

AĞIR METAL İÇEREN ELEKTROKOAGÜLASYON ATIĞININ
DEĞERLENDİRİLMESİ İÇİN
BİR ENDÜSTRİYEL SİMBİYOZ UYGULAMASININ GELİŞTİRİLMESİ

Suzan EROĞLU ÖNPEKER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ümran TEZCAN ÜN

Eskişehir

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü,

Aralık 2017

Bu tez çalışması BAP Komisyonunca kabul edilen 1505F308 ve 1605F363no'lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Suzan EROĞLU ÖNPEKER'in "Ağır Metal İçeren Elektrokoagülasyon Atığının Değerlendirilmesi İçin Bir Endüstriyel Simbiyoz Uygulamasının Geliştirilmesi" başlıklı tezi 15/12/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca, Çevre Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Unvanı-Adı Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı) : Prof. Dr. Ümran TEZCAN ÜN

.....

Üye : Prof. Dr. Ayşegül AŞKIN

.....

Üye : Prof. Dr. Emel ÖZEL

.....

.....

Enstitü Müdürü

ÖZET

AĞIR METAL İÇEREN ELEKTROKOAGÜLASYON ATIĞININ DEĞERLENDİRİLMESİ İÇİN BİR ENDÜSTRİYEL SİMBİYOZ UYGULAMASININ GELİŞTİRİLMESİ

Suzan EROĞLU ÖNPEKER

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aralık 2017

Danışman: Prof. Dr. Ümran Tezcan ÜN

Bu araştırmada Cr (VI) içeren endüstriyel bir atıksuyun elektrokoagülasyon ve elektrofenton yöntemleri kullanılarak arıtımı gerçekleştirilmiştir. Elektrokoagülasyonda, Rushton tipi demir anot ve silindirik demir katot kullanılmıştır. Deneylede pH, akım yoğunluğu, destek elektrolit tipi ve destek elektrolit derişimi parametreleri çalışılmış; pH 2,4'te, 20 mA/cm² akım yoğunluğunda ve 0.05 M NaCl elektrolit kullanıldığında en iyi arıtım verimi elde edilmiştir. 1000 mg/L'lik başlangıç Cr (VI) derişimi, 2,68 kWh/m³'lük enerji tüketimi ile yaklaşık %100 arıtılarak, 0,017 mg/L'e düşürülmüştür. Elektrokoagülasyon çamurunun, XRD ve XRF cihazları ile karakterizasyonu sonucu zengin demir ve krom kaynağı olduğu belirlenmiş ve seramik pigmentleri üretmek için yeniden kullanılabilceği görülmüştür. Çamurdan kırmızımsı kahverengi ve siyah renkte pigmentler üretilerek ~% 100 Cr (VI) gideriminin yanısıra atık çamurun tekrar kullanımı başarıyla uygulanmıştır. Sıfır atık prosesinin gerçekleştiği, iki farklı sektörün birinin atığının diğerinin hammaddesi olarak yararlı kullanımının ortaya çıktığı bir endüstriyel simbiyoz uygulaması geliştirilmiştir.

İkinci çalışmada, kaplama tesisinden farklı zamanda alınan 518,9 mg/L başlangıç Cr (VI) derişimine sahip atıksuyun arıtılmasında elektrofenton yönteminin etkisi araştırılmıştır. Bıçaklı karıştırıcı demir anot ve silindirik demir katot kullanılarak pH, akım yoğunluğu ve H₂O₂ derişiminin etkisi araştırılmıştır. Elektrokimyasal arıtım öncesinde H₂O₂ eklenerek 10 mA/cm² ve pH 3'te yapılan arıtım sonucunda % 99,92 giderim ile 0,42 mg/L Cr (VI) derişimine ulaşılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Elektrokoagülasyon, Krom (VI), Elektrofenton, Pigment, Endüstriyel simbiyoz

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF AN INDUSTRIAL SYMBIOSIS IMPLEMENTATION FOR THE EVALUATION OF ELECTROCOAGULATION RESIDUES CONTAINING HEAVY METALS

Suzan EROĞLU ÖNPEKER

Department of Environmental Engineering

Anadolu University, Graduate School of Science Institute December, 2017

Supervisor: Prof. Dr. Ümran TEZCAN ÜN

This research experimentally investigates the treatment of original electroplating wastewater with high Cr (VI) content with two different studies by electrocoagulation and electrofenton. In electrocoagulation, Rushton type iron electrode and cylindrical batch stirred iron reactor were used. pH, current density, supporting electrolyte type and supporting electrolyte concentration parameters were studied. The best performance was observed at an initial pH of 2,4, 20 mA /cm² current density and 0.05 M NaCl electrolyte values. At an initial Cr (VI) concentration of 1000 mg/L, 100% recovery was achieved with an energy consumption of 2,68 kWh/m³; with a concentration of 0.017 mg/L. The sludge was characterized using XRD and XRF showing the sludge is a rich source of iron and chromium and can be reused to produce value added ceramic pigments. Prepared pigments appeared to be reddish brown and black color in transparent glaze. Zero waste process is successfully introduced with 100% Cr (VI) removal and reuse of the resulting sludge as an industrial symbiosis case study.

The effect of electrofenton was investigated in the treatment of another wastewater with an initial Cr (VI) concentration of 518,9 mg/L from the metal coating plant. A blade stirrer iron electrode and a cylindrical batch iron reactor were used. The effects of pH, current density and H₂O₂ concentrations were investigated. Before each treatment H₂O₂ was added to the solution. As a result of the treatment at 10 mA/cm² and pH 3 with H₂O₂, the final concentration of 0,42 mg/L was achieved with a removal efficiency of 99.92%.

Keywords: Electrocoagulation, Chromium removal, Electrofenton, Pigment synthesis, Industrial symbiosis

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince değerli bilgilerini benimle paylaşan ve yol gösteren, gösterdiği sabır ve desteğiyle beni yalnız bırakmayan değerli hocam Sn. Prof. Dr. Ümran TEZCAN ÜN'e,

seramik pigment üretimi çalışmaları için değerli hocam Sn. Prof. Dr. Emel ÖZEL'e, numune alma çalışmalarında göstermiş oldukları yardım ve kolaylıklardan dolayı Sn. Alper ERYAZICI ve firma yetkililerine,

çalışmalarımda desteklerini esirgemeyen değerli arkadaşlarım Masoud DERAKHSHANDEH ve Phanindra Prasad THUMMALA'ya,

tüm tez sürecinde, göstermiş oldukları manevi destek, yardım ve sabırdan dolayı, her zaman yanımda olan sevgili eşim, oğlum, annem, babam ve kardeşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

.....

(İmza)

.....

(Öğrencinin Adı Soyadı)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI	ii
ÖZET i	
ABSTRACT.....	iv
ÖNSÖZ v	
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ 1	
2. METAL KAPLAMA SANAYİ VE ATIKSUYU	5
2.1. Metal Kaplama Sanayi	5
2.2. Metal Kaplama Atıksuyu ve Etkileri.....	6
2.2.1. Atıksu karakteristiği ve deşarj standartları.....	8
2.2.2. Sağlık Etkisi	8
2.2.3. Çevresel Etkisi	10
2.3. Arıtım Yöntemleri.....	11
2.3.1. Kimyasal çöktürme	11
2.3.2. İyon değişimi	12
2.3.3. Adsorpsiyon.....	12
2.3.4. Biyolojik giderim	13
2.3.5. Elektrokoagülasyon	13
2.3.6. Elektrofenton	17
2.3.7. Konuyla ilgili yapılmış çalışmalar.....	19
3. KROM KAPLAMA ATIKSUYUNUN ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMİ İLE ARITIMI DENEYSEL SONUÇLARI.....	20
3.1. Atıksu	20
3.2. Deneysel Düzenek.....	20
3.3. Analiz ve Hesaplamalar	21
3.4. Deneysel Sonuçlar	23

3.4.1. Başlangıç pH etkisi	23
3.4.2. Akım yoğunluğunun etkisi.....	27
3.4.3. Destek elektrolit derişiminin etkisi	30
3.4.4. Destek elektrolit türünün etkisi.....	33
3.4.5. Elektrokoagülasyon çamurunun seramik pigmenti üretiminde kullanılması	36
4. KROM KAPLAMA ATIKSUYUNUN ELEKTROFENTON YÖNTEMİ İLE ARITIMI DENEYSEL SONUÇLARI	43
4.1. Atıksu	43
4.2. Analiz.....	43
4.3. Deneysel düzenek	44
4.4. Deneysel Sonuçlar	44
4.4.1. Başlangıç pH etkisi	44
4.4.2. Akım yoğunluğunun etkisi.....	47
4.4.3. H ₂ O ₂ derişiminin etkisi.....	50
5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER	54
KAYNAKÇA	57
EKLER	
ÖZGEÇMİŞ	

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1.	Ağır metal gideriminde arıtım yöntemlerinin karşılaştırması	18
Çizelge 3.1a.	Başlangıç pH'ın 2.4 olduğu durumda elde edilen deneysel sonuçlar (Akım Yoğunluğu 20 mA/cm ² , NaCl 0,1 M).....	24
Çizelge 3.1b.	Başlangıç pH'ın 4 olduğu durumda elde edilen deneysel sonuçlar (Akım Yoğunluğu 20 mA/cm ² , NaCl 0,1M).....	25
Çizelge 3.1c.	Başlangıç pH'ın 6 olduğu durumda elde edilen deneysel sonuçlar (Akım Yoğunluğu 20 mA/cm ² , NaCl 0,1 M).....	25
Çizelge 3.2a.	5 mA/cm ² akım yoğunluğunda elde edilen deneysel sonuçlar (pH 2.4 ve 0.1 M NaCl).....	28
Çizelge 3.2b.	10 mA/cm ² akım yoğunluğunda elde edilen deneysel sonuçlar (pH 2.4 ve 0.1 M NaCl).....	28
Çizelge 3.2c.	15 mA/cm ² akım yoğunluğunda elde edilen deneysel sonuçlar (pH 2.4 ve 0.1 M NaCl).....	29
Çizelge 3.2d.	20 mA/cm ² akım yoğunluğunda elde edilen deneysel sonuçlar (pH 2.4 ve 0.1 M NaCl).....	29
Çizelge 3.3.	Farklı elektrolit konsantrasyonunun iletkenliği (mS/cm).....	31
Çizelge 3.4a.	0,05 M NaCl kullanılması durumunda deneysel sonuçlar (pH 2.4, akım yoğunluğu: 15 mA/cm ²).....	31
Çizelge 3.4b.	0,1 M NaCl kullanılması durumunda deneysel sonuçlar (pH 2.4, 15 mA/cm ²).....	32
Çizelge 3.4c.	0,15 M NaCl kullanılması durumunda deneysel sonuçlar (pH 2.4, 15 mA/cm ²).....	32
Çizelge 3.5a.	0,1 M Na ₂ SO ₄ kullanımı ile elde edilen deneysel sonuçlar (pH 2.4, 15 mA/cm ²).....	34
Çizelge 3.5b.	0,1 M NaCl kullanımı ile elde edilen deneysel sonuçlar (pH 2.4, 15 mA/cm ²).....	34
Çizelge 3.6.	Farklı Elektrolit konsantrasyonları için iletkenlik verileri (mS/cm).....	36
Çizelge 3.7.	Atıksuyun elektrokoagülasyon yöntemiyle arıtılmasından oluşan çamurun XRF cihazı ile kimyasal analizi.....	36
Çizelge 3.8.	Hazırlanan pigment bileşenleri ağırlıkça %.....	37

Çizelge 3.9.	Çamur kullanılarak üretilen kahverengi pigmentin L*a*b değerleri.....	41
Çizelge 3.10.	Çamur kullanılarak üretilen siyah pigmentin L*a*b değerleri.....	42
Çizelge 4.1a.	Başlangıç pH 2 için deney sonuçları (0.1 M Na ₂ SO ₄ , 10 mA/cm ² , 0.1M H ₂ O ₂).....	45
Çizelge 4.1b.	Başlangıç pH 3 için deney sonuçları (0.1 M Na ₂ SO ₄ , 10 mA/cm ² , 0.1M H ₂ O ₂).....	46
Çizelge 4.1c.	Başlangıç pH:4 için deney sonuçları (0.1 M Na ₂ SO ₄ , 10 mA/cm ² , 0.1M H ₂ O ₂).....	46
Çizelge 4.2a.	5mA/cm ² için deney sonuçları (pH 3, 0.1 M Na ₂ SO ₄ ve 0.1M H ₂ O ₂)...	48
Çizelge 4.2b.	10 mA/cm ² için deney sonuçları (pH 3, 0.1 M Na ₂ SO ₄ ve 0.1M H ₂ O ₂)..	48
Çizelge 4.2c.	15mA/cm ² için deney sonuçları (pH 3, 0.1 M Na ₂ SO ₄ ve 0.1M H ₂ O ₂)...	49
Çizelge 4.3a.	0,05 M H ₂ O ₂ için deney sonuçları (pH:3, 10mA/cm ² 0.1 M Na ₂ SO ₄)....	51
Çizelge 4.3b.	0,1 M H ₂ O ₂ için deney sonuçları (pH 3, 10mA/cm ² 0.1 M Na ₂ SO ₄).....	51
Çizelge 4.3c.	0,15 M H ₂ O ₂ için deney sonuçları (pH 3, 10mA/cm ² 0.1 M Na ₂ SO ₄)...	52
Çizelge 4.3d.	H ₂ O ₂ ilavesi olmaksızın deney sonuçları (pH 3, 10mA/cm ² 0.1 M Na ₂ SO ₄).....	52

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Metal kaplama prosesi örnek iş akım şeması	6
Şekil 3.1. Deneysel Düzenek	21
Şekil 3.2c. Farklı başlangıç pH'larında çözelti pH'ın zamanla değişimi (20 mA/cm ² ve NaCl 0,1 M)	26
Şekil 3.2d. Farklı başlangıç pH'larında enerji tüketiminin zamanla değişimi (20 mA/cm ² ve NaCl 0,1 M)	26
Şekil 3.3a. Farklı akım yoğunluklarının Cr derişimine etkisi. (pH 2.4 ve NaCl: 0.1 M)	29
Şekil 3.3b. Farklı akım yoğunluklarının giderim verimine etkisi. (pH 2.4 ve NaCl: 0.1 M)	30
Şekil 3.3c. Farklı akım yoğunluklarının enerji tüketimine etkisi. (pH 2.4 ve NaCl: 0.1 M)	30
Şekil 3.4a. Farklı NaCl derişimlerinin Cr derişimine etkisi (Akım yoğunluğu: 15 mA/cm ² ; pH 2.4)	32
Şekil 3.4b. Farklı NaCl derişimlerinin Cr giderim verimine etkisi (Akım yoğunluğu: 15 mA/cm ² ; pH 2.4)	33
Şekil 3.4c. Farklı NaCl derişimlerinin enerji tüketimine etkisi (Akım yoğunluğu: 15 mA/cm ² ; pH 2.4)	33
Şekil 3.5a. Destek elektrolit türünün Cr derişimi üzerindeki etkisi (Akım yoğunluğu: 15 mA/cm ² ; pH 2.4)	35
Şekil 3.5b. Destek elektrolit türünün giderim verimi üzerindeki etkisi (15 mA/cm ² ; pH:2.4)	35
Şekil 3.5c. Destek elektrolit türünün enerji tüketimi üzerindeki etkisi (15 mA/cm ² ; pH 2.4)	36
Şekil 3.6a. Çamurun XRD Analizi	39
Şekil 3.6b. 1250 °C'de kalsine edilen kahverengi pigmentin XRD Analiz Sonuçları ...	40
Şekil 3.6c. 1250 °C'de kalsine edilen siyah pigmentin XRD analiz sonuçları.....	40
Şekil 3.7. Kahverengi ve siyah pigment örnekleri.....	41
Şekil 3.8. Çalışmanın grafik gösterimi	42

Şekil 4.1. H ₂ O ₂ için Deneysel Düzenek	44
Şekil 4.2a. Farklı pH değerlerinde elektrofenton süresince Cr giderim verimi	47
Şekil 4.2b. Farklı pH değerlerinde elektrofenton süresince çözeltinin pH değişimi.....	47
Şekil 4.3a. Farklı akım yoğunluklarında Cr giderim verimi	49
Şekil 4.3b. Farklı akım yoğunluklarında enerji tüketimi.....	50
Şekil 4.4a. H ₂ O ₂ konsantrasyonunun Cr giderim verimine etkisi	53
Şekil 4.4b. H ₂ O ₂ konsantrasyonunun enerji tüketimine etkisi	53

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Bl-STD	: Standart Siyah Pigment
Bl-W	: Atıktan üretilmiş siyah pigment
Br-STD	: Standart Kahverengi Pigment
Br-W	: Atıktan üretilmiş kahverengi pigment
CIE	: Uluslararası Aydınlatma Komisyonu
ESO	: Eskişehir Sanayi Odası
EPA	: Çevre Koruma Ajansı
TTGV	: Türkiye Teknoloji Geliştirme Vakfı
XRD	: X-Işını Difraktometre
XRF	: X-Işını Floresans Spektrometresi

1. GİRİŞ

Ülkemizde artan sanayi üretimi, gelişmekte olan ülkelerin sorunlarından biri olan çevre kirliliğini de beraberinde getirmektedir. Ancak ülkemizde 90'lı yıllardan başlayarak temelleri atılan çevre mevzuatı 2000'li yıllardan itibaren gelişmeye ve genişlemeye başlamış, buna paralel olarak çevresel duyarlılık artış göstermeye başlamıştır. Her geçen gün gelişen, üretim ve imalatını artıran toplumlarda, doğadan aldığı kaynağı üretirken ve tüketirken ekosistemi koruma bilinci öne çıkmaktadır. Hayatın her alanında insanoğlunun yaşadığı çevre ile uyum gerekliliği de kendini göstermektedir.

Ülkemizde olduğu gibi Eskişehir ilinde de sanayi her geçen gün gelişmektedir. Eskişehir ilinde sektörlerin sanayi içerisindeki paylarına bakıldığında, makine imalat en büyük paya sahip olmakla birlikte metal eşya sanayi ve metal ana sanayi ön plana çıkan sektörler arasında bulunmaktadır (Eskişehir Sanayi Odası, 2017). Bu sektörlerde metal işleme ve metal kaplama prosesleri hem ana üretim hem de yan ürün elde etme amacıyla kullanılmaktadır. Metal işleme ve metal kaplama süreçleri, otomotivden beyaz eşyaya, ev gereçlerinden inşaat sektörüne kadar çok çeşitli endüstrileri kapsadığından Eskişehir sanayisinde olduğu gibi ülke genelinde de lokomotif süreçler arasındadır. Bu yüzden çevresel etkileri de önem taşımaktadır.

Metal işleme, metal kaplama proseslerinde, metal ve plastik materyaller görüntü, mukavemet ve aşınma direnci, korozyonu önleme, boya vb. kaplamaların tutunmasını sağlamak gibi çok çeşitli amaçlarla ve temelde yüzey özelliklerini iyileştirmek için işleme tabi tutulurlar. Kimyasal süreçlerinde su kullanılması nedeniyle atıksu kirlilik değerleri önemli çevresel etkilerin başında gelmektedir.

Hammadde ve yardımcı maddeler ile birlikte yoğun su tüketimi düşünüldüğünde su ve hammadde kaynaklarının korunması ve atıksu yönetimi ön plana çıkmaktadır. Temel hedef üretim prosesinde kaynak kontrolünün sağlanması olmalı, bununla birlikte atıksu deşarjında iyileştirmeler ve deşarj standartlarının sağlanması adına gerekirse ön arıtma veya arıtma sistemlerinin kurulması gerekebilir. Aksi halde deşarj standartlarının sağlanmaması durumunda çevresel etkilere yol açacaktır. Atıksu deşarj standartlarının sağlanması halinde dahi üretim proseslerinde meydana gelebilecek çevresel kaza riskine karşı da önlemler alınmalıdır. Avrupa Birliği Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrol Direktifine göre hazırlanan "Metal ve Plastik Maddelerin Yüzey İşlemesine İlişkin

Mevcut En İyi Teknikler hakkındaki Referans Dokümanı” metal işleme, metal kaplama sektörü için bir referans doküman olarak dikkate alınmalıdır.

Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından yayımlanan 11 adet sektörel atık kılavuzlarından iki tanesi metal kaplama ve galvanizleme sektörüne aittir. Metal kaplama prosesinde genellikle çinko, nikel, krom, bakır, kadmiyum ağır metallerinden biri veya birkaçı kullanılmaktadır. Bu kılavuzlarda belirtilen mevcut en iyi teknikler arasında kaplama atığının alternatif hammadde olarak geri dönüşümünün mümkün olduğu belirtilmektedir (Yılmaz vd., 2016; Yetiş, 2016).

Endüstriyel Simbiyoz, genellikle lojistik olarak birbirine yakın ve fayda-maliyet dengesi gözeterek normalde birbirlerinden bağımsız olarak faaliyet gösteren iki veya daha fazla işletmenin çevresel performansı ve rekabet gücünü artıracak sürdürülebilir ortaklıklar kurmasını ifade etmektedir.

Endüstriyel simbiyoz kavramı, ilk olarak Danimarka'nın Kalundborg kentinde yer alan eko-endüstriyel parkta uygulanmıştır. Sinerji, bir enerji santrali, petrol rafinerisi, alçı üretim tesisi, ilaç fabrikası ve şehrin yerel yönetiminin altyapı hizmetlerini sunduğu yüzey suları ve atık su ile buhar ve elektrik paylaşımında bulunmakta ve ayrıca kaynak paylaşımı yapılan farklı sektörler arasında başarıyla gerçekleştirilmiştir (Chertow, 2000).

Endüstriyel simbiyoz, iki ya da daha fazla endüstriyel işletmenin karşılıklı yarar ilişkisine dayanan işbirlikleri olarak tanımlanabilir. Bu tanım kapsamına giren en yaygın uygulama bir proses atığının, başka bir üretim süreci için kaynak oluşturmasıdır. Simbiyotik ilişki atık-ürün ile sınırlı olmayıp enerji, su-atıksu, insan kaynakları, eğitim, ortak kullanılan tesis ve ekipmanları da içerir. Oluşan sinerjilerin ekonomik faydalarının yanı sıra atık ve emisyonların azaltımı, hammadde kaynaklarının korunması gibi çevresel faydaları bulunmaktadır. En genel anlamda “kaynak” paylaşımı, çoğunlukla atık formunda olan olumsuz çevresel çıktıları, kirlilik azaltımı ve alternatif hammadde kullanımı ile doğal hammadde kaynağının korunması gibi olumlu çevresel çıktılara dönüştürmektedir (Chertow ve Ehrenfeld, 2012). Sanayi kuruluşları için ekonomik fayda öne çıkmaktadır.

Birden çok olgu ve sistem için ayakları yere sağlam basan bir yapıyı ortaya koyan Endüstriyel Simbiyoz ağı, sanayi, kaynakların korunması, çevre ve ekonomi ana başlıklarının her birinde sağladığı faydalar ile sürdürülebilir gelişmenin yürütücüsü

olacaktır. Özellikle, son yıllarda, endüstriyel simbiyoz yaygın kabul görmektedir. Döngüsel ekonomi, yeşil ekonomi (Kusch, 2015) kavramlarıyla beraber anılmaktadır.

Simbiyoz, mevcut sinerjilerin geliştirilmesi ve yeni sinerjilerin ortaya çıkarılması bağlamında, yenilikçilik ve kaynak verimliliği için stratejik bir araç olarak görülmektedir. Danimarka'da eko-endüstriyel parkta kendiliğinden oluşan bir işbirliği ağı ile doğan bu kavram İngiltere'de ulusal bir program olarak uygulanmış ve hızla ağını genişleterek ülkemiz dahil dünyanın birçok ülkesinde proje ve sonrasında uygulamaları artmıştır (Laybourn and Lombardi, 2012).

Ülkemizde Endüstriyel Simbiyoz ilk olarak başarıyla uygulanan İskenderun Projesi ile karşımıza çıkmaktadır. Daha sonra devam eden projelerden biri olarak Eskişehir Sanayi Odasınının proje paydaşlarından biri olduğu Sharebox (*Paylaşılan Proses Kaynaklarının Esnek Yönetimi Amacıyla Güvenli Bir Bilgi İletişim Teknolojisi Platformu Geliştirilmesi* amaçlı) Avrupa Birliği Ufuk 2020 projesi, Bursa Eskişehir Bilecik Kalkınma Ajansının ve TTGV'nin çalışmaları, Antalya Bölgesinde Endüstriyel Simbiyoz projesi gibi pek çok uygulama yakın geçmişte uygulamaya alınmıştır.

Seramik sektörü, tıpkı metal eşya, metal kaplama sektörü gibi ülkemizde ve bölgedeki öncü sektörlerden biridir. Seramik sektöründe bünye üzerinde bulunan sırlara renk vermek için inorganik seramik pigmentler kullanılmaktadır. Bu pigmentler metal oksitlerle veya içerisinde metal oksit bulunan hammaddelerin karıştırılarak, 800 °C ve üzerinde pişirilerek elde edilen sentetik yapılardır. İnorganik seramik pigmentler, kompozisyonları ve pişirim işlemi nedeniyle de stabil durumdadır. Pigmentin kararlılığı kristal yapısına da bağlıdır (Taşçı vd., 2014).

Bu çalışmada Eskişehir'de faaliyet gösteren metal kaplama sektöründe kaplama havuzlarında oluşan kromlu atıksuyun elektrokoagülasyon yöntemiyle arıtılması ve giderim sonucu ortaya çıkan krom içeren arıtma çamurunun seramik pigment üretiminde ikincil hammadde olarak kullanılmasıyla bir endüstriyel simbiyoz örneği geliştirilmesi planlanmaktadır. Hammadde fiyatlarının ve rekabetin artması, yasalara uyum ve bertaraf maliyetlerinin azaltılması gibi çevresel ve mali kaygılar nedeniyle, döngüsel ekonomide yeni süreçler araştırılmaya başlanmış ve kaynak verimliliği çalışmaları her zamankinden daha fazla önem kazanmaya başlamıştır. Pek çok sektörün ana veya yan sanayisi olan metal kaplama sanayi için de bu çalışmanın amacı; kaynakları koruyan ve kirliliği en aza indiren, arıtma çamurunu yeniden kullanan sıfır atık prosesi geliştirmektir. Bu amaçla sırasıyla iki işlem gerçekleştirilmiştir. İlk olarak,

metal kaplama atıksuyu kirletici derişimini, izin verilen sınır değerin altına getirebilmek için özel olarak tasarladığımız demir elektrot kullanılarak elektrokoagülasyon işlemine tabi tutulmuş ve akım yoğunluğu, pH ve destek elektrolitin krom giderme verimliliği ve elektrik enerjisi tüketimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. İkinci işlem, ağırlıklı olarak demir ve krom içeren arıtma çamuru, inorganik kahverengi ve siyah seramik pigmentlerin üretimi için bir ham madde olarak kullanılmaktadır. Ayrıca metal kaplama atıksuyunun elektrofenton yöntemiyle arıtılması araştırılmıştır.

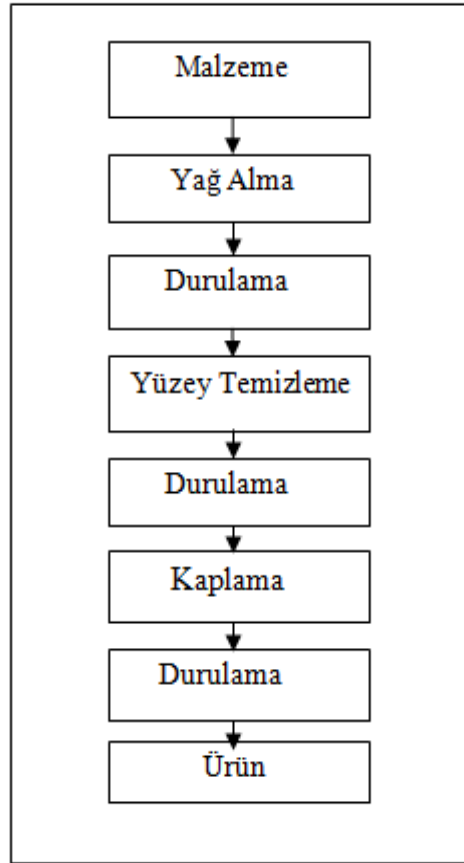
2. METAL KAPLAMA SANAYİ VE ATIKSUYU

2.1. Metal Kaplama Sanayi

Metall kaplama sanayi bir ana üretim konusu veya üretim prosesleri adımlarından biri olabilir. Metall eşya, makine imalat, metall işleme, ulaşım, inşaat vb. birçok sektör için vazgeçilmezdir. Bunun nedeni metall kaplama işlemi, çalışılan malzemede korozyona karşı koruma, aşınma direnci, sürtünmeyi önleme özellikler sağlamak için veya dekoratif amaçla yüzey kaplama sağlar (Çevre Koruma Ajansı (EPA), 1984). Ulaşım ve inşaat sektöründe kullanılan metallerin dayanımı için kaplama prosesi çok önemlidir.

Türkiye ve Eskişehir sanayisinde metall kaplama sektörü öncelikli sektörler arasındadır. Metall veya metall olmayan malzemeler sıcak daldırma, elektroliz, kimyasal kaplama gibi yöntemler uygulanmaktadır. Bu çalışmada kullanılan atıksu numunesi elektroliz yöntemi ile kaplama yapılan bir testisten alınmıştır. Metallerin kaplanması, bir demirli veya demir içermeyen temel maddenin bakır, nikel, krom, çinko, kalay, kurşun, kadmiyum, demir, alüminyum veya bunların kombinasyonları ile elektroliz edildiği işlemleri içerir (EPA, 1984). Elektroliz ile kaplamada, malzeme, yüzeyi kaplanacak olan metall tuzunun çözeltisi içerisine daldırılmaktadır. Elektrik akımı verilen metall katyonlar katoda bağlanarak kaplanacak yüzeyde birikirler. Yüzeyi metall kaplanacak malzeme katot, çözeltideki anot metall tuzları katotta toplanır. (Yılmaz vd., 2016). Metall Kaplama Sanayi örnek fotoğrafları EK-1'de verilmiştir.

Metall kaplama sanayinde, yüzey düzgünlüğü ve parlaklığı sağlanmış ham ürünler kaplama tesisinde bulunan sıralı daldırma havuzlarına askı aparatlarıyla daldırılarak yağ alma, yüzey temizleme, kaplama, durulama işlemleri ile kaplamaları yapılır. Her işlemde sonra malzeme durulanır. Kaplama, krom, nikel veya ürün özelliğine uygun olarak seçilen diğer ağır metall kimyasalları ile gerçekleştirilir. Sonrasında temizleme ve durulama havuzlarından geçirilerek ürün hazır hale getirilir. Metall kaplama prosesi örnek iş akım şeması Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1: Metal kaplama prosesi örnek iş akım şeması (Kaynak: metal kaplama tesisi)

2.2. Metal Kaplama Atıksuyu ve Etkileri

Metal kaplama sektörü atıklarının ikincil hammadde olarak geri dönüşümü mevcut en iyi teknikler arasında gösterilmektedir (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2016). Elektrokaplama atığı, yüzey sularındaki ağır metal kirliliğinin önemli sebeplerinden biridir.

Ağır metaller atom ağırlıkları 63.5 ila 200.6 olan ve özgül ağırlıkları 5 g/cm³ ten daha büyük olan elementlerdir (Fu ve Wang, 2011). Yaşamsal besin minerallerinin birikimine veya yerlerini değiştirmelerine neden olurlar ve böylece hayati organların ve bezlerin işleyişini bozabilirler (Singh vd., 2011).

Yüzeysel ve yeraltı su kaynaklarında krom, kadmiyum, bakır, kurşun, nikel, cıva, çinko vd. ağır metallerin iz miktarları önem taşımaktadır. Bu metallerin pek çoğu öncelikli kirleticiler olarak değerlendirilmesine rağmen ağır metallerin sanayide kullanımı çok yaygın ve çoğu zaman alternatifsizdir (Metcalf&Eddy, 2003).

Ağır metal grubunda başlıca kurşun, kadmiyum, krom, demir, nikel, cıva, kobalt, bakır, ve çinko olmak üzere 60'tan fazla metal bulunmaktadır. Ağır metaller doğaları

gereği genelde karbonat, oksit, silikat ve sülfür halinde bileşik olarak bulunur. Ağır metallerin çevre üzerindeki etkileri, su kaynaklarına, toprağa ve havaya ulaşmaları sonucu oluşur. Yüzeysel sulara taşınan ağır metaller seyrelirler ve karbonat, sülfat, sülfür vb. ile katı bileşik oluşturarak su tabanında birikirler. Sediment tabakasının adsorpsiyon kapasitesi sınırlı olduğundan sediment tabakasından suya geçen ağır metallerin konsantrasyonu gittikçe artar.

Ağır metal atıksuyunun özellikleri, metal kaplama prosesine, kaplanacak malzeme ve metalin özelliğine göre değişkenlik göstermekle birlikte genel olarak kaplamada kullanılacak ağır metal, yüzey temizleme işleminden kaynaklanan kimyasallar ve metal hazırlama işleminden kaynaklanacak yağ içermesi beklenmektedir. Eğer sistemde herhangi bir nötralizasyon yapılmıyor ise atıksuyun pH'nın düşük olması beklenmektedir. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Sektör tablolarında deşarj edilecek atıksuyun pH'nın 6-9 aralığında olması gerekirken herhangi bir arıtım veya nötralizasyon yapılmayan atıksularda bu değer çoğu zaman 6'dan düşük olmaktadır.

Ağır metaller sanayi faaliyetlerinde birçok farklı sektörde yaygın olarak kullanılmaktadır ve insanın neden olduğu etkiler nedeniyle çevreye yayılmaktadır. Bu sanayi faaliyetleri başlıca, makine imalat, demir-çelik, ulaşım, otomotiv yan sanayi, metal kaplama, inşaat, deri tekstil, pil ve elektronik, boya vd. sektörlerdir (Dündar vd., 2012). Ekosisteme bırakılan ağır metaller, doğrudan veya bitkiler ve besin zinciri ile hayvanlara ve insanlara ulaşırlar.

Doğada sık bulunan ancak saf halde olmayan krom, kromit cevherinden ya da kromitle karışık bir demir cevherinden elde edilir. Krom elde edilen başlıca ülkeler Güney Afrika, Malavi, Zambia, Rusya, ABD ve Türkiye'dir (Çiçek, 2014). Cevher krom okside dönüştürülür. Krom havada $> 0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ve suda yaklaşık $1 \mu\text{g}/\text{L}$ bulunur. Pek çok toprakta az miktarda krom (2-60 mg/kg) bulunmaktadır (Kahvecioğlu, vd., 2003). Krom içeren malzemelerin endüstriyel kullanımı ve fosil yakıt vb. ürünlerin yanması ile altı değerlikli krom oluşmaktadır. Krom bileşikleri genelde koyu kırmızı, yeşil ya da sarı renklidir ve bu nedenle boya üretiminde kullanımına sıklıkla rastlanmaktadır. Krom ve oksijen biraraya geldiğinde krom kırmızısı, krom oranji ve krom sarısı renklerinde bileşikler elde edilir (Çiçek, 2014). Krom, daha çok, trivalent krom Cr (III) ve altı değerlikli krom Cr (VI) olarak bulunur. Maruz kalma, kromun endüstriyel veya doğal kaynaklarından oluşabilir. Krom (III), krom (VI)'dan daha az toksiktir. Oksit halindeki krom havada ve saf suda nispeten kararlı iken organik

yapılarda, toprakta ve suda üç değerliğe geri indirgenir. Kromun kaya ve topraktan suya, ekosisteme, havaya ve tekrar toprağa olmak üzere doğal bir dönüşümü vardır. Ancak bir miktar krom bu döngüden ayrılarak denize akar ve deniz tabanında çökelir.

Krom (VI) suda çözünebilen kompleks anyonlar olarak sudaki ortamlarda bulunabilir ve suda kararlı kalabilir. Krom (VI) kuvvetli bir oksitleyicidir ve krom (III) oluşturmak için organik madde veya indirgeyici ajanlarla reaksiyona girerek üç değerlikli krom olarak çökelir. Bu nedenle, organikce zengin zemin suyunda, altı değerli krom kısa ömür gösterecektir (EPA, 1998).

2.2.1. Atıksu karakteristiği ve deşarj standartları

Elektrokaplama endüstrisi atıksuyu için EPA rehberi, önarıtma için günlük ortalama olarak krom için maksimum 2,77 mg/L önermektedir (EPA, 1984). Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde ön arıtma için (*Tablo 25. Atıksuların Atıksu Altyapı Tesislerine Deşarjında öngörülen atıksu standartları*) krom sınır değeri 5 mg/L, alıcı ortama deşarjda ise (*Tablo 15.2: Sektör: Metal Sanayii (Genelde Metal Hazırlama ve İşleme)*, *Tablo 15.3 Sektör Metal Sanayi (Galvanizleme)* ve *Tablo 15.5: Sektör: Metal Sanayii (Elektrolitik Kaplama, Elektroliz Usulüyle Kaplama)*) parametrelerinden ilgili kaplama prosesine uygun olanlar dikkate alınır. Tablolar EK-2'de verilmektedir.

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne göre, alıcı ortama deşarj standartlarında krom sınır değeri, toplam krom parametresi için 1 mg/L, krom (VI) parametresi için ise 0,5 mg/L olarak belirtilmektedir.

Krom (VI) ve toplam krom haricinde bakılan diğer ağır metallere bazıları Kurşun (Pb), Civa (Hg), (Cd), Demir (Fe), Bakır (Cu), Nikel (Ni), Çinko (Zn)'dur. Ancak bu parametrelerden prosese göre atıksuda bulunması beklenenlerin analizi yapılmalıdır.

Bu çalışmada atıksu örneği kaplama tesisinin krom kaplama ünitesindeki krom havuzundan alınması nedeniyle krom (VI) parametresi üzerinde durulmuştur.

2.2.2. Sağlık Etkisi

Ağır metallere toprakta, sedimentte ve bitkilerde birikme yapma özelliği bulunmaktadır. Besin zinciri yoluyla da hayvanlara ve insanlara geçmekte ve önemli sağlık etkilerine yol açmaktadır. Ağır metallere arasında bulunan ve metal kaplama sanayinde de yaygın olarak kullanılan kromun önemli sağlık etkileri bulunmaktadır.

Krom (III), insan vücudunda önemli bir elementtir. Vücut, bir miktar kromu (30-200 µg) özütleyebilir, toksikolojik etkisi yoktur. Gıdalarla alınan bu krom, vücut metabolizmasında (protein, yağ, şeker) işlevseldir. Solunum yolu ile alınması veya kaza ile yutulması gibi durumlarda yüksek değerlere maruziyette toksik etki görülür.

Krom, güçlü yükseltgeyici etkisi sebebiyle hücreleri parçalayarak zarara uğratabilir. Cr (VI) bileşikleri Cr (III) bileşiklerine göre çok toksiktir; ciltte hassasiyet, alerjik reaksiyonlar ve yaralara neden olabilir.

Metal kaplama sanayide, Cr (VI) kaplama havuzundan kaynaklanan krom buharının atmosfere yayılma riski bulunmaktadır ve gerekli önlemlerin alınmaması durumunda solunum yoluyla iş sağlığını olumsuz etkileyecektir.

Cr (VI) bileşiklerinden en çok kullanılanı kromik asit (CrO₃)'tir. Kromik asit banyoları, metal kaplama endüstrisinde, laboratuvar cam malzemelerinin temizlenmesinde kullanılmaktadır. Krom üretiminde çalışan işçiler ile yapılan araştırmalarda, cevherden dikromatların üretilmesi ve izolasyonunda çalışanlarda bronşit kanserinin arttığı görülmüştür (Kahvecioğlu, vd., 2003).

Krom partikülleri, solunum yoluyla akciğerlere geçer ve burada birikerek zamanla dolaşım sistemi ile vücuda dağılır. Böbreklerden süzülerek vücuttan atılır. Sindirim sistemi ile alınan krom da büyük oranda organizmadan uzaklaştırılır. Cilt yoluyla emilimi ise sınırlıdır.

Cr (VI) yüksek miktarda akut maruziyette solunum sıkıntısı, burun kanaması, burunda yaralar, öksürük ve hırıltı bildirilirken, bronşit, astım atakları, pnömoni ve benzeri etkiler kronik maruz kalmada görülmektedir. Çalışmalar, solunum yoluyla alınan krom (VI)'nın kanserojen olduğunu ortaya koymuştur. Sindirim yoluyla kaza ile yüksek miktarda krom alınması, ağız, yutak, mide, böbrekler ve karaciğerde ağır hasara ve ölüme neden olabilir. Göz ile maruziyetinde kornea hasarına yol açabilmektedir (EPA, 2016).

Kromun sağlık etkilerinin daha çok solunum yoluyla olduğu gözlenmektedir. Bu yüzden krom kullanılan endüstrilerde iyi havalandırılmış ortamların olması ve lokal fan ve filtrasyon sistemlerinin kullanılması önem taşımaktadır. Atıksuda bulunan kromun sağlık etkileri ise yüzeysel sularda kirlenme ve birikme neticesinde besin zinciri yoluyla insan metabolizmasına kadar ulaşma riski taşımaktadır. Bu yüzden atıksuda krom giderimi hem sağlık etkileri hem de çevresel etkileri nedeniyle önemlidir.

2.2.3. Çevresel Etkisi

Metal Kaplama sektöründe kullanılan ağır metaller, su ve toprak kirliliğinin temel sebeplerinden biridir. Sağlık etkilerinde belirtildiği üzere ağır metallerin suda, toprakta ve bitkilerde birikme özelliği nedeniyle sağlıkta olduğu kadar çevresel etkileri de önem taşımaktadır. Ağır metaller ve krom, yüzeysel sulara karışarak, sedimentte birikir ve sucul yaşama zarar verme etkisi bulunmaktadır. Toprak ve bitkilerde de birikerek çevre kirliliğini oluşturur.

Metal kaplama sektöründe faaliyet göstermeyi planlayan tesisler çevreye etkileri nedeniyle; Metal Kaplama sanayi, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Çevresel Etki Değerlendirmesi Yönetmeliğinde *“Tank/havuz hacminin 5 m³ ve üzeri olduğu, elektrolitik veya kimyasal bir proses kullanılarak metal veya plastik maddelerin yüzeylerinin metalle kaplandığı tesisler ve/veya yüzey temizleme işleminin yapıldığı tesisler”* seçme, eleme kriterine tabi tesisler listesine girmekte ve proje aşamasındaki metal kaplama tesislerinin çevresel etkileri değerlendirilmektedir.

Çevre İzin ve Lisans Yönetmeliğine göre metal kaplama tesisleri yine çevresel etkileri olan tesisler arasına girmektedir. Yönetmelik Ek-2 listesine göre *“İşleme tanklarının toplam hacminin 30 m³ ve üzeri elektrolitik veya kimyasal bir proses kullanılarak metal ve plastik maddelerin yüzey işleminin yapıldığı tesisler.”* olarak belirtilmiştir. Alınması gereken çevre izni emisyon konulu ve/veya alıcı ortama deşarjı var ise atıksu deşarjı konularındadır.

Metal kaplama sanayinde uygulanan elektrolitik ve kimyasal süreçler su temellidir ve yoğun su kullanımı bulunmaktadır. Bu yüzden su tüketimi ve yüzeysel sulara atıksu deşarj etkisi öncelikli olarak değerlendirilmelidir. Mevzuata ve mevcut en iyi tekniklere uygun su yönetimi yapılmalıdır. İkame etmek, kaynağında azaltmak, uygulanmalıdır.

Metal Kaplama Sanayi atıksuyu, çevre mevzuatından da görüleceği üzere gerek Çevresel Etki Değerlendirmesi gerekse Çevre İzni ile ilgili düzenlemelere tabi olup önemli çevresel etkilerinin olduğu görülmektedir. Metal kaplama proseslerinde, suyun ve hammaddenin geri kullanımı ve/veya bir ön arıtma işlemi uygulanması gerektiği değerlendirilmektedir.

2.3. Arıtım Yöntemleri

Atıksudan ağır metallerin giderilmesi için çeşitli teknolojiler uygulanmaktadır. Kimyasal çöktürme, elektrokoagülasyon, iyon değişimi, karbon adsorpsiyonu ağır metal giderim yöntemlerinden bazılarıdır (Metcalf&Eddy, 2003). Çeşitli yöntemler arasında elektrokoagülasyon ve iyon değişimi geri kazanıma olanak sağlayan giderim teknikleri arasında gösterilmektedir (Eckenfelder, 2000).

Krom giderme işlemi için çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Farklı teknikler kullanılarak yapılan krom giderme işlemleriyle ilgili çalışma özetlerinin yer aldığı makaleler mevcuttur (Jin vd., 2016; Ovlad vd., 2009).

2.3.1. Kimyasal çöktürme

Çöktürme, atıksulardan ağır metallerin giderilmesinde kullanılan en yaygın metotlardan biridir. Çöktürme, çökebilme özelliğine sahip organik ve inorganik yapıda askıda katı maddelerin yerçekimi etkisiyle sudan ayrılmasıdır. Atıksulardaki ağır metaller, kireç veya kostik ilavesi ile çözünürlüklerinin en düşük olduğu pH'da metal hidroksitleri şeklinde çöktürülürler. Ağır metaller farklı pH değerlerinde çökerler, bu yüzden optimum pH seçilerek atıksuda bulunan birden fazla ağır metal giderilebilir. Kimyasal kullanımı çöktürme işlemi hızlandırmakta ve verimini artırmaktadır. Kireç, demir (III) klorür, alüminyum sülfat, demir sülfat, polialüminyumklorür vd koagülantlar çöktürme işlemlerinde kullanılmaktadır.

Krom (VI) içeren atıksular çoğunlukla metal kaplama proseslerinden kaynaklanmaktadır. Bu tür atıksular genelde düşük pH değerine sahiptir (Casey, 1997). Kromlu atıksularda 6 değerlikli krom önce 3 değerlikli kroma indirgenip sonra kireç ile çöktürülmektedir. Bu reaksiyon pH <3 de gerçekleşir. Kromlu atıkların indirgenmesinde genellikle demir (II) sülfat, sodyum meta-bisülfid kullanılır. Demir (II) sülfat ve sodyum meta-bisülfid kuru veya çözelti halinde kullanılır. Kromun indirgenmesi, asit ortamda daha etkilidir. Arıtma süreci indirgeme ve çöktürme adımlarından oluşmaktadır. Krom (VI)'nın indirgenmesi olayı düşük pH değerlerinde çok verimli bir şekilde gerçekleştiğinden, kimyasal indirgen maddenin asidik özellikte olması gereklidir. Ferro sülfat indirgen madde olarak kullanıldığında, Fe²⁺, Fe³⁺'e oksitlenir. Cr (VI) ise Cr (III)'e indirgenir. İndirgenme tamamlandıktan sonra pH 9-10'a yükseltilerek krom, hidroksit halinde çöktürülür ve çamurla beraber bertaraf edilir (Eckenfelder, 2000).

2.3.2. İyon değişimi

İyon değişimi, ağır metallerin gideriminde uygulanan fiziksel-kimyasal bir prosestir. İyon değişiminde iyonlar sıvıdan katı faza veya tersi şeklinde aktarılır. Elektrostatik kuvvetler tarafından katı yüzeyde tutunan iyonlar, benzer yüklü iyonlarla yer değiştirirler (Mihelcic, 1999). Değişim için kullanılan medya doğal (kil, zeolit vb.) veya yapay bir malzeme olabilir. İşletme maliyetlerinin yüksek ve reğinelerin pahalı olduğu bir yöntemdir.

İyon Değişimi, Adsorpsiyon gibi arıtım uygulamaları, kirletici konsantrasyonlarının nispeten düşük olduğu atıksular için veya ileri arıtım uygulamalarında polishing (cılalama) denilen son işlem olarak kullanılması uygun olan yöntemlerdir. Yüksek kirlilik içeren atıksular, uygulamada yer alan katı fazın daha sık kirlenmesine neden olacaklarından işletme verimliliği ve maliyet yönünden uygun olmayacaktır.

İyon değişimi yöntemi, bu yüzden su arıtma sektöründe, su yumuşatma ve demineralizasyon işlemlerinde daha fazla karşımıza çıkmaktadır (Casey, 1997). Medya kullanan yöntemlerin bir diğer dezavantajı geri yıkama özellikleri nedeniyle su tüketiminin yüksek olmasıdır.

2.3.3. Adsorpsiyon

Adsorbsiyon, bir maddenin katı-sıvı yüzeyinde biriktiği fiziksel veya kimyasal bir olaydır. Adsorbsiyon, organik çözeltilerin toprak ve sediment ile etkileşimini tanımlamak için de kullanılmaktadır. Bu katı, toprak, sediment vb. doğal bir malzeme de olabilir, aktif karbon gibi insan kaynaklı bir metaryal de olabilmektedir (Mihelcic, 1999).

Adsorbat, adsorbsiyon prosesinde sıvıdan katı faza taşınan maddedir. Adsorban, üzerinde adsorbatın tutunduğu katı fazdır. Moleküller her zaman daha düşük enerji düzeyinde olmak istediklerinden, bir yüzeye adsorbe edilen bir molekül, sulu fazda olmasına kıyasla daha düşük bir enerji durumuna sahiptir. Çözeltinin içindeki bu moleküllerin katı maddenin yüzeyine tutunmasıyla adsorpsiyon ve arıtım geręekleřmiř olur.

Bu yöntemin dezavantajı çözeltideki molekülün katı yüzeye tutunmasıyla bir süre sonra adsorbanın ömrü dolar ve tekrar kullanımı mümkün olmaz. Özellikle kirletici

konsantrasyonu yüksek olan atıksular için adsorbanın sık değişmesi gerekeceğinden maliyetli bir yöntem olarak değerlendirilmektedir.

2.3.4. Biyolojik giderim

Ağır metaller yaygın olarak fiziksel ve kimyasal metotlarla atıksudan giderilmektedir. Bunun nedeni ağır metaller biyolojik olarak parçalanmaya dirençli olabilmektedir.

Biyokütlenin adsorblama özelliği sayesinde atıksuda metal iyonları adsorblanabilir. Biyosorpsiyon olarak da adlandırılan bu yöntemde bakteri, alg, liken vb. biyolojik metaryaller kullanılmaktadır. Ağır metallerde çökmeyi kolaylaştırıcı olan metal değerliğinin değişimi biyolojik arıtmada mümkün olmamaktadır. Biyosorpsiyon yönteminde kullanılan biyokütlenin yüzeyi ağır metal ile çabuk dolduğundan, biyokütlenin sık değişimi gerekmektedir (Hamutoğlu vd., 2012).

2.3.5. Elektrokoagülasyon

Arıtma sistemlerinde askıda katı maddelerin giderilmesi için kullanılan en yaygın proseslerden biri koagülasyon prosesidir. Bu işlem kimyasal veya elektriksel olarak gerçekleştirilebilir. Kimyasal kullanılarak gerçekleştirilen koagülasyon sistemlerinde kimyasal sarfiyatı nedeniyle yüksek maliyetler ile karşılaşılmaktadır. Kimyasal koagülasyonun en önemli etkisi fazla çamur oluşturmasıdır.

Arıtma çamurları günümüzde el alınması gereken en önemli çevresel sorunların başında gelmektedir. Su kirliliği kontrolü yanı sıra yüzeyel suların havza bazında korunmalarına ilişkin düzenlemeler gerçekte, arıtma tesislerinin sayıları arttıka arıtma çamurları daha fazla oluşmaktadır. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından yürütölmekte olan Türkiye'de Arıtma Çamuru Yönetimi ve Eylem Planı Hazırlanması Projesi'nde de vurgulanan "Atık Yönetim Hiyerarşisine" uygun olarak kaynağında azaltma, ikame etme, yeniden kullanma, geri dönüşüm, geri kazanım ve en son seçenek düzenli depolama yöntemleri ile arıtma çamurlarına çözüm uygulanmalıdır. Metal kaplama prosesinde Krom (VI)'nın azaltılamadığı, ikame edilemediği noktada geri dönüşüm, geri kazanım kavramları devreye girer. Elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtım bu noktada, kimyasal koagülasyona kıyasla çamurun safsızlığı artmamakta, çamurun miktarı azaltarak yeniden kullanım ve geri dönüşüm için fırsatlar sunmaktadır.

Elektrokoagülasyon ile arıtım atıksuda kirleticilerin gideriminde yüksek verim sağlayan bir proses olarak öne çıkmaktadır. Elektrokoagülasyon; sürecinde, alüminyum ve demir gibi çözünebilir ve pıhtılaştırıcı niteliklere sahip metal elektrodun kullanıldığı bir atıksu arıtım işlemidir. Elektrokoagülasyon sürecinde pıhtılaşma ve çökeltme işlemleri kimyasal yöntem ile değil, elektrotlar ile gerçekleştirilmektedir. Elektrokoagülasyonda çözeltinin içerisinde anot olarak kullanılan metal, iyon şeklinde çözünmektedir. Elektrokoagülasyonda fiziksel ve kimyasal süreçler birliktedir (Samuk, 2011).

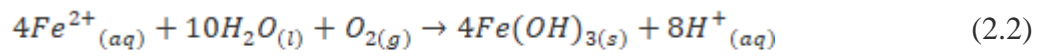
Elektrokoagülasyonun temeli olan bir elektrik akımı ile çözünme ilk olarak 1805 yılında Grotthuss tarafından araştırılmış, takip eden yıllarda Faraday tarafından geliştirilmiş ve elektrolitik hücre ve bu hücrenin (+) kutbu anot, (-) kutbu katot olarak dizayn edilmiştir. Negatif iyonlar (anyon) anota, pozitif iyonlar (katyon) katota doğru hareket ederler (Howe, 1967). Bu yasayla, elektrokoagülasyon ile giderimde atıksudaki iyon ve kolloidal yüklerin nötralize edilmesi için elektrik akımı kullanılmaktadır. Bu reaksiyonlar sonucu anotta oluşan metal iyonlar içerisinde bulunduğu atıksu ile reaksiyona girerler. Bunun sonucunda metal oksitler ve hidroksitler oluşur. Atıksudaki partiküller elektrokimyasal reaksiyon sonucu üretilen metal iyonlar ve oksit ile hidroksitleri koagüle ederler (Woytowich vd., 1993). Diğer bir deyişle, ortamda, eksi yüklenmiş metal ile artı yüklü bir çözelti bulunduğunda, eksi yüklü metaldeki elektronlar, çözeltideki artı yüklü iyonlarla birleşerek indirgenecektir (Zeren, 1999).

Elektrokoagülasyon prosesinde kullanılan ekipmanlar sadedir ve kolay tasarlanabilirler. Bakım onarım maliyetleri düşüktür. İhtiyaç duyulan akım yoğunlukları düşüktür (Mollah vd., 2004). Elektrokoagülasyon yöntemi, atık sudan krom giderimi için alternatif bir yöntemdir (Moussa vd., 2017). Elektrolitik sistem içerisinde oksidasyon için demir anot kullanılmakta ve demir hidroksitleri $Fe(OH)_n$, üretilmektedir, burada n, 2 veya 3'e eşittir. Demir iyonları, krom (VI) ile reaksiyona girerek üç değerlikli kroma indirgenir (Eckenfelder, 2000). Elektrokoagülasyondaki koagülasyon mekanizması, askıdaki parçacıklar arasındaki itici kuvvetleri nötralize etmesiyle kimyasal koagülasyon ile aynıdır. Elektrokoagülasyonun kimyasal koagülasyona göre avantajları, kimyasal ilaveler gerekmemesi, daha az bakım ihtiyacı ve çamur minimizasyonudur (Song vd., 2017). Kimyasal koagülasyonda katkı maddelerinin maliyeti ve elektrokoagülasyonun düşük güç tüketimi (Shammas vd., 2010) nedeniyle konvansiyonel kimyasal koagülasyona kıyasla elektrokoagülasyonun

ekonomik avantajı bulunmaktadır (Canizares vd., 2009; Shammas vd., 2010). Buna ek olarak, elektrokoagülasyon, birçok kirletici ve yağlı suların da arıtım potansiyelini taşır (Moussa vd., 2017). Elektrokoagülasyon sırasında ortaya çıkan ana reaksiyonlar aşağıdaki gibidir (Mollah vd., 2001):

Mekanizma 1

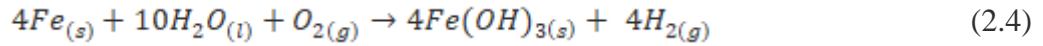
Anot:



Katot:



Toplam



Mekanizma 2

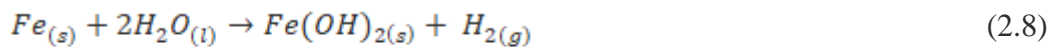
Anot:



Katot:



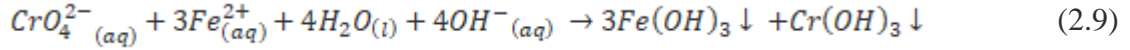
Toplam



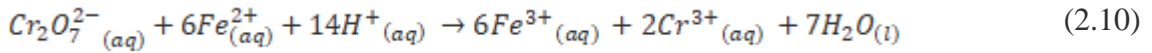
Sulu çözeltide bulunan $Fe(OH)_{n(s)}$ çökeltileri, çözeltide bulunan kirleticileri kompleksleştirme veya elektrostatik çekim ile temizleyip koagülasyonu gerçekleştiren bir flok süspansiyonu oluşturur. Ek olarak, üretilen demir iyonu, hem asidik hem de

alkali pH'da Cr (VI)'yı Cr (III)'e indirgeyebilir, ancak Cr(OH)₃ gibi çökeltiler aşağıda görüldüğü üzere alkali pH'da oluşur (Mollah vd., 2001).

Alkali Şartlar altında:



Asidik şartlar altında:



Elektrokoagülasyon sürecinin performansını etkileyen önemli faktörler vardır. Daha önceki araştırmalarda, elektrot malzemesinin, akım yoğunluğunun, atık su pH'sının, çalışma süresi, karıştırma hızı, başlangıçtaki krom konsantrasyonu, destek elektrolit ve iletkenliğin giderim verimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Elektrot olarak, alüminyum elektrotlar (Mouedhen vd., 2009) ve demir elektrotları (Gao vd., 2005; Golder vd, 2011; Kongsricharoern ve Polprasert, 1996) kullanılmıştır. Katottaki Cr (VI)'yı Cr (III)'e eşzamanlı olarak indirgemek ve Cr(OH)₃ ve Fe(OH)₃ 'in çökmesine yol açan anottaki demirin ayrışması nedeniyle demir performansının alüminyumdan daha iyi olduğu rapor edilmiştir. (Akbal and Camcı, 2011; Hamdan ve El-Naas, 2014; Mouedhen vd., 2009).

Akım yoğunluğu belirleyici bir faktördür, çünkü daha yüksek yoğunluklar, metal iyonu çözünme oranının yüksek olmasını sağlayarak giderim verimini desteklerken diğer yandan elektrik enerjisi ihtiyacı da artmaktadır (Akbal and Camcı, 2011; Ölmez, 2009). Bu yüzden hem giderim veriminin iyi olduğu hem de ekonomik enerji tüketimini destekleyen bir değer uygulanmalıdır. Araştırmacılar arasında pH'nın etkisi hakkında fikir birliği bulunmamaktadır. Asidik pH'nın, elektrokoagülasyon performansına yardımcı olduğu bulunmuştur ve krom giderimi için asidik pH önerilirken, diğerleri için alkali pH önerilir (Golder vd., 2007; Akbal and Camcı, 2011). Literatürdeki NaCl gibi destekleyici elektrolit materyalin hem giderimi artırıcı hem de (Akbal and Camcı, 2011; Mouedhen vd., 2009) baskılayıcı (Golder vd., 2007) etkileri ile ilgili belirtilen çalışmalar arasında anlaşmazlıklar bulunmaktadır. Ek olarak, daha önce gerçekleştirilen elektrokoagülasyon çalışmalarında, gerçek endüstriyel atıksu kullanımı nadiren araştırılmış ve çalışmaların çoğu, mevcut çalışmadaki 1000 mg/L'ye kıyasla düşük Cr (VI) konsantrasyonlu atıksu ile ilgilenmiştir.

Elektrokoagülasyon işlemi, atıksu kaynaklı Cr iyonlarını içeren çamur ve anot metaryelden gelen Fe iyonlarını oluşturur. Çamur, seramik endüstrisi gibi belirli endüstrilerde hammadde olarak kullanılma potansiyeline sahiptir (Hanafi vd., 2010; Holt vd., 2002; Keshmirizadeh vd., 2011). Atığın değerli bir ürüne dönüştürülmesi ekonomik açıdan getiri ve maliyet azaltımı sağlarken sektörler arası işbirliğini mümkün kılar. Sürdürülebilir ve atık yönetim hiyerarşisinde üst basamaklarda bir atık yönetimi ile olumsuz çevresel etkileri de azaltılmış olur. Atık artık katma değerli bir hammaddeye dönüşmüştür.

2.3.6. Elektrofenton

Fenton prosesi, ileri oksidasyon proseslerinden biri olmakla birlikte ekonomik ve etkili bir proses olarak bilinmektedir. Düşük pH değerlerinde, (Fe^{2+}) ile hidrojen peroksidin (H_2O_2) reaksiyonunun olduğu bu proseste, hidroksil iyonları (OH) üretilmektedir. Hidroksil iyonlarının, organik ve inorganik maddeleri oksitleyebilme kabiliyeti bulunmaktadır. Bu nedenle Fenton prosesinin verimliliği, endüstriyel atıksuların arıtımında da araştırılmaktadır. Fentonun, elektrokimyasal süreçler ile birlikte uygulanması, Elektro-Fenton olarak adlandırılmaktadır (Şahinkaya, 2017)

Fentonun elektrokoagülasyon ile birlikte kullanımının elektrokoagülasyon sürecine faydalı olduğu daha önce yapılan bir çalışma ile sunulmuştur. (Orkun ve Kuleyin, 2012). Bu olumlu etki, yüksek organik içeriğe sahip atıksuların arıtımının araştırıldığı birçok çalışmada bildirilmiştir (Daghrir & Drogui, 2013; Ghanbari vd., 2014; Gürsoy-Haksevenler & Arslan-Alaton 2014). Malakootian ve arkadaşları tarafından nikel içeren bir atıksuda Fenton prosesi uygulanmış ve % 98 oranında giderim yapıldığı bildirilmiştir (Malakootian vd., 2015). Zhao ve arkadaşları kromun da bulunduğu çeşitli ağır metaller ve organikleri içeren elektrokaplama atıksuyunda çalışılan H_2O_2 oksidasyonu ile fenton prosesinin verimli bir giderim sağladığını belirtmişlerdir. Krom (VI) içeren metal kaplama atıksuyunda elektrokoagülasyon ile birlikte H_2O_2 'nin çalışıldığı bir araştırmaya literatürde rastlanmamıştır (Zhao vd., 2013).

Hidrojen peroksit (H_2O_2), 2,8 V oksidasyon potansiyeli ile flüorürden sonra en güçlü oksidanlardan biridir (Roa-Morales vd., 2007). H_2O_2 ilavesi, elektrokoagülasyon için mevcut hidroksil iyonlarının sayısını kolayca arttırır. Hidrojen peroksitin etkisi aşağıdaki denklemler ile gösterilmiştir (Roa-Morales vd., 2007):



Yukarıda yer alan reaksiyonlarda M harfi, kullanılan elektrot malzemesidir. Bu denklemler, elektrot yüzeyindeki reaksiyonları göstermektedir. Buradaki arıtımın indirgeyici etkisi nedeniyle Cr (VI) Cr (III)' e indirgenmekte ve daha sonra (2.9) ve (2.10) no'lu denklemlere göre çökeltme oluşmaktadır. Elektrofenton uygulamasında, güçlü oksitleyici etki, denklemlerde (2.11-2.15) görüldüğü üzere demir iyonları ve hidroksitlerinin fentonik sentezi ile gerçekleşmektedir. Bu sentez, denklem 2, 4, 6 ve 8 no'lu reaksiyonlar ile gerçekleşen koagülant üretimini sağlamaktadır. Demir iyonları ve hidroksitleri denklem (2.11-2.15)'de belirtildiği üzere, koagülant üretimine neden olmaktadır. Fentonun kirleticiler üzerindeki güçlü okside edici etkisinin, organik atıksular ile çalışılırken beklendiğinden (Roa-Morales vd., 2007; Wang 2008) daha az etkili olacağı değerlendirilmektedir.

Bu bölümde belirtilen arıtım yöntemlerinin karşılaştırması Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Ağır metal gideriminde arıtım yöntemlerinin karşılaştırması (Hamutoğlu vd., 2012)

Arıtım Yöntemi	Avantajları	Dezavantajları
Kimyasal Çöktürme	İşletilmesi kolay	Fazla çamur, yüksek kimyasal sarfiyatı
İyon Değişimi	Düşük kirletici derişimlerinde etkin	İşletme maliyeti yüksek, reçine pahalı
Adsorpsiyon	Düşük kirletici derişimlerinde etkin	Sık adsorban değişimi, işletme maliyeti yüksek
Biyolojik Giderim	Biyokütlenin adsorplama özelliği	Dış etkenlere duyarlı, biyokütlenin çabuk dolması,
Elektrokoagülasyon	Yüksek giderim verimi, metal geri kazanımı	Çok düşük derişimlerde etkin değil
Elektrofenton	Elektrokimyasal işlemde demirin fenton ile çözünmesi	Fenton prosesinin yüksek oksitleyici özelliğinin giderim verimini düşürmesi

2.3.7. Konuyla ilgili yapılmış çalışmalar

Andreola ve arkadaşları (Andreola vd, 2008)'nin yaptığı çalışmada metal kaplama çamurunda bulunan krom (III)'ün seramik pigmentleri için değerlendirilmesi araştırılmıştır. Krom içeren çamurdan seramik malzemeyi renklendirmesi amacıyla termal ve kimyasal kararlı kristal yapılar elde edilmiştir.

Ha ve arkadaşları (Ha vd., 2008) tarafından, metal kaplama tesisi arıtma ünitesi çıkışından aldıkları nikel, krom ve demir içeren arıtma çamurunu beton tuğlada inorganik pigment olarak kullanılması da araştırılmış ve hammadde içerisinde %5 oranında kullanılması önerilmiştir.

Hajjaji ve arkadaşlarının (Hajjaji vd., 2011) çalışmalarında, metal kaplama ve tel çekme proseslerinden kaynaklanan atık çamurlar, inorganik siyah pigment üretmek amacıyla araştırılmıştır.

Bazrafshan ve arkadaşları (Bazrafshan vd., 2008) tarafından sentetik kromlu atıksuyun arıtımı elektrokoagülasyon yöntemi çalışılmış olup, elektrokoagülasyon prosesinin krom gideriminde güvenilir ve etkili olduğu belirtilmiştir.

Farklı bir sektörde yapılan çalışmada, süzme yoğurt atıksuyunun elektrokoagülasyon ile arıtılmasından elde edilen çamur, yüksek demir içeriği sayesinde sağladığı renk nedeniyle seramik pigment (Tezcan Ün ve Özel, 2013) üretmek için kullanılmıştır.

Bununla birlikte, armatür üretim tesisinin gerçek atıksuyu kullanılarak elektrokoagülasyon ile arıtılmasından elde edilen krom içeren çamurun pigment olarak kullanımıyla ilgili benzer bir araştırmaya literatürde rastlanmamıştır.

3. KROM KAPLAMA ATIKSUYUNUN ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMİ İLE ARITIMI DENEYSEL SONUÇLARI

Bu çalışma ile elde edilen deneysel sonuçlar bilimsel bir makalede yayınlanmıştır (Tezcan-Ün, Eroğlu-Önpeker, Özel, 2017).

3.1. Atıksu

Deneysel çalışmalarda krom (VI) içeren metal kaplama sanayi atıksuyu kullanılmıştır. Atıksu, Eskişehir Organize Sanayi Bölgesinde faaliyet gösteren orta büyüklükte bir metal işleme fabrikasının metal kaplama işlemi için kullanılan daldırma havuzlarından temin edilmiştir. Birbirine seri şekilde bağlanmış daldırma havuzlarında kaplama çözeltisi birkaç hafta kullanıldıktan sonra genellikle yeniden kullanılmak üzere birinci havuza aktarılmaktadır. Su yeniden kullanılmayacak kadar kirlendiğinde ise yıkama-durulama tankları atıksuları ile birlikte arıtma tesisi ile sonlanan kanalizasyon sistemine deşarj edilmektedir. Alınan örnekler laboratuvara polietilen kap içerisinde getirilmiştir. Atıksu örneğinin alındığı havuzların fotoğrafları EK-1’de görölmektedir.

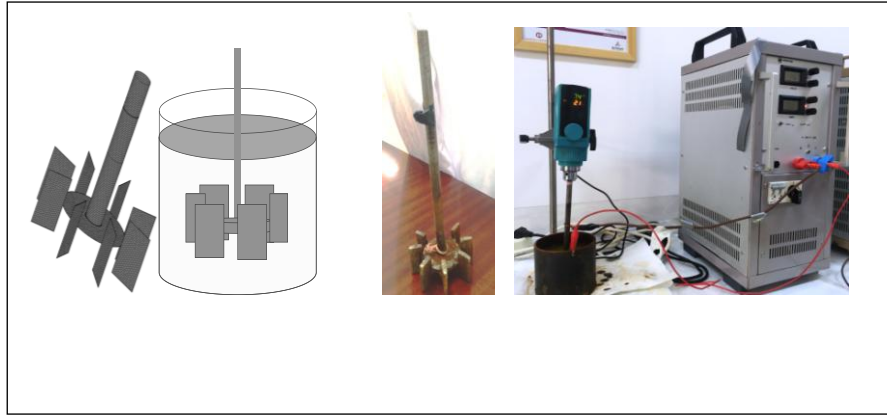
Bu çalışmada kullanılan atıksu, birkaç haftalık kullanımdan sonra, deşarj edilmeden önce daldırma havuzundan alınmıştır. Atıksuyun krom (VI) derişimi 1000 mg/L ve pH’ı 2,4’tür.

3.2. Deneysel Düzenek

Deneylerde Rushton tipi (RT) pervaneli karıştırıcı elektrokoagülasyon reaktörü kullanılmıştır. Reaktör, reaksiyonun gerçekleşmesi için bekleme, boşaltma ve sonra yeniden arıtım için doldurma olacak şekilde kesikli işletilmiştir. Krom (VI) içeren atıksuyun arıtılmasında; anot olarak demirden yapılmış dikey, dönerek hareket eden bir pervane (RT) ve katot olarak yine demirden yapılmış silindirik tank kullanılmıştır. Katot olarak işletilen demir silindirik tank; 11 cm çapında, 10 cm yüksekliğinde ve 0,5 cm kalınlığındadır. Anot olarak işletilen Rushton tipi (RT) pervaneli karıştırıcı, özel olarak tarafımızdan tasarlanmış ve yaptırılmıştır. Toplam yüzey alanı 120 cm² olan Rushton tipi anot, 4 cm çapında bir disk ve etrafında her biri 2,5 cm yüksekliğinde, 1,5 cm genişliğinde 0,5 cm kalınlığında 8 adet düz bıçaktan oluşmuştur. Deneysel düzenek Şekil 3.1’de görölmektedir.

Deneylerde 800 mL atıksu reaktöre konulmuş ve gerekli durumda pH ayarlaması 0,1 M NaOH çözeltisi kullanılarak yapılmıştır. Arıtım için yeterli iletkenliğin

sağlanması amacıyla atıksuya NaCl destek elektrolit olarak eklenmiştir. RT karıştırıcı anot, silindirik reaktörün ortasına, karıştırıcı bıçakların tümü suya batmış olacak şekilde daldırılmıştır. RT karıştırıcı anot, silindirik reaktör katot olarak güç kaynağına bağlantı yapılmıştır. Çalışmalarda güç kaynağı olarak Satron DC kesintisiz güç kaynağı kullanılmıştır. Elektrokimyasal arıtım güç kaynağının açılması ve istenen akım değerine set edilmesi ile başlatılmış ve 60 dk sürdürülmüştür. Deneyler sırasında belirli aralıklarla pH, sıcaklık ve iletkenlik okunmuş ve analiz için örnekler alınmıştır. pH ve iletkenlik, Ohaus Starter 3000 pH metre ve Inolab iletkenlik ölçer ile belirlenmiştir. Elektrotlar her deneyden önce seyreltilmiş H₂SO₄ çözeltisi ile yıkanmış ve saf su ile durulanmıştır.



Şekil 3.1. Deneysel Düzenek

3.3. Analiz ve Hesaplamalar

Cr Analizi:

Çalışmada belirli aralıklarla atıksu örnekleri alınmış ve 2 µm boyutlarında filtre kâğıtları (Macehrey-Nagel 640de) kullanılarak örnekteki çamur artıkları süzümüştür. Süzüntü, içeriğindeki Cr derişimini belirlemek için ICP Optical Emission Spectroscopy (ICP OES, Varian 720-ES) ile analiz edilmiştir. ICP OES analitik cihazında; çözelti durumundaki numune, yüksek sıcaklıktaki plazmaya püskürtülür. Gaz fazına geçen ve atomlaşan elementlerin yaydıkları ışın dedektörle ölçülerek çözeltideki elementlerin miktarları belirlenmektedir (Kaçar ve İnal 2008). ICP-OES cihazının; analiz sonuçlarının doğruluğunun yüksek olması, düşük derişimlerde çalışılabilmesi gibi avantajları vardır (Kaçar ve İnal 2008).

Çamur Karakterizasyonu:

Her bir deney sonrası, çamur içeren arıtılmış atıksu, cam bir kaba transfer edilir ve çamurun çökmesi için 24 saat bekletilir. Atıksuyun üst katmanı behere boşaltılarak uzaklaştırılır. Alt kısımda çöken çamur ise etüvde (Nuve Model No: FN 120) 100° C’de, 24 saat süreyle nem kalmayınca kadar kurutulur. Deneylerle ilgili fotoğraflar EK-3’de verilmiştir.

Tutarlılık sağlanabilmesi adına örnekleme ve homojenleştirme dikkatli yürütülmüştür. Kurutulmuş çamurda bulunan fazlar, 1°/dk’lık bir goniometre hızı ile Cu K-alfa radyasyonu kullanılarak Ni filtrelenmiş X-Işını Difraktometresi (XRD) (RIGAKU, D/Max-IIIC) kullanılarak tespit edilmiştir. Çamurun kimyasal bileşimini belirlemek için bir X-Işın Floresans Spektrometresi (XRF) (RIGAKU, Rix 2000) kullanılmıştır.

Hesaplamalar:

Elektrokoagülasyon prosesinin değerlendirilmesinde giderim verimi ve elektrik enerjisi tüketimi en önemli parametrelerdendir. Giderim verimi aşağıdaki formül ile hesaplanır:

$$\% \text{Giderim} = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \quad (3.1)$$

C_0 = Kirleticinin başlangıç derişimini,

C_1 = Kirleticinin reaksiyon süresi sonundaki derişimini ifade eder.

Elektrik enerjisi tüketimi aşağıdaki formül ile hesaplanır:

$$ET = \frac{U \times I \times t}{V} \quad (3.2)$$

ET: Enerji Tüketimi (kWh/m³)

U = Uygulanan voltaj (V)

I = Akım (A)

t = zaman (saat)

V = atıksu hacmi (m³)

3.4. Deneysel Sonuçlar

3.4.1. Başlangıç pH etkisi

pH, bir çözeltinin asitlik veya bazlık derecesini tarif eden ölçü birimidir. pH, ortamda oluşan elektrolitik reaksiyonları direkt olarak etkilediği için büyük öneme sahiptir. Elektrokoagülasyon prosesinde katı metal hidroksitlerin oluşumunda pH birinci dereceden etkilidir.

Yapılan çalışmalarda, çözeltinin pH'ı düşük olduğunda giderim veriminin olumlu etkilendiği bulunmuştur (Golder vd., 2011; Zaroual vd., 2009), ancak daha yüksek başlangıç pH'larında da iyi sonuçlar elde eden çalışmalar da bulunmaktadır (Akbal and Camcı, 2011). Ortamın kimyası, krom ve demir hidroksitlerin çözünürlüğünü belirgin şekilde etkilemektedir (Rai vd., 2007). Hem başlangıçtaki pH hem de deney sırasında katotta hidroksit iyonlarının oluşması nedeniyle pH'da meydana gelen yükselme (Denklem (2.7)), Cr çözünürlüğünü ve dolayısıyla giderim verimini etkilemektedir. Düşük pH, Cr (VI)'nın Cr (III)'e indirgenmesini destekler. pH 2-3 aralığında yüksek asidik ortamda, Cr (VI)'nın Fe (II) ile indirgenmesinin daha hızlı gerçekleştiği yapılan çalışmalarda ortaya konmuştur (Mouedhen vd., 2009).

pH 7'den düşük olan asidik ortamda ve pH 9.5'den yüksek olan alkali atıksuda, çökelebilen katı $Fe(OH)_{3(s)}$ ve $Cr(OH)_{3(s)}$ gittikçe çözünür hale gelir (Golder vd., 2011). Bu yüzden flok oluşumu ve çökeltme gerçekleşemez. Cr (VI) ve Fe (II) arasındaki reaksiyona çözünmüş oksijen, Denklem (2.2)'de görüldüğü gibi demiri oksitler. Ancak bu durum pH'a bağlıdır ve bazı araştırmacılar çözünmüş oksijenin, Fe (II) ve Cr (VI) tepkimesi üzerindeki etkisinin özellikle düşük pH değerlerinde önemsiz olduğu ve 8'den büyük pH değerlerinde ise anlamlı hale geldiği sonucuna varmıştır (Ölmez, 2009; Schlautman ve Han, 2001). Bu nedenle, atıksuyun kendi pH'ı olan 2.4 ile deneye başlamak ve reaksiyonun ilerleyişiyle pH'ın 9.5'ten düşük bir alkali değerine yükselmesine izin vermek en uygun sonuç olabilir. Bu etkiyi incelemek için, üç ayrı pH değerinde; 2.4, 4 ve 6'da, akım yoğunluğu 20 mA/cm^2 'de sabit tutularak ve destek elektrolit olarak 0.1 M NaCl eklenerek deneyler gerçekleştirilmiştir. 60 dakikalık elektrokoagülasyondan sonra, 2.4, 4 ve 6 pH değerlerinde sırasıyla 0,057, 216,54, 218,32 mg/L Cr derişim sonuçları elde edilmiştir (Şekil 3.2a). Cr giderim verimi sırasıyla % 99.99, % 78.35 ve % 78.18 olarak gerçekleşmiştir. Deney sırasında Cr derişiminin zamanla değişimi, Cr giderme verimi, enerji tüketimi ve pH gelişimine ilişkin elde edilen veriler Çizelge 3.1a, 3.1b, 3.1c ve grafikler Şekil 3.2a, 3.2b, 3.2c,

3.2d'de görülmektedir. Şekil 3.2a'da görülen sonuçlardan, pH 2.4 değerinin en fazla giderim kapasitesini sağladığı görülmektedir. Başlangıç pH'ı, 4 ve 6 olduğunda, atıksuyun pH'ının başlangıçtan sadece 5 dakika içinde 11'in üzerine çıktığı Şekil 3.2c'den görülmektedir. Bu durumda çöken Cr ve Fe'nin tekrar ortamın içine çözünmesinden dolayı giderim veriminin düştüğü söylenebilir.

Golder ve ark., (2011), Cr giderimi için optimum koşullar altında 4.9'luk bir pH değerini önerir. Bununla birlikte, literatürdeki çalışmalarda atık suyun niteliği ve Cr derişimi değiştigi için karşılaştırma yapmak zordur. Golder ve ark.'nın yaptıkları çalışmada 50 mg/L Cr içeren atıksu kullanılmıştır. Bu değer bizim 1000 mg/L Cr derişimimizle karşılaştırılamayacak kadar küçük bir değerdir. Buna ek olarak burada 20 mA/cm² 'lik gibi yüksek bir akım yoğunluğu; hidroksit iyonlarının üretim hızının yüksek olması nedeniyle çözelti pH'ında hızlı bir artışa neden olmaktadır (Şekil 3.2b). Hidroksit iyonlarının üretim hızının yüksek olması nedeniyle, başlangıç pH değerlerinin 4 ve 6 olması uygun olmamaktadır. Daha asidik başlangıç pH'ının daha da iyi olduğu, başka çalışmalarda da belirtilmiştir (Aber vd., 2009). Buna karşın enerji tüketimlerinde önemli bir fark görülmemektedir (Şekil 3.2d).

Çizelge 3.1a. *Başlangıç pH'ın 2.4 olduğu durumda elde edilen deneysel sonuçlar (Akım Yoğunluğu 20 mA/cm², NaCl 0,1 M)*

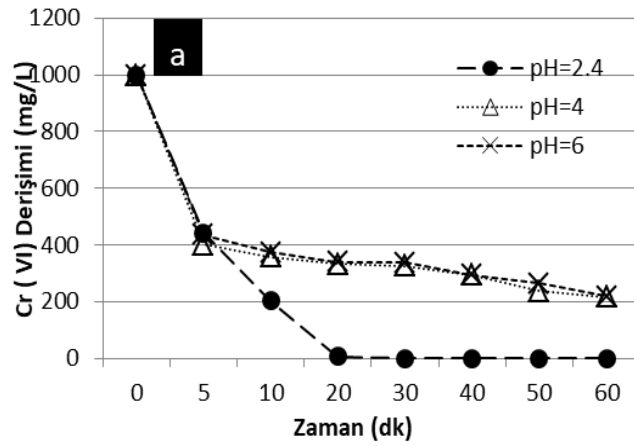
t(dk)	pH	Gerilim (V)	T (°C)	Cr Derişimi (mg/L)	% Giderim	Kümülatif Enerji tüketimi (kWh/m ³)
0	2,4	2,2	21,1	1000	0	0
5	3,1	2,2	21,1	442,192	55,78	0,55
10	3,35	2,1	21,1	201,902	79,81	1,08
20	5,44	2,1	21,1	5,6561	99,43	2,13
30	6,2	2,1	22,2	0,45518	99,95	3,18
40	8,72	2,4	22,2	0,03102	100,00	4,38
50	9,15	2,4	22,2	0,05879	99,99	5,58
60	10,02	2,2	22,2	0,05715	99,99	6,68

Çizelge 3.1b. Başlangıç pH'ın 4 olduğu durumda elde edilen deneysel sonuçlar (Akım Yoğunluğu 20 mA/cm², NaCl 0,1 M)

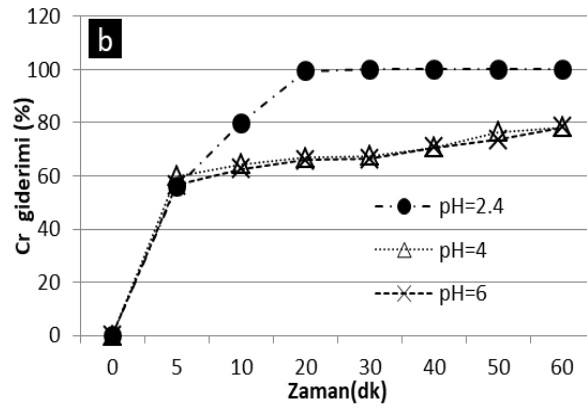
t(dk)	pH	Gerilim (V)	T (°C)	Cr Derişimi (mg/L)	% Giderim	Kümülatif Enerji tüketimi (kWh/m ³)
0	4	1,5	20,4	1000	0,00	0,00
5	11,4	1,9	20,8	400,829	59,92	0,48
10	11,57	1,9	20,6	357,06	64,29	0,95
20	11,7	2,1	20,9	331,688	66,83	2,00
30	11,7	2	20,9	325,17	67,48	3,00
40	11,88	2	20,9	294,039	70,60	4,00
50	11,94	2	21,9	235,756	76,42	5,00
60	11,99	2,1	22,8	216,54	78,35	6,05

Çizelge 3.1c. Başlangıç pH'ın 6 olduğu durumda elde edilen deneysel sonuçlar (Akım Yoğunluğu 20 mA/cm², NaCl 0,1 M)

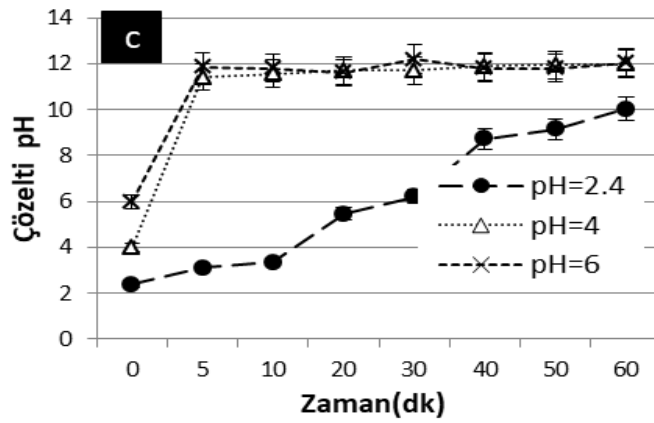
t(dk)	pH	Gerilim (V)	T (°C)	Cr Derişimi (mg/L)	% Giderim	Kümülatif Enerji tüketimi (kWh/m ³)
0	6	2	20,4	1000	0,00	0,00
5	11,85	2	20,7	435,799	56,42	0,50
10	11,8	2	20,8	374,478	62,55	1,00
20	11,61	2,2	20,9	340,247	65,98	2,10
30	12,2	2,3	21,4	336,659	66,33	3,25
40	11,81	2,4	22,3	293,789	70,62	4,45
50	11,81	2,3	21	264,105	73,59	5,60
60	12,05	2,5	21,5	218,323	78,17	6,85



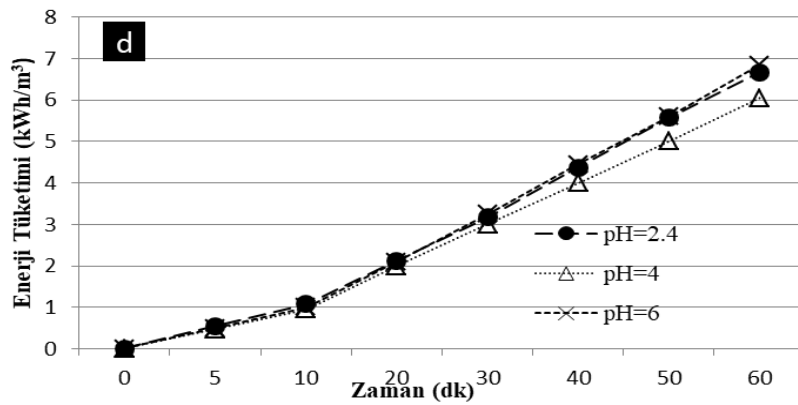
Şekil 3.2a. Farklı başlangıç pH'larında, Cr derişimlerinin zamanla değışimi (Akım yoğunluğu 20 mA/cm² ve NaCl 0,1 M)



Şekil 3.2b. Farklı başlangıç pH'larında, Cr % gideriminin zamanla değişimi (20 mA/cm^2 ve $\text{NaCl } 0,1 \text{ M}$)



Şekil 3.2c. Farklı başlangıç pH'larında çözelti pH'ının zamanla değişimi (20 mA/cm^2 ve $\text{NaCl } 0,1 \text{ M}$)



Şekil 3.2d. Farklı başlangıç pH'larında enerji tüketiminin zamanla değişimi (20 mA/cm^2 ve $\text{NaCl } 0,1 \text{ M}$)

3.4.2. Akım yoğunluğunun etkisi

Elektrokimyasal arıtımda önemli işletme şartlarından biri de akım yoğunludur. Akım yoğunluğunun optimizasyonu elektrokimyasal arıtım yöntemi için çok önemlidir. Gerekenden fazla akım yoğunluğu uygulandığında maliyet artışının yanısıra çamur oluşumu da artacaktır. Ayrıca arıtım çalışmalarında akım yoğunluğu ile arıtım süresi yakından ilişkilidir.

Akım yoğunluğunun etkisi 5, 10, 15 ve 20 mA/cm² akım yoğunlukları kullanılarak 0,7 ile 2,5 V aralığında voltaj uygulanarak, pH 2.4 ve 0.1 M NaCl şartlarında araştırılmıştır. 5, 10, 15 ve 20 mA/cm² akım yoğunluklarında 60 dakika elektrokoagülasyon sonrasında 26.9, 0.52, 1.78, 0.06 mg/L çıkış derişimlerine ulaşılarak sırasıyla % 97.30, 99.95, 99.82 ve 99.99 krom giderim verimlilikleri elde edilmiştir (Şekil 3.3.a). Elektrokoagülasyon ile Cr gideriminin yapıldığı bir çalışmada (Hamdan ve El-Naas, 2014), 100 mg/L'nin üzerindeki başlangıç derişiminin, tepkime süresini önemli derecede artırdığı belirtilmiştir. Başka bir çalışmada başlangıç derişimi 485 mg/L olan Cr (VI) içeren atıksuyun, havalandırma ile birlikte elektrokoagülasyonu gerçekleştirilmiş ve % 99'lük bir giderim verimi elde etmişlerdir (Parga vd., 2005). Akım yoğunluğundaki artış Cr giderim verimini artırırken aynı zamanda, enerji tüketiminin de artmasına neden olmuştur (Şekil 3.3b ve 3.3c). Benzer sonuçlar diğer araştırmacılar (Akbal and Camcı, 2011; Keshmirizadeh ve ark., 2011) tarafından da yayınlanmıştır. Holt'a göre (Holt vd., 2002), akım yoğunluğu koagülant dozaj oranını ve kabarcık üretim oranını dolayısıyla reaktör içindeki sıvı rejimini (karıştırmayı) etkiler. Benzer bir sonuç Hanafi tarafından da rapor edilmiştir (Hanafi vd., 2010). Yüksek akım yoğunlukları, denklem (2.9) ve (2.10)'da görüldüğü gibi Cr (VI)'nın Cr (III)'e indirgenmesi için gerekli elektronları sağlamaktadır.

Öte yandan, akım yoğunluğundaki artış hücrede voltajı orantılı olarak artırır ve sonuç olarak enerji tüketimi artar. Şekil 3.3c'de görülebileceği gibi, 5, 10, 15 ve 20 mA/cm² akım yoğunlukları için enerji tüketimi, 60 dakika süren elektrokoagülasyon ile arıtım sonrası 0.675, 1.95, 3.6 ve 6.6 kWh/m³'dür. Test edilen akım yoğunluklarındaki enerji tüketimi yüksek değerler için belirgin bir şekilde arttığından, Cr derişimini sınır değerlerin altına düşürmek için gerekli enerji tüketimi ayrıca değerlendirilmelidir.

EPA tarafından ön arıtma için belirtilen 2,77 mg/L Cr sınır değere ulaşmak için, 10, 15 ve 20 mA/cm² akım yoğunluklarındaki elektrokoagülasyonlarda, yaklaşık 60, 50 ve 25 dakikalık reaksiyon sürelerinde sınır değere ulaşıldığı gözlenmiştir. Gözlemlenen

reaksiyon sürelerinde gerçekleşen enerji tüketimleri sırasıyla 1,90, 2,89 ve 2,68 kWh/m³tür.

2017 yılı için, Türkiye'de elektrik enerjisi kWh başına 0,27 TL iken, 1 m³ atıksuyun arıtılması için enerji maliyeti sırasıyla 0,513, 0,780 ve 0,724 TL olacaktır. 10 mA/cm² akım yoğunluğunda enerji maliyeti % 30 daha düşük olmasına rağmen, 20 mA/cm² akım yoğunluğuna göre gerekli tepkime süresi % 140 daha fazladır ve bu da uzun vadede işletme maliyetini önemli ölçüde etkiler.

Çizelge 3.2a. 5 mA/cm² akım yoğunluğunda elde edilen deneysel sonuçlar (pH 2.4 ve 0.1 M NaCl)

t(dk)	pH	Gerilim (V)	T (°C)	Cr Derişimi (mg/L)	% Giderim	Kümülatif Enerji tüketimi (kWh/m ³)
0	2,4	0,7	20,9	1000	0	0
5	2,45	0,8	20	508,726	49,127	0,05
10	3,04	0,9	20	464,375	53,562	0,106
20	3,2	0,9	20	387,996	61,200	0,218
30	3,47	0,9	20	270,364	72,963	0,331
40	3,85	0,9	20	149,16	85,084	0,443
50	4,61	0,9	20	55,86	94,414	0,556
60	5,24	0,9	20	26,965	97,305	0,668

Çizelge 3.2b. 10 mA/cm² akım yoğunluğunda elde edilen deneysel sonuçlar (pH 2.4 ve 0.1 M NaCl)

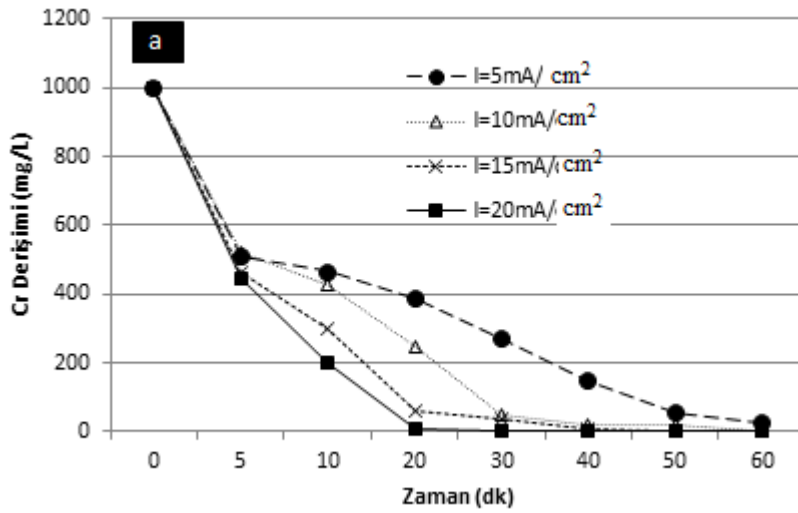
t(dk)	pH	Gerilim (V)	T (°C)	Cr Derişimi (mg/L)	% Giderim	Kümülatif Enerji tüketimi (kWh/m ³)
0	2,4	1,1	20	1000	0	0
5	2,92	1,2	20	518,745	48,1255	0,150
10	3,08	1,3	20	426,032	57,3968	0,313
20	3,5	1,3	20	244,111	75,5889	0,638
30	4,15	1,3	20	49,56	95,044	0,963
40	5,05	1,3	20	17,188	98,2812	1,288
50	5,08	1,3	20	17,82	98,218	1,613
60	5,16	1,3	20	0,523	99,9477	1,938

Çizelge 3.2c. 15 mA/cm² akım yoğunluğunda elde edilen deneysel sonuçlar (pH 2.4 ve 0.1 M NaCl)

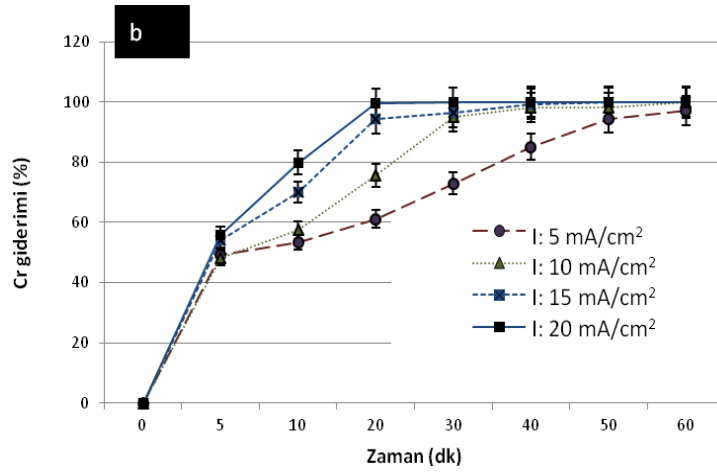
t(dk)	pH	Gerilim (V)	T (°C)	Cr Derişimi (mg/L)	% Giderim	Kümülatif Enerji tüketimi (kWh/m ³)
0	2,4	1,5	20	1000	0	0
5	3,13	1,7	20	460,591	53,940	0,319
10	3,42	1,8	20	299,527	70,047	0,656
20	4,78	1,8	20	57,99	94,201	1,331
30	5,74	1,8	20	35,96	96,404	2,006
40	6,84	1,6	20	6,338	99,366	2,606
50	11,58	1,6	20	2	99,8	3,206
60	11,9	1,6	20	1,779	99,822	3,806

Çizelge 3.2d. 20 mA/cm² akım yoğunluğunda elde edilen deneysel sonuçlar (pH 2.4 ve 0.1 M NaCl)

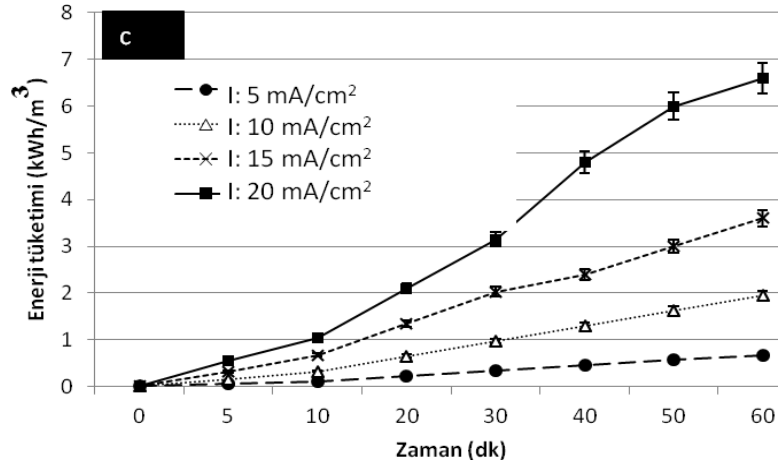
t(dk)	pH	Gerilim (V)	T (°C)	Cr Derişimi (mg/L)	% Giderim	Kümülatif Enerji tüketimi (kWh/m ³)
0	2,4	2,2	21,1	1000	0	0
5	3,1	2,2	21,1	442,192	55,7808	0,55
10	3,35	2,1	21,1	201,902	79,8098	1,075
20	5,44	2,1	21,1	5,6561	99,43439	2,125
30	6,2	2,1	22,2	0,45518	99,95448	3,175
40	8,72	2,4	22,2	0,03102	99,9969	4,375
50	9,15	2,4	22,2	0,058791	99,99412	5,575
60	10,02	2,2	22,2	0,05715	99,99429	6,675



Şekil 3.3.a. Farklı akım yoğunluklarının Cr derişimine etkisi. (pH 2.4 ve NaCl: 0.1 M)



Şekil 3.3b. Farklı akım yoğunluklarının giderim verimine etkisi. (pH 2.4 ve NaCl: 0.1 M)



Şekil 3.3c. Farklı akım yoğunluklarının enerji tüketimine etkisi. (pH 2.4 ve NaCl: 0.1 M)

3.4.3. Destek elektrolit derişiminin etkisi

Atıksuya NaCl gibi bir destek elektrolit ilave edilmesi, çözeltinin iyonik iletkenliğini artırır ve arıtma sırasında daha az enerji tüketilmesini sağlar. Ancak elektrik enerjisi tüketimini düşürmesine rağmen klorür iyonunun iki etkisi olabilir. Birincisi, daha önce yapılan bir çalışmada (McCafferty, 2003), belirtildiği üzere klorür iyonları, metal oksit yüzeyinde adsorbe edilirken, oksit filmin altındaki metale nüfuz ederek metalin çözünmesine yardımcı olur. Bu durum elektrotların etkinliğini artırır. İkinci olarak klorür iyonu negatif bir etki de gösterebilir çünkü çözelti içinde klorür iyonu içeren Cr (III) iyonlarının, klorür iyonu içermeyen çözeltiye göre çözünürlüğü

daha yüksek olup çökmeyi engelleyecektir. Bu yüzden daha iyi sonuçlar için seyreltik NaCl elektroliti kullanılması önerilmiştir (Golder vd., 2011; Mouedhen vd. 2009).

Destek elektrolit derişiminin giderim verimi ve enerji tüketimi üzerindeki etkisini araştırmak için, 1000 mg/L Cr içeren 0.05 M, 0.1 M ve 0.15 M NaCl destek elektrolit olarak ilave edilmiş ve deneyler, 15 mA/cm² akım yoğunluğunda ve pH 2.4'te gerçekleştirilmiştir. Zamana karşı, krom giderimi, derişimi ve enerji tüketimi Şekil 3.5a, 3.5b ve 3.5c'de gösterilmektedir. Farklı derişimlerdeki çözelti iletkenliğı Çizelge 3.3'de gösterilmiştir. 60 dakikalık elektrokoagülasyon işlemi sonunda, sırasıyla; % 99.99, ~% 100 ve % 99.85 krom giderimi ile 0.0736, 0.0178 ve 1.474 mg/L krom derişimlerine ulaşılmıştır. Şekil 3.4'den de görüleceğı gibi 0,1 M NaCl ile giderim verimi daha yüksek olmasına rağmen, giderimin EPA tarafından önerilen 2,77 mg/L ön arıtma sınırına ulaşması için gereken süre, 0.05 M NaCl elektrolit kullanıldığında daha kısa (40 dakika) olmuştur. Destekleyici bir elektrolit olarak seyreltilmiş NaCl derişimleri başka çalışmalarda da önerilmektedir (Ölmez, 2009). Elektrolit derişimi için en uygun değeri belirlemek için, mevzuata göre çıkış atıksuyunda izin verilen değeri, elektrik maliyeti ve elektrolit malzemesi ekleme maliyeti ekonomik çözümü belirlemek adına takip edilmesi gereken parametrelerdir.

Çizelge 3.3. Farklı elektrolit konsantrasyonunun iletkenliğı (mS/cm)

Elektrolit yok	0.05 M NaCl	0.1 M NaCl	0.15 M NaCl	0.1 M Na ₂ SO ₄
4.20	56.5	74.3	134.2	18.63

Çizelge 3.4a. 0,05 M NaCl kullanılması durumunda deneysel sonuçlar (pH 2.4, akım yoğunluğı: 15 mA/cm²)

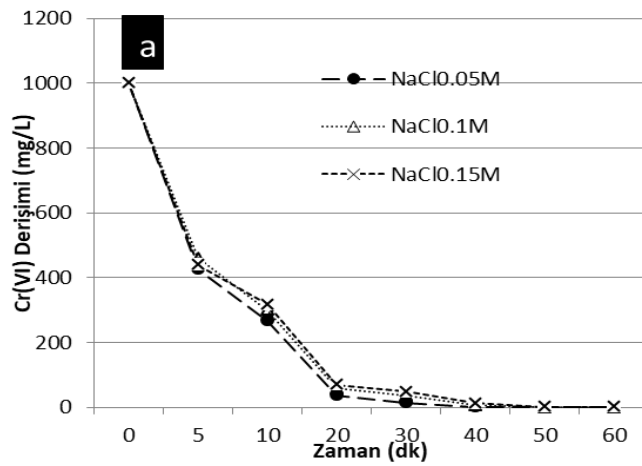
t(dk)	Gerilim (V)	Cr Derişimi (mg/L)	% Giderim	Kümülatif Enerji tüketimi (kWh/m ³)
0	1,5	1000	0	0
5	2,1	426,632	57,34	0,53
10	1,9	267,47	73,25	1,00
20	1,7	36,766	96,32	1,85
30	2	14,199	98,58	2,85
40	2	1,662	99,83	3,85
50	1,8	1,141	99,89	4,75
60	2	0,0736	99,99	5,75

Çizelge 3.4b. 0,1 M NaCl kullanılması durumunda deneysel sonuçlar (pH 2.4, 15 mA/cm²)

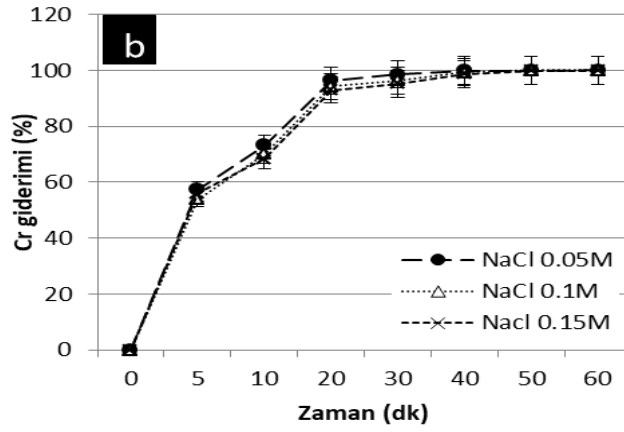
t(dk)	Gerilim (V)	Cr Derişimi (mg/L)	% Giderim	Kümülatif Enerji tüketimi (kWh/m ³)
0	1,5	1000	0,00	0,00
5	1,7	460,591	53,94	0,43
10	1,8	299,527	70,05	0,88
20	1,8	57,99	94,20	1,78
30	1,8	35,96	96,40	2,68
40	1,6	6,338	99,37	3,48
50	1,6	0,02	100,00	4,28
60	1,6	0,01779	100,00	5,08

Çizelge 3.4c. 0,15 M NaCl kullanılması durumunda deneysel sonuçlar (pH 2.4, 15 mA/cm²)

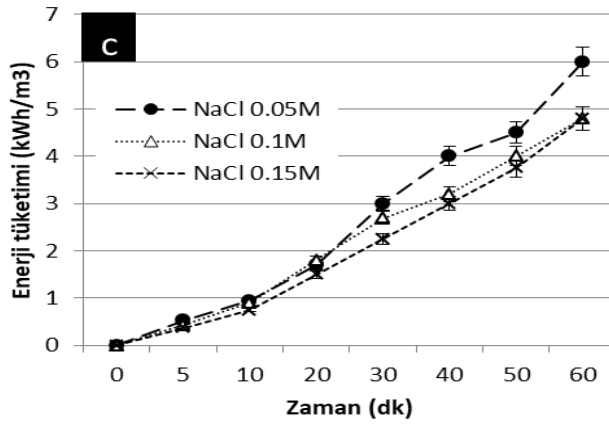
t(dk)	Gerilim (V)	Cr Derişimi (mg/L)	% Giderim	Kümülatif Enerji tüketimi (kWh/m ³)
0	1,4	1000	0,00	0,00
5	1,5	439,686	56,03	0,38
10	1,5	317,157	68,28	0,75
20	1,5	70,14	92,99	1,50
30	1,5	48,014	95,20	2,25
40	1,5	12,835	98,72	3,00
50	1,5	1,419	99,86	3,75
60	1,6	1,474	99,85	4,55



Şekil 3.4a. Farklı NaCl derişimlerinin Cr derişimine etkisi (Akım yoğunluğu: 15 mA/cm²; pH 2.4)



Şekil 3.4b. Farklı NaCl derişimlerinin Cr giderim verimine etkisi (Akım yoğunluğu: 15 mA/cm²; pH 2.4)



Şekil 3.4c. Farklı NaCl derişimlerinin enerji tüketimine etkisi. (Akım yoğunluğu: 15 mA/cm²; pH 2.4)

3.4.4. Destek elektrolit türünün etkisi

Çalışmalarda NaCl ve Na₂SO₄ olarak iki farklı destek elektrolit kullanılarak, giderim verimine etkisi ve enerji tüketimleri değerlendirilmiştir. Her iki elektrolit türü için 0.1 M derişimde ve 15 mA/cm² akım yoğunluğu ile pH 2.4'de çalışma yapılmıştır. Şekil 3.5a ve 3.5b'den görüleceği gibi deneylerde NaCl, Na₂SO₄'e göre daha etkili bir elektrolittir. 60 dakika reaksiyon süresinden sonra, giderim verimliliği iki elektrolit türü için de birbirine çok yakın değerlerdir; Na₂SO₄ % 99.97 ve NaCl için % 100'dür. NaCl elektroliti ile Cr giderme oranı, reaksiyon süresi boyunca daha yüksek seyretmiş olmakla birlikte her iki elektrolit için de işlem süresinin dolmasına 10 dakika kala artırım tamamlanmıştır. Bu sonuç, benzer çalışmalarla aynı doğrultudadır (Aber vd., 2009; Golder vd., 2011). NaCl'nin daha etkili olma nedenleri arasında, klorür iyonu kullanıldığında demirin daha fazla çözünmesi ve daha yüksek akım verimliliği

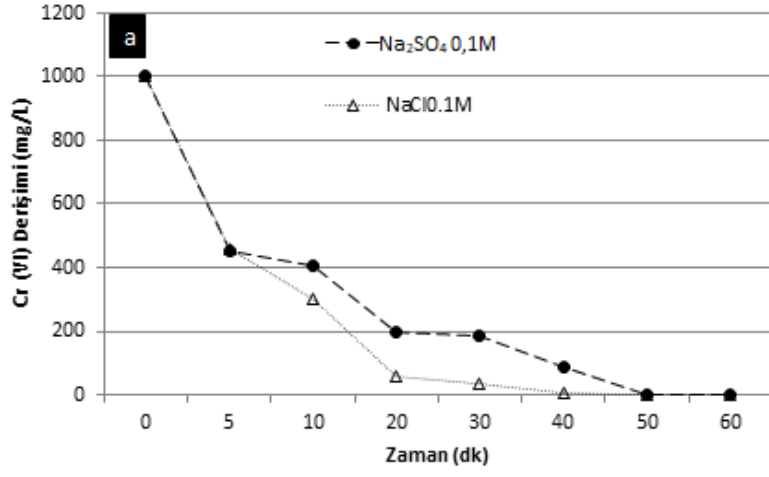
sağlanması gösterilebilir. Ayrıca sülfat iyonlarının boyutu, klorür iyonlarının boyutuna göre daha büyük olduğundan sülfat iyonlarının metal oksit katmanına nüfuzu daha geç olmaktadır. Enerji tüketimlerine bakıldığında, eşit konsantrasyonlarda, NaCl çözeltisi ile giderim prosesinde daha az enerji tüketimi görülmüştür. Bunun nedeni NaCl elektrolitinin elektriksel iletkenliğinin Na₂SO₄ elektrolitinden daha yüksek olmasıdır (Marcus, 1988; Roger vd., 2009). NaCl ve Na₂SO₄ için sırasıyla 1,5-1,8 V ve 3,4-5,2 V arasındadır. Çizelge 3.5'te sonuçlar görülmektedir. Diğer çalışmalarda da enerji tüketimine ilişkin benzer sonuçlar bildirilmiştir (Ahangarnokolaei vd., 2017; Yıldız vd., 2007).

Çizelge 3.5a. 0,1 M Na₂SO₄ kullanımı ile elde edilen deneysel sonuçlar (pH 2.4, 15 mA/cm²)

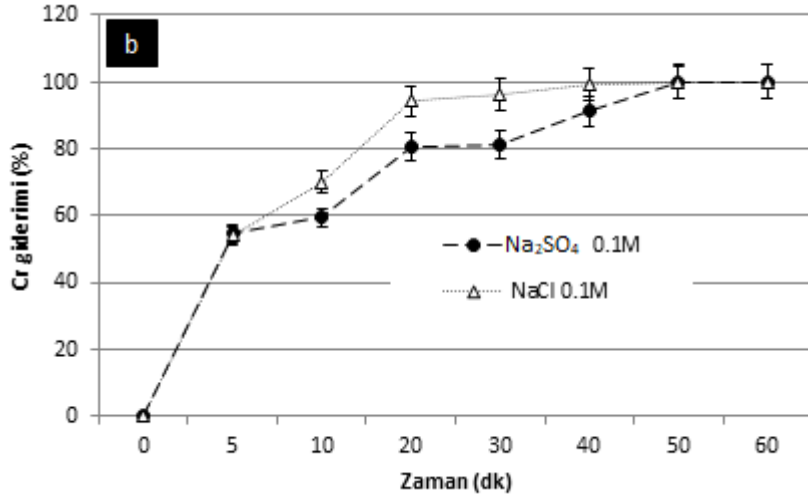
t(dk)	Gerilim (V)	Cr Derişimi (mg/L)	% Giderim	Kümülatif Enerji tüketimi (kWh/m ³)
0	3,4	1000	0	0
5	4,1	452,5	54,75	1,03
10	5,2	406,721	59,33	2,33
20	5	194,644	80,54	4,83
30	4,8	188,285	81,17	7,23
40	4	87,247	91,28	9,23
50	3,6	2,172	99,78	11,03
60	3,5	0,3283	99,97	12,78

Çizelge 3.5b. 0,1 M NaCl kullanımı ile elde edilen deneysel sonuçlar (pH 2.4, 15 mA/cm²)

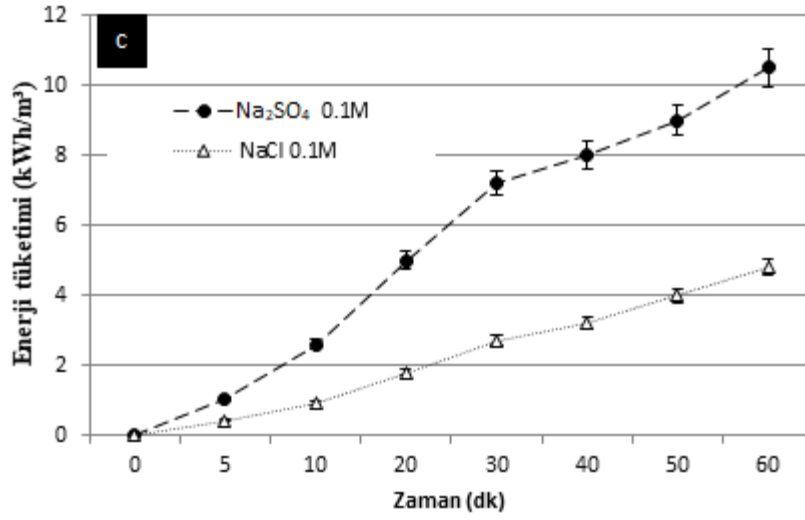
t(dk)	Gerilim (V)	Cr Derişimi (mg/L)	% Giderim	Kümülatif Enerji tüketimi (kWh/m ³)
0	1,5	1000	0,00	0,00
5	1,7	460,591	53,94	0,43
10	1,8	299,527	70,05	0,88
20	1,8	57,99	94,20	1,78
30	1,8	35,96	96,40	2,68
40	1,6	6,338	99,37	3,48
50	1,6	0,02	100,00	4,28
60	1,6	0,01779	100,00	5,08



Şekil 3.5a. Destek elektrolit türünün Cr derişimi üzerindeki etkisi (Akım yoğunluğu: 15 mA/cm²; pH 2.4)



Şekil 3.5b. Destek elektrolit türünün giderim verimi üzerindeki etkisi (15 mA/cm²; pH:2.4)



Şeki 3.5c. Destek elektrolit türünün enerji tüketimi üzerindeki etkisi (15 mA/cm²; pH 2.4)

Çizelge 3.6. Farklı Elektrolit konsantrasyonları için iletkenlik verileri (mS/cm)

Elektrolit yok	0.05 M NaCl	0.1 M NaCl	0.15 M NaCl	0.1 M Na ₂ SO ₄
4.20	56.5	74.3	134.2	18.63

3.4.5. Elektrokoagülasyon çamurunun seramik pigmenti üretiminde kullanılması

3.4.5.1. Çamur karakterizasyonu

Çamurun kimyasal kompozisyonu, elementlerin kantitatif analizlerini yapan XRF (X-Işınları Floresans Spektrometresi) cihazı ile belirlenmiştir. XRF sonuçlarına göre; Çamur ağırlıkça % 74,34 oranında demir oksit ve ağırlıkça %16,65 oranında krom oksit ve küçük oranlarda diğer oksitlerden oluşmaktadır. Dağılım Çizelge 3.7'de verilmektedir.

Çizelge 3.7. Atıksuyun elektrokoagülasyon yöntemiyle arıtılmasından oluşan çamurun XRF cihazı ile kimyasal analizi

Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Na ₂ O	MgO
(ağırlıkça % ± 0.02)								
16.65	74.34	0.36	0.25	2.54	0.66	0.11	1.82	0.12

Çamurun XRD analiz sonucu; goetit (FeO(OH), kart no: 29-713), manyetit (Fe (Cr) Fe₂O₄, kart no:19-629) ve tuz (NaCl; kart no:5-628) fazlarını ortaya çıkarmaktadır. Bu fazların düşük olan yoğunlukları, düşük kristallikleri olduğunu göstermektedir.

Elektrokoagülasyon sırasında demir ve demir hidroksitleri oluşmuş ve daha sonra 3.1’de verilen denkleme göre magnetite dönüşmüştür (Ölmez, 2009).



3.4.5.2. Pigment üretim metodolojisi

Atıksudan elektrokoagülasyon ile krom giderimi sonucunda oluşan çamur, kahverengi pigment üretmek için Cr_2O_3 (Merck), $\text{Al}_2(\text{OH})_2$ (endüstriyel katı) ve ZnO (Merck) ile siyah pigment üretmek için Co_3O_4 (Merck) ile karıştırılmıştır. Piyasada bulunan saf oksit kullanılarak standart kahverengi (Br-STD) ve siyah pigment (Bl-STD) bileşimleri hazırlanmıştır. Ağırlıkça % 10 (Br-10 W, Bl-10 W) ve ağırlıkça % 20 (Br-20 W, Bl-20 W) çamur standart kahverengi ve siyah bileşimlere eklenmiştir.

Buna ek olarak, bileşimleri atık çamur ile hazırlanan ve tüm demir oksitin atık çamurdan sağlandığı ve saf krom oksitin standart bileşimde miktar oranını değiştirmeden krom oksit eksikliğini gidermek için eklendiği bileşimler (Br-W, Bl-W) oluşturulmuştur. Hazırlanan pigmentlerin ağırlıkça % cinsinden bileşenleri Çizelge 3.8’de verilmektedir.

Çizelge 3.8. Hazırlanan pigment bileşenleri ağırlıkça %

	Br-STD	Br-10 W	Br-20 W	Br-W	Bl-STD	Bl-10 W	Bl-20 W	Bl-W
Fe₂O₃	17	15.3	13.6	17	23	20.7	18.4	23
Cr₂O₃	16	14.4	12.8	16	35	31.5	28	35
Al(OH)₂	16	14.4	12.8	16	-	-	-	-
ZnO	51	45.9	40.8	51	-	-	-	-
Co₃O₄	-	-	-	-	42	37.8	33.6	42
Çamur	-	10	20	-	-	10	20	-

Homojen karışımlar elde etmek için, hazırlanan kompozisyonlar, bir yörüngesel (planeter) tipi bilyalı değirmen kullanılarak bir saat süreyle su ile öğütülmüştür. Öğütülen karışımlar 1250 °C’de 2 saat süre ile kalsine edilmiştir. Elde edilen pigment ürün, daha sonra havanda öğütülerek ince tane boyutuna sahip toz haline getirilmiştir.

Hazırlanan pigmentlerin seramik ortamda renk performansını değerlendirmek için, üretilen pigmentler, ağırlıkça % 5 oranında şeffaf bir sırla karıştırılmış, sonra seramik karo üzerine uygulanmıştır. Karolar 45 dakika boyunca 1100 °C'de pişirilmiştir. Seramik karolar ve sırlar, Eskişehir'de bulunan bir seramik fabrikasından sağlanmıştır.

Pigment tozlarının renk karakterizasyonu bir spektrofotometre (Konica Minolta CM3600 d, Japonya, ışıklandırıcı D65, 10° gözlemci) ile yapılmıştır. Renk ölçümleri L*a*b* parametreleri olarak ölçülmüştür. Ölçümlerde, Uluslararası Aydınlatma Komisyonu (CIE) tarafından önerilen CIE-L*a*b* kolorimetrik yöntem kullanılmıştır. Bu sistemde L*, siyahtan (L*=0) beyaza (L*=100) kadar uzanan bir skalaya göre rengin koyuluktan açıklığa kadar derecesini ifade eder. a* yeşilden (- a*), kırmızıya (+a*) ve b* maviden (-b*) sarıya (+b*) değişen eksenini belirtir.

Çamur ilavesi ile hazırlanan pigmentlerin renk özellikleri ile standart pigment arasındaki toplam renk farkı ΔE^*_{ab} olarak ifade edilmiştir. Bu değer, ölçülen rengin, bir standart referanstan ne kadar saptığını belirtir ve eşitlik 3.2 deki denklem ile ifade edilir (Billmeyer ve Saltzman, 1981).

$$\Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (3.2)$$

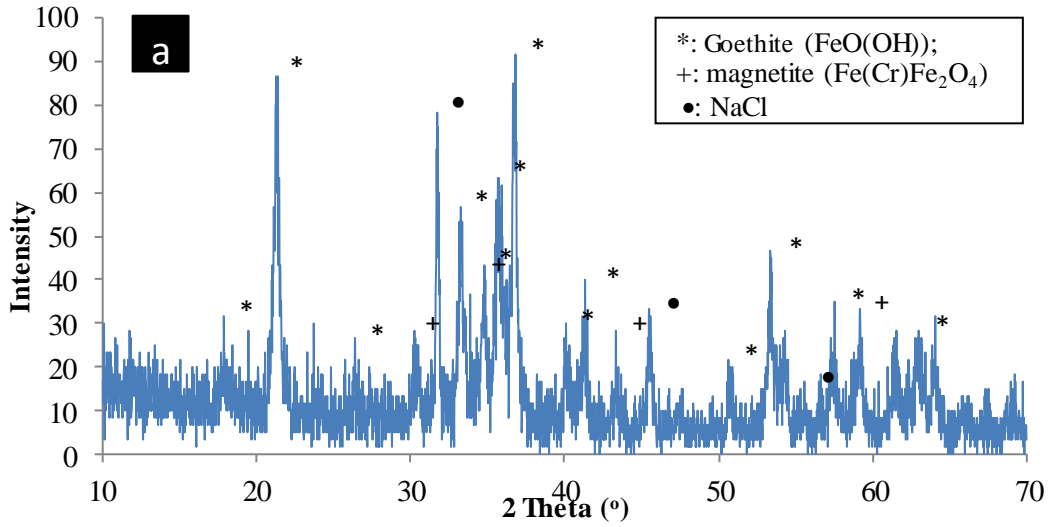
3.4.5.3. Pigment karakterizasyonu

Seramik endüstrisinde seramik yer ve duvar karolarında kahverengi ve siyah renkler sıkça kullanılmaktadır. Seramik endüstrisinde kullanılan kahverengi ve siyah pigmentler genellikle demir oksit ve krom oksit karışımlarından oluşmaktadır. Elektrokoagülasyon çamuru da yüksek oranda demir oksit ve krom içerdiği için bu pigmentlerde hammadde olarak değerlendirilmesi öngörülmüştür. Çamur içeriğindeki yüksek demir oksit (%74) ve krom (~%17) nedeniyle siyah ve kahverengi pigment üretmek için kullanılan demir ve krom yerine kullanılmıştır. Çamurun XRD analiz sonucu Şekil 3.6a'da, 1250 °C'de kalsine edilen kahverengi pigmentlerin XRD analiz sonucu Şekil 3.6b'de gösterilmektedir. XRD, malzemelerin kendi bünyesinde bulunan bileşiklerin kalitatif ve kantitatif analizi için kullanılan cihazdır (AÜ, 2009). Kahverengi pigment; krom demiroksit ($ZnFeCr_2O_4$, kart no.43-554), kromit ($(FeFe)_2O_4$, kart no: 34-140) ve çinko oksit (ZnO , kart no.036-1451) fazlarını içermektedir. Benzer iyonik yarıçapa sahip Cr^{3+} , Al^{3+} ve Fe^{3+} e metal iyonları, oksitlerinin de benzer kafes yapısında

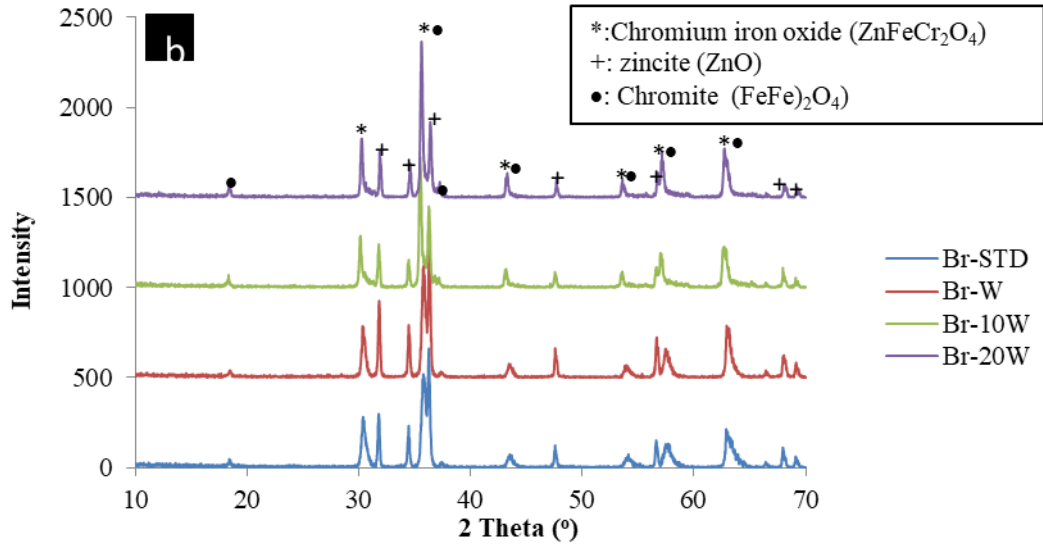
olmasını sağlar. Bu durum, farklı oksitlerin karışımını ve çözelti oluşumunu desteklemektedir (Murakami vd., 1999; Music vd. 1996).

Bununla birlikte, çinko oksit (ZnO) ve geçiş metali iyonları benzer iyonik ebat ve valanslara sahiptir, böylece spineller kompleks yapı oluşturmak için birbiriyle reaksiyona girer (Murdock and Eppler, 1988).

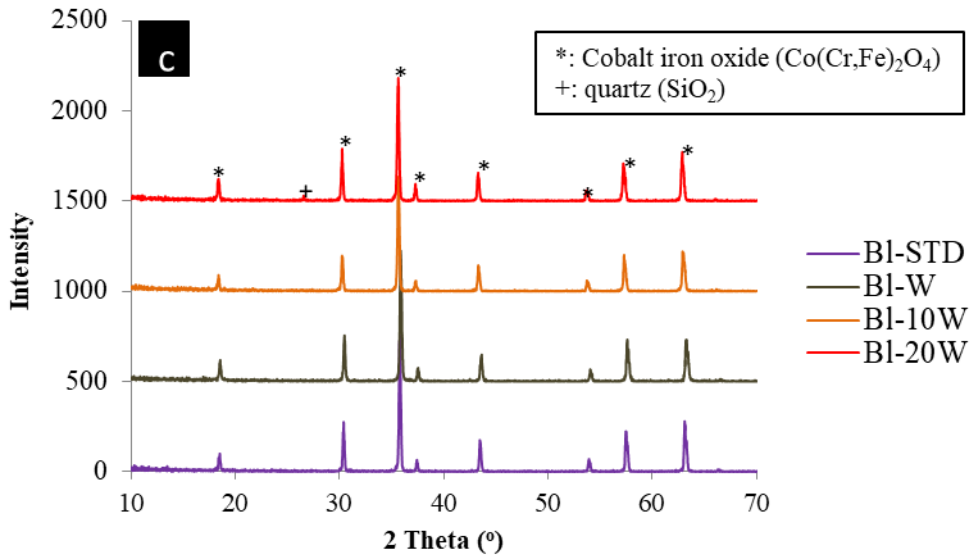
Siyah pigmentte ağırlıklı olarak kobalt krom demir oksit ((Co(Cr, Fe)₂O₄) kart no.3-864) tespit edilmiştir (Şekil 3.6c). Çamurda, BI-20W kompozisyonunda sadece küçük bir miktar kuvars tespit edilmiştir. Bu fazların yanı sıra, tamamlanmamış bir reaksiyona işaret eden CoO veya Fe₂O₃ fazlarının varlığı tespit edilmemiştir. Bu nedenle tamamen spinal faza dönüşüm gerçekleşmiştir denebilir. Çamurda yer alan safsızlıklar, bir mineralleştirme/akıcı etki meydana getirerek, karışımın reaktivitesini artırmış olabilir.



Şekil 3.6a. Çamurun XRD Analizi

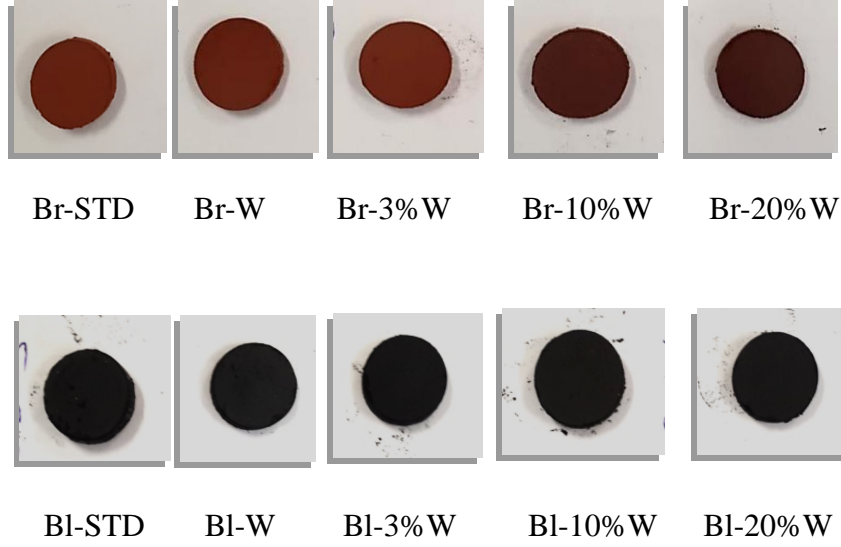


Şekil 3.6b. 1250 °C'de kalsine edilen kahverengi pigmentin XRD Analiz Sonuçları



Şekil 3.6c. 1250 °C'de kalsine edilen siyah pigmentin XRD analiz sonuçları

Hazırlanan pigment örneklerinin renkleri Şekil 3.7'de verilmiştir. Ticari kimyasallar kullanıldığında kırmızımsı kahverengi renk elde edilmiştir. Standart kompozisyona ağırlıkça %10-20 oranında çamur eklediğimizde renk kırmızımsı kahverengiden çikolata kahverengine dönmüştür. Standart siyah pigment kompozisyonuna çamur eklendiğinde siyah renkte hafif değişim gözlenmiştir.



Şekil 3.7. Kahverengi ve siyah pigment örnekleri

1100 °C’de pişirilen transparan sırn içerisindeki kahverengi pigmentlerin L*a*b değerleri Çizelge 3.9’da verilmiştir. Transparan sırn yüzeyinde yoğun ve parlak çikolata kahverengi gözlenmiştir. Kırmızımsı kahverengi olan standart kompozisyonun rengi, arıtma çamurunun eklenmesiyle çikolata kahvesi rengine dönüşmüştür. Bunun sonucu olarak, renk değişimlerini gösteren ΔE değeri 2,27’den 9,41 değerine yükselmiştir.

Çizelge 3.9. Çamur kullanılarak üretilen kahverengi pigmentin L*a*b değerleri

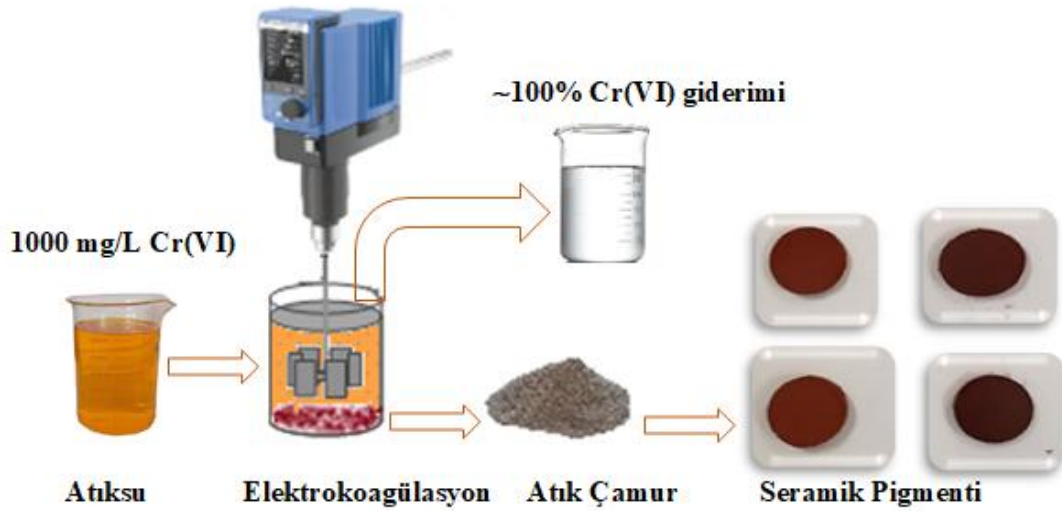
	Br-STD	Br-% 3W	Br-% 10 W	Br-% 20 W	Br-W
L	47.99 ±0.01	47.45 ±0.01	44.27 ±0.01	44.57 ±0.01	47.79 ±0.01
a*	13.63 ±0.01	11.90 ±0.01	8.54 ±0.01	7.94 ±0.01	12.19 ±0.01
b*	11.72 ±0.01	10.36 ±0.01	5.44 ±0.01	5.05 ±0.01	11.07 ±0.01
ΔE^*	-	2.27	8.90	9.41	1.59

1100 °C’de pişirilen transparan sırn içerisindeki siyah pigmentlerin L*a*b değerleri Çizelge 3.10’da verilmiştir. Transparan sırn içindeki standart siyah pigment; 42.64/-0,20/0,03 L*a*b değerlerine sahip yoğun bir siyah renk vermektedir. Çizelge 3.10’da görüleceği üzere siyah pigment kompozisyonuna çamurun eklenmesi siyah renkte bir değişim yaratmamıştır. Siyah rengin ΔE değerleri; siyah pigment ve arıtma çamuru eklenmiş bileşim için Çizelge 3.10’da görüldüğü üzere neredeyse aynıdır.

Çizelge 3.10. Çamur kullanılarak üretilen siyah pigmentin L^*a^*b değerleri

	BI-STD	BI-% 3 W	BI-% 10 W	BI-% 20 W	BI-W
L	42.64 ±0.01	41.91 ±0.01	42.64 ±0.01	42.34 ±0.01	42.58 ±0.01
a*	-0.20 ±0.01	-0.26 ±0.01	-0.19 ±0.01	-0.12 ±0.01	-0.47 ±0.01
b*	0.03 ±0.01	-0.23 ±0.01	-0.08 ±0.01	-0.012 ±0.01	-0.06 ±0.01
ΔE*	-	0.76	0.12	0.35	0.29

Elektrokoagülasyon yöntemi kullanılarak 1000 mg/L Cr (VI) derişimine sahip kaplama atıksuyu yaklaşık % 100 verim ile arıtılırken, arıtım sonucu oluşan demir ve krom içeren çamur kahverengi ve siyah seramik pigmenti üretiminde başarıyla kullanılmıştır. Çalışmanın grafiksel özeti Şekil 3.8’de görülmektedir.



Şekil 3.8. Çalışmanın grafik gösterimi

4. KROM KAPLAMA ATIKSUYUNUN ELEKTROFENTON YÖNTEMİ İLE ARITIMI DENEYSEL SONUÇLARI

4.1. Atıksu

Deneysel çalışmalarda, bir önceki çalışmadan farklı zamanda numune alımı gerçekleştirilen krom (VI) içeren metal kaplama sanayi atıksuyu kullanılmıştır. Atıksu, Eskişehir Organize Sanayi Bölgesinde faaliyet gösteren orta büyüklükte bir armatür üretim fabrikasının metal kaplama işlemi için kullanılan daldırma havuzlarından temin edilmiştir. Birbirine seri şekilde bağlanmış daldırma havuzlarında kaplama çözeltisi birkaç hafta kullanıldıktan sonra genellikle yeniden kullanılmak üzere birinci havuza aktarılmaktadır. Su yeniden kullanılamayacak kadar kirlendiğinde ise yıkama-durulama tankları atıksuları ile birlikte arıtma tesisi ile sonlanan kanalizasyon sistemine deşarj edilmektedir. Alınan örnekler laboratuvara polietilen kap içerisinde getirilmiştir.

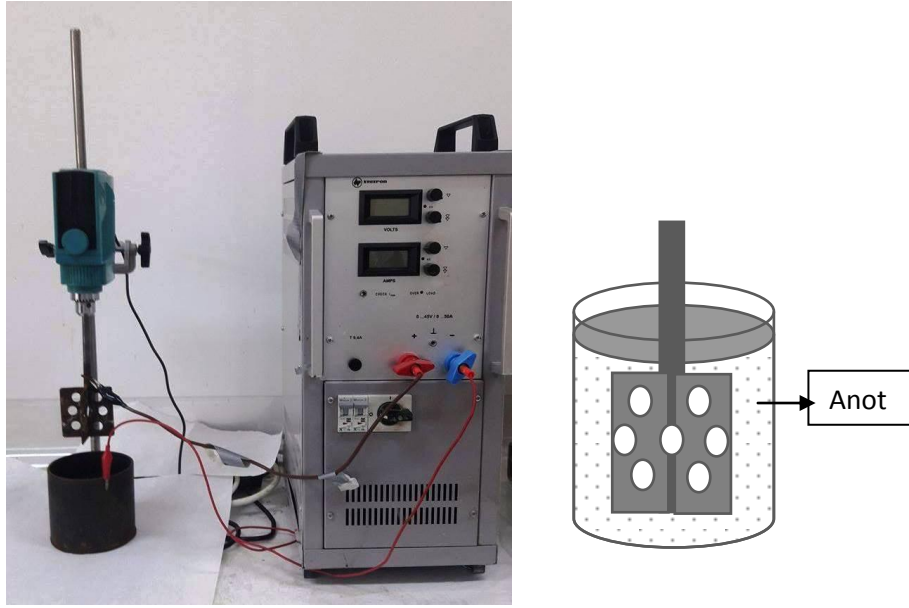
Bu çalışmada kullanılan atıksu, daldırma havuzundan alınmıştır. Atıksuyun krom (VI) derişimi 518,9 mg/L, pH'ı 3 ve iletkenliği 4.2 mS/cm bulunmuştur. Krom (VI) içeren gerçek endüstriyel atıksuyun arıtılması için hidrojen peroksit destekli elektrokimyasal arıtımın kullanımı araştırılmıştır.

4.2. Analiz

Reaktöre güç temini için 0-45V/0-50A çalışma aralığında Satron DC güç kaynağı kullanılmıştır. Atık suyun pH değeri OHAUS Starter 3000 pH metre kullanılarak ölçülmüş ve pH değeri 0,1 N NaOH çözeltisi ile ayarlanmıştır. Atıksuyun iletkenliği Inolab marka iletkenlik ölçer ile ölçülmüştür. Çalışmalarda destek elektrolit olarak 0,1 M Na₂SO₄ kullanılmıştır. Destek elektrolit ekmeden önceki çözeltinin iletkenliği 4,2 mS/cm, ekledikten sonra ise 18.643 mS/cm olarak ölçülmüştür. Her deneyden sonra elektrot H₂SO₄ çözeltisiyle yıkanmaktadır. Her deney sonrası ve belirli zaman aralıklarında 10 mL örnek alınmış ve (MACEHREY-NAGEL 640de) marka 2 µm özellikteki filtre kağıdı, arıtılan suyu atık çamurdan ayırmak için kullanılmıştır. Metal iyonlarının derişimi ICP Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP OES, Varian 720-ES) kullanılarak analiz edilmiştir. Reaktörde hazırlanan çözeltiye akım verilmeden hemen önce 0,1 M H₂O₂ ilave edilmiş, çözelti pH'ı istenilen değerlere ayarlanarak arıtım başlatılmıştır.

4.3. Deneysel düzenek

Katot olarak 10 cm çapında, 10 cm yükseklikte ve 0,5 cm kalınlığında bir silindirik yapıda demir kullanılmıştır. Anot olarak da yine demirden her bir bıçak alanı $3.5 \times 7 \text{ cm}^2$, kalınlığı 0,2 cm ve 12 mm çapında 14 delikten oluşan 4 bıçaklı karıştırıcı kullanılmıştır. Anot elektrotun toplam yüzey alanı 94 cm^2 dir. Numune, 50 dev/dak. hızla karıştırılmıştır. Deneysel düzeneğin fotoğrafı Şekil 4.1’de gösterilmektedir. Her deneyde kullanılan numune miktarı 800 mL’dir.



Şekil 4.1. H_2O_2 için Deneysel Düzenek

4.4. Deneysel Sonuçlar

4.4.1. Başlangıç pH etkisi

Yapılan çalışmalar atık suyun başlangıç pH'nın elektrokoagülasyon işleminin performansı üzerinde önemli etkisi olduğunu ortaya koymuştur (Wang vd., 2009). Düşük pH, Cr (VI)'nın Cr (III)'e indirgenmesine yardımcı olurken aynı zamanda demirin çözünmesini de hızlandırmaktadır. Böylece elektrotun pasifleşmesini önlemektedir. Diğer yandan, çözeltinin nihai pH değerinin alkali olması, Cr (III) ve Fe (III)'ün çökmesini desteklemektedir (Arroyo vd., 2009).

Çalışmamızda, başlangıç pH'nın elektrokoagülasyon süreci üzerindeki etkisi, 0,1 M Na_2SO_4 elektrolit konsantrasyonu ile 10 mA/cm^2 'lik bir akım yoğunluğunda, pH 2-4 aralığında araştırılmıştır. Elektrokimyasal arıtımın başlatılmasından hemen önce 0,1 M

H₂O₂ ilave edilmiş, çözelti pH'ı istenilen değerlere ayarlanarak arıtım başlatılmıştır. pH 2, 3 ve 4'teki giderim verimleri sırasıyla % 66.55, % 99.92 ve % 99.55 olacak şekilde 173,6 mg/L, 0,42 mg/L, 2,36 mg/L krom derişimlerine ulaşılmıştır.

Şekil 4.2a ve b'den de görüldüğü üzere pH değerinin 2'ye kadar düşürülmesinin sistemin genel performansı üzerinde olumsuz bir etkisi olduğu ve diğer taraftan, pH değerinin 4'e yükselmesinin giderim verimine katkı sağlamadığı söylenebilir. Şekil 4.2b'de görüldüğü üzere pH zamana bağlı artmakta, hidroksit iyonları sentezlenmeye devam etmektedir. Güçlü asidik değer olan pH 2 ile başlanması, nihai pH'ı da 3.39'a kadar yükseltmiştir. Hala kuvvetli asidik değere sahip pH nedeniyle Fe(OH)₃ flokları yeterince oluşmamış ve Cr (III)'ün çökmesi gerçekleşmemiştir. Benzer sonuçlar, Arroyo ve arkadaşlarının Cr (VI) gideriminin incelendiği çalışmalarında raporlanmıştır (Arroyo vd., 2009). İlerleyen çalışmalar uygun değer olan pH 3'te gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.1a. Başlangıç pH 2 için deney sonuçları (0.1 M Na₂SO₄, 10 mA/cm², 0.1M H₂O₂)

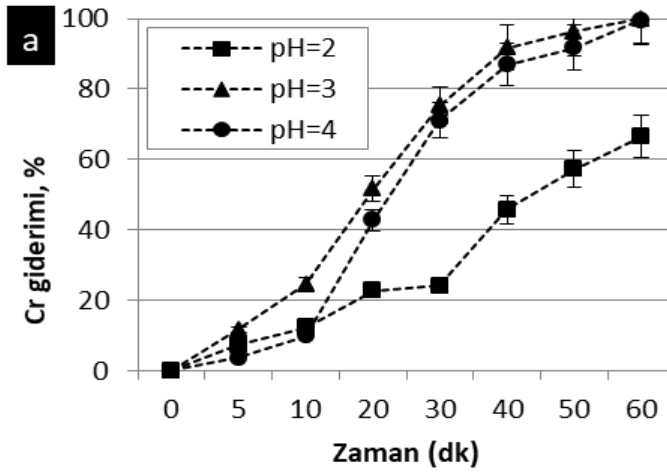
t(dk)	pH	Gerilim (V)	Sıcaklık (°C)	Cr (VI) Derişimi (mg/L)	% Giderim	Kümülatif Enerji tüketimi (kWh/m ³)
0	2	1,1	22,7	518,933	0	0
5	2,33	1,4	23,6	480,739	7,36	0,146
10	2,47	1,5	23,5	455,508	12,22	0,458
20	3	2,1	23,8	400,857	22,75	1,333
30	3,09	2,6	24,2	393,235	24,22	2,958
40	3,1	2,2	24,2	281,457	45,76	4,792
50	3,21	2	24,2	221,5	57,32	6,875
60	3,39	1,7	24,3	173,6	66,55	9,000

Çizelge 4.1b. Başlangıç pH 3 için deney sonuçları (0.1 M Na₂SO₄, 10 mA/cm², 0.1M H₂O₂)

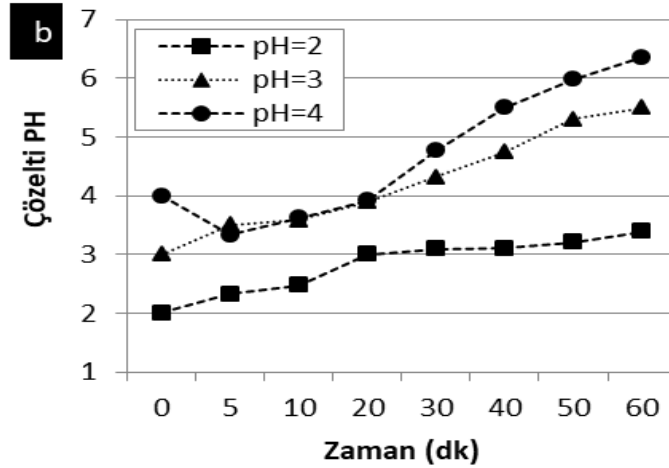
t(dk)	pH	Gerilim (V)	Sıcaklık (°C)	Cr (VI) Derişimi (mg/L)	% Giderim	Kümülatif Enerji tüketimi (kWh/m ³)
0	3	1,5	22,1	518,933	0	0
5	3,5	1,7	23	458,464	11,65	0,177
10	3,58	1,7	23,4	391,542	24,55	0,531
20	3,89	1,7	23,4	251,385	51,56	1,240
30	4,32	1,7	23,5	127,841	75,36	2,302
40	4,74	1,7	23,9	42,491	91,81	3,719
50	5,31	1,9	23,5	19,361	96,27	5,698
60	5,5	1,9	23,5	0,421739	99,92	8,073

Çizelge 4.1c. Başlangıç ph:4 için deney sonuçları (0.1 M Na₂SO₄, 10 mA/cm², 0.1M H₂O₂)

t(dk)	pH	Gerilim (V)	Sıcaklık (°C)	Cr (VI) Derişimi (mg/L)	% Giderim	Kümülatif Enerji tüketimi (kWh/m ³)
0	4	3,1	21,2	518,933	0	0,000
5	3,33	3,4	23,9	500,168	3,62	0,354
10	3,62	3	24,2	467,245	9,96	0,979
20	3,92	3,4	24,4	297,155	42,74	2,396
30	4,77	2,1	24,4	149,853	71,12	3,708
40	5,5	2	24,5	67,714	86,95	5,375
50	5,98	2	24,3	42,604	91,79	7,458
60	6,36	2	23,9	2,35724	99,55	9,958



Şekil 4.2a. Farklı pH değerlerinde elektrofenton süresince Cr giderim verimi



Şekil 4.2b. Farklı pH değerlerinde elektrofenton süresince çözeltinin pH değişimi

4.4.2. Akım yoğunluğunun etkisi

Akım yoğunluğu elektrokoagülasyon performansının etkisini anlamakta önemli bir rol oynamaktadır. Bu çalışmada akım yoğunluğunun etkisi başlangıç pH 3'te, 0.1 M Na_2SO_4 ve 0.1M H_2O_2 eklenerek $5\text{mA}/\text{cm}^2$, $10\text{mA}/\text{cm}^2$ ve $15\text{mA}/\text{cm}^2$ değerlerinde incelenmiştir.

Akım yoğunluğunun etkisinin sonuçları Şekil 4.3'de gösterilmektedir. Akım yoğunluğunun artmasıyla giderim verimi ve enerji tüketiminin de arttığı görülmektedir. $5\text{mA}/\text{cm}^2$, $10\text{mA}/\text{cm}^2$ ve $15\text{mA}/\text{cm}^2$ 'deki giderim verimi sırasıyla % 79.74, % 99.92 ve % 99.97 olarak gerçekleşmiştir. Enerji tüketimi sırasıyla $3.417\text{ kWh}/\text{m}^3$, $4.036\text{ kWh}/\text{m}^3$ ve $6.156\text{ kWh}/\text{m}^3$ olmuştur. $10\text{mA}/\text{cm}^2$ ve $15\text{mA}/\text{cm}^2$ 'deki giderim verimi hemen

hemen aynıdır, ancak Şekil 4.3b'de yer alan enerji tüketimlerine bakıldığında, toplam elektrik tüketimini azaltmak için 10 mA/cm^2 akım yoğunluğu değeri bundan sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere optimum değer olarak seçilmiştir.

Çizelge 4.2a. 5 mA/cm^2 için deney sonuçları (pH 3, $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ve $0.1 \text{ M H}_2\text{O}_2$)

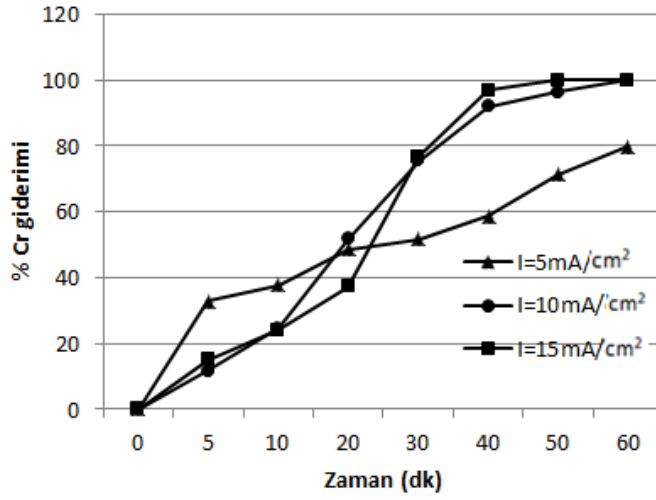
t(dk)	pH	Gerilim (V)	Sıcaklık (°C)	Cr (VI) Derişimi (mg/L)	% Giderim	Kümülatif Enerji tüketimi (kWh/m ³)
0	3	1,1	21,4	518,933	0	0
5	3,37	1,6	21,5	348,245	32,89	0,083
10	3,52	1,4	21,6	322,579	37,84	0,229
20	3,58	1,4	21,6	267,287	48,49	0,521
30	3,74	1,4	21,4	251,407	51,55	0,958
40	3,93	1,6	21,5	214,128	58,74	1,625
50	4,18	1,4	21,4	148,55	71,37	2,354
60	4,56	1,7	21,2	105,117	79,74	3,417

Çizelge 4.2b. 10 mA/cm^2 için deney sonuçları (pH 3, $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ve $0.1 \text{ M H}_2\text{O}_2$)

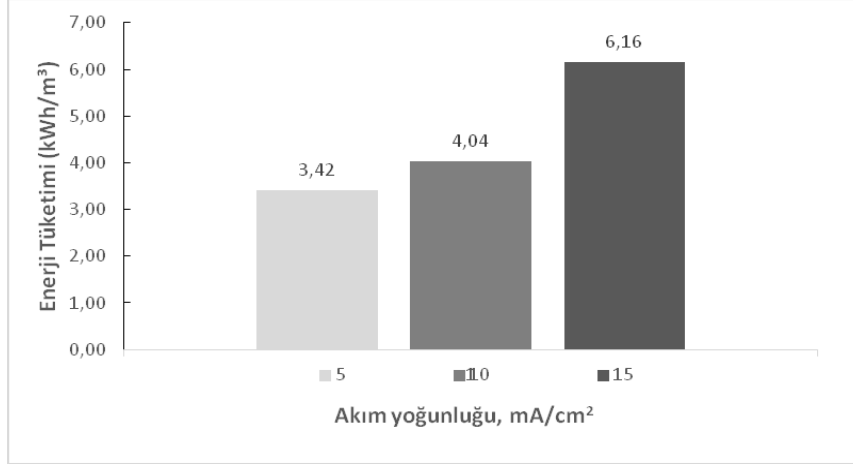
t(dk)	pH	Gerilim (V)	Sıcaklık (°C)	Cr (VI) Derişimi (mg/L)	% Giderim	Kümülatif Enerji tüketimi (kWh/m ³)
0	3	1,5	22,1	518,933	0,00	0,000
5	3,5	1,7	23	458,464	11,65	0,089
10	3,58	1,7	23,4	391,542	24,55	0,266
20	3,89	1,7	23,4	251,385	51,56	0,620
30	4,32	1,7	23,5	127,841	75,36	1,151
40	4,74	1,7	23,9	42,491	91,81	1,859
50	5,31	1,9	23,5	19,361	96,27	2,849
60	5,5	1,9	23,5	0,421	99,92	4,036

Çizelge 4.2c. $15\text{mA}/\text{cm}^2$ için deney sonuçları (pH 3, $0.1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ve $0.1\text{M H}_2\text{O}_2$)

t(dk)	pH	Gerilim (V)	Sıcaklık (°C)	Cr (VI) Derişimi (mg/L)	% Giderim	Kümülatif Enerji tüketimi (kWh/m ³)
0	3	4,2	20,3	518,933	0,00	0,000
5	2,93	4	22,1	440,664	15,08	0,208
10	3,42	2,4	22,5	394,452	23,99	0,458
20	3,63	4	21,7	326,31	37,12	1,292
30	4,4	2,2	22,4	121,382	76,61	1,979
40	4,75	2,3	22,3	16,942	96,74	2,938
50	5,45	2,7	21,4	0,405	99,92	4,344
60	5,62	2,9	22,5	0,130	99,97	6,156



Şekil 4.3a. Farklı akım yoğunluklarında Cr giderim verimi



Şekil 4.3b. Farklı akım yoğunluklarında enerji tüketimi

4.4.3. H₂O₂ derişiminin etkisi

Bu çalışmada eklenen H₂O₂'nin etkisi, 0.05M, 0.1M, 0.15M ve H₂O₂ ilave edilerek ve bir de H₂O₂ ilavesi olmaksızın dört farklı derişimde incelenmiştir. Deneyler önceki çalışmalarda optimum olarak belirlenen pH 3 ve 10mA/cm² akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir ve sonuçlar çizelge 4.3'de görülebilir. H₂O₂ derişiminin Cr (VI) giderim verimi ve enerji tüketimi üzerindeki etkisi Şekil 4.4a ve b'de gösterilmektedir. 0.05M, 0.1M, 0.15M ve H₂O₂ ilavesiz için krom derişimleri sırasıyla 0.48, 0.42, 10.01 ve 0.52 mg/L'dir. EPA ön arıtım için sınır değer 2,77 mg/L, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı ön arıtma için deşarj standardı 5 mg/L, metal kaplama endüstrisi alıcı ortama deşarjında krom derişimi sınır değeri 1 mg/L'dir. Böylece 0.15 M değeri dışında, kalan değerler çeşitli deşarj değerleri için izin verilen maksimum seviyenin altında kalmaktadır. Her ne kadar 60 dakikalık reaksiyon süresi sonunda 0,1 M H₂O₂ ilavesinde en düşük Cr derişimine ulaşılsa da, Şekil 4.4a'da da görüleceği üzere reaksiyon süresince H₂O₂ ilavesinin giderim verimini düşürdüğü görülmektedir. Şekil 4.4b'de elektrokimyasal işlemin enerji tüketimi gösterilmekte ve hidrojen peroksit ilavesinin tüketilen enerjiyi arttırdığını ortaya koymaktadır.

Hidrojen peroksit ilavesi, iki eşzamanlı etkiye sahiptir. Bunlardan birincisi demir anot üzerindeki pozitif Fenton etkisidir ve Denklem 2.11-2.15'e göre giderimin artması beklenir. İkinci etki ise negatiftir ve Cr (VI)'nın Cr (III)'e indirgenmesini önleyen, üretilen hidroksil radikallerin yüksek oksitleyici etkisidir. Bu bulgular, elektrofenton ile arıtım çalışmalarda dikkate alınmalıdır.

Çizelge 4.3a 0,05 M H₂O₂ için deney sonuçları (pH:3, 10mA/cm² 0.1 M Na₂SO₄)

t(dk)	pH	Gerilim (V)	Sıcaklık (°C)	Cr (VI) Derişimi (mg/L)	% Giderim	Kümülatif Enerji tüketimi (kWh/m ³)
0	3	2,2	21,5	518,933	0	0
5	2,78	3,8	21,8	430,523	17,04	0,40
10	3,11	2	21,7	444,059	14,43	0,81
20	3,39	2,1	21,8	395,771	23,73	1,69
30	3,78	2	21,9	299,036	42,37	2,94
40	4,22	1,9	22,3	137,856	73,43	4,52
50	4,92	2	21,6	3,24328	99,38	6,60
60	5,52	2	21,7	0,478195	99,91	9,10

Çizelge 4.3b. 0,1 M H₂O₂ için deney sonuçları (pH 3, 10mA/cm² 0.1 M Na₂SO₄)

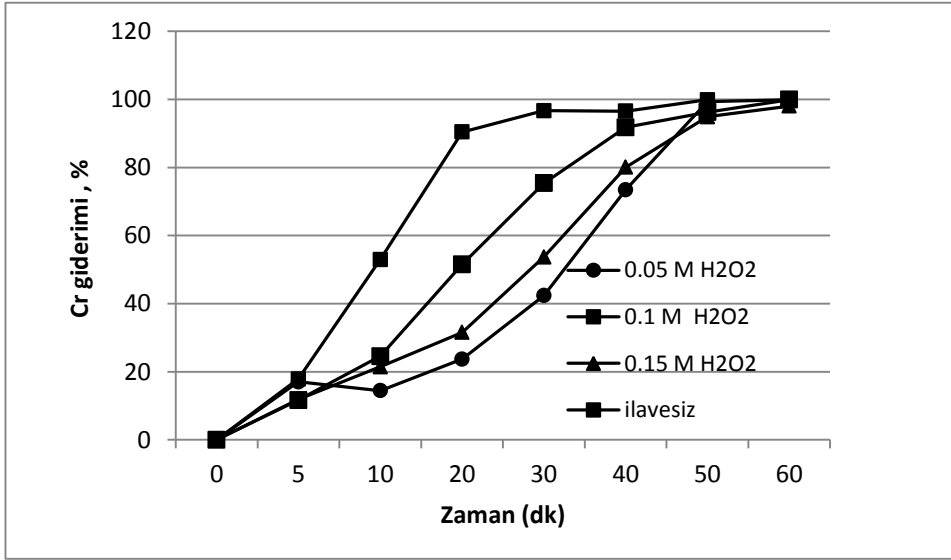
t(dk)	pH	Gerilim (V)	Sıcaklık (°C)	Cr (VI) Derişimi (mg/L)	% Giderim	Kümülatif Enerji tüketimi (kWh/m ³)
0	3	1,5	22,1	518,933	0,00	0
5	3,5	1,7	23	458,464	11,65	0,18
10	3,58	1,7	23,4	391,542	24,55	0,53
20	3,89	1,7	23,4	251,385	51,56	1,24
30	4,32	1,7	23,5	127,841	75,36	2,30
40	4,74	1,7	23,9	42,491	91,81	3,72
50	5,31	1,9	23,5	19,361	96,27	5,70
60	5,5	1,9	23,5	0,421739	99,92	8,07

Çizelge 4.3c. 0,15 M H₂O₂ için deney sonuçları (pH 3, 10mA/cm² 0.1 M Na₂SO₄)

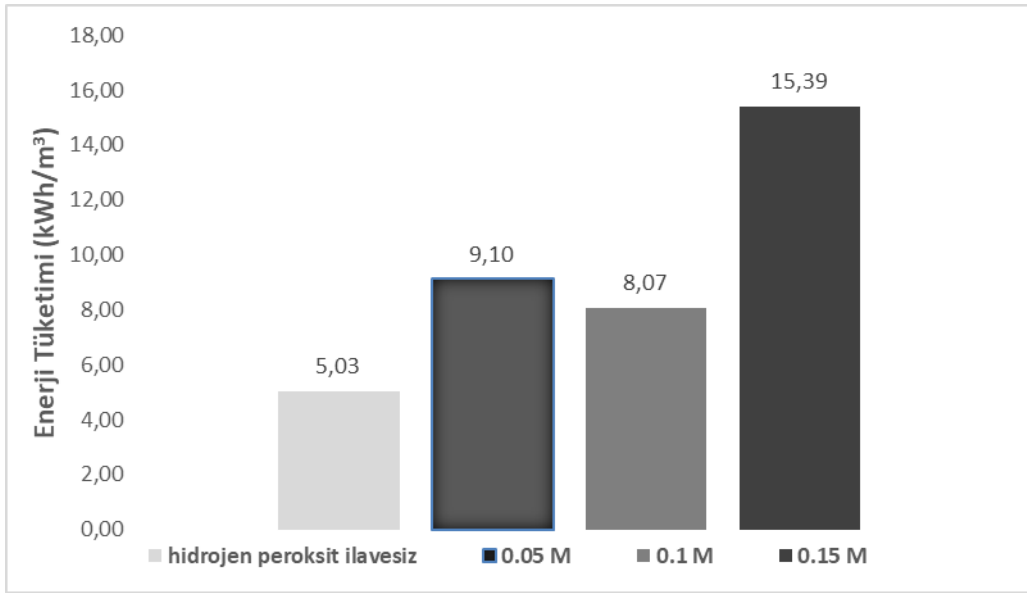
t(dk)	pH	Gerilim (V)	Sıcaklık (°C)	Cr (VI) Derişimi (mg/L)	% Giderim	Kümülatif Enerji tüketimi (kWh/m ³)
0	3	2,2	22,6	518,933	0,00	0,00
5	3,3	3,3	22,8	457,092	11,92	0,34
10	3,5	3,5	23	407,495	21,47	1,07
20	3,64	3,8	23,2	355,142	31,56	2,66
30	4,04	3,8	23,3	240,304	53,69	5,03
40	4,7	3,4	23,5	103,366	80,08	7,86
50	5,58	3,5	23,4	26,421	94,91	11,51
60	6	3,1	23,7	10,010	98,07	15,39

Çizelge 4.3d. H₂O₂ ilavesi olmaksızın deney sonuçları (pH 3, 10mA/cm² 0.1 M Na₂SO₄)

t(dk)	pH	Gerilim (V)	Sıcaklık (°C)	Cr (VI) Derişimi (mg/L)	% Giderim	Kümülatif Enerji tüketimi (kWh/m ³)
5	2,92	1,2	21,8	518,745	0	0,000
10	3,08	1,3	22	426,032	17,87256	0,150
20	3,5	1,3	22	244,111	52,942	0,475
30	4,15	1,3	22,1	49,56	90,44617	1,125
40	5,05	1,3	21,9	17,188	96,68662	2,100
50	5,08	1,3	22,1	17,82	96,56479	3,400
60	5,16	1,3	22,4	0,523	99,89918	5,025



Şekil 4.4.a H_2O_2 konsantrasyonunun Cr giderim verimine etkisi



Şekil 4.4.b H_2O_2 konsantrasyonunun enerji tüketimine etkisi

5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışmada bir çok sektör için ana veya yan proses olan metal kaplama tesisinden elde edilen krom (VI) içeren atıksuyun elektrokimyasal arıtım yöntemi iki farklı deneysel düzenek ve çalışma ile gerçekleştirilmiştir. Krom içeren metal kaplama atıksuyu numunesi bir armatür üretim tesisinden alınmıştır.

Krom kaplama atıksuyunun elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılması

İlk çalışmada silindirik demir reaktör ve Rushton tipi demir anot kullanılmış ve akım yoğunluğu, pH, elektrolit derişimi ve elektrolitin tipi gibi farklı işletme faktörlerinin etkisi değerlendirilmiştir. Demir elektrot ile gerçekleştirilen çalışma sonucunda atıksuda 20 mA/cm^2 akım yoğunluğunda, başlangıç pH 2.4 ve 0.05 M NaCl değerlerinde en iyi sonuçlar elde edilmiştir. Başlangıç krom (VI) derişimi 1000 mg/L olan atıksuda %100'e yakın giderim sağlanmış ve alıcı ortama deşarj standartlarına uygun doğrudan deşarj edilebilir su elde edilmiştir. Elektrokoagülasyon ile gerçekleştirilen arıtım sonuçları şu şekilde özetlenebilir:

- a) 5 mA/cm^2 , 10 mA/cm^2 , 15 mA/cm^2 ve 20 mA/cm^2 akım yoğunlukları uygulanarak akım yoğunluğunun etkisi araştırılmıştır. 20 mA/cm^2 'lik akım yoğunluğunda yüksek giderim verimi elde edilirken, elektrik enerjisi tüketimi de yüksek olmuştur. 60 dakika elektrokoagülasyon sonucu Cr derişimi 20 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 0.057 mg/L olmuştur. EPA'nın ön arıtma için önerdiği 2,77 mg/L sınır değer derişimine, 30 dakika reaksiyon süresi sonunda ulaşılmıştır.
- b) pH'in etkisini araştırmak için başlangıç pH değerleri 2.4, 4 ve 6 uygulanmıştır. En yüksek giderim verimi pH değeri 2,4 olduğunda elde edilmiştir.
- c) Destek elektrolitin etkisi 0,05, 0,1 ve 0,15 M NaCl kullanılarak araştırılmıştır. En iyi performans, en az konsantre elektrolit olan 0.05 M'lık NaCl ile gözlenmiştir.
- d) Destek elektrolit tipinin giderime olan etkisi ise NaCl ve Na_2SO_4 kullanılarak belirlenmiştir. NaCl kullanılmasının daha iyi bir sonuç verdiği görülmüştür.

Krom (VI) içeren atıksuyun elektrokoagülasyon yöntemiyle gideriminden elde edilen çamur, seramik sektörü için kahverengi ve siyah seramik pigmenti üretiminde hammadde olarak kullanılması değerlendirilmiştir. Böylelikle çamurun olumsuz çevresel etkilerinin azalması hedeflenmiştir. Aynı zamanda elektrokoagülasyon yöntemiyle arıtmadan kaynaklanan atık çamurun artık bir atık değil alternatif hammadde

kaynağı olarak kullanılması olanağı doğmuştur. Arıtım yöntemi olarak elektrokoagülasyon kullanılmasının en önemli avantajlarından biri çamurda görülmüştür. Elektrokoagülasyon çamuruna arıtım sırasında fazla miktarda kimyasal ilavesi olmadığından işlenmeye müsait bir çamur oluşmuştur. Böylece pigment olarak kullanımı mümkün olmuştur. Elde edilen kırmızımsı kahverengi ve siyaha yakın renklerin, seramik endüstrisinde pigment olarak kullanılması mümkündür. Çamur ve ilave edilmiş oksitler, 1100 °C'de pişmiş transparan sır içinde, yüksek termal ve renk stabilizesine sahip, kimyasal olarak inert, dirençli bir yapı oluştururlar.

Elektrokoagülasyon ile elde edilen %100 giderim oranı sayesinde arıtılmış atıksu, deşarj edilmek yerine proseste tekrar kullanımı mümkün hale gelmektedir. Türkiye'de Sanayiden Kaynaklanan Tehlikeli Atıkların Yönetiminin İyileştirilmesi Metal Sektörü için hazırlanan Rehber Dokümanında atıksuların deşarj standartlarına uygun olarak kanalizasyona verilmesinin yanı sıra işletme içinde tekrar kullanımına da değinilmektedir. Metal kaplama atıksuları için bu seçenek; elektrokoagülasyon ile giderim sonrası arıtılmış suyun durulama banyolarına beslenmesi şeklinde uygulanabilir. Böylelikle su tüketimi azalmış ve bu proses için sıfır atık işlemi uygulanmış olur.

Bu sonuçlar ekonomik olarak da önemlidir çünkü çevre mevzuatı düzenlemeleri, artan atık bertaraf maliyeti ve hammadde maliyeti sektörler üzerinde finansal baskı oluşturmaktadır. Bu çalışma; sektörlerin atık bertaraf maliyetleri ve hammadde maliyetlerini azaltan metal geri kazanım uygulamasını mümkün kılmaktadır.

Elektrokoagülasyon yöntemiyle arıtım çamurunun ikincil hammadde kaynağı olarak kullanılabilirliği, bu çalışma ile gerçekleştirildiğinden, Endüstriyel Simbiyoz uygulamaları, programları için potansiyel bir sinerji doğduğu söylenebilir. Endüstriyel simbiyoz çok yeni bir kavram olmamakla birlikte son yıllarda sürdürülebilir gelişme, döngüsel ekonomi ve karbon azaltımı hedefleriyle birlikte ulusal ve uluslararası çevresel programlarda daha sık karşımıza çıkmaya başlamıştır. Bu çalışma ile kromlu atıksuyun arıtılarak atık çamurun pigment olarak kullanılması örnek bir proje oluşturmuştur. Metal kaplama tesisi ve seramik sır ve boyası üretim tesisleri arasında bir kaynak paylaşımı ve işbirliği potansiyeli bulunmaktadır.

Krom kaplama atıksuyunun elektrofenton yöntemi ile arıtımı

Krom kaplama atıksuyunun elektrokimyasal arıtımı için gerçekleştirilen ikinci çalışmada elektrofenton yöntemi kullanılmıştır. Çalışmada silindirik demir reaktör ve üzerinde delikleri olan tasarım ürünü bıçaklı karıştırıcı demir anot olarak kullanılmış ve akım yoğunluğu, pH, H₂O₂ derişimi gibi farklı çalışma parametrelerinin etkisi araştırılmıştır.

Elektrokimyasal arıtımın başlatılmasından hemen önce 0.1M H₂O₂ ilave edilmiştir. Demir elektrot ile gerçekleştirilen çalışma sonucunda başlangıç krom (VI) derişimi 518,9 mg/L olan atıksu 10 mA/cm² akım yoğunluğunda, başlangıç pH 3 değerinde ve H₂O₂ ilavesi olmadan optimum sonuçlar elde edilmiştir. Çalışmalarda %100'e yakın giderim sağlanmış, ulusal ve uluslararası standartlara uygun doğrudan deşarj edilebilir su elde edilmiştir. Elektrofenton ile yapılan arıtım sonuçları şu şekilde özetlenebilir:

a) 5, 10 ve 15 mA/cm² akım yoğunlukları uygulanarak akım yoğunluğunun etkisi araştırılmıştır. 10 mA/cm² ve 15 mA/cm²'deki her iki giderim verimi % 100'e yakındır ve enerji tüketimini azaltmak için 10 mA/cm² akım yoğunluğu değeri optimum değer olarak seçilmiştir. 10 mA/cm² akım yoğunluğunda yüksek giderim verimi elde edilirken 60 dakikalık elektrofenton işlemi sonucu Cr derişimi 0,421 mg/L değerine düşürülmüştür.

b) pH'ın etkisini araştırmak için başlangıç pH değerleri 2, 3 ve 4 uygulanmıştır. En yüksek giderim verimi pH değeri 3 olduğunda elde edilmiştir.

c) H₂O₂ derişiminin etkisini ölçmek için 0.05M, 0.1M, 0.15M ve H₂O₂ ilave edilerek ve H₂O₂ ilavesi olmaksızın dört farklı derişimde incelenmiştir. Arıtılmış atıksuda krom derişimleri sırasıyla 0,48, 0,42, 10,01 ve 0,52 mg/L olarak elde edilmiştir.

Sonuçlar pH 3'te, 10 mA/cm² akım yoğunluğunda, 60 dakikalık reaksiyon süresi sonunda 0,1 M H₂O₂ ilave edilerek gerçekleştirilen çalışmada en yüksek giderim verimi ve en düşük Cr derişimi elde edilmekle birlikte H₂O₂ ilave edilmeksizin yapılan deney sonucunda da çok yakın giderim verimine ulaşılmıştır. H₂O₂ eklenmesi sonucu gerçekleşen elektrofenton tepkimelerinin pozitif etkilerine karşın eklenen H₂O₂'nin yüksek oksitleyici etkisi Cr (VI)'nın Cr (III)'e indirgenmesinde inhibe edici etkiye neden olmuştur. Ancak yapılan çalışmalarda elektrofenton yöntemiyle ~ % 100 Cr (VI) giderimine ulaşılmış olup, bundan sonraki ağır metal giderim çalışmalarında alternatif bir yöntem olarak değerlendirilmesine referans oluşturacaktır.

KAYNAKÇA

- Aber, S., Amani-Ghadim, A., Mirzajani, V., (2009). Removal of Cr (VI) from polluted solutions by electrocoagulation: Modeling of experimental results using artificial neural network. *Journal of Hazardous Materials*. 171, 484-490.
- Ahangarnokolaei, M., Ganjidoust, H., Ayati, B., (2017). Optimization of parameters of electrocoagulation/flotation process for removal of Acid Red 14 with mesh stainless steel electrodes. *Journal of Water Reuse and Desalination*, jwr2017091.
- Akbal, F., Camcı, S., (2011). Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation. *Desalination* 269, 214-222.
- Anadolu Üniversitesi, (2009) *Mühendislik Fakültesi MLZ 117 x-ışınları XRD Kullanım Talimatı*).
- Andreola F., Barbieri L., Bondioli F., Cannio M., Ferrari A.M., Lancellotti I. (2008) Synthesis of chromium containing pigments from chromium galvanic sludges. *Journal of Hazardous Materials*.156(1-3), 466-471.
- Arroyo M. G., Perez-Herranz V., Montanes M. T., Garcia-Anton J. and Guinon J. L. (2009). Effect of pH and chloride concentration on the removal of hexavalent chromium in a batch electrocoagulation reactor. *Journal of Hazardous materials* 169(1-3), 1127-33.
- Bazrafshan E., Mahvi A.H., Naseri S., Mesdaghinia A.R. (2008). Performance Evaluation of Electrocoagulation Process for Removal of Chromium (VI) from Synthetic Chromium Solutions Using Iron and Aluminum Electrodes Edris *Department of Environmental Health, Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*. 32. 59-66.
- Billmeyer, F.W., Saltzman, M., (1981). *Principles of color technology*. J. Wiley & sons.
- Canizares, P., Martínez, F., Jiménez, C., Sáez, C., Rodrigo, M.A., (2009). Technical and economic comparison of conventional and electrochemical coagulation processes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84, 702-710.

- Casey, T.J. (1997). Unit Treatment Processes in Water and Wastewater Engineering, *Wiley Series in Water Resources Engineering*, p.154.
- Chertow, M. R. (2000). Industrial symbiosis: Literature and taxonomy. *Annual Review of Energy and Environment*, 25, 313-337.
- Chertow, M. & Ehrenfeld, J. (2012). Organizing selforganizing systems – towards a theory of industrial symbiosis. *Journal of Industrial Ecology*, 16(1), 13-27.
- Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü. (2016). Türkiye’de Sanayiden Kaynaklanan Tehlikeli Atıkların Yönetiminin İyileştirilmesi *Rehber Doküman Kitapçığı*, Metal Sektörü.
- Çiçek A., (2014). Kirleticilerin Ekotoksikolojik Riskleri, Anadolu Üniversitesi, *Ders Notları*.
- Daghrir R. and Drogui P. (2013). Coupled electrocoagulation–electro-fenton for efficient domestic wastewater treatment. *Environmental chemistry letters*, 11(2), 151-6.
- Dündar M.Ş., Altundağ H., Kaygaldurak S., Şar V., Acar A. (2012). Çeşitli Endüstriyel Atıksularda Ağır Metal Düzeylerinin Belirlenmesi. *SAÜ Fen Bilimleri Dergisi*, 16 (1). 6-12.
- Eckenfelder W.W., (2000). Industrial Water Pollution Control. *McGrow-Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering*, 138-157
- EPA, (1984). Guidance manual for electroplating and metal finishing pretreatment standards. https://www.epa.gov/sites/production/files/201510/documents/electroplating-and-metal_finishing_pretreatment-guidance_feb-1984.pdf
- EPA, (1998). Toxicological Review Of Trivalent Chromium, https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris_documents/documents/toxreviews/0028tr.pdf
- EPA, (2016). Chromium Compound Documents. <https://www.epa.gov/sites/production/files/201609/documents/chromiumcompounds.pdf>

- Eskişehir Sanayi Odası, (2017). *Eskişehir ve Eskişehir Sanayi Sunum Notları*.
- Fu, F., Wang, Q., (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92, 407-418.
- Gao, P., Chen, X., Shen, F., Chen, G., (2005). Removal of chromium (VI) from wastewater by combined electrocoagulation–electroflotation without a filter. *Sep. Purif. Technol.* 43, 117-123.
- Ghanbari F., Moradi, M., Eslami, A., Emamjomeh, M. M. (2014). Electrocoagulation/flotation of textile wastewater with simultaneous application of aluminum and iron as anode. *Environmental Processes* 1(4), 447-57.
- Golder, A.K., Chanda, A.K., Samanta, A.N., Ray, S., (2011). Removal of hexavalent chromium by electrochemical reduction–precipitation: Investigation of process performance and reaction stoichiometry. *Separation and Purification Technology*. 76, 345-350.
- Golder, A.K., Samanta, A.N., Ray, S., (2007). Removal of trivalent chromium by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*. 53, 33-41.
- Gürsoy-Haksevenler, B. H. and Arslan-Alaton I., (2014). Profiling Olive Oil Mill Wastewater by Resin Fractionation: Effect of Acid Cracking, Coagulation, Electrocoagulation, and Fenton's Reagent. *Clean–Soil, Air, Water*, 42(10), 1384-92.
- Ha N.T., Yem T., Mai V.T. (2008). Study on reuse of heavy metal rich sludge in ceramic pigment and construction material production. *VNU Journal of Science, Natural Sciences and Technology*, 2, 280-286.
- Hajjaji, W., Seabra M.P., Labrincha J.A. (2011) Evaluation of metal-ions containing sludges in the preparation of black inorganic pigments. *Journal of Hazardous Materials*, 185, 619–625.

- Hamdan, S.S., El-Naas, M.H., (2014). Characterization of the removal of Chromium(VI) from groundwater by electrocoagulation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 2775-2781.
- Hamutoğlu R., Dinçsoy A.B., Duman D.C., Aras S., (2012). Biyosorpsiyon, adsorbsiyon ve fiteromediasyon yöntemleri ve uygulamaları. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, Cilt 69 (4), 235-253.
- Hanafi, F., Assobhei, O., Mountadar, M., (2010). Detoxification and discoloration of Moroccan olive mill wastewater by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 174, 807-812.
- Holt, P.K., Barton, G.W., Wark, M., Mitchell, C.A., (2002). A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 211, 233-248.
- Howe, R.H.L., (1967). H₂O Applied Chemistry For Water Purification and Wastes Treatment. *Çağlayan Scientific Publisher*, 85-96.
- Jin, W., Du, H., Zheng, S., Zhang, Y., (2016). Electrochemical processes for the environmental remediation of toxic Cr (VI): A review. *Electrochimica Acta*, 191, 1044-1055.
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal G., Güven A., Timur S. (2003). Metallerin Çevresel Etkileri-1, *Metallurji Dergisi*, sayı 136.
- Keshmirizadeh, E., Yousefi, S., Rofouei, M.K., (2011). An investigation on the new operational parameter effective in Cr (VI) removal efficiency: A study on electrocoagulation by alternating pulse current. *Journal of Hazardous Materials*, 190, 119-124.
- Kongsricharoern, N., Polprasert, C., (1996). Chromium removal by a bipolar electrochemical precipitation process. *Water Science Technology*, 34, 109-116.
- Kusch S., (2015). Industrial symbiosis: powerful mechanisms for sustainable use of environmental resources, Brief for GSDR 2015. *ScEnSers Independent Expertise*, 1-3.

- Laybourn, P. & Lombardi, D. R. (2012). Industrial symbiosis in European policy. *Journal of Industrial Ecology*, 16(1), 11-12.
- Malakootian M., Yousefi N., Fatehizadeh A., Van Ginkel S. W., Ghorbani M., Rahimi S. and Ahmadian M. (2015). Nickel (II) removal from industrial plating effluent by fenton process. *Environmental Engineering and Management Journal*. 14(4), 837-42.
- Marcus, Y., (1988). Ionic radii in aqueous solutions. *Chemical Reviews*, 88, 1475-1498.
- McCafferty, E., (2003). Sequence of steps in the pitting of aluminum by chloride ions. *Corrosion Science*, 45, 1421-1438.
- Metcalf L. And Eddy H.P. (2003). Wastewater Engineering Treatment and Reuse Fourth Edition, *McGrow-Hill*, 77, 514-517.
- Mihelcic J.R., (1999). Fundamentals of Environmental Engineering. *Jon Wiley & Sons Inc.*
- Mollah M.Y.A., Morkovsky P., Gomes J.A.G., Kesmez M., J. Parga, D.L. Cocke, (2004). Fundamentals, Present and Future Perspectives of Electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, 114, pp. 199-210.
- Mollah, M.Y.A., Schennach, R., Parga, J.R., Cocke, D.L., (2001). Electrocoagulation (EC) — science and applications. *Journal of Hazardous Materials*, 84, 29-41.
- Mouedhen, G., Feki, M., De Petris-Wery, M., Ayedi, H.F., (2009). Electrochemical removal of Cr(VI) from aqueous media using iron and aluminum as electrode materials: Towards a better understanding of the involved phenomena. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 983-991.
- Moussa, D.T., El-Naas, M.H., Nasser, M., Al-Marri, M.J., (2017). A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. *Journal of Environmental Management*, 186, Part 1, 24-41.

- Murakami, Y., Sawata, A., Tsuru, Y., (1999). Crystallization behavior of amorphous solid solutions and phase separation in the $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ system. *Journal of Materials Science*, 34, 951-955.
- Murdock, S.H., Eppler, R.A., (1988). Zinc iron chromite pigments. *Journal of the American Ceramic Society*, 71.
- Music, S., Lenglet, M., Popovic, S., Hannover, B., Czako-Nagy, I., Ristic, M., Balzar, D., Gashi, F., (1996). Formation and characterization of the solid solutions $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_3$, $0 \leq x \leq 1$. *Journal of Materials Science*, 31, 4067-4076.
- Orkun, M. O. and Kuleyin, A. (2012). Treatment performance evaluation of chemical oxygen demand from landfill leachate by electro- coagulation and electro- fenton technique. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 31(1), 59-67.
- Owlad, M., Aroua, M.K., Daud, W.A.W., Baroutian, S., (2009). Removal of Hexavalent Chromium-Contaminated Water and Wastewater: A Review. *Water, Air, Soil Pollution*, 200, 59-77.
- Ölmez, T., (2009). The optimization of Cr (VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 1371-1378.
- Parga, J.R., Cocke, D.L., Valverde, V., Gomes, J.A., Kesmez, M., Moreno, H., Weir, M., Mencer, D., (2005). Characterization of electrocoagulation for removal of chromium and arsenic. *Chemical Engineering & Technology*, 28, 605-612.
- Rai, D., Moore, D.A., Hess, N.J., Rosso, K.M., Rao, L., Heald, S.M., (2007). Chromium (III) Hydroxide Solubility in the Aqueous $\text{K}^+\text{-H}^+\text{-OH}^-\text{-CO}_2\text{-HCO}_3^-\text{-CO}_3^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ System: A Thermodynamic Model. *Journal of Solution Chemistry*, 36, 1261-1285.
- Roa-Morales G., Campos-Medina E., Aguilera-Cotero J., Bilyeu B. and Barrera-Díaz C. (2007). Aluminum electrocoagulation with peroxide applied to wastewater from pasta and cookie processing. *Separation and Purification Technology*, 54(1), 124-9.

- Roger, G.M., Durand-Vidal, S., Bernard, O., Turq, P., (2009). Electrical conductivity of mixed electrolytes: Modeling within the mean spherical approximation. *The Journal of Physical Chemistry*, B 113, 8670-8674.
- Samuk B., (2011). Yüksek Konsantrasyonlarda Florür İçeren Endüstriyel Atıksuların Fizikokimyasal Yöntemler İle Arıtımı Doktora Tezi. *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Schlautman, M.A., Han, I., (2001). Effects of pH and dissolved oxygen on the reduction of hexavalent chromium by dissolved ferrous iron in poorly buffered aqueous systems. *Water Research*. 35, 1534-1546.
- Shammas, N.K., Pouet, M.-F., Grasmick, A. (2010). Wastewater treatment by electrocoagulation–flotation, *Flotation Technology*. Springer, pp. 199-220.
- Singh, R., Gautam, N., Mishra, A., Gupta, R. (2011). Heavy metals and living systems: An overview. *Indian Journal of Pharmacology*, 43, 246.
- Song, P., Yang, Z., Zeng, G., Yang, X., Xu, H., Wang, L., Xu, R., Xiong, W., Ahmad, K. (2017). Electrocoagulation treatment of arsenic in wastewaters: A comprehensive review. *Chemical Engineering Journal*, 317, 707-725.
- Şahinkaya, S. (2017). Plastik geri dönüşüm tesisi atıksularının Fenton ve Elektro-Fenton prosesleri ile arıtımı. *Mühendislik Dergisi*, Cilt: 8, 3, 3-9 Temmuz 2017, 631-639.
- Taşçı E., Coşkun N.D., Pekkan K., Uz V. 2014. Doğal Zeolitlerin Seramik Pigment Olarak Kullanılabilirliği. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Journal of Science and Engineering*, 14. 213-218.
- Tezcan Ün, Ü., Özel, E. (2013). Electrocoagulation of yogurt industry wastewater and the production of ceramic pigments from the sludge. *Separation and Purification Technology*, 120, 386-391.
- Tezcan Ün, Ü., Eroğlu Önpeker, S., Özel, E. (2017). The treatment of chromium containing wastewater using electrocoagulation and the production of ceramic

- pigments from the resulting sludge. *Journal of Environmental Management*, 200, 196-203.
- Wang S. (2008). A comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. *Dyes and Pigments*, 76(3), 714-20.
- Wang C.-T., Chou W.-L. and Kuo Y.-M. (2009). Removal of COD from laundry wastewater by electrocoagulation/electroflotation. *Journal of Hazardous Materials*, 164(1), 81-6.
- Woytowich, D.L., Dalrymple, C.W., Gilmore, F.W., Britton, M.G., (1993), Electrocoagulation Cure Treatment of Ship Bilgewater For The U.S. Coast Guard in Alaska, *Mts. Journal.*, 27 (1), pp. 62-67.
- Yetiş, Ü., (2016). Galvaniz Kaplama, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü Sektörel Atık Kılavuzları. https://www.csb.gov.tr/db/cygm/eduardosya/Galvaniz_Kaplama_Kilavuzu.pdf
- Yıldız, Y.Ş., Koparal, A.S., İrdemez, Ş., Keskinler, B., (2007). Electrocoagulation of synthetically prepared waters containing high concentration of NOM using iron cast electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 139, 373-380.
- Yılmaz Ö., Yetiş, Ü., Karanfil T. (2016). Metal Kaplama Sektörü. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü Sektörel Atık Kılavuzları. https://www.csb.gov.tr/db/cygm/eduardosya/Metal_Kaplama_Kilavuzu.pdf
- Zaroual, Z., Chaair, H., Essadki, A.H., El Ass, K., Azzi, M., (2009). Optimizing the removal of trivalent chromium by electrocoagulation using experimental design. *Chem. Eng. J.*, 148, 488-495.
- Zeren A., (1999). Elektrokimya. *Birsen Yayınevi*, s 6.
- Zhao X., Wang H., Chen F., Mao R., Liu H., Qu J. (2013). Efficient treatment of an electroplating wastewater containing heavy metal ions, cyanide, and organics by H₂O₂ oxidation followed by the anodic Fenton process. *Water Science and Technology*, 68(6), 1329-35.

EK-1. Metal Kaplama Sanayi rnek Tesis Fotoğrafları



Ek-2. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Tabloları

TABLO 25: Atıksuların Atıksu Altyapı Tesislerine Deşarjında Öngörülen Atıksu Standartları

PARAMETRE	KANALİZASYON SİSTEMLERİ TAM ARITMA İLE SONUÇLANAN ATIKSU ALTYAPI TESİSLERİNDE	KANALİZASYON SİSTEMLERİ DERİN DENİZ DEŞARJI İLE SONUÇLANAN ATIKSU ALTYAPI TESİSLERİNDE
Sıcaklık (°C)	40	40
pH	6.5-10.0	6.0-10.0
Askıda katı madde (mg/L)	500	350
Yağ ve gres (mg/L)	250	50
Katran ve petrol kökenli yağlar (mg/L)	50	10
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) (mg/L)	4000	600
Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ ₅) (mg/L)	-	400
Sülfat (SO ₄ ⁻) (mg/L)	1700	1700
Toplam sülfür (S) (mg/L)	2	2
Fenol (mg/L)	20	10
Serbest klor (mg/L)	5	5
Toplam azot (N) (mg/L)	- ^(a)	40
Toplam fosfor (P) (mg/L)	- ^(a)	10
Arsenik (As) (mg/L)	3	10
Toplam siyanür (Toplam CN ⁻) (mg/L)	10	10
Toplam kurşun (Pb) (mg/L)	3	3
Toplam kadmiyum (Cd) (mg/L)	2	2
Toplam krom (Cr) (mg/L)	5	5
Toplam civa (Hg) (mg/L)	0.2	0.2
Toplam bakır (Cu) (mg/L)	2	2
Toplam nikel (Ni) (mg/L)	5	5
Toplam çinko (Zn) (mg/L)	10	10
Toplam kalay (Sn) (mg/L)	5	5
Toplam gümüş (Ag) (mg/L)	5	5
Cl ⁻ (Klorür) (mg/L)	10000	-
Metilen mavisi ile reaksiyon veren yüzey aktif maddeleri(MBAS) (mg/L)	Biyolojik olarak parçalanması Türk Standartları Enstitüsü standartlarına uygun olmayan maddelerin boşaltımı prensip olarak yasaktır.	

Tablo 15.2: *Sektör: Metal Sanayii (Genelde Metal Hazırlama ve İşleme)*

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	200	100
ASKIDA KATI MADDE (AKM)	(mg/L)	120	50
YAĞ VE GRES	(mg/L)	20	10
AMONYUM AZOTU (NH ₄ -N)	(mg/L)	100	-
NİTRİT AZOTU (NO ₂ -N)	(mg/L)	10	5
AKTİF KLOR	(mg/L)	0.5	-
SÜLFÜR (S ⁻²)	(mg/L)	2	-
TOPLAM KROM*	(mg/L)	2	1
KROM (Cr ⁺⁶)*	(mg/L)	0.5	0.5
KURŞUN (Pb)*	(mg/L)	2	1
TOPLAM SİYANÜR (CN ⁻)*	(mg/L)	0.5	0.1
CİVA (Hg)*	(mg/L)	0.05	0.01
KADMİYUM (Cd)*	(mg/L)	0.5	0.1
ALÜMİNYUM (Al)*	(mg/L)	3	2
DEMİR (Fe)*	(mg/L)	3	-
FLORÜR (F ⁻)*	(mg/L)	50	30
BAKIR (Cu)*	(mg/L)	3	1
NİKEL (Ni)*	(mg/L)	3	2
ÇİNKO (Zn)*	(mg/L)	5	3
GÜMÜŞ (Ag)*	(mg/L)	0.1	-
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	10	-
pH	-	6-9	6-9

Tablo 15.3: *Sektör: Metal Sanayii (Galvanizleme)*

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/L)	600	-
ASKIDA KATI MADDE (AKM)	(mg/L)	125	-
YAĞ VE GRES	(mg/L)	20	-
AMONYUM AZOTU (NH ₄ -N)	(mg/L)	100	-
AKTİF KLOR	(mg/L)	0.5	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	2	-
KROM (Cr ⁺⁶)	(mg/L)	0.5	-
KURŞUN (Pb)	(mg/L)	1	-
TOPLAM SİYANÜR (CN ⁻)	(mg/L)	0.2	-
KADMİYUM (Cd)	(mg/L)	0.5	-
ALÜMİNYUM (Al)	(mg/L)	3	-
DEMİR (Fe)	(mg/L)	3	-
FLORÜR (F ⁻)	(mg/L)	50	-
BAKIR (Cu)	(mg/L)	2	-
NİKEL (Ni)	(mg/L)	3	-
ÇİNKO (Zn)	(mg/L)	5	-
GÜMÜŞ (Ag)	(mg/L)	0.1	-
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	8	-
pH	-	6-9	-

Tablo 15.5: *Sektör: Metal Sanayii (Elektrolitik Kaplama, Elektroliz Usulüyle Kaplama)*

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KİMYASAL OKSİJEN İHTİYACI (KOİ)	(mg/l)	100	-
ASKIDA KATI MADDE (AKM)	(mg/L)	125	-
YAĞ VE GRES	(mg/L)	20	-
NİTRİT AZOTU (NO ₂ -N)	(mg/L)	5	-
AKTİF KLOR	(mg/L)	0.5	-
TOPLAM KROM	(mg/L)	1	-
KROM (Cr ⁺⁶)	(mg/L)	0.5	-
ALÜMİNYUM (Al)	(mg/L)	3	-
FLORÜR (F ⁻)	(mg/L)	50	-
ÇİNKO (Zn)	(mg/L)	3	-
KADMİYUM (Cd)	(mg/L)	-	0.2
BALIK BİYODENEYİ (ZSF)	-	2	-
pH	-	6-9	6-9

EK-3. Deneý Fotoęrafları

