

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

NİKEL-SİYANÜR METAL KAPLAMA
İŞLEMİ DURULAMA BANYO
ATIKSULARININ
ELEKTROKİMYASAL ARITIMI

Seda YİĞİT
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE
2008

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

NİKEL-SİYANÜR METAL KAPLAMA
İŞLEMİ DURULAMA BANYO
ATIKSULARININ ELEKTROKİMYASAL
ARITIMI

TEZ DANIŞMANI
Yrd. Doç. Dr. Mehmet KOBYA

Seda YİĞİT
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE
2008

 GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ	MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ JÜRİ ONAY FORMU
---	---

JÜRİ

ÜYE (BAŞKAN) : Yrd. Doç. Dr. Mehmet KOBYA

ÜYE : Doç. Dr. Erhan DEMİRBAŞ

ÜYE : Yrd. Doç. Dr. Bülent Enis HEKİMBAŞI

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun .../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı ile yukarıdaki öğretim elemanlarından oluşmuş jüri tarafından düzenlenen/...../..... tarihli Tez Savunma Tutanağı neticesinde Yüksek Lisans öğrencisi Seda YİĞİT' in çalışması GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Yönetim Kurulu/...../..... tarih ve/..... sayılı kararıyla Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak onaylanmıştır.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: Nikel-Siyanür Metal Kaplama İşlemi Durulama Banyo Atıksularının Elektrokimyasal Arıtımı

YAZAR ADI: Seda YİĞİT

Bu çalışmada; Ni-CN, CN ve Ni içeren atıksuların elektrokoagülasyon ile arıtılabilirlik çalışmaları yapılmış olup, EC prosesinde önemli olan akım yoğunluğu, işletme süresi, başlangıç pH' ı ve Ni/CN veya CN/Ni oran etkileri araştırılmıştır. Elde edilen verilere göre enerji, elektrot, çamur ve işletme maliyetleri hesaplanmıştır.

Ni-CN içeren atıksuların EC' da optimum akım yoğunluğu 60 A/m^2 ve işletme süresi 80 dak. olup, %99.80 (0.52 mg/L) CN ve %98.30 (2.0 mg/L) Ni giderim verimi ve $1.441 \text{ \$/m}^3$ işletme maliyeti bulunmuştur. Ni-CN içeren atıksuların arıtımında prosesin başlangıç pH' ı 7-10 arasında etkili olduğu ve bu aralıkta CN ve Ni giderim verimlerinin sırasıyla %91.80-99.60 ve %84.50-92.30 olduğu saptanmıştır. Bu aralıkta işletme maliyeti $0.83\text{-}1.44 \text{ \$/m}^3$ hesaplanmıştır.

CN içeren atıksuların EC' nunda akım yoğunluğu arttıkça CN giderim veriminin arttığı, optimum koşullar 30 A/m^2 akım yoğunluğu ve 30 dak. işletme süresi ve başlangıç pH' ı 8.0 olarak saptanmış olup işletme maliyetinin yaklaşık olarak $0.5 \text{ \$/m}^3$ olacağı ifade edilebilir.

Ni içeren atıksuların EC' nu için optimum koşulların akım yoğunluğu 30 A/m^2 , işletme süresi 80 dak. ve başlangıç pH' ı 8.0 olduğu ve bu değerlerde %99.0 (1.70 mg/L), Ni giderim verimi ve $2.954 \text{ \$/m}^3$ işletme maliyeti hesaplanmıştır.

Ni-CN içeren atıksuların EC' nunda farklı CN/Ni ve Ni/CN konsantrasyon oranlarında optimum oranın 1.60 olduğu ve bu oranda %99.8 CN ve %98.30 Ni giderim verimi ve $1.441 \text{ \$/m}^3$ işletme maliyeti bulunmuştur. Sonuç olarak bu çalışmada Ni-CN, CN ve Ni içeren atıksuların EC prosesi ile etkili bir şekilde arıtılabildiği ortaya konulmuştur.

SUMMARY

THESIS TITLE: Treatment of metal plating rinse wastewater containing Ni-CN by electrochemical method

WRITER NAME: Seda YİĞİT

In this study treatment of wastewater containing Ni-CN, CN and Ni is carried out by electrocoagulation (EC) technique. Effect of current density, operating time, initial pH, and ratio of CN/Cd and Cd/Cd on EC is investigated. Costs of energy, electrode, sludge and operation are calculated from the experimental result.

Optimum operating conditions for wastewater containing Ni-CN by EC are found as current density of 60 A/m^2 , operating time of 80 min, and removal efficiencies of CN and Ni are 99.80% (0.52 mg/L) and 98.30% (2.0 mg/L) and operating cost of $1.441 \text{ \$/m}^3$. Removal efficiencies of CN and Ni for wastewater containing Ni-CN are obtained in the range 91.80-99.60% and 84.50-92.30% when pH is between 7 and 10. the operating cost calculated at these pH range is 0.83-1.44 $\text{\$/m}^3$.

Removal efficiency of CN is increased with increasing of current density when wastewater contains. Optimum operating conditions are determined as current density of 30 A/m^2 , operating time of 30 min, initial pH 8.0 and operating cost of $0.50 \text{ \$/m}^3$.

When current density of 30 A/m^2 , operating time of 80 min and initial pH of 8.0 are set as optimum parameters for wastewater containing Ni, removal efficiency of Ni and operating cost are calculated as 99.0% (1.70 mg/L) and $2.954 \text{ \$/m}^3$.

When the optimum concentration ratio of 1.60 (CN/Ni and Ni/CN), removal efficiencies of CN and Ni and operating cost are found as 99.8% and 98.3% and $1.441 \text{ \$/m}^3$ respectively. The treatment of wastewater containing Ni-CN, Ni and CN by EC process is done effectively in this study.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım süresince, bana gerekli tüm kolaylıkları sağlayan, yol gösteren, ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, saygıdeğer tez danışmanım ve hocam Yrd.Doç.Dr. Mehmet KOBYA‘ ya en içten duygularımla teşekkürü borç bilirim.

Ayrıca; laboratuvar çalışmalarım sırasında bana zaman ayıran ve yardımlarını esirgemeyen Elif ŞENTÜRK, Neslihan UZUN ve GYTE Çevre Mühendisliği Bölümü Personeli ‘ne teşekkür ediyorum.

Yüksek Lisans Tez çalışmamı , sevgili ağabeyime ithaf ediyorum.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

İÇ KAPAK SAYFASI	Sayfa ii
KABUL VE ONAY SAYFASI	iii
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	2
2. METAL KAPLAMA PROSES ATIKSULARI VE ARITIMI	3
2.1. Metal Kaplama Prosesleri	3
2.1.1. Metal Kaplama İşlemlerin Tanımlanması	4
2.2. Atıksulardan Nikel Giderim Prosesleri	10
2.2.1. Atıksulardaki Nikel Konsantrasyonları ve Arıtımı	10
2.2.2. Nikel Arıtım Teknolojileri	13
2.2.1.1 Kimyasal Çöktürme ile Nikel Giderimi	13
2.2.1.2. İyon Değiştirme ile Nikel Giderimi	20
2.2.1.3. Buharlaştırma ile Nikel Geri Kazanımı	21
2.2.1.4. Ters Osmoz ile Nikel Giderimi	22
2.2.1.5. Adsorpsiyon ile Nikel Giderimi	23
2.2.1.6. Diğer Nikel Arıtım Prosesleri	23
2.3. Atıksulardan Siyanür Giderimi	24
2.3.1. Siyanürün Kaynakları	26
2.3.2. Siyanürün Toksisitesi	30
2.3.3. Siyanür Arıtım Teknolojileri	32
2.3.3.1. Fiziko-Kimyasal Proseslerle Siyanür Giderimi	33

2.3.3.1.1. Klor Oksidasyonu ile Siyanür Giderimi	34
2.3.3.1.2. Hipoklorit Oksidasyonu ile Siyanür Giderimi	36
2.3.3.1.3. Hidrojen Peroksit Oksidasyonu ile CN Giderimi	38
2.3.3.1.4. Permanganat Oksidasyonu ile Siyanür Giderimi	39
2.3.3.1.5. CUROX* Oksidasyonu ile Siyanür Giderimi	39
2.3.3.1.6. Ozon Oksidasyonu ile Siyanür Giderimi	40
2.3.3.1.7. O ₃ /UV Oksidasyonu ile Siyanür Giderimi	41
2.3.3.1.8. SO ₂ /Hava Oksidasyonu ile Siyanür Giderimi	42
2.3.3.1.9. Kimyasal Çöktürme ile Siyanür Giderimi	42
2.3.3.1.10. Buharlaştırma ile Siyanür Giderimi	43
2.3.3.1.11. Adsorpsiyon ile Siyanür Giderimi	43
2.3.3.1.12. İyon Değiştiriciler ile Siyanür Giderimi	44
2.3.3.1.13. Elektrokimyasal Prosesler ile Siyanür Giderimi	46
3. ELEKTROKİMYASAL ATIKSU ARITIM PROSESLERİ	49
3.1. Elektrokimyasal Prosesin Esasları	49
3.1.1. Faraday Kanunu ve Akım Verimi	51
3.2. Elektrokimyasal Atıksu Arıtım Prosesleri	52
3.2.1. Elektrooksidasyon (EOX) Prosesi	53
3.2.2. Elektroflotasyon (EF) Prosesi	58
3.2.3. Elektrokoagülasyon (EC) Prosesi	60
3.2.3.1. Elektrokoagülasyon Teknolojisi	64
3.2.3.2. Elektrokoagülasyonun Teorisi	67
3.2.3.3. EC Üzerine Elektrik Yükünün Etkisi	73
3.2.3.4. EC Üzerine İletkenlik Etkisi	74
3.2.3.5. EC Üzerine Akım Yoğunluğunun Etkisi	75
3.2.3.6. EC Proseste Elektrot Türü ve Polarizasyon Etkileri	76
3.2.3.7. EC Proseste Elektrotlar Arası Mesafe	77
3.2.3.8. EC Proseste Katotun Çözünmesi ve Akım Verimliliği	77
4. MATERYAL VE METOD	83
4.1. Materyal	83
4.1.1. Kullanılan Atıksular ve Özellikleri	83
4.2. Metot	84
4.2.1. EC Çalışmalarında Kullanılan Prosesler ve Özellikleri	84

4.2.2. Kimyasal Analizler	86
4.2.3. Sonuçların Hesaplanmasında Kullanılan Eşitlikler	88
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	91
5.1. Nikel-Siyanür İçeren Kaplama Atıksularının EC	91
5.1.1. Ni-CN Atıksularının EC' nu Üzerine AY Etkisi	91
5.1.2. Ni-CN İçeren Atıksuların EC' nu Üzerine pH' ın Etkisi	105
5.2. Siyanür İçeren Kaplama Atıksularının EC	112
5.2.1. CN İçeren Atıksuların EC'nu Üzerine AY Etkisi	112
5.2.2. CN İçeren Atıksuların EC'nu Üzerine pH Etkisi	120
5.3. Nikel İçeren Kaplama Atıksularının EC	123
5.3.1. Ni İçeren Atıksuların EC Üzerine AY Etkisi	123
5.3.2. Ni İçeren Atıksuların EC Üzerine pH Etkisi	131
5.4. EC Üzerine CN/Ni ve Ni/CN Oranın Etkisi	133
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	140
KAYNAKLAR	142
ÖZGEÇMİŞ	151

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

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

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil		Sayfa
2.1	Metal Kaplama Proses Adımları	3
2.2	Nikel Giderimi Üzerine Ca(OH)_2 Dozajının Etkisi	15
2.3	Granül Ortamda Filtrasyonun Sermaye Maliyeti	18
2.4	Granül Filtrasyon Ortamında İşletme ve Bakım Maliyeti	18
2.5	Basit Kapalı Devre Buharlaştırarak Geri Kazanma Sistemi	21
2.6	HCN ve CN^- Arasındaki Dengenin pH'ya Göre Değişimi	25
2.7	Kimyasal Klorlama ile Kesikli Siyanür Giderim Prosesi	36
2.8	Alkali Klorlama ile Siyanür Giderme Prosesi	37
2.9	Siyanür İçeren Atıksulardan Suyun Geri Kazanımı	45
3.1	Bir Elektrokimyasal Hücrenin Şematik Görünümü	50
3.2	Deri Sanayi Atıksularının EOX ile Arıtımı	54
3.3	Tekstil Atıksularının EOX ile Arıtımı	54
3.4	Elektrokimyasal Dönüşüm veya Parçalanmanın Şematik Görünümü	55
3.5	Bir EC-EF Prosesinin Şematik Görünümü	59
3.6	Bir Laboratuvar EF Reaktörünün Görünümü	59
3.7	EC Prosesi ile İlgili Reaktör ve Arıtım Sisteminin Şematik Görünümü	63
3.8	Bir EC Reaktörü ve Özelliklerinin Şematik Görünümü	63
3.9	BP-S Bağlı Bir EC Reaktörünün Şematik Görünümü	63
3.10	EC Prosesi Elektrot Bağlantı Şekillerinin Şematik Görünümü	65
3.11	Elektrokoagülasyonun Oluşum Mekanizması	69
3.12	Elektrokoagülasyonda Oluşacak Polimerik Al Türleri	70
3.13	Sulu Ortamda Oluşan Alüminyum Kompleksleri ve pH İlişkisi	71
3.14	Sulu Ortamda Fe^{3+} ve Fe^{2+} Oluşturduğu Kompleksler ve pH ilişkisi	72
3.15	Reaktif Red RB 133 Tekstil Boyasının EC'ninin Akım Verimliliği	79
4.1	Kesikli EC Proses Çalışmalarında Kullanılan Deney Düzeneği	84
4.2	Siyanür Analizinde Kullanılan Kalibrasyon Eğrisi	87
4.3	Nikel Analizi için Kullanılan Standart Ölçüm Eğrisi	87
4.4	KOI ve TOK Konsantrasyonu Ölçümü İçin Kalibrasyon Grafiği	88
5.1	Farklı AY' da Ni-CN' lü atıksulardan CN Giderimi	97
5.2	Farklı AY' da Ni-CN' lü atıksulardan Ni Giderimi	98

5.3	Farklı AY' da Enerji ve Elektrot Tüketimleri	100
5.4	Farklı AY' da Faraday ve Oluşan Çamur Miktarının Değişimi	101
5.5	Farklı AY' da Elektrot ve Enerji Maliyetleri	102
5.6	Ni-CN' lü Atıksuların Farklı AY' da Toplam İşletme Maliyetleri	103
5.7	Farklı Başlangıç pH' da Ni-CN' lü Atıksulardan Ni ve CN Giderimi	108
5.8	Ni-CN' lü atıksuların farklı pH' larda Enerji ve Elektrot Tüketimleri	109
5.9	Ni-CN' lü atıksuların Farklı pH' larda Oluşan Çamur Miktarı	110
5.10	Ni-CN' lü Atıksuların EC için Elektrot Maliyeti	110
5.11	Ni-CN' lü Atıksuların EC Enerji Maliyeti	111
5.12	Ni-CN' lü Atıksuların EC için Toplam İşletme Maliyeti	111
5.13	CN' lü Atıksuların EC Üzerine AY Etkisi	115
5.14	CN' lü Atıksular İçin Farklı AY' da Enerji ve Elektrot Tüketimleri	116
5.15	CN' lü Atıksuların Farklı AY' da Çamur Miktarı ve Elektrot Maliyeti	117
5.16	CN' lü Atıksuların Farklı AY' da Faraday ve Enerji Maliyeti	118
5.17	CN' lü Atıksuların Farklı AY' da Toplam İşletme Maliyeti	119
5.18	CN' lü Atıksularda Siyanür Giderim ve pH Değişimi	122
5.19	CN' lü Atıksuların Toplam İşletme Maliyeti Üzerine pH Etkisi	123
5.20	Farklı Akım Yoğunluklarında Ni' li Atıksulardan Ni Giderimi	126
5.21	Ni' li Atıksuların Farklı AY' da Enerji ve Elektrot Tüketimi	127
5.22	Farklı AY' da Faraday ve Oluşan Çamur Miktarı	129
5.23	Ni' li Atıksuların Elektrot ve Enerji Maliyeti Üzerine AY Etkisi	130
5.24	Ni' li Atıksuların Toplam İşletme Maliyeti Üzerine AY Etkisi	131
5.25	Ni Türleri ile pH Arasındaki İlişki (50 mg Ni/L)	133
5.26	Farklı CN/Ni Oranlarında Siyanür ve Nikel Giderim Verimleri	135
5.27	Farklı CN/Ni Oranlarında Enerji ve Elektrot Tüketimi	136
5.28	Farklı CN/Ni Oranlarında Elektrot ve Enerji Maliyetleri	137
5.29	Farklı CN/Ni Oranlarında İşletme Maliyeti	138

ÇİZELGELER DİZİNİ

Tablo		Sayfa
2.1	Metal Kaplama İşlemleri	4
2.2	Yaygın Olan Kaplama Banyoları ve Bileşenleri	5
2.3	Atıksulardaki Nikel Konsantrasyonları	11
2.4	Nikelin Çözünürlük Üzerine pH' nın Etkisi	14
2.5	Nikel İçeren Atıksuların Kimyasal Çöktürme Sonuçları	14
2.6	Nikel ve Bakır Sülfat Üretimi Atıksularının Arıtılabilirlik Sonuçları	16
2.7	Çöktürme ile Arıtılmış Atıksulardaki Çıkış Nikel Dağılımı	17
2.8	Alternatif Giderme Proseslerinde Nikel Konsantrasyonları	17
2.9	Elektrolitik Kaplama Endüstrisinde Çöktürme İşleminin Maliyeti	17
2.10	Diatomlu veya Silisli Toprak Filtrasyonu Arıtım İşleminin Maliyeti	17
2.11	Farklı Kaplama Atıksularının Kireç ve Kireç+sülfid ile Çöktürülmesi	19
2.12	NiCO ₃ ve Nikel Sülfid Şeklinde Çöktürme	20
2.13	Nikel İçeren Atıksuların Ters Osmoz ile Arıtım Uygulamaları	22
2.14	Çeşitli Atıksularda Ortaya Çıkan CN Bileşik ve Kompleksleri	26
2.15	Kaplama Atıksularında Tipik Siyanür Konsantrasyonları	27
2.16	Kömür Koklaştırma Atıksularındaki CN Konsantrasyonları	28
2.17	Bazı Endüstriyel Atıksularda Bulunan Siyanür Konsantrasyonları	28
2.18	Çeşitli Ülkelerde İzin Verilen Maksimum Siyanür Konsantrasyonları	31
2.19	Farklı Yaşam Formları İçin Siyanürün Toksisitesi	32
2.20	Bazı Ülkelerde İçme Sularında Müsaade Edilen CN Konsantrasyonları	32
2.21	Siyanür Gideriminde Atıksu Arıtım Proseslerinin Genel Verimlilikleri	33
3.1	Elektrokimyasal Redoks Reaksiyonları	49
3.2	Bazı Anot Elektrotlarının Renk ve KOI Giderim Sonuçları	53
3.3	Elektrokoagülasyonun Avantajları	64
3.4	Elektrokoagülasyonun Dezavantajları	64
3.5	Bazı Endüstriyel Atıksuların Elektrokoagülasyon ile Arıtım Sonuçları	66
3.6	Al Elektrotlar Kullanılması Durumunda Oluşan EC Mekanizmaları	70
3.7	Fe Elektrotlar Kullanılması Durumunda Oluşan EC Mekanizmaları	71
3.8	EC Prosesinde Fe Elektrot Kullanımı Durumunda Proses Basamakları	73

4.1	EC ile Arıtımda Kullanılan Atıksuların Özellikleri	83
4.2	EC Çalışmalarında Kullanılan Proseslerin Özellikleri	85
5.1.(a)	Ni-CN Atıksuları EC Üzerine AY Etkisi (10 A/m ²)	93
5.1.(b)	Ni-CN Atıksuları EC Üzerine AY Etkisi (30 A/m ²)	94
5.1.(c)	Ni-CN Atıksularının EC Üzerinde AY Etkisi (60 A/m ²)	95
5.2	Ni-CN Atıksularının Deşarj Standartlarına Göre Değerlendirilmesi	105
5.3	Farklı Otoritelerce Kabul Edilen Ağır Metal Deşarj Standartları	105
5.4	Ni-CN Atıksularının EC Üzerine pH Etkisi	106
5.5.(a)	CN İçeren Atıksuların EC Üzerine AY Etkisi (10 A/m ²)	112
5.5.(b)	CN İçeren Atıksuların EC Üzerine AY Etkisi (30 A/m ²)	113
5.5.(c)	CN İçeren Atıksuların EC Üzerine AY Etkisi (60 A/m ²)	113
5.6	CN İçeren Atıksuların EC Üzerine pH Etkisi	121
5.7.(a)	Ni İçeren Atıksuların EC Üzerine AY Etkisi (30 A/m ²)	124
5.7.(b)	Ni İçeren Atıksuların EC Üzerine AY Etkisi (60 A/m ²)	124
5.7.(c)	Ni İçeren Atıksuların EC Üzerine AY Etkisi (80 A/m ²)	125
5.8	Ni İçeren Atıksuların EC Üzerine pH Etkisi	132
5.9	EC Üzerine Farklı CN/Ni Oranlarının Etkisi	137
5.10	EC Üzerine Farklı Ni/CN Oranlarının Etkisi	139

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın anlam ve önemi

Endüstriyel üretim proseslerinden, endüstri dallarına bağlı olarak çeşitli kirleticiler ortaya çıkmakta ve bu kirleticiler belirli teknolojiler kullanılmaz ise yaşamımız için vazgeçilmez olan hava, su ve toprak üzerine olumsuz etki etmektedir. Bu açıdan çevre kirliliğine sebep olan sanayi kirleticilerinin türü, konsantrasyonu, ve kirleticilerin kendi arasında etkileşiminin sonucu olarak ortaya çıkan problemlerin çözümünde çeşitli zorluklar bulunmaktadır. Bundan dolayı, her sanayi kirliliğinin çevreye hiç zarar vermeyecek veya en az zarar verecek şekilde kaynağında etkili ve yeni teknolojiler kullanılarak arıtılması gerekmektedir.

Metal kaplama sanayii hızla gelişen sanayi dalları arasında önemli bir yer tutmaktadır. Gelişen teknoloji ve tesislerine rağmen metal kaplama sanayi büyük miktarda çevre kirliliğine neden olmaktadır. Metal kaplama tesisleri belirlenen teknik dokümanlara uygun olarak ve birçok değişik metal malzemeleri kullanılacak amaca yönelik olarak işlemektedir. Bu tesislerde metaller kaplama banyolarına daldırılarak kaplandıktan sonra durulama banyolarında yüzeyleri temizlenir. Bu esnada durulama banyolarına metal yüzeyi ile kaplama banyo çözeltisinin bir kısmı sürüklenir (dragout). Durulama banyo çözeltileri sürekli değiştirilerek sistemden uzaklaştırılır. durulama banyosundaki kaplama çözeltisi suyundan geçirirler ve bunun sonucunda kirlenmeyi oluşturan ve buna bağlı olarak çevre kirliliğine neden olan toksik ağır metaller (Pb, Cd, Ni, Cu, As, Sb, Sn, vb.), zehirli madde olan siyanür (CN^-) ve çeşitli kanserojen maddeler içermektedir. Bu durum çevre ve insanlar için bir tehlike potansiyeli içermekte ve giderimleri sürekli artan masraflara neden olmaktadır. Metal kaplama prosesleri sonucu ortaya çıkan atık durulama suları, işletme tarafından ya deşarj standartlarına indirilerek kanalizasyona verilmeli ya da İSKİ 'nin tespit ettiği organize sanayi bölgelerinde ön arıtım işlemi uygulandıktan sonra deşarj edilmesi gerekmektedir.

Metal kaplama işlemlerine ait atıksuların arıtımında genellikle kimyasal atıksu arıtım prosesleri (kimyasal çöktürme, koagülasyon, iyon değiştirme, adsorpsiyon ve membrane prosesler) kullanılmaktadır. Kimyasal çöktürme en yaygın kullanılan proseslerden biridir. Bu proses ile atıksuyun pH 'sı bir asit veya baz ile ayarlanarak ve bir koagülan ilave edilerek ağır metaller çöktürülerek giderilmektedir. Bu proses sonunda çok fazla çamur oluşmakta ve kimyasal madde tüketimleri dolayısı ile maliyet yükselmekte, ayrıca proses kontrolü de oldukça zordur. İyon değiştirme, adsorpsiyon ve membrane prosesler ile düşük konsantrasyonlarda metal içeren atıksuların arıtımı yapılarak, ağır metallerin ekonomik değere sahip olanları geri kazanılması mümkün olmaktadır. Bu proseslerin bazı dezavantaj ve işletme problemlerinden dolayı daha etkili, işletimi kolay ve kullanılan kimyasal miktarının az olduğu atıksu arıtım prosesleri tercih edilmelidir. Bu konuda elektrokimyasal atıksu arıtım proseslerinin (elektrokoagülasyon, elektroflotasyon ve elektrooksidasyon) avantajlı olduğu söylenebilir. Bu yüzden farklı metal kaplama işlemi atıksularının elektrokimyasal prosesler ile giderim verimleri ve bu proseslerin değerlendirilmesi üzerine çalışmaların yapılması gerekmektedir.

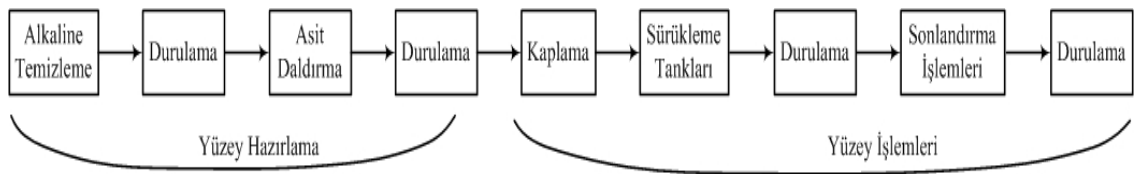
1.2. Çalışmanın amacı ve kapsamı

Bu çalışmada nikel-siyanür metal kaplama işlemleri esnasında ortaya çıkan durulama atıksularının elektrokimyasal atıksu arıtım proseslerinden olan elektrokoagülasyon (EC) ile arıtımı incelenmiştir. Ayrıca nikel-siyanür durulama banyo atıksularında bulunan nikel ve siyanür konsantrasyonları dikkate alınarak yalnızca siyanür ve nikel içeren atıksulardan kesikli elektrokoagülasyon prosesi ile siyanür ve nikel giderimleri araştırılmıştır. EC prosesinde arıtım verimi üzerine; başlangıç atıksu pH değeri, akım yoğunluğu, işletme süresi, nikel/siyanür konsantrasyon oran etkileri incelenmiştir.

2. METAL KAPLAMA PROSES ATIKSULARI VE ARITIMI

2.1. Metal kaplama prosesleri

Metal kaplama endüstrilerinde kaplama banyo içeriklerinde çeşitli kimyasallar, organik çözücüler, organik veya inorganik asitler ve bazlar, yüzey aktif maddeler, kompleks organik maddeler, kadmiyum, nikel ve krom gibi metal tuzlar kullanılırlar. Metal kaplama endüstrileri toksik kimyasallar maddeler kullanan endüstriler arasında olup, hava, yüzey suları, toprak gibi bütün alıcı ortama deşarj edilen kirliliklerin büyük bir kaynağını teşkil etmektedir. Bu kirliliğin büyük bir kısmı arıtılarak ve ekonomik değeri olan bazı maddelerin geri dönüşümü sağlanarak deşarj edilir. Bu durumda metal kaplama endüstrisi atıklarının arıtılmasını ve bu endüstri için ortaya konulan standartları sağlama zorunluluğunu doğurur. Bundan dolayı metal kaplama endüstrisi diğer endüstrilerle karşılaştırıldığında arıtım teknolojilerinin daha gelişmiş ve daha kompleks arıtım teknolojileri gerektirdiğini göstermiştir. Artan arıtım maliyetleri ve arıtım metotlarının karmaşıklığı tesis içi kontrollere ve yetersiz veya güvensiz kimyasalların kullanımının sınırlandırılmasına neden olmuştur. Metal endüstrisinde kullanılan birçok kimyasallar özellikle çözücüler aşamalı olarak kullanımından kaldırılmış ve çeşitli kirlilik önleme metotları ve teknolojileri kullanmaya başlanmıştır. Metal kaplama ve diğer ilgili üretim endüstrilerinde kullanılan işlemlere göre daha farklı prosesler uygulanmakta, fakat bu işlemlerin esas itibariyle özellikleri aynıdır. Farklı metal kaplama işletmesinden sağlanan bilgilere göre metal kaplama proseslerinde kullanılan genel proses adımları Şekil 2.1 'de ve proses işlemleri ise Tablo 2.1 'de gösterilmiştir (Wang *et al.*, 2004).



Şekil 2.1 Metal kaplama proses adımları

Tablo 2.1. Metal kaplama işlemleri

• Elektrokaplama	• Termal kesme	• Sıcak daldırma kaplama
• Elektriksiz kaplama	• Kaynaklama	• Püskürtme
• Anodik metal işleme	• Sert Lehimleme	• Buhar kaplama
• Konversiyon kaplama	• Lehimleme	• Termal Enfüzyon
• Kimyasal Frezeleme	• Alev spreyleme	• Tuz banyo çöktürme işlemleri
• Temizleme	• Kum parlatma	• Sıcak Buhara Daldırma ile Çözme
• Talaşlı İmalat	• Diğer Zımparalama jet talaşlı imalatları	• Boya soyma
• Toz haline getirme ve öğütme	• Elektriksel deşarj talaşlı imalatı	• Boyama
• Parlatma	• Elektrokimyasal kaplama	• Elektrostatik boyama
• Daldırma işlemi	• Elektron elektron ışınıyla imalat	• Elektroboyama
• Cilalama	• Lazer ışınıyla imalat	• Vakumla metal kaplama
• Sıkıştırma Deformasyonu	• Plazma kaynak işlemleri	• Birleştirme
• Basınç deformasyonu	• Ultrasonik metal işlemleri	• Kalibrasyon
• Kırpma	• Sinterleme	• Test etme
• Isıl işlem	• Astarlama	• Mekanik kaplama

2.1.1. Metal kaplama işlemlerin tanımlanması

Elektrokaplama: Elektrokaplama, elektrik akımı uygulayarak (elektroliz) bir metal yüzeyi üzerine diğer bir metali kaplama olarak tanımlanır. Elektrokaplama banyoları kaplanacak metal üzerinde metalik duruma indirgenen metal iyonları içerir. Kaplanacak olan metal katot olarak kullanılır. Anot ise çoğunlukla banyo çözeltisi içerisinde çözündürülerek kullanılacak metal yüzeyinde birirmektedir. Eğer inert metal bir anot olarak kullanılırsa banyo çözeltisi içerisinde kaplama ile kaybedilen metalin tuzu tekrardan eklenir. Elektrot kaplama banyoları metal tuzları, kompleksleştirici kimyasallar, pH tamponları, bunu yanı sıra organik ve organometalik katkı maddeleri içerir. Elektrot kaplama banyolarında yaygın olarak kullanılan ana bileşenler Tablo 2.2’de verilmiştir (Wang *et al.*, 2004). Çok çeşitli metaller veya alaşımlar kaplamada

kullanılır. En yaygın olarak kullanılanlar ise kadmiyum, bakır, krom, nikel, çinko ve değerli metallerdir.

Tablo 2.2. Yaygın olan kaplama banyoları ve bileşenleri

Elektrokaplama Banyoları	Kompozisyonu
Pirinç ve Bronz	Bakır siyanür Çinko siyanür Sodyum siyanür Sodyum karbonat Amonyak Rochelle tuzu
Kadmiyum siyanür	Kadmiyum siyanür Kadmiyum oksit Sodyum siyanür Sodyum hidroksit
Kadmiyum floroborat	Kadmiyum floroborat Floroborik asit Borik asit Amonyak floroborat Licorice (meyan kökü)
Bakır siyanür	Bakır siyanür Sodyum siyanür Sodyum karbonat Sodyum hidroksit Rochelle salt
Bakır floroborat	Bakır floroborat Floroborik asit
Asit bakır sülfat	Bakır sülfat Sülfürik asit
Bakır pirofosfat	Bakır pirofosfat Potasyum hidroksit Amonyak
Florid modified bakır siyanür	Bakır siyanür Potasyum siyanür Potasyum florid
Krom	Kromik asit Sülfürik asit
Florid katalizi ile krom	Kromik asit Sülfat Florür

Elektriksiz kaplama: Elektriksiz kaplama elektrik akımı kullanılmadan yapılan kaplama işlemidir. Elektriksiz kaplama, otokatalitik ve daldırma kaplama olarak yapılabilir. Otokatalitik kaplama, indirgen kimyasal maddeler kullanılarak çözeltideki metal iyonlarının kaplanacak madde üzerine metalik duruma geçirilerek kaplama

yöntemidir. Bu işlem kaplanacak yüzeyin katalitik işlemiyle başlar. Genellikle metal kaplamada metal yüzeyi bir ön işleminden geçirilir. Elektriksiz kaplama metal ve metal olmayan yüzeylere uygulanabilir. Bu işlem kompleks kimyasal maddeler, stabilizer gibi indirgeyici maddeler ve ek olarak spesifik kimyasalların eklenmesini gerektirir. pH ve sıcaklık gibi bazı şartların sağlanması gerekir. Hidrazin, dimetilamin boran (DMAB), hipofosfit, formaldehit gibi indirgen kimyasallar kullanılır. Etilen diamin tetra asetik asit (EDTA), roçella tuzu, tartarat gibi değişik kompleks yapıcı kimyasallar kullanılır.

Daldırma kaplamada elektrik akımı kullanılmadan yapılan bir kaplama çeşididir. Fakat bu durumda indirgeneme kimyasalları ile zorlamak yerine, bazı metaller ile çözeltideki metal elektrot potansiyel farkından dolayı oluşan ince film kaplama şeklinde kendiliğinden metal çözelti içinde metal iyonu ana (kaplanacak metallerin) metal üzerine kaplanır. Çözelti içerisindeki metal daha yüksek elektrot potansiyeline sahiptir veya daha indirgenmeye eğilimi vardır. Batırma kaplama banyoları kompleks yapıcı ve alkali kimyasal maddeler içerir. Alüminyum ve çelik üzerine bakır kaplama durumunda olduğu gibi bazen alkali olmayan ısıtılmış banyolarda kullanılır. Genel olarak kullanılan kompleks maddeler laktik, glukolik, malik asit tuzları, amonyak ve siyanürdür. Sülfürik (H_2SO_4) ve hidroflorik (HF) asitler alkali olmayan uygulamalar da kullanılır. Alüminyum bakır alaşımları çinko ve çelik daldırma ile kaplanır. Kaplama için kullanılan kadmiyum (Cd), bakır (Cu), nikel (Ni), kalay (Sn), çinko (Zn) ve değerli metallerdir.

Dönüşüm kaplama işlemleri: Dönüşüm kaplama, kaplama için kullanılan ana metotlardan biridir ve metal kaplama işlemlerinde sıkça kullanılır. Dönüşüm kaplamanın amacı, metal kaplama ile kaplanmış maddeden ince bir film oluşturmaktır. Bu film metal yüzey özelliğini değiştirerek dış etkenlere daha dayanıklı veya sonraki işlemler için uygun hale getirir. Kromatlama, fosfatlama, pasifleştirme, metal renklendirme ve anotlaştırma bu işlemin için sıkça yapılan uygulamalardır.

Kimyasal öğütme ve aşındırma: Kimyasal öğütme metal parçalara şekil verme ve metal parçaları sonraki işlemler için uygun hale getirmede kullanılır. Yüksek

konsantrasyonlu sodyum hidroksit çözeltisi kimyasal öğütmede kullanılır. Kimyasal aşındırma ise metal yüzeylerinden PCB da az miktar metalin kaldırılması veya bir yüzey üzerinde desen oluşturulması işlemidir. Demir klorür, amonyum persulfat, bakır klorür, sodyum persulfat ve kromik asit gibi yüksek asit çözeltileri bu işlem için kullanılabilir.

Temizleme: Metal kaplama işlemleri için çok önemli aşama olup, metal yüzeylerindeki kir ve yağların giderilmesi işlemidir. Yağ ve kir organik veya inorganik yapıda olabilir. Organik maddeler bitkisel veya hayvansal kaynaklı sabunlaşabilen yağlar, mineral yağlar, balmumu ve inhibitör gibi diğer organik kirillikleri kapsar. Metal oksitler parlatma, aşındırma, yüksek ısıda ergitmek işlem kalıntıları ve toz döküntüler ise inorganik maddeler örnek teşkil eder. Temizleme işlemi büyük miktarda su harcar ve değişik kimyasal kullanımını gerektirir. Elektrokaplama ve elektriksiz kaplama yüksek derecede temizlik gerektirir iken bazı işlemler ise bu derece temizlik istemeyebilir. Öte yandan temizlenen materyalin fiziksel özellikleri ve yapısı temizleme işlemi için önemlidir. Bu kadar farklı gereksinimler sonucunda çeşitli temizleme işlemleri geliştirilmiştir. Temizleme işleme; solvent temizleme, alkaline temizleme, elektrolitik temizleme ve asit temizleme olarak dört farklı kategoriye ayrılabilir. Alkaline temizleme, sodyum-potasyum tuzları, karbonatlar, silikatlar, hidroksitler, yüzey aktif maddeleri ve bazen antioksidanlar, inhibitörler, kompleks yapıcılar, stabilizeler ve az miktar organik çözücü kullanımını içerir.

Metal yüzeylerde kirin temizlenmesinde ortaya atılan emülsiyon kırıcı yüzey aktif maddeler çok etkili sonuçlar vermişlerdir. Güçlü alkalin temizleyiciler siyanür içerebilirler. Elektrolitik temizleme yüksek bir alkaline ile birlikte doğrudan ters ve periyodik ters elektrik akım uygulayarak yüzeydeki kiri temizler ve yüzeyi aktifleştirir. Genelde son temizleme aşaması olarak kullanılır. Elektrik akımı suyu elektrolize ederek hidrojen ve oksijen gazına dönüşmesini sağlar. Oksijen metal yüzeyi üzerinde ovalama etkisi yapar. Sulu temizlenmemenin üç yaygın kullanımı mekanik sarsma ile daldırma (ajitasyon), ultrasonik sarsma ile daldırma ve sprey yıkama olarak kendisi gösterir. Ultrasonik temizleme çok etkili yöntemdir. Bu metod yüksek frekanslı ses dalgaları kullanılarak yüksek basınç ve sıcaklık oluşturarak kirleri gevşetip giderir.

Talaşlı imalat ve bileme: Metalin kendisini ve yüzeyini şekillendirmek için kullanılan işlemlerdir. Bu işlemler de yağlama ve soğutma amaçlı doğal ve sentetik yağlar kullanılır.

Parlatma ve cilalama: Parlatma parlatıcı ve cilalayıcı bileşikler kullanarak yüzeyi pürüzsüzleştirme işlemidir. Metalik sabunlar, mineral yağlar, disperse maddeler ve balmumları kullanılan kimyasallara örneklerdir. Cilalama küçük yüzey düzensizliklerinin ortadan kaldırarak pürüzsüz hale getirme işlemidir. Yağlayıcılar ve sabun çözeltileri cilalama aletlerinin soğutmasında kullanılır. Bu işlem için sodyum siyanür (ısıtıcı maddeler) ve pas inhibitörleri kullanılır.

Kırpma, etki ve basınç işlemleri: Etki ile şekillendirme (deformasyonu), basınç deformasyonu ve kırpma mekanik işlemlerdir. Yağlar, hafif gresler ve pigmentli yağlayıcılar kırpma ve deformasyon ekipmanları için kullanılır.

Isıl işlem: Isı muamelesini amacı kontrollü ısıtma ve soğutma uygulayarak çalışma parçalarının fiziksel özelliklerini modifiye etmektir. Yüzey sertleştirme daha uzun ömürlü ve dayanıklı ürünler oluşmasını sağlar. Soğutma bir kaç farklı çözelti kullanarak gerçekleşir. Tuzlu su çözeltileri sodyum ve kalsiyum klorit ve mineral asitler içerir. Su-yağ emülsiyonları çözünen tuza ek olarak sabunlar, alkol, yağlar ve emülsiferler içerir. Sıvı karbonlama ve karbonitritleme çözeltileri sodyum siyanür, deterjanlar ve çözünmüş tuzlar içerir. Yüksek sıcaklıktaki soğutma banyoları sodyum siyanür, borun oksit, sodyum florür, çözünmüş tuzlar, manganez dioksit ve silikon karbit içerir.

Isı ile kesme, kaynaklama, pirinçe benzer hale getirme, lehimleme: Termal kesme oksiasetlen, oksijen veya elektrik ark aleti kullanılarak gerçekleştirilir. Durulama işleme kesme işlemini takip edebilir. Kaynaklama, pirinçe ve lehimleme operasyonları metal parçaları ısı ve basınç uygulayarak metalleri veya dolgu maddelerini eritme sonucunda birleştirme işlemidir.

Kum püskürtme: Hava basıncı kullanarak aşındırıcı taneleri metal parça üzerine gönderip yüzeyi mekanik olarak temizleme işlemidir. Durulama bu işlemi takip edebilir.

Sıcak daldırma kaplama: Kaplanacak metali başka bir metalin erimiş banyosu içine daldırarak kaplama işlemidir. Erimiş metal iki metal arasında alaşım meydana getirerek kaplamayı sağlar. Alüminyum, kurşun ve kalay için sıcak daldırma kaplama işlemi kullanılabilir. En yaygın kullanımı ise, çinko kaplamadır (galvanizleme). Sıcak daldırma kaplamadan önce temizleme işlemi yapılır.

Püskürtme ve buhar kaplama: Pıtırdamak şeklinde düşük basınçlı vakumlu tüp içerisinde metalin iyon bombardımanıyla kaplanmasıdır.

Tuzlu banyo ile kabuk alma: Yüzeyde oluşan oksitleri ve pulları kaldırmak için parçaların daldırıldığı elektrolitik, oksitleyici ve indirgeyici banyolar kullanılır. Tuz banyolarından sonra söndürme ve asit daldırma işlemleri takip eder. Bu banyolar, erimiş tuzlar, sodyum hidroksit, sodyum hidrit ve çeşitli kimyasal katkı maddeleri içerir.

Organik çözücü yağ temizleme işlemi: Çözücü temizleme, yağ ve yağlı kirlikleri giderme amacını taşır. Soğuk temizlik, iki fazlı temizlik ve buhar fazlı temizlik olarak üç ana metot kullanılır. Soğuk temizlik ısıtılmamış halojensiz çözelti uygulaması ile yapılır. İki fazlı temizlemede ise hem su hemde çözücü kullanılır su banyosundan sonra yağ gidermek için çözücü sprey uygulanır. Buhar fazlı temizleme ise halojenli çözeltinin bir tank içerisinde kaynama noktasına kadar ısıtılması ile uygulanır. Temizlenecek olan parçalar buhar alanının içine konur. Çözelti buharı çözülecek parçaların üzerinde yoğunlaşarak temizlemeyi sağlar.

Boya sökme işlemi: Bir parça üzerindeki organik kaplamanın kaldırılma işlemidir. Boya sökme çözeltisi kostik soda, ıslatma kimyasalları, deterjanlar, emülsifierler, köpük sabunları, alkol aminleri veya çözeltiler içerebilir. Klorlanmış çözeltiler aseton gibi polar çözeltiler, metil etil keton, benzen ve toluen yaygın olarak kullanılanlardır. Durulama aşaması bu işlemden sonra gelir.

Boyama, elektrolitik boyama ve elektrostatik boyama: Boya, vernik ve plastik gibi organik madde ile kaplama işlemidir. En çok kullanılan boyama sprey boyamadır.

Elektrostatik boyama elektrik yüklü boya parçacıklarının karşıt yüklü yüzey üzerine uygulanmasıdır. Elektrolitik boyama ise, sulu emülsiyon banyolarında boyanacak maddelerin boyayı toplayacak şekilde anot veya katot yapılması işlemidir. Boyama işlemi ile pigment, reçine, çözelti gibi çok fazla sayıda kimyasal madde kullanılır.

Vakum metalleme ve mekanik boyama: Düşük basınç altında bir metal buharının ısıtma ile kaplanacak yüzeyde yoğunlaşmasını sağlayarak başka bir metali kaplama işlemi vakum metallemedir. Mekanik kaplama kadmiyum, çinko ve kalay tuzları kullanılarak asit çözeltisine daldırılmış silindir içerisinde yapılır. Kaplanmış kısımlar daha sonra durulanır.

Montaj, kalibrasyon ve test işlemleri: Daha önce üretilmiş parçaların birleştirilerek bir araya getirilme işlemi montaj olarak bilinir. Kalibrasyon ise, ısı, mekanik ve elektrik enerjisi verilerek bir parça için referans noktası oluşturma işlemidir. Test ise, tam olarak bitmiş parçaların ısı, elektrik ve mekanik yöntemlerle uygunluğunun ve çalışabilirliğinin denetlenmesi işlemidir. Bu işlemde, yağlar ve yakıtlar kullanılır.

2.2. Atıksulardan nikel giderim prosesleri

2.2.1. Atıksulardaki nikel konsantrasyonları ve arıtımı

Nikel içeren atıksular genellikle metal kaplama ve işleme endüstrisi faaliyetlerden kaynaklanmaktadır. Metal kaplama işlemleri atıksularında yüksek konsantrasyonlarda nikel bulunmaktadır. Gümüş işleme ve saflaştırmadan ortaya çıkan atıksularda ve atık çözeltilerde yüksek konsantrasyonlarda çözünmüş nikel rastlanmaktadır (Patterson, 1985). Ayrıca çelik üretimi ve işlenmesi, otomobil üretimi, uçak ve matbaa endüstrileri nikelin en çok kullanıldığı sanayiler olup, bu sanayi atıksularında da yüksek konsantrasyonlarında nikel gözlenmektedir (Patterson, 1985). Farklı endüstriyel kaynaklardan ortaya çıkan atıksulardaki nikel konsantrasyonları Tablo 2.3 'de verilmiştir.

Tablo 2.3. Atıksulardaki nikel konsantrasyonları

Atıksu kaynağı	Nikel konsantrasyonu (mg/L)	
	Aralığı	Ortalama
<u>Kaplama işlemleri</u>		
• Kaplama banyosu atıksuları	2-205	24
• Durulama banyosu atıksuları	2-900	-
• Ayrık akışlı büyük kaplama işlemleri atıksuları	-	88
• Birleşik akışlı büyük kaplama işlemleri atıksuları	-	46
• Nikel plaka levha kaplama atıksuları	-	99-134
• Nikel kaplama ve anodik durulama atıksuları	-	3.2
• Karışık kaplama ve durulama atıksuları	-	0-35
• Bakır kaplama işlemi atıksuları	0.93-3.2	-
	0-150	-
<u>Sofra takımı kaplama işlemleri</u>		
• Gümüş kaplama atıksuları	0-30	5
• Asitik kaplama işlemi atıksuları	10-130	33
• Alkali kaplama işlemi atıksuları	0.4-3.2	1.9
<u>Metal Kaplama işlemleri</u>		
• Kaplama işlemi karışık atıksuları	17-51	-
• Kaplama işlemi asitik atıksuları	12-48	-
• Kaplama işlemi alkali atıksuları	2-21	-
• Küçük ölçekte üretim atıksuları	179-184	181
• Paslanmaz çelik kaplama atıksuları	0.2-400	-
• Çelik kaplama işlemi atıksuları	5-10	-
• Pirinç kaplama işlemi atıksuları	-	3
<u>İş makinaları üretimi</u>		
• Kaplama atıksuları	5-35	11
• Asitle temizleme atıksuları	6-32	17
<u>Diğerleri</u>		
• Maden drenaj suları	0.19-0.51	-
• Asidik maden drenaj suları	0.01-5.60	-
• Alkali maden drenaj suları	0.01-0.18	0.72
• Kömür depolama sahası yıkama suları	1-10	0.02
• Uçucu kül depolama havuzu suları	0.06-0.15	-
• Asidik kömür temizleme atıksuları	-	-
• Altın madeni ekstraksiyon işlemi atıksuları	-	7.50
• Kaynatma tüpü temizleme işlemi atıksuları	0.5-15.8	1.40
• Kaynatarak temizleme işlemi asidik atıksuları	80-400	-
• Kaynatarak temizleme işlemi bazik atıksuları	1-10	-
• Boyama işlemleri çıkış atıksuları	67.50	-
• Boya ve mürekkep üretimi atıksuları	0-40	0.50
• Porselen emayeleme işlemi atıksuları	0.25-67	14
• Nikel sülfat üretimi atıksuları	470-890	-
• Bakır sülfat üretimi atıksuları	-	22
• Titanyum dioksit üretimi atıksuları	-	1.3
• Sodyum dikromat üretimi atıksuları	0.6-7.8	-

Nikel alaşım, kaplama ve asitle yıkama işlemlerinden kaynaklanan atıksular büyük problemler yaratmaktadır. Ancak nikel dışındaki metal kaplama ve alaşım işlemlerinden

kaynaklanan atıksular, nikel kaplama işlemlerinde ki kadar problem oluşturmamaktadır. Asitle yıkama işlemlerinde H_2SO_4 , HNO_3 , HCl ve HF gibi asitler kullanılmaktadır (Patterson, 1985). Bunların yanı sıra, bazı nikel alaşımlarının yüzey hazırlamasında alkali sıvılar da kullanılmaktadır. Elektrolitik olmayan kaplama banyolarında kullanılan nikel; alkali temizleme işlemi ve aside daldırma işleminden sonra kobalt ve demir gibi metallerin üzerine katalizör vasıtasıyla kendiliğinden çöker. Bakır ve gümüş üzerine katalizörün çökmesine, seyreltik paladyum klorür ($PdCl_2$) banyosundaki ilk kaplama uygulaması neden olabilir. İki tip nikel kaplama banyosu mevcuttur:

Asit banyoları: pH 7.0 olan ve çok yaygın olarak kullanılan bu banyolar; bir organik kompleks olan sodyum hipofosfit, nikel sülfat veya klorürden oluşmaktadır.

Alkali amonyumlu banyolar: Amonyum hidroksit ve klorür, sodyum sitrat, sodyum hipofosfit ve nikel klorür içeren alkali amonyumlu nikel kaplama banyolarıdır (Patterson, 1985). Atıksu durulama işleminden ortaya çıkan atıksular, banyoda gerçekleştirilen kaplamanın özelliğini yansıtmaktadır. Genellikle kaplama işleminde ortaya çıkan durulama banyosu atıksuları kaplama banyosundaki konsantrasyonunun yaklaşık %1 'ini içerir (Patterson, 1985). Bakır ve pirinç kaplama veya işlemeyle ilgili endüstrilerde nikel içeren atıksular meydana getirirler. Fakat genelde bu atıksularda mg/L seviyesinde nikel konsantrasyonlarına rastlanmaktadır. Bunun dışındaki nikel içeren atıksu kaynakları; nikel üretiminde kullanılan nikel kaplama banyosu çözeltileri ve saf olmayan bakırdan, bakır sülfat üretiminde ortaya çıkan atıksulardır (Patterson, 1985). Basit bir uygulamanın birbirini takip eden işlemlerden önceki adımdan kaynaklanan bir atıksuyun nikel konsantrasyonu 12.20 mg/L olarak belirlenmiştir. Daha sonraki işlem adımından kaynaklanan atıksudaki nikel konsantrasyonu 159 mg/L olarak tespit edilmiştir. Amonyum-EDTA ve siyanür-EDTA gibi kompleksler varlığında nikel, çözeltilerde çözünür kararlı kompleksler şeklinde bulunacaktır. Bu durumda; siyanür ve nikelin oluşturduğu kompleks etkileşimlerinin dikkate alınması gerekir. Bu durum dikkate alınmadığında arıtım çıkışlarında yüksek seviyelerde siyanür ve nikel rastlanacaktır.

2.2.2. Nikel arıtım teknolojileri

Atıksulardan nikelin arıtımı için uygulanan arıtımın şekli ne olursa olsun, dikkate alınması gereken nokta; atıksu deşarjındaki sınırlayıcı nikel konsantrasyonlarını sağlayan arıtım verimi ve arıtım maliyetidir. Nikel kaplama ve durulama işlemlerinde kullanılan çözeltilerin dökülmesi ve sızıntı ile kullanılmaz hale gelmesine yol açacak kazalardan ortaya çıkacak zararların azaltılması ekonomik açıdan düşünülmesi gereken bir diğer önemli konudur. Genellikle, toplam akımın azaltılması ile üretim maliyetinin düşürülmesi geri kazanım sistemleri için dikkate alınması gereken bir işlemdir. Nikel kaplama banyosuna daldırılan metal kaplandıktan sonra, ters akışlı birden çok durulama tankında durulandıktan sonra çıkarılır. Bu durulama tanklarından ilki kaplama banyosundaki ısınma sonucu buharlaşarak azalan çözeltiyi dengelemek için kaplama banyosuna eklenecek şekilde geriye döndürülecek şekilde devamlı çalıştırılır. Bir çalışmada seri bağlı 4 adet durulama tankı kullanılmış ve son durulama tankı çıkışında 0.9 mg/L nikel konsantrasyonuna rastlanmıştır (Patterson, 1985).

2.2.1.1 Kimyasal çöktürme ile nikel giderimi

Nikel içeren atıksuların arıtımında en çok kullanılan metot; nikelin, nikel hidroksit şeklinde çöktürülerek uzaklaştırılmasıdır. Nikelin hidroksit şeklinde çöktürülmesi işleminde sistemin iyileştirmesi için karbonat kullanılmaktadır. Beş farklı atıksuyun arıtımı üzerine pH 'nın etkisine ait sonuçlar Tablo 2.4 'de verilmiştir (Patterson, 1985). Tablo 2.4 'den de görülebileceği gibi I, II, IV 'de belirtilen atıksuların pH 11.0 ve üzerindeki değerlerde etkin olduğunu ortaya koymaktadır. Diğer pH 'larda nikel konsantrasyonu 1 mg/L 'nin üzerinde olup bu durum çözünebilir nikel konsantrasyonunu engellemektedir. NiSO_4 üreten bir tesisin atıksularının arıtımında bu etkileri görmek mümkündür. Bu atıksuların arıtılmasında söz konusu etkilere dikkat edilmelidir (Patterson, 1985).

Tablo 2.4. Nikelin çözünürlük üzerine pH 'nın etkisi

Arıtım pH 'sı	Farklı atıksulardaki nikel konsantrasyonları, mg/L					
	I	II	III	IV	V	VI
6.0	-	93	-	-	-	-
7.0	-	77	7.4	16.20	-	0.85
7.30-7.50	83	-	-	-	-	0.65
8.0	-	47.70	6.7	10	4.13	0.47
8.40-8.50	75	-	-	-	3.74	0.25
9.0	69	-	-	-	2.48	0.13
10.0	-	0.20	1.60	0.70	2.58	0.12
11.0	0.40	0.12	-	-	4.13	0.12
11.6-12	<0.10	-	-	-	-	0.10

I. Sentetik atıksu ve başlangıç konsantrasyonu = 96 mg/L

II. Kaplama banyosu durulama atıksuları ve başlangıç konsantrasyonu = 110 mg/L

III. CuSO_4 üretim atıksuları, Kostik ile arıtılmış ve başlangıç konsantrasyonu = 22 mg/L

IV. CuSO_4 üretim atıksuları, Kireç ile arıtılmış ve başlangıç konsantrasyonu = 22 mg/L

V. Klor alkali atıksuları

VI. TiO_2 üretim atıksuları ve başlangıç konsantrasyonu = 1.3 mg/L

Atıksulardan çöktürülerek nikelin giderilmesinde kireç kullanılmaktadır. Farklı atıksulardaki nikelin kireç kullanılarak çöktürülmesine ait sonuçları Tablo 2.5 'de özetlenmiştir.

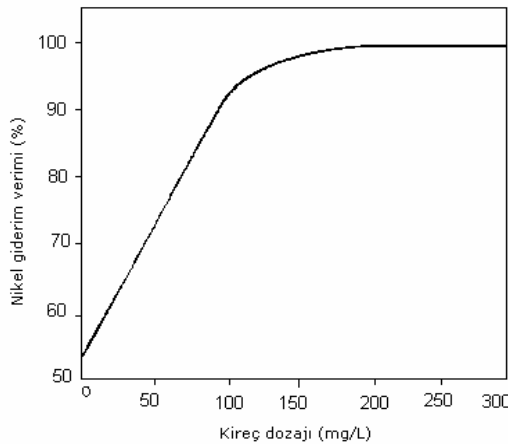
Tablo 2.5. Nikel içeren atıksuların kimyasal çöktürme sonuçları

Atıksu kaynağı	Arıtım pH	Nikel konsantrasyonu (mg/L)		Açıklama
		Başlangıç	Sonuç	
Kaplama	-	46	0.8	
	8.8	5.6	0.6	
	-	7.7	2.5	
Karışık kaplama	5.5-10.1	16.3	1.0	Düşük katı giderim Durultma Filtrasyon Durultma Filtrasyon
	9.4-10.2	5.7	2.5	
	8.5	35	1.00	
	-	-	0.75	
	10.0	35	0.04	
Sofra takımı kaplama	-	-	0.02	FeCl ₃ +Kum filtrasyonu
	-	21	0.09-1.9	
Elektrolit olmaya kaplama	12-12.5	85-140	<0.5	Yüksek pH, kireç, polimer
	11.6-12	51.9	0.1	
Çelik temizleme işlemi	-	5-10	2	
Paslanmaz çelik durulama suları	8.5-9.2	9.5	<0.1	
Demir dışı metal çalışmaları	8.5-9.0	-	0.05-0.13	
	8.1	-	15	
Araç- gereç üretimi	-	35	0.4	
Büro makine üretimi	-	39	0.17	Polimer
Plak değiştirici üretimi	-	-	0.1-0.2	
Karışık kazan atıkları	8.2-8.6	15-30	<0.1	
	11.6-11.8	15-30	<0.1	
Bakır sülfat üretimi	-	159	<0.5	Kum filtrasyonu
Nikel sülfat üretimi	10.2	12.2	3.0	Kum filtrasyonu

Bu tablodan da görüleceği gibi çöktürme şeklindeki arıtımın çıkış nikel konsantrasyonu değerleri düşük çözünme ve pH kontrolünden oluşan problemler

nedeniyle 1 mg/L 'nın altına düşürülmesinin zor olduğu belirtilmiştir (Patterson, 1985). Başlangıç nikel konsantrasyonu 100 mg/L olan bir atıksuya 250 mg/L kireç ilave edilerek pH 9.9 'da nikelin, nikel hidroksit şeklinde çöktürülmesiyle çıkış nikel konsantrasyonu 1.5 mg/L 'ye düşürülmüştür (Patterson, 1985).

Yapılan laboratuvar çalışmalarında gerekli kireç dozu ve nikel giderimi arasındaki ilişki Şekil 2.2 'deki gibi tespit etmişlerdir. Bir pilot tesis çalışmasında belediye atıksularına 5 mg/L konsantrasyonda ağır metal ilave edilerek; 260 mg/L (pH 10.0). kireç ve 20 mg/L demir sülfat eklenerek çöktürmeyi takiben karışık ortam filtrasyonundan sonra çıkış nikel konsantrasyonu 0.35 mg/L olduğu saptanmıştır. Kireç konsantrasyonu 600 mg/L olduğunda, çöktürme ve filtrasyondan sonra 0.15 mg/L çıkış nikel konsantrasyonu elde edilmiştir (Patterson, 1985). Çöktürme işleminde pH kontrolü NaOH ve kireç ilavesiyle yapılmıştır. Daha düşük boyutlardaki arıtım sistemlerinde sıvı NaOH beslenmesi ve saklama kolaylığının bir sonucu olarak yüksek kimyasal maliyetine rağmen çoğunlukla tercih edilmiştir. Bununla beraber yakından izlenen nikel arıtımı için NaOH kullanan 18 adet tesis ve kireç kullanan 7 adet kaplama tesisindeki çalışmalar NaOH ile arıtılmış atıksulardaki çıkış nikel konsantrasyonunun kireç yani Ca(OH)_2 ile arıtılmış atıksulardaki değerin iki katı olduğunu göstermiştir (Patterson, 1985).



Şekil 2.2. Nikel giderimi üzerine Ca(OH)_2 dozajının etkisi

İki NiSO_4 ve bir CuSO_4 üretim tesisinden kaynaklanan atıksuların arıtımında benzer sonuçlar elde edilmiş ve bu sonuçlar Tablo 2.6 'da gösterilmiştir (Patterson,

1985). Arıtımda NaOH kullanıldığında çıkış suyu ve filtre atığında nikel konsantrasyonu kireç kullanımına göre daha yüksek olmaktadır. Bu durum, nikel ve kalsiyum karbonatın birlikte çökmesi ve çökeltim işlemini üzerine kalsiyumun etkisi olduğu ifade edilmiştir. Aynı konsantrasyonda nikel içeren atıksular atmosfer yardımıyla biraz alkali yapılırsa, veya diğer bir ifade ile havanın CO₂ 'i atıksuda çözünürse karbonattan dolayı atıksuyun pH 'sı 3.0-4.0 aralığına inmektedir. Bu durum, CuSO₄ ve NiSO₄ üretim işlemleri atıksularının durumu Tablo 2.6' da gösterilmiştir.

Tablo 2.6. Nikel ve bakır sülfat üretimi atıksularının arıtılabilirlik sonuçları

Parametre	CuSO ₄ üretimi		NiSO ₄ üretimi		NiSO ₄ üretimi	
	Ca(OH) ₂	NaOH	Ca(OH) ₂	NaOH	Ca(OH) ₂	NaOH
Arıtma pH	9.70-10.4	9.6-10.5	10	10	10-10.5	10.5-10.7
Arıtım pH	9.70-10.4	9.6-10.5	10.0	10.0	10.0-10.5	10.5-10.7
Giriş Ni konsantrasyonu, mg/L	34.5	35.3	1676	1860	15	14
Çöktürme tank çıkış konsantrasyonu, mg/L	0.17	0.25	2.11	2.92	1.6	2.27
Filtre çıkışı, mg/L	<0.11	<0.14	1.84	2.79	<0.05	0.13

Arıtım verimi, büyük ölçüde çökelen katılar ile ilgili sınırlandırmalara bağlıdır. Ni(OH)₂' in hızlı bir şekilde kesikli çöktürülmesinin ve filtre edilmesinin çok güç olduğu belirlenmiştir (Patterson, 1985). Sürekli akışlı sistemlerde katıların çöktürülerek uzaklaştırılmasının yüksek oranlarda olduğu görülmüştür. Geri devir çamuru nikel çöktürme reaktöründe çamurun susuzlaştırma özelliklerinin ve çökebilirliğinde iyileşmeye veya verimin yükselmesine neden olmaktadır (Patterson, 1985). NaOH çöktürme arıtımı uygulanan bir kaplama tesisi atıksuları çıkışında askıdaki ve çözünür halde nikel konsantrasyonları arasındaki dağılım Tablo 2.7 'de gösterilmektedir (Patterson, 1985).

Bu bilgilerden katıların ayrılmasının önemli olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Sürekli arıtımda polimer ilavesiyle kendiliğinden çökeltme işleminde, nikel konsantrasyonunu 2 mg/L veya daha düşük seviyeler altına düşüğü tespit edilmiştir (Patterson, 1985). Ön arıtma yapmaksızın doğrudan filtrasyon ve çöktürme işlemlerinin çıkışındaki atıksuda bulunan nikel konsantrasyonları Tablo 2.8 'de karşılaştırmıştır.

Tablo 2.7. Çöktürme ile arıtılmış atıksularındaki çıkış nikel dağılımı

Arıtım pH 'sı	Nikel Konsantrasyonu (mg/L)		
	Çözünür	Partikül	Toplam
8.8	0.08	0.17	0.25
9.1	0.16	0.27	0.43
9.6	0.13	1.10	1.23
10.10	0.06	3.40	3.45

Genel çöktürme işlemi maliyeti verileri Tablo 2.9 'da ve filtrasyon maliyet sonuçları ise Tablo 2.10, ve ayrıca maliyetler ile ilgili grafikler Şekil 2.3 ve Şekil 2.4 'de gösterilmiştir.

Tablo 2.8. Alternatif giderme proseslerinde nikel konsantrasyonları

Proses	Tesis sayısı	Nikel konsantrasyonu (mg/L)	
		Ortalama	Aralığı
Kendiliğinden çöktürme	21	1.4	0.1-12.5
Doğrudan Filtrasyon	4	0.75	0.3-1.3
Çöktürme + Filtrasyon	4	0.63	0.1-1.1

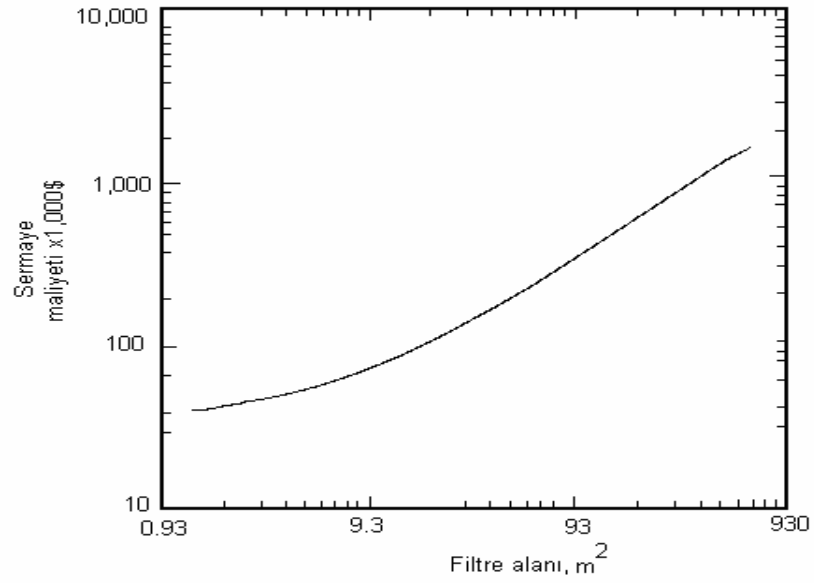
Tablo 2.9. Elektrolitik kaplama endüstrisinde çöktürme işleminin maliyeti

Atıksu Hacmi (m ³ /gün)	Sermaye maliyeti (\$/m ³ /g)	İşletme maliyeti (\$/m ³)
141.73	19.7152	0.2827
327	12.8652	0.2431
556	9.9831	0.2298

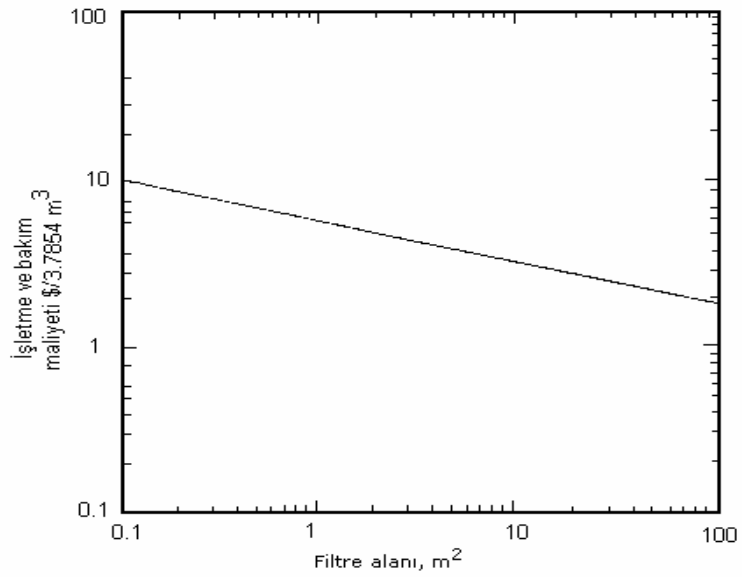
Tablo 2.10. Diatomlu veya silisli toprak filtrasyonu arıtım işleminin maliyeti

Atıksu hacmi (m ³ /g)	Sermaye maliyeti (\$/m ³ /g)	İşletme maliyeti (\$/m ³)
7.302.10 ⁻¹⁰	1954.88	2.6523
1.4604.10 ⁻⁸	264.172	0.185
1.4604.10 ⁻⁷	60.759	0.0924

Sülfid şeklinde çöktürerek arıtma işleminde pH önemli olup, nikel giderimi için ihtiyaç duyulandan daha fazla nötre yakın pH değerinde daha yüksek verim sağlanmıştır. Başlangıçta 6.50 mg/L nikel konsantrasyonuna sahip bir altın madeni atıksuyu pH 7.0 'de sodyum sülfidli arıtmadan sonra nikel konsantrasyonu 2.10 mg/L 'ye düşürülmüştür (Patterson, 1985).



Şekil 2.3. Granül ortamda filtrasyonun sermaye maliyeti



Şekil 2.4. Granül Filtrasyon ortamında işletme ve bakım maliyeti

Aynı atığın arıtımında pH 7.0-8.0 'de alüminyum kullanımı nikeli 0.50 mg/L 'ye düşürmüştür. Buna rağmen kireç ve sodyum hidroksitin kullanımı pH 10.0 ve yukarı

değerlerinde nikel konsantrasyonunu belirlenebilir sınırların altına düşürmüştür. Sülfid çöktürmesinin ikinci bir uygulamasında (asid ilavesinde) pH 5.5-6.5 iken nikel dozajı 0.19-0.51 mg/L, 0.13-0.29 mg/L 'ye düşürülmüştür. En iyi arıtım yüksek pH 'da meydana gelmiştir (Patterson, 1985).

Bir çalışmada üç ayrı elektro kaplama atıksuları hidroksit çöktürme için optimum pH olan değerin altındaki pH' da kireç ve kireçle beraber sülfid uygulanması yoluyla tasfiye edilmiştir. Sonuçlar Tablo 2.11' de verilmiştir.

Tablo 2.11. Farklı kaplama atıksularının kireç ve kireç + sülfid ile çöktürülmesi

Parametre	Atıksu		
	A	B	C
Arıtım pH	8.5	8.75	9
Giriş Nikel, mg/L	119	99	3.2
Kireçle arıtma			
• Durultucu çıkışı, mg/L	12	16	0.47
• Filtre çıkışı, mg/L	9.4	12	0.07
Kireç + sülfid			
• Durultucu çıkışı, mg/L	11	7	0.35
• Filtre çıkışı, mg/L	3.5	4.2	0.20

Çıkış değerleri 9.0 ve üzerindeki pH 'da yalnızca hidroksit çöktürme ile erişilebilen değerlerden çok daha yüksek olmasına rağmen 9.0 ve altındaki pH 'da sülfid ilavesi arıtımı istenilen seviyelere düşürülmüştür. Bu sonuçlar nötr pH 'da sülfid ilavesinin arıtım verimliliğine önemli bir etki kapasitesine sahip olmadığını göstermiştir. pH 0.5 ve üzerinde nikel sülfid çökmesine karşı nikel karbonatın ekonomikliliğini ve etkileri karşılaştırılmıştır. Bu pH derecesinin altında her iki proseste başlangıçta 110 mg/L nikel konsantrasyonu içeren nikel kaplama atıksuyunun nikel konsantrasyonu 0.50 mg/L 'nin altına düşürülemediği. Karbonat çökmesinin pahalı olmasına rağmen, karbonat ve sülfid çökmesinin etkili olduğunu belirtmişlerdir (Tablo 2.12). pH 10.0 ve üzerindeki sülfid dozajının (S:Ni = 2 mg/mg) 3 mg/L ve üzerinde artık çözülebilir nikel değeri gözlenmiştir (Patterson, 1985).

Tablo 2.12. NiCO_3 ve nikel sülfid şeklinde çöktürme

Kimyasal maliyeti (\$/m ³)	Karbonat (mg/L CaCO_3)	Sülfid (mg/L)	Arıtım pH	Çıkış Ni konsantrasyonu (mg/L)
0.0873	22	0	10	0.47
0.1243	110	0	10	0.34
0.1309	100	0	11	0.20
0.766	0	77	10	0.20
0.9625	0	99	10	0.09
1.1563	0	121	9.5	0.48

*(0.5 mg/L 'nin altına Ni isteniyor)

2.2.1.2. İyon değiştirme ile nikel giderimi

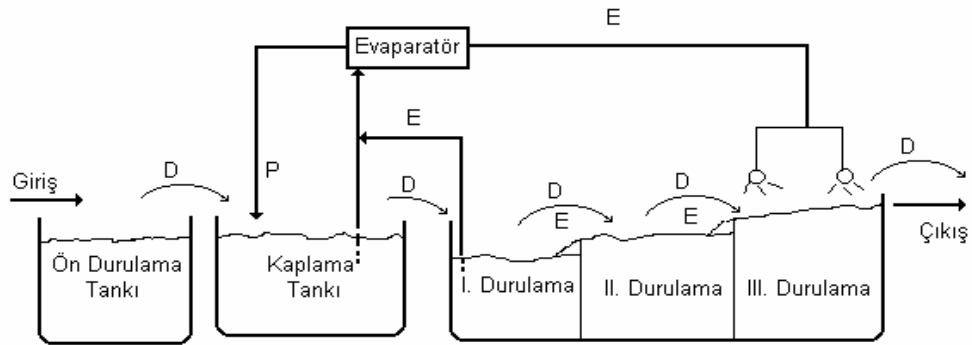
Nikelin geri kazanımı iyon değiştirme metodu ile gerçekleştirilebilmiştir. Proses atığındaki nikelin geri kazanılması diğer metallere oranla daha ilgi çekmektedir. Bunun sebebi nikelin değerli bir metal olmasından kaynaklanmaktadır. Durulama sularından nikelin geri kazanılmasının nikelin 150-900 mg/L seviyelerindeki konsantrasyonları için yaklaşık 211,34-1849,2 \$/m³ civarındadır (Patterson, 1985). İyon değiştirme işlemi ile atıksulardan nikelin arıtımında geri kazanımın yanısıra siyanürün ayrımına ihtiyaç duyulmaktadır. Nikel-siyanür kompleksi iyon değiştiricilerinin kirlenmesine yol açarak geri kazanım verimini düşürmektedir (Patterson, 1985).

Katyon-anyon değişimi, 870 mg/L nikel konsantrasyonu içeren NiSO_4 , kaplama banyosu durulama suyunu arıtmak için kullanılmaktadır (Patterson, 1985). Toplam nikel gideriminde arıtılan suyun geri devri yapılarak tasfiye tankının yeniden kullanımı için öngörülmüştür. Birimde $1.38798 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{gün}$ debi uygulanmıştır. İkinci bir tesiste zayıf baz-anyon değişikliğiyle devam etmiş olan nikel giderimi için katyon değişiminin bir uygulaması yapılmıştır (Patterson, 1985). 60,000 mg/L nikeli geri kazanmak için iyon değiştirici reçinelerin 24,000 mg/L H_2SO_4 ile rejenerasyonu gerekmektedir. Kullanılan kimyasal maliyetleri, geri kazanılan nikel için yaklaşık olarak 1.146 \$/kg 'dır (Patterson, 1985). Bir üç kademeli iyon değiştirme sistemi kurularak arıtım gerçekleştirilmiştir. Bu sistem süspanse katıları tutmak için aktif karbon kolonu, organikleri gidermek için anyon değiştirici kolonu ve bir de katyon değişim kolonunda oluşmaktadır. Sistemde $463.33 \text{ m}^3/\text{gün}$ 'lük ters akış uygulanmıştır. Metal atık karışımlarından nikelin geri kazanımı pratikte ekonomik değildir. Bu durum $1,362,744 \text{ m}^3/\text{gün}$ 'lük bir akışın mevcut

olduğu bir iyon değişirme sisteminde toplam maliyet kimyasal çöktürmeye göre iki kattır. İyon değişirme sisteminin rejenerasyonu sonucu seyreltik asit çözeltileri ortaya çıkmakta olup bu çözeltilerin arıtımı veya geri kazanılması zor olmaktadır. 7-12 mgNi/L ve 2-6 mgZn/L içeren seyreltik atıksuların arıtımında iyon değişirme sistemi kullanılmış ve rejenerasyon çıkış çözelti pH 1.5-2.0 arasında olmaktadır ve bu sistem ile 180-250 mg/L nikel geri kazanılmaktadır.

2.2.1.3 Buharlaştırma ile nikel geri kazanımı

Durulama atıksularının hacmini azaltmak için buharlaştırarak geri kazanıma ihtiyaç vardır. Bundan dolayı, geri kazanma sistemi ile işlemde geçen durulama sularındaki nikel konsantrasyonu artmaktadır. Ters akışlı durulama işlemine ihtiyaç vardır. Tipik bir buharlaştırma sistemi Şekil 2.5 'de gösterilen; ters akışlı durulama, ayrıca nikel ve saf su çevrimi bulunmaktadır. Nikel kaplama atıklarının buharlaştırarak geri kazanımı ile kullanımı ekonomik açıdan uygulanabilir olduğu, sermaye maliyetinin 2,885 \$/m³ gün ve işletme-bakım maliyetinin ise 4.46 \$/ m³ ifade edilmiştir (Patterson, 1985). Bundan dolayı, geri kazanılan nikelin ekonomik değerinin 44.39 \$/m³ olduğu bulunmuştur. Nikel kaplama çözeltilerinin maliyetinin 1038 \$/m³ olduğu belirtilmiştir. Yaygın olarak kullanılan buharlaştırma gideri 45,000 \$ ve yılda geri kazanım geliri ise 100,000 \$ olmaktadır. Sonuç olarak yaklaşık 55,000 \$ 'lık bir girdi sağlamaktadır (Patterson, 1985).



Şekil 2.5. Basit kapalı devre buharlaştırarak geri kazanma sistemi

(*Bitişik Zıt Akışlı Durulama*; D: Bir tankdan diğerine sıvının geçmesi, P: geri devrettirilen kaplama çözeltisi, E: durulama veya distilatif akış)

2.2.1.4 Ters osmoz ile nikel giderimi

Kaplama banyolarında kullanılan kimyasalların geri kazanılması ve atıksulardan ayrılması ters osmoz ile mümkündür. Ters osmoz ile bu atıksulardan değerli elementlerin geri kazanılmasına olan talep gün geçtikçe artmaktadır. Özellikle pH 7.0 'ye yakın nikel çözeltilerinden nikelin giderimi için bu proses sıkça kullanılmaktadır. Pahalı nikel kimyasallarının bu yolla geri kazanılması ekonomik olmaktadır. Genellikle ters osmoz ile arıtılan su, durulama banyolarına geri döndürülmekte olup, kaplama banyosundaki kaplama işleminde kullanılan tuzlar konsantre hale gelmektedir. Tablo 2.13 'de nikel içeren atıksuların değişik ters osmoz sistemleri ile arıtımı gösterilmiştir. Bu sistemlerde borik asit kullanılan membrandan geçmektedir (Patterson, 1985). Bir pilot tesis çalışmasında ters osmoz ile kaplama banyosu durulama sularından nikel iyonlarının %99.6 oranında giderildiği belirlenmiştir (Patterson, 1985). Bu sistemde 3 tane kare şeklinde yıkama tankı mevcuttur. Yeteri kadar geri döngü suyu verilerek buharlaşmadan kaynaklanan kaybı ayarlamak için en son durulama tankına eklenmektedir.

Tablo 2.13 Nikel içeren atıksuların ters osmoz ile arıtım uygulamaları

Membran tipi	Banyo tipi	Toplam performans	Düşünceler
• Polyamid	Nikel sülfamat Nikel floraborat Elektrolitik nikel	İyi Orta İyi	pH>2.5 olmalı pH>2.5 olmalı -
• Selüloz asetat	Nikel sülfamat Nikel floraborat	İyi İyi	- -

Ters osmoz ile arıtılmış olan konsantre durumdaki ilk durulama tankı atıksuyunda 12,000 mg/L nikel bulunmaktadır. Bu atıksular kaplama tankına geri döndürülmektedir. Durulama tankı nikel konsantrasyonları birinci tankta 1700 mg/L, ikinci tankta 50 mg/L ve üçüncü tankta 12 mg/L 'dir (Patterson, 1985). Nikel içeren atıksuların ters osmoz sistemleriyle arıtımının nikel geri kazanımı ve arıtımında kullanılan membran tipi ve modülüne bağlı olduğu görülmüştür (Patterson, 1985). Nikel

sülfamat banyosu durulama sularında %84-98 arasında nikel arıtım verimi mevcut iken; nikel floroborat durulama banyosunda ise %70-95 arsında bir verim elde edilmiştir (Tablo 2.13).

2.2.1.5 Adsorpsiyon ile nikel giderimi

Atıksulardan nikelin giderilmesinde kullanılan metodlardan bir diğeri de adsorbsiyondur. Atıksulardan nikelin giderilmesinde kimyasal çöktürme işlemi daha yaygın bir kullanıma sahip olmasına rağmen özellikle düşük konsantrasyonda nikelin gideriminde fazla etkili olamamaktadır. Maliyeti yüksek olmasına rağmen atıksulardan ağır ve değerli metallerin geri kazanımı veya arıtımında aktif karbon adsorpsiyonu tercih edilmektedir. Ancak adsorbsiyonda son yıllarda düşük maliyetli, doğal maddelerin ve endüstriyel atıkların kullanımı düşüncesi yaygınlaşmaktadır. Nikelin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun yanısıra; kil mineralleri, oksit adsorbentler, MnO_2 , kırmızı çamur ve uçucu kül gibi doğal ve endüstriyel atıklar ile adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir (Şencan, 2001).

2.2.1.6. Diğer nikel arıtm prosesleri

Bir nikel kaplama tesisi atıksuları bir elektrodializ sistemi ile artılmıştır. Elektrodializ sisteminde arıtılan süzüntü suyu durulama banyosuna geri devir yapılmıştır. Kaplama banyosunda zamanla buharlaşmadan dolayı sıvı hacminde azalma sonucu nikel çözeltisi konsantre hale gelmektedir. Elektrodializ sistemindeki süzüntü suyunun geridevri ile kaplama banyosundaki sıvı çözelti dengesi sağlanmaktadır. Siyanürün elektrolitik parçalanması ile nikelin geri kazanılmasının mümkün olduğu, siyanür banyosu atıksularındaki 459 mg/L nikel konsantrasyonunun 50-80 mg/L 'ye kadar indirgenebildiği tespit edilmiştir (Patterson, 1985).

Sonuç olarak; nikel içeren atıksuların biricil kaynağı kaplama ve metal işleme veya işlemleridir. Atıksulardan nikel gideriminde daha çok nikelin dışında atıksularda bulunan diğer kirleticiler ile birlikte bir arıtım düşünülmelidir. Arıtımda, sadece nikel

giderim maliyetini ayrı olarak değerlendirmek çok zordur. Yüksek pH 'larda kireçle çöktürülerek ve bunu takip eden çöktürme işlemi ile nikel konsantrasyonu 1 mg/L 'nin altına düşürülebilmektedir. Arıtım verimi ve maliyeti, proses kontrol ve değişikliği ile azaltılabilir. Çökelen partiküllerin kontrolü ile filtrasyon işlemiyle arıtımında 0.5 mg/L 'nin altında çıkış nikel konsantrasyonu elde edilebilmektedir. Yüksek pH 'larda karbonat veya sülfat şeklinde çöktürme işlemiyle çok düşük çıkış nikel konsantrasyonları sağlanmaktadır. Proses değişiklikleri ile özellikle nikel gibi değerli bir metalin atıksulardan arıtılarak geri kazanılması çok önemlidir. Bazı geri kazanma sistemlerinde çöktürme ile doğrudan veya iyon değiştirme, ters osmoz ve buharlaştırma ile geri kazanma işlemlerini kapsayan proseslerin ekonomik açıdan uygulanabilir olduğunu belirtilmektedir. Sıcak nikel kaplama banyolarında proses değişiklikleri ile nikel geri kazanımını doğrudan etkileyecek düşük bir buharlaştırma işlemi yapmak suretiyle kaplama banyosu durulama sularının geri döndürmesiyle ekonomik açıdan büyük yarar sağlayacaktır.

2.3. Atıksulardan siyanür giderimi

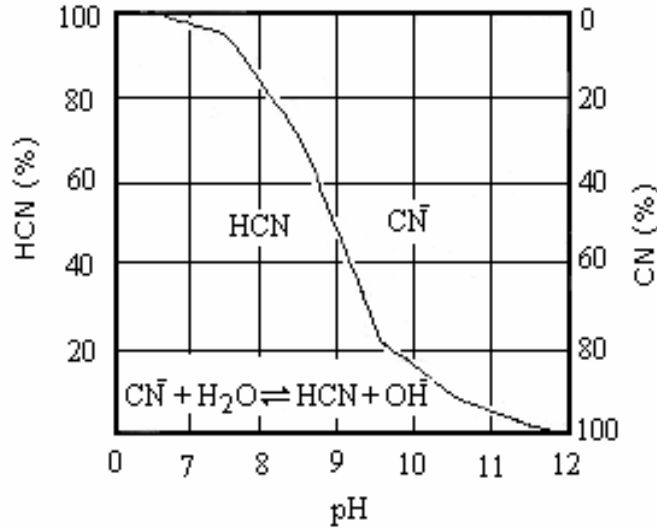
Siyanür iyonu (CN^-), çok zayıf bir asit olan hidrosiyanik asidin (HCN) anyonudur. HCN , -14°C erime ve 26°C kaynama noktasına sahip acı badem kokusunda uçucu bir bileşiktir. Suda kolayca çözünür ve canlılar üzerinde toksik etkiye sahiptir. Siyanür iyonu sulu çözeltilerde eksi yüklüdür ve karbon ile azot arasında kuvvetli bir bağ ($\text{C}\equiv\text{N}$) içerir. Doğada gaz, sıvı ve kristal formlarda bulunur. Siyanürün kompleks ve bileşikleri toksiktir. Bu sebeple siyanür iyonu, büyük çevresel etkilere sebep olabilecek özelliktedir ve diğer bileşikler ve atıklarla beraber, düşük pH değerlerinde, HCN gazı oluşumu ile kolayca aktif hale geçebilmektedir. Hidrosiyanik asit sulu çözeltilerde genel olarak moleküler düzeyde çözünür (Aydın, 1999).



25°C 'de, reaksiyonun denge asitlik sabiti, $K_a=7.2\times 10^{-10}$ 'dur. pH 'ya bağlı olarak çözeltide oluşacak HCN miktarı aşağıda verilen reaksiyon denge denklemi uyarınca belirlenir:

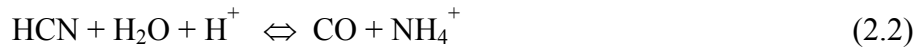
$$\frac{[\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]} = \frac{7.2\times 10^{-10}}{[\text{H}^+]}$$

Burada $pH = -\log [H^+]$ ve $pK_a = -\log [K_a]$ dır ve 25 °C 'de HCN için pK_a değeri, ~9.14 olup, siyanür içeren çözeltilerde, HCN 'nin pH 'ya bağlı değişimi Şekil 2.6 'de gösterilmiştir (Jorgensen,1979).



Şekil 2.6. HCN ve CN arasındaki dengenin pH 'ya göre değişimi

Siyanür içeren çözeltilerde, pH 6.0-12 aralığında HCN gazı çıkışı olur. pH 9.0 'un altındaki çözeltilerde CN⁻ 'nin, kantitatif olarak HCN 'ye dönüşüm hızı artar. Asitli ortamda (pH<6.0) HCN gazı, çok az da olsa aşağıda verilen reaksiyondaki gibi parçalanır.



Havada bulunan CO₂ gazı, sulu çözeltilerden HCN gazı çıkmasına sebep olabilmektedir. Bu sebeple siyanür ile yapılan çalışmalarda çok dikkatli olunmalı ve HCN gazının uzaklaştırılması amacıyla çalışma ortamı yeterli miktarda havalandırılmalıdır. Siyanür iyonu ise kuvvetli bir baz olduğundan suda büyük ölçüde hidrolize olur.



Siyanür (CN⁻) ve tiyosiyanat (SCN⁻) iyonları, siyanür tuzları ve CN fonksiyonel grupları bazında siyanat (OCN⁻) ve siyanojen (C₂N₂) içeren siyanür bileşikler inorganik, nitril grubu içeren siyanür bileşikler ise organik yapıdadırlar. Kimyasal yapılarına göre

siyanür bileşik ve kompleksleri, Tablo 2.14 'de görüldüğü şekilde sınıflandırılırlar (Gündüz, 1973; Snoeyink and Jenkins, 1980; Plunkett, 1987).

Tablo. 2.14. Çeşitli atıksularda ortaya çıkan CN bileşik ve kompleksleri

Siyanür türleri	Siyanür kompleksleri
1.Serbest siyanürler	HCN, CN^- , CNCl , CNBr
2.Basit siyanürler	NaCN , KCN , NH_4CN , $\text{Cd}[\text{CN}]_2$, $\text{Ca}[\text{CN}]_2$, $\text{Pb}[\text{CN}]_2$, $\text{Ni}[\text{CN}]_2$, $\text{K}_3\text{Fe}[\text{CN}]_6$, $\text{K}_4\text{Fe}[\text{CN}]_6$, AgCN , $\text{Hg}[\text{CN}]_2$, $\text{Zn}[\text{CN}]_2$
3.Zayıf siyanür kompleksleri	$\text{Zn}[\text{CN}]_4$, $\text{Cd}[\text{CN}]_3$, $\text{Cd}[\text{CN}]_4$, $\text{Zn}[\text{CN}]^{2-}$, $\text{Cd}[\text{CN}]^{2-}$
4.Orta derecede kuvvetli kompleksler	$\text{Cu}[\text{CN}]_2$, $\text{Cu}[\text{CN}]_3$, $\text{Ni}[\text{CN}]_4$, $\text{Ag}[\text{CN}]_2$
5.Kuvvetli kompleksler	$\text{Fe}[\text{CN}]^{2-}$, $\text{Fe}[\text{CN}]^{4-}$, $\text{Co}[\text{CN}]^{4-}$
6.Organik siyanür bileşikleri	Asetonitril, etil siyanür, glikonitril

Serbest, basit ve zayıf siyanür komplekslerinin sulu çözeltideki çözünürlükleri oldukça fazladır. Kuvvetli siyanür komplekslerinin çözünürlüğü ise çok azdır. Siyanür iyonunun özellikle demir ve kobalt gibi metaller ile yapmış olduğu kompleksler suda çözünmezler. Alkali ve toprak alkali siyanür bileşiklerinin (KCN , NaCN , $\text{Ca}[\text{CN}]_2$, v.s.) sudaki çözünürlükleri fazladır. Ağır metallerin siyanürler ile yaptığı bileşiklerin sulu çözeltideki çözünürlükleri oldukça düşüktür. Örneğin; Civa (II) siyanür suda çözünür, fakat dissosiyeye olmaz. Yani çözünme moleküler bir çözünmedir. Bu sebeple HgCN_2 çözeltisi elektrik akımını iletmez. Arıtım metodları ve arıtılabilirlik seviyeleri açısından bakıldığında kuvvetli kompleksler formundaki siyanürün arıtımı, zayıf veya orta derecede kuvvetli olanlara nazaran daha zor olmaktadır. Çünkü bu kompleksler oksidasyona karşı hem kararlı olmakta hem de direnç göstermektedirler.

2.3.1.Siyanürün kaynakları

Sodyum siyanür (NaCN) veya hidrosiyanik asit (HCN) gibi siyanür bileşikleri endüstriyel proseslerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Siyanür atıkları çoğunlukla;

maden ekstraksiyonu ve madencilik, fotoğrafçılık prosesleri, kok fırınları, sentetik fiber üretimi, kömür koklaştırma ve gazlaştırma, demir-çelik üretimi ve çeliğin sertleştirilmesi, endüstriyel gaz temizleme ve metal kaplama proseslerinden açığa çıkmaktadır (Luthy *et al.*, 1979; Patterson, 1985). Ayrıca siyanür, petrol beslemede katalitik kraking ve kok atıklarının distilasyonu proseslerinde bir yan ürün olarak ortaya çıkmaktadır (Kunz *et al.*, 1978).

Atık siyanürün en önemli kaynağı elektrolitik kaplama prosesidir. Bu proseste, çözeltideki Cd, Zn ve Cu gibi metalleri tutmak için konsantre siyanür banyoları kullanılır. Kaplama çözeltisi; siyanür iyonları, metal siyanür kompleksleri ve yıkama sularını içermektedir. Kaplama atıksularındaki tipik siyanür konsantrasyonları Tablo 2.15 'de verilmiştir (Clennel, 1910; Patterson, 1985; Kenfield *et al.*, 1988). Bu atıksulardaki siyanür konsantrasyonunun, dört günlük bir periyotta ortalama değer olarak 1 mg/L 'nin altına düşürüldükten sonra alıcı ortama deşarj edilebileceği belirtilmiştir (Patterson, 1985).

Tablo 2.15. Kaplama atıksularında tipik siyanür konsantrasyonları

Proses	Siyanür konsantrasyonu (mg CN/L)
Kaplamada durulama suları	1.4-256
Parlatma banyosu suları	15-20
Alkali temizleme banyosu	4,000-8,000
Kaplama banyosu	30,000-10,0000
Pirinç kaplama	16,000-48,000
Bronz kaplama	40,000-50,000
Kadmiyum kaplama	20,000-67,000
Bakır kaplama	15,000-67,000
Gümüş kaplama	12,000-60,000
Kalay-çinko kaplama	40,000-50,000
Çinko kaplama	4,000-64,000

Kömür gazlaştırma, koklaştırma, piroliz ve sıvılaştırma esnasında zayıf amonyum sıvısı, organik yağlar, amonyak, fenol, toluen, ksilen gibi kirleticilerin yanısıra siyanür ve tiyosiyanat önemli bir kirletici olarak ortaya çıkmaktadır. Kömür gazlaştırma ve koklaştırma işleminin farklı proses aşamalarında oluşan atıksulardaki tipik siyanür konsantrasyonları Tablo 2.16 'de verilmiştir (Luthy and Bruce, 1979; Luthy *et al.*, 1979; Luthy and Jones, 1980; Patterson, 1985).

Tablo 2.16. Kömür koklaştırma atıksularındaki CN konsantrasyonları

Proses	Siyanür Konsantrasyonu (mg CN/L)
• Kok fabrikası atık suları	
-Kok fırını suları	0-8
-Durultma tankı	8
-Son yoğunlaştırıcı	196
-Benzol ayırma	2736
-Yağ üretim tesis ayırıcı	104
-Harcanan kireç sıvısı	4
• Kok fabrikası amonyum sıvısı	1.6-60
• Kok fabrikası atığı	10-110
• Kömür gazifikasyon (enerji amaçlı)	0.5-1
• Evsel kok üretimi (liniyit)	0.1-7.6
• Evsel kok üretimi (maden kömürü)	5.2-6.1
• Kok fabrikası distilasyon suları	10-100
• Synthane prosesi atıksuları	0.1-0.6
• Hygas prosesi atıksuları	0.1-0.7

Kömür gazlaştırma işlemi esnasında HCN, NH₃, H₂S ve CO₂ gibi gazlar oluşmaktadır. Bu gazlar yıkama sularında çözünmektedir. Kömürün yapısında bulunan amino ve benzeri gruplardaki azot, gazlaştırma şartlarında serbest hale geçmektedir. Karbonlaştırmanın birinci basamağında ortaya çıkan CH₄, C₂H₂ ve CO gibi ürünler, 204 °C 'den daha yüksek sıcaklıklarda ortamdaki NH₃ gazı ile ikincil bir reaksiyona girerek CN⁻ oluşturmaktadırlar (Luthy and Bruce, 1979). Diğer taraftan, kömürün yapısında bulunan pridin, polisülfid (S_x²⁻) ve tiyosülfid (S₂O₃)²⁻ iyonları, siyanür iyonu ile reaksiyona girerek tiyosiyanat (SCN⁻) oluşumuna sebebiyet vermektedirler (Luthy *et al.*, 1977).

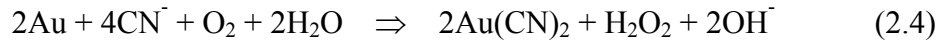
Tablo 2.17. Bazı endüstriyel atıksularda bulunan siyanür konsantrasyonları

Endüstriyel proses	Siyanür konsantrasyonu (mg CN/L)
Maden ergitme fırını gaz temizleme suları	0.2-48.5
Renkli film yıkama suları	71
HCN üretimi	14-42
Altın cevheri ekstraksiyonu	18.2-22.3
Patlayıcı üretimi	0.0-2.6
Petrol rafinasyonu	0.0-1.5
Boya ve mürekkep eldesi	0.0-2.0
Demir alaşımı eldesi yıkama suları	0.7-5.4

Elektrokaplama, kömür gazlaştırma ve koklaştırma prosesleri dışında diğer proses atıksularında bulunabilecek CN⁻ konsantrasyonları Tablo 2.17 'de verilmiştir (Beyckok, 1967; Luthy and Bruce, 1979). Demir-çelik sanayinde; üretim esnasında

demirin yüzeyini sertleştirmek için kullanılan atıklar ve sertleştirme işlemlerinin yapıldığı tuz banyoları %10-15 civarında konsantre atık siyanür içermektedirler (Beyckok, 1967).

Siyanürün metal kaplama sanayi dışında en çok kullanıldığı sanayi dallarından bir diğeri de altının liçingi işlemleridir. Bu işlemlerde siyanür kullanılmasıdaki amaç, altının çözünerek cevherden ayrıştırılmasıdır. Siyanür kaynağı olarak genellikle NaCN kullanılır ve miktarı 1 lb NaCN/ton çözelti (~0.4536 kg NaCN/ton çözelti) 'dir. Liç çözeltisinin pH 'sını 9.0-11.0 aralığında tutmak için genellikle kireç (CaO) ve kostik (NaOH) tercih edilir. Cevherdeki altının siyanürle vermiş olduğu siyanasyon reaksiyonu iki basamakta oluşur. Her iki reaksiyonun hızı, çözeltinin alkalinitesine ve CN^- konsantrasyonuna bağlıdır (Aydiner, 1991).



Altın cevherinde bulunan As_2S_2 , As_2S_3 , Sb_2S_3 , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , asitler, organik maddeler ve karbonatlı maddeler, çözeltideki çözünmüş oksijeni kullanmak suretiyle altının çözünmesini geciktirirler. Altın liçingi prosesinde ortaya çıkan en önemli problem liç atığında kalan siyanürdür. Liç atığında adsorplanan siyanür, çevre ve insan sağlığı açısından çok tehlikeli bir özellik ihtiva etmektedir. Bununla birlikte liçing işlemi esnasında oluşan zayıf metal komplekslerindeki siyanür iyon haline geçebilmektedir. Liç çözeltisinde pH 9.0 'dan büyük olduğunda siyanür iyonu serbest halde çözeltide kalmaktadır. Eğer pH 9.0 'dan küçük ise çözeltide serbest halde bulunan siyanür iyonu, atmosfer veya su ile reaksiyona girerek çok zehirleyici olan HCN gazını oluşturmaktadır. Liç çözeltisinde çözünmüş serbest siyanür konsantrasyonu düşükse çözeltinin biyolojik artırılabilirliği kolay olmakta, artan konsantrasyon değerlerinde arıtım verimi azalmaktadır. Gerekli önlemlerin alınmaması durumunda liç atıklarındaki serbest siyanürün zamanla yeraltı sularına ve yüzeysel sulara sızma olasılığı söz konusu olduğundan liç atıkları, çevre ve alıcı ortam açısından önemli kirlenme problemlerine sebebiyet verebilmektedir. Liç atığının biriktirildiği deponi alanları atmosferik şartlardan etkilenmektedir. Nitekim uzun zaman periyotlarında gerçekleşen yağışlar ve yüksek sıcaklıklar sebebiyle liç atığındaki siyanür konsantrasyonu artmaktadır. Ayrıca deponi

alanının topoğrafyası, güneşlenme alanı ve atmosferden absorblanan hava miktarı da atığın siyanür konsantrasyonunu etkilemektedir. Örneğin; Eğimli bir arazide, nüfuz eden hava ve güneşlenme miktarının artması, ayrışan siyanür miktarının artmasına sebep olmaktadır. Altın cevheri eldesinde oluşan liç atığındaki CN^- ayrıştırma işlemi; doğal ayrıştırma, evaporasyon, alkali klorlama, H_2O_2 ile oksidasyon ve $FeSO_4$ üzerine adsorbsiyondur. İlk üç proses, liç atığından siyanürün indirgenmesinde sıkça kullanılırlar.

2.3.2.Siyanürün toksisitesi

Bütün siyanürler akut ve kronik karakteristiklerinden dolayı zararlı maddeler olarak sınıflandırılırlar (Aydiner, 1999) Çok toksik bir özelliğe sahip olan siyanür, çevresel açıdan önemli bir kirletici olarak endüstriyel proses çıkışlarından çevreye ya da alıcı ortama verilmekte; mevcut diğer kirleticilerin ayrışması sonucunda oluşan kirleticiler ile de etkileşmek suretiyle çevre ya da alıcı ortamın fauna ve florası üzerinde ilave olumsuz etkiler göstermektedir.

HCN ve diğer siyanür tuzları çok toksik olmasına karşın metal siyanür kompleksleri daha az toksisiteye sahiptirler. Metal siyanür komplekslerinden Zn ve Cd kompleksleri, suda çok kolay çözündüklerinden dolayı çok toksiktirler. Cu, Ni ve Ag kompleksleri ise suda daha az çözünmeleri sebebiyle daha düşük toksisiteye sahiptirler. Ancak Fe ve Co siyanür komplekslerinin toksisiteleri, çok kuvvetli ve kararlı olduklarından dolayı çok daha düşüktür. Siyanür; yeme, soluma ve deri ile temas yolları ile canlı vücuduna girmektedir. HCN ve diğer siyanür bileşiklerinin etkileri; solunum eksikliği ve hücrelere ve sinir sistemi dokularına oksijen taşınımının engellenmesi, sitokrom oksidaz ve diğer enzim sistemlerine inhibisyon, laktik asit dengesinin bozulması ve dokularda ölüm gözlenmesi şeklinde kendini göstermektedir (Aydiner, 1999; Plunkett, 1987). Siyanür bileşik ve kompleksleri canlılar üzerinde akut veya kronik etkilme şekillerine sahiptir. Akut toksisite belirtilerinde; baş ağrısı, halsizlik, zihinsel bozukluk, göğüs sıkışması, kalp çarpıntısı, mide bulantısı ve kusma, şok, kriz ve kanamalar, kronik toksisite belirtilerinde ise gözlerde ve burunda tahriş ve yanma, deri iltihabı, ülser, baş ağrısı ve titremeler görülür (Dequidt, 1974). Birkaç ay süreyle düşük

seviyelerde siyanür alınması neticesinde yarı akut etki görülebilmektedir. Bu durum akut ve kronik etkilere ilave olarak canlı üzerinde yorgunluk ve uyku bozukluklarına yol açmaktadır (Plunkett, 1987). Siyanür içeren endüstriyel atıksuların kanalizasyon sistemlerine deşarj edilebilmeleri ile ilgili çeşitli ülkelerdeki maksimum siyanür konsantrasyonları Tablo 2.18 'de özetlenmiştir (Şengül, 1991).

Tablo 2.18. Çeşitli ülkelerde izin verilen maksimum siyanür konsantrasyonları

Ülke	Maksimum Siyanür Konsantrasyonu (mg CN/L)
• ABD	10
• İngiltere	10
• İsviçre	0.5
• İtalya	1
• Türkiye	10
• Yunanistan	5

Evsel ve endüstriyel atıksuların birlikte arıtımı söz konusu ise endüstriyel atıksulardaki siyanür toksisitesinin, evsel atıksularla karışım neticesinde belli bir inhibisyon değerini geçmemesi gerekir ki, karışımındaki siyanürün inhibisyon eşik konsantrasyonu 1 mg/L 'dir. Bu değer, aktif çamur, damlatmalı filtre, anaerobik çürütme ve nitrifikasyondan ibaret dört farklı biyolojik arıtma ünitesi için arıtım proseslerinin verimini etkileyecek minimum değerdir. Birçok balık türü için 0.05-0.1 mg CN/L 'lik siyanür konsantrasyonu öldürücü olabilmekte, 0.01 mg CN/L 'nin altındaki serbest siyanür konsantrasyonları ise bazı balık türlerinde toksik etki gösterebilmektedir. Çevre Koruma Ajansı (Environmental Protection Agency, (EPA) tarafından tatlı su, deniz suyu ve yabani hayat için 0.005 mg CN/L 'lik konsantrasyon kritik seviye olarak kabul etmektedir. Doğal vücut mekanizmaları küçük miktarlarda siyanür toksisitesini kaldırabilmektedir. Bazen sadece siyanür toksisitesine karşı koruma tercih edilmemektedir. Fakat insan vücutunda birikimden dolayı siyanür ölümlere neden olmaktadır. Siyanürün yenmesi durumunda hemen toksik etki göstererek ölüme neden olmaktadır. Ortalama insan ağırlığı için ise öldürücü dozaj 180-200 mg/L siyanürdür (Benefield *et al.*, 1982). Farklı yaşam formları üzerindeki toksik siyanür konsantrasyonları Tablo 2.19 'da verilmiştir (Jorgensen, 1979).

Tablo 2.19. Farklı yaşam formları için siyanürün toksisitesi

Yaşam formu	Toksik siyanür konsantrasyonu (mg CN/L)
• Daphnia	1.8 (LD ₅₀ 48 saat)*
• Balık	0.1-1.0 (LD ₅₀ 24 saat)**
• Biyolojik Arıtma	~30 (%50 oranında giderilir ve giderim verimi, sistemdeki mikroorganizma kültürü ile değişmektedir)
• Anaerobik Çamur Arıtımı	50 (%10 oranında giderilir)

* LD₅₀ 48 saat :48 saatte canlıların %50' sini öldürücü doz, (mg/kg).

** LD₅₀ 24 saat :24 saatte canlıların %50' sini öldürücü doz. (mg/kg).

Bazı ülkeler ve uluslararası organizasyonlar tarafından içme sularında müsaade edilen maksimum siyanür konsantrasyonları ise Tablo 2.20 'de gösterilmiştir (Eroğlu, 1987; Sawyer *et al.*, 1994).

Tablo 2.20. Bazı ülkelerde içme sularında müsaade edilen CN konsantrasyonları

Ülkeler ve organizasyonlar	Müsaade edilen maksimum CN konsantrasyonu (mg CN/L)	
	Standart	Hedef
ABD	0.2	0.01
Hollanda	0.01	-
Türkiye	0.01	-
AB	0.05	-
WHO	0.05	0.01

2.3.3.Siyanür arıtım teknolojileri

Günümüzde siyanür içeren atıksuların arıtımında kullanılan arıtım teknolojileri; biyolojik arıtma, havalandırma ve hava sıyırma, koagülasyon-sedimentasyon-filtrasyon, iyon değiştirme, membran prosesler, kimyasal oksidasyon-dezenfeksiyon, adsorbsiyon, elektrokimyasal prosesler, kimyasal çöktürme, buharlaştırma ve kastone yanı sıra; birçok arıtım işlemleridir (Aydiner, 1999). Bu proseslere ilişkin siyanür giderim verimleri Tablo 2.8 'de gösterilmiştir (Patterson, 1985).

Endüstriyel nitelikte bir kirletici olan siyanür, buharlaşma (volatilization), biyolojik bozunma (biodegradation) ve ışık ile ayrışma (photodecomposition) yolları ile doğal olarak belli bir ayrışmaya uğruyorsa da; siyanür gideriminin hızlı ve kontrollü bir şekilde gerçekleştirilebilmesi için alternatif arıtım teknolojileri (Tablo 2.21)

kullanılmaktadır (Cheremisinoff, 1995). Siyanür arıtım teknolojileri, öncelikle siyanür formuna, konsantrasyonuna, atıksudaki diğer kirleticilerin varlığına ve endüstri ile ilgili spesifik uygulamalara bağlıdır. Maliyetler ve yerel şartlar da bir prosesin uygulanabilirliğini etkilemektedir.

Tablo 2.21. Siyanür gideriminde atıksu arıtım proseslerinin genel verimlilikleri

Atıksu arıtım prosesi	Siyanür giderim verimi (%)
Havalandırma ve hava sıyırma	0-20
Koagülasyon, sedimentasyon, filtrasyon	–
İyon değiştirme	–
Kireçle yumuşatma	–
Anyon	–
Kasyon	–
Membran prosesler	–
Ters osmoz	60-90
Ultrafiltrasyon	–
Elektrodializ	60-90
Kimyasal oksidasyon - dezenfeksiyon	90-100
Adsorbsiyon	–
Granüler aktif karbon	60-90
Toz aktif karbon	–
Aktif alümina	–
Elektrokimyasal prosesler	90-100
Kimyasal çöktürme	0
Buharlaştırma	90-100
Kastone prosesi	90-100

–: Uygulanamaz/Yetersiz Veri

2.3.3.1. Fiziko-kimyasal proseslerle siyanür giderimi

Kimyasal oksidasyon, atıksulardan siyanür gideriminde en yaygın kullanılan arıtma metodlarından birisidir. Bu metodun esası, atıksudaki metal siyanür komplekslerini kırmak ve siyanürü önce siyanata ve sonra da kararlı son ürünlere (CO_2 ve N_2) dönüştürerek zararsız hale getirmektir. Bu amaçla siyanürün kimyasal oksidasyonunda, farklı kimyasal oksitleyicilere ilave olarak Cu^{2+} ve Ultraviyole (UV) ışık gibi katalizörler de kullanılabilmektedir. Siyanürün kimyasal oksidasyonunda genellikle; Cl_2 , NaOCl , $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, H_2O_2 , KMnO_4 , $\text{CUROX}^{\text{®}}$ ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$), O_3 , O_3/UV , O_2/Hava gibi oksitleyiciler kullanılmaktadır.

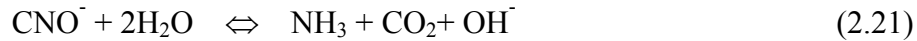
2.3.3.1.1. Klor oksidasyonu ile siyanür giderimi

Klorlama metodu ile siyanür, Cl_2 gazı ile birlikte NaOH kullanılması ve farklı pH' larda gerçekleşen iki oksidasyon basamağı ile CO_2 ve H_2O 'ya oksitlenme suretiyle giderilebilmektedir. Klor gazı ile siyanür oksidasyonunun birinci basamağında iki ayrı reaksiyon meydana gelir ve sonuçta siyanür, siyanata oksitlenir:

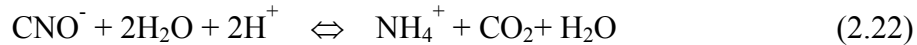


Burada ilk reaksiyon hemen ve bütün pH değerlerinde gerçekleşebilmektedir. İkinci reaksiyon ise bir hidroliz reaksiyonudur ve bu reaksiyonla CNCl 'deki siyanür, siyanata dönüşür. Reaksiyon pH 'ya bağlı olup pH 'nın artması ile hidroliz hızı artar. pH 10.50 'de reaksiyon çok hızlıdır ve oksidasyon süresi 30-120 dakika arasında değişir. pH 7.50 'in altında ise reaksiyon gerçekleşmez. Siyanürün siyanata oksidasyonunda sitokiyometrik olarak, mg siyanür iyonu başına 2.50 mg klor gazı ve 2.9 mg sodyum hidroksit gerekir. Ayrıca CNCl uçucu ve toksik olduğundan dolayı hidroliz reaksiyonu hızlı bir şekilde tamamlanmalıdır (Crowle, 1971, Jorgensen, 1979).

Birinci basamak reaksiyonları sonucu oluşan siyanat, siyanüre nazaran daha az toksisiteye sahiptir. Örneğin; Balıklar için siyanat siyanürden 1000 kat daha az toksiktir. Bununla beraber siyanat iyonları, 7.0 veya daha düşük pH değerlerinde aşağıda verilen reaksiyon uyarınca su ile reaksiyona girerler:



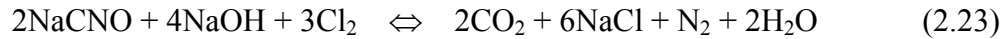
veya



Siyanatın 7.0 veya daha düşük pH değerlerindeki oksidasyon reaksiyonu esasen asit hidrolizi reaksiyonudur ve bu işlem pH 2.0-3.0 'de H_2SO_4 ile gerçekleştirilir. Reaksiyon yaklaşık 5 dakikalık bir temas süresi ile mümkün olmaktadır. Reaksiyon sırasında atıksuda oluşan toplam katılar pH ihtiyacını arttırdığından arıtım maliyeti yükselir. Ayrıca, bu işlem neticesinde oluşan asidik suyun nötralize edilmesi gerekir. Sonuçta alıcı su ortamına verilen siyanat iyonları, amonyak veya amonyum ve

karbondioksite dönüşerek zararsız hale gelirler (Jorgensen, 1979). Ancak, ortamda kadmiyum, bakır ve nikel mevcut ise bu ağır metaller NH_4^+ ile birleşmek suretiyle konvansiyonel çöktürme prosesi ile kolayca giderilemeyecek nitelikte kararlı kompleksler oluştururlar (Cheremisinoff, 1995).

Sistemde eğer kapalı pH kontrolü sağlanıyorsa, sadece Cl_2 kullanmak suretiyle siyanatın CO_2 ve N_2 'ye oksidasyonu gerçekleştirilebilir. Klor ile siyanür oksidasyonunun ikinci basamağını teşkil eden bu adımda reaksiyon aşağıdaki gibidir:

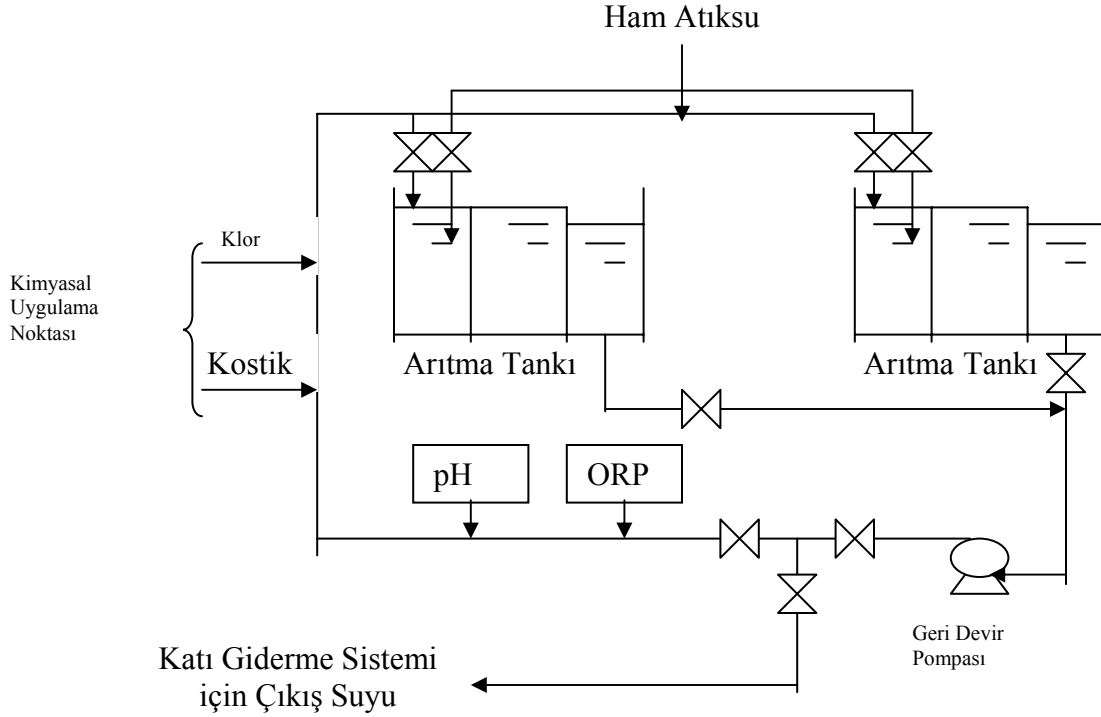


Reaksiyonda fazladan Cl_2 'ye ihtiyaç vardır ve reaksiyon kostik ile tamamlanır.

Birinci basamak pH 10.5 ve ikinci basamak pH 8.5 değerlerinde gerçekleştiğinden bu basamakta pH değeri azaldıkça reaksiyon hızı artar. Eğer atıksuda pH 8.0-8.5 ise reaksiyon 1 saate tamamlanır. Siyanatın, karbondioksit ve serbest azota oksidasyonu için sitokiyometrik olarak, mg siyanür iyonu başına 4.0 mg klor gazı ve 2.9 mg sodyum hidroksit gerekir (Crowle, 1971; Jorgensen, 1979; Cheremisinoff, 1995).

Her iki reaksiyon basamağı beraberce değerlendirildiğinde klorla siyanür oksidasyonunda siyanür ve klor arasındaki sitokiyometrik oran, 6.5 mg klor/mg siyanür 'dür. Ancak atıksuda 0.5-1.5 mg klor/mg siyanür 'lük bir fazlalık bırakılması tavsiye edildiğinden pratikte bu değer 7-8 mg klor/mg siyanür olarak alınır. Ayrıca her iki reaksiyon basamağı için farklı pH 'lar söz konusu olduğundan klorlama ile atıksudan siyanür gideriminde iki ayrı oksidasyon prosesi kullanılması gerekir. Eğer tek basamaklı klorlama prosesi kullanılacaksa, her iki reaksiyon için uygun bir pH değerinde oksidasyon gerçekleştirilmelidir. Diğer taraftan, ortamda demir, nikel ve kobalt bulunması durumunda ise bu metaller, siyanür ile kararlı kompleksler oluşturmak suretiyle oksidasyon süresinin artmasına sebep olurlar (Beevers, 1972; O'Connor *et al.*, 1972). Klor ile siyanür oksidasyonuna ilişkin kesikli arıtım sistemi, Şekil 2.7 'de gösterilmiştir (Aydiner, 1999). Bu arıtma sistemi, ortalama debinin ~0.95 L/s ve maksimum atıksu akımının ~1.9 L/s olduğu proseslerde kullanılabilir. Daha büyük atıksu debileri için özel dizayn ve arıtma tesisi inşaatı gerekmektedir (Cheremisinoff, 1995). Şekildeki her bir arıtma tankı içerisinde, 15 dakika hızlı karıştırma ve 60 dakika

bekleme süresi ile siyanürün azot gazına dönüştürülerek ortamdan uzaklaştırılması sağlanır.

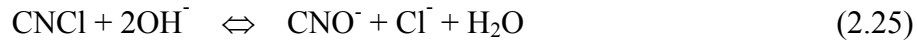
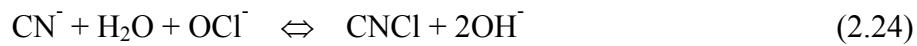


Şekil 2.7. Kimyasal klorlama ile kesikli siyanür giderim prosesi

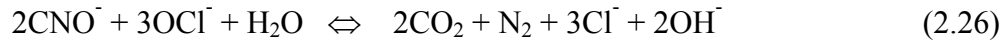
Klor ile siyanür gideriminde, klorlamaya karşı direnç gösteren katı siyanür çökeltilerinin oluşumunu engellemek için arıtım esnasında atıksu sürekli karıştırılmalı; proseste, kapalı proses kontrolü, maksimum reaksiyon hızı ve minimum kalış süresi sağlanmalı ve reaksiyonun tamamlanması için pH ve oksijen sensörleri ve otomatik kimyasal besleme ekipmanları temin edilmelidir.

2.3.3.1.2. Hipoklorit oksidasyon ile siyanür giderimi

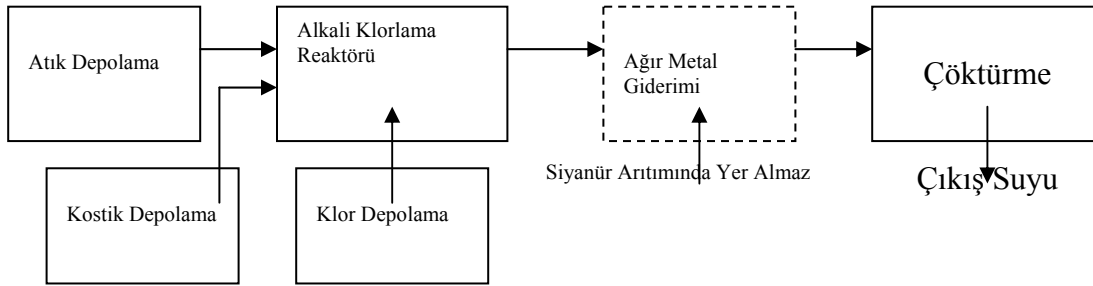
Sodyum hipoklorit (NaOCl), kalsiyum hipoklorit (Ca(OCl)_2) gibi hipokloritler kullanmak suretiyle siyanürün CO_2 ve N_2 ' ye oksidasyonu iki basamakta gerçekleştirilir. İlk basamakta, aşağıda verilen reaksiyonlar uyarınca siyanür siyanata oksitlenir:



Alkali klorlama proseslerinin birinci basamağının ilk reaksiyonunda siyanür, hipoklorit varlığında çözünmüş siyanür klorüre; ikinci reaksiyonda ise oluşan siyanür klorür hidrolize edilerek siyanata dönüştürülür. Siyanür klorür kompleksi oluşumu, pH 10.0 'un üzerinde iken gerçekleşir ve bu kompleksin hidrolizinde, %80-90 oranında CNO^- 'ye hızlı bir şekilde dönüşüm sağlanır. Reaksiyon iki dakika içerisinde tamamlanır. Fakat bu zaman atıksu sıcaklığına bağlıdır. Alkali klorlamanın ikinci basamağında ise, siyanatın CO_2 ve N_2 'ye oksidasyonu için OCl^- kullanılır ve reaksiyon aşağıdaki gibidir:



Bu basamakta, çözeltinin pH' ı 8.50 'ye düşürülür ve CNO^- , OCl^- ile oksitlenerek CO_2 , N_2 ve Cl^- oluşumu sağlanır. Bu reaksiyon ise bir saatte tamamlanır (Şengül, 1991; Cheremisinoff, 1995). Siyanür içeren atıksuların alkali klorlanması neticesinde, oksidasyonla arıtılmış atıksudaki alkalinite ve tuz konsantrasyonu artar. Alkali klorlama ile siyanür gideriminde kesikli ve sürekli sistemlerden biri tercih edilir. Besleme atıksuyunda CN^- konsantrasyonu 1000 mg/L 'nin altında olduğunda çıkış suyunda CN^- konsantrasyonu 1 mg/L 'ye düşürülebilmektedir. Alkali klorlama ile atıksulardan siyanür gideriminde kullanılan sistemin akım şeması Şekil 2.8 'de gösterilmiştir (Cheremisinoff, 1995).



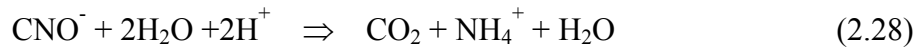
Şekil 2.8. Alkali klorlama ile siyanür giderme prosesi

Alkali klorlamanın maliyeti, arıtılacak atıksuyun özelliğine bağlıdır. Örneğin; arıtılacak atıksuda tiyosiyanatlar varsa, bu durumda, klor ihtiyacı önemli derecede artmakta ve bu da maliyeti arttırmaktadır. Prosesin dezavantajlı yönlerinden birisi, CN^- 'nin tamamen son ürünlere dönüştürülebilmesidir. Siyanürün alkali klorlanması ortaya çıkan problemlerden bir diğeri de çözünebilir demirin CN^- ile Fe(CN)_3^{2-} ve nikelin Ni(CN)_2 kompleksi oluşturarak oksitlenmeye engel olmasıdır. Siyanürün

kimyasal oksidasyonunda Cl_2 ve NaOCl kullanım alternatifleri değerlendirilirken ekonomi ve güvenlik boyutları göz önüne alınmalıdır. NaOCl kullanımı Cl_2 kullanımına göre iki kat daha pahalı olmasına karşın klor gazının taşınımı tehlikeli ve ekipmanları daha pahalıdır. Cl_2 ve NaOCl kullanımında yüksek pH en büyük dezavantajdır. Bu durum fabrikadaki diğer asit çözeltileri ve yıkama suları ile atıksuyu seyreltmek suretiyle giderilebilir. Ekstra Cl_2 gazı ihtiyacı, maliyeti arttırır ve ayrıca sulu klor kararlı değildir. Zamanla parçalanabilir ve ışık ile katalizlenebilir. Sodyum hipoklorit kullanılarak gerçekleştirilen arıtmada reaksiyon, basit ve etkili olmakta ve otomatik olarak redoks potansiyeli ile kontrol edilmektedir (Patterson, 1985; Cheremisinoff, 1995).

2.3.3.1.3. Hidrojen peroksit oksidasyonu ile siyanür giderimi

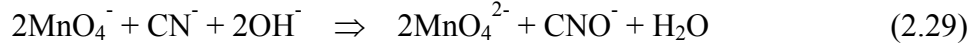
Hidrojen peroksit ile su ve atıksulardaki serbest siyanürler ve zayıf siyanür kompleksleri amonyum ve karbondioksite okside edilirler. Bu yöntemle yapılan oksidasyon işleminde reaksiyon sonucu su ve karbondioksit oluşumu önemli bir avantaj olup arıtılmış suda tuz konsantrasyonunda herhangi bir artış görülmez (Schneider and Grimm, 1992). Hidrojen peroksit ile siyanür oksidasyonu, aşağıda gösterildiği şekilde birbirini takip eden iki reaksiyondan ibarettir:



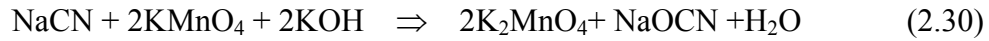
Hidrojen peroksit ile siyanür gideriminde yüksek arıtım veriminin elde edilebilmesi için atıksu karakteristikleri de göz önüne alınarak gerekli optimum H_2O_2 miktarının doğrudan ölçülmek suretiyle tespit edilmesi gerekir (Gregor, 1992; Schneider and Grimm, 1992). Hidrojen peroksit kullanılarak atıksulardan siyanür giderimi üzerine yapılmış bir çalışmada, çıkış atıksuyunda siyanür konsantrasyonu 0.2 mg/L 'nin altına indirilebilmiştir (Schneider and Grimm, 1992).

2.3.3.1.4. Permanganat oksidasyonu ile siyanür giderimi

Siyanürün oksidasyonunda kullanılan oksitleyicilerden bir diğeri de potasyum permanganat (KMnO₄) 'tır. Potasyum permanganat varlığında siyanür oksidasyonu, pH 9.0 'dan büyük olduğu alkali koşullar altında gerçekleştirilir ve sonuç olarak siyanür iyonları siyanata dönüştürülür (Şengül, 1991).



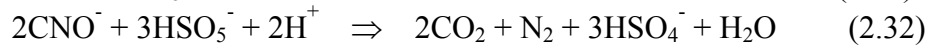
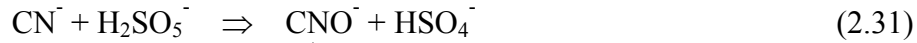
veya



Oksidasyon işlemi sırasında, siyanür (-1) 'den (+1) 'e yükseltgenmekte, diğer taraftan permanganat (-1) 'den (-2) 'ye indirgenmektedir. Yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları eşzamanlı olarak gerçekleşmektedir ve elektron transferi siyanür iyonundan permanganata doğru olmaktadır (Gregor, 1992).

2.3.3.1.5. CUROX® oksidasyonu ile siyanür giderimi

Siyanürün, CUROX® olarak adlandırılan caros asidinin (H₂SO₅) potasyum tuzu ile arıtımı diğer bir siyanür oksidasyon prosesidir. Bu proseste arıtma işlemi sonucunda atıksuda klorlu bileşikler oluşmaz ve reaksiyonlar aşağıda gösterildiği şekilde gerçekleşir (Gregor, 1992; Nugent and Oliver, 1992).



CUROX®, 2KHSO₅.KHSO₄.K₂SO₄' ten ibaret üçlü tuz karışımından oluşur ve düşük siyanür konsantrasyonlarına sahip atıksular için uygulanır. Eğer atıksuda Ni(CN)₂ gibi kompleksler mevcutsa, siyanür H₂O₂ ile tamamen oksitlenemez. Bu durumda siyanürün tam oksidasyonu CUROX® ile gerçekleştirilir. Sınırlı uygulama potansiyeli ve yüksek arıtım maliyetine rağmen CUROX® kullanımı, düşük pH ihtiyacı sebebiyle ekonomik arıtım alternatifi olabilmektedir (Gregor, 1992). Maden prosesi atıksularındaki siyanür, H₂SO₅ ve H₂O₂ birlikte kullanılarak giderilmiştir. Bu arıtım prosesinde reaksiyon süresi ve arıtımın ekonomikliğı incelenmiştir (Nugent and Oliver, 1992). H₂SO₅/H₂O₂ kullanılarak atıksulardan siyanür giderimi üzerine yapılmış bir

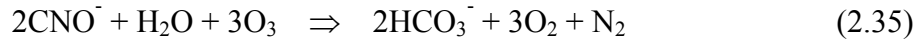
başka çalışmada ise prosesin; teknik olarak uygulanabilir, performansının iyi, elektrokimyasal potansiyel vasıtasıyla kontrol edilebilir, maliyet açısından uygun olduğu görülmüş ve AOX (Adsorbable organic halogens, (Adsorblanabilen organik halojenler)) parametresi ile tanımlanan atıksudaki klorlu organik maddelerin de arıtma işlemi neticesinde nispeten azaltıldığı belirlenmiştir (Gregor, 1992).

2.3.3.1.6. Ozon oksidasyonu ile siyanür giderimi

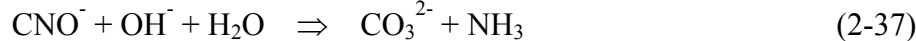
Ozon ile siyanür giderimi yaygın şekilde kullanılan bir oksidasyon prosesidir. Proseste siyanür, tam olarak kararlı son ürünlere (CO_2 ve N_2) oksitlenemez. Ancak ozonlamanın en önemli avantajı, arıtım işlemi sırasında herhangi bir kimyasal madde ilavesi gerektirmemesidir. Ozon ile siyanür oksidasyonu, ortamın asidik ya da bazik olmasına göre farklı reaksiyonlarla gerçekleşmektedir. Reaksiyonlar, ortam asidik ise;



veya



Bazik ortamda ise;



şeklinde gerçekleşir (Şengül, 1991; Gregor, 1992).

Asidik çözeltideki siyanürün ozonlanması ile oluşan siyanatın ozon ile oksidasyonunda HCO_3^- ve N_2 'ye dönüşüm hızı oldukça yavaştır ve siyanürün O_3 ile oksidasyonu için tipik sitokiyometrik değer 1.85 mg O_3 /mg CN 'dir (Cheremisinoff, 1995). Bazik çözeltideki siyanürün ozon ile oksidasyonunda, asidik çözeltiye nazaran daha yüksek arıtma verimi elde edilmektedir (Şengül, 1991). Çinko, nikel ve bakır siyanür kompleksleri, ozonlama ile kolaylıkla giderilebilirler. Ancak kobalt siyanür kompleksi O_3 ile oksidasyona karşı direnç gösterir. Ozonlama metal proses atıksularından siyanür gideriminde kullanılabilir. Ozon ile CN^- 'nin CNO^- 'ye oksidasyonu, pH 9.0-12 aralığında çok hızlıdır. Katalizör olarak ortamda eser miktarda Cu bulunması halinde oksidasyon hızı yavaşlamaktadır (Green and Smith, 1972).

Bu prosesin avantajları:

- Atıksudaki serbest siyanürün hızlı bir şekilde %1 'den daha düşük değerlere düşürülebilmesi,
- Arıtım işlemi neticesinde atıksuda toksik ürünler oluşmaması ve
- Ozonun, arıtımı zor olan metal kompleksleri için UV ve diğer katalizörlerle beraber kullanılabilmesidir (Cheremisinoff, 1995).

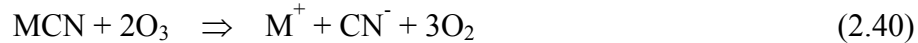
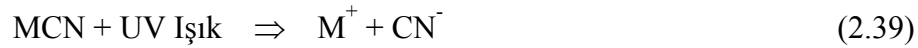
Prosesin dezavantajları ise:

- Ozonun depolanmasındaki zorluklar sebebiyle arıtma tesisinde üretilme ve buna bağlı hemen kullanılma zorunluluğu,
- Yüksek enerji sarfiyatı ile hava veya oksijenden elde edilmeleri ve
- Ozon üretici cihaz veya sistemlerin ilk yatırım maliyetlerinin yüksek olmasıdır (Şengül, 1991).

Bir pilot tesiste kok fabrikası gaz yıkama sularındaki CN^- ve SCN^- iyonlarının O_3 ile oksidasyon suretiyle giderilmesi üzerinde çalışılmıştır. pH 9.3-10.2 arasında gerçekleştirilen deneylerde, 104-108 mg CN^-/L ve 191-271 mg SCN^-/L 'lik başlangıç konsantrasyonları arıtım işlemi sonucunda 0.01 mg/L 'nin altına düşürülmüştür (Sokratova *et al.*, 1982).

2.3.3.1.7. O_3/UV oksidasyonu ile siyanür giderimi

O_3/UV siyanür oksidasyon prosesinde M/CN , metal-siyanür kompleksi olmak üzere reaksiyon adımları aşağıdaki gibidir:



Bu prosesle; zayıf, orta ve kuvvetli derecedeki metal-siyanür kompleksleri iyonlarına ayrıştırılırlar. Bu suretle metal siyanür komplekslerinin hem toksik etkileri azaltılır hem de arıtma işlemine karşı dirençleri kırılır.

Prosesin öncelikli dezavantajları; yüksek enerji tüketimi ve ozon üretim malzemesi yatırım maliyeti ve proses izleme kontrollerindeki zorluklardır. Ozon gazının sıvı faza kütle transferi de sınırlayıcı faktör olarak proses için bir dezavantaj oluşturmaktadır (Cheremisinoff, 1995).

2.3.3.1.8. SO₂/Hava oksidasyonu ile siyanür giderimi

Kükürde dayalı teknolojiler, bazı özel durumlarda, diğer kimyasal oksidasyon proseslerine nazaran daha çok tercih edilebilmektedirler. Örneğin; ozonlama ve ıslak hava oksidasyonunun maliyet olarak pahalı olması sebebiyle genellikle tercih edilen alkali klorlama prosesi, atıksuda, klorlu alifatik hidrokarbonlar gibi birçok toksik artık madde oluşturma potansiyeline sahiptir. SO₂/hava ile oksidasyon, genelde altın imalathane atıksularından siyanür giderimi için kullanılan bir prosestir. Prosesin dezavantajı, siyanür formunu değiştirmedeki yetersizlik olup arıtma işlemi neticesinde atık çamurlarda, toksik seviyelerde siyanür kompleksleri oluşabilmektedir (Cheremisinoff, 1995). Yukarıda verilen oksidasyon proseslerine ilave olarak, TiO₂/UV prosesi de siyanür oksidasyonunda kullanılan alternatif arıtım teknolojilerinden birisini oluşturmaktadır. Ayrıca siyanürün kimyasal oksidasyonuna ilişkin uygulamalarda, mevcut kimyasal oksitleyicilerin kombinasyonundan oluşan (CUROX[®]/H₂O₂, OCl⁻/H₂O₂, UV/ H₂O₂ v.b.) prosesler de kullanılabilmektedir.

2.3.3.1.9. Kimyasal çöktürme ile siyanür giderimi

Kimyasal çöktürme prosesi, atıksuda bulunan çözünmüş ve çözünmemiş siyanür komplekslerinin demir tuzları ile kimyasal olarak çöktürülmesi esasına dayanan bir arıtma mekanizmasına sahiptir. Proseste, atıksuya demir tuzları (FeSO₄, FeCl₃) ilave edildiğinde ticari olarak “Prusya Mavisi” denilen demirli ferrosiyanit asidi {Fe[Fe(CN)₆Fe]₂} kompleksi oluşur ve böylece atıksudaki siyanürün toksik etkisi azaltılır. Serbest siyanür ve Cu[CN]²⁻, Zn[CN]²⁻ ve Cd[CN]²⁻ gibi ağır metal siyanürleri içeren çözeltilerin arıtımında kesikli sistemler tercih edilir. Kesikli sistemlerde, ilk adımda demirli ferrosiyanit aside dönüşümün sağlanması amacıyla metal siyanürlerinin kompleks yapıları kırılmalıdır (Cheremisinoff, 1995). Kimyasal çöktürme ve flotasyon prosesleri beraberce kullanılabilmekte olup aşırı demir kullanılarak oluşturulan demir siyanür kompleksleri, çöktürülerek veya katyonik yüzey aktif maddeler yardımı ile flotasyon işlemine tabi tutularak atıksudan uzaklaştırılabilmektedirler (Şengül, 1991).

2.3.3.1.10. Buharlaştırma ile siyanür giderimi

Buharlaştırma prosesi, uygun şartlar altında atıksulardan siyanür gideriminde kullanılan fiziko-kimyasal bir prosestir. Buharlaştırma birimleri 10 yılı aşkın bir süredir kullanılmakta olup birkaç tipi mevcuttur. Prosesin yatırım ve işletme maliyeti ve kaplama sanayisinde her bir kaplama hattı için ayrı birimler gerektirmesi dezavantajlarına karşılık, atıksudaki siyanürün geri kazanılması prosesin uygulanabilirliği açısından en önemli avantajlarından birisidir (Patterson, 1985). Buharlaştırma prosesi ile siyanür geri kazanımı, süzüntü maddesinin doğal yapısı itibariyle korozif olmaması sebebiyle kaplama çözeltilerindeki siyanürün arıtımında kullanılabilecek en iyi ve en uygun teknolojidir (Patterson, 1985).

Bu proseste uygulanan metod, 400 °C 'de buharlaştırma ve sonrasında bacada aleve püskürtmedir. Bu işlemle metal siyanür kompleksleri ve fenolik bileşikler, yüksek sıcaklıkta bozunarak su ve karbondioksit'e dönüştürülürler. Özel malzeme ve katalizöre gerek duyulmaması ve tesisteki mevcut atık enerjinin değerlendirilebilmesi prosesin diğer önemli avantajlarını teşkil etmektedir (Şengül, 1991).

2.3.3.1.11. Adsorpsiyon ile siyanür giderimi

Adsorbsiyon prosesi, fiziko-kimyasal siyanür giderim teknolojilerinden biridir. Proses, atıksulardan siyanür gideriminde teknik açıdan çok yeni bir uygulama alanı olup literatürde konu ile ilgili kesinliği kanıtlanmış çok kapsamlı bilgiler bulunmamaktadır. Buna karşın son zamanlarda konu ile ilgili bir çok çalışma yapıldığı da bir gerçektir. Bu çalışmalardan birinde; granüler aktif karbon kullanılarak giriş suyundaki 2.3-2.8 mg CN⁻/L 'lik siyanür konsantrasyonu proses çıkışında 0.6-1.4 mg CN⁻/L değerine indirilebilmiştir. Bir diğer çalışmada ise granüler aktif karbon üzerinde bakır-kataliz oksidasyonuna ilave olarak siyanür adsorbsiyonu gerçekleştirilmiş, hem kok fabrikası hem de kaplama atıksuları için arıtılmış sudaki siyanür konsantrasyonu 0.1 mg CN⁻/L 'ye düşürülmüştür(Patterson, 1985). Sonuç olarak bu proses, henüz gerçek ölçekte uzun süreli olarak test edilmemiştir.

2.3.3.1.12. İyon değiştiriciler ile siyanür giderimi

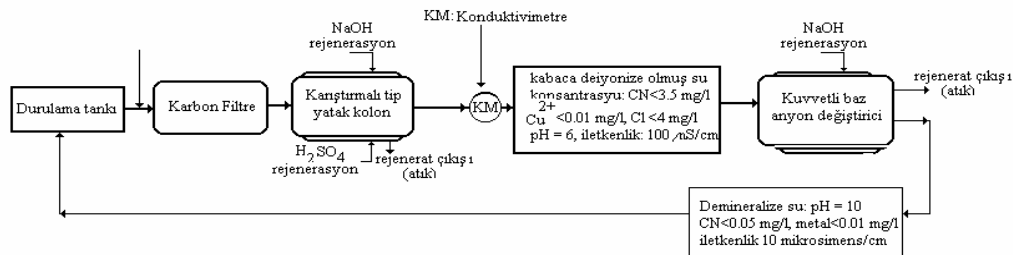
Siyanür ve siyanür bileşiklerinin toksisitesinden dolayı iyon değiştirici reçineler ile bu iyonların giderimi konusunda pek fazla çalışma bulunmamaktadır. Klorometilen bağlı stren ve divinilbenzenden oluşan makro gözenek yapısına sahip anyon değiştirici reçine miktarının artırılması ile giderilen siyanür ve tiyosiyanat konsantrasyonunda arttığı saptanmıştır (Chikin *et al.*, 1979).

Yüksek akış hızlarında kuvvetli baz stren polimerik anyon değiştirici reçine ile elektrokaplama atıksuları arıtılmış olup, siyanür ve toplam bakır konsantrasyonu sırasıyla $<0.5 \text{ mg CN}^-/\text{L}$ ve $<1 \text{ mg toplam Cu/L}$ olarak belirlenmiştir (Fan and Diandu Yu, 1990). Ayrıca serbest ve metal siyanitlerin altın maden işlemlerinden bir anyonik reçine ile geri kazanımının evre açısından çok yararlı olacağı ifade edilmiştir (Araujo and Masson, 1993). Diğer bir çalışmada iyon değiştirme ve membran ekstraksiyon işlemi birlikte durulama sularından siyanür ve kadmiyumun etkili bir şekilde giderildiği ifade edilmiştir (Riley and Semmens, 1994). Atıksulardan siyanür giderimi üzerine iyon değiştirme teknolojisinin uygulanabilirliği ile ilgili çok az literatür bilgisi mevcuttur. Yine de bu proses, sulu Metal/Siyanür (M/CN) içeren atıksulardaki siyanür komplekslerinin seçici olarak giderilmesinde etkin bir şekilde kullanılabilmektedir. İyon değiştirme prosesi kullanılarak atıksulardan siyanür giderimi üzerine yapılmış bir çalışmada; kuvvetli bazik akrilik anyon değiştiriciler vasıtasıyla sıvı özeltilerden Fe^{2+} ve Fe^{3+} Siyanür komplekslerinin giderimi üzerinde çalışılmış, anyon değiştirici kolonun sorbsiyon kapasitesinin $>1000 \text{ g CN}^-/0.0283 \text{ m}^3$ atıksu olduğu belirlenmiş ve çıkış suyundaki CN^- konsantrasyonu $1.7 \text{ mg CN}^-/\text{L}$ olarak saptanmıştır. Anyon değiştiricilerin rejenerasyonu %1-25 'lik NaCl özeltisi ile gerçekleştirilmiştir (Avery, 1979).

Metal kaplama işlemi durulama banyosu atıksularında da serbest siyanür iyonunun yanısıra altın, demir, bakır ve çinko metal siyanürü bulunmaktadır (Bolto and Pawlowski, 1987). Bu atıksulardan iyon değiştirme ile siyanür gideriminin birkaç şekilde gerçekleştirilmiştir (Gold, 1979; Tallmadge, 1967; Weiner, 1963).Yapılan bir çalışmada iki iyon değiştirme kolonundan oluşan bir arıtma sistemi kullanılmıştır.

Arıtım sistemindeki ilk kolona kuvvetli bir katyon değiştirici, ikincisine ise kuvvetli bir baz anyon değiştirici reçine koyulmuştur. Arıtılan atıksulardaki siyanür konsantrasyonu 0.2 mg/L ve rejenerasyon çıkışında ise siyanür konsantrasyonu 5-30 g/L arasında gerçekleştiği tespit edilmiştir. Heriki kolon %10 'luk bir alkali ile rejenere edilmiştir. Hidrojen formundaki katyon değiştirici reçine ise %10 'luk HCl ile rejenere edilmiştir. Siyanür konsantrasyonu 20 mg/L 'nin üzerinde olan durulama banyosu atıksularının arıtımında kullanılan katyon ve anyon değiştiricilerin kapasitesinin sırasıyla 11.5-35 g/L ve 12-16 g/L arasında değiştiği saptanmıştır. Kuvvetli baz reçinenin tamamen rejenere edilmesi mümkün olmamaktadır. Çünkü $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ve $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ gibi komplekslerin reçineye çok kuvvetli bağlandığı ifade edilmektedir (Bolto and Pawlowski, 1987; Gold, 1979). Bu komplekslerin reçineden rejenerasyon ile alınması H_2SO_4 ile mümkün olmaktadır. Fakat H_2SO_4 kuvvetli bir asit olup, bu tip sistemlerde HCN oluşumuna yol açacaktır. HCN 'nin oluşumu önemli bir problemdir.

Endüstriyel açıdan bakıldığında, iyon değiştirme yöntemi ile siyanür içeren durulama banyosu atıksularının arıtımı konusunda önemli gelişmeler olduğu görülmektedir. Bununla ilgili bir akım şeması Şekil 2.9 'da verilmiştir (Bolto and Pawlowski, 1987). Bu arıtım prosesinde karıştırmalı yatak güçlü asit katyon değiştirici ve zayıf baz anyon değiştirici içermektedir. Siyanür iyonunu adsorplamak için zayıf baz anyon değiştirici reçineler kullanılmaktadır. Bazı sürekli akış sistemlerde güçlü baz anyon değiştirici reçineler de kullanılmaktadır. Karıştırmalı yataklarda kırılma eğrisinin oluşturulmasında iletkenlik önemlidir. Klorür iyonlarının iletkenliği yüksektir, ancak bunlar siyanür iyonları ile kompleks yaparsa bu iletkenlik düşecektir. Bu kompleksler güçlü baz anyon değiştirici reçinelere geçişi de engelleyecektir.



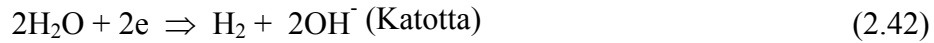
Şekil 2.9. Siyanürlü Durulama Banyosu Atıksularından Suyun Geri Kazanımı

İyon değiştirme prosesinde HCN oluşunu ve gaz formuna dnşmesi son derece tehlikelidir. Bu metodla siyanür gideriminde en önemli dezavantajtır. Bu ciddi problemin üstesinden gelmek için, demir iyonları ile siyanür iyonları muamele edilerek demir-siyanür kompleksine, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ dnştrlmştr. Oluşan $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ kompleksi anyon formunda olduğunddan bir zayıf baz anyon değiştirici ile seçici bir şekilde adsorblanılarak uzaklaştırılmıştır. Reçinenin rejenerasyonu ise bir alkali çözelti ile yapılmıştır. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ kompleksini adsorplayan reçinenin seçiciliği diğer genel anyonlara oranla oldukça yüksektir. Bunun en önemli nedeni siyanür komplekslerindeki statik yüklerin oldukça yüksek olmasındır. Toksik olmayan demir siyanür içeren atıksuyun rejenerasyonu önemli olup diğer siyanrlere oranla daha kolay uzaklaştırılır (Avery and Fries, 1979). Bu prosesin kullanılmasında karşılaşılan en önemli problemlerden bir diğeri ise, anyon değiştirici kolonun rejenerasyon işlemindeki zorluktur. Yıkama sularında serbest siyanrlere ilave olarak bulunan $\text{Zn}[\text{CN}]^{2-}$ ve $\text{Cu}[\text{CN}]^{3-}$ gibi metal siyanür kompleksleri, anyon değiştiriciler üzerinde iyi bir şekilde tutunduklarından dolayı rejenerasyon işlemi sırasında genellikle yer değiştirme problemleri ile karşılaşılmaktadır. İyon değiştirme prosesleri, rejenerasyon probleminin yanısıra atıksudaki siyanürün iyon değiştirici reçinelerin yapısının bozması sebebiyle genellikle tercih edilmezler. Diğer taraftan çıkış sularında elde edilen 6-15 mg CN^- /L ’lik yüksek çıkış konsantrasyonları elde edilmesinin yanında reçinelerin rejenerasyonu sırasında toksik HCN gazı oluşunu tehlikesi de mevcuttur(Patterson, 1985).

2.3.3.1.13. Elektrokimyasal proseslerle siyanür giderimi

Atıksulardaki birçok tehlikeli ve toksik bileşiğin yükseltgenme-indirgenme(redoks) reaksiyonları ile kimyasal olarak arıtımıyla, çevreye zararsız veya daha az zarar verecek bileşiklere dnştrlmesi mümkündür. Atıksularda bulunan yüksek dayanıklılığa sahip siyanür bileşiklerinin; farklı elektrolitik, yüksek sıcaklık ve basınç şartlarında giderimini esas alan kombine bir prosestir. Proses mekanizması; atıksulardaki organik ve inorganik maddelerin, oksitleyici reaktifler de kullanmak

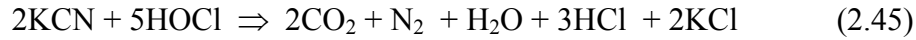
suretiyle çözeltide potansiyel farkı oluşturarak arıtımı esasına dayanır (Şengül, 1991; Cheremisinoff, 1995). Siyanür içeren atıksuların elektrokimyasal arıtımında iki metod kullanılmaktadır. Bunlardan ilkinde; atıksuya NaCl ilave edilerek elektroliz ile hipoklorit oluşur. Serbest hipoklorit sayesinde siyanür elektrokimyasal olarak oksitlenmektedir. Bu yöntem özellikle 500 mg/L 'den daha düşük siyanür içeren atıksuların arıtımı için uygun olup, aşağıdaki reaksiyonlara göre siyanürün elektrokimyasal oksitasyonu gerçekleşmektedir (El-Ghaoui *et al.*, 1982).



Ana çözeltide ise aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelmektedir:

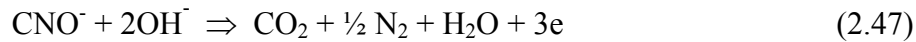
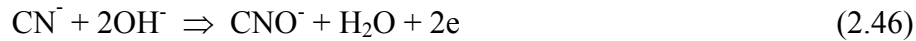


KCN olması halinde toplam reaksiyon aşağıdaki şekilde yazılır:

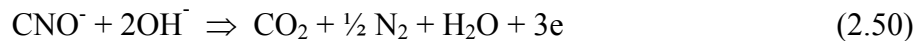


Elektrokimyasal arıtmada kullanılan ikinci metod ise genellikle 1000 mg/L' den daha yüksek siyanür iyonu içeren atıksuların doğrudan anodik oksidasyonudur. Anodik oksidasyon neticesinde siyanid iyonu(CN^-) siyanat iyonuna(CNO^-) oksidasyonu sonucu pH 'ya bağlı olarak CO_2 , N_2 , NH_4^+ , CO_3^{2-} ve okzalot iyonlarına dönüşmektedir (Öğütveren, *et al.*, 1999). Bu durumda oluşan reaksiyonlar aşağıdaki şekilde yazılabilir:

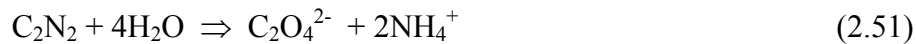
Kuvvetli alkali çözeltelerde(pH 12.0) aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelmektedir:



Nötr ve Zayıf alkali çözeltelerde ise(pH 7.0-11.7) aşağıdaki reaksiyonlar oluşur:



Zayıf asidik çözeltelerde (pH 5.2-6.8) ise meydana gelen reaksiyonlar:



Proses, yüksek seviyelerde siyanür içeren atıksulardan siyanür gideriminde başarıyla kullanılabilmekte olup birkaç yüz mg/L 'nin altındaki siyanür

konsantrasyonlarında ekonomik olmamaktadır. Arıtımda genellikle basit elektrolitik tanklar kullanılır ve en iyi siyanür giderim verimi, kataliz olarak NaCl kullanıldığı zaman elde edilir. Tipik işletme şartları, 200 °C 'den yüksek sıcaklıklarda ve birkaç gün süreyle elektroliz işleminin gerçekleştirilmesi şeklindedir (Patterson, 1985; Cheremisinoff, 1995).

Elektrokimyasal proste atıksudaki siyanür iyonları, önce siyanata sonra da CO₂ ve NH₄⁺ 'e dönüştürülmekte, kısa devre oluşumu proses için sınırlayıcı faktör olmaktadır. Siyanür gideriminde daha fazla arıtım verimi amaçlandığında, çözeltinin elektrik akımını daha az iletmesi sebebiyle arıtma işlemi sırasında verim artışını engelleyici belli bir dirençle karşılaşmaktadır. Sonuç olarak elektrokimyasal proses, pratikte çok kullanılan bir arıtım teknolojisi değildir (Cheremisinoff, 1995). 450-500 °C 'de ve 620-825 psig (~40.8-54.3 atm) 'lik basınç aralığında 1-2 saat süreyle çalıştırılan bir hidroliz reaktöründe, reaksiyon ürünleri amonyak, amonyum hidroksit ve metal formları olmak üzere 40.000 mg CN⁻/L 'lik giriş atıksuyundaki siyanür konsantrasyonu, 1 mg CN⁻/L 'nin altına düşürülmüştür. Ancak, deşarj standartlarının sağlanabilmesi amacıyla prosesi takiben metal gideriminin yapılacağı yardımcı bir arıtma ünitesi düşünülmelidir (Cheremisinoff, 1995). Elektrokimyasal prosesin ardından flotasyon işleminin uygulandığı bir siyanür arıtıma düzeneğinde ise, giriş siyanür konsantrasyonu 50 mg CN⁻/L 'den 0.05 mg CN⁻/L 'ye indirilmiştir. Proste organik bileşikler koloidal Fe(OH)₃ üzerinde toplanarak uzaklaştırılırken, 30 dakika süre ile 5 A-30 V 'luk bir akım kullanılarak % 90-95 seviyelerindeki siyanür giderim veriminde enerji tüketimi 150 W/m³ atıksu olarak belirlenmiştir (Şengül, 1991). Grafit Rasching halkaları içeren bir bipolar damlatmalı kule tipi elektrokimyasal reaktör kullanılarak siyanür giderimi incelenmiştir. Başlangıç siyanür konsantrasyonu 1500-1000 mg/L arasında olması halinde, çıkış siyanür konsantrasyonunun 60-30 mg/L arasında değiştiği görülmüştür. Bu durumda enerji ihtiyacının 18.4-26.8 kWh/kg siyanid olduğu belirlenmiştir. Zamana bağlı olarak konsantrasyonun azalmasıyla siyanür giderim hızının düştüğü görülmüştür. Ayrıca kullanılan reaktör için kütle transfer katsayısı 10⁻³ m³/saat akış hızında 4.35 10⁻⁴ m/s olarak hesaplanmıştır (Öğütveren, *et al.*, 1999).

3. ELEKTROKİMYASAL ATIKSU ARITIM PROSESLERİ

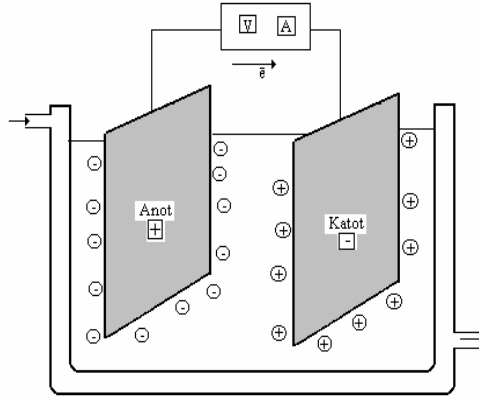
Bu çalışmanın esas konusunu oluşturan elektrokimyasal prosesin iyi bir şekilde tanımlanması gerekmektedir. Bundan dolayı aşağıda elektrokimyasal arıtım proseslerine girmeden önce temel prensipler açıklanmıştır:

3.1. Elektrokimyasal prosesin esasları

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

Tablo 3.1. Elektrokimyasal redoks reaksiyonları

Anot reaksiyonları	Katot reaksiyonları
•Anot elektron verir •Anotta yükseltgenme olur •Anotta çözünme olur ($\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$) •Anyonlar anotta toplanır •Anolit bölge oluşur •Anotta oksijen çıkışı gözlenir: $2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) \uparrow + 4\text{H}^+$ •Ortamda klorür iyonu var ise anotta klor çıkışı gözlenir: $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_{2(\text{g})} \uparrow$	•Katot elektron alır •Katotta indirgenme olur •Katotta birikme olur ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$) •Katyonlar katotta toplanır •Katolit bölge oluşur •Katotta hidrojen çıkışı gözlenir: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) \uparrow + 2\text{OH}^-$ •Ortamdaki çözünen gaz indirgenir: $\text{O}_{2(\text{g})} \uparrow + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$



Şekil 3.1. Bir elektrokimyasal hücrenin şematik görünümü

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

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

Enerji verimliliği: Elektrokimyasal prosesler klasik proseslere göre daha düşük sıcaklıklara ihtiyaç duymaktadırlar (termal yanma gibi). Düşük elektriksel akım dağılımları, voltaj düşmeleri ve yan reaksiyonlardan dolayı oluşan güç kayıplarını minimize etmek için uygun elektrot ve hücre dizaynları ile enerji verimleri artırılabilir. Böylece klasik sistemlere göre daha az enerji tüketimi ortaya çıkmış olacaktır.

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

Çevreye uyum: Elektrokimyasal proseslerde ana reaktif elektrottur. Proseste genellikle çok fazla ekstra reaktifler gerekmemektedir. İlave olarak bu proseslerin birçoğunun yüksek seçicilik özelliğinden dolayı ikincil ürünlerin oluşumu gözlenmemektedir.

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

3.1.1. Faraday Kanunu ve akım verimi

Elektrokimyasal proseslerde kullanılan temel kanun Faraday Kanunu ve akım verim eşitlikleridir. Bir elektrokimyasal hücrede geçen akımın miktarı q ve akım şiddeti I ile t zamanı arasındaki ilişki (Scott, 1995; Pletcher and Walsh, 1990);

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

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

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

şeklinde yazılır. Bu eşitlikte; n : çözünen metalin tesir değeri, F : Faraday sabiti ve 96485 C/mol değerine eşittir. Bu proseslerde her bir elektrotta bir veya birden fazla reaksiyon eşzamanlı olarak gerçekleşir. Bu reaksiyonlar akım verimi ile ilişkili olup, elektrokimyasal sistemin verimini ölçmedeki en önemli kriterdir. Bir elektrokimyasal sistemde; Faraday değerindeki kayıp veya akım verimi (CE) ile ifade edilirse; akım verimi yük geçişine bağlı olarak tanımlanır (Scott, 1995; Pletcher and Walsh, 1990):

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

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

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

şeklinde ifade edilir. (3.2) eşitliği (3.4) eşitliğinde yerine yazılırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir.

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

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

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

olacaktır. Elektrokimyasal proseste herhangi bir anda akım verimi, akıma bağlı olarak şeklinde ifade edilir.

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

3.2. Elektrokimyasal atıksu arıtım prosesleri

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

Elektrooksidasyon ve elektroflotasyon proseslerinde ortama karşı dayanıklı çözünmeyen inert metal veya metal alaşımlarından yapılmış elektrotlar (Ti/Sn, Ti/Ru, Pt/Ti/Ir, çelik gibi) kullanılmaktadır (Rajeshwar *et al.*, 1994; Szpyrkowicz *et al.*, 1995; Vlyssides *et al.*, 2001). EOx 'da elektrokimyasal olarak oluşan $\text{OH}^\bullet$ radikali ile organik maddelerin oksidasyonu olmaktadır. Elektroflotasyonda ise oksidasyondan ziyade çıkan gazlar (O_2 ve H_2) yardımıyla kirleticilerin reaktör yüzeyinde toplanarak ayrılması sağlanır. EC 'da ortamda çözünen metal elektrotlar (Al ve Fe gibi) kullanılmaktadır. Bu elektrotlardan çözünen metal iyonları ortam koşullarına göre metal-polimer

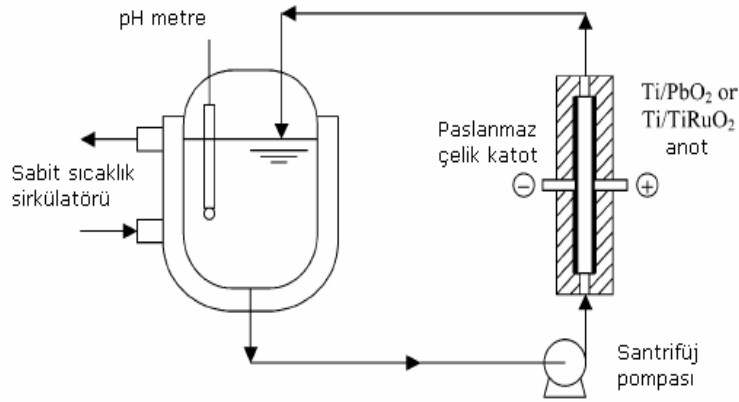
kompleksleri oluşturarak kirleticileri adsorplayarak koagüle olmaktadır. EC prosesinde kirleticilerin kısmen de EOx gerçekleşmez. EC ‘nun diğer proseslerden farkı ortamdan kirletici gideriminin oksidasyon, koagülasyon ve flotasyon olayları birlikte olabilmektedir. Ancak EC prosesinde kirleticilerin oksidasyonu pek açık olmayıp, ortam şartlarına bağlıdır.

3.2.1. Elektrooksidasyon (EOx) prosesi

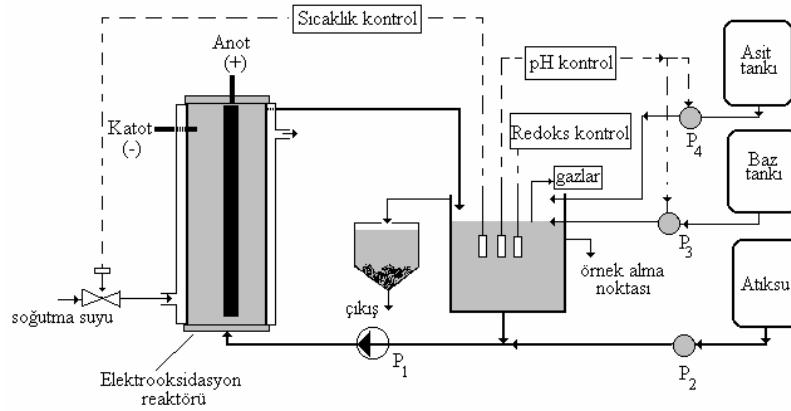
Çözünmeyen metal/metal oksit elektrotlar (Pt/Ti, Ti/Ru/Ir, Ni/Ti/Ga, çelik gibi) ile ortamdaki kirleticilerin okside olduğu proses elektrooksidasyon prosesi olarak bilinir. EOx ‘da en iyi sonuçların metal oksit anotlarla alındığı belirtilmiştir (Szpyrkowicz *et al.*, 1995; Rajeshwar *et al.*, 1994).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

Tablo 3.2 Bazı anot elektrotlarının renk ve KOI giderim sonuçları

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

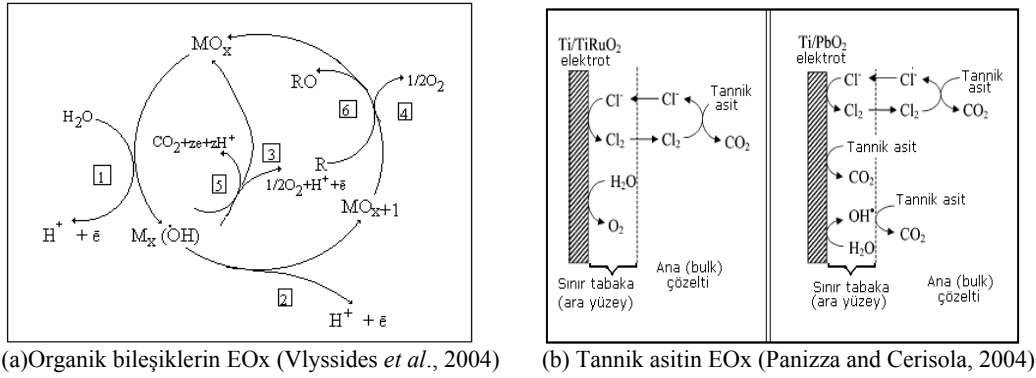


Şekil 3.2. Deri sanayi atıksularının EOx ile arıtımı (Panizza and Cerisola, 2004)



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

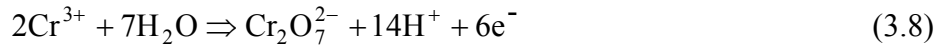
Elektrokimyasal dönüşüm, toksik biyolojik olarak parçalanamayan kirleticilerin biyolojik olarak parçalanabilir organik bileşiklere dönüştürülmesi olup, EOx 'dan sonra biyolojik arıtım gerekebilir. Elektrokimyasal ayrıştırmada ise CO₂ ve H₂O açığa çıkmaktadır. Bu durum Şekil 3.4 'den de görülmektedir.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



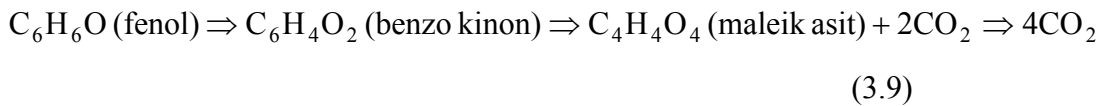
Şekil 3.4. Elektrokimyasal dönüşüm veya parçalanmanın şematik görünümü

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

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



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



İndirekt (dolaylı) oksidasyonda ise; ortamda bazı kimyasal maddeler bulunması veya dışarıdan sisteme ilave edilmesi halinde elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda oksitleyici ajanlar şeklinde (Cl_2 , ClO_2 , O_3 , $\text{O}^\cdot$, $\text{OH}^\cdot$, $\text{ClOH}^\cdot$, H_2O_2 , O_2 , H_2 , CO_2 gibi) türler oluşmaktadır. $\text{O}^\cdot$, $\text{OH}^\cdot$ ve $\text{ClOH}^\cdot$ yüksek oksitleyici özelliğe sahip radikaller olup, çok kısa ömürlüdürler. Bu radikaller tekrar Cl_2 , ClO_2 , O_3 , H_2O_2 ve O_2 oksitleyici türlere dönüşürler veya doğrudan (direkt) organik türleri okside ederler. Radikallerin oldukça

uzun ömürlü ve oksidasyon prosesindeki elektrotlardan belli bir uzaklıktaki alan içine difüzlendiği durumda (direkt veya doğrudan oksidasyon) radikallerin parçalanmasından birincil (Cl_2 ve O_2) ve ikincil (ClO_2 , O_3 , ve H_2O_2) oksitleyici bileşikler oluşmaktadır (Vlyssides *et al.*, 2000; Vlyssides and Israilides, 1997).

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

Bir çok araştırmacı asidik çözeltilerde; O_2 , serbest klor ve belki bir miktar O_3 , ve doğrudan oksidasyon prosesindeki klor oksitler gibi ikincil oksitleyiciler ortaya çıkmaktadır (Vlyssides *et al.*, 2000; Chen *et al.*, 2000). Orta alkali çözeltilerde ise klorür, klor gazına ve hipoklorit, klorür iyonuna iyonuna dönüşmektedir. Bunun yanısıra O_2 , bir miktar H_2O_2 ve belki O_3 oluşabilir. Oluşan bu reaksiyonlar aşağıda ifade edilmiştir:



Kuvvetli alkali çözeltilerde kararlı klorat anyonu, ClO_3^- oluşumundan dolayı klorür klor gazı ve klorür iyonlarına indirgenen bir çevrim söz konusudur. Bu yüzden EOX prosesinde düşük pH 'da klorürler serbest klorüre, yüksek pH 'da ise klorat iyonlarına indirgenmektedir. Yalnız orta alkali-nötr pH arasında serbest hidroksil radikallerin sürekli oluşumu, başlangıç konsantrasyonlarındaki klorürlerin kararlılıklarını muhafaza etmesini sağlamaktadır.

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

İki ucunda grafit anot ve katot elektrotların bulunduğu cam boru içine yerleştirilen grafit Raschig halkalarından ibaret iki kutuplu damlatmalı bir reaktörde anotik oksidasyonla Congo Red ve Xiron Blau 2RHD boya çözeltilerinden renk giderimi yapılmıştır. Congo Red başlangıç boya çözelti konsantrasyonu 10, 20 ve 30 mg/L olduğu durumlarda renk giderim verimi ve enerji tüketimi sırasıyla %92 (143 kWh/kg enerji tüketimi), %93 (75 kWh/kg), %94 (57 kWh/kg) gerçekleşmiştir. Xiron Blau 2RHD boya çözelti konsantrasyonu 20, 30 ve 40 mg/L için ise sırasıyla, %96 (67 kWh/kg enerji tüketimi), %97 (46 kWh/kg), %97 (31 kWh/kg) bulunmuştur (Öğütveren *et al.*, 1992).

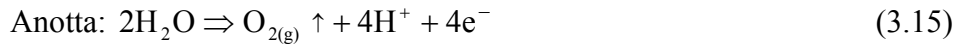
Yapılan birçok çalışmada, tekstil atıksu ve boya çözeltilerinden ortamda NaCl olmadığı durumda renk giderim veriminin düşük olduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan ortamda klor iyonlarının bulunmasının (NaCl 'den gelen Cl⁻ iyonları) anottan klor gazı açığa çıkmasına yol açtığı; ortam pH 'sına göre, pH 1.50 'de Cl₂, pH 4.0-7.0 arasında ise HOCl ve pH 10.0 'da OCl⁻ kirleticileri oksitleyici klor türleri ortaya çıkmaktadır. Buna göre bir EOx prosesinde, boyaların anotta yükseltgenmesi, çözeltide bulunan NaCl nedeniyle oluşan aktif klor bileşikleri ve ortamın pH değerine bağlı olarak anotta açığa çıkan oksijen ile renk gideriminin olduğu ifade edilmektedir (Chen *et al.*, 2000; Öğütveren *et al.*, 1992). Boyar maddeler için EOx prosesi incelendiğinde anotta boyar maddelerin yükseltgenmesi, tepkime süresine ve boyanın cinsine bağlı olduğu görülmüştür. Yapılan incelemelerde önce azo ürünlerinin yükseltgendiği ve azo sayısı arttıkça elektrokimyasal yükseltgenmenin daha etkin olduğu belirlenmiştir. Boyaların parçalanarak renksizleşmesi sonucu oluşan ürünlerin analizi tatmin edici olmadığı,

yükseltgenme basamağı mekanizması tam olarak açıklanamamıştır. Yükseltgenme hızının öncelikle kullanılan anot materyalinden etkilendiği ifade edilmiştir.

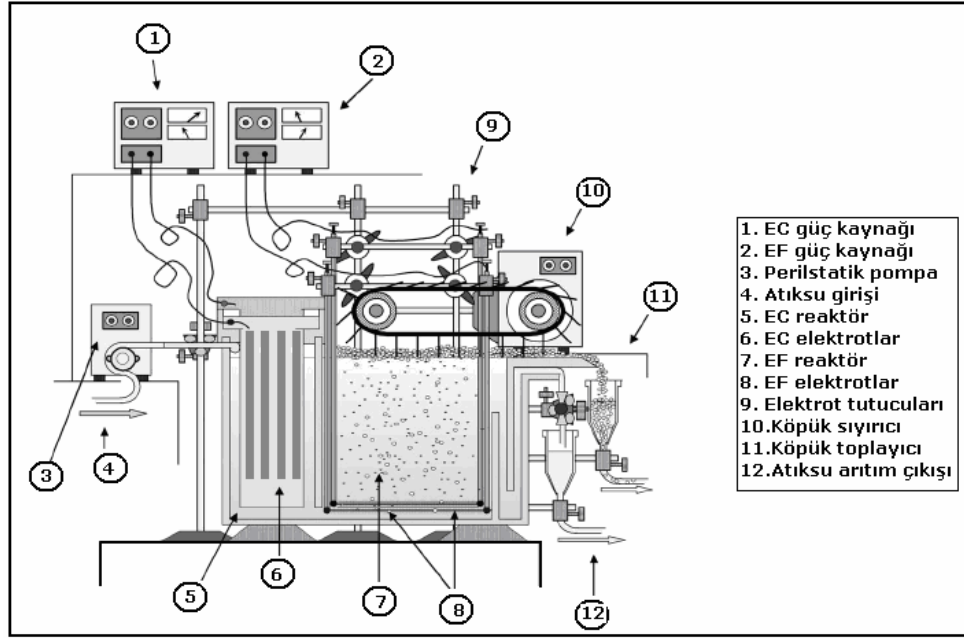
İdeal bir EOx prosesinde, arıtma veriminin yüksek, yeni teknolojilere uyumu açık olması ve en önemlisi arıtım sonucu oluşan ürünlerin hiçbirinin toksik olmaması gerekir. Kirleticilerin EOx 'dan oluşacak ikincil ürünlerin biyolojik ayrışabilirliğinin mümkün olmasının yanısıra uygun deşarj standartlarını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

3.2.2. Elektroflotasyon (EF) prosesi

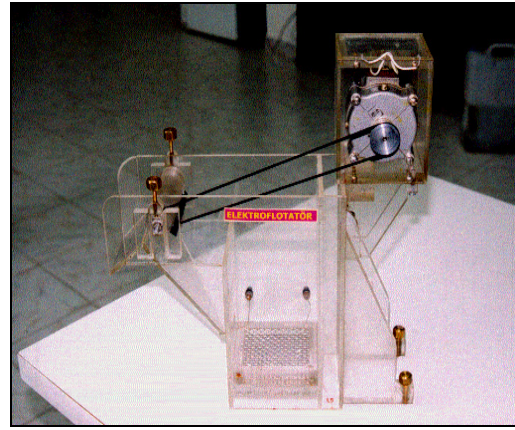
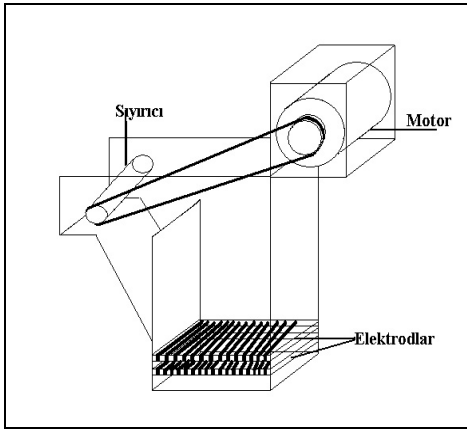
Atıksu arıtımında en fazla kullanılan elektrokimyasal arıtım proseslerinden bir diğeri elektroflotasyondur (Gao *et al.*, 2005; Fukui and Yuu, 1984). Elektroflotasyon, elektrolitik şartlara göre oluşan gaz kabarcıkları (H₂, O₂ gibi) tarafından kolloidal partiküllerin adsorplanarak su yüzeyine doğru hareket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



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



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



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

Su içindeki katı süspansiyonların, yağların, emülsiyonların ve kolloidal partikülerin ve diğer organik maddelerin ayrılması deşarj edilecek atık suyun BOI değerinin düşürülmesinde başlıca işlemdir. Flokülasyon kimyasallarının (Fe^{3+} gibi) eklenmesi veya hava flotasyonu genellikle çökelmeden daha hızlı bir ayırım sağlar. Flotasyon tekniği hidrofobik yüzeylerin oluşması veya varlığına bağlıdır ki, bunun için yüzey aktif maddeleri kullanılır. Bu maddeler, hava kabarcıkları ile temasta

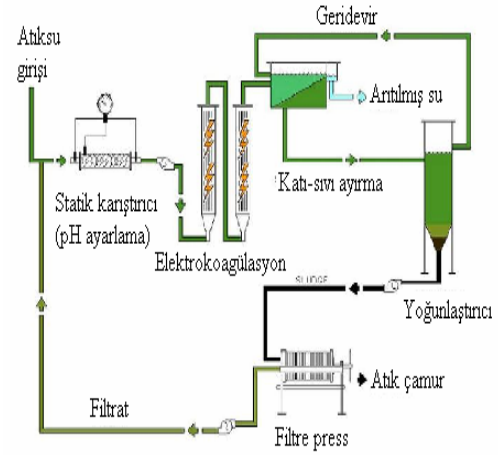
olan kirletici partiküllerin biraraya toplanmasına yardımcı olur. Partikül yoğunluğundaki değişim sonucu, disperse partiküller flokülatör yüzeyine yüzdürülerek köpük tabakasında kalması sağlanır. Bu tabaka daha sonra mekanik olarak sıyrılır. Flotasyondaki problem 20 μm 'den daha küçük boyuttaki partiküllerin gideriminde ortaya çıkar. Bu problem, çözünmüş hava flotasyonu (DAF) veya elektroflotasyon ile oluşturulan ince gaz kabarcıkları ile çözümlenebilir. EF, çözeltilerden çözünmüş hava flotasyonuna nazaran daha küçük boyuttaki partiküllerin (8-15 μm) ayrılmasını sağlamış olmaktadır. Elektroflotatöre uygulanan akım yoğunluğu değiştirilerek farklı boyutlarda gaz kabarcıkları oluşturulabilir, böylece daha büyük bir yüzey alanı oluşur ki, gaz kabarcıkların çarpışması ve biraraya gelme olasılığı artırılmış olunur. Bu durumda ayırma verimi ve etkinliği artırılır. EF hücrelerinde tercih edilen akım yoğunlukları genellikle 0.1-10 mA/cm^2 'dir. Hücre potansiyeli 10 V değerine çıktığında enerji tüketimi 0.2-0.4 kWh/m^3 aralığındadır. EF hücrelerinin kapasiteleri genelde yüksek olmayıp, maksimum arıtma oranı 150 m^3/h civarındadır (Pletcher and Walsh, 1990). EF; yağ-su emülsiyonları, metal kaplama atölyeleri, mandıra, konserve, yemek üretim, çiftlik, kağıt, lokanta, tekstil, boya, kimya, deri endüstri atıksularının arıtımında kullanılmaktadır. Gemi sintine ve güverte atıksularının arıtımında da kullanılmaktadır. Ayrıca; maden cevherleri ve atıklarından değerli metallerin eldesi ve geri kazanımı; deniz suyundan magnezyum eldesi, radyoaktif ve toksik metal atıksuların arıtımı, biyoteknolojide bir kısım maddelerin eldesi ve ayrılma işlemlerinde de kullanılmaktadır (Matis and Zouboulis 1995; Müller, 1992). Dispers Blue 56 boya çözeltisi ve tekstil boyama atıksularından EF ve EC işlemi aynı reaktörde gerçekleştirilmiş olup, 10 mA/cm^2 akım yoğunluğunda alüminyum elektrotlar kullanıldığında %93 'lük bir renk giderme verimi elde edilmiştir. Ayrı reaktörlerde tekstil atıksuyu için EF 'da 15 mA/cm^2 akım yoğunluğunda %85 'lik renk giderimi elde edilirken, elektroflotokoagülasyonda ise 10 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ise alüminyum elektrotlar kullanıldığında %94' lük bir giderme verimi elde edilmiştir (Öğütveren *et al.*, 1992).

3.2.3. Elektrokoagülasyon (EC) prosesi

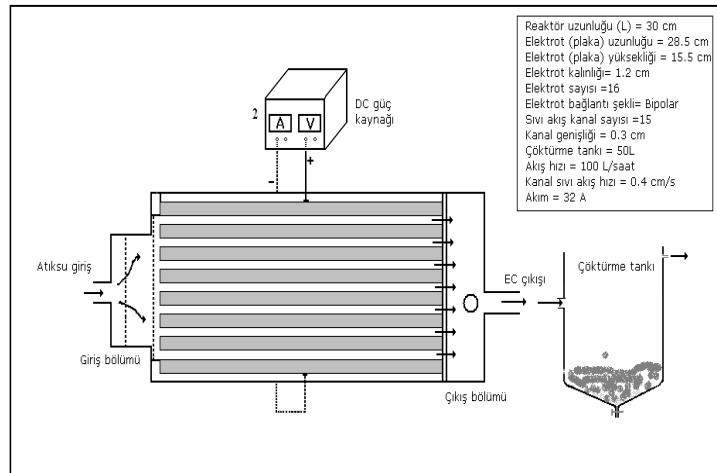
EC ile atıksu arıtımı ilk olarak 1889'da İngiltere'de önerilmiştir (Matteson *et al.*,1995). Daha sonra ABD 'de 1909 'da demir ve alüminyum elektrotlar kullanılarak

elektrokoagülasyon ile atıksuların arıtımı ile ilgili bir patent alınmıştır. Büyük ölçekte EC ile içme sularının arıtımı 1946 'da ABD 'de ilk olarak uygulanmıştır. Bu metotta alüminyum anotlar kullanılarak elektrokimyasal hidrolize ile alüminyum hidroksit flokları oluşturulur. Elektroliz ile oluşan flokların çökmesi veya sedimentasyonu hızlıdır. İçme sularından renk giderimi gerçekleştirilmiş olur. Aynı sistem ile demir elektrotlar kullanılarak 1956'da İngiltere 'de nehir suları arıtılmıştır. 1946 ve 1956 yıllarında yapılan iki araştırmada renk ve türbidite gideriminde yüksek kaliteye arıtılmış suyun elde edilmesi sonuçların ümit verici olduğunu göstermiştir. Kimyasal koagülasyon prosesi ile karşılaştırıldığında yüksek başlangıç yatırım maliyetinden dolayı o yıllarda pek kabul görmemiştir. Son zamanlarda, atıksu arıtım deşarj çıkışlarına getirilen sınırlamalardan dolayı EC yeniden gündeme gelmiştir. 1972 'de EC ile gıda endüstrisi atıksuları arıtılmıştır. Bu çalışmada; EC çözünmüş hava flotasyonu ile yapılan kimyasal dozlama ile karşılaştırılmıştır. Her iki proseste de flok oluşumu söz konusu olup, EC 'de daha hızlı yoğun bir floklaşma gözlenmektedir. EC 'deki düşünce kültürlerden mikroorganizmaların ve atıksudan çözünmüş maddeler ve protein giderimine uygulanmıştır (Matteson *et al.*, 1995). 1980 'de Rus bilim adamları atıksuların farklı metotlar ile arıtımını inceleyerek EC ile bu konudaki düşüncelere yeni bakış açıları getirmişler ve yağ-su karışımlarından yağı gidermişlerdir. Alüminyum elektrotlar kullanıldığında istenmeyen çökeltilerin oluşumu yukarıdaki çalışmaların ortak görüşüdür. EC esnasında meydana gelen çökeltiiler genellikle çok fazla metal hidroksit oluşumundan kaynaklanmaktadır. Bu hidroksitler çözünen elektrot malzemesinden ileri gelmektedir. Eğer alüminyum elektrotlar kullanılıyorsa, sonuçta oluşacak çökeltiiler çöp sahalarına boşaltılacaktır. EC'de bundan dolayı demir elektrotlar daha fazla tercih edilmektedir. Çünkü çöp deponi alanlarında ağır metal kirliliği ortaya çıkabilir. EC demir elektrot kullanması halinde Al elektrot kullanıldığı sistem kadar renk açısından bir şeffaflık sağlanamamaktadır. Çok az miktarda da olsa çözünmüş demir iyonları suda renk oluşumuna yol açmaktadır. EC proseslerinde genellikle doğru akım (DC) ve doğru akım güç sağlayıcıları kullanılmaktadır. 1980 'li yılların başında alternatif akım kullanan EC sistemleri üzerine çalışmaların yapıldığı görülmektedir. Özellikle maden endüstrisinde oluşan kömür partikülleri ve süspanse killerin stabilitesi yani kararlılığının kırılmasında alternatif akımlı EC sistemi kullanılmıştır (EPA, 1993).

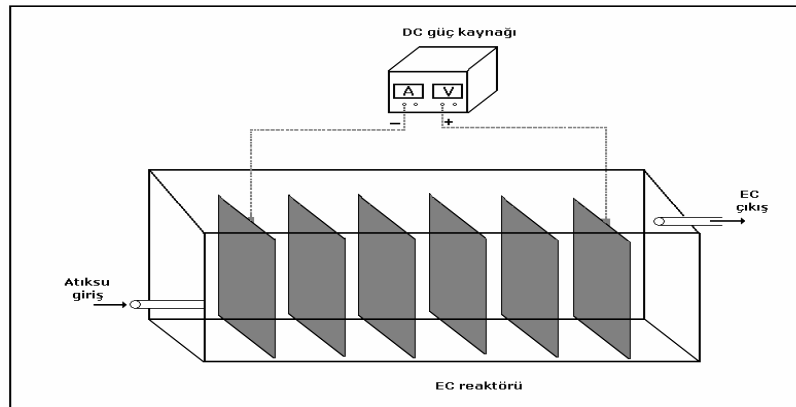
20. yüzyılda atıksuların arıtımında EC prosesinin kullanım düşüncesi sınırlı iken, özellikle son 20 yıl içerisinde popülaritesi ve etkinliği özellikle Avrupa ve Güney Amerika ülkelerinde kullanımının arttığını görmekteyiz. Kağıt ve kağıt hamuru endüstrisinde, maden ve metal proses endüstrisinde kullanılmıştır. Ayrıca gıda, yağ, boya, maden sanayi atıksuları, organik madde içeren sızıntı suları, lokanta, flor giderimi, tekstil, sentetik deterjan ve maden üretim işlemleri atıksularının arıtımında kullanılır. EC 'de anot olarak çözünen demir veya alüminyum elektrotlar kullanılması halinde bu elektrotlar çözünerek çözeltiye Al^{3+} ve Fe^{2+} , Fe^{3+} iyonları vermekte olup, bu iyonlar sudaki hidroksil iyonları ile birleşerek çok az çözünen $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$ gibi metal hidroksitler oluşturmaktadır. Elektrokoagülasyon anında oluşan metal hidroksit partiküllerinin adsorbsiyon özellikleri çok yüksektir. Yirminci yüzyılda atıksuların arıtımında EC prosesinin kullanım düşüncesi sınırlı iken, özellikle son 20 yıl içerisinde popülaritesi ve etkinliği özellikle Avrupa ve Güney Amerika ülkelerinde kullanımının arttığını görmekteyiz. Bununla birlikte son zamanlarda atıksulardaki kirleticilere getirilen kısıtlamalar nedeniyle EC 'nin kullanımına olan ilgi artmıştır (Mollah *et al.*, 2001). EC son 15 yılda gelişmiş ülkelerde endüstriyel atıksuların arıtımı için kullanılmaya başlandı (Scott, 1995). EC 'da alüminyum (Al) ve/veya demir (Fe) anot olarak kullanılır. Anot ve katotlarda oluşan hidroliz reaksiyonları tarafından alüminyum veya demir hidroksit flokları ortaya çıkar. Bu şekilde üretilen floklar hızla çökerek veya flotasyonla yüzeyde toplanarak atıksulardaki kirleticilerin giderimine neden olurlar. Bu arada EC yüksek ilk yatırım maliyeti, onun diğer arıtma teknolojileri kadar yaygın kullanımını engellemiştir. Bu ilgi EC 'nin bir çok su ve atıksu için basit ve verimli bir arıtma metodu olduğundan (Chen, 2004; Mollah *et al.*, 2001). EC 'da kullanılan bazı reaktörler ve prosesler Şekil 3.7, Şekil 3.8 ve Şekil 3.9 'de gösterilmiştir. Atıksu arıtım işlemlerine göre elektrokoagülasyon prosesinin avantaj ve dezavantajları ortaya konulmuş olup, bu durum sırasıyla Tablo 3.3 ve Tablo 3.4 'de özetlenmiştir (Mills, 2000; Mollah *et al.*, 2001; Chen, 2004). Ayrıca bazı endüstriyel atıksuların EC ile arıtım sonuçları Tablo 3.5 'de gösterilmiştir.



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



Şekil 3.8. Bir EC reaktörü ve özelliklerinin şematik görünümü



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

Tablo 3.3. Elektrokoagülasyonun avantajları

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

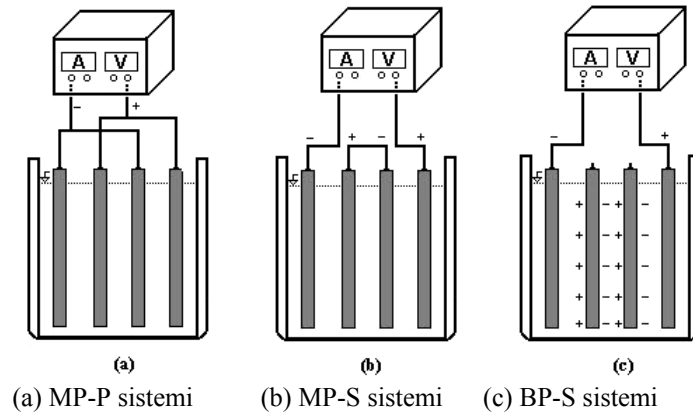
Tablo 3.4. Elektrokoagülasyonun dezavantajları

<u>EC dezavantajları:</u> • Çözünen ‘harcanan elektrot’ ların düzenli olarak yenilenmesi gerekmektedir. •Bazı yerlerde elektrik kullanımı pahalı olabilir. •Katot üzerinde geçirimsiz bir film tabakası oluşumu prosesin verimliliğini düşürebilir •Atıksu çözeltilerinin yüksek iletkenliğe sahip olması gerekir. •Bazı durumlarda jelatinli hidroksit çözünme yönüne meyledebilir.
--

3.2.3.1. Elektrokoagülasyonun teknolojisi

En basit bir EC reaktörü, bir elektrolit içine daldırılmış bir anot ve bir katottan oluşmaktadır. Çözünen anot ve katot elektrotlar bir güç kaynağına bağlanır. Bu durumda anotta oksidasyon olacağından anot materyali elektrokimyasal olarak çözünecektir. Bu arada katot ise pasivasyona maruz kalacaktır. Fakat bu durum atıksu arıtımı için uygun değildir; çünkü metal elektrotların yeterli miktarda çözünmesi için kullanılan

elektrotların geniş yüzey alanına sahip olmaları gerekmektedir. Anot ve katot elektrotlar paralel veya seri bağlanmak suretiyle tek kutuplu (monopolar) elektrokimyasal reaktörler oluşturulabilir. Çift anot ve katottan ibaret paralel bağlı bir monopolar elektrokoagülasyon reaktörü Şekil 3.10 'da görülmektedir (Bayramoğlu *et al.*, 2007; Eyvaz *et al.*, 2006; Ge *et al.*, 2002; Mameri *et al.*, 2001; Mameri *et al.*, 1998).



Şekil 3.10. EC prosesi elektrot bağlantı şekillerinin şematik görünümü

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

Tek kutuplu (monopolar) elektrotların seri bağlanması (MP-S) ile Şekil 3.10(b) 'de gösterilen EC reaktörü ortaya çıkmaktadır. Şekilden de görülebileceği gibi herbir tükenen veya çözünen anot elektrot çiftleri birbirine bağlanmaktadır. Diğer taraftan ise monopolar anot ve katot elektrotlar bir güç kaynağına bağlıdır. İçteki çözünen anot elektrotların en dıştaki monopolar anot veya katot elektrotlar ile bir bağlantısı

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

Tablo 3.5. Bazı endüstriyel atıksuların elektrokoagülasyon ile artım sonuçları

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

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

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

Bir diğer EC reaktöründe ise elektrotlar paralel çift kutuplu (bipolar) olarak (BP-S) bağlanmaktadır (Şekil 3.10(c)). Bir güç kaynağına bağlı monopolar anot ve katot elektrot arasına birbiri ile bağlantısı olmayan çözünen anot elektrotlar yerleştirilmiştir. Bu EC reaktör şekli, prosesin kullanım ve işletim kolaylığı amacıyla düzenlenmiştir. EC reaktöründeki sıvı çözeltiye elektririk akımı uygulandığında, ortadaki çözünen bağımsız anot elektrotların bir yüzü anot diğer yüzü katot gibi davranmaktadır (Mameri *et al.*, 2001; Mameri *et al.*, 1998). Böylece elektrokimyasal arıtım esnasında elektrotların pozitif tarafında anotik negatif tarafında ise katotik reaksiyonlar oluşacaktır. Çözünen elektrotların iyon oluşturduğu sistemde demir ve alüminyum gibi çözünen metal levhalar kullanılabilir. Ortama verilen bu iyonlar, yüklenmiş partikülleri nötralize ederek koagülasyon işleminin başlamasını sağlamaktadır. Elektrotlardan çözünen iyonlar; kimyasal reaksiyon ile çöktürme veya kolloidal maddelerle birleşip EF ile reaktör yüzeyine çıkan floklar oluşmaktadır. Ayrıca, elektriksel alandan dolayı sudaki kolloidal partiküller, yağlar veya diğer bileşiklerin ayrılması da sağlanmaktadır. EC 'da anot ve katot reaksiyonları ve ortamda oluşacak serbest radikal türleri, reaktör içindeki su ve bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirebilir. Tüm bu karmaşık elektrokoagülasyon işleminde kirleticiler atıksulardan uzaklaştırılarak arıtım yapılmış olunur.

3.2.3.2. Elektrokoagülasyonun teorisi

EC 'da anot olarak çözünen demir veya alüminyum elektrotlar kullanılması halinde bu elektrotlar çözünerek çözeltiye Al^{3+} ve Fe^{2+} , Fe^{3+} iyonları vermekte olup, bu iyonlar sudaki hidroksil iyonları ile birleşerek çok az çözünen $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$ gibi metal hidroksitler oluşturmaktadır. EC anında oluşan metal hidroksit partiküllerinin adsorpsiyon özellikleri çok yüksektir. Çözelti sistemlerinin elektrokimyasal proses mekanizması oldukça kompleksdir. Prosesde genellikle EC, EF ve EOx olmak üzere üç önemli mekanizmanın birlikte meydana geldiğine inanılmaktadır (Moreno-Casillas *et al.*, 2007; Canizares *et al.*, 2006; Canizares *et al.*, 2005; Holt *et al.*,

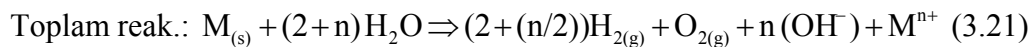
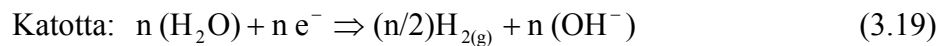
2002; Gürses *et al.*, 2002; Jianga *et al.*, 2002). Elektrokimyasal proseste anotta yükseltgenme, kattotta ise indirgenme olacaktır. EC prosesinde genellikle ard arda üç aşamanın olduğu kabul edilmektedir (Şekil 3.11).

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

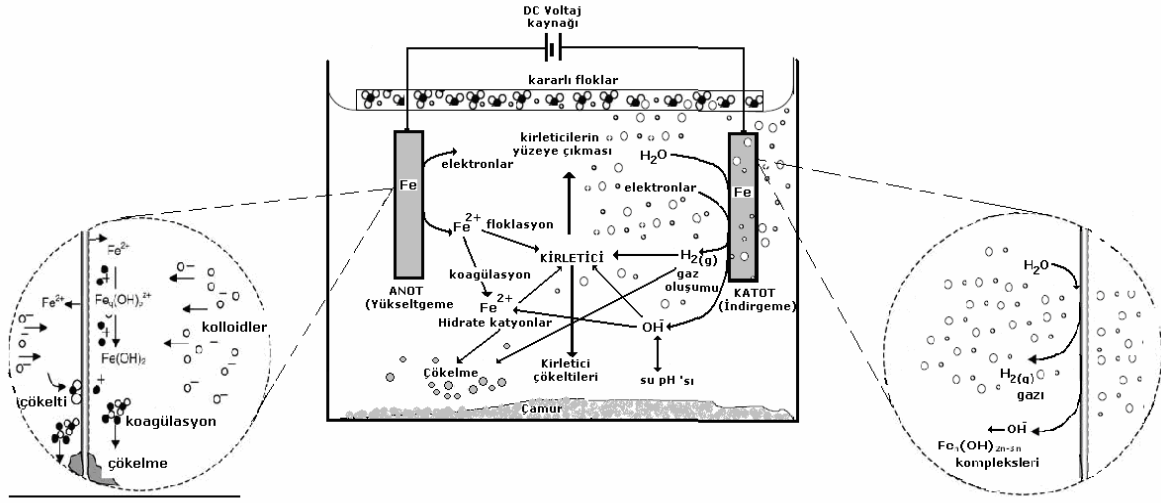
Kirleticilerin destabilizasyon mekanizması, partikül süspansiyonu ve emülsiyon kırılması aşağıdaki şekilde tanımlanır:

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

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



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



Şekil 3.11. Elektrokoagülasyonun oluşum mekanizması

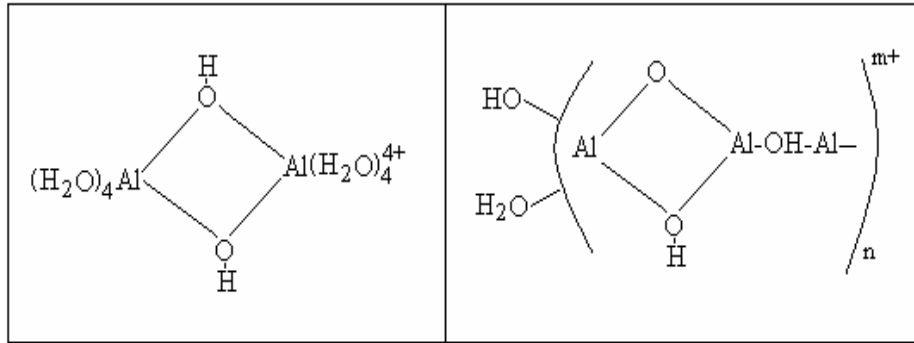
Eğer elektrotlar arası potansiyel oldukça yüksek ise atıksuda bulunan organik bileşikler Cl^- veya H_2O doğrudan oksidasyonu gibi anotta (3.18) ve (3.11) gibi ikincil reaksiyonlar gözlenecektir. pH 3.0-4.0 daha büyük değerlerinde ise bir dizi reaksiyonlarıyla (3.12) ve (3.13) reaksiyonları meydana gelmektedir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

Alüminyum elektrotlar ile EC: EC 'da çok sık kullanılan çözünen alüminyum elektrotların sulu ortamda oluşturacağı Al kompleksleri önemlidir. Sulu ortamda Al^{3+} 'nın oluşturduğu hidroksil kompleksleri ve bu komplekslerin oluşum sabitleri Şekil 3.12 'de verilmiştir. Tabloda gösterilen reaksiyonlardan da görüleceği gibi sudaki hidroksil iyonları elektrotlardan çözünmüş olan Al^{3+} iyonları ile birleşerek ortamın pH değerine göre komplekslerin oluşumuna yol açacaktır (Benefield *et al.*, 1982; Metcalf&Eddy, 1991). Alüminyum anodun elektrolitik çözeltideki ürünleri düşük pH da katyonik tek moleküllü Al^{3+} ve $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ gibi türlerdir ki bunlar uygun pH değerlerinde önce $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'e ve sonuçta aşağıdaki reaksiyonlara göre $\text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$ 'e polimerleşirler. pH 6.30 'da 0.03 mg/L minimum bir çözünürlüğe sahip olup, daha asitik ve bazik pH değerlerinde bu çözünürlük artmaktadır (Holt *et al.*, 2002). EC 'da Al elektrotlar kullanıldığında iki tür mekanizma olduğu ifade edilmektedir (Mollah *et al.*, 2001):

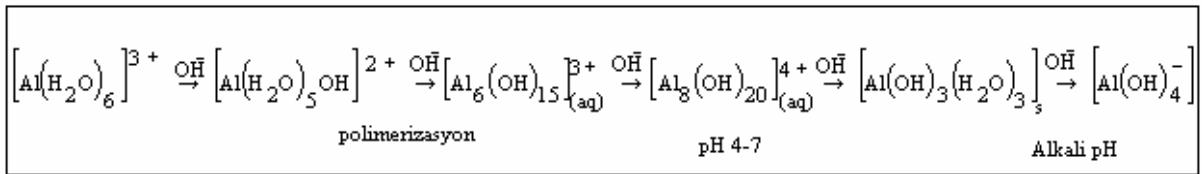
Tablo 3.6. Al elektrotlar kullanılması durumunda oluşan EC mekanizmaları

Anot ve katot reaksiyonları
Anot: $\text{Al}_{(s)} \Rightarrow \text{Al}_{(aq)}^{3+} + 3e^-$ $\text{Al}_{(aq)}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$ $n \text{Al}(\text{OH})_3 \Rightarrow \text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$
Katot: $6\text{H}^+ + 3e^- \Rightarrow 3\text{H}_{2(g)}$

Bununla birlikte sulu ortamın pH değerine bağlı olarak $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ve $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ gibi diğer iyonik türler sistemde mevcut olabilir. Örneğin, dimetrik ve polimerik Al^{3+} hidroksi komplekslerinin yapısı (39) nolu eşitlikte gösterilmiştir (Gürses *et al.*, 2002; Mollah *et al.*, 2001; Rebhun and Lurie, 1993).



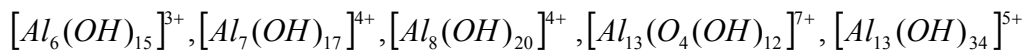
Şekil 3.12. Elektrokoagülasyonda oluşacak polimerik Al türleri

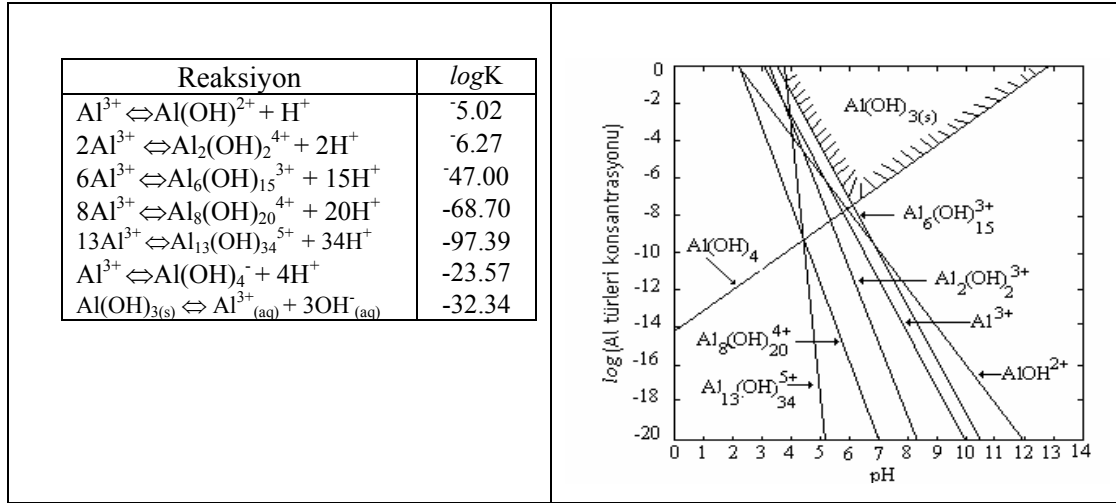


Oluşan polimerik Al türleri aşağıda verilmiştir:

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:





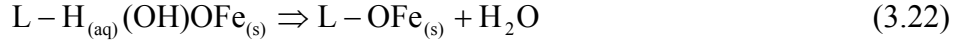
Şekil 3.13. Sulu ortamda oluşan alüminyum kompleksleri ve pH ilişkisi

Demir elektrotlar ile EC: Demir anodun elektrolitik çözeltideki ürünleri düşük pH da anyonik $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ gibi türlerdir ki bunlar uygun pH değerlerinde önce $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ 'e, sonuçta aşağıdaki mekanizmalardaki reaksiyonlara göre $\text{Fe}_n(\text{OH})_{2n-3n}$ 'e polimerleşirler. EC 'da Fe elektrotlar kullanıldığında iki tür mekanizma oluştuğu ifade edilmektedir (Mollah *et al.*, 2001):

Tablo 3.7. Fe elektrotlar kullanılması durumunda oluşan EC mekanizmaları

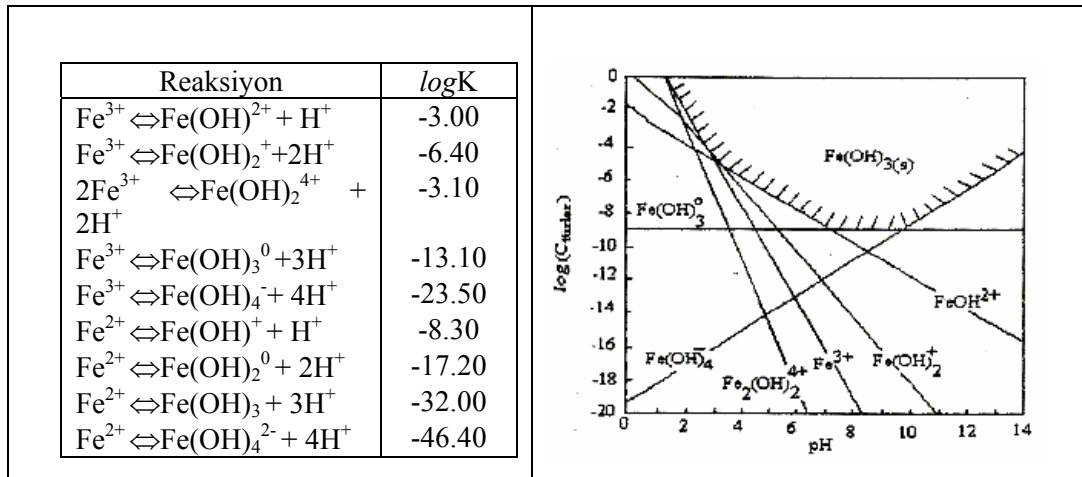
EC mekanizma	Anot ve katot reaksiyonları
Mekanizma 1.	Anot: $4\text{Fe}_{(\text{s})} \Rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + 8\text{e}^-$ $4\text{Fe}^{2+} + 10\text{H}_2\text{O} + \text{O}_{2(\text{g})} \Rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 8\text{H}^+$ Katot: $8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \Rightarrow 4\text{H}_{2(\text{g})}$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

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



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

Redoks reaksiyonu ile üretilen H_2 , flotasyon yoluyla, çözünmüş veya askıdaki maddeleri giderebilir. Fe^{3+} iyonları çözeltinin pH sına bağlı olarak hidrasyon geçirebilirler ve $Fe(OH)_3$ türleri asidik koşullar altında bulunurlar. Fe elektrotlar ile ilgili proses basamakları Tablo 3.6 'de gösterilmiştir. Alkali koşullar altında ayrıca $Fe(OH)_6^+$ ve $Fe(OH)_4^+$ iyonları da vardır. Hem anyonik hem de kationik türlerin çözünen anot olarak demir plaka/çubuk kullanarak EC 'nu oldukça kolay anlaşılır uygulamalardır. Polimerik Fe^{3+} ve Al^{3+} tarafından kompleks ve ağır metallerin adsorpsiyonu rapor edilmiştir. Fe^{3+} iyonlarının su arıtımında flokülasyon kimyasalı olarak avantajı alüminyuma göre toksik etkisinin olmamasıdır.



Şekil 3.14. Sulu ortamda Fe^{3+} ve Fe^{2+} oluşturduğu kompleksler ve pH ilişkisi

EC 'da çok sık kullanılan çözünen Fe elektrotların sulu ortamda oluşturacağı Fe-hidroksi kompleksleri önemlidir. $Fe(OH)^{2+}$, $[Fe(OH)_2]^+$, $[Fe(OH)_2]^{4+}$, $[Fe(OH)_4]^-$, $[Fe(H_2O)_2]^+$, $[Fe(H_2O)_5OH]^{2+}$, $[Fe(H_2O)_4(OH)_2]^+$, $[Fe(H_2O)_8(OH)_2]^{4+}$, $[Fe_2(H_2O)_6(OH)_4]^{2+}$, ve sonuçta ise; $Fe(OH)_3$ veya $Fe(OH)_2$ oluşacaktır. Sulu ortamda Fe^{3+} 'in oluşturduğu hidroksil kompleksleri ve bu komplekslerin oluşum sabitleri Şekil

3.14 'de verilmiştir (Benefield *et al.*, 1982; Metcalf&Eddy, 1991). Şekilden hidroksil iyonları elektrotlardan çözünmüş olan Fe^{3+} iyonları ile birleşerek ortamın pH değerine göre Fe-hidroksi komplekslerinin oluştuğu görülmektedir (Benefield *et al.*, 1982).

Tablo 3.8. EC prosesinde Fe elektrot kullanımı durumunda proses basamakları

EC Fe elektrot kullanımı durumunda proses basamakları	Anot	Katot
(a) Tek adımlı proses b) İki adımlı proses İlk olarak Fe^{2+} , daha sonra anot potansiyeline göre Fe^{3+} oksitlenir. İkinci adım anotta olacak, fakat sulu fazdaki diğer oksitleyicilerin varlığı ile oluşacaktır. Bu reaksiyon O_2 'nin varlığına bağlıdır.	$\text{Fe} \Rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- (E^0 = -0.04 \text{ V})$ $\text{Fe} \Rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- (E^0 = -0.44 \text{ V})$ $\text{Fe}^{2+} \Rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^- (E^0 = 0.77 \text{ V})$ $\text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^+ \Rightarrow 4\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$ (asidik çözelti)de) $\text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow 4\text{Fe}^{3+} + 4\text{OH}^-$ (bazik çözelti)de)	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{OH}^-$ (asidik çözelti)de) $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}$ (bazik çözelti)de) 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. $(\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \Rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3)$

3.2.3.3. EC üzerine elektrik yükünün etkisi

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

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

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

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

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

3.2.3.4. EC üzerine iletkenlik etkisi

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

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

Reaktif Red RB 133 tekstil boyasının EC çalışmalarında çözelti iletkenliğinin 250-2500 μ S/cm aralığındaki artışla birlikte renk giderme veriminde düşüş, 2500 μ S/cm 'nin üstündeki iletkenlik değerlerde bu düşüşün bir dengeye vardığı ve iletkenlik artışıyla elektrotlar arası potansiyelin düştüğü ifade edilmiştir (Can, 2002). İletkenlik 250 'den 4000 μ S/cm 'e artarken elektrotlar arası potansiyelin 31.9 'dan 3.4 V 'a azaldığı ve bunun sonucu anotik oksidasyonun azaldığı ve renk giderme veriminin düşmesine neden olduğu gözlenmiştir. İletkenlik artışıyla tekstil atıksularından renk ve organik bileşiklerin giderimin de elektrokimyasal oksidasyon önemli bir rol oynadığı

bilinmekte olup, EC prosesinde anotta kısmen elektrokimyasal oksidasyonun gerçekleştiği ifade edilmektedir (Scott, 1995; Lin and Peng, 1994).

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

3.2.3.5. EC üzerine akım yoğunluğunun etkisi

EC prosesinde sadece çözünen metal miktarı (koagülan miktarı) değil aynı zamanda EC 'nin arıtım verimini etkileyecek gaz kabarcıklarının (H₂) oluşum hızı, flokların boyut ve büyüklüğü de akım yoğunluğuna bağlıdır. Akım yoğunluğunun artması gaz kabarcıklarının (bubbles) yoğunluğunu artırır iken onların boyutunun azaltmasına neden olmakta; sonuçta yukarı doğru daha büyük akış ve kirleticilerin daha hızlı giderimi ve çamur flotasyonu gözlenmektedir (Khosla *et al.*, 1991) EC prosesinde anot elektrotların (Al veya Fe) çözünerek çözeltiye iyonların geçişi Faraday kanunu ile ifade edilir (Mollah *et al.*, 2004;):

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

Bu eşitlikte V: elektrolitik hücre veya EC reaktörü hacmi, F: Faraday sabiti (96485.3 Cloumb/mol $\cong$ 96500 C/mol), Z: anot metalin kimyasal ekivalent değeri veya

reaksiyonda transfer edilen elektron sayısı ($Z_{Al} = 3$; $Z_{Fe} = 2$), M: anot metalinin molekül ağırlığı ($M_{Fe} = 56$ g/mol, $M_{Al} = 27$ g/mol), t: EC süresi (s) ve C: elektrolitik hücre veya EC reaktöründeki çözünen metal (Fe veya Al) konsantrasyonudur.

Akım yoğunluğunun birimi aktif elektrot yüzey alanı başına (m^2 veya cm^2) uygulanan veya kullanılan Amper (A) veya miliamper (mA) olarak akımdır. Faraday kanununa göre Al anot elektrot tüketim hızı akım (uygulanan potansiyel) ve EC süresi ile doru orantılıdır. Bu eşitlikten akım yoğunluğu arttıkça çözünen anot miktarının artacağı ve yüksek akım yoğunluklarında önemli miktarda anot metalinin çözünerek bunun atıksudan giderilen kirleticileri miktarını artıracacağı açıktır. Sonuçta bir optimum akım yoğunluğu elde edilecektir. Belirli bir akım yoğunluğundan (optimum akım yoğunluğu) sonra atıksudan kirleticilerin giderim verimi çok fazla değişmeyecektir. EC prosesinde EC reaktöründeki atıksuyun veya çözeltinin ısınması gibi olumsuz etkilerin ortaya çıkmasını önlemenin yanı sıra aşırı O_2 oluşumundan kaçınmak için limit değerde bir akım yoğunluğu tavsiye edilir. Yüksek akım yoğunluklarında hızlı bir şekilde anot çözünerek çözeltiye alüminyum iyonları verecektir, ekivalent elektrot başına hesaplanan giderim veriminin azaldığı görülecektir. Flotasyon ile atıksudan $Al(OH)_3$ daha hızlı giderimi koagülan ve kirletici arasındaki olası çarpışmada bir azalmaya neden olacaktır (Holt *et al.*, 2002). Tavsiye edilen akım yoğunluğu $10-3000$ A/ m^2 ve düşük kirlilik yüküne sahip atıksularda Al dozajı $0.03-0.25$ g/L (yüksek KOI için 1 g/L) 'dir.

3.2.3.6. EC proste elektrot türünün ve polarizasyon etkileri

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

içinde çözünür organik bileşiklerin çözünen Fe iyonları arasında kompleks reaksiyonlarda renk oluşumuna neden olabilir. EC prosesinde açık elektrolitik devredeki Fe elektrotlar korozyona uğramaktadır.

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

3.2.3.7. EC proste elektrotlar arası mesafe

EC reaktöründeki atıksuyun ısınmasına neden olan elektrot aşırı potansiyeli ile birlikte ohmic direnci azaltmak için mümkün olduğunca elektrotlar arası mesafe az olmalıdır. Elektrot yüzeylerinin pürüzlülüğü EC reaktöründe oluşan askıdaki katı maddelerin elektrot kanallarını engelleyecek şekilde olmamalı, sonuçta minimum bir elektrotlar arası mesafe olması gerekir.

EC prosesi genellikle ortam (hava) sıcaklığında gerçekleştirilir. EC prosesinde gaz-sıvı arayüzey olaylarındaki değişim ve köpük oluşumun ile elektrot yüzeylerine yönelmesinden dolayı yüksek sıcaklık koşullarından kaçınmak gerekir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda büyük hidrojen kabarcıkları oluşur ve bu kabarcıkların sıvı yüzeyine çıkış hızları artar ve sonuçta prosesin elektroflotasyon etkisi azalır. EC reaktörlerinde sıcaklık geri devir veya atıksuyun sirkülasyonu ile birkaç dereceyle sınırlı Joule etkisinden dolayı artacaktır. Sıcaklık artışı EC prosesinde tüketilen elektrikli ve sıvı akış hızı ile değişir.

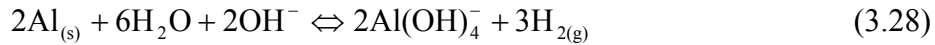
3.2.3.8. EC proste katotun çözünmesi ve akım verimliliği

EC prosesinde anot ve katot olarak Al ve Fe elektrotlar kullanılır. Faraday yasasına göre EC prosesinde anot olarak kullanılan elektrotların çözünmesi gerekir. Örneğin; EC prosesinde elektrot olarak Al elektrotlar kullanılır ise Faraday yasasına göre elektrolitik devreden 1 Faradaylık (1F) yük geçtiğinde bipolar EC reaktöründe her bir anotta 9 g Al çözünecektir ($M_{Al} = 27 \text{ g/mol}$ ve Al^{3+} için $Z = 3$). Akım verimliliği ise

Faraday yasasına göre gerçek elektrot tüketiminin teorik elektrot tüketimine oranıdır. Bununla ilgili eşitlikler (3.3)-(3.5) 'de verilmiştir. Elektrotların kullanım süresini belirlediğinden dolayı EC proses için önemlidir. Elektrokimyasal yan etkilerden dolayı gerçek elektrot tüketimi atıksu özellikleri ve işletme koşullarına bağlı olarak teorik değerden fazla veya az olabilir. (3.18) nolu reaksiyonlar elektrot tüketimini azaltma eğilimindedir. Diğer taraftan ise; elektrot olarak Al kullanılması durumunda anotların çevresindeki (3.13), (3.18) ve (3.26) reaksiyonları ve katotlarda $H_{2(g)}$ oluşumu çoğu zaman anot yüzeylerinde asidik ve katot yüzeylerinde ise bazik atıksu oluşturacaktır.



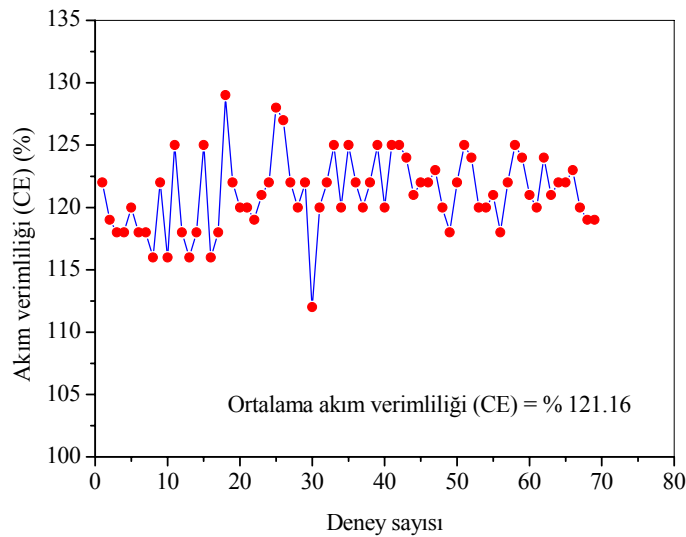
Bundan dolayı asidik anot yüzeylerinde (3.27) ve katot yüzeylerinde ise (3.28) reaksiyonları gerçekleşir ve sonuçta gerçek elektrot tüketimi teorik olarak tüketilecek olandan (Faraday yasasına göre) daha fazla olacaktır.



Bazı çalışmalarda ifade edildiği gibi katotta da çözünmenin meydana geldiği görülmüştür (Chen *et al.*, 2000; Picard *et al.*, 2000; Do and Chen, 1994; Lin and Peng, 1994). EC prosesinde elektrokimyasal proses mekanizmasıyla sadece anot çözünmesi gerektiğinden bu durumu açıklamak oldukça zordur. EC 'da meydana gelen reaksiyonlar ile suyun indirgenmesi esnasında oluşan hidroksil iyonlarının katot elektrotlar üzerinde bir kimyasal etki yapmaktadır. Bu durum Al elektrot olarak kullanıldığında yukarıda ifade edilen (3.28) reaksiyon oluşmaktadır. EC ile tekstil atıksularının arıtımında Al elektrotlar kullanılarak renk giderme ve tekstil atıksuyunun arıtılmasında katotlarında çözündüğü belirtilmiş olup; çözünmenin asidik ortamlarda çok az, pH 7.0-9.0 arası ortamlarda en fazla, $\geq$ pH 9.0 ortamlarda ise az olduğu görülmüştür (Lin and Peng, 1994). Bu durumun nedenleri; (a) asidik durumda çok az olması, katotta ki OH^- iyonlarının pH nötralizasyonunda kullanılması, (b) pH 7.0-9.0 arası ortamda en çok olması, katottaki OH^- iyonlarının pH nötralizasyonunda kullanılmaması, (c) $\geq$ pH 9.0 ortamda az olması, katottaki OH^- iyonlarının bir kısmının reaksiyonunda kullanılması şeklinde ifade edilmiştir.



Reaktif Red RB 133 tekstil boyasının EC çalışmalarında ortalama akım verimliliği % 121.16 olarak gerçekleştiği belirtilmiştir (Şekil 3.15). Bu çalışmada katotik çözünme anotik çözünmenin ortalama %60 kadar gerçekleştiği görülmüştür (Can, 2002). Katotik çözünmenin sebeplerinden biride katot yüzey alanı ve dolayısıyla katotik akım yoğunluğudur. Bunun için gerçekleştirilen iki deneyde EC aynı akım uygulanmış birinci durumda anot ve katot elektrotların yüzey alanları eşit tutulmuş dolayısıyla anotik ve katotik akım yoğunlukları eşit tutulmuş ve sonuçta katotik çözünme anotik çözünmenin %46 sı kadar gerçekleşmiştir. İkinci durumda ise anot elektrotun yüzey alanı sabit tutulup katot elektrotun yüzey alanı %50 azaltılarak yarıya indirilmiş dolayısıyla katotik akım yoğunluğu 2 katına çıkmış ve katotik çözünme anotik çözünmenin %88 'i kadar gerçekleşmiştir.



Şekil 3.15. Reaktif Red RB 133 tekstil boyasının EC 'nının akım verimliliği

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

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

$$E_{\text{enerji}} (\text{kWh/kgKOl}) = \frac{U I t}{1000 V_{\text{atıksu}} (C_{\text{KOl}} R_{\text{KOl}})} \quad (3.30)$$

I: akım (A), U: hücre voltajı (V), t: elektroliz süresi (h), $V_{\text{atıksu}}$: reaktördeki atıksu hacmi (m^3), C_{KOl_0} : atıksuyun başlangıç KOI 'si (kg/m^3) ve R_{KOl} ise KOI giderim verimi (%) şeklinde tanımlanır.

$$R_{\text{KOl}} = \frac{(C_{\text{KOl}_0} - C_{\text{KOl}_t})}{C_{\text{KOl}_0}} \quad (3.31)$$

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

$$E_{\text{elektrot}} (\text{kgAl/kgKOl}) = \left(\frac{3600 M_{\text{Al}} I t \Phi_{\text{Al}}}{3F} \right) \left(\frac{I}{V_{\text{atıksu}} (C_{\text{KOl}_0} R_{\text{KOl}})} \right) \quad (3.32)$$

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

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

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

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

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

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

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

Burada Q: geçen elektiriksel yük (A. saniye), m_{Al} : çözülmüş Al ağırlığı, n_{H_2} : hidrojenin mol sayısı (mol), M_{Al} : Al molar ağırlığı, z: elektrot reaksiyonlarıyla ilgili elektronların sayısı yani; yukarıdaki anot ve katot reaksiyonlarından $Z_{\text{Al}} = 3$ ve $Z_{\text{H}_2} = 2$ 'dir. H_2 oluşum verimi atıksudaki askıda katı madde konsantrasyonundan daha az etkilenmektedir (Khemis et al., 2006). Akım verimi 1.6-2.2 arasında değişmekte fakat çok konsantre atıkların akım yoğunluğunun pozitif etkisi hariç, işletme koşullarında fazla etkilenmediği belirtilmiştir. Anot ve katot reaksiyonlarına göre Al/ H_2 oranı ise 1.5

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

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



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

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

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

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

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

4. MATERİYAL VE METOD

4.1. Materyal

Bu çalışmada, nikel-siyanür (Ni-CN) kaplama durulama banyo atıksuları, siyanür içeren atıksular ve nikel içeren atıksuların elektrokoagülasyon (EC) prosesi ile arıtım çalışmaları yapılmıştır. EC prosesinde önemli olan bazı parametrelerin (akım yoğunluğu, atıksu pH değeri ve işletme süresi), bu atıksulardan siyanür (CN) ve nikel (Ni) giderim verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Bu çalışmalarda kullanılan atıksular sentetik olarak hazırlanmış olup, özellikleri aşağıda verilmiştir.

4.1.1. Kullanılan atıksular ve özellikleri

Bu çalışmada kullanılan atıksular aşağıdaki şekilde hazırlanmış olup, kullanılan atıksuların özellikleri Tablo 4.1 'de verilmiştir.

Ni-siyanür içeren atıksular: Bu atıksularda 261 mg CN^- /L siyanür ve 175 mg Ni^{2+} /L konsantrasyonu içermekte olup, çözeltiler sentetik olarak NaCN ve $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bileşikleri kullanılarak hazırlanmıştır.

Siyanür içeren atıksular: Bu atıksularda sadece siyanür bulunmakta olup, siyanür konsantrasyonu 261 mg CN^- /L ve NaCN kullanılarak hazırlanmıştır.

Nikel içeren atıksular: Bu atıksularda sadece nikel bulunmakta olup, nikel konsantrasyonu 175 Ni^{2+} /L ve $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak hazırlanmıştır.

Tablo 4.1. EC ile arıtmada kullanılan atıksuların özellikleri

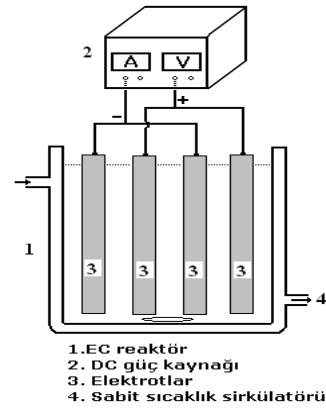
Özellik	Nikel-siyanür içeren atıksular	Siyanür içeren atıksular	Nikel içeren atıksular
pH	8.0	8.0	8.0
İletkenlik (ms/cm)	4.75	1.30	0.235
CN^- (mg/L)	261	261	-
Ni^{2+} (mg/L)	175	-	175
TOK (mg/L)	60	45	65
KOI (mg/L)	180	120	130

4.2. Metot

EC çalışmaları kesikli (Şekil.4.1) sisteminde gerçekleştirilmiş olup, kullanılan proses ve özellikleri ise Tablo 4.2 'de gösterilmiştir.

4.2.1. EC çalışmalarında kullanılan EC prosesi ve özellikleri

EC çalışmalarında plexiglass 'tan yapılmış 110x110x100 mm boyutlarında çift cidarlı EC reaktör kullanılmıştır. Reaktöre 45x53x3 mm boyutlarında 4 adet ve 143 cm² aktif yüzey alanına sahip Fe plaka tipi elektrotlar kullanılmıştır. Elektrotlar 20 mm aralıklarla yerleştirilmiş ve tamamen elektrolite batmış durumdadır. Reaktöre her çalışmada 850 mL atıksu konulmuştur. Ni-siyanür (Ni-CN), siyanür, ve nikel içeren atıksuların arıtımında EC reaktöründe elektrotlar monopolar paralel (MP-P) olarak bir güç kaynağına bağlanmıştır.



Şekil 4.1. Kesikli EC proses çalışmalarında kullanılan deney düzeneği

Tablo 4.2. EC çalışmalarında kullanılan prosesin özellikleri

Parametre	Özellikler
EC reaktör hacmi (L)	1
Reaktörde kullanılan atıksu hacmi (L)	0.65
Reaktör boyutları (mm)	110 x 110 x 100
Aktif elektrot yüzey alanı (m ²)	0.159
Kullanılan elektrot sayısı	4
Kullanılan anot sayısı	2
Kullanılan katot sayısı	2
Elektrotlar arası mesafe (mm)	11
Elektrot boyutları (mm)	50x53x3
Elektrot bağlantı şekli	MP-P
Kullanılan elektrot materyali	Fe
DC akım ölçüm aralığı (A)	0-18
DC voltaj ölçüm aralığı (V)	0-60

Akım ve voltaj kontrollü dijital bir güç kaynağı (Agillant 6675 model, 0-120 V ve 0-18A) ile sağlanmıştır. Reaktördeki atıksu ise bir manyetik karıştırıcı (Heidolp 3600) ile 300 rpm 'de karıştırılmıştır. Reaktördeki atıksuyun sıcaklığı, reaktör cidarlarında su sirkülasyonunu sağlayan bir termostad (Julabo,MP-BRUE/PU model) kullanılarak kontrol edilmiştir. Reaktöre yerleştirilen atıksu belirtilen proses koşullarında arıtıldıktan sonra alınan örnek numune filtre edilerek (Whatman 41 filtre kağıdı ile) gerekli analizler yapılmıştır. Reaktördeki atıksuyun tümü filtre edilerek oluşan çamur miktarı 105 °C 'de etüvde kurutularak hesaplanmıştır. EC çalışma esnasında ilgili akım yoğunluğuna karşılık gelen akım (Amper olarak) sisteme verilmiştir. Bu durumda DC güç kaynağından Voltaj değeri okunarak kaydedilmiştir. Elektrotlar ise reaktöre yerleştirilmeden önce her deney öncesi elektrotların yüzeyinde birikebilecek olan kalıntılar, 100 mL HCl çözeltisi (35 %) ve 200 mL hekzametilentetramin (CH₂)₆N₄) sulu çözeltisinin (2.80 %) karıştırılmasıyla elde edilen yıkama çözeltisi ile ortalama 1 dakika temizlenmiş ve saf su ile iyice yıkandıktan sonra kurutulmuştur (Do and Chen, 1994). Her bir EC deneyi sonunda anot ve katot elektrotları saf su ile yıkanarak tartılmıştır ve böylece elektrot tüketimleri saptanmıştır.

4.2.2. Kimyasal Analizler

Yapılan EC çalışmalarında kullanılan EC proseslerinde çalışma süresince siyanür (CN^-), nikel (Ni^{2+}), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOI), toplam organik karbon (TOK), pH, ve iletkenlik analiz ve ölçümleri yapılmış olup, kapsamlı bilgi aşağıda verilmiştir.

1.Siyanür analizi: Siyanür analizleri pridin-barbutirik asit kolorimetrik metotuna göre yapılmıştır (APHA, 1992). Bu metot ile siyanür analizinde siyanür analizinde 50 mL balon jojeye alınan atıksu numunesinin üzerine 20 mL (1N) NaOH çözeltisi, 4 mL fosfat tamponu ilave edilerek karıştırılır. Daha sonra ise üzerine 2 mL Kloramin-T ilave ederek karıştırılır ve üzerine 5 mL pridin-barbutirik çözeltisi ilave edilerek karıştırılarak saf su ile 50 mL 'ye tamamlanır. Daha önce hazırlanmış siyanür kalibrasyon eğrisine göre yukarıdaki işlemler izlenerek herbir numunedeki siyanür analiz edilir. 578 nm dalga boyunda ve 8 dak. içerisinde bir UV spektrofotometre (Perkin Elmer, Lamda 35) kullanılarak konsantrasyon belirlenir. Pridin-barbutirik asit reaktifi ilave edildiğinde renk açık kahverengi sarıdan pembeye dönüşür. Siyanür analizinde kullanılan çözeltiler aşağıda verilmiştir:

Seyreltik NaOH çözeltisi (1N): 1.6 g NaOH 1 L saf suda çözünür.

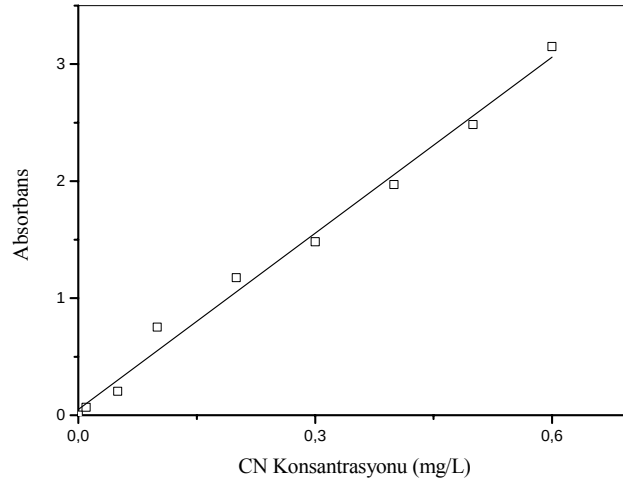
Fosfat tampon çözeltisi (3 N): 138 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1 L saf suda çözülerek hazırlanır ve etiketlenerek buzdolabında saklanır.

Kloramin-T çözeltisi: 1 g Kloramin-T 100 mL saf suda çözünür. Haftalık hazırlanır ve etiketlenerek buzdolabında saklanır.

Pridin-barbutirik asit çözeltisi: 250 mL lik balon joje içerisinde 15 g barbutirik asit konulur ve 75 mL primidin ilave edilir ve karıştırılır. 15 mL derişik HCl konulur ve 250 mL ye tamamlanır. Aylık hazırlanır ve etiketlenerek buzdolabında saklanır.

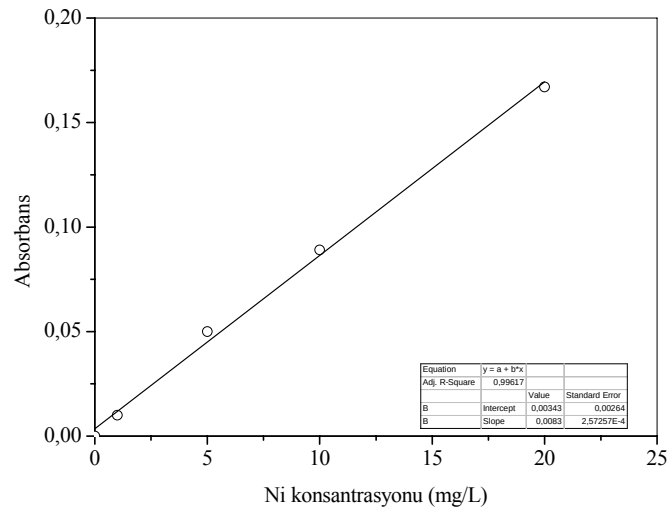
Stok ve standart siyanür çözeltisi: 1.6 g NaOH 1 L 'lik bir balonjojede az bir saf su ile çözünür ve daha sonra 2.51 g KCN ilave edilerek saf su ile litreye tamamlanır. Bu

çözeltinin 1 mL = 1 mgCN⁻ içermektedir. Bu stok siyanür çözeltisinden 0.01-0.8 mg CN/L arasında ilgili reaktifler ilave edilerek bir kalibrasyon eğrisi çıkarılmıştır. Elde edilen kalibrasyon eğrisi ise Şekil 4.2 ‘de verilmiştir.



Şekil 4.2. Siyanür analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi

2.Nikel analizi: Ni analizleri ise atomik absorpsiyon cihazı ile AAS (Perkin-Elmer 1100 Atomic Absorption spectrophotometer) cihazıyla belirlemiştir. Kalibrasyon eğrileri için elde edilen sonuçlar Şekil 4.3 ‘de verilmiştir.

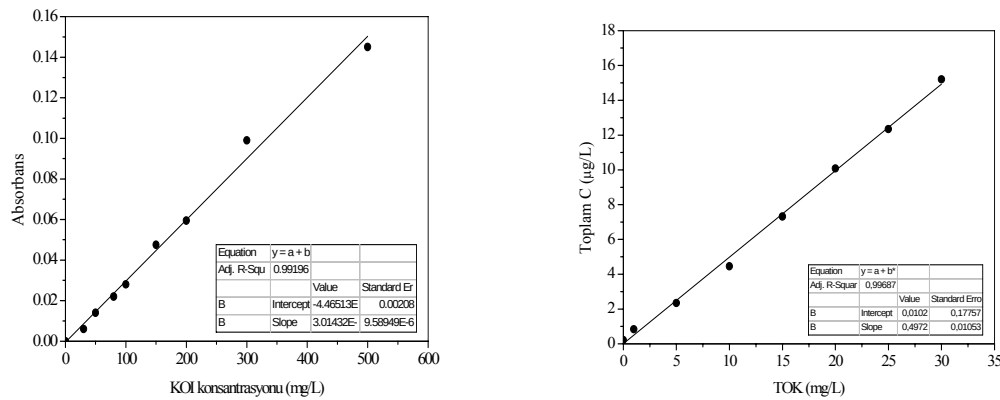


Şekil 4.3. Nikel analizi için kullanılan standart ölçüm eğrisi

3.Diğer analizler:KOI analizleri ‘‘Standard methods for examination of water and wastewater’’ ifade edilen kapalı reflux KOI analiz metotuna göre yapılmış (APHA, 1992) ve UV spektrofotometre (Perkin Emler Lamda 35) kullanılarak ölçülmüştür. KOI analiz metoduna göre hazırlanan potasyum hidrojen ftalat standart çözeltisinden (20-900 mg O₂/L KOI) bir kalibrasyon eğrisi hazırlanmış ve bu kalibrasyona göre atıksuların uygun bir şekilde seyreltilmesi ile KOI analizleri yapılmıştır (Şekil 4.4).

TOK ölçümleri ise, ‘‘Standard methods for examination of water and wastewater’’ göre yapılmıştır (APHA, 1992). Yüksek sıcaklıkta yakma ‘‘High-Temperature Combustion’’ metoduna göre 680 °C fırın sıcaklığı ve kuru hava kullanan bir TOK cihazı ile (Teledyne Tekmar Apollo 9000) ile yapılmıştır. TOK analizleri potasyum hidrojen ftalat (C₈H₅KO₄) standart çözeltisi kullanılarak hazırlanan kalibrasyon eğrisi ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.4).

pH ölçümleri Mettler Toledo marka MP 220 Model pH-metre ve iletkenlik ölçümleri ise Lutron Marka CD 4303 model iletkenlik cihazı ile ölçülmüştür



Şekil 4.4. KOI ve TOK konsantrasyonu ölçümü için kalibrasyon grafiği

4.2.3. Sonuçların hesaplanmasında kullanılan eşitlikler

Elde edilen deney sonuçları aşağıda verilen eşitliklere göre hesaplanmıştır. Gerekli sonuçlar ise bu çalışmanın Bölüm 5. Tartışma ve Sonuç kısmında sunulmuştur.

1.Akım yoğunluğu (AY):

$$AY = \frac{I}{A} \quad (4.1)$$

AY = Akım yoğunluğu (A/m²), **I** = Akım şiddeti (amper) , **A** = Aktif anot yüzey alanı (cm²)

2. Akım verimi (m): Anotta çökecek maddenin mol miktarı yani; elektrolizin Faraday kanunuyla hesaplanır.

$$m = \frac{I \cdot t}{n \cdot F_s} \quad (4.2)$$

I = Akım şiddeti (amper), **t** = zaman (saniye), **n** = iyon yükü (Fe için +2), **F_s** = Faraday sabiti (96485 C/mol)

3.Akım verimliliği (E_e):

$$E_e = \frac{M_A}{M_{ATe}} \quad (4.3)$$

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

M_{ATe}: Anot elektrottaki teorik çözünme miktarı (g), **M_A**: Anot elektrottaki çözünme miktarı (g), **MA**: Molekül ağırlığı (Fe için 55.84 g)

4.Toplam çözünen elektrot miktarı (M_T):

$$M_T = M_A + M_K \quad (4.5)$$

M_K : pratikte katot elektrottaki çözünme miktarı (g) ; **M_A** : anot elektrodta çözünme miktarı (g) ; **M_T**: toplam çözünen miktar (g)

5.Enerji tüketimi (E):

$$E = V \cdot I \cdot t \quad (4.6)$$

E : Harcanan elektrik enerjisini (Watt-saat; Wh), **V** : Volt, **I** = Akım şiddeti (amper), **t** =

Zaman (saat)

6.Faraday (F):

$$F = \frac{I \cdot t}{F_s \cdot v} \quad (4.7)$$

F = Faraday/m³ , **I**= Akım şiddeti (amper), **t** = Zaman (saniye) , **v** : Elektrolit yani atıksu hacmi (m³), **F_s** = Faraday sabiti (96485 C/mol).

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

EC prosesi ile atıksu arıtımında arıtım verimi üzerine etki edecek en önemli parametreler sisteme uygulacak olan akım veya voltaj (gerilim) ile ilişkili olan akım yoğunluğu (AY), atıksu pH değeri, işletme veya reaksiyon süresidir. Bu parametreler dışında atıksu içindeki kirleticilerin konsantrasyonu, türü, atıksuyun iletkenliği gibi parametrelerdir. Atıksu arıtımında kullanılan EC prosesinin çok kompleks bir proses olduğunu ve ayrıca metal kaplama atıksularının özelliklerini de dikkate alarak metal ve metal siyanür atıksularının arıtımında proses verimi üzerine etki edecek en önemli parametrelerin akım yoğunluğu, atıksu pH değeri ve işletme süresi olacağı açıktır. Bundan dolayıdır ki bu parametre etkileri dikkate alınarak Nikel-siyanür (Ni-CN), siyanür (CN) ve nikel (Ni) içeren atıksuların arıtımı üzerine bu üç parametre etkileri EC prosesi ile ayrı ayrı çalışılmış olup, sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

5.1. Nikel-siyanür (Ni-CN) içeren kaplama atıksularının EC

5.1.1. Ni-CN atıksularının EC' nu üzerine AY etkisi

EC prosesinde sisteme uygulanacak akım ve aktif elektrot yüzey alanı arasındaki ilişki akım yoğunluğu olarak bilinir. Sisteme uygulanan akım şiddetine bağlı olarak elektrotlardan çözünen (anot elektrotlar) metal miktarı arasında bir ilişki vardır. Akım yoğunluğu birim aktif elektrot yüzey alanına uygulanan akım miktarı (Amper veya mili Amper) olduğuna göre akım miktarının artması ile çözünen anot miktarının arttığı görülür. Diğer taraftan EC prosesinde elektrokimyasal çözünmenin (Faraday yasası) yanı sıra reaktördeki proses kimyasına bağlı olarak katotik çözünme de gözlenebilir. Bunun olduğunun en önemli kanıtı ise akım verimliliğinden belirlenir. Faraday yasası 'na göre akım yoğunluğu ile ilişkili olarak sadece anot çözünmesi gerekir. Fakat katotların da çözünmesi ile akım verimliliği %100 'ün üzerinde olması katotların da çözüldüğünü göstermektedir. Normal koşullarda yukarda açıkladığımız gibi anot elektrotlarda metal çözünmesi (Fe) ve katot elektrotlarda ise $H_{2(g)}$ çıkışı gözlenecektir. Anot elektrotlardan çözünen metal miktarı (koagülan miktarı) değil aynı zamanda EC 'nin arıtım verimini etkileyecek gaz

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

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

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

Akım yoğunluğunun birimi aktif elektrot yüzey alanı başına (m^2 veya cm^2) uygulanan veya kullanılan Amper (A) veya miliamper (mA) olarak akımdır. Faraday kanununa göre Al anot elektrot tüketim hızı akım (uygulanan potansiyel) ve EC süresi ile doğru orantılıdır. Bu eşitlikten akım yoğunluğu arttıkça çözünen anot miktarının artacağı ve yüksek akım yoğunluklarında önemli miktarda anot metalinin çözünerek bunun atıksudan giderilen kirleticileri miktarını artıracacağı açıktır. Sonuçta bir optimum akım yoğunluğu elde edilecektir. Belirli bir akım yoğunluğundan (optimum akım yoğunluğu) sonra atıksudan kirleticilerin giderim verimi çok fazla değişmeyecektir. EC prosesinde EC reaktöründeki atıksuyun veya çözeltinin ısınması gibi olumsuz etkilerin ortaya çıkmasını önlemenin yanı sıra aşırı O_2 oluşumundan kaçınmak için limit değerinde bir akım yoğunluğu tavsiye edilir. Yüksek akım yoğunluklarında hızlı bir şekilde anot çözünerek çözeltiye bu çalışmada olduğu gibi Fe iyonları verecektir, ekivalent elektrot başına hesaplanan giderim veriminin azaldığı görülecektir. Flotasyon ile atıksudan $Fe(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$ daha hızlı giderimi koagülan ve kirletici arasındaki olası çarpışmada bir azalmaya neden olacaktır (Holt *et al.*, 2002). Tavsiye edilen akım yoğunluğu $10-3000 A/m^2$ 'dır. Nikel-siyanür içeren atıksuların EC prosesi üzerine akım yoğunluğunun etkisi $10-60 A/m^2$ arasında işletme süresine bağlı olarak ayrı ayrı incelenmiş olup, her bir akım yoğunluğu için elde edilen sonuçlar Tablo 5.1(a-c) 'de gösterilmiştir. Ayrıca elde edilen

sonuçlardan işletme süresine bağlı olarak farklı akım yoğunluklarında çıkış ve yüzde CN giderimleri Şekil 5.1 ve çıkış Ni ve yüzde giderim verimleri ise Şekil 5.2 ‘de verilmiştir.

Tablo 5.1(a).Ni-CN atıksularının EC üzerine AY etkisi (10 A/m²)

İşletme süresi (dak.)	5	10	15	20	30	40	60	80
AY (A/m ²)	10	10	10	10	10	10	10	10
Akım (A)	0.159	0.159	0.159	0.159	0.159	0.159	0.159	0.159
Voltaj (V)	1.43	1.52	1.51	1.52	1.57	1.55	1.48	1.57
EC giriş pH	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
Elektrot türü	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe
EC giriş siyanür, C _{o,CN} (mg/L)	260.5	260.5	260.5	260.5	260.5	260.5	260.5	260.5
EC giriş nikel, C _{o,Ni} (mg/L)	174.8	174.8	174.8	174.8	174.8	174.8	174.8	174.8
EC çıkış siyanür C _{CN} (mg/L)	259.1	220.7	202.30	151.72	146.79	22.82	13.25	1.49
EC çıkış nikel C _{Ni} (mg/L)	170	163.4	160.5	143.5	140.4	113.4	99.9	91.8
Yüzde siyanür giderim, R _{CN} (%)	0.5	15.2	22.3	41.75	43.6	91.23	94.91	99.42
Yüzde nikel giderim, R _{Ni} (%)	2.74	6.52	8.18	17.90	19.67	35.12	42.84	47.48
EC çıkış pH _{çıkış}	7.08	7.31	7.1	7.38	7.15	7.28	6.84	7.57
Faraday (F/m ³)	0.760	1.521	2.281	3.042	4.563	6.084	9.126	12.169
Enerji tüketimi (kWh/m ³)	0.0291	0.0619	0.0923	0.123	0.192	0.252	0.384	0.482
Çözünen anot miktarı (g)	0.014	0.0094	0.022	0.026	0.045	0.057	0.147	0.144
Çözünen katot miktarı (g)	0.0082	0.0019	0.0214	0.0029	0.0031	0.0026	0.015	0.0028
Toplam çözünen elektrot (g)	0.0224	0.0075	0.0443	0.0292	0.0483	0.0597	0.1628	0.1413
Toplam elektrot (kg/ m ³)	0.034	0.011	0.068	0.044	0.074	0.091	0.25	0.21
Oluşan çamur miktarı (g)	0.0565	0.0048	0.0908	0.0319	0.213	0.253	0.363	0.493
Oluşan çamur miktarı (kg/m ³)	0.0869	0.0073	0.139	0.049	0.327	0.390	0.558	0.759
Elektrot maliyeti (\$/ m ³)	0.0103	0.0034	0.020	0.013	0.022	0.027	0.075	0.065
Enerji maliyeti (\$/m ³)	0.0026	0.0055	0.0083	0.0111	0.017	0.022	0.034	0.043
Toplam işletme maliyeti (\$/m ³)	0.037	0.034	0.0537	0.0496	0.0645	0.075	0.134	0.133

Ni-siyanür içeren atıksuların EC prosesi ile arıtımında en önemli parametrelerden biri olan akım yoğunluğunun etkisi incelenmiş olup, elde edilen tüm veriler Tablo 5.1(a-c)’ de verilmiştir. Nikel-siyanür (Ni-CN) içeren kaplama sularını arıtmak için 10-60 A/m² aralığında çeşitli akım yoğunlukları ve farklı zamanlarda uygulanmıştır. Yukarıdaki tablolardan da anlaşılabacağı gibi işletme süresi artışına bağlı olarak akım yoğunluğu artışı ile CN ve Ni giderim verimlerinin arttığı görülmektedir. Akım yoğunluğu 10 A/m², 40 ve 60 dak. işletme sürelerinde CN giderimi sırasıyla %91.23 (22.82 mg/L) ve %94.91 (13.25 mg/L) CN giderimi elde edilmiştir. Diğer bir akım yoğunluğu 30 A/m² ‘de ise 40 ve 60 dakika işletme süresinde sırasıyla %98.9 (3.07 mg/L), %99.14 (2.24 mg/L) iken, 60A/m² akım yoğunluğunda ve aynı işletme sürelerinde %99.6 (1.046 mg/L) ve %99.78 (0.56

mg/L) CN giderim verimi elde edilmiştir (Şekil 5.1). %90 'nın üzerinde bir CN giderim verimi elde etmek için 10, 30 ve 60 A/m² akım yoğunluklarında işletme süresinin yaklaşık 40, 15 ve 10 dak. olduğu saptanmıştır. Bu sonuçlara göre akım yoğunluğu arttıkça hem CN giderim verimi artmakta hem de CN giderim verimine bağlı olarak işletme süresinin azaldığı görülmüştür (Şekil 5.1).

Bu durum akım yoğunluğu arttıkça elektrokimyasal prosese göre Faraday yasası gereğince çözünen anot miktarının arttığı ve sonuçta daha fazla demir hidroksil komplekslerinin oluştuğunu göstermektedir. Oluşan demir hidroksil kompleksleri proses süresince katot reaksiyonları neticesinde hidroksil iyonlarının (OH⁻) artışına neden olacaktır. Oluşan hidroksil iyonları akım yoğunluğunun ve işletme süresinin artışı ile anottan çözünen demir iyonlarıyla daha fazla kompleks oluşturacağını göstermektedir.

Tablo 5.1 (b). Ni-CN atıksularının EC üzerine AY etkisi (30A/m²)

İşletme süresi (dak.)	5	10	15	20	30	40	60	100
AY (A/m ²)	30	30	30	30	30	30	30	30
Akım (A)	0.477	0.477	0.477	0.477	0.477	0.477	0.477	0.477
Voltaaj (V)	3.17	3.30	3.15	3.09	3.15	3.15	3.22	3.19
EC giriş pH	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
Elektrot türü	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe
EC giriş siyanür, C _{o, CN} (mg/L)	260.5	260.5	260.5	260.5	260.5	260.5	260.5	260.5
EC giriş nikel C _{o, Ni} (mg/L)	174.8	174.8	174.8	174.8	174.8	174.8	174.8	174.8
EC çıkış siyanür C _{o, CN} (mg/L)	189.5	160.9	9.25	16.08	7.67	3.07	2.24	0.40
EC çıkış nikel C _{o, Ni} (mg/L)	156.8	153.2	131.6	113	102.1	96.4	91.3	43
Yüzde siyanür giderim, R _{CN} (%)	27.2	38	93.8	96.4	97.05	98.82	99.14	99.84
Yüzde nikel giderim, R _{Ni} (%)	10.2	12.35	24.71	35.3	41.5	44.85	47.7	75.4
EC çıkış pH _{çıkış}	7.16	7.24	6.86	7.00	7.40	11.14	10.63	12.93
Faraday (F/m ³)	2.281	4.563	6.845	9.126	13.630	18.253	27.380	45.634
Enerji tüketimi (kWh/m ³)	0,193	0,403	0,577	0.755	1.155	1.541	2.362	0.0025
Çözünen anot miktarı (g)	1.948	0.0675	0.116	0.1291	0.1727	0.013	0.655	3.901
Çözünen katot miktarı (g)	0	0.001	0.0089	0.0049	0.0029	0.2803	0	1.9658
Toplam çözünen elektrot (g)	1.948	0.0685	0.124	0.134	0.175	0.293	0.655	0
Toplam çözünen elektrot (kg/ m ³)	0.09	0,1053	0.1921	0.2061	0.2701	0.4512	1.0087	1.9658
Oluşan çamur miktarı (g)	0.0924	0.2229	0.2957	0.4706	0.5374	0.7013	0.8059	3.0243
Oluşan çamur miktarı (kg/m ³)	0.142	0.342	0.454	0.724	0.826	1.078	1.239	1.2606
Elektrot maliyeti (\$/m ³)	0.899	0.0316	0.0576	0.0618	0.0810	0.135	0.302	1.949
Enerji maliyeti (\$/m ³)	0.0174	0.0363	0.0520	0.0680	0.104	0.138	0.212	0.907
Toplam işletme maliyeti (\$/m ³)	0.941	0.0929	0.134	0.154	0.210	0.299	0.540	0.651

Tablo 5.1 (c). Ni-CN atıksularının EC üzerine AY etkisi (60A/m²)

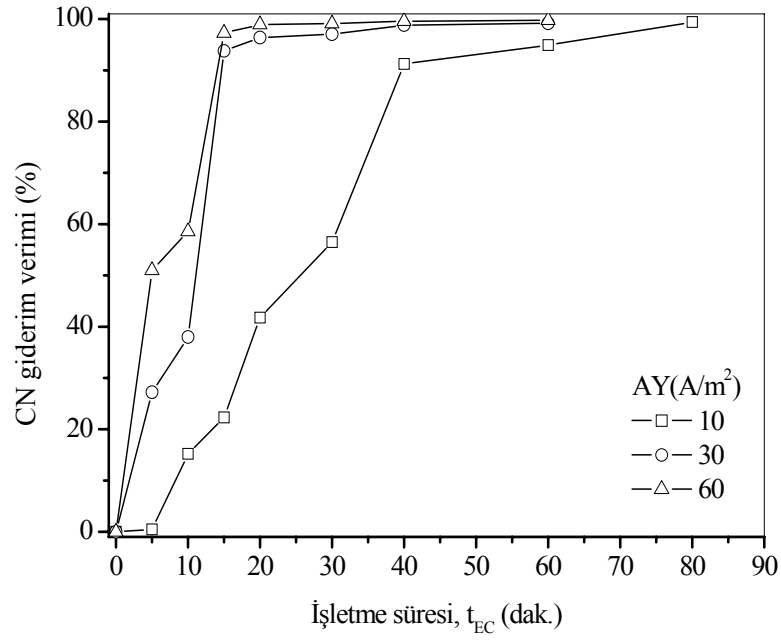
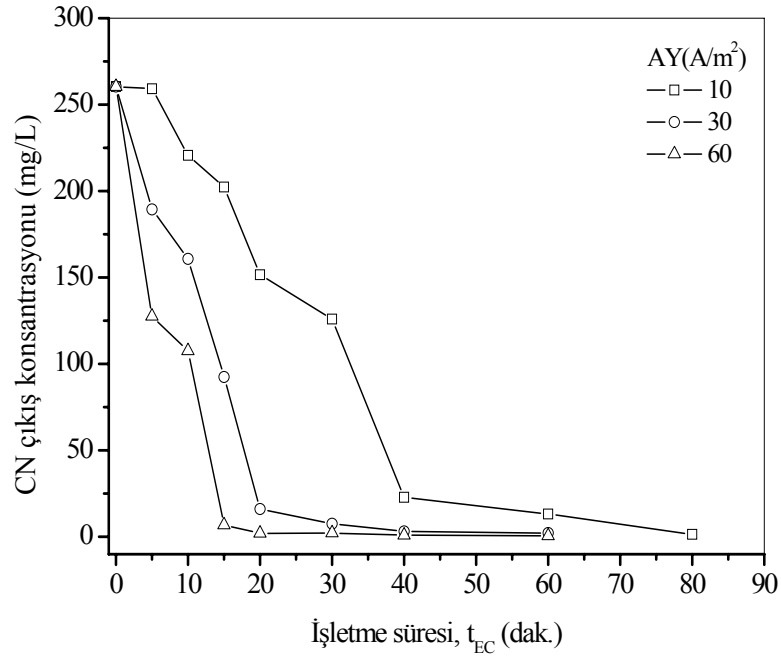
İşletme süresi (dak.)	5	10	15	20	30	40	60	80
AY (A/m ²)	60	60	60	60	60	60	60	60
Akım (A)	0.954	0.954	0.954	0.954	0.954	0.954	0.954	0.954
Voltaj (V)	5.55	5.17	5.22	5.77	5.75	6.07	6.24	5.41
EC giriş pH	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.0
Elektrot türü	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe
EC giriş siyanür, C _{o, CN} (mg/L)	260.5	260.5	260.5	260.5	260.5	260.5	260.5	260.5
EC giriş nikel, C _{o, Ni} (mg/L)	174.8	174.8	174.8	174.8	174.8	174.8	174.8	174.8
EC çıkış siyanür C _{o, CN} (mg/L)	127.5	107.6	6.82	2.73	2.29	1.046	0.56	0.52
EC çıkış nikel C _{o, Ni} (mg/L)	161.2	139.6	124.8	95.3	52.7	26.7	15.4	2.0
Yüzde siyanür giderim, R _{CN} (%)	51	58.6	97.3	98.9	99.12	99.59	99.78	99.80
Yüzde nikel giderim, R _{Ni} (%)	7.78	20.13	28.6	45.48	69.8	84.72	91.18	98.30
EC çıkış pH _{çıkış}	6.96	9.52	7.42	7.34	10.23	10.67	12.88	10.36
Faraday (F/m ³)	4.5634	9.1269	13.690	18.253	27.380	36.507	54.762	73.015
Enerji tüketimi (kWh/m ³)	0.6788	1.2646	1.9153	2.8228	4.2196	5.9392	9.1584	0.0068
Çözünen anot miktarı (g)	0.0797	0.1553	0.2214	0.254	0.4323	0.6462	0.9722	10.586
Çözünen katot miktarı (g)	0.0078	0.0371	0.0215	0.032	0.0003	0.040	0.027	0.9812
Toplam çözünen elektrot (g)	0.087	0.192	0.242	0.286	0.864	0.686	1.00	0.026
Toplam elektrot (kg/ m ³)	0.134	0.296	0.373	0.440	1.330	1.056	1.538	1.007
Oluşan çamur miktarı (g)	0.2566	0.456	0.527	0.735	0.957	1.249	1.765	1.549
Oluşan çamur miktarı (kg/m ³)	0.394	0.701	0.811	1.131	1.472	1.922	2.715	1.624
Elektrot maliyeti (\$/m ³)	0.040	0.088	0.112	0.132	0.399	0.316	0.461	0.464
Enerji maliyeti (\$/m ³)	0.061	0.113	0.172	0.254	0.379	0.534	0.824	0.952
Toplam işletme maliyeti (\$/m ³)	0.126	0.227	0.309	0.411	0.803	0.876	1.310	1.441

Sonuçta oluşan demir hidroksillerin CN iyonlarını adsorpsiyonu veya Fe-CN hidroksil iyonlarını ortamın pH 'na bağlı olarak çökeleceği ve sonuçta CN iyonlarının bu şekilde giderilmesini sağlamış olacaktır. Ayrıca yüksek akım yoğunluklarında CN iyonlarının elektrokimyasal oksidasyonunun olması da söz konusu olabilir. Fakat elektrooksidasyondan ziyade elektrokoagülasyon ile yani adsorpsiyon mekanizması ile CN 'ün giderildiği ifade edilebilir. Kesin olarak hangi oranda bu prosesler ile siyanürün giderildiğini söylemek bu tez kapsamı dışında olup, yapılan çalışmada Ni-CN içeren atıksuların arıtım verimlerini proses parametreleri ile ne şekilde değiştiğini ortaya koymak ve bu tip atıksuların arıtımında istenilen deşarj standartlarının sağlanıp sağlanmadığının ortaya konulması üzerine yapılmış bir çalışmadır. Sonuç olarak nikel-siyanür (Ni-CN) içeren atıksulardan siyanür giderimi için ya düşük akım yoğunluklarında yüksek işletme süresi ya da yüksek akım yoğunluklarında düşük işletme sürelerinde istenen siyanür giderim verimleri elde edilebilir.

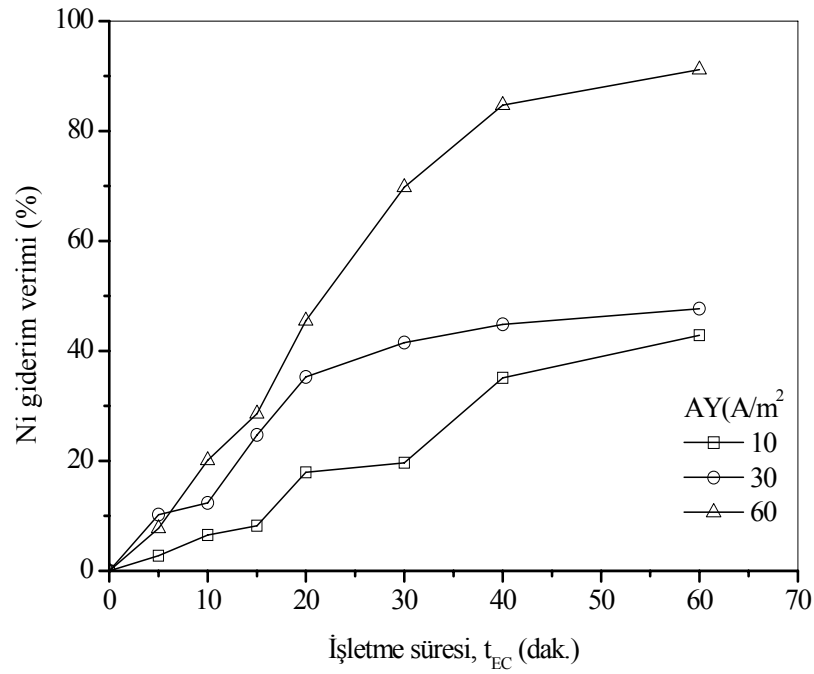
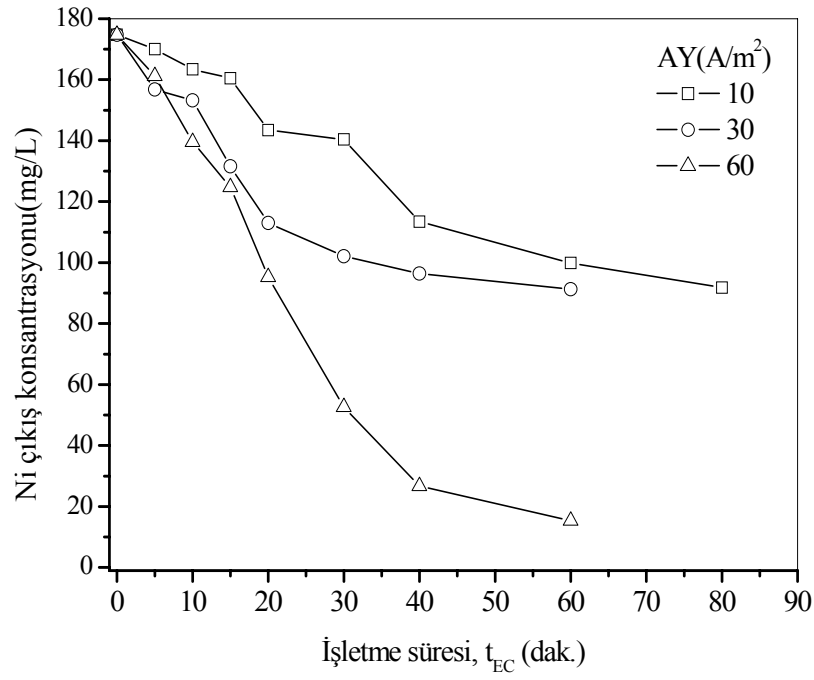
Diğer taraftan nikel gideriminin siyanür giderimine benzer şekilde giderildiği görülmüştür. Fakat nikel giderim verimlerinin özellikle düşük işletme sürelerinde giderim veriminin siyanür giderim verimlerinden daha düşük olduğu saptanmıştır. İşletme süresinin 40 dak. olduğu durumda 10, 30 ve 60 A/m² akım yoğunluklarında Ni giderim verimi sırasıyla %35.12 (113.4 mg/L), %44.85 (96.4 mg/L) ve %84.72 (26.7 mg/L) iken, işletme süresinin 60 dak. olması durumunda ise aynı akım yoğunluklarında sırasıyla %42.84 (99.9 mg/L), %47.7 (91.3 mg/L) ve %91.18 (15.4 mg/L) Ni giderim verimi elde edilmiştir (Şekil 5.2). Bu değerlerden görüleceği gibi Ni giderim verimlerinin akım yoğunluğu ve işletme süresi artışı ile arttığı, fakat CN gideriminde olduğu gibi çok yüksek giderim verim değerlerine ulaşamadığını ortaya koymaktadır. Bundan dolayı Ni giderim verimi için daha yüksek işletme sürelerine ihtiyaç olduğunu ifade edebiliriz.

Özellikle düşük akım yoğunluklarında yüksek akım yoğunluklarına göre çok daha yüksek işletme sürelerine ihtiyaç duyulmaktadır. Hem CN hem de Ni 'in birlikte giderilmesi gerektiği düşünülecek olursak 60 dak. işletme süresi için CN giderim verimleri yüksek, fakat bu sürenin Ni giderimi için yeterli olmadığı görülmektedir. Bundan dolayı her iki kirleticinin %90 'ın üzerinde ve istenen deşarj kriter değerlerini sağlaması bakımından 60 dak. daha büyük işletme süresi sağlanmalıdır.

Özellikle düşük akım yoğunluklarında (10-30 A/m²) çok daha yüksek işletme süreleriyle istenen Ni ve CN giderim verimleri elde edilebilir. Bundan dolayıdır ki, Ni-CN içeren atıksularda Ni giderimi yalnızca Ni içeren atıksulardan Ni giderim verimine göre daha düşük olmakta olup bir sonraki bölümde bu durum ifade edilecektir. Akım yoğunlu 60 A/m² ve işletme süresi 60 dak. Ni giderimi %91.18 (15.4 mg/L) iken aynı akım yoğunluğu ve işletme süresinde ise %99.5 olmaktadır.

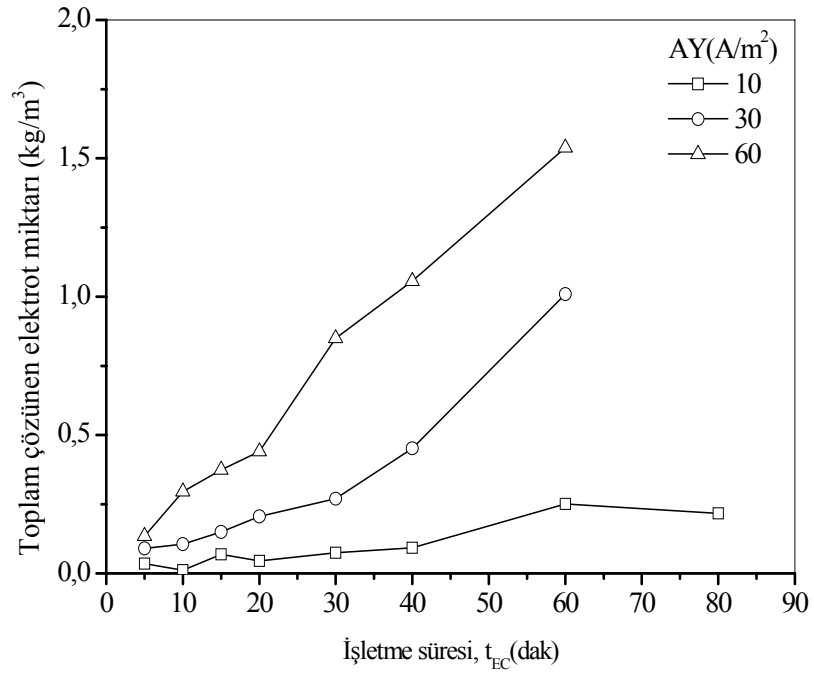
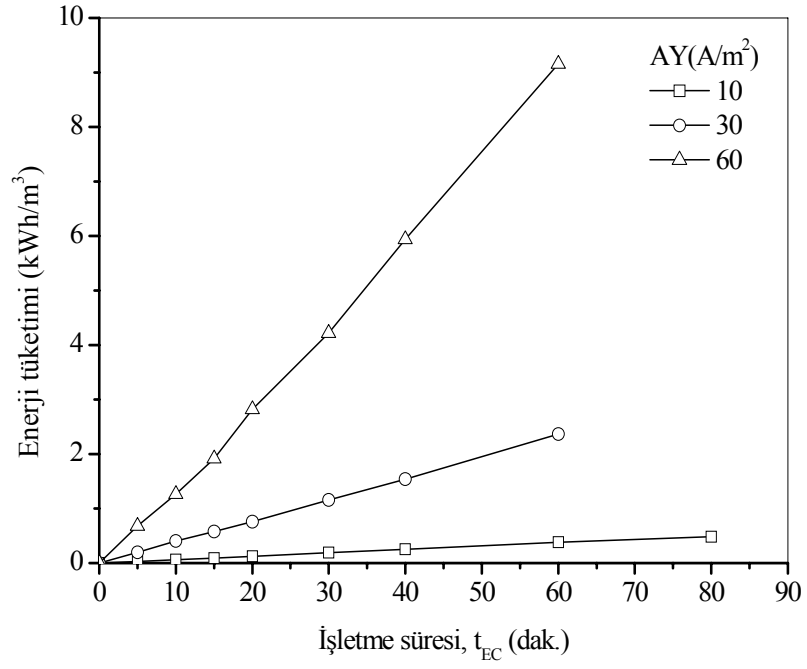


Şekil 5.1. Farklı AY' da Ni-CN' lü atıksulardan CN giderimi

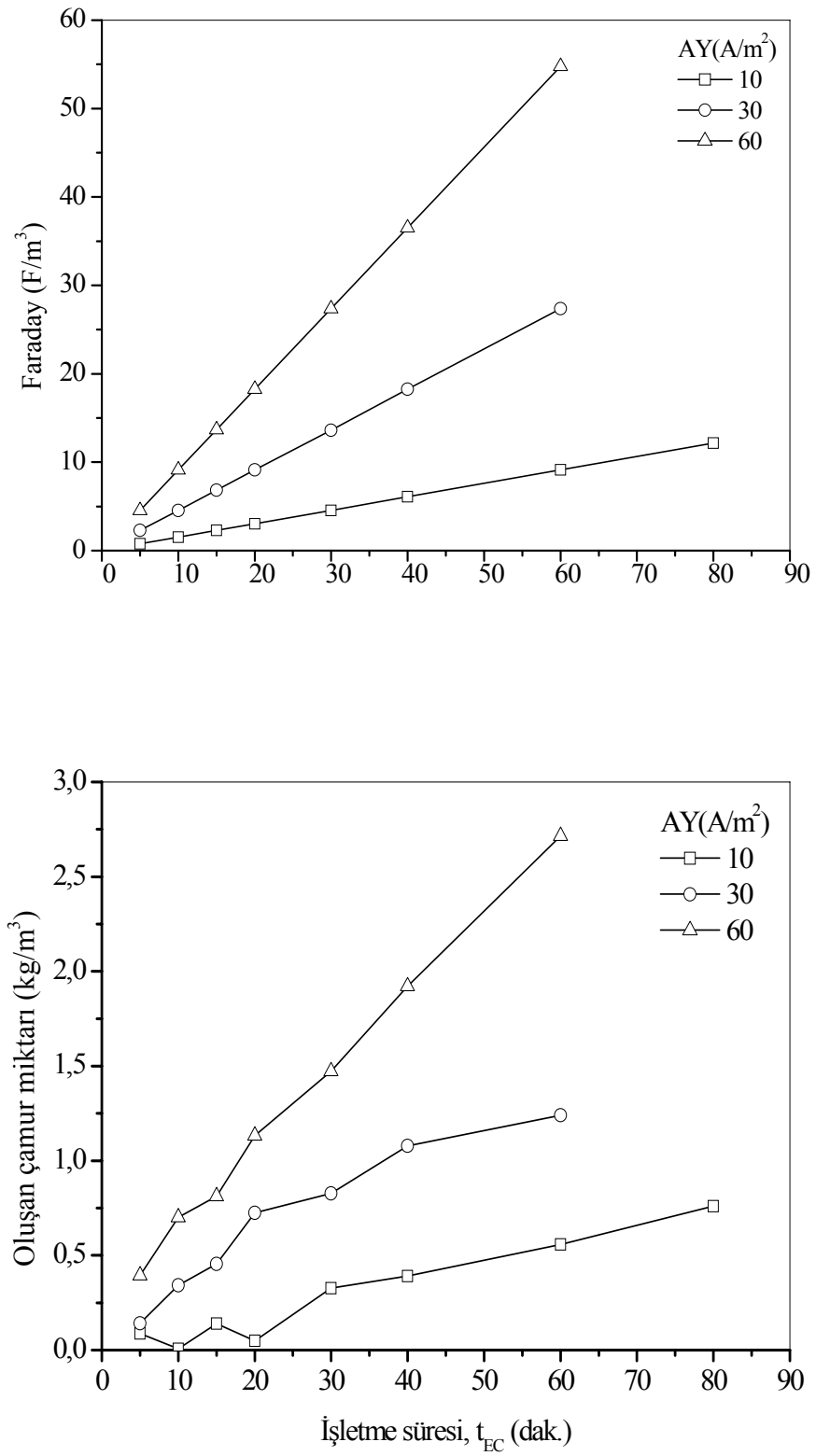


Şekil 5.2. Farklı AY ' da Ni-CN' lü atıksulardan Ni giderimi

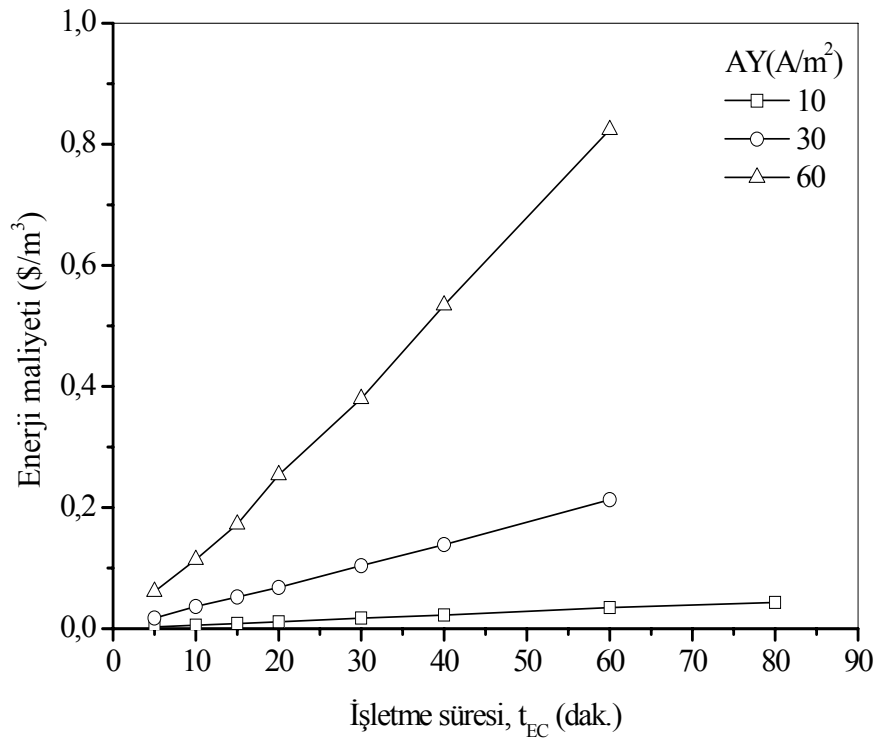
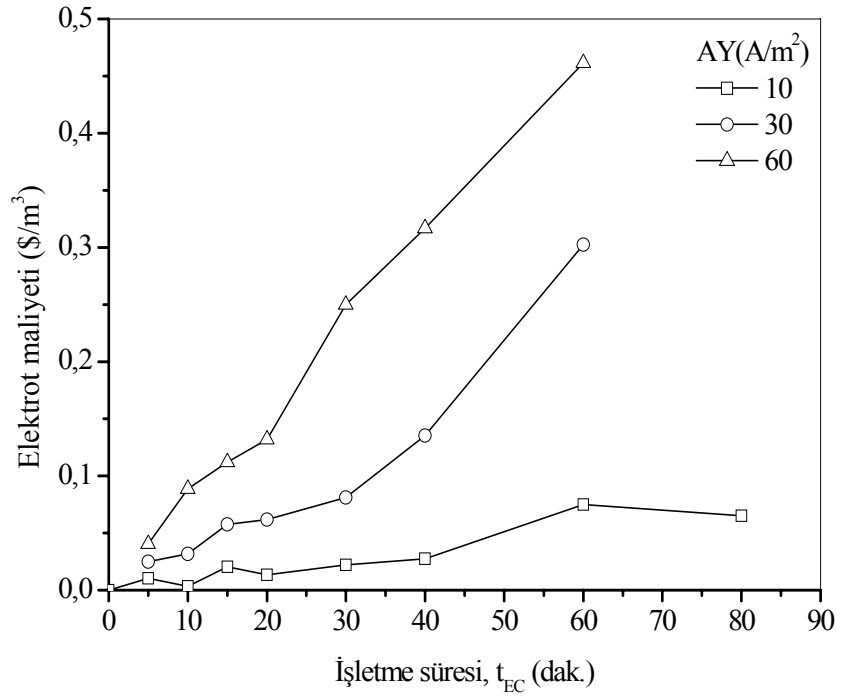
EC prosesinde önemli olan diğer bir konu enerji ve elektrot tüketimi olup, bu durum işletme maliyeti yükünün büyük bir kısmını teşkil etmektedir. Sonuçlara bakacak olursak farklı akım yoğunluklarında işletme süresi arttıkça enerji ve elektrot tüketimlerinin arttığı görülmüştür. Akım yoğunluğu 10 A/m^2 'de işletme süresi arttıkça elektrot ve enerji tüketiminin arttığı, işletme süresi 5-60 dak. arasında sırasıyla $0.035\text{-}0.25 \text{ kg/m}^3$ ve $0.029\text{-}0.38 \text{ kWh/m}^3$ olarak hesaplanmıştır (Şekil 5.3). Bu durumda enerji ve elektrot maliyetleri ise $0.0026\text{-}0.04 \text{ \$/m}^3$ enerji ve $0.01\text{-}0.06 \text{ \$/m}^3$ elektrot maliyetleri bulunmuştur (Şekil 5.5). Sonuçta, işletme maliyetinde elektrot ve enerji maliyetleri dikkate alınarak 5-60 dak. işletme süresinde $0.03\text{-}0.13 \text{ \$/m}^3$ olarak hesaplanmıştır. 30 ve 60 A/m^2 akım yoğunluklarında ise elektrot tüketimi $0.09\text{-}1.0 \text{ kg/m}^3$ ve $0.13\text{-}1.50 \text{ kg/m}^3$ iken, enerji tüketimi $0.19\text{-}2.36 \text{ kWh/m}^3$ ve $0.67\text{-}9.15 \text{ kWh/m}^3$ şeklinde değişmektedir (5-60 dak. işletme süresince) (Şekil 5.3). Akım yoğunluğu 30 ve 60 A/m^2 'lerde ise elektrot maliyeti $0.89\text{-}0.3 \text{ \$/m}^3$ ve $0.04\text{-}0.46 \text{ \$/m}^3$ iken enerji maliyetleri $0.01\text{-}0.20 \text{ \$/m}^3$ ve $0.06\text{-}0.82 \text{ \$/m}^3$ hesaplanmıştır (Şekil 5.5). Aynı akım yoğunluklarında toplam maliyetin sırasıyla $0.94\text{-}0.54 \text{ \$/m}^3$ ve $0.12\text{-}1.30 \text{ \$/m}^3$ olduğu belirlenmiştir (Şekil 5.6). Sonuç olarak düşük akım yoğunluklarında enerji ve elektrot tüketimlerinin daha düşük olduğu ve işletme süresi artışı ile arttığı görülebilir. Enerji ve elektrot tüketimlerine göre hesaplanan enerji, elektrot ve toplam maliyet değerlerinin de arttığı söylenebilir. Fakat burada şunu unutmamak gerekir; istenen deşarj değerlerini (CN ve Ni) sağlamak için akım yoğunluğunun ve işletme süresinin belirli bir değerde olması gerekir. Yapılan bu çalışmada akım yoğunluğunun ve işletme süresinin çalışma aralığındaki değerlerden daha yüksek olacağı ifade edilebilir. Düşük akım yoğunluklarında çok yüksek işletme süreleri (örneğin, 120 dak. ve 10 A/m^2) veya yüksek akım yoğunluklarında düşük işletme sürelerinde (örneğin, 80 dak. ve 60 A/m^2) prosesin işletilmesi gerekir. Diğer taraftan oluşan çamur miktarı ve Faraday değeri 10 A/m^2 'de 5-60 dak. sırasıyla $0.08\text{-}0.55 \text{ kg/m}^3$ ve $0.76\text{-}9.12 \text{ F/m}^3$, 30 A/m^2 'de $0.14\text{-}1.20 \text{ kg/m}^3$ ve $2.28\text{-}27.38 \text{ F/m}^3$, 60 A/m^2 'de ise $0.39\text{-}2.7 \text{ kg/m}^3$ ve $4.56\text{-}54.76 \text{ F/m}^3$ olduğu hesaplanmıştır (Şekil 5.4). Bu durumda oluşan çamur miktarının ve Faraday değerinin işletme süresi ve aynı işletme süresinde akım yoğunluğu artışı ile arttığı gözlenmiştir.



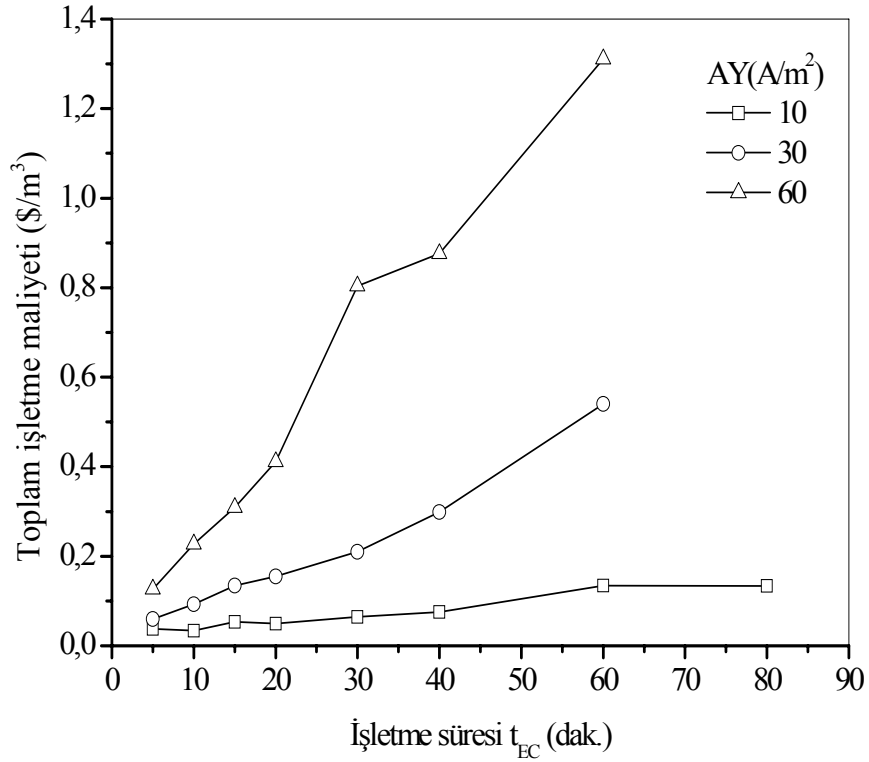
Şekil 5.3. Farklı AY ' da enerji ve elektrot tüketimleri



Şekil 5.4. Farklı AY' da Faraday ve oluşan çamur miktarının değişimi



Şekil 5.5. Farklı AY ' da elektrot ve enerji maliyetleri



Şekil 5.6. Ni-CN' lü atıksuların farklı AY 'da toplam işletme maliyetleri

Ni-CN içeren kaplama atıksuları genellikle bazik pH değerlerine sahip ve kullanılan atıksudaki başlangıç pH değeri 8.0 olup, EC prosesinde işletme süresi artışı ile katotda ortaya çıkan H_2 gazı ve suyun indirgenmesi sonucu ortamdaki hidroksil (OH^-) iyonlarının artışı ile pH değerinin sürekli yükseldiği görülmüştür. Proses başlangıcından kısa bir süre sonra çıkış pH değeri 10.5 – 12.5 arasında bir değere gelmektedir (10 A/m² akım yoğunluğu hariç). Düşük akım yoğunluklarında H_2 çıkışı ve suyun indirgenmesi daha zayıf olduğundan bu durum daha çok yüksek akım yoğunluklarında gözlenmiştir. Bu durum EC prosesinin önemli bir avantajı olup, prosesdeki OH^- iyonlarının veya pH 'ın artışı ile hem nikel hidroksit ($Ni(OH)_{2(s)}$) hem de anottan çözünen demir hidroksit iyonlarını çökeltmesi ($Fe(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$) sağlanmaktadır. Fakat çok yüksek pH 'larda ortaya çıkan $Fe(OH)_4^-$ iyonlarının giderim mekanizmasının olumsuz etkilediği ve prosesde elektroları korozyonuna sebebiyet verdiği ifade edilebilir bu durum bu çalışmanın üçüncü

bölüm kısımda detaylı olarak açıklanmıştır. Yüksek akım yoğunluklarında bu durum daha fazla gözlenmiştir.

Sonuç olarak Ni-CN içeren atıksuların arıtımı üzerine akım yoğunluğunun etkisinden elde edilen veriler gösterilmiş olup, bu konudaki değerlendirmeler Tablo 5.2 ve Tablo 5.3 'de özetlenmiştir. Bu durumlara göre Ni-CN içeren atıksuların EC sonuçlarını değerlendirecek olursak, akım yoğunluğu arttıkça çıkış deşarj limitlerini sağlamak için işletme süresinin (t_{EC}) arttığı saptanmıştır. Ayrıca işletme maliyetinin de arttığı görülmüştür.

İstanbul Su Kanalizasyon İdaresi (İSKİ) Organize Sanayi Bölgelerin 'de bulunan işletmelerden kanalizasyon deşarjı için 10 mg/L siyanür ve 2 mg/L Ni konsantrasyonuna müsaade etmektedir (İSKİ, 2008). Çevre ve Orman Bakanlığının Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (SKKY) ise alıcı su ortamları için 0.1 mg/L CN ve 2 mg/L Ni konsantrasyonlarına izin vermektedir. Ni-CN içeren atıksuların 60 dak. işletme süresi ve 30-60 A/m² koşullarında CN giderim verimini İSKİ deşarj standartlarını sağladığı görülmektedir, fakat Tablo 5.2 'teki değerlere göre Ni giderim verimlerinin çalışılan akım yoğunluklarında istenen çıkış Ni konsantrasyon değerlerini sağlamadığı, yukarıda belirtildiği gibi daha yüksek işletme süreleri gerektiği ifade edilebilir.

Sonuç olarak her iki kirleticinin birlikte giderimi için 60 dak.'dan daha yüksek bir işletme süresi gerekmektedir. SKKY'ne göre ise metal işleme sanayii atıksuları için deşarj limitleri Tablo 5.3 'de verilmiştir. Buna göre Ni ve CN giderimleri için SKKY 'deki değerlerin sağlanamadığı görülmüştür. Daha yüksek işletme süreleri ve daha yüksek akım yoğunluğu ile bu değerler sağlanabilir veya belli bir çıkış değeri elde edildikten sonra iyon değiştirme gibi bir proses ile istenen limitlere ulaşılabilir. İşletme süresi ve akım yoğunluğunun artması, ayrıca istenen limitleri sağlamak için kullanılacak ikincil bir prosesin işletme maliyetini daha da arttıracakı söylenebilir. İSKİ deşarj limitleri Ni-CN atıksularının EC prosesi ile arıtımı sonucu sağlanabilir fakat SKKY 'deki oldukça düşük değerlere ulaşmak mümkün olmayabilir.

Tablo 5.2. Ni-CN atıksularının deşarj standartlarına göre değerlendirilmesi

AY (A/m ²)	CN giderim verimi* (%)	Ni giderim verimi* (%)	t _{EC} (dak.)	İşletme maliyeti (\$/m ³)
10	94.91	42.84	60	0.134
30	99.14	75.40	100	0.651
60	99.78	98.30	80	1.441

**İSKİ standartlarını sağlama için %96.2 CN ve >%98.8 Ni²⁺ giderme verimi elde edilmelidir

Tablo 5.3. Farklı otoritelerce kabul edilen ağır metal deşarj standartları

Kirletici türü	EPA ⁽¹⁾	EC/WHO ⁽¹⁾	Kanada ⁽¹⁾	İSKİ ⁽²⁾	SKKY ⁽³⁾
Arsenik	0.05	0.05	0.05	3	3
Baryum	0.002	0.1	0.001	-	-
Toplam Krom	0.01	0.005	0.005	2	0.1
Toplam Krom	0.05	0.05	-	5	1
Kurşun	0.05	0.05	0.05	3	1
Toplam kobalt	0.8	-	-	-	-
Toplam civa	0.002	0.001	0.001	0.2	0.01
Toplam bakır	-	0.1	<1	2	1
Toplam nikel	-	0.05	-	5	2
Toplam Siyanür	0.2	0.1	0.2	10	0.1

(1) Valsaraj, 2000

(2)İSKİ Tablo Kanalizasyon Deşarj Standardı

(3)SKKY Tablo 15.2. Metal Sanayi(Genelde metal hazırlama ve işleme)

5.1.2. Ni-CN atıksularının EC üzerine pH 'nın etkisi

Ni-CN içeren atıksuların EC prosesi ile giderimi üzerine etki eden bir diğer parametre pH olup, 50 dak. işletme süresince hem siyanür hem de Ni giderimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.4 'de kapsamlı bir şekilde sunulmuştur. 50 dak.'lık işletme süresinde farklı başlangıç pH' larda CN giderim ve çıkış CN konsantrasyonları Şekil 5.7 'de, çıkış Ni konsantrasyonu ve giderim verimleri ise Şekil 5.8 'de gösterilmiştir. 50 dakikalık işletme süresinde Ni-CN atıksuyun başlangıç pH 7.0-10.0 arasında CN giderimi %91.8 (20.14 mg/L)-%99.6 (0.72 mg/L) arasında değişir iken, pH 10.0-13.0 arasında ise CN giderim verimi düşmekte ve pH 13.0 'de %56.24 (142.76 mg/L) olmaktadır. Diğer taraftan Ni giderimi ise başlangıç pH değeri arttıkça Ni giderim verimi azalmakta olup %84.5 (24 mg/L)-%52.3 (71 mg/L) değerleri elde edilmiştir. Başlangıç pH değeri 7.0-10.0 arasında, özellikle de pH 8.0-10.0 arasında CN giderimi en yüksek, Ni giderimi ise düşmekte olduğundan hem CN hem de Ni giderimi için optimum bir pH değeri

belirtilmemiştir. Fakat daha geniş bir pH aralığında özellikle işletme süresinin artışı ile Ni gideriminin arttığını gözlemlemiş olduğumuzdan daha yüksek işletme sürelerinde farklı başlangıç pH 'larında giderim verimlerini değerlendirmek daha doğru olacaktır. Sonuç olarak çok bazik koşullar dışında nötr pH 'nın üzerinde yaklaşık pH 8.0 civarında daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Tablo 5.4. Ni-CN atıksularının EC üzerine pH etkisi (AY: 60 A/m²; t_{EC}: 50 dak.)

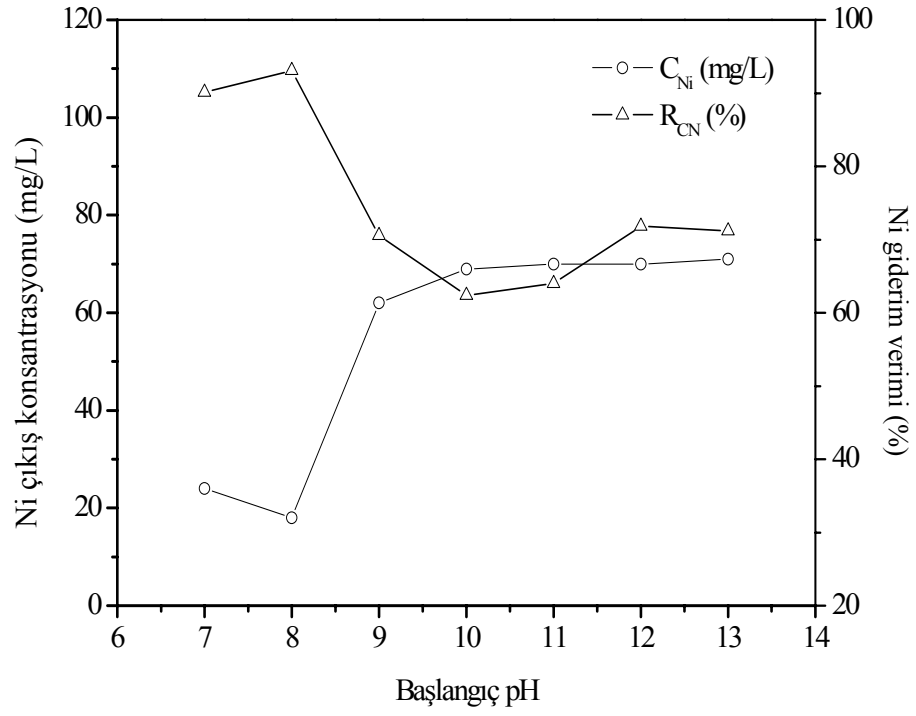
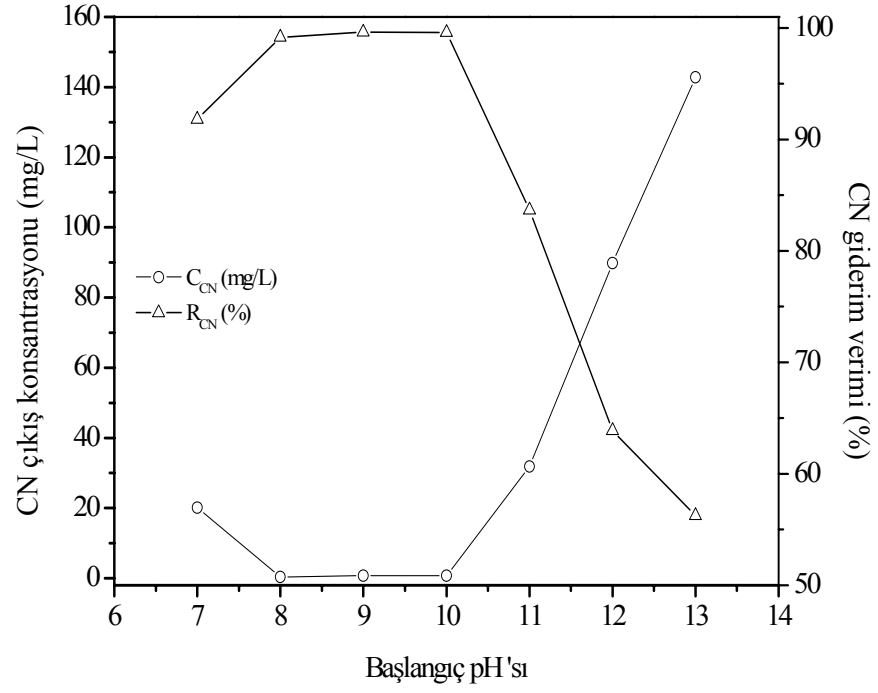
Başlangıç Atıksu pH	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0	12.0	13.0
AY (A/m ²)	60	60	60	60	60	60	60
İşletme süresi (dak.)	50	50	50	50	50	50	50
Akım (A)	0.954	0.954	0.954	0.954	0.954	0.954	0.954
Voltaj (V)	3.94	4.42	4.06	4.67	6.61	6.68	10.27
Elektrot türü	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe
EC giriş siyanür, C _{o, CN} (mg/L)	242.96	260	210.7	183.68	194.96	248.48	246.3
EC giriş nikel, C _{o, Ni} (mg/L)	155	144	151	157	152	156	149
EC çıkış siyanür C _{CN} (mg/L)	20.14	0.34	0.74	0.72	31.85	89.79	142.7
EC çıkış nikel C _{Ni} (mg/L)	24	18	62	69	70	70	71
Yüzde siyanür giderim, R _{CN} (%)	91.8	99.17	99.62	99.60	83.66	63.86	56.24
Yüzde nikel giderim, R _{Ni} (%)	90.12	93.08	70.57	62.40	64.01	71.82	71.17
EC çıkış pH _{çıkış}	7.74	8.16	13.39	13.09	12.79	12.80	13.24
Faraday (F/m ³)	45.634	45.634	45.634	45.634	45.634	45.634	45.634
Enerji tüketimi (kWh)	0.0031	0.0035	0.0032	0.0037	0.0052	0.0053	0.008
Enerji tüketimi (kWh/m ³)	4.818	5.406	4.965	5.711	7.8500	8.170	12.56
Çözünen anot miktarı (g)	0.810	0.775	0.794	0.418	0.774	0.479	0.574
Çözünen katot miktarı (g)	0.0038	0.004	0.0177	0.0139	0.0041	0.0001	0.033
Toplam çözünen elektrot (g)	0.8143	0.779	0.8126	0.432	0.7781	0.4798	0.608
Toplam çözünen elektrot (kg/ m ³)	1.2527	1.23	1.2401	1.200	1.1970	1.000	0.935
Oluşan çamur miktarı (g)	1.6761	1.7044	1.2191	0.9646	0.6775	0.3045	0.654
Oluşan çamur miktarı (kg/m ³)	2.5786	2.6221	1.8755	1.484	1.0423	1.0464	1.007
Elektrot maliyeti (\$/m ³)	0.3758	0.3595	0.3750	0.3600	0.3591	0.3214	0.280
Enerji maliyeti (\$/m ³)	0.4337	0.4865	0.4469	0.5140	0.7276	0.7353	1.130
Toplam işletme maliyeti (\$/m ³)	0.8345	0.871	0.8469	1.000	1.1117	1.200	1.436

Ni-CN içeren atıksuların farklı başlangıç pH 7.0-13.0 arasında değerlerinde enerji ve elektrot tüketimleri arasındaki ilişki Şekil 5.7 'de gösterilmiştir. Başlangıç pH değerinin artması ile enerji tüketiminin arttığı ve pH 7.0-13.0 arasında ise 4.818-12.56 kWh/m³ arasında değiştiği saptanmıştır. Başlangıç pH 10.0 değerinden büyük pH değerlerinde enerji tüketimi oldukça artmaktadır. pH 8.0-10.0 arasında CN gideriminin maksimum olduğu, diğer taraftan Ni gideriminin ise pH 9.0-10.0 arasında maksimum olduğu görülmektedir. Bu durumda pH 8.0-10.0 arasında prosesin başlangıç pH değerinin kontrol edilmesi uygundur. Bu aralıkta ise 5.4-5.7 kWh/m³ arasında çok fazla değişmediği belirlenmiştir.

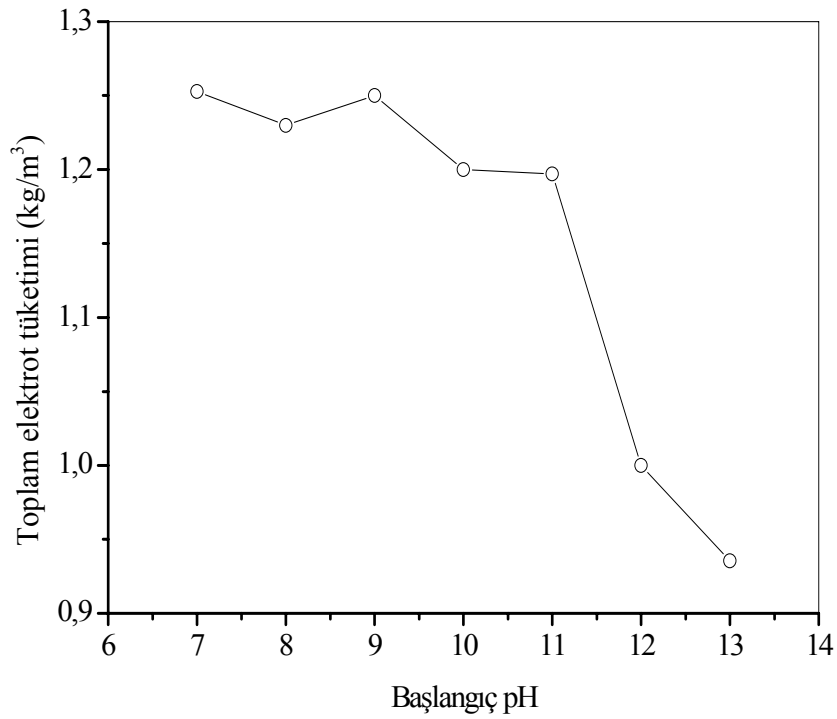
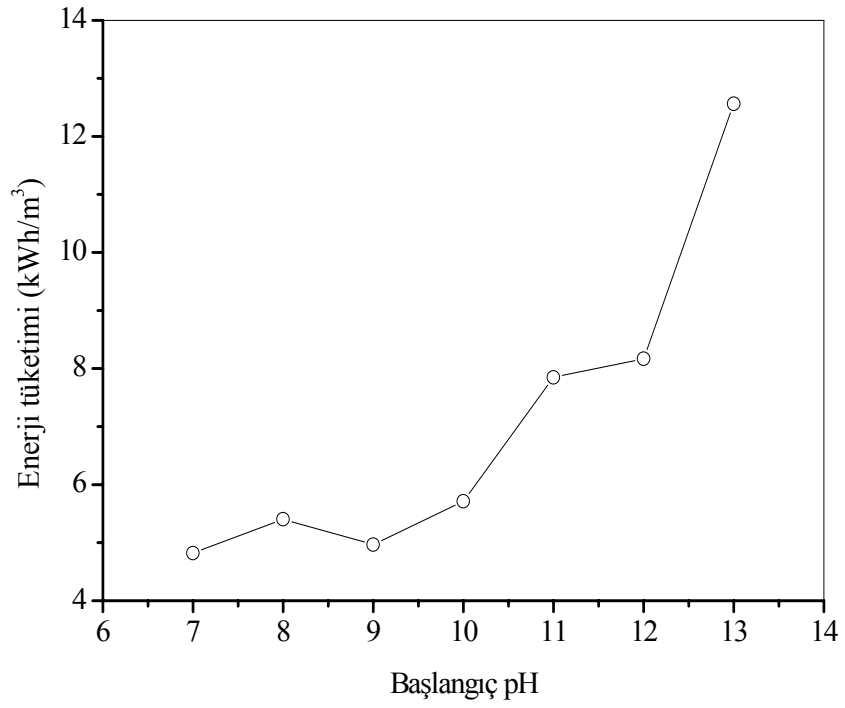
Başlangıç pH değerinin artması ile toplam elektrot tüketiminin azaldığı Şekil 5.8 'de gösterilmiştir. pH 7.0-10.0 arasında $1.20-1.25 \text{ kg/m}^3$ arasında çok fazla değişmez iken, özellikle pH 10 'dan sonra düştüğü saptanmıştır. Faraday yasası 'na göre EC prosesinde anot elektrotlar çözünmesi gerekir, fakat pH etkisi altında azda olsa kimyasal koşullardan dolayı katot elektrotlarda da çözünme görülmüştür.

Ni-CN içeren atıksuların farklı başlangıç pH değerlerinde EC prosesi esnasında oluşan çamur miktarı (kuru ağırlık olarak), başlangıç pH değeri arttıkça azaldığını göstermiştir (Şekil 5.9). pH 8.0 'de EC prosesinde oluşan çamur miktarının en yüksek değere ulaştığı (2.58 kg/m^3) ve bu pH değerinden sonra azalarak pH 13.0 'de 1.01 kg/m^3 düştüğünü ortaya koymuştur. Ni iyonlarının çökmesi yanında ve özellikle EC prosesinde oluşan Fe hidroksitlerin çökmesinin pH 8.0 'de en fazla olduğunu teyit etmektedir. Demir hidroksit floklarının çökmesi sonucu oluşan çamurun fazla olması bu pH değerinde CN ve Ni giderim verimlerinin yüksek olması yani EC prosesi ile giderildiğini kanıtlamaktadır.

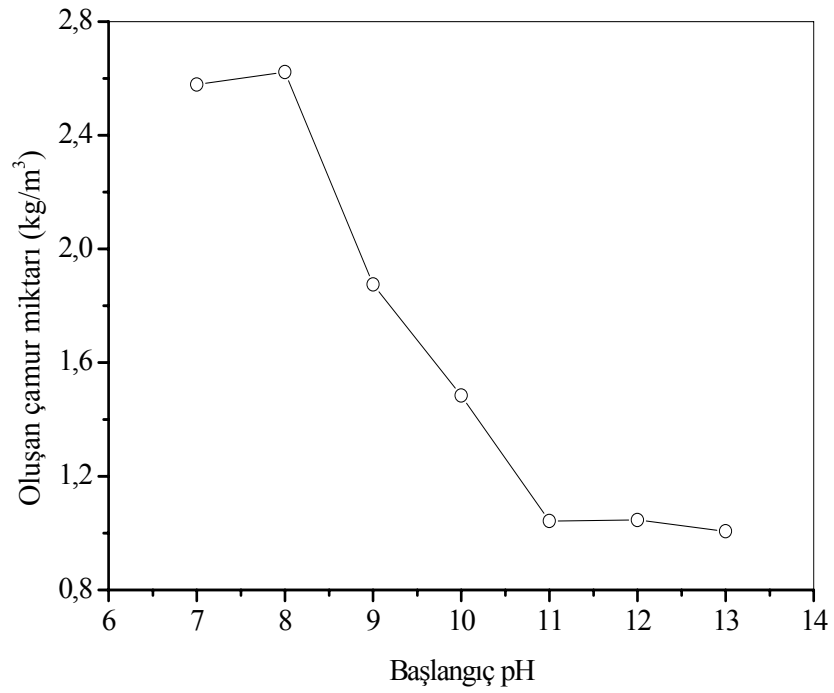
Farklı başlangıç pH değerlerinde Ni-CN içeren atıksular için elektrot ve enerji maliyetleri sırasıyla Şekil 5.10 ve Şekil 5.11 'de verilmiştir. Şekil 5.10 'dan da görülebileceği gibi pH 7.0-13.0 arasında başlangıç pH değeri arttıkça elektrot maliyetinin azaldığı ve $0.38-0.28 \text{ \$/m}^3$, diğer taraftan enerji tüketiminin ise başlangıç pH artışı ile arttığını ve pH 7.0-13.0 arasında $0.44-1.13 \text{ \$/m}^3$ arasında değiştiğini ortaya koymuştur. Toplam işletme maliyetini başlangıç pH değeri ile arttığı ve pH 7.0-13.0 arasında $0.83-1.44 \text{ \$/m}^3$ arasında değiştiği görülmüştür (Şekil 5.12).



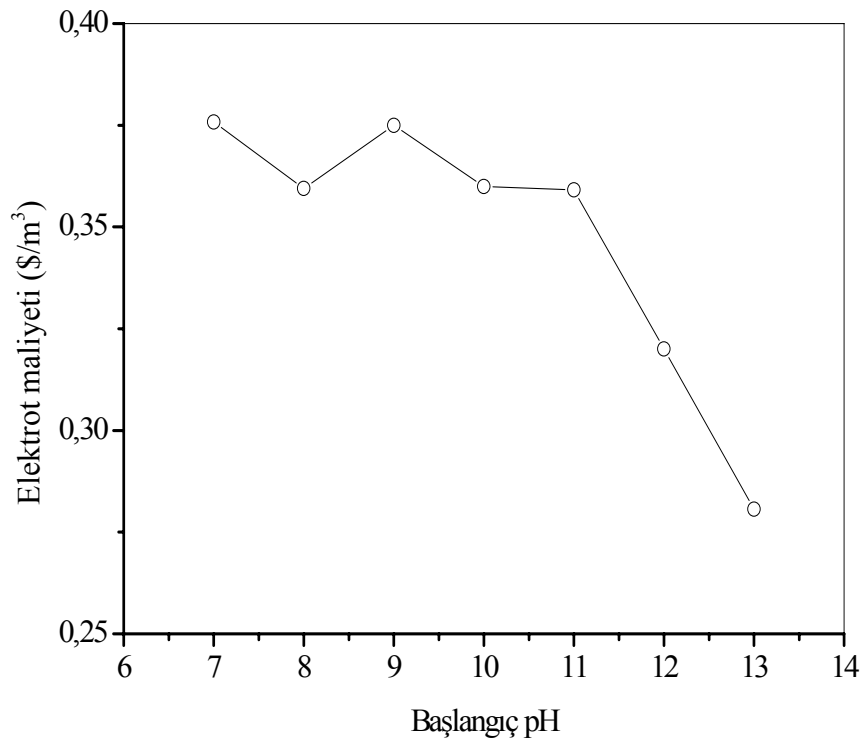
Şekil 5.7. Farklı başlangıç pH 'da Ni-CN' lü atıksulardan Ni ve CN giderimi



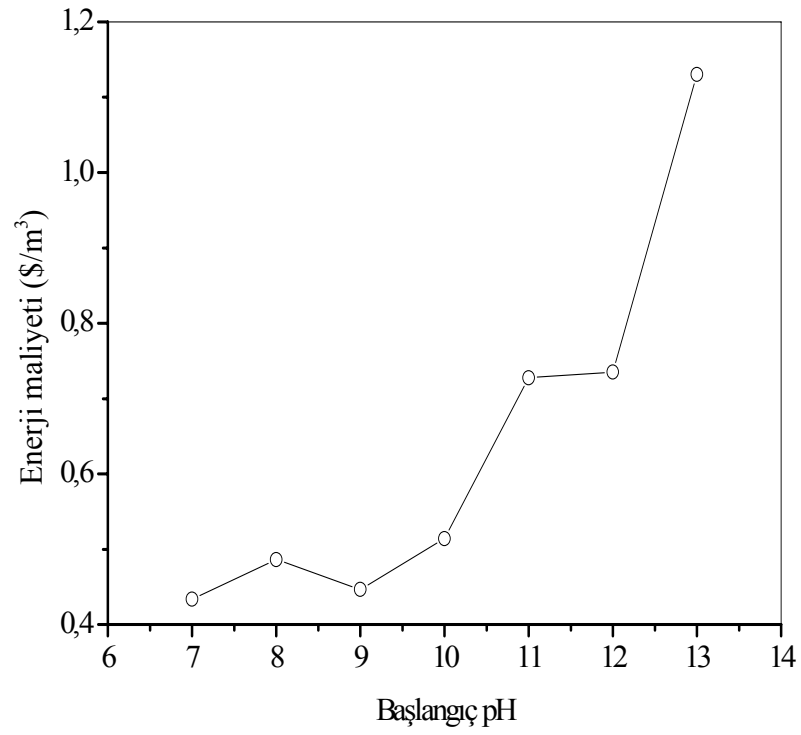
Şekil 5.8. Ni-CN' lü atıksuların farklı pH larda enerji ve elektrot tüketimleri



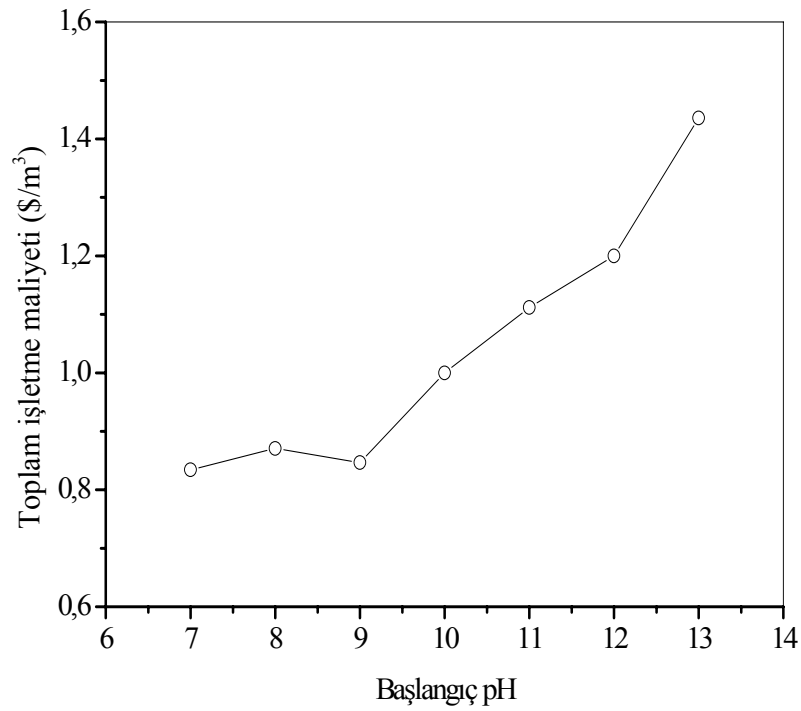
Şekil 5.9. Ni-CN' lü atıksuların farklı pH' larda oluşan çamur miktarı



Şekil 5.10. Ni-CN' lü atıksuların EC için elektrot maliyeti



Şekil 5.11. Ni-CN' lü atıksuların EC için enerji maliyeti



Şekil 5.12. Ni-CN' lü atıksuların EC için toplam işletme maliyeti

5.2. Siyanür içeren atıksuların EC

Ni-CN içeren atıksularda hem nikel hem de siyanür varlığında arıtım sonuçları yukarıda ifade edilmiştir. EC proses koşulları aynı olması durumunda sadece siyanür içeren atıksuların EC prosesi ile arıtım sonuçları değerlendirilmiştir. Ni-CN içeren atıksularda olduğu gibi EC prosesi üzerine akım yoğunluğu ve başlangıç pH etkileri incelenmiştir.

5.2.1. CN atıksularının EC ‘nu üzerine akım yoğunluğunun etkisi

Siyanür içeren atıksuların EC üzerine akım yoğunluğunun etkisi pH 8.0 ve 256 mg CN/L sabit koşullarında işletme sürelerine bağlı olarak farklı akım yoğunluklarında 10-60 A/m² araştırılmış olup, elde edilen sonuçlar Tablo 5.5(a-c) ‘de gösterilmiştir.

Tablo 5.5(a). CN içeren atıksuların EC üzerine AY etkisi (10 A/m²)

İşletme süresi (dak.)	5	10	15	20	30	40	60
Akım yoğunluğu (A/m ²)	10	10	10	10	10	10	10
Voltaj (V)	2.66	2.57	2.66	2.51	2.33	2.71	2.52
EC giriş pH	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
Elektrot türü	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe
EC giriş siyanür, C _{o, CN} (mg/L)	255.5	255.5	255.5	255.5	255.5	255.5	255.5
EC çıkış siyanür C _{CN} (mg/L)	174.20	137.42	135.53	116.59	77.03	19.35	0.33
Yüzde siyanür giderim, R _{CN} (%)	31.81	46.21	46.95	54.36	69.85	92.42	99.87
EC çıkış pH _{çıkış}	7.76	7.70	7.25	7.67	7.52	7.61	7.77
Faraday (F/m ³)	0.760	1.521	2.281	3.042	4.563	6.084	9.126
Enerji tüketimi (kWh)	0.00003	0.00007	0.0001	0.0001	0.0002	0.0003	0.0004
Enerji tüketimi (kWh/m ³)	0.0542	0.104	0.162	0.204	0.284	0.441	0.616
Çözünen anot miktarı (g)	0.0056	0.034	0.1802	0.0603	0.0923	0.1007	0.183
Çözünen katot miktarı (g)	0	0.0015	0.0541	0.0108	0.0053	0	0.0309
Toplam çözünen elektrot (g)	0.0056	0.0355	0.2343	0.0711	0.0976	0.1007	0.2139
Toplam çözünen elektrot (kg/ m ³)	0.0086	0.054	0.360	0.109	0.150	0.154	0.329
Oluşan çamur miktarı (g)	0.0130	0.0619	0.1156	0.102	0.1297	0.2458	0.4097
Oluşan çamur miktarı (kg/m ³)	0,02	0.0952	0.177	0.156	0.199	0.378	0.630
Elektrot maliyeti (\$/m ³)	0.0025	0.0163	0.108	0.0328	0.0450	0.0462	0.0987
Enerji maliyeti (\$/m ³)	0.0048	0.0094	0.0146	0.0184	0.0256	0.0397	0.0554
Toplam işletme maliyeti (\$/m ³)	0.032	0.0507	0.1476	0.1500	0.1600	0.1700	0.179

Tablo 5.5(b). CN içeren atıksuların EC üzerine AY etkisi (30 A/m²)

İşletme süresi (dak.)	5	10	15	20	30	40	60
Akım yoğunluğu (A/m ²)	30	30	30	30	30	30	30
Voltaj (V)	5.86	6.46	5.90	6.27	6.29	5.10	6.56
EC giriş pH	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
Elektrot türü	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe
EC giriş siyanür, C _{o, CN} (mg/L)	255.5	255.5	255.5	255.5	255.5	255.5	255.5
EC çıkış siyanür C _{CN} (mg/L)	140.71	92.88	58.59	1.792	0.45	0.169	0.082
Yüzde siyanür giderim, R _{CN} (%)	44.92	63.64	77.06	99.29	99.82	99.93	99.96
EC çıkış pH _{çıkış}	7.18	7.30	7.50	7.75	7.79	7.97	8.60
Faraday (F/m ³)	2.281	4.563	6.845	9.126	13.690	18.253	27.380
Enerji tüketimi (kWh)	0.00023	0.00051	0.00070	0.00099	0.0015	0.0016	0.0031
Enerji tüketimi (kWh/m ³)	0.358	0.790	1.082	1.533	2.307	2.495	4.814
Çözünen anot miktarı (g)	0.0584	0.0819	0.124	0.1869	0.2418	0.3158	0.5046
Çözünen katot miktarı (g)	0.0041	0.0034	0	0	0	0	0.0205
Toplam çözünen elektrot (g)	0.0625	0.0853	0.124	0.1869	0.2418	0.3158	0.5251
Toplam çözünen elektrot (kg/ m ³)	0.096	0.131	0.190	0.287	0.372	0.485	0.807
Oluşan çamur miktarı (g)	0.0894	0.0908	0.1831	0.2758	0.4659	0.6421	0.9568
Oluşan çamur miktarı (kg/m ³)	0.137	0.139	0.281	0.424	0.716	0.987	1.472
Elektrot maliyeti (\$/m ³)	0.0288	0.0393	0.0572	0.0862	0.111	0.1457	0.242
Enerji maliyeti (\$/m ³)	0.069	0.135	0.195	0.223	0.340	0.466	0.621
Toplam işletme maliyeti (\$/m ³)	0.0122	0.199	0.277	0.334	0.477	0.637	0.889

Tablo 5.5(c). CN içeren atıksuların EC üzerine AY etkisi (60 A/m²)

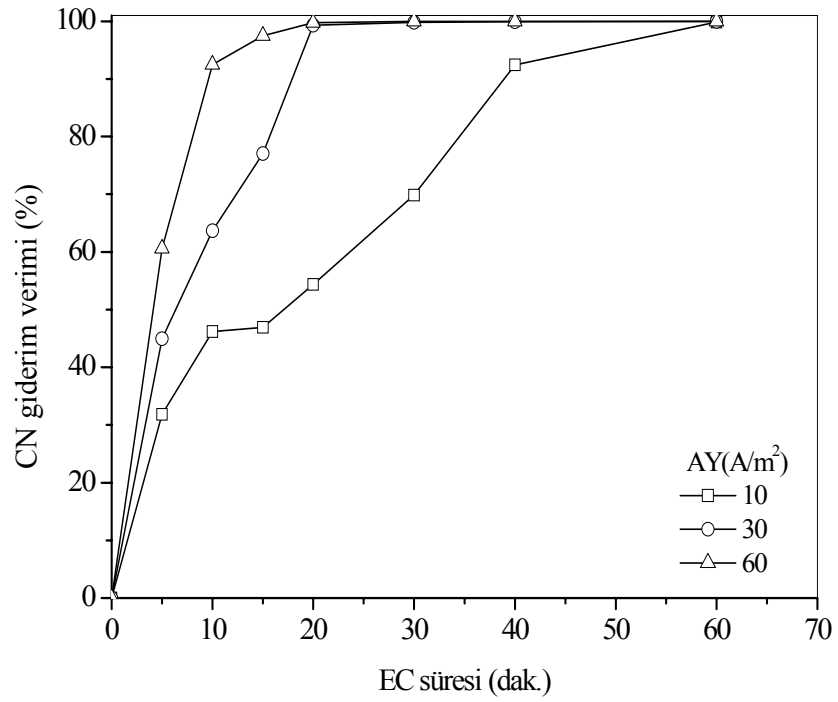
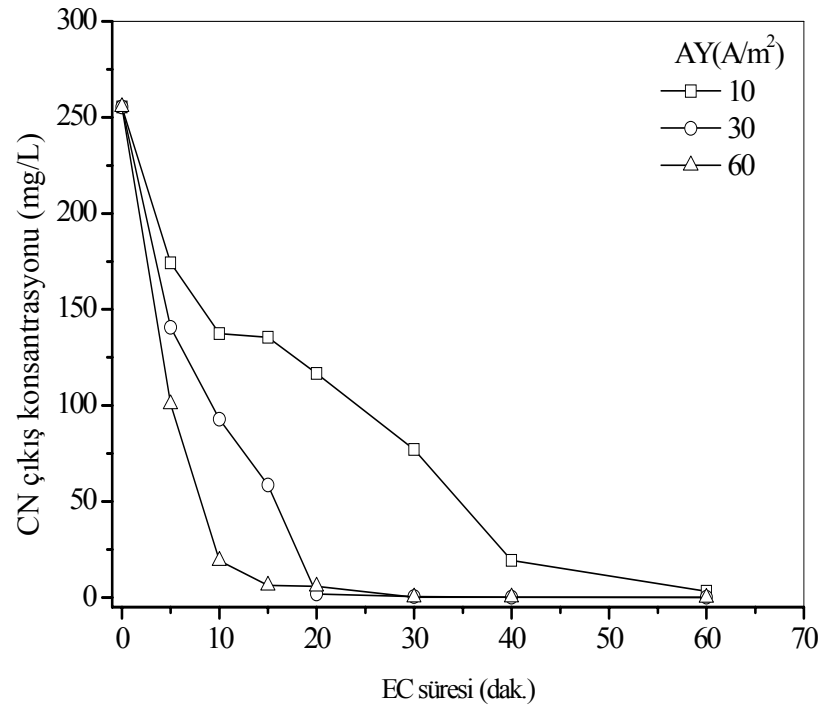
İşletme süresi (dak.)	5	10	15	20	30	40	60
Akım yoğunluğu (A/m ²)	60	60	60	60	60	60	60
Voltaj (V)	11.74	10.63	11.96	11.77	10.13	11.99	11.18
EC giriş pH	8	8	8	8	8	8	8
Elektrot türü	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe
EC giriş siyanür, C _{o, CN} (mg/L)	255.5	255.5	255.5	255.5	255.5	255.5	255.5
EC çıkış siyanür C _{CN} (mg/L)	100.65	19.15	6.37	0.578	0.077	0.056	0.042
Yüzde siyanür giderim, R _{CN} (%)	60.60	92.50	97.50	99.77	99.96	99.97	99.98
EC çıkış pH _{çıkış}	7.57	7.29	7.47	7.66	7.58	8.76	11.29
Faraday (F/m ³)	4.563	9.126	13.690	18.253	27.38	36.507	54.761
Enerji tüketimi (kWh)	0.0009	0.0016	0.0028	0.0037	0.004	0.0076	0.0106
Enerji tüketimi (kWh/m ³)	1.435	2.600	4.388	5.758	7.433	11.731	16.408
Çözünen anot miktarı (g)	0.0798	0.1679	0.203	0.3283	0.494	0.6287	1.0132
Çözünen katot miktarı (g)	0.0046	0.0018	0	0	0	0.003	0.0106
Toplam çözünen elektrot (g)	0.0844	0.1697	0.203	0.3283	0.494	0.6317	1.0238
Toplam çözünen elektrot (kg/ m ³)	0.129	0.261	0.306	0.486	0.76	0.971	1.575
Oluşan çamur miktarı (g)	0.099	0.3859	0.4057	0.6323	0.762	1.0747	1.679
Oluşan çamur miktarı (kg/m ³)	0.152	0.624	0.972	1.173	1.653	1.720	2.583
Elektrot maliyeti (\$/m ³)	0.0389	0.0783	0.091	0.145	0.228	0.291	0.472
Enerji maliyeti (\$/m ³)	0.129	0.234	0.394	0.518	0.669	1.055	1.476
Toplam işletme maliyeti (\$/m ³)	0.193	0.337	0.511	0.689	0.922	1.372	1.974

Farklı akım yoğunluklarında yüzde siyanür giderimi ve arıtım sonunda atıksuda kalan siyanür konsantrasyonları (mg/L) Şekil 5.13 'de verilmiştir. İşletme süresi artışına bağlı olarak akım yoğunluğu arttıkça siyanür giderim veriminin arttığı görülmüştür.

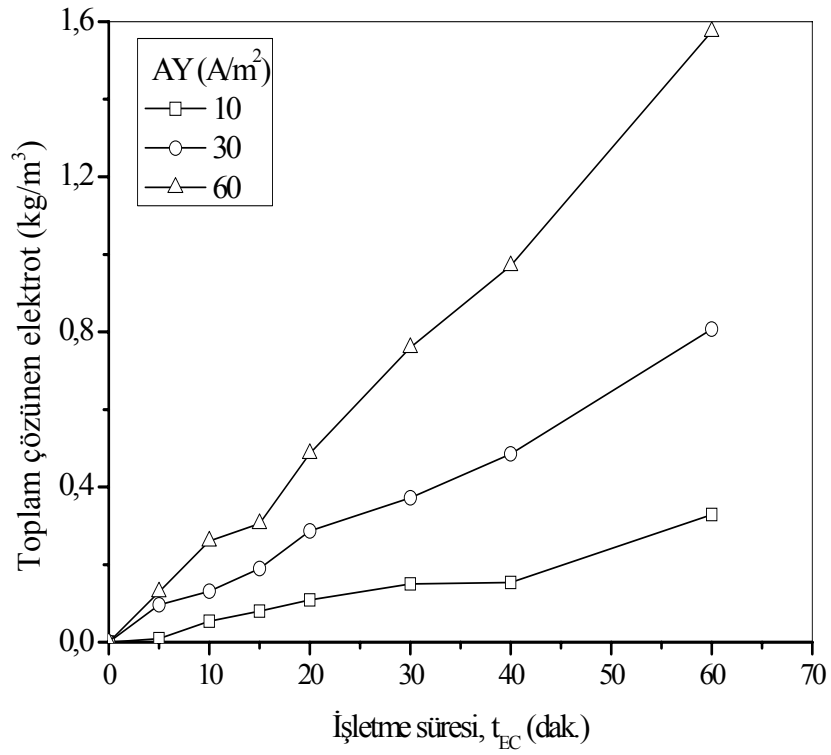
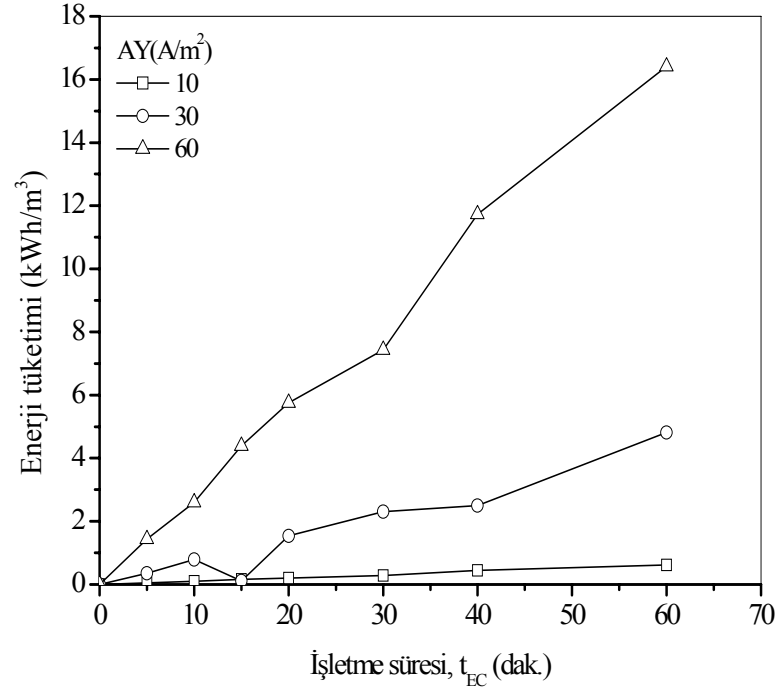
İşletme süresinde 5 dak. olduğunda EC prosesine uygulanan akım yoğunluğu 10, 30 ve 60 A/m² değerleri için siyanür giderim verimleri sırasıyla %31.8 (174.20 mg/L), %44.9 (141 mg/L) ve %61 (101 mg/L) gerçekleşmiştir. 10 A/m² akım yoğunluğunda işletme süresi 40 ve 60 dak.'da sırasıyla %92.4 (19.4 mg/L) ve %99.9 (0.33 mg/L) siyanür giderim verimi elde edilmiştir. CN konsantrasyonu <10 mg/L değerine ise 40-60 dak. arasında bir işletme süresinde ulaşıldığı saptanmıştır.

30 A/m² akım yoğunluğunda 15-20 dak. arasında 10 mg/L siyanür değerinin altında bir giderim sağlanmış olup, 20 ve 60 dak. işletme sürelerinde sırasıyla %99.3 (1.792 mg/L) ve %99.96 (0.082 mg/L) verimleri elde edilmiştir. Akım yoğunluğu 60 A/m² olduğu durumda EC prosesinin işletilmesi ile 15 dak. ve 60 dak. işletme sürelerinde sırasıyla %97.5 (6.4 mg/L) ve %99.97 (0.042 mg/L) giderimleri saptanmıştır. Sonuç olarak siyanür giderim veriminin <10 mg/L değerinin altında olması için >%96 bir giderim veriminin elde edilmesi gerekir. Buna göre 10, 30 ve 60 A/m² akım yoğunluklarında EC prosesine yaklaşık olarak sırasıyla 50, 20 ve 15 dak. işletme süreleri uygulama ile istenen çıkış siyanür değerleri sağlanmış olacaktır.

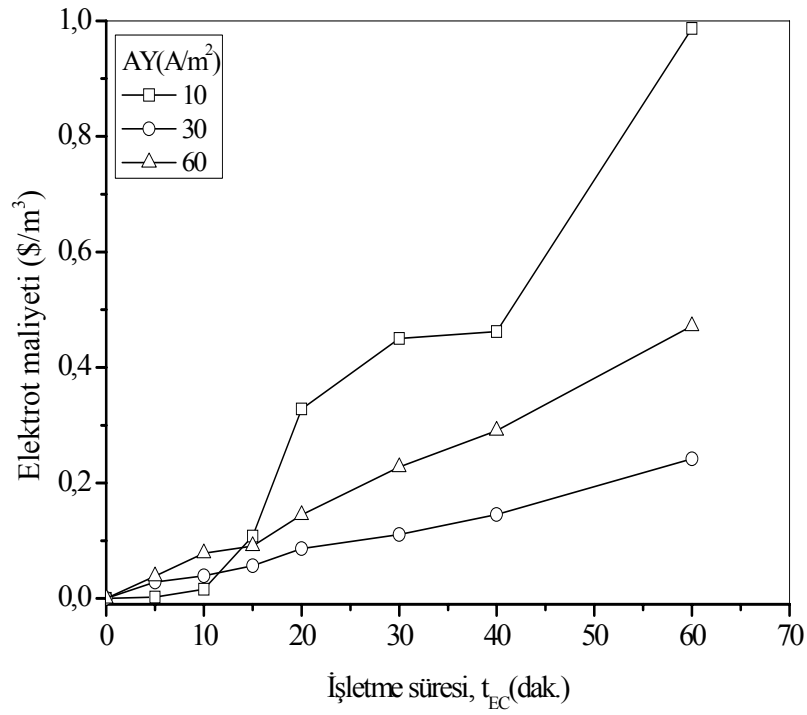
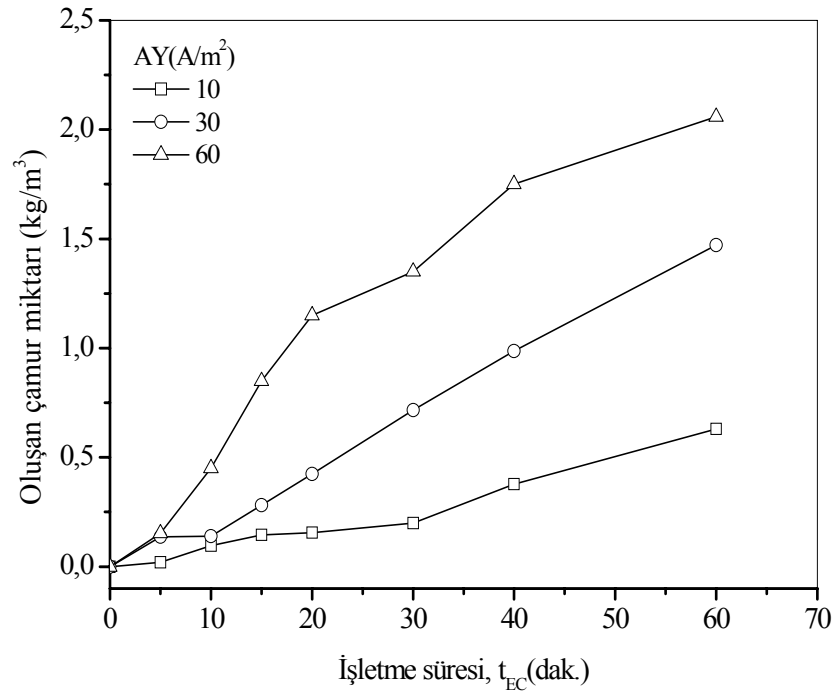
CN içeren atıksuların 5-60 dak. arasındaki işletme süresinde EC 'da 10, 30 ve 60 A/m² akım yoğunluklarında enerji tüketimleri sırasıyla 0.0542-0.616 kWh/m³ (AY: 10 A/m²), 0.358-4.814 kWh/m³ (AY: 30 A/m²) ve 1.435-16.408 kWh/m³ (AY: 60 A/m²) olduğu saptanmıştır (Şekil 5.14). Akım yoğunluğu ve işletme süresi arttıkça enerji tüketiminin arttığı görülmüştür. Özellikle 30 ve 60 A/m² akım yoğunluklarında enerji tüketiminin oldukça arttığı, bu durumda işletme süresi artışının da önemli olduğu açıktır. İşletme süresi 5-60 dak. arasında akım yoğunlukları 10, 30 ve 60 A/m² değerlerinde elektrot tüketimleri sırasıyla 0.0086-0.329 kg/m³, 0.096-0.807 kg/m³ ve 0.129-1.575 kg/m³ olduğu Şekil 5.14 'de gösterilmiştir. İşletme süresi ve akım yoğunluğu artışı ile elektrot tüketiminin de arttığı saptanmıştır.



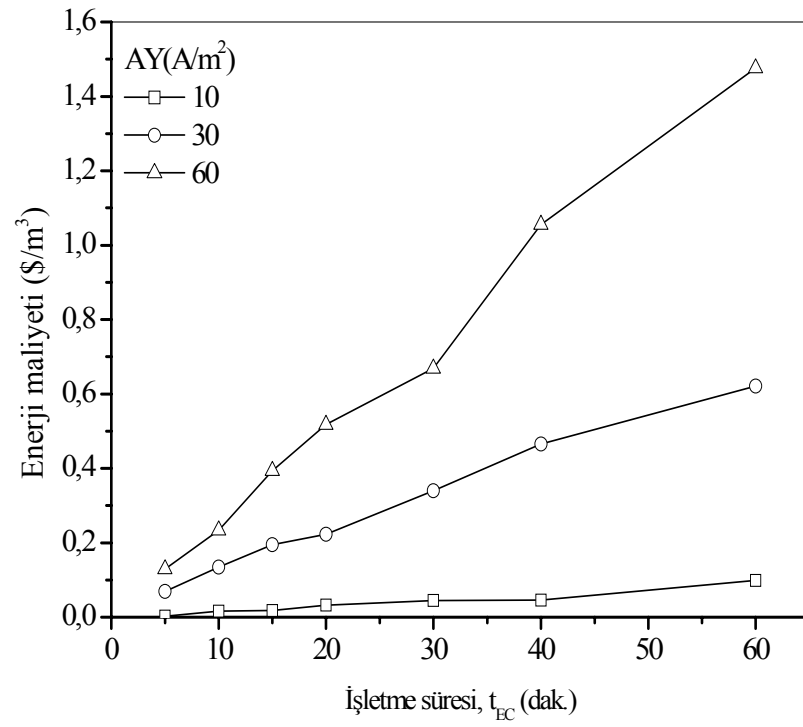
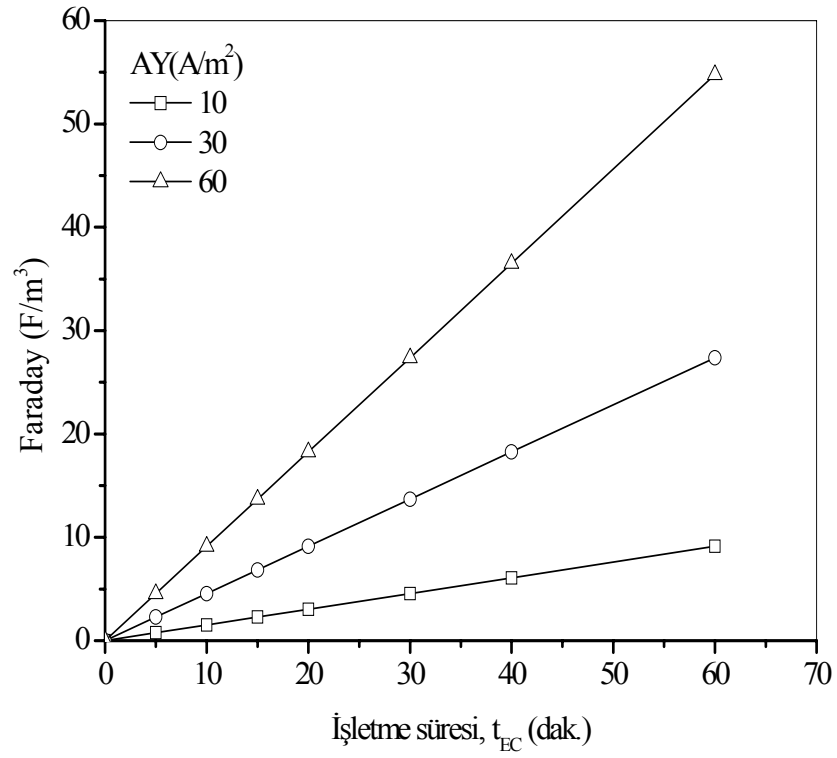
Şekil 5.13. CN' lü atıksuların EC üzerine AY etkisi



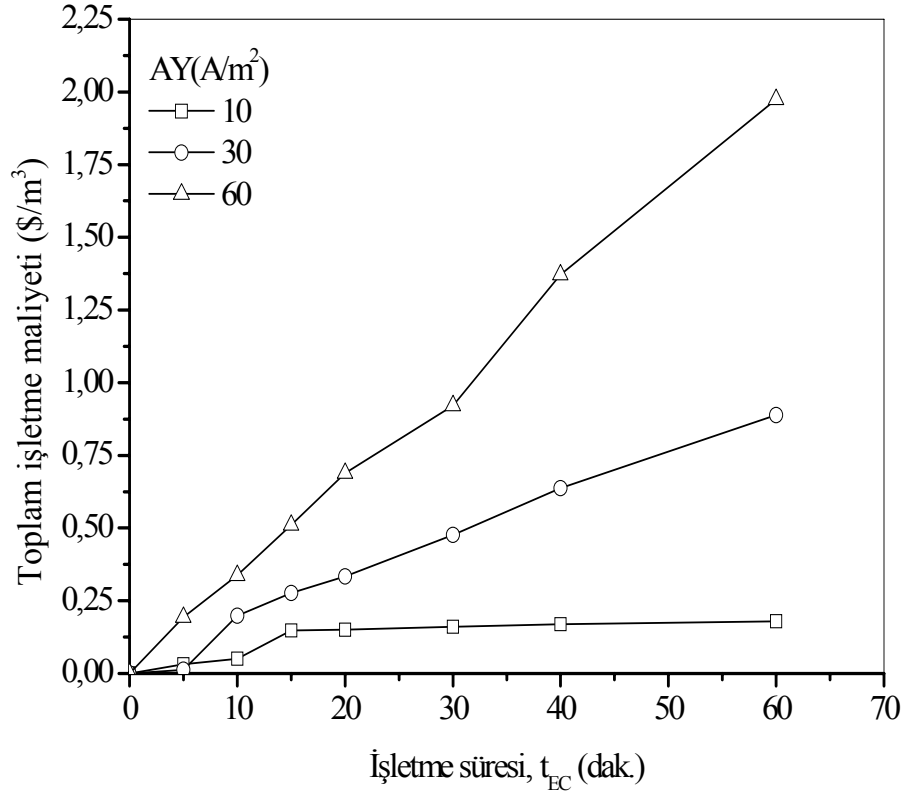
Şekil 5.14. CN' lü atıksular için farklı AY 'da enerji ve elektrot tüketimleri



Şekil 5.15. CN' lü Atıksuların Farklı AY'da Çamur Miktarı ve Elektrot Maliyeti



Şekil 5.16. CN' lü atıksuların farklı AY 'da Faraday ve enerji maliyeti



Şekil 5.17. CN' lü atıksuların farklı AY 'da toplam işletim maliyeti

EC prosesinde en önemli konulardan biride arıtım sonunda oluşan çamur miktarıdır. İşletme süresi 5-60 dak. arasında 10, 30 ve 60 A/m² akım yoğunluklarında oluşan çamur miktarları sırasıyla 0.013-0.4097 kg/m³, 0.0894-0.9568 kg/m³ ve 0.152-2.583 kg/m³ olduğu görülmüştür (Şekil 5.15). Çamur miktarının işletme süresi ve akım yoğunluğu ile arttığı sonucuna varılmıştır. Giderilen siyanür miktarı ile oluşan çamur miktarı da artmaktadır. Akım yoğunluğu artışı ile Faraday yasasına göre daha fazla anot çözünmekte ve işletme süresi ile daha da artmakta ve sonuçta proseste daha fazla çamur oluşmaktadır.

CN içeren atıksuların EC 'da bir diğer önemli konuda toplam işletme maliyetidir. Enerji ve elektrot maliyeti EC prosesinde toplam işletme maliyetinin büyük bir kısmını oluşturmaktadır. İşletme süresi 5-60 dak arasında ve 10, 30 ve 60 A/m² akım yoğunluklarında elektrot maliyetinin sırasıyla 0.0025-0.0987 \$/m³,

0.0288-0.242 $\$/m^3$ ve 0.0389-0.472 $\$/m^3$ (Şekil 5.15); enerji maliyetinin ise 0.0048-0.0554 $\$/m^3$, 0.069-0.621 $\$/m^3$ ve 0.193-1.476 $\$/m^3$ olduğu belirlenmiştir (Şekil 5.16). Yüksek akım yoğunluklarında ve işletme sürelerinde her iki maliyetinde arttığı saptanmıştır. Bu çalışmada kullanılan akım yoğunluklarında işletme süresi ile Faraday değerinin arttığı görülmüştür (Şekil 5.16). Akım yoğunluğu 10, 30 ve 60 A/m^2 'de ve 5-60 dak arasında toplam işletme maliyeti 0.032-0.179 $\$/m^3$, 0.0122-0.889 $\$/m^3$ ve 0.193-1.974 $\$/m^3$ olarak hesaplanmıştır. Akım yoğunluğu ve işletme süresi ile toplam işletme maliyetinin arttığı görülmüştür (Şekil 5.17).

5.2.2. Siyanür içeren atıksuların EC 'nu üzerine pH etkisi

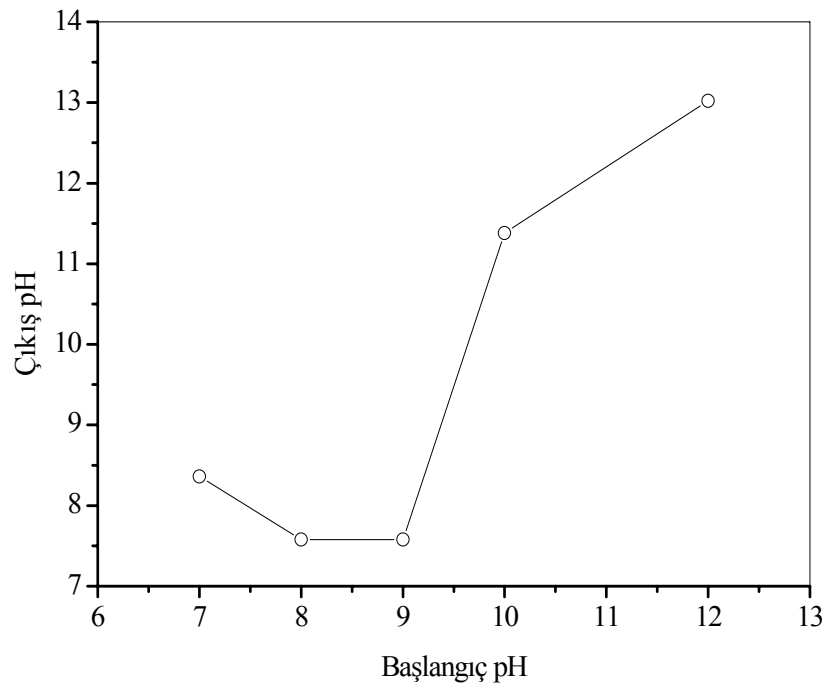
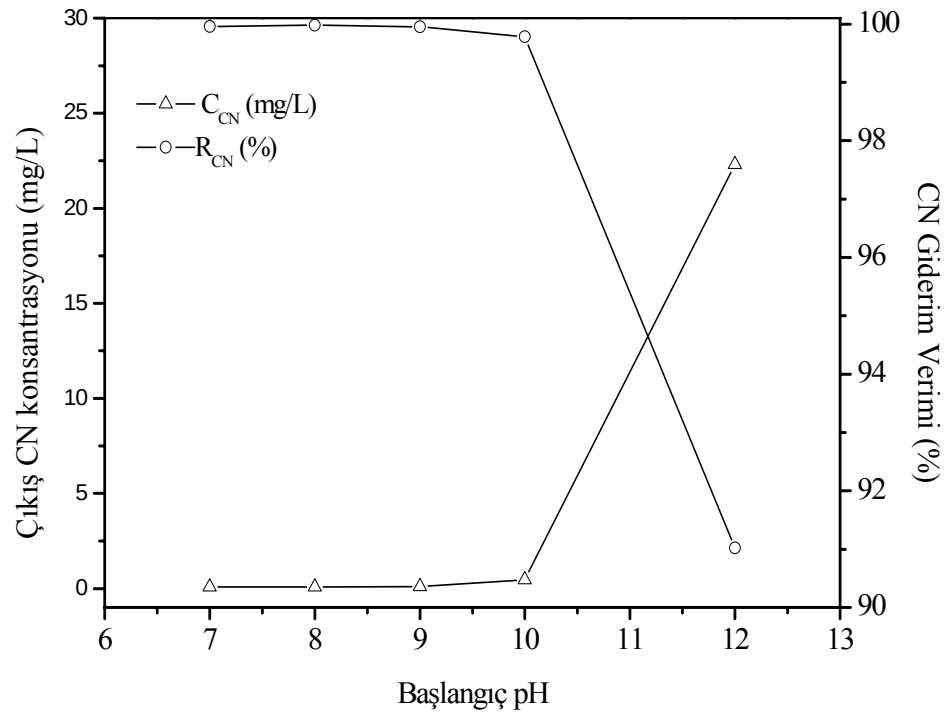
Siyanür içeren atıksuların EC 'nu üzerine etki eden en önemli parametrelerden biri de arıtılacak atıksuyun başlangıç pH değeridir. Başlangıç pH değeri 7.0-12.0 arasında gerçekleştirilen EC çalışmalarından elde edilen sonuçlar Tablo 5.6 'da verilmiştir. Farklı başlangıç pH değerlerinde siyanür yüzde giderim verimleri ve çıkış CN konsantrasyonları Şekil 5.18 'de gösterilmiştir. Başlangıç atıksu pH 7.0-10.0 arasında $>99.8\%$ siyanür giderim verimi ve <0.50 mg/L çıkış siyanür değeri elde edilmiştir. pH 7.0-9.0 arasında çıkış pH değeri çok fazla değişmez iken 9.0 'dan sonra arttığı saptanmıştır (Şekil 5.18). pH 12.0 değerinin altında çok azda olsa bir miktar siyanürün ortamdan uzaklaşması söz konusudur. Özellikle nötr pH değerinin (pH 7.0) altında siyanür HCN dönüşmektedir. Bundan dolayı bazik pH bölgesinde ($>pH$ 7.0) çalışılması gerekmektedir. CN içeren atıksuların pH değerleri genellikle pH 10.-12.0 arasında olup, CN iyonları bu aralıkta karardır. EC prosesinde anottan çözünen metal iyonlarının katotta açığa çıkan hidroksil iyonları ile çözünmez metal hidroksil flokları oluşturması ortamın pH değerine bağlıdır. Bu çalışmada EC prosesinde Fe elektrotlar kullanıldığına göre kararlı ve uygun $Fe(OH)_3$ floklarının oluşması için uygun proses pH 4.0-9.0 arasındadır. Bu flokların oluşması için EC prosesinin çok yüksek bazik bölgede çalışması mümkün değildir. Bundan dolayı başlangıç pH 8.0 değerinde daha yüksek giderim verimleri sağlandığını görmekteyiz.

Başlangıç pH 7.0-12.0 arasında 5.944-8.131 kWh/m^3 enerji ve 0.3644-0.4943 kg/m^3 elektrot tüketimi elde edilmiştir. EC prosesinde bu pH aralığında 0.6512-

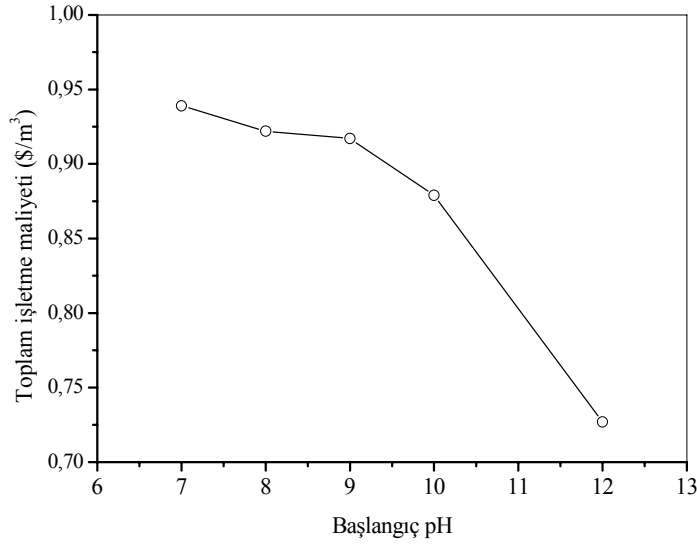
0.7625 kg/m³ çamur oluşmuştur. Enerji ve elektrot tüketimleri ise sırasıyla 0.534-0.731 \$/m³ ve 0.168-0.228 \$/m³ değerleri hesaplanmıştır. pH 8.0 0.228 \$/m³ elektrot maliyeti ortaya çıkmıştır. CN atıksular için farklı başlangıç pH değerlerinde işletme maliyetinin pH artışı ile arttığı ve pH 7.0-12.0 arasında 0.939-0.727 \$/m³ olduğu görülmektedir (Şekil 5.19). Yüksek başlangıç pH değerlerinde enerji ve elektrot maliyetinin bir miktar düşmesi ile toplam işletme maliyetinin de düştüğü görülmektedir. Başlangıç pH 10.0 üzerinde siyanür giderim veriminin düşmesinden dolayı proses için uygun pH aralığı 7.0-10.0 arası olarak gözükmektedir.

Tablo 5.6. Siyanür içeren kaplama atıksularının EC üzerine pH etkisi

Başlangıç pH	7.0	8.0	9.0	10.0	12.0
İşletme süresi (dak.)	30	30	30	30	30
Akım yoğunluğu (A/m ²)	60	60	60	60	60
Voltaj (V)	11.026	10.13	11.08	10.13	8.10
Elektrot türü	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe
EC giriş siyanür, C _{o, CN} (mg/L)	208.08	255.5	202.70	209.67	248.55
EC çıkış siyanür C _{CN} (mg/L)	0.071	0.077	0.10	0.46	22.30
Yüzde siyanür giderim, R _{CN} (%)	99.96	99.98	99.95	99.78	91.02
EC çıkış pH _{çıkış}	8.36	7.58	7.58	11.38	13.02
Faraday (F/m ³)	27.38	27.38	27.38	27.38	27.38
Enerji tüketimi (kWh)	0.0052	0.0048	0.0052	0.0048	0.0038
Enerji tüketimi (kWh/m ³)	8.091	7.433	8.131	7.433	5.944
Çözünen anot miktarı (g)	0.4039	0.4943	0.4030	0.3912	0.3644
Çözünen katot miktarı (g)	0.000	0.000	0.000	0.0106	0.000
Toplam çözünen elektrot (g)	0.4039	0.4943	0.4030	0.4018	0.3644
Toplam çözünen elektrot (kg/ m ³)	0.621	0.760	0.62	0.618	0.560
Oluşan çamur miktarı (g)	0.7162	0.7625	0.7065	0.6975	0.6512
Oluşan çamur miktarı (kg/m ³)	1.101	1.173	1.086	1.073	1.0018
Elektrot maliyeti(\$/m ³)	0.186	0.228	0.186	0.185	0.168
Enerji maliyeti (\$/m ³)	0.728	0.669	0.731	0.669	0.534
Toplam işletme maliyeti (\$/m ³)	0.939	0.922	0.917	0.879	0.727



Şekil 5.18. CN' lü atıksularda CN giderim verimi ve pH değişimi



Şekil 5.19. CN' lü atıksuların toplam işletme maliyeti üzerine pH etkisi

5.3. Nikel içeren atıksuların EC

Nikel içeren atıksuların EC üzerine etkisi Ni-CN içeren atıksularda bulunan Ni konsantrasyonu (170 mg Ni/L) dikkate alınarak incelenmiştir. Burada amaç CN ortamda bulunmadığında Ni gideriminin EC prosesinde önemli olan akım yoğunluğu ve başlangıç atıksu pH değeri ile nasıl değiştiğini ortaya koymaktır.

5.3.1. Nikel içeren atıksuların EC üzerine AY' nun etkisi

Nikel içeren atıksuların EC üzerine akım yoğunluğunun etkisi farklı işletme sürelerinde 30, 60 ve 80 A/m² değerlerinde araştırılmıştır. Her bir akım yoğunluğu için elde edilen sonuçlar ise sırasıyla Tablo 5.7(a-c) 'de verilmiştir. Farklı akım yoğunluklarında elde edilen nikel giderim yüzde verimi ve çıkış konsantrasyonları Şekil 5.20 'de gösterilmiştir. Bu şekilden ve Tablo 5.7 'den görülebileceği gibi, akım yoğunluğu 30 A/m² olduğunda işletme süresi artışına bağlı olarak nikel giderim veriminin arttığı 5-80 dak. arasındaki işletme süresinde %47.97 (88.45 mg/L)-%99 (1.70 mg/L) değiştiği görülmüştür.

Tablo 5.7(a). Ni içeren atıksuların EC üzerine AY' nun etkisi (30A/m²)

İşletme süresi (dak.)	5	10	15	20	30	40	60	80
Akım yoğunluğu (A/m ²)	30	30	30	30	30	30	30	30
Voltaj (V)	23.77	26.65	24.98	32.06	27.65	24.37	28.70	26.37
EC giriş pH	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
Elektrot türü	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe
EC giriş nikel, C _{o, Ni} (mg/L)	170	170	170	170	170	170	170	170
EC çıkış nikel C _{Ni} (mg/L)	88.45	38.25	36.89	10.57	6.34	6.02	2.15	1.7
Yüzde nikel giderim, R _{Ni} (%)	47.97	77.5	78.3	93.78	96.27	96.45	98.73	99.00
EC çıkış pH _{çıkış}	6.28	7.09	5.08	7.75	7.17	7.22	7.28	7.19
Faraday (F/m ³)	2.281	4.563	6.845	9.126	13.690	18.253	22.817	27.380
Enerji tüketimi (kWh)	0.0009	0.0021	0.0029	0.005	0.006	0.007	0.013	0.016
Enerji tüketimi (kWh/m ³)	1.453	3.259	4.582	7.842	10.145	11.922	21.061	25.802
Çözünen anot miktarı (g)	0.0609	0.0584	0.0819	0.170	0.2022	0.2386	0.491	1.3163
Çözünen katot miktarı (g)	0.0102	0.041	0.034	0.0049	0	0.0203	0	0
Toplam çözünen elektrot (g)	0.0711	0.0994	0.1159	0.1749	0.2022	0.2589	0.491	1.3163
Toplam çözünen elektrot (kg/ m ³)	0.109	0.152	0.178	0.269	0.311	0.398	0.755	2.025
Oluşan çamur miktarı (g)	0.008	0.0908	0.1612	0.2306	0.3159	0.3231	0.782	0.8362
Oluşan çamur miktarı (kg/m ³)	0.012	0.139	0.248	0.354	0.486	0.890	1.203	1.286
Elektrot maliyeti (\$/m ³)	0.032	0.045	0.053	0.080	0.093	0.119	0.226	0.607
Enerji maliyeti (\$/m ³)	0.130	0.293	0.412	0.705	0.913	1.073	1.895	2.322
Toplam işletme maliyeti (\$/m ³)	0.187	0.363	0.490	0.810	1.031	1.217	2.146	2.954

Tablo 5.7(b). Ni içeren atıksuların EC üzerine AY' nun etkisi (60A/m²)

İşletme süresi (dak.)	5	10	15	20	30	40	60	80
Akım yoğunluğu (A/m ²)	60	60	60	60	60	60	60	60
Voltaj (V)	23.77	44.40	45.88	48.95	43.32	46.99	41.43	40.24
EC giriş pH	8	8	8	8	8	8	8	8
Elektrot türü	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe
EC giriş nikel, C _{o, Ni} (mg/L)	170	170	170	170	170	170	170	170
EC çıkış nikel C _{Ni} (mg/L)	42.3	25.35	7.7	4.55	3.53	2.39	0.85	0.39
Yüzde nikel giderim, R _{Ni} (%)	75.11	85.08	95.47	97.32	97.92	98.59	99.5	99.77
EC çıkış pH _{çıkış}	6.64	5.18	6.74	6.80	7.02	7.01	7.02	6.93
Faraday (F/m ³)	4.563	9.126	13.690	18.253	27.380	36.507	54.761	73.015
Enerji tüketimi (kWh)	0.001	0.007	0.010	0.015	0.020	0.029	0.039	0.051
Enerji tüketimi (kWh/m ³)	2.907	10.860	16.834	23.947	31.790	45.977	60.806	78.746
Çözünen anot miktarı (g)	0.0683	0.1704	0.1835	0.4561	0.4095	0.8890	1.1818	1.4066
Çözünen katot miktarı (g)	0.0073	0.0054	0.003	0.0111	0.0666	0.0018	0	0.0251
Toplam çözünen elektrot (g)	0.0756	0.1758	0.1865	0.4672	0.4761	0.8911	1.1818	1.4317
Toplam çözünen elektrot (kg/ m ³)	0.116	0.270	0.286	0.718	0.732	1.370	18.181	22.026
Oluşan çamur miktarı (g)	0.0939	0.1426	0.3254	0.3874	0.5908	0.7968	1.3031	1.688
Oluşan çamur miktarı (kg/m ³)	0.144	0.219	0.500	0.596	0.908	1.225	2.0047	2.596
Elektrot maliyeti (\$/m ³)	0.022	0.052	0.055	0.140	0.142	0.267	3.545	4.295
Enerji maliyeti (\$/m ³)	0.261	0.977	1.515	2.155	2.861	4.138	5.472	7.087
Toplam işletme maliyeti (\$/m ³)	0.308	1.054	1.595	2.320	3.028	4.430	9.042	11.407

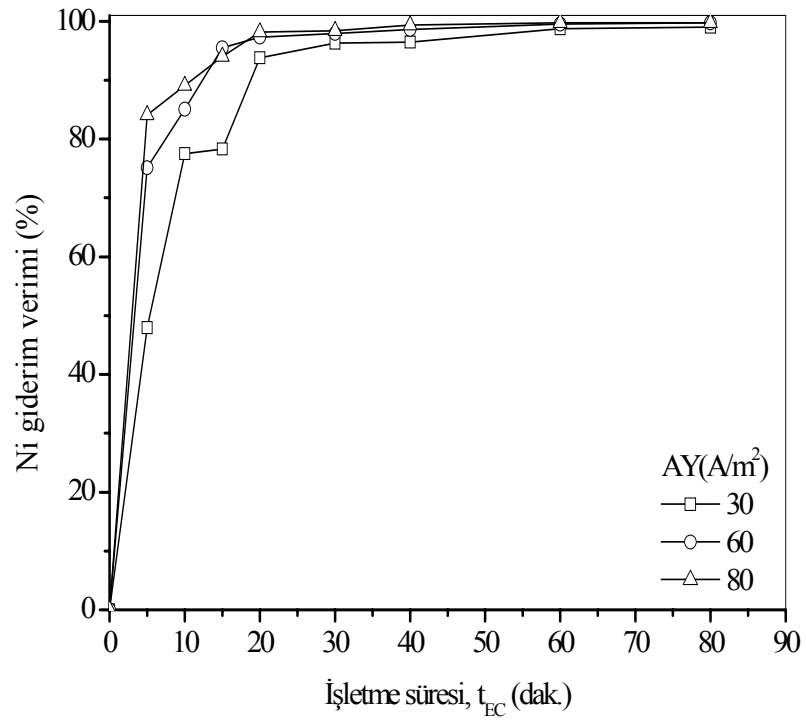
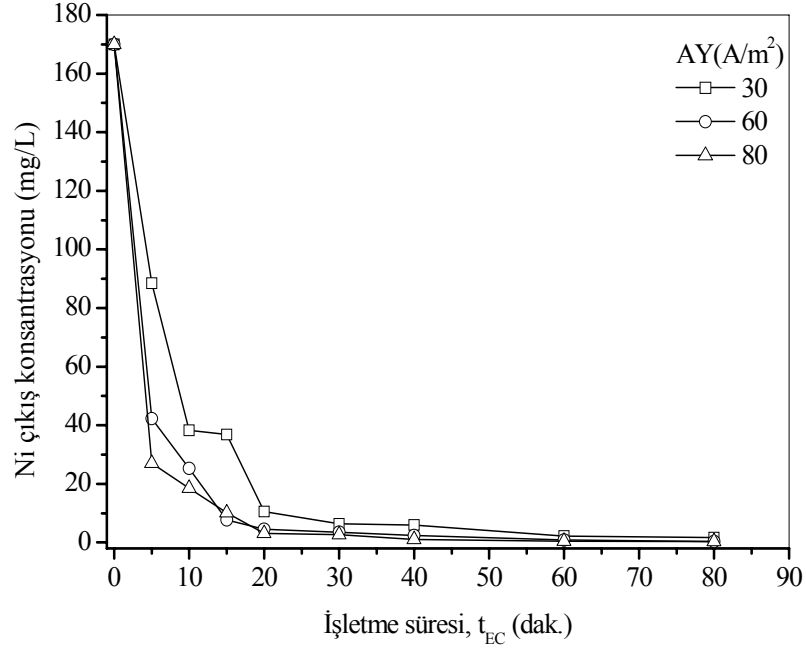
Tablo 5.7(c). Ni içeren atıksuların EC üzerine AY' nun etkisi (80 A/m²)

İşletme süresi (dak.)	5	10	15	20	30	40	60	80
Akım yoğunluğu (A/m ²)	80	80	80	80	80	80	80	80
Voltaj (V)	57.28	50.02	50.02	60.37	46.51	52.16	50.00	49.89
EC giriş pH	8	8	8	8	8	8	8	8
Elektrot türü	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe
EC giriş nikel, C _{o, Ni} (mg/L)	170	170	170	170	170	170	170	170
EC çıkış nikel C _{Ni} (mg/L)	27.07	18.56	10.19	3.1	2.71	1.05	0.41	0.36
Yüzde nikel giderim, R _{Ni} (%)	84.07	89.08	94	98.17	98.40	99.38	99.75	99.78
EC çıkış pH _{çıkış}	6.97	7.05	7.29	6.89	6.94	6.80	7.13	6.86
Faraday (F/m ³)	6.084	12.169	18.253	24.338	36.507	48.677	73.015	97.354
Enerji tüketimi (kWh)	0.006	0.010	0.015	0.025	0.029	0.044	0.063	0.084
Enerji tüketimi (kWh/m ³)	9.341	16.314	24.471	39379	45.508	68.048	97.846	130.174
Çözünen anot miktarı (g)	0.0837	0.1673	0.2549	0.5784	0.9136	0.9943	0.8184	1.6208
Çözünen katot miktarı (g)	0.0079	0.047	0.0245	0.0101	0	0.0357	0.4248	0.0464
Toplam çözünen elektrot (g)	0.0916	0.2143	0.2794	0.5885	0.9136	1.03	1.2432	1.6672
Toplam çözünen elektrot (kg/ m ³)	0.140	0.329	0.429	0.905	1.405	1.584	19.126	25.649
Oluşan çamur miktarı (g)	0.111	0.177	0.243	0.619	0.647	1.223	1.395	2.189
Oluşan çamur miktarı (kg/m ³)	0.171	0.273	0.375	0.953	1.250	1.8827	2.550	3.3686
Elektrot maliyeti (\$/m ³)	0.042	0.098	0.128	0.271	0.421	0.475	5.737	7.694
Enerji maliyeti (\$/m ³)	0.840	1.468	2.202	3.544	4.095	6.124	8.806	11.715
Toplam işletme maliyeti (\$/m ³)	0.907	1.591	2.355	3.840	4.541	6.624	14.568	19.434

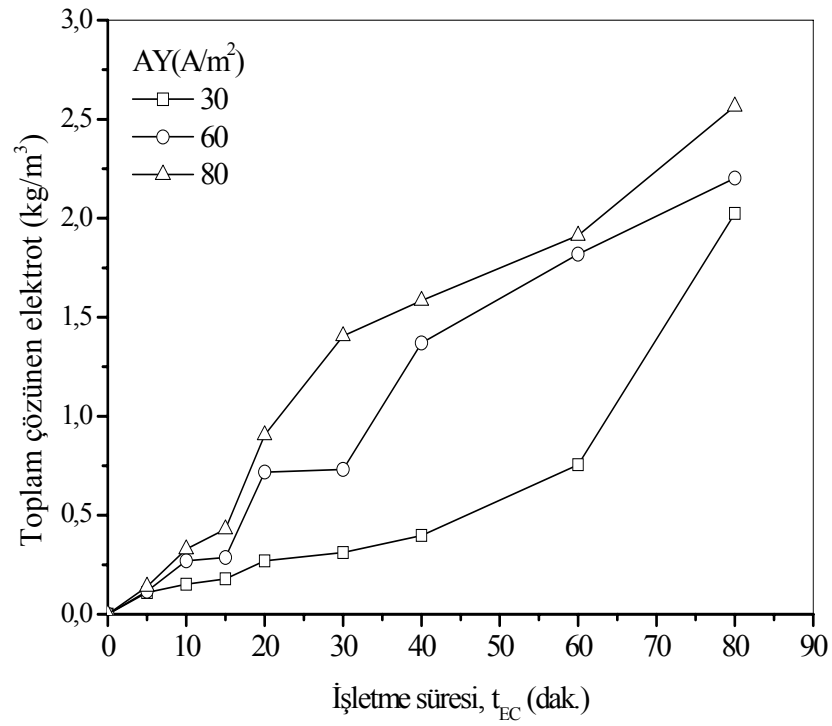
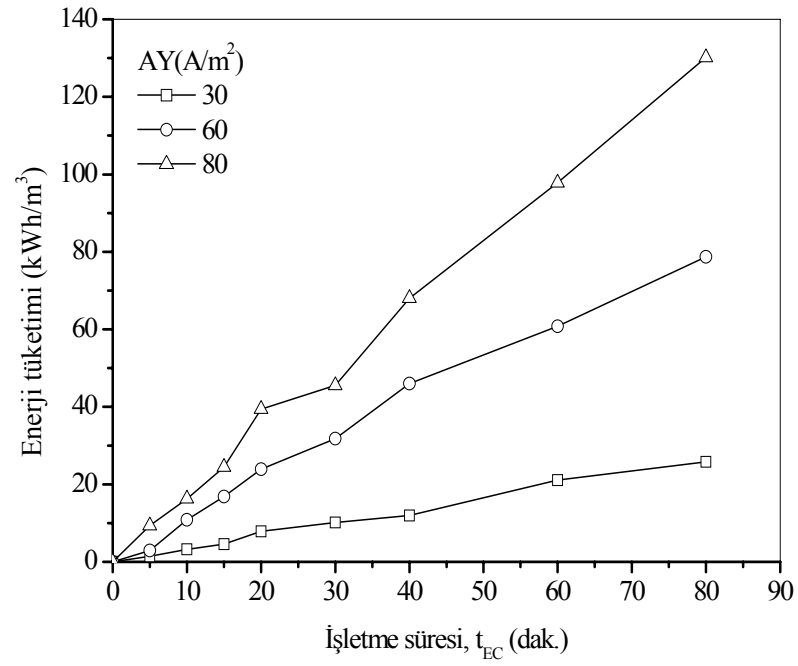
Düşük işletme süresinde bile %50 yakın bir giderim verimi elde edilmekte, 25 dak. bir işletme süresinde 10 mg/L altına ve 60 dak. işletme süresinde İSKİ 'nin istediği deşarj standartına yakın bir çıkış nikel değeri sağlanmaktadır. 60 A/m² akım yoğunluğunda ise işletme süresi artışına bağlı olarak nikel giderim veriminin arttığı 5 dak. bile %75 'lik bir giderim verimi elde edilmiştir. Oysa 30 A/m² 'de ve 5 dak. işletme süresinde nikel giderim verimi %48 değerinde olması, akım yoğunluğunun iki katına çıkması ile düşük işletme sürelerinde giderim veriminin önemli ölçüde arttığını ortaya koymuştur.

Ni içeren atıksuların EC 'da 30, 60 ve 80 A/m² akım yoğunluklarında enerji tüketimi sırasıyla 1.453-25.802 kWh/m³ (AY: 30 A/m²), 2.907-78.746 kWh/m³ (AY: 60 A/m²) ve 9.341-130.174 kWh/m³ (AY: 80 A/m²) iken, elektrot tüketiminin ise 0.109-2.025 kg/m³ (AY: 30 A/m²), 0.116-22.026 kg/m³ (AY: 60 A/m²) ve 0.14-25.649 kg/m³ (AY: 80 A/m²) olduğu görülmüştür (Şekil 5.21). Enerji ve elektrot tüketiminin işletme süresine bağlı olarak akım yoğunluğu arttıkça arttığı

belirlenmiştir. Özellikle yüksek işletme süreleri ve akım yoğunluklarında yüksek enerji ve elektrot tüketimleri gözlenmiştir.



Şekil 5.20. Farklı AY ' da Ni' li atıksularından Ni giderimi



Şekil 5.21. Ni' li atıksuların farklı AY' da enerji ve elektrot tüketimi

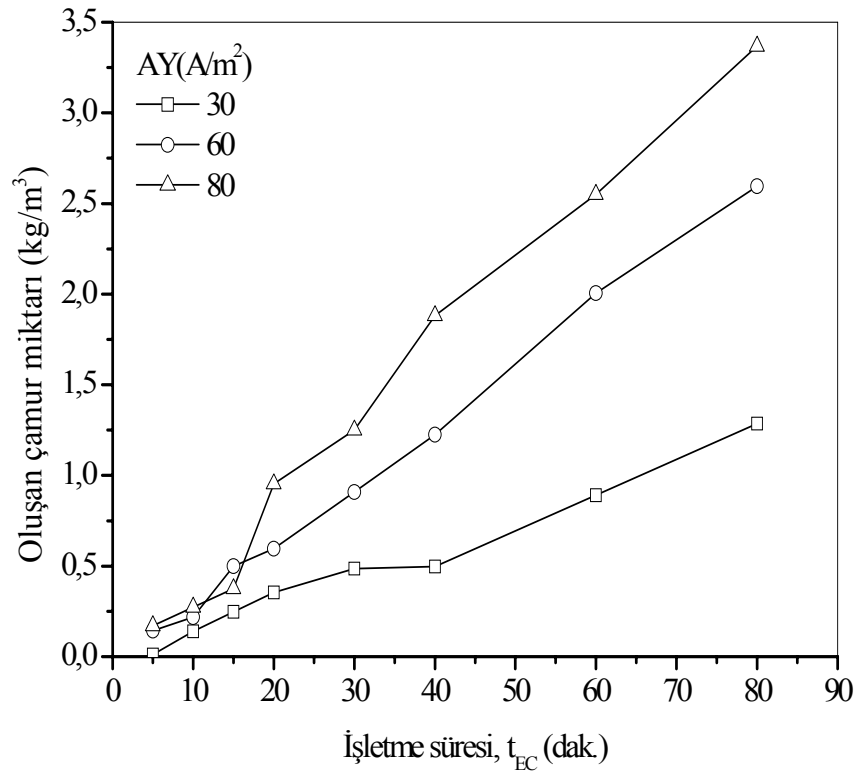
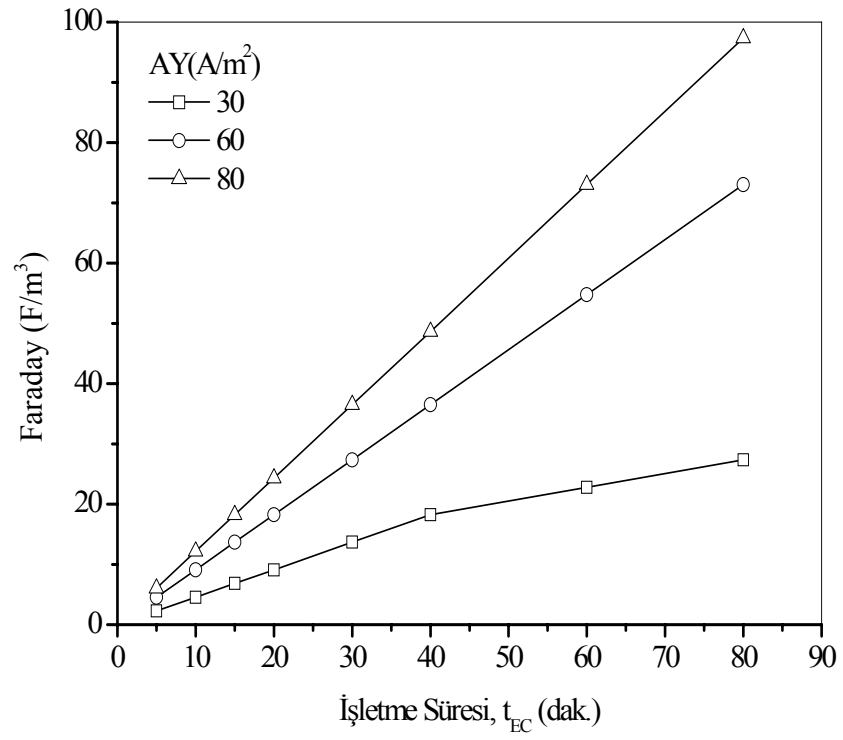
Ni içeren atıksuların EC 'da farklı akım yoğunluklarında akım yoğunluğu arttıkça EC prosesindeki Faraday/m³ değerinin işletme süresi ile arttığı görülmüş olup, her bir akım yoğunluğunda 2.281-27.380 F/m³, 4.563-73.015 F/m³ ve 6.084-97.354 F/m³ değerleri elde edilmiştir (Şekil 5.22).

EC prosesinde oluşan çamur miktarının da akım yoğunluğu artışı ile arttığı ve aynı zamanda işletme süresi ile de arttığı ve en yüksek değerleri ise yüksek işletme sürelerinde gözlemlenmiştir. Akım yoğunluğu 30, 60 ve 80 A/m² değerlerinde ve 5-80 dak. arasında sırasıyla 0.012-1.286 kg/m³, 0.144-2.596 kg/m³ ve 0.171-3.3686 kg/m³ kuru ağırlık olarak çamur elde edilmiştir (Şekil 5.22). Anottan çözünen metal miktarının artışı ve atıksudan uzaklaştırılan nikel miktarının artışı ile çamur miktarının arttığı saptanmıştır.

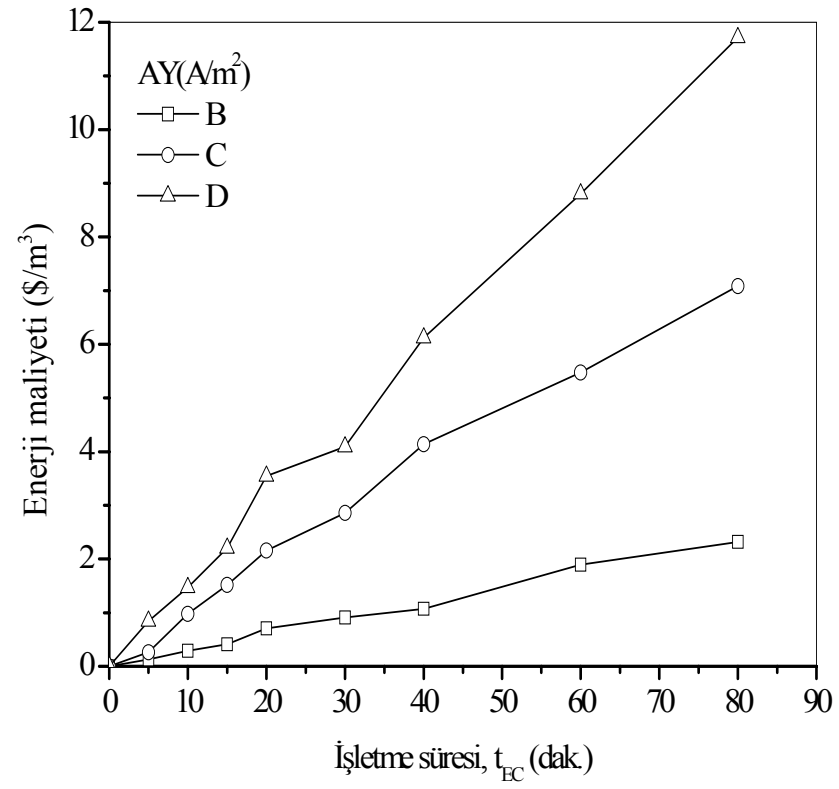
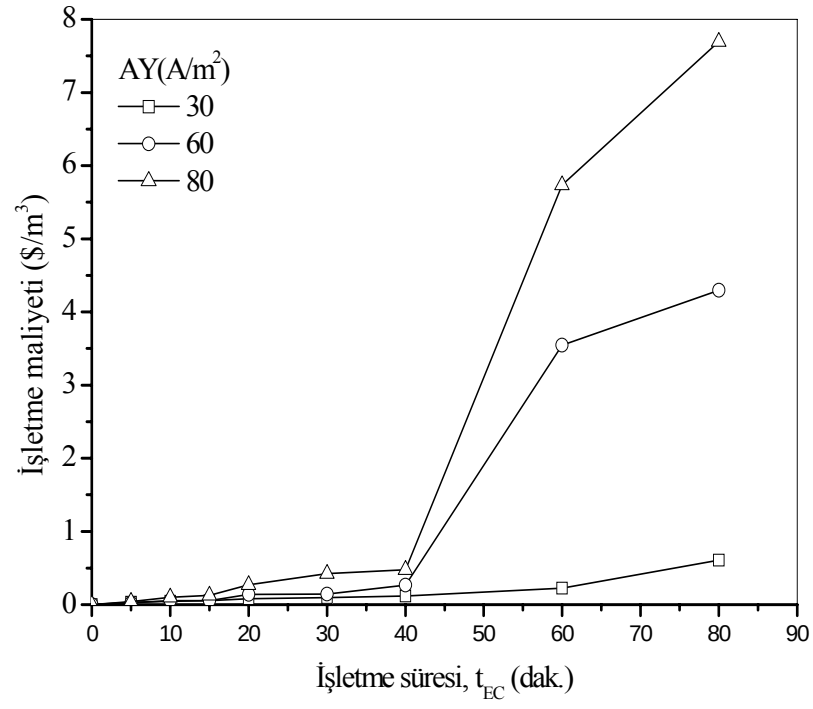
Ni içeren atıksuların işletme süresi 5-80 dak. arasında enerji maliyeti 0.13-2.322 \$/m³ (AY: 30 A/m²), 0.261-7.087 \$/m³ (AY: 60 A/m²) ve 0.840-11.715 \$/m³ (AY: 80 A/m²) iken elektrot tüketim maliyetinin ise 0.032-0.607 \$/m³ (AY: 30 A/m²), 0.022-4.295 \$/m³ (AY: 60 A/m²) ve 0.042-7.694 \$/m³ (AY: 80 A/m²) olarak hesaplanmıştır (Şekil 5.23). Sonuçlar işletme süresi ve akım yoğunluğu artışı ile her iki maliyetin arttığını göstermiştir.

Toplam işletme maliyetinin ise akım yoğunluğu artışı ile işletme süresine bağlı olarak arttığını saptanmıştır. Toplam işletme maliyeti 30 A/m² akım yoğunluğunda 0.187-2.954 \$/m³, 60 A/m² 'de 0.308-11.407 \$/m³ ve 80 A/m² 'de ise 0.907-19.434 \$/m³ olmuştur (Şekil 5.24). İşletme maliyetinin yüksek akım yoğunlukları ve işletme sürelerinde oldukça yüksek değerler sağlanmıştır.

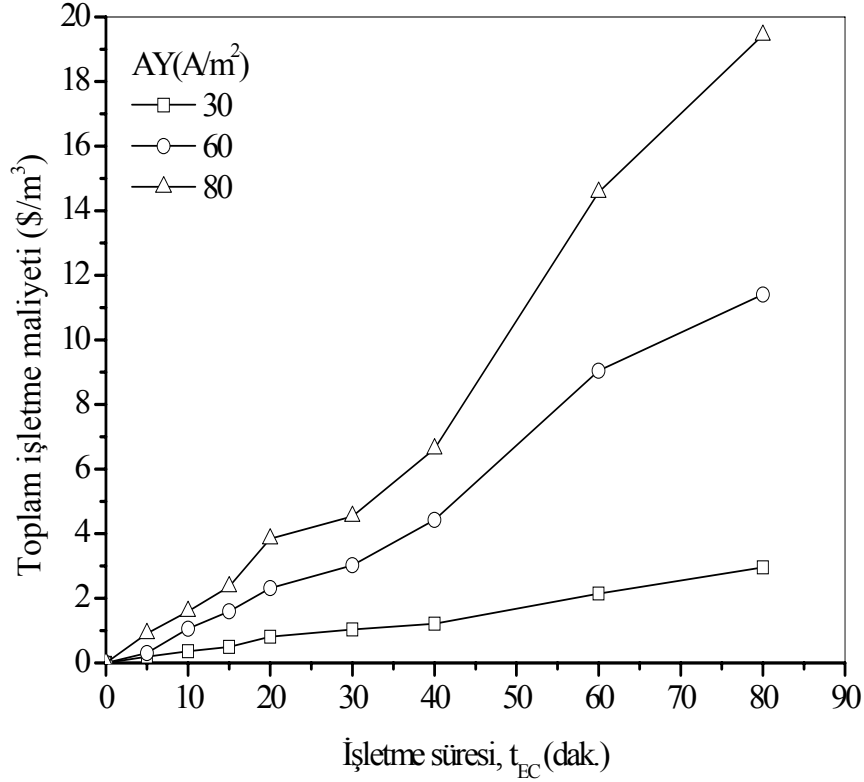
Sonuç olarak İSKİ 'ye göre nikel için kanalizasyon deşarjını dikkate alırsak (<2 mg/L) 30, 60 ve 80 A/m² 'lik akım yoğunluklarında işletme süresinin sırasıyla 80, 60 ve 40 dak. olduğunu görmekteyiz. Bu değerlere göre toplam işletme maliyetleri 2.954 \$/m³ (AY: 30 A/m²), 9.042 \$/m³ AY: 60 A/m²) ve 6.624 \$/m³ (AY: 80 A/m²) hesaplanmıştır. Bu durumda 30 A/m² işletme maliyetinin uygun olduğu görülmüştür. İşletme süresinin uzun olması işletme maliyetini etkilemekten ziyade enerji maliyeti toplam işletme maliyetine oldukça etki ettiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.22. Farklı AY ' da Faraday ve oluşan çamur miktarı



Şekil 5.23. Ni' li atıksuların elektrot ve enerji maliyeti üzerine AY etkisi



Şekil 5.24. Ni' li atıksuların toplam işletme maliyeti üzerine AY etkisi

5.3.2. Ni içeren atıksuların EC üzerine pH etkisi

Nikel içeren atıksuların EC prosesi ile arıtımında önemli parametrelerden biri de prosteki başlangıç atıksu pH değeridir. Daha önceki bölümlerde Ni-CN ve CN içeren atıksulardan Ni ve CN giderim verimleri üzerine pH etkileri göz önüne alındığında ve ayrıca metal kaplama atıksularının pH özelliğini düşünüldüğünde giderim verimlerinin pH 8.0 dolayında yüksek bir verim değeri gösterdiği belirlenmişti. İşletme süresi 80 dak. ve AY 80 A/m² sabit çalışma koşullarında başlangıç atıksu pH 6.0-9.0 arasında başlangıç nikel konsantrasyonu 169-170 mg/L değerinden 1.45-0.36 mg/L değerine kadar düştüğü görülmüş olup, giderim verimi >%99.1 'dir (Tablo 5.8). Bu pH aralığında giderim veriminde çok fazla bir fark

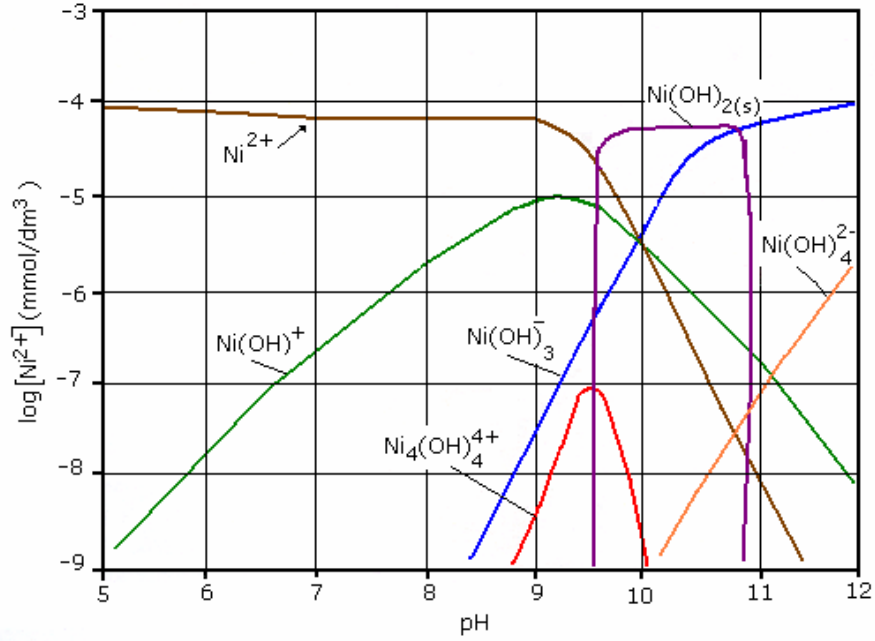
gözlenmemiştir. Fakat en yüksek nikel giderimi pH 8.0 'de %99.8 olarak (çıkış konsantrasyonu 0.36 mg/L) gerçekleşmiştir.

Tablo 5.8. Ni içeren atıksuların EC üzerine pH etkisi

Başlangıç atıksu pH	6.0	7.0	8.0	9.0
İşletme süresi (dak.)	80	80	80	80
Akım yoğunluğu (A/m ²)	80	80	80	80
Voltaj (V)	51.20	42.56	49.89	42.96
Elektrot türü	Fe	Fe	Fe	Fe
EC giriş nikel, C _{o, Ni} (mg/L)	169.6	168.7	170	169.3
EC çıkış nikel C _{Ni} (mg/L)	1	1.45	0.36	1.03
Yüzde nikel giderimi R _{Ni} (%)	99.41	99.14	99.78	99.39
EC çıkış pH _{çıkış}	7.22	7.31	6.86	7.28
Faraday (F/m ³)	97.354	97.354	97.354	97.354
Enerji tüketimi (kWh)	0.086	0.072	0.084	0.072
Enerji tüketimi (kWh/m ³)	133.592	111.048	130.174	112.092
Çözünen anot miktarı (g)	1.611	1.587	1.620	1.611
Çözünen katot miktarı (g)	0.0081	0	0.0464	0
Toplam çözünen elektrot (g)	1.620	1.587	1.667	1.611
Toplam çözünen elektrot (kg/ m ³)	24.923	24.424	25.649	24.798
Oluşan çamur miktarı (g)	2.168	2.035	2.189	2.126
Oluşan çamur miktarı (kg/m ³)	33.367	31.316	33.686	32.715
Elektrot maliyeti (\$/m ³)	7.476	7.327	7.694	7.439
Enerji maliyeti (\$/m ³)	12.023	9.994	11.715	10.088
Toplam işletme maliyeti (\$/m ³)	19.524	17.346	19.434	17.552

Sulu ortamda bulunan nikel iyonları o sıvının pH değerine göre değişmekte olup; 50 mg/dm³ 'lük bir nikel çözeltisinde bulunan Ni türleri ve pH arasındaki ilişki Şekil 5.25 'den görülmektedir. Bu şekilden de görülebileceği gibi pH<5.0 altında sulu ortamdaki baskın nikel türü Ni²⁺ şeklinde iken pH 5.0 'den itibaren ortamdaki Ni(OH)⁺ iyonu konsantrasyonu artmaktadır. pH 9.0 'da Ni(OH)⁺ türlerinin konsantrasyonu maksimum değere ulaşırken ortamda Ni(OH)₃⁻ ve Ni(OH)_{2(s)} Ni₄(OH)₄⁴⁺ ve Ni(OH)₄²⁻ gibi diğer Ni türleri ortaya çıkmaktadır. pH 9.5-11.2 aralığında ise nikel; Ni(OH)_{2(s)} şeklinde çökmektedir. Sonuç olarak pH 6-9 aralığında sulu ortamdaki Ni²⁺ ve Ni(OH)⁺ türleri gözlenecektir. Başlangıç nikel konsantrasyonuna bağlı olarak genellikle pH 9.0-10.9 arasında maksimum nikel giderimi Ni(OH)_{2(s)} şeklinde gözlenecektir. Nikel içeren atıksulardan nikel giderim veriminin yüksek olmasında hem Ni(OH)₂ şeklinde nikelin çöktürülmesi hem de EC

proses esnasında oluşan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ve $\text{Fe}(\text{OH})_2$ şeklinde floklar tarafında nikel ve nikel iyon komplekslerinin adsorpsiyonu etkin rol oynadığı düşünülmektedir.



Şekil 5.25. Ni türleri ile pH arasındaki ilişki (50 mg Ni/L)

Ni içeren atıksuların pH 6-9 arasında enerji ve elektrot tüketimi sırasıyla; 133.592-111.048kWh/m³, 24.424-25.649kg/m³ elde edilmiştir. Çamur tüketimi ise 31.316-33.686kg/m³ olmuştur. Diğer taraftan elektrot ve enerji tüketim maliyetleri sırasıyla; 7.327-7.694\$/m³ ve 12.03-9.994\$/m³ olarak hesaplanmış olup, pH 6.0-9.0 arasında toplam işletme maliyeti 17.346-16.524\$/m³ dir. Bu sonuçlara göre başlangıç pH değerinin enerji, elektrot, çamur ve işletme maliyeti üzerine çok fazla bir etkisinin olmadığı saptanmıştır.

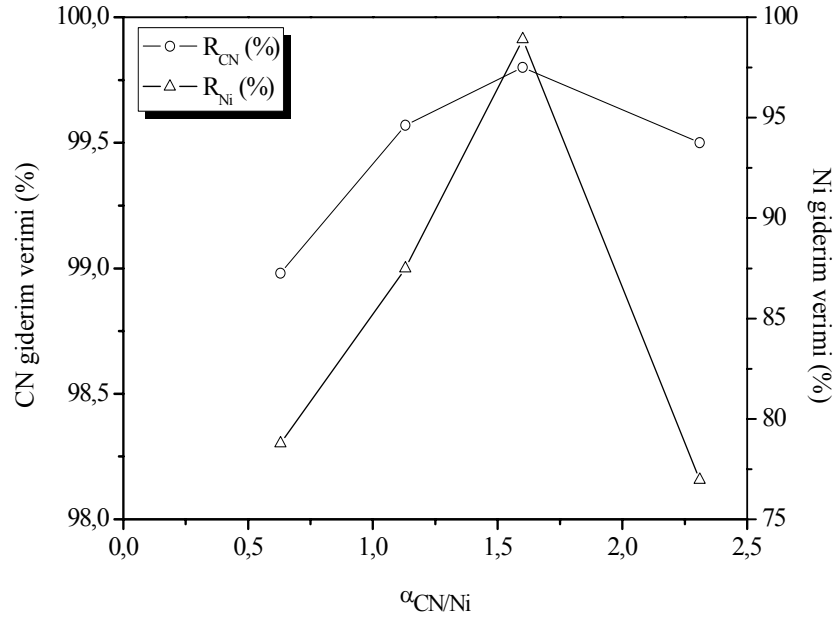
5.4. EC ile giderim verimi üzerine CN/Ni ve Ni/CN oranlarının etkisi

EC prosesi ile Ni-CN içeren atıksulardan nikel ve siyanür giderim verimi üzerine CN/Ni ve Ni/CN oranlarının etkisi yani farklı Ni ve CN konsantrasyon oranlarında nasıl değiştiği incelenmiştir. Nikel konsantrasyonu 165 mg/L 'de sabit tutularak siyanür konsantrasyonu 104-381 mg/L arasında değiştirilmiş olup, $\alpha_{\text{CN/Ni}}$ oranı 0.63-2.31 şeklindedir. İşletme süresi 80 dak., başlangıç pH 8.0 ve akım

yoğunluğu 60 A/m^2 sabit koşullarında farklı CN/Ni oranlarında elde edilen sonuçlar Tablo 5.9 'da gösterilmiştir. $\alpha_{\text{CN/Ni}}$ oranı 0.63-2.31 arasında %98.98-99.80 siyanür giderimi elde edilmiş olup, 0.63 -1.60 arasında artmakta ve daha sonra düşmektedir. Fakat bu değişim çok fazla değildir (Şekil 5.26). Bundan dolayı CN/Ni oranı değişimi siyanür giderim değerinin değişmediği ifade edilebilir. Diğer taraftan CN/Ni oranı 0.63-1.60 arasında Ni giderim veriminin %78.80-98.30 arasında arttığı ve 1.60 'dan sonra azalarak CN/Ni oranı 2.31 olduğunda %77 nikel giderim değerine düştüğü görülmektedir.

Tablo 5.9. EC üzerine farklı CN/Ni oranlarının etkisi (Ni = 165 mg/L)

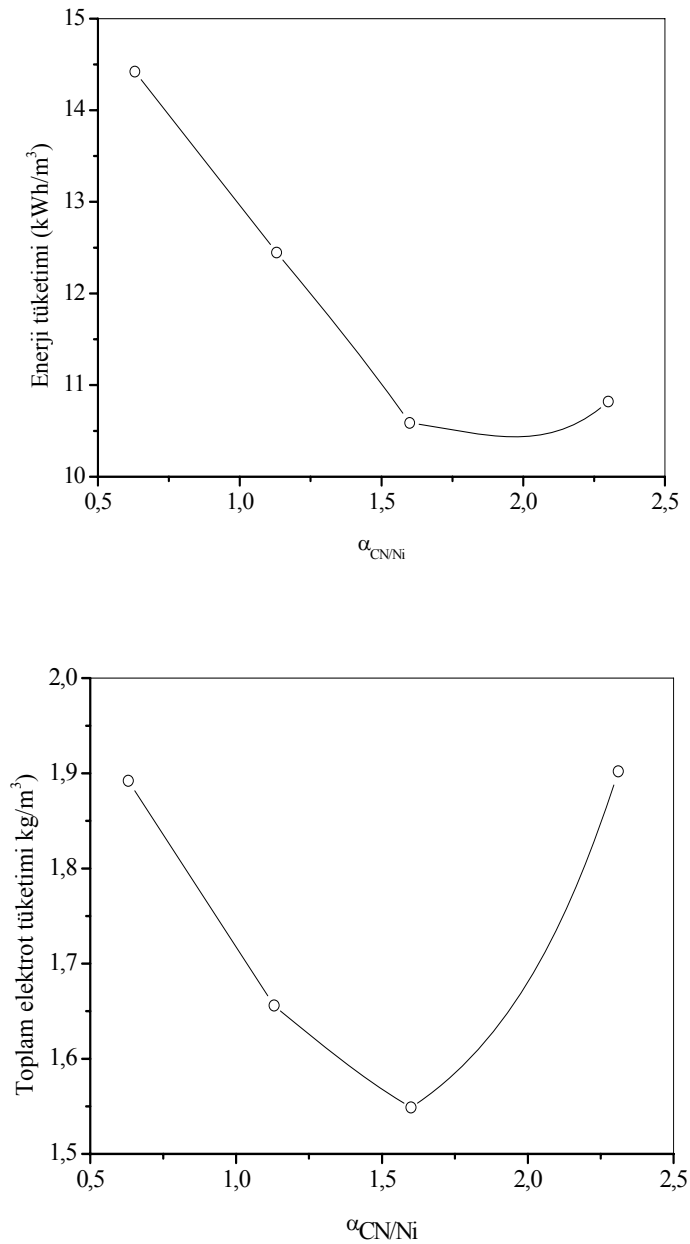
$\alpha_{\text{CN/Ni}}$ oranı	0.63	1.13	1.60	2.31
İşletme süresi (dak.)	80	80	80	80
AY (A/m^2)	60	60	60	60
Akım (A)	0.954	0.954	0.954	0.954
Voltaj (V)	7.47	6.36	5.41	5.53
EC giriş pH	8.0	8.0	8.0	8.0
Elektrot türü	Fe	Fe	Fe	Fe
EC giriş siyanür, $C_{\text{O,CN}}$ (mg/L)	104	187	264	381
EC giriş nikel, $C_{\text{O,Ni}}$ (mg/L)	165	165	165	165
EC çıkış siyanür C_{CN} (mg/L)	1.05	0.786	0.52	1.88
EC çıkış nikel C_{Ni} (mg/L)	35	22	2.0	38
Yüzde siyanür giderim, R_{CN} (%)	98.98	99.57	99.80	99.5
Yüzde nikel giderim, R_{Ni} (%)	78.78	87.00	98.30	76.96
EC çıkış pH _{çıkış}	13.29	13.21	10.36	13.59
Faraday (F/m^3)	73.015	73.015	73.015	73.015
Enerji tüketimi (kWh)	0.0093	0.0080	0.0068	0.0070
Enerji tüketimi (kWh/m^3)	14.422	12.446	10.586	10.821
Çözünen anot miktarı (g)	1.2303	0.8103	0.9812	1.229
Çözünen katot miktarı (g)	0.00	0.2666	0.026	0.0075
Toplam çözünen elektrot (g)	1.2303	1.0769	1.007	1.2365
Toplam çözünen elektrot (kg/m^3)	1.892	1.656	1.549	1.902
Oluşan çamur miktarı (g)	1.0459	1.7469	1.0562	1.8889
Oluşan çamur miktarı (kg/m^3)	1.609	2.687	1.624	2.906
Elektrot maliyeti ($\$/\text{m}^3$)	0.567	0.497	0.464	0.570
Enerji maliyeti ($\$/\text{m}^3$)	1.298	1.120	0.952	0.973
Toplam işletme maliyeti ($\$/\text{m}^3$)	1.890	1.642	1.441	1.568



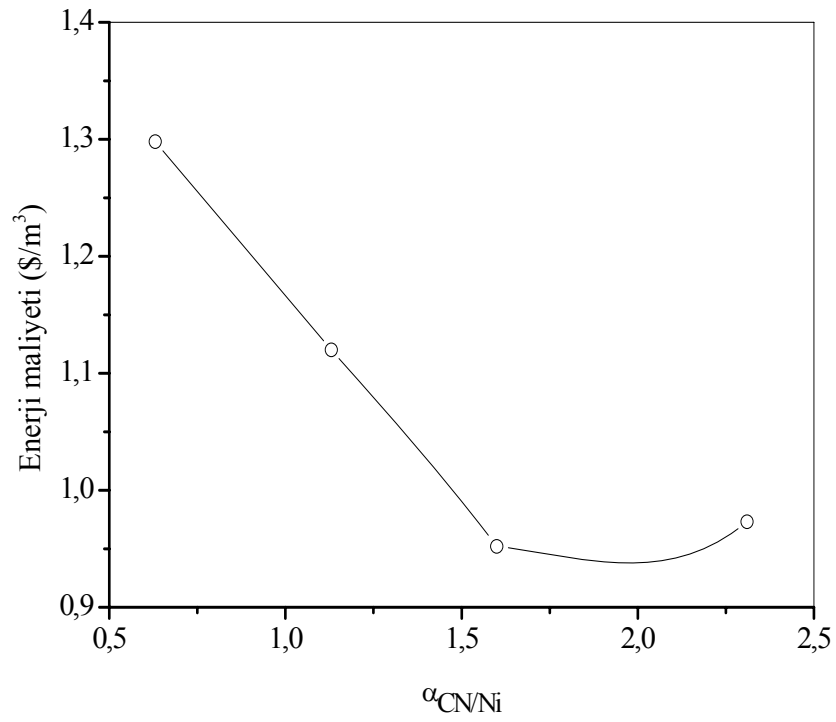
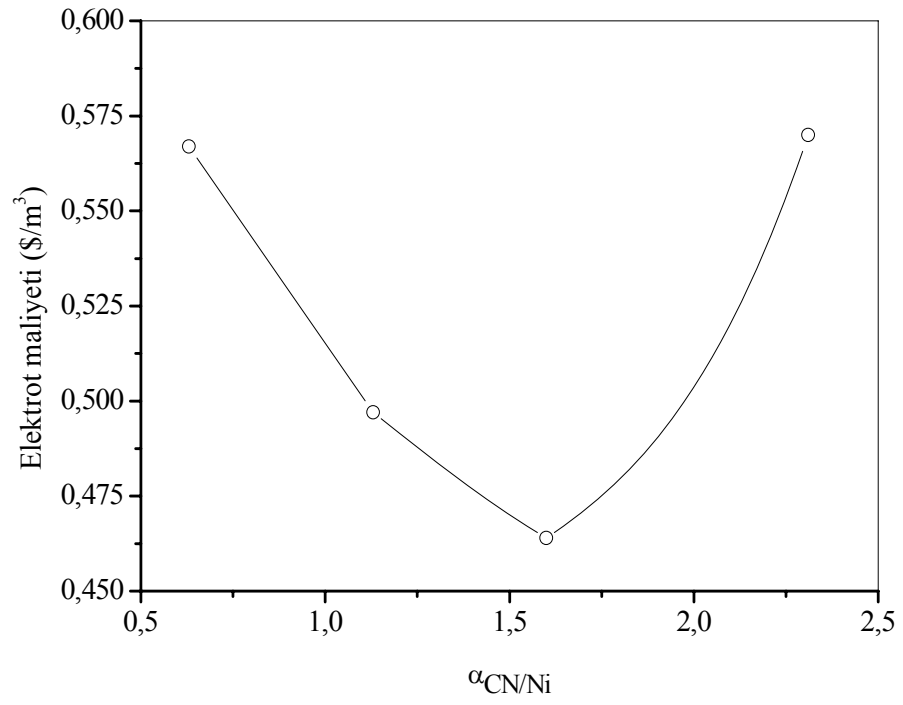
Şekil 5.26. Farklı CN/Ni oranlarında siyanür ve nikel giderim verimleri

Farklı CN/Ni oranlarında enerji ve elektrot tüketimleri 5.27 'de gösterilmiştir. Enerji tüketiminin CN/Ni oranı 0.63-1.60 arasında azaldığı 14.42-10.59 kWh/m³ ve bu noktadan itibaren çok fazla değişmediği, CN/Ni oranı 2.31 'de 10.82 kWh/m³ olarak saptanmıştır (Şekil 5.27). Elektrot tüketiminin ise CN/Ni oranı 0.63-1.60 arasında azalarak 1.89-1.55 kg/m³ ve bu orandan sonra artarak CN/Ni oranı 2.31 'de ise 1.90 kg/m³ değerine ulaşmıştır (Şekil 5.27). Yukarıda ifade edilen enerji ve elektrot tüketim maliyetlerine göre farklı CN/Ni oranları için hesaplanan enerji ve elektrot tüketim maliyetleri Şekil 5.28 'de verilmiştir. Elektrot maliyetinin CN/Ni oranı 0.63-1.60 arasında azalarak (0.567-0.464 \$/m³) minimum bir değere ulaşmakta ve 1.60 değerinden sonra artarak 2.31 oranında ise 0.57 \$/m³ değerine erişmektedir. Enerji maliyeti ise CN/Ni oranı 0.63-1.60 arasında azalmakta (1.298-0.952 \$/m³) ve bu orandan sonra fazla değişmeyerek 2.31 CN/Ni oranında 0.973 \$/m³ olmaktadır. İşletme maliyeti enerji ve elektrot maliyetleri dikkate alınarak hesaplanmış olup, farklı CN/Ni oranlarında elde edilen sonuçlar Şekil 5.29 'da verilmiştir. CN/Ni oranı 0.63-1.60 arasında azalarak 1.89-1.44 \$/m³ değerleri arasında değişmektedir. CN/Ni oranı 1.60 değerinden sonra bir miktar artmakta ve 2.31 oranında ise 1.568 \$/m³ değerine ulaştığı saptanmıştır. İşletme maliyeti bakımından en uygun CN/Ni oranının 1.60 olduğu görülmüştür.

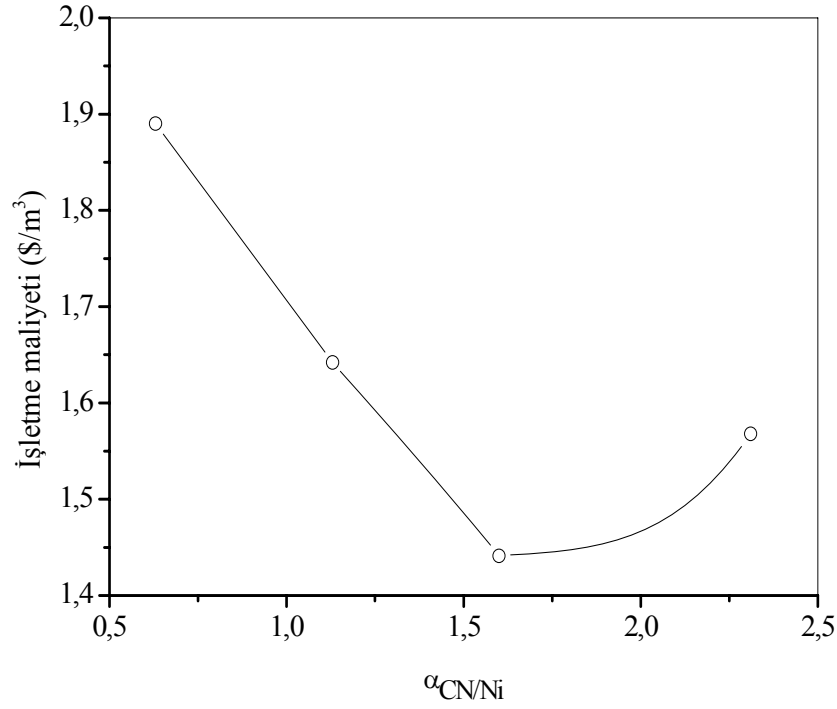
Sonuç olarak sabit Ni konsantrasyonunda değişen CN konsantrasyonlarında elde edilen farklı $\alpha_{\text{CN/Ni}}$ oranlarında hem nikel ve hem de CN giderim verimine göre, ayrıca enerji, elektrot tüketimi ve yukarıda ifade edilen işletme maliyetine göre değerlendirilecek olursa optimum $\alpha_{\text{CN/Ni}}$ oranının 1.60 olduğu sonucuna varılmıştır. CN konsantrasyonunun artması yani Ni konsantrasyonunun 1.60 katı olduğunda %99.80 (0.52 mg/L) CN ve %98.30 (2 mg/L) Ni giderim verimi sağlanmaktadır. İSKİ CN ve nikel kanalizasyon atıksu deşarj limitlerinin CN/Ni: 1.60 oranında sağlandığı görülmüştür.



Şekil 5.27. Farklı CN/Ni oranlarında enerji ve elektrot tüketimi



Şekil 5.28. Farklı CN/Ni oranlarında elektrot ve enerji maliyetleri



Şekil 5.29. Farklı CN/Ni oranlarında işletme maliyeti

Farklı Ni/CN oranlarında elde edilen sonuçlar ise Tablo 5.10 'da gösterilmiştir. Farklı Ni/CN oranlarında enerji ve elektrot tüketimi sırasıyla; 11.934-10.469 kWh/m³, 1.549-0.947 kg/m³ elde edilmiştir. Çamur tüketimi ise 1.624-1.544 kg/m³ olmuştur. Diğer taraftan elektrot ve enerji tüketim maliyetleri sırasıyla; 0.464-0.284 \$/m³ ve 0.952-1.074 \$/m³ olarak hesaplanmış olup, toplam işletme maliyeti 1.261-1.441 \$/m³ dir. Bu sonuçlara göre Ni/CN oranı arttıkça işletme maliyetinin bir miktar arttığı belirlenmiştir.

Sabit CN konsantrasyonunda (260 mg/L) farklı Ni konsantrasyonları seçilerek elde edilen Ni/CN oranlarının CN giderim verimini çok fazla etkilemediği Ni/CN oranının 0.63-1.60 arasında %98.73-99.80 CN giderim verimi sağlandığı tespit edilmiştir. Ni/CN oranının 0.63-1.34 arasında Ni giderim veriminde bir miktar düşüş olduğu (%51.44' ten %42.44) ve 1.60 oranında ise %98.3' lük bir Ni giderim verimi sağlanmıştır.

Tablo 5.10. EC üzerine farklı Ni/CN oranlarının etkisi

$\alpha_{Ni/CN}$ oranı	0.63	1.34	1.60
İşletme süresi (dak.)	80	80	80
AY (A/m^2)	60	60	60
Akım (A)	0.954	0.954	0.954
Voltaj (V)	6.10	5.35	5.41
EC giriş pH	8.0	8.0	8.0
Elektrot türü	Fe	Fe	Fe
EC giriş siyanür, $C_{o,CN}$ (mg/L)	220.4	256.71	263.69
EC giriş nikel, $C_{o,Ni}$ (mg/L)	138	344	165
EC çıkış siyanür C_{CN} (mg/L)	2.79	1.87	0.52
EC çıkış nikel C_{Ni} (mg/L)	67	198	2.0
Yüzde siyanür giderim, R_{CN} (%)	98.73	99.52	99.80
Yüzde nikel giderim, R_{Ni} (%)	51.44	42.44	98.3
EC çıkış pH _{çıkış}	11.10	12.88	10.36
Faraday (F/m^3)	73.015	73.015	73.015
Enerji tüketimi (kWh)	0.0077	0.0068	0.0068
Enerji tüketimi (kWh/m^3)	11.937	10.469	10.586
Çözünen anot miktarı (g)	0.6503	0.6128	0.9812
Çözünen katot miktarı (g)	0.0608	0.003	0.026
Toplam çözünen elektrot (g)	0.7111	0.6158	1.007
Toplam çözünen elektrot (kg/m^3)	1.094	0.947	1.549
Oluşan çamur miktarı (g)	1.0459	1.004	1.0562
Oluşan çamur miktarı (kg/m^3)	1.609	1.544	1.624
Elektrot maliyeti ($\$/m^3$)	0.328	0.284	0.464
Enerji maliyeti ($\$/m^3$)	1.074	0.952	0.952
Toplam işletme maliyeti ($\$/m^3$)	1.427	1.261	1.441

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada; Ni-CN, CN ve Ni içeren atıksuların elektrokoagülasyon ile arıtılabilirlik çalışmaları yapılmış olup, EC prosesinde önemli olan akım yoğunluğu, işletme süresi, başlangıç pH' ı ve Ni/CN veya CN/Ni oran etkileri araştırılmıştır. Elde edilen verilere göre enerji, elektrot, çamur ve işletme maliyetleri hesaplanmıştır.

Ni-CN içeren atıksuların elektrokoagülasyonunda optimum akım yoğunluğu 60 A/m^2 ve işletme süresi 80 dak. olup, %99.80 (0.52 mg/L) CN ve %98.30 (2.0 mg/L) Ni giderim verimi elde edilmiştir. Elde edilen giderim verimlerinin İSKİ'nin atıksu kanalizasyon deşarj limitlerini sağladığı saptanmıştır. Bu optimum koşullarda enerji ve elektrot tüketim maliyetleri dikkate alınarak işletme maliyetinin $1.441 \text{ \$/m}^3$ olduğu görülmüştür. Ni-CN içeren atıksuların arıtımında prosesin başlangıç pH 7-10 arasında etkili olduğu ve bu aralıkta CN ve Ni giderim verimlerinin sırasıyla %91.80-99.60 ve %84.50-92.30 olduğu saptanmıştır. Bu aralıkta işletme maliyeti 0.83-1.44 $\text{\$/m}^3$ hesaplanmıştır. Burada CN giderim verimi pH artışı ile artarken iken Ni gideriminin düştüğü görülmüş olup Ni-CN içeren atıksuların EC için başlangıç atıksu pH' ı 7.0-8.0 arasında prosesin işletilmesinin uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

CN içeren atıksuların EC' nunda akım yoğunluğu arttıkça CN giderim verimin arttığı, 60 A/m^2 ve 20 dak. işletme süresinde %99.7 (0.6 mg/L) CN giderim verimi ve $0.689 \text{ \$/m}^3$ işletme maliyeti bulunmuştur. 30 A/m^2 akım yoğunluğunda ve 30 dak. işletme süresinde %99.82 (0.5 mg/L) CN giderim verimi ve $0.477 \text{ \$/m}^3$ işletme maliyeti elde edilmiştir. CN içeren atıksuların EC' nunda başlangıç pH 7-10 arasında >99.8 (0.4 mg/L) CN giderimi ve $0.93 \text{ \$/m}^3$ işletme maliyeti sağlanmıştır. Bu sonuçlara göre CN içeren atıksuların EC' nu için optimum koşullar 30 A/m^2 akım yoğunluğu ve 30 dak. işletme süresi ve başlangıç pH 8 olarak saptanmış olup işletme maliyetinin yaklaşık olarak $0.5 \text{ \$/m}^3$ olacağı ifade edilebilir.

Ni içeren atıksuların EC' nunda akım yoğunluğu arttıkça istenen çıkış Ni konsantrasyonlarını ($< 2. \text{ mg/L}$) sağlamak için işletme süresinin akım yoğunluğu artışı ile azaldığı belirlenmiştir. Akım yoğunlu 30, 60, 80 A/m^2 lerde işletme

sürelerinin sırasıyla 80, 60 ve 40 dak. olduğu, bu değerlerde Ni giderim verimlerinin ise sırasıyla %99.0 (1.7 mg/L), %99.5 (0.85 mg/L), ve %99.8 (1.05 mg/L) Ni giderim verimleri bulunmuştur. Akım yoğunluğu 30, 60 ve 80 A/m² değerleri için işletme maliyetleri sırasıyla 2.954 \$/m³, 9.042 \$/m³ ve 6.624 \$/m³ hesaplanmıştır. Başlangıç atıksu pH' ı değişimi ile Ni giderim veriminin çok fazla değişmediği ve >%99.5 (0.5 mg/L) Ni giderimi ve 19.5 \$/m³ işletme maliyeti hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre Ni içeren atıksuların arıtımı için 30 A/m² akım yoğunluğu ve 80 dak. işletme süresi ve başlangıç pH' ı 8.0 optimum değer olarak gözükmektedir.

Ni-CN içeren atıksuların EC' nunda farklı CN/Ni ve Ni/CN konsantrasyon oranlarında optimum oranın 1.60 olduğu ve bu oranda %99.8 CN ve %98.30 Ni giderim verimi ve 1.441 \$/m³ işletme maliyeti bulunmuştur.

Öneriler:

1. Ni-CN, Ni ve CN içeren gerçek atıksuları EC prosesi ile arıtılması özellikle durulama banyo atıksularının incelenmesi ile elde edilen sonuçlar daha gerçekçi veriler orta koyacaktır.
2. EC prosesinde etkili olan ikincil derecede önemli olan diğer parametrelerin dikkate alınması yapılan çalışmaların kapsamlı bir şekilde değerlendirilmesine olanak sağlayacaktır.
3. Laboratuvar ölçeğinde yapılan EC çalışmaları ölçek büyültme (scale-up) ve pilot tesis çalışmaları ile elde edilen sonuçlar bu prosesin uygulanabilirliği konusunda daha gerçekçi sonuçlar ortaya çıkaracaktır.
4. İşletme maliyetlerinin hesaplanmasında çok daha detaylı bir analiz özellikle de pilot tesis çalışmalarında elde edilen verilerle yapılması daha doğru olacaktır. EC prosesinde demir elektrotların yanı sıra alüminyum elektrotların veya katot olarak inert elektrotların kullanılması ile ilgili çalışmalar yapılabilir.
5. Atıksu debilerinde sürekli akış EC proses çalışmaları ile giderim verimleri ortaya konularak optimum işletme koşulları tespit edilebilir.

KAYNAKLAR

- Adhoum N., Monser L., Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation, **Chem. Eng. Proces.** 43 (2004) 1281–1287.
- APHA-AWWA-WPCF, (1992), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th Edition, American Public Health Association, Washington D.C.
- Araujo, R.V.V., Masson, I.O.C., Application of an ion exchange resin in the adsorption of free cyanide and metal cyanides, **An. Assoc. Bras. Quim.**(Port.), 1993, 1-4 (1993), 41-42, (Chem. Abst., 1994, 121, 90673).
- Avery, N.L., Fries, W., Selective removal of cyanide from industrial waste effluent with ion exchange resins, **Ind. Eng. Chem. Proc. Res.**, 75(14) 102-104.
- Aydiner, Ç., (1999), *Sıvı Membranlar ile Atıksulardan Siyanür İyonlarının Taşınım Kinetikleri*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen ve Mühendislik Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze-Kocaeli.
- Barrera-Diaz C., Roa-Morales G., Avila-Cordoba L., Pavon-Silva T., Bilyeu B., Electrochemical treatment applied to food-processing industrial wastewater, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 45(2006) 34-38.
- Bayramoglu M., Eyvaz M., Kobyas M., Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation: economic evaluation, **Chem. Eng. J.**, 128 (2007) 155-161.
- Bayramoglu M., Kobyas M., Eyvaz M., Senturk E., Technical and economic analysis of electrocoagulation for the treatment of poultry slaughterhouse wastewater, **Sep. Purif. Technol.** 51 (2006) 404–408
- Beevers, M., Chlorine and sulfur dioxide in the treatment of cyanide and chromium wastes, **Metal Fin. J.**, 18 (1972) 232-235.
- Bejankiwar R.S., Electrochemical treatment of cigarette industry wastewater: feasibility study, **Water Res.**, 36 (2002) 4386-4390.
- Benefield, L.D., Judkins, J.F., Jr., Weand, L.B., (1982), *Process chemistry for water and wastewater treatment*, First edition, Prentice-Hall, Inc., New Jersey.
- Beyckok, M.R., (1967), *Aqueous waste from petroleum and petrochemistry plant*, Wiley and Sons Ltd., Chichester, U.K.

- Bolto, B.A., Pawlowski, L., (1987), *Wastewater treatment by ion-exchange*, E. & F.N. Spon Ltd., First edition, New York.
- Calvo L.S., Leclerc J.P., Tanguy G., Cames M.C., Paternotte G., Valentin G., Rotsan A., Lapique F., An electrocoagulation unit for the purification of soluble oil wastes of high COD, **Environ. Progress**, 22 (2003) 57-65.
- Can O.T., (2002), *Aluminyum elektrotlar kullanılarak tekstil atıksu ve boyalarının elektrokoagülasyon ile arıtımı*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enst., Çevre Müh. Anabilimdalı, Gebze-Kocaeli.
- Canizares P., Carmona M., Lobato J., Martinez F., Rodrigo M.A., Electrodissolution of aluminum electrodes in electrocoagulation processes, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 44 (2005), 4178-4185.
- Canizares P., Martinez F., Jimenez C., Lobato J., Rodrigo M.A., Comparison of the aluminum speciation in chemical and electrochemical dosing processes, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 45 (2006) 8749-8756.
- Casqueira R.G., Torem M.L., Kohler H.M., The removal of zinc from liquid streams by electroflotation, **Minerals Eng.** 19 (2006) 1388–1392.
- Chen, X., Chen, G., Yue, P. L., Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. **Sep. Purif. Technol.**, 19(2000), 65–76.
- Chen G., Electrochemical technologies in wastewater treatment, **Sep. Purif. Technol.** 38 (2004) 11-41.
- Cheremisinoff, P.N., (1995), *Handbook of water and wastewater treatment technology*, Marcel Dekker Inc., New York.
- Chikin, Y.M., Lebedeva, V.T., Petov, V.F., Balakin, V.M., Dementev, V.E., Removal of cyanide and thiocyanate from wastewaters by ion exchange, **Tovarng Znaki**, 55 (1978), 71-72 (Chem. Abstr., 1979, 90, 141899).
- Clennel, J.E., (1910), *The chemistry of cyanide solutions resulting from the treatment of ores*, McGraw-Hill, New York.
- Crowle, V.A., Effluent problems as they affect the zinc die-casting and plating-on-plastics industries, **Metal Fin. J.**, 17 (1971), 51-54.
- Dequidt, J. *et al.*, Acetonitrile poisoning report of a fatal case, **Europ. J. Toxicol.**, 7(1974), 91-100.
- Do J.S., Chen, M.L., Decolourization of dye-containing solutions by electrocoagulation., **J. Applied Electrochem.**, 24 (1994) 785-790.

- Donini J.C., Kan J., Szynekarczuk J., Hassan T.A., Kar K.L., The operating cost of electrocoagulation, **Can. J. Chem. Eng.**, 2 (1994) 1007-1012.
- El-Ghaoui, E.A., Jansson, R.E.W., Moreland, C., Application of the trickle tower to Problems of pollution control II: The direct and indirect oxidation of cyanide, **J. Appl. Electrochem.**, 12 (1982) 669-673.
- EPA, (1993), Electro-pure alternating current electrocoagulation, *Emerging Technol. Summary*, EPA /540/s-93/504.
- Eroğlu, V., (1987), Su Tasfiyesi, İ.T.Ü., İnşaat Fakültesi, Ders Notları, Sayı:1338, İkinci Baskı, İstanbul.
- Eyvaz, M., Bayramoğlu, M., Kobyay, M., Tekstil endüstrisi atıksularının elektrokoagülasyon ile arıtılması: teknik ve ekonomik değerlendirme, İTÜ Dergisi/e-Su Kirlenmesi Kontrolü, 16 (2006) 55-65.
- Fan, Z., Diandu Yu, H., Study and sensign of a process for removal of cyanide by a ion exchanger with a large flow rate, **Chem. Abst.**, 114 (1990) 253397.
- Fukui Y., Yuu, S., Developoment of apparatus for electro-flotation, **Chem. Eng. Sci.** 39 (1984) 939–945.
- Gao P., Chen, X., Shen, F., Chen, G., Removal of chromium(VI) from wastewater by combined electrocoagulation–electroflotation without a fitler, **Sep. Purif. Technol.**, 43 (2005), 117-123.
- Ge J., Qu J., Lei P., Liu H., New bipolar electrocoagulation-electroflotation process for the treatment of laundry wastewater, **Sep. Purif. Technol.** 36 (2004) 33-39.
- Gold, H., *Metal finishing wastes, In ion exchange for pollution control* (eds C. Calvin and H. Gold), CRC Press, Boca Raton, 1 (1980) 173-189.
- Green, J., Smith, D.H., Processes for the detoxification of waste cyanides, **Metal Fin. J.**, 18 (1972) 221-232.
- Gregor, K.H., (1992), *Cyanide detoxification with peroxygens*, Chemical Oxidation Technomic Publs., Company Inc., USA, 96-103.
- Gurses A., Yalcin M., Dogar C., Electrocoagulation of some reactive dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables, **Waste Manag.** 22 (2002) 491–499.
- Gündüz, T., (1973), *Yarı-Mikro kalitatif analiz*, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara, s.114-116.

- Holt P.H., Barton G.W., Wark M., Mitchell A.A., A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation, **Colloids Surf. A**, 211 (2002) 233-248.
- Inan H., Dimoglo A., Simsek H., Karpuzcu M., Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation, **Sep. Purif. Technol.**, 36 (2004) 23-31.
- İSKİ, (2007), İstanbul Büyükşehir Belediyesi, Çevre Koruma ve Kontrol Daire Başkanlığı, Çevre Koruma Müdürlüğü, *Çevre Mevzuatı El Kitabı*, I. Cilt, 2. Baskı, İstanbul.
- Jianga J-Q., Grahama N., Andrea C., Kelsall G.H., Brandon N., Laboratory study of electro-coagulation–flotation for water treatment, **Water Res.** 36 (2002) 4064-4078.
- Jorgensen, S.E., (1979), *Industrial wastewater management*, Elsevier Scientific Publishing Company.
- Khemis M., Leclerc J.P., Tanguy G., Valentin G., Lapique F., Treatment of industrial liquid wastes by electrocoagulation: experimental investigations and an overall interpretation model, **Chem. Eng. Sci.**, 61(2006) 3602-3609.
- Kenfield, C.F., Qin, R., Semmensin, J., Cussler, E.L., Cyanide recovery across hollow fiber gas membranes, **Environm. Sci. Technol.**, 22(1988), 1151-1155.
- Kannan N., Karthikeyan G., Tamilselvan N., Comparison of treatment potential of electrocoagulation of distillery effluent with and without activated *Areca catechu* nut carbon, **J. Hazard. Mater.**, 137 (2006) 1803–1809.
- Khemis M., Leclerc J.P., Tanguy G., Valentin G., Lapique F., Treatment of industrial liquid wastes by electrocoagulation: experimental investigations and an overall interpretation model, **Chem. Eng. Sci.**, 61(2006) 3602-3609.
- Khosla N.K., Venkachalam S., Sonrasundaram P., Pulsed electrogeneration of bubbles for electroflotation, **J. Appl. Electrochem.**, 21(1991) 986–990.
- Koby M., Delipinar S., Treatment of the baker's yeast wastewater by electrocoagulation, **J. Hazard. Mater.**, 154 (2008) 1133-1140.
- Koby M., Romanov, A., Dimoglo, A., Aydiner, C., Atıksulardaki koloidal partiküllerin elektroflotokoagülasyonla giderimi, **Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi (SKKD)**, 11(2001) 25-31.

- Kobyas, M., Hiz, H., Senturk, E., Aydinler, C., Demirbas, E., Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation, **Desalination**, 190 (2006) 201-211.
- Kunz, R., Casey, J., Huff, J., (1978), *A Review of cyanide in refinery wastewaters*, Proceedings of the Third Annual Conference on Treatment and Disposal of Industrial Wastewaters and Residues, TX (April 18-20), Houston.
- Lai, C.L., Lin S.H., Electrocoagulation of chemical mechanical polishing (CMP) wastewater from semiconductor fabrication, **Chem. Eng. J.**, 95 (2003) 205-211.
- Lin, S.H., Peng, C.F., Treatment of textile wastewater by electrochemical method, **Water Res.**, 28 (1994) 277-282.
- Linares-Hernandez I., Barrera-Diaz C., Roa-Morales G., Bilyeu B., Urea-Nunez F., A combined electrocoagulation-sorption process applied to mixed industrial wastewater, **J. Hazard. Mater.**, 144 (2007) 240-248.
- Luthy, R.G., Bruce, S.G.Jr., Kinetics of reaction of cyanide and reduced sulfur species in aqueous solution, **Environ. Sci. Technol.**, 13 (1979) 1481-1487.
- Luthy, R.G., Bruce, S.G.Jr., Walters, R.W., Nakles, D.V., Cyanide and thiocyanate in coal gasification wastewaters, **J. Water Pollution Control Fed.**, 51(1979) 2267-2282.
- Luthy, R.G., Jones, L.D., Biological oxidation of coke plant effluent, **J. Env. Effluent. Div.**, (ASCE), 106 (1980) 847-856.
- Luthy, R.G., Messey, M.J., Dunlap, R.W., *Analysis of Wastewaters from High-Btu Coal Gasification Plants*, Proceedings of the 32nd Purdue Industrial Waste Conference, Purdue University, Lafayette, Ind., 32 (1977) 518-536.
- Mahesh S., Prasad B., Mall I.D., Mishra I.M., Electrochemical degradation of pulp and paper mill wastewater. Part 1. COD and color removal, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 45 (2006) 2830-2839.
- Mameri N., Lounici H., Belhocine D., Grib H., Piron D.L., Yahiat Y., Defluoridation of Sahara water by small plant electrocoagulation using bipolar aluminium electrodes, **Sep. Purif. Technol.** 24 (2001) 113-119.
- Mameri N., Yeddou A.R., Lounici H., Belhocine D., Grib H., Bariou B., Defluoridation of septentrional Sahara water of North Africa by

- electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes, **Water Res.** 32 (1998), 1604-1612.
- Matteson M.J., Dobson R.L., Glenn Jr. R.W., Kukunoor N.S., Waits W.H., III, Clayfield E.J., Electrocoagulation and separation of aqueous suspensions of ultrafine particles, **Colloids Surf. A**, 104 (1995) 101-109.
- Matis K.A., Zouboulis, A.I., (1995), *Electrolytic flotation: an unconventional technique*, *flotation Science and Engineering*, University of Newcastle upon Tyne. Metcalf&Eddy, (1991), *Wastewater Engineering*, Third edition, McGraw-Hill Inc., Civil Engineering Series, New York.
- Mills D., A new process for electrocoagulation, **J. Am. Water Works Assoc.(JAWWA)**, 92 (2000) 34-43.
- Mollah M.Y.A., Schennach, R., Parga, J.R. and Cocke, D.L., Electrocoagulation (EC)-science and applications, **J. Hazard. Mater.** 84 (2001) 29-41.
- Moreno-Casillas H.A., Cocke D.L., Gomes J.A.G., Morkovsky P., Parga J.R., Peterson E., Electrocoagulation mechanism for COD removal, **Sep. Purif. Technol.** 56 (2007) 204-211.
- Müller K., (1992), *Electroflotation from the double layer to troubled waters*, in Oliver J., Murphy et al. (eds.), *Electrochemistry in Transition*, Plenum Press, New York, USA.
- Naumezyk J., Szpyrkowicz, L., Zilio-Grandi, F., Electrochemical treatment of textile wastewater, **Wat. Sci. Tech.** 11 (1994) 17-24.
- Nugent, A.J., Oliver, M.J., The Effluent process: comparison of H₂O₂ and Caros acid (H₂SO₅) for mine effluent treatment, **Randol Gold Forum**, 12 (1992) 141-144 (Eng.).
- O'Connor, S.F., Mountjoy, Jr.B.W., Chamberlin, N.S., Western electric builds modern plant for treating metal finishing wastes, **Waste Water Eng. J. Ind.**, 9 (1972) D16-D19.
- Öğütveren, Ü.B., Törü, E., Koparal, S., Removal of cyanide by anodic oxidation for wastewater tTreatment, **Water Res.**, 33 (1999), 1851-1856
- Öğütveren BÜ., Gönen, N, Koparal, S., Removal of dye stuffs from wastewater: electrocoagulation of Acilan Blau using soluble anode, **J. Environ. Sci and Healt.**, A27(1992) 1237-1247.

- Panizza M., Cerisola G., Electrochemical oxidation as a final treatment of synthetic tannery wastewater, **Environ. Sci. Technol.**, 38 (2004) 5470-5475.
- Patterson, J. W., (1985), *Industrial Wastewater Treatment Technology*, Butterworth, Boston, USA, 437-454.
- Picard T., Cathalifaund-Feuillade, G., Mazet, M., Vandensteendam, C., Cathodic dissolution in the electrocoagulation process using aluminium electrodes, **J. Environ. Monit.** 2(2000) 77-80.
- Pletcher, D., Walsh FC., (1990), *Industrial Electrochemistry*, The Universty Press, Cambridge,
- Plunkett, E.R., (1987), *Handbook of Industrial Toxicology*, Third Edition, Edward Arnold Publis. Ltd., London, 158-181.
- Pulgarin J., Adler, N., Peringer, P., Comninellis, C., Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment., **Wat. Res.** 28 (1994) 887-893.
- Rajeshwar K., Ibanez J.G., Swai, G.M., Electrochemistry and the environment, **J. Appl. Electrochem.** 24(1994) 1077-1091.
- Roa-Morales G., Campos-Medina E., Aguilera-Cotero J., Bilyeu B., Barrera-Diaz C., Aluminum electrocoagulation with peroxide applied to wastewater from pasta and cookie process, **Sep. Purif. Technol.**, 54 (2006) 124-129.
- Rebhun M., Lurie M., Control of organic matter by coagulation and floc separation, **Wat. Sci. Technol.** 27(1993) 1-20.
- Riley, C.T. and Semmens, M.J., Recovery of Cd and cyanide using a combination of ion exchange and membrane extraction, **Plat. Surf. Finish.**, 81(1994), 46-50, (Chem. Abst., 1995, 121, 90674).
- Romanov A., Kobya M., Dımoğlu A., *Atıksulardaki kolloidal partiküllerin elektroflotokoagülasyonla giderimi*, İTÜ 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Semp. İstanbul, (2000) 67-74.
- Sawyer, C.N., McCarty, P.L., Parkin, G.F., (1994), *Chemistry for environmental engineering*, Fourth Edition, McGraw-Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering, New York.
- Schneider, L. And Grimm, O., Realization of CN⁻ oxidation by H₂O₂ in batch process in practical scale, **Galvanotechnic**, 83 (1992), 420-432 (Ger.).

- Scott K., (1995), *Electrochemical processes of clean technology*, , The Royal Society of Chemistry, UK-Cambridge.
- Şencan, S., (2001), *Düşük maliyetli adsorbentler ile nikel iyonu giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Çevre Müh. Böl., Gebze.
- Sengil I.A., Ozacar M., Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes, **J. Hazard. Mater.**, 137 (2006) 1197–1205.
- Şengül, F., (1991), *Endüstriyel Atıksuların Özellikleri ve Arıtılması*, D.E.Ü.-Mühendislik Mimarlık Fakültesi Basım Ünitesi, İzmir.
- SKKY (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği) (2008), *Türk Çevre Mevzuatı*, Türkiye Çevre Vakfı
- Snoeyink V.L., Jenkins D., (1980), *Water chemistry*, John Wiley Sons, New York.
- Ritcey, G.M. and Ashbrook, A.W., 1979, Solvent extraction principles and applications to process metalurgy, Part I, Elsevier, Amsterdam.
- Sokratova, N.B., Klimova, V.T., Starodubtsev, D.S. and Chilikina, G.S., Removal of cyanide compounds from coke oven gas, **Koks Khim.**, 28-39 (Russ.), (9), 1982.
- Szpyrkowicz L., Naumcazyk J., Zilio Grandi F., Electrochemical treatment of tannery wastewater, **Wat. Res.** 29(1995) 517-524.
- Tallmadge, J.A., Ion exchange treatment of mixed electroplating wastes, **Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.**, 6, 1967, pp:419-423.
- Xu L.J., Sheldon B.W., Larick D.K., Carawan R.E., Recovery and utilization of useful by-products from egg processing wastewater by electrocoagulation, **Poultry Sci.**, 81 (2002) 785-792.
- Vlyssides A.G, Barampouti E.M., Mai S., Arapoglou D., Kotronarou A., Degradation of methylparathion in aqueous solution by electrochemical oxidation, **Environ. Sci. Technol.**, 38 (2004) 6125-6131.
- Vlyssides A.G., Karlis P., Laizidoy M., Zorpas A., Arapoglou D., Treatment of leachate from a domestic solid waste sanitary landfill by an electrolysis system, **Environ. Technol.** 22(2001) 1467-1476.
- Vlyssides A.G., Papaioannou D., Laizidoy M., Karlis P.K., Zorpas A.A., Testing an electrochemical method for treatment of textile dye wastewater, **Waste Manag.** 20 (2000) 569-574.

Vlyssides A.G., Israilides C.J., Detoxification of tannery waste liquors with an electrolysis system, **Environ. Pollut.**, 97 (1997) 147-152.

Wang L.K., Hung Y.T., Lo H. H., Yapijakis C., (1992) *Handbook of industrial and hazardous wastes treatment*, Marcel Dekker, Inc. Newyork

Yavuz Y., EC and EF processes for the treatment of alcohol distillery wastewater, **Sep. Purif. Technol.**, 53 (2007) 135–140.

Yokovlev S.V., Krosnoboradko S.G., Svetoshova E.S., Electrochemical decolourization of organic dye containing wastewaters, **Khim Tekhnol Vody (USSR)**, 10 (1988) 226-235.

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında İstanbul’ da doğan Seda YİĞİT, ilk, orta ve lise öğrenimini Kocaeli’ nde tamamladıktan sonra 2006 yılında Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği bölümünde lisans öğrenimini tamamladı. Aynı yıl Gebze YüksekTeknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği bölümünde yüksek lisans eğitimine başladı. Halen aynı bölümde öğrenimine devam etmektedir.