

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



CAM İŞLEME ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ
ARITIMININ İNCELENMESİ

Mustafacan ÇOLAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**T.C
ONDOKUZMAYIS ÜNİVERSİTESİ
FENBİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**CAM İŞLEME ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ
ARITIMININ İNCELENMESİ**

Mustafacan ÇOLAK

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**SAMSUN
2018**

Her hakkı saklıdır.

TEZ ONAYI

Mustafacan ÇOLAK tarafından hazırlanan “Cam İşleme Endüstrisi Atıksularının Arıtımının İncelenmesi” adlı tez çalışması 09/02/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman **Prof. Dr. Yüksel ARDALI**
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri

Başkan **Prof. Dr. Yüksel ARDALI**
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Y. Ardalı

Üye **Prof. Dr. N. Gamze TURAN**
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

N. Gamze Turan

Üye **Prof. Dr. Başak TAŞELİ**
Giresun Üniversitesi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Başak Taşeli

Yukarıdaki sonucu onaylarım. .../.../2018

.....

Prof. Dr. Bahtiyar ÖZTÜRK
Enstitü Müdürü,

ETİK BEYAN

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna uygun olarak hazırlamış olduğum bu tez içindeki bütün bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, bilgilerin doğru ve tam olduğunu, yararlanmış olduğum bütün belge ve kaynaklara tez yazım kılavuzunda belirtilen kurallar doğrultusunda atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.



Tarih 09.02.2018

İmza

Mustafacan ÇOLAK

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

CAM İŞLEME ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ ARITIMININ İNCELENMESİ

Mustafacan ÇOLAK

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yüksel ARDALI

Bu çalışmada, cam işleme endüstrisine ait atıksuların arıtımında elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon yöntemleri kullanılarak arıtımı incelenmiştir. Cam işleme endüstrisi atıksularında askıda katı madde kaynaklı bulanıklığın giderilmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Atıksudaki bulanıklığın elektrokoagülasyon prosesi ile giderimin de akım yoğunluğu, başlangıç pH değeri ve elektroliz süresi gibi değişimler yapılarak arıtım için optimum koşulların belirlenmesine yönelik deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalarda akım yoğunluğu 10 – 100 A/m² aralığında 10’ar birim, elektroliz süresi 5-30 dakika süre aralığında 5’er dakikalık sürelerde başlangıç pH değerleri ise 2-9 aralığında değiştirilerek deneyler gerçekleştirilmiş ve optimum akım yoğunluğu, optimum pH değeri ile optimum elektroliz süreleri belirlenmiştir. Elektrokoagülasyon için 100 A/m² de pH 8 değerinde 30 dakikalık elektroliz % 99,67 giderim verimi sağlanmasına rağmen % 97,57 giderimin verimi aynı pH ve sürede sağlayan 50 A/m² akım yoğunluğu değeri optimum değer olarak seçilmiştir.

Elektrokoagülasyon prosesi için optimum koşulların belirlenmesinin ardından kimyasal koagülasyon yöntemi ile cam işleme endüstrisi atıksularından bulanıklık giderimin de optimum pH değeri ve optimum koagülant dozunun belirlenmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Başlangıç pH değerleri 2-9 aralığında değiştirilerek ve 50, 100, 150, 200, 250, 300, 400 ve 500 mg/L’lik koagülant dozlarında denemeler yapılarak optimum koşullar belirlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda optimum pH değeri olarak 8 ve optimum koagülant dozu olarak 200 mg/L belirlenmiştir.

Gerçekleştirilen çalışmalarda elektrokoagülasyonda %99,67 kimyasal koagülasyonda % 97,11 giderim verimlerine ulaşılmıştır. Her iki arıtım yöntemi için optimum şartların belirlenmesinin ardından belirlenen optimum şartlarda metreküp atıksu miktarı başına arıtım maliyetleri hesaplanarak her iki yöntemin karşılaştırmaları yapılarak değerlendirilmiştir.

Anahtar kelimeler: Cam işleme, Elektrokoagülasyon, Kimyasal koagülasyon, Atıksu

ABSTRACT

Master's Thesis

Mustafacan ÇOLAK

Ondokuz Mayıs University

Graduate School Sciences

Department of Environmental engineering

Supervisor: Prof. Dr. Yüksel ARDALI

In this study, the treatment of wastewater of the glass processing industry was investigated by using electrocoagulation and chemical coagulation treatment methods. Work has been carried out to eliminate the turbidity caused by suspended solids in the glass processing industry wastewater. Experimental studies have been carried out to determine the optimum conditions for the removal of turbidity in the wastewater by electrocoagulation process such as current density, initial pH value and duration of electrolysis. Experiments were carried out by changing the current density in 10 - 100 A/m² range and the initial pH values in 2-9 intervals in 5 minute intervals between 5 and 30 minutes interval of electrolysis. The optimum current density, optimum pH value and optimum electrolysis time residence were determined. Electrocoagulation at 100 A/m² for 30 minutes electrolysis at pH 8 was selected as the optimal value of 50 A/m² current density for the same pH and duration of 97.57% removal, although 99.67 % removal efficiency was achieved.

After determining the optimum conditions for the electrocoagulation process, studies have been carried out to determine optimum pH value and optimum coagulant dosage for turbidity removal from glass wastewater by chemical coagulation method. Optimal conditions were determined by varying the initial pH values between 2-9 and by testing at doses of 50, 100, 150, 200, 250, 300, 400 and 500 mg / L coagulants. As a result of the studies made, optimum pH value was determined as 8 and optimum coagulant dose was determined as 200 mg / L.

In the studies suspended solidsremoval efficiencies were found 97.67% and 99.67% for elecctrocoagulation and chemical coagulation, respectively. After determining the optimum conditions for both treatment methods, the treatment costs per m³ of the wastewater were calculated and compared with each other.

Key words: Glass processing, Electrocoagulation, Chemical coagulation, Wastewater

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca her türlü destek ve imkânı sağlayan, değerli bilgi, tecrübe ve önerilerinden faydalandığım danışman hocam Prof. Dr. Yüksel ARDALI 'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Doç. Dr. Nevzat BEYAZIT' a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca destekleri ile her zaman yanımda olan aileme teşekkür ederim.

Tezin deneysel çalışmalarında ve oluşturulmasında yardımlarını esirgemeyen araştırma görevlisi Tolga AYERİ' ye teşekkür ederim

RESMAN Cam PVC Alüminyum San. ve Tic. A.Ş' ye tezin oluşumu aşamasında ve numune tedarikinde sağladıkları kolaylıklardan dolayı teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca yardım ve bilgilerinden yararlandığım Ondokuz Mayıs Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi ve araştırma görevlilerine teşekkür ederim.

Bu tez çalışması sırasında 5150059 numaralı TÜBİTAK Teydep Üniversite Sanayi İşbirliği Projesi kapsamında destek alınmıştır.

Ocak 2018, Samsun

Mustafacan ÇOLAK

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜRLER.....	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1.GİRİŞ	1
2.KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ.....	3
2.1 Kuramsal Temeller.....	3
2.1.1. Cam	3
2.2.1.1. Camın bileşimi	3
2.1.2. Cam işleme.....	4
2.1.2.1. Rodaj	6
2.1.2.2. Bizote	6
2.1.2.3. Desen.....	7
2.1.2.4. Delik.....	7
2.1.2.5. Kanal	7
2.1.2.6. Temberli cam	7
2.1.3. Cam işleme atıksularının arıtılması.....	8
2.1.4. Kimyasal koagülasyon prosesi.....	9
2.1.4.1. Koagülasyon mekanizmaları.....	11
2.1.4.2. Su ve atıksu arıtımında kullanılan koagülantlar ve özellikleri.....	12
2.1.4.3. Koagülasyon işlemine yardımcı olankimyasal maddeler.....	15
2.1.5. Elektrokoagülasyon prosesi	16
2.1.5.1. Elektrokoagülasyon teknolojisi	21
2.1.5.2. Elektrokoagülasyon teorisi.....	23
2.2. Kaynak Özetleri	30
3.MATERYAL VE YÖNTEM	34
3.1 Hesaplamalarda kullanılan denklem ve eşitlikler	38
3.2 Deneysel Çalışmalar.....	40
3.2.1. Kimyasal koagülasyon deneyleri	40
3.2.2 Elektrokoagülasyon deneyleri.....	41
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	43

4.1. Kimyasal Koagülasyon Deney Sonuçları.....	43
4.1.1. Kimyasal koagülasyonda başlangıç pH etkisi.....	43
4.1.2. Kimyasal koagülasyonda koagülan dozunun etkisi	45
4.2. Elektrokoagülasyon Deney Sonuçları	47
4.2.1. Elektrokoagülasyon deneylerinde başlangıç pH etkisi	47
4.2.2. Elektrokoagülasyon deneylerinde akım yoğunluğunun etkisi	49
4.2.3. Elektrokoagülasyon deneylerinde sürenin etkisi.....	41
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	53
6. KAYNAKLAR	57
ÖZGEÇMİŞ	61



SİMGELER VE KISALTMALAR

SİMGELER

F : Faraday

V : Volt

A : Amper

Fe : Demir

Al : Alüminyum

I : Akım

M_A : Molekül ağırlığı

J : Akım yoğunluğu

E : Enerji

\$: Amerikan doları

t : zaman

KISALTMALAR

EK : Elektrokoagülasyon

KK : Kimyasal koagülasyon

AKM : Askıda katı madde

MP-P : Paralel bağlı monopolar elektrotlar

MP-S : Seri bağlı monopolar elektrotlar

BP-S : Seri bağlı bipolar elektrotlar

VdW : Van Der Walls

DC : Doğru akım

kW : Kilowatt

μS : Mikrosiemens

L : Litre

rpm : Dakikadaki devir sayısı

NTU : Nefelometrik Bulanıklık Birimi

KSR : Kalsera



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Cam işleme akış diyagramı	5
Şekil 2.2. Rodaj işleminin şematik gösterimi.....	6
Şekil 2.3. Bizote işleminin şematik gösterimi.....	6
Şekil 2.4. Cam üzerine kanal işlemi.....	7
Şekil 2.5. Koagülasyon işleminin mekanizması.....	10
Şekil 2.6. Yük nötralizasyonu ile koagülasyon.....	11
Şekil 2.7. Süpürme koagülasyonu.....	12
Şekil 2.8. Alüminyum hidroksit için zeta potansiyelinin pH ile ilişkisi.....	13
Şekil 2.9. Bir süspansiyondaki disperse partiküllerin koagülasyonu.....	15
Şekil 2.10. EC prosesi ile ilgili reaktör ve arıtım sisteminin şematik görünümü.....	18
Şekil 2.11. Bir EC reaktörü ile özelliklerinin şematik görünümü.....	19
Şekil 2.12. BP-S bağlı bir EC reaktörünün şematik gösterimi	19
Şekil 2.13. EC prosesinde elektrot bağlantı şekillerinin şematik gösterimi.....	22
Şekil 2.14. EC'nin oluşum mekanizması.....	25
Şekil 2.15. Elektrokoagülasyonda oluşacak polimerik Al türleri.....	26
Şekil 2.16. Sulu ortamda oluşan Al türleri ve pH ilişkisi.....	27
Şekil 2.17. Sulu ortamda oluşacak Fe kompleksler ve pH ilişkisi.....	29
Şekil 3.1. proses akış şeması.....	35
Şekil 3.2. Atıksu kazanlarından bazıları.....	36
Şekil 3.4. Elektrokoagülasyon deney düzeneği.....	42
Şekil 4.1. Kimyasal koagülasyonda pH değerinin arıtım verimi üzerine etkisi.....	44
Şekil 4.2. Kimyasal koagülasyonda eklenen koagülant dozunun arıtım verimi üzerine etkisi	46
Şekil 4.3. Elektrokoagülasyonda başlangıç pH değerlerinin arıtım verimi üzerine etkisi.....	48
Şekil 4.4 Elektrokoagülasyonda akım yoğunluğunun arıtım verimi üzerine etkisi...	50
Şekil 4.5. Elektrokoagülasyonda elektroliz süresinin arıtım verimi üzerine etkisi....	52

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Al elektrotlar kullanılması durumunda oluşan EC mekanizmaları.....	26
Çizelge 2.2. Fe elektrotlar kullanılması durumunda oluşan EC mekanizmaları.....	27
Çizelge 2.3. EC prosesinde Fe elektrot kullanımı durumunda proses basamakları...	29
Çizelge 3.1. Resman Cam PVC Alüminyum San. Tic. A.Ş atıksu analiz sonuçları...	37
Çizelge 4.1. Kimyasal koagülasyonda sabit alum dozu için arıtım veriminin pH'a bağlı değişimi.....	44
Çizelge 4.2. Optimum pH değerinde arıtım veriminin koagülant dozuna bağlı değişim.....	46
Çizelge 4.3. Elektrokoagülasyon deneylerinde arıtım veriminin pH'a bağlı değişim.....	48
Çizelge 4.4. Elektrokoagülasyon deneylerinde arıtım veriminin akım yoğunluğuna bağlı değişimi.....	50
Çizelge 4.5. Elektrokoagülasyon deneylerinde arıtım veriminin süreye bağlı değişimi.....	51

1. GİRİŞ

Su, en önemli doğal kaynakların başında gelmektedir. Nüfus artışına ve bu artışa bağlı olarak artan endüstrileşmeyle birlikte içme ve kullanım suyu ihtiyacı da her geçen gün artmaktadır. Artan bu ihtiyaç ve dünyanın içinde bulunduğu küresel ısınma ve kuraklık gibi sorunlar nedeniyle kullanılabilir su kaynaklarının sayısı hızla azalmaktadır. Özellikle gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde gerçekleştirilen endüstriyel uygulamalarda yüksek miktarda su tüketilmekte kullanılan bu suların yeterince arıtılmadan deşarj edilmesi nedeniyle var olan temiz su kaynakları kirletilmekte ve kullanılamaz hale gelmektedir. Oluşan atıksuların arıtılıp alıcı ortama deşarj edilmesi su kaynaklarının korunması açısından yeterli olmamaktadır. Son yıllarda gündeme gelen “Sürdürülebilir Kalkınma” kavramı ile birlikte su kullanımının azaltılması, oluşan atıksulardan suyun ve değerli maddelerin geri kazanımı önem kazanmış bulunmaktadır. Atıksuların arıtılıp yeniden kullanımı ile su kaynaklarının tüketimi ve alıcı ortama deşarj edilen arıtılmış atıksu miktarı azaltılmaktadır. Bu şekilde hem doğal kaynakların korunması hem de atıksuların alıcı ortama verdikleri zararlı etkilerin önlenmesi sağlanabilmektedir. Ayrıca endüstriyel ölçekte temiz su kullanımı yerine arıtılan atıksuların yeniden endüstride kullanımı, tesisin su maliyeti ve atıksu bertaraf etme maliyetlerin de azalma sağlayabilmektedir.

Dünyada her geçen gün artan çevre kirliliği ve bu kirliliğin neden olduğu sorunlar devletleri ve devletlerin kurduğu kuruluşları çeşitli önlemler almaya yöneltmektedir. Bu kapsamda Avrupa Birliği’ de entegre kirliliğin önlenmesi ve kontrolüne yönelik olarak bir direktif yayınlamıştır. Yayımlanmış olan direktif doğrultusunda çeşitli endüstriler için mevcut en iyi teknikler belirlenerek referans doküman olarak sunulmuştur. Mevcut en iyi teknikler esas itibariyle, maliyet ve faydaları göz önünde bulundurulduğunda, çevrenin yüksek düzeyde korunmasına yönelik en etkili tekniklerdir. Cam endüstrisi için de 2001 yılında bir referans doküman hazırlanarak yayımlanmıştır. Bu referans dokümanının cam imalatında uygulamasına yönelik 2012 yılında mevcut en iyi teknikler sonuçlarını ortaya koyan bir raporda Avrupa Birliği tarafından yayımlanmıştır.

Cam işleme endüstrisinde bir çok sanayi tesisinde olduğu gibi yüksek miktarlarda su kullanımı gerçekleştirilmektedir. Cam işlemede kullanılan suyun büyük bir bölümü kesme, delme, rodaj gibi işlemler sırasında soğutma ve temizlik amaçlı olarak kullanılmaktadır. Yüksek miktarda su tüketimine bağlı olarak üretim sonrasında açığa çıkan atıksu miktarı ve atıksuyun içeriği işlenen camın yapısına göre farklılıklar gösterebilmektedir. Cam işleme endüstrisine ait atıksularda kirlilik parametresi olarak çok yüksek miktarlardaki askıda katı madde konsantrasyonları en önemli sorun olarak ortaya çıkmaktadır. Kullanılan su miktarı fazla olduğundan tesisler suyun yeniden kullanımı için alternatif yöntemler kullanmaktadır. Genellikle kimyasal koagülasyon yöntemini esas alan arıtma sistemleri kullanılmakta fakat bu sistem ilk yatırım maliyeti, geniş alan ihtiyacı ve kullanılan kimyasalların makinalarda oluşturabileceği sorunlar nedeniyle fazla tercih edilmemektedir. Bazı tesislerde ise atıksuların dışardan temiz su eklenerek seyreltilmekte ve sisteme geri verilmektedir. Bu işlemle bir arıtım sağlanmamakta eklenen temiz suda da kirlenme meydana gelmekte ve bu suyun sisteme verilmesi tesiste sorunlara neden olabilmektedir. Endüstride mevcut olan bu durum su kullanımının azaltılmasının önüne geçmektedir. Doğal su kaynaklarının korunması ile su kaynaklarındaki kirliliğin önlenmesi ve gelecek nesillere temiz bir çevre bırakmak adına öncelikle suyu az kullanmak ve arıtılmış atıksuları yeniden kullanarak su tüketimlerinin azaltılması sağlanmalıdır.

Bu çalışmada RESMAN Cam PVC Alüminyum San. ve Tic. A.Ş' ye ait cam işleme tesisinde oluşan atıksuların arıtımına yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Endüstriden alınan atıksuların kimyasal koagülasyon ve elektrokoagülasyon yöntemleri kullanılarak arıtıldıktan sonra tesiste yeniden kullanılabilirliğinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Yapılan çalışmada endüstriye ait atıksudaki AKM kaynaklı bulanıklığın elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon ile giderimi amaçlanmıştır. Atıksudaki bulanıklığın gideriminde elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon prosesleri için gerekli optimum işletme koşullarının belirlenmesi amacıyla çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Kuramsal Temeller

2.1.1. Cam

Cam, saydam olması, kimyasal etkiler karşısında gösterdiği büyük direnç, elektrik yalıtımındaki etkinliği ile vakum saklamadaki dayanımı nedeniyle, çok fazla kullanım alanına sahiptir. Cam, gevrek bir madde olmasına rağmen gerilme direncine kıyasla, oldukça fazla sağlamlık gösterebilmektedir. Büyük bir çoğunluğunda, yüzey sıkışmasını sağlamak amacıyla, ön gerilmenin söz konusu olduğu sağlamlaştırma (güçlendirme) teknikleri, bir öncekine göre daha zor şartlarda kullanılabilecek cam tiplerini geliştirmektedir. Yaklaşık olarak 800 adet değişik cam bileşimi hazırlanmıştır, bunlardan bir bölümü sadece bir özelliği temel alırken, diğer bir bölümü ise değişik özellikler arasında denge kurmayı amaçlamıştır. (Doremus,1973).

2.1.1.1 Camın bileşimi

Son 30 yıl içerisinde binden fazla yeni cam formülasyonu bulunmasına rağmen, dünyada üretilmekte olan camın % 90'dan fazlası, 2000 yıl öncesinde olduğu gibi, kireç, kum ve soda karışımından oluşmaktadır. Bu süreç içerisinde camın içeriğinde önemli bir değişim olup olmadığı sorulacak olursa, ana maddelerde küçük değişiklikler, ikinci derece de öneme sahip olan maddelerde ise büyük değişiklikler yaşanmıştır. Camın yapısını oluşturan ana hammaddeler kireç, kum ve soda olup; bunların dışında yer alan diğer hammaddeler, etkileri önemli olsa bile ikinci derecede öneme sahip hammaddeler olarak kabul edilmektedirler. Cam yapımındaki en önemli etken, erimiş halde bulunan oksitlerin viskozitesi ve bu viskoziteyle bileşimin arasında yer alan bağıntıdır (Rawson,1967).

Cam genellikle silisyum asidi; alkali veya toprak alkalili oksitler ile düşük bir oranda renk verici olarak kullanılan oksitlerin karışımından meydana gelmektedir. Cam kumu, potas veya soda, kireç ve renk verici yada ağartıcı maddelerden oluşturulan karışımın uygun koşullar altında eritilmesiyle elde edilir.

Kimyasal analizler sonucunda, camın yapısının bir oksitler karışımından meydana geldiği görülmüştür. Bu oksitler, alüminyum III-oksit (Al_2O_3), kalsiyum oksit (CaO), silisyum dioksit (SiO_2), bor III-oksit (B_2O_3), magnezyum oksit (MgO), sodyum oksit (Na_2O), ve kurşun oksit (PbO) gibi oksit bileşikleridir.

Silisyum doğada kuvarz kumu (SiO_2) şeklinde bulunmaktadır. Erime noktası yaklaşık olarak 1800 derece civarındadır. Kireç (CaCO_3) doğada, kireç taşı, tebeşir veya mermer olarak bulunabilmektedir. Cam üretim sürecinde eskiden sadece yanmış kireç (CaO) kullanılıyor olsa da günümüzde öğütülmüş kireç taşından faydalanılmaktadır. Kirecin erime noktası 2500 °C' ler düzeyindedir. Bu maddelerin ergime noktalarının altındaki belirli bir sıcaklıkta eritilebilmesi için birtakım katalizörlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu katalizörler;

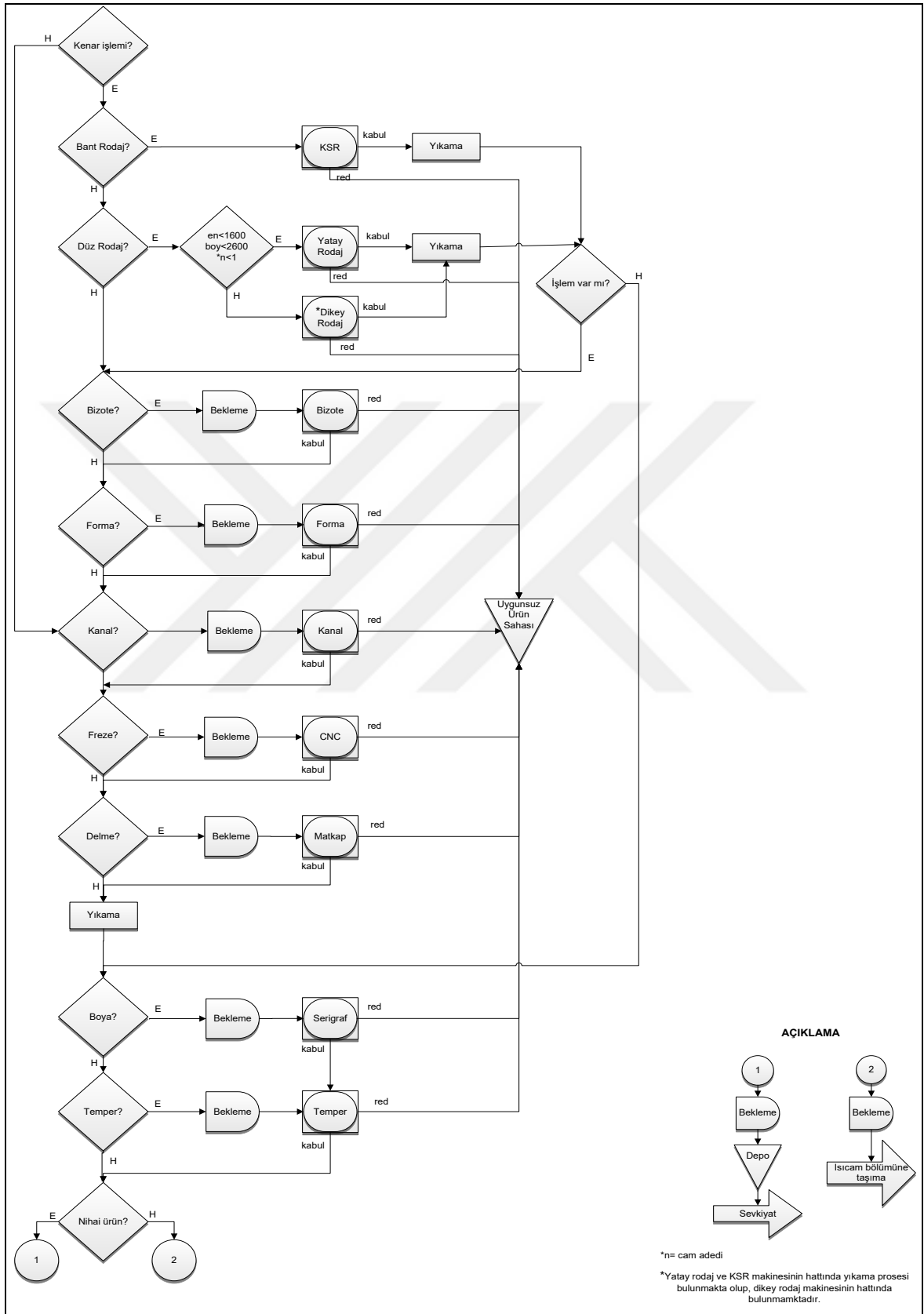
Soda (Na_2CO_3): Susuz natrium karbonat olarak da bilinen sodanın erime noktası 890 derece civarında; karbonat olarak bilinen potasın ise erime noktası 890 derecelerdir. İki üründe fabrikalarda üretilmektedir. Soda üretim süreci genellikle solyav yöntemiyle (tuzlu suyun içerisine amonyum karbonat ilavesi) gerçekleştirilmektedir.

Sodyum sülfat : Kimyager Johann Rudolf Glauber tarafından keşfedilmiştir. Cam eriyiğinde sadece sodyum sülfat kullanılabilir. Yaklaşık 900 derecede erimektedir.

Kurşunoksit (Pb_3O_4): Camın yapısına ışık kırılmasını artırarak daha fazla parlaklık sağlar. Camın özgül ağırlığında artışa neden olur.(Anonim, 1996)

2.1.2 Cam İşleme

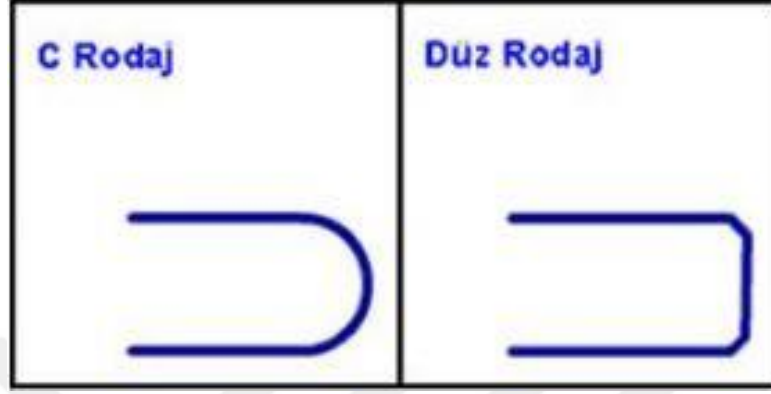
Cam işleme sürecinde üretilmek istenilen ürünün özelliklerine göre cam çeşitli işlemler uygulanarak nihai ürün elde edilmektedir. Cam işleme endüstrisine ait iş akış diyagramı Şekil 2.1' de verilmiştir.



Şekil 2.1. Cam işleme akış diyagramı

2.1.2.1 Rodaj

Camın ya da aynanın kenarlarının ve köşelerinin 45° ve 90° eğimle perdahlanması işlemine düz rodaj, yatay bir şekilde perdahlanması işlemi de balıksırtı ya da C rodaj olarak adlandırılır.



Şekil 2.2. Rodaj işleminin şematik gösterimi

2.1.2.2 Bizote

Camın veya aynanın kenarlarının 90° ; camın ön köşesinin ise istenilen açıda parlatılması işlemi bizote olarak adlandırılır. Bizote genişliği açığa bağlı olarak değişir.

Şekilli camlar ya da aynalara uygulanan bizote işlemi “Formalı” olarak adlandırılmaktadır.



Şekil 2.3. Bizote işleminin şematik gösterimi

2.1.2.3 Desen

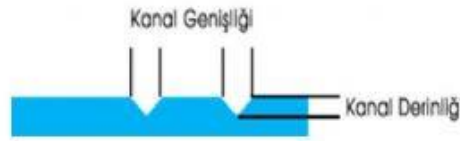
Camın ya da aynaların yüzeyine çeşitli motif veya desenlerin kanal açma yöntemi ile işlenmesi olarak isimlendirilir.

2.1.2.4 Delik

Camın veya aynanın çeşitli boyutlardaki matkap uçları kullanılarak havşalı ya da havşasız bir şekilde delinmesi işlemidir.

2.1.2.5 Kanal

Camın ya da aynanın yüzeyinde bir doğru boyunca oyularak şekillendirilmesi işlemidir. Bu işlem genellikle camın veya aynanın kenarlarına yakın yüzeylerine uygulanmaktadır.



Şekil 2.4. Cam üzerinde kanal işlemi

2.1.2.6 Temperli cam

Temperleme yatay bir hat üzerinde yer alan cama dış yüzeylerine basınç gerilimi, camın ortasına da dolayısıyla bir çekme gerilimini kazandırmak amacıyla ısıtma ve soğutma aşamalarından oluşur.

a) Tam Temperleme: Camın ısıl gerilimlere karşı direncinde ve dayanıklılığında artış sağlar. Isıl işleme tabi tutulmamış düz camlara göre darbelere karşı yaklaşık olarak 5 kat daha fazla dayanıklılık gösteren tam temperli cam, kırıldığında küçük ve keskin olmayan parçalara haline gelerek yaralanma risklerini düşüren emniyet camlarıdır.

b) Kısmi Temperleme: Camın ısıl gerilim yüklerini karşılayabilecek düzeyde direnç kazandırılması işlemidir. Kısmi temperli camlar, tam temperli camlar ile aynı fırınlarda, fakat daha az bir yüzey gerilimi hedefliyle üretilirler. Isıl işleme tabi tutulmamış düz cama 2 kata yakın fazladan güç kazandırılır. Kısmi temperli camlar kırıldığında büyük parçalara ayrılırlar bu nedenle emniyet camı sınıflandırmasının dışında yer alır. Beyaz eşyaların camlarında, duş kabinleri, cam mobilyalar, ara bölmeler, ve güneş enerji sistemlerinin camlarında kullanılmaktadır.

Bitmiş döşeme kotundan 80 cm yükseklik seviyesine kadar olan düşey camlamalar, tüm baş üstü camlamalar, cam ve camlı kapılarda, trafik yoğunluğunun olduğu geçitlerde, iç mekan ve mobilya uygulamalarında dünyadaki mevcut yönetmelik ve şartnameler veya uygulama prensipleri açısından camlarda güvenlik önlemlerinin olması gerekmektedir.

2.1.3. Cam işleme endüstrisi atıksularının arıtılması

Cam işleme endüstrisinde su kullanımı delme, kesme, rodaj ve kanal açma gibi işlemler sırasında soğutma ve temizlik amaçlı olarak kullanılmaktadır. Gerçekleştirilen bu işlemler sonucunda oluşan cam parçacıkları kullanılan suya karışmakta ve oluşan atık suda yüksek miktarda askıda katı madde ve bu askıda katı madde miktarına bağlı olarak bulanıklık problemi meydana getirmektedir. Cam işleme tesislerinde ince boyutlu toz atıklar cam kesme ve şekillendirme esnasında ortaya çıkmaktadır. Suyun kapalı döngü şeklinde kullanımını amaçlayan tesislerde atıksudaki cam tozları;

- Atıkların tank ve tesisatta birikmeye ve tıkanmaya yol açması,
- İş parçalarının yüzey kalitesinin azalması,
- Pompa ve kesici takımların ömrünün kısılması,
- Makinelerin sık sık temizlenmeye ihtiyaç duyması,
- Su tüketimini artırması,
- Bakım maliyetlerinde artış
- Üretim kaybı, gibi problemlere neden olduğu için tekrar kullanımı sağlamadan önce oluşan atıksuvarın uygun proseslerle arıtımı sağlanmalıdır.

Cam işleme tesisinde cam tozu içeren atıksuların oluştuğu başlıca üniteler yatay rodaj, dikey rodaj ve CNC üniteleridir. Meydana gelen bu tozların iri boyutlu olanları (0.1-2 mm) atıksu kanallarında yerçekimi (gravitasyon) kuvvetiyle kendiliğinden çökmektedir. Daha ince boyutlu (<0.1 mm) olanlar ise su içerisinde askıda kalmaktadır. Oluşan atıksu cam tozu dışında kirletici içermediğinden tesis içerisinde atıksuyun ön arıtmadan sonra geri devri yapılabilir (Ardalı, 2016).

Cam işleme endüstrisine ait atıksular genellikle AKM ve bulanıklık haricinde başka kirlilik parametreleri bulundurmadığı için bu atıksuların arıtımında işletmelerin kapasiteleri ve kullandıkları su miktarlarına bağlı olarak, askıda katı madde giderimi ve bulanıklık gideriminde kullanılan arıtım yöntemleri kullanılarak gerekli arıtımın sağlanarak atıksuların sistemde tekrar kullanımını sağlamak mümkündür. Bu tez çalışmasında da cam işleme endüstrisine ait atıksuların kimyasal koagülasyon ve elektrokoagülasyonla arıtımı incelenmiştir.

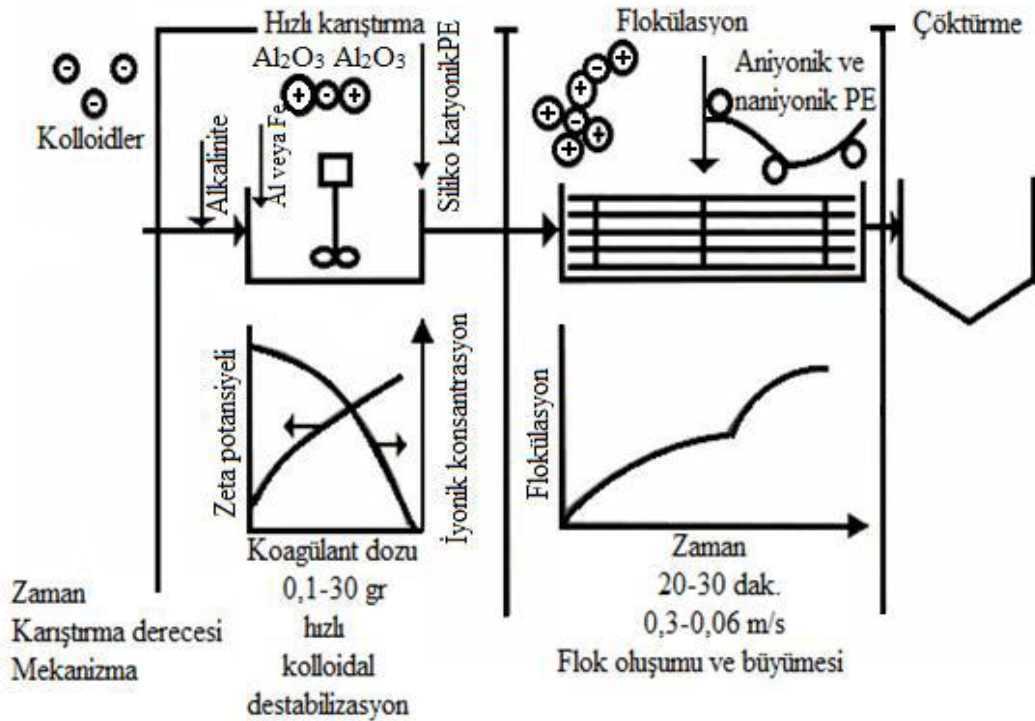
2.1.4. Kimyasal Koagülasyon Prosesi

Kimyasal koagülasyon prosesi, kolloidal süspansiyonun içinde bulunan yüklü partikülleri zıt yüklü iyonlarla karşılıklı çarpıştırma sonucu nötralize edilmesi ile bir araya toplanıp çökelmelerinin sağlanması işlemidir. Bu amaç doğrultusunda uygun kimyasal maddeler atıksuya eklenirler. Alum gibi kimyasal maddeler atıksuların arıtılması için uzun zamandan bu yana yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Koagülasyon işlemi, kolloidal partiküllerin mevcut olan net yüzey yükünü azaltarak elektrostatik itme kuvveti sayesinde sıkışma sonucu bir araya gelerek yeterli Van der Waals kuvveti etkisinde tutularak birikmesi ile meydana gelir. Elektrolitte yer alan zıt yüklerin sebep olduğu elektriksel çift tabakanın itme potansiyelinde meydana gelen azalma, yüzey yükünün azalması sayesinde sağlanmaktadır. Koagülasyon, askıdaki ve kolloid halde bulunan atık maddelerin giderilmesinde kullanılan bir yöntemdir. 1nm (10^{-7}cm), 0.1nm (10^{-8}cm) boyutundaki parçacıklar kolloid olarak tanımlanmaktadır. Bu partiküller kendi başlarına çökelemezler ve klasik fiziksel arıtma yöntemleri kullanılarak giderilemezler. Atıksuda bulunan kolloidler hidrofobik ya da hidrofilik özellikte olabilirler. Hidrofobik özelliğe sahip kolloidler sıvı ortama bir eğilim göstermezler ve elektrolit ortamda kararsız haldedirler. Bu kolloidler kolayca koagüle olabilirler. Proteinler gibi hidrofilik özellikteki kolloidler ise suya karşı yakınlık gösterirler. Absorbe olan su flokülasyonu geciktirir, bu

nedenle etkin bir koagülasyonun gerçekleşmesi için özel işlem gerektirirler (Eckenfelder, 1989).

Kolloidal maddeler elektriksel özelliğe sahiptirler. Bu özellikleri itici bir güç meydana getirerek bir araya toplanmalarını ve çökmelerini engeller. Kolloidal maddelerin kararlı halleri itici elektrostatik güçlere, hidrofilik kolloidlerde ise koagülasyona engel olan su tabakasındaki çözünmeye bağlıdır. Kolloidal maddelerin kararlılığının büyük düzeyde elektrostatik yüke bağlı olmasından dolayı koagülasyon ve flokülasyonu sağlamak için bu yükün nötralize edilmesi gerekmektedir. Zeta potansiyeli, kolloidin elektrostatik yükün büyüklüğü dolayısıyla stabilizasyonun derecesi ile ilişkilidir. Kolloid bir çözeltide stabilizasyonun bozularak çökmenin gerçekleşmesi için zeta potansiyelinin düşürülmesi gereklidir (Şekil 2.5).

Endüstriyel atıksularda genellikle kolloid maddelerin negatif yüklü olması nedeniyle atıksuya yüksek değerlikli katyon ilavesi yapılarak zeta potansiyeli düşürülmektedir. Optimum koagülasyon mekanizması zeta potansiyelinin sıfır olduğu durumda ortaya çıkar ve bu izoelektrik noktası şeklinde adlandırılır. Etkin koagülasyon işlemi ± 0.5 mV zeta potansiyeli aralığının üstünde gerçekleşir.



Şekil 2.5. Koagülasyon işleminin mekanizması (Güney, 2013)

2.1.4.1 Koagülasyon mekanizmaları

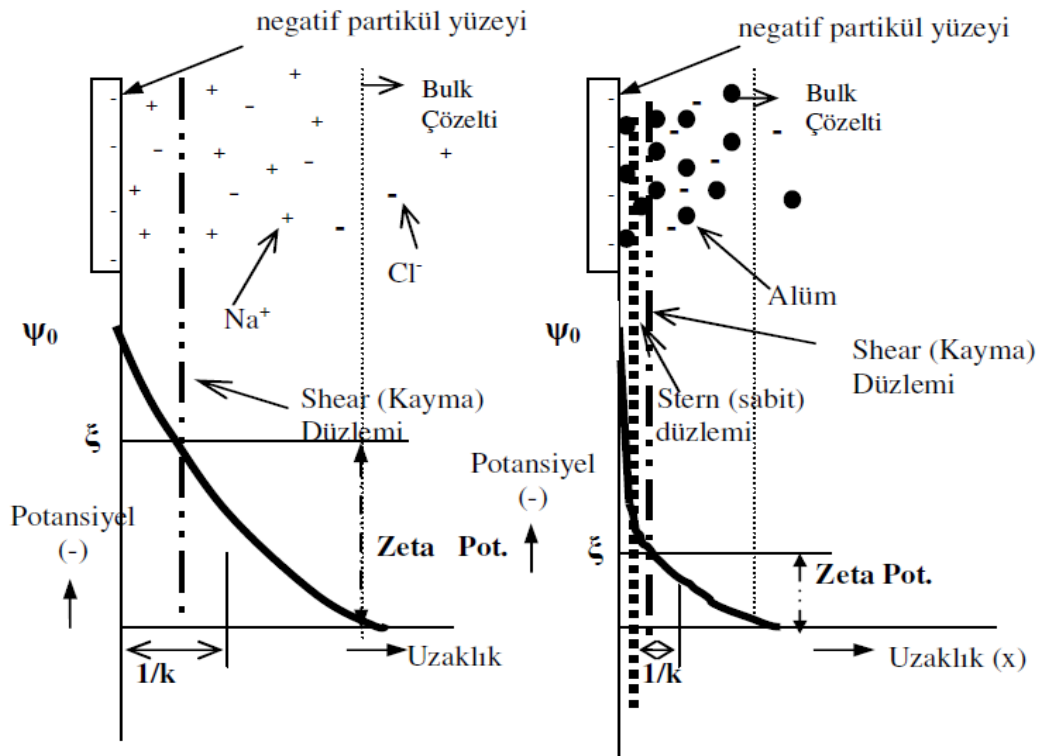
2 çeşit koagülasyon mekanizması vardır.

1- Yük nötralizasyonu ile koagülasyon

2- Sürüklenme koagülasyonu (Sweep coagulation)

1) Yük nötralizasyonu ile koagülasyon

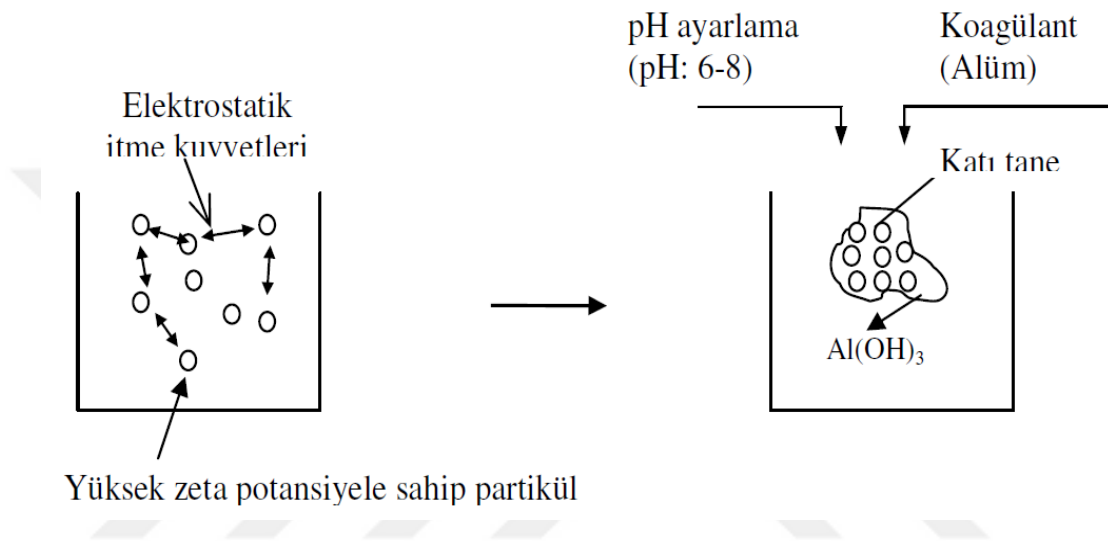
Kolloid taneleri su içinde negatif bir yüzey yükü ile zeta potansiyeline sahiptirler. Ortama herhangi bir koagülant yani alum ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) eklendiğinde süspansiyonun pH değerine de bağlı olarak oluşan serbest haldeki Al^{+3} iyonları hem taneleri yüzeyindeki negatif yük merkezlerinde adsorplanarak (yük nötralizasyonu ile) ve hem de tanelerin elektriksel çift tabakasına etkiyerek tanelerin zeta potansiyelinin azalmasını sağlar (Şekil 2.6). Zeta potansiyeli azalan ya da sıfırlanan tanelerin itme güçleri de azalacağı için tanelerin arasındaki Van der Wals çekim kuvvetleri üstün bir duruma gelebilecek ve bu sayede taneler topaklanmayı sağlayabileceklerdir (Güney, 2013).



Şekil 2.6. Yük nötralizasyonu ile koagülasyon (Alptekin, 2006)

2) Sürüklenme koagülasyonu

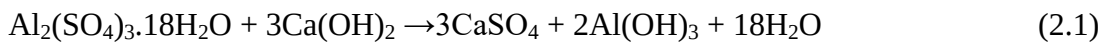
Meydana gelen yük nötralizasyonu ve elektriksel çift tabakanın bastırılması mekanizmalarından bağımsız olarak alum gibi koagülantların neden olduğu bir başka mekanizma daha vardır. Alum özellikle bazik ve nötral pH'larda $\text{Al}(\text{OH})_3$ gibi suda çözünmeyen çökelekler oluşturur. Bu çökelekler oluşurken taneleri de beraberinde tutarak bir arada çökelirler (Şekil 2.7). Buna sıyırma veya sürüklenme anlamına gelen “sweep” koagülasyon denilmektedir (Gregory, 1989).



Şekil 2.7. Sürüklenme koagülasyonu (Sweep coagulation) (Gregory, 1989)

2.1.4.2 Su ve atıksu arıtımında kullanılan koagülantlar ve özellikleri

Koagülasyon ve flokülasyon proseslerine birden fazla unsurun etkisi bulunmaktadır. Bu unsurlar su kalitesi, pH değeri, karıştırma hızı ve süresi, koagülant maddenin cinsi, sıcaklık, suyun alkanitesi gibi etkenler olarak sıralanabilir. koagülasyonda kullanılan başlıca koagülantlar Al^{+3} ve Fe^{+3} tuzları ile kireçtir. Alkaliniteye sahip bir ortamdaki suya alum ilavesi gerçekleştirildiğinde aşağıda yer alan reaksiyon meydana gelmektedir (Öztür vd, 2005).



Alüminyum hidroksit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ kimyasal biçiminde olup amfoterik bir yapıya sahiptir. Yani asit veya baz gibi davranabilirler.

Asidik şartlarda:

$$[Al^{+3}][OH^-]^3 = 1,9 \times 10^{-33} \quad (2.2)$$

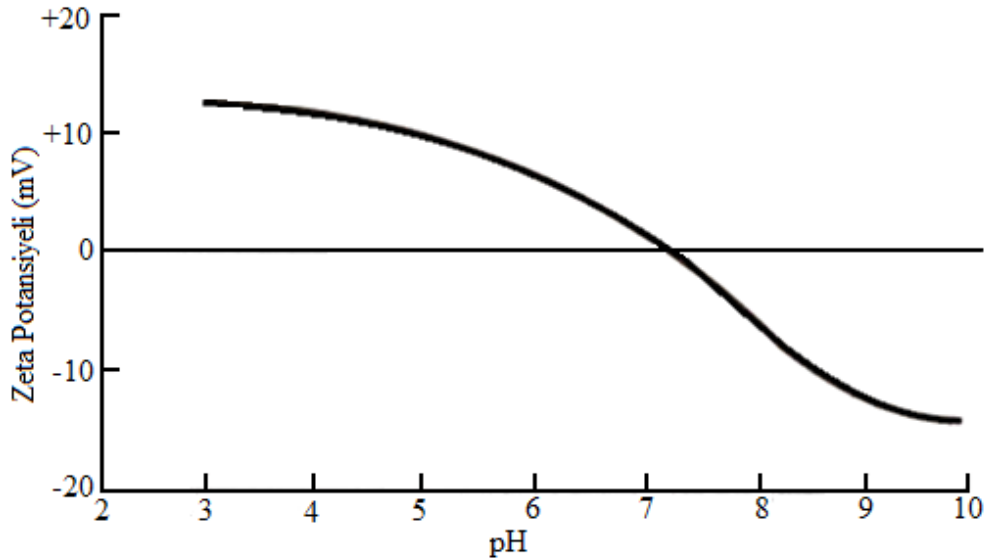
pH 4 değerinde çözelti içerisinde 51,3 mg/L Al^{+3} bulunmaktadır. Alkali şartlar altında ise susuz alüminyum oksit çözünmektedir:



$$[AlO_2^-][H^+] = 4 \times 10^{-13} \quad (2.4)$$

Alum flokları pH 7 değerinde çok az çözünürler. pH değerinin 7,6'nın değerinin altında olduğu durumlarda flok yükü pozitif, pH değerinin 8,2'nin üstünde olduğu durumlarda ise negatiftir. Belirtilen pH değerleri arasında ise flok yükü karışık haldedir. Bu ilişki zeta potansiyeline bağlı olarak Şekil 2.8'de verilmiştir.

Bunun yanı sıra sulu ortamdaki pH değerlerine bağlı olarak $Al(OH)^{+2}$, $Al_2(OH)_2^{+4}$ ve $Al(OH)_4^-$ gibi diğer iyonik türler sistemde bulunabilir.



Şekil 2.8. Alüminyum hidroksit için zeta potansiyelinin pH ile ilişkisi
(Eckenfelder,1989)

Koagülasyonda demir tuzlarının koagülant olarak kullanılmasında yaygındır. pH değerinin 3-13 aralığında olduğu durumlarda çözünmeyen sulu demir hidroksit oluşur:



$$[\text{Fe}^{+3}][\text{OH}^-]_3 = 10^{-36} \quad (2.6)$$

Asidik pH değerlerinde flok yükü pozitif; bazik pH değerlerinde negatif; pH değeri 6,5-8,0 arasında olduğunda ise karışık yük mevcuttur. Ortamda anyonların varlığı flokülasyonun derecesine etki eder. Sülfat iyonunun varlığı asit aralıkta flokülasyonu artırırken, alkali aralıkta ise azaltmaktadır. Klorür iyonu varlığı ise hem asidik hem de bazik pH değerlerinde biraz yükseltir. Kireç orjinal koagülant olmamasına rağmen bikarbonat alkalitesiyle birleşerek kalsiyum karbonat, ortofosfat ile birleşerek kalsiyum hidroksiapatit oluşturabilmektedir.

Magnezyum hidroksit pH seviyelerinin yüksek olduğu durumlarda çöker. İyi bir ayırma işlemi için ortamda bir miktar jelimsi $\text{Mg}(\text{OH})_2$ olması gereklidir, fakat bu durumda oluşacak çamurun susuzlaştırılması zorlaşır. Kireç kullanımında oluşan çamur genellikle sıkıştırılabilir ve susuzlaştırılabilir ayrıca yeniden kullanılmak için kalsiyum karbonatı kirece dönüştürmek üzere kalsinleştirilebilir (Öztür vd, 2005).

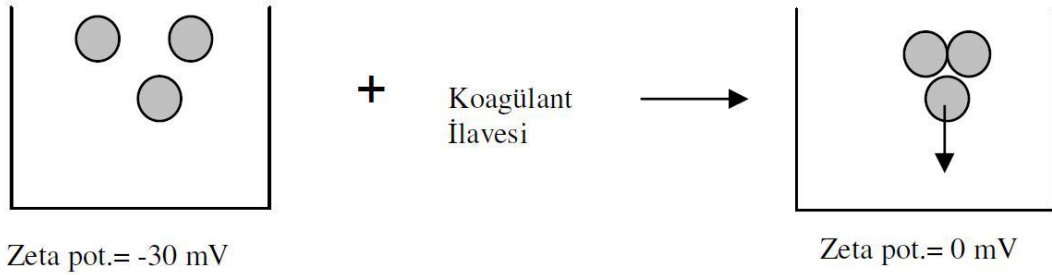
Bir sıvı ortam içerisinde disperse halde bulunan katı taneler çoğunlukla belirli bir yüzey elektrik yüküne ve zeta potansiyeline sahiptirler (Çelik ve Ersoy, 2004). Aynı elektrik yüküne sahip taneler, elektrostatik olarak birbirlerini itmekte ve bu sayede çökmeden askıda durabilmektedirler. Tanelerin bir araya gelmesine engel olan diğer bir unsur ise tanelerin yüzeylerine adsorplanmış su tabakasıdır. Adsorplanmış su tabakası tanelerin birbirlerine iyice yaklaşmasını engellemekte ve taneler arasındaki Van der Walls çekim kuvvetlerinin etkinliğinin azalmasına neden olmaktadır (Gregory, 1989).

Ortama eklenecek bir kısım inorganik elektrolitler yani $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, AlCl_3 , FeCl_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ gibi koagülantların yardımıyla katı tanelerinin zeta potansiyelleri sıfıra veya sıfıra yakın değerlere düşürülerek aralarındaki elektrostatik itme kuvvetleri yani elektrisel çift tabaka itme kuvvetleri yok edilebilir veya azaltılabilir. Bu sayede taneler arasında bulunan Van Der Wals çekim kuvvetleri etkin hale gelerek taneleri bir araya getirir, bu işleme ise koagülasyon olarak adlandırılır (Şekil 2.9). Koagüle hale gelen yani topaklanmış olan bu taneler yerçekimi kuvveti etkisiyle çöktürülebilmektedir.

Su içerisindeki bir katının yüzey yükü ve dolayısıyla zeta potansiyeli aşağıdaki sebeplerden kaynaklanabilir (Çelik ve Ersoy, 2004).

1. Tane yüzeylerinde bulunan karboksil (-COOH), hidroksil (-OH), amin (-NH₂) gibi fonksiyonel grupların iyonizasyonu nedeniyle (dissosiasyonundan).
2. Katının mevcut kristal yapısını oluşturan latis iyonlarının tercihli çözünmesinden.
3. Kristal yapının oluşumu sırasında yüksek değerlikli (Si⁺⁴ gibi) katyonlar yerine düşük değerlikli (Al⁺³ gibi) katyonların geçmesinden.
4. Kırma öğütme gibi boyut küçültme işlemleri esnasında bağ kırılmalarından ya da kristal yapı kusurlarından.
5. Süspansiyonda bulunan bir kısım iyonların tercihli adsorpsiyonundan (spesifik adsorpsiyonundan).

En yaygın kullanılan koagülantlar; alum ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$), demir klorür ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve alüminyum klorür (AlCl_3) olup bunların haricinde sönmüş kireç ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), $\text{Mg}(\text{OH})_2$, Mg_2CO_3 , sodyum aluminat (NaAlO_2) ve FeSO_4 'dır.



Şekil 2.9. Bir süspansiyondaki disperse partiküllerin koagülasyonu (Alptekin, 2006)

2.1.4.3 Koagülasyon işlemine yardımcı olan kimyasal maddeler

Bazı kimyasal maddelerin ilave edilmesi ile daha hızlı çöken flok oluşumu sayesinde koagülasyon hızlanır. Aktifleştirilmiş silika çok ince halde bulunan alüminyum hidrat parçacıklarını birbirine bağlayan kısa zincirli bir polimerdir. Silika yüksek dozda kullanıldığında, elektronegatif özelliğe sahip olmasının nedeniyle flok oluşumuna engel olur. En uygun doz miktarı 5-10 mg/l' dir. Polielektrolitler yüksek molekül ağırlığına sahip polimerlerdir. İçeriklerindeki adsorplanabilen gruplar nedeniyle partiküller ya da yüklü floklar arasında köprü oluşumu sağlarlar. Koagülasyonda alum veya demir klorür ile birlikte düşük dozlarda (1-5 mg/l) polielektrolit ilavesi gerçekleştirildiğinde büyük flok (0.3-1mm) oluşumu sağlanabilir. Polielektrolitler pH değerinden etkilenmeden koloidin etkin yükünü

düşürerek koagülasyon sağlarlar. Üç tip polielektrolit mevcuttur; anyonik polielektrolitler, kolloidal parçacıklarda anyonik gruplarla yer değiştirerek kolloid ve polimer arasında hidrojen bağı oluşmasına izin verirler; katyonik polielektrolitler, negatif kolloid ya da flokları adsorblarlar; iyonik olmayan polimerler ise katı yüzeylerle polimerdeki polar grupların arasında hidrojen bağı ile parçacıkları adsorblayarak flokleşmelerini sağlarlar. Koagülasyon sırasında kompleks reaksiyonlar söz konusu olduğu için optimum pH değeri ve koagülant dozajının belirlenmesi için laboratuvar çalışmaları yapılmalıdır. Bu çalışmalar zeta potansiyeli kontrolü ve Jartesti ile gerçekleştirilir (Eckenfelder, 1989).

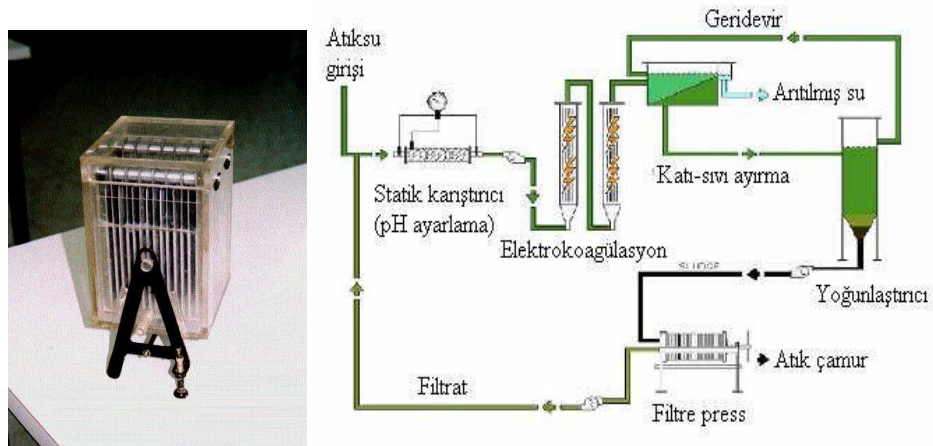
2.1.5. Elektrokoagülasyon prosesi

Elektrokoagülasyon prosesi ile atıksuların arıtılması ilk kez 1889 yılında İngiltere’de önerilmiştir (Matteson vd.,1995). Daha sonraları demir ve alüminyum elektrotların kullanımında elektrokoagülasyon yöntemi ile atıksuların arıtım ile ilgili ABD ’de 1909 yılında bir patent alınmıştır. Elektrokoagülasyon ile içme sularının arıtılması büyük ölçekte ilk kez 1946 yılında ABD’de gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem de alüminyum elektrotlar anot olarak kullanılarak elektrokimyasal hidroliz sayesinde alüminyum hidroksit flokları oluşmaktadır. Elektroliz sonucu oluşan flokların çökmesi ya da sedimentasyonu hızlıdır. Bu sayede içme sularında renk giderimi gerçekleştirilmiştir. Aynı sistem demir elektrot kullanılarak İngiltere’de 1956 yılında nehir sularının arıtılmasında kullanılmıştır. 1946 ve 1956 yıllarında gerçekleştirilmiş olan iki araştırmada arıtılmış suda renk ve bulanıklık gideriminde elde edilen yüksek kalite sonuçların ümit verici olduğunu göstermiştir. Kimyasal koagülasyon prosesi ile kıyaslandığında başlangıç yatırım maliyetinin yüksek olmasından dolayı o yıllarda kullanımı pek kabul görememiştir. Son zamanlarda, atıksuların arıtım sonrası deşarj çıkışlarına getirilen sınırlamalar nedeniyle elektrokoagülasyon tekrar gündeme gelmiştir. 1972 yılında elektrokoagülasyon ile gıda endüstrisi atıksularının arıtımı incelenmiştir. Gerçekleştirilen bu çalışmada; elektrokoagülasyon prosesi çözünmüş hava flotasyonu ile yapılan kimyasal dozlama ile karşılaştırılmıştır. Her iki proses için flok oluşumu söz konusu olup, elektrokoagülasyonda daha hızlı ve yoğun bir flokleşme gözlenmiştir. Elektrokoagülasyon uygulamadaki düşünce, kültürlerden mikroorganizmaların ve atıksudaki çözünmüş maddeler ile protein gideriminin sağlanmasıdır (Matteson vd, 1995). 1980 yılında Rus bilim insanları atıksuların

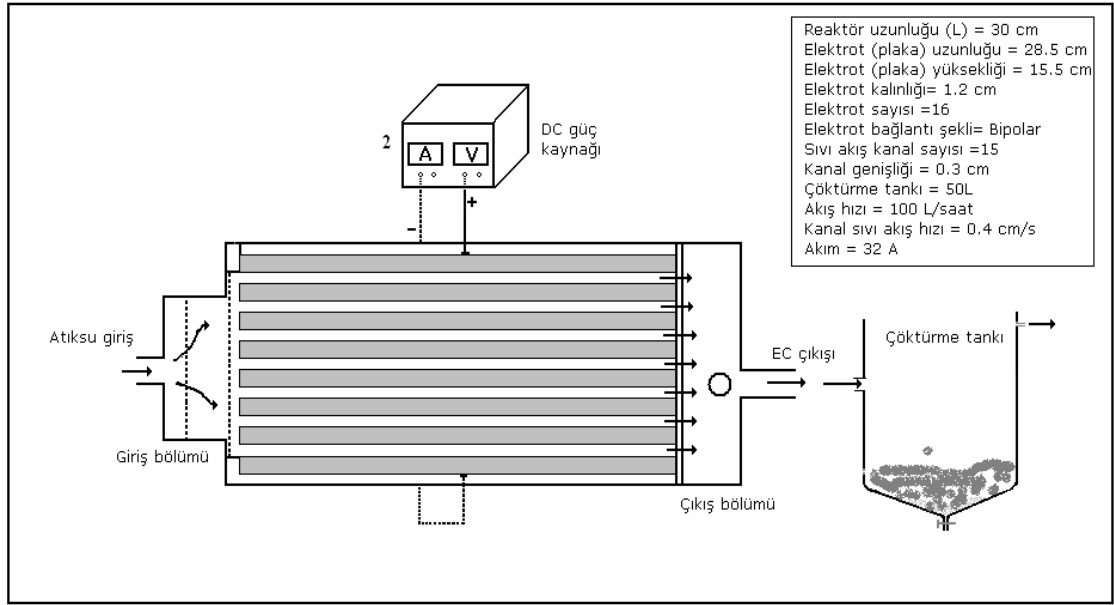
arıtımında farklı metotlar inceleyerek elektrokoagülasyon ile ilgili çalışmalara yeni bakış açıları getirmişlerdir. Yağ-su karışımlarında yağ giderimi sağlamışlardır. Alüminyum elektrotlar kullanılması durumunda oluşabilen istenmeyen çökeltilerin varlığı yukarıda belirtilen çalışmalarda elde edilen ortak görüştür. Elektrokoagülasyon esnasında oluşan çökeltiler çoğunlukla çok fazla metal hidroksitin oluşumundan kaynaklanmaktadır. Oluşan bu metal hidroksitler çözünen elektrot malzemesinden kaynaklanmaktadır. Alüminyum elektrotlar kullanıldığında oluşacak arıtma çamurları çöp sahalarına boşaltılıyorsa deponi alanlarında ağır metal kirliliği meydana gelebilir. Bu nedenle elektrokoagülasyonda demir elektrotların kullanımı daha fazla tercih edilmektedir. Elektrokoagülasyonda demir elektrot kullanıldığı durumda Alüminyum elektrotların kullanıldığı sistemler kadar renk açısından bir şeffaflık elde edilememektedir. Çok az düzeyde de olsa çözünmüş demir iyonları suda renk oluşumuna neden olmaktadır.

Elektrokoagülasyon proseslerinde genelde doğru akım ve doğru akım güç kaynakları kullanılmaktadır. 1980' li yılların başlarında alternatif akımın kullanıldığı elektrokoagülasyon sistemleri üzerinde çalışmalar yapıldığı bilinmektedir. Özellikle maden endüstrilerinde oluşan kömür partiküllerinin ve süspanse killerin stabilitesi yani kararlılığının kırılması amacıyla alternatif akım uygulanan EC sistemleri kullanılmıştır (EPA, 1993). 20. Yüzyılın ortalarında atıksuların arıtılması için elektrokoagülasyon prosesinin kullanımı sınırlı bir halde iken, son 20 yılda popülaritesi ve etkinliği artarak özellikle Avrupa ve Güney Amerika ülkelerinde kullanımının yaygınlaştığı görülmektedir. Kağıt ve kağıt hamuru endüstrisi atıksularında, maden ve metal proses endüstrilerinde kullanılmıştır. Ayrıca gıda, maden sanayi atıksuları, yağ, boya, organik madde içeriğine sahip sızıntı suları, flor giderimi, tekstil, sentetik deterjan ve maden üretim işlemleri sırasında oluşan atıksularının arıtımı amacıyla kullanılır. Elektrokoagülasyonda anot olarak çözünen alüminyum ya da demir elektrotların kullanılması durumunda bu elektrotlar çözünmeye uğrayarak çözeltilere Al^{3+} ve Fe^{2+} , Fe^{3+} iyonları vermekte, bu iyonlar da sudaki hidroksil iyonları ile birleşerek çok az miktarda çözünen $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$ gibi metal hidroksitlerini oluşturmaktadırlar. Elektrokoagülasyon sırasında oluşan metal hidroksit partiküllerinin adsorbsiyon yetenekleri çok yüksektir.

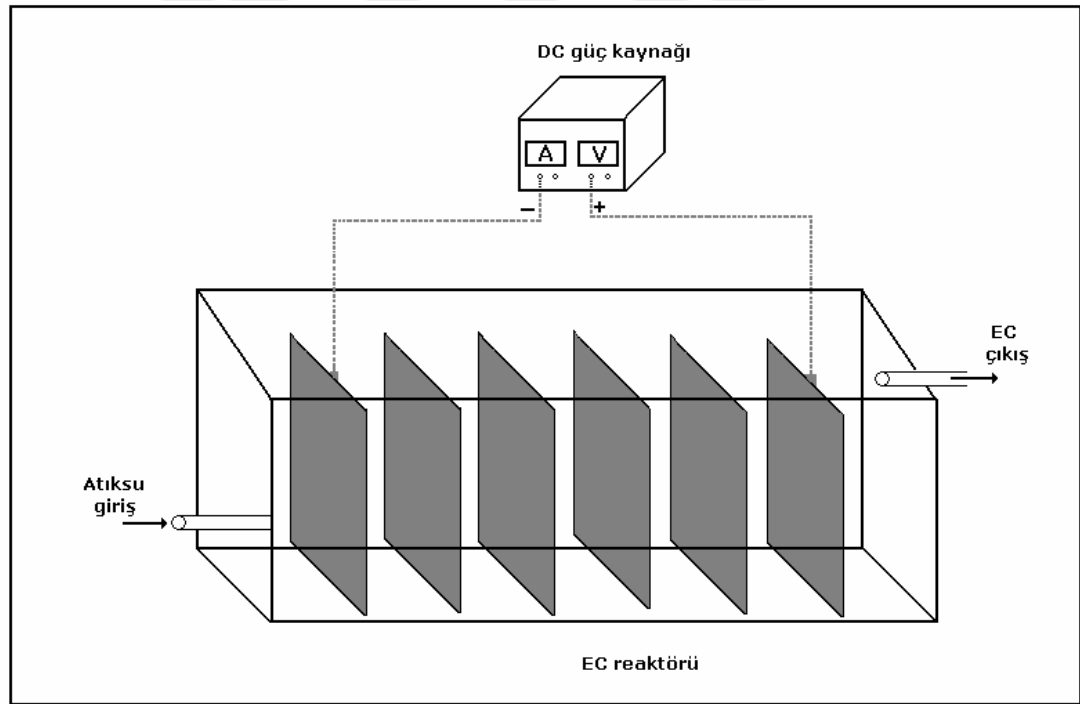
Yirminci yüzyılda atıksuların arıtılmasında Elektrokoagülasyon prosesinin kullanılması düşüncesi sınırlı bir halde iken, özellikle son 20 yıl içerisinde popülaritesi ve etkinliğindeki artışa bağlı olarak Avrupa ve Güney Amerika ülkelerinde kullanımı artış göstermiştir. Bunun yanı sıra son dönemlerde atıksulardaki kirleticilere getirilen kısıtlamalarda elektrokoagülasyonun kullanımına olan ilgiyi arttırmıştır (Mollah vd, 2001). Elektrokoagülasyon son 15 yıl içerisinde gelişmiş ülkelerde endüstriyel kaynaklı atıksuların arıtımı için kullanılmaya başlanmıştır (Scott, 1995). Elektrokoagülasyonda 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 elektrokoagülasyon yüksek ilk yatırım maliyeti, onun diğer arıtma teknolojileri kadar yaygın kullanımını engellemiştir. Bu ilgi elektrokoagülasyonun bir çok su ve atıksu için basit ve verimli bir arıtma metodu olduğundandır (Chen, 2004; Mollah vd, 2001). Elektrokoagülasyonda kullanılan bazı reaktörler ve prosesler Şekil 2.10, Şekil 2.11 ve Şekil 2.12’de gösterilmiştir. Atıksu arıtım işlemlerine göre elektrokoagülasyon prosesinin avantaj ve dezavantajları ortaya konulmuş olup, bu durum sırasıyla Çizelge 2.1 ve Çizelge 2.2’ de özetlenmiştir (Mills, 2000; Mollah vd, 2001; Chen, 2004).



Şekil 2.10. Elektrokoagülasyon prosesi ile ilgili reaktör ve arıtım sisteminin şematik görünümü (Kobyay vd, 2008)



Şekil 2.11. Bir Elektrokoagülasyon reaktörü ve özelliklerinin şematik görünümü
 (Koby vd, 2008)



Şekil 2.12 BP-S bağlı bir Elektrokoagülasyon reaktörünün şematik görünümü
 (Koby vd, 2008)

Elektrokoagülasyonun avantajları:

- Basit ekipman kullanımı ve işletme şartları gerektirmektedir.
- Arıtım sonrası su renksiz, kokusuz ve berraktır.
- Oluşan çamur miktarı azdır, çamur içeriği metal oksit ve metal hidroksitlerden oluştuğundan kolaylıkla stabil hale getirilerek susuzlaştırılabilir.
- Oluşacak floklar kimyasal floklara benzemekle birlikte; daha büyük floklar olma eğilimindedirler ve daha az bağlı su içeriğine sahiptirler. Asidik ortama karşı dirençli ve stabil olup, filtrasyonla daha hızlı bir biçimde ayrılabilirler.
- Kimyasal arıtma yöntemleri ile karşılaştırıldığında elektrokoagülasyon sonrası çıkış suları daha az miktarda toplam çözünmüş katılar içeriğine sahiptir.
- Elektrokoagülasyon prosesleri en küçük boyutlardaki kolloidal parçacıkları giderme avantajına sahiptirler. Bunun nedeni cihazların uygulamış olduğu elektrik alanın kolloidlerin daha hızlı hareket etmelerini sağlayarak koagülasyonu kolaylaştırmasıdır.
- Elektrokoagülasyonda kimyasal madde kullanımı yoktur bu sayede kimyasal koagülasyonda eklenen yüksek konsantrasyondaki kimyasal maddenin sebep olabileceği ikincil kirlenme olasılığı ile aşırı kimyasal nötralizasyonu problemi ortadan kaldırılmış olur.
- Elektroliz esnasında üretilen gaz kabarcıkları kirleticilerin çözelti yüzeyine taşınmasını sağlayarak, daha kolay ayrılımlarını sağlar.
- Elektrokoagülasyon hücresi içinde yer alan elektrotlar sabit konumda bulunup, elektriksel olarak kontrol edilirler, böylece daha az bakım gerektirmektedirler.
- Elektrokoagülasyon prosesi için, kırsal alanlarda elektrik enerjisi güneş panellerinden elde edilebilir.

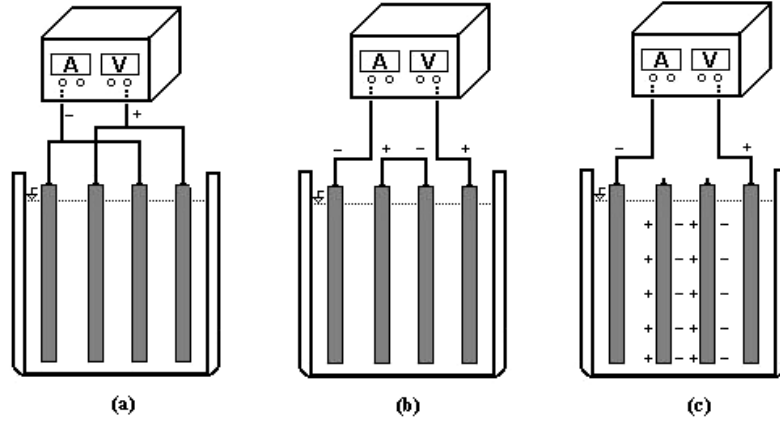
Elektrokoagülasyonun dezavantajları:

- Çözünme sonucu harcanacak olan elektrotların düzenli periyotlarda yenilenmesi gerekmektedir.
- Bazı bölgelerde elektrik enerjisinin kullanımı pahalı olabilir.
- Katot üzerinde oluşabilecek geçirimsiz bir film tabakası prosesin verimliliğinde düşüşe sebep olabilir.
- Arıtım gerçekleştirilecek atıksu çözeltilerinin iletkenliklerinin yüksek değerlere sahip olması gereklidir.
- Bazı hallerde jelatinli hidroksit çözünme yönünde eğilim gösterebilir.

2.1.5.1 Elektrokoagülasyonun teknolojisi

En basit halinde bir elektrokoagülasyon reaktörü, bir elektrolitin içerisine daldırılan bir anot ve bir katottan meydana gelir. Çözünen anot ve katot elektrotları bir güç kaynağına bağlanırlar. Bu durumda anotta oksidasyon meydana geleceğinden anot materyali elektrokimyasal olarak çözünmeye uğrayacaktır. Bu arada katot ise pasivasyon meydana gelecektir. Ancak bu durum atıksuların arıtılması için uygun değildir; çünkü metal elektrotlarda yeterli düzeyde çözünme elde edilmesi için kullanılacak olan elektrotların geniş yüzey alanına sahip olmaları gereklidir.

Anot ve katot elektrotlar paralel ya da seri şekilde bağlanarak tek kutuplu (monopolar) elektrokimyasal reaktörler oluşturulabilir. Çift anot ve katottan oluşan paralel bağlı bir monopolar elektrokoagülasyon reaktörü Şekil 2.13’ de görülmektedir (Eyvaz vd, 2006).



Şekil 2.13. Elektrokoagülasyon prosesi elektrot bağlantı şekillerinin şematik görünümü (Eyvaz vd, 2006)

Şekil 2.13 (a) ‘den monopolar paralel bağlı elektrokoagülasyon sisteminden de (MP-P) görüldüğü üzere iki adet paralel iletken metal plaka paralel elektrotları meydana getirmektedir. Bu elektrotlar bir güç kaynağına bağlanmakta, bağlandıkları güç kaynağı üzerinden elektrokoagülasyon reaktöründeki akım ve voltaj değeri ayarlanmakta ve dijital olarak okunmaktadır. Elektrokoagülasyon reaktörlerinde kullanılan iletken metal plakalar tükenen elektrotlar olarak bilinmektedir. Anot elektrotların çözünmesi ya da tükenmesi sonucu anotun çözünme potansiyeli azalmakta ve sonuçta katodun pasivizasyonu minimize olmaktadır. Çözünen anot tipleri Fe, Al gibi çeşitli metallerden yapılabilir. Tek kutuplu elektrotların seri bağlanması (MP-S) ile Şekil 2.13 (b) ‘de gösterilen elektrokoagülasyon reaktörü ortaya çıkmaktadır. Şekilden de görülebileceği gibi her bir çözünen ya da tükenen anot elektrot çiftleri birbirine bağlanmaktadır. Diğer taraftan ise monopolar anot ve katot elektrotları bir güç kaynağına bağlıdır. İç tarafta çözünen anot elektrotların en dışta yer alan monopolar anot ya da katot elektrotlar ile bir bağlantısı bulunmamaktadır. Seri bağlı elektrokoagülasyonda ortama verilen akımın geçmesi için daha yüksek bir potansiyel fark uygulaması gerekmektedir. Bu durumun nedeni seri bağlı elektrokoagülasyon reaktörlerinde direncin daha yüksek olmasıdır. Bu nedenle reaktör içinde her yerde akım aynı değerdedir.

Bir diğer elektrokoagülasyon reaktöründe ise elektrotlar paralel çift kutuplu (bipolar) olarak (BP-S) bağlanmaktadır (Şekil 2.13 (c)). Bir güç kaynağına bağlı monopolar anot ve katot elektrotları arasına birbiri ile bağlantısı bulunmayan çözünen anot elektrotlar yerleştirilmiştir. Bu elektrokoagülasyon reaktör şekli,

prosesin kullanım ve işletim kolaylığı amacıyla düzenlenmiştir. Elektrokoagülasyon reaktöründeki sıvı çözeltiye elektrik akımı uygulandığı sırada, ortadaki çözünen bağımsız anot elektrotların bir tarafı anot diğer tarafı katot gibi davranmaktadır (Mameri vd, 1998; Mameri vd, 2001).

Bu sayede elektrokimyasal arıtım esnasında elektrotların pozitif tarafında anotik negatif tarafında ise katodik reaksiyonlar oluşacaktır. Çözünen elektrotların iyon oluşturduğu sistemde alüminyum ve demir gibi çözünen metal levhalar kullanılabilir. Ortama verilen bu iyonlar, yüklenmiş partiküllerin nötralize olmasına neden olarak koagülasyon işleminin başlamasını sağlamaktadırlar. Elektrotlardan çözünen iyonlar; kimyasal reaksiyon ile çöktürme veya kolloidal maddelerle birleşip elektroflotasyon ile reaktör yüzeyine çıkan floklar oluşmaktadır. Ayrıca, oluşan elektriksel alan nedeniyle sudaki kolloidal partiküllerin, yağların veya diğer bileşiklerinde ayrılmasını sağlanmaktadır. Elektrokoagülasyonda anot ve katot reaksiyonları ve ortamda oluşacak serbest radikal türleri, reaktör içindeki su ve bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirebilir. Tüm bu karmaşık elektrokoagülasyon işleminde kirleticiler atıksulardan uzaklaştırılarak arıtım yapılmış olunur. Elektrokoagülasyon reaktörlerinde doğru akım veya alternatif akım uygulanmaktadır. Doğru akım elektrokoagülasyon teknolojisinde; oksitlenmeden dolayı anot bozunmakta, diğer taraftan ise katotta su pasivizasyona neden olan bir oksit tabakası oluşmasıdır. Bu olay elektrokoagülasyonda verim kaybına neden olmaktadır. EC reaktöründe çözünen paralel plaka elektrotlar eklenerek doğru akım kayıpları bir ölçüde küçültülür. Bazı elektrokoagülasyon işlemlerinde alternatif akım tercih edilmektedir (Mollah vd, 2001).

2.1.5.2 Elektrokoagülasyonun teorisi

Elektrokoagülasyon işleminde anot olarak çözünen alüminyum ya da demir elektrotlar kullanılması durumunda bu elektrotlar çözünme sonucu çözeltiye Al^{3+} , Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonları vermekte, çözeltide oluşan bu iyonlar sudaki hidroksil iyonları ile birleşerek çok az miktarda çözünen $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$ gibi metal hidroksitlerin oluşmasını sağlamaktadırlar. Elektrokoagülasyon anında ortaya çıkan metal hidroksit partikülleri çok yüksek adsorpsiyon özelliklerine sahiptirler. Çözelti sistemlerinde elektrokimyasal proses mekanizmaları oldukça komplekstir. Proseste çoğunlukla EK, EF ve EOx olmak üzere üç önemli mekanizmanın birlikte

oluştuğuna inanılmaktadır (Moreno-Casillas vd, 2007; Canizares vd, 2006; Canizares vd, 2005; Holt vd, 2002; Jianga vd, 2002).

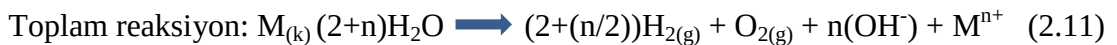
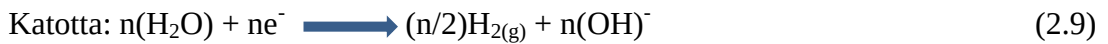
Elektrokimyasal proses esnasında anotta yükseltgenme, kattotta ise indirgenme meydana gelecektir. Elektrokoagülasyon proseslerinde genellikle ard arda üç basamak olduğu kabul edilmektedir (Şekil 2.14).

- 1) Elektrolitik oksidasyon esnasında çözünen elektrot ile koagülant türlerin oluşumu
- 2) Kirleticilerin destabilizasyonu ile birlikte, partikül süspansiyonu ve emülsiyonların kırılması, ve
- 3) Destablize olmuş fazlarda flokların birikmesidir.

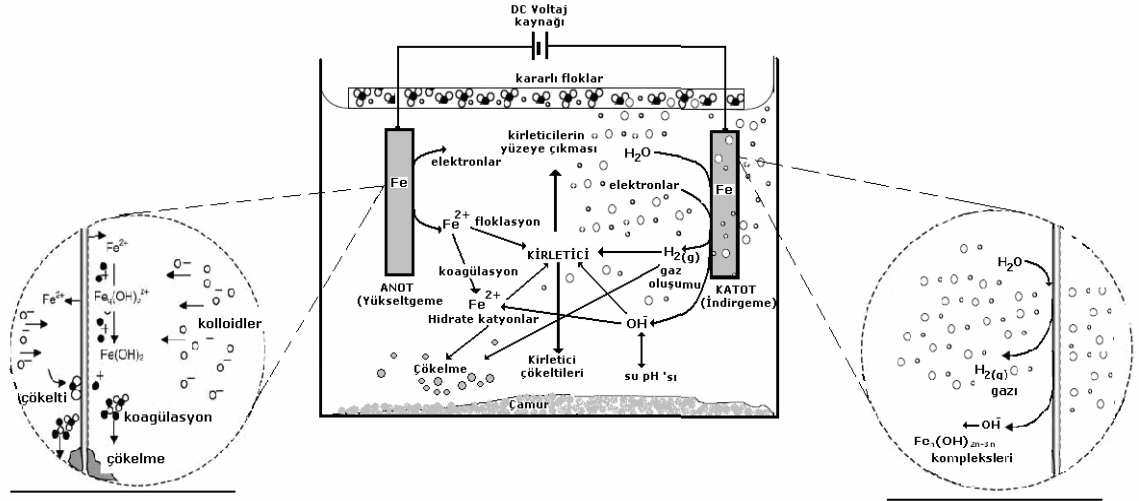
Kirleticilerin destabilizasyon mekanizması, partikül süspansiyonları ve emülsiyon kırılması aşağıda verildiği gibi tanımlanır:

- 1) Çözelti içerisinde geçen akımdan dolayı elektrotun çözünmesiyle oluşan iyonların etkileşimi sonrası yüklü türlerin, meydana gelen iyonların etrafındaki dağınık çift tabakaları sıkıştırması sağlanır.
- 2) Suda bulunan iyonik türlerin yüklerinin nötralizasyonu elektrokimyasal olarak çözünen elektrotlar tarafından üretilen zıt iyonlarla sağlanır.

Elektrokoagülasyonun mekanizması, ortamdaki kimyasal özelliğe ve iletkenliğe bağlıdır. Ayrıca ortamdaki kolloidal partiküllerin boyutu, pH ve kimyasal türlerin konsantrasyonu gibi özellikler de elektrokoagülasyon prosesi üzerine etki etmektedir. Elektrokoagülasyonda en çok tercih edilen ve kullanılan elektrot Al ve Fe elektrot materyalleridir (Chen, 2004; Mollah vd, 2001; Chen vd, 2000(a)).



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



Şekil 2.14. Elektrokoagülasyonun oluşum mekanizması (Canizares vd, 2005; Holt vd, 2002)

Eğer elektrotlar arası potansiyel oldukça yüksek ise atıksuda bulunan organik bileşikler veya H_2O doğrudan oksidasyonu gibi anotta (2.8) gibi ikincil reaksiyonlar gözlenecektir. pH 3.0-4.0 daha büyük değerlerinde ise bir dizi reaksiyonlarıyla (2.9) ve (2.10) reaksiyonları meydana gelmektedir (Adhoum ve Monser, 2004; Chen vd, 2000(a))

Alüminyum elektrotlar ile elektrokoagülasyon: Elektrokoagülasyonda sıklıkla kullanımı olan alüminyum elektrotların sulu ortam içinde oluşturacağı Al kompleksleri oldukça önemlidir. Sulu ortam içerisinde Al^{3+} 'nın meydana getirdiği hidroksil kompleksleri ve bu komplekslerin oluşum sabitleri Şekil 2.16'de verilmiştir. Çizelgede verilen reaksiyonlardan da görüldüğü gibi sudaki hidroksil iyonları elektrotlardan çözünen Al^{3+} iyonları ile birleşerek ortamdaki pH değerine göre komplekslerin oluşmasına yol açacaktır (Benefield vd, 1982; Metcalf ve Eddy, 1991). Alüminyum anoda ait elektrolitik çözelti içerisindeki ürünler düşük pH değerlerinde katyonik tek moleküllü Al^{3+} ve $Al(OH)_2^+$ gibi türlerdir. ayrıca bunlar uygun pH değerlerine sahip ortamlarda önce $Al(OH)_3$ 'e ve son olarak da aşağıdaki reaksiyonlara göre $Al_n(OH)_{3n}$ 'e polimerleşirler. pH 6.30 'de 0.03 mg/L minimum bir çözünürlüğe sahip olup, daha asidik ve bazik pH değerlerinde bu çözünürlük artmaktadır (Holt vd, 2002). Elektrokoagülasyonda Al elektrotlar kullanıldığında iki tür mekanizma oluştuğu ifade edilmektedir (Mollah vd, 2001; Rebhun ve Lurie, 1993)

Çizelge 2.1. Al elektrotlar kullanılması durumunda oluşan EC mekanizmaları

Anot ve katot reaksiyonları

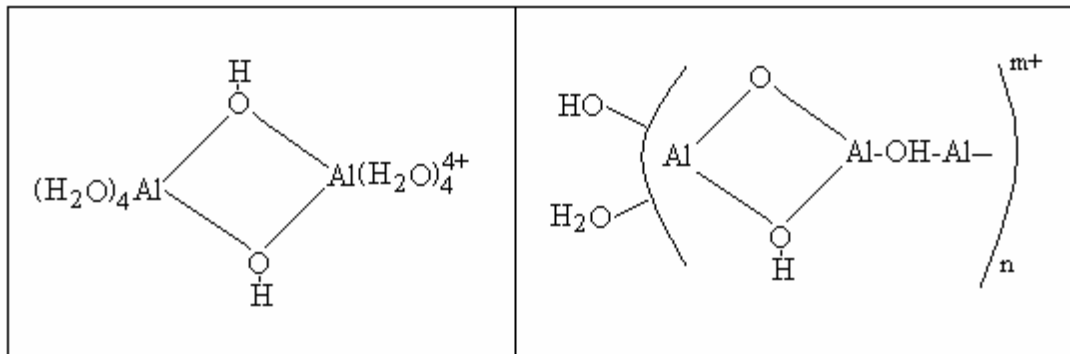
Anot: $\text{Al}_{(\text{s})} \longrightarrow \text{Al}_{(\text{aq})}^{3+} + 3\text{e}^-$

$\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$

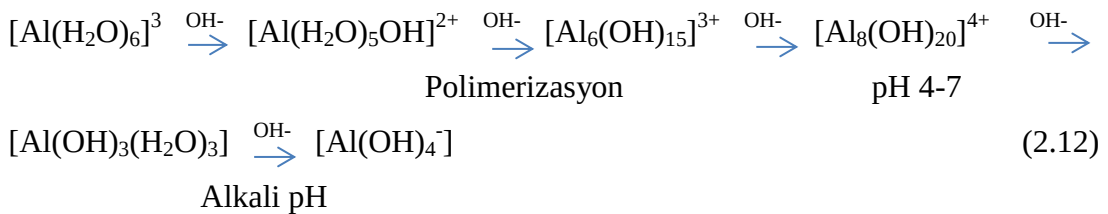
$n\text{Al}(\text{OH})_3 \longrightarrow \text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$

Katot: $6\text{H}^+ + 3\text{e}^- \longrightarrow 3\text{H}_{2(\text{g})}$

Bunun yanı sıra sulu ortamdaki pH değerlerine bağlı olarak $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ve $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ gibi diğer iyonik türler sistemde bulunabilir. Örneğin, dimetrik ve polimerik Al^{3+} hidroksi komplekslerinin yapısı Şekil 2.15’ de gösterilmiştir (Gürses vd, 2002).



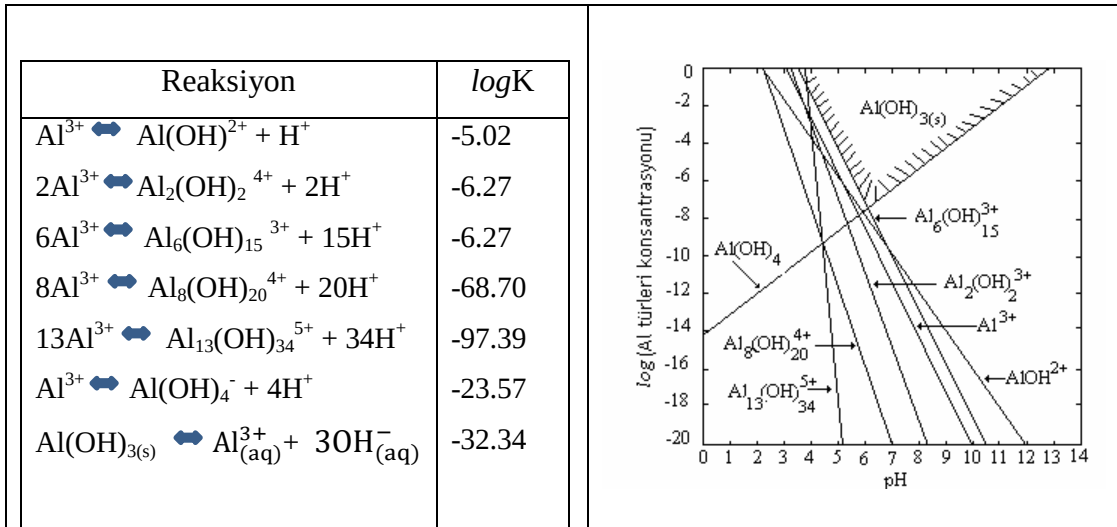
Şekil 2.15. Elektrokoagülasyonda oluşacak polimerik Al türleri (Gürses vd, 2002)



Oluşan polimerik Al türleri aşağıda verilmiştir:

Monomerik alüminyum türleri: $[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$

Polimerik alüminyum türleri: $[\text{Al}_6(\text{OH})_{15}]^{3+}$, $[\text{Al}_7(\text{OH})_{17}]^{4+}$, $[\text{Al}_8(\text{OH})_{20}]^{4+}$,
 $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{12}]^{7+}$, $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}]^{5+}$



Şekil 2.16. Sulu ortamda oluşan alüminyum kompleksleri ve pH ilişkisi

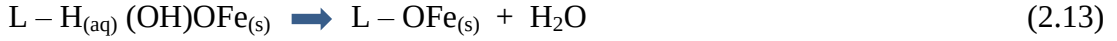
Demir elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyon: Demir anoda ait elektrolitik çözelti içerisindeki ürünler düşük pH değerlerinde anyonik $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ gibi türlerdir. Bu yapılar uygun pH değerlerinde öncelikle $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ e, ardından aşağıdaki yer alan mekanizmalardaki reaksiyonlara doğrultusun da $\text{Fe}_n(\text{OH})_{2n-3n}$ 'e polimerleşirler. Elektrokoagülasyonda demir elektrotlar kullanılması sırasında iki tür mekanizma oluştuğu ifade edilmektedir (Mollah vd, 2001)

Çizelge 2.2. Fe elektrot kullanımında oluşan EC mekanizmaları (Mollah vd, 2001)

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

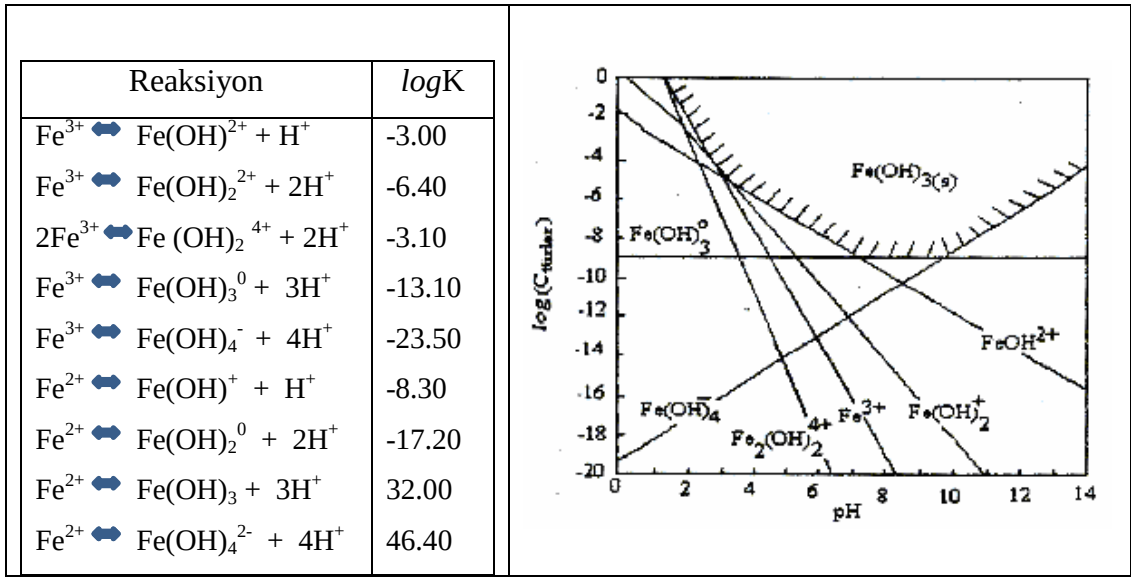
Elektrostatik çekim ya da kompleksleşme sonrası takip eden koagülasyon ile birlikte atıksudan kirleticileri ayıran $\text{Fe}(\text{OH})_{n(s)}$ akıntıda jelatinimsi bir süspansiyon oluşturur.

Yüzey kompleksleşme modunda kirletici $\text{Fe(OH)}_{n(s)}$ ' a kimyasal olarak bağlanan bir ligand gibi davranır (Mollah vd, 2001).



Aynı zamanda Fe^{3+} katyonlarının prehidrolizi su arıtımı için reaktif halkaların oluşumuna neden olur. Bu oksid-hidroksi demir katyonları için yapısal modeller literatürde ifade edilmiştir (Mollah vd, 2001). Redoks reaksiyonları ile birlikte üretilen H_2 , flotasyon sayesinde, çözünmüş ya da askıda maddeleri giderebilir. Fe^{3+} iyonları çözeltinin pH sına bağlı olarak hidrasyona uğrayabilir ve Fe(OH)_3 türleri asidik şartlar altında bulunurlar. Fe elektrotlar ile ilgili proses basamakları Çizelge 2.4' de gösterilmiştir. Bazik koşullar altında ayrıca Fe(OH)_6^+ ve Fe(OH)_4^+ iyonları da vardır. Hem anyonik hem de katyonik türlerin çözünen anot olarak demir çubuk/plaka kullanarak elektrokoagülasyonu oldukça kolay anlaşılır uygulamalardır.

Polimerik Fe^{3+} ve Al^{3+} tarafından kompleks ve ağır metallerin adsorpsiyonu rapor edilmiştir. Fe^{3+} iyonlarının su arıtımlarında flokülasyon kimyasalı olarak avantajı alüminyuma göre toksik etkisinin bulunmamasıdır. Elektrokoagülasyonda çok fazla kullanılan çözünen Fe elektrotların sulu ortamda oluşturduğu Fe-hidroksi kompleksleri oldukça önemlidir. Fe(OH)^{2+} , $[\text{Fe(OH)}_2]^+$, $[\text{Fe(OH)}_2]^{4+}$, $[\text{Fe(OH)}_4]^-$, $[\text{Fe(H}_2\text{O)}_2]^+$, $[\text{Fe(H}_2\text{O)}_5\text{OH}]^{2+}$, $[\text{Fe(H}_2\text{O)}_4(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe(H}_2\text{O)}_8(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O)}_6(\text{OH})_4]^{2+}$, ve sonuçta ise; Fe(OH)_3 veya Fe(OH)_2 oluşacaktır. Sulu ortamda Fe^{3+} 'in meydana getirdiği hidroksil kompleksleri ile bu komplekslerin oluşum sabitleri Şekil 2.17' de verilmiştir (Benefield vd, 1982; Metcalf ve Eddy, 1991). Şekilden hidroksil iyonlarının elektrotlardan çözünen Fe^{3+} iyonları ile birleşerek ortamdaki pH değerine göre Fe^{3+} hidroksi komplekslerinin oluştuğu görülmektedir (Benefield vd, 1982).



Şekil 2.17. Sulu ortamda oluşan Fe kompleksler ve pH ilişkisi (Benefield vd, 1982)

Çizelge 2.3. Elektrokoagülasyon 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.	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^-$ ($E^0 = -0.04\text{V}$) $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ ($E^0 = -0.44\text{V}$) $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ ($E^0 = 0.74\text{V}$) $\text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$ (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 katotik 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. $(\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3)$

2.2. Kaynak Özetleri

Gatsios vd (2015) Yunanistan’da gerçekleştirdikleri çalışmada silah endüstrisi ve petrol rafinerisine ait atık sulardan toksik metallerin elektrokoagülasyonla giderimini araştırmışlardır. Gerçekleştirdikleri çalışmalarda elektrot kombinasyonları, uygulanan akım şiddeti, başlangıç pH değeri ve başlangıç metal konsantrasyonu gibi operasyonel parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Deneyler sonucunda bakır ve çinko gideriminde % 100, manganez gideriminde ise % 90 a varan giderim sağlanmıştır.

Özyonar ve Karagözoğlu (2011) gerçekleştirdikleri çalışmada ve kimyasal koagülasyon ve elektrokoagülasyon prosesi ile içme sularından bulanıklık giderimini incelenmiştir. Arıtma verimlerinin belirlenmesinde bulanıklık giderim verimleri kullanılmıştır. Alüminyum ve demir elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilen elektrokoagülasyon prosesinde elektrotlar monopolar paralel bağlantı şeklinde bağlanarak, bulanıklık gideriminde; elektrotun türü, başlangıç pH değeri, akım yoğunluğu ve elektroliz süresinin etkisi, kimyasal koagülasyon prosesinde ise koagülant maddenin türü, başlangıç pH değeri ve koagülant dozu incelenmiştir. Elektrokoagülasyonda Al elektrotlarda % 99, Fe elektrot kullanımında % 96 arıtım verimi elde edilmiştir. Kimyasal koagülasyon çalışmalarında alum için % 94, demir sülfat için % 93,9 ve demir klorür koagülant olarak kullanıldığında optimum koşullarda % 95,3 artım verimi elde edilmiştir. Ayrıca proseslerdeki doğrudan oluşan maliyetler hesaplanarak karşılaştırılmıştır.

Demirbaş ve Kobya (2017) gerçekleştirdikleri çalışmada metal işleme endüstrisine ait atık suyun arıtımında elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon için optimum arıtma performansında işletme maliyetlerini belirlemişlerdir. KOİ ve TOK giderimi için koagülant dozu, koagülant, pH, akım yoğunluğu, süre ve elektrot türlerinin arıtım verimi üzerine etkisini ve optimum koşullarda işletme maliyetlerini m³ atık su başına dolar olarak belirlemişlerdir.

Solak vd (2009) çalışmalarında mermer işleme atıksularından elektrokoagülasyon prosesi ile bulanıklık ve askıda katı madde gideriminde elektrot türü ve bağlantı sistemlerinin arıtım verimine etkisini karşılaştırmışlardır. Alüminyum ve demir elektrotların monopolar paralel ve monopolar seri olarak bağlandığı durumlarda pH, akım yoğunluğu ve elektroliz sürelerinin bulanıklık ve askıda katı madde giderimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

Daud vd (2015) gerçekleştirdikleri çalışmada biyodizel endüstrisi atıksularından askıda katı madde, renk, KOİ, yağ ve gresin kimyasal koagülasyon ve flokülasyon prosesi ile giderimini araştırmışlardır. Biyodizel atıksu arıtımında koagülant olarak alüminyum sülfat, polialüminyum klorür, ferrik klorür ve ferrik sülfat standart bir jar test cihazı kullanılarak incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda 300 mg / L ' nin üzerindeki dozlarda koagülasyon prosesinin arıtımda etkili olduğu belirlenmiştir.

Solak vd (2014) tarafından gerçekleştirilen çalışmada mermer işleme endüstrisine ait atık suların elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyonla arıtımının ekonomik olarak analizi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada mermer işleme atıksularından askıda katı madde (AKM) giderimi için elektrokoagülasyon prosesi ve kimyasal koagülasyon proseslerinin maliyet analizleri gerçekleştirilerek hangi prosesin daha ekonomik olduğunun belirlenmesi amaçlanmıştır. Proseslerdeki işletme maliyetleri yüksek AKM giderim verimlerinin elde edilebildiği optimum şartlarda metreküp (m^3) atıksu hacmi başına USD (\$) olarak hesaplanmıştır.

Meas vd (2010) gerçekleştirdikleri çalışmada, uçak endüstrisinde parçaların tahribatsız muayenesi için kullanılan flüoresan bir penetran sıvı ile kontamine olmuş ve geleneksel fiziksel, kimyasal veya biyolojik proseslerle istenilen düzeyde arıtilamayan atıksu için alüminyum elektrotları kullanarak yeni bir elektro koagülasyon sistemi tasarlamışlardır. Oluşturulan yeni elektrokimyasal sistem ile atıksuyun arıtımı sağlanmıştır. Atık sudaki kimyasal oksijen ihtiyacının % 95, rengin % 99 ve bulanıklığın % 99 arıtımı sağlanmıştır.

Sahu vd (2017) şeker kamışı işleme endüstrisi atıksularının elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon ile arıtımını incelemişlerdir. Elektrokoagülasyonda Al elektrot kullanımı durumunda optimum koşullar olarak belirlenen pH 7,5 akım yoğunluğunun 178 A/ m^2 , elektrotlar arası mesafe 20 mm ve elektrolit konsantrasyonun 0,5 M olduğu koşullarda KOİ azaltımında % 84 ve renk giderme işleminde % 88 verim sağlamışlardır. Kimyasal koagülasyonda, maksimum % 61 KOİ ve % 65 renk giderme sağlanmıştır. Elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon birlikte kullanıldığında, optimum koşullar altında KOİ giderimi % 98 ve renk giderimi % 99.5'olarak belirlenmiştir.

Akyol (2012) boya üretim endüstrisinin atıksularının elektrokoagülasyon ile arıtımını incelemiştir. Elektrokoagülasyon işlemi için elektrot tipi (Al veya Fe),

başlangıç pH'sı (2-10), akım yoğunluğu (5-80 A/m²) ve çalışma süresi (0-50 dakika) gibi optimum işletme parametrelerinin etkileri optimum işletme koşulları için değerlendirilmiştir. Belirlenen optimum koşullarda (35 A/m², 15 dakika ve pH 6.95), atıksuda KOİ ve TOK için en yüksek giderme verimi Fe için % 94 ve % 89, Al için % 93 ve % 88 olarak elde edilmiştir. Optimum koşullarda atıksu arıtımı için işletme maliyetleri, Fe ve Al elektrotları için sırasıyla 0.187 € / m³ ve 0.129 € / m³ olarak hesaplanmıştır.

Merzouk vd (2011) tekstil atık su kompozisyonunun modifikasyonunun elektrokoagülasyon verimliliğine etkisini araştırmışlardır. Tekstil atıksuyunda, saf kırmızı boya çözeltisinde (2-naftoik asit ve 2-naftol dispersiyon boyları) kullanılması durumunda COD, TOC, absorbans (renk) ve bulanıklığın azaltılması için elektrokoagülasyonun etkinliği incelenmiştir. Boya çözeltisinin kullanıldığı durumlarda, yüksek renk ve organik kirlilik azaltımı seviyeleri ile tatmin edici seviyelerde gidrim sağlanmıştır.

El – Naas vd (2009) Petrol rafinerisi atık suyundan sülfat ve KOİ giderimi alüminyum, paslanmaz çelik ve demir gibi üç tip elektrot kullanılarak değerlendirmek için kesikli elektrokoagülasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Farklı konsantrasyonda KOİ ve sülfat içeren iki atıksu numunesinde akım yoğunluğu, elektrot düzenlemesi, elektroliz zamanı, başlangıç pH ve sıcaklık etkileri araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar, anot ve katot olarak alüminyumun kullanımının hem kirliticilerin azaltılmasında çok etkili olduğu belirlenmiştir. Arıtma prosesinin, akım yoğunluğu ve atık suyun başlangıç bileşimlerinden büyük oranda etkilendiğini bulmuşlardır. Her ne kadar elektrokoagülasyonun 25 °C'de ve pH 8'de en etkili olduğu bulunsa da, bu iki parametrenin arıtma verimi üzerinde etkisinin önemli olmadığı ifade edilmektedir. Elektrokoagülasyonun, kirlenmiş petrol rafinerileri atıksuyunun ön arıtımında güvenilir bir teknik olarak kullanılmasını tavsiye etmektedirler.

Harif vd (2012) elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon mekenizmalı sonucunda oluşan flokların özelliklerini araştırmışlardır. Numune olarak tamponlanmış bir kaolin süspansiyonu kullanılmış kesikli sistemde ilave dozaj yoluyla alüminyum uygulanarak elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon gerçekleştirilmiştir. Elektrokoagülasyonda bir alüminyum anot aktif elektrot, kimyasal koagülasyonda ise ticari alüm kullanılmıştır. Başlangıçtaki pH değerlerinde

5, 6.5 ve 8'de alüminyum eşdeğer dozlar uygulanmıştır. Örnekler önceden belirlenmiş zaman aralıklarında alındı ve pH, partikül boyutu dağılımı, potansiyel ve yapısal özellikler açısından analiz edildi. Elektrokoagülasyonda, kimyasal koagülasyona kıyasla, daha geniş bir pH aralığında, yeniden yapılandırma ve sıkıştırma eğilimi gösteren, oldukça yüksek bir büyüme hızında kırılabilir floklar ürettiği belirlenmiştir. Sonuçlar, AT'yi süpürme flok koşullarında yöneten flokülasyon mekanizmasının, kimyasal koagülasyonda bir Reaksiyon Sınırlı Küme Toplama (RLCA) türüne karşı Dağılım Sınırlı Kümeleme Toplama (DCLA) doğasına sahip olduğunu göstermektedir.



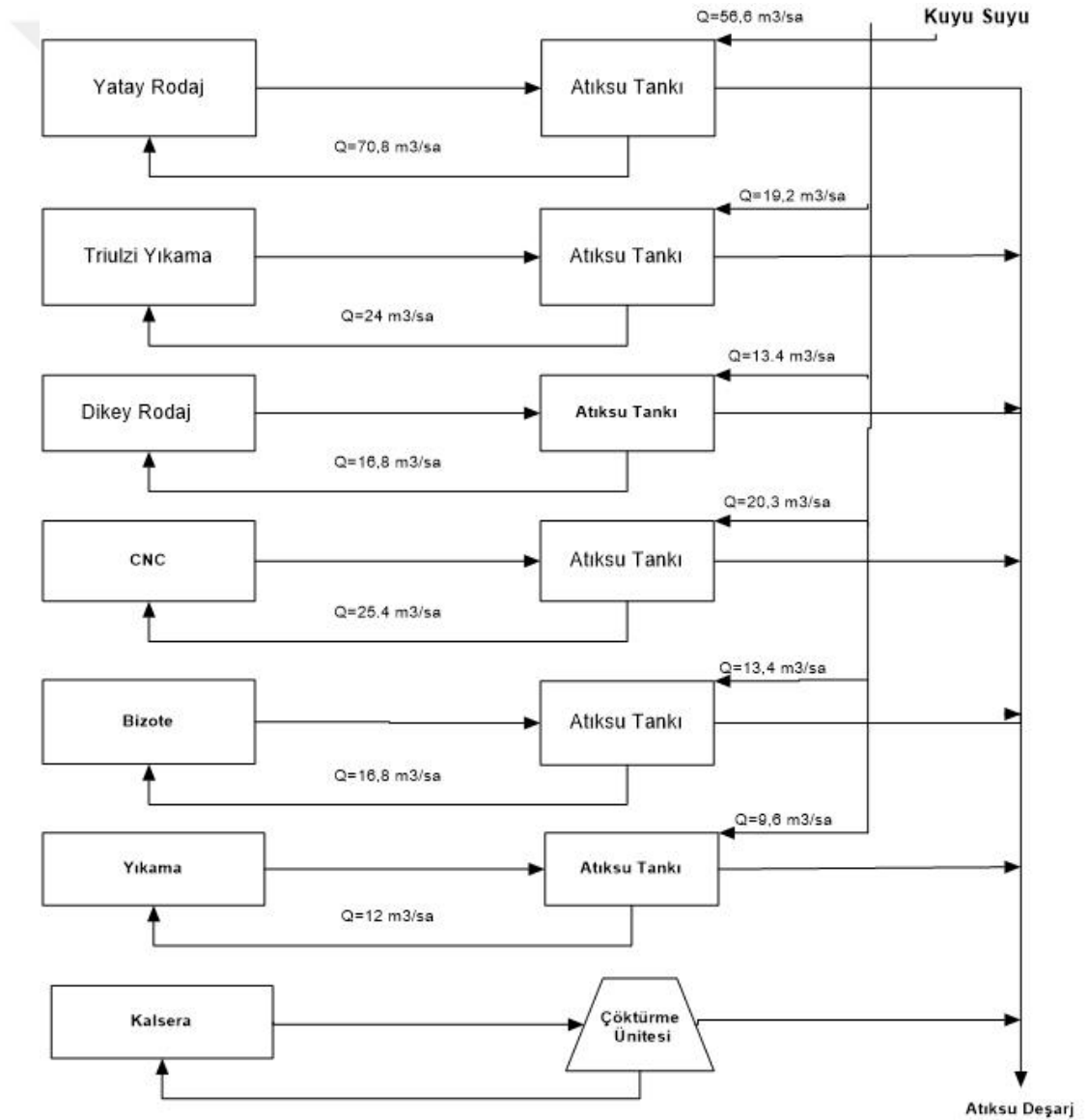
3. MATERYAL VE YÖNTEM

TÜBİTAK Teydep 1505 kodlu Üniversite Sanayi İşbirliği Destek Programı kapsamında 5150059 nolu projenin bir bölümünden türetilen bu tez çalışmasında Samsun ili organize sanayii bölgesinde faaliyet gösteren RESMAN Cam PVC Alüminyum San. ve Tic. A.Ş' ye ait cam işleme tesisinde yatay ve dikey rodaj makinelerinden çıkan atık suyun arıtımı için çalışmalar gerçekleştirilmiştir. RESMAN Cam PVC Alüminyum San. ve Tic. A.Ş' ye ait cam işleme bölümü proses akış şeması Şekil 3.1'de verilmiştir.

Makinelerde kullanılan su kapalı bir döngüde olup, sistemde dönen su miktarı maksimum 165,8 m³/saat'dir. Ancak bu sistemde günde yaklaşık 50 m³ su kaybı olmaktadır. Sistemde dönen su için kalsera (KSR) hariç dinlendirme dışında hiçbir işlem yapılmamaktadır. Makinelerin yanında bulunan kazanda dinlenen su üst kısımdan yandaki kazana akmakta, altta kalan yoğun cam tozlu su ise dışarı akıtılmaktadır. Kazanlarda toplanan suya temiz su ilave edilerek sistemde tekrar kullanılmaktadır. Yani burada atık su için herhangi bir ortak havuz bulunmamakta, her makinenin yanında bulunan kazanlarda atık su dinlendirilmektedir. KSR makinesi kazanında ise cam tozu kimyasal madde ile çökeltilmekte ve su filtre edilerek tekrar kullanılmaktadır. Seyrelme işlemi için haznelere yaklaşık %80 oranında temiz su ilave edilmektedir. Tanklara eklenen temiz su geri döngü ile makinelere beslenip tekrar işleminden geçmektedir.

Endüstride oluşan atıksuyun arıtılması için gerekli arıtım yönteminin belirlenmesi amacıyla atıksuyun karakterizasyonunun belirlenmesine yönelik çeşitli analizler yapılmış ve uygun arıtım yöntemlerinin belirlenmesi için çalışmalar da bulunulmuştur. RESMAN Cam PVC Alüminyum San. Tic. A.Ş'ye ait atıksuyun analiz sonuçları, analizlerde kullanılan yöntem ve analiz sonuçlarının Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Tablo 8 (Anonim, 2004) ve Avrupa Birliği cam endüstrisinde mevcut en iyi teknikler referans dökümanında (Anonim, 2001) belirtilen deşarj standartları ile karşılaştırılması Çizelge 3.1' de verilmiştir. Gerçekleştirilen atıksu karakterizasyonu çalışmaları sonucunda kirletici parametrelerinden atıksu içerisindeki Askıda Katı Madde (AKM) miktarının yüksek değerlerde olduğu ve bu AKM'nin atıksu içerisinde bulanıklığa neden olduğu belirlenmiştir. Atıksu içerisindeki askıda katı maddeler rodaj işlemi sırasında soğutma ve temizlik amacıyla

kullanılan suya geçen cam parçacıklarından oluşmaktadır. Oluşan bu atıksuyun herhangi bir arıtıma işlemi uygulanmadan yeniden sistemde kullanılması ekipman hasrına neden olarak bakım onarımın maliyetlerinde artışa ve endüstrilerden su geri kazanımının önem kazandığı günümüzde su tüketim değerlerinde fazla olması gibi çeşitli problemlere neden olmaktadır. Yapılan çalışmalar sonucunda atıksudaki bulanıklık ile AKM değeri arasında doğrudan bir ilişki olduğu tespit edilmiştir. Bu durum doğrultusunda atıksudan kimyasal koagülasyon ve elektrokoagülasyon ile AKM kaynaklı bulanıklığın giderimi için deneysel çalışmalar gerçekleştirilerek arıtım verimlerinin belirlenilmesi amaçlanmıştır.



Şekil 3.1. Proses akış şeması

		
Yatay Rodaj Makinesi	Forma Makinesi Kazanı	Dikey Rodaj Makinesi

Şekil 3.2. Atıksu kazanlarından bazıları

Atıksudaki mevcut bulanıklığın giderim oranının belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalarda AKM kaynaklı bulanıklık değerlerinin belirlenmesinde TS EN ISO 7027-1, 2016 standart yöntemine göre analizler gerçekleştirilmiştir. Atıksuya ait başlangıç bulanıklık değeri ile arıtım sonrası bulanıklık değerinin arasındaki farktan yararlanılarak yüzde arıtım verimi (%) hesaplanmıştır. Elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon için optimum arıtım koşulları belirlendikten sonra optimum koşullar için metreküp atık su başına arıtım maliyetleri belirlenmiştir.

Çizelge 3.1. Resman Cam PVC Alüminyum San. ve Tic. San. A.Ş atıksu analiz sonuçları

Kirlilik Parametresi	Kullanılan Yöntem	Analiz Sonucu(mg/L)	AB Standardı (mg/L)	Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği Deşarj Standardı (mg/L)
Askıda Katı Madde (AKM)	Standard Methods of Water and Wastewater APHA, AWWA, WEF, 1999; 2540 B.	2973	30	-
Yağ – Gress	Standard Methods of Water and Wastewater APHA, AWWA, WEF, 1999; 5520 B.	26	-	-
Sülfat	Standard Methods of Water and Wastewater APHA, AWWA, WEF, 1999; 4500 – SO ₄ E.	110	1000	3000
Toplam Krom	Standard Methods of Water and Wastewater APHA, AWWA, WEF, 1999; 3500 – Cr B.	0,1	0,5	-
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	Fotometrik Yöntem	70	130	160-250
Toplam Fosfor	Fotometrik Yöntem	1	-	-
Toplam Azot	Fotometrik Yöntem	1	-	-
Krom	Standard Methods of Water and Wastewater APHA, AWWA, WEF, 1999; 3111 B.	-	-	-
Kurşun	Standard Methods of Water and Wastewater APHA, AWWA, WEF, 1999; 3111 B.	-	-	1
Kadmiyum	Standard Methods of Water and Wastewater APHA, AWWA, WEF, 1999; 3111 B.	-	-	-
Demir	Standard Methods of Water and Wastewater APHA, AWWA, WEF, 1999; 3111 B.	0,1	-	-
Florür	Standard Methods of Water and Wastewater APHA, AWWA, WEF, 1999; 3111 B.	0,1	-	30
Bakır	Standard Methods of Water and Wastewater APHA, AWWA, WEF, 1999; 3111 B.	0,1	-	-
Çinko	Standard Methods of Water and Wastewater APHA, AWWA, WEF, 1999; 3111 B.	0,1	-	-
Civa	Standard Methods of Water and Wastewater APHA, AWWA, WEF, 1999; 3111 B.	-	-	-
pH	Standard Methods of Water and Waste Water 2005 pH Value 4500 – H+ B.Electrometric Method	7,97	6-9	6-9
İletkenlik	TS 9748 EN 27888	1580 (µs/cm)	-	-

3.1. Hesaplamalarda Kullanılan Denklem ve Eşitlikler

Anot Tüketimi

$$m = \frac{I \cdot t \cdot MA}{z \cdot F} \quad (3.1)$$

Burada;

m: Anotta teorik olarak açığa çıkan metal kütlesi (g)

MA : Anottaki metalin moleküler ağırlığı (g/mol)

I : Akım miktarı (A/m²)

t : Elektrokoagülasyon işlemi süresi (sn)

z : İndirgenme/yükseltgenme reaksiyonundaki elektron sayısı

F : Faraday sabiti (A.sn/mol)

Akım Yoğunluğu (J)

$$J = \frac{I}{A} \quad (3.2)$$

J = Akım yoğunluğu (A/m²), I = Akım şiddeti (amper) ,

A = Aktif anot yüzey alanı (cm²).

Enerji Tüketimi (E)

$$E = V \cdot I \cdot t \quad (3.3)$$

E : Harcanan elektrik enerjisini (Watt-saat; Wh);

V = Volt,

I = Akım şiddeti (amper),

t = Zaman (saat)

Arıtım Verimi Yüzdesi (%)

$$\text{Arıtım verimi (\%)} = \frac{NTUb - NTUs}{NTUb} * 100 \quad (3.4)$$

NTUb : Başlangıç bulanıklık değeri

NTUs : Arıtım sonrası bulanıklık değeri

Toplam işletme maliyeti (\$/m³)

İşletme maliyetlerinin hesaplanmasında enerji sarfıyatı, elektrot tüketimi ve kimyasal miktarı gibi doğrudan giderler hesaplanmış personel giderleri ve bakım maliyetleri gibi ikincil giderler hesaplamaaya dahil edilmemiştir. Elektrot malzemesi olarak alüminyum elektrot, kimyasal koagülasyonda kimyasal olarak $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18(\text{H}_2\text{O})$ (Alum) kullanılmıştır.

$$\mathbf{\dot{I}M = a \ C_{\text{enerji}} + b \ C_{\text{elektrot}} + c \ C_{\text{kimyasal}}} \text{ (Koby vd, 2008)} \quad (3.5)$$

$$a = 0.09 \text{ \$/kWh}; b = 4.7 \text{ \$/kgAl}; c = 2.2 \text{ \$/kg}$$

Alüminyum elektrot maliyeti: 4.7 \$/kg

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18(\text{H}_2\text{O})$ (Alum) Maliyeti: 2.2 \$/kg

Elektrik enerjisi maliyeti: 0.09 \$/kWh

3.2. Deneysel Çalışmalar

3.2.1. Kimyasal koagülasyon deneyleri

Koagülasyon deneyleri 600 ml’lik cam beherlerle zaman ve hız ayarlı VELP jar test düzeneğinde $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18(\text{H}_2\text{O})$ (Alum) kullanılarak optimum pH ve optimum koagülant dozunun belirlenmesi için çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Ucuz olması ve renk oluşumu gibi olumsuz etkileri olmaması nedeniyle atıksu arıtma uygulamalarında en çok tercih koagülant alüminyum sülfattır.(Yılmaztürk, 2011). Gerçekleştirilen ön çalışmalar ve literatür bilgileri doğrultusunda ucuz olması, kolay temin edilebilir olması ve renk oluşumuna neden olmaması gibi özelliklerinden dolayı bu tez çalışmasında alum kullanımı tercih edilmiştir. Hızlı karıştırma işlemi sayesinde koagülant maddenin su içerisinde hızlı bir biçimde homojen olarak dağılması sağlanmaktadır. Bu işlem oldukça kısa olmakla beraber 15 sn-5 dk arasında gerçekleşebilir. Fakat süre uzadığında oluşan yumaklarda kırılma meydana gelebilir. Bu uygulama esnasında hız 100 rpm - 300 rpm arasında kullanılabilir. Yavaş karıştırma işlemi tanecikler bir araya getirilerek yumakların daha da büyük hale getirilmesi amacıyla gerçekleştirilir. Karıştırma genellikle 15-45 dakika arasındaki sürelerde ve 20-100 rpm devir arasındaki değerlerde gerçekleştirilmektedir(Şengül ve Küçükgül 1997). Deney düzeneği Şekil 3.3’ de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Kimyasal koagülasyon deney düzeneği

Optimum pH değerinin belirlenmesi için pH 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ve 9 değerlerinde değiştirilerek optimum pH değeri belirlenmiş ardından belirlenen optimum pH değerinde uygun koagülant dozunun belirlenmesi amacıyla 50, 100, 150, 200, 250, 300, 400, 500 mg/L dozlarda denemeler yapılmıştır. Deneyler oda sıcaklığında koagülant ilavesi sonrasında 2 dakika hızlı karıştırma (120 rpm) ardından 20 dakika yavaş karıştırma (40 rpm) ve 10 dakika çöktürme sırasıyla gerçekleştirilmiştir. Çökelme sonrası üst su alınmış ve standart yöntemlere göre bulanıklık ölçümleri yapılarak yüzde bulanıklık arıtım verimleri belirlenmiştir.

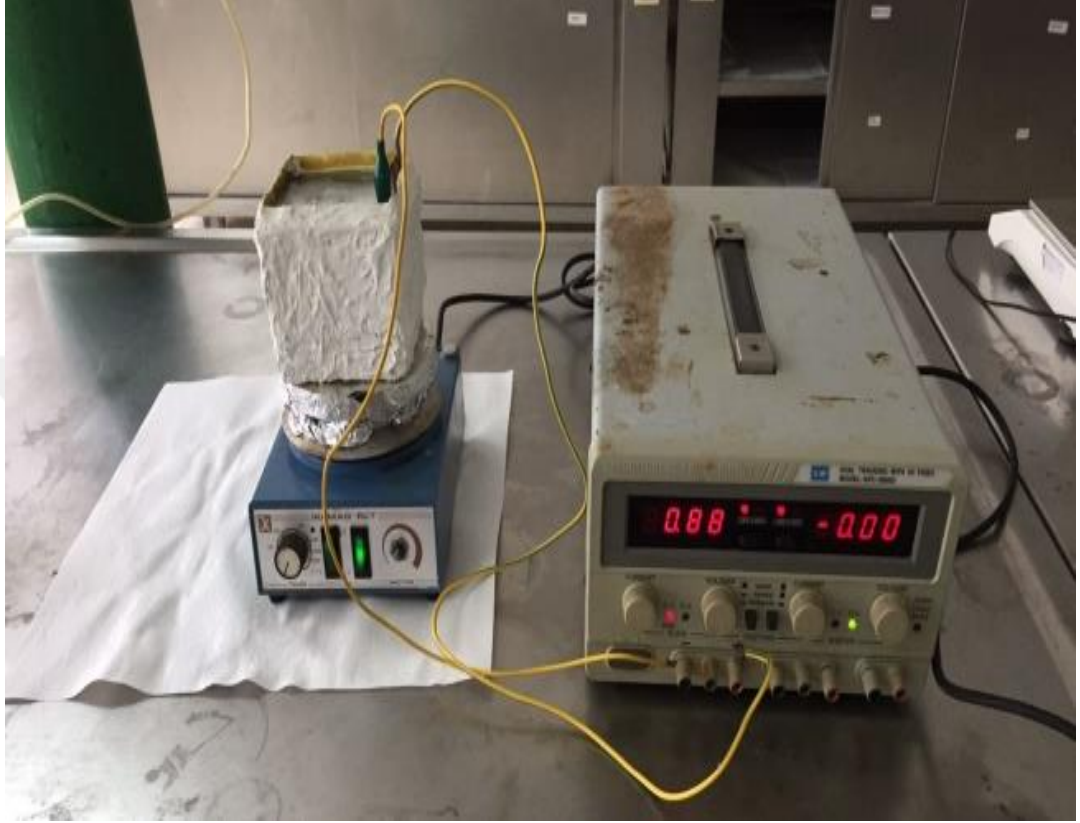
3.2.2. Elektrokoagülasyon deneyleri

Elektrokoagülasyon çalışmalarında PVC'den imal edilmiş reaktör kullanılmıştır. Reaktör içine elektrotlar yerleştirildikten sonra reaktöre 615 ml numune konularak deneyler gerçekleştirilmiştir. Elektrokoagülasyonda yaygın olarak kullanılan elektrotlar alüminyum, demir ve çelik elektrotlardır. Bu elektrotlar kolay temin edilebilme, ucuz olmaları ve etkinliklerini kanıtlamış olmaları nedeniyle tercih edilmektedir (Chen vd, 2000(b)).

Solak (2007) tarafından mermer atıksularının arıtılması amacıyla gerçekleştirilen çalışmada bulanıklık gideriminin de Al elektrotların kullanımıyla % 100 bulanıklık giderim verimine ulaşılırken Fe elektrotlarda aynı düzeyde giderim verimine ulaşamamıştır. Fe elektrotların suya renk vermesi bakımından Al elektrotların arıtımda kullanılmasının daha uygun olabileceği düşünülmüştür, ayrıca uygulamaya yönelik çalışmalarda Fe elektrot kullanılacak olan işletmenin 24 saat sürekli arıtmayı kullanmaması durumunda havayla temasa girecek olan Fe oksitlenerek prosesin veriminde düşüslere neden olmuştur. Bu bilgiler doğrultusunda bu çalışmada anotta alüminyum katotta çelik elektrot kombinasyonu tercih edilmiştir. Elektrotların etkin yüzey alanı 88 cm^2 olarak ölçülmüştür. Hesaplanan elektrot yüzey alanına bağlı olarak akım şiddeti A/m^2 cinsinden belirlenmiştir. Elektrotlar arası mesafe 1 cm olacak şekilde elektrotlar reaktöre yerleştirilmiştir.

Elektrotların seri bağlı olarak kullanıldığı sistemlerde fazla çözünme dolayısıyla elektrot maliyetleri ve elektrik maliyetleri dolayısıyla işletme maliyetlerinin de artması ayrıca destabilize edilecek kirlilikten daha fazla koagülantın oluşumu proste ek kirlilik yüküne neden olabilir. Bunlar paralel bağlı sisteme göre seri bağlı sitemlerin dezavantajlarıdır (Koby vd, 2007). Bu bilgiler doğrultusunda

gerçekleştirilen çalışmada manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilen reaktöre elektrot bağlantıları monopolar paralel bağlantı şeklinde yapılmış elektrotlar akım ve voltaj kontrollü GW Intesk 3060D DC güç kaynağına bağlanmıştır. Şekil 3.4’de deney düzeneği verilmiştir.



Şekil 3.4. Elektrokoagülasyon deney düzeneği

Elektrokoagülasyon deneylerinde optimum pH, optimum süre ve optimum akım yoğunluğunun belirlenmesi için çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Elektrokoagülasyon çalışmalarında iletkenlik önemli bir parametredir. Bu tez çalışmasında endüstride su kullanımı gerçekleştiren makineler üzerinde iletkenliği arttırmak için kullanılacak olan kimyasalların korozyon etkisi oluşturma ihtimalinden dolayı elektrokoagülasyon çalışmalarında, atıksuda iletkenliği sağlamak için herhangi bir materyal ve kimyasal kullanılmayıp, atıksuyun kendi iletkenliğinden yararlanılmıştır. Elektrokoagülasyon öncesi ve sonrasında standart yöntemlere göre iletkenlik ve bulanıklık ölçümleri yapılarak değişimler gözlemlenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Kimyasal Koagülasyon Deney Sonuçları

4.1.1. Kimyasal koagülasyonda başlangıç pH etkisi

Kimyasal koagülasyon deneylerinde başlangıç pH değerinin arıtım verimi üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla sabit koagülant dozunda numunenin başlangıç pH değeri 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ve 9 değerlerinde pH ayarlaması yapılarak arıtım verimine olan etkisi incelenmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda başlangıç pH değerinin 8 ve 6 olduğu durumlarda yüksek arıtım verimleri elde edilebilmiştir.

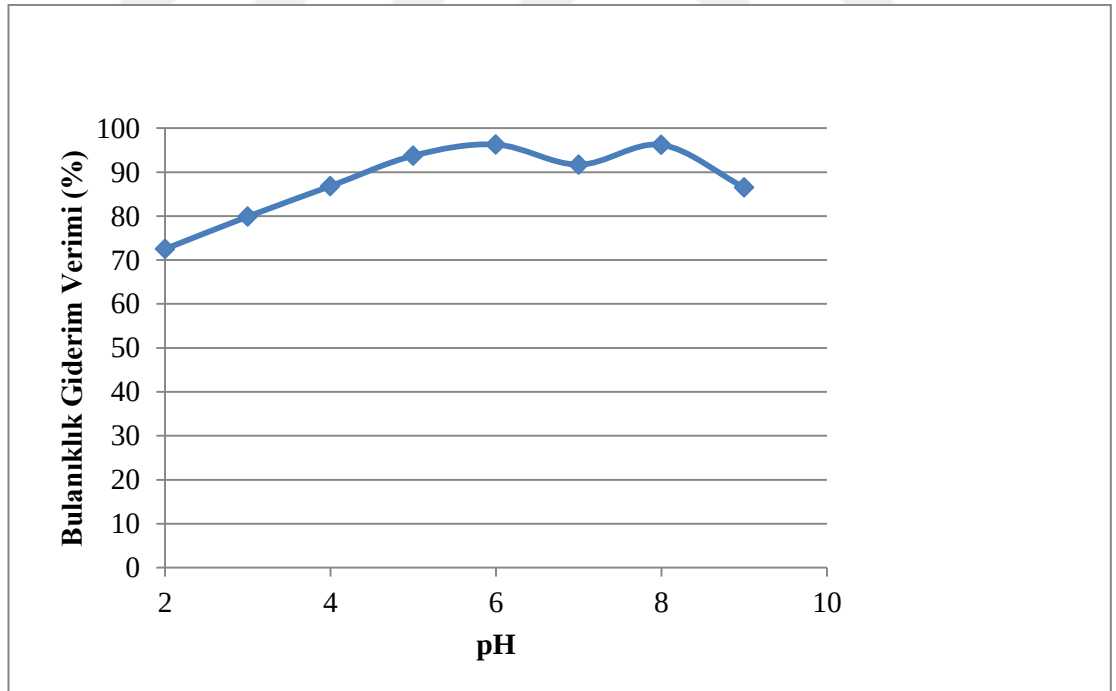
Alüminyum sülfat flokları pH 7 değerinde çok az çözünür, pH 7,6'nın altına düştüğünde flok yükü pozitif pH 8,2'nin üstüne çıktığında ise negatiftir. Bu limitler arasındaki değerlerde flok yükü karışıktır (Yılmaztürk, 2011). Alüminyum sülfat koagülantının etkili bir şekilde kullanılabilmesi için pH değerinin 5,5-6,5 civarında olması gerektiği bilinmektedir (Gregoy, 1989).

Arıtım yapılacak atıksuyun pH değeri arttıkça tanelerin birbirine olan itimi artarak süspansiyon daha kararlı hale gelmektedir. Kararlı hale gelen süspansiyon içerisindeki askıda katı maddelerin çökmesi zorlaşarak bulanıklık artar, bu nedenle giderim verimi tekrar düşmeye başlar (Taşdemir ve Erdem, 2010).

Elde edilen arıtım verimi sonuçları ve literatür bilgileri doğrultusunda, birbirine yakın değerlerde arıtım sonuçlarının elde edilmesi, numunenin pH değerinin de pH 8 değerine daha yakın olması nedeniyle pH ayarlamada kullanılacak kimyasal madde miktarı daha az olacağından 8 olan başlangıç pH değerinin arıtımda kullanılmasının daha uygun olacağı belirlenmiştir. Başlangıç pH değerinin değişiminin arıtım veriminde gerçekleştirdiği değişim aşağıda Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Kimyasal koagülasyonda sabit alüm dozu için arıtım veriminin pH'a bağlı değişimi

Başlangıç pH	Son pH	Başlangıç NTU	Son NTU	Arıtım verimi yüzdesi (%)
9	8,56	1164,11	157,25	86,50
8	7,29	1452,34	55,29	96,19
7	6,88	1164,11	99,99	91,40
6	6,57	1164,11	31,76	96,27
5	5,05	1164,11	72,94	93,73
4	4,07	1164,11	153,52	86,81
3	3,16	1164,11	234,11	79,88
2	2,39	1164,11	319,99	72,51



Şekil 4.1. Kimyasal koagülasyonda pH değerinin bulanıklık giderim verimi üzerine etkisi

4.1.2. Kimyasal koagülasyonda koagülant dozunun etkisi

Kimyasal koagülasyon deneylerinde optimum başlangıç pH değerinin belirlenmesinin ardından optimum koagülant dozunun belirlenmesi amacıyla 50, 100, 150, 200, 250, 300, 400, 500 mg/L dozlarda deneyler gerçekleştirilerek optimum koagülant dozu belirlenmeye çalışılmıştır.

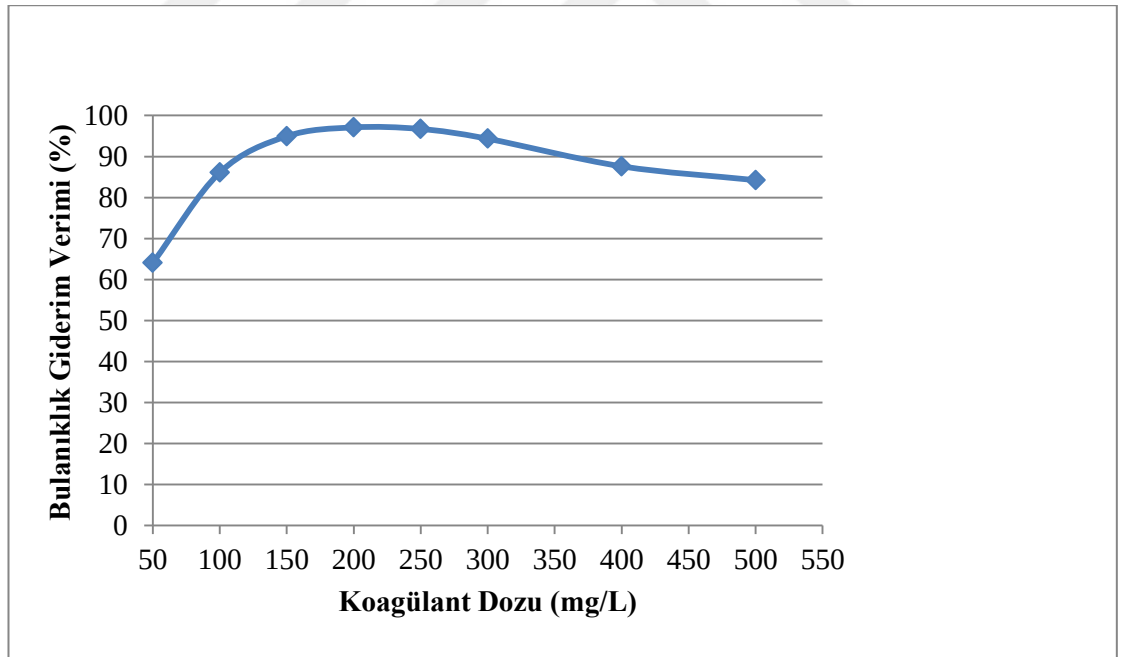
Çalışmada koagülant olarak 10 g/L'lik alüm çözeltilisinden belirlenen dozlarda alınarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Başlangıç pH değerinin 8 olarak alındığı durumlarda eklenen koagülant miktarına bağlı olarak artım verimindeki değişimler ve son pH değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Artan koagülant dozu ile önce bulanıklık sonuç değerlerinde azalma gözlenmiş, fakat belli dozlardan sonra bulanıklık değeri salınım göstermiştir.

Koagülant eklenmesi parçacığın yükünü tersine çevirerek koagülasyonu sağlar. Fakat gereğinden fazla doz hem bulanıklığı artırır, hem de parçacıkların yeniden satabilize olup dispers fazda kalmasına neden olduğundan bulanık sonuç değerlerinin artış göstermesine neden olabilmektedir (Ersoy vd, 2005).

Yapılan çalışmalar sonucunda optimum koagülant dozu 200 mg/L olarak belirlenmiştir. Belirlenen bu koagülant dozu miktarında % 97,11'lik bulanıklık giderim verimi elde edilebilmiştir.

Çizelge 4.2. Optimum pH değerinde arıtım veriminin koagülant dozuna bağlı değişimi

Koagülant dozu (mg/L)	Son pH	Başlangıç NTU	Son NTU	Arıtım verimi yüzdesi (%)
50	7,94	1164,11	418,23	64,07
100	7,29	1164,11	161,76	86,10
150	7,31	1105,87	55,82	94,94
200	7,46	1164,11	33,52	97,11
250	7,08	1164,11	38,23	96,71
300	7,18	1164,11	65,88	94,34
400	7,23	1164,11	144,11	87,61
500	7,42	1164,11	183,52	84,23



Şekil 4.2. Kimyasal koagülasyonda eklenen koagülant dozunun bulanıklık giderim verimi üzerine etkisi

4.2. Elektrokoagülasyon deney sonuçları

4.2.1. Elektrokoagülasyon deneylerinde başlangıç pH etkisi

Elektrokoagülasyon işlemi sırasında başlangıç pH değerinin arıtım verimi üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla başlangıç pH değeri 2–9 arasında değiştirilerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Başlangıç pH değeri değiştirilerek gerçekleştirilen çalışmalarda akım yoğunluğu 100 A/m^2 ve elektroliz süresi 30 dakika olarak sabit tutularak pH değerinin değişimine bağlı olarak bulanıklık giderim verimindeki değişim gözlemlenmiştir.

Elektrokoagülasyon ile su ve atıksu arıtımında pH değerinin etkisi, akım verimi ve metal hidroksitlerin çözünürlükleri ile tespit edilir. Genellikle alüminyum elektrotların tercih edildiği prosesler de akım verimi, nötral ortamlara göre asidik ve bazik ortamlarda daha fazladır (Güney, 2013)

Arıtım verimi kirleticilerin niteliğine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Genellikle en yüksek giderim verimleri pH 7 değerinde elde edilmektedir. Enerji sarfıyatı, iletkenlik değerindeki değişim nedeniyle nötr pH değerlerinde daha yüksektir. İletkenlik değerinin yüksek olduğu durumlarda pH etkisi çok önemli değildir. (Güney, 2013)

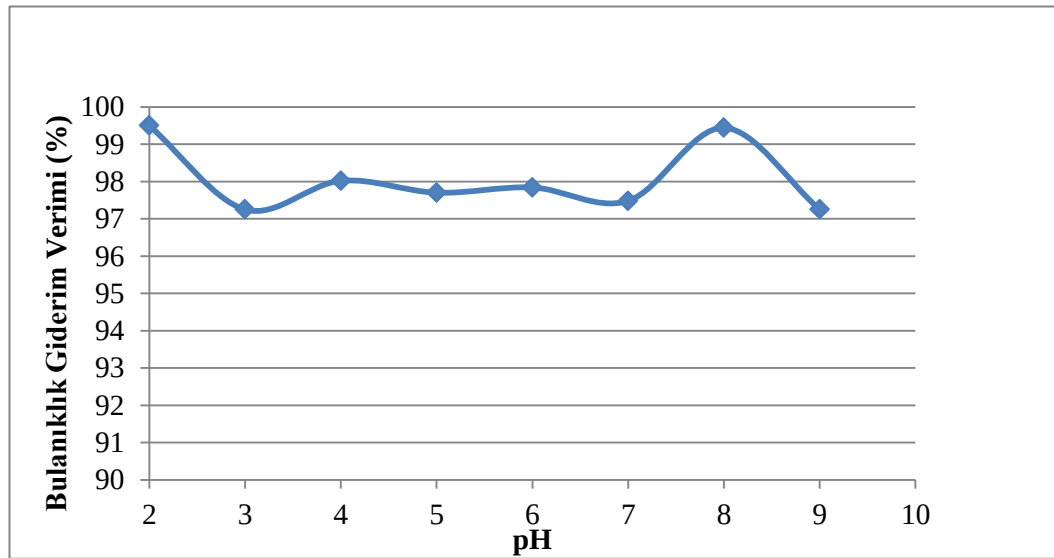
Elektrokoagülasyon prosesi kullanılarak gerçekleştirilen arıtım sonrası çıkış pH değerleri asidik karakterli atıksular için artarken, bazik karakterli atıksular için azalım gösteririr. Bu durum elektrokoagülasyon prosesinin avantajlarından biridir. Asidik şartlarda pH değerinin artışı, katot üzerindeki hidrojen oluşumundan kaynaklanmaktadır. Anot çevresinde Al(OH)_3 oluşumu ise H^+ iyonlarını serbest bırakarak pH değerinin düşmesine neden olmaktadır. (Güney, 2013)

Kullanılan akım yoğunluğunun da etkisiyle pH değişimlerinde arıtım verimleri birbirine yakın değerlerde elde edilmiştir. En yüksek verim değerleri pH 8 ve pH 2 değerleri için elde edilmiştir. Başlangıç pH değerinin 2 olduğu durumda reaktörde asidik ortam oluştuğu için elektrotlarda meydana gelen çözünme miktarı daha hızlı ve daha fazla olmuştur. Bu durumda arıtım veriminin yüksek çıkmasını sağlamıştır. Başlangıç pH değerinin düşük olduğu durumlarda suyun geri kazanımında yeniden pH ayarlamasına ihtiyaç duyulması işletme maliyetleri üzerinde ek yük oluşturacaktır (Koby vd, 2007). Elektrottaki bu fazla çözünme reaktör içindeki iletkenliğin de

artışına sebep olarak enerji sarfiyatının artmasına ve elektrotların kullanım ömrünün kısılmasına neden olmaktadır. Bu nedenlerden dolayı başlangıç pH değerinin pH 2 ile aynı düzeyde arıtım verimi sağlayan pH 8 değeri olarak seçilmesi öncelikle pH ayarlamasında kullanılacak kimyasal madde miktarının daha az kullanılması, daha az enerji sarfiyatı ve elektrot kullanımı ile aynı düzeyde arıtım verimi sağladığından daha uygun olarak belirlenmiştir. Elektrokoagülasyonda arıtım veriminin başlangıç pH değerine bağlı olarak değişimi Çizelge 4.3’ de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Elektrokoagülasyon deneylerinde arıtım veriminin pH’ bağlı değişimi

Başlangıç pH	Son pH	Başlangıç iletkenlik ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	Son iletkenlik ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	Başlangıç NTU	Son NTU	Arıtım verimi yüzdesi (%)
9	8,43	1596	1506	1329,4	36,47	97,25
8	7,09	1681	2240	1365,87	7,09	99,44
7	6,71	1810	2210	1307,64	32,94	97,48
6	5,81	1443	2530	1307,64	28,23	97,84
5	5,08	1590	3320	1307,64	29,99	97,70
4	5,33	1495	3550	1307,64	25,82	98,02
3	4,59	1381	3720	1307,64	35,82	97,25
2	3,68	1481	5120	1365,87	7,05	99,50



Şekil 4.3. Elektrokoagülasyonda başlangıç pH değerinin arıtım verimi üzerine etkisi

4.2.2. Elektrokoagülasyon deneylerinde akım yoğunluğunun etkisi

Elektrokoagülasyonda optimum akım yoğunluğu elektrokoagülasyon prosesinin uygulandığı bölgenin ekonomik ve coğrafik durumuna bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Akım yoğunluğu değeri arttığında anot ve katottaki iyon üretim verimi artmakta, bu nedenle de çözeltideki flock oluşumu artmakta ve renk giderimin de artış sağlanmaktadır (Daneshvar vd, 2004).

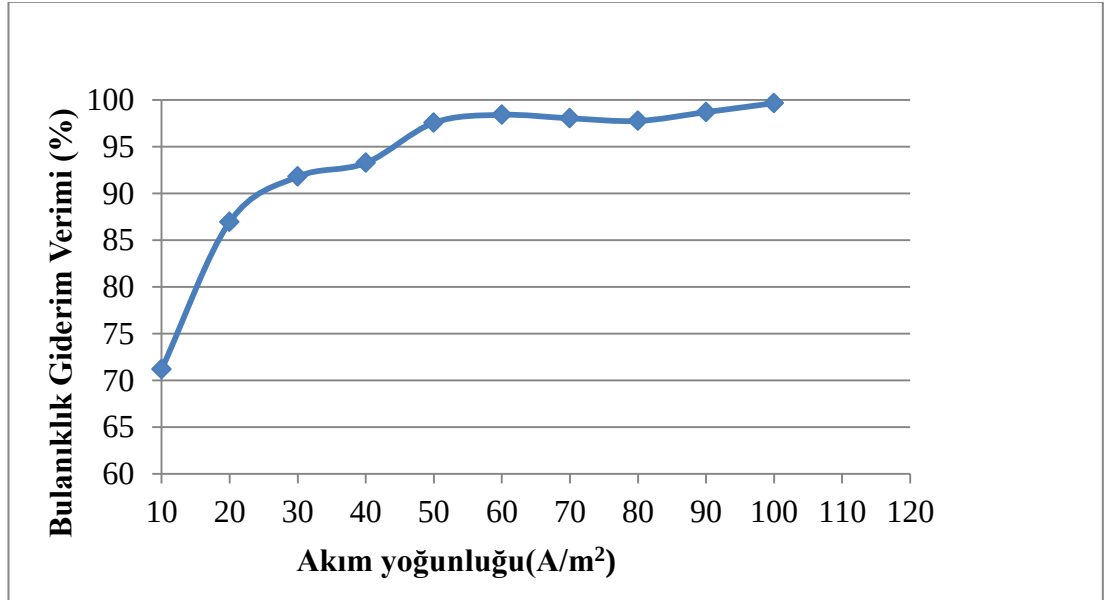
Arıtılmış olan suyun kalitesi üretilen iyon miktarına ya da akım ve zamanın çarpımı olan yük yükleme değeriyle bağlıdır. Literatür çalışmalarında gerekli değerlerin olmaması halinde akım yoğunluğu ya da yük yükleme deneysel olarak belirlenebilmektedir. Gerekli yük yükleme tespit edilirken yük yükleme kritik değeri göz önünde tutulmalıdır. Yük yükleme bu kritik değere ulaştığı andan itibaren çıkış suyunda akım artışına bağlı olarak önemli bir iyileşme elde edilememektedir (Chen, 2004).

Elektrokoagülasyon da akım yoğunluğunun arıtım verimi üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla optimum pH değeri olarak belirlenen pH 8 değerinde elektroliz süresinin 30 dakika olarak sabit tutulduğu koşullarda akım yoğunluğu 10 ile 100 A/m² lik değerler arasında akım yoğunluğu değeri 10’ar arttırılarak deneyler gerçekleştirilmiş ve bulanıklık giderim verimindeki değişim gözlemlenmiştir.

Akım yoğunluğunun 50 ile 100 A/m² arasında değiştiği durumlarda arıtım veriminde çok fazla bir değişim görülmemiş 50 A/m² değerinin altına inildiğinde arıtımda belirgin düşüş gözlemlenmiştir. Akım yoğunluğunun 100 A/m² olduğu durumda % 99,67’ lik arıtım verimi ile en yüksek verim elde edilmiş, 50 A/m² akım yoğunluğunda elde edilen % 97,57’ lik giderim veriminin ise enerji sarfiyatı ve elektrot harcanması daha az olacağından yeterli düzeyde arıtım verimi sağlayacağı öngörülmüştür. Elektrokoagülasyonda akım yoğunluğuna bağlı olarak arıtım veriminde meydana gelen değişim Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Elektrokoagülasyon deneylerinde arıtım veriminin akım yoğunluğuna bağlı değişimi

Akım Yoğunluğu (A/m ²)	Başlangıç iletkenlik (μs/cm)	Son iletkenlik (μs/cm)	Son pH	Başlangıç NTU	Son NTU	Arıtım verimi yüzdesi (%)
100	1581	2140	7,09	1452,34	4,70	99,67
90	1333	1678	7,15	1452,34	18,82	98,71
80	1241	1458	7,13	1452,34	32,35	97,77
70	1250	1453	7,18	1452,34	28,23	98,05
60	1250	1556	7,10	1452,34	22,94	98,42
50	1265	1620	7,15	1452,34	35,29	97,57
40	1270	1594	7,28	1452,34	97,64	93,27
30	1270	1677	7,39	1452,34	118,82	91,81
20	1335	1749	7,58	1452,34	189,41	86,96
10	1326	1713	8,06	1452,34	418,23	71,20



Şekil 4.4. Elektrokoagülasyonda akım yoğunluğunun bulanıklık giderim verimi üzerine etkisi

4.2.3. Elektrokoagülasyon deneylerinde sürenin etkisi

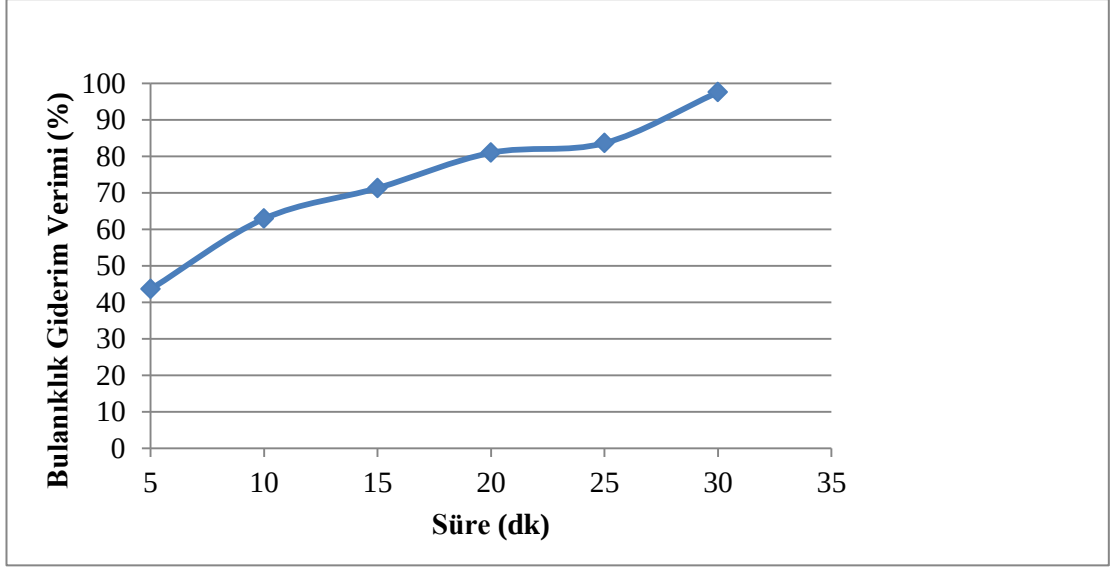
Elektrokoagülasyon deneylerinde optimum pH (8) ve optimum akım yoğunluğunun (50 A/m^2) belirlenmesinin ardından elektrokoagülasyon işlemi süresinin arıtım verimi üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla 5, 10, 15, 20, 25 ve 30 dakikalık sürelerde elektrokoagülasyon işlemi gerçekleştirilerek arıtım verimlerindeki değişim belirlenmiştir.

Elektroliz sürecinde pozitif elektrotta anodik reaksiyonlar meydana gelirken katodik reaksiyonlar negatif elektrotta gerçekleşmektedir. Elektrotlardan salınan iyonlar partikül yüklerini nötralize etmekte ve bu sayede koagülasyonun başlamasını sağlamaktadır. Elektroliz süresi arttıkça iyon konsantrasyonunda ve oluşan iyonların hidroksit floklarında artış olmaktadır (Daneshvar vd, 2004).

Yapılan çalışmalarda elektroliz süresi kısaldıkça çözülen elektrot miktarı ve reaksiyon süresindeki azalmaya bağlı olarak arıtım veriminde düşüş meydana geldiği görülmüştür. Elektrokoagülasyon deneylerinde arıtım verimini elektroliz süresine bağlı değişimi Çizelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Elektrokoagülasyon deneylerinde arıtım veriminin süreye bağlı değişimi

Süre(dk)	Başlangıç iletkenlik ($\mu\text{s/cm}$)	Son iletkenlik ($\mu\text{s/cm}$)	Son pH	Başlangıç NTU	Son NTU	Arıtım verimi yüzdesi (%)
30	1265	1620	7,15	1452,34	35,29	97,57
25	1172	1454	7,85	1282,34	209,41	83,66
20	1172	1469	7,92	1282,34	243,52	81,00
15	1168	1445	7,98	1282,34	367,46	71,33
10	1250	1554	8,06	1282,34	475,29	62,93
5	1241	1458	8,11	1282,34	722,93	43,62



Şekil 4.5. Elektrokoagülasyonda elektroliz süresinin bulanıklık giderim verimi üzerine etkisi

Elektrokoagülasyonda elektroliz süresinin artım verimi üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda 30 dakikalık elektroliz süresinde istenilen düzeyde arıtım verimleri elde edilmiştir. Süre artıkça elektrot tüketimi ve enerji sarfıyatı artacağı için daha uzun süreler için deneylere gerek görülmemiş 30 dakikalık elektroliz süresinde elde edilen bulanıklık giderim verimlerinin yeterli olacağı belirlenmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Cam işleme endüstrisine ait atık suların arıtılarak yeniden kullanılabilir hale getirilmesi amaçlanan bu tez çalışmasında, cam işleme atık sularının elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon yöntemleri ile arıtılabilirliği incelenmiştir. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda kimyasal koagülasyon prosesinde pH ve koagülant dozunun arıtım verimi üzerindeki etkisi, elektrokoagülasyon deneylerinde ise pH, akım yoğunluğu ve elektroliz süresinin arıtım verimi üzerindeki etkileri belirlenmeye çalışılmıştır.

Gerçekleştirilen çalışmalara sırasında kimyasal koagülasyon çalışmasında koagülant olarak $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18(H_2O)$ (Alüm), elektrokoagülasyon çalışmalarında ise elektrot türü olarak alüminyum (Al) kullanılmıştır. Çalışma öncesi literatür araştırmalarında ve yapılan ön deneysel çalışmalarda kullanılan demir (Fe) elektrotların ve demirli koagülant birleşiklerin suda kahverengi–sarı renk oluşumuna neden olması nedeniyle arıtım veriminin belirlenmesinde olumsuz etkisi olacağından bu tez çalışmasında kimyasal koagülasyon çalışmalarında Al temelli bir koagülant ve elektrokoagülasyon çalışmalarında Al elektrot kullanımı tercih edilmiştir.

Çalışmanın ilk basamağında elektrokoagülasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneylerde öncelikle ideal pH değerinin belirlenmesi amacıyla literatür araştırmaları baz alınarak $100 A/m^2$ akım yoğunluğu ve 30 dakika elektroliz süresi sabit olarak belirlenmiş ve atıksu pH değeri 2- 9 aralığında değiştirilerek arıtım verimleri belirlenmiştir. Deneyler sonucunda başlangıç akım yoğunluğu değerinin yüksek olmasının da etkisiyle ölçüm yapılan pH aralığında yüksek arıtım verimleri elde edilmiş ve elde edilen arıtım verimi değerleri Çizelge 4.3’ de gösterilmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda, numune pH değerine yakınlığı nedeniyle pH ayarlamada kullanılacak kimyasal madde ihtiyacının az olması ve de diğer pH değerlerine kıyasla daha yüksek arıtım verimi elde edilmesi nedeniyle optimum pH değeri olarak pH 8 değeri belirlenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda pH 2 değerinde de % 99,50’ lik arıtım verimi elde edilebilmiştir. Bu arıtım verimi elde edilirken pH 2 değerinde reaktör içinde asidik ortamın mevcut olmasından dolayı elektrotta meydana gelen çözünme miktarı daha fazla olmakta bu durum hem elektrot sarfiyatının hem de enerji sarfiyatının fazla olmasına neden olmuştur. Bu koşullar

göz önüne alınarak % 99,44 lük artım verimi elde edilen pH 8 değerin ideal pH değeri olarak kullanılmasına karar verilmiştir.

Elektrokoagülasyon prosesi için ideal pH değerin pH 8 olarak belirlenmesinin ardından uygun akım yoğunluğu değerin belirlenmesi amacıyla deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda ideal pH değeri olarak belirlenen pH 8 değeri başlangıç pH değeri olarak ayarlanmış ve elektroliz süresinin 30 dakika olarak sabit tutulduğu koşullarda akım yoğunluğu 10 ile 100 A/m² arasında 10'ar azaltılarak bulanıklık giderim verimindeki değişimin akım yoğunluğu değerine bağlı değişimi gözlemlenmiştir. Akım yoğunluğu değerindeki azalma elektrotta meydana gelen çözünme miktarını azalttığından bu durumun artım veriminin de düşmesine neden olduğu belirlenmiştir. Akım yoğunluğu değerin 50 ile 100 A/m² olduğu aralıkta istenilen düzeylerde artım verimi sağlanmış, 50 A/m² değerin aşağısına inildiğinde yeterli miktarda elektrot çözünmesi gerçekleşmediğinden dolayı istenilen düzeyde artım verimi elde edilemediği belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda 50 A/m² akım yoğunluğu değerinde elde edilen % 97,57'lik artım veriminin yeterli olacağı uygun görülmüştür. Bu akım yoğunluğu değerin üzerine çıkıldığı durumlarda daha yüksek artım verimleri elde edilebilmiştir, fakat akım yoğunluğu artıkça enerji sarfıyatı ve elektrot tüketimi artacağından ekonomik koşullar göz önüne alındığında 50 A/m² değerinde elde edilen artım veriminin yeterli olacağı görüşüne varılmıştır.

İdeal pH ve uygun akım yoğunluğu değerin belirlenmesinin ardında belirlenen ideal başlangıç pH değeri ve uygun akım şiddetinde yeterli elektroliz süresinin optimizasyonu için çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Başlangıç pH değerin 8 ve akım yoğunluğu değerin 50 A/m² olarak sabit tutulduğu durumlarda 30, 25, 20, 15, 10, 5 dakikalık sürelerde deneysel çalışmalar gerçekleştirilerek artım verimin süreye bağlı değişimi gözlemlenmiştir. İdeal akım yoğunluğu değerin belirlenmesi sırasında 30 dakikalık elektroliz süresinde elde edilen artım verimi yeterli görüldüğünden bu sürenin üstündeki sürelerde denemeler yapılmamıştır. Süredeki azalmaya bağlı olarak artım verimi düşüş göstermiştir. Bu düşüşün başlıca nedenleri çözünen elektrot miktarının ve reaksiyon süresinin kısılmasıdır. İdeal sürenin belirlenmesi için gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda diğer sürelerde yeterli düzeyde artım gerçekleştirilemediğinden en yüksek artım verimin elde edildiği 30 dakikalık süre optimum süre olarak belirlenmiştir. Elektrokoagülasyon deneylerinden optimum

pH, optimum akım yoğunluğu ve optimum sürenin belirlenmesinin ardından belirlenen optimum koşullar için metreküp atıksu başına arıtım maliyeti hesaplanarak çalışmanın elektrokoagülasyon ile ilgili olan bölümü sonlandırılmıştır.

Çalışmanın ikinci basamağında elektrokoagülasyon ile ilgili çalışmaların ardından kimyasal koagülasyon prosesi ile ilgili deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Cam işleme endüstrisi atıksularının kimyasal koagülasyonla arıtılabilirliğinin belirlenmesinin amaçlandığı çalışmanın bu aşamasında ilk etapta optimum pH ve ardından optimum koagülant dozunun belirlenmesi için deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar öncesinde gerçekleştirilen ön çalışmalar ve literatür taramalarından elde edilen sonuçlar doğrultusunda demir içeren koagülantların arıtım sonunda kave rengi – sarı renk oluşumuna neden olması nedeniyle alüminyum temelli bir koagülant madde olan $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18(H_2O)$ (Alüm) bileşiğinin koagülant olarak kullanılmasına karar verilmiş ve çalışmalar bu madde koagülant olarak kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kimyasal koagülasyon prosesi ile ilgili yapılan tüm deneysel çalışmalarda literatür çalışmaları ve ön deneysel çalışmalar sonucu elde edilen veriler doğrultusunda koagülant ilavesinin ardından 2 dakika hızlı karıştırma (120 rpm) ardından 20 dakika yavaş karıştırma (40 rpm) sonrası 10 dakikalık bekleme süresinin ardından numune alınıp ölçüm yapılması sırası takip edilmiştir.

Kimyasal koagülasyonda optimum pH değerinin belirlenmesi amacıyla jar test cihazı kullanılarak gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda atıksuyun başlangıç pH değeri 2 ile 9 arasındaki değerlerde değiştirilerek arıtım veriminin pH değerine bağlı değişimi gözlemlenmiştir. Optimum pH değerinin belirlenmesi için yapılan çalışmalarda koagülant dozu için 200 mg/L’lik miktar sabit olarak kullanılmıştır. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda pH 8 ve pH 6 değerlerinde sırasıyla % 96,19 ve % 96,27’lik bulanıklık giderim verimleri elde edilebilmiştir. Arıtım verimi değerlerinin birbirine çok yakın olması dolayısıyla çok az daha düşük olmasına rağmen numunenin kendi pH değerine daha yakın olması nedeniyle pH ayarlamada kullanılacak kimyasal madde miktarını daha az olmasını sağlayacağından pH 8 değeri optimum pH olarak belirlenmiştir.

Kimyasal koagülasyon deneylerinde optimum pH değerlerinin belirlenmesinin ardından belirlenen optimum pH değerinde optimum koagülant dozunun belirlenmesi amacıyla 50, 100, 150, 200, 250, 300, 400, 500 mg/L'lik dozlarda koagülant ilavesi yapılarak jar test cihazında deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda kimyasal koagülasyon için % 97,11'lik bulanıklık giderim veriminin elde edildiği 200 mg/L koagülant dozu optimum doz olarak belirlenmiştir. Kimyasal koagülasyon için optimum pH ve optimum koagülant dozu değerlerinin belirlenmesinin ardından belirlenen bu değerler için metreküp atıksu başına arıtım maliyetleri hesaplanarak kimyasal koagülasyon deneyleri sonuçlandırılmıştır.

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon prosesleri için optimum işletme koşullarının belirlenmesinin ardından belirlenen optimum koşullar için metreküp atıksu başına işletme maliyetleri hesaplanmıştır. İşletme maliyetleri optimum koşullar uygulandığında elektrokoagülasyon prosesi için 0,727 \$/m³, kimyasal koagülasyon prosesi için 0,732 \$/m³ olarak belirlenmiştir. Çalışmada bulanıklık giderimi için optimum koşulları belirlenen her iki proses için birbirine yakın işletme maliyetlerine ulaşılmıştır.

Çalışmalar sonucunda elektrokoagülasyon prosesi ve kimyasal koagülasyon prosesi için elde edilen % 97 düzeyindeki arıtma verimi arıtım sonrası suyun sistemde tekrar kullanılmasını sağlayacak düzeydedir. Atıksuyun arıtma sonrası sistemde yeniden kullanılmasını hedefleyen endüstrilerde kimyasal koagülasyonda kullanılan koagülant maddenin suyun yeniden kullanımı sırasında suyu kullanan makineler üzerinde korozyon etkisine neden olup olmayacağı bilinmemektedir. Elektrokoagülasyon prosesinde ise böyle bir risk mevcut değildir. Kimyasal koagülasyonda yoğun çamur oluşumu meydana gelmektedir ve oluşan çamur kimyasal içeriğe sahiptir. Elektrokoagülasyonda oluşan floklar daha az su bağlama eğilimi gösterir, oluşan çamur daha düşük dirençle sahip olduğundan kolaylıkla filtre edilebilir. Elektrokoagülasyonda kullanılan kimyasal maddelerden kaynaklı ikincil kirlenme sorunu oluşmaz. Bu nedenlerden dolayı gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda elde edilen bulanıklık giderim verimleri ile işletme maliyetleri karşılaştırıldığında her iki proses içinde yeterli düzeyde arıtım verimine ulaşılmasına rağmen elektrokoagülasyon prosesinin cam işleme endüstrisi atıksularının arıtımında kullanılmasının daha avantajlı olacağı düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Anonim (1996). “Cam Malzemeler”, Boğaziçi Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- Anonim(2001). Entegre Kirliliğin Önlenmesi ve Kontrolü Cam Üretim Sanayisinde Mevcut En İyi Teknikler Konusunda Referans Doküman, Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü.
- Anonim (2004). Su kirliliği kontrol yönetmeliği.
<http://www.mevzuat.gov.tr/Metin.Aspx?MevzuatKod=7.5.7221&sourceXmlSearch=&MevzuatIliski=0> (Erişim tarihi :31.12.2004)
- Adhoum N., Monser L. 2004. Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation, Chem. Eng. Proces., 43, 1281-1287.
- Akyol, A., 2012. Treatment of paint manufacturing wastewater by electrocoagulation, *Desalination* 285, 91–99.
Doi: 10.1016/j.desal.2011.09.039
- Alptekin, A.M., 2006, Doğal Tas Atıksularının Flokülasyon/Koagülasyon Yöntemiyle Arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 90, Afyon.
- APHA-AWWA-WPCF, 1999, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20 th Edition, American Public Health Association, Washington D. C.
- Ardalı, Y. 2016, Cam işleme endüstrisinde atık yönetimi ve verimlilik çalışmaları 1. Dönem proje ara raporu, Tübitak Teydep 1505 kodlu Üniversite sanayi işbirliği desek programı, Proje no, 5150059.
- Artel, T. ve Dibağ, G. 1969. “Yapı Malzemesi ve Kimyası”, Osman Yalçın Matbaası, İstanbul.
- Benefield L.D., Judkins J.J.Jr., Weand, L.B. (1982), Proses Chemistry for Water and Wastewater Treatment, Pretice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey.
- Canizares P., Carmona M., Lobato J., Martinez F., Rodrigo M.A. 2005. Electrodisolution of aluminum electrodes in electrocoagulation processes, Ind. Eng. Chem. Res., 44, 4178-4185.
- Canizares P., Martinez F., Jimenez C., Lobato J., Rodrigo M.A. 2006. Comparison of the aluminum speciation in chemical and electrochemical dosing processes, Ind. Eng. Chem. Res., 45, 8749-8756.
- Chen X., Chen G., Yue P.L. 2000(a). Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation, Sep. Purif. Technol. 19 65–76.
- Chen G., Chen, X., Yue, P.L. (2000(b), Electrocoagulation and electroflotation of restaurant wastewater, J. Environ. Eng. 126, 858–863.

- Chen, G. 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Sep. Purif. Technol.* 38, 11–41.
- Çelik, M., Ersoy, B. 2004. “Mineral Nanoparticles Electrokinetics”, Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, 1991–2005.
- Daneshvar, N., Sorkhabi, H. A., Kasiri, M. B., 2004. Decolorization of dye solution containing Acid Red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections. *Journal Hazardous Materials B112*, 55– 62.
- Daud, Z., Awang H., Latif, A. A. A., Nasir, N., Ridzuan, M. B. and Ahmad, Z. 2015. Suspended solid, color, COD, and oil and grease removal from biodiesel wastewater by coagulation and flocculation processes, *Procedia-social and Behavioral Sciences* 195, 2407-2411
Doi: 10.1016/j.sbspro.2015.06.234
- Demirbaş, E., ve Kobya, M. 2017. Operating cost and treatment of metalworking fluid wastewater by chemical coagulation and electrocoagulation processes, *Process Safety and Environmental Protection* 105, 79-90.
Doi: 10.1016/j.psep.2016.10.013
- DOREMUS, R. H. 1973. “Glass Science”, Wiley – Interscience
- Eckenfelder, W. W. Jr. 1989. *Industrial Water Pollution Control* (Second Edition), McGraw-Hill International Editions, Civil Engineering Series, Printed in Singapore.
- El-Naas, M.H., Al-Zuhair, S., Al-Lobaney, A. and Makhoul, S., 2009. Assessment of electrocoagulation for the treatment of petroleum refinery wastewater, *Journal of Environmental Management* 91, 180–185.
Doi: 10.1016/j.jenvman.2009.08.003
- EPA, 1993, Electro-pure alternating current electrocoagulation, *Emerging Technol. Summary*, EPA /540/s-93/504, p.5.
- Ersoy, B. Alptekin, A.M. Sarıışık, A. Gürçan, S. Erkan, Z.E. ve Yıldız, A. 2005. Doğal Tas işleme Tesisi Atık Sularından Bulanıklığın Giderilmesine Farklı Yöntemlerin ve Farklı Koagülantların Etkisi, Madencilik ve Çevre Sempozyumu, 117-125, Ankara, Türkiye
- Eyvaz M., Bayramoğlu M., Kobya M. 2006. Tekstil endüstrisi atıksularının elektrokoagülasyon ile arıtılması: teknik ve ekonomik değerlendirme, İTÜ Dergisi/e-Su Kirlenmesi Kontrolü, 16, 55-65.
- Gatsios, E., Haladakis, J.N. and Gidarakos, E. 2015. Optimization of electrocoagulation (EC) process for the purification of a real industrial wastewater from toxic metals, *Journal of Environmental Management* 154, 117-127.
Doi: 10.1016/j.jenvman.2015.02.018
- Gregory, J., 1989, Fundamental of flocculation, *Critical Reviews In Environmental Controls*, 19:3, 185-230.

- Gürses A., Yalcin M., Dogar C. 2002. Electrocoagulation of some reactive dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables, *Waste Management*, 22, 491–499.
- Güney, S. 2013. Elektrokoagülasyon Prosesinin Çevre Mühendisliğindeki Uygulamaların Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fenbilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 97, Bursa
- Harif T., Khai M., and Adin A., 2012. Electrocoagulation versus chemical coagulation: coagulation/flocculation mechanisms and resulting floc characteristics, *Water Research* 46-10, 3177-3188.
Doi: 10.1016/j.watres.2012.03.034
- Holt P.H. Barton G.W. Wark M. Mitchell A.A. 2002. A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation, *Colloids Surf. A*, 211, 233-248.
- Jianga J-Q. Grahama N. Andrea C. Kelsall G.H. Brandon N. 2002. Laboratory study of electro-coagulation–flotation for water treatment, *Water Res.* 36, 4064-4078.
- Koby M., Bayramoglu M., Eyvaz M. 2007. Techno-economical evaluation of electrocoagulation for the textile wastewater using different electrode connections, *J. Hazard. Mater.*, 148, 311-318.
- Koby, M. Bayramoğlu M. Can, O.T. Sözbir, M. Ve Akyol, A. 2008, Endüstriyel Atıksuların Arıtılması İçin Elektrokimyasal Reaktör Geliştirilmesi Proje No: 104Y267 Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu, Kocaeli
- Matteson M.J. Dobson R.L. Glenn Jr. R.W. Kukunoor N.S. Waits W.H. III, Clayfield E.J. 1995. Electrocoagulation and separation of aqueous suspensions of ultrafine particles, *Colloids Surf. A*, 104, 101-109.
- Mameri N. Lounici H. Belhocine D. Grib H. Piron D.L. Yahiat Y. 2001. Defluoridation of Sahara water by small plant electrocoagulation using bipolar aluminium electrodes, *Sep. Purif. Technol.*, 24, 113-119.
- Mameri N. Yeddou A.R. Lounici H. Belhocine D. Grib H. Bariou B. 1998. Defluoridation of septentrional Sahara water of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes, *Water Res.*, 32, 1604-1612.
- Meas, Y., Ramirez J.A., Villalon, M.A., and Chapman T.W., 2010. Industrial wastewaters treated by electrocoagulation *Electrochimica Acta* 55, 8165–8171.
Doi: 10.1016/j.electacta.2010.05.018
- Merzouk, B., Yakoubi, M., Zongo I., Leclerc J.P., Paternotte G., Pontvianne S. and Lapique, F. 2011. Effect of modification of textile wastewater composition on electrocoagulation efficiency, *Desalination* 275, 181–186.
Doi: 10.1016/j.desal.2011.02.055
- Metcalf ve Eddy, 1991. Wastewater Engineering, Third edition, McGraw-Hill Inc., Civil Engineering Series, New York.

- Mills D. 2000. A new process for electrocoagulation, J. Am. Water Works Assoc.(JAWWA), 92,34-43.
- Mollah M.Y.A. Schennach, R. Parga, J.R. and Cocke, D.L. 2001. Electrocoagulation (EC)-science and applications, J. Hazard. Mater., 84, 29-41.
- Moreno-Casillas H.A. Cocke D.L. Gomes J.A.G. Morkovsky P. Parga J.R. Peterson E. 2007. Electrocoagulation mechanism for COD removal, Sep. Purif. Technol., 56,204-211.
- Özyonar, F. ve Karagözoğlu, B. 2014. İçme sularından elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon ile bulanıklığın giderimi. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University* 27:1, 81-89.
- Rebhun M., Lurie M. 1993. Control of organic matter by coagulation and floc separation, Wat. Sci. Technol., 27, 1-20.
- Sahu. O. Rao, D.G., Gopal, R., Tiwari, A. and Pal, D., 2017. Treatment of wastewater from sugarcane process industry by electrochemical and chemical process: Aluminum (metal and salt), *Journal of Water Process Engineering* 17, 50-62.
Doi: 10.1016/j.jwpe.2017.03.005
- Scott K. 1995. *Electrochemical processes of clean technology*, , The Royal Society of Chemistry, UK-Cambridge.
- Solak M. 2007, Elektrokoagülasyon prosesi ile mermer atıksularının arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 113, Isparta.
- Solak, M.,Kılıç, M., Yazıcı, H ve Şencan, A. 2009. Removal of suspended solids and turbidity from marble processing wastewaters by electrocoagulation: Comparison of electrode materials and electrode connection systems. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 345-352
Doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.07.018
- Solak, M.,Kılıç, M., Yazıcı, H ve Baldan Pakdil, N. 2014. Elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon prosesleri ile mermer işleme atıksularının arıtılmasının ekonomik analizi. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16:2, 13-26.
- Şengül F. Küçükgül E.Y. 1997. Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler, 4, Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Yayınları, İzmir.
- Taşdemir, T. Erdem, V. 2010. Flokülasyon Yöntemi İle Atıksudan Askıda Tanelerin Giderimi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, XXIII, 116-119.
- Yılmaztürk, D. 2011. Andezit İşleme Atıksuyunun Fizikokimyasal Arıtımı Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fenbilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 91, Konya

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Mustafacan ÇOLAK

Doğum Yeri: Giresun

Doğum Tarihi: 30.11.1990

Adres: Cumhuriyet Mahallesi 58. Sokak Ömür Apt. No:9 D:4 Atakum/SAMSU

E-Posta: m.cancolak@gmail.com

Eğitim Durumu

Lise: Hamdi Bozbağ Anadolu Lisesi (2008)

Lisans: Ondokuz Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği
Bölümü (2014)

Yüksek Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Mesleki Deneyim:

Yayın ve Bildiriler :

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

Koagülasyon Yöntemi ile Cam İşleme Endüstrisi Atıksularında Askıda Katı Madde
Giderim Veriminin İncelenmesi, 4th International Water Congress, 2-4 November
2017, İzmir, TURKEY

