

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

METAL KAPLAMA PROSESİ DURULAMA
BANYO ATIKSULARININ
ELEKTROKOAGÜLASYON İLE ARITIMI

Neslihan UZUN PARLAK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2008

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

METAL KAPLAMA PROSESİ DURULAMA
BANYO ATIKSULARININ
ELEKTROKOAGÜLASYON İLE ARITIMI

Neslihan UZUN PARLAK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Yrd.Doç.Dr. Mehmet KOBYA

GEBZE
2008

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

JÜRİ

ÜYE (BAŞKAN) : Doç. Dr. Erhan DEMİRBAŞ

ÜYE : Yrd. Doç. Dr. Bülent Enis HEKİMBAŞI

ÜYE : Yrd. Doç. Dr. Mehmet KOBYA

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: Metal Kaplama Prosesi Durulama Banyo

Atıksularının Elektrokoagülasyon ile Arıtımı

YAZAR ADI: Neslihan UZUN PARLAK

Bu çalışmada metal kaplama durulama banyolarından çıkan Cd-CN, CN ve Cd içeren atıksuların elektrokoagülasyon (EC) ile arıtımı yapılmıştır. Her bir atıksuyun EC üzerinde akım yoğunluğu, başlangıç pH değeri, işletme süresi ve farklı CN/Cd ve Cd/Cd oran etkileri ayrı ayrı incelenmiştir.

Cd-CN içeren atıksuların EC’ da işletme süresine bağlı olarak akım yoğunluğu arttıkça CN ve Cd giderim veriminin arttığı, yüksek akım yoğunluklarında daha düşük işletme süreleri gerektiği saptanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre CN-Cd içeren atıksular için 30 akım yoğunluğu (A/m^2) ve 50 dak. işletme süresinin optimum olduğu, CN ve Cd giderim verimi %99.70 (0.36 mg/L), %99.59 (0.42 mg/L) elde edilmiş ve toplam işletme maliyeti $0.9061 \$/m^3$ olarak hesaplanmıştır. CN içeren atıksular için 30 akım yoğunluğu (A/m^2) ve 50 dak. işletme süresinin optimum olduğu, bu değerlerde CN giderim verimi %99.81 (0.234 mg/L) ve işletme maliyeti $1.0824 \$/m^3$ gerçekleşmiştir. Cd içeren atıksular için ise, Cd giderim verimi %99.8 (0.2 mg/L) elde edilmiş, toplam işletme maliyeti $0.8550 \$/m^3$ hesaplanmıştır. Çalışmada kullanılan her üç atıksu için (Cd-CN, CN ve Cd) >%99 CN ve >%99 Cd giderimi sağlanmış olup, ilgili İSKİ atıksu deşarj standartlarını sağladığı görülmüştür. Cd-CN, ve siyanür içeren atıksular için pH 8.60, Cd içeren atıksular için ise pH 10.60 değerlerinin optimum pH’lar olduğu belirlenmiştir.

Farklı Cd/CN oranlarda kadmiyumu sabit tutup CN konsantrasyonunu artırdığımızda en iyi verimin $\alpha_{Cd/CN} = 0.40 [(102 \text{ mg/L})/(255 \text{ mg/L})]$ ’ da en iyi CN ve Cd giderim verimleri sırasıyla %99.85 (0.36 mg/L), %99.17 (0.85 mg/L) iken işletme maliyeti $0.5190 \$/m^3$ hesaplanmıştır. Cd/CN oranını dikkate alındığında CN konsantrasyonu sabit olup, Cd konsantrasyonunu artırdığımızda $\alpha_{CN/Cd} = 0.40 [(120 \text{ mg/L})/(48 \text{ mg/L})]$ ’ da, CN ve Cd giderim verimleri sırasıyla %99.81 (0.23 mg/L), %99.50 (0.24 mg/L) ve işletme maliyetide de $0.5354 \$/m^3$ hesaplanmıştır. Sonuç olarak bu çalışmada, Cd-CN, CN ve Cd içeren atıksuların EC prosesi ile etkili bir şekilde arıtılabildiği ortaya konulmuştur.

SUMMARY

THESIS TITLE: Treatment of Metal Plating Process Rinse Wastewater by Electrocoagulation

WRITER NAME: Neslihan UZUN PARLAK

In this study treatment of wastewater containing Cd-CN, CN and Cd from metal plating rinse baths is carried out by electrocoagulation (EC) technique. Effect of current density, pH, operating time, and different concentration ratio of CN/Cd and Cd/Cd concentration on EC are investigated for each wastewater.

Removal efficiencies of CN and Cd in EC for wastewater containing Cd-CN are increased with increasing of current density with respect to operating time, and it is determined that higher current densities requires lower operating cost. Optimum operating conditions for wastewater containing CN-Cd are current density of 30 A/m², operating time of 50 min, and removal efficiencies of CN and Cd are 99.70% (0.36 mg/L) and 99.59% (0.42 mg/L) and a total operating cost of 0.9061 \$/m³ is calculated. Current density of 30 A/m² and operating time of 50 min are determined as the optimum conditions for wastewater containing CN. Removal efficiency of CN and operating cost at the operating conditions are obtained as 99.81% (0.234 mg/L) and 1.0824 \$/m³. Removal efficiency and total operating cost for wastewater containing Cd are calculated as 99.8% (0.2 mg/L) and 0.8550 \$/m³ respectively. Removal efficiencies for three wastewaters (Cd-CN, CN ve Cd) used in this study are found to be greater than 99% which meets wastewater discharge standard set by ISKI. Optimum pH for wastewater containing Cd-CN and CN is 8.60 and for wastewater containing Cd is 10.60. If CN concentration is increased and Cd held constant for different Cd/CN ratio, the highest removal efficiency is obtained at $\alpha_{Cd/CN} = 0.40 [(102 \text{ mg/L})/(255 \text{ mg/L})]$. At this ratio removal efficiencies of CN and Cd and total operating cost are obtained 99.85% (0.36 mg/L) and 99.17% (0.85 mg/L) and 0.5190 \$/m³ respectively. The highest removal efficiency is obtained at $\alpha_{Cd/CN} = 0.40 [(120 \text{ mg/L})/(48 \text{ mg/L})]$ When CN concentration is held constant and Cd concentration is increased for different Cd/CN ratio. At this ratio removal efficiencies of CN and Cd and total operating cost are obtained 99.81% (0.23 mg/L) and 99.50% (0.24 mg/L) and 0.5354 \$/m³ respectively. The treatment of wastewater containing Cd-CN, CN and Cd by EC process is done effectively in this study.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın seçiminde, düzenlenmesinde, yapmış olduğum deneylerin yorumlanmasında katkıda bulunan, tezin yürütülmesi süresince bilgi birikimini ve manevi desteğini üzerimden hiç eksik etmeyen tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Mehmet KOBYA' ya,

Laboratuar çalışmalarım sırasında her konuda yardımlarını gördüğüm değerli arkadaşlarım Mehmet Tonay ŞENSOY' a, Seda YİĞİT' e, Arş. Gör. Elif ŞENTÜRK' e ve değerli hocalarıma,

Tüm hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili eşime ve aileme,

En içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
İÇ KAPAK SAYFASI	ii
KABUL VE ONAY SAYFASI	iii
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	2
2. METAL KAPLAMA PROSES ATIKSULARI ve ARITIMI	3
2.1. Endüstriyel Atıksular ve Genel Özellikleri	3
2.1.1. Organik ve İnorganik Kirleticiler	4
2.2. Metal Kaplama Prosesleri	7
2.2.1. Metal Kaplama İşlemlerin Tanımlanması	9
2.3. Atıksulardan Kadmiyum Giderim Prosesleri	15
2.3.1. Atıksulardan Kadmiyum Arıtım Metotları	17
2.3.1.1. Kimyasal Çöktürme ile Kadmiyum Giderimi	19
2.3.1.2. İyon Değişirme ve Adsorpsiyon ile Cd Giderimi	25
2.3.1.3. Buharlaştırma ile Atıksulardan Cd Geri Kazanımı	26
2.3.1.4. Diğer Metotlar ile Kadmiyum Giderimi	27
2.4. Atıksulardan Siyanür Giderimi	28
2.4.1. Siyanürün Kaynakları	31
2.4.2. Siyanürün Toksisitesi	34
2.4.3. Siyanür Arıtım Teknolojileri	36
2.4.3.1. Biyolojik Arıtma Prosesleri ile Siyanür Giderimi	37
2.4.3.2. Kastone Prosesi ile Siyanür Giderimi	39
2.4.3.3. Membran Proseslerle Siyanür Giderimi	40

2.4.3.4. Fiziko-Kimyasal Proseslerle Siyanür Giderimi	42
2.4.3.5. Klor Oksidasyonu ile Siyanür Giderimi	42
2.4.3.6. Hipoklorit Oksidasyon ile Siyanür Giderimi	45
2.4.3.7. Hidrojen peroksit oksidasyonu ile siyanür giderimi	47
2.4.3.8. Permanganat Oksidasyonu ile Siyanür Giderimi	47
2.4.3.9. CUROX [®] oksidasyonu ile siyanür giderimi	48
2.4.3.10. Ozon Oksidasyonu ile Siyanür giderimi	49
2.4.3.11. O ₃ /UV oksidasyonu ile siyanür giderimi	50
2.4.3.12. SO ₂ /Hava oksidasyonu ile siyanür giderimi	51
2.4.3.13. Kimyasal çöktürme ile siyanür giderimi	51
2.4.3.14. Buharlaştırma ile siyanür giderimi	52
2.4.3.15. Adsorpsiyon ile siyanür giderimi	52
2.4.3.16. İyon değıştiriciler ile siyanür giderimi	53
2.4.3.17. Elektrokimyasal proseslerle siyanür giderimi	56
3. ELEKTROKİMYASAL ATIKSU ARITIM PROSESLERİ	59
3.1. Elektrokimyasal Prosesin Esasları	59
3.1.1. Faraday Kanunu ve Akım Verimi	61
3.2. Elektrokimyasal Atıksu Arıtım Prosesleri	62
3.2.1. Elektrooksidasyon (EOx) Prosesi	63
3.2.2. Elektroflotasyon (EF) Prosesi	68
3.2.3. Elektrokoagülasyon (EC) Prosesi	70
3.2.3.1. Elektrokoagülasyonun Teknolojisi	78
3.2.3.2. Elektrokoagülasyonun Teorisi	80
3.2.3.3. EC Üzerine Elektrik Yükünün Etkisi	85
3.2.3.4. EC Üzerine İletkenlik Etkisi	86
3.2.3.5. EC Üzerine Akım Yoğunluğunun Etkisi	87
3.2.3.6. EC Proseste Elektrot Türü ve Polarizasyon Etkileri	88
3.2.3.7. EC Proseste Elektrotlar Arası Mesafe	89
3.2.3.8. EC Proseste Katotun Çözünmesi ve Akım Verimliği	89
4. MATERYAL VE METOD	95
4.1. Materyal	95
4.1.1. Kullanılan Atıksular ve Özellikleri	95
4.2. Metot	96

4.2.1. EC Çalışmalarında Kullanılan Proses ve Özellikleri	96
4.2.2. Kimyasal Analizler	98
4.2.3. Sonuçların Hesaplanmasında Kullanılan Eşitlikler	101
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	102
5.1. Cd-CN İçeren Atıksuların EC' nu	102
5.1.1. Cd-CN İçeren Atıksuların EC Üzerine AY Etkisi	102
5.1.2. Cd-CN İçeren Atıksuların EC Üzerine pH' ın Etkisi	116
5.2. Cd İçeren Atıksuları EC' nu	123
5.2.1. Cd İçeren Atıksuların EC Üzerine AY Etkisi	123
5.2.2. Cd İçeren Atıksuların EC Üzerine pH' ın Etkisi	130
5.3. CN İçeren Atıksuların EC' nu	133
5.3.1. CN İçeren Atıksuların EC Üzerine AY Etkisi	133
5.3.2. CN İçeren Atıksuların EC Üzerine pH' ın Etkisi	135
5.4. EC Üzerine Cd/CN Oranlarının Etkisi	142
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	147
KAYNAKLAR	149
ÖZGEÇMİŞ	164

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>	<u>Birim</u>
A	Aktif Anot Yüzey Alanı	[cm ²]
AY	Akım Yoğunluğu	[A/ m ²]
CE	Faraday Değerindeki Kayıp veya Akım Verimi	[-]
E	Elektrik Enerjisi	[Wh]
EC	Elektrokoagülasyon	
EF	Elektroflotasyon	
EOx	Elektrooksidasyon	
KOI	Kimyasal Oksijen İhtiyacı	[mg/L]
TOK	Toplam Organik Karbon	[mg/L]
F	Faraday Sabiti ve 96485 C/Mol	[C/mol]
I	Akım Şiddeti	[A, mA]
I _j	Bir Elektrottaki Toplam Akım	[A, mA]
J	Akım Yoğunluğu	[mA/cm ²]
M	Teorik Olarak Çözünen Metalin (Mol Olarak) Miktarı	[mol]
m _{act}	Pratikte Çözünen Metalin (Mol Olarak) Miktarı	[mol]
M _A	Pratikte Anot Elektrottaki Çözünme Miktarı	[g]
M _{Ate}	Anot Elektrottaki Teorik Çözünme Miktarı	[g]
M _K	Pratikte Katot Elektrottaki Çözünme Miktarı	[g]
M _T	Toplam Çözünen Fe miktarı	[g]
MA	Molekül Ağırlığı	[g]
N	Çözünen Metalin Tesir Değerliği	[-]
pH	Çözeltildeki Hidrojen İyon Konsantrasyonu	[-]
q	Akımın Miktarı (Yük)	C
q _p	Oluşan Ürünün Harcadığı Yük	C
q _T	Toplam Harcanan Yük Değerini	C
R	Giderim Verimi	[%]
T	Sıcaklık	[°C, °K]
t	Zaman	[dak., h]
V	Volt	[Volt]

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa No</u>
2.1 Metal kaplama proses adımları	8
2.2 Kadmiyum-suksinik asit-NTA ve pH ilişkisi	14
2.3 Karbonat Konsantrasyonunun Cd Çözünürlüğüne Etkisi	20
2.4 pH' ya Bağlı Olarak HCN ve CN ⁻ Çözelti Dengesi	29
2.5 CN iyonlarının Sıvı Membran Sisteminde Çift Yönlü Taşınımı	40
2.6 Kimyasal Klorlama İle Kesikli Siyanür Giderim Prosesi	44
2.7 Alkali Klorlama İle Siyanür Giderme Prosesi	46
2.8 CN İçeren Durulanma Banyosu Atıksularından Suyun Geri Kazanımı	55
3.1 Bir elektrokimyasal hücrenin şematik görünümü	60
3.2 Deri sanayi atıksularının EOx ile arıtımı	63
3.3 Tekstil atıksularının EOx ile arıtımı	64
3.4 Elektrokimyasal Dönüşüm veya Parçalanmanın Şematik Görünümü	64
3.5 Bir EC-EF Prosesinin Şematik Görünümü	68
3.6 Bir Laboratuvar EF Reaktörünün Görünümü	68
3.7 EC Prosesi ile İlgili Reaktör ve arıtım sisteminin şematik görünümü	72
3.8 Bir EC Reaktörü ve Özelliklerinin Şematik Görünümü	73
3.9 BP-S Bağlı bir EC Reaktörünün Şematik Görünümü	73
3.10 EC Prosesi Elektrot Bağlantı Şekillerinin Şematik Görünümü	78
3.11 Elektrokoagülasyonun Oluşum Mekanizması	81
3.12 Elektrokoagülasyonda Oluşacak Polimerik Al Türleri	82
3.13 Sulu Ortamda Oluşan Al Kompleksleri ve pH İlişkisi	83
3.14 Sulu ortamda Fe ³⁺ ve Fe ²⁺ oluşturduğu kompleksler ve pH ilişkisi	85
3.15 Reaktif Red RB 133 tekstil boyasının EC' ninin akım verimliliği	91
4.1 Kesikli EC proses çalışmalarında kullanılan deney düzeneği	97
4.2 Siyanür analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi	99
4.3 Kadmiyum analizi için kullanılan standart ölçüm eğrisi	100
4.4 KOI ve TOK konsantrasyonu ölçümü için kalibrasyon grafiği	100
5.1 Cd-CN atıksuları EC ile CN giderim verimi ve çıkış konsantrasyonu	104
5.2 Cd-CN atıksuları EC ile Cd giderim verimi ve çıkış konsantrasyonu	104
5.3 Cd-CN ve kadmiyum hidroksit kompleks türlerinin pH ile ilişkisi	110

5.4	Cd-CN içeren atıksuların EC' da enerji ve elektrot tüketimleri	113
5.5	Farklı AY' da Faraday ve çamur miktarları	114
5.6	Farklı AY' da elektrot, enerji, toplam işletme maliyeti	114
5.7	Cd-CN içeren atıksulardan CN giderimi üzerine pH etkisi (30 dak.)	116
5.8	Cd-CN içeren atıksulardan CN giderimi üzerine pH etkisi (50 dak.)	116
5.9	30 AY' da pH' a bağlı olarak enerji ve elektrot tüketimleri	117
5.10	30 AY' da pH' a bağlı olarak çamur miktarı ve elektrot maliyeti	118
5.11	30 AY' da pH' a bağlı olarak enerji ve işletim maliyeti	118
5.12	EC Prosesinde Başlangıç ve çıkış pH' sı arasındaki değişim	122
5.13	Cd içeren atıksuların EC ile Cd çıkış konsantrasyonu ve giderimi	123
5.14	Cd' lu atıksuların Farklı AY' da enerji tüketimi ve elektrot miktarı	124
5.15	Cd' lu atıksuların farklı AY' da çamur miktarı ve elektrot maliyeti	125
5.16	Cd' lu atıksuların farklı AY' da enerji ve işletim maliyeti	125
5.17	Farklı pH' larda oluşan Cd çökeltileri	130
5.18	Cd' lu atıksuların EC' nu sonucu enerji tüketimi ve çözünen elektrot	132
5.19	Cd' lu atıksuların EC' nu sonucu çamur miktarı ve elektrot maliyeti	132
5.20	Cd' lu atıksuların EC' nu sonucu enerji ve işletme maliyeti	132
5.21	CN' lü atıksuların EC ile CN çıkış konsantrasyonu ve giderim verimi	133
5.22	CN' lü atıksuların EC ile enerji tüketimi ve çözünen elektrot	134
5.23	CN' lü atıksuların EC ile çamur miktarı	134
5.24	CN' lü atıksuların çıkış konsantrasyon ve giderim verimine pH etkisi	135
5.25	CN' lü atıksuların EC ile enerji tüketimi ve çözünen elektrot	136
5.26	CN' lü atıksuların EC ile oluşan çamur miktarı ve elektrot maliyeti	136
5.27	CN' lü atıksuların EC ile enerji tüketimi ve işletme maliyeti	136
5.28	CN sabit Cd konsantrasyonu değişirken AY' nun etkisi	143
5.29	Cd sabit CN konsantrasyondeğişirken AY' nun etkisi	145

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa No</u>
2.1 Bazı endüstrilerdeki BOI ve KOI değerleri	4
2.2 Bazı endüstrilerdeki kirletici türleri	5
2.3 Gıda endüstrisinden kaynaklanan başlıca kirleticiler	6
2.4 Kimya Endüstrisinden kaynaklanan başlıca kirleticiler	6
2.5 Malzeme endüstrisinden kaynaklanan başlıca kirleticiler	6
2.6 İçme sularında izin verilen ağır metal konsantrasyonları	7
2.7 Metal kaplama İşlemleri	8
2.8 Yaygın Olan kaplama banyoları ve bileşenler	9
2.9 Kompleksleştirici Kimyasal Maddeler	15
2.10 Cd-CN kaplama banyo bileşimi ve işletme şartları	16
2.11 Endüstriyel atıksulardaki Cd konsantrasyonları	17
2.12 Atıksulardan kadmiyum giderim teknolojileri	18
2.13 Fe dışı metallerin üretimi atıksularından kireç ile Cd çöktürme	18
2.14 Laboratuvar ölçeğinde Cd ²⁺ kireç ile çöktürülmesi	19
2.15 Cd kaplama atıksularının arıtımı üzerine karbonat ilavesi etkisi	20
2.16 Elektrokaplama endüstrisi atıksularından çöktürme ile Cd giderimi	22
2.17 İki farklı kaplama tesisin atıksularının kimyasal çöktürülmesi	23
2.18 Fe Dışı Metaller İçin Ergitme ve Saflaştırma Çökme Arıtım Maliyeti	23
2.19 Elektrokaplama Endüstrisi İçin Arıtım Maliyetleri	23
2.20 Kadmiyumun Kireç İle Sülfid çökmesi şeklinde giderimi	24
2.21 Kireç çöktürme arıtımı sermaye ve işletim maliyetleri	25
2.22 Çeşitli absorbe eden maddelerle Cd için adsorpsiyon kapasiteleri	26
2.23 Ters Osmozla Çeşitli Ağır Metalleri Giderim Verimleri	27
2.24 Endüstride kullanılan ve ortaya çıkan siyanür bileşik ve kompleksleri	30
2.25 Kaplama atıksularında tipik siyanür konsantrasyonları	31
2.26 Kömür gazlaştırma ve koklaştırma atıksularında tipik CN konsnt.	32
2.27 Bazı endüstriyel atıksularda bulunan siyanür konsantrasyonları	33
2.28 Çeşitli ülkelerde atıksuların maksimum CN deşarj konsantrasyonları	35

2.29	Farklı yaşam formları için siyanürün toksisitesi	36
2.30	İçme sularında İzin verilen maksimum CN konsantrasyonları	36
2.31	CN gideriminde atıksu arıtım proseslerinin genel verimlilikleri	37
3.1	Elektrokimyasal redoks reaksiyonları	59
3.2	Bazı anot elektrotlarının renk ve KOI giderim sonuçları	63
3.3	Elektrokoagülasyonun avantajları	74
3.4	Elektrokoagülasyonun dezavantajları	74
3.5	Bazı endüstriyel atıksuların EC ile artım sonuçları	77
3.6	Al elektrotlar kullanılması durumunda oluşan EC mekanizmaları	82
3.7	Fe elektrotlar kullanılması durumunda oluşan EC mekanizmaları	83
3.8	EC prosesinde Fe elektrot kullanımı durumunda proses basamakları	85
4.1	EC ile arıtmada kullanılan atıksuların özellikleri	95
4.2	EC çalışmalarında kullanılan proseslerin özellikleri	96
4.3	Kadmiyum kalibrasyonu için elde edilen değerler	99
5.1(a)	Cd-CN kaplama atıksularının EC üzerine AY' nun etkisi	105
5.1(b)	Cd-CN kaplama atıksularının EC üzerine AY' nun etkisi	106
5.1(c)	Cd-CN kaplama atıksularının EC üzerine AY' nun etkisi	107
5.1(d)	Cd-CN kaplama atıksularının EC üzerine AY' nun etkisi	108
5.2	Kadmiyum iyon kompleks türlerin pH' a bağlı olarak değişimi	111
5.3	Cd-CN ve Cd-OH Komplekslerinin Stabilité Sabitleri	112
5.4	Cd-CN' lü Atıksuların Deşarj Standart Kriterleri	115
5.5	Cd-CN' lü Atıksuların deşarj Standart Göre Değerlendirilmesi	116
5.6(a)	Cd-CN' lü Atıksuların EC Üzerine pH Etkisi ($t_{EC}=30$ dak.)	120
5.6(b)	Cd-CN' lü Atıksuların EC Üzerine pH Etkisi ($t_{EC}=50$ dak.)	121
5.7(a)	Cd' lu atıksuların EC Üzerine İşletme Süresinin Etkisi (5 A/m^2)	126
5.7(b)	Cd' lu atıksuların EC Üzerine İşletme Süresinin Etkisi (10 A/m^2)	127
5.7(c)	Cd' lu atıksuların EC Üzerine İşletme Süresinin Etkisi (30 A/m^2)	128
5.7(d)	Cd' lu atıksuların EC Üzerine İşletme Süresinin Etkisi (60 A/m^2)	129
5.8	Cd' lu Atıksuların EC Üzerine İşletme Süresinin pH' ın Etkisi	131
5.9(a)	CN' lü atıksuların EC Üzerine İşletme Süresinin Etkisi (5 A/m^2)	137
5.9(b)	CN' lü atıksuların EC Üzerine İşletme Süresinin Etkisi (10 A/m^2)	138
5.9(c)	CN' lü atıksuların EC Üzerine İşletme Süresinin Etkisi (30 A/m^2)	139
5.9(d)	CN' lü atıksuların EC Üzerine İşletme Süresinin Etkisi (60 A/m^2)	140

5.10	CN' lü Atıksuların İşletme Süresi Üzerine pH'ın Etkisi	141
5.11	İşletme Süresi 50 dak.' ya Göre Cd ve CN Çıkış Konsantrasyonları	142
5.12	EC üzerine Farklı CN/Cd Oranının Etkisi	150
5.13	EC üzerine Farklı Cd/CN Oranının Etkisi	151

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın anlam ve önemi

Endüstriyel üretim proseslerinden endüstri dallarına bağlı 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 artırılması 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. Bu tesislerde metaller kaplandıktan sonra durulama suyundan geçirirler, bunun sonucunda kirlenmeyi oluşturan ve buna bağlı olarak çevre kirliliğine neden olan etmenler; organik maddeler (proteinler, karbonhidratlar, yağ ve gres, sürfaktanlar, fenoller, pestisidler, klorlu bileşikler vb.), ağır metal bileşikleri (antimon, arsenik, bor, bakır, baryum, çinko, kadmiyum, kurşun, nikel, krom, kalay, kobalt, gümüş, magnezyum, molibda, kalyum vb.), siyanür gibi birçok katı, sıvı ve gaz atıkların oluşmasıyla çevre sorunları ortaya çıkmaktadır.

Türkiye’ de endüstriyel kirlenme konusunda 1974 yılına kadar bir yasal düzenleme bulunmamaktadır. 1974 yılında 1380 sayılı Su Ürünleri Kanunu çerçevesinde endüstriler için deşarj standartları getirilmiştir. 1983 tarihli Çevre Kanunu’ nda endüstriyel kirlenme kontrolü, genel kirlenme kontrolü çerçevesinde belirli esaslara bağlanmıştır. Bunların dışında belediyelerce ön arıtma standartları yürürlüğe konulmuştur. Metal kaplama durulama suları içerisinde toksik ağır metaller, zehirli madde olan siyanür (CN^-) ve çeşitli kanserojen maddeler içermektedir. Buda çevre ve insanlar için bir tehlike potansiyeli içermekte ve imha

edilmeleri sürekli artan masraflara neden olmaktadır. Metal kaplama prosesleri sonucu ortaya çıkan atık durulama suları, işletme tarafından ya deşarj standartlarına indirilerek kanalizasyona verilmeli ya da İSKİ' ye verilip deşarj limitine ulaşılmalıdır.

1.2 Çalışmanın amacı ve kapsamı

Bu çalışmada kadmiyum-siyanür metal kaplama işlemleri esnasında ortaya çıkan durulama atıksularının elektrokimyasal atıksu arıtım proseslerinden olan kesikli elektrokoagülasyon (EC) prosesi ile arıtımı incelenmiştir. Ayrıca kadmiyum-siyanür durulama banyo atıksularında bulunan kadmiyum (Cd) ve siyanür (CN) konsantrasyonları dikkate alınarak yalnızca CN ve Cd içeren atıksulardan kesikli EC prosesi ile siyanür ve kadmiyum giderimleri araştırılmıştır. EC prosesinde arıtım verimi üzerine;

- başlangıç atıksu pH değeri
- akım yoğunluğu
- işletme süresi
- kadmiyum ve siyanür konsantrasyon

etkileri incelenmiştir.

2. METAL KAPLAMA PROSES ATIKSULARI VE ARITIMI

2.1. Endüstriyel atıksular ve genel özellikleri

İleri bir medeniyetin en önemli işaretlerinden biri güvenli ve kabul edilebilir bir çevre olup, evsel ve endüstriyel proseslerden ortaya çıkan atıkların arıtılması ve geri dönüşümü ile ilgili teknolojilerin geliştirilmiş olmasıdır. Evsel ve endüstriyel proseslerden oluşan atıksular 19. yüzyılın orta ve sonlarına doğru kolera ve diğer salgın hastalıkların ortaya çıkmasına yol açtığı için birçok ülkede bu atıksuların arıtımı ve kontrolü için arıtım prosesleri geliştirilmiştir. Birçok ülkede endüstriyel ve teknolojik gelişmeye bağlı olarak yaşam koşulları iyileşmiş olup, endüstriyel proseslerdeki atıkların miktarlarının artışı neden olmuştur. Sonuçta çevre için toksik ve zararlı bileşiklerin ortaya çıkmasına yol açmıştır. Bu atıklar evsel kanalizasyon atıklarından daha fazla öneme sahiptir. Birçok arıtım sistem tasarımı endüstriyel proseslerden ortaya çıkan toksik ve zararlı bileşiklere göre yapılmaktadır. Ayrıca evsel ve endüstriyel proseslerde kullanılan suyun son zamanlarda arttığı görülmektedir. Bu durum suyun sağlandığı kaynaklara daha fazla yüklenildiğini göstermektedir. Atıksu arıtım çıkışları nehir, göl ve deniz gibi alıcı ortamlar için istenen standartlara göre ve gerekli seyreltmeler yapılmadan bırakılmaktadır. Bu durum nehirlerdeki suyun kalitesini etkileyerek su canlılarının yaşamını olumsuz etkilemekte, suyun yeniden kullanımını ekonomik ve sağlık açısından mümkün kılmamaktadır. Kuraklık dönemlerinde bu problem daha da kötüleşmektedir. Atıksu arıtım proseslerindeki teknolojik gelişmeler endüstriyel atıksu çıkışlarının kompleks oluşunun ortaya çıkardığı değişime ayak uyduramamaktadır. Arıtım proseslerinin esas yönü kimyasal, biyolojik ve ileri atıksu arıtım proseslerin kimyası, biyokimyası ve mikrobiyolojisindeki gelişmelerin dikkate alınması üzerine odaklanmalıdır. Sonuç olarak yaşamın en önemli koşulu, teknolojik ve endüstriyel gelişmeye paralel olarak ortaya çıkan atıksuların arıtılması ile ilgili teknolojilerin iyileştirilmesi ve geliştirilmesi gerekir.

2.1.1. Organik ve inorganik kirleticiler

Doğal suyun bileşiminde bulunmayan maddeler özellikle çözünmeyen atıklar bu sistemler için potansiyel bir tehlike oluşturmaktadır. Bu atıklar sistemdeki farklı yaşam formlarına direk toksik etki yapan maddeler ve mikrobiyolojik faaliyetler ile yükseltgenerek ortamdaki oksijenin tükenmesine sebep olan organik maddeleri de içerebilmektedirler. Bu atıkların arıtımı oldukça önemlidir. Endüstriyel üretim proseslerinde ısı transferi ve sirkülasyon işlemlerinde kullanılan sulardan ziyade üretim işlemlerinden kaynaklanan suların dikkate alınması gerekir. Proses üretim işlemlerinden kaynaklanan suların birçoğu kirlenmiş olduğundan bu atıksuların bir arıtım işleminden geçirilmesi gerekecektir. Farklı endüstrilerden kaynaklanan atıksuların kirlilik bileşenleri Tablo 2.1 ve Tablo 2.2’ de verilmiştir (McKay, 1995). Bu proseslerden birçok farklı kompleks kimyasal kirleticilerin yoğun bir şekilde olduğu görülmektedir.

Organik ve inorganik kirleticilerin hiçbir zaman biyolojik yaşam sistemleri üzerine etkilerinin olmayacağı tartışılmaması gerekir. Çoğu zaman kompleks davranış sergileyeceğinden dolayı endüstriyel üretimden açığa çıkan organik ve inorganik kirleticilerin etkisini doğrudan gözleyemeyebiliriz. Doğal inorganik kirleticiler çoğunlukla suda sertliğe sebep olan metal tuzlarıdır. Su dağıtım boruları ve depolarında önemli problemlere yol açarlar. Bazı metallerin nitrat ve fosfat tuzları deşarj edildikleri su kaynaklarında ötrifikasyona yol açan besi maddelerini (C, N ve P) içermektedir. Su ekosistemleri pH değişikliklerine oldukça duyarlı olup asit veya alkali bileşiklerin girişi ekolojik döngüyü sekteye uğratmaktadır. Sonuç olarak sudaki yaşam değişikliğin derecesine bağlı olarak bir değişim gösterecek veya yok olacaktır.

Tablo 2.1 Bazı endüstrilerdeki BOI ve KOI değerleri

Kaynak	BOI (mg/L)	KOI (mg/L)
Viskos prosesler	-	3.500
Süt işleme prosesleri	800	1.400
Meyve suyu üretimi	540	-
Kimyasal madde üretim	15.000	8.000
Kok üretimi	-	2.700

Tablo 2.2 Bazı endüstrilerdeki kirlетici türleri

Parametre	Otomobil	Meşrubat üretimi	Konserve üretimi	Gübre üretimi	İnorganik kimyasallar üretimi	Organik kimyasallar üretimi	Hayvan kesimhane işlemleri	Metal işleme	Plastik üretimi	Kağıt üretimi	Petrol rafinasyonu	Çelik üretimi	Tekstil üretimi	Süt üretimi
BOI ₅	X	X	X	-	X	X	X	-	X	X	X	-	X	X
KOI	X	-	X	X	X	X	-	X	X	X	X	-	X	X
TOK	-	-	X	-	-	X	-	-	-	X	X	-	-	X
pH	-	X	X	X	X	X	X	-	X	X	X	X	X	X
TK	X	-	-	-	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-
AKM	X	X	X	X	X	X	X	-	-	-	-	X	X	X
TSK	-	X	X	X	X	X	X	-	X	X	X	-	X	-
TÇK	-	X	X	X	X	X	X	-	X	X	X	-	X	-
UAKM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	X	-	-	-
Yağ-gres	X	X	-	X	-	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Ağır metaller(genel)	-	-	-	-	X	-	X	X	X	-	-	-	X	-
Krom (Cr)	X	-	-	X	X	-	-	-	-	-	X	X	X	-
Bakır (Cu)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	X	-	-	-
Nikel (Ni)	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Demir (Fe)	X	-	-	X	X	-	-	-	X	-	X	X	-	-
Çinko (Zn)	X	-	-	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Arsenik (As)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Civa (Hg)	-	-	-	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Kurşun (Pb)	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Kalay (Sn)	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	X	-	-
Kadmiyum (Cd)	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Kalsiyum (Ca)	-	-	-	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Florür (F-)	-	-	-	X	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Klorür (Cl-)	X	X	X	X	X	X	-	-	-	-	X	X	-	X
Sülfat (SO ₄ ²⁻)	X	-	-	X	-	-	-	-	X	-	X	X	-	-
Amonyum (NH ₄ ⁺)	X	-	-	X	-	X	X	-	X	X	X	X	-	-
Sodyum (Na)	-	-	-	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Silikatlar	-	-	-	-	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sülfat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	X	-	-	-	-
Nitratlar	X	-	-	X	-	X	-	-	X	X	X	-	-	X
Fosfor	-	-	X	X	X	X	X	-	X	X	X	-	X	-
Organik azot	-	-	-	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Renk	-	X	X	-	-	-	X	-	-	X	X	-	-	-
Toplam coliform	-	X	-	-	-	-	X	-	-	X	-	-	X	X
Fecal coliform	-	X	-	-	-	-	-	-	X	-	-	-	-	-
Toksik maddeler	-	X	-	-	-	-	X	-	X	X	X	-	X	X
Sıcaklık	-	X	X	X	X	-	-	-	-	X	X	X	X	X
Bulanıklık	-	X	-	-	-	-	X	-	-	X	X	-	-	X
Köpük	-	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenoller	X	-	-	-	X	X	-	-	-	-	X	X	X	-

*BOI₅: 5 günlük biyolojik oksijen ihtiyacı; KOI: Kimyasal oksijen ihtiyacı; TOK: Toplam organik karbon; TK: Toplam katı; AKM: Askıda katı madde; TSK: Toplam süspanse katı; TÇK: Toplam çözünmüş katı; UAKM: Uçucu askıda katı madde

Güç santralleri deşarj edildikleri ortamda termal su kirliliğı olarak adlandırılan bir probleme yol açarlar. Bundan dolayı, soğuk sularda sıcak sulardan daha fazla çözünmüş oksijen olduğundan, balıklar nehirlerin derinliklerine veya termal kirliliğın etkilemediğı bölgelere doğru göç edeceklerdir. Hidroelektrik santralleri ana çıkış suyu özellikle önemli bir problemdir. Sıcak su bir ırmakta oksijen kaybını hızlandıracaktır. Bu kayıp ırmağın ölümü anlamına gelmektedir. Askıdaki katılar silt problemine sebep olur. Katılar balıkların yumurtlama

bölgelerini örtecekler, bu yüzden de balık nüfusu azalacaktır. Askıda katılar fotosenteze müdahale eder ve su altındaki ışık şiddetini azaltır. Radyoaktif atıklar problemin farklı bir çeşididir. Aynı zamanda nehir ortamında açıkça görülebilir bir değişiklik yapmaksızın su ortamına direkt olarak etki edecektir. Balıklar radyoaktif izotopları bünyelerinde biriktirirler. Bünyelerinde radyoaktif kirleticiler birikmiş olan balıklar insanlar tarafından tüketilmektedir. Farklı anyonik ve katyonik bileşenlerin bulunduğu endüstriyel atıklarda ki inorganik kirleticiler için bir çok örnek Tablo 2.2’ de gösterilmiştir (McKay, 1995). Tablo 2.3’ de gıda endüstrisinden, Tablo 2.4’ de kimya endüstrisinden ve Tablo 2.5’ de malzeme endüstrisinden kaynaklanan başlıca kirleticiler gösterilmektedir.

Tablo 2.3 Gıda endüstrisinden kaynaklanan başlıca kirleticiler

Endüstri	Kirleticilerin kaynağı	Bileşimi ve özellikleri
Süt üretimi	Süt işleme, tereyağı ve ayran hazırlama	Çözünmüş organik maddeler: protein, yağ, laktoz
Konserve üretimi	Meyve ve sebzelerin hazırlanması	Kolloidal çözünmüş organik madde ve katılar
Et ve tavuk kesimhane	Kesme, parçalama ve tüy yolma işlemleri	Çözünmüş organikler, kan, proteinler, yağlar, tüyler
Şeker üretimi	Meyve konsantre işlemleri	Çözünmüş protein ve şekerler
Maya üretimi	Maya filtrasyonu	Katı organik maddeler
Turşu üretimi	Kireçli sular, tohumlar ve turşu suları	Kolloidal katılar, çözünmüş organikler, değişken pH
Kahve üretimi	Öğütme ve çekirdeklerin fermentasyonu	Kolloidal katılar
Balık işleme	İşleme ve yıkama suları	Organik katılar, renk
Pirinç işleme	Islatma, pişirme ve külleme işlemleri	Koloidal ve çözünmüş karbonhidratlar
Alkolsüz içki üretimi	Temizleme, yıkama ve fiçilama işlemleri	Kolloidal ve çözünmüş karbonhidratlar

Tablo 2.4 Kimya Endüstrisinden kaynaklanan başlıca kirleticiler

Endüstri	Kirleticilerin kaynağı	Bileşimi ve özellikleri
Deterjan üretimi	Temizlikte kullanılan surfaktanlar	Yüzey aktif maddeler (surfaktanlar), fosfatlar
Asit üretimi	Yıkama suları ve asitik atıklar	Düşük pH
Nişasta üretimi	Evaporasyon ve yıkama	Nişasta bileşikler, yüksek BOI ve KOI
Patlayıcı üretimi	TNT ve fişek üretim atıksuları	TNT, organik asitler, alkol, asit, yağ ve sabunlar
Pestisit üretimi	Yıkama ve temizleme	Organikler, benzen ve çok zehirli asitler
Fosfat üretimi	Yıkama ve kondansör atıkları	Kolloidal katılar, fosfatlar, silika, florür, killer, yağlar ve düşük pH

Tablo 2.5 Malzeme endüstrisinden kaynaklanan başlıca kirleticiler

Endüstri	Kirleticilerin kaynağı	Bileşimi ve özellikleri
Kağıt üretimi	Kağıt hamurunun işlenmesi ve üretimi	Yüksek katı, fenoller, yüksek KOI ve BOI
Fotoğrafçılık	Tükenmiş yıkama ve işleme maddeleri	Alkali organik ve inorganik indirgeyici maddeler
Çelik üretimi	Koklaşma ve ergitme proses atıkları	Amonyak, siyanürler, fenoller ve yüksek KOI
Metal kaplama	Yüzey temizleme ve kaplama	Ağır metaller, asit ve bazlar, siyanürler
Demir dökümhane	Farklı deşarjlar	Kum, kil, kömür atıkları
Yağ üretimi	Tohum kırma ve rafinasyon	NaCl, sülfür, fenoller, yağlar
Lastik üretimi	Yıkama, yabancı maddelerin ekstraksiyonu	Kolloidal katılar, klorür, renk, değişken pH
Cam üretimi	Parlatma ve temizleme	Koloidal katılar, HF ve H ₂ SiF ₆ asitler

Tablo 2.6’ da içme sularında izin verilen ağır metal içeren endüstriyel atıksuların kanalizasyon sistemlerine deşarj edilebilmeleri ile ilgili çeşitli ülkelerdeki maksimum ağır metal konsantrasyonları farklı ülkelerdeki standartlar gösterilmiştir.

Tablo 2.6 İçme sularında izin verilen ağır metal konsantrasyonları

Kirletici türü	EPA(1)	EC/WHO(1)	Kanada1	ISKİ(2)	SKKY(3)
Arsenik (mg/L)	0.05	0.05	0.05	3	3
Baryum (mg/L)	0.002	0.1	0.001	-	-
Toplam Kadmiyum (mg/L)	0.01	0.005	0.005	2	0,1
Toplam Krom (mg/L)	0.05	0.05	-	5	1
Kurşun (mg/L)	0.05	0.05	0.05	3	1
Toplam kobalt (mg/L)	0.8	-	-	-	-
Toplam civa (mg/L)	0.002	0.001	0.001	0,2	0.02
Toplam bakır (mg/L)	-	0.1	<1	2	1
Toplam nikel (mg/L)	-	0.05	-	5	2
Siyanür (mg/L)	0.2	0.1	0.2	10	0,1

(1) Valsaraj, (2000)

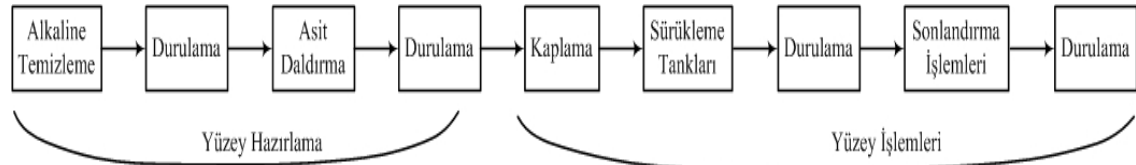
(2) İSKİ kanalizasyon deşarj standardı (İSKİ, 2007)

(3) SKKY Tablo 15.2 metal sanayi işleme (genelde metal hazırlama ve işleme) (SKKY, 2008)

2.2. 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 kullanırlar. 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 kullanımın sınırlandırılmasına neden olmuştur. Metal endüstrisinde kullanılan birçok kimyasallar özellikle çözücüler aşamalı olarak kullanımından kaldırılmış ve çeşitli kirlilik önleme metotları ve teknolojileri kullanmaya başlanmıştır. Metal kaplama ve diğer ilgili üretim endüstrilerinde kullanılan işlemlere göre daha farklı prosesler uygulanmakta,

fakat bu işlemlerin esas itibariyle özellikleri aynıdır. Farklı metal kaplama işletmesinden sağlanan bilgilere göre metal kaplama proseslerinde kullanılan genel proses adımları Şekil 2.1’ de ve proses işlemleri ise Tablo 2.7’ de gösterilmiştir (Wang *et al.*, 1992).



Şekil 2.1 Metal kaplama proses adımları

Tablo 2.7 Metal kaplama işlemleri

Elektrokaplama	Termal kesme	Sıcak daldırma kaplama
Elektriksiz kaplama	Kaynaklama	Püskürtme
Anodik metal işleme	Sert Lehimleme	Buhar kaplama
Konversiyon kaplama	Lehimleme	Termal enfüzyon
Kimyasal frezeleme	Alev spreyleme	Tuz banyo çöktürme işlemleri
Temizleme	Kum parlatma	Sıcak buhara daldırmayla Çözme
Talaşlı İmalat	Diğer zımparalama jet talaşlı imalatları	Boya soyama
Toz haline getirme ve öğütme	Elektrikseldeşarj talaşlı imalatı	Boyama
Parlatma	Elektrokimyasal kaplama	Elektrostatik boyama
Daldırma işlemi	Elektron elektron ışınyla imalat	Elektroboyama
Cilalama	Lazer ışınyla imalat	Vakumla metal kaplama
Sıkıştırma deformasyonu	Plazma kaynak işlemleri	Birleştirme
Basınç deformasyonu	Ultrasonik metal işlemleri	Kalibrasyon
Kırpma	Sinterleme	Test etme
Isıl işlem	Astarlama	Mekanik kaplama

2.2.1. Metal kaplama işlemlerin tanımlanması

Elektrokaplama: Elektrokaplama, elektrik akımı uygulayarak (elektroliz) bir metal yüzeyi üzerine diğer bir metali kaplama olarak tanımlanır. Elektrokaplama banyoları kaplanacak metal üzerinde metalik duruma indirgenen metal iyonları içerir. Kaplanacak olan metal katot olarak kullanılır. Anot ise, çoğunlukla banyo çözeltisi içerisinde çözündürülerek kullanılacak metal yüzeyinde birikmektedir. Eğer inert metal bir anot kullanılırsa banyo çözeltisi içerisinde kaplama ile kaybedilen metalin tuzu tekrardan eklenir.

Tablo 2.8 Yaygın olan kaplama banyoları ve bileşenleri

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

Elektrot kaplama banyoları metal tuzları, kompleksleştirici kimyasallar, pH tamponları, bunu yanı sıra organik ve organometalik katkı maddeleri içerir. Elektrot kaplama banyolarında yaygın olarak kullanılan ana bileşenler Tablo 2.8’ de verilmiştir (Wang *et al.*, 1992). Çok çeşitli metaller veya alaşımlar kaplamada kullanılır. En yaygın olarak kullanılanlar ise kadmiyum, bakır, krom, nikel, çinko ve değerli metallerdir.

Elektrijsiz kaplama: Elektrijsiz kaplama elektrik akımı kullanılmadan yapılan kaplama işlemidir. Elektrijsiz kaplama, otokatalitik ve daldırma kaplama olarak yapılabilir. Otokatalitik kaplama, indirgen kimyasal maddeler kullanılarak çözeltideki metal iyonlarının kaplanacak madde üzerine metalik duruma geçirilerek kaplama yöntemidir. Bu işlem kaplanacak yüzeyin katalitik işlemiyle başlar.

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

Daldırma kaplamada elektrik akımı kullanılmadan yapılan bir kaplama çeşididir. Fakat bu durumda indirgenen kimyasallar 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 metallen) metal üzerine kaplanır. Çözelti içerisindeki metal daha yüksek elektrot potansiyeline sahiptir veya daha indirgenmeye eğilimi vardır. Batırma kaplama banyoları kompleks yapıcı ve alkali kimyasal maddeler içerir. Alüminyum ve çelik üzerine bakır kaplama durumunda olduğu gibi bazen alkali olmayan ısıtılmış banyolarda kullanılır. Genel olarak kullanılan kompleks maddeler laktik, glukolik, malik asit tuzları, amonyak ve siyanürdür. Sülfürik (H_2SO_4) ve hidroflorik (HF) asitler alkali olmayan uygulamalar da kullanılır. Alüminyum bakır alaşımları çinko ve çelik daldırma ile kaplanır. Kaplama için kullanılan kadmiyum (Cd), bakır (Cu), nikel (Ni), kalay (Sn), çinko (Zn) ve değerli metallerdir.

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

Kimyasal öğütme ve aşındırma: Kimyasal öğütme metal parçalara şekil verme ve metal parçaları sonraki işlemler için uygun hale getirmede kullanılır. Yüksek konsantrasyonlu sodyum hidroksit çözeltisi kimyasal öğütmede kullanılır. Kimyasal aşındırma ise metal yüzeylerinden PCB da az miktar metalin kaldırılması veya bir

yüzey üzerinde desen oluşturulması işlemidir. Demir klorür, amonyum persulfat, bakır klorür, sodyum persulfat ve kromik asit gibi yüksek asit çözeltileri bu işlem için kullanılabilir.

Temizleme: Metal kaplama işlemleri için çok önemli aşama olup, metal yüzeylerindeki kir ve yağların giderilmesi işlemidir. Yağ ve kir organik veya inorganik yapıda olabilir. Organik maddeler bitkisel veya hayvansal kaynaklı sabunlaşabilen yağlar, mineral yağlar, balmumu ve inhibitör gibi diğer organik kirillikleri kapsar. Metal oksitler parlatma, aşındırma, yüksek ısıda ergitmek işlem kalıntıları ve toz döküntüler ise inorganik maddeler örnek teşkil eder. Temizleme işlemi büyük miktarda su harcar ve değişik kimyasal kullanımını gerektirir. Elektrokaplama ve elektriksiz kaplama yüksek derecede temizlik gerektirir iken bazı işlemler ise bu derece temizlik istemeyebilir. Öte yandan temizlenen materyalin fiziksel özellikleri ve yapısı temizleme işlemi için önemlidir. Bu kadar farklı gereksinimler sonucunda çeşitli temizleme işlemleri geliştirilmiştir. Temizleme işleme; organik çözücü 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 temizlenmemenin üç yaygın kullanımı mekanik sarsma ile daldırma (ajitasyon), ultrasonik sarsma ile daldırma ve sprey yıkama olarak kendisi gösterir. Ultrasonik temizleme çok etkili yöntemdir. Bu metod yüksek frekanslı ses dalgaları kullanılarak yüksek basınç ve sıcaklık oluşturarak kirleri gevşetip giderir.

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

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

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

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

Isı ile kesme, kaynaklama, pirinçe benzer hale getirme, lehimleme: Termal kesme oksiasetilen, oksijen veya elektrik ark aleti kullanılarak gerçekleştirilir. Durulama işleme kesme işlemini takip edebilir. Kaynaklama, pirinçe 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 hemde 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, ısılatma kimyasalları, deterjanlar, emülsifierler, köpük sabunları, alkol aminleri veya çözeltiler içerebilir. Klorlanmış çözeltiler aseton gibi polar çözeltiler, metil etil keton, benzen ve toluen yaygın olarak kullanılanlardır. Durulama aşaması bu işlemten sonra gelir.

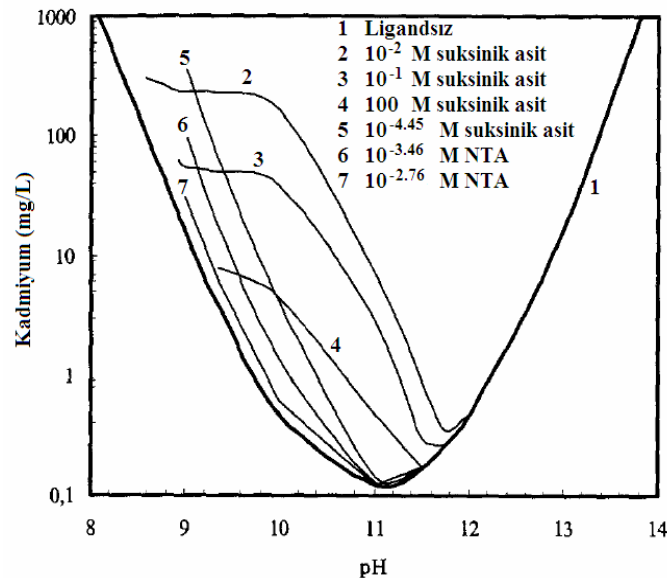
Boyama, elektrolitik boyama ve elektrostatik boyama: Boya, vernik ve plastik gibi organik madde ile kaplama işlemidir. En çok kullanılan boyama sprey boyamadır. Elektrostatik boyama elektrik yüklü boya parçacıklarının karşıt yüklü yüzey üzerine

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

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

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

Modifiye edilmiş hidroksit çöktürmesi, kompleksleşmiş kimyasal maddeler daha çok bağlanmak isteyebilecekleri kimyasalların eklenmesi ile serbest kalan metal iyonların çökmesi üzerine kurulmuştur.



Şekil 2.2 Kadmiyum-suksinik asit-NTA ve pH ilişkisi (Wang, *et al.* 1992)

Genellikle eklenen kompleksleştirici kimyasal maddelerin kimyasal eğilimi çöktürülecek metalleri kimyasal eğilimi seviyesindedir (Tablo 2.9). Eklenen metalin

kompleksleşmesi genellikle çözeltide bulunan metalden yüksek değildir. Dolayısıyla eklenen metal normal pH değerlerinde hidroksit çöktürmesi mümkün değildir. Fakat pH' ın artması dengeyi eklenen metal yönünde değiştirir ve mevcut metalin serbest kalarak çökmesini sağlar. Bu mekanizma eklenen metalin ligand-paylaşım etkisi şeklinde açıklanabilir. Ligand-paylaşım' ın kalsiyum ile yapıldığı mekanizma Şekil 2.2' de gösterilmiştir. Şekil 2.2' de suksinit asitin pH 9.0' da kadmiyum konsantrasyonunu arttırdığı gözükmemektedir. Kalsiyumun ligand-paylaşım etkisi bu pH' da etkin görünmemektedir. Fakat pH değerinin 11' e çıkması suksinit asitin tamamıyla kalsiyumla bağlanmasını sağlar ve dolayısıyla kadmiyumun kompleksleştirici ajan olmadığındaki çözünürlüğüne getirir.

Tablo 2.9 Kompleksleştirici kimyasal maddeler (Wang *et al.*, 1992)

Amonyak	O-fenantrolin
Amonyum klorür	Oksin, 8-Hydroxyquinoline (Q)
Amonyum hidroksit	Oksinsülfonik asit
Amonyum biflorür	Fitosiyenin
Asetilaseton	Potasyum etil xanthate
Sitrik asit	Fosforik asit
Kromotropik asit	Polietilenimine (PEI)
Siyanür	Polimethacrilolaseton
DTPA	Poly (p-vinylbenzyliminodiasetik asid)
Dipridil	Rochelle tuzları
Disulfofpyrocatechol	Sodyum tripolifosfat
Dimethiglioksim	Suksinik asit
Disalisilaldehit 1,2-propilendiimine	Sulfosalisilik asit (SSA)
Dimercaptopropanol (BAL)	Salisilaldehit
Etilendiamintetraasetikasit (EDTA)	Salisilaldoksim
Etilenbis (hidroksifenilglisin) (EHPG)	Sodyum hidroksiasetat
Etilendiamin	Sodyum sitrat
Etilendiamintetra (metilenfosforikasit) (EDTPO)	Sodyum florit
Gliserik asit	Sodyum malat
Glyolic acid	Sodyum amino asetat
Hidroksietilendiamintriacetik asid(HEDTA)	Tartarik asit
Hidroksietilendifosforik asit (HEDP)	Trisodyum fosfat
HEDDA	Trifluoroasetilaseton
Laktik asit	Thenoyltrifluoroaseton (TTA)
Malik asit	Triaminotrietilamine
Monosodyum	Tetrafenilporfin
Fosfat	Toluen dithiol
Nitrilotriasetik asit (NTA)	Thioglikolik asid
N-Dihidroksietilen fosfonik asit (NTPO, ATMP)	Thiourea

2.3. Atıksulardan kadmiyum giderim prosesleri

Kadmiyum metali parlak, gümüşe benzer. Kadmiyum yaygın bir şekilde elektrolitik yöntemler ile kaplanarak çeliğin korozyona karşı korunmasını sağlamak amacıyla kullanılmaktadır (Tablo 2.10). Kadmiyumun demire karşı anodik özellik

göstermesi nedeni ile kadmiyum kaplama çizilse, kazınsa bile altındaki demir esaslı malzemeyi korumaya devam eder. Kadmiyum ile kapların içerisine asitli bir gıda konulduğunda oluşan kadmiyum tuzları yenildiğinde akut zehirlenme oluşur. Bu nedenle hiçbir şekilde gıda kaplarında kadmiyum kullanılmamalıdır (Evcin, 2006).

Kadmiyumun toksitesi çok yüksektir ve son derece zehirli bir maddedir. Vücutta zamanla birikerek tehlike oluşturmaktadır. Fakat tam olarak doğrulanmasa da çok az miktarda kadmiyumunu varlığı faydalı olduğu ileri sürülmüştür. Vücuda giren kadmiyumun atılması çok uzun zaman alır. İnsan vücudunda bulunan kadmiyumun yarılanma ömrü 10-30 yıl arasındadır. kadmiyumum eklemelerde sebep olduğu zararların yanı sıra prostat kanseri gibi kanserlere sebebiyet verebilirler. Yüzey sularında izin verilen Cd oranları ülkeden ülkeye değişmektedir (Dojlido and Best, 1993).

Tablo 2.10 Kadmiyum-siyanür kaplama banyo bileşimi ve işletme şartları

Banyo Bileşeni	Konsantrasyon (g/L)	İşletme şartları
Kadmiyumoksit	23-42	Banyo sıcaklığı 20-35 °C
Sodyum siyanür	75-164	Akım yoğunluğu (A/dm ²): 0.5-5
Sodyum hidroksit	15-26	Anot : Kadmiyum ve çelik
Sodyum karbonat	30-75	Voltaj : 6-12 V

Metallurjik alaşımlama, seramiklerin ve inorganik pigmentlerin üretimi, elektrolitik kaplama, tekstil boyama, maden drenaj ve bazı fotoğrafik atıklardır kadmiyumlu atıksuların kaynaklarıdır (McKee, 1963; Santaniello, 1971). Endüstriyel kadmiyumun % 90' ı, elektrokaplama, pigmentler, plastik stabilizerler, alaşımlar ve bataryalarda kullanılır. Geriye kalan % 10' luk kısım ise televizyon tüp fosforları, kauçuk-kürleme ajanları, nükleer reaktör korumaları ve çubuklarında kullanılmaktadır (Patterson, 1985).

Kadmiyum; kaplama, demir dışı (nonferrous) metallerin dökümü ve saflaştırılması ve asit maden drenajı atıksularında yüksek konsantrasyonda bulunur (Tablo 2.11). Kadmiyum kaplama, metal üzerinde korozyonu önleyici bir katman oluşmasını sağlar (yaygın olarak demir veya çelik). İnce taneli birikinti oluşturma ve iyi yapışma özelliklerine sahip olduğundan dolayı elektrokaplama banyo çözeltisi olarak kadmiyum-siyanür sık kullanılır. Tipik bir kadmiyum siyanür banyosu 26 g/L

kadmiyum içerir (Tablo 2.10). Siyanür konsantrasyonu da kadmiyumun nerdeyse 4 katıdır (Patterson, 1985). Kadmiyum kaplama atığının oluşmasının ana kaynağı durulama suyu içine sürüklenerek gelen kaplama banyo sularıdır. Kadmiyum banyonlarının deşarj edilmesi uygun değildir (Patterson, 1985).

Tablo 2.11 Endüstriyel atıksulardaki Cd konsantrasyonları

Prosesler	Cd ²⁺ (mg/L)	Kaynak
Kaplama durulama suları		
Otomobil ısı kontrol üretimi	14- 22	Gard <i>et al.</i> , 1951
Otomotik varil Zn ve Cd tesisi	10- 15	Lowe, 1970
Karıştırmalı kaplama manual Cd	0.9	Yost <i>et al.</i> , 1977
Karıştırmalı varil ve rack	7-12	Lowe <i>et al.</i> , 1970
Büyük kurumlar	15 ort. Max. 50	Pinkerton, 1962
Sürüklenme banyoları	48	Nemerow, 1963
	158	Kennedy, 1978
	0.1-6.0	Miner <i>et al.</i> , 1980
	0.4	Robinson and Sum, 1980
	58	Robinson and Sum, 1980
Büyük iş merkezi devreden durulama	3.1	Patterson, 1985
	1000-3330	Miner <i>et al.</i> , 1980
Metal bitirme tesisi	2-8	McDonald <i>et al.</i> , 1977
Parlak batırma ve pasivasyon kaplama banyoları	2000-5000	Lowe, 1970
Demirsiz metallerin üretimi		
Bakır saflaştırma	0.09-1.08	Patterson, 1985
Kurşun ergitme ve saflaştırma	0.08-1.20	Patterson, 1985
Kurşun ergitme ve saflaştırma	0.02-33.0	Patterson, 1985
Bakır ve kurşun maden eritme	15	Robinson and Sum, 1980
Demir ve çelik üretimi	0.00-80	Patterson, 1985
Demir dökümhane atıksuyu	0.16- 0.95	Osantowski <i>et al.</i> , 1984
Demir dökümhane atıksuyu	0.00-0.74	Patterson, 1985
Boya ve mürekkep oluşumu	0.00-0.81	Patterson, 1985
Lastik işleme	0.00-0.72	Patterson, 1985
Porselen minelemesi	0.00-9.60	Patterson, 1985
Asit kurşun maden drenajı	1000	Patterson, 1985
Asit maden drenajı	400-1000	Larsen <i>et al.</i> , 1973
Kömür temizleme asit sızıntısı	0.21	Wangen <i>et al.</i> , 1982

İnorganik pigment endüstri tesislerinden günde 2- 120 g kadmiyum deşarj edilir. Buda günde ortalama 8 g/gün demektir. Temel olarak üretilen pigmentler, kadmiyum selenit ve kadmiyum sülfittir. Belediye yakma işlemi sonucu oluşan yıkama suyunda kadmiyum konsantrasyonu 15 mg/L' dir (Iammartino, 1975).

2.3.1. Atıksulardan kadmiyum arıtım metotları

Günümüzde kullanılan kadmiyum atıksu arıtma metotları temelde metal işleme endüstrilerinde ve kaplamada kullanılan ağır metal arıtım metotlarıdır.

Atıksulardan toksik ağır metallerin giderimi için birçok metot vardır. Kimyasal çöktürme, filtrasyon, çözücü ekstraksiyonu, elektrokimyasal teknikler, iyon değiştirme ve adsorpsiyon yaygın olarak kullanılır (Montanher, *et al.*, 2005; Pérez-Marín, *et al.*, 2007).

Tablo 2.12 Atıksulardan kadmiyum giderim teknolojileri

Metod	Arıtım pH	Başlangıç Cd (mg/L)	Çıkış Cd (mg/L)	Giderim verimi (%)	Kaynak
Hidroksit çöktürme	8.0	-	1.0	-	Jenkins <i>et al.</i> , 1964
	10.0	-	0.01	-	Jenkins <i>et al.</i> , 1964
	9.0	-	0.54	-	Hansen <i>et al.</i> , 1959
	9.3-10.6	4.0	0.2	95	Yost <i>et al.</i> , 1977
	-	5.2	0.4	92	Yost <i>et al.</i> , 1977
	9.4-10.2	1.2	0.7	45	Yost <i>et al.</i> , 1977
Hidroksit çöktürme ve filtrasyon	10.0	0.34	0.054	84.1	Osantowski <i>et al.</i> , 1984
	10.0	0.34	0.033	90.3	Osantowski <i>et al.</i> , 1984
Hidroksit çöktürme ve filtrasyon	11.0	-	0.00075	-	Culp <i>et al.</i> , 1974
	11.0	-	0.00070	-	Culp <i>et al.</i> , 1974
Hidroksit çökme ve filtrasyon	11.5	-	0.014	-	Maruyama <i>et al.</i> , 1975
Demir hidroksitle karşılıklı çöktürme	6.0	-	0.050	-	Maruyama <i>et al.</i> , 1975
	10.0	-	0.044	-	Maruyama <i>et al.</i> , 1975
Alumle karşılıklı çöktürme	6.4	0.7	0.39	45	Hannah <i>et al.</i> , 1977
Sülfid çöktürmesi	6.5	440-1000	0.008	99+	Larsen <i>et al.</i> , 1973
	9.2	2200	1.2	99+	Laughlin <i>et al.</i> , 1982
Ters ozmos	11.5	-	-	78-99+	Donnelly <i>et al.</i> , 1974
Donma konsantrasyon	-	100	0.4	99.6	Campbell <i>et al.</i> , 1972

Ortak kullanılan bu metotlar sülfid veya hidroksit olarak çökmeyi ve iyon değiştirmeyi içerir. Metotlar arasında karbonat çöktürme de bulunur. Kadmiyum arıtım, literatürde çok sık belirtilmemiş olmasına rağmen bakır, gümüş, nikel atıkları için kullanılan elektrolitik ve buharlaştırma geri kazanım yöntemleri konsantre Cd atıkları için kullanılabilir. Kadmiyum arıtım prosesleri için çıkış değerleri Tablo 2.12’ de verilmiştir. Demir dışı metal üretiminden kaynaklanan atıksuların kireç çöktürme arıtımı bilgileri de Tablo 2.13’ de verilmiştir (Patterson, 1985).

Tablo 2.13 Fe dışı metallerin üretimi atıksularından kireç arıtımı ile Cd çöktürme

Arıtım pH	Cd konsantrasyonu (mg/L)	
	Giriş	Çıkış
7.1	-	0.06
8.2	0.38	0.02
9.5	-	0.70
9.3-10.5	-	0.03-0.7
10.5	-	0.01-0.3
11.8	33	0.03

2.3.1.1. Kimyasal çöktürme ile kadmiyum giderimi

Kadmiyum, alkali pH’ da çözünmeyen oldukça stabil çökelti oluşturur. pH 8.0’ de kadmiyum hidroksit ($\text{Cd}(\text{OH})_2$), yaklaşık olarak 1 mg/L Cd^{2+} iyonu çözelti içine bırakır (Jenkins *et al.*, 1964). Etkili kadmiyum hidroksit çökeltisi pH 10’ dan büyük pH’ larda oluşur (Tablo 2.14).

Tablo 2.14. Laboratuvar ölçeğinde Cd^{2+} kireçle çöktürülmesi (Patterson, 1985)

Arıtım pH	Cd konsantrasyonu (mg/L) ^a
5.8	94.0 ^b
8.2	51.0
9.0	6.3
10.4	0.15
10.8	<0.05
11.4	<0.05

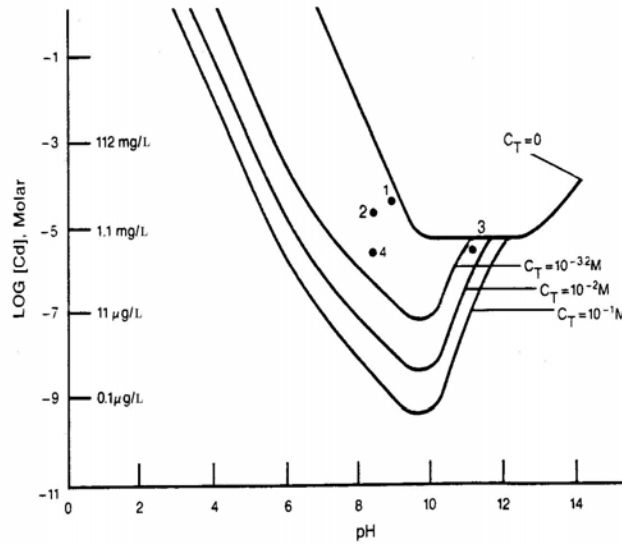
^a kararlı süzüntü konsantrasyonu

^b ilk kadmiyum konsantrasyonu

Teorik olarak $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ’ in çözünürlüğü dikkate alındığında pH 10.0’ nun üstünde yapılan arıtmalar düşük sonuçlar vermiştir (Patterson, 1985). Düşük pH’ larda kadmiyum-çöktürmesi yapan tesisler, çıkış kadmiyum konsantrasyonu 0.15 mg/L’ nin altına düşünceye kadar arıtım yapmaktadır (Illinois *et al.*, 1976). Son yapılan çalışmalar, yüksek miktarda karbonat içeren veya destekleyici karbonat eklenen atıksulardaki kadmiyum, karbonat tuzu şeklinde çöktürülmesini tercih edilebileceğini göstermiştir. Çöktürülen bu tuz, kadmiyum hidroksitten daha az çözünür. Şekil 2.3’ de teorik olarak çözünme eğrilerinin de gösterdiği gibi az karbonat (C_T) miktarı dahi kadmiyum çözünebilirliğini büyük oranda azaltabilir. Karbonat etkisi, karbonat konsantrasyonuna bağlı olarak pH 11-12 aralığı altındaki pH’ larda gözlenmektedir.

Yukarda belirtilen çözünme etkisi, Cd-siyanür kaplama banyo durulama suları üzerinde yapılan testlerle doğrulandı (Minear *et al.*, 1980). Cd-siyanür kaplamasından gelen durulama suyu arıtımı üzerine karbonat ilavesi ve pH’ ın etkisi üzerinde 4 farklı deney yapıldı ve sonuçları Tablo 2.15 ’de (Şekil 2.3) verilmiştir. Karbonat ilavesiyle siyanür yeterli miktarda arıtılırsa nötral pH ’da Cd arıtım veriminde büyük artış olur. Düşük karbonat miktarında ve yüksek arıtım pH değerlerinde, karbonatı çöktürme ile iyi sonuçlar elde edilememiştir. Çöktürme, durultma ve filtrasyon aşamalarını içeren paralel 2 arıtım sonucu yayınlanmıştır

(Osantowski *et al.* 1984). Birinci arıtım yalnızca kireçle, ikinci arıtım ise kireç ve yaklaşık olarak 200 mg/L sodyum karbonatla ile pH 10.0 'da yapılan arıtmalar ile 33-34 $\mu\text{g/L}$ çıkış kadmiyum elde edilmiştir.



Şekil 2.3 Karbonat konsantrasyonunun kadmiyum çözünürlüğüne etkisi

Tablo 2.15 Cd kaplama atıksuların arıtımı üzerine karbonat ilave etkisi

Deney no	İlave edilen inorganik karbon ^a (mg/L)	pH		Cd ^b (mg/L)	
		Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış
1	0	11.6	8.9	2100	6.1
2	457	11.8	8.3	1080	3.0
3	684	11.6	11.2	840	0.42
4	1142	11.3	8.3	850	0.37

^a İşlenmiş ham atıksuyun inorganik karbon ortalaması 1379 mg/L

^b çözünebilen konsantrasyonlar

Cd-CN kaplama durulama suları, yüksek pH' da atmosferik CO₂' in çözünmesinden dolayı fazla miktarda karbonat içerir. Farklı endüstrilerde, başlangıçta asidik olan atıksularda kadmiyum karbonat (CdCO₃) çökmesinin olması için yardımcı inorganik karbon (mesela, soda külü ve bikarbonat) eklenmesi gerekebilir. Oluşan karbonat çökeltisinin kristal yapısından dolayı gelişmiş çözünebilirlik, azaltılmış çamur miktarı ve daha az su içeren çamur miktarı gibi avantajlar elde edilir. Şekil 2.3' deki grafikte görüldüğü gibi karbonat varlığındaki arıtımın diğer bir avantajı da nötral pH' da etkili olmasıdır.

pH 8.5' de demir hidroksitle birlikte yapılan çöktürmeyle kadmiyum giderimi artar (Anderson, 1971; Weiner, 1967). Bunun yanında kadmiyum

gideriminde, alüminyum hidroksit, nikel ve çinko ile beraber yapılan çöktürmelerde etkili sonuçlar vermektedir (Culp *et al.*, 1974). Demir hidroksitle beraber yapılan çöktürmelerde gideriminin arttığı kanıtlanmıştır (Maruyama *et al.*, 1975). Belediye atıksularındaki metallerin giderimi için pilot çalışmalarda üç arıtım tekniği incelenmiştir. Bunlar, pH 6.0' da FeSO_4 (45 mg/L Fe), pH' 10.0' da düşük kireç (260 mg/L) ve FeSO_4 , pH 11.5' de yüksek kireç (600 mg/L) ilavesiyle yapılmaktadır. Floklasyon ve çöktürmeden sonra aktif karbon kolonlarından geçirilmeden önce karışık ortam filtrasyonu yapılır. Yalnızca demir ilavesiyle 0.05 mg/L Cd çıkış değeri sağlanmıştır. Düşük kireç ile 0.044 mg/L ve yüksek kireç ile ise 0.014 mg/L Cd çıkışı elde edilmiştir. Böylece pH 6.0' daki demir çöktürmesi pH 10.0' da demir ve kireç ile arıtımındakine neredeyse eşit sonuçlar vermiştir. Bundan sonraki çalışmada 0.7 mg/L Cd miktarı kullanılarak pH 6.4' de 220 mg/L alum koagülan ön arıtımı işleminde çökmeden sonra % 43' lük arıtım, filtrasyondan sonra % 45 ve olgunlaşmış karbondan sonra toplamda % 98.1 arıtım verimi elde edilmiştir. Aktif karbon (Virgin, USA) ile yalnızca % 55' de toplam giderim verimi sağlanmıştır (Hannah *et al.*, 1977). Karbon üzerindeki ya sülfid ya da karboksil arttığından dolayı kadmiyum giderimi üzerindeki daha önce harcanmış ve yeniden üretilmiş karbonun etkisi tespit edilemedi.

Ham atıksularda alüminyum veya demir gibi diğer iyonların yüksek konsantrasyonlarında Cd gideriminde karşılıklı çökmesi kalıtsal bir olaydır. pH 5.8' da başlangıçta 370 mg/L de alum, 1.680 mg/L (Fe^{+2}) demir ve 1.630 mg/L (Fe^{+3}) demir içeren atıksularda 3 $\mu\text{g/L}$ daha az çözünmüş kadmiyum konsantrasyonunu arıtımını gerçekleştirebilmiştir (Wangen and Williams, 1982). Makine kaplama tesisinden çıkan atıksulardan kadmiyum çöktürmesinde kireç kullanılmış olup 0.54 mg/L kadmiyum çıkış konsantrasyonu ve pH 9.0 olduğu gösterilmiştir (Hansen *et al.*, 1959). Kum filtrasyonu kullanılmamasına rağmen işlem 1-2 mg/L de koagulan ilavesi gerektirmektedir. Bu atıksu yalnızca 2 mg/L askıda katı madde içerir ki, bu durum sedimentasyonla katı arıtımını etkinliğini de gösterir.

Kompleks yapıcı kimyasal maddeler varlığında (siyanür) kadmiyum iyonu çökmesi çok zordur (Weiner, 1967). Eğer önemli miktarda kompleks yapıcı kimyasal maddeler atık çözelti içinde varsa bu maddeleri gidermek için ön arıtım gereklidir. Normalde kadmiyum kaplama atıkları siyanür içerir. Dolayısıyla

kullanılmış kaplama banyoları veya durulama sularından gelen kadmiyumun etkili çöktürülmesi daha önce siyanürün giderimine bağlıdır. Bakır ve çinko siyanür banyolarında gösterildiği gibi siyanürün parçalanması göreceli olarak hızlı ve kolaydır (Eden, 1950; Lancy, 1967). Siyanür içermeyen kadmiyum kaplama banyo atıksularının arıtımı için basitleştirilmiş bir arıtım önerilmiştir (Beckwith *et al.*, 1971). Fakat bu banyo atıksuları, yüksek amonyum tuz konsantrasyonu (112 g / L) ve şelatlandırıcı kimyasal içerir. Kadmiyumu kompleksleştirici amonyak ve özel şelatlandırıcı kimyasallardan kaynaklanan problemler bu sistemler için tahmin edilebilir (Minear *et al.*, 1972).

Kadmiyum atıksularında çökeltme için kireç ilavesi elektrokaplama endüstrisinde sıkça uygulanan bir yöntemdir. Elektrokaplama atıksularının kadmiyum giderimi için gerekli bilgiler Tablo 2.16' da verilmiştir. Tablo 2.16' daki hidroksit çökeltmesi ile düşük çıkış Cd değerleri elde edilmiştir. Bu üretim tesisi USEPA (Patterson, 1985) tarafından örnek üretim tesisi olarak tanımlanmıştır. Tablo 2.16' daki 10 tesis arasında arıtım verimi üzerine etki eden parametreler şöyle sıralanabilir.

1. Etkin olmayan siyanür giderimi,
2. Uygulanan arıtım pH'ı,
3. Başlangıçtaki karbonat konsantrasyonu,
4. Çöken katıların ayırma verimi,

Tablo 2.16 Elektrokaplama atıksularından çöktürme ile Cd giderim sonuçları

Arıtım pH	Cd ²⁺ konsantrasyonu (mg/L)	
	Giriş	Çıkış
6.0-9.5	-	0.03
6.5-9.5	-	0.01
6.5-8.0	-	0.30
7.2	-	0.01
8.2	-	0.03
8.8	3.10	0.21
10.5	-	0.05
-	-	0.02
-	-	0.05
-	-	0.02 ^a

^a sedimentasyon + kum filtrasyon

Siyanürün yokluğunda ya da arıtılmasından sonra, kadmiyum çöktürmede kullanılan temel işlemler geleneksel üçüncül arıtım; koagülasyon, çöktürme ve kum filtrasyonu işlemleri şeklindedir. İkinci adım olan çökme ve yavaş-çökme metal

hidroksit floklarının tamamıyla giderimi için giderek önem kazanmaktadır (Patterson, 1985; Culp, 1974). Tablo 2.16’ da gerçek tesis işlemleri için verilen bilgiler çökme sonrası partikül ve çözülme fazları arasındaki atık kadmiyum dağılımını gösterir. Filtrasyon, 100 gpm’ lik atık hacmi için yaklaşık 0.10 \$ /1000 gal ek işlem maliyeti getirir. Kadmiyum arıtımı, diğer arıtım yöntemlerine entegre edilme ihtimali yüksek olduğundan yüksek pH uygulanmıyorsa çökme sistemleri için genel maliyet bilgilerine uyar bu şartlar altında yüksek kireç maliyeti beklenmektedir.

Tablo 2.17 İki farklı kaplama tesis atıksularının kimyasal çöktürme ile arıtımı

Tesis A			Tesis B		
pH	Çözünen (mg/L)	Toplam (mg/L)	pH	Çözünen (mg/L)	Toplam (mg/L)
9.3	0.01	17.0	9.4	0.09	0.17
10.2	0.08	21.1	9.8	0.10	4.0
10.3	0.12	4.4	9.9	0.10	1.6
10.6	0.09	1.9	10.2	0.08	0.50

Demir dışı metal ergitme ve saflaştırma endüstrisi için çöktürme arıtım sermaye maliyetleri Tablo 2.18’ de verilmiştir. Sermaye maliyetleri arıtım kapasitesi 1000 gpd için 348-2.832 \$ arasında değişir. Tablo 2.19’ da elektrokaplama endüstrisi için siyanür parçalanması ve siyanür ayrıştırılmadan çöktürme arıtımı genelleştirilmiş işletim maliyet bilgileri verilmiştir. Üretim maliyetleri üzerindeki ekonomik ölçek etkisi Tablo 2.18 ve 2.19’ da görülmektedir (Patterson, 1985).

Tablo 2.18 Fe dışı metaller için ergitme ve saflaştırma çökme arıtım maliyeti

Endüstri	Atıksu hacmi (gpm)	Kapital tutar ^a (\$ 1.000 gpd)
Kurşun ^b	100	1.942
Kurşun ^b	50	1.061
Çinko	500	1.263
Çinko ^b	745	534
Çinko	230-650	348-1.239
Çinko	150-325	1.306-2.832
Çinko	450	1.582

^a maliyetler, ilk olarak 1971’ deki dollara göre yazılmış, daha sonra Marshall & swift (1979) dolar değerini güncellenmiştir.
1971 = 321.3 : 1979 = 599.4

^b tasarım tahminlerine göre maliyet

Tablo 2.19 Elektrokaplama Endüstrisi İçin Arıtım Maliyetleri

Atıksu Hacmi (gpm)	Çökme Arıtım İşlem Maliyeti (\$ / 1.000 gal)	Çökme ve Siyanür Arıtım İşletim Maliyeti (\$ / 1.000 gal)
26	1.07	1.36
60	0.92	1.24
102	0.87	1.12

Özel bir sistem olan hidrojen peroksit ve formalin oksidasyon çökme sistemi (kastone prosesi) aynı anda siyanürü okside edip kadmiyumun oksidine çöktürür (hidroksit yerine). Kadmiyum oksit çökeltisi, çözeltiden kadmiyum hidroksite göre giderimi çok daha kolaydır (Patterson, 1985). Bu işlem küçük kaplama işlemleri için uygundur. Bu işlemin dezavantajlarından bir tanesi siyanür giderimi aşamasında ortaya çıkan glikolik asittir (Patterson, 1985). Bu prosesin verimi üretim tesislerinin şehir kanalizasyonuna bırakabilecekleri miktarla sınırlıdır.

Kadmiyum giderimi için kireçle hidroksit çöktürmesi yüksek pH gerektirdiğinden tatmin edici değildir (Dean *et al.*, 1972). Sınırlı kullanımı olmasına rağmen (Patterson, 1985; Larsen, 1973; Shimoizaka, 1972; Feigenbaum, 1977) kadmiyum çökmesi için sülfatin kullanımı uygundur. Bir çalışmada, başlangıçta 440-1000 mg/L kadmiyum içeren pH 2.6' da asit maden drenajı iki aşamalı çöktürme ile arıtılmıştır. İlk aşamada atık su pH 5.0' a kadar kireçle nötrleştirilmiştir. İkinci aşamada pH 6,5 ayarlandı. Kadmiyum ve diğer ağır metaller çökmesi için sodyum sülfat (Na_2SO_4) eklendi ve kadmiyum çıkış konsantrasyonu 0.008 mg/L olduğu görülmüştür (Dean *et al.*, 1972). Kısmen kadmiyum çökmesi yüksek giderime neden olmuştur.

Elektrokaplama ve Fe dışı metal endüstrileriden elde edilmiş atıksular üzerinde kireç arıtımı ve kireçle birlikte sülfat arıtımlarının karşılaştırmaları yapılmıştır (Robinson and Sum, 1980). Atıksuların; filtrasyonsuz ve filtrasyonlu yalnızca kireç ile arıtımı, reaktörde 0.5 mg/L serbest sülfat oranı sağlanıncaya kadar kireç ve sodyum sülfat ilaveli arıtımla karşılaştırılmıştır. Tablo 2.20' de verilen sonuçlara bakılırsa fazla miktarda kadmiyum içeren atıksuya sülfat ilavesi etkili olmadığı görülür.

Tablo 2.20 Cd^{2+} kireç ile sülfat çöktürme şeklinde giderimi

Başlangıç konsantrasyonu ^a	Arıtım pH'ı	Çökelen Kireç	Filtre edilen kireç	Çökelen kireç+sülfat	Filtre edilen kireç+sülfat
0.40	9.0	0.098	0.011	0.055	0.029
15.00	8.5	0.080	0.007	0.050	0.002
58.00	10.0	1.130	0.923	0.026	<0.010
1.40	8.5	0.432	0.360	^{-b}	^{-b}
1.40	10.0	0.073	0.066	^{-b}	^{-b}

^a mg/L' de bütün konsantrasyonlar

^b sülfat testi olmaksızın çok yüksek sülfat ihtiyacı (995-1.400 mg/L) kapsamlı bir işlemi ekonomik olarak imkansız kılar

Kireç sistemi için sermaye ve işlemsel maliyetler Tablo 2.21’ de verilmiştir. Sülfid sistem için sermaye maliyeti kireç sistemine göre % 10 daha fazladır. İşletim maliyetleri ise üretim tesisi kapasitesi ve sülfid talebine bağlı olarak % 10-40 daha fazladır (Robinson and Sum, 1980). Serbest sülfat iyon problemini azaltmak için sülfid kaynağı olarak çözünemeyen FeSO_4 kullanımı önerilmiş (Huang, 1976; Rouse, 1976) ve arıtım sonunda çamur problemi ortaya çıkmıştır (Metzner *et al.*, 1977).

Tablo 2.21 Kireç çöktürme arıtım sermaye ve işletim maliyetleri

Tesisin kapasitesi, (gpd)	Sermaye, \$ / gpd		İşletim, \$ / 1.000 galon	
	Durultma	+ Filtrasyon	Durultma	+ Filtrasyon
10000	23.3	23.7	22.57	22.72
200000	4.00	4.03	3.40	3.42
500000	2.59	2.62	2.08	2.09

2.3.1.2. İyon değiştirme ve adsorpsiyon ile kadmiyum giderimi

Kadmiyumu gidermek için birçok iyon değiştirici reçine vardır (Matlock *et al.*, 1968). İyon değişim arıtım ile Cd^{2+} geri kazanılır. İyon değişim reçinelerinin rejenerasyonu sonucunda oluşan konsantre çözelti çoğu zaman geri kazanım için ekonomiktir. 50-250 mg/L kadmiyum çözeltisi için kadmiyumun geri kazanım değeri 1.2 – 6 \$ / 1000 galon değerinde olduğu tahmin edilmektedir (Digregorio *et al.*, 1968). İyon değişim arıtım tesisinin ekstra sermaye maliyeti eğer ürün kazanım değeri kadmiyumda olduğu gibi yüksek miktarda ise kendini 0.5-2 yılda telafi eder (Matlock *et al.*, 1968). Reçine kirlenmesi geri dönüşümsüz olduğu için kadmiyum siyanür karışım çözeltilerinin geri kazanımı için iyon değişimi uygun değildir (Oldan *et al.*, 1956). İyon değişim reçinesine ve rejenerasyon konfigürasyonuna göre yatırım maliyeti 1000 gpd kapasitede 11-464 \$ ve 1000 galon arıtım işletim maliyeti de 0.52 -0.66 \$’ dır (Zievers *et al.*, 1971).

Yüksek pH’ larda atıktan kadmiyum arıtımı hidroksit olarak çöktürmeyle yapılabilir. Fakat demir ve alüminyum hidroksit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) ile karşılıklı çöktürmeksizin bir arıtım için pH 10 veya yüksek pH’ lar gereklidir. Kadmiyumun karbonatla çöktürülmesi hidroksitle çöktürülmesinden etkin olduğu hatta çamur işlenmesi bakımından avantajlara sahip olduğu tespit edilmiştir. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (demir II hidroksit) flokuyla adsorpsiyon veya kaşılıklı çöktürme kadmiyum giderimini artırır. Elde edilen arıtım daha fazla sermaye ve işletim maliyetlerini ortaya koymamasına

rağmen sülfat çöktürme nötral pH yakınlarında uygulanabilir. Atıksulardaki organik veya inorganik kompleks yapıcı kimyasallar çöktürmeli arıtımının etkisini azaltır. Tablo 2.22’ de çeşitli adsorbe eden maddelerin listesi verilmiştir.

Tablo 2.22 Çeşitli adsorbe eden maddelerle kadmiyum için adsorpsiyon kapasiteleri

Adsorbe Eden Madde	Cd ²⁺ Adsorpsiyon kapasitesi (meq/g)	Kaynak
Chitosan	9.93	Masri <i>et al.</i> , 1974
Kil	0.29	Pradas <i>et al.</i> , 1994
Ölmüş biyomas	0.50	Matis and Zouboulis, 1994
Modifiye edilmiş yün	1.55	Masri and Friedman, 1974
Yosun	0.83	Low and Lee, 1991
Su yosunu	3.83	Holan <i>et al.</i> , 1993
Alüminyum oksit	0.55	Srivastava <i>et al.</i> , 1988
Demir (III) oksit	1.28	Srivastava <i>et al.</i> , 1988
Atık bulamaç	0.28	Lee and Davis, 2001
Lifli aktiflemiş karbon	2.60	Mendez and Streat, 2002
Doğal zeolite	1.50	Leppert, 1990

Bu adsorbentlerin yanında tarımsal ürünleri kullanarak atıksulardan ağır metal giderimi yapılmaktadır (Kumar and Bandyopadhyay, 2006). Tarımsal ürünlerden birkaçı şöyledir. Kullanılmış kahve (1.48 mg/g), çay artığı (1.63 mg/g), ceviz kabuğu (1.5 mg/g), türk kahvesi (1.17 mg/g), (Orhan and Buyukgungor, 1993), pirinç kabuğu tozu (20.24 mg/g) (Kumar and Bandyopadhyay, 2006), formaldehitte modifiye edilmiş yerfıstığı kılıfı (74 mg/g) (Randall *et al.*, 1978)’ dır.

2.3.1.3. Buharlaştırma ile atıksulardan kadmiyum geri kazanımı

Metal kaplama endüstrisi durulama sularının hacmini azaltmak ve içerdikleri metalleri konsantre etmek için suyu buharlaştırarak Cd⁺² geri kazanım esasına dayanır. Buharlaştırma metoduyla elde edilen konsantre çözeltiler tekrardan kullanılabilir. Enerji gereksiniminin fazla olması nedeniyle pahalı bir yöntemdir. Genellikle konsantrasyon seviyesini yükseltmek için bir ön işlem olarak uygulanır. Buharlaştırma için örnek bir çalışma yapılmış ve maliyetler karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada; 5 varil, 800 galon banyolu kadmiyum kaplama bandı olan bir tesise 100 gph tek etkili buharlaştırıcı kurulmuştur (Gallo and Culotta, 1972). Cd sistemi için ekonomi veriler yoktur ama benzer şekilde aynı tesisde çinko geri kazanım sistemi başarılı bir şekilde yürütülmektedir. Cd kaplama çözeltisinin geri kazanım değeri çinkodan daha yüksek olduğu için benzer sonuçlar beklenmektedir. 1970’ de çeşitli buharlaştırıcı sistemlerin sermaye ve işletim

maliyetleri karşılaştırılmıştır. 150 gph ünite tek etkili buharlaştırıcılar için sermaye yatırımı 13889 \$ / 1000 gpd kapasite (23 saat dikkate alarak) ve arıtım maliyetleri yılda 4000 saat çalışarak 17.40 \$ / 1000 galondur.

Eğer su ve kimyasal geri kullanım sermaye ve işletim maliyetlerini telafi edecekse geri kazanım işlemi için atık ayrımı yapmak gerekir. Geri kazanım sistemi sadece buharlaştırma ile sınırlı değildir. Atık çözeltiden izole edilen durulama suyunun kimyasal işleme rezervuarına tekrar gelecek kadar konsantre olması için herhangi bir metod kullanılabilir.

2.3.1.4. Diğer metotlar ile kadmiyum giderimi

Yarı geçirgen bir zardan (membran) çözücü moleküllerin seyreltik çözeltiden derişik çözeltiye geçişine osmoz denir. Ancak, derişik çözeltiye çözücünün geçişini engelleyecek basınçtan daha fazla bir basınç uygulandığında çözücü derişik çözeltiden seyreltik çözeltiye akmaya başlar. Buna ters osmoz denir (Eckenfelder, 1989; Wentz, 1989). Ters osmozla kadmiyum kaplama durulama çözeltisinin arıtımı incelenmiştir (Donnelly *et al.*, 1974) ve % 78-99 Cd^{+2} , % 10-97 siyanür arıtımı olmuştur. Aşağıda verilen Tablo 2.23' de çeşitli ağır metallerin ters osmozla ne kadar verimle giderildikleri verilmiştir (Öztürk, 2002).

Tablo 2.23 Ters osmozla çeşitli ağır metallerin giderim verimleri

Kirletici	Giderim verimi (%)
Arsenik	94-96
Kadmiyum	96-98
Klorür	94-95
Bakır	97-99
Kurşun	96-98
Nikel	97-99
Siyanür	90-95
Magnezyum	96-98

Ters osmoz temel olarak moleküler elek gibi yarı geçirgen membranları kullanarak derişim artırma olayıdır. Membranlar sentetik organik maddelerdir. Bu tür bir prosesle iyon, kolloid ve partikül halindeki bileşenleri sıvılardan, bir organik bileşiği diğerlerinden, saf suyu tuzlu sudan veya inorganik bir bileşiği organik bileşiklerden ayırmak mümkündür. Çözülmüş maddeleri ayırma işleminin tamamen

sıvı fazda gerçekleştirilmesi bu proseslerin en büyük avantajıdır. Bu yöntemle arıtılan atığın orijinal hacminde % 80-97' lik bir azalma meydana gelebilir. Bütün ağır metalleri içeren atıksulara uygulanabilir.

10 ve 100 gpm kapasiteli ters osmoz ünitesinin sermaye maliyeti sırası ile 24000 ve 18000 \$' dır. 10-1000 gpm kapasiteli üniteler için 0.60-1 \$/1000 gal.' luk işletim maliyeti ortaya çıktığı tespit edilmiştir.

Elektrodiyaliz, kaplama endüstrisi atık su arıtımı için ekonomik ve başarılı bir yöntem olduğu iddia edilmiştir fakat bu fikri destekleyecek veriler yoktur (Patterson, 1985; Bovet, 1970). Yüksek miktarda siyanür parçalanmasında kullanılan elektroliz, seyreltik atık arıtımı için çok dikkat çekmeye başlamıştır. Pilot çalışmalarda, gözenekli karbon fiber paketlenmiş yatağı ($2,4 \times 10^6 \text{ cm}^2 / \text{g}$) kullanan endüstriyel çaptaki bir ünite 0,3 mg / L Cd karışık kaplama atığını 0.1 mg / L' den daha küçük bir orana azaltmıştır. 30 gpm' lik bir ünite için 50000 \$' lık sermaye maliyeti verilmiştir. İşletim maliyeti 0.044 ¢ / gal olarak tahmin edilmiştir (2 ¢ / kWh elektrik maliyeti için 80 ¢ / saat). Donma geri kazanımı maliyeti de hesaplanmış ve etkin olduğu rapor edilmiştir. 2500 gpd' lik bir pilot tesis ünitesi sonuçta 0.4 mg/L' lik bir konsantrasyona % 99.6 Cd azaltımıyla ulaşmayı başarmıştır (Campbell *et al.*, 1972). Cd atıklarının elektrodiyaliz ve donma geri kazanım arıtımına ait özel arıtım maliyetleri yoktur.

2.4. Atıksulardan Siyanür Giderimi

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

geçebilmektedir. Hidrosiyanik asit sulu çözeltilerde genel olarak moleküler düzeyde çözünür.

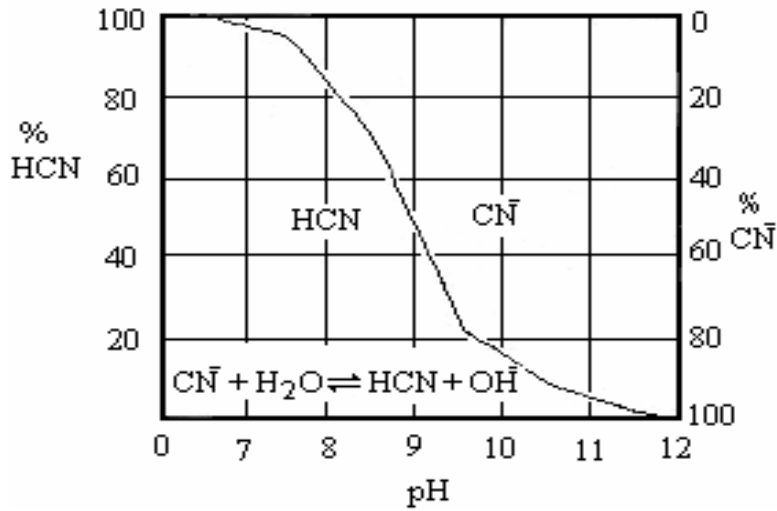


25 °C' de, reaksiyonun denge asitlik sabiti, $K_a=7.2 \times 10^{-10}$, dur. pH 'ya bağlı olarak çözeltide oluşacak HCN miktarı aşağıda verilen reaksiyon denge denklemi uyarınca belirlenir:

Burada $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ ve $\text{pK}_a = -\log [\text{K}_a]$ dır ve 25 °C 'de HCN için pK_a değeri,

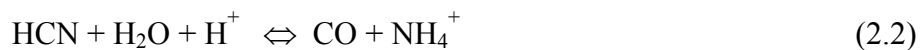
$$\frac{[\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]} = \frac{7.2 \times 10^{-10}}{[\text{H}^+]}$$

~9.14 olup, siyanür içeren çözeltilerde, HCN 'nin pH 'ya bağlı değişimi Şekil 2.4' de gösterilmiştir (Jorgensen,1979).



Şekil 2.4 pH' ya Bağlı Olarak HCN ve CN⁻ Çözelti Dengesi

Siyanür içeren çözeltilerde, pH = 6-12 aralığında HCN gazı çıkışı olur. pH = 9 'un altındaki çözeltilerde CN⁻ 'nin, kantitatif olarak HCN 'ye dönüşüm hızı artar. Asitli ortamda (pH<6) HCN gazı, çok az da olsa aşağıda verilen reaksiyondaki gibi parçalanır.



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



Siyanür (CN⁻) ve tiyosiyanat (SCN⁻) iyonları, siyanür tuzları ve CN fonksiyonel grupları bazında siyanat (OCN⁻) ve siyanojen (C₂N₂) içeren siyanür bileşikleri inorganik, nitril grubu içeren siyanür bileşikleri ise organik yapıdadırlar. Kimyasal yapılarına göre siyanür bileşik ve kompleksleri, Tablo 2.24’ de görüldüğü şekilde sınıflandırılırlar (Gündüz, 1973; Snoeyink and Jenkins, 1980; Plunkett, 1987).

Tablo 2.24 Endüstride kullanılan ve ortaya çıkan CN bileşik ve kompleksleri

Siyanür Türleri	Siyanür Kompleksleri
Serbest siyanürler	HCN, CN ⁻ , CNCl, CNBr
Basit siyanürler	NaCN, KCN, NH ₄ CN, Cd[CN] ₂ , Ca[CN] ₂ , Pb[CN] ₂ , Ni[CN] ₂ , K ₃ Fe[CN] ₆ , K ₄ Fe[CN] ₆ , AgCN, Hg[CN] ₂ , Zn[CN] ₂
Zayıf siyanür kompleksleri	Zn[CN] ₄ , Cd[CN] ₃ , Cd[CN] ₄ , Zn[CN] ₂ ²⁻ , Cd[CN] ₂ ²⁻
Orta derecede kuvvetli kompleksler	Cu[CN] ₂ , Cu[CN] ₃ , Ni[CN] ₄ , Ag[CN] ₂
Kuvvetli kompleksler	Fe[CN] ₂ ²⁻ , Fe[CN] ₄ ⁴⁻ , Co[CN] ₄ ⁴⁻
Organik siyanür bileşikleri	Asetonitril, etil siyanür, glikonitril

Serbest, basit ve zayıf siyanür komplekslerinin sulu çözeltideki çözünürlükleri oldukça fazladır. Kuvvetli siyanür komplekslerinin çözünürlüğü ise çok azdır. Siyanür iyonunun özellikle demir ve kobalt gibi metaller ile yapmış olduğu kompleksler suda çözünmezler. Alkali ve toprak alkali siyanür bileşiklerinin (KCN, NaCN, Ca[CN]₂, v.s.) sudaki çözünürlükleri fazladır. Ağır metallerin siyanürler ile yaptığı bileşiklerin sulu çözeltideki çözünürlükleri oldukça düşüktür. Örneğin; Civa (II) siyanür suda çözünür, fakat dissosiyasyon olmaz. Yani çözünme moleküler bir çözünmedir. Bu sebeple HgCN₂ çözeltisi elektrik akımını iletmez.

Arıtım metodları ve arıtılabilirlik seviyeleri açısından bakıldığında kuvvetli kompleksler formundaki siyanürün arıtımı, zayıf veya orta derecede kuvvetli olanlara nazaran daha zor olmaktadır. Çünkü bu kompleksler oksidasyona karşı hem kararlı olmakta hem de direnç göstermektedirler.

2.4.1.Siyanürün kaynakları

Sodyum siyanür (NaCN) veya hidrosiyanik asit (HCN) gibi siyanür bileşikleri endüstriyel proseslerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Siyanür atıkları çoğunlukla; maden ekstraksiyonu ve madencilik, fotoğrafçılık prosesleri, kok fırınları, sentetik fiber üretimi, kömür koklaştırma ve gazlaştırma, demir-çelik üretimi ve çeliğin sertleştirilmesi, endüstriyel gaz temizleme ve metal kaplama proseslerinden açığa çıkmaktadır (Luthy *et al.*, 1979; Patterson, 1985). Ayrıca siyanür, petrol beslemede katalitik kraking ve kok atıklarının distilasyonu proseslerinde bir yan ürün olarak ortaya çıkmaktadır (Kunz *et al.*, 1978). Atık siyanürün en önemli kaynağı elektrolitik kaplama prosesidir. Bu proseste, çözeltideki Cd, Zn ve Cu gibi metalleri tutmak için konsantre siyanür banyoları kullanılır. Kaplama çözeltisi; siyanür iyonları, metal siyanür kompleksleri ve yıkama sularını içermektedir. Kaplama atıksularındaki tipik siyanür konsantrasyonları Tablo 2.25’ de verilmiştir (Clennel, 1910; Patterson, 1985; Kenfield *et al.*, 1988). Bu atıksulardaki siyanür konsantrasyonunun, dört günlük bir periyotta ortalama değer olarak 1 mg/L’ nin altına düşürüldükten sonra alıcı ortama deşarj edilebileceği belirtilmiştir (Patterson, 1985).

Tablo 2.25. Kaplama atıksularında tipik siyanür konsantrasyonları

Proses	Siyanür Konsantrasyonu (mg CN ⁻ /L)
Kaplamada Durulama Suları	1.4-256
Parlatma Banyosu Suları	15-20
Alkali Temizleme Banyosu	4,000-8,000
Kaplama Banyosu	30,000-10,0000
Pirinç Kaplama	16,000-48,000
Bronz Kaplama	40,000-50,000
Kadmiyum Kaplama	20,000-67,000
Bakır Kaplama	15,000-67,000
Gümüş Kaplama	12,000-60,000
Kalay-Çinko Kaplama	40,000-50,000
Çinko Kaplama	4,000-64,000

Kömür gazlaştırma, koklaştırma, piroliz ve sıvılaştırma esnasında zayıf amonyum sıvısı, organik yağlar, amonyak, fenol, toluen, ksilen gibi kirleticilerin yanısıra siyanür ve tiyosiyanat önemli bir kirletici olarak ortaya çıkmaktadır. Kömür gazlaştırma ve koklaştırma işleminin farklı proses aşamalarında oluşan atıksulardaki tipik siyanür konsantrasyonları Tablo 2.26' de verilmiştir (Luthy and Bruce, 1979; Luthy *et al.*, 1979; Luthy and Jones, 1980; Patterson, 1985).

Tablo 2.26 Kömür gazlaştırma ve koklaştırma atıksularında CN konsantrasyonları

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

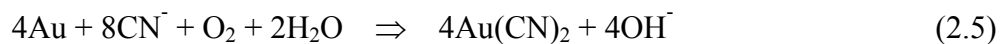
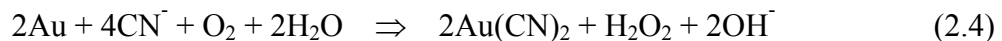
Kömür gazlaştırma işlemi esnasında HCN, NH₃, H₂S ve CO₂ gibi gazlar oluşmaktadır. Bu gazlar yıkama sularında çözünmektedir. Kömürün yapısında bulunan amino ve benzeri gruplardaki azot, gazlaştırma şartlarında serbest hale geçmektedir. Karbonlaştırmanın birinci basamağında ortaya çıkan CH₄, C₂H₂ ve CO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

Elektrokaplama, kömür gazlaştırma ve koklaştırma prosesleri dışında diğer proses atıksularında bulunabilecek CN⁻ konsantrasyonları Tablo 2.27' de verilmiştir (Anonyomus, 1974; Beyckok, 1967; Luthy and Bruce, 1979). Demir-çelik sanayinde; üretim esnasında demirin yüzeyini sertleştirmek için kullanılan atıklar ve sertleştirme işlemlerinin yapıldığı tuz banyoları %10-15 civarında konsantre atık siyanür içermektedirler (Beyckok, 1967).

Tablo 2.27 Bazı Endüstriyel Atıksularda Bulunan CN Konsantrasyonları

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

Siyanürün metal kaplama sanayi dışında en çok kullanıldığı sanayi dallarından bir diğeri de altının liçingi işlemleridir. Bu işlemlerde siyanür kullanılmasıdaki amaç, altının çözünerek cevherden ayrıştırılmasıdır. Siyanür kaynağı olarak genellikle NaCN kullanılır ve miktarı 1 lb NaCN/ton çözelti (~0.4536 kg NaCN/ton çözelti)' dir. Liç çözeltisinin pH' sını 9-11 aralığında tutmak için genellikle kireç (CaO) ve kostik (NaOH) tercih edilir. Cevherdeki altının siyanürle vermiş olduğu siyanasyon reaksiyonu iki basamakta oluşur. Her iki reaksiyonun hızı, çözeltinin alkalinitesine ve CN⁻ konsantrasyonuna bağlıdır (Ritcey and Ashbrook, 1979).



Altın cevherinde bulunan As₂S₂, As₂S₃, Sb₂S₃, Fe²⁺, Fe³⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, asitler, organik maddeler ve karbonatlı maddeler, çözeltideki çözünmüş oksijeni kullanmak suretiyle altının çözünmesini geciktirirler.

Altın liçingi prosesinde ortaya çıkan en önemli problem liç atığında kalan siyanürdür. Liç atığında absorblanan siyanür, çevre ve insan sağlığı açısından çok tehlikeli bir özellik ihtiva etmektedir. Bununla birlikte liçing işlemi esnasında oluşan zayıf metal komplekslerindeki siyanür iyon haline geçebilmektedir. Liç çözeltisinde pH=9.0' dan büyük olduğunda siyanür iyonu serbest halde çözeltide kalmaktadır. Eğer pH=9.0' dan küçük ise çözeltide serbest halde bulunan siyanür iyonu, atmosfer veya su ile reaksiyona girerek çok zehirleyici olan HCN gazını oluşturmaktadır.

Liç çözeltisinde çözünmüş serbest siyanür konsantrasyonu düşükse çözeltilerin biyolojik arıtılabilirliği kolay olmakta, artan konsantrasyon değerlerinde arıtım verimi azalmaktadır. Gerekli önlemlerin alınmaması durumunda liç atıklarındaki serbest siyanürün zamanla yeraltı sularına ve yüzeysel sulara sızma olasılığı söz konusu olduğundan liç atıkları, çevre ve alıcı ortam açısından önemli kirlenme problemlerine sebebiyet verebilmektedir.

Liç atığının biriktirildiği deponi alanları atmosferik şartlardan etkilenmektedir. Nitekim uzun zaman periyotlarında gerçekleşen yağışlar ve yüksek sıcaklıklar sebebiyle liç atığındaki siyanür konsantrasyonu artmaktadır. Ayrıca deponi alanının topoğrafyası, güneşlenme alanı ve atmosferden absorblanan hava miktarı da atığın siyanür konsantrasyonunu etkilemektedir. Örneğin; Eğimli bir arazide, nüfuz eden hava ve güneşlenme miktarının artması, ayrışan siyanür miktarının artmasına sebep olmaktadır. Altın cevheri eldesinde oluşan liç atığındaki CN^- ayrıştırma işlemi; doğal ayrıştırma, evaporasyon, alkali klorlama, H_2O_2 ile oksidasyon ve $FeSO_4$ üzerine adsorbsiyondur. İlk üç proses, liç atığından siyanürün indirgenmesinde sıkça kullanılırlar.

2.4.2.Siyanürün toksisitesi

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

HCN ve diğer siyanür tuzları çok toksik olmasına karşın metal siyanür kompleksleri daha az toksisiteye sahiptirler. Metal siyanür komplekslerinden Zn ve Cd kompleksleri, suda çok kolay çözündüklerinden dolayı çok toksiktirler. Cu, Ni ve Ag kompleksleri ise suda daha az çözünmeleri sebebiyle daha düşük toksisiteye sahiptirler. Ancak Fe ve Co siyanür komplekslerinin toksisiteleri, çok kuvvetli ve kararlı olduklarından dolayı çok daha düşüktür. Siyanür; yeme, soluma ve deri ile

temas yolları ile canlı vücuduna girmektedir. HCN ve diğer siyanür bileşiklerinin etkileri; solunum eksikliği ve hücrelere ve sinir sistemi dokularına oksijen taşınımının engellenmesi, sitokrom oksidaz ve diğer enzim sistemlerine inhibisyon, laktik asit dengesinin bozulması ve dokularda ölüm gözlenmesi şeklinde kendini göstermektedir (Graham *et al.*, 1977; Plunkett, 1987).

Siyanür bileşik ve kompleksleri canlılar üzerinde akut veya kronik etkilere sahiptir. Akut toksisite belirtilerinde; baş ağrısı, halsizlik, zihinsel bozukluk, göğüs sıkışması, kalp çarpıntısı, mide bulantısı ve kusma, şok, kriz ve kanamalar, kronik toksisite belirtilerinde ise gözlerde ve burunda tahriş ve yanma, deri iltihabı, ülser, baş ağrısı ve titremeler görülür (Dequidt, 1974; Alomar *et al.*, 1985). Birkaç ay süreyle düşük seviyelerde siyanür alınması neticesinde yarı akut etki görülebilmektedir. Bu durum akut ve kronik etkilere ilave olarak canlı üzerinde yorgunluk ve uyku bozukluklarına yol açmaktadır (Plunkett, 1987).

Siyanür içeren endüstriyel atıksuların kanalizasyon sistemlerine deşarj edilebilmeleri ile ilgili çeşitli ülkelerdeki maksimum siyanür konsantrasyonları Tablo 2.28’ de özetlenmiştir (Şengül, 1991).

Tablo 2.28 Çeşitli ülkelerde atıksuların maksimum CN deşarj Konsantrasyonları

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

Evsel ve endüstriyel atıksuların birlikte arıtımı söz konusu ise endüstriyel atıksulardaki siyanür toksisitesinin, evsel atıksularla karışım neticesinde belli bir inhibisyon değerini geçmemesi gerekir ki, karışımdaki siyanürün inhibisyon eşik konsantrasyonu 1 mg/L’ dir. Bu değer, aktif çamur, damlatmalı filtre, anaerobik çürütme ve nitrifikasyondan ibaret dört farklı biyolojik arıtma ünitesi için arıtım proseslerinin verimini etkileyecek minimum değerdir.

Birçok balık türü için 0.05-0.1 mg CN⁻/L’ lik siyanür konsantrasyonu öldürücü olabilmekte, 0.01 mg CN⁻/L’ nin altındaki serbest siyanür

konsantrasyonları ise bazı balık türlerinde toksik etki gösterebilmektedir. Çevre Koruma Ajansı (Environmental Protection Agency, (EPA)) tarafından tatlı su, deniz suyu ve yabani hayat için 0.005 mg CN⁻/L' lik konsantrasyon kritik seviye olarak kabul etmektedir (EPA, 1993).

Doğal vücut mekanizmaları küçük miktarlarda siyanür toksisitesini kaldıracaktır. Bazen sadece siyanür toksisitesine karşı koruma tercih edilmemektedir. Fakat insan vücutunda birikimden dolayı siyanür, ölümlere neden olmaktadır. Siyanürün yenmesi durumunda hemen toksik etki göstererek ölüme neden olmaktadır. Ortalama insan ağırlığı için öldürücü siyanür dozajı ise, 180-200 mg/L' dir (Benefield *et al.*, 1982). Farklı yaşam formları üzerindeki toksik siyanür konsantrasyonları Tablo 2.29' da verilmiştir (Jorgensen, 1979).

Tablo 2.29 Farklı yaşam formları için CN toksisitesi

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

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

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

Bazı ülkeler ve uluslararası organizasyonlar tarafından içme sularında müsaade edilen maksimum siyanür konsantrasyonları ise, Tablo 2.30' da gösterilmiştir (Eroğlu, 1987; Sawyer *et al.*, 1994).

Tablo 2.30 İçme sularında izin verilen maksimum CN konsantrasyonları

Ülkeler ve Uluslararası Organizasyonlar	Müsaade Edilen Maksimum Siyanür Konsantrasyonu (mg CN/L)	
	Standart	Hedef
ABD	0.2	0.01
Hollanda	0.01	-
Türkiye	0.01	-
AB	0.05	-
WHO	0.05	0.01

2.4.3. Siyanür Arıtım Teknolojileri

Günümüzde siyanür içeren atıksuların arıtımında kullanılan arıtım teknolojileri; biyolojik arıtma, havalandırma ve hava sıyırma, koagülasyon-sedimentasyon-filtrasyon, iyon değiştirme, membran prosesler, kimyasal

oksidasyon-dezenfeksiyon, adsorbsiyon, elektrokimyasal prosesler, kimyasal çöktürme, buharlaştırma ve kastone yanı sıra; birçok arıtım işlemleridir (Aydiner, 1999). Bu proseslere ilişkin siyanür giderim verimleri Tablo 2.31’ de gösterilmiştir (Patterson, 1985).

Endüstriyel nitelikte bir kirletici olan siyanür, buharlaşma (volatilization), biyolojik bozunma (biodegradation) ve ışık ile ayrışma (photodecomposition) yolları ile doğal olarak belli bir ayrışmaya uğruyorsa da; siyanür gideriminin hızlı ve kontrollü bir şekilde gerçekleştirilebilmesi için alternatif arıtım teknolojileri (Tablo 2.31) kullanılmaktadır (Cheremisinoff, 1995).

Tablo 2.31 CN Gideriminde Atıksu Arıtım Proseslerinin Genel Verimlilikleri

Atıksu Arıtım Prosesi	Siyanür Giderim Verimi (%)
Havalandırma ve Hava Sıyırma	0-20
Koagülasyon, Sedimentasyon, Filtrasyon	—
İyon Değiştirme	—
Kireçle Yumuşatma	—
Anyon	—
Kasyon	—
Membran Prosesler	—
Ters Osmoz	60-90
Ultrafiltrasyon	—
Elektrodializ	60-90
Kimyasal Oksidasyon - Dezenfeksiyon	90-100
Adsorbsiyon	—
Granüler Aktif Karbon	60-90
Toz Aktif Karbon	—
Aktif Alümina	—
Elektrokimyasal Prosesler	90-100
Kimyasal Çöktürme	0
Buharlaştırma	90-100
Kastone Prosesi	90-100

—: Uygulanamaz/Yetersiz Veri

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

2.4.3.1. Biyolojik arıtma prosesleri ile siyanür giderimi

Biyolojik arıtma teknolojileri ile atıksulardan siyanür giderimi, özellikle son yıllarda üzerinde yoğun olarak çalışılan siyanür arıtım teknolojilerindendir. Siyanür

konsantrasyonunun çok yüksek olduğu atıksular için biyolojik arıtmanın, uygun diğer bir arıtma teknolojisi/teknolojileri sonrasında kombine bir sistem olarak düşünülmesi daha uygun gözükmemektedir. Çünkü ön işleme tabi tutularak siyanür içeriği azaltılan atıksulardaki siyanür konsantrasyonu, toksik etki açısından biyolojik arıtma için uygun değerlere indirilebilmektedir.

Siyanür içeren atıksuların biyolojik yöntemlerle arıtımı için siyanür metabolizması yapan mikroorganizmalar hazırlanmalı ve özel önlemler alınmalıdır. Örneğin; aktif çamur prosesinde mikroorganizmaların karbon kaynağı olarak siyanürü kullanabilmeleri için ortamın nötral olması ve sisteme fazladan glikoz ilave edilmesi gerekir (Şengül, 1991).

Aktif çamur proseslerinde biyolojik arıtma yapan mikroorganizmalar, flokleşme yapmayan *Bacillus megaterium*, *Klebsiella* türleridir. Yüksek siyanür konsantrasyonlarının arıtımında, özel olarak ortama adapte olmuş ve izole edilmiş mikroorganizmalar kullanılır. 500 mg CN⁻/L' lik değeri 1 mg CN⁻/L seviyelerine indirebilen *Cladosporium*, *Cladesporiodes*, *Paecilomyces varioti*, *Pencillium charlesii*, *P. citrinum* ve *P. implicatum* aktif çamur proseslerinde kullanılan mikroorganizma türleri arasında sayılabilir (Şengül, 1991).

Düşük seviyelerde (10-20 mg CN⁻/L) siyanür içeren atıksuların uzun havalandırılmalı biyolojik arıtma yöntemleri ile arıtılmaları mümkündür (Şengül, 1991). Konu ile ilgili yapılan çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Anaerobik koşullar altında; pH=10.5' de ve 300 mg CN⁻/L' lik giriş değerinde, katılardan izole edilmiş mikroorganizmaların biyolojik siyanür giderimlerinin birinci dereceden parçalanma kinetiği ile ifade edilebileceği tespit edilmiştir. Çalışmada, reaksiyon hızı sabiti 0.102 gün⁻¹ ve aktivasyon enerjisi 5.45 kcal/mol olarak belirlenmiş; 35 °C' de ve 30 gün sonunda çıkış suyunda siyanür konsantrasyonunun 0.1 mg CN⁻/L değerine indirilebileceği belirtilmiştir (Garcia *et al*, 1994).

Sentetik olarak hazırlanmış atıksulardaki CN^- ve SCN^- anyonları, laboratuvar ölçekli bir sistemle biyolojik arıtmaya tabi tutulmuş, mikroorganizma büyüme ve CN^- giderim mekanizmalarının *Monod Kinetiği Modeli* 'ne uygun olduğu ancak SCN^- 'in bu modele uymadığı saptanmıştır (Chinnaswamy and Hovey, 1992).

Altın madeni atıksularındaki CN^- 'nin, *Bacillus subtilis* ve *Bacillus lentus* türü mikroorganizmalar ile arıtılabileceği saptanmıştır (Kutliev, 1992). Bazık atıksular içerisinde serbest ve kompleks halde bulunan CN^- ve SCN^- ile ağır metallerin, *Pseudomonas* türü mikroorganizmalar kullanılarak döner biyolojik diskler, damlatmalı filtreler ve biyo kuleden oluşan bir sistemde arıtılabilirliği üzerinde çalışılmış; bu metodun, özellikle maden prosesi atıksularının arıtımı için uygun olduğu belirlenmiştir (Mudder, 1984).

Kömür gazlaştırma atıksularının aktif çamur prosesiyle arıtımında, büyüme ve ölüm kinetik sabitleri sırasıyla 0.35 g UAKM/mg KOI ve 0.075 gün⁻¹ olarak belirlenmiş ve atıksudaki CN^- , SCN^- , fenol ve organik kirleticilerin giderilebileceği saptanmıştır. İçerisinde CN^- , SCN^- , H_2S , KOI ve fenol gibi kirleticiler bulunan kok fırını atıksuları ile evsel atıksular, 2:98 oranında karıştırılmak suretiyle etkili bir şekilde biyolojik arıtım gerçekleştirilmiştir (Kandler, 1984). Araziye boşaltılan endüstriyel katı atıklardaki CN^- ve SCN^- 'nin anaerobik şartlar altında parçalanması incelenmiştir (Tauchnitz *et al*, 1984).

2.4.3.2. Kastone Prosesi ile Siyanür Giderimi

Kastone prosesi, son yıllarda ticari amaçlı geliştirilmiş patentli bir prosestir ve patenti ‘‘*E.I. du Pont de Nemours & Company*’’ e aittir. Proseste siyanür atıklarının arıtımı amacıyla, 248-266 °C’ da, formaldehit ve hidrojen peroksit kullanılır ve sonuç ürünleri siyanat, amonyak ve farklı organik asitlerdir. Atıksuda çinko ve kadmiyum bulunması durumunda, bu metaller proseste eş zamanlı ve kimyasal olarak çökerler. Kastone prosesi, 50-500 mg CN^- /L’ lik siyanür seviyelerine sahip atıksular için etkili bir şekilde kullanılabilir. Prosesin ticari

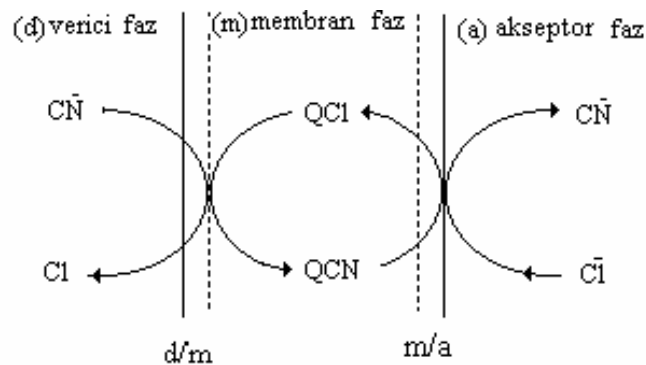
tasarım modellerinden birinde atıksudaki siyanür içeriği 350-400 mg CN^-/L seviyelerinden 0.3 mg CN^-/L değerine indirilebilmiştir.

Kastone prosesinde, çinko ve kadmiyumun eş zamanlı olarak çöktürülebilmesi sebebiyle prosesin ekonomik faydaları artabilmektedir. Çamurların arazide arıtımında, çinko sistemleri için yüksek saflıkta çinko oksit geri devri elde edilmesi prosesin tercih sebebinin esasını teşkil eder. Çamur taşıma mesafesi ve ilave mali faktörler önemli değişkenlerdir.

Prosesin en önemli dezavantajlarından birisi, siyanürün siyanattan daha alt kademelere okside edilememesidir. Bir diğeri ise atığın doğrudan deşarjı için uygun olmayan glikolik asit amidi üretimidir. Bu prosesle atıksudaki siyanürün %33' ü siyanata, %32' si uçucu formda amonyağa ve %35' de glikolik asit amid formundaki amonyağa dönüştürülür (Patterson, 1985).

2.4.3.3. Membran Proseslerle Siyanür Giderimi

Yapılan bir çalışmada endüstriyel proseslerden kaynaklanan bir kirletici olan siyanür iyonlarının sıvı membran sistemi ile arıtılabilirliği araştırılmış, siyanür iyonlarının taşınımı için birbirini takip eden birinci dereceden geri dönüşümsüz çift yönlü kararsız durum kinetik reaksiyon eşitlikleri analiz edilmiştir. Siyanür iyonlarının sıvı membran sisteminde çift yönlü taşınımı Şekil 2.5' de mekanizması ise eşitlik (2.7) ve (2.8) Siyanür iyonlarının Sıvı Membran Sisteminde Çift Yönlü Taşınımı 'de verilmiştir (Aydiner, 1999; Aydiner *et al.*, 2000).



Şekil 2.5 Siyanür iyonlarının sıvı membran sisteminde çift yönlü taşınımı



Siyanür iyonlarının yığın sıvı membran prosesi ile taşınımı üzerine; pH, sıcaklık ve karıştırma hızının etkisi araştırılmış ve kinetik parametreler (k_{1d} , k_{2m} , k_{2a} , $R_{m,max}$, t_{max} , $J_{d,max}$, $J_{a,max}$) incelenmiştir.

Sistemdeki taşınım ve geri kazanım verimini arttırmak amacıyla hem verici ve hem de yakalayıcı fazda, yaklaşık olarak pH=12 değerlerinde çalışılması gerektiği belirlenmiştir. Buradan hareketle de kinetik parametrelerin belirlenemeyeceği saptanmıştır. Daha yüksek seviyelerde bir taşınım ve geri kazanım verimi için de, hem taşıyıcı hem de tuz konsantrasyonunun artırılması gerektiği ortaya konmuştur (Aydiner, 1999).

Membran giriş ve çıkış maksimum akı ($J_{d,max}$, $J_{a,max}$) değerlerinden hareketle aktivasyon enerjileri sırasıyla, ~10.5 kcal/mol (~2.51 kJ/mol) ve ~81.4 kcal/mol (~19.5 kJ/mol) olarak hesaplanmıştır. Bu sebeple taşınım prosesinin kimyasal kompleksleşme reaksiyonu kontrollü olduğu belirlenmiştir (Aydiner *et al.*, 2000). Çift yönlü taşınım işlemi üzerine karıştırma hızı etkisinin etkili bir parametre olduğu saptanmış ve karıştırma hızı ile siyanür iyonları taşınım ve geri kazanım veriminin arttığı belirlenmiştir. Sistemde, membran giriş hız sabiti k_{1d} 'nin karıştırma hızı ile arttığı, membran çıkış hız sabitleri k_{2m} ve k_{2a} 'nin ise önce arttığı sonrasında ise azaldığı gözlenmiştir. Sıvı membran sistemi ile sulu ortamdan siyanür iyonlarının % 99.99 verimle taşınabileceği ve % 91.4 verimle geri kazanılabileceği saptanmıştır (Aydiner *et al.*, 1999).

Altın madeni işlemlerinde kullanılan siyanür hollow fiber gaz membralar ile geri kazanımı ve arıtılabilirliği incelenerek, kütle transfer mekanizmaları ortaya konulmuştur. Hem arıtım ve hem de geri kazanımın ekonomik olduğu ifade edilmiştir (Maracle and Cote, 1992, Kenfield *et al.*, 1988). Atıksulardan gaz membran adsorpsiyon ile siyanürün geri kazanımı üzerine pH, sıcaklık,

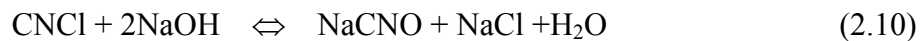
konsantrasyon, akış hızı gibi birçok parametrenin etkisi araştırılmış, kütle transfer modeli ortaya konulmuştur (Shen *et al.*, 1997).

2.4.3.4. Fiziko-Kimyasal Proseslerle Siyanür Giderimi

Kimyasal oksidasyon, atıksulardan siyanür gideriminde en yaygın kullanılan arıtma metodlarından birisidir. Bu metodun esası, atıksudaki metal siyanür komplekslerini kırmak ve siyanürü önce siyanata ve sonra da kararlı son ürünlere (CO₂ ve N₂) dönüştürerek zararsız hale getirmektir. Bu amaçla siyanürün kimyasal oksidasyonunda, farklı kimyasal oksitleyicilere ilave olarak Cu²⁺ ve Ultraviyole (UV) ışık gibi katalizörler de kullanılabilir. Siyanürün kimyasal oksidasyonunda genellikle; Cl₂, NaOCl, Ca(OCl)₂, H₂O₂, KMnO₄, CUROX[®](2KHSO₅.KHSO₄.K₂SO₄), O₃, O₃/UV, O₂/Hava gibi oksidleyiciler kullanılmaktadır.

2.4.3.4.5. Klor Oksidasyonu ile Siyanür Giderimi

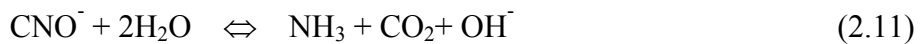
Klorlama metodu ile siyanür, Cl₂ gazı ile birlikte NaOH kullanılması ve farklı pH' larda gerçekleşen iki oksidasyon basamağı ile CO₂ ve H₂O 'ya oksitlenme suretiyle giderilebilmektedir. Klor gazı ile siyanür oksidasyonunun birinci basamağında iki ayrı reaksiyon meydana gelir ve sonuçta siyanür, siyanata oksitlenir:



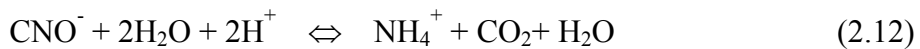
Burada ilk reaksiyon hemen ve bütün pH değerlerinde gerçekleşebilmektedir. İkinci reaksiyon ise bir hidroliz reaksiyonudur ve bu reaksiyonla CNCl 'deki siyanür, siyanata dönüşür. Reaksiyon pH 'ya bağlı olup pH 'nın artması ile hidroliz hızı artar. pH 10.50' de reaksiyon çok hızlıdır ve oksidasyon süresi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

dolayı hidroliz reaksiyonu hızlı bir şekilde tamamlanmalıdır (Crowle, 1971, Jorgensen, 1979).

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

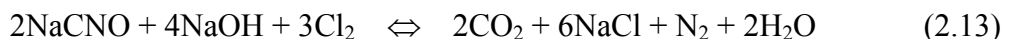


veya



Siyanatın 7.0 veya daha düşük pH değerlerindeki oksidasyon reaksiyonu esasen asit hidrolizi reaksiyonudur ve bu işlem pH 2.0-3.0' da H_2SO_4 ile gerçekleştirilir. Reaksiyon yaklaşık 5 dakikalık bir temas süresi ile mümkün olmaktadır. Reaksiyon sırasında atıksuda oluşan toplam katılar pH ihtiyacını arttırdığından arıtım maliyeti yükselir. Ayrıca, bu işlem neticesinde oluşan asidik suyun nötralize edilmesi gerekir. Sonuçta alıcı su ortamına verilen siyanat iyonları, amonyak veya amonyum ve karbondioksit dönüşerek zararsız hale gelirler (Jorgensen, 1979). Ancak, ortamda kadmiyum, bakır ve nikel mevcut ise bu ağır metaller NH_4^+ ile birleşmek suretiyle konvansiyonel çöktürme prosesi ile kolayca giderilemeyecek nitelikte kararlı kompleksler oluştururlar (Cheremisinoff, 1995).

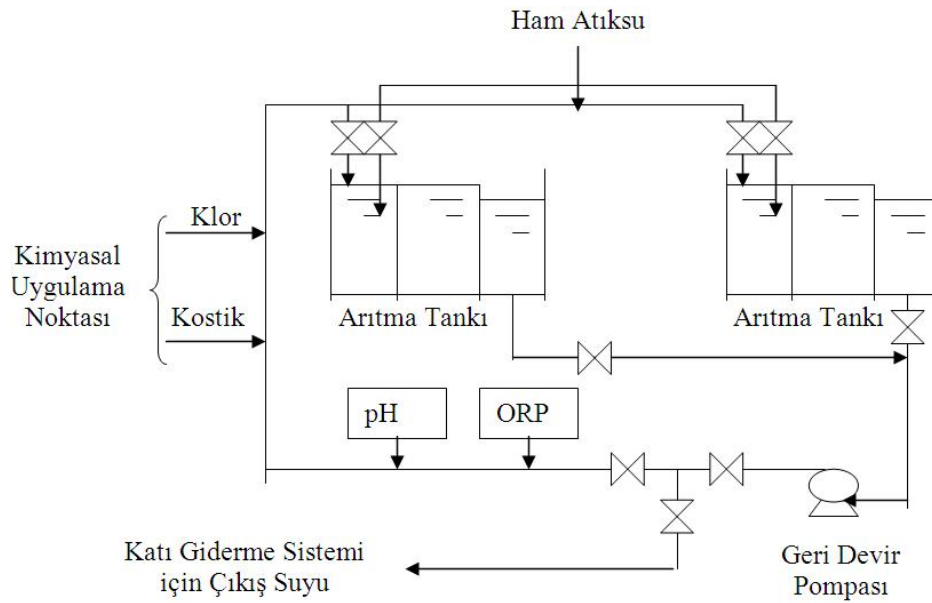
Sistemde eğer pH kontrolü sağlanıyorsa, sadece Cl_2 kullanarak siyanatın CO_2 ve N_2 ' ye oksidasyonu gerçekleştirilebilir. Klor ile siyanür oksidasyonunun ikinci basamağını teşkil eden bu adımda reaksiyon aşağıdaki gibidir:



Reaksiyonda fazladan Cl_2 ' ye ihtiyaç vardır ve reaksiyon kostik ile tamamlanır. Birinci basamak 10.5 ve ikinci basamak 8.5 pH değerlerinde gerçekleştiğinden bu basamakta pH değeri azaldıkça reaksiyon hızı artar. Eğer atıksuda pH 8.0-8.5 ise reaksiyon 1 saate tamamlanır. Siyanatın, karbondioksit ve

serbest azota oksidasyonu için sitokiyometrik olarak, mg siyanür iyonu başına 4.0 mg klor gazı ve 2.9 mg sodyum hidroksit gerekir (Crowle, 1971; Jorgensen, 1979; Cheremisinoff, 1995).

Her iki reaksiyon basamağı beraberce değerlendirildiğinde klorla siyanür oksidasyonunda siyanür ve klor arasındaki sitokiyometrik oran, 6.5 mg klor/mg siyanür' dür. Ancak atıksuda 0.5-1.5 mg klor/mg siyanür' lük bir fazlalık bırakılması tavsiye edildiğinden pratikte bu değer 7-8 mg klor/mg siyanür olarak alınır. Ayrıca her iki reaksiyon basamağı için farklı pH' lar söz konusu olduğundan klorlama ile atıksudan siyanür gideriminde iki ayrı oksidasyon prosesi kullanılması gerekir. Eğer tek basamaklı klorlama prosesi kullanılacaksa, her iki reaksiyon için uygun bir pH değerinde oksidasyon gerçekleştirilmelidir. Diğer taraftan, ortamda demir, nikel ve kobalt bulunması durumunda ise bu metaller, siyanür ile kararlı kompleksler oluşturmak suretiyle oksidasyon süresinin artmasına sebep olurlar (Beever, 1972; O'Connor *et al.*, 1972). Klor ile siyanür oksidasyonuna ilişkin kesikli arıtım sistemi, Şekil 2.6' da gösterilmiştir. Bu arıtma sistemi, ortalama debinin ~0.95 L/sn ve maksimum atıksu akımının ~1.9 L/sn olduğu proseslerde kullanılabilir.



Şekil 2.6 Kimyasal Klorlama İle Kesikli Siyanür Giderim Prosesi

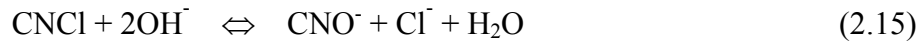
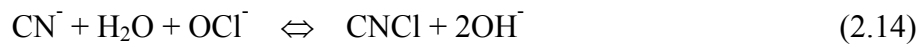
Daha büyük atıksu debileri için özel dizayn ve arıtma tesisi inşaatı gerekmektedir (Cheremisinoff, 1995). Şekildeki her bir arıtma tankı içerisinde, 15

dakika hızlı karıştırma ve 60 dakika bekleme süresi ile siyanürün azot gazına dönüştürülerek ortamdan uzaklaştırılması sağlanır.

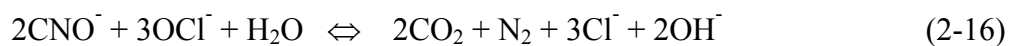
Klor ile siyanür gideriminde, klorlamaya karşı direnç gösteren katı siyanür çökeltilerinin oluşumunu engellemek için arıtım esnasında atıksu sürekli karıştırılmalı; proseste, kapalı proses kontrolü, maksimum reaksiyon hızı ve minimum kalış süresi sağlanmalı ve reaksiyonun tamamlanması için pH ve oksijen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

2.4.3.6. Hipoklorit Oksidasyon ile Siyanür Giderimi

Sodyum hipoklorit (NaOCl), kalsiyum hipoklorit (Ca(OCl)₂) gibi hipokloritler kullanmak suretiyle siyanürün CO₂ ve N₂' ye oksidasyonu iki basamakta gerçekleştirilir. İlk basamakta, aşağıda verilen reaksiyonlar uyarınca siyanür siyanata oksitlenir:

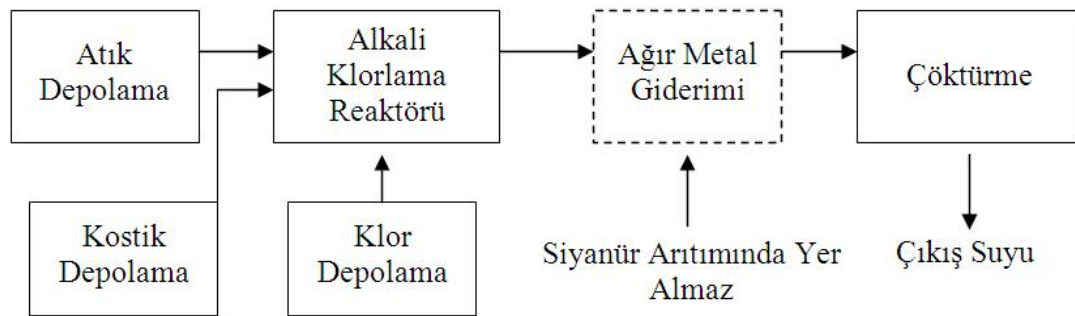


Alkali klorlama proseslerinin birinci basamağının ilk reaksiyonunda siyanür, hipoklorit varlığında çözünmüş siyanür klorüre; ikinci reaksiyonda ise oluşan siyanür klorür hidrolize edilerek siyanata dönüştürülür. Siyanür klorür kompleksi oluşumu, pH=10' un üzerinde iken gerçekleşir ve bu kompleksin hidrolizinde, %80-90 oranında CNO⁻ 'ye hızlı bir şekilde dönüşüm sağlanır. Reaksiyon iki dakika içerisinde tamamlanır. Fakat bu zaman atıksu sıcaklığına bağlıdır. Alkali klorlamanın ikinci basamağında ise, siyanatın CO₂ ve N₂' ye oksidasyonu için OCl⁻ kullanılır ve reaksiyon aşağıdaki gibidir:



Bu basamakta, çözeltinin pH' sı 8.50' ye düşürülür ve CNO⁻, OCl⁻ ile oksitlenerek CO₂, N₂ ve Cl⁻ oluşumu sağlanır. Bu reaksiyon ise bir saatte tamamlanır (Şengül, 1991; Cheremisinoff, 1995).

Siyanür içeren atıksuların alkali klorlanması neticesinde, oksidasyonla arıtılmış atıksudaki alkalinite ve tuz konsantrasyonu artar. Alkali klorlama ile siyanür gideriminde kesikli ve sürekli sistemlerden biri tercih edilir. Besleme atıksuyunda CN^- konsantrasyonu 1000 mg/L' nin altında olduğunda çıkış suyunda CN^- konsantrasyonu 1 mg/L' ye düşürülebilmektedir. Alkali klorlama ile atıksulardan siyanür gideriminde kullanılan sistemin akım şeması Şekil 2.7' de gösterilmiştir (Cheremisinoff, 1995).



Şekil 2.7 Alkali Klorlama İle Siyanür Giderme Prosesi

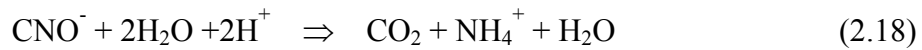
Alkali klorlamanın maliyeti, arıtılacak atıksuyun özelliğine bağlıdır. Örneğin; arıtılacak atıksuda tiyosiyanatlar varsa, bu durumda, klor ihtiyacı önemli derecede artmakta ve bu da maliyeti arttırmaktadır. Prosesin dezavantajlı yönlerinden birisi, CN^- 'nin tamamen son ürünlere dönüştürülememesidir.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

Siyanürün kimyasal oksidasyonunda Cl_2 ve NaOCl kullanım alternatifleri değerlendirilirken ekonomi ve güvenlik boyutları göz önüne alınmalıdır. NaOCl kullanımı Cl_2 kullanımına göre iki kat daha pahalı olmasına karşın klor gazının taşınımı tehlikeli ve ekipmanları daha pahalıdır. Cl_2 ve NaOCl kullanımında yüksek pH en büyük dezavantajdır. Bu durum fabrikadaki diğer asit çözeltileri ve yıkama suları ile atıksuyu seyreltmek suretiyle giderilebilir. Ekstra Cl_2 gazı ihtiyacı, maliyeti artırır ve ayrıca sulu klor kararlı değildir. Zamanla parçalanabilir ve ışık ile katalizlenebilir. Sodyum hipoklorit kullanılarak gerçekleştirilen arıtımda reaksiyon,

basit ve etkili olmakta ve otomatik olarak redoks potansiyeli ile kontrol edilmektedir (Patterson, 1985; Cheremisinoff, 1995).

2.4.3.7. Hidrojen peroksit oksidasyonu ile siyanür giderimi

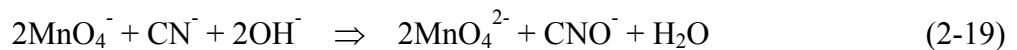
Hidrojen peroksit ile su ve atıksulardaki serbest siyanürler ve zayıf siyanür kompleksleri amonyum ve karbondioksit okside edilirler. Bu yöntemle yapılan oksidasyon işleminde reaksiyon sonucu su ve karbondioksit oluşumu önemli bir avantaj olup arıtılmış suda tuz konsantrasyonunda herhangi bir artış görülmez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



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

2.4.3.8. Permanganat Oksidasyonu ile Siyanür Giderimi

Siyanürün oksidasyonunda kullanılan oksitleyicilerden bir diğeri de potasyum permanganat (KMnO_4)' tır. Potasyum permanganat varlığında siyanür oksidasyonu, pH' nın 9.0' dan büyük olduğu alkali koşullar altında gerçekleştirilir ve sonuç olarak siyanür iyonları siyanata dönüştürülür (Şengül, 1991).



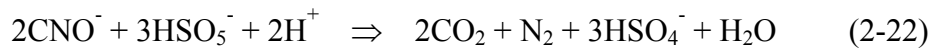
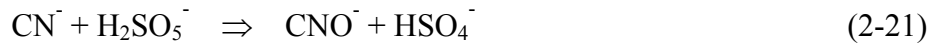
veya



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

2.4.3.9. CUROX® oksidasyonu ile siyanür giderimi

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



CUROX®, 2KHSO₅.KHSO₄.K₂SO₄' ten ibaret üçlü tuz karışımından oluşur ve düşük siyanür konsantrasyonlarına sahip atıksular için uygulanır. Eğer atıksuda Ni(CN)₂ gibi kompleksler mevcutsa, siyanür H₂O₂ ile tamamen oksitlenemez. Bu durumda siyanürün tam oksidasyonu CUROX® ile gerçekleştirilir. Sınırlı uygulama potansiyeli ve yüksek arıtım maliyetine rağmen CUROX® kullanımı, düşük pH ihtiyacı sebebiyle ekonomik arıtım alternatifi olabilmektedir (Gregor, 1992).

Maden prosesi atıksularındaki siyanür, H₂SO₅ ve H₂O₂ birlikte kullanılarak giderilmiştir. Bu arıtım prosesinde reaksiyon süresi ve arıtımın ekonomikliği incelenmiştir (Nugent and Oliver, 1992). H₂SO₅/H₂O₂ kullanılarak atıksulardan siyanür giderimi üzerine yapılmış bir başka çalışmada ise prosesin; teknik olarak uygulanabilir, performansının iyi, elektrokimyasal potansiyel vasıtasıyla kontrol edilebilir, maliyet açısından uygun olduğu görülmüş ve AOX (Adsorbable Organic Halogens, (Adsorblanabilen Organik Halojenler) parametresi ile tanımlanan atıksudaki klorlu organik maddelerin de arıtma işlemi neticesinde nispeten azaltıldığı belirlenmiştir (Gregor, 1992).

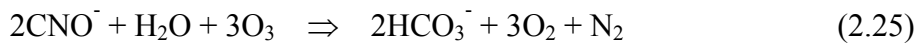
2.4.3.10. Ozon oksidasyonu ile siyanür giderimi

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

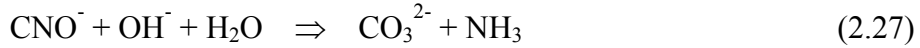
Reaksiyonlar, ortam asidik ise;



veya



Bazik ortamda ise;



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

Asidik çözeltideki siyanürün ozonlanması ile oluşan siyanatın ozon ile oksidasyonunda HCO_3^- ve N_2 ' ye dönüşüm hızı oldukça yavaştır ve siyanürün O_3 ile oksidasyonu için tipik sitokiyometrik değer $1.85 \text{ mg O}_3/\text{mg CN}^-$ dir (Cheremisinoff, 1995). Bazik çözeltideki siyanürün ozon ile oksidasyonunda, asidik çözeltiye nazaran daha yüksek arıtma verimi elde edilmektedir (Şengül, 1991).

Çinko, nikel ve bakır siyanür kompleksleri, ozonlama ile kolaylıkla giderilebilirler. Ancak kobalt siyanür kompleksi O_3 ile oksidasyona karşı direnç gösterir. Ozonlama metal proses atıksularından siyanür gideriminde kullanılabilir. Ozon ile CN^- ' nin CNO^- ' ye oksidasyonu, pH 9.0-12.0

aralığında çok hızlıdır. Katalizör olarak ortamda eser miktarda Cu bulunması halinde oksidasyon hızı yavaşlamaktadır (Green and Smith, 1972).

Bu prosesin avantajları;

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

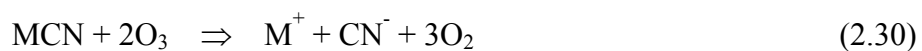
Prosesin dezavantajları ise;

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

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

2.4.3.11. O_3 /UV oksidasyonu ile siyanür giderimi

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



Bu prosesle; zayıf, orta ve kuvvetli derecedeki metal-siyanür kompleksleri iyonlarına ayrıştırılırlar. Bu suretle metal siyanür komplekslerinin hem toksik

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

2.4.3.12. SO₂/Hava oksidasyonu ile siyanür giderimi

Kükürte dayalı teknolojiler, bazı özel durumlarda, diğer kimyasal oksidasyon proseslerine nazaran daha çok tercih edilebilmektedirler. Örneğin; ozonlama ve ıslak hava oksidasyonunun maliyet olarak pahalı olması sebebiyle genellikle tercih edilen alkali klorlama prosesi, atıksuda, klorlu alifatik hidrokarbonlar gibi birçok toksik artık madde oluşturma potansiyeline sahiptir.

SO₂/Hava ile oksidasyon, genelde altın imalathane atıksularından siyanür giderimi için kullanılan bir prosestir. Prosesin dezavantajı, siyanür formunu değiştirmedeki yetersizlik olup arıtma işlemi neticesinde atık çamurlarda, toksik seviyelerde siyanür kompleksleri oluşabilmektedir (Cheremisinoff, 1995).

Yukarıda verilen oksidasyon proseslerine ilave olarak, TiO₂/UV prosesi de siyanür oksidasyonunda kullanılan alternatif arıtım teknolojilerinden birisini oluşturmaktadır. Ayrıca siyanürün kimyasal oksidasyonuna ilişkin uygulamalarda, mevcut kimyasal oksitleyicilerin kombinasyonundan oluşan (CUROX[®]/H₂O₂, OCl⁻/H₂O₂, UV/ H₂O₂ v.b.) prosesler de kullanılabilmektedir.

2.4.3.13. Kimyasal çöktürme ile siyanür giderimi

Kimyasal çöktürme prosesi, atıksuda bulunan çözünmüş ve çözünmemiş siyanür komplekslerinin demir tuzları ile kimyasal olarak çöktürülmesi esasına dayanan bir arıtma mekanizmasına sahiptir. Proseste, atıksuya demir tuzları (FeSO₄, FeCl₃) ilave edildiğinde ticari olarak “Prusya Mavisi” denilen demirli ferrosiyanit asidi {Fe[Fe(CN)₆Fe]₂} kompleksi oluşur ve böylece atıksudaki siyanürün toksik etkisi azaltılır.

Serbest siyanür ve $\text{Cu}[\text{CN}]^{2-}$, $\text{Zn}[\text{CN}]^{2-}$ ve $\text{Cd}[\text{CN}]^{2-}$ gibi ağır metal siyanürleri içeren çözeltilerin arıtımında kesikli sistemler tercih edilir. Kesikli sistemlerde, ilk adımda demirli ferrosiyanit aside dönüşümün sağlanması amacıyla metal siyanürlerinin kompleks yapıları kırılmalıdır (Cheremisinoff, 1995).

Kimyasal çöktürme ve flotasyon prosesleri beraberce kullanılabilmekte olup aşırı demir kullanılarak oluşturulan demir siyanür kompleksleri, çöktürülerek veya katyonik yüzey aktif maddeler yardımı ile flotasyon işlemine tabi tutularak atıksudan uzaklaştırılabilmektedirler (Şengül, 1991).

2.4.3.14. Buharlaştırma ile siyanür giderimi

Buharlaştırma prosesi, uygun şartlar altında atıksulardan siyanür gideriminde kullanılan fiziko-kimyasal bir procestir. Buharlaştırma birimleri 10 yılı aşkın bir süredir kullanılmakta olup birkaç tipi mevcuttur. Prosesin yatırım ve işletme maliyeti ve kaplama sanayisinde her bir kaplama hattı için ayrı birimler gerektirmesi dezavantajlarına karşılık, atıksudaki siyanürün geri kazanılması prosesin uygulanabilirliği açısından en önemli avantajlarından birisidir (Patterson, 1985).

Buharlaştırma prosesi ile siyanür geri kazanımı, süzüntü maddesinin doğal yapısı itibariyle korozif olmaması sebebiyle kaplama çözeltilerindeki siyanürün arıtımında kullanılabilecek en iyi ve en uygun teknolojidir (Patterson, 1985).

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

2.4.3.15. Adsorpsiyon ile siyanür giderimi

Adsorbsiyon prosesi, fiziko-kimyasal siyanür giderim teknolojilerinden biridir. Proses, atıksulardan siyanür gideriminde teknik açıdan çok yeni bir

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

2.4.3.16. İyon değiştiriciler ile siyanür giderimi

Siyanür ve siyanür bileşiklerinin toksisitesinden dolayı iyon değiştirici reçineler ile bu iyonların giderimi konusunda pek fazla çalışma bulunmamaktadır.

Klorometilen bağlı stren ve divinilbenzenden oluşan makro gözenek yapısına sahip anyon değiştirici reçine miktarının artırılması ile giderilen siyanür ve tiyosiyanat konsantrasyonunda arttığı saptanmıştır (Chikin *et al.*, 1979).

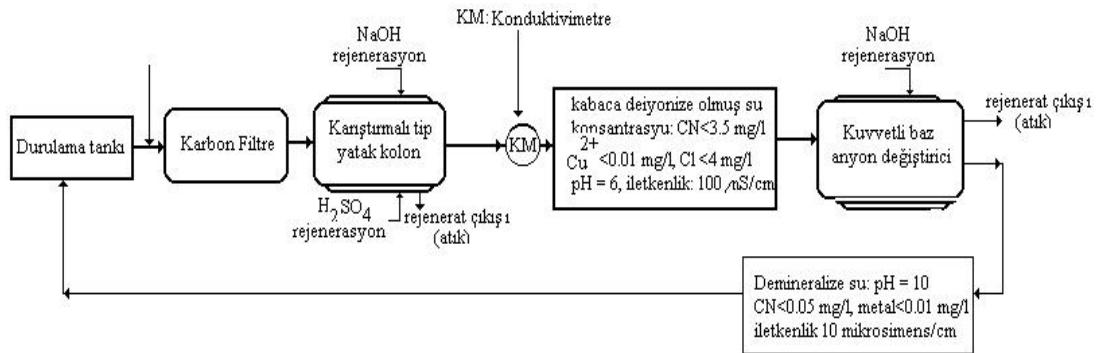
Yüksek akış hızlarında kuvvetli baz stren polimerik anyon değiştirici reçine ile elektrokaplama atıksuları arıtılmış olup, siyanür ve toplam bakır konsantrasyonu sırasıyla <0.5 mg CN^-/L ve <1 mg toplam Cu/L olarak belirlenmiştir. Ayrıca serbest ve metal siyanitlerin altın maden işlemlerinden bir anyonik reçine ile geri kazanımının çevre açısından çok yararlı olacağı ifade edilmiştir. Diğer bir çalışmada iyon değiştirme ve membran ekstraksiyon işlemi birlikte durulama sularından siyanür ve kadmiyumun etkili bir şekilde giderildiği ifade edilmiştir (Riley and Semmens, 1994).

Atıksulardan siyanür giderimi üzerine iyon değiştirme teknolojisinin uygulanabilirliği ile ilgili çok az literatür bilgisi mevcuttur. Yine de bu proses, sulu Metal/Siyanür (M/CN) içeren atıksulardaki siyanür komplekslerinin seçici olarak giderilmesinde etkin bir şekilde kullanılabilir. İyon değiştirme prosesi

kullanılarak atıksulardan siyanür giderimi üzerine yapılmış bir çalışmada; kuvvetli bazik akrilik anyon değiştiriciler vasıtasıyla sıvı çözeltilerden Fe^{2+} ve Fe^{3+} Siyanür komplekslerinin giderimi üzerinde çalışılmış, anyon değiştirici kolonun sorbsiyon kapasitesinin $>1000 \text{ g CN}^- / 0.0283 \text{ m}^3$ atıksu olduğu belirlenmiş ve çıkış suyundaki CN^- konsantrasyonu $1.7 \text{ mg CN}^- / \text{L}$ olarak saptanmıştır. Anyon değiştiricilerin rejenerasyonu %1-25' lik NaCl çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir (Avery, 1979).

Metal kaplama işlemi durulama banyosu atıksularında da serbest siyanür iyonunun yanısıra altın, demir, bakır ve çinko metal siyanürü bulunmaktadır (Bolto and Pawlowski, 1987). Bu atıksulardan iyon değiştirme ile siyanür gideriminin birkaç şekilde gerçekleştirilmiştir (Gold, 1979; Tallmadge, 1967; Weiner, 1963). Yapılan bir çalışmada iki iyon değiştirme kolonundan oluşan bir arıtma sistemi kullanılmıştır. Arıtım sistemindeki ilk kolona kuvvetli bir katyon değiştirici, ikincisine ise kuvvetli bir baz anyon değiştirici reçine koyulmuştur. Arıtılan atıksulardaki siyanür konsantrasyonu 0.2 mg/L ve rejenerasyon çıkışında ise siyanür konsantrasyonu $5-30 \text{ g/L}$ arasında gerçekleştiği tespit edilmiştir. Heriki kolon %10' luk bir alkali ile rejenere edilmiştir. Hidrojen formundaki katyon değiştirici reçine ise %10' luk HCl ile rejenere edilmiştir. Siyanür konsantrasyonu 20 mg/L ' nin üzerinde olan durulama banyosu atıksularının arıtımında kullanılan katyon ve anyon değiştiricilerin kapasitesinin sırasıyla $11.5-35 \text{ g/L}$ ve $12-16 \text{ g/L}$ arasında değiştiği saptanmıştır. Kuvvetli baz reçinenin tamamen rejenere edilmesi mümkün olmamaktadır. Çünkü $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ve $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ gibi komplekslerin reçineye çok kuvvetli bağlandığı ifade edilmektedir (Bolto and Pawlowski, 1987; Gold, 1979). Bu komplekslerin reçineden rejenerasyon ile alınması H_2SO_4 ile mümkün olmaktadır. Fakat H_2SO_4 kuvvetli bir asit olup, bu tip sistemlerde HCN oluşumuna yol açacaktır. HCN 'nin oluşumu önemli bir problemdir.

Endüstriyel açıdan bakıldığında, iyon değiştirme yöntemi ile siyanür içeren durulama banyosu atıksularının arıtımı konusunda önemli gelişmeler olduğu görülmektedir. Bununla ilgili bir akım şeması Şekil 2.8' de verilmiştir (Bolto and Pawlowski, 1987).



Şekil 2.8 Siyanür İçeren Atıksulardan Suyun Geri Kazanımı

Bu arıtım prosesinde karıştırılmalı yatak güçlü asit kation değiştirici ve zayıf baz anyon değiştirici içermektedir. Siyanür iyonunu adsorplamak için zayıf baz anyon değiştirici reçineler kullanılmaktadır. Bazı sürekli akış sistemlerde güçlü baz anyon değiştirici reçineler de kullanılmaktadır. Karıştırılmalı yataklarda kırılma eğrisinin oluşturulmasında iletkenlik önemlidir. Klorür iyonlarının iletkenliği yüksektir, ancak bunlar siyanür iyonları ile kompleks yaparsa bu iletkenlik düşecektir. Bu kompleksler güçlü baz anyon değiştirici reçinelere geçişi de engelleyecektir.

İyon değiştirme prosesinde HCN oluşumu ve gaz formuna dönüşmesi son derece tehlikelidir. Bu metodla siyanür gideriminde en önemli dezavantajdır. Bu ciddi problemin üstesinden gelmek için, demir iyonları ile siyanür iyonları muamele edilerek demir-siyanür kompleksine, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ dönüştürülmüştür. Oluşan $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ kompleksi anyon formunda olduğundan bir zayıf baz anyon değiştirici ile seçici bir şekilde adsorblanılarak uzaklaştırılmıştır. Reçinenin rejenerasyonu ise bir alkali çözelti ile yapılmıştır. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ kompleksini adsorplayan reçinenin seçiciliği diğer genel anyonlara oranla oldukça yüksektir. Bunun en önemli nedeni siyanür komplekslerindeki statik yüklerin oldukça yüksek olmasıdır. Toksik olmayan demir siyanür içeren atıksuyun rejenerasyonu önemli olup diğer siyanürlere oranla daha kolay uzaklaştırılır (Avery and Fries, 1975).

Bu prosesin kullanılmasında karşılaşılan en önemli problemlerden bir diğeri ise, anyon değiştirici kolonun rejenerasyon işlemindeki zorluktur. Yıkama sularında serbest siyanürlere ilave olarak bulunan $\text{Zn}[\text{CN}]^{2-}$ ve $\text{Cu}[\text{CN}]^{3-}$ gibi metal siyanür

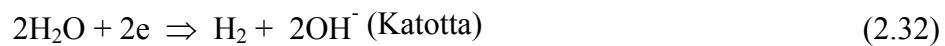
kompleksleri, anyon değiştiriciler üzerinde iyi bir şekilde tutunduklarından dolayı rejenerasyon işlemi sırasında genellikle yer değiştirme problemleri ile karşılaşılmaktadır.

İyon değiştirme prosesleri, rejenerasyon probleminin yanısıra atıksudaki siyanürün iyon değiştirici reğinelerin yapısının bozması sebebiyle genellikle tercih edilmezler. Diğer taraftan çıkış sularında elde edilen 6-15 mg CN⁻/L 'lik yüksek çıkış konsantrasyonları elde edilmesinin yanında reğinelerin rejenerasyonu sırasında toksik HCN gazı oluşumu tehlikesi de mevcuttur (Patterson, 1985).

2.4.3.17. Elektrokimyasal proseslerle siyanür giderimi

Atıksulardaki birçok tehlikeli ve toksik bileşiğin yükseltgenme-indirgenme (redoks) reaksiyonları ile kimyasal olarak arıtımıyla, çevreye zararsız veya daha az zarar verecek bileşiklere düştürölmesi mümkündür. Atıksularda bulunan yüksek dayanıklılığa sahip siyanür bileşiklerinin; farklı elektrolitik, yüksek sıcaklık ve basınç şartlarında giderimini esas alan kombine bir prostestir. Proses mekanizması; atıksulardaki organik ve inorganik maddelerin, oksitleyici reaktifler de kullanmak suretiyle çözeltide potansiyel farkı oluşturarak arıtımı esasına dayanır (şengöl, 1991; Cheremisinoff, 1995).

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

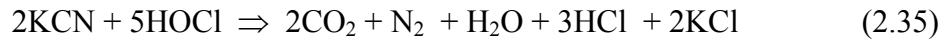


Ana özeltide ise aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelmektedir:



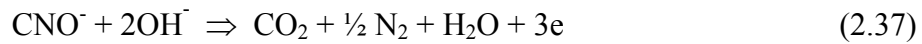
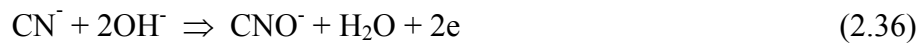


KCN olması halinde toplam reaksiyon aşağıdaki şekilde yazılır:

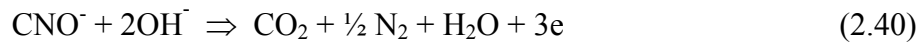
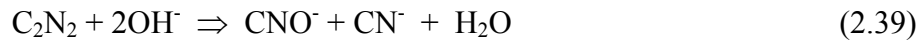


Elektrokimyasal arıtmada kullanılan ikinci metod ise genellikle 1000 mg/L' den daha yüksek siyanür iyonu içeren atıksuların doğrudan anodik oksidasyonudur. Anodik oksidasyon neticesinde siyanür iyonu (CN^-) siyanat iyonuna (CNO^-) oksidasyonu sonucu pH' ya bağlı olarak CO_2 , N_2 , NH_4^+ , CO_3^{2-}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

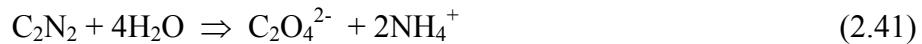
Kuvvetli alkali çözeltilerde (pH 12.0) aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelmektedir:



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



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



Proses, yüksek seviyelerde siyanür içeren atıksulardan siyanür gideriminde başarıyla kullanılabilen olup birkaç yüz mg/L' nin altındaki siyanür konsantrasyonlarında ekonomik olmamaktadır. Arıtmada genellikle basit elektrolitik tanklar kullanılır ve en iyi siyanür giderim verimi, kataliz olarak NaCl kullanıldığı zaman elde edilir. Tipik işletme şartları, 200 °C' den yüksek sıcaklıklarda ve birkaç

gün süreyle elektroliz işleminin gerçekleştirilmesi şeklindedir (Patterson, 1985; Cheremisinoff, 1995).

Elektrokimyasal proseste atıksudaki siyanür iyonları, önce siyanata sonra da CO_2 ve NH_4^+ ' e dönüştürülmekte, kısa devre oluşumu proses için sınırlayıcı faktör olmaktadır. Siyanür gideriminde daha fazla arıtım verimi amaçlandığında, çözeltinin elektrik akımını daha az iletmesi sebebiyle arıtma işlemi sırasında verim artışını engelleyici belli bir dirençle karşılaşmaktadır. Sonuç olarak elektrokimyasal proses, pratikte çok kullanılan bir arıtım teknolojisi değildir (Cheremisinoff, 1995).

450-500 °C' de ve 620-825 psig (~40.8-54.3 atm)' lik basınç aralığında 1-2 saat süreyle çalıştırılan bir hidroliz reaktöründe, reaksiyon ürünleri amonyak, amonyum hidroksit ve metal formları olmak üzere 40.000 mg CN^-/L ' lik giriş atıksuyundaki siyanür konsantrasyonu, 1 mg CN^-/L ' nin altına düşürülmüştür. Ancak, deşarj standartlarının sağlanabilmesi amacıyla prosesi takiben metal gideriminin yapılacağı yardımcı bir arıtma ünitesi düşünülmelidir (Cheremisinoff, 1995). Elektrokimyasal prosesin ardından flotasyon işleminin uygulandığı bir siyanür arıtma düzeneğinde ise, giriş siyanür konsantrasyonu 50 mg CN^-/L ' den 0.05 mg CN^-/L ' ye indirilmiştir. Proseste organik bileşikler kolloidal $\text{Fe}(\text{OH})_3$ üzerinde toplanarak uzaklaştırılırken, 30 dakika süre ile 5 A-30 V' luk bir akım kullanılarak % 90-95 seviyelerindeki siyanür giderim veriminde enerji tüketimi 150 W/m³ atıksu olarak belirlenmiştir (Şengül, 1991).

Grafit Rasching halkaları içeren bir bipolar damlatmalı kule tipi elektrokimyasal reaktör kullanılarak siyanür giderimi incelenmiştir. Başlangıç siyanür konsantrasyonu 1500-1000 mg/L' arasında olması halinde, çıkış siyanür konsantrasyonunun 60-30 mg/L arasında değiştiği görülmüştür. Bu durumda enerji ihtiyacının 18.4-26.8 kW saat/kg siyanid olduğu belirlenmiştir. Zamana bağlı olarak konsantrasyonun azalmasıyla siyanür giderim hızının düştüğü görülmüştür. Ayrıca kullanılan reaktör için kütle transfer katsayısı 10^{-3} m³/saat akış hızında $4.35 \cdot 10^{-4}$ m/s olarak hesaplanmıştır (Öğütveren, et al., 1999).

3. ELEKTROKİMYASAL ATIKSU ARITIM PROSESLERİ

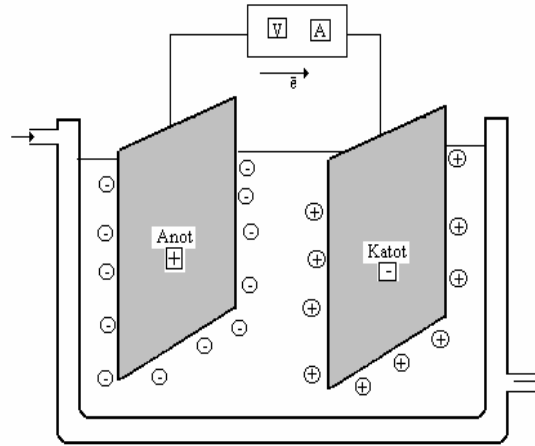
Bu çalışmanın esas konusunu oluşturan elektrokimyasal prosesin iyi bir şekilde tanımlanması gerekmektedir. Bundan dolayı aşağıda elektrokimyasal arıtım proseslerine girmeden önce temel prensipler açıklanmıştır:

3.1. Elektrokimyasal prosesin esasları

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

Tablo 3.1. Elektrokimyasal redoks reaksiyonları

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



Şekil 3.1 Bir elektrokimyasal hücrenin şematik görünümü

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

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

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

Otomasyona uyum 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 tasarlaması basit ve ucuzdur. Birçok ekipmana göre çok az bir alan işgal etmektedir.

3.1.1. Faraday Kanunu ve akım verimi

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3.2. Elektrokimyasal atıksu arıtım prosesleri

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

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

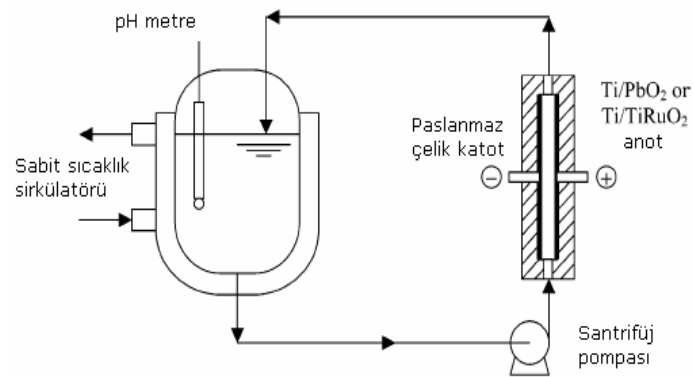
koagülasyon ve flotasyon olayları birlikte olabilmektedir. Ancak EC prosesinde kirleticilerin oksidasyonu pek açık olmayıp, ortam şartlarına bağlıdır.

3.2.1. Elektrooksidasyon (EOx) prosesi

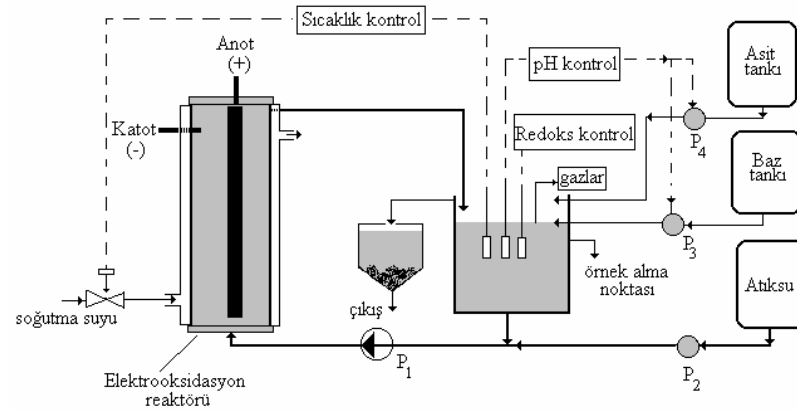
Çözünmeyen metal/metal oksit elektrotlar (Pt/Ti, Ti/Ru/Ir, Ni/Ti/Ga, çelik gibi) ile ortamdaki kirleticilerin okside olduğu proses elektrooksidasyon prosesi olarak bilinir. EOx’ da en iyi sonuçların metal oksit anotlarla alındığı belirtilmiştir (Szpyrkowicz *et al.*, 1995; Rajeshwar *et al.*, 1994).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

Tablo 3.2 Bazı anot elektrotlarının renk ve KOI giderim sonuçları

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

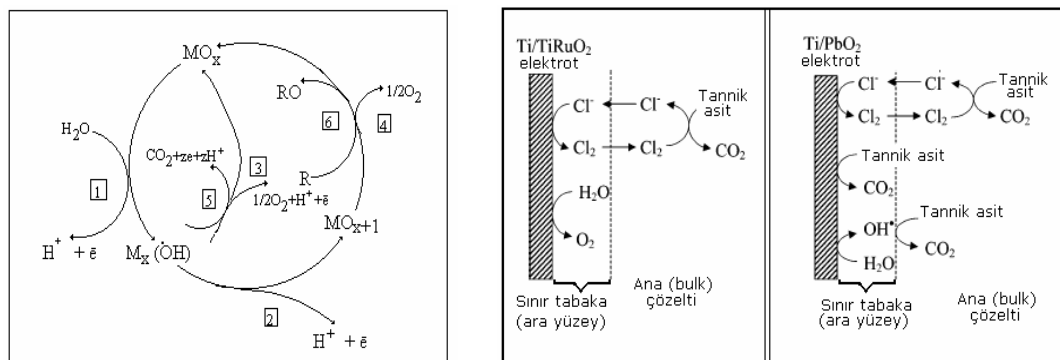


Şekil 3.2 Deri sanayi atıksularının EOx ile arıtımı (Panizza and Cerisola, 2004)



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

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



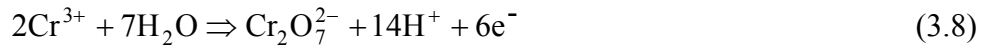
(a) Organik bileşiklerin EOx (Vlyssides *et al.*, 2004) (b) Tannik asitin EOx (Panizza and Cerisola, 2004)

Şekil 3.4 Elektrokimyasal dönüşüm veya parçalanmanın şematik görünümü.

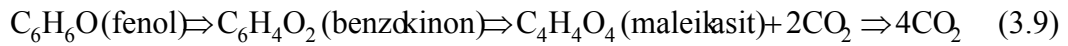
Anodik oksidasyon ile organik maddelerin tam oksidasyonu bazen gerçekleşmemektedir. Kirleticilerin anodik oksidasyonu doğrudan elektrotlarda

yükseltgenme reaksiyonları ile gerçekleşmektedir. Yüksek molekül ağırlıklı organiklerin tam oksidasyonu için daha fazla elektron ve enerji gerekeceği için prosesin yatırım ve işletme maliyeti artacaktır.

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



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



İndirekt (dolaylı) oksidasyonda ise; ortamda bazı kimyasal maddeler bulunması veya dışarıdan sisteme ilave edilmesi halinde elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda oksitleyici ajanlar şeklinde (Cl_2 , ClO_2 , O_3 , $\text{O}^\bullet$, $\text{OH}^\bullet$, $\text{ClOH}^\bullet$, H_2O_2 , O_2 , H_2 , CO_2 gibi) türler oluşmaktadır. $\text{O}^\bullet$, $\text{OH}^\bullet$ ve $\text{ClOH}^\bullet$ Yüksek oksitleyici özelliğe sahip radikaller olup, çok kısa ömürlüdürler. Bu radikaller tekrar Cl_2 , ClO_2 , O_3 , H_2O_2 ve O_2 oksitleyici türlere dönüşürler veya doğrudan (direkt) organik türleri okside ederler. Radikallerin oldukça uzun ömürlü ve oksidasyon prosesindeki elektrodlardan belli bir uzaklıktaki alan içine difüzlendiği durumda (direkt veya doğrudan oksidasyon) radikallerin parçalanmasından birincil (Cl_2 ve O_2) ve ikincil (ClO_2 , O_3 , ve H_2O_2) oksitleyici bileşikler oluşmaktadır (Vlyssides *et al.*, 2000; Vlyssides and Israilides, 1997).

Atıksu içerisindeki organik bileşiklerin doğrudan (direkt) EOx hızı anodun katalitik aktivitesi, uygulanan akım yoğunluğu ve anodun aktif noktalarındaki organik bileşiklerin difüzyon hızına bağlıdır. İndirekt veya anodik oksidasyon hızı ise sıcaklık, pH ve atıksu çözeltisi içindeki ikincil oksidantların difüzyon hızına bağlıdır. Atıksu içindeki kirleticilerin elektrooksidasyonu anodik elektrokimyasal

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

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



Kuvvetli alkali çözeltilerde kararlı klorat anyonu, ClO₃⁻ oluşumundan dolayı klorür klor gazı ve klorür iyonlarına indirgenen bir çevrim söz konusudur. Bu yüzden EOx prosesinde düşük pH 'da klorürler serbest klorüre, yüksek pH 'da ise klorat iyonlarına indirgenmektedir. Yalnız orta alkali-nötr pH arasında serbest hidroksil radikallerin sürekli oluşumu, başlangıç konsantrasyonlarındaki klorürlerin kararlılıklarını muhafaza etmesini sağlamaktadır.

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

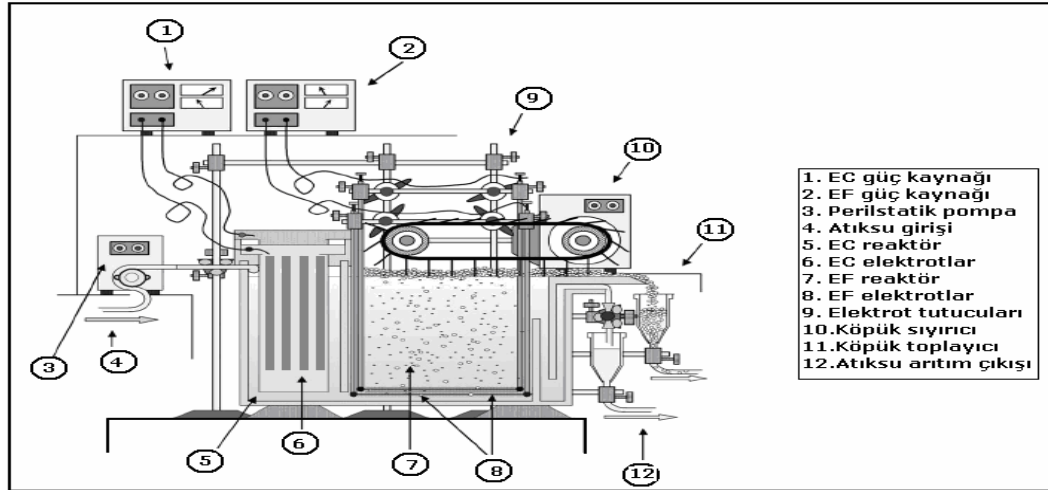
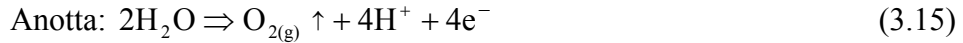
İki ucunda grafit anot ve katot elektrotların bulunduğu cam boru içine yerleştirilen grafit Raschig halkalarından ibaret iki kutuplu damlatmalı bir reaktörde anotik oksidasyonla Congo Red ve Xiron Blau 2RHD boya çözeltilerinden renk giderimi yapılmıştır. Congo Red başlangıç boya çözelti konsantrasyonu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

Yapılan birçok çalışmada, tekstil atıksu ve boya çözeltilerinden ortamda NaCl olmadığı durumda renk giderim veriminin düşük olduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan ortamda klor iyonlarının bulunmasının (NaCl' den gelen Cl⁻ iyonları) anottan klor gazı açığa çıkmasına yol açtığı; ortam pH' sına göre, pH 1.50' de Cl₂, pH 4.0-7.0 arasında ise HOCl ve pH 10' da OCl⁻ kirleticileri oksitleyici klor türleri ortaya çıkmaktadır. Buna göre bir EOx prosesinde, boyaların anotta yükseltgenmesi, çözeltide bulunan NaCl nedeniyle oluşan aktif klor bileşikleri ve ortamın pH değerine bağlı olarak anotta açığa çıkan oksijen ile renk gideriminin olduğu ifade edilmektedir (Chen *et al.*, 2000). Boyar maddeler için EOx prosesi incelendiğinde anotta boyar maddelerin yükseltgenmesi, tepkime süresine ve boyanın cinsine bağlı olduğu görülmüştür. Yapılan incelemelerde önce azo ürünlerinin yükseltgendiği ve azo sayısı arttıkça elektrokimyasal yükseltgenmenin daha etkin olduğu belirlenmiştir. Boyaların parçalanarak renksizleşmesi sonucu oluşan ürünlerin analizi tatmin edici olmadığı, yükseltgenme basamağı mekanizması tam olarak açıklanamamıştır. Yükseltgenme hızının öncelikle kullanılan anot materyalinden etkilendiği ifade edilmiştir.

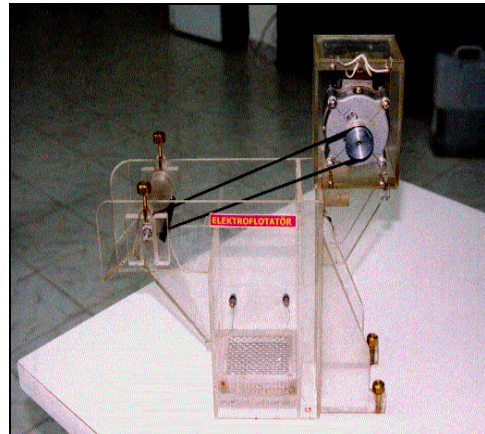
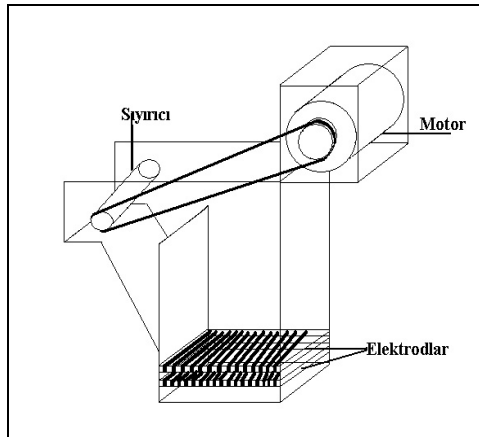
İdeal bir EOx prosesinde, arıtma veriminin yüksek, yeni teknolojilere uyumu açık olması ve en önemlisi arıtım sonucu oluşan ürünlerin hiçbirinin toksik olmaması gerekir. Kirleticilerin EOx 'dan oluşacak ikincil ürünlerin biyolojik ayrışabilirliğinin mümkün olmasının yanısıra uygun deşarj standartlarını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

3.2.2. Elektroflotasyon (EF) prosesi

Atıksu arıtımında en fazla kullanılan elektrokimyasal arıtım proseslerinden bir diğeri elektroflotasyondur (Gao *et al.*, 2005; Chen *et al.*, 2002; Chen *et al.*, 2000; Fukui and Yuu, 1984). Elektroflotasyon, elektrolitik şartlara göre oluşan gaz kabarcıkları (H_2 , O_2 gibi) tarafından kolloidal partiküllerin adsorplanarak su yüzeyine doğru hareket ederek toplanması işlemidir (Şekil 3.5 ve Şekil 3.6). Bu gazların oluşum reaksiyonları aşağıda verilmiştir:



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



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

Oldukça yüksek dispersiyona sahip bu kabarcıklar 5-100 μm çapındadır. Elektrot yüzey alanına bağlı olarak kabarcıkların sayısı 10-20 milyon/ cm^2 arasında değişmektedir (Müller, 1992; Matis and Zouboulis, 1995; Kobya *et al.*, 2001; Romanov *et al.*, 2000). Bu işlemin yapıldığı reaktörlere elektroflotatör adı verilmektedir. Elektroflotatör yüzeyinde toplanan yumaklar köpük sıyrıcılar yardımıyla sıyrılarak filtrasyona gönderilir. EF' nin verimi; oluşan kabarcıkların hacmine ve sayısına, oluşan kabarcıkların boyutu ise; akım yoğunluğu, elektrot cinsi ve şekline bağlıdır. Akım yoğunluğun, elektrot materyali, pH ve sıcaklık değiştirilerek kabarcıkların sayısı ve büyüklüğü kontrol edilebilmekte olup, bu sayede EF' nin hızı arttırılabilmektedir (Romanov *et al.*, 2000). Su içindeki katı süspansiyonların, yağların, emülsiyonların ve kolloidal partiküllerin ve diğer organik maddelerin ayrılması deşarj edilecek atık suyun BOI değerinin düşürülmesinde başlıca işlemdir. Flokülasyon kimyasallarının (Fe^{3+} gibi) eklenmesi veya hava flotasyonu genellikle çökelmeden daha hızlı bir ayırım sağlar.

Flotasyon tekniği hidrofobik yüzeylerin oluşması veya varlığına bağlıdır ki, bunun için yüzey aktif maddeleri kullanılır. Bu maddeler, hava kabarcıkları ile temasta olan kirletici partiküllerin biraraya toplanmasına yardımcı olur. Partikül yoğunluğundaki değişim sonucu, disperse partiküller flokülatör yüzeyine yüzdürülerek köpük tabakasında kalması sağlanır. Bu tabaka daha sonra mekanik olarak sıyrılır. Flotasyondaki problem 20 μm ' den daha küçük boyuttaki partiküllerin gideriminde ortaya çıkar. Bu problem, çözünmüş hava flotasyonu (DAF) veya elektroflotasyon ile oluşturulan ince gaz kabarcıkları ile çözümlenebilir. EF, çözümlerden çözünmüş hava flotasyonuna nazaran daha küçük boyuttaki partiküllerin (8-15 μm) ayrılmasını sağlamış olmaktadır.

Elektroflotatöre uygulanan akım yoğunluğu değiştirilerek farklı boyutlarda gaz kabarcıkları oluşturulabilir, böylece daha büyük bir yüzey alanı oluşur ki, gaz kabarcıkların çarpışması ve biraraya gelme olasılığı artırılmış olunur. Bu durumda ayırma verimi ve etkinliği artırılır. EF hücrelerinde tercih edilen akım yoğunlukları genellikle 0.1-10 mA/cm^2 ' dir. Hücre potansiyeli 10 V değerine çıktığında enerji tüketimi 0.2-0.4 kWh/m^3 aralığındadır. EF hücrelerinin kapasiteleri genelde yüksek olmayıp, maksimum arıtma oranı 150 m^3/h civarındadır (Pletcher and Walsh, 1990).

EF; yağ-su emülsiyonları, metal kaplama atölyeleri, mandıra, konserve, yemek üretim, çiftlik, kağıt, lokanta, tekstil, boya, kimya, deri endüstri atıksularının arıtımında kullanılmaktadır. Gemi sintine ve güverte atıksularının arıtımında da kullanılmaktadır. Ayrıca; maden cevherleri ve atıklarından değerli metallerin eldesi ve geri kazanımı; deniz suyundan magnezyum eldesi, radyoaktif ve toksik metal atıksuların arıtımı, biyoteknolojide bir kısım maddelerin eldesi ve ayrılma işlemlerinde de kullanılmaktadır (Matis and Zouboulis 1995; Müller, 1992).

Dispers Blue 56 boya çözeltisi ve tekstil boyama atıksularından EF ve EC işlemi aynı reaktörde gerçekleştirilmiş olup, 10 mA/cm^2 akım yoğunluğunda alüminyum elektrotlar kullanıldığında %93' lük bir renk giderme verimi elde edilmiştir. Aynı reaktörlerde tekstil atıksuyu için EF' da 15 mA/cm^2 akım yoğunluğunda %85' lik renk giderimi elde edilirken, elektroflotokoagülasyonda ise 10 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ise alüminyum elektrotlar kullanıldığında %94' lük bir giderme verimi elde edilmiştir (Öğütveren *et al.*, 1992).

3.2.3. Elektrokoagülasyon (EC) prosesi

EC ile atıksu arıtımı ilk olarak 1889' da İngiltere' de önerilmiştir (Matteson *et al.*,1995). Daha sonra ABD' de 1909' da demir ve alüminyum elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyon ile atıksuların arıtımı ile ilgili bir patent alınmıştır. Büyük ölçekte EC ile içme sularının arıtımı 1946' da ABD' de ilk olarak uygulanmıştır. Bu metotta alüminyum anotlar kullanılarak elektrokimyasal hidrolize ile alüminyum hidroksit flokları oluşturulur. Elektroliz ile oluşan flokların çökmesi veya sedimentasyonu hızlıdır. İçme sularından renk giderimi gerçekleştirilmiş olur. Aynı sistem ile demir elektrotlar kullanılarak 1956'da İngiltere' de nehir suları arıtılmıştır. 1946 ve 1956 yıllarında yapılan iki araştırmada renk ve türbidite gideriminde yüksek kaliteye arıtılmış suyun elde edilmesi sonuçların ümit verici olduğunu göstermiştir. Kimyasal koagülasyon prosesi ile karşılaştırıldığında yüksek başlangıç yatırım maliyetinden dolayı o yıllarda pek kabul görmemiştir. Son zamanlarda, atıksu arıtım deşarj çıkışlarına getirilen sınırlamalardan dolayı EC yeniden gündeme gelmiştir. 1972' de EC ile gıda endüstrisi atıksuları arıtılmıştır. Bu

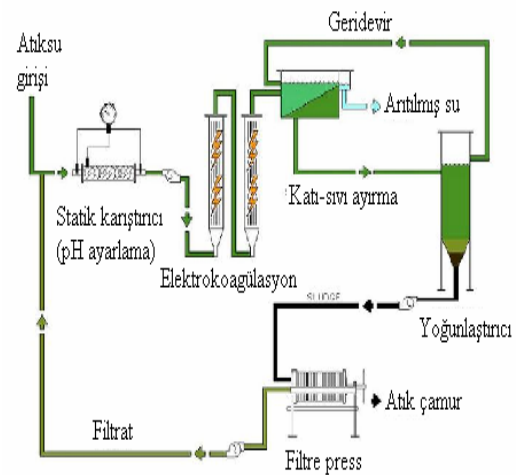
çalışmada; EC çözünmüş hava flotasyonu ile yapılan kimyasal dozlama ile karşılaştırılmıştır. Her iki proseste de flok oluşumu söz konusu olup, EC 'de daha hızlı yoğun bir floklaşma gözlenmektedir. EC' deki düşünce kültürlerden mikroorganizmaların ve atıksudan çözünmüş maddeler ve protein giderimine uygulanmıştır (Matteson *et al.*, 1995). 1980' de Rus bilim adamları atıksuların farklı metotlar ile arıtımını inceleyerek EC ile bu konudaki düşüncelere yeni bakış açıları getirmişler ve yağ-su karışımlarından yağı gidermişlerdir. Alüminyum elektrotlar kullanıldığında istenmeyen çökeltilerin oluşumu yukarıdaki çalışmaların ortak görüşüdür. EC esnasında meydana gelen çökeltiler genellikle çok fazla metal hidroksit oluşumundan kaynaklanmaktadır. Bu hidroksitler çözünen elektrot malzemesinden ileri gelmektedir. Eğer alüminyum elektrotlar kullanılıyorsa, sonuçta oluşacak çökeltiler çöp sahalarına boşaltılacaktır. EC'de bundan dolayı demir elektrotlar daha fazla tercih edilmektedir. Çünkü çöp deponi alanlarında ağır metal kirliliği ortaya çıkabilir. EC demir elektrot kullanması halinde Al elektrot kullanıldığı sistem kadar renk açısından bir şeffaflık sağlanamamaktadır. Çok az miktarda da olsa çözünmüş demir iyonları suda renk oluşumuna yol açmaktadır.

EC proseslerinde genellikle doğru akım (DC) ve doğru akım güç sağlayıcıları kullanılmaktadır. 1980' li yılların başında alternatif akım kullanan EC sistemleri üzerine çalışmaların yapıldığı görülmektedir. Özellikle maden endüstrisinde oluşan kömür partikülleri ve süspanse killerin stabilitesi yani kararlılığının kırılmasında alternatif akımlı EC sistemi kullanılmıştır (EPA, 1993). 20. yüzyılda atıksuların arıtımında EC prosesinin kullanım düşüncesi sınırlı iken, özellikle son 20 yıl içerisinde popülaritesi ve etkinliği özellikle Avrupa ve Güney Amerika ülkelerinde kullanımının arttığını görmekteyiz. Kağıt ve kağıt hamuru endüstrisinde, maden ve metal proses endüstrisinde kullanılmıştır. Ayrıca gıda, yağ, boya, maden sanayi atıksuları, organik madde içeren sızıntı suları, lokanta, flor giderimi, tekstil, sentetik deterjan ve maden üretim işlemleri atıksularının arıtımında kullanılır.

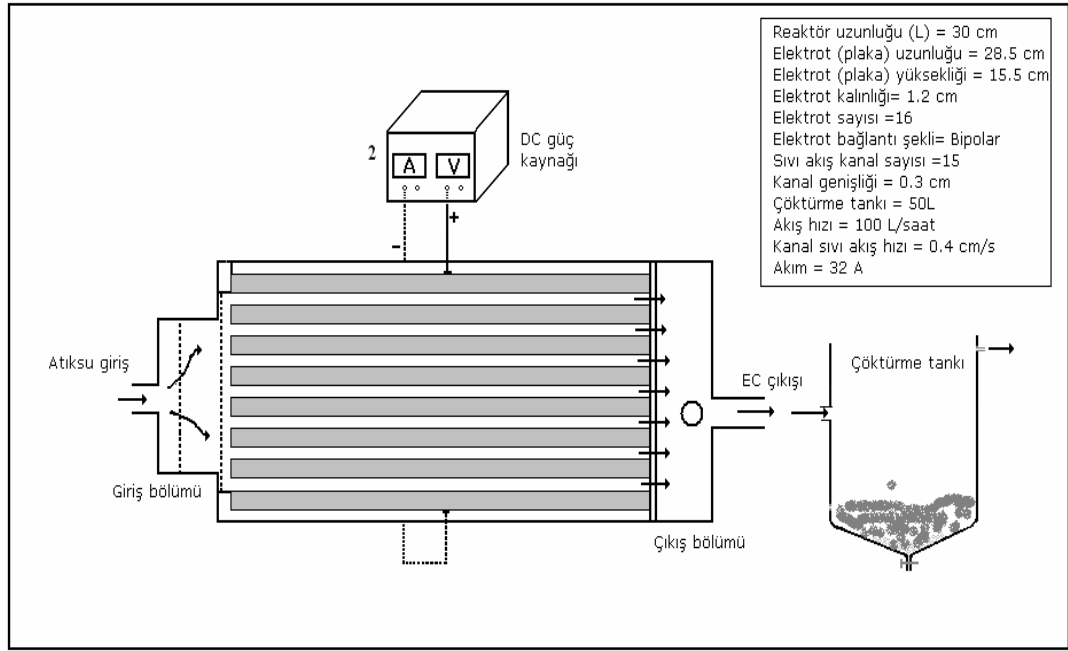
EC' de anot olarak çözünen demir veya alüminyum elektrotlar kullanılması halinde bu elektrotlar çözünerek çözeltiye Al^{3+} ve Fe^{2+} , Fe^{3+} iyonları vermekte olup, bu iyonlar sudaki hidroksil iyonları ile birleşerek çok az çözünen $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$

ve $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gibi metal hidroksitler oluşturmaktadır. Elektrokoagülasyon anında oluşan metal hidroksit partiküllerinin adsorbsiyon özellikleri çok yüksektir.

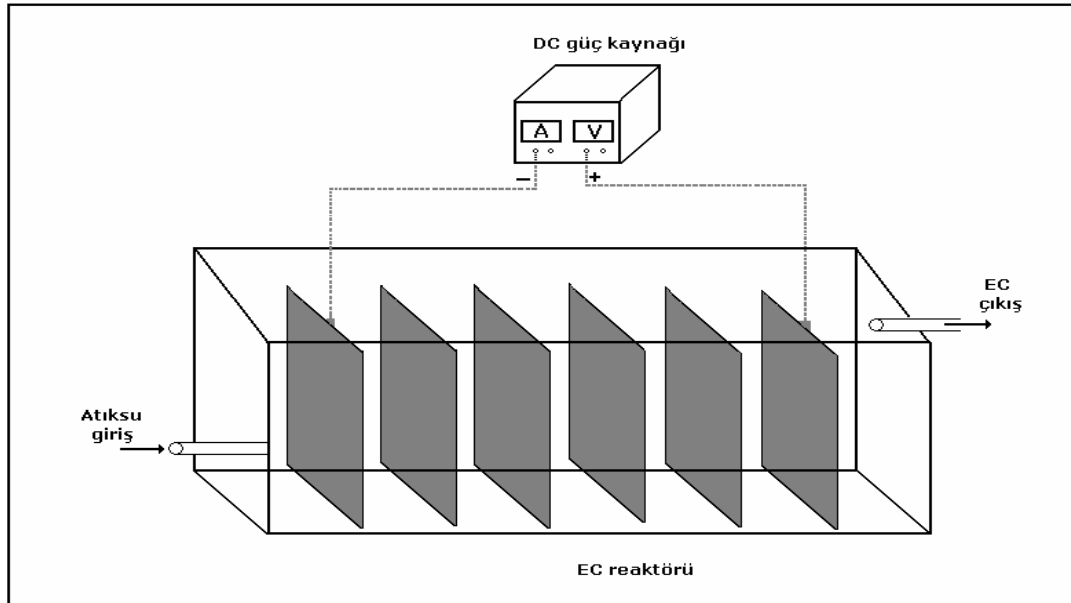
Yirminci yüzyılda atıksuların arıtımında EC prosesinin kullanım düşüncesi sınırlı iken, özellikle son 20 yıl içerisinde popülaritesi ve etkinliği özellikle Avrupa ve Güney Amerika ülkelerinde kullanımının arttığını görmekteyiz. Bununla birlikte son zamanlarda atıksulardaki kirleticilere getirilen kısıtlamalar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



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



Şekil 3.8 Bir EC reaktörü ve özelliklerinin şematik görünümü



Şekil 3.9 BP-S bağlı bir EC reaktörünün şematik görünümü

Tablo 3.3 Elektrokoagülasyonun avantajları

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

Tablo 3.4 Elektrokoagülasyonun dezavantajları

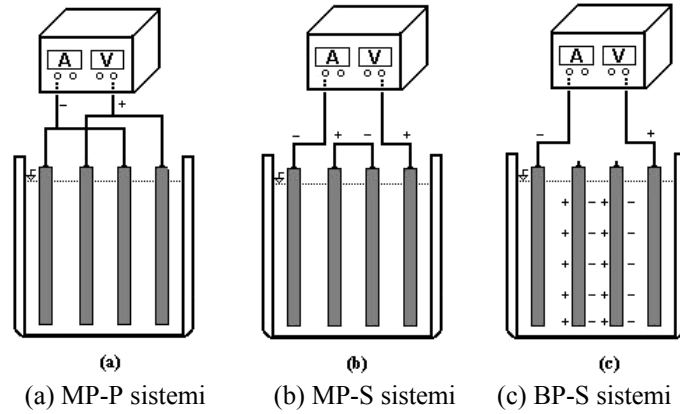
EC dezavantajları:
• Çözünen 'harcanan elektrot' ların düzenli olarak yenilenmesi gerekmektedir
• Bazı yerlerde elektrik kullanımı pahalı olabilir
• Katot üzerinde geçirimsiz bir film tabakası oluşumu prosesin verimliliğini düşürebilir
• Atıksu çözeltilerinin yüksek iletkenliğe sahip olması gerekir
•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

Tablo 3.5 Bazı endüstriyel atıksuların elektrokoagülasyon ile artım sonuçları

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

3.2.3.1. Elektrokoagülasyonun teknolojisi

En basit bir EC reaktörü, bir elektrolit içine daldırılmış bir anot ve bir katottan oluşmaktadır. Çözünen anot ve katot elektrotlar bir güç kaynağına bağlanır. Bu durumda anotta oksidasyon olacağından anot materyali elektrokimyasal olarak çözünecektir. Bu arada katot ise pasivasyona maruz kalacaktır. Fakat bu durum atıksu arıtımı için uygun değildir; çünkü metal elektrotların yeterli miktarda çözünmesi için kullanılan elektrotların geniş yüzey alanına sahip olmaları gerekmektedir. Anot ve katot elektrotlar paralel veya seri bağlanmak suretiyle tek kutuplu (monopolar) elektrokimyasal reaktörler oluşturulabilir. Çift anot ve katottan ibaret paralel bağlı bir monopolar elektrokoagülasyon reaktörü Şekil 3.10' da görülmektedir (Bayramoğlu *et al.*, 2007; Eyvaz *et al.*, 2006; Ge *et al.*, 2002; Mameri *et al.*, 2001; Mameri *et al.*, 1998).



Şekil 3.10 EC prosesi elektrot bağlantı şekillerinin şematik görünümü

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

Tek kutuplu (monopolar) elektrotların seri bağlanması (MP-S) ile Şekil 3.10(b)' de gösterilen EC reaktörü ortaya çıkmaktadır. Şekilden de görülebileceği gibi herbir tükenen veya çözünen anot elektrot çiftleri birbirine bağlanmaktadır. Diğer taraftan ise monopolar anot ve katot elektrotlar bir güç kaynağına bağlıdır. İçteki çözünen anot elektrotların en dıştaki monopolar anot veya katot elektrotlar ile bir bağlantısı bulunmamaktadır. Seri bağlı EC' da ortama verilecek akımın geçmesi için daha yüksek bir potansiyel fark uygulamak gerekmektedir. Çünkü seri bağlı EC reaktörlerinde direnç daha yüksektir. Bu yüzden reaktör içinde her yerde akım aynı değerdedir.

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

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

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

3.2.3.2. Elektrokoagülasyonun teorisi

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

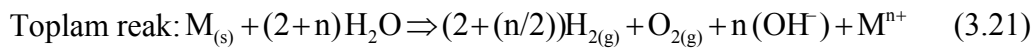
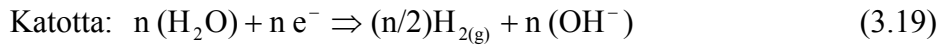
- Elektrolitik oksidasyonda çözünen elektrot ile koagülan türlerin oluşumu
- Kirleticilerin destabilizasyonu, partikül süspansiyonu ve emülsiyonların kırılması
- Destablize edilmiş fazlarda flokların toplanması

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

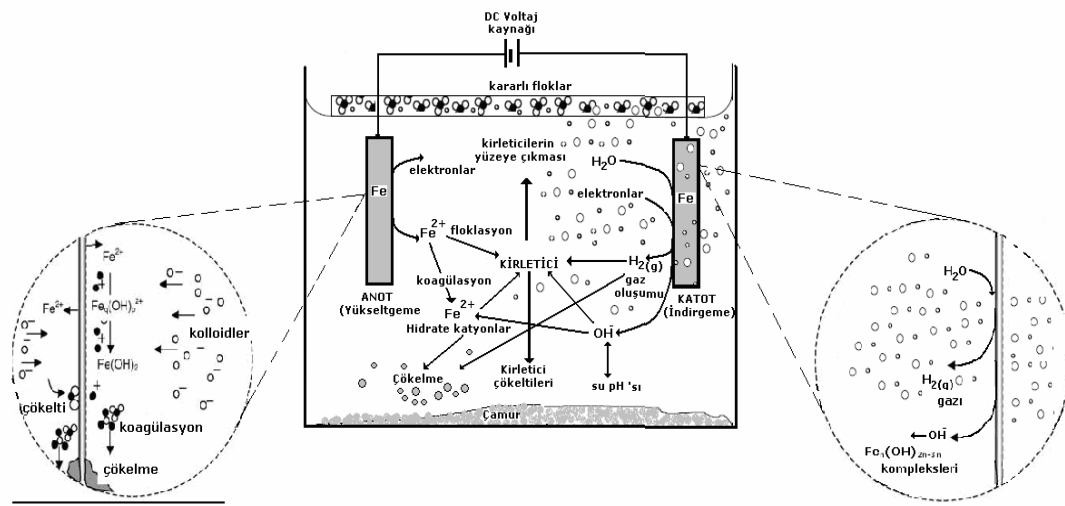
- Çözelti içinden geçen akımdan dolayı çözünen elektrotun çözünmesiyle meydana gelen iyonların etkileşimleri sonucu yüklü türlerin, oluşan iyonlar etrafındaki dağınık çift tabakanın sıkıştırılması sağlanır.
- Sudaki mevcut iyonik türlerin yüklerinin nötralizasyonu elektrokimyasal olarak çözünen elektrotlar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

EC’ nın mekanizması, ortamın kimyasal özelliğine ve iletkenliğine bağlıdır. Ayrıca pH, ortamdaki koloidal partiküllerin boyutu ve kimyasal türlerin konsantrasyonu gibi özellikler de EC prosesi üzerine etki etmektedir. EC’ da Al ve Fe elektrotlar en

çok tercih edilen ve kullanılan elektrot materyalleridir (Chen, 2004; Mollah *et al.*, 2001; Chen *et al.*, 2000).



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



Şekil 3.11 Elektrokoagülasyonun oluşum mekanizması

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

Alüminyum elektrotlar ile EC: EC' da çok sık kullanılan çözünen alüminyum elektrotların sulu ortamda oluşturacağı Al kompleksleri önemlidir. Sulu ortamda

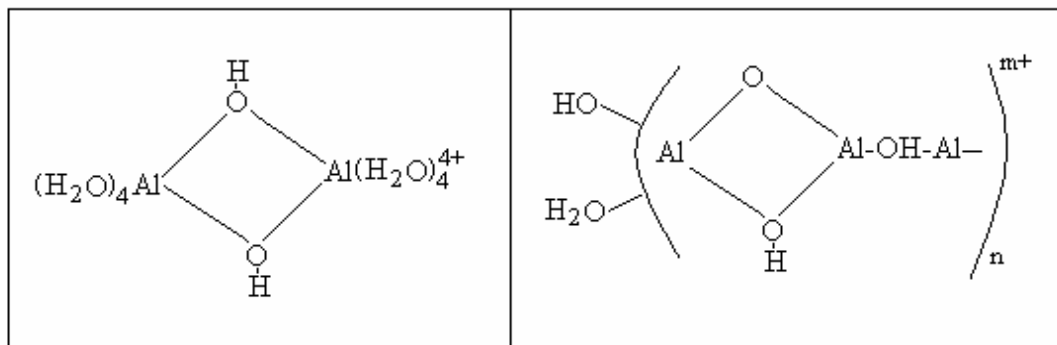
Al^{3+} 'nin oluşturduğu hidroksil kompleksleri ve bu komplekslerin oluşum sabitleri Şekil 3.12' de verilmiştir. Tabloda gösterilen reaksiyonlardan da görüleceği gibi sudaki hidroksil iyonları elektrotlardan çözünmüş olan Al^{3+} iyonları ile birleşerek ortamın pH değerine göre komplekslerin oluşumuna yol açacaktır (Benefield *et al.*, 1982; Metcalf&Eddy, 1991).

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

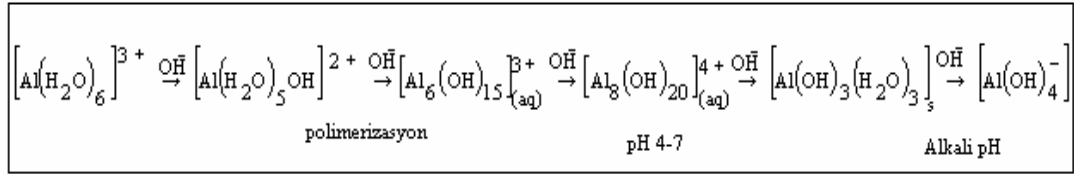
Tablo 3.6. Al elektrotlar kullanılması durumunda oluşan EC mekanizmaları

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

Bununla birlikte sulu ortamın pH değerine bağlı olarak $Al(OH)^{2+}$, $Al_2(OH)_2^{4+}$ ve $Al(OH)_4^-$ gibi diğer iyonik türler sistemde mevcut olabilir. Örneğin, dimetrik ve polimerik Al^{3+} hidroksi komplekslerinin yapısı (39) nolu eşitlikte gösterilmiştir (Gürses *et al.*, 2002; Mollah *et al.*, 2001; Rebhun and Lurie, 1993).

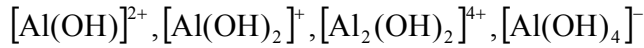


Şekil 3.12 Elektrokoagülasyonda oluşacak polimerik Al türleri

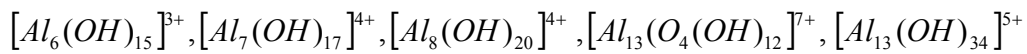


Oluşan polimerik Al türleri aşağıda verilmiştir:

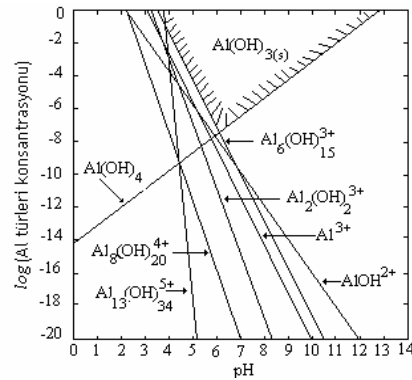
Monomerik alüminyum türleri:



Polimerik alüminyum türleri:



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



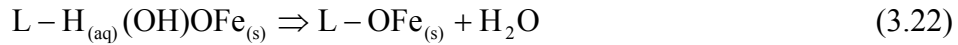
Şekil 3.13 Sulu ortamda oluşan alüminyum kompleksleri ve pH ilişkisi

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

Tablo 3.7 Fe elektrotlar kullanılması durumunda oluşan EC mekanizmaları

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

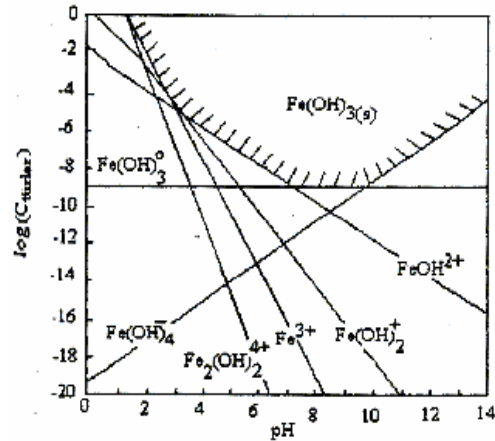
Elektrostatik çekicilik veya kompleksleşme ve takip eden koagülasyon yoluyla atıksudan kirleticileri ayıran $\text{Fe(OH)}_{n(s)}$ akıntıda jelatinimsi bir süspansiyon oluşturur. Yüzey kompleksleşme modunda kirletici $\text{Fe(OH)}_{n(s)}$ ' a kimyasal olarak bağlanan bir ligand gibi davranır (Mollah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



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

Redoks reaksiyonu ile üretilen H_2 , flotasyon yoluyla, çözünmüş veya askıdaki maddeleri giderebilir. Fe^{3+} iyonları çözeltinin pH sına bağlı olarak hidrasyon geçirebilirler ve Fe(OH)_3 türleri asidik koşullar altında bulunurlar. Fe elektrotlar ile ilgili proses basamakları Tablo 3.62' de gösterilmiştir. Alkali koşullar altında ayrıca Fe(OH)_6^+ ve Fe(OH)_4^+ iyonları da vardır. Hem anyonik hem de kationik türlerin çözünen anot olarak demir plaka/çubuk kullanarak EC' nu oldukça kolay anlaşılır uygulamalardır. Polimerik Fe^{3+} ve Al^{3+} tarafından kompleks ve ağır metallerin adsorpsiyonu rapor edilmiştir. Fe^{3+} iyonlarının su arıtımında flokülasyon kimyasalı olarak avantajı alüminyuma göre toksik etkisinin olmamasıdır. EC' da çok sık kullanılan çözünen Fe elektrotların sulu ortamda oluşturacağı Fe-hidroksi kompleksleri önemlidir. Fe(OH)^{2+} , $[\text{Fe(OH)}_2]^+$, $[\text{Fe(OH)}_2]^{4+}$, $[\text{Fe(OH)}_4]^-$, $[\text{Fe(H}_2\text{O)}_2]^+$, $[\text{Fe(H}_2\text{O)}_5\text{OH}]^{2+}$, $[\text{Fe(H}_2\text{O)}_4(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe(H}_2\text{O)}_8(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O)}_6(\text{OH})_4]^{2+}$, ve sonuçta ise; Fe(OH)_3 veya Fe(OH)_2 oluşacaktır. Sulu ortamda Fe^{3+} in oluşturduğu hidroksil kompleksleri ve bu komplekslerin oluşum sabitleri Şekil 3.14' de verilmiştir (Benefield *et al.*, 1982; Metcalf&Eddy, 1991). Şekilden hidroksil iyonları elektrotlardan çözünmüş olan Fe^{3+} iyonları ile birleşerek ortamın pH değerine göre Fe-hidroksi komplekslerinin oluştuğu görülmektedir (Benefield *et al.*, 1982).

Reaksiyon	logK
$\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	-3.00
$\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-6.40
$2\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$	-3.10
$\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3^0 + 3\text{H}^+$	-13.10
$\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$	-23.50
$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$	-8.30
$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2^0 + 2\text{H}^+$	-17.20
$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	-32.00
$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+$	-46.40



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

Tablo 3.8 EC prosesinde Fe elektrot kullanımı durumunda proses basamakları

EC Fe elektrot kullanımı durumunda proses basamakları	Anot	Katot
(a) Tek adımlı proses	$\text{Fe} \Rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^-$ ($E^0 = -0.04$ V)	
(b) İki adımlı proses İlk olarak Fe^{2+} , daha sonra anot potansiyeline göre Fe^{3+} oksitlenir. İkinci adım anotta olacak, fakat sulu fazdaki diğer oksitleyicilerin varlığı ile oluşacaktır. Bu reaksiyon O_2 'nin varlığına bağlıdır.	$\text{Fe} \Rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ ($E^0 = -0.44$ V) $\text{Fe}^{2+} \Rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ ($E^0 = 0.77$ V) $\text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^+ \Rightarrow 4\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$ (asidik çözeltilerde) $\text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow 4\text{Fe}^{3+} + 4\text{OH}^-$ (bazik çözeltilerde)	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{OH}^-$ (asidik çözeltilerde) $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}$ (bazik çözeltilerde) Zamanla katotik çözelti bazik olacak ve uygulanan akım OH^- iyonlarını anota doğru harekete zorlayacak; anota yakın bölgede pH ana çözeltilerden çok daha yüksek olacak ve sonuçta $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oluşacaktır. $(\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \Rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3)$

3.2.3.3. EC üzerine elektririk yükünün etkisi

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

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

Bu ifadede n hücre sayısı, I: akım(A), t: EC süresi, V: EC reaktördeki atıksu hacmi (L veya m^3) ve Q_e (Faraday/L veya m^3) akım yüküdür. Hem anotlardan Al veya Fe

çözünmesi ve hem de katotlardan H_2 gazının oluşan miktarı Q_e ile orantılıdır. Sürekli sistemde akış hızı Q_L dikkate alınarak yukarıdaki eşitlik aşağıdaki şekilde yazılır:

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

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

3.2.3.4. EC üzerine iletkenlik etkisi

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

EC ile lokanta atıksularına NaCl ilave edilerek iletkenlik 443-2850 μ S/cm arasında değiştirilerek artırılmış olup, KOI (>%85) ve yağ-gres (>%99) giderim veriminin iletkenlik artışıyla değişmediği saptanmıştır (Chen *et al.*, 2000). Diğer bir çalışmada ise Fe elektrotlar kullanılarak tekstil atıksularının EC' da arttığı bulunmuştur (Lin and Peng, 1994; Lin and Chen, 1997).

Reaktif Red RB 133 tekstil boyasının EC çalışmalarında çözelti iletkenliğinin 250-2500 μ S/cm aralığındaki artışla birlikte renk giderme veriminde düşüş, 2500 μ S/cm' nin üstündeki iletkenlik değerlerde bu düşüşün bir dengeye vardığı ve iletkenlik artışıyla elektrotlar arası potansiyelin düştüğü ifade edilmiştir

(Can, 2002). İletkenlik 250' den 4000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ' e artarken elektrotlar arası potansiyelin 31.9' dan 3.4 V' a azaldığı ve bunun sonucu anotik oksidasyonun azaldığı ve renk giderme veriminin düşmesine neden olduğu gözlenmiştir. İletkenlik artışıyla tekstil atıksularından renk ve organik bileşiklerin giderimin de elektrokimyasal oksidasyon önemli bir rol oynadığı bilinmekte olup, EC prosesinde anotta kısmen elektrokimyasal oksidasyonun gerçekleştiği ifade edilmektedir (Scott, 1995; Lin and Peng, 1994).

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

3.2.3.5. EC üzerine akım yoğunluğunun etkisi

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

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

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

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

3.2.3.6. EC prostele elektrot türü ve polarizasyon etkileri

EC' da tükenen elektrot olarak en yaygın olarak Fe ve Al elektrotlar kullanılmaktadır. Al elektrotlar atıksulardan renk gideriminde Fe elektrotlardan daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür (Adhoum and Monser, 2004). EC prosesinde anot olarak Fe elektrotlar kullanıldığında ilk olarak arıtım çıkışı yeşilimsi ve daha sonra sarı-kahverengimsi görünür. Bu EC esnasında oluşan Fe^{2+} ve Fe^{3+} türlerinden kaynaklanmakta olup, demir türlerin aşırı oluşumu ve sarı-kahverengimsi bir özellik

gösterecektir. Fe elektrotların elektrolizinde oluşan en yaygın iyon Fe^{2+} dir. Asitik ve nötr koşullarda sudaki O_2 ile Fe^{3+} iyonları kolaylıkla oksitlenir. Fe^{3+} sarımsı küçük $Fe(OH)_3$ partikülleri şeklinde ve çökmesi zordur (Koby *et al.*, 2006). Ayrıca atıksu içinde çözünür organik bileşiklerin çözünen Fe iyonları arasında kompleks reaksiyonlarda renk oluşumuna neden olabilir. EC prosesinde açık elektrolitik devredeki Fe elektrotlar korozyona uğramaktadır.

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

3.2.3.7. EC proseste elektrotlar arası mesafe

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

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

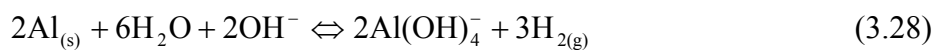
3.2.3.8. EC proseste katotun çözünmesi ve akım verimliliği

EC prosesinde anot ve katot olarak Al ve Fe elektrotlar kullanılır. Faraday yasasına göre EC prosesinde anot olarak kullanılan elektrotların çözünmesi gerekir. Örneğin; EC prosesinde elektrot olarak Al elektrotlar kullanılır ise Faraday yasasına

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



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

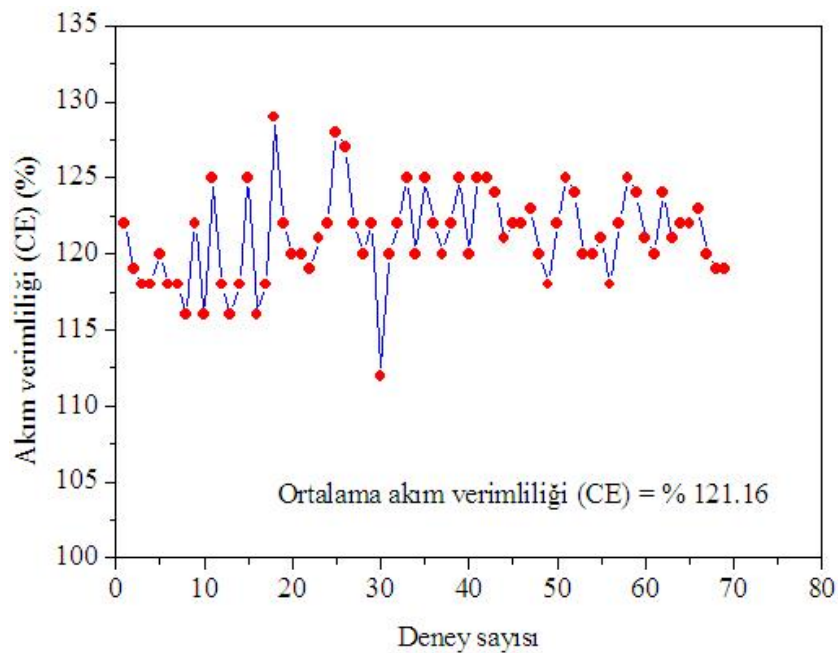


Bazı çalışmalarda ifade edildiği gibi katotta da çözünmenin meydana geldiği görülmüştür (Chen *et al.*, 2000; Picard *et al.*, 2000; Do and Chen, 1994; Lin and Peng, 1994). EC prosesinde elektrokimyasal proses mekanizmasıyla sadece anot çözünmesi gerektiğinden bu durumu açıklamak oldukça zordur. EC'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

kullanılması, (b) pH 7.0-9.0 arası ortamda en çok olması, katottaki OH^- iyonlarının pH nötralizasyonunda kullanılmaması, (c) $\geq \text{pH } 9.0$ ortamda az olması, katottaki OH^- iyonlarının bir kısmının reaksiyonunda kullanılması şeklinde ifade edilmiştir.



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



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

Katotik çözünmenin sebeplerinden biride katot yüzey alanı ve dolayısıyla katotik akım yoğunluğudur. Bunun için gerçekleştirilen iki deneyde EC aynı akım uygulanmış birinci durumda anot ve katot elektrotların yüzey alanları eşit tutulmuş dolayısıyla anotik ve katotik akım yoğunlukları eşit tutulmuş ve sonuçta katotik çözünme anotik çözünmenin %46 sı kadar gerçekleşmiştir. İkinci durumda ise anot elektrotun yüzey alanı sabit tutulup katot elektrotun yüzey alanı %50 azaltılarak yarıya indirilmiş dolayısıyla katotik akım yoğunluğu 2 katına çıkmış ve katotik çözünme anotik çözünmenin %88' i kadar gerçekleşmiştir. Bu her iki deneydeki pH artışı eşit seviyede gerçekleşmiştir. İkinci durumda katotik çözünmedeki artışın

nedeni katottaki OH^- iyonu çıkışının gerçekleştiği elektrot yüzey alanındaki azalma ve bu iyonların birim yüzey başına konsantrasyonlarında ki artış gösterilmiştir.

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

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

I: akım (A), U: hücre voltajı (V), t: elektroliz süresi (h), $V_{\text{atıksu}}$: reaktördeki atıksu hacmi (m^3), $C_{\text{KOI},0}$: atıksuyun başlangıç KOI 'si (kg/m^3) ve R_{KOI} ise KOI giderim verimi (%) şeklinde tanımlanır.

$$R_{\text{KOI}} = \frac{(C_{\text{KOI},0} - C_{\text{KOI},t})}{C_{\text{KOI},0}} \quad (3.31)$$

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

$$E_{\text{elektrot}} (\text{kgAl/kgKOI}) = \left(\frac{3600 M_{\text{Al}} I t \Phi_{\text{Al}}}{3F} \right) \left(\frac{I}{V_{\text{atıksu}} (C_{\text{KOI},0} R_{\text{KOI}})} \right) \quad (3.32)$$

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

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



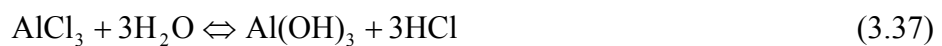
Yukarıdaki anot ve katot reaksiyonlarına göre; Al çözünürlük ve H_2 oluşum akım verimliliği yani Faradik verim Faraday yasası ile ifade edilir:

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

$$\Phi_{H_2} = \frac{Z_{H_2} F n_{H_2}}{Q} \quad (3.35)$$

Burada Q: geçen elektiriksel yük (A. saniye), m_{Al} : çözünmüş Al ağırlığı, n_{H_2} : hidrojenin mol sayısı (mol), M_{Al} : Al molar ağırlığı, z : elektrot reaksiyonlarıyla ilgili elektronların sayısı yani; yukarıdaki anot ve katot reaksiyonlarından $Z_{Al} = 3$ ve $Z_{H_2} = 2$ ’ dir. H_2 oluşum verimi atıksudaki askıda katı madde konsantrasyonundan daha az etkilenmektedir (Khemis *et al.*, 2006). Akım verimi 1.6-2.2 arasında değişmekte fakat çok konsantre atıkların akım yoğunluğunun pozitif etkisi hariç, işletme koşullarında fazla etkilenmediği belirtilmiştir. Anot ve katot reaksiyonlarına göre Al/ H_2 oranı ise 1.5’ dir. Yapılan deneysel çalışmaların bu oranın 1.5-2.2 arasında değiştiğini ortaya çıkarmıştır. Anot ve katot reaksiyonlarında akım verimi tüm durumlarda 1’ den daha büyüktür. Yağ karışımları ve anyonik silika arıtımında Al’ un çözünme akım verimi özellikle çalışmanın ilk dakikalarında zaman ile önemli derecede azalmış, fakat lateks partiküllerinin giderimin de ise zamanla artmıştır. Hidrojen oluşum verimi uzun sürede daha az etkilenmiştir (Khemis *et al.*, 2006). Φ_{Al} verimi genellikle organik maddenin elektrot yüzeyini kaplaması (bloke etmesi) mümkün olduğundan seyreltik ortamdan çok daha yoğun partikül içeren ortamda daha düşük değerdedir. Yağ ve silika dispersiyonlarında işletme şartlarına göre çözünme verimi 1.4-1.9 arasında iken, lateks için ise 1.0-1.6 arasındadır. Φ_{Al} üzerine akım yoğunluğunun etkisi partikül maddenin yapısına bağlıdır. Φ_{Al} yağ süspansiyonları için akım yoğunluğu ile belirgin şekilde azalır iken, anyonik silika ile bir pozitif etki gözlenmiş ve lateks içeren ortamın belirgin bir etkisi gözlenememiştir. Elektrokimyasal gaz oluşumunun olumlu etkileri ile yüksek akım yoğunluklarında azalacak şekilde ortaya çıkan yüksek süspansiyon içeriklerinde elektrot yüzeyinin inhibe olduğu ifade edilebilir (Khemis *et al.*, 2006).

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



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

Y eksen t_N istenen konsantrasyonu elde etmek için gerekli zamanın x-ekseninde akım yoğunluğu, akım yoğunluğunun artması ile t_N azalır ve t_N akım yoğunluğunda bağımsız olacaktır. Alüminyum fosfat komplekslerinin oluşumu anotik kompartımanda oluşan Al iyonları ile karşılaştırıldığında prosesin en yavaş adımıdır. EC ile fosfat giderim prosesi alüminyum fosfat komplekslerinin oluşumu ile kontrol edilir ve seçilen bir alan/hacim oranı (A/V) için belirlenen bir optimum değerden daha büyük bir akım yoğunluğunun ile çalışmak gereksizdir. A: toplam elektrot alanı (m^2) ve atıksu hacmi (V, m^3) 'dir. Akım yoğunluğu ile t_N değişimi üzerine (A/V) oranının etkisi bipolar hücreler kullanılarak elde edilmiştir. Bu alüminyum anot alanı artışı ile sağlandı. (A/V) alanının artmasıyla anot alanının artması verilen bir akım yoğunluğunun gerekli t_N süresinin azaldığını ifade eder. A/V artmasıyla optimum akım yoğunluğunun azaldığı görüldü. (y eksen optimum akım yoğunluğu, x-ekseni A/V). Gerekli zaman t_N Faraday ilişkisi ile ilişkilendirilirse (Mameri *et al.*, 1998);

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

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

4. MATERİYAL VE METOD

4.1. Materyal

Bu çalışmada, kadmiyum-siyanür (Cd-CN) kaplama durulama banyo atıksular, siyanür (CN) içeren atıksular ve kadmiyum (Cd) içeren atıksuların elektrokoagülasyon (EC) prosesi ile arıtım çalışmaları yapılmıştır.

4.1.1. Kullanılan atıksular ve özellikleri

Çalışmalarda kullanılan atıksular sentetik olarak hazırlanmış olup, özellikleri Tablo 4.1' de verilmiştir.

Tablo 4.1. EC ile arıtmada kullanılan atıksuların özellikleri

Özellik	Cd-CN içeren atıksular	CN içeren atıksular	Cd içeren atıksular
pH	8.60	9.80	6.70
İletkenlik (mS/cm)	0.96	0.494	0.730
CN ⁻ (mg/L)	120	120	-
Cd ²⁺ (mg/L)	102	-	102
TOK (mg/L)	60	45	65
KOI (mg/L)	180	120	130

Cd-siyanür içeren atıksular: Bu atıksularda 120 mg CN⁻/L siyanür ve 102 mg Cd²⁺/L konsantrasyonu içermekte olup, çözeltiler sentetik olarak NaCN ve 3CdSO₄.8H₂O bileşikler kullanılarak hazırlanmıştır.

Siyanür içeren atıksular: Bu atıksularda sadece siyanür bulunmakta olup, CN konsantrasyonu 120 mg CN⁻/L ve siyanür çözeltileri sentetik olarak NaCN kullanılarak hazırlanmıştır.

Kadmiyum içeren atıksular: Bu atıksularda sadece kadmiyum bulunmakta olup, kadmiyum konsantrasyonu 102 Cd²⁺/L ve kadmiyum çözeltileri sentetik olarak 3CdSO₄.8H₂O kullanılarak hazırlanmıştır.

4.2. Metot

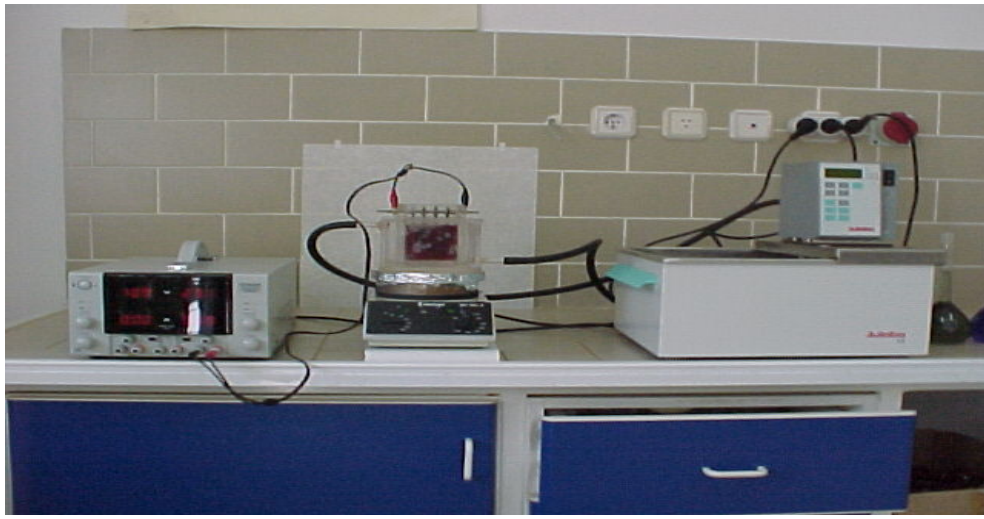
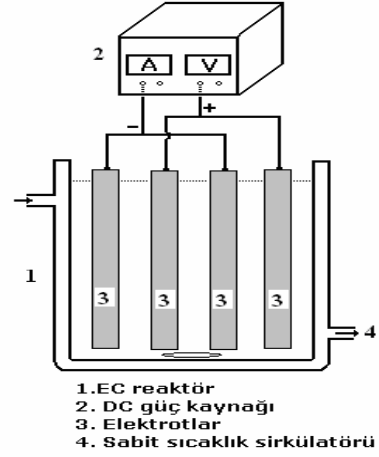
EC çalışmaları kesikli (Şekil 4.1) sistemde gerçekleştirilmiş olup, kullanılan prosesin özellikleri ise Tablo 4.2’ de gösterilmiştir.

4.2.1. EC çalışmalarında kullanılan proses ve özellikleri

Kesikli EC çalışmalarında plexiglass’ tan yapılmış 110x110x100 mm boyutlarında çift cidarlı EC reaktör kullanılmıştır. Reaktöre 50x53x3 mm boyutlarında 4 adet ve 159 cm² aktif yüzey alanına sahip Fe plaka tipi elektrotlar yerleştirilmiştir. Elektrotlar 11 mm aralıklarla yerleştirilmiş ve tamamen elektrolite batmış durumdadır. Reaktöre her çalışmada 650 mL atıksu konulmuştur. Cd-CN, CN ve Cd içeren atıksularının arıtımında EC reaktöründe elektrotlar monopolar paralel olarak bir güç kaynağına bağlanmıştır.

Tablo 4.2. EC çalışmalarında kullanılan prosesin özellikleri

Özellikler	Kesikli EC proses
EC reaktör hacmi (L)	1
Reaktörde kullanılan atıksu hacmi (L)	0.65
Reaktör boyutları (mm)	110 x 110 x 100
Aktif elektrot yüzey alanı (cm ²)	159
Kullanılan elektrot sayısı	4
Kullanılan anot sayısı	2
Kullanılan katot sayısı	2
Elektrotlar arası mesafe (mm)	11
Elektrot boyutları (mm)	50x53x3
Elektrot bağlantı şekli	MP-P
Kullanılan elektrot materyali	Fe
DC akım ölçüm aralığı (A)	0-18
DC voltaj ölçüm aralığı (V)	0-60



Şekil 4.1. Kesikli EC proses çalışmalarında kullanılan deney düzeneği

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

1 dakika temizlenmiş ve saf su ile iyice yıkandıktan sonra kurutulmuştur (Do and Chen, 1994). Her bir EC deneyi sonunda anot ve katot elektrotları saf su ile yıkanarak tartılmıştır ve böylece elektrot tüketimleri saptanmıştır.

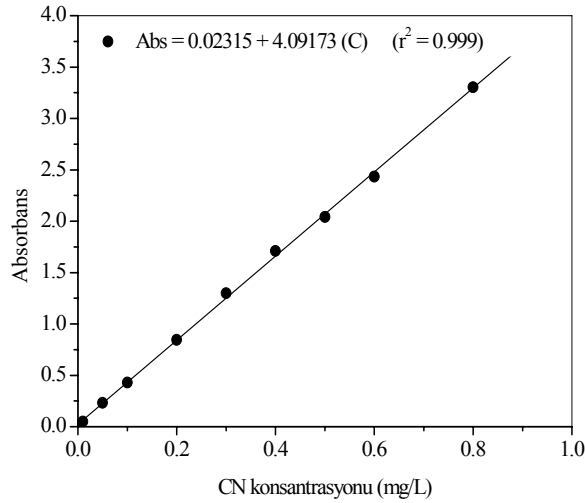
4.2.2. Kimyasal Analizler

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

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

- **Seyreltik NaOH çözeltisi (1N):** 1.6 g NaOH 1 L saf suda çözünür.
- **Fosfat tampon çözeltisi (3 N):** 138 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1 L saf suda çözülerek hazırlanır ve etiketlenerek buzdolabında saklanır.
- **Kloramin-T çözeltisi:** 1 g Kloramin-T 100 mL saf suda çözünür. Haftalık hazırlanır ve etiketlenerek buzdolabında saklanır.
- **Pridin-barbutirik asit çözeltisi:** 250 mL' lik balon joje içerisine 15 g barbutirik asit konulur ve 75 mL primidin ilave edilir ve karıştırılır. 15 mL derişik HCl konulur ve 250 mL ye tamamlanır. Aylık hazırlanır ve etiketlenerek buzdolabında saklanır.

- **Stok ve standart siyanür çözeltisi:** 1.6 g NaOH 1L' lik bir balonjojede az bir saf su ile çözünür ve daha sonra 2.51 g KCN ilave edilerek saf su ile litreye tamamlanır. Bu çözeltinin 1 mL = 1 mg CN⁻ içermektedir. Bu stok siyanür çözeltisinden 0.01-0.8 mg CN⁻/L arasında ilgili reaktifler ilave dilerek bir kalibrasyon eğrisi çıkarılmıştır. Kalibrasyon eğrisi ise Şekil 4.2' de verilmiştir.



Şekil 4.2 Siyanür analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi

Kadmiyum analizi: Cd analizleri ise atomik absorpsiyon cihazı ile AAS (Perkin-Elmer 1100 Atomic Absorption spectrophotometer) cihazıyla belirlemiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.3 ve Tablo 4.3' de verilmiştir. Numunelerin siyanür içerip içermemesine göre farklı kalibrasyon eğrileri hazırlanarak ölçüm yapılmıştır.

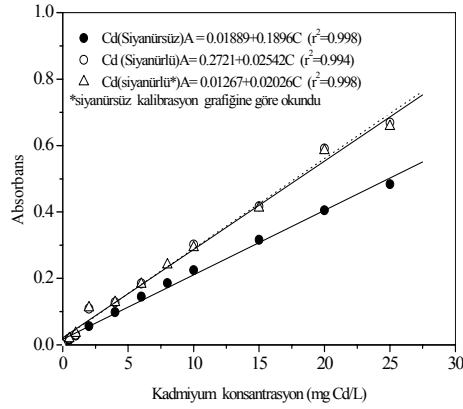
Tablo 4.3. Kadmiyum kalibrasyonu için elde edilen değerler

C (mg/L)	Abs (CN 'siz) ¹	C (mg/L)	Abs(siyanürlü) ²	C (mg/L)	Abs(siyanürlü) ³
0	0	0	0	0	0
0.5	0.015	0.5	0.019	0.5	0.019
1	0.028	1	0.03	1	0.035
2	0.056	2	0.109	2	0.112
4	0.098	4	0.128	4	0.128
6	0.145	6	0.185	6	0.183
8	0.186	8	-	8	0.241
10	0.225	10	0.302	10	0.293
15	0.316	15	0.417	15	0.412
20	0.405	20	0.591	20	0.585
25	0.484	25	0.669	25	0.658

1: Bu standartta standart numunelerde siyanür bulunmamaktadır

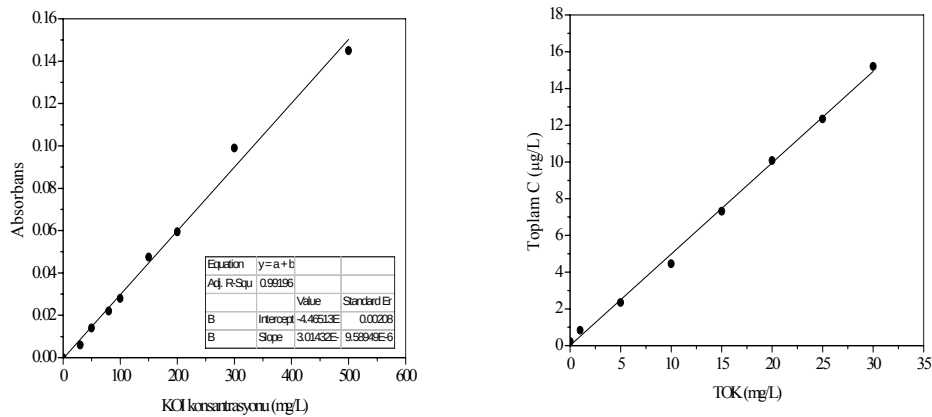
2: Bu standartta standart numunelerde 50 mg CN/L bulunmakta

3: Bu standartta numunelerde 50 mg CN/L bulunmakta fakat 1 standartta göre Absorbanslar okunmuştur.



Şekil 4.3. Kadmiyum analizi için kullanılan standart ölçüm eğrisi

Diğer analizler: KOI analizleri kapalı reflux metoduna göre yapılmış ve UV spektrofotometre (Perkin Emler Lamda 35) kullanılarak ölçülmüştür. KOI analiz metoduna göre hazırlanan potasyum hidrojen ftalat standart çözeltisinden (20-900 mg O₂/L KOI) bir kalibrasyon eğrisi hazırlanmış ve bu kalibrasyona göre atıksuların uygun bir şekilde seyreltilmesi ile KOI analizleri yapılmıştır (Şekil 4.4). TOK ölçümleri ise, “*Standard methods for examination of water and wastewater*” göre yapılmıştır (APHA, 1992). Yüksek sıcaklıkta yakma “High-Temperature Combustion” metoduna göre 680 °C fırın sıcaklığı ve kuru hava kullanan bir TOK cihazı ile (Teledyne Tekmar Apollo 9000) ile yapılmıştır. TOK analizleri potasyum hidrojen ftalat (C₈H₅KO₄) standart çözeltisi kullanılarak hazırlanan kalibrasyon eğrisi ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. KOI ve TOK konsantrasyonu ölçümü için kalibrasyon grafiği

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

4.2.3. Sonuçların Hesaplanmasında Kullanılan Eşitlikler

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

Akım Yoğunluğu (J): J= akım yoğunluğu (A/m²), I= akım şiddeti (A) , A= aktif anot yüzey alanı (cm²)

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

Akım Verimi (m): Anotta çökecek maddenin mol miktarı yani; elektrolizin Faraday kanunuyla hesaplanır. I= akım şiddeti (amper), t= zaman (saniye), n= iyon yükü (Fe için +3), F_s= faraday sabiti (96485 C/mol)

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

Akım Verimi (E_e): M_{ATe}= anot elektrottaki teorik çözünme miktarı (g), M_A= anot elektrottaki çözünme miktarı (g), M_A= molekül ağırlığı (Fe için 55.84 g)

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

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

Toplam Çözünen Demir Miktarı (M_T): M_K= pratikte katot elektrotta çözünme miktarı (g) M_A=anot elektrotta çözünme miktarı (g), M_T= toplam çözünen miktar (g)

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

Enerji Tüketimi (E): E, Harcanan elektrik enerjisini (Watt-saat; Wh), V= potansiyel fark (Volt), I= Akım şiddeti (amper), t= Zaman (saat)

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

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

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

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

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

5.1. Cd-CN içeren atıksuların EC' nu

5.1.1. Cd-CN içeren atıksuların EC üzerine AY etkisi

EC prosesinde sisteme uygulanacak akım ve aktif elektrot yüzey alanı arasındaki ilişki akım yoğunluğu olarak bilinir. Sisteme uygulanan akım şiddetine bağlı olarak elektrotlardan çözünen (anot elektrotlar) metal miktarı arasında bir ilişki vardır. Akım yoğunluğu birim aktif elektrot yüzey alanına uygulanan akım miktarı (Amper veya mili Amper) olduğuna göre akım miktarının artması ile çözünen anot miktarının arttığı görülür. Diğer taraftan EC prosesinde elektrokimyasal çözünmenin (Faraday yasası) yanı sıra reaktördeki proses kimyasına bağlı olarak katotik çözünme de olabilir. Bunun olduğunun en önemli kanıtı ise akım verimliliğinden gözlenebilir. Faraday yasasına göre akım yoğunluğu ile ilişkili olarak sadece anot çözünmesi gerekir. Fakat akım verimliliğinin %100' ün üzerinde olması katotların da çözüldüğünü göstermektedir. Normal koşullarda yukarda açıkladığımız gibi anot elektrotlarda metal katot elektrotlarda ise H_2 çıkışı gözlenecektir. Anot elektrotlardan çözünen metal miktarı (koagülan miktarı) değil aynı zamanda EC 'nin arıtım verimini etkileyecek gaz kabarcıklarının (H_2) oluşum hızı, flokların boyut ve

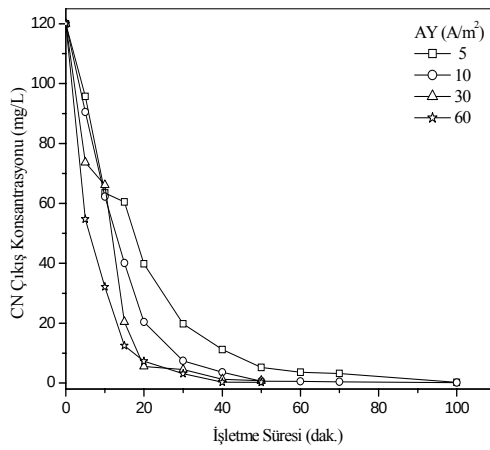
büyüklüğü de akım yoğunluğuna bağlıdır. Akım yoğunluğunun artması gaz kabarcıklarının (bubbles) yoğunluğunu artırır iken onların boyutunun azaltmasına neden olmakta; sonuçta yukarı doğru daha büyük akış ve kirleticilerin daha hızlı giderimi ve çamur flotasyonu gözlenmektedir (Khosla *et al.*, 1991) EC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

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

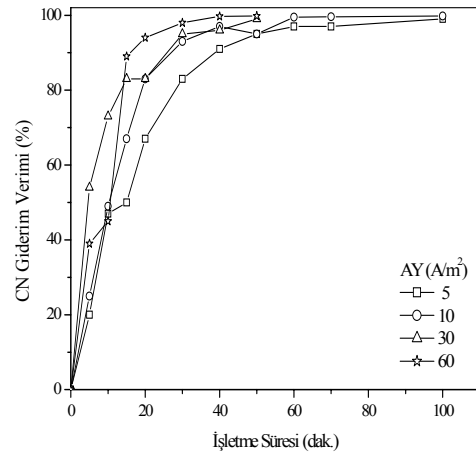
Bu eşitlikte V: elektrolitik hücre veya EC reaktörü hacmi, F: Faraday sabiti (96485.3 Cloumb/mol $\cong$ 96500 C/mol), Z: anot metalin kimyasal ekivalent değeri veya reaksiyonda transfer edilen elektron sayısı ($Z_{Al} = 3$; $Z_{Fe} = 2$), M: anot metalinin molekül ağırlığı ($M_{Fe} = 56$ g/mol, $M_{Al}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

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

Cd siyanür içeren atıksuların EC prosesi üzerine akım yoğunluğunun etkisi 5-60 A/m² arasında işletme süresine bağlı olarak ayrı ayrı incelenmiş olup, her bir akım yoğunluğu için elde edilen sonuçlar Tablo 5.1(a-d)' de gösterilmiştir. Ayrıca elde edilen sonuçlardan işletme süresine bağlı olarak farklı akım yoğunluklarında çıkış ve yüzde CN giderimleri Şekil 5.1 ve çıkış Cd ve yüzde giderim verimleri ise Şekil 5.2' de verilmiştir.

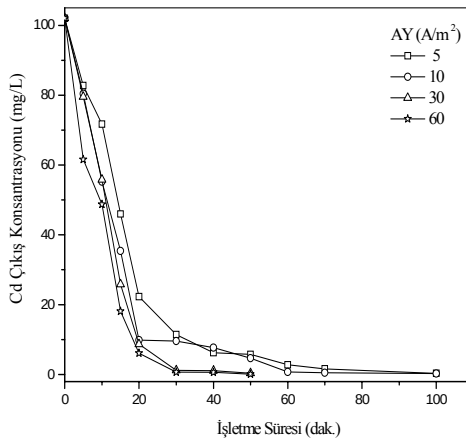


(a) CN çıkış konsantrasyonu (mg/L)

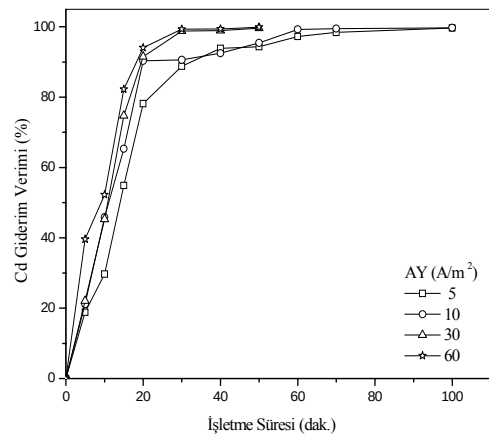


(b) CN giderim verimi (%)

Şekil 5.1 Cd-CN atıksuları EC ile CN giderim verimi ve çıkış konsantrasyonu



(a) Cd çıkış konsantrasyonu (mg/L)



(b) Cd giderim verimi (%)

Şekil 5.2 Cd-CN atıksuları EC ile Cd giderim verimi ve çıkış konsantrasyonu

Tablo 5.1(a). Cd-CN içeren atıksuların EC üzerine AY' nun etkisi (5 A/m²)

	İşletme süresi (dak.)	0	5	10	15	20	30	40	50	60	70	100
Başlangıç Koşulları	AY (A/m ²)	-	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Akım (A)	-	0.080	0.080	0.080	0.080	0.080	0.080	0.080	0.080	0.080	0.080
	Voltaj (V)	-	2.27	2.31	2.33	2.11	2.18	2.01	2.34	2.15	2.32	2.17
	EC giriş pH	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6
	Elektrot türü	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe
	EC giriş siyanür, C _{o, CN} (mg/L)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
	EC giriş kadmiyum, C _{o, Cd} (mg/L)	102	102	102	102	102	102	102	102	102	102	102
Çıkış Değerleri	EC çıkış siyanür C _{CN} (mg/L)	-	95.7	63.5	60.5	39.8	19.8	11.2	5.21	3.61	2.21	0.21
	EC çıkış kadmiyum C _{Cd} (mg/L)	-	82.75	71.7	46	22.3	11.45	6.25	5.75	2.78	1.65	0.31
	Yüzde siyanür giderim, R _{CN} (%)	-	20.25	47.08	49.58	66.83	83.5	90.67	95.66	96.99	98.16	99.83
	Yüzde kadmiyum giderim, R _{Cd} (%)	-	18.87	29.71	54.90	78.14	88.78	93.87	94.36	97.28	98.38	99.69
	EC çıkış pH _{çıkış}	-	8.91	8.93	9.00	9.033	9.15	9.37	9.43	9.25	9.93	10.49
Enerji ve Elektrot Tüketimi	Faraday (F/m ³)	-	0.383	0.765	1.148	1.531	2.296	3.826	4.592	3.061	5.357	7.654
	Enerji tüketimi (kWh)	-	2x10 ⁻⁵	3 x10 ⁻⁵	5x10 ⁻⁵	6 x10 ⁻⁵	9x10 ⁻⁵	13x10 ⁻⁵	19 x10 ⁻⁵	12 x10 ⁻⁵	22x10 ⁻⁵	29 x10 ⁻⁵
	Enerji tüketimi (kWh/m ³)	-	0.0233	0.0473	0.0716	0.0865	0.1342	0.2062	0.2880	0.1764	0.3331	0.4452
	Çözünen anot miktarı (g)	-	0.0150	0.0202	0.0268	0.0324	0.0620	0.0798	0.0887	0.0915	0.0978	0.1421
	Çözünen katot miktarı (g)	-	0.0018	0.0037	0.0025	0.0011	0.0015	0.0007	0.0009	0.0020	0.0140	0.0105
	Toplam çözünen elektrot (g)	-	0.0168	0.0239	0.0293	0.0335	0.0635	0.0805	0.0896	0.0935	0.1118	0.1526
	Toplam çözünen elektrot (kg/ m ³)	-	0.0259	0.0368	0.0451	0.0515	0.0977	0.1239	0.1379	0.1439	0.1720	0.2348
Çamur ve İşletme Maliyeti	Oluşan çamur miktarı (g)	-	0.0019	0.0476	0.0492	0.0551	0.0786	0.2660	0.2945	0.3126	0.3298	0.3512
	Oluşan çamur miktarı (kg/m ³)	-	0.0029	0.0733	0.0757	0.0848	0.1209	0.4093	0.4531	0.4810	0.5074	0.5403
	Elektrot maliyeti (\$/ m ³)	-	0.0078	0.0111	0.0136	0.0155	0.0293	0.0534	0.0447	0.0432	0.0516	0.0705
	Enerji maliyeti (\$/m ³)	-	0.0022	0.0043	0.0065	0.0078	0.0121	0.0186	0.0259	0.0159	0.0300	0.0401
	Toplam işletme maliyeti (\$/m ³)	-	0.0349	0.0403	0.0450	0.0483	0.0664	0.0969	0.0956	0.0841	0.1066	0.1355

Tablo 5.1 (b) Cd-CN içeren atıksuların EC üzerine AY' nun etkisi (10A/m²)

	İşletme süresi (dak.)	0	5	10	15	20	30	40	50	60	70	100
Başlangıç Koşulları	AY (A/m ²)	-	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	Akım (A)	-	0.159	0.159	0.159	0.159	0.159	0.159	0.159	0.159	0.159	0.159
	Voltaj (V)	-	5.41	4.16	3.96	3.94	3.87	3.23	3.93	3.2	3.55	3.98
	EC giriş pH	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6
	Elektrot türü	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe
	EC giriş siyanür, C _{o, CN} (mg/L)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
	EC giriş kadmiyum, C _{o, Cd} (mg/L)	102	102	102	102	102	102	102	102	102	102	102
Çıkış Değerleri	EC çıkış siyanür C _{CN} (mg/L)	-	90.5	62.3	40.1	20.4	7.40	6.5	3.62	0.58	0.46	0.12
	EC çıkış kadmiyum C _{Cd} (mg/L)	-	80.4	55.2	35.4	9.85	9.57	7.68	4.69	0.74	0.54	0.29
	Yüzde siyanür giderim, R _{CN} (%)	-	24.6	48.08	66.58	83	93.8	94.58	96.98	99.52	99.62	99.9
	Yüzde kadmiyum giderim, R _{Cd} (%)	-	21.18	45.88	65.29	90.34	90.62	92.47	95.40	99.27451	99.47	99.72
	EC çıkış pH _{çıkış}	-	8.95	9.07	8.18	8.36	8.45	8.83	8.52	10.34	10.43	10.55
Enerji ve Elektrot Tüketimi	Faraday (F/m ³)	-	0.7606	1.5212	2.2817	3.0423	4.5635	7.6058	6.0846	9.1270	10.6481	15.2116
	Enerji tüketimi (kWh)	-	7x10 ⁻⁵	11x10 ⁻⁵	16x10 ⁻⁵	21x10 ⁻⁵	31x10 ⁻⁵	43x10 ⁻⁵	42x10 ⁻⁵	51x10 ⁻⁵	66x10 ⁻⁵	106x10 ⁻⁵
	Enerji tüketimi (kWh/m ³)	-	0.1103	0.1696	0.2421	0.3213	0.4733	0.6584	0.6409	0.7828	1.0131	1.6226
	Çözünen anot miktarı (g)	-	0.0186	0.0340	0.0381	0.0654	0.0361	0.1617	0.1131	0.1715	0.1842	0.2744
	Çözünen katot miktarı (g)	-	0.0055	0.0024	0.0036	0.0070	0.0384	0.0024	0.0023	0.0066	0.0168	0.0069
	Toplam çözünen elektrot (g)	-	0.0241	0.0364	0.0417	0.0724	0.0745	0.1641	0.1154	0.1781	0.2010	0.2813
	Toplam çözünen elektrot (kg/m ³)	-	0.0371	0.0560	0.0642	0.1114	0.1147	0.2525	0.1776	0.2740	0.3093	0.4328
Çamur ve İşletme Maliyeti	Oluşan çamur miktarı (g)	-	0.0310	0.0440	0.0810	0.1100	0.1700	0.4200	0.2200	0.4709	0.4812	0.5118
	Oluşan çamur miktarı (kg/m ³)	-	0.0477	0.0677	0.1246	0.1692	0.2616	0.6462	0.3385	0.7245	0.7403	0.7873
	Elektrot maliyeti (\$/m ³)	-	0.0112	0.0168	0.0193	0.0334	0.0344	0.0758	0.0533	0.0822	0.0928	0.1299
	Enerji maliyeti (\$/m ³)	-	0.0100	0.0153	0.0218	0.0289	0.0426	0.0593	0.0577	0.0705	0.0912	0.1461
	Toplam işletme maliyeti (\$/m ³)	-	0.0461	0.0571	0.0661	0.0874	0.1020	0.1600	0.1360	0.1777	0.2477	0.3009

Tablo 5.1 (c) Cd-CN içeren atıksuların EC üzerine AY' nun etkisi (30A/m²)

	İşletme süresi (dak.)	0	5	10	15	20	30	40	50
Başlangıç Koşulları	AY (A/m ²)	-	30	30	30	30	30	30	30
	Akım (A)	-	0.477	0.477	0.477	0.477	0.477	0.477	0.477
	Voltaj (V)	-	10.2	9.1	9.6	9.55	9.15	11.9	12.5
	EC giriş pH	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6
	Elektrot türü	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe
	EC giriş siyanür, C _{o, CN} (mg/L)	120	120	120	120	120	120	120	120
	EC giriş kadmiyum, C _{o, Cd} (mg/L)	102	102	102	102	102	102	102	102
Çıkış Değerleri	EC çıkış siyanür C _{CN} (mg/L)	-	73.7	66.1	20.37	5.59	1.52	1.25	0.36
	EC çıkış kadmiyum C _{Cd} (mg/L)	-	79.5	55.8	25.8	8.67	1.23	1.11	0.42
	Yüzde siyanür giderim, R _{CN} (%)	-	39	45	83	95	98.73	98.96	99.70
	Yüzde kadmiyum giderim, R _{Cd} (%)	-	22.06	45.29	74.71	91.5	98.79	98.91	99.59
	EC çıkış pH _{çıkış}	-	9.49	9.61	10.78	10.97	11.63	11.84	11.88
Enerji ve Elektrot Tüketimi	Faraday (F/m ³)	-	0.9641	1.9281	2.8921	3.8562	5.7842	7.7123	9.6404
	Enerji tüketimi (kWh)	-	41x10 ⁻⁵	72x10 ⁻⁵	115x10 ⁻⁵	152x10 ⁻⁵	218x10 ⁻⁵	378x10 ⁻⁵	497x10 ⁻⁵
	Enerji tüketimi (kWh/m ³)	-	0.6238	1.1130	1.7612	2.3361	3.3574	5.8219	7.6442
	Çözünen anot miktarı (g)	-	0.0583	0.1154	0.1090	0.1718	0.2694	0.3325	0.4149
	Çözünen katot miktarı (g)	-	0.0097	0.0032	0.0504	0.0041	0.0067	0.0075	0.0035
	Toplam çözünen elektrot (g)	-	0.0680	0.1122	0.1658	0.1759	0.2761	0.3400	0.4184
	Toplam çözünen elektrot (kg/ m ³)	-	0.1046	0.1726	0.2551	0.2706	0.4248	0.5231	0.6437
Çamur ve İşletme Maliyeti	Oluşan çamur miktarı (g)	-	0.1500	0.2000	0.2600	0.2900	0.4200	0.5800	0.8900
	Oluşan çamur miktarı (kg/m ³)	-	0.2308	0.3077	0.4000	0.4462	0.6462	0.8924	1.3693
	Elektrot maliyeti (\$/m ³)	-	0.0314	0.0518	0.0766	0.0812	0.1274	0.1569	0.1931
	Enerji maliyeti (\$/m ³)	-	0.0561	0.1002	0.1585	0.2103	0.3022	0.5240	0.6880
	Toplam işletme maliyeti (\$/m ³)	-	0.1125	0.1770	0.2601	0.3165	0.4546	0.7059	0.9061

Tablo 5.1 (d) Cd-CN içeren atıksuların EC üzerine AY' nun etkisi (60A/m²)

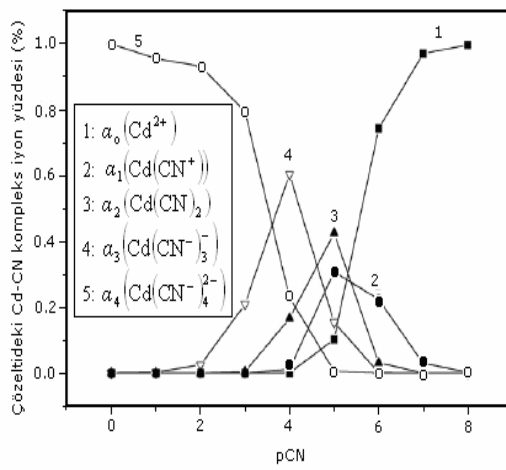
	İşletme süresi (dak.)	0	5	10	15	20	30	40	50
Başlangıç Koşulları	AY (A/m ²)	-	60	60	60	60	60	60	60
	Akım (A)	-	0.954	0.954	0.954	0.954	0.954	0.954	0.954
	Voltaj (V)	-	16.25	17.83	17.85	15.95	15.95	15.4	13.53
	EC giriş pH	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6
	Elektrot türü	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe
	EC giriş siyanür, C _{o,CN} (mg/L)	120	120	120	120	120	120	120	120
	EC giriş kadmiyum, C _{o,Cd} (mg/L)	102	102	102	102	102	102	102	102
Çıkış Değerleri	EC çıkış siyanür C _{CN} (mg/L)	-	54.76	32.10	12.5	7.3	3.13	0.27	0.21
	EC çıkış kadmiyum C _{Cd} (mg/L)	-	61.6	48.7	18.1	6.1	0.70	0.65	0.09
	Yüzde siyanür giderim, R _{CN} (%)	-	54	73	89	94	98	99.7	99.8
	Yüzde kadmiyum giderim, R _{Cd} (%)	-	39.61	52.26	82.26	94.02	99.31	99.36	99.91
	EC çıkış pH _{çıkış}	-	9.89	10.10	8.95	11.78	12.57	10.63	10.64
Enerji ve Elektrot Tüketimi	Faraday (F/m ³)	-	4.5635	9.1270	13.6905	18.2539	27.3809	36.5079	45.6349
	Enerji tüketimi (kWh)	-	129x10 ⁻⁵	284x10 ⁻⁵	426x10 ⁻⁵	507x10 ⁻⁵	761x10 ⁻⁵	980x10 ⁻⁵	1076x10 ⁻⁵
	Enerji tüketimi (kWh/m ³)	-	1.9875	4.3615	6.5496	7.8032	11.7049	15.0683	16.5482
	Çözünen anot miktarı (g)	-	0.0073	0.0165	0.0423	0.0791	0.0101	0.0502	0.8467
	Çözünen katot miktarı (g)	-	0.0670	0.0765	0.1822	0.2862	0.4582	0.6862	0.001
	Toplam çözünen elektrot (g)	-	0.0743	0.063	0.2613	0.3285	0.4683	0.7364	0.8477
	Toplam çözünen elektrot (kg/ m ³)	-	0.1144	0.1395	0.4020	0.5054	0.7205	1.1330	1.3042
Çamur ve İşletme Maliyeti	Oluşan çamur miktarı (g)	-	0.1640	0.2260	0.3096	0.3161	0.5997	0.9313	1.5043
	Oluşan çamur miktarı (kg/m ³)	-	0.2523	0.3477	0.4764	0.4864	0.9227	1.4328	2.3144
	Elektrot maliyeti (\$/m ³)	-	0.0343	0.0419	0.1206	0.1516	0.2162	0.3399	0.3913
	Enerji maliyeti (\$/m ³)	-	0.1789	0.3926	0.5895	0.7023	1.0535	1.3562	1.4894
	Toplam işletme maliyeti (\$/m ³)	-	0.2382	0.4594	0.7351	0.8789	1.2946	1.7211	1.9056

Cd-CN içeren atıksuların EC prosesi ile arıtımında en önemli parametrelerden biri olan akım yoğunluğunun etkisi incelenmiş olup, elde edilen tüm veriler Tablo 5.1(a-d)' de verilmiştir. Cd-siyanür içeren kaplama sularını arıtmak için 5-60 A/m² aralığında çeşitli akım yoğunlukları ve farklı zamanlarda uygulanmıştır. Yukarıdaki tablolardan da anlaşılabacağı gibi işletme süresi artışına bağlı olarak akım yoğunluğu artışı ile CN ve Cd gideriminin arttığı görülmektedir.

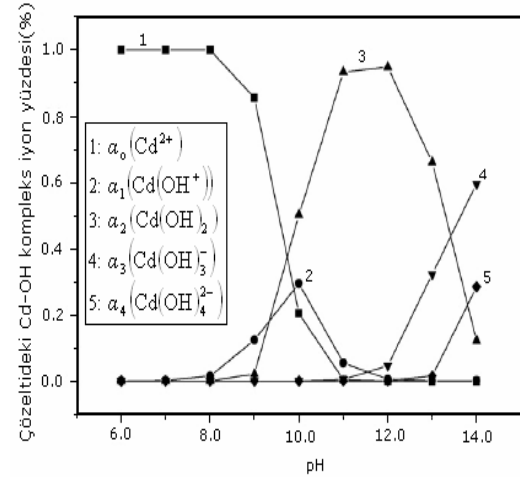
Akım yoğunluğu 5 A/m² ve 100 dakikalık bir işlem süresi sonunda %99 siyanür (çıkış siyanür konsantrasyonu 0.21 mg/L) ve kadmiyum gideriminin ise %99.7 (çıkış kadmiyum konsantrasyonu 0.31 mg/L) gerçekleştiği; aynı işletme süresinde 10 A/m² akım yoğunluğunda %99.8 (0.12 mg/L) ve %99.7 (0.29 mg/L) olduğu belirlenmiştir. Akım yoğunluğu 30 ve 60 A/m²' de 100 dak. işletme süresi sonunda sırasıyla %99 (0.76 mg/L) ve %99.8 (0.21 mg/L) siyanür, %99.6 (0.32 mg/L) ve %99.9 (0.09 mg/L) kadmiyum giderimi sağlanmıştır. İşletme süresinin 100 dak. olması durumunda tüm akım yoğunluklarında (5-60 A/m²) hem kadmiyum hem de siyanür gideriminde $\geq$ %99 üzerinde bir giderim verimi elde edilmiştir (Şekil 5.1 ve Şekil 5.2). Akım yoğunluğu 5-10 A/m²' de $\geq$ %99 üzerinde CN giderimi için 60 dak. işletme süresi yeterli iken 30-60 A/m² akım yoğunluklarında aynı giderim verimi için 50 dak. bir işletme süresi yeterli olmaktadır. Daha düşük işletme sürelerinde (20 dak.) ve yüksek akım yoğunluklarında (30-60 A/m²) %94-95 CN giderim verimi elde edilmektedir. Sonuç olarak kadmiyum-siyanür (Cd-CN) içeren atıksulardan siyanür giderimi için ya düşük akım yoğunluklarında yüksek işletme süresi ya da yüksek akım yoğunluklarında düşük işletme sürelerinde istenen siyanür giderim verimleri elde edilebilir.

Diğer taraftan kadmiyum gideriminin siyanür giderimine benzer şekilde gerçekleştiği görülmüştür. Fakat kadmiyum giderim verimlerinin özellikle düşük işletme sürelerinde giderim veriminin siyanür giderim verimlerinden daha düşük olduğu saptanmıştır. Çalışmada kullanılan tüm akım yoğunluklarında 20 dak.' lık işletme süresinde $\leq$ %94 siyanür giderimi elde edilir iken 50 dak. işletme süresinde yüksek akım yoğunluklarında (30-60 A/m²) $\geq$ %99.5 üzerinde giderim sağlanmaktadır. Bu durum düşük akım yoğunluklarında yüksek işletme süresi veya yüksek akım yoğunluklarında düşük işletme süresini işaret etmektedir. Cd-CN

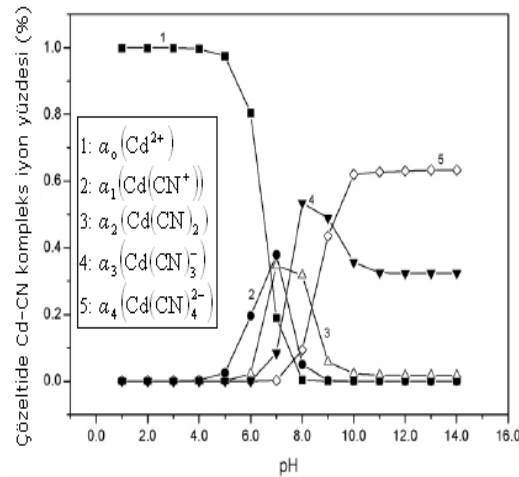
içeren atıksulardan siyanür ve kadmiyum gideriminin EC prosesinde anodik çözünme ile oluşan metal hidroksitlerce siyanür ve kadmiyum iyon veya iyon kompleks iyonlarının adsorpsiyonu ve proses esnasında pH değerinin artışı ile Cd hidroksitin çökmesi ile gerçekleştiği düşünülmektedir. Hem siyanür hemde kadmiyum iyonlarını içeren atıksuda atıksuyun pH değerine bağlı olası hidroksi kompleks iyonların dağılımı Tablo 5.2’ de ve bu dağılımlar ile ilgili türlerin pH değişimine bağlı olarak değişimleri ise Şekil 5.3’ de gösterilmiştir.



(a) Cd-CN komplekslerinin dağılımı



(b) Cd-OH komplekslerinin dağılımı



(c) Farklı pH’ larda Cd-CN komplekslerinin dağılımı

Şekil 5.3. Cd-CN ve kadmiyum hidroksit kompleks türlerinin pH ile ilişkisi

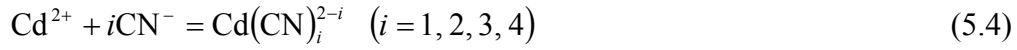
Tablo 5.2. Kadmiyum iyon kompleks türlerin pH'a bağlı olarak değişimi

Türler	pH/% species			
	1.15 (%)	3.50 (%)	5.20 (%)	9.00 (%)
Cd^{2+}	99.997	99.997	99.997	93.92
$\text{Cd}(\text{OH})^+$	<0.001	<0.001	<0.001	0.811
$\text{Cd}_2(\text{OH})^{3+}$	<0.001	<0.001	<0.001	4.988
$\text{Cd}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$	<0.001	<0.001	<0.001	0.275

Elektrolitik kaplama atıksularında $\text{pH} < 10$ olduğunda denge durumunda aşağıdaki reaksiyonları yazabiliriz.



$$[\text{HCN}] = 10^{9.14} [\text{H}^+] [\text{CN}^-] \quad (K_a = 10^{-9.14}) \quad (5.3)$$



$$[\text{Cd}]_{\text{toplam}} = [\text{Cd}^{2+}] + [\text{Cd}(\text{CN})^+] + [\text{Cd}(\text{CN})_2] + [\text{Cd}(\text{CN})_3^-] + [\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}] \quad (5.5)$$

(5.4) eşitliğinde türlerin oluşum sabitleri yazılırsa;

$$[\text{Cd}]_{\text{toplam}} = [\text{Cd}^{2+}] \left\{ 1 + \beta_1 [\text{CN}^-] + \beta_2 [\text{CN}^-]^2 + \beta_3 [\text{CN}^-]^3 + \beta_4 [\text{CN}^-]^4 \right\} \quad (5.6)$$

Bu durumda toplam siyanür konsantrasyonu;

$$[\text{CN}^-]_{\text{toplam}} = [\text{CN}^-] + [\text{HCN}] + [\text{Cd}(\text{CN})^+] + 2[\text{Cd}(\text{CN})_2] + 3[\text{Cd}(\text{CN})_3^-] + 4[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}] \quad (5.7)$$

$$[\text{CN}^-]_{\text{toplam}} - [\text{CN}^-] - [\text{HCN}] = [\text{Cd}(\text{CN})^+] + 2[\text{Cd}(\text{CN})_2] + 3[\text{Cd}(\text{CN})_3^-] + 4[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}] \quad (5.8)$$

(5.3), (5.5) ve (5.7) eşitliklerinden aşağıdaki eşitlik (5.8) elde edilir:

$$[\text{H}^+] = 10^{9.14} \left\{ \left(\frac{[\text{CN}^-]_{\text{toplam}}}{[\text{CN}^-]} \right) - 1 - [\text{Cd}]_{\text{toplam}} \times \left[\frac{(\beta_1 + \beta_2 [\text{CN}^-] + \beta_3 [\text{CN}^-]^2 + \beta_4 [\text{CN}^-]^3)}{(1 + \beta_1 [\text{CN}^-] + \beta_2 [\text{CN}^-]^2 + \beta_3 [\text{CN}^-]^3 + \beta_4 [\text{CN}^-]^4)} \right] \right\} \quad (5.9)$$

Başlangıçta $[\text{Cd}]_{\text{toplam}}$ ve $[\text{CN}^-]_{\text{toplam}}$ sabit olduğuna göre, çözeltideki oluşan tüm türlerin konsantrasyonu Tablo 5.3' deki β ve aşağıdaki eşitlikle hesaplanır:

$$[\text{Cd}(\text{CN})_i^{2-i}] = \frac{\{\text{Cd}\}_{\text{toplam}} \beta_i [\text{CN}^-]^i}{\{1 + \beta_1 [\text{CN}^-] + \beta_2 [\text{CN}^-]^2 + \beta_3 [\text{CN}^-]^3 + \beta_4 [\text{CN}^-]^4\}} \quad (5.10)$$

Tablo 5.3. Cd-CN ve Cd-OH komplekslerinin stabilite sabitleri

Ligand	β_1	β_2	β_3	β_4
OH^-	1.45×10^4	2.46×10^8	1.20×10^9	5.76×10^8
CN^-	3.02×10^5	4.17×10^{10}	1.51×10^{15}	5.75×10^{18}

$$K_{s, \text{Cd}((\text{OH})_2(s))} = [\text{Cd}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 2.5 \times 10^{-14} \quad (5.11)$$

$$\alpha_i = \frac{[\text{Cd}(\text{CN})_i^{2-i}]}{[\text{Cd}]_{\text{toplam}}} = \frac{\beta_i [\text{CN}^-]^i}{\{1 + \beta_1 [\text{CN}^-] + \beta_2 [\text{CN}^-]^2 + \beta_3 [\text{CN}^-]^3 + \beta_4 [\text{CN}^-]^4\}} \quad (5.12)$$

α_i çözeltide oluşan Cd^{2+} türlerinin yüzdesi; bu Cd-CN ilişkisi aşağıdaki şekilde verilmiştir ($\text{pCN} = -\log[\text{CN}^-]$) (Barakat, *et al.* (2004), Waalkes (2000), Sankararamakrishnan *et al.* (2007), Fonseca *et al.* (2006), He D. *et al.* (2007))

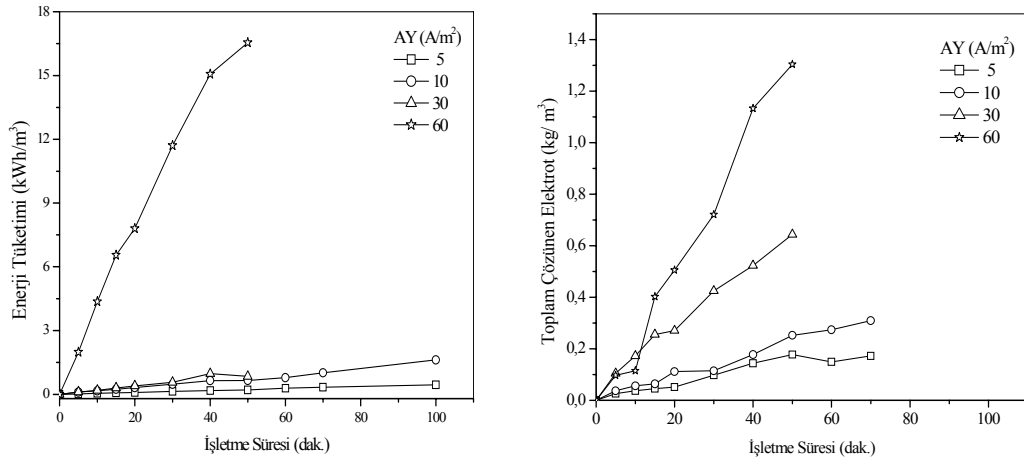
pH 10.0' da çözeltide sadece kadmiyum var ise $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ve $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ iyonları olarak bulunmaktadır. Siyanür-kadmiyum içeren çözeltide pH 10.0'da ise $\text{Cd}(\text{CN})_3^-$ ve $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ şeklindedir. Eğer elektrokaplama durulama atıksuyunda $[\text{CN}^-]_{\text{toplam}} = 1.16 \cdot 10^{-3}$ M, $\text{pCN} = 2.94$, $[\text{Cd}]_{\text{toplam}} = 1.78 \cdot 10^{-4}$ M ise kaplama durulama atıksuyunda $\text{pH} < 10.0$ altında $\text{Cd}(\text{OH})_2$ çöktürülmesinin olmayacağını ifade edebiliriz (Şekil 3b). $\text{pH} < 5.0$ altında çözeltide siyanür ve kadmiyum, Cd^{2+} ve HCN şeklinde bulunmaktadır (Şekil 3c). $\text{pH} > 10.0$ ' da ise çözeltide kadmiyum $\text{Cd}(\text{CN})_3^-$ ve $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ olarak mevcuttur. Çözelti $5.0 < \text{pH} < 10.0$ arasındaki bir değerde ise esas olarak kadmiyum ve siyanür $\text{Cd}(\text{CN})_i^{2-i}$ ($i = 0, 1, 2, 3, 4$) türleri şeklinde bulunur.

Farklı pH değerlerinde kadmiyum siyanür kompleks tür, dağılım ile ilgili şekillere baktığımızda pH 8' in üzerinde çözeltide $\text{Cd}(\text{CN})_3^-$, $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$, CdOH^+ , $\text{Cd}(\text{OH})_2$, türlerinin baskın olduğu Şekil 5.3' den görülmektedir. Ayrıca Tablo 3.7 ve Şekil 3.14' de ise anotta çözünen demir (Fe) iyonlarını pH' a bağlı olarak değişimleri verilmiştir. CN ve Cd iyonlarının gideriminde işletme süresinin

artışı ile prosesdeki pH' ın arttığı bunun sonucunda kadmiyumu kadmiyum hidroksi, kadmiyum demir siyanür hidroksi kompleksleri veya oluşacak olan Fe veya Cd hidroksit çökeltileri tarafından siyanürün adsorbsiyonu şeklinde olmaktadır. Sonuç olarak elektrokoagülasyon proesesi çok kompleks bir proses olup, Cd-CN içeren atık suların bu proses ile arıtımı daha da komplekstir. Fakat giderim mekanizmalarının kapsamlı bir şekilde açıklanması için daha detaylı çalışmaların yapılması gerekir. Bu çalışma atıksuların EC prosesi ile giderilip giderilmeyeceği konusunda somut sonuçların ortaya konulması amacı ile yapılmıştır.

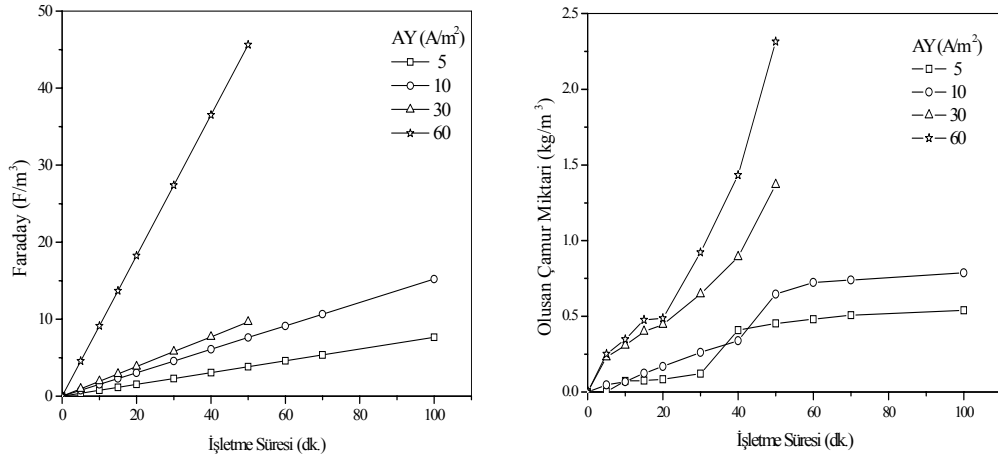
Elektrokoagülasyon prosesinde önemli olan diğer bir konu enerji ve elektrot tüketimi olup bu durum işletme maliyeti yükünün büyük bir kısmını teşkil etmektedir. Farklı akım yoğunluklarında işletme süresi arttıkça enerji ve elektrot tüketimlerinin arttığı görülmüştür.

Aynı işletme süresinde akım yoğunluğu arttıkça özellikle 30 A/m^2 akım yoğunluğu üzerinde (kWh/m^3) enerji tüketiminin de arttığı gözlenmiştir (Tablo 5.1 ve Şekil 5.4). Elektrot tüketiminde ise, işletme süresi arttıkça elektrot tüketiminin arttığı, aynı işletme süresinde tüketilen elektrot miktarının da arttığı saptanmıştır.

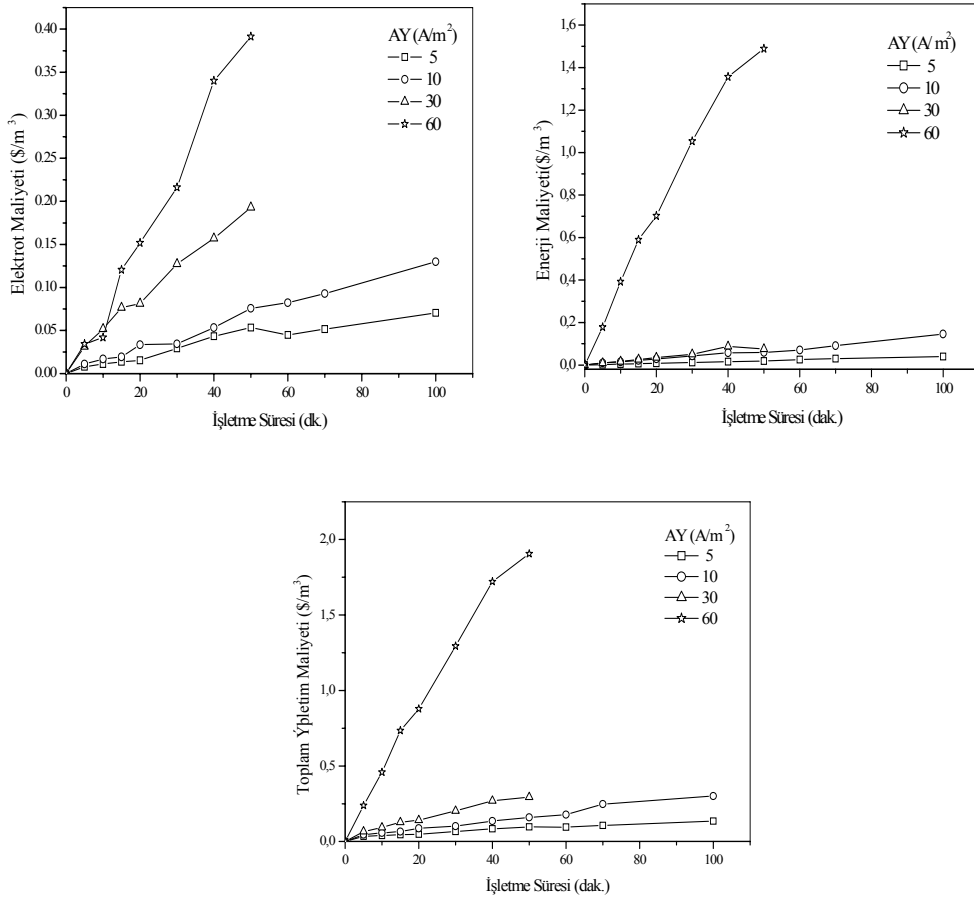


Şekil 5.4. Cd-CN içeren atıksuların EC' da enerji ve elektrot tüketimleri

Diğer taraftan proseste oluşan çamur miktarının artışı aynı işletme süresinde akım yoğunluğu artışı ile arttığı görülmüştür. Faraday değerinin ise çamur oluşumunda işletme süresi artışı ile arttığı gözlenmiştir (Şekil 5.5).



Şekil 5.5. Farklı AY' da Faraday ve çamur miktarları



Şekil 5.6 Farklı AY' da elektrot, enerji ve toplam işletme maliyeti

Toplam işletme maliyeti, EC prosesinde enerji ve elektrot tüketim maliyetlerini teşkil etmekte olup, akım yoğunluğu ve işletme süresi ile değişimi Şekil 5.6' da gösterilmiştir. 50 dakikalık işletme süresince 5-60 A/m² arasındaki

akım yoğunluğunda toplam işletme maliyeti 0.0956-1.9056 \$/m³ arasında değiştiği belirlenmiş olup akım yoğunluğu arttıkça işletme maliyetinin arttığı görülmüştür. Özellikle 30 A/m² akım yoğunluğu üzerinde işletme maliyeti yaklaşık 6.5 kat artmış, özellikle enerji maliyetinin çok fazla etkili olduğu saptanmıştır.

Cd-CN içeren kaplama atıksuları genellikle bazik pH değerlerine sahiptir. Kullanılan atıksuda başlangıç pH değeri 8.6 olup EC prosesinde işletme süresi artışı ile katotta ortaya çıkan H₂ gazı ve suyun indirgenmesi sonucu ortamdaki OH⁻ iyonlarının artması pH değerinin sürekli yükseldiği görülmüştür. Proses başlangıcında kısa bir süre sonra çıkış pH değeri 10.5 – 12.5 arasında bir değere ulaşmaktadır. Bu durum elektrokoagülasyon prosesinin önemli bir avantajı olup, prosesteki OH⁻ iyonlarının veya pH' ın artışı ile hem kadmiyum hidroksit (Cd(OH)₂) ve hem de anottan çözünen demir hidroksit iyonlarının çökmesini sağlamaktadır. Fakat çok yüksek pH' larda ortaya çıkan Fe(OH)₄⁻ iyonlarının giderim mekanizmasının olumsuz etkilediği ve proseste elektronların korozyonuna sebebiyet verdiği ifade edilebilir. Yüksek akım yoğunluklarında bu durum daha fazla gözlenmiştir. Bu olgu üçüncü bölümde detaylı olarak açıklanmıştır. Sonuç olarak, Cd-CN içeren atıksuların arıtımı üzerine akım yoğunluğunun etkisinden elde edilen veriler ve değerlendirmeler Tablo 5.4 ve Tablo 5.5' de özetlenmiştir.

Tablo 5.4 Cd-CN kaplama atıksularının deşarj standartlarına göre değerlendirilmesi

Akım yoğunluğu (A/m ²)	t _{EC} süresi (dak.) (İSKİ, 2007)		t _{EC} süresi (dak.) (SKKY, 2008)	
	CN (10 mg/L)	Cd ²⁺ (2 mg/L)	CN (0.5 mg/L)	Cd ²⁺ (0.5 mg/L)
5	>40	>60	>70	>70
10	20-30	>50	>60	>60
30	15-20	>15	>50	>50
60	>15	>20	>30	>30

*İSKİ standartlarını sağlamak için %92 CN ve >%98 Cd²⁺ giderme verimi elde edilmelidir.

**SKKY standartlarını sağlamak için %99.6 CN ve >%99.6 Cd²⁺ giderimi elde edilmelidir.

İSKİ, organize sanayi bölgelerinde bulunan işletmelerden kanalizasyon deşarjı için 10 mg/L CN ve 2 mg/L Cd konsantrasyonuna müsaade etmektedir. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (SKKY) ise alıcı su ortamları için 0.5 mg/L CN ve Cd konsantrasyonlarına izin vermektedir. Buna göre, Cd-CN içeren atıksuların EC sonuçlarını değerlendirecek olursak, akım yoğunluğu arttıkça çıkış deşarj limitlerini sağlamak için işletme süresinin (t_{EC}) arttığı saptanmıştır. Ayrıca işletme maliyetinin de arttığı görülmüştür.

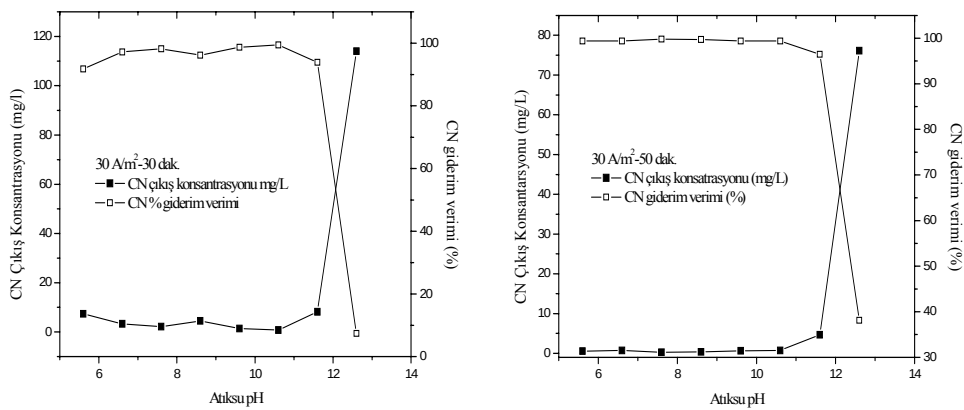
Tablo 5.5 Cd-CN atıksuların deşarj standartlarına göre CN ve Cd giderim verimleri

Akım Yoğunluğu (A/m ²)	CN Giderim Verimi (%)	Cd Giderim Verimi (%)	t _{EC} (dak.)	İM (\$/m ³)
5	98.16	98.38	70	0.1066
10	99.52	99.27	60	0.1777
30	99.7	99.59	50	0.9061
60	99.7	99.36	40	1.7211

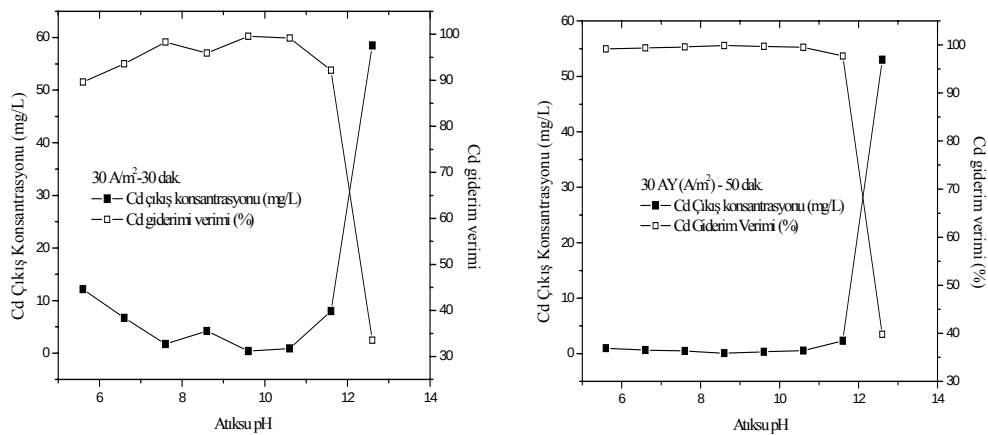
**ISKİ standartlarını sağlama için %92 CN ve >%98 Cd²⁺ giderme verimi elde edilmelidir

5.1.2. Cd-CN içeren atıksuların EC üzerine pH' nın etkisi

Cd-CN içeren atıksuların EC prosesi ile giderimi üzerine etki eden bir diğer parametre pH olup 2 farklı işletme süresince (30 ve 50 dak.) CN ve Cd giderimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.6(a) ve Tablo 5.6(b)' de sunulmuştur. 30 ve 50 dak.' lık işletme süresinde farklı başlangıç pH' larda CN giderim ve çıkış konsantrasyonları Şekil 5.7' de, Cd giderim verimleri ve çıkış konsantrasyonu ise Şekil 5.8' de gösterilmiştir.

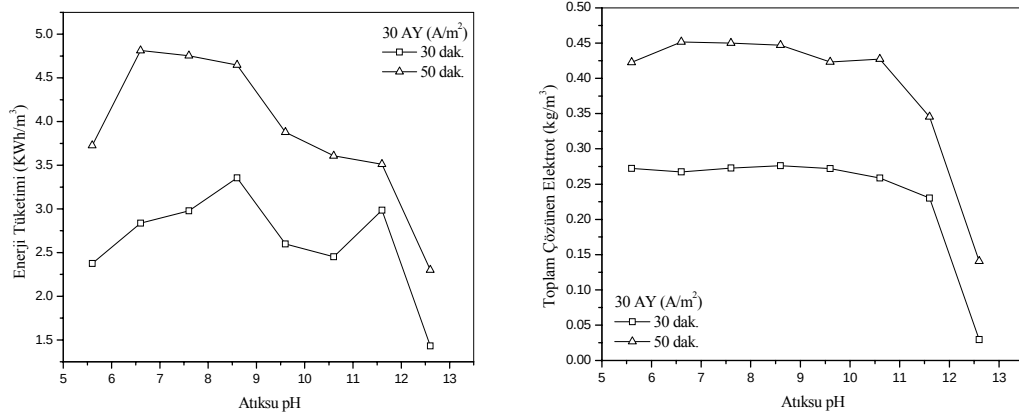


Şekil 5.7 Cd-CN içeren atıksulardan CN giderimi üzerine pH etkisi (30 dak.)

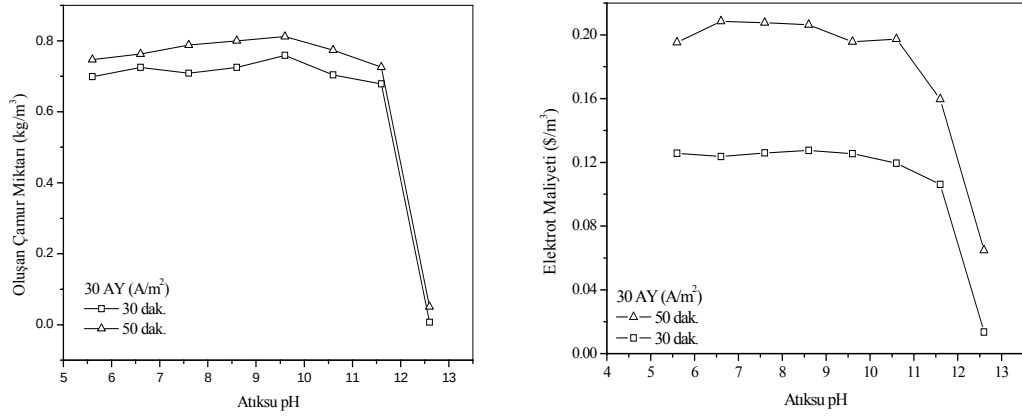


Şekil 5.8 Cd-CN içeren atıksulardan CN giderimi üzerine pH' ın etkisi (50 dak.)

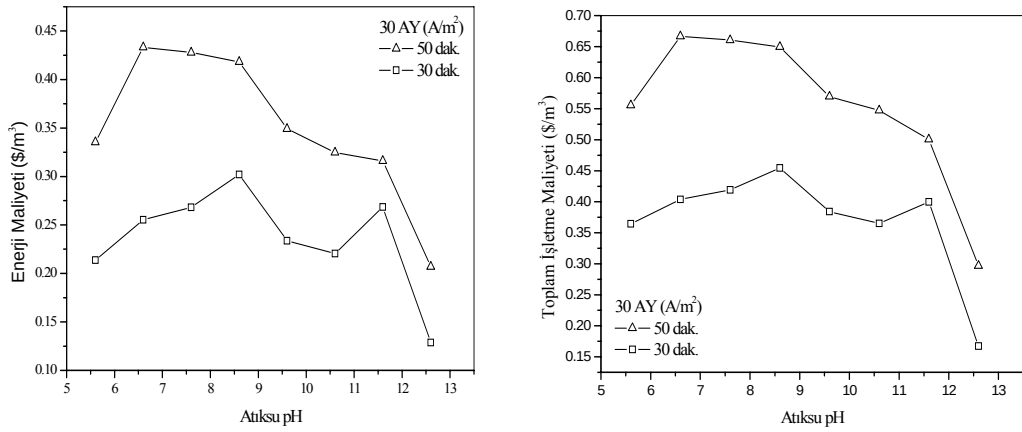
30 dak.'lık işletme süresinde, başlangıç Cd-CN atıksuyun başlangıç pH' ı 5.6-10.6 arasında olduğunda, % 91.8 - %99.4 CN ve 89.6- 99.2 Cd giderim verimi elde edilmiş iken; 10.6 - 12.6 başlangıç pH aralığında %99.4-7.4 CN ve %99.2 - 33.5 Cd giderim verimi sağlanmıştır. 50 dakikalık işletme süresinde Cd-CN atıksuyun başlangıç pH' ı 5.6-10.6 arasında olduğunda ise, % 99.4 - %99.4 CN ve %99.2- %99.5 Cd giderim verimi elde edilmiş iken; 10.6-12.6 başlangıç pH aralığında %99.4- %38.1 CN ve %99.5 - %39.8 Cd giderim verimi sağlanmıştır. 30 dak. işletme süresinde pH 5.6-10.6 arasında toplam çözünen elektrot miktarı 0.4190-0.3980 kg/m³, enerji tüketimi 2.3740-2.4510 kWh/m³ (Şekil 5.9), oluşan çamur miktarı 0.3650-0.7040 kg/m³, elektrot maliyeti 0.1257-0.1194 \$/m³ (Şekil 5.10), enerji maliyeti 0.2137-0.2206 \$/m³, toplam işletme maliyeti 0.3644-0.6990 \$/m³ (Şekil 5.11) olduğu Tablo 5.6(a) verilmiştir. 50 dak. işletme süresinde pH 5.6-10.6 arasında toplam çözünen elektrot miktarı 0.6510-0.6580 kg/m³, enerji tüketimi 3.7250-3.6080 kWh/m³, oluşan çamur miktarı 0.7470-0.7740 kg/m³, elektrot maliyeti 0.1953-0.1974 \$/m³, enerji maliyeti 0.3353-0.3247 \$/m³, toplam işletme maliyeti 0.5556-0.5471 \$/m³; yine 50 dak. işletme süresinde pH 10.6-12.6 arasında toplam çözünen elektrot miktarı 0.6580-0.2160 kg/m³, enerji tüketimi 3.6080-2.300 kWh/m³ (Şekil 5.9), oluşan çamur miktarı 0.7740-0.0508 kg/m³, elektrot maliyeti 0.1974-0.0648 \$/m³ (Şekil 5.10), enerji maliyeti 0.3242-0.2070 \$/m³, toplam işletme maliyeti 0.5471-0.2968 \$/m³ (Şekil 5.11) olduğu Tablo 5.6(b) verilmiştir. Yukarda ölçülen bazı değerlerde pH 10.6-12.6 aralığında, pH 5.6-10.6 aralığına göre önemli düşüşler gözlemlenmiştir.



Şekil 5.9 30 AY' da pH' a bağlı olarak enerji ve elektrot tüketimleri



Şekil 5.10 30 AY' da pH' a bağlı olarak oluşan çamur miktarı ve elektrot maliyeti



Şekil 5.11 30 AY' da pH' a bağlı olarak enerji ve işletim maliyeti

Bu sonuçlara göre EC prosesinde Cd-CN içeren atıksuların elektrokoagülasyonlarında başlangıç atıksu pH' ının proses verimi üzerine etki ettiği söylenebilir. Başlangıç pH değeri 5.6-10.6 arasında giderim artmakta 10.6' dan sonra ise düşmektedir. Özellikle düşük pH' larda CN ve Cd giderim verimlerini daha düşük olduğu saptanmıştır. Bu durum çıkış pH değerlerinin de düşük olduğunu göstermektedir. Başlangıç pH değeri 5.6' da çıkış pH değeri 30 dak.' lık işletim süresi sonucu pH 6.6, ve 50 dak.' lık işletim süresi sonucunda ise pH değeri 6.9 olduğu bu pH değerinde EC prosesi ile oluşacak demir hidroksit çökeltilerinin adsorbsiyon ile giderim veriminin sağlandığı yüksek pH değerlerinde ise adsorbsiyonun yanı sıra Cd-CN komplekslerinin ve Cd(OH)₂ kadmiyum hidroksit çökeltilerinin oluşumu ile giderim sağlanmaktadır. Başlangıç pH' ının 10.6' dan daha büyük olduğu durumda proseste oluşacak demir hidroksit kompleksleri negatif yüklü kompleksler olup çökelmeleri oldukça zordur. Bundan dolayı bu iyonlar

prosesi olumsuz etkileyebilir ve korozyona sebep olabilir. Fakat bu yüksek pH' larda da özellikle Cd verimi düşük olsa bile % 33.5' lik bir giderim sağlanmaktadır. Muhtemelen kadmiyum hidroksiti şeklinde kadmiyumun çöktürülerek giderildiği yorumlanabilir. Başlangıç pH' larda yüksek kadmiyum giderim verimi elde edilememesinin nedeni bu pH bölgesinde oluşacak demir hidroksitlerin, kadmiyum ve Cd-CN komplekslerinin adsorplama özelliği göstermemesi şeklinde ifade edilebilir. Şekil 5.3' den de görüleceği gibi yüksek pH' larda Cd-CN içeren atıksulardaki baskın türlerin negatif yüklü olduğu EC diğer taraftan prosesi ile oluşan türlerin negatif olması giderim verimi düşürmekte ve yüksek pH' larda daha çok metal hidroksil şeklinde çökelmeler ile giderimi gerçekleştiğini kanıtlanmaktadır. Siyanür verimi ise, yüksek pH' larda oldukça düşmesi siyanür iyonlarının kadmiyum iyonlarınca oldukça kararlı kompleksler oluşturması ve bu komplekslerin gideriminin proses pH' ı ilke çok fazla etkilenmediğini giderim veriminin de düşük olduğunu göstermektedir. Bu yüzden siyanür giderim verimleri başlangıç pH değeri 10.6' ını altında kadmiyum giderim veriminden daha yüksek olmaktadır. Bu durumda metal siyanür kaplama atıksularının kaplama proses çıkış pH değerleri bazik olduğunu düşünürsek EC prosesinin nötr pH bölgesinin üzerinde 10.6 değerinin altında işletilmesi ile EC prosesinin etkili olacağı söylenebilir.

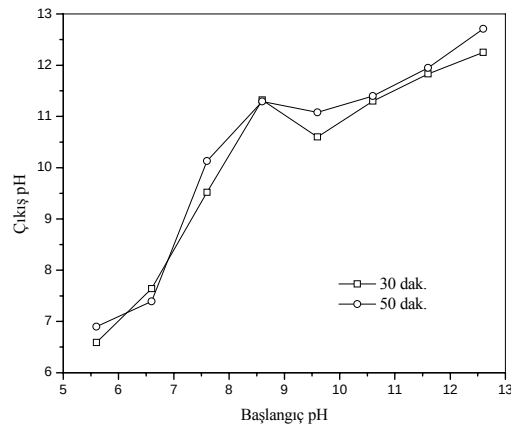
Başlangıç pH' nın 5.6–8.6 arasında EC prosesin de anot ve katot reaksiyonları sonucu oluşan OH^- iyonları ile reaksiyona girecek yeteri kadar metal iyonlarının oluşumu söz konusu olmadığından sürekli pH değeri artmaktadır. Büyük bir olasılıkla bu artışın çözelti kimyasına yani çözeltideki H^+ iyonlarına bağlı olduğunu söyleyebiliriz. Asidik bölgede H^+ iyonları OH^- iyonları ile birleşerek H_2O oluşturmaktadır. Bazik bölgede ise, proses esnasında oluşan OH^- iyonlarının ortamda birikimi anot reaksiyonları ile çözünen metal hidroksil iyonlarının bu OH^- iyonlarıyla birleşerek ortamı kararlı olmasını sağlamaktadır. Bu durum 8.6–10.6 arasında ki pH' larda görülmektedir (Şekil 5.12).

Tablo 5.6(a) Cd-CN' lü atıksuların EC üzerine pH etkisi (t_{EC} :30 dak.)

	Başlangıç Atıksu pH	5.6	6.6	7.6	8.6	9.6	10.6	11.6	12.6
Başlangıç Koşulları	AY (A/m^2)	30	30	30	30	30	30	30	30
	İşletme süresi (dak.)	30	30	30	30	30	30	30	30
	Akım (A)	0.477	0.477	0.477	0.477	0.477	0.477	0.477	0.477
	Voltaj (V)	6.47	7.73	8.12	9.15	7.08	6.68	9.57	3.9
	EC giriş pH	5.6	6.6	7.6	8.6	9.6	10.6	11.6	12.6
	Elektrot türü	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe
	EC giriş siyanür, $C_{o,CN}$ (mg/L)	89	115.5	117	120	112	117	134	123
	EC giriş kadmiyum, $C_{o,Cd}$ (mg/L)	117	105	101	102	101	109	102	88
Çıkış Değerleri	EC çıkış siyanür C_{CN} (mg/L)	7.34	3.3	2.17	1.52	1.43	0.76	8.2	114
	EC çıkış kadmiyum C_{Cd} (mg/L)	12.16	6.7	1.72	1.23	0.40	0.90	8.01	58.5
	Yüzde siyanür giderim, R_{CN} (%)	91.8	97.2	98.2	98.73	98.7	99.4	93.9	7.4
	Yüzde kadmiyum giderim, R_{Cd} (%)	89.6	93.6	98.3	98.79	99.6	99.2	92.2	33.5
	EC çıkış pH _{çıkış}	6.59	7.64	9.52	11.63	10.60	11.30	11.83	12.25
Enerji ve Elektrot Tüketimi	Faraday (F/m^3)	13.6905	13.6905	13.6905	5.7842	13.6905	13.6905	13.6905	13.6905
	Enerji tüketimi (kWh)	155×10^{-5}	185×10^{-5}	194×10^{-5}	218×10^{-5}	169×10^{-5}	159×10^{-5}	194×10^{-5}	93×10^{-5}
	Enerji tüketimi (kWh/m^3)	2.3740	2.8360	2.9790	3.3574	2.5980	2.4510	2.9840	1.4310
	Çözünen anot miktarı (g)	0.2658	0.2715	0.2719	0.2694	0.2673	0.2575	0.2269	0.0294
	Çözünen katot miktarı (g)	0.0016	0.0007	0.0009	0.0067	0.0046	0.0010	0.0032	0
	Toplam çözünen elektrot (g)	0.2674	0.2722	0.2728	0.2761	0.2719	0.2585	0.2301	0.0294
	Toplam çözünen elektrot (kg/m^3)	0.4190	0.4120	0.4200	0.4248	0.4180	0.3980	0.3540	0.0450
Çamur ve İşletme Maliyeti	Oluşan çamur miktarı (g)	0.4540	0.4580	0.506	0.4200	0.5190	0.5030	0.4410	0.0330
	Oluşan çamur miktarı (kg/m^3)	0.6990	0.7250	0.7090	0.6462	0.7590	0.7040	0.6790	0.0070
	Elektrot maliyeti ($\$/m^3$)	0.1257	0.1236	0.1260	0.1274	0.1254	0.1194	0.1062	0.0135
	Enerji maliyeti ($\$/m^3$)	0.2137	0.2553	0.2681	0.3022	0.2338	0.2206	0.2686	0.1288
	Toplam işletme maliyeti ($\$/m^3$)	0.3644	0.4039	0.4191	0.4546	0.3842	0.3650	0.3998	0.1673

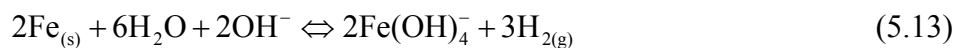
Tablo 5.6(b) Cd-CN' lü atıksuların EC üzerine pH etkisi (t_{EC} :50 dak.)

	Başlangıç Atıksu pH	5.6	6.6	7.6	8.6	9.6	10.6	11.6	12.6
Başlangıç Koşulları	AY (A/m ²)	30	30	30	50	30	30	30	30
	İşletme süresi (dak.)	50	50	50	30	50	50	50	50
	Akım (A)	0.477	0.477	0.477	0.477	0.477	0.477	0.477	0.477
	Voltaaj (V)	6.09	7.87	6.99	12.5	6.34	5.9	4.88	3.76
	EC giriş pH	5.6	6.6	7.6	8.6	9.6	10.6	11.6	12.6
	Elektrot türü	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe
	EC giriş siyanür, C _{o,CN} (mg/L)	89	115.5	117	120	112	117	134	123
	EC giriş kadmiyum, C _{o,Cd} (mg/L)	117	105	101	102	101	109	102	88
Çıkış Değerleri	EC çıkış siyanür C _{CN} (mg/L)	0.56	0.75	0.26	0.36	0.64	0.75	4.7	76.1
	EC çıkış kadmiyum C _{Cd} (mg/L)	0.98	0.64	0.45	0.42	0.32	0.54	2.31	53
	Yüzde siyanür giderim, R _{CN} (%)	99.4	99.4	99.8	99.70	99.4	99.4	96.5	38.1
	Yüzde kadmiyum giderim, R _{Cd} (%)	99.2	99.4	99.6	99.59	99.7	99.5	97.7	39.8
	EC çıkış pH _{çıkış}	6.90	7.39	10.13	11.88	11.08	11.40	11.95	12.71
Enerji ve Elektrot Tüketimi	Faraday (F/m ³)	22.818	22.818	22.818	9.6404	22.818	22.818	22.818	22.818
	Enerji tüketimi (kWh)	242x10 ⁻⁵	313 x10 ⁻⁵	278x10 ⁻⁵	497x10 ⁻⁵	252x10 ⁻⁵	235 x10 ⁻⁵	228x10 ⁻⁵	150 x10 ⁻⁵
	Enerji tüketimi (kWh/m ³)	3.7250	4.8130	4.754	7.6442	3.8780	3.6080	3.5120	2.3000
	Çözünen anot miktarı (g)	0.4103	0.4192	0.4458	0.4149	0.4230	0.4251	0.3417	0.1329
	Çözünen katot miktarı (g)	0.0053	0.0034	0.0042	0.0035	0.0004	0.0022	0.0037	0.0760
	Toplam çözünen elektrot (g)	0.4156	0.4226	0.4500	0.4184	0.4234	0.4273	0.3454	0.1405
	Toplam çözünen elektrot (kg/ m ³)	0.6510	0.6950	0.6923	0.6437	0.6520	0.6580	0.5320	0.2160
Çamur ve İşletme Maliyeti	Oluşan çamur miktarı (g)	0.4730	0.4960	0.5120	0.8900	0.5280	0.5030	0.4720	0.0043
	Oluşan çamur miktarı (kg/m ³)	0.7470	0.7630	0.7880	1.3693	0.8120	0.7740	0.7260	0.0508
	Elektrot maliyeti (\$/m ³)	0.1953	0.2085	0.2076	0.1931	0.1956	0.1974	0.1596	0.0648
	Enerji maliyeti (\$/m ³)	0.3353	0.4332	0.4279	0.6880	0.3490	0.3247	0.3161	0.2070
	Toplam işletme maliyeti (\$/m ³)	0.5556	0.6667	0.6605	0.9061	0.5696	0.5471	0.5007	0.2968



Şekil 5.12 EC Prosesinde Başlangıç ve çıkış pH' sı arasındaki değişim

Bundan dolayı başlangıç pH' ı ile çıkış pH' ı arasında bir değişim farkı görülmemektedir (pH 8.6-10.6 arasında). 10.6 değerinden sonra ortamda aşırı derecede OH^- iyonlarının birikimi ile pH değeri tekrar yükselmekte ve pH 12.5' lere gelmektedir. Bunun muhtemel nedeni aşırı OH^- iyonları ile reaksiyona girecek pozitif yükü metal hidroksil iyonlarının proses de üretilmemiş olmasıdır. Elektrokimyasal reaksiyonlardan dolayı gerçek elektrot tüketimi atıksu özellikleri ve işletme koşullarına bağlı olarak değişir. Anot ve katot reaksiyonları ile oluşan metalin hidroksil türleri ve katotlarda $\text{H}_{2(g)}$ oluşumuna neden olur. Yüksek pH' larda çoğu zaman anot yüzeylerinde asidik ve katot yüzeylerinde ise bazik atıksu içeren bölgeler oluşacaktır. EC prosesinde pH 10.6' nın üzerinde aşağıdaki reaksiyon oluşur. Sonuç olarak, asidik bölgede başlangıç pH' ı arttıkça çıkış pH artmakta (yaklaşık 1 - 1.5 birim) bazik bölgede ise 8.6- 10.6 arasında çok fazla değişmemekte çok yüksek bazik pH' larda ise tekrar artmaktadır. Nötr pH ve nötr pH' lara yakın başlangıç pH değerlerinde prosesin işletilmesi ile deşarj standartlarında istenen çıkış atıksu değerleri (pH 6.5-9.5) sağlanmaktadır. Bu durum EC prosesi için avantajlı bir durum olup atıksuyu çıkış pH ayarlamak için herhangi bir maliyet gerektirmemesi haline gelir. Yani bu durum bu prosesin avantajları yönlerinden biridir. Fakat çok yüksek pH' larda istenen değerleri sağlamak için pH ayarlanması gerekebilir. Ancak çok pH' larda CN ve Cd verimlerinin de düştüğünü düşünürsek pH 8.6 civarındaki pH' larda çalışmak avantajlı olduğu görülür.

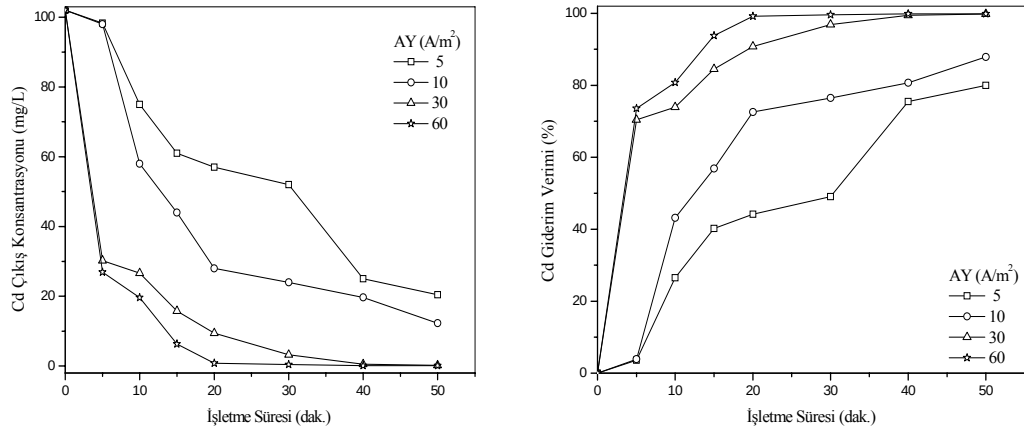


5.2. Cd içeren atıksuların EC' nu

Cd içeren atıksuların EC' si üzerine yapılan çalışmaların esas amacı CN içeren Cd atıksuların arıtımının sadece Cd varlığında nasıl etkilendiğini ortaya koymaktadır. Bu maksatla Cd-siyanür içeren atıksuların elektrokoagulasyonda kullanılan akım yoğunluğu ve pH aralıkları dikkate alınarak çalışma gerçekleştirilmiştir. Ayrıca Cd içeren atıksulardaki Cd konsantrasyonları da aynı olacak şekilde çalışmalar yapılmıştır.

5.2.1. Cd içeren atıksuların EC' nu üzerine AY' nun etkisi

Cd içeren atıksuların EC prosesi üzerine akım yoğunluğunun etkisi 5-60 A/m² arasında işletme süresine bağlı olarak ayrı ayrı incelenmiş olup, her bir akım yoğunluğu için elde edilen sonuçlar Tablo 5.7(a-d)' de gösterilmiştir. Ayrıca elde edilen sonuçlardan işletme süresine bağlı olarak farklı akım yoğunluklarında çıkış Cd ve yüzde giderim verimleri ise Şekil 5.13' de verilmiştir.

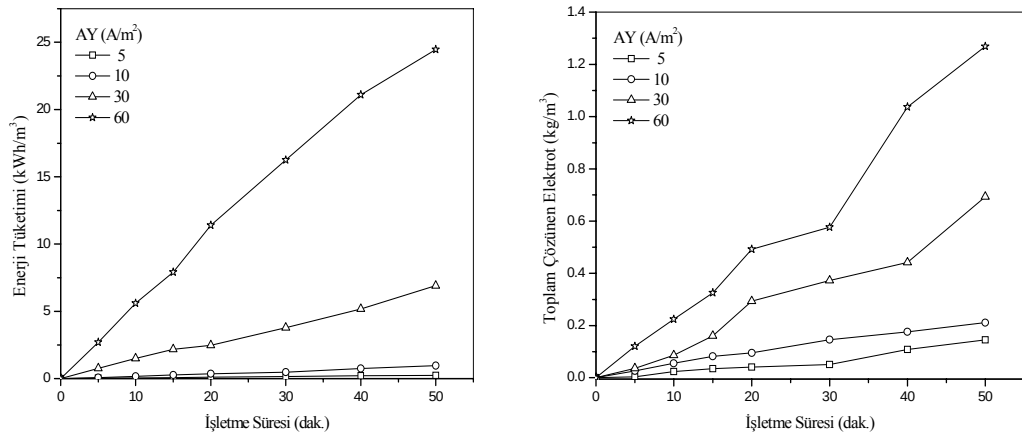


Şekil 5.13 Cd içeren atıksuların EC ile Cd çıkış konsantrasyonu ve giderim verimi

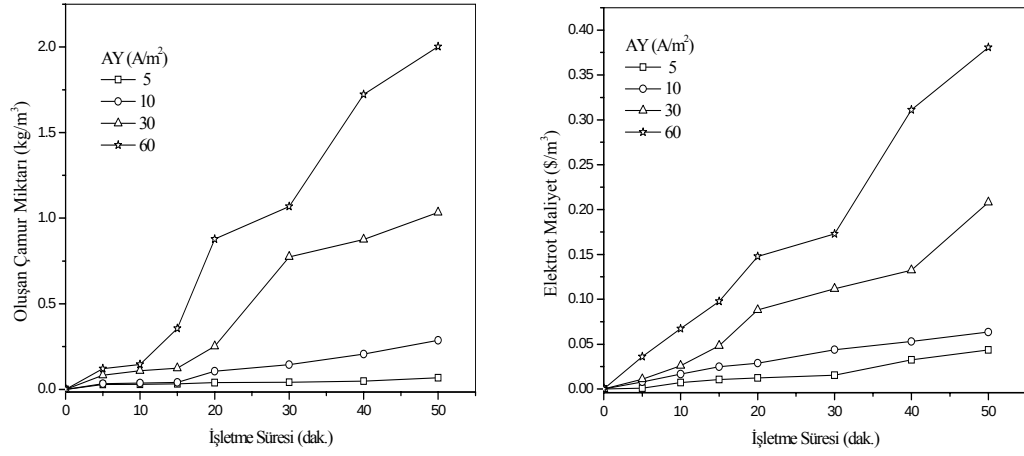
Verilen şekil ve tablolardan görülebileceği gibi akım yoğunluğu ve işletme süresi arttıkça Cd giderim verimin arttığı görülmektedir. İşletme süresinin 50 dak. olduğunda 5/10/30/60 A/m² akım yoğunluklarında Cd giderimi sırasıyla %80 (20.4 mg/L), %87.9 (12.3 mg/L), %99.8 (0.2 mg/L) ve %99.9 (0.1 mg/L)' dir. İSKİ deşarj kriterlerini düşünürsek 5 ve 10 A/m²' de ve bu işletme süresinde istenen kriterlerin

sağlanmadığı ve daha yüksek işletme sürelerinin gerektiğini göstermektedir. Akım yoğunluğu 30 ve 60 A/m²'de ise istenen kriterler sırasıyla 40 ve 20 dakika olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar Cd giderim verimini dikkate alırsak prosesin 30 A/m² 40 dak. veya 60 A/m² ise 20 dak. işletilmesini zorunlu kılmaktadır. Bu verilere göre ve aşağıda ifade edilecek diğer proses çıkış değerleri (enerji maliyeti, çözünen elektrot, oluşan çamur, işletme maliyeti) dikkate alınarak bir değerlendirme yapılması daha mantıklı olur.

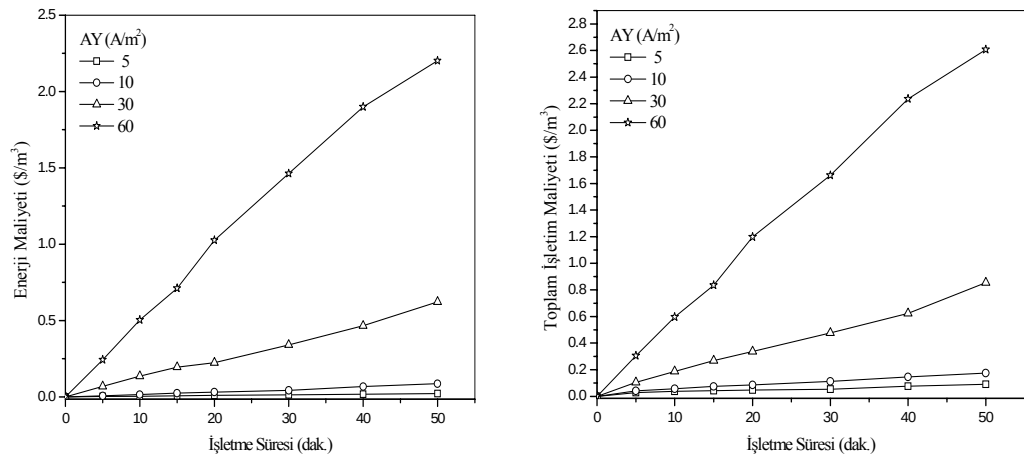
50 dak. işletme süresinde, 5 A/m²' da enerji tüketimi 0.2390 kWh/m³, çözünen elektrot miktarı 0.1456 kg/m³ (Şekil 5.14), çamur miktarı 0.0684 kg/m³, elektrot maliyeti 0.0437 \$/m³ (Şekil 5.15), enerji maliyeti 0.0215 \$/m³, işletme maliyeti 0.0902 \$/m³ (Şekil 5.16), 10 A/m² enerji tüketimi 0.9581 kWh/m³, çözünen elektrot miktarı 0.2116 kg/m³, çamur miktarı 0.2874 kg/m³, elektrot maliyeti 0.1747 \$/m³, enerji maliyeti 0.0863 \$/m³, işletme maliyeti 0.0635 \$/m³, 30 A/m²' da enerji tüketimi 6.9104 kWh/m³, çözünen elektrot miktarı 0.6936 kg/m³, çamur miktarı 1.0345 kg/m³, elektrot maliyeti 0.2081 \$/m³, enerji maliyeti 0.8550 \$/m³, işletme maliyeti 0.6220 \$/m³, 60 A/m²' da enerji tüketimi 24.462 kWh/m³, çözünen elektrot miktarı 1.2688 kg/m³, çamur miktarı 2.0022 kg/m³, elektrot maliyeti 0.3806 \$/m³, enerji maliyeti 2.6072 \$/m³, işletme maliyeti 2.2016 \$/m³' dir. Sonuçlardan anlaşılacağı gibi 30 A/m² ve 60 A/m²' daki değerler 5 A/m² ve 10 A/m²' daki akım yoğunluğuna paralel olarak artış göstermiştir.



Şekil 5.14 Cd' lu atıksuların farklı AY' da enerji tüketimi ve elektrot miktarı



Şekil 5.15 Cd' lu atıksuların farklı AY' da çamur ve elektrot maliyeti



Şekil 5.16 Cd' lu atıksuların farklı AY' da enerji ve işletim maliyeti

Tablo 5.7(a) Cd' lu atıksuların EC üzerine İşletme süresinin etkisi (5 A/m²)

	İşletme süresi (dak.)	0	5	10	15	20	30	40	50
Başlangıç Koşulları	AY (A/m ²)	-	5	5	5	5	5	5	5
	Akım (A)	-	0.080	0.080	0.080	0.080	0.080	0.080	0.080
	Voltaj (V)	-	2.42	2.44	2.51	2.69	2.46	2.51	2.33
	EC giriş pH	-	6.70	6.70	6.70	6.70	6.70	6.70	6.70
	Elektrot türü	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe
	EC giriş kadmiyum, C _{o,Cd} (mg/L)	102	102	102	102	102	102	102	102
Çıkış Değerleri	EC çıkış kadmiyum C _{cd} (mg/L)	-	98.3	75	61	57	52	25	20.4
	Yüzde kadmiyum giderim, R _{Cd} (%)	-	3.6	26.5	40.2	44.2	49.1	75.5	80
	EC çıkış pH _{çıkış}	-	6.28	6.41	6.69	6.89	5.63	6.63	6.79
Enerji ve Elektrot Tüketimi	Faraday (F/m ³)	-	0.3827	0.7654	1.1481	1.5308	2.2961	3.0615	3.8268
	Enerji tüketimi (kWh)	-	1.6x10 ⁻⁵	3.3x10 ⁻⁵	5x10 ⁻⁵	7.2 x10 ⁻⁵	9.9 x10 ⁻⁵	13.4 x10 ⁻⁵	16 x10 ⁻⁵
	Enerji tüketimi (kWh/m ³)	-	0.0248	0.0501	0.0773	0.1104	0.1514	0.2060	0.2390
	Çözünen anot miktarı (g)	-	0.0015	0.0145	0.0185	0.0203	0.0257	0.059	0.0765
	Çözünen katot miktarı (g)	-	0.0006	0.0012	0.0043	0.0065	0.0077	0.0115	0.0181
	Toplam çözünen elektrot (g)	-	0.0021	0.0157	0.0228	0.0268	0.0334	0.0705	0.0946
	Toplam çözünen elektrot (kg/ m ³)	-	0.0032	0.0242	0.0351	0.0413	0.0514	0.1085	0.1456
Çamur ve İşletme Maliyeti	Oluşan çamur miktarı (g)	-	0.0187	0.1944	0.0207	0.0257	0.0275	0.0311	0.0445
	Oluşan çamur miktarı (kg/m ³)	-	0.0287	0.2990	0.0318	0.0395	0.0423	0.0478	0.0684
	Elektrot maliyeti (\$/m ³)	-	0.00096	0.0073	0.0107	0.0124	0.0154	0.0326	0.0437
	Enerji maliyeti (\$/m ³)	-	0.0023	0.0045	0.0070	0.0099	0.0137	0.0186	0.0215
	Toplam işletme maliyeti (\$/m ³)	-	0.0282	0.0368	0.0425	0.0473	0.0541	0.0761	0.0902

Tablo 5.7(b) Cd' lu atıksuların EC üzerine işletme süresinin etkisi (10 A/m²)

	İşletme süresi (dak.)	0	5	10	15	20	30	40	50
Başlangıç Koşulları	AY (A/m ²)	-	10	10	10	10	10	10	10
	Akım (A)	-	0.159	0.159	0.159	0.159	0.159	0.159	0.159
	Voltaaj (V)	-	3.89	4.19	4.39	4.33	3.92	4.64	4.70
	EC giriş pH	-	6.70	6.70	6.70	6.70	6.70	6.70	6.70
	Elektrot türü	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe
	EC giriş kadmiyum, C _{o,Cd} (mg/L)	102	102	102	102	102	102	102	102
Çıkış Değerleri	EC çıkış kadmiyum C _{cd} (mg/L)	-	98	58	44	28	24	19.7	12.3
	Yüzde kadmiyum giderim, R _{cd} (%)	-	3.9	43.2	56.9	72.6	76.5	80.7	87.9
	EC çıkış pH _{çıkış}	-	7.30	6.23	6.85	6.74	6.78	6.89	6.81
Enerji ve Elektrot Tüketimi	Faraday (F/m ³)	-	0.7606	1.5212	2.2818	3.0423	4.5635	6.0847	7.6058
	Enerji tüketimi (kWh)	-	5x10 ⁻⁵	11x10 ⁻⁵	18x10 ⁻⁵	23x10 ⁻⁵	31x10 ⁻⁵	49x10 ⁻⁵	62x10 ⁻⁵
	Enerji tüketimi (kWh/m ³)	-	0.0793	0.1708	0.2685	0.3531	0.4795	0.7567	0.9581
	Çözünen anot miktarı (g)	-	0.016	0.0302	0.0532	0.0622	0.0937	0.1066	0.1363
	Çözünen katot miktarı (g)	-	0.0013	0.0058	0.0006	0.0001	0.0011	0.008	0.0012
	Toplam çözünen elektrot (g)	-	0.0173	0.036	0.0538	0.0623	0.0948	0.1146	0.1375
	Toplam çözünen elektrot (kg/ m ³)	-	0.0266	0.0554	0.0828	0.0959	0.1459	0.1763	0.2116
Çamur ve İşletme Maliyeti	Oluşan çamur miktarı (g)	-	0.0217	0.0241	0.0266	0.0694	0.0943	0.1338	0.1868
	Oluşan çamur miktarı (kg/m ³)	-	0.0334	0.0370	0.0409	0.1068	0.1451	0.2059	0.2874
	Elektrot maliyeti (\$/m ³)	-	0.0080	0.0166	0.0248	0.0288	0.0438	0.0529	0.0635
	Enerji maliyeti (\$/m ³)	-	0.0072	0.0154	0.0242	0.0318	0.0432	0.0681	0.0863
	Toplam işletme maliyeti (\$/m ³)	-	0.0402	0.0570	0.0740	0.0856	0.1119	0.1460	0.1747

Tablo 5.7(c) Cd' lu atıksuların EC üzerine işletme süresinin etkisi (30 A/m²)

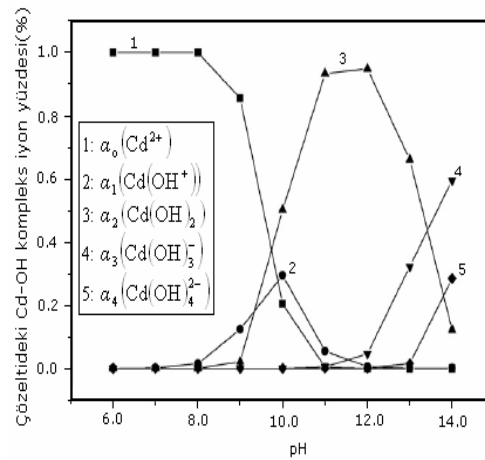
	İşletme süresi (dak.)	0	5	10	15	20	30	40	50
Başlangıç Koşulları	AY (A/m ²)	-	30	30	30	30	30	30	30
	Akım (A)	-	0.477	0.477	0.477	0.477	0.477	0.477	0.477
	Voltaj (V)	-	12.55	12.32	11.85	10.16	10.31	10.59	11.30
	EC giriş pH		6.70	6.70	6.70	6.70	6.70	6.70	6.70
	Elektrot türü	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe
	EC giriş kadmiyum, C _{o,Cd} (mg/L)	102	102	102	102	102	102	102	102
Çıkış Değerleri	EC çıkış kadmiyum C _{Cd} (mg/L)	-	30.2	26.6	15.8	9.4	3.2	0.5	0.2
	Yüzde kadmiyum giderim, R _{Cd} (%)	-	70.4	73.9	84.5	90.8	96.9	99.5	99.8
	EC çıkış pH _{çıkış}	-	7.10	6.94	7.30	6.93	10.50	9.89	6.52
Enerji ve Elektrot Tüketimi	Faraday (F/m ³)	-	2.282	4.564	6.845	9.127	13.691	18.254	22.818
	Enerji tüketimi (kWh)	-	0.0005	0.0010	0.0014	0.0016	0.0025	0.0034	0.0045
	Enerji tüketimi (kWh/m ³)	-	0.7675	1.5069	2.1740	2.4853	3.7830	5.1810	6.9104
	Çözünen anot miktarı (g)	-	0.0227	0.0549	0.1017	0.1405	0.2411	0.2836	0.4263
	Çözünen katot miktarı (g)	-	0.0009	0.0013	0.0030	0.0050	0.0011	0.0033	0.0245
	Toplam çözünen elektrot (g)	-	0.0236	0.0562	0.1047	0.1455	0.2422	0.2869	0.4508
	Toplam çözünen elektrot (kg/ m ³)	-	0.0363	0.0865	0.1611	0.2239	0.3726	0.4414	0.6936
Çamur ve İşletme Maliyeti	Oluşan çamur miktarı (g)	-	0.0534	0.07060	0.0803	0.1636	0.5032	0.5692	0.6724
	Oluşan çamur miktarı (kg/m ³)	-	0.0822	0.1086	0.1235	0.2516	0.7742	0.8757	1.0345
	Elektrot maliyeti (\$/m ³)	-	0.0109	0.0260	0.0483	0.0672	0.1118	0.1324	0.2081
	Enerji maliyeti (\$/m ³)	-	0.0691	0.1356	0.1957	0.2237	0.3405	0.4663	0.6220
	Toplam işletme maliyeti (\$/m ³)	-	0.1050	0.1866	0.2690	0.3160	0.477	0.6237	0.8550

Tablo 5.7(d) Cd' lu atıksuların EC üzerine işletme süresinin etkisi (60 A/m²)

	İşletme süresi (dak.)	0	5	10	15	20	30	40	50
Başlangıç Koşulları	AY (A/m ²)	-	60	60	60	60	60	60	60
	Akım (A)	-	0.954	0.954	0.954	0.954	0.954	0.954	0.954
	Voltaj (V)	-	22.15	22.91	21.57	23.30	22.15	21.57	20
	EC giriş pH	-	6.70	6.70	6.70	6.70	6.70	6.70	6.70
	Elektrot türü	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe
	EC giriş kadmiyum, C _{o,Cd} (mg/L)	102	102	102	102	102	102	102	102
Çıkış Değerleri	EC çıkış kadmiyum C _{Cd} (mg/L)	-	26.9	19.6	6.3	0.8	0.4	0.1	0.1
	Yüzde kadmiyum giderim, R _{Cd} (%)	-	73.6	80.8	93.8	99.2	99.6	99.9	99.9
	EC çıkış pH _{çıkış}	-	7.10	7.44	6.88	10.27	10.24	9.96	9.26
Enerji ve Elektrot Tüketimi	Faraday (F/m ³)	-	4.564	9.127	13.691	18.254	27.381	36.508	45.635
	Enerji tüketimi (kWh)	-	0.0018	0.0037	0.0052	0.0074	0.0106	0.0137	0.0159
	Enerji tüketimi (kWh/m ³)	-	2.7091	5.6041	7.9145	11.399	16.2547	21.105	24.462
	Çözünen anot miktarı (g)	-	0.0777	0.1455	0.2107	0.3165	0.3741	0.6733	0.8245
	Çözünen katot miktarı (g)	-	0.0006	0.0002	0.0009	0.0037	0.0007	0.0006	0.0002
	Toplam çözünen elektrot (g)	-	0.0783	0.1457	0.2116	0.3202	0.3748	0.6739	0.8247
	Toplam çözünen elektrot (kg/ m ³)	-	0.1205	0.2242	0.3256	0.4926	0.5766	1.0368	1.2688
Çamur ve İşletme Maliyeti	Oluşan çamur miktarı (g)	-	0.0784	0.0948	0.2312	0.5706	0.6944	1.1200	1.3014
	Oluşan çamur miktarı (kg/m ³)	-	0.1206	0.1459	0.3557	0.8779	1.0683	1.7231	2.0022
	Elektrot maliyeti (\$/m ³)	-	0.0362	0.0673	0.0977	0.1478	0.1730	0.3110	0.3806
	Enerji maliyeti (\$/m ³)	-	0.2438	0.5044	0.7123	1.0259	1.4629	1.8995	2.2016
	Toplam işletme maliyeti (\$/m ³)	-	0.3050	0.5967	0.8350	1.1987	1.6609	2.2355	2.6072

5.2.2. Cd içeren atıksuların EC üzerine pH' ın etkisi

Cd içeren atıksuların EC üzerine etki eden bir diğer parametre atıksuyun başlangıç pH' ı olup elde edilen sonuçlar Tablo 5.8' de verilmiştir. Bu sonuçlara göre başlangıç atıksu pH' ı 4.6-12.6 arasında %91-99.6 arasında giderim verimleri elde edilmiştir. Özellikle yüksek pH değerlerinde elektrokoagülasyonundan ziyade atıksuyun başlangıç pH' ından dolayı kimyasal çökelme ile kadmiyumun giderildiği görülebilir. Bu durum tabloda atıksu giriş Cd konsantrasyonları ile de görülmektedir. Özellikle pH 8.6' dan sonra Cd konsantrasyonu 102 mg/L' den pH 9.6' da 25.6 mg/L' ye düşmektedir. Bundan dolayı elektrokoagülasyon prosesi ile 25 mg/L başlangıç Cd içeriğinin içeren atıksudan giderimi söz konusudur. Çok yüksek pH değerlerinde EC prosesinin işletilmesi Cd giderim verimi üzerine bir katkı yapmaktadır. Sonuçlar değerlendirilirken elektrokimyasal prosesle Cd giderimi yanında kimyasal çökelme ile Cd gideriminin göz önüne alınıp bir değerlendirme yapılması daha doğrudur.

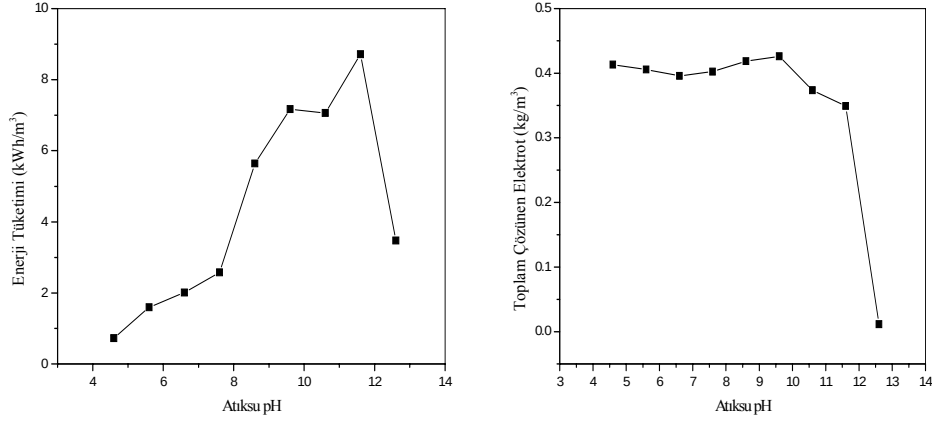


Şekil 5.17 Farklı pH' larda oluşan Cd türleri

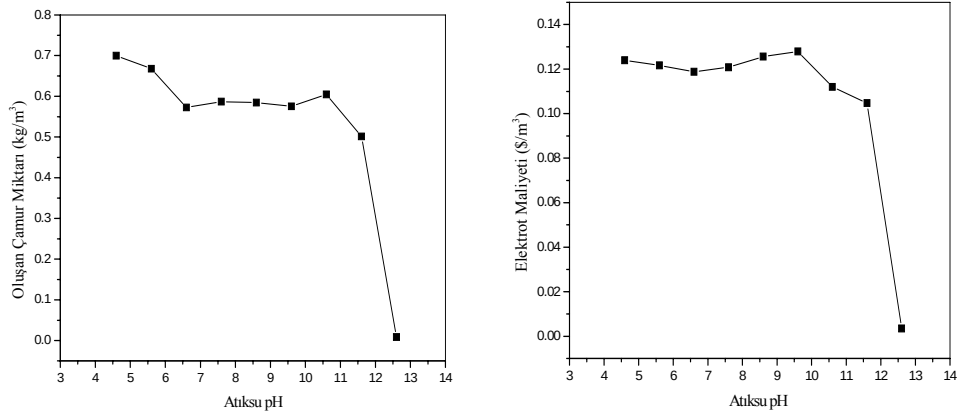
Şekil 5.17'de de görüldüğü gibi farklı pH' larda çöken kadmiyum hidroksilli bileşiklerde farklıdır. pH 6-7-8' de Cd^{+2} , pH 9.0' da Cd^{+2} ve çok azda $\text{Cd}(\text{OH})^+$, pH 10.0' da Cd^{+2} , $\text{Cd}(\text{OH})^+$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, pH 11.0' de baskın olarak $\text{Cd}(\text{OH})_2$ bileşiği ve çok az miktarda $\text{Cd}(\text{OH})^+$, pH 12.0' de $\text{Cd}(\text{OH})_2$, pH 13.0' de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ve $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$, pH 14.0' de $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ ve $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ türleri baskın olmaktadır.

Tablo 5.8 Cd' lu atıksuların EC üzerine pH' ın etkisi

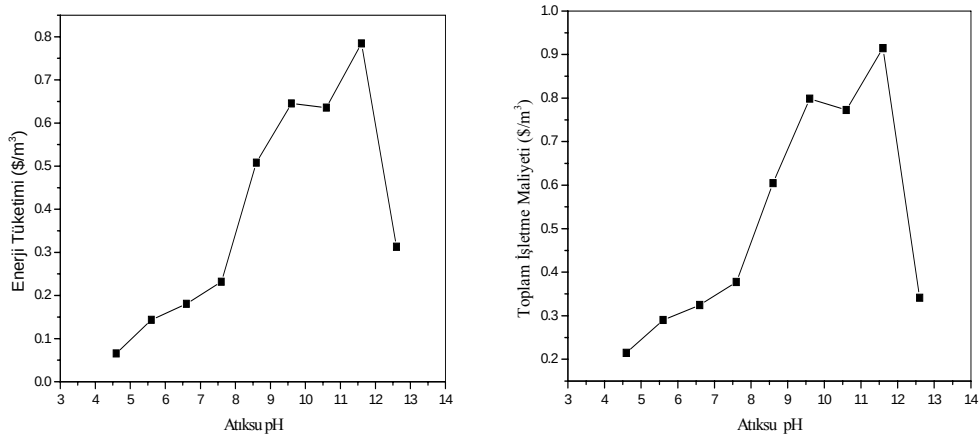
	Başlangıç atıksu pH	4.6	5.6	6.6	7.6	8.6	9.6	10.6	11.6	12.6
Başlangıç Koşulları	AY (A/m ²)	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	İşletme süresi (dak.)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	Akım (A)	0.477	0.477	0.477	0.477	0.477	0.477	0.477	0.477	0.477
	Voltaj (V)	11.7	11.1	12.8	12.9	11.8	11.8	10.4	8.4	4.2
	EC giriş pH	4.6	5.6	6.6	7.6	8.6	9.6	10.6	11.6	12.6
	Elektrot türü	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe
	EC giriş kadmiyum, C _{o,Cd} (mg/L)	102	102	102	102	102	25.6	23	22	2
Çıkış Değerleri	EC çıkış kadmiyum C _{Cd} (mg/L)	3.04	6.99	6.61	2.73	8.66	1.6	0.1	0.1	0.1
	Yüzde kadmiyum giderim, R _{Cd} (%)	97.03	93.15	92.52	97.33	91.51	93.75	99.57	99.55	95
	EC çıkış pH _{çıkış}	7.24	7.47	7.93	8.78	8.78	9.65	10.80	11.78	12.11
Enerji ve Elektrot Tüketimi	Faraday (F/m ³)	14.265	14.265	14.265	14.265	14.265	14.265	14.265	14.265	14.265
	Enerji tüketimi (kWh)	279x10 ⁻⁵	265x10 ⁻⁵	305x10 ⁻⁵	308x10 ⁻⁵	282x10 ⁻⁵	282x10 ⁻⁵	248x10 ⁻⁵	201x10 ⁻⁵	100x10 ⁻⁵
	Enerji tüketimi (kWh/m ³)	4.293	4.073	4.697	4.733	4.330	4.330	3.816	3.083	1.541
	Çözünen anot miktarı (g)	0.2504	0.2569	0.2570	0.2577	0,2599	0,2662	0,2589	0,2538	0,235
	Çözünen katot miktarı (g)	0.0105	0.0025	0.0006	0.0004	0.0897	0.0041	0,0035	0,0019	0,0041
	Toplam çözünen elektrot (g)	0,2609	0.2594	0.2576	0.2581	0.3496	0,2703	0,2624	0,2557	0,2391
	Toplam çözünen elektrot (kg/ m ³)	0.4014	0.3991	0.3977	0.3971	0.5379	0.4159	0.4037	0.3934	0.3679
Çamur ve İşletme Maliyeti	Oluşan çamur miktarı (g)	0.3676	0.4764	0.4970	0.437	0.4255	0.4599	0.3775	0.4457	0.3828
	Oluşan çamur miktarı (kg/m ³)	0.5655	0.7329	0.7646	0.6723	0.6546	0.7076	0.5808	0.6857	0.5889
	Elektrot maliyeti (\$/m ³)	0.1204	0.1197	0.0293	0.1191	0.1614	0.1248	0.1211	0.1180	0.1104
	Enerji maliyeti (\$/m ³)	0.3864	0.3666	0.4227	0.4260	0.3897	0.3897	0.3435	0.2775	0.1387
	Toplam işletme maliyeti (\$/m ³)	0.5318	0.5112	0.4771	0.5701	0.5761	0.5395	0.4896	0.4205	0.2741



Şekil 5.18 Cd' lu atıksuların EC arıtımı sonucu enerji tüketimi ve çözünen elektrot



Şekil 5.19 Cd' lu atıksuların EC arıtımı sonucu çamur miktarı ve elektrot maliyeti



Şekil 5.20 Cd' lu atıksuların EC arıtımı sonucu enerji maliyeti ve işletme maliyeti

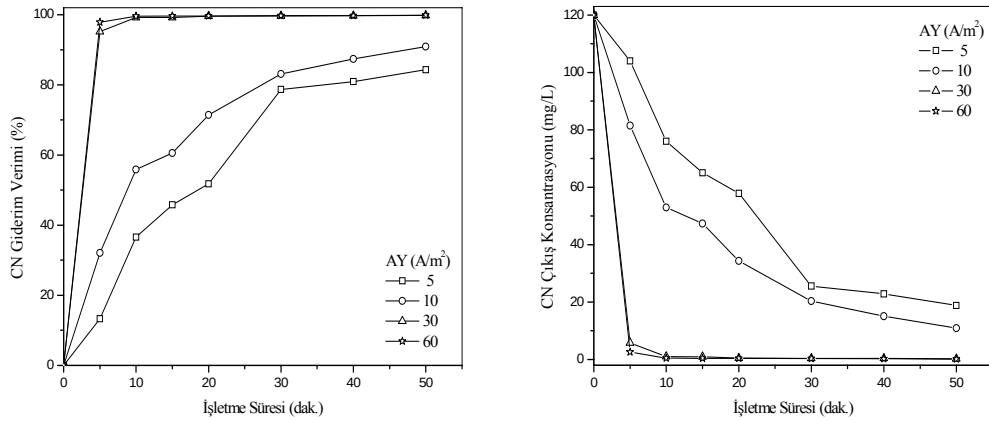
Cd' lu atıksuların EC' nu sonucunda; enerji tüketimi ve çözünen elektrot, çamur miktarı ve elektrot maliyeti, enerji tüketimi ve işletme maliyeti yukarıdaki şekillerde gösterilmiştir (Şekil 5.18, Şekil 5.19 ve Şekil 5.20).

5.3. Siyanür içeren atıksuların EC' nu

CN içeren atıksuların EC' nu üzerine yapılan çalışmaların esas amacı Cd içeren atıksuların arıtımının CN varlığında nasıl etkilendiğini ortaya koymaktadır. Bu maksatla Cd-CN içeren atıksuların EC' nunda kullanılan AY ve pH aralıkları dikkate alınarak çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Ayrıca Cd-CN içeren atıksulardaki Cd ve CN konsantrasyonları da aynı olacak şekilde çalışmalar yapılmıştır.

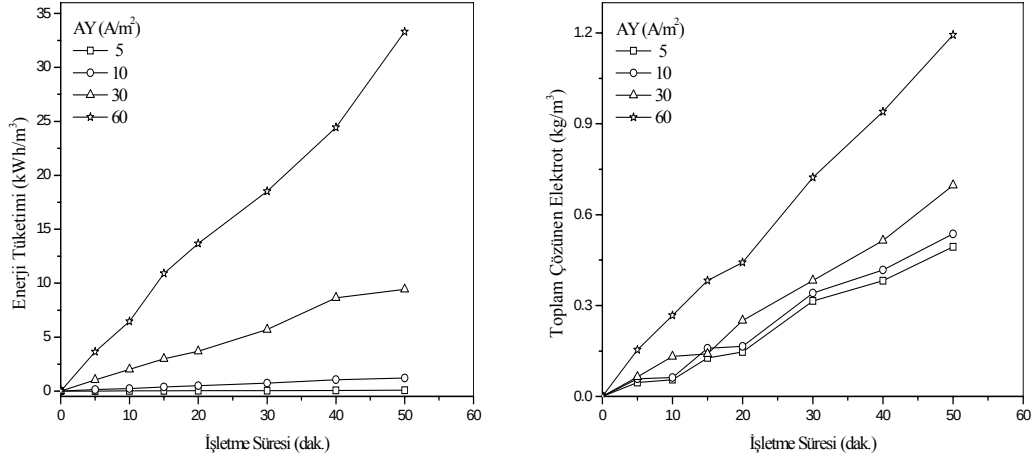
5.3.1. CN içeren atıksuların EC' nu üzerine AY etkisi

Siyanür içeren atıksuların EC prosesi üzerine akım yoğunluğunun etkisi 5-60 A/m² arasında işletme süresine bağlı olarak ayrı ayrı incelenmiş olup, her bir akım yoğunluğu için elde edilen sonuçlar Tablo 5.9(a-d)' de gösterilmiştir. Ayrıca elde edilen sonuçlardan işletme süresine bağlı olarak farklı akım yoğunluklarında çıkış CN ve yüzde giderim verimleri ise Şekil 5.21' de verilmiştir.



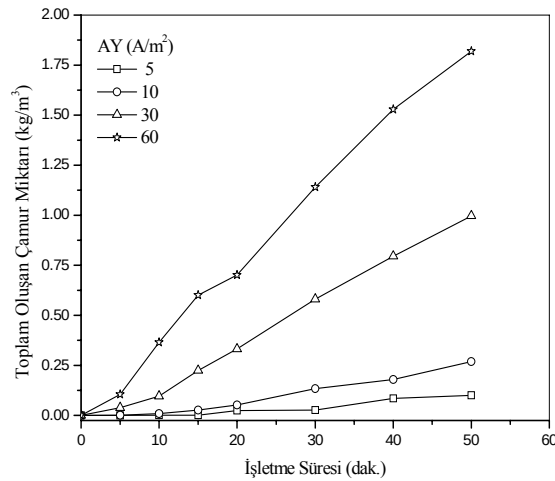
Şekil 5.21 CN atıksuları EC ile CN çıkış konsantrasyonu ve giderim verimi

Verilen şekil ve tablolardan da görülebileceği gibi akım yoğunluğu ve işletme süresi arttıkça siyanür giderim veriminin arttığı görülmektedir. İşletme süresinin 50 dak. olduğunda 5,10,30,60 A/m² akım yoğunluklarında siyanür giderimi sırasıyla % 84.33 (18.81 mg/L), %90.9 (10.92 mg/L), %99.81 (0.234 mg/L) ve %99.88 (0.15 mg/L)' dir.



Şekil 5.22 CN' lü atıksuların EC ile enerji ve elektrot tüketimleri

İSKİ deşarj kriterlerini düşünürsek 5 ve 10 A/m², de ve bu işletme süresinde istenen kriterlerin sağlanmadığı ve daha yüksek işletme sürelerinin gerektiğini göstermektedir. Akım yoğunluğu 30 ve 60 A/m², de ise istenen kriterler daha 5 dak. sağlandığı Tablo 5.9(c) ve Tablo 5.9(d)' de görülmektedir. Bu verilere göre ve aşağıda ifade edilecek diğer proses çıkış değerleri (çözünen elektrot, enerji maliyeti, oluşan çamur, işletme maliyeti) (Şekil 5.22 ve Şekil 5.23) dikkate alınarak bir değerlendirme yapılması daha mantıklı olur.



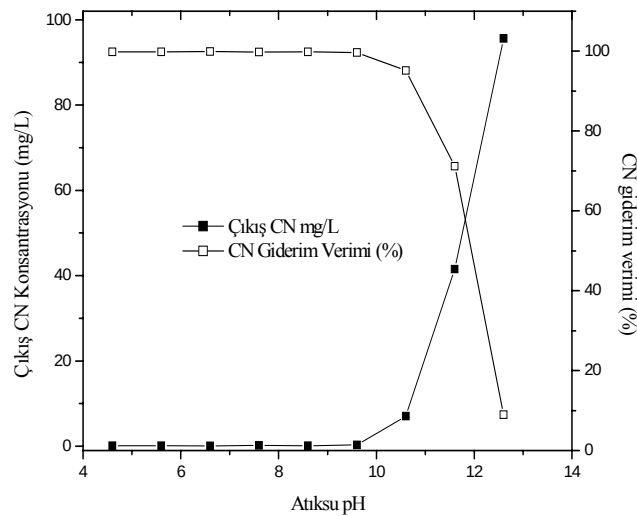
Şekil 5.23 CN' lü atıksuların EC ile oluşan çamur miktarı

50 dakika işletme süresini baz alarak sırasıyla toplam çözünen elektrot miktarı 0.4940, 0.5369, 0.6974, 1.1933 kg/m³, oluşan çamur miktarı sırasıyla

0.1012, 0.2696, 0.9974, 1.8202 kg/m³, elektrot maliyeti sırasıyla 0.1482, 0.1611, 0.2092 0.3580 \$/m³, enerji maliyeti 0.0065, 0.1088, 0.8482, 2.9974 \$/m³, toplam işletme maliyeti 0.1797, 0.2949, 1.0824, 3.3804 \$/m³ olduğu Tablo 5.9(a-d)' de görülmektedir. Cd içeren atıksuların elektrokoagülasyonunda olduğu gibi benzer bir arıtım gerçekleşmiştir.

5.3.2. CN içeren atıksuların EC üzerine pH' ın etkisi

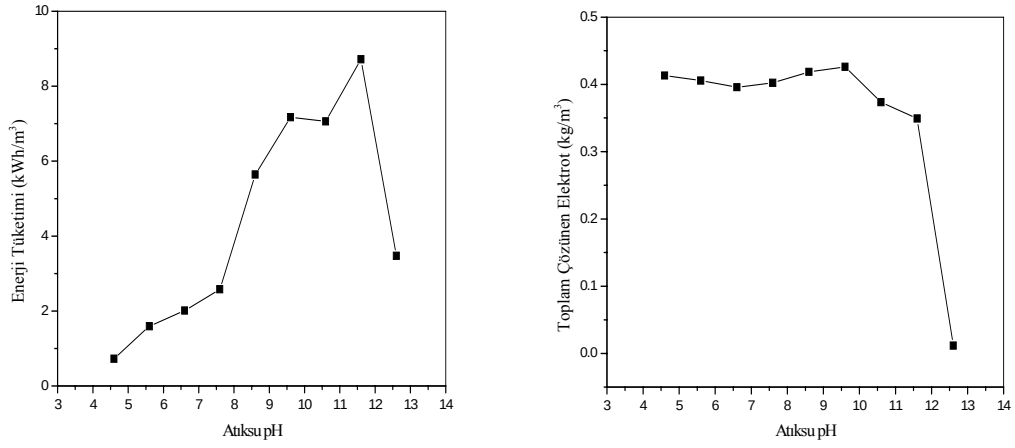
Siyanür içeren atıksuların EC prosesi ile giderimi üzerine etki eden bir diğer parametre pH olup 50 dak. işletme süresince siyanür çıkış konsantrasyonu ve siyanür giderimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.10' da kapsamlı bir şekilde sunulmuştur. 50 dak.' lık işletme süresinde farklı başlangıç pH' larda CN giderim ve çıkış CN konsantrasyonları Şekil 5.24' de gösterilmiştir.



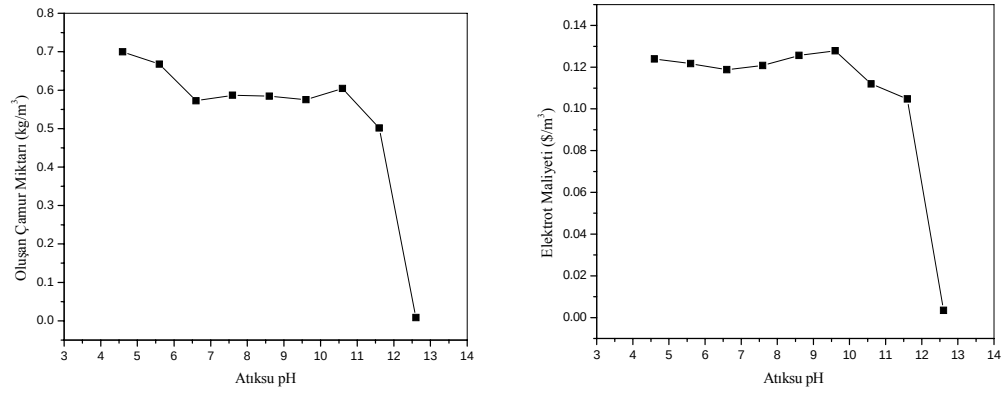
Şekil 5.24 CN atıksuları EC ile çıkış konsantrasyonu ve giderim verimine pH etkisi

50 dak.' lık işletme süresinde başlangıç siyanür atıksuyun başlangıç pH' ı 4.6-10.6 arasında CN çıkış konsantrasyonu sırasıyla 0.145-7.03 mg/L, % 99.86 - %95.16 CN giderim verimi elde edilmiş iken 10.6-12.6 başlangıç pH aralığında 7.03-95.67 mg/L, %95.16-8.95 CN giderim verimi sağlanmıştır. 50 dak. işletme süresinde pH 4.6-10.6 arasında toplam çözünen elektrot miktarı 0.4132-0.3734 kg/m³, enerji tüketimi 7.0633-7.2712 kWh/m³ (Şekil 5.25), oluşan çamur miktarı 0.6999-0.6046 kg/m³, elektrot maliyeti 0.1120-0.1240 \$/m³ (Şekil 5.26), enerji

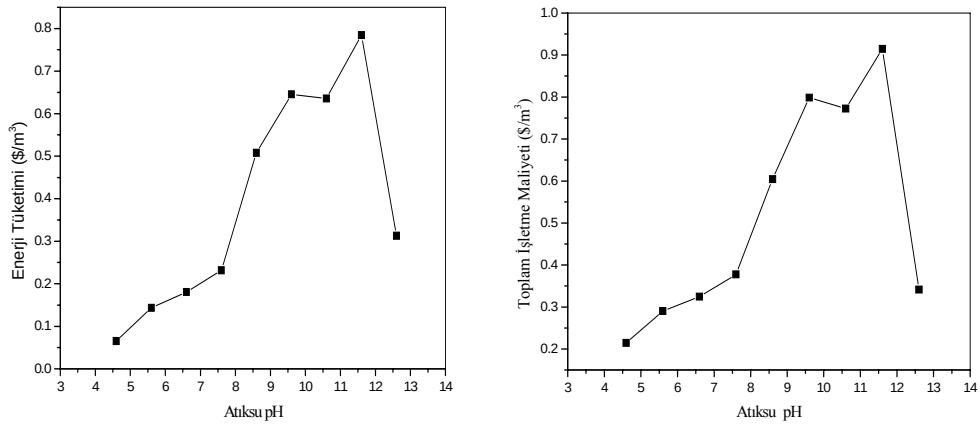
maliyeti 0.6357-0.0655 $\$/m^3$, toplam işletme maliyeti 0.2144-0.7727 $\$/m^3$ (Şekil 5.27) olduğu Tablo 5.21’ de verilmiştir.



Şekil 5.25 CN' lü atıksuların EC arıtım sonucu enerji tüketimi ve çözünen elektrot



Şekil 5.26 CN' lü atıksuların EC arıtımı sonucu çamur miktarı ve elektrot maliyeti



Şekil 5.27 CN' lü atıksuların EC arıtımı sonucu enerji ve işletme maliyeti

Tablo 5.9(a) CN' lü atıksuların EC üzerine AY ve işletme süresine etkisi (5 A/m²)

	İşletme süresi (dak.)	0	5	10	15	20	30	40	50
Başlangıç Koşulları	AY (A/m ²)	-	5	5	5	5	5	5	5
	Akım (A)	-	0.080	0.080	0.080	0.080	0.080	0.080	0.080
	Voltaj (V)	-	3.34	3.40	3.51	3.52	3.72	3.70	3.52
	EC giriş pH		8.90	8.90	8.90	8.90	8.90	8.90	8.90
	Elektrot türü	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe
	EC giriş siyanür, C _{o, CN} (mg/L)	120	120	120	120	120	120	120	120
Çıkış Değerleri	EC çıkış siyanür C _{CN} (mg/L)	-	104.04	76.06	65.06	57.85	25.55	22.86	18.81
	Yüzde siyanür giderim, R _{CN} (%)	-	13.3	36.6	45.8	51.8	78.7	80.95	84.33
	EC çıkış pH _{çıkış}	-	9.99	10.40	10.55	10.66	10.72	11.25	11.30
Enerji ve Elektrot Tüketimi	Faraday (F/m ³)	-	0.076	0.152	0.228	0.304	0.457	0.609	0.761
	Enerji tüketimi (kWh)	-	0.443x10 ⁻⁵	0.901x10 ⁻⁵	1.4x10 ⁻⁵	1.87x10 ⁻⁵	2.96x10 ⁻⁵	3.92x10 ⁻⁵	4.66x10 ⁻⁵
	Enerji tüketimi (kWh/m ³)	-	0.0068	0.0139	0.0215	0.0287	0.0455	0.0603	0.0718
	Çözünen anot miktarı (g)	-	0.0203	0.0258	0.0515	0.054	0.1329	0.1541	0.2124
	Çözünen katot miktarı (g)	-	0.0098	0.0104	0.0309	0.0417	0.0719	0.0941	0.1087
	Toplam çözünen elektrot (g)	-	0.0301	0.0362	0.0824	0.0957	0.2048	0.2482	0.3211
	Toplam çözünen elektrot (kg/ m ³)	-	0.0463	0.0557	0.1268	0.1472	0.3151	0.3819	0.4940
Çamur ve İşletme Maliyeti	Oluşan çamur miktarı (g)	-	0.0006	0.0009	0.0011	0.0161	0.0176	0.0556	0.0658
	Oluşan çamur miktarı (kg/m ³)	-	0.0009	0.0014	0.0017	0.0248	0.0271	0.0855	0.1012
	Elektrot maliyeti (\$/m ³)	-	0.0139	0.0167	0.0380	0.0442	0.0945	0.1146	0.1482
	Enerji maliyeti (\$/m ³)	-	0.0006	0.0013	0.0020	0.0026	0.0041	0.0055	0.0065
	Toplam işletme maliyeti (\$/m ³)	-	0.0395	0.0430	0.0650	0.0718	0.1236	0.1450	0.1797

Tablo 5.9(b) CN' lü atıksuların EC üzerine AY ve işletme süresine etkisi (10 A/m²)

	İşletme süresi (dak.)	0	5	10	15	20	30	40	50
Başlangıç Koşulları	AY (A/m ²)	-	10	10	10	10	10	10	10
	Akım (A)	-	0.159	0.159	0.159	0.159	0.159	0.59	0.159
	Voltaj (V)	-	6.34	6.04	6.05	6.19	5.96	6.43	5.93
	EC giriş pH		8.90	8.90	8.90	8.90	8.90	8.90	8.90
	Elektrot türü	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe
	EC giriş siyanür, C _{o, CN} (mg/L)	120	120	120	120	120	120	120	120
Çıkış Değerleri	EC çıkış siyanür C _{CN} (mg/L)	-	81.50	52.94	47.36	34.31	20.33	15.1	10.92
	Yüzde siyanür giderim, R _{CN} (%)	-	32.1	55.88	60.53	71.41	83.1	87.42	90.9
	EC çıkış pH _{çıkış}	-	10.40	10.48	10.60	10.70	11.25	11.52	11.64
Enerji ve Elektrot Tüketimi	Faraday (F/m ³)	-	0.7606	1.5212	2.2818	3.0423	4.5635	6.0847	7.6058
	Enerji tüketimi (kWh)	-	9x10 ⁻⁵	16x10 ⁻⁵	24x10 ⁻⁵	33x10 ⁻⁵	48x10 ⁻⁵	68x10 ⁻⁵	79x10 ⁻⁵
	Enerji tüketimi (kWh/m ³)	-	0.1293	0.2463	0.3700	0.5047	0.7290	1.0486	1.2088
	Çözünen anot miktarı (g)	-	0.0305	0.0296	0.0633	0.0573	0.1480	0.1705	0.2366
	Çözünen katot miktarı (g)	-	0.0074	0.0109	0.0401	0.050	0.074	0.1009	0.1124
	Toplam çözünen elektrot (g)	-	0.0379	0.0405	0.1034	0.1073	0.222	0.2714	0.3490
	Toplam çözünen elektrot (kg/ m ³)	-	0.0583	0.0623	0.1591	0.1651	0.3416	0.4176	0.5369
Çamur ve İşletme Maliyeti	Oluşan çamur miktarı (g)	-	0.0010	0.0058	0.0175	0.0340	0.0873	0.1167	0.1752
	Oluşan çamur miktarı (kg/m ³)	-	0.0016	0.0089	0.0269	0.0523	0.1343	0.1796	0.2696
	Elektrot maliyeti (\$/m ³)	-	0.0175	0.0187	0.0477	0.0495	0.1025	0.1253	0.1611
	Enerji maliyeti (\$/m ³)	-	0.0117	0.0222	0.0333	0.0454	0.0656	0.0944	0.1088
	Toplam işletme maliyeti (\$/m ³)	-	0.0542	0.0659	0.1060	0.1200	0.1931	0.2447	0.2949

Tablo 5.9(c) CN' lü atıksuların EC üzerine AY ve işletme süresine etkisi (30 A/m²)

	İşletme süresi (dak.)	0	5	10	15	20	30	40	50
Başlangıç Koşulları	AY (A/m ²)	-	30	30	30	30	30	30	30
	Akım (A)	-	0.477	0.477	0.477	0.477	0.477	0.477	0.477
	Voltaj (V)	-	16.97	16.39	16.27	15.10	15.52	17.7	15.41
	EC giriş pH		8.90	8.90	8.90	8.90	8.90	8.90	8.90
	Elektrot türü	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe
	EC giriş siyanür, C _{o, CN} (mg/L)	120	120	120	120	120	120	120	120
Çıkış Değerleri	EC çıkış siyanür C _{CN} (mg/L)	-	5.75	0.97	0.92	0.45	0.42	0.369	0.234
	Yüzde siyanür giderim, R _{CN} (%)	-	95.2	99.2	99.23	99.63	99.65	99.69	99.81
	EC çıkış pH _{çıkış}	-	10.21	10.22	10.32	10.78	11.15	12.45	12.51
Enerji ve Elektrot Tüketimi	Faraday (F/m ³)	-	2.2818	4.5635	6.8452	9.1270	13.6905	18.2539	22.8174
	Enerji tüketimi (kWh)	-	68x10 ⁻⁵	131 x10 ⁻⁵	194x10 ⁻⁵	240x10 ⁻⁵	370 x10 ⁻⁵	563 x10 ⁻⁵	613 x10 ⁻⁵
	Enerji tüketimi (kWh/m ³)	-	1.0378	2.0046	2.9849	3.6937	5.6947	8.6594	9.4238
	Çözünen anot miktarı (g)	-	0.0408	0.0846	0.09	0.1608	0.2466	0.3313	0.4133
	Çözünen katot miktarı (g)	-	0.0012	0.0013	0.0015	0.0019	0.0023	0.0032	0.0400
	Toplam çözünen elektrot (g)	-	0.0420	0.0859	0.0915	0.1627	0.2489	0.3345	0.4533
	Toplam çözünen elektrot (kg/ m ³)	-	0.0646	0.1322	0.1408	0.2503	0.3829	0.5146	0.6974
Çamur ve İşletme Maliyeti	Oluşan çamur miktarı (g)	-	0.0256	0.0629	0.1464	0.2158	0.3778	0.5168	0.6483
	Oluşan çamur miktarı (kg/m ³)	-	0.0394	0.0968	0.2253	0.3320	0.5812	0.7951	0.9974
	Elektrot maliyeti (\$/m ³)	-	0.0194	0.0397	0.0423	0.0751	0.1149	0.1544	0.2092
	Enerji maliyeti (\$/m ³)	-	0.0934	0.1804	0.2687	0.3325	0.5125	0.7794	0.8482
	Toplam işletme maliyeti (\$/m ³)	-	0.1378	0.2451	0.3359	0.4326	0.6524	0.9587	1.0824

Tablo 5.9(d) CN' lü atıksuların EC üzerine AY ve işletme süresi etkisi (60 A/m²)

	İşletme süresi (dak.)	0	5	10	15	20	30	40	50
Başlangıç Koşulları	AY (A/m ²)	-	60	60	60	60	60	60	60
	Akım (A)	-	0.954	0.954	0.954	0.954	0.954	0.954	0.954
	Voltaj (V)	-	29.83	26.41	29.71	27.94	25.22	24.98	27.23
	EC giriş pH	-	8.90	8.90	8.90	8.90	8.90	8.90	8.90
	Elektrot türü	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe
	EC giriş siyanür, C _{o, CN} (mg/L)	120	120	120	120	120	120	120	120
Çıkış Değerleri	EC çıkış siyanür C _{CN} (mg/L)	-	2.57	0.46	0.42	0.39	0.29	0.28	0.15
	Yüzde siyanür giderim, R _{CN} (%)	-	97.86	99.62	99.65	99.68	99.76	99.77	99.88
	EC çıkış pH _{çıkış}	-	10.20	10.80	11.23	11.45	11.18	11.28	11.44
Enerji ve Elektrot Tüketimi	Faraday (F/m ³)	-	4.5635	9.1270	13.6905	18.2539	27.3809	36.508	45.6348
	Enerji tüketimi (kWh)	-	0.0024	0.0042	0.0071	0.0089	0.01203	0.0159	0.0217
	Enerji tüketimi (kWh/m ³)	-	3.6484	6.4603	10.9013	13.6691	18.5076	24.442	33.3044
	Çözünen anot miktarı (g)	-	0.0960	0.1729	0.2474	0.2866	0.4667	0.6082	0.7755
	Çözünen katot miktarı (g)	-	0.0042	0.0012	0.0014	0.0009	0.0029	0.0029	0.0001
	Toplam çözünen elektrot (g)	-	0.1002	0.1741	0.2488	0.2875	0.4696	0.6111	0.7756
	Toplam çözünen elektrot (kg/ m ³)	-	0.1542	0.2679	0.3828	0.4423	0.7225	0.9402	1.1933
Çamur ve İşletme Maliyeti	Oluşan çamur miktarı (g)	-	0.0683	0.2377	0.3907	0.4557	0.7414	0.9935	1.1831
	Oluşan çamur miktarı (kg/m ³)	-	0.1051	0.3657	0.6011	0.7011	1.1406	1.5285	1.8202
	Elektrot maliyeti (\$/m ³)	-	0.0463	0.0804	0.1148	0.1327	0.2168	0.2821	0.3580
	Enerji maliyeti (\$/m ³)	-	0.3284	0.5815	0.9811	1.2302	1.6657	2.1998	2.9974
	Toplam işletme maliyeti (\$/m ³)	-	0.3996	0.6868	1.1210	1.3879	1.9074	2.5068	3.3804

Tablo 5.10 CN' lü atıksuların işletme süresi üzerine pH'n etkisi

	Başlangıç atıksu pH	4.6	5.6	6.6	7.6	8.6	9.6	10.6	11.6	12.6
Başlangıç Koşulları	AY (A/m ²)	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	İşletme süresi (dak.)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	Akım (A)	0.477	0.477	0.477	0.477	0.477	0.477	0.477	0.477	0.477
	Voltaaj (V)	11.89	13.04	10.95	10.53	15.38	14.66	11.55	11.88	4.06
	EC giriş pH	4.6	5.6	6.6	7.6	8.6	9.6	10.6	11.6	12.6
	Elektrot türü	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe
	EC giriş siyanür, C _{o,CN} (mg/L)	111.13	78.68	76.91	106	96.10	98.97	145.40	144.18	105.08
Çıkış Değerleri	EC çıkış siyanür C _{CN} (mg/L)	0.145	0.104	0.0873	0.195	0.128	0.317	7.03	41.5	95.67
	Yüzde siyanür giderim, R _{CN} (%)	99.86	99.86	99.88	99.81	99.86	99.67	95.16	71.21	8.95
	EC çıkış pH _{çıkış}	7.41	7.18	7.55	8.57	8.00	10.69	11.65	11.69	12.08
Enerji ve Elektrot Tüketimi	Faraday (F/m ³)	13.6905	13.6905	13.6905	13.6905	13.6905	13.6905	13.6905	13.6905	13.6905
	Enerji tüketimi (kWh)	0.0047	0.0052	0.0044	0.0042	0.0061	0.0058	0.0046	0.0047	0.0016
	Enerji tüketimi (kWh/m ³)	7.2712	7.9745	6.6964	6.4395	9.4055	8.9652	7.0633	7.2651	2.4829
	Çözünen anot miktarı (g)	0.2685	0.2620	0.2565	0.2522	0.1527	0.2683	0.2414	0.2253	0.0067
	Çözünen katot miktarı (g)	0.0001	0.0017	0.0008	0.0094	0.0023	0.0087	0.0013	0.0016	0.0009
	Toplam çözünen elektrot (g)	0.2686	0.2637	0.2573	0.2616	0.4162	0.2770	0.2427	0.2269	0.0076
	Toplam çözünen elektrot (kg/ m ³)	0.4132	0.4057	0.3959	0.4025	0.4185	0.4262	0.3734	0.3491	0.0117
Çamur ve İşletme Maliyeti	Oluşan çamur miktarı (g)	0.4549	0.4340	0.3723	0.3816	0.3800	0.3738	0.3930	0.3261	0.0056
	Oluşan çamur miktarı (kg/m ³)	0.6999	0.6677	0.5727	0.5871	0.5846	0.5751	0.6046	0.5017	0.0086
	Elektrot maliyeti (\$/m ³)	0.1240	0.1217	0.1188	0.1208	0.1256	0.1279	0.1120	0.1047	0.0035
	Enerji maliyeti (\$/m ³)	0.0655	0.1435	0.1808	0.2318	0.5079	0.6455	0.6357	0.7847	0.3129
	Toplam işletme maliyeti (\$/m ³)	0.2144	0.2903	0.3246	0.3776	0.6335	0.7984	0.7727	0.9144	0.3414

Tablo 5.11 İşletme süresi 50 dak.' ya göre Cd ve CN çıkış konsantrasyonları

Akım yoğunluğu (A/m ²)	Cd-CN			CN			Cd		
	Cd	CN	İşletme maliyeti	Cd	CN	İşletme maliyeti	Cd	CN	İşletme maliyeti
5	1.75 0.78 ³	11.2 5.21 ³	0.0969	-	18.81	0.1797	20.4	-	0.0902
10	7.68	6.5	0.1600	-	10.92	0.2949	12.3	-	0.1747
30	0.32	0.76	0.9061	-	0.234	1.0824	0.2 0.5²	-	0.8550 0.6237²
60	0.09	0.21	1.9056 0.0956 ³	-	0.15 2.39¹	3.3804 0.3996¹	0.1	-	2.607

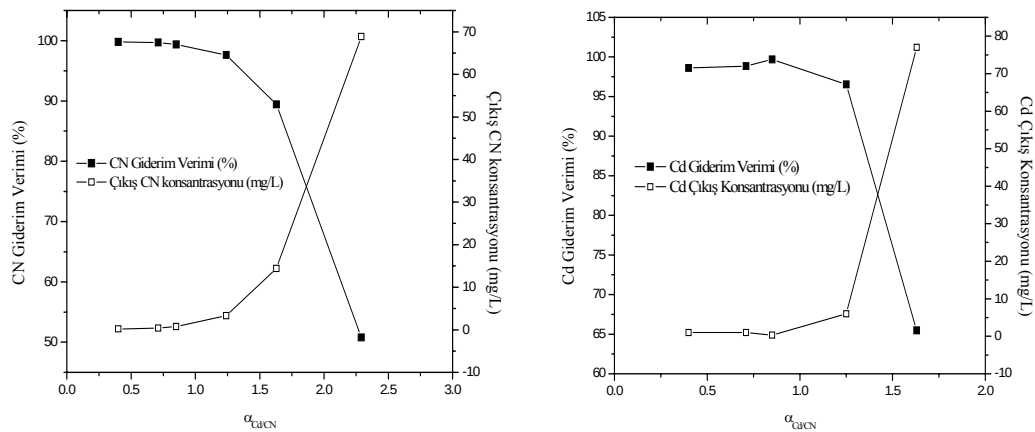
¹ 5 dak. işletme süresi² 40 dak. işletme süresi³ 60 dak. işletme süresi

Sonuç olarak Cd-CN, CN ve Cd içeren atıksuların EC prosesi ile arıtımı üzerine genel bir değerlendirme yapacak olursak düşük akım yoğunluklarında (5-10 A/m²) her üç atıksuyun giderim verimleri istenen deşarj kriterleri sağlanmadığı fakat işletme maliyetlerinin düşük olduğunu da ortaya koymaktadır (Tablo 5.11). Diğer taraftan her üç atıksuyun yüksek akım yoğunluklarında 30-60 A/m² ise istenen deşarj kriterlerini sağladığı görülmektedir. Fakat işletme maliyetlerini dikkate alırsak 50 dak. işletme süresinde 30 A/m² işletme maliyetinin 60 A/m²' ye göre 3 kat daha düşük olduğu görülmektedir. 60 A/m²' de ise işletme süreleri 50 dak.' dan daha düşük olduğu yukarda ilgili kısımlarda açıklanmıştır. 60 A/m² akım yoğunlukları daha düşük işletme süreleri dikkate alınarak değerlendirme yapılması doğru olur. Buna göre her üç atıksuyun arıtımda istenen çıkış değerlerini ve işletme maliyeti bir arada değerlendirecek olursa 60 A/m²' de düşük işletme süreleri ve 30 A/m²' de ise daha yüksek işletme süreleri gerektiği açıktır. Buna göre farklı işletme sürelerinde ki işletme sürelerini dikkate alarak bir değerlendirme yapacak olursak 60 A/m²' deki işletme maliyetlerinin daha düşük istenen kriterleri sağlamak açısından doğru olduğunu söyleyebiliriz.

5.4 EC üzerine Cd/CN ve CN/Cd oranlarının etkisi

EC prosesi ile atıksu arıtımında arıtım verimi üzerine etki edecek en önemli parametreler sisteme uygulanacak olan akım veya voltaj (gerilim) ile ilişkili olan akım yoğunluğu, atıksu pH değeri, işletme veya reaksiyon süresinin yanında atıksu içindeki kirleticilerin konsantrasyonunda önemli bir parametredir.

Atıksu içerisinde Cd/CN oranını dikkate alarak CN konsantrasyonunu sabit tutup farklı Cd konsantrasyonlarda 30 A/m² akım yoğunluğu ve pH 8.60 kullanarak CN ve Cd giderim verimleri incelenmiş olup veriler ayrıntılı bir şekilde Tablo 5.12’ de verilmiştir. kullanılan Cd/CN oranları 0.4-1.83 arasında olup bunlar α olarak adlandırılmaktadır. Bununla beraber CN ve Cd % giderim verimleri de Şekil 5.28’ de gösterilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi siyanür sabitken artan Cd konsantrasyonu ile beraber siyanür ve Cd giderim verimleri düşmesi ile birlikte çıkış konsantrasyonlarında da artma gözlenmektedir.



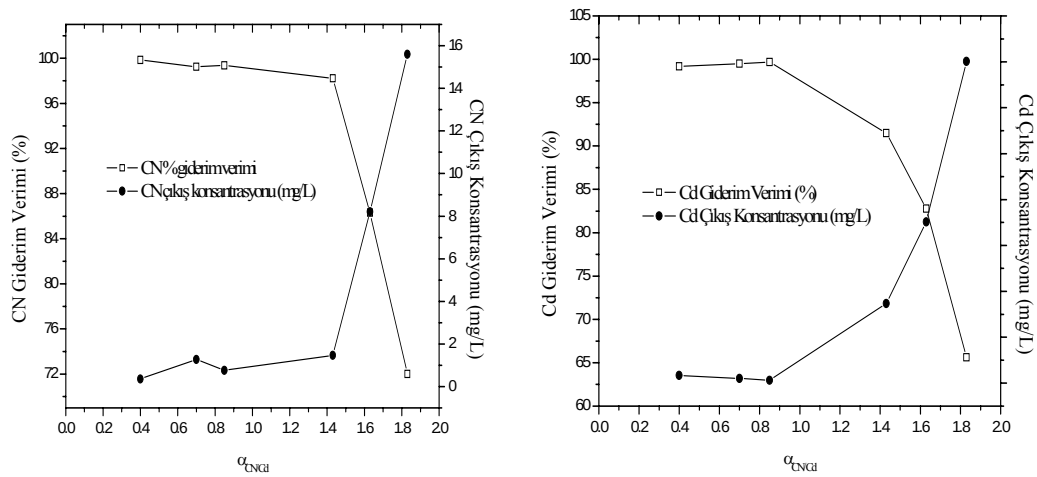
Şekil 5.28 Farklı Cd/CN oranlarında CN ve Cd giderim verimleri

30 A/m²’ lik akım yoğunluğunda 50 dak.’ lık işletme süresi siyanür sabit Cd konsantrasyonu Cd/CN oranı $\alpha_{Cd/CN}=0.4$ Cd giderim verimi %**99.50** (0.24 mg/L) iken CN giderim verimi %**99.81** (0.23 mg/L)’ dir. Enerji tüketimi 3.5164 kWh/m³, çözünen elektrot 0.6462 kg/m³, çamur miktarı 1.0597 kg/m³, elektrot maliyeti 0.1939 \$/m³, enerji maliyet 0.3165 \$/m³, işletme maliyeti 0.5354 \$/m³ olduğu aşağıdaki tabloda verilmiştir. Cd/CN oranı $\alpha=1.83$ olduğunda CN giderim verimi %**42.61** (68.87 mg/L), Cd giderim %**62.26** (274 mg/L) olmaktadır. Enerji tüketimi 2.6847 kWh/m³, toplam çözünen elektrot 0.6440 kg/m³, oluşan çamur miktarı 1.3669 kg/m³, elektrot maliyeti 0.1932 \$/m³, enerji maliyet 0.2416 \$/m³, toplam işletme maliyeti 0.4598 \$/m³ olduğu aşağıdaki Tablo 5.12’ de verilmiştir. pH değerlerine de baktığımızda $\alpha=0.4$ ’ de başlangıç atıksu pH 8.6 iken çıkış atıksu pH’ ı 10.78 olmuştur. Ve pH değeri α 1.43’ kadar artmakta 1.63’ den sonra azalmaktadır. $\alpha=1.83$ ’ de yine başlangıç atıksuyun pH’ ı 6.52 iken çıkış pH’ ı 7.50 olduğu görülmektedir.

Tablo 5.12 EC üzerine farklı CN/Cd oranının etkisi

	Alfa değeri (α)	0.4	0.7	0.85	1.43	1.63	1.83
Başlangıç Koşulları	İşletme süresi (dak.)	50	50	50	50	50	50
	AY (A/m ²)	30	30	30	30	30	30
	Akım (A)	0.477	0.477	0.477	0.477	0.477	0.477
	Voltaaj (V)	5.75	5.03	8.22	4.04	3.22	4.39
	EC giriş pH	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	6.52
	Elektrot türü	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe
	EC giriş siyanür, C _{o, CN} (mg/L)	120	120	120	120	120	120
	EC giriş kadmiyum, C _{o, Cd} (mg/L)	48	60	102	192	384	768
Çıkış Değerleri	EC çıkış siyanür C _{CN} (mg/L)	0.23	0.384	0.76	3.32	14.44	68.87
	EC çıkış kadmiyum C _{Cd} (mg/L)	0.24	0.39	0.32	6	77	274
	Yüzde siyanür giderim, R _{CN} (%)	99.81	99.68	99.37	97.23	87.97	42.61
	Yüzde kadmiyum giderim, R _{Cd} (%)	99.50	99.35	99.69	96.88	79.95	62.26
	EC çıkış pH _{çıkış}	10.78	10.98	11.88	8.94	7.95	7.50
Enerji ve Elektrot Tüketimi	Faraday (F/m ³)	9.6404	9.6404	9.6404	9.6404	9.6404	9.6404
	Enerji tüketimi (kWh)	228.5x10 ⁻⁵	199.9 x10 ⁻⁵	326.7 x10 ⁻⁵	160.6 x10 ⁻⁵	128 x10 ⁻⁵	174.5 x10 ⁻⁵
	Enerji tüketimi (kWh/m ³)	3.5164	3.0761	5.0269	2.4706	1.9692	2.6847
	Çözünen anot miktarı (g)	0.4200	0.4068	0.4149	0.3823	0.4286	0.4186
	Çözünen katot miktarı (g)	0	0	0	0	0	0
	Toplam çözünen elektrot (g)	0.4200	0.4068	0.4149	0.3823	0.4286	0.4186
	Toplam çözünen elektrot (kg/ m ³)	0.6462	0.6259	0.6383	0.5882	0.6594	0.6440
Çamur ve İşletme Maliyeti	Oluşan çamur miktarı (g)	0.6312	0.6785	0.8900	0.7844	1.0189	0.8885
	Oluşan çamur miktarı (kg/m ³)	1.0597	1.0439	1.3692	1.2068	1.5676	1.3669
	Elektrot maliyeti (\$/m ³)	0.1939	0.1878	0.1915	0.1765	0.1978	0.1932
	Enerji maliyeti (\$/m ³)	0.3165	0.2769	0.4524	0.2224	0.1772	0.2416
	Toplam işletme maliyeti (\$/m ³)	0.5354	0.4897	0.6689	0.4239	0.4000	0.4598

Farklı Cd/CN oranını dikkate alarak Cd konsantrasyonunu sabit tutup farklı CN konsantrasyonlarda 30 A/m^2 akım yoğunluğu ve pH kullanarak CN ve Cd giderim verimleri incelenmiş olup veriler ayrıntılı bir şekilde Tablo 5.13’ de verilmiştir. Kullanılan Cd/CN oranları yine 0.4-1.83 arasındadır. CN ve Cd % giderim verimleri de Şekil 5.29’ de gösterilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi Cd konsantrasyonu sabitken artan CN konsantrasyonu ile beraber siyanür ve Cd giderim verimleri düşerken çıkış konsantrasyonlarında da artma gözlenmektedir.



Şekil 5.29 Farklı CN/Cd oranlarında CN ve Cd giderim verimleri

30 A/m^2 ’ lik akım yoğunluğunda 50 dak.’ lık işletme süresi ile Cd konsantrasyonu sabit tutulup CN konsantrasyonu artırılırken, Cd/CN oranı $\alpha_{CN/Cd}=0.4$ olduğunda Cd giderim verimi %99.50 (0.24 mg/L) iken CN giderim verimi %99.81 (0.23mg/L)’ dir. Enerji tüketimi 3.3145 kWh/m^3 , çözünen elektrot 0.6522 kg/m^3 , çamur miktarı 1.2620 kg/m^3 , elektrot maliyeti $0.1957 \text{ \$/m}^3$, enerji maliyet $0.2983 \text{ \$/m}^3$, toplam işletme maliyeti $0.5190 \text{ \$/m}^3$ olduğu aşağıdaki tabloda verilmiştir. Cd/CN oranı $\alpha_{CN/Cd}=1.83$ olduğunda CN giderim verimi %42.61 (68.87 mg/L), Cd giderim %62.26 (274 mg/L) olmaktadır. Enerji tüketimi 6.1765 kWh/m^3 , çözünen elektrot 0.3645 kg/m^3 , çamur miktarı 0.4715 kg/m^3 , elektrot maliyeti $0.1093 \text{ \$/m}^3$, enerji maliyet $0.5559 \text{ \$/m}^3$, toplam işletme maliyeti $0.6902 \text{ \$/m}^3$ olduğu aşağıdaki tabloda verilmiştir. pH değerlerine de baktığımızda $\alpha_{CN/Cd}=0.4$ ’ de başlangıç atıksu pH 8.6 iken çıkış atıksu pH’ ı 10.58 olmuştur. Ve pH değeri $\alpha_{CN/Cd}$ 1.43’ kadar artmakta 1.63’ den sonra azalmaktadır. $\alpha_{CN/Cd}=1.83$ ’ de yine başlangıç atıksuyun pH’ ı 8.6 iken çıkış pH’ ı 8.40 olduğu görülmektedir.

Tablo 5.13 EC üzerine farklı Cd/CN oranının etkisi

	$\alpha\text{CN/Cd}$	0.4	0.7	0.85	1.43	1.63	1.83
Başlangıç Koşulları	İşletme süresi (dak.)	50	50	50	50	50	50
	AY (A/m^2)	30	30	30	30	30	30
	Akım (A)	0.477	0.477	0.477	0.477	0.477	0.477
	Voltaj (V)	5.42	10.4	8.22	20.1	19.4	10.1
	EC giriş pH	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6
	Elektrot türü	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe
	EC giriş siyanür, $C_{\alpha, \text{CN}}$ (mg/L)	255	145	120	82.3	62.58	55.74
	EC giriş kadmiyum, $C_{\alpha, \text{Cd}}$ (mg/L)	102	102	102	102	102	102
Çıkış Değerleri	EC çıkış siyanür C_{CN} (mg/L)	0.36	1.27	0.76	1.47	8.21	15.6
	EC çıkış kadmiyum C_{Cd} (mg/L)	0.85	0.52	0.32	8.68	17.57	35.06
	Yüzde siyanür giderim, R_{CN} (%)	99.85	99.25	99.36	98.23	86.32	72.01
	Yüzde kadmiyum giderim, R_{Cd} (%)	99.17	99.49	99.69	91.49	82.78	65.63
	EC çıkış pH _{çıkış}	10.58	11.29	11.88	10.61	10.69	8.40
Enerji ve Elektrot Tüketimi	Faraday (F/m^3)	9.6404	9.6404	9.6404	9.6404	9.6404	9.6404
	Enerji tüketimi (kWh)	215×10^{-5}	413×10^{-5}	326.7×10^{-5}	799×10^{-5}	771×10^{-5}	401.5×10^{-5}
	Enerji tüketimi (kWh/m^3)	3.3145	6.3600	5.0269	12.2919	11.8639	6.1765
	Çözünen anot miktarı (g)	0.4239	0.4054	0.4149	0.3618	0.3910	0.2369
	Çözünen katot miktarı (g)	0	0	0	0	0	0
	Toplam çözünen elektrot (g)	0.4239	0.4054	0.4149	0.3618	0.3910	0.2369
	Toplam çözünen elektrot (kg/m^3)	0.6522	0.6237	0.6383	0.5566	0.6015	0.3645
Çamur ve İşletme Maliyeti	Oluşan çamur miktarı (g)	0.8203	0.6581	0.8900	0.5926	0.5852	0.3065
	Oluşan çamur miktarı (kg/m^3)	1.2620	1.0125	1.3692	0.9117	0.9003	0.4715
	Elektrot maliyeti ($\text{\$/m}^3$)	0.1957	0.1871	0.1915	0.1670	0.1805	0.1093
	Enerji maliyeti ($\text{\$/m}^3$)	0.2983	0.5724	0.4524	1.1063	1.0678	0.5559
	Toplam işletme maliyeti ($\text{\$/m}^3$)	0.5190	0.7845	0.6689	1.2983	1.2732	0.6902

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada metal kaplama durulama banyolarından çıkan Cd-CN, CN ve Cd içeren atıksuların elektrokoagülasyon (EC) ile arıtımı yapılmıştır. Her bir atıksuyun EC üzerinde akım yoğunluğu, başlangıç pH değeri, işletme süresi ve farklı CN/Cd ve Cd/Cd oran etkileri ayrı ayrı incelenmiştir.

Cd-CN içeren atıksuların EC’ da işletme süresine bağlı olarak akım yoğunluğu arttıkça CN ve Cd giderim veriminin arttığı, yüksek akım yoğunluklarında daha düşük işletme süreleri gerektiği saptanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre CN-Cd içeren atıksular için 30 akım yoğunluğu (A/m^2) ve 50 dak. işletme süresinin optimum olduğu, CN ve Cd giderim verimi %99.70 (0.36 mg/L), %99.59 (0.42 mg/L) elde edilmiş ve toplam işletme maliyeti $0.9061 \$/m^3$ olarak hesaplanmıştır.

CN içeren atıksular için 30 akım yoğunluğu (A/m^2) ve 50 dak. işletme süresinin optimum olduğu, bu değerlerde CN giderim verimi %99.81 (0.234 mg/L) ve işletme maliyeti $1.0824 \$/m^3$ gerçekleşmiştir. Cd içeren atıksular için ise, Cd giderim verimi %99.8 (0.2 mg/L) elde edilmiş, toplam işletme maliyeti $0.8550 \$/m^3$ hesaplanmıştır. Çalışmada kullanılan her üç atıksu için (Cd-CN, CN ve Cd) >%99 CN ve >%99 Cd giderimi sağlanmış olup, ilgili İSKİ atıksu deşarj standartlarını sağladığı görülmüştür. Cd-CN, ve siyanür içeren atıksular için pH 8.60, Cd içeren atıksular için ise pH 10.60 değerlerinin optimum pH’lar olduğu belirlenmiştir.

Farklı Cd/CN oranlarda kadmiyumu sabit tutup CN konsantrasyonunu artırdığımızda en iyi verimin $\alpha_{Cd/CN} = 0.40 [(102 \text{ mg/L})/(255 \text{ mg/L})]$ ’ da en iyi CN ve Cd giderim verimleri sırasıyla %99.85 (0.36 mg/L), %99.17 (0.85 mg/L) iken işletme maliyeti $0.5190 \$/m^3$ hesaplanmıştır. Cd/CN oranını dikkate alındığında CN konsantrasyonu sabit olup, Cd konsantrasyonunu artırdığımızda $\alpha_{CN/Cd} = 0.40 [(120 \text{ mg/L})/(48 \text{ mg/L})]$ ’ da, CN ve Cd giderim verimleri sırasıyla %99.81 (0.23 mg/L), %99.50 (0.24 mg/L) ve işletme maliyeti de $0.5354 \$/m^3$ hesaplanmıştır. Sonuç olarak

bu çalışmada Cd-CN, CN ve Cd içeren atıksuların EC prosesi ile etkili bir şekilde arıtılabildiği ortaya konulmuştur.

ÖNERİLER

1. Cd-CN, Cd ve CN içeren gerçek atıksuların EC prosesi ile arıtılması, özellikle durulama banyo atıksularının incelenmesi ile elde edilen sonuçlar daha gerçekçi veriler ortaya koyacaktır.

2. EC prosesinde etkili olan ikincil derecede önemli diğer parametrelerin dikkate alınması yapılan çalışmaların kapsamlı bir şekilde değerlendirmesine olanak sağlayacaktır.

3. Laboratuvar ölçeğinde yapılan EC çalışmaları ölçek büyültme (scale-up) ve pilot tesis çalışmaları ile elde edilen sonuçlar bu prosesin uygulanabilirliği konusunda daha gerçekçi sonuçlar ortaya çıkaracaktır.

4. İşletme maliyetlerinin hesaplanmasında çok daha detaylı bir analiz özellikle pilot tesis çalışmalarda da elde edilen verilerle yapılması daha doğru olacaktır.

5. EC prosesinde demir elektrotların yanı sıra alüminyum elektrotların veya katot olarak inert elektrotların kullanılması ile ilgili çalışmalar yapılabilir.

6. Farklı atıksu debilerinde sürekli akış EC proses çalışmaları ile giderim verimleri ortaya konularak optimum işletme koşulları tespit edilebilir.

KAYNAKLAR

- Adhoum N., Monser L. Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation, **Chem. Eng. Proces.** 43 (2004) 1281-1287.
- Alomar A. Occupational dermatoses from cutting oils, **Contact Derm.**, 12 (1985) 129-140.
- Anderson. J.S., Phillips J.M. and Schriver C.B. (1971) Water contamination by certain heavy metals. paper presented at the 44th Annual Meeting. *Water Poll. Cont. Federation*. San Francisco. CA.
- Anonymus, (1974) *Development Document for Effluent Limitations Guidelines and New Source Performance Standards for the Steel Making Segment of the Iron and Steel Manufacturing Point Source Category*, USEPA, (440/1-74-024-e).
- APHA-AWWA-WPCF (1992) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th ed. American Public Health Association, Washington D.C.
- Avery N.L. (1979) *Removal of Iron Cyanide Complex Anions from An Aqueous Liquid*, Ger. Offen., 2,814,775, (Cl.C02(5/02)), 19.Oct.1978 US, Appl 785,475, 07.Apr.1977, 25
- Avery N.L. and Fries, W., Selective Removal of cyanide from industrial waste effluent with ion exchange resins; **Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Des.**, 14 (1975) 102-104.
- Aydiner C., *Sıvı Membranlar ile Atıksulardan Siyanür İyonlarının Taşınım Kinetikleri*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen ve Mühendislik Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze-Kocaeli, 1999.
- Aydiner C., Kobyay, M. and Koyuncu, I., Coupled transport of cyanide ions through liquid membranes, **Water Sci. Tech.**, 9-10, (2000) 300-308.
- Barakat M.A., Chen Y.T., Huang C.P. Removal of toxic cyanide and Cu(II) ions from water by illuminated TiO₂ catalyst, **Appl. Catal. B: Envir.** 53 (2004) 13-20

- Barrera-Diaz C., Roa-Morales G., Avila-Cordoba L., Pavon-Silva T., Bilyeu B. Electrochemical treatment applied to food-processing industrial wastewater, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 45 (2006) 34-38.
- Bayramoglu M., Eyvaz M., Kobya M. Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation: economic evaluation, **Chem. Eng.**, 128 (2007) 155-161.
- Bayramoglu M., Kobya M., Eyvaz M., Senturk E. Technical and economic analysis of electrocoagulation for the treatment of poultry slaughterhouse wastewater. **Sep. Pur. Tech.** 51 (2006) 404-408
- Beckwith M.M. Cyanide-free cadmium plating bath. **Plat. Fin. Pract.**, 58 (1971) 413-415.
- Beevers M., Chlorine and sulfur dioxide in the treatment of cyanide and chromium wastes, **Metal Fin. J.**, 18 (1972) 232-235.
- Benefield L.D., Judkins J.F. Jr. and Weand L.B. (1982) *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1st ed.
- Bejankiwar R. S. Electrochemical treatment of cigarette industry wastewater: feasibility study. **Water Res.**, 36 (2002) 4386-4390
- Beyckok M.R. (1967) *Aqueous waste from petroleum and petrochemistry plant*, Wiley and Sons Ltd., Chichester, U.K.
- Bolto B.A. and Pawlowski L. (1987) *Wastewater Treatment by Ion-Exchange*, E. & F.N. Spon Ltd., New York, 1st ed.
- Bovet E.D. Industrial waste desalting for byproduct recovery. **J. Am. Water Works Assoc. (JAWWA)**, 62 (1970) 539-542.
- Calvo L. S., Leclerc J. P., Tanguy G., Cames M. C., Paternotte G., Valentin G., Rostan A., Lapique F. Electrocoagulation unit for the purification of soluble oil wastes of high COD. **Environ. Prog.** 22 (2003) 57-65.
- Campbell R.J. and Emmerman D.K. (1972) Recycling of water from metal finishing wastes by freezing process, paper presented at the *Reuse Treatment of Waste Water Symposium*. ASME/EPA/AIChE. New Orleans. LA.
- Can O.T. (2002) *Aluminyum elektrotlar kullanılarak tekstil atıksu ve boyalarının elektrokoagülasyon ile arıtımı*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enst., Çevre Müh. Anabilimdalı, Gebze-Kocaeli.

- Canizares P., Martinez F., Jimenez C., Lobato J., Rodrigo M.A. Comparison of the aluminum speciation in chemical and electrochemical dosing processes, **Ind. Eng. Chem. Res.** 45 (2006) 8749-8756.
- Canizares P., Carmona M., Lobato J., Martinez F., Rodrigo M.A., Electrodissolution of aluminum electrodes in electrocoagulation processes, **Ind. Eng. Chem. Res.** 44 (2005) 4178-4185.
- Casqueira R.G., Torem M.L., Kohler H.M., The removal of zinc from liquid streams by electroflotation, **Minerals Eng.**, 19 (2006) 1388–1392.
- Chen X., Chen G., Yue P. L., Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. **Sep. Purif. Technol.**, 19 (2000) 65–76.
- Chen X., Chen G. and Yue P.L., Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation, **Chem. Eng. Sci.**, 57 (2002) 2449-2455.
- Chen G., Electrochemical technologies in wastewater treatment, **Sep. Purif. Technol.**, 38 (2004) 11-41.
- Cheremisinoff P.N. (1995) *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technology*, Marcel Dekker Inc., New York.
- Chikin Y.M., Lebedeva V.T., Petov V.F., Balakin V.M. and Dementev V.E. Removal of siyanite and thiocyanate from wastewaters by ion exchange, **Tovarngne Znaki**, 55 (1978), 71-72 (Chem. Abstr., 1979, 90, 141899).
- Chinnaswamy R.V. and Hovey M.H. (1992) Kinetics of biological cyanide and thiocyanate removal, *Proc. Ind. Waste Conf.*, 47th, 369-375 (Eng.).
- Clennel J.E. (1910) *The Chemistry of cyanide solutions resulting from the treatment of ores*, McGraw-Hill, New York.
- Crowle V.A. Effluent problems as they affect the zinc die-casting and plating-on-plastics industries, **Metal Fin. J.**, 17 (1971) 51-54.
- Culp G.L. and Culp R.L. (1974) *New concepts in water purification* Van Nostrand Reinhold, New York.
- Dean J.G., Bosqui F.L. and Lanouette K.H. Removing heavy metals from waste water. **Environ. Sci. Technol.**, 6 (1972) 518-522.
- Dequidt J. et al., Acetonitrile poisoning report of a fatal case, **Europ. J. Toxicol.**, 7 (1974) 91-100.

- Digregorio D. (1968) *Cost of wastewater treatment processes*. Robert A. Taft Water Research Center Report TWRC-6. USDI. Washington. D.C.
- Dojlido J. R. and Best G. A., (1993) *Chemistry of Water and Water pollution*, 84.
- Donini J. C., Kan J., Szynekarczuk J., Hassan T.A., Kar K.L., The operating cost of electrocoagulation, **Can. J. Chem. Eng.**, 2 (1994) 1007-1012.
- Do J. S. and Chen, M.L., Decolourization of dye-containing solutions by electrocoagulation., **J. Appl. Electrochem.**, 24 (1994) 785-790.
- Donnelly R.G., Goldsmith R.L., McNulty K.J. and Tan M. Reverse osmosis treatment of electroplating wastes. **Plating**, 61 (1974) 432-442.
- Eden G. E., Hampson B.L. and Wheatland A.B. Destruction of cyanide in waste waters by chlorination. **J. Soc. Chem. Ind.**, 69 (1950) 244-249.
- El-Ghaoui E.A., Jansson R.E.W. and Moreland C. Application of the trickle tower to problems of pollution control II: The direct and indirect oxidation of cyanide, **J. Appl. Electrochem.**, 12 (1982) 669-673.
- Eyvaz M., Bayramoğlu M., Kobya M. Tekstil endüstrisi atıksularının elektrokoagülasyon ile arıtılması: teknik ve ekonomik değerlendirme, **İTÜ Dergisi/e-Su Kirlenmesi Kontrolü**, 16 (2006) 55-65.
- Eroğlu V. (1987) *Su Tasfiyesi*, İ.T.Ü., İnşaat Fakültesi, Ders Notları, Sayı:1338, İkinci Baskı, İstanbul.
- EPA (1993) *Electro-pure alternating current electrocoagulation, Emerging Technol. Summary*, EPA /540/s-93/504, p.5.
- Eckenfelder, W.W. (1989) *Industrial Water Pollution Control*, 2nd ed. 98-103, McGraw-Hill, New York.
- Evcin A. (2006) *Kaplama Teknikleri Ders Notları*, Kocatepe Üniversitesi, Afyonkarahisar.
- Fukui Y. and Yuu S. Development of apparatus for electro-flotation, **Chem. Eng. Sci.** 39 (1984) 939-945.
- Feigenbaum H.N. Removing heavy metals in textile wastes. **Ind. Wastes**, (March/April 1977) 32-24.
- Fonseca M.G., Oliveira M.M., Arakaki L.N.H. Removal of cadmium, zinc, manganese and chromium cations from aqueous solution by a clay mineral, **J. Hazard. Mater.**, 137 (2006) 288-292.

- Gallo B. R. and Culotta, J. M. Save on plating waste system. **Water Wastes Eng.** 9 (1972) A18-A19.
- Gao P., Chen X., Shen F., Chen G. Removal of chromium (VI) from wastewater by combined electrocoagulation-electroflotation without a filter, **Sep. Purif. Technol.**, 43 (2005) 117-123.
- Garcia H.J., Fuersterau M.C. and Hendrix J.L. (1994) Biodegradation of cyanide under anaerobic conditions, *Extr. process. treat. minimization wastes, Proc. Ind. Symp.*, 377-389 (Eng.).
- Gard S.M., Snively C.A., and Lemon D.J. Design and operation of a metal wastes treatment plant. **Sew. Ind. Wastes**, 23 (1951) 1429-1438.
- Ge J., Qu J., Lei P., Liu H. New bipolar electrocoagulation-electroflotation process for the treatment of laundry wastewater, **Purif. Technol.**, 36 (2004) 33-39.
- Gold H. (1979) *Metal finishing wastes, In ion exchange for pollution control*, (eds C. Calvin and H. Gold), CRC Press, Boca Raton, 1 173-189.
- Graham D.L. et al., Acute Cyanide Poisoning Complicated by Lactic Acidosis and Pulmonary Edema, **Arc. Intern., Med.**, 137 (1977) 1051-1059.
- Green J. and Smith D.H. Processes for the detoxification of waste cyanides, **Metal Fin. J.**, 18 (1972) 221-232.
- Gregor K.H. (1992) *Cyanide detoxification with peroxygens chemical oxidation*, Technomic Publs., Company Inc., USA 96-103.
- Gürses A., Yalcin M., Dogar C. Electrocoagulation of some reactive dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables, **Waste Manag.**, 22 (2002) 491-499.
- Gündüz T. (1973) *Yarı-Mikro Kalitatif Analiz*, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara, 114-116.
- Hannah S.A., Jelus M. and Cohen J.M. Removal of uncommon trace metals by physical and chemical treatment processes. **J. Water Poll. Control. Fed.**, 49 (1977) 2297-2309.
- Hansen N.H. and W Zabban. (1959) *Design and Operation Problems of a Continuous Automatic Plating Waste Treatment Plant at the Data Processing Division. IBM. Rochester. Minnesota.* Proceedings of the 14th Industrial Waste Conference. Purdue University (May 1959) 227-249.

- He D., Gu S., Ma M. Simultaneous removal and recovery of cadmium (II) and CN- from simulated electroplating rinse wastewater by a strip dispersion hybrid liquid membrane (SDHLM) containing double carrier, **J. Membr. Sci.**, 305 (2007) 36-47.
- Huang S-D. and Wilson D.J. Foam separation of mercury(II) and cadmium(II) from aqueous systems. **Sep. Sci.** 11 (1976) 214-222.
- Holt P.H., Barton G.W., Wark M., Mitchell A.A. A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation, **Coll. Surf.**, A 211 (2002) 233-248.
- Holan Z.R., Volesky B., Prasetyo I. Biosorption of cadmium by biomass of marine algae, **Biotech. Bioeng.**, 41(8) (1993) 819-825.
- Inan H., Dimoglu A., Simsek H., Karpuzcu M. Olive oil mill wastewater treatment by means of electrocoagulation. **Sep. Purif. Tech.**, 36 (2004) 23-31.
- Iammartino N.R. Mercury cleanup routes-II. **Client. Eng.**, 82 (1975) 36-37.
- Illinois Effluent Standards Advisory Group, (1976) Evaluation of effluent regulations of the state of illinois. *State of Illinois Inst. for Envir. Quality Report* June 76/21.
- İSKİ (2007) *İstanbul Büyükşehir Belediyesi, Çevre Koruma ve Kontrol Daire Başkanlığı, Çevre Koruma Müdürlüğü, Çevre Mevzuatı El Kitabı*, I. Cilt, 2. Baskı, İstanbul.
- Jenkins S.H., D.G. Knight and Humphreys R.E. The solubility of heavy metal hydroxides in water. Sewage and Sewage Sludge. I. The Solubility of Some Metal Hydroxides. **Int. J. Air Water Poll.** 8 (1964) 537-556.
- Jianga J-Q., Grahama N., Andrea C., Kelsall G.H., Brandon N. Laboratory study of electro-coagulation-flotation for water treatment, **Water Res.** 36 (2002) 4064-4078.
- Jorgensen S.E. Industrial wastewater management, **Els. Sci. Publ. Comp.**, (1979).
- Kannan N., Karthikeyan G., Tamilselvan N., Comparison of treatment potential of electrocoagulation of distillery effluent with and without activated Areca catechu nut carbon, **J. Hazard. Mater.**, 137 (2006) 1803–1809.
- Kandler W.M., Biological treatment of coke-oven wastewater of the linz metallurgical works, **Berg-Huettenmaenn-Monatsh**, 129(11) (1984) 410-415 (Ger.)

- Khosla N.K., Venkachalam S., Sonrasundaram P. Pulsed electrogeneration of bubbles for electroflotation, **J. Appl. Electrochem.**, 21(1991) 986-990.
- Khemis M., Leclerc J.P., Tanguy G., Valentin G., Lapique F., Treatment of industrial liquid wastes by electrocoagulation: experimental investigations and an overall interpretation model, **Chem. Eng. Sci.**, 61 (2006) 3602-3609.
- Kennedy J.F.T. and Gupta S.D. Electrochemical removal of trace metals for metal wastes with simultaneous cyanide destruction. **Fin. Manag.** (July 1978) 7-18.
- Koby M. and Delipinar S. Treatment of the baker's yeast wastewater by electrocoagulation, **J. Hazard. Mater.**, 154 (2008) 1133-1140.
- Koby M., Hiz H., Senturk E., Aydiner C., Demirbas E. Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation, **Desalination**, 190 (2006) 201-211.
- Koby M., Can O.T., Bayramoglu M. Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminium electrodes, **J. Hazard. Mater.**, 110 (2003) 163-178.
- Koby M., Romanov A., Dimoglo A., Aydiner C. Atıksulardanki koloidal partiküllerin elektroflotokoagülasyonla giderimi, **Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi (SKKD)**, 11(2001) 25-31.
- Kenfield C.F., Qin R., Semmensin J. and Cussler E.L., Cyanide recovery across hollow fiber gas membranes, **Envir. Sci. Technol.**, 22(10) (1988) 1151-1155.
- Kutliev D. Role of microorganisms in removal of vyanides from wastewater, **Dokl. Akad. Nauk Resp. Uzb.**, (6-7/67-68) (1992) (Ross.).
- Kumar U., Bandyopadhyay M. Sorption of cadmium from aqueous solution using retreated rice husk, **Biores. Technol.**, 97 (2006) 104-109.
- Kunz R., Casey J. and Huff J. (1978) *A Review of Cyanide in Refinery Wastewaters, Proceedings of the Third Annual Conference on Treatment and Disposal of Industrial Wastewaters and Residues*, TX (April 18-20), Houston.
- Lai C.L., Lin S.H. Electrocoagulation of chemical mechanical polishing (CMP) wastewater from semiconductor fabrication **Chem. Engin.**, 95 (2003) 205-211
- Lancy L.E. An economic study of metal finishing waste treatment. **Plating**, 54 (1967) 157-161.

- Larsen H.P., Shou J.K.P. and Ross L.W. Chemical treatment of metal-bearing mine drainage. **J. Water Poll. Control. Fed.**, 45 (1973) 1682-1695.
- Laughlin R., Robey H. and Gooderham P. (1982) Batch hydrolysis system for the destruction of cyanides in electroplating effluents. *Proceedings of the 4th conference on advanced pollution control for the metal finishing industry*, USEPA 600/9-82-022.
- Linares-Hernández I., Barrera-Díaz C., Roa-Morales G., Bilyeu B., Ureña-Núñez Hansen F.C.M. A combined electrocoagulation–sorption process applied to mixed industrial wastewater. **J. Hazard. Mater.** 144 (2007) 240-248
- Leppert D. Heavy metal sorption with clinoptilolite zeolite: alternatives for treating contaminated soil and water, **Mining Eng.**, 42(6) (1990) 604-608.
- Lee S.M., Davis A.P. Removal of Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by seafood processing waste sludge, **Water Research**, 35 (2001) 534–540.
- Lin S.H. and Peng C.F. Treatment of textile wastewater by electrochemical method **Water Res.**, 28 (February 1994) 277-282
- Lin S.H. and Chen M.L. Treatment of textile wastewater by electrochemical methods for reuse. **Water Res.**, 31 (1997) 868–876.
- Luthy R.G., and Bruce S.G.Jr., Kinetics of reaction of cyanide and reduced sulfur species in aqueous solution, **Environ. Sci. Tech.**, 13(12) (1979) 1481-1487.
- Luthy R.G., Messey M.J. and Dunlap R.W. (1977) *Analysis of Wastewaters from High-Btu Coal Gasification Plants*, Proceedings of the 32nd Purdue Industrial Waste Conference, Purdue University, Lafayette, Ind., 32 518-536.
- Luthy R.G., Bruce S.G.Jr., Walters R.W. and Nakles D.V. Cyanide and thiocyanate in coal gasification wastewaters, **J. Water Poll. Cont. Fed.**, 51(9) (1979) 2267-2282.
- Luthy R.G. and Jones L.D. Biological oxidation of coke plant effluent, **J. Env. Inf. Div.**, (ASCE), 106 (EE4), (1980) 847-856.
- Lowe W. The origin and characteristics of toxic wastes with particular reference to the metals industries. **Water Poll. Cont.**, (London. 1970) 270-280.
- Low K. S. and Lee C. K. Cadmium uptake by the moss, *Calymperes delessertii*. **Besch. Bioresour. Tech.** (1991) 38 (1) 1-6.

- Masri M.S. and Friedman M. Effect of chemical modification of wool on metal ion binding, **J. Appl. Polymer Sci.**, 18 (1974) 2367-2377.
- Masri M.S., Reuter F.W., Friedman M., Binding of metal cations by natural substances, **J. Appl. Polymer Sci.**, 18 (1974) 675-681.
- Matis K.A. and Zouboulis A.I. Flotation of cadmium-loaded biomass, **Biotechnol. Bioeng.**, 44 (1994) 354-360.
- Matis K.A. and Zouboulis, A.I. Electrolytic flotation: an unconventional technique, **Flotation Sci. and Engin.**, University of Newcastle upon Tyne (1995).
- Matlock G. Modern Trends in Effluent Control. **Metal Fin. J.**, 14 (1968) 168-175.
- Maracle K.J. and Cote P.O. (1992) Membrane-based recovery/treatment system for gold mill barren bleeds, *Waste Process. Recycl. Min. Metall. Ind., Proc. Int. Symp.*, Canada Inst. Min. Metall. Pet., Montreal-Canada 105-118.
- Matteson M.J., Dobson R.L., Glenn Jr. R.W., Kukunoor N.S., Waits W.H., III, Clayfield E.J. Electrocoagulation and separation of aqueous suspensions of ultrafine particles, **Colloids Surf. A**, 104 (1995) 101-109.
- Mahesh S., Prasad B., Mall I.D., Mishra I.M. Electrochemical degradation of pulp and paper mill wastewater. Part 1. COD and color removal, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 45 (2006) 2830-2839.
- Mameri N., Lounici H., Belhocine D., Grib H., Piron D.L., Yahiat Y. Defluoridation of Sahara water by small plant electrocoagulation using bipolar aluminium electrodes, **Sep. Purif. Technol.** 24 (2001) 113-119.
- Mameri N., Yeddou A.R., Lounici H., Belhocine D., Grib H., Bariou B., Defluoridation of septentrional Sahara water of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes, **Water Res.** 32 (1998) 1604-1612.
- Maruyama T., Hannah S.A. and Cohen J.M. Removal of heavy metals by physical and chemical treatment processes. **Water Poll. Cont. Fed.** 47 (1975) 962-975.
- McKay G. (1995) *Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters*, CRC Press, USA, Boca Raton.
- McKee J. E. and Wolf H. W. (1963) *Water quality criteria*, 2nd ed., California State Water Quality Control Board Publication 3-A.

- McDonald C.W. and Bajwa R.S. Removal of toxic metal tons from metal-finishing wastewater by solvent extraction. **Sep. Sci.** 12 (1977) 435-445.
- Mendez-Rangel J.R. and Streat M., Adsorption of cadmium by activated carbon cloth: influence of surface oxidation and solution pH, **Water Research**, 36 (2002) 1244–1252.
- Metzner A.W. Removing soluble metals from wastewater. **Water Sewage Works** (April 1977) 98-101.
- Metcalf&Eddy (1991) *Wastewater Engineering*, Third edition, McGraw-Hill Inc., Civil Engineering Series, New York.
- Mills D., A new process for electrocoagulation, **J. Am. Water Works Assoc.** 92 (2000) 34-43.
- Minear R. A. and Patterson J. W., (1972) *Treatment of Metallic Wastewater. in water pollution in metropolitan areas*, proceedings of a symposium at Illinois Institute of technology. 110-139
- Minear R.A. and Patterson J.W. *Carbonate Precipitation Treatment for Cadmium*. paper presented at the 8th WWEMA Indust. Poll. Conferen. Houston. TX (June 5. 1980).
- Mudder T.I. and Whitlock J.L., Biological treatment of cyanidation wastewaters, **Miner. Metall. Process.**, 1(2), (1984) 161-165 (Eng.).
- Müller K. (1992) *Electroflotation from the double layer to troubled waters*, in Oliver J., Murphy et al. (eds.), *Electrochemistry in Transition*, Plenum Press, New York, USA.
- Mollah M. Y. A., Pathak S. R., Patil P. K., Vayuvegula M., Agrawal T. S., Gomes J. A. G., Kesmez M., Cocke D. L. Treatment of orange II azo-dye by electrocoagulation (EC) technique in a continuous flow cell using sacrificial iron electrodes. **J. Hazard. Mater. B** 109 (2004) 165–171.
- Mollah M. Y .A., Morkovsky P., Gomes J. A. G., Kesmez M., Parga J., Cocke D. L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. **J. Hazard. Mater. B** 114 (2004) 199–210.
- Mollah M. Y. A., Schennach R., Parga J. R., Cocke, D. L. Electrocoagulation (EC)-science and applications. **J. Hazard. Mater. B** 84 (2001) 29–41.

- Montanher S.F., Oliveira E.A., Rollemberg M.C. Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto rice bran. **Hazard. Mater.**, 117 (2005) 207-211
- Moreno-Casillas H.A., Cocke D.L., Gomes J.A.G., Morkovsky P., Parga J.R., Peterson E., Electrocoagulation mechanism for COD removal, **Sep. Purif. Tech.**, 56 (2007) 204–211.
- Naumezyk J., Szpyrkowicz, L., Zilio-Grandi, F., Electrochemical treatment of textile wastewater, **Wat. Sci. Tech.**, 11 (1994) 17-24.
- Nemerow N.L. *Theories and Practices of Industrial Waste Treatment* (Reading. MA: Addison-Wesley (1963).
- Nugent A.J. and Oliver M.J. (1992) The Efflux process: comparison of H_2O_2 and caros acid (H_2SO_5) for mine effluent treatment, *Randol Gold Forum*, 141-144
- Oldan K. and Hesler T.C. Profitable recovery of plating wastes by recon-centration of reduced volume rinses. **Plating** 43 (1956) 1022-1025.
- Osantowski R. and Ruppertsberger J. (1984) Upgrading foundry wastewater treatment, *39th Annual purdue industrial waste conference*. West Lafayette.
- Orhan Y. and Buyukgungor H. The removal of heavy metals by using agricultural wastes. **Water Sci. Tech.** 28 (1993) 247-255.
- O'Connor S.F., Mountjoy Jr.B.W. and Chamberlin N.S. Western electric builds modern plant for treating metal finishing Wastes, **Waste Water Eng. J. Ind.**, 9 (1972) D16-D19.
- Öğütveren Ü. B., Gönen N. and Koparal S. Removal of dye stuffs from wastewater: Electro-coagulation of acilan blau using soluble anode, **Environ. Sci. Healt., Part A**, A27 (1992) 1237-1247
- Öğütveren Ü.B. and Koparal S. Electrochemical treatment of water containing dye stuffs: Anodic oxidation of Congo Red and Xiron Blau2RHD, **The International J. Environ. Stud. B.**, 42 (1992) 41-52
- Öğütveren Ü.B., Törü E. and Koparal S. Removal of cyanide by anodic oxidation for wastewater treatment, **Water Res.**, 33(8) (1999) 1851-1856
- Öztürk M. (2002) *Ters Osmoz Sistemlerle Suların Arıtımı*, Tesisat Dergisi, İstanbul.
- Patterson J.W. (1985) *Industrial Wastewater Treatment Technology*, 2nd ed. Butterworth Publishers, London.

- Panizza M. and Cerisola G. Electrochemical oxidation as a final treatment of synthetic tannery wastewater, **Environ. Sci. Tech.**, 38 (2004) 5470-5475.
- Pérez-Marín A.B., Meseguer Zapata V., Ortuño J.F., Aguilar M., Sáez J., Lloréns M. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste **J. Hazard. Mater.**, 139 (2007) 122-131
- Picard T., Cathalifaund-Feuillade G., Mazet M. and Vandensteendam C. Cathodic dissolution in the electrocoagulation process using aluminium electrodes, **J. Environ. Monit.** 2 (2000) 77-80.
- Pinkerton H.L. (1962) *Waste disposa. inorganic wastes*, Electroplating Engineering Handbook. 2nd ed.. A. Kenneth Graham. ed. Reinhold, New York.
- Plunkett E.R. (1987) *Handbook of industrial toxicology*, 3rd ed. Edward Arnold Publis. Ltd., London.
- Pletcher D. and Walsh FC. (1990) *Industrial Electrochemistry*, The Universty Press, Cambridge,
- Pradas E.G., Sanchez M.V., Cruz F.C., Viciana M.S., Perez M. F. Adsorption of cadmium and zinc from aqueous solution on natural and activated bentonite, **J. Chem. Tech. Biotechnol.**, (1994) 59 289-295.
- Pulgarin J., Adler N., Peringer P., Comninellis C., Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment. **Wat. Res.**, 28 (1994) 887-893.
- Randall JM, Hautala E and McDonald G. Binding of heavy metal ions by formaldehyde polymerized peanut skins. **J. Appl. Poly. Sci.** 22(2) (1978) 379-387.
- Rajeshwar K., Ibanez J.G., Swai, G.M., Electrochemistry and the environment, **J. Appl. Electrochem.**, 24 (1994) 1077-1091.
- Rebhun M., Lurie M., Control of organic matter by coagulation and floc separation, **Wat. Sci. Technol.** 27 (1993) 1-20.
- Ritcey G.M. and Ashbrook A.W. (1979) *Solvent extraction princirles and applications to process metalurgy*, Part I, Elsevier, Amsterdam.
- Riley C.T. and Semmens M.J., Recovery of Cd and cyanide using a combination of ion exchange and membrane extraction, **Plat. Surf. Finish.**, 81 (1994) 46-50.

- Rouse J.V. Removal of heavy metals from industrial effluents. **J. Environ. Eng. Div.**,5 (1976) 929-936.
- Romanov A., Kobya M., Dımoğlu A. (2000) Atıksulardaki kolloidal partiküllerin elektroflotokoagülasyonla giderimi, *İTÜ 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Semp.*, İstanbul.
- Roa-Morales G., Campos-Medina E., Aguilera-Cotero J., Bilyeu B., Barrera-Díaz C. Aluminum electrocoagulation with peroxide applied to wastewater from pasta and cookie processing **Sep. Pur. Tech.** 54 (2007) 124-129
- Robinson A. and Sum J. (1980) *Sulfide precipitation of heavy metals*. USEPA 600/2-80-139 June.
- Sankararamakrishnan N., Sharma A. K., Sanghi R. Novel chitosan derivative for the removal of cadmium in the presence of cyanide from electroplating wastewater, **J. Hazard. Mater.** 148 (2007) 353–359.
- Santaniello R. M. (1971) Air and Water Pollution Quality Standards, Part 2: Water Quality Criteria and Standards for Industrial Effluents. *Industrial Pollution Control Handbook*. Herbert F., and Lund ed. (New York: McGraw-Hill)
- Sawyer C.N., McCarty P.L. and Parkin G.F. (1994) *Chemistry for Environmental Engineering*, 4th Edition, McGraw-Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering, New York, 631.
- Schneider L. and Grimm O. Realization of CN-oxidation by H₂O₂ in batch process in practical scale. **Galvanotechnic**, 83(12) (1992) 420-432 (Ger.).
- Scott K. (1995) *Electrochemical Processes For Clean Technology*. University of Newcastle upon Tyne,
- Sengil I. A. and Ozacar M. Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes. **J. Hazar. Mater.** 137 (2006) 1197-1205
- Sengül F. Endüstriyel Atıksuların Özellikleri ve Arıtılması, D.E.Ü.-**Mühendislik Mimarlık Fakültesi Basım Ünitesi**, İzmir, 1991.
- Shen Z., Huang J. and Qian G. Recovery of cyanide from wastewater using gas-filled membrane adsorption, **Water Environ. Res.**, 69 (1997) 363-367.
- Shimoiizaka J. Recovery of xanthate from cadmium xanthate. **Nippon Kogyo Kaishi** (Japan) 88 (1972) 539-543.

- SKKY (*Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği*) (2008) Türk Çevre Mevzuatı, Türkiye Çevre Vakfı
- Snoeyink V.L. and Jenkins D. (1980) *Water chemistry*, John Wiley and Sons Inc., New York.
- Sokratova N.B., Klimova V.T., Starodubtsev D.S. and Chilikina G.S., Removal of cyanide compounds from coke oven gas, **Koks Khim.**, 28-39 (1982) 9.
- Srivastava S.K., Bhattacharjee G., Tyagi R., Pant N., Pal N. Studies on the removal of some toxic metal-ions from aqueous solutions and industrial waste. 1. (Removal of lead and cadmium by hydrous iron aluminum oxide), **Environ. Tech. Lett.**, 9 (1988) 1173–1185.
- Szpyrkowicz L., Naumcazyk J., Zilio Grandi F. Electrochemical treatment of tannery wastewater, **Wat. Res.** 29 (1995) 517-524.
- Tallmadge J.A. Ion exchange treatment of mixed electroplating wastes, **Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.**, 6 (1967) 419-423.
- Tauchnitz J., Mahrla W., Hanrieder M., Kiesel G. and Hennig H. Disposal on Ind. Waste Products, **Z. Angew. Geol.** 30 (1984) 105-107 (Ger.).
- Valsaraj K.T. (2000) *Elements of Enviromental Engineering*, 2nd ed. CRC Pres LLC, Lewis publishers, New York.
- Vlyssides A.G, Barampouti E.M., Mai S., Arapoglou D., Kotronarou A. Degradation of methylparathion in aqueous solution by electrochemical oxidation, **Environ. Sci. Tech.**, 38 (2004) 6125-6131.
- Vlyssides A.G., Karlis P., Laizidoy M., Zorpas A., Arapoglou D. Treatment of leachate from a domestic solid waste sanitary landfill by an electrolysis system, **Environ. Tech.**, 22 (2001) 1467-1476.
- Vlyssides A.G., Papaioannou D., Loizidoy M., Karlis P.K., Zorpas A.A. Testing an electrochemical method for treatment of textile dye wastewater, **Waste Manag.**, 20 (2000) 569-574.
- Vlyssides A.G., Israilides C.J., Mourafeti V.N., Karvouni G. Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system, **Biores. Tech.**, 61 (1997) 163-170.
- Waalkes M.P. Cadmium carcinogenesis in review, **J. Inorg. Biochem.**, 79 (2000) 241-244.

- Wang L. K., Hung Y. T., Lo H. H., Yapijakis C. (1992) *Handbook of industrial and hazardous wastes treatment*, Marcel Dekker, Inc. Newyork
- Wangen L. and Williams J. Control by alkaline neutralization of trace elements in acidic coal cleaning waste leachates. **Water Poll. Cont. Fed.**, 54 (1982) 1302-1310.
- Weiner R.F. Acute Problems in Effluent Treatment. **Plating** 54 (1967) 1354-1356.
- Weiner R. (1963) *Effluent Treatment in the Metal Finishing Industry*, Robert Draper Ltd., Teddington.
- Wentz C.A. (1989) *Hazardous Waste Management*, 152-153, McGraw-Hill Co., New York.
- Xu L. J., Sheldon B. W., Larick D.K., Carawan R.E. Recovery and utilization of useful by-products from egg processing wastewater by electrocoagulation, **Poultry Sci.**, 81 (2002) 785-792.
- Yavuz Y. EC and EF processes for the treatment of alcohol distillery wastewater, **Sep. Pur. Tech.**, 53 (2007) 135-140
- Yost K.J. and D.R. Masarik. A Study of chemical-destruct waste treatment systems in the electroplating industry. **Plating Surface Fin.** (January 1977) 35-40.
- Zievers J.F. and C.J. Novotny. Recovery of mixed rinse waters by means of ion exchange. **Plating** 58 (1971) 482-485.

ÖZGEÇMİŞ

Neslihan UZUN PARLAK 1981 yılında Erzurum’ da dünyaya geldi. İlk, orta ve lise öğrenimini Erzurum’ da tamamladı. 2001 yılında Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı ve 2005 yılında lisans öğrenimini tamamladı. Aynı yılın güz döneminde Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü’ nde yüksek lisans öğrenimine başladı. Halen aynı bölümde yüksek lisans öğrenimine devam etmektedir.