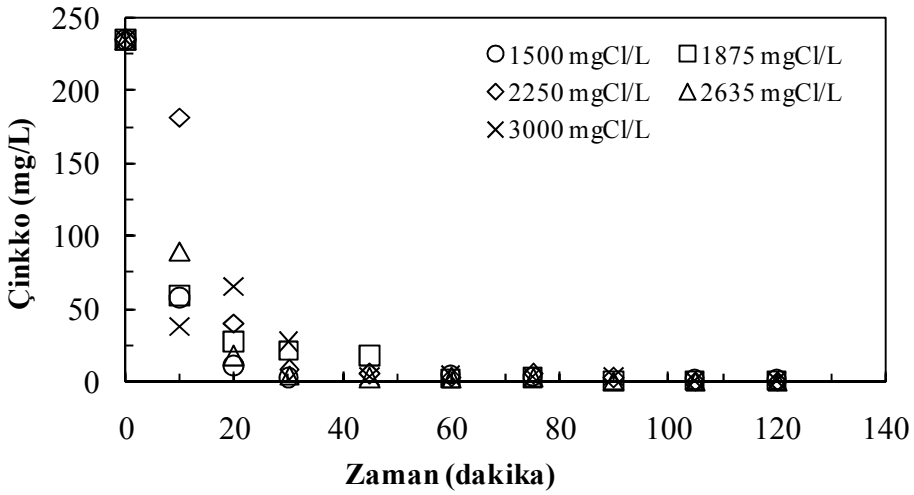
Şekil 4.10: Elektrolit (Klorür) Konsantrasyonunun TOK Gideriminde Etkisi

Ortamda elektrolit olarak NaCl bulunması durumunda elektrokoagülasyon uygulaması esnasında klor (Cl_2) ve hipoklorit (OCl^-) oluşumu söz konusu olmaktadır. Yapılan literatür çalışmaları sonucunda NaCl'ün sadece yeterli akımı sağlamak için gerekli olan iletkenliği artırmadığı aynı zamanda asidik pH koşullarında oksidan oluşumuna sebep olduğu görülmüştür. Bunun sonuncunda oksidan oluşumu nedeniyle elektrokoagülasyon prosesinde hem oksidasyon-redüksiyon hem de

koagülasyon mekanizmalarının her ikisi de organik madde gideriminde etkili olduğu sonucu önem kazanmıştır. Ancak oksidasyon mekanizmasının etkili olabilmesi için prosesin pH 11'den küçük değerlerde yürütülmesi gerekmektedir. Zira pH 11'in üzerindeki değerlerde OCl_3^- ve OCl_4^- iyonlarının oluşumu nedeniyle oksidasyon gücünde önemli düşüşler meydana gelmektedir. Bu nedenle elektrolit konsantrasyonunun proses verimi üzerine etkisi başlangıç pH'sı 6'da belirlenmiştir. Söz konusu denemelerde zamana bağlı olarak elde edilen TOK konsantrasyonları incelendiğinde (Şekil 4.10) 75 dakikaya kadar artan sürelerde organik madde gideriminde artış meydana geldiği söylenebilmektedir. Bununla birlikte 3000 mg/L konsantrasyonuna kadar artan klorür dozajlarında TOK gideriminde belirgin bir iyileşmenin olmadığı görülmektedir. Bu deneysel çalışma verilerinden, denemelerin yürütüldüğü reaksiyon koşullarında, kompozit numunenin bünyesinde bulunan klorür miktarının elektrokoagülasyon uygulaması için yeterli olduğu ve elektrolit konsantrasyonunu artırmak için dışarıdan klorür ilavesine gerek olmadığı sonucuna varılmaktadır. Klorür konsantrasyonundaki artışın nikel giderimleri üzerine etkisi yine ulaşılan pH ve TOK konsantrasyonları ile ilişkilendirilebilmektedir. TOK konsantrasyonlarının 100 mg/L'nin altına indiği ve ulaşılan çözelti pH'larınn 10.5'den yüksek olduğu sürelerde nikel konsantrasyonları 1 mg/L'den küçük değerler olarak ölçülmüştür (bkz Şekil 4.11). bu deneysel çalışmada kompozit numunenin orijinal klorür konsantrasyonunda (1500 mg/L) yürütülen uygulamada zamana bağlı en yüksek nikel giderimleri elde edilmiştir. Aynı zaman diliminde, klorür konsantrasyonunun nikel giderimi üzerine etkisini belirlemek üzere gerçekleştirilen diğer denemelere göre, daha yüksek giderme verimlerinin elde edilmesi proses esnasındaki pH değişimleri ile izah edilebilmektedir. Zira 1500 mg/L klorür konsantrasyonu ile yürütülen elektrokoagülasyon denemesinde hızlı bir pH değişimi tespit edilmiştir. Örneğin ilk 30 dakikalık zaman dilimi sonunda diğer denemelerde ulaşılan pH'lar 6.6-6.9 civarında kalırken 1500 mg/L klorür konsantrasyonlu deneme 11.7 olarak belirlenmiştir. Bu denemelerde de etkin çinko giderimleri elde edilmiştir (bkz Şekil 4.12).



Şekil 4.11: Elektrolit Konsantrasyonunun Nikel Giderimi Üzerine Etkisi



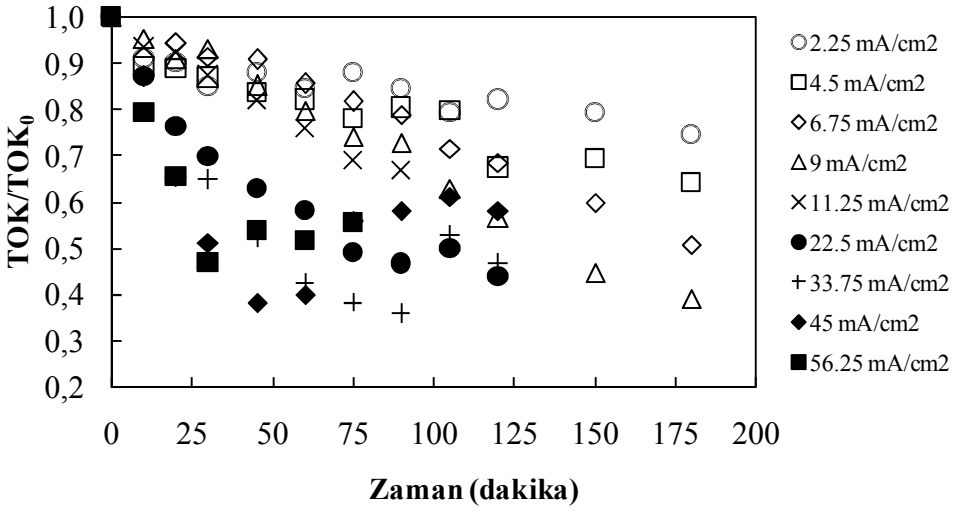
Şekil 4.12: Elektrolit Konsantrasyonunun Çinko Giderimi Üzerine Etkisi

4.4.4. Akım yoğunluğunun TOK ve metal giderim verimine etkisi

Elektrokimyasal arıtma uygulamasında akım yoğunluğunun TOK ve metal giderim verimi üzerine etkisini belirlemek amacıyla Kompozit Numune 4 ve 5 ile başlangıç pH'sı 6'da ve sabit elektrolit konsantrasyonunda 2.25-56.25 mA/cm^2 (0.5-12.5A) akım yoğunluğu aralığında gerçekleştirilen deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar EK D'de verilmiştir. 2.25-56.25 mA/cm^2 akım yoğunluğu aralığında yürütülen bu deneylerde zamana bağlı olarak elde edilen TOK değişimleri (normalize) Şekil 4.13'te verilmiştir.

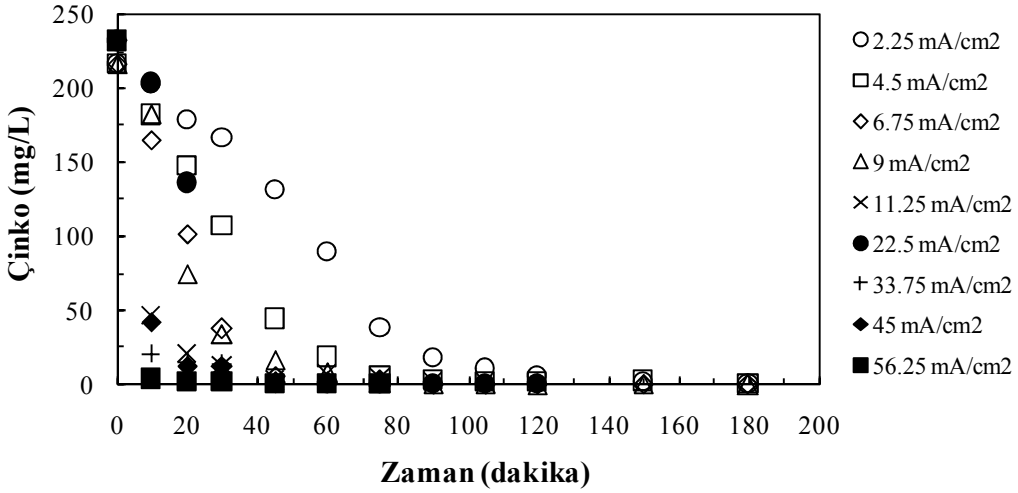
Elektrokoagülasyon uygulamasının yürütüldüğü 2.25 ile 56.25 mA/cm^2 akım yoğunluklarında elde edilen TOK giderimleri karşılaştırıldığında, sabit bir zaman diliminde artan akım yoğunluğu ile TOK giderimlerinde artış meydana geldiği Şekil 4.13'ten de görülmektedir.

Bununla birlikte 2.25 ile 11 mA/cm^2 akım yoğunluğu aralığında çok daha düşük TOK giderim verimlerine ulaşıldığından 22.5 mA/cm^2'nin akım yoğunluğu organik madde giderme verimi açısından optimum görünmektedir. 75 dakika elektrokoagülasyon uygulaması sonunda 22.5 mA/cm^2'ye kadar denenen tüm akım yoğunluklarında (33.75-56.25) aynı seviyedeki (% 50) TOK giderme verimlerine daha kısa sürede (60 dakika) ulaşılmış olmakla birlikte uzatılan reaksiyon sürelerinde aşırı ısınmanın neden olduğu buharlaşmalar meydana gelmiştir. Aynı zamanda yüksek akım yoğunlukları oluşan çamur miktarında önemli artışlara neden olmuştur (EK D. 11).

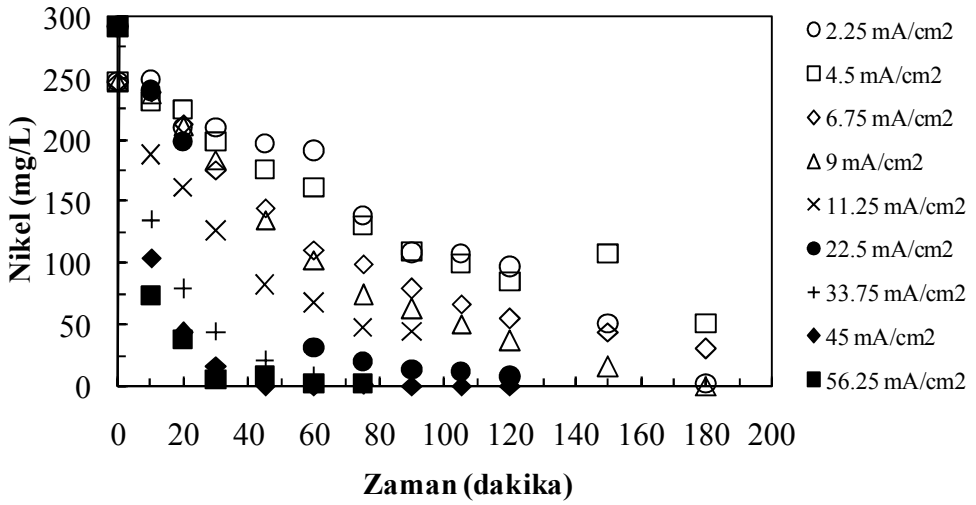


Şekil 4.13: Farklı Akım Yoğunluklarında TOK Değişimleri

Akım yoğunluğunun metal arıtımı üzerine etkisini belirlemek amacıyla 2.25-56.25 mA/cm^2 aralığında gerçekleştirilen elektrokoagülasyon uygulamalarında zamana bağlı olarak ölçülen çinko ve nikel konsantrasyonları sırasıyla Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'te verilmiştir.



Şekil 4.14: Akım Yoğunluğunun Çinko Arıtımına Etkisi



Şekil 4.15: Akım Yoğunluğunun Nikel Giderimine Etkisi

Bu denemelerden elde edilen çinko giderimleri değerlendirildiğinde hidroksit olarak çökmesi gereken pH değerine ulaşıldığında çinkonun etkin bir şekilde arıtıldığı ve akım yoğunluğundaki artışın giderme verimleri üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı Şekil 4.14'ten de görülmektedir. Diğer taraftan akım yoğunluğunun nikel giderme verimi üzerinde etkili olduğu söylenebilmektedir. Artan akım yoğunluğu ile nikel gideriminde bir iyileşme olduğu Şekil 4.15'ten görülmektedir. Bununla birlikte 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğuna kadar denenen tüm akım yoğunluklarında hem ulaşılan pH değerleri (pH<8) hem de TOK konsantrasyonları nikelin etkin giderimi için yetersiz kalmıştır. Nikel giderimi için bu husus dikkate alındığında ve TOK

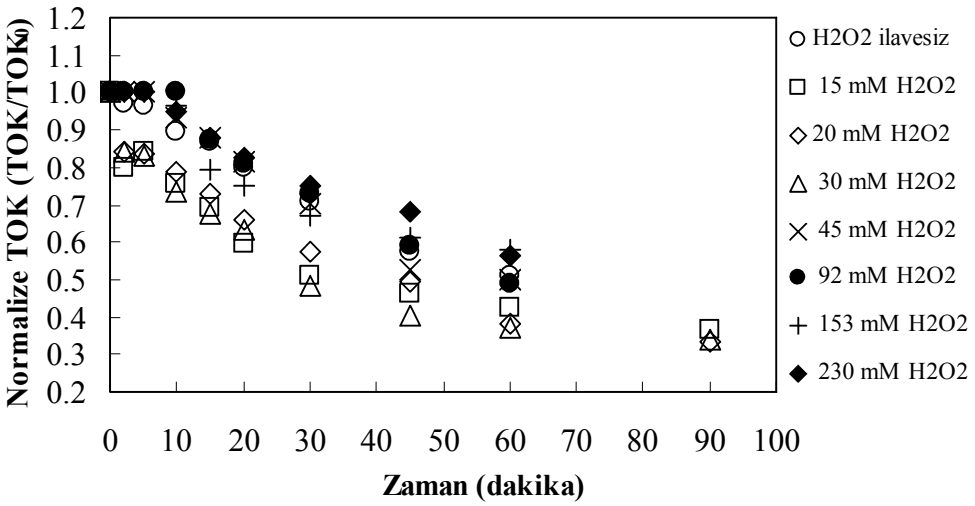
giderimi için yukarıda yapılan değerlendirmeler ışığında 22.5 mA/cm^2'nin incelenen atıksuyun çelik elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımında en uygun akım yoğunluğu olduğu sonucuna varılmıştır.

4.5. Elektro-Fenton Denemeleri

Bu çalışmada kullanılan atıksu Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (2004), Tablo 15.5 kapsamında ele alınmaktadır. Tablo 15.5 ile KOİ ve çinko için getirilmiş olan alıcı ortam deşarj standartları sırasıyla 100 ve 3 mg/L'dir. Yönetmeliğin bu tablosunda nikel ve TOK parametreleri için herhangi bir deşarj standartı bulunmamaktadır. Bu çalışma kapsamında kullanılan numune ile yürütülen elektrokoagülasyon denemelerinde optimum işletme koşulları:

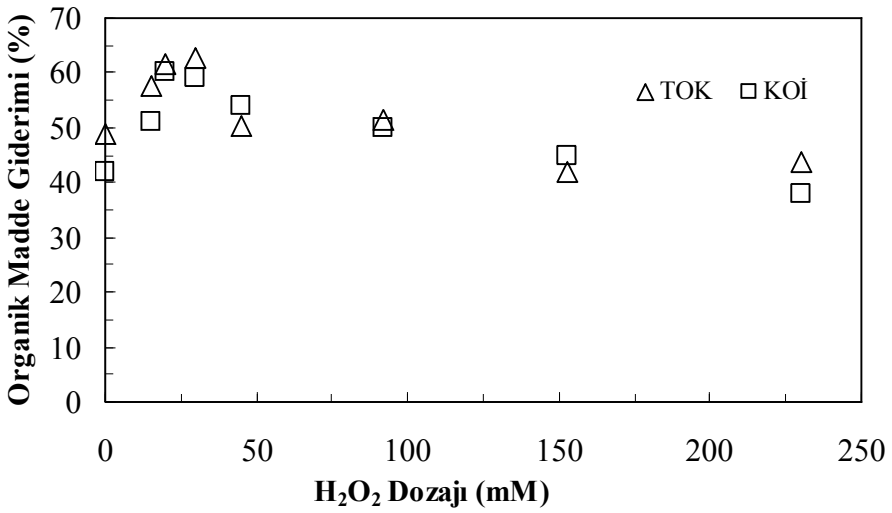
- akım yoğunluğu : 22.5 mA/cm^2;
- başlangıç pH'sı : 6;
- numunenin orijinal elektrolit konsantrasyonu;
- süre : 60 dakika;

olarak belirlenmiştir. Optimum olarak seçilen bu koşullarda yürütülen elektrokoagülasyon denemelerinde % 100 nikel ve çinko giderimleri elde edilmiştir. Ancak bu denemelerden elde edilen TOK ve KOİ konsantrasyonları sırasıyla 89 mg/L ve 275 mg/L'dir. Ulaşılan bu KOİ konsantrasyonu alıcı ortam deşarj standartını sağlayamamaktadır. Bu nedenle organik madde giderimini iyileştirmek amacıyla optimum işletme koşullarında (kompozit numunenin orijinal elektrolit konsantrasyonunda, başlangıç pH 2.6'da ve 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda) H_2O_2 ilaveli bir seri elektrokoagülasyon (elektro-Fenton) denemesi gerçekleştirilmiştir. Bu elektro-Fenton uygulamalarından elde edilen sonuçlar EK E'de topluca verilmiştir. Şekil 4.18 bu denemelerde ölçülen TOK parametresinin zamana bağlı değişimlerini göstermektedir.



Şekil 4.16: Elektro-Fenton Denemelerinde Zamana Bağlı TOK Değişimleri (Normalize)

Şekil 4.16'dan da görüldüğü üzere 45 mM ve üzerindeki H_2O_2 ilaveli denemelerde H_2O_2 ilavesiz yürütülen elektrokoagülasyon uygulaması ile benzer TOK giderimleri elde edilmiştir. Bu nedenle incelenen koşullarda 30 mM H_2O_2'den daha yüksek dozajların organik madde giderimini iyileştirmediği sonucuna varılabilmektedir. En yüksek TOK ve KOİ giderimleri ise 20 mM H_2O_2 ilaveli denemede elde edilmiştir (bkz. Şekil 4.17). Bu denemenin 60. ve 90. dakikasında ölçülen TOK konsantrasyonları sırasıyla 73 ve 64 mg/L'dir. KOİ konsantrasyonları ise 193 ve 163 mg/L olarak elde edilmiştir. Dolayısıyla elektrokoagülasyon uygulamasının 20 mM H_2O_2 ilavesi ile yürütülmesi; TOK % 15, KOİ'de ise %25'lik bir artışa neden olmuştur. Bununla birlikte 90 dakika uygulama sonunda ulaşılan KOİ konsantrasyonu (163 mg/L) yine alıcı ortam standartını sağlamamaktadır.



Şekil 4.17 : Elektro-Fenton Denemelerinde H_2O_2 Dozuna Bağlı Olarak Elde Edilen Organik Madde Giderimleri

Elektro-Fenton denemelerinden elde edilen sonuçların genel bir değerlendirilmesi yapıldığında 30 mM kadar olan H_2O_2 dozajlarında organik madde giderme veriminde iyileşmenin olduğu söylenebilmektedir. Organik madde giderimi açısından incelenen koşullarda, optimum H_2O_2 dozajı 20 mM olarak belirlenmiştir. Ancak bu uygulama sonucunda da ulaşılan KOİ konsantrasyonu Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği alıcı ortam deşarj standartını sağlayamamaktadır ve ilave organik madde giderimine ihtiyaç duyulmaktadır.

5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmanın amacı metal son işlemleri endüstrisi kompleks olarak bağlı metal altkategorisi atıksularının çelik elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılabilirliğinin incelenmesi, bu uygulama için hem kompleks yapıcı formdaki organik madde hem de çinko ve nikel ağır metallerinin giderimlerinin hedeflendiği en uygun işletme koşullarının belirlenmesi ve elde edilen giderme verimlerinin metal son işlemleri endüstrisi atıksularının arıtımı için en uygun teknoloji olarak tanımlanan hidroksit çöktürmesi performansı ile karşılaştırılmasıdır. Bu hedef doğrultusunda gerçekleştirilen deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

NaOH, KOH ve $Ca(OH)_2$ kullanılarak yürütülen hidroksit çöktürmesinden elde edilen sonuçların genel bir değerlendirilmesi yapıldığında incelenen numuneden pH 10-11 aralığında bu proses ile etkin çinko arıtımının (% 100 giderim) mümkün olabildiği; maksimum nikel gideriminin mümkün olduğu pH 12'de nikel konsantrasyonlarının ancak 11-17 mg/L aralığına düşürülebildiği ve bu uygulamalarda organik madde gideriminin % 10 verimler ile sınırlı kaldığı söylenebilmektedir.

Başlangıç pH'sının elektrokoagülasyon ile TOK ve metal giderim verimleri üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla 22.5 mA/cm^2 sabit akım yoğunluğu değerinde, pH 2-8 aralığında, değişken elektrolit konsantrasyonlarında yürütülen elektrokoagülasyon denemelerinde incelenen tüm başlangıç pH değerlerinde artan süre ile organik madde (TOK) gideriminde bir artış meydana gelmektedir. Benzer iyileşme aynı işletme koşullarında fakat sabit klorür konsantrasyonunda gerçekleştirilen denemelerde de tespit edilmiş olmakla birlikte başlangıç pH'sı 3 ve üzerindeki (pH 10 dışındaki) tüm elektrokoagülasyon uygulamaları sonunda % 50 seviyesinde TOK giderimleri elde edildiğinden başlangıç pH'sının ulaşılan nihai organik madde giderim üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır. Diğer taraftan başlangıç pH'sı çözeltide ulaşılan nihai pH ile ilişkili olduğundan

özellikle etkin nikel giderimi açısından önem taşımaktadır. Zira etkin nikel giderimlerinin gerçekleşebilmesi için pH'nın 11 seviyelerine ulaşması gerekmektedir. pH'nın 11 civarına ulaştığı sürelerde hem TOK 100 mg/L'ler seviyesine düşürülebilmekte hem de etkin nikel arıtımı mümkün olabilmektedir.

22.5 mA/cm^2 sabit akım yoğunluğunda ve başlangıç pH'sı 6 da farklı 1500-3000 mg/L aralığında değişen klorür dozlarında gerçekleştirilen elektrokoagülasyon uygulamalarından artan elektrolit konsantrasyonları ile organik madde, çinko ve nikel giderimlerinde belirgin bir iyileşmenin olmadığı; kompozit numunelerdeki orijinal elektrolit konsantrasyonunun elektrokoagülasyon uygulaması için yeterli düzeyde olduğu sonucuna varılmıştır.

Başlangıç pH'sı 6'da ve 2.25-56.25 mA/cm^2 (0.5-12.5A) akım yoğunluğu aralığında gerçekleştirilen deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar sabit bir zaman diliminde artan akım yoğunluğu ile TOK giderimlerinde artış meydana geldiğini; buna karşın akım yoğunluğundaki bir artışın hem çamur üretimini hem de elektrik sarfiyatını artırarak işletme maliyeti üzerinde önemli rol oynadığı sonucuna varılmıştır. Bu sonuçlardan hareketle elektrokoagülasyon uygulamasının yürütüldüğü akım yoğunluğunun seçiminin işletme maliyetini optimize etmek açısından önem taşıdığı bir kere daha önem kazanmıştır.

22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda, kompozit numunenin orijinal elektrolit konsantrasyonunda, başlangıç pH'sı 2.6'da ve 15, 20, 30, 45, 92, 153 ve 230 mM H_2O_2 dozajlarında yürütülen elektro-Fenton denemelerinde optimum H_2O_2 dozajı 20 mM olarak belirlenmiştir. Bu denemeler sonucunda TOK ve KOİ gideriminde sırasıyla % 15 ve % 25'lik bir artış sağlanmıştır. Ancak bu uygulama sonucunda da ulaşılan KOİ konsantrasyonu Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği alıcı ortam deşarj standartını sağlayamamaktadır ve ilave organik madde giderimine ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu çalışmada yürütülen deneysel çalışma sonuçları ışığında kompleks olarak bağlı metal içeren atıksulardan çelik elektrotlarla yürütülen elektrokoagülasyon prosesiyle etkin (% 100) metal giderimlerinin ve % 60 lara varan organik madde giderimlerinin mümkün olduğu ve bu uygulamanın söz konusu atıksuların arıtımında gelecek vaat eden bir yöntem olduğu sonucuna varılmaktadır.

KAYNAKLAR

Adhoum, N., Monser, L., Bellakhal, N., Belgaied, J. E., 2004. Treatment of Electroplating Wastewater Containing Cu^{2+}, Zn^{2+} and Cr^{6+} by Electrocoagulation, *Journal Of Hazardous Materials*, **B112**, 207-213.

Ahn, K. H., Song, K. G., Cha, H. Y, Yeom, I. T., 1999. Removal of ions in nickel electroplating rinse water using low-pressure nanofiltration, *Desalination,* **122**, 77-84.

Aliane, A., Bounatiro , N., Cherif, A. T., Akretche, D. E., 2001. Removal of chromium from aqueous solution by complexation-ultrafiltration using a water-soluble macroligand, *Water Res.*, **35**, 2320-2326.

APHA, 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th. ed., American Public Health Association, Washington D.C.

Canizares, P., Carmona, M., Lobato, J., Martı´nez, F., Rodrigo, M. A., 2005. Electrodissolution of Aluminum Electrodes in Electrocoagulation Processes, *Ind. Eng. Chem. Res.,* **44**, 4178-4185

Chen, G., 2004. Electrochemical Technologies in Wastewater Treatment, Separation and *Purification Technology*, **38**, 11-41.

Chen J. P., Lim L. L., 2005. Recovery of Precious Metals by an Electrochemical Deposition Method, *Chemosphere*, **60**, 1384-1392.

Chen, L. L., Kuen, S. L., 2006. Sludge Conditioning Characteristics of Copper Chemical Mechanical Polishing Wastewaters Treated by Electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, **B136**, 183–187.

Chen, X., Chen, G., Yue, P. L., 2002. Investigation on the Electrolysis Voltage of Electrocoagulation, *Chemical Engineering Science*, **57**, 2449 – 2455.

Cora-Hernandez, M. G. R., 2002. Electrocoagulation/Flotation (ECF) Technology Used In The Treatment Of Wastewater Containing Variable Concentrations Of Heavy Metals And Organic Pollutants, *Doctor Of Engineering*, Cleveland State University, Cleveland.

Çeviker, Ş., 1994. Kimyasal İndirgeme İle Ağır Metal Giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Gao, P., Chen, X., Shen, F., Chen, G., 2005. Removal of Chromium(VI) from Wastewater by Combined Electrocoagulation–Electroflotation Without a Filter, *Separation and Purification Technology*, **43**, 117–123.

Gylien,e O., Aikaite, J., Nivinskiene, O., 2004. Recovery of EDTA From Complex Solution Using Cu(II) as Precipitant and Cu(II) Subsequent Removal by Electrolysis, *Journal of Hazardous Materials,* **B116**, 119–124.

Holt, P., 2002. Electrocoagulation: Unravelling And Synthesising The Mechanisms Behind A Water Treatment Process, *Doctor of Philosophy in Chemical Engineering,* Department of Chemical Engineering University of Sydney, Sydney

Holt, P., Barton, G. W., Mitchell, C. A., 2001. Deciphering The Science Behind Electrocoagulation To Remove Suspended Clay Particles From Water, *Water Science and Technology,* **50**, 177–184.

Hu, C. Y., Lo, S. L., Li, C. M., Kuan, W. H., 2005. Treating Chemical Mechanical Polishing (CMP) Wastewater by Electro-Coagulation-Flotation Process with Surfactant, *Journal of Hazardous Materials*, **A120**, 15–20.

Janssen, L. J. J., Koene, L., 2002. The Role of Electrochemistry and electrochemical Technology in Environmental Protection, *Chemical Engineering Journa,l* **85**, 137-146

Juang, R.-S., Lin, L.-C., 1999. Treatment of Complexed Copper(II) Solutions with Electrochemical Membran Processes, **PII: S0043-1354**, 00112-8.

Juang, R.-S., Lin, L.-C., 2000. Efficiencies of Electrolytic Treatment of Complexed Metal Solutions in a Stirred Cell Having a Membrane Separator, *Journal of Membrane Science,* **171**, 19–29.

Juang, R.-S., Lin, L.-C., 2001. Electrochemical Treatment of Copper from Aqueous Citrate Solutions Using a Cation-Selective Membrane, *Separation and Purification Technology*, **22-23**, 627-635.

Juang, R.S., Shiau, R.C., 2000. Metal removal from aqueous solutions using chitosan-enhanced membrane filtration, *J. Membr. Sci.,* **165**, 159-167.

Juang R.-S., Wang S.-W., 2000. Electrolytic Recovery of Binary Metals and EDTA from Strong Complexed Solutions, **PII: S0043-1354**, 00061-0.

Kabdaşlı, N. I., 1990. Kompleks Olarak Bağlı Metallerin Hidroksit Çöktürmesi İle Arıtılması, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Khemis, M., Leclerc, J.-P., Tanguy, G., Valentin, G., Lapicque, F., 2006. Treatment of Industrial Liquid Wastes by Electrocoagulation: Experimental Investigations and an Overall Interpretation Model, *Chemical Engineering Science*, **61**, 3602–3609.

Kobya, M., Çiftçi, C., Bayramoğlu, M., Şensoy, M., T., 2007. Study On The Treatment Of Waste Metal Cutting Fluids Using Electrocoagulation, *Separation And Purification Technology,* in press.

Kobya, M., Demirbaş, E., Can, O. T., Bayramoğlu, M., 2006. Treatment Of Levafix Orange Textile Dye Solution By Electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials,* **B132**, 183-188.

Kurniawan, T. A., Chan, G. Y. S., Lo, W. H., Babel, S., 2006. Physico-Chemical Treatment Techniques For Wastewater Laden With Heavy Metals, *Chemical Engineering Journal,* **118,** 83-98.

Lai, C. L., Lin, S. H., 2003. Electrocoagulation of Chemical Mechanical Polishing (CMP) Wastewater from Semiconductor Fabrication, *Chemical Engineering Journal*, **95**, 205-211.

Lai, C. L., Lin, S. H., 2004. Treatment of Chemical Mechanical Polishing Wastewater by Electrocoagulation: System Performances and Sludge Settling Characteristics, *Chemosphere*, **54**, 235-242.

Li, Y. J., Zeng, X. P., Liu, Y. F., Yan, S. S., Ya-Ming Hu, Z. H., 2003. Study on the treatment of copper-electroplating wastewater by chemical trapping and flocculation, *Sep. Purif. Technol.,* **31**, 91-95.

Mavrov, V., Erwe, T., Blocher, C., Chmiel, H., 2003. Study of new integrated processes combining adsorption, membrane separation and flotation for heavy metal removal from wastewater, *Desalination,* **157**, 97-104.

Mollah, M. Y. A., Morkovsky, P., Gomes, J. A. G., Kesmez, M., Parga, J. and Cocke, D. L., 2004. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, **B114**, 199 – 210.

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

Murugananthan, M., Bhaskar Raju, G., Prabhakar, S., 2004. Removal of Sulfide, Sulfate and Sulfite Ions by Electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials,* **B109**, 37–44.

Murugananthan, M., Raju, G. B. and Prabhakar, S., 2004. Separation of pollutants from tannery effluents by electro – flotation, *Separation and Purification Technology*, **40**, 69 – 75.

Panizza, M., Michaud, P. A., Cerisola, G., Comninellis, C., 2001. Electrochemical Treatment of Wastewaters Containing Organic Pollutants on Boron-Doped Diamond Electrodes: Prediction of Specific Energy Consumption and Required Electrode Area, *Electrochemistry Communications*, **3**, 336-339.

Qdais, H. A., Moussa, H., 2004. Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes: a comparative study, *Desalination*, **164**, 105-110.

Ozaki, H., Sharma, K., Saktaywin, W., 2002. Performance of an ultra-low-pressure reverse osmosis membrane (ULPROM) for separating heavy metal: effects of interference parameters, *Desalination,* **144**, 287-294.

Rajeshwar, K. Ibanez, J. G., 1997. Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Abatement, Academic Press, San Diego.

Rana, P., Mohan, N., Rajagopal, C., 2004. Electrochemical Removal of Chromium from Wastewater by Using Carbon Aerogel Electrodes, *Water Research*, **38**, 2811–2820.

Rengaraj, S., Yeon, K. H., Moon, S. H., 2001. Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins, *J. Hazard. Mater.,* **B87**.

Rubio, J., Tessele, F., 1997. Removal of heavy metal ions by adsorptive par-ticulate flotation, *Min. Eng.,* **10 (7)**, 671-679.

Saraç, A. S., 1996. Elektrokimya, İ.T.Ü İnşaat Fakültesi Matbaası, İstanbul

Su Kirlenmesi Kontrolü Yönetmeliği, 1998. Resmi Gazete, Sayı: 19919, 4 Eylül.

Subbaiah, T., Mallick, S. C., Mishra, K. G., Sanjay, K., Das, R. P., 2002. Electrochemical Precipitation of Nickel Hydroxide, *Journal of Power Sources*, **112**, 562–569.

Subbaiaha T., Mohapatraa R., Mallicka S., Misraa K. G., Singhb P., Das R. P., 2003. Characterisation of Nickel Hydroxide Precipitated from Solutions Containing Ni^{2+} Complexing Agents, *Hydrometallurgy,* **68**, 151–157.

Şahin, Y., 2006. Asit Boya Banyosu Atıksularının Kimyasal Prosesler İle Ön Arıtılabilirliğinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Tünay, O., 1994. Endüstriyel Atıksuların Kontrol ve Kısıtlama Esasları Projesi, Metal Son İşlemleri Endüstrisi, İTÜ Çevre ve Şehircilik Uygulama Araştırma Merkezi.

Tünay, O., 1996. Çevre Mühendisliğnde Kimyasal Prosesler, İ.T.Ü İnşaat Fakültesi Matbaası, İstanbul.

Tünay, O, Kabdaşlı, N. I., 1994. Hydroxide Precipitation of Complexed Metals, *Water Res.,* **28 (10)**, 2117-2124.

Tünay, O. ve Kabdaşlı, N. I., 1996. Fiziksel Kimya, İ.T.Ü İnşaat Fakültesi Matbaası, İstanbul.

Tünay O, Kabdaşli N.I., Taşli R., 1994. Pretreatment of complexed metal wastewaters, *Water Sci. Technol.,* **29 (9)**, 265-274.

Tzanetakis, N., Taama, W. M., Scott, K., Jachuck, R. J. J., Slade, R. S., Varcoe, J., 2003. Comparative performance of ion exchange membrane for electrodialysis of nickel and cobalt, *Sep. Purif. Technol.,* **30**, 113–127.

Uygun, R., 2003. Demir ve Alüminyum Elektrotlar Kullanılarak Tekstil Boyalarının Elektrokoagülasyon ile Arıtımı, *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kocaeli.

Vardar, B., 2006. Tekstil Endüstrisi Reaktif Boya Banyolarının Elektrokimyasal Yöntemlerle Arıtılması, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Vik, E. A., Carlson, D. A., Eikum, A. S. and Gjessing, E. T., 1984. Electrocoagulation of potable water, *Water Research*, **18**, 1355-1360.

Yurlova, L., Kryvoruchko, A., Kornilovich, B., 2002. Removal of Ni(II) ions from wastewater by micellar-enhanced ultrafiltration, *Desalination,* **144**, 255-260.

Zamboulis, D., Pataroudi, S. I., Zouboulis, A. I., Matis, K. A., 2004. The application of sorptive flotation for the removal of metal ions, *Desalination,* **162**, 159-168

Zeng, Y., Li, X., Liu, Y., Yan, S., Hu, Z., Ni, Y., 2003. Study on the Treatment of Copper-Electroplating Wastewater by Chemical Trapping and Flocculation, *Separation and Purification Technology*, **31**, 91_ 95.

EKLER

EK A

Tablo A.1: Kompozit Numune 1 ile 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ve pH 2'de yürütülen deney sonuçları (klorür konsantrasyonu 2612 mg/L)

Zaman (dak)	pH	Volt, V	TOK		Çinko		Nikel	
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi
			mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%
0	1.96	5.8	193	-	236	-	279	-
10	2.22	5.8	171	11	-	-	-	-
20	2.88	6.7	178	8	62	74	199	29
30	4.50	7.1	172	11	-	-	-	-
45	4.88	6.8	158	18	-	-	-	-
60	4.88	6.5	144	26	29	88	154	45
75	4.97	6.4	127	34	24	90	138	51
90	6.38	6.3	117	39	2	99	111	60
105	7.13	6.3	106	45	2	99	100	64
120	7.27	6.1	94	51	3	99	77	72

Tablo A.2: Kompozit Numune 1 ile 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ve pH 3'te yürütülen deney sonuçları (klorür konsantrasyonu 1572 mg/L)

Zaman (dak)	pH	Volt, V	TOK		Çinko		Nikel	
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi
			mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%
0	2.97	10	193		236		279	
10	5.14	9.3	154	20				
20	6.15	8.5	158	18	15	94	135	52
30	6.45	8.6	139	28	6	98	90	68
45	7.92	8.5	123	36	0.4	100	35	87
60	10.45	8.6	99	49	<0.1	100	8	97
75	11.82	8.7	109	44	<0.1	100	<0.5	100
90	11.77	8.4	91	53	<0.1	100	<0.5	100
105	11.80	8.6	94	51	<0.1	100	<0.5	100
120	11.75	8.7	94	51	<0.1	100	<0.5	100

Tablo A.3: Kompozit Numune 1 ile 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ve pH 4'te yürütülen deney sonuçları (klorür konsantrasyonu 1575 mg/L)

Zaman (dak)	pH	Volt, V	TOK		Çinko		Nikel	
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi
			mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%
0	4.03	10.5	193		236	-	279	-
10	5.82	9.3	171	11	-	-	-	-
20	6.95	8.6	163	15	12	95	138	50
30	7.18	8.7	157	19	8	97	107	62
45	7.69	8.6	137	29	3	99	53	81
60	8.37	8.6	117	39	0.8	100	25	91
75	10.77	8.4	102	47	0.3	100	2	99
90	11.16	8.1	110	43	0.6	100	1	100
105	11.65	8.2	101	48	0.4	100	<0.5	100
120	12.21	8.2	103	47	0.5	100	<0.5	100

Tablo A.4: Kompozit Numune 1 ile 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ve pH 5'te yürütülen deney sonuçları (klorür konsantrasyonu 1464 mg/L)

Zaman (dak)	pH	Volt, V	TOK		Çinko		Nikel	
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi
			mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%
0	4.97	10.9	193	-	236	-	279	-
10	5.24	9.5	165	15	-		-	-
20	6.71	8.6	158	18	23	90	156	44
30	7.27	8.6	138	28	3.4	99	99	65
45	7.65	8.4	122	37	0.75	100	56	80
60	8.17	8,4	105	46	0.39	100	28	90
75	8.92	8.6	93	52	0.8	100	10	97
90	9.52	8.5	86	56	0.18	100	2.85	99
105	10.91	8.7	89	54	0.13	100	0.79	100
120	11.08	8.4	98	49	<0.1	100	0.28	100

Tablo A.5: Kompozit Numune 1 ile 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ve pH 6'da yürütülen deney sonuçları (klorür konsantrasyonu 1496 mg/L)

Zaman (dak)	pH	Volt, V	TOK		Çinko		Nikel	
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi
			mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%
0	5.95	10.8	193	-	236	-	279	-
10	6.89	9.7	170	12	28	88	153	45
20	7.46	9.2	162	16	7	97	110	61
30	7.44	9.1	150	22	1.64	99	75	73
45	7.58	9.2	132	32	0.42	100	49	83
60	7.94	9	106	45	0.3	100	23	92
75	9.54	8.8	87	55	<0.1	100	3.8	99
90	10.50	8.7	85	56	<0.1	100	0.81	100
105	11.41	8.3	88	55	<0.1	100	0.27	100
120	11.64	8.5	86	56	<0.1	100	0.74	100

Tablo A.6: Kompozit Numune 1 ile 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ve pH 7'de yürütülen deney sonuçları (klorür konsantrasyonu 1350 mg/L)

Zaman (dak)	pH	Volt, V	TOK		Çinko		Nikel	
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi
			mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%
0	6.87	12.8	193	-	236	-	279	-
10	7.01	11.5	169	13	24	90	102	63
20	7.49	11.1	155	20	5	98	68	75
30	9.10	11.0	138	29	0.38	100	27	90
45	9.32	10.5	118	39	<0.1	100	15	95
60	10.85	10.5	113	41	<0.1	100	3	99
75	11.25	10.1	113	41	<0.1	100	0.87	100
90	11.63	9.5	116	40	0.22	100	0.77	100
105	11.74	9.2	105	45	<0.1	100	<0.5	100
120	11.99	9.1	101	48	<0.1	100	<0.5	100

Tablo A.7: Kompozit Numune 1 ile 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ve pH 8'de yürütülen deney sonuçları (klorür konsantrasyonu 1622 mg/L)

Zaman (dak)	pH	Volt, V	TOK		Çinko		Nikel	
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi
			mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%
0	7.87	11.0	193	-	236	-	279	-
10	7.28	9.6	167	13	9	96	72	74
20	8.54	9.4	149	23	1	100	44	84
30	9.18	9.2	136	30	0.28	100	26	91
45	10.50	8.7	120	38	0.09	100	6	98
60	11.02	8.2	112	42	<0.1	100	1.57	99
75	11.09	8.0	110	43	0.08	100	0.57	100
90	11.67	8.0	99	49	0.16	100	<0.5	100
105	11.70	8.0	101	48	0.15	100	<0.5	100
120	11.76	8.2	99	49	0.15	100	<0.5	100

EK B

Tablo B.1: Kompozit Numune 2 ile 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda, sabit klorür konsantrasyonunda ve pH 3'te yürütülen deney sonuçları (Numunedeki klorür konsantrasyonu 1615 mg/L)

Zaman (dak)	pH	Volt, V	TOK		Çinko		Nikel	
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi
			mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%
0	2.93	11.7	191		226	-	288	-
10	3.00	11.2	173	9	221	2	249	14
20	4.69	10.7	150	22	204	10	224	22
30	5.13	10	138	28	151	33	147	49
45	8.17	9.4	120	37	10	95	43	85
60	11.34	9.6	111	42	<0.1	100	1.3	100
75	11.20	8.5	103	46	<0.1	100	0.6	100
90	11.97	9.4	94	51	<0.1	100	<0.5	100
105	12.14	10.2	99	48	<0.1	100	<0.5	100
120	11.21	8.8	91	52	<0.1	100	<0.5	100

Tablo B.2: Kompozit Numune 2 ile 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda, sabit klorür konsantrasyonunda ve pH 4'te yürütülen deney sonuçları (Numunedeki klorür konsantrasyonu 1615 mg/L)

Zaman (dak)	pH	Volt, V	TOK		Çinko		Nikel	
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi
			mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%
0	4.05	11.3	191	-	226	-	288	-
10	5.89	9.4	175	8	154	32	208	28
20	6.08	9.2	162	15	27	88	149	48
30	6.79	9	141	26	3	99	77	73
45	7.15	9.1	124	35	1	100	52	82
60	7.41	8.9	111	42	0.5	100	37.4	87
75	7.88	8.8	93	51	0.3	100	23.7	92
90	8.66	8.8	82	57	0.1	100	5	98
105	9.31	8.6	66	65	0.1	100	-	100
120	9.79	8.4	76	60	<0.1	100	2	99

Tablo B.3: Kompozit Numune 2 ile 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda, sabit klorür konsantrasyonunda ve pH 5'te yürütülen deney sonuçları (Numunedeki klorür konsantrasyonu 1615 mg/L)

Zaman (dak)	pH	Volt, V	TOK		Çinko		Nikel	
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi
			mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%
0	5.00	12	191	-	226	-	288	-
10	5.04	11.4	173	10	202	11	210	27
20	4.13	10.8	156	18	195	14	195	32
30	4.32	10.1	136	29	178	21	182	37
45	5.08	9.4	119	38	-	-	-	-
60	5.74	8.5	111	42	7.0	97	47.1	84
75	5.47	8.6	103	46	3.7	98	39.0	86
90	7.09	8.2	93	51	0.5	100	8	97
105	7.72	8.2	92	52	0.7	100	8	97
120	7.60	8.1	89	53	0.7	100	8	97

Tablo B.4: Kompozit Numune 2 ile 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda, sabit klorür konsantrasyonunda ve pH 6'da yürütülen deney sonuçları (Numunedeki klorür konsantrasyonu 1615 mg/L)

Zaman (dak)	pH	Volt, V	TOK		Çinko		Nikel	
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi
			mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%
0	6.05	12.2	191	-	226	-	288	-
10	5.64	11.2	180	6	203	10	240	17
20	5.80	10.3	158	17	136	40	199	31
30	5.52	9.3	144	25	-	-	-	-
45	5.81	9.1	130	32	-	-	-	-
60	7.51	8.8	120	37	0.8	100	31.0	89
75	7.44	8.8	101	47	0.5	100	20.1	93
90	7.80	8.9	96	50	0.5	100	14	95
105	7.75	8.3	103	46	0.5	100	11	96
120	7.98	8.3	91	53	0.3	100	8	97

Tablo B.5: Kompozit Numune 2 ile 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda, sabit klorür konsantrasyonunda ve pH 7'de yürütülen deney sonuçları (Numunedeki klorür konsantrasyonu 1615 mg/L)

Zaman (dak)	pH	Volt, V	TOK		Çinko		Nikel	
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi
			mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%
0	6.97	12.3	191	-	226	-	288	-
10	6.51	11.4	173	9	172	24	214	26
20	5.61	10.4	156	19	132	42	184	36
30	6.02	9.6	142	26	70	69	137	53
45	6.26	9.3	131	31	12	95	67	77
60	7.59	9.1	112	41	1.6	99	16.5	94
75	8.35	9	102	46	0.4	100	7.6	97
90	9.39	8.8	92	52	0.1	100	1	100
105	10.45	8.3	92	52	<0.1	100	<0.5	100
120	9.92	8.1	93	52	0.1	100	<0.5	100

Tablo B.6: Kompozit Numune 2 ile 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda, sabit klorür konsantrasyonunda ve pH 8'de yürütülen deney sonuçları (Numunedeki klorür konsantrasyonu 1615 mg/L)

Zaman (dak)	pH	Volt, V	TOK		Çinko		Nikel	
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi
			mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%
0	7.90	11.9	191	-	226	-	288	-
10	8.07	10.1	168	12	8	97	100	65
20	8.28	9.6	150	22	4	98	59	79
30	8.29	9.4	137	28	2	99	42	86
45	9.52	8.8	115	40	1	99	11	96
60	10.90	8.4	102	46	0.1	100	1.6	99
75	10.82	8	101	47	0.1	100	1.0	100
90	11.46	7.6	104	46	0.1	100	<0.5	100
105	11.77	7.2	110	43	0.2	100	<0.5	100
120	11.71	7.6	114	40	0.1	100	<0.5	100

Tablo B.7: Kompozit Numune 2 ile 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda, sabit klorür konsantrasyonunda ve pH 10'da yürütülen deney sonuçları (Numunedeki klorür konsantrasyonu 1615 mg/L)

Zaman (dak)	pH	Volt, V	TOK		Çinko		Nikel	
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi
			mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%
0	9.94	11.5	191	-	226	-	288	-
10	9.70	10.6	155	19	0.15	100	42	86
20	9.46	9.1	135	29	0.13	100	19	94
30	10.18	8.8	126	34	0.13	100	9	97
45	11.35	8.4	119	38	0.25	100	0	100
60	11.46	7.4	112	41	0.09	100	0.6	100
75	11.55	7.9	153	20	0.13	100	0.5	100
90	11.67	7.4	133	30	0.26	100	<0.5	100
105	11.88	7.2	120	37	0.22	100	<0.5	100
120	11.55	7.3	142	26	0.18	100	<0.5	100

Tablo B.8: Kompozit Numune 2 ile 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda, sabit klorür konsantrasyonunda yürütülen elektrokoagülasyon deneyleri sonucunda oluşan çamur karakteristiği

Çalışılan pH	Süre	AKM (mg/L)	Imhoff (mL/L)			SVI_{30}	SVI_{60}
			Bşl.	30 dak	60 dak		
pH 3	120. dak.	-	1050	880	780	-	-
pH 4	120. dak.	-	1100	950	900	-	-
pH 5	120. dak.	-	1150	1000	900	-	-
pH 6	120. dak.	12145	-	-	-	-	-
pH 7	120. dak.	12215	-	-	-	-	-
pH 8	120. dak.	15300	950	710	680	49	47
pH 10	120. dak.	13165	-	-	-	-	-

EK C

Tablo C.1: Kompozit Numune 3 ile 1500 mg/L klorür konsantrasyonunda, 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ve pH 6'da yürütülen deney sonuçları

Zaman (dak)	pH	Volt, V	TOK		Çinko		Nikel	
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi
			mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%
0	5.93	13.1	200	-	234	-	275	-
10	6.74	11.5	170	15	57	76	78	72
20	9.34	12.2	155	23	10	96	37	87
30	11.69	12.2	140	30	1.7	99	2.6	99
45	6.21	12.9	126	37	-	-	-	-
60	12.21	12	112	44	3.9	98	6.7	98
75	11.00	10.1	105	48	2.3	99	0.5	100
90	7.33	10	97	52	-	-	-	-
105	12.19	10.4	98	51	0.5	100	0.7	100
120	11.68	12	66	67	0.4	100	0.9	100

Tablo C.2: Kompozit Numune 3 ile 1875 mg/L klorür konsantrasyonunda, 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ve pH 6'da yürütülen deney sonuçları

Zaman (dak)	pH	Volt, V	TOK		Çinko		Nikel	
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi
			mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%
0	5.968	9.7	200	-	234	-	275	-
10	6.54	8.9	183	8	58	75	115	58
20	6.35	8.5	169	15	26	89	77	72
30	6.00	8.4	152	24	21	91	61	78
45	7.34	8.3	132	34	17	93	37	87
60	7.69	8.2	105	48	1.6	99	16	94
75	8.65	7.9	97	52	2.1	99	7.9	97
90	10.92	7.7	85	58	<0.1	100	0.6	100
105	11.17	7.3	79	60	<0.1	100	<0.5	100
120	11.53	8.2	87	56	<0.1	100	<0.5	100

Tablo C.3: Kompozit Numune 3 ile 2250 mg/L klorür konsantrasyonunda, 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ve pH 6'da yürütülen deney sonuçları

Zaman (dak)	pH	Volt, V	TOK		Çinko		Nikel	
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi
			mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%
0	5.81	11.4	200	-	234	-	275	-
10	6.42	9.6	185	7	181	23	208	24
20	6.17	9.1	172	14	40	83	133	52
30	6.62	8.6	157	22	7	97	74	73
45	6.71	8.3	142	29	5	98	60	78
60	7.65	8.1	125	38	2	99	29	89
75	5.11	7.9	107	46	5	98	35	87
90	9.72	7.7	90	55	2	99	2.1	99
105	10.53	7.5	87	56	0.2	100	0.3	100
120	8.34	7.6	84	58	0.3	100	4.8	98

Tablo C.4: Kompozit Numune 3 ile 2635 mg/L klorür konsantrasyonunda, 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ve pH 6'da yürütülen deney sonuçları

Zaman (dak)	pH	Volt, V	TOK		Çinko		Nikel	
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi
			mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%
0	5.84	8.8	200	-	234	-	275	-
10	5.09	7.7	210	-	89	62	174	37
20	6.89	7.7	201	-	17	93	73	74
30	6.21	7.5	170	15	4	98	54	80
45	6.87	7.5	149	26	2	99	15	94
60	7.16	7.2	138	31	2	99	28	90
75	12.58	8.4	109	46	2	99	<0.5	100
90	8.97	7.4	115	42	0.3	100	6.4	98
105	8.51	7.2	76	62	0.2	100	4.5	98
120	10.95	7.2	98	51	0.2	100	0.5	100

Tablo C.5: Kompozit Numune 3 ile 3000 mg/L klorür konsantrasyonunda, 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ve pH 6'da yürütülen deney sonuçları

Zaman (dak)	pH	Volt, V	TOK		Çinko		Nikel	
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi
			mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%
0	5.96	8.3	200	-	234	-	275	-
10	5.76	6.7	179	11	37	84	171	38
20	6.56	6.5	170	15	64	73	190	31
30	6.80	6.2	162	19	27	89	124	55
45	10.90	6	146	27	2.9	99	151	45
60	7.84	6	135	32	3.3	99	28	90
75	8.94	5.7	111	44	2.5	99	15	95
90	11.92	6.2	115	43	2.5	99	4	99
105	12.58	6.5	145	28	<0.1	100	<0.5	100
120	11.57	6.8	101	49	<0.1	100	<0.5	100

Tablo C.6: Kompozit Numune 5 ile 3000 mg/L klorür konsantrasyonunda, 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ve pH 2'de yürütülen deney sonuçları

Zaman (dak)	pH	Volt, V	TOK		Çinko		Nikel	
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi
			mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%
0	1.98	6.2	177	-	230	-	259	-
10	4.43	7.5	175	1	-	-	-	-
20	4.89	7.3	176	1	116	44	256	1
30	5.02	7.1	156	12	35	83	192	26
45	5.22	6.9	137	22	7.7	96	140	46
60	5.38	6.7	128	28	-	-	-	-
75	6.92	6.7	105	41	1.1	99	88	66
90	7.22	6.6	104	42	0.7	100	76	71
105	7.29	6.6	84	53	-	-	-	-
120	7.48	6.7	71	60	2.4	99	25	90

Tablo C.7: Kompozit Numune 3 ile 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda, pH 6'da ve çeşitli klorür konsantrsayonlarında yürütülen elektrokoagülasyon deneyleri sonucu oluşan numunelerdeki çamur karakteristiği

Klorür (mg/L)	Imhoff (mL/L)		
	Bşl.	30 dak	60 dak
1500	1250	1000	860
1875	1150	1050	930
2250	1200	1075	1000
2635	1250	1150	-
3000	1200	980	900

EK D

Tablo D.1: Kompozit Numune 5 ile başlangıç pH'sı pH 6 da ve kendi elektrolit konsantrasyonunda (Numunedeki klorür konsantrasyonu 1477 mg/L) 2.25 mA/cm^2 akım yoğunluğunda yürütülen deney sonuçları

Zaman (dak)	pH	Volt, V	TOK		Çinko		Nikel	
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi
			mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%
0	5.91	2.7	173	-	216	-	247	-
10	6.36	2.7	157	9	203	6	249	-
20	6.45	2.7	156	10	179	17	210	15
30	6.41	2.7	147	15	166.7	23	209.7	15
45	6.52	2.7	152	12	131.4	39	196.8	20
60	6.54	2.6	146	16	89.6	59	191.3	23
75	6.64	2.7	152	12	38.5	82	138.4	44
90	6.52	2.6	146	15	18.3	92	108.7	56
105	6.85	2.6	137	21	10.7	95	108.3	56
120	7.35	2.6	142	18	6.4	97	97	61
150	7.32	2.6	137	21	2.2	99	51	79
180	7.47	2.6	129	25	0.6	100	2.3	99

Tablo D.2: Kompozit Numune 5 ile başlangıç pH'sı pH 6 da ve kendi elektrolit konsantrasyonunda (Numunedeki klorür konsantrasyonu 1477 mg/L) 4.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda yürütülen deney sonuçları

Zaman (dak)	pH	Volt, V	TOK		Çinko		Nikel	
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi
			mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%
0	5.99	3.9	173	-	216	-	247	-
10	6.58	3.7	154	11	182	16	231	6
20	6.62	3.6	153	11	147	32	224	9
30	6.9	3.7	150	13	107.1	50	198.5	20
45	6.81	3.7	145	16	44.4	79	176.5	29
60	7.08	3.7	142	18	18.9	91	161.4	35
75	7.12	3.7	135	22	5.5	97	130.7	47
90	7.29	3.7	139	20	3.2	99	109.7	56
105	7.7	3.7	138	20	2.2	99	99.7	60
120	7.75	3.7	116	33	1.8	99	84	66
150	7.84	3.8	120	31	2.8	99	108	56
180	7.98	3.8	111	36	0.7	100	51.4	79

Tablo D.3: Kompozit Numune 5 ile başlangıç pH'sı pH 6 da ve kendi elektrolit konsantrasyonunda (Numunedeki klorür konsantrasyonu 1477 mg/L) 6.75 mA/cm^2 akım yoğunluğunda yürütülen deney sonuçları

Zaman (dak)	pH	Volt, V	TOK		Çinko		Nikel	
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi
			mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%
0	6.03	5.1	173	-	216	-	247	-
10	6.58	4.8	181	-	165	24	239	3
20	7.06	4.8	163	6	102	53	214	14
30	7.29	4.7	158	9	37.8	82	176.5	29
45	7.42	4.7	157	9	6.4	97	145.1	41
60	7.57	4.7	148	14	1.8	99	110.6	55
75	7.7	4.7	141	18	1.3	99	99.2	60
90	7.72	4.7	136	21	0.5	100	79.6	68
105	7.79	4.8	124	28	0.4	100	66.8	73
120	7.78	4.8	118	32	0.3	100	55	78
150	7.85	4.9	103	40	0.3	100	45	82
180	7.93	4.9	88	49	0.3	100	30.7	88

Tablo D.4: Kompozit Numune 5 ile başlangıç pH'sı pH 6 da ve kendi elektrolit konsantrasyonunda (Numunedeki klorür konsantrasyonu 1477 mg/L) 9 mA/cm^2 akım yoğunluğunda yürütülen deney sonuçları

Zaman (dak)	pH	Volt, V	TOK		Çinko		Nikel	
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi
			mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%
0	5.99	6	173	-	216	-	247	-
10	6.68	5.9	165	5	183	15	238	4
20	6.98	5.8	157	9	75	65	212	14
30	6.82	5.7	161	7	34.4	84	184.2	25
45	7.2	5.7	147	15	17.1	92	135.0	45
60	7.43	5.7	138	20	8.9	96	102.4	59
75	7.71	5.7	128	26	1.5	99	74.4	70
90	6.97	5.8	126	27	0.3	100	63.1	74
105	7.13	5.9	108	37	0.4	100	50.7	79
120	7.35	5.9	98	43	0.1	100	37	85
150	7.17	5.8	77	55	0.4	100	16	94
180	10.3	5.6	67	61	0.1	100	1.1	100

Tablo D.5: Kompozit Numune 4 ile başlangıç pH'sı pH 6 da ve kendi elektrolit konsantrasyonunda (Numunedeki klorür konsantrasyonu 1477 mg/L) 11.25 mA/cm^2 akım yoğunluğunda yürütülen deney sonuçları

Zaman (dak)	pH	Volt, V	TOK		Çinko		Nikel	
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi
			mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%
0	5.96	6.7	207	-	232	-	292	-
10	6.78	6.3	193	7	47	80	188	36
20	7.04	6.2	191	8	21	91	161	45
30	7.61	6.1	181	13	12.7	95	126.4	57
45	7.76	6	169	18	3	99	83	72
60	7.7	6.1	157	24	6.8	97	68.0	77
75	7.79	6	142	31	4.8	98	47.3	84
90	7.64	6	138	33	2	99	45	85

Tablo D.6: Kompozit Numune 4 ile başlangıç pH'sı pH 6 da ve kendi elektrolit konsantrasyonunda (Numunedeki klorür konsantrasyonu 1477 mg/L) 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda yürütülen deney sonuçları

Zaman (dak)	pH	Volt, V	TOK		Çinko		Nikel	
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi
			mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%
0	6.04	14.2	207	-	232	-	292	-
10	6.16	12.7	180	13	203	12	240	18
20	6.27	11.5	158	24	136	41	199	32
30	6.69	10.7	144	30	-	-	-	-
45	7.31	10.3	130	37	-	-	-	-
60	7.58	10.1	120	42	0.8	100	31.0	89
75	8.06	9.9	101	51	0.5	100	20.1	93
90	9.36	9.3	96	54	1	100	14	95
105	11.7	8.5	103	50	0.5	100	11.4	96
120	11.5	10.7	91	56	0.3	100	8.0	97

Tablo D.7: Kompozit Numune 4 ile başlangıç pH'sı 6 da ve kendi elektrolit konsantrasyonunda (Numunedeki klorür konsantrasyonu 1477 mg/L) 33.75 mA/cm^2 akım yoğunluğunda yürütülen deney sonuçları

Zaman (dak)	pH	Volt, V	TOK		Çinko		Nikel	
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi
			mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%
0	5.98	16.8	207	-	232	-	292	-
10	7.42	14.4	179	14	21	91	135	54
20	7.26	13.3	158	24	16	93	79	73
30	7.63	12.7	134	35	14.3	94	44.8	85
45	7.86	12.1	108	48	2.3	99	22.1	92
60	8.27	11.2	87	58	1.8	99	7.8	97
75	11.1	10.8	79	62	2.2	99	<0.5	100
90	11.6	12	74	64	0.2	100	<0.5	100
105	11	11.3	109	47	0.1	100	<0.5	100
120	10.7	11.2	97	53	0.6	100	0.5	100

Tablo D.8: Kompozit Numune 4 ile başlangıç pH'sı 6 da ve kendi elektrolit konsantrasyonunda (Numunedeki klorür konsantrasyonu 1477 mg/L) 45 mA/cm^2 akım yoğunluğunda yürütülen deney sonuçları

Zaman (dak)	pH	Volt, V	TOK		Çinko		Nikel	
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi
			mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%
0	5.99	24	207	-	232	-	292	-
10	6.96	18.6	181	13	42	82	104	64
20	6.99	16.4	135	34	13	94	44	85
30	7.03	15.3	106	49	12.7	95	16.5	94
45	9.98	13.6	79	62	1.5	99	<0.5	100
60	11.1	12.4	82	60	1.3	99	<0.5	100
75	9.51	12	115	44	2.6	99	2.6	99
90	11	12.3	120	42	0.5	100	0.8	100
105	11.5	14.4	126	39	0.4	100	<0.5	100
120	11	15.2	120	42	0.4	100	<0.5	100

Tablo D.9: Kompozit Numune 4 ile başlangıç pH'sı 6 da ve kendi elektrolit konsantrasyonunda (Numunedeki klorür konsantrasyonu 1477 mg/L) 56.25 mA/cm^2 akım yoğunluğunda yürütülen deney sonuçları

Zaman (dak)	pH	Volt, V	TOK		Çinko		Nikel	
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi
			mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%
0	5.89	27.3	207	-	232	-	292	-
10	6.78	20	164	21	4.1	98	74	75
20	6.28	17.5	135	35	2.0	99	38	87
30	8.91	16.3	97	53	1.7	99	5.4	98
45	9.02	14.2	111	46	0.5	100	8.4	97
60	9.95	14.3	107	48	0.5	100	1.9	99
75	10.2	20.3	115	45	0.4	100	1.9	99

Tablo D.10: pH 2'de, 22.5 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ve klorür konsantrasyonu 3000 mg/L olan numunede yürütülen deney sonuçları

Zaman (dak)	pH	Volt, V	TOK		Çinko		Nikel	
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi
			mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%
0	1.98	6.2	184*	-	230*	-	259*	-
10	4.43	7.5	175	5	-	-	-	-
20	4.89	7.3	176	4	116	44	256	1
30	5.02	7.1	156	15	34.6	83	192.3	26
45	5.22	6.9	137	25	7.7	96	139.7	46
60	5.38	6.7	128	30	-	-	-	-
75	6.92	6.7	105	43	1.1	99	87.6	66
90	7.22	6.6	104	44	0.7	100	75.9	71
105	7.29	6.6	84	54	-	-	-	-
120	7.48	6.7	71	61	2.4	99	25	90

**: Kullanılan kompozit numune karakterizasyonu*

Tablo D.11: Kompozit Numune 4 ve 5 ile başlangıç pH'sı 6 da, kendi elektrolit konsantrasyonunda (Numunedeki klorür konsantrasyonu 1477 mg/L) ve çeşitli akım yoğunluklarında yürütülen elektrokoagülasyon deneyleri sonucu oluşan çamur karakteristiği

Akım Yoğunluğu (mA/cm2)	Süre	AKM (mg/L)	Imhoff (mL/L)			SVI_{30}	SVI_{60}
			Bşl.	30 dak	60 dak		
2.25	120. dak.	2970	1000	550	-	185	-
4.5	120. dak.	5293	1050	600	-	108	-
6.75	120. dak.	7670	1000	520	400	68	52
9	120. dak.	10050	980	590	490	60	60
11.25	120. dak.	14380	1150	750	580	45	35
22.5	120. dak.	13905	900	650	620	52	50
33.75	120. dak.	24730	1000	900	-	36	-
45	120. dak.	27288	1000	900	875	33	32
56.25	120. dak.	19900	1150	1090	1040	48	45

EK E

EK E : Elektrokoagülasyon koşulları: Akım yoğunluğu: 22.5 mA/cm^2, başlangıç pH'sı 2.6 ve klorür: 1825 mg/L (orijinal klorür konsantrasyonu ve pH ayarı için HCl ilavesinden kaynaklanan)

Tablo E.1: H_2O_2 ilavesiz elektrokoagülasyon denemesi (Kompozit Numune 6)

Zaman (dak)	**pH**	**Volt, V**	**TOK**		**KOİ**	
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi
			mg/L	%	mg/L	%
0	2.61	11.8	174	-	474	-
2	3.63	11.9	169	3	463	2
5	5.28	11.8	168	4	-	-
10	5.93	11.4	156	11	438	8
15	5.98	11.1	152	13	-	-
20	3.29	10.8	139	20	417	12
30	6.88	10.4	123	29	-	-
45	7.09	10.1	100	43	313	34
60	7.24	10.0	89	49	275	42

Tablo E.2: 15 mM H_2O_2 ilaveli elektrokoagülasyon denemesi (Kompozit Numune 7)

Zaman (dak)	**pH**	**Volt, V**	**TOK**		**KOİ**	
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi
			mg/L	%	mg/L	%
0	2.61	11.1	192	-	488	-
2	3.43	11.1	153	20	445	9
5	3.74	10.8	162	16	406	17
10	3.51	10.3	145	24	390	20
15	3.66	9.8	132	31	310	36
20	3.73	9.7	115	40	275	44
30	5.03	9.1	98	49	254	48
45	7.06	8.9	89	54	244	50
60	7.49	8.8	81	57	239	51
90	7.73	8.5	70	63	214	56

Tablo E.3: 20 mM H_2O_2 ilaveli elektrokoagülasyon denemesi (Kompozit Numune 7)

Zaman (dak)	pH	Volt, V	TOK		KOİ	
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi
			mg/L	%	mg/L	%
0	2.60	11.3	192	-	488	-
2	3.05	11.1	161	16	448	8
5	3.14	11.2	160	17	439	10
10	3.08	11.1	151	21	388	21
15	3.16	10.7	139	27	354	27
20	3.42	10.0	126	34	359	26
30	3.14	9.5	110	42	267	45
45	3.71	8.9	95	50	212	57
60	5.20	8.6	73	62	193	60
90	7.602	8.9	64	67	163	67

Tablo E.4: 30 mM H_2O_2 ilaveli elektrokoagülasyon denemesi (Kompozit Numune 6)

Zaman (dak)	pH	Volt, V	TOK		KOİ	
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi
			mg/L	%	mg/L	%
0	2.59	12.8	192	-	488	-
2	3.30	13.1	162	16	451	8
5	4.39	13.1	160	17	429	12
10	4.05	12.6	141	27	377	23
15	4.14	11.7	130	32	351	28
20	3.79	11.3	121	37	290	41
30	3.49	10.5	92	52	239	51
45	5.26	9.9	77	60	202	59
60	7.01	9.8	71	63	200	59
90	5.063	9.1	65	66	193	60

Tablo E.5: 45 mM H_2O_2 ilaveli elektrokoagülasyon denemesi (Kompozit Numune 6)

Zaman (dak)	pH	Volt, V	TOK		KOİ	
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi
			mg/L	%	mg/L	%
0	2.59	11.8	172	-	474	-
2	3.17	11.9	172	0	474	0
5	3.85	11.7	172	0	-	-
10	3.89	11.2	160	7	412	13
15	3.47	10.8	151	12	-	-
20	3.19	10.4	140	19	348	27
30	2.95	9.9	121	30	-	-
45	3.26	9.4	91	47	272	43
60	5.75	8.9	86	50	217	54

Tablo E.6: 92 mM H_2O_2 ilaveli elektrokoagülasyon denemesi (Kompozit Numune 6)

Zaman (dak)	pH	Volt, V	TOK		KOİ	
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi
			mg/L	%	mg/L	%
0	2.63	11.9	172	-	474	-
2	3.28	12.2	172	0	474	0
5	4.04	12.1	172	0	-	-
10	3.80	11.7	172	0	474	0
15	3.54	11.0	150	13	-	-
20	3.25	10.6	139	19	-	-
30	3.27	10.0	125	27	-	-
45	2.96	9.2	102	41	274	42
60	3.85	9.0	84	51	236	50

Tablo E.7: 153 mM H_2O_2 ilaveli elektrokoagülasyon denemesi (Kompozit Numune 6)

Zaman (dak)	pH	Volt, V	TOK		KOİ	
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi
			mg/L	%	mg/L	%
0	2.61	11.8	172	-	474	-
2	2.87	11.8	172	0	474	0
5	3.23	11.8	172	0	-	-
10	3.46	11.5	166	3	460	3
15	3.37	11.1	136	21	-	-
20	3.32	10.6	130	25	418	12
30	3.04	9.7	115	33	-	-
45	3.02	9.0	105	39	262	45
60	3.24	8.6	100	42	259	45

Tablo E.8: 230 mM H_2O_2 ilaveli elektrokoagülasyon denemesi (Kompozit Numune 6)

Zaman (dak)	pH	Volt, V	TOK		KOİ	
			Konsantrasyon	Giderim Verimi	Konsantrasyon	Giderim Verimi
			mg/L	%	mg/L	%
0	2.61	11.9	172	-	474	-
2	3.06	12.1	172	0	474	0
5	3.83	12.0	172	0	-	-
10	3.70	11.5	163	5	-	-
15	3.43	10.9	152	12	-	-
20	3.12	10.5	142	18	369	22
30	3.30	9.9	129	25	-	-
45	3.28	9.3	117	32	311	34
60	3.41	8.7	97	44	281	38

Tablo E.9: Farklı H_2O_2 dozajlarında yürütülen (EK E de verilen) elektrokoagülasyon denemelerinde oluşan çamur ve özellikleri

H_2O_2 Dozaj (mM)	Süre	AKM (mg/L)	Imhoff (mL/L)			SVI_{30}	SVI_{60}
			Bşl.	30 dak	60 dak		
0	60. dak	6640	1200	550	450	69	56
15	90. dak	9390	1300	1200	1100	98	90
20	90. dak	9110	1250	1100	1000	97	88
30	90. dak	10800	1200	1050	1020	81	79
45	60. dak	6620	1260	800	580	96	70
92	60. dak	6730	1350	750	620	83	68
153	60. dak	7620	1300	650	-	66	-
230	60. dak	5570	1300	700	-	97	-

ÖZGEÇMİŞ

Tülin Arslan 1983'te, İstanbul, Şişli'de doğdu. İlköğretimini Nilüfer Hatun İlköğretim Okulu'nda tamamladıktan sonra, 2001 yılında Kurtuluş Süper Lisesi'nden mezun oldu. 2005 yılında İstanbul Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünü bitirdi. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Bilimleri ve Mühendisliği programında yüksek lisans öğrenimine başladı.