

Kompleks olarak bağlı metal içeren atıksuların elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımı

Tülin ARSLAN, Işık KABDAŞLI*, İdil ARSLAN-ALATON, Tuğba ÖLMEZ ve Olcay TÜNAY

İTÜ İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Günümüzde ağır metal içeren atıksuların arıtılması gerek bu tip akımların çok çeşitli kaynaklarının olması gerekse kirlenmede taşıdıkları önem nedeniyle dikkatle değerlendirilmesi gereken bir nokta olarak gündeme gelmektedir. Kompleks olarak bağlı metal içeren atıksular, bünyelerinde organik kompleks yapıcılarının (organik ligandların) bulunduğu atıksulardır. Henüz bu atıksularının arıtımı için uygun bir arıtma teknolojisi tanımlanmamıştır. Bu çalışmada elektrokoagülasyon proselinin, metal son işlemleri endüstrisi kompleks olarak bağlı metal içeren atıksularına uygulanabilirliği, bir asidik nikel çinko kaplama banyosundan kaynak bazında alınan atıksu numunesi ile bu işlemi takip eden yıkamaları karakterize etmek üzere hazırlanan kompozit numune (TOK=173-207 mg/L; Ni=275-291 mg/L, Zn=226-236 mg/L) kullanılarak araştırılmıştır. Elektrolit konsantrasyonunun, başlangıç pH sınıfının ve akım yoğunluğunun çinko ve nikel ile birlikte organik madde (TOK) giderimi üzerine etkileri incelenmiş ve değerlendirilmiştir. Deneysel çalışmadan elde edilen sonuçlar; paslanmaz çelik elektrodların kullanıldığı elektrokoagülasyon uygulaması ile söz konusu atıksulardan nikel ve çinkonun % 100 verimle tamamen giderilebildiğini göstermiştir. Başlangıç pH sınıfının ve elektrolit konsantrasyonunun TOK giderimi üzerine önemli bir etkisinin olmadığı ve atıksuyun kendi bünyesindeki klorür konsantrasyonunun elektrokoagülasyon proselinin işletimi için yeterli olduğu sonucuna varılmıştır. Akım yoğunluğunun etkisinin belirlendiği deneysel çalışmalarda ise 2.25-9.0 mA/cm² akım yoğunlukları arasında artan akım yoğunluğu ile TOK giderme veriminin arttığı, daha yüksek akım yoğunluklarında (22.5-56.25 mA/cm² aralığı) ise aynı TOK giderim verimlerine daha kısa sürelerde ulaşıldığı belirlenmiştir. Bu proses ile optimum işletme koşullarında (akım yoğunluğu= 22.5 mA/cm²; başlangıç pH= 6); numunenin kendi bünyesindeki çözünmüş madde konsantrasyonundan elektrolit olarak faydalanılarak çinko ve nikel tamamen, TOK ise %50 oranında giderilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Çelik elektrodlar, elektrokoagülasyon, kompleks olarak bağlı metal içeren atıksular, metal son işlemleri endüstrisi, nikel ve çinko giderimi, organik madde giderimi.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Işık Kabdaşlı. ikabdasli@ins.itu.edu.tr; Tel: (212) 285 65 86.

Bu makale, 11-13 Haziran 2008 tarihleri arasında İstanbul'da düzenlenen 11. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumunda sunulan bildirilen arasından, İTÜ Dergisi/e Su Kirlenmesi Kontrolü dergisinde basılmak üzere seçilmiştir. Makale metni 18.03.2008 tarihinde dergiye ulaşılmış, 23.07.2008 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.12.2008 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Treatability of wastewaters containing complex metal by electrocoagulation process

Extended abstract

Toxic metals have been categorized in priority pollutant lists and their proper management is the main subject of recent environmental studies. Conventionally, hydroxide precipitation of metals is being employed for the treatment of metal finishing industry wastewaters. However, effluents bearing complexed heavy metals cannot be efficiently removed by employing precipitation methods. Recent research has demonstrated that electrocoagulation (EC) offers an attractive alternative to conventional treatment methods applied to metal finishing wastewaters. EC is known as an easy-to-operate and efficient electrochemical treatment method preferentially applied to treat "hard" industrial wastewater. EC using stainless steel and aluminum electrodes appears to be an ideal candidate for treatment of wastewaters containing complexed metals.

Considering the above indicated facts, the present study focused on the treatability of metal finishing effluent originating from the nickel and zinc plating process by EC using stainless steel electrodes. In order to observe the system's performance as a function of varying process variables such as electrolyte (chloride) concentration, current density (mA/cm^2), initial pH of the reaction solution and operation time, the feasibility of the proposed alternative treatment system was evaluated under different working conditions in terms of heavy metal (nickel and zinc) and organic matter (TOC) removal.

Generally speaking, the treatment performance of EC highly dependent upon the pH of the wastewater to be treated and the pH increases from its original pH to alkaline pH values during the course of reaction due to cathodic hydroxide formation. For the evaluation of the effect of initial pH on process performance, a series of experiments were carried out with the effluent at a fixed electrolyte concentration (1615 mg/L chloride) and current density ($22.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$) at initial pH values of 3-10. The obtained findings indicated that the overall TOC removals were independent from pH at the studied pH range. On the other hand, heavy metal removal via EC was governed by the effluent pH. This is mainly because

the pH value reached at the end of the selected EC operation time (120 min) was in the proper range for zinc and nickel hydroxide precipitation. On the other hand, nickel removal was influenced by the residual TOC and significant nickel removal began after TOC fell below 100 mg/L.

The electrolyte concentration increases the conductivity of the reaction solution which in turn reduces the voltage needed to achieve a certain current. The effect of electrolyte concentration on the process performance was also examined. The experiments were conducted with effluent having initial pH of 6.0 at a fixed current density ($22.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$) at electrolyte (chloride) concentrations in the range of 1500-3000 mg/L. Increasing the chloride concentration from 1500 to 3000 mg/L accelerated the TOC removals for an operation time of 75 min. However, the actual chloride concentration of the wastewater (1350-1480 mg/L) was adequate for TOC, nickel and zinc removal employing EC.

In terms of both treatment efficiencies and electrical energy requirements, the applied current density is the most critical factor and hence key design parameter affecting the treatment systems's response time as well as dominant separation/pollutant mode. For any specific application, the optimal current density has to be determined and will invariably involve a trade-off between operational costs and most efficient use of the produced coagulant. Therefore, a series of EC experiments was carried out with the same effluent at densities varying between 2.25 - 56.25 mA/cm^2 . For the evaluation of the affect of current density on system performance the original pH (6.0) and chloride concentration (1480 mg/L) of the wastewater were selected. From the experimental results it could be concluded that increasing the current density from 2.25 to 9.0 mA/cm^2 dramatically increased TOC removal efficiencies from 20% to 60%. For the higher current densities investigated (22.5-56.25 mA/cm^2), the same TOC removal efficiencies could be achieved but at relatively shorter reaction times.

Keywords: Electrocoagulation; metal finishing industry, nickel and zinc removal; organic carbon abatement, stainless steel electrodes.

Giriş

Günümüzde metal içeren atıksuların arıtılması, hem bu tip akımların ok çeşitli kaynaklarının olması, hem de deşarj edildikleri alıcı ortamlarda meydana getirdikleri kirlilik nedeniyle dikkatle değerlendirilmesi gereken bir konu olarak gündeme gelmektedir. Çünkü metal içeren bazı atıksuların arıtılmasında çeşitli problemler karşılaşılmaktadır. Söz konusu problemler özellikle kompleks olarak bağlı metal içeren atıksuların arıtımında kendini göstermektedir. Bu tip atıksular, bünyelerinde organik kompleks yapıcılarının (organik ligandların) bulunduğu atıksular olarak tanımlanmakta ve kirlenme bazındaki kategorizasyonda metal son işlemleri endüstrisinin “*kompleks olarak bağlı metal içeren atıksular*” olarak isimlendirilen bir altkategorisini oluşturmaktadır (USEPA, 1982; 1990). Ancak henüz bu altkategori atıksularının arıtımı için uygun bir arıtma teknolojisi tanımlanmamıştır. Metal içeren atıksuların arıtımında ters ozmoz, evaporasyon, membran filtrasyonu, iyon değişimi gibi arıtma yöntemleri de kullanılmakla birlikte uygulandığındaki kolaylık ve ekonomik olması nedenleriyle hidroksit çöktürmesi yöntemi en uygun arıtma teknolojisi olarak kabul edilmektedir (USEPA, 1982). Diğer taraftan, kompleks olarak bağlı metal içeren atıksular bu yöntemle yeterli düzeyde arıtılmamakta ve bu altkategori atıksularının arıtılmasında ya bir ön arıtma işlemini takiben hidroksit çöktürmesi ya da yüksek pH da hidroksit çöktürmesi yöntemleri kullanılmaktadır (USEPA, 1982; Kabdaşlı, 1990; Tünay ve Kabdaşlı, 1994; Tünay vd., 2004). Hidroksit öktürmesi yönteminde her metal için çözünürlüğün minimum olduğu bir optimum pH tanımlanıp, uygulama bu optimum pH larda gerçekleştirilmektedir. Yüksek pH’da hidroksit çöktürmesinde ise metal çözünürlüğünün minimum olduğu pH organik ligandın kompleks yapma kabiliyetine (stabilitesine) ve konsantrasyonuna bağlı olarak değişim gösterdiğinden bu arıtma uygulamasında optimum pH tanımından yararlanılamamaktadır. Yüksek pH’da hidroksit çöktürmesi uygulaması organik ligandı kompleks olarak bağlayabilecek bir katyonun ortama ilave edilmesi ile metalin serbest forma dönüştürüle-

rek metal hidroksit katı fazı olarak çöktürülmesi esasına dayanmaktadır (Kabdaşlı, 1990; Tünay vd., 1994). Bu işlevi görebilecek katyonun zehirli olmaması ve organik ligandı etkin bir şekilde kompleks olarak bağlayabilmesi gerekmektedir. Literatürde bu konuda yer alan çalışmalar sadece kalsiyumun kompleks olarak bağlı metal içeren atıksuların arıtımında kullanılabilceğini göstermiştir (Kabdaşlı, 1990; Tünay vd., 1994; Tünay ve Kabdaşlı, 1994). Bu uygulamada da ancak kalsiyumun yüksek dozajlarında metaller serbest forma dönüştürülebilme ve metal hidroksitler olarak öktürülebilme ve metal hidroksitler olarak öktürülebilme. Organik ligand ise kalsiyum ile kompleks oluşturarak hiçbir değişime uğramadan arıtılmış atıksuların bünyesinde bulunmaktadır. Diğer bir ifadeyle yüksek pH’da hidroksit çöktürmesi sonrasında; kompleks yapıcı madde kalsiyum ile bağlı olması nedeniyle; organik madde giderimi mümkün olamamaktadır. Dolayısıyla kompleks olarak bağlı metal içeren atıksulardan hem ağır metal hem de organik madde gideriminin gerçekleştirilebileceği yeni arıtma uygulamalarının araştırılması gerekmektedir. Bu amaç doğrultusunda; gerek organik gerekse inorganik kirleticilerin etkin bir şekilde giderilebildiği elektrokoagülasyon prosesi söz konusu atıksuların arıtımı için alternatif bir yöntem olarak gündeme gelmektedir.

Elektrokoagülasyon yöntemi atıksuda koagülan işlevi gören iyonları oluşturmak üzere kurban elektrotların kullanıldığı, adsorpsiyon, birlikte çöktürme, kimyasal oksidasyon-redüksiyon ve flotasyon gibi pek çok giderme mekanizmasını içeren karmaşık bir prosestir. Elektrokoagülasyon prosesi (i) elektrolitik oksidasyon esnasında çözünen elektrot ile koagülan türlerin oluşumu, (ii) kirleticilerin destabilizasyonu, partikül süspansiyonu ve emülsiyonların parçalanması ve (iii) stabilize olmuş partiküllerin flokları oluşturmak üzere yumaklaşması olmak üzere üç adımı kapsamaktadır. Bu proses ile küçük koloidal partiküller etkin bir şekilde stabilize edilebilmektedir. Elektrokoagülasyon uygulamasının gerçekleştirildiği ekipmanlar (reaktörler) basittir ve işletimi kolaydır. Uygulama esnasında ortamdaki elektrolit konsantrasyonunun

(çözünmüş madde içeriği) akım üretmek için yeterli olduğu durumlarda herhangi bir kimyasal madde ilavesine ihtiyaç duyulmamaktadır. Bu proseste çözünmüş madde içeriğine bağlı olarak minimum seviyede çamur oluşmaktadır. Oluşan bu çamur temel olarak metal oksitleri/hidroksitleri içermesi nedeniyle kolay çökebilir ve susuzlaştırılabilir bir yapı sergilemektedir. Elektroliz sırasında üretilen gaz kabarcıkları flotasyonu hızlandırmaktadır (Mollah vd., 2001).

Yukarıda sıralanan avantajları nedeniyle elektrokoagülasyon prosesi, son yıllarda, endüstriyel atıksulardan renk, organik madde, yağ ve gres ve çeşitli inorganik kirleticilerin gideriminde diğer fizikokimyasal ve kimyasal yöntemlere alternatif bir uygulama olarak gösterilmektedir. Literatürde, elektrokoagülasyon prosesiyle ağır metal gideriminin gerçekleştirildiği çalışmalar mevcut olmakla birlikte bu araştırmaların çoğu sentetik olarak hazırlanmış numuneler kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Juang ve Wang, 2000; Juang ve Lin, 2000; Subbaiah vd., 2002; Lai ve Lin, 2003; Adhaum vd., 2004; Lai ve Lin, 2004; Goa vd., 2005). Bir metalin belirli miktarının distile suda çözülmesi ile hazırlanan bu sentetik numuneler metal son işlemleri endüstrisi faaliyetleri sonucu oluşan atıksu akımlarını temsil edememektedir. Zira atıksular bu banyo reçetelerinde bulunan diğer kimyasal maddeleri de bünyesinde bulundurmaktadırlar. Bazı hallerde, kompleks yapıcı madde örneğinde olduğu gibi, bu kimyasal maddeler arıtma uygulamasını olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Bu nedenle elektrokoagülasyon uygulamasının gerçek atıksu örnekleri kullanılarak gerçekleştirilmesi maksimum giderme verimlerinin elde edileceği optimum işletme koşullarının belirlenmesi açısından önem taşımaktadır.

Bu çalışmada kompleks olarak bağlı metal içeren atıksuları temsil etmek üzere bir asidik nikel çinko kaplama banyosundan alınan numuneler, paslanmaz çelik elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon uygulamasına tabi tutularak söz konusu prosesin uygulanabilirliği ve bu uygulamada önemli işletme parametrelerinden olan

elektrolit konsantrasyonunun, başlangıç pH sınırı ve akım yoğunluğunun gerek organik madde gerekse nikel ve çinko giderimi üzerine etkileri incelenmiştir.

Materyal ve metot

Asidik nikel ve çinko kaplama banyo numunesi

Deneysel çalışmada kullanılan numune asidik nikel ve çinko kaplama işleminin gerçekleştirildiği bir fabrikadan temin edilmiştir. Potasyum klorür mevcudiyetinde nikel, çinko, kompleks yapıcı madde ve parlaticı, taşıyıcı vb. diğer banyo yardımcıları içeren banyonun kaplama uygulaması dökülmesi esnasında kaynak bazında alınan numune ve bu işlemi takip eden durulama adımlarını da karakterize etmek üzere 1/100 oranında distile su ile seyreltilmiştir. Bu banyo bünyesinde bulunan organik kompleks yapıcı madde sadece çözeltideki nikel ile kaplama prosesindeki tüm adımlardan kaynaklanan atıksuları karakterize etmek üzere hazırlanan kompozit numunenin karakteri Tablo 1’de verilmiştir. Banyonun hazırlanışında kullanılan organik kompleks yapıcı madde sadece nikeli kompleks olarak bağlamakta çinkoyla ise herhangi bir kompleks bileşik oluşturmamaktadır.

Tablo 1. Kompozit numune karakteri

	Birim	Konsantrasyon
pH	-	6.78-7.02
TOK	mg/L	173-207
KOİ	mg/L	440-490
Nikel	mg/L	275-291
Çinko	mg/L	226-236
Klorür	mg/L	1350-1480

Elektrokoagülasyon ünitesi

Elektrokoagülasyon deneyleri 34.3 cm uzunluğunda, 12.5 cm genişliğinde, 28.3 cm yüksekliğinde aside dayanıklı cam ve polietilen malzemedir yapılmış dikdörtgen kesitli bir elektrokoagülatörde gerçekleştirilmiştir. Altı adet paralel bağlı elektrot reaktör tabanına yatay olarak 2 mm aralıklarla yerleştirilmiş olup; tamamen çözeltiye batmış durumdadır. Elektrod materyali olarak her biri 11.9 cm uzunluğunda, 1.02 cm çapında 38.5 cm² aktif yüzey alanına sahip 316 (SS) paslanmaz çelik elektrotlar kul-

lanılmıştır. Elektrokoagülatörde akım ve voltaj kontrolü dijital, Maksimel Professional Systems UPS 023 marka, 0-20 V gerilim ve 0-60 A akım ayarlı, doğru akım güç kaynağı ile sağlanmıştır.

Deneylerin yürütülüşü

Kompozit numune, pH'ı istenilen başlangıç değerine ayarlandıktan sonra, reaktöre konulmuştur. Güç kaynağı üzerinde istenen akım ve voltaj ayarlaması yapıldıktan sonra elektrokoagülatör çalıştırılmıştır. Organik madde ve metal giderim verimlerini zamana bağlı olarak belirlemek amacıyla reaktörden 0-120 dakikalık zaman diliminde numuneler alınmıştır. Zamana bağlı alınan numunelerin hemen pH'ları ölçülmüş ve bu adımı takiben hemen süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Süzme işlemi Sartorius AG marka 0.45 µm gözenek çapındaki selüloz asetat filtreler ve Millipore süzme düzeneği kullanılmıştır.

Analiz yöntemleri

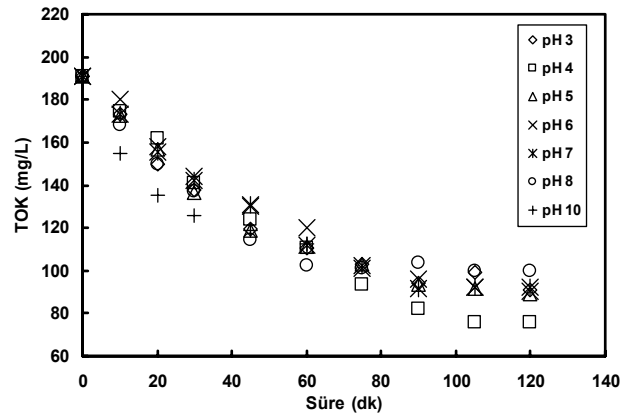
Deneyler sırasında pH ölçümlerinde 0.001 duyarlıklı Orion 720A+ marka pH-metre kullanılmıştır. Başlangıç pH'sının istenilen değere getirilmesi için asit gerekli olduğunda HCl (0.1N), baz gerekli olduğunda ise; banyo reçetesi potasyum tuzları içerdiğinden, kompozisyonunun değiştirilmemesi amacıyla; KOH (0.1 N), kullanılmıştır. TOK ölçümleri Shimadzu marka VPCN model karbon analizörü ve metal ölçümleri ise ATIUNICAM 929 model atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneylerdeki ölçümler sırasında kullanılan tüm analiz yöntemleri, KOİ hariç, Standart Yöntemlere uygun olarak yapılmıştır (APHA, 2005). KOİ ölçümlerinde ISO 6060 (ISO, 1986) yöntemi kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan tüm kimyasal maddeler analitik saflıktadır.

Deneysel sonuçlar

Başlangıç pH'sının etkisi

Kullanılan elektrot malzemesine bağlı olarak elektrokimyasal arıtma uygulamasının gerçekleştirildiği başlangıç pH değeri oldukça önem taşımaktadır. Çelik veya demir elektrotlar kullanılması durumunda uygulamanın gerçekleştirildiği pH değerlerine bağlı olarak giderme mekanizmalarında değişim söz konusu olabilmekte-

dir. Asidik pH'larda ortamda elektrolit olarak NaCl bulunması durumunda oksidasyon ve koagülasyon mekanizmalarının her ikisi ile birlikte kirletici giderimi söz konusu olur iken alkali pH'larda oksidasyon mekanizması etkisini kaybedebilmektedir. Bu nedenle başlangıç pH sınır organik madde ve ağır metal giderme verimi üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla yürütülen denemelerde klorür konsantrasyonu sabit tutulmuştur. Klorür konsantrasyonunu sabit tutmak amacıyla başlangıçta kompozit numunenin pH'sı HCl ile 3 e ayarlanmış ve daha sonraki pH ayarlamaları KOH ile yapılmıştır. Başlangıç pH'sının proses verimi üzerine etkisini belirlemek amacıyla sabit klorür konsantrasyonunda (1615 mg/L) ve 22 mA/cm² sabit akım yoğunluğunda başlangıç pH'sı 3 ile 10 arasında bir seri elektrokoagülasyon denemesi gerçekleştirilmiştir (Arslan, 2008). Bu denemelerde zamana bağlı elde edilen TOK, nikel ve çinko giderimleri sırasıyla Şekil 1, 2a ve 2b de gösterilmiştir.



Şekil 1. Başlangıç pH sınırın TOK giderimi üzerine etkisi

Başlangıç pH'sının proses verimi üzerine etkisini belirlemek üzere yürütülen deneysel çalışmalardan elde edilen TOK giderimleri ve ulaşılan konsantrasyonlar değerlendirildiğinde reaksiyonun ilk 75 dakikasında artan süre ile organik madde gideriminde bir artış meydana geldiği söylenebilmektedir. 75 dakikadan daha uzun reaksiyon sürelerinde ise organik madde giderim hızı yavaşlamaktadır. 120 dakikaya uzatılmış elektrokoagülasyon uygulamalarında ulaşılan TOK giderimleri ise % 50 mertebesindedir.

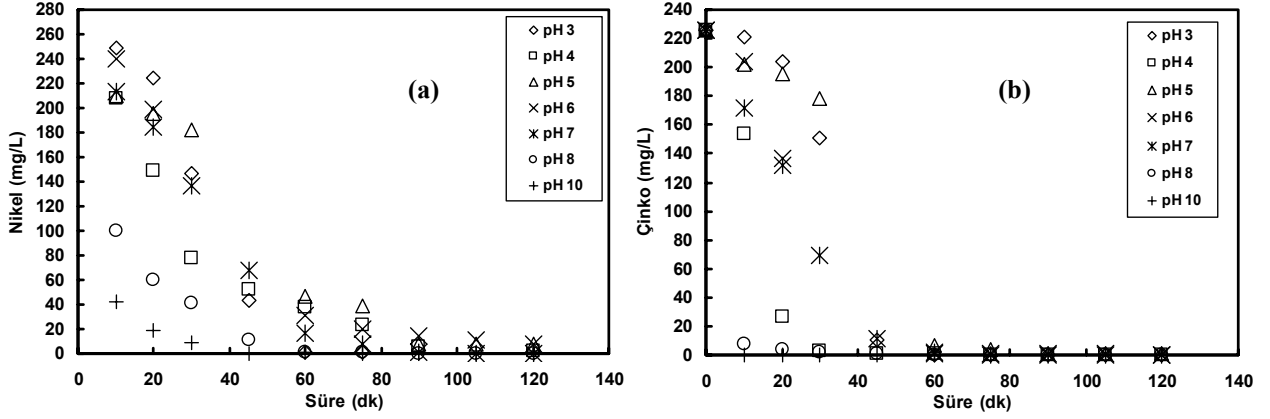
Bu denemelerden elden edilen diğer bir sonuç ise elektrokoagülasyon uygulamasında organik madde giderme veriminin pratik olarak başlangıç pH'sından etkilenmediği şeklindedir.

Başlangıç pH'sının metal arıtımı üzerine etkisi için bir değerlendirme yapıldığında, Şekil 2a ve 2b'den de görüldüğü üzere, nikel ve çinko giderme verimlerinin sırasıyla uygulamanın ilk 60 ve 40 dakikalarında başlangıç pH'sı ile önemli ölçüde değişim gösterdiği söylenebilmektedir. Ancak, metal giderimlerinin ve ölçülen metal konsantrasyonlarının elektrokoagülasyon prosesinde ulaşılan pH'lar ve TOK konsantrasyonları ile ilişkilendirilmesi daha anlamlı bir yaklaşım olarak görünmektedir. Zira elektrokoagülasyon uygulamasında ağır metal giderim mekanizması metallerin çözünmeyen veya çözünürlüğü çok düşük olan hidroksit tuzlarına dönüşmesi ve katı faz olarak çökmesi esasına dayanmaktadır. Ancak bir metalin hidroksit olarak çöktürülebilmesi için hidroksil ligandları dışında herhangi bir kompleks yapıcı madde (ligand) ile bağlı olmaması diğer bir ifadeyle serbest formda ve hidroksokompleks bileşikler halinde bulunması gerekmektedir. Materyal ve Metot bölümünde de belirtildiği üzere bu çalışmada kullanılan metal kaplama banyosunun bünyesinde bulunan kompleks yapıcı madde çinko ile herhangi bir kompleks bileşik oluşturmamaktadır. Bu nedenle kompozit numunenin bünyesinde bulunan çinko metal çözünürlüğünün minimum olduğu pH değeri olarak tanımlanan optimum pH değerine veya bu pH'ya yakın değerlere ulaşıldığında (pH>8) etkin olarak giderilebilmektedir. Söz konusu deney koşullarında çinko konsantrasyonunun 0.5 mg/L'nin altına düşürülmesi için gerekli olan minimum elektrokoagülasyon süresinin 45 dakika olduğu Şekil 2b'den de görülmektedir. Kompleks olarak bağlı nikelin hidroksit olarak çöktürülebilmesi için ise öncelikle kompleks yapıcı maddenin belirli bir seviyeye kadar arıtımı gerekmektedir. Şekil 1 ve 2a birlikte değerlendirildiğinde, etkin nikel gideriminin TOK konsantrasyonunun 100 mg/L'ler mertebesine düştüğü sürelerde gerçekleştiği görülmektedir. Ancak kompleks yapıcı maddeden kaynaklanan organik maddenin bu seviyelerdeki giderimi nikel konsantrasyonunun 1 mg/L'nin altına düşürülmesi

için yeterli olmamaktadır. Etkin nikel giderimi için TOK konsantrasyonunun 100 mg/L indirilmesiyle birlikte çözeltide ulaşılan pH'nın 10.5 üzerinde olması da gerekmektedir. TOK konsantrasyonunun 100 mg/L civarında olduğu ancak çözeltide ulaşılan pH'nın 10.5 altında kaldığı koşullarda (örnek: 60 dakikadaki sonuçlar) nikel konsantrasyonlarının 10 mg/L'ler mertebesine düşmüş olması bu sonucu desteklemektedir. Elde edilen bu sonuçlardan hareket ile TOK konsantrasyonunun 100 mg/L ye indiği süre sonunda kompleks yapıcı maddenin nikel ile yaptığı kompleks türün bozunduğu ve nikelin hidroksit olarak çökebilecek forma dönüştüğü söylenebilmektedir.

Başlangıç pH'sının etkisini saptamak için yürütülen elektrokoagülasyon denemelerinin sonunda oluşan çamur miktarları ve ulaşılan pH lar baz alınarak organik madde ve metal giderim mekanizmasını belirlemek amacıyla bir seri koagülasyon deneyi gerçekleştirilmiştir. Bu denemelerde elektrokoagülasyon uygulamasındaki durumu karakterize etmek amacıyla koagülan olarak FeCl₃ kullanılmıştır. FeCl₃ dozajları elektrokoagülasyon uygulaması sonunda oluşan çamurdaki demir miktarına eşdeğer olacak şekilde yapılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 2 de verilmiştir.

Tablo 2 den de görüleceği üzere koagülasyon uygulamalarında TOK giderimleri % 37 ile sınırlı kalmıştır. Oysa elektrokoagülasyon denemeleri sonunda % 57'lere varan daha yüksek TOK giderimleri elde edilmiştir. pH 7.992da yürütülen koagülasyon denemesinde elde edilen TOK giderimi (% 35), başlangıç pH'sı 6'da yürütülen elektrokoagülasyon uygulamasının 60. dakikasında (ulaşılan pH 7.94) % 10 daha düşüktür. 75 dakikada ölçülen de ise % 17 ilave TOK giderimi elde edilmiştir. Elektrokoagülasyonun 75. dakikasında ulaşılan pH 9.94 tür ve pH 9.92 deki koagülasyon deneyi TOK sonucuyla karşılaştırma yapmaya imkan tanımaktadır. Elektrokoagülasyon denemesinin 60 ve 75 dakikasında oluşan çamur miktarlarının koagülasyonkilerden çok daha düşük olduğu düşünüldüğünde ilave organik madde giderimlerinin adsorpsiyon ve flok içinde tutulma mekanizması dışındaki bir giderim ile sağlandığı söylenebilmektedir.



Şekil 2. Başlangıç pH'nin nikel (a) ve çinko (b) giderimleri üzerine etkisi

Tablo 2. Koagülasyon uygulamaları sonuçları

Çöktürme pH'sı	TOK		Çinko		Nikel		AKM (mg/L)
	Konsantrasyon mg/L	Giderim %	Konsantrasyon mg/L	Giderim %	Konsantrasyon mg/L	Giderim %	
6.97*	206*	-	226*	-	288*	-	-
7.99	133	35	5.66	97	1.2	100	13220
9.92	129	37	0.3	100	0.7	100	12110
11.71	174	16	0.21	100	0.1	100	13500
11.58	161	22	0.17	100	0.2	100	12910

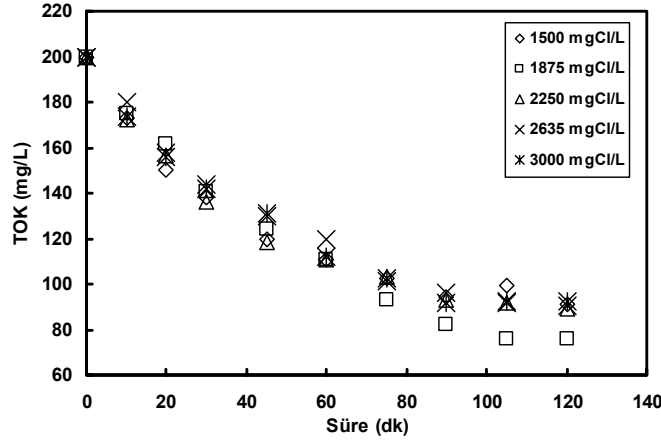
* Kompozit numune karakteri

Bu mekanizmanın ise oksidasyon olduğu düşünülmektedir. Alkali pH'larda klorürün oksidasyon gücünü kaybetmesi nedeniyle elektrokoagülasyon denemesinde (başlangıç pH'sı 6'daki) pH 10.5'e ulaştığında ilave TOK gideriminin olmaması da bu görüşü desteklemektedir.

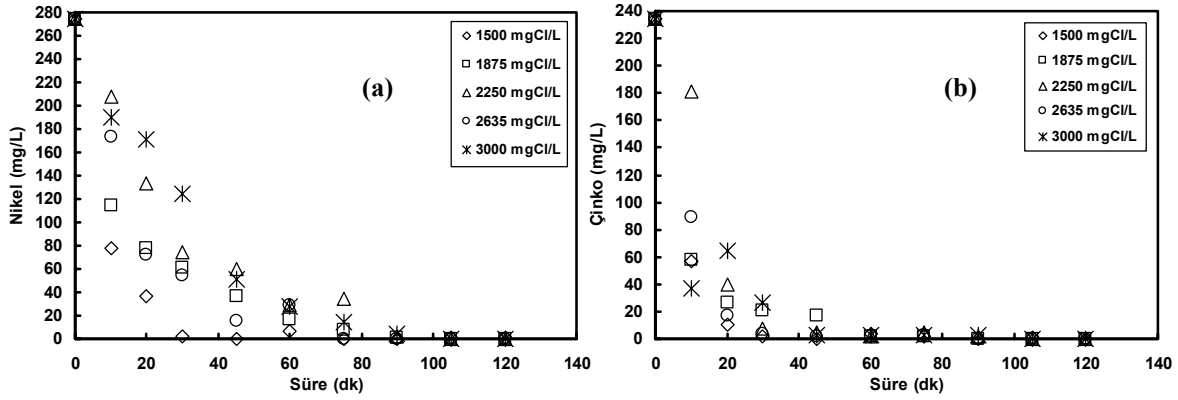
Koagülasyon-flokülasyon denemelerinde pH 7.99 ve 9.92'de nikel konsantrasyonları sırasıyla 1.2 ve 0.7 mg/L olarak ölçülmüştür. Oysa elektrokoagülasyon denemesinde (başlangıç pH sı 6) pH 7.94 ve 9.54'e ulaştığında ölçülen nikel konsantrasyonları sırasıyla 23 ve 4 mg/L'dir. KOH ile yürütülen hidroksit çöktürmesinde ise pH 8'de nikel konsantrasyonu 173 mg/L pH ise 51 mg/L olarak ölçülmüştür (Arslan, 2008). Tüm deney verileri karşılaştırıldığında, nikel giderim mekanizmasının sadece hidroksit çöktürmesi olmadığı adsorpsiyon ve/veya flok içinde tutulmayla da bir miktar giderimin gerçekleştiği görüşüne varılmaktadır. En yüksek Fe(OH)₃ floklarının mevcut olduğu koagülasyon denemelerinde en yüksek nikel giderimlerinin elde edilmiş olması da bu görüşü desteklemektedir.

Elektrolit konsantrasyonunun etkisi

Ortamda elektrolit olarak NaCl bulunması durumunda elektrokoagülasyon uygulaması esnasında klor (Cl₂) ve hipoklorit (OCI⁻) oluşumu söz konusu olmaktadır. Yapılan literatür çalışmaları sonucunda NaCl ün sadece yeterli akımı sağlamak için gerekli olan iletkenliği artırmadığı aynı zamanda asidik koşullarda oksidan oluşumuna sebep olduğu görülmüştür. Bunun sonucunda oksidan oluşumu nedeniyle elektrokoagülasyon prosesinde hem oksidasyon-redüksiyon hem de koagülasyon mekanizmalarının her ikisi de organik madde gideriminde etkili olduğu sonucu önem kazanmıştır. Ancak oksidasyon mekanizmasının etkili olabilmesi için prosesin pH 11'den küçük değerlerde yürütülmesi gerekmektedir. Zira pH 11'in üzerindeki değerlerde OCI₃⁻ ve OCI₄⁻ iyonlarının oluşumu nedeniyle oksidasyon gücünde önemli düşüşler meydana gelmektedir. Bu nedenle elektrolit konsantrasyonunun proses verimi üzerine etkisi başlangıç pH sı 6'da belirlenmiştir.



Şekil 3. Elektrolit (klorür) konsantrasyonunun TOK gideriminde etkisi



Şekil 4. Elektrolit (klorür) konsantrasyonunun nikel (a) ve çinko (b) giderimleri üzerine etkisi

Elektrolit (klorür) konsantrasyonunun elektrokoagülasyon proses verimi üzerine etkisi 22 mA/cm² sabit akım yoğunluğunda ve başlangıç pH'sı 6'da kompozit numuneye NaCl ilaveleri yapılarak araştırılmıştır. Bu amaç doğrultusunda kompozit numunedeki toplam klorür konsantrasyonu 1500 g/L'den (numunedeki orijinal klorür ve pH ayarı için kullanılan HCl den gelen klorürün toplamı) 3000 mg/L'ye kadar artırılmıştır. Bu denemelerde elde edilen TOK, nikel ve çinko giderimleri sırasıyla Şekil 3, 4a ve 4b'de gösterilmiştir.

Klorür konsantrasyonunun etkisinin araştırıldığı elektrokoagülasyon denemelerinde zamana bağlı olarak elde edilen TOK giderimleri incelendiğinde (Şekil 3) 75 dakikaya kadar artan sürelerde organik madde gideriminde artış meydana geldiği söylenebilmektedir. Bununla birlikte 3000 mg/L konsantrasyonuna kadar artan klorür dozaj-

larında TOK gideriminde belirgin bir iyileşmenin olmadığı görülmektedir. Bu deneysel çalışma verilerinden, denemelerin yürütüldüğü reaksiyon koşullarında, kompozit numunenin bünyesinde bulunan klorür miktarının elektrokoagülasyon uygulaması için yeterli olduğu ve elektrolit konsantrasyonunu artırmak için dışarıdan klorür ilavesine gerek olmadığı sonucuna varılmaktadır.

Klorür konsantrasyonundaki artışın nikel giderimleri üzerine etkisi yine ulaşılan pH ve TOK konsantrasyonları ile ilişkilendirilebilmektedir. TOK konsantrasyonlarının 100 mg/L'nin altına indiği ve ulaşılan çözelti pH'larının 10.5 dan yüksek olduğu sürelerde nikel konsantrasyonları 1 mg/L'den küçük değerler olarak ölçülmüştür (bkz Şekil 4a). Bu deneysel çalışmada kompozit numunenin orijinal klorür konsantrasyonunda (1500 mg/L) yürütülen uygulamada

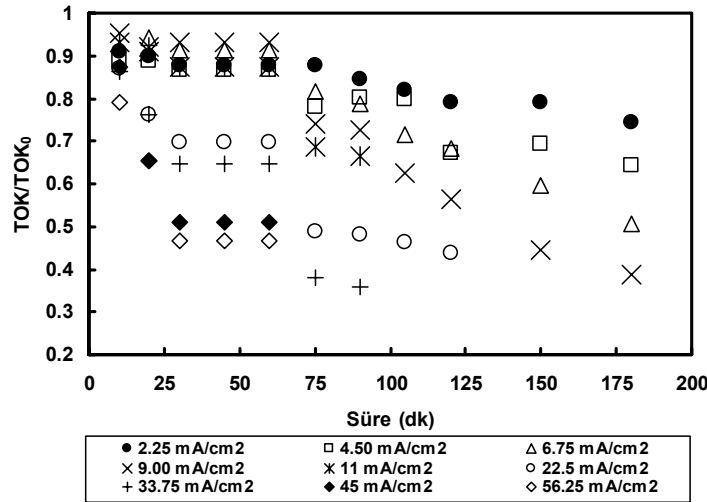
zamana bağlı en yüksek nikel giderimleri elde edilmiştir. Aynı zaman diliminde, klorür konsantrasyonunun nikel giderimi üzerine etkisini belirlemek üzere gerçekleştirilen diğer denemelere göre, daha yüksek giderme verimlerinin elde edilmesi proses esnasındaki pH değişimleri ile izah edilebilmektedir. Zira 1500 mg/L klorür konsantrasyonu ile yürütülen elektrokoagülasyon denemesinde hızlı bir pH değişimi tespit edilmiştir. Örneğin ilk 30 dakikalık zaman dilimi sonunda diğer denemelerde ulaşılan pH'lar 6.6-6.9 civarında kalırken 1500 mg/L klorür konsantrasyonlu denemede 11.7 olarak belirlenmiştir (Arslan, 2008). Bu denemelerde de yine etkin çinko giderimleri elde edilmiştir (bkz Şekil 4b).

Akım yoğunluğunun etkisi

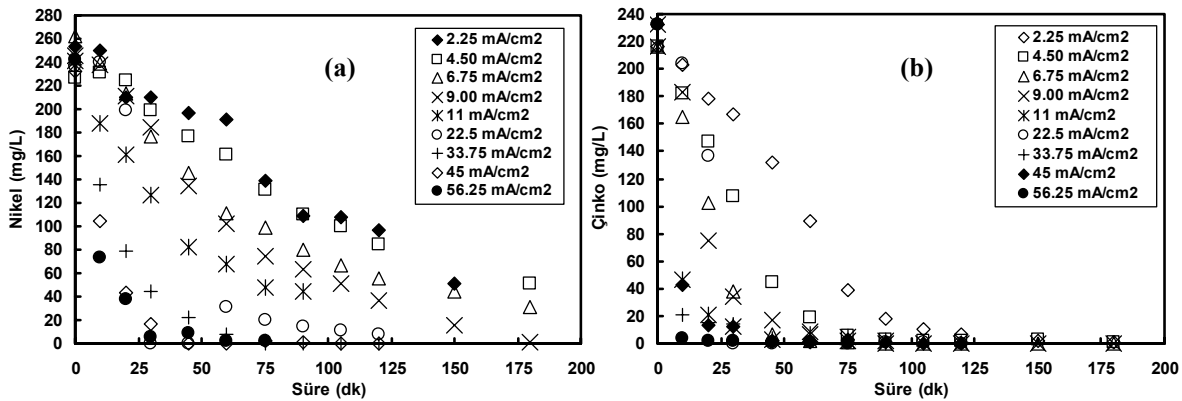
Akım yoğunluğunun elektrokoagülasyon proses verimi üzerine etkisinin incelendiği deneysel çalışma kompozit numunenin orijinal klorür

konsantrasyonunda (1500 mg/L) ve başlangıç pH'sı 6'da 2.25 mA/cm² ile 56.25 mA/cm² arasında değişen akım yoğunluklarında denemeler gerçekleştirilmiş ve elde edilen normalize TOK değerleri Şekil 5'te gösterilmektedir. Bu denemelerde zamana bağlı olarak elde edilen nikel ve çinko giderimleri ise sırasıyla Şekil 6a ve 6b de verilmiştir.

Elektrokoagülasyon uygulamasının yürütüldüğü 2.25 ile 56.25 mA/cm² akım yoğunluklarında elde edilen TOK giderimleri karşılaştırıldığında, sabit bir zaman diliminde artan akım yoğunluğu ile TOK giderimlerinde artış meydana geldiği Şekil 5'ten de görülmektedir. Bununla birlikte 2.25 ile 11 mA/cm² akım yoğunluğu aralığında çok daha düşük TOK giderim verimlerine ulaşıldığından 22 mA/cm²'nin akım yoğunluğu organik madde giderme verimi açısından optimum olarak görünmektedir.



Şekil 5. Akım yoğunluğunun TOK giderimi üzerine etkisi



Şekil 6. Akım yoğunluğunun nikel (a) ve çinko (b) giderimleri üzerine etkisi

75 dakika elektrokoagülasyon uygulaması sonunda 22 mA/cm^2 'ye kadar denenen tüm akım yoğunluklarında TOK giderimlerinin % 25 ile sınırlı kalması, 22 mA/cm^2 'de % 50'ye yakın TOK gideriminin elde edilmiş olması bu seçimi desteklemektedir. 22 mA/cm^2 üzerindeki akım yoğunluklarında ($33.75- 56.25 \text{ mA/cm}^2$) aynı seviyedeki (% 50) TOK giderme verimlerine daha kısa sürede (60 dakika) ulaşılmış olmakla birlikte uzatılan reaksiyon sürelerinde aşırı ısınmanın neden olduğu buharlaşmalar meydana gelmiştir. Aynı zamanda yüksek akım yoğunlukları oluşan çamur miktarında önemli artışlara neden olmuştur (Arslan, 2008). Bu denemelerden elde edilen çinko giderimleri değerlendirildiğinde hidroksit olarak çökmesi için gereken pH değerine ulaşıldığında çinkonun etkin bir şekilde arıtıldığı ve akım yoğunluğundaki artışın giderme verimleri üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı Şekil 6b' den de görülmektedir. Diğer taraftan akım yoğunluğunun nikel giderme verimi üzerinde etkili olduğu söylenebilmektedir. Artan akım yoğunluğu ile nikel gideriminde bir iyileşme olduğu Şekil 6a'dan görülmektedir. Bununla birlikte 22 mA/cm^2 akım yoğunluğuna kadar denen tüm akım yoğunluklarında hem ulaşılan pH değerleri (pH <8) hem de TOK konsantrasyonları nikelin etkin giderimi için yetersiz kalmıştır. Nikel giderimi için bu husus dikkate alındığında ve TOK giderimi için yukarıda yapılan değerlendirmeler ışığında 22 mA/cm^2 'nin incelenen atıksuyun çelik elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımında en uygun akım yoğunluğu olduğu sonucuna varılmıştır.

Sonuçlar

Çelik elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon yönteminin metal son işlemleri endüstrisi kompleks olarak bağlı metal içeren atıksularına uygulanabilirliğinin araştırıldığı bu çalışmada önemli işletme parametrelerinden başlangıç pH'sı, elektrolit konsantrasyonu ve akım yoğunluğunun proses verimi üzerine etkileri belirlenmiştir. Deneysel çalışma sonuçları elektrokoagülasyon prosesinin uygun işletme koşullarında yürütülmesi durumunda söz konusu atıksulardan etkin (% 100) nikel ve çinko giderimlerinin mümkün olduğunu göstermiştir. Bu proses ile optimum işletme koşullarında

(akım yoğunluğu: 22 mA/cm^2 ; başlangıç pH: 6; numunenin kendi bünyesindeki çözünmüş madde konsantrasyonunda) TOK konsantrasyonu % 50 giderme verimi ile 100 mg/L civarına düşürülmüştür. Elde edilen bu deneysel çalışma sonuçları elektrokoagülasyon prosesinin kompleks olarak bağlı metal içeren atıksuların arıtımında hem ağır metal hem de organik madde giderimleri açısından oldukça etkin bir arıtma yöntemi olduğunu ortaya koymuştur.

Kaynaklar

- Adhoum, N., Monser, L., Bellakhal, N., ve Belgaied, J. E. (2004). Treatment of electroplating wastewater containing Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr^{6+} by electrocoagulation, *J. Haz. Mat.*, **B112**, 207-213.
- APHA (2005). Standard methods for the examination of water and wastewater, 21th ed., American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.
- Arslan, T. (2008). Kompleks olarak bağlı metal içeren atıksuların elektrokoagülasyon ile arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Ocak 2008.
- Gao, P., Chen, X., Shen, F. ve Chen, G. (2005). Removal of chromium(VI) from wastewater by combined electrocoagulation–electroflotation without a filter, *Sep. Pur. Tech.*, **43**, 117–123.
- ISO (1986). Water quality determination of the chemical oxygen demand, Ref. No. ISO 6060-1986.
- Juang R.-S. ve Wang S.-W. (2000). Electrolytic recovery of binary metals and EDTA from strong complexed solutions, PII: S0043-1354, 00061-0.
- Juang, R.-S. ve Lin, L.-C. (2000). Efficiencies of electrolytic treatment of complexed metal solutions in a stirred cell having a membrane separator, *J. Membrane Sci.*, **171**, 19–29.
- Kabdaşlı, N. I. (1990). Kompleks olarak bağlı metallerin hidroksit çöktürmesi ile arıtımı, Yüksek Lisans Tezi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Ocak 1990.
- Lai, C. L. ve Lin, S. H. (2003). Electrocoagulation of Chemical Mechanical Polishing (CMP) wastewater from semiconductor fabrication, *Chem. Eng. Journal*, **95**, 205-211.
- Lai, C. L. ve Lin, S. H. (2004). Treatment of Chemical Mechanical Polishing wastewater by electrocoagulation: System performances and sludge settling characteristics, *Chemosphere*, **54**, 235-242.

- Mollah, M. Y. A., Schennach, R., Parga, J. R. ve Cocke, D. L. (2001). Electrocoagulation (EC)-science and applications, *J. Haz. Mat.*, **B84**, 29-41.
- Subbaiah, T., Mallick, S. C., Mishra, K. G., Sanjay, K. ve Das, R. P. (2002). Electrochemical precipitation of nickel hydroxide, *J. Power Sources*, **112**, 562–569.
- Tünay, O. ve Kabdaşı, N. I. (1994). Hydroxide precipitation of complexed metals, *Wat. Res.*, **28**, 2117-2124.
- Tünay, O., Kabdaşı, N. I. ve Taşı, R. (1994). Pretreatment of complexed metal wastewaters, *Wat. Sci. & Tech.*, **29** (9), 265-275.
- Tünay, O., Kabdaşı, N. I., ve Hung, Y. (2004). Metal finishing industry in handbook of industrial hazardous waste treatment, Marcel Dekker Inc., 2nd ed., Revised and Expanded, Editors: Wang, L. K., Hung, Y., Lo, H. H., ve Yapijakis, C. (ISBN 0-8247-4114-5).
- USEPA (1982). Development document for effluent limitations guidelines and standards for the metal finishing, point source category, EPA/440/1-82/091-b.
- USEPA, (1990) Guides to pollution prevention, the fabricated metal products industry, EPA/625/7-90/006.