

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

AKÜ ÜRETİM ATIKSULARIN
ELEKTROKİMYASAL METOT İLE ARITIMI

Hacı Mehmet EKİCİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE
2009

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

AKÜ ÜRETİM ATIKSULARIN
ELEKTROKİMYASAL METOT İLE
ARITIMI

TEZ DANIŞMANI
Yrd. Doç. Dr. Mehmet KOBYA

Hacı Mehmet EKİCİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE
2009

Kabul ve Onay Sayfası

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI : AKÜ ÜRETİM ATIKSULARIN ELEKTROKİMYASAL METOT İLE ARITIMI

YAZAR ADI : Hacı Mehmet EKİCİ

Bu çalışmada hem kurşun (Pb) içeren hem de çinko (Zn) ve kurşun (Pb) içeren iki farklı akü üretim atıksuyunun EC 'nu Fe elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. EC ile akü üretim atıksularının arıtım verimi üzerine akım yoğunluğu (AY) ve işletme süresine etkileri incelenmiştir. Ayrıca optimum işletme koşulları belirlenmiş ve işletme maliyetleri hesaplanmıştır. Bunlara ek olarak arıtım esnasında oluşan çamur miktarı ve elektrot tüketimi de belirlenmiştir.

Toplam kurşun konsantrasyonu 3.26 mg/L olan akü üretim atıksularının 40 dakika işletme süresinde 15, 25 ve 50 A/m² akım yoğunluğunda EC ile arıtımında sırasıyla 0.75 mg Pb/L (%77), 0.15 mg Pb/L (%95.40) ve 0.10 mg Pb/L (%96.93) proses çıkış değerleri elde edilmiştir. Elde edilen verilere göre ≥ 25 A/m² ve 40 dak. işletme süresinde %95 üzerinde bir kurşun giderimi sağlanmıştır. Pb içeren atıksuların 15-50 A/m² arasında işletme maliyeti 0,21-0,57 €/m³ olarak hesaplanmıştır.

Toplam çinko ve kurşun konsantrasyonu 140 mg Zn/L ve 2.72 mg Pb/L olan akü üretim atıksularının 50 dakika işletme süresinde EC prosesi ile arıtımı gerçekleştirilmiştir. Bu atıksuların EC prosesi ile 15, 25 ve 50 A/m² akım yoğunluklarında arıtımı sonucunda çinko giderimi sırası ile 0.84 mg Zn/L (%99.4), 0.21 mg Zn/L (%99.85) ve 0.01 mg Zn/L (%99.99) iken, toplam Pb giderimi ise 15, 25 ve 50 A/m² akım yoğunluklarında sırasıyla 0.65 mg Pb/L (%76), 0.05 mg Pb/L (%98.16) ve 0.01 mg Pb/L (%99.63) bulunmuştur. Zn-Pb içeren akü üretim atıksularından akım yoğunluğu ve işletme süresi arttıkça hem kurşun hem de Zn gideriminin arttığı görülmüş olup, yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. Çinko ve kurşun içeren atıksuların 15-50 A/m² arasında işletme maliyeti 0,21-0,71 €/m³ olarak hesaplanmıştır. Kurşun ve Zn-Pb içeren akü üretim atıksularının EC prosesi ile etkili bir şekilde artılabilirliği görülmüştür.

SUMMARY

THESIS TITLE : TREATMENT OF WASTEWATER FROM BATTERY PRODUCTION BY ELECTROCHEMICAL METHOD

WRITER NAME : Hacı Mehmet EKİCİ

In this study, two different wastewater produced from battery containing both lead (Pb) and zinc (Zn) are treated with electrocoagulation using iron electrode. Effect of current density (AY) and electrolysis time on removal efficiency for wastewater is investigated. Optimum operating conditions are determined and operating cost is calculated. In addition, amount of sludge and consumption of electrode are determined.

Values of output from EC process are obtained as 0.75 mg Pb/L (77%), 0.15 mg Pb/L (95.40%) and 0.10 mg Pb/L (96.93%) when total Pb concentration of 3.26 mg/L in wastewater from battery production, 40 min of operating time and 15, 25 and 50 A/m² of current density. Over 95% of removal efficiency for Pb is obtained at 25 A/m² and 40 min of operating time. Operating cost of wastewater containing Pb is calculated as 0,21-0,57 €/m³ in the range 15-50 A/m².

Wastewater from battery production having total Zn and Pb concentrations of 140 mg Zn/L and 2.72 mg Pb/L is treated for 50 min of operating time by EC. Removals of Zn and Pb by EC process at 15, 25 and 50 A/m² are determined as 84 mg Zn/L (99.4%), 0.21 mg Zn/L (99.85%) and 0.01 mg Zn/L (99.99%) and 0.65 mg Pb/L (76%), 0.05 mg Pb/L (98.16%) and 0.01 mg Pb/L (99.63%), respectively. Removal efficiency in Zn-Pb wastewater increases for both Pb and Zn with increasing current density and operating time of EC process. Operating cost for Zn and Pb wastewater at 15-50 A/m² is calculated as 0,21-0,71 €/m³. It is observed that EC is very effective process for removal of Zn-Pb in battery production wastewater.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans çalışmam boyunca bana her türlü desteği sağlayan, yardım ve hoşgörüsünü esirgemeyen, yaptığı değerlendirmelerle bu çalışmanın olgunlaşmasını sağlayan, bilimsel alt yapımın oluşmasında en büyük emeği veren, çeşitli fikirleriyle ufkumu açan ve bana her konuda destek olan kıymetli hocam Yrd. Doç. Dr. Mehmet KOBYA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma sırasında bana çeşitli ölçümlerde yardımcı olan değerli arkadaşım Arş. Gör. Dr. Mahir İNCE'ye katkılarından dolayı teşekkür ederken bölümdeki diğer araştırma görevlisi arkadaşlarım Arş. Gör. Elif ŞENTÜRK ve Arş. Gör. Abdurrahman AKYOL'a da bana verdikleri her türlü destekten ötürü teşekkürü borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca bana maddi manevi her türlü destekte bulunan ve tez çalışmam süresince bana sabır gösteren sevgili eşime, değerli büyüğüm ve arkadaşım Arş. Gör. Mustafa OKUTAN'a teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
İÇ KAPAK SAYFASI	ii
KABUL VE ONAY SAYFASI	iii
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	3
2. ATIKSULARDAKİ KURŞUN KONSANTRASYONLARI ARITIMI	5
2.1. Atıksulardaki Kurşun Konsantrasyonları	5
2.2. Kurşun Arıtım Teknolojileri	7
2.2.1. Kimyasal Çöktürme	7
2.2.2. Kuagülasyonla Kurşun Giderme	15
2.2.3. Diğer Prosesler	17
3. ELEKTROKİMYASAL ATIKSU ARITIM PROSESLERİ	19
3.1. Elektrokimyasal Prosesin Esasları	19
3.1.1. Faraday Kanunu ve Akım Verimi	21
3.2. Elektrokimyasal Atıksu Arıtım Prosesleri	22
3.2.1. Elektrooksidasyon (EOX) Prosesi	23
3.2.2. Elektroflotasyon (EF) Prosesi	28
3.2.3. Elektrokoagülasyon (EC) Prosesi	30
3.2.3.1. Elektrokoagülasyon Teknolojisi	36
3.2.3.2. Elektrokoagülasyonun Teorisi	38
3.2.3.3. EC Üzerine Elektrik Yükünün (charge Loading) Etkisi	44

3.2.3.4. EC Üzerine İletkenlik (Elektrolit) Konsantrasyonunun Etkisi	44
3.2.3.5. EC Üzerine Akım Yoğunluğunun Etkisi	46
3.2.3.6. EC Proseste Elektrot Türünün ve Polarizasyon Etkileri	47
3.2.3.7. EC Proseste Elektrotlar Arası Mesafe	47
3.2.3.8. EC Proseste Katotun Çözünmesi ve Akım Verimliliği	48
3.3 Ağır metal İçeren Atıksuların EC ile Arıtılması	52
4. MATERYAL VE METOD	55
4.1. Kullanılan Elektrokimyasal Reaktör ve Özellikleri	54
4.2. Hesaplamalarda Kullanılan Eşitlikler	57
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	59
5.1. Akü üretim atıksuların EC 'nu üzerine işletme süresine bağlı olarak AY 'nın etkisi	59
5.2. Pb içeren akü üretim proses atıksuların EC üzerine AY 'nın etkisi	60
5.3. Zn-Pb içeren akü üretim proses atıksuların EC üzerine AY 'nın etkisi	65
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	70
KAYNAKLAR	72
ÖZGEÇMİŞ	78

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

		Birim
<i>A</i>	Aktif anot yüzey alanı	[cm ²]
AC	Alternatif akım	[Amper]
AY	Akım Yoğunluğu	
DC	Doğru akım	[Amper]
<i>E</i>	Akım verimi	[-]
<i>E</i>	Elektrik enerjisi	[Wh]
EC	Elektrokoagülasyon	
EF	Elektroflotasyon	
EO _x	Elektrooksidasyon	
<i>F</i>	Faraday sabiti 96485 C/mol	[C/mol]
<i>I</i>	Akım şiddeti	[A, mA]
<i>I_j</i>	Bir elektrottaki toplam akım	[A, mA]
<i>J</i>	Akım yoğunluğu	[mA/cm ²]
<i>M</i>	Teorik olarak çözünen metalin (mol olarak) miktarı	[mol]
<i>m_{act}</i>	Pratikte çözünen metalin (mol olarak) miktarı	[mol]
<i>M_A</i>	Pratikte anot elektrottaki çözünme miktarı	[g]
<i>M_{Ate}</i>	Anot elektrottaki teorik çözünme miktarı	[g]
<i>M_K</i>	Pratikte katot elektrottaki çözünme miktarı	[g]
<i>M_T</i>	Toplam çözünen elektrot miktarı	[g]
<i>MA</i>	Molekül ağırlığı	[g]
<i>N</i>	Çözünen metalin tesir değeri	[-]
pH	Çözeltideki hidrojen iyonu konsantrasyonu	[-]
<i>q</i>	Akımın miktarı (yük)	C
<i>T</i>	Sıcaklık	[°C, °K]
<i>t</i>	Zaman	[sn, dak., h]
<i>V</i>	Volt	[Volt]

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil		Sayfa
3.1	Bir Elektrokimyasal Hücrenin Şematik Görünümü	20
3.2	Deri Sanayi Atıksularının EOx ile Arıtımı	23
3.3	Tekstil Atıksularının EOx ile Arıtımı	24
3.4	Elektrokimyasal Dönüşüm veya Parçalanmanın Şematik Görünümü	25
3.5	Bir EC-EF Prosesinin Şematik Görünümü	29
3.6	Bir Laboratuvar EF Reaktörünün Görünümü	29
3.7	EC Prosesi ile İlgili Reaktör ve Arıtım Sisteminin Şematik Görünümü	32
3.8	Bir EC Reaktörü ve Özelliklerinin Şematik Görünümü	33
3.9	BP-S Bağlı Bir EC Reaktörünün Şematik Görünümü	33
3.10	EC Prosesi Elektrot Bağlantı Şekillerinin Şematik Görünümü	36
3.11	Elektrokoagülasyonun Oluşum Mekanizması	39
3.12	Elektrokoagülasyonda Oluşacak Polimerik Al Türleri	40
3.13	Sulu Ortamda Oluşan Alüminyum Kompleksleri ve pH İlişkisi	41
3.14	Sulu Ortamda Fe ³⁺ ve Fe ²⁺ Oluşturduğu Kompleksler ve pH ilişkisi	43
3.15	Reaktif Red RB 133 Tekstil Boyasının EC'nin Akım Verimliliği	49
3.16	Dengede Pb(OH) ₂ -H ₂ O sisteminin Çözünürlük Diyagramı	54
4.1	Kesikli EC Proses Çalışmalarında Kullanılan Deney Düzeneği	57
5.1(a)	Farklı işletme sürelerine bağlı olarak Pb Akü üretim atıksularının EC üzerine AY 'nın etkisi	62
5.1(b)	Farklı işletme sürelerine bağlı olarak Pb Akü üretim atıksularının EC üzerine AY 'nın etkisi	63
5.2(a)	Farklı işletme sürelerine bağlı olarak Zn-Pb Akü üretim atıksularından EC ile Zn giderimi üzerine AY 'nın etkisi	67
5.2(b)	Farklı işletme sürelerine bağlı olarak Zn-Pb Akü üretim atıksularından EC ile Zn giderimi üzerine AY 'nın etkisi	67
5.3(a)	Farklı işletme sürelerine bağlı olarak Zn-Pb Akü üretim atıksularından EC ile Pb giderimi üzerine AY 'nın etkisi	68
5.3(b)	Farklı işletme sürelerine bağlı olarak Zn-Pb Akü üretim atıksularından EC ile Pb giderimi üzerine AY 'nın etkisi	68

ÇİZELGELER DİZİNİ

Tablo	Sayfa
2.1 Maden Proses Atıksularındaki Kurşun İçeriği	6
2.2 Endüstriyel Atıksulardaki Kurşun Seviyeleri	8
2.3 Kurşun Giderimi Üzerine pH'ının Etkisi	9
2.4 Çıkış Kurşun, Çinko ve Süspanse Katıların (SS) Arıtım pH'sı Üzerine Etkisi	10
2.5 Batarya tesisleri Arıtım Uygulamaları ve Çıkış Kurşun Seviyeleri	12
2.6 Dökümhane Atıksularından Kireç ve Kireç+ Soda Külü ile Kurşun Gideriminin Karşılaştırılması	13
2.7 Kurşunun Sülfid Olarak Çöktürülerek Arıtımı	14
2.8 Kurşun Atıksu Arıtım Kimyasal ve Maliyetlerinin Karşılaştırılması	15
2.9 Çöktürme ve Çökeltme+Filtrasyon ile Kurşun Giderimi	16
2.10 Literatürde Yeralan Kurşun Giderim Prosesleri ve Verimleri	17
3.1 Elektrokimyasal Redoks Reaksiyonları	19
3.2 Bazı Anot Elektrotlarının Renk ve KOI Giderim Sonuçları	23
3.3 Elektrokoagülasyonun Avantajları	34
3.4 Elektrokoagülasyonun Dezavantajları	34
3.5 Bazı Endüstriyel Atıksuların Elektrokoagülasyon ile Arıtım Sonuçları	35
3.6 Al Elektrotlar Kullanılması Durumunda Oluşan EC Mekanizmaları	40
3.7 Fe Elektrotlar Kullanılması Durumunda Oluşan EC Mekanizmaları	42
3.8 EC Prosesinde Fe Elektrot Kullanımı Durumunda Proses Basamakları	43
4.1 Atıksularının arıtımında kullanılan reaktörün özellikleri	55
4.2 parametrelerin hesaplamalarda kullanılan eşitlikler	58
5.1 Pb içeren batarya atıksularının EC üzerine AY 'nın etkisi	61
5.2 Pb içeren atıksuların EC farklı AY 'da enerji, elektrot tüketim ve oluşan çamur miktarları ($t_{EC} = 40$ dak.)	62
5.3 Zn ve Pb içeren batarya atıksularının EC üzerine AY 'nın etkisi	66
5.4 Zn ve Pb içeren akü üretim atıksuların EC farklı AY 'da enerji, elektrot tüketimi ve oluşan çamur miktarları ($t_{EC} = 40$ dak.)	69

1.GİRİŞ

1.1. Çalışmanın anlam ve önemi

Her geçen gün artan nüfus ve gelişen teknoloji ile birlikte yeni endüstri dalları ortaya çıkmış, mevcut endüstri dalları ise artan nüfus ile kapasitelerini artırmıştır. Bu durum doğal kaynakların ve bunların en önemlisi olan suyun kullanımını artırmıştır. Endüstriyel ve evsel atıksular arıtım yapılarak veya yapılmadan tekrar doğal su ortamlarına verilmektedir. Endüstrilerden kaynaklanan atıksular, evsel atıksulara göre kaynak, miktar ve karakter açısından büyük farklılıklar göstermektedir. Endüstriyel atıksuların doğaya yaptığı etkiler çok daha önemli düzeyde, doğal dengeyi değiştiren ve bazı durumlarda geri dönülemez nitelikte olmaktadır. Doğal kaynakların sınırlı olmasından dolayı çevre kirliliğine neden olan etkenlerin kontrol altına alınması ve endüstriyel tesislerin kullanılmış sularını doğal su ortamlarını kirlenmesini engelleyecek şekilde arıtılması gerekmektedir. Atıksulardaki kirlenmelerin deşarj standart limitlerinin daha da sınırlandırılması etkili ve çevre kirliliğini en aza indirgeyen teknolojilerin kullanımına ihtiyaç göstermektedir. Bundan dolayıdır ki, her sanayi kirliliğinin çevreye hiç zarar vermeyecek veya en az zarar verecek şekilde kaynağında etkili ve yeni teknolojiler kullanılarak arıtılması gerekmektedir.

Ağır metaller, tekstil boyaları ve organik toksik maddeler gibi birçok kirlenici maddeyi içeren endüstriyel atıksular hacim ve kimyasal bileşim bakımından oldukça fazla kirlilik yüküne sahip olup, deşarj edilmeden önce arıtılması gerekir. Bu atıksuların arıtımı fiziksel, kimyasal, biyolojik ve ileri arıtım prosesleri veya bu proseslerin kombinasyonları ile yapılmaktadır. Endüstriyel atıksuların arıtımında kullanılan en önemli fiziksel prosesler filtrasyon ve adsorpsiyondur. Filtrasyon ile özellikle sanayi niçin gerekli suyun içerdiği demir ve mangan giderimi, filtrasyon yatak malzemesi olarak kum, çakıl gibi maddelerin kullanıldığı bir proses ile sağlanmaktadır. Endüstriyel atıksulardaki toksik bileşiklerin gideriminde düşük giderim verimlerinin elde edilmesi ve filtre ortamındaki problemlerden dolayı filtrasyon prosesi endüstriyel atıksuların arıtımı için uygun bir proses değildir. Adsorpsiyon proseslerinde aktif karbon, zeolit ve doğal kil gibi adsorbentler ile yüksek kirlenici giderim verimleri elde edilmektedir. Adsorbentlerin kullanım

sürelerinin sınırlı olması, rejenerasyon ve atık problemleri gibi bir kısım problemlerden dolayı endüstriyel atıksuların arıtımında adsorpsiyon proseslerinin kullanımını sınırlı olmaktadır.

Endüstriyel atıksuların arıtımında kullanılan bir diğer önemli proses ise kimyasal atıksu arıtım (kimyasal koagülasyon ve kimyasal oksidasyon teknolojileri) teknolojileridir. Bu teknolojiler özellikle yüksek kirlilik yüküne sahip organik maddeler, ağır metaller ve toksik bileşikler içeren endüstriyel atıksuların arıtımında kullanılmakta olup, proses kontrolü ve işletmesi en hassas proseslerdendir. Ayrıca ortaya çıkan kimyasal arıtım proses çamurlarının işlenmesi ve uzaklaştırılması da oldukça zordur. Kimyasal endüstrilerden ortaya çıkan atıksuların arıtımında kimyasal atıksu arıtım prosesleri sıkça kullanılmaktadır. Yapılan kimyasal arıtım ile kirlilik yükü azaltılmakta böylece kimyasal arıtımı takip eden arıtım prosesleri için uygun koşulların oluşumu sağlanmaktadır.

Biyolojik atıksu arıtım teknolojileri ise özellikle biyolojik ayrışabilirliği yüksek atıksular için kullanılmaktadır. Gıda işleme ve üretim endüstrisi yüksek KOI ve BOI kirletici konsantrasyonlarına sahip atıksuların ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Aerobik ve anaerobik biyolojik arıtım prosesleri ile bu atıksuların oldukça yüksek bir giderim verimi sağlayacak şekilde arıtımı elde edilmektedir. Endüstriyel atıksulardaki tekstil boyar maddeler, ağır metal ve bazı organikler gibi maddelerin mikroorganizmalar için toksik etkiye sahip olmasının yanında arıtım sürelerinin uzun ve işletme problemleri oldukça fazla olması dezavantajlarını teşkil etmektedir.

Klasik fiziksel, kimyasal ve biyolojik endüstriyel atıksu arıtım proseslerinin dezavantajlarını gidermek ve bu prosesler ile giderimi zor ve giderim verimi düşük atıksu arıtım prosesleri yerine ileri arıtım prosesleri geliştirilmiş ve halen geliştirilme çalışmaları yapılmaktadır. Ayrıca alıcı ortam deşarj standartlarında kirletici konsantrasyon değerlerinin aşağıya çekilmesi ve yasal zorunlulukların artması ileri atıksu ve ileri oksidasyon proseslerini zorunlu kılmaktadır. Bu maksatla, son yıllarda membran prosesler (ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon, nanofiltrasyon, diyaliz, elektrodializ, destekli ve sıvı membranlar), ozon (O₃), hidrojen peroksit (H₂O₂), Fenton (Fe²⁺/H₂O₂), ultraviyole (UV) oksidasyon, ultrasonik oksidasyon ve elektrokimyasal prosesler veya bu proseslerin kombinasyonları şeklinde atıksu arıtım

sistemleri ortaya çıkmıştır. Bu prosesler özellikle biyolojik ayrışabilirliği zor olan endüstriyel kirleticilerin gideriminde oldukça etkilidir. Ayrıca bu proseslerden ortaya çıkan çamur miktarının klasik proseslere göre düşük veya hiç olmayışı diğer bir avantajlarıdır. Bu proseslerin birçoğu ticarileşmiş veya ticarileşmesi için yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Membran prosesler endüstriyel atıksulardaki koloidal maddeler ve yüksek molekül ağırlığına sahip maddelerin arıtımında ve endüstrinin bu prosesler ile arıtılmış suların yeniden kullanıldığı durumlarda sıkça tercih edilmektedir. Membran proses dışındaki ileri arıtım proseslerinde atıksu ortamında oluşan radikaller ile organik maddelerin parçalanması sağlanmaktadır. İleri atıksu arıtım proseslerinin en önemli dezavantajı ise yüksek atıksu debilerinde işletme maliyet değerlerinin klasik arıtım proseslerine göre daha yüksek oluşudur.

İleri atıksu arıtım prosesleri arasında en hızlı gelişen, uygulanan ve gelecekte daha fazla uygulama olanağı olan proseslerden biri de elektrokimyasal atıksu arıtım prosesleridir. Yapılan çalışmalarda endüstriyel atıksuların arıtımında elektrokimyasal yöntemlerin oldukça etkili olduğu göstermiştir (Chen, 2004; Scott, 1995; Rajeshwar et al., 1994). Elektrokimyasal atıksu arıtım prosesleri elektrooksidasyon (EOx), elektrokoagülasyon (EC) ve elektroflotasyon (EF) proseslerinden oluşmaktadır. EOx ve EF proseslerinde çözünmeyen özel hazırlanmış elektrotlar kullanılır iken EC 'da ise çözünen anot (Fe, Al) elektrotlar kullanılmaktadır. EC 'da anot olarak demir veya alüminyum elektrotlar çözünerek çözeltiliye Al^{3+} ve Fe^{2+} , Fe^{3+} iyonları vermekte olup, bu iyonlar sudaki hidroksil iyonları ile birleşerek çok az çözünür $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$ gibi metal hidroksiller oluşturmaktadır. EC anında oluşan metal hidroksil partiküllerinin adsorpsiyon özellikleri çok yüksektir. Koagüle edilen partiküller atıksularda bulunan mikro koloidal partikülleri ve iyonları kendilerine doğru çekerek adsorbe etmektedir. Oluşan yumaklar çökelmenin yanısıra oluşan gazlar yardımıyla su yüzeyine kaldırılarak (elektroflotasyon) prostesten ayrılarak susuzlaştırılmaktadır.

1.2. Çalışmanın amaç ve kapsamı

Elektrokimyasal atıksu arıtım proseslerinden en önemlisi elektrokoagülasyon prosesidir. Endüstriyel atıksuların arıtımında oldukça iyi sonuçlar elde edilmesinin yanında kimyasal koagülasyonda olduğu gibi ikincil bir kirletici oluşturulmaması

prosesin uygulanmasını cazip kılmaktadır. Gerçek endüstriyel atıksuların arıtımı için elektrokimyasal arıtım prosesinin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada elektrokoagülasyon prosesi ile akü üretim atıksularının arıtımı üzerine pH, akım yoğunluğu ve işletme süresi etkileri incelenmiştir.

2.ATIKSULARDAKİ KURŞUN KONSANTRASYONLARI VE ARITIMI

2.1. Atıksulardaki Kurşun Konsantrasyonları

Kurşun; akümülatör, bataryalar, pigmentler, kurşunlanmış camlar, yakıtlar, kibritler, fotoğraf materyalleri ve patlayıcıların üretiminde bir endüstriyel hammadde olarak kullanılır. Akümülatör batarya endüstrisi kurşunu çok fazla tüketmektedir. Ayrıca üretilen bezine ilave edilen petrol endüstrisinde de oldukça fazla kullanılmaktadır. Batarya üretiminde 11-77 galon/batarya arasında su kullanıldığı ve bunun sonucunda 4.54-6810 mg arasında kurşun kaybı/batarya üretimi olduğu incelenen 8 adet tesisten elde edilen verilerde görülmüştür (Patterson 1985). Batarya üretiminde en yüksek kurşun konsantrasyonları plaka hazırlama bölümünden kaynaklanmaktadır. Bu suyun pH sı 3'ün altındadır. Bu atıksularda yüksek konsantrasyonlarda çözülmüş kurşun bulunmaktadır. Eski bataryalarda kurşun geri kazanımında ikincil bir kurşun- batarya tesisinden kaynaklanan atıksularda 11.7 mg/L kurşun olduğu belirtilmiştir (Patterson 1985)

Petrol rafinasyonun da kurşun kullanımında (Sodyum Plumbite olarak) kurşun çamuru oluşur. Bu çamurdaki kurşun genellikle geri kazanılır. Kurşun ayrıca bir çok kaplama atıklarında da bulunur. Kurşun; civata somunları, civatalar, rulmanlar ve akümülatör batarya parçalarının üzerine bir koruyucu tabak şeklinde kaplanır. Kaplama banyolarında fluorosilikat ve fluoraborat çok sıkça kullanılır. Kaplama işlemi durulama atıksularındaki kurşun konsantrasyonunun 98 mg/L den daha yüksek olduğu rapor edilmiştir (Patterson 1985). Makine parçalarının kapladığı bir tesisteki atıksulardaki kurşun içeriğinin 2-140 mg/L arasında değiştiği ifade edilmiştir (Patteson 1985). Ayrıca kirlenmiş kaplama banyosu atıksularında, yani atılacak atıksularda yüksek konsantrasyonlarda kurşun bulunmaktadır.

Bir boya pigmenti olarak kullanılan kromat- sarısı pigmentler kurşun asetat ve nitrat ile Na_2CrO_4 ve $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ arasındaki reaksiyonla üretilir. Kromat sarısı pigmentler çok fazla kullanılan pigmentlerdir. Diğer taraftan molibdat-kromat oranj pigmentinin daha az kullanıldığı görülmektedir. Molibdat kromat oranj pigmentinin içeriğinde PbSO_4 , kromat ve molibdat bulunmaktadır. Kromat-sarısı pigmenti üretiminde çıkış kurşun seviyesi 0.2-172 mg/L arasında değişmektedir (Patterson

1985). Molibdat kromat-oranj pigment üretiminde atık kurşun içeriğinin 843 mg/L olduğu görülmüştür. Buradaki kurşun çözünmeyen kurşun formundadır. Cam üretiminde seyreltik asit çözeltileri ile cam üretim malzemesi karışımının çözünmesi sonucu asidik atıksularda kurşun ve flor bulunmakta olup, kurşun konsantrasyonun 400 mg/L olduğu belirtilmiştir (Patterson 1985). Kurşun madenleri, madencilik ve eritme işlemlerinde kurşun kirliliği görülmektedir. Tablo 2.1’de maden proses atıksularının özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.1 Maden Proses Atıksularındaki Kurşun İçeriği

Endüstri	Proses	pH	Kurşun Konsantrasyonu (mg/L)
Kurşun	Ergitme	-	0.07-0.16
	Curuf Granülasyonu	7.6-8.3	0.30-0.85
	Fırçalayarak Temizleme Suyu	6.5-6.8	0.50-0.52
Bakır	Curuf Granülasyonu	6.4-8.1	0.04-7.40
	Fırçalayarak Temizleme Suyu	1.8-2.5	0.91-9.77
	Arsenik Geri Kazanma	3.8-4.4	7.7

Asit maden drenaj işlemlerinde kurşun konsantrasyonlarına rastlanmaktadır. Maden filizi ayrıldıktan sonraki tortuların depolandığı atık havuzundaki kurşun içeriği 0.67 mg/L (pH=2) iken, maden drenajında ise 0.02-4.6 mg/L (pH = 2-3.4) arasında değiştiği ifade edilmiştir (Patterson 1985). Bu pH değerlerinde kurşun çözünür formundadır. Birçok atıkta kurşun inorganik kurşun formundadır. Diğer taraftan tetra etil kurşun atıksularında önemli derecede organik kurşun bileşikleri bulunmaktadır. Bu bileşikler çökmeyi engellemek için ilave edilmektedir. Diğer kurşun içeren atıksuların kaynakları çelik üretimi, klor üretim işlemleri ve lastik hortum üretim işlemleridir. Tablo 2.8’de endüstriyel atıksulardaki kurşun seviyeleri verilmiştir (Patterson, 1985).

2.2. Kurşun Arıtım Teknolojileri

Atıksulardaki çözünür kurşun iyonun arıtımı, kimyasal çöktürme ile oluşan çökeltilerin giderimi şeklinde düşünülmektedir. Çöktürme işleminde genellikle; kireç, kostik, soda külü, amonyak trisodyum fosfat, sodyum sülfür, demir sülfat gibi kimyasallar kullanılmaktadır. Atıksudaki kurşun; $PbCO_3$, $Pb(OH)_2$, PbS , $Pb_3(PO_4)_2$, $PbSO_4$ şeklinde çöktürülerek uzaklaştırılır. $Ca(OH)_2$ ve $FeSO_4$ gibi koagülantlar kullanılarak koagülasyonla giderilebilir. Ayrıca Alum, Fe^{2+} ve Fe^{3+} sülfat koagülasyon, iyon değiştirme, adsorpsiyon gibi arıtım yöntemleri ile de atıksulardan giderilir ve geri kazanılabilir.

2.2.1. Kimyasal Çöktürme

Atıksulardaki kurşun, genellikle kurşun karbonat ($PbCO_3$) veya kurşun hidroksit $Pb(OH)_2$ şeklinde çöktürülerek giderilir. Kimyasal çöktürme işlemi; atıksuda bulunan karbonat miktarı veya ilave edilecek karbonat miktarı ve atıksuyun pH'sına bağlıdır. Kurşun içeren atıksular genellikle asidik karakterde olduklarından karbonat konsantrasyonları oldukça düşüktür. Bundan dolayı atık sulara eğer dışarıdan karbonat ilave edilmez ise kurşun iyonu $Pb(OH)_2$ şeklinde çökelecektir. Oluşan çamurun susuzlaştırılmasına ait özellikler ve istenen çökeltmenin sağlanması açısından $PbCO_3$ 'ün çöktürülmesi $Pb(OH)_2$ 'den daha iyidir. Daha fazla çökelti oluşur. $pH = 7$ civarında $PbCO_3$ genellikle $Pb(OH)_2$ 'den daha çok çözünmezdir, yani çözünürlüğü oldukça düşüktür. Kurşunun kurşun karbonat şeklinde çöktürülmesi için gerekli karbonat konsantrasyonu (optimum) $200 \text{ mg/L } CaCO_3$ olduğu belirtilmiştir (Patterson 1985)

Aşırı miktarda karbonat ilavesi veya $pH = 9$ un üzerine çıktığında arıtımda çöktürme verimi azalacaktır. Atıksulardan kurşunun $PbCO_3$ şeklinde çöktürülmesinde optimum $pH = 7.5-9$ arasında olduğu birçok araştırmacı tarafından ifade edilmiştir (Patterson 1985)

Tablo2.2 Endüstriyel Atıksulardaki Kurşun Seviyeleri(Patterson, 1985)

Endüstri	Konsantrasyon, (mg/l)
Batarya üretimi	11.7
Partikül kurşun	0.4-66.5
Çözünür kurşun	0.5-25
Kaplama	0-140
Kaplama asitle temizleme sıvıları	10
Televizyon tüpü üretimi	380-400
Baskılı devre plaka üretimi	1.65
Cam üretimi	0.43-100
Porselen emayeleme	2.9
Klor-Alkali tesisi	1.160
Maden Proses Suyu	0.018-0.098
Cephane tesisi	6.5
Organik tetraetil kurşun üretimi	126.7-144.8
İnorganik tetraetil kurşun üretimi	66.1-84.9
Kullanılmış mürekkep	94
Boya ve mürekkep formülasyonu	1-200
Boya üretimi	1.1-10
Pigment üretimi	0.2-843
Tekstil boyama	8.4
Çelik üretimi (vakumla gaz giderim prosesi)	0.47-1.39
Lastik Hortum Üretimi (Kurşun Kaplama Prosesi)	63
Dökümhaneler	7.7-170
Piston halka üretimi	94.6

Kurşunun $Pb(OH)_2$ şeklinde çöktürülmesinde optimum çökme pH değeri üzerinde literatürde farklı görüşler mevcuttur. Bir çalışmada Pb^{2+} 'nin $Pb(OH)_2$ şeklinde çöktürülmesinde optimum pH = 6 olduğu (Dean et al, 1972), diğer bir çalışmada ise optimum pH = 6-7 arasında olduğu (Patterson, 1985) ileri sürülmüştür. Bir metal kaplama işleminden oluşan atıksuların etkili kurşun gideriminin pH = 8.7-9.3 arasında gerçekleştiği, hatta yüksek pH lar bile (pH=10'un üzerinde)tavsiye edilmektedir (Patterson 1985). Tesis verileri ve teorik çözünürlük hesaplamalarının ikisi de en etkili $Pb(OH)_2$ çökmesinin pH=10 civarında meydana geldiğini göstermektedir(Patterson 1985).

Bu pH aralığında çıkış kurşun konsantrasyonunun 0.01-0.03 mg/L arasında değiştiği ifade edilmiştir. $Pb(OH)_2$ 'in optimum çökme pH değerinin sınırlı olduğu gözlenmiştir. Daha büyük pH değerlerinde ise $Pb(OH)_2$ 'in oluşum veriminin hızlı bir şekilde azaldığı deneysel olarak saptanmıştır. Ayrıca çökelti çamurlarından kurşunun geri kazanılabileceği rapor edilmiştir (Patterson, 1985).

Birçok çöktürülerek arıtım sisteminde, özellikle çöktürerek kurşun gideriminde iki önemli faktör ön plana çıkmaktadır. Kurşunun kimyasal çöktürme ile kurşun giderimini etkileyen bu önemli faktörler; kurşunun çözünürlüğü ve çöktürülen kurşunun çökebilirliğidir. Burada çıkış filtrasyonu uygulanmıştır. Bu iki faktörün etkisi Tablo 2.3 da görülmektedir.

Tablo 2.3 Kurşun Giderimi Üzerine pH'ının Etkisi

Çökelti Üst Fazı		Çözünür Konsantrasyon		
pH	Konsantrasyon (mg/L)	pH	(a) Pb (mg/L)	(b) Pb (mg/L)
5.2	107	-	-	-
-	-	6.3	24.6	1.30
--	-	6.6	1.10	-
7.1	37	7.1	-	0.035
-	-	7.4	0.131	0.025
-	-	7.6	-	0.040
8	11.9	8.5	0.055	0.075
9.2	10.7	9.4	0.215	4.10
10.5	2.9	10.50	0.150	-
10.8	1.5	10.80	-	8.36
11	4.2	-	-	-
11.6	8.9	-	-	-

*(a) İnorganik Karbon 2 mg/L 'den daha az

*(b) İnorganik Karbon 3-5 mg/L

Yapılan ilk çalışmada (Tablo 2.3) değişik pH 'lar da kurşunun çöktürülmesi incelenmiş olup, çökeltinin üstündeki duru fazdan alınan örneklerde kurşun analizi yapılmıştır. En düşük kurşun konsantrasyonuna pH=10.8 de (1.50 mgPb/L) rastlanmıştır (Patterson 1985). Aynı tablo üzerinde sonuçları verilen diğer bir çalışmada ise, değişik pH değerlerinde çözünür kurşun konsantrasyonları ölçülebilir karbonat varlığında tespit edilmiştir (Patterson 1985). Karbonat yoksa bu durumda Pb(OH)₂'in çökmesi mümkündür. Minimum çözünür kurşun pH= 8.50 de oluşur ve pH'ın yükselmesi ile artar. Ortamda düşük seviyelerde karbonun varlığından dolayı minimum çözülür kurşun konsantrasyonu pH=7.40 de meydana gelmektedir. Deneysel sonuçlar arıtım pH ve atıksu karbonat konsantrasyonu, ayrıca katı giderim verimi gibi kompleks etkileşimleri içeren gerçek arıtım tesis verilerini bir temel oluşturur. Sadece çöktürücü kullanılan bir tesiste düşük karbonatlı atıksuyun pH=10.5-11 de en iyi sonucu elde etmek mümkündür (Tablo 2.3). Aynı tesiste filtrasyon kullanılarak, pH=8.50 üzerindeki bir arıtımda en düşük kurşun konsantrasyonu elde edilmiştir. Eğer atıksu içerisinde düşük konsantrasyonlarda bile karbonat varsa optimum arıtım pH= 7-7.5 olarak önerilebilir. Sınırlı ve mümkün olan optimum pH da kurşunun çöktürülmesi, Pb(OH)₂ olarak özel bir problem teşkil eder. Çünkü atıksu içerisinde farklı optimum pH'larda bazı metallerin çökmesi söz konusudur. Bu problem ile ilgili farklı pH seviyelerinde işletilen tam ölçekli arıtım sistemlerinde elde edilen verileri içeren bir örnek Tablo 2.10'da verilmiştir.

Tablo 2.4 Çıkış Kurşun, Çinko ve Süspanse Katıların (SS) Arıtım pH'sı Üzerine Etkisi

Arıtım pH	Çıkış Konsantrasyonu, mg/l		
	Pb	Zn	SS
8.5	1.67	2.93	87
9.2	1.05	1.91	43
9.8	1.00	2.80	27
10.50	0.62	2.88	28

Tablo 2.4 incelendiğinde en iyi kurşun arıtımı ve en iyi süspanse katı (SS) gideriminin pH=10'un üzerinde meydana geldiği görülmektedir. Elde edilen bu

sonuçlar Tablo 2.1 deki verilerle uyum içindedir. Bundan dolayı yüksek pH larda çinko çöktürme verimi önemli bir şekilde etkilenmektedir. Birçok materyalin bulunduğu bir atıksudan en uygun metal giderme veriminin optimum pH değerlerinin de farklı olduğu görülmektedir. Birçok sınırlı deşarj sınırlamasından dolayı optimum pH da bile en iyi sonucu elde edecek şekilde arıtım sistemi optimize edilerek işletilmeye çalışılır.

Optimum olmayan pH 'da $Pb(OH)_2$ olarak çöktürerek giderimin etkisi bir kaplama durulama atıksuları arıtım sistemi sonuçları ile ortaya konulmuştur. Atıksular kesikli bir sistemde pH=7.7 de arıtılmış ve 8 saat çöktürme uygulanmıştır. Bu arıtım pH değerinde; giriş konsantrasyonu 98 mg/l den 39 mg/l ye indirilmiştir. pH= 5.5-8 arasında kireç ile arıtmada ortalama kurşun çıkış değeri 3 mg/l , pik deşarj değeri ise 100 mg/L olmuştur. Bu arıtım sonuçları optimum olmayan pH da işletilen proseslerin verimini gösteren bir örnek olup, etkili olmayan katı çöktürme verimini azaltmaktadır. Kısmi bir çözümdede; bazı tesislerde çıkış filtrasyonu ile indirgenen çıkış SS ile birleştirilir (Patterson,1985). Kararsız beraklaşırıcı verimi süresince bir filtrenin daha iyi çıkış kalite içeriği ve tamamen iyileşmesi sağlanır. Bir batarya üretim atıksuyunun doğrudan filtrasyonunu gösteren bir çalışmada filtre çıkış kurşun konsantrasyonu 0.03-0.08 mg/L arasında değişmektedir (Patterson,1985). Tam ölçekli bir radyatör üretim atıksu arıtım tesisi filtrasyonunda beraklaşırıcı çıkış kurşun konsantrasyonu 0.32-0.08 mg/l arasındadır (Knapp and Paulson, 1982)

Çözünmez $Pb(OH)_2$ şeklinde kurşunun çöktürülmesinde kostik kullanılmasına rağmen arıtmada kimyasal seçiminde kireç tercih edilir. Yapılan bir çalışmada NaOH (Kostik) ile kireç karşılaştırılmıştır (Patterson 1985). Aynı çalışmada $Pb(OH)_2$ çökmesinin kalsiyum iyonu konsantrasyonu artmasından etkilendiği ifade edilmiştir. pH=10.5'de bir arıtmada 25-375 mg/L $CaCO_3$ olarak kalsiyum konsantrasyonunun artması ile kalıntı kurşun 0.4-0.8 mg/L olduğu bulunmuştur.

Sekiz batarya üretim tesisinde oluşan atıksulardan kurşun gideriminde basit sedimentasyon uygulanmış, partikül kurşun gideriminin nispeten etkisiz ve çözülmüş kurşun giderimi veriminin de düşük olduğu görülmüştür (Patterson,1985). pH ayarlamasının yapıldığı beş tane tesisin dört tanesinde pH ayarlamasını takiben çöktürme uygulanmış elde edilen veriler Tablo 2.5'de verilmiştir. Arıtım tesis çıkış

kurşun konsantrasyon seviyelerine bakıldığında en iyi verimin alkali pH seviyelerinde ve uzun çökeltme zamanlarında meydana geldiği gözlenmiştir. Çökeltme zamanı etkisi E tesisinin veriminde açıkça göstermektedir. Çökeltme olmadığı için çok yüksek konsantrasyonda partikül kurşun içeriği çıkışta görülmektedir. E tesisinde en yüksek çözünür çıkış kurşununun bulunması pH ayarlamalı bir kompleks ajanı olarak NH_4OH kullanılmasından ileri gelmektedir. Kurşunun amonyum iyonu ile kompleksleşmesi çökeltme verimi etkisine engel olmaktadır. Tablo 2.11 deki tesisler içinde en iyi çıkışın, kostik ile $\text{pH}=7$ ye ayarlanması ve bu işlemi takiben 24 saatlik çökeltmenin uygulandığı C tesisinden elde edildiği görülmüştür.

Tablo 2.5 Batarya tesisleri Arıtım Uygulamaları ve Çıkış Kurşun Seviyeleri

Tesis	Arıtım Kimyasalı	pH	Çökeltme Süresi Saat	Çıkış Kurşun Konsantrasyonu (mg/L)		
				Çözünmüş	Partikül	Toplam
A	NaOH	5.5	1	0.60	1.00	1.60
B	Kireç	6.8	30	0.30	0.18	0.48
C	NaOH	7.0	24	0.02	0.02	0.04
D	Kireç	8.3	-- ^(b)	0.13	0.14	0.27
E	NH_4OH ^(a)	7.8	0	1.90	22.0	23.9

*^(a) pH ayarlamada susuz amonyum kullanıldı

*^(b) Berraklaştırıcıya ilave olarak lagünle iyileştirildi

Batarya atıksularından kurşunun karbonat şeklinde çöktürülmesi üzerine tesis çalışmaları yapımlı ve arıtım kimyasalı olarak Na_2CO_3 kullanılmıştır (Patterson 1985). Çökelmeye ilave olarak kum filtrasyonu uygulanmış ve bu durumda çıkış toplam kurşun ve çözünür kurşun konsantrasyonları sırasıyla 0.2-3.8 mg/L ve 0.1 mg/L olmuştur. Arıtım işlemi $\text{pH}=6.4-8.7$ dir. Kesikli ölçekteki çalışmalardan en iyi verim yani çıkış çözünür kurşun konsantrasyonu 0.05 mg/L olduğu $\text{pH}=8.5$ ve toplam karbonat alkalinitesinin (CaCO_3 eşdeğeri olarak) 200 mg/l olduğu durumda rastlanılmıştır (Patterson 1985). Bir dökümhane atıksularının arıtılabilirlik çalışmaları karşılaştırılmasında kireç için $\text{pH}=10-10.50$ arıtımda kireç +soda külü (50-500 mg/L Na_2CO_3) ile karşılaştırıldığında kireç+soda külü sisteminde berraklaştırıcı çıkış kurşun seviyelerinin yüksek olduğu görülmüştür. Fakat iki sisteminde filtre çıkış kurşun seviyelerinin eşit olduğu tespit edilmiştir (Patterson 1985). Bu iki sistemin çıkış verimleri karşılaştırılması Tablo 2.6 de görülmektedir.

Tablo 2.6 Dökümhane Atıksularından Kireç ve Kireç+ Soda Külü ile Kurşun Gideriminin Karşılaştırılması

Kurşun Atıksu mg/l	Kireç Sistemi	Kireç+Soda Külü Sistemi
Giriş	60.50	58.10
Berraklaştırıcı Çıkışı	1.80	2.40
Filtre Çıkışı	0.60	0.60

Çözünmüş kurşunun dolamit ile (Na_2CO_3 , MgCO_3) kurşun karbonat şeklinde çöktürülebileceği belirtilmiştir (Patterson 1985). Kurşun içeren atıksu kalsine edilmiş dolamit yatak boyunca proste filtre edilmiş, reaksiyona giren kurşunun çökeldiği görülmüştür. Dolamit filtreler; proste oluşan PbCO_3 'ın giderimi için su ile geri yıkanarak rejenere edildi. Dolamit deki magnezyum iyonun ortaya çıkması sonucu bir dereceye kadar kompleksleşme ile PbCO_3 çökeltmektedir. Yapılan bir çalışmada 150 mg/L 'de magnezyum seviyesinde CaCO_3 eşdeğeri olarak ifadesinde Pb(OH)_2 çökeltmesinin maksimum girişinin az olduğu görülmüştür (Patterson 1985).

Dolamit ile kurşun arasındaki reaksiyonun sonucunda çok az kurşunun çözüldüğü ve kurşunun PbCO_3 şeklinde çökeldiği bir kurşun madeni atıksularının arıtımından elde edilmiştir (Patterson 1985)

Kurşun dolamit yarıklarında toplanti ve maden tortuları dolamitin iç kısımlarında etki yapmaktadır. Maden tortuları öncelikle gerçekleştirilen atıksu çıkışı çöktürme ile kanala deşarj edilerek, dolamit ilavesiyle PbCO_3 şeklinde giderilecek şekilde reaksiyonu gerçekleştirilmiş olur. Mevcut şartlar altında atıksulardaki ağır metotlar atıktan önem vermeyecek şekilde $\text{pH}=7.5-8.2$ de çöktürme lagünlerinde çöktürülür. Klor alkali endüstrisi atıksularının arıtımında kireç + FeCO_3 kullanılması tavsiye edilmiştir (Patteson 1985) Bazı arıtlabilirlik çalışmalarından elde edilen sonuçlar Tablo 2.7 de verilmiştir.

Tablo 2.7 Kurşunun Sülfid Olarak Çöktürülerek Arıtımı

Arıtım İşlemi	Arıtım pH	
	(8.4-9.1) ^a	(9.9-10) ^b
Ham atıksu	578	468
Kireç, Berraklaştırıcı		
Toplam	12.1	35.5
Çözünür	6.1	5.1
Sülfid Berraklaştırıcı		
Toplam	8.5	11.4
Çözünür	5	5.1

*(a) Ortalama dört saat çalışma

*(b) Ortalama dokuz saat çalışma

Ham atıksuyun başlangıç pH=11.4-11.7 olup, karbonat alkanitesi de yüksektir. Asitlendirildikten sonra atıksu kireç ile nötralize edildi. Ve berraklaştırıcı da durultuldu. Kalıntı çözünür kurşun seviyeleri (Tablo 2.7), Tablo 2.3 da verilen karbonat sistemi ile ilgili sonuçlar ile uyum içerisinde. Kireç durultucu üst fazı daha sonra $PbCO_3$ ile arıtıldı ve berraklaştırıcı da çöktürüldü. Sülfid arıtımı çözünür kurşun giderimini artırmamaktadır. Toplam kurşun giderimi iyileşmekte, çöktürme süresinin artması ile sülfid arıtımının arttığı görülmektedir. Kurşun gideriminde Na_3PO_4 'ün kullanılabileceği ve $Pb_3(PO_4)_2$ şeklinde çöktürülerek giderilebileceği ifade edilmiştir (Patterson 1985). Kurşun fosfatın çözünürlüğünü arıtım pH'sı ve fosfat dozajı belirlemektedir. Genellikle bütün şartlardaki arıtmalarda pH=7 nin üzerinde ve 3.7 Na_3PO_4 '/lb kurşun olduğu belirtilmiştir. Ancak çıkıştaki fosfat, konsantrasyonları deşarj standartlarını aşmaktadır. pH=7.2-7.4 de Na_3PO_4 ile bir batarya atıksuyunun arıtımında toplam kurşun 0.2 -0.6 mg/l ve çözünür kurşun ise 0.1mg/L olduğu görülmüştür (Patterson 1985). Bir elektronik tüp üretim atıklarının fosfat ile arıtımının da kurşun arıtımına eş değer olduğu rapor edilmiştir(Patterson 1985). Tablo 2.8 de kurşun çöktürme ile arıtım maliyet karşılaştırması laboratuarda yapılan çalışmalardan elde edilen, sonuçlar verilmiştir. Na_3PO_4 ile pH=3 de tek bir kimyasal ile etkili bir şekilde arıtıldığı belirlendi ve çıkış kalıntı çözünür kurşun seviyesinin 0.1 mg/L olduğu tespit edilmiştir. Tasarım arıtım maliyetlerinin aşırı yüksek olduğu görülmüştür. Kireç ve kostik ile çöktürmeyi takiben berraklaştırıcı ve belki filtrasyon şeklindeki kurşun giderimi yani konvansiyonel arıtımı olabilir. İşletme maliyeti (100-200\$/1000 gal) olduğu sonucuna varılmıştır.

Tablo 2.8 Kurşun Atıksu Arıtım Kimyasal ve Maliyetlerinin Karşılaştırılması

Arıtım Kimyasalları (a,b)	Optimum Dozaj (g/l)	Arıtım pH	Kalıntı Çözünür Kurşun (c) (mg/l)	Arıtım Maliyeti \$/1000
Kireç	2.8	10.2	0.20	0.52
Kostik	2.91	8.9	0.50	1.93
Soda Külü	6.40	7.1	2.50	3.84
Na ₃ PO ₄	12	7	0.10	14.22
Kostik+ Na ₃ PO ₄	1.5+1	8.5	0.02	2.84

*(a) Atıksuyun başlangıç pH=1.6, Kurşun Konsantrasyonu=380 mg/l

*(b) Kireç=\$=0.0221/lb, NaOH = 0.0798\$/lb, Na₃PO₄= 0.1420 \$/lb, Na₂PO₃= 0.072\$/lb

2.2.2. Kuagülasyonla Kurşun Giderme

Bir tetraetil kurşun tesisi atıksuyu arıtımı incelenmiş, çözeltilde inorganik kurşun tuzları içeren ve kolloidal, organik kurşun tuzlarının olduğu ve çıkış atıksuyunun alkali olduğu ifade edilmiştir (Patterson, 1985). PH=8-9 arasında ayarlanmış ve kireç ilavesi ile inorganik kurşun çökelmiştir. Koagülant olarak demir sülfat ilavesiyle çökelmeye yardımcı olarak kullanılmıştır. Arıtma çıkışına sedimantasyon tankı ilave edilmiştir. Sedimantasyon tankından alınan kurşun çamuru bir filtrede susuzlaştırılmış ve bir kurşun curuf rafinerasyonu ile geri kazanılmıştır.

İnorganik ve organik kurşun içeren atıksuların oluşturduğu bir tetraetilkurşun üretim prosesi iki kategoride ele alınmıştır (Patterson 1985). Çöktürme ile katı kurşun ve kurşun oksit şeklinde tutularak geri kazanılır. İnorganik kurşun atıksuları (66.1 mg/L) Fe⁺² ve Fe⁺³ sülfat koagülasyonu ile etkili bir şekilde arıtılmıştır. 13.3 mg/L ve 84.9 mg/L konsantrasyonlarda organik ve inorganik kurşun içeren atıksuların birlikte arıtımının etkili olmadığı belirtilmiştir. Çıkıştaki kurşunun eser-1.4 mg/L ve giriş organik kurşunun büyük olduğu ifade edilmiştir. Kesikli ölçekte bir arıtım prosesinde organik kurşun çıkışı değerlendirilmiştir. Organik kurşun bileşiklerinin kuvvetli bir katyon değiştirici reçine ile etkili şekilde giderildiği görülmüştür. 126.7-144.8 mg/L aralığındaki organik kurşunun 0.020-0.53 mg/L'ye kadar giderildiği rapor edilmiştir. İyon değiştirici reçine üzerine adsorblanan organik kurşun bileşiklerinin kostik soda ile rejenerasyonu gerçekleştirilmiştir. Rejenerant 45

dakikada 95°C’de klor gazının enjekte edildiği bir reaktörde toplanmıştır. Organik kurşun bileşikleri tamamen inorganik kurşun bileşiklerine dönüştürülmüştür. Son arıtım tesis çıkışında toplam kurşun 1 mg/L’nin altına düşürülmüştür. Bu işlemi takiben organik kurşun giderimi gerçekleştirilmiştir (Patterson 1985).

Bir tetraetil tesisi kurşunlu atıksularının arıtımı üzerine yapılan bir çalışmada inorganik kurşunlu atıksuların benzer arıtım etkileri ifade edilmiştir (Patterson 1985). Üretim prosesi çıkışındaki kurşun konsantrasyonu 45 mg/L olup FeSO₄ ilavesiyle pH=10.4-10.8’de çöktürmeyle 1.7 mg/L’ye düşürülmüştür. Kurşun çamurundan kurşun; ekstrakte edilerek geri kazanılmış ve geriye döngüsü sağlanmıştır. Atıksu arıtım yatırım maliyeti toplam tesis maliyetinin %4.2’ni teşkil etmektedir. Atıksu arıtımında kurşun gideriminin yanı sıra çökebilir katı ve klor kontrolü de yapılmıştır.

Aynı şekilde bu arıtım bir kontrol su temininden kurşun giderimi içinde yapılmıştır (Patterson,1985). Kireç ve FeSO₄ suda kurşunu çöktürmek için ilave edilmiştir. Terkedilmiş bir maden yakınından temin edilen sudaki kuagüle olan kurşun filtre edildi. Pilot tesis çalışmaları Tablo 2.15 ’de gösterilmiştir. Fe₂(SO₄)₃ arıtım pH=6’da yapılmış olup; kurşun gideriminde kireç ile çöktürmeyle gideriminde elde edilen sonuçlara yakın değerler saptanmıştır. Proses koagülasyon, çökeltme ve filtrasyondan oluşmaktadır. Bu tesis çalışmalarında etkili bir katı giderimi gözlenmiştir. Başlangıç kurşun konsantrasyonu 5 mg/L olup, iki kattan oluşan bir ortamda filtre edildi. Tablo 2.9’daki veriler çökeltme+filtrasyon ile kurşunun başarılı bir şekilde giderildiğini göstermektedir.

Tablo2.9 Çöktürme ve Çökeltme+Filtrasyon ile Kurşun Giderimi

Arıtım Kimyasalı	Arıtım pH	Çıkış Kurşun Konsantrasyonu, (mg/L)	
		Çökeltme	Filtrasyon
Fe ₂ (SO ₄) ₃ (45 mg/L Fe)	6	0.25	0.030
Kireç(260mg/L+ Fe ₂ (SO ₄) ₃ (20 mg/L Fe)	10	0.25	0.029
Kireç (600 mg/L)	11.5	0.20	0.019

pH=6.8-7 akım koagülasyonunda kurşun 17 de 1.3 mg/L'ye düşürülmüştür. Akım ile yapılan diğer bir çalışmada akım dozajının artması ile kurşun gideriminin arttığı ifade edilmiştir. 50 mg/L akımda çıkış kurşun konsantrasyonu 1.3 mg/L iken, 200 mg/L'de ise 0.7 mg/L olmuştur (Patterson 1985).

Tablo2.10 Literatürde Yeralan Kurşun Giderim Prosesleri ve Verimleri

Aritım Prosesi	Aritım pH	Kurşun Konsantrasyonu (mg/L)		
		Giriş	Çıkış	%Giderim
İyon Değişirme	5-5.2	0.1	0.01	90
İyon değişirme *	--	0.055	0.0015	97.3
Kireç+Çöktürme	8.3	126.7-	0.020-	99.9
		144.8	0.053	
	7.1	11.7	0.27	97.7
	8.2	0.91	0.19	79.1
	--	1.2	0.15	87.5
	--	30	1	96
	--	6.5	0.1	98.5
	7.7	0.31	0.1	97
Kireç+8 saat çöktürme	7.7	0.31	0.1	97
Kireç+30 saat çöktürme	6.8	98	39	40
Kostik(NaOH)+1 saat çöktürme	--	--	0.48	--
Kostik(NaOH)+24 saat çöktürme	5.5	--	1.6	--
NH ₄ OH	7.8	--	0.04	--
Kireç+Fe(SO ₄) ₃ +Filtrasyon*	10	5	23.9	95
Kireç+Çöktürme+Filtrasyon*	11.50	5	0.25	99.4
	9.5	0.9-4.6	0.029	96
	9.5	0.9-4.6	0.20	99.6
Kostik(NaOH)+soda külü*	9-9.5	5	0.019	82-99
Na ₂ CO ₃ + Filtrasyon*	6.4-8.7	10.20-70	0.11-0.21	83-93
Na ₃ PO ₄ +Filtrasyon*	7.2-7.5	3-5	0.10-0.17	95
Fe ₂ (SO ₄) ₃ +Çöktürme+Filtrasyon*	6	5	0.01-0.03	99.4
	6	5	0.2-3.6	96.4
FeSO ₄ +çöktürme	10.4-			
	10.8	45	0.2-0.6	96.2

2.2.3.Diğer Prosesler

Organik ve inorganik kurşunun iyon değişimiyle etkili bir şekilde arıtıldığı ifade edilmiştir (Patterson 1985). Cephane endüstrisi arıklarının arıtımı üzerine yapılan bir çalışmada, kurşun çöktürme ile 6.5 mg/L'den 0.1 mg/L'ye düşürülmüştür. Fosforik asit tipi bir reçine ile çıkış pH=5-5.2 olan iyon değişim sistemiyle arıtımda çıkış kurşun konsantrasyonu 0.01 mg/L'ye indirgenmiştir (Patterson 1985). Diğer bir çalışmada çıkış kurşun konsantrasyonu 0.002 mg/L olmuştur (Patterson 1985). Kuvvetli bir katyon değiştirici reçine ile organik kurşunun 100 mg/l2den 0.5 mg/L'ye düşürüldüğü rapor edilmiştir (Patterson 1985).

Aktif karbon ile organik kurşunun başarılı bir şekilde giderilebildiği, bunun tam ölçekli bir sistemde uygulanması yapılmıştır (Patterson 1985). Bir laboratuvar çalışmasında aktif karbon ile 6 mg/L'den 0.4 mg/L'ye düşürülmüştür (Oho, 1970). Diğer bir çalışmada ise aktif karbon ile organik kurşun gideriminin %58-96 oranında olmuştur (Patterson 1985). Kurşun içeren atıksuların arıtımı konusundaki bilgiler Tablo 2.10 da özet olarak verilmiştir. Kireç veya dolomit ile çöktürme ve çökeltme, atık çamur veya kurşunun geri kazanımının iyon değişiminin prosesinin etkili olduğu görülmüştür. Çöktürmeyi takiben çökeltmede arıtım verilerinin tam ölçekli sistemler için %99 olduğu gözlemlenmiştir. Filtrasyon ile çıkış kurşun seviyeleri daha da düşmektedir. Uzun çökeltme tank kalış süresi(1 gün veya daha büyük) filtre verimlerinin aynı olduğu görülmüştür.

3. ELEKTROKİMYASAL ATIKSU ARITIM PROSESLERİ

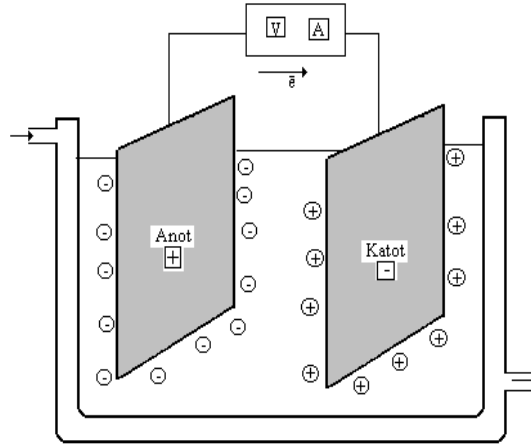
Bu çalışmanın esas konusunu oluşturan elektrokimyasal prosesin iyi bir şekilde tanımlanması gerekmektedir. Bundan dolayı aşağıda elektrokimyasal arıtım proseslerine girmeden önce temel prensipler açıklanmıştır:

3.1. Elektrokimyasal prosesin esasları

Elektrokimyasal tepkimeler, elektrolitten hareket eden iyonik bileşiklerin anotta ve katotta yükseltgendiği veya indirgendiği heterojen iyon transferi tepkimeleridir. Anot ve katotta genellikle metal, karbon veya bir yarı iletken elektrot kullanılmaktadır (Scott, 1995). Bir elektroliz hücresinin şematik olarak görünüşü Şekil 3.1 'de (Scott, 1995), anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar ise Tablo 3.1 'de verilmiştir (Pletcher and Walsh, 1990). Bir elektroliz işleminin gerçekleşebilmesi için; anot ve katot arasında bir bağlantı ve elektroliz çözeltisinde belli bir iletkenlik (anyon ve katyonlar) olması gerekir.

Tablo 3.1. Elektrokimyasal redoks reaksiyonları (Scott, 1995)

Anot reaksiyonları	Katot reaksiyonları
<ul style="list-style-type: none"> •Anot elektron verir •Anotta yükseltgenme olur •Anotta çözünme olur ($Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$) •Anyonlar anotta toplanır •Anolit bölge oluşur •Anotta oksijen çıkışı gözlenir: $2H_2O + 4e^- \rightarrow O_2(g) \uparrow + 4H^+$ •Ortamda klorür iyonu var ise anotta klor çıkışı gözlenir: $2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_{2(g)} \uparrow$ 	<ul style="list-style-type: none"> •Katot elektron alır •Katotta indirgenme olur •Katotta birikme olur ($Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$) •Kasyonlar katotta toplanır •Katolit bölge oluşur •Katotta hidrojen çıkışı gözlenir: $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(g) \uparrow + 2OH^-$ •Ortamdaki çözünen gaz indirgenir: $O_{2(g)} \uparrow + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$



Şekil 3.1. Bir elektrokimyasal hücrenin şematik görünümü (Pletcher and Walsh, 1990)

Elektrokimyasal prosesleri çevre kirlilik problemlerini önlemede ve çözümede ön plana çıkaran esas kriterleri ise aşağıdaki şekilde özetleyebiliriz (Scott, 1995):

Çok yönlülük: Elektrokimyasal prosesler birçok çevre probleminin çözümünde doğrudan veya dolaylı olarak kullanılabilir. Elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme sonucu, çözeltilerin derişiklendirilmesi 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 (termal yanma gibi). Düşük elektriksel akım dağılımları, voltaj düşmeleri ve yan reaksiyonlardan dolayı oluşan güç kayıplarını minimize etmek için uygun elektrot ve hücre dizaynları ile enerji verimleri artırılabilir. Böylece klasik sistemlere göre daha az enerji tüketimi ortaya çıkmış olacaktır.

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

Cevreye uyum: Elektrokimyasal proseslerde ana reaktif elektrottur. Prosesle genellikle çok fazla ekstra reaktifler gerekmemektedir. İlave olarak bu proseslerin

birçoğunun yüksek seçicilik özelliğinden dolayı ikincil ürünlerin oluşumu gözlenmemektedir.

Maliyet tesirliliği: Elektrokimyasal ekipmanın üretimi, işletilmesi ve kontrolünün tasarlaması 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 (Scott, 1995; Pletcher and Walsh, 1990);

$$q = \int (I dt) \quad (3.1)$$

(3.1) reaksiyonu ile tanımlanır. Yukarıdaki eşitlikte çözünen metalin (mol olarak) miktarı Faraday kanunu ile ifade edilirse (Scott, 1995; Pletcher and Walsh, 1990);

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

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 olarak tanımlanır (Scott, 1995; Pletcher and Walsh, 1990):

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

Bu eşitlikte; q_p : oluşan ürünün harcadığı yük ve q_T : toplam harcanan yük değerini ifade etmektedir. Oluşan ürün veya harcanan reaktantın 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 (3.4) eşitliğinde yerine yazılırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir.

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

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 şeklinde ifade edilir.

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

3.2. Elektrokimyasal atıksu arıtım prosesleri

Elektrokimyasal atıksu arıtım proseslerini birbirinden ayıran en önemli özellik kirleticilerin giderilmesini sağlayan elektrokimyasal prosesin şekli ve yapısıdır. Bu durumu belirleyen kullanılan elektrotların özellikleridir. Elektrokimyasal atıksu arıtımında en çok elektrooksidasyon (EOx), elektroflotasyon (EF) ve elektrokoagülasyon (EC) prosesleri kullanılmaktadır. Bu prosesler birlikte veya ayrı olarak bir sistem içerisinde olabilir. Atıksuda bulunan kirleticiler bu prosesler ile okside, adsorbe veya reaktör yüzeyinde birikerek ayrımı sağlanmaktadır.

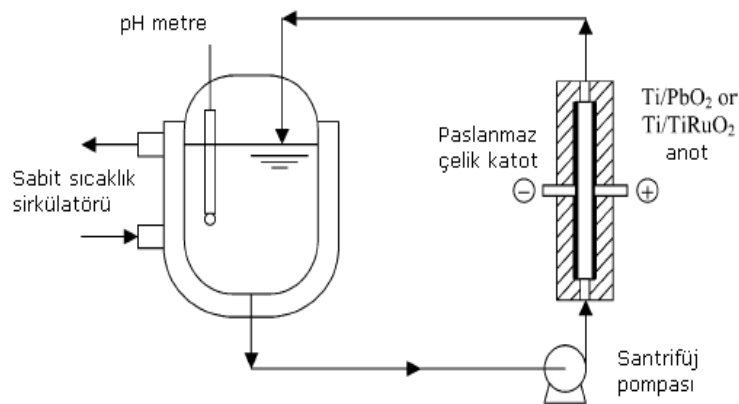
Elektrooksidasyon ve elektroflotasyon proseslerinde ortama karşı dayanıklı çözünmeyen inert metal veya metal alaşımlarından yapılmış elektrotlar (Ti/Sn, Ti/Ru, Pt/Ti/Ir, çelik gibi) kullanılmaktadır (Rajeshwar *et al.*, 1994; Szpyrkowicz *et al.*, 1995; Vlyssides *et al.*, 2001). EOx 'da elektrokimyasal olarak oluşan OH• radikali ile organik maddelerin oksidasyonu olmaktadır. Elektroflotasyonda ise oksidasyondan ziyade çıkan gazlar (O₂ ve H₂) yardımıyla kirleticilerin reaktör yüzeyinde toplanarak ayrılması sağlanır. EC 'da 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. EC prosesinde kirleticilerin kısmen de EOx gerçekleşmez. EC 'nun diğer proseslerden farkı ortamdan kirletici gideriminin oksidasyon, koagülasyon ve flotasyon olayları birlikte olabilmektedir. Ancak EC prosesinde kirleticilerin oksidasyonu pek açık olmayıp, ortam şartlarına bağlıdır.

3.2.1. Elektrokoksasyon (EOx) prosesi

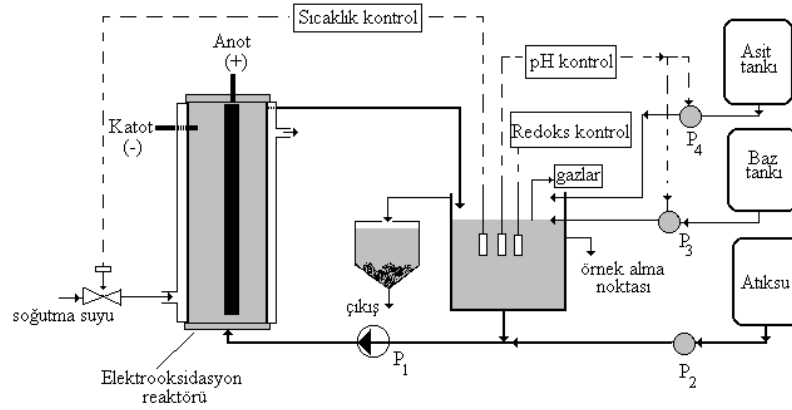
Çözünmeyen metal/metal oksit elektrotlar (Pt/Ti, Ti/Ru/Ir, Ni/Ti/Ga, çelik gibi) ile ortamdaki kirleticilerin okside olduğu proses elektrokoksasyon prosesi olarak bilinir. EOx 'da en iyi sonuçların metal oksit anotlarla alındığı belirtilmiştir (Szpyrkowicz *et al.*, 1995; Rajeshwar *et al.*, 1994). RuO₂, Co₃O₄ ve MnO₂, titanyum bazı üzerine tatbiki ile oluşturulan anotun diğer anotlara göre daha iyi katalitik aktivite göstermektedir. Bununla beraber, kurşun ve grafit anotların da çok iyi sonuçlar vermektedir. Bazı anot elektrotların renk ve KOI giderim verimleri Tablo 3.2 'de verilmiştir (Scott, 1995; Rajeshwar *et al.*, 1994; Yokovlev *et al.*, 1988). Elektrotların bulunduğu ortam çok önemli olup, iki tip oksidasyon söz konusudur. Bunlar anodik (direkt) ve dolaylı (indirekt) oksidasyondur. Laboratuar ve pilot ölçekte bir EOx sistemi sırasıyla Şekil 3.2 ve Şekil 3.3 'de gösterilmiştir.

Tablo 3.2 Bazı anot elektrotlarının renk ve KOI giderim sonuçları (Scott, 1995; Rajeshwar *et al.*, 1994; Yokovlev *et al.*, 1988)

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



Şekil 3.2. Deri sanayi atıksularının EOx ile arıtımı (Panizza and Cerisola, 2004)

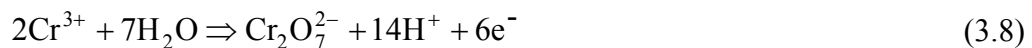


Şekil 3.3. Tekstil atıksularının EOx ile arıtımı (Vlyssides *et al.*, 2000)

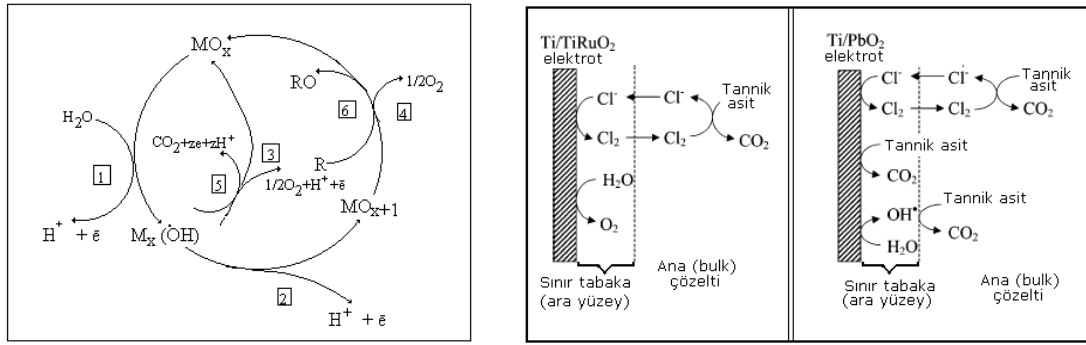
Elektrokimyasal dönüşüm, toksik biyolojik olarak parçalanamayan kirleticilerin biyolojik olarak parçalanabilir organik bileşiklere dönüştürülmesi olup, EOx 'dan sonra biyolojik arıtım gerekebilir. Elektrokimyasal ayrıştırma ise CO₂ ve H₂O açığa çıkmaktadır. Bu durum Şekil 3.4 'den de görülmektedir. Bu konu ile ilgili yapılan bir çalışmada; 1,4 benzokinon içeren çözeltilerden Ti/IrO₂ anot elektrotlar kullanıldığında toksik olmayan ve biyolojik ayrışabilirliği kolay alifatik organik bileşikler oluşurken, Ti/SnO₂ anot elektrotlar kullanıldığında ise CO₂ ve H₂O açığa çıktığı ifade edilmiştir (Pulgarin *et al.*, 1994). Anodik oksidasyon ile atıksulardaki istenmeyen organik bileşiklerin EOx, elektrokimyasal dönüşüm ve ayrıştırma şeklinde gerçekleşmektedir (Şekil 3.4).

Anodik oksidasyon ile organik maddelerin tam oksidasyonu bazen gerçekleşmemektedir. Kirleticilerin anodik oksidasyonu doğrudan elektrotlarda yükseltgenme reaksiyonları ile gerçekleşmektedir. Yüksek molekül ağırlıklı organiklerin tam oksidasyonu için daha fazla elektron ve enerji gerekeceği için prosesin yatırım ve işletme maliyeti artacaktır.

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

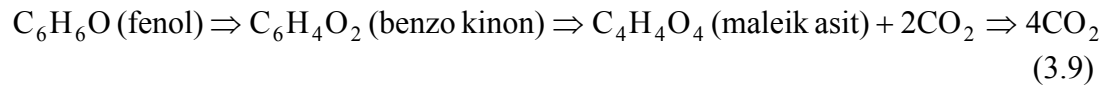


Anodik oksidasyona bir diğer örnek olarak fenolün sulu ortamdaki oksidasyonu verilebilir (Scott, 1995).



(a)Organik bileşiklerin EOx (Vlyssides *et al.*, 2004) (b) Tannik asitin EOx (Panizza and Cerisola, 2004)

Şekil 3.4. Elektrokimyasal dönüşüm veya parçalanmanın şematik görünümü



İndirekt (dolaylı) oksidasyonda ise; ortamda bazı kimyasal maddeler bulunması veya dışarıdan sisteme ilave edilmesi halinde elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda oksitleyici ajanlar şeklinde (Cl_2 , ClO_2 , O_3 , O^* , OH^* , $ClOH^*$, H_2O_2 , O_2 , H_2 , CO_2 gibi) türler oluşmaktadır. O^* , OH^* ve $ClOH^*$ 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 (Vlyssides *et al.*, 2000; Vlyssides and Israilides, 1997).

Atıksu içerisindeki organik bileşiklerin doğrudan (direkt) EOx hızı anodun katalitik aktivitesi, uygulanan akım yoğunluğu ve anodun aktif noktalarındaki organik bileşiklerin difüzyon hızına bağlıdır. İndirekt veya anodik oksidasyon hızı ise sıcaklık, pH ve atıksu çözeltisi içindeki ikincil oksidantların difüzyon hızına bağlıdır. Atıksu içindeki kirleticilerin elektrooksidasyonu anodik elektrokimyasal prosese dayandırılmaktadır. Çünkü ikincil oksitleyici bileşikler atıksu içindeki organik bileşiklerin CO_2 ve H_2O 'ya tamamen parçalanmasını sağlayamayabilirler.

Bir çok araştırıcı asidik çözeltilerde; O₂, serbest klor ve belki bir miktar O₃, ve doğrudan oksidasyon prosesindeki klor oksitler gibi ikincil oksitleyiciler ortaya çıkmaktadır (Vlyssides *et al.*, 2000; Chen *et al.*, 2000(a)). Orta alkali çözeltilerde ise klorür, klor gazına ve hipoklorit, klorür iyonuna iyonuna dönüşmektedir. Bunun yanısıra O₂, bir miktar H₂O₂ ve belki O₃ oluşabilir. Oluşan bu reaksiyonlar aşağıda ifade edilmiştir:



Kuvvetli alkali çözeltilerde kararlı klorat anyonu, ClO₃⁻ oluşumundan dolayı klorür klor gazı ve klorür iyonlarına indirgenen bir çevrim söz konusudur. Bu yüzden EOx 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.

Yüksek klor iyonu içeren bir tekstil atıksuyunun Ti/RuO₂, Ti/Pt ve Ti/Pt/Ir elektrotlar ile direkt veya indirekt elektrooksidasyonu sonucunda organik türlerin oksidasyonunda oldukça etkili olduğu görülmüştür. Başlangıç 6330 mg/L klor konsantrasyonu ve 960 mg/L KOI içeriğine sahip atıksu 60 dak. 'lık elektrooksidasyon süresi sonucunda Ti/RuO₂, Ti/Pt ve Ti/Pt/Ir elektrotlar kullanılarak arıtılmış olup, sırasıyla %92, 87.5 ve 85.2 KOI giderimi elde edilmiştir (Naumezyk *et al.*, 1994).

İki ucunda grafit anot ve katot elektrotların bulunduğu cam boru içine yerleştirilen grafit Raschig halkalarından ibaret iki kutuplu damlatmalı bir reaktörde anotik oksidasyonla Congo Red ve Xiron Blau 2RHD boya çözeltilerinden renk giderimi yapılmıştır. Congo Red başlangıç boya çözelti konsantrasyonu 10, 20 ve 30

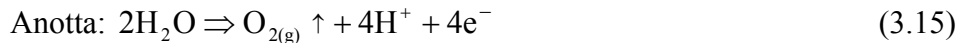
mg/L olduğu durumlarda renk giderim verimi ve enerji tüketimi sırasıyla %92 (143 kWh/kg enerji tüketimi), %93 (75 kWh/kg), %94 (57 kWh/kg) gerçekleşmiştir. Xiron Blau 2RHD boya çözelti konsantasyonu 20, 30 ve 40 mg/L için ise sırasıyla, %96 (67 kWh/kg enerji tüketimi), %97 (46 kWh/kg), %97 (31 kWh/kg) bulunmuştur (Öğütveren *et al.*, 1992(b)).

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) anotta klor gazı açığa çıkmasına yol açtığı; ortam pH 'sına göre, pH 1.50 'de Cl₂, pH 4.0-7.0 arasında ise HOCl ve pH 10 'da OCl⁻ kirleticileri oksitleyici klor türleri ortaya çıkmaktadır. Buna göre bir EOx 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 (Chen *et al.*, 2000(a); Öğütveren *et al.*, 1992(c)). Boyar maddeler için EOx 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 tatmin edici olmadığı, yükseltgenme basamağı mekanizması tam olarak açıklanamamıştır. Yükseltgenme hızının öncelikle kullanılan anot materyalinden etkilendiği ifade edilmiştir.

İdeal bir EOx prosesinde, arıtma veriminin yüksek, yeni teknolojilere uyumu açık olması ve en önemlisi arıtım sonucu oluşan ürünlerin hiçbirinin toksik olmaması gerekir. Kirleticilerin EOx 'dan oluşacak ikincil ürünlerin biyolojik ayrışabilirliğinin mümkün olmasının yanısıra uygun deşarj standartlarını da sağlaması gerekmektedir (Scott, 1995).

3.2.2. Elektroflotasyon (EF) prosesi

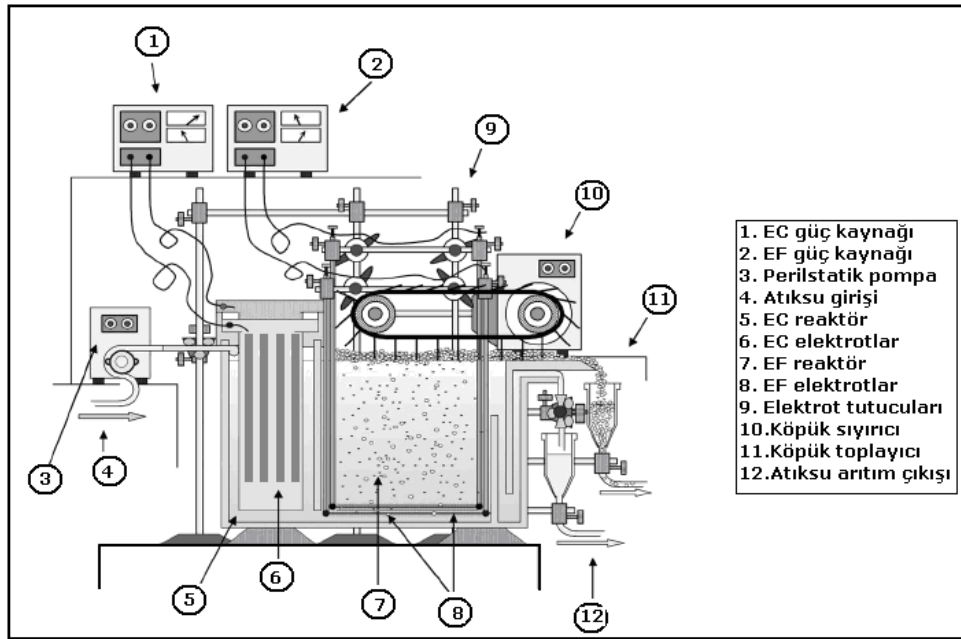
Atıksu arıtımında en fazla kullanılan elektrokimyasal arıtım proseslerinden bir diğeri elektroflotasyondur (Gao *et al.*, 2005; Chen *et al.*, 2002; Chen *et al.*, 2000(b); Fukui and Yuu, 1984). Elektroflotasyon, elektrolitik şartlara göre oluşan gaz kabarcıkları (H₂, O₂ gibi) tarafından koloidal partiküllerin adsorplanarak su yüzeyine doğru hareket ederek toplanması işlemidir (Şekil 3.5 ve Şekil 3.6). Bu gazların oluşum reaksiyonları aşağıda verilmiştir:



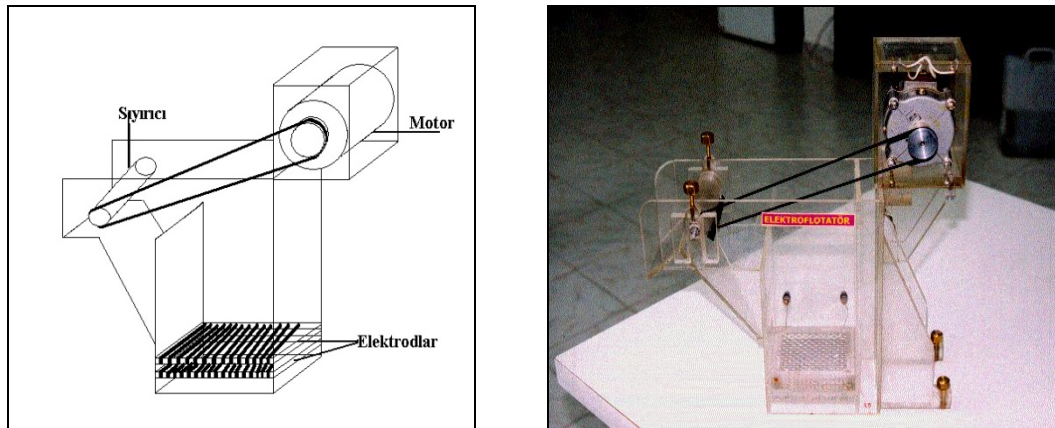
Oldukça yüksek dispersiyona sahip bu kabarcıklar 5-100 µm çapındadır. Elektrot yüzey alanına bağlı olarak kabarcıkların sayısı 10-20 milyon/cm² arasında değişmektedir (Müller, 1992; Matis and Zouboulis, 1995; Kobya *et al.*, 2001; Romanov *et al.*, 2000). Bu işlemin yapıldığı reaktörlere elektroflotatör adı verilmektedir. Elektroflotatör yüzeyinde toplanan yumaklar köpük sıyrıcılar yardımıyla sıyrılarak filtrasyona gönderilir. EF 'nın verimi; oluşan kabarcıkların hacmine ve sayısına, oluşan kabarcıkların boyutu ise; akım yoğunluğu, elektrot cinsi ve şekline bağlıdır. Akım yoğunluğunun, elektrot materyali, pH ve sıcaklık değiştirilerek kabarcıkların sayısı ve büyüklüğü kontrol edilebilmekte olup, bu sayede EF 'nın hızı arttırılabilmektedir (Romanov *et al.*, 2000).

Su içindeki katı süspansiyonların, yağların, emülsiyonların ve koloidal partiküllerin ve diğer organik maddelerin ayrılması deşarj edilecek atık suyun BOI değerinin düşürülmesinde başlıca işlemdir. Flokülasyon kimyasallarının (Fe³⁺ 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 biraraya toplanmasına yardımcı olur.



Şekil 3.5. Bir EC-EF prosesinin şematik görünümü (Casqueira *et al.*, 2006)



Şekil 3.6. Bir laboratuvar EF reaktörünün görünümü (Romanov *et al.*, 2000)

Partikül yoğunluğundaki değişim sonucu, disperse partiküller flokülör 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 (DAF) veya elektroflotasyon ile oluşturulan ince gaz kabarcıkları ile çözümlenebilir. EF, 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 biraraya gelme olasılığı artırılmış olunur. Bu durumda ayırma verimi ve etkinliği artırılır. EF 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. EF hücrelerinin kapasiteleri genelde yüksek olmayıp, maksimum arıtma oranı 150 m³/h civarındadır (Pletcher and Walsh, 1990).

EF; yağ-su emülsiyonları, metal kaplama atölyeleri, mandıra, konserve, yemek üretim, çiftlik, kağıt, lokanta, tekstil, boya, kimya, deri endüstri atıksularının arıtımında kullanılmaktadır. Gemi sintine ve güverte atıksularının arıtımında da 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 (Matis and Zouboulis 1995; Müller, 1992).

Dispers Blue 56 boya çözeltisi ve tekstil boyama atıksularından EF ve EC işlemi aynı reaktörde gerçekleştirilmiş olup, 10 mA/cm² akım yoğunluğunda alüminyum elektrotlar kullanıldığında %93 'lük bir renk giderme verimi elde edilmiştir. Aynı reaktörlerde tekstil atıksuyu için EF 'da 15 mA/cm² akım yoğunluğunda %85 'lik renk giderimi elde edilirken, elektroflotokoagülasyonda ise 10 mA/cm² akım yoğunluğunda ise alüminyum elektrotlar kullanıldığında %94 'lük bir giderme verimi elde edilmiştir (Öğütveren *et al.*, 1992(a)).

3.2.3. Elektrokoagülasyon (EC) prosesi

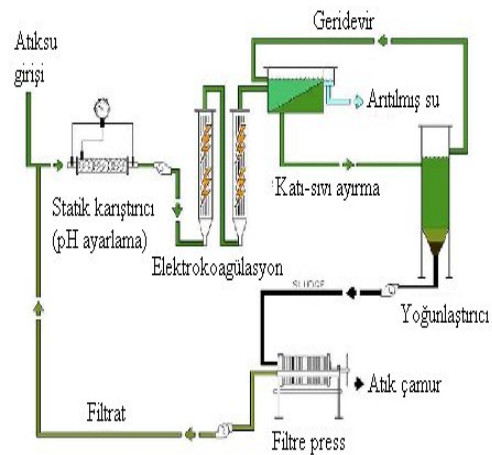
EC ile atıksu arıtımı ilk olarak 1889'da İngiltere'de önerilmiştir (Matteson *et al.*,1995). Daha sonra ABD 'de 1909 'da demir ve alüminyum elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyon ile atıksuların arıtımı ile ilgili bir patent alınmıştır. Büyük ölçekte EC ile içme sularının arıtımı 1946'da ABD'de ilk olarak uygulanmıştır. Bu metotta alüminyum anotlar kullanılarak elektrokimyasal hidrolize ile alüminyum hidroksit flokları oluşturulur. Elektroliz ile oluşan flokların çökmesi veya sedimantasyonu 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 kaliteye arıtılmış suyun elde edilmesi sonuçların ümit verici olduğunu göstermiştir. Kimyasal koagülasyon prosesi ile karşılaştırıldığında yüksek başlangıç yatırım maliyetinden dolayı o yıllarda pek kabul görmemiştir. Son zamanlarda, atıksu arıtım deşarj çıkışlarına getirilen sınırlamalardan dolayı EC yeniden gündeme gelmiştir. 1972 'de EC ile gıda endüstrisi atıksuları arıtılmıştır. Bu çalışmada; EC çözünmüş hava flotasyonu ile yapılan kimyasal dozlama ile karşılaştırılmıştır. Her iki proseste de flok oluşumu söz konusu olup, EC 'de daha hızlı yoğun bir floklaşma gözlenmektedir. EC 'deki düşünce kültürlerden mikroorganizmaların ve atıksudan çözünmüş maddeler ve protein giderimine uygulanmıştır (Matteson *et al.*, 1995). 1980 'de Rus bilim adamları atıksuların farklı metotlar ile arıtımını inceleyerek EC ile bu konudaki düşüncelere yeni bakış açıları getirmişler ve yağ-su karışımlarından yağı gidermişlerdir. Alüminyum elektrotlar kullanıldığında istenmeyen çökeltilerin oluşumu yukarıdaki çalışmaların ortak görüşüdür. EC 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. EC'de bundan dolayı demir elektrotlar daha fazla tercih edilmektedir. Çünkü çöp deponi alanlarında ağır metal kirliliği ortaya çıkabilir. EC 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.

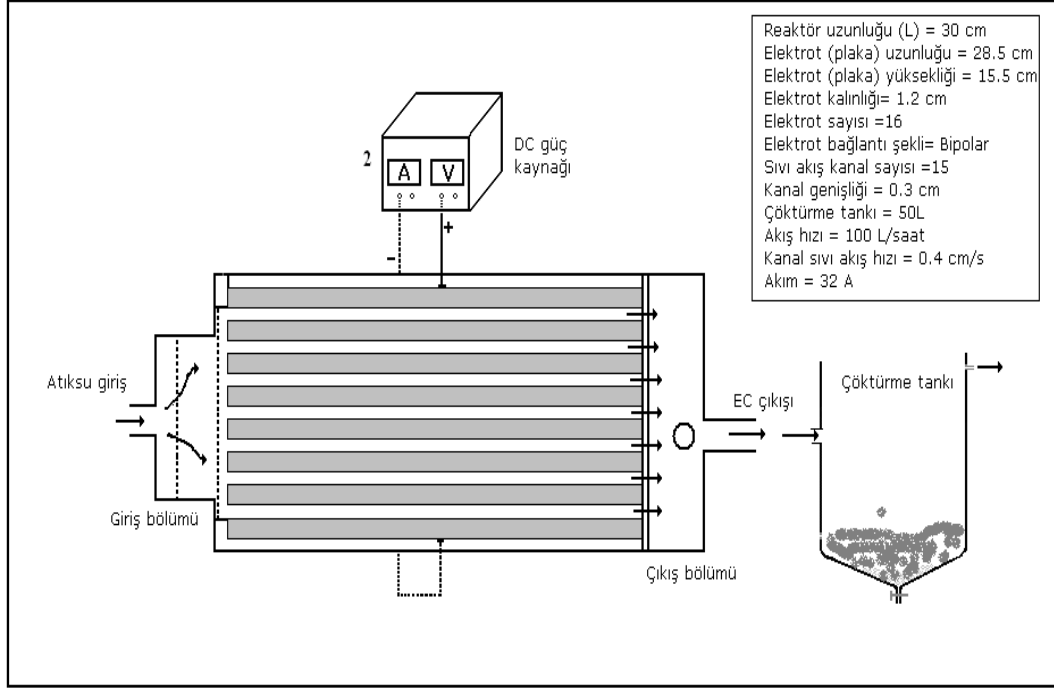
EC proseslerinde genellikle doğru akım (DC) ve doğru akım güç sağlayıcıları kullanılmaktadır. 1980 'li yılların başında alternatif akım kullanan EC sistemleri üzerine çalışmaların yapıldığı görülmektedir. Özellikle maden endüstrisinde oluşan kömür partikülleri ve süspanse killerin stabilitesi yani kararlılığının kırılmasında alternatif akımlı EC sistemi kullanılmıştır (EPA, 1993). 20. yüzyılda atıksuların arıtımında EC 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, boya, maden sanayi atıksuları, organik madde içeren sızıntı suları, lokanta, flor giderimi, tekstil, sentetik deterjan ve maden üretim işlemleri atıksularının arıtımında kullanılır.

EC 'de anot olarak çözünen demir veya alüminyum elektrotlar kullanılması halinde bu elektrotlar çözünerek çözeltiliye 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.

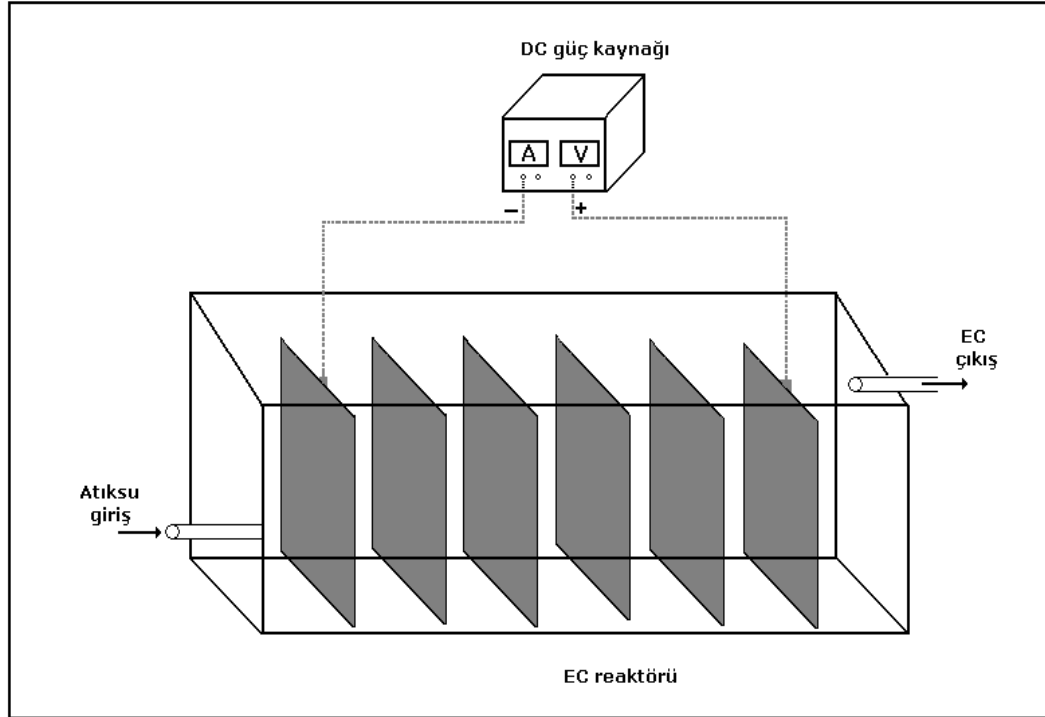
Yirminci yüzyılda atıksuların arıtımında EC prosesinin kullanım düşüncesi sınırlı iken, özellikle son 20 yıl içerisinde popülaritesi ve etkinliği özellikle Avrupa ve Güney Amerika ülkelerinde kullanımının arttığını görmekteyiz. Bununla birlikte son zamanlarda atıksulardaki kirleticilere getirilen kısıtlamalar nedeniyle EC 'nın kullanımına olan ilgi artmıştır (Mollah *et al.*, 2001). EC son 15 yılda gelişmiş ülkelerde endüstriyel atıksuların arıtımı için kullanılmaya başlandı (Scott, 1995). EC 'da alüminyum (Al) ve/veya demir (Fe) anot olarak kullanılır. Anot ve katotlarda oluşan hidroliz reaksiyonları tarafından alüminyum veya demir hidroksit flokları ortaya çıkar. Bu şekilde üretilen floklar hızla çökerek veya flotasyonla yüzeyde toplanarak atıksulardaki kirleticilerin giderimine neden olurlar. Bu arada EC yüksek ilk yatırım maliyeti, onun diğer arıtma teknolojileri kadar yaygın kullanımını engellemiştir. Bu ilgi EC 'nin bir çok su ve atıksu için basit ve verimli bir arıtma metodu olduğundan (Chen, 2004; Mollah *et al.*, 2001). EC 'da kullanılan bazı reaktörler ve prosesler Şekil 3.7, Şekil 3.8 ve Şekil 3.9 'de gösterilmiştir. Atıksu arıtım işlemlerine göre elektrokoagülasyon prosesinin avantaj ve dezavantajları ortaya konulmuş olup, bu durum sırasıyla Tablo 3.3 ve Tablo 3.4 'de özetlenmiştir (Mills, 2000; Mollah *et al.*, 2001; Chen, 2004). Ayrıca bazı endüstriyel atıksuların EC ile arıtım sonuçları Tablo 3.5 'de gösterilmiştir.



Şekil 3.7. EC prosesi ile ilgili reaktör ve arıtım sisteminin şematik görünümü



Şekil 3.8. Bir EC reaktörü ve özelliklerinin şematik görünümü



Şekil 3.9. BP-S bağlı bir EC reaktörünün şematik görünümü

Tablo 3.3. Elektrokoagülasyonun avantajları (Mills, 2000; Mollah *et al.*, 2001; Chen, 2004)

EC 'nin avantajları:

- Basit ekipmanlar ve işletme şartları gerektirir.
- Aritım 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 koloidal 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 olunur.
- Elektroliz sırasında üretilen gaz kabarcıkları kirleticileri çözelti yüzeyine taşıyabilir, daha kolay ayrılmaları sağlanır.
- Elektrokoagülasyon hücresi içindeki elektrodlar 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 (Mills, 2000; Mollah *et al.*, 2001; Chen, 2004)

EC dezavantajları:

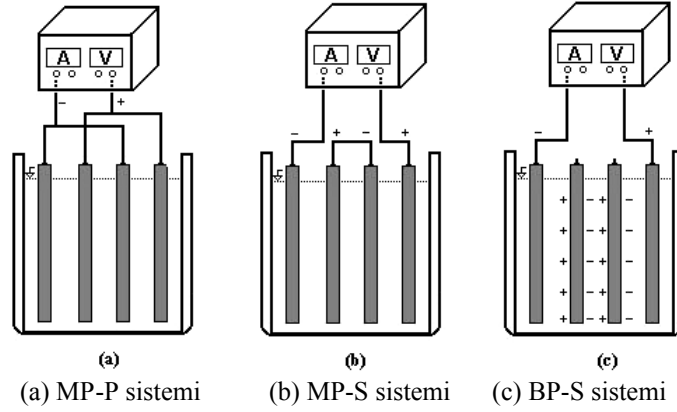
- Çözünen 'harcanan elektrot' ların düzenli olarak yenilenmesi gerekmektedir.
- Bazı yerlerde elektrik kullanımı pahalı olabilir.
- Katot üzerinde geçirimsiz bir film tabakası oluşumu prosesin verimliliğini düşürebilir
- Atıksu çözeltilerinin yüksek iletkenliğe sahip olması gerekir.
- Bazı durumlarda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

Tablo 3.5. Bazı endüstriyel atıksuların elektrokoagülasyon ile artım sonuçları

Atıksu tipi	Optimum proses şartları			Elektrot	Giriş	KOI	İşletme maliyeti (\$/m ³)	Kaynaklar
	Akım yoğunluğu A/cm ²	pH	İşletme süresi (dak.)	tipi	KOI (mg/L)	giderimi (%)		
Alkol distilasyon işlemi atıksuları	20	5.2	180	Fe	4750	15	6.32	Yavuz, (2007)
Alkol distilasyon işlemi atıksuları	182	4.8	60	Al	14555	76		Kanan <i>et al.</i> , (2006)
Süthane atıksuları	0.6	7.0	1	Fe	18300	98		Sengil and Ozacar, (2006)
Patates cips üretim atıksuları	300	4-6	40	Al	2200-2800	62		Kobyas <i>et al.</i> , (2006(a))
Pasta ve yemek üretim proses atıksuları	18.2	4.0	60	Al	7500	80		Roa-Morales <i>et al.</i> , (2006)
Gıda proses atıksuları	18.2	4.0	30	Al	2500-23000	88		Barrera-Diaz <i>et al.</i> , (2006)
Zeytinyağı üretim atıksuları	75	4-6	25	Al	30.000	76		Adhoum and Monser, (2004)
Zeytinyağı üretim atıksuları	20	6.2	30	Al	48500	52		Inan <i>et al.</i> , (2004)
Zeytinyağı üretim atıksuları	20	6.2	30	Fe	48500	42		Inan <i>et al.</i> , (2004)
Yumurta üretim proses atıksuları	80	5.0	35	Al	4200	92		Xu <i>et al.</i> , (2002)
Tavuk mezbahane atıksuları	150	2.0	25	Al	27500	93		Bayramoglu <i>et al.</i> , (2006)
Tavuk mezbahane atıksuları	150	2.0	25	Fe	27500	85		Bayramoglu <i>et al.</i> , (2006)
Lokanta (resturant) atıksuları	30-80	6-10	90	Al	606-4240	84-99		Chen <i>et al.</i> , (2000(a))
Maya üretim proses atıksuları	70	7.0	50	Fe	2485	69		Kobyas and Delipinar, (2008)
Maya üretim proses atıksuları	70	6.5	50	Al	2485	71	Kobyas and Delipinar, (2008)	
Tekstil atıksuları	30	5.0	15	Al	2031	63	0.40 Bayramoglu <i>et al.</i> , (2007)	
Tekstil atıksuları	30	7.0	15	Fe	2031	65	0.25 Bayramoglu <i>et al.</i> , (2007)	
Kağıt hamuru ve kağıt üretim atıksuları	55.6	7.0	60	Fe	2050	80	Mahesh <i>et al.</i> , (2006)	
Karışık endüstriyel atıksular	45.5	4-8	60	Al	800-2500	51-88	Linares-Hernandez <i>et al.</i> , (2007)	
Sigara endüstrisi atıksuları	10.9	7.2	85	Fe	1180	60	Bejankiwar, (2002)	
Kimyasal polishing atıksuları	93	7.3	30	Al/Fe	500	85	Lai and Lin, (2003)	

3.2.3.1. Elektrokoagülasyonun teknolojisi

En basit bir EC reaktörü, bir elektrolit içine daldırılmış bir anot ve bir katottan oluşmaktadır. Çözünen anot ve katot elektrotlar bir güç kaynağına bağlanır. Bu durumda anotta oksidasyon olacağından anot materyali elektrokimyasal olarak çözünecektir. Bu arada katot ise pasivasyona maruz kalacaktır. 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) elektrokimyasal reaktörler oluşturulabilir. Çift anot ve katottan ibaret paralel bağlı bir monopolar elektrokoagülasyon reaktörü Şekil 3.10 'da görülmektedir (Bayramoğlu *et al.*, 2007; Eyvaz *et al.*, 2006; Ge *et al.*, 2002; Mameri *et al.*, 2001; Mameri *et al.*, 1998).



Şekil 3.10. EC prosesi elektrot bağlantı şekillerinin şematik görünümü (Bayramoğlu *et al.*, 2007; Eyvaz *et al.*, 2006; Ge *et al.*, 2002; Mameri *et al.*, 2001; Mameri *et al.*, 1998)

Şekil 3.10(a) 'den monopolar paralel bağlı EC sistemden de (MP-P) görülebileceği gibi iki adet paralel iletken metal plaka paralel elektrotları oluşturmaktadır. Bu elektrotlar bir güç kaynağına bağlanmaktadır. Bu güç kaynağı üzerinden EC reaktöründeki akım ve voltaj değeri ayarlanır ve dijital olarak okunmaktadır. EC reaktörlerindeki iletken metal plakalar tükenen elektrotlar (sacrificial anodes) olarak bilinmektedir. Anot elektrotların çözünmesi veya tükenmesi anotun çözünme potansiyeli düşmekte ve sonuçta katodun pasivizasyonu minimize olmaktadır. Çözünen anot tipleri Fe, Al gibi çeşitli metallere yapılabilir.

Tek kutuplu (monopolar) elektrotların seri bağlanması (MP-S) ile Şekil 3.10(b) 'de gösterilen EC reaktörü ortaya çıkmaktadır. Şekilden de görülebileceği gibi herbir 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. Seri bağlı EC 'da ortama verilecek akımın geçmesi için daha yüksek bir potansiyel fark uygulamak gerekmektedir. Çünkü seri bağlı EC reaktörlerinde direnç daha yüksektir. Bu yüzden reaktör içinde her yerde akım aynı değerdedir.

Bir diğer EC reaktöründe ise elektrotlar paralel çift kutuplu (bipolar) olarak (BP-S) bağlanmaktadır (Şekil 3.10(c)). Bir güç kaynağına bağlı monopolar anot ve katot elektrot arasına birbiri ile bağlantısı olmayan çözünen anot elektrotlar yerleştirilmiştir. Bu EC reaktör şekli, prosesin kullanım ve işletim kolaylığı amacıyla düzenlenmiştir. EC reaktöründeki sıvı çözeltiye elektririk akımı uygulandığında, ortadaki çözünen bağımsız anot elektrotların bir yüzü anot diğer yüzü katot gibi davranmaktadır (Mameri *et al.*, 2001; Mameri *et al.*, 1998). Böylece elektrokimyasal arıtım esnasında elektrodların pozitif tarafında anotik 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 kolloidal maddelerle birleşip EF ile reaktör yüzeyine çıkan floklar oluşmaktadır. Ayrıca, elektriksel alandan dolayı sudaki kolloidal partiküller, yağlar veya diğer bileşiklerin ayrılması da sağlanmaktadır. EC 'da 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.

EC reaktörlerinde doğru akım (DC) veya alternatif akım (AC) uygulanmaktadır. Doğru akım elektrokoagülasyon (DC) teknolojisinde; oksitlenmeden dolayı anot bozunmakta, diğer taraftan ise katotta su pasivizasyona neden olan bir oksit tabakası oluşmasıdır. Bu olay elektrokoagülasyonda verim

kaybına sebep olmaktadır. EC reaktöründe çözünen paralel plaka elektrotlar eklenerek doğru akım kayıpları bir ölçüde küçültülür. Bazı EC işleminde alternatif akım tercih edilmektedir (Mollah *et al.*, 2001).

3.2.3.2. Elektrokoagülasyonun teorisi

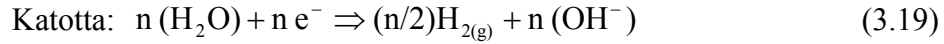
EC 'da anot olarak çözünen demir veya alüminyum elektrotlar kullanılması halinde bu elektrotlar çözünerek çözeltiliye Al^{3+} ve Fe^{2+} , Fe^{3+} iyonları vermekte olup, bu iyonlar sudaki hidroksil iyonları ile birleşerek çok az çözünen $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$ gibi metal hidroksitler oluşturmaktadır. EC anında oluşan metal hidroksit partiküllerinin adsorpsiyon özellikleri çok yüksektir. Çözelti sistemlerinin elektrokimyasal proses mekanizması oldukça kompleksdir. Prosesde genellikle EC, EF ve EOX olmak üzere üç önemli mekanizmanın birlikte meydana geldiğine inanılmaktadır (Moreno-Casillas *et al.*, 2007; Canizares *et al.*, 2006; Canizares *et al.*, 2005; Holt *et al.*, 2002; Gürses *et al.*, 2002; Jianga *et al.*, 2002). Elektrokimyasal proseste anotta yükseltgenme, kattotta ise indirgenme olacaktır. EC prosesinde genellikle ard arda üç aşamanın olduğu kabul edilmektedir (Şekil 3.11).

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

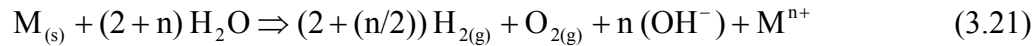
Kirleticilerin destabilizasyon mekanizması, partikül süspansiyonu ve emülsiyon kırılması aşağıdaki şekilde tanımlanır:

- 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.

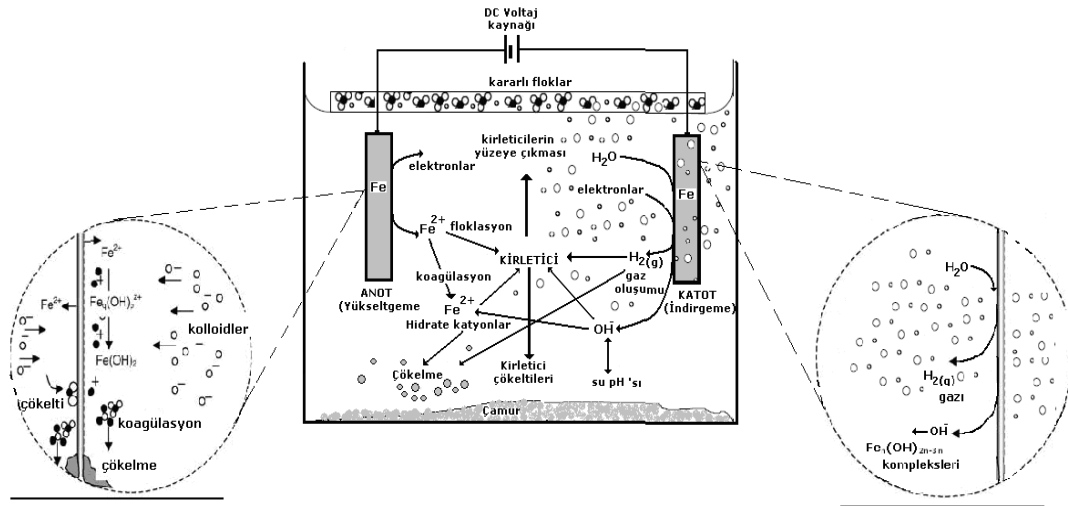
EC 'nın mekanizması, ortamın kimyasal özelliğine ve iletkenliğine bağlıdır. Ayrıca pH, ortamdaki kolloidal partiküllerin boyutu ve kimyasal türlerin konsantrasyonu gibi özellikler de EC prosesi üzerine etki etmektedir. EC 'da Al ve Fe elektrotlar en çok tercih edilen ve kullanılan elektrot materyalleridir (Chen, 2004; Mollah *et al.*, 2001; Chen *et al.*, 2000(a)).



Toplam reak.:



Elektrokimyasal proseste anot olarak kullanılan metal M(s): Fe veya Al ifade eder.



Şekil 3.11. Elektrokoagülasyonun oluşum mekanizması (Canizares *et al.*, 2005; Holt *et al.*, 2002)

Eğer elektrotlar arası potansiyel oldukça yüksek ise atıksuda bulunan organik bileşikler Cl^{-} veya H_2O doğrudan oksidasyonu gibi anotta (3.18) ve (3.11) gibi ikincil reaksiyonlar gözlenecektir. pH 3.0-4.0 daha büyük değerlerinde ise bir dizi reaksiyonlarıyla (3.12) ve (3.13) reaksiyonları meydana gelmektedir (Adhoum and Monser, 2004; Chen *et al.*, 2000(a))

Alüminyum elektrotlar ile EC: EC 'da 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 Şekil 3.12 'de verilmiştir. Tabloda gösterilen reaksiyonlardan da görüleceği gibi

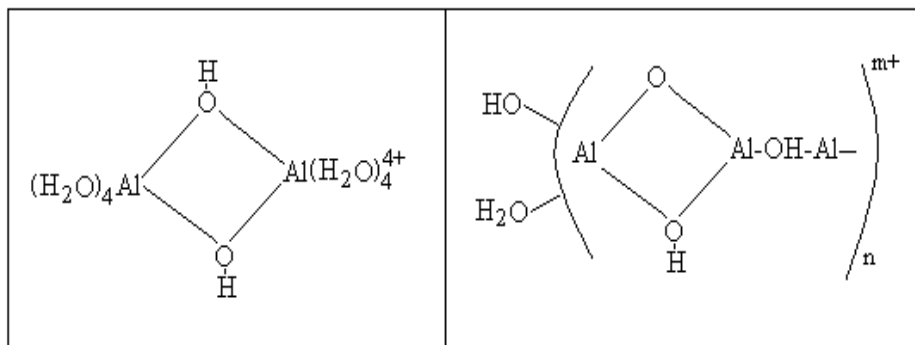
sudaki hidroksil iyonları elektrotlardan çözünmüş olan Al^{3+} iyonları ile birleşerek ortamın pH değerine göre komplekslerin oluşumuna yol açacaktır (Benefield *et al.*, 1982; Metcalf&Eddy, 1991).

Alüminyum anodun elektrolitik çözeltideki ürünleri düşük pH da katyonik tek moleküllü Al^{3+} ve $Al(OH)_2^+$ gibi türlerdir ki bunlar uygun pH değerlerinde önce $Al(OH)_3$ 'e ve sonuçta aşağıdaki reaksiyonlara göre $Al_n(OH)_{3n}$ 'e polimerleşirler. pH 6.30 'de 0.03 mg/L minimum bir çözünürlüğe sahip olup, daha asitik ve bazik pH değerlerinde bu çözünürlük artmaktadır (Holt *et al.*, 2002). EC 'da Al elektrotlar kullanıldığında iki tür mekanizma oluştuğu ifade edilmektedir (Mollah *et al.*, 2001):

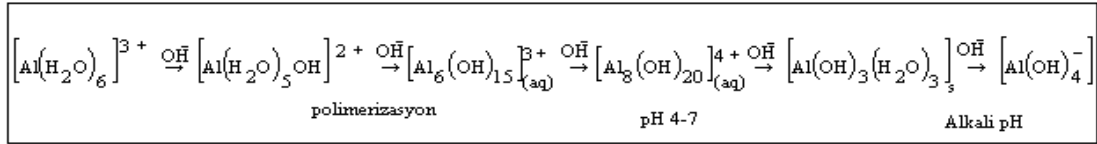
Tablo 3.6. Al elektrotlar kullanılması durumunda oluşan EC mekanizmaları

Anot ve katot reaksiyonları	
Anot:	$Al_{(s)} \Rightarrow Al_{(aq)}^{3+} + 3e^-$
	$Al_{(aq)}^{3+} + 3H_2O \Rightarrow Al(OH)_3 + 3H^+$
	$n Al(OH)_3 \Rightarrow Al_n(OH)_{3n}$
Katot:	$6H^+ + 3e^- \Rightarrow 3H_{2(g)}$

Bununla birlikte sulu ortamın pH değerine bağlı olarak $Al(OH)^{2+}$, $Al_2(OH)_2^{4+}$ ve $Al(OH)_4^-$ gibi diğer iyonik türler sistemde mevcut olabilir. Örneğin, dimetrik ve polimerik Al^{3+} hidroksi komplekslerinin yapısı Şekil 3.12 de gösterilmiştir (Gürses *et al.*, 2002; Mollah *et al.*, 2001; Rebhun and Lurie, 1993).

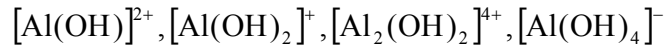


Şekil 3.12. Elektrokogülasyonda oluşacak polimerik Al türleri (Gürses *et al.*, 2002; Mollah *et al.*, 2001; Rebhun and Lurie, 1993)

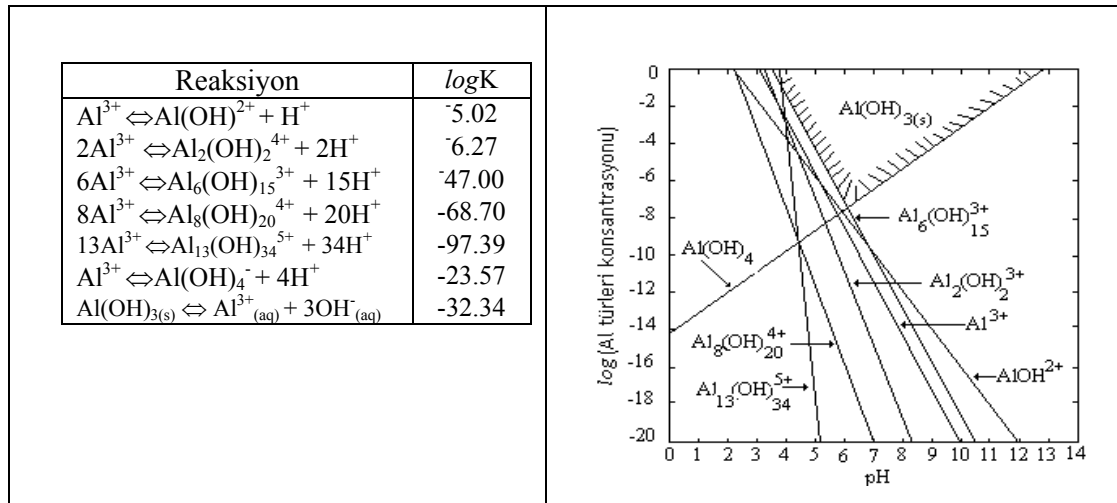
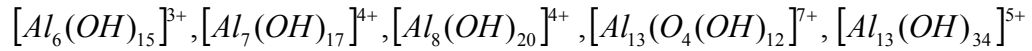


Oluşan polimerik Al türleri aşağıda verilmiştir:

Monomerik alüminyum türleri:



Polimerik alüminyum türleri:



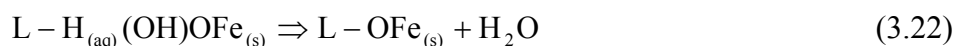
Şekil 3.13. Sulu ortamda oluşan alüminyum kompleksleri ve pH ilişkisi

Demir elektrotlar ile EC: 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 $\text{Fe}_n(\text{OH})_{2n-3n}$ 'e polimerleşirler. EC 'da Fe elektrotlar kullanıldığında iki tür mekanizma oluştuğu ifade edilmektedir (Mollah *et al.*, 2001):

Tablo 3.7. Fe elektrotlar kullanılması durumunda oluşan EC mekanizmaları (Mollah *et al.*, 2001)

EC mekanizma	Anot ve katot reaksiyonları
Mekanizma 1.	<p>Anot: $4\text{Fe}_{(s)} \Rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + 8e^{-}$</p> <p>$4\text{Fe}^{2+} + 10\text{H}_2\text{O} + \text{O}_{2(g)} \Rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 8\text{H}^{+}$</p> <p>Katot: $8\text{H}^{+} + 8e^{-} \Rightarrow 4\text{H}_{2(g)}$</p> <p>Toplam reak. : $4\text{Fe}_{(s)} + 10\text{H}_2\text{O} + \text{O}_{2(g)} \Rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 4\text{H}_{2(g)}$</p>
Mekanizma 2.	<p>Anot: $\text{Fe}_{(s)} \Rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^{-}$</p> <p>$\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^{-} \Rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$</p> <p>Katot: $2\text{H}_2\text{O} + 2e^{-} \Rightarrow \text{H}_{2(g)} + 2\text{OH}^{-}$</p> <p>Toplam reak.: $\text{Fe}_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_{2(g)}$</p>

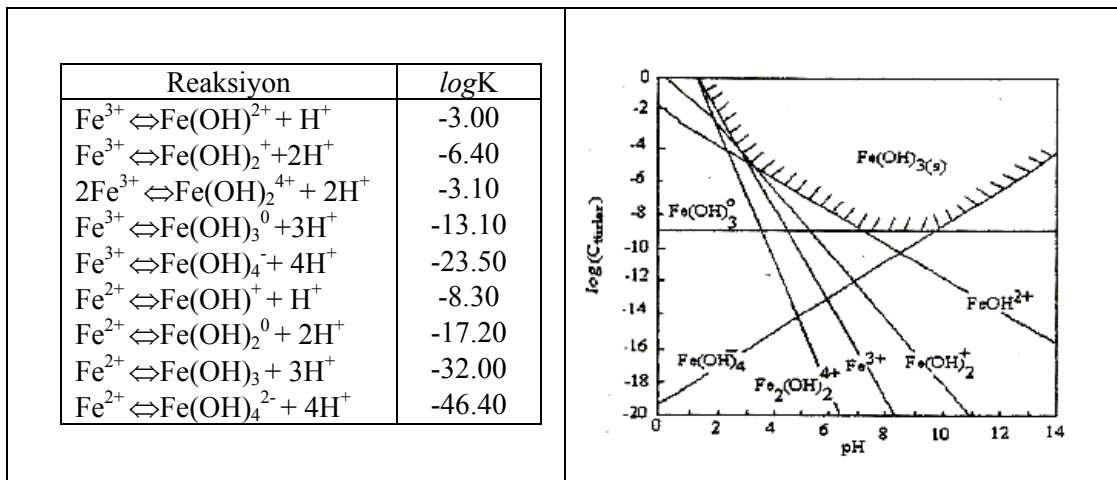
Elektrostatik çekicilik veya kompleksleşme ve takip eden koagülasyon yoluyla atıksudan kirleticileri ayıran $\text{Fe}(\text{OH})_n(s)$ akıntıda jelatinimsi bir süspansiyon oluşturur. Yüzey kompleksleşme modunda kirletici $\text{Fe}(\text{OH})_n(s)$ 'a kimyasal olarak bağlanan bir ligand gibi davranır (Mollah *et al.*, 2001).



Aynı zamanda Fe^{3+} katyonlarının prehidrolizi su arıtımı için reaktif halkaların teşkiline sebep olur. Bu oksî-hidroksi demir katyonları için yapısal modeller literatürde ifade edilmiştir (Mollah *et al.*, 2001).

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. Fe elektrotlar ile ilgili proses basamakları Tablo 3.6 'de 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 EC 'nu oldukça kolay anlaşılır uygulamalardır. Polimerik Fe^{3+} ve Al^{3+} tarafından kompleks ve ağır metallerin adsorpsiyonu rapor edilmiştir. Fe^{3+} iyonlarının su arıtımında flokülasyon kimyasalı olarak avantajı alüminyuma göre toksik etkisinin olmamasıdır. EC 'da çok sık kullanılan çözünen Fe elektrotların sulu ortamda oluşturacağı Fe-hidroksi

kompleksleri önemlidir. $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4]^{2+}$, ve sonuçta ise; $\text{Fe}(\text{OH})_3$ veya $\text{Fe}(\text{OH})_2$ oluşacaktır. Sulu ortamda Fe^{3+} 'in oluşturduğu hidroksil kompleksleri ve bu komplekslerin oluşum sabitleri Şekil 3.14 'de verilmiştir (Benefield *et al.*, 1982; Metcalf&Eddy, 1991). Şekilden hidroksil iyonları elektrotlardan çözünmüş olan Fe^{3+} iyonları ile birleşerek ortamın pH değerine göre Fe-hidroksi komplekslerinin oluştuğu görülmektedir (Benefield *et al.*, 1982).



Şekil 3.14. Sulu ortamda Fe^{3+} ve Fe^{2+} oluşturduğu kompleksler ve pH ilişkisi (Benefield *et al.*, 1982)

Tablo 3.8. EC prosesinde Fe elektrot kullanımı durumunda proses basamakları

EC Fe elektrot kullanımı durumunda proses basamakları	Anot	Katot
(a) Tek adımlı proses b) İki adımlı proses İlk olarak Fe^{2+} , daha sonra anot potansiyeline göre Fe^{3+} oksitlenir. İkinci adım anotta olacak, fakat sulu fazdaki diğer oksitleyicilerin varlığı ile oluşacaktır. Bu reaksiyon O_2 'nin varlığına bağlıdır.	$\text{Fe} \Rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^-$ ($E^\circ = -0.04$ V) $\text{Fe} \Rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ ($E^\circ = -0.44$ V) $\text{Fe}^{2+} \Rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ ($E^\circ = 0.77$ V) $\text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^+ \Rightarrow 4\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$ (asidik çözeltilerde) $\text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow 4\text{Fe}^{3+} + 4\text{OH}^-$ (bazik çözeltilerde)	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{OH}^-$ (asidik çözeltilerde) $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}$ (bazik çözeltilerde) Zamanla katodik çözelti bazik olacak ve uygulanan akım OH^- iyonlarını anota doğru harekete zorlayacak; anota yakın bölgede pH ana çözeltiden çok daha yüksek olacak ve sonuçta $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oluşacaktır. $(\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \Rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3)$

3.2.3.3. EC üzerine elektrik yükünün (charge loading) etkisi

EC mekanizması oldukça kompleks olup; genellikle elektrokoagülasyonun yanı sıra olası üç mekanizma: elektroflotasyon, elektrooksidasyon ve adsorpsiyon sözkonusudur. Bu mekanizmaların hepsi akım yüküne oldukça bağlıdır. Elektrik yükünün (Q_e) kesikli bir EC prosesinde atıksudan kirleticilerin giderimi üzerine akımın etkisi şeklinde ifade edilir.

$$Q_e = \frac{n I t}{V} \quad (3.23)$$

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

$$Q_e = \frac{n I}{Q_L} \quad (3.24)$$

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

3.2.3.4. EC üzerine iletkenlik (elektrolit) konsantrasyonunun etkisi

Arıtmada çözeltinin iletkenliği elektrokimyasal prosesler için önemli bir faktördür. Çünkü böyle prosesler elektrot yüzeyinden çözeltilere ve çözeltiler içinde heterojen iyon transfer reaksiyonlarına dayanmaktadır (Ögütveren *et al.*, 1992(a)). Elektrolit konsantrasyonu artmasıyla atıksu iletkenliğinin değişimi EC prosesinde enerji tüketimini etkileyecektir. EC prosesinin voltajı ve enerji tüketimi iletkenlik ile değişir. Atıksu iletkenliği (mS/cm veya μ S/cm) arttıkça EC prosesinde elektrotlar arası potansiyel (V) ve enerji tüketimi azalır. EC prosesinde atıksuyun iletkenliği belli bir değerde ohmic direnci sınırlamak için yeterli olması gerekir.

EC ile lokanta atıksularına NaCl ilave edilerek iletkenlik 443-2850 $\mu\text{S}/\text{cm}$ arasında değiştirilerek artılmış olup, KOI (>%85) ve yağ-gres (>%99) giderim veriminin iletkenlik artışıyla değişmediği saptanmıştır (Chen *et al.*, 2000). Diğer bir çalışmada ise Fe elektrotlar kullanılarak tekstil atıksularının EC 'da arttığı bulunmuştur (Lin and Peng, 1994).

Reaktif Red RB 133 tekstil boyasının EC çalışmalarında çözelti iletkenliğinin 250-2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ aralığındaki artışla birlikte renk giderme veriminde düşüş, 2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 'nin üstündeki iletkenlik değerlerde bu düşüşün bir dengeye vardığı ve iletkenlik artışıyla elektrotlar arası potansiyelin düştüğü ifade edilmiştir (Can, 2002). İletkenlik 250 'den 4000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 'e artarken elektrotlar arası potansiyelin 31.9 'dan 3.4 V 'a azaldığı ve bunun sonucu anotik oksidasyonun azaldığı ve renk giderme veriminin düşmesine neden olduğu gözlenmiştir. İletkenlik artışıyla tekstil atıksularından renk ve organik bileşiklerin gideriminin de elektrokimyasal oksidasyon önemli bir rol oynadığı bilinmekte olup, EC prosesinde anotta kısmen elektrokimyasal oksidasyonun gerçekleştiği ifade edilmektedir (Scott, 1995; Lin and Peng, 1994).

NaCl ilavesi uygun bir seviyede atıksuyun elektiriksel iletkenliğini artırmak için gereklidir. Enerji tüketimi hücre voltajı ile doğru orantılı ve sıvı dirençliliği ile artar. Makul fiyatı, orta seviyede düşük toksisitesinden NaCl kullanılır ve klor türleri tükenen anot yüzeylerinde inhibisyon olayını önler (Calvo *et al.*, 2003; Donini *et al.*, 1994). Yüksek yağ içeriğine sahip atıksuyun (55000 mg/L KOI, 12000 mg/L SS ve pH 6.7) EC ile arıtımında 0.015 mol/L (0.9 g/L) kullanılması durumunda KOI ve SS giderim verimi %43.7 ve %31.6 iken 0.045 mol/L (2.7 g/L) NaCl konsantrasyonunda ise KOI ve SS giderim verimi %32.3 ve %23.8 olarak saptanmıştır (Calvo *et al.*, 2003). Fakat fazla NaCl konsantrasyonu proses verimini düşürebilir. NaCl konsantrasyonunun aşırı miktarda olması elektrotların aşırı tüketimine ve yüzeylerinde çukurluklar şeklinde düzensiz çözünmelerine neden olur. 3 g/L üzerinde NaCl konsantrasyonlarında Al çözünme akım verimi %150 'den daha fazladır. Bu klorür konsantrasyonu tekrardan kullanılacak sulardaki kabul edilebilir maksimum konsantrasyonu aşacaktır (Calvo *et al.*, 2003).

3.2.3.5. EC üzerine akım yoğunluğunun etkisi

EC prosesinde sadece çözünen metal miktarı (koagülan miktarı) değil aynı zamanda EC 'nin arıtım verimini etkileyecek gaz kabarcıklarının (H_2) oluşum hızı, flokların boyut ve büyüklüğü de akım yoğunluğuna bağlıdır. Akım yoğunluğunun artması gaz kabarcıklarının (bubbles) yoğunluğunu artırır iken onların boyutunun azaltmasına neden olmakta; sonuçta yukarı doğru daha büyük akış ve kirleticilerin daha hızlı giderimi ve çamur flotasyonu gözlenmektedir (Khosla *et al.*, 1991) EC prosesinde anot elektrotların (Al veya Fe) çözünerek çözeltiliye iyonların geçişi Faraday kanunu ile ifade edilir (Mollah *et al.*, 2004;):

$$C = \frac{I t M}{Z F V} \quad (3.25)$$

Bu eşitlikte V: elektrolitik hücre veya EC reaktörü hacmi, F: Faraday sabiti (96485.3 Cloumb/mol \cong 96500 C/mol), Z: anot metalin kimyasal ekivalent değeri veya reaksiyonda transfer edilen elektron sayısı ($Z_{Al} = 3$; $Z_{Fe} = 2$), M: anot metalinin molekül ağırlığı ($M_{Fe} = 56$ g/mol, $M_{Al} = 27$ g/mol), t: EC süresi (s) ve C: elektrolitik hücre veya EC reaktöründeki çözünen metal (Fe veya Al) konsantrasyonudur.

Akım yoğunluğunun birimi aktif elektrot yüzey alanı başına (m^2 veya cm^2) uygulanan veya kullanılan Amper (A) veya miliamper (mA) olarak akımdır. Faraday kanununa göre Al anot elektrot tüketim hızı akım (uygulanan potansiyel) ve EC süresi ile doru orantılıdır. Bu eşitlikten akım yoğunluğu arttıkça çözünen anot miktarının artacağı ve yüksek akım yoğunluklarında önemli miktarda anot metalinin çözünerek bunun atıksudan giderilen kirleticileri miktarını artıracacağı açıktır. Sonuçta bir optimum akım yoğunluğu elde edilecektir. Belirli bir akım yoğunluğundan (optimum akım yoğunluğu) sonra atıksudan kirleticilerin giderim verimi çok fazla değişmeyecektir. EC prosesinde EC reaktöründeki atıksuyun veya çözeltilinin ısınması gibi olumsuz etkilerin ortaya çıkmasını önlemenin yanı sıra aşırı O_2 oluşumundan kaçınmak için limit değerinde bir akım yoğunluğu tavsiye edilir. Yüksek akım yoğunluklarında hızlı bir şekilde anot çözünerek çözeltiliye alüminyum iyonları verecektir, ekivalent elektrot başına hesaplanan giderim veriminin azaldığı görülecektir. Flotasyon ile atıksudan $Al(OH)_3$ daha hızlı giderimi koagülan ve kirleticiler arasındaki olası çarpışmada bir azalmaya neden olacaktır (Holt *et al.*, 2002).

Tavsiye edilen akım yoğunluğu $10-3000 \text{ A/m}^2$ ve düşük kirlilik yüküne sahip atıksularda Al dozajı $0.03-0.25 \text{ g/L}$ (yüksek KOI için 1 g/L) 'dir.

3.2.3.6. EC proseste elektrot türünün ve polarizasyon etkileri

EC 'da tükenen elektrot olarak en yaygın olarak Fe ve Al elektrotlar kullanılmaktadır. Al elektrotlar atıksulardan renk gideriminde Fe elektrotlardan daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür (Adhoum and Monser, 2004). EC prosesinde anot olarak Fe elektrotlar kullanıldığında ilk olarak arıtım çıkışı yeşilimsi ve daha sonra sarı-kahverengimsi görünür. Bu EC esnasında oluşan Fe^{2+} ve Fe^{3+} türlerinden kaynaklanmakta olup, demir türlerin aşırı oluşumu ve sarı-kahverengimsi bir özellik gösterecektir. Fe elektrotların elektrolizinde oluşan en yaygın iyon Fe^{2+} 'dir. Asitik ve nötr koşullarda sudaki O_2 ile Fe^{3+} iyonları kolaylıkla oksitlenir. Fe^{3+} sarımsı küçük $\text{Fe}(\text{OH})_3$ partikülleri şeklinde ve çökmesi zordur (Koby et al., 2006). Ayrıca atıksu içinde çözünür organik bileşiklerin çözünen Fe iyonları arasında kompleks reaksiyonlarda renk oluşumuna neden olabilir. EC prosesinde açık elektrolitik devredeki Fe elektrotlar korozyona uğramaktadır.

EC prosesi ile atıksu arıtımında elektrot polarizasyonu önemlidir. Elektrot polaritesinde düzenli bir değişimi (her iki saatte bir), elektrotların homojen olarak çözünme ve korozyonu ve metal içeren katıların metal (elektrot) yüzeylerinin kirlenmesine sınırlandırılmasına imkan sağlamaktadır.

3.2.3.7. EC proseste elektrotlar arası mesafe

EC reaktöründeki atıksuyun ısınmasına neden olan elektrot aşırı potansiyeli ile birlikte ohmic direnci azaltmak için mümkün olduğunca elektrotlar arası mesafe az olmalıdır. Elektrot yüzeylerinin pürüzlülüğü EC reaktöründe oluşan askıdaki katı maddelerin elektrot kanallarını engelleyecek şekilde olmamalı, sonuçta minimum bir elektrotlar arası mesafe olması gerekir. EC prosesi genellikle ortam (hava) sıcaklığında gerçekleştirilir. EC prosesinde gaz-sıvı arayüzey olaylarındaki değişim ve köpük oluşumun ile elektrot yüzeylerine yönelmesinden dolayı yüksek sıcaklık koşullarından kaçınmak gerekir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda büyük hidrojen kabarcıkları oluşur ve bu kabarcıkların sıvı yüzeyine çıkış hızları artar ve sonuçta prosesin elektroflotasyon etkisi azalır. EC reaktörlerinde sıcaklık geri devir veya

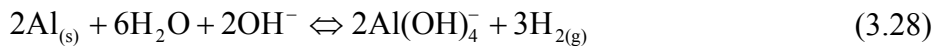
atıksuyun sirkülasyonu ile birkaç dereceyle sınırlı Joule etkisinden dolayı artacaktır. Sıcaklık artışı EC prosesinde tüketilen elektirik ve sıvı akış hızı ile değişir.

3.2.3.8. EC proste katotun çözünmesi ve akım verimliliği

EC prosesinde anot ve katot olarak Al ve Fe elektrotlar kullanılır. Faraday yasasına göre EC prosesinde anot olarak kullanılan elektrotların çözünmesi gerekir. Örneğin; EC prosesinde elektrot olarak Al elektrotlar kullanılır ise Faraday yasasına göre elektrolitik devreden 1 Faradaylık (1F) yük geçtiğinde bipolar EC reaktöründe her bir anotta 9 g Al çözünecektir ($M_{Al} = 27 \text{ g/mol}$ ve Al^{3+} için $Z = 3$). Akım verimliliği ise Faraday yasasına göre gerçek elektrot tüketiminin teorik elektrot tüketimine oranıdır. Bununla ilgili eşitlikler (3.3)-(3.5) 'de verilmiştir. Elektrotların kullanım süresini belirlediğinden dolayı EC proses için önemlidir. Elektrokimyasal yan etkilerden dolayı gerçek elektrot tüketimi atıksu özellikleri ve işletme koşullarına bağlı olarak teorik değerden fazla veya az olabilir. (3.18) nolu reaksiyonlar elektrot tüketimini azaltma eğilimindedir. Diğer taraftan ise; elektrot olarak Al kullanılması durumunda anotların çevresindeki (3.13), (3.18) ve (3.26) reaksiyonları ve katotlarda $H_{2(g)}$ oluşumu çoğu zaman anot yüzeylerinde asitik ve katot yüzeylerinde ise bazik atıksu oluşturacaktır.



Bundan dolayı asidik anot yüzeylerinde (3.27) ve katot yüzeylerinde ise (3.28) reaksiyonları gerçekleşir ve sonuçta gerçek elektrot tüketimi teorik olarak tüketilecek olandan (Faraday yasasına göre) daha fazla olacaktır.

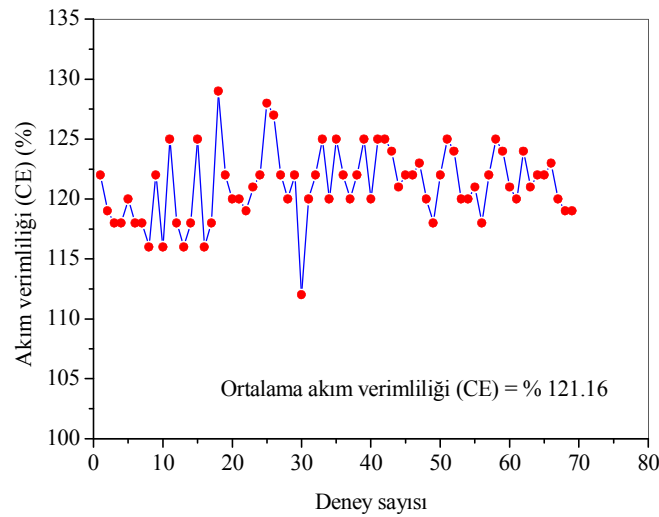


Bazı çalışmalarda ifade edildiği gibi katotta da çözünmenin meydana geldiği görülmüştür (Chen *et al.*, 2000; Picard *et al.*, 2000; Do and Chen, 1994; Lin and Peng, 1994). EC prosesinde elektrokimyasal proses mekanizmasıyla sadece anot çözünmesi gerektiğinden bu durumu açıklamak oldukça zordur. EC 'da meydana gelen reaksiyonlar ile suyun indirgenmesi esnasında oluşan hidroksil iyonlarının katot elektrotlar üzerinde bir kimyasal etki yapmaktadır. Bu durum Al elektrot olarak kullanıldığında yukarıda ifade edilen (3.28) reaksiyon oluşmaktadır. EC ile tekstil atıksularının arıtımında Al elektrotlar kullanılarak renk giderme ve tekstil

atıksuyunun arıtılmasında katotlarında çözüldüğü belirtilmiş olup; çözünenin asidik ortamlarda çok az, pH 7.0-9.0 arası ortamlarda en fazla, \geq pH 9.0 ortamlarda ise az olduğu görülmüştür (Lin and Peng, 1994). Bu durumun nedenleri; (a) asidik durumda çok az olması, katotta ki OH^- iyonlarının pH nötralizasyonunda kullanılması, (b) pH 7.0-9.0 arası ortamda en çok olması, katottaki OH^- iyonlarının pH nötralizasyonunda kullanılmaması, (c) \geq pH 9.0 ortamda az olması, katottaki OH^- iyonlarının bir kısmının reaksiyonunda kullanılması şeklinde ifade edilmiştir.



Reaktif Red RB 133 tekstil boyasının EC çalışmalarında ortalama akım verimliliği % 121.16 olarak gerçekleştiği belirtilmiştir (Şekil 3.15). Bu çalışmada katotik çözünme anotik çözünmenin ortalama %60 kadar gerçekleştiği görülmüştür (Can, 2002).



Şekil 3.15. Reaktif Red RB 133 tekstil boyasının EC 'nının akım verimliliği (Can, 2002)

Katotik çözünmenin sebeplerinden biride katot yüzey alanı ve dolayısıyla katotik akım yoğunluğudur. Bunun için gerçekleştirilen iki deneyde EC aynı akım uygulanmış birinci durumda anot ve katot elektrotların yüzey alanları eşit tutulmuş dolayısıyla anotik ve katotik akım yoğunlukları eşit tutulmuş ve sonuçta katotik çözünme anotik çözünmenin %46 sı kadar gerçekleşmiştir. İkinci durumda ise anot elektrotun yüzey alanı sabit tutulup katot elektrotun yüzey alanı %50 azaltılarak yarıya indirilmiş dolayısıyla katotik akım yoğunluğu 2 katına çıkmış ve katotik

çözünme anotik çözünmenin %88 'i kadar gerçekleşmiştir. Bu her iki deneydeki pH artışı eşit seviyede gerçekleşmiştir. İkinci durumda katotik çözünmedeki artışın nedeni katottaki OH^- iyonu çıkışının gerçekleştiği elektrot yüzey alanındaki azalma ve bu iyonların birim yüzey başına konsantrasyonlarında ki artış gösterilmiştir.

EC prosesinde giderilen kg KOI başına enerji tüketimi (E_{enerji} , kWh/kgKOI):

$$E_{\text{enerji}} (\text{kWh/kgKOI}) = \frac{U I t}{1000 V_{\text{atksu}} (C_{\text{KOI}} R_{\text{KOI}})} \quad (3.30)$$

I: akım (A), U: hücre voltajı (V), t: elektroliz süresi (h), V_{atksu} : reaktördeki atıksu hacmi (m^3), $C_{\text{KOI},o}$: atıksuyun başlangıç KOI 'si (kg/m^3) ve R_{KOI} ise KOI giderim verimi (%) şeklinde tanımlanır.

$$R_{\text{KOI}} = \frac{(C_{\text{KOI},o} - C_{\text{KOI},t})}{C_{\text{KOI},o}} \quad (3.31)$$

EC prosesinde giderilen kg KOI başına elektrot tüketimi (E_{enerji} , kg Al/kg KOI):

$$E_{\text{elektrot}} (\text{kgAl/kgKOI}) = \left(\frac{3600 M_{\text{Al}} I t \Phi_{\text{Al}}}{3F} \right) \left(\frac{I}{V_{\text{atksu}} (C_{\text{KOI},o} R_{\text{KOI}})} \right) \quad (3.32)$$

M_{Al} : 0.02698 kg/mol, F: Faraday sabiti (96500 C/mol e^-), Φ_{Al} : Alüminyumun çözünmesindeki Faradik verimdir. Faradik verim EC 'da Al elektrotların ağırlık kaybının ($\Delta m_{\text{deneysel}}$) anotta teorik olarak tüketilecek Al miktarına (Δm_{teorik}) oranıdır.

$$\Phi_{\text{Al}} = \frac{\Delta m_{\text{deneysel}}}{\Delta m_{\text{teorik}}} = \frac{3F}{3600 M_{\text{Al}} I t} \Delta m_{\text{deneysel}} \quad (3.33)$$

Anot: $\text{Al} \Leftrightarrow \text{Al}^{3+} + 3e^-$

Katot: $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \Leftrightarrow \text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{OH}^-$

Yukarıdaki anot ve katot reaksiyonlarına göre; Al çözünürlük ve H_2 oluşum akım verimliliği yani Faradik verim Faraday yasası ile ifade edilir:

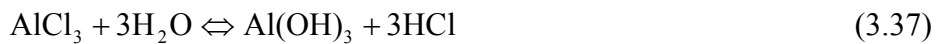
$$\Phi_{\text{Al}} = \frac{Z_{\text{Al}} F m_{\text{Al}}}{M_{\text{Al}} Q} \quad (3.34)$$

$$\Phi_{\text{H}_2} = \frac{Z_{\text{H}_2} F n_{\text{H}_2}}{Q} \quad (3.35)$$

Burada Q: geçen elektiriksel yük (A. saniye), m_{Al} : çözünmüş Al ağırlığı, n_{H_2} : hidrojenin mol sayısı (mol), M_{Al} : Al molar ağırlığı, z: elektrot reaksiyonlarıyla ilgili elektronların sayısı yani; yukarıdaki anot ve katot reaksiyonlarından $Z_{\text{Al}} = 3$ ve $Z_{\text{H}_2} =$

2 'dir. H₂ oluşum verimi atıksudaki askıda katı madde konsantrasyonundan daha az etkilenmektedir (Khemis et al., 2006). Akım verimi 1.6-2.2 arasında değişmekte fakat çok konsantre atıkların akım yoğunluğunun pozitif etkisi hariç, işletme koşullarında fazla etkilenmediği belirtilmiştir. Anot ve katot reaksiyonlarına göre Al/H₂ oranı ise 1.5 'dir. Yapılan deneysel çalışmaların bu oranın 1.5-2.2 arasında değiştiğini ortaya çıkarmıştır. Anot ve katot reaksiyonlarında akım verimi tüm durumlarda 1 'den daha büyüktür. Yağ karışımları ve anyonik silika arıtımında Al 'ın çözünme akım verimi özellikle çalışmanın ilk dakikalarında zaman ile önemli derecede azalmış, fakat lateks partiküllerinin gideriminin de ise zamanla artmıştır. Hidrojen oluşum verimi uzun sürede daha az etkilenmiştir (Khemis *et al.*, 2006). Φ_{Al} verimi genellikle organik maddenin elektrot yüzeyini kaplaması (bloke etmesi) mümkün olduğundan seyreltik ortamdan çok daha yoğun partikül içeren ortamda daha düşük değerdedir. Yağ ve silika dispersiyonlarında işletme şartlarına göre çözünme verimi 1.4-1.9 arasında iken, lateks için ise 1.0-1.6 arasındadır. Φ_{Al} üzerine akım yoğunluğunun etkisi partikül maddenin yapısına bağlıdır. Φ_{Al} yağ süspansiyonları için akım yoğunluğu ile belirgin şekilde azalır iken, anyonik silika ile bir pozitif etki gözlenmiş ve lateks içeren ortamın belirgin bir etkisi gözlenmemiştir. Elektrokimyasal gaz oluşumunun olumlu etkileri ile yüksek akım yoğunluklarında azalacak şekilde ortaya çıkan yüksek süspansiyon içeriklerinde elektrot yüzeyinin inhibe olduğu ifade edilebilir (Khemis *et al.*, 2006).

Önemsiz Cl⁻ etkisi aşağıdaki reaksiyonlara göre EC elektrotunda korozyon çukurları (corrosion pitting) olayı ile açıklanır.



Korozyon çukurları yarışmacı adsorpsiyon etkisi karşı dengesiyle sağlanan ekivalent akımdan çok daha fazla alüminyum hidroksit flokları oluşturur. Bu %130 akım verimliliği elde edilmesiyle ilgilidir (Mameri *et al.*, 1998).

Y eksen t_N istenen konsantrasyonu elde etmek için gerekli zamanın x-ekseninde akım yoğunluğu , akım yoğunluğunun artması ile t_N azalır ve t_N akım yoğunluğunda bağımsız olacaktır. Alüminyum fosfat komplekslerinin oluşumu anotik kompartımanda oluşan Al iyonları ile karşılaştırıldığında prosesin en yavaş adımıdır. EC ile fosfat giderim prosesi alüminyum fosfat komplekslerinin oluşumu ile kontrol edilir ve seçilen bir alan/hacim oranı (A/V) için belirlenen bir optimum

değerden daha büyük bir akım yoğunluğunun ile çalışmak gereksizdir. A: toplam elektrot alanı (m^2) ve atıksu hacmi (V, m^3) 'dir. Akım yoğunluğu ile t_N değişimi üzerine (A/V) oranının etkisi bipolar hücreler kullanılarak elde edilmiştir. Bu alüminyum anot alanı artışı ile sağlandı. (A/V) alanının artmasıyla anot alanının artması verilen bir akım yoğunluğunun gerekli t_N süresinin azaldığını ifade eder. A/V artmasıyla optimum akım yoğunluğunun azaldığı görüldü. (y eksenini optimum akım yoğunluğu, x-eksenini A/V). Gerekli zaman t_N Faraday ilişkisi ile ilişkilendirilirse (Mameri *et al.*, 1998);

$$t_N = \frac{m_t n F}{M_{Al} A_e N} \quad (3.38)$$

Bu eşitlikte; A_e : elektrot alanı (m^2), N: hücre sayısı, n: 3 Al değerliği, m_t : teorik Al kütlesi (kg), M_{Al} : Al molar kütlesi (kg), Bu eşitlik akım verimliliği %100 e eşit olduğu duruma göre oluşturulmuştur. B sabiti deneyde kullanılan hücre hücre sayısına bağlıdır. B (A saniye); $t_N = B/CD$; CD: akım yoğunluğudur. t_N ye karşı $(1/CD)$ farklı (A/V) 'de grafik edersek B değeri hesaplanır. Gerekli akım yoğunluğu; $Q = 16.5 A.(CD)$, Q: akış hızı (L/saat), A: anot yüzey alanı (m^2), CD: akım yoğunluğu (A/m^2) 'dir.

3.3. Ağır metal içeren atıksuların EC ile arıtımı

Ağır metal iyonları çevrede zehirlilik, birikim gibi önemli tehlikeli etkileri olan kirletici parametrelerdir. Ağır metallerin başlıca kaynağı endüstriyel atıksulardır. Kirlenme açısından önem taşıyan başlıca ağır metal iyonları; kadmiyum, krom, kurşun, bakır, civa, nikel, çinko, arsenik ve kalaydır. Ayrıca altın, gümüş, platin, paladyum ve antimon da zaman zaman ön plana çıkan kirleticilerdir.

Ağır metallerin arıtılmasında kimyasal çöktürme en yaygın uygulamadır. Atıksu deşarj sınırlamalarına göre arıtım seçimi yapılmaktadır. İleri arıtım yöntemleri daha iyi çıkış değerleri elde edilebilmektedir.

Atıksularda bulunan ağır metaller genellikle çözünmeyen metal formalarına dönüştürülerek çöktürülüp ayrılma prensibine dayanmaktadır. Hemen hemen bütün ağır metallerin hidroksit, sülfür ve karbonat formları kimyasal veya EC olarak çöktürülüp atıksulardan ayrılabilir. Bunlardan EC yöntemi ile hidroksit çöktürmesi uygulama kolaylığı, ekonomik olması ve çamur uzaklaştırma kolaylığı açısından daha yaygın bir uygulamaya sahiptir.

Akü veya batarya üretim atıksularında bulunan en önemli kirleticilerden biride kurşundur. Kurşun bu atıksulardan genellikle EC yöntemi ile $Pb(OH)_2$ şeklinde çöktürülerek uzaklaştırılmaktadır. $Pb(OH)_2$ çözünürlüğü pH'ya bağlıdır. 100 mg/L çözünür kurşun konsantrasyonuna sahip bir atıksudan kurşun hidroksit şeklinde giderimini ele alalım. pH=6 ve alkalitesi 200 mg/L $CaCO_3$ (alkalitenin sadece karbonik asit sisteminden kaynaklandığı kabul edilmiştir) olduğunda $Pb(OH)_2$ minimum çözünürlük pH değerini tespit edelim. Bunun için aşağıdaki reaksiyonlar dikkate alınmalıdır (Reynolds and Richards, 1995).

$$(K_s)_{Pb(OH)_2} = 10^{-14.90} = [Pb^{2+}][OH^-]^2 \quad (3.39)$$

$$[PbOH^+] = 10^{4.90} [H^+] \quad (3.40)$$

$$[PbOH_2^0] = 10^{-4.50} \quad (3.41)$$

$$[Pb(OH)_3^-][H^+] = 10^{-15.40} \quad (3.42)$$

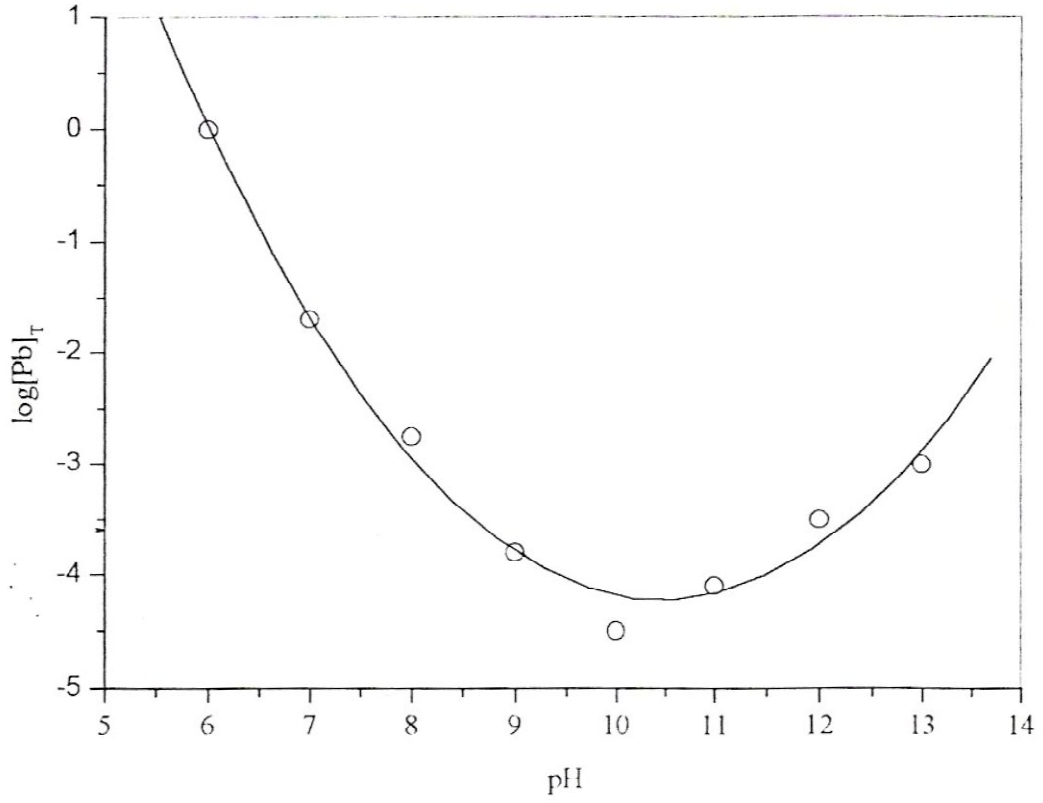
Tüm bu tanımlamalardan sonra; toplam çözünür kurşun konsantrasyonu için kütle balansı eşitliğini yazalım;

$$[Pb]_T = [Pb^{+2}] + [Pb(OH)^+] + [Pb(OH)_2^0] + [Pb(OH)_3^-] \quad (3.43)$$

Denge sabiti tanımları bu denklemden yerine yazılırsa aşağıdaki denklem elde edilir.

$$[Pb]_T = \frac{10^{-14.90}}{[OH^-]^2} + (10^{4.90})(H^+) + 10^{-4.50} + \frac{10^{-15.40}}{[H^+]} \quad (3.44)$$

Belli bir C_T değerinde $\log (Pb)_T$ pH diyagramı oluşturulsa minimum $Pb(OH)_2$ 'nin çözünürlük pH değeri bulunur. C_T denge değerinde minimum $Pb(OH)_2$ 'in çözünürlük -pH arasındaki ilişki Şekil 3.16'da verilmiştir.



Şekil 3.16 Dengede $Pb(OH)_2-H_2O$ sisteminin Çözünürlük Diyagramı

Şekilden de görülebileceği gibi $pH=10$ 'da minimum çözünür kurşun konsantrasyonu $10^{-4.50}$ mol/L veya 6.5 mg/L 'dir.

$Pb(OH)_2$ 'nin çöktüğü kabul edilirse; çökelen kurşun miktarı kütle balans eşitliği aşağıdaki şekilde olacaktır.

$$[Pb]_{\text{çöken}} = [Pb]_{\text{başlangıç}} - [Pb]_{\text{son}} = \Delta[Pb] \quad (3.45)$$

Çökeltme esnasında çözeltideki hidroksil iyonları azalacaktır ve bu durumda pH ve alkalinite de artmış olacaktır.

4. MATERYAL VE METOT

4.1. Kullanılan elektrokimyasal reaktör ve özellikleri

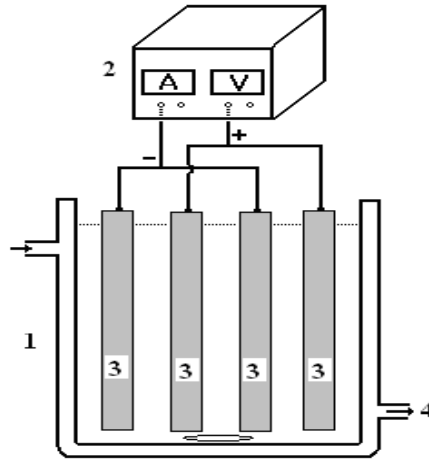
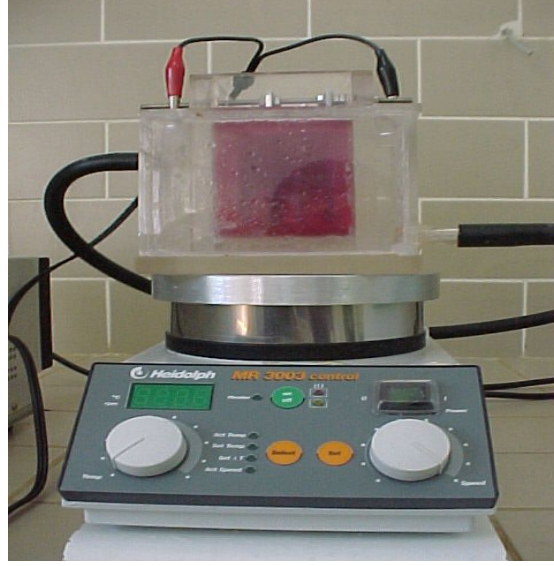
Kesikli EC çalışmalarında plexiglass 'tan yapılmış 110x110x100 mm boyutlarında çift cidarlı EC reaktör kullanılmıştır. Reaktöre 45x53x3 mm boyutlarında 4 adet ve 143 cm² aktif yüzey alanına sahip Fe plaka tipi elektrotlar yerleştirilmiştir. Elektrotlar 20 mm aralıklarla yerleştirilmiş ve tamamen elektrolite batmış durumdadır. Reaktöre her çalışmada 850 mL atıksu konulmuştur. Kesikli EC çalışmalarında kullanılan deney düzeneği Şekil 4.1 'de gösterilmiştir.

Tablo 4.1. Atıksularının arıtımında kullanılan reaktörün özellikleri

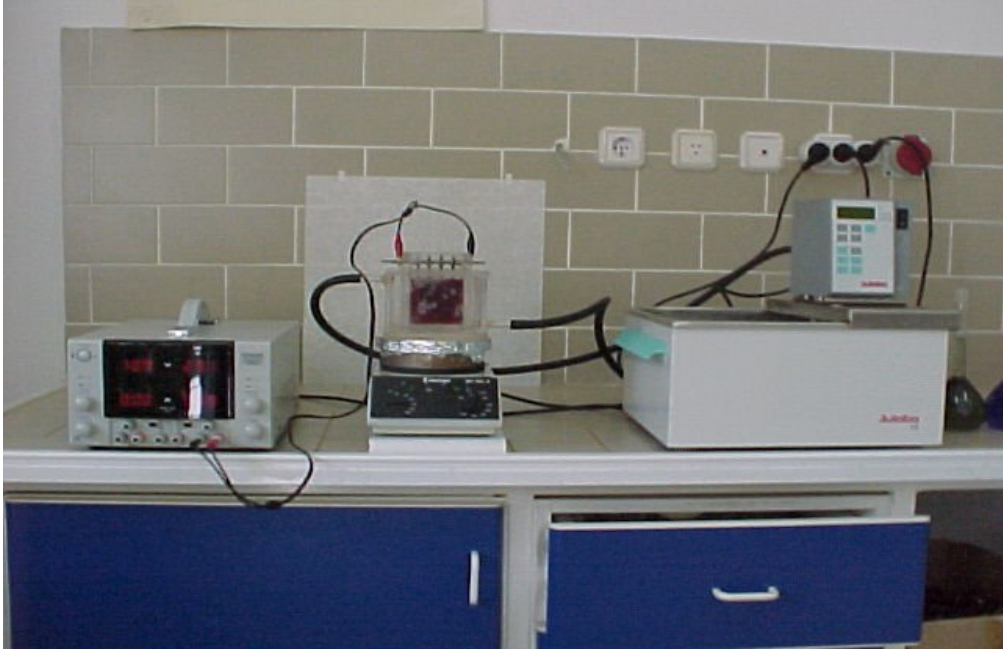
Özellikler	Değerler
EC reaktör hacmi (L)	1
Reaktörde kullanılan atıksu hacmi (L)	0.85
Reaktör boyutları (mm)	100 x 100 x 100
Aktif elektrot yüzey alanı (m ²)	143
Kullanılan elektrot sayısı	4
Kullanılan anot sayısı	2
Kullanılan katot sayısı	2
Elektrotlar arası mesafe (mm)	11
Elektrot boyutları (mm)	45 x 53 x 3
Elektrot bağlantı şekli	MP-P
Kullanılan elektrot materyali	Fe
DC elektirik (güç) kaynağı akım ölçüm aralığı (A)	0-18
DC elektirik (güç) kaynağı voltaj ölçüm aralığı (V)	0-120

Akım ve voltaj kontrollü dijital bir güç kaynağı (Agillant 6675 model, 0-120 V ve 0-18A) ile sağlanmıştır. Reaktördeki atıksu ise bir manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır (Heidolp 3600) ile yapılmıştır. Reaktördeki atıksuyun sıcaklığı, reaktör cidarlarında su sirkülasyonunu sağlayan bir termostad (Julabo,MP-BRUE/PU model) kullanılarak kontrol edilmiştir. Reaktöre yerleştirilen atıksu belirtilen proses koşullarında arıtıldıktan sonra analiz için atıksu örneği alınarak filtre edilerek (Whatman 41 filtre kağıdı ile) analiz edilmiştir. ir. Reaktördeki atıksuyun tümü filtre edilerek oluşan çamur miktarı 105 °C 'de etüvde kurutularak hesaplanır. EC çalışma esnasında ilgili akım yoğunluğuna karşılık gelen akım (Amper olarak) sisteme verilmiştir. Bu durumda DC güç kaynağından Voltaj değeri okunarak kaydedilmiştir. Elektrotlar ise reaktöre yerleştirilmeden önce her deney öncesi elektrotların yüzeyinde birikebilecek olan kalıntılar, 100 ml HCl çözeltisi (35 %) ve 200 ml heksametilentetramin (CH₂)₆N₄ sulu çözeltisinin (2.80 %) karıştırılmasıyla elde edilen yıkama çözeltisi ile ortalama 1 dakika temizlenmiş ve saf su ile iyice

yıkandıktan sonra kurutulmuştur (Do and Chen, 1994). Her bir EC deneyi sonunda anot ve katot elektrotları saf su ile yıkanarak tartılmıştır ve böylece elektrot tüketimleri saptanmıştır. Kurşun analizi, “*Standard methods for examination of water and wastewater*” göre yapılmıştır (APHA, 1992).



1. EC reaktör
2. DC güç kaynağı
3. Elektrotlar
4. Sabit sıcaklık sirkülatörü



Şekil 4.1. Kesikli EC proses çalışmalarında kullanılan deney düzeneği

4.2. Hesaplamalarda kullanılan eşitlikler

Elde edilen deneysel sonuçlar Tablo 4.5 'de verilen eşitliklere göre hesaplanmış olup, ilgili sonuçlar ise bu çalışmanın Bölüm 5. Tartışma ve Sonuç kısmında sunulmuştur. İşletme maliyeti, EC prosesinde önemli olan enerji, elektrot ve kimyasal madde tüketimlerine göre hesaplanmıştır. İşçi maliyeti, çamur işleme ve ilk yatırım gibi maliyetleri içeren kapsamlı bir maliyet analizi yapılmamış olup, bu detaylı diğer bir çalışma gerektirmektedir. Bu çalışmada grafikler ve korelasyonlar için ise Excel 2003 ve OriginPro 8.0 programları kullanılmıştır.

Tablo 4.2. Bazı parametrelerin hesaplamalarda kullanılan eşitlikler

Sembol	Parametre	Açıklama
J	Akım Yoğunluğu (j): $j = \frac{i}{A}$	j = akım yoğunluğu (A/m^2), i = akım şiddeti (amper), A = aktif anot yüzey alanı (cm^2).
M	Akım verimliliği Mol Miktarı (m): $m = \frac{i \cdot t}{n \cdot F_s}$	Anotta çökecek maddenin mol miktarı yani elektrolizin Faraday kanunuyla hesaplanır. i = akım şiddeti (amper) t = zaman (saniye) n = iyon yükü (Fe için +3), F_s = Faraday sabiti (96485 C/mol)
E_e	Akım Verimi (E_e): $E_e = \frac{M_A}{M_{A_{Te}}}$; $M_{A_{Te}} = m(MA)$	$M_{A_{Te}}$: anot elektrottaki teorik çözünme miktarı (g); M_A : anot elektrottaki çözünme miktarı MA : Molekül ağırlığı (Fe için 55.84 g)
M_T	Toplam Çözünen elektrot Miktarı (M_T): $M_T = M_A + M_K$	M_K : pratikte katot elektrottaki çözünme miktarı (g); MA : anot elektrodta çözünme miktarı (g); MT : toplam çözünen miktar (g)
E	Enerji Tüketimi (E): $E = V \cdot i \cdot t$	E : Harcanan elektrik enerjisini (Watt-saat; Wh); V = volt, i = akım şiddeti (amper), t = zaman (saat)
F	Faraday (F): $F = \frac{i \cdot t}{F_s \cdot v}$	F = Faraday/ m^3 ; i = akım şiddeti (amper); t = zaman (saniye); v : Elektrolit yani atıksu hacmi (m^3); F_s = Faraday sabiti (96485 C/mol)
$\dot{I}M$	Toplam işletme maliyeti ($\$/m^3$ veya $\$/kg$ fenol): $\dot{I}M = a C_{enerji} + b C_{elektrot} + c C_{kimyasal}$	$a = 0.08 \$/kWh$; $b = 0.3 \$/kgFe$ ve $1.8\$/kgAl$, $c = 0.0025\$/m^3$

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

EC prosesi ile atıksu arıtımında arıtım verimi üzerine etki edecek en önemli parametreler sisteme uygulanacak olan akım veya voltaj (gerilim) ile ilişkili olan akım yoğunluğu (AY), atıksu pH değeri, işletme veya reaksiyon süresidir. Bu parametreler dışında atıksu içindeki kirleticilerin konsantrasyonu, türü, atıksuyun iletkenliği gibi parametrelerdir. Atıksu arıtımında kullanılan EC prosesinin çok kompleks bir proses olduğunu ve ayrıca metal kaplama atıksularının özelliklerini de dikkate alarak akü üretim atıksularının arıtımında proses verimi üzerine etki edecek en önemli parametrelerin akım yoğunluğu, atıksu pH değeri ve işletme süresi olacağı açıktır.

5.1. Akü üretim atıksuların EC ‘nu üzerine işletme süresine bağlı olarak AY ‘nın etkisi

EC prosesinde sisteme uygulanacak akım ve aktif elektrot yüzey alanı arasındaki ilişki akım yoğunluğu olarak bilinir. Sisteme uygulanan akım şiddetine bağlı olarak elektrotlardan çözünen (anot elektrotlar) metal miktarı arasında bir ilişki vardır. Akım yoğunluğu birim aktif elektrot yüzey alanına uygulanan akım miktarı (Amper veya mili Amper) olduğuna göre akım miktarının artması ile çözünen anot miktarının arttığı görülür. Diğer taraftan EC prosesinde elektrokimyasal çözünmenin (Faraday yasası) yanı sıra reaktördeki proses kimyasına bağlı olarak katotik çözünme de gözlenebilir. Bunun olduğunun en önemli kanıtı ise akım verimliliğinden belirlenir.

Faraday yasası ‘na göre akım yoğunluğu ile ilişkili olarak sadece anot çözünmesi gerekir. Fakat katotların da çözünmesi ile akım verimliliği %100 ‘ün üzerinde olması katotların da çözüldüğünü göstermektedir. Normal koşullarda yukarıda açıkladığımız gibi anot elektrotlarda metal çözünme (Fe) ve katot elektrotlarda ise H₂ gazı çıkışı gözlenecektir. Anot elektrotlardan çözünen metal miktarı (koagülan miktarı) değil aynı zamanda EC ‘nin arıtım verimini etkileyecek gaz kabarcıklarının (H₂) oluşum hızı, flokların boyut ve büyüklüğü de akım yoğunluğuna bağlıdır. Akım yoğunluğunun artması gaz kabarcıklarının (bubbles) yoğunluğunu artırır iken onların boyutunun azaltılmasına neden olmakta; sonuçta yukarı doğru daha büyük akış ve kirleticilerin daha hızlı giderimi ve çamur

flotasyonu gözlenmektedir (Khosla *et al.*, 1991) EC prosesinde anot elektrotların (Al veya Fe) çözünerek çözeltiye iyonların geçişi Faraday kanunu ile ifade edilir (Mollah *et al.*, 2004;):

$$C = \frac{I t M}{Z F V} \quad (5.1)$$

Bu eşitlikte V: elektrolitik hücre veya EC reaktörü hacmi, F: Faraday sabiti (96485.3 Cloumb/mol \cong 96500 C/mol), Z: anot metalin kimyasal ekivalent değeri veya reaksiyonda transfer edilen elektron sayısı ($Z_{Fe} = 2$), M: anot metalinin molekül ağırlığı ($M_{Fe} = 56$ g/mol), t: işletme süresi (s) ve C: EC reaktöründeki çözünen metal (Fe) konsantrasyonudur.

Akım yoğunluğunun birimi aktif elektrot yüzey alanı başına (m^2 veya cm^2) uygulanan veya kullanılan Amper (A) veya miliamper (mA) olarak akımdır. Faraday kanununa göre Al anot elektrot tüketim hızı akım (uygulanan potansiyel) ve EC süresi ile doğru orantılıdır. Bu eşitlikten akım yoğunluğu arttıkça çözünen anot miktarının artacağı ve yüksek akım yoğunluklarında önemli miktarda anot metalinin çözünerek bunun atıksudan giderilen kirleticileri miktarını artıracacağı açıktır. Sonuçta bir optimum akım yoğunluğu elde edilecektir. Belirli bir akım yoğunluğundan (optimum akım yoğunluğu) sonra atıksudan kirleticilerin giderim verimi çok fazla değişmeyecektir. EC prosesinde EC reaktöründeki atıksuyun veya çözeltinin ısınması gibi olumsuz etkilerin ortaya çıkmasını önlemenin yanı sıra aşırı O_2 oluşumundan kaçınmak için limit değerinde bir akım yoğunluğu tavsiye edilir. Yüksek akım yoğunluklarında hızlı bir şekilde anot çözünerek çözeltiye bu çalışmada olduğu gibi Fe iyonları verecektir, ekivalent elektrot başına hesaplanan giderim veriminin azaldığı görülecektir. Flotasyon ile atıksudan $Fe(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$ daha hızlı giderimi koagülan ve kirletici arasındaki olası çarpışmada bir azalmaya neden olacaktır (Holt *et al.*, 2002). Tavsiye edilen akım yoğunluğu $10-3000 A/m^2$ 'dir.

5.2. Pb içeren akü üretim proses atıksuların EC üzerine AY 'nın etkisi

Pb akü üretim atıksularının Fe elektrotlar için EC 'nu üzerine akım yoğunluğunun etkisi $25-50 A/m^2$ arasında işletme süresine bağlı olarak ayrı ayrı incelenmiş olup, elde edilen sonuçlar Tablo 5.1 'de verilmiştir. Ayrıca elde edilen

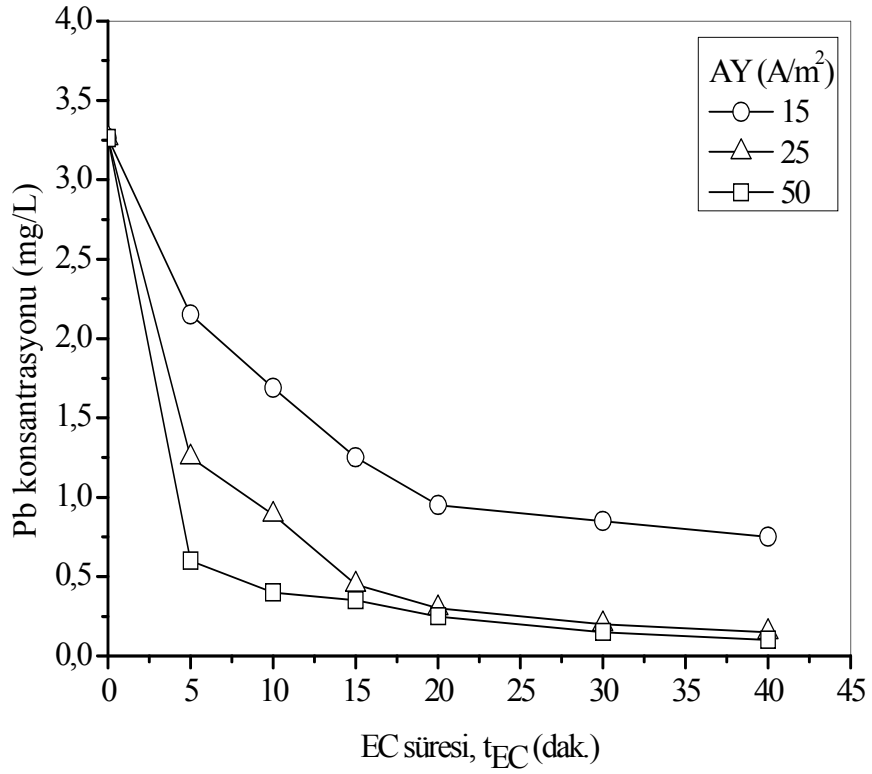
sonuçlardan için giderim verimi üzerine akım yoğunluğu etkileri ise Şekil 5.1(a-b) 'de gösterilmiştir. İşletme süresi değişimine bağlı olarak Akım yoğunluğunun (AY) artması ile kurşun giderim veriminin arttığı belirlenmiştir. 15 A/m² akım yoğunluğunda atıksudan kurşun 3.26 mg/L 'den 0,75 mg/L 'ye; 25 A/m² 'de ise 0,15 mg/L ve 50 A/m² 'de 0,10 mg/L çıkış kurşun değeri elde edilmiştir. AY = 15, 25 ve 50 A/m² akım yoğunluklarında sırasıyla %77, %95,4 ve %96,93 kurşun giderme verimi elde edilmiştir (Tablo 5.1 ve Şekil 5.1).

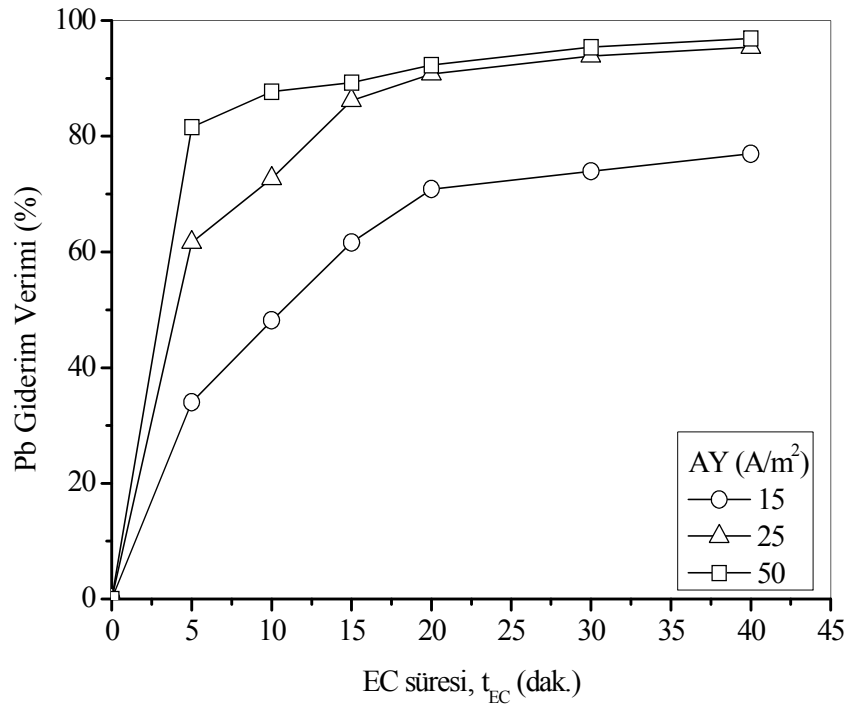
Tablo 5.1 Pb içeren batarya ataksularının EC üzerine AY 'nın etkisi

	t	Pb giderimi		pH _f	κ	I	V
		C _{Pb} (mg/L)	Re _{Pb} (%)				
	(dak.)			-	(mS/cm)	(Amper)	(Volt)
AY= 15 A/m ²	0	3,26	-	3,45	10,15	0.2475	1.287
	5	2,15	34,05	5,25	9,60	0.2475	1.287
	10	1,69	48,16	5,49	9,13	0.2475	1.287
	15	1,25	61,66	6,25	9,03	0.2475	1.287
	20	0,95	70,86	6,55	8,68	0.2475	1.287
	30	0,85	73,93	6,75	9,43	0.2475	1.287
	40	0,75	76,99	6,85	8,72	0.2475	1.287
AY = 25 A/m ²	5	1,25	61,66	6,73	9,50	0.4125	1.746
	10	0,89	72,70	6,72	9,03	0.4125	1.746
	15	0,45	86,20	6,81	9,23	0.4125	1.746
	20	0,30	90,80	6,78	8,98	0.4125	1.746
	30	0,20	93,87	7,06	9,13	0.4125	1.746
	40	0,15	95,40	7,08	8,92	0.4125	1.746
AY = 50 A/m ²	5	0,60	81,60	6,68	8,86	0.8250	2.767
	10	0,40	87,73	6,74	8,89	0.8250	2.767
	15	0,35	89,26	6,94	8,92	0.8250	2.767
	20	0,25	92,33	7,01	9,06	0.8250	2.767
	30	0,15	95,40	7,86	8,93	0.8250	2.767
	40	0,10	96,93	7,76	8,74	0.8250	2.767

Tablo 5.2. Pb içeren atıksuların EC farklı AY 'da enerji, elektrot tüketim ve oluşan çamur miktarları ($t_{EC} = 40$ dak.)

Akım Yoğunluğu (A/m^2)	C_{enerji} (kWh/m^3)	$C_{elektrot}$ (kg/m^3)	$W_{çamur}$ (kg/m^3)	IM ($€/m^3$)
15	2.47×10^{-7}	0.236	0.507	0,210
25	5.64×10^{-7}	0.329	0.927	0,280
50	1.79×10^{-6}	0.667	1.229	0,570





Şekil 5.1(a-b). Farklı işletme sürelerine bağlı olarak Pb Akü üretim atıksularının EC üzerine AY 'nın etkisi

Elde edilen verilere göre özellikle ≥ 25 A/m² ve ≥ 40 dak. işletme süresinde ≥ 95 üzerinde bir kurşun giderimi sağlanmıştır. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği 'ne göre atıksu alıcı ortam deşarj kurşun konsantrasyonu 0.05 mg/L olup, EC ile elde edilen sonuçlar bu değeri sağlamamaktadır. Bundan dolayı burada EC çıkışında adsorpsiyon veya iyon değiştirici prosesi ile atıksu deşarj kriterleri sağlanabilir. Daha yüksek akım yoğunluklarında kurşun giderim verimi dahada iyileşebilir, fakat bu durumda elektrot ve enerji tüketimi de artmış olacaktır. Bu durumda EC prosesi ekonomik bakımdan uygulanabilirliği zorlaşmaktadır.

EC ile atıksu arıtımında diğer bir önemli konuda proste enerji, elektrot tüketimleri ve EC arıtımı sonunda oluşan çamur miktarıdır. Pb içeren akü üretim atıksuların EC 'da 15, 25 ve 50 A/m² akım yoğunluklarında 40 dak. işletme süresi sonunda elde edilen değerler Tablo 5.2 'de verilmiştir. Akım yoğunluğu arttıkça enerji, elektrot tüketimi ve oluşan çamur miktarının arttığı belirlenmiştir. Bu değerlerin artması işletme maliyetini de artıracaktır.

Tablo 5.1 'den de görülebileceği gibi akım yoğunluğuna bağlı olarak işletme süresi arttıkça çıkış pH değerinin arttığı saptanmıştır. EC giriş atıksu $pH_i = 3.45$ 'den 40 dak. işletme süresi sonunda 15, 25 ve 50 A/m² akım yoğunluklarında $pH_f = 6,80$; 7.10 ve 7,80 çıkış değerleri görülmüştür. Burada atıksuyun EC çıkış pH değerinin işletme süresi ve akım yoğunluğu ile arttığı saptanmıştır. EC prosesinde anot metalinin ($Al_{(s)}$ veya $Fe_{(s)}$) elektrokimyasal olarak çözünerek çözelti veya atıksuda ortaya çıkaracağı metal iyonlarının (Al^{3+} veya Fe^{2+}) ve katotta ise elektrokimyasal olarak oluşan gazların ($H_{2(g)}$ ve $O_{2(g)}$) atıksu kimyasını ve atıksuda oluşacak türleri etkilemektedir. Bundan dolayı EC prosesinde en önemli parametrelerden biri de atıksu pH 'sıdır. EC prosesi esnasında başlangıç atıksu pH değeri önemli olup, EC süresi esnasında pH değeri artmakta ve çıkış yani arıtım pH değeri giriş pH değerinden yüksek olmaktadır. Özellikle metal hidroksit polimerlerinin oluşarak çözünürlüğü düşük metal hidroksitlerin ($Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ ve $Al(OH)_3$) oluşumu kimyasal koagülasyon prosesinde olduğu gibi genellikle pH 4.5-7.5 arasında gözlenmektedir. Fakat kimyasal koagülasyonda en iyi giderim veriminin sağlandığı optimum pH değerinin elde edilmesi gerekir. Optimum pH değeri sisteme dışarıdan bir asit veya baz ilavesi ile sağlanır. Bu durum sistem pH değerini ayarlanması için asit ve baz tankları, dozaj pompaları gibi ek maliyetler ve sistemler gerektirir. Oysa EC prosesinde işletme ve ilk yatırım maliyetlerinin artmasına neden olacak çok fazla pH kimyasallarına çoğu zaman gereksinim duyulmayacaktır. Atıksulardan kirleticilerin giderimi oluşacak çözünmez metal hidroksit türlerine oldukça bağlıdır. Bundan dolayı çok düşük $pH < 3.0$ ve çok yüksek $pH > 9.0$ değerlerinde giderim verimleri düşüktür. Ayrıca atıksuda bulunan ve atıksuyun tamponlanmasını sağlayan kimyasal türlerin de (HCO_3^- , CO_3^{2-} gibi) EC proses pH ve giderim verimlerini etkileyeceği göz önünde tutulmalıdır. Ayrıca EC prosesinde oluşan çamur miktarı sisteme uygulanacak akım yoğunluğunun yanısıra arıtım pH değerini de etkileyecek ve çamur miktarının fazla olması işletme maliyetine yansıtacaktır. Sonuçta EC prosesinde giriş ve çıkış pH değerleri kimyasal ve elektrokimyasal olarak oluşacak kimyasal türlere bağlıdır. Ayrıca EC prosesine kullanılacak elektrotların (Fe veya Al) türü de pH ve giderim verimi üzerine etki etmektedir. EC prosesinde optimum pH her iki elektrot için saptanması gerekir. Atıksuyun gerçek pH değeri de göz önünde tutularak EC prosesinde kirleticilerin gideriminde optimum pH değerlerinin hem Fe hem de Al elektrotlar kullanılması

durumunda tespit edilmesi gerekir. Pb içeren akü üretim proses atıksuları oldukça asidik sulardır. pH değerinin artırılması halinde çok küçük beyaz partiküller halinde kurşun hidroksitlerin oluşumu gözlenmektedir. Bu şekilde istenen çıkış kurşun değerleri sağlanamamaktadır. Ayrıca koloidal haldeki $Pb(OH)_{2(s)}$ partiküllerinin ayrılmasında problem teşkil etmektedir. EC prosesi ile kurşun giderimi daha etkili olmaktadır.

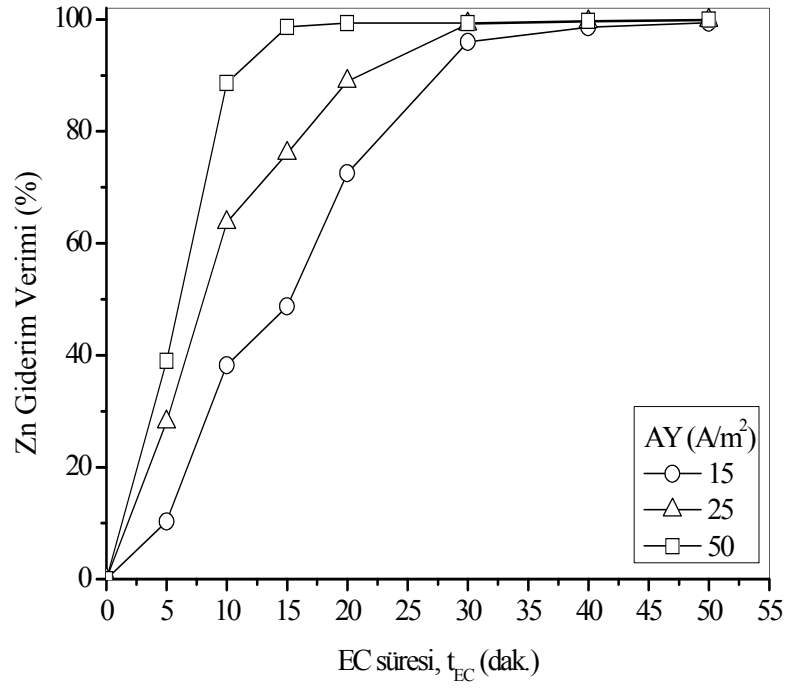
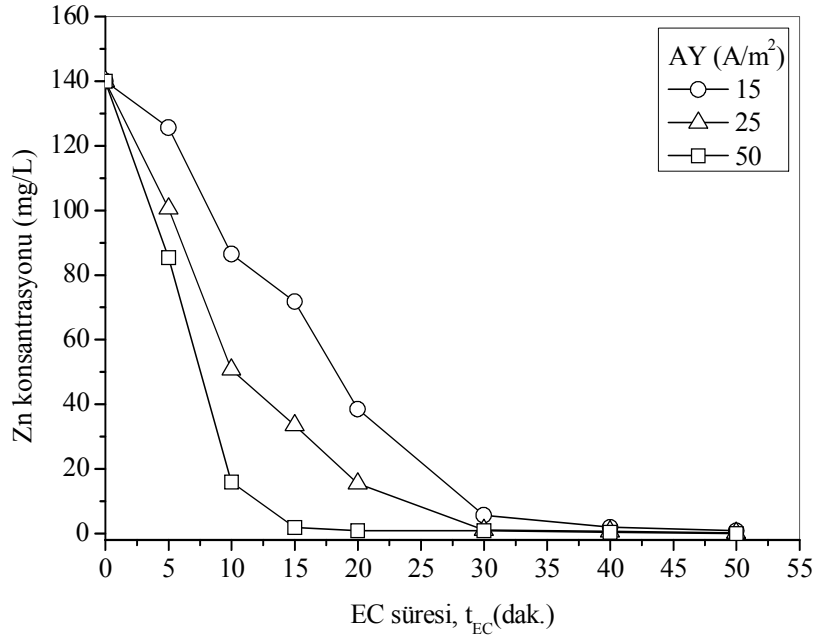
Fe elektrotlar ile yapılan çalışmalarda maksimum giderme verimine ulaşıldığında çıkış pH 'nın artması; proses dengeye geldikten sonra ortamdaki OH^- iyonları ile kompleks yapan fosfat ve çinko iyonları azaldığından dolayı sadece anotta çözünen Fe ile katotta oluşan OH^- iyonları kompleks oluşturduğundan çıkış pH değeri artmaktadır. Bu artış da fosfat ve çinko giderme veriminin düşmesine neden olmuştur. EC ile atıksulardan kirleticilerin giderimi çok karmaşık bir mekanizmaya sahiptir. EC prosesi ile giderim mekanizmasında, katotta oluşan H_2 ile flotasyon, elektrotlardan elektrokimyasal olarak çözünen Fe' in atıksuyun pH değerine göre oluşturacağı metal-hidroksi komplekslerinin atıksudan kirleticilerin adsorpsiyonu ve yumaklaşma mekanizmasıyla gidermesi, ve kurşunun pH 'ya bağlı olarak $Pb(OH)_2$, şeklinde çökme mekanizmasıyla giderildiği ifade edilebilir. Bunun muhtemel nedeni; asidik pH değerlerinde özellikle anottaki çözünme hızının artmasından dolayı çok fazla polimerik demir; $(Fe(OH))^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$, $Fe_2(OH)_2^{4+}$, $Fe(OH)_4^-$, $Fe(H_2O)_2^+$, $Fe(H_2O)_5OH^{2+}$, $Fe(H_2O)_4(OH)_2^+$, $Fe(H_2O)_8(OH)_2^{4+}$, $Fe_2(H_2O)_6(OH)_4^{2+}$ hidroksi kompleks türlerinin oluşmasıdır (Rebhun and Lurie, 1993; Benefield et al., 1982). Atıksu içindeki kurşun türleri, giderimle kararlı türler oluşturması sonucu hem elektrot hem de enerji tüketimleri düşmektedir. Bazik bölgede ise hidroksil iyonlarından dolayı oluşan $Fe(OH)_4^-$ giderme mekanizması olumsuz etkilemektedir.

5.3. Zn-Pb içeren akü üretim proses atıksularının EC üzerine AY 'nın etkisi

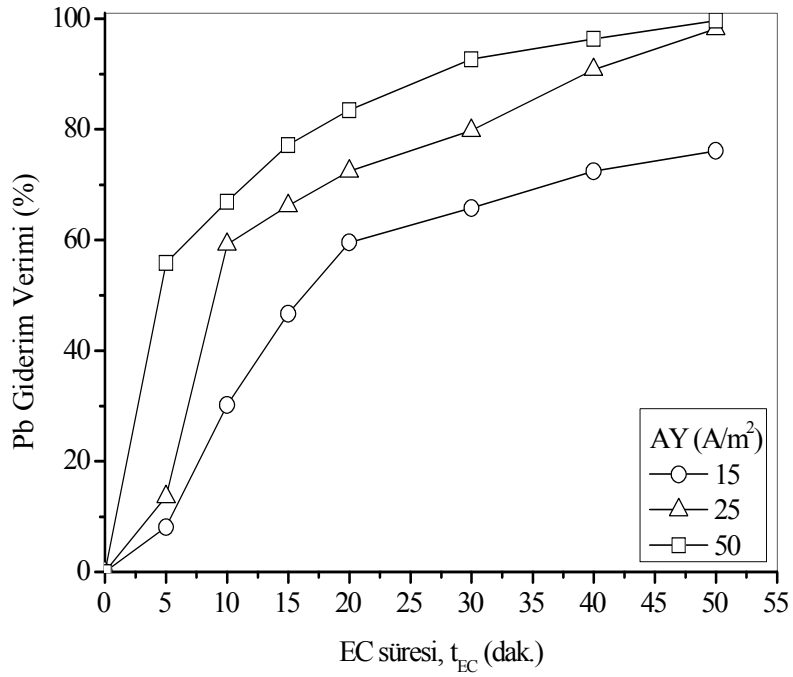
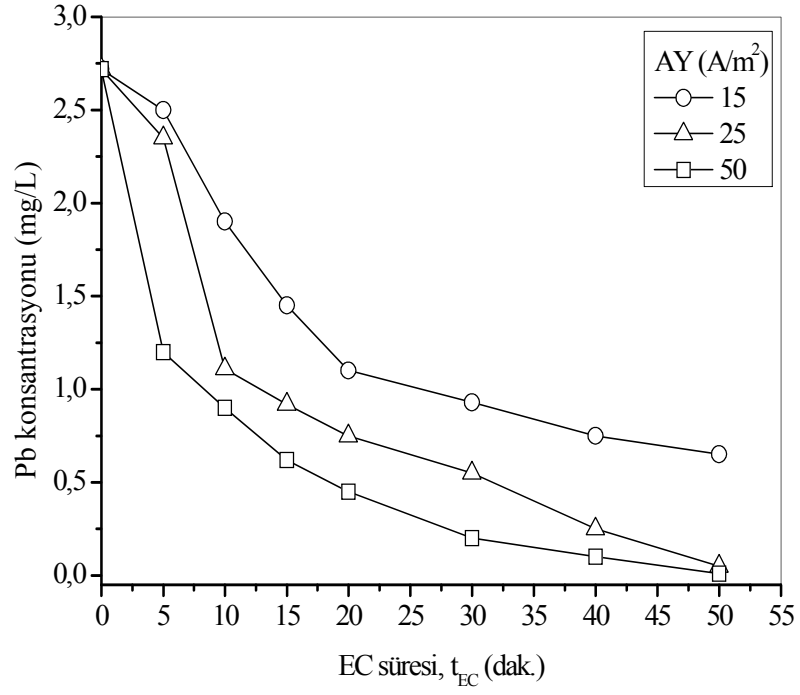
Zn-Pb içeren akü üretim atıksularının Fe elektrotlar için EC 'nu üzerine akım yoğunluğunun etkisi 25-50 A/m² arasında işletme süresine bağlı olarak ayrı ayrı incelenmiş olup, elde edilen sonuçlar Tablo 5.3 'de verilmiştir. Ayrıca elde edilen sonuçlardan için giderim verimi üzerine akım yoğunluğu etkileri ise Şekil 5.2(a-b) ve Şekil 5.3(a-b) 'de gösterilmiştir.

Tablo 5.3. Zn ve Pb içeren batarya ataksularının EC üzerine AY 'nın etkisi

	t (dak.)	Zn giderimi		Pb giderimi		pH _r -	κ (mS/cm)	I (Amper)	V (Volt)
		C _{Zn} (mg/L)	Re _{Zn} (%)	C _{Pb} (mg/L)	Re _{Pb} (%)				
AY= 15 A/m ²	0	140,0	0	2,72	0	4,30	16,30	0.2475	1.455
	5	125,6	10,29	2,50	8,09	4,03	17,56	0.2475	1.455
	10	86,5	38,21	1,90	30,15	5,57	17,71	0.2475	1.455
	15	71,8	48,71	1,45	46,69	6,13	17,80	0.2475	1.455
	20	38,5	72,60	1,1	59,56	6,18	17,82	0.2475	1.455
	30	5,6	96,00	0,93	65,81	6,23	17,41	0.2475	1.455
	40	1,9	98,64	0,75	72,43	6,35	17,87	0.2475	1.455
	50	0,84	99,40	0,65	76,10	6,39	17,58	0.2475	1.455
AY = 25 A/m ²	5	100,6	28,14	2,35	13,60	5.9	17.60	0.4125	1.954
	10	50,8	63,71	1,11	59,19	6.01	16.80	0.4125	1.954
	15	33,5	76,07	0,92	66,18	6.15	17.80	0.4125	1.954
	20	15,5	88,93	0,75	72,43	6.20	17.90	0.4125	1.954
	30	1,09	99,22	0,55	79,78	6.20	17.90	0.4125	1.954
	40	0,6	99,57	0,25	90,81	6.20	17.85	0.4125	1.954
	50	0,21	99,85	0,05	98,16	4.3	16.30	0.4125	1.954
	AY = 50 A/m ²	5	85,4	39,00	1,2	55,88	5.8	18.5	0.8250
10		15,9	88,64	0,9	66,91	6.0	16.9	0.8250	2.672
15		1,83	98,69	0,62	77,21	6.1	16.4	0.8250	2.672
20		0,89	99,36	0,45	83,46	6.23	17.5	0.8250	2.672
30		0,86	99,39	0,2	92,65	6.52	16.8	0.8250	2.672
40		0,34	99,76	0,1	96,32	6.79	17.70	0.8250	2.672
50		0,01	99,99	0,01	99,63	7.2	17.60	0.8250	2.672



Şekil 5.2(a-b). Farklı işletme sürelerine bağlı olarak Zn-Pb Akü üretim atıksularından EC ile Zn giderimi üzerine AY 'nın etkisi



Şekil 5.3(a-b). Farklı işletme sürelerine bağlı olarak Zn-Pb Akü üretim atıksularından EC ile Pb giderimi üzerine AY 'nın etkisi

Zn-Pb içeren akü üretim atıksularının EC 'da Çinko (Zn) giderimi 15 A/m² 'de 140 mg/L 'den 0,84 mg/L 'ye (%99,4); 25 A/m² 'de ise 0,21 mg/L (%99,85) ve 50 A/m² akım yoğunluğunda 0.01 mg/L (%99.99) elde edilmiştir. Diğer taraftan ise; aynı atıksulardan EC ile Pb gideriminde 15, 25 ve 50 A/m² akım yoğunluklarında sırasıyla 2,72 mg/L atıksu giriş Pb konsantrasyonu 0,65 mg/L (%76), 0,05 mg/L (%98,16) ve 0,01 mg/L (%99,63) kurşun giderimi bulunmuştur. Zn-Pb içeren akü üretim atıksularından akım yoğunluğu ve işletme süresi arttıkça hem kurşun hem de Zn gideriminin arttığı görülmüştür. Oldukça yüksek çıkış metal giderim verimleri elde edilmiştir. Pb içeren akü üretim atıksularında AY 'na ve işletme süresine bağlı olarak giderme verimi değerlerinin arttığı daha önce ifade edilmiştir. Fakat Zn-Pb içeren atıksuların arıtımında daha da yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. Pb içeren atıksulardan farklı olarak burada şunu ifade edebiliriz ki, Zn-Pb içeren atıksuların EC 'da metallerin birlikte çökmesi (coprecipitation) ve oluşan metal hidroksitler giderme verimini daha da iyileştirmektedir. Bu durumda atıksu deşarj standartlarını sağlayacak değerlerde arıtım gerçekleşmektedir.

Zn-Pb içeren akü üretim sularının farklı AY 'da enerji, elektrot tüketimleri ve oluşan çamur miktarları ise Tablo 5.4 'de verilmiştir. Elde edilen verilerden AY arttıkça elektrot, enerji ve çamur miktarının arttığı görülmüştür.

Tablo 5.4 Zn ve Pb içeren akü üretim atıksularının EC farklı AY 'da enerji, elektrot tüketimi ve oluşan çamur miktarları (t_{EC} = 40 dak.)

Akım Yoğunluğu (A/m ²)	C _{enerji} (kWh/m ³)	C _{elektrot} (kg/m ³)	W _{çamur} (kg/m ³)	IM (€/m ³)
15	2.82x10 ⁻⁷	0.236	0.529	0,210
25	6.35x10 ⁻⁷	0.329	1.000	0,280
50	1.73x10 ⁻⁶	0.830	2.214	0,71

EC diğer önemli konuda işletme maliyeti olup; EC atıksu arıtım prosesinde özellikle işletme maliyetinin büyük bir kısmını enerji ve elektrot tüketimi oluşturmaktadır. Enerji birim maliyeti a = 0,072 €/kWh ve birim elektrot tüketimi ise b = 0,85 €/kg Fe olarak alırsak işletme maliyeti aşağıdaki şekilde hesaplanır:

İşletme maliyeti (IM);

$$IM = aC_{enerji} + bC_{elektrot} \quad (5.1)$$

Şeklinde hesaplanmış olup ilgili değerler Tablo 5.2 ve Tablo 5.4 'de verilmiştir. AY arttıkça işletme maliyetinin de arttığı belirlenmiştir.

6. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada hem Pb içeren hemde Zn-Pb içeren iki farklı akü üretim atıksuyununun EC 'nu Fe elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. EC üzerine akım yoğunluğu ve işletme süresinin etkili olduğu belirlenmiştir. AY ve işletme süresi arttıkça giderim veriminin arttığı görülmüştür.

Pb içeren akü üretim atıksularının EC prosesi ile arıtımında; 15 A/m² akım yoğunluğunda atıksudan kurşun 3.26 mg/L 'den 0,75 mg/L 'ye; 25 A/m² 'de ise 0,15 mg/L ve 50 A/m² 'de 0,10 mg/L çıkış kurşun değeri elde edilmiştir. AY = 15, 25 ve 50 A/m² akım yoğunluklarında sırasıyla %77, %95,4 ve %96,93 kurşun giderme verimi elde edilmiştir. Elde edilen verilere göre özellikle ≥ 25 A/m² ve ≥ 40 dak. işletme süresinde \geq %95 üzerinde bir kurşun giderimi sağlanmıştır. Akım yoğunluğuna bağlı olarak işletme süresi arttıkça çıkış pH_f değerinin arttığı saptanmıştır. EC giriş atıksu pH_i = 3.45 'den 40 dak. işletme süresi sonunda 15, 25 ve 50 A/m² akım yoğunluklarında pH_f = 6,80; 7.10 ve 7,80 çıkış değerleri görülmüştür. Pb içeren akü üretim atıksulardan Pb gideriminin oluşan Fe(OH)₂, Fe(OH)₃ yüzeylerine adsorpsiyon, Fe hidroksi polimeri ile sweep floklasyonu ve Pb(OH)₂ şeklinde giderildiği ifade edilebilir.

Zn-Pb içeren akü üretim atıksularının EC 'da çinko (Zn) giderimi 15 A/m² 'de 140 mg/L 'den 0,84 mg/L 'ye (%99,4); 25 A/m² 'de ise 0,21 mg/L (%99,85) ve 50 A/m² akım yoğunluğunda 0.01 mg/L (%99,99) elde edilmiştir. Diğer taraftan ise; aynı atıksulardan EC ile Pb gideriminde 15, 25 ve 50 A/m² akım yoğunluklarında sırasıyla 2,72 mg/L atıksu giriş Pb konsantrasyonu 0,65 mg/L (%76), 0,05 mg/L (%98,16) ve 0,01 mg/L (%99,63) kurşun giderimi bulunmuştur. Zn-Pb içeren akü üretim atıksularından akım yoğunluğu ve işletme süresi arttıkça hem kurşun hem de Zn gideriminin arttığı görülmüştür. Oldukça yüksek çıkış metal giderim verimleri elde edilmiştir. Pb içeren akü üretim atıksularında AY 'na ve işletme süresine bağlı olarak giderme verimi değerlerinin arttığı daha önce ifade edilmiştir. Fakat Zn-Pb içeren atıksuların arıtımında daha da yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. Pb

içeren atıksulardan farklı olarak burada şunu ifade edebiliriz ki, Zn-Pb içeren atıksuların EC 'da metallerin birlikte çökmesi (coprecipitation) ve oluşan metal hidroksitler giderme verimini daha da iyileştirmektedir.

İşletme maliyetinin ise $15-50 \text{ A/m}^2$ arasındaki akım yoğunluğunda ise Pb içeren akü üretim atıksuların EC 'da $0,21-0,57 \text{ €/m}^3$ iken, Zn-Pb akü üretim atıksuları için ise $0,21-0,71 \text{ €/m}^3$ olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak EC ile akü üretim proses atıksularının etkili bir şekilde arıtıla bilebileceği ifade edilebileceği elde edilen sonuçlar ile saptanmıştır.

KAYNAKLAR

- Adhoum N., Monser L., Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation, **Chem. Eng. Proces.** 43 (2004) 1281-1287.
- APHA-AWWA-WPCF, (1992), **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 19th Edition, American Public Health Association, Washington D. C.
- Bayramoglu M., Kobya M., Can O.T., Sozbir M., Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater, **Sep. Purif. Technol.**, 37(2004) 117-125.
- Bayramoglu M., Eyvaz M., Kobya M., Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation: economic evaluation, **Chem. Eng. J.**, 128 (2007) 155-161.
- Bayramoglu M., Kobya M., Eyvaz M., Senturk E., Technical and economic analysis of electrocoagulation for the treatment of poultry slaughterhouse wastewater, **Sep. Purif. Technol.** 51 (2006) 404–408.
- Benefield, L.D., Judkins, J.J.Jr. and Weand, L.B., (1982), **Prosess Chemistry for Water and Wastewater Treatment**, Pretice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey.
- Calvo L.S., Leclerc J.P., Tanguy G., Cames M.C., Paternotte G., Valentin G., Rotsan A., Lapicque F., An electrocoagulation unit fort he purification of soluble oil wastes of high COD, **Environ. Progress**, 22 (2003) 57-65.
- Can O.T., Kobya M., Demirbas E., Bayramoglu M., Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation, **Chemosphere**, 62 (2006) 181–187.
- Can O. T., Bayramoglu M., Kobya M., Decolorization of reactive dye solutions by electrocoagulation using aluminum electrodes, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 42(2003) 3391-3396.
- Can O.T., (2002), **Aluminyum elektrotlar kullanılarak tekstil atıksu ve boyalarının elektrokoagülasyon ile arıtımı**, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Inst., Çevre Müh. Anabilimdalı, Gebze-Kocaeli.

- Canizares P., Martinez F., Jimenez C., Lobato J., Rodrigo M.A., Comparison of the aluminum speciation in chemical and electrochemical dosing processes, **Ind. Eng. Chem. Res.** 45 (2006) 8749-8756.
- Canizares P., Carmona M., Lobato J., Martinez F., Rodrigo M.A., Electrodissolution of aluminum electrodes in electrocoagulation processes, **Ind. Eng. Chem. Res.** 2005, 44, 4178-4185.
- Casqueira R.G., Torem M.L., Kohler H.M., The removal of zinc from liquid streams by electroflotation, **Minerals Eng.** 19 (2006) 1388–1392.
- Chen G., Electrochemical technologies in wastewater treatment, **Sep. Purif. Technol.** 38 (2004) 11-41.
- Chen X., Chen G. and Yue P.L., Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation, **Chem. Eng. Sci.** 57(2002), 2449-2455.
- Chen X., Chen G., Yue P.L., Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation, **Sep. Purif. Technol.** 19 (2000(a)) 65–76.
- Chen G., Chen, X., Yue, P.L., Electrocoagulation and electroflotation of restaurant Wastewater, **J. Environ. Eng.** 126(2000(b)) 858–863.
- Chen G., Chen, X., Yue, P.L., Novel electrode system for electroflotation of wastewaters, **Environ. Sci. and Technol.** 36 (2002) 778–783.
- Do J.S., Chen, M.L., Decolourization of dye-containing solutions by electrocoagulation., **J. Applied Electrochem.**, 24 (1994) 785-790.
- EPA, (1993), Electro-pure alternating current electrocoagulation, **Emerging Technol. Summary**, EPA /540/s-93/504.
- Eyvaz M., Bayramoğlu M., Kobyay M., Tekstil endüstrisi atıksularının elektrokoagülasyon ile arıtılması: teknik ve ekonomik değerlendirme, **İTÜ Dergisi/e-Su Kirlenmesi Kontrolü**, 16(2006) 55-65.
- Gao P., Chen, X., Shen, F., Chen, G., Removal of chromium(VI) from wastewater by combined electrocoagulation–electroflotation without a filter, **Sep. Purif. Technol.**, 43 (2005), 117-123.
- Gürses A., Yalcin M., Dogar C., Electrocoagulation of some reactive dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables, **Waste Manag.** 22 (2002) 491–499.
- Holt P.H., Barton G.W., Wark M., Mitchell A.A., A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation, **Colloids Surf. A**, 211 (2002) 233-248.

- Khemis M., Leclerc J.P., Tanguy G., Valentin G., Lopicque F., Treatment of industrial liquid wastes by electrocoagulation: experimental investigations and an overall interpretation model, **Chem. Eng. Sci.**, 61(2006) 3602-3609.
- Khosla N.K., Venkachalam S., Sonrasundaram P., Pulsed electrogeneration of bubbles for electroflotation, **J. Appl. Electrochem.**, 21(1991) 986–990.
- Kobyas M., Delipinar S., Treatment of the baker's yeast wastewater by electrocoagulation, **J. Hazard. Mater.**, 154 (2008) 1133-1140.
- Kobyas M., Bayramoglu M., Eyvaz M., Techno-economical evaluation of electrocoagulation for the textile wastewater using different electrode connections, **J. Hazard. Mater.**, 148(2007) 311-318.
- Kobyas M., Can O.T., Bayramoglu M., Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes, **J. Hazard. Mater.**, 100 (2003) 163–178.
- Kobyas M., Hiz H., Senturk E., Aydiner C., Demirbas E., Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation, **Desalination** 190 (2006(a)) 201–211.
- Kobyas M., Demirbas E., Can O.T., Bayramoglu M., Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation, **J. Hazard. Mater.**, 132 (2006(b)) 183–188.
- Kobyas M., Senturk E., Bayramoglu M., Treatment of poultry slaughterhouse wastewaters by electrocoagulation, **J. Hazard. Mater.**, 133 (2006) 172–176.
- Kobyas M., Romanov, A., Dimoglo, A., Aydiner, C., Atıksulardanki koloidal partiküllerin elektroflotokoagülasyonla giderimi, **Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi (SKKD)**, 11(2001) 25-31.
- Lin, S.H., Peng, C.F., Treatment of textile wastewater by electrochemical method, **Water Res.**, 28(1994) 277-282.
- Mameri N., Lounici H., Belhocine D., Grib H., Piron D.L., Yahiat Y., Defluoridation of Sahara water by small plant electrocoagulation using bipolar aluminium electrodes, **Sep. Purif. Technol.** 24(2001) 113-119.
- Mameri N., Yeddou A.R., Lounici H., Belhocine D., Grib H., Bariou B., Defluoridation of septentrional Sahara water of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes, **Water Res.** 32(1998), 1604-1612.

- Matis K.A., Zouboulis, A.I., (1995), Electrolytic flotation: an unconventional technique, **Flotation Science and Engineering**, University of Newcastle upon Tyne.
- Matteson M.J., Dobson R.L., Glenn Jr. R.W., Kukunoor N.S., Waits W.H., III, Clayfield E.J., Electrocoagulation and separation of aqueous suspensions of ultrafine particles, **Colloids Surf. A**, 104 (1995) 101-109.
- Metcalf&Eddy, (1991), **Wastewater Engineering**, Third edition, McGraw-Hill Inc., Civil Engineering Series, New York.
- Mills D., A new process for electrocoagulation, **J. Am. Water Works Assoc.(JAWWA)**, 92(2000) 34-43.
- Mollah M.Y.A., Pathak S.R., Patil P.K., Vayuvegula M., Agrawal T.S., Gomes J.A.G., Kesmez M., Cocke D.L., Treatment of orange II azo-dye by electrocoagulation (EC) technique in a continuous flow cell using sacrificial iron electrodes, **J. Hazard. Mater.**, 109 (2004) 165–171.
- Mollah M.Y.A., Schennach, R., Parga, J.R. and Cocke, D.L., Electrocoagulation (EC)-science and applications, **J. Hazard. Mater.** 84(2001) 29-41.
- Moreno-Casillas H.A., Cocke D.L., Gomes J.A.G., Morkovsky P., Parga J.R., Peterson E., Electrocoagulation mechanism for COD removal, **Sep. Purif. Technol.**, 56 (2007) 204–211.
- Müller K., (1992), Electroflotation from the double layer to troubled waters, in Oliver J., Murphy et al. (eds.), **Electrochemistry in Transition**, Plenum Press, New York, USA.
- Naumezyk J., Szpyrkowicz, L., Zilio-Grandi, F., Electrochemical treatment of textile wastewater, **Wat. Sci. Tech.** 11 (1994) 17-24.
- Oh S.W, Kang M.N, Cho C.W, Lee M.W, Detection of carcinogenic amines from dyestuffs or dyed substrates, **Dyes and Pig.**, 33(1997) 119-135.
- O'Neill C., Hawkes F.R., Hawkes D.L., Lourenço N.D., Pinheiro H.M., Dele W., Colour in textile effluents-sources, measurement, discharge consents and simulation: a review, **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, 74(1999) 1009-1018.
- Ögütveren BÜ., Gönen, N, Koparal, S., Removal of dye stuffs from wastewater: electrocoagulation of Acilan Blau using soluble anode, **J. Environ. Sci and Healt.**, A27(1992(a)) 1237-1247.

- Ögütveren Ü.B., Koparal, S., Electrochemical treatment of water containing dye-stuffs: anodic oxidation of Congo Red and Xiron Blau 2RHD, **J. Environ. Stud.**, 42 (1992(b)) 41-52.
- Ögütveren B.Ü., Gönen N., Koparal S., Removal of dye stuffs from wastewater: electrocoagulation of acilan blau using soluble anode, **J. Environ. Sci. Health**, A27(1992(c)) 1237-1247.
- Panizza M., Cerisola G., Electrochemical oxidation as a final treatment of synthetic tannery wastewater, **Environ. Sci. Technol.**, 38 (2004) 5470-5475.
- Patterson J. W., (1985), **Industrial Wastewater Treatment Technology**, Butterworth, Boston, USA, 437-454.
- Pletcher D., Walsh F.C.,(1990), **Industrial electrochemistry**, The Universty press, Cambridge.
- Pulgarin J., Adler, N., Peringer, P., Comninellis, C., Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment., **Wat. Res.** 28 (1994) 887-893.
- Rajeshwar K., Ibanez J.G. and Swai, G.M., Electrochemistry and the environment, **J. Appl. Electrochem.** 24(1994) 1077-1091.
- Rebhun M., Lurie M., Control of organic matter by coagulation and floc separation, **Wat. Sci. Technol.** 27(1993) 1-20.
- Romanov A., Kobya M., Dimoğlu A., Atıksulardaki koloidal partiküllerin elektroflotokoagülasyonla giderimi, **İTÜ 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Semp.** İstanbul, (2000) 67-74.
- Scott K., (1995), **Electrochemical processes of clean technology**, The Royal Society of Chemistry, UK-Cambridge.
- Szpyrkowicz L., Naumcazyk J., Zilio Grandi F., Electrochemical treatment of tannery wastewater, **Wat. Res.** 29(1995) 517-524.
- Vlyssides A.G, Barampouti E.M., Mai S., Arapoglou D., Kotronarou A., Degradation of methylparathion in aqueous solution by electrochemical oxidation, **Environ. Sci. Technol.**, 38 (2004) 6125-6131.
- Vlyssides A.G., Karlis P., Laizidoy M., Zorpas A., Arapoglou D., Treatment of leachate from a domestic solid waste sanitary landfill by an electrolysis system, **Environ. Technol.** 22(2001) 1467-1476.

- Vlyssides A.G., Papaioannou D., Laizidoy M., Karlis P.K., Zorpas A.A., Testing an electrochemical method for treatment of textile dye wastewater, **Waste Manag.** 20(2000) 569-574.
- Vlyssides A.G., Israilides C.J., Detoxification of tannery waste liquors with an electrolysis system, **Environ. Pollut.**, 97 (1997) 147-152.
- Vlyssides A.G., Karlis P.K., Zorpas A.A., Electrochemical oxidation of noncyanide strippers wastes, **Environ. Internat.** 25(1999) 663-670.
- Yokovlev S.V., Krosnoboradko S.G., Svetoshova E.S., Electrochemical decolourization of organic dye containing wastewaters, **Khim Tekhnol Vody (USSR)**. 10 (1988) 226-235.

ÖZGEÇMİŞ

Hacı Mehmet EKİCİ 28.02.1978' de Çemişgezek'te dünyaya geldi. İlk, orta ve lise eğitimini Elazığ'da tamamladı. 1999 yılında Fırat Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü' nden mezun oldu. 2000 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği bölümünde Yüksek Lisans eğitimine başlayan Hacı Mehmet EKİCİ denizcilik sektöründeki değişik firmalarda üretim ve kalite yönetimi konularında yöneticilik yaptı. Halen özel bir firmada Teknik Müdür olarak görev yapmaktadır.