

**SUDAKİ BOYARMADDELERİN  
VE AĞIR METALLERİN  
ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE  
GİDERİLMESİ  
ÇÖZÜNEN ANOT İLE ELEKTROKOAGÜLASYON**

Nuray GÖNEN  
Yüksek Lisans  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
1991

**SUDAKİ BOYARMADDELERİN  
VE AĞIR METALLERİN ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE  
GİDERİLMESİ  
ÇÖZÜNEN ANOT İLE ELEKTROKOAGÜLASYON**

**Nuray GÖNEN**

**Anadolu Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**olarak Hazırlanmıştır**

**Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ülker BAKIR ÖĞÜTVEREN**

**Eylül - 1991**

Nuray GÖNEN'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Sudaki Boyarmadde-lerin ve Ağır Metallerin Elektrokimyasal Yöntemle Giderilmesi: Çözünen Anot ile Elektrokoagülasyon" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye: Doç. Dr. M. Ercengiz YILDIRIM

Üye: Doç. Dr. Tefik GEDİKBEY

Üye: Y. Doç. Dr. Ülker BAKIR ÖĞÜTVEREN

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun **02 EKİM 1991** gün ve **290-4** sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Rüstem KAYA  
Enstitü Müdürü

## ÖNSÖZ

Günümüzde çevre kirliliğine karşı önlemler almak oldukça önemlidir ve bu durum dünyanın her yerinde yasal bir görev olmaktadır.

Hızlı sanayileşme ve nüfus artışı, kentleşme, yetersiz alt yapı ve sanayi kuruluşlarının çoğunun atıklarını havaya, yakınındaki bir akarsuya, göle, denize veya kanalizasyona atması gibi etkenlerle oluşan hava ve su kirliliğinin her ikisi de, nehir ve denizler gibi suların kirliliği açısından ve insanlık için oldukça tehlikeli olmaktadır. Bu nedenle farklı kişiler tarafından uygulanan bir çok teknik geliştirilmiştir. Bütün bu tekniklerdeki amaç, sulardan toksik elementlerin ve boyar maddelerin giderilmesidir.

Bu çalışmada olduğu gibi sulardan, krom, bakır, nikel, kadmiyum, çinko, kurşun, kalay gibi ağır metallerin ve boyar maddelerin elektroliz yolu ile uzaklaştırılması bu tekniklerin son yıllarda geliştirilenlerinden birisidir.

Çalışmam sırasında danışmanlığımı yapan saygıdeğer hocam Yrd.Doç.Dr. Ülker Bakır Öğütveren'e ayrıca yardımlarını gördüğüm Doç.Dr. M. Ercengiz Yıldırım'a, Yrd.Doç.Dr. Ö.Mete Koçkar'a ve Araş. Gör. A. Savaş Kopalal'a teşekkürlerimi sunarım.

## ÖZET

Bu çalışmada; sulardan, boyar maddeler gibi renkli safsızlıklar yanında Cr(VI) gibi ağır metal içeriğinin de uzaklaştırılması için dolgulu bir elektrokimyasal hücre kullanıldı. Reaktör, iki kutuplu elektrot olarak davranan çelik Raschig halkaları ile dolduruldu.

Kesikli olarak çalışan bu reaktörde; anotta oluşan  $Fe^{2+}$  iyonları, katotta sudan oluşan  $OH^-$  iyonları ile tepkimeye girerek  $Fe(OH)_2$ 'i oluşturmakta, Cr(VI) ise  $Cr(OH)_3$  şeklinde  $Fe(OH)_3$  ile birlikte çökmekte, çözeltilerde bulunan diğer safsızlıklar da bu arada çökerek uzaklaşmaktadır. Benzer şekilde boyar maddeler de anot ve katottaki tepkimelerle oluşan  $Fe(OH)_2$  ile çökerek uzaklaştırılmaktadır.

Yapılan çalışmada, derişim, elektroliz süresi, pH ve gerilimin değiştirilmesi ile giderimlerin, gerek Cr(VI) gerekse boyada % 100'e yakın olduğu gözlemlendi.

Ayrıca, Sümerbank Basma Fabrikası'ndan alınan işletme atıksuyunun, hiç bir işleme tabi tutulmadan aynı reaktörde elektrolitik olarak muamele edilmesiyle, hem renk hem de pH bakımından uygun çözeltiler elde edildi. Yine, Cr(VI) içeren bir kaplama atık suyunun aynı yolla arıtılması da çalışıldı ve sonuçta, çözeltilerdeki Cr(VI)'nın % 100'e yakın uzaklaştırılabildiği gözlemlendi.

## SUMMARY

In this work, the removal of the colour impurities like a dye stuff (Acilan Blau) and heavy metal contaminants such as Cr(VI) from wastewaters has been carried out using an electrochemical reactor.

Using this method,  $\text{Fe}^{2+}$  ions generated at the anode reacted with the  $\text{OH}^-$  formed at the cathode causing a coprecipitation of the impurities with insoluble ferrous hydroxide.

The effects of the initial concentration, applied potential, pH and the duration of the electrolysis on the removal rate of dye stuff and Cr(VI) were studied and the removal rates of %100 practically were achieved.

The waste water provided from Sümerbank Textile Plant were treated as supplied. The solutions obtained after treatment have desired pH and colour. The plating bath rinse stream containing Cr(VI) was also treated electrochemically and Cr(VI) were removed completely from the solution.

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ .....	iv
ÖZET .....	v
SUMMARY .....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	ix
SİMGELER DİZİNİ .....	x
1. GİRİŞ .....	1
2. SU KİRLİLİĞİ VE KİRLETİCİ PARAMETRELERİN ÖZELLİKLERİ .....	2
2.1. Fiziksel Kirleticiler .....	2
2.1.1. Sıcaklık .....	2
2.1.2. Bulanıklık .....	2
2.1.3. Renk, koku ve tat .....	3
2.1.4. Katı maddeler .....	3
2.2. Kimyasal Kirleticiler .....	3
2.2.1. Durumunu Değiştirmeyen Kimyasal Kirleticiler .....	3
2.2.2. Değişebilen Kimyasal Kirleticiler .....	4
2.2.3. Kalıcı Kimyasal Kirleticiler .....	6
3. METAL KİRLİLİĞİ VE ZARARLARI .....	7
3.1. Atıksularda Kirlilik Meydana Getiren Ağır Metaller .....	8
3.1.1. Krom .....	8
3.1.2. Demir .....	8
3.1.3. Mangan .....	8
3.1.4. Kadmiyum .....	8
3.1.5. Kurşun .....	9
3.1.6. Bakır .....	9
3.1.7. Çinko .....	9

## İÇİNDEKİLER (devam)

	Sayfa
3.1.8. Arsenik .....	9
3.1.9. Selenyum .....	10
4. BOYAR MADDELER VE ZARARLI ETKİLERİ .....	13
4.1. Boyar maddelerin Sınıflandırılması .....	13
4.2. Boyar maddelerin Zararlı Etkileri .....	15
5. ELEKTROKİMYA VE ELEKTROKİMYA MÜHENDİSLİĞİ .....	17
5.1. Elektrokimya ve Elektrokimyanın İlkeleri .....	17
5.1.1. Elektrokimyasal termodinamik .....	18
5.1.2. Elektrot kinetikleri .....	19
5.1.3. Kesikli Elektrokimyasal reaktörlerde kinetik .....	20
5.2. Elektrokimya Mühendisliğinin İlkeleri .....	21
5.2.1. Isı aktarımı .....	21
5.2.2. Hidrodinamik ve kütle aktarımı .....	21
5.2.3. Optimizasyon .....	24
5.2.4. Ölçek büyütme .....	25
5.2.5. Malzeme bilimi ve reaktör tasarımı .....	25
5.3. Elektrokimyasal Prosesler .....	25
5.4. Elektrokimyasal Reaktör Tasarımı .....	26
5.5. Elektrokimyasal Reaktör Tipleri .....	26
5.5.1. Karıştırmalı tank reaktör .....	27
5.5.2. Paralel plakalı reaktör .....	27
5.5.3. Kapiler aralıklı reaktör .....	28
5.5.4. Partikül elektrotlu reaktörler .....	28
5.6. Elektrokimyasal Reaktörlerin Ekonomik Açından İncelenmesi .....	28
6. ATIKSULARDAN AĞIR METALLERİN GİDERİMİ YÖNTEMLERİ VE BU KONUDA YAPILAN ÇALIŞMALAR .....	34
6.1. Klasik Yöntemler ve Yapılan Çalışmalar .....	34
6.2. Elektrokimyasal Yöntemler ve Yapılan Çalışmalar .....	37



## İÇİNDEKİLER (devam)

	Sayfa
7. ATIKSULARDAN BOYARMADELERİN GİDERİMİ	
YÖNTEMLERİ VE BU KONUDA YAPILAN ÇALIŞMALAR .....	41
7.1. Klasik Yöntemler ve Yapılan Çalışmalar .....	41
7.2. Elektrokimyasal Yöntemler ve Yapılan Çalışmalar .....	42
8. DENEYSEL ÇALIŞMA .....	45
8.1. Yöntem .....	45
8.2. İki Kutuplu Kesikli Reaktör ve Çalışma Prensibi .....	45
8.2.1. Kalibrasyon doğrusunun çizilmesi .....	46
8.2.2. Derişim hesabı .....	46
8.2.3. % Giderim hesabı .....	46
8.2.4. Enerji Tüketimi Hesabı .....	46
9. BULGULARIN TARTIŞILMASI .....	65
9.1. Elektroliz Süresinin Etkisi .....	65
9.2. pH'ın Etkisi .....	65
9.3. Destek Elektrolitin Etkisi .....	66
9.4. Uygulanan Gerilimin Etkisi .....	66
9.5. Başlangıç Derişiminin Etkisi .....	66
10. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	67
10.1. Genel Sonuçlar .....	67
10.2. Öneriler .....	68
EK. A. ÖRNEK HESAPLAMALAR .....	69
A.1. Kalibrasyon Doğrusunun Çizilmesi .....	69
A.2. Derişim Hesabı .....	69
A.3. % Giderim Hesabı .....	69
A.4. Enerji Tüketimi Hesabı .....	70
EK. B. ACILAN BLAU İÇİN ÇİZİLEN KALİBRASYON DOĞRUSU .....	71
KAYNAKLAR DİZİNİ .....	72

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
3.1.	Türkiye'de Atıksuların Altyapı Tesislerine Deşarjında Öngörülen Atıksu Standartları ..... 11
3.2.	İngiltere'de Akarsulara Akıtılan Atıksular İçin Sınır Değeri ..... 12
3.3.	İngiltere'de Kanalizasyona Akıtılacak Sular İçin Sınır Değerleri ..... 12
5.1.	Bazı Reaktörlerin Kütle Aktarım Bağıntıları ..... 31
8.1.	20 ppm Acilan Blau İçin Orjinal pH'da Elde Edilen Giderimler ..... 50
8.2.	30 ppm Acilan Blau için Orjinal pH'da Elde Edilen Giderimler ..... 50
8.3.	40 ppm Acilan Blau İçin Orjinal pH'da Elde Edilen Giderimler ..... 51
8.4.	20 ppm Acilan Blau İçin pH 10,30'da Elde Edilen Giderimler ..... 52
8.5.	20 ppm Acilan Blau İçin pH 5,25'de Elde Edilen Giderimler ..... 52
8.6.	20 ppm Acilan Blau İçin (NaCl içermeyen) Elde Edilen Giderimler ..... 53
8.7.	40 ppm Acilan Blau İçin (NaCl içermeyen) Elde Edilen Giderimler ..... 53
8.8.	100 ppm $K_2Cr_2O_7$ İçin Orjinal pH'da Elde Edilen Giderimler ..... 57
8.9.	200 ppm $K_2Cr_2O_7$ İçin Orjinal pH'da Elde Edilen giderimler ..... 57
8.10.	100 ppm $K_2Cr_2O_7$ için (NaCl içermeyen) Elde Edilen Giderimler ..... 58

## ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

Çizelge		Sayfa
8.11.	200 ppm $K_2Cr_2O_7$ İçin (NaCl içermeyen) Elde Edilen Giderimler .....	58
8.12.	20 ppm Acilan Blau ve 200 ppm $K_2Cr_2O_7$ Karışımı İçin 0,25 M $Na_2SO_4$ Kullanılarak Elde Edilen Giderimler .....	58
8.13.	63,86 ppm Kaplama Banyosu Atık Çözeltisi İçin Orijinal pH'da 0,25 M $Na_2SO_4$ Kullanılarak Elde Edilen Giderimler .....	61
8.14.	Sümerbank Atıksuyunda (NaCl içermeyen) Elde Edilen Giderimler .....	64
8.15.	Sümerbank Atıksuyunda Orijinal pH'da 0,25 M NaCl Kullanılarak Elde Edilen Giderimler .....	64

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil		Sayfa
5.1	Paralel Plakalı Reaktör .....	32
5.2	Butler/Fawcett Hücresi .....	33
5.3.	Backhurst Akışkan Elektrotlu Hücre .....	33
8.1	İki Kutuplu Dolgulu Elektrokimyasal Reaktör .....	48
8.2	İki Kutuplu Kesikli Reaktörde Proses Şeması .....	49
8.3	Acılan Blau İçin Gerilimin Giderime Etkisi .....	54
8.4	Acılan Blau İçin Gerilimin Enerji Tüketimine Etkisi .....	54
8.5	Acılan Blau İçin Derişimin Elektroliz Süresi ile Değişimi .....	55
8.6	20 ppm Acılan Blau İçin pH'ın Giderime Etkisi .....	55
8.7	Acılan Blau İçin Destek Elektrolitin Giderime Etkisi .....	56
8.8	$K_2Cr_2O_7$ İçin Gerilimin Giderime Etkisi .....	59
8.9	$K_2Cr_2O_7$ İçin Gerilimin Enerji Tüketimine Etkisi .....	59
8.10	$K_2Cr_2O_7$ İçin Derişimin Elektroliz Süresi ile Değişimi .....	60
8.11	$K_2Cr_2O_7$ İçin Destek Elektrolitin Giderime Etkisi .....	60
8.12	Kaplama Banyosu Atık Çözültisi İçin Gerilimin Giderime Etkisi .....	62
8.13	Kaplama Banyosu Atık Çözültisi İçin Gerilimin Enerji Tüketimine Etkisi .....	62
8.14	Kaplama Banyosu Atık Çözültisi İçin Derişimin Elektroliz Süresi ile Değişimi .....	63

## SİMGELER DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
$A_c$	Elektrot alanı, $m^2$
$a$	Aşınma ve kapital üzerindeki faizi içeren sabit
$a_c$	Spesifik elektrot alanı, $m^2/m^3$
$\bar{a}$	Kütle aktarımında sabit
$b$	Enerji birim fiyatı
$\bar{b}$	Kütle aktarımında sabit
$C$	Derişim, ppm
$C_0$	Başlangıç derişimi, ppm
$C_e$	Elektrolitik güç tüketim maliyeti
$C_f$	Sabit yatırım maliyeti
$C_i$	$i$ bileşenin molar derişimi, $mol/m^3$
$C_s$	Karıştırma maliyeti
$C_t$	Toplam maliyet
$C(t)$	$t$ zamanındaki derişim, ppm
$C_v$	Değişken yatırım maliyeti
$\Delta C_i$	$i$ maddesinin derişim değişimi
$\bar{c}$	Kütle aktarımında sabit
$\phi$	Birim elektrik fiyatı
$D$	Kütle yayınlığı, $m^2/h$
$D_i$	$i$ bileşenin kütle yayınlığı, $m^2/h$
$E_0$	Tersinir elektrot gerilimi, Volt
$E_0^0$	Standart tersinir elektrot gerilimi, Volt
$E_{0,i}$	Bir elektrotun tersinir elektrot gerilimi, volt
$E_{0,1}^{ox}$	Yükseltgenmenin meydana geldiği elektrotun tersinir elektrot gerilimi, volt
$E_{0,2}^{red}$	İndirgenmenin meydana geldiği elektrotun tersinir elektrot gerilimi, volt

## SİMGELER DİZİNİ (devam)

Simgeler	Açıklama
F	Faraday sabiti, 96487 A s/mol
$\Delta G$	Serbest enerji değişimi, J/mol
$\Delta G_i$	i bileşenin serbest enerji değişimi, J/mol
$\bar{g}(t)$	t zamanındaki hacim-zaman verimi, mol/m <sup>3</sup> s
I	Akım, A
i	Akım yoğunluğu, A/m <sup>2</sup>
$i_{lim}$	Maksimum akım yoğunluğu, A/m <sup>2</sup>
K	Toplam maliyet
$K_E$	Toplam enerji maliyeti
$K_I$	Özgün maliyet
$K_o$	Hammadde maliyeti
k	Kütle transfer katsayısı, mol/m <sup>2</sup> h
L	Akış uzunluğu, m
M	Mol kütlesi, g/mol
m	Elektrokimyasal olarak dönüşen kütle (g)
$N_i$	i bileşenin molar kütle akısı, mol/m <sup>2</sup> h
n	Doğru denkleminde sabit
P	Enerji tüketimi, kWh/m <sup>3</sup>
Q	Birim miktarda ürün elde etmek için gerekli elektrik yükü miktarı, Ah/kg
$\bar{Q}$	Tepkime için gerekli elektrik enerjisi, kW
R	Gaz sabiti, 8,3144 VAs/k mol
$R_A$	Elektrot alanının bir fonksiyonu olan direnç, $\Omega m^2$
Re	Reynolds sayısı
r	Tepkime hızı, gr/s
Sc	Schmidt sayısı
Sh	Sherwood sayısı
ş	Spesifik karıştırma maliyeti
t	Süre, h

## SİMGELER DİZİNİ (devam)

Simgeler	Açıklama
T	Sıcaklık, K
$\vec{U}$	Doğrusal hız, m/h
$U_o$	Tersinir hücre gerilimi, volt
V	Gerilim, Volt
$V^o$	Hücre geriliminin akım yoğunluğuna bağlı olmayan kısmı, Volt
$W_s$	Karıştırma için gerekli enerji, kW
X(t)	t zamanındaki dönüşüm
v	Birim elektrot alanı için spesifik yatırım
y	Absorbans
z	Eğim

### Yunan Alfabeti

$\phi^e(t)$	t zamanındaki ortalama akım verimi
$\nu$	Kinematik viskozite, $m^2/s$
$\nu_e$	Elektron sayısı
$\nu_i$	Stokiyometrik katsayı

## BÖLÜM 1.

### GİRİŞ

Yüzey sularının kirlenmesi; genellikle çeşitli endüstrilerin metal kaplama atölyelerinden ve boyar madde üreten ve kullanan sanayi kuruluşlarından atılan sular nedeniyle olmaktadır. Krom ve benzeri iyonlar içeren bu tür atıksuların temizlenmesi için çeşitli yöntemler vardır. Bunlar  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ya da  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  kullanarak Cr(VI)'nın indirgenmesi, soda, kostik soda ya da sönmüş kireç gibi kimyasal maddelerle ağır metallerin hidroksitleri şeklinde çöktürülmesi gibi yöntemlerdir. Bu tür işlemler, büyük yatırım maliyetleri yanında, metal içeren çok miktarda çamur da bırakır. Buna benzer olumsuzlukları azaltmak ya da yok etmek için yeni bir çok teknoloji araştırılmaktadır. Bu tür teknolojilere örnek olarak, iyon değişimi, ters osmoz, elektrodializ ya da atıksuların elektrolitik arıtılması verilebilir (Veeraraghavan and Dambal, 1982).

Bu çalışmada, son yıllarda geliştirilen tekniklerden elektrolitik su arıtımının Cr(VI) ve bir boyar maddenin uzaklaştırılmasında uygulanabilirliği üzerinde çalışmalar yapıldı.



## BÖLÜM 2. SU KİRLİĞİ VE KİRLETİCİ PARAMETRELERİN ÖZELLİKLERİ

Su kirlenmesinin en genel tanımı; su ortamının doğal dengesinin bozulması şeklinde yapılabilir. Çeşitli endüstrileri içeren fabrikaların atıksuları, kentsel atık ve kanalizasyon suları; deniz, göl, akarsu vb. yüzeysel suları kirleten en önemli kaynaklardır (TSE Standart Dergisi, 1991).

Atıksuların incelenmesinde fiziksel ve kimyasal kirleticiler önemli derecede yer almaktadır.

### 2.1 Fiziksel Kirleticiler

Bu sınıfa giren en önemli kirleticiler; sıcaklık, bulanıklık, renk, koku, tat ve katı maddelerdir.

#### 2.1.1 Sıcaklık

Döküldüğü su ortamında 1,5°C'lik değişiklik meydana getiren atıksular canlı yaşamının dengesini bozar. Yüksek sıcaklık farklılığı suların döküldüğü kanallarda da tahribat yapar (Selek, 1988).

Sıcaklığın değişmesi sularda yaşayan canlıları da etkileyebilir. Alıcı ortamda bulunan balıkların göç etmelerine neden olmaktan başka sıcaklığın artışı organik maddeleri parçalayan bakterilerin metabolizmalarını hızlandırmakta, suyun içindeki çözülmüş oksijen değerinin düşmesine neden olmaktadır (T.M.M.O.B. Kimya Müh. Odası Yayını, 1989).

#### 2.1.2 Bulanıklık

Suda dağılmış, kil, çamur, mikroorganizmalar ve çözünmeyen organik maddelerden ileri gelir. Genellikle türbidimetre ile bulanıklık ölçülür ve "Jackson" birimi kullanılır.

Pıhtılaştırma, çöktürme ve süzme ile bulanıklık geniş ölçüde giderilir.

Canlı yaşaması istenen sularda bulanıklığın 50 Jackson birimini aşması istenmez (Yıldırım, 1991).

### 2.1.3 Renk, Koku ve Tat

Atıksulardaki koku, genellikle çözünmüş gazlar ve uçucu organik bileşiklerden ileri gelir. Atıksulardaki belirli anorganik ve organik bileşikler sudaki balık ve diğer canlılarda karakteristik ve hoş gitmeyen bir tat meydana getirirler.

Dinlenme amacıyla yararlanılan ve içme suyunun sağlandığı sularda renk genellikle estetik yönden istenmez. Balıklar ve suda yaşayan diğer canlılar için koyu renkli sular güneş ışınlarının geçişini engellediği için zararlı olmaktadır. Çünkü bu durumda fotosentez yavaşlar, buna bağlı olarak da çözünmüş oksijen seviyesi düşer ve suda yaşayan canlılar arasındaki denge bozulur (Kor, 1975).

### 2.1.4 Katı Maddeler

Bunlar, suyun içinde çözünmüş halde olduğu gibi süspansiyon halinde de bulunabilir. Katı maddeler; toplam katı madde, askıdaki katı madde, çözünmüş katı madde, uçucu katı madde, sabit katı madde, çökebilir katı madde olarak sınıflandırılırlar.

Bunlardan, atıksuda bulunan uçucu katı madde miktarının az olması atığın biyolojik kararlılığını gösterir. Çökebilir katı madde miktarından ise atıksu arıtma tesisinin işletilmesi hakkında çok faydalı bilgiler elde edilir (T.M.M.O.B. Kimya Müh. Odası Yayını, 1989).

## 2.2 Kimyasal Kirleticiler

Suları kirleten kimyasal kirleticiler durumlarına göre üç grupta toplanabilir:

### 2.2.1 Durumunu Değiştirmeyen Kimyasal Kirleticiler

Zamanla bir değişikliğe uğramayan klorür ve bunun gibi inorganik bileşiklerdir. Bu maddelerde kimyasal ve biyolojik parçalanma olmaz.

## 2.2.2 Değişebilen Kimyasal Kirleticiler

Başlıca biyolojik olarak parçalanabilen organik maddelerdir. Mikroorganizmalar tarafından bozunarak inorganik kararlı maddelere dönüşürler (TSE, Standat Dergisi, 1991).

Burada BOİ, KOİ ve ÇO parametreleri önem kazanmaktadır:

Biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ), ayrışabilen organik maddelerin aerobik şartlar altında bakteriler tarafından parçalanması için gereken oksijen miktarıdır. Kullanılan oksijen miktarı, kullanılan maddelerin miktarı ile orantılı olduğundan BOİ, organik maddelerin miktarının tayini için dolaylı bir yol sayılabilir.

Balıkların ve suda yaşayan diğer organizmaların yaşamlarını devam ettirebilmek için belirli derişimlerde oksijene ihtiyaçları vardır. Yüksek derişimlerde parçalanabilen organik maddeler içeren atık sular, bakteriler tarafından kullanılırken yüzeysel sudaki oksijenin azalmasına ve oksijensiz yaşayamayan canlı hayatının sona ermesine neden olur. Ortamdaki oksijenin kaybolması ile havasız çürüme başlar ve etrafa rahatsız edici kokular yayılır (Doğan, 1989).

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), atıksuların kirlilik derecesini belirlemede kullanılan önemli bir parametredir. BOİ gibi, ancak ondan farklı olarak yükseltgenabilen organik maddelerin biyokimyasal tepkimelerle değil redoks tepkimeleriyle yükseltgenmesi esasına dayanır. Biyokimyasal yükseltgenmenin bazı organik maddelerde çok hızlı olmasına karşın diğer bazı maddelerde çok yavaş olması mümkündür. Buna karşılık kimyasal yükseltgenmede, maddenin biyolojik olarak ayrışıp ayrışmadığına bakılmaz. Yükseltgen ortamda organik maddelerdeki karbon, artı 4 değerliğe yükseltgenerek karbondioksit dönüşür.

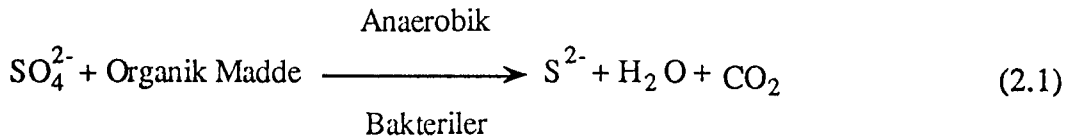
KOİ deneyinde biyolojik yollarla ayrışabilen veya ayrışamayan organik ve anorganik maddelerin ayırt edilebilmesinin olanaksızlığı, bu parametre için en büyük sakıncadır. KOİ değerleri BOİ değerlerinden daha yüksektir (Selek, 1988; Şengül, 1982).

Çözünmüş oksijen (ÇO), havalı ortamda yaşayan mikroorganizmaların yaşayabilmeleri için olduğu gibi havalı ortamda yaşayan diğer canlılar için de gereklidir. Oksijenin suda çözünürlüğü sıcaklıkla azalır, basınçla artar. Oksijen kullanan biyokimyasal tepkimelerin hızı artan sıcaklıkla arttığından, çözünmüş oksijen düzeyi yaz

aylarında daha da önem kazanır (Doğan, 1989).

Burada kükürtlü ve azotlu bileşikler ile serbest klor da önem kazanmaktadır.

Kükürt kısmen organik yapıya girebilen, onun dışında doğal dolanımında en çok anorganik durumda yer alan bir elementtir. Sularda az miktarda sülfür ve daha çok miktarda da sülfat halinde bulunabilir. Özellikle anaerobik ayrışma sonunda indirgenen kükürt, ikinci aşamada kötü kokulu ve zehirli bir gaz olan H<sub>2</sub>S'e dönüşür (Gerçel ve Koparal, 1989). Aynı zamanda suda çözünmüş halde de bulunan H<sub>2</sub>S gazı, aşağıdaki tepkimeye göre suyun pH'ını düşüreceğinden, tam olarak dolu akmayan beton kanalizasyon borularında korozyona neden olur.



Organik madde yönünden zengin bir ortamda, oksijen ve nitrat bulunmuyorsa anaerobik bakteriler yukarıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi sülfat iyonunu parçalayarak oksijeninden yararlanır. Bu sırada kükürt, sülfür haline indirgenir. Oluşan S<sup>2-</sup> sudaki protonlarla bir denge reaksiyonu olan ikinci reaksiyonu meydana getirir. Borunun su bulunmayan kısmında yoğuşan su buharında çözünen H<sub>2</sub>S, kükürt oksitleyen aerobik bazı bakteriler tarafından yukarıdaki reaksiyonun tersine,



reaksiyonu ile sülfürik aside oksitlenir. Bu ise kuvvetli bir asit olan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün beton boruları etkileyerek, borunun içten korozyona uğrayıp incelmesine neden olur.

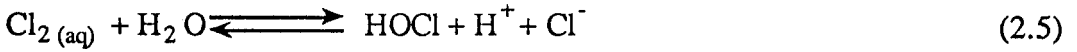
Diğer taraftan atıksularla atılıp yüzeysel sulara karışan azotlu maddeler, karbon ve fosfor gibi genelde aynı kaynaklı sayılabilecek diğer besleyici maddelerle birlikte, bu su ortamlarında aşırı beslenme ile ilgili "ötrofikasyon" olayına neden olur. Göl ve benzeri yerlerde ortaya çıkan bu olayda su bitkilerinin, alglerin ve mikroorganizmaların aşırı üremeleri ve daha sonra ölüp çökelmeleri ile dip çamuru sürekli yükselerek bataklıklar oluşur.

Yüzeysel sular ve atıksularda bulunan organik ve anorganik azotlu bileşiklerin ölçümü önemlidir. NO<sub>3</sub><sup>-</sup> iyonlarının sularda fazla bulunmasının, bu suyu içen

toplumlardaki bebekler arasında kalp ve dolaşım bozukluklarına neden olduğu ileri sürülmektedir (Şengül vd., 1982).

Klor ise dezenfeksiyon amacıyla içme sularında ve atıksularda uygulanmaktadır. Ayrıca soğutucularda ve endüstriyel soğutma kulelerinde, yüzme havuzlarında yosunlanmayı ve kirlenmeyi önlemek amacı ile kullanılmaktadır.

Klor suda aşağıdaki denklemlere göre çözünür ve su ile reaksiyona girer.



(2.5) denkleminde görüldüğü gibi çözünmüş klor gazı ile suyun reaksiyonu sonucu oluşan HCl kuvvetli bir asittir ve suda tamamen iyonlarına ayrışır; halbuki HOCl zayıf bir asittir ve aşağıdaki denge reaksiyonuna göre iyonlaşır:



Suyun klor ihtiyacı, klorun suda çeşitli reaksiyonlarla tüketilmesinden ileri gelmektedir. Bu reaksiyonlar güneş enerjisi ile klorun bozunması, anorganik türler, amonyak ve organik maddelerle reaksiyonlar şeklinde gruplandırılabilir (Çelebi, 1983).

### 2.2.3 Kalıcı Kimyasal Kirleticiler

Bunlar, zamanla biyolojik birikime yol açan cıva, arsenik, krom, kurşun, kadmiyum, bakır gibi metaller, deterjanlar ve tarım ilaçları gibi kirletici maddelerdir. Uzun yarı ömürlü bir çok radyoaktif madde de nispeten kalıcıdır. Varsa bile, parçalanma çok az olacağından, bu kirleticilerin derişimleri alıcı suya akan ilavelerle gittikçe artar ve gıda zincirine girerek canlıların vücutlarında birikir (TSE Standart Dergisi, 1991).

Bütün bu kirletici parametrelerin yanında etkili ve hidrojen iyonu derişimi ile ilgili olan pH değeri de doğal ve atıksularda önemli bir kalite kriteridir. Çoğu biyolojik yaşam türleri için uygun pH aralığı dar ve kritiktir (Tchobanoglous, 1988).

Türkiye'de genel olarak sulara boşaltılacak atıklar için pH aralığı 6.0 - 9.0 olarak belirlenmiştir (Resmi Gazete, 1988).

### BÖLÜM 3. METAL KİRLİLİĞİ VE ZARARLARI

Nikel, krom, bakır, çinko, kadmiyum vb. gibi metaller çeşitli endüstrilerin atıkları ile su akımlarına karışmakta ve metal kirliliği oluşturmaktadır.

Ağır metallerin zehirleyici özelliklerinden dolayı ekosistemi kirletme etkileri insan sağlığını da tehlikeye sokmaktadır. Buna rağmen, bu elementler endüstride geniş ölçüde kullanılmakta ve endüstriyel atıklardan bir miktar besin zincirine girmektedir. Ayrıca bu metaller, ileride teknolojik önem kazandıkça, ilk üretim yerleri olan maden ocakları talebi karşılamada yetersiz kalacaktır. O zaman, maden ve öğütme atıksuları veya diğer endüstriyel atıksularla atılan metallerin ekonomik olarak geri kazanılması ikincil bir kaynak olarak düşünülecektir.

Metal kirliliği içeren atıksu kaynakları birkaç grupta incelenebilir. Maden ocakları ve işletmeleri bunlardan biridir. Kömür ve diğer maden ocaklarının çalıştırılabilmesi için madenden çıkarılarak atılması gereken asidik maden drenajları yüksek derişimlerde  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  ve  $Fe^{2+}$ , düşük derişimlerde de  $Al^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  ve diğer ağır metal iyonlarını içerir. Bakır, çinko, kurşun, krom, gümüş, altın, uranyum gibi cevherlerin gerek topraktan çıkarılması, gerek temizlenmesi, öğütülmesi ve saflaştırılması esasında oldukça fazla su kullanılır. Örneğin çinko cevherinin çıkarıldığı bir işletmenin drenajında 1500 ppm'e yakın çinko, 800 ppm'e yakın demir iyonu gözlenmiştir.

Metal kirliliği yaratan ikinci grup metal endüstrileridir. Demir-Çelik endüstrisi, bakır, krom, çinko endüstrilerinin çeşitli fiziksel, kimyasal proseslerinde oldukça fazla su kullanılır ve atıksularında da bu iyonları içerirler.

Metal kirliliği içeren sonuncu grup en çok kirlilik ve zehirlilik potansiyeline sahip, çeşitli sanayi kuruluşlarının atıksularıdır. Metal kaplama sanayii, otomotiv, elektrik ve elektronik malzemeler, mutfak ve ev eşyaları, boru, kapsül, tüfek, makine, petrol, kağıt ve boya endüstrileri atıksuları bu grubun içinde yer alır.

Bu tür atıksuların akarsu veya kanalizasyona akıtılmadan önce belirli limitlere göre arıtılması gerekmektedir. Türkiye'de atıksuların altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartları Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.2 ve 3.3'te İngiltere için verilen değerler gösterilmiştir.

### **3.1 Atıksularda Kirlilik Meydana Getiren Ağır Metaller**

#### **3.1.1 Krom**

Özellikle dericilik, elektrolizle kaplama ve soğutma kulesi sularında bulunabilir. İçme suyu olarak kullanılan suda 0,05 ppm'den fazla bulunması istenmez. Kromun zehirliliği pH, sıcaklık, yükseltgenme basamağı ve organizma türüne bağlı olarak değişmektedir.

Sulama sularında 5 ppm derişimdeki krom olumsuz etki yapmaktadır. Cr(VI) önce Cr(III)'e indirgenip hidroksitleri halinde uzaklaştırılabilir.

#### **3.1.2 Demir**

İçme suyu kaynaklarında 0,3 ppm'e kadar izin verilmektedir. Az zehirli kirleticilerdendir.

Şehir suyunda istenmemesi, Fe<sup>2+</sup>'nin Fe<sup>3+</sup>'e yükseltgenerek çamaşırlarda leke yapmasından dolayıdır.

#### **3.1.3 Mangane**

Zehirliliği konusunda yeterli veri yoktur. İçme suyunda 0,05 ppm'i aşması istenmez.

#### **3.1.4 Kadmiyum**

Bakır, kurşun, gümüş ve alüminyum alaşımları üretiminde kullanılır. Metal kaplamada, seramik üretiminde ve fotoğrafçılıkta da kullanılmaktadır. Nükleer santrallerde yan ürün olarak ortaya çıkmaktadır.

Kadmiyum ürünleri böcek öldürücü olarak kullanılmaktadır. Su kaynaklarında

0,01ppm sınırda bulunmasına izin verilmektedir. Özellikle kabuklu canlılarda kabuk oluşumunu önlemektedir. Kalp ve damar hastalıklarına neden olduğu konusunda da kuşklar vardır. Ayrıca kandaki hemoglobini de etkileyebilen bir kirleticidir. Bitkilerde birikebilme özelliği olduğu için sulama sularında maksimum 0,005 ppm derişimde bulunması istenir. Hidroksit halinde çöktürülerek ya da iyon değişimi ile giderilmektedir (Oruç, 1984; Yıldırım, 1991).

### 3.1.5 Kurşun

Kullanma sularında 0,05 ppm'den fazla olması istenmez. Yeraltı sularında rastlanan önemli bir kirleticidir. En önemli sorun kurşunun cıva gibi biriken bir zehir olmasıdır.

Hayvan içme sularında 0,5 ppm, sulama sularında 5 ppm'i aşması istenmez.

Hidroksit halinde çöktürülerek giderilebilmektedir.

### 3.1.6 Bakır

İçme suyunda 1 ppm'den fazla bulunması istenmez. Fazla bakır, algler, deniz bitkileri ve omurgasızlar için çok zehirlidir. Fakat memeliler için kuvvetli bir zehir değildir.

Demir, kurşun, mangan, çinko gibi pH 7-9'da hidroksitleri halinde çöktürülerek giderilebilir.

### 3.1.7 Çinko

Daha çok metal işleme ve kimyasal süreçlerden ileri gelir. Sınır; 5 ppm'dir. Sulama suları için de aynı sınır geçerlidir. Sağlığa zararlılığı konusunda fazla bilgi yoktur. Fazlası sindirim yolu ile alındığında bulantı ve kusma yapmaktadır.

Hidroksit halinde çöktürülerek giderilebilmektedir.

### 3.1.8 Arsenik

Genellikle herbisit (bitki öldürücü ilaç) ve pestisit (böcek öldürücü ilaç) olarak suya karışmaktadır. Eğer ortamda ağır metal ve arsenik var ise arseniğin % 90'ı



giderilmektedir.

Şehir suyunda arseniğin 0,05 ppm derişimde bulunmasına izin verilmekte ise de genelde hiç bulunmaması istenir.

### **3.1.9 Selenyum**

0,01 ppm selenyuma içme suyunda izin verilmektedir. Fakat biraz birikici özelliği olduğundan bulunması istenmez. Hayvanların dokularında 5 ppm derişimde birikirse zehir etkisi yapar. Sulama sularında da 0,05 ppm'i aşması istenmez (Yıldırım, 1991).

Çizelge 3.1 Türkiye'de Atıksuların Altyapı Tesislerine Deşarjında Öngörülen Atıksu Standartları (T.M.M.O.B. Kimya Müh. Odası Yayını, 1989).

Parametre	Kanalizasyon sistemleri tam arıtma ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde	Kanalizasyon sistemleri derin deniz deşarjı ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde
Sıcaklık ( °C )	40	40
pH	6,5 - 10,0	6,0 - 10,0
Askıda katı madde (ppm)	500	350
Yağ ve gres (ppm)	250	50
Katran ve petrol kökenli yağlar (ppm)	50	10
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) (ppm)	4000	600
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (sülfat) (ppm)	1000	1000
Toplam sülfür (S) (ppm)	2	2
Fenol (ppm)	20	10
Serbest klor (ppm)	5	5
Toplam azot (N) (ppm)	-	40
Toplam fosfor (P) (ppm)	-	10
Arsenik (As) (ppm)	3	10
Toplam siyanür (CN <sup>-</sup> ) (ppm)	10	10
Toplam kurşun (Pb) (ppm)	3	3
Toplam kadmiyum (Cd) (ppm)	2	2
Toplam krom (Cr) (ppm)	5	5
Toplam cıva (Hg) (ppm)	0,2	0,2
Toplam bakır (Cu) (ppm)	2	2
Toplam nikel (Ni) (ppm)	5	5
Toplam çinko (Zn) (ppm)	10	10
Toplam kalay (Sn) (ppm)	5	5
Toplam gümüş (Ag) (ppm)	5	5

Çizelge 3.2 İngiltere'de Akarsulara Akıtılan Atıksular İçin Sınır Değerleri (TSE Standart Dergisi, 1991).

SU KALİTESİ	MAX. DEĞER
pH	5 - 9 aralığında
Sıcaklık	32,5°C
Süspanse Maddeler	30 ppm
BOİ	20 ppm
Yağlı maddeler	4 ppm
CN <sup>-</sup>	0,2 ppm
Tek tek veya toplam olarak fenol, formaldehit, H <sub>2</sub> S , serbest klor	1 ppm
Toplam olarak veya tek tek zehirli maddeler (krom, çinko, bakır, cıva, kurşun, kalay, nikel)	0,5 ppm
Toplam demir	40 ppm
Deterjan	2 ppm

Çizelge 3.3 İngiltere'de Kanalizasyona Akıtılacak Sular İçin Sınır Değerler (TSE Standart Dergisi, 1991).

SU KALİTESİ	MAX. DEĞER
pH	6 - 9 aralığında
Sıcaklık	60°C
Süspanse Maddeler	400 ppm
BOİ	300 ppm
Yağ gözle görünür derecede	olmayacak
CN <sup>-</sup>	10 ppm
krom, çinko, bakır, cıva, kurşun, kalay, nikel gibi zehirli metaller çözülmüş halde tektek veya toplam	30 ppm
Birikime neden olan büyük parçalar	giderilecek

## BÖLÜM 4. BOYARMADELER VE ZARARLI ETKİLERİ

Bir tekstil malzemesinin kalıcı olarak renklendirilmesine boyama, renklendiren maddeye ise boyarmadde denir.

Kullanılan boyarmaddeler bitkilerden, hayvanlardan ve topraktan elde edilir. Bilinen en eski boyarmaddeler; indigofera bitkilerinden elde edilen indigo, bir salyangozdan elde edilen karmin asidi ve topraktan elde edilen krom sarısıdır.

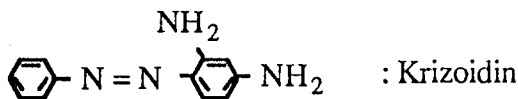
### 4.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

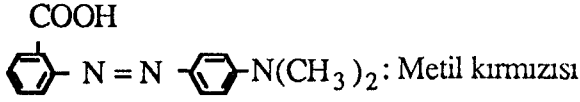
Boyarmaddeler kimyasal bileşimlerine ve boyama özelliklerine göre sınıflandırılır. Bu iki sınıflandırma şekli arasında çok az bir ilişki vardır. Kimyasal bileşim bakımından büyük bir grubu oluşturan azo boyarmaddeleri boyama özelliklerine göre yapılan sınıflamada her grupta yer alır (Özcan, 1978).

Kimyasal sınıflandırmada boyalar; nitro, nitrozo, azo, difenilmetan, trifenilmetan, ksantan, kinon-imin, heterosiklik, vat, antrakinoit, sülfür ve ftalosiyenin boyarmaddeleri şeklinde adlandırılır.

En önemli boyarmaddeler olan azo boyarmaddelerinin yapılarında bir veya daha fazla azo grubu (-N=N-) bulunur. Ar-N = N-Ar' şeklinde gösterilebilen bu boyarmaddelerde Ar ve Ar' çoğu zaman aynı olan aromatik gruplardır. Azo boyarmaddelerinin suda çözünürlüklerinin az oluşu nedeniyle pratik bir değeri yoktur. Yapılarına sülfonik asit gruplarının sokulmasıyla suda çözünürlük ve böylece büyük önem kazanırlar. Sülfonik ve karboksilli asit grupları içeren azo boyarmaddeleri, bazik ortamda renk değiştirirler; amino grupları içeren azo boyarmaddeleri ise asitlerle renk değiştirirler. Örneğin; metil oranj, boyarmadde olmaktan çok iyi bir indikatördür ve pH 3,0 - 4,4'de renk değiştirmektedir.

Aşağıda önemli azo boyarmaddelerinin formülleri verilmiştir (Erdik vd., 1987):





Boyama özelliklerine göre sınıflamada ise; direkt, azoik, reaktif, asit, bazik, metal-kompleks, dispers, pigment boyarmaddeler ile küpe, kükürt, ingrain, oksidasyon, mordan ve krom boyarmaddeleri şeklinde adlandırılırlar.

Direkt boyarmaddeler; genellikle sülfonik asitlerin, bazen de karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yani renkli kısmı oluşturan iyon anyon şeklindedir. Bu nedenle [Boyarmadde  $\text{SO}_3\text{]}^- \text{Na}^+$  genel formülüyle gösterilebilirler. Pek çoğu kimyasal bileşim bakımından azo boyarmaddeleri grubuna girer. Selülozik elyafa doğrudan doğruya bağlanabilirler. Bunlara substantif boyarmaddeler de denir.

Azoik (Naftol AS) boyarmaddeler; suda çözünmeyen pigmentlerdir. Suda çözünen kenetleme (Naftol) komponentinin fularlanmasından sonra, diazolandırılmış bir bazla muamele sonucu elyaf içinde oluştururlar.

Reaktif boyarmaddeler; selüloz ile kimyasal tepkime vererek kovalent bağ oluşturdıklarından haslıkları çok yüksektir. Bir çok hallerde soğuk çözeltide boyayabildiklerinden ısıdan tasarruf sağlarlar. Kontinü boyama metodları için uygun olan boyarmaddelerdir.

Asit boyarmaddeler; direkt boyarmaddeler gibi sülfonik asitlerin veya çok ender olarak karboksilli asitlerin sodyum tuzları şeklindedir. Başlıca protein ve poliamid elyafın boyanmasına yararlar.

Bazik boyarmaddeler; organik bazların genellikle hidroklorürü şeklinde bulunurlar. Yani renkli kısım katyon halinde olup [Boyarmadde  $\text{NH}_3\text{]}^+ \text{Cl}^-$  genel formülüyle gösterilebilirler. Bu nedenle bunlara son zamanlarda katyonik boyarmaddeler denilmeye başlanmıştır. Eskiden yün ve pamuk boyarmaddesi olarak kullanılan bu boyarmaddeler, bugün poliakrilonitril elyaf boyanmasında büyük önem kazanmışlardır.

Metal-kompleks boyarmaddeler; metal kompleksleri; şeklinde imal edilen, yüksek haslıkta yün ve poliamid elyaf boyarmaddeleridir.

Dispers boyarmaddeler; hidrofob özelliğe sahip primer, sekonder asetat ve sentetik elyafın boyanmasında kullanılır. Bunlar, sudaki çözünürlükleri çok az olan organik

bileşiklerin çok ince öğütülmüş süspansiyonları şeklinde uygulanır.

Pigment boyarmaddeler; reçine gibi bağlayıcı bir madde yardımıyla elyafa fikse edilirler. Bunların üstünlüğü, elyafın kimyasal bileşimine bakmaksızın basit bir teknikle her cins elyafa uygulanabilmeleridir.

Küpe boyarmaddeleri; suda çözünmezler, fakat sodyumhidroksit ve sodyumhidrosülfid ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) gibi bir indirgenin etkisiyle suda çözünebilir leuko bileşiklerine dönüşürler. Leuko bileşiği, elyaf tarafından adsorplandıktan sonra derhal yükseltgenerek suda çözünmeyen pigmente dönüştürülür. Bu sınıfın fiyatları çok düşüktür.

Kükürt boyarmaddeleri; kükürt içeren karmaşık yapıları organik bileşiklerden meydana gelmiştir. Selülozik elyafın boyanmasına yararlar. Renkleri parlak olmamakla beraber fiyatları çok düşüktür.

Ingrain boyarmaddeleri; selülozik elyafın boyanmasına yarayan ftalosiyanın boyarmaddeleridir. Ftalodinitril türeviyle bakır, nikel gibi bazı metal tuzlarının elyaf içlerinde birleştirilmesiyle meydana gelirler.

Oksidasyon boyarmaddeleri sınıfına anilinyum hidroklorürün elyaf içinde yükseltgenmesiyle oluşturulan anilin siyahı girer. Selülozik elyafın boyanmasına yarayan türde boyarmaddelerdir.

Mordan boyarmaddeleri; doğal ve sentetik bir çok boyarmaddeyi içerir. Sentetik olanlar genellikle antrasenden türer. Selülozik ve protein elyafı bir metal tuzuyla mordanlandıktan sonra boyayabilirler.

Krom boyarmaddeleri; asit mordan boyarmaddeleri olarak da bilinir. Bu grup yün ve poliamid elyaf boyanmasında kullanılır. Önce bir asit boyar maddesi gibi elyaf üzerine çektirilir. Sonra kromlama yapılarak boya tamamlanır.

## 4.2 Boyarmaddelerin Zararlı Etkileri

Çevre kirlenmesinin en önemli iki etkeni düzensiz kentleşme ve bilinçsiz endüstrileşmedir. Özellikle bazı fabrikalar atıklarını bilinçsiz bir şekilde çevreye vermektedir.

Boyarmaddeler içeren atıklar, su kirliliği ile insan ve çevre sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir.

Tekstil atıksularındaki boyarmaddeler, kimyasal ve biyolojik değişmeler sırasında döküldüğü suyun çözünmüş oksijen miktarını azaltır. Bundan dolayı ortamdaki balıkların yaşama şansları azalır (Kor, 1975).

Bazı boyarmaddelerin de zehirli olduğu belirlenmiş ve zehirliliğın insan sağlığına etkisi, boyaya maruz kalan işçilerde incelenmiştir. Bu incelemeler sonucunda metabolizmalar üzerinde kanserojenik etkileri olduğu ortaya çıkarılmıştır. boyarmaddelerin içerdığı kanserojenik maddeler ise, nitro bileşikleri, polisiklik hidrokarbonlar vb.'dir.

Doğal bileşiklerden dolayı sularda oluşan renk, suya zararlı ve toksik özellikler vermez. Doğal renk verici maddeler suya sarı-kahvemsı bir renk verirler. Sulardaki doğal renk çoğunlukla yüklü kolloidal partiküllerden ileri gelmektedir. Süspanse haldeki maddelerden dolayı da yüzeysel sular oldukça renkli olabilirler. Kırmızı killi topraklardan geçen nehir, yağmur suları ile taşmalar sonucu renkli hale gelebilirler.

Yüzeysel sular, oldukça renkli pis sularla kirlenme sonucu renkli hale gelirler. Tekstil endüstrisinde boyama işlemleri ile ve kağıt endüstrisinde, kağıt hamuru üretimi esnasında meydana gelen artıklar bu tip kirleticilerdir. Tekstildeki boya artıkları kolayca farkedilebilecek düzeylere kadar çeşitli sınırlarda olabilirler. Kağıt hamuru yapılması esnasında çok miktarda lignin ve türevleri ile diğer bazı maddeler çözünmüş halde yüzeysel sulara karışırılar. Lignin ve türevleri sarımsı renklidir ve biyolojik ayrışmaya karşı çok dayanıklıdır. Bu tip maddeler doğal sulara verildikten sonra uzak mesafelere kadar etkili olan bir renklenmeye neden olurlar.

Bu nedenlerden dolayı atıksuların çoğu renk giderme işlemleri olmadan önce endüstriyel kullanım için uygun olmamakta ve bir arıtım işlemine tabi tutulması gerekmektedir (Kirk-Othmer, 1978).

## BÖLÜM 5. ELEKTROKİMYA VE ELEKTROKİMYA MÜHENDİSLİĞİ

### 5.1 Elektrokimya ve Elektrokimyanın İlkeleri

Kimyasal reaksiyonların yürüyüşü sırasında bir enerji dönüşümü olduğunu bilmekteyiz. Bu enerji dönüşümü çoğunlukla ısı alışverişi olarak gözlenir. Termodinamiğin birinci yasası, evrendeki enerji miktarının sabit olduğunu ve bu sabitlik korunarak enerjinin bir şekilden diğer şekle dönüşebileceğini söyler. Buna göre bütün enerji çeşitleri ısıya kendiliğinden dönüştükleri halde, ısı diğer enerji şekillerine kendiliğinden hiç dönüşmediği gibi dışarıdan yapılan etki ile de tam olarak dönüştürülemez. Isının tümünün diğer enerji şekillerine dönüştürülemediği termodinamiğin ikinci yasası olarak bilinir. Kimyasal enerji de ısıya tam olarak dönüşebilir. Isı, kullanılmasından çok az yarar sağlanan enerji şekli olduğu için, kimyasal enerjinin, kullanılmasından büyük yarar sağladığımız elektrik enerjisine dönüştürülme olanakları araştırılmış ve bulunmuştur. Tersine, elektrik enerjisi de kimyasal enerjiye dönüştürülebilmektedir. Böylece elektrik enerjisi yardımıyla teknikte bazı maddeler elde edilebilmektedir. Diğer taraftan elektrik enerjisini kimyasal enerjiye, kimyasal enerjiyi de elektrik enerjisine karşılıklı olarak çevirebilen akümülatörlerin günlük yaşamımızdaki önemi de bilinmektedir.

Buna göre elektrokimya, kimyasal enerjinin elektrik enerjisine, elektrik enerjisinin ise kimyasal enerjiye dönüştürülebilmesini inceleyen bilim dalı olarak tanımlanabilir (Sarıkaya, 1979).

Elektrokimyasal proseslerde kullanılacak olan genel bağıntıları elde etmek için laboratuvar ölçeğindeki sistemlerin incelenmesinde, elektrokimyanın ilkelerinden yararlanılırken prosesin endüstriye uygulanmasında ortaya çıkan sorunlar elektrokimya mühendisliği ilkeleri kullanılarak çözülür.

Elektrokimyanın ilkeleri dört grupta incelenebilir: Bunlar; elektrot kinetikleri, elektrokimyasal termodinamik, elektrolitik kütle aktarımı, hücre gerilim ve akım dağılımlarıdır.



### 5.1.1. Elektrokimyasal Termodinamik

Elektrokimyada, hücre tepkimeleri ile tek elektrot tepkimelerinin ayırt edilmesi önemlidir. Bir hücre tepkimesine karşı gelen herhangi bir redoks tepkimesi, yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerini gösteren iki kısmi tepkimeye bölünebilir:



Homojen bir redoks tepkimesinde (5.2) ve (5.3) kısmi tepkimeleri aynı yerde gerçekleşir ve elektronlar C'den A'ya doğru aktarılır. Bir elektrokimyasal tepkimede ise kısmi tepkimeler, herbiri elektrokimyasal hücrenin iki elektrodundan birinde olmak üzere farklı yerlerde gerçekleşir. Elektronlar C'den A'ya bir dış devre üzerinden aktarılır.

Bir redoks tepkimesi, eğer serbest enerjisi ( $\Delta G$ ) negatifse kendiliğinden yürür. Bir elektrokimyasal tepkime durumunda ise iki farklı durum düşünülmelidir. Eğer  $\Delta G$  negatif ise, hücrede tepkime, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çevirmek üzere kendiliğinden gerçekleşir. Bu tip elektrokimyasal sistemler piller ve yakıt hücreleridir. Eğer  $\Delta G$  pozitif ise, elektrokimyasal tepkime ancak dışarıdan elektrik enerjisi verilerek yürütülebilir. Tüm elektrokimyasal üretim prosesleri bu türdendir.

Tek elektrot tepkimelerinin karakterize edilmesinde serbest enerji değerleri ( $\Delta G_i$ ) yerine "tersinir elektrot gerilimleri" ( $E_o$ ) kullanılabilir.

Burada,

$$\Delta G_i = \nu_e F E_{o,i} \quad (5.4)$$

bağıntısı yazılabilir.

Aynı şekilde, elektrokimyasal hücre tepkimesi de "tersinir hücre gerilimi" ile ifade edilir.

$$\Delta G = \nu_e F U_o \quad (5.5)$$

Termodinamikte  $U_o$  yerine, sıklıkla tersinir hücre geriliminin ters işaretlisi olan elektromotor kuvveti (emk) kullanılır.

(5.1) tepkimesinin serbest enerjisi

$$\Delta G = \Delta G_1 - \Delta G_2 \quad (5.6)$$

eşitliği ile hesaplandığına göre, tersinir hücre gerilimi de tersinir elektrot gerilimlerinin farkı olarak verilebilir.

$$U_o = E_{0,1}^{ox} - E_{0,2}^{red.} \quad (5.7)$$

O halde;  $U_o < 0$  ise tepkime kendiliğinden;  $U_o > 0$  ise elektrik enerjisi tüketimi ile gerçekleşecektir.

Uygulamada tersinir elektrot geriliminin sıcaklık ve bileşiklerin derişimlerine bağıllığı göz önüne alınmalıdır. Derişime bağıllık Nernst eşitliği olarak bilinir.

$$E_o = E_o^o + \frac{RT}{v_e F} \ln \frac{(\pi C_i^{v_i})_{ox}}{(\pi C_i^{v_i})_{red}} \quad (5.8)$$

$E_o$ 'ın sıcaklığa bağıllığı iki yönlüdür. Bir yandan Nernst faktörü ( $RT/v_e F$ ) sıcaklık terimi içerirken, öte yandan standart tersinir elektrot gerilimi de sıcaklığa bağıllıdır.

### 5.1.2 Elektrot Kinetikleri

Bir elektrokimyasal proses belirli bir hızda gerçekleşecekse hücredeki çalışma ve karşı elektrotlar arasına bir gerilim uygulanmalıdır. Öyleyse akım hücre geriliminin bir fonksiyonudur. Akım, gerilim ve zamanın çarpımı, bir elektrokimyasal proseste kullanılan enerji değerini verir.

Faraday yasası, akım verimi 1 ise,

$$m = \frac{M}{v_e F} I t \quad (5.9)$$

şeklinde gösterilir.

Akım verimi 1'den küçükse, eşitliğin sağ tarafı bu değerle çarpılmalıdır.

Faraday yasasının t'ye göre türevi alınırsa;

$$\frac{dm}{dt} = \frac{M}{v_e F} I = r \quad (5.10)$$

eşitliğinden, akımın kimyasal tepkime hızı r ile orantılı olduğu görülebilir. Akım ölçülerek, elektrokimyasal prosesler için tepkime hızları kolaylıkla hesaplanabilir.

### 5.1.3 Kesikli elektrokimyasal reaktörlerde kinetik

Kesikli elektrokimyasal reaktörlerde dönüşüm,

$$X(t) = \frac{C_o - C(t)}{C_o} \quad (5.11)$$

ortalama akım verimi,

$$\bar{\phi}^e(t) = \nu_i F [C_o - C(t)] / a_c \int_0^t i(t) dt \quad (5.12)$$

ve hacim - zaman verimi

$$\bar{g}(t) = \frac{M[C_o - C(t)]}{t} \quad (5.13)$$

eşitlikleri ile hesaplanır. Bu eşitlikler, bu tür reaktörlerde derişimin ve akım yoğunluğunun zaman fonksiyonlarının bilinmesi gerektiğini gösterir. Bu fonksiyonlar elektrot kinetiklerinin kontrol türü tarafından (difüzyon ya da aktivasyon kontrollü) belirlendiği kadar hücrenin elektriksel kontrolü (potansiyostatik, galvanostatik ya da sabit hücre gerilimi) ile de belirlenir.

Difüzyon kontrollü bir tepkime durumunda, potansiyostatik kontrol altında, sınır akımı bölgesindeki elektrot gerilimi ile t zamanındaki akım yoğunluğu

$$i_d(t) = k \nu_c F C(t) \quad (5.14)$$

olacaktır.

Faraday yasası ifadesinin zamana göre türevi yeniden düzenlenirse

$$\frac{dm}{dt} = \frac{M}{\nu_c F} A_c i(t) \quad (5.15)$$

ve  $i(t)$  değeri yerine konursa,

$$\frac{dC}{dt} = a_c k C(t) \quad (5.16)$$

eşitliği oluşur. Bu ifadenin integrali ise;

$$C(t) = C_o \exp(-a_c k t) \quad (5.17)$$

şeklindedir.

$C(t)$  ve  $i_d(t)$  (5.11) ve (5.13) eşitliklerinde yerine yazılırsa; dönüşümün zamanla artacağı, akım veriminin zamandan bağımsız olduğu ve hacim-zaman veriminin zamanla düşeceği ortaya çıkar.

Bu tür hesaplamalar teknik ve ekonomik açıdan önem taşır. Dönüşüm, elektroliz

süresi arttıkça artar. Bu da başlangıç maddelerinden daha fazla yararlanmak demektir. Böylece ürüne bağlı olarak hammadde maliyetleri düşer. Öte yandan hacim-zaman veriminin zamanla düşmesi kapital giderini artırır. Dönüşüm ve hacim-zaman veriminin zaman fonksiyonları hakkındaki ayrıntılı bilgi, optimum elektroliz süresinin belirlenmesini, gerekli hammadde ve yatırım maliyetlerinin bilinmesini ve böylece toplam maliyetlerin minimize edilmesini sağlar (Öğütveren, 1991).

## 5.2 Elektrokimya Mühendisliğinin İlkeleri

Elektrokimyanın ilkeleri yanında düşünülmesi gereken elektrokimya mühendisliğinin ilkeleri, ısı aktarımı, hidrodinamik ve kütle aktarımı, optimizasyon, malzeme bilimi ve reaktör tasarımıdır.

### 5.2.1 Isı aktarımı

Elektrokimyasal reaktör tasarımında ele alınması gereken önemli etkenlerden biri, reaktörde meydana gelen ısıdır. Eğer oluşan ısı uzaklaştırılmazsa, reaktör sıcaklığının artması ile birlikte akım veriminde düşüş gözlenir. Kimyasal tepkimelerde olduğu gibi elektrokimyasal tepkimelerde de ısı, tepkime prosesini etkiler ve dolayısıyla ısı aktarımı tasarımında büyük önem kazanır.

Isı kontrolünde kullanılan reaktör tipine bağlı olarak değişik sistemlerden yararlanılır. Laboratuvarda ısı kontrolü, elektrokimyasal hücre bir soğutma banyosuna daldırılarak veya reaktör dışındaki bir ceketten soğuk su geçirilerek sağlanır.

Büyük boyutlu reaktörlerde oluşan ısı da plakalar arası soğutmalı reaktör ile içten soğutma sarımları veya reaktör soğutma ceketleri kullanılarak uzaklaştırılır ya da dıştan veya içten buharlaştırılmalı soğutma yapılır. Diğer bir metotta ise elektrolit reaktör dışında bir ısı değiştiricisinden geçirilir.

### 5.2.2 Hidrodinamik ve kütle aktarımı

Elektrokimyasal bir proseste iyonlar ve moleküller, gerilim farkı sonucu oluşan derişim farklılığı nedeniyle zorlanmış ulaşım ile elektrot yüzeyine ulaşırlar. Bununla

birlikte, sıvılarda difüzyon katsayısı çok küçük olduğuna göre durgun çözeltide tepkime hızı çok küçüktür. Tepkimeye girenler konveksiyon (ulaşım) ile de taşınıyorsa, yüzeye ulaşan madde miktarı büyük oranda artar ve tepkime hızı belirgin bir şekilde yükselir. Bu tür taşınım "konvektif difüzyon" olarak bilinir. Proses, çözelti içinde konveksiyon, yüzeyde difüzyon olaylarını kapsar.

Kütle aktarım hızı, elektrokimyasal prosesler için oldukça önemlidir. Eğer aktarım hızı çok düşükse, elektrot yüzeyindeki reaktiflerde azalma görülür. Bu da gerilimin artmasına ve akım veriminin düşmesine neden olur. Birçok elektrot tepkimesinde, reaktiflerin elektroda hareketi kadar, ürünün elektrot yakınından uzaklaştırılması da önemlidir.

Bir elektrokimyasal prosesin hızı; tepkimeye girenlerin elektrot yüzeyine ulaşma hızı, ara ya da son ürünlerin uzaklaştırılma hızı ve ara yüzey tepkime hızı ile belirlenir.

En büyük dönüşüm hızı elde edilen basamak konvektif difüzyondur. Burada tepkimeye giren bileşenlerin molar kütle akısı ( $N_i$ ) aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$N_i = -D_i \cdot \text{grad. } C_i + \vec{U} \cdot C_i \quad (5.18)$$

Akı      Difüzyon      Konveksiyon

Bu eşitlikte göç terimi ihmal edilmiştir. Endüstriyel önemi olan elektrolitler için, bu çözeltiler genellikle düşük çözelti direnci sağlamak üzere aşırı miktarda destek elektrolit içerdiğinden bu kabul genelde geçerlidir. (5.18) eşitliği I. Fick yasasının  $\vec{U} \cdot C_i$  terimi eklenmiş şeklidir. Yani toplam akış, difüzyonel ve konvektif kütle aktarımının toplamına eşittir. Bu, kimyasal tepkimelerin elektrot yüzeyi ile sınırlı olduğu kabulüyle bir elemanın kütle denkliğine dönüştürülebilir.

$$\frac{\delta C_i}{\delta t} = -\text{div. } N_i \quad (5.19)$$

Konvektif difüzyon için diferansiyel eşitlik verilerek

$$\frac{\delta C_i}{\delta t} = D_i \Delta C_i - \vec{U} \text{ grad. } C_i \quad (5.20)$$

şeklinde yazılır.

Geometrik olarak karmaşık düzenlemelerde ve özellikle birçok türbülent akış sisteminde, konvektif difüzyonu açıklayan eşitlikler (5.20 gibi) analitik olarak çözülemez.

Böyle durumlarda kütle aktarım katsayısı ya da difüzyon tabakası kalınlığı genellikle boyutsuz eşitliklerle ifade edilir. Boyutsuz eşitlikler;

$$Sh = \frac{kL}{D}, \text{ Sherwood sayısı,} \quad (5.21)$$

$$Re = \frac{kL}{\nu}, \text{ Reynolds sayısı,} \quad (5.22)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D}, \text{ Schmidt sayısı,} \quad (5.23)$$

Bu tanımlamalarla aşağıdaki kütle aktarım korelasyonu elde edilebilir.

$$Sh = \bar{a} Sc^{\bar{b}} Re^{\bar{c}} \quad (5.24)$$

Burada  $\bar{a}$ ,  $\bar{b}$ ,  $\bar{c}$  sabitleri deneysel olarak da hesaplanabilir. Durgun ara yüzeyi için;

$\bar{a} \approx 0,6$  ;  $\bar{b} \approx 0,33$  ;  $\bar{c} \approx 0,5$  serbest hareket eden ara yüzey için;  $\bar{a} \approx 1,1$  ;  $\bar{b} \approx 0,5$  ;  $\bar{c} \approx 0,5$  değerleri bulunmuştur.

(5.24) eşitliği kullanılarak çeşitli türde akış geometrileri için kütle aktarım prosesleri açıklanabilir.

Yalnızca difüzyon kontrollü bir tepkime için I. Fick yasası

$$N_i = - D_i \cdot A_c \frac{dC}{dy} \quad (5.25)$$

şeklinde yazılır ve Faraday yasası ile birleştirilirse

$$- N_i \frac{\nu_e F}{A_c} = i \quad (5.26)$$

eşitliği elde edilir.

Buradan akım yoğunluğu için

$$i = D_i \nu_e F \frac{dC}{dy} \quad (5.27)$$

eşitliği yazılabilir.

Bu eşitlik genel akı eşitliğinin özel bir durumudur.

$$\text{Akı (i)} = \frac{\text{Yürütücü güç (dC)}}{\text{Direnç (dy)}} \quad (5.28)$$

Maksimum akım yoğunluğu yani sınır akım yoğunluğu elektrot yüzeyinde tepkimeye giren madde derişiminin sıfır olması durumunda ulaşılan akım yoğunluğu değeridir ve

$$i_{lim} = k \nu_e F C \quad (5.29)$$

eşitliği ile verilir.

Sherwood sayısı ve sınır akım yoğunluğu arasındaki bağıntı da

$$Sh = \frac{L}{v_e F C D} i_{lim} \quad (5.30)$$

eşitliği ile verilir.

Bu eşitlik, bilinen bir kütle aktarımı korelasyonu ile sınır akım yoğunluğunun hesaplanabileceğini gösterir. Boyutsuz korelasyonlardan türeyen kütle aktarım hızları, elektrot prosesleri için aynı zamanda olası maksimum hızlardır.

Çizelge (5.1)'de bazı reaktörlere ve akış hızlarına göre kütle aktarım bağıntıları verilmiştir (Coeuret and Storck, 1981).

### 5.2.3 Optimizasyon

Endüstriyel uygulamalar için, elektrokimyasal proseslerin ekonomik olması istenir. Bu nedenle, enerji tüketimi ve kapital maliyeti, mümkün olan en düşük düzeyde tutularak akım verimi ve hacim-zaman verimi artırılmalıdır. Bunlar da sıcaklık, pH, derişim, uygulanan gerilim ve reaktörü oluşturan elemanların çeşitli oranları gibi birçok değişkenlere bağlı olduğundan, teorik olarak en iyi çalışma koşulunu sağlamak oldukça zordur. Bu yüzden optimizasyon, parametrik araştırmalarla birlikte, elektrokimya mühendisliğinde etkin bir rol oynamaktadır.

Ibl tarafından bir elektrokimyasal ürünün toplam maliyeti şu şekilde verilmiştir (Ibl, 1965):

$$C_t = C_e + C_v + C_f + C_s \quad (5.31)$$

Bu eşitlikte; elektrot alanı ( $A_e$ ), tepkime için gerekli elektrik miktarı ( $\bar{Q}$ ), birim elektrot alanı için gerekli karıştırma gücü ( $W_s$ ) ve toplam gerilim ( $V$ ) değerleri yerlerine yazılırsa, eşitlik;

$$C_t = \zeta \bar{Q} V + \frac{v \bar{Q}}{i} + C_f + \frac{\$ W_s \bar{Q}}{i} \quad (5.32)$$

şeklini alır.

Burada;  $v$ , birim elektrot alanı için spesifik yatırımı,  $\zeta$ , birim elektrik fiyatını,  $\$$ , spesifik karıştırma fiyatını,  $i$ , akım yoğunluğunu göstermektedir.

### 5.2.4 Ölçek büyütme

Ölçek büyütme işlemindeki amaç, laboratuvar ölçüsündeki reaktörün, daha önce belirlenen optimum çalışma şartlarını koruyarak, endüstriyel ölçüdeki boyutlarının bulunmasıdır (Popova et al., 1982).

### 5.2.5 Malzeme bilimi ve reaktör tasarımı

Elektrokimya mühendisliğini ilgilendiren diğer bir konu da malzeme bilimi ve reaktör tasarımıdır. Reaktörlerde kullanılan elektrotların tasarımı için, elektrot malzemesinin bileşiminin ve elektrotların yapısı ile elektrot tepkimelerinin hızı arasındaki ilişkinin bilinmesi gereklidir (Heitz and Kreysa, 1986; Newman and Tiedemann, 1978).

## 5.3 Elektrokimyasal Prosesler

Elektrokimyasal prosesler, termodinamik ve kimyasal olarak tersinir işlemlerdir. Normal koşullarda yüksek madde ve enerji verimi sağlanırken, tehlikesiz ve az miktarda atık madde oluşmasından dolayı çevre sağlığı açısından da bu prosesler büyük önem kazanmaktadır.

Endüstride uygulanmakta olan elektrokimyasal prosesler genel olarak beş grupta toplanabilir:

1. **Organik ve inorganik sentezler:** Tuzlu suyun elektrolizi sonucu üretilen klorür ve kostik sodanın yanında az miktarda parfüm ve ilaç üretimi de elektrokimyasal proseslerle sağlanmaktadır.

2. **Piller, güneş pilleri, yakıt pilleri:** Günümüzde, gelişen teknoloji daha çok güvenilir olan güç kaynaklarına gereksinimi artırmakta ve dolayısıyla ticari pil üretimine daha fazla yer verilmektedir.

3. **Elektrokimyasal arıtma:** Endüstriyel atıksu içerisinde bulunan ağır metaller katodik indirgeme, çeşitli organik maddeler ve minareller de anodik yükseltgeme ile sudan ayrılarak arıtma yapılmaktadır.

4. **Yüzey dekorasyonu ve koruma:** Elektroliz yoluyla metallerin çeşitli



zeminlere kaplanması sonucu, dekoratif, fiziksel ve kimyasal özellikleri oldukça iyi, korozyona dayanıklı yüzeyler oluşturulmaktadır.

5. **Katodik yolla metallerin geri kazanılması:** Metallerin indirgenmesinden yararlanılarak, çözeltide bulunan değerli metaller katotta toplanıp geri kazanılabilirler.

#### 5.4 Elektrokimyasal Reaktör Tasarımı:

Elektrokimyasal proseslerin en önemli bölümünü reaktör oluşturmaktadır. Bugüne kadar elektrokimyasal proseslerin yaygın olarak kullanılamamasının başlıca nedeni reaktör tasarımında karşılaşılan güçlüklerdir.

Laboratuvar koşullarında, elektrokimyasal deneyler için kullanılacak olan bir hücrenin tasarımında göz önüne alınması gerekli etkenler Pletcher tarafından aşağıdaki şekilde belirlenmiştir (Pletcher, 1975).

1. Çalışma elektrodunun bütün yüzeyi boyunca akım yoğunluğu ve dolayısı ile gerilim düzgün dağılmış olmalıdır.

2. Çalışma elektrodunun gerilimi doğru olarak ölçülebilmelidir.

3. Çalışma elektrodu ve yardımcı elektrot, hücre direncini azaltmak amacı ile mümkün olduğu kadar birbirine yakın olmalıdır. Böylece hem akım artacak hem de dirençten dolayı hücrenin ısınması azalacaktır.

Endüstride ise elektrokimyasal prosesler için daha büyük hücre ve değişik tasarım kavramları gerekliliği ortaya çıkar. İdeal bir endüstriyel hücre için Goodridge tarafından belirlenen tasarım koşulları aşağıda verilmiştir (Goodridge, 1968):

1. Isı ve kütle aktarımı, iyi olmalıdır. Akım verimi sıcaklığa bağlı olduğu için, reaktör, elektrokimyasal tepkimeler sonucu ortaya çıkan ısıyı iyi dağıtabilecek kapasiteye sahip olmalıdır.

2. Sürekli prosese uygun olmalıdır. Eğer proses sürekli ise, ürünler başka bir tepkime vermeden ortamdan alınabilir ve sürekli kontrolü yapılabilir. Ayrıca reaktif derişimi zamanla değişmediğinden kararlı hal elde edilebilir.

3. Elektrot gerilimi her yerde aynı olmalıdır. Elektron akımının verimliliği, elektrot gerilimine bağlıdır.

4. Yüksek basınç ve sıcaklıkta çalışılabilmelidir. Reaktif gaz olduğu zaman yüksek

basınçta çalışmak gerekebilir. Çünkü, gazların sıvılardaki çözünürlüğü basınçla artar.

5. Elektrodun yüzey alanının reaktör hacmine oranı büyük olmalıdır. Eğer bu koşul sağlanırsa, küçük reaktörler kullanılabilir. Bunu sağlamak amacı ile partikül elektrotlar kullanılır. Küçük hücrelerin yatırım maliyeti daha düşük olur ve az yer kaplar.

6. Yapı basit olmalı, elektrot kolay çıkarılıp takılabilmelidir. Basit yapı her zaman maliyetin düşük olmasını sağlar.

7. Hücre gerilimi düşük, yani hücre direnci küçük olmalıdır.

8. Gaz halindeki reaktiflerle veya ürünlerle çalışılabilmelidir.

9. Değişik fazlar arasında iyi bir temas sağlanabilmelidir.

10. Diğer proseslerle birleştirilebilmelidir.

11. Tüm parçaların ömrü uzun olmalıdır.

12. Maliyeti düşük olmalıdır.

## 5.5 Elektrokimyasal Reaktör Tipleri

Genel olarak reaktörler şu şekilde sınıflandırılabilir (Carlsson et al., 1982).

1. Karıştırılmalı tank
2. Paralel plakalı
3. Kapiler aralıklı
4. Partikül elektrotlu
  - a- Sabit yataklı
  - b- Süspansiyon yataklı
  - c- Akışkan yataklı

### 5.5.1 Karıştırılmalı tank reaktör

Bu reaktörler, alıkonma süresinin uzun olduğu kesikli prosesler için kullanılmaktadır. Karıştırılmalı tank reaktörlerde ısı kontrolü dıştaki ceketten yapılabileceği gibi içine yerleştirilen spirallerden soğuk su geçirilerek de yapılabilir. Reaktör olarak genellikle cam gibi katı, tepkimeye girmeyecek malzeme seçilir. Fakat bazen reaktörün iç duvarı, elektrotlardan biri olacak şekilde, iletken bir mazemeden de yapılabilir. Anottaki

yükseltgenme ürününün katottaki indirgenme tepkimesi (veya tersi) ile oluşan maddelerle etkileşmediği durumlar dışında diyafram gereklidir. Elektrotlar tel, yuvarlak veya yassı çubuk, plaka veya tel kafes biçiminde olabilir. Elektrotlar arasındaki uzaklık, hücrenin direncini ve böylece akım geçişi sırasında ısı açığa çıkışını azaltmak için mümkün olduğu kadar küçük tutulmalıdır.

### 5.5.2 Paralel plakalı reaktör

Plaka ve çerçeve veya filtre pres hücreler olarak da bilinirler (Şekil 5.1). Büyük boyutlu elektroorganik sentezler için en yaygın reaktör tipidir. Elektrolit için bölmeler oluşturulacak şekilde yalıtkan contalarla veya çerçevelerle birbirinden ayrılmış, yanyana konulmuş plaka elektrotlardan oluşmuştur. Hücreler seri bağlanır, elektrolit akışı genellikle paraleldir. Düzlem elektrot kullanıldığından elektrot gerilimi sabit tutulabilir. Bu tip hücrelerde sürekli işlem kolay, fakat hücre içindeki sıcaklık kontrolü zordur. Bu reaktörlerde yüksek basınçla da çalışılabilir. Filtre pres hücrelerinin bir dezavantajı, reaktör tamamen sökülmeden elektrotların değiştirilmesinin olanaksız olmasıdır. bu hücrenin diğer bir dezavantajı da, ısı aktarımının iyi olması için akışkan hızlarının yüksek tutulması ve bu yüzden pompalama maliyetinin fazla olmasıdır (Popova et al., 1982).

### 5.5.3 Kapiler aralıklı reaktör

Beck ve Guthke, anot ile katot arasındaki uzaklığı azaltma ilkesine uygun reaktör tasarımları üzerinde araştırmalar yapmışlardır. Elektrotların arasındaki uzaklık küçültülerek, anot ve katot arasındaki elektrolitte omik gerilim düşüşü ve dolayısı ile enerji tüketimi azaltılmış olur. Elektrik iletkenliği az olan sistemler için de kullanılabilir (Beck and Guthke, 1969).

### 5.5.4 Partikül elektrotlu reaktörler

Elektrot alanının hücre hacmine oranının büyük olması bu tür reaktörlerin en büyük

avantajı olmaktadır.

### 1. Sabit yataklı reaktörler

Bunlara örnek olarak, 8. bölümde geniş olarak yer verilen iki kutuplu dolgulu elektrokimyasal reaktör verilebilir.

### 2. Süspansiyon yataklı reaktörler

Elektrot bölmelerinin birinde veya ikisinde süspansiyon halinde iletken partiküller bulunan reaktörlerdir. Böyle bir sistem Buttler ve Fawcet tarafından klor eldesi için, sodyumklorürün elektrolizinde önerilmiştir. Şekil 5.2'de gösterilen hücre, bir cam veya polipropilen silindirden oluşmuştur. Katot ve anot, bir sinter cam veya asbest diyaframla ayrılmıştır. Katolit bölmesine, eşmerkezli, gözenekli grafit katot yerleştirilmiş, hücrenin iç duvarı, anot görevi yapan karbon veya platinle kaplanmıştır. Katodun içine oksijen veya hava verilmiş, katot ve diyafram arasına grafit partiküller yerleştirilmiştir. Bu partiküller sodyum klorür çözeltisiyle süspansiyon oluşturmuştur. (Buttler and Fawcet, 1964).

### 3. Akışkan yataklı hücreler

Bu hücreler, bir veya iki elektrot ve elektrolitin yukarı doğru akışıyla akışkan hale getirilmiş, metal veya metal kaplanmış partiküllerin yatağından oluşmuştur (Şekil 5.3). Yatağa akım, iletken kafes şeklindeki tellerle sağlanır. Hücre ve gözenekli plastik diyafram silindirikdir. Elektrolit, hücrenin tabanındaki bir sinter cam dağıtıcıdan verilir. Akışkan yatak, elektrot alanının hücre hacmine oranının çok yüksek olmasını sağlar. Bu hücrelerin bir dezavantajı, derişik çözeltiler kullanıldığında, partiküllerin prosesi durduracak kadar birikmelere neden olmasıdır (Walsh and Gabe, 1982; Vanderheiden et al., 1978).

## 5.6 Elektrokimyasal Reaktörlerin Ekonomik Açıdan İncelenmesi

Ibl tarafından, bir ürün maliyetini hesaplamak için oldukça basit bir model önerilmiştir. Bu modele göre toplam ürün maliyeti üç kısımdan oluşmaktadır:

$$K = K_E + K_I + K_O \quad (5.33)$$

Enerji maliyeti  $K_E$ , akım yoğunluğuyla doğrusal olarak değişir. Yatırım maliyeti  $K_I$ , akım yoğunluğuyla ters orantılıdır.  $K_O$  ise akım yoğunluğuna bağlı değildir.

Enerji maliyeti  $K_E$ , aşağıdaki eşitlik ile verilir:

$$K_E = b\bar{Q}V = b\bar{Q}(V^0 + R_A i) \quad (5.34)$$

Elektrokimyasal reaktör için yatırımla doğrudan bağıntılı olan özgün maliyet  $K_I$ , akım yoğunluğuyla ters orantılı olduğundan daha yüksek akım yoğunluğunda daha çok ürün elde edilir.

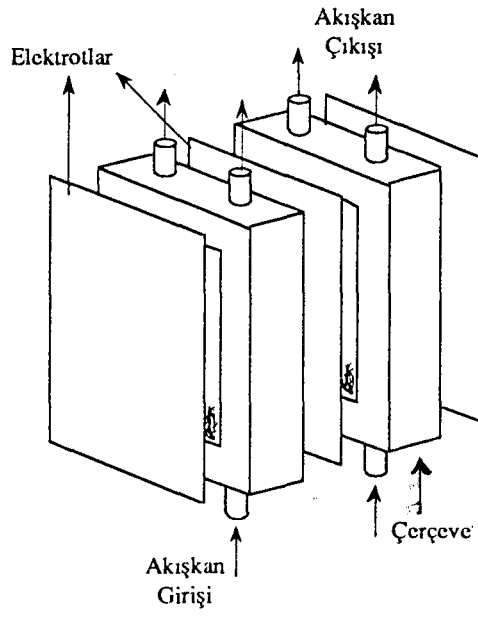
$$K_I = a(At) = \bar{Q}a/i \quad (5.35)$$

Akım yoğunluğuna bağlı olmayan  $K_O$  ise hammaddelerin fiyatını (stokiyometrik olarak tüketilen elektrotlar da dahil olmak üzere), ürünün ve hammaddelerin işleme alınmasıyla ilgili iş gücü ve yatırım maliyetlerini içermektedir.

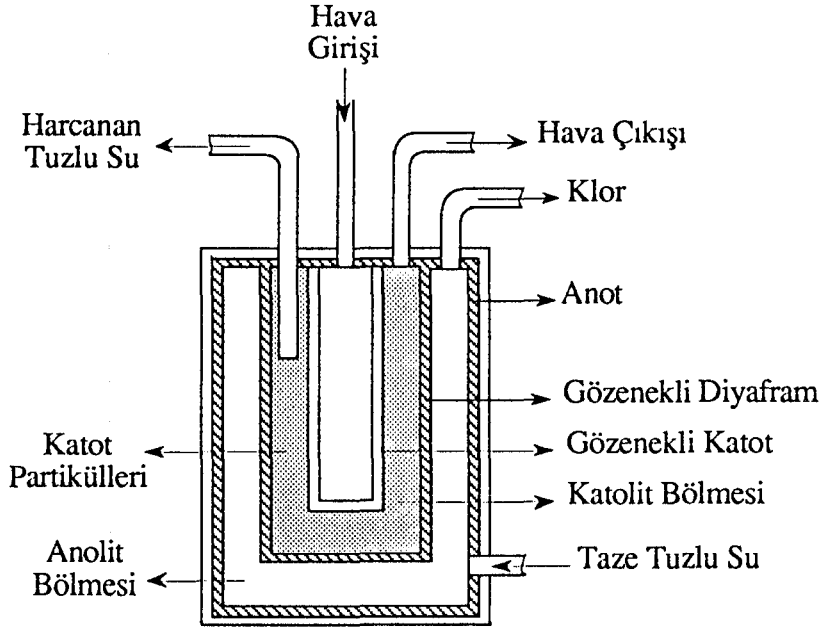
Burada aşınmayı ve kapital üzerindeki faizi içeren  $a$  terimi sabit kabul edilir (Ibl, 1965, 1977).

Çizelge 5.1 Bazı Reaktörlerin Kütle Aktarım Bağlıları

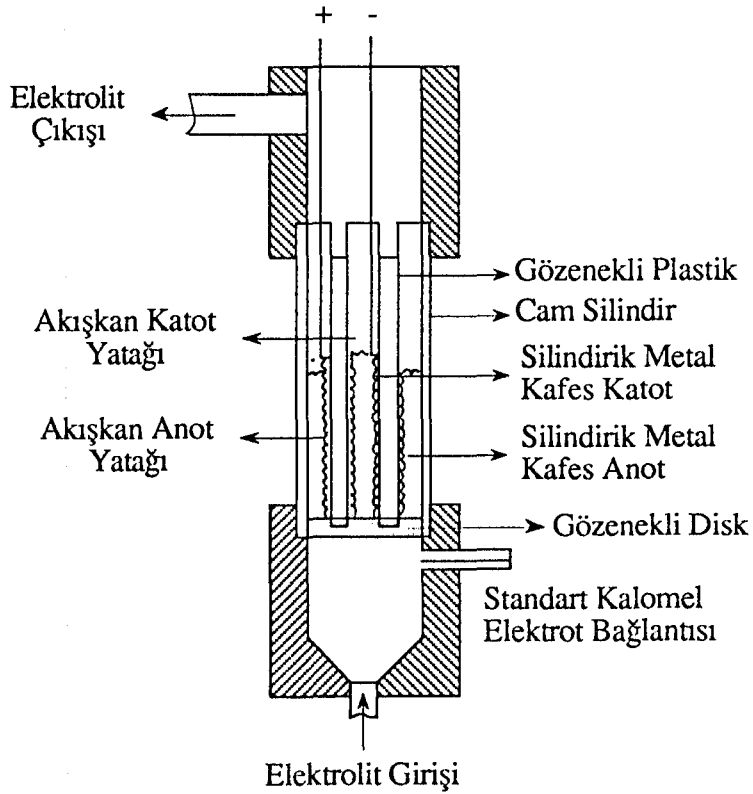
Reaktörler	Parametreler	Bağlılar	Kullanılma aralığı
Paralel plaka (laminer akım)	$d_e = \text{ekivalent hücre çapı}$ $Re = \frac{U \cdot d_e}{\nu}$ , $Sc = \frac{\nu}{D}$ $Sh = \frac{k \cdot d_e}{D}$	$Sh = 1,85 \left( Re \cdot Sc \cdot \frac{d_e}{L} \right)^{1/3}$	$75 < Re < 2000$ $600 < Sc < 12000$ $0,05 < d_e/L < 20$
Paralel plaka (türbülent akım)	$Re = \frac{U \cdot d_e}{\nu}$ , $Sc = \frac{\nu}{D}$ $Sh = \frac{k \cdot d_e}{D}$	$Sh = 0,023 Re^{0,8} \cdot Sc^{1/3}$	$2100 < Re < 30000$
Küresel partiküllü sabit yatak	$\epsilon = \text{porozite}$ $d_p = \text{partikülün çapı}$ $Re_p = \frac{U \cdot d_p}{\nu}$ , $j_D = \frac{k}{U} \cdot Sc^{2/3}$	$\epsilon \cdot j_D = 1,1 \cdot Re_p^{-0,72}$ $\epsilon \cdot j_D = 0,45 \cdot Re_p^{-0,41}$	$Re_p < 10$ $Re_p > 10$
Kapiler aralıklı hücre	$h = \text{elektrotlar arası açıklık}$ $r = \text{diskin dış yarıçapı}$ $r_i = \text{iç yarıçap}$ $Q_v = \text{hacimsel debi}$ $Re = \frac{Q_v}{h \cdot \nu}$ , $Sh = \frac{k \cdot h}{D}$	$Sh = 2 \left( \frac{h^2}{r^2 - r_i^2} \right)^{1/3} Sc^{1/3} Re^{1/3}$ $Sh \sim \left( \frac{h^2}{r^2 - r_i^2} \right)^{0,8} Re^{0,8}$	$Re < 2 \times 10^4$ $Re > 4 \times 10^5$
Pompa tipi hücre	$\omega = \text{açısal hız}$ $Sh = \frac{k \cdot h}{D}$ $Re = \frac{Q_v}{h \cdot \nu}$ , $Re' = \frac{\omega \cdot r^2}{\nu}$	$Sh \sim \left( \frac{h}{r} \right)^{1/2} \left( \frac{h^2}{r^2 - r_i^2} \right)^{1/2} (Re - Re')^{1/2}$	$(Re / Re') < 0,75$



Şekil 5.1 Paralel Plakalı Reaktör



Şekil 5.2 Butler / Fawcet Hücresi



Şekil 5.3 Backhurst Akışkan Elektrotlu Hücre



## BÖLÜM 6. ATIKSÜLARDAN AĞIR METALLERİN GİDERİMİ YÖNTEMLERİ VE BU KONUDA YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 6.1 Klasik Yöntemler ve Yapılan Çalışmalar

Atıksulardan ağır metallerin kimyasal maddeler kullanılarak çöktürme ile uzaklaştırılması için endüstride bu zamana kadar kullanılan prosesler; hidroksit, karbonat, sülfür veya bunların karışımı ile çökeltmedir. Diğer prosesler ise; pıhtılaştırma (coagulation), yumaklaştırma (flocculation), iyon değişimi, solvent ekstraksiyonu, sementasyon, kompleks oluşumu, biyolojik prosesler, adsorpsiyon, evaporasyon, filtrasyon, membran ve elektrokimyasal proseslerdir.

Çoğunlukla kullanılan çökeltme tekniği; çökeltici madde olan kirecin fiyatının ucuz ve yöntemin basit olmasından dolayı hidroksit çökeltmesidir.

Hidroksit ile çökeltme tekniğinde Arumugam; kromun hidroksit halinde çökeltilerek uzaklaştırılması konusunda çalışmıştır. Bu proseste en uygun pH 6,6 ve giderim %98'den fazla olmaktadır (Arumugam, 1976).

Rabosky ve Altares; küçük krom kaplama atölyelerinin atıksuları ile çalışmışlardır. Burada, metal hidroksitleri olarak metallerin çökmesi için kostik soda kullanarak atıksuyun pH'ını 9,5-10,0'a ayarlamışlardır (Rabosky and Altares, 1983).

Sheffield, kireçle çökeltme ile bakır, demir, nikel, krom ve kurşunun uzaklaştırılması konusunda çalışmalar yapmış ve başarılı sonuçlar elde etmiştir (Sheffield, 1981).

Peters ve Ku kesikli bir proses ile çinko, kadmiyum ve nikelin hidroksit ve sülfür çökeltmesinin birlikte kullanımı konusunda çalışmalar yapmışlar, bu konuda etkili olan parametrelerin pH, tepkime süresi, kompleks maddelerin türü ve derişimi olduğunu belirlemişlerdir (Peters and Ku, 1984).

Hidroksit çökeltmesinde kadmiyum, krom ve kurşun gibi metaller %98 oranında giderilmektedir.

Karbonat çökeltmesi konusunda ise Patterson ve arkadaşları çalışmalar yapmışlar, karbonat çökeltmesinin, hidroksit çökeltmesi için belirlenen pH değerinden daha düşük

bir pH'da olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca oluşan sulu karbonat çamurlarının hidroksit çamurlarından daha iyi filtrasyon karakteristiklerine sahip olduğunu göstermişlerdir. Bu da metal-karbonat çökeltmeleri sonucu oluşan çamurların metal-hidroksit çökeltmeleri sonucu oluşan çamurlardan daha yoğun olmasından ileri gelmektedir (Patterson et al., 1977).

Bhattacharyya ve arkadaşları da  $\text{Na}_2\text{S}$  kullanarak atıksulardaki kadmiyum, çinko, bakır, kurşun, arsenik ve selenyumun sülfür çökeltmesi ile uzaklaştırılabileceğini bulmuşlardır. Fakat sülfür çökeltmesinde tepkime esnasında  $\text{H}_2\text{S}$  gazının oluşması ve sülfürün toksik oluşu sınırlayıcı bir parametre olmaktadır (Bhattacharyya et al., 1979).

Hohman pH 2 değerinde demir ve kadmiyum içeren atıksulardan  $\text{Cd}^{2+}$  iyonlarının sülfür ile çökelttilerek uzaklaştırılması konusunda çalışmıştır.  $\text{Fe}^{3+}$  iyonlarını ise pH 6'da hidroksit çökeltmesi ile uzaklaştırmıştır (Hohman, 1985).

Peters ve Ku; sürekli prosesle çinko, nikel, bakır ve kromun uzaklaştırılması için hem hidroksit hem de sülfür çökeltme tekniğini kullanarak, sentetik ve gerçek endüstriyel kaplama atıksuları üzerinde çalışmışlar, düşük pH değerinde (pH ~ 7,2 - 7,4) iyi giderim olmadığını, yüksek pH'larda (pH ~ 10) nikel ve çinkonun hidroksit veya sülfür çökeltme tekniklerinden biri ile %98 oranında giderilebildiğini göstermişlerdir (Peters and Ku, 1984).

Pıhtılaştırma (coagulation); partiküllerin kararlı durumlarından uzaklaştırılmalarına dayanır. Yumaklaştırma (flocculation) ise bu partiküllerin yavaş bir şekilde karıştırılarak bir yığın oluşturmalarını esas alır.

Daniels demir tuzları ve polielektrolit flokülant maddeler kullanarak bu yöntemle ağır metallerin uzaklaştırılması konusunda başarılı sonuçlar elde etmiştir (Daniels, 1975).

Nilsson da  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Co}^{2+}$  gibi iyonlar ve Cr(III)'ün alüminyum sülfat ve kalsiyum hidroksit kullanılarak uzaklaştırılması konusunu araştırmıştır (Nilsson, 1971).

Atıksulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında etkili olan diğer bir metot iyon değişimidir. İyon değişimi geri dönüşümlü bir kimyasal reaksiyondur. Çeşitli metallerin uzaklaştırılması için iyon değiştirici birçok reçine vardır. Çinko, krom ve kadmiyum gibi ağır metallerin uzaklaştırılması için sıvı iyon değiştiriciler etkili olmaktadır.

Doğal ve sentetik reçinelerin işlevsel gruplarına, elektrostatik güçlerin sayesinde

tutunan, hidroksil (R - OH<sup>-</sup>) veya hidrojen (RH<sup>+</sup>) bağları ile aynı yükte, su veya atıksuda çözülmüş inorganik iyonlu tuzların, örneğin Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> veya Cr(VI), Zn<sup>2+</sup> vb.'nin değişimi iyon değişiminin esasını teşkil etmektedir.

Semmens ve Martin gümüş için zeolit ile metal değişimini güçlü derecede etkileyen katyonların aktiflik sırasına göre Mg<sup>2+</sup>>Ca<sup>2+</sup>>Na<sup>+</sup>, kadmiyum ve kurşun için de Mg<sup>2+</sup>>Na<sup>+</sup>>Ca<sup>2+</sup> olduğunu bulmuşlardır (Semmens and Martin, 1980).

Adsorpsiyon metodu ile ağır metallerin uzaklaştırılmasında aktif karbon kullanılmaktadır. Aktif karbon, ağır metallerin giderilmesinde güçlü bir adsorbandır.

Saito, aktif karbon ve kükürtlenmiş kömür kullanarak atıksulardan bakır, kadmiyum ve demirin uzaklaştırılması konusunda çalışmış, %98 giderim elde etmiştir (Saito, 1977).

Jevtitch ve Bhattacharyya Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> ve Zn<sup>2+</sup> gibi ağır metallerin EDTA, trietilen tetramin, sitrat gibi kompleks maddeler mevcudiyetinde aktif karbon ile uzaklaştırılması konusunda çalışmışlar, en uygun pH aralığını 7,5-8,0 olarak belirlemişlerdir (Jevtitch and Bhattacharyya, 1983).

Katı-sıvı ayırımı ilkesine dayanan, yukarıya doğru akan gazla (genellikle hava) gerçekleşen yüzdürme prosesinde ise mineraller, mikroskobik gaz kabarcıkları vasıtasıyla yüzeye kadar getirilip tabaka halinde bırakılmakta, daha sonra sıyırıcılar aracılığı ile yüzen tabaka alttaki su tabakasından ayrılmaktadır.

Beitelshess ve arkadaşları sulu çözeltide bulunan 10-1000 ppm derişimdeki bakırın uzaklaştırılması için yüzdürme prosesini kullanmışlar ve %90 giderim elde etmişlerdir (Beitelshess, 1979).

Çeşitli mikroorganizmalar kullanılarak ağır metallerin biyokimyasal olarak uzaklaştırılmasında ise adsorpsiyondan yararlanılmaktadır. Ağır metal iyonlarının mikroorganizmaya adsorplanmasında, adsorpsiyon hızı, kapasitesi, ortam pH'ı, sıcaklık, ortamda bulunan diğer anyon ve katyonların derişimleri gibi parametreler önem kazanmaktadır.

Shumate ve arkadaşları bir maya türü olan *Saccaromyces Cerevisia*'yı uranyum iyonlarının biyosorpsiyonunda, Tsezos ve Volesky de çeşitli türdeki mikroorganizmaları uranyum ve toryum adsorpsiyonunda kullanmışlar, en yüksek adsorpsiyon kapasitesine mikroorganizmaların sahip olduğunu göstermişlerdir (Tsezos and Volesky, 1981).

Norberg ve Persson, *Zoogloea Ramigera* bakterisini Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> ve UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>

iyonlarının biyosorpsiyonu için kullanıp, biyosorpsiyonun pH'a bağlı olduğunu göstermişlerdir. Aynı zamanda adsorpsiyonun, tersinir bir olay olduğu ve artan asitlikle adsorplanan metal iyonunun ortama geri verildiğini (desorpsiyon) ve bu özellikten yararlanarak değerli metal iyonlarının çevreden adsorplandıktan sonra tekrar geri kazanılabileceği sonucunu çıkartmışlardır (Norberg and Persson, 1984).

Ağır metal iyonlarını iyi adsorplama özelliği gösteren mikroorganizmaların bir türü de alglerdir. Deniz ve tatlı sularda yaşayan kırmızı, yeşil ve kahverengi algler, ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda başarıyla kullanılmaktadır. Aksu ve Kutsal, yeşil alglerden *C. vulgaris* ile  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  ve  $Cr(VI)$ 'nın adsorpsiyonu üzerinde çalışarak, bu alg türünün çok iyi bir adsorplayıcı olduğunu bulmuşlardır (Aksu ve Kutsal, 1990).

Canlılığını yitirmiş mikroorganizmalarla yapılan adsorpsiyon "biyosorpsiyon" olarak bilinmektedir.

Sementasyon; çözülmüş halde bulunan metal veya metal iyonları içeren bir çözeltide metalin demir gibi aktif bir metal ile yer değiştirme prosesidir.

Patterson ve Jancuk atıksulardan bakırın uzaklaştırılması için sementasyon prosesini kullanmışlardır (Patterson and Jancuk, 1977).

Kompleks oluşumunda ise O'Neill ve arkadaşları çalışmışlar, değişik kompleks oluşturu maddeler kullanarak  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  ve  $Cr(VI)$ 'nın uzaklaştırılmasını araştırmışlardır (O'Neill et al., 1975).

Çözeltiden ağır metallerin uzaklaştırılması konusunda etkili olan diğer bir yöntem ise elektrokimyasal proseslerdir.

## 6.2 Elektrokimyasal Yöntemler ve Yapılan Çalışmalar

Elektrokimyasal tepkimeler, elektrolitten göç eden iyonik bileşiklerin anot ve katotta yükseltgendiği heterojen elektron transferi tepkimeleridir. Elektrokimyasal tepkimelerin atıksu arıtımına uygulanması sonucu, örneğin; metal iyonları içeren atıksularda metal iyonlarının katodik birikimi sözkonusudur. Katot tepkimesi ile birlikte yürüyen en bilinen anot tepkimesi ise suyun yükseltgenmesiyle oluşan oksijen çıkışıdır (Weininger, 1983).

Genelde anot tepkimesi olarak bilinen yükseltgenme prosesleri çözünen ve çözünmeyen anot ile oksidasyon olmak üzere ikiye ayrılır. Tepkime mekanizması, anot ve

katot arasında yer alan ve metal iyonları içeren sulu çözelti içinden bir akım geçirilmesi esasına dayanır.

Çözünen anot olarak çelik elektrotlar kullanıldığında anotta çelik elektrotlar çözünerek demir iyonları ( $Fe^{2+}$ ) açığa çıkar. Katotta hidrojen gazı meydana gelir. Sudana meydana gelen hidrojen gazının yanında hidroksil iyonları ( $OH^-$ ) da mevcuttur.  $Fe^{2+}$  ve  $OH^-$  iyonlarının tepkimesi ile demir hidroksit [ $Fe(OH)_2$ ] oluşur.  $Fe(OH)_2$ ; ağır metallerin metal hidroksitleri halinde çökmesini sağlar.

Proses esnasında anot ve katotta meydana gelen tepkimeler aşağıdaki şekilde gösterilebilir:

Katotta  $H_2$  gazı açığa çıkar:



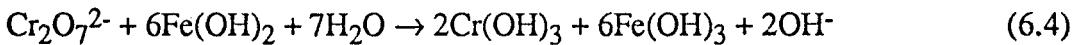
Anotta ise demir iyonları oluşur:



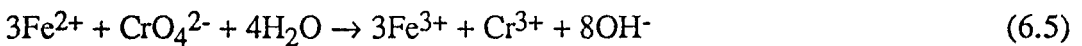
Anotta üretilen demir iyonları ve katotta üretilen hidroksil iyonları çözelti içine difüzlenerak  $Fe(OH)_2$  oluşturmak üzere tepkime verirler.



Bu yöntemle Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi tepkimesi gerçekte biraz karmaşık olmasına karşın aşağıdaki gibi yazılabilir:



Ayrıca anotta üretilen  $Fe^{2+}$  iyonları da çözültide bulunan  $CrO_4^{2-}$  iyonları ile doğrudan tepkime verebilir.



(6.1) ve (6.5) eşitlikleriyle açığa çıkan  $OH^-$  iyonları kullanılarak daha sonra  $Fe(OH)_3$  ve  $Cr(OH)_3$  çökelmeleri gerçekleşir. Buna göre 1 kg Cr(VI)'yı Cr(III)'e indirgemek için 3.22 kg demirin gerektiği bulunabilir.

Burada oluşan çökelek dekantasyonla ayrılarak, çözelti Cr(VI)'dan arındırılmış olur. (Veeraraghavan and Dambal, 1982).

Elektrokimyasal prosesle ağır metallerin giderilmesi konusunda yapılan çalışmalarda oldukça başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Bennion ve Newman, sulu çözültülerden metal iyonlarının uzaklaştırılması için, arasından akışkan geçebilen, sabitleştirilmiş, gözenekli elektrotların kullanıldığı bir

elektrolitik hücre geliştirmişler ve bu hücreyi kullanarak çözeltilerdeki bakır derişimini 670 ppm'den 1 ppm'e kadar düşürmeyi başarmışlardır.

Kaplama banyolarından çinkonun geri kazanılması prosesinde paslanmaz çelik elektrotların kullanıldığı basit bir kesikli elektrokimyasal reaktör kullanmışlardır. Burada, çinkonun başlangıç derişimi 100-980 ppm arasındadır. Çinkonun yüksek oranda uzaklaştırılmasında yüksek akım uygulaması etkili olmaktadır. Fazla miktarda çökelek oluşturmada ise en önemli faktör, mekanik olarak karıştırma ve azot gazı ile havalandırmasıdır. Bu, "çalkalama" olarak bilinir. Çamurun çökmesi, beslenen azot gazı miktarı arttıkça artmaktadır. Çalkalama; elektrot üzerinde çinko iyonları çöküyorken sınır tabakasında çinko iyonlarının yeniden birikimini iletir. Akım yoğunluğu yükseldikçe çökme hızı da artar. NaCl miktarı, çökme hızı üzerinde az bir etkiye sahiptir. (Bennion and Newman, 1972).

Bishop ve Breton, sulu çözeltilerden bakırın uzaklaştırılmasında katot yüzey alanının etkisi üzerinde çalışmışlardır. Bu yöntemde pH aralığı 3-11'dir. Burada bakır derişimi ve akış hızı önem kazanmaktadır. Ayrıca veriler göstermektedir ki, EDTA, tartarat, pirofosfat, amonyum persülfat vb. içeren çözeltilerden, 100 ppm derişimdeki bakır, 1 ppm'den daha küçük bir derişime düşürülmektedir (Bishop and Breton, 1983).

Ayres ve Fedkiw sulu çözeltilerden  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  ve  $Zn^{2+}$ 'nin (10 ppm) elektrokimyasal çökeltme ile uzaklaştırılması konusunda çalışmışlar, kurşunun, çinkonun çökmesini kolaylaştırmamasına karşın, bakırın, çinko ve nikelin elektrokimyasal olarak çökeltme-sinde güçlü bir etkisi olduğunu göstermişlerdir. 10-100 ppm derişimdeki  $Cu^{2+}$ ,  $CN^-$  'ün elektrooksidasyonu için katalizleyici bir etki yapmaktadır. Bu çalışmada bakır derişimi 95,6 ppm'den 0.05 ppm'e kadar düşürülmüştür.

Yine Ayres ve Fedkiw elektrokimyasal prosesler ve hidroksit çökeltmesi ile ilgili yapılan çalışmalar konusunda maliyet hesaplamaları yapmışlar, hidroksit çökeltmesi ile bakırın uzaklaştırılması için elektrokimyasal prosese göre daha fazla yatırım maliyeti gerektiğini ispatlamışlardır. Ayrıca elektrokimyasal proseste oluşan çamur miktarı, hidroksit çökeltmesinde oluşan çamurdan daha az olmaktadır (Ayres and Fedkiw, 1983).

Ağır metallerin giderilmesi konusunda diğeri bir çalışmayı da R. Veeraraghavan ve R.P. Dambal yapmışlar, elektrolit olarak NaCl ve elektrot olarak da paslanmaz çelik parçalar kullanmışlardır. Burada ağır metal hidroksitleri pH 7-8 civarında yerçekimi etkisi

ile kendiliğinden çökmekte ve oluşan çamurun uzaklaştırılması sonucu toksik metal içermeyen berrak bir çözelti elde edilmektedir. Bu yöntemle, Cr(VI), Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, CN<sup>-</sup> ve kaplama banyosu çözeltileri ile çalışarak %100'e yakın giderim elde etmişlerdir (Veeraraghavan and Dambal, 1982).

## BÖLÜM 7. ATIKSULARDAN BOYAR MADDELERİN GİDERİMİ YÖNTEMLERİ VE BU KONUDA YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 7.1 Klasik Yöntemler ve Yapılan Çalışmalar

Boyar maddeler içeren atıksuların geleneksel olarak arıtılması yöntemleri; kireç veya alüminyum tuzları ile koagülasyon, aktif karbon üzerinde adsorpsiyon ve biyolojik yükseltgemedir (Kashihara et al., 1973; Abdo, 1979).

Tekstil sanayi sıvı atıklarının zararlı etkileri ve arıtma yöntemlerinin genel olarak incelendiği bir çalışmada; pamuklu ve yünlü dokuma fabrikaları sıvı atıklarının mekanik, kimyasal ve çeşitli biyolojik arıtmaları üzerinde durularak tekstil endüstrisi sıvı atıklarının şehir kullanma suyu ile karıştırılmasıyla biyolojik arıtımına ait bilgiler verilmiştir (Kor, 1975).

Çeşitli tekstil boyalarının aktif çamur üzerindeki adsorpsiyon davranışları değişik pH değerlerinde incelenmiş ve aktif çamur davranışının aktif karbona benzer olduğu gösterilmiştir (Judkins, 1984).

Başka bir çalışmada tekstil sanayi atıksularında organik madde ve renk gideriminde çöktürücü olarak demir (II) sülfat, alüminyum sülfat ve uçucu kül kullanılmıştır. Renk giderme için aktif karbon ve sodyum hidrosülfid ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) denenmiştir. 2g/l alüminyum sülfat için %35 renk giderimi elde edilmiştir. 6g/l uçucu kül ile %36 renk giderimi elde edilmiş ve 1g/l demir (II) sülfat ile de %38 renk giderimi bulunmuştur. Aktif karbon ile yapılan çalışmada ise 4g/l aktif karbon için %82-94 renk giderimi elde edilmiştir (Şengül, 1983).

Tekstil atıksularında bulunan boyanın adsorpsiyon yöntemi ile giderilmesi üzerinde çalışılmıştır. Deneyler hazırlanan 100 ppm derişiminde kırmızı boya çözeltisi ile yapılmış, adsorban olarak aktif karbon, linyit kömürü ve kiremit parçaları kullanılmıştır (Uzunat, 1986).

Balıkesir-Bigadiç yöresinden alınan zeolit ve Eskişehir yöresinden alınan lületaşı örnekleri üzerinde bazik bir boyar madde olan metilen mavisinin 25°C'de sulu çözeltiden adsorpsiyonunun incelendiği çalışmada elde edilen adsorpsiyon izotermelerinden fiziksel



ve kimyasal olarak adsorplanan metilen mavisi miktarları belirlenmiştir (Gün, 1989).

Odun talaşı üzerinde boyanın adsorplanma kapasitesine adsorban boyutunun, odun miktarının, temas zamanının ve adsorbanın yapısının etkilerinin incelendiği bir çalışmada, odun talaşının iyi bir adsorban olduğu gözlenmiştir (Abo-Elela and El-Dib, 1987).

## 7.2 Elektrokimyasal Yöntemler ve Yapılan Çalışmalar

Organik maddeler içeren atıksuların uygun bir elektrolit kullanılarak elektrokimyasal olarak arıtılması bir çok araştırmalara konu olmuştur (Thomson et al., 1972; Desucre et al., 1981).

Çeşitli boyalar içeren atıksuların anodik olarak yükseltgenmesi tekniği görece olarak yeni bir tekniktir. Anodik oksidasyon, birçok organik maddelerin parçalanması ve organik maddeler içeren atıksuların elektrolitik olarak saflaştırılması açısından oldukça iyi bir yöntemdir (Yamazaki et al., 1974).

Bu yöntemde elektrotlara, doğru akım uygulanır. Boyarmaddeler durumunda, anotta boyar maddelerin yükseltgenmesi ve elektrolit olarak ortamda bulunan NaCl nedeniyle klor çıkışı gözlenir. Katotta ise suyun indirgenmesiyle hidrojen gazı ve OH<sup>-</sup> iyonları oluşur. Diyaframsız bir hücrede anotta açığa çıkan klor gazı ortamın pH'ına göre alacağı herhangi bir şekilde renk gidermede aktif bir rol oynar. Buna göre elektrokimyasal renksizlendirme prosesinde üç önemli etken sözkonusudur:

1. Çözeltide bulunan NaCl nedeniyle oluşan aktif klor; pH'a bağlı olarak Cl<sub>2</sub> (pH=1,5), HOCl (pH=4-7) ya da OCl<sup>-</sup> (pH=10) şeklinde olabilir.
2. Anotta açığa çıkan O<sub>2</sub>
3. Boyaların anotta yükseltgenmesi

Elektrokimyasal yöntemlerle boyarmaddelerin uzaklaştırılmasında prosesin maliyetini belirleyen en önemli etken enerji tüketimidir. Literatürde 1g boyanın yükseltgenmesi için kullanılan enerji değerinin 0,25-0,75 kWh arasında olduğu rapor edilmektedir (Kharlamova and Mitashova, 1986).

Klasik yöntemlerle elektrokimyasal yöntemlerin karşılaştırılmasıyla da yöntemin maliyetinin 4-5 kat daha az olduğu gösterilmiştir (Veeraraghavan and Dambal, 1982).

Elektrokimyasal bir reaktörde boyalı bir çözeltinin anodik oksidasyonu Kashihara

ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Elektrot olarak platin, elektrolit olarak 0.03M NaCl kullanılmış ve 4,7-5,2 V'luk bir gerilim uygulanmıştır (Kashihara et al., 1973).

Hotta ve arkadaşları, karbonu elektrot, %1'lik NaCl'ü elektrolit olarak kullanmışlar, 5V'luk bir gerilim, 0,5A'lik bir akımla 15 dakikalık süre boyunca elektrolizden sonra absorbans değerinde %83 oranında azalma gözlemişlerdir (Hotla et al., 1974).

Abdo, kesikli olarak çalışan bir elektrokimyasal reaktörde Kongo kırmızısı (C.I. Direct Red 28) nın anodik oksidasyonunu çalışmıştır. Kurşun elektrot kullanılarak, NaCl yerine  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  'ı elektrolit olarak seçtiğinde 20 dakikalık bir elektroliz süresi sonunda absorbans değerinde %70'lik bir azalma olduğunu göstermiştir. Ayrıca, boya oksidasyon hızının başlangıçtaki boya derişimine bağlı olması nedeniyle anodik oksidasyon prosesinin difüzyon kontrollü bir proses olduğu sonucunu da ortaya çıkarmıştır (Abdo, 1979).

Yine Abdo ve Rasheed sürekli reaktörde direkt bir boyanın (C.I. Direct Blue 21) anodik oksidasyonunu çalışmışlardır. Bu elektrokimyasal reaktör, cama benzer bir plastik çeşitinden yapılmış olup, gözenekli bir PVC diyafraim ile iki bölüme ayrılmıştır. Anot bölümü 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  'ın elektrolit olarak kullanıldığı boya çözeltisini içermektedir. Anot bölümünün alt kısmında, uygulanan akımla anot olarak görev yapacak olan kurşun kürelerin ağırlığını destekleyecek paslanmaz çelik bir elek bulunmaktadır. Katot bölümü ise 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  içermekte olup, paslanmaz çelik elektrot katot olarak görev yapmaktadır. 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  içeren boya çözeltisi, stok tankından anot bölümüne sürekli olarak pompalanmaktadır. Akış hızı, stok tankına deşarj edilen by-pass hattı ile düzenlenmektedir. Kararlı bir akış hızına ulaşıldığı zaman elektrotlara akım uygulanmaktadır. Elektroliz sonucunda alınan boya çözeltisi örneklerinin spektrofotometre ile önceden belirlenen dalga boyunda (570 nm) absorbansları ölçülmüştür. Uygulanan akım 0,2 - 1,5 A arasında olup, başlangıçtaki boya derişimi 10-40 ppm'dir. Akış hızı, 4-20 ml/s'dir. Çalışmadaki değişkenler; başlangıçtaki boya derişimi, çözelti akış hızı, anot olarak kullanılan kurşun kürelerin alanı, akım ve yükseltgenme süresidir. Burada; çizilen grafiklerden, boya derişimi azaldıkça anodik oksidasyonla çözeltiden boya uzaklaştırma hızının arttığı gözlenmiştir (Abdo and Rasheed, 1987).

İki kutuplu parçacık elektrotlar kullanılarak yapılan bir çalışma, Ding ve arkadaşları

tarafından Çin'de gerçekleştirilmiştir. Aktif karbonun elektrot olarak kullanıldığı bu çalışmada %99'a yakın giderimler elde edilmiştir (Ding et al., 1987).

İki kutuplu, damlamalı elektrokimyasal reaktör kullanılarak yapılan bir çalışmada değişik boya örnekleri kullanılmış, sabit çözelti derişiminde, akış hızı ve gerilim arttıkça % giderimin arttığı ve enerji tüketiminin düştüğü görülmüştür. Ayrıca sabit akış hızlarında da başlangıç boya derişimi arttıkça % giderimin arttığı ve enerji tüketiminin azaldığı belirlenmiştir (Koparal, 1991; Bulut ve Yenice, 1991).

Ayrıca, elektrokimyasal giderimlerde kullanılan elektrotlara alternatif olarak son yıllarda SnO<sub>2</sub> elektrotları ile çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Stucki et al., 1991). SnO<sub>2</sub> elektrotların özellikle biyolojik arıtıma direnç gösteren atıksu kirleticilerinde iyi sonuçlar verdiği görülmüştür (Kötz et al., 1991).

Yine değişik anot maddeleri olarak; kurşun, grafit ve platinle kaplanmış titanyum vb. elektrokimyasal yöntemler için önerilmektedir (Dart et al., 1963).

## BÖLÜM 8. DENEYSEL ÇALIŞMA

### 8.1 Yöntem

Çalışmalar; iki kutuplu elektrot olarak demir Raschig halkalarının kullanıldığı bir elektrokimyasal hücrede yapıldı. Elektrolit olarak 0,25 M NaCl ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanıldı.

Deneyler, reaktöre belirli bir miktarda çözelti konulup, devreden belirli sürelerde akım geçirilmesiyle alınan çözeltinin süzülmesi ve absorbansının ölçülmesi ile gerçekleştirildi. Devreden geçen akım bir ampermetre, uygulanan gerilim ise voltmetre ile okundu.

Deneylerde; 20,30,40 ppm'lik Acilan Blau, 100, 200 ppm'lik K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 63,86ppm'lik Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> banyosu, Sümerbank atıksuyu ve 20 ppm Acilan Blau ile 200 ppm K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> karışımından oluşan çözeltiler kullanıldı.

Deney sonuçları çizelge ve grafikler halinde verildi.

### 8.2 İki Kutuplu Kesikli Reaktör ve Çalışma Prensibi

Reaktör; 4 cm dış çapında, 2,5 cm iç çapında, 22,5 cm uzunluğunda iç içe iki cam borunun içteki kısmına çelik halkalar doldurularak hazırlandı. Bu iki cam boru arasından soğuk su geçirilerek sıcaklık kontrolü sağlandı.

Çelik halkalar, 8 mm dış, 5 mm iç çapında olup yükseklikleri 7 mm'dir. Bu halkalar, reaktör içinde 4'lü grup (tabaka) halinde 35 tabaka oluşturacak şekilde yerleştirildi. Herbir tabakadaki elektrotlar arasındaki yalıtımı sağlamak amacı ile birer yüzlerine oje sürüldü.

Ayrıca, reaktörün her iki ucunda birbirinden belirli bir uzaklıkta olan ve grafit çubuktan oluşan anot ve katot bağlantıları bulunmaktadır. Bu iki uca bir gerilim uygulandığı zaman, çözelti reaktör içinde iken her bir çelik halka bir ucu (-), diğer ucu (+) olan küçük bir hücre halini almaktadır (Şekil 8.1 - Şekil 8.2).

İki kutuplu reaktörlere bir gerilim uygulandığı zaman; akım, her bir tabakadan geçen akıma eşit, gerilim ise her bir tabakadan geçen gerilimin toplam değeridir.

### 8.2.1 Kalibrasyon Doğrusunun Çizilmesi

Değişik derişimlerde çözeltiler hazırlanarak belirlenen dalga boylarında absorbands değerleri ölçüldü ve derişim - absorbands grafiğı çizilerek elde edilen doğrunun denklemi bulundu.

Örnek grafik Ek-B'de verilmiştir.

### 8.2.2 Derişim Hesabı

Belirli sürelerdeki tepkime sonucu alınan çözeltilerin absorbands değerleri ölçüldü ve elde edilen doğru denklemi kullanılarak derişimleri hesaplandı.

$$y = zC + n \quad (8.1)$$

y = Absorbans

z = Eğim

C = Derişim

n = Sabit

### 8.2.3 Yüzde Giderim Hesabı

Yüzde giderim; elektroliz sonunda ölçülen derişimin başlangıç derişiminden çıkarılarak, bu değer başlangıç derişimine bölünmesi ile elde edildi.

$$\% \text{ Giderim} = \frac{C_o - C_s}{C_o} \times 100 \quad (8.2)$$

$C_o$  = Başlangıç derişimi

$C_s$  = Son derişim

### 8.2.4 Enerji Tüketimi Hesabı

Çözeltideki 1 g boyayı uzaklaştırmak için gerekli enerji tüketimi aşağıdaki formül ile hesaplandı.

$$P = \frac{I \times V \times t \times 10^{-3}}{m} \quad (8.3)$$

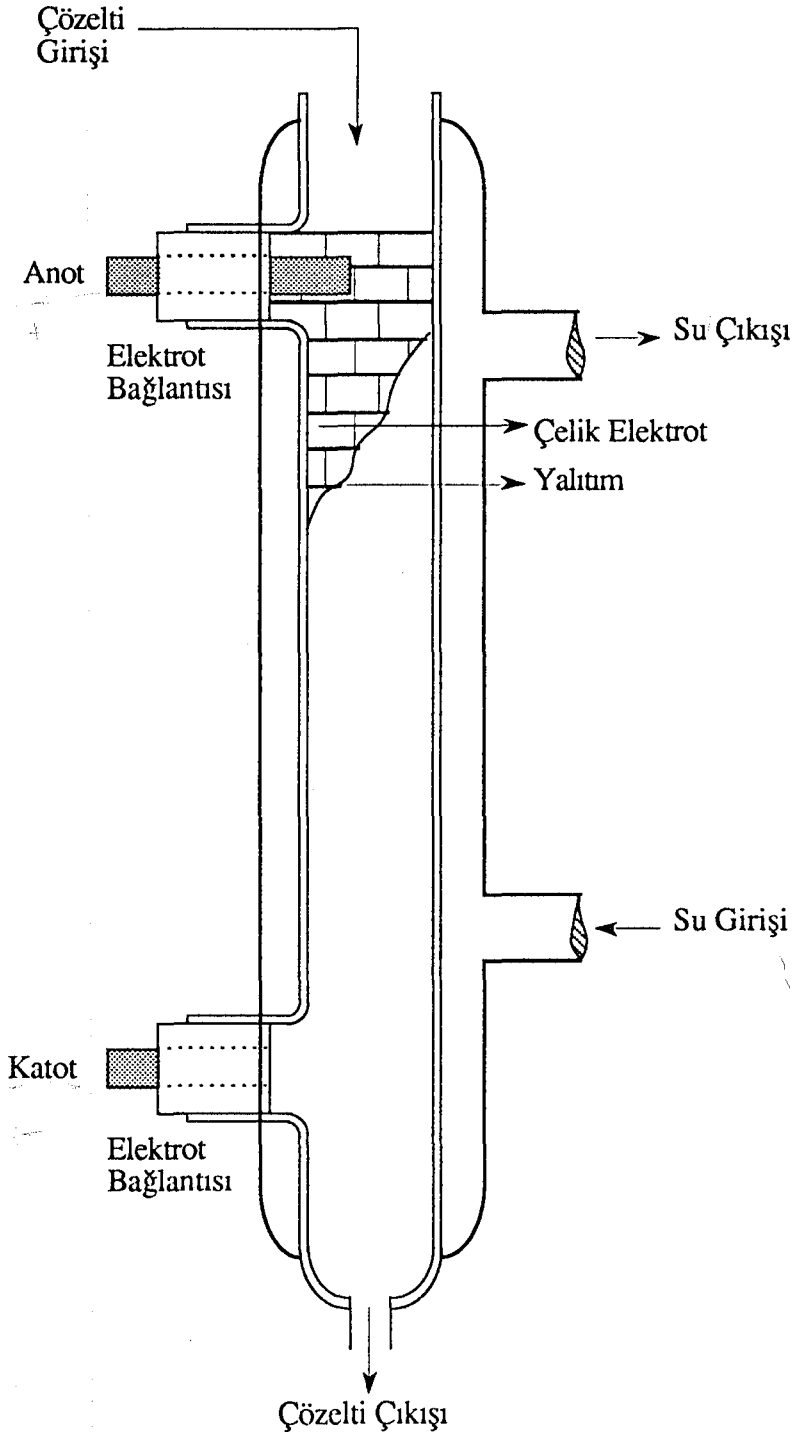
P = Enerji tüketimi, kWh/g

I = Akım, A

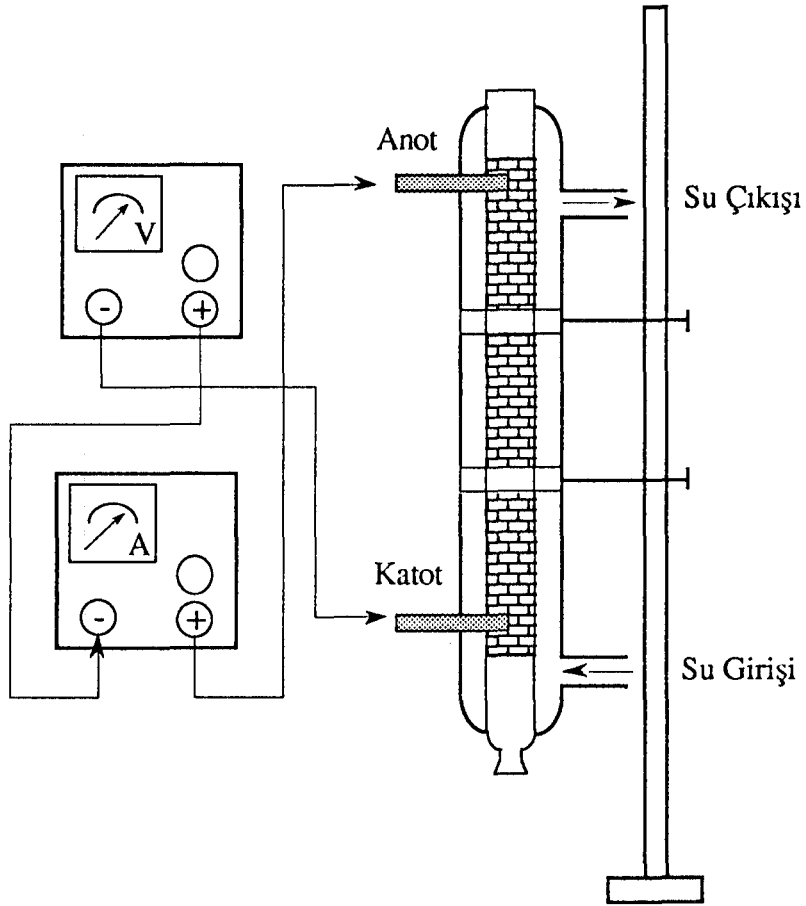
V = Gerilim, V

t = Elektroliz süresi, h

m = Uzaklaştırılan boya miktarı, g



Şekil 8.1 İki Kutuplu Dolgulu Elektrokimyasal Reaktör



Şekil 8.2 İki Kutuplu Kesikli Reaktörde Proses Şeması



Çizelge 8.1 20 ppm Acılan Blau, Orjinal pH (8,01) 0,25 M NaCl

Gerilim (V)	Akım (mA)	Süre (dk)	Kalan Derişim (ppm)	Giderim %	Enerji Tüketimi		Hacim - Zaman Verimi (kg/m <sup>3</sup> h)
					kWh/g	kWh/m <sup>3</sup>	
40	80	1	2,76	86,20	0,057	0,99	1,034
40	80	2	1,14	94,30	0,102	1,94	0,566
40	80	3	0,52	97,40	0,149	2,91	0,389
40	80	4	0,38	98,10	0,198	3,88	0,294
40	80	5	0,00	100,00	0,242	4,85	0,240
45	100	1	1,85	90,75	0,075	1,36	1,089
45	100	2	0,71	96,45	0,141	2,73	0,579
45	100	3	0,38	98,10	0,209	4,09	0,392
45	100	4	0,00	100,00	0,274	5,45	0,300
50	130	1	0,61	96,95	0,102	1,77	1,163
50	130	2	0,33	98,35	0,200	3,94	0,590
50	130	3	0,00	100,00	0,296	5,91	0,400

Çizelge 8.2 30 ppm Acılan Blau, Orjinal pH (8,01), 0,25 M NaCl

Gerilim (V)	Akım (mA)	Süre (dk)	Kalan Derişim (ppm)	Giderim %	Enerji Tüketimi		Hacim - Zaman Verimi (kg/m <sup>3</sup> h)
					kWh/g	kWh/m <sup>3</sup>	
40	75	1	4,80	84,00	0,036	0,91	1,512
40	75	2	2,12	93,19	0,065	1,82	0,836
40	75	3	1,32	95,76	0,095	2,73	0,574
40	75	4	1,23	95,90	0,126	3,64	0,432
40	75	5	1,09	96,50	0,157	4,55	0,347
40	75	6	1,05	96,63	0,188	5,45	0,290
40	75	7	0,00	100,00	0,212	6,36	0,257
45	95	1	2,92	90,27	0,048	1,30	1,625
45	95	2	1,36	95,47	0,090	2,59	0,859
45	95	3	1,14	96,34	0,135	3,89	0,577
45	95	4	1,00	96,66	0,179	5,18	0,435
45	95	5	0,00	100,00	0,216	6,48	0,360
50	120	1	2,08	93,07	0,065	1,82	1,675
50	120	2	1,23	95,90	0,126	3,64	0,863
50	120	3	1,09	96,37	0,189	5,45	0,578
50	120	4	0,00	100,00	0,242	7,27	0,450

Çizelge 8.3 40 ppm Acilan Blau, Orjinal pH (8,01), 0,25 M NaCl

Gerilim (V)	Akım (mA)	Süre (dk)	Kalan Derişim (ppm)	Giderim %	Enerji Tüketimi		Hacim - Zaman Verimi (kg/m <sup>3</sup> h)
					kWh/g	kWh/m <sup>3</sup>	
40	70	1	7,45	82,88	0,026	0,85	1,953
40	70	2	5,16	88,14	0,048	1,70	1,045
40	70	3	3,62	91,68	0,070	2,55	0,728
40	70	4	3,19	92,67	0,092	3,39	0,552
40	70	5	2,90	93,33	0,114	4,24	0,445
40	70	6	2,04	94,90	0,134	5,09	0,380
40	70	7	2,00	95,00	0,156	5,94	0,326
40	70	8	0,00	100,00	0,170	6,79	0,300
45	85	1	6,56	84,92	0,035	1,16	2,006
45	85	2	4,05	90,69	0,064	2,32	1,079
45	85	3	3,33	92,35	0,095	3,48	0,733
45	85	4	2,33	94,64	0,123	4,64	0,565
45	85	5	2,11	95,15	0,153	5,80	0,455
45	85	6	1,97	95,47	0,183	6,95	0,380
45	85	7	0,00	100,00	0,203	8,11	0,343
50	90	1	6,27	85,59	0,040	1,36	2,024
50	90	2	3,44	92,09	0,074	2,73	1,097
50	90	3	3,01	93,08	0,111	4,09	0,740
50	90	4	2,58	94,07	0,146	5,45	0,561
50	90	5	2,18	94,99	0,180	6,82	0,454
50	90	6	2,00	95,40	0,215	8,18	0,380
50	90	7	0,00	100,00	0,239	9,55	0,343

Çizelge 8.4 20 ppm Acilan Blau, pH 10,30, 0,25 M NaCl

Gerilim (V)	Akım (mA)	Süre (dk)	Kalan Derişim (ppm)	Giderim %	Enerji Tüketimi		Hacim - Zaman Verimi (kg/m <sup>3</sup> h)
					kWh/g	kWh/m <sup>3</sup>	
40	80	1	9,80	51,00	0,095	0,97	0,612
40	80	2	7,00	65,00	0,149	1,94	0,390
45	85	1	7,33	63,35	0,091	1,16	0,760
45	85	5	1,90	90,50	0,320	5,80	0,217
50	105	1	6,38	68,10	0,117	0,16	0,817
50	105	2	2,71	86,45	0,184	3,18	0,519
50	105	5	1,00	95,00	0,419	7,95	0,228

Çizelge 8.5 20 ppm Acilan Blau, pH 5,25, 0,25 M NaCl

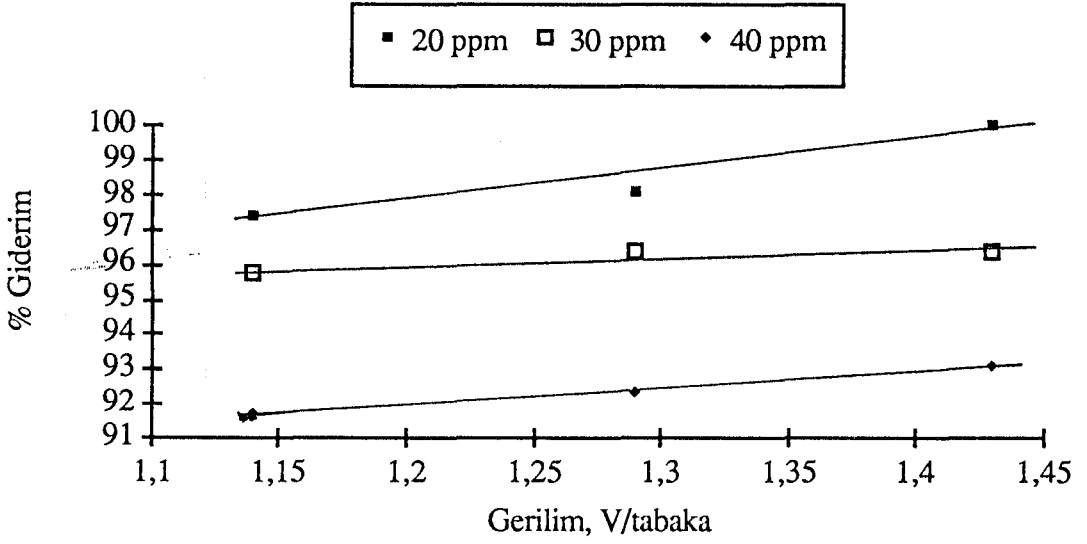
Gerilim (V)	Akım (mA)	Süre (dk)	Kalan Derişim (ppm)	Giderim %	Enerji Tüketimi		Hacim - Zaman Verimi (kg/m <sup>3</sup> h)
					kWh/g	kWh/m <sup>3</sup>	
40	85	1	8,38	58,10	0,088	1,03	0,697
40	85	3	5,90	70,50	0,219	3,09	0,282
45	100	1	6,09	69,55	0,098	1,36	0,835
45	100	5	1,61	91,95	0,371	6,82	0,221
50	105	1	5,42	72,90	0,109	1,59	0,875
50	105	2	2,50	87,50	0,182	3,18	0,525
50	105	5	0,76	96,20	0,413	7,95	0,231

Çizelge 8.6 20 ppm Acılan Blau (NaCl içermeyen)

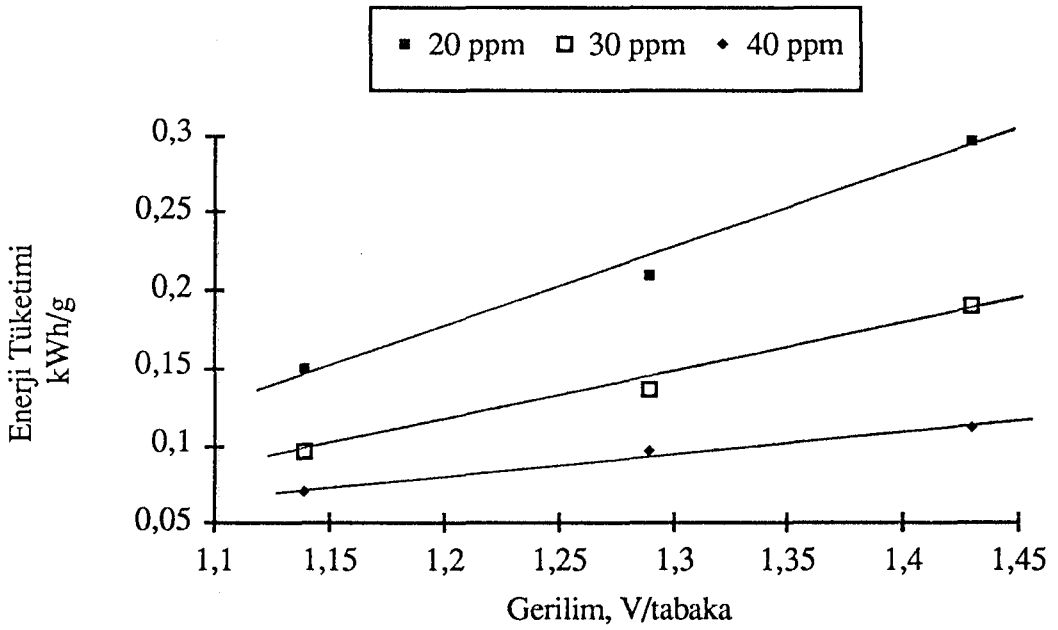
Gerilim (V)	Akım (mA)	Süre (dk)	Kalan Derişim (ppm)	Giderim %	Enerji Tüketimi		Hacim - Zaman Verimi (kg/m <sup>3</sup> h)
					kWh/g	kWh/m <sup>3</sup>	
40	20,0	5	9,80	54,60	0,119	1,21	0,122
45	22,5	5	9,66	56,70	0,148	1,53	0,124
50	25,0	5	8,94	58,35	0,171	1,89	0,133

Çizelge 8.7 40 ppm Acılan Blau (NaCl içermeyen)

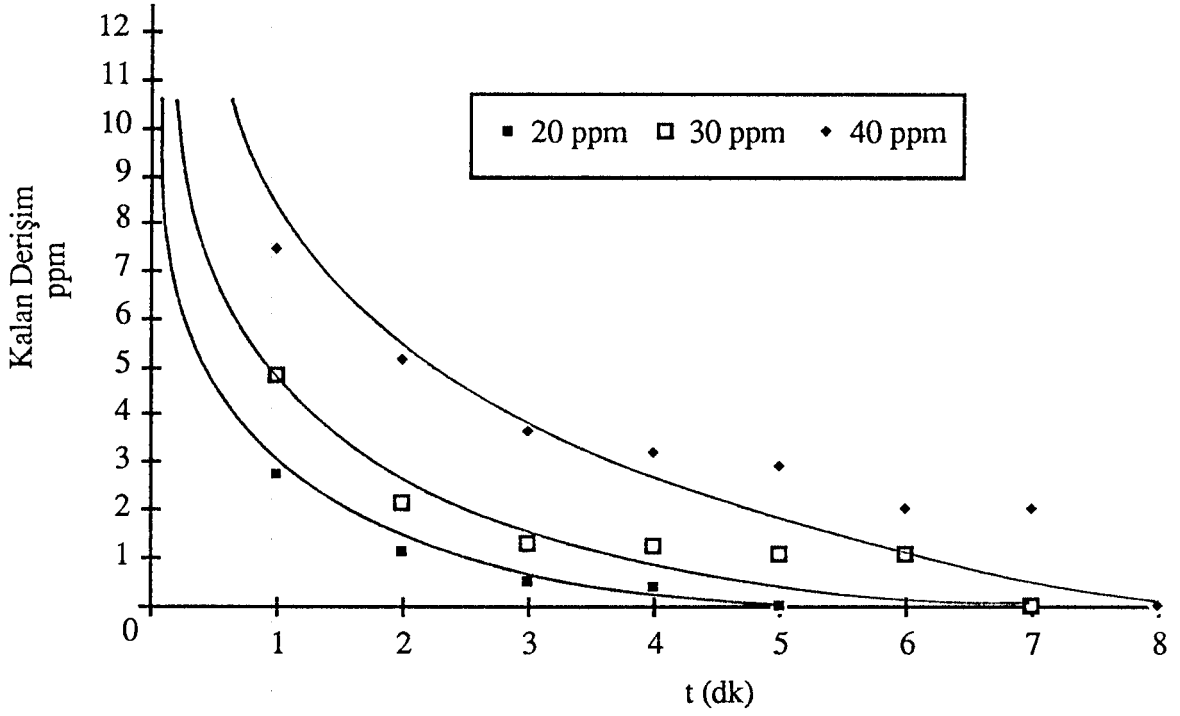
Gerilim (V)	Akım (mA)	Süre (dk)	Kalan Derişim (ppm)	Giderim %	Enerji Tüketimi		Hacim - Zaman Verimi (kg/m <sup>3</sup> h)
					kWh/g	kWh/m <sup>3</sup>	
40	15,0	5	18,56	53,6	0,042	0,91	0,257
45	20,0	5	18,24	54,4	0,063	1,36	0,261
50	22,5	5	17,84	55,4	0,077	1,70	0,266



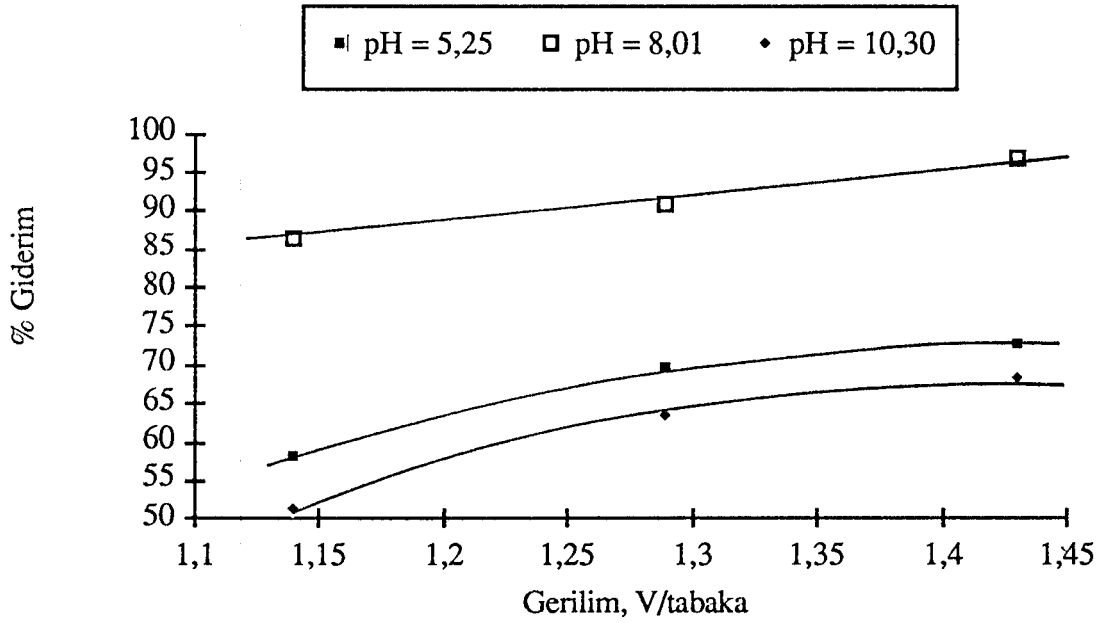
Şekil 8.3 Acilan Blau İçin Gerilimin Giderime Etkisi,  $t = 3dk$



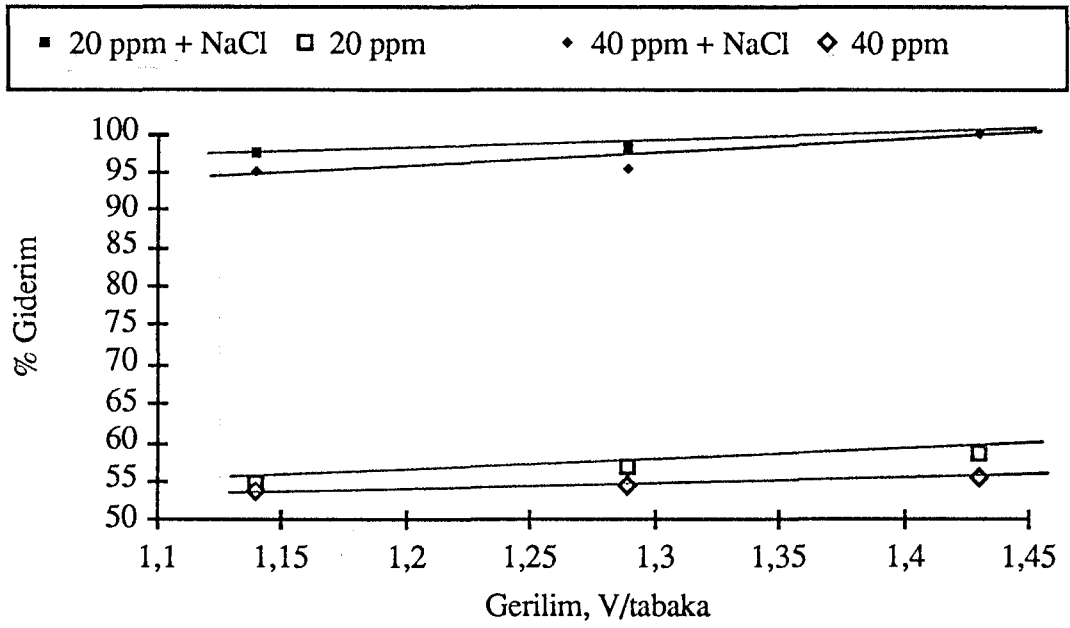
Şekil 8.4 Acilan Blau İçin Gerilimin Enerji Tüketimine Etkisi,  $t = 3dk$



Şekil 8.5 Acılan Blau İçin Derişimin Elektroliz Süresi ile Değişimi



Şekil 8.6 20 ppm Acılan Blau İçin pH'nın Giderime Etkisi, t = 1 dk



Şekil 8.7 Acilan Blau İçin Destek Elektrolitin Giderime Etkisi

Çizelge 8.8 100 ppm  $K_2Cr_2O_7$ , Orjinal pH (8,12), 0,25 M NaCl

Gerilim (V)	Akım (mA)	Süre (dk)	Kalan Derişim (ppm)	Giderim %	Enerji Tüketimi		Hacim - Zaman Verimi ( $kg/m^3 h$ )
					kWh/g	kWh/m <sup>3</sup>	
30	50	10	19,28	80,72	0,039	3,13	0,484
30	50	20	18,07	81,93	0,076	6,25	0,246
30	50	30	13,25	86,75	0,108	9,37	0,174
40	95	10	15,66	84,34	0,094	7,92	0,506
40	95	20	13,25	86,75	0,183	15,83	0,260
40	95	30	10,84	89,16	0,266	23,75	0,178
50	115	10	13,25	86,75	0,138	11,98	0,521
50	115	20	12,05	87,95	0,272	23,96	0,264
50	115	30	9,64	90,36	0,398	35,94	0,181
50	115	40	5,74	94,26	0,508	47,91	0,141
50	115	60	2,29	97,71	0,736	71,88	0,098

Çizelge 8.9 200 ppm  $K_2Cr_2O_7$ , Orjinal pH (8,31), 0,25 M NaCl

Gerilim (V)	Akım (mA)	Süre (dk)	Kalan Derişim (ppm)	Giderim %	Enerji Tüketimi		Hacim - Zaman Verimi ( $kg/m^3 h$ )
					kWh/g	kWh/m <sup>3</sup>	
30	70	10	16,87	91,57	0,024	4,38	1,099
30	70	20	13,25	93,38	0,047	8,75	0,560
30	70	30	10,84	94,58	0,069	13,13	0,378
40	125	10	10,84	94,58	0,055	10,42	1,135
40	125	20	3,61	98,19	0,106	20,83	0,589
40	125	30	2,41	98,80	0,158	31,25	0,395
50	155	10	8,43	95,79	0,084	16,15	1,149
50	155	20	1,20	99,40	0,162	32,29	0,596
50	155	30	1,20	99,40	0,244	48,44	0,398
50	155	40	1,15	99,43	0,325	64,58	0,298



Çizelge 8.10 100 ppm  $K_2Cr_2O_7$ , Orjinal pH (8,12), (NaCl içermeyen)

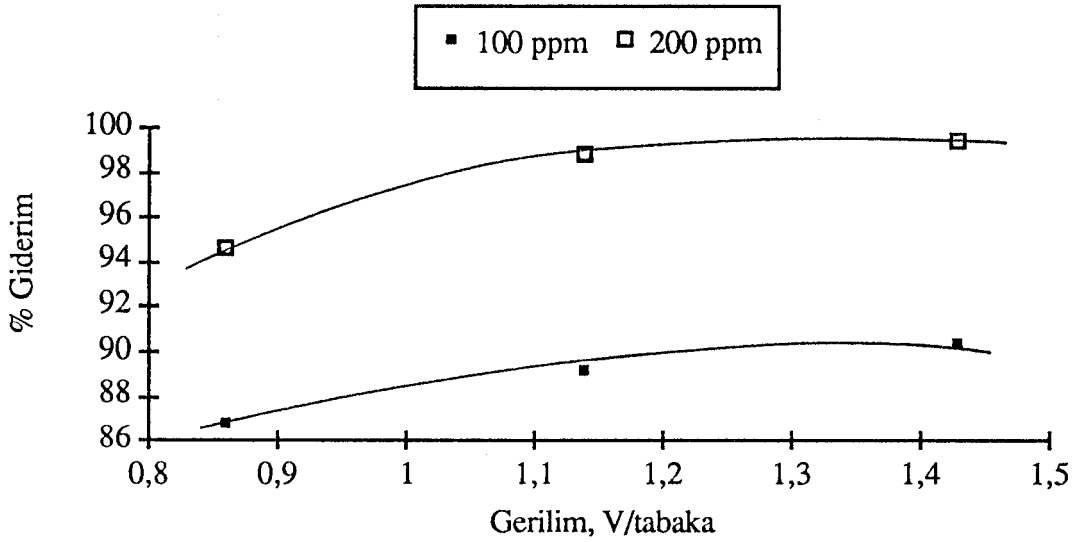
Gerilim (V)	Akım (mA)	Süre (dk)	Kalan Derişim (ppm)	Giderim %	Enerji Tüketimi		Hacim - Zaman Verimi ( $kg/m^3 h$ )
					kWh/g	kWh/m <sup>3</sup>	
30	12,5	30	43,38	56,62	0,041	2,34	0,113
40	22,5	30	36,14	63,85	0,088	5,63	0,128
50	30,0	30	32,53	67,47	0,139	9,38	0,135

Çizelge 8.11 200 ppm  $K_2Cr_2O_7$ , Orjinal pH (8,31), (NaCl içermeyen)

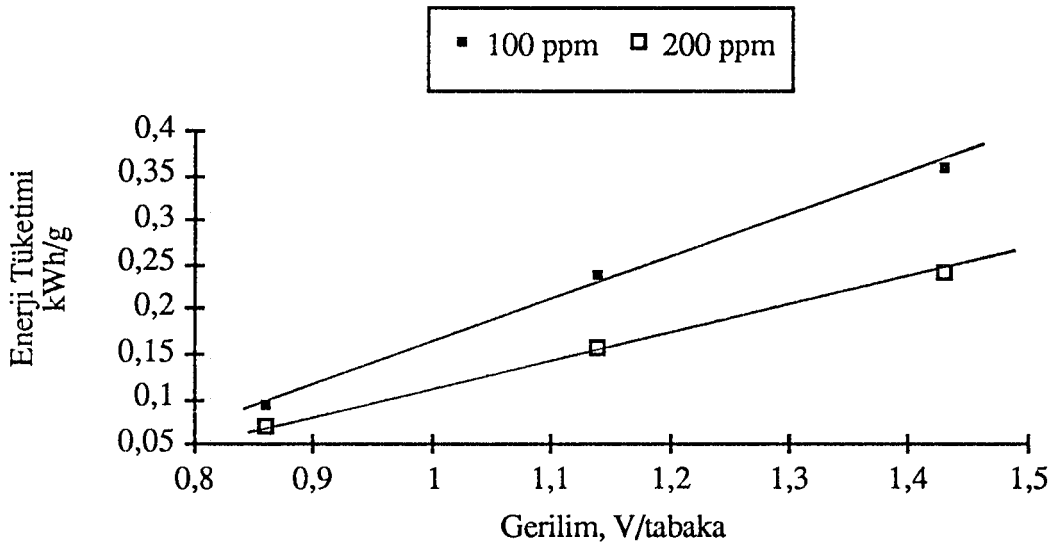
Gerilim (V)	Akım (mA)	Süre (dk)	Kalan Derişim (ppm)	Giderim %	Enerji Tüketimi		Hacim - Zaman Verimi ( $kg/m^3 h$ )
					kWh/g	kWh/m <sup>3</sup>	
30	25	30	27,71	86,15	0,027	4,69	0,345
40	30	30	24,10	87,95	0,043	7,50	0,352
50	35	30	19,28	90,36	0,061	10,94	0,361

Çizelge 8.12 20 ppm Acılan Blau ve 200 ppm  $K_2Cr_2O_7$  karışımı, 0,25 M  $Na_2SO_4$ 

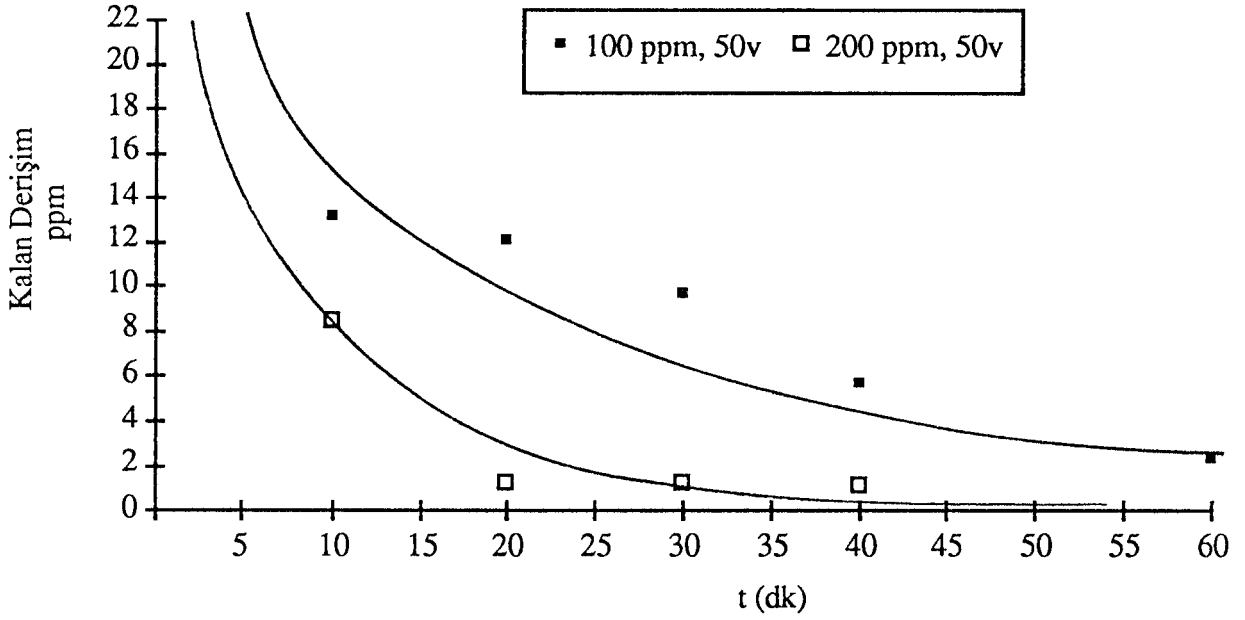
Gerilim (V)	Akım (mA)	Süre (dk)	Kalan Derişim (ppm)	Giderim %	Enerji Tüketimi		Hacim - Zaman Verimi ( $kg/m^3 h$ )
					kWh/g	kWh/m <sup>3</sup>	
50	150	10	63,86	68,07	0,101	15,63	0,937
50	150	60	4,59	97,71	0,435	93,75	0,215



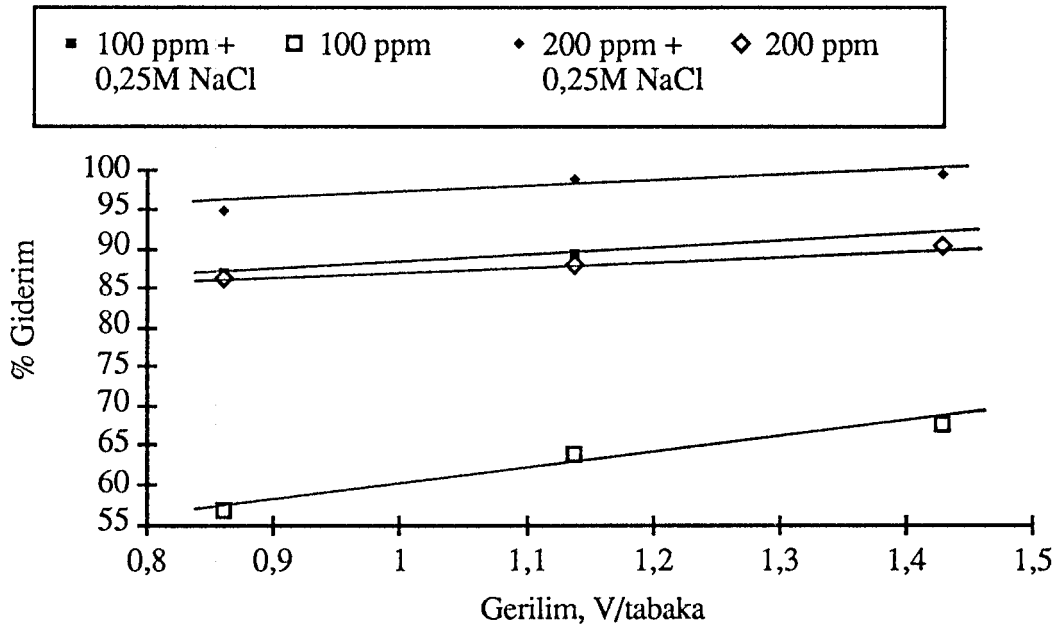
Şekil 8.8  $K_2Cr_2O_7$  İçin Gerilimin Giderime Etkisi,  $t = 30$  dk



Şekil 8.9  $K_2Cr_2O_7$  İçin Gerilimin Enerji Tüketimine Etkisi,  $t = 30$  dk



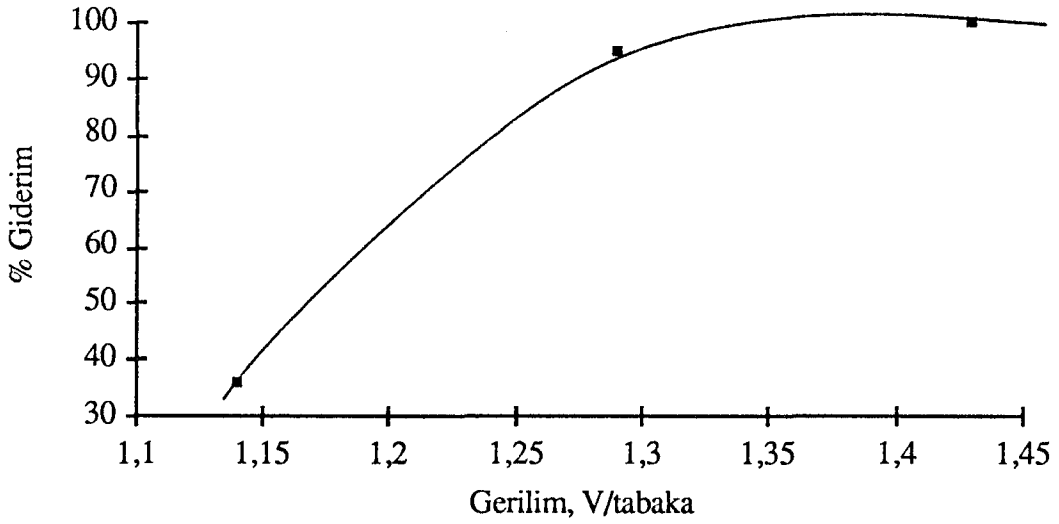
Şekil 8.10  $K_2Cr_2O_7$  İçin Derişimin Elektroliz Süresi ile Değişimi



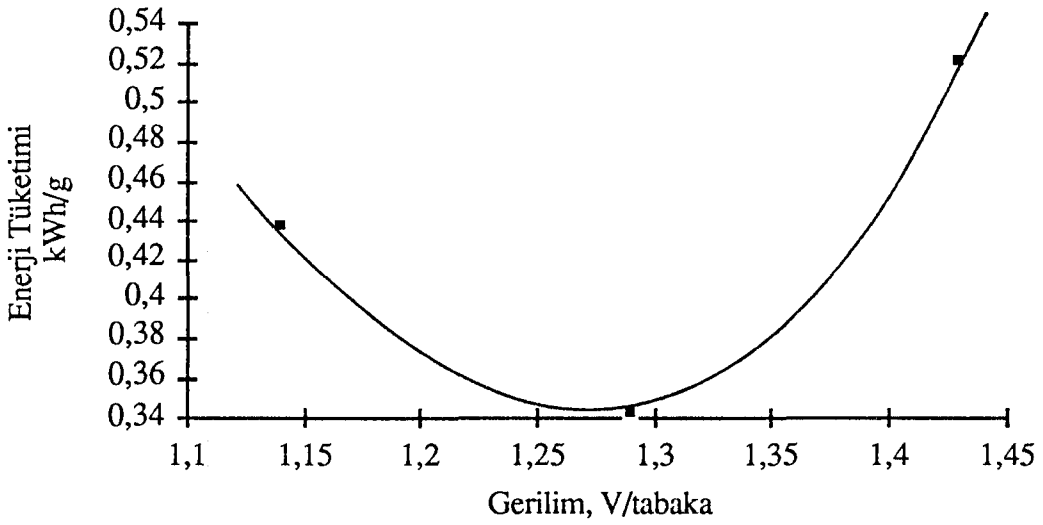
Şekil 8.11  $K_2Cr_2O_7$  İçin Destek Elektrolitin Giderime Etkisi

Çizelge 8.13 63,86 ppm  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  Kaplama Banyosu Atık Çözeltisi, Orjinal pH (7,5)  
0,25 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

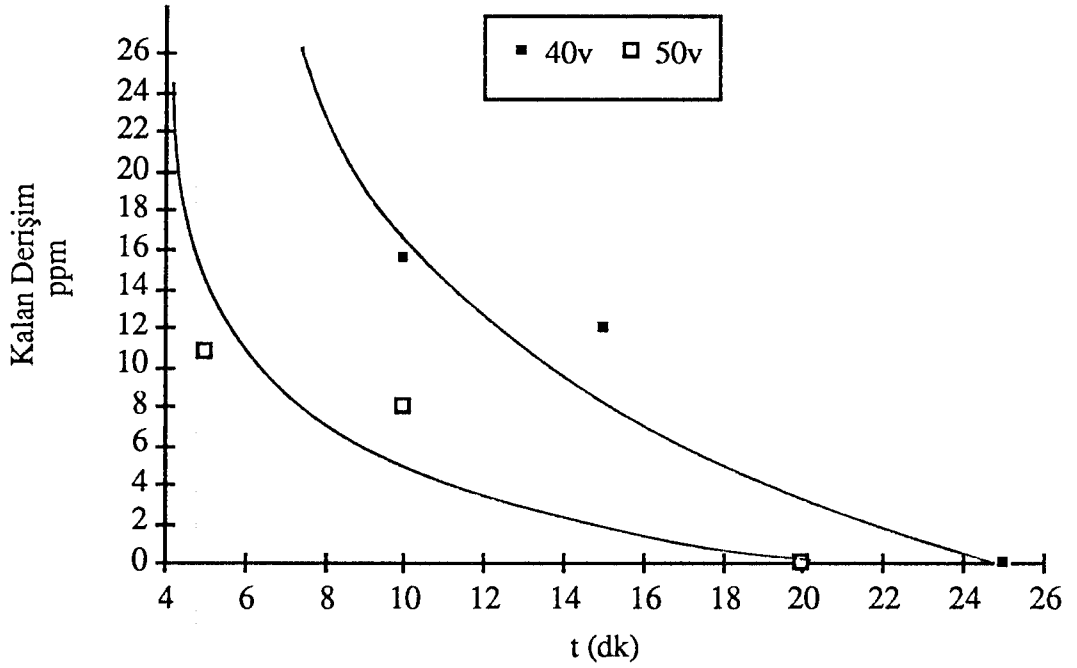
Gerilim (V)	Akım (mA)	Süre (dk)	Kalan Derişim (ppm)	Giderim %	Enerji Tüketimi		Hacim - Zaman Verimi ( $\text{kg/m}^3 \text{ h}$ )
					kWh/g	kWh/m <sup>3</sup>	
30	80	10	44,58	30,19	0,259	5,00	0,116
30	80	20	40,97	35,84	0,437	10,00	0,069
30	80	30	25,30	60,38	0,389	15,00	0,077
40	125	10	15,66	82,44	0,216	10,42	0,289
40	125	15	12,05	86,49	0,302	15,63	0,207
40	125	25	0,00	100,00	0,408	26,04	0,153
50	160	5	10,84	87,84	0,157	8,33	0,636
50	160	10	8,04	90,98	0,299	16,67	0,335
50	160	20	0,00	100,00	0,521	33,33	0,192



Şekil 8.12 Kaplama Banyosu Atık Çözeltileri İçin Gerilimin Giderime Etkisi,  $t = 20$  dk.



Şekil 8.13 Kaplama Banyosu Atık Çözeltileri İçin Gerilimin Enerji Tüketimine Etkisi,  $t = 20$  dk.



Şekil 8.14 Kaplama Banyosu Atık Çözültisi İçin Derişimin Elektroliz Süresi ile Değişimi

Çizelge 8.14 Sümerbank Atıksuyu, Orjinal pH (9,5) (NaCl içermeyen)

Gerilim (V)	Akım (mA)	Süre (dk)	Absorbans	Giderim %	Enerji Tüketimi kWh/m <sup>3</sup>
			Başlangıç=0,657		
30	10,0	10	0,042	93,61	1,30
30	10,0	20	0,015	97,72	1,54
30	10,0	30	0,009	98,63	2,31
30	10,0	40	0,005	99,24	3,08
30	10,0	60	0,002	99,70	4,62
30	10,0	80	0,000	100,00	6,15
40	12,5	5	0,030	95,43	0,64
40	12,5	10	0,009	98,63	1,28
40	12,5	15	0,007	98,93	1,92
40	12,5	20	0,001	99,85	2,56
40	12,5	25	0,000	100,00	3,21
50	17,5	1	0,274	58,30	0,22
50	17,5	5	0,016	97,56	1,12
50	17,5	10	0,005	99,85	2,24
50	17,5	15	0,000	100,00	3,37

Çizelge 8.15 Sümerbank Atıksuyu, Orjinal pH (9,5) 0,25 M NaCl

Gerilim (V)	Akım (mA)	Süre (dk)	Absorbans	Giderim %	Enerji Tüketimi kWh/m <sup>3</sup>
			Başlangıç=0,657		
30	85	15	0,004	99,39	9,81
30	85	30	0,002	99,70	19,62
30	85	45	0,001	99,85	29,42
30	85	60	0,000	100,00	39,23
40	100	1	0,014	97,87	1,03
40	100	2	0,003	99,54	2,05
40	100	3	0,002	99,70	3,08
40	100	4	0,001	99,85	4,10
40	100	5	0,000	100,00	5,13
50	130	1	0,002	99,70	1,67
50	130	2	0,001	99,85	3,33
50	130	3	0,000	100,00	5,00

## BÖLÜM 9. BULGULARIN TARTIŞILMASI

Bu çalışmada, bir boya çözeltisi,  $K_2Cr_2O_7$  çözeltisi, heriki çözeltinin karışımı, kaplama atıksuyu ve Sümerbank Basma fabrikası atıksuyu örnekleri üzerinde çalışılarak çeşitli değişkenlerin etkileri incelenmiştir.

### 9.1. Elektroliz Süresinin Etkisi

Sudan boyar maddenin ve Cr(VI)'nın giderilmesi için kesikli yöntem uygulandığından giderme hızı elektroliz süresi ile doğrudan ilişkilidir. Her iki durumda da elektroliz süresi arttıkça uzaklaştırılan madde derişimi artmaktadır. Bu sonuç Acilan Blau için Şekil 8.5'de, Cr(VI) çözeltisi için Şekil 8.10'da, her iki çözelti karışımı için de Çizelge 8.12'de gözlenebilir. Bununla birlikte elektroliz süresi arttıkça sabit gerilim ve akım uygulandığında tüketilen enerji miktarı da artmaktadır. Bu, yöntemin uygulanabilirliğinde bazı tercihler yapılması gerekliliğini ortaya koymaktadır.

### 9.2. pH'ın Etkisi

Elektrokimyasal giderme hızına pH'ın etkisini belirlemek üzere yapılan çalışmalar sonunda en uygun pH'ın 6-8 arasında olduğu saptandı. Daha büyük ve daha küçük pH'larda giderme hızının düştüğü gözlendi (Şekil 8.6).

Yöntemin aslı, anot bölgesinde  $Fe^{2+}$  iyonları ile katotta oluşan  $OH^-$  iyonlarının  $Fe(OH)_2$  oluşturmasına dayandığına ve bu olay da pH 7-9 arasında gerçekleştiğine göre boyar maddeler durumunda bu pH aralığında çalışmanın uygunluğu gözlenebilir. Çözeltide Cr(VI) varsa, öncelikle Cr(VI) oluşan demir bileşiği ya da kompleksi ile Cr(III)'e indirgenir ve birlikte çöker. Bu olay da pH 4-11 aralığında gerçekleşebilir. Bu da Cr(VI)'nın da aynı pH aralığında (6-8) giderilebileceğini göstermektedir.



### 9.3 NaCl Etkisi

Elektrokimyasal proseslerde, kütle akısını veren ifadede göç teriminin etkisini en aza indirmek için uygun bir destek elektrolit kullanımı yaygındır. Bu çalışmada, sentetik çözeltiler için kolay bulunabilen ve ucuz olan NaCl destek elektrolit olarak kullanıldı. Kaplama atıksuyunda  $SO_4^{=}$  iyonları da bulunduğundan destek elektrolit olarak  $Na_2SO_4$  kullanıldı. Destek elektroliti, sentetik boya çözeltilerinde giderim üzerinde oldukça etkin (Şekil 8.7) olmasına karşın,  $K_2Cr_2O_7$  çözeltilerinde, düşük derişimde daha etkin, yüksek derişimlerde daha az etkin olmaktadır (Şekil 8.11). Bu da çözeltinin iletkenliğinin,  $K_2Cr_2O_7$  derişimi arttıkça arttığını göstermektedir.

### 9.4 Uygulanan Gerilimin Etkisi

Tüm elektrolitik proseslerde olduğu gibi bu yöntemde de gerilim, dolayısıyla akım arttıkça giderim artmaktadır. Buna paralel olarak enerji tüketiminde de artış gözlenmektedir. Bununla birlikte enerji tüketimi değerleri başlangıç derişimine bağlı olarak azalmaktadır. Daha önce de belirtildiği gibi bu yöntemle ya yüksek giderim ya da düşük enerji tüketimi tercihi yapılmak durumu ortaya çıkmaktadır. Örneğin; 40 ppm'lik boya çözeltisi için ~1,30 volt/tabakada  $6,95 \text{ kWh/m}^3$  lük bir enerji tüketimi değeri ile % 95 giderim sağlanırken 1,45 volt/tabakada  $9,55 \text{ kWh/m}^3$  enerji değeri ile % 100 giderime ulaşılabilmektedir (Şekil 8.3 ve Şekil 8.4).  $K_2Cr_2O_7$  durumunda da benzer sonuca ulaşılabilir (Şekil 8.8 ve Şekil 8.9).

### 9.5 Başlangıç Derişiminin Etkisi

Kesikli yöntemle çalışıldığından, başlangıç derişimi arttıkça, aynı süre içinde uzaklaştırılan madde miktarı azalmaktadır. Fakat çözeltide bulunan Cr(VI) iletkenliği artırdığından derişim arttıkça giderim artmaktadır. Ancak elektroliz süresi uzatılarak, çözeltideki tüm boyanın ve Cr(VI)'nın uzaklaştırılması mümkün olmaktadır. Bu sonuçlar da Acilan Blau için Şekil 8.3'te,  $K_2Cr_2O_7$  için de Şekil 8.8'de gözlenebilir. Ayrıca enerji tüketimleri başlangıç derişimleri arttıkça azalmaktadır (Şekil 8.4 ve Şekil 8.9).

## BÖLÜM 10. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 10.1. Genel Sonuçlar

Yapılan deneylerin sonuçları çizelgelerde toplu olarak gösterilmiştir. Bu çizelgelerden elektrokimyasal olarak üretilen  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  ile boyar maddelerin ve  $\text{Cr}(\text{VI})$  gibi ağır metallerin, başlangıç derişimlerine bağılı olarak, 3 dakika ile 90 dakika arasındaki sürelerde % 100 uzaklaştırılabildiğı gözlenebilir. Enerji tüketimi ile giderim arasında iyi bir denge kurulduğunda yöntemin uygulanabilir olduğı görülebilir. Çünkü bu yöntemle, çalışılan pH aralığında, yalnızca boya ya da ağır metaller değıil, çözeltide bulunan tüm diğer safsızlıklar da % 100 uzaklaştırılmaktadır. Bu işlem sırasında çok az miktarda çökelek oluşmakta, bu çökelek de dekantasyonla kolaylıkla çözeltiden ayrılabilir. Bu yöntemde oluşan tortunun, klasik çöktürme yöntemlerinde oluşanlardan çok daha az olduğı belirlenmiştir (Peters et al., 1986). Ayrıca ağır metaller durumunda, tortudaki metal iyonlarının uygun yöntemlerle yeniden kazanılması mümkündür.

Çalışmalar sırasında hem kaplama atıksuyu hem de Sümerbank Basma Fabrikası atıksuyu ile de deneyler yapılmıştır. Bu deneylerin sonuçları da grafikler ve çizelgeler halinde verilmiştir. Kaplama atıksuyu, orijinal pH'ında çalışılmış, 0,25 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (destek elektrolit) ilavesiyle 20 dakikada % 100 giderime ulaşılmıştır. Bu giderimde enerji tüketimi 33,33 kWh/m<sup>3</sup> olmuştur. Aynı çözeltide 10 dakikada % 91 giderime ulaşılrken enerji tüketimi de 16,67 kWh/m<sup>3</sup>'de kalmıştır. 5 dakikalık süre sonunda çözeltide kalan  $\text{Cr}(\text{VI})$  derişimi 10 ppm'e düşmüş (% 87 giderim), enerji tüketimi 8,33 kWh/m<sup>3</sup> olarak belirlenmiştir.

Sümerbank'tan alınan atıksu, hiçbir işleme tabi tutulmadan, doğrudan elektrokimyasal reaktöre verilmiş, 5 dakika sonunda % 98'lik giderimle 1,12 kWh/m<sup>3</sup>'lük enerji tüketimi gözlenmiştir. 10 dakika sonunda yaklaşık % 100 giderime ulaşılmış, enerji tüketimi de 2,24 kWh/m<sup>3</sup> olmuştur. Bu enerji tüketimi değerleri, sentetik çözeltielerde gözlenenlerden çok daha düşüktür ve yöntemin uygulanmasını çekici kılmaktadır. Bu çözeltiye NaCl eklenmesi elektroliz süresini kısaltırken geçen akımı artırdığından enerji tüketimini büyük ölçüde artırmaktadır.

## 10.2 Öneriler

Bu çalışma ile, endüstriyel atıksulardan boyar madde ve ağır metallerin, elektrokoagülasyonla başarılı bir şekilde uzaklaştırılabildiği gösterilmiştir. Bu sonuçtan hareketle, bu yöntemin, endüstriye uygulanabilirliğini araştırmak üzere pilot tesis ölçeğinde de deneyler yapılabilir. Ayrıca farklı bir elektrokimyasal reaktör kullanıp sonuçlar karşılaştırılabilir.

Yöntemin toplam maliyeti çıkarılarak, klasik yöntemlerle karşılaştırmak da endüstriyel uygulamalar için bir basamak olacaktır.

## EK A. ÖRNEK HESAPLAMALAR

Sarı ve mavi renkli çözeltiler ile Sümerbank atıksuyunun absorbands ölçümleri maksimum pik verdikleri dalga boylarında (sırası ile;  $\lambda = 455$  nm,  $\lambda = 581$  nm,  $\lambda = 605$  nm) ölçüldü.

Örnek hesaplamalar 20 ppm Acilan Blau için yapıldı.

### A.1. Kalibrasyon Doğrusunun Çizilmesi:

20 ppm boya ile çalışıldığında bu derişim aralığında mavi boyalı çözeltiler için belirlenen dalga boyunda değişik çözeltilerin absorbands değerleri ölçüldü ve grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun denklemi;

$$y = 0,0210 c - 0,0059 \quad \text{A.1}$$

olarak bulundu. Burada; y, absorbandsı, c ise derişimi ifade etmektedir.

### A.2. Derişim Hesabı:

Çizelge 8.1'den 40V, 80 mA ve 1 dakikalık eletroliz sonunda ölçülen absorbands değeri, 0,052'dir. Bu değeri A.1 denklemine yerine yazarsak;

$$0,052 = 0,0210c - 0,0059$$

$$c = 2,76$$

bulunur.

### A.3. % Giderim Hesabı:

Başlangıç derişimi 20 ppm olan boya için 40 V, 80 mA ve 5 dakikalık süre sonunda kalan boya derişimi 0,00 (Çizelge 8.1)'dir.

Burada 8.2 denklemi kullanılarak;

$$\% \text{ Giderim} = \frac{20 - 0}{20} \times 100$$

$$\% \text{ Giderim} = 100$$

bulunur.

#### A.4. Enerji Tüketimi Hesabı:

20 ppm Acilan Blau için; Çizelge 8.1'den

$$V = 40 \text{ V}$$

$$I = 80 \text{ mA} = 0,08 \text{ A}$$

$$t = 1 \text{ dk} = 0,017 \text{ h}$$

okunur. Uzaklaştırılan boya miktarı ise yine Çizelge 8.1'den yararlanılarak

$$20 - 2,76 = 17,24 \text{ ppm bulunur.}$$

8.3 denklemini kullanılarak;

$$P = \frac{(40) (0,08) (0,017) 10^{-3}}{0,948 \times 10^{-3}}$$

$$P = 0,057 \text{ kWh/g}$$

Burada  $(0,948 \times 10^{-3})$  değeri reaktörün aldığı 55 ml çözelti içindeki 20 ppm boya miktarıdır.

Hesaplanan 0,057 kWh/g enerji tüketiminde elde edilen giderim % 86,20 olmaktadır.

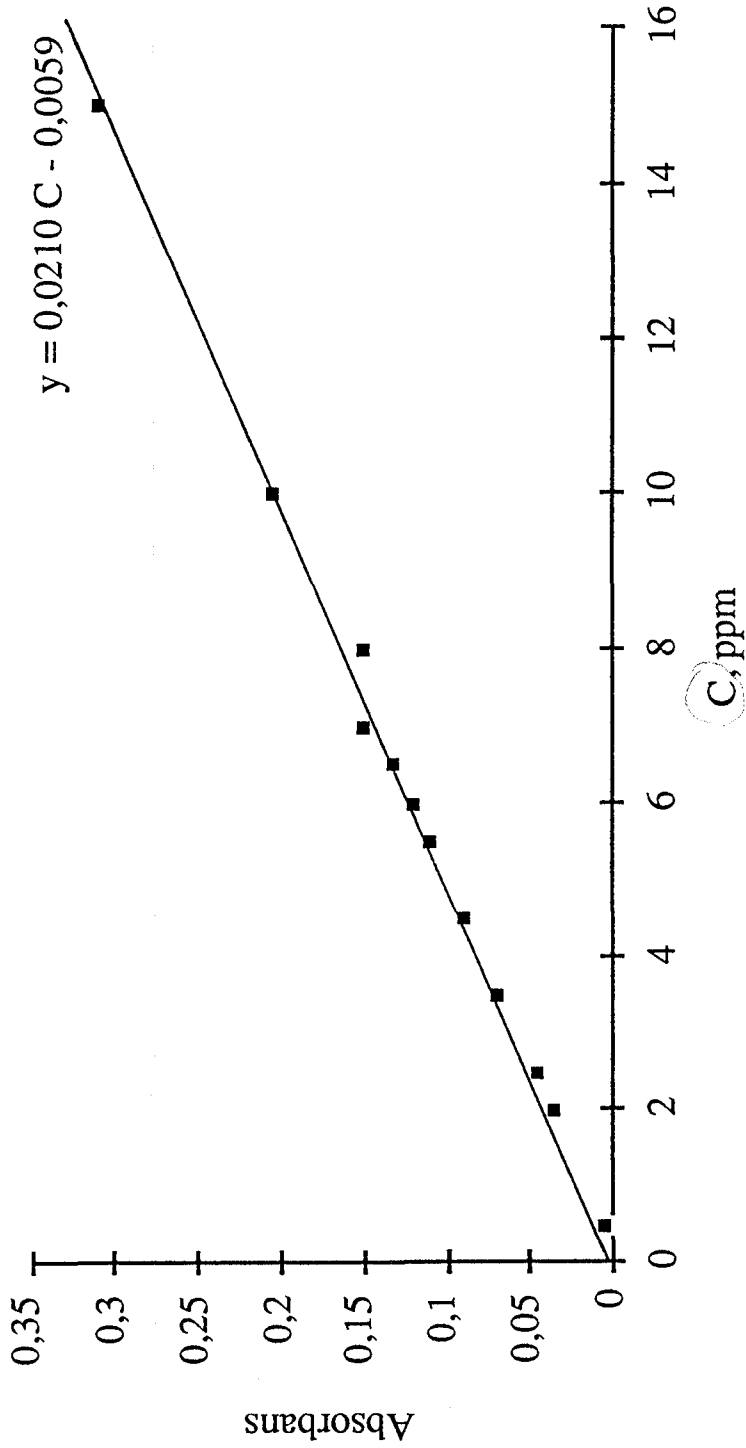
Eğer enerji tüketimi kWh/m<sup>3</sup> cinsinden hesaplanacak olursa;

$$P = \frac{(40) (0,08) (0,017) 10^{-3}}{55 \times 10^{-6}}$$

$$P = 0,989 \text{ kWh/m}^3$$

bulunur.

**EK B ACILAN BLAU İÇİN ÇİZİLEN KALİBRASYON DOĞRUSU**  
(0,5 - 15,0 ppm arası)



## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abdo, M.S., 1979, Bul. Fac. Eng. Alexandria Univ., Vol. XVI, 15-205.
- Abdo, M.S. and R.S. Al Ameer, 1987, Anodic oxidation of a direct dye in an electrochemical reactor, J. Environ.Sci. Health, A22(1), 27-45.
- Abo-Elela, S.I. and M.A.El-Dib, 1986, Color removal via adsorption on wood shoring, The Science of the Total Environment, 66(1987) 269-273 (Chemical Abstracts, 25 May, 1987, Vol. 107).
- Aksu, Z and T. Kutsal, 1990, A comparative study for biosorption characteristics of heavy metal ions with *C. Vulgaris*, Environ. Technol. 11(10): 979-987.
- Arumugam, V., 1976, Recovery of chromium from spent chrome tan liquor by chemical precipitation, Indian J. Environ. Health, 18(1): 47-57.
- Ayres, J.L. and Fedkiw, P.S., 1983, Abatement of heavy metal in industrial effluents by a catalyzed electrochemical removal scheme, Report, No. 207, water resources research institute of University of North Carolina, North Carolina State University, Raleigh, N.C.
- Beck and H. Guthke, 1969, Chem. Eng. Tech., 41, 943.
- Beitelshees, CP., King, C.J. and Sephton, H.H., 1979, Precipitate flotation for removal of copper from dilute aqueous solutions, in recent developments in separation science, Vol. V, N.N. Li, ed., CRC Press, West Palm Beach, FL, 43-54.
- Bennion, D.N and Newman, J., 1972, Electrochemical removal of copper ions from very dilute solutions, J. Appl. Electrochem, 2: 113-122.
- Bhattacharyya, D., Jumawan, A.B. and Grieves, R.B., 1979, Separation of toxic heavy metals by sulfide precipitation, Sep. Sci. Technol., 14: 441-452.
- Bishop, P.Y. and Breton, R.A., 1983, Treatment of copper plating wastes, Proc. 38th Purdue Industrial Waste Conf., 38: 473-480.
- Bulut, N. ve Yenice, M., 1991, Atıksulardaki organik boyarmaddelerin iki kutuplu damlamalı reaktörde elektrokimyasal yöntemle giderilmesi, Bitirme ödevi, A.Ü. Müh. Mim. Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, 68s. (Yayımlanmamış).
- Butler, R.M. and Fawcett, W.R., 1964, Canadian, Pat. 700, 933, Dec. 29.
- Carlsson, L., Sandegren, B. and Simonsson, D., 1982, J. Elektrochem. Soc. 130-342.
- Coeuret, F. and Storck, A., 1981, Industrie Chimique et Electricite, 11 Jan., Feb.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Çelebi, S., 1983, Suda klorun davranışı ve trihalometanların oluşumu mekanizması, Çevre 83, II. Ulusal Çevre Mühendisliği Sempozyumu, Dokuz Eylül Üniversitesi, ÇT-36, İzmir.
- Daniels, S.L., 1975, Removal of heavy metals by iron salts and polyelectrolyte flocculants, AIChE Symposium Series, Water, 71(151): 265-271.
- Dart, M.C., Gentles, J.D. and Renton, G.D., 1963, J. Appl. Chem. 13-55.
- Desucre, V.S. and Watkinson, A.P., 1981, Can. J. Chem. Eng., 59(1), 52-9.
- Ding, Z., Weimin, C. and Qunhus, W., 1987, A study on the use of bipolar- particles-electrodes in decolorization dyeing effluents and its principle. Water Pollut. Rer. Control, Rrode Janeria.
- Doğan, A., 1989, Bir pamuklu tekstil fabrikası atıksuyunun adsorpsiyon yöntemiyle arıtılabilirliğinin incelenmesi, Yüksek lisans tezi, A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 99s., (Yayımlanmamış).
- Erdik, E., Obalı, M., Yüksekışık, N., Öktemer, A., Pekel, T. ve İhsanoğlu, E., 1987, Denel organik kimya, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Ankara, 885 s.
- Gerçel, F. ve Koparal, S., 1989, Hidrojen sülfür gazının özellikleri, hava kalitesine etkileri, analiz ve giderilme yöntemleri, Bitirme ödevi, A.Ü. Müh. Mim. Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, 30s., (Yayımlanmamış).
- Goodridge, F., 1968, Chem. Process Eng., No. 2, 93.
- Gün, M., 1989, Zeolit ve sepiolitte boyar madde adsorpsiyonu, Bitirme ödevi, A.Ü. Müh. Mim. Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, 32 s., (yayımlanmamış).
- Heitz, E. and Kreysa, G., 1986, Principles of electrochemical engineering, Extended Version of a DECHEMA Experimental Course, Waheim, 295 p.
- Hohman, S.C., 1985, Sulfide precipitation of metals in aqueous systems: selective precipitation and sludge stability, M.S. Thesis, University of Kentucky, Lexington, KY.
- Hotla, S., Tohara, Y., Masuda, Y. and Ogawa, T., 1974, Japan. Kokai, 74, 32, 473.
- Ibl, N. and Adam, E., 1965, Chem. Eng. Tech., 37, 577.
- Ibl, N., 1977, Electrochim. Acta, 22, 465.
- Jevtitch, M. and Bhattacharryya, D., 1973, Separations of heavy metal chelates by activated carbon, Chem. Eng. Commun., 23: 191-213.
- Judkins, J.F., 1984, Textile Wastewater, JWPCF, 56(6), 642.



### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kashihara, T., Kato, T., Arima, S. and Mohri, N., 1973, *Kogyo Yosiu*, Japan, (182), 42-8.
- Kharlamova, T.A. and Mitashova, N.I., 1986, Electrochemical removal of dyes and surfactants from wastewater, *Khim. Prom-st (Moscow)* Vol. 4, 206-10.
- Kirk-Othmer, 1978, *Encyclopidia of Chemical Technology*, Vol. 8, John Wiley and Sons, New York.
- Koparal, S., 1991, Boyarmaddelerin bir elektrokimyasal reaktörde renklerinin giderilmesi, Yüksek lisans tezi, A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 162 s, (Yayımlanmamış).
- Kor, N., 1975, Tekstil sanayi sıvı atıklarının zararlı etkileri ve tasviye metodları, *İTÜ Dergisi*, 33, 47-58.
- Kötz, R, Stucki, S., Carcer, B. and Suter, W., 1991, *Journal of Applied Electrochemistry*, 14-20.
- Newman, S. and Tiedeman, W., 1978, *Adv. Electrochem. and Electrochem. Eng.*, 11, 353.
- Nilsson, R., 1971, Removal of metals by chemical treatment of municipal wastewater, *Water Res.*, 5(2): 51-61.
- Norberg, A.B. and Persson, H., 1984, Accumulation of heavy metal ions by *Zoogloea Ramigera*, *Biotech. and Bioeng.*, 26: 239-246.
- O' Neil, T.L., Fisette, G.R. and Lindsey, E.E., 1975, Separation of metal ions from water by chelation and ultrafiltration: Part A, *AICHe Symposium Series*, Water, 71(151): 100-104.
- Oruç, N., 1984, Çevre Mühendisliği ders notları, A.Ü. Müh. Mim. Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir (Yayımlanmamış).
- Öğütveren, B.Ü., 1991, Elektrokimya Mühendisliği ders notları, A.Ü. Müh. Mim. Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir (Yayımlanmamış).
- Özcan, Y., 1978, *Tekstil elyaf ve boyama tekniği*, İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi, İstanbul, 600s.
- Patterson, J.W. and Jancuk, W. A., 1977, Cementation treatment for copper in wastewater, *Proc. 32nd Purdue Industrial Waste Conf.*, 32: 853-865.
- Patterson, J., Allen, H.E. and Scala, J.J., 1977, Carbonate precipitation for heavy metals pollutants, *J. Water Pollut. Control Fed.*, 49(12): 2397-2410.
- Peters, R.W. and Ku, Y., 1984, Batch precipitation studies for heavy metal removal by sulfide precipitation, paper presented at the Summer AICHe Meeting, Philadelphia, PA, August, 19-22.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Peters, R.W. and Ku, Y., 1984, Removal of heavy metals from industrial plating wastewaters by sulfide precipitation, Proc. Industrial Wastes Symposia, 57th Water Pollution Control Federation Annual Conference, 279-311.
- Peters, R.W., Ku, Y. and Bhattacharya, D., 1986, Evaluation of recent treatment techniques for removal of heavy metals from industrial wastewaters, AIChE Symposium Series, No 243, Vol 81, 165-203.
- Pletcher, D., 1975, Lecture notes for the course, advanced instrumental methods in electrode kinetics, University of Southampton.
- Popova, V.I., Krichevskil, G.E. and Konovol'chuk, O.N., Study of products from degradation of azo dyes during, electrochemical purification of wastewaters, Izv. Vyssh Uchebn Zaved., Tekhnol. Tekst. Prom-sti 1981, (4). 53-5 (Russ).
- Rabosky, J.G. and Altares, T., 1983, Wastewater treatment for a small chrome plating shop, a case history, Proc. 38th Purdue Industrial Waste Conf., 38: 449-456.
- Resmi Gazete, 4 Eylül 1988, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, Sayı: 19919.
- Saito, I., 1977, Removal of heavy metals from aqueous solutions using sulfonated coal and activated carbon, Kogai Shigen Kenkyusho Iho, 5(2): 57-64, 1976, (Abstract), Chem-Abstr-, 86(10): 601349.
- Sarıkaya, Y., 1979, Fizikokimya ve uygulamaları, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Ankara, 549 s.
- Selek, A., 1988, Eskişehir evsel ve endüstriyel atıksuların aktif çamur yöntemi ile birlikte arıtılabilirliği, Doktora tezi, A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 172 s. (Yayımlanmamış).
- Semmens, M.J. and Martin, W., 1980, Studies on metal removal from saline waters clinoptilolite, AIChE Symposium series, Water. 1979, 76(197): 367-376.
- Sheffield, C.W., 1981, Treatment of heavy metals at small electroplating plants, Proc. 36th Purdue Industrial Waste Conf. 36: 485-492.
- Stucki, S., Kötz, R., Carcer, B. and Suter, W., 1991, Journal of Applied Electrochemistry, 99-104.
- Şengül, F., Müezzinoğlu, A. ve Samsunlu, A., 1982, Çevre Mühendisliği Kimyası, Ege Üniversitesi İnşaat Fakültesi Ders Notları, No: 39, 267 s.
- Şengül, F., 1983, Tekstil sanayi atıksularından organik madde ve renk giderme ile ilgili laboratuvar model çalışmaları, Çevre 83, II. Ulusal Çevre Mühendisliği Sempozyumu, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- T.M.M.O.B. Kimya Müh. Odası Yayını, 1989, Atıksu arıtma sistemleri, İstanbul, 225 s.
- TSE Standart Dergisi, 1991, Nisan, Sayı: 352.
- Tchobunoglous, G., 1982, Wastewater engineering: Treatment disposal reuse, Second Edition, Tata Mc Graw Hill Publishing Company Ltd., New Delhi, 920 p.
- Thomson, E., Mckenzie, N.D., Fletcher, C.R. and Fletcher, P.H., 1972, Ger, Offen., 2, 218, 725.
- Tsezos, M. and Volesky, B., 1981. Biosorption of uranium and throrium. Biotech. and Bioeng. 23: 583-604.
- Uzunonat, H., 1986, Adsorpsiyon yöntemi ile sulu çözeltide boyanın giderilmesi, Bitirme ödevi, A.Ü. Müh. Mim. Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, 32 s. (Yayımlanmamış).
- Vanderheiden, G., Raats, C.M. and Boon, H.F., 1978, Chem. and Ind. July, 465 p.
- Veeraraghavan, R. and Dambal, R.P., 1982, J. Electrochem. Soc. India, 31(2), 27-32.
- Walsh, F.C. and Gabe, D.R., 1982, Proc. of AIChE, Symp. Cleveland, Sept.
- Weininger, J.L., 1983, AIChE Symposium Series, 229, Vol. 79, 179-186.
- Yamazaki, H., Yoshida, S. and Tsuda, Y., 1974, Japan Kokai, 74, 122, 146.
- Yıldırım, M.E., 1991, Endüstriyel atıksu arıtımı ders notları, A.Ü. Müh. Mim. Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir (Yayımlanmamış).