

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DEMİR ELEKTROTLAR KULLANARAK
ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMİYLE
SULU ÇÖZELTİLERDEN SCN^-
İYONLARININ GİDERİMİ

Mehmet TATAR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Doç.Dr. Erhan DEMİRBAŞ

GEBZE
2006

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DEMİR ELEKTROTLAR KULLANARAK
ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMİYLE
SULU ÇÖZELTİLERDEN SCN^-
İYONLARININ GİDERİMİ

Mehmet TATAR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2006

ÖZET

TEZ BAŞLIĞI : Demir Elektrotlar Kullanarak Elektrokoagülasyon

Yöntemiyle Sulu Çözeltilerden SCN^- İyonlarının Giderimi

YAZAR ADI : Mehmet TATAR

Bu çalışmada, elektrokoagülasyon yöntemi ile farklı deney koşulları altında sulu çözeltilerden SCN^- iyonlarının giderim verimleri incelenmiştir. Bu amaçla monopolar demir elektrotların paralel olarak bağlandığı bir elektrokimyasal reaktör tasarlanmıştır. SCN^- iyonları giderimi üzerine pH, akım yoğunluğu ve zaman gibi parametrelerin etkileri araştırılmıştır. SCN^- iyonlarının gideriminde optimum deney şartları için gerekli parametreler pH 12, akım yoğunluğu 80A/m^2 ve elektroliz süresi 20 dk olarak bulunmuştur. Çözünen elektrotun giderme kapasitesinin arttığı da gözlenmiştir.

Giderme verimleri çözünen elektrotun giderme kapasitesine ve yüzde olarak pH 12, 80 A/m^2 akım yoğunluğu ve 20 dak elektroliz süresinde %80, %71 ve %76 olarak bulunmuştur.

SCN^- iyonları içeren sentetik atıksuyun demir elektrotlar kullanarak m^3 atıksu başına toplam işletme maliyeti hesaplanmıştır. İşçilik, enerji, elektrot, bakım-onarım v.b. maliyet unsurları hesaplamada dikkate alınmıştır.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: Removal of SCN^- ions in aqueous solutions using iron electrode by electrocoagulation

AUTHOR: Mehmet TATAR

In this study, The removal efficiencies of SCN^- ions from aqueous solutions by electrocoagulation method under different experimental conditions are investigated. An electrochemical reactor is designed which includes parallel connection of monopolar iron electrodes. The effect of parameters such as pH, current density and operating time on removal of SCN^- ions were investigated. Optimum experimental parameters for the removal of SCN^- ions were found when pH 12, current density of 80 A/m^2 and electrolysis time of 20 min, respectively. Increase in removal capacity at soluble electrode was also obtained.

Removal efficiencies of SCN^- ions with respect to capacity of dissolve electrode material observed as percentage were 80, 71 and 76, respectively when the experimental parameters set at pH 12, 80 A/m^2 and 20 min.

Operating costs based on labor, energy, electrode, maintenance, etc. for removal of SCN^- ions from aqueous solutions using Fe electrodes were calculated.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca, her türlü desteklerini ve yapıcı eleştirilerini gördüğüm tez yöneticim Doç. Dr. Sayın Erhan DEMİRBAŞ'a,

Çalışmalarımın her aşamasında, laboratuvar ve yazım kısımlarının olgunlaşmasında yakın ilgi ve desteklerini gördüğüm Çevre Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden Yrd. Doç.Dr. Sayın Mehmet KOBYA'ya

İstanbul İl Çevre ve Orman Müdürü Doç.Dr. Mehmet Emin BİRPINAR ve Anadolu Yakası Birim Sorumlusu Uzman Biyolog Bülent SEVGİN'e

Tezi hazırlamam ve laboratuvar çalışmaları sırasında yardımlarını gördüğüm değerli arkadaşım Çevre Mühendisliği Bölümü Arş .Gör. Murat EYVAZ'a,

Her konuda görüşlerinden yararlandığım Değerli Bölüm Hocalarıma,

En içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmamı yetişmemde her türlü fedakarlığı gösteren aileme ithaf ediyorum.

Mehmet TATAR

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	1
2. TİYOSİYANAT İÇEREN ATIKSULAR, ÖZELLİKLERİ VE ARITIM	
TEKNOLOJİLERİ	2
2.1. Tiyosiyanat Bileşikleri	2
2.2. Tiyosiyanatın Kaynakları	3
2.3. Tiyosiyanat Arıtım Teknolojileri	7
2.3.1. Kimyasal Oksidasyon	8
2.3.2. Elektrolitik Parçalama	8
2.3.3. Biyolojik Metotlar	9
2.3.4. Diğer Arıtım Prosesleri	10
3. ELEKTROKİMYASAL ARITIM PROSESLERİ	11
3.1. Elektrokimyasal Prosesin Esasları	11
3.1.1. Faraday Kanunu ve Akım Verimi	13
3.2. Elektrokimyasal Atıksu Arıtım Prosesleri	15
3.2.1. Elektrooksidasyon Prosesi ve Uygulamaları	16
3.2.2. Elektroflotasyon Prosesi ve Uygulamaları	21
3.2.3. Elektrokoagülasyon Prosesi ve Uygulamaları	23
3.2.3.1. Elektrokoagülasyon Teknolojisi	48
3.2.3.2. Elektrokoagülasyon Teorisi	51
4. MATERYAL VE METOT	59

4.1. Materyal	59
4.2. Deney Düzenegi	59
4.3. Deneyisel İşlem	62
4.4. Analitik Metot	63
4.4.1. Sulu Çözeltide SCN^- Ölçülmesi	63
4.4.2. Kullanılan Eşitlikler	63
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	65
5.1. Tekstil Atıksuyunun Fe Elektrotlar ile Elektrokoagülasyonu	65
5.1.1. Elektrokoagülasyon Üzerine pH'ın Etkisi	65
5.1.2. Elektrokoagülasyon Üzerine Akım Yoğunluğu'nun Etkisi	67
5.1.3. Elektrokoagülasyon Üzerine Zamanın Etkisi	69
5.1.4. Elektrokoagülasyon Proses Sonuçları	71
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	72
KAYNAKLAR	72
ÖZGEÇMİŞ	83

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

		<u>Birim</u>
A	Aktif anot yüzey alanı	[cm ²]
AC	Alternatif akım	[Amper]
AKM	Askıda katı madde	[mg/l]
BOI ₅	Biyolojik oksijen ihtiyacı	[mg/l]
C _{0T}	Deneyin başında türbidite değeri	[NTU]
C _T	Deneyin sonunda türbidite değeri	[NTU]
CE	Faraday değeriadaki kayıp veya akım verimi	[-]
CI	Colour index	[-]
ÇO	Çözünmüş oksijen	[mg/L]
DC	Direkt akım	[Amper]
E	Akım verimi	[-]
E	Elektrik enerjisi	[Wh]
EC	Elektrokoagülasyon	[-]
CC	Kimyasal Koagülasyon	[-]
F	Faraday sabiti (96485 C/mol)	[C/mol]
I	Akım şiddeti	[A, mA]
I _j	Bir elektrottaki toplam akım	[A, mA]
İSKİ	İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi	[-]
J	Akım yoğunluğu	[mA/cm ²]
KOI	Kimyasal Oksijen İhtiyacı	[mg/L]
M	Teorik olarak çözünen metalin mol cinsinden miktarı	[mol]
m _{act}	Pratikte çözünen metalin mol cinsinden miktarı	[mol]
M _A	Pratikte anot elektrottaki çözünme miktarı	[g]
M _{Ate}	Anot elektrottaki teorik çözünme miktarı	[g]
M _K	Pratikte katot elektrottaki çözünme miktarı	[g]
M _T	Toplam çözünen elektrot miktarı_	[g]
MA	Molekül ağırlığı	[g/mol]
N	Çözünen metalin tesir değeri	[-]
pH	Çözeltideki hidrojen iyonu konsantrasyonu	[-]
q	Akımın miktarı (yük)	C
R _T	Türbidite giderme verimi	[-]

SKKY	Su Kalitesi Kontrol Yönetmeliği	[-]
T	Sıcaklık	[°C, °K]
t	Zaman	[dak]
TOK	Toplam organik karbon	[mg/L]
v	Potansiyel Fark	[Volt]
V	Elektrolit hacmi	[ml, m ³]

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sekil

Sayfa

2.1. Sulu Çözeltilerde Sülfür Çeşitlerinin Reaksiyonu Sonucu

Tiyosiyanatın Oluşum Mekanizmaları	6
3.1. Elektrokimyasal Hücrenin Şematik Görünüşü	12
3.2. Elektrokimyasal Dönüşüm veya Parçalanmanın Şematik Görünümü	17
3.3. Pilot Ölçekte Bir Elektrooksidasyon Reaktör Sistemi	18
3.4. Elektrokoagülasyon Prosesinde Meydana Gelen Reaksiyon Basamakları	25
3.5. Paralel Bağlı Monopolar Elektrokoagülasyon Reaktörü	49
3.6. Seri Bağlı Monopolar Elektrokoagülasyon Reaktörü	50
3.7. Seri Bağlı Bipolar Elektrokoagülasyon Reaktörü	51
3.8. Sulu Ortamda Demir Kompleksleri ve pH İlişkisi	53
3.9. Sulu Ortamda Alüminyum Kompleksleri ve pH İlişkisi	57
3.10. Elektrokoagülasyonda Oluşacak Monomerik Al Türleri	58
3.11. Elektrokoagülasyonda Oluşacak Polimerik Al Türleri	58
4.1. Deney Düzenekinin Şematik Diyagramı	59
4.2. Elektrokoagülasyon Sistemi; MP-P bağlantı şekli, (b) MP-S sistemi, (c) BP-S sistemi.	60
4.3. Deney Düzenekinin Görünüşü	61
4.4. Elektrokoagülatörün Yakından Görünüşü	62
5.1. Demir Elektrotlar İçin Başlangıç pH'sının SCN^- Giderim Üzerine Etkisi	67
5.2. Demir Elektrotlar İçin Akım Yoğunluğunun SCN^- Giderim Üzerinde Etkisi	69
5.3. Demir Elektrotlar İçin Zamanın SCN^- Giderimi Üzerine Etkisi	71
5.4. pH'nın Toplam İşletme Maliyetine Etkisi	74
5.5. Akım Yoğunluğunun Toplam İşletme Maliyetine Etkisi	75
5.6. Zamanın Toplam İşletme Maliyetine Etkisi	75

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Çeşitli Atıklarda Bulunabilecek Tiyosiyanat Bileşik ve Kompleksleri	3
2.2. Kömür Gazifikasyon ve Koklaştırma Proses Kirletici Parametre	

Değerleri	5
3.1. Elektrokimyasal Yükseltgenme ve İndirgenme Reaksiyonları	12
3.2. Bazı Anot Elektrotlarının Renk ve KOİ Giderim Sonuçları	16
3.3. Elektrokoagülasyonun Avantajları	27
3.4. Elektrokoagülasyonun Dezavantajları	28
3.5. Ticari Çamaşırhaneler Atıksuları	39
3.6. Acil Durumlarda (Deprem, yangın, fırtına veya toksik kirlenme gibi) Elektrokoagülasyon ile İçme Suyu Eldesi	40
3.7. Et İşleme Atıksularının Elektrokoagülasyon Arıtım Sonuçları	40
3.8. Domuz Mezbahane, İşleme ve Paketleme Proses Atıksularının Elektrokoagülasyon Arıtım Sonuçları	40
3.9. Piliç İşleme Tesisi Atıksularının Elektrokoagülasyon Arıtım Sonuçları	41
3.10. Balık İşleme Tesisi Atıksuları Elektrokoagülasyon Arıtım Sonuçları	41
3.11. Salata Yağı Üretim Tesisi Atıksuları Elektrokoagülasyon Arıtım Sonuçları	41
3.12. Salata Sosu Üretim Tesisi Atıksuları	42
3.13. Elektrokaplama Endüstrisi Atıksularının Arıtımı	42
3.14. Nükleer Tesis Soğutma Sularından Metal İyon İzotoplarının Giderimi	42
3.15. Elektrokoagülasyon ile Kentsel Atıksu Arıtım Sonuçları	43
3.16. İçilebilir Su Arıtımı	44
3.17. Elektrokoagülasyon ile Kentsel Atıksu Arıtım Sonuçları	46
3.18. Taşıt Yıkama ve Buharla Temizleme Atıksuları Elektrokoagülasyon Arıtım Sonuçları	46
3.19. Kent Kanalizasyonu (POTW Deşarj Suları)	47
3.20. Tekstil ve Boyama Endüstrisinde Renk Giderimi	48
3.21. Fe^{3+} ve Fe^{2+} Sulu Ortamda Oluşan Hidroksi Kompleks Türleri	53
3.22. Al^{3+} Sulu Ortamda Oluşan Hidroksi Kompleks Türleri (25°C)	57
4.1. Demir Elektrot Analiz Sonuçları	61
5.1. MP-P Sisteminde pH Etkisinin İncelenmesinde Ortam Şartları ve Sonuçları	66
5.2. MP-P Sisteminde Akım Yoğunluğu Etkisinin İncelenmesinde Ortam Şartları ve Sonuçları	68

5.3. Demir Elektrotların Kullanıldığı MP-P Sisteminde Etkisinin İncelenmesinde Ortam Şartları ve Sonuçları	70
5.4. Maliyet Hesabında Kullanılan Öğeler	72
5.5. Maliyet Hesabında Kullanılan Öğeler (pH etkisi)	73
5.6. Maliyet Hesabında Kullanılan Öğeler (Akım Yoğunluğunun Etkisi)	73
5.7. Maliyet Hesabında Kullanılan Öğeler (Zamanın Etkisi)	73

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Memeli hayvanların süt, salya ve idrarları ile ayrılmış bitkisel atıklar, tiyosiyanatın doğal kaynaklarını oluşturmaktadır. Endüstriyel proses çıkışlarında önemli bir kirletici olarak çevreye bırakılan atıksulardaki tiyosiyanat iyonları mevcut diğer kirleticilerin ayrıştırılması sonucunda oluşan ürünler ile etkileşmekte, doğal su fauna ve florası üzerine olumsuz etkiler göstermektedir. Tiyosiyanat iyonu, siyanür iyonuna göre daha az toksiktir. Canlılar üzerinde baş dönmesi, deride kızarıklık, burun sızıntısı, mide bulantısı ve kusma gibi kronik etkilere sebeb olmaktadır [1]. Kuvvetli bir asit olan HSCN canlılar üzerinde öldürücü etkiye sahiptir. Bunun yanısıra, NaSCN, KSCN, NH_4SCN^- en yaygın toksik tiyosiyanat bileşikleridir. Tiyosiyanat derişiminin canlıların kan sıvısında 15 mg/100ml üzerinde olması durumunda ölümle sonuçlanabilecek toksik etkisinin olduğu görülmektedir [25]. Fare ve benzeri kemiriciler için zehirlilik dozu, LD_{50} 500-1000 kg^{-1} 'dir [1].

1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu çalışmada, tiyosiyanat iyonları içeren sulu çözeltilerden elektrokoagülasyon yoluyla tiyosiyanat iyonlarının gideriminde demir elektrotların MP-P bağlantı şekliyle çeşitli deney koşullarında arıtımı incelenmiştir. Elektrokoagülasyonla tiyosiyanat iyonları giderimi üzerine; pH, akım yoğunluğu ve zaman gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Elektrokoagülasyon prosesinde akım yoğunluğu, Faraday, elektrik ve elektrot tüketimleri değerleri hesaplanmıştır.

2. TİYOSİYANAT İÇEREN ATIKSULAR, ÖZELLİKLERİ VE ARITIM TEKNOLOJİLERİ

Tiyosiyanat iyonu, tiyosiyanik asidin (HSCN) anyonudur. Tiyosiyanik asit, kaynama noktası 85°C ve donma noktası 5°C olup, renksiz ve sıvı formda kararsız bileşiktir. HSCN oda sıcaklığında gaz halinde olup, suda ve alkolde çözünerek tiyosiyanat SCN^- iyonunu vermektedir. HCl, H_2SO_4 gibi kuvvetli asitlerin ise sulu çözeltilerinde iyonlaşır. Tiyosiyanat anyonunda eksi yük kükürtün veya azotun üzerinde bulunmaktadır. Kompleksleri daha ziyade azotun üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti ile meydana gelmektedir. Bundan dolayı anyon genellikle SCN^- ve açık formülü ($\text{S}^- - \text{C} \equiv \text{N}$ veya $\text{S} = \text{C} = \text{N}^-$) şeklinde gösterilmektedir [1]. Tiyosiyanik asit, -110°C hava ile soğutulduğunda beyaz bir çökelti oluşmakta, -90°C sıcaklığın üzerinde ise polimerleşmektedir.

2.1. Tiyosiyanat Bileşikleri

HSCN asidi derişik asit çözeltilerinde çözünerek HCN ve sarı renkli pertiyosiyanik asit, $\text{H}_2(\text{SCN}^-)_2\text{S}$ oluşmaktadır. Siyanür tuzlarının sülfür ile ısıtılması sonucu tiyosiyanat tuzları meydana gelmektedir [2,3]. Çeşitli atıklarda bulunabilecek tiyosiyanat bileşik ve kompleksleri Tablo.2.1'de gösterilmiştir. Tiyosiyanat tuzlarının büyük bir kısmı suda çözünmekte, ancak bakır, kurşun, civa ve gümüş ile yapmış olduğu kompleksler suda çözünmezler.

Tablo 2.1. Çeşitli Atıklarda Bulunabilecek Tiyosiyanat Bileşik ve Kompleksleri

-
1. Serbest tiyosiyanatlar; HSCN , SCN^-
 2. Tiyosiyanat bileşikleri; NaSCN , KSCN , NH_4SCN
 3. Tiyosiyanat kompleksleri;

 $[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$, $[\text{Mn}(\text{SCN})_6]^{4-}$, $[\text{Mn}(\text{SCN})_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$

 $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$, $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$, $[\text{As}(\text{SCN})_3]^-$, $[\text{Cd}(\text{SCN})_6]^{4-}$, $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$

 $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$, $[\text{Ga}(\text{SCN})_6]^{3-}$, $[\text{V}(\text{SCN})_6]^{3-}$, $[\text{Ti}(\text{SCN})_6]^{3-}$, $[\text{Sc}(\text{SCN})_6]^{3-}$,

 $[\text{Ni}(\text{SCN})_6]^{4-}$, $[\text{Ni}(\text{SCN})_6]^{4-}$, $[\text{Mo}(\text{SCN})_6]^{3-}$, $[\text{Zr}(\text{SCN})_6]^{2-}$, $[\text{Zr}(\text{SCN})_8]^{4-}$,

 $[\text{Zn}(\text{SCN})]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{SCN})_6]^{4-}$, $[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}$, $[\text{Al}(\text{SCN})_6]^{3-}$
-

Suda çözünmeyen tiyosiyanat bileşikleri ancak kuvvetli asit içeren çözeltilerde çözünürler. HSCN , derişik H_2SO_4 'de yükseltgenerek COS , SO_2 , CO_2 , CO ve SO gibi ürünleri meydana getirir.

2.2. Tiyosiyanatın Kaynakları

Tiyosiyanat, sodyum tiyosiyanat (NaSCN) ve HSCN olarak endüstriyel proseslerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Tiyosiyanat iyonu özellikle, kömürlerin koklaştırılması, gazlaştırılması ve sıvılaştırılması, demir-çelik sanayinde çeliğin sertleştirilmesi ve petrokimya endüstrisi atıksularında açığa çıkan ve çevrenin kirlenmesine yol açan önemli bir toksik bileşiktir [5,14].

Kömürün gazifikasyonu sonucu metan gazı elde edilmektedir. Kömürün metanasyon işleminde proses soğutma ve yıkama sularında birçok kirletici ortaya çıkmaktadır. Ayrıca, kömür gazlaştırma, koklaştırma, proliz ve sıvılaştırma esnasında kömürün yapısındaki su buharlaşarak proses sularına karışmaktadır. Bu proses suları, sıvı zayıf amonyum sıvısı olarak adlandırılır. Zayıf amonyum sıvısı, organik yağlar, amonyak, fenol ve az miktarda da benzen, toluen, ksilen gibi maddeleri içermektedir.

Metanasyon işlemi esnasında oluşan HCN, NH₃, H₂S ve CO₂ gibi gazlar yıkama sularında çözünmektedir. Bu gazların çözünürlüğü proses basıncı, sıcaklığı ve sulu fazın kimyasal bileşimine bağlıdır. Kömür gazifikasyon prosesi atıksularında, yağlar, fenoller, amonyak, siyanür, tiyosiyanat, katran ve diğer organik bileşikler mevcuttur. Tablo.2.2'de bazı kömür koklaştırma ve gazifikasyon prosesi atıksularındaki kirletici parametre değerleri verilmiştir [15].

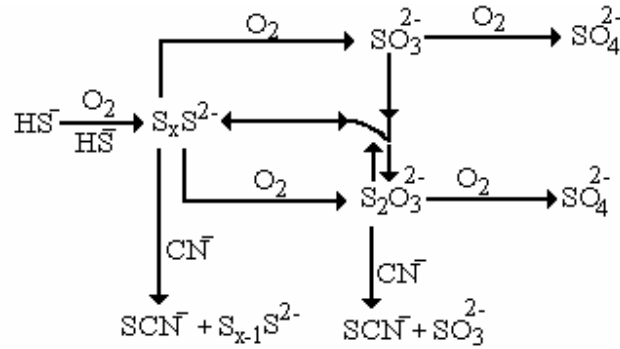
Kömürün yapısında bulunan amino ve benzeri gruptaki azot, gazifikasyon koşullarında serbest hale gelir. Karbonizasyonun birinci basamağında, CH₄, C₂H₂ ve CO gibi ürünler açığa çıkmaktadır. Bu ürünler, ortamdaki amonyak ile ikincil bir reaksiyona girerek siyanür oluşturmaktadır. Bu olay 204°C'den daha yüksek sıcaklıklarda meydana gelmektedir.

Şimdiki durumda, kömürün koklaştırılması ve gazifikasyon işlemi sırasında tiyosiyanatın oluşum mekanizmasını açıklayan az bilgi mevcuttur. Bazı araştırmacılar kömür koklaştırma ve gazlaştırma proses koşullarında oluşan amonyum iyonunun, tiyosiyanat iyonuna dönüştüğünü belirtilmektedir [16,17]. Diğer bir çalışmada ise, kömürün yapısında bulunan pridin, polisülfid (S_x²⁻) ve tiyosülfat iyonunun (S₂O₃²⁻), siyanür (CN⁻) iyonu ile reaksiyonları sonucunda tiyosiyanat iyonu oluştuğu saptanmıştır [18].

Tablo 2.2. Kömür Gazifikasyon ve Koklaştırma Proses Kirletici Parametre Değerleri

Parametre mg/L	Kok fabrikası distilasyon çıkışı	Kok fabrikası amonyak çıkışı	Synthane prosesi atıksuları	Hygas prosesi atıksuları	H-prosesi atıksuları
COD	3400-5700	2500-10000	15000-43000	3000-5100	88000
Fenoller	620-1150	400-3000	1700-6600	560-900	6800
NH ₃ -N	22-100	1800-6500	7200-11000	2600-4600	17000
NO ₃ -N	<0.2	-	-	1-5	<1
Kjeldahl-N	21-27	-	-	4-10	50
Fosfat	0.9	<1	-	0.5-1.8	-
CN ⁻	1.6-6	10-100	0.1-0.6	0.1-0.7	-
SCN ⁻	230-590	100-1500	22-200	17-45	-
S ²⁻	8	200-500	-	60-220	29000
SO ₄ ²⁻	325-350	-	-	60-180	-
Alkalinite (CaCO ₃)	525-920	2800-4300	10000-20000	9800-15000	-
iletkenlik (µmho/cm)	3500-6000	-	-	30000	-
pH	9.3-9.8	7.5-9.1	8.5-9.3	7.8-8.0	9.50

Kömür gazlaştırma ve koklaştırma proseslerinde ikincil bir kirletici olarak açığa çıkan karbon sülfürün (CS₂), basıncı altında amonyum ile reaksiyonundan tiyosiyanat oluşmaktadır [19]. Ayrıca, sulu çözeltilerde tiyosiyanatın, siyanür ile sülfidin oksitlenmesi sonucunda oluşabileceği belirtilmiştir [20]. Bu reaksiyonlar sulu çözeltilerde meydana gelmektedir. Oksitlenme reaksiyonları sonucunda tiyosiyanatın oluşum mekanizması Şekil.2.1.'de gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Sulu Çözeltilerde Sülfür Çeşitlerinin Reaksiyonu Sonucu Tiyosiyanatın Oluşum Mekanizmaları.

Kok fabrikası zayıf amonyum sıvıları ve kömür gazifikasyon fabrikası atıksularında, tiyosiyanatın oluşum sebepleri kimyasal açıdan incelenmiştir [20,21]. Sülfür ile siyanürün sulu çözeltideki reaksiyonları üzerine, reaktan derişimi, pH, katalitik maddeler ve inhibitörlerin etkisi araştırılmıştır. pH = 6.5-8 arasında ve yüksek sülfid derişimlerinde maksimum polisülfid oluştuğu saptanmıştır [22]. Bisülfid, sülfid oluşturmak üzere reaksiyona girmektedir. Şayet sulu çözeltinin pH'sı artırılırsa çözeltideki bisülfid-sülfür reaksiyonu sonucunda tiyosülfat açığa çıkmaktadır. Bisülfid iyonundan tiyosülfat iyonu oluşumu aşağıdaki reaksiyonlar ile gerçekleşmektedir.



Bundan dolayı elementel sülfür yüksek pH'larda termodinamik olarak kararlı değildir. Ortamda polisülfid yoksa, pH = 8.5'in üstünde oksitlenme ürünü olarak sülfid oluşmaktadır. Polisülfid iyonu S_x²⁻; sülfid ile nötral sülfür atomlarının birbirini izleyen kombinasyonları sonucu oluşmaktadır. Polisülfitteki x = 2-5 arasında ve sulu polisülfidin çözeltilerinde tetra ve penta polisülfid şeklinde bulunmaktadır. pH değeri 6.5'in üstünde S₄²⁻ ve S₅²⁻ polisülfid iyonları oluşmaktadır. Hidrojen tetra (H₂S₄) ve penta (H₂S₅)

sülfitin ikincil çözünme sabitleri sırasıyla $10^{-6.3}$ ve $10^{-5.7}$ 'dir. Kok fabrikası zayıf amonyum suları ve kömür dönüştürme soğutma sularında tipik sülfid konsantrasyonları $5 \cdot 10^{-3}$ - 10^{-2} M arasında değişmektedir [21].

Sulu ortamda toplam S^{2-} ve oksijenin yüksek oranda olması halinde, nötr ve alkali koşullarda polisülfid oluşmaktadır. Polisülfid ile siyanür reaksiyona girerek tiosiyanat oluşturmaktadır. Bu reaksiyonda polisülfür atomundaki sülfürün (S), ancak 0, -1 değerliğine sahip olduğu durumda indirgendiği belirlenmiştir. Siyanürdeki karbon atomu 2^{+} 'den 3^{+} değerliğine oksitlenir. Polisülfid ve tiosülfatın siyanür ile reaksiyonu sonucu tiosiyanatın oluşumu aşağıdaki reaksiyonlara göre gerçekleşmektedir [18].



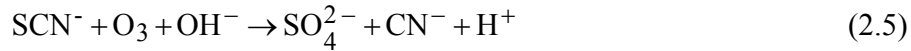
Siyanür ve tiosiyanat çelik borularda korozyona ve çökeltilere sebep olmaktadır. Bundan dolayı siyanür ve tiosiyanat içeren atıksuların arıtımı için arıtım yöntemlerinin geliştirilmesi önemli bir konudur. Endüstriyel atıksularda Cu, Zn, Ag gibi metallerin bulunması halinde siyanür ve tiosiyanat kompleksleri oluşabilmektedir. Eğer atık suda tiosiyanat-metal kompleksleri mevcut ise arıtım yapılırken bu durumun dikkate alınması uygun olacaktır.

2.3. Tiosiyanat Arıtım Teknolojileri

Tiosiyanat iyon arıtımında kullanılmakta olan çeşitli arıtım metodları vardır. Bunlar; elektrolitik ayırıştırma, biyolojik oksidasyon, ters osmoz, iyon değiştirme, metal tuzları ile çöktürme, kimyasal oksitleyiciler ile (O_3 , Cl_2 , H_2SO_5 ve H_2O_2 gibi) oksidasyon, çözücü ekstraksiyonu, katalitik ve termal oksidasyondur.

2.3.1. Kimyasal Oksidasyon

Tiyosiyanatın kimyasal oksidasyonu için ozon (O₃), hidrojen peroksit (H₂O₂), klor (Cl₂), ve peroksisülfirik asit veya Karos asidi (H₂SO₅) gibi oksitleyiciler kullanılmaktadır. Kimyasal oksidasyon işleminde ortaya çıkan en önemli sorun, prosesin tiyosiyanatı son ürünlere tam olarak oksitleyememesidir. Oksitleyici olarak ozonun kullanılmasının avantajı arıtım esnasında herhangi bir katı maddenin ilave edilmesidir. Zn, Ni ve Cu tiyosiyanat kompleksleri, ozonlama ile kolaylıkla giderilebilir. Bir kok fabrikası atıksularında tiyosiyanat ve amonyak yarı kesikli çalışan bir reaktörde ozonlandığında, tiyosiyanat iyonlarının tamamen siyanür iyonlarına dönüştüğü ve pH=7'de 82 mg/dak ozon dozunun gerektiği saptanmıştır [27]. Kok fabrikası atıksularında bulunan tiyosiyanat iyonları laboratuvar koşullarında pH=9.3-10.2 arasında, aşağıdaki reaksiyona göre ozonlanarak 0.01 mg/l'in altına düşürülebilmektedir [28].



Bazı inorganik peroksitler, O₃ ve (O₃+H₂O₂) heterojen ve homojen şekilde karıştırılarak atıksulardan tiyosiyanat oksitlenerek uzaklaştırılmıştır [29].

2.3.2. Elektrolitik Parçalama

Yüksek derişimlerde tiyosiyanat içeren atıksuların elektrokimyasal olarak etkili bir şekilde arıtımı mümkündür. Düşük akımlarda, 2.5 A/m², 100 dak elektroliz süresi ve paslanmaz çelik anotlar kullanıldığında, bakır, siyanür ve tiyosiyanat giderme verimlerinin sırasıyla %94, %99, %85 olarak gerçekleştiği belirlenmiştir [30-31]. Elektroflotasyon ile atıksulardan tiyosiyanat, Fe-Cu, Fe-kok, Mg-C ve Al-C elektrot çiftleri kullanılarak etkili bir şekilde giderilmiştir [32].

Metalurji ve kömür koklaştırma prosesleri atıksularından tiyosiyanat, fenoller ve yağların biyolojik arıtımını takiben, elektrokimyasal arıtım işlemleri kullanılarak pH=5'de, asitleme işlemi sonucu, Fe(OH)₃ ile tiyosiyanat çöktürülerek uzaklaştırılmıştır

[33]. Elektrokaplama atıksularından siyanür ve tiyosiyanat iyonlarının etkili bir şekilde giderildiği saptanmıştır [34-36].

2.3.3. Biyolojik Metotlar

Aktif çamur, lagünler, döner biyolojik filtreler, akışkan yataklı filtreler, oksidasyon hendekleri, nitrifikasyon ve denitrifikasyon gibi biyolojik arıtım metodları ile tiyosiyanat iyonlarının biyolojik olarak arıtımı gerçekleştirilmiştir.

Kok fabrikası atıksularından tiyosiyanat iyonları tek ve çift kademeli aktif çamur reaktörleri kullanılarak arıtılmıştır [38-48]. Mekanik arıtımı takiben sürekli çalışan geridönüşümlü aktif çamur sisteminde oluşan bir arıtım tesisinde, tiyosiyanat iyonlarının 20 gün sonunda 1 mg/l'nin altına düşürülebildiği belirtilmiştir [49]. Kömür gazifikasyon proses atıksularından tiyosiyanat iyonunun aktif çamur, koagülasyon, filtrasyon ve anyon değiştiriciden oluşan bir arıtım sistemiyle başarılı bir şekilde arıtılabileceği sonucuna varılmıştır [50-51].

Aşağı akışlı tek ve çift kademeli akışkan yataklar ile kok fabrikası atıksularından tiyosiyanat iyonlarının giderilmesi üzerine yapılan çalışmalarda, tiyosiyanat giderme veriminin yüksek olduğu saptanmıştır [54-56].

Maden prosesi atıksularından tiyosiyanat iyonlarının sıcaklığın uygun olması durumunda, oksidasyon hendekleri ile arıtımı, soğuk mevsimlerde ise lagünler yardımıyla arıtımında ortama nutrient olarak fosfat ilavesi sonucunda mümkün olacağı saptanmıştır. Her iki arıtım prosesinde de hidrolik kalış süresinin 10-20 gün olduğu bulunmuştur [61-62]. Altın madeni atıksularındaki, tiyosiyanat iyonlarının döner biyolojik filtre prosesi ile arıtılmasında %95'in üzerinde bir arıtım verimi elde edilmiştir [63-64]. Araziye boşaltılan endüstriyel katı atıklardan tiyosiyanatın anaerobik koşullar altında arıtılabilirliği araştırılmıştır [65].

Yurdumuzun bazı bölgelerinde altın madeni prosesinden açığa çıkabilecek siyanür ve tiyosiyanatın arıtılmasında biyolojik arıtım teknolojilerinin yanı sıra diğer arıtım alternatiflerinin de değerlendirilmesi tesisin kurulması ve işletilmesi açısından önemlidir.

Yüksek derişimlerde mikroorganizmalar için toksik olabilen tiyosiyanatın arıtımında mikroorganizmaların ortama adaptasyonlarının uzun sürmesinin yanısıra arıtım proseslerinin işletme zorlukları vardır. Ayrıca arıtımda, reaktör boyutlarının büyümesi, sıcaklık ve pH gibi parametreler de etkili olmaktadır.

2.3.4. Diğer Arıtım Prosesleri

Atıksulardan tiyosiyanat iyonlarının giderilmesi için anyon değiştirici reçineler, metal kompleksleri şeklinde çöktürme ve ters osmoz gibi metotlar kullanılmıştır. Bu metotlar içinde yaygın olanı anyon değiştirici reçineler kullanılarak tiyosiyanat iyonlarının giderilmesidir. Kinolin ve piridin grupları içeren divinil benzen-styren-çoklu polimer tipindeki anyon değiştiriciler kullanılarak atıksulardan tiyosiyanat iyonları etkili bir şekilde uzaklaştırılmıştır [77]. Atıksularda bulunan tiyosiyanat zayıf bir anyon değiştirici ile adsorbe edilerek geri kazanılmıştır. Tiyosiyanat iyonu, reçinenin kimyasal yapısının bozulmasına neden olması ve iyon değiştiricilerin rejenerasyonunun zorluğu nedeniyle, iyon değiştirici ile arıtımın ekonomik olmadığı düşünölmektedir.

Cu(I) iyonları içeren asidik elektrokaplamacılık endüstrisi atıksularından tiyosiyanat, 2 mg/l'nin altına düşürölebilmıştır [82]. Diğer bir çalışmada ise, tiyosiyanat çözeltisi içine 200 mesh Raney bakırı (içinde %3.8 Al atılarak), üç saat boyunca havalandırılarak tiyosiyanat iyonlarının %90'nı giderilebildiği tespit edilmiştir [83].

3. ELEKTROKİMYASAL ARITIM PROSESLERİ

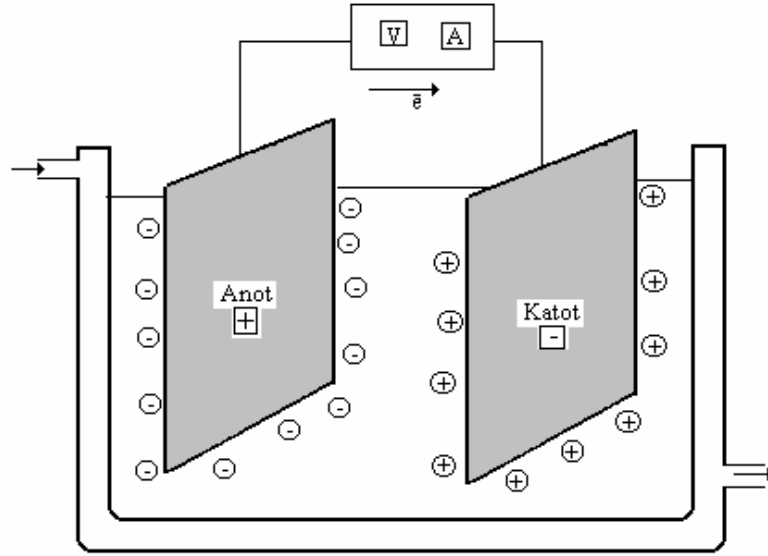
Hayatın temel bileşenlerinden en fazla kirliliğe maruz kalan biri de sudur. Sanayileşme ile atıksu oluşumu ve çeşitliliği artmıştır. Özellikle son yıllarda hızla gelişen tekstil sanayi de bunlardan biridir. Alıcı su ortamlarındaki flora ve fauna üzerinde olumsuz etkilere neden olacak çok fazla miktarda ve kompleks atıksuların ortaya çıkması üzerine tekstil atıksularının arıtımının yapılarak deşarjı öngörülmektedir. Tekstil atıksularının arıtımı üzerine birçok arıtım prosesi geliştirilmiştir. Bu atıksuların arıtımında kullanılan fiziko-kimyasal ve biyolojik arıtım proseslerinin birçok dezavantajları bulunmaktadır. Mikroorganizmalar üzerine toksisite, arıtım proses kontrolü, çamur miktarı, kimyasal madde tüketiminin veya maliyetinin yüksekliği, arıtım tesis alanı büyüklüğü gibi birçok sınırlayıcı faktör mevcuttur. Bundan dolayıdır ki söz konusu dezavantajları ortadan kaldıracak daha etkili, ekonomik ve işletme kolaylığı gereken arıtım sistemlerinin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Alıcı ortam deşarj standartlarının sıkılaştırılması daha etkili ve giderim verimi yüksek “ileri atıksu arıtım proseslerinin” geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Özellikle toksik ve tehlikeli atıksuların arıtımında pratikte kullanılabilecek ileri atıksu arıtım proseslerinden en önemlisi “*elektrokimyasal atıksu arıtım prosesleri*” olarak göze çarpmaktadır.

Bu çalışmanın esas konusunu oluşturan elektrokimyasal prosesin iyi bir şekilde tanımlanması gerekmektedir. Bundan dolayı aşağıda elektrokimyasal arıtım proseslerine girmeden önce temel prensipler açıklanmıştır.

3.1. Elektrokimyasal Prosesin Esasları

Elektrokimyasal tepkimeler, elektrolitten göç eden iyonik bileşiklerin anotta ve katotta yükseltiliği veya indirgendiği heterojen iyon transferi tepkimeleridir. Anot ve katotta genellikle metal, karbon veya bir yarı iletken elektrot kullanılmaktadır [30]. Bir elektroliz hücresinin şematik olarak Şekil 3.1.’de, anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar ise Tablo.3.1’de verilmiştir. Bir elektroliz işleminin gerçekleşebilmesi için;

anot ve katot arasında bir bağlantı ve elektroliz çözeltisinde belli bir iletkenlik (anyon ve katyonlar) olması gerekir.



Şekil 3.1. Elektrokimyasal Hücresinin Şematik Görünüşü

Tablo 3.1. Elektrokimyasal Yükseltgenme ve İndirgenme Reaksiyonları

Anot reaksiyonları	Katot reaksiyonları
•Anot elektron verir	•Katot elektron alır
•Anotta yükseltgenme	•Katotta indirgenme
•Anodik çözünme ($\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$)	•Katodik birikme ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$)
•Anyonlar anotta toplanır	•Katyonlar katotta toplanır
•Anolit bölge oluşur	•Katolit bölge oluşur
•Anotta Oksijen: $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$	•Katotta hidrojen: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$
•Klor var ise anotta klor: $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2 \uparrow$	•Gazın indirgenmesi: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

Elektrokimyasal prosesler çevre kirlilik problemlerini önlemek ve çözmede esas olan kriterler aşağıda özetlenmiştir.

Cok Yönlülük: Elektrokimyasal prosesler birçok çevre probleminin çözümünde doğrudan veya dolaylı olarak kullanılabilir. Elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme sonucu, çözeltilerin derişik hale getirilmesi veya seyreltilmesi yani faz ayırmaları gerçekleştirilir. Sonuç olarak birçok kirleticinin ve maddenin çok düşük konsantrasyonlara kadar bile ayrılması söz konusudur.

Enerji verimliliği: Elektrokimyasal prosesler klasik proseslere göre daha düşük sıcaklıklara ihtiyaç duymaktadırlar. Düşük elektriksel akım dağılımları, voltaj düşmeleri ve yan reaksiyonlardan dolayı oluşan güç kayıplarını azaltmak için uygun elektrot, hücre dizaynı ve enerji verimleri arasındaki ilişkiden yararlanır.

Otomasyona uyma kabiliyeti: Elektrokimyasal proseslerde elektriksel değişkenler (voltaj ve akım gibi) genellikle veri elde etmeyi kolaylaştırma, proses kontrolü ve otomasyonu için uygun özelliktedir.

Cevre uyumu: Elektrokimyasal proseslerde ana reaktif elektrot olup, temiz bir reaktiftir. Proseste genellikle çok fazla ekstra reaktifler gerekmemektedir. İlave olarak bu proseslerin bir çoğunun yüksek seçicilik özelliğinden dolayı ikincil ürünlerin oluşumu gözlenmemektedir.

Maliyet tesirliliği: Elektrokimyasal ekipmanın üretimi, işletilmesi ve kontrolünün tasarlanması basit ve ucuzdur. Birçok ekipmana göre çok az bir alan işgal etmektedir.

3.1.1. Faraday Kanunu ve Akım Verimi

Elektrokimyasal proseslerde kullanılan temel kanun Faraday Kanunu ve akım verim eşitlikleridir. Bir elektrokimyasal hücrede geçen akımın miktarı q ve akım şiddeti I ile t zamanı arasındaki ilişki;

$$q = \int (Idt) \quad (3.1)$$

(3.1) reaksiyonu ile tanımlanır. Yukarıdaki eşitlikte çözünen metalin (mol olarak) miktarı Faraday kanunu ile ifade edilirse [32];

$$m = \frac{q}{n \cdot F} = \frac{I \cdot t}{n \cdot F} \quad (3.2)$$

şeklinde yazılır. Bu eşitlikte; n : çözünen metalin tesir değeri, F : Faraday sabiti ve 96485 C/mol değerine eşittir.

Bu proseslerde her bir elektrotta bir veya birden fazla reaksiyon eşzamanlı olarak gerçekleşir. Bu reaksiyonlar akım verimi ile ilişkili olup, elektrokimyasal sistemin verimini ölçmedeki en önemli kriterdir. Bir elektrokimyasal sistemde, Faraday değerindeki kayıp veya akım verimi (CE) ile ifade edilirse; akım verimi yük geçişine bağlı proses şeklinde tanımlanır:

$$CE = \frac{q_p}{q_T} \quad (3.3)$$

Bu eşitlikte; q_p : oluşan ürünün harcadığı yük ve q_T : toplam harcanan yük değerini ifade etmektedir. Oluşan ürün veya harcanan reaktanın miktarı esas alınarak ölçülen (m_{act}) ve teorik (m) akım verimi arasındaki ilişki;

$$CE = \frac{m_{act}}{m} \quad (3.4)$$

şeklinde ifade edilir. (3.2) eşitliği (3.5) eşitliğinde yerine yazılırsa;

$$CE = \frac{m_{act} \cdot n \cdot F}{q} \quad (3.5)$$

elde edilir.

Bir elektrottaki toplam akım, her reaksiyonun akımlarının toplamına eşit olacaktır. Bu durumda bir elektrottaki toplam akım I_j ,

$$I = \sum I_j \quad (3.6)$$

olacaktır. Elektrokimyasal proseste herhangi bir anda akım verimi, akıma bağlı olarak:

$$CE = \frac{I_j}{I} \quad (3.7)$$

şeklinde ifade edilir.

3.2. Elektrokimyasal Atıksu Arıtım Prosesleri

Elektrokimyasal atıksu arıtımında en çok elektrooksidasyon, elektroflotasyon ve elektrokoagülasyon prosesleri kullanılmaktadır. Bu prosesler birlikte veya ayrı olarak bir sistem içerisinde olabilir. Atıksuda bulunan kirleticiler bu prosesler ile okside, adsorbe veya reaktör yüzeyinde birikerek ayrırımı sağlanmaktadır.

Elektrokimyasal atıksu arıtım proseslerini birbirinden ayıran en önemli özellik kirleticilerin giderilmesini sağlayan elektrokimyasal prosesin şekli ve yapısıdır. Bu durumu belirleyen kullanılan elektrotların özellikleridir. Elektrooksidasyon ve elektroflotasyon proseslerinde ortama karşı dayanıklı çözünmeyen inert metal veya metal alaşımlarından yapılmış elektrotlar (Ti/Sn, Ti/Ru, Pt/Ti/Ir, çelik gibi) kullanılmaktadır. Ortam özelliklerinin oldukça önemli olduğu ortamda elektrotlardan çıkan gazlar (O_2 ve H_2) ile organik maddelerin oksidasyonu gerçekleşmektedir. Elektroflotasyonda ise oksidasyondan ziyade çıkan gazlar yardımıyla kirleticilerin reaktör yüzeyinde toplanarak ayrılması sağlanır. Elektrokoagülasyonda ortamda çözünen metal elektrotlar (Al ve Fe gibi) kullanılmaktadır. Bu elektrotlardan çözünen metal iyonları ortam koşullarına göre metal-polimer kompleksleri oluşturarak kirleticileri adsorplayarak koagüle olmaktadır. Elektrokoagülasyon prosesinde kirleticilerin kısmen de elektrooksidasyonu gerçekleşmez. Elektrokoagülasyonun diğer proseslerden farkı ortamdaki kirletici gideriminin oksidasyon, koagülasyon ve flotasyon olayları ile birlikte gerçekleşebilmesidir. Ancak elektrokoagülasyon prosesinde kirleticilerin oksidasyonu pek açık olmayıp, ortam şartlarına bağlıdır. Elektrokimyasal atıksu arıtım prosesleri aşağıda detaylı bir şekilde ele alınmıştır:

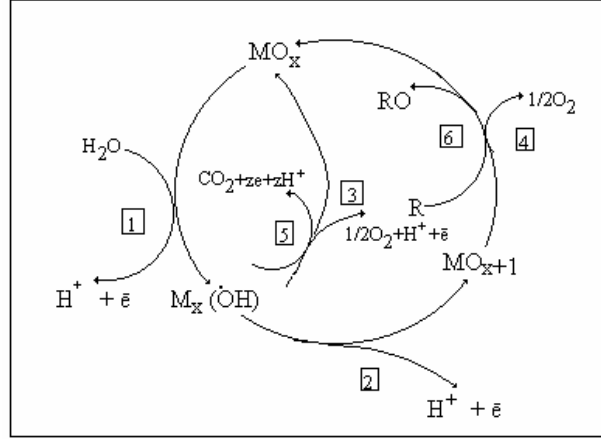
3.2.1. Elektrooksidasyon Prosesi ve Uygulamaları

Çözünmeyen metal/metal oksit elektrotlar (Pt/Ti, Ti/Ru/Ir, Ni/Ti/Ga, çelik gibi) ile ortamdaki kirleticilerin okside olduğu proses elektrooksidasyon prosesi olarak bilinir. Elektrooksidasyonda en iyi sonuçların metal oksit anotlarla alındığı belirtilmiştir [31,32]. RuO₂, Co₃O₄ ve MnO₂, titanyum bazı üzerine tatbiki ile oluşturulan anot diğer anotlara göre daha iyi katalitik aktivite göstermektedir. Bununla beraber, kurşun ve grafit anotlar da çok iyi sonuçlar vermektedir. Bazı anot elektrotların renk ve kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimleri Tablo.3.2’de verilmiştir. Elektrotların bulunduğu ortam çok önemli olup, iki tip oksidasyon söz konusudur. Bunlar anodik (direkt) ve dolaylı (indirekt) oksidasyondur. Pilot ölçekte bir elektrooksidasyon reaktör sistemi Şekil.3.2’de gösterilmiştir.

Tablo.3.2. Bazı Anot Elektrotlarının Renk ve Kimyasal Oksijen İhtiyacı Giderim Sonuçları

Anot materyali	Renk Giderimi (%)	KOİ Giderimi (%)	Kaynak
Ti/Pt	40	9	31-32
Ti/RuO ₂ -TiO ₂	42	26	31-32
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	45	23	31-32
Ti/Pt-Ir	50	39	31-32
Ti/MnO ₂ -RuO ₂	46	10	31-32
TiRhO _x -TiO ₂	47	29	31-32
TiPdO-Co ₃ O ₄	48	25	31-32
Ti/RuO ₂	99	90	2
Ti/Pt	99	99	2
Ti/Pt/Ir	99	82	2

Anodik oksidasyon ile atıksulardaki istenmeyen organik bileşiklerin elektrooksidasyonu, elektrokimyasal dönüşüm ve ayrıştırma şeklinde gerçekleşmektedir.



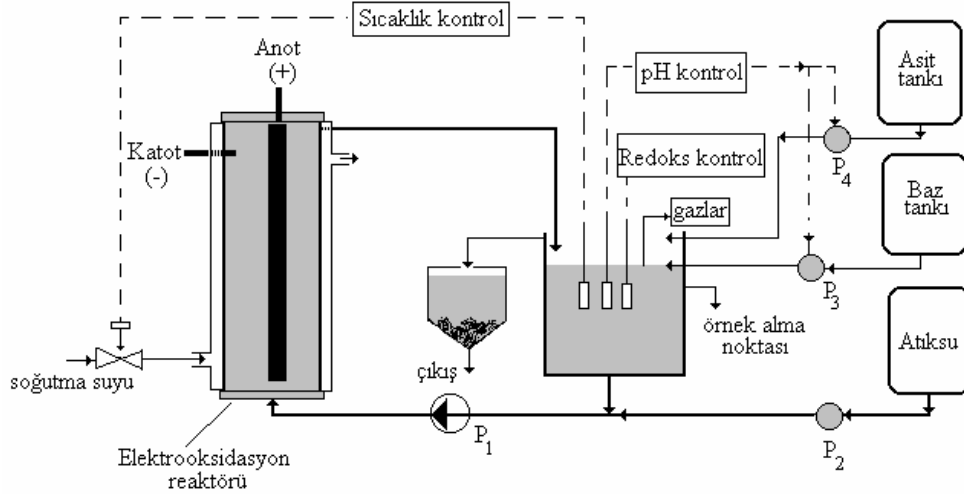
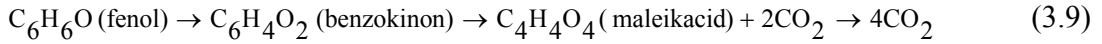
Şekil 3.2. Elektrokimyasal Dönüşüm veya Parçalanmanın Şematik Görünümü

Elektrokimyasal dönüşüm, biyolojik olarak parçalanamayan toksik kirleticilerin biyolojik olarak parçalanabilir organik bileşiklere dönüştürülmesi olup, elektrooksidasyondan sonra biyolojik arıtım gerekir. Elektrokimyasal ayrıştırmada ise CO_2 ve H_2O açığa çıkmaktadır. Bu durum Şekil 3.2'den de görülmektedir. Bu konu ile ilgili yapılan bir çalışmada; 1,4 benzokinon içeren çözeltilerden; Ti/IrO_2 anot elektrotlar kullanıldığında toksik olmayan ve biyolojik ayrışabilirliği kolay alifatik organik bileşikler oluşurken, Ti/SnO_2 anot elektrotlar kullanıldığında ise CO_2 ve H_2O açığa çıktığı ifade edilmiştir [33].

Metal kaplama işlemlerinde krom çok yaygın bir şekilde kullanılmakta olup, kromun çok düşük konsantrasyonlarda bile elektrooksidasyonu anotta aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir.



Anodik oksidasyona bir diğer örnek olarak fenolün sulu ortamdaki oksidasyonu verilebilir [32].



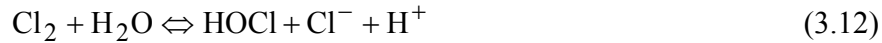
Şekil 3.3. Pilot Ölçekte Bir Elektrooksidasyon Reaktör Sistemi

Dolaylı oksidasyonda ortamda bazı kimyasal maddeler bulunması veya dışarıdan sisteme ilave edilmesi halinde elektrokimyasal reaksiyonlar neticesinde oksitleyici ajanlar şeklinde (Cl_2 , ClO_2 , O_3 , $O^\cdot$, $OH^\cdot$, $ClOH^\cdot$, H_2O_2 , O_2 , H_2 , CO_2 gibi) türler oluşmaktadır. $O^\cdot$, $OH^\cdot$ ve $ClOH^\cdot$ yüksek oksitleyici özelliğe sahip radikaller olup, çok kısa ömürlüdürler. Bu radikaller tekrar Cl_2 , ClO_2 , O_3 , H_2O_2 ve O_2 oksitleyici türlere dönüşürler veya doğrudan (direkt) organik türleri okside ederler. Radikallerin oldukça uzun ömürlü ve oksidasyon prosesindeki elektrotlardan belli bir uzaklıktaki alan içine difüzlendiği durumda (direkt veya doğrudan oksidasyon) radikallerin parçalanmasından birincil (Cl_2 ve O_2) ve ikincil (ClO_2 , O_3 , ve H_2O_2) oksitleyici bileşikler oluşmaktadır [35,36].

Atıksu içerisindeki organik bileşiklerin doğrudan elektrokimyasal oksidasyon hızı anodun katalitik aktivitesi, uygulanan akım yoğunluğu ve anodun aktif noktalarındaki organik bileşiklerin difüzyon hızına bağlıdır. Anodik oksidasyon hızı ise sıcaklık, pH ve atıksu çözeltisi içindeki ikincil oksidantların difüzyon hızına bağlıdır. Atıksu içindeki kirlenmelerin elektrokimyasal oksidasyonu anodik elektrokimyasal prosese dayandırılmaktadır.

Çünkü ikincil oksitleyici bileşikler atıksu içindeki organik bileşiklerin CO₂ ve H₂O'ya tamamen parçalanmasını sağlayamayabilirler.

Bir çok araştırmacı asidik çözeltilerde; O₂, serbest klor ve belki bir miktar O₃ ve doğrudan oksidasyon prosesindeki klor oksitler gibi ikincil oksitleyicilerin ortaya çıktığını belirtilmektedir [36,37]. Orta alkali çözeltilerde ise klorür, klor gazına ve hipoklorit, klorür iyonuna dönüşmektedir. Bunun yanı sıra O₂, bir miktar H₂O₂ ve belki O₃ oluşabilir. Oluşan bu reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir.



Kuvvetli alkali çözeltilerde kararlı klorat anyonu, ClO₃⁻ oluşumundan dolayı klorür, klor gazı ve klorür iyonlarına indirgenen bir çevrim söz konusudur. Bu yüzden elektrooksidasyon prosesinde düşük pH'da klorürler serbest klorüre, yüksek pH'da ise klorat iyonlarına indirgenmektedir. Yalnız orta alkali-nötr pH arasında serbest hidroksil radikallerin sürekli oluşumu, başlangıç konsantrasyonlarındaki klorürlerin kararlılıklarını muhafaza etmesini sağlamaktadır. Bundan dolayı elektrokimyasal arıtım sistemlerinde elektriksel iletkenlik ve kirletici bileşiklerin oksitlenmesi için destek elektrolitler ortama ilave edilir. Bu elektrolitlerden en yaygın kullanılanları NaCl, AlCl₃, FeCl₃ gibi tuzlardır. Fakat, atıksularda ise birçok anyon ve katyon bulunacağından

dışarıdan sisteme bu bileşiklerin ilavesi çoğu zaman gerekmemektedir. Bu durum atıksuların elektrokimyasal prosesler ile arıtımında bir avantaj teşkil etmektedir.

Yüksek klor iyonu içeren bir tekstil atıksuyunun Ti/RuO₂, Ti/Pt ve Ti/Pt/Ir elektrotlar ile direkt veya indirekt elektrooksidasyonu neticesinde organik türlerin oksidasyonunda oldukça etkili olduğu görülmüştür. Başlangıç 6330 mg/l klor konsantrasyonu ve 960 mg/l kimyasal oksijen ihtiyacı içeriğine sahip atıksu 60 dakikalık elektrooksidasyon süresi sonucunda Ti/RuO₂, Ti/Pt ve Ti/Pt/Ir elektrotlar kullanılarak arıtılmış olup, sırasıyla %92, %87.5 ve %85.2 kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi elde edilmiştir [3].

Congo red, acid blue 2K, acid-bright orange boya çözelti atıksularının elektrokimyasal arıtımında yükseltgenme ürünleri ve optimum giderme parametreleri tespit edilmiştir. Elektrooksidasyon süresi sonucunda boya gideriminin %60-70 olduğu ve arıtılmış suyun toksik özellik taşımadığı ifade edilmiştir [2].

İki ucunda grafit anot ve katot elektrotların bulunduğu cam boru içine yerleştirilen grafit Raschig halkalarından ibaret iki kutuplu damlatmalı bir reaktörde anodik oksidasyonla Congo Red ve Xiron Blau 2RHD boya çözeltilerinden renk giderimi yapılmıştır. Congo Red başlangıç boya çözelti konsantrasyonu 10, 20 ve 30 mg/l olduğu durumlarda renk giderim verimi ve enerji tüketimi sırasıyla %92 (43 kWh/kg enerji tüketimi), %93 (75 kWh/kg), %94 (57 kWh/kg) gerçekleşmiştir. Xiron Blau 2RHD boya çözelti konsantrasyonu 20, 30 ve 40 mg/l için ise sırasıyla, %96 (67 kWh/kg enerji tüketimi), %97 (46 kWh/kg), %97 (31 kWh/kg) bulunmuştur [38].

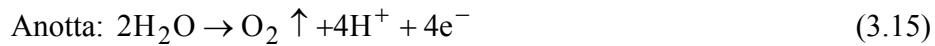
Yapılan birçok çalışmada, tekstil atıksu ve boya çözeltilerinden ortamda NaCl olmadığı durumda renk giderim veriminin düşük olduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan ortamda klor iyonlarının bulunmasının (NaCl'den gelen Cl⁻ iyonları) anottan klor gazı açığa çıkmasına yol açtığı; ortam pH'na göre, pH 1.50'de Cl₂, pH 4-7 arasında ise HOCl ve pH 10'da OCl⁻ kirleticileri oksitleyici klor türleri ortaya çıkmaktadır. Buna göre bir elektrooksidasyon prosesinde, boyaların anotta yükseltgenmesi, çözeltide

bulunan NaCl nedeniyle oluşan aktif klor bileşikleri ve ortamın pH değerine bağlı olarak anotta açığa çıkan oksijen ile renk gideriminin olduğu ifade edilmektedir [38]. Boyar maddeler için elektrooksidasyon prosesi incelendiğinde anotta boyar maddelerin yükseltgenmesi, tepkime süresine ve boyanın cinsine bağlı olduğu görülmüştür. Yapılan incelemelerde önce azo ürünlerinin yükseltgendiği ve azo sayısı arttıkça elektrokimyasal yükseltgenmenin daha etkin olduğu belirlenmiştir. Boyaların parçalanarak renksizleşmesi sonucu oluşan ürünlerin analizi ve yükseltgenme basamağı mekanizması tam olarak açıklanamamıştır. Yükseltgenme hızının öncelikle kullanılan anot materyalinden etkilendiği ifade edilmiştir.

İdeal bir elektrooksidasyon prosesinde, arıtma veriminin yüksek, yeni teknolojilere adaptasyona açık olması ve en önemlisi arıtım sonucu oluşan ürünlerin hiçbirinin toksik olmaması gerekir. Kirleticilerin elektrooksidasyondan oluşacak ikincil ürünlerin biyolojik ayrışabilirliğinin mümkün olmasının yanı sıra uygun deşarj standartlarını da sağlaması gerekmektedir [32].

3.2.2. Elektroflotasyon Prosesi ve Uygulamaları

Atıksu arıtımında en fazla kullanılan elektrokimyasal arıtım proseslerinden bir diğeri elektroflotasyondur. Elektroflotasyon, elektrolitik şartlara göre oluşan gaz kabarcıkları (H_2 , O_2 gibi) tarafından kollidal partiküllerin adsorblanarak su yüzeyine doğru hareket ederek toplanması işlemidir. Bu gazların oluşum reaksiyonları aşağıda verilmiştir:



Oldukça yüksek dispersiyona sahip bu kabarcıklar 5-100 μm çapındadır. Elektrot yüzey alanına bağlı olarak kabarcıkların sayısı 10-20 milyon/ cm^2 arasında

değişmektedir. Bu işlemin yapıldığı reaktörlere elektroflotatör adı verilmektedir. Elektroflotatör yüzeyinde toplanan yumaklar köpük sıyrıcılar yardımıyla sıyrılarak filtrasyona gönderilir. Elektroflotasyonun verimi; oluşan kabarcıkların hacmine ve sayısına, oluşan kabarcıkların boyutu ise; akım yoğunluğu, elektrot cinsi ve şekline bağlıdır. Akım yoğunluğu, elektrot materyali, pH ve sıcaklık değiştirilerek kabarcıkların sayısı ve büyüklüğü kontrol edilebilmekte olup, bu sayede elektroflotasyonun hızı arttırılabilmektedir [39].

Su içindeki katı süspansiyonların, yağların, emülsiyonların ve partiküllerin ve diğer organik maddelerin ayrılması deşarj edilecek atık suyun BOİ değerinin düşürülmesinde başlıca işlemdir. Flokülasyon ajanlarının (Fe^{3+} gibi) eklenmesi veya hava flotasyonu genellikle çökelmeden daha hızlı bir ayırım sağlar. Flotasyon tekniği hidrofobik yüzeylerin oluşması veya varlığına bağlıdır ki, bunun için yüzey aktif maddeleri kullanılır. Bu maddeler, hava kabarcıkları ile temasta olan kirletici partiküllerin bir araya toplanmasına yardımcı olur. Partikül yoğunluğundaki değişim sonucu, disperse partiküller flokülatör yüzeyine yüzdürülerek köpük tabakasında kalması sağlanır. Bu tabaka daha sonra mekanik olarak sıyrılır. Flotasyondaki problem 20 μm 'den daha küçük boyuttaki partiküllerin gideriminde ortaya çıkar. Bu problem, çözünmüş hava flotasyonu veya elektroflotasyon ile oluşturulan ince gaz kabarcıkları ile çözümlenebilir. Elektroflotasyon, çözeltilerden çözünmüş hava flotasyonuna nazaran daha küçük boyuttaki partiküllerin (8-15 μm) ayrılmasını sağlamış olmaktadır.

Elektroflotatöre uygulanan akım yoğunluğu değiştirilerek farklı boyutlarda gaz kabarcıkları oluşturulabilir, böylece daha büyük bir yüzey alanı oluşur ki, gaz kabarcıkların çarpışması ve bir araya gelme olasılığı artırılmış olunur. Bu durumda ayırma verimi ve etkinliği artırılır. Elektroflotasyon hücrelerinde tercih edilen akım yoğunlukları genellikle 0.1–10 mA/cm² dir. Hücre potansiyeli 10 V değerine çıktığında enerji tüketimi 0.2–0.4 kWh/m³ aralığındadır. Elektroflotasyon hücrelerinin kapasiteleri genelde yüksek olmayıp, maksimum arıtma oranı 150 m³ /saat civarındadır [30].

Elektroflotasyon; yağ-su emülsiyonları, metal kaplama atölyeleri, mandıra, konserve, yemek üretim, çiftlik, kâğıt, restoran, tekstil, boya, kimya, deri endüstri atıksularının arıtımında kullanılmaktadır. Ayrıca; maden cevherleri ve atıklarından değerli metallerin eldesi ve geri kazanımı; deniz suyundan magnezyum eldesi, radyoaktif ve toksik metal atıksuların arıtımı, biyoteknolojide bir kısım maddelerin eldesi ve ayrılma işlemlerinde de kullanılmaktadır [40,41].

Dispers Blue 56 boya çözeltisi ve tekstil boyama atıksularından elektroflotasyon ve elektrokoagülasyon işlemi aynı reaktörde gerçekleştirilmiş olup, 10mA/cm^2 akım yoğunluğunda alüminyum elektrotlar kullanıldığında %93'lük bir renk giderme verimi elde edilmiştir. Aynı reaktörlerde tekstil atıksuyu için elektroflotasyonda 15mA/cm^2 akım yoğunluğunda %85'lik renk giderimi elde edilirken, elektroflotokoagülasyonda ise 10mA/cm^2 akım yoğunluğunda ise alüminyum elektrotlar kullanıldığında %94'lük bir giderme verimi elde edilmiştir [39].

3.2.3. Elektrokoagülasyon Prosesi ve Uygulamaları

Elektrokoagülasyon ile atıksu arıtımı ilk olarak 1889'da İngiltere'de önerilmiştir [52]. Daha sonra ABD'de 1909'da demir ve alüminyum elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyon ile atıksuların arıtımı ile ilgili bir patent alınmıştır. Büyük ölçekte elektrokoagülasyon ile içme sularının arıtımı 1946'da ABD'de ilk olarak uygulanmıştır. Bu metotla alüminyum anotlar kullanılarak elektrokimyasal hidroliz ile alüminyum hidroksit flokları oluşturulur. Elektroliz ile oluşan flokların çökmesi veya sedimentasyonu hızlıdır. İçme sularından renk giderimi gerçekleştirilmiş olur. Aynı sistem ile demir elektrotlar kullanılarak 1956'da İngiltere'de nehir suları arıtılmıştır. 1946 ve 1956 yıllarında yapılan iki araştırmada renk ve türbidite gideriminde yüksek kalitede arıtılmış suyun elde edilmesi sonuçların ümit verici olduğunu göstermiştir. Kimyasal koagülasyon ile karşılaştırıldığında yüksek başlangıç yatırım maliyetinden dolayı o yıllarda pek kabul görmemiştir. Son zamanlarda, atıksu arıtım deşarj çıkışlarına getirilen sınırlamalardan dolayı elektrokoagülasyon yeniden gündeme gelmiştir. 1972'de elektrokoagülasyon ile gıda endüstrisi atıksuları arıtılmıştır. Bu çalışmada;

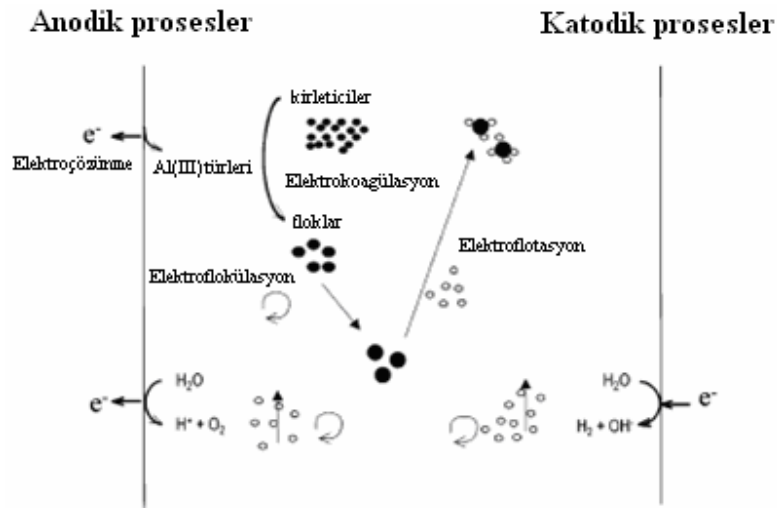
elektrokoagülasyon, çözünmüş hava flotasyonu ile yapılan kimyasal dozlama ile karşılaştırılmıştır. Her iki proseste de flok oluşumu söz konusu olup, elektrokoagülasyon daha hızlı yoğun bir floklaşma gözlenmektedir. 1980'de Rus bilim adamları atıksuların farklı metotlar ile arıtımını inceleyerek elektrokoagülasyon ile bu konudaki düşüncelere yeni bakış açıları getirmişler ve yağ-su karışımlarından yağı gidermişlerdir. Alüminyum elektrotlar kullanıldığında istenmeyen çökeltilerin oluşumu yukarıdaki çalışmaların ortak görüşüdür. Elektrokoagülasyon esnasında meydana gelen çökeltiler genellikle çok fazla metal hidroksit oluşumundan kaynaklanmaktadır. Bu hidroksitler çözünen elektrot malzemesinden ileri gelmektedir. Eğer alüminyum elektrotlar kullanılıyorsa, sonuçta oluşacak çökeltiler çöp sahalarına boşaltılacaktır. Elektrokoagülasyon bundan dolayı demir elektrotlar daha fazla tercih edilmektedir. Demir elektrot kullanması halinde Al elektrot kullanıldığı sistem kadar renk açısından bir şeffaflık sağlanamamaktadır. Çok az miktarda da olsa çözünmüş demir iyonları suda renk oluşumuna yol açmaktadır.

Elektrokoagülasyon proseslerinde genellikle doğru akım ve doğru akım güç sağlayıcıları kullanılmaktadır. 1980'li yılların başında alternatif akım kullanan elektrokoagülasyon sistemleri üzerine çalışmaların yapıldığı görülmektedir. Özellikle maden endüstrisinde oluşan kömür partikülleri ve süspanse killerin stabilitesi yani kararlılığının kırılmasında alternatif akımlı elektrokoagülasyon sistemi kullanılmıştır [53].

20. yüzyılda atıksuların arıtımında elektrokoagülasyon prosesinin kullanım düşüncesi sınırlı iken, özellikle son 20 yıl içerisinde popülaritesi ve etkinliği özellikle Avrupa ve Güney Amerika ülkelerinde kullanımının arttığını görmekteyiz. Kağıt ve kağıt hamuru endüstrisinde, maden ve metal proses endüstrisinde kullanılmıştır. Ayrıca gıda, yağ [49], boya [50], maden sanayi atıksuları [42], organik madde içeren sızıntı suları [43], restoran [44-51], flor içerikli atıksular [42], tekstil endüstrisi [7], sentetik deterjan ve maden üretim işlemleri atıksuları [42,45], yumurta prosesi [54], kimyasal elyaf üretim prosesi [55], deri endüstrisi [56], zeytin işleme prosesi [57], elektro kaplama [58], çamaşırhane [59], kimyasal ve mekanik cilalama endüstrisi [60], yarı iletken üretim prosesleri [61], petrokimya endüstrisi [62], tuz içerikli [63], deponi sızıntı

atıksuları [64], arsenik içerikli [52,65,69], bor içerikli [66,67] ve nitrat içerikli atıksuların arıtılmasında da elektrokoagülasyon kullanımı yaygınlaşmaktadır.

Elektrokoagülasyonda anot olarak çözünen demir veya alüminyum elektrotlar kullanılması halinde bu elektrotlar çözünerek çözeltiye Al^{3+} ve Fe^{2+} , Fe^{3+} iyonları vermekte olup, bu iyonlar sudaki hidroksil iyonları ile birleşerek çok az çözünen $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$ gibi metal hidroksitler oluşturmaktadır. Elektrokoagülasyon anında oluşan metal hidroksit partiküllerinin adsorbsiyon özellikleri çok yüksektir. Elektrokoagülasyon prosesinin kademeleri Şekil.3.4’de gösterilmiştir [51].



Şekil 3.4. Elektrokoagülasyon Prosesinde Meydana Gelen Reaksiyon Basamakları

Elektrokoagülasyon ile Drimarene Discharge X-3GL reaktif azo ve Samaron Yellow 4 dispers azo boyaları, demir ve alüminyum elektrotlar kullanılarak giderilmiştir. En iyi renk giderimi başlangıç pH değeri 3-9, karıştırma hızı 200 rpm’de gerçekleşmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonunun artışı ile renk giderme veriminin azaldığı tespit edilmiştir [46].

Demir ve alüminyum elektrotlar ile reaktif boya gideriminde, boya konsantrasyonu artışına bağlı olarak giderme veriminin değişmediği görülmüştür. Dispers boya konsantrasyonu artışında ise demir elektrotlar kullanılması halinde renk giderme veriminin daha yüksek olduğu ifade edilmiştir [46].

Boyama ve apre imalatı atıksularından demir elektrotlar ile elektrokoagülasyonu üzerine atıksu iletkenliği, pH, enerji tüketimi ve polielektrolit miktarı etkileri araştırılmıştır. Boyama ve apre imalathanelerinden toplanan atıksuların çoğunda iletkenlik optimum işletme aralığı içinde olduğundan dolayı iletkenliğin ayarlanmasına gerek olmadığı, atıksu pH 5–10 arasında arıtma verimini etkilemediği görülmüştür. 40 mg/l'lik polialüminyum klorür'ün (PAC) arıtma verimini önemli derecede arttırdığı ve enerji tüketimini % 30 azalttığı tespit edilmiştir. 92.5 A/m² akım yoğunluğunda %51 civarında kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi gerçekleştirilmiştir [7].

Koagüle edilen partiküller atıksularda bulunan mikro kollidal partikülleri ve iyonları kendilerine doğru çekerek adsorbe etmektedir. Oluşan yumaklar çökmekte ve elektroflotasyonda oluşan gazlar yardımıyla su yüzeyine kaldırılabilir. Bu yöntem renk, kimyasal oksijen ihtiyacı, toplam organik karbon, askıda madde ve ağır metallerin tekstil atıksularından giderilmesinde kullanılmaktadır [39]. Diğer atıksu arıtım işlemlerine göre elektrokoagülasyon prosesinin avantaj ve dezavantajları ortaya konulmuş olup, bu durum Tablo 3.3 ve 3.4'de özetlenmiştir.

Kimyasal koagülasyon, kollidal süspansiyon içindeki yüklü partiküllerin zıt yüklü iyonlarla karşılıklı çarpışması ile nötralize edilip bir araya toplanarak çökelmelerinin sağlanması olayıdır. Bu amaçla uygun kimyasal maddeler ilave edilir. Alum gibi bir kimyasal madde atıksuların arıtımı için uzun sürelerden beri geniş ölçüde kullanılmıştır. Koagülasyon, kollidal partiküllerin net yüzey yükünün azaltılması sonucu elektrostatik itme kuvvetiyle sıkışması ile bir araya gelip yeterli van der Waals kuvvetiyle tutunup birikmesiyle gerçekleştirilir. Elektrolitteki zıt yüklerin neden olduğu elektriksel çift tabakanın itme potansiyelindeki azalma, yüzey yükünün azaltılması ile sağlanır. Kimyasal koagülasyondan farklı olarak, elektrokoagülasyon prosesinde koagülant,

uygun anot materyalinin elektrolitik oksidasyonu sonucu oluşur. Bu proseste yüklü iyon türleri ile anottan çözünmüş olan metal iyonları metal hidroksit floklarını oluşturur [43].

Tablo 3.3. Elektrokoagülasyonun Avantajları

• Basit ekipmanlar ve işletme şartları gerektirir. • Arıtım çıkışı renksiz, kokusuz ve berraktır. • Oluşan çamur, metal oksit ve metal hidroksitlerden oluştuğu için kolaylıkla stabil hale getirilir ve susuzlaştırılabilir. Çamur miktarı azdır. • Oluşan floklar kimyasal floklara benzemekle birlikte; daha büyük floklar olma eğiliminde ve daha az bağlı su içermektedirler. Asidik ortama dirençli ve stabil olup, filtrasyonla daha hızlı ayrılabilirler. • Kimyasal arıtma ile karşılaştırıldığında elektrokoagülasyon çıkış suyu daha az toplam çözünmüş katılar içerir. • Elektrokoagülasyon prosesler en küçük kollidal parçacıkları giderme avantajına sahiptirler. Çünkü cihazların uyguladığı elektrik alan onların daha hızlı hareket etmelerini sağlayarak koagülasyonu kolaylaştırır. • Elektrokoagülasyonda kimyasal madde kullanımından kaçınılır ve böylece kimyasal koagülasyonda ilave edilen yüksek konsantrasyondaki kimyasal maddenin sebep olduğu ikincil kirlenme olasılığı ve aşırı kimyasalların nötralizasyonu problemi ortadan kaldırılmış olur. • Elektroliz sırasında üretilen gaz kabarcıkları kirleticileri çözelti yüzeyine taşıyabilir, daha kolay ayrılmaları sağlanır. • Elektrokoagülasyon hücresi içindeki elektrotlar sabit konumda olup, elektriksel olarak kontrol edilir, böylece daha az bakım gerektirir. • Elektrokoagülasyon prosesi için, kırsal alanlarda elektrik prosese ilave edilen güneş panellerinden temin edilebilir.
--

Tablo 3.4 Elektrokoagülasyonun Dezavantajları

- Çözünen harcanan elektrotların düzenli olarak yenilenmesi gerekmektedir.
- Bazı yerlerde elektrik kullanımı pahalı olabilir.
- Katot üzerinde geçirimsiz bir film tabakası oluşumu prosesin verimliliğini düşürebilir.
- Atıksu çözeltilerinin yüksek iletkenliğe sahip olması gerekir.
- Bazı durumlarda jelatinli hidroksit çözünme yönüne meyledebilir.

Restoran atıksularının arıtımında elektrokoagülasyon ve elektroflotasyon bir arada uygulanması denenmiştir. Bu çalışmada eğer pH'ın 4'ten düşük tutulması halinde askıdaki katıların giderimi hızlı bir şekilde düşmüştür. Yapılan çalışmalar bu prosesin (elektrokoagülasyonla elektroflotasyonun bir arada uygulanması) iki avantajını ortaya çıkarmıştır. Bunlar; kısa bir alıkoyma süresinin olması ve oluşan çamurda su miktarının oldukça az olmasıdır. Güç gereksinimi diğer tipik çalışma şartlarında oldukça düşük ve yalnızca 0.5 kWh/m³'tür. Kuru çamurdaki kimyasal oksijen ihtiyacı miktarı 0.20- 0.37 kg/kg kimyasal oksijen ihtiyacıdır [69].

Son zamanlarda yapılan araştırmalarda endüstriyel atıksulardan elektrokoagülasyonla arsenik giderimi çalışılmıştır. Ergitme işlemiyle maden elde etme prosesinden çıkan atıksuların elektrokimyasal reaktörlerle arsenik giderimi çalışılmış ve etkili sonuçlar elde edilmiştir. Sırasıyla hafif çelik ve paslanmaz çelik anot ve katot olarak kullanılmıştır. Elektrokoagülasyonun arsenik giderimindeki etkileri son çalışmalarda gözlenmiştir.

Bazı bilim adamları içme ve endüstriyel atıksuların arıtımı için elektroflotasyon ile elektrokoagülasyon kombinasyonunu teknik bakımdan ziyade bilimsel yanını incelemişlerdir. Elektrokoagülasyon-flotasyon kimyasal koagülasyondan atıksudaki kimyasal oksijen ihtiyacı ve askıda katı madde gideriminde daha etkili olduğunu kanıtlamışlardır. Üç çeşit amino türü içeren sentetik bir atıksu 10 dakika süre ile 10A/m² akım yoğunluğunda elektrokoagülasyona tabi tutulmuş işlem sonunda %40-60 kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi sağlanmıştır. Düşük frekansta (25-75Hz) 0.1 ila 0.4 A/m²

arasındaki akım yoğunluğunda çalışıldığında demir hidroksit miktarında artış olduğu ve arıtımın buna bağlı olarak arttığı gözlenmiştir.

Katot olarak bakır plaka ve anot olarak ise alüminyum veya demir plaka kullanıldığı elektrokoagülasyon sistemi ile çöp sahası sızıntı suları arıtılmıştır [70]. Çöp sahası sızıntı suları pH (8.2-8.5), COD (27-7200 mg/l), TOC (293-2250 mg/l) ve iletkenlik (18600-26000) $\mu\text{mho/cm}$ özelliklere sahip olup %30-50 arası bir kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi elde edilmiştir.

Anot olarak çözünen metal elektrotların kullanıldığı bir elektrokoagülasyon işleminde, anot tüketiminin 5-200 g/m^3 , 0.1 g/dm^3 konsantrasyondaki azo boyanın tamamen giderimi için 30-100 kWh/kg elektrik sarfıyatı olduğu ifade edilmiştir [32]. Çözünen metal anotların uygulandığı elektrokoagülasyon prosesinde oluşan metal hidroksitlerin boyaları adsorpladığı ileri sürülmüştür.

Yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı: 292-4240 mg/l, BOI_5 : 58-2240 mg/l, AKM: 13.2-1320 mg/l, yağ ve gres: 52.6-2100 mg/l içeriğine sahip lokanta atıksuları elektrokoagülasyon prosesi ile demir ve alüminyum elektrotlar kullanılarak başarılı bir şekilde arıtılmıştır [51]. Elektrokoagülasyon işletme parametreleri; atıksu akış hızı: 9 l/saat, akım: 0.1-0.6A, Faraday: 1.67-9.95 F/m^3 , elektrotlar arası voltaj: 3.95-15.5 V, enerji gereksinimi: 0.53-3.08 kWh/ m^3 ve elektrot tüketimi: 17.7-106.4 g/m^3 seçilmiş olup; lokanta atık su çıkış değerleri pH: 7.76-8.66, kimyasal oksijen ihtiyacı: 139-2420 mg/l, BOI_5 : 54.02-1520 mg/l, yağ ve gres: 0.28-8.4 mg/l, AKM: 4.2-13.2 mg/l ve iletkenlik: 223-712 $\mu\text{s/cm}$ şeklinde gerçekleşmiştir. Sonuç olarak yağ ve gres, AKM, kimyasal oksijen ihtiyacı ve BOI_5 için giderim veriminin sırasıyla %94.4-99.9, %84.1-99, %68-94.5 ve %59.3-93.4 olduğu görülmüştür. Demir ve alüminyum elektrotlar ile aynı giderme sonuçları elde edilmiştir. Oluşan yağ arıtma çamuru miktarı arıtılan atıksu hacminin %1.93 olup, 105°C'de 10 saat kurutulduktan sonra 550°C'de 1 saat yakıldıktan sonra çamur miktarı, 0,108 kg/m^3 atıksu hesaplanmıştır. Lokanta atıksu özelliklerine bağlı olarak optimum Faraday: 1.67-9.95 F/m^3 ve akım yoğunluğu 30-80

A/m^2 tespit edilmiştir. Alüminyum elektrot tüketimi ve enerji ihtiyacı sırasıyla 17.7-106.4 g/m³ ve <1.5 kWh/m³ hesaplanmıştır.

Yukarıdaki çalışmada özellikleri verilen lokanta atıksuları diğer bir çalışmada elektrokoagülasyon ve elektroflotasyon sistemi ile arıtılmıştır. Elektrokoagülasyon sisteminde 55x100x3 mm boyutlarında ve etkili yüzey alanı 50 cm² olan alüminyum elektrotlar, elektroflotasyon sisteminde ise Ti/IrO₂TaO₅ (45x50x1.6 mm boyutlarda) anot ve aynı boyutlarda paslanmaz çelik (2 mm kalınlık) katot elektrot olarak kullanılmıştır [44]. Elektrokoagülasyon ve elektroflotasyonla birlikte kullanıldığı proste lokanta atıksularının arıtımında Faraday'ın çok etkili bir parametre olduğu, diğer parametrelerin çok fazla etkili olmadığı görülmüştür. Yağ ve gres, kimyasal oksijen ihtiyacı ve AKM giderimi sırasıyla %99, %88 ve %98 gerçekleşmiştir. Atıksu kalış süresi <4.5 dak., kuru çamur miktarı 0.20-0.37 kg/kg giderilen kimyasal oksijen ihtiyacı, enerji tüketimi 0.5 kWh/m³ atıksu bulunmuştur.

Toplam etkili yüzey alanı 148.5 cm² olan üç çift demir elektrotlar kullanılarak kimyasal oksijen ihtiyacı: 80-190 mg/l, AKM: 45-85 mg/l, türbidite: 7.5-18.5 NTU, iletkenlik: 1150-1750, sertlik:165-185 mg/l CaCO₃, alkalinite: 350-460 mg/l içeriğine sahip büyük bir kimyasal fiber tesis atık suları arıtılmıştır [55]. Elektrokoagülasyon ile kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi %70-85 arasında aynı atıksu kimyasal koagülasyon ile %20-30 arası kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi gerçekleşmiştir. Elektrokoagülasyon proses çıkış atıksuyunun iletkenlik değeri ve konsantrasyonu bir miktar artmıştır. Elektrokoagülasyon proses çıkış suları iyon değiştirici sistem kullanılarak deşarj standartları sağlanmıştır.

Acilan Blau tekstil boyası bipolar çelik Raching halkaları ve çözünür demir elektrotlar kullanılarak giderilmiştir [71]. En iyi giderme verimi pH : 8,01'de %85-95 elde edilmiştir. NaCl destek elektrolitin giderme verimini % 90 üzerine çıkardığı tespit edilmiştir. %95'lik boya giderimi 1,30 V için, 6,95 kwh/m³ enerji tüketimi hesaplanmıştır. 5 dakikalık elektrokoagülasyon süresinde %98 giderim verimi elde edilmiştir. Elektrooksidasyon ve elektrokoagülasyon ile sulu çözeltilerden nitrat iyonları

giderilmiştir [72]. Elektrooksidasyon için en uygun pH aralığı 5-7, elektrokoagülasyon için ise pH: 9-11 olduğu görülmüştür. Elektrooksidasyon ve elektrokoagülasyon için enerji tüketimi sırasıyla 1×10^{-3} kWh/g ve 0.5×10^{-4} kWh/g hesaplanmıştır. Elektrooksidasyonda nitrat iyonları N_2 şeklinde giderilirken, elektrokoagülasyon ise $Fe(OH)_3$ tarafından absorbe edildiği ifade edilmiştir.

Bazı fenolik bileşikler elektrokoagülasyon ile (alüminyum plaka: $30 \times 10 \times 0.05$ cm boyutlarında elektrotlar) çöktürülerek geri kazanılmıştır [73]. Bu çalışmada fenolik bileşiklerin elektrokoagülasyon şartları altında oksidasyona uğramadığı, oluşan çözünmeyen $Al(OH)_3$ partikülleri ile alüminyum trifenolat ($Al(OAr)_3$) çökeltileri oluşturduğu ifade edilmiştir.

Çok küçük dispers lateks partiküller, $FeCl_3$ ve $FeSO_4$ 'ün doğrudan sisteme ilave edilmesiyle elektrokoagülasyon ve koagülasyon ile giderilerek optimum şartlar bulunmuştur [74]. Oluşan çamurun özellikleri, filtre edilebilirliği ve kek dirençleri hesaplanmıştır.

Elektrokoagülasyon ile fosfat gideriminin çok etkili olduğu bulunmuştur [75]. Alüminyum koagülasyonu ile fosfor gideriminde daha yüksek bir verim elde edilmiş olup bunun sebebinin elektrokoagülasyon ile oluşan komplekslerin daha etkili fosfat giderimi sağladığı ifade edilmiştir.

Cezayir'de Dedila şehir suyundan alüminyum elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyon ile flor giderilmiştir [76]. Deneyler bipolar aktif elektrot yüzey alanı $1,6 \text{ m}^2$ sürekli ve kesikli bir sistemde gerçekleştirilmiştir. Flor konsantrasyonu 3 mg/l 'den 0.8 mg/l 'ye düşürülmüştür. 1000 m^3 suyu arıtmak için 40 kg Al tüketilmiştir. Elektrokoagülasyon ve EF sistemi birlikte kullanılarak 15 mg/l flor konsantrasyonuna sahip atıksu; pH 6'da, 4.97 F/m^3 , 20 dak. süre sonunda 2 mg/l 'ye düşürülmüştür [77]. Elektrokoagülasyon $55 \times 100 \times 3 \text{ mm}$ ve etkili yüzey alanı 50 cm^2 olan bipolar bağlı alüminyum elektrotlar kullanılmıştır. pH 4'ün üzerinde flor gideriminin etkili, pH 6'nın

ise optimum olduğu ifade edilmiştir. Brom, sülfat, fosfat, klorür anyonlarının ve Ca^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} kasyonlarının flor gidermede etkili olduğu görülmüştür.

Endüstriyel atıksulardan arsenik giderimi, 0.5 ve 1.25 A/dm^2 akım yoğunluklarında 25-100 ppm arsenik konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir [78]. Demir elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon sisteminde asidik şartlarda FeAsO_4 oluştuğu görülmüş ve yaklaşık 6 saatte giderme verimi % 95'in üzerinde gerçekleşmiştir.

Kil içeren çözeltilerden kil partiküllerinin giderimi, 7.1 litrelik bir reaktörde, 0.25-2 A akım ve kirletici yükü 0.1-1.7 g/l baz alınarak gerçekleştirilmiştir. [79]. Kesikli bir elektrokoagülasyon reaktörün matematiksel olarak analizi yapılmıştır. Al elektrotların kullanıldığı sistemde 0.25 A ile giderme verimi %86, 2 A'de ise %40 düzeyde, flotasyon ve koagülasyonun bir arada aynı sistemde meydana geldiği belirtilmiştir. Giderme kinetiklerinin birinci dereceden olduğu, ancak bir lag fazının olduğu bu durumda elektrokoagülasyon iki aşamalı bir kinetik model yaklaşımı sergilediği görülmüştür.

Kimyasal oksijen ihtiyacı: 900 mg/l ve AKM: 340mg/l olan bir şehir atıksuyu elektrokoagülasyon ve elektroflotasyon sisteminin birlikte kullanıldığı ve akış hızının 1 m^3/saat olacak şekilde ayarlandığı bir sistem ile artırılmıştır [80]. Elektrokoagülasyon 21 adet elektrot ve yüzey alanı 0.15 m^2 olup, sistem 0-40 V ve 0-40 A akım değerlerinde işletilmiştir. kimyasal oksijen ihtiyacı, AKM ve türbidite giderim verimleri sırasıyla %75, %85 ve %90 olarak bulunmuştur.

Norveç Oslo'da bulunan ve suyu içme suyu olarak kullanılan göl suları, 10 l/dak. debisinde 40x30x0.3 cm boyutlarına sahip dört alüminyum elektrot içeren bir pilot sistem ile artırılmıştır [81]. Klasik koagülasyon ve elektrokoagülasyon 6 mgAl/l kullanılmakta olup, elektrokoagülasyon pH ayarlamasına gerek yoktur. En iyi giderim sonuçları pH 6'da gerçekleşmiştir. Ayrıca sülfat, iletkenlik konsantrasyonunun elektrokoagülasyon artması gibi bir durumda da olmadığı belirtilmiştir.

Değişik gıda ve balık proses atık sularından organik madde giderimi çözünür BOİ azaltmak için elektrokoagülasyon sistemi kullanılmıştır [82-83]. Özellikle kahverengi kalamar atık sularının elektrokoagülasyon ile arıtımında BOİ gideriminde iyi sonuçlar elde edilmiştir. Yengeç proses atıksularında ise BOİ giderimi %21-33 olmuştur. Bu atıksuların arıtımında elektrokoagülasyon sisteminin etkili olmadığı ifade edilmiştir. İlk yatırım ve işletme maliyetlerinin sırasıyla 140.000\$ ve 40.000\$ hesaplanmıştır. Elektrokoagülasyon BOİ gideriminde etkili olmadığı, sistemin etkinliğinin artırılması için çok uzun süreye ihtiyaç olduğu vurgulanmıştır. Elektrokoagülasyon prosesinin daha iyi anlaşılması amacıyla voltaj ve diğer parametreler arasındaki ilişki araştırılmıştır [84]. Model sabitleri tespit edilmiştir. Teorik ve deneysel sonuçlar; su pH'sı ve akış hızının geniş bir ölçekte elektrokoagülasyon voltajı üzerine çok az etkisinin olduğu belirtilmiştir. Diğer taraftan elektrotlar arası mesafe, iletkenlik, akım yoğunluğu ve elektrot yüzeyinin durumuna birinci derecede bağlı olduğu sonucuna varılmıştır.

Demir elektrotların kullanıldığı ve FeCl_3 , FeSO_4 demir tuzları ile kimyasal dozlama yapılan bir elektrokoagülasyon prosesinde sulu çözeltilerden kaolin partikülleri giderilmiştir [74]. pH 5-6 arasında giderme verimi maksimum olmaktadır. Floklaşma olayı detaylı bir şekilde incelenerek partiküllerinin çökmesi izlenmiştir.

Anyonik, katyonik ve noniyonik flokülanlar ilave edilerek aktif çamur atıksularının ileri elektrokoagülasyon sistemi ile arıtımı sağlanmıştır [84]. Monosodyum glutamate fermantasyon atıksularından renk ve organik bileşenlerin gideriminde elektroflotasyon ve elektrolitik çöktürmenin birlikte etkili olduğu görülmüştür. Ayrıca oluşan çamurun çökebilirlik ve susuzlaştırılması incelenmiş olup %15-20 demir hidroksit içerdiği tespit edilmiştir. Anyonik flokülanların diğerlerinden çok daha iyi ve optimum polimer dozunun 4-10 mg/g Fe çamur olduğu saptanmıştır. Ayrıca çamur şartlandırma prosesinde polimer bağlama ve yük nötralizasyonu da belirtilmiştir.

Demir elektrotlar kullanılarak (toplam aktif yüzey alanı: 324 cm²) tekstil atık sularının elektrokoagülasyon ile arıtımı gerçekleştirilmiştir [7]. 1000 cm³'lük bir reaktörde, akış hızı 0.75 l/dak olacak şekilde elektrokoagülasyon üzerine iletkenlik, pH, enerji gereksinimi ve poli elektrolit ilave etkileri (PAC) incelenmiştir. Optimum şartlar; zaman 10 dak, iletkenlik 1000 µmho/cm, pH 6 olarak belirlenmiştir. 40 mg/l PAC ilavesi kimyasal oksijen ihtiyacı değeri 800-1600 mg/l arasında değişmekte olup, giderme verimi %70 civarındadır. AKM ise 200 mg/l'nin altına düşürülmüştür.

Elektrokoagülasyon ile Orange II tekstil boyasının giderimi üzerine pH, karıştırma hızı, boya konsantrasyonu, elektrotlar arası mesafe, akım yoğunluğu, sıcaklık gibi parametre etkileri araştırılmıştır [85]. Renk ve kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminde sırasıyla %98 ve %84'lük bir verim elde edilmiştir. Bu değerler demir elektrotlar kullanıldığında <200 ppm boya konsantrasyonu ve 34.62 A/m² akım yoğunluğunda bulunmuştur. Nötr pH aralığında (6-8) giderme veriminin en yüksek değere ulaştığı belirlenmiştir.

Acid Orange II tekstil boyası elektrokoagülasyon ve elektrooksidasyon prosesi ile giderilmiştir [86]. Elektrokoagülasyon verimi üzerine arıtım süresi, iletkenlik, hava akış hızı ve voltaj etkileri incelenmiştir. Kimyasal oksijen ihtiyacı ve renk giderimi %99 ve %87 olarak gerçekleşmiştir. Bu verim Fe²⁺/boya mol oranı: 0.5, 30 dakika süre, voltaj 20 V ve hava akış hızı 0.1 m³/saat şartlarında elde edilmiştir.

Kil partiküllerinin elektrokoagülasyon ile gideriminde karıştırma hızı, akım yoğunluğu, elektrotların sayısı ve aralarındaki mesafe, çözeltideki tuz konsantrasyon etkileri optimize edilmiştir [87].

Polimer ilaveli elektrokoagülasyon sistemi ile tekstil atık sularının arıtımında çok iyi sonuçlar elde edilmiştir [108]. Diğer bir çalışmada ise tekstil atık sularından kimyasal oksijen ihtiyacı ve renk gideriminde elektrokoagülasyon etkili olduğu ve düşük enerji sarfiyatında yüksek giderme verimlerine ulaşıldığı vurgulanmıştır [88].

İçme sularının arıtımında etkili yeni bir proses olarak tanımlanan elektrokoagülasyon ile ayrıca maden ve çöp sızıntı atık suları da arıtılmıştır. E.coli gideriminin oldukça iyi olduğu ifade edilmiştir. Maden sızıntı sularında kobalt 9.95 mg/l'den 0.006 mg/l'ye düşürülmüştür. Ayrıca sızıntı sularında ise demir 130 mg/l'den 0.015 mg/l'ye indirilmiştir. Atık su akış hızı 225.000 ml/dak'dır. Bu proses işletme maliyeti açısından da tartışılmıştır [89].

Hafif tuzlu ve acı suların elektrokoagülasyon metodu ile arıtımı ve sistemin ekonomik özelliklerinin iyileştirilmesi yapılmıştır [90]. Demir elektrotların kullanıldığı sistemden en iyi sonuçlar elde edilmiştir. %75 sertlik giderilmiştir. Demir elektrodun alüminyum elektrottan maliyet açısından %60 oranında daha uygun olduğu ifade edilmiştir. Optimum akım yoğunluğunda sistemin ekonomik konumu tartışılmıştır [91].

Kimyasal koagülasyon ve elektrokoagülasyon arasında, karşılaştırma amacıyla yapılan bir çalışmada farklı pH'larda farklı alüminyum miktarlarında türbidite giderimi gerçekleştirilmiştir [92]. Partikül özelliklerini anlamak amacıyla zeta potansiyelleri analiz edilmiştir. Sonuç olarak elektrokoagülasyon kimyasal koagülasyona göre türbidite gideriminde çok daha etkili olduğu bulunmuştur.

Endüstriyel yumurta proses atık sularının kimyasal koagülasyon ve elektrokoagülasyon ile arıtımı gerçekleştirilmiştir [54]. Kimyasal oksijen ihtiyacı, türbidite ve toplam AKM giderimi sırasıyla %90, %97 ve %95 olmuştur. Bir milyon galon atıksu başına koagülasyon, ultrafiltrasyon ve elektrokoagülasyon maliyetleri 22.000\$, 17.700\$ ve 30.000\$ olarak hesaplanmıştır.

Ozonlama ve elektrokoagülasyon (demir ve alüminyum elektrotlar, atıksu akış hızı 2 m³/saat, 40-60 A) ile tekstil atıksularının arıtımı yapılmıştır [94]. Ozonlama ile %95-99 renk ve %60 (75-120 mg/l) kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi elde edilirken; elektrokoagülasyon ile ise % 80-100 renk ve %70-80 kimyasal oksijen ihtiyacı giderim değerlerine ulaşılmıştır. Elektrokoagülasyon prosesi çıkış suyu kimyasal oksijen ihtiyacı değeri 123 mg/l olarak tespit edilmiştir.

Bipolar bağı alüminyum elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyon-electroflotasyon sistemi ile 0.3-15 g/l TOC içeriğine sahip bir atıksu arıtılmıştır [95]. Akış hızı, akım yoğunluğu gibi işletme parametre etkilerinin elektrokoagülasyon verimi üzerinde çok az etki ettiği saptanmıştır. AKM ve yağ içeriğine sahip atıksuların arıtımında ümit verici sonuçların elde edildiği vurgulanmıştır.

Elektrokoagülasyon ile reaktif tekstil boyası (Remazol Red RB 133) çözeltilerinden renk giderimi [52] ve tekstil atıksularından kimyasal oksijen ihtiyacı ve türbidite giderimi araştırılmıştır. Bu amaçla monopolar paralel bağı alüminyum elektrotların kullanıldığı bir elektrokimyasal reaktör tasarlanmıştır. Renk giderimi, kimyasal oksijen ihtiyacı ve türbidite giderimi üzerine pH, iletkenlik, akım yoğunluğu, karıştırma hızı, zaman, konsantrasyon, polielektrolit ilavesi gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Ayrıca enerji tüketimi, çözünmüş alüminyumun renk giderme kapasitesi ve çözünmüş alüminyumun kimyasal oksijen ihtiyacı giderme kapasitesi incelenmiştir. Alüminyum elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon proseslerinde kirleticilerin gideriminde iki asıl etkileşme mekanizması mümkündür; pH 4.0-6.5 aralığında monomerik ve polimerik alüminyum hidroksit türlerinin çökelme mekanizması, pH>6.5 değerlerinde ise $Al(OH)_3$ ve polimerik alüminyum hidroksit türlerinin boyayı adsorblama mekanizması söz konusudur. Tekstil atıksularının elektrokoagülasyon renk ve türbidite gideriminde oldukça etkili olduğu, ancak tekstil atıksularından kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminde aynı düzeyde etkili olmadığı görülmüştür. Bu da Al türlerinin çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı gidermede kısmen etkili olduğunu göstermektedir [52]. Ayrıca sabit karbon kolon yatağında farklı yüksekliklerde ve farklı akış hızlarında breakthrough eğrileri elde edilmiş, karbon tükenme noktaları belirlenmiş, deşarj standartlarını aşmayacak şekilde kimyasal oksijen ihtiyacı konsantrasyonunun hangi aşamada sağlanacağı yapılmıştır .

Bir diğer çalışmada elektrokoagülasyon ile reaktif tekstil boyası çözeltilerinden (Levafix Orange E3 GA) boya giderimi, renk giderimi ve türbidite giderimi araştırılmıştır. Bu amaçla monopolar paralel bağı alüminyum ve demir elektrotların

kullanıldığı bir elektrokimyasal reaktör tasarlanmıştır. Boya giderimi, renk giderimi ve türbidite giderimi üzerine pH, iletkenlik, akım yoğunluğu, karıştırma hızı, zaman, konsantrasyon, polielektrolit ilavesi gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Ayrıca enerji tüketimi ve çözünmüş elektrotun giderme kapasiteleri incelenmiştir. Alüminyum elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon proseslerinde kirleticilerin gideriminde pH 4.0-6,5 aralığında monomerik ve polimerik alüminyum hidroksit türlerinin çökelme mekanizması ve pH>6.5 aralığında $Al(OH)_3$ ve polimerik alüminyum hidroksit türlerinin adsorpsiyon mekanizması etkili olmaktadır. Demir elektrotların kullanıldığı deneylerde flok oluşumunda ve boyarmaddeyi absorbe etmekte etkili olan tür $Fe(OH)_3$ olup, pH 8-8.5 aralığında iyi giderme verimlerinin elde edildiği bilinmektedir. Çalışmada da bu aralıkta yüksek türbidite giderimi görülmüştür. Ayrıca boya giderimi için harcanan enerjinin azaldığı ve çözünen elektrotun giderme kapasitesinin de arttığı izlenmiştir. Yapılan çalışmalarda elektrokoagülasyonun boya, renk ve türbidite gideriminde oldukça etkili olduğu görülmüştür. Özellikle demir elektrot kullanıldığında alüminyuma göre 4 kat yüksek başlangıç konsantrasyonlarında ve daha kısa deney sürelerinde aynı verimlere ulaşmak mümkün olmuştur.

Bir başka çalışmada elektrokoagülasyon ile dispers tekstil boyalarının (Dianix Navy 2S-G 200 ve Disperse Red 50) giderimi üzerine zamana bağlı olarak pH, akım yoğunluğu, iletkenlik ve konsantrasyon parametrelerinin etkileri araştırılmıştır. Ayrıca enerji ve elektrot tüketimi, yaş ve kuru olarak çamur miktarları hesaplanmıştır. Her bir parametre için elde edilen deneysel veriler lineerleştirilmiş birinci mertebe kinetik modeline göre analiz edilmiştir. Yapılan kinetik modellemelerde korelasyon katsayıları oldukça yüksek çıkmıştır.

Tuzlu suların elektrokoagülasyon ile arıtma üzerine pH, başlangıç fenol konsantrasyonu, tuzluluk, akım yoğunluğu, sıcaklık ve H_2O_2 ilavesi etkileri incelenmiştir [63]. %3.5 w/w tuzluluğa sahip suların arıtımında elektrokoagülasyon oldukça etkili olduğu sonucuna varılmıştır. En iyi kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi pH 3 dolayında gerçekleşmiştir. 60 mg/l H_2O_2 derişiminde 2.5A ve %1'lik tuzlulukta %70 kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi elde edilmiştir.

Bir patent çalışmasında kırsal bölgelerdeki sulardan patojen mikroorganizmaların ve içme sularından ağır metallerin giderimi, gıda sanayi yıkama sularından kirleticilerin bertarafında uygulama potansiyelinden söz edilmiştir (Tablo 3.5, 3.20). Powell Su Sistemleri Şirketi tarafından elektrokoagülasyon ile kirleticilerin giderilme hızlarının artırılmasında önemli bir adım atılmış, işletme ve ilk yatırım maliyetlerinin çok düşük olduğu ifade edilmiştir. Bu şirket elektrik maliyeti, elektrotların değiştirilme maliyeti, pompa bakım-onarımı ve işçilik maliyetinin bazı atıksuların arıtımı için 1\$/galon atıksu altında olduğunu belirtmiştir.

Elektrokoagülasyon mekanizması kimyasal koagülasyonun mekanizmasına benzemektedir. Kimyasal koagülasyonda olduğu gibi, yüzey yüklerinin nötralizasyonundan katyonik türler sorumludur. Fakat elektrokoagülasyon oluşan flokların özellikleri kimyasal koagülasyonda oluşan floklardan daha farklıdır. Elektrokoagülasyon oluşan floklar daha az su bağlama eğilimindedir, yani daha az su içerirler. Floklar daha düşük dirence sahip olacağından çok daha kolay filtre edilebilirler.

Elektrokoagülasyon ile sınıtine sularından ağır metallerin arıtım maliyetinin %90 daha az olduğu ifade edilmiştir. Ayrıca elektrokoagülasyon ile sudaki kirleticilerin %98'nin giderildiği belirtilmiştir. Kanalizasyon atıksularında 110×10^6 bakteri/ml'den 2700 bakteri/ml'ye %99 giderim oranında; gıda prosesleri, buhar temizleme işlemi atıksularından yağ %99 giderim oranında; çözünmüş silika, killer, karbon siyahı ve diğer askıda katı maddelerin %98 giderim oranında; arsenik, kadmiyum, krom, kurşun, nikel ve çinko gibi ağır metallerin %95-98 oranında başarılı bir şekilde arıtılabildiği ifade edilmiştir. Kentsel kanalizasyon atıksularının arıtım maliyeti 0.24\$/1000 galon; yanmış yağ, kir ve ağır metaller içeren buhar temizleme atık sularının arıtım maliyeti ise 0.05 \$/galon'dur. Ayrıca bu sistemlerin yatırım maliyetinin amortismanı 1 yılın altındadır.

Elektrokoagülasyon prosesi; suyun pH'sı, atıksu akış hızı, voltaj, amper, elektrot materyali (demir, alüminyum, titanyum, grafit gibi) ve elektrotlar arası mesafe ile

optimize edilir. Bu teknoloji özellikle yağ, metaller ve bakteri içeren atıksuların arıtımında çok etkilidir. Sıcaklık ve basınç gibi değişkenler ise proses üzerinde daha az etkiye sahiptir. Bu etkileri anlamak için yukarıda bahsedilen parametreleri özellikleri belli spesifik bir atık suya uygulamak gereklidir.

Akış hızı 100 galon/dak olan bir atıksudan nikel 25 mg/l'den 2.38 mg/l'nin altına; Cr 210 mg/l'den 1.71 mg/l'nin altına düşürülmüştür. Bu atıksuyun işletme maliyetinin kimyasal koagülasyon ve elektrokoagülasyon için sırasıyla 14.18\$/1000 galon (425.400 \$/yıl), 1.69\$/1000 galon (50.700\$/yıl) olduğu ifade edilmiştir. Bu fiyatlar işçilik, çamur nakliyatı ve depolama maliyetlerini içermemektedir. Buradan elektrokoagülasyon kimyasal koagülasyona göre çok daha az işletme maliyetine (kimyasal koagülasyona göre 374.700\$/yıl bir kazanç söz konusudur) sahip olduğu görülebilir. Alüminyum ile atıksu arıtımı elektrokoagülasyon ile karıştırıldığında hacimsel olarak elektrokoagülasyon %83 daha az çamur ortaya çıktığı ve bunun filtrasyon hızının %76 daha iyi olduğu ifade edilmektedir.

Tablo 3.5. Ticari Çamaşırhaneler Atıksuları

Atıksu Karakteristiği	% Giderim
AKM	85-99
Yağ ve Gres	93-99
TOC	96-99
BOİ	32-99
Metal iyonları (<100 mg/l)	95-99
Bakteriler (fokal koliform)	98-99+
Tekstil boyaları	98-99
Pestisitler	93-99

Tablo 3.6. Acil Durumlarda (Deprem, yangın, fırtına veya toksik kirlenme gibi) Elektrokoagülasyon ile İçme Suyu Eldesi.

Su Karakteristiği	% Giderim
AKM	85-99
Yağ ve gres	93-99

Toplam Organik Karbon	96-99
BOİ	32-99
Metal iyonları (<100 mg/l)	95-99
Bakteriler (fokal koliform)	98-99
Tekstil boyaları	98-99
Pestisitler	93-99

Tablo 3.7. Et İşleme Atıksularının Elektrokoagülasyon Arıtım Sonuçları.

Parametre	Giriş	Çıkış	% Giderim
BOİ (mg/l)	5700	590	89.6
TAKM (mg/l)	4540	260	94.3
FOG (mg/l)	3050	150	95.1

Tablo 3.8. Domuz Mezbahane, İşleme ve Paketleme Proses Atıksularının Elektrokoagülasyon Arıtım Sonuçları.

Parametre	Giriş	Çıkış	% Giderim
TKN (mg/l)	1118.88	59.08	94.72
Nitrat (mg/l)	21.00	12.00	42.86
Nitrit (mg/l)	0.35	0.47	-
Toplam fosfor (mg/l)	120.00	2.50	97.92
Amonyum (mg/l)	49.00	19.40	60.41
TAKM (mg/l)	4040	60.00	99.57
BOİ (mg/l)	1.580	397.40	96.57
pH	6.81	10.17	-

Tablo 3.9. Piliç İşleme Tesisi Atıksularının Elektrokoagülasyon Arıtım Sonuçları.

Parametre	Giriş	Çıkış	% Giderim
Toplam BOİ (mg/l)	4328	480	89
Çözünür BOİ (mg/l)	303	39	87

TAKM (mg/l)	3367	83	97
-------------	------	----	----

Tablo 3.10. Balık İşleme Tesisi Atıksuları Elektrokoagülasyon Arıtım Sonuçları .

Parametre	Giriş	Çıkış	% Giderim
BOİ /mg/l)	40500	750.0	98.1
TAKM (mg/l)	33667	107.0	99.7
FOG (mg/l)	3047	12.1	99.7

Tablo 3.11. Salata Yağı Üretim Tesisi Atıksuları Elektrokoagülasyon Arıtım Sonuçları.

Parametre	Giriş	Çıkış	% Giderim
KOİ (mg/l)	10.000	1.250	87.5
TAKM (mg/l)	1,074	12	98.9
FOG (mg/l)	833	14	98.3

Tablo 3.12. Salata Sosu Üretim Tesisi Atıksuları .

Parametre	Giriş	Çıkış	% Giderim
BOİ (mg/l)	8.233	752	91.0
TAKM (mg/l)	14.528	86	99.4

FOG (mg/l)	18.165	28	99.8
------------	--------	----	------

Tablo 3.13. Elektrokaplama Endüstrisi Atıksularının Arıtımı.

Element	Giriş (ppm)	EC Çıkışı (ppm)	% Giderim
Cd	31.0	0.34	98.90
CN	25.1	0.98	96.10
Cr	210	0.0216	99.99
Cu	287	0.48	99.80
Pb	24.0	0.010	99.95
Ni	25	0.0731	99.97
Zn	221.00	0.14	99.90

Tablo 3.14. Nükleer Tesis Soğutma Sularından Metal İyon İzotoplarının Giderimi.

Element	Giriş	Çıkış	% Giderim
Americium-241 pCi/L	71.99	0.57	99.20
Plutonium-239 pCi/L	29.85	0.29	99.00
Radium, pCi/L	1093	281.6	98.00
Uranium pCi/L	33.7	0.357	98.94

Tablo 3.15. Elektrokoagülasyon ile Kentsel Atıksu Arıtım Sonuçları.

Atıksu Karakteristiği	Ham	Arıtılmış	% Giderim
BOİ (mg/l)	79-3345	0-510	84-99
TAKM (mg/l)	12-16500	6-165	99

Bakteri (cfu)	110.000.000	2700	99
Uçucu katılar	12.300	126	99

Tablo 3.16. İçilebilir Su Arıtımı .

Parametre	Ham Atıksu	EC Çıkışı	% Giderim
Aldrin (petsisi) mg/l	0.063	0.001	98.40
Alüminyum	224.00	0.69	99.69
Amerikyum-241	71.99	0.57	99.20
Arsenik	0.30	< 0.01	96.70
Bakteri	110,000,000	2,700	99.99
Baryum	0.0145	< 0.0010	93.10
Bor	4.86	1.41	70.98
Kadmiyum	0.1252	< 0.0040	96.81
Kalsiyum	1,321.00	21.40	98.40
Chlorieviphos (pestisit)	5.87	0.03	99.50
Krom	139.00	< 0.10	99.92
Kobalt	0.1238	0.0214	82.71
Bakır	0.7984	< 0.0020	99.75
Cypermethrin (pestisit)	1.30	0.07	94.60
DDT (pestisit)	0.261	0.002	99.20
Diazinon (pestisit)	34.00	0.21	99.40
E.coli bakteri	> 2,419.2	0.0	99.99
Demir	68.34	0.1939	99.72
Kurşun	0.3497	< 0.0250	92.85
Lindane (pestisid)	0.143	0.001	99.30
Magnezyum	13.15	0.0444	99.66
Manganez	1.061	0.0184	98.27
Cıva	0.01	< 0.002	66.60

Tablo 3.16. İçilebilir Su Arıtımı. (Devamı)

Parametre	Ham Atıksu	EC Çıkışı	% Giderim
Molibden	0.18	0.04	80.60
Nikel	183	0.07	99.96
Nitrat	11.7	2.6	77.78
Nitrit	211	12	42.86
Azot-TKN	1,118.88	59.08	94.72
Petrol hidrokarbonları	72.5	< 0.2	99.72
Fosfat	28	0.2	99.28
Plütonyum-239	29.85	0.29	99.00
Potasyum	200	110	45.00
Proptamphos (pestisit)	80.87	0.36	99.60
Radyum	1093.0	0.1	99.99
Selenyum	68	38	44.00
Silikon	21.07	0.10	99.50
Sodyum	8,690	5,770	33.60
Sülfat	104	68	34.61
Kalay	0.213	< 0.0200	90.61
Toplam koliform	> 2,419.2	0.0	99.99
Uranyum	10.8	0.1	99.07
Vanadyum	0.2621	< 0.0020	99.24
Çinko	221.00	0.14	99.90

Tablo 3.17. Elektrokoagülasyon ile Kentsel Atıksu Arıtım Sonuçları.

Atıksu Karakteristiği	Ham	Arıtılmış	% Giderim
KOİ (mg/l)	490	26	94.7
Toplam katı (mg/l)	602	401	43.4
Süspanse katı (mg/l)	73	7	90.4
Çökelebilir katı (mg/l)	21	5	76.2
Toplam sertlik (mgCaCO ₃ /l)	127	11	91.3
Alkalinite	267	11	95.8
pH	6.88	7.02	-
BOİ	220	9	95.9
Koliform	318.000/ml	0	99
Fosfatlar	38	0	99

Tablo 3.18. Taşıt Yıkama ve Buharla Temizleme Atıksuları Elektrokoagülasyon Arıtım Sonuçları .

İçerik	Atıksu (ppm)	EC çıkışı (ppm)	% Giderim
Antimon	<0.01	0.014	-
Arsenik	0.30	<0.01	96.7
Baryum	8.0	<0.10	98.7
Berilyum	<0.01	<0.01	-
Kadmiyum	0.141	0.031	78
Krom	7.98	0.05	99.4
Kobalt	0.13	<0.05	61.5
Bakır	6.96	<0.05	99.3
Kurşun	7.4	1.74	76.5
Civa	0.003	<0.001	66.7
Molibden	0.18	0.035	80.7
Nikel	0.4	<0.05	99.3
Selenyum	<0.005	<0.005	-
Gümüş	<0.01	<0.01	-
Thalyums	<0.10	<0.10	-
Vanadyum	0.23	<0.01	95.7
Çinko	19.4	1.20	93.8

Tablo 3.19. Kent Kanalizasyonu (POTW Deşarj Suları).

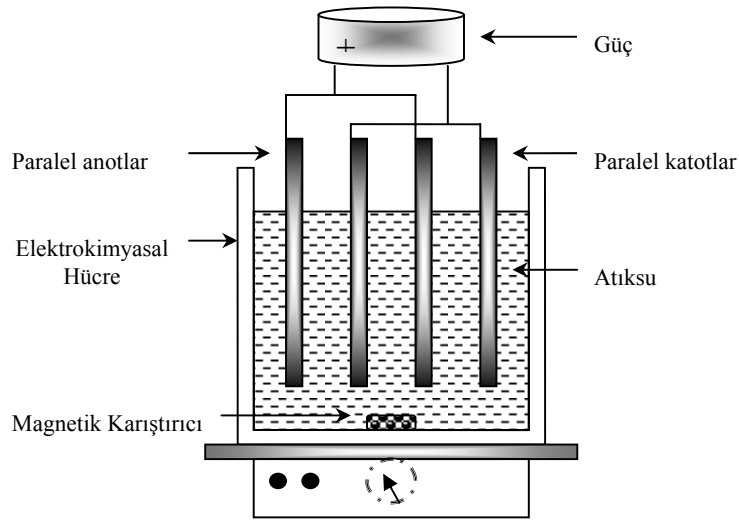
Çalışma 1	Ham	Aritılmış	% Giderim
BOİ (mg/l)	1,050	14	99
TAKM (mg/l)	4,620	7	99
Bakteri (cfu)	110.000.000	2,700	99
Çalışma 2	Ham	Aritılmış	% Giderim
BOİ (mg/l)	79	0	99
TAKM (mg/l)	12	6	99
Çalışma 3	Ham	Aritılmış	% Giderim
BOİ (mg/l)	500	19	96
TAKM (mg/l)	3,245	14	99
Çalışma 4	Ham	Aritılmış	% Giderim
BOİ (mg/l)	3,345	510	84
TAKM (mg/l)	16,500	165	99
Uçucu katılar	12,300	126	99
TAKM (mg/l)	12	6	50
Yerel Çalışma	Ham	Aritılmış	% Giderim
KOİ	490	26	94.7
Toplam katılar	602	401	43.4
AKM	73	7	90.4
Çöktürülebilir Katılar	21	5	76.2
Toplam sertlik	127	11	91.3
Alkalinite	267	11	95.8
pH	6.88	7.02	-
IOD	0.98	<0.1	89.8
BOİ	220	9	95.9
Koliform	318,000/ml	0	99
Fosfatlar	38	0	99

Tablo 3.20. Tekstil ve Boyama Endüstrisinde Renk Giderimi.

Kaynak	Ham Atıksu	Aritılmış Atıksu	% Giderim
Çalışma A NTU	125.1	12.1	90.0
Çalışma B NTU	129.4	2.2	98.3
Çalışma C NTU	68.3	0.68	99.0
Çalışma D NTU	2,340.0	4.5	99.8

3.2.3.1. Elektrokoagülasyonun Teknolojisi

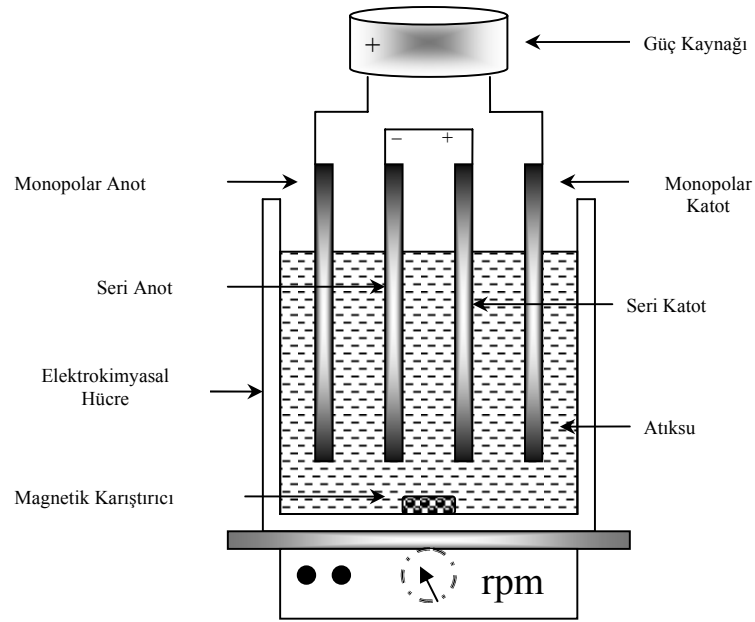
En basit bir elektrokoagülasyon reaktörü, bir elektrolit içine daldırılmış bir anot ve bir katottan oluşmaktadır. Anot ve katot elektrotlar bir güç kaynağına bağlanır. Bu durumda anotta oksidasyon olacağından anot materyali elektrokimyasal olarak çözünecektir. Bu arada katot ise pasifleşecektir. Fakat, bu durum atıksu arıtımı için uygun değildir; çünkü metal elektrotların yeterli miktarda çözünmesi için kullanılan elektrotların geniş yüzey alanına sahip olmaları gerekmektedir. Anot ve katot elektrotlar paralel veya seri bağlanmak suretiyle tek kutuplu (monopolar) ya da çift kutuplu (bipolar) elektrokimyasal reaktörler oluşturulabilir. Çift anot ve katottan ibaret paralel bağlı bir monopolar elektrokoagülasyon reaktörü Şekil.3.5’de görülmektedir.



Şekil.3.5. Paralel Bağlı Monopolar Elektrokoagülasyon Reaktörü

Şekilden.3.5’de görülebileceği gibi iki adet paralel iletken metal plaka paralel elektrotları oluşturmaktadır. Bu elektrotlar bir güç kaynağına bağlanmaktadır. Bu güç kaynağı üzerinden elektrokoagülasyon reaktöründeki akım ve voltaj değeri ayarlanmakta ve dijital olarak okunmaktadır. Elektrokoagülasyon reaktörlerindeki iletken metal plakalar ‘tükenen elektrotlar’ olarak bilinmektedir. Anot elektrotların çözünmesi veya tükenmesi sonucu anodun çözünme potansiyeli düşmekte ve katot minimize olmaktadır. Çözünen anot tipleri Fe, Al gibi çeşitli metallerden yapılabilir.

Tek kutuplu (monopolar) elektrotların seri bağlanması ile Şekil 3.6’da gösterilen elektrokoagülasyon reaktörü ortaya çıkmaktadır. Şekilden de görülebileceği gibi her bir tükenen veya çözünen anot elektrot çiftleri birbirine bağlanmaktadır. Diğer taraftan ise monopolar anot ve katot elektrotlar bir güç kaynağına bağlıdır. İçteki çözünen anot elektrotların en dıştaki monopolar anot veya katot elektrotlar ile bir bağlantısı bulunmamaktadır.



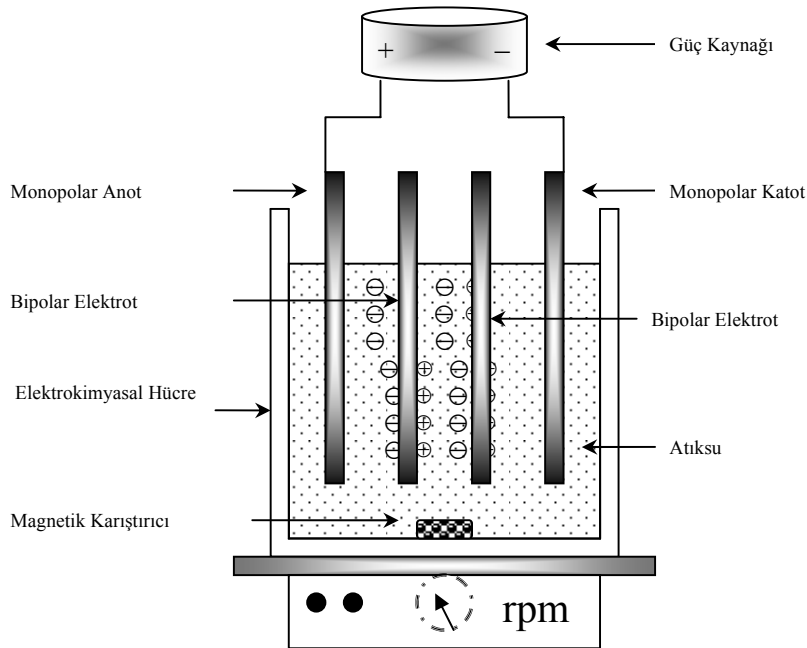
Şekil. 3.6. Seri Bağlı Monopolar Elektrokoagülasyon Reaktörü

Seri bağlı elektrokoagülasyonda ortama verilecek akımın geçmesi için daha yüksek bir potansiyel fark uygulamak gerekmektedir. Çünkü seri bağlı elektrokoagülasyon reaktörlerinde direnç daha yüksektir. Bu yüzden reaktör içinde her yerde akım aynı değerdedir.

Bir diğer elektrokoagülasyon reaktöründe ise elektrotlar seri çift kutuplu (bipolar) olarak bağlanmaktadır (Şekil 3.7). Bir güç kaynağına bağlı monopolar anot ve katot elektrot arasına birbiri ile bağlantısı olmayan çözünen anot elektrotlar yerleştirilmiştir. Bu elektrokoagülasyon reaktör şekli, prosesin kullanım ve işletim kolaylığı amacıyla düzenlenmiştir. Elektrokoagülasyon reaktöründeki sıvı çözeltiye elektrik akımı uygulandığında, ortadaki çözünen bağımsız anot elektrotların bir yüzü anot diğer yüzü katot gibi davranmaktadır.

Böylece elektrokimyasal arıtım esnasında elektrotların pozitif tarafında anodik negatif tarafında ise katodik reaksiyonlar oluşacaktır. Çözünen elektrotların iyon

oluşturduğu sistemde demir ve alüminyum gibi çözünen metal levhalar kullanılabilir. Ortama verilen bu iyonlar, yüklenmiş partikülleri nötralize ederek koagülasyon işleminin başlamasını sağlamaktadır. Elektrotlardan çözünen iyonlar; kimyasal reaksiyon ile çöktürme veya kollidal maddelerle birleşip elektroflotasyonla reaktör yüzeyine çıkan floklar oluşmaktadır. Ayrıca, elektriksel alandan dolayı sudaki kollidal partiküller, yağlar veya diğer bileşiklerin ayrılması da sağlanmaktadır. Elektrokoagülasyonda anot ve katot reaksiyonları ve ortamda oluşacak serbest radikal türleri, reaktör içindeki su ve bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirebilir. Tüm bu karmaşık elektrokoagülasyon işleminde kirleticiler atıksulardan uzaklaştırılarak arıtım yapılmış olunur.



Şekil.3.7. Seri Bağlı Bipolar Elektrokoagülasyon Reaktörü

3.2.3.2. Elektrokoagülasyonun Teorisi

Çözelti sistemlerinin elektrokimyasal proses mekanizması oldukça komplekstir. Prosesde genellikle elektrokoagülasyon, elektroflotasyon ve elektrooksidasyon olmak

üzere üç önemli mekanizma meydana gelmektedir [43]. Elektrokimyasal proseste anotta yükseltgenme, katotta ise indirgenme olacaktır. Elektrokoagülasyon prosesinde genellikle ard arda üç aşamanın olduğu kabul edilmektedir.

- Elektrolitik oksidasyonda çözünen elektrot ile koagülant türlerin oluşumu,
- Kirleticilerin destabilizasyonu, partikül süspansiyonu ve emülsiyonların kırılması,
- Destabilize edilmiş fazlarda flokların toplanması.

Kirleticilerin destabilizasyon mekanizması, partikül süspansiyonu ve emülsiyon kırılması aşağıdaki şekilde tanımlanır:

- Çözelti içinden geçen akımdan dolayı çözünen elektrotun çözünmesiyle meydana gelen iyonların etkileşimleri sonucu yüklü türlerin, oluşan iyonlar etrafındaki dağınık çift tabakanın sıkıştırılması sağlanır.
- Sudaki mevcut iyonik türlerin yüklerinin nötralizasyonu elektrokimyasal olarak çözünen elektrotlar tarafından üretilen zıt iyonlarla sağlanır.

Elektrokoagülasyonun mekanizması, ortamın kimyasal özelliğine ve iletkenliğine bağlıdır. Ayrıca pH, ortamdaki kollidal partiküllerin boyutu ve kimyasal türlerin konsantrasyonu gibi özellikler de elektrokoagülasyon prosesi üzerine etki etmektedir. Elektrokoagülasyonda alüminyum ve demir elektrotlar en çok tercih edilen ve kullanılan elektrot materyalleridir [43].

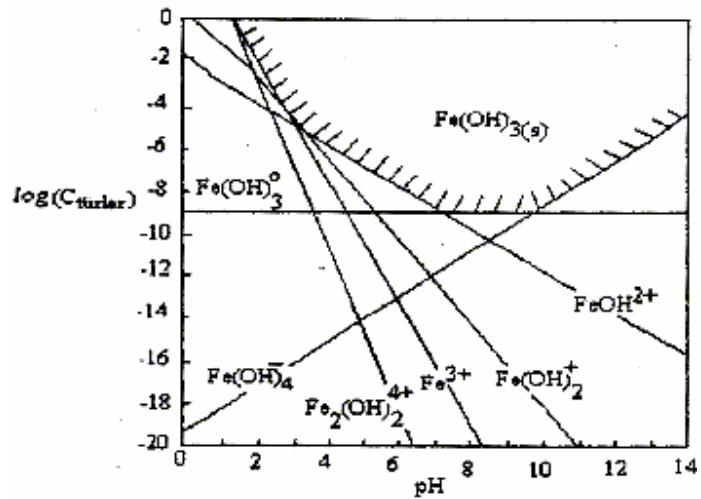
Demir Elektrot

Elektrokoagülasyonda çok sık kullanılan çözünen demir elektrotların sulu ortamda oluşturacağı Fe kompleksleri önemlidir. Sulu ortamda Fe^{3+} 'in oluşturduğu hidroksil kompleksleri ve bu komplekslerin oluşum sabitleri Tablo.3.21 ve Şekil.3.8'de verilmiştir.

Tabloda gösterilen reaksiyonlardan da görüleceği gibi sudaki hidroksil iyonları elektrotlardan çözünmüş olan Fe^{3+} iyonları ile birleşerek ortamın pH değerlerine göre komplekslerin oluşumuna yol açacaktır [47].

Tablo 3.21. Fe^{3+} ve Fe^{2+} Sulu Ortamda Oluşan Hidroksi Kompleks Türleri

Reaksiyon	LogK
1. $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	-3.00
2. $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-6.40
3. $2\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$	-3.10
4. $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3^0 + 3\text{H}^+$	-13.10
5. $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$	-23.50
6. $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$	-8.30
7. $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2^0 + 2\text{H}^+$	-17.20
8. $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	-32.00
9. $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+$	-46.40

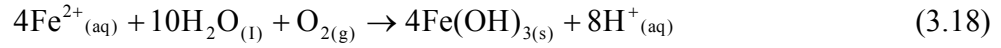


Şekil 3.8.Sulu Ortamda Demir Kompleksleri ve pH İlişkisi

Demir anodun elektrolitik çözeltideki ürünleri düşük pH da anyonik $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ gibi türlerdir ki bunlar uygun pH değerlerinde önce $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'e, sonuçta aşağıdaki mekanizmalardaki reaksiyonlara göre $\text{Fe}_n(\text{OH})_{2n-3n}$ şeklinde polimerleşirler .

Mekanizma I:

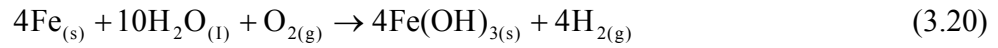
Anot;



Katot;



Toplam;



Mekanizma II:

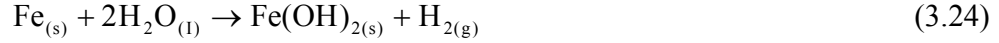
Anot;



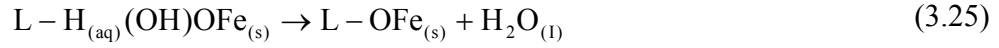
Katot;



Toplam;

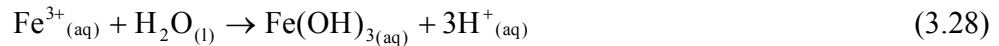
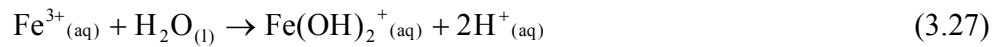
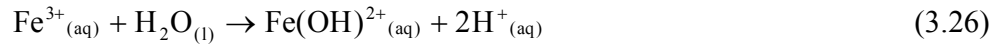


Elektrostatik çekicilik veya kompleksleşme ve takip eden koagülasyon yoluyla atıksudan kirleticileri ayıran $\text{Fe}(\text{OH})_{n(s)}$ akıntıda jelâtinimsi bir süspansiyon oluşturur. Yüzey kompleksleşme modunda kirletici $\text{Fe}(\text{OH})_{n(s)}$ 'e kimyasal olarak bağlanan bir ligand gibi davranır.



Aynı zamanda Fe^{3+} kationlarının prehidrolizi su arıtımı için reaktif halkaların teşkiline sebep olur [43].

Redoks reaksiyonu ile üretilen H_2 , flotasyon yoluyla çözünmüş veya askıdaki maddeleri giderebilir. Fe^{3+} iyonları çözeltinin pH sına bağlı olarak hidrasyon geçirebilirler ve $\text{Fe}(\text{OH})_3$ türleri asidik koşullar altında bulunurlar. Reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir.



Alkali koşullar altında ayrıca $\text{Fe}(\text{OH})_6^{+}$ ve $\text{Fe}(\text{OH})_4^{+}$ iyonları da vardır. Hem anyonik hem de katyonik türlerin çözünen anot olarak demir plaka/çubuk kullanarak elektrokoagülasyonu oldukça kolay anlaşılır uygulamalardır.

Polimerik Fe^{3+} ve Al^{3+} tarafından kompleks ve ağır metallerin absorpsiyonu ve adsorpsiyonu rapor edilmiştir. Fe^{3+} iyonlarının su arıtımında flokülasyon ajanı olarak avantajı alüminyuma göre toksik etkisinin olmamasıdır.

Elektrokoagülasyon işleminin net bir şekilde açıklanması oldukça zordur. Elektrokoagülasyondaki voltaj aralığı, temel elektrokimyasal çalışmalarda kullanılmamaktadır. Reaksiyonlar için 10-60 V arası bir voltaj gerekmektedir. Elektrokoagülasyonun verimi için gerekli üst potansiyel η_n , üç unsura bağlıdır [43]:

$$\eta_n = \eta_k + \eta_m + \eta_{IR} \quad (3.29)$$

Bu eşitlikte; η_k : kinetik üst potansiyeldir ki bazı ilave bilgiler ile hesaplanabilir (örneğin; gaz genleşmesi), η_m : kütle transfer üst potansiyeli, ve η_{IR} : η_{IR} elektrot çökeltilerinden dolayı düşer. Çözeltide η_{IR} şunlara bağlıdır.

$$\eta_{IR} = \frac{I \cdot d}{A \cdot K} \quad (3.30)$$

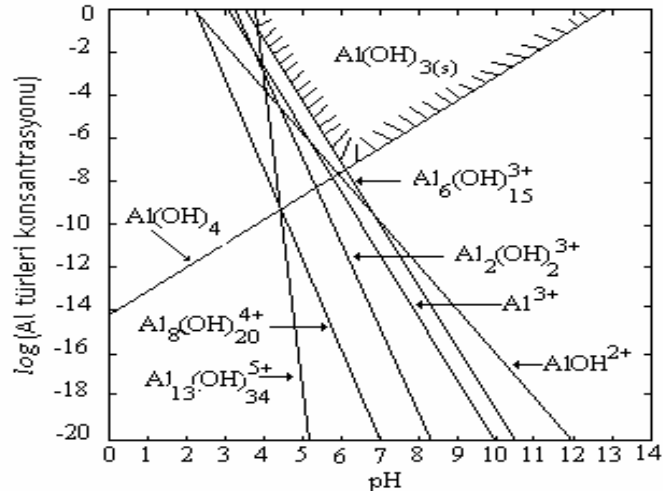
burada I: Akım (Amper), d: elektrotlar arası mesafe, A: aktif elektrot yüzey alanı, K: Özgül iletkenliktir (10^3 mm). d azaltılarak, A ve K artırılarak, voltaj V düşürülebilir. Sulu çözeltilerdeki bazı kimyasal ve fiziksel türlerin için bu durum ispatlanmıştır.

Alüminyum Elektrot

Elektrokoagülasyonda çok sık kullanılan çözünen alüminyum elektrotların sulu ortamda oluşturacağı Al kompleksleri önemlidir. Sulu ortamda Al^{3+} 'nın oluşturduğu hidroksil kompleksleri ve bu komplekslerin oluşum sabitleri Tablo.3.22 ve Şekil.3.9'da verilmiştir. Tabloda gösterilen reaksiyonlardan da görüleceği gibi sudaki hidroksil iyonları elektrotlardan çözünmüş olan Al^{3+} iyonları ile birleşerek ortamın pH değerine göre komplekslerin oluşumuna yol açacaktır [47].

Tablo.3.22. Al^{3+} Sulu Ortamda Oluşan Hidroksi Kompleks Türleri (25°C)

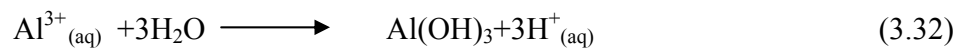
Reaksiyon	LogK
1. $\text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	-5.02
2. $2\text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$	-6.27
3. $6\text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+} + 15\text{H}^+$	-47.00
4. $8\text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+} + 20\text{H}^+$	-68.70
5. $13\text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+} + 34\text{H}^+$	-97.39
6. $\text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$	-23.57
7. $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}_{(aq)} + 3\text{OH}^-_{(aq)}$	-32.34



Şekil 3.9 Sulu Ortamda Alüminyum Kompleksleri ve pH İlişkisi

Alüminyum anodun elektrolitik çözeltideki ürünleri düşük pH da katyonik tek moleküllü Al^{3+} ve $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ gibi türlerdir ki bunlar uygun pH değerlerinde önce $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'e ve sonuçta aşağıdaki reaksiyonlara göre $\text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$ 'e polimerleşirler.

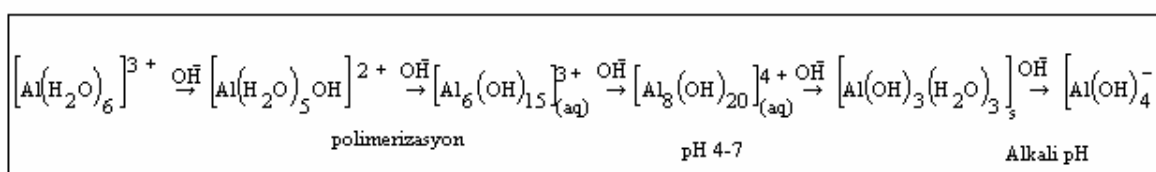
Anot



Katot:

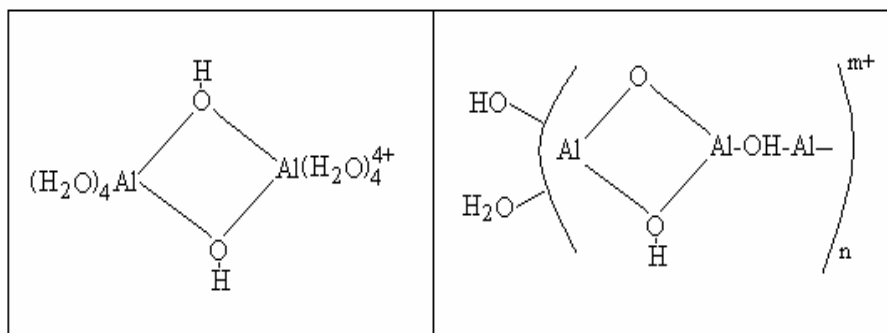
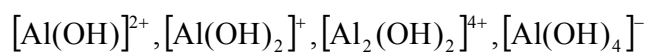


Bununla birlikte sulu ortamın pH değerine bağlı olarak $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ve $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ gibi diğer iyonik türler sistemde mevcut olabilir. Örneğin, dimerik ve polimerik Al^{3+} hidroksi komplekslerinin yapısı Şekil 3.10 ve 3.11.'de gösterilmiştir.



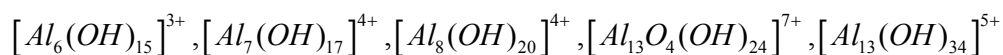
Şekil 3.10 Elektrokoagülasyonda Oluşacak Monomerik Al Türleri

Monomerik alüminyum türleri:



Şekil 3.11 Elektrokoagülasyonda Oluşacak Polimerik Al Türleri

Polimerik alüminyum türleri:



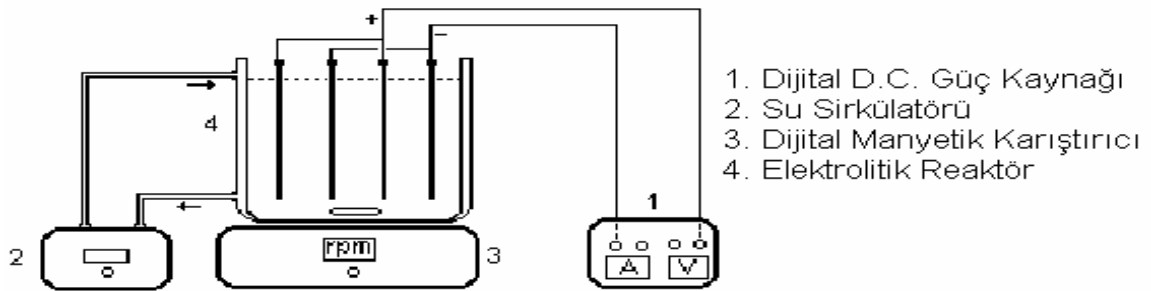
4. MATERYAL VE METOT

4.1. Materyal

Bu çalışmada kullanılan sulu çözeltiler sentetik olarak hazırlanmıştır. NaSCN'den 200 ppm'lik stok çözeltisi hazırlandı ve bu çözelti seyreltilerek 50,100 ve 150 ppm'lik NaSCN çözeltileri hazırlandı.

4.2. Deney Düzeneği

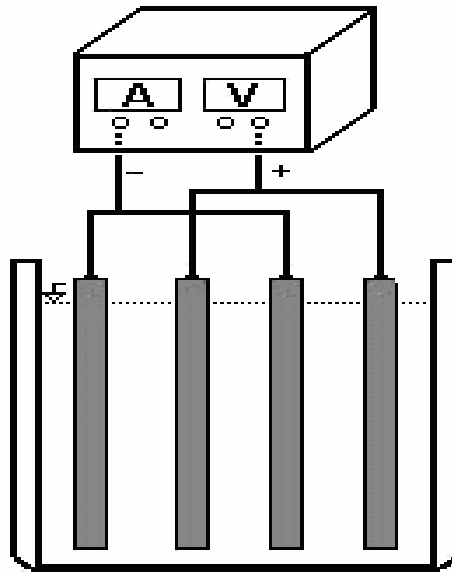
Elektrokoagülasyon deneyleri Şekil 4.1'de gösterilen deney düzeneği kullanılarak yapılmıştır. Akım ve voltaj kontrolü dijital bir güç kaynağı (Topward Dual-Tracking DC Power Supply model, 0-30V, 0-6A) ile sağlanmıştır. Reaktördeki sıcaklık (Şekil.4.1'deki 4 nolu kısım) kontrolü bir sabit sıcaklık su sirkülatörü ile sağlanmıştır (Julabo 13 Tip: MP-BRUE/PU Germany model).



Şekil 4.1. Deney Düzeneğinin Şematik Diyagramı.

Deney düzeneğinde paralel bağlı monopolar elektrotlar (MP-P) bağlantılanılmıştır (Şekil.4.2a).

Anot ve katotların paralel bağlantı düzeneğinde akım her bir hücrenin direncine göre bölünür. Böylece, seri bağlantıya oranla daha düşük potansiyel fark gereklidir.

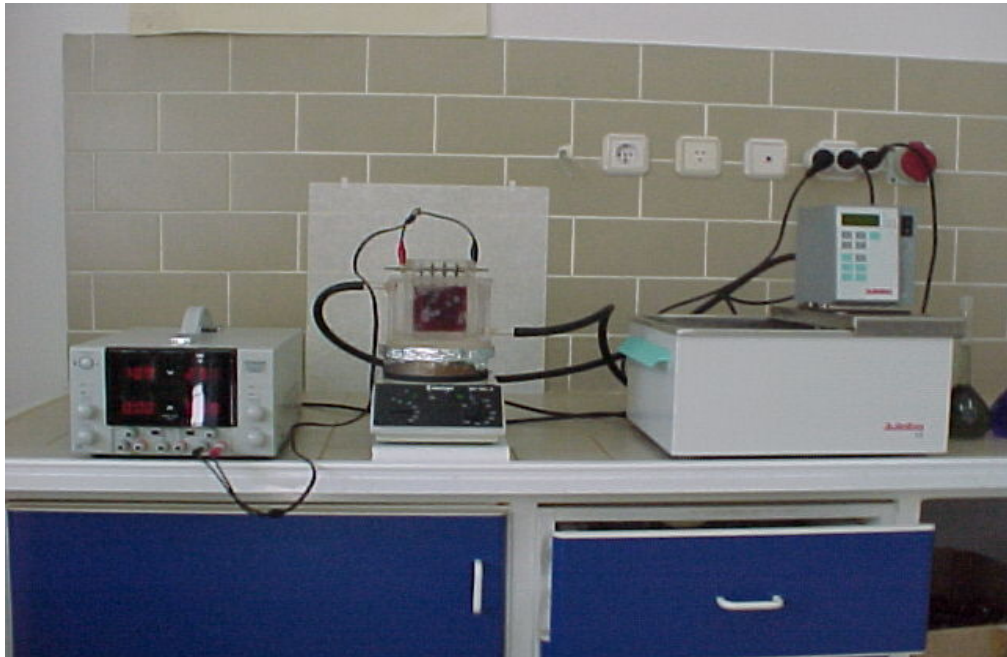


Şekil 4.2. Elektrokoagülasyon Sistemi; MP-P bağlantı şekli, (b) MP-S sistemi, (c) BP-S sistemi.

Manyetik karıştırıcı (Heidholz 3600 model) ile sağlanmıştır. Elektrokoagülasyon deneylerinde kullanılan 110x110x100 mm boyutlarında reaktör çift cidarlı olup, plexiglass'tan yapılmıştır. Reaktör içerisinde her bir deney için 650 ml çözelti kullanılmıştır (Şekil.4.3, 4.4). Reaktörde toplam 4 elektrot bulunmakta ve monopolar paralel bağlantı şekli kullanılmıştır. Elektrotlar birbirlerinden 11mm aralıklarla yerleştirilmiş ve tamamen elektrolit içerisine batmış durumdadır. Elektrot materyali olarak 45x53x3 mm boyutlarında, 143 cm² aktif yüzey alanına sahip demir plakalar kullanılmıştır. Demir plakaların içeriği Tablo.4,1'de verilmiştir.

Tablo 4.1 Demir Elektrot Analizleri

Bileşen	Oranı (%)	Bileşen	Oranı (%)
Fe	99,3200	Al	0,0386
C	0,1670	Co	0,0018
Si	0,0162	Cu	0,0514
Mn	0,2760	Nb	0,0021
P	0,0146	Sb	0,0020
S	0,0175	Ti	0,0010
Cr	0,0267	V	0,0027
Pb	0,0020	W	0,0050
Mo	0,0010	Sn	0,0228
Ni	0,0336	--	--



Şekil 4.3. Deney Düzenekinin Görünüşü



Şekil 4.4. Elektrokoagülatörün Yakından Görünüşü

4.3. Deneysel İşlem

Bütün deneyler oda sıcaklığında yapılmıştır. Her bir deneyde elektrolitik hücreye 650 ml SCN^- iyon çözeltisi konulmuştur. İstenilen akım yoğunluğuna karşılık gelen akım ayarlandıktan sonra elektrokoagülasyon işlemine başlanmıştır. Elektrokoagülasyon işleminden sonra çözelti filtre edilmiş ve analiz edilmiştir. Her deney öncesi elektrotlar, yüzeyleri aseton ile yıkanmış, demir elektrot yüzeyinde birikebilecek olan kalıntılar, 100 ml 35% HCl çözeltisi ve 200 ml heksametilentetramin içerisinde $((\text{CH}_2)_6\text{N}_4)$ sulu çözeltisinin (2.80%) karıştırılmasıyla elde edilen yıkama çözeltisine) daldırılarak 1 dakika bekletilmiştir [45]. Son olarak saf su ile yıkanan elektrotlar kurutulup yeniden tartılarak bir sonraki deneye başlanmıştır.

pH ayarlaması için 0.1 N HCl veya 0.1 M NaOH çözeltileri kullanılmıştır. İletkenlik ayarlaması için, çözeltiye bir miktar NaCl elektroliti ilave edilmiştir. Kullanılan tüm kimyasal maddeler Merck ve Carlo Erba'dan temin edilmiştir.

4.4. Analitik Metot

4.4.1. Sulu Çözeltide SCN^- Ölçülmesi

SCN^- analizi Standard Methods for Examination of Water and Wastewater'a [49] göre yapılmıştır. Analizlerde Shimadzu Model UV-160 çift ışıklı spektrofotometre kullanılmıştır. AZ 8601 model pH metre ile pH değerleri ölçülmüştür.

Çalışmalarda kullanılan sulu çözeltilerde deney öncesi ve sonrasında SCN^- ölçümleri yapılmıştır.

Başlangıç ve deney sonunda ölçülen SCN^- konsantrasyonundan SCN^- giderme miktarı denklem 4.1 kullanarak hesaplanmıştır.

$$R_{\text{SCN}} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (4.1)$$

4.4.2. Kullanılan Eşitlikler

Akım Yoğunluğu: Akım yoğunluğu aşağıdaki eşitlikle verilmiştir.

$$J = \frac{I}{AY} \quad (4.2)$$

Burada; J : Akım yoğunluğu (A/m^2), I : Akım şiddeti, (A) Aktif anot yüzey alanı (cm^2)'dir.

Akım Verimi: Anotta çökecek maddenin mol miktarı elektrolizde Faraday kanunları kullanılarak hesaplanır ve m ile gösterilir.

$$m = \frac{I \cdot t}{n \cdot F} \quad (4.3)$$

Burada; t : zaman (s), n : iyon yükü Fe^{3+} , F : Faraday sabiti (96485 C/mol) olarak tanımlanır.

Anot elektrotta teorik çözünme miktarı, M_{ATe} , eşitlik 4.4 ile hesaplanır:

$$M_{\text{ATe}} = m \cdot (MA) \quad (4.4)$$

MA : 55.84) g/mol

$$E = \frac{M_A}{M_{\text{ATe}}} \quad (4.5)$$

Bu eşitlikte; E : Akım verimi, M_A : Pratikte anot elektrottaki çözünme miktarı (g)'dır.

Toplam çözünen demir (M_T): Toplam çözünen aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

$$M_T = M_A + M_K \quad (4.6)$$

Burada; M_K katot elektrottaki çözünme miktarı (g)'dır.

Enerji Tüketimi: Harcanan elektrik enerjisini Watt saat (Wh) cinsinden bulmak için,

$$E = V \cdot I \cdot t \quad (4.7)$$

Faraday/ m^3 aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır.

$$(\text{Faraday} / \text{m}^3) = \frac{I \cdot t}{F \cdot v} \quad (4.8)$$

Burada, v ; elektrolit hacmi, (m^3)

Bu çalışmada grafik çizimlerinde ve korelasyonlarda Origin 6.0 programı kullanılmıştır.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada tiyosiyanat iyonları içeren sulu çözeltilerden elektrokoagülasyon yoluyla tiyosiyanat iyonlarının gideriminde demir elektrotların MP-P bağlantı şekliyle farklı deney koşullarında arıtmaları incelenmiştir. Elektrokoagülasyonla tiyosiyanat iyonları giderimi üzerine; pH, akım yoğunluğu ve zaman gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Elektrokoagülasyon prosesinde akım yoğunluğu, Faraday, elektrik ve elektrot tüketimleri değerleri ayrıca hesaplanmıştır.

5.1. Tekstil Atıksuyunun Fe Elektrotlar ile Elektrokoagülasyonu

5.1.1. Elektrokoagülasyon Üzerine pH'ın Etkisi

Elektrokoagülasyonda en önemli parametrelerden biri pH'dır. Anot ve katot reaksiyonlarının sulu çözelti içerisindeki reaksiyonları sonucu çözeltinin pH değerinde değişimler olmaktadır. Elektrokimyasal arıtım sistemlerinde, Fe^{2+} ve Fe^{3+} oksidasyonu ile $Fe(OH)_n$ üretilir. Demir hidroksitin ($Fe(OH)_n$) üretimi için iki mekanizma önerilmiş ve eşitlik (3.17) (3.24) arasında belirtilmiştir. Her iki mekanizma da demir hidroksitin üretimi için önemlidir [43]

Elektrokoagülasyon proseslerinde kirleticilerin yük dengesinin bozunma mekanizması çeşitli pH'lardaki demir komplekslerinin meydana gelişi sonucunda oluşur. Yük dengesi bozunan kirleticiler demir hidroksit türleri ile çökelti meydana getirirler [43,47].

Demir(III) hidroksitin çözünürlük diyagramı Şekil 3.8'de verilmiştir. Bu şekil pH=7-10 aralığının üzerinde meydana gelen minimum $Fe(OH)_3$ 'ün çözünürlüğünü belirtmektedir, denge durumunda çözünen demir konsantrasyonu yaklaşık 10^{-9} mol/l'dir.

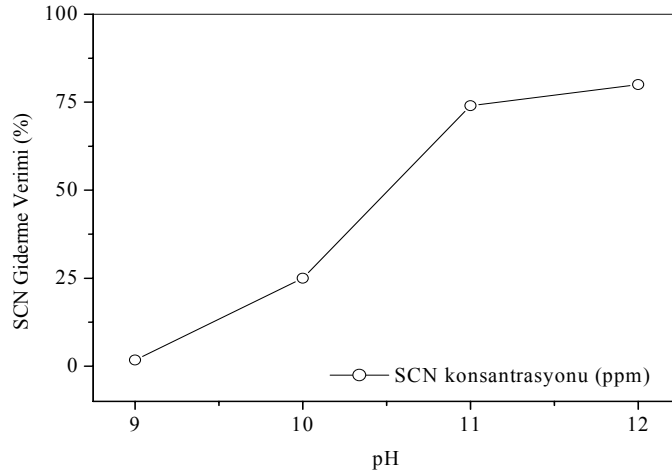
Fe^{2+} ve Fe^{3+} 'nin sulu ortamda oluşan hidroksi kompleks türleri Tablo 3.21'de verilmiştir. Tabloda gösterilen reaksiyonlardan da görüleceği gibi hidrojen iyonları, oluşan metal hidroksit kompleksleri esnasında serbest bırakılmaktadır (metal hidroksit kompleks oluşum reaksiyonları gibi görülmektedir) ve çözeltiden hidroksil iyonları uzaklaştırılmıştır.

Yüksek pH'larda (alkali ortamda) $\text{Fe}(\text{OH})_6^+$ ve $\text{Fe}(\text{OH})_4^+$ iyonları da bulunabilir. Tüm bu demir hidroksit türleri içinde çökebilen, flok oluşumunda ve kirleticileri absorbe etmekte etkili olan tür $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'dir.

SCN^- verimi üzerine başlangıç pH'sının etkisi pH 9-12 arasında incelenmiş olup, deney şartları ve sonuçları Tablo 5.1'de gösterilmiştir.

Tablo 5.1. MP-P Sisteminde pH Etkisinin incelenmesinde ortam şartları ve Sonuçları

pH	9	10	11	12
Akım (A)	1,02	1,02	1,02	1,02
Akım Yoğunluğu (A/m^2)	80	80	80	80
Başlangıç SCN^- (ppm)	50	50	50	50
Voltaj (V)	18,5	16,2	17	16,9
Karıştırma (rpm)	250	250	250	250
Akım Verimliliği (%)	0,48	0,49	0,49	0,48
Anodik çözünme (g)	0,1160	0,1169	0,1181	0,1163
Katodik çözünme (g)	0,0015	0,0013	0,0025	0,0047
Toplam çözünme (g)	0,1170	0,1182	0,1206	0,121
1 m^3 SCN^- çözeltisi için harcanan Fe (kg)	0,156	0,158	0,161	0,161
Enerji Tüketimi (Wh)	5,66	4,95	5,2	5,17
Faraday (F/m^3)	0,005	0,005	0,005	0,005
Son SCN^- (mg/l)	49,105	37,5	13	10
SCN^- Giderme Verimi (%)	1,79	25	74	80



Şekil 5.1. Demir Elektrotlar İçin Başlangıç pH'sının SCN^- Giderim Üzerine Etkisi

Şekil 5.1 pH değişimi- SCN^- iyonlarının giderim ilişkisini göstermektedir. Buradan elektrokoagülasyon ile SCN^- giderme veriminin başlangıç pH'sına kuvvetle bağlı olduğu görülmektedir. Genel trend olarak, pH artışıyla birlikte SCN^- giderimi artmaktadır. En iyi sonuç pH 11-12 değerlerinde çalışıldığında, %80'e yaklaşan giderme verimi elde edilmiştir.

5.1.2. Elektrokoagülasyon Üzerine Akım Yoğunluğu'nun Etkisi

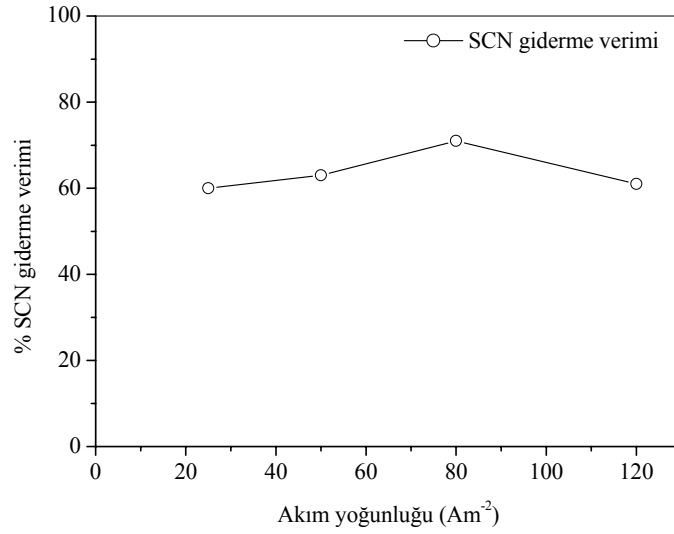
Elektrokoagülasyon prosesinde elektrolit çözelti içerisinde iyon hareketleri söz konusu olduğundan akım, dolayısıyla da akım yoğunluğu önem taşımaktadır.

Elektrokoagülasyon prosesi kirleticilerin gideriminde prensip olarak konvansiyonel kimyasal koagülasyona dayandığından SCN^- gideriminde etkili olan hidroksil türlerinin ortamdaki çeşitliliği ve miktarı önemlidir. Kimyasal oksijen ihtiyacı ve türbidite gideriminde etkili olan başlıca tür $\text{Fe}(\text{OH})_3$ olduğundan akım yoğunluğunun etkisi sonucu oluşan elektrot çözünmeleri takip edilmelidir. SCN^- giderme verimi üzerine akım yoğunluğunun etkisi 100–200 A/m^2 arasında incelenmiş olup, deney şartları ve sonuçları Tablo 5.2'de gösterilmiştir.

Tablo 5.2. MP-P Sisteminde Akım Yoğunluğu Etkisinin İncelenmesinde Ortam Şartları ve Sonuçları

Akım Yoğunluğu	25	50	80	120
Akım (A)	0,32	0,63	1,02	1,52
pH	12	12	12	12
Başlangıç SCN ⁻ (ppm)	50	50	50	50
Voltaj (V)	17,4	16,3	15,9	17,1
Karıştırma (rpm)	250	250	250	250
Akım Verimliliği (%)	1,56	0,74	0,49	0,35
Anodik çözünme (g)	0,1158	0,1169	0,1173	0,1181
Katodik çözünme (g)	0,0015	0,0013	0,002	0,0025
Toplam çözünme (g)	0,1173	0,1182	0,1193	0,1206
1 m ³ SCN ⁻ çözeltisi için harcanan Fe (kg)	0,156	0,158	0,159	0,161
Enerji Tüketimi (Wh)	1,67	3,33	0,58	7,8
Faraday (F/m ³)	0,015	0,003	0,005	0,007
Son SCN ⁻ (mg/l)	20	19	15	19,5
SCN ⁻ Giderme Verimi (%)	60	63	71	61

Şekil 5.2’de akım yoğunluğu değişiminin SCN⁻ giderme verimi üzerinde etkisi görülmektedir. Akım yoğunluğu deneyleri demir elektrotlar için sabit pH 12 ve 20 dakikalık deney süresi şartlarında gerçekleştirilmiştir. Akım yoğunluğundaki değişim MP-P sisteminde arıtma verimini fazla değiştirmemiştir. MP-P sisteminde en iyi akım yoğunluğu 80A/m² ve giderme verimi %71 bulunmuştur.



Şekil 5.2. Demir Elektrotlar İçin Akım Yoğunluğunun SCN^- Giderim Üzerinde Etkisi

5.1.3. Elektrokoagülasyon Üzerine Zamanın Etkisi

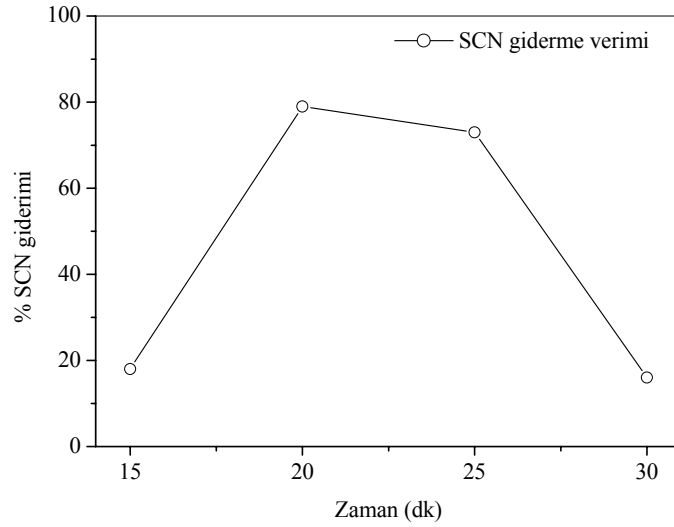
SCN^- gidermede önemli rol oynayan diğer parametre zaman olup, metal hidroksitlerinin oluşması için yeterli deney süresi bulunması da araştırılmıştır. Reaksiyonların ve hemen arkasından gerçekleşecek olan koagülasyonun için yeterli süre sağlanmadığı takdirde çözünmüş elektrot materyali ve meydana gelen koagülanlar suda zor filtrelenebilir.

SCN^- giderme verimi üzerine zamanın etkisi 15–30 dakika arasında incelenmiş olup, deney şartları ve sonuçları Tablo 5.3’de gösterilmiştir.

Tablo 5.3. Demir Elektrotların Kullanıldığı MP-P Sisteminde Etkisinin İncelenmesinde Ortam Şartları ve Sonuçları

Zaman	15	20	25	30
Akım (A)	1,02	1,02	1,02	1,02
pH	12	12	12	12
Başlangıç SCN ⁻ (ppm)	50	50	50	50
Voltaj (V)	17	16	15	18
Karıştırma (rpm)	250	250	250	250
Akım Verimliliği (%)	29,33	29,23	29,83	30,15
Anodik çözünme (g)	0,1158	0,1169	0,1173	0,1181
Katodik çözünme (g)	0,0015	0,0013	0,002	0,0025
Toplam çözünme (g)	0,1173	0,1182	0,1193	0,1206
1 m ³ SCN ⁻ çözeltisi için harcanan Fe, (kg)	0,156	0,158	0,159	0,161
Enerji Tüketimi (Wh)	5,202	4,896	4,59	5,508
Faraday (F/m ³)	0,004	0,0049	0,0066	0,0081
Son SCN ⁻ (mg/l)	41	12	14	42
SCN ⁻ Giderme Verimi (%)	18	76	73	16

Zaman etkisinin araştırılmasında deneyler, akım yoğunluğu çalışmalarından belirlenmiş olan uygun sabit akım yoğunluğu 80 A/m² ve pH 12’de yapılmıştır. Deney sonuçları şekil 5.3’de gösterilmiştir. SCN⁻ giderim değerleri % 16-76 aralığında değişmektedir. Şekilden de görüleceği üzere 15 dakikalık deney süresi SCN⁻ gideriminde yetersiz kalmaktadır. Bu yüzden deneyler 20 dakikalık sürede gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.3. Demir Elektrotlar İçin Zamanın SCN^- Giderimi Üzerine Etkisi

5.1.4. Elektrokoagülasyon Proses Sonuçları

Deney sonuçlarıyla ilgili olarak aşağıda verilen yaklaşımları çıkarabiliriz.

- Demir elektrodu kullanarak SCN^- gideriminde bazik ortamın daha uygun olduğu görülmektedir. Bu yüzden deneyler pH 12’de yapılmıştır.
- Farklı akım yoğunluklarında SCN^- giderimlerinde birbirine oldukça yakın değerler elde edilmiştir. Burada elde edilen en yüksek akım yoğunluğu değeri 80 A/m^2 bulunmuştur.
- 15 dakikalık bir başlangıç işlem süresi iyi bir giderim için yetersiz kalmakta olup, en iyi giderim verimi 20 dakikalık işlem süresinde bulunmuştur.

5.2. Tekstil Atıksuyunun Fe Elektrotlar ile

Elektrokoagülasyonu : Ekonomik Değerlendirme

SCN⁻ iyonu içeren sentetik atıksular için metreküp başına toplam işletme maliyeti hesaplamaları bu kısımda yapılmıştır. Bu hesaplamada elektrik, elektrot materyali gibi direkt maliyet unsurları ile işçilik, bakım ve güç kaynağı ile elektrokimyasal reaktörü de içeren sabit maliyet gibi indirekt maliyet unsurlarında dikkate alınmıştır. Ekonomik değerlendirmedeki maliyetler 2006 yılının ilk çeyreğinde Türkiye’de dolar baz alınarak hesaplanmıştır. Maliyet hesabında kullanılan parametreler Tablo 5.4’te ve diğer parametreler 5.5-5.7’de ayrıntılı olarak gösterilmiştir.

Tablo 5.4. Maliyet hesabında kullanılan öğeler

Elemanlar	Açıklamalar	Maliyet (\$)
Güç Kaynağı (\$)	75kVA, 380 (440) V AC, Frekans 50 (60)Hz	10000
EC tankı (\$)	40 \$/m ³ havuz,	500
Bakım (\$/m ³)	V _{tank} =50x(bekleme süresi)	0.003
Elektriksel donanım (\$/kwh)		0.06
İşçilik maliyeti (\$/m ³)	8 saat vardiya ile 2 işçi, aylık 26 gün çalışma	0.06
Demir elektrot (\$/kg)		0.3

Tablo 5.5. Maliyet Hesabında Kullanılan Ögeler (pH etkisi)

pH	9	10	11	12
Elektrot maliyeti (\$/m ³)	0,047	0,047	0,048	0,048
Enerji maliyeti (\$/m ³)	0,041	0,04	0,042	0,043

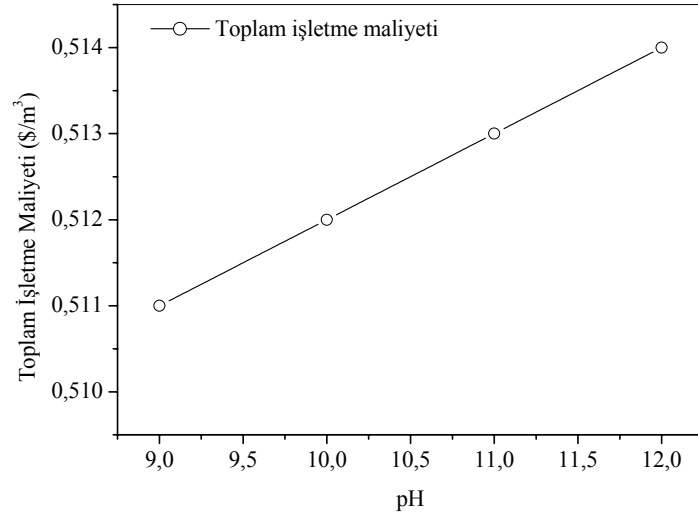
Tablo 5.6. Maliyet Hesabında Kullanılan Ögeler (Akım Yoğunluğunun Etkisi)

Akım yoğunluğu	25	50	80	120
Elektrot maliyeti (\$/m ³)	0,053	0,053	0,054	0,054
Enerji maliyeti (\$/m ³)	0,044	0,04	0,043	0,047

Tablo 5.7. Maliyet Hesabında Kullanılan Ögeler (Zamanın Etkisi)

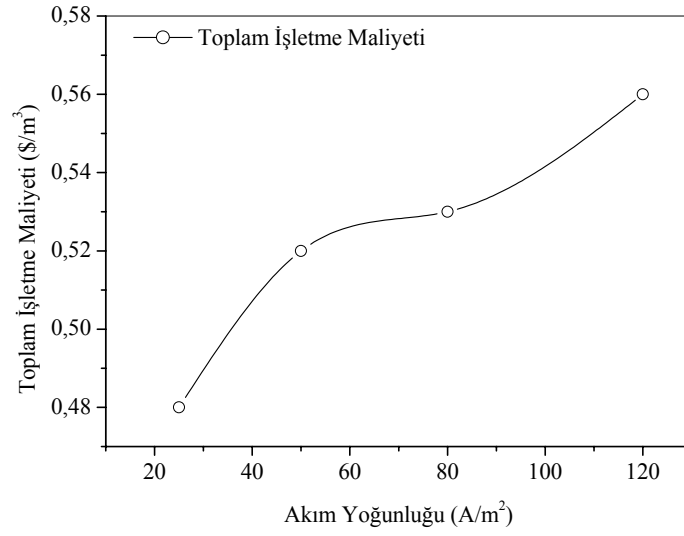
Zaman	15	20	25	30
Elektrot maliyeti (\$/m ³)	0,193	0,204	0,216	0,236
Enerji maliyeti (\$/m ³)	0,044	0,045	0,048	0,055

pH'nın toplam işletme maliyetine etkisini şekil.5.4'de gösterilmektedir. pH artışı bazik ortamda iyi bir SCN^- giderme verimi sağlayan demir elektrotların çözünmesini artırdığından özellikle elektrot materyali bakımından, toplam işletme maliyetini artırmaktadır.



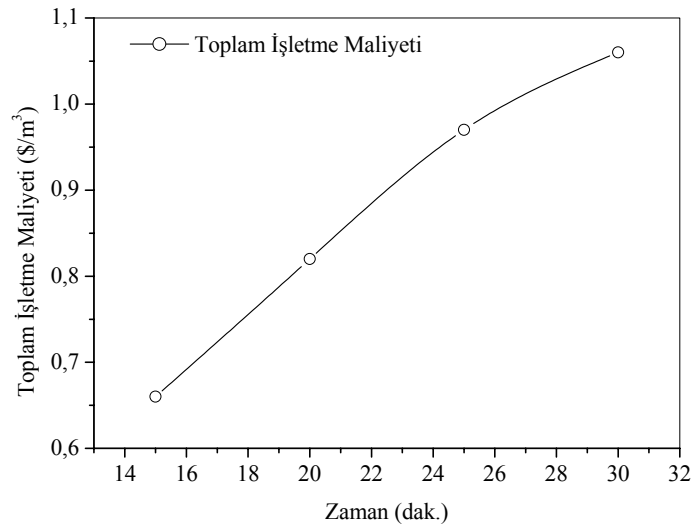
Şekil 5.4. pH'nın toplam işletme maliyetine etkisi

Şekil 5.5'de akım yoğunluğunun toplam işletme maliyetine etkisi gösterilmektedir. Akım yoğunluğunun artması akım artışı anlamına geldiğinden enerji giderimini de artıracak bu da toplam işletme maliyetinde artışa neden olmaktadır.



Şekil 5.5. Akım yoğunluğunun toplam işletme maliyetine etkisi

Zamanın toplam işletme maliyetine etkisi şekil.5.6'da gösterilmektedir. Zamanın artışı elektrot tüketimini, elektrot maliyetini ve enerji tüketimini artıracığından toplam işletme maliyetini de artı yönde etkileyecektir.



Şekil 5.6. Zamanın toplam işletme maliyetine etkisi

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Demir elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon prosesinde MP-P bağlantı şeklinin maksimum giderim gösterdiği pH değerinin 12 olduğu ortaya çıkmıştır. Diğer pH değerlerinde (özellikle 9 ve 10) oluşan demir (hidroksil) türleri SCN^- gideriminde etkili olamamıştır. Akım yoğunluğu değişimi SCN^- gideriminde benzer sonuçlar açığa çıkarmıştır. Elektrokoagülasyon prosesinin işlem süresinin ise 20 dakika olarak seçilmesi uygundur. Çünkü daha az zaman seçiminde yeterli metal hidroksitleri oluşmadığından, kararlı giderim değerlerine ulaşamamıştır. 20 dakikalık zaman değerlerinde giderme verimi en iyi olduğunda bu süre optimum olarak alınmıştır. Elektrokogalasyon metoduyla SCN^- iyonlarının gideriminde birim maliyet hesaplamaları yapılmıştır.

Son olarak;

- Demir elektrotların yüzeylerinde oluşan renkli oksit tabakasının proste temizlenme ve yine oluşturacağı renk problemleri dezavantajı olarak karşımıza çıkmaktadır (klor varlığında demirin klorla tepkimesi sonucu yer yer yeşile çalan ve siyah-kırmızı renkli bir bileşik olan ferrik klorür oluşmaktadır).
- Çalışmamızdan farklı olarak, daha değişik karakteristiklere sahip SCN^- içeren atıksuları için elektrokoagülasyon prosesi araştırılabilir.
- Farklı elektrot materyallerinin de kullanıldığı sistemlerin verimi denenebilir.
- Mevcut laboratuvar ölçekli çalışmaların geliştirilmesiyle, pilot ölçekte elektrokoagülasyon sistemleri oluşturulabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Tünay, O., Endüstriyel Kirlenme Kontrolü, İTÜ Yayınları, İstanbul, (1996).
- [2] Yokovlev, S. V., Krosnoboradko, S. G. and Svetoshova, E. S., Electrochemical Decolourization of Organic Dye Containing Wastewaters, *Khim Tekhnol Vody*. 10 (37), 226. (1988).
- [3] Naumezyk, J., Szpyrkowicz, L. and Zilio-Grandi, F., Electrochemical Treatment of Textile Wastewater, *Wat. Sci. Tech.*, 11, 17-24, (1994).
- [4] Özcan, Y., Tekstil Elyaf Boyama Tekniği, İ.Ü. Yayınları, Kimya Fakültesi Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul, (1978).
- [5] Arıcı, Y., Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boyarmaddelerden Kaynaklanan Rengin Fenton Prosesi İle Giderilmesi, *Yük. Lis. Tezi*, İTÜ Çevre Müh. A.B.D., İstanbul, (2000).
- [6] Gezerger Asma, S., Tekstil Sanayi Atıksularının Arıtılması Üzerine Bir Araştırma, *Yük. Lis. Tezi*, GYTE Çevre Müh. A.B.D., Gebze, (1998).
- [7] Lin SH, Peng CF. Treatment of textile wastewater by electrochemical method. *Water Res*; 28: 277-82, (1994).
- [8] Buckley, C.A., Membrane Technology For The Treatment Of Dyehouse Effluents. *Water Sci. And Tech.*, V.25, n.10. (1992).
- [9] Su Kirlenmesi Kontrolü Yönetmeliği, Resmi Gazete, Sayı:19919, 4 Eylül (1988).
- [10] İSKİ atıksuların Kanalizasyon Şebekesine Deşarj Yönetmeliği, (1997).

- [11] Pagga, U. and Brown, D. C., The Degradation of Dyestuffs-Part II: Behavior of Dyestuffs in Aerobic Biodegradation Test, *Chemosphere*, 15(4), 479, (1986).
- [12] Pagga, U. and Taeger, K., Development of a method for Adsorption of Dyestuffs on Activated Sludge, *Wat. Res.* 28(5), 1051, (1994).
- [13] Owen, W. F., Stuckey, DC., Healy, JB., Young, LY., Mc Carty, PL., Bioassay for Monitoring Biochemical Methane Potential and Anaerobic Toxicity, *Wat. Res.*, 13, 483-92, (1979).
- [14] Laszlo, J. A., Removing Acid Dyes from Textile Wastewater Using Biomass for Decolorization, *American Dyestuff Reporter*, 83(8), 17, (1994).
- [15] Carliell, C. M., Barclay, S. J., Naidoo, N., Buckley, C. A., Mulholland, D. A., Senior, E., Anaerobic Decolourisation of Reactive Dyes in Conventional Sewage Treatment Processes. *Water SA*, 20(4), 47, (1994).
- [16] Hu, T. L., Decolourization of Reactive Azo Dyes by Transformation with *Pseudomonas Luteola*, *Bioresource Technology*, 49,47,(1994).
- [17] Başbüyük, M., Yüceer, A., Yılmaz, T., Tekstil Atıksularında Renk Giderilmesinde Kullanılan İleri Teknolojiler, *Kayseri I. Atıksu Sempozyumu*, S. 82-86, Kayseri, (1998).
- [18] Takımcı, F., Azo Boyası İçeren Tekstil Atıksuyunun Anaerobik Olarak Arıtılması ve Renk Giderimi, *Yük. Lis. Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bil. Ens. İstanbul, (1996).
- [19] Shu, H. Y., and Huang, C. R., Ultraviolet Enhanced Oxidation for Color Removal of Azo Dye Wastewater, *American Dyestuff Reporter*, 30-34, (1995).

- [20] Namboodri, C. G., Perkins, W., and Walsh, W. K., Decolorizing Dyes with Chlorine and Ozone-Part II. *American Dyestuff Reporter*, 83 (4), 17, (1994).
- [21] Gregor, K. H. and Schwarzer, H., Oxidative Decolourization of Textile Wastewater with Advanced Oxidation Processes, *A paper presented at symposium, Varstvo voda in ciscenje odpadnih voda*, Portoroz, (1993).
- [22] Pittroff, M, Gregor, K. H., Decolorisation of Waste Waters by UV-Radiation with Hydrogen Peroxide, *Melliand English 6, Translation of Melliand Textilberichte 73*, 526, (1992).
- [23] Strickland, A. F., Perkins, WS., Decoloration of Continuous Dyeing Wastewater by Ozonation, *Textile Chemist and Clorist*, 27(5), 11, (1995).
- [24] Namboodri, C. G., Walsh, W. K., Ultraviolet Light/Hydrogen Peroxide System for Decolorizing Spent Reactive Dyebath Waste Water, *American Dyestuff Reporter*, 15, (1996).
- [25] Ölmez, T., Tekstil Endüstrisinde Reaktif Banyolarda Ozon ile Renk Giderimi, *Yük. Lis. Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bil. Ens. İstanbul, (1999).
- [26] Külünk, A., Tekstil Endüstrisinde Asit Boyarmaddelerden Kaynaklanan Rengin Fenton Prosesi ile Giderilmesi, *Yük. Lis. Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bil. Ens. İstanbul, (2000).
- [27] Kural, E., Tekstil Boyahane Atıksularının Nanofiltrasyon Membranları İle Geri Kazanımı ve Renk Giderimi, *Yük. Lis. Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bil. Ens. İstanbul, (2000).
- [28] Yalçın, F., Membran Proseslerle Endüstriyel Atıksularda Renk Giderimi, *Yük. Lis. Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bil. Ens. İstanbul, (1998).

- [29] Keskinler, B., Çakıcı, A., Yıldız, E., Çevre Mühendisliği Temel İşlemler ve Prosesler, Atatürk Üniv. Müh. Fak. Çev. Müh. Böl. Ders Notları Sayı No:35, Erzurum, (1994).
- [30] Pletcher, D. and Walsh F. C., *Industrial Electrochemistry*, The University Press, Cambridge, (1990).
- [31] Rajeshwar K., Ibanez J. G. and Swai G. M., Electrochemistry and the environment. *Journal of Applied Electrochemistry*; 24:1077-91. (1994)
- [32] Scott, K., *Electrochemical Processes for Clean Technology*. University of Newcastle upon Tyne, (1995).
- [33] Pulgarin, J., Adler, N., Peringer, P., Comninellis, C., Electrochemical Detoxification of A 1, 4 – Benzoquinone Solution in Wastewater Treatment, *Wat. Res.* 28, 4, 887-93, (1994).
- [34] Szpyrkowicz, L., Naumczyk, J., Zilio Grandi F., Electrochemical Treatment of Tannery Wastewater., *Wat. Res.*, 29, 2, 517-24, (1995).
- [35] Vlyssides, A. G., Karlis, PK., Zorpas, A. A., Electrochemical Oxidation of Noncyanide Strippers Wastes. *Environmental International*, 25 (5) 663-670, (1999).
- [36] Vlyssides, A. G., Papaioannou, D., Loizidou, M., Karlis, P. K., Zorpas, A. A., Testing an Electrochemical Method for Treatment of Textile Dye Wastewater., *Waste Management.*, 20, 569-574, (2000).
- [37] Vlyssides, A., Karlis, P., Loizidou, M., Zorpas, A., Arapoglou, D., Treatment of Leachate from a domestic solid Waste Sanitary Landfill By an Electrolysis System., *Environmental Tech.*, 22, 1467-76, (2001).

- [38] Ogutveren, U. B., Koparal, S., Electrochemical Treatment of Water Containing Dye-Stuffs: Anodic Oxidation of Congo Red and Xiron Blau 2RHD, *Journal Environmental Studies*, Vol.42, pp. 41-52. (1992).
- [39] Romanov, A., Kobya, M., Dimoğlu, A., Atıksulardaki Kolloidal Partiküllerin Elektroflotokoagülasyonla Giderimi, *İTÜ 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu 2000*, S. 67-74, İstanbul, (2000).
- [40] Müller K., Electroflotation from the double layer to troubled waters, in Oliver J., Murphy et al. (eds.), *Electrochemistry in Transition*, Plenum Press, New York, USA. (1992).
- [41] Matis, K. A. And Zouboulis, A.I., Electrolytic Flotation: An Unconventional Technique, *Flotation Science and Engineering*, University of Newcastle upon Tyne, published by M. Dekker, New York, Chapter 14, pp. 385-413. (1995).
- [42] Balasubramanian, N. and Madhavan, K., Arsenic Removal from Industrial Effluent Through Electrocoagulation., *Chem. Eng. Tech.*, 24, 5, 519-21, (2001).
- [43] Mollah, M. Y. A., Schennach, R., Parga, J. R. and Cocke, D. L., Electrocoagulation (EC)-Science and Applications, *Journal of Hazardous Materials*, B84, 29-41, (2001).
- [44] Chen, G., Chen, X., and Yue, P. L., Electrocoagulation and Electroflotation of Restaurant Wastewater. *Journal of Environmental Engineering*., Vol. 126, No. 9, (2000).
- [45] Ciorba, G. A., Radovan, C., Vlaicu, I., Pitulice, L., Correlation Between Organic Component and Electrode material: Consequences on Removal of Surfactants from Wastewater. *Electrochimica Acta.*, 46, 297-303, (2000).

- [46] Do, J. S., Chen, M. L., Decolourization of dye-containing solutions by Electrocoagulation, *Journal of Applied Electrochemistry.*, 24, 785-790. (1994).
- [47] Benefield, L. D., Judkins, J. F., Jr, Weand, L. B., Proses Chemistry for Water and Wastewater Treatment, Prentice-Hall, INC., Englewood Cliffs, New Jersey 07632; (1982)
- [48] Rebhun, M., Lurie, M., Control of Organic Matter by Coagulation and Flocc Separation. *Wat. Sci. Tech.* 27,1-20, (1993)
- [49] APHA, AWWA, WPCF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th Edition, American public Health Association, Washington D. C., (1995)
- [50] Can, O. T., Bayramoglu, M. and Kobya M., Decolorization of Reactive Dye Solutions by Electrocoagulation Using Aluminum Electrodes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 3391-3396, (2003).
- [51] Chen, G., Chen, X., and Yue, P. L., Separation of Pollutants from Restaurant Wastewater by Electrocoagulation. *Separation and Purification Technology.*, 19. 65-76 (2000).
- [52] Can O. T., Alüminyum elektrotlar kullanarak tekstil atıksu ve boyalarının elektrokoagülasyon ile arıtımı, GYTE Müh. ve Fen Bil. Ens., Yüksek Lisans Tezi, GEBZE, 2002.
- [53] EPA (1993), Electro pure alternating current electrocoagulation, Emerging technol, Summary, EPA/540/s-93/504, p.5.

- [54] Xu, L. J., Sheldon, B. W., Larick, D. K., Carawan, R. E., Recovery and utilization of useful by-products from egg processing wastewater by electrocoagulation. *Poultry Sci.* 81 785–792, (2002)
- [55] Lin, S. H., Lin, C. S.,. Reclamation of wastewater effluent from a chemical fiber plant. *Desalination*, 120, 185–195. (1998).
- [56] Muruganathan, M., Bhaskar, R. G and Prabhakar, S.,. Separation of pollutants from tannery effluents by electroflotation. *Sep. Purif. Technol.* 40, 69–75, (2004)
- [57] Adhoum, N. and Monser, L., Decolorization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation. *Chem. Eng. Process.* 43, 1281–1287, (2004).
- [58] Adhoum, N., Monser, L., Bellakhal, N. and Belgaied, J.E., Treatment of electroplating wastewater containing Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr(VI) by electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.* B112, 207–213, (2004).
- [59] Ge, J., Qu, J., Lei, P. and Liu, H., New bipolar electrocoagulation–electroflotation process for the treatment of laundry wastewater. *Sep. Purif. Technol.* 36, 33–39, (2004).
- [60] Lai, C. L. and Lin, S. H., Treatment of chemical mechanical polishing wastewater by electrocoagulation: system performances and sludge settling characteristics. *Chemosphere* 54, 235–242, (2004).
- [61] Hu, C. Y., Lo, S. L., Kuan, W. H. and Lee, Y. D., Removal of fluoride from semiconductor wastewater by electrocoagulation–flotation. *Water Res.* 39, 895–901, (2005).

- [62] Dimoglu, A., Akbulut, H. Y., Cihan, F. and Karpuzcu, M., Petrochemical wastewater treatment by means of clean electrochemical technologies. *Clean Technol. Environ. Policy*. 6, 288-295, (2004).
- [63] Lin S. H., Shyu C. T. and Sun M. C., Saline wastewater treatment by electrochemical method. *Water Res.* 32, 1059–1066. (1998).
- [64] Tsai, C. T., Lin, S. T., Shue, Y. C. and Su, P. L., Electrolysis of soluble organic matter in leachate from landfills. *Water Res.* 31, 3073–3081, (1997)
- [65] Kumar, P.R., Chaudhari, S. C., Khilar, K. C. and Mahajan, S. P., Removal of arsenic from water by electrocoagulation. *Chemosphere* 55, 1245–1252. (2004).
- [66] Bektas, N., Oncel, S., Akbulut, H. Y. and Dimoglu, A., Removal of boron by electrocoagulation. *Environ. Chem. Lett.* 2, 51-54, (2004).
- [67] Yılmaz, A. E., Boncukcuoglu, R., Kocakerim, M. M. and Keskinler, B., The investigation of parameters affecting boron removal by electrocoagulation method. *J. Haz. Mat.* B125, 160-165, (2005).
- [68] Koparal, A. S. and Ogutveren, U. B., Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.* B89, 83–94, (2002).
- [69] Hansen, H. K., Núñez, P. and Grandon, R., Electrocoagulation as a remediation tool for wastewaters containing arsenic. *Min. Eng.* (In Press), (2005).
- [70] Tsai, C. T., Lin, S. T., Shue, Y. C. and Su, P. L., Electrolysis of Soluble organic matter in leachate from landfills, *Water Res.*, 31(1997), 3073-3081.

- [71] Ogutveren, U. B., Gönen, N. and Koparal, S., Removal of dye stuffs from wastewater: electrocoagulation of acilan blau using soluble anode, *J. Environ. Sci. Health.*, A27, 1237-1247. (1992).
- [72] Koparal, A. S. and Ogutveren, U. B., Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation, *J. Hazard, Mater.*, B8983-94, (2002).
- [73] Phutdhawong, W., Chowwanapoonpohn, S. and Buddhasukh, D., Electrocoagulation and subsequent recovery of phenolic compounds, *Anal. Sci.*, 16, 1083-1084. (2000).
- [74] Larue, O. and Vorobiev, E., Floc size estimation in iron induced electrocoagulation and coagulation using sedimentation data, *Int. J. Miner Proc.*, 1629, 1-15. (2003).
- [75] Dobolyi, E., Experiments aimed at the removal of phosphate by electrochemical methods, *Water Res.*, 12, 1113-1116, (1978).
- [76] Mameri, L., Lounici, H., Belhocine, D., Grib, H., Piron, D.L. and Yahiat, Y., Defluoridation of Sahara water by small plant electrocoagulation using bipolar aluminum electrodes, *Sep. Purif. Technol.*, 24, 113-119, (2001).
- [77] Shen, F., Chen, X., Gao, P. and Chen, G., Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater, *Chem. Eng. Sci.*, 58, 987-993, (2003).
- [78] Balasubramanian, N. and Madhavan, K., Arsenic removal from industrial effluent through electrocoagulation, *Chem. Eng. Technol.*, 24, 519-521, (2001).
- [79] Holt, P. K., Barton, G. W. and Mitchell, C. A., Mathematical analysis of a batch electrocoagulation reactor, *Water Sci. Technol.*, 2, 65-71, (2002).

- [80] Pouet, M. F. and Grasmick, A., Urban wastewater treatment by electrocoagulation and flotation, *Water Sci. Technol.*, 31, 275-283, (1995).
- [81] Vik, E. A., Carlson, D. A., Eikum, A.S., and Gjessing, E. T., Electrocoagulation of potable water, *Water Res.*, 18, 1355-1360, (1984).
- [82] Beck, E. C., Giannini A. P. and Ramirez, E. R., Electrocoagulation clarifies food wastewater, *Food Technol.*, 28, 18-22. (1974).
- [83] Park, E., Giannini, R., Barnett, S. M. and Lee, C., Pollution prevention and biochemical oxygen demand reduction in a squid processing facility, *J. Cleaner Produc.*, 9, 341-349, (2001).
- [84] Chen X., Chen G. and Yue P. L., Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation, *Chem. Eng. Sci.*, 57, 2449-2455, (2002).
- [85] Daneshvar, N., Ashassi-Sorkhabi H. and Tizpar A., Decolorization of orange II by electrocoagulation method, *Sep. Purif. Technol.*, 31, 153-162, (2003).
- [86] Xiong, Y., Strunk, P. J., Xia, H., Zhu, X. and Karlsson, H. T., Treatment of dye wastewater containing acid orange II using a cell with three-phase three-dimensional electrode, *Water. Res.*, 35, 4226-4230, (2001).
- [87] Donini, J. C., Angle C. W., Kasperski, K. L., Preston, C. K., Kar, K.L., Hassan T.A. and Thind, S.S., (1992), The effect of different parameters on the optimisation of electrocoagulation, *Waste Process. Recycl. Miner. Metall. Ind.*, Proc. Int. Symp., 1, 113-124.
- [88] Zhu, Y., Lu, D., Zhang, Y., Lin, J. and Lin, M., The study of the electrolysis coagulation process using insoluble anodes for treatment of printing and dyeinf wastewater, *Water Treat.*, 6227-236, (1991).

- [89] Mills, D., A new process for electrocoagulation, *Journal AWWA*, 92, 34-43, (2000).
- [90] Sanfan, W., Studies on economic property of pretreatment process of brackish water using EC method, *Desalination*, 82, 359-363, (1991).
- [91] Sanfan, W. and Quinlai, W., Experimental studies on pretreatment process of brackish water using EC method, *Desalination*, 66, 353-364, (1987).
- [92] Han, M., Song, J. and Kwon, A., Preliminary investigation of electrocoagulation as a substitute for chemical coagulation, *Water Sci. Technol.*, 32, 73-76, (2002).
- [93] Dieterich, A. E., *Electric Water Purifier*, USA patent No.823-671, June 19, 1906.
- [94] Ciardelli, G. and Ranieri, N., The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electroflocculation, *Water Res.*, 35, 567-572, (2001).
- [95] Cames, M. C., Leclerc, J. P., Valentin, G., Rostan, A., Müller, P. and Lapicque F., Treatment of concentrated liquid wastes by electrocoagulation-electroflotation toward a closer understanding of the technique, *Chimie Ingenieur Tech.*, 73, 635-636, (2001).

ÖZGEÇMİŞ

1974 yılında Elazığ'da doğan Mehmet TATAR ilk ve orta öğrenimini Elazığ ve İstanbul'da tamamladı. 1993 yılında Elazığ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde lisans öğrenimini tamamladı. 2002 yılı güz döneminde Gebze Yüksek

Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümü'nde yüksek lisans öğrenimine başladı. Halen İstanbul İl Çevre ve Orman Müdürlüğü'nde kimyager olarak çalışmaktadır.