

**ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMİ
İLE RÖNTGEN BANYO ATIKSULARINDAN
GÜMÜŞÜN GİDERİLMESİ VE GERİ KAZANILMASI**

Salih ÇARIKCIOĞLU

**Y. Lisans Tezi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Yrd. Doç. Dr. Alper Erdem YILMAZ
2010
Her hakkı saklıdır**

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMİ İLE RÖNTGEN BANYO
ATIKSULARINDAN GÜMÜŞÜN GİDERİLMESİ VE GERİ KAZANILMASI

Salih ÇARIKCIOĞLU

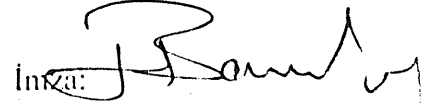
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ERZURUM
2010

Her hakkı saklıdır

Yrd. Doç. Dr. Alper Erdem YILMAZ danışmanlığında Salih ÇARIKÇIOĞLU tarafından hazırlanan bu çalışma 11/08/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Recep BONCUKCUOĞLU

İmza: 

Üye: Prof. Dr. M. Muhtar KOCAKİRİM

İmza: 

Üye: Yrd. Doç. Dr. Alper Erdem YILMAZ

İmza: 

Yukarıdaki sonucu onaylarım

(İmza)

Prof. Dr. Ömer AKBULUT

Enstitü Müdürü

ÖZET

Y. Lisans Tezi

ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMİ İLE RÖNTGEN BANYO ATIKSULARINDAN GÜMÜŞÜN GİDERİLMESİ VE GERİ KAZANILMASI

Salih ÇARIKCIOĞLU

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Alper Erdem YILMAZ

Gümüş ve bileşikleri, sularda ve toprakta yüksek konsantrasyonlarda bulunduklarında insan ve canlı yaşamına zararlı etkilere neden olmaktadır. Bu nedenden dolayı gümüş ve bileşiklerinin çevrede müsaade edilen konsantrasyonlarda olması gerekmektedir. Bu çalışmada gümüşün röntgen atıksularından elektrokoagülasyon yöntemi ile giderimi ve bu prosese etki eden çeşitli parametreler incelenmiştir. Çalışmalarda elektrot malzemesi olarak alüminyum ve demir elektrot kullanılmıştır. Gümüşün uzaklaştırılmasına başlangıç pH'nın, uygulanan ve reaksiyon zamanının etkileri incelenmiştir. Yukarıda bahsedilen parametreler arasında, elektrokoagülasyon prosesine etki eden en önemli parametrenin uygulanan akım şiddeti olduğu görülmüştür. Reaksiyon süresi boyunca atıksu pH'sındaki artış hızı çok yüksek olmadığından dolayı çözünen Al^{+3} iyonlarının yumak oluşturma eğilimleri yüksek olmuştur. Bu yüzden çözeltinin başlangıç pH'sındaki değişim, akım şiddeti kadar etkili olmamıştır. Akım şiddetinin artması birim zamanda daha fazla koagülantın çözünmesini sağladığı için gümüş giderim verimini artırmıştır. İncelenen bütün parametrelerin belirlediği optimum şartlarda, yaklaşık 5000 $mg.L^{-1}$ gümüş konsantrasyonuna sahip röntgen atık sulardan % 99'un üzerinde gümüş giderilebileceği görülmüştür. Elektrokoagülasyon sonucunda elde edilen metal hidroksit çamurunda tutulan gümüş, çamurun derişik HCl ile farklı şartlar altında çözünmesi sonucunda geri kazanılmıştır.

2010, 92 sayfa

Anahtar Kelimeler: Gümüş, elektrokoagülasyon, röntgen atıksuyu, alüminyum ve demir elektrot

ABSTRACT

Master Thesis

THE SILVER REMOVAL AND RECOVERY FROM X-RAY BATH WASTEWATER BY ELECTROCOAGULATION METHOD

Salih ÇARIKCIOĞLU

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Ass. Prof. Alper Erdem YILMAZ

Silver and compounds cause harmful effects to human being and environment when they exist at high concentration in water and soil. For this reason, it is necessary to have boron and its compounds within the allowed amount of concentrations for the environment. This study investigates silver removal from X-ray wastewater by electrocoagulation method and parameters which affect this process. Aluminum and ferrous electrodes were used in the studies as the electrode material. The effects of initial solution pH, applied current density and reaction time were investigated for boron removal. It is observed that applied current density is the most important one amount the above mentioned parameters for electrocoagulation process. Flock formation of dissolved Al^{+3} ions was on the high because increasing rate of pH was not very high during the reaction time. For this reason, change of initial solution pH was not effective as change of current density. Since increasing current value causes more coagulant to dissolve within the unit time, it increases the silver removal efficiency. Under the optimum conditions defined by the above investigated parameters, it has been observed that more than 99% silver removal can be achieved from the X-ray bath wastewater containing approximately 5000 mg.L^{-1} silver concentration. The silver captured on metal hydroxide obtained electrocoagulation process was recovered by dissolving concentrated HCl under different conditions.

2010, 92 pages

Keywords: Silver, electrocoagulation, X-Ray waste water, aluminum and iron electrode

TEŞEKKÜR

Lisans dönemimden bu yana verdiği desteği için değerli bölüm başkanımız Sayın Prof. Dr. Recep BONCUKCUĞLU ve değerli danışmanım Sayın Yrd. Doç. Alper Erdem YILMAZ hocalarıma çok teşekkür ederim.

Deneylerimi yaparken ve beni hiç yalnız bırakmayan Sayın Arş. Gör. Baybars Ali FİL ve Sayın Arş. Gör. Serkan BAYAR hocalarıma da çok teşekkür ederim.

Salih ÇARIKCIOĞLU

Ağustos 2010

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELER.....	3
2.1. Gümüş Hakkında Genel Bilgi.....	3
2.2. Gümüşün Tarihçesi.....	4
2.3. Gümüşün Kullanım Alanları.....	5
2.4. Gümüş Bileşikleri.....	6
2.5. Gümüş Mineralleri.....	7
2.6. Gümüş Cevherleri.....	8
2.6.1. Ana ürün olarak gümüş cevherleri.....	8
2.6.1.1. Epitermal yataklar.....	8
2.6.1.2. Epitermal gümüş-barit yatakları.....	9
2.6.1.3. Epitermal - gümüş - manganez yatakları.....	9
2.6.1.4. Kireç taşları içinde epitermal Ag-Pb-Zn damarları.....	10
2.6.2. Mezotermal gümüş damarları.....	10
2.6.3. U-Pb-Co-Ni-Ag formasyonu.....	10
2.7. Ağır Metaller ve Çevre Kirliliğindeki Önemi.....	10
2.7.1. Ağır metallerin etkileri.....	12
2.8. Endüstriyel Atık Sularda Gümüş Giderim Yöntemleri.....	12
2.9. Elektrokimyasal İşlemler.....	13
2.9.1. Elektrokoagülasyon.....	14
2.9.1.a. Elektrotlarda Gerçekleşen Reaksiyonlar.....	16
2.9.1.b. Elektrokoagülasyonun Avantajları.....	20
2.9.1.c. Elektrokoagülasyonun Dezavantajları.....	21
2.9.1.d. Elektrot Düzenlemeleri (Konfigürasyonları).....	21
2.9.1.e. Alternatif Akım (AC) Doğru Akım (DC) Elektrokoagülasyonu.....	24

2.9.1.f.	Elektrokoagülasyonun Teorisi.....	25
2.10.	Konu ile İlgili yapılmış Çalışmalar.....	25
3.	MATERYAL ve METOD.....	32
3.1.	Materyallerin Temini ve Hazırlanması.....	32
3.2.	Denemelerin Yapıldığı Düzenek.....	33
3.3.	Gümüş Analiz Metodu.....	35
3.3.1.	Gümüş analizi için atomik absorpsiyon spektrofotometresi kalibrasyonu	35
3.4.	Alüminyum Analiz Metodu.....	36
3.4.1.	Alüminyum analizi için atomik absorpsiyon spektrofotometresi kalibrasyonu	37
3.5.	Demir Analiz Metodu.....	38
3.5.1.	Demir Analizi için Spektrofotometrenin Kalibrasyonu.....	40
3.6.	Sülfat Analiz Metodu.....	41
3.6.1.	Sülfat analizi için spektrofotometrenin kalibrasyonu.....	42
3.7.	Röntgen banyo atıksuyunda bulunan diğer safsızlıkların tespiti.....	43
3.8.	DeneySEL Verilerin Hesaplanması için Kullanılan Eşitlikler.....	43
4.	ARAŞTIRMA BULGULARI.....	45
4.1.	Alüminyum Elektrotlar ile Yapılan Çalışmalar.....	45
4.1.1.	Çözelti pH'nın Sistem Değişkenleri Üzerine Etkisi.....	45
4.1.2.	Akım şiddetinin gümüş giderimi üzerine etkisi.....	54
4.2.	Demir Elektrot ile Yapılan Denemeler.....	62
4.2.1.	Çözelti pH'sının sistem değişkenleri üzerine etkisi.....	62
4.2.2.	Demir elektrotla akım şiddetinin gümüş giderimi üzerine etkisi.....	72
4.3.	Röntgen Banyo Atık suyundaki Safsızlıkların Gideriminin İncelenmesi.	79
4.3.1	Amonyum giderimi.....	79
4.3.2.	Tiyosülfat giderimi.....	81
4.3.3.	Alüminyum giderimi.....	83
4.3.4.	Demir giderimi.....	84
4.4.	Elektrokoagülasyon Prosesinde Oluşan Yumakların Yapısal Analizi.....	87
5.	TARTIŞMA ve SONUÇ.....	88
	KAYNAKLAR.....	91
	ÖZGEÇMİŞ.....	93

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Elektrokoagülasyon hücresinde gerçekleşen olayların şematize gösterimi	16
Şekil 2.2.	Tek kutuplu paralel bağlı elektrokoagülasyon reaktörü.....	21
Şekil 2.3.	Tek kutuplu seri bağlı elektrokoagülasyon reaktörü.....	22
Şekil 2.4.	Çift kutuplu seri bağlı elektrokoagülasyon reaktörü.....	23
Şekil 3.1.	Deney düzeneğinin şematik görünüşü.....	34
Şekil 3.2.	Gümüş için kalibrasyon eğrisi.....	35
Şekil 3.3.	Alüminyum için kalibrasyon eğrisi.....	37
Şekil 3.4.	Spektrofotometrenin demir analizi için kalibrasyon eğrisi.....	41
Şekil 3.5.	Spektrofotometrede sülfat analizi için kalibrasyon eğrisi.....	43
Şekil 4.1.	0,25 A sabit akım şiddeti altında başlangıç pH'sının gümüş giderim verimine etkisi(150 dev/dak karıştırma hızı, 293 K çözelti sıcaklığı)...	45
Şekil 4.2.	0,50 A sabit akım şiddeti altında başlangıç pH'sının gümüş giderim verimine etkisi(150 dev/dak karıştırma hızı, 293 K çözelti sıcaklığı)...	46
Şekil 4.3.	1,0 A sabit akım şiddeti altında başlangıç pH'sının gümüş giderim verimine etkisi(150 dev/dak karıştırma hızı, 293 K çözelti sıcaklığı)...	46
Şekil 4.4.	2,0 A sabit akım şiddeti altında başlangıç pH'sının gümüş giderim verimine etkisi(150 dev/dak karıştırma hızı, 293 K çözelti sıcaklığı)...	47
Şekil 4.5.	4,0 A sabit akım şiddeti altında başlangıç pH'sının gümüş giderim verimine etkisi(150 dev/dak karıştırma hızı, 293 K çözelti sıcaklığı)...	47
Şekil 4.6.	Alüminyumun ortam pH'sına bağlı olarak çözünme diyagramı (Jiang <i>et al.</i> 2002).....	48
Şekil 4.7.	Başlangıç pH değişiminin gümüş giderimine etkisi(5000 mg.L ⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 2 A akım şiddeti, 150 dev/dk karıştırma hızı ve 293 K sıcaklık).....	50
Şekil 4.8.	0,25 A akım şiddetinde çözeltinin başlangıç pH değerinin enerji tüketimine etkisi(5000 mg.L ⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık).....	51
Şekil 4.9.	0,50 A akım şiddetinde çözeltinin başlangıç pH değerinin enerji tüketimine etkisi(5000 mg.L ⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık).....	51

Şekil 4.10.	1,0 A akım şiddetinde çözeltinin başlangıç pH değerinin enerji tüketimine etkisi(5000 mg.L ⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık).....	52
Şekil 4.11.	2,0 A akım şiddetinde çözeltinin başlangıç pH değerinin enerji tüketimine etkisi(5000 mg.L ⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık).....	52
Şekil 4.12.	4,0 A akım şiddetinde çözeltinin başlangıç pH değerinin enerji tüketimine etkisi(5000 mg.L ⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık).....	53
Şekil 4.13.	pH değişiminin enerji tüketimine etkisi (2,0 A akım şiddeti, 150 dev/dk karıştırma hızı, sıcaklık 293 K).....	54
Şekil 4.14.	Çözeltinin başlangıç pH 4,4 değerinde akım şiddetinin gümüş giderimine etkisi(5000mg.L ⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık).....	55
Şekil 4.15.	Çözeltinin başlangıç pH 5,0 değerinde akım şiddetinin gümüş giderimine etkisi(5000mg.L ⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık).....	56
Şekil 4.16.	Çözeltinin başlangıç pH 6,0 değerinde akım şiddetinin gümüş giderimine etkisi(5000mg.L ⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık).....	56
Şekil 4.17.	Çözeltinin başlangıç pH 7,0 değerinde akım şiddetinin gümüş giderimine etkisi(5000mg.L ⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık).....	57
Şekil 4.18.	Uygulanan akım şiddetinin gümüş giderimine etkisi(5000mg.L ⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık, başlangıç pH'sı 5,0).....	57
Şekil 4.19.	Çözeltinin başlangıç pH 4,4 değerinde akım şiddetinin enerji tüketimine etkisi(5000mg.L ⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık).....	59
Şekil 4.20.	Çözeltinin başlangıç pH 5,0 değerinde akım şiddetinin enerji tüketimine etkisi(5000mg.L ⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk	59

	karıştırma hızı, 293 K sıcaklık).....	
Şekil 4.21.	Çözeltilinin başlangıç pH 6,0 değerinde akım şiddetinin enerji tüketimine etkisi(5000mg.L ⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık).....	60
Şekil 4.22.	Çözeltilinin başlangıç pH 7,0 değerinde akım şiddetinin enerji tüketimine etkisi(5000mg.L ⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık).....	60
Şekil 4.23.	Uygulanan akım şiddetinin enerji tüketimine etkisi(5000mg.L ⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık, başlangıç pH'sı 5,0).....	61
Şekil 4.24.	0,25 A sabit akım şiddeti altında başlangıç pH'sının gümüş giderim verimine etkisi(150 dev/dak karıştırma hızı, 293 K çözelti sıcaklığı)...	62
Şekil 4.25.	0,50 A sabit akım şiddeti altında başlangıç pH'sının gümüş giderim verimine etkisi(150 dev/dak karıştırma hızı, 293 K çözelti sıcaklığı)...	63
Şekil 4.26.	1,0 A sabit akım şiddeti altında başlangıç pH'sının gümüş giderim verimine etkisi(150 dev/dak karıştırma hızı, 293 K çözelti sıcaklığı)...	63
Şekil 4.27.	2,0 A sabit akım şiddeti altında başlangıç pH'sının gümüş giderim verimine etkisi(150 dev/dak karıştırma hızı, 293 K çözelti sıcaklığı)...	64
Şekil 4.28.	4,0 A sabit akım şiddeti altında başlangıç pH'sının gümüş giderim verimine etkisi(150 dev/dak karıştırma hızı, 293 K çözelti sıcaklığı)...	64
Şekil 4.29.	Başlangıç pH değişiminin gümüş giderimine etkisi(5000 mg.L ⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 2 A akım şiddeti, 150 dev/dk karıştırma hızı ve 293 K sıcaklık).....	65
Şekil 4.30.	Ortam pH değerine bağlı olarak Fe(III) (a) ve Fe(II) (b) aktivitesi.....	66
Şekil 4.31.	Başlangıç pH değişiminin gümüş giderimine etkisi(5000 mg.L ⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 2 A akım şiddeti, 150 dev/dk karıştırma hızı ve 293 K sıcaklık).....	67
Şekil 4.32.	0,25 A akım şiddetinde çözeltinin başlangıç pH değerinin enerji tüketimine etkisi(5000 mg.L ⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık).....	68
Şekil 4.33.	0,50 A akım şiddetinde çözeltinin başlangıç pH değerinin enerji	69

	tüketimine etkisi(5000 mg.L ⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık).....	
Şekil 4.34.	1,0 A akım şiddetinde çözeltinin başlangıç pH değerinin enerji tüketimine etkisi(5000 mg.L ⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık).....	69
Şekil 4.35.	2,0 A akım şiddetinde çözeltinin başlangıç pH değerinin enerji tüketimine etkisi(5000 mg.L ⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık).....	70
Şekil 4.36.	4,0 A akım şiddetinde çözeltinin başlangıç pH değerinin enerji tüketimine etkisi(5000 mg.L ⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık).....	70
Şekil 4.37.	pH değişiminin enerji tüketimine etkisi (2,0 A akım şiddeti, 150 dev/dk karıştırma hızı, sıcaklık 293 K).....	71
Şekil 4.38.	Çözeltinin başlangıç pH 4,4 değerinde akım şiddetinin gümüş giderimine etkisi(5000mg.L ⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık).....	73
Şekil 4.39.	Çözeltinin başlangıç pH 5,0 değerinde akım şiddetinin gümüş giderimine etkisi(5000mg.L ⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık).....	73
Şekil 4.40.	Çözeltinin başlangıç pH 6,0 değerinde akım şiddetinin gümüş giderimine etkisi(5000mg.L ⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık).....	74
Şekil 4.41.	Çözeltinin başlangıç pH 7,0 değerinde akım şiddetinin gümüş giderimine etkisi(5000mg.L ⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık).....	74
Şekil 4.42.	Uygulanan akım şiddetinin gümüş giderimine etkisi(5000mg.L ⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık, başlangıç pH'sı 7,0).....	75
Şekil 4.43.	Çözeltinin başlangıç pH 4,4 değerinde akım şiddetinin enerji tüketimine etkisi(5000mg.L ⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık)	76

Şekil 4.44.	Çözeltinin başlangıç pH 5,0 değerinde akım şiddetinin enerji tüketimine etkisi(5000mg.L ⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık)	76
Şekil 4.45.	Çözeltinin başlangıç pH 6,0 değerinde akım şiddetinin enerji tüketimine etkisi(5000mg.L ⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık)	77
Şekil 4.46.	Çözeltinin başlangıç pH 7,0 değerinde akım şiddetinin enerji tüketimine etkisi(5000mg.L ⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık)	77
Şekil 4.47.	Uygulanan akım şiddetinin enerji tüketimine etkisi(5000mg.L ⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık, başlangıç pH'sı 7,0).....	78
Şekil 4.48.	Gümüş gideriminin gerçekleştirildiği optimum deneysel şartlarda elektrokimyasal olarak çözünen alüminyum anot plakanın çözeltiye verdiği alüminyum iyonu miktarı.....	83
Şekil 4.49.	Gümüş gideriminin gerçekleştirildiği optimum deneysel şartlarda elektrokimyasal olarak çözünen demir anot plakanın çözeltiye verdiği demir iyonu miktarı.....	86
Şekil 4.50.	2 A akım şiddetinde %99 gümüş gideriminin yaşandığı denemeden elde edilen metal hidroksit çamurunun XRD analizi(600 °C'de 12 saat kurutulmuş elektrokoagülasyon atığı).....	87

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Önemli gümüş mineralleri ve bazı özellikleri	7
Çizelge 3.1.	Deneyler esnasında kullanılan atıksuyun karakteristik özellikleri...	32
Çizelge 3.2.	Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde gümüş analizi şartları.	36
Çizelge 3.3.	Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde alüminyum analizi için şartlar.....	38
Çizelge 3.4.	Spektrofotometrenin Kalibrasyon Değerleri.....	40
Çizelge 4.1.	2 A sabit akım şiddeti altında çözeltinin başlangıç pH değerlerinin reaksiyon süresi sonundaki değişimi.....	49
Çizelge 4.2.	Demir elektrot için 2 A sabit akım şiddeti altında çözeltinin başlangıç pH değerlerinin reaksiyon süresi sonundaki değişimi.....	67
Çizelge 4.3.	Alüminyum elektrot kullanılarak gerçekleştirilen denemeler için 60 dakika reaksiyon süresi sonunda çözeltideki amonyum azotu konsantrasyonundaki değişim.....	79
Çizelge 4.4.	Demir elektrot kullanılarak gerçekleştirilen denemeler için 60 dakika reaksiyon süresi sonunda çözeltideki amonyum azotu konsantrasyonundaki değişim.....	89
Çizelge 4.5.	Alüminyum elektrot kullanılarak gerçekleştirilen denemeler için 60 dakika reaksiyon süresi sonunda çözeltideki tiyosülfat konsantrasyonundaki değişim.....	81
Çizelge 4.6.	Demir elektrot kullanılarak gerçekleştirilen denemeler için 60 dakika reaksiyon süresi sonunda çözeltideki tiyosülfat konsantrasyonundaki değişim.....	82
Çizelge 4.7.	pH 5, akım şiddeti 2,0 A, karıştırma hızı 150 dev/dk ve 293 K çözelti sıcaklığı çalışma şartlarında çözeltideki alüminyum konsantrasyonundaki değişim.....	84
Çizelge 4.8.	pH 5, akım şiddeti 2,0 A, karıştırma hızı 150 dev/dk ve 293 K çözelti sıcaklığı çalışma şartlarında çözeltideki demir konsantrasyonundaki değişim.....	85

1. GİRİŞ

Yeryüzündeki içme ve kullanma suyunun miktarı sınırlıdır. Zamanla su kaynaklarının azalması, insan nüfusunun artması ve daha da önemlisi artan endüstriyel kirlenme ile suların kirlenmesi yaşamı giderek zorlaştırmaktadır. Endüstriyel üretimin bir sonucu olarak atıkların oluşması kaçınılmazdır. Endüstriyel üretimdeki çeşitliliğe paralel olarak oluşan atıkların karakteristiklerinde de önemli değişiklikler gözlenmektedir. Önemli oranda çevre kirliliğine sebep olan endüstri kollarından biriside metal endüstrisidir.

Antik çağlarda metal cevherleri işlenmeye başlandığından beri metaller insan faaliyetleri sonucu olarak doğal çevrimler dışında atmosfere, hidrosfere ve pedosfere yayılmaya başlamışlardır. Yüzyıllar boyunca insanlar ağır metalleri etkilerini bilmeden takı, silah, su borusu vb çeşitli amaçlar için kullanmışlardır. Sanayileşme ile birlikte ağır metal içeren kömürlerin yakılmaya başlanması ile endüstri bölgelerindeki ağır metal kirliliği aşırı boyutlara ulaşmış ve ağır metal kirliliğinden kaynaklanan zehirlenmeler ortaya çıkmıştır.

Ağır metaller, su kaynaklarına, endüstriyel atıklar veya asit yağmurlarının toprağı ve dolayısı ile bileşimde bulunan ağır metalleri çözmesi ve çözünen ağır metallerin ırmak, göl ve yeraltı sularına ulaşmasıyla geçerler. Sulara taşınan ağır metaller aşırı derecede seyrelirler ve kısmen karbonat, sülfat, sülfür olarak katı bileşik oluşturarak su tabanına çöker ve bu bölgede zenginleşirler. Sediment tabakasının adsorpsiyon kapasitesi sınırlı olduğundan dolayı da suların ağır metal konsantrasyonu sürekli olarak yükselir. Ülkemizde de başta tuz ihtiyacımızı karşıladığımız tuz gölü olmak üzere kapalı göllerimizde yeterli çevresel önlem almadığımız ve su havzalarında kontrolsüz sanayileşmeye izin verdiğimizden dolayı ağır metal konsantrasyonu sürekli yükselmektedir. Ağır metallerin ekolojik sistemde yayınımları dikkate alındığında doğal çevrimlerden daha çok insanın neden olduğu etkiler nedeniyle çevreye yayınımları söz

konusu olduğu gör÷lmektedir. Sürekli ve kullanıma bağlı kirlenmenin yanı sıra kazalar sonucu da ağır metallerin çevreye yayınıını önemli miktarlara ulaşabilmektedir.

Endüstriyel faaliyetler sonucunda farklı ortamlara yayılan ağır metaller, sonuçta karaya ve buradan bitkiler ve besin zinciri yoluyla da hayvanlara ve insanlara ulaşılır ve aynı zamanda hayvan ve insanlar tarafından havadan aerosol olarak veya toz halinde solunurlar. Ağır metaller endüstriyel atık suların içme sularına karışması yoluyla veya ağır metallerle kirlenmiş partiküllerin tozlaşması yoluyla da hayvan ve insanlar üzerinde etkin olurlar.

Çeşitli endüstri dallarından kaynaklanan atık sularda bulunan gümüşün gerek ekonomik değerinden dolayı geri kazanım şeklinde; gerekse çevreye vereceği zararlardan dolayı giderimi şeklinde alıcı ortama deşarj edilmesinden önce atık sulardan uzaklaştırılması gerekir. Fakat günümüzde atık sulardan ve çeşitli proses sularından gümüşün uzaklaştırılması için kullanılan basit bir yöntem yoktur. Atık sulardan gümüşün uzaklaştırılması için ileri arıtım yöntemlerinin kullanılması gerekmektedir. Kil, toprak ve diğer materyallerle gümüşün adsorpsiyonu üzerine pek çok çalışma yapılmıştır. Bununla birlikte iyon değişimi yöntemi ile gümüş giderimi üzerine etkili sonuçlar alınan birçok çalışma yapılmıştır. Su ortamında bulunan gümüşün geri kazanılması için uygulanan en etkili yöntemlerin başında elektrokimyasal arıtım yöntemleri gelmektedir. Bu tür uygulamalarda gümüş indirgenerek ortamdan uzaklaştırılmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, yüksek konsantrasyonlarda gümüş içeren atık sulardan ileri arıtım proseslerinden biri olan elektrokoagülasyon yöntemi ile gümüş giderimi verimine etki eden parametrelerin belirlenmesi ve çözeltideki gümüşün geri kazanımının sağlanmasıdır. Çalışmalarda röntgen filmlerinin oluşturulmasında kullanılan ve gümüş içeriği oldukça zengin olan atık sular kullanılmıştır. Elektrokoagülasyon yöntemi ile optimum gümüş giderimine çözeltinin başlangıç pH'sı, uygulanan akım şiddeti, kullanılan elektrot malzemesinin türünün etkileri incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

Günümüzde değerli metallerdeki arz-talep dengesinde talep lehinde bir artış söz konusudur. Bazı materyallerde ise arz talebi karşılayamamaktadır. Devlet Planlama Teşkilatı (DPT) 2001-2023 yılları için yaptığı projeksiyonlarda gümüş için önemli talep artışları beklenmektedir (DPT.2000). Bu durum geri kazanıma yönelik proje ve uygulamaları teşvik etmektedir. (Ishikawa vd. 2001.). Arz-talep dengesizliği hurda gümüşün yeniden kazanımıyla ve resmi veya özel sektör kuruluşlarının stokları kullanılarak çözümlenmektedir. İkincil kaynaklardan diğer bir deyimle geri kazanım ile gümüş iadesi 1995-1997 yılları arasında % 17.6'lık bir artış göstermiştir. Bu artış geri kazanım teknolojilerine verilen önemin bir göstergesidir. Dünya toplam gümüş üretiminin %18-22' si ikincil kaynaklardan elde edilmektedir (DPT.2000).

2.1. Gümüş Hakkında Genel Bilgi

Gümüş, periyodik sistemin birinci grubuna dahil bir metal olup soy metallere dendir. Gümüş, elementlerin periyodik tablosunda simgesi Ag olan, beyaz, parlak, kıymetli bir metalik element. Atom numarası 47, atom ağırlığı 107,87 gramdır. Ergime noktası 961,9°C, kaynama noktası 1950°C ve özgül ağırlığı da 10,5 g/cm³'tür. Gümüş doğada serbest halde rastlanıldığı gibi (+1) ve (+2) değerli bileşikler halinde de rastlanır. Yer kabuğunda çok az bulunan gümüşün kimyasal sembolü (Ag), Latince adı “Argentum” sözcüğünden alınmıştır. Ag iyonu, Cu, Pb-Zn ve Sb elementleriyle de yer değişimi yapabildiğinden elementlerin bünyesinde de belirli oranlarda gümüş rastlanmaktadır.

Gümüş, ışığı çok iyi yansıtan, dövülebilen, sünek bir metaldir. Bir gram gümüşten 2 km uzunluğunda ince tel çekilebilir. Elektrik sistemde küp ve altıgen olarak kristallenir. Koordinasyon sayısı altı olduğu hallerde, yaklaşık atom çapı 1,444 angström değerini alır.

Atmosferde oksitlenmeye karşı büyük bir mukavemet gösterir. Bakırdan daha zor, altından ise daha kolay oksitlenir. Standart elektrot potansiyeli 0,7978 V dur. Asitlere ve birkaç organik maddeye karşı dayanıklıdır. Fakat nitrik asit ve derişik sıcak sülfürik asitte kolayca eritilir. Ayrıca kükürt ve birçok kükürt bileşikleriyle hemen birleşir. Gümüş eşya üzerindeki kararmanın sebebi, havadaki hidrojen sülfür ve yumurta gibi bazı yiyeceklerde bulunan kükürttür.

Periyodik tabloda ağır metaller grubu içinde yer alan gümüşün, çoğu özellikleri bakırın özelliklerine benzemekle beraber bakır, çoğu bileşiklerinde iki değerlikli olması ile gümüşten farklıdır.

Gümüş birincil kaynaklardan elde edildiği gibi, hurda gümüşün yeniden kazanılmasıyla ikincil kaynaklardan da elde edilmektedir. Birincil gümüş kaynakları primer gümüş yatakları ve sekonder gümüş yatakları olmak üzere iki kategoride değerlendirilir. Günümüzde dünya gümüş üretiminin çoğu sekonder tip yataklardan, Au, Pb-Zn, Cu ve diğer madenlerden yan ürün olarak elde edilmektedir. Ancak son yıllarda primer yataklardan gümüş üretiminde önemli artış olduğu gözlenmektedir (DPT 2000).

2.2. Gümüşün Tarihçesi

Gümüş çok eski zamanlardan beri bilinmekle birlikte yine de altın ve bakırdan sonra keşfedilmiştir. Altın az olmasına rağmen, dünyanın her yanına yayılması sebebiyle daha önce kullanılmaya başlanmıştır. Ayrıca tabii halde gümüş az olup, çok derinlerde bulunuyordu. Gümüşün M.Ö. 3100 yıllarında Mısırlılar ve M.Ö. 2500 yıllarında Çinliler ve Persler tarafından kullanıldığı belirtilmiştir. Yunan tarihinde Atina'daki gümüş madenlerine rastlanır. M.Ö. 800 yıllarına doğru gümüş, Nil nehri havalisinde para olarak kullanılmaya başlanmıştır. Gümüşü ilk olarak Romalıların işlemeye başladıkları iddia edilmektedir. Endüstri ilerledikçe daha karışık ve saf olmayan gümüş filizleri üzerinde çalışılmaya başlandı. Bugün gümüş büyük bir nisbette bakır, kurşun ve çinko üretimindeki yan ürünlerden elde edilir.

2.3. Gümüşün Kullanım Alanları

Gümüşün parlaklığı, nadir bulunuşu, ağırlığı, kolay işlenerek süs eşyası yapılabilirliği bu metale insanlık tarihinde özel bir statü oluşturmuşlardır. Yerküremizdeki sosyal evrim içerisinde kullanım araçlarının takasında gümüş özel yerini almıştır. Hatta zamanla gümüş otoriter takas aracı olmuştur. Önceleri genelde süs eşyası olarak kullanılan gümüş ekonomik araç (para) olarak kullanılmaya başlanmıştır. Gümüşün para olarak kullanımı uzun yıllar en büyük tüketim sektörünü oluşturmuştur. Gümüş piyasada diğer bazı metallerden farklı olarak iki yönlü karakter sergilemektedir. Hem yatırım aracı, hem de endüstriyel hammadde olarak talep görmektedir. Metaller arasında elektrik özdirenci en düşük ve ısı geçirgenliği en yüksek olusu gümüşü pek çok sanayi dalında vazgeçilmez bir metal haline getirmiştir. Gümüş bugün pek çok metalin üstün vasıflı alaşım meydana getirmesinde kullanılmaktadır. Mesela alüminyuma %0,5 civarında katılan gümüş bilinen en sağlam alaşımı oluşturmaktadır. Gelişmiş bir takım füzeler bu alaşımla yapılmaktadır. Jet motorları dişli kutusu imalatında kullanılan magnezyum alaşımı içinde %2,5 oranında gümüş ilave edilmesi suretiyle, uzun süre yüksek ısıda çalışsa özelliği kazandırılmaktadır (Nizamoğlu 1988; İnce vd 2003).

Gümüşün genel olarak hitap ettiği endüstriyel kullanım alanları arasında elektronik sanayi ve fotoğraf filmi sanayileri de bulunmaktadır (DPT 2000). Değişik tüketim alanları arasında büyümeye en elverişli ve ek talep yaratabilecek bir diğer pazar imkanı da binalar ile motorlu araçlardaki gümüş kaplamalı camların kullanımıdır. Bu tip camların, solar radyasyonun %80'ini yansıtırken, görünür ışığın %80'ini geçirdiği ve böylece, klima sistemleri üzerindeki ısı yükünün hafifletilmesi suretiyle önemli miktarda enerji tasarrufu sağlandığı tespit edilmiştir (Madencilik Bülteni, 1993). Çok sayıda fabrikasyon ürünlerde rol almasıyla gümüşün endüstriyel önemi giderek artmaktadır. Parasal amaçlar için kullanımı ise son derece azalmıştır. Gümüşün Türkiye'de tüketimine bakıldığında, tüketimin daha çok hediyelik süs, ziynet eşyası, aynacılık ve elektrot imalatında kullanıldığı görülür. Ancak bu tüketim alanlarından en çok payı hediyelik süs ve ziynet yapımı almaktadır (DPT 2000).

Gümüş kendisine verilen özel sosyoekonomik değerin yanı sıra, metalinin ve kimyasal tuzlarının özelliklerinden dolayı kendisine önemli teknolojik yer edinmiştir. Metalik gümüş ve alaşımlarının önemli özellikleri bu metalin elektrik, elektronik ve ileri teknolojik sanayinde önemini arttırırken gümüş halojeniklerin optik özellikleri bu tuzların fotoğrafçılığın vazgeçilmez hammaddeleri yapmıştır. Ayna yapımında gümüşün yerini başka hiçbir madde doldurmamaktadır. Ayrıca gümüş iyodür tuzlarının nem yüklü bulutlardan su yağdırma özelliği gümüşe aktüel ayrı bir önem kazandırmıştır.

2.4. Gümüş Bileşikleri

Gümüş, bileşiklerinde ekseriyetle bir (+1) değerlidir. Bilinen pekçok bileşiğinden önemlileri şunlardır.

Gümüş oksit (Ag_2O): Gümüş nitrat çözeltisi, sodyum veya potasyum hidroksit ile muamele edilirse, kahverengi bir çökelti meydana gelir. Dayanıklı değildir ve 300°C 'nin üzerine ısıtılırsa, tamamen gümüşe dönüşür.

Gümüş sülfür (Ag_2S): Doğada argentit minerali halinde bulunur. Gümüş tuzunun çözeltisi üzerinden hidrojen sülfür geçirmekle elde edilen kararlı bir bileşiktir.

Gümüş nitrat (AgNO_3): En önemli gümüş tuzudur. Renksiz ağır kristaller teşkil eder. Tıpta dağlamak maksadıyla kullanılır. Siğil tedavisinde çok iyidir. Ayrıca deriyi ve organik maddeleri karartmada tercih edilir. Deriyi kararttığından "cehennem taşı" ismini almıştır. Suda ve alkolde kolayca çözündüğünden, birçok gümüş bileşiklerinin elde edilmesinde ilkel madde olarak kullanılır. En çok kullanıldığı yerler; başta fotoğrafçılık olmak üzere, mürekkepler, saç boyası yapımı ve gümüş kaplamacılığıdır.

Gümüş siyanür (AgCN): Gümüş tuzuna sodyum veya potasyum siyanürün ilave edilmesiyle meydana gelen zehirli beyaz bir tuzdur. Alkali siyanürlerle kompleks siyanürler teşkil eder. Bu tuzlar da kaplamacılıkta önemlidir.

Gümüş halojenürler: Gümüş klorür (AgCl), gümüş bromür (AgBr), gümüş iyodür (AgI); gümüş nitrat çözeltisine halojen tuzları ilavesiyle elde edilirler. Hepsi de ışığa karşı hassas olup, fotoğrafçılık endüstrisinde önemli yerleri vardır.

2.5. Gümüş Mineralleri

Gümüş yerküremizin Litosferin yapısında en az bulunan elementlerdendir. Altın milyarda beş, gümüş milyonda 0,1) diğer elementlerde olduğu gibi altın gümüş çeşitli oluşum şekilleri ile litosferin belirli yerlerinde toplanıp altın ve gümüş yatakları oluştururlar. Ekonomik mineral tenörü, altında 5-10 gr/ton, gümüşte 200 gr/ton kabul edersek, altın yataklarında; Litosfer ortalamasına göre 1 000-2 000 defa, gümüş yataklarında 2 000 defa metal yoğunlaşması bulunur. Bu metal yoğunlaşmasının olduğu yerlerde altın-gümüş minarelleşmeleri görülür. Çizelge 2.1'de önemli gümüş mineralleri verilmektedir.

Çizelge 2.1. Önemli gümüş mineralleri ve bazı özellikleri

	Mineral Formül Yoğunluk (gr/cm ³)	Sertlik (Mohs)	Teorik Metal (% Ag)
Nabit Gümüş Ag	10 -11,1	2,5	% 50-90
Arjantit AgS	7 ,3	2-2,5	% 87
Bromarjerit Ag Br	5,8-6	2	%75
Embolit Ag (Cl, Br)	6	1,5	
Freibergit (Ag, Cu) SbS	4,9	3,5	%28-36
Klorarjenit Ag Cl	5,6	1,5	
Pirar jenit Ag SbS	5,8	2,5-3	%59,8
Prustit Ag AsS	5,6	2,5-3	%65,4

Önemli gümüş mineralleri olarak nabit gümüşü, arjantiti, freibergiti, pirorjeriti sayabiliriz. Fakat günümüzde dünya gümüş üretiminin % 80'i diğer renkli metallerin

üretiminden (Pb, Cu, Zu vb...) yan ürün olarak elde edilmektedir. En önemli kurşun minerali olan galen gümüş üretiminde en büyük katkıyı sağlar. Gümüş yüksek oranda galenin yapılarına girdiği gibi, galen içerisinde metalik gümüş halinde veya çok ince taneli gümüş mineralleri olarak bulunabilmektedir. Bu şekilde oluşumlarda galen 10 kg/ton oranında gümüş içerebilmektedir. 1980'li yıllardaki primer gümüş üretiminin %45'i kurşun-çinko cevherinden, %2'si kalay-bizmut cevherinden ve ancak %20'si gümüş mineralleri yoğun cevherlerden sağlanmıştır.

2.6. Gümüş Cevherleri

Dünya gümüş üretiminin sağlandığı yataklar dikkate alınırsa kurşun-çinko yatakları gümüş cevherleri olarak düşünülebilir. Bu metallerin cevherleşmeleri ile ilgili bölümlerde verilmiştir. En fazla gümüş içeren sülfür renkli metal yatakları tabaka bağımlı marin sedimanter yataklardır. Sülfürlü renkli metal cevherlerindeki gümüş diğer metallerle birlikte konsantrelere alınarak değerlendirilir. Bu arada yukarıda açıklanan altın cevherlerinde de önemli oranda gümüş bulunur (Elsner 1846).

2.6.1. Ana ürün olarak gümüş cevherleri

Bu tür yataklar gerek sayı gerekse etkinlik açısından büyük öneme sahip değildir. Ancak ilk ve orta çağlarda gümüşün önemli para metali olması nedeni ile bu yatakların yüzeye yakın zengin bölümlerinin daha o dönemlerde işletilmeye başlandıkları bilinmektedir. Bu gruptaki en önemli yatak tipleri şöyle sıralanabilir.

2.6.1.a. Epitermal yataklar

Gümüşün daha çok nabit halde bulunduğu bu yataklar genellikle genç volkanik faaliyetlere bağlı olarak veya püskürük kayalar içindeki damarların, çatlakların, dolguları olarak ortaya çıkabilirler. Gümüşün yanında yan element As, Sb kısmen Hg, Bi, Fe'e rastlanmaktadır. Yan kayalar asidik karakterde olabildikleri gibi bazikte

olabilir. Derinlik ortalama 300 m olmakla beraber bazı örneklerinde 600 m'ye ulaşırken tenörlerde 30 gr/ton ile birkaç kg/ton arasında değişmektedir.

2.6.1.b. Epitermal gümüş-barit yatakları

Bu tipin ana minerali olarak bariti nitelendirmek mümkündür . Ancak bu damarların gerek yanal, gerekse derinliğe olan uzanımları epitermal yataklar ile kıyaslanmayacak kadar küçüktür. Nadiren 60-70 m. altında bir derinliğe uzanım göstermektedir. Ayrıca gümüş mineralleri çoğunlukla oksit ve nabit gümüş halinde bulunmaktadır . Örneğin Güney Kaliforniya' daki Colicon yataklarında gümüş, serarjirit, embolit, nabit gümüşçe zengin adeseler halindedir. Bu mercekler barit damarı içinde düzensiz bir biçimde dağılmaktadır. Ayrıca barit damarı çevresinde tenörü düşük bir zonda gümüş gözlenmektedir. Buna karşın Kaliforniya'daki Monitor gümüş yataklarında arjantit, polibazit, pirarjerit halinde bulunan gümüş altere olmuş andezit içinde ince damar dolguları veya dissemine halde dağılmış durumdadır. Tenör düşük olmasına rağmen bu yatakta rezerv oldukça büyüktür.

2.6.1.c. Epitermal - gümüş - manganez yatakları

Genç volkanik kayalar içinde ve bazen bunlara komşu kireçtaşları arasında ana minerali manganez - karbonat, manganez - oksit olan damarlar içinde de gümüşe rastlanmaktadır . Bu yataklarda gümüş daha çok serarjirit, halinde bulunurken yer yer klorit, florit, vanadinit, piromorfite de rastlanmaktadır . Dünyanın gelmiş geçmiş en zengin yataklarından birisi olan Utah'taki Escolente bu tipin en önemli örneğidir. Riyolit içinde yer alan bu manganez damarlarında gümüş tenörleri 300-350 gr/ton arasındadır.

2.6.1.d. Kireç taşları içinde epitermal Ag-Pb-Zn damarları

Sayıda az ancak üretim gücü yüksek olan bu yatak tipinde gümüş çoğunlukla prüstit, nabit gümüş halindedir. Yatak içindeki galen gümüşçe de zengindir. Colorado' daki Aspen yatağı bu tipin en iyi örneğidir.

2.6.2. Mezotermal gümüş damarları

Dünyanın en büyük yataklarından biri olan ve 1968 yılına kadar yaklaşık 2500 ton gümüş üretilmiş olan Courer D' Alere yatağında Gümüş kil taşları ve kuvarsitler içerisinde bir damar biçimindedir. Damarın derinliğe uzanımı yanal kısımlardan fazladır. Tenörü ortalama 750 gr/ton olup, cevher içinde yan element olarak % 0, 75 Cu ve toplam % 10 12 Pb-Zn bulunmaktadır.

2.6.3. U-Pb-Co-Ni-Ag formasyonu

Bu tip granit eutrüzyonlarına bağlı olduğu gibi, diyabaz kütlelerinde de oluşabilmektedir. Nabit gümüş ve gümüş mineralleri ile birlikte bulunan diğer mineraller belli bir tektonik hat içinde disemine çatlak dolguları halinde bulunmaktadır. Derinliğe doğru yatakların mineral bileşimi Ag-Ni-Co, Pb-I şeklinde olmaktadır. Kanada'daki cobalt city yatağı yukarıdaki sıraya göre oluşmuş olup, buradan yaklaşık 1 500 tona yakın gümüş üretilmiştir. Bu yatakta genelde gümüş nabit gümüş halinde bulunmaktadır. Normal zengin cevherlerde gümüş oram % 10'a çıkabildiği gibi ayrıca cevherde %6'ya kadar Ni, %30'a kadar Co bulunmaktadır.

2.7. Ağır Metaller ve Çevre Kirliliğindeki Önemi

Son yıllarda nüfustaki hızlı artış, enerji ve besin yetersizliği, düzensiz kentleşme, insanların aşırı tüketim isteği ve baş döndürücü bir hızla gelişen teknolojik ilerlemeler,

evre kirliliği sorununun önemini iyice hissettirir hale getirmiştir. Söz konusu sorunların çözümlenmesinde önemli rol oynayan teknolojik gelişmeler, insanlığın yararına birçok yeni ve alternatif ürünler sunarken küçümsenmeyecek oranda ve nitel- nicel yönden oldukça farklı atıklar oluşmaktadır. Bu tür katı ve sıvı atıkların arıtımları mevcut konvansiyonel arıtım süreçleri ile yeterli düzeyde yapılamamaktadır. Bunun yanında etkili bir arıtım ise, ilgili endüstri kuruluşlarına oldukça pahalıya mal olmaktadır. Bu nedenle, günümüzde birçok endüstri kuruluşlarının önemli sorunu olan bu tür atıkların arıtımında; ekonomik yönden ucuz, pratik uygulamalarda kolaylık sağlayacak arıtım süreçlerine yönelik geniş bilimsel araştırmalar yapılmaktadır. evre kirliliğini artıran ve ekolojik dengenin bozulmasında önemli rol oynayan endüstri kuruluşlarının başında, atıksularında ağır metal içeren kuruluşlar gelmektedir. İlgili endüstri kuruluşları, süreçleri gereği çeşitli ağır metalleri kullanmakta ve atıklarında cıva, çinko, kobalt, bakır, demir, kurşun, krom, arsenik ve gümüş gibi metal iyonlarını ihtiva etmektedir.

Etkili bir arıtım yapılmaması durumunda bu tür atıkların gl, nehir, deniz, okyanus gibi alıcı ortamlara deşarj edilmesi, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlı sistemleri ve çevresi için oldukça toksik olmaktadır. Ayrıca, arıtım sistemlerinde hiçbir zaman parçalanamayan 'bu tür rekalsitran taddeler, temel arıtımda etkin olan; özellikle biyolojik arıtım süreçlerinde önemli rolü bulunan mikroorganizmalar (aktif çamur vb) için de çok küçük miktarlarında bile toksik etki yaptığı için arıtımının gerçekleşmediği görülmektedir.

Bu metaller içersinde kurşun, çinko, bakır, kobalt, kadmiyum, krom, nikel, arsenik, cıva ve gümüş gibi metal iyonları, kalıcı etkilerinden dolayı canlı sistemleri ve evre sağlığı yönünden önem taşımakta olup belirli bir sınırı aşınca da son derece toksik etki göstermektedir. Metal kirliliği içeren atıksular; başlıca maden işletmeleri (kurşun, çinko, demir, bakır, gümüş, krom, altın ve uranyum eldesine yönelik süreçler sonucunda), metal endüstrileri (demir- elik, bakır çinko, krom vb) ve diğer metal kaplama, kurşun batarya, seramik, matbaacılık, fotoğrafçılık, tekstil, elektrik- elektronik, kimya, boya ve otomotiv endüstrileri oluşurmaktadır.

2.7.1. Ağır metallerin etkileri

Ağır metaller biyolojik proseslere katılma derecelerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olarak tanımlananların organizma yapısında belirli bir konsantrasyonda bulunmaları gereklidir ve bu metaller biyolojik reaksiyonlara katıldıklarından dolayı düzenli olarak besinler yoluyla alınmaları zorunludur. Örneğin bakır hayvanlarda ve insanlarda kırmızı kan hücrelerinin ve birçok oksidasyon ve redüksiyon prosesinin vazgeçilmez parçasıdır. Buna karşın yaşamsal olmayan ağır metaller çok düşük konsantrasyonda dahi psikolojik yapıyı etkileyerek sağlık problemlerine yol açabilmektedirler. Bu gruba en iyi örnek kükürtlü enzimlere bağlanan cıvadır. Bir ağır metalin yaşamsal olup olmadığı dikkate alınan organizmaya da bağlıdır. Örneğin nikel bitkiler açısından toksik etki gösterirken, hayvanlarda iz elementi olarak bulunması gerekir. Bazı sistemlerde ağır metallerin etki mekanizması konsantrasyona bağlı olarak değişir. Bu tür organizmalarda metallerin konsantrasyonu dikkate alınmalıdır. Ağır metaller konsantrasyon sınırını aştıkları zaman toksik olarak etki gösterirler. Bu genel gösterimin aksine ağır metaller canlı bünyelerde sadece konsantrasyonlarına bağlı olarak etki göstermezler, etki canlı türüne ve metal iyonunun yapısına bağlıdır (çözünürlük değeri, kimyasal yapısı, redoks ve kompleks oluşturma yeteneği, vücuda alınış şekline, çevrede bulunma sıklığına, lokal pH değeri vb.). Bu nedenle özellikle düzenli olarak tüketildiğinden dolayı içme sularının ve yiyeceklerin içerebileceği maksimum konsantrasyon sınır değerleri sınırlandırılmıştır ve yasal kuruluşlar tarafından düzenli olarak kontrol edilmesi zorunludur.

2.8. Endüstriyel Atık Sularda Gümüş Giderim Yöntemleri

Endüstriyel atık sularda gümüş giderim yöntemleri aşağıda sıralanmıştır:

- İyon Değişimi Prosesi: Elektrolitik çözeltilerden gelen çözülme-yen negatif ve pozitif yüklü iyonların tutulduğu aynı anda eş yüklü iyonların salıverildiği bir prosestir.
- Filtrasyon: Bir membran üzerine suyun basınçla verilmesi neticesinde, sudaki mevcut iyonların ayrılmasını sağlayan bir prosestir.

- Adsorpsiyon: Bir çözeltiliden belirli maddeleri uzaklaştırmak amacıyla bu maddeleri tutabilecek adsorbent adı verilen maddelerin kullanıldığı bir prosestir.
- Ekstraksiyon: Organik faz ile kirletici içeren sulu fazın temas yüzeylerinde organik bileşiğin kirletici ile kompleks oluşturarak, yalnızca kirleticinin organik faza çekilmesi esasına dayanan bir prosestir.
- Kompleksasyon: Sıvı membranlarla, organik çözücü hacminin minimize edildiği çift sıvı-sıvı ekstraksiyon sistemleridir.
- Elektroliz: Metal geri kazanımında metalin su ortamında indirgenmesi sonucunda ortamdan uzaklaştırıldığı elektrokimyasal arıtım yöntemidir. Çözeltideki iyonlar seçimli olarak indirgenebilir.

Gümüş içeren atıksular için elektrokoagülasyon yöntemi ile atık giderimi literatürde ve uygulamada henüz kullanılmış değildir. Gümüş ihtiva eden atıksuların yüksek toksitesinden dolayı, bu tür atıksuların ileri arıtım yöntemleri ile arıtılması zorunluluğunu ortaya çıkarmaktadır. Bu açıdan değerlendirildiğinde, elektrokoagülasyon yönteminin gerek yatırım maliyetinin düşüklüğü gerekse hem organik hem de inorganik birçok kirletici tipini çok yüksek verimlerde alıcı ortamından uzaklaştırma kapasitesinin yüksek oluşu dolayısı ile gümüş içeren atıksular için ideal bir arıtım yöntemi olduğu düşünülmektedir. Bu çalışmanın gerçekleşmesi neticesinde, bilinen bir arıtım yöntemi yeni bir kirleticinin arıtımı için kullanılmış olacaktır.

2.9. Elektrokimyasal İşlemler

Son zamanlarda gerek su gerekse atıksu arıtımında elektrokimyasal arıtım metotları, kolay elde edilebilmeleri, basit işletme şartları ve yüksek etkinlikleri sebebiyle kullanımları yaygınlaşmaktadır. Gün geçtikçe merkezi arıtma tesislerinin kullanımı azalmaktadır. Bu yüzden her bir konutun atıksularını arıtabilecek boyutlarda arıtım ünitelerinin kullanılması ilgi çekici bir alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır. Şayet elektrokimyasal arıtım metotlarıyla atıkların arıtılması yolu seçilirse bu tür sistemlerin

ihtiyacı olan enerjinin binaların çatılarına kurulacak güneş kollektörleri aracılığı ile sağlanması düşünülmektedir.

Elektrokimyasal işlemler hem kirliliğin önlenmesinde hem de kirlenmenin olumsuz etkilerinin azaltılmasında gelecek vaat eden yaklaşımlar sunmaktadırlar. Bu işlemleri çekici kılan özellikler aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

1. Çok yönlülük: Doğrudan ya da dolaylı yükseltgemeler, indirgemeler, faz ayırımları, derişikleştirme ya da seyreltmeler biyosit fonksiyonu gibi özellikleri bünyelerinde barındırmaları. Buna ilaveten gaz, sıvı ve katıların mikrolitreler seviyesinden milyonlarca litredeki hacimlere kadar geniş bir aralıkta arıtılabilir olması.
2. Enerji etkinliği (Verimliliği): Elektrokimyasal işlemler, genellikle elektrokimyasal olmayan işlemlerden daha düşük enerjiye ihtiyaç duyarlar. Uygulanan potansiyeller kontrol edilebilir. Ayrıca zayıf akım dağılımından, voltaj düşüşlerinden ve yan reaksiyonlar nedeniyle meydana gelebilecek güç kayıplarını en aza indirmek için elektrot ve hücreler dizayn edilebilir.
3. Otomasyona uygunluk: Elektrokimyasal işlemlerde kullanılan elektriksel değişkenler (voltaj ve akım) işlemin otomatik kontrolünü, otomasyonu ve veri alımını kolaylaştıran özelliklere sahiptir (Rajeshwar *et al.* 1996).
4. Çevresel uygulamalara uygunluk: Bu işlemlerde kullanılan reaktif “Temiz Reaktif” olarak bilinen elektrondur ve genellikle ilave bir reaktif gerektirmez. Buna ilaveten, bu işlemlerin çoğu yüksek seçiciliğe sahiptir ve istenmeyen yan ürünlerin oluşumunu önlemede kullanılabilir(Rajeshwar *et al.* 1994, Jüttner *et al.* 2000).
5. Maliyet etkinliği (Verimliliği): Gerekli olan teçhizat ve işlemler genellikle basittir ve iyi dizayn edilirse ucuzdur (Rajeshwar *et al.* 1994).

2.9.1. Elektrokoagülasyon

Elektrokoagülasyon; çözünebilen ve yumaklaştırıcı özelliğe sahip metal (alüminyum ve demir gibi) bir elektrodun kullanıldığı elektrokimyasal atıksu arıtım sürecidir.

Elektrokoagülasyon ile kimyasal koagülasyon arasındaki fark esasen alüminyum yada demirin sisteme ilave edilme şeklidir. Elektrokoagülasyonda yumaklaştırma ve çökelme mekanizmaları sisteme kimyasal madde ilavesi ile değil, elektrokimyasal reaktördeki elektrotlar aracılığı ile gerçekleştirilmektedir. Elektrokoagülasyon; kolloidlerin, süspansiyonların ve emülsiyonların elektriksel yüklerden etkilendiği gerçeğine dayanır. Bu sebeple uygun elektrotlarla yüklü taneciklere ilave elektriksel yükler uygulanırsa, taneciklerin yüzey yükleri nötralize edilir ve birçok tanecik kolaylıkla sudan ayrılabilen daha büyük boyutta aglomerler oluşturmak üzere birleşir.

Suyun elektrotlar kullanılarak elektrokimyasal olarak arıtılması fikri (kavramı) ilk olarak 1889 yılında İngiltere’de önerilmiştir. ABD’de çözünen alüminyum ve demir elektrotlar kullanılarak atıksuyun arıtılmasına yönelik patent 1909 yılında alınmıştır.

Daha geniş bir ölçekte, içme suyunun arıtılması ABD’de 1946 yılında uygulanmıştır. Bu metot, alüminyum elektrotlar kullanılarak $Al(OH)_3$ yumaklarının oluşturulması şeklindedir. Elektrolitik olarak üretilen yumaklar hızlı bir şekilde çökerler ve içme suyundan rengi giderirler. 1956 yılında, benzer bir sistem ile İngiltere’de demir elektrotlar kullanılarak nehir suyu arıtılmıştır. Hem 1946 hem de 1956 yılında yapılan araştırmalar bulanıklık ve renk giderimi açısından bakıldığında yüksek kalitede su elde edilebilmesi açısından gelecek vaat eden sonuçlar vermişse de, bu metotlar kimyasal yumaklaştırma ile karşılaştırıldığında yatırım maliyetinin yüksek olması sebebiyle geniş bir kabul görmemiştir.

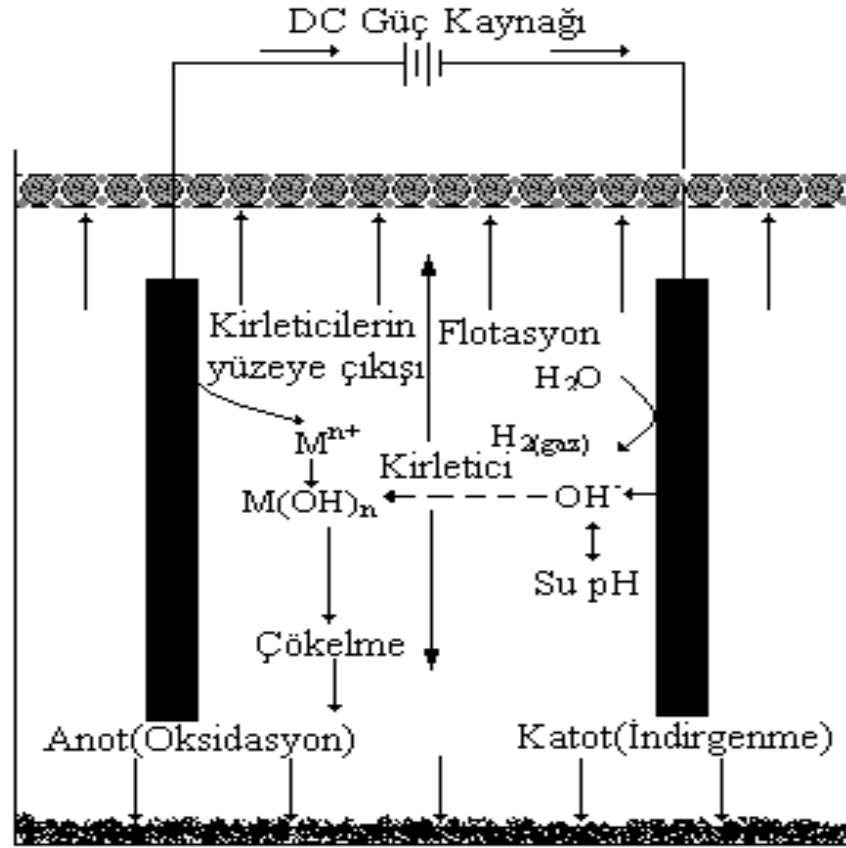
1972 yılında elektrokoagülasyon gıda endüstrisi atıksularının arıtılmasında kullanılmıştır. Bu çalışmada kimyasal koagülasyon ve çözünmüş hava flotasyonunun birlikte uygulandığı bir sistem ile elektrokoagülasyon karşılaştırılmış ve sonuç olarak her iki durumda da yumak oluşumunun hızlı olduğu görülmüş fakat elektrokoagülasyonda oluşan çamurun daha katı olduğu görülmüştür.

Elektrokoagülasyon işleminde elektrot malzemesinin seçimi sistemin kalbini oluşturur. Bu sebeple uygun elektrot malzemesinin seçimi çok önemlidir. En yaygın elektrot malzemeleri demir ve alüminyumdur. Her ikisi de genellikle ucuz, kolay bulunabilen ve etkili malzemelerdir.

Elektrokoagülasyon işleminde son yıllarda hem elektrolizin hem de elektrokoagülasyonun organik maddeleri gidermekte oldukça etkili olduğu görülmüştür. Elektroliz işleminde giderme mekanizmaları genellikle; yükseltgeme, indirgeme ve çökeltme şeklindeyken elektrokoagülasyondaki mekanizmalar; yumaklaştırma (koagülasyon), absorpsiyon, adsorpsiyon, çökeltme ve yüzdürme şeklinde özetlenebilir. Sadece elektrokoagülasyonda değil, tüm elektrokimyasal işlemlerde elektroliz gerilimi en önemli değişkenlerden birisidir ve akım yoğunluğu, su/atıksuyun iletkenliği, elektrotlar arası mesafe ve elektrotların yüzeylerinin durumu ile sıkı bir ilişki içerisinde.

2.9.1.a. Elektrotlarda gerçekleşen reaksiyonlar

Basit bir elektrokoagülasyon reaktörü bir anot ve bir katottan oluşur. Bir güç kaynağından potansiyel uygulandığında; anot malzemesi oksidasyona maruz kalırken, katotta elementel metaller indirgenmeye uğrarlar. Belirtilen elektrokimyasal işlemler aşağıda Şekil 2.1’de şematize edilmiştir.



Şekil 2.1. Elektrokoagülasyon hücresinde gerçekleşen olayların şematize gösterimi

Elektrot malzemesi olarak alüminyum kullanıldığında elektrot reaksiyonları (Mollah *et al.* 2001):

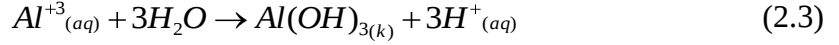
Katotta;



Anotta;



ve çözeltideki çözünmüş oksijen ile;



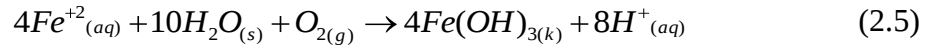
şeklinde özetlenebilir.

Ayrıca elektrot malzemesi olarak demir kullanılması durumunda ise reaksiyonlar katotta (2.1) no'lu reaksiyon oluşurken anot ve çözelti reaksiyonları aşağıdaki gibidir;

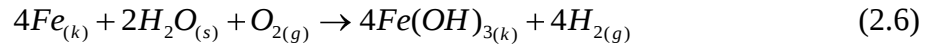
Anotta;



Çözeltide;



ve sonuç olarak toplam reaksiyon ise;



Yukarıdaki reaksiyonlardan görüldüğü üzere elektrokoagülasyon; yumaklaşma ve yüzdürme işlemlerinin bir bileşimidir. Katottan çıkan hidrojen gazı kabarcıkları, oluşan yumaklara yapışarak onların yüzeye iletilmelerine zorlar ve bu sonuç elektrokoagülasyon işlemine elektroflotasyonun eşlik ettiğinin bir göstergesidir (Jiang *et al* 2002).

Elektrot olarak demir ve alüminyum kullanıldığında, oluşan Fe^{+3} ve Al^{+3} iyonları hemen hidroksit ve/veya polihidroksitlerin üretiminin gerçekleştiği ileri reaksiyonlara maruz kalırlar. Örneğin Al^{+3} iyonları $Al(H_2O)_6^{+3}$, $Al(H_2O)_5OH^{+2}$, $Al(H_2O)_4OH^{+2}$ oluşturabilir ve hidroliz ürünleri geniş bir pH aralığında $Al(OH)^{+2}$, $Al(OH)_2^{+}$, $Al_2(OH)_2^{+4}$, $Al(OH)_4^{-}$, $Al_6(OH)_{15}^{+3}$, $Al_7(OH)_{17}^{+4}$, $Al_8(OH)_{20}^{+4}$, $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{+7}$, $Al_{13}(OH)_{34}^{+5}$ gibi birçok monomerik ve polimerik türleri oluşturabilirler. Benzer şekilde, demir elektrodun elektrokimyasal oksidasyonu sonucu oluşan Fe^{+3} iyonları sucul ortam pH'sına bağlı olarak, monomerik $Fe(OH)_3$ iyonlarını ve $Fe(H_2O)_6^{+3}$, $Fe(H_2O)_5(OH)^{+2}$,

$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{+4}$ ve $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4^{+4}$ polimerik iyonlarını oluşturabilir. Bu hidroksit/polihidroksit/polihidroksimetalik bileşikler, koagülasyona sebep olan zıt yüklü iyonların yarattığı etki kadar disperse olmuş partiküller için güçlü etkiye sahiptir. Elektrotlarda açığa çıkan gazlar aynı zamanda koagüle olmuş partiküllerin flotasyonuna sebep olabilirler.

Elektrokoagülasyon prosesi sırasıyla anot ve katotta açığa çıkan O_2 ve H_2 gaz kabarcıklarından dolayı elektroflotasyon prosesi ile yakından alakalıdır. Genelde elektrokoagülasyon prosesinde oluşan kabarcıkların sucul ortamda normal hava kabarcıklarından çok daha küçük olduğuna inanılır ve kabarcık çaplarının küçük olması sucul ortamdaki partiküllerin yapışması için daha büyük yüzey alanı oluşturacağı için, elektroflotasyon prosesinin ayırma etkinliğinin daha iyi olmasını sağlar.

Elektrokoagülasyon prosesinin performansını artırmak için elektrotların polaritesini değiştirmek gerekir. Bununla birlikte, iki elektrotlu elektrokoagülasyon hücreleri gerekli olan metal iyonların çözünmesi için daha büyük yüzey alanına ihtiyaç duyulacağından atıksu arıtımı için uygun değildir. Bu prosenin performansının artırılması paralel ya da seri bağlı monopolar elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilebilir. Paralel bağlı hücreler, iki paralel elektrot ve bir doğru akım güç kaynağı arasına yerleştirilmiş iletken metal plaka çiftlerinden oluşur. Seri bağlı hücrelerdeki monopolar elektrot düzenlemesi, elektriksel olarak birçok elektrota bağlı tek bir hücreye benzer. Elektrokoagülasyon prosesinde kullanılan iletken metal elektrotlar genelde kurban elektrot olarak adlandırılır. Kurban elektrotlar, anodun çözünme potansiyel farkını düşürür ve katotta elementel metalin indirgenmesini azaltır. Kurban elektrot ve katot aynı tür metalden yapılabileceği gibi farklı tür metallere de seçilebilir.

Elektrokoagülasyon atıksuya iyon sağlayan çözünebilir elektrotlar kullanan birçok fiziksel ve kimyasal olayın gerçekleştiği karmaşık bir prosestir. Elektrokoagülasyon işlemlerindeki mekanizmaların; yumaklaştırma, adsorpsiyon, absorpsiyon, çökeltme ve yüzdürme şeklinde gerçekleştiği söylenebilir. Sadece bu işlemde değil bütün

elektrokimyasal işlemlerde elektroliz gerilimi önemli değişkenlerden birisidir ve çeşitli parametrelerle sıkı bir ilişki içerisinde (Chen *et al* 2002).

2.9.1.b. Elektrokoagülasyonun avantajları

1. Kullanılan teçhizatlar basit ve işletilmesi kolay cihazlardır. Ayrıca reaktiflerin alıkonma süreleri kısadır.
2. Arıtılmış su; temiz, renksiz ve kokusuz evsftadır.
3. Elektrokoagülasyon sonucu oluşan çamur büyük oranda metal oksitler/hidroksitlerden meydana geldiği için kolaylıkla çöktürülebilir ve susuzlaştırılabilir özelliktedir. Bunların ötesinde elektrokoagülasyon daha yüksek katı madde konsantrasyonuna sahip olması sebebi ile göreceli olarak daha az çamur üreten bir işlemdir.
4. Elektrokoagülasyon sonucu oluşan yumaklar kimyasal olarak oluşana benzer yapıda olmasına rağmen boyut olarak daha büyüktürler, daha az bağlı su bulundurma eğilimindedirler, asitlere karşı daha dayanıklı ve kararlı bir yapıları vardır. Bu sebeple de filtrasyon ile daha hızlı ayrılabilirler. Buna ilaveten, metal hidroksitler koagülant olarak kullanıldığında, hidroksitin mineral yüzeyine adsorpsiyonu yumaklaştırıcının reaktörde üretilmesi durumunda ön çökeltme uygulanmış hidroksitlerinkinden 100 defa daha büyüktür.
5. Elektrokoagülasyon işlemi ile daha düşük toplam çözünmüş katı madde (TDS) içeriğine sahip su elde edilebilir. Bu ise suyun yeniden kullanımı göz önüne alındığında daha düşük geri kazanım maliyeti sağlar.
6. Elektrokoagülasyon işlemi en küçük kolloidal taneciklerin bile giderilebilmesi gibi bir avantaja sahiptir. Uygulanan elektriksel alan, yüklü tanecikleri daha hızlı hareket ettirerek onların yumaklaşmasını kolaylaştırır.
7. Elektrokoagülasyon işlemi koagülasyonda oluşan fazla kimyasal madde kullanımı sonucu meydana gelen ikincil kirlenme gibi bir problem oluşturmaz.
8. Elektroliz sırasında üretilen gaz kabarcıkları, kirleticileri çözeltinin üst kısmına doğru taşıyabilir (yüzdürme etkisi) ve bu sayede kirleticiler kolaylıkla ana çözeltiden ayrılabilir.

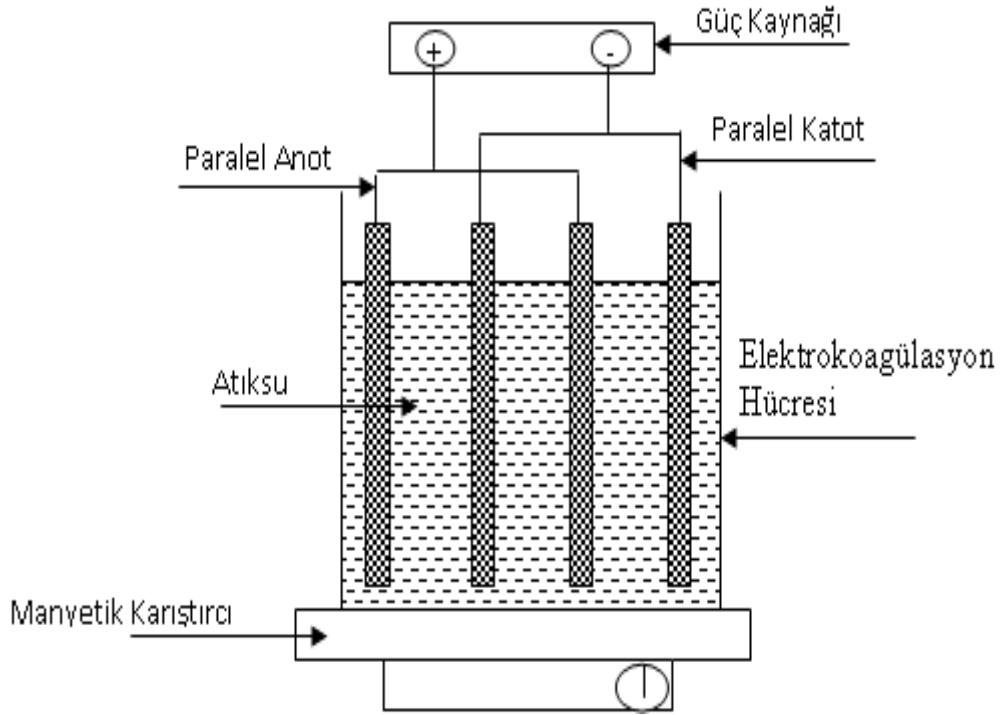
9. Elektrokoagülasyon hücresindeki süreçler elektriksel değişkenler(Uygulanan potansiyel fark, akım şiddeti) yardımı ile kolayca kontrol edilebilir ve bu sebeple daha az bakım gerektirir.
10. Elektrokoagülasyon tekniği, güneş panellerinin sisteme ilave edilmesi ile elektrik bulunmayan kırsal alanlarda da kullanılabilir(Mollah *et al* 2001).

2.9.1.c. Elektrokoagülasyonun dezavantajları

1. Yükseltgenmenin bir sonucu olarak anot çözünür ve düzenli aralıklarla yenisi ile değiştirilmesi gerekir.
2. Elektrik kullanımı çoğu yerde pahalı olabilir.
3. Katot yüzeyinde, geçirimsiz bir oksit tabakasının oluşumu elektrokoagülasyon ünitesinin verimini kaybetmesine neden olabilir.
4. Arıtılacak atıksuyun yüksek iletkenliğe sahip olması gerekir.
5. Jelimsi yapıdaki hidroksit, kimi zaman çözünme eğiliminde olabilir (Mollah *et al* 2001).

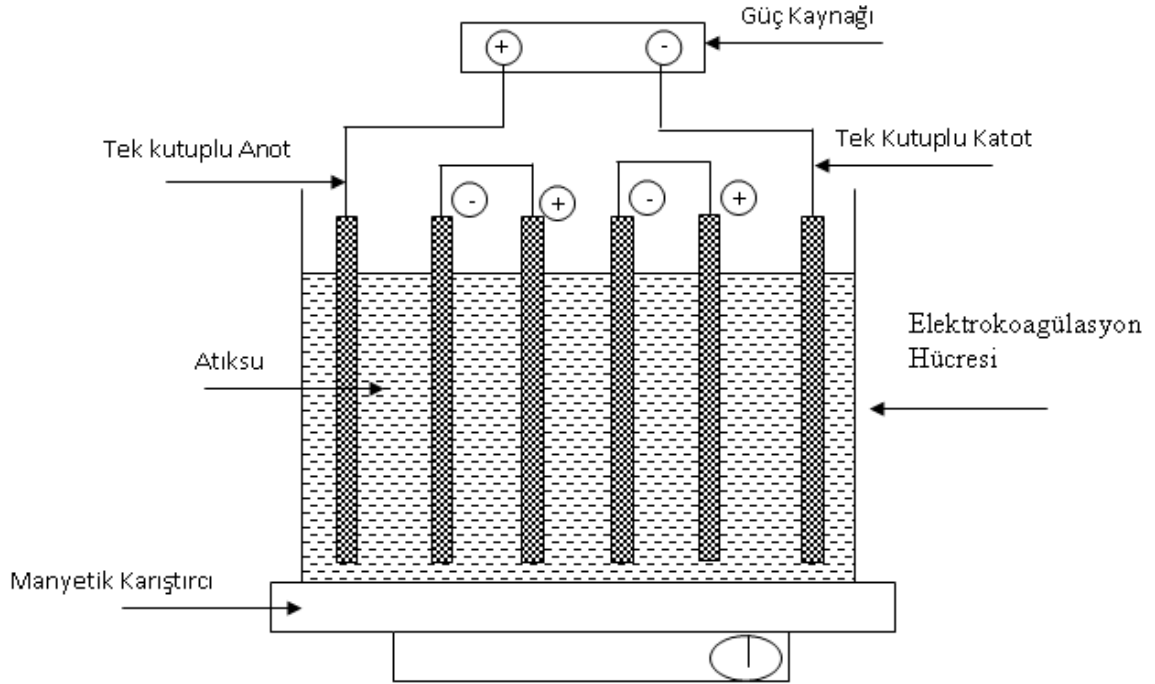
2.9.1.d. Elektrot Düzenlemeleri (Konfigürasyonları)

En basit şekli ile elektrokoagülasyon reaktörü bir anot ve katottan oluşur. Elektrotlar harici bir güç kaynağına bağlandığında, katot pasifleşmeye maruz kalırken anot malzemesi yükseltgenme sebebi ile elektrokimyasal olarak çözünür. Fakat metal çözünme hızını uygun bir seviyede tutmak için daha büyük yüzey alanına sahip elektrotlar gerektiğinden yukarıda anlatıldığı şekilde bir düzenleme çoğu zaman uygun değildir.



Şekil 2.2. Tek kutuplu paralel bağlı elektrokoagülasyon reaktörü

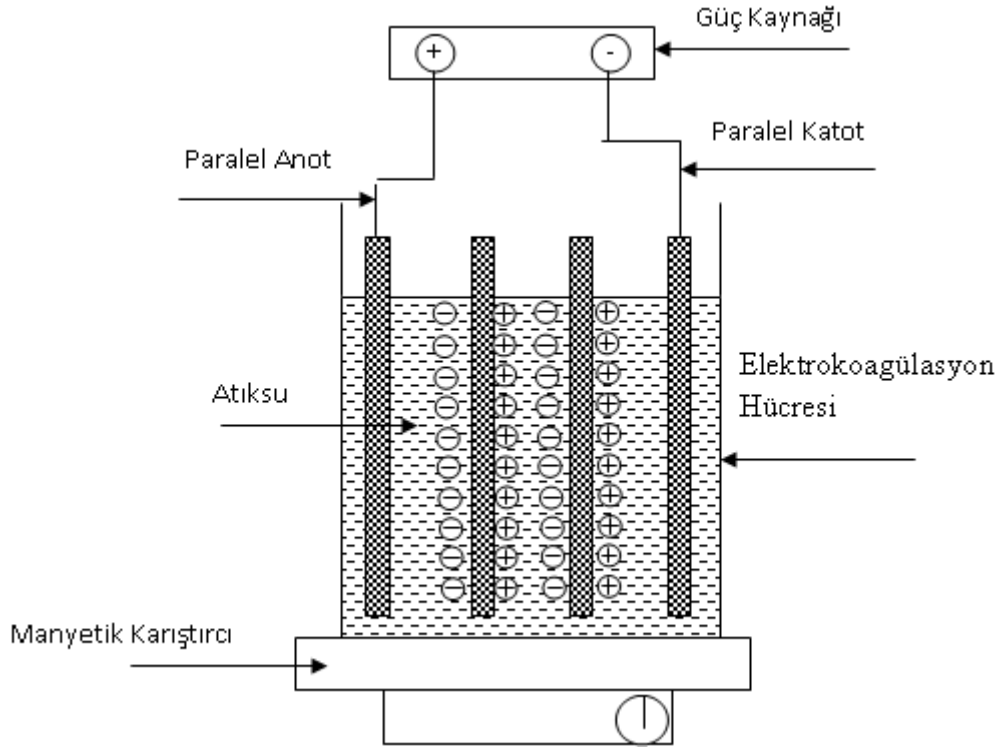
Bu handikap, elektrotların tek kutuplu modda seri yada paralel bağlanması ile aşılmıştır. Şekil 2.2’de bir çift anot ve katodun tek kutuplu modda paralel bağlı olduğu durum görülmektedir. Şekil 2.2’de ise yine 1 çift anot ve katodun tek kutuplu modda seri bağlı olduğu durum görülmektedir. Zira Şekil 2.3’ de görüldüğü üzere; iç kısımdaki elektrotlar (ki bunlara “kurban anot” adı verilir) kendi aralarında dahili olarak bağlanırken dış kısımdaki elektrotlar ile herhangi bir bağlantı yapılmamaktadır.



Şekil 2.3. Tek kutuplu seri bağlı elektrokoagülasyon reaktörü

Hücrelerin seri olarak düzenlenmesi durumunda tüm elektrotlardan aynı akım geçmesine rağmen seri bağlanan hücreler sistemin toplam direncini artırdığı için belirli bir akım şiddetini sağlamak için daha yüksek potansiyel fark uygulanması zorunluluğu vardır. Öte yandan, paralel bağlamada ise elektrik akımı tüm elektrotlara, oluşturulan hücrelerin direnci ile ilişkili bir şekilde dağılır.

Bazı araştırmacılar, elektrotları çift kutuplu modda seri ya da paralel bağlı şekilde kullanmaktadır. Bu tip bir reaktör Şekil 2.4’de şematize edilmiştir. Bu düzenlemede dış kısımlardaki elektrotlar güç kaynağına bağlanırken iç kısımdaki elektrotlarda herhangi bir elektriksel bağlantı bulunmamaktadır.



Şekil 2.4. Çift kutuplu seri bağlı elektrokoagülasyon reaktörü

2.9.1.e. Alternatif Akım (AC) Doğru Akım (DC) Elektrokoagülasyonu

Doğru akım elektrokoagülasyon tekniğinde, yükseltgenme sebebi ile anodun etkinliğinin azalması kadar, katot yüzeyinde oluşan geçirimsiz oksit tabakası oluşumu da bu teknikte sıklıkla rastlanan bir problemidir. Bu olaylar elektrokoagülasyon hücresinin etkinliğini kaybetmesine sebep olur. Doğru akım elektrokoagülasyon tekniğinin bu problemleri, hücreye paralel plaka “kurban elektrotlar” ilavesi ile belirli bir dereceye kadar azaltılmaktadır.

Bu problemlerin azaltılmasında alternatif akım elektrokoagülasyon tekniğinin kullanımı da bir seçenek olarak sunulmaktadır. Alternatif akım kullanımının, elektrotların anot ve katot sıralamasını belirli periyotlarda değiştirmesi sebebiyle yukarıda bahsedilen pasifleşme sorununu önleyeceği ve bunun bir sonucu olarak da kabul edilebilir bir elektrot ömrü sağlayacağına inanılmaktadır.

2.9.1.f. Elektrokoagülasyonun Teorisi

Elektrokoagülasyon işleminde üç basamağın gerçekleşmesi gerekir. Bunlar sırasıyla:

1. Anodun elektrolitik olarak yükseltgenmesi sonucu yumaklaştırıcının (koagülant) oluşması,
2. Kirleticilerin, partiküler süspansiyonun destabilizasyonu ve emülsiyonların kırılması,
3. Destabilize edilmiş bileşenlerin yumaklar oluşturmak üzere bir araya gelmeleri.

Destabilizasyon mekanizması ise aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

1. Çözüldüden geçirilen akım sebebi ile anottan çözünen iyonların etkileşimi ile yüklü taneciklerin etrafındaki difüze çift tabakanın sıkıştırılması.
2. Atıksuda bulunan iyonik türler sayesinde yükün nötralize edilmesi. Burada zıt iyonlar tanecikler arasındaki itme kuvvetlerini azaltarak, taneciklerin birbirlerine Van Der Waals çekim kuvvetlerinin etkin olabileceği kadar yaklaşmalarını ve pıhtılaşmanın meydana gelmesini sağlar. İşlemin sonucunda net yük “sıfır” olur.
3. Yumak oluşumu ve pıhtılaştırma neticesinde oluşan kütlenin bir çamur örtüsü oluşturarak henüz kompleks oluşturmamış kolloidal tanecikler arasında köprü oluşturması.
6. Elektrokoagülasyonun mekanizması, sulu ortamın kimyası ile bilhassa iletkenlikle sıkı bir ilişki içerisinde. Buna ilaveten etkin parametreler arasında; pH, tanecik boyutu, kimyasal bileşenlerin konsantrasyonları da sayılabilir.

2.10. Konu ile İlgili Yapılmış Çalışmalar

Elektrokoagülasyon prosesi geçen yüzyıldan beri elektrokimyasal bir teknik olarak uygulanmaktadır. Bu proses çeşitli kaynaklardan oluşan su ve atıksu arıtımı için kirleticilere göre değişiklik gösteren arıtmada başarıyla uygulanır. Bununla birlikte, literatürde elektrokoagülasyon reaktörlerinin dizaynı ve performansının gelişimi ile ilgili çok az veri bulunmaktadır. Aynı zamanda, elektrokoagülasyon prosesinin gerçekleşmesine sebep olan hücre içerisindeki fiziksel ve kimyasal parametrelerin

açıklanmasına yardımcı olacak gerçek mekanizmalar henüz tam olarak anlaşılmış değildir.

Elektrokimyasal teknikler bilhassa metallerin geri kazanımı, ağır metallerin giderimi ya da toksik maddelerin giderimi gibi birçok amaçla kullanılmaktadırlar.

Elektrokoagülasyon yöntemi ile askıda katı maddeler, ağır metaller, organik maddeler, yağ ve gres (FOG; fats, oil ve greases) ve çeşitli iyonlar gibi oldukça geniş bir yelpazedeki kirleticiler giderilebilmektedir (Holt *et al.* 2001; Adhaum *et al.* 2004). Giderilmesi amaçlanan kirleticilerin fizikokimyasal özellikleri bu kirleticilerin sistem ile ilişkisini ve giderim mekanizmasını etkilemektedir. Örneğin iyonlar çoğunlukla elektro çökebilir iken yüklü askıda maddeler pozitif yüklü koagülana adsorplanmaktadır. Bir elektrokoagülasyon sisteminde elektrotlarda gerçekleşen elektrolitik reaksiyonlar sonucu sulu çözeltide koagülan oluşumu, çözünmüş ya da kolloidal haldeki kirleticilerin koagülana adsorplanması ve oluşan çamurun sedimentasyon, flotasyon ya da filtrasyon yöntemlerinden biri ile giderilmesi gibi çeşitli adımlar bulunmaktadır (Kobyta *et al* 2006).

Adhaum ve diğerleri (2004), Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Cr^{6+} içerikli sentetik olarak hazırlanmış numunelerin alüminyum elektrodu kullanarak elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtımını incelemişlerdir. Bu çalışmada pH, akım şiddeti ve başlangıç metal konsantrasyonu gibi parametrelerin arıtma verimi üzerine etkileri araştırılmıştır. 50 mg/L başlangıç metal konsantrasyonlarında, 50 cm² anot yüzey alanında ve 25 °C sıcaklıkta pH'nın metal giderme verimi üzerine etkisini belirlemek amacıyla yürütülen deneylerde etkin metal gideriminin pH 4-8 arasında elde edildiği pH 6'nın ise optimum pH olduğu sonucuna varılmıştır. Yürütülen bu çalışmalarda akım yoğunluğu arttıkça metal giderme veriminin arttığı belirlenmiştir. Bu çalışmada uygulanan en yüksek akım yoğunluğunda (48 mA/cm²) Cu^{2+} ve Zn^{2+} konsantrasyonlarının 5 dakika içerisinde minimum düzeylere indirilebildiği buna karşın Cr^{6+} için 20 dakika gibi daha uzun süreler gerektiği saptanmıştır. Krom giderimi için daha uzun reaksiyon sürelerine ihtiyaç duyulması bu metal iyonunun giderim mekanizmasının Cu^{2+} ve Zn^{2+} 'nunkinden farklı olması ile izah

edilmiştir. Başlangıç metal konsantrasyonunun giderme verimi üzerine etkisini belirlemek için yürütülen deneylerde başlangıç metal konsantrasyonun artırılması ile giderim veriminin azaldığı görülmüştür. Ayrıca yürütülen deneyler sonucunda deşarj standartları doğrultusunda bir arıtım için 2 mg/L gibi bir miktar yük yüklemeşinin yapılmasının gerekli olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada endüstriyel atıksular ile çalışırken elektrod ve volumetrik enerji ihtiyaçlarının sırayla 1 g/L ve 32 A-h/L olmasının etkin bir metal arıtımı için gerekli olduğu vurgulanmıştır. Söz konusu çalışmada aynı zamanda elektrokoagülasyon ile ağır metal giderme yönteminin kimyasal koagülasyon ve aktif karbon üzerine adsorpsiyon yöntemlerine kıyasla çok daha kısa sürede gerçekleştiği rapor edilmiştir(Adhoum *et al* 2004).

Kil ve bulanıklılık gideriminin incelendiği bir çalışmada koagülasyon ve elektrokoagülasyon yöntemleri ile giderim verimlerine etki eden parametreler ele alınmış ve elde edilen sonuçlar, koagülasyon prosesi için çökelme mekanizmasının giderim için önemli bir parametre olduğu, elektrokoagülasyon yönteminde ise giderim verimini etkileyen en önemli parametrenin çözeltiye uygulanan akım şiddeti olduğu tespit edilmiştir (Holt *et al* 2002).

Jiang ve arkadaşlarının yayınladığı bir çalışmada, alüminyum elektrot kullanılarak hibrit elektrokoagülasyon-flotasyon tekniği denenmiş ve azami giderim verimine ulaşmak için iki farklı elektrokoagülasyon reaktörü dizayn edilmiştir. Elektrokoagülasyon reaktörleri, üst akışlı ve çapraz akışlı olarak dizayn edilmiştir. Üst akışlı elektrokoagülasyon reaktörünün giderim veriminin, hem monopolar hem de bipolar elektrotlara sahip yatay akışlı elektrokoagülasyon yapılan reaktörün elde ettiği giderim veriminden çok daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (Jiang *et al* 2002).

Endüstriyel atıksulardan florür iyonlarının giderimi için kombine elektrokoagülasyon-flokülasyon prosesi uygulanmış ve bu proses yardımı ile florür iyonlarının giderimi için ortam pH'sının zayıf asidik şartlarda tutulması gerektiği ve aşırı düşük ve yüksek pH aralıklarında $Al(OH)_3$ oluşumunun olumsuz etkilenmesinden dolayı giderim veriminin azaldığı tespit edilmiştir (Shen *et al* 2003).

Lai ve Lin (2003), çalışmalarında Cu-CMP atıksuyunu alüminyum ve demir elektrotlarının dört farklı düzenlemesiyle sürekli akımla beslenen reaktörde elektrokoagülasyon ile arıtımını ve oluşan çamurun dondurma/çözme yöntemi ile susuzlaştırma işlemine uygunluğunu araştırmışlardır. 20 sıcaklıkta, 30 V potansiyelde, başlangıç Cu^{2+} konsantrasyonu 83 mg/L, bulanıklık 180 NTU, KOİ 290 mg/L olan ve DC güç kaynağı kullanılan çalışma koşullarında Al/Fe (anot/katot) elektrod düzenlemesi ile % 96 bulanıklık, % 99 bakır ve % 88.7 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Yürütülen bu çalışma ile CMP atıksuyundaki iyi okside olmuş partiküllerin, bakır iyonlarının ve KOİ'nin söz konusu yöntemle etkin biçimde giderildiği gösterilmiştir. Dondurma/çözme uygulamasının çamur hacmini azalttığı, elektrokoagülasyon prosesindeki partikül boyutunu ve toplam katıları artırdığı görülmüştür. Ayrıca alüminyum elektrodunun demire nazaran bulanıklığı daha iyi giderdiği ve çamur analizi testlerinde daha az ısıtma ihtiyacı olduğu bulunmuştur(Lai ve Lin 2003).

Rana ve diğerleri (2004), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (2-8 mg/L) kullanarak sentetik olarak hazırladıkları numunelerin karbon arojel elektrotlar ile elektrokimyasal arıtılabilirliğini incelemişlerdir. Anot ve katodun her ikisinde de karbon arojel elektrotların kullanıldığı reaktörde elektrotlar paralel olarak yerleştirilmiştir. Deneysel çalışma DC güç kaynağı kullanılarak 20 sıcaklıkta, 1 mA/cm² akım yoğunluğunda 0.3-1.3 A.h yük yükleme ve 2-7 pH aralığında yürütülmüştür. pH 2'de, yük 0.8 A iken % 98.5 krom giderimi elde edilmiştir. Spesifik yüzey alanı 800 m²/g, düşük elektriksel direnci 40 mΩcm ve por çapı dağılımı 50 nm gibi özelliklere sahip karbon arojel elektrodu kullanılan sistemde Box-Behnken modeli uygulanmış ve istatistiksel analiz hesaplamaları sonucu R² değeri % 94.69 bulunmuştur. Bu da sistem üzerinde pH, konsantrasyon ve yük parametrelerinin önemli bir rol oynadığını göstermiştir. Rana ve diğerleri tarafından yürütülen bu çalışmada karbon arojel elektrotlar ile Cr6+'nın etkin olarak giderilebildiği ve pH'nın giderme verimi üzerinde önemli bir rol oynadığı rapor edilmiştir(Rana *et al* 2004).

EC ile tekstilde kullanılan Drimarene Discharge X-3GL reaktif azo ve Samaron Yellow 4 dispers azo boyları, demir ve alüminyum elektrotlar kullanılarak giderilmiştir. En iyi renk giderimi başlangıç pH değeri 3 -9, karıştırma hızı 200 rpm 'de gerçekleşmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonunun artışı ile renk giderme veriminin azaldığı tespit edilmiştir. Demir ve alüminyum elektrotlar ile reaktif boya gideriminde, boya konsantrasyonu artısına bağlı olarak giderme veriminin değişmediği görülmüştür. Dispers boya konsantrasyonu artısında ise demir elektrotlar kullanılması halinde renk giderme veriminin daha yüksek olduğu ifade edilmiştir (Do and Chen 1994).

Restoranlara ait atıksularının arıtımında EC ve elektroflotasyon (EF) bir arada uygulanması denenmiştir. Bu çalışmada eğer pH 4'ten düşük tutulması halinde askıdaki katıların giderimi hızlı bir şekilde düşmüştür. Yapılan çalışmalarla bu prosesin (EC ile EF'nin bir arada uygulanması) iki avantajını ortaya çıkarmıştır. Bunlar; kısa bir alı koyma süresinin olması ve oluşan çamurda su miktarının oldukça az olmasıdır. Güç gereksinimi diğer tipik çalışma şartlarında oldukça düşük ve yalnızca 0.5 kWh/m³ 'tür. Kuru çamurdaki KOI miktarı 0.20- 0.37 kg/kg'dır (Hansen *et al.* 2005).

Demir elektrot kullanılarak sentetik atıksudan Cr(VI) giderimine etki eden parametrelerin sistem performansına etkileri incelenmiş ve parametre olarak seçilen başlangıç metal konsantrasyonu, akım yoğunluğu, potansiyel fark incelenmiştir ve optimum şartlarda oldukça yüksek oranlarda giderim verimi elde edildiği ve çıkış suyunda 0,1 mg/L'nin altında Fe⁺² olduğu tespit edilmiştir(Heidmann *et al.* 2007).

Bir optimizasyon yöntemi olup deney tasarımı için kullanılan Taguchi yöntemi ile elektrokoagülasyon metodu için kullanılmıştır. Kirletici olarak tekstil boyar maddesi olan ticari nitelikli Bomopleks Red CR-L kullanılmıştır. Optimum şartlar tespit edilerek % 99'a varan oranlarda giderim verimi sağlanmıştır. Uygulanan Taguchi yönteminin sisteme başarı ile uyduğu tespit edilmiştir(Yıldız 2008).

Alüminyum elektrot kullanılarak elektrokoagülasyon prosesi ile bor giderim verimine etki

eden parametrelerin tespiti için gerçekleştirilen denemeler neticesinde elde edilen veriler ışığında sisteme etki eden toplam parametreler tespit edilmiş ve deneysel veriler yardımıyla prosesi tanımlayan bir matematiksel bağıntı türetilmiştir. Elde edilen matematiksel bağıntı elektrokoagülasyon prosesini ve etki eden parametreleri gösteren bir model oluşturulmasını sağlamıştır(Yılmaz *et al.* 2008).

Türkiye’de birçok jeotermal su, sulama suyu standartlarını aşacak şekilde bor ihtiva etmektedir. Bu termal sular ile sulama yapıldığında hem bitki zarar görmekte hem de toprakta bor birikimi olarak toprak kirlenmektedir. Bu kirliliği önlemek için Yılmaz ve arkadaşları tarafından termal sulardaki borun elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılabilirliği araştırılmış ve bu amaç doğrultusunda Ilıca termal suları kullanılmıştır. Yapılan çalışma neticesinde su içerisinde yaklaşık 25 mg/L bor bulunduğu tespit edilmiş ve giderim verimine etki eden parametreler incelenerek optimum şartlarda ortamdaki borun % 99’a yakının uzaklaştırıldığı görülmüştür (Yılmaz *et al.* 2008).

Syed ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada röntgen filmlerindeki gümüş geri kazanılmaya çalışılmıştır. Bu çalışma küçük parçalara ayrılan filmler oksalik asit çözeltisinde ısıtılarak film üzerinde sabitlenmiş gümüşün çözeltiye geçmesi sağlanmıştır. Polimer tabakadan ayrılarak çözeltiye geçen gümüş çözeltinin kaynatılması sonucunda ortamdan elementel gümüş formunda geri kazanılarak yapılan çalışma küçük bir pilot tesis üzerinde denenmiş ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir(Syed *et al.* 2002).

Sulu çözeltiden gümüş iyonlarının geri kazanılması için yapılan çalışmada, organik bir madde olan polyoxometalate kullanılarak fotokatalitik indirgenme prosesi ile gümüşün indirgenmesine etki eden parametreler belirlenmiştir. Çalışmada, prosesin 3- 1300 ppm gümüş iyonlarının indirgenmesi için etkili olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlardan, thiosulphate varlığının potansiyeli düşürdüğü ve oksijen ihtiyacının atmosferden sağlanabileceği, hatta çözeltideki çözünmüş oksijenin gümüş iyonlarının indirgenmesini geciktirdiği gözlenmiştir(Troupis *et al.* 2003).

Fotokatalitik olarak gümüşün indirgenmesi için yapılan bir çalışmada, röntgen filmleri küçük parçalara ayrıldıktan sonra derişik nitrik asit çözeltisi ile muamele edilerek polimer yapıda bağılı bulunan gümüşün çözeltinin ısıtılması ve karıştırılması neticesinde serbest hale geçmesi sağlanmıştır. Elde edilen yüksek gümüş konsantrasyonuna sahip çözelti röntgen filmin polimer yapısı uzaklaştırıldıktan sonra, elektrokimyasal olarak inert elektrotların kullanılması ile indirgenme işlemine tabi tutulmuş ve gümüş iyonlarının katot elektrotta elementel gümüşe indirgenmesi sağlanmıştır(Ajiwe and Anyadiiegwu 2000).

Bu çalışmanın amacı, yüksek konsantrasyonlarda gümüş içeren atık sulardan elektrokoagülasyon yöntemi ile gümüş giderimi verimine etki eden parametrelerin belirlenmesidir. Çalışmalarda Atatürk Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesinde kullanılan X-Işınları görüntüleme cihazlarından atılan atık sular kullanılacaktır. Bu atık sularda yüksek miktarda gümüş bulunmaktadır. Elektrokoagülasyon yöntemi ile optimum pH değerinde gümüş giderim verimine elektrot malzemesinin türü, çözeltinin başlangıç pH'sı, uygulanan akım şiddetinin etkileri incelenecektir.

3. MATERİYAL ve METOD

3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Bu çalışmanın amacı röntgen atıksularında ve fotoğraf banyo atık sularında yüksek konsantrasyonda bulunan gümüşün elektrokoagülasyon yöntemiyle giderimi ve bu prosese etki eden çeşitli parametrelerin belirlenmesidir. Çalışmalarda Atatürk Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi bünyesinde bulunan X-Işını cihazından atık olarak çıkan ve gümüş bakımından oldukça zengin atık sular kullanılmıştır. Deneyler esnasında kullanılan atıksuyun karakteristik özellikleri Çizelge 3.1’de verildiği gibidir. Atıksuyun başlangıç pH’sının ayarlanmasında derişik nitrik asit ve sodyum hidroksit kullanılmış olup analizlerde kullanılan tüm kimyasal maddeler analitik saflıktadır.

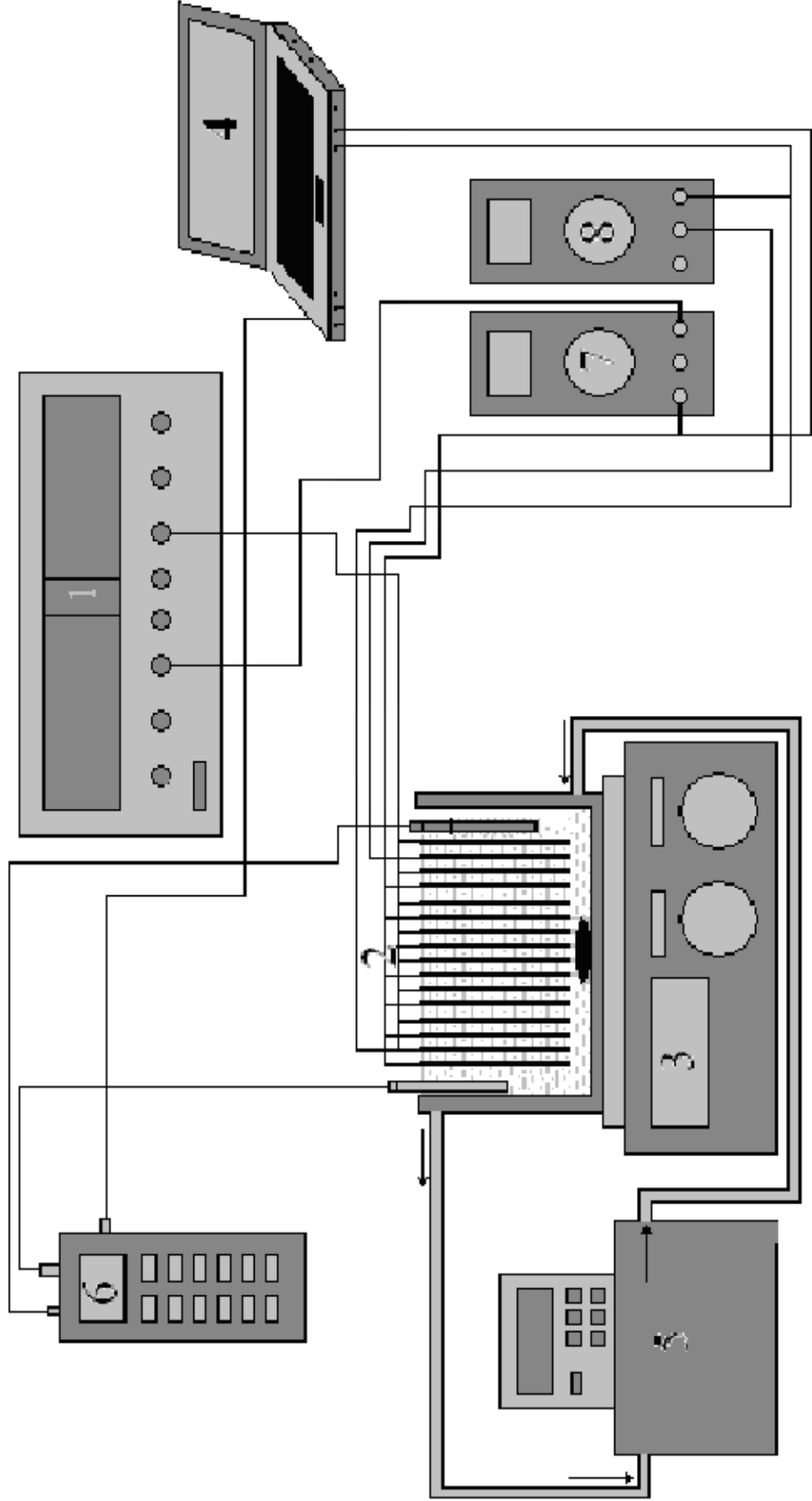
Çizelge 3.1. Deneyler esnasında kullanılan atıksuyun karakteristik özellikleri

Parametreler	Değerler
pH	4,40
Sıcaklık, K	293
İletkenlik, ms.cm ⁻¹	195
Ag ⁺ , mg.L ⁻¹	5000
Toplam Fe, mg.L ⁻¹	15,48
Cu ⁺² , mg.L ⁻¹	0,454
Cr ⁺³ , mg.L ⁻¹	0,862
Cd ⁺² , mg.L ⁻¹	0,294
NH ₄ ⁺ -N, g.L ⁻¹	42,74
SO ₄ ⁻² , g.L ⁻¹	45,5
Cl ⁻ , mg.L ⁻¹	0,657

3.2. Denemelerin Yapıldığı Düzenek

Röntgen banyo atık suyundan gümüş giderimi denemelerinde 400 ml'lik fiberglastan yapılmış ceketli bir reaktör kullanılmıştır. Denemeler esnasında reaktörde istenilen reaksiyonların gerçekleşmesi için gerekli olan elektrik akımını sağlamak için bir adet 0-6 A, 60 V aralığında çalışan GoodWill marka dijital kontrollü doğru akım güç kaynağı kullanılmıştır. Karıştırma hızının kontrolü için dijital iki adet Heidolph MR-3004 marka manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Reaksiyon başlangıcında çözeltinin pH, iletkenlik ve sıcaklık değerlerini ayarlayabilmek ve reaksiyon süresince bu değerleri online okuyabilmek için bir adet WTW pH/Cond 340i marka multimetre sisteme monte edilmiştir. Denemeler boyunca reaksiyon sıcaklığının kontrolü için Julabo ME marka bir sıcaklık sirkülatörü kullanılmıştır. Denemelerde anot elektrot olarak alüminyum ve demir elektrotlar, katot elektrot olarak ise kenarları kimyasal çözünmenin önlenmesi için bakalit ile izole edilmiş yumuşak çelik elektrotlar kullanılmış olup elektrotlar reaktör içerisinde tamamen çözeltiye dalmış vaziyettedirler. Reaktör içerisinde bağlantı halinde elektrotlar arası mesafe 5 mm'dir. Bütün sistemi kontrol edecek ve elde edilen bilgileri depolamak için ise bir adet bilgisayar kullanılmıştır. Denemeler kesikli olarak sabit akım şiddeti modunda yapılmıştır. Denemelerin gerçekleştirildiği düzenek Şekil 3.1'de gösterilmiştir.

Reaktörden belirli zaman aralıklarında numuneler alınarak 0,22 µm por boyutuna sahip selüloz asetat membrandan (Schleicher & Schuell) süzölmüş ve gümüş analizleri yapılmıştır. Reaksiyon süresi sonunda elde edilen metal hidroksit çamuru içerisindeki gümüşün geri kazanılması için her deney sonrasında katı-sıvı ayrımı yapılarak korunmuştur. Elektrokoagülasyon prosesine tabi tutulan röntgen banyo atıksuyunda bulunan alüminyum, amonyum azotu ve tiyosülfat analizleri her deneme sonunda yapılmıştır. Denemelerde 400 ml atıksu kullanılmıştır. Denemelerde etkin yüzey alanı yaklaşık 400 cm² ve boyutları 4x8 cm olan 3 çift elektrot kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Deney düzeniğinin şematik görünüşü,

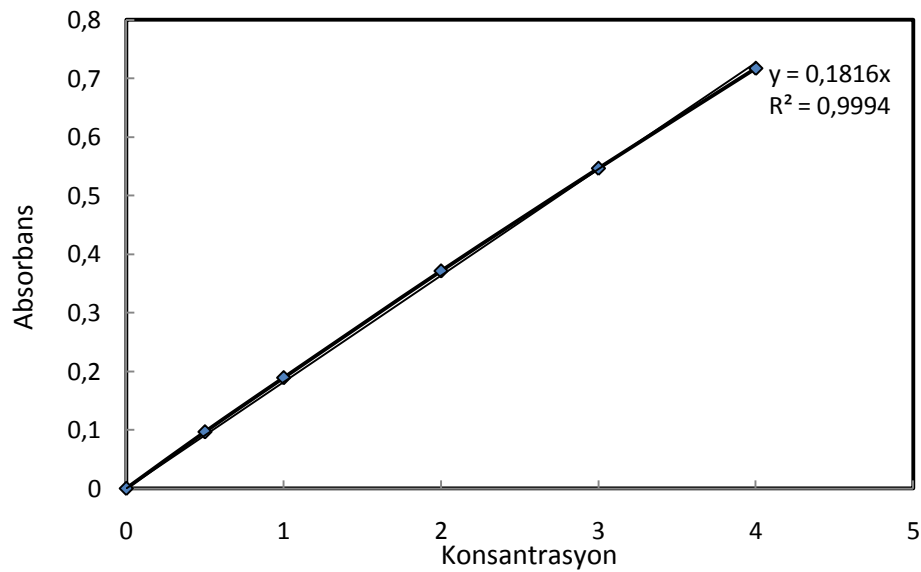
Bu adı 1: Doğru akım güç kaynağı, 2: Reaktör, 3: Magnetik karıştırıcı, 4: Bilgisayar, 5: Sabit sıcaklık su sirkülatörü, 6: Multimetre, 7: Voltmetre, 8: Ampermetre,

3.3. Gümüş Analiz Metodu

Elektrokoagülasyon metodu ile gerçekleştirilecek denemelerde gümüş analiz metodu olarak Atomik Absorpsiyon spektrofotometresi kullanılmıştır. Bu amaç doğrultusunda Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarında bulunan Shimadzu AA-6800, otomatik numune alma ünitesi bulunan alevli atomik Absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır.

3.3.1. Gümüş analizi için atomik absorpsiyon spektrofotometresi kalibrasyonu

Gümüşün Atomik Absorpsiyon spektrofotometresinde kalibrasyonu için 110 °C’de kurutulan 1,575 gr gümüş nitrat bileşiği 1000 ml damıtık suda çözülerek stok çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan stok çözelti 1000 mg.L⁻¹ gümüş konsantrasyonuna sahiptir. 1000 mg.L⁻¹ gümüş içeren çözeltiden 0,5 ml, 1 ml, 2 ml, 3 ml ve 4 ml alınarak damıtık su ile 1000 ml’ye tamamlanması sonucunda 0,5 mg.L⁻¹, 1 mg.L⁻¹, 2 mg.L⁻¹, 3 mg.L⁻¹ ve 4 mg.L⁻¹ gümüş içeren standart çözeltiler hazırlanmıştır. Bu standart çözeltilerin Atomik Absorpsiyon spektrofotometresinde kalibre edilmesi neticesinde aşağıda gösterilen kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir.



Şekil 3.2. Gümüş için kalibrasyon eğrisi

Atomik Absorpsiyon spektrofotometresinde gümüş için kalibrasyon eğrisi yapıldıktan sonra aşağıdaki çizelgede belirtilen şartlar cihazda ayarlandıktan sonra Atomik Absorpsiyon spektrofotometresinde gümüş analiz metodu oluşturularak elektrokoagülasyon yöntemi ile röntgen banyo atıksularının giderilmesi için yapılan denemelerden elde edilen numunelerdeki gümüş konsantrasyonları analiz edilmiştir.

Çizelge 3.2. Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde gümüş analizi için şartlar

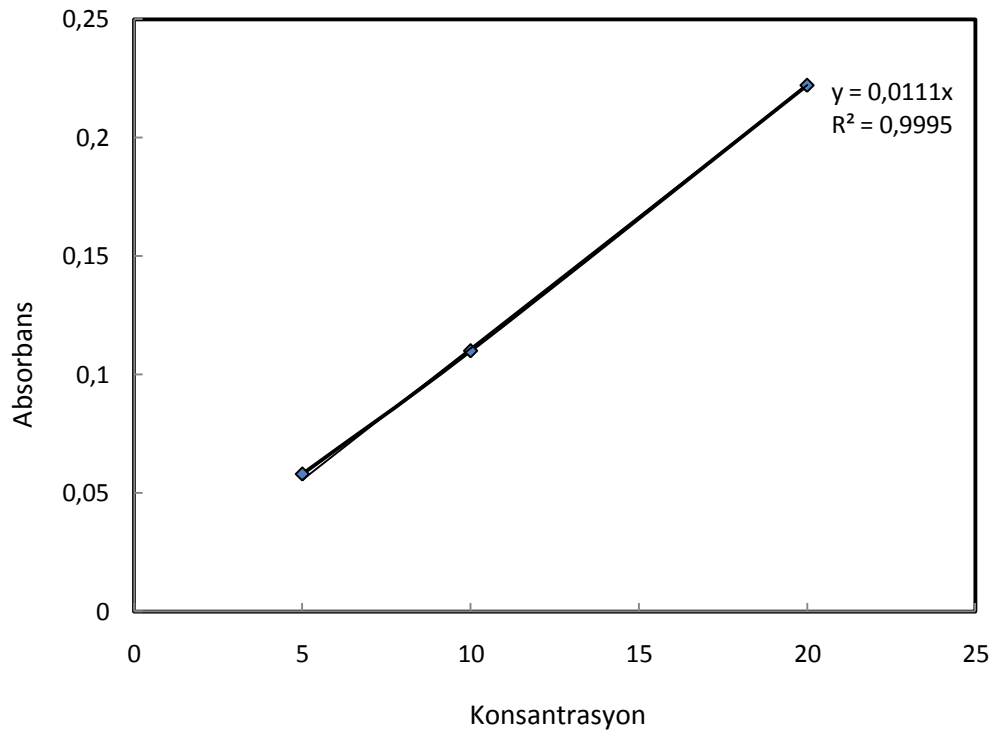
Parametreler	Değerler
Akım şiddeti	10 mA
Dalga boyu	328,1 nm
Yarık genişliği	0.5 nm
Yakma modu	BGC-D ₂
Başlık yüksekliği	7 mm
Başlık açısı	0 derece
Yakıt gaz akışı	2,2 L/dk
Oksidant tipi	Kuru hava

3.4. Alüminyum Analiz Metodu

Elektrokoagülasyon hücresinde, gümüş giderimi verimini etkileyen parametrelerin belirlenmesi için yapılan denemelerde elektrot olarak alüminyum plaka kullanıldığında, anot tarafından çözünerek su ortamına geçen alüminyum iyonlarının miktarını tespit etmek için denemelerin gerçekleştirildiği periyotlarda gümüş analizi yapılırken eş zamanlı olarak numune alınmış ve alüminyum analizi yapılmıştır. Bu amaç doğrultusunda Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarında bulunan Shimadzu AA-6800, otomatik numune alma ünitesi bulunan alevli atomik Absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır.

3.4.1. Alüminyum analizi için atomik absorpsiyon spektrofotometresi kalibrasyonu

Alüminyumun atomik absorpsiyon spektrofotometresinde kalibrasyonu için 1 gr metal alüminyum ısıtılarak (1+1) 50 ml hidroklorik asitte çözülür ve elde edilen çözelti 1000 ml damıtık suda çözülerek stok çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan stok çözelti 1000 mg.L⁻¹ alüminyum konsantrasyonuna sahiptir. 1000 mg.L⁻¹ alüminyum içeren çözeltiden 5 ml, 10 ml ve 20 ml alınarak damıtık su ile 1000 ml'ye tamamlanması sonucunda 5 mg.L⁻¹, 10 mg.L⁻¹ ve 20 mg.L⁻¹ alüminyum içeren standart çözeltiler hazırlanmıştır. Bu standart çözeltilerin atomik absorpsiyon spektrofotometresinde kalibre edilmesi neticesinde aşağıda gösterilen kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir.



Şekil 3.3. Alüminyum için kalibrasyon eğrisi

Atomik Absorpsiyon spektrofotometresinde alüminyum için kalibrasyon eğrisi yapıldıktan sonra aşağıdaki çizelgede belirtilen şartlar cihazda ayarlandıktan sonra

atomik absorpsiyon spektrofotometresinde alüminyum analiz metodu oluşturularak elektrokoagülasyon yöntemi ile röntgen banyo atıksularının giderilmesi için yapılan denemelerden elde edilen numunelerdeki alüminyum konsantrasyonları analiz edilmiştir.

Çizelge 3.3. Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde alüminyum analizi için şartlar

Parametreler	Değerler
Akım şiddeti	10 mA
Dalga boyu	309,3 nm
Yarık genişliği	0.5 nm
Yakma modu	BGC-D ₂
Başlık yüksekliği	17 mm
Başlık açısı	0 derece
Yakıt gaz akışı	7,0 L/dk
Oksidant tipi	N ₂ O

3.5. Demir Analiz Metodu

Elektrokoagülasyon hücresinde, gümüş giderimi verimini etkileyen parametrelerin belirlenmesi için yapılan denemelerde elektrot olarak demir plaka kullanıldığında, anot tarafından çözünerek su ortamına geçen demir iyonlarının miktarını ve türünü tespit etmek için denemelerin gerçekleştirildiği periyotlarda gümüş analizi yapılırken eş zamanlı olarak numune alınmış ve demir analizi yapılmıştır. Demir analizleri Phenanthroline metoduna göre yapılmıştır. Bu metot çözeltinin içerdiği demir miktarına bağlı olarak renk değişimi esasına dayanan kolorimetrik bir metottur. Phenanthroline metodu ile çözeltide bulunan toplam demir iyonlarının yanı sıra Fe⁺² iyonları da tespit edilebilmekte ve her iki analiz arasındaki fark ise Fe⁺³ iyon konsantrasyonunu vermektedir. Analizler yapılırken aşağıda belirtilen reaktifler hazırlanmış ve belirtilen yöntem takip edilmiştir (Franson *et al.* 1985).

Toplam Fe iyonları tayini için gerekli reaktifler;

- 1- Hidroklorik asit, derişik
- 2- Hidroksilamin çözeltisi: 100 mL damıtık suda 10 g $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ çözülür.
- 3- Amonyum asetat tampon çözeltisi: 250 g $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 150 mL damıtık suda çözülür. 700 mL derişik asetik asit yavaş yavaş ilave edilerek 1 litreye tamamlanır.
- 4- Sodyum asetat çözeltisi: 350 g $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 500 mL damıtık suda çözülür ve bir litreye tamamlanır.
- 5- Phenanthroline çözeltisi: 100 mg 1,10 $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 100 mL damıtık suda çözülerek hazırlanır.

Hazırlanan reaktifler hem toplam Fe iyonları hem de Fe^{+2} iyonlarının tespiti için kullanılmıştır. Toplam Fe iyonlarının tespitinde aşağıda belirtilen prosedür uygulanmıştır. Elektrokoagülasyon hücresinden alınan numune damıtık su ile 50 mL'ye tamamlanarak 125 mL'lik erlene alınır. Bu çözeltiye 2 mL derişik hidroklorik asit ve 1 mL hidroksilamin çözeltisi ilave edilir. Elde edilen çözelti bütün demirin çözünmesini sağlamak için kaynayınca kadar ısıtılır ve toplam hacim 15-20 mL'ye düşünceye kadar kaynatmaya devam edilir. Çözelti oda sıcaklığına soğutulduktan ve 50 mL'lik balona alındıktan sonra üzerine 10 mL amonyum asetat tampon çözeltisi ve 2 mL phenanthroline çözeltisi ilave edilip damıtık saf su ile 50 mL'ye tamamlanır. Renk değişiminin dengeye ulaşması için 10-15 dak beklendikten sonra spektrofotometrede hazırlanan kalibrasyon eğrisinde şahit numuneye karşı analiz edilir. Fe^{+2} iyonlarının tespiti için, elektrokoagülasyon hücresinden belirli zaman aralıklarında alınan numune damıtık su ile 50 mL'ye tamamlanır. 100 mL'lik balon jojeye alınan numune üzerine 20 mL phenanthroline çözeltisi ve 10 mL amonyum asetat tampon çözeltisi ilave edilir. Damıtık su ile 100 mL'ye tamamlanan çözelti, rengin dengeye gelmesi için 5-10 dak beklendikten sonra spektrofotometrede hazırlanan kalibrasyon eğrisinde şahit numuneye karşı analiz edilir.

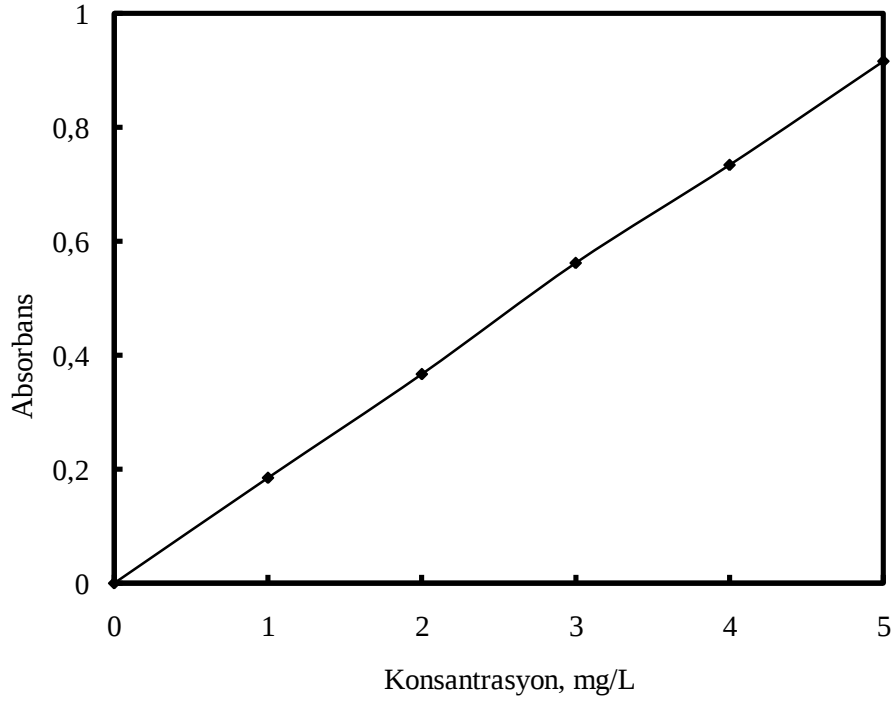
3.5.1. Demir analizi için spektrofotometrenin kalibrasyonu

Elektrokoagülasyon prosesinde demir elektrot kullanılarak gümüş giderimi yapılan denemelerde, reaktörden belirli zaman aralıklarında alınan her bir numunenin demir analizi için 0-900 nm dalga boyu aralığında çalışan UV 160 A model SHIMADZU marka bir spektrofotometre kullanılmıştır. Spektrofotometrede demir analizi için belirlenen dalga boyu 510 nm'dir.

Spektrofotometrenin kalibrasyonu için 105 °C'de kurutulmuş 1000,43 mg ağırlığındaki $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1 L saf suda çözünmesi ile 200 µg/L'lik standart demir çözeltisi hazırlanmıştır. Bu standart demir çözeltisinde 1, 2, 3, 4 ve 5 ml'lik numuneler alınarak saf su ile 100 ml'ye tamamlanmıştır. Seyreltilen bu çözeltiler yukarıdaki demir analiz metodunda belirtildiği gibi işleme tabi tutulmuş ve spektrofotometrede şahit numuneye karşı absorbans değerleri belirlenmiştir. Spektrofotometrede elde edilen bu değer Çizelge 3.3'de ve elde edilen kalibrasyon eğrisi Şekil 3.4'de verilmiştir.

Çizelge 3.4. Spektrofotometrenin Kalibrasyon Değerleri

Absorbans	Demir Konsantrasyonu (mg/L)
0,000	0,000
0,185	1,000
0,367	2,000
0,562	3,000
0,734	4,000
0,916	5,000



Şekil 3.4. Spektrofotometrede demir analizi için kalibrasyon eğrisi

3.6. Sülfat Analiz Metodu

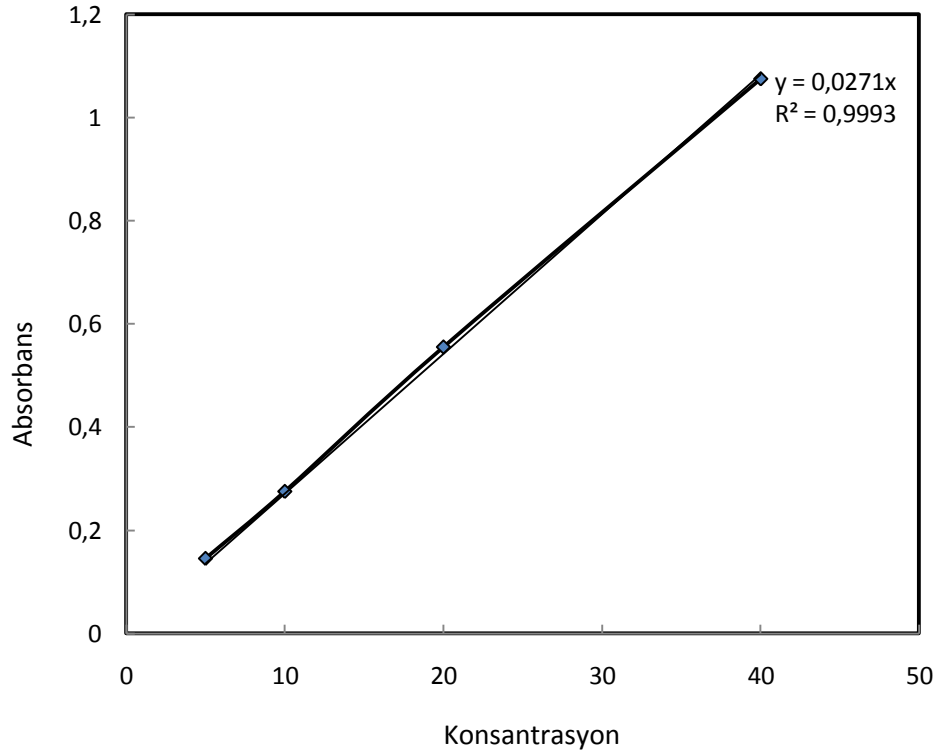
Elektrokoagülasyon hücresinde, gümüş giderimi verimini etkileyen parametrelerin belirlenmesi için yapılan denemelerde elektrot olarak alüminyum ve demir plaka kullanıldığında, röntgen banyosunda reaktif olarak kullanılan tiyosülfat iyonlarının çözeltideki değerlerini tespit etmek için denemelerin gerçekleştirildiği periyotlarda gümüş analizi yapılırken eş zamanlı olarak numune alınmış ve sülfat analizi yapılmıştır. Çözeltide bulunan sülfat miktarından tiyosülfat miktarı hesaplanmıştır. Bu amaç doğrultusunda aşağıda belirtilen adımlar takip edilerek sülfat analizi spektrofotometrik olarak yapılmıştır. Çözeltideki tiyosülfat iyonlarının sülfat analizi ile tespiti için belirli hacme sahip tiyosülfat içeren çözelti H_2O_2 ile reaksiyona sokularak tiyosülfatın sülfata oksitlenmesi gerçekleştirilmiş ve ortamdaki toplam tiyosülfat konsantrasyonu sülfat formuna dönüştürülmüştür. Sülfat analizi için aşağıdaki yol takip edilmiştir.

75 gr NaCl 100ml %95'lik etil alkol, 300 ml saf su ve 30 ml HCl ihtiva eden çözeltide iyice karıştırılarak çözülür ve bu çözeltiye 50 ml gliserin ilave edilerek karıştırma işlemine devam edilir. Elde edilen çözelti sülfat analizinde ortam reaktifi olarak kullanılır. Çözeltide bulunan sülfat miktarının tayininde BaCl_2 bileşiği kullanılır. 100ml numune bir erlene alınır. Numuneye 5 ml ortam reaktifi ve 0,1 gr BaCl_2 ilave edilir. Çözelti manyetik karıştırıcı yardımıyla en az 1 dk karıştırılır. Oluşan BaSO_4 süspansiyonu spektrofotometrede 420 nm dalga boyunda içerisinde sülfat bulunmayan şahit numuneye karşı okunur. Şahit numuneye ortam reaktifi ilave edilmesine karşı BaCl_2 bileşiği ilave edilmez.

3.6.1. Sülfat analizi için spektrofotometrenin kalibrasyonu

Elektrokoagülasyon prosesinde gümüş giderimi yapılan denemelerde, reaktörden belirli zaman aralıklarında alınan her bir numunenin sülfat analizi için 0-900 nm dalga boyu aralığında çalışan UV 160 A model SHIMADZU marka bir spektrofotometre kullanılmıştır. Spektrofotometrede demir analizi için belirlenen dalga boyu 420 nm'dir.

147,9 gr sodyum sülfat 110 oC'de kurutulduktan sonra 1000 ml damıtık su ile çözülür. Elde edilen bu çözeltinin 1 ml'si 1 µg sülfat içermektedir. Bu stok çözeltiden 2,5 ml, 5 ml, 10 ml, 20 ml ve 40 ml alınarak 1000 ml'ye tamamlanır. Bu standart çözeltilerin konsantrasyonları sırası ile 2, 5 mg.L⁻¹, 5 mg.L⁻¹, 10 mg.L⁻¹, 20 mg.L⁻¹ ve 40 mg.L⁻¹ sülfat içermektedir. Standart çözeltilerin şahit numuneye karşı 420 nm dalga boyunda spektrofotometrede analizi neticesinde sülfat analizi için kalibrasyon eğrisi aşağıda gösterildiği gibi elde edilmiş olur.



Şekil 3.5. Spektrofotometrede sülfat analizi için kalibrasyon eğrisi

3.7. Röntgen banyo atıksuyunda bulunan diğer safsızlıkların tespiti

Atatürk Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesinden temin edilen atık suyun kimyasal içeriğinin tespiti için bakılan ve Çizelge 3.1.'de verilen iyonların analizleri İçme ve Atık Su Analizlerinde Standart Metotlara uygun olarak analiz edilmiştir(Franson *et al.* 1985).

3.8. Deneysel Olarak Tespit Edilen Verilerin Hesaplanması için Kullanılan Eşitlikler

1- Giderim (Arıtma) Veriminin Hesaplanması: Giderim veriminin hesaplanmasında 3.1 no'lu eşitlik kullanılmıştır.

$$\eta(\%) = \left(\frac{C_o - C_e}{C_o} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

Örnek: Akım şiddetinin 5 A olarak sabit tutulduğu, başlangıç bor konsantrasyonunun elektrokoagülasyonla bor giderim verimine etkisinin incelendiği denemelerde, başlangıç bor konsantrasyonunun 1000 mg/L olan deneme neticesinde nihai kirletici konsantrasyonu 92,5 mg/L olarak ölçülmüştür. Bu verilere göre giderim verimi;

$$\eta(\%) = \left(\frac{C_o - C_e}{C_o} \right) \times 100 \Rightarrow \eta(\%) = \left(\frac{1000 - 92,5}{1000} \right) \times 100 = \%90,75 \text{ olmaktadır.}$$

2- Enerji Tüketiminin Hesaplanması: Enerji tüketiminin hesaplanmasında 3.2 no'lu eşitlik kullanılmıştır.

$$W(kW - saat / m^3) = \frac{I \times V \times t}{V} \quad (3.2)$$

Örnek: Başlangıç bor konsantrasyonunun 1000 mg/L olarak seçildiği, akım şiddetinin elektrokoagülasyon ile bor giderimine etkisinin incelendiği denemelerde, 5 A'lık sabit akım şiddeti altında çalışılan denemede deney periyodu sonunda (t=60 dakika) sistemde oluşan toplam potansiyel fark 2,17 V olarak ölçülmüştür. Bu verilere göre enerji tüketimi;

$$W(kW - saat / m^3) = \frac{I \times V \times t}{V} \Rightarrow$$

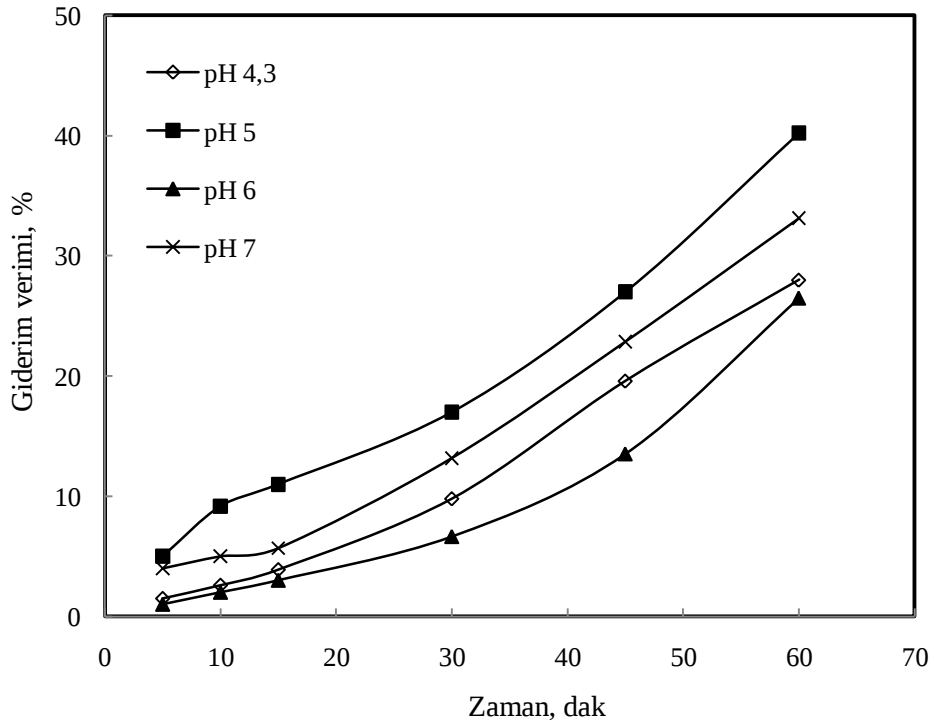
$$W = \frac{5(A) \times 2,17(V) \times 60(dak)}{1,5 \times 10^{-3}} \times \frac{1saat}{60dakika} \times \frac{1kW}{1000watt} = 7,23kW - saat / m^3$$

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

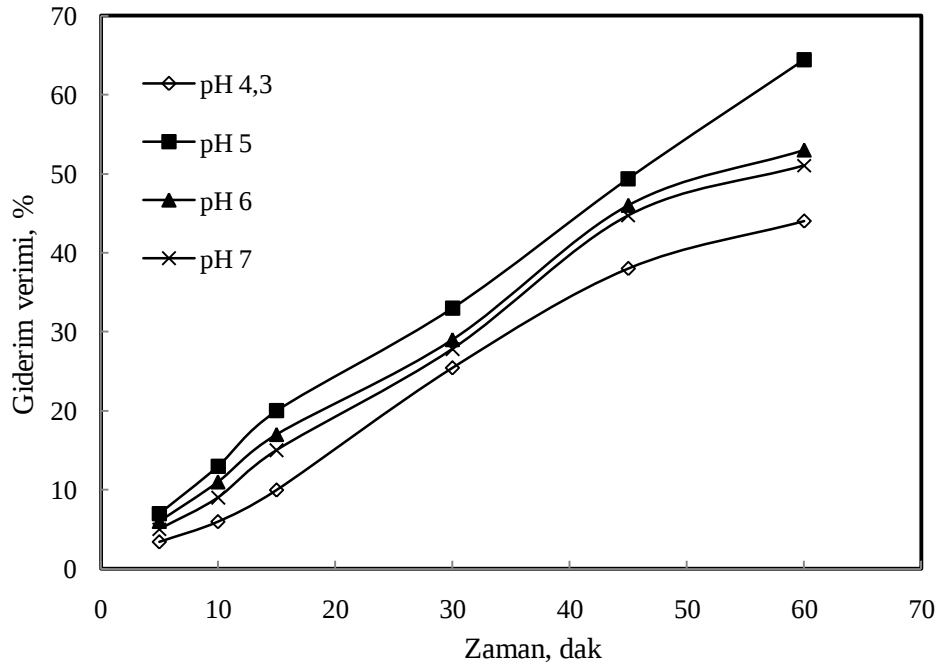
4.1. Alüminyum Elektrot ile Yapılan Denemeler

4.1.1. Çözelti pH'sının sistem değişkenleri üzerine etkisi

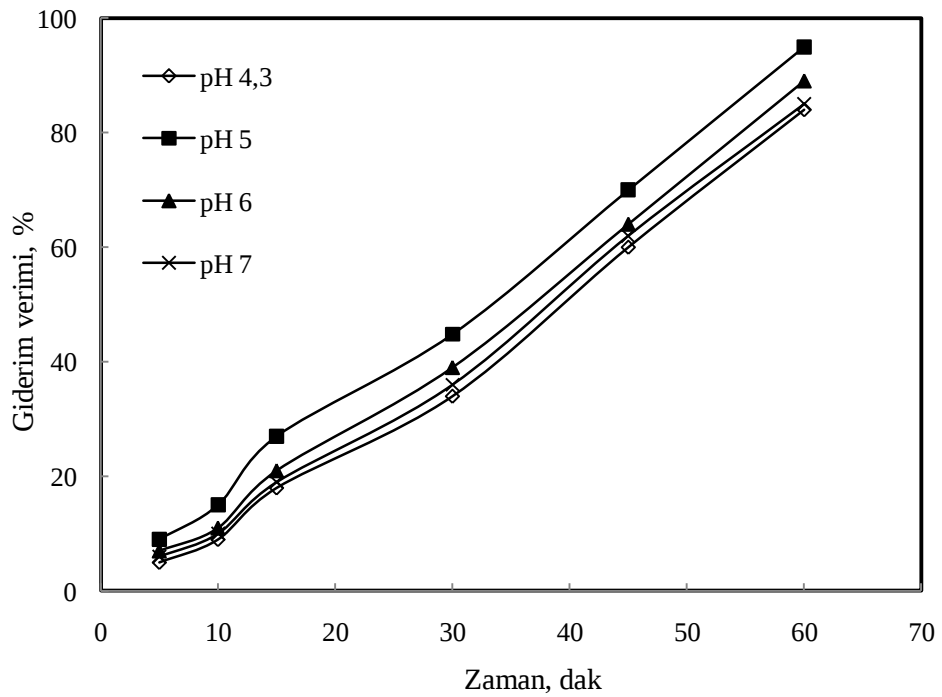
Elektrokoagülasyon yöntemiyle gümüş giderimine çözeltinin başlangıç pH'sının alüminyum elektrot kullanıldığında etkisini incelemek amacı ile Atatürk Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesinden temin edilen ve yaklaşık 5000 mg.L^{-1} gümüş içeren atık su farklı akım şiddetleri altında 4,45–7,0 aralığında değişen başlangıç pH'sına ayarlanmış ve reaksiyon süresince pH değerlerine müdahale edilmeden denemeler yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 ve 4.5'de grafiksel olarak gösterilmiştir.



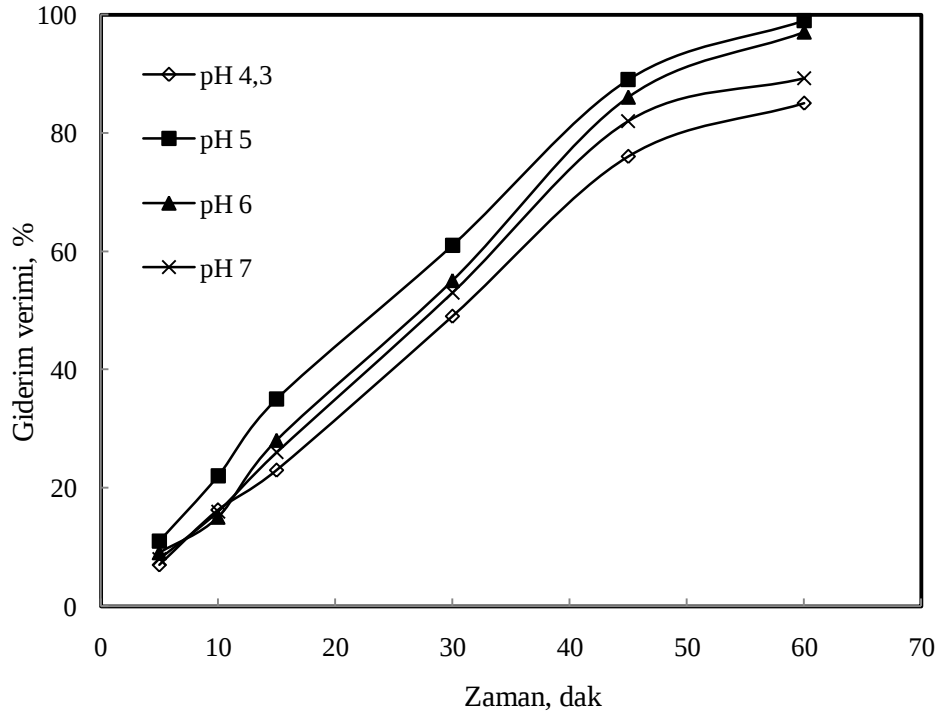
Şekil 4.1. 0,25 A sabit akım şiddeti altında başlangıç pH'sının gümüş giderim verimine etkisi (150 dev/dak karıştırma hızı, 293 K çözelti sıcaklığı)



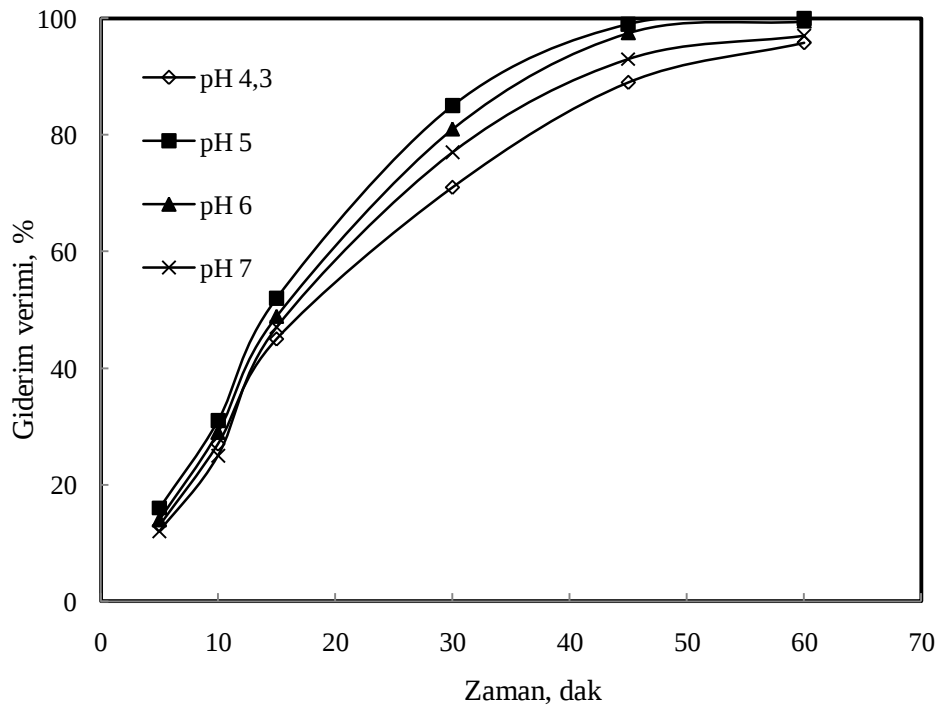
Şekil 4.2. 0,50 A sabit akım şiddeti altında başlangıç pH'sının gümüş giderim verimine etkisi(150 dev/dak karıştırma hızı, 293 K çözelti sıcaklığı)



Şekil 4.3. 1,0 A sabit akım şiddeti altında başlangıç pH'sının gümüş giderim verimine etkisi(150 dev/dak karıştırma hızı, 293 K çözelti sıcaklığı)

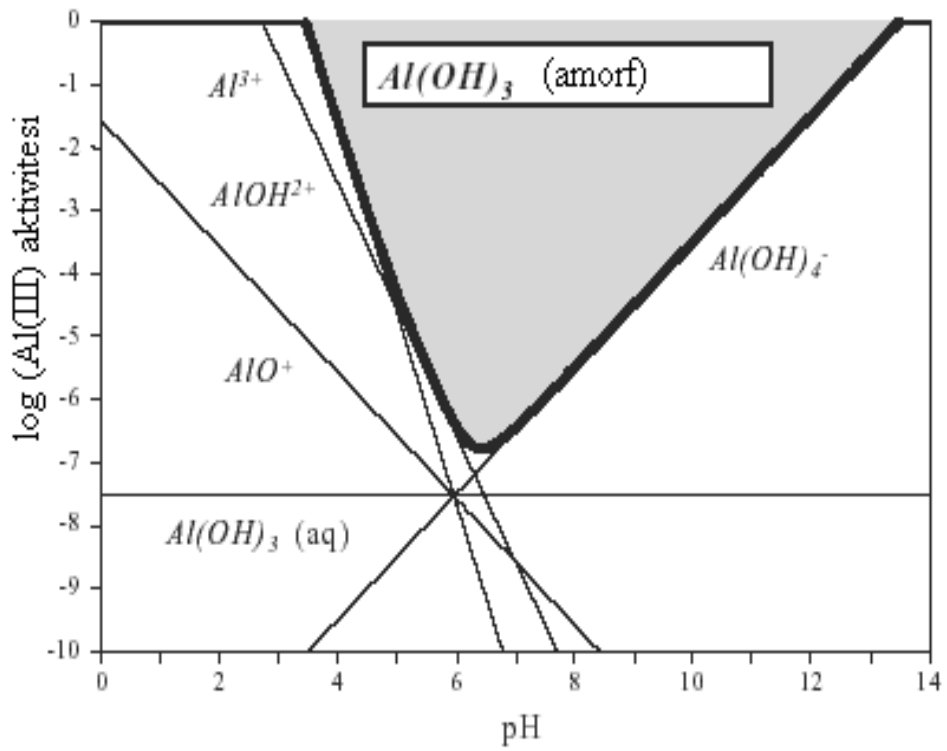


Şekil 4.4. 2,0 A sabit akım şiddeti altında başlangıç pH'sının gümüş giderim verimine etkisi(150 dev/dak karıştırma hızı, 293 K çözelti sıcaklığı)



Şekil 4.5. 4,0 A sabit akım şiddeti altında başlangıç pH'sının gümüş giderim verimine etkisi(150 dev/dak karıştırma hızı, 293 K çözelti sıcaklığı)

Çözeltinin başlangıç pH'sının sistem değişkenleri üzerindeki etkisi incelenirken ele alınması gereken önemli bir nokta vardır. Elektrokoagülasyon yöntemi ile kirletici giderimi yapılırken elektrokimyasal olarak çözünen alüminyumun ortam pH'sına bağlı olarak çözeltide bulunduğu form, yumak oluşumu açısından son derece önemlidir. Bu gerçek ele alındığında alüminyumun ortam pH'sına bağlı olarak oluşturduğu oluşumlar Şekil. 4.6'da gösterilmiştir.



Şekil 4.6. Alüminyumun ortam pH'sına bağlı olarak çözünme diyagramı (Jiang *et al.* 2002)

Şekil 4.6 incelendiğinde pH'nın 6,0-8,0 arasındaki değerlerinde alüminyum çözünürlüğü çok düşük olduğu görülmektedir. Başka bir deyiş ile bu pH aralıklarında ortamda bulunan alüminyumun büyük bir kısmı $Al(OH)_3$ formunda bulunmaktadır ve bu formdaki türün flok oluşturma eğilimi çok yüksektir. Bu verilerin ışığında ortamda yeterli yumaklaştırıcının bulunması ve bu sıradaki pH'nın da alüminyumun en düşük çözünürlüğe sahip olduğu aralıkta olması sebebiyle en verimli arıtımın gerçekleştirildiği düşünülmektedir. Bu değerlerin altında ve üstünde alüminyum $Al(OH)_{3(k)}$ formundan

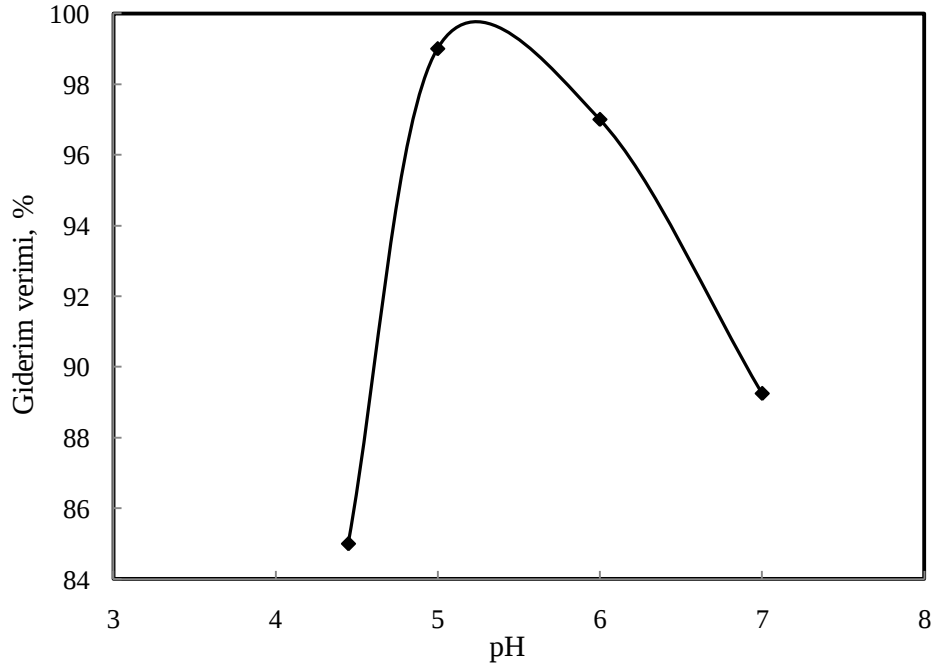
uzaklaşmakta ve ortamda çözünebilir alüminyum bileşikleri formunda bulunmaktadır. Dolayısı ile bu pH aralıklarının dışında ortamda alüminyum bulunsan bile flok oluşturacak eğilimde değildir. Gümüş giderimi için incelenen 4,45-7,0 pH aralıklarında yapılan denemelerde reaksiyon süresi boyunca 2 A sabit akım şiddeti altında pH değişimleri incelenmiş ve aşağıda Çizelge 4.1’de verilmiştir. Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4 ve Şekil 4.5 incelendiğinde çalışılan bütün akım şiddetlerinde geçerli olmak üzere çözeltinin başlangıç pH değerinin artmasıyla birlikte reaksiyon süresi sonunda pH değerleri ve giderim verimleri artış göstermiştir.

Çizelge 4.1. 2 A sabit akım şiddeti altında çözeltinin başlangıç pH değerlerinin reaksiyon süresi sonundaki değişimi

Zaman, dk	pH 4,45	pH 5,0	pH 6,0	pH 7,0
0	4,45	5	6	7
5	4,51	5,21	6,22	7,33
10	4,59	5,49	6,56	7,65
15	4,67	5,78	6,85	7,89
30	4,78	6,05	7,17	8,04
45	4,89	6,39	7,48	8,25
60	4,99	6,69	7,81	8,53

Yukarıdaki çizelge ve şekiller incelendiğinde, reaksiyon süresi boyunca artan pH değerleri $Al(OH)_3$ oluşumunun en yüksek olduğu pH değerlerine yaklaştıkça gümüş giderim verimleri de artmaktadır. Bu sonuçta alüminyumun pH değerlerine bağlı olarak göstermiş olduğu form değişiklikleri ve yumak oluşumu için gerekli pH aralıkları göz önüne alındığında mantıklı bir yaklaşım göstermektedir.

Elde edilen deneysel veriler neticesinde, 2 A sabit akım şiddeti altında 60 dakikalık reaksiyon süresi boyunca başlangıç pH değişimine bağlı olarak gümüş giderim verimini gösteren şekil aşağıda verilmiştir.



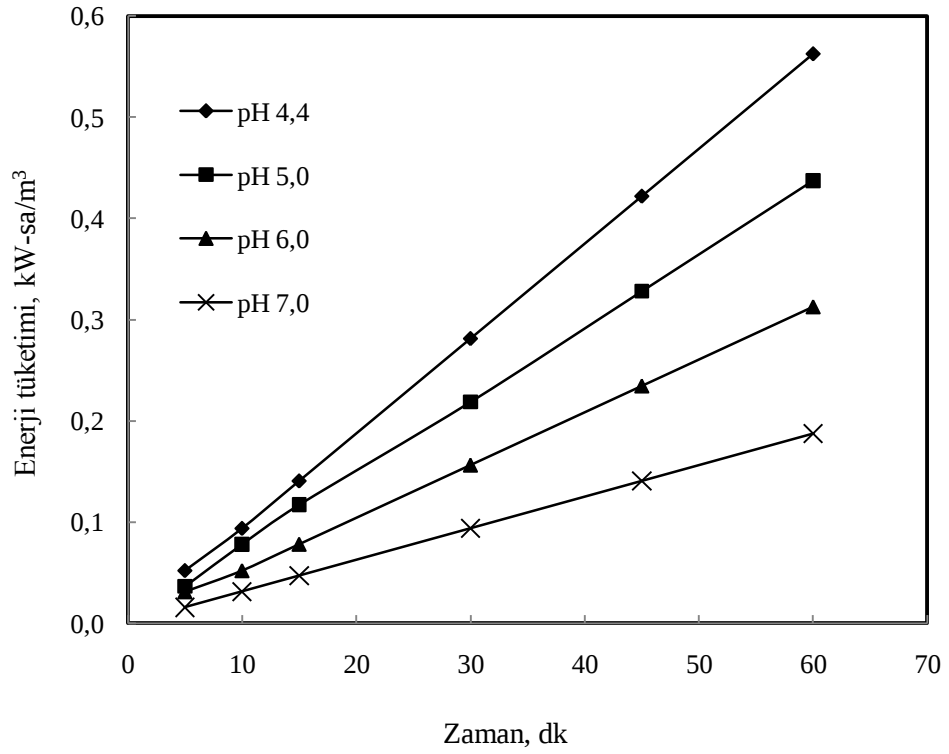
Şekil 4.7. Başlangıç pH değişiminin gümüş giderimine etkisi (5000 mg.L⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 2 A akım şiddeti, 150 dev/dk karıştırma hızı ve 293 K sıcaklık)

Şekil 4.7’den de görüldüğü gibi en düşük giderim verimi atık suyun kendi pH değeri olan 4.4 değerinde elde edilmiş ve pH değerinin 5 olduğu denemede en yüksek gümüş giderim verimi elde edilmiştir. Bu değer üzerindeki değerlerde, başlangıç pH değerinin artması gümüş giderim verimini düşürmüştür. Bunun sebebinin ise, Al(OH)₃ oluşumu için gerekli olan pH aralığının aşılmış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

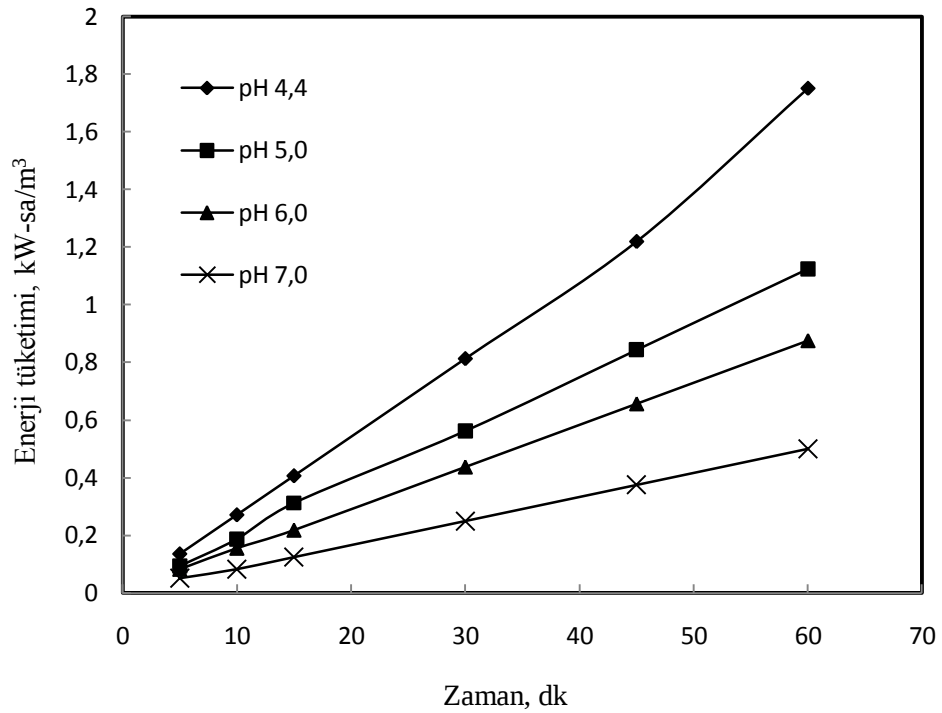
Elektrokoagülasyon yöntemi ile gümüş giderimi için optimum pH değerinin belirlenmesinde gerçekleştirilen bütün denemelerde sisteme bağlı dijital voltmetre ve ampermetre yardımı ile sabit akım şiddeti altında zamana bağlı olarak sistemde oluşan potansiyel farklar ölçülmüş ve bu veriler ışığında aşağıdaki eşitlik kullanılarak elde edilen enerji tüketim eğrileri grafiksel olarak belirlenmiştir.

$$W(kW - saat / m^3) = \frac{I \times V \times t}{V} \quad (4.1)$$

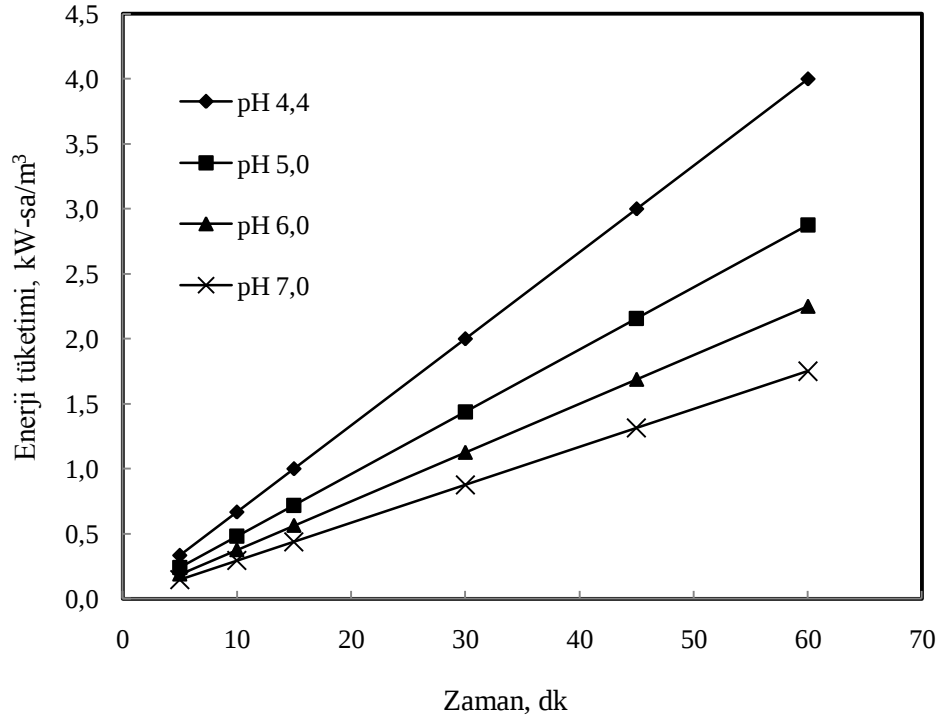
Burada, W enerji tüketim değerini, I uygulanan akım şiddetini, V sistemde oluşan potansiyel farkı, t zamanı ve V reaktördeki toplam çözelti hacmini göstermektedir.



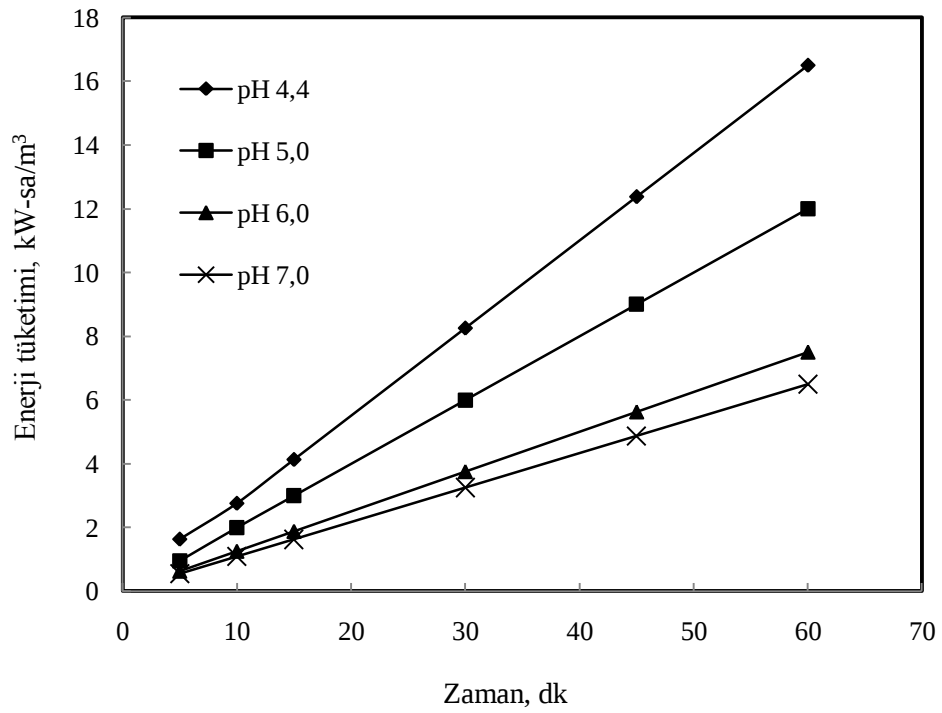
Şekil 4.8. 0,25 A akım şiddetinde çözeltinin başlangıç pH değerinin enerji tüketimine etkisi (5000 mg.L⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık)



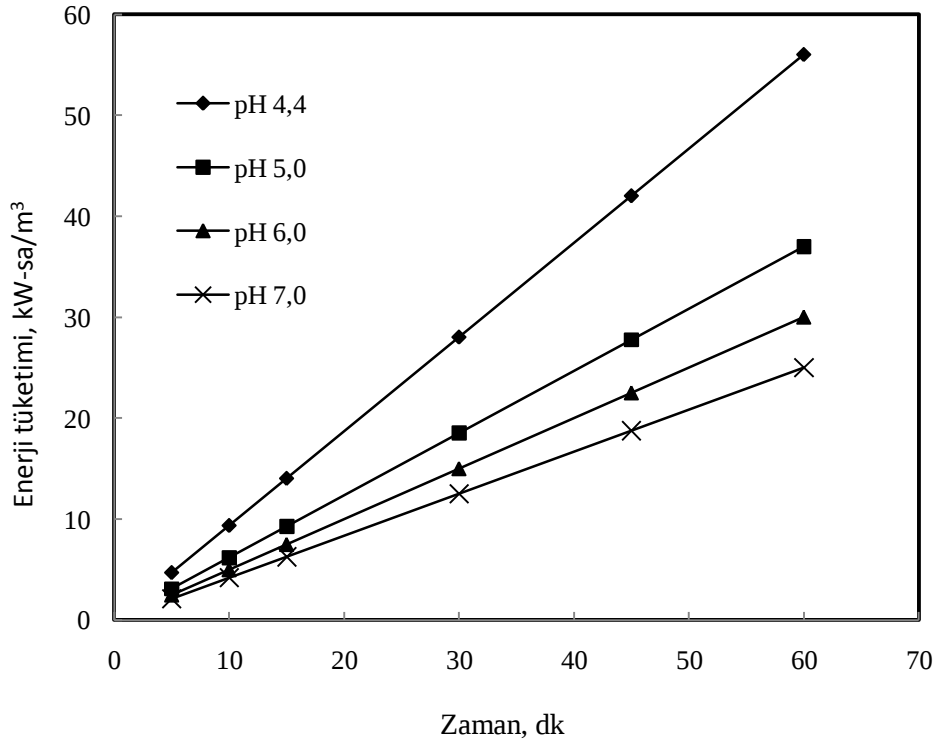
Şekil 4.9. 0,50 A akım şiddetinde çözeltinin başlangıç pH değerinin enerji tüketimine etkisi (5000 mg.L⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık)



Şekil 4.10. 1,0 A akım şiddetinde çözeltinin başlangıç pH değerinin enerji tüketimine etkisi(5000 mg.L⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık)

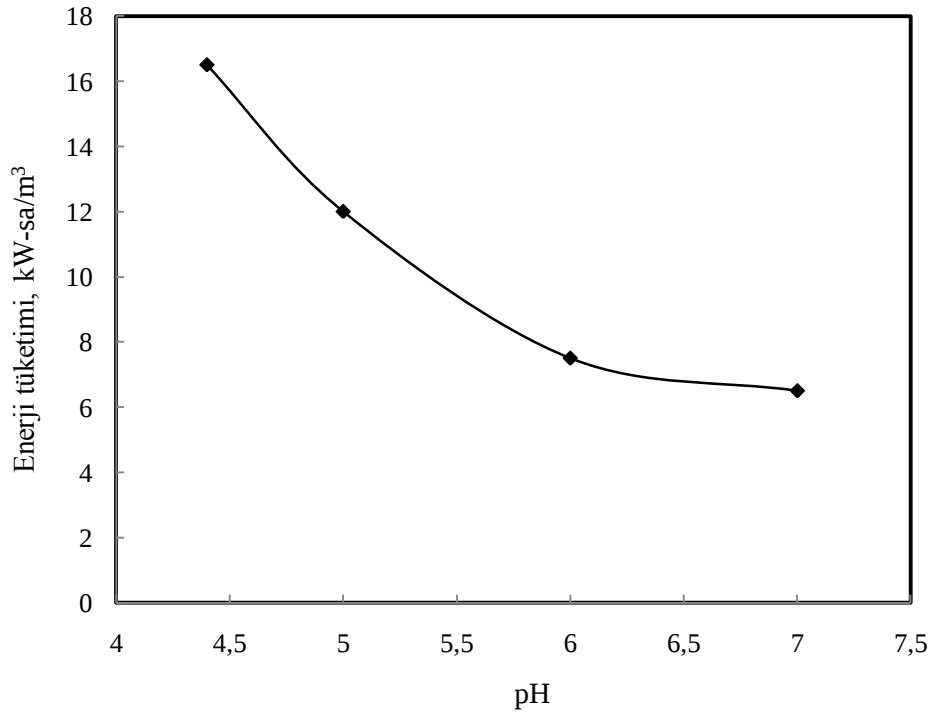


Şekil 4.11. 2,0 A akım şiddetinde çözeltinin başlangıç pH değerinin enerji tüketimine etkisi(5000 mg.L⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık)



Şekil 4.12. 4,0 A akım şiddetinde çözeltinin başlangıç pH değerinin enerji tüketimine etkisi(5000 mg.L⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık)

Sabit gümüş konsantrasyonuna sahip atıksularla yapılan denemelerde çözeltinin başlangıç pH değerinin enerji tüketimine etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar yukarıdaki grafiklerde verilmiştir. Şekiller incelendiğinde, bütün akım şiddetleri için enerji tüketim verilerinin hemen hemen aynı eğilimde olduğu görülmektedir. Atatürk Üniversitesi Dış Hekimliği Fakültesinden temin edilen atıksuyun kendi pH'sı yaklaşık 4,4 civarındadır. Dolayısı ile farklı pH değerlerinde çalışılırken çözeltinin pH'sı derişik NaOH ile ayarlanmıştır. pH ayarı yapmak için çözeltiye derişik NaOH ilavesi çözeltinin iletkenliğini yükselmiş ve sonuç olarak iletkenliğin artması sabit akım şiddeti ile gerçekleştirilen denemelerde sisteme uygulanan potansiyel farkı düşürmüştür. Azalan pH ile düşük değerlerde seyreden potansiyel farkı doğal olarak enerji tüketimi eğrilerine yansımakta ve düşük pH değerlerinde enerji tüketiminin daha düşük olmasına sebep olmaktadır.



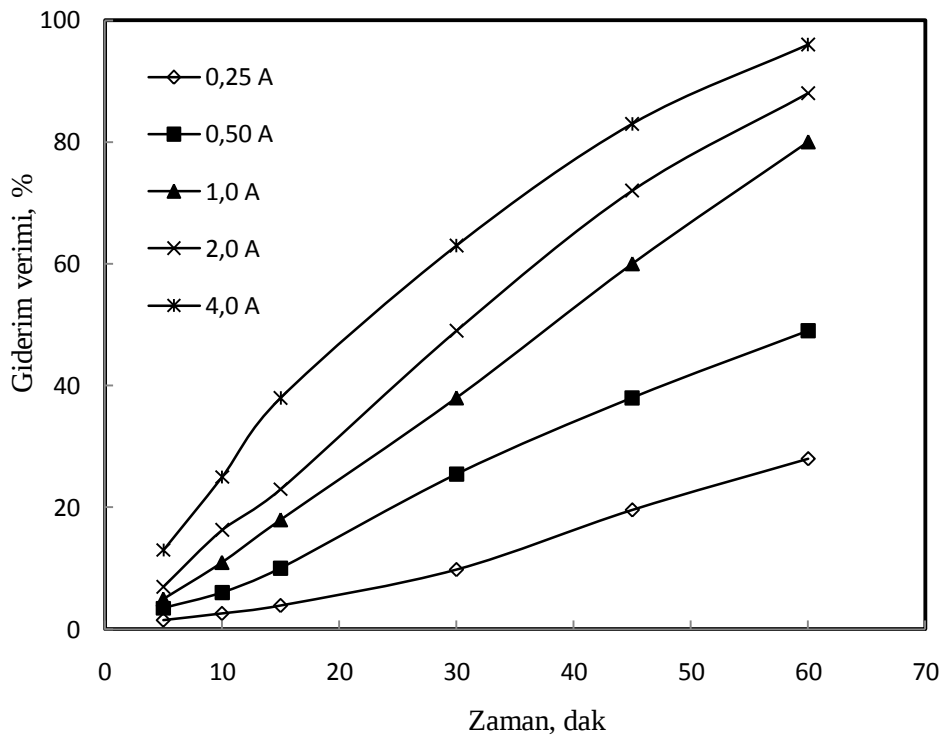
Şekil 4.13. pH değişiminin enerji tüketimine etkisi (2,0 A akım şiddeti, 150 dev/dk karıştırma hızı, sıcaklık 293 K)

Şekil 4.13'deki enerji tüketimi grafikleri incelendiğinde sabit gümüş konsantrasyonu altında artan pH değerleri ile birlikte enerji tüketiminin önemli ölçüde azalma eğilimi gösterdiği görülmektedir. Bunun nedeni ise artan pH değerlerine bağlı olarak çözeltideki iyon sayısının artmasıyla birlikte çözeltinin elektriksel iletkenliğinin artması ve akım şiddetinin sabit tutulmasından dolayı potansiyel farkın düşme eğiliminde olmasıdır ki enerji tüketimi eğrileri hazırlanırken sistemde oluşan potansiyel fark sabit akım şiddeti altında enerji tüketimini belirleyen önemli bir parametredir.

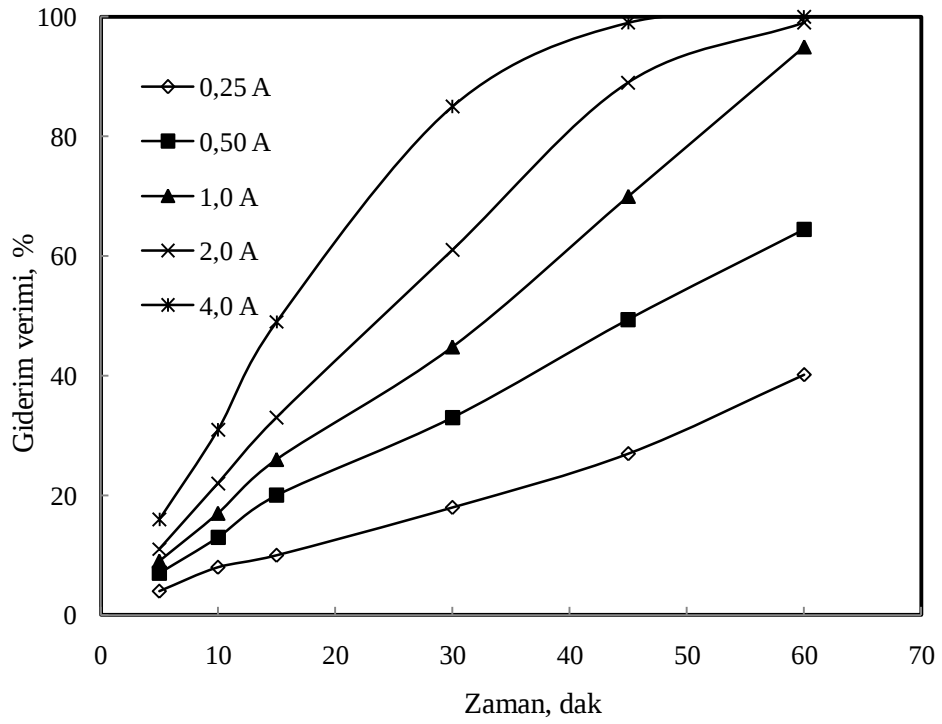
4.1.2. Akım şiddetinin gümüş giderimi üzerine etkisi

Akım şiddeti reaktör içerisine elektrokimyasal olarak koagülant madde miktarının girişini tespit ettiği için, elektrokoagülasyon yöntemi ile gümüş giderim verimi incelenirken dikkate alınması gereken önemli bir parametredir. Akım şiddetinin gümüş giderme verimi üzerine etkisi incelenirken 5000 mg.L⁻¹ başlangıç gümüş konsantrasyonuna sahip çözeltiler ile 0,25, 0,50, 1,0, 2,0 ve 4 A akım şiddetlerinde

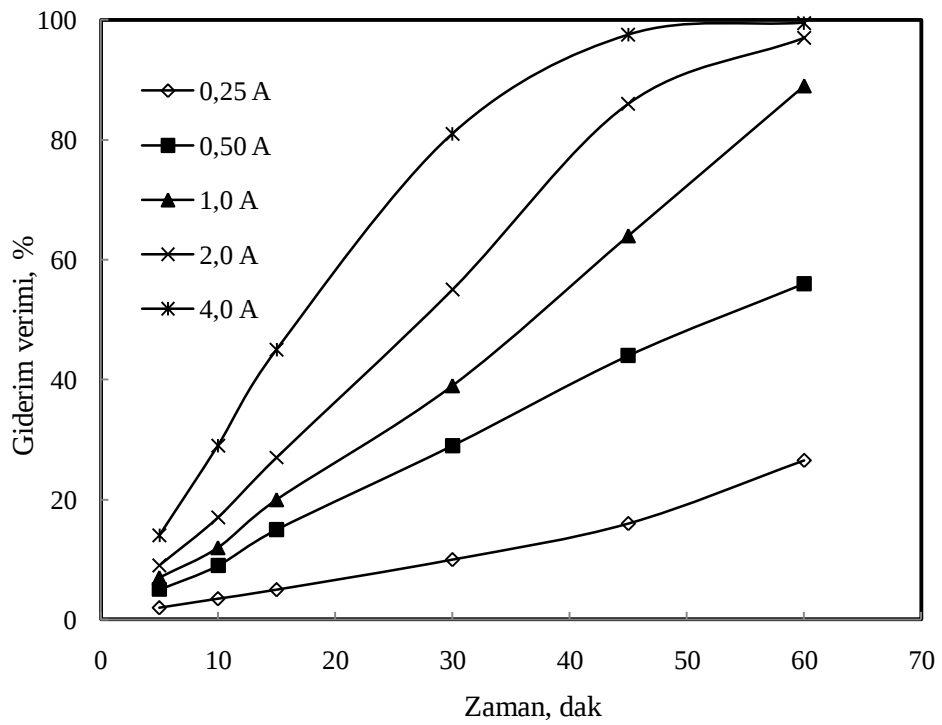
denemeler yapılmış ve bu denemelerde karıştırma hızı 150 rpm ve sıcaklık ortalama 293 K'de sabit tutulmuştur. Elde edilen veriler aşağıdaki şekillerde grafiksel olarak gösterilmiştir. Denemeler boyunca pH'nın gümüş giderimine etkisi incelenirken belirlenen pH aralıkları olan 4,4, 5,0, 6,0 ve 7,0 değerler seçilmiş ve akım şiddetinin gümüş giderim verimine etkileri bu pH değerlerinin her biri için incelenmiştir. Başlangıç pH değerleri derişik NaOH ile ayarlanmıştır.



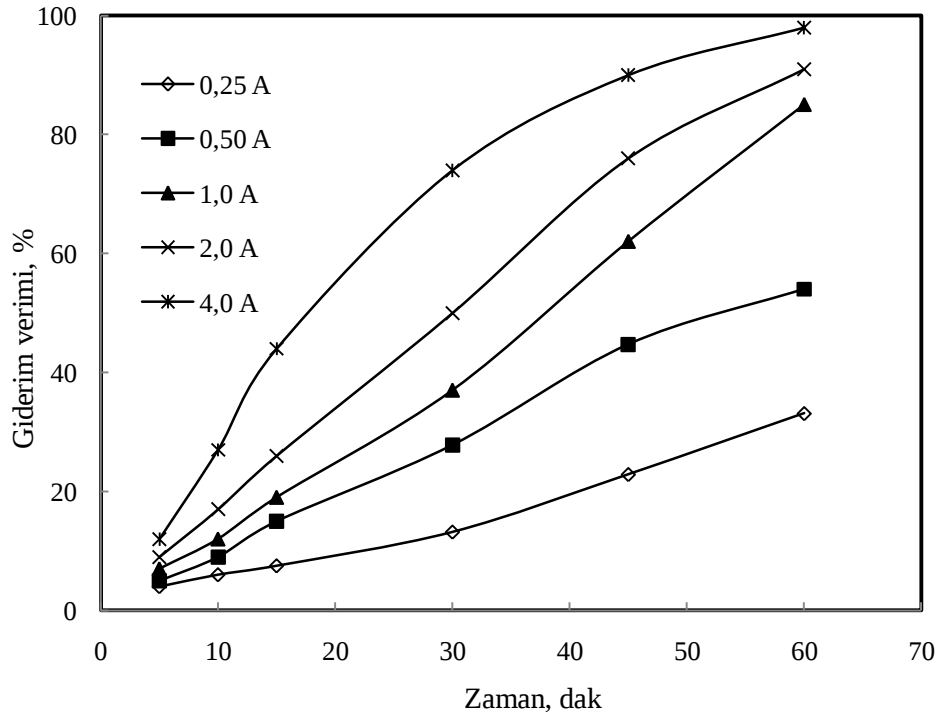
Şekil 4.14. Çözeltinin başlangıç pH 4,4 değerinde akım şiddetinin gümüş giderimine etkisi (5000 mg.L⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık)



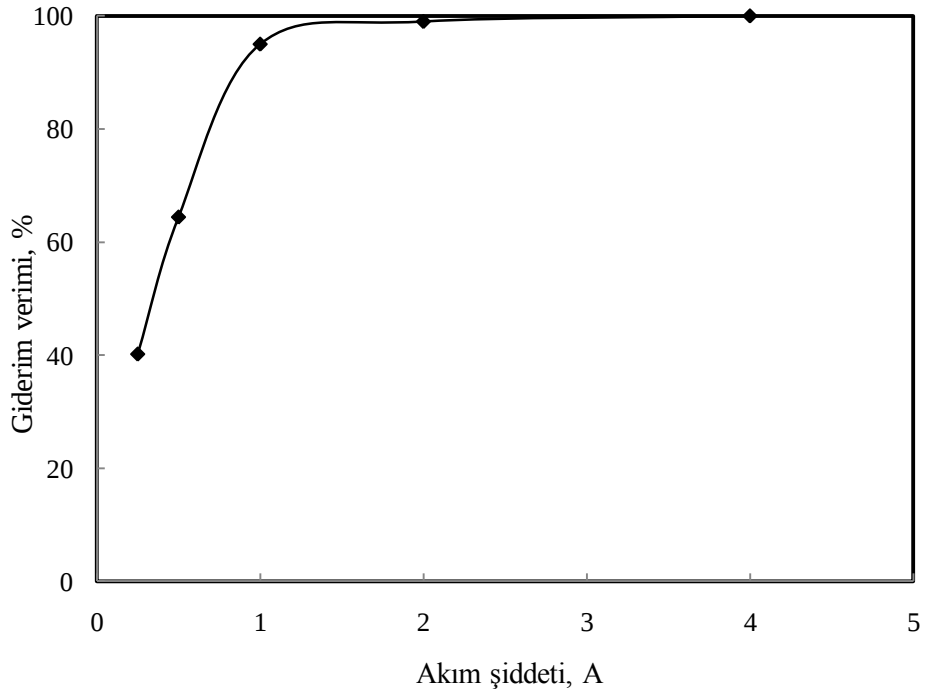
Şekil 4.15. Çözeltinin başlangıç pH 5,0 değerinde akım şiddetinin gümüş giderimine etkisi(5000mg.L⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık)



Şekil 4.16. Çözeltinin başlangıç pH 6,0 değerinde akım şiddetinin gümüş giderimine etkisi(5000mg.L⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık)



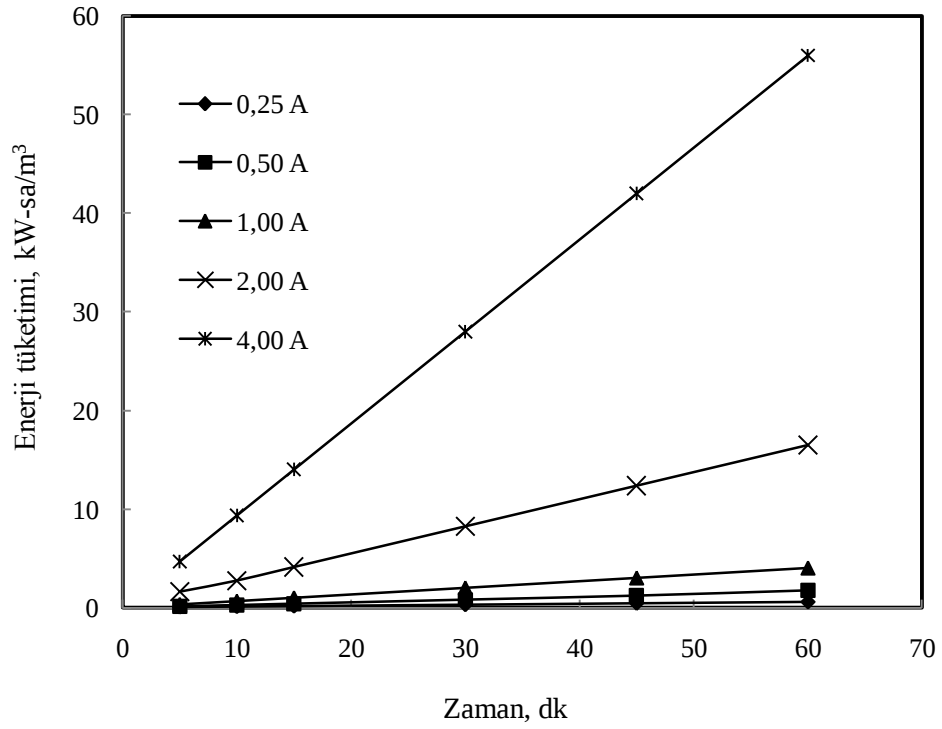
Şekil 4.17. Çözeltinin başlangıç pH 7,0 değerinde akım şiddetinin gümüş giderimine etkisi(5000mg.L^{-1} gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık)



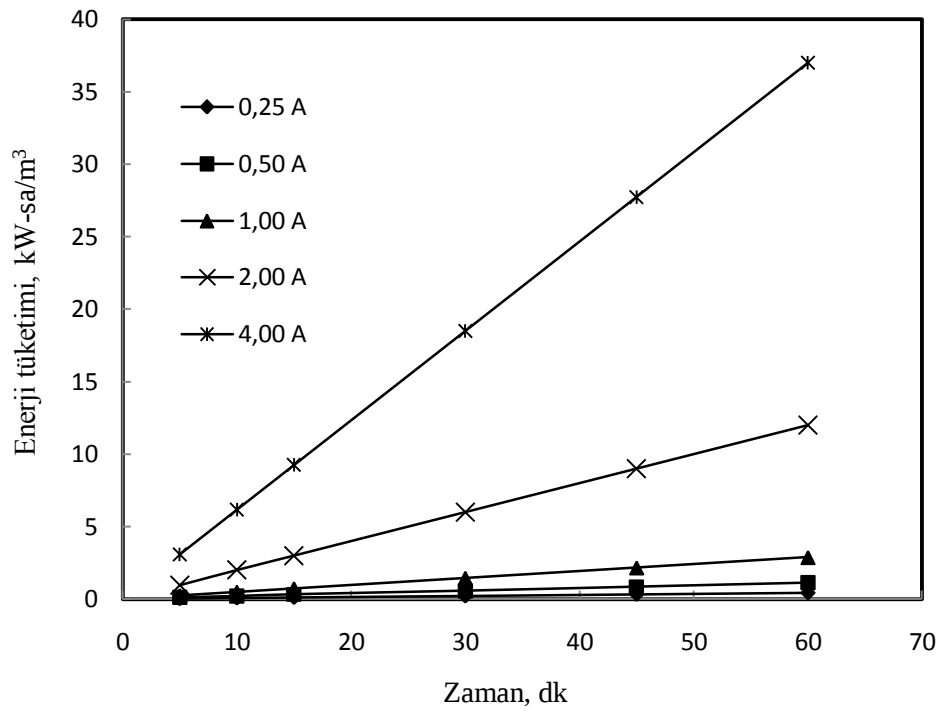
Şekil 4.18. Uygulanan akım şiddetinin gümüş giderimine etkisi(5000mg.L^{-1} gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık, başlangıç pH'sı 5,0)

Yukarıdaki şekillerden görüldüğü gibi, akım şiddeti arttıkça çalışılan bütün pH aralıklarında gümüş giderim verimi artmaktadır. Sisteme uygulanan akım şiddetinin artması ile birlikte elektrokimyasal olarak alüminyumun çözünme hızı artmakta ve dolayısı ile sabit kirletici miktarı ile daha fazla $Al(OH)_3$ reaksiyona girerek ortamdan daha fazla kirletici uzaklaştırılmaktadır. Denemelerin yapıldığı akım şiddetinin miktarı artıkça, yüksek akım şiddetinin uygulandığı denemelerde, reaksiyonun ilk 20 dakika boyunca giderim verimi çok yüksek olmaktadır. Bu sebepten dolayı, yüksek akım şiddetleri ile yapılan denemelerde reaksiyonun ilk dakikalarında hızlı bir giderim verimi elde edilmesine rağmen müteakip dakikalarda giderim verimi düşük seviyelerde kalmaktadır. Sonuç olarak akım şiddeti artırıldıkça, ortama verilen alüminyumun çözünme hızı artmakta ve dolayısı ile kirletici giderim hızı da artmaktadır. Denemelerde elde edilen bu olgu literatür tarafından da desteklenmektedir (Yıldız 2003).

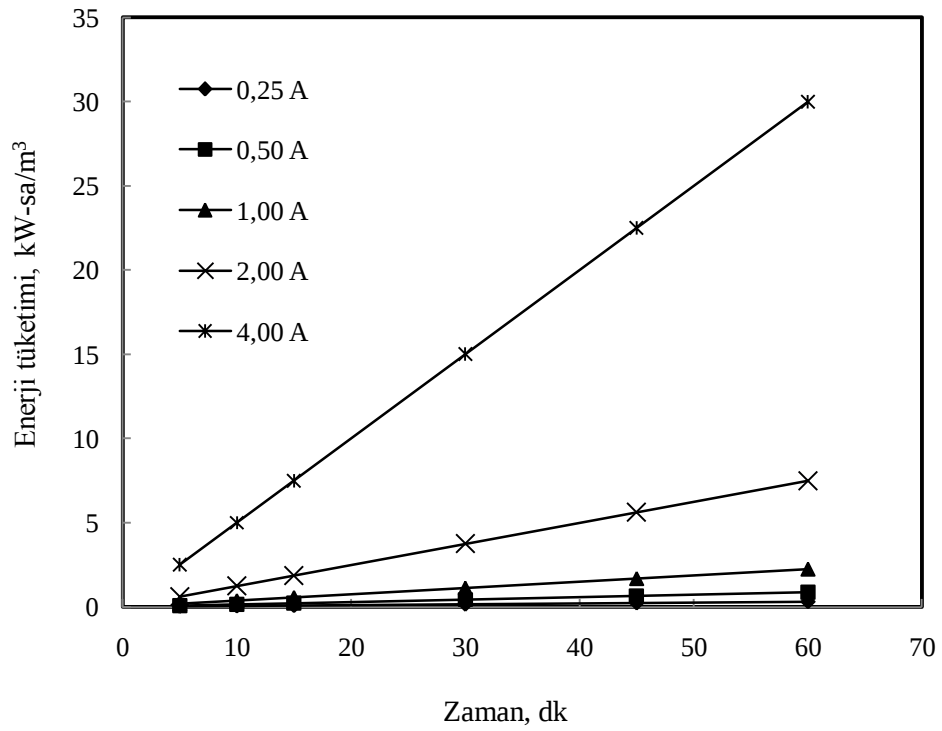
Farklı akım şiddetlerinde gerçekleştirilen gümüş giderim verimine akım şiddetinin etkisinin incelendiği denemelerde, uygulanan akım şiddetinin enerji tüketimine etkisi incelenmiş ve elde edilen veriler Şekil 4.19, 4.20, 4.21 ve 4.22’de çalışılan bütün başlangıç pH aralığı için reaksiyon süresince, Şekil 4.23’de ise çalışılan bütün akım şiddetleri için reaksiyon sonunda gerçekleşen enerji tüketimi değerleri grafiksel olarak verilmiştir. Enerji tüketimi değerlerinin hesaplamasında bir önceki bölümde verilen (4.1) eşitliği kullanılmıştır.



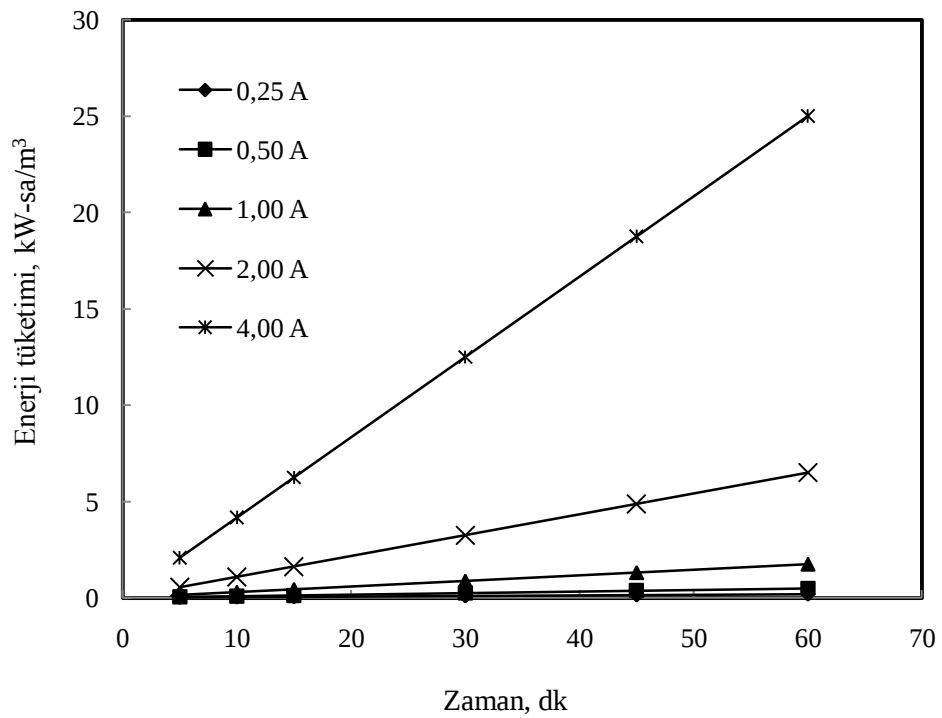
Şekil 4.19. Çözeltinin başlangıç pH 4,4 değerinde akım şiddetinin enerji tüketimine etkisi(5000mg.L⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık)



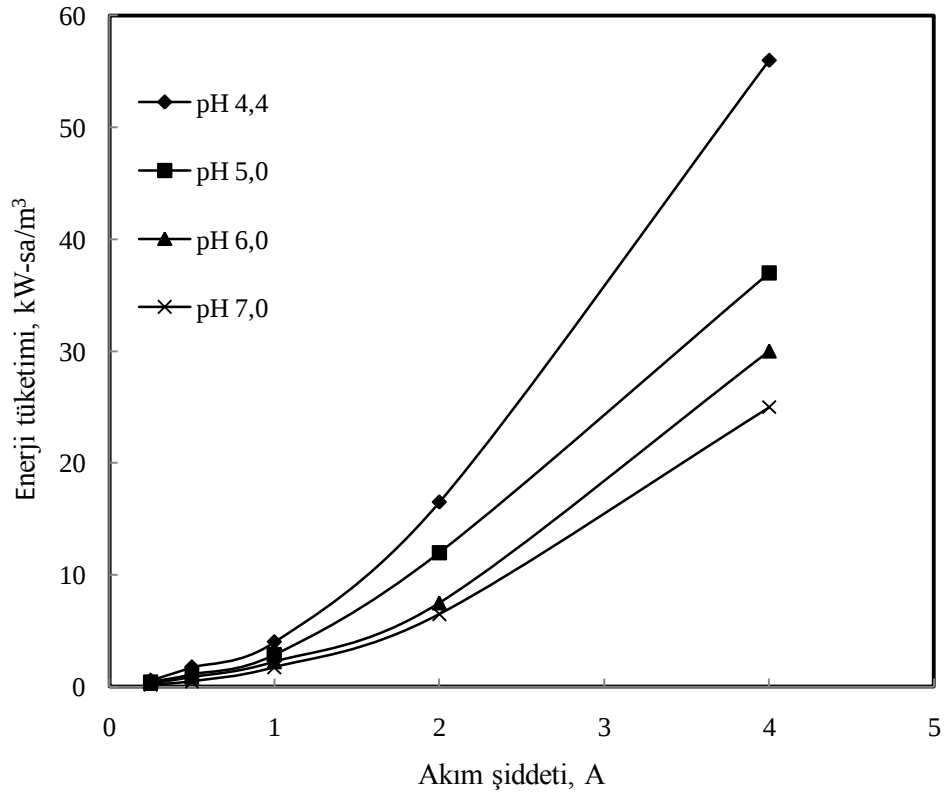
Şekil 4.20. Çözeltinin başlangıç pH 5,0 değerinde akım şiddetinin enerji tüketimine etkisi(5000mg.L⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık)



Şekil 4.21. Çözeltinin başlangıç pH 6,0 değerinde akım şiddetinin enerji tüketimine etkisi (5000mg.L⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık)



Şekil 4.22. Çözeltinin başlangıç pH 7,0 değerinde akım şiddetinin enerji tüketimine etkisi (5000mg.L⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık)



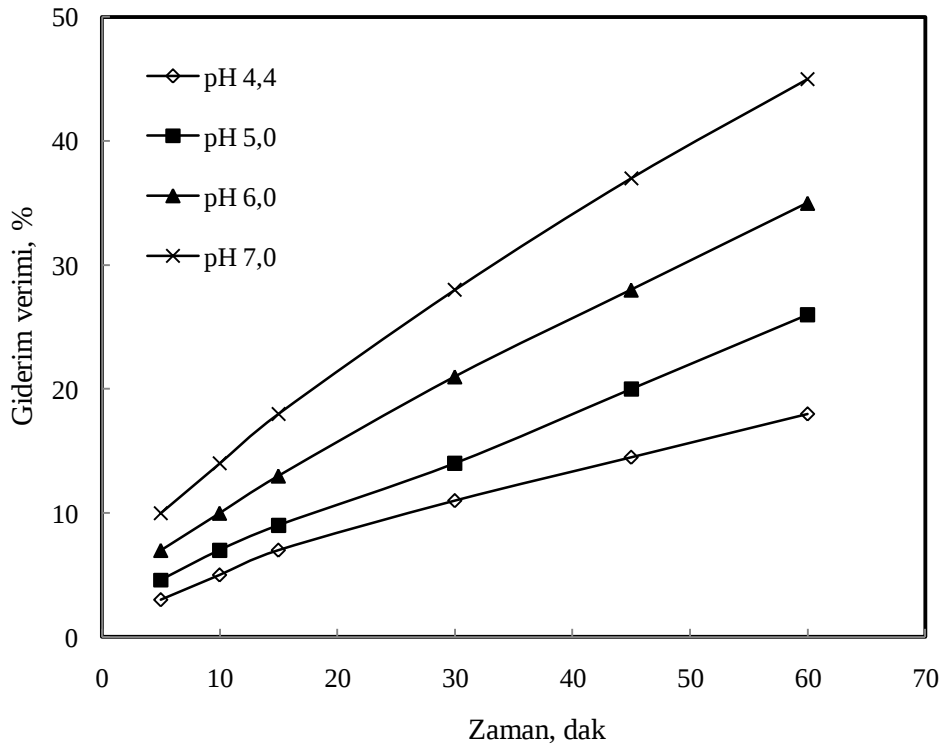
Şekil 4.23. Uygulanan akım şiddetinin enerji tüketimine etkisi(5000mg.L⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık, başlangıç pH'sı 5,0)

Çalışılan bütün başlangıç pH değerleri için reaksiyon süresince elde edilen şekiller incelendiğinde sisteme uygulanan akım şiddetinin artması ile birlikte enerji tüketiminin arttığı görülür. Sistemde daha fazla alüminyum çözmek için uygulanan akım şiddetindeki artış, doğal olarak sisteme uygulanan potansiyel farkı da artıracaktır. Potansiyel farkın artmasının sonucu olarak artan akım şiddetlerinde enerji tüketimi artacaktır. Enerji tüketimi verileri hazırlanırken sistemde oluşan potansiyel fark enerji tüketimini belirleyen önemli bir parametredir. Sonuç olarak çalışılan bütün başlangıç pH değerleri için akım şiddetinin artması, hem sistemde daha fazla alüminyum çözdüğü için gümüş giderim veriminin artmasını hem de enerji tüketiminin artmasını sağlamıştır. Çözeltide bulunan alüminyum miktarının artması ve kirletici miktarının sabit tutulması dolayısı ile yüksek akım şiddetlerinde birim kirletici miktarına karşılık daha fazla yumaklaştırıcı bulunmaktadır. Bu sebepten dolayı akım şiddetinin artması birim zamanda kirletici giderim verimini artırmaktadır.

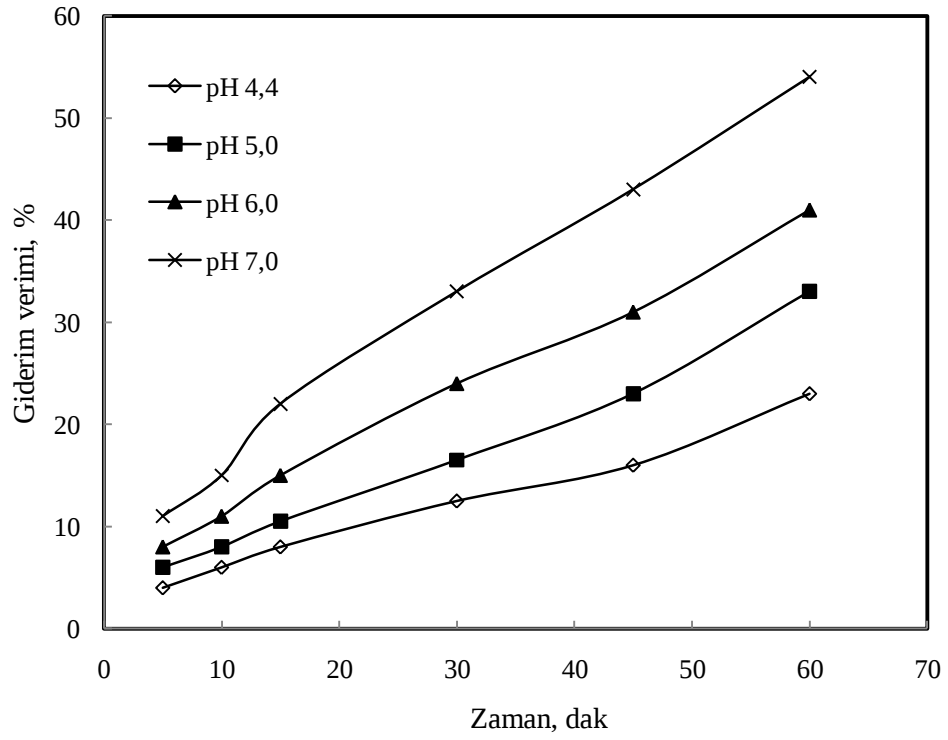
4.2. Demir Elektrot ile Yapılan Denemeler

4.2.1. Çözelti pH'sının sistem değişkenleri üzerine etkisi

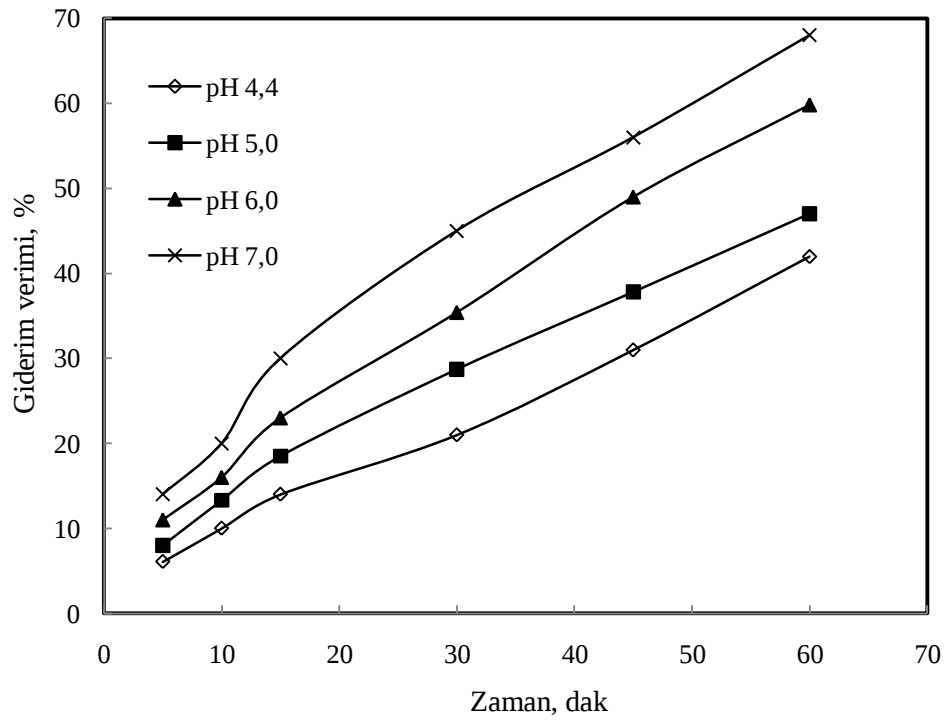
Çözeltinin başlangıç pH'sının demir elektrot kullanıldığında arıtma verimi üzerine etkisini incelemek amacı ile 5000 mg.L⁻¹'lik başlangıç gümüş konsantrasyonlarına sahip röntgen banyo atıksuları 0,25, 0,50, 1,0, 2,0 ve 4,0 A'lık sabit akım şiddetleri altında 4,4, 5,0, 6,0 ve 7,0 aralığında değişen başlangıç pH'sına ayarlanmış ve reaksiyon süresince pH değerlerine müdahale edilmeden denemeler yapılmıştır. Denemelerde reaktör muhtevasını sürekli homojen olarak tutmak için denemeler boyunca reaktör 150 dev/dk'lık karıştırma hızı ile karıştırılmıştır ve reaktör sıcaklığı sürekli olarak ortalama 293 K'de sabit tutulmuştur. Elde edilen veriler aşağıdaki şekillerde grafiksel olarak gösterilmiştir



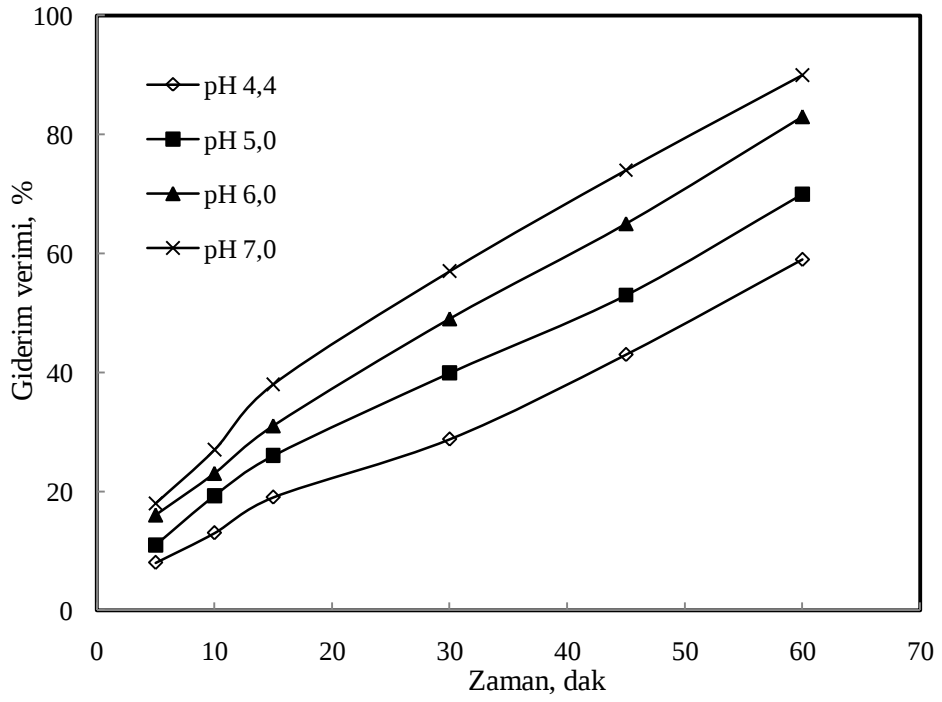
Şekil 4.24. 0,25 A sabit akım şiddeti altında başlangıç pH'sının gümüş giderim verimine etkisi(150 dev/dak karıştırma hızı, 293 K çözelti sıcaklığı)



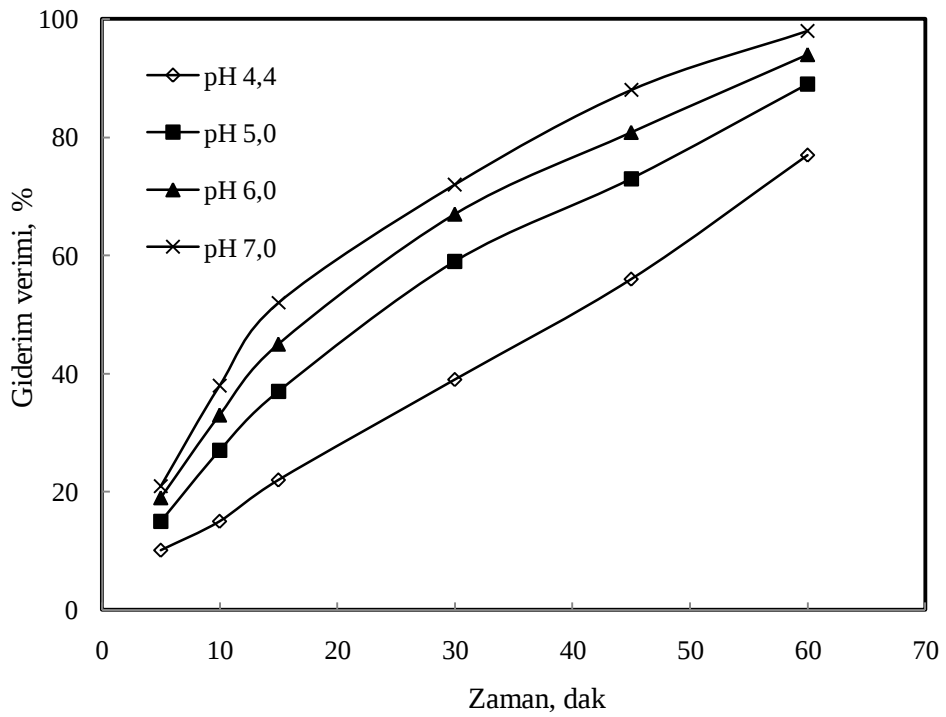
Şekil 4.25. 0,50 A sabit akım şiddeti altında başlangıç pH'sının gümüş giderim verimine etkisi(150 dev/dak karıştırma hızı, 293 K çözelti sıcaklığı)



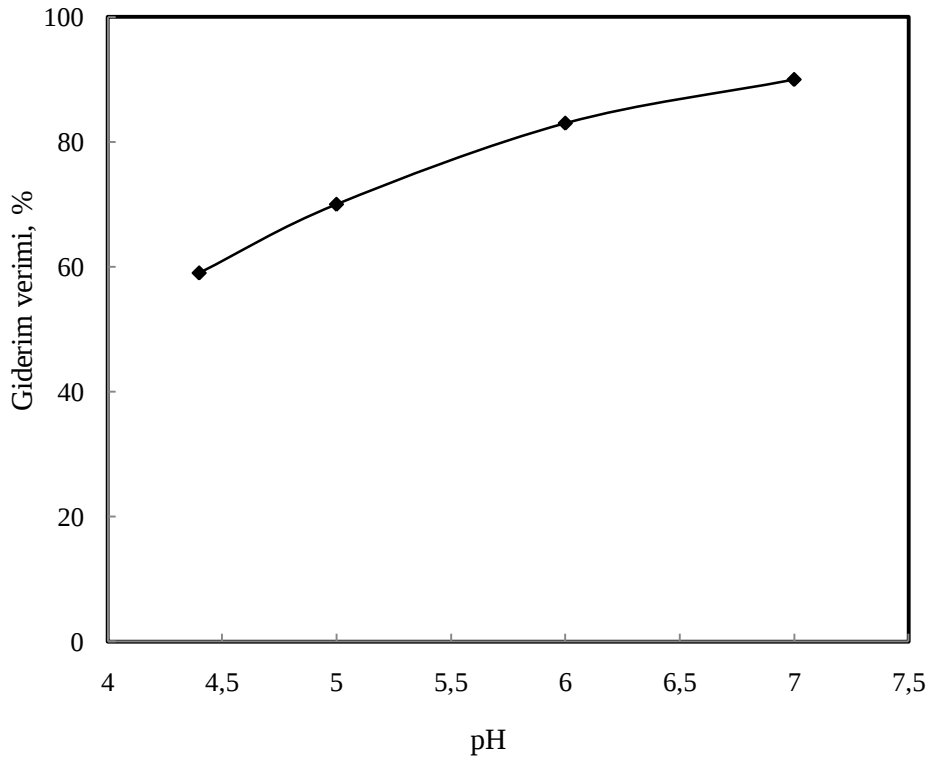
Şekil 4.26. 1,0 A sabit akım şiddeti altında başlangıç pH'sının gümüş giderim verimine etkisi(150 dev/dak karıştırma hızı, 293 K çözelti sıcaklığı)



Şekil 4.27. 2,0 A sabit akım şiddeti altında başlangıç pH'sının gümüş giderim verimine etkisi(150 dev/dak karıştırma hızı, 293 K çözelti sıcaklığı)

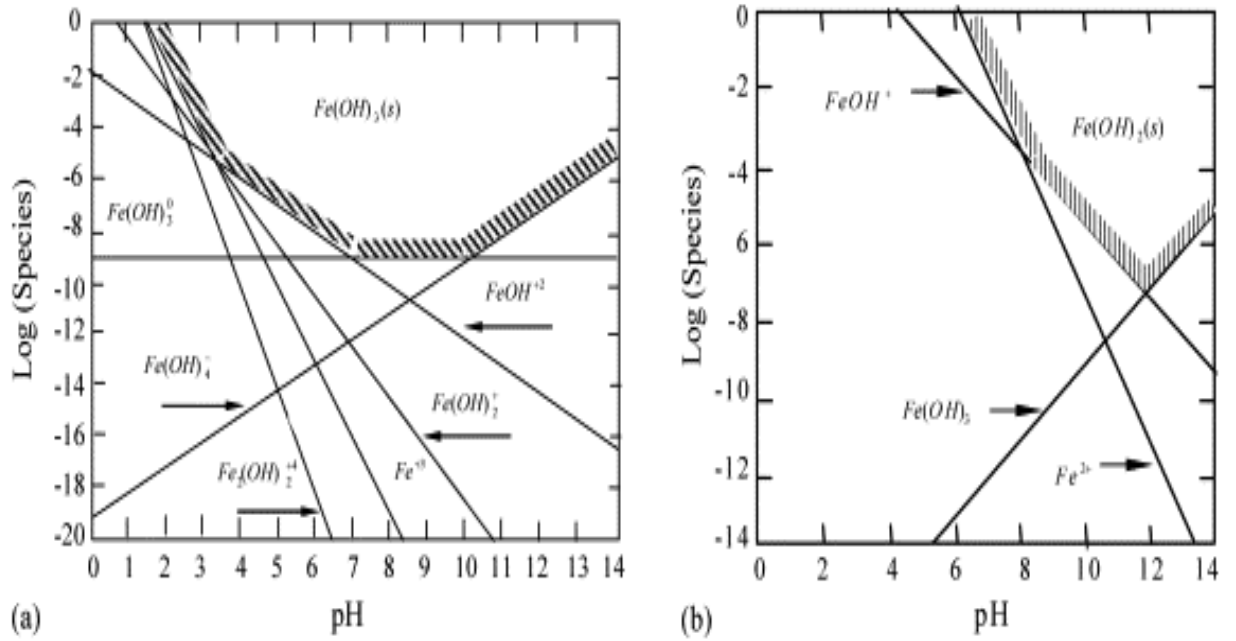


Şekil 4.28. 4,0 A sabit akım şiddeti altında başlangıç pH'sının gümüş giderim verimine etkisi(150 dev/dak karıştırma hızı, 293 K çözelti sıcaklığı)



Şekil 4.29. Başlangıç pH değişiminin gümüş giderimine etkisi (5000 mg.L⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 2 A akım şiddeti, 150 dev/dk karıştırma hızı ve 293 K sıcaklık)

Alüminyum elektrot kullanılarak gerçekleştirilen denemelerde dikkate alındığı gibi demir elektrot kullanılarak gerçekleştirilen denemelerde de, çözeltinin başlangıç pH'sının sistem değişkenleri üzerindeki etkisi incelenirken ele alınması gereken önemli bir nokta vardır. Elektrokoagülasyon yöntemi ile kirletici giderimi yapılırken elektrokimyasal olarak çözünen demirin ortam pH'sına bağlı olarak çözeltide bulunduğu form, yumak oluşumu açısından son derece önemlidir. Bu gerçek ele alındığında demirin ortam pH'sına bağlı olarak oluşturduğu oluşumlar Şekil. 4.29'da gösterilmiştir.



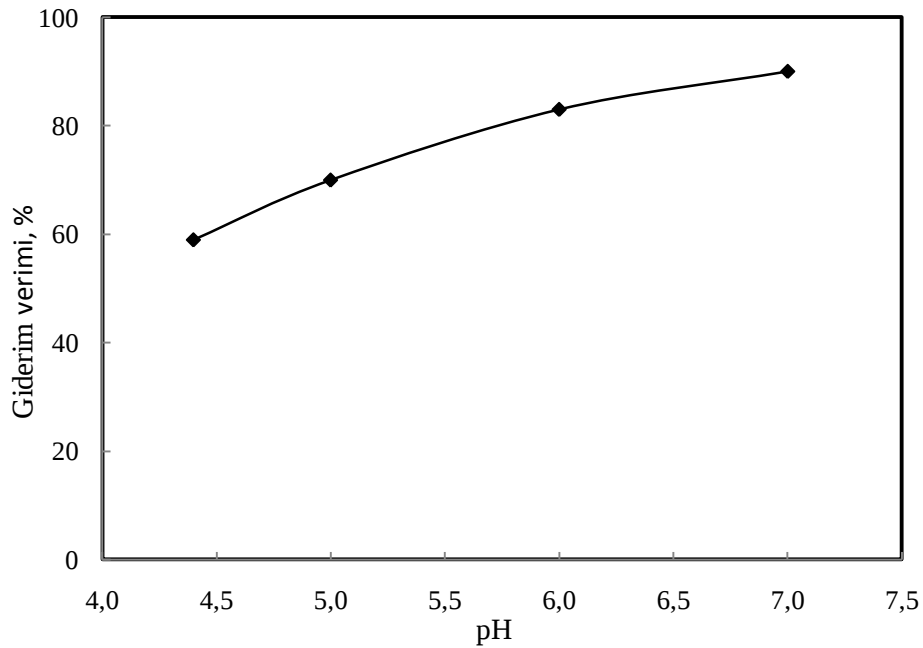
Şekil. 4.30. Ortam pH değerine bağlı olarak Fe(III) (a) ve Fe(II) (b) aktivitesi.

Şekil 4.30 incelendiğinde pH'nın 8,0-10,0 arasındaki değerlerinde demirin çözünürlüğü çok düşük olduğu görülmektedir. Başka bir deyiş ile bu pH aralıklarında ortamda bulunan alüminyumun büyük bir kısmı $Fe(OH)_3$ formunda bulunmaktadır ve bu formdaki türün flok oluşturma eğilimi çok yüksektir. Bu verilerin ışığında ortamda yeterli yumaklaştırıcının bulunması ve bu sıradaki pH'nın da demirin en düşük çözünürlüğe sahip olduğu aralıkta olması sebebiyle en verimli arıtımın gerçekleştirildiği düşünülmektedir. Bu değerlerin altında ve üstünde demirin $Fe(OH)_3(k)$ formundan uzaklaşmakta ve ortamda çözünebilir demir bileşikleri formunda bulunmaktadır. Dolayısı ile bu pH aralıklarının dışında ortamda demir bulunsa bile flok oluşturacak eğilimde değildir. Gümüş giderimi için incelenen 4,45-7,0 pH aralıklarında yapılan denemelerde reaksiyon süresi boyunca 2 A sabit akım şiddeti altında pH değişimleri incelenmiş ve aşağıda Çizelge 4.2'de verilmiştir. Şekil 4.25, Şekil 4.26, Şekil 4.27, Şekil 4.28 ve Şekil 4.29 incelendiğinde çalışılan bütün akım şiddetlerinde geçerli olmak üzere çözeltinin başlangıç pH değerinin artmasıyla birlikte reaksiyon süresi sonunda pH değerleri ve giderim verimleri artış göstermiştir.

Çizelge 4.2. Demir elektrot için 2 A sabit akım şiddeti altında çözeltinin başlangıç pH değerlerinin reaksiyon süresi sonundaki değişimi

Zaman, dk	pH 4,4	pH 5,0	pH 6,0	pH 7,0
0	4,4	5	6	7
5	4,5	5,21	6,20	7,26
10	4,62	5,39	6,55	7,44
15	4,72	5,55	6,82	7,67
30	4,86	5,72	7,01	7,96
45	4,96	5,96	7,21	8,19
60	5,09	6,21	7,43	8,43

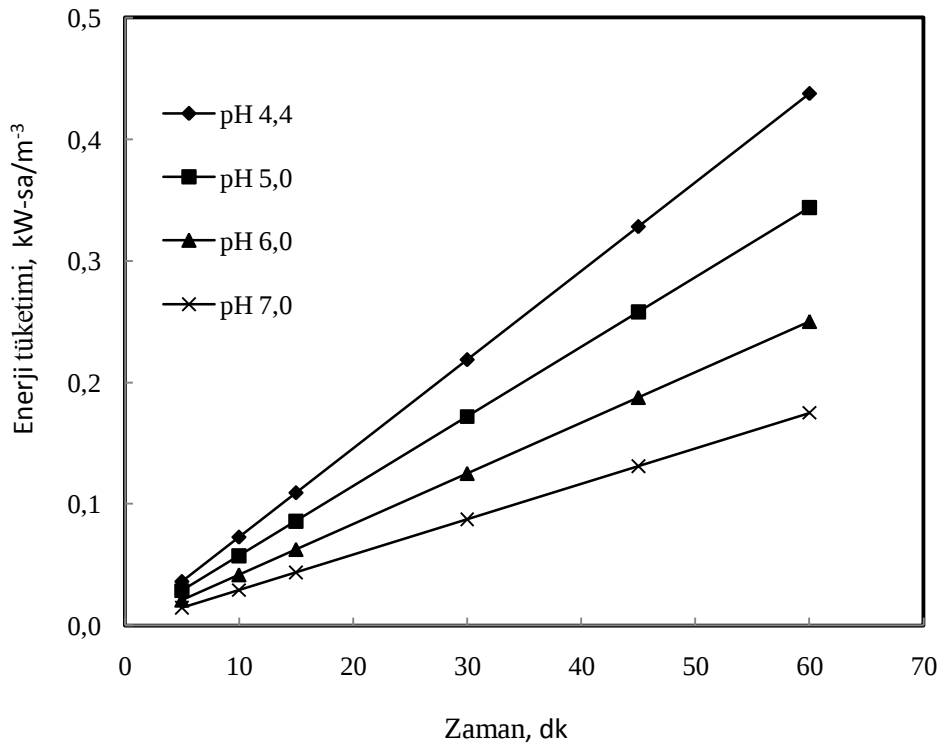
Yukarıdaki çizelge ve şekiller incelendiğinde, reaksiyon süresi boyunca artan pH değerleri $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oluşumunun en yüksek olduğu pH değerlerine yaklaştıkça gümüş giderim verimleri de artmaktadır. Bu sonuçta demirin pH değerlerine bağlı olarak göstermiş olduğu form değişiklikleri ve yumak oluşumu için gerekli pH aralıkları göz önüne alındığında mantıklı bir yaklaşım göstermektedir.



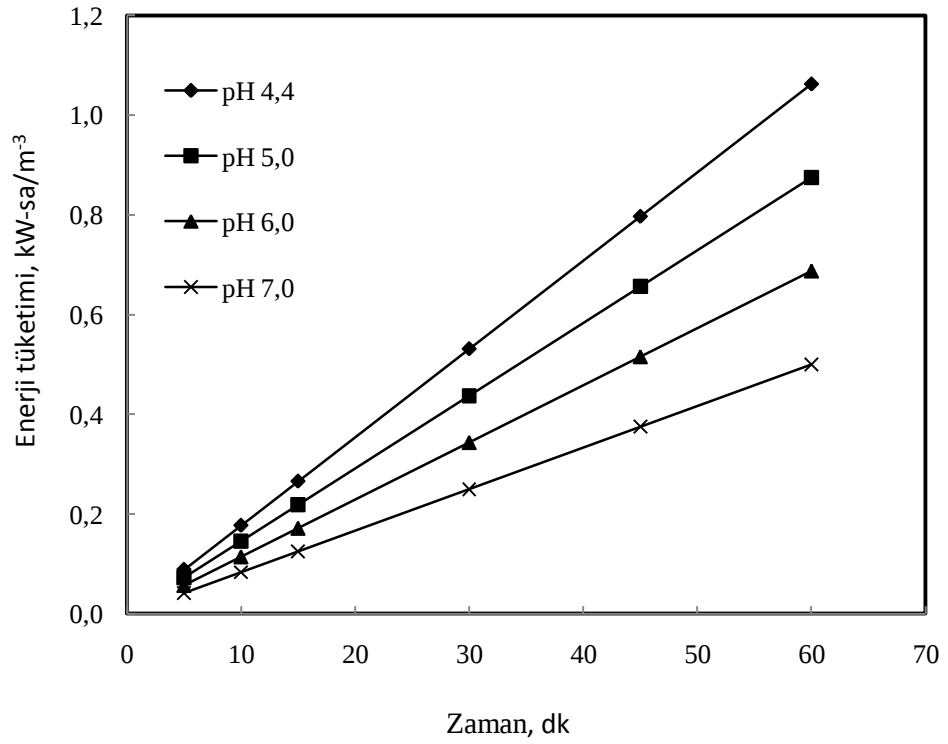
Şekil 4.31. Başlangıç pH değişiminin gümüş giderimine etkisi (5000 mg.L⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 2 A akım şiddeti, 150 dev/dk karıştırma hızı ve 293 K sıcaklık)

Elde edilen deneysel veriler neticesinde, 2 A sabit akım şiddeti altında 60 dakikalık reaksiyon süresi boyunca başlangıç pH değişimine bağlı olarak gümüş giderim verimini gösteren ifade Şekil 4.31’de verilmiştir. Şekil 4.31’den de görüldüğü gibi en düşük giderim verimi atık suyun kendi pH değeri olan 4.4 değerinde elde edilmiş ve pH değerinin 7 olduğu denemede en yüksek gümüş giderim verimi elde edilmiştir. pH değerinin artması ile giderim veriminin artış göstermesinin nedeni, yüksek pH değerlerinde $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oluşumu için gerekli olan pH aralığının içerisinde pH değerlerine ulaşılmış olmasıdır.

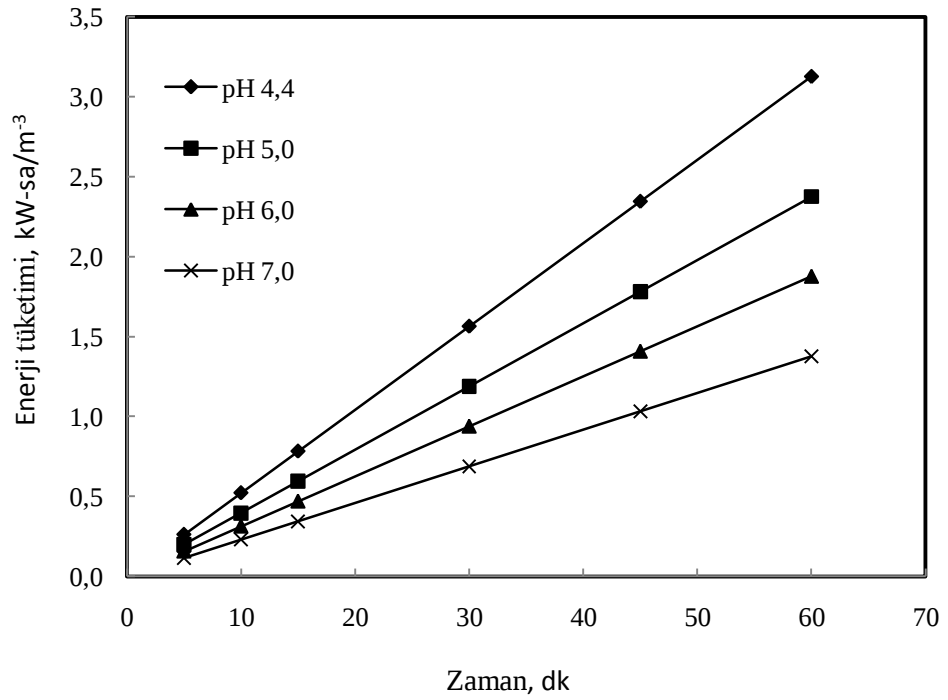
Elektrokoagülasyon yöntemi ile gümüş giderimi için optimum pH değerinin belirlenmesinde gerçekleştirilen bütün denemelerde sisteme bağlı dijital voltmetre ve ampermetre yardımı ile sabit akım şiddeti altında zamana bağlı olarak sistemde oluşan potansiyel farklar ölçülmüş ve bu veriler ışığında eşitlik(4.1) kullanılarak elde edilen enerji tüketim eğrileri grafiksel olarak belirlenmiştir.



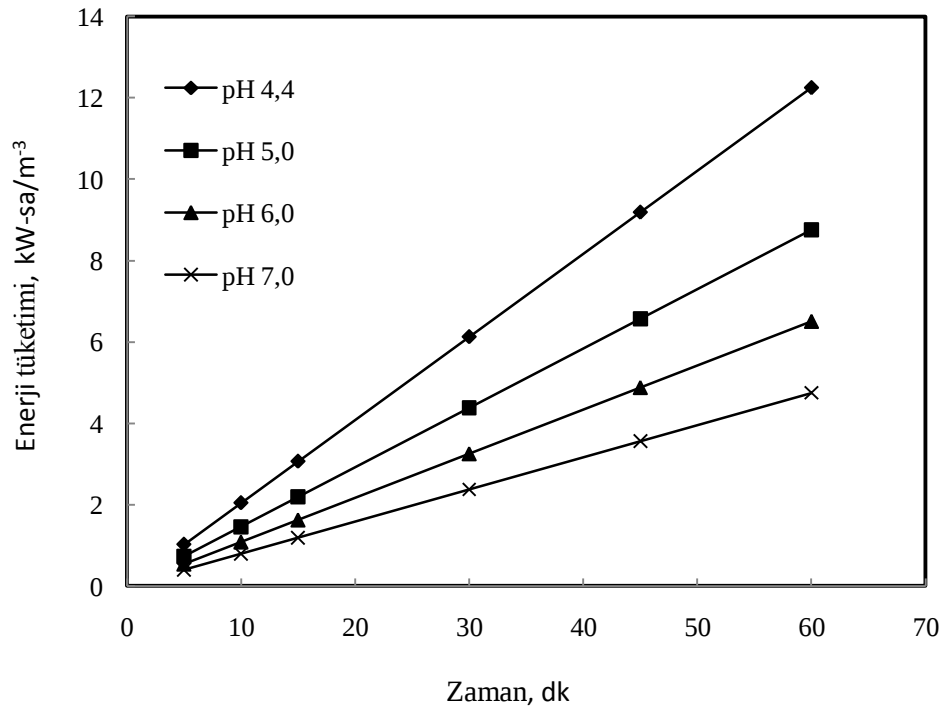
Şekil 4.32. 0,25 A akım şiddetinde çözeltinin başlangıç pH değerinin enerji tüketimine etkisi(5000 mg.L⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık)



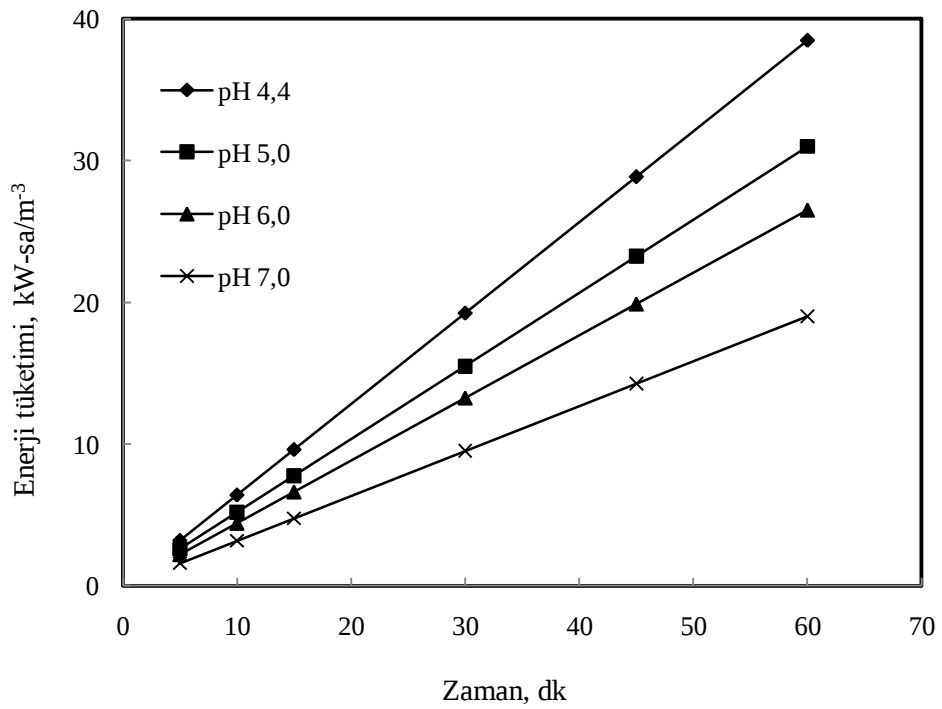
Şekil 4.33. 0,50 A akım şiddetinde çözeltinin başlangıç pH değerinin enerji tüketimine etkisi(5000 mg.L⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık)



Şekil 4.34. 1,0 A akım şiddetinde çözeltinin başlangıç pH değerinin enerji tüketimine etkisi(5000 mg.L⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık)

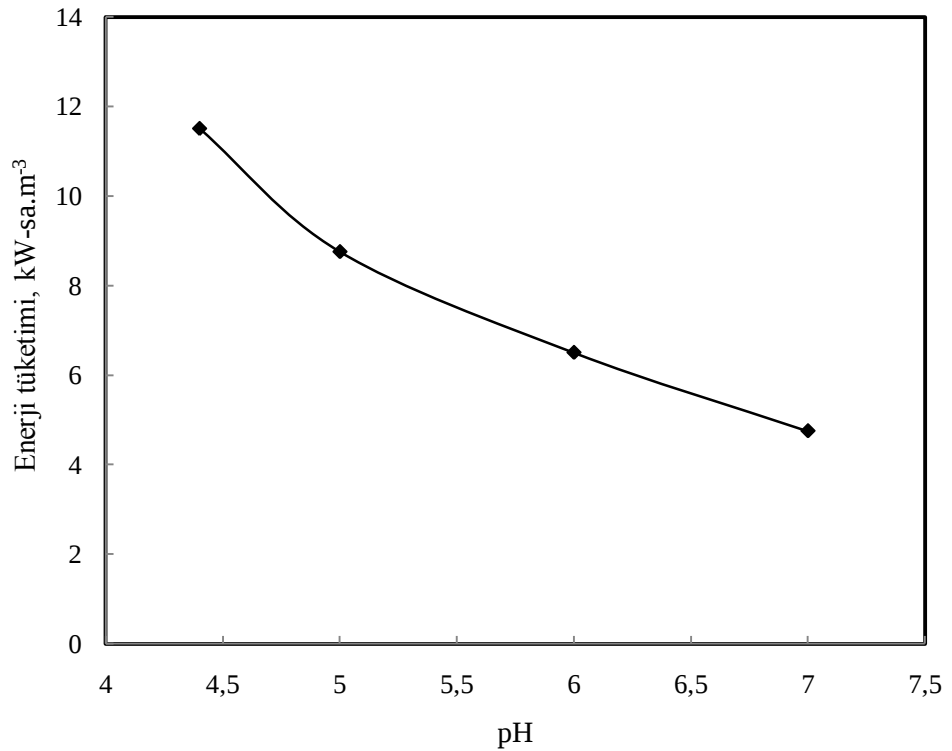


Şekil 4.35. 2,0 A akım şiddetinde çözeltinin başlangıç pH değerinin enerji tüketimine etkisi(5000 mg.L⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık)



Şekil 4.36. 4,0 A akım şiddetinde çözeltinin başlangıç pH değerinin enerji tüketimine etkisi(5000 mg.L⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık)

Sabit gümüş konsantrasyonuna sahip atıksularla yapılan denemelerde çözeltinin başlangıç pH değerinin enerji tüketimine etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar yukarıdaki grafiklerde verilmiştir. Alüminyum elektrotların kullanıldığı denemelerde elde edilen potansiyel fark değerlerinin benzer eğilimi demir elektrot kullanılarak gerçekleştirilen denemelerde elde edilmiştir. Şekiller incelendiğinde, bütün akım şiddetleri için enerji tüketim verilerinin hemen hemen aynı eğilimde olduğu görülmektedir. Kullanılan atıksuyun kendi pH'sı yaklaşık 4,4 civarındadır. Dolayısı ile artan pH değerlerinde çalışılırken çözeltinin pH'sı derişik NaOH ile ayarlanmıştır. pH ayarı yapmak için çözeltiliye derişik NaOH ilavesi çözeltinin iletkenliğini yükselmiş ve sonuç olarak iletkenliğin artması sabit akım şiddeti ile gerçekleştirilen denemelerde sisteme uygulanan potansiyel farkı düşürmüştür. Azalan pH ile düşük değerlerde seyreden potansiyel farkı doğal olarak enerji tüketimi eğrilerine yansımakta ve düşük pH değerlerinde enerji tüketiminin daha düşük olmasına sebep olmaktadır.



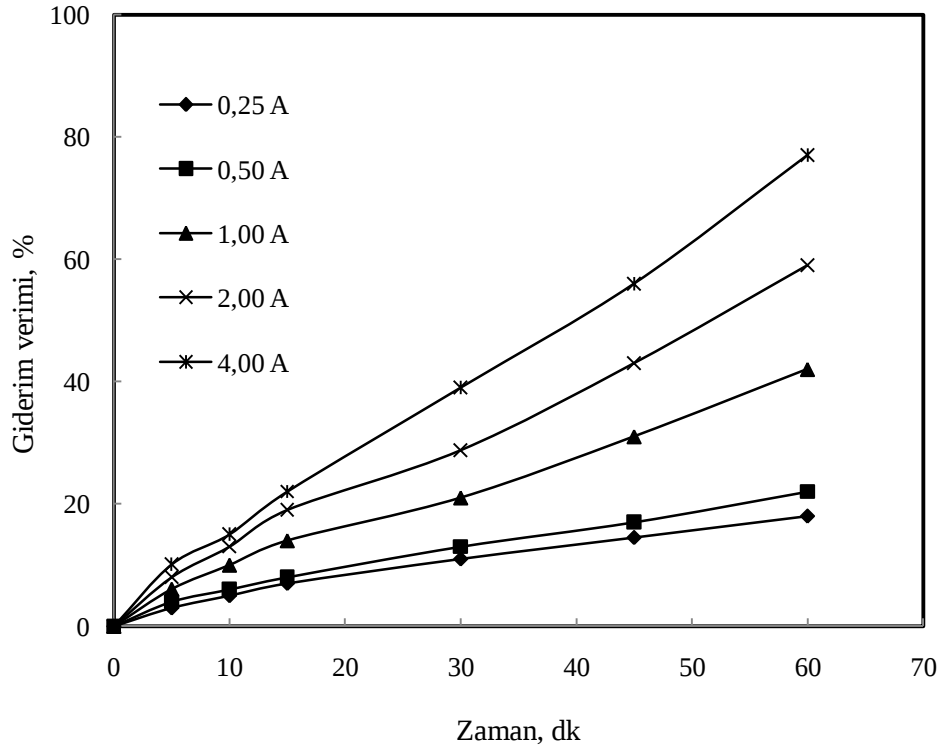
Şekil 4.37. pH değişiminin enerji tüketimine etkisi (2,0 A akım şiddeti, 150 dev/dk karıştırma hızı, sıcaklık 293 K)

Şekil 4.37'deki enerji tüketimi grafikleri incelendiğinde demir elektrotla gerçekleştirilen deneylerde, sabit gümüş konsantrasyonu altında artan pH değerleri ile birlikte enerji tüketiminin önemli ölçüde azalma eğilimi gösterdiği görülmektedir. Bunun nedeni ise artan pH değerlerine bağlı olarak çözeltideki iyon sayısının artmasıyla birlikte çözeltinin elektriksel iletkenliğinin artması ve akım şiddetinin sabit tutulmasından dolayı potansiyel farkın düşme eğiliminde olmasıdır ki enerji tüketimi eğrileri hazırlanırken sistemde oluşan potansiyel fark sabit akım şiddeti altında enerji tüketimini belirleyen önemli bir parametredir.

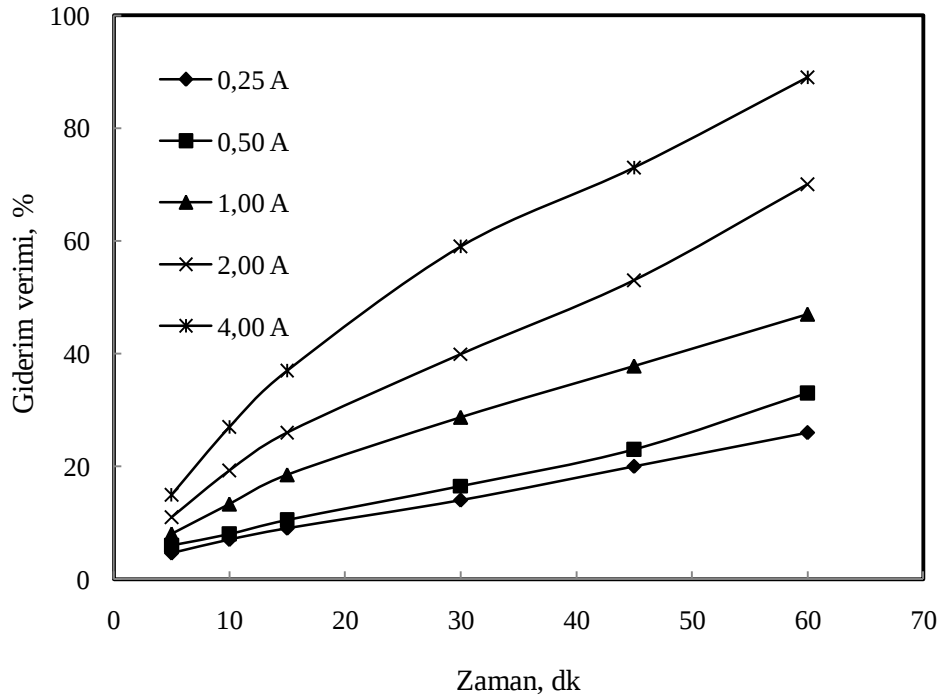
4.2.2. Demir elektrotla akım şiddetinin gümüş giderimi üzerine etkisi

Akım yoğunluğunun sistem performansı üzerindeki etkisini araştırmak amacı ile şekil 3.1'deki deney düzeneği kullanılmış olup sistem kesikli olarak ve sabit akım şiddeti (Galvanostatik) modunda çalıştırılmıştır.

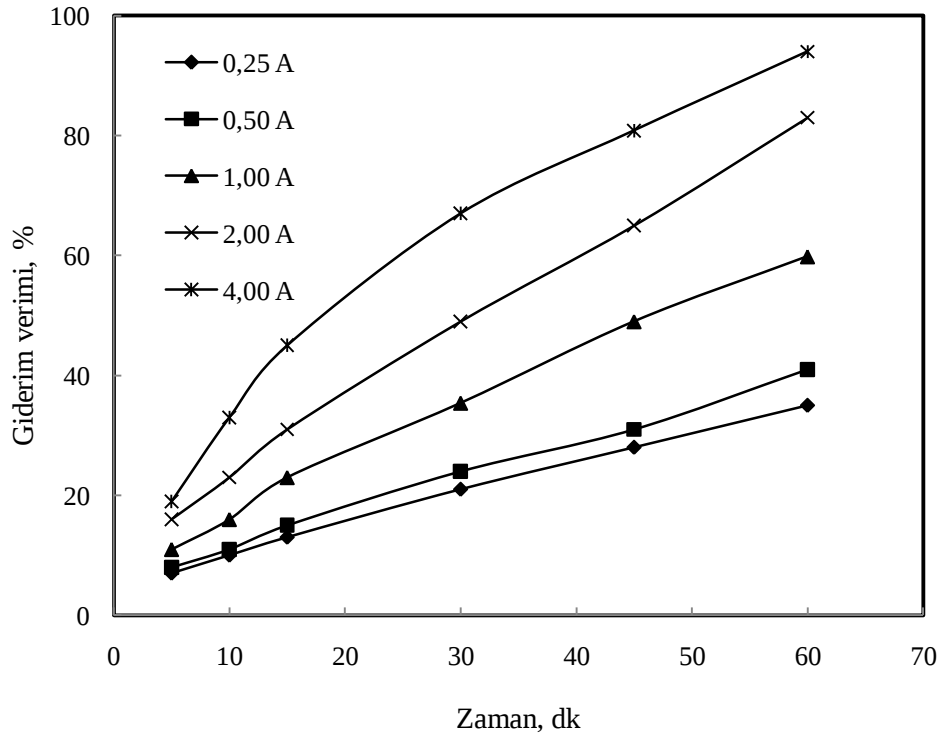
Reaktöre belirli hacimdeki atıksu (400 ml) konduktan sonra başlangıç pH değeri derişik sodyum hidroksit yardımıyla istenen değere ayarlanmıştır. Daha sonra önceden belirlenen akım şiddeti değeri doğru akım güç kaynağı ile ayarlandıktan sonra deneye başlanmadan önce atıksuyun sıcaklık, elektriksel iletkenlik, pH değerleri okunarak kaydedilmiş deneyin başlangıcından itibaren ise sisteme uygulanan potansiyel farklar kaydedilmiştir. Bu deney serisinde sistem sırasıyla 0,25, 0,50, 1,0, 2,0 ve 4,0 A'lik akım şiddetlerinde ve başlangıç pH değerleri ise 4,4, 5,0, 6,0 ve 7,0 ayarlanarak çalışılmıştır. Aksi belirtilmediği sürece karıştırma hızı ise 150 dev/dak.'dır. Şekil 4.38'de 0,25 A'lik akım şiddetinde başlangıç çözelti pH'sının 4,4, 5,0, 6,0 ve 7,0 olması durumunda elde edilen veriler sunulmuştur. Benzer tarzda sırasıyla Şekil 4.39 şekil 4.40 ve Şekil 4.41'de 0,50, 1,0, 2,0 ve 4,0 A'lik akım şiddetlerinde ve başlangıç pH'sının yine 4,4, 5,0, 6,0 ve 7,0 aralığında olması durumunda sistemin gümüş giderim verimleri görülmektedir.



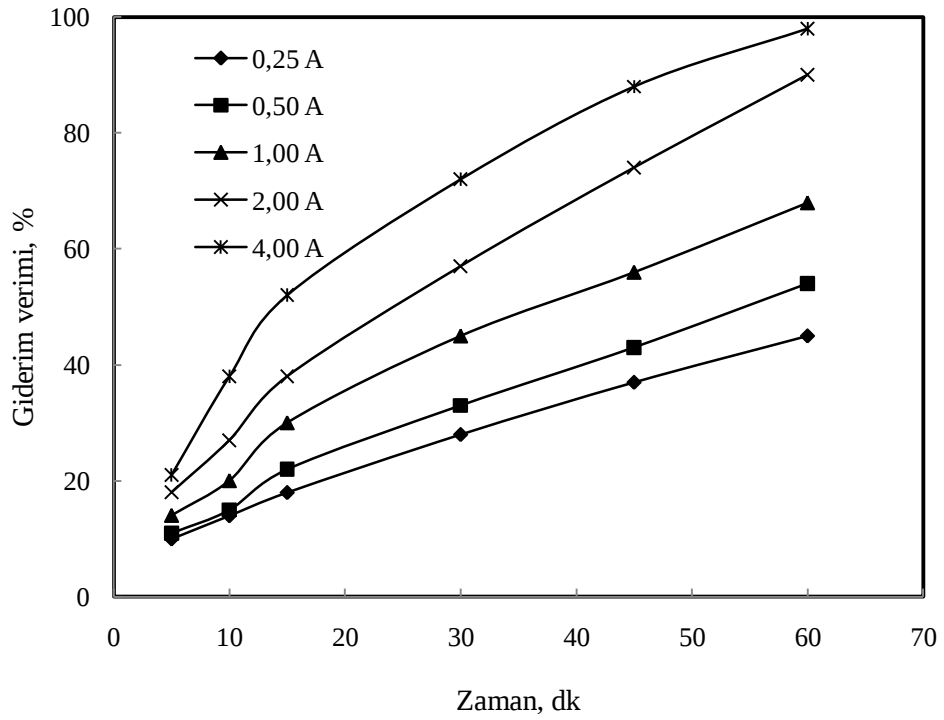
Şekil 4.38. Çözeltinin başlangıç pH 4,4 değerinde akım şiddetinin gümüş giderimine etkisi(5000mg.L⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık)



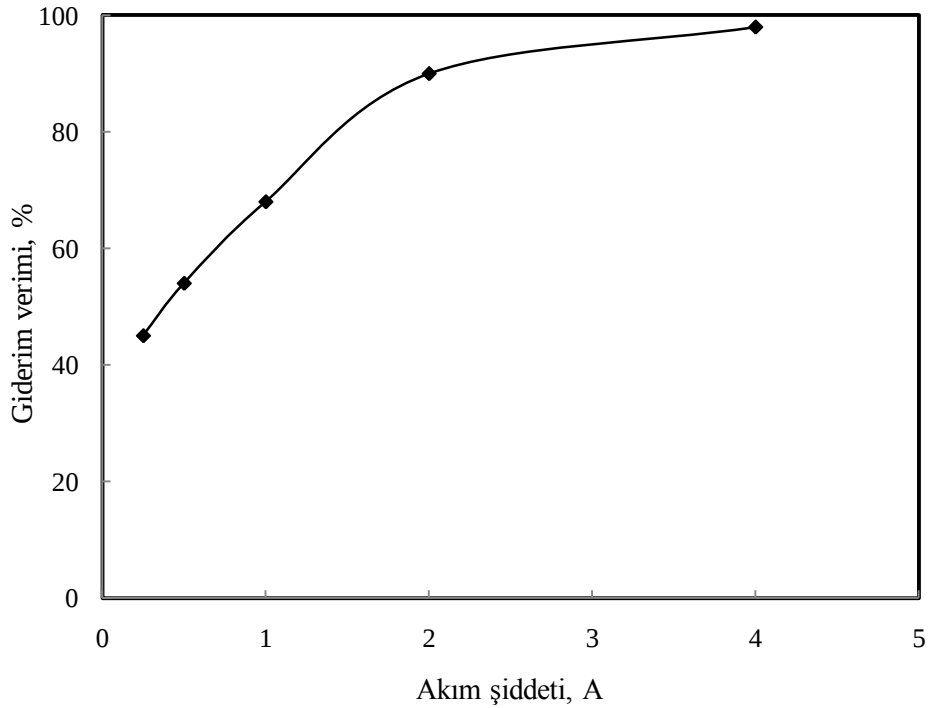
Şekil 4.39. Çözeltinin başlangıç pH 5,0 değerinde akım şiddetinin gümüş giderimine etkisi(5000mg.L⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık)



Şekil 4.40. Çözeltinin başlangıç pH 6,0 değerinde akım şiddetinin gümüş giderimine etkisi(5000mg.L⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık)



Şekil 4.41. Çözeltinin başlangıç pH 7,0 değerinde akım şiddetinin gümüş giderimine etkisi(5000mg.L⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık)

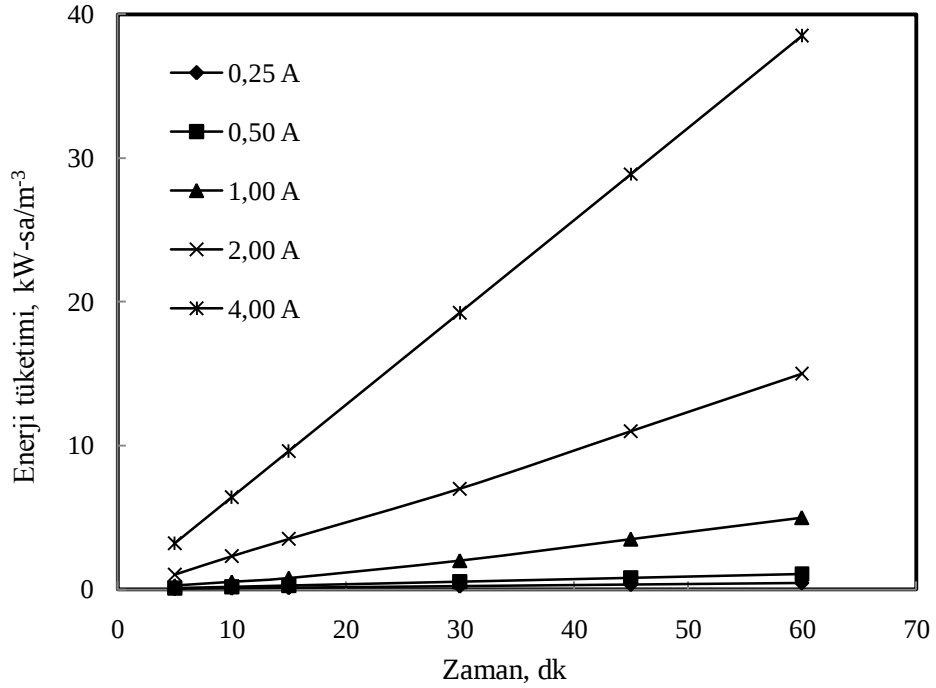


Şekil 4.42. Uygulanan akım şiddetinin gümüş giderimine etkisi(5000mg.L⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık, başlangıç pH'sı 7,0)

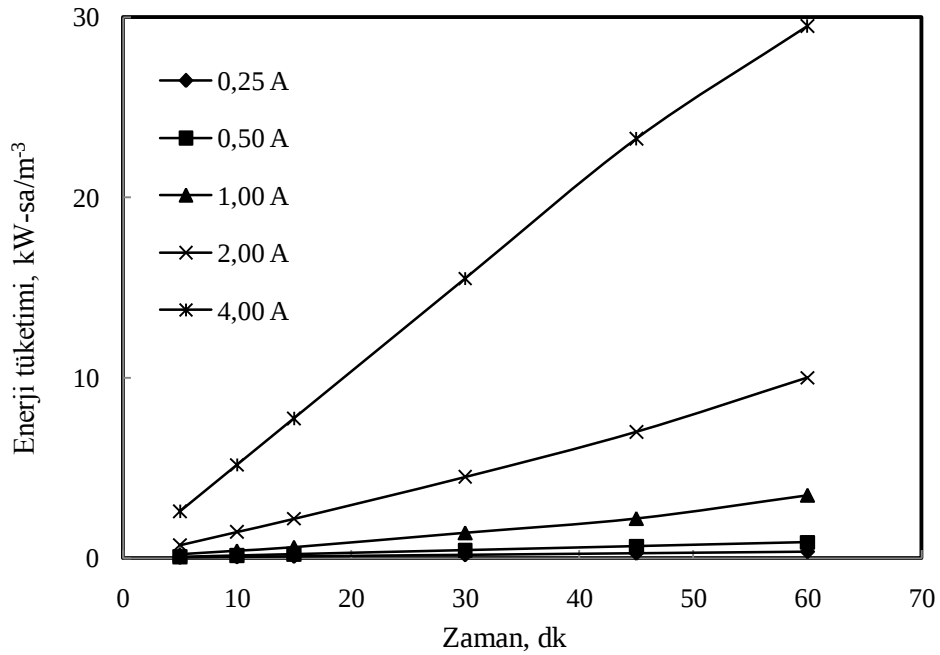
Demir elektrot kullanılarak gerçekleştirilen denemelerden elde edilen verilere göre hazırlanan şekillerden görüldüğü gibi, akım şiddeti arttıkça, alüminyum elektrotlar kullanılarak yapılan denemelerde olduğu gibi, çalışılan bütün pH aralıklarında gümüş giderim verimi artmaktadır. Sisteme uygulanan akım şiddetinin artması ile birlikte elektrokimyasal olarak demirin çözünme hızı artmakta ve dolayısı ile sabit kirletici miktarı ile daha fazla Fe(OH)₃ reaksiyona girerek ortamdan daha fazla kirletici uzaklaştırılmaktadır. Uygulanan akım şiddetinin gümüş giderme verimi üzerine etkilerinin incelendiği bütün başlangıç pH değerleri için aynı eğilim söz konusudur. Sonuç olarak akım şiddeti artırıldıkça, ortama verilen demirin çözünme hızı artmakta ve dolayısı ile kirletici giderim hızı da artmaktadır.

Demir elektrot kullanılarak elektrokoagülasyon yöntemi ile gümüş giderimi için optimum akım şiddeti değerinin belirlenmesinde gerçekleştirilen bütün denemelerde sisteme bağlı dijital voltmetre ve ampermetre yardımı ile sabit akım şiddeti altında

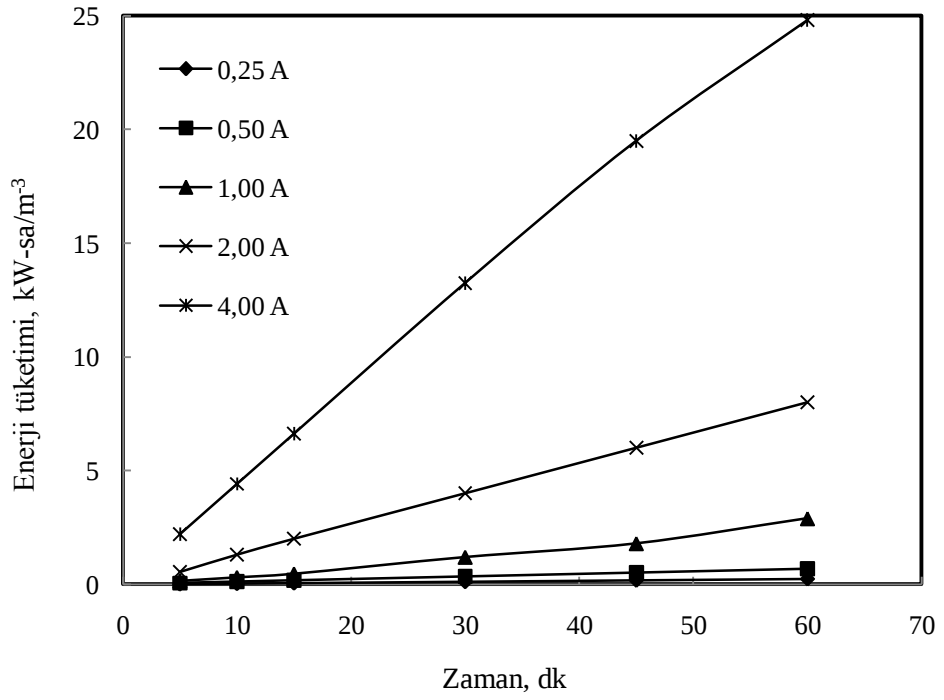
zamana bağılı olarak sistemde oluşan potansiyel farklar ölçülmüş ve bu veriler ışığında eşitlik(4.1) kullanılarak elde edilen enerji tüketim eğrileri grafiksel olarak belirlenmiştir.



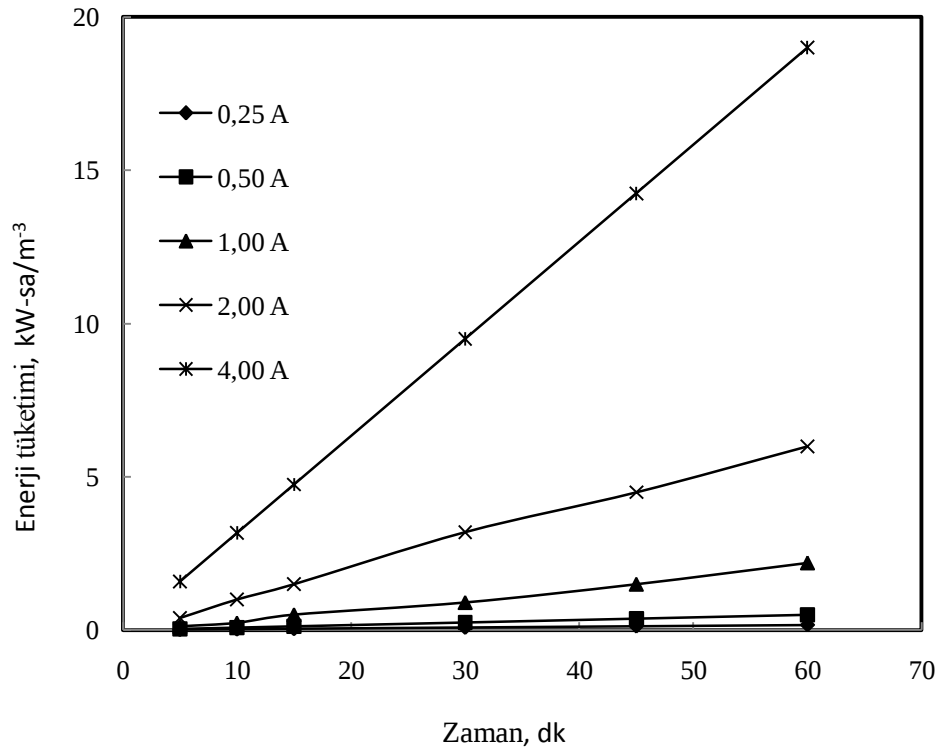
Şekil 4.43. Çözeltinin başlangıç pH 4,4 değerinde akım şiddetinin enerji tüketimine etkisi(5000mg.L⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık)



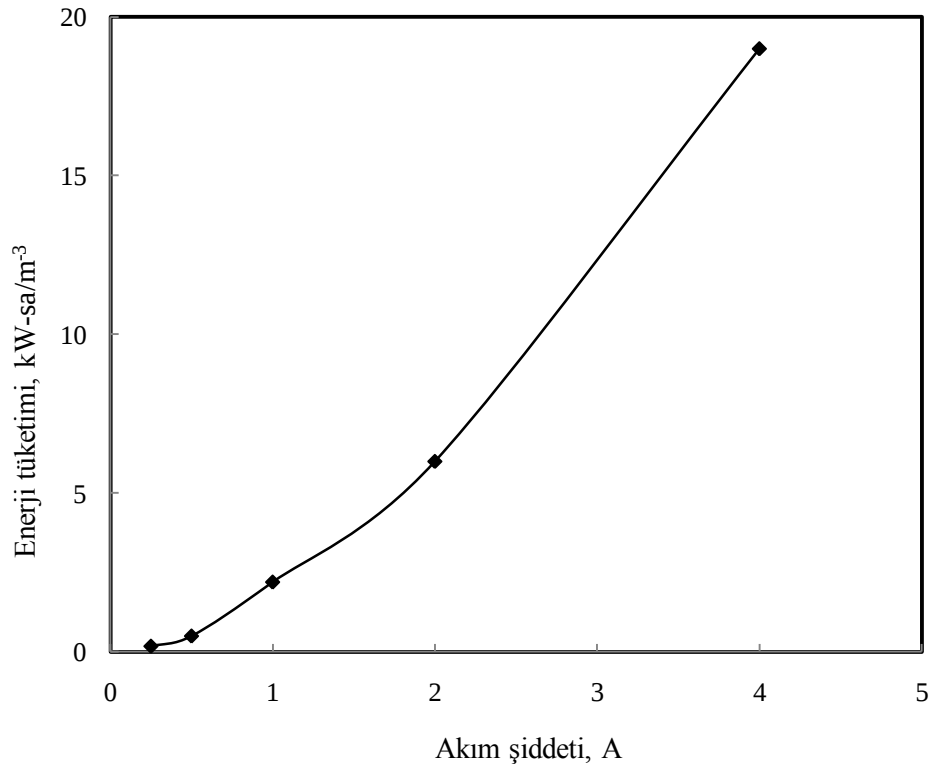
Şekil 4.44. Çözeltinin başlangıç pH 5,0 değerinde akım şiddetinin enerji tüketimine etkisi(5000mg.L⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık)



Şekil 4.45. Çözeltinin başlangıç pH 6,0 değerinde akım şiddetinin enerji tüketimine etkisi(5000mg.L⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık)



Şekil 4.46. Çözeltinin başlangıç pH 7,0 değerinde akım şiddetinin enerji tüketimine etkisi(5000mg.L⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık)



Şekil 4.47. Uygulanan akım şiddetinin enerji tüketimine etkisi(5000mg.L⁻¹ gümüş konsantrasyonu, 150 dev/dk karıştırma hızı, 293 K sıcaklık, başlangıç pH'sı 7,0)

Birim zamanda reaktöre daha fazla yumaklaştırıcı iletilmesini sağlayan ve beklendiği gibi sabit kirletici konsantrasyonu için daha fazla uzaklaştırma ihtimalini ortaya çıkaran akım şiddeti değerlerindeki artış, sonuç olarak sisteme uygulanan potansiyel farkın artmasına sebep olmuştur. Potansiyel farkın artış göstermesi birim zamanda birim hacim başına tüketilen enerji miktarının artmasına sebep olmuştur. Akım şiddetinin artması, ortamda kirletici ile reaksiyona girecek yumak oluşumunu artırmasına rağmen, enerji tüketimi değerlerinin, oldukça yüksek seviyelere çıkmasına sebep olmuştur. Atık suyun başlangıç pH değerinin 7,0 olması durumunda 0,25 A'lık akım şiddeti uygulandığında, giderim verisi ve enerji tüketimi değerleri sırasıyla, %45 ve 0,18 kW-sa/m³ iken, bu değerler 1,0 A'lık akım şiddeti için sırasıyla %68 ve 2,2 kW-sa/m³, akım şiddetinin en üst değeri olan 4 A'lık akım şiddeti için sırasıyla, %98,5 ve 19 kW-sa/m³ olarak tespit edilmiştir.

4.3. Röntgen Banyo Atık suyundaki Diğer Safsızlıkların Gideriminin İncelenmesi

4.3.1. Amonyum Giderimi

İncelenen röntgen atık suyunda yani ikinci banyo suyu (fiksator) asidik bir yapıda olup amonyum tiyosülfat içerir. Bu madde aktif temizleyici olarak kullanılır. Röntgen banyo atık suyunda bulunan yüksek konsantrasyona sahip gümüşün giderilmesi için yapılan elektrokoagülasyon denemelerinde 60 dakikalık reaksiyon süresi sonunda elde edilen numunelerde röntgen banyo suyunun içerdiği amonyağın giderimi incelenmiştir. Gümüş giderimi için optimum şartların belirlendiği bütün çalışmalarda amonyum giderimi incelenmiştir. Amonyum analizi seçici amonyak elektrotu kullanılarak standart metotlar yöntemine göre gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3 ve 4.4’de alüminyum ve demir elektrotlar için ayrı ayrı gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. Alüminyum elektrot kullanılarak gerçekleştirilen denemeler için 60 dakika reaksiyon süresi sonunda çözeltideki amonyum azotu konsantrasyonundaki değişim

pH 4,4				
0,25 A	0,50 A	1,0 A	2,0 A	4,0 A
452	450	450	463	460
pH 5,0				
0,25 A	0,50 A	1,0 A	2,0 A	4,0 A
435	437	440	450	445
pH 6,0				
0,25 A	0,50 A	1,0 A	2,0 A	4,0 A
437	435	460	455	450
pH 5,0				
0,25 A	0,50 A	1,0 A	2,0 A	4,0 A
440	430	435	455	457

Çizelge 4.3 incelendiğinde gümüş giderimi için gerçekleştirilen bütün denemelerden elde edilen numunelerde amonyum konsantrasyonunun başlangıç konsantrasyonu olan yaklaşık 450 mg/L konsantrasyondan farklı olmadığı, dolayısı ile amonyum konsantrasyonu açısından giderimin gerçekleşmediği görülmektedir. Çizelge 4.3’de görülen başlangıç konsantrasyonundan yüksek değerlerin analizde yaşanan girişimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.4. Demir elektrot kullanılarak gerçekleştirilen denemeler için 60 dakika reaksiyon süresi sonunda çözeltideki amonyum azotu konsantrasyonundaki değişim

pH 4,4				
0,25 A	0,50 A	1,0 A	2,0 A	4,0 A
440	450	452	455	451
pH 5,0				
0,25 A	0,50 A	1,0 A	2,0 A	4,0 A
435	440	438	457	466
pH 6,0				
0,25 A	0,50 A	1,0 A	2,0 A	4,0 A
437	450	455	456	465
pH 5,0				
0,25 A	0,50 A	1,0 A	2,0 A	4,0 A
437	445	466	467	470

Demir elektrot kullanılarak gerçekleştirilen denemelerde de, alüminyum elektrot ile yapılan denemelerde elde edilen sonuçlara benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bu elektrot türü için de, amonyum konsantrasyonu açısından herhangi bir giderim verimi söz konusu olmamıştır.

4.3.2. Tiyosülfat Giderimi

Röntgen atık suyunda Amonyum Tiyosülfat bulunduğu için Amonyum iyonunun gideriminin incelendiği bütün şartlar kullanılarak röntgen banyo suyunda yüksek konsantrasyonda bulunan tiyosülfat iyonun giderimi incelenmiştir. Tiyosülfat analizleri, çözeltideki tiyosülfat iyonlarının H_2O_2 ile sülfat iyonlarına oksitlenmesinin gerçekleştirilmesi sonucu sülfat üzerinden yapılmıştır. Denemeler sonucunda elde edilen numunelerin analiz sonuçları sülfat iyon konsantrasyonu cinsinden Çizelge 4.5 ve 4.6'da alüminyum ve demir elektrot için gösterildiği gibidir. Aşağıdaki çizelgeler incelendiğinde tiyosülfat giderimi açısından başlangıç konsantrasyonundan herhangi bir giderimin olmadığı görülmektedir.

Çizelge 4.5. Alüminyum elektrot kullanılarak gerçekleştirilen denemeler için 60 dakika reaksiyon süresi sonunda çözeltideki tiyosülfat konsantrasyonundaki değişim

pH 4,4				
0,25 A	0,50 A	1,0 A	2,0 A	4,0 A
454,5	313,5	263,2	223,3	161,4
pH 5,0				
0,25 A	0,50 A	1,0 A	2,0 A	4,0 A
458,9	295	234,4	189,7	122,1
pH 6,0				
0,25 A	0,50 A	1,0 A	2,0 A	4,0 A
457,7	293,3	243,3	200,1	148,2
pH 7,0				
0,25 A	0,50 A	1,0 A	2,0 A	4,0 A
456,5	296,6	246,6	215,5	154,4

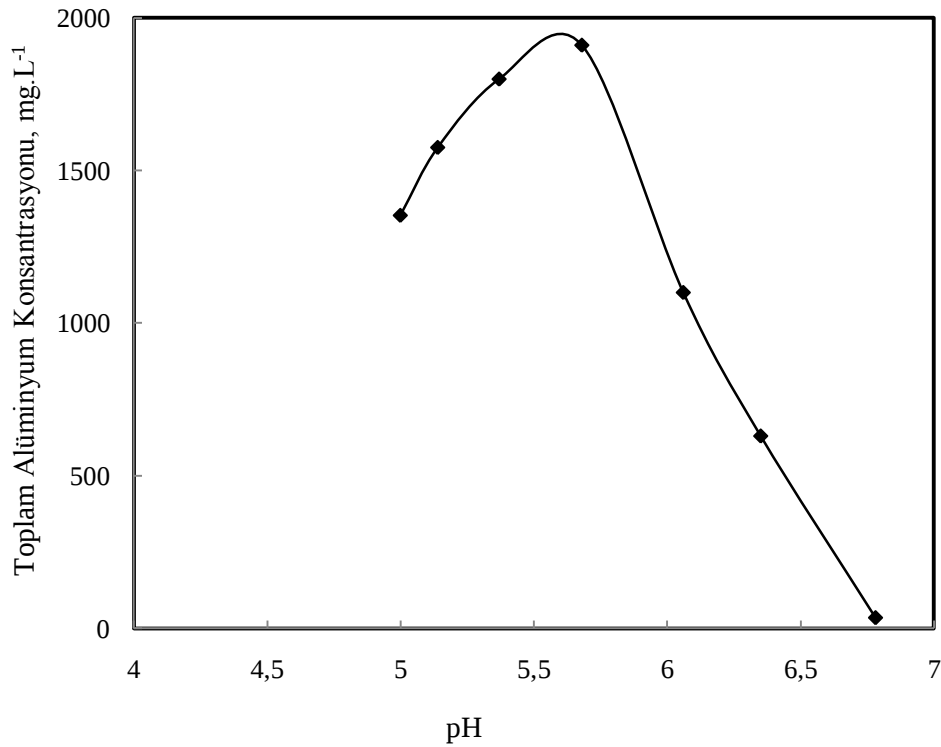
Çizelge 4.6. Demir elektrot kullanılarak gerçekleştirilen denemeler için 60 dakika reaksiyon süresi sonunda çözeltideki tiyosülfat konsantrasyonundaki değişim

pH 4,4				
0,25 A	0,50 A	1,0 A	2,0 A	4,0 A
449,8	313,5	272,2	232,3	175,4
pH 5,0				
0,25 A	0,50 A	1,0 A	2,0 A	4,0 A
448,7	348,1	246,8	187,2	141,2
pH 6,0				
0,25 A	0,50 A	1,0 A	2,0 A	4,0 A
453,2	359,7	263,5	238,7	159,9
pH 5,0				
0,25 A	0,50 A	1,0 A	2,0 A	4,0 A
457,6	362,9	277,5	245,3	166,9

Amonyum konsantrasyonunun yüksek olması ve gümüş giderimine etki eden parametrelerin incelendiği çalışmalardan elde edilen sonuçlar ışığında bu kirleticinin gideriminin gerçekleştirilemediği ve atık su içerisinde deşarj limitlerinden yüksek olması dolayısı ile ek bir giderim prosesi ile uzaklaştırılması gerektiği düşünülmektedir. Atık röntgen banyo suyundaki tiyosülfat konsantrasyonunun proses boyunca elektrokoagülasyon mekanizması ile gideriminin gerçekleşip gerçekleşmediğinin tespiti için, gümüş giderimi için yapılan denemelerden elde edilen numuneler analiz edilmiş ve tiyosülfatın proses süresince ortam uzaklaştığı analiz neticesinde tespit edilmiştir. Denemeler esnasında, elektrokoagülasyon ünitesinden çıkan kükürt kokusu ve reaksiyon neticesinde elde edilen metal hidroksit çamuru ile çözeltide yapılan tiyosülfat analizleri dikkate alındığında, atık sudaki tiyosülfat iyonlarının elektrokimyasal reaksiyon sonucunda bir kısmının kükürt gazı şeklinde atmosfere yayıldığı, bir kısmının metal hidroksit çamuru içerisinde tutularak çözeltiden uzaklaştırıldığı ve bir kısmının da çözeltide kaldığı sonucu çıkarılabilir.

4.3.3. Alüminyum Giderimi

Alüminyum elektrot ile yapılan denemeler neticesinde, reaksiyon boyunca anot elektrottan elektrokimyasal olarak çözeltiye alüminyum çözünür. Çözünen alüminyum çözelti pH değerine bağlı olarak alüminyum hidroksit oluşumu gerçekleştirir ve kirleticinin bu oluşum ile çözeltiden ayrılması gerçekleştirilir. Bu reaksiyonların gerçekleşmesi çözelti pH değerine oldukça bağlıdır. Ortam pH değerinin istenilen aralığın üstünde ve altında değerlerde olması kirletici gideriminin gerçekleştirildiği flok yapma özelliğine sahip hidroksit oluşumunun istenilen seviyede olmamasına ve dolayısı ile ortamda flok yapma eğilimi zayıf ve çözünme eğilimi yüksek hidroksitlerin oluşumuna sebep olur. Elektrokimyasal olarak anottan çözünen alüminyum çözeltide iyon formunda kirlilik oluşturur. Bunun tespiti için alüminyum elektrot kullanılarak gerçekleştirilen denemelerden elde edilen optimum şartlarda gümüş gideriminin incelendiği aralıkta çözeltideki alüminyum konsantrasyonları da incelenmiş ve Çizelge 4.7’de belirtilmiştir.



Şekil 4.48. Gümüş gideriminin gerçekleştirildiği optimum deneysel şartlarda elektrokimyasal olarak çözünen alüminyum anot plakanın çözeltiye verdiği alüminyum iyonu miktarı

Çizelge 4.7. pH 5, akım şiddeti 2,0 A, karıştırma hızı 150 dev/dk ve 293 K çözelti sıcaklığı çalışma şartlarında çözeltildeki alüminyum konsantrasyonundaki değişim

Zaman, dk	0	5	10	15	30	45	60
Al ³⁺ , mg/L	1352,6	1651,6	1768,9	1987,9	995,2	667,1	25

Röntgen banyo suyunda proses gereği yüksek miktarda Al³⁺ iyonu bulunmaktadır. Elektrokoagülasyon prosesi yardımıyla alüminyum elektrot kullanılarak gümüş gideriminin gerçekleştirildiği denemelerde, optimum gümüş gideriminin sağlandığı şartlar korunarak reaksiyon süresi boyunca çözeltilye anodun elektrokimyasal olarak çözünmesi sonucu geçen alüminyum iyon konsantrasyonu incelenmiştir. Reaksiyon süresi boyunca çözeltildeki alüminyum iyon konsantrasyonu ve çözelti pH değerindeki değişim Şekil 4.48’de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, çözeltildeki başlangıç alüminyum iyon konsantrasyonu reaksiyonun ilk periyotlarında artmakta ve ilerleyen zaman aralıklarında azalış göstermektedir. Bu durum, alüminyum iyonunun çözelti pH değerine bağlı olarak ortamda bulunma şekli ile açıklanabilir. Çözelti ortamındaki alüminyum, pH değerinin 6,0-8,0 aralığında olduğunda flok yapma eğilimi yüksek ve çözünme eğilimi düşük olan Al(OH)₃ formunda bulunur. Yukarıdaki şekil dikkatlice incelendiğinde, çözelti pH değeri bu aralığa geldiğinde, alüminyum iyon konsantrasyonunda bariz bir azalma görülmektedir. Bu durumun gerçekleşmesi hem atık sudaki gümüş iyonunun giderimini artırmıştır, hem de çözeltilde iyon formunda bulunan ve ayrı bir kirlilik unsuru olan alüminyum iyonlarının alüminyum hidroksit formuna dönüşerek ortamdaki uzaklaşmasına sebep olmuştur. Dolayısı ile optimum pH aralığında atık suda yüksek konsantrasyonlarda bulunan alüminyum kirliliği de giderilmiştir.

4.3.4. Demir Giderimi

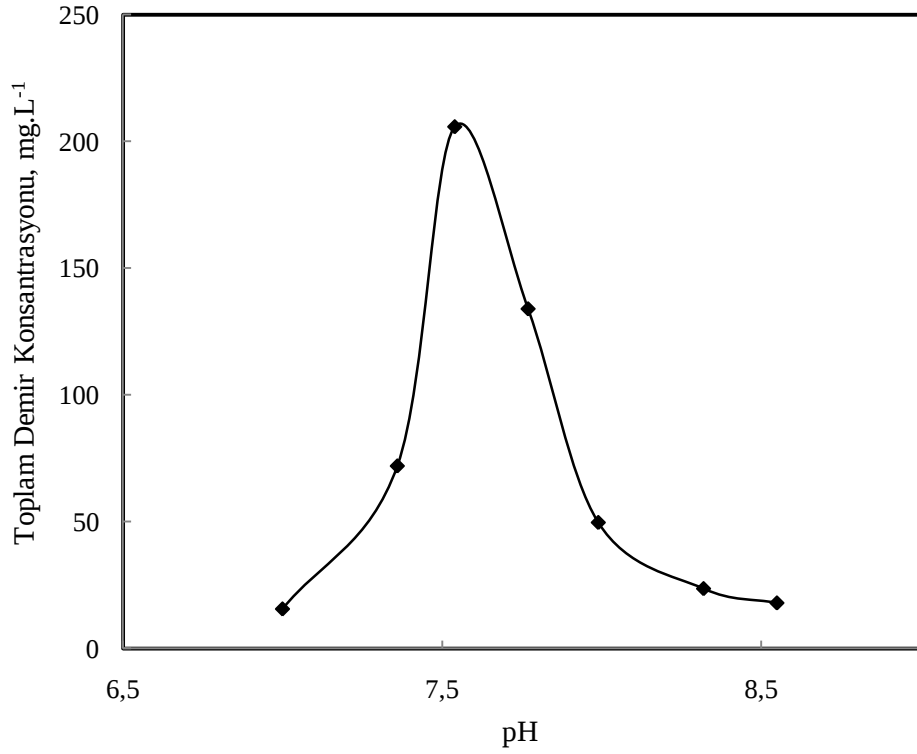
Demir elektrot ile yapılan denemeler neticesinde, reaksiyon boyunca anot elektrottan elektrokimyasal olarak çözeltilye demir çözünür. Çözünen demir çözelti pH değerine bağlı olarak demir hidroksit oluşumu gerçekleştirir ve kirleticinin bu oluşum ile çözeltilden ayrılması gerçekleştirilir. Bu reaksiyonların gerçekleşmesi çözelti pH

değerine oldukça bağımlıdır. Ortam pH değerinin istenilen aralığın üstünde ve altında değerlerde olması kirletici gideriminin gerçekleştirildiği flok yapma özelliğine sahip hidroksit oluşumunun istenilen seviyede olmamasına ve dolayısı ile ortamda flok yapma eğilimi zayıf ve çözünme eğilimi yüksek hidroksitlerin oluşumuna sebep olur. Elektrokimyasal olarak anottan çözünen demir çözeltide iyon formunda kirlilik oluşturur. Bunun tespiti için demir elektrot kullanılarak gerçekleştirilen denemelerden elde edilen optimum şartlarda gümüş gideriminin incelendiği aralıkta çözeltideki alüminyum konsantrasyonları da incelenmiş ve Çizelge 4.7’de ve Şekil 4.49’da belirtilmiştir.

Çizelge 4.8. pH 5, akım şiddeti 2,0 A, karıştırma hızı 150 dev/dk ve 293 K çözelti sıcaklığı çalışma şartlarında çözeltideki demir konsantrasyonundaki değişim

Zaman, dk	0	5	10	15	30	45	60
Toplam demir, mg/L	15,48	71,9	205,76	133,91	49,61	23,51	17,85

Çizelge 4.7 incelendiğinde atık su içerisinde elektrokoagülasyon prosesi uygulanmadan belirli bir miktar demir iyonu bulunmaktadır. Reaksiyonun başlaması ile birlikte Şekil 4.48’de görüldüğü gibi çözelti pH değerinde bir artış söz konusudur.

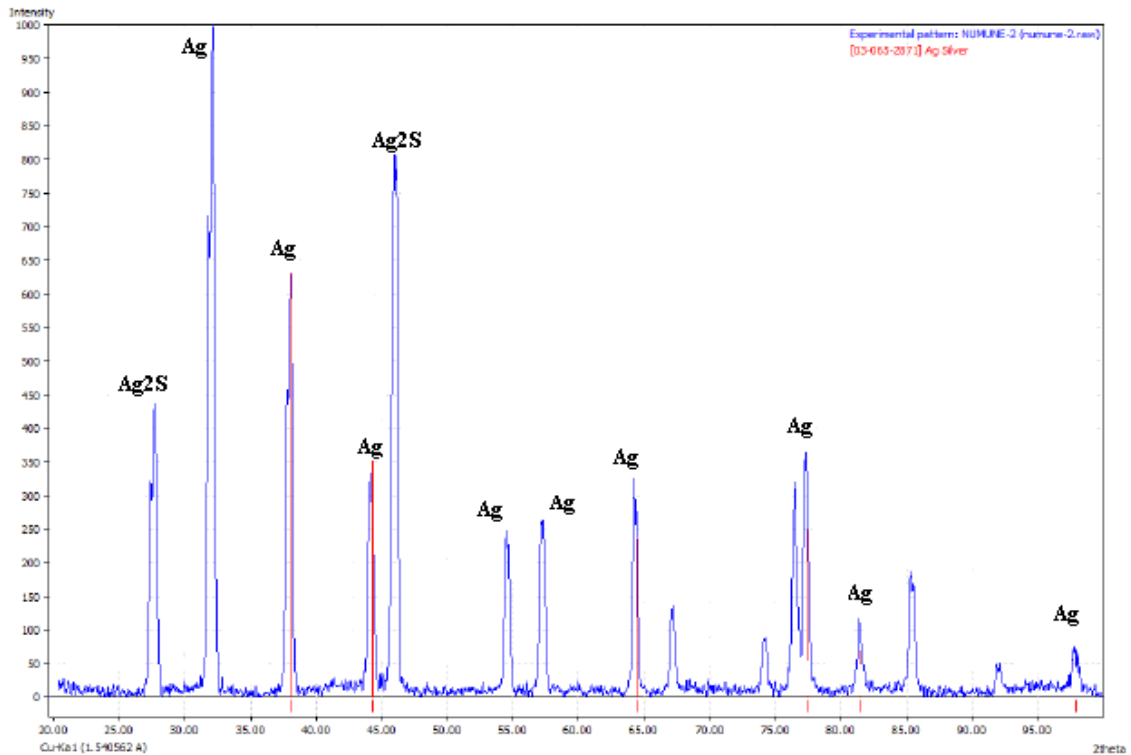


Şekil 4.49. Gümüş gideriminin gerçekleştirildiği optimum deneysel şartlarda elektrokimyasal olarak çözünen demir anot plakanın çözeltiye verdiği demir iyonu miktarı

Şekil 4.49’da görüldüğü gibi çözeltinin başlangıç pH değeri 7 ile elektrokoagülasyon prosesine başlandığında, reaksiyon süresi boyunca pH değerinde bir artış gözlenmektedir. Şekil 4.30 incelendiğinde elektrokimyasal olarak çözünen demir iyonlarının, çözelti pH değeri 8’i geçtikten sonra $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oluşumunun en yüksek seviyeye ulaştığı görülmektedir. Her iki şekil birlikte ele alındığında, çözeltinin pH değerindeki artışın en yüksek flok oluşturma eğilimi olan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ için ideal aralıkta olduğu görülmektedir. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oluşumunun pH 8-10 aralığında en yüksek seviyeye ulaşması ve optimum şartlarda reaksiyon süresi boyunca çözeltinin bu pH aralığı içerisine artmış olması, hem flok yapma eğilimi yüksek ve çözünme eğilimi olmayan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oluşumunu en üst seviyeye çıkarmıştır hem de gümüş giderim veriminin en yüksek seviyede olmasını sağlamıştır.

4.4. Elektrokoagülasyon Prosesinde Oluşan Yumakların Yapısal Analizi

Elektrokoagülasyon denemeleri neticesinde incelenen parametrelerden elde edilen veriler ışığında oluşan yumakların içeriğinin ne olduğunun tespiti için reaktörde oluşan ve atılan çamurun yapısal analizi yapılmıştır. Bu amaç doğrultusunda elektrokoagülasyon prosesi ile alüminyum elektrotun kullanılarak optimum gümüş gideriminin gerçekleştirildiği parametreler kullanılmıştır. Denemelerde akım şiddeti 2 A, karıştırma hızı 150 dev/dak ve sıcaklık 20 °C’de sabit tutulmuştur. Elde edilen çamur 2 saat süre ile 105 °C sıcaklığa sahip etüvde kurutulmuş ve desikatör yardımıyla ortam sıcaklığına soğutulmuştur. Bu yumaklar daha sonra Shimatzu XRD6000 marka toz difraktometre cihazı ile toz taramalarında Uluslararası Difraksiyon Merkezi (ICDD) 03-065 2871 kart no’ya uygun olarak analizleri yapılmıştır ve elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir.



Şekil 4.50. 2 A akım şiddetinde %99 gümüş gideriminin yaşandığı denemeden elde edilen metal hidroksit çamurunun XRD analizi(600 °C’de 12 saat kurutulmuş elektrokoagülasyon atığı)

5.TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada alüminyum ve demir plaka elektrotlar kullanılarak gümüş içeren Atatürk Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi bünyesinde bulunan Röntgen cihazlarında kullanılarak atık durumuna geçen röntgen banyo sularının elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılabilirliği ve çeşitli değişkenlerin bu proses ile gümüş giderimine etkileri incelenmiştir. Bütün denemeler, kesikli modda gerçekleştirilmiştir.

Gümüş giderim verimine etki eden parametreler, kullanılan elektrot malzemesi, çözeltinin başlangıç pH'sı, uygulanan akım şiddeti ve reaksiyon süresi olarak seçilmiştir. Bu parametrelerin detaylı olarak incelenmesi neticesinde aşağıda belirtilen sonuçlara ulaşılmıştır.

Başlangıç pH'sının gümüş giderme verimine etkisi incelenirken; sabit başlangıç gümüş konsantrasyonlarına sahip çözeltilerin pH değerleri, 0,25, 0,50, 1,00, 2,00 ve 4,00 A'lık akım şiddetlerinin her biri için, istenilen pH aralıklarına ayarlandıktan sonra denemelere başlanmıştır. Reaksiyon süresince pH değişimi gözlenmiş ve herhangi bir müdahalede bulunulmadan, başlangıç pH'sının sistem değişkenleri üzerine etkileri incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler, başlangıç pH'sının gümüş giderme verimini çok önemli olmasa da, etkilediğini göstermiştir.

Reaksiyon süresince çözeltinin pH'sı sürekli olarak artmaktadır. Reaktör içerisindeki pH artışı, anotta elektrot malzemesinin çözünmesine paralel olarak katot bölgesinde suyun hidrolizi sonucu sürekli olarak ortama hidroksil iyonunun verilmesinden kaynaklanmaktadır. pH'nın kontrol edilmeden gerçekleştirilen denemelerde, alüminyum elektrot için, en optimum pH aralığının 5,0 olduğu görülmüştür. Başlangıç pH değerinin bu değerin altında olduğu denemelerde 60 dakikalık reaksiyon süresi boyunca atık suyun pH değeri $Al(OH)_3$ oluşumu için gerekli olan 6-8 aralığına ulaşmada başarısız olduğu yine bu pH değerinin üzerinde seçilen pH aralıklarında gümüş gideriminin incelendiği pH aralıklarında reaksiyon süresi sonucunda elde edilen pH değerlerinin

$\text{Al}(\text{OH})_3$ oluşumun olumsuz etkileyen pH aralığına denk geldiği görülmektedir. Gümüş giderim veriminin pH ile bu denli değişiklik göstermesi, reaktör içinde elektrokimyasal olarak çözünen elektrot malzemesinin, sulu ortamda pH'ya bağlı olarak değişik formlarda bulunmasından kaynaklanmaktadır. Alüminyumun pH'ya bağlı olarak çözünme diyagramlarının incelenmesi neticesinde, yumak oluşturma eğilimi olan $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'ün ortamda en fazla bulunduğu pH aralığının 6,0–8,0 olduğu sonucuna varılmıştır. Bu veriler ışığında, pH'nın gümüş giderimine etkisinin incelendiği denemelerden elde edilen veriler değerlendirildiğinde, pH denemelerinde bütün başlangıç pH'ları için alüminyum elektrotta en iyi giderimin pH 5,0 civarında gerçekleştiği, bu değer altında ve üstünde bor gideriminin azaldığı görülmüştür. Bu değerde gümüş giderim verimi için en yüksek değerin elde edilmesi, alüminyum pH'ya bağlı olarak sulu ortamda bulunduğu formu gösteren diyagramlar ile de uyum içerisinde olduğundan dolayı, arzulanan giderim verimine ulaşılamasa bile başlangıç pH'sı kontrol edilmeden gerçekleştirilen denemelerde optimum pH değerinin 5,0 olduğu kabul edilmiştir. Demir elektrot ile gerçekleştirilen denemelerden elde edilen sonuçlar, bu elektrot için optimum pH değerinin 7 olduğunu göstermektedir. Bunun sonucu, yine alüminyum elektrot ile yapılan denemelerden elde edilen sonuçlar için ortaya айılan elektrot malzemesinin çözünmesi sonucu ortam pH değerine bağlı olarak yumak oluşturma eğilimi ile uyum içerisinde olmasından kaynaklanmaktadır. Demir elektrot ile yapılan çalışmalarda pH değeri açısından en iyi giderim verimi pH 7 değerinde elde edilmiştir. Bu sonuç, demirin pH'ya bağlı olarak çözünme diyagramları göz önünü alındığında kabul edilebilir niteliktedir.

Elektrot malzemesinin gümüş giderim verimine etkilerinin incelenmesi için seçilen alüminyum ve demir elektrotların kullanıldığı denemelerde, akım şiddetinin artması ile giderim verimleri önemli bir şekilde artış göstermektedir. Akım şiddetinin artması birim kirletici başına uygun pH aralığında daha fazla yumak oluşumunu sağladığı için bu sonuç gerçekleşmesi olası bir sonuçtur. Her iki elektrot için de, akım şiddetinin artması ile oldukça yüksek oranlarda kirletici giderimi gerçekleşmiştir. Bu değer alüminyum elektrot için %99,99 iken demir elektrot için %98,5 civarındadır.

Alüminyum elektrot kullanılarak gerçekleştirilen denemelerden elde edilen sonuçlar dikkate alındığında, en iyi giderim veriminin elde edildiği pH değerinin 5 olduğu ve akım şiddetinin artması neticesinde gümüş giderim veriminin arttığı gözlenmektedir. Bu iki husus göz önüne alınarak optimum şartların belirlenmesinde enerji tüketim değerleri önemli bir husus olmaktadır. İncelenen pH aralığında pH 5 değeri enerji tüketimi açısından en uygun değer olmasa da, kirleticinin su ortamından yüksek verimlilikte uzaklaştırıldığı pH değeridir. Akım şiddetinin artması kirletici giderimini bariz bir şekilde artırsa da, 2A'lık akım şiddetinde elde edilen giderme verimi ile 4 A'lık akım şiddetinde elde edilen giderme verimi arasında çok büyük farklar olmamasında enerji tüketimi açısından bu değer optimum değer olarak kabul edilebilir. Alüminyum elektrot ile yapılan denemelerden elde edilen optimum pH değeri olan pH 5 ve optimum akım şiddeti değeri olan 2 A için atıksudan % 99 oranında gümüş giderimi sağlanmış olur. Demir elektrot kullanılarak gerçekleştirilen denemelerden elde edilen sonuçlar dikkate alındığında, en iyi giderim veriminin elde edildiği pH değerinin 7 olduğu ve akım şiddetinin artması neticesinde gümüş giderim veriminin alüminyum elektrot ile gerçekleştirilen denemelerde olduğu gibi arttığı gözlenmektedir. Yine bu iki parametre dikkate alınarak demir elektrot için optimum şartlar belirlenecek olursa, pH değerinin 7 olması enerji tüketimi açısından çalışılan bütün pH değerleri arasında en makul olan aralıktır. Akım şiddetinin artması ile demir elektrotta da gümüş giderim verimi artmakla birlikte enerji tüketim değerleri de çok yüksek değerlere ulaşmaktadır. Kirleticinin alıcı ortama deşarj standartları dikkate alındığında, enerji tüketim değerleri yüksek olsa bile demir elektrot için en yüksek akım şiddeti olan 4 A değerinin kullanılması gerektiği görülmektedir. Zira, pH 7 değeri için 2 A'lık akım şiddetinde yaklaşık %90 değerinde bir giderim verimi elde edilirken, 4 A'lık akım şiddetinde bu değer %98'e ulaşmaktadır.

Elektrokoagülasyon prosesi sonucunda oluşan metal hidroksit çamuru içerisinde tutulan gümüşün, bu çamur içerisinden kimyasal olarak ayrılıp elementel gümüş geri kazanımının gerçekleştiği göz önüne alındığında, bu elementin ticari değeri dikkate alınarak bu proseste öncelikli olarak gümüşün su ortamından uzaklaştırılması gerektiği ortaya çıkmaktadır.

KAYNAKLAR

- Adhoum, N., Monser, L., Bellakhal, N., Belgaied, J. E., 2004. Treatment of Electroplating Wastewater Containing Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr^{6+} by Electrocoagulation, *Journal Of Hazardous Materials*, B112, 207-213.
- Ahn, K.H., Song, K.G., Cha, H.Y., Yeom, I.T., 1999. Removal of Ions in Nickel Electroplating Rinse Water Using Low-Pressure Nanofiltration, *Desalination*, 122:77-84.
- Ajiwe, V.I.E., Anyadiegwu, I.E., Recovery of silver from industrial wastes, cassava solution effects, *Separation and Purification Technology* 18 (2000) 89–92
- Chen, C., Chen, G., Yue, L., 2002, Investigation. on the electrolysis voltage of electrocoagulation, *Chemical Engineering Science* 57, 2449-2455,
- Devlet Planlama Teskilatı, 2000. Sekizinci Bes Yıllık Kalkınma Planı, Demir Dışı Metaller Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara.
- Do, J. S., Chen, M. L., Decolourization of dye-containing solutions by electrocoagulation., *Journal of Applied Electrochemistry.*, 24, 785-790. (1994)
- Elsner, L., 1846, Über Das Verhalten Verschiedener Metalle In Einer Wassrigen Lösung Von Cyanakalium, *J.Prakt. Chem.*, 37, 441-446.
- Gadd, G.M. and Griffiths, A., (1978): Microorganisms and heavy metal toxicity, *Microb. Ecol.* 4: 303-317
- Hansen, H. K., Nunez, P., Grandon, R., Electrocoagulation as a remediation tool for wastewaters containing arsenic. *Mim. Eng.* (2005)
- Heidmann, I., Calmano, W., 2007, Removal of Cr(VI) from model wastewaters by electrocoagulation with Fe electrodes, *Separation and Purification Technology* 61 15–21
- Holt, P., Barton, G. W., Mitchell, C. A., 2001. Deciphering The Science Behind Electrocoagulation To Remove Suspended Clay Particles From Water, *Water Science and Technology*, 50, 177–184.
- Holt, P. K., Barton, G. W., Wark, M., Mitchell, C. A., 2002, A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 211 (2002) 233-248
- Ishikawa, S., Suyama, K., Arihara, K., Itoh, M., 2001. Uptake and Recovery of Gold Ions from Electroplating Wastes using Eggshell Membrane, *Bioresource Technology*, 81:201-206.
- İnce, M., 2003. Katı Atıktan Gümüşün Ultrases Destekli Tiyoüre Liçing Metodu ile Geri Kazanımı, GYTE, Gebze, Türkiye.
- Jiang, J., Graham, N., Andre, C., Kelsall, G., Brandon, N., 2002, Laboratory study of electrocoagulation flotation for water treatment, *Water Research*, 36 4064-4078
- Jüttner, K., Gala, U., Schneider, H., 2000, Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry, *Electrochimica Acta*, 45, 2575-2594
- Kobya, M., Demirbaş, E., Can, O. T., Bayramoğlu, M., 2006. Treatment Of Levafix Orange Textile Dye Solution By Electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, B132, 183-188.

- Lai, C. L., Lin, S. H., 2003. Electrocoagulation of Chemical Mechanical Polishing (CMP) Wastewater from Semiconductor Fabrication, Chemical Engineering Journal, 95, 205-211.
- Madencilik Bülteni, Mayıs-Haziran, 1993.
- Mollah, M. Y., Schennach R., Parga, J. R., Cocke, D., 2001, Electrocoagulation science and applications, Journal of Hazardous Materials, B84 29-41
- Nizamoglu, S., 1988. Gümüş ve Ülkemizdeki Üretimi, 4. Temiz Ocak Forumu, Gümüş Sempozyumu, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Rajeswar, K., Ibanez, J. G., Swain, G. M., 1994, Electrochemistry and the environment, Journal of Applied Electrochemistry, 24, 1077-1091
- Rana, P., Mohan, N. Rajagopal, C., Electrochemical removal of chromium from wastewater by using carbon aerogel electrodes, Water Research, 38, 12, 2004, 2811-2820
- Shen, F., Chen, X., Gao, P., Chen, G. 2003, Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater, Chemical Engineering Science 58 (2003) 987 – 993
- Syed, S. Suresha, S. Sharma, L.M. Syed, A.A., Clean technology for the recovery of silver from processed radiographic films, Hydrometallurgy 63 (2002) 277– 280
- Şengül, F. (1991) : Endüstriyel atık suların özellikleri ve arıtılması, Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Basımevi Ünitesi (izmir) s. 365
- Ting, YP., F. Lawson, and LG. Prince(1991) : Uptake of cadmium and zinc by the alga *Chlorella vulgaris*: II Multi-ion stiation, Biotechnol. Bioeng. 37: 445 -455
- Troupis, A., Hiskia, A., Papaconstantinou, E., Photocatalytic reduction—recovery of silver using polyoxometalates, Applied Catalysis B: Environmental 42 (2003) 305–315
- Wong, P.K. and S.c. Kwok (1992): Accumulation of nickel ion (Ni²⁺) by immobilized cells of Enterobacter species, Biotechnol Lett. 14:7,629-634 p.
- Yilmaz, A.E., Boncukcuoğlu, R., Kocakerim, M.M., Kocadağistan, E., 2008, An empirical model for kinetics of boron removal from boron containing wastewaters by the electrocoagulation method in a batch reactor, Desalination 230 (2008) 288–297
- Yilmaz, A. E., Boncukcuoğlu, R., Kocakerim, M. M., Yilmaz, M. T., Paluluoğlu, C., 2008 Boron removal from geothermal waters by electrocoagulation, Journal of Hazardous Materials, 153, 12, 146-151
- Yıldız, Y.Ş., 2008, Optimization of Bomaplex Red CRL dye removal from aqueous solution by electrocoagulation using aluminum electrodes, Journal of Hazardous Materials 153 194–200

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Erzurum’ da doğdu. İlk, orta, lise ve üniversite eğitimini Erzurum’da tamamladı. 2003 yılında girdiği Erzurum Atatürk Üniversitesi bölümünden 2007 yılında mezun oldu. Stajlarını Erzurum Katı Atık Bertaraf Tesisi ve Erzurum Dsi 4. Bölge müdürlüğünde yaptı. Okul hayatı dışında ticaretle uğraşmaktadır. 2008’de başladığı yüksek lisansına devam etmektedir.