

# Alüminyum yüzey işleme endüstrisi proses atıksularından elektrokoagülasyon yöntemiyle florür giderimi

**Beyza SAMUK\***, Işık KABDAŞLI, Mehmet KARPUZCU

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

## Özet

*Bu çalışmada, yüksek florür içeriğine sahip atıksuları temsil etmek üzere, alüminyum yüzey işleme endüstrisinden alınan numuneler üzerinde, elektrokoagülasyon (E.K.) prosesi ile florür ve diğer kirlenmelerin giderimi ile ilgili deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Alüminyum yüzey işleme endüstrisi proseslerinden alüminyum yüzey temizleme ve durulama banyosundan alınan atıksu numuneleri hacimsel olarak 1:1 oranında homojen bir şekilde karıştırılarak kompozit numuneler hazırlanmıştır. Alüminyum yüzey temizleme banyosunda sırasıyla %19, %8.5 oranında hidroflorik asit ve fosforik asit ile birlikte tensit (noniyonik) kullanımından dolayı, pH'sı düşük, florür, alüminyum ve KOİ konsantrasyonu yüksek atıksular meydana gelmektedir. Bu atıksuların arıtımı gerek florür gerekse alüminyum ve KOİ değerlerinin alıcı ortam deşarj standartlarını sağlayabilmesi açısından önem kazanmaktadır. Deneysel çalışmalarda E.K. uygulamalarında işletme parametrelerinin proses performansı üzerine etkileri incelenmiştir. İşletme parametreleri olarak, akım yoğunluğu, elektrolit olarak kullanılan NaCl konsantrasyonu ve pH ele alınmıştır. Ham kompozit numuneler üzerinde uygulanan E.K. denemelerinde artan akım yoğunluğu ve zamana bağlı olarak florür için yaklaşık %97 giderim verimi elde edildiği, artan akım yoğunluğu ve NaCl konsantrasyonuna bağlı olarak alüminyum gideriminde yüksek giderim verimlerine ulaşılabildiği ancak organik maddeyi temsil eden KOİ gideriminin ise %40 civarında kaldığı tespit edilmiştir. Deneysel çalışmaların sonucu olarak ham numunelerin E.K. prosesi ile gideriminde florür, alüminyum ve KOİ parametreleri için alıcı ortam deşarj standartlarının sağlanmadığı tespit edilmiştir.*

**Anahtar Kelimeler:** Alüminyum, alüminyum yüzey işleme, alüminyum elektrod, elektrokoagülasyon florür.

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: Beyza SAMUK. b.samuk@gyte.edu.tr; Tel: (262) 605 32 33.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "Yüksek konsantrasyonlarda florür içeren endüstriyel atıksuların fizikokimyasal yöntemler ile arıtımı" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 17.02.2011 tarihinde dergiye ulaşmış, 23.05.2011 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.04.2012 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Bu makaleye "Samuk, B., Kabdaşlı, N.I., Karpuzcu, M., (2011) 'Alüminyum yüzey işleme endüstrisi proses atıksularından elektrokoagülasyon yöntemiyle florür giderimi', İTÜ Dergisi/E Su Kirlenmesi Kontrolü, 21: 2, 47-56" şeklinde atıf yapabilirsiniz.

## Fluoride abatement from process effluents originating from aluminum surface treatment industry by electrocoagulation

### Extended abstract

Fluoride concentration higher than 4 mg/L creates several dental problems and decompositions in the skeletal structure. Daily intake of 6 mg fluoride may cause articulation diseases, weight losses and bone breakages. Therefore, fluoride concentration in drinking water has been strictly regulated as a maximum value of 1.5 mg/L by Turkish Standards Institute (TSE), World Health Organization (WHO) and European Commission (EC). Owing to its high toxicity, legal authorities have established the discharges standards for fluoride from wastewater treatment plants. Therefore, the increasing demand for the control of fluoride being released from industrial activities has led to the search of more effective treatment methods for fluoride bearing effluents. Although, several physico-chemical treatment methods such as adsorption using different types of adsorbents such as activated alumina, activated carbon, fly ash etc., coagulation with alum, chemical precipitation with lime, and electrocoagulation using aluminum electrodes have been addressed for removal of fluoride from the samples bearing moderately low amount of fluoride in the related literature. Among these treatment processes, electrocoagulation (EC) is deemed a promising one in removing fluoride from industrial effluents.

The target of the present study is to examine the treatability of an aluminum surface treatment effluent bearing high amount of fluoride by EC with aluminum electrodes and to explore the effect of varying operating parameters such as the applied current density, initial pH, and electrolyte (NaCl) concentration on fluoride abatement as well as organic matter removal and aluminum reduction. In order to assess the effects of the operation parameters on process performance and to determine the optimum operation conditions in terms of removal efficiencies, a detailed experimental study was performed using composite samples taken from an aluminum surface treatment process.

An aluminum surface treatment effluent bearing high amount of fluoride (3180-6490 mg/L) and aluminum (2695-4690 mg/L) together with organic matter (485-750 mg/L) was used in the experimental study. NaCl was selected as an electrolyte because of high efficiency on EC. The electrocoagulator con-

sisted of a 10 L-capacity polyethylene reactor equipped with 4 pairs of anodes and cathodes made of aluminum. The process performance was followed by COD, fluoride, and aluminum.

In order to determine the effect of the applied current density on EC process performance a wide range of the applied current density varying between 3.7 and 18.6 mA/cm<sup>2</sup> was applied at an electrolyte concentration of 500 mg NaCl/L and at original pH of sample (2.52). The results indicated that increasing the applied current density improved fluoride removal efficiencies. Nevertheless, this improvement in fluoride removal was observed after 30 minutes of operation time. In these experiments commenced at an initial pH of 2.52, solution pH gradually increased and reached to ~6.0. The lowest remaining aluminum concentration was obtained at the end of EC process performed at the highest applied current density.

The results obtained at EC applications run at an initial pH of 2.54, a high NaCl concentration of 1500 mg/L, and at a wide range of applied current density varying between 3.7 and 29.8 mA/cm<sup>2</sup> indicated that increasing the applied current density increased fluoride and aluminum abatement efficiencies and shortened the reaction time. Similar to EC runs conducted at 500 mg NaCl/L solution pHs gradually increased up to 6.0 during these EC applications. Up to 40% COD removal efficiencies were obtained at the end of these EC applications.

The effect of electrolyte concentration and initial pH on process performance was investigated at an applied current density of 18.6 mA/cm<sup>2</sup> for an NaCl concentrations of 1500 and 3000 mg/L and at initial pHs of 2.52 and 3.8. EC performed at initial pH of 3.8 yielded better fluoride abatements and aluminum reductions than EC run at original pH of 2.52. While an increase in electrolyte (NaCl) concentration from 1500 to 3000 mg/L slightly enhanced removal efficiencies at the beginning of EC operation, almost the same fluoride abatements as well as COD and aluminum reductions were obtained at the end of 180 minute EC operation.

In the present study, the electrocoagulation using aluminum electrodes proved to be a promising treatment method for fluoride removal as well as aluminum and organic matter reductions from an aluminum surface treatment effluent bearing high amount of fluoride and aluminum.

**Keywords:** Aluminum, aluminum surface process, aluminum electrode, electrocoagulation, fluoride.

## **Giriş**

İnsan ve hayvan sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerinden dolayı, son yıllarda, içme ve atıksulardan florür giderimi oldukça önem kazanmaktadır. Solunum yoluyla maruz kalınması ihmal edilebilecek düzeyde olup, genellikle gıda ve sıvı yoluyla florür birikimi gerçekleşmektedir. Florür oral yolla alındıktan sonra, suda çözülmüş olarak hızlı biçimde ve tamamı mide ve bağırsak tarafından absorplanmakta, absorplanan bu kısmı kan yoluyla taşınmaktadır. Kemik ve dişlerdeki birikimi hızlı bir şekilde gerçekleşmekte, aşırı birikimler insanlarda diş ve kemik hastalıklarına, kilo kaybı ve kansızlığa yol açarken; hayvanlarda diş tahribatına sebep olmaktadır (WHO, 2000).

Florürün başlıca kaynaklarının %10'unu alüminyum endüstrisi oluştururken, çelik üretimi, fosfatlı gübre üretimi, cam işleme ve yağ rafinerileri ile kömür yakma tesisleri diğer kaynaklar arasında yer almaktadır. Alüminyum yüzey işleme endüstrisi proseslerinin su ve asit gereksinimlerinin fazla olması nedeniyle, atıksularındaki hidroflorik asit (HF) miktarı oldukça fazladır. Düşük pH'ya sahip bu proses atıksularında, florür konsantrasyonunun yüksek olması, metalik materyaller, cam malzemeler ve insan derisinde oldukça tahrişe sebep olmaktadır (Gouider vd., 2009). Bu atıksuların arıtımının deşarj limitlerini sağlayacak düzeyde yapılmadan, yüzeysel sulara deşarj edilmesi durumunda yeraltı sularında birikim gerçekleşirken, uzun vadede bu durum direkt olarak içme sularındaki florür konsantrasyonunun yükselmesine neden olabilmektedir (Shen vd., 2003). İçme sularında florür konsantrasyonu için Türk Standartları Enstitüsü (TSE), Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Avrupa Birliği (AB) tarafından belirlenen standart değer 1.5 mg/L, Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği (SKKY) Tablo 15.16 tarafından florür için belirlenen alıcı ortam deşarj standardı ise 30 mg/L'dir. Bazı ülkeler tarafından belirlenen deşarj standartları ise, Japonya 5-15 mg/L, Polonya 25 mg/L, Hindistan 1.5-10 mg/L ve Tayvan'da 10 mg/L ile sınırlandırılmıştır (Eskandarpour vd., 2007). Bu nedenle günümüzde florür konsantrasyonu yüksek olan atıksuların arıtımı önem kazanmaktadır.

Sulardan ve atıksulardan florür giderimi yaygın olarak kimyasal çöktürme ve adsorpsiyon prosesleri ile gerçekleştirilmektedir (İslam ve Patel, 2007). Bu iki prosesin bir arada gerçekleştiği ve yüksek giderme verimlerinin elde edildiği bir diğer proses ise elektrokoagülasyon (E.K.) prosesidir.

E.K. prosesi son yıllarda enerji tüketimini minimuma indirmeyi ve atıksulardan kirleticilerin arıtımını maksimuma çıkarmayı hedefleyen bir arıtma uygulaması olarak gündeme gelmektedir. E.K. prosesi atıksuda iyon oluşturmak üzere elektrotları kullanan, birçok fiziksel ve kimyasal prosesleri içeren karmaşık bir prosesdir (Vardar, 2006). Böylelikle oluşan reaksiyonlar sonucunda su ve atıksu arıtımında, elektrokimya, adsorpsiyon, flotasyon ve koagülasyon reaksiyonları arasında bir etkileşim söz konusu olduğu da görülmektedir (Holt vd., 2005).

Bu çalışma kapsamında, alüminyum yüzey işleme proses sularının, alüminyum elektrotların kullanıldığı E.K. prosesiyle arıtımı hedeflenmiştir. Yürütülen E.K. uygulamalarında akım yoğunluğunun, pH ve elektrolit olarak NaCl konsantrasyonunun florür ile birlikte atıksu bünyesinde bulunan alüminyum, organik madde gibi diğer kirleticilerin giderimi üzerine etkileri belirlenmiştir.

## **Materyal ve yöntem**

Deneylerin yürütüldüğü atıksu numuneleri boyama öncesi alüminyum yüzey temizleme işlemlerinin gerçekleştirildiği bir alüminyum yüzey işleme endüstrisinden temin edilmiştir. Numunelerin alınmış olduğu yüzey temizleme prosesinde alüminyum üzerinde oluşan oksit tabakaların giderilmesi için, %19 hidroflorik asit (HF), %8.5 fosforik asit (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) ve %1.2 oranında tensit (noniyonik) içeren bir banyo kullanılarak alüminyum yüzeyinin temizliği yapılmakta bu işlemi takiben durulamaya geçilmektedir. Kompozit numuneler, her iki banyo atıksularının hacimsel olarak 1:1 oranında homojen bir biçimde karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Elde edilen ham kompozit numunelerin karakterizasyonları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Alüminyum yüzey işleme prosesinden oluşturulan kompozit numune karakterizasyonları

Parametre	Birim	Kompozit I	Kompozit II
pH		2.65	2.52
İletkenlik	(ms/cm)	1.98	2.42
TÇM	(mg/L)	6670	14184
Sülfat	(mg/L)	603	1818
Florür	(mg/L)	3180	6490
Yağ-gres	(mg/L)	---	15
Alüminyum	(mg/L)	2694	4689
T.Demir	(mg/L)	9.1	11.2
Mangan	(mg/L)	0.67	< 1
KOİ	(mg/L)	484	749
Klorür	(mg/L)	86	500
Deterjan	(mg/L)	0.01	0.01
PO <sub>4</sub> -P	(mg P/L)	---	1000

Elektrokoagülasyon deneyleri 12.5×12.5×30 cm boyutunda, dikdörtgen kesitli ve plexiglass maddesinden yapılmış 10 L toplam hacimli bir elektrokoagülatör kullanılarak yürütülmüştür (Samuk, 2011). Her birinin yüzey alanı 33.59 cm<sup>2</sup> olan 8 adet silindirik alüminyum elektrot elektrokoagülatörün tabanına 3mm açıklıklarla monopolar olarak bağlanmış bir düzende yerleştirilmiştir. Elektrokoagülasyon ünitesinde güç kaynağı olarak maksimum 60 volt ve 20 A akımda çalışan bir XFR 60-20 1200 Watt serisi kullanılmıştır. Deneylerde, homojenliğin sağlanması amacıyla numune elektrokoagülasyon reaktörünün altına yerleştirilen manyetik karıştırıcıyla 250 rpm karıştırma hızında karıştırılmıştır. Tüm elektrokoagülasyon deneyleri 2.5 L numune kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Proses verimini belirlemek amacıyla elektrogülasyon uygulaması esnasında zamana bağlı alınan numuneler 0.45µm membran filtre kâğıdından süzülerek filtrasyon uygulamasına tabi tutulmuş ve analizler bu numunelerde yürütülmüştür.

pH ölçümleri 0.001 duyarlıklı Orion 720 marka pHmetre ile, alüminyum ölçümleri asit ile parçalama işlemi yapıldıktan sonra Standart Metotlarda yer alan "Eriochrome Cyanine R Metodu" ile, KOİ ölçümleri "Open Reflux" metodu ile gerçekleştirilmiştir (APHA, 1998). Florür ölçümü ise İyon Seçici Elektrot Metoduyla gerçek-

leştirilmiştir. Florür analizinde alüminyum girişiminin engellenmesi için TISAB IV reaktifi kullanılmıştır. Bu reaktif 500 mL distile su içerisine 84 mL konsantre HCl ilave edildikten sonra, 242 g hidrosimetil aminometan ve 230 g sodyum tartarat ilave edilip distile su ile 1 litreye tamamlanarak hazırlanmıştır. Atıksu karakterizasyonuna esas olan diğ er tüm analizler Standart Metotlara (APHA, 1998) uygun olarak yapılmıştır.

### Deneysel çalışma sonuçları

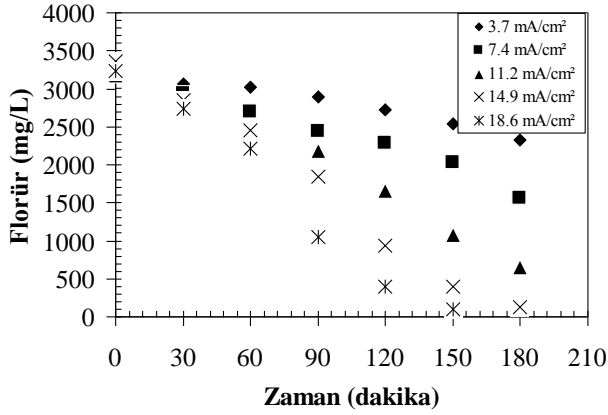
E.K. uygulamalarında elektrolit kullanımı, çözültü içerisinde uygulanan akım ile birlikte elektrotların çözünmesiyle oluşan iyonların iletkenliğinin sağlanması açısından önem taşımaktadır. Elektrolit olarak ortama NaCl ilave edilmesi sadece iletkenliği artırmamakta aynı zamanda klor gibi güçlü oksitleyicilerin oluşumuna da katkı sağlamaktadır. Ayrıca ortamda klorür iyonu bulunması, karbonat ve sülfat iyonlarının, kalsiyum iyonları ile elektrot yüzeyinde izole bir tabaka oluşturmasını engellemektedir (Vardar, 2006; Mollah vd., 2001).

Deneysel çalışma kapsamında E.K. denemeleri öncelikle, atıksu bünyesinde çözülmüş madde konsantrasyonunun yüksek olması sebebiyle ortama elektrolit ilavesi yapılmaksızın yürütülmüştür. Bu E.K. uygulamasının ilk 30 dakikasında akım yoğunluğunu sabitleyebilmek için 27 V'luk bir enerji gereksinimine ihtiyaç duyulmuş; ancak 2 saatlik ilk işletme süresi sonunda bu değ erin çok yükselerek 40 V değ erine ulaşması ile deneyin sonlandırılması uygun görülmüştür. Elde edilen bu sonuçtan hareketle E.K. prosesinin yürütülmesi esnasında dışarıdan elektrolit ilavesine ihtiyaç olduğu tespit edilmiş ve elektrolit olarak da NaCl ilavesinin yapılmasına karar verilmiştir. E.K. prosesi ile alüminyum yüzey işleme endüstrisi proses atıksularında florür başta olmak üzere alüminyum ve KOİ giderimi için, sistem verimi üzerinde akım yoğunluğu, elektrolit konsantrasyonu ve pH'nın etkisinin incelenmesi hedeflenmiştir.

### Akım yoğunluğunun etkisi

Elektrokoagülasyon proses verimi üzerine akım yoğunluğunun (J) etkisini incelemek amacıyla

500 mg/L NaCl konsantrasyonunda, 3.7-18.6 mA/cm<sup>2</sup> arasında değişen akım yoğunluklarında deneysel çalışmalar yürütülmüş ve zamana karşı elde edilen florür giderimleri Şekil 1'de gösterilmiştir.

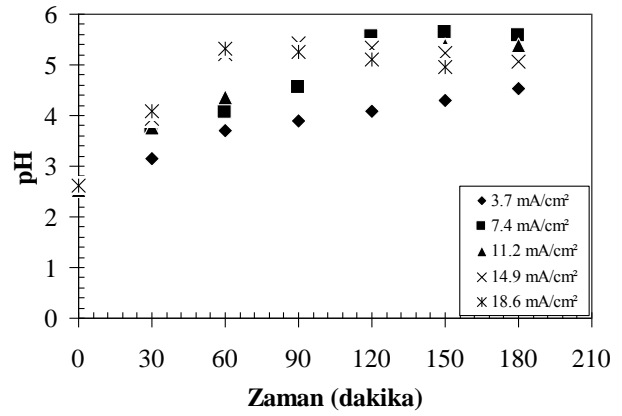


Şekil 1. Akım yoğunluğunun florür giderimi üzerine etkisi (E.K. koşulları: NaCl = 500 mg/L, pH<sub>0</sub> = 2.54; Kompozit I)

E.K. uygulaması ile florür giderimi üzerinde akım yoğunluğunun etkisi incelendiğinde, reaksiyonun ilk 30 dakikasında, akım yoğunluğundaki artışın florür giderimi üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Ancak uzatılan reaksiyon sürelerinde akım yoğunluğundaki artışın florür giderimi üzerinde iyileştirici rol oynadığı belirlenmiştir (Şekil 1). 150 dakika reaksiyon sürelerinde 7.4 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda %36'lık florür giderimi sağlanırken, 18.6 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda %97'lik bir florür giderimi elde edilmiştir. Emamjomeh ve diğerleri (2009) tarafından sabit başlangıç florür konsantrasyonunda yürütülen çalışmada da akım yoğunluğundaki artışın florür giderimi üzerinde olumlu bir rol oynadığı tespit edilmiştir. Düşük akım yoğunluğunda düşük florür giderimlerinin elde edilmesi ise reaksiyon süresi boyunca pH'nın yavaş yükselmesiyle izah edilmektedir (Şekil 2).

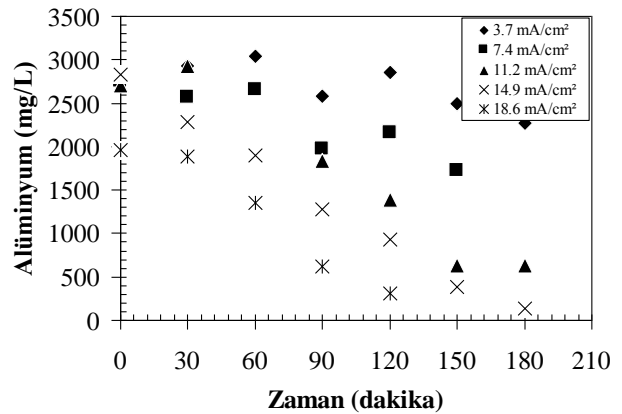
Shen ve diğerleri (2003) ile Chen (2004) tarafından yürütülen çalışmalarda da düşük pH'larda Al(OH)<sub>3</sub> flok oluşumunun gerçekleşmesi için yeterli miktarda hidroksil iyonunun açığa çıkmadığı ve Al(OH)<sub>3</sub> flok oluşumu için

optimum pH aralığı olan 5-7 yaklaşıldıkça daha yüksek florür gideriminin elde edildiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 2. Akım yoğunluğunun pH değişimi üzerine etkisi (E.K. koşulları: NaCl = 500 mg/L, pH<sub>0</sub> = 2.54; Kompozit I)

Reaksiyon süresi sonucunda ulaşılan pH değerinin asidik koşulları temsil etmesi nedeniyle ortamda bulunan alüminyum, Al(OH)<sub>3</sub> flokları şeklinde çöktürülemediği ve çözeltide serbest alüminyum veya alüminyum hidroksokompleksleri olarak bulunduğu, akım yoğunluğuna bağlı olarak alüminyum değişiminin incelendiği Şekil 3'te yapılan ölçümler ile de doğrulanmıştır.

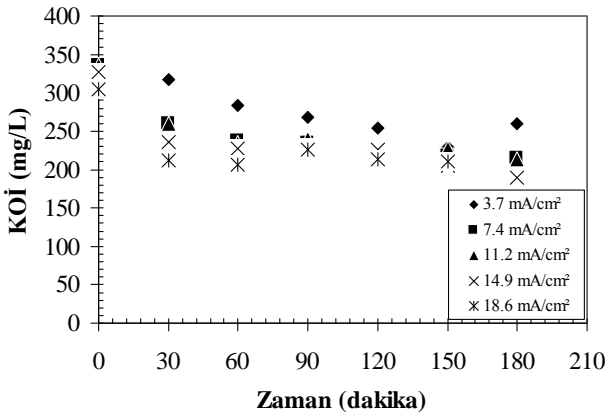


Şekil 3. Akım yoğunluğunun alüminyum değişimi üzerine etkisi (E.K. koşulları: NaCl = 500 mg/L, pH<sub>0</sub> = 2.54; Kompozit I)

pH değişimlerinin artan akım yoğunluğu ve zamana bağlı olarak daha belirgin olması nedeniyle

le (Şekil 2),  $Al(OH)_3$ 'in optimum pH'sına yakın çözelti pH'larına daha kısa sürelerde ulaşılmıştır. Bu durum Şekil 3'te de görüldüğü üzere daha fazla  $Al(OH)_3$  katı fazının çöktürülmesine dolayısıyla çözeltide daha düşük alüminyum konsantrasyonlarının elde edilmesine imkân tanımıştır.

Bu deneysel çalışma kapsamında E.K. uygulamalarında zamana karşı elde edilen KOİ konsantrasyonları ise Şekil 4'te gösterilmiştir. Şekil 4'ten de görüldüğü üzere akım yoğunluğundaki artışın KOİ gideriminde belirgin bir rol oynamadığı söylenebilmektedir. KOİ giderimleri 180 dakikalık reaksiyon sürelerinde %35-40 arasında değişim göstermiştir.



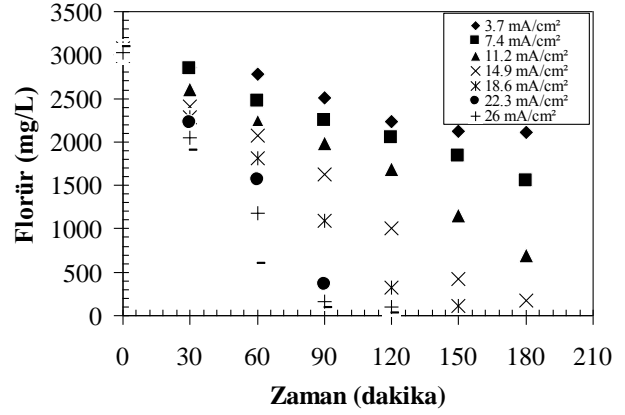
Şekil 4. Akım yoğunluğunun KOİ giderimi üzerine etkisi (E.K. koşulları:  $NaCl = 500$  mg/L,  $pH_0 = 2.54$ ; Kompozit I)

#### Elektrolit konsantrasyonunun etkisi

Elektrokoagülasyon uygulamaları daha yüksek elektrolit konsantrasyonunu temsil etmek üzere 1500 mg/L  $NaCl$  konsantrasyonunda numunenin orijinal pH'sında (2.54), 3.7-29.8 mA/cm<sup>2</sup> arasında değişen akım yoğunluklarında yürütülmüş ve bu deneylerde zamana bağlı olarak ölçülen florür konsantrasyonları Şekil 5'te gösterilmiştir.

500 mg/L  $NaCl$  konsantrasyonunda yürütülen E.K. uygulamalarından elde edilen sonuçlara benzer olarak bu denemelerde de reaksiyonun ilk 60 dakikasında ve düşük akım yoğunluğunda, elektrolit konsantrasyonundaki artışın florür giderimi üzerinde belirgin bir rol oynamadığı

sonucuna varılabilmektedir. Aynı zamanda uzatılan reaksiyon sürelerinde, 1500 mg/L  $NaCl$  konsantrasyonunda da, artan akım yoğunluklarında zamana bağlı olarak ölçülen florür konsantrasyonlarında belirgin azalmalar tespit edilmiştir.



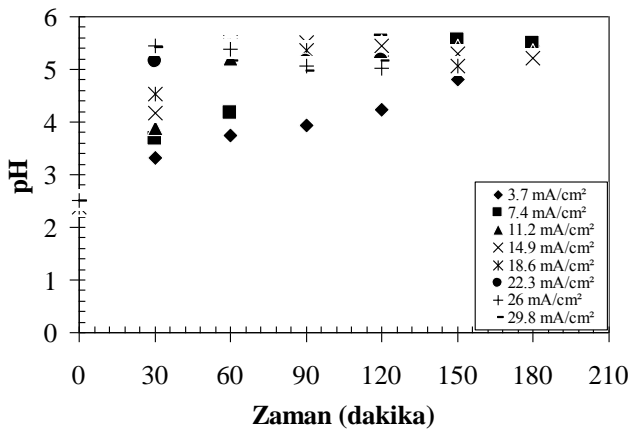
Şekil 5.  $NaCl$  konsantrasyonu ve akım yoğunluğunun florür giderimi üzerine etkisi (E.K. koşulları:  $NaCl = 1500$  mg/L,  $pH_0 = 2.54$ ; Kompozit I)

Ancak 500 mg/L ve 1500 mg/L  $NaCl$  konsantrasyonlarında yürütülen E.K. uygulamalarından elde edilen zamana bağlı olarak verilen florür konsantrasyonları karşılaştırıldığında, elektrolit konsantrasyonundaki artışın florür giderim verimi üzerinde önemli bir rol oynamadığı sonucuna varılabilmektedir.

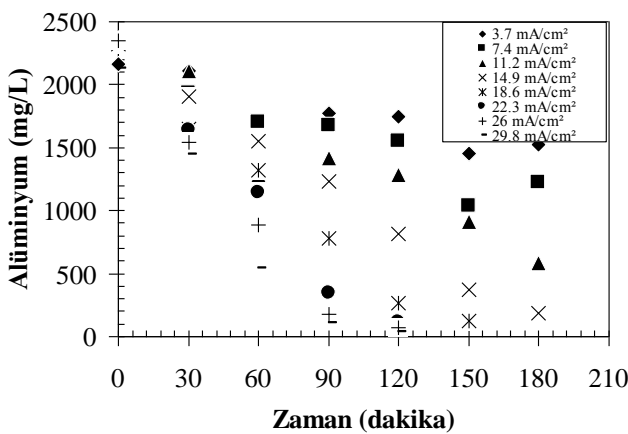
1500 mg/L  $NaCl$  konsantrasyonunda yürütülen E.K. uygulamalarında zamana bağlı pH değişimleri (Şekil 6) incelendiğinde; artan reaksiyon sürelerine bağlı olarak pH'da meydana gelen artışlar, 500 mg/L  $NaCl$  kullanılan E.K. uygulamalarında ulaşılanlardan daha belirgindir. 3.7 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda 500 mg/L  $NaCl$  konsantrasyonu ile yürütülen E.K. uygulamasında 180 dakika reaksiyon süresinde pH 4.54'e yükselirken, aynı akım yoğunluğunda 1500 mg/L  $NaCl$  konsantrasyonunda pH'nın 5.44 olarak elde edilmiş olması da bu görüşü desteklemektedir.

Elektrolit konsantrasyonundaki artış E.K. uygulamalarında zamana bağlı ölçülen alüminyum konsantrasyonlarına üzerinde belirgin bir rol

oynamadığı Şekil 3 ve Şekil 7 karşılaştırıldığında da görülmektedir. Alüminyum konsantrasyonundaki azalmalar ortamda bulunan yüzey aktif maddenin E.K. uygulamaları esnasında yapısal olarak değişikliğe uğramasıyla izah edilebilmektedir. Örneğin 3.7 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda 180 dakikalık reaksiyon süresi sonunda ulaşılan pH ve alüminyum konsantrasyonu sırasıyla 5.44 ve 1526 mg/L iken, 7.4 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda 180 dakikalık reaksiyon süresinde pH ve alüminyum konsantrasyonu sırasıyla 5.49 ve 1220 mg/L olarak ölçülmüştür.



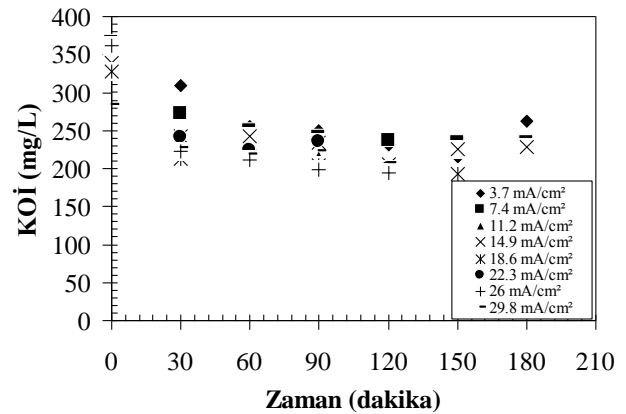
Şekil 6. NaCl konsantrasyonu ve akım yoğunluğunun pH değişimi üzerine etkisi (E.K. koşulları: NaCl = 1500 mg/L, pH<sub>0</sub> = 2.54; Kompozit I)



Şekil 7. NaCl konsantrasyonu ve akım yoğunluğunun alüminyum değişimi üzerine etkisi (E.K. koşulları: NaCl = 1500 mg/L, pH<sub>0</sub> = 2.54; Kompozit I)

Dolayısıyla sözü edilen bu iki akım yoğunluklarında, aynı mertebede çözünmüş alüminyum bulunması beklenirken, daha düşük alüminyum konsantrasyonunun ölçülmüş olması pH parametresinin yanında ortamda kompleks yapıcı bir organik maddenin de mevcudiyetine işaret etmektedir (Kabdaşlı vd., 2009). Artan akım yoğunluklarında daha düşük pH değerlerinde daha yüksek alüminyum konsantrasyonlarının ölçülmesi beklenirken, alüminyum konsantrasyonunun daha düşük ölçülmesi de bu görüşü desteklemektedir.

Artan elektrolit konsantrasyonunun KOİ gideriminde belirgin bir etkisinin olmadığı, %40'lık giderimin ise artan akım yoğunluğuna bağlı olarak yüzey aktif maddenin yapısal olarak değişikliğe uğraması ile izah edilebilmektedir (Şekil 8). Akım yoğunluğundaki artışın, yüzey aktif maddenin yapısal özelliklerinin değişmesi ve organik maddenin giderimi üzerinde iyileştirici bir rol oynadığı söylenebilmektedir.

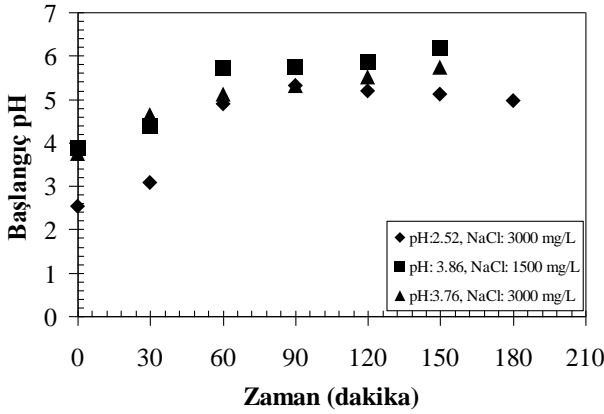


Şekil 8. NaCl konsantrasyonu ve akım yoğunluğunun KOİ giderimi üzerine etkisi (E.K. koşulları: NaCl = 1500 mg/L, pH<sub>0</sub> = 2.54; Kompozit I)

#### Başlangıç pH'sının etkisi

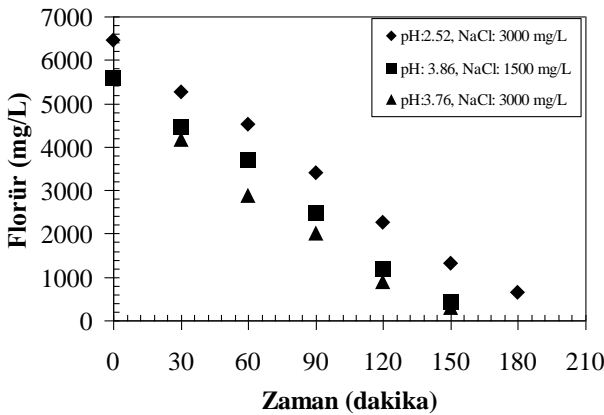
Başlangıç pH'sının elektrokoagülasyon süreci verimi üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla, 18.6 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda, numunenin orijinal pH değerinde (2.54) 3000 mg/L NaCl konsantrasyonunda ve başlangıç pH değeri NaOH ile yükseltilerek (~4) 1500 ve 3000 mg/L NaCl konsantrasyonunda olmak üzere üç ayrı

numune ile E.K. uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 9’da farklı başlangıç pH değerleri ile yürütülen E.K. deneylerinin zamana bağlı pH değişimleri incelendiğinde yaklaşık olarak başlangıç pH’sı 4 olan numuneler ile yürütülen uygulamaların sonunda ulaşılan pH değerlerinin 6 civarında olduğu tespit edilmiştir. Başlangıç pH değeri 2.54 olan numune ile yürütülen E.K uygulama sonucunda ise pH değeri maksimum 5.3 değerine ulaşmıştır.



Şekil 9. Başlangıç pH ve NaCl konsantrasyonunun pH değişimi üzerine etkisi, (E.K. koşulları:  $J = 18.6 \text{ mA/cm}^2$ ; Kompozit II)

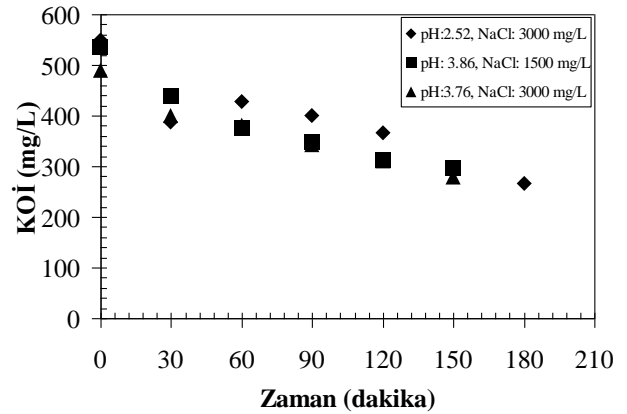
Şekil 10’da ise  $18.6 \text{ mA/cm}^2$  akım yoğunluğunda, 1500 ve 3000 mg/L NaCl konsantrasyonlarında yürütülen E.K. uygulamasında zamana bağlı olarak ölçülen florür konsantrasyonları gösterilmiştir.



Şekil 10. Başlangıç pH ve NaCl konsantrasyonunun florür giderimi üzerine etkisi, (E.K. koşulları:  $J = 18.6 \text{ mA/cm}^2$ ; Kompozit II)

3000 mg/L NaCl konsantrasyonu ve başlangıç pH’sı 3.76’da yürütülen E.K. uygulamasında en yüksek florür giderme veriminin elde edildiği görülmektedir. Bu uygulamada %95’lik bir giderim ile florür konsantrasyonu 150 dakikalık reaksiyon süresi sonunda 309 mg/L’ye düşürülmüştür. Numunenin orijinal pH’sında 3000 mg/L NaCl konsantrasyonu kullanılarak yürütülen E.K. uygulamasında aynı reaksiyon süresinde %80 giderme verimi ile ulaşılan florür konsantrasyonu 1310 mg/L’dir. Elde edilen bu sonuçlardan hareketle E.K. uygulamasının pH 4’te yürütülmesinin florür giderimi açısından avantajlı olacağı sonucuna varılmıştır.

Şekil 11’den de görüldüğü gibi 3000 mg/L NaCl konsantrasyonunda,  $18.6 \text{ mA/cm}^2$  akım yoğunluğunda ve pH 3.76 ile başlatılan E.K. uygulamaları sonunda %45’e varan giderme verimleri ile KOİ 270 mg/L mertebesine düşürülmüştür.

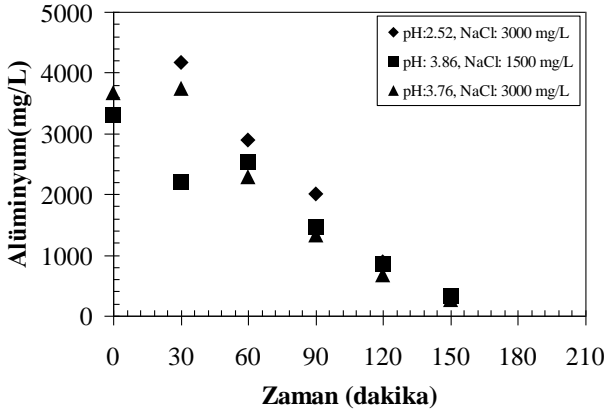


Şekil 11. Başlangıç pH ve NaCl konsantrasyonunun KOİ giderimi üzerine etkisi, (E.K. koşulları:  $J = 18.6 \text{ mA/cm}^2$ ; Kompozit II)

Numunenin başlangıç pH değerine bağlı olarak alüminyum değişiminin incelendiği Şekil 12’de ise numunenin orijinal pH’sında ( $2.54$ )  $18.6 \text{ mA/cm}^2$  akım yoğunluğunda 3000 mg/L NaCl konsantrasyonunda yürütülen 180 dakikalık E.K. denemeleri sonucunda, alüminyum konsantrasyonu 1761 mg/L gibi yüksek bir değer olarak bulunmuştur. Buna karşılık pH 4’te başlatılan E.K. uygulamaları sonunda (150 dakika) alüminyum konsantrasyonu 1500 ve 3000 mg/L NaCl konsantrasyonlarında sırasıyla 315 ve 268



mg/L olarak ölçülmüştür. Bu E.K. uygulamalarında, daha düşük alüminyum konsantrasyonlarına ulaşılması yine yüzey aktif maddedeki yapısal değişim nedeniyle kompleks olarak bağlı alüminyumun kısmen serbest hale geçerek çöktürülebilir forma dönüşmesi şeklinde izah edilebilmektedir.



Şekil 12. Başlangıç pH ve NaCl konsantrasyonunun alüminyum değişimi üzerine etkisi, (E.K. koşulları:  $J = 18.6 \text{ mA/cm}^2$ ; Kompozit II)

## Sonuçlar

Alüminyum yüzey temizleme prosesinden alınan kompozit numuneler üzerinde yürütülen E.K. uygulamalarından elde edilen sonuçların genel bir değerlendirmesi yapıldığında, işletme açısından pH'da meydana gelen artışların daha belirgin olduğu 1500 mg/L NaCl konsantrasyonunda ve başlangıç pH'sı 2.54 olan numunede,  $18.6 \text{ mA/cm}^2$  ve bunun üzerindeki akım yoğunluklarında %95'in üzerinde florür gideriminin gerçekleştiği, çıkış suyundaki alüminyum konsantrasyonunun 100 mg/L ve altına düşürüldüğü, KOİ konsantrasyonunun da yaklaşık %40 civarında giderildiği tespit edilmiştir. Artan elektrolit konsantrasyonunun gerek florür gerekse alüminyum ve KOİ giderimi açısından belirgin bir etkisinin olmadığı, pH 4 civarında yürütülen E.K. denemelerinde ise orijinal pH değerlerinde yürütülen E.K. denemelerine nazaran daha yüksek giderim verimlerinin elde edildiği belirlenmiştir. Ancak kompozit numuneler üzerinde yürütülen E.K. uygulamalarında yüksek giderim verimleri elde edilmekle birlikte ulaşılan çıkış

kalitesi için bir değerlendirme yapıldığında gerek florür gerekse alüminyum ve KOİ konsantrasyonlarının alıcı ortam deşarj standartlarını (florür: 30 mg/L, alüminyum: 3 mg/L, KOİ: 140 mg/L) sağlanmadığı görülmektedir. Bu nedenle söz konusu atıksuların arıtımında alıcı ortam deşarj standartlarının sağlanabilmesi için E.K. uygulamasından önce veya sonra ikinci bir arıtma adımına ihtiyaç duyulmaktadır.

## Kaynaklar

- APHA., (1998). Standard methods for the examination of water and wastewater, 19<sup>th</sup> Ed., Washington D.C.
- Chen, G., (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Separation and Purification Technology*, **38**, 11-41.
- Emanjomeh, M.M., Sivakumar, M., (2009). Fluoride removal by a continuous flow electrocoagulation reactor, *Journal of Environmental Management*, **90**, I:2, 1204-1212.
- Eskandarpour, A., Onyango, M.S., Ochieng, A., Asai, S., (2008). Removal of fluoride ions from aqueous at low pH using schwertmannite, *Journal of Hazardous Materials*, **152**, 2, 571-579.
- Gouider, M., Feki, M., Sayadi, S., (2009). Separative Recovery with lime of phosphate and fluoride from an acidic effluent containing  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , HF and/or  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , *Journal of Hazardous Materials*, **170**, 962-968.
- Holt, P., Barton, G., Mitchell, C., (2005). The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology, *Chemosphere*, **59**, 355-367.
- İslam, M., Patel, R., (2007). Evaluation of removal efficiency of fluoride removal from aqueous solution using quick lime, *Journal of Hazardous Materials*, **143**, 303-310.
- Kabdaşlı, I., Arslan, T., Olmez-Hancı, T., Arslan-Alaton, I., Tünay, O., (2009). Complexing agent and heavy metal removals from metal plating effluent by electrocoagulation with stainless steel electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, **165**, 838-845.
- Mollah, Y.M., Schennach, R., Parga, J.R., Cocke, D.L., (2001). Electrocoagulation (EC)-science and applications, *Journal of Hazardous Materials*, **B84**, 1, 29-41.
- Samuk, B., (2011). Yüksek konsantrasyonlarda florür içeren endüstriyel atıksuların fizikokimyasal yöntemler ile arıtımı, *Doktora tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

*B. Samuk ve diğerleri*

Shen, F., Chen, X., Gao, P., Chen, G., (2003). Electrochemical Removal of fluoride ions from industrial wastewater, *Chemical Engineering Science*, **58**, 3, 987-993.

WHO, (2000). Regional Office for Europe, Air Quality Guidelines-Second Edition- Chapter 6.5 Fluorides, Denmark.

Vardar, B., (2006). Tekstil endüstrisi reaktif boya banyolarının elektrokimyasal yöntemler ile arıtımı, *Yüksek lisans tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.