

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

ALKALİ VE ASİDİK ÇİNKO KAPLAMA
ATIKSULARININ ELEKTROKİMYASAL
ARITIMI

GÜLŞAH SIRTBAŞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2013

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

ALKALİ VE ASİDİK ÇİNKO KAPLAMA
ATIKSULARININ ELEKTROKİMYASAL
ARITIMI

GÜLŞAH SIRTBAŞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ.DR. MEHMET KOBYA

GEBZE
2013



GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ
ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 13.06.2013 tarih ve 2013/31 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 08/07/2013 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Gülşah BAŞCI SIRTBAŞ'ın tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

: Doç.Dr. Mehmet KOBYA

ÜYE

: Prof.Dr. Erhan DEMİRBAŞ

ÜYE

: Doç.Dr. M. Salim ÖNCEL

ONAY

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu çalışmada Fe anotların kullanıldığı kesikli bir EC prosesi ile laboratuvar koşullarında alkali çinko ve asidik çinko kaplama (galvanizleme) işlemi durulama atıksularının arıtımı incelenmiştir. Atıksular gerçek Zn galvanizleme işlemi yapan bir işletmeden alınmıştır. EC prosesinde arıtım verimi üzerine etki eden başlangıç pH değeri, akım yoğunluğu ve işletme süresi gibi proses parametre etkileri araştırılmıştır.

Alkali ve Asidik Zn kaplama atıksularının Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesi ile arıtımında optimum koşullar belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektrokimyasal arıtım, Atıksu, Elektrokoagülasyon.

SUMMARY

In this study, the treatment of rinse wastewater in the process of alkaline zinc and acidic zinc plating is investigated in the laboratory conditions by discontinuous EC process in which Fe anodes are used. The wastewater is obtained from a company which does galvanization.

In the EC process, the effects of initial pH, current density and operating time on the efficiency of the treatment are investigated. Optimum operating conditions are determined for alkaline and acidic Zinc plating wastewaters.

Keywords: Electrochemical treatment, Wastewater, Electrocoagulation.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans dönemim ve tez çalışmalarım boyunca her türlü yardım ve fedakarlığı gösteren, değerli fikirleriyle beni her zaman destekleyen, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım saygıdeğer hocam Doç. Dr. Mehmet KOBYA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Varlıklarıyla ve maddi manevi destekleriyle, attığım her adımda yanımda olan canım annem ve babama, her zaman beni daha iyisine ulaşmam için sonsuz güveniyle teşvik eden ve hırslandıran sevgili eşime teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	2
2. ÇİNKo KAPLAMA PROSESLERİ VE ÖZELLİKLERİ	4
2.1. Metal Kaplama Prosesleri	4
2.2. Metal Kaplama İşlemlerin Tanımlanması	5
2.3. Çinko Kaplama	11
2.3.1. Çinko Kaplama İşlemleri	14
2.3.2. Siyanürsüz Alkali Çinko Kaplama	22
2.3.3. Asidik Çinko Kaplama	26
2.3.4. Metal Kaplama Atıksularının Özellikleri ve Arıtımı	30
2.3.5. Atık sulardaki Çinko Konsantrasyonları ve Arıtım Teknolojileri	32
3. ELEKTROKİMYASAL ARITIM PROSESLERİ	35
3.1. Elektrokimyasal Prosesin Esasları	35
3.2. Elektrokimyasal Atıksu Arıtım Prosesleri	39
3.3. Elektrokoagülasyon (EC) Prosesi ve Teorisi	40
4. MATERYAL VE METOD	47
4.1. Materyal	47
4.2. Metot	51
4.2.1. EC Çalışmalarında Kullanılan Prosesler ve Özellikleri	51
4.2.2. Kimyasal Analizler	53
4.2.3. Sonuçların Hesaplanmasında Kullanılan Eşitlikler	53
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	55

5.1. Alkali Zn kaplama prosesi atıksularının EC prosesi ile arıtımı	55
5.1.1. Alkali Zn kaplama atıksularının arıtımı üzerine pH'nın etkisi	55
5.1.2. Alkali Zn kaplama atıksularının arıtımı üzerine AY'nın etkisi	64
5.2. Asidik çinko kaplama işlemi atıksularının arıtımı	68
5.2.1. Asidik Zn kaplama atıksularının arıtımı üzerine pH'nın etkisi	68
5.2.2. Asidik Zn kaplama atıksularının arıtımı üzerine AY'nın etkisi	70
5.3. Yapılan çalışmanın literatür ile karşılaştırılması	73
6. SONUÇ	76
 KAYNAKLAR	 77
ÖZGEÇMİŞ	82

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kisaltmalar</u>	
A_{elektrot}	: Aktif elektrot yüzey alanı
C_{elektrot}	: Elektrot tüketimi
C_{enerji}	: Enerji tüketimi
F	: Faraday sabiti
I	: Akım şiddeti
I_j	: Bir elektrottaki toplam akım
m_{act}	: Ölçülen akım verimi
M_w	: Anot elektrotun molekül ağırlığı
N	: Çözünen metalin tesir değeri
pH	: Çözeltideki hidrojen iyonu konsantrasyonu
q	: Akımın miktarı(yük)
t	: Zaman
V	: Volt
AY	: Akım Yoğunluğu
CE	: Akım Verimi
DC	: Doğru Akım
EC	: Elektrokoagülasyon
EF	: Elektroflotasyon
EO_x	: Elektrokoksidasyon
$GYTE$	: Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
OC	: İşletme Maliyeti
t_{EC}	: İşletme Süresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Metal kaplama proses adımları.	4
2.2: Galvaniz işlemi uygulanan farklı metal parçalarına örnekler.	11
2.3: a) Askıda kaplama, b) Tamburda kaplama, c) Tamburdan boşaltma, d) Otomasyon hattı, e) Kurutma tankları.	15
3.1: Bir elektrokimyasal hücrenin şematik görünümü.	36
3.2: Elektrokoagülasyonun oluşum mekanizması.	44
3.3: Sulu ortamda Fe^{3+} ve Fe^{2+} oluşturduğu kompleksler ve pH ilişkisi.	46
4.1: Çinko kaplama işlemlerinden bazı görünümeler.	50
4.2: Kesikli EC proses çalışmalarında kullanılan deney düzeneği.	52
5.1: Alkali-Zn kaplama atıksularının arıtımı üzerine pH_i 'nin etkisi.	57
5.2: Sulu çözeltide Fe türleri ve pH arasındaki ilişki.	58
5.3: $Zn(OH)_2(s)$ ve $ZnCO_3(s)$ 'in çözünürlük diyagramları.	61
5.4: Alkali Zn kaplama atıksuların arıtımına akım yoğunluğunun etkisi.	66
5.5: Farklı akım yoğunluklarında zamana göre pH değişimi.	67
5.6: Asidik Zn kaplama atıksularının arıtımı üzerine pH_i 'nin etkisi.	69
5.7: Asidik Zn kaplama atıksuların arıtımı üzerine AY'nin etkisi .	71

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Yaygın olan kaplama banyoları.	5
2.2: En çok kullanılan metal kaplama banyoları.	6
2.3: Çinko kaplama banyo içerikleri.	21
2.4: Metal kaplama atık sularının tipik özellikleri.	30
2.5: Proses atıksularındaki çinko konsantrasyonları.	33
3.1: Elektrokimyasal redoks reaksiyonları.	36
4.1: Çinko kaplama tipleri ve banyo içerikleri.	47
4.2: Çalışmada kullanılan çinko kaplama işlemleri atıksu özellikleri.	51
4.3: EC çalışmalarında kullanılan prosesin özellikleri.	53
5.1: Farklı başlangıç pH'larında işletme süresine göre Zn giderim verimleri.	57
5.2: Sulu ortamda Zn vermiş olduğu reaksiyonlar.	60
5.3: Alkali-Zn kaplama atıksularının arıtımı üzerine başlangıç pH etkisi.	63
5.4: Alkali Zn kaplama atıksuların arıtımı üzerine AY'nın etkisi.	65
5.5: EC ile alkali-Zn kaplama atıksularının arıtımı üzerine AY'nın etkisi.	68
5.6: Farklı başlangıç pH'larında EC süresine göre Zn giderim verimleri.	69
5.7: Asidik-Zn kaplama atıksularının arıtımı üzerine başlangıç pH etkisi.	70
5.8: Asidik Zn kaplama atıksularından arıtımı üzerine AY'nin etkisi.	71
5.9: Asidik Zn kaplama atıksularının farklı akım yoğunluğunun etkisi.	72
5.10: Literatürde yer alan ağır metal içeren atıksuların EC ile arıtımı sonuçları.	74

1. GİRİŞ

Endüstriyel üretim proseslerinden endüstri dallarına bağılı olarak çeşitli kirleticiler, yaşamımız için vazgeçilmez olan hava, su ve toprak üzerine olumsuz etkisini artırmaktadır. Bu açıdan çevre kirliliğine sebep olan sanayi kirleticilerin türü, konsantrasyonu, kirleticilerin kendi arasında etkileşiminin sonucu olarak ortaya çıkan problemlerin çözümünde çeşitli zorluklar çıkmaktadır. 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 sanayisi 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 birçok değişik metal malzemeleri kullanılacak amaca yönelik olarak işlemektedir. Örneğin, demir ve demir dışı birçok metalin korozyona karşı korunması amacıyla çinko ve çinko alaşımları şeklinde kaplama işlemleri yapılır. Çinko kaplama işlemi genellikle; alkali-Zn kaplama, asidik-Zn kaplama ve siyanürlü-Zn kaplama olarak 3 şekilde yapılmaktadır [Yılmaz, 2007]. Zn kaplama işlemleri esnasında durulama atıksuları metal kaplama banyo içeriğine göre; çinko, siyanür gibi birçok kirleticiyi içermektedir.

Metal son işlemleri endüstrisinde uygulanan birçok temel proses bulunmaktadır. Bu prosesler endüstrilerde ana karakteristik özellikleri değişmeksizin üretilen ürüne bağılı olarak çeşitli şekillerde uygulanmaktadır. Atıksu açısından önem taşıyan temel işlemler arasında elektrokaplama, elektriksiz kaplama, eloksalleme, aşındırma, temizleme, taşlama, parlatma, ısıtma işlemleri, sıcak daldırma kaplaması vb. prosesler sıralanmaktadır. Üretim proseslerinin özellikleri, bu proseslerde kullanılan hammaddelerin ve yardımcı kimyasal maddelerin çeşitliliği nedeniyle, bu endüstriden kaynaklanan atıksular kirlilik parametreleri ve atık yükü açısından farklılık göstermektedir.

Metal endüstrisi atıksularının kontrolü ve kalite ölçütlerine baz oluşturacak parametreler; pH, ağır metaller, askıda katı madde, toplam zehirli organik madde, siyanür, florür, toplam fosfor, yağ ve gres olarak sıralanabilmektedir. Ağır metaller çok düşük konsantrasyonlarda bile toksik etki gösteren ve birikim potansiyeline sahip kirleticilerdir. Yüksek toksisiteleri ve birikimlilik özellikleri nedeniyle ağır

metallerin giderimi çevresel açıdan büyük önem taşımaktadır. Ağır metal içeren atıksuların arıtımında, ağır metalin türüne, arıtma ihtiyacının büyüklüğüne ve arıtılacak suyun özelliklerine göre, hidroksit çöktürmesi, sülfür çöktürmesi, adsorbsiyon, evaporasyon ve iyon değiştirme gibi değişik metotlar uygulanabilmektedir [Patterson, 1985]. Bunlardan hidroksit çöktürmesi metal içeren atıksuların arıtımında en yaygın arıtma yöntemi olarak tanımlanmaktadır. Metodun esası optimum pH değerlerinde metallerin hidroksit olarak çöktürülmesidir. Aktif silika ya da polimerler koagülasyona yardımcı maddeler olarak eklenebilmektedir. Hidroksit çöktürmesini takriben ppm seviyesindeki konsantrasyonlarda, metal giderimi için aktif karbon üzerine adsorpsiyon uygulanabilmektedir.

Endüstriyel kirleticilerin arıtılmasında kimyasal çöktürme oldukça etkili olmasına karşın koagülan olarak ortama eklenen kimyasal madde ikincil bir kirletici sorununun ortaya çıkmasına sebep olmaktadır. Bu nedenle ve ekonomik kaygılar doğrultusunda, son yıllarda araştırmacılar elektrokoagülasyon (EC) prosesinin çeşitli endüstriyel atıksulara uygulanabilirliğini incelemektedirler [Arslan, 2008]. EC su ve atıksu arıtımında uygulanması kolay ve etkili bir prosestir. Bu proseste genellikle Fe ve Al anotlar kullanılarak koagülan türleri oluşmaktadır [Chen, 2004]. Bu yüzden koagülasyonda olduğu gibi sülfat ve klorür gibi ikincil bir kirletici oluşmamakta, daha az arıtma çamuru açığa çıkmaktadır. EC prosesi yöntemi ile ağır metal içerikli endüstriyel atıksuların arıtılması son yıllarda araştırılmaya başlanmıştır. Hidroksit çöktürmesi uygulamasının organik kompleks olarak bağlı metal içeren atıksuların arıtılmasında etkili olamaması, EC prosesinin birçok metal ve organik kirleticiyi birlikte çok düşük konsantrasyonlara kadar arıtabilmesi bu sistemin avantajlı yönünü ön plana çıkarmaktadır.

1.1. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu çalışmada Fe anotların kullanıldığı kesikli bir EC prosesi ile laboratuvar koşullarında alkali çinko ve asidik çinko kaplama (galvanizleme) işlemi durulama atıksularının arıtımı incelenmiştir. Atıksular gerçek Zn galvanizleme işlemi yapan bir işletmeden alınmıştır.

EC prosesinde arıtım verimi üzerine etki eden başlangıç pH değeri, akım yoğunluğu ve işletme süresi gibi proses parametre etkileri araştırılmıştır. Her bir

Çinko galvanizleme prosesi için optimum arıtım proses parametre değerleri saptanmıştır. Ayrıca enerji ve elektrot tüketimlerinin yanısıra, oluşan arıtma çamuru miktarları ve işletme maliyeti (enerji, elektrot ve kimyasal madde tüketime göre) belirlenmiştir.

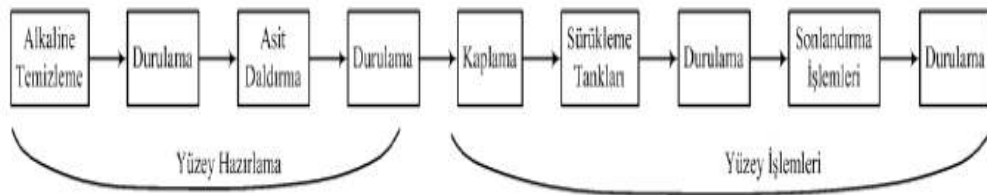
2.ÇİNKO KAPLAMA PROSESLERİ VE ÖZELLİKLERİ

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 kimyasal 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 kullanımdan 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 gösterilmiştir [Wang et al., 2004].



Şekil 2.1: Metal kaplama proses adımları.

2.2. Metal Kaplama İşlemlerin Tanımlanması

Elektrokimyasal kaplama, 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 birikmektedir. 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, bunun yanı sıra organik ve organometalik katkı maddeleri içerir.

Elektrot kaplama banyolarında yaygın olarak kullanılan ana bileşenler Tablo 2.1’de verilmiştir [Arslan, 2008], [Wang et al., 2004]. Çok çeşitli metaller veya alaşımlar kaplamada kullanılır. En yaygın olarak kullanılanlar ise kadmiyum, bakır, krom, nikel, çinko ve değerli metallerdir. Metal kaplama banyoları genellikle ince taneli yapışık ve kaplanacak cismin her yerinde aynı kalınlıkta olan kaplamalar elde edilmek istendiği için akım yoğunluğu, konsantrasyon, sıcaklık, katkı maddeleri bunu gerçekleyecek şekilde ayarlanır.

Tablo 2.1: Yaygın olan kaplama banyoları.

Elektrolitik metal kaplama işlemi	Kaplama banyo içeriği
Pirinç ve Bronz (Cu-Zn)	Bakır siyanür, çinko siyanür, sodyum siyanür, Roşel (Rochelle) tuzu, sodyum karbonat, amonyak ve su
Kadmiyum siyanür	Kadmiyum siyanür, Kadmiyum oksit, Sodyum siyanür, Sodyum hidroksit
Kadmiyum floroborat	Kadmiyum floroborat, Floroborik asit, Borik asit, amonyum floroborat, meyan kökü
Bakır siyanür	Bakır siyanür, sodyum siyanür, sodyum karbonat, sodyum hidroksit, Roşel tuzu
Bakır floroborat	Bakır floroborat, Floroborik asit,
Asidik bakır sülfat	Bakır sülfat, sülfürik asit
Bakır pirofosfat	Bakır pirofosfat, potasyum hidroksit, Amonyak
Bakır siyanür (Florürlü)	Bakır siyanür, potasyum siyanür, potasyum florür
Krom	Kromik asit, sülfürik asit

Kaplama banyolarında temel olarak: (1) metalik iyon veya radikal içeren tuz veya asit. (2) eğer tuz yeteri kadar iletkenlik sağlamıyorsa iletkenliği arttırmak için ilâve bir tuz. (3) anot korozyonunu arttırmaya yarayan bir madde. (4) birikintinin yapısını etkileyebilecek az miktarda katkı maddesi ve (5) gerekiyorsa banyo pH'ını belli bir aralıkta tutmak için tampon bulunmalıdır. Metal kaplama banyoları sülfat, siyanür, klorür, perklorat, fosfat banyoları ve değerli metallerin biriktiği çözeltiler olmak üzere çeşitli tiplere ayrılır (Tablo 2.2).

Tablo 2.2: En çok kullanılan metal kaplama banyoları.

Metal	Banyo tipi	Anot	Katot akım yoğunluğu (A/m ²)	Sıcaklık (°C)	Akım verimi (%)
Altın	Siyanür	Au	0.1-0.5	60-80	70-90
Bakır	Asit-sülfat	Cu	1-4	25-50	97-100
Bakır	Alkali siyanür	Cu	0.3-1.5	35-40	30-60
Çinko	Sülfat	Zn	1-3	20-30	99
Çinko	Sülfat (sıcak)	Zn	8-10	50-60	-
Çinko	Klorür	Zn	4-10	20-40	-
Çinko	Alkali siyanür	Zn	0.8-2	40-50	85-90
Gümüş	Siyanür	Ag	0.3-0.8	15-25	98-100
Kadmiyum	Alkali siyanür	Cd	1-5	20-30	-
Kalay	Alkali stannit	Sn	1	50	-
Kalay	Alkali stannit	Sn	0.5-1.5	60	70-95
Kobalt	Sülfat	Co	3-17	20-30	95-98
Krom	Kromikasit+ sülfat	Cr	10-30	40-50	-
Pirinç	Siyanür	Cu-Zn	0.2-0.3	32-45	80
Platin	Fosfat	Pt	0.1	70	-
Palladyum	Klorür	Pd	1	-	98-100
Nikel	Sülfat	Ni	0.5-2	20-30	94-98
Nikel	Çift sülfat	Ni	0.3-0.6	20-30	38-91
Nikel	Sülfat-Klorür	Ni	1.5-5	50-50	94-98
Kurşun	Fluoroborat	Pb	0.5-2	20-30	20-93

Elektiksiz kaplama: Elektiksiz kaplama elektrik akımı kullanılmadan yapılan kaplama işlemidir. Elektiksiz kaplama, otokatalitik ve daldırma kaplama olarak yapılabilir. Otokatalitik kaplama, indirgen kimyasal maddeler kullanarak 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 işlemden geçirilir. Elektiksiz 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 kaplama da elektrik akımı kullanılmadan yapılan bir kaplama çeşididir. Fakat bu durumda indirgenme 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 metalin) metal üzerine kaplanır. Çözelti içerisindeki metal daha yüksek elektrot potansiyeline sahiptir veya daha çok indirgenmeye eğilimi vardır.

Daldırma 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 uygulamalarda kullanılır. Alüminyum bakır alaşımları çinko ve çelik daldırma ile kaplanır. Kaplama için kullanılan metaller 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 işlemelerinde 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 işlem 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 persülfat, bakır klorür, sodyum persülfat 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 kirlilikleri kapsar. Metal oksitler parlatma, aşındırma, yüksek ısıda eritmek işlem kalıntıları ve toz döküntüler ise inorganik maddeleri örnek teşkil eder. Temizleme işlemi büyük miktarda su harcar ve değişik kimyasal kullanımını gerektirir.

Elektrolitik kaplama 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 işlemi; organik çözücüler ile 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 alkaline 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 temizlemenin üç yaygın kullanımı mekanik sarsma ile daldırma (ajitasyon), ultrasonik sarsma ile daldırma ve sprey yıkama olarak kendisini gösterir. Ultrasonik temizleme çok etkili yöntemdir. Bu metod yüksek frekanslı ses dalgaları kullanılarak yüksek basınç ve sıcaklık oluşturularak 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, dispers maddeler ve balmumları kullanılan kimyasallara örneklerdir. Cilalama küçük yüzey düzensizliklerinin ortadan kaldırarak yüzeyi pürüzsüz hale getirme işlemidir. Yağlayıcılar ve sabun çözeltileri cilalama aletlerinin soğutmasında kullanılır. Bu işlem için sodyum siyanür (ıslatıcı 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 muamelesinin 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, boron oksit, sodyum florür, çözünmüş tuzlar, manganez dioksit ve silikon karbit içerir.

Isı ile kesme, kaynaklama, pirince benzer hale getirme, lehimleme: Termal kesme oksiasetilen, oksijen veya elektrik ark aleti kullanılarak gerçekleştirilir. Durulama işlemi kesme işlemini takip edebilir. Kaynaklama, pirinçle ve lehimleme işlemleri 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 bombardımanı ile 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 kirlilikleri 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 hem de çözücü kullanılır su banyosundan sonra yağı 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, emülsifiyerler, 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: Kaplanacak metal yüzeyine vakumlu bir ortamda düşük basınç altında bir metal buharının ısıtma ile diğer bir metalin kaplanması işlemidir. 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.

2.3. Çinko Kaplama

Galvanizlemenin amacı, demir ve elik parçalar üstüne ince bir çinko tabakası kaplama işlemine verilen genel bir addır. Boya dışında, demirli metallere en çok uygulanan koruyucu kaplamadır. Uygulama alanları arasında, yapılar da kullanılan elik iskeletler, metal sac levhalar, civatalar, somunlar ve teller sayılabilir (şekil 2.2).



şekil 2.2: Galvaniz işlemi uygulanan farklı metal parçalarına örnekler.

Çinko kaplama, demirli metallerin atmosferdeki oksijenin ve su buharının aşındırıcı (korozyon) etkisinden korunmasını iki yolla sağlar: Galvanizlenmiş parçadaki demirin havayla temas etmesini önler; kaplama, demir içeren metali ortaya

ıkaracak biçimde çatladığında, kırığı çevreleyen çinko, demir için bir tür katot korunması sağlar. Kimyasal açıdan paslanma, metalin yüzeyinde karmaşıık demir oksitlerinin oluşımasıdır. Bunlar temelde, dış kabuk ya da değerlik elektronlarının, demir atomlarından oksijen moleküllerine geçmesine yol açan iyonlu bileşiklerdir. Ama inko, demirden daha elektropozitifdir. Yani, başka bir elementle kimyasal tepkimeye girerek, kolayca değerlik elektronlarını yitirebilir. İçinde demir bulunan metalle elektriksel temasının sağlanması durumunda, çinko kaplama, atmosferdeki su ve oksijenin ilk hedefi olacaktır. Ayrıca, atlak küçükse, çinkonun aşınma ürünleri bu yarıkları doldurur. Birçok arı metal gibi, çinko da havada yükseltgenir. Ancak, metalin yüzeyinde oluşan çinko oksit, dağınık toz halindeki demir pası biçiminde değildir. Tersine, oksit tabakası Endüstri alanında galvanizleme, genellikle daldırma işlemi yapılmaktadır. Bu yöntemde, demir ya da çelikten yapılmış parça, 450  C sıcaklıktaki erimiş çinko içine daldırılır. Yüzeyinin çok temiz olması gerektiğinden, parçanın üstündeki mazot ve yağ artıkları, bir alkali banyosunda temizlenir. Ardından parça, kabuksuzlaştırma işleminden geçirilir, yani yüzeyindeki oksit ya da karbonat, hidroklorik asitten ya da sülfürik asitten oluşan bir başka banyoda giderilir. Bundan sonra, akışkan bir çinko-amonyum klorür çözeltisi uygulanan parça, çinkoya daldırılır. Parçaya yapışan çinko kaplama, gerçekte  tabakadan oluşur. Dıştaki arı çinko kaplamanın altında, iki demir-çinko alaşımı tabakası vardır: Demirin üstünde çok ince bir düşük çinko tabakası ($FeZn_3$); onun üstünde de bir yüksek çinko tabakası ($FeZn_7$) vardır.

Çinko, haddeden çekilebilen bir metaldir; ama alaşım tabakaları kolayca kırılabilir ve dklmelerini önlemek için, olabildiğince ince tutulmaları gerekir. Daldırma işlemi tamamlandıktan sonra, parçalar hemen çıkarılır, fazla çinko akıtılır ve havayla ya da suyla soğutulur. Daha arı bir çinko kaplama istendiğinde, kaplamanın belirli bir kalınlıkta olması gerektiğinde ya da erimiş çinko banyosunun yüksek sıcaklığının, işlem görecek parçayı ters yönde etkileme olasılığı bulunduğunda çinko, elektrolizle kaplanır.

Elektro-galvanizleme demir ya da elik parçalar üstüne çinko kaplaması uygulamanın diğer yöntemleri, çinko emdirme, püskürtme ve boya gibi srmedir. Çinko emdirme işleminde, kaplanacak parça, çinko tozu ve kumu içeren bir silindirde, 350-400 C sıcaklıkta 3-10 saat kadar döndürülür. Püskürtmeli inko kaplamaları, yüksek basınçlı bir püskürtme tabancasıyla uygulanır. Yüksek basınçlı sıcak gaz fiskiyesi, erimiş çinkoyu, bir aerosol pskrtcde olduğu gibi, damlacıklar

haline getirir. Bu yöntemin üstünlüğü, köprü gibi büyük yapıların, yerinde galvanizlenmesini sağlamasıdır. Organik bir bazın içinde asıltı halinde çinko tozu içeren boyalar da, bazen çinko kaplama uygulanmasında kullanılır. Bu yöntem, alttaki demir ile çinko arasındaki bağın çok güçlü olmasını sağlamaz, ama kolaylığı nedeniyle bazı durumlarda yeğlenir.

Sıcak daldırma galvaniz işleminde; demir ve çeliğin paslanmaya karşı korunmasında en akılcı ve kesin çözüm, malzemenin sıcak daldırma yöntemi ile galvaniz kaplanmasıdır. Sıcak daldırma galvaniz işlem şeması: (1) yağ alma, (2) asitle yüzey temizleme, (3) su ile durulama, (4) flaks kaplama, (5), çözünmüş çinko banyosu, (6) su ile soğutma şeklindedir.

Demir ve çelik malzemeler bulundukları atmosferik ortamdan etkilenerек zaman içinde fiziksel, kimyasal, elektriksel ve diğer özelliklerini kaybederek korozyona uğrarlar. Bu değişikliğe, “metalin paslanması” da denmektedir. Paslanma sadece görüntü bozukluğu olmayıp aynı zamanda metali aşındıran bir kimyasal reaksiyondur. Ayrıca pas, kaynaklandığı metalden takriben 30 kat büyük bir hacim oluşturduğundan, paslanan metalin çevresindeki elemanları da patlatmaya eğilimlidir. Metali, paslanmayı oluşturan dış etkenlerden uzak tutabilmek amacı ile metal yüzeylere koruyucu yöntemler uygulanır.

Bu koruyucu yöntemlerden bazıları boya, plastik, nikel, krom, bakır ve çinko kaplamadır. Ancak; bütün bu kaplama yöntemleri arasında çinko kaplama en güvenli ve uzun ömürlü olanıdır.

Çinko kaplama (galvaniz) yöntemi ile muamelenin diğer yöntemlere nazaran avantajları şöyle sayılabilir: Kalın ve nüfusiyeti yüksek ve homojen bir yüzey filmi oluşturur, diğer yöntemlerle ulaşılamayan kritik noktalar (iç hacimler, keskin köşeler, kesim yerleri, delik yüzeyleri, boşluklar) vs. korunmuş olur. Diğer yöntemler, ufak zedelenmelere karşı çok hassastır ve genelde korozyon bu zedelenmelerde baş gösterir. Oysa galvaniz kaplama çiziklere karşı dirençlidir ve hatta kendi kendini onarma özelliğine sahiptir. Buna “self healing effect” ve “katodik koruma” denir. Aynı nedenlerle, sıcak daldırma galvanizle kaplanmış yüzeyler, darbelere karşı da görece korunmalıdır. Kaplanan malzeme ile çinko metalürjik bir bağ oluşturur ve malzeme yüzeyinde meydana gelen alaşım tabakaları dış etkilere karşı dayanıklı bir kaplama sağlar.

Galvaniz, yüzey kaplama yöntemleri arasında en uzun ömürlü olanıdır ve hiçbir bakım gerektirmez. Belli bir estetik cazibesi vardır. İlk başları parlak ve iki

boyutlu kristalin bir görünüşe sahip olan kaplama yüzeyi, zamanla matlaşarak homojen mat gri renkte bir yüzeye dönüşür. Ekonomik bir yöntemdir. Ancak, sıcak daldırma galvanizin dezavantajları da vardır: Sıcak daldırma galvaniz yöntemi ile kaplanmış metallerin onarılması ve tamiri mümkün değildir, parçanın tadilat / onarımdan sonra bir tüm olarak tekrar galvanizlenmesi gerekir. Parçaların ayrı bir şekilde galvanizlenmesi gerekir, yani montajdan sonra galvaniz, sağlıklı bir yöntem değildir, parçaların galvanizlenmesi için önce sökülmeleri, işlemiden sonra da takılmaları gerekir. Küçük açıklıkları olan tanklar gibi bazı geometriler sıcak daldırma galvanize müsait değildir, imalatçının, yapının imalat sonrası sıcak daldırma galvaniz yöntemiyle korunacağını bilmesi gerekir. Sıcak daldırma galvaniz teşkilatı pahalı ve yaygın olmayan bir teşkilattır, yöntemin lojistiği sorun yaratabilir. Teknelerde, çapalar, zincirler ve bazı tanklar sıcak daldırma galvaniz ile kaplanır. Özellikle klasik teknelerde, çarmık ayakları ve diğer bir dizi aksam sıcak daldırma galvaniz ile korunurlar. Demir esaslı kaynaklı ve şekillendirilerek son şeklini almış malzeme, erimiş haldeki çinko banyosuna daldırılarak yüzeyinde çinko-demir alaşımından korozyona karşı koruyucu bir kaplama elde edilir.

2.3.1. Çinko Kaplama İşlemleri

Çinko kaplama genel olarak demir veya metallerin çinko ile kaplanmasıdır. Diğer bir ifade ile, çinko elektrokimyasal özelliği ve ekonomik olması bakımından, demir ve çeliği korozyona karşı korumada yaygın olarak kullanılan bir elementtir. Çözünme hızı yaklaşık olarak sabittir, yani zamanla değişmez. Bu sebeple çinko kaplamaların koruma ömürleri genel olarak kalınlıkları ile doğru orantılı olmaktadır. Yapılan araştırmalarda 0.06-0.012 mm arasındaki çinko kaplamanın paslanmaya karşı, nemli veya endüstriyel ortamlarda ise 0.024-0.048 mm kalınlığın korozyona karşı yeterli olduğu tespit edilmiştir.

Çinko kaplama çinko oksit, sodyum siyanür, hidroksit kimyasalları eriği ile çinko metalin elektroliz yoluyla parçaların üzerine kaplanmasıdır. Bu kaplama, otomotiv, telekomünikasyon, elektrik, inşaat sanayinde kullanılan parçaların korozyona karşı daha uzun ömürlü olmasını sağlar. Harici bölümlerde kullanılan boyalı malzemelerin, korozyona karşı daha uzun ömürlü olması için boya altı çinko kaplama yapılmaktadır. Bazı çinko kaplama tesislerine ait kaplama işlemleri Şekil 2.3'de gösterilmiştir.



a)



b)



c)



d)



e)

Şekil 2.3: a) Askıda kaplama, b) Tamburda kaplama, c) Tamburdan boşaltma, d) Otomasyon hattı, e) Kurutma tankları.

Çinkonun öncelikli kullanım alanı, demirli metalleri paslanmaya karşı koruma amaçlı kaplamadır. Fedakârca hareket ederek demir veya çelik ile bir çift oluşturur ve daha sonra kaplama banyosunda bir anot gibi davranır. Demirli metal katot halini alırken çözülerek ayrılır ve indirgenmiş durumunu koruduğundan dolayı oksitlenemez. Şu an için kadmiyumun mu yoksa çinkonun mu daha iyi bir koruyucu

tabaka oluşturduğu bilinmemekle beraber, deniz atmosferinde (tuzlu) kadmiyumun çinkodan daha iyi olduğu, çinkonun da endüstri ortamında kadmiyumdan belli oranda daha iyi olduğu anlaşılmıştır. Fakat kadmiyum nispeten daha az kullanılmaktadır ve bazı zorunlu uygulamalar dışında ekonomik açıdan çinkonun yerini almak için çok pahalıdır. Buna ek olarak yakın zamanda kadmiyumun ve bileşiklerinin zehirliliği üzerine çekilen ilgi bu maddeye bir dezavantaj sağlamıştır.

Çinko her türdeki demir ve elik tellere, demir plakalara ve demirli metal parçalara kaplanmaktadır. elik ve demirin eriyik çinkoya daldırmak suretiyle kaplanmasına galvanizleme, çinkonun elektro kaplanmasına da bazen elektro-galvanizleme denilmektedir. İsteğe ve kullanılacağı yere göre 5-25 mikron arasında kaplama yapılabilir. Daha yüksek kaplamalarda korozyon direnci dışer. Çinko Kaplamanın kalınlığı ile korozyon direnci ters orantılıdır. Çinko kaplamanın kalınlığı kaplama özelliği muntazam ve iyi yapışan kaplamalar vermesinden ileri gelir. Ayrıca inkonun atmosferdeki elementlerle etkileşmesi sonucu oluşan korozyon ürünlerinin kaplama tabakasını koruması da ayrı bir avantajdır.

Çinko kaplama üzerine uygulanan pasivasyon işlemi, kaplamanın korozyon direncini % 25-35 oranında artırır. Bir inko kaplama banyosunda bulunan yabancı metallerinde kaplamaya dâhil olması kaplama örtüsünde problem yaratmaz. Çinko kaplamanın bir başka özelliği de uzak koruma tesiridir. Yeni inko kaplama örtüsünde ufak ebatta birkaç mm² kaplanmamış yerler olsa dahi koruma tesiri devam etmektedir. Çinko normal atmosferde çok yavaş okside olur. Yüzeyinde daha ziyade Zn(OH)₂, ZnCO₃, bazen de ZnSO₄ ve ZnCl₂'ler meydana gelir. Bu oksidasyon ürünleri yüzeye sıkı yapışan ve korozyonu geciktiren bir örtü tabakası meydana getirir. Fakat hepsinin koruyucu özellikleri farklıdır.

Çinkonun elektrokimyasal özellikleri açısından bakarsak; %100 katot veriminde 1 amper- saatlik elektrik enerjisi 1.18 gram çinko kaplayacaktır. Ayrıca, %100 verimde 1.54 amper- saat elektrik enerjisi 1 dm² yüzey üzerine 25 mikron çinko kaplayacaktır. Asit-Zn kaplama banyolarında genellikle katot verimi %95-99 iken, siyanürlü alkali-Zn kaplama banyolarda ise %60-95'tir.

Çinko, elektromotor (emk.) dizisinde hidrojenin üzerinde yer almaktadır. Buna göre, bütün kaplama banyolarının hidrojen iyonu içerdiğini dışınürsek çinko kaplama çözeltisindeki hidrojen gazı katot üzerine çinkodan daha kolay bir şekilde kaplanacaktır. Bu durum şunlara bağlı olarak oluşmaz: (1) özeltideki çinko

iyonlarının derişimi hidrojen iyonlarına nazaran oldukça fazladır, (2) çinko üzerindeki hidrojen eşik gerilimi oldukça fazladır.

Örneğin bir çözelti içindeki iki platin elektrot üzerinden bir akım geçirirseniz, platin katot üzerinde hidrojen baloncukları oluşmadan (su ayrışmaya başlar) önce 1.7 Volt civarında bir sürücü kuvvet uygulamanız gerektiği görülecektir. Eğer platin yerine çinko katot kullanırsak, elektriksel sürücü kuvveti 2.4 Volt'a çıkarana kadar hidrojen baloncuğu oluşumunun başlamadığı görülecektir. Başka bir ifade ile, diğer bütün şartlar aynıken çinko bir katot üzerine hidrojen gazı kaplanmasını başlatmak için platin katottakinden 2.4-1.7 veya 0.7 Volt daha fazla gerilime ihtiyaç duyulacaktır.

Hidrojen eşik gerilimlerinin 0 (paladyum, Pd) ile 0.75 (civa, Hg) Volt arasında değiştiği diğer metal katotlar ile benzer sonuçlar alınabilir. Bu olay katot yüzeyinin yapısı ve bileşimiyle ilgilidir. Başka bir deyişle bazı yüzeyler hidrojen gazı çıkışına diğer yüzeylerden daha fazla direnç göstermektedir. Bu ekstra dirençten dolayı, sürecin devam edebilmesi için daha yüksek bir sürücü kuvvete (elektriksel baskı) ihtiyaç duyulacaktır. Söz konusu olan şey enerji olduğundan dolayı, en az miktarda emek gerektiren süreç en iyisi olacaktır. Çinko kaplamada, diğer etkenler aynı tutulup çinko anot ve katotlar kullanıldığında, çinkonun kaplanmaya başlaması için teorik olarak yaklaşık 0.76 Volt gerekmektedir. Çinko katot üzerindeki hidrojen eşik geriliminin 0.70 Volt olmasından dolayı hidrojen kaplanmasının başlaması için 1.46 Volt gerekecektir. İkinci işlem daha fazla emek gerektirdiğinden çinko kaplama işlemi tercih edilmektedir.

Çinko kaplama yaparken, işleme genellikle demir veya çelik katotla başlarsınız, bu tip katotta hidrojen eşik gerilimi çok daha düşüktür (kabaca 0.08 Volt civarında). Bu yüzden başlangıçta bir miktar hidrojen gazı kaplanır, ama birkaç saniye içinde katot civarındaki bütün hidrojen iyonları tüenecek ve bu da çinko iyonlarının deşarjına izin verecektir. Çinko ön kaplamasını elde ettikten sonra artık çözelti içinde demir veya çelik katotlar olmayacaktır. Bu aşamadan sonra, daha yüksek hidrojen eşik gerilimine sahip çinko katotla çalışacaksınız ve bundan sonra gerçekleşecek şey de çinko kaplama olacaktır, çünkü daha az enerji sarfıyatı gerektirmektedir. Kaplama işindeki tek eşik gerilim, hidrojen eşik gerilimi değildir. İsimden de anlaşılacağı gibi oksijen eşik gerilimi, verilen bir anotta oksijenin deşarj olması için aşılması gereken ekstra gerilimdir.

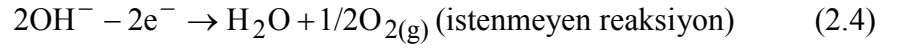
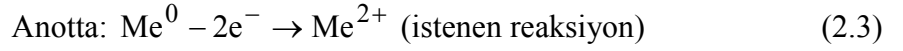
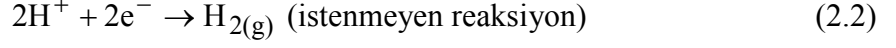
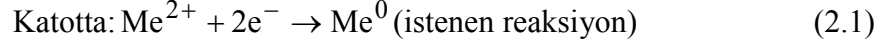
Oksijen eşik gerilimi etkisinin görüldüğü tipik durumlardan biri nikel kaplamadır. Nikel anotta oksijen eşik gerilimi oldukça düşüktür (yaklaşık 0.06 Volt). Yani saf bir nikel sülfat çözeltisinde sülfat iyonlarının nikelle bileşik oluşturmamasından ya da nikeli çözmesinden oksijenin nikel anot üzerinde oksijen kaplanması eğilimi daha yüksektir. Bu olunca anot pasifleşir (nikel anot üzerindeki oksijen tabakasından dolayı daha fazla çözülmez). Fakat nikel anottaki klor eşik gerilimi, oksijen eşik gerilimine göre çok daha düşüktür, bu yüzden eğer kaplama çözeltisinde klor iyonları mevcutsa anot üzerinde klor üretmek daha az enerji ya da emek gerektirir. Son derece aktif olan klor, nikelle birleşerek çözülebilir nikel klorür oluşturmak suretiyle nikel anodu çözer ve böylece nikel anot pasif veya polarize olma durumundan çıkar. Bu son derece basitleştirilmiş fakat doğru bir anlatımdır.

Başka bir eşik gerilim biçimi kaplama eşik gerilimi ya da metal kaplama eşik gerilimidir. Basitçe ifade edersek, verilen bir metalin başka bir metal üzerine kaplanması için teorik olarak ihtiyaç duyulan ekstra sürücü kuvvettir (elektriksel baskı ya da potansiyel). Apaçık bir örnek pirinç üzerine krom kaplamadır. Belli tipteki pirinç yüzeyleri üzerine krom kaplamak nikel üzerine kaplamak kadar kolay değildir. Direkt olarak kabul edilebilecek başka bir örnek, çinkonun kendisi üzerine kaplanmasıdır. Belli tipteki dökme demirler siyanür banyosunda çinko ile kaplanamaz. Yüzeyin öyle bir tabiatı vardır ki (muhtemelen grafit içerdiğinden kaynaklanır), hidrojen eşik gerilimi çinko eşik geriliminden oldukça düşüktür ve bu yüzden çinko kaplamadan daha az enerji gerektirdiği için dökme demir yüzeyinde hidrojen çıkışı olur, bundan dolayı da dökme demir yüzeyinde sürekli bir çinko kaplama elde edilemez.

Eşik gerilimine neyin sebep olduğuna dair birkaç teori mevcuttur, fakat hiçbiri bütün gerçekleri tam olarak açıklayamamaktadır, ayrıca çok kapsamlı ve karışıktırlar. Kendimizi şöyle basit bir açıklamayla tatmin edebiliriz: Farklı yüzeyler farklı enerjiler gerektiren farklı dirençlere sahiptir ve söz konusu enerji olduğunda seçim en az direnç gösteren yol olacaktır (yani en az emek gerektiren yol).

Sanayide elektrolitik çinko kaplama çeşitli banyolarla yapılmaktadır. Bunlar siyanürlü banyolar, siyanürsüz alkali banyolar ve asit klorür banyolardır [Ballesteros et al., 2011], [Chandrasekar et al., 2010], [Krishnan et al., 2004], [Naik and Venkatesha, 2003], [Ramesh et al., 1998], [Wake, 1997], [Schneider, 1992]. Her bir banyo ekonomiklik, işlem zamanı, dekoratif görünüm, yüzeye yapışma gibi faktörler

dikkate alınarak değişik alanlarda kullanılmaktadır [Hasçalık ve Özek, 2002]. Herhangi bir banyodaki elektro-kimyasal tepkimeler aşağıdaki gibi özetlenebilir:



Bu tepkimeleri çinko kaplamada inceleyecek olursak; çinko levha pozitif kutupla (anot), demir levha negatif kutupla (katot) bir doğru akım kaynağına bağlanıp elektrolite daldırıldığında, elektrolitten akım geçer. Elektrolit seyreltik asidik bir çinko sülfat çözeltisi olması halinde içinde pozitif olarak iki değerli çinko iyonları ve negatif değerli sülfat iyonları bulundurmaktadır. Akımın etkisi altında çinko iyonları negatif kutuba, sülfat iyonları da pozitif kutuba giderler. Çinko iyonu her iki yükünü katoda bırakır ve metalik çinko olarak katotta toplanır. Bu sırada iki pozitif yükün alınması suretiyle nötr metalik durumdan, iyon durumuna sülfatlaşma neticesinde anottan bir çinko atomu ayrılarak çözeltiye geçer. Akım sürekliliği esnasında bu işlemler tekrarlanır.

Kaplama kalitesi ve kalınlığı; kaplama öncesi yüzeyde yapılan ön işlemler, kullanılan banyonun kimyasal bileşimi, anot, banyo donanımı, düzeni ve hareketi, akım yoğunluğu, banyo sıcaklığı, banyonun pH değeri gibi pek çok faktöre bağlıdır. Metalik kaplamalar korozyondan koruma, bakım, onarım harcamalarının azaltılması, ürün kalitesinin yükseltilmesi ve malzeme tasarrufu açısından büyük önem taşırlar. Çinko kaplama diğer kaplama türlerine göre işlem maliyeti ve kolaylığı açısından özellikle tercih edilmektedir. Ürün geliştirmenin ana hedeflerinden birinin korozyondan koruma olduğu düşünülürse, endüstride sürekli artan çinko ve çinko alaşımlı kaplamaların kullanımının sebebi ortaya çıkmaktadır. Bu sayede makine, malzeme, enerji ve iş gücü kayıpları önlendiği gibi dekoratif bir görünüm de elde edilmektedir.

Çinko kaplama, metalik parçaları korozyondan korumak için koruyucu bir tabaka olan çinko ile kaplama işlemidir. Elektrolitik çinko, kesildiği an gümüşü beyaz renktedir. Gümüş gibi yumuşak ve bükülgendir. Polisaj yapılırken sıvazlanır. Çinko kaplama işlemi asitli ve alkali elektrolitlerle sağlanır, sıcak daldırma metoduyla da kalın bir koruyucu çinko tabakası elde etmek mümkündür. Ayrıca toz çinko püskürtmek sureti ile de koruyucu bir tabaka elde edilebilmektedir. Atmosferin tesiri ile üst tabakada karbonat ve sülfatlar meydana gelir. Bu bir tabakadır, kazıma olmadığı müddetçe geçmez ve reaksiyon devam etmez.

Çinko demir ve çeliğe nazaran elektrokimyasal özelliği bakımından onları korozyona karşı koruyan iyi bir elementtir. Demir ve çeliğin üzerindeki bir çinko tabakası onları paslanmaya karşı koruyucu bir tabaka oluşturur. Ürününü çinko kaplamak isteyen bir üreticinin, hangi çinko elektrolitini seçmesi gerektiği konusu her zaman önemli olmuştur. Kullanılabilirliği olan çinko elektrolitleri ile bunlarda kullanılan tuzlar ve organik ilaveler Tablo 2.3'de gösterilmiştir.

Tablo 2.3'de görüldüğü üzere çinko kaplama banyoları temel olarak: (1) asidik çinko kaplama, (2) siyanürlü çinko kaplama ve siyanürsüz alkali çinko kaplama şeklindedir. Ayrıca çeşitli çinko alaşımlı banyoları da mevcuttur. Bunlar çinko-demir, çinko-kobalt ve çinko-nikel banyolarıdır. Burada kaplama alaşımlı olduğundan normal çinko kaplamaya nazaran daha yüksek korozyon dirençlerine sahiptirler.

Tablo 2.3: Çinko kaplama banyo içerikleri.

Kullanılan tuzlar (g/L)	Siyandırılmış-Zn kaplama			Siyandırılmış alkali-Zn	Zayıf Asidik-Zn kaplama		
	Düşük siyandırılmış	Orta siyandırılmış	Yüksek siyandırılmış		Potasyumlu	Düşük amonyumlu	Yüksek amonyumlu
ZnO	15-25	25-40	40-50	8-14	-	-	-
NaOH	80-70	70-60	60-50	110-140	-	-	-
NaCN	30-50	50-90	90-120	-	-	-	-
ZnCl ₂	-	-	-	-	40-70	40-60	40-50
(NH ₄)Cl	-	-	-	-	-	20-40	150-180
KCl	-	-	-	-	180-240	150-200	-
H ₃ BO ₃	-	-	-	-	20-30	10-20	-
Parlatıcı	X	X	X	X	X	X	X
Taşıyıcı	-	-	-	-	X	X	X
Düzeltilici	X	X	X	-	-	-	-
Booster	-	-	-	X	-	-	-
Purifier	-	-	-	X	-	-	-

Tüm çinko banyolarında organik ilavelerde mevcuttur. Bunlar ile kaplamanın parlaklığı, homojenliği sağlanmaktadır. Ayrıca çeşitli ilavelerle banyonun kullanım ömrü uzatılmakta ve/veya çözeltinin diğer etmenlere karşı koruyuculuğu arttırılmaktadır. Asitli çinko kaplamalar daha ziyade kuvvetli kaplama istenmesi durumlarında kullanılmaktadır. Kuvvetli akımda kaplama kırılmanlaşır ve tabaka tabaka kalkar, kaplama yüzeyinde kabarcıklar meydana gelir. Asidik çinko kaplama banyoları (1) amonyum klorürlü ve (2) potasyum klorürlü olabilmektedir. İlk olarak amonyum klorürlü banyolar kullanılmaya başlamıştır. Bu banyolar yüksek akım bölgelerinde çalıştırılabilmekte, fakat amonyum iyonları nikel ve bakır ile tepkime vererek prosesin kontrolünü güçleştirmektedir. Bu yüzden amonyum içermeyen banyo geliştirilmesi ihtiyacı doğmuş ve potasyum klorürlü çinko kaplama banyoları ortaya çıkmıştır. Maliyet olarak amonyum klorürlü banyolara göre dezavantajlar taşımakta olan potasyum klorürlü banyolar, daha az güç kullanımı ile daha düzenli akım aralıklarında çalışılabildiğinden daha avantajlı ve kullanışlı hal almaktadır.

2.3.2. Siyanürsüz Alkali Çinko Kaplama

Siyanür içermeyen askı ve dolap kaplama da üniform kaplama kabiliyetine sahiptir. Mükemmel girişkenlik ve parlaklık kabiliyeti verir. Uygun korozyon direnci, uygun metal dağılımı, derin noktalarda kapatıcı özelliği, esnek kristal yapı, alçak ve yüksek akım bölgelerinde homojen, süreklilik ve kaplama olanağı sağlayan bir prosestir. Tuz testi ve korozyon dirençleri bakımından yüksek standart getirmektedir.

Siyanürsüz alkali çinko banyoları üç farklı yöntemle kurulabilir: a) kostik ve çinko oksit, b) Hazır konsantre çinko (Örneğin SurTec 700 EN), c) Çinko anot ve kostik. Bu üç yöntemden birini seçmek için zaman faktörü, maliyet ve insan gücü dikkate alınmalıdır. Kostik ve çinko oksitin kullanıldığı birinci yöntem; insan gücüne bağlı ve orta maliyetli bir yöntemdir. Reaksiyon oldukça ekzotermik olduğundan çok dikkat edilmelidir. Zaman alan bir yöntem olduğundan dolayı otomatik tesislerde artık tercih edilen bir yöntem değildir. Hazır konsantre çinkonun kullanıldığı yöntemde ise; maliyet en yüksektir. Fakat insan gücü gerektirmediğinden en hızlı ve tehlikesiz yöntemdir. Çinko ve kostik konsantresi SurTec 700 EN sadece su ile seyreltilerek hazır hale getirilir.

Çinko anot ve kostik yönteminde maliyet en azdır. Otomatik tesislerde tercih edilen bir yöntemdir. Birinci yöntemde göre daha az tehlikeye sahip olup çok fazla insan gücü gerektirmez. Çinko çözünme esnasında sürekli analiz edilir ve yeterli konsantrasyona ulaştığında su ile seyreltilerek banyo ikinci adıma hazır hale getirilir. Kostik ve çinko içeriği bu üç yöntemden biriyle tamamlanmış olan banyo çözeltisi sıcak ise soğumaya bırakılır. Banyo içeriği soğutulduktan sonra gerekli organik katkıları ilave edilerek banyo kaplama işlemine hazır hale getirilir.

Alkali çinko kaplamada gerekli önlemler aşağıdaki şekilde açıklanabilir [Yılmaz, 2007].

Sıcak alkali yağ alma: Alkali yağ almalar, siyanürsüz alkali çinko kaplama prosesinin en önemli basamağıdır. Çünkü siyanürlü banyolarda siyanürün yüksek temizleme özelliği siyanürsüz alkali çinko banyolarında bulunmamaktadır. Bundan dolayı kaplanacak metal parçalar üzerindeki kir ve yağın alınması için ilk olarak sıcak yağ alma işlemi yapılmalıdır. Alkali yağ almada sıvı ve katı bir kısım, kimyasal maddeler su ile belirli konsantrasyonlarda karıştırılarak kullanılır.

Emülsifiye ve demülsifiye olmak üzere iki tip yağ alma kimyasalı mevcuttur. Ortalama 70 °C’de en verimli sonuç alınmaktadır [Yılmaz, 2007].

Emülsifiye sistemler, yağı içerisinde çözen, kısa ömürlü, fakat kuruluş maliyeti düşük yağ alma banyolarıdır (örneğin, SurTec 179). Basit yağ ayırma sistemi kullanılarak yağın sadece yüzeyde toplanan kısmı alınabilir. Demülsifiye sistemler ise, yağı çözelti yüzeyinde biriktiren ve özel bir yağ ayırma sistemi ile yağı alınabilen, çok uzun ömürlü, kuruluş maliyeti yüksek, fakat idame maliyeti düşük olan yağ alma banyolarıdır (örneğin, SurTec 089, SurTec 138).

Her iki tip yağ alma yönteminde de banyo analizi periyodik olarak yapılmalı ve sonuca göre yağ alma kimyasalının ilavesi yapılmalıdır. Böylece banyo performansı çözelti yağa doyuncaya kadar yüksek tutulabilir. Yağa doyan banyoya artık ilave yapılması performansın düşmesini engellemez. İlave yapmak gereksiz ve boşuna maliyettir. Yağa doymuş olduğu anlaşılan banyo çözeltisi dökülerek yeniden kurulmalıdır [Yılmaz, 2007].

Asidik yağ alma: Asidik yağ alma metal parçaya ve yağın kompozisyonuna göre HCl veya HCl + H₂SO₄ asit karışımları kullanılarak yapılır. Asit banyolarında esas amaç yüzeyde bulunan pas tabakasının alınmasıdır. Fakat bazı metal parçalarında bulunan kaynak lekeleri ve ısı işlem kalıntılarının alınmasında da rol oynamaktadır. Daha etkili ve kısa sürede yağ almanın veya pas almanın sağlanması

için asit banyolarına deterjan (SurTec 426 gibi) ve ivmelendirici (SurTec 428 gibi) ilave edilir. Ayrıca bazı malzemelerde pas bulunmayan kısımların zarara uğramaması için inhibitörler kullanılması gerekmektedir [Yılmaz, 2007].

Elektirikli yağ alma: Elektrikli yağ alma, asidik yağ almadan çıkan parçalardaki yumuşamış tabakayı ve kalan son kirlilikleri almak için kullanılır. Amaç akım verilerek parça yüzeyinde sürtünme etkisi yaratarak yağın yüzeyden silinmesini sağlamaktır. Alkali özellikteki olan bu banyolardan çıkan metal parçalar üzerinde pasif bir tabaka oluşur ve bu tabaka kaplamaya direk giren metal parçalarda problemler yaratır. Bundan dolayı elektrikli yağ almadan çıkan metal parçalar asidik bir aktifleme banyosuna daldırılmalı ve yüzeydeki pasif tabaka alınmalıdır [Yılmaz, 2007].

Uygulanabilecek son işlemler: Kaplanan metal parçalar belirli bir mikronda çinko tabakasına sahip olarak kaplama banyosundan çıkarlar. Bu çinko tabakası metal malzemede paslanmaya karşı bir direnç oluşturur. Bu süreç çinkonun tamamen korozyona uğrayıp alt metale ulaşmasıyla tamamlanır. Birçok son kullanıcı için bu süre çok düşüktür ve daha uzun korumalı bir süre isterler. Dolayısı ile bu süreci uzatabilmek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucu geliştirilen ve akım gerektirmeyen sadece daldırma yöntemiyle uygulanan bu banyolara pasivasyon banyoları denir. Pasivasyon işlemi çinko tabakası üzerinde 60-300 nm arasında değişen kalınlıkta tabakalar oluşturur ve çinko tabakasının korozyona karşı direncini artırır.

Çok çeşitli olan pasivasyon tabakaları sağladıkları direnç ve renklerine göre sarı (Cr^{6+} SurTec 671 ve 672, Cr^{3+} SurTec 680 LC), yeşil (Cr^{6+} SurTec 688), mavi (Cr^{3+} SurTec 660, 662, 664, 667) ve siyah (Cr^{6+} SurTec 693) olmak üzere ve Cr^{6+} ihtiva eden ve etmeyen olmak üzere farklı türlere sahiptir. Malzemenin kullanım alanına göre hangi pasivasyonun uygulanması gerektiği önceden belirlenir. Bazen bu pasivasyon tabakaları da yeterli gelmez, hatta çarpma ve silinme gibi risklerle yüzeyden gidebilir ve istenen korozyon direncini sağlayamaz. Bu gibi durumlarda bir sonraki işlem olarak lak (örneğin SurTec 555, 555S, 521) uygulamaları söz konusu olur. Lak banyoları genellikle su bazlı olup inorganik, organik ve inorganik-organik karışımı şeklinde üç tiptir. Daldırma yöntemi ile oluşan lak tabakası yüzeyi çarpmalara karşı korur ve birçoğu renkte sabitlenmeyi de sağlar.

İlave bir koruma tabakası oluşturarak korozyon direncinin yükselmesini sağlar. Fakat bazen her parça için uygun olmayabilir ve istenmez. Lak tabakasının tamamen

kristalleşerek kuruması için iyi bir kurutma yapılmalı ve minimum 70 °C’de en az 10 dakika tutulmalıdır. İyi kurumayan parça yüzeyinde toplama esnasında lekeler oluşur ve görüntünün de bozulmasına neden olur [Yılmaz, 2007].

Alkali çinko kaplamada; kaplama tankı, redresör, ısıtma-soğutma banyoları, filtrasyon, karıştırma ve çinko jeneratörü gereklidir.

Redresör (elektriksel güç kaynağı): Tambur uygulamalarında 6-15 Volt, askı uygulamalarında ise 3-9 Volt’luk redresör kullanılması uygundur. Redresör seçiminde kapasite çok önemlidir. Önce kaplanabilecek maksimum yüzey alanı belirlenir ve 2.5 A/dm^2 olacak şekilde verilecek olan akım hesaplanır. Hesaplanacak akımın biraz üzerindeki akımı sağlayabilecek bir redresör seçilmelidir. Örneğin maksimum kaplama yüzeyi 500 dm^2 olan bir banyo için en az $500 \text{ dm}^2 \times 2.5 \text{ A/dm}^2 = 1250 \text{ A}$ ’lık akımın sağlanabilmesi gereklidir. Bunun için kaçak akım olabileceği ve redresörlerin de %100 verimle çalışmadığı dikkate alınarak bu yüzeyi kaplamak için 1500 A’lık redresör gerekmektedir. Birçok kaplama tesisinde ilk alımda maliyetten dolayı düşük tutulur. Fakat zamanla geliştirilen askılama metotları ile kapasite artışı da kaplamacıların sürekli gündeminde olan bir konudur. Burada kaplamacıyı tutan şey ise genelde redresör kapasitesinin yetersizliği olur ve kapasite artışını sağlayamaz. Dolayısıyla tesislerin kuruluş aşamalarında bu durumlar dikkate alınmalı ve redresör kapasitesi yüksek tutulmalıdır [Yılmaz, 2007].

Kaplama tankı: Düşük karbon çeliği, polipropilen, PVC veya plastik kaplı çelikten yapılmış banyolar alkali çinko kaplama banyoları için uygun banyo çeşitleridir. Düşük karbon çeliği kullanılacaksa elektriksel akımla bağlantılı olmamalıdır. Korozyona uğramayan, dayanıklı malzemeler seçilmelidir [Yılmaz, 2007].

Isıtma ve soğutma: Kaplama banyolarının çoğunda olduğu gibi siyanürsüz alkali çinko kaplama banyolarında da ısıtma ve soğutma sistemleri gereklidir. Çünkü soğuyan banyonun verimi düşer ($<24 \text{ }^\circ\text{C}$), kaplama hızı yavaşlar. Sıcaklığı artan ($>29 \text{ }^\circ\text{C}$) banyolarda ise kaplama hızı artar, düzensiz ve metal dağılımı kötü bir kaplama elde edilir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda organik ilavelerde zarar görerek parçalanır ve sarfiyatları artar. Tesis kurulumlarında sonradan maliyet yaratacak bu gibi durumlar önceden düşünülmeli ve ısıtma/soğutma sistemleri tesis kurulurken eklenmelidir [Yılmaz, 2007].

Filtrasyon: Siyanürsüz alkali çinko banyoları için filtrasyon mutlaka gerekli bir işlemdir. Ve bu filtrelerin gücü 3-4 devir/saat şeklinde olmalı, 10-30 mikronluk

kartuşlar kullanılmalıdır. Filtrasyon arada bir yapılan bir işlem değil de sürekli çalışan bir sistem olmalıdır. Filtre içerisinde bulunan kartuşlar sık sık yıkanmalı veya değiştirilmelidir. Filtrasyonun hiç olmadığı veya seyrek olarak yapıldığı kaplama banyolarında şartlandırıcı harcaması oldukça yüksektir. Genellikle filtrasyon maliyeti şartlandırıcı maliyetinden düşüktür [Yılmaz, 2007].

Karıştırma: Havalı karıştırma yerine askı banyolarında bara hareketi önerilmektedir. Çünkü banyo çözeltisine girecek hava karbonat oluşumuna neden olacağından banyo veriminin düşmesine neden olacaktır.

Anot: Çözelti içerisinde inert anot kullanımı çok daha uygundur. Gerekli çinko miktarı çinko jeneratörü denilen sistemlerde çözülmelidir. Kullanılacak inert anotlar ise genişletilmiş delikli sac olarak seçilirse kaplama verimi bakımından çok daha avantajlıdır. Çünkü anot yüzeyinden çıkan $O_2(g)$ gazının anodun katoda bakmayan yüzeyinden çıkmasını sağlar ve böylece $O_2(g)$ gazının kaplama verimini düşürmesini engellemiş olur [Yılmaz, 2007].

Çinko jeneratörü: Günümüz siyanürsüz alkali çinko kaplama tesislerinde çinko, çinko oksitten sağlanmak yerine özel dizayn edilmiş jeneratör sistemlerinde çözülür. Jeneratör içerisinde kaplama çözeltisi bulunur ve çinko anotlar bu çözelti içerisinde konmadan önce katalizör kaplı özel SurTec anot sepetlerine yerleştirilir ve bu halde çözelti içerisinde konularak ve bu halde çözeltiye yerleştirilir. Sepetlerin özel bir katalizör ile kaplanması nedeniyle çinko çözme hızının yüksek olmasını sağlamakta ve jeneratör hacminin daha ufak olmasına olanak tanımaktadır. Çinko anotların yaklaşık iki katı daha hızlı çözünmüş olur. Jeneratör tankında çözelti hareketi ise çinkonun çözünmesine ilave bir hız katar [Yılmaz, 2007].

2.3.3. Asidik Çinko Kaplama

Çinko çok aktif bir metal olduğu için, diğer elementler ve bileşikler ile birleştirilerek, çinkonun kaplanacağı birçok elektrolit ve banyo mevcuttur. Fakat pratikte sadece 4 veya 5 tip banyo kullanılmaktadır ve bunlar bakırlı asit ve alkalik banyolara ayrılır. Asit banyoları sıkça şerit çeliğin kaplanmasında kullanılır. Genelde daha yüksek katot verimlilikleri vardır ve daha beyaz kaplamalar üretirler. Fakat düşük dağılma gücüne sahiptirler ve kaplamanın diğer metallerin beraber

kaplanmasıyla kaplamanın kirlenmesine izin verme eğilimindedirler. Bu da daha düşük korozyon direncine sebep olur. Asit tipi banyoları açıklayacak olursak;

Çinko sülfat kaplama banyosu:

Banyo içeriği: Çinko sülfat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) = 907 g, sodyum asetat 113.4 g, alüminyum sülfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) = 113.4 g, meyan kökü = 2.83 g ve 3.79 L sudan oluşmaktadır.

Çalışma Koşulları: Çalışma sıcaklığı = 24-29.5 °C'dir. pH = 3.5-4.5 (sülfürik asit ile kontrol edilir). Katot akım yoğunluğu = 1.07-4.3 A/dm², karıştırma kullanılıyorsa daha yüksek akım yoğunlukları tercih edilir. Anot/katot oranı = 1:1'dir.

Anotlar: Dökme bara ya da küre anotlar, %99.8 veya üzerindedir. Dolapta kaplama için 450-600 g/L çinko sülfat olacak şekilde metal içeriği yükseltilir.

Tanklar: Kauçuk, teflon veya polietilen astarlı çelik, sertleştirilmiş (temperlenmiş) cam veya seramik, polipropilen, yüksek yoğunluklu polietilen tercih edilir.

Çinko klorür-asetat kaplama banyosu:

Banyo içeriği: Çinko klorür = 1133 g, sodyum asetat = 283.5 g, borik asit = 56.7 g, meyan kökü = 28.4 g ve 3.79 L sudan oluşmaktadır.

Çalışma Koşulları: Çalışma sıcaklığı 20-49 °C arası olup, daha düşük sıcaklıklarda elde edilen kaplamaların şekillendirilebilme özellikleri daha azdır. pH = 3.5-4.5 arası olup, pH'yı ayarlamak için hidroklorik asit ve çinko karbonat kullanılır. Akım yoğunluğu: 3.23-10.76 A/dm² ve anot/katot oranı = 1:1'dir.

Anotlar: Vinyon veya dynel kumaş ile torbalanır. Kullanılmayan süreler boyunca oluşacak zararları azaltmak için çinko alüminyum alaşımları kullanılabilir.

Tanklar: Çözelti oldukça aşındırıcıdır. Kauçuk astarlı veya teflon astarlı çelik, sertleştirilmiş cam veya seramik veya polipropilen ya da polietilen tanklar kullanılır.

Isıtma: Karbate, payreks, teflon veya tantal ısıtma serpantini kullanılır.

Çinko fluoborat kaplama banyosu:

Çinkonun oldukça yüksek akım yoğunluklarında kaplanmasına izin verdiği ve son derece ince grenli kaplamaların makul renklerinde yüksek verimliliğe sahip olduğu için hatırı sayılır bir banyodur. Eriyebilir ve dökme demir üzerine direk olarak kaplanacaktır ve yüksek dağılma gücünün gerekmediği yüksek hızlı kablo ve şerit kaplamalarında çok iyidir. Çok düşük seviyede bir kontrole ihtiyacı vardır.

Banyo içeriği: Çinko fluoborat = 1139 g, amonyum fluoborat = 136 g, amonyum klorür = 102 g ve 3.54 g meyan kökü'nden oluşmaktadır.

Çalışma Koşulları: Çalışma sıcaklığı = 26.7-49 °C arasındadır. Katot akım yoğunluğu = 2.7-86 A/dm² ve anot/katot oranı = 1:1 veya 1.5:1'dir.

Anotlar: Saf dökme çinko anotlar kullanılır. İsteğe bağlı karıştırma yapılabilir. Daha yüksek akım yoğunluklarının kullanılabilmesini sağlayacaktır. Havalı ya da mekanik karıştırma yapılabilir.

Tanklar: Kauçuk astarlı, teflon astarlı çelik. Cam tanklar kullanılmamalıdır. Polipropilen ve polietilen ile iyi tanklar elde edilecektir.

Filtreleme: Çözelti en iyi sonuçları almak için filtrelenebilir. Selülozik filtreleme vasıtasıyla birlikte kauçuk veya teflon astarlı filtre pompaları kullanılır. Anotlar vinyon kumaş ile torbalanır.

Isıtma sargıları: İsteğe bağlı sıcak kullanılmak üzere, karbate veya teflon ısıtma sargıları kullanılabilir. Çözeltinin dağılma gücü, düşük sıcaklıklarda daha iyidir ve bu yüzden tanktan yüksek hacimde malzeme geçirilecekse soğutma bobinlerine ihtiyaç duyulabilir.

Bu asit banyolarının göze çarpan bir özelliği şudur: Bu tip banyolarda asit çözeltisi içindeki yüzeydeki hidrojen eşik geriliminin, alkalik çözelti içindeki yüzeyden daha yüksek olmasından dolayı dökme demir yüzeylerinin kaplanmasında kullanılabilirler. Alkalik çözeltilerdeki daha düşük eşik geriliminin malzeme yüzeyinde (katot) aşırı hidrojen gazı oluşumuna yol açtığı yüksek karbonlu çelik kaplama işleminde de benzer bir avantaj vardır. Bu gaz oluşumu çeliğin, hidrojenin metal tarafından emilmesiyle metalin mekanik özelliklerini bozan hidrürlerin oluşumundan ibaret olan hidrojen gevretmesine maruz kalmasına sebep olabilir. Bol miktarda hidrojen oluşumuna izin verilen asit çözeltileriyle yapılmış uygunsuz sökme prosedürleri de benzer hidrojen gevretmesine sebep olabilir.

Asit tipi çözeltinin ciddi bir dezavantajı şudur: Dağılma gücü çok yüksek değildir ve en iyi sonuçlar basit şekil ve yüzey hatlarına sahip kablo, şerit, çubuk ve plakalarda alınır. Parlak asit klorür çinko kaplama banyosu:

Parlak asit klorür kaplama banyolarında amonyum, potasyum veya sodyum tuzları kullanımı temel alınmıştır. Çoğu tescilli banyonun kimyasal bileşimi aslında birbirine yakındır. Temel fark kullanılan parlaticı sistemindedir. Banyo içeriği:

Amonyum klorür = 135 g/L, çinko klorür = 22,5 g/L, parlaticı (taşıyıcı) = hacimsel olarak %4 ve parlaticı (asıl) = hacimsel olarak %0,2'dir. Asit klorürlü kaplama banyolarında kullanılan parlaticıların tescilli olduğu unutulmamalıdır.

Çalışma Koşulları: Sıcaklık = 21-26.7 °C, pH = 5-6, katot akım yoğunluğu= 0.54-5.4 A/dm², gerilim = 2-8 Volt, anot/katot oranı = 1:1 ve anot torbaları = Önerilir. Dynel, polipropilen veya naylon kullanılabilir. Anotlar:Titanyum anot sepetlerde saf çinko plak ya da saf çinko küre şeklindedir.

Filtreleme: Periyodik veya devamlı. 20 mikronluk filtre kullanılır. Tanklar: Polipropilen, Koroseal veya diğer aside dayanıklı madde astarlı tanklardır. Karıştırma: Katot çubuk veya mekanik pompa kullanılır.

Bu banyo sürekli çalışma için kullanılacaksa soğutma yapılması önerilir. Soğutma sargıları titanyum plastik veya sert kauçuktan yapılabilir. Bu kaplama banyosunun çok bilinen bir diğer çeşidinde sadece potasyum tuzları kullanılır. Bunun başlıca avantajı amonyum tuzlarının tesisin atıklarına karışmamasıdır.

Banyo içeriği: Potasyum klorür = 225 g/L, çinko klorür = 67.5 g/L, borik asit = 37.5 g/L, parlak taşıyıcı = hacmen %4 ve parlaticı (asıl) = hacmen %0.2 oluşmaktadır. Asit klorür kaplama banyolarında kullanılan parlaticılar patentlidir.

Çalışma Koşulları: Çalışma sıcaklık aralığı = 21-32°C, pH = 5-6, katot akım yoğunluğu = 2.15-4.3 A/dm², gerilim = 1-5 Volt, anot/katot oranı = 1:1, anot torbaları = Önerilir

Dynel, polipropilen veya naylon kullanılabilir. Anotlar: Titanyum anot sepetlerde saf çinko levha ya da saf çinko küre kullanılır. Filtreleme: Periyodik veya devamlı. 20 mikronluk filtre kullanılır. Tanklar: Polipropilen, Koroseal veya diğer aside dayanıklı madde astarlı tanklar kullanılır. Karıştırma: Katot çubuk hareketi veya mekanik pompa kullanılır.

Bu tip banyonun çok kullanılan başka bir çeşidi de, potasyum klorür-amonyum klorür karışımı banyodur. Bu banyoların çoğu klasik çinko kaplama banyolarına nazaran birçok avantajı vardır. Atık imha problemleri en aza indirilir. Genelde tek ihtiyaç duyulan pH ayarı ve çinko kirlenmesinin kontrolüdür. Asitli çinko banyoları % 95 ya da üstü akım verimi ile çalışır. Asitli çinko banyoları güzel ve parlak kaplamalar verirler. Yüksek katot veriminden dolayı, asit klorür banyoları diğer çinko kaplama banyolarına nazaran çok az hidrojen gevretmesine sebep olurlar.

Buna karşın, asit klorür banyolarının iki dezavantajı vardır: Asit klorür banyoları, diğer çinko kaplama banyolarına göre çok daha aşındırıcıdır. Özellikle, karmaşık şekilli malzemeler kaplanırken, kaplama çözeltisinin malzeme üzerinde kalan kısmının daha sonraki banyolara geçmesi ciddi sorunlara yol açar.

2.3.4. Metal Kaplama Atıksularının Özellikleri ve Arıtımı

Metal endüstrisi atıkları, metal işleme, metal kaplama ve parça yıkama tesislerinden oluşur. Metal sanayi atık suları genellikle az miktarda olmakla beraber toksik özellikte olabilen atıklardır. Atık sular; asitleri, alkalileri, yağları, metalik maddeleri içerir. Metal sanayi atık sularının tipik özellikleri; zehirlilik, düşük organik madde içeriği ve yağ-gres içermeleridir. Metal endüstrisi atık sularında asidite veya alkalinite mevcut olabilmektedir. Siyanür ve krom tuzlarını ve diğer metal tuzlarını içerebilmektedir. Ayrıca organik çözücüler ve deterjanlar, boyalar, yağ ve gres de metal işleme endüstrileri atık sularının tipik bileşenleridir. Metal kaplama işlemlerinde iki tip atık su oluşur. Her birinin kimyasal karakterleri ve hacimleri farklıdır: (1) Kesikli kaplama çözeltileri, (2) yıkama-çalkalama suları

Sıyırma, yıkama, temizleme ve kaplama işlemlerinden oluşan atık sular; karışık kimyasal maddeleri içeren kaplama çözeltisi kaçaklarını veya atıklarını ve siyanür konsantratlarını içerir. Ayrıca siyanürlü çalkalama suları, derişik asit ve pikle atıkları, asitli çalkalama suları, kromatlar, derişik alkali maddeler, metal bileşikleri, yağlar, sabunlar ve askıda katı madde içeren atıklar metal kaplama tesislerinde oluşan diğer atıklar sayılabilir (Tablo 2.4).

Tablo 2.4: Metal kaplama atık sularının tipik özellikleri

Tesis	pH	Metal konsantrasyonu (mg/L)						
		Cu	Fe	Ni	Zn	Cr ⁶⁺	TCr	CN ⁻
A	3,2	16	11	0	0	0	1	6
B	10,4	19	3	0	0	0	0.5	14
C	4,1	58	1,2	0	0	204	246	0,2
D	2,4	35	8	-	-	555	612	1,2
E	11,3	18	18	26	-	36	-	15

Metal kaplama tesislerinde oluşan toplam sıvı atıklar fazla hacimli değildir, ancak çok tehlikelidir. Oldukça toksik atıklardır. En önemli toksik bileşenleri metaller, asitler, nikel, kalay ve siyanürlerdir. Metal kaplama atık suları hem alkali hem de asidik özellikte olabilir. Siyanürlü veya alkali temizleme banyolarının kullanımı ile oldukça yüksek pH'lı atıklar oluşur. Yapılan yıkama ve temizleme

işlemi ortaya oldukça asidik atıklar verir. Krom ve çinko temizleme işleminden sonraki yıkamalardan atılan atıklar alkali, asit banyolarından sonraki yıkamalardan çıkan atıklar ise asidiktir. Krom kaplama tesislerinden krom içeriği yüksek atıklar, çinko kaplama tesislerinden de siyanürlü atıklar gelir [Şengül, 1991].

Metal kaplama atıkları toksik metal tuzlarını ve siyanürleri içerir. Siyanür artıkları, hidrojen siyanürün oluşumunu önlemek üzere asitli artıklardan ayrılmalıdır. Nikel siyanürün arıtılmasının güç olması nedeniyle siyanür içeren artıklar aynı zamanda nikel içeren artıklardan ayrılmalıdır. Metal kaplamada kullanılan kaplama tuzlarını geri kazanmak üzere iyon değişimi veya ters ozmos kullanılmaktadır. Yıkama suları iyon değiştiricilerden geçirilerek içindeki kirleticilerden arındırılır. İyonlarından arındırılan su tekrar yıkama suyu olarak devreye alınır. İyon değiştiriciler zaman zaman rejenere edilmelidir.

Krom, nikel, bakır, asit tipi kaplama çözeltileri buharlaşma vasıtası ile durulama tankından geri alınabilirler. Derişik hale getirilen çözelti daha sonra kaplama banyosuna geri döndürülür. Bu proses değerli metal tuzlarının geri kazanılması amacıyla kullanılması ile beraber ilk yatırım masrafı çok yüksek olan bir prosestir. Krom kaplama tesislerinden gelen atık suların kromunun arıtılması gereklidir. Metal kaplama tesislerinde oluşan siyanürlü atık suların arıtımı için genellikle kimyasal oksidasyon yöntemi tercih edilir. Oksidasyon maddesi olarak hava, klor, sodyum hipoklorit veya ozon kullanılmaktadır. Metal kaplama tesisleri atık sularında uygulanması gereken arıtma işlemleri: siyanürlerin oksidasyonu, Cr^{6+} 'nın Cr^{3+} indirgenmesi ve çöktürülmesi, asit artıkların nötralizasyonu, metal artıklarının kimyasal yolla çöktürülmesi, çöktürme, nötralizasyonu iyon değişimi, elektrokimyasal arıtım ve geri kazanım prosesleri, membran prosesler ile arıtma ve geri kazanım, gibi birçok proses veya prosesler ile gerçekleştirilir.

2.3.5. Atık sulardaki Çinko Konsantrasyonları ve Arıtım Teknolojileri

Kağıt ve kağıt hamuru üretimi, viskoz iplik ve fiber üretimi, çinko ve pirinç (bakır ve çinko metal alaşımından oluşmaktadır) kaplama, çinko ve pirinç metal işleme, çelik galvanizleme işlemleri önemli derecede çinko içeren sıvı atıklarını deşarj eden endüstrilerdir. Çinko tuzları ayrıca inorganik pigment üretimi (çinko kromat gibi) ve asidik maden drenaj sularında yüksek seviyede çinko bulunmaktadır.

Aktif maden alanlarında çinko konsantrasyonu 0.01-5.6 mg/L arasındadır [Patterson, 1985].

Kaplama ve metal işleme endüstrilerinden ortaya çıkan atıksular çinkonun esas kaynağını teşkil etmekte olup, kaplama banyolarından alındıktan sonra metal yüzeyindeki kaplama çözeltisinin sürüklenmesiyle çinko içeren durulama banyo atıksuları meydana gelir. Durulama banyo atıksuları sürekli olarak değiştirilerek kaplama banyosundan çıkan bu banyolara daldırılarak, metal yüzeylerindeki kaplama banyo kalıntılarının temizlenmesi sağlanır. Metal yüzeylerinden oluşan oksitleri temizlemek için metal (çinko veya pirinç) kuvvetli bir asit banyosuna daldırılmalıdır. Son olarak metaller kuvvetli kromik asit çözeltisi içeren banyoya daldırılarak yüzeyleri parlatılır.

Tablo 2.5: Proses atıksularındaki çinko konsantrasyonları.

Endüstriyel proses	Çinko konsantrasyonu (mg/L)
<u>Metal prosesleri:</u>	
Parlatma-daldırma işlemi atıksuları	0.2-37
Pirinç işleme atıksuları	1.5-40
Temizleme banyo atıksuları	0.5-41.4
Tel çekme temizleme atıksuları	36-74
Elektro galvaniz durulama atıksuları	500
Bonderizing banyo atıksuları	10-3000
Yüzey yenileme işlemi kaplama atıksuları	30.7
<u>Kaplama işlemleri:</u>	
Genel kaplama atıksuları	2.4-930
Krom kaplama atıksuları	1.01-245
Nikel kaplama atıksuları	30
Çinko kaplama atıksuları	23.2-480
Pirinç kaplama atıksuları	10-60
Çinko döküm üzerine kaplama atıksuları	3-8
Anotik işlem ve kaplama atıksuları	0.3-33
<u>Gümüş kaplama:</u>	
Gümüş işleme atıksuları	0-25
Asitik atıksular	5-220
Alkali atıksular	0.5-5.1
<u>İpek üretim atıksuları:</u>	
Genel atıksular	20-1000
Tipik atıksular	1000
<u>Çinko ergitme işlemi:</u>	
Birleşik ergitme işlemi	11-243
Asit tesis çıkışı	25-1500
İkincil metal işleme	1300-48000
<u>Birincil bakır ergitme ve saflaştırma (rafinasyonu):</u>	
Asit tesis atıksuları	0.8-13.7
Arsenik tesis yıkama atıksuları	37
İkincil bakır üretimi	3-2000
<u>Diğer endüstriyel prosesler:</u>	
Lateks kauçuk ürünleri	33-975
Ebonitleştirilmiş (vulkanize) fiber üretimi	100-300
Soğutma kulesi atıksuları	0.5-6
Güç tesisi kaynama-temizleme atıksuları	0.5-15.8
Kentsel çöp yakma atıksuları	650
Boya üretim atıkları	0.3-77.4
Mürekkep hazırlama tüp yıkama atıksuları	0.1-4.9
Boya üretim atıksuları	7.5
Tekstil boyama atıksuları	2-6
Krom pigment üretimi	0-1702
HF üretimi	0.84
Sodyum bisülfid üretimi	1.3
Petrol rafinasyonu	0.04-1.84
Çelik üretim atıksuları	1-1210
Demirdöküm atıkları	36-162
Altın madeni işleme atıkları	1.5
Kurşun akü üretimi	54.5
Kurşun ergitme	0.-9.9
Metaldışı ergitme işlemi temizleme atıksuları	114
Demir ergitme işlemi temizleme atıksuları	3-89
Hurda çelik temizleme atıksuları	135-316
Kömür madeni drenaj atıkları	0.01-5.6
Asidik kömür temizleme liçleri	16

Kaplama çözeltileri genellikle 5000-34000 mg/L çinko içermektedir. Bu konsantre çözeltiler kirlenmeleri nedeniyle belli aralıklarda deşarj edilmelidirler. Bir

kaplama durulama atıksuyunda çinko konsantrasyonu kullanılan durulama suyu hacmi, banyonun üzerinden zamanla drenajla giderilen kısım ve kaplama banyosu çinko konsantrasyonunun bir fonksiyonudur. Çoğu çinko ve tüm pirinç kaplama ve durulama atıksuları siyanür içermektedir. Literatürde farklı atıksularda çinko konsantrasyonlarının <1 mg/L ve >48000 mg/L arasında değiştiği, fakat ortalama olarak ise 10-200 mg/L arasında olduğu Tablo 2.5'den görülmektedir [Patterson, 1985]. Çinko içeren atıksuların arıtımı çöktürme çamurunun atılarak uzaklaştırılması veya geri kazanımı şeklinde kimyasal çöktürmeyle giderilir. Geri kazanım iyon değiştirme, buharlaştırmayla gerikazanım ve saf çinko çamuru şeklinde çöktürme işlemini içerir. Kplama atıklarından geri kazanımın klasik çöktürme ve çamurun atılmasından tamamen gerikazanılmasının çok da ekonomik olabileceği belirtilmiştir [Patterson, 1985].

Atıksulardan çinko giderimi kimyasal çöktürme veya geri kazanım şeklinde arıtım prosesleriyle gerçekleştirilir. Kimyasal çöktürme sonunda oluşan çamur susuzlaştırılarak çöp deponi sahasına deşarj edilir. Geri kazanma iyon değiştirme, buharlaştırarak gerikazanma ve saf çinko çamurunun çöktürülmesini içeren diğer proseslerle yapılır. Kplama atıklarının gerikazanımı kimyasal çöktürme ve çamurun deponi alanına deşarjından çok daha ekonomik olacağı ifade edilmektedir. Çinko gideriminde kimyasal çöktürme kireç veya kostik ile alkali şartlarda yapılır ve çinko hidroksit çöktürülür.

Bazı atıksularda yüksek sülfat konsantrasyonunda CaSO_4 çökmesine rağmen kireç ilavesiyle pH ayarlaması yaparak çinko giderimi en yaygın kullanılan yöntemdir. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 'in yanısıra CaSO_4 'nın çökmesi çöktürme işleminde oluşacak çamur miktarını artıracaktır. Çinkonun atıksulardan hidrosit şeklinde çöktürülerek giderilmesinde; pH 8.5-9.5 arasında çıkış çinko konsantrasyonunun <1 mg/L nin altında olduğu görülmüştür.

3. ELEKTROKİMYASAL ARITIM PROSESLERİ

Metal kaplama veya galvanizleme işlemi yapan birçok endüstriyel tesisten ortaya çıkan fosfatlama banyosu durulama işlemi atıksularının ortam flora ve faunasına etkisinden dolayı arıtılarak deşarj edilmesi gerekmektedir. Bu atıksuların arıtımında kullanılan kimyasal koagülasyon ve biyolojik fosfat giderimi gibi mevcut klasik arıtım proseslerinin birçok dezavantajları bulunmaktadır. Mikroorganizmalar üzerine toksisite, arıtım proses kontrolü, çamur miktarı, kimyasal madde tüketiminin veya maliyetinin yüksekliği, arıtım tesis alanı büyüklüğü gibi birçok sınırlandırıcı dezavantajlar mevcuttur. Bundan dolayıdır ki sözkonusu dezavantajları ortadan kaldıracak daha etkili, ekonomik ve işletme kolaylığı gereken arıtım sistemlerinin geliştirilmesine ihtiyaç bulunmaktadır. Alıcı ortam deşarj standartlarının sıkılaştırılması daha etkili ve giderim verimi yüksek “ileri atıksu arıtım proseslerinin” geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Özellikle toksik ve tehlikeli atıksuların arıtımında pratikte kullanılabilecek ileri atıksu arıtım proseslerinden en önemlisi “elektrokimyasal atıksu arıtım prosesleri” olarak göze çarpmaktadır. Bu çalışmanın esas konusunu oluşturan elektrokimyasal prosesin iyi bir şekilde tanımlanması gerekmektedir. Bundan dolayı aşağıda elektrokimyasal arıtım proseslerine girmeden önce temel prensipler açıklanmıştır:

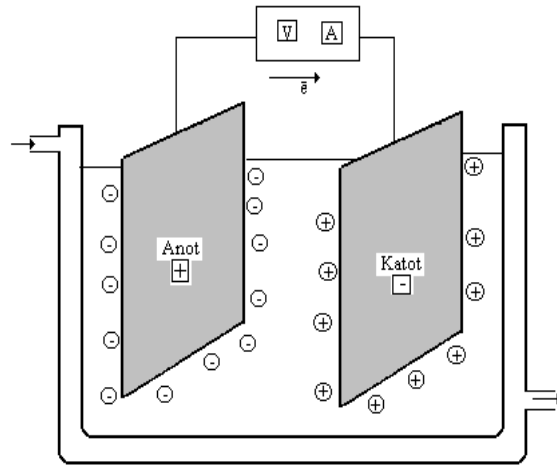
3.1. Elektrokimyasal Prosesin Esasları

Elektrokimyasal tepkimeler, elektrolitten 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. Elektrokimyasal prosesleri çevre kirlilik problemlerini önlemede ve çözmede ön plana çıkaran esas kriterleri ise aşağıdaki şekilde özetleyebiliriz [Scott, 1995]:

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

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 ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$) •Kasyonlar 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.

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. Prosesle genellikle çok fazla ekstra reaktifler gerekmemektedir. İlave olarak bu proseslerin birçoğunun yüksek seçicilik özelliğinden dolayı ikincil ürünlerin oluşumu gözlenmemektedir.

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

Michael Faraday, çeşitli elektroliz reaksiyonlarını inceleyerek iki genelleştirme ortaya çıkarmıştır. Bu yasalar Faraday'ın Elektroliz Yasaları olarak bilinir [Zeren, 1999; Köleli, 1996; Alpaut, 1978]. Birinci genelleştirmeye göre, bir elektrik akımının oluşturduğu kimyasal değişme miktarı (ara yüzlerde indirgenen veya yükseltgenen madde miktarı) çözeltiden geçen elektrik yükü miktarıyla doğru orantılıdır.

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 ve 1 eş-g madde toplayabilen özel bir elektrik yükü miktarını göstermektedir. Bu kadar elektrik yüküne 1 Faraday (F) denir ve 96487 C'luk elektrik yüküne eşdeğerdir. Faraday ayrıca, Avogadro sayısı kadar elektronun toplam elektriksel yüküdür [Zeren, 1999], [Köleli, 1996], [Alpaut, 1978]. 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.

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

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

$$i = \sum_j i_j \quad (3.6)$$

olacaktır. Elektrokimyasal proseste herhangi bir anda akım verimi, akıma bağlı olarak (3.7) şeklinde ifade edilir.

$$CE \frac{i_j}{i} \quad (3.7)$$

Bir elektroliz sisteminde elektrolizi başlatmak için uygulanması gereken en küçük potansiyel farkına, elektroliz edilen elektrolitin ayrışma gerilimi denir. Ayrışma gerilimi iki elektrottaki iyon reaksiyonlarını oluşturmak için gereken yüksüzleştirme potansiyellerinin toplamına eşittir. Elektrotlarda bir aşırı potansiyel söz konusu değilse, ayrışma gerilimi, elektroliz başlamadan önce varolan elektrokimyasal hücrenin geriliminin ters işaretlisi olur, ancak elektrotların birinde bile aşırı potansiyel varsa, ayrışma geriliminin mutlak değeri hücre geriliminden büyük olacaktır [Zeren, 1999], [Köleli, 1996], [Alpaut, 1978].

Çözelti derişimi bilinen bir elektroliz sisteminde elektrotlarda saf katılar oluşuyorsa, ayrışma gerilimini kuramsal olarak hesaplamak mümkündür, ancak elektrotlarda katı veya sıvı çözeltiler oluşuyorsa veya gazlar açığa çıkıyorsa ayrışma gerilimi kuramsal bir yaklaşımla bulunamaz. Çünkü, ayrışma gerilimi böyle durumlarda elektrotların biçimine, boyutuna, elektrot yüzeylerinin yapısına, gazların çıkış koşullarına ve bunlara benzer belirlenemeyen diğer birçok etkene bağlı olur. Bu nedenle, herhangi bir elektrolit için, çeşitli koşullar altında aynı kalan bir ayrışma geriliminin varlığından söz edilemez [Zeren, 1999], [Köleli, 1996], [Alpaut, 1978].

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], [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 gerçekleşmektedir. 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.

3.3. Elektrokoagülasyon (EC) Prosesi ve Teorisi

Yirminci yüzyılda atıksuların arıtımında EC prosesinin kullanım düşüncesi sınırlı iken, özellikle son 20 yıl içerisinde popülaritesi ve etkinliği özellikle Avrupa ve Güney Amerika ülkelerinde kullanımının arttığını görmekteyiz. Bununla birlikte son zamanlarda atıksulardaki kirleticilere getirilen kısıtlamalar nedeniyle EC 'nın kullanımına olan ilgi artmıştır. EC son 15 yılda gelişmiş ülkelerde endüstriyel atıksuların arıtımı için kullanılmaya başlandı [Scott, 1995].

EC ile atıksu arıtımı ilk olarak 1889'da İngiltere'de önerilmiştir. 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 [Mollah et al., 2001]. 1980 'de Rus bilim adamları atıksuların farklı metotlar ile arıtımını inceleyerek EC ile bu konudaki düşüncelere yeni bakış açıları getirmişler ve yağ-su karışımlarından yağı gidermişlerdir. Alüminyum elektrotlar kullanıldığında istenmeyen çökeltilerin oluşumu yukarıdaki çalışmaların ortak görüşüdür. EC esnasında meydana gelen çökeltiler genellikle çok fazla metal hidroksit oluşumundan kaynaklanmaktadır. Bu hidroksitler çözünen elektrot malzemesinden ileri gelmektedir. Eğer alüminyum elektrotlar kullanılıyorsa, sonuçta oluşacak çökeltiler çöp sahalarına boşaltılacaktır. EC'de bundan dolayı demir elektrotlar daha fazla tercih edilmektedir. Çünkü çöp deponi alanlarında ağır metal kirliliği ortaya çıkabilir. EC demir elektrot kullanması halinde Al elektrot kullanıldığı sistem kadar renk açısından bir şeffaflık sağlanamamaktadır. Çok az miktarda da olsa çözünmüş demir iyonları suda renk oluşumuna yol açmaktadır.

EC '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.

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 oluşundandır [Chen, 2004], [Mollah et al., 2001].

EC 'nin avantajları: basit ekipmanlar ve işletme şartları gerektirir, arıtım çıkışı renksiz, kokusuz ve berraktır, oluşan çamur, metal oksit ve metal hidroksitlerden

oluştugu için kolaylıkla stabil hale getirilir ve susuzlaştırılabilir, ayrıca çamur miktarı azdır, oluşan floklar kimyasal floklara benzemekle birlikte; daha büyük floklar olma eğiliminde ve daha az bağıl su içermektedirler, asidik ortama dirençli ve stabil olup, filtrasyonla daha hızlı ayrılabilirler, kimyasal arıtma ile karşılaştırıldığında EC çıkış suyu daha az toplam çözünmüş katılar içerir, EC prosesler en küçük kolloidal parçacıkları giderme avantajına sahiptirler, çünkü cihazların uyguladığı elektrik alan onların daha hızlı hareket etmelerini sağlayarak koagülasyonu kolaylaştırır, EC’da 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, EC reaktörü içindeki elektrotlar sabit konumda olup, elektriksel olarak kontrol edilir, böylece daha az bakım gerektirir, kırsal alanlarda elektrik prosese ilave edilen güneş panellerinden temin edilebilir.

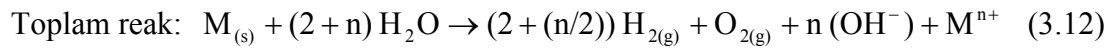
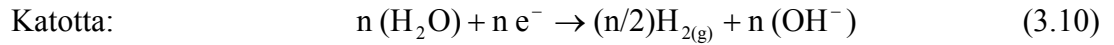
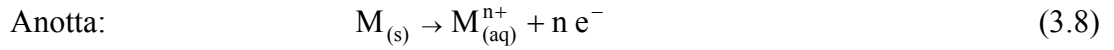
EC’nin dezavantajları: Çözünen ‘harcanan elektrot’ ların düzenli olarak yenilenmesi gerekmektedir, Bazı yerlerde elektrik kullanımı pahalı olabilir, katot üzerinde geçirimsiz bir film tabakası oluşumu prosesin verimliliğini düşürebilir, atıksu çözeltilerinin yüksek iletkenliğe sahip olması gerekir ve bazı durumlarda jelatinli hidroksit çözünme yönüne meyledebilir.

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 [Holt et al., 2002]. Elektrokimyasal proseste anotta yükseltgenme, kattotta ise indirgenme olacaktır. EC prosesinde genellikle ard arda üç aşamanın olduğu kabul edilmektedir (Şekil 3.2). Elektrolitik oksidasyonda çözünen elektrot ile koagülan türlerin oluşumu, kirleticilerin destabilizasyonu, partikül süspansiyonu ve emülsiyonların kırılması, destabilize edilmiş fazlarda flokların toplanması kirleticilerin destabilizasyon mekanizması, partikül süspansiyonu ve emülsiyon kırılması aşağıdaki şekilde tanımlanır:

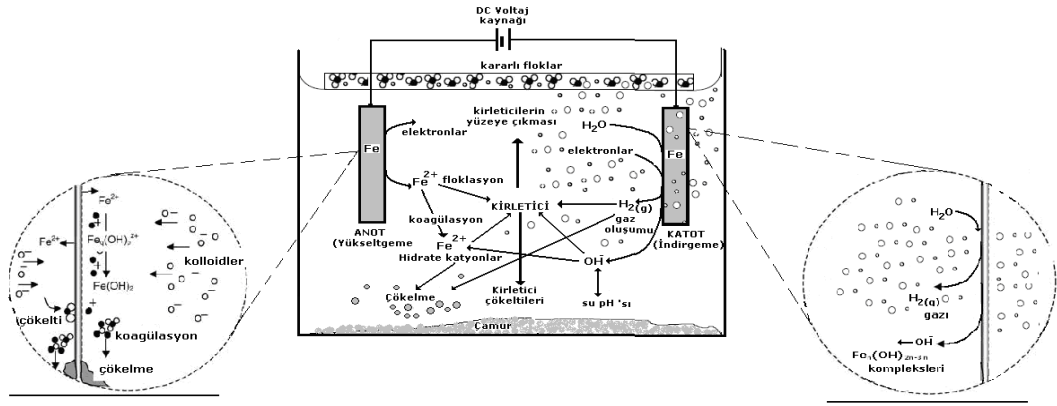
Çözelti içinden geçen akımdan dolayı çözünen elektrotun çözünmesiyle meydana gelen iyonların etkileşimleri sonucu yüklü türlerin, oluşan iyonlar etrafındaki dağınık çift tabakanın sıkıştırılması sağlanır.

Sudaki mevcut iyonik türlerin yüklerinin nötralizasyonu elektrokimyasal olarak çözünen elektrotlar tarafından üretilen zıt iyonlarla sağlanır.

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].



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



Şekil 3.2: Elektrokoagülasyonun oluşum mekanizması.

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], [Mills, 2000]:

Mekanizma 1-Anot ve katot reaksiyonları:



Sulu çözelti reaksiyonları:



Toplam reaksiyon:



Mekanizma 2- Anot ve katot reaksiyonları:

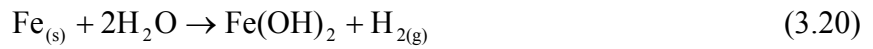




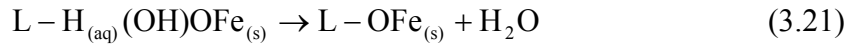
Sulu çözelti reaksiyonları:



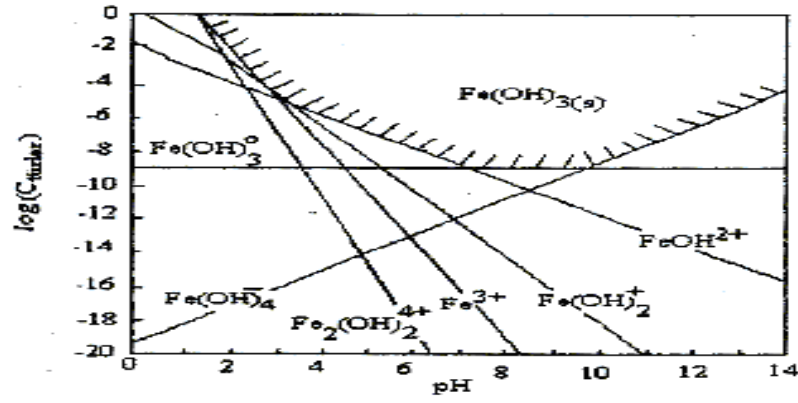
Toplam reaksiyon:



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+} katyonlarının prehidrolizi su arıtımı için reaktif halkaların teşkiline sebep olur. Bu oksî-hidroksi demir katyonları için yapısal modeller literatürde ifade edilmiştir [Mollah et al., 2001]. Redoks reaksiyonu ile üretilen H_2 , flotasyon yoluyla, çözünmüş veya askıdaki maddeleri giderebilir. Fe^{3+} iyonları çözeltinin pH'sına bağlı olarak hidrasyon geçirebilirler ve $\text{Fe}(\text{OH})_3$ türleri asidik koşullar altında bulunurlar. Fe elektrotlar ile ilgili proses basamakları yukarıda ifade edilmiştir. Alkali koşullar altında ayrıca $\text{Fe}(\text{OH})_6^+$ ve $\text{Fe}(\text{OH})_4^+$ iyonları da vardır. Hem anyonik hem de katyonik türlerin çözünen anot olarak demir plaka/çubuk kullanarak EC 'nu oldukça kolay anlaşılır uygulamalardır.



Şekil 3.3: Sulu ortamda Fe^{3+} ve Fe^{2+} oluşturduğu kompleksler ve pH ilişkisi.

Polimerik Fe^{3+} ve Al^{3+} tarafından kompleks ve ağır metallerin adsorpsiyonu rapor edilmiştir. Fe^{3+} iyonlarının su arıtımında flokülasyon kimyasalı olarak avantajı alüminyuma göre toksik etkisinin olmamasıdır. EC 'da çok sık kullanılan çözünen Fe elektrotların sulu ortamda oluşturacağı Fe-hidroksi kompleksleri önemlidir. $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4]^{2+}$, ve sonuçta ise; $\text{Fe}(\text{OH})_3$ veya $\text{Fe}(\text{OH})_2$ oluşacaktır. Sulu ortamda Fe^{3+} 'in oluşturduğu hidroksil kompleksleri ve bu komplekslerin oluşum sabitleri Şekil 3.3 'de verilmiştir [Mollah et al., 2001], [Benefield et al., 1982], [Metcalf and 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].

4. MATERİYAL VE METOD

4.1. Materyal

Bu çalışmada kullanılan atıksular çinko galvanizleme yapılan bir tesisten sağlanmıştır. Galvanizleme işleminde kullanılan kaplama tipleri ve kaplama banyo içerikleri Tablo 4.1 verilmiştir. Ayrıca çinko kaplama işlemlerinin aşamaları ifade edilmiştir.

Tablo 4.1: Çinko kaplama tipleri ve banyo içerikleri.

Çinko kaplama tipi	Kaplama banyo içeriği
Alkali siyanürlü çinko kaplama	NaCN = 90 g/L NaOH = 70 g/L ZnO = 45 g/L Parlatıcı = 0,004 g/L Zırnık (arsenik) = 0,004 g/L
Alkali Siyanürsüz çinko kaplama	Külçe metalik Zn = 8-10 g/L NaOH = 140-170 g/L Arındırıcı = 1,4 mL/L Taşıyıcı = 0,008 g/L Parlatıcı = 0,004 g/L
Asidik çinko kaplama	NH ₄ Cl = 170 g/L ZnCl ₂ = 70 g/L Düzenleyici = %10 Parlatıcı = %3 Külçe çinko = Anot (banyonun artı kutbuna asılacak)

Siyanürlü ve siyanürsüz alkali çinko kaplama işlem aşamaları:

Metal parçaları kaplamaya hazırlama aşamalar: Bunun için metal parçalar sıcak sulu yağ alma kazanına kova ile koyularak yağları alınır. Daha sonra yüzey aktifleme ve pas alma işlemi için; yağı alınan parçalar bol su ile yıkanarak seyreltik hidroklorik asite konulur (Bir parçanın asitte kalma süresi maksimum 10 dakikadır). Asit banyosundan çıkarılan parçalar bol suda yıkanarak 5 g/L siyanür ve 20 g/L kostik

(NaOH) bulunan suda (5-10) dakika parçanın yüzeyindeki asidik ortamı gidermek için bekletilir.

Parçaları kaplama banyosunda kaplama aşamaları: Banyodan çıkartılan parçalar uygun kanca ve askılarla asılarak siyanürlü çinko banyosunda katot'a (eksi kutup) asılır. Parça yüzeyinin anot (artı kutup) yüzeyine oranı 1/1 olmalıdır. Parça yüzeyine yüklenecek akım şiddeti dm^2 'ye 2-2.5 amper olmalıdır. Bekleme süresi istenilen kaplama kalınlığına göre Canning skalasından hesaplanır. Birden fazla komponent içeren parçalarda, hareket serbestliği bulunan komponentler yerleri değiştirilerek kapattıkları yüzeylerin kaplanması sağlanır. Parçalar banyodan süzülerek çıkartılır.

Pasivasyon ve laklama aşamaları: Kaplama banyosundan alınan parçalar, kaplama sonrası yıkama bidonlarında yıkanır. Yıkanan parçalar mavi pasivasyon bidonuna daldırılarak 10-15 saniye bidonun içinde hareket ettirilir. pH oranı 2 olacak şekilde karışıma nitrik asit veya sodyum hidroksit ilavesi yapılarak ayarlanır. Isı mavi pasivasyon için 25- 40 °C arası olmak zorundadır. Pasivasyon zamanı 10-15 sn hareketli şekilde olmalıdır. Pasivasyon işlemi tamamlanan parçalar pasivasyon sonrası yıkama suyu bidonlarına daldırılarak yıkanır. Yıkanan parçalar; mavi pasivasyon olarak kalacak parçalar laklı sıcak suya daldırılarak kurutmaya gönderilir. Cr^{3+} mavi pasivasyon banyosunun bileşenleri: %8 mavi pasivasyon sıvısı, % 0.8 HNO_3 ve 50 g/L NaOH şeklindedir.

Sarı pasivasyon olacak parçalar ise; pH oranı 2 olacak şekilde karışıma nitrik asit veya sodyum hidroksit ilavesi yapılarak ayarlanır. Isı sarı pasivasyon için 40-60 °C arası olmak zorundadır. Pasivasyon zamanı 15-40 sn hareketli şekilde olmalıdır. Sarı pasivasyon bidonda 15-40 saniye hareket ettirilir. Sarı pasivasyon sonrası yıkama suyu bidonunda yıkanır. Su bazlı Lak bidonunda laklı soğuk suya daldırılarak kurutmaya gönderilir. Hortumlarda basınç testi yapıldıktan sonra kurutmaya gönderilir. Cr(III) sarı pasivasyon banyosunun bileşenleri: %8 sarı pasivasyon sıvısı, % 1 HNO_3 ve 10 g/L NaOH şeklindedir.

Kurutma aşamaları: Ufak parçalar santrifuj kurutma makinasının kovasına boşaltılır. Parça miktarına göre 5-10 dakika kurutmaya tabi tutulur. Hortumların kurutulması: önce içine sonra dışına basınçlı hava verilerek kurutulur. Hortumların dış yüzeyine pürmüz alevi tutularak kalabilecek nemin tamamen giderilmesi sağlanır. Kaplama kontrol kriterleri olarak düzeltilecek kriterler: Kaplama sonrası kaplama almayan (Kumlama, boraks ve yağ almadan kaynaklanan) kısımlar varsa, parçalar

etiketlenerek rötuş kasasına konur. Pasivasyon hatası olan parçalar renk tonu kontrol edilir (Parlak sarı renk olmalıdır). Pasivasyon işleminden sonra parça yüzeyindeki pasivasyon film tabakası ovalandığı zaman çıkmamalıdır.

Hurdaya ayrılacak ret kriterleri: Sarı veya mavi pasivasyon banyosuna düşüp unutulmuş parçalar çıkartıldığı zaman kontrol edilir. Yüzeyde korozyon varsa ret etiketi ile birlikte ret kasasına ayrılır. Asit banyosunda unutulmuş parçalar çıkartıldığı zaman kontrol edilir. Yüzeyde korozyon varsa red etiketi ile birlikte red kasasına ayrılır. Kaplama yüzey kalınlığı farkı maksimum 2 mikron olmalıdır. Bu sonuçlara göre banyolardaki iletkenlik tuzları oranları belirlenerek, banyolara kimyasal eklenir veya kimyasal oranları azaltılır. Asidik çinko kaplama işlem aşamaları:

Kaplama yapma aşamaları: Parçaları kaplamaya hazırlamak; parçaları sıcak yağ alma kazanına kova ile koyarak yağları, tozları ve kaynak işlemi sırasında biriken boraks kalıntıları alınır. Yağı alınan parçalar yüzey aktifleme ve pas alma işlemi için bol su ile yıkanarak seyreltik hidroklorik aside konulur. Bir parçanın asitte kalma süresi maksimum 3 saattir. Parçaları kaplama banyosunda kaplamak: Asit kazanından çıkarıldıktan sonra bol su ile yıkanarak kaplama dolabına konulur kapak kapatılır. Dolabı, asitli çinko banyosuna daldırılır. Dolap dişlisini redüktörün dişlisine kızak kolu vasıtasıyla kavratılır. Dolabı döndürmek için motorun şalteri açılır. Dolapta bekleme süresi: İnce kaplama yapılacak parçalar (5-6 μm) 8 dakika, normal kaplama yapılacak parçalar (10-12 μm) 12 dakika bekletilir, parça yüzeyine yüklenecek akım şiddeti dm^2 'ye 2-2.5 amper olmalıdır ve kaplama süresi bitiminde dolap askıya alınır 1-2 dakika süzöldükten sonra parçalar delikli kovaya aktarılır.

Pasivasyon ve laklama aşamaları: Kaplama banyosundan alınan parçalar, asitli çinko sonrası 1. ve 2. yıkama bidonlarında yıkanır. Yıkanan parçalar mavi pasivasyon bidonuna daldırılarak 10-15 saniye bidonun içinde hareket ettirilir. Pasivasyon işlemi tamamlanan parçalar mavi pasivasyon yıkama suyu bidonlarına daldırılarak yıkanır. Yıkanan parçalar: Mavi pasivasyon olarak kalacak parçalar laklı sıcak suya daldırılarak kurutmaya gönderilir. Sarı pasivasyon olacak parçalar: Sarı pasivasyon bidonunda 15-40 saniye hareket ettirilir. Sarı pasivasyon yıkama suyu bidonunda yıkanır. Su bazlı lak bidonunda laklı soğuk suya daldırılarak kurutmaya gönderilir.

Kurutma aşamaları: Ufak parçaları santrifuj kurutma makinesinin kovasına boşaltılır. Parça miktarına göre 5 -10 dakika kurutmaya tabi tutulur.



Şekil 4.1: Çinko kaplama işlemlerinden bazı görünümeler.

Bu çalışmada kullanılan atıksular bir galvanizleme tesisinde temin edilmiştir. Üç farklı çinko kaplama işlemi: (i) alkali siyanürlü çinko, (ii) alkali siyanürsüz çinko ve (iii) asidik çinko durulama atıksuları alınmıştır. Bu atıksuların fizikokimyasal özellikleri Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2: Çalışmada kullanılan çinko kaplama işlemleri atıksu özellikleri.

Çinko kaplama işlemi	Atıksu özellikleri
Alkali Siyanürlü Çinko Kaplama	pH = 12,3 iletkenlik = 43,6 mS/cm Toplam Zn = 380,5 mg/L
Asidik Çinko Kaplama	pH = 6,46 iletkenlik = 20,4 mS/cm (22,8 °C) Toplam Zn = 1476,8 mg/L TDS = 10,12 g/L

4.2. Metot

4.2.1 EC Çalışmalarında Kullanılan Prosesler ve Özellikleri

Farklı tipteki çinko galvanizleme atıksularının arıtımı kesikli bir EC reaktöründe gerçekleştirilmiş olup, kullanılan proses ve özellikleri ise (Şekil.4.2) ve Tablo 4.3’de gösterilmiştir. EC deneyleri aşağıdaki şekilde gerçekleştirilmiştir:

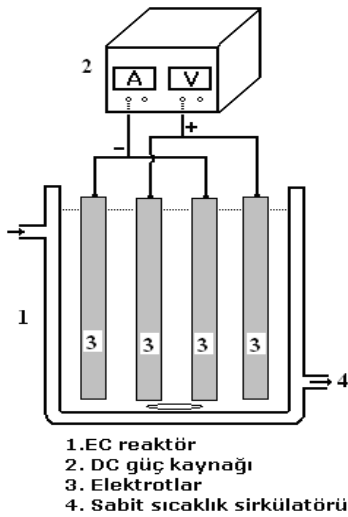
Fe elektrotların (piyasadan temin edilen plaka şeklindeki elektrotların saflığı >%99) yüzeylerindeki kir ve pas gibi maddeler bir çözeltiye batırılarak temizlenmiştir. (Elektrotları temizlemede saf su ile hazırlanan %35’lik HCl asit (300 mL) ve %2.80 hexametilentetramin $(CH_2)_6N_4$ içeren bir çözelti karışımı kullanılmıştır). Temizleme çözeltisinden çıkarılan elektrotlar saf su ile iyice yıkanarak kurutulmuş ve sabit tartıma gelince tartılarak kayıt edilmiştir [Koby et al., 2003]. EC reaktörüne bağlantı şekli gözönüne alınarak elektrotlar yerleştirilmiştir. Elektrik güç kaynağından proseste uygulanacak akım (Amper) ve voltaj (Volt) ayarlanır ve kontrol edilir. Reaktörde karışım bir manyetik karıştırıcı (Heidolp MR 3000D) ile yapılmış olup, karıştırıcıdan karıştırma hızı ayarlanmıştır.

Son kontroller yapılarak elektrik güç kaynağına elektrotlar bağlanarak çalışmaya başlanmıştır. Belirli zaman aralıkları ile reaktörden alınan örnekler filtre edilerek Zn ve diğer parametreler için analizine hazırlanmıştır. İşletme süresince elektrik güç kaynağından (Agilent 6675A model: 120 V, 18 A) akım ve voltaj izlenerek kayıt edilmiştir (Çalışmada sabit akımda çalışılmış olup, işletme süresince

voltaj kayıt edilerek ortalama voltaj değeri alınmıştır. Enerji tüketiminde bu ortalama voltaj değeri kullanılmıştır).

İşletme süresi sonunda reaktörden elektrotlar çıkarılmış ve saf su ile yıkanarak kurutulup tartılmıştır. Elektrotların deney başlangıcındaki tartım değerinde işletme sonundaki tartım değeri çıkarılarak toplam elektrot tüketimi hesaplanmıştır (Anot ve katot elektrot tüketimleri ayrı ayrı tartılmış, fakat hesaplamalarda toplam elektrot tüketimi dikkate alınarak maliyet hesaplamaları yapılmıştır).

İşletme sonunda reaktördeki arıtılmış su çamuru filtre edilerek, 105 °C’de kurutulularak tartılmış ve kuru ağırlık olarak çamur miktarı verilmiştir. Filtre edilen ve reaktörden belirli zaman aralıkları ile alınan örneklerde pH (Hach Lang HQ 40d) ve iletkenlik (Mettler Toledo 220) ölçülmüştür. Açıklanan sıraya göre elektrotlar ve reaktör hazırlanarak diğer bir koşulda deneye başlanmıştır.



Şekil 4.2: Kesikli EC proses çalışmalarında kullanılan deney düzeneği.

Tablo 4.3: EC çalışmalarında kullanılan prosesin özellikleri.

Parametre	Özellikler
EC reaktör hacmi (mL)	1000
Reaktörde kullanılan atıksu hacmi (mL)	850
Reaktör boyutları (cm)	10×10×10
Aktif elektrot yüzey alanı (m ²)	0,0207
Kullanılan elektrot sayısı	4
Kullanılan anot sayısı	2
Kullanılan katot sayısı	2
Elektrotlar arası mesafe (mm)	11
Elektrot boyutları (cm)	7.5×4.6×0.3
Elektrot bağlantı şekli	Monopolar paralel
Kullanılan elektrot materyali	Fe
DC akım ölçüm aralığı (A)	0-18
DC voltaj ölçüm aralığı (V)	0-120

4.2.2. Kimyasal Analizler

Çinko analizi: Çinko analizleri ise using ICP Optical Emission Spectrometer (PerkinElmer Optima 7000 DV model) cihazıyla belirlemiştir.

4.2.3. Sonuçların Hesaplanmasında Kullanılan Eşitlikler

Kullanılan bazı eşitlikler ve açıklamaları aşağıda verilmiştir.

Current density (AY, A/m²):

$$AY = i/A_{\text{elektrod}} \quad (4.1)$$

Bu eşitlikte, i : uygulanan akım (A) ve A_{elektrod} : aktif elektrot yüzey alanı (m²)'dir. Birinci Faraday Yasasına göre; bir elektroliz hücresinden akım geçmesi halinde elektrotlarda (anot ve katot) açığa çıkan ve kaybolan madde miktarları, elektroliz devresinden geçen akım miktarı ile doğru orantılıdır.

$$q = i \cdot t \quad (4.2)$$

Burada q (Kulon), i (akım veya akım şiddeti, amper (A)) ve t (zaman, saniye) olarak ifade edilir. İkinci Faraday Yasası'na göre ise; bir elektroliz hücresinden yaklaşık 96500 Kulon (veya 96487 Kulon) akım geçtiğinde elektrotlarda bir eşdeğer gram madde açığa çıkar veya kaybolur. Diğer bir ifade ile 1 eşdeğer gram madde açığa çıkaran elektrik miktarı 1 Faraday'dır.

$$m = \frac{i \cdot t \cdot M_w}{z \cdot F} \quad (4.3)$$

Bu eşitlikte; m : elektrotlarda açığa çıkan madde miktarı (g), i : devreden geçen veya uygulanan akım şiddeti (A), M_w : Anot elektrotun molekül ağırlığı (g/mol), t : akımın geçme süresi (saniye), z : anot elektrotun redoks elektron sayısı veya tesir değeri ve F : Faraday sabitidir (96487 C/mol). Elektrot tüketimi (C_{elektrot} , kg/m³):

$$C_{\text{elektrot}} = \frac{i \cdot t_{EC} \cdot M_{Fe}}{z \cdot F \cdot v} \quad (4.4)$$

Bu eşitlikte i : uygulanan akım (A), v : reaktördeki atıksu hacmi (m³), M_{Fe} : Fe'in molekül ağırlığı (55.85 g/mol), z : redoks elektron sayısı ($z = 2$) ve F : Faraday sabitidir (96487 C/mol). Enerji tüketimi (C_{enerji} , kWh/m³):

$$C_{\text{enerji}} = \frac{U \cdot i \cdot t_{EC}}{v} \quad (4.5)$$

Burada U : hücre voltajı (V), i : uygulanan akım (A), t_{EC} : işletme süresi (h) ve v : reaktöre konulan atıksu hacmi (m³)'dir. İşletme maliyeti (OC, €/m³):

$$OC = a C_{\text{enerji}} + b C_{\text{elektrot}} + c C_{\text{kimyasal}} \quad (4.6)$$

Bu eşitlikte; C_{enerji} , C_{elektrot} ve C_{kimyasal} ise sırası ile enerji, elektrot ve kimyasal madde tüketimleridir. $a = 0.095$ birim enerji maliyeti (€/kWh), birim Fe elektrot maliyeti; $b = 0.85$ (€/kg) ve $c = 0.145$ €/kWh ($1\text{€} = 2.433 \text{ ₺}$; Haziran 2013).

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

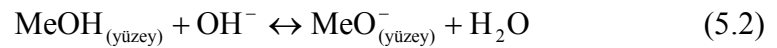
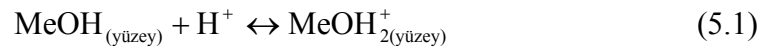
Bu çalışmada siyanürsüz alkali çinko kaplama ve asidik çinko kaplama işlemi atıksularının Fe anotların kullanıldığı EC prosesi ile arıtımı incelenmiştir. Arıtım üzerine; pH, akım yoğunluğu ve işletme süresinin etkisi incelenmiştir. Elde edilen veriler ve bu veriler ile ilgili değerlendirmeler aşağıda sunulmuştur.

5.1. Alkali Zn kaplama prosesi atıksularının EC prosesi ile arıtımı

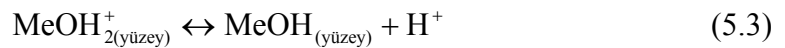
EC prosesi ile atıksuların arıtımında atıksuyun pH değeri, arıtım prosesine uygulanacak akım veya akım yoğunluğu (eşitlik 4.1) ve arıtım süresi çok önemlidir. Sırası ile bu etkiler aşağıda tartışılmıştır.

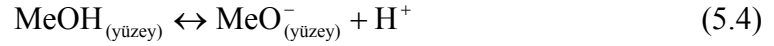
5.1.1. Alkali Zn kaplama atıksularının arıtımı üzerine pH'nın etkisi

EC prosesinde oluşan bu Fe hidroksit/oksi-hidroksit çökeltileri su içindeki birçok kirletici türü adsorblayacaktır. Su ortamında su ile temas eden bu çökeltiler bir yüzey yükü elde ederler ki bu çökeltiler-su ara yüzey davranışlarını büyük ölçüde kontrol ederler. Yüzey türleri $\text{MeOH}_{(\text{yüzey})}$ şeklinde gösterilirse, bu türlerin durumu aşağıda yazılan reaksiyonlardaki gibi su içindeki H^+ ve OH^- konsantrasyonuna bağlı olacaktır.



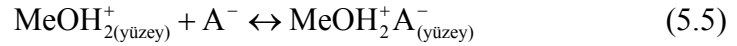
Bu şekildeki bir amfoterik davranış her bir çökelen partikül yüzeyinin negatif veya pozitif elektriksel yük kazanmasını sağlamaktadır. Ayrıca yukarıdaki reaksiyonlarda oluşan türler su içerisinde protonlaşır.





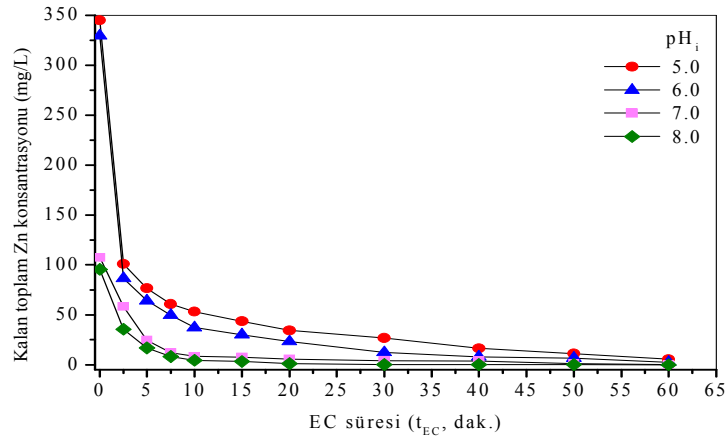
(1) ve (2) [veya (3) ve (4)] eşitliklerinden yüzeylerde ortaya çıkan türlerin konsantrasyonları aynı ise, net yüzey yükü olmayacaktır. Bu durumu biz sıfır proton yük noktası veya zeta potansiyeli (pzpc veya zpc) olarak biliyoruz. Sulu çözelti pH değerleri zpc'den daha düşükse çökelti yüzeylerindeki yerler protonlaşır ve yüzeyler üzerinde daha çok pozitif yük ortaya çıkmaktadır (burada metal oksit bir Brönsted asit ve bir anyon değiştirici gibi davranır).

Eğer sulu çözelti pH değerleri zpc'den daha yüksekse, metal oksit bir Brönsted baz ve bir katyon değiştirici gibi davranır. Su içinde bulunan karışık metal oksitler, farklı yüzey yüklerindeki ilgili pK_a değerlerine bağlı olarak her iki iyon değiştirici türü şeklinde bulunacaktır. Eğer çözelti içerisinde yalnızca H^{+} ve OH^{-} türleri varsa potansiyometrik titrasyon ile zpc değeri belirlenebilir. Ancak, pratikte sulu çözeltiler çökeltiler üzerindeki yüzey yerlerine adsorplanabilen anyon (A^{-}) ve katyonları (C^{+}) içermektedir. Sonuçta, su içinde aşağıdaki (5.5) ve/veya (5.6) reaksiyonu oluşacaktır.



Yukarıda ifade edilen durumlarda net yüzey yükü sadece sulu ortamdaki H^{+} ve OH^{-} iyonlarına (yani pH) bağlı değil aynı zamanda su ortamdaki elektrolit konsantrasyonuna (A^{-} ve C^{+}) da bağlıdır. Bundan dolayıdır ki sulu çözeltideki tüm yüzey pozitif ve negatif yükler toplamı zpc olarak ifade edilmektedir.

Siyanürsüz alkali-Zn kaplama atıksularının arıtımı üzerine başlangıç pH'sının etkisi Şekil 5.1'de ve ilgili sonuçlar Tablo 5.1'de gösterilmiştir. EC süresi veya arıtım süresine göre başlangıç atıksu pH değeri arttıkça toplam çinko giderim veriminin arttığı görülmüştür. EC süresi 60 dakikada ise $\text{pH}_i = 5.0, 6.0, 7.0$ ve 8.0 için EC prosesi ile arıtılmış suda toplam çinko değerleri 5.55, 2.38, 0.07 ve 0.03 mg/L olarak ölçülmüştür. $\text{pH}_i = 8$ 'de yaklaşık 25 dakikada arıtılmış suda toplam çıkış Zn konsantrasyonu 1 mg/L'nin altına düşer iken $\text{pH}_i = 7.0$ 'de ise yaklaşık 55 dakikada toplam çıkış Zn konsantrasyonu 1mg/L değerinin altına düşmektedir.



Şekil 5.1: Alkali-Zn kaplama atıksularının arıtımı üzerine pH_i'nin etkisi

Tablo 5.1: Farklı başlangıç pH'larında işletme süresine göre Zn giderim verimleri.

pH _i	EC süresi (t _{EC} , dakika)										
	0	3	5	8	10	15	20	30	40	50	60
5	345,1	100,98	76,63	60,68	53,15	43,58	34,31	26,65	16,43	11,10	5,55
6	329,5	86,38	64,13	49,63	37,15	29,95	23,25	12,25	7,88	6,78	2,38
7	107,4	58,16	24,75	12,10	8,35	7,50	5,65	4,15	3,65	1,23	0,07
8	95,5	35,65	16,74	8,17	4,43	3,20	1,25	0,20	0,15	0,10	0,03

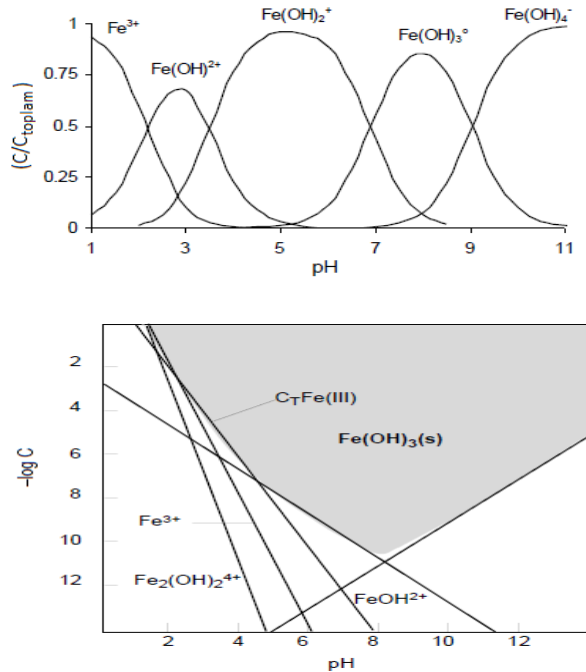
Başlangıç pH_i değerler 5 ve 6 için 60 dakikadan daha büyük arıtım sürelerinde ancak toplam çinko değerleri istenen konsantrasyonlara düşürülebilir. Anot, katot ve su içindeki hidroliz reaksiyonlarına ((3.13)-(3.21) arası eşitlikler) göre Zn kaplama atıksularının içindeki kirleticiler giderilmektedir. İkinci Faraday Yasası'na göre EC reaktördeki sisteme uygulanan akım şiddeti sonucu bu çalışmada kullanılan Fe anotlarda yükseltgenme sonucu metalik Fe_(s) çözünerek atıksu içinde Fe(II) iyonlarının oluşumuna yol açar (eşitlik (3.13) ve (3.17)).

Fe(II) iyonları su içinde hidroliz reaksiyonları sonucu Fe(II) hidroksit türleri, ve su içindeki oksijen veya oluşan Fe(II)'nin tekrar anotta yükseltgenerek Fe(III) dönüşümü ile meydana gelen Fe(III) hidroksit türleri ortaya çıkmaktadır. Oluşan polimerik demir; (Fe(OH)²⁺, Fe(OH)₂⁺, Fe₂(OH)₂⁴⁺, Fe(OH)₄⁻, Fe(H₂O)₂⁺,

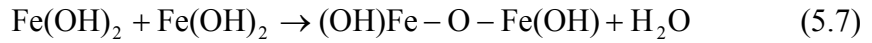
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4^{2+}$ hidroksi kompleks oluşmaktadır.

Pozitif yüklü polimerik Fe hidroksi türleri katotta oluşan reaksiyon sonucu hidroksil iyonlarının ortaya çıkmasına neden olmaktadır (eşitlik (3.18)). Literatürde belirtildiği gibi EC prosesinde elektrot materyali ve pH çok önemlidir. Düşük başlangıç pH_i değerlerinde (pH<7) katotta H_{2(g)} ve hidroksil iyonları (OH⁻), alkali koşullarda ise (pH>8) su ortamının pH değeri (final pH_f) çok fazla değişmemektedir [Vik et al., 1984]. Çünkü, atıksu içindeki pH değerini çok fazla artmamasının bir nedeni de oluşan hidroksi iyonlarının anot reaksiyonları sonucu oluşan Fe türleri ile kompleks türler oluşturarak su içinde serbest hidroksil türleri şeklinde birikiminin yani pH değerinin çok fazla artışına engel olmaktadır.

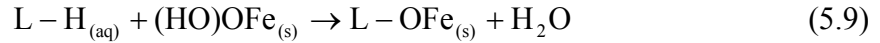
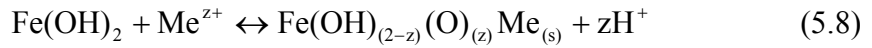
Katot reaksiyonları sonucu oluşan hidroksil iyonu, atıksuda anot reaksiyonları ile oluşan Fe(II) ve Fe(III) türleri ile amorf Fe(OH)_{2(s)} (pK_s = 15.1) ve Fe(OH)_{3(s)} (pK_s = 37.4) demir hidroksit partiküllerinin veya çökeltilerinin oluşumuna neden olmaktadır [Blais et al., 2008]. Demirin sulu çözeltide çökmesi, oluşan türler ve pH arasındaki ilişkisi Şekil 5.2’de gösterilmiştir.



Şekil 5.2: Sulu çözeltide Fe türleri ve pH arasındaki ilişki.



Polimerik Fe türleri $[\text{Fe}_2(\text{O})(\text{OH})_2]$ sudan kirleticilerin adsorpsiyon mekanizması ile giderimini sağlamaktadır. Polimerik Fe hidroksitlerin adsorpsiyon özellikleri bulunmaktadır. Monomerik Fe(OH)_2 türü aşağıdaki reaksiyonda ifade edildiği gibi sudaki kirleticiler ile doğrudan yüzey kompleks oluşum veya birlikte çökeltme (co-precipitation) reaksiyonlarına girerek kirleticilerin giderimini sağlamaktadır. Yüzey kompleks oluşum reaksiyonunda kirletici ligant olarak davranmaktadır.



Bu Fe hidroksit kolloidlerinin adsorpsiyon özellikleri oldukça yüksek olduğundan Zn-kaplama atıksularının içindeki Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonu söz konusudur. Ayrıca atıksu içinde Zn kaplama atıksularında bulunan Zn gibi metaller varsa katotta indirgenme reaksiyonu da olmaktadır. Burada $\text{Me} = \{\text{Ag, Zn, Cu, Ni, Cd gibi metaller}\}$ 'dir.



Anot-katot reaksiyonları sonucu oluşan Fe türleri ve Zn(II) iyonları arasındaki elektrostatik etkileşimlerde atıksudan Zn(II) iyonlarının gideriminde rol oynamaktadır. Fakat Zn kaplama atıksularından Zn(II) EC prosesi ile gideriminde esas giderim mekanizması ise oluşan Fe hidroksit kolloidlerinin yüzeyleri üzerine Zn(II) iyonlarının yüzey kompleks oluşum reaksiyonlarının rol oynadığı (Şekil 3.3), ayrıca atıksu içinde pH bağlı olarak Zn hidroksil türlerinin oluşumunun etkili olduğu ifade edilebilir. Sonuçta Zn(II) iyonları hidroksil iyonları ile su içinde çözünmeyen veya çözünürlüğü oldukça düşük $\text{Zn(OH)}_{2(s)}$ ($\text{pK}_s = 15.7$) çöktirlerinin oluşumuna yol açmaktadır [Blais et al., 2008]. Sulu çözeltide çinkonun vermiş olduğu

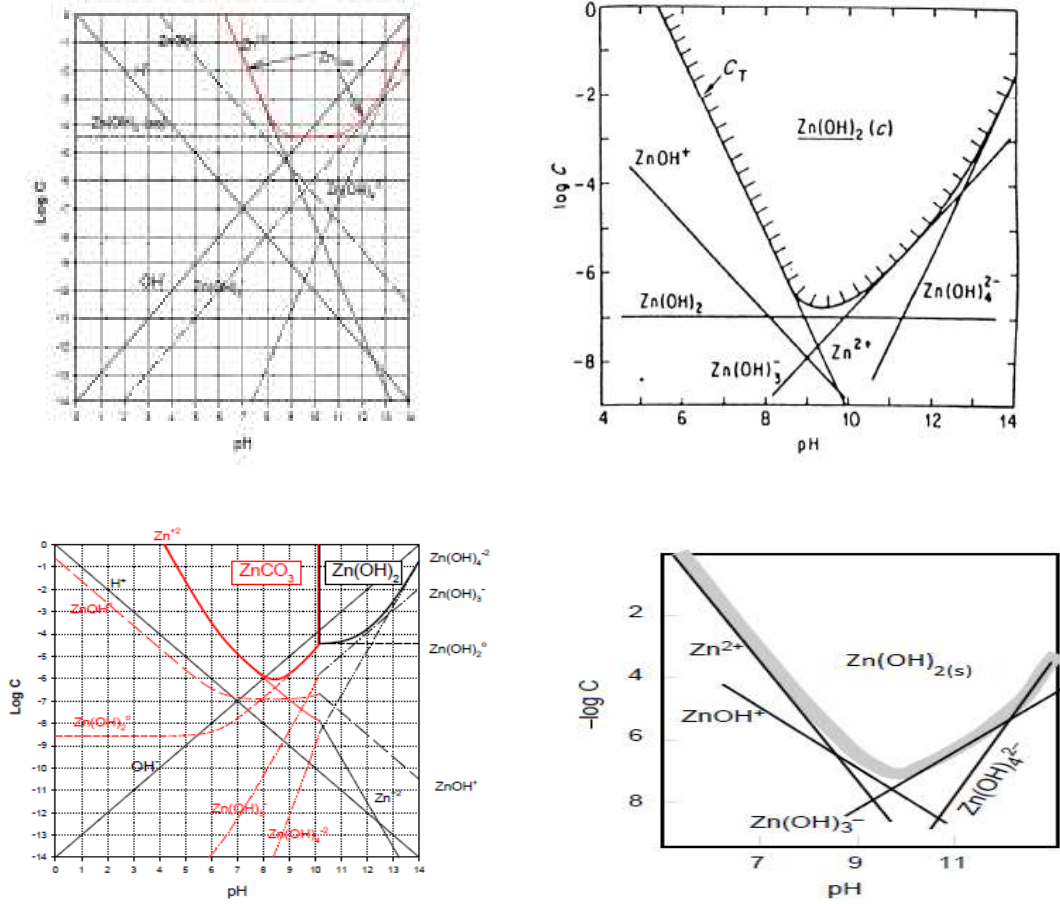
reaksiyonlar Tablo 5.2 ve çökelme eğrileri ise Şekil 5.3’de verilmiştir. Bu sonuçlara göre $\text{Zn(OH)}_{2(s)}$ optimum çökelme pH değerinin yaklaşık 10 olduğu görülmektedir.



Bundan dolayı alkali ortamda metal türlerinin giderimin de pH_f değeri çok az düşebilir. Fe hidroksit kolloidlerinin yüzeyleri üzerine Zn(II) iyonlarının yüzey kompleks oluşumu (5.6) ve (5.8) eşitliklerindeki gibi düşünülebilir.

Tablo 5.2: Sulu ortamda Zn vermiş olduğu reaksiyonlar.

Zn türleri	logK
$\text{Zn}^{2+} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{ZnOH}^+$	-5.04
$\text{ZnOH}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Zn(OH)}_2^0$	-6.06
$\text{Zn(OH)}_2^0 + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Zn(OH)}_3^-$	-2.50
$\text{Zn(OH)}_3^- + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Zn(OH)}_4^{2-}$	-1.20
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Zn(OH)}_{2(s)}$	-15.55



Şekil 5.3: Zn(OH)₂(s) ve ZnCO₃(s)'in çözünürlük diyagramları.

Yukarıda verilen teorik bilgiler ışığında, alkali Zn kaplama atıksularının pH_i = 5-8 arasındaki giderim sonuçlarını inceleyecek olursak (Şekil 5.1 ve Tablo 5.1), başlangıç atıksu pH değeri arttıkça EC süresine göre Zn giderim veriminin arttığı görülmektedir. Önemli diğer bir konuda alkali Zn kaplama atıksuyunun başlangıç pH değeri arttıkça atıksu içindeki çözünür Zn konsantrasyonunun azalmasıdır, diğer bir ifade ile atıksuyun pH değeri arttıkça atıksu içindeki Zn(OH)₂(s) çökeleceğinden çözünmüş Zn konsantrasyonunun düştüğü görülmektedir. Bu durum ilgili sonuçları ifade eden tablo ve şekilde görülmektedir.

Şekil 5.3 incelendiğinde sulu çözeltiler içerisinde çinkonun pH = 5-13 arasında çökelediği, fakat optimum çökeltme pH değerinin ise yaklaşık pH = 9.2 olduğu görülmektedir. Diğer taraftan Fe(OH)₃(s) sulu çözeltide pH bağlı olarak çökmesinin ise yaklaşık pH = 8.50 gerçekleştiği, fakat çökeltmenin oldukça geniş bir pH = 4.5-10 aralığında gözlemlendiği Şekil 5.2'de ifade edilmektedir.

EC prosesi ile alkali Zn kaplama atıksularının arıtımında başlangıç pH etkisini incelediğimizde, tüm pH değerlerinde EC süresi veya arıtım zamanının artması ile bu atıksulardan Zn gideriminin arttığı görülmektedir. EC işleminin başında atıksu içinde çözünür Fe(II) iyonları bulunmamaktadır, ancak sabit bir akımda elektrokimyasal hücreden akım geçtikçe anot Fe elektrotların çözünürlüğü sonucu çözeltideki Fe(II) konsantrasyonları artacaktır (eşitlik 3.13 ve 3.17).

EC süresi arttıkça su içinde $\text{Fe(OH)}_{2(s)}$ ve/veya $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$ çökeltileri artmaya başlayacaktır. Oluşan bu çökeltiler tarafında atıksu içindeki Zn türlerinin yukarıda ifade edilen adsorpsiyonu, birlikte çökmesi ve yüzey kompleks oluşum gibi reaksiyonlar ile sudan uzaklaştırılması yani katı faza geçmesi söz konusu olacaktır.

Ayrıca diğer önemli bir konu da EC esnasında katot reaksiyonu sonucu ortamda hidroksil iyonlarının oluşumudur. Oluşan hidroksil iyonlarının bir kısmı oluşan metalik hidroksitler türleri tarafından tüketilir iken, bir kısmı da birikerek su ortamının pH değerinin artmasına neden olmaktadır. Bu durum Tablo 5.3’de görülmektedir.

Alkali Zn atıksularının Fe elektrotlar ile EC’da başlangıç pH_i değerinin 60 dakika EC süresi sonunda her bir pH_i değeri için yaklaşık 0.8-1.2 birim arasında artış olduğunu göstermiştir. Başlangıç $\text{pH}_i = 8$ için $\text{pH}_f = 9.2$ değerine ulaşmıştır. Bu değer $\text{Zn(OH)}_{2(s)}$ çözünürlüğünün minimum olduğu pH değeridir. Bundan dolayıdır ki EC prosesi esnasında pH değeri arttıkça $\text{Zn(OH)}_{2(s)}$ de çökme hızı arttığını göstermektedir.

Başlangıç pH değeri arttıkça enerji tüketiminin arttığı görülmektedir. $\text{pH}_i = 5, 6, 7$ ve 8 için 60 dakika EC süresi sonunda enerji tüketim değerleri sırası ile 2.389, 2.846, 2.841 ve 3.676 kWh/m^3 olarak hesaplanmıştır (Tablo 5.3). Alkali Zn kaplama atıksularının EC’da ise Faraday Yasası’na göre teorik elektrot tüketimi (w_{teorik}) = 1.294 g Fe (veya 1.5224 kg Fe/m^3) olarak hesaplanır.

$\text{pH}_i = 5, 6, 7$ ve 8 için 60 dakikada Faraday Yasası’na göre çözünen deneysel elektrot tüketimleri (w_{deneysel}) ise 1.3394, 1.2987, 1.2886 ve 1.3410 g olarak hesaplanmıştır ($V_{\text{atıksu}} = 0.85\text{L}$). EC prosesinde ise akım verimliliği aşağıdaki eşitlik ile belirlenmektedir.

$$\text{AK}_{\text{verim}} = [(w_{\text{deneysel}})/(w_{\text{teorik}})] \times 100 \quad (5.12)$$

Bu eşitliğe göre akım verimliliği hesaplanacak olur ise $pH_i = 5, 6, 7$ ve 8 için 104, 101, 99.6, 104 olarak bulunur.

Bu değerler EC prosesinde elektrotların Faraday Yasası'na göre hesaplanan teorik miktardan ($pH_i = 7$ hariç) biraz daha fazla çözündüğünü belirtmektedir. Bu durum muhtemelen atıksu içinde Fe anotların bir miktar kimyasal olarak da çözündüğünü göstermektedir ki, elektrotlarda herhangi bir pasivizasyonun olmadığını ortaya koymaktadır.

Tablo 5.3: Alkali-Zn kaplama atıksularının arıtımı üzerine başlangıç pH etkisi.

pH_i (-)	i (A)	U (V)	κ_i (mS/cm)	κ_f (mS/cm)	C_{enerji} (kWh/m ³)	C_{elektrot} (kg/m ³)	$W_{\text{çamur}}$ (kg/m ³)	pH_f (-)	OC (€/m ³)
5	1,24	1,64	43,6	26,8	2,389	1,5758	4,278	6,2	1,686
6	1,24	1,95	43,6	26,2	2,846	1,5279	4,856	6,9	1,711
7	1,24	1,94	43,6	21,7	2,841	1,516	5,274	8,8	1,7
8	1,24	2,52	43,6	23,3	3,676	1,5775	5,953	9,2	1,874

Başlangıç pH_i değerleri 5,6, 7 ve 8 için 60 dakikalık EC süresi sonucunda 4.278, 4.856, 5.274 ve 5.953 kg/m³ çamur elde edilmiştir. Başlangıç pH_i değeri arttıkça oluşan çamur miktarının arttığı görülmektedir (Tablo 5.3). Çünkü çökelen Fe ve Zn hidroksitlerin çökme hızı ve miktarı da artmaktadır. Diğer bir konu da alkali Zn kaplama atıksuyunda EC sonunda atıksu iletkenlik değerinin de azaldığını ortaya koymaktadır. Çünkü çözeltide çözünmüş türlerin EC sonunda çözünmez katı faza geçmesi suyun iletkenlik değerinin azalmasına neden olmaktadır (Tablo 5.3). Başlangıç pH_i değeri arttıkça 60 dakikalık arıtım süresinde işletme maliyetinin de arttığı görülmektedir (Tablo 5.3).

$pH = 5.0, 6.0, 7.0$ ve 8.0 değerleri için işletme maliyeti 1.686, 1.711, 1.700 ve 1.874 €/m³ olarak hesaplanmıştır. Burada elektrot birim maliyeti 0.85 €/kg Fe ve birim elektrik enerji maliyeti ise 0.145 €/kWh şeklinde alınmıştır (Haziran 2013 fiyatları). Eğer arıtım çıkış suyunda 1 mg/L altında Zn konsantrasyonu isteniyor ise bu durumda; $pH_i = 7.0$ 'da $t_{EC} = 55$ dakikada $OC = 1.666$ €/m³ ve $pH_i = 8.0$ 'de $t_{EC} = 25$ dakikada $OC = 1.563$ €/m³ olarak hesaplanır.

Çıkış Zn değeri 1 mg/L sağlamak için, $pH_i = 5$ ve 6 için ise t_{EC} değeri 60 dakikadan daha fazla olacağından burada hesaplanan OC değerleri daha da artmış olacaktır. Sonuç olarak alkali Zn kaplama atıksularının Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesi ile arıtımında 1 m³ atıksuyun arıtımı için yaklaşık 1.6 € veya 3.9 ₺ maliyet gerekmektedir. Bu sadece elektrik ve elektrot maliyeti olduğu unutulmamalıdır. Normal bir işletmede diğer harcamalar da eklendiğinde 1 m³ atıksuyu arıtmak için 3.9 ₺ üzerinde bir işletme maliyeti söz konusu olacaktır.

5.1.2. Alkali Zn kaplama atıksularının arıtımı üzerine AY'nın etkisi

EC prosesi ile atıksulardan kirleticilerin giderimi üzerine etki eden en önemli parametrelerden bir diğeri de akım yoğunluğudur. 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 [Mollah et al., 2004].

EC prosesinde anot elektrotların (bu çalışmada Fe elektrotlar kullanılmıştır) çözünerek çözeltiye iyonların geçişi Faraday kanunu ile ifade edilir (eşitlik 4.4). Akım yoğunluğunun birimi aktif elektrot yüzey alanı başına (m² veya cm²) 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 kirleticilerin miktarını arttıracığı 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 O₂ oluşumundan kaçınmak için limit değerinde bir akım yoğunluğu tavsiye edilir. Yüksek akım yoğunluklarında hızlı bir şekilde anot çözünerek çözeltiye Fe iyonları verecektir,

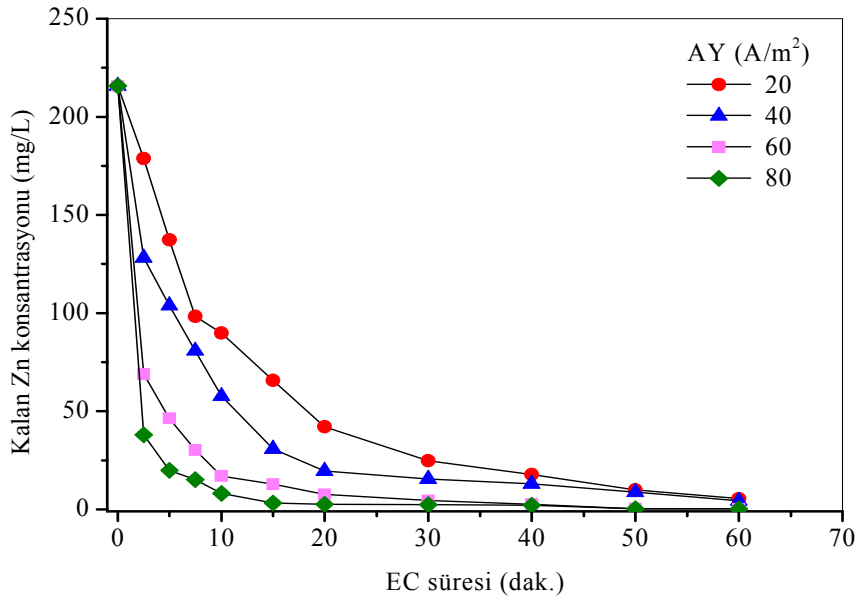
ekivalent elektrot başına hesaplanan giderim veriminin azaldığı görülecektir. Flotasyon ile atıksudan $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ daha hızlı giderimi koagülan ve kirleticiler arasındaki olası çarpışmada bir azalmaya neden olacaktır.

Alkali Zn kaplama atıksularının arıtımı üzerine akım yoğunluğunun etkisi incelenmiş olup, elde edilen sonuçlar Tablo 5.4’de ve farklı akım yoğunluklarında işletme süresine göre çözeltide kalan toplam çinko konsantrasyonları ise Şekil 5.4’de gösterilmiştir. EC süresi 60 dakikada 20, 40, 60 ve 80 A/m^2 akım yoğunlukları için Zn giderim verimleri %97.48, %97.98, %99.84 ve %99.88 olarak bulunmuştur. EC süresi ve akım yoğunluğu arttıkça Zn giderim veriminin arttığı görülmüştür.

AY = 60 A/m^2 ’de 50 dakikada >%99 Zn giderimi elde edilir iken 80 A/m^2 ’de ise 40 dakikada >%99 üzerinde Zn giderimi sağlanmıştır.

Tablo 5.4: Alkali Zn kaplama atıksuların arıtımı üzerine AY’nın etkisi.

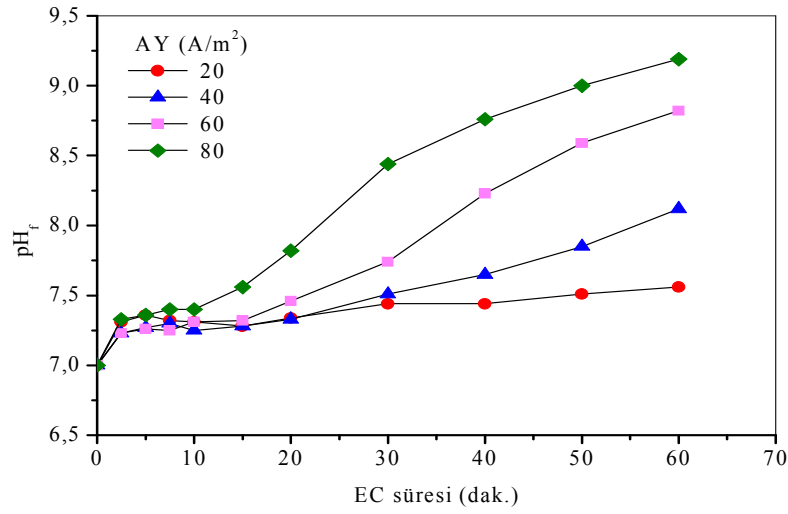
AY	EC süresi (t_{EC} , dakika)										
A/m^2	0	2,5	5	7,5	10	15	20	30	40	50	60
20	215,7	178,7	137,3	98,28	89,75	65,8	42,2	24,78	17,78	10,1	5,43
40	215,7	128,2	104	80,85	57,73	30,8	19,63	15,43	13,15	8,89	4,36
60	215,7	68,98	46,31	30,25	17,05	12,8	7,62	4,531	2,652	0,43	0,34
80	215,7	38,13	19,83	15,15	8,151	3,28	2,64	2,32	2,12	0,24	0,26



Şekil 5.4: Alkali Zn kaplama atıksuların arıtımına akım yoğunluğunun etkisi.

Diğer bir önemli konu da EC süresi arttıkça EC esnasında pH değerinin yükselmesidir. EC süresi ve akım yoğunluğu arttıkça arıtılan atıksudaki pH değerinin arttığı Şekil 5.5’de görülmektedir. Yüksek akım yoğunluklarında hem anot ve katotta meydana gelen reaksiyonlar sonucu katotta hidroksil iyonlarının oluşumu ve su içinde oluşan türler tarafından kullanılmayan kısmının pH değerinin yükselmesine neden olmaktadır. pH değerinin yaklaşık 9.5 değerine kadar artışı Zn gibi birçok kirleticinin giderim veriminin artışına neden olur iken, bu pH değerinin üzerinde ise $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ oluşumu giderme veriminin düşmesine neden olmaktadır.

Su içinde çinkonun optimum çökelme pH değeri veya çözünürlüğünün en düşük olduğu değerin de $\text{pH} = 9.2$ olduğunu düşünürsek, alkali Zn kaplama atıksularından Zn gideriminde akım yoğunluğunun artması ve EC esnasında pH değerinin artmasının Zn giderimi üzerine olumlu yönde etki yaptığı ifade edilebilir. Alkali Zn kaplama atıksularından Zn hem yüzey kompleks oluşumu, adsorpsiyon, birlikte çökelme gibi bir arada mekanizmalar ile giderildiğini göstermektedir. pH değerinin yükselmesi ile Zn ve Fe hidroksitlerin birlikte çökelediği görülmektedir. Bu durumda Zn giderme veriminin artışına neden olmaktadır. Özellikle $\text{pH}_f = 8.8$ üzerinde Zn’nın birlikte çökelediğini teyit etmektedir.



Şekil 5.5: Farklı akım yoğunluklarında zamana göre pH değişimi.

EC prosesinde alkali Zn gideriminde uygulanan farklı akım yoğunluklarında veya akımlarda hesaplanan yük miktarları hesaplanabilir. Elektriksel yük miktarı (q) değeri (4.2) eşitliğine göre hesaplanır. Bu eşitlikte q : Kulon (C), i : uygulanan akım (A) ve t_{EC} : EC süresi (s)'dir.

Bu bilgilere göre Tablo 5.5'de verildiği gibi $i = 0.414, 0.828, 1.242$ ve 1.656 A için elektriksel yük miktarları veya birim yük başına Faraday değerleri $q = 1490.40$ C (0.01545 Faraday), 2980.80 C (0.03090 Faraday), 4471.20 C (0.04634 Faraday) ve 5961.60 C (0.06179 Faraday) olarak hesaplanmıştır. Ayrıca bu akım yoğunluğu veya uygulanan akımlar için Faraday/m³ değerleri ise 18.17, 36.35, 54.52 ve 72.69 bulunmuştur (1 Faraday = 96487 C).

Alkali Zn kaplama atıksularının EC prosesi ile arıtımında akım yoğunluğu (AY) arttıkça enerji tüketiminin arttığı görülmektedir. AY = 20, 40, 60 ve 80 A/m² için 60 dakika EC süresi sonunda enerji tüketim değerleri sırası ile 0.520, 2.341, 2.841 ve 4.300 kWh/m³ olarak hesaplanmıştır (Tablo 5.5). Alkali Zn kaplama atıksularının EC'da ise AY = 20, 40, 60 ve 80 A/m² akım yoğunlukları için Faraday Yasası'na göre deneysel elektrot tüketimi sırası ile 0.559, 1.045, 1.516 ve 1.979 kg/m³ olarak hesaplanır (Tablo 5.5).

Alkali Zn kaplama atıksularının EC'da AY 20, 40, 60 ve 80 A/m² için 60 dakikalık EC süresi sonucunda 2.125, 3.540, 4.097 ve 4.927 kg/m³ çamur elde edilmiştir (kuru ağırlık olarak 105 °C'de 24 saat kurutulmuştur).

AY arttıkça oluşan çamur miktarının arttığı görülmektedir (Tablo 5.5). Çünkü çökelen Fe ve Zn hidroksitlerin çökeltme hızı ve miktarı da artmaktadır. Yukarıda da pH'nın etkisinde de belirtildiği gibi alkali Zn kaplama atıksuyunda EC sonunda atıksu iletkenlik değerinin de azaldığı görülmüştür.

Tablo 5.5: EC ile alkali-Zn kaplama atıksularının arıtımı üzerine AY'nın etkisi.

AY (A/m ²)	İ (A)	U (V)	κ_i mS/cm	κ_f mS/cm	C _{enerji} kWh/m ³	C _{elektrot} kg/m ³	W _{çamur} kg/m ³	pH _f (-)	OC €/m ³
20	0,41	1,07	43,6	26,8	0,52	0,559	2,125	7,6	0,55
40	0,83	2,4	43,6	26,2	2,341	1,045	3,54	8,1	1,23
60	1,24	1,94	43,6	21,7	2,841	1,516	4,097	8,8	1,7
80	1,66	2,21	43,6	25	4,3	1,979	4,927	9,2	2,31

Alkali Zn atıksularının EC ile arıtımında AY = 20, 40, 60 ve 80 A/m² için sırası ile işletme maliyeti (OC) = 0.551, 1.228, 1.700 ve 2.306 €/m³ olarak hesaplanmıştır (bu hesaplamalar 60 dak. işletme süresine göre yapılmıştır). Yukarıda belirtilen birim maliyet değerleri kullanılarak bu hesaplamalar yapılmıştır. Akım yoğunluğunun artması hem enerji ve hem de elektrot tüketimini artırdığından sonuçta AY arttıkça maliyetin artmasına sebep olduğu görülmektedir.

Sonuç olarak, alkali Zn kaplama atıksularının Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesi ile arıtımında optimum koşulların pH_i = 7, AY = 60 A/m² ve t_{EC} = 60 dakika olduğu belirlenmiştir. Bu koşullar altında enerji tüketimi 2.841 kWh/m³, elektrot tüketimi 1.516 kg Fe/m³, oluşan çamur miktarı 4.097 kg/m³, arıtım çıkış pH_f = 8.82 ve OC = 1.70 €/m³ olarak bulunmuştur.

5.2. Asidik çinko kaplama işlemi atıksularının arıtımı

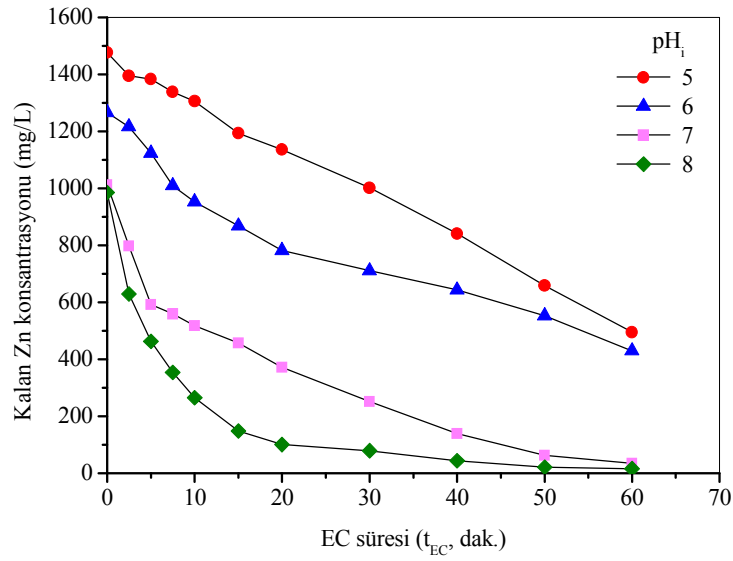
5.2.1. Asidik Zn kaplama atıksularının arıtımı üzerine pH'nın etkisi

Asidik Zn kaplama atıksularının arıtımı üzerine akım yoğunluğunun etkisi incelenmiş olup, elde edilen sonuçlar Tablo 5.6'de ve farklı akım yoğunluklarında

EC süresine göre çözeltide kalan toplam çinko konsantrasyonları ise Şekil 5.7’de gösterilmiştir.

EC süresi 60 dakikada 20, 40, 60 ve 80 A/m² akım yoğunlukları için Zn giderim verimleri %66.47, %66.10, %96.53 ve %98.39 olarak bulunmuştur. EC süresi ve akım yoğunluğu arttıkça Zn giderim veriminin arttığı görülmüştür.

AY = 80 A/m²’de 60 dakikada >%98 Zn giderimi sağlanmıştır. Fakat daha yüksek akım yoğunluğu ve EC sürelerinde ancak daha yüksek Zn giderim verimlerine ulaşılabilir.



Şekil 5.6: Asidik Zn kaplama atıksularının arıtımı üzerine pH_i'nin etkisi.

Tablo 5.6: Farklı başlangıç pH'larında EC süresine göre Zn giderim verimleri.

pH _i	EC süresi (t _{EC} , dakika)										
	0	2,5	5	7,5	10	15	20	30	40	50	60
5	1477	1365	1383	1338	1306	1194	1136	1002	841	659	495
6	1266	1216	1124	1009	953	868	782	711	644	553	430
7	1012	798	592	559	518	458	372	251	140	63,1	35,1
8	985	629	463	355	265	148	100	79,5	43,7	21,8	15,9

Tablo 5.7: Asidik-Zn kaplama atıksularının arıtımı üzerine başlangıç pH etkisi.

pH_i	i	U	κ_i	κ_f	C_{enerji}	C_{elektrot}	$W_{\text{çamur}}$	pH_f	OC
(-)	(A)	(V)	mS/cm	mS/cm	kWh/m ³	kg/m ³	kg/m ³	(-)	€/m ³
5	1,242	1,7	20,4	13,6	2,528	1,3048	1,8519	6,26	0,44
6	1,242	1,9	20,4	13,2	2,82	1,2989	1,6896	5,95	0,45
7	1,242	2	20,4	11,8	2,849	1,3495	3,4219	6,06	0,43
8	1,242	2	20,4	10,4	2,864	1,485	3,852	7,8	2,47

Başlangıç pH değeri arttıkça enerji tüketiminin arttığı görülmektedir. $pH_i = 5$, 6, 7 ve 8 için 60 dakika EC süresi sonunda enerji tüketim değerleri sırası ile 2.528, 2.820, 2.849 ve 2,864 kWh/m³ olarak hesaplanmıştır (Tablo 5.7).

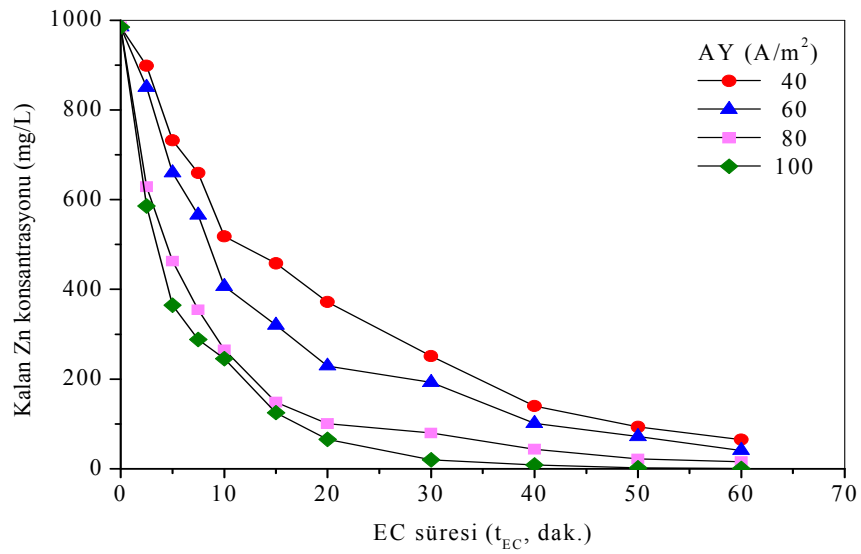
Başlangıç pH_i değerleri 5,6, 7 ve 8 için 60 dakikalık EC süresi sonucunda 1.8519, 1.6896, 3.4219 ve 3.852 kg/m³ çamur elde edilmiştir. Başlangıç pH_i değeri arttıkça oluşan çamur miktarının arttığı görülmektedir (Tablo 5.7).

Başlangıç pH_i değeri arttıkça 60 dakikalık arıtım süresinde işletme maliyetinin de arttığı görülmektedir (Tablo 5.7).

$pH = 5.0$, 6.0 , 7.0 ve 8.0 değerleri için işletme maliyeti 1.4756, 1.513, 1.5602 ve 1.6775 €/m³ olarak hesaplanmıştır. Burada elektrot birim maliyeti 0.85 €/kg Fe ve birim elektrik enerji maliyeti ise 0.145 €/kWh şeklinde alınmıştır (Haziran 2013 fiyatları).

5.2.2. Asidik Zn kaplama atıksularının arıtımı üzerine AY'nın etkisi

Asidik Zn kaplama atıksularının arıtımı üzerine akım yoğunluğunun etkisi incelenmiş olup, elde edilen sonuçlar Tablo 5.8'de ve farklı akım yoğunluklarında işletme süresine göre çözeltide kalan toplam çinko konsantrasyonları ise Şekil 5.8'de gösterilmiştir. EC süresi 60 dakikada 40, 60, 80 ve 100 A/m² akım yoğunlukları için Zn giderim verimleri %93.39, %95.86, %98.39 ve %99.98 olarak bulunmuştur. EC süresi ve akım yoğunluğu arttıkça Zn giderim veriminin arttığı görülmüştür. $AY = 100 \text{ A/m}^2$ 'de 60 dakikada >%99.9 üzerinde Zn giderimi sağlanmıştır.



Şekil 5.7: Asidik Zn kaplama atıksularının arıtımı üzerine AY'nin etkisi.

Tablo 5.8: Asidik Zn kaplama atıksularından arıtımı üzerine AY'nin etkisi.

AY A/m ²	EC süresi (t _{EC} , dakika)										
	0	2,5	5	7,5	10	15	20	30	40	50	60
40	985	898	732	659	518	458	372	251	139,7	93,1	65,1
60	985	851	660	566	407	320	229	193	101,3	72,2	40,8
80	985	629	463	355	265	148	100	79,5	43,7	21,8	15,9
100	985	586	365	288	245	125	65,8	20,4	8,85	2,17	1,1

Asidik Zn kaplama atıksularının EC'da ise Faraday Yasası'na göre 40, 60, 80 ve 100 A/m² akım yoğunlukları için teorik elektrot tüketimi (w_{teorik}) 0.8523 g Fe (1.0027 kg/m³), 1.2940 g Fe (1.5224 kg/m³), 1.7254 g Fe (2,0299 kg Fe/m³) ve 2.1567 g (2.5373 kg/m³) olarak hesaplanmıştır.

AY = 40, 60, 80 ve 100 A/m² için 60 dakikada Faraday Yasası'na göre çözünen deneysel elektrot tüketimleri (w_{deneysel}) sırası ile ise 0.917, 1.350 1.754 ve 2.42 kg Fe/m³ olarak bulunmuştur. Bu durumda 40, 60, 80 ve 100 A/m² akım yoğunluklarında gerçekleştirilen deneyler için akım verimliliği değerleri sırası ile %91.46, %88.66, %86.41 ve %95.38 olarak hesaplanmıştır.

Akım verimliliği değerlerine baktığımızda Faraday Yasası'na göre anotta teorik değerlerden daha düşük miktarlarda çözünme olduğunu göstermektedir. Bu

durumda akım verimliliği değerleri %100 altında kaldığı ve elektrotlarda pasivizasyon olduğunu göstermektedir.

Asidik Zn kaplama atıksularının EC prosesi ile arıtımında gözlenen ve tespit edilen bir diğer konuda katot yüzeylerinde çinkonun birikimi veya Fe elektrot yüzeylerine çinko kaplanmasıdır.

AY = 20, 40, 60 ve 80 A/m² akım yoğunlukları için katot yüzeylerinde 0.3522 kg/m³, 0.1949 kg/m³, 0.1176 kg/m³ ve 0.1338 kg/m³ Zn biriktiği deneysel olarak belirlenmiştir.

Tablo 5.9: Asidik Zn kaplama atıksularının farklı akım yoğunluğunun etkisi.

j A/m ²	i (A)	U (V)	K _m mS/cm	K _f mS/cm	C _{enerji} kWh/m ³	C _{elektrot} (kg/m ³)	W _{çamur} kg/m ³	pH _f (-)	OC (€/m ³)
40	0,828	1,681	20,4	12,2	1,618	0,917	3,009	6,09	1,014
60	1,242	1,427	20,4	11,6	2,085	1,350	3,422	6,06	1,45
80	1,656	2,624	20,4	9,7	5,112	1,754	3,922	6,19	2,232
100	2,07	2,975	20,4	7,8	7,245	2,42	4,15	7,65	3,108

Asidik Zn kaplama atıksularının EC prosesi ile arıtımında akım yoğunluğu (AY) arttıkça enerji tüketiminin arttığı görülmektedir. AY = 40, 60, 80 ve 100 A/m² için 60 dakika EC süresi sonunda enerji tüketim değerleri sırası ile 1.6375, 2.085 5.112 ve 7.245 kWh/m³ olarak hesaplanmıştır (Tablo 5.9).

Asidik Zn kaplama atıksularının EC’da AY 40, 60, 80 ve 100 A/m² için 60 dakikalık EC süresi sonucunda 3.009, 3.4219 3.9218 ve 4.150 kg/m³ çamur elde edilmiştir (kuru ağırlık olarak 105 °C’de 24 saat kurutulmuş). AY arttıkça oluşan çamur miktarının arttığı görülmektedir (Tablo 5.9).

Çünkü çökelen Fe ve Zn hidroksitlerin çökeltme hızı ve miktarı da artmaktadır. Yukarıda da pH’nın etkisinde de belirtildiği gibi asidik Zn kaplama atıksuyunda EC sonunda atıksu iletkenlik değerinin de azaldığı görülmüştür. Asidik Zn atıksularının EC ile arıtımında AY = 40, 60, 80 ve 100 A/m² için sırası ile işletme maliyeti (OC), 1.014, 1.450 2.232 ve 3.108 €/m³ olarak hesaplanmıştır (bu hesaplamalar 60 dakika işletme süresine göre yapılmıştır).

Sonuç olarak, asidik Zn kaplama atıksularının Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesi ile arıtımında optimum koşulların $pH_i = 8$, $AY = 100 \text{ A/m}^2$ ve $t_{EC} = 60$ dakika olduğu belirlenmiştir. Bu koşullar altında enerji tüketimi 7.245 kWh/m^3 , elektrot tüketimi 2.420 kg Fe/m^3 , oluşan çamur miktarı 4.150 kg/m^3 , arıtım çıkış $pH_f = 7.65$ ve $OC = 3.108 \text{ €/m}^3$ olarak bulunmuştur.

5.3. Yapılan çalışmanın literatür ile karşılaştırılması

Ağır metal içeren birçok metal kaplama, galvanizleme ve işleme endüstrisi atıksuları veya sentetik olarak hazırlanmış atıksu örneklerinin EC prosesi ile arıtımı literatürde incelenmiştir. Bu konu ile ilgili bir kısım çalışmalar konusunda bilgiler ve sonuçlar aşağıda verilmiştir (Tablo 5.10).

Al elektrotlar kullanılarak EC prosesi ile sulardan Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ ve $Cr(VI)$ giderimi incelenmiştir [Heidmann and Calmano, 2008]. Başlangıç metal konsantrasyonları $50\text{-}5000 \text{ mg/L}$ olup, giderme hızlarının etkilenmediği görülmüştür. Cr, Zn, Cu, Ni and Ag yüksek konsantrasyonlarında ise hidroliz reaksiyonları ve hidroksitler şeklinde birlikte çöktürme ile yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. $Cr(VI)$ 'nın ise EC prosesinde katotta $Cr(III)$ indirgendiği ve daha sonra $Cr(OH)_3(s)$ şeklinde çöktüğü belirtilmiştir.

Bir diğer çalışmada paslanmaz çelik elektrotlar kullanılarak Ni ve Zn kaplama proseslerinden kaynaklanan kompleks metal içeren atıksuların EC ile arıtılabilirliği araştırılmıştır [Kabdaşlı et al., 2009]. Akım yoğunluğu (j) = 9 mA/cm^2 'de %100 Zn ve Ni gideriminin yanı sıra %66 TOC giderimi elde edilmiştir (orijinal $pH = 6$ ve klor konsantrasyonunda).

Sentetik Hg^{2+} içeren atıksulardan ($2 \times 10^{-5} \text{ M}$), $pH_i = 3\text{-}7$, $j = 2.5\text{-}3.125 \text{ A/dm}^2$, elektrotlar arası mesafe 3 cm koşullarında %99.9 giderim verimi sağlanmıştır [Nanseu-Njiki et al., 2009].

Yüksek $Cr(VI)$ içeren (1470 mg/L) atıksulardan $Cr(VI)$ giderimi $t_{EC} = 70$ dakika, $i = 7.4 \text{ A}$, elektrolit olarak NaCl konsantrasyonu 33.6 mM koşullarında gerçekleştirilmiş olup, %100 giderim verimi elde edilmiştir [Ölmez, 2009].

Tablo 5.10: Literatürde yer alan ağır metal içeren atıksuların EC ile arıtımı sonuçları.

Atıksu	Metal	j veya i (A/m ² , A)	Co, Me (mg/L)	Elektrot (-)	pH _{optimum} (-)	Re (%)	Reaktör işletme	Kaynaklar
Sentetik atıksu	Mn ²⁺	6,25 mA/cm ²	100	Al	7	78,2	Kesikli	Shafaei et al., 2010
Sentetik atıksu	Ni ²⁺	9 mA/cm ²	248-282		6	100		Kabdaşlı et al., 2009
Sentetik atıksu	Zn ²⁺	9 mA/cm ²	217-236		6	100		Kabdaşlı et al., 2009
Pickling işlemi atıksuları	Cu, Cr, Pb ve Zn	98 A/m ² 30 dak.	Cu = 226 Cr = 448 Zn = 139 Pb = 1	Fe ızgara	5	%99,9 Cu %99,9 Cr %99,96 Zn %93,00 Pb	Kesikli	Petsriprasit et al., 2010
Pickling işlemi atıksuları	Cu, Cr, Pb ve Zn,	98 A/m ² 120 dak.	Cu = 115 Cr = 428 Zn = 191 Pb = 0,14	Fe ızgara	3	%100 Cu %99,9 Cr %99,94 Zn %100 Pb	Sürekli (55 mL/dak.)	Petsriprasit et al., 2010
Sentetik atıksu	As(III), As(V)	3,7-4,6 mA/cm ²	2,24		8,3	>99		Parga et al., 2005
Sentetik atıksu	Cr(VI)	7,4 A	1470		1,84	100		Ölmez, 2009
Sentetik atıksu	Zn ²⁺	8 mA/cm ²	20		7	96		Casqueira et al., 2006
Sentetik atıksu	Ni ²⁺ , Cu ²⁺	0,3 A	100		6	98-99		Khelifa et al., 2005
Sentetik atıksu	Cr(VI)	8,33 A/m ²		Fe	-	70-85	CF	Osipenko and Pogorelyi, 1977

Tablo 5.10: Devam.

Sentetik atıksu	Cd ²⁺	10-30 A/m ²		Çelik		65-91	Sürekli	Gnusin et al., 1985
Sentetik atıksu	Ni ²⁺ , Cr(VI)	2000 A/m ²		Çelik		60-85	Sürekli	Pozhidaeva et al., 1989
Sentetik atıksu		0,1 A,		Fe		80-97	Sürekli	Gao et al., 2005
	As	50-125 A/m ²		Fe-çelik		75-95	Kesikli	Balasubramanian and
Sentetik atıksu	As	15-22 A/m ² , 5-15 V		Fe, Al, Ti		99	Kesikli	Kumar et al., 2004
Sentetik atıksu	As	0,8-1,2 A/m ²		Fe		80-98	Sürekli (3L/h)	Hansen et al., 2005
Sentetik atıksu	Cd ²⁺	420 mA ve 24 V		Al		80-90	Kesikli	Park et al., 2002
Sentetik atıksu	Cu ²⁺ , Zn ²⁺	100-500 A/m ² (U = 24 V)		Fe		65-88	Kesikli	Ninova, 2003
Deri Tabakhane atıksuları	Cr ³⁺	57,87 mA/cm ² , elektrotlar arası mesafe = 0.5 cm, 382.3 rpm	3,596 mg/L	Al, Fe	4,52	99,76 Cr ³⁺ 64 TOC 61 COD Al elektrotlar	Kesikli	Gilpavas et al., 2011
Sentetik atıksu	Cr(VI)	40 mA/cm ² 50 dak.	200-800 mg/L	Fe	4-8	99,9	Kesikli	Dermentzis et al., 2011
Sentetik atıksu	Hg ²⁺	15 dak. 1,77 A/dm ² D = 6 cm	5-20 mg/L	Fe, Al	7	%99,7 Fe %98 Al	Kesikli	Murthy and Parmar, 2012

6. SONUÇ

Bu çalışmada Fe anotların kullanıldığı kesikli bir EC prosesi ile laboratuvar koşullarında alkali çinko ve asidik çinko kaplama (galvanizleme) işlemi durulama atıksularının arıtımı incelenmiştir. Atıksular gerçek Zn galvanizleme işlemi yapan bir işletmeden alınmıştır. EC prosesinde arıtım verimi üzerine etki eden başlangıç pH değeri, akım yoğunluğu ve işletme süresi gibi proses parametre etkileri araştırılmıştır.

Alkali Zn kaplama atıksularının Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesi ile arıtımında optimum koşulların $pH_i = 7$, $AY = 60 \text{ A/m}^2$ ve $t_{EC} = 60$ dakika olduğu belirlenmiştir. Bu koşullar altında enerji tüketimi 2.841 kWh/m^3 , elektrot tüketimi 1.516 kg Fe/m^3 , oluşan çamur miktarı 4.097 kg/m^3 , arıtım çıkış $pH_f = 8.82$ ve $OC = 1.70 \text{ €/m}^3$ olarak bulunmuştur. Asidik Zn kaplama atıksularının Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesi ile arıtımında optimum koşulların $pH_i = 8$, $AY = 100 \text{ A/m}^2$ ve $t_{EC} = 60$ dakika olduğu belirlenmiştir. Bu koşullar altında enerji tüketimi 7.245 kWh/m^3 , elektrot tüketimi 2.420 kg Fe/m^3 , oluşan çamur miktarı 4.150 kg/m^3 , arıtım çıkış $pH_f = 7.65$ ve $OC = 3.108 \text{ €/m}^3$ olarak bulunmuştur.

KAYNAKLAR

- Adhoum N., Monser L., (2004), "Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation", *Chemical Engineering Processes*, 43(5), 1281-1287.
- APHA-AWWA-WPCF, (1992), "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 19th Edition, American Public Health Association.
- Arslan T., (2008), "Kompleks olarak bağlı metal içerikli atıksuların elektrokoagülasyon ile arıtımı", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Balasubramanian N., Madhavan K., (2001), "Arsenic removal from industrial effluent through electrocoagulation", *Chemical Engineering Technology*, 24, 519-521.
- Ballesteros J.C., Chainet E., Ozil P., Trejo G., Meas Y., (2011), "Electrochemical studies of Zn underpotential/overpotential deposition on a nickel electrode from non-cyanide alkaline solution containing glycine", *Electrochimica Acta*, 56, 5443-5451.
- Bayramoglu M., Kobya M., Eyvaz M., Senturk E., (2006), "Technical and economic analysis of electrocoagulation for the treatment of poultry slaughterhouse wastewater", *Separation of Purification Technology*, 51, 404-408.
- Benefield, L.D., Judkins, J.J.Jr., Weand L.B., (1982), "Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment", Prentice Hall.
- Blais J.F., Djedidi Z., Cheikh R.B., Tyagi R.D., Mercier G., (2008), "Metals precipitation from effluents: Review", *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, 12, 135-149.
- Chandrasekar M.S., Srinivasan S., Pushpavanam M., (2010), "Structural and textural study of electrodeposited zinc from alkaline non-cyanide electrolyte", *Journal of Material Science*, 45, 1160-1169.
- Calvo L.S., Leclerc J.P., Tanguy G., Cames M.C., Paternotte G., Valentin G., Rotsan A., Lapique F., (2003), "An electrocoagulation unit for the purification of soluble oil wastes of high COD", *Environmental Progress*, 22, 57-65.
- Casqueira R.G., Torem M.L., Kohler H.M., (2006), "The removal of zinc from liquid streams by electroflotation", *Mineral Engineering*, 19, 1388-1392.
- Chen G., (2004), "Electrochemical technologies in wastewater treatment", *Separation of Purification Technology*, 38, 11-41.
- Chen X., Chen G., Yue P.L., (2000), "Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation", *Separation of Purification Technology*, 19, 65-76.

Dermentzis K., Christoforidis A., Valsamidou E., Lazariduo A., Kokkinos N., (2011), "Removal of hexavalent chromium from electroplating wastewater by electrocoagulation with iron electrodes", *Global NEST Journal*, 13, 412-418.

Donini J.C., Kan J., Szykarczuk J., Hassan T.A., Kar K.L., (1994), "The operating cost of electrocoagulation", *Canadian Journal of Chemistry Engineering*, 2, 1007-1012.

Espinoza-Quinones F.R., Modenes A.N., Theodoro P.S., Palacio S.M., Trigueros D.E.G., Borba C.E., Abugderah M.M., Kroumov A.D., (2012), "Optimization of the iron electro-coagulation process of Cr, Ni, Cu, and Zn galvanization by-products by using response surface methodology", *Separation Science and Technology*, 47, 688-699.

Gao P., Chen X., Shen F., Chen G., (2005), "Removal of chromium(VI) from wastewater by combined electrocoagulation electroflotation without a filter", *Separation and Purification Technology*, 43, 117-119.

GilPavas E., Dobrosz-Gomez I., Gomez-Garcia M. A., (2011), "The removal of the trivalent chromium from the leather tannery wastewater: the optimisation of the electro-coagulation process parameters", *Water Science and Technology*, 63, 385-394.

Gnusin N.P., Zabolotskaya L.I., Vitulskaya N.V., (1986), "Effect of pH, electrical and hydrodynamic regimes on electrocoagulation treatment of solutions containing Cd^{2+} ", *Soviet Journal of Water Chemical Technology*, 7, 32-35.

Hansen H.K., Nunez P., Grandon R., (2005), "Electrocoagulation as a remediation tool for wastewaters containing arsenic", *Mineral Engineering*, 19, 521-524.

Heidmann I., Calmano W., (2010), "Removal of Ni, Cu and Cr from a galvanic wastewater in an electrocoagulation system with Fe- and Al-electrodes", *Separation and Purification Technology*, 71, 308-314.

Heidmann I., Calmano W., (2008), "Removal of Zn(II), Cu(II), Ni(II), Ag(I) and Cr(VI) present in aqueous solutions by aluminium electrocoagulation", *Journal of Hazardous Materials*, 152, 934-941.

Holt P.H., Barton G.W., Wark M., Mitchell A.A., (2002), "A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation", *Colloids Surface A*, 211, 233-248.

Kabdaşlı I., Arslan T., Ölmez-Hancı T., Arslan-Alaton I., Tünay O., (2009), "Complexing agent and heavy metal removals from metal plating effluent by electrocoagulation with stainless steel electrodes", *Journal of Hazardous Materials*, 165, 838-845.

Khelifa A., Moulay S., Naceur A.W., (2005), "Treatment of metal finishing effluents by the electroflotation technique", *Desalination*, 181, 27-33.

Koby M., Delipinar S., (2008), "Treatment of the baker's yeast wastewater by electrocoagulation", *Journal of Hazardous Materials*, 154, 1133-1140.

Koby M., Ciftci C., Bayramoglu M., Sensoy M.T., (2008), "Study on the treatment of waste metal cutting fluids using electrocoagulation", *Separation of Purification Technology*, 60, 285-291.

Koby M., Hiz H., Senturk E., Aydiner C., Demirbas E., (2006), "Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation", *Desalination*, 190, 201-211.

Koby M., Senturk E., Bayramoglu M., (2006), "Treatment of poultry slaughterhouse wastewaters by electrocoagulation", *Journal of Hazardous Materials*, 133, 172-176.

Krishnan R.M., Natarajan S.R., Muralidharan V.S., Singh G., (2004), "Characteristics of a noncyanide alkaline zinc plating bath", *Plating and Surface Finishing*, 91, 38-39.

Kumar P.R., Chaudhari S., Khilar K.C., Mahajan S.P., (2004), "Removal of arsenic from water by electrocoagulation", *Chemosphere*, 55, 1245-1252.

Lai C.L., Lin S.H., (2003), "Electrocoagulation of chemical mechanical polishing (CMP) wastewater from semiconductor fabrication", *Chemical Engineering Journal*, 95, 205-211.

Linares-Hernandez I., Barrera-Diaz C., Roa-Morales G., Bilyeu B., Urea-Nunez F., (2007), "A combined electrocoagulation-sorption process applied to mixed industrial wastewater", *Journal of Hazardous Materials*, 144, 240-248.

Mansoorian H.J. , Rajabizadeh A. , Bazrafshan E., Mahvi A.H., (2012), "Practical assessment of electrocoagulation process in removing nickel metal from aqueous solutions using iron-rod electrodes", *Desalination and Water Treatment*, 44, 29-35.

Metcalf E., (1991), "Wastewater Engineering", 3rd Edition, McGraw-Hill.

Mollah M.Y.A., Schennach R., Parga, J.R., Cocke D.L., (2001), "Electrocoagulation (EC)-science and applications", *Journal of Hazardous Materials*, 84, 29-41.

Naik Y.A., Venkatesha T.V., (2003), "A new brightener for zinc plating from non-cyanide alkaline bath", *Indian Journal of Engineering and Materials Science*, 10, 318-323.

Nanseu-Njiki C.P., Tchamango S.R., Ngom P.C., Darchen A., Ngameni E., (2009), "Mercury(II) removal from water by electrocoagulation using aluminium and iron electrodes", *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1430-1436.

Ninova V.K., (2003), "Electrochemical treatment of mine wastewaters containing heavy metal ions", *Annual Mining and Mineral Processing*, 215-220.

Osipenko V.D., Pogorelyi P.I., (1977), "Electrocoagulation neutralization of chromium containing effluent", *Metallurgist*, 21, 44-45.

Öğütveren BÜ., Gönen N, Koparal S., (1995), "Removal of dye stuffs from wastewater: electrocoagulation of Acilan Blau using soluble anode", *Journal of Environmental Science and Health A*, 27, 1237-1247.

Öğütveren Ü.B., Koparal, S., (1992), "Electrochemical treatment of water containing dye-stuffs: anodic oxidation of Congo Red and Xiron Blau 2RHD", *Journal of Environmental Studies*, 42, 41-52.

Ölmez T., (2009), "The optimization of Cr(VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology", *Journal of Hazardous Materials*, 162, 1371-1378.

Parga J.R., Cocke D.L., Valenzuela J.L., Gomes J.A., Kesmez M., Irwin G., Moreno H., Weir M., (2005), "Arsenic removal via electrocoagulation from heavy metal contaminated groundwater in La Comarca Lagunera Mexico", *Journal of Hazardous Materials*, 124, 247-254.

Park J., Jung Y., Han M., Lee S., (2002), "Simultaneous removal of cadmium and turbidity in contaminated soil-washing water by DAF and electroflotation", *Water Science and Technology*, 46, 225-230.

Petsriprasit C., Namboonmee J., Hunsom M., (2010), "Application of the electrocoagulation technique for treating heavy metals containing wastewater from the pickling process of a billet plant", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 27, 854-861.

Picard T., Cathalifaund-Feuillade G., Mazet M., Vandensteendam C., (2000), "Cathodic dissolution in the electrocoagulation process using aluminium electrodes", *Journal of Environmental Monitoring*, 2, 77-80.

Pozhidaeva E.Y., Sinitsyna L.G., Akulshina V.D., Reznikova S.S., (1989), "Thorough purification of electroplating plant effluent by electrocoagulation", *Soviet Journal of Water Chemical Technology*, 11, 659-661.

Rajeshwar K., Ibanez J.G., Swai G.M., (1994), "Electrochemistry and the environment", *Journal of Applied Electrochemistry*, 24, 1077-1091.

Ramesh Bapu G.N.K., Devaraj G., Ayyapparaj J., (1998), "Studies on non-cyanide alkaline zinc electrolytes", *Journal of Solid State Electrochemistry*, 3, 48-51.

Rebhun M., Lurie M., (1993), "Control of organic matter by coagulation and floc separation", *Water Science Technology*, 27, 1-20.

Shafaei A., Rezayee M., Arami M., Nikazar M., (2010), "Removal of Mn^{2+} ions from synthetic wastewater by electrocoagulation process", *Desalination*, 260, 23-28.

Sengil I.A., Ozacar M., (2006), "Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes", *Journal of Hazardous Materials*, 137, 1197–1205.

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

Vlyssides A.G., Karlis P.K., Zorpas A.A., (1999), "Electrochemical oxidation of non cyanide strippers wastes", *Environment International*, 25, 663-670.

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

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Adana’da doğan Gülşah SIRTBAŞ, ilk, orta ve lise öğrenimini Adana’da tamamladıktan sonra 2009 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde lisans öğrenimini tamamladı. Aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü’nde yüksek lisans eğitimine başladı.