

**KESME SIVILARININ KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKOAGÜLASYON
İLE ATIKSULARDAN ARITIMI**

Büşra BAKIRCI

**Bülent Ecevit Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

ZONGULDAK

Mayıs 2014

KABUL:

Büşra BAKIRCI tarafından hazırlanan "KESME SIVILARININ KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKOAGÜLASYON İLE ATIKSULARDAN ARITIMI " başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek, Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 12.05.2014

Başkan: Doç. Dr. Ayten GENÇ
Bülent Ecevit Üniversitesi



Üye : Doç. Dr. Şeyda KORKUT
Bülent Ecevit Üniversitesi



Üye : Doç. Dr. Seda TIĞLI AYDIN
Bülent Ecevit Üniversitesi



ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım./....../2014



Prof. Dr. Şadi ŞEN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”



Büşra BAKIRCI

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KESME SIVILARININ KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROKOAGÜLASYON İLE ATIKSULARDAN ARITIMI

Büşra BAKIRCI

Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ayten GENÇ

Mayıs 2014, 111 Sayfa

Bu çalışmada Petrol Ofisi boryağı (BRY) ve dört farklı LPS metal kesme sıvısı (EAL, EMG, FAL ve FAM) kullanılarak hazırlanan emülsiyonların karakterizasyon çalışmaları yapılmış daha sonra ise elektrokoagülasyon ile arıtımlarında çeşitli çalışma şartlarının verimi nasıl etkilediği araştırılmıştır. Çalışmalar sırasında, elektrotlara uygulanan voltaj farkı artırıldıkça ulaşılan arıtım veriminin arttığı gözlenmiştir. 10, 20, 30 ve 40 V farkları uygulamalarında ulaşılan bulanıklık giderim verimleri sırasıyla % 87.12, % 97.07, % 98.59 ve % 99.26'dır. Elektrot malzemesinin arıtım verimine etkisi incelendiğinde ise elde edilen verimler çelik elektrot ile % 99.26, alüminyum elektrot ile % 97.38 ve demir elektrot ile % 96.54'tür. İki elektrot arası mesafe 1, 2, 3 ve 4cm olacak şekilde ayarlanarak elektrokoagülasyon deneyleri yapılmıştır. Elektrotlar arası mesafe 1cm'den büyük olduğunda bulanıklıktaki giderim yavaşlamakta ve azalmaktadır. Başlangıç pH değerinin etkisi değerlendirildiğinde ise, % 95 verime en kısa sürede BRY ve EAL için pH 6', FAL için ise pH 4'te demir elektrotlar ile ulaşıldığı görülmektedir. Elektrot sayısı arttıkça bulanıklık daha hızlı azalma göstermektedir.

ÖZET (devam ediyor)

En yüksek verimler; 4 adet elektrot kullanılan deneyde % 94.2 (108. dakika), 8 adet elektrot kullanılan deneyde % 98 (116. dakika) ve 12 elektrot kullanılan deneyde ise % 99.6 (116.dakika) olarak elde edilmektedir. Ayrıca atıksu debisi arttıkça yağ giderim verimi azalmaktadır. Gerçek atıksu numuneleri kullanılarak yapılan elektrokoagülasyon deneylerinde demir elektrot kullanımının atıksu rengini siyaha dönüştürmesi nedeniyle alüminyum elektrotların kullanılması öngörülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Elektrokoagülasyon, Metal kesme sıvısı, Yağlı atıksular, Yağ-su emülsiyonu

Bilim Kodu: 615.01.01

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

CHARACTERIZATION OF CUTTING FLUIDS AND TREATMENTS FROM WASTEWATERS BY ELECTROCOAGULATION

Büşra BAKIRCI

Bülent Ecevit University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering

Thesis Advisor: Assoc. Prof. Ayten GENÇ

May 2014, 111 pages

In this study, the characterization of emulsions, which were prepared by using Petrol Ofisi boron oil (BRY) and four different LPS metal cutting fluids (EAL, EMG, FAL and FAM) were performed. Then these emulsions were treated by electrocoagulation and the effects of various operating conditions on removal efficiency have been investigated. It was observed in the study that as the voltage difference applied to the electrodes increased the removal efficiency increased. The achieved turbidity removal efficiencies were 87.12 %, 97.07 %, 98.59 % and 99.26 % by the implementation of 10, 20, 30 and 40 V voltage difference to the electrodes, respectively. When the effect of electrode materials on the removal efficiency was examined and the evaluated removal efficiencies were 96.26 % for steel electrodes, 97.38 % for aluminium electrodes and 96.5 % by iron electrodes. The electrocoagulation experiments were performed by changing the distance between the two electrodes 1, 2, 3 and 4 cm. As the distance between electrodes becomes higher than 1 cm the change in turbidity removal efficiency slows down and shows decreases. When the effect of initial pH was analyzed, 95 %

ABSTRACT (continued)

removal efficiency was obtained for BRY and EAL by using iron electrodes in the lowest time at an initial pH of 6. In the case of FAL, this removal efficiency was obtained at the initial pH of 4. As the number of electrodes increases the reductions in removal efficiency increases. The highest removal efficiencies were 94.20 % (108 minutes) for four electrodes and 98 % (116 minutes) for eight electrodes. In addition, the oil removal efficiency decreases as the volumetric flowrate of wastewater increases. When the iron electrodes were used in the treatment of real wastewater samples by electrocoagulation, the color were turned out to be black and, therefore, the use aluminum electrodes were suggested.

Keywords: Electrocoagulation, Metal cutting fluids, Oil-water emulsion, Oily wastewaters

Science Code: 615.01.01

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım sırasında bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, bana her konuda yol gösteren ve zorluklar karşısında yılmamayı öğreten saygıdeğer tez danışman hocam Sayın Doç. Dr. Ayten GENÇ'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Eğitimim boyunca benden bilgi ve yardımlarını esirgemeyen tüm hocalarıma, tez jüri üyeliği için zaman ayıran değerli hocalarım Sayın Doç. Dr. Şeyda KORKUT ve Sayın Doç. Dr. Seda TIĞLI AYDIN'a,

Laboratuar çalışmaları sırasında yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşım Arş. Gör. Candan KÖSE'ye gönülden teşekkür ederim.

Projenin gerçekleşmesi için maddi destek sağlayan TÜBİTAK'a (Proje No: 111Y233) teşekkürlerimi sunarım.

Tüm hayatım boyunca bana inanan, yanımda olan ve hiçbir desteği esirgemeyen annem Fatma BAKIRCI, babam İhsan BAKIRCI, biricik ağabeyim Mustafa BAKIRCI ve tüm aileme,

Her zaman yanımda olup en zor anlarımı paylaşan, nişanlım Mehmet ÖKSÜZ'e şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xv
EK AÇIKLAMALAR DİZİNİ.....	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xix
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
BÖLÜM 2 LİTERATÜR ÇALIŞMALARI.....	3
2.1 METAL KESME SIVILARI İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR.....	3
2.2 GENEL YÖNTEMLER İLE ATIKSULARIN ARITIMI	4
2.3 ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLER İLE ATIKSULARIN ARITIMI	6
2.4 ELEKTROKOAGÜLASYON İLE ARITIMDA ORTAM ŞARTLARININ ETKİSİ.....	11
2.5 ELEKTROKOAGÜLASYON MODELLEME ÇALIŞMALARI	13
2.5.1 Elektrokoagülasyon Prosesi için Klasik Modelleme Yaklaşımları	14
2.5.2 Elektrokoagülasyon Prosesi için İstatistiksel Model Yaklaşımları	16
BÖLÜM 3 METAL KESME SIVILARININ ÖZELLİKLERİ VE ATIKSULARININ ARITIMI	19
3.1 METAL KESME SIVILARI	19
3.1.1 Metal Kesme Sıvılarının Özellikleri	20
3.1.2 Metal Kesme Sıvılarının Fonksiyonları.....	23
3.1.3 Metal Kesme Sıvılarının Sınıflandırılması	24
3.1.3.1 Susuz Kesme Yağları.....	24

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
3.1.3.2 Suyla Çözünebilir Kesme Sıvıları	24
3.1.3.3 Sentetik Kesme Sıvıları	25
3.1.3.4 Yarı Sentetik Soğutma Sıvıları	25
3.1.4 Metal Kesme Sıvılarının Sebep Olduğu Hastalıklar	26
3.1.5 Metal Kesme Sıvısı Atıksularının Özellikleri ve Arıtımı	27
3.2 ELEKTROKİMYASAL ARITMA YÖNTEMLERİ.....	28
3.2.1 Elektrooksidasyon (EOx) Prosesi	28
3.2.2 Elektroflotasyon (EF) Prosesi	29
3.2.3 Elektrokoagülasyon (EC) Prosesi	30
3.2.4 Elektrokimyasal Arıtımın Uygulama Alanları	34
3.2.5 Elektrokimyasal Arıtımın Avantaj ve Dezavantajları	34
3.2.6 Elektrokimyasal Arıtımda Önemli İşletme Şartları	36
BÖLÜM 4 DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	39
4.1 MATERYAL VE METOD	39
4.1.1 Kullanılan Metal Kesme Sıvıları	39
4.1.2 Kullanılan Kimyasal Malzemeler	40
4.1.3 Karakterizasyon Deneplerinde Kullanılan Cihazlar	40
4.1.3.1 Emülsiyonların Hazırlanması	44
4.1.3.2 Emülsiyonların Kararlılığı	44
4.1.4 Elektrokoagülasyon Deney Düzenekleri ve Kullanılan Cihazlar.....	45
BÖLÜM 5 BULGULAR VE TARTIŞMA.....	51
5.1 KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI	51
5.1.1 Metal Kesme Sıvısı Oranının İletkenlik, Viskozite, Yoğunluk ve Bulanıklık Üzerindeki Etkisi.....	51
5.1.2 pH Değişiminin İletkenlik ve Zeta Potansiyel Üzerindeki Etkisi	54
5.1.3 Elektrolit İçeriğinin İletkenlik ve Zeta Potansiyel Üzerindeki Etkisi	56
5.1.3.1 KCl İçeriğinin İletkenlik ve Zeta Potansiyel Üzerindeki Etkisi	56
5.1.3.2 NaCl ve CaCl ₂ İçeriğinin Zeta Potansiyel Üzerindeki Etkisi.....	60

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
5.2 ELEKTROKOAGÜLASYON DENEYLERİ	62
5.2.1 Elektrotlara Uygulanan Voltaj Farkının Arıtım Verimine Etkisi	62
5.2.2 Elektrot Malzemesinin Arıtım Verimine Etkisi	63
5.2.3 Elektrotlar Arası Mesafenin Arıtım Verimine Etkisi	67
5.2.4 Başlangıç pH'ının Arıtım Verimine Etkisi	68
5.2.5 Elektrot Alanının Arıtım Verimine Etkisi	71
5.2.6 Debinin Arıtım Verimine Etkisi	75
5.2.7 Kullanılmış Boryağ ile Gerçekleştirilen Deneyler	77
BÖLÜM 6 SONUÇLAR.....	81
KAYNAKLAR.....	85
EK AÇIKLAMALAR	91
ÖZGEÇMİŞ.....	111

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
2.1	EC'nin oluşum mekanizması	32
4.1	Piknometre.....	41
4.2	Viskozimetre.....	42
4.3	Malvern Zeta-Meter System 4.0.	43
4.4	Küçük hacimli elektrokoagülasyon deney düzeneği (V = 1.75 L).....	46
4.5	Büyük hacimli elektrokoagülasyon deney düzeneği (V = 14 L).	47
4.6	Küçük ünite de kullanılan elektrotlar (soldan sağa; çelik, demir ve alüminyum).	48
4.7	Büyük ünite de kullanılan elektrotlar (soldan sağa; çelik, demir ve alüminyum).	49
4.8	Büyük ünite de kullanılan elektrotlar (1 cm aralıklı dizilmiş halde).....	49
5.1	Emülsiyonlardaki MKS oranının iletkenlik üzerindeki etkisi.	52
5.2	Emülsiyonlardaki MKS oranının viskozite üzerindeki etkisi.	52
5.3	Emülsiyonlardaki MKS oranının yoğunluk üzerindeki etkisi.	53
5.4	Emülsiyondaki MKS oranının bulanıklık üzerindeki etkisi.	53
5.5	% 0,25 hacimsel yağ oranında hazırlanan beş farklı emülsiyonun iletkenlik (mS/cm) değerleri üzerinde pH değişikliği etkisinin grafiksel gösterimi.....	54
5.6	% 0,25 hacimsel yağ oranında hazırlanan beş farklı emülsiyonun zeta potansiyel (mV) değerleri üzerinde pH değişikliği etkisinin grafiksel gösterimi.....	55
5.7	KCl içeriğinin emülsiyonların iletkenliği üzerindeki etkisi (BRY).	57
5.8	KCl içeriğinin emülsiyonların zeta potansiyeli üzerindeki etkisi (BRY).	58
5.9	KCl içeriğinin emülsiyonların zeta potansiyeli üzerindeki etkisi (EMG).	58
5.10	KCl içeriğinin emülsiyonların zeta potansiyeli üzerindeki etkisi (FAL).	59
5.11	KCl içeriğinin emülsiyonların zeta potansiyeli üzerindeki etkisi (EAL).	59
5.12	KCl içeriğinin emülsiyonların zeta potansiyeli üzerindeki etkisi (FAM).	60
5.13	NaCl içeriğinin emülsiyonların zeta potansiyeli üzerindeki etkisi.	61
5.14	CaCl ₂ içeriğinin emülsiyonların zeta potansiyeli üzerindeki etkisi.	61
5.15	Elektrotlara uygulanan voltaj farkının bulanıklık giderimine etkisi (Çelik elektrotlar).....	62

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
5.16 Elektrot malzemesinin bulanıklık giderim verimine etkisi (Çelik, alüminyum ve demir, V=10 V).....	64
5.17 Elektrot malzemesinin bulanıklık giderim verimine etkisi (Çelik, alüminyum ve demir, V=20 V).....	64
5.18 Elektrot malzemesinin bulanıklık giderim verimine etkisi (Çelik, alüminyum ve demir, V=30 V).....	65
5.19 Elektrot malzemesinin bulanıklık giderim verimine etkisi (Çelik, alüminyum ve demir, V=40 V).....	66
5.20 Elektrotlar arası mesafenin arıtıma etkisi.	67
5.21 Başlangıç pH değerinin arıtıma etkisi (EAL).	69
5.22 Başlangıç pH değerinin arıtıma etkisi (FAL).....	69
5.23 Elektrokoagülasyon deneyleri sırasında alınan örnekler.	71
5.24 Elektrot alanının elektrokoagülasyona etkisi.	72
5.25 Elektrot alanının akım değişimine etkisi.	73
5.26 Elektrot alanının elektrokoagülasyona etkisi (4 elektrot).....	74
5.27 Elektrot alanının elektrokoagülasyona etkisi (8 elektrot).....	74
5.28 Elektrot alanının elektrokoagülasyona etkisi (12 elektrot).....	75
5.29 Debinin bulanıklık değişimine etkisi.....	76
5.30 Debinin akım değişimine etkisi.....	77
5.31 Torna atölyesinden alınmış atıksu numunesi.	78
5.32 Başlangıç pH değerinin elektrokoagülasyona etkisi (BRY).	79
5.33 Gerçek atıksu numunesinin elektrokoagülasyon ile arıtımı (V= 40 V, pH=6, alüminyum elektrot).....	79
5.34 Gerçek atıksu numunesinin elektrokoagülasyon ile arıtımı (V= 40 V, pH=6, demir elektrot).....	80

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
2.1	Metal kesme atıksularının arıtımı ile ilgili araştırmalar ve uygulamaları.	6
2.2	Elektrokimyasal yöntemler ile atıksuların arıtımı.	11
4.1	Kullanılan metal kesme sıvıları ve kimyasal içerikleri.	39
4.2	Karakterizasyon deneylerinde kullanılan cihazlar.	40
4.3	Metal kesme sıvısı emülsiyonlarının fiziksel özellikleri.	45
4.4	Elektrokoagülasyon deneylerinde kullanılan cihazlar.	47
5.1	Başlangıç pH değeri nin elektrokoagülasyon verimine etkisi.	70
5.2	Elektrot sayısına bağlı olarak elektrokoagülasyonda farklı zamanlardaki bulanıklık giderim verimleri.	73
5.3	Debiye bağlı olarak elektrokoagülasyonda farklı zamanlardaki bulanıklık giderim verimleri.	77

EK AÇIKLAMALAR DİZİNİ

Sayfa

EK A	Effects of electrolytes on the stability of metalworking oils in water emulsions	91
EK B	Treatment of wastewaters contaminated with metalworking fluids by electrocoagulation	103

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

KISALTMALAR

AKM	: Askıda Katı Madde
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
BOİ ₅	: 5 Günlük Biyolojik Oksijen İhtiyacı
CMP	: Kimyasal ve Mekanik Olarak Kirlenmiş
DAF	: Çözünmüş Havalı Yüzdürme
DC	: Doğru Akım
EC	: Elektrokoagülasyon
ECF	: Elektrokoagülasyon/Flotasyon
EF	: Elektroflotasyon
EO _x	: Elektrooksidasyon
FAU	: Formazin Sönüm Birimi
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
NTU	: Nefelometrik Bulanıklık Birimi
MKS	: Metal Kesme Sıvısı
ppm	: Milyonda Bir Birim
rpm	: Dakikadaki Tur Sayısı
TOK	: Toplam Organik Karbon
TSC	: Toplam Yüzey Yüğü

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Metal kesme sıvıları, metal işleme endüstrilerinde soğutma, yağlama ve temizleme gibi amaçlarla kullanılmaktadır. Katkısız yağlar, emülsiyonlar, yarı sentetik ve sentetik ürünler olarak ayrılabilirler. Metal kesme sıvılarının fiziksel ve kimyasal özellikleri, üretim sırasında ortaya çıkan ısıl veya mekanik nedenli hasarların azalması veya önlenmesini sağlar fakat kullanıldıktan sonra çevre ve insanlar için tehlike oluşturabilecek atıksu ortaya çıkar. Metal kesme sıvıları insanlarda birçok solunum ve cilt hastalığına neden olmaktadır. Ayrıca ekosistemler üzerinde canlılar üzerinde de toksik etkilere yol açmaktadır. Metal kesme sıvıları tehlikeli kimyasallar sınıfına girdiğinden bu sıvıların arıtılması önemli bir problemdir. Arıtım yöntemleri olarak filtrasyon, flotasyon, termal evaporasyon, distilasyon, metallerin çöktürülmesi, adsorpsiyon, membran ayırma, kimyasal oksidasyon, elektrokimyasal oksidasyon ve biyolojik arıtma sayılabilir. Basit araç gereç kullanımı, basit işletme parametreleri gerektirmesi, iyi renk ve koku giderimi ve birçok kirleticinin bir arada giderilebilmesi, düşük enerji ihtiyacı ve bakım maliyetinden dolayı elektrokinetik arıtım yöntemleri daha çok tercih edilir. Bu çalışmada öncelikle 5 farklı metal kesme sıvısı kullanılarak hazırlanan emülsiyonların karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu kapsamda farklı içeriklerde hazırlanan emülsiyonların pH, iletkenlik, yoğunluk, viskozite, bulanıklık ve zeta potansiyel değerleri ölçülmüştür. Kararlılıkları test edilmiştir. Karakterizasyon çalışmalarını takiben emülsiyon oluşturabilen ve elektrokoagülasyon ile arıtılabilirliği olan metal kesme sıvıları kullanılarak elektrokoagülasyon ile arıtımda verimin arttırılması amacı ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada, elektrotlara uygulanan voltaj farkının, elektrot malzemesinin, elektrotlar arası mesafenin, başlangıç emülsiyon pH değerinin, elektrot alanının, işletme debisinin elektrokoagülasyon ile arıtım verimine etkisi incelenmiştir. Son olarak ise sanayiden alınan gerçek metal kesme sıvısı atıksuyu farklı işletme şartlarında arıtmaya çalışılmıştır. Araştırma parametreleri içerisinde debi dışında tüm parametreler için farklı şartlarda % 90 ve üzeri bulanıklık giderimi sağlanmıştır. Debinin etkisinin araştırıldığı çalışmalarda ise ulaşılan en yüksek giderim verimi 10 ml/dk debide % 66,7 olmuştur.

BÖLÜM 2

LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Çalışmanın bu bölümünde metal kesme sıvılarının genel özellikleri, elektrokimyasal arıtım yöntemleri ile atıksuların arıtımı, elektrokoagülasyon ile arıtım üzerinde ortam şartlarının etkisi ve elektrokoagülasyon ile MKS arıtımında modelleme üzerine daha önce yapılan çalışmalardan bahsedilecektir.

2.1 METAL KESME SIVILARI İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

Metal kesme sıvılarının pH'ı üzerine yapılan bir araştırmaya göre, günümüzde düşük pH değerlerinin amin içermeyen soğutucu yağlayıcılar ile sağlandığı ve 8–9 pH değer aralığında çalışan kesme sıvılarının problemsiz çalışmalarından ötürü ekonomik kazançların arttığı sonucuna ulaşılmıştır. Böylece bir kararlılık sağlanmış, kesme sıvısının kullanımı boyunca korozyona karşı korunum sağlanmış ve daha az sıklıkta kontrol ölçümlerine gerek duyulmuştur (Rhenus 1997).

Metal kesme emülsiyonlarının stabilitesi, yağlama ve pas önleyici özelliğini etkileyen önemli bir özelliktir. Stabilitenin kaybı ile akışkan yenisi ile değiştirilmekte ve bu da hem bir ekonomik kayıp oluşturmakta hem de çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Bu nedenle metal kesme sıvısı emülsiyon stabilitesinin hızlı değerlendirilmesi için türbidimetrik metot geliştirilen bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada sertlik iyonlarının birikimi ile stabilite kaybı, türbidimetrik bir yöntem ile test edilmiştir. Yarı sentetik metal kesme emülsiyonlarının kararlılığı, türbidimetrik metot ile hızlı ve etkili bir şekilde belirlenmiştir. Emülsiyonların 24 saatlik stabilitesi, konvensiyonel testle kontrol edilmiş ve 24 saatten fazla bir süre faz ayırımına dayanıklı olduğu görülmüştür. Türbidimetrik metot, emülsiyon stabilitesi ile ilgili daha kontrollü bir tahmin göstermektedir. Yöntemin basitliği, ürün formülasyonu ve proses kontrolü açısından kolaylık sağlamaktadır (Deluhery and Rajagopalan 2005).

Metal kesme sıvısı olarak kullanılmak üzere tasarlanan yağ/su emülsiyonlarının yüzeysel özelliklerinin araştırıldığı bir çalışmada yağ/su emülsiyonlarının kremleşme stabilitesi ve ıslanma davranışı değerlendirilmiştir. Emülgatör türü ve konsantrasyonunun damlacık boyut dağılımı, zeta potansiyel, krem yapma stabilitesi, kontak açısı ve adhezyon gibi emülsiyon özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Yağ/su oranı ağırlıkça % 3 olarak hazırlanmıştır. Emülsiyonlar hazırlanırken aniyonik, noniyonik ve katyonik yüzey aktif maddeler olmak üzere 3 farklı emülgatör kullanılmıştır. Baz yağ sentetik poly- α -olefin ve trimetilol propan trioleat esterin karışımından oluşmaktadır. Emülgatör konsantrasyonu, kritik miselle (CMC) konsantrasyonuna yakın veya fazladır. Deneysel sonuçlar göstermiştir ki; emülgatör konsantrasyonu incelenen özellikler üzerinde büyük bir rol oynamaktadır. Yağ/su emülsiyonunun karakterizasyonu, yüzeysel özellikler ile yağlama davranışı arasında ilişki oluşturmaktadır. Çalışmalar sonucunda anlaşılmıştır ki; emülgatör tipine ve konsantrasyonuna bir kat daha özen gösterilmelidir çünkü bu değerler emülsiyon özelliklerini ve performansını doğrudan etkilemektedir (Cambiella et al. 2007).

2.2 GENEL YÖNTEMLER İLE ATIKSULARIN ARITIMI

MKS/su emülsiyonlarının koagülasyon ve çözülmüş hava flotasyonu ile arıtımı üzerine yapılan bir çalışmada sentetik atıksu n-octane içermektedir. Sisteme naniyonik yüzey aktif madde eklenerek stabilizasyonu sağlanmıştır. Koagülasyon denemelerinde katyonik koagülant demir (III) klorür ayrık damlacıklar arasında etkin koagülasyonu sağlamıştır. Flotasyon uygulamalarında ise aniyonik toplayıcı sodyum oleat eklenerek partikül boyutundaki artış ve agreganın hidrofobik doğası uyarılmış ve verim artırılmıştır. Laboratuarda flotasyon arıtımı ile ilgili yapılan jar testleri sonucunda % 95'ten daha yüksek atık yağ giderimi sağlanmıştır. Genel olarak değerlendirildiğinde 500 mg/L metal kesme sıvısı miktarını 30 mg/L'den aza indirmek için optimum Fe^{+3} derişimi 100 mg/L, sodyum oleat derişimi ise 50 mg/L olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Atıksu pH'nın 6 civarında, geri döngü oranının ise % 30 olması gerektiği bulunmuştur (Zouboulis and Avranas 2000).

DAF (çözülmüş havalı yüzdürme) ile atıksulardan yağ ayrılması üzerine yapılan bir çalışmada yağ damlacıklarının destabilizasyonu için pH 8'de farklı alüminyum sülfat koagülant dozlarında çalışılmıştır. Emülsiyon damlacıklarının ve floküle olmuş yağ damlacıklarının zeta potansiyeli ölçülmüş ve sistemi kararsızlaştırmak için alüminyum sülfat ve 4 farklı katyonik polielektrolit kullanılmıştır. Ulaşılan verim % 90 olmuştur. Çalışma

basıncının artırılması verimin artırılmasında düşük bir etkiye sahiptir. Geri döngü oranının artırılması ise verimi daha çok artırmaktadır. En iyi arıtım geri döngü oranı % 10, hava/yağ oranı 0.0075, alüminyum sülfat miktarı ise 100 mg/L olduğunda elde edilmiştir (Al-shamrani et al. 2001). MKS/su emülsiyonlarının koagülasyon ve flokülasyonu üzerine yapılan bir çalışmada hidrolize metal tuzları (alüminyum) kullanılarak kimyasal ve elektrokimyasal olarak MKS/su emülsiyonlarının kırılmaları karşılaştırılmıştır. Bu prosesin etkinliği doğrudan dozlamaya bağlı değildir fakat toplam alüminyum konsantrasyonuna ve pH'a tamamen bağlıdır. Kimyasal ve elektrokimyasal proseslerde pH farklı şekilde değişim gösterir. Elektrokimyasal deneylerde final ürünü olarak alüminyum hidroksit oluşana kadar pH artar fakat konvensiyonel sistemde alüminyum tuzlarının $AlCl_3$ ya da $Al_2(SO_4)_3$ eklenmesi ile oluşan asit özelliklerine bağlı olarak pH azalır. Emülsiyonun kırılması yalnızca pH 5-9 aralığında iken olmaktadır. Bunun için gerekli alüminyum miktarı ise yağ konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Buna ek olarak, en iyi verimler sülfatlı ortamda, elektrolit olarak klorür iyonu içeren emülsiyonlarda elde edilmiştir. Destabilizasyon mekanizması, birden çok yağ damlacığının aynı anda pozitif yüklü alüminyum hidroksit çökelti parçacığına tutunması deneysel gözlemler sonucunda belirlenmiştir. Bağlı damlacıklar içerisindeki organik içerik, yağlı fazın birleşmesini teşvik eder. Aynı alüminyum konsantrasyonu için kimyasal ve elektrokimyasal prosesler arasında küçük farklılıklar gözlenmiştir. Her iki proseste de döneysel olarak farklı pH değişimleri görülmüştür. Bu nedenle, emülsiyonun başlangıç pH'ının dikkatli bir şekilde ayarlanması gerekir. Böylece her iki koagülasyon tekniği ile de yüksek KOİ giderimine ulaşılabilir (Canizares et al. 2008). Çizelge 2.1'de metal kesme atıksularının genel yöntemler ile arıtımı ile ilgili örnek çalışmalar sunulmaktadır.

Çizelge 2.1 Metal kesme atıksularının arıtımı ile ilgili araştırmalar ve uygulamaları (Çiftçi 2007).

SİSTEM	ATIK KAYNAĞI	GİRİŞ KOİ	KOİ GİDERİMİ (%)	REFERENS
Aerobik Akışlı Yatak Prosesi (Taşıyıcı Olarak Kum)	General Motors, Sandusky, OH	2101-2306	66-81	(Sutton et al. 1985)
Aktif Çamur Askıda-Büyüme Prosesi	John Deere Dubuque Works, Iowa	560-1500	70-84	(Polak 1986)
Aerobik Akışlı Yatak Prosesi (Taşıyıcı Olarak GAC*)	Simulasyon atık	3300	60	(Kim et al. 1989)
Doldurmalı Yatak Reaktör (Dolgu İçin Turba Kömürü)	Wascan Teknik Enstitüsü, Kanada	145.9-715.2	64.1	(Viraraghavan and Mathavan 1990)
Anaerobik Akışlı Yatak Prosesi (Taşıyıcı Olarak GAC)	Simulasyon atık	1029-5324	68	(Kim et al. 1992b)
Aerobik Askıda Büyüme	Simulasyon atık	3200-3600	88	(Kim et al. 1992a)
Aerobik, Anaerobik ve Aerobik/Anaerobik Akışlı Yatak Reaktör ve Askıda Büyüme	Simulasyon atık	1029-5324	72-100	(Kim et al. 1994)
Havalandırma-Askıda Büyüme	Metal Kesme sıvısı Indian Oil firması tarafından sağlanmıştır	560	26-78	(Deepak et al. 1994)
Entegre Membran Biyoreaktor Sistemi	Atık farklı endüstrilerden alınmıştır	48000-68000	95-99	(DTI 1998)
Aerobik Akışlı Yatak Prosesi (Taşıyıcı Olarak Kum)	Supplied by Olin Co. Cheshire, CT	3000	490	(Schreyer and Coughlin 1999)
Hidrotermal Oksidasyon	Brugarolas, İspanya	1700-2882	38.7-97.4	(Portela et al. 2001)

*GAC: granüler aktif karbon

2.3 ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLER İLE ATIKSULARIN ARITIMI

Kimyasal ve mekanik olarak kirlenmiş atıksuların elektrokoagülasyon ile arıtımı üzerine yapılan bir çalışmada sistem performansı ve çamur çöktürme özellikleri incelenmiştir. Bakır ile kimyasal ve mekanik kirlenmiş (CMP) atıksuyun yarı iletken alanda elektrokoagülasyon ile arıtımı incelenmiştir. CMP atıksuyunun, AKM miktarı fazla, bulanıklığı yüksektir. KOİ değeri 500 mg/L'den yüksektir. Bakır konsantrasyonu ise 100 mg/L'den yüksektir. Al/Fe elektrotlar ile 30 dakikada 30 V voltaj farkı uygulanarak % 99 bakır, % 96.5 bulanıklık giderimi sağlanmıştır. KOİ'de ise % 88.7 giderim sağlanmış böylelikle çıkış suyundaki KOİ

miktarı 100 mg/L'nin altına inmiştir. Çıkış suyu direkt olarak deşarj edilebilecek kalitededir (Lai and Lin 2003).

Atıksu arıtımında elektrokimyasal tekniklerin araştırıldığı bir çalışmada elektroflokülasyon, elektrokoagülasyon, elektroflotasyon ve elektrooksidasyon ele alınmıştır. 221 analiz ile 300 yayın incelenmiş ve elde edilen sonuçlar sunulmuştur. Elektrokimyasal teknolojiler bir yüzyılı aşkın süredir atıksu arıtımı için araştırılmaktadır. Elektrokimyasal birikim metal kaplama, ağır metal atıksu arıtma teknolojisinde yer almaktadır. Elektrokoagülasyon endüstriyel olarak kullanılmış ve askıda katı madde, yağ ve gres ve hatta organik ya da inorganik kirletici içeren sularda bile flokülasyonu sağlayabilmektedir. Elektroflotasyon daha çok maden endüstrisinde olmak üzere farklı atıksu arıtımı uygulamalarında kullanılmaktadır. Atıksulardan ağırmetal giderimi için elektroflokülasyonun etkin olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Alüminum, demir ya da hibrit Al/Fe elektrotlar kullanılarak daha fazla uygulama sağlanabilir. Benzer ve küçük boyutta elektrik ile üretilen baloncuklar DAF, çökeltim ya da çark flotasyondan çok daha iyi performans gösterir. Bu prosesin otomatik olarak kontrolü daha kolaydır. Bu teknoloji giderek konvansiyonel flotasyonun yerini almaktadır. Dolaylı oksidasyon, toksik ve biyolojik olarak dayanıklı kirleticiler için hala geçerlidir ancak klorür iyonu kullanıldığı durumlarda klorlu ara ürünlerin oluşumu ile ilgili ya da hidrojen peroksit ve ozon üretimi ile ilgili endişeler vardır. Direkt anodik oksidasyon ve oksijen üretiminin yüksek aşırı gerilime sahip olduğu ve anot materyalinin stabil olduğu içeren kirletici mineralizasyonunda en basit teknolojiyi temsil eder. Çeşitli malzemeler ile yapılan araştırmalar sonucu göstermektedir ki titanyum ya da başka soy metal (bor bazlı) katkılı elmas film endüstriyel uygulamalar için adaydır. Endüstriyel kabulden önce elektrokimyasal uygulamada stabilitenin geliştirilmesi gereklidir (Chen 2004). Temel tekstil atıksuyunun elektrokoagülasyon ile arıtım mekanizması ile ilgili bir çalışmada kesikli sistemde demir elektrot kullanılarak elektrokoagülasyon uygulanmıştır. Renk giderimi ve KOİ giderimi üzerinde zaman ve elektroliz potansiyeli gibi çalışma parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Görülmüştür ki yüksek oranda boya içeriğine sahip ve KOİ içeren tekstil atıksuları elektrokoagülasyon ile etkin bir biçimde arıtılabilmektedir. Arıtım verimini etkileyen en önemli operasyon değerleri zaman ve potansiyeldir. Optimum EC süresi 3 dakika, uygulanacak potansiyel 600 mV'tur. Bu şartlarda % 100 renk giderimi ve % 84 KOİ giderimi sağlanmıştır. Ayrıca zeta potansiyel ölçümü göstermektedir ki, demir hidroksit Fe(OH)₂ muhtemelen EC prosesinden sorumludur (Zaroual et al. 2006).

Yağlı su emülsiyon yapısının bozulması için elektrokimyasal koagülasyon üzerine yapılan bir çalışmada motor yağları ve endüstriyel yüzey aktif maddeler sentetik yağlı su hazırlamak için kullanılmıştır. Stabilize sağlandığında emülsiyonun bulanıklığının, yağ konsantrasyonu ile orantı gösterdiği saptanmıştır. Elektrokoagülasyon prosesinden önce iyonik iletkenliği sağlamak ve demir elektrottaki pasivizasyonu engellemek amacı ile emülsiyonlara 100 mg/L derişimindeki NaCl çözeltilisinden çok az miktarda eklenmiştir. Emülsiyonun kararsızlaştırılması ile Fe⁺² iyonları Fe⁺³ iyonlarına oksitlenmiştir. Birleşmiş yağ damlacıkları, yüksek seviyede dağılmış ve reaktif Fe(OH)₃ koagülantın içerisine adsorbe olmuştur. İşlem sırasında oluşan yüksek yağ içerikli çamur yüzeye flote olmuş ve buradan sıyrılmıştır. Bu karmaşık mekanizma 4 dakikada tamamlanmıştır. Bu süre içerisinde 165.8 mg/L Fe⁺³ iyonu oluşmuştur ve bulanıklık 1800 FAU'dan 60 FAU'ya düşmüştür. Operasyon sürekli halde 2 A akım 320 ml/dk ile çalıştırıldığında bulanıklık 14 FAU'nun altına düşmüştür (Yang 2007).

Katı atık sızıntı suyunun elektrokimyasal yöntemler ile arıtımı üzerine yapılan bir çalışmada ise, elektrokimyasal arıtım yöntemleri açısından önemli olan unsurlar incelendiğinde sızıntı suyunun ön arıtılabilirliğinin mümkün olduğu görülmektedir. Yapılan araştırmalar sonucunda 30 dakika gibi kısa bir sürede sızıntı suyunun 12860 mg/L olan KOİ değeri % 59.1'lik giderim verimiyle oldukça azaltılabildiği belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda yine aynı sürede % 14.6 oranında amonyak azotu giderimi elde edildiği belirlenmiştir. Ayrıca arıtım süresi boyunca elektrokoagülasyon mekanizması sonucunda pH'ın artarak 8.18 orijinal pH değerinden 9.59 pH değerine ulaştığı gözlenmiştir. Bu proses sonrasında yapılacak bir amonyak sıyırma prosesi için ihtiyaç duyulacak baz miktarında oluşacak azalma da büyük bir avantaj olarak göze çarpmaktadır (İlhan vd. 2007).

Elektrokoagülasyon tekniği, yüksek KOİ ve TOK konsantrasyonu ile karakterize edilmiş atık metal kesme sıvısına arıtma amacıyla uygulanmıştır. Bu atıksu otomobil motoru, şanzıman ve damgalama tesisleri gibi metal üretim tesislerinden alınmıştır. Al ve Fe elektrotlar kullanılarak, başlangıç pH'ının, akım yoğunluğunun ve arıtma süresinin EC prosesi üzerine etkileri incelenmiştir. Metal kesme sıvılarının kesikli EC prosesi ile arıtımında Fe ve Al elektrotlar için en uygun koşullar 60 A/m² ve 25 dakika işletme süresi elde edilir iken, Fe elektrot kullanıldığında başlangıç pH'ı 7 ve Al elektrotlar kullanıldığında ise pH 4-6 arasında olmaktadır. Fe için KOİ, TOK ve bulanıklık giderimi sırasıyla % 92, % 80 ve % 99.5 verimleri elde edilir iken Al elektrotlar ile % 92 KOİ, % 78 TOK ve % 99.5 bulanıklık giderim verimleri sağlanmıştır (Koby vd. 2008).

Alüminyum elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyon yöntemi ile çok kararlı kesme sıvısı emülsiyonları, yüksek KOİ ve bulanıklık değerlerine sahip oldukları halde arıtılabilirler. İşletim koşulları ne olursa olsun, EC prosesi 2 fazda gerçekleşir. 1; reaktif faz: giderim veriminin zamanla arttığı fazdır. 2; sabit faz: anot çözülmesi için daha fazla enerji harcamasının gereksiz olduğu fazdır. Yağ konsantrasyonu ne kadar yüksek ise reaktif faz o kadar uzun olur. Bu süre yüksek akım yoğunluğu uygulanarak kısaltılabilir. Debi yükseltilerek de bu süre az da olsa kısaltılabilir. En iyi başlangıç pH'ı 6-7, sırası ile elde edilen giderim verimleri % 92 ve % 99'dur. Böyle yüksek giderim verimlerine rağmen final KOİ ve bulanıklık değerleri sırası ile 8652 mgO₂/L ve 610 NTU'dur. Deşarj suyu standartları ise 120 mgO₂/L ve 5 NTU'dur. Böylece EC prosesi, tek başına tercih edilmeyecek de olsa membran gibi arıtım prosesleri için mükemmel bir ön arıtım olmaktadır (Bensadok et al. 2008).

Elektrokoagülasyon prosesinde alüminyum elektrotun davranışının incelendiği diğer bir çalışmada alüminyum elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyon araştırılmıştır. Na₂SO₄ kompozisyonu tabanlı çözümler, pH ve akım yoğunluğu gibi değişik çalışma şartları sistematik bir şekilde test edilmiştir. Bu etmenlerin elektrot polarizasyon olayı, elektroliz sırasında pH değişimi ve açığa çıkan alüminyum koagülant miktarı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu amaçla, farklı elektrokimyasal hücre konfigürasyonları yapılarak potansiyodinamik testler ve elektroliz işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bunun sonucunda; elektroliz sırasında hücre voltajını düşüren anodik pasif filmin kırılabilmesi için elektrolit içerisindeki minimum klor konsantrasyonunun 60 ppm olması gerektiği anlaşılmıştır. Elde edilen genel koagülantın (Al⁺³) iki kaynağı vardır. Bunlar anodun elektrokimyasal oksidasyonu ve katodun kimyasal saldırısıdır. Elektrolitik ortamın nötralizasyonunda Al elektrotların elektrolizi rol oynar. Elektroliz sırasında pH değişimi gözlenmiştir. Ağır metalik iyonlar (Ni⁺², Cu⁺², Zn⁺²) içeren sentetik atıksu elektrokoagülasyon ile arıtılmıştır. Giderim verimi % 98'dir. Sonuçlar belirgin bir biçimde göstermektedir ki akım yoğunluğundaki artış, arıtma süresini azaltmaktadır (Mouedhen et al. 2008).

Alüminyum elektrotlar varlığında elektrokoagülasyon prosesi sırasında bazı destekleyici elektrolitlerin önemli etkilerinin incelendiği bir çalışmada alüminyum elektrot oksidasyonu üzerine bazı destek elektrolitler ve pH değişimleri uygulanmıştır. Çalışmalar sırasında yağı alınmamış süt örneği ve kesme yağı üzerine çalışılmış ve sülfat anyonunun elektrik tüketimi ve elektrokoagülasyon verimi üzerinde zararlı olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Buna karşılık,

klorür ve amonyum iyonları alüminyum korozyonu ve pH düzenlemesinde faydalı olmuştur. Sodyum katyonları ise nötral rol oynamaktadır. Sonuçlar göstermektedir ki, Cl^-/SO_4^{2-} oranı 1/10 yakınında ve yüksek olduğunda bile düşük anodik potansiyelde elektrokoagülasyon gerçekleştirilebilmektedir. Böylelikle yeterli miktarda alüminyum katyon ortama yayılabilmektedir. Elektrokoagülasyon sırasında sülfatlar dolaylı olarak pH değerinde artışa neden olurlar, bu da ayırma verimini daha zor bir hale getirir. Sülfatın elektrokoagülasyon verimi üzerindeki olumsuz etkisinin giderimi için tamponlayıcı etkisine dayanarak amonyum tuzu kullanımı tavsiye edilir (Trompette and Vergnes 2009).

Biyolojik ve sentetik yağ/su emülsiyonlarının laboratuvar ölçekli elektrokoagülasyon çalışmaları yapılmıştır. Çalışılan yağ yüzdeleri % 0.2 - % 0.6 aralığında değiştirilmiştir. Kullanılan elektrotlar ise paslanmaz çelik ve alüminyumdur. Emülsiyonların kırılması KOİ, TOK, toplam yüzey yükü (TSC), ve bulanıklık ile ölçülmüştür. Partüklül boyutları (lazer kırınımı ile) ve BOİ bir dizi deney için ölçülmüştür ve sonuçta KOİ'de % 25 - % 95 verim elde edilmiştir. TOK'un % 20 - % 75'i giderilmiştir. Toplam yüzey yükünün % 40 - % 98'i giderilmiş ve bulanıklık gideriminde % 75 - % 100 verim elde edilmiştir. Çalışmalar boyunca en yüksek giderimler uzun yağ zincirlerinde ve sentetik yağ emülsiyonları ile elde edilmiştir. Deneyler süresince BOİ değerlerinde azalmalar görülmüştür. Lazer kırınımı ölçümleri yağların emülsiyonlaştırılmaları ve emülsiyonların kırılmasının başarılı olduğunu göstermiştir. Elektrot malzemeleri değerlendirildiğinde paslanmaz çelik ve alüminyum malzemelerin kullanılması arasında belirgin bir fark olmadığı ancak paslanmaz çelik anot kullanıldığında oluşan çamurun daha kalın yapıda olduğu ve böylece ayırımının daha kolay olacağı sonucuna ulaşılmıştır. Paslanmaz çelik kullanılarak arıtılan suların final pH'ı alüminyum anot kullanılan sulara göre daha yüksek çıkmıştır ve bunun yanında elektrot malzemesine bağlı olmadan, biyolojik yağ/su emülsiyonlarda, sentetik yağ/su emülsiyonlara göre pH daha yüksek değerlere ulaşmıştır. Paslanmaz çelik ve alüminyum elektrot malzemesi kullanılan deneylerde akım birbirinden farklı davranmıştır. Elektrokoagülasyon hücresinin alışılmışın dışında olması ve üretilen çökeltinin farklı olmasının buna sebep olduğu düşünülmektedir. Her iki anot malzemesi için de enerji tüketimi düşük olmuştur. Paslanmaz çelikten Fe^{+2} çözünmesi, Alüminyum kullanımına göre neredeyde 3 kat daha fazla maliyet gerektirmektedir (Karhu et al. 2012). Çizelge 2.2'de CMP, tekstil atıksuyu, katı atık sızıntı suyu ve MKS ile kirlenmiş atıksuların elektrokimyasal yöntemler ile arıtıldığı çalışmalar özetlenmiştir.

Çizelge 2.2 Elektrokimyasal yöntemler ile atıksuların arıtımı.

SİSTEM	ATIK KAYNAĞI	GİRİŞ KOİ	KOİ GİDERİMİ (%)	REFERENS
Elektrokoagülasyon	CMP	500	88.7	(Lai and Lin 2003)
Elektroflotasyon	MKS		99	(Moestafa and Tir 2004)
Elektrokoagülasyon	Tekstil Atıksuyu		84	(Zaroual et al. 2006)
Elektrokoagülasyon	Katı Atık Sızıntı Suyu	12860	59.1	(İlhan vd. 2007)
Elektrokoagülasyon	MKS	16612-17218	92-99	(Bensadok et al. 2008)
Elektrokoagülasyon	MKS		25-95	(Karhu et al. 2012)

2.4 ELEKTROKOAGÜLASYON İLE ARITIMDA ORTAM ŞARTLARININ ETKİSİ

Sızıntı suyu ile ilgili olarak yapılan bir çalışmada 2V ile 15V arasında çeşitli elektriksel gerilimler uygulanarak KOİ giderim verimleri belirlenmiştir. Sonuçlara göre artan elektriksel gerilim kuvvetiyle eş sürelerde daha yüksek KOİ giderim verimleri elde edilmiştir (Tsai et al. 1997).

Farklı atıksular için farklı elektrot tipleri daha verimli sonuçlar verebilmektedir. Yapılan bir çalışmada 1L'lik bir reaktörde 30V'luk elektriksel gerilim uygulayarak demir, alüminyum ve titanyum plakalarla 2 saat boyunca arıtım sağlanmıştır. 2 saatlik süre sonunda numune 30 dakika çökmeye bırakılmıştır. Bu çalışmada Al-Al, Fe-Fe, Al-Fe, Ti-Al, Ti-Fe elektrot çiftleri ile çalışılmıştır. Yapılan incelemelerde KOİ bazında en iyi sonucu %88,4'lük giderim verimi ile Al-Al elektrot çifti sağlamıştır. Daha sonra %75,4 ile Fe-Al elektrot çifti gelirken diğer elektrot çiftleri ile KOİ bazında daha düşük verimler elde edilebilmiştir. Bunun yanı sıra renk giderim için yapılan çalışmalarda Fe-Fe ve Fe-Al elektrot çiftleri iyi sonuç verirken Al-Al elektrotları bu açıdan çok başarılı sonuçlar vermemiştir. Al-Fe elektrot çifti kullanıldığında 100 dakikadan daha kısa bir sürede %99'luk bakır giderimi ve %96,5 oranında bulanıklık giderimi sağlamıştır (Lai and Lin 2003). Görüldüğü üzere çok farklı sonuçlar elde edilebileceği için elektrot tiplerinin seçimi büyük önem taşımaktadır.

Daneshvar (Daneshvar et al. 2004), sentetik boya içerikli bir sudan renk gideriminde elektrotların yerleşimi üzerinde bir optimizasyon yapmıştır. Çalışmada seri ve paralel elektrotlardan klasik elektrokimyasal hücreye oranla daha iyi sonuçlar elde edildiği gözlenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda monopolar elektrotlardan bipolar elektrotlara

oranla daha iyi verimler elde edildiği, seri bağlı elektrot tiplerinden de paralel bağlı elektrotlara oranla daha etkin verim sağlandığı belirlenmiştir.

Atık yağ/su emülsiyonlarının arıtımı için elektroflotasyon ve flokülasyon çalışma şartlarının optimizasyonu için yapılan bir çalışmada flokülasyon bağlantı performansı, KOİ, bulanıklık ve iletkenliğin incelenmesi için deneysel bir dizayn uygulanmıştır. Çalışmalar sırasında 3 farklı flokülant kullanılmıştır. Bu maddelerin eklenmesi, yağ damlacıklarının birbirine bağlanması ve flokların oluşumu için gereklidir. Böylelikle KOİ ve bulanıklık azaltılmaya, pH ve yağ konsantrasyonu kontrol edilmeye çalışılır. Bunlar elektroflotasyonu oldukça etkileyen parametrelerdir. Optimizasyon prosesi, proses ve kimyasal parametrelere bağlı olarak çok sayıda deney yapmayı gerektirir. Operasyon parametreleri için prosesin daha iyi bir şekilde düzenlenmesi amacı ile en az 5 deney yapılması gerekmektedir. Optimize koşulların seçimi ağırlıkça % 4 yağ içeren emülsiyonda yağ ayırma verimini % 99'a ulaştırabilmektedir (Moestafa and Tir 2004).

Zeytinyağı atıksuyunun elektrokoagülasyonla arıtıldığı bir çalışmada ise gerek demir ve gerekse alüminyum anotlar için farklı başlangıç pH değerlerinde çalışılıp optimum pH değerlerine ulaşılmıştır. Yapılan incelemelerde başlangıç pH'ları 4.6, 6, 7 ve 9 olan numunelerde demir anotlar için en yüksek verimi pH 9 sağlarken bu değer alüminyum anotlar için pH 6 seviyelerindedir (İnan et al. 2004).

Başka bir çalışmada demir elektrotun giderim verimi çok fazla değişmezken alüminyum elektrot için optimum pH 2 olarak elde edilmiştir. Artan pH değerlerinde giderek KOİ giderim veriminin düştüğü gözlenmiştir. Alüminyum elektrotlar ile pH 2'de % 93'lük bir KOİ giderimi elde edilirken atıksuyun orijinal pH'ında (6.7) giderim verimi %70'lerde kalmıştır (Koby et al. 2006).

Tekstil atıksuyu ile yapılan bir diğer çalışmada ise elde edilen sonuçlara göre pH<6 iken %65 gibi bir KOİ giderim verimi elde edilirken pH>6 olduğu zaman verimin giderek azaldığı ve %50'lere düştüğü belirlenmiştir (Can et al. 2006).

Yapılan bir çalışma da bir battaniye fabrikası atıksuyundan organik kirliliğin giderimi ve renk giderimi açısından çeşitli işletme şartlarının etkisi belirlenmeye çalışılmıştır. İletkenliği yeterli olmadığı için NaCl ilave edilen bu çalışmada sonuç olarak 5 dakikalık bir arıtım süresinde 60-

80 A/m² akım yoğunluğunda %75'lik bir KOİ giderimi ve % 99'luk bir renk giderimi elde edilmiştir. Yapılan bu çalışmada (Daneshvar et al. 2006). 5 dakikada iyi bir verim elde edilebilirken zeytinyağı endüstrisi atıksuyu ile ilgili yapılan başka bir çalışmada ise 240 dakikalık bir arıtım süresi sonunda bile % 40'ın üstünde bir KOİ giderim verimi gözlenememiştir (Gotsi et al. 2005). Bu da farklı atıksu tiplerinde arıtım performansının ne ölçüde değişebildiğinin önemli bir göstergesidir.

Elektrokoagülasyon ve elektrokoagülasyon/flotasyon prosesleri tarafından kirletici giderimine yönelik bir çalışmada ECF (elektrokoagülasyon/flotasyon) sürecinin koagülant üretimi, kirletici birleşimi flotasyon ve çökme ile kirletici giderimine dayandığı sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca yağlı suların arıtımında alüminyum elektrotlar, demir elektrotlardan daha yüksek verim sağlamıştır. Bunun nedeni olarak atıksulardan yağ gideriminde sulu alüminyum oksitlerin yüksek absorpsiyon kapasitesine sahip olması gösterilmiştir. Çalışmalar sonucunda ECF prosesi ile tekstil atıksularından renk gideriminde yüksek verimlere ulaşılabileceği bulunmuş ve bunun da başlangıç pH'ına, boya konsantrasyonuna, uygulanan akım yoğunluğuna ve ünitedeki elektroliz süresine bağlı olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Elektrokoagülasyon prosesi ile tekstil atıksularından boya gideriminde maksimum verime % 98.5 ile ulaşılmıştır. Endüstriyel atıksu arıtımında EC kapasitesi ve etkinliği sıvı atığın yapısına ve başlangıç kirletici konsantrasyonuna bağlı bulunmuştur (Emamjomeh and Sivakumar 2009).

2.5 ELEKTROKOAGÜLASYON MODELLEME ÇALIŞMALARI

Elektrokoagülasyon prosesinin atıksulardan askıda katı maddelerin, organiklerin, ağır metallerin, tekstil boyarmaddelerin ve flor, arsenik gibi iyonların arıtımında başarıyla uygulanabileceğini gösteren deneysel çalışmaların literatürdeki sayıları oldukça çoktur (Emamjomeh ve Sivakumar, 2009). Ancak elektrokoagülasyon ile arıtımda kirleticiler ile elektrotlardan ortama verilen iyonlar arasındaki mekanizma tam olarak açıklanamadığından literatürdeki modelleme çalışmalarının sayısı oldukça azdır. Literatürde yer alan klasik modelleme çalışmalarının temeli kirleticilerin metal hidroksitlere adsorpsiyonuna ve Faraday kanuna dayanmaktadır. İstatiksel modelleme çalışmalarında ise yapay sinir ağları ile ilgili denemelerin olduğu gözlenmektedir. Aşağıda bu çalışmaların detayları sunulmaktadır.

2.5.1 Elektrokoagülasyon Prosesi için Klasik Modelleme Yaklaşımları

Elektrokoagülasyonda yaygın olarak alüminyum ve demir elektrotlar kullanılmaktadır ve elektrotlara uygulanan voltaj farkı ile metal iyonlarının su ortamına geçmesi sağlanmaktadır. Oluşan metal hidroksit (M(OH)₃) iyonlarının genellikle pH 6-7 değerlerinde çözünürlükleri oldukça düşüktür (Reynolds, 2002). Metal iyonları negatif yüklenmiş partiküller ile birleşerek yumaklar oluşturmaktadır (Chen et al. 2002). Ayrıca suyun elektrolizi sonucu elektrotlarda oluşan gazlar oluşan yumakların yüzmesine yardımcı olmaktadır (Piccard et al. 2000).

Elektrokoagülasyon prosesinin tasarımında ampirik denklemler kullanılmaktadır (Sanchez-Calvo et al. 2003). Hosny (1996) tarafından yapılan çalışmada akım yoğunluğuna bağlı olarak yağ damlalarının parçalanma reaksiyonu yağ konsantrasyonuna bağlı olarak yalancı birinci mertebe reaksiyon olarak tanımlanmış ve farklı akım yoğunluklarında giderim verimleri hesaplanmıştır. Bu çalışmada giderim verimleri oldukça başarılı bir şekilde tahmin edilmekle birlikte geliştirilen model yağ damlaların giderimindeki fiziksel olayı açıklamamaktadır. İnan vd. (2004), Kumar vd. (2004) ve Carmona vd. (2006) tarafından yapılan modelleme çalışmalarında ise yağ damlalarının sudan alüminyum hidroksit komplekslerine adsorpsiyon mekanizması ile ayrıldığı ifade edilmektedir. Kobya vd. (2003) tarafından yapılan çalışmada alüminyum hidroksit ile organik maddelerin adsorpsiyonunun pH>6.5 için geçerli olduğu belirtilmiştir. Bu nedenle yağların alüminyum hidroksite adsorpsiyon mekanizmasını en iyi ifade eden adsorpsiyon izotermi bulunarak elektrokoagülasyon modeli geliştirilmiştir.

Literatürde yer alan modellerde ortama verilen metal miktarları Faraday kanunu kullanılarak elde edilmektedir. Carmona ve arkadaşları (2006) tarafından sunulan modelde oluşan alüminyum iyonlarının (Al⁺³) Faraday kanuna göre hesaplanan değerden daha yüksek olduğu ve bir faktör ($\emptyset = 1.5$) ile çarpılması gerektiği ifade edilmiştir. Bu fazlalığa ortamda bulunan klor iyonlarından dolayı korozyonun (Shen vd. 2003) veya yüksek pH'larda katodun hidroksil iyonları ile tepkimeye girerek yüksek hidrojen gazı oluşturmasının neden olabileceği belirtilmiştir (Bayramoğlu vd. 2004):



Ortamda oluşan Al⁺³ iyonların hepsinin Al(OH)₃ oluşturduğu ve adsorpsiyonun çekirdek etrafında olduğu kabul edilmiştir. Ayrıca çekirdeğin içinde kirleniminin değişmediği

ve sabit kaldığı kabul edilmiştir. Adsorpsiyon alüminyum hidroksitin özelliklerini değiştirerek yüzmesini sağlamadığı ifade edilmiş ve katı fazın her zaman sıvı faz ile dengede olduğu varsayılmıştır. Alüminyum hidroksitin yüzey alanı çok geniş olduğundan kütle transfer hızının yüksek olduğu ve adsorpsiyon işleminin hızlı bir proses olduğuna karar verilmiştir. Bunlara ek olarak reaktörde bulunan yağın herhangi bir tepkimeye girmediği varsayılmıştır. Bu kabullere göre elektrokoagülasyonda oluşan Al^{+3} iyonlarının akışı:

$$J_{Al^{+3}} = \phi \frac{I}{nF} \quad (2.2)$$

denklemini yardımı ile bulunabilir. Burada n, I, ve F sırasıyla oksidasyonda kullanılan elektron sayısı, akım ve Faraday sabitidir. Bu durumda alüminyum iyonlarının kütle akışı:

$$\dot{m}_{Al^{+3}} = \phi \frac{I}{nF} MW_{Al(OH)_3} \quad (2.3)$$

olacaktır. Burada $MW_{Al(OH)_3}$ alüminyum hidroksitin molekül ağırlığını belirtmektedir. Eğer ki elektrokoagülasyon ünitesinde Al^{+3} iyonlarının kütle denkliği yazılır ise:

$$\frac{\partial C_{Al}}{\partial t} = -u \frac{\partial C_{Al}}{\partial x} + \frac{\phi}{h} \frac{i}{nF} MW_{Al(OH)_3} \quad (2.4)$$

$$\begin{aligned} t = 0 \ \& \ 0 < x \leq L \quad C_{Al} = 0 \\ t > 0 \ \& \ x = 0 \quad C_{Al} = C_{Al_0} \end{aligned}$$

elde edilir. Bu denklemde:

C_{Al} : elektokoagülasyon ünitesindeki Al^{+3} iyonlarının konsantrasyonu

h: elektrotlar arası mesafe

i: akım yoğunluğu

u: hız

L: elektrot uzunluğu

Elektrokoagülasyon ünitesinin tam karışım bir reaktör olduğu kabul edildiğinde alüminyum için kütle denkliği yazılabilir:

$$\frac{\partial C_{Al}V}{\partial t} = Q(C_{Al}|_{x=L} - C_{Al}) \quad (2.5)$$

Bu durumda Al^{+3} iyonlarının derişimi adsorpsiyon izotermi (Langmuir ve Freundlich) kullanılarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon izoterm denklemleri ve katı sıvı arasındaki denge kabulü ile:

$$q^* = \frac{C_o - C^*}{C_{Al}} \quad (2.6)$$

elde edilir. Burada q^* ve C^* katı ve sıvıdaki denge derişimleridir. C_o ise yağın başlangıçtaki derişimini ifade etmektedir. Bu denklemlerin çözümü simülasyon çalışmaları desteklenmiş ve deney sonuçları ile paralellik göstermiştir.

Canizares vd. (2008) tarafından yapılan bir çalışmada ise boyarmadde ve yağ emülsiyonlarının arıtımında elektrokoagülasyon deneyleri yapılmış ve model geliştirilmiştir. Bu modelde alüminyumun suda oluşturduğu farklı bileşiklerin adsorpsiyonları incelenmiş ve sudaki kirletici konsantrasyonunun sadece zamanın fonksiyonu olduğu kabul edilmiştir. Elektrokoagülasyon hücresinde alüminyum iyonları elektrotlardan ortama verilse de alüminyum iyon derişiminin reaktörde homojen olduğu kabul edilmiştir. Boyarmaddelerin arıtımında 6 farklı alüminyum bileşiğın (Al^{+3} , $Al(OH)^{+2}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_3$ (çözünen), $Al(OH)_3$ (katı), $Al(OH)_4^-$) boyarmadde ile dengede olduğu kabul edilerek adsorpsiyon mekanizması ile giderim verimleri hesaplanmıştır. Yağ emülsiyonlarının arıtımında ise 4 farklı alüminyum bileşik (Al^{+3} , $Al(OH)^{+2}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_3$ (katı)) göz önünde bulundurulmuş ve alüminyum hidroksite birden fazla yağ damlasının adsorplandığı kabul edilmiştir. Geliştirilen modeller ampirik denklemlerdir ve 2 parametre içermektedir.

2.5.2 Elektrokoagülasyon Prosesi için İstatistiksel Model Yaklaşımları

İstatistiksel yöntemler kullanılarak elektrokoagülasyon modeli geliştirme yönündeki çalışmaların literatürdeki sayısı oldukça az olduğundan bu kısımda koagülasyon prosesi için geliştirilen modeller de ele alınmıştır. Koagülasyon ve elektrokoagülasyon için temelde yapay sinir ağları (artificial neural network) yaklaşımı kullanılarak modeller geliştirildiği gözlenmiştir.

Zeng ve arkadaşları (2003) tarafından yapılan bir çalışmada kağıt endüstrisi atıksularının koagülasyon ile arıtımında optimum koagülant (Al_2SO_4) miktarının belirlenmesi için ileri-beslemeli sinir ağları (feed-forward neural network) yöntemi uygulanmıştır. Çalışmada öncelikle kesikli koagülasyon deneyleri yapılarak farklı koagülant dozajlarında çıkan suyun kalitesi belirlenmiştir. Bu nedenle koagülasyon ünitesine giren ve çıkan suların kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ölçülmüştür. Bu deneyler esnasında pH değeri 6 ile 7 arasında sabit tutulduğu ifade edilmiştir. Elde edilen bu deney sonuçları kullanılarak sinir ağları modeli geliştirilmiş ve ileri-besleme sinir ağları metodu ile optimum koagülant dozajı hesaplanmıştır. Bu modeli kullanan bir denetleyicinin koagülasyon ünitesinde başarıyla istenilen su kalitesini sağladığı ifade edilmiştir. Benzer bir çalışmada (Maier vd. 2004) yüzey sularının arıtımında yer alan bir koagülasyon prosesinde optimum koagülant (Al_2SO_4) dozajı yapay sinir ağları modeli ile hesaplanmıştır. Bu modelde giriş suyunun özellikleri (bulanıklık, pH, renk, alkalinite ve çözünmüş organik bileşikler derişimi) ve çıkış suyunun özellikleri (bulanıklık ve renk) model girdileri olarak kullanılmıştır. Model çıktısı olarak alum dozajı belirlenmiştir. Model geliştirilmesinde toplamda 202 noktasal veri kullanılmıştır.

Yapay sinir ağları ile elektrokoagülasyon prosesinin modelleme çalışmalarının literatürdeki sayısı oldukça azdır. Yapılan bir çalışmada (Daneshvar vd. 2006) tekstil boyarmaddelerinin elektrokoagülasyon ile arıtımında giriş değişkenleri olarak akım yoğunluğu, süre, başlangıç pH'ı ve başlangıç boyarmadde derişimi, iletkenlik, oluşan çamurun kalış süresi ve elektrotlar arası mesafe belirlenirken renk giderimi yüzdesi çıkış değişkeni olarak tanımlanmıştır. Simülasyon sonuçlarına göre optimum arıtım süresi 7 dakika ve akım yoğunluğu ise $80 A/m^2$ olarak belirlenmiştir.

Balasubramaniana ve arkadaşları (2009) tarafından yapılan çalışmada arsenik arıtımı kesikli elektrokoagülasyon deneyleri yapılarak incelenmiştir ve deney şartları belirlenirken tepki yüzey metodu (response surface method) kullanılmıştır. Elektrokoagülasyonda pH'ın çok önemli olduğu belirtilerek düşük pH değerlerinde çökmenin (precipitation) en önemli ayırma prosesi olurken yüksek pH değerlerinde adsorpsiyonun önemli olduğu ifade edilmiştir. Arseniğin alüminyum hidroksite adsorpsiyonunun Langmuir izotermi ile en iyi şekilde açıklanabileceği ifade edilmiştir.

Elektrokoagülasyona benzer bir proses olan dolaylı elektroliz (indirect electrolysis) yöntemi ile klorofilin atıksulardan giderimi üzerine yapılan bir çalışmada (Curtenaue vd. 2011)

alüminyum ve demir elektrotların klorofil giderim verimi üzerine etkileri deneyler yapılarak incelenmiştir. Ayrıca, bu deney sonuçları kullanılarak yapay sinir ağları ile model geliştirilmiştir. Modelde giriş değişkenleri olarak elektrik gücü, sıcaklık, zaman, elektrot aralığı, elektrot malzemesi, ham suyun klorofil derişimi, ham suyun askıda katı madde miktarı (AKM) ve ham suyun KOİ'si seçilmiştir. Model çıktısı olarak ise çıkıştaki suyun özellikleri (AKM, KOİ ve klorofil derişimi) tanımlanmıştır. Çalışmada farklı yapay sinir ağları modelleri geliştirilmiş ve tek basamakta oluşan modeller yerine birbirini izleyen basmaklar halinde geliştirilen yapay sinir ağı modellerinin daha başarılı sonuçlar verdiği ifade edilmiştir.

BÖLÜM 3

METAL KESME SIVILARININ ÖZELLİKLERİ VE ATIKSULARININ ARITIMI

Çalışmanın bu bölümünde metal kesme sıvılarının özellikleri, fonksiyonları, sınıflandırılması ile ilgili bilgi verilmiş, metal kesme sıvısı atıksularının özellikleri belirtilerek arıtım çeşitlerinden bahsedilmiştir.

3.1 METAL KESME SIVILARI

Metal işleme operasyonları; talaş kaldırma ve taşlama, sıvama, ekstrüzyon, kalıplama, dövme, haddeleme, kaplama ve ısıl işlemler olarak belirtilebilir. Metal kesme sıvıları, metal işleme prosesini optimize etmek amacıyla kullanılmaktadır. Bu operasyonların her biri için kullanılacak metal işleme sıvılarının birbirinden farklı özelliklere sahip olması, uygulamalardan istenilen sonuçların alınmasını kolaylaştıracaktır. Bu sıvıların çalışacağı koşullar için bazı genellemeler yapılabilir. Metal işleme prosesinde çok yüksek basınç altında çalışılır. Bu durumda iş parçasında deformasyonlar meydana gelir. Metal kesme sıvıları kullanılarak bu deformasyonlar önlenir. Metal işleme prosesinde karşılaşılan diğer bir durumda yüksek sıcaklıktır. Bazı operasyonlarda iş parçasının büyük kısmı soğuk olmasına rağmen kesme bölgesinde noktasal olarak çok yüksek sıcaklıklar ortaya çıkar. İş parçasında ve takımında oluşan yüksek sıcaklıklar nedeni ile kesme sıvılarının kullanımını zorunlu olur. Kesme bölgesinde oluşan ısı; su, sulu çözelti ya da iyi ısı iletme özelliği olan bir sıvı aracılığıyla kondüksiyon yoluyla ortamdaki uzaklaştırılır. Birlikte çalışan yüzeyler arasındaki sürtünmeden kaynaklanan ısı, metal işleme sıvısı içine sürtünme azaltıcı bileşimler ya da katkıları eklenerek önlenir ya da azaltılır. Kesme sıvıları, sahip oldukları yağlama ve soğutma özellikleriyle kesici takım-ış parçası kesişim ara yüzeyindeki sıcaklığı ve sürtünmeden kaynaklanan kuvvetleri azaltırlar. Düşük hızlı işlemlerde, kesme sıvısının yağlama özelliği önemlidir. Soğutma ana fonksiyon değildir çünkü oluşan ısının büyük bir kısmı talaşla uzaklaştırılır. Orta kesme hızlarında kesme sıvısının hem soğutma hem de yağlama özellikleri önemlidir. Yüksek hızlı işlemlerde ise, kesme sıvısının ana fonksiyonu soğutmadır. Çünkü

talaş, ısıyı uzaklaştıracak kadar zaman bulamaz. Yüksek hızlı operasyonlarda kesme sıvısının yağlama etkisi sınırlanır. Yağlama etkisinin azalması sebebiyle daha fazla ısı oluşur bu da kesme sıvısının soğutma fonksiyonunu daha önemli hale getirir. Kesme sıvılarının bileşenleri, mineral (petrol tabanlı) ve sentetik yağlar ile çeşitli katkı maddeleridir. Günümüzde mineral yağların geri kazanım maliyetlerinin yüksek olması ve çevreye olan zararlarının istenmemesi sebebiyle bitkisel ve hayvansal yağlarla yapılan metal kesme sıvıları önem kazanmaya başlamıştır (Dolapçı 2010).

3.1.1 Metal Kesme Sıvılarının Özellikleri

Bazı metal işleme operasyonları metal kesme sıvıları kullanılmadan kuru olarak gerçekleştirilir. Ancak kesme bölgesine doğrudan uygulanan sıvı akışkanın kesme hızını iki - üç kat arttırdığı bilinmektedir. Bu nedenle metal işleme operasyonlarının büyük bir kısmı metal kesme sıvıları ile gerçekleştirilir. Metal kesme sıvılarının üç ana fonksiyonu mevcuttur; bunlar yağlama, soğutma ve talaş uzaklaştırmadır. Kesme sıvıları çeşitli yöntemlerle kesme zonuna püskürtülerek talaşlı işlem operasyonunun verimliliğini yükseltirler. Metallerin talaşlı imalatlarında kullanılan kesme sıvılarının tam olarak ne zaman ve nasıl kullanılmaya başlandığı bilinmemektedir. Kesme sıvılarını gelişimi metal kesme tekniklerinin gelişimi, makine dizaynı ve kesici takım malzemelerindeki gelişmeler ile paralellik göstermiştir. Bir metal kesme sıvısının, kaliteli bir kesme işleminin yerine getirilebilmesi için ortaya koyması gereken şartlar; istenilen bir kesme hızı sağlaması, yüzeyi düzgün bir ürün üretimine imkan sağlaması ve ekonomik kesici takım ömrünün teminidir. Ayrıca kesme sıvısı iş parçası ve tezgah üzerinde meydana gelebilecek pası önlemelidir. Duman yapmamalı ve kötü bir kokusu olmamalı, çabuk bozulmamalı, zararlı herhangi bir madde içermemelidir (Çiftçi 2007). Sürtünmeyi en az seviyeye indirerek sıcaklık artışını önlemeli, iş parçası ve takım ömrünü uzatmalı ve yüksek basınç altında yağlayıcılık sağlayarak yüzeyler arasında metal yapışmasını önlemelidir. İstenilen kesme hızını yüksek yüzey kalitesini bozmadan sağlayabilmelidir. Kolay alev almamalıdır. İnsan sağlığına zararlı olmamalıdır. Depolanabilmesi için uzun ömürlü olmalıdır. Maliyet açısından bakıldığında ucuz olmalıdır (Dolapçı 2010).

Metal kesme sıvılarının performansını etkileyen parametreler ise; pH değeri, yoğunluk, viskozite, şeffaflık, parlama ve yanma noktası, damla boyutu, korozyon ve kesme sıvısı konsantrasyonudur. Bu parametreler sırasıyla açıklanacaktır.

pH değeri: Kullanımdaki soğutucu akışkanın durumu konusunda yorum yapmayı sağlayan en önemli değişkenlerden biridir. pH değerindeki dalgalanmalar, kesme sıvısının korozyon koruyuculuğu özelliğini ve kararlılığını azaltır. Soğutucu yağlayıcı emülsiyonlarının ya da çözeltilerinin pH değerleri zayıf alkali durumundadır. Genel olarak soğutucu yağlayıcıların pH değerleri 9,0 ile 9,3 arasında tutulmaktadır. Ürün yapısına, kirliliğe (mikroorganizmalar) ya da başka maddelerin ortaya çıkmasına bağlı olarak soğutucu yağlayıcının pH değeri düşer. Amin içeren soğutucu yağlayıcılar için 8.5 pH değeri en düşük limit olarak kabul edilir. Bu değer altında soğutucu yağlayıcının karakteristikleri çok hızlı bir şekilde zayıflar. Amin içermeyen soğutucu yağlayıcılar ise 8'in altındaki pH değerlerinde problemsiz çalışabilmektedirler. pH değerindeki artış insan derisi üzerinde tahrişe sebep olur. Deri için optimum pH değeri hafif bir şekilde asidiktir. Ortam alkali oldukça, deri daha çok zarar görecektir.

Yoğunluk: Suyun yoğunluğuna yakın olması yağ-su emülsiyonun stabilitesinde önemlidir. Karışımın yoğunluğunun bu değerden farklı olması durumunda, faz ayrımları nedeniyle heterojen karışım meydana gelebilir. Bu durum kesme sıvılarında istenmeyen bir özelliktir.

Viskozite: Metal kesme sıvılarında kullanılan en önemli özelliklerden biri olan viskozite, sıvıların akmaya karşı gösterdikleri dirençtir. Viskozite sıvının yağlayıcılık değeri hakkında bilgi verir. Modern üretim prosesi kesme sıvılarının düşük viskoziteli olmasını öngörür. Yüksek viskoziteli yağlayıcılar daha kalın yağ filmi oluştururlar. Bu yüzden takım ile iş parçası temas yüzeyi daha az olur ve daha düşük sürtünme meydana gelir. Yüksek viskoziteli yağlar uygun partiküler dağılma özelliği gösterirler ve düşük buharlaşma değerine sahiptirler. Fakat kullanımdan sonra iş parçası ve kesici takım üzerinde film şeklinde artık oluştururlar. Buda yağ kayıplarına neden olur. Kalın yağ filmleri kalite kontrol açısından da istenmez. Çünkü üretimdeki tolerans değerlerinde sapmalara sebep olur. Düşük viskoziteli yağlar ısıyı iletme konusunda daha başarılıdır. Eğer kesme sıvısının dolaştığı sistem, sıvı yüzeyinde köpüklenme yapıyor ise düşük viskoziteli kesme sıvısı kullanmak daha yararlı olacaktır. Düşük viskoziteli kesme sıvılarında, artıkların depo içinde çökmesi daha hızlı olur. Düşük viskoziteli sıvının soğutma kapasitesi daha yüksektir. Artıkların çökmesi daha hızlı olur. Filtreleme performansı yüksektir. Fakat düşük viskoziteli sıvıların da buharlaşma noktaları düşük olur, daha kolay havada parçacıklar halinde yayılırlar ve alevlenme noktaları daha düşüktür.

Şeffaflık: Şeffaf kesme sıvıları operasyon boyuca kesici takım ve iş parçasının net olarak gözlemlenmesine olanak sağladığından bazı operasyonlar için kesme sıvısının berrak ve şeffaf olması istenilebilir.

Parlama ve yanma noktası: Parlama noktası; bir sıvının, devamlı şekilde yanmadan önce, sıvı buharının alev almaya başladığı minimum sıcaklık derecesidir. Yanma noktası ise sıvının buharının bir aleve dokunarak yanması ve en az 5 saniye yanabilmesi için gerekli en düşük sıcaklık derecesi olarak tanımlanır. Bir yağ için yanabilirlik veya parlama işçi sağlığı, üretim esnasındaki riskleri ve taşıma açısından dikkate alınması gereken oldukça önemli parametrelerdendir.

Damla boyutu: Emülsiyondaki damlaların boyutları çözeltilinin görünüşünü belirler. Emülsiyonda damla boyutu küçüldükçe emülsiyon nano seviyesine gelir. Süt görünümündeki emülsiyonların damla boyutu 100–500 nm çapları arasında değişmektedir. Damla büyüklüğü emülsiyon içerisindeki yüzey aktif madde cinsi ve yüzey aktif madde konsantrasyonuna bağlı olarak değişir.

Korozyon: Yeni kesilmiş demir içeren metaller operasyon esnasında koruyucu tabakanın uzaklaştırılması nedeniyle paslanmaya meyillidir. Kesici takım veya iş parçası üzerinde pas oluşması iş parçasında istenilen yüzey kalitesinden uzaklaşılmasına ve takımın ömrünün kısılmasına neden olacağından kesme sıvısı korozyon koruması sağlamalıdır. Çok iyi bir soğutma özelliğine sahip olan su aynı zamanda koroziftir. Ayrıca korozyonu arttıran diğer faktörler ise pH, tuz ve oksijendir. Günümüzdeki kesme sıvıları gözle görülmeyecek poroz olmayan filmlerin oluşması vasıtasıyla korozyona engel olan katkıları içerir. Bu fillerin iki tipi vardır. Bunlar polar ve pasife edici filmlerdir. Metallerin yüzeyinde koruyucu tabaka formu oluşturan polar filmler aminler ve yağ asitleri gibi organik bileşenler içerirler. Pasife edici filmler oksijen içeren boratlar fosfatlar ve silikatlar gibi inorganik bileşenlerden oluşur. Bu bileşenler metal yüzeyi ile etkileşir.

Kesme sıvısı konsantrasyonu: Suyla karışabilen soğutucu yağlayıcılar kullanılırken, sabit bir konsantrasyonun sağlanması çok önemlidir. Bu şekilde üründen maksimum verim alınır. Korozyon dayanımı, biyolojik dayanım ve karışım suyu içindeki emülsiyon kararlılığı stabil kalır. Bu unsurlardaki değişimler ve işleme sonrası elde edilen yüzey kalitesindeki ya da iş parçasında istenen ölçü hassasiyetindeki değişiklikler konsantrasyonda sapma olduğunu

gösterir. Genelde, suyla karışan soğutucu yağlayıcıların konsantrasyonu kullanım esnasında düşer. Bunun sebebi aşınmayla, talaşla ve iş parçasıyla ortamdan uzaklaşan yağ miktarıdır. Eğer yüksek çalışma sıcaklıkları söz konusu ise buharlaşan suyunda etkisi ortaya çıkar ve bu durumda soğutucu yağlayıcının konsantrasyonu artar. Kullanım esnasında, konsantrasyon sabit kalan bir büyüklük değildir (Dolapçı 2010).

3.1.2 Metal Kesme Sıvılarının Fonksiyonları

Kesme verimini arttırmak için, bir kesme sıvısı üç ayrı fakat birbiriyle ilişkili fonksiyonu yerine getirmek zorundadır.

Yağlama Fonksiyonu: Kesme sıvısının ilk görevi takım, iş parçasını ve talaşı yağlamasıdır. İş parçasından talaş kaldırılırken kesici takım, iş parçası ve talaşın bulunduğu yerde kısmi bir vakum oluştuğu söylenebilir. Bu olay kapiler hareketle bağlantılı olarak, kesme sıvısını, iş parçası, kesici takım ve talaşın karşılaştığı noktaya çekmeye eğilim gösterir. Sonuçta metalin metalle temasıyla ortaya çıkan sürtünme büyük ölçüde azaltılmış olur.

Soğutma Fonksiyonu: Isı daima daha sıcak bir maddeden daha soğuk bir maddeye akacağı için; iş parçası, kesici takım ve talaşta sürtünmeyle ortaya çıkan ısı, soğutucu özellikteki kesme sıvısıyla absorbe edilmeye çalışılır. Sıvının kendisi ısınır ve devamlı olarak bir diğer sıvıyla değiştirilemediği için soğutma özelliğini kaybeder, bu nedenle kesme sıvıları sürekli olarak, büyük oranlarda kesici takım ve parça üzerine akmalıdır. Yeterli hızda akan, yeterli miktardaki akışkan uygulanırsa, ısı üretildiği oranda uzaklaştırılacaktır.

Kaynağı Önleme Fonksiyonu: Kesme sıvısının soğutma ve yağlama özelliğine rağmen iş parçası, kesici takım ve talaş üzerinde metal ile metalin teması sınırlı bölgelerde daima mevcuttur. Bu sınırlı alanlarda ortaya çıkan ısı küçük metal partiküllerinin iş parçası ve kesici takıma kaynamasına imkan verebilecek yüksekliktedir. Bu olayı önlemek için, sülfür, klorür ve diğer kimyasal bileşikler kesme sıvılarına ilave edilir. Bunlar temas alanlarını sabunumsu metalik bir film tabakasıyla örterler ve metal partiküllerinin kaynak olmasını engellerler (Çiftçi 2007).

3.1.3 Metal Kesme Sıvılarının Sınıflandırılması

3.1.3.1 Susuz Kesme Yağları

Yağlayıcılık ihtiyacının soğutuculuk ihtiyacından daha fazla olduğu durumlarda kullanılırlar. Petrol, hayvan, deniz veya bitkisel kaynaklı yağların biri veya birkaçının birleşiminden oluşurlar. Bu kesme sıvılarının yapısında su bulunmaz. Fakat spesifik özelliklerini geliştiren katkı maddeleri içerebilirler. Bu katkılar kolay işlenebilen malzemelerden ziyade sert ve işlenmesi zor malzemelere yapılan uygulamalarda gereklidir. Mesela ıslatma ajanı olarak % 20'nin üzerinde hayvansal yağ asidi, aşırı basınç ajanı olarak sülfür klorin ya da fosforlu bileşikler kullanılabilir. Yağlayıcılık özelliğinin yüksek olması özellikle düşük hızda, yüksek yüzey kalitesi gerektiren işlemler için uygundur. Bu yağlarının maliyetleri her ne kadar yüksek olsa da takım ömrünün uzamasını sağladığından tercih edilir. Biyosit, mikrop oluşumu, nitrozamin, bor bileşikleri, emülsiyonlardaki yüksek pH değerleri, su kalitesi ve ideal karışım oranının sağlanması gibi problemler söz konusu değildir. Sistem ve denetim teknolojisi maliyetlerinde azalma sağlarlar. Diğer kesme sıvısı türleriyle karşılaştırıldıklarında en az bakım maliyetini gerektirirler. Atık maliyetlerinde azalma sağlarlar. Uzun seneler boyunca tekrar tekrar kullanılabilirler. Bu, maliyetleri ve çevreye olan zararlı etkiyi düşürür. Bu avantajlarının yanında, yüksek alevlenme riski, soğutma performanslarının düşük olması, yağ buharı emisyonları, yeniden dolum için yüksek maliyette olması gibi dezavantajları da vardır.

3.1.3.2 Suyla Çözünebilir Kesme Sıvıları

Bu ürünler % 60'dan daha fazla mineral yağ içerirler. Emülsiyon, yağın emülsiyon yapıcı ajanlarla ve diğer katkılarla birlikte suda karıştırılmasıyla yağ taneciklerinin su içinde askıda kalmasıyla oluşan bir karışımdır. Hayvansal ve bitkisel kaynaklı yağların ya da esterlerin ilavesi emülsiyonların yağlayıcılığını artırır. Sülfürlü, klorlu ve fosforlu katıkların ilavesi ise emülsiyona daha yüksek yağlayıcılık ve aşırı basınç (EP) özellikleri verir. Su, yüksek spesifik ısısı, yüksek termal iletkenliği ve yüksek buharlaşma ısısı ile en etkili soğutma ortamıdır. Emülsiyonlarda, suyun mükemmel soğutma özellikleri yağlayıcılık sağlayan katkı maddeleri ile birleştirilmiştir. Yağ ile suyun karışması sebebiyle emülsiyonlar, iyileştirilmiş soğutma karakteristikleri ve iyi yağlama özellikleri gösterirler. Pasa karşı koruma için yüzeyler üzerinde yağ filmi oluştururlar. Farklı operasyonlardaki uygulanabilirlikleri yüksektir. Fiyatları saf yağlara göre daha uygundur. Suyun varlığı çözünebilen yağlarda pas kontrolü,

bakteri üremesi, küf, kaçak yağ sorunu ve buharlaşma kayıpları gibi problemleri doğurur. Çözünebilen yağlar, korozyona karşı ve mikrobiyal üremelere karşı koruma amacıyla katkılarla formüle edilirler. Çözünebilen yağların kullanım esnasında zamanla karakteristiklerini kaybetmemeleri için yapılan bakım harcamaları oldukça yüksektir. Sert suyla karıştırıldıklarında iş parçası, makine parçaları ve filtre üzerinde kalıntılar bırakırlar. Yüksek oranda yağ içermeleri sebebiyle, iş parçası üzerinden en zor temizlenen suda çözünebilir sıvıdır. Bu dezavantajları sebebiyle bazı operasyonlarda çözünebilen yağların yerini kimyasal (sentetik ve yarı sentetik) kesme sıvıları almıştır.

3.1.3.3 Sentetik Kesme Sıvıları

Bu tip ürünler suyla seyreltildiklerinde emülsiyonların sütümsü görünüşlerinin aksine yarı şeffaf ve şeffaf solüsyonlar oluştururlar ve soğutuculuğun yağlayıcılığa göre daha fazla gerek duyulduğu uygulamalarda tercih edilirler. Bu ürünler mineral yağ içermezler ve uygulama amaçlarına göre yağlayıcılığı artırıcı, pas önleyici katıklar içerirler. Sentetik kesme sıvılarının çok iyi soğutma özellikleri vardır. Parlamazlar, duman yapmazlar ve zehirsizdirler. Korozyona karşı iyi koruma sağlarlar. Kolay bir şekilde iş parçasından ve talaştan ayrılırlar. İş parçasına ve talaşa yapışan kesme sıvısı miktarı azaldığı için kesme sıvısı kaybı daha az olur. Temiz oldukları için bakımları kolaydır, servis ömürleri uzundur. Sentetik kesme sıvılarında yağ bazlı sıvılarda rastlanan problemlere daha az rastlansa da, aşırı çalkalanma köpüklenmelerine ve sprey halinde havada yayılmalarına neden olur. Havada sprey oluşturmaları nedeniyle sağlık sorunlarına yol açabilirler. Sentetik kesme sıvılarının özelliklerini geliştirmek amacıyla katılan katkılar, sıvının kaçak yağlara olan hassasiyetini artırır, köpüklenmeyi ve özellikle sert su kullanıldığı durumlarda makine üzerinde yapışkan sıvı artıklarını artırır (Dolapçı 2010).

3.1.3.4 Yarı Sentetik Soğutma Sıvıları

Bu tip yağlar emülsiyonlara göre daha az mineral yağ içerirler. Kullanım amaçlarına göre formülasyonlarına aşırı basınç (EP) katıkları, pas önleyici katıklar, bakteri üremesini önleyici katıklar dâhil edilir. Emülsiyonların yağlayıcılık özellikleri ile sentetik ürünlerin soğutuculuk özelliklerini bünyelerinde taşıdıkları için en yaygın olarak kullanılan ürünlerdir. Yarı sentetikler, emülsiyon olmaları sebebiyle suda çözünen yağlara, su bazlı olmaları sebebi ile de sentetik sıvılara benzerler. Hem suyla çözünebilen yağların hem de sentetiklerin avantajlı

özelliklerine sahiptirler. Hızlı bir şekilde ısıyı dağıtırlar, temizdirler ve bozunmaya karşı dirençlidirler. Pas önleme ve yağlayıcılık özellikleri sentetik sıvılara göre daha iyidir çünkü içerdikleri yağ, koruyucu film tabakası oluşturarak korozyonu önler ve yağlayıcılık sağlar (Byers, 1994). Çözünbilen yağlara göre bakımları daha kolaydır. Ağır operasyonlar için iyi yağlayıcılık özelliği gösterirler. Daha üstün soğutma ve ısılatma kabiliyetine sahiptirler. Bu sayede daha yüksek hızlarda ve ilerlemelerde çalışılabilirler. Viskoziteleri düşük olduğu için daha iyi çökeltme ve temizleme özelliğine sahiptirler. Küfe ve bakteriye karşı daha iyi dayanım sağlarlar. Saf yağlara ve çözünbilen yağlara oranla daha az yağ içerdiklerinden daha az duman ve yağ spreyi oluştururlar. Suyun sertliği yarı sentetik sıvının kararlılığını oldukça etkiler ve bazı durumlarda sert su tortulanmaya sebep olur. İçlerindeki temizlik katkıları sebebiyle daha kolay köpüklenirler ve genelde çözünbilen yağlara göre daha az yağlayıcılık özellikleri vardır. Atıklarının işlenmesi masraflıdır (Dolapçı 2010).

3.1.4 Metal Kesme Sıvılarının Sebep Olduğu Hastalıklar

Metal kesme sıvıları insanlarda birçok solunum ve cilt hastalığına neden olmaktadır. Ayrıca ekosistemler üzerinde canlılar üzerinde de toksik etkilere yol açmaktadır. Metal kesme sıvılarının neden olduğu başlıca 2 tür cilt hastalığı vardır. Metal kesme sıvılarının neden olduğu cilt hastalıklarının %80 'i cilde direkt zarar veren kimyasallardan dolayı oluşur. Bu çoğunlukla temas hastalığı olarak bilinir ve genelde tahriş edici maddenin konsantrasyonunun yüksek olduğu veya temas süresinin cilde zarar verecek kadar uzun olması durumunda görülür. İlk göstergeler ciltte kızamık, kabarma, su toplama ve kızamıkçık gibidir. Ayrıca tahriş olan bölgede acı ve kaşıntı olur. Daha sonra deride pullaşma, çatlak, kabuklanma ve incelme görülür. Daha ciddi durumlar, bu aşamadan sonra sıvı ile çalışmaya devam edilirse görülür. Parmakların arasında ve arkalarında patlamalar görülür. Diğer cilt hastalığında ise alerjik durumlar görülür. Tüm cilt hastalıklarının yaklaşık %20 'sini oluşturur. Uzun süre metal kesme sıvıları ile temas halinde olan bireylerde görülür. Uzun süreli temastan sonra, vücudun bağışıklık mekanizması cilt ile temasta olan kimyasallarla reaksiyona girerek antikorlar üretir. Bu bir kere olduktan sonra, kişi metal kesme sıvısına karşı alerjik bir cevap verir Metal kesme sıvıları normalde alkali yapıdadır ve cilt, alkali ürünlere asidik ürünlerden daha hassastır. Bunlar yapılarında sabun içerdiklerinden cildin yağını alırlar ve tahrişe uygun bir ortam hazırlarlar. Metal kesme sıvılarının içerdiği diğer maddeler, amin gibi, cildi tahriş edici maddelerdir. İstenmeyen cilt reaksiyonlarına ürünün konsantrasyonu ve temas süresi neden olmaktadır (Koby vd. 2008).

3.1.5 Metal Kesme Sıvısı Atıksularının Özellikleri ve Arıtımı

Metal kesme atıksularının içeriği kullanılacağı malzeme, yöntem, sıvının kullanma süresine göre değişmektedir. Metal kesme sıvılarının kullanma süresini uzatabilmek için çeşitli katkı maddeleri eklenmektedir bu katkılar kesme sıvısının karakterini değiştirmektedir.

Metal kesme sıvıları tehlikeli kimyasallar sınıfına girdiğinden bu sıvıların arıtılması önemli bir problemdir. İşletmeler genelde bu problemi lisanslı atık yakma tesislerine atıksularını vererek çözmektedirler. Metal kesme işlemlerinde kullanılan ve kullanım sonucu atıksuların ortaya çıkması ile ilgili kısıtlayıcı deşarj düzenlemelerinin giderek artması tüm dünyada üretim işlemlerine etki etmektedir. Metal kesme atıksularının arıtımıyla ilgili bugüne kadar yapılan bazı çalışmalar Çizelge 2.1' de listelenmiştir. Atıksular için istenen düzenlemeler bölgelere ve ülkelere göre değişmesine rağmen sonuçta hem BOİ₅, KOİ, süspanse katılar (SS), NH₃-N, toplam kjeldal azotu (TKN) ve yağ-gres hem de As, Al, Se, CN, Hg, Pb, Cu, Ni, Ag, Zn, Cr, SO₄²⁻, NO₃⁻, NO₂⁻ toplam toksik organikler (TTO) gibi kirleticiler ortaya çıkmaktadır. Metal kesme işlemlerinden ortaya çıkan atıksularda kirliliğin esas kaynağını ise organik kirletici maddeler oluşturmaktadır. Metal kesme sıvı atıksularının soğutma ve yıkama yüzey aktif maddelerden ziyade yer temizleyiciler, fosfat atıkları, yüzey temizleme sıvıları, yağ-gresler ve kaydırıcı kimyasallardan oluşmaktadır. Ayrıca metal kesme atıksuları serbest yağlar, kararlı yağ-su emülsiyonları, suda çözünür organik bileşikler, çözünmüş ve çözünmemiş metaller, nitrat, sülfat, klorürler, süspanse ve çökelbilen maddeler içerirler. Metal kesme atıksularının arıtımı için ilgili deşarj standartlarını sağlanmasına yönelik olarak biricil, ikincil ve üçüncül adımlardan oluşan bir arıtım sistemi gerekmektedir. Metal kesme sıvıları kesme işlemlerinde belirli bir süre kullanıldıktan sonra değiştirilir. Atık metal kesme sıvıları bir tankta toplanır ve bu sebeple içerdikleri kirletici konsantrasyonları tam olarak bilinemez. Yüksek katı madde içeriğinden dolayı bu atıksuların depolanmadan önce filtrelenmesi gerekir. Bir kısım süspanse katılar bu depolama tanklarında çökelir ve belirli aralıklarla bu tankların temizlenmesi gerekir. Arıtımda amaç flotasyonla çökeltilerin ayrılması istendiği için genellikle kimyasal emülsiyon kırma işlemi verimini iyileştirmek için bu katıların çökmesine izin verilmez. Çok küçük partiküllerin ultrafiltrasyonla ayrılması sistemin verimini artıracaktır. Yağ ayırıcılar ile serbest ve yarı emülsiyon yağların ayrılması ikinci arıtım proseslerinin yükünü azaltacaktır. Birincil arıtım basamağında; akış hızı kontrolü, atıksuların dengelenmesi, yüzen yağlar ve çökelebilen katıların katı/sıvı ayırım işlemleri yer alır. İkincil arıtım ise; termal evaporasyon, distilasyon, membran ultrafiltrasyon ve

mikrofiltrasyon, kimyasal arıtma (emülsiyon kırma) adımlarını kapsar. Üçüncül arıtım adımları; membran ayırma (ters osmoz ve nanofiltrasyon), karbon adsorpsiyonu, biyolojik arıtma, metallerin çöktürülmesi, kimyasal oksidasyon, elektrokimyasal oksidasyon ve bu adımların kombinasyonlarını içermektedir (Kobyta vd. 2008).

3.2 ELEKTROKİMYASAL ARITMA YÖNTEMLERİ

Elektrokimyasal arıtım proseslerinin genel mekanizmasında koagülasyon, adsorbsiyon, absorpsiyon, çöktürme ve flotasyon prosesleri yer almaktadır. Son yıllarda elektrokimyasal arıtım prosesi çevreye uyumlu ve çok yönlü bir arıtım prosesi olması nedeni ile atıksu arıtımında oldukça dikkat çekmektedir. Elektrokimyasal proseslerin en önemli farklılıkları prosesin şekli ve yapısıdır (Elektrot tipi, uygulanan akım, elektriksel gerilim ve prosesin tipi). Özellikle elektrot tipi sistemin elektrokoagülasyonu mu yoksa elektrooksidasyonu mu tetikleyeceğini belirleyen unsurların başında gelmektedir. Elektrokimyasal arıtım başlıca 3 yöntemden oluşmaktadır. Bu sistemler elektrooksidasyon, elektroflotasyon ve elektrokoagülasyondur. Tek tek çalışabildikleri gibi bazı sistemlerde birkaç elektrokimyasal proses aynı anda, kombine şekilde kullanılabilir. Örneğin elektrokoagülasyon prosesi esnasında doğal olarak oluşan gaz çıkışı ile kısmen bir elektroflotasyon da gerçekleşmektedir. Bu da elektrokimyasal arıtım yöntemlerinde kısa sürede etkin bir arıtım veriminin oluşmasına olanak sağlamaktadır. Elektrokimyasal yöntemler, arıtımın yanı sıra metal geri kazanımında da son yıllarda kullanılmaya başlamıştır (İlhan vd. 2007).

3.2.1 Elektrooksidasyon (EOx) Prosesi

Elektrooksidasyon yönteminde ana prensip çözünmeyen elektrotlar (Ti, Ru, Pt, paslanmaz çelik vb.) kullanılarak elektrotlar vasıtasıyla çıkan gazlar (O_2 ve H_2) ile istenilen oksidasyonun sağlanmasıdır. Bu işlemle birlikte birçok madde oksidasyona uğratılabilirken biyolojik olarak parçalanabilirliği zor olan bileşikler biyolojik olarak kolay parçalanabilir organik bileşiklere veya CO_2 ve H_2O gibi son ürünlere dönüştürülmektedir. Elektrooksidasyon prosesinde aktif rolü oynayan elektrot anotur. Bundan dolayı bu proseste etkili olan parametrelerin başında anodun katalitik aktivitesi gelir. Ayrıca akım, sıcaklık, pH ve organik bileşiklerin ve diğer oksidantların difüzyon hızı da önemlidir. Eğer anotun yeteri kadar yüksek potansiyeli varsa, atıksuda bulunan klorür iyonları kloro dönüşebilir veya

organik bileşiklerin doğrudan oksidasyonu gibi ikincil reaksiyonlar da ayrıca oluşabilir (İlhan vd. 2007).



Klor, güçlü oksidant yapısı nedeniyle bazı organik bileşikleri okside edebilir. Yapılan çalışmalarda atıksu tipine bağlı olarak farklılık gösterse dahi elektrooksidasyon prosesinde ortalama % 90 oranında KOİ giderimi elde edilebilmektedir. Elektrokimyasal arıtmada anot bölgesinde oluan reaksiyonların katot bölgesine oranla daha baskın geliştiği tip arıtım elektrooksidasyon olarak ifade edilebilir. Elektrooksidasyon prosesleri literatürde genellikle Ti/Pt-Ir, Ti/RhO_x-TiO₂, Ti/PdO-CO₃O₄, TiO₂/TiRuO₂, Ti/Pt, PbO₂/SnO₂, PbO₂/Ti, SnO₂, PbO₂, BDD vb. anot elektrotlar kullanılmaktadır (İlhan vd. 2007). RuO₂, Co₃O₄ ve MnO₂, titanyum bazı üzerine tatbiki ile oluşturulan anotun diğer anotlara göre daha iyi katalitik aktivite göstermektedir. Bununla beraber, kurşun ve grafit anotların da çok iyi sonuçlar vermektedir (Kobyva vd. 2008). Etkili giderim ve çamur oluşumunun çok az olması nedeniyle elektrokimyasal yöntemler arasında tercih edilen bir yöntem olarak yer almaktadır (İlhan vd. 2007).

3.2.2 Elektroflotasyon (EF) Prosesi

Atıksu arıtımında kullanım alanı bulan bir diğer elektrokimyasal arıtım yöntemi ise elektroflotasyondur. Genellikle tek başına değil de bir diğer elektrokimyasal prosesle birlikte kullanılan bu yöntem; prosesin gereği elektrotlardan açığa çıkan gaz kabarcıkların kirleticileri adsorbe ederek yüzeye çıkarması sonucu kirliliğin giderilmesi esasına dayanır. Elektrokoagülasyon prosesi esnasında da gerçekleşen bu proses, literatürde bilinen flotasyona benzemektedir. Yalnızca, proses gereği olarak eklenmesi gereken gaz, elektroflotasyonda belli ölçüde kendiliğinden oluşmaktadır. Elektroflotasyonda elektrotlarda oluşan reaksiyonlar (2) ve (3) reaksiyonlarında görülmektedir (İlhan vd. 2007).



Elektroflotasyonda oluşan gaz kabarcıklarının boyutları çok küçüktür ve oldukça yüksek dispersiyona sahiptir. Bu sebeple proseste gaz kabarcıklarının rolü çok büyüktür. Oldukça yüksek dispersiyona sahip bu kabarcıklar 5-100 µm çapındadır. Elektrot yüzey alanına bağlı olarak kabarcıkların sayısı 10-20 milyon/cm² arasında değişmektedir (Müller 1992; Matis and Zouboulis 1995; Kobya et al. 2001; Romanov et al. 2000). Bu nedenle gaz kabarcıklarının optimum yoğunluğunu belirlemek amacıyla etkili olan parametreler üzerinde optimizasyon çalışmaları yapılması gerekir. Bu işlemin yapıldığı reaktörlere elektroflotatör adı verilmektedir. Elektroflotatör yüzeyinde toplanan yumaklar köpük sıyrıcılar yardımıyla sıyrılarak filtrasyona gönderilir. EF 'nın verimi; oluşan kabarcıkların hacmine ve sayısına, oluşan kabarcıkların boyutu ise; akım yoğunluğu, elektrot cinsi, yüzey alanı ve şekline bağlıdır. Akım yoğunluğu, elektrot materyali, reaktör tipi, pH ve sıcaklık değiştirilerek kabarcıkların sayısı ve büyüklüğü kontrol edilebilmekte olup, bu sayede EF'nin hızı arttırılabilmektedir (Romanov et al. 2000). Su içindeki katı süspansiyonların, yağların, emülsiyonların ve kolloidal partikülerin ve diğer organik maddelerin ayrılması deşarj edilecek atıksuyun BOİ değerinin düşürülmesinde başlıca işlemidir. Flokülasyon kimyasallarının (Fe³⁺ gibi) eklenmesi veya hava flotasyonu genellikle çökmeden daha hızlı bir ayırım sağlar (Kobya 2008). Atıksulardan elektroflotasyon yöntemiyle giderilen kirleticiler daha çok yağ ve emülsiyonlar gibi düşük yoğunluklu maddeler olabildiği gibi askıda katı maddeler de olabilmekte ve özellikle bazı tesislerde problem oluşturan giderilemeyen KOİ'nin bir kısmı da bu yöntemle giderilebilmektedir. Bu gibi yararlı özelliklerinden dolayı elektroflotasyon çeşitli sanayilerde kullanılmaktadır. Bunlara örnek olarak metal kaplama, tekstil, boya ve kimya sanayileri verilebilir (İlhan vd. 2007).

3.2.3 Elektrokoagülasyon (EC) Prosesi

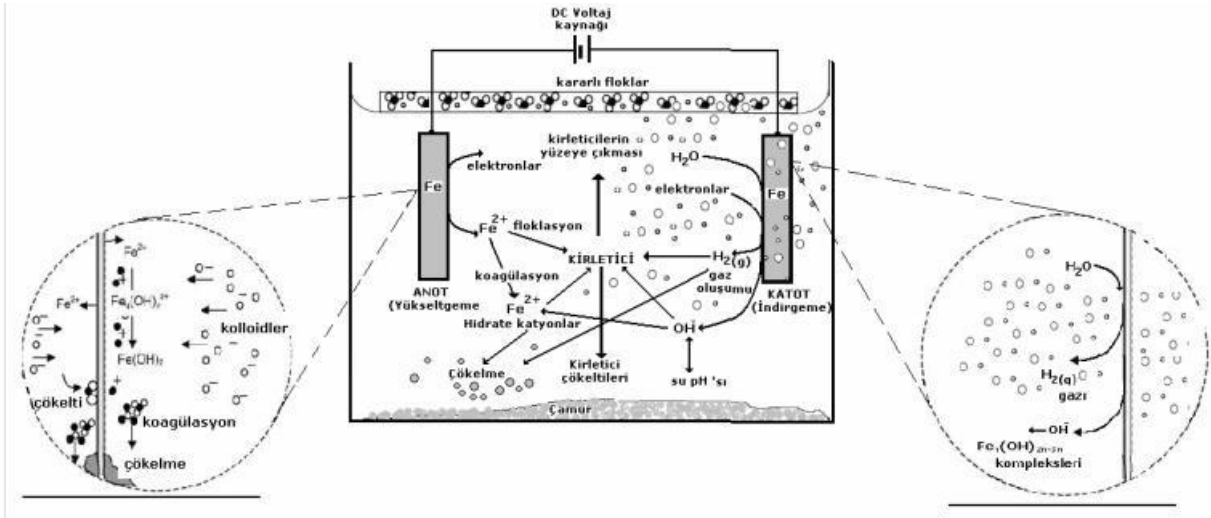
En yaygın olarak kullanılan elektrokimyasal proses elektrokoagülasyondur. Bir elektrokimyasal proseste en önemli şartlardan biri elektrot cinsidir. Elektrokoagülasyonda yaygın olarak alüminyum (Al⁺³) ve demir (Fe⁺³, Fe⁺²) elektrotlar kullanılmaktadır. Bu elektrotların prosesin işletme aşamasında suyla reaksiyona girerek Al(OH)₃, Fe(OH)₂ ve Fe(OH)₃ gibi metal hidroksitler oluşturmaktadır. Sistemde arıtım metal hidroksitlerin oluşmasıyla başlamaktadır. Adsorpsiyon kapasitesi çok yüksek olan metal hidroksitlerin sudaki değişik kirletici parametreleri adsorbe ederek çökelti yoluyla sudan uzaklaştırma prensibine dayanan bu arıtım metodu günümüzde kağıt ve kağıt hamuru endüstrisinde, maden ve metal proses endüstrisinde kullanıldığı gibi gıda, yağ, boya, maden sanayi atıksuları,

organik madde içeren sızıntı suları, lokanta, flor giderimi, tekstil, sentetik deterjan ve maden üretim işlemleri atıksularının arıtımında kullanılır. (İlhan vd. 2007; Kobya vd. 2008). Bu işlem esnasında elektrotlarda oluşan elektrokimyasal işlemler sonucu sudan çok küçük gaz kabarcıkları çıkmaya başlar. Bu gaz kabarcıklarının da elektroflotasyonun temelini oluşturduğunu düşünürsek bazı kirleticilerde elektrokoagülasyon esnasında elektroflotasyon yöntemiyle sudan uzaklaştırılacağı söylenebilir. Belirli ölçüde elektroflotasyon da olduğundan dolayı kirletici giderim verimi yüksektir. Bu verim çeşitli işletme şartlarının optimizasyonu ile daha da artırılabilir (İlhan vd. 2007). Elektrokoagülasyonla emülsifiye maddeler, askıda katı maddeler ve kolloidal maddeler kararlı hale getirilir. Bu yüzden elektriksel uygulamalarda elektrotlarla partiküller uygun şekilde temas ettirildiğinde partiküller nötralize olmakta ve farklı partiküller kombine olarak büyük floklar oluşturmaktadır. Proseste genellikle EC, EF ve EOx olmak üzere üç önemli mekanizmanın birlikte meydana geldiğine inanılmaktadır. Elektrokimyasal proseste anotta yükseltgenme, kattotta ise indirgenme olacaktır. EC prosesinde genellikle ard arda üç aşamanın olduğu kabul edilmektedir (Şekil 2.1).

- a) Elektrolitik oksidasyonda çözünen elektrot ile koagülan türlerin oluşumu
- b) Kirleticilerin destabilizasyonu, partikül süspansiyonu ve emülsiyonların kırılması
- c) Destablize edilmiş fazlarda flokların toplanması

Kirleticilerin destabilizasyon mekanizması, partikül süspansiyonu ve emülsiyon kırılması şu şekilde tanımlanır; Çözelti içinden geçen akımdan dolayı çözünen elektrotun çözünmesiyle meydana gelen iyonların etkileşimleri sonucu yüklü türlerin, oluşan iyonlar etrafındaki dağınık çift tabakanın sıkıştırılması sağlanır. Sudaki mevcut iyonik türlerin yüklerinin nötralizasyonu elektrokimyasal olarak çözünen elektrotlar tarafından üretilen zıt iyonlarla sağlanır. EC'nın mekanizması, ortamın kimyasal özelliğine ve iletkenliğine bağlıdır. Ayrıca pH, ortamdaki kolloidal partiküllerin boyutu ve kimyasal türlerin konsantrasyonu gibi özellikler de EC prosesi üzerine etki etmektedir. EC'da Al ve Fe elektrotlar en çok tercih edilen ve kullanılan elektrot materyalleridir (Chen, 2004; Mollah et al. 2001; Chen et al. 2000(a)). Bunun nedeni metalik iyonların adsorpsiyon kapasitesi yüksek olduğu için iyi bir koagülant olmasından kaynaklanmaktadır. Dağınık haldeki partiküllerin elektrokoagülasyon prosesiyle sudan arındırılabilen ve kararlı çamur elde edilebilmektedir. Yapılan bir çalışmada, elektrokoagülasyonla hızlandırılmış bir şekilde flokların oluşumu sağlandığından

dolayı, elektrokoagülasyonun kimyasal arıtıma alternatif olarak gösterilebileceği sonucuna ulaşılmıştır. (Larue et al. 2003).



Şekil 2.1 EC'nin oluşum mekanizması (Canizares et al. 2005, Holt et al. 2002).



Elektrokoagülasyon yöntemi geleneksel koagülasyona benzemekle birlikte elektrokoagülasyonun birçok avantajı vardır (Alinsafi et al. 2005, Mills 2000, Mollah et al. 2001, Chen 2004).

- Elektrokoagülasyon küçük koloidal partiküllerin kararlı hale getirilip giderilmesinde konvansiyonel koagülasyona oranla daha etkilidir.
- Elektrokoagülasyonda daha az ve daha kararlı çamur oluşmaktadır.
- Elektrokoagülasyon ekipmanlarının kullanımı ve işletmesi kolaydır.
- Basit ekipmanlar ve işletme şartları gerektirir.

- e) Arıtım çıkışı renksiz, kokusuz ve berraktır.
- f) Oluşan floklar kimyasal floklara benzemekle birlikte; daha büyük floklar olma eğiliminde ve daha az bağıl su içermektedirler. Asidik ortama dirençli ve stabil olup, filtrasyonla daha hızlı ayrılabilirler.
- g) Elektrokoagülasyon prosesler en küçük koloidal parçacıkları giderme avantajına sahiptirler. Çünkü cihazların uyguladığı elektrik alan onların daha hızlı hareket etmelerini sağlayarak koagülasyonu kolaylaştırır.
- h) Elektrokoagülasyonda kimyasal madde kullanımından kaçınılır ve böylece kimyasal koagülasyonda ilave edilen yüksek konsantrasyondaki kimyasal maddenin sebep olduğu ikincil kirlenme olasılığı ve aşırı kimyasalların nötralizasyonu problemi ortadan kaldırılmış olunur.
- i) Elektroliz sırasında üretilen gaz kabarcıkları kirleticileri çözelti yüzeyine taşıyabilir, daha kolay ayrılmaları sağlanır.
- j) Elektrokoagülasyon hücresi içindeki elektrotlar sabit konumda olup, elektriksel olarak kontrol edilir, böylece daha az bakım gerektirir.
- k) Elektrokoagülasyon prosesi için, kırsal alanlarda elektrik prosese ilave edilen güneş panellerinden temin edilebilir.

Gerek etkin verim ve gerekse kolay işletme şartları nedeniyle elektrokimyasal arıtım yöntemleri içerisinde en yaygın kullanım alanı bulan yöntem elektrokoagülasyondur (İlhan vd. 2007). Her arıtım yönteminin olduğu gibi elektrokoagülasyonun da bazı dezavantajları vardır (Mills 2000, Mollah et al. 2001, Chen 2004):

- a) Çözünen harcanan elektrotların düzenli olarak yenilenmesi gerekmektedir.
- b) Bazı yerlerde elektrik kullanımı pahalı olabilir.
- c) Katot üzerinde geçirimsiz bir film tabakası oluşumu prosesin verimliliğini düşürebilir
- d) Atıksu çözeltilerinin yüksek iletkenliğe sahip olması gerekir.
- e) Bazı durumlarda jelatinli hidroksit çözünme yönüne meyledebilir.

Alüminyum elektrotlar kullanıldığında istenmeyen çökeltilerin oluşumu nu konuda çalışma yapan çoğu bilim adamının ortak görüşüdür. EC esnasında meydana gelen çökeltiler genellikle çok fazla metal hidroksit oluşumundan kaynaklanmaktadır. Bu hidroksitler çözünen elektrot malzemesinden ileri gelmektedir. Eğer alüminyum elektrotlar kullanılıyorsa, sonuçta oluşacak çökeltiler çöp sahalarına boşaltılacaktır. EC’de bundan dolayı demir elektrotlar daha

fazla tercih edilmektedir. Çünkü çöp deponi alanlarında ağır metal kirliliği ortaya çıkabilir. EC demir elektrot kullanması halinde Al elektrot kullanıldığı sistem kadar renk açısından bir şeffaflık sağlanamamaktadır. Çok az miktarda da olsa çözülmüş demir iyonları suda renk oluşumuna yol açmaktadır. EC proseslerinde genellikle doğru akım (DC) ve doğru akım güç sağlayıcıları kullanılmaktadır (Koby vd. 2008).

3.2.4 Elektrokimyasal Arıtımın Uygulama Alanları

Elektrokimyasal arıtım yöntemleri basit ve verimli bir yöntem olarak birçok su ve atıksu arıtımında kullanılmaktadır. Elektrokimyasal arıtım yöntemleri içme suyu arıtımı, evsel atıksu, tekstil atıksuları, restaurant atıksuları, boyalı atıksular, mezbaha atıksuları, süt endüstrisi atıksuları, sızıntı suları, kağıt endüstrisi atıksuları, deterjan atıksuları ve maden atıksuları gibi bir çok alanda uygulanmaktadır. Elektrokimyasal arıtım yöntemleri, deflorinasyon, ağır metal giderimi, yağ giderimi, organik madde giderimi, askıda katı madde giderimi, renk giderimi, nitrat giderimi, fenol giderimi, arsenik giderimi, poliaromatik organik kirlilik, lignin ve organik kirliliğin gideriminde yaygın olarak kullanılabilir (Mollah et al. 2001; Chen 2004). Elektrokimyasal arıtım uygulanan atıksuların KOİ değerleri genel olarak 500-230000 aralığındadır, arıtımın işletim süresi 15-180 dakika aralığındadır. Uygulanan akım yoğunluğu ise atıksu tipine bağlı olmakla birlikte 0.6-180 A/cm² aralığındadır. Örneğin tekstil atıksuları için pH 5'te 15 dakika boyunca 30 A/cm² akım yoğunluğu uygulanarak alüminyum elektrotları ile % 63 giderimi sağlanmıştır (Bayramoğlu et al. 2007). Karışık endüstriyel atıksularda ise pH 4-8 aralığında, 60 dakikalık 45.5 A/cm² akım yoğunluğu ile % 51-88 KOİ giderimi sağlanabilmektedir (Linares-Hernandez et al. 2007).

3.2.5 Elektrokimyasal Arıtımın Avantaj ve Dezavantajları

Elektrokimyasal arıtım yöntemlerinin diğer arıtım yöntemlerine oranla bazı önemli avantajları vardır. Bu avantajlar genel olarak burada verilmiştir (Akbulut 2000, Mollah et al. 2001).

Avantajları:

- a) Basit araç gereç gerekmektedir. Ayrıca basit işletme parametreleri ile iyi bir verim elde edilebilmektedir.
- b) Atıksuların elektrokimyasal arıtım yöntemleriyle arıtılmasıyla iyi derecede renk ve koku giderimi sağlanır.

- c) Elektrokimyasal arıtım yöntemleriyle birçok kirletici bir arada giderilebilir. Yani alternatif proseslerde belli kontaminantları gidermede birkaç proses ardarda kullanılabilir. Ancak elektrokimyasal proseslerde bu kirleticiler tek bir prosesle giderebilmektedir.
- d) Elektrokimyasal arıtım prosesleri düşük bakım maliyeti ve iş gücü gerektirir.
- e) Düşük enerji ihtiyacından dolayı gereken enerji kolayca karşılanabilir.
- f) Yüksek sıcaklıklar proses için herhangi bir problem oluşturmamaktadır.
- g) Daha az kimyasal madde kullanılır.
- h) Elektrokoagülasyonun flok formları kimyasal floklara benzemesine rağmen elektrokoagülasyon flokları daha büyük olur ve daha kararlıdır. Ayrıca bu floklar filtrasyonla daha kolay ayrışabilirler.
- i) Elektrokoagülasyon sonucu oluşan çamur formu çoğunlukla metal hidroksitler şeklindedir.
- j) Elektrokoagülasyon sonucu oluşan toplam çözünmüş katıların içeriği kimyasal arıtıma oranla daha düşüktür. Eğer bir su yeniden kullanılacaksa toplam çözünmüş katının az olması maliyetin daha az olmasına tercih edilmelidir.
- k) Elektrokoagülasyon prosesi küçük kolloidal partiküllere karşı kimyasal arıtıma oranla daha etkilidir.
- l) Elektrokoagülasyon prosesinde kimyasal madde kullanılmazken, çöktürme işlemi nötralizasyon esasına göre olmaktadır. Yüksek kirletici konsantrasyonlarında kimyasal madde ilavesi yapılabilmektedir.
- m) Elektroflotasyonda gaz kabarcıkları elektroliz süresince kirleticileri taşıyarak daha küçük kirletici konsantrasyonlarını bile flotasyon mekanizmasıyla giderebilmektedir.
- n) Elektroflotasyonda kabarcık sayısının ve boyutunu kontrol etmek için bir parametre olarak akım yoğunluğu kontrol edilir.
- o) Özellikle elektrooksidasyon sonucu oluşan anodik klor, dezenfektan gibi davranır.

Dezavantajları:

- a) Elektrot, atık su içindeki çözünmüş maddelerin oksidasyonu sonucu oksitlenebilir.
- b) Birçok yerde elektrik maliyeti yüksektir (Ancak kullanılması gereken enerji çok düşük olduğundan yüksek bir maliyet oluşturmaz).
- c) Atıksudaki süspanse maddelerin yüksek iletkenliğe sahip olması istenir.
- d) Bazı çalışmalarda çözünebilir maddeler hidroksit şeklinde çökebilir.

3.2.6 Elektrokimyasal Arıtımda Önemli İşletme Şartları

Elektrokimyasal arıtım verimi, yüksek oranda sulu ortamın kimyasına, özellikle iletkenliğine bağlıdır. Ayrıca pH ve partikül büyüklüğü önemli parametreler arasındadır (Mollah et al. 2001). Elektrot tipi, reaksiyon süresi, etkin elektrot yüzey alanı da dikkat edilmesi gereken parametrelerdendir. Elektrokimyasal arıtımı etkileyen parametreler aşağıda açıklanmaktadır.

Elektrot Tipi: Elektrokoagülasyonda sonuca etki eden en önemli parametrelerin başında şüphesiz elektrot tipi seçimi gelir. Elektrokimyasal arıtım türünü belirlediği gibi kirleticilerim verimini de doğrudan etkiler. Farklı prosesler için farklı oluşumlar gerçekleştiği için elektrot tipi büyük önem taşımaktadır. Örneğin, elektrokoagülasyon yöntemi için seçilen elektrot türleri akım ile birlikte ortamda çözünürken, elektrooksidasyon prosesinde OH⁻ radikalleri oluşturup herhangi bir çözünme söz konusu olmamaktadır. Elektrokoagülasyon yöntemi için demir ve alüminyum elektrotlar yaygın şekilde kullanılırken elektrooksidasyonda bu elektrotların yerini, titan, platin, rutenyum vb. elektrotlar almaktadır.

Elektrotların Yerleşimi: Elektrot tipi seçiminin yanı sıra elektrotların reaktör içerisinde yerleşimi de büyük önem taşımaktadır. Monopolar ve bipolar elektrotlar kullanılarak seri ya da paralel şekilde bağlanmak suretiyle farklı giderim verimleri sağlanabilmektedir. Genel olarak düşünüldüğünde bir anot ve bir katottan oluşmasına rağmen elektrotlar çok farklı şekilde yerleştirilebilir.

Akım Yoğunluğu: Elektrokimyasal arıtımda önemli işletme şartlarından biri de akım yoğunluğudur. Akım yoğunluğunun optimizasyonu elektrokimyasal arıtım yöntemi için çok önemlidir. Gerekenden fazla akım yoğunluğu uygulandığında maliyet artışı oluşabileceği gibi eğer elektrokoagülasyon yöntemi uygulanıyor ise akım yoğunluğuna paralel olarak çamur oluşumu da artacaktır. Ayrıca arıtım çalışmalarında akım yoğunluğu ile arıtım süresi yakından ilişkilidir. Yüksek akım yoğunluğu uygulandığında daha kısa süreli bir arıtım gerçekleşmektedir (İlhan vd. 2007).

pH: Ortamda oluşan elektrolitik reaksiyonları direkt olarak etkilediği için büyük öneme sahiptir. Gerek elektrooksidasyon için hidroksil radikallerinin oluşumu ve gerekse elektrokoagülasyon için metal hidroksitlerin oluşumunda pH birinci dereceden etkilidir. Belli pH değerleri dışında koagülantlar oluşmayacağı gibi hidroksil radikallerinin oluşum yüzdesi

de büyük oranda azalacaktır. Ayrıca prosesler sonucunda pH'nın değişimi de söz konusudur. Elektrooksidasyonun baskın olduğu durumlarda pH giderek düşerken elektrokoagülasyon uygulamalarında pH'ın giderek arttığı gözlenmektedir. Giderim verimleri başlangıç pH'ına bağlı olduğu kadar son durumdaki pH değerlerine de bağlıdır (Moreno-Casillas et al. 2007).

Arıtım Süresi: Arıtım süresi tüm arıtım proseslerinde olduğu gibi elektrokimyasal arıtım uygulamalarında da önemlidir. Yapılacak çalışmalarda, arıtım süresinin optimizasyonu gerekir. Aksi takdirde gerekenden az bir arıtım süresi uygulandığında ihtiyaç duyulan verim sağlanamayabileceği gibi uzun süreli arıtmalar ise gerek maliyet açısından ve gerekse çamur ve köpük oluşumu bakımından uygun değildir. Ayrıca her tip atıksuyun arıtım süresi çok farklı olabilir.

Kontrol Parametreleri: Tüm bu işletme parametrelerinin yanı sıra suyun iletkenliği, pH'nın değişimi, sıcaklık ve oksidasyon redüksiyon potansiyeli kontrol parametreleri olarak önemlidir. Bu parametrelerin incelenmesiyle proses hakkında daha detaylı bilgiler elde edilebilmektedir (İlhan vd. 2007).

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Çalışmanın bu bölümünde yağ-su emülsiyonlarının hazırlanması, karakterizasyon ve arıtım çalışmaları sırasında kullanılan metal kesme sıvıları, kimyasal malzemeler ve cihazlar tanıtılacak, emülsiyonların hazırlanış biçimi ve kararlılıkları hakkında bilgi verilecektir.

4.1 MATERYAL VE METOD

4.1.1 Kullanılan Metal Kesme Sıvıları

Metal kesme sıvıları ile kirlenmiş atıksuların karakterizasyonu ve elektrokoagülasyon metodu ile arıtımı sırasında beş farklı metal kesme sıvısı kullanılmıştır. Bu sıvıların tam isim ve kimyasal özellikleri Çizelge 4.1’de sunulmaktadır.

Çizelge 4.1 Kullanılan metal kesme sıvıları ve kimyasal içerikleri.

Metal Kesme Sıvısı	Kimyasal İçerik
Tapmatic Natural (For All metals) (FAM)	Alkil esterler Biyolojik olarak indirgenebilir Soğuk suda çözünür
Tapmatic Aquacut (Except Mg) (EMG)	Su, propilen glikol, trietanolamin, polioksietilen fenil eter fosfat, iyonik olmayan yüzey aktif madde Suda çözünür
Tapmatic Dual Action Plus 1 (Except Aluminum) (EAL)	Klorlanmış alkan (%40-%60) Klorlanmış parafin (%20-%40) Suda çözünmez
Tapmatic Dual Action 2 (For Aluminum) (FAL)	Alifatik hidrokarbonlar Suda çözünmez
Bor Yağ (BRY)	Parafinik baz yağlı Hidrokarbon karışımı (C15-C50) Suda çözünmez

4.1.2 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Karakterizasyon deneylerinde farklı pH değerlerinde sentetik atıksuların davranışı incelenmesi gerektiği için pH ayarlamaları yapılmış ve bu aşamada sodyum hidroksit (NaOH) ve hidroklorik asit (HCl) kullanılmıştır. Sodyum klorür (NaCl), potasyum klorür (KCl) ve kalsiyum klorür (CaCl_2) ise, emülsiyonların iletkenlik ve yüzey yükü değerlerindeki değişimlerinin incelenmesinde kullanılmıştır.

4.1.3 Karakterizasyon Deneylerinde Kullanılan Cihazlar

Metal kesme sıvılarının karakterizasyon deneylerinde; pH, iletkenlik, yoğunluk, viskozite, bulanıklılık ve zeta potansiyel değerleri ölçülmüştür. Emülsiyonların hazırlanmasında mekanik karıştırıcı ve çalkalayıcı kullanılmıştır. Yapılan analizler ve bu analizlerde kullanılan cihazlar Çizelge 4.2’de özetlenmiştir.

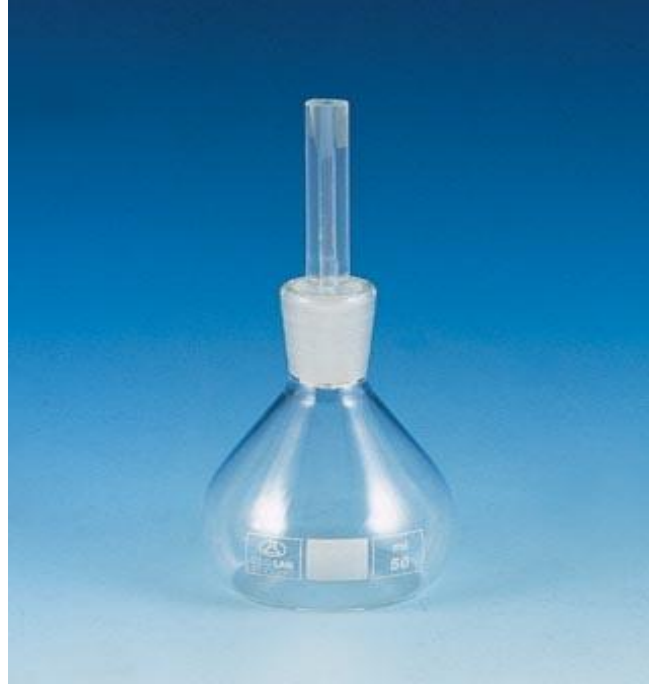
Çizelge 4.2 Karakterizasyon deneylerinde kullanılan cihazlar.

Cihaz Adı	Marka-Model No
Mekanik Karıştırıcı	Heidolph R2R 2020
Çalkalayıcı	GFL 3005
pH metre/İletkenlik Ölçer	Thermo Scientific ORION
pH metre	WTW inoLab pH 7110
Piknometre	Cam Piknometre
Viskozimetre	SOIF NDJ-8S
Türbidimetre	AL450T-IR
Zeta Potansiyel Ölçüm Sistemi	Malvern Zeta-Meter System 4.0

Karıştırma: Emülsiyon hazırlanmasında iki farklı prensiple çalışan karıştırıcı kullanılmıştır. Bunlardan birincisi mekanik karıştırıcı, diğeri ise çalkalayıcıdır. Mekanik karıştırıcı iki farklı kademedede çalıştırılabilmektedir. Çalışmalar boyunca mekanik karıştırıcı ikinci kademedede en yüksek hızda (2000 rpm) kullanılmıştır. Çalkalayıcı ise en yüksek 500 rpm hızda çalışabilmektedir.

pH: Karakterizasyon deneyleri sırasında emülsiyonlar 2, 4, 6, 8 ve 10 pH değerlerine ayarlanarak özellikleri incelenmiştir.

Yoğunluk: Kesme yağı ve emülsiyonların yoğunluğunun, oda sıcaklığındaki suyun yoğunluğu olan 0.997 g/cm^3 değerine yakın olması yağ/su emülsiyonunun stabilitesinde önemlidir. Karışımın yoğunluğunun bu değerden farklı olması durumunda, faz ayrımları nedeniyle heterojen karışım meydana gelebilir. Piknometrenin darası alındıktan sonra örnek ile doldurulur ve tekrar tartılır. Elde edilen ağırlık değeri piknometrenin hacmine bölünerek sıvının yoğunluğu bulunur. Çalışmalarda kullanılan piknometre Şekil 4.1’de sunulmuştur.



Şekil 4.1 Piknometre.

Viskozite: Viskozimetre belirli rotasyonel hızlarda döner. Tork ölçüm sistemi, konik uç ile sabit duran numune kabı arasındaki numunenin sürtünmeye gösterdiği direnci ölçer. Ölçülen direnç, sıvının yarattığı sürtünme gerilimine orantılıdır. Viskozitenin toplam ölçü aralığı 1-2.000.000 mPa.sa – santipauzdır. Ölçümde kullanılan cihaz rotorları No:1,2,3 ve 4 olmak üzere dört ayrı tipte bulunmaktadır. Rotor dönme hızları 6, 12, 30, 60 devir/dakika olarak seçilebilmektedir. Ölçümler 1 nolu rotor 60 devir/dakika hızında çalıştırılarak yapılmıştır. Viskozite değerleri dijital olarak ekranda okunabilmektedir. Deneylerde kullanılan viskozimetre Şekil 4.2’de sunulmaktadır.



Şekil 4.2 Viskoizimetre.

Bulanıklık: Deneylerde kullanılan cihaz türbiditeyi 0,01-1100 NTU/FTU aralığında ölçmektedir. Işık kağınağı 860 nm dalgaboyu ile bir kızılötesi LED (ışık yayan diyot) dir. Yayılan ışık örneğın içerisindeki bulanıklılık tarafından yansılır. Dağılan ışık, bir fotodiyot tarafından 90°'lik bir açı ile algılanır. Bu prensip ISO 7027'nin bir parçasıdır. Türbidite için uluslararası referans bir formazin solüsyonudur. Sonuçlar, FNU (Formazin Nefelometrik Birim) olarak ifade edilen standartlara bağılı olarak ifade edilir.

Zeta potansiyel: Ölçümler Zeta-Meter System 4.0 ile yapılmıştır (Şekil 4.3). Bu sistem elektroforetik hareketlilik yardımı ile zeta potansiyelini ölçmektedir. Cihaz temelde askıda katı madde içeren akışkanlar için tasarlanmış olsa da organik askıda katı maddeler için de kullanıma uygundur. Seyreltik emülsiyon elektroforesis hücresine yerleştirilir ve ekranda ölçülen özgül iletkenliğe bağılı olarak elektrotlara uygun voltaj verilir. Bu durumda ortamda bulunan yüklü kolloidler yüzey yüklerinin pozitif veya negatif olmalarına bağılı olarak anot veya katot elektrota doğru hareket edecektir. Kolloidlerin hareketi yüksek kaliteli stereo mikroskop kullanılarak rahatça izlenebilmektedir. Kolloid belirli bir mesafeyi gittiğı sürece fare basılı tutularak zaman kaydedilmektedir. Bu nedenle uygulanan voltajda kolloidin hızı

bilgisayardaki farenin kullanımı ile belirlenen bir mesafe için rahatlıkla ölçülebilmektedir. Bu ölçülen hız değeri elektroforetik hareketliliği (U_{EM}) vermektedir:

$$U_{EM} = \frac{U_{EH}}{E} \quad (4.1)$$

Burada U_{EH} elektroforetik hız ve E uygulanan elektrik alan şiddetidir. “E” değeri elektrotlara uygulanan voltajın elektrotlar arası mesafeye bölünmesine eşittir. Ölçülen elektroforetik hareketlilik değeri kullanılarak zeta potansiyel (ξ) değeri aşağıda sunulan Smouclowski denklemi kullanılarak elde edilir (Delgado vd. 2007):

$$\xi = \frac{U_{EH} \mu}{\epsilon_0 \epsilon} \quad (4.2)$$



Şekil 4.3 Malvern Zeta-Meter System 4.0.

Burada μ , ϵ , ϵ_0 sırasıyla viskoziteyi, ortamın dielektrik sabitini ve vakumun permittivitesini ifade etmektedir. Zeta potansiyel ölçümlerinde aynı emülsiyon için en az beş farklı ölçüm yapılarak aritmetik ortalama değerleri raporda sunulmuştur. Ölçülen değerlerin çok farklılık göstermesi durumunda ölçümlerin sayısı artırılmıştır.

4.1.3.1 Emülsiyonların Hazırlanması

Atıksularda metal kesme sıvıları en fazla % 10 oranında bulunmaktadır. Bu sebeple, bu çalışmada karakterizasyon deneyleri için hazırlanan emülsiyonlarda metal kesme sıvısı oranları hacimsel olarak % 0,25 ile % 10 aralığında değiştirilmiştir. Emülsiyonlar hazırlanırken suya istenilen hacimde metal kesme sıvısı eklendikten sonra mekanik bir karıştırıcı yardımı ile karışım hızlı bir şekilde 20 dakika kadar karıştırılmıştır. Daha sonra emülsiyonların karışımına çalkalayıcıda iki saat kadar devam edilmiştir. Elektrokoagülasyon deneyleri için hazırlanan emülsiyonlar ise musluk suyuna % 2 oranında metal kesme sıvısı eklendikten sonra mekanik karıştırıcı ile 30 dakika boyunca 2000 rpm (dk/devir) hızda karıştırılarak elde edilmiştir.

4.1.3.2 Emülsiyonların Kararlılığı

Bir emülsiyonun kararlılığı fazların ayrılmaması anlamına gelmektedir. Fazların ayrılmasında koagülasyon, flokülasyon ve Oswald ripening gibi yağ damlalarının büyümesi en temel neden olarak bilinmektedir (Baloch ve Hameed 2005; McClements 2007). Bu nedenle öncelikle metal kesme sıvılarından hazırlanan emülsiyonların kararlılıkları test edilmiştir. Çizelge 4.1’de yer alan beş metal kesme sıvısı için farklı hacim oranlarında emülsiyonlar hazırlanmış ve emülsiyonlar bir ay bekletilmiştir. Bu süre içinde belirli aralıklarda bulanıklılık ölçümleri yapılmış ve faz ayrımının olup oluşmadığı incelenmiştir. Bir aylık süre içinde bulanıklılık ölçüm değerlerinin neredeyse sabit kaldığı (değişimlerin %5’ten daha düşük olduğu) ve faz ayrımının olmadığı gözlenmiştir. Sonuç olarak çalışılan metal kesme sıvılarının tamamının suda kararlı emülsiyonlar oluşturduğu belirlenmiştir. Beş farklı metal kesme sıvısı kullanılarak hazırlanan emülsiyonların karakterizasyonu gerçekleştirilirken öncelikle kararlılık deneyleri yapılmıştır. Daha sonra emülsiyon içerisindeki yağ yüzdeleri ve pH değerlerinde değişiklikler yapılmış, elektrolit eklenmiş ve iletkenlik, viskozite, yoğunluk, türbidite ve zeta potansiyel değerleri ölçülerek emülsiyonlarda yapılan değişikliklerin etkileri incelenmiştir. Çalışılan beş metal kesme sıvısı kullanılarak hazırlanan % 0,25’lik (hacim) yağ su emülsiyonlarının özellikleri Çizelge 4.3’te sunulmuştur. Zeta potansiyel ölçümlerinin seyrek çözeltilerde yapılabilmesinden dolayı yağ oranı oldukça düşük tutulmuştur. Elde edilen sonuçlara göre beş metal kesme sıvısının da suyla karışımında ortam pH’sı 7 civarındadır. Emülsiyonların yoğunlukları da suyun yoğunluğuna çok yakındır ve yoğunluk farkının az olması nedeniyle yağ damlalarındaki gravitenin etkisi az olacağından emülsiyonlar

kararlı olmaktadır. Benzer şekilde emülsiyonların viskoziteleri ve yağ damlalarındaki yüzey yükleri çok benzer değerlerdir.

Oldukça farklı kimyasal yapıya sahip olan metal kesme sıvılarından elde edilen emülsiyonların özelliklerinin suya çok benzer olduğu gözlenmektedir. Ayrıca % 0.4, % 0.8, % 1.2, % 1.6, % 2, % 4, % 6, % 8 ve % 10 metal kesme sıvısı oranlarında emülsiyonlar hazırlanarak yağ oranının emülsiyonların yoğunluğu ve viskozitesine etkileri incelenmiştir.

Çizelge 4.3 Metal kesme sıvısı emülsiyonlarının fiziksel özellikleri.

YAĞ	pH	İLETKENLİK ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	VİSKOZİTE ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	YOĞUNLUK (g/cm^3)	ZETA POTANSİYEL (mV)
FAM	7,2	236,2	1,17	1,0415	-37,08
EMG	7,2	247,6	1,50	1,0399	-37,66
EAL	7,5	240,7	1,47	1,0371	-35,34
FAL	7,3	239,7	1,50	1,0371	-37,28
BRY	7,2	288,5	2,40	1,0355	-27,32

Yağların suyla karıştırmadan önceki yoğunlukları suyunkine çok yakın olduğundan hazırlanan emülsiyonların yoğunluklarında çok fazla değişmediği gözlenmemiş ve % 10'luk emülsiyon için de $1.013 \text{ g}/\text{cm}^3$ elde edilmiştir. Emülsiyonların viskozitelerinde ise emülsiyondaki yağ yüzdesine bağlı olarak bazen artışlar ve bazen azalmalar gözlenmiş ve anlamlı bağlantılar elde edilememiştir. Viskozitedeki değişimlere rağmen emülsiyonların viskozitelerinin ortalama olarak suya yakın olduğu ifade edilebilir.

4.1.4 Elektrokoagülasyon Deney Düzenekleri ve Kullanılan Cihazlar

Elektrokoagülasyon deneyleri farklı hacimlere sahip iki farklı ünite kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu ünitelerden küçük olanı 1.75 L (Şekil 4.4) büyük olanı ise 14 L (Şekil 4.5) hacindedir. Küçük elektrokoagülasyon ünitesi kullanılarak elektrotlara uygulanan voltaj farkının, elektrot malzemesinin ve elektrotlar arası mesafenin arıtım verimine etkisi araştırılmıştır. Büyük elektrokoagülasyon ünitesi kullanılarak ise elektrotların sayısı, elektrotların yüzey alanı ve debinin arıtıma etkisi araştırılmıştır.



Şekil 4.4 Küçük hacimli elektrokoagülasyon deney düzeneği (V = 1.75 L).

Küçük ünite kullanılarak yapılan elektokoagülasyon deneyleri aynı malzemeden oluşan 2 elektrot kullanılarak yapılmıştır ve her deneyde yeni elektrotlar kullanılmıştır. Elektrotların uzunluğu 13 cm, genişliği 2 cm kalınlığı ise 0.3 cm'dir. Küçük ünite kullanılan elektrotlar Şekil 4.6'da sunulmaktadır. Büyük ünite kullanılarak yapılan elektrokoagülasyon deneylerinde ise farklı sayılarda aynı malzemeden oluşan elektrotlar kullanılmıştır. Bu elektrotların genişliği 14 cm, uzunluğu 10 cm ve kalınlığı 0.3 cm'dir ve görüntüleri Şekil 4.7'de, 1 cm aralıklı yerleştirilmiş halleri ise Şekil 4.8'de sunulmaktadır. Özellikle elektrot alanı ve elektrot sayısı ortamdaki geçen akım şiddetini etkilediğinden bu parametreler doğrudan enerji kullanımını etkilemektedir. Her iki ünite yapılan elektrokoagülasyon deneylerinde elektrotlar tamamen emülsiyona batmış durumdadır. Elektrotlar arası mesafe 1-4 cm olacak şekilde ayarlanarak deneyler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.5 Büyük hacimli elektrokoagülasyon deney düzeneği (V = 14 L).

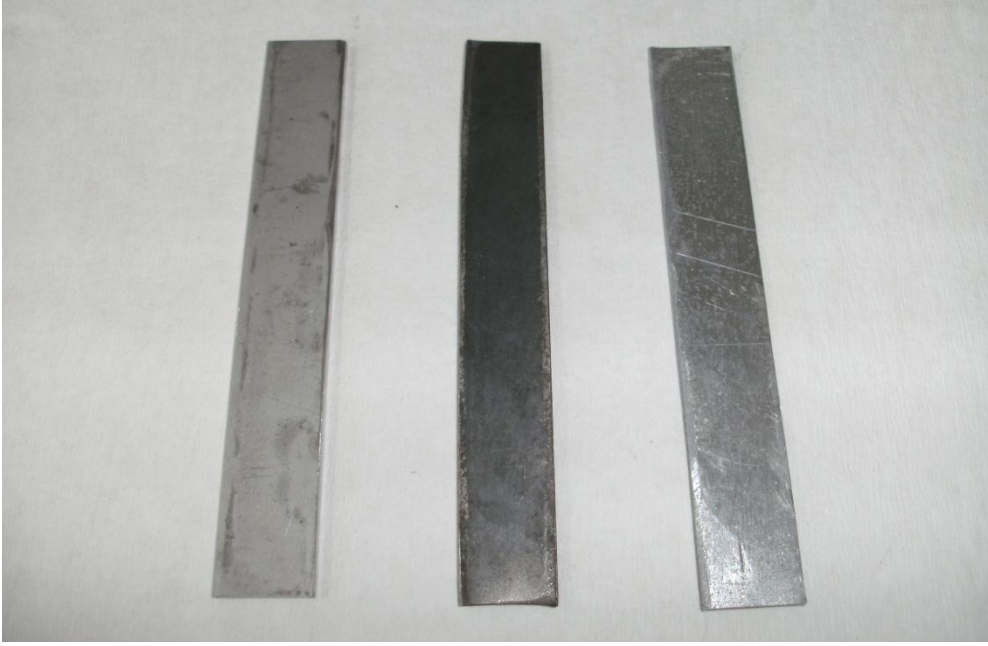
Küçük ünite de yapılan deneyler genel olarak kesikli, büyük ünite de yapılan deneyler ise genel olarak sürekli sistem deneyleridir. Toplam deney süresi 120 dakikadır ve giderim verimleri bulanıklık üzerinden hesaplanmıştır. Elektrokoagülasyon deneylerinde kullanılan cihazların marka ve modelleri Çizelge 4.4’de sunulmuştur.

Çizelge 4.4 Elektrokoagülasyon deneylerinde kullanılan cihazlar.

Cihaz Adı	Marka – Model No
DC Güç Kaynağı	Extech Instruments 382280
Türbidimetre	Aqualytic AL450T-IR
Peristaltik Pompa	Masterflex Cole Parmer L/S
Online Ölçüm-Kayıt Sistemi	Mettler Toledo M200 easy, Elimko PR-100

Voltaj ve akım: Deneyler süresince voltaj ve akım uygulamaları iki farklı DC güç kaynağı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bunlardan birincisi Extech instruments 382280 programlanabilir DC güç kaynağıdır. Bu güç kaynağı 40 V voltaj farkı ve 5 A akım sağlayabilmektedir. Yüksek voltaj farkı uygulanmak istenen deneylerde bu cihaz kullanılmıştır. İkinci güç kaynağı ise en fazla 18 V voltaj farkı ile birlikte 10 A’ e kadar akım uygulayabilmektedir. Yüksek akım uygulamaları istenilen deneylerde de bu cihaz tercih

edilmiştir. Deneyler boyunca 10, 20, 30 ve 40 V voltaj farkları uygulanmıştır. Akım ise genel olarak 1-10 A aralığında olmakla beraber 1'in altında kaldığı deneyler de bulunmaktadır.



Şekil 4.6 Küçük ünite de kullanılan elektrotlar (soldan sağa; çelik, demir ve alüminyum).

pH: Elektrokoagülasyon deneylerinde atıksuyun başlangıç pH değerinin arıtım verimine etkisini incelemek amacı ile emülsiyonların pH'ları 4, 6 ve 8'e ayarlanarak çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Debi: Uygulamalar Masterflex Cole Parmer L/S peristaltik pompa ile gerçekleştirilmiştir. İki farklı delik kalınlığına sahip hortum ile farklı debi birimlerinde çalışabilmektedir. Çalışmada ince hortum ile ml/dk birimi uygulanmıştır. Cihaz bu birimde en çok 36 ml/dk debisinde akış sağlayabilmektedir. Deneyler sürecince yalnızca debinin elektrokoagülasyon verimine etkisi incelenen kısımda debi değiştirilmiş, 10-36 ml/dk debileri uygulanmıştır. Bunun dışında tüm deneylerde çalışılan debi 20 ml/dk'dır.



Şekil 4.7 Büyük ünite de kullanılan elektrotlar (soldan sağa; çelik, demir ve alüminyum).



Şekil 4.8 Büyük ünite de kullanılan elektrotlar (1 cm aralıklı dizilmiş halde).

Online ölçüm kayıt sistemi: Elektrokoagülasyon deneyleri boyunca pH, iletkenlik, çözünmüş oksijen ve her biri ile birlikte sıcaklık değerleri, Mettler Toledo M200 easy, Elimko PR-100 cihazı ile 5 saniyede bir ölçülerek grafiksel şekilde kayıt edilmiştir.

Bulanıklık: Elektrokoagülasyon deneyleri süresince artımın takibi Aqualytic AL450T-IR cihazı ile yapılan bulanıklık ölçümleri ile takip edilmiştir. İlk deneylerde, 15 dakikada bir ölçüm alınırken çalışmalar ilerledikçe bu süre 1-2 dakikaya kadar düşürülmüştür. Çalışmanın son kısımlarına doğru yapılan deneylerde elektrokoagülasyon sürecinin sonuçlarını daha net biçimde görmek amacı ile bulanıklık değerleri deney sırasında ölçülmemiş, onun yerine

alınan numuneler şişelerde saklanmış ve 2 gün bekletilmiştir. Bu süre zarfında, koagüle parçacıkların üst yüzeyde biriktikleri görülmesi sebebi ile şişelerin üzerine yerleştirilen mıknatıslar yardımı ile bu sürecin hızlanması sağlanmaya çalışılmıştır.

BÖLÜM 5

BULGULAR VE TARTIŞMA

MKS/su emülsiyonlarının iletkenlik, viskozite, yoğunluk, bulanıklık, pH ve elektrolit içeriğine bağlı olarak zeta potansiyel ölçümleri yapılarak karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Elektrokoagülasyon deneylerinde ise voltaj farkı, elektrot malzemesi, elektrotlar arası mesafe, başlangıç pH'ı, elektrot alanı, debinin bulanıklık giderim verimine etkisi incelenmiş, endüstriden alınan kullanılmış boryağ ile elektrokoagülasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde tüm bu çalışmalarda elde edilen sonuçlar sunulacak ve bu sonuçlar üzerine değerlendirmeler yapılacaktır.

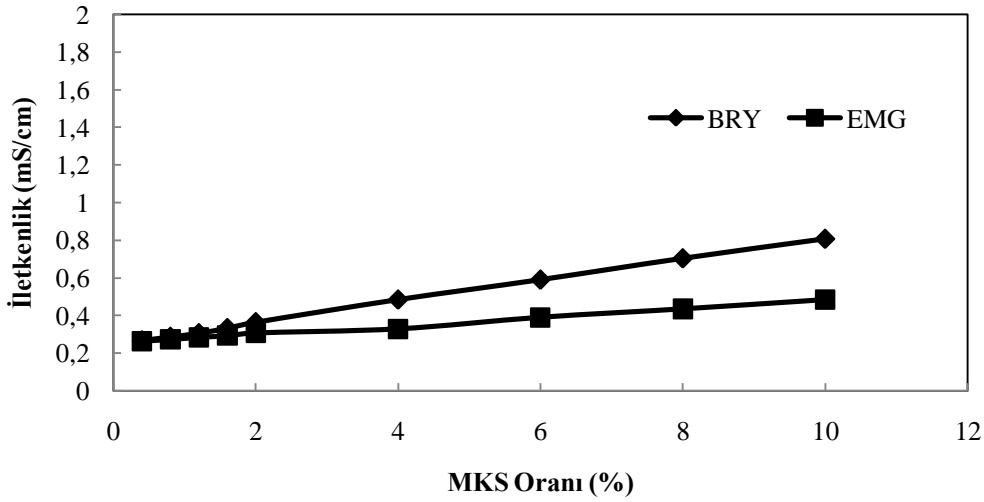
5.1 KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

Karakterizasyon çalışmaları sırasında dört LPS yağı ve petrol ofisi boryağı kullanılmıştır. FAM ve EMG suda çözünür yapıdadır. EAL, FAL ve BRY ise suda çözünmezler. FAM metal kesme sıvısı biyolojik olarak parçalanabilir yapıya sahiptir. EMG iyonik olmayan yüzey aktif maddeler içermektedir ve su ile karıştığında köpük oluşturmaktadır. EAL, FAL ve BRY metal kesme sıvıları ise hidrokarbon içermekte ve benzer yapıdadır.

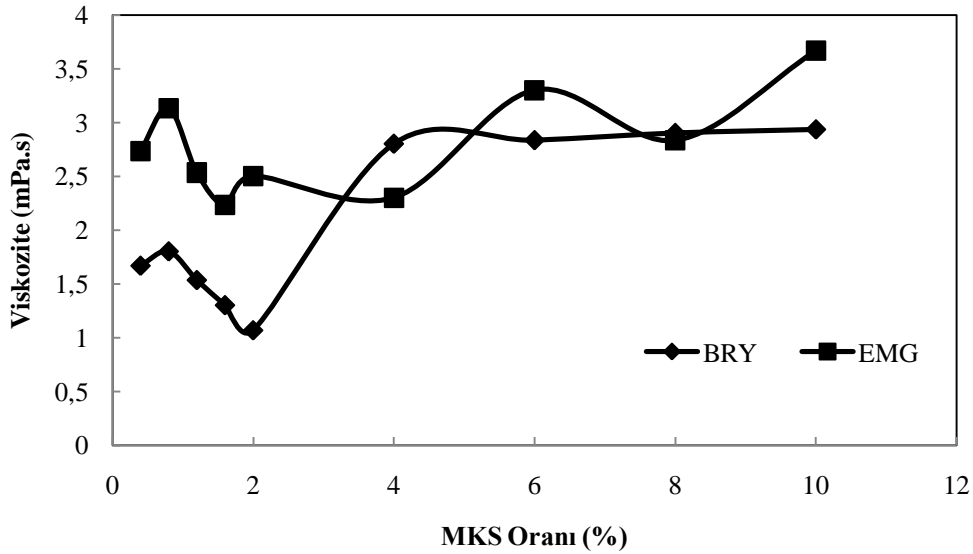
5.1.1 Metal Kesme Sıvısı Oranının İletkenlik, Viskozite, Yoğunluk ve Bulanıklık Üzerindeki Etkisi

Emülsiyon içerisindeki metal kesme sıvısı oranının, emülsiyonun karakteristik özelliklerini nasıl etkileyeceğini incelemek amacı ile farklı oranlarda MKS içeren emülsiyonlar hazırlanmış ve iletkenlik, viskozite, yoğunluk ve bulanıklık ölçümleri yapılmıştır. MKS oranına bağlı olarak zeta potansiyel değerleri de ölçülmeye çalışılmış fakat yüksek MKS oranlarında Zeta Meter 4.0 sisteminde yağ damlalarının hareketleri incelenememiştir. Bu cihazda ölçümler ancak çok düşük MKS oranlarında (% 0,25) yapılabilmektedir. Burada BRY ve EMG MKS için iletkenlik, viskozite, yoğunluk ve bulanıklık ölçümleri sunulmakla birlikte

ölçümler diğer MKS içinde yapılmış ve benzer sonuçlar elde edilmiştir. BRY ve EMG içeren emülsiyonlarda MKS oranına bağlı olarak iletkenliğin, viskozitenin, yoğunluğun ve bulanıklığın değişimleri sırası ile Şekil 5.1, Şekil 5.2, Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'te sunulmaktadır. Şekil 5.1'den de anlaşılacağı gibi içerdikleri MKS oranı arttıkça emülsiyonların iletkenlikleri artmaktadır. Özellikle % 2 ve üzeri MKS içeren emülsiyonlar için BRY ile hazırlanan emülsiyonun iletkenliğinin EMG ile hazırlanan emülsiyonun iletkenliğine göre daha yüksek olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

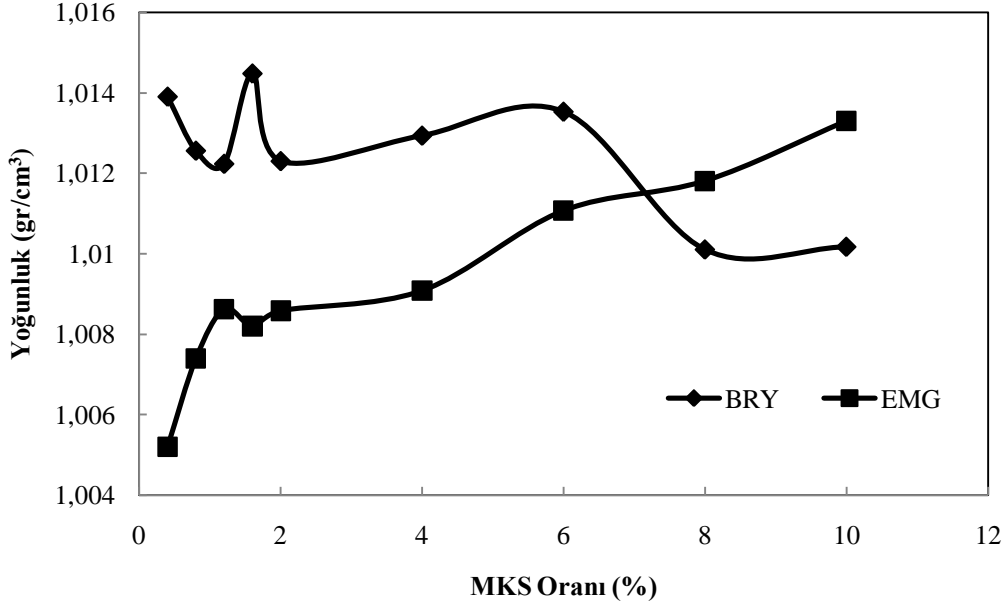


Şekil 5.1 Emülsiyonlardaki MKS oranının iletkenlik üzerindeki etkisi.

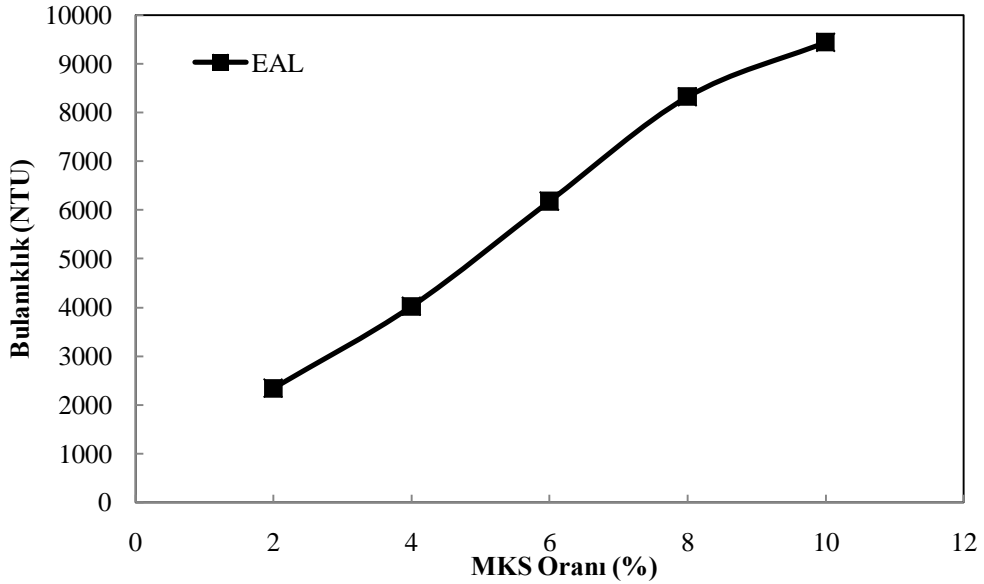


Şekil 5.2 Emülsiyonlardaki MKS oranının viskozite üzerindeki etkisi.

Yapılan viskozite ölçümleri ile her iki metal kesme sıvısı ile hazırlanan emülsiyonda da MKS oranı arttıkça viskozite değerlerinin dalgalı bir biçimde artış gösterdiği ve suyun viskozitesinden uzaklaştığı sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 5.3 Emülsiyonlardaki MKS oranının yoğunluk üzerindeki etkisi.

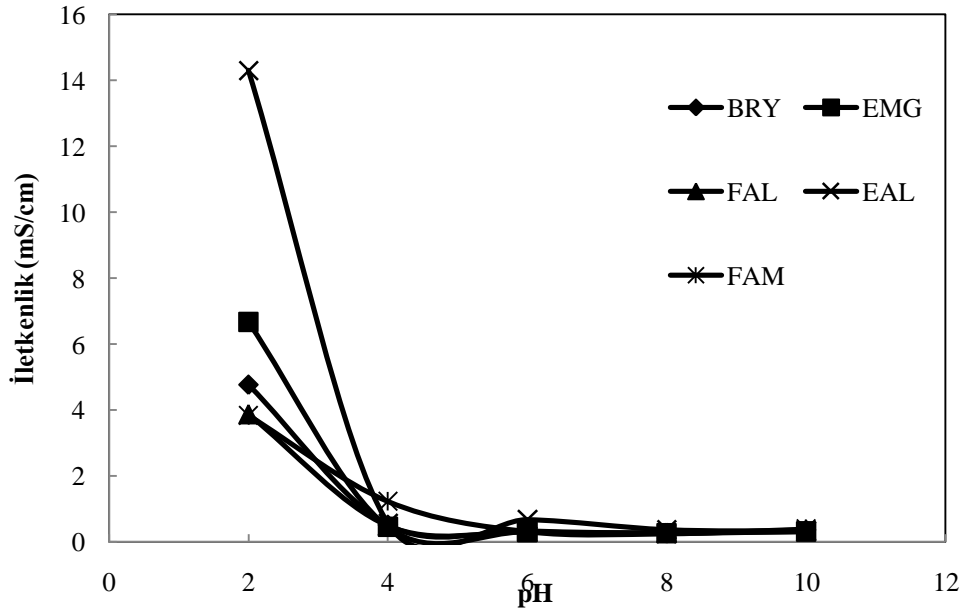


Şekil 5.4 Emülsiyondaki MKS oranının bulanıklık üzerindeki etkisi.

İçerdikleri MKS oranı % 8 olduğunda iki emülsiyonun viskoziteleri birbirine eşit iken MKS oranı % 10 olduğunda EMG ile hazırlanan emülsiyonun viskozitesi, BRY ile hazırlanan emülsiyonun viskozitesinden bir birim daha büyüktür. Hazırlanan emülsiyonların yoğunluk değerleri incelendiğinde ise Şekil 5.3'te de görüldüğü gibi MKS oranları oldukça farklı olmasına rağmen yoğunluk değerleri çok küçük bir aralıkta değişiklik göstermekle birlikte suyun yoğunluğuna yakın kalmaktadır. Emülsiyonun MKS içeriğinin bulanıklık üzerindeki etkisi incelendiğinde ise MKS oranı arttıkça emülsiyonun bulanıklık değerinin de orantılı bir biçimde arttığı görülmüştür.

5.1.2 pH Değişiminin İletkenlik ve Zeta Potansiyel Üzerindeki Etkisi

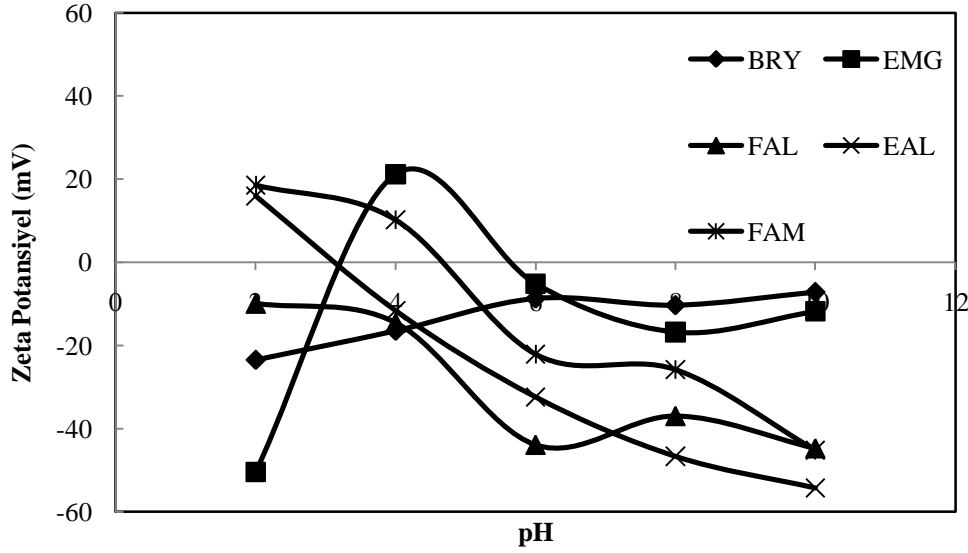
% 0,25 oranında metal kesme sıvısı içeren ve farklı pH değerlerindeki emülsiyonların iletkenlik ve zeta potansiyelleri ölçülmüş ve sırası ile Şekil 5.5 ve Şekil 5.6'da sunulmuştur. Elektrokoagülasyon ile arıtımda ortamdaki geçen akım, kirletici giderim verimini etkileyen en önemli parametrelerinin başında yer almaktadır (Mollah vd. 2001).



Şekil 5.5 % 0,25 hacimsel yağ oranında hazırlanan beş farklı emülsiyonun iletkenlik (mS/cm) değerleri üzerinde pH değişikliği etkisinin grafiksel gösterimi.

Sıvı ortamda akım iyonlar ile taşınmaktadır (Shaw 2000). Atıksuların özellikleri saf sudan çok farklı olacağından emülsiyonlar çeşme suyu kullanılarak hazırlanmıştır. Bu nedenle pH 4'ten büyük olduğu durumlarda çalışılan beş metal kesme sıvısı için iletkenliğin yaklaşık olarak çeşme suyunun iletkenliği civarında (250 μ S/cm) olduğu gözlenmektedir. Ancak pH

4'ten küçük olduğu değerlerde ise iletkenlik ani bir şekilde yükselmektedir. EAL metal kesme sıvısı için iletkenlik pH 2'de 14 mS/cm değerine kadar çıkmaktadır.



Şekil 5.6 % 0,25 hacimsel yağ oranında hazırlanan beş farklı emülsiyonun zeta potansiyel (mV) değerleri üzerinde pH değişikliği etkisinin grafiksel gösterimi.

Literatürde, yağ damlalarının suda genellikle pH 2.5'ten yüksek değerler için negatif yüzeysel yüküne ve pH 2.5'ten düşük değerler için ise pozitif yüzeysel yüküne sahip oldukları ifade edilmektedir. Damlaların negatif yüzeysel yüküne sahip olmasındaki temel nedenin OH⁻ iyonlarının adsorpsiyonu olduğu düşünülmektedir (Knetch vd. 2010). Kullanılan bazı yağlar için ise izoelektrik noktanın pH 4 civarında olduğu belirtilmektedir (Üneri 1982). Metal kesme sıvıları kimyasal yapılarına göre farklılıklar göstermektedir ancak özellikle pH 6'dan sonra çalışılan tüm metal kesme sıvılarından oluşan damlalar su içinde negatif yüklenmektedir. Bor yağından (BRY) oluşan damlalarının yüzeysel yüklerinde pH arttıkça az da olsa düşme gözlenmekle birlikte diğer metal kesme sıvıları ile karşılaştırıldığında pH'a çok bağlı olmadığı ifade edilebilir. BRY yarı sentetik bir metal kesme sıvısı olduğundan davranışı diğer metal kesme sıvılarından farklılık göstermektedir. Benzer şekilde EMG yağ damlalarının yüzeysel yükleri pH'a bağlı olarak oldukça farklı bir davranış sergilemektedir. Bu yağın kimyasal yapısı incelendiğinde suda çözündüğü ve mineral yağ oranının çok düşük olduğu belirlenmiştir. Alifatik hidrokarbonlardan oluşan EAL ve FAL metal kesme sıvılarından oluşan damlalarının yüzeysel yüklerinin ise kolaylıkla pH ile ayarlanabileceği gözlenmektedir. EAL metal kesme sıvısı için izoelektrik nokta pH 3 civarında iken FAL için ise izoelektrik noktanın çalışılan pH aralığında olmadığı gözlenmektedir. FAM metal kesme

sıvısı mineral yağlardan zengin ve biyolojik olarak indirgenen özelliği ile ön planda olan bir metal kesme sıvısıdır. FAM yağ damlaları EAL ve FAL metal kesme sıvılarından oluşan damlalara benzer davranmakla birlikte izoelektrik noktanın pH 4.7 civarında olduğu görülmektedir.

Yağ damlalarının yüzey yükleri emülsiyonun kararlılığındaki en önemli etkenlerden birisini oluşturmaktadır. Emülsiyondaki yağ damlalarının yüzey yükleri arttıkça damlalar birbirlerini itecekler ve emülsiyon daha kararlı hal alacaktır. Zeta potansiyel değeri azaldıkça emülsiyondaki faz ayrımı daha kolay gözlenebilecektir (McClements 2007). BRY ve EMG sıvıları dışındaki metal kesme sıvıları için pH özellikle 6 değerini geçtikten sonra oluşan emülsiyonların daha kararlı yapıda olmaları beklenmektedir. Çalışılan beş metal kesme sıvısı içinde emülsiyonların pH 3 ile 5 aralığında daha kararsız yapıda olduğu ifade edilebilir.

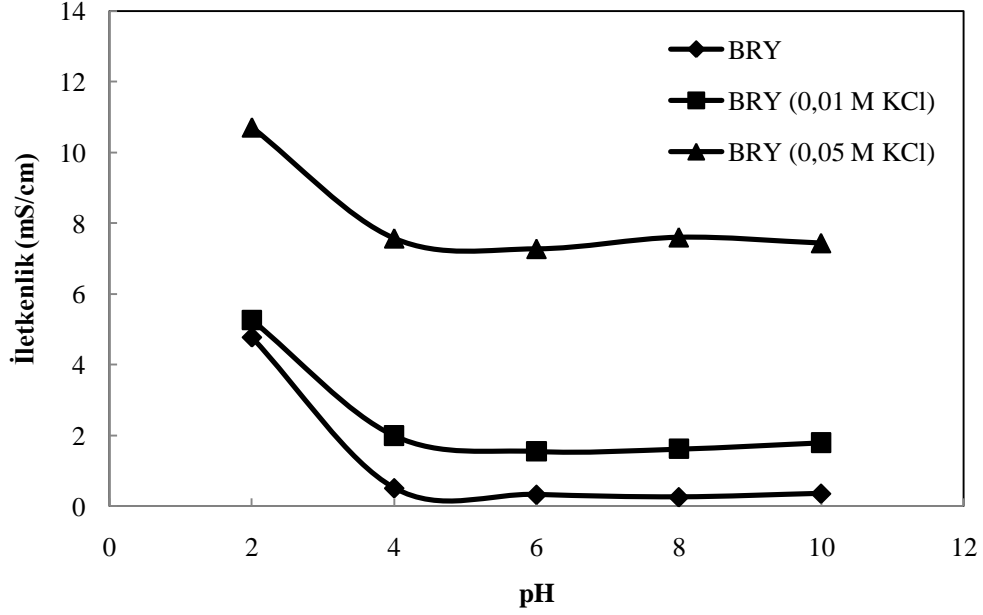
5.1.3 Elektrolit İçeriğinin İletkenlik ve Zeta Potansiyel Üzerindeki Etkisi

Hazırlanan emülsiyonlara belirli miktarlarda elektrolit çözeltileri eklenerek emülsiyonların iletkenlikleri ve MKS damlalarının yüzey yüklerindeki değişimler incelenmiştir. Kullanılan elektrolitler, KCl, NaCl ve CaCl₂'dir.

5.1.3.1 KCl İçeriğinin İletkenlik ve Zeta Potansiyel Üzerindeki Etkisi

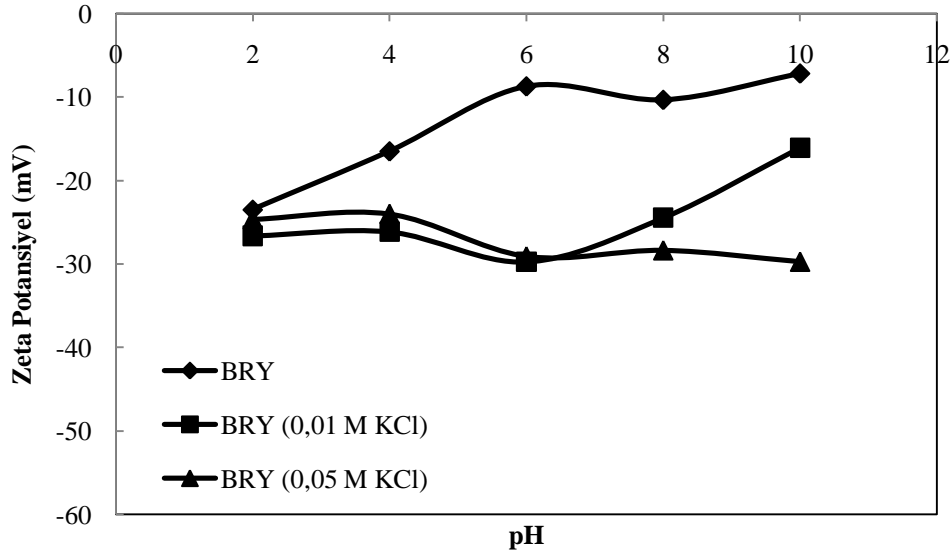
Beş metal kesme sıvısı için hazırlanan % 0,25 MKS oranına sahip emülsiyonlar 2, 4, 6, 8 ve 10 pH değerlerinde ayarlanmış ve ilk gruptaki emülsiyonlara hiç KCl eklenmemiştir. İkinci gruptaki emülsiyonlara 0,01 M oranında ve üçüncü gruptaki emülsiyonlara 0,05 M KCl eklemeleri yapılmıştır. Daha sonra iletkenlik ve zeta potansiyel ölçümleri yapılmıştır. Yapılan iletkenlik ölçümlerinde her beş metal kesme sıvısı ile hazırlanan emülsiyon için de elde edilen iletkenlik değerleri birbirine çok yakındır. Bu sebeple örnek olması amacı ile burada yalnızca boryağ içeren emülsiyonların iletkenlik ölçüm sonuçları sunulmuştur ve Şekil 5.7'de yer almaktadır. Daha sonra BRY, EMG, FAL, EAL ve FAM metal kesme sıvılarını içeren emülsiyonların zeta potansiyel ölçüm sonuçları sırası ile Şekil 5.8, Şekil 5.9, Şekil 5.10, Şekil 5.11 ve Şekil 5.12'de sunulmuştur. Şekil 5.7 incelendiğinde de görülebileceği gibi eklenen elektrolit miktarı ile doğru orantılı olarak iletkenlik artış göstermektedir. Bu diğer metal kesme sıvıları için de benzer şekildedir. Zeta potansiyel değerleri incelenecek olur ise BRY içeren emülsiyonlar içerisinde en kararlı davrananının içerisinde KCl olmayan olduğu

görülmektedir, KCl içeriği 0,01 M ve 0,05 M olduğunda ise zeta potansiyel değerleri genel olarak birbirine yakındır fakat pH 8 ve 10 değerlerinde birbirinden farklı davranmaktadırlar. 0,01 M KCl içeren emülsiyona göre 0,05 M KCl içeren emülsiyon daha kararsız olmaktadır.

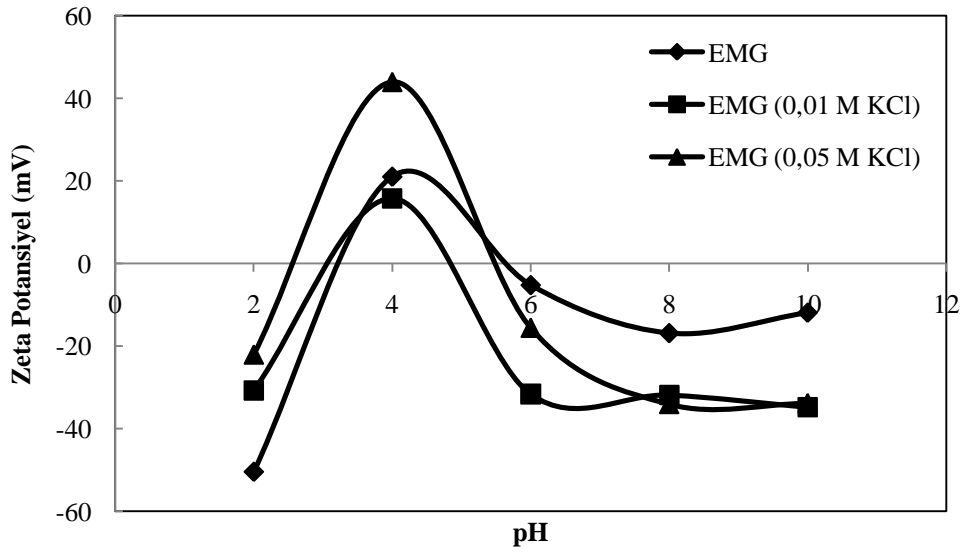


Şekil 5.7 KCl içeriğinin emülsiyonların iletkenliği üzerindeki etkisi (BRY).

EMG içeren emülsiyonların zeta potansiyel ölçümlerinde ise KCl eklemesinin, emülsiyonun genel davranışına çok etki etmediği görülmüştür. Bununla birlikte 0,01 M ve 0,05 M KCl içeren emülsiyonların hiç KCl içermeyen emülsiyona göre daha kararsız olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

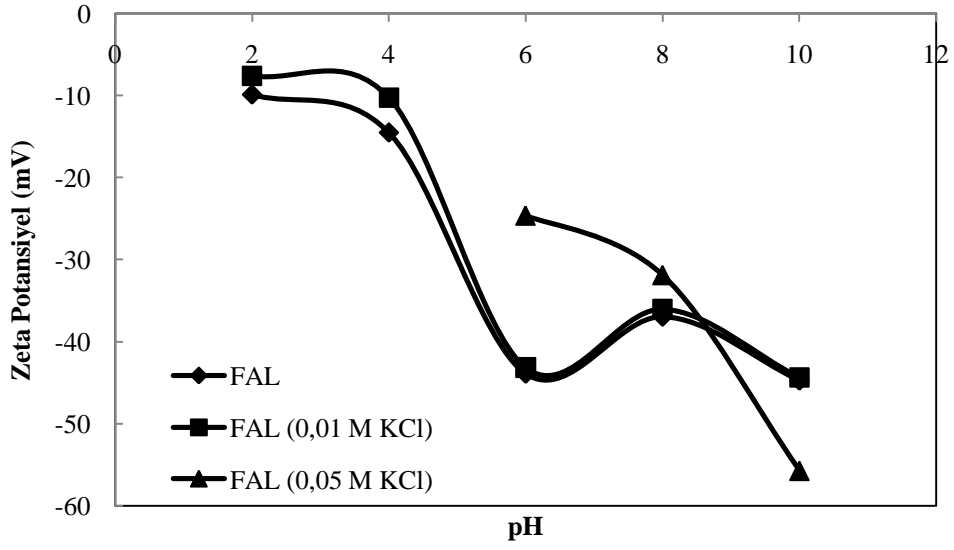


Şekil 5.8 KCl içeriğinin emülsiyonların zeta potansiyeli üzerindeki etkisi (BRY).

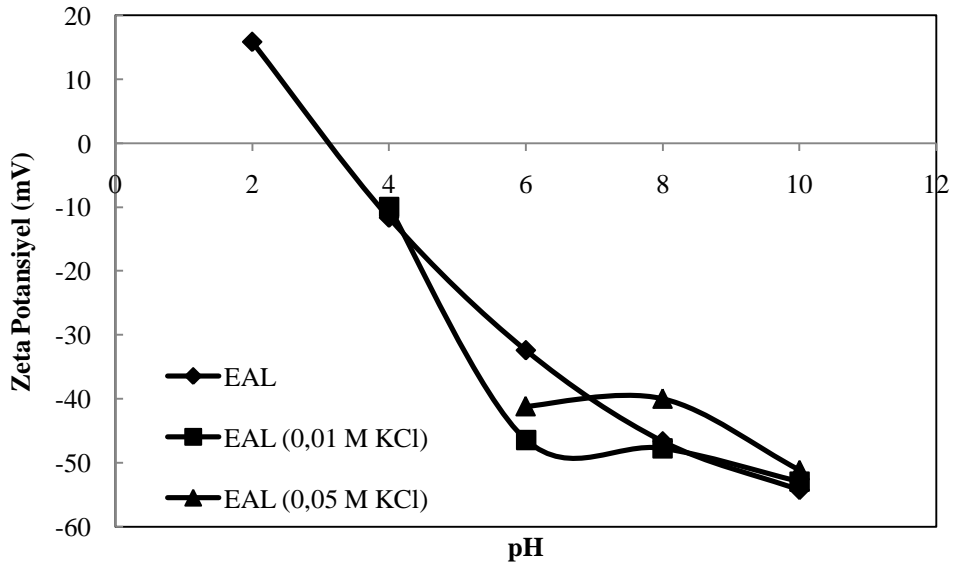


Şekil 5.9 KCl içeriğinin emülsiyonların zeta potansiyeli üzerindeki etkisi (EMG).

FAL metal kesme sıvısı ile hazırlanan emülsiyonların zeta potansiyel ölçümleri sonucunda ise bütün değerlerin negatif olduğu KCl içermeyen ve 0,01 M KCl içeren emülsiyonun birbirine çok benzer davranış gösterdiği, 0,05 M KCl içeren emülsiyonlar ise çok daha kararsızdır. Bu emülsiyonlardan pH'ı 2 ve 4 olanlarda ise yüksek iletkenliklerinden zeta potansiyel ölçümleri yapılamamıştır

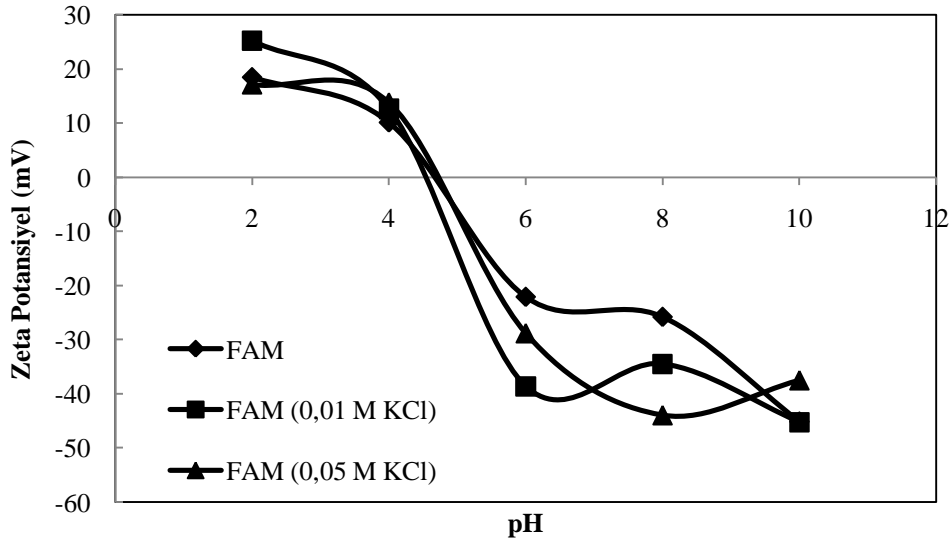


Şekil 5.10 KCl içeriğinin emülsiyonların zeta potansiyeli üzerindeki etkisi (FAL).



Şekil 5.11 KCl içeriğinin emülsiyonların zeta potansiyeli üzerindeki etkisi (EAL).

EAL ile hazırlanan emülsiyonlar ile gerçekleştirilen zeta potansiyel ölçümleri sonucunda pH 2 dışında tüm pH'larda negatif zeta potansiyel değerlerine ulaşılmıştır. KCl eklemesi yapılmasından çok pH değerinin düşürülmesi kararsızlığı sağlayabilmektedir.

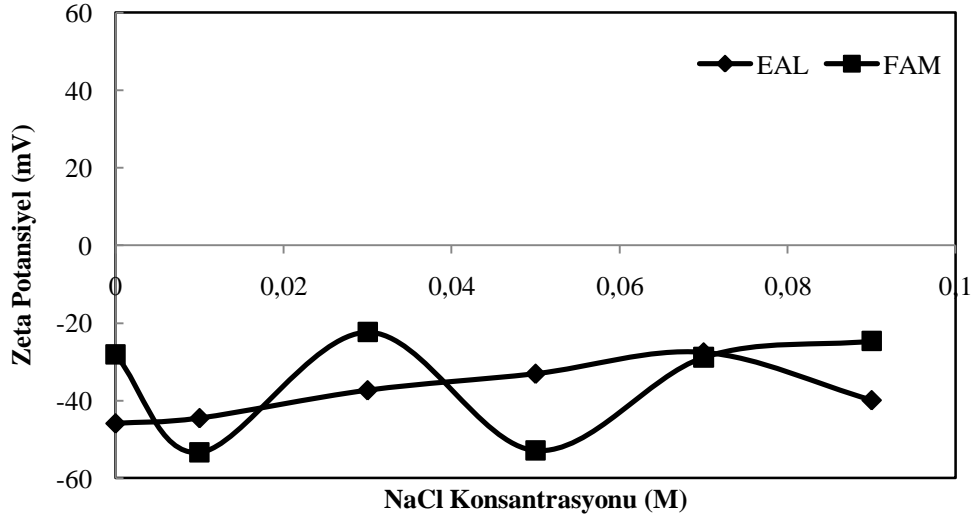


Şekil 5.12 KCl içeriğinin emülsiyonların zeta potansiyeli üzerindeki etkisi (FAM).

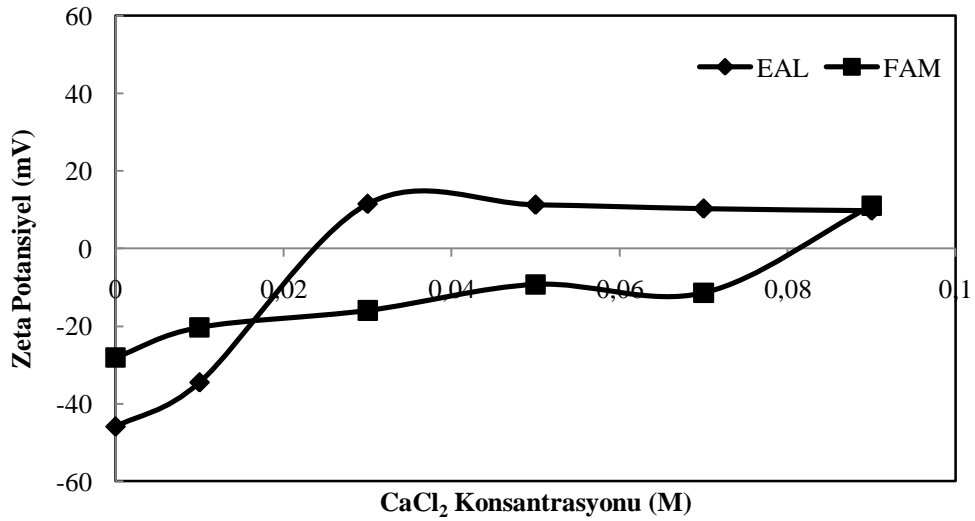
FAM metal kesme sıvısı ile hazırlanan emülsiyonlar da düşük pH değerlerinde daha kararludur ve özellikle pH 6 ve daha yüksek pH değerlerinde giderek daha kararsız davranmaktadır. KCl eklemelerinin bu durum üzerinde çok fazla etkisinin bulunduğu söylenemez.

5.1.3.2 NaCl ve CaCl₂ İçeriğinin Zeta Potansiyel Üzerindeki Etkisi

Çalışmalarda kimyasal özellikleri bakımından iki farklı metal kesme sıvısı (FAM ve EAL) kullanılarak ortamdaki elektrolitin yük değerliklerinin yağ damlalarının yüzey potansiyellerindeki değişimlere etkisi incelenmiş ve dolaylı olarak emülsiyonlarda kararsızlığın hangi şartlar altında oluşabileceği araştırılmıştır. Elektrolit olarak NaCl ve CaCl₂ seçilmiş ve emülsiyonlara 0.01, 0.03, 0.05, 0.07 ve 0.09 M oranlarında eklemeler yapılmıştır. FAM ve EAL sıvılarından oluşan emülsiyonlardaki damlaların elektrolit derişimine bağlı olarak değişimleri Şekil 5.13 ve Şekil 5.14'te sunulmaktadır. NaCl ve CaCl₂ elektrolitlerinin eklenmesi ile katyonlar (Na⁺ ve Ca⁺²) damlaların yüzeyine yakın bölgelerde oluşan elektriksel çift iyon tabakasında yer alan yükler dengelenecektir. Bu nedenle zeta potansiyel değerlerinde elektrolit ilavesi ile azalmalar beklenmektedir. FAM ve EAL metal kesme sıvılarından hazırlanan emülsiyonlarda elektrolitlerin derişimine bağlı olarak azalmalar gözlenmektedir. FAM ile hazırlanan emülsiyonlarda NaCl derişimi 0.05 M değerine kadar artırıldığında zeta potansiyelde azalmalar (-38 mV'tan -17 mV) gözlenmekteyken, bu derişimden daha yüksek değişim değerlerinde zeta potansiyel neredeyse sabit kalmaktadır (-15 mV).



Şekil 5.13 NaCl içeriğinin emülsiyonların zeta potansiyeli üzerindeki etkisi.



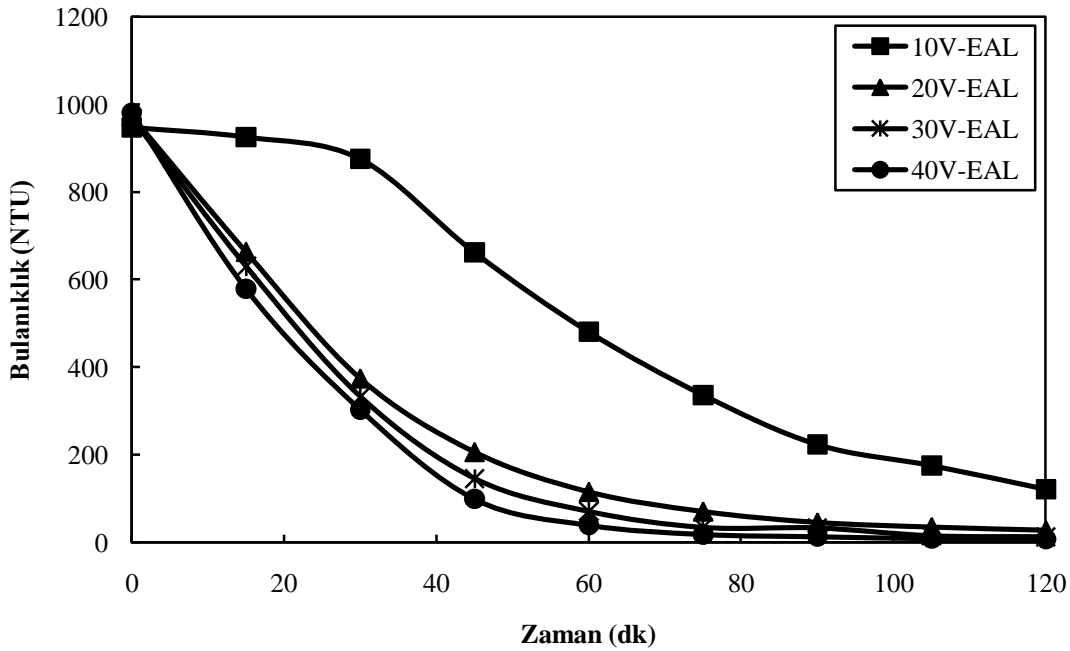
Şekil 5.14 CaCl₂ içeriğinin emülsiyonların zeta potansiyeli üzerindeki etkisi.

Aynı emülsiyonlar için CaCl₂ eklenmesi ile zeta potansiyel -5 mV'a kadar düşebilmektedir. EAL metal kesme sıvılarından hazırlanan emülsiyonlarda elektrolitin tipine göre zeta potansiyeldeki düşüşlerin farklılığı çok daha belirgindir. Kalsiyum iyonları +2 tesir değerliğine sahip olduğundan zeta potansiyeldeki düşüşlerin CaCl₂ için daha yüksek olması beklenmektedir. NaCl ve CaCl₂ elektrolitlerinin eklenmesi ile elde edilen sonuçlar Kapadokya'da ICOEST'2013'te sunulmuştur (EK A).

5.2 ELEKTROKOAGÜLASYON DENEYLERİ

5.2.1 Elektrotlara Uygulanan Voltaj Farkının Arıtım Verimine Etkisi

Deneylerde çalışılan voltaj farkları 10, 20, 30 ve 40 voltur. Genel olarak her elektrot için, elektrotlar arası mesafe sabit tutulduğunda uygulanan voltaj farkı arttıkça arıtım veriminin arttığı görülmüştür. Sızıntı suyu ile ilgili olarak yapılan bir çalışmada 2V ile 15V arasında çeşitli elektriksel gerilimler uygulanarak KOİ giderim verimleri belirlenmiştir. Sonuçlara göre artan elektriksel gerilim kuvvetiyle eş sürelerde daha yüksek KOİ giderim verimleri elde edilmiştir (Tsai et al. 1997). Şekil 5.15'te çelik elektrotlar için elektrotlar arası mesafe 1 cm olduğunda farklı voltaj uygulamaları ile gerçekleştirilen deney sonuçları sunulmaktadır.



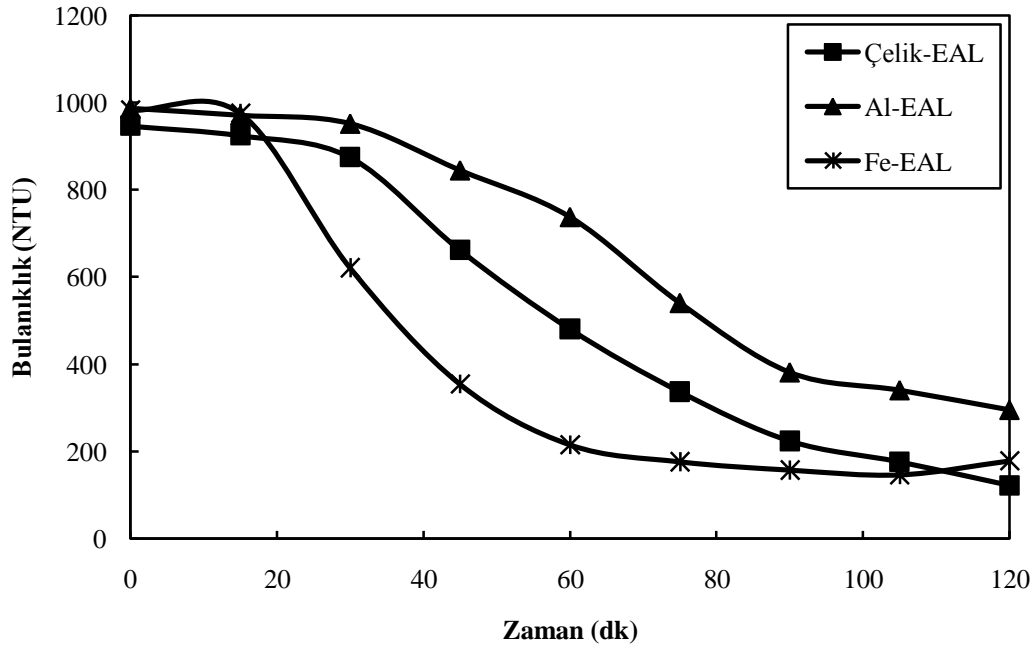
Şekil 5.15 Elektrotlara uygulanan voltaj farkının bulanıklık giderimine etkisi (Çelik elektrotlar).

Burada 10, 20, 30 ve 40 V farkları elektrotlara uygulandığında 120 dakika sonucunda ulaşılan bulanıklık giderim verimleri sırasıyla % 87.12, % 97.07, % 98.59 ve % 99.26'dır. Şekil 5.15 incelendiğinde elektrotlara 10 V farkı uygulandığında yaklaşık olarak 30 dakika kadar bir süre için bulanıklıkta herhangi bir azalmanın olmadığı gözlenmektedir. Ancak voltaj farkı 20 V'tan daha yüksek değerlere çıkarıldığında bulanıklıkta ilk 20 dakikada neredeyse % 50 giderim verimi sağlanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre elektrotlara voltaj farkı uygulaması

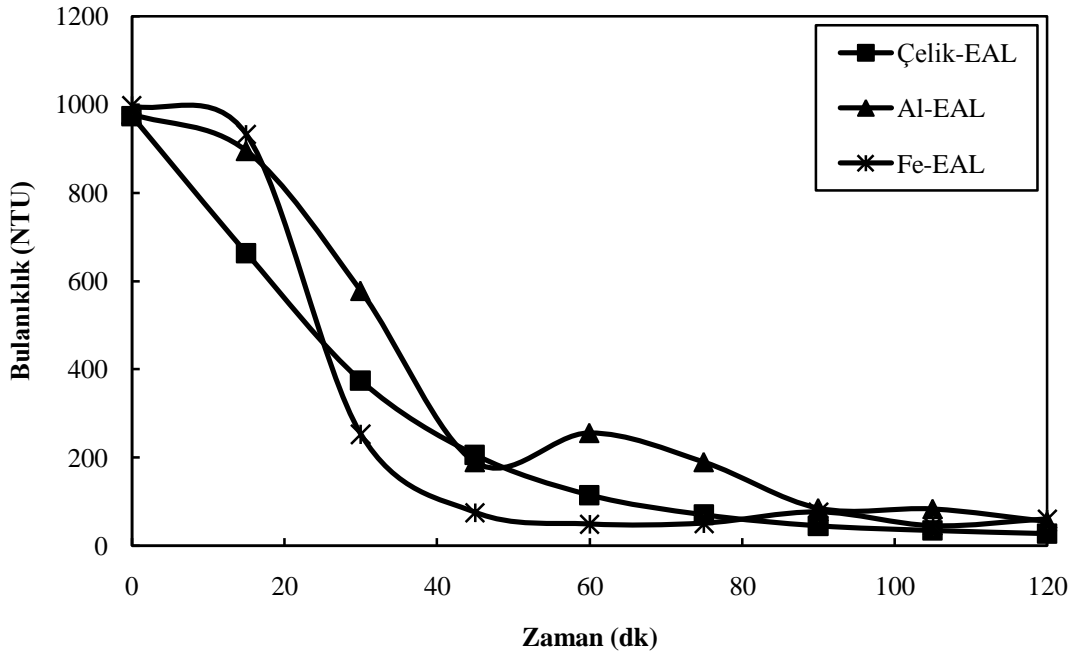
bulanıklık giderim veriminde artış sağlamakla birlikte bu artış doğrusal değildir. Elektrotlara uygulanan voltaj farkı 10 V'tan 20 V'a çıkarıldığında bulanıklık giderim veriminde % 30'lardan % 80'lere bir artış gözlenirken, 20 V'tan 30 V'a çıkarıldığında giderim verimindeki değişimin oldukça az olduğu gözlenmektedir (Şekil 5.15).

5.2.2 Elektrot Malzemesinin Artım Verimine Etkisi

Alüminyum, demir ve çelik elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyon deneyleri 10, 20, 30 ve 40 V voltaj farkında, elektrotlar arası mesafe 1 cm tutularak yapılmıştır. Çalışılan voltaj farklarının her birisi için üç elektrot malzemesi kullanılarak elde edilen sonuçlar sırası ile Şekil 5.16, Şekil 5.17, Şekil 5.18 ve Şekil 5.19'da sunulmaktadır. Elektrotlara uygulanan voltaj farkı 10V olduğunda 120 dakika sonunda elde edilen verimler; çelik elektrot ile % 87.12, alüminyum elektrot ile % 70.01 ve demir elektrot ile % 81.89 olarak bulunmuştur. Ancak Şekil 5.16 incelendiğinde demir elektrot ile gerçekleştirilen deneyde bulanıklık değerinin başlangıçta daha hızlı azaldığı görülmüş ve 30 dakikadaki bulanıklık giderim verimleri hesaplanmıştır. Çelik, alüminyum ve demir elektrotlar için ilk 30 dakikadaki bulanıklık giderim verimleri sırası ile % 7.6, % 3.5 ve % 36.83 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre en düşük bulanıklık giderim verimini alüminyum elektrotlar sağlamaktadır. Elektrotlara uygulanan voltaj farkı 20 V'a artırıldığında her 3 elektrot için de başlangıçta bulanıklığın daha hızlı bir azalış gösterdiği ve en hızlı bulanıklık giderim veriminin demir elektrotlarda sağlandığı gözlenmiştir (Şekil 5.17). 30 dakikalık elektrik uygulamasında çelik, alüminyum ve demir elektrotlar için elde edilen bulanıklık giderim verimleri sırası ile % 61.05, % 40.9 ve % 74.62 olmaktadır. 120 dakika sonunda elde edilen verimler ise çelik elektrotlar ile % 97.07, alüminyum elektrotlar ile % 94.32 ve demir elektrotlar ile % 93.9 olarak hesaplanmıştır. 120 dakika sonunda en yüksek bulanıklık giderim verimi çelik elektrotlar ile elde edilmekle birlikte her üç elektrot içinde elde edilen giderim verimleri oldukça yüksektir. Elde edilen sonuçlara göre harcanan elektrik enerjisi de düşünüldüğünde elektrokoagülasyon deneylerinde sürenin 60 dakikadan daha az tutulması durumunda elektrotlara uygulanan voltaj farkı 20 V olduğundan çelik ve demir elektrotlar alüminyum elektrotlardan daha iyi bulanıklık giderimi sağlamaktadır.



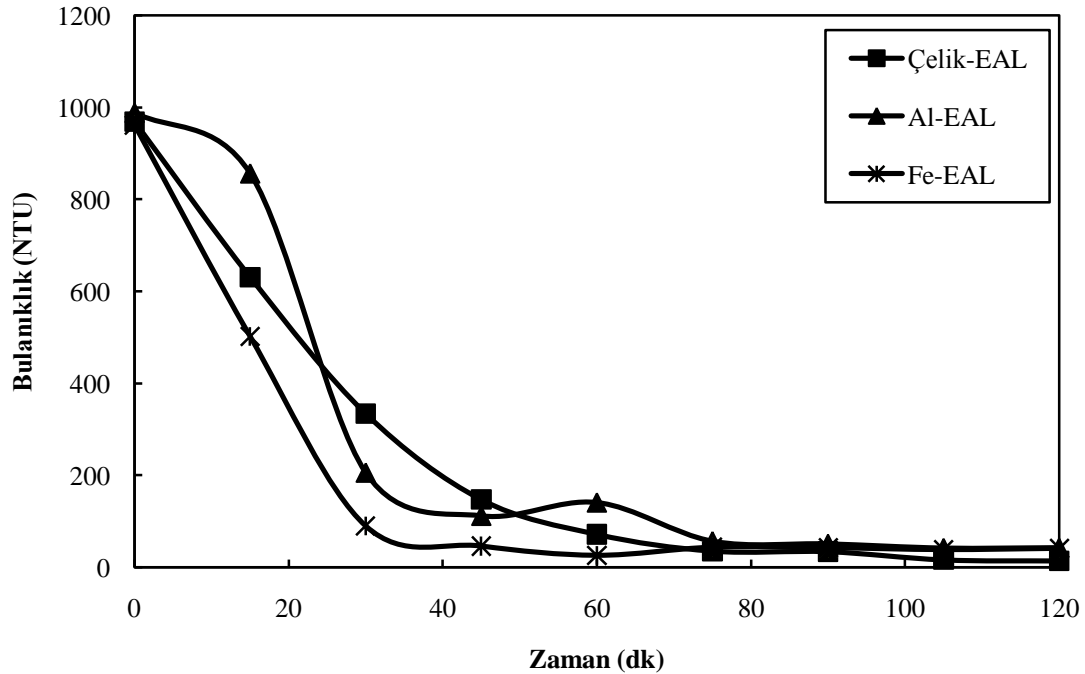
Şekil 5.16 Elektrot malzemesinin bulanıklık giderim verimine etkisi (Çelik, alüminyum ve demir, V=10 V).



Şekil 5.17 Elektrot malzemesinin bulanıklık giderim verimine etkisi (Çelik, alüminyum ve demir, V=20 V).

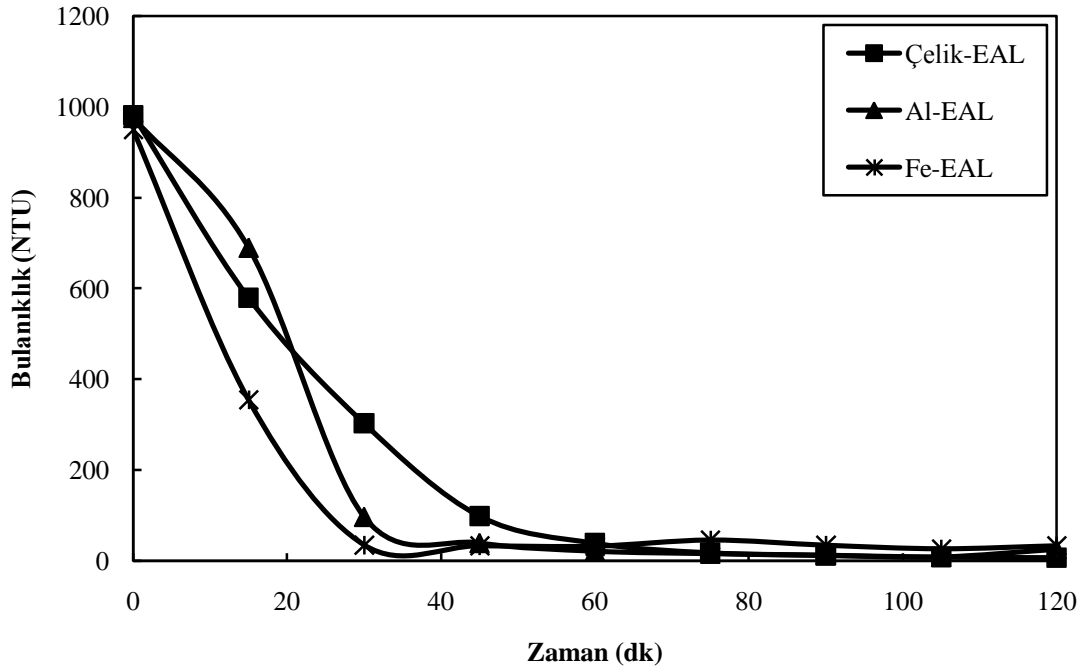
Elektrotlara uygulanan voltaj farkı 30V olduğunda 120 dakika sonunda elde edilen verimler; çelik için % 98.59, alüminyum içine % 95.68 ve demir için % 95.7 olarak bulunmuştur (Şekil 5.18). Her üç elektrot malzemesi için de bulanıklık giderim verimi % 95'in üzerindedir. Benzer şekilde elektrotlar için ilk 30 dakikadaki bulanıklık giderimleri hesaplanmış çelik, alüminyum ve demir elektrotlar için sırası ile % 65.53, % 79.17 ve % 90.63 oranlarında bulanıklık giderimleri hesaplanmıştır. Ayrıca demir elektrotlardan sonra en hızlı bulanıklık gideriminin alüminyum elektrotlarla sağlandığı gözlenmektedir.

Şekil 5.19'da ise elektrotlara uygulanan voltaj farkı 40 V olduğunda bulanıklığın zamana göre değişimi sunulmuştur. Elektrotlara 120 dakika boyunca 40 V voltaj farkı uygulanmasında elde edilen verimler; çelik elektrot ile % 99.26, alüminyum elektrot ile % 97.38 ve demir elektrot ile % 96.54'tür. Başlangıçta 1000 NTU olan bulanıklık değeri 30 dakika sonra çıkışta çelik elektrot ile 303 NTU, alüminyum elektrot ile 97 NTU ve demir elektrot ile 35 NTU'ya düşmüştür. Bu değerlere eşdeğer giderim verimleri çelik, alüminyum ve demir elektrotlar için % 69.11, % 90.06 ve % 96.34'tür.



Şekil 5.18 Elektrot malzemesinin bulanıklık giderim verimine etkisi (Çelik, alüminyum ve demir, V=30 V).

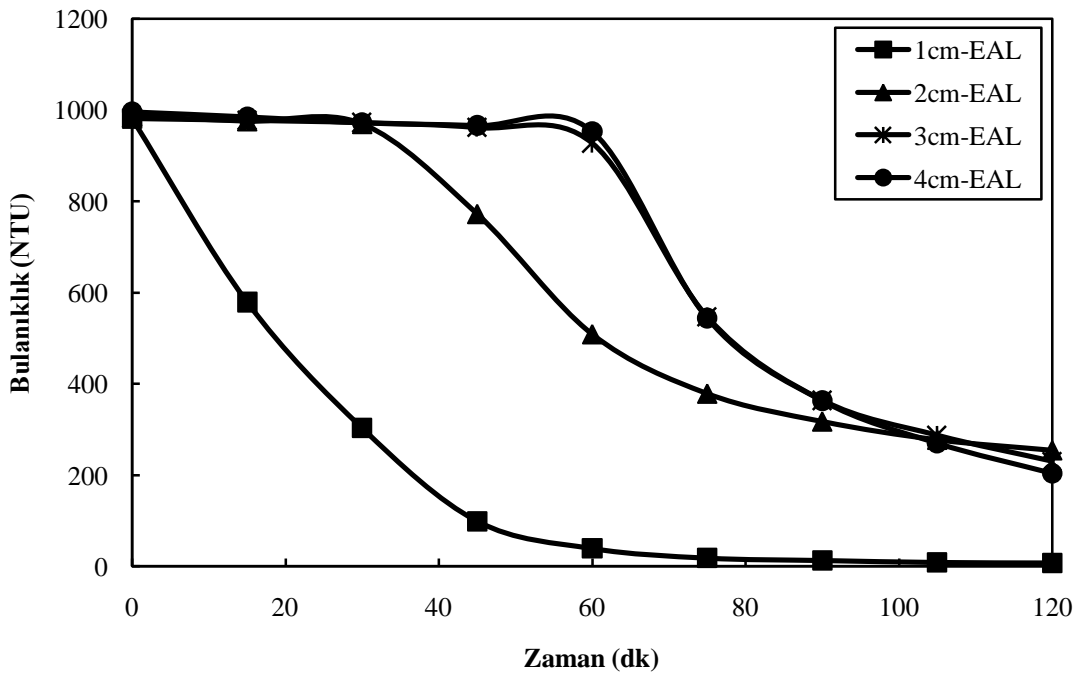
Bu çalışmada elektrotlara uygulanan tüm voltaj farkı değerlerinde deney süresi 120 dakika olduğunda en yüksek bulanıklık giderim verimi çelik elektrotlar ile sağlanmaktadır. Ancak 10 V voltaj farkı dışındaki uygulanan voltaj farkları için elektrokoagülasyon deneylerinde ilk 40 dakikalık süre içinde bulanıklıkta yüksek giderimlerinin sağlandığı gözlenmektedir. Özellikle harcanan elektrik enerjisi de düşünüldüğünde EAL içeren atıksuların elektrokoagülasyon ile arıtımında toplam sürenin 120 dakikadan çok daha düşük değerlerde olması gerektiği sonucuna varılabilir. Toplam arıtım süresi uygulanan voltaj farkına bağlı olmakla birlikte bu süre 40 V voltaj farkı için 40 dakika olarak önerilebilir (Şekil 5.19). Benzer bir çalışmada (Koby vd. 2008) elektrokoagülasyonla atık metal kesme sıvılarının arıtımında toplam süre 25 dakika tutulmuştur ve alüminyum elektrotlar ile % 99.8 ve demir elektrotlar ile % 99.9 oranında bulanıklık giderimi sağlanmıştır. Enerji ihtiyacı ve elektrot malzemesi fiyatları düşünüldüğünde metal kesme sıvıları içeren atıksuların elektrokoagülasyon ile arıtımında demir elektrotların alüminyum elektrotlara; alüminyum elektrotların çelik elektrotlara göre tercih edilebileceği ifade edilebilir.



Şekil 5.19 Elektrot malzemesinin bulanıklık giderim verimine etkisi (Çelik, alüminyum ve demir, V=40 V).

5.2.3 Elektrotlar Arası Mesafenin Arıtım Verimine Etkisi

İki elektrot arası mesafe 1, 2, 3 ve 4 cm olacak şekilde ayarlanarak elektrokoagülasyon deneyleri yapılmıştır. Şekil 5.20’de çelik elektrotlar için elektrotlara 40 V voltaj farkı uygulandığında emülsiyonlardaki bulanıklığın zaman bağı olarak 120 dakika boyunca değişimleri sunulmuştur. 120 dakika sonundaki bulanıklık giderim verimleri sırası ile % 99.26, % 74.14, % 76.58 ve % 79.52 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre elektrotlar arası mesafe 1 cm’den büyük olduğunda bulanıklıktaki giderim yavaşlamakta ve azalmaktadır. Özellikle elektrotlar arası mesafenin 3 cm’den ve 4 cm’e artırıldığında bulanıklık gideriminin zamana bağlı değişiminde neredeyse hiç farklılık gözlenmemektedir. 60 dakikada ulaşılan bulanıklık giderim verimleri karşılaştırıldığında elektrotlar arası mesafe arttıkça bulanıklık giderim veriminin azaldığı net olarak anlaşılmaktadır. 60 dakikadaki bulanıklık giderim verimleri elektrotlar arası mesafe 1, 2, 3 ve 4 cm olduğunda sırası ile % 96.03, % 48.38, % 5.5 ve % 4.32 olarak hesaplanmıştır. Bu durumda daha yüksek giderim verimine ulaşılabilmesi için elektrotlar arası mesafenin 1 cm’den daha düşük mesafelerde olması gerekmektedir.



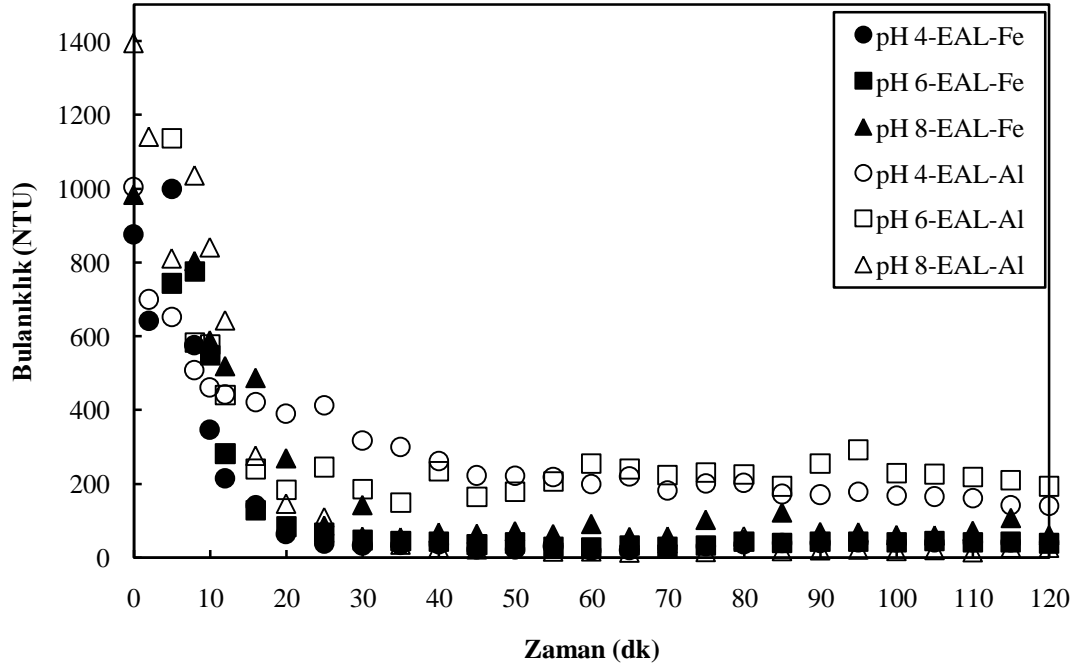
Şekil 5.20 Elektrotlar arası mesafenin arıtıma etkisi.

Elektrotlara uygulanan voltaj farkı, elektrot malzemesi ve elektrotlar arası mesafenin elektrokoagülasyon arıtım verimine etkisi 10. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi'nde sunulmuştur (EK B).

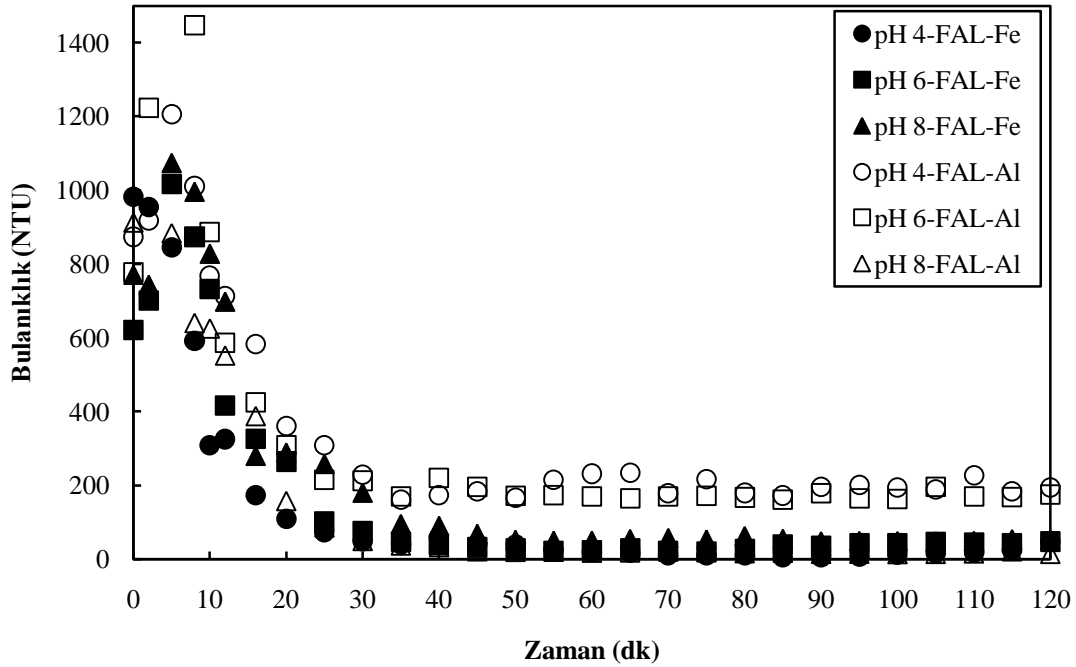
5.2.4 Başlangıç pH'ının Arıtım Verimine Etkisi

Emülsiyonların başlangıç pH'ının elektrokoagülasyon verimine etkisini incelemek amacı ile BRY, EAL ve FAL metal kesme sıvıları ile hazırlanan emülsiyonların başlangıç pH'ları 4, 6 ve 8 olacak şekilde ayarlanarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerin tamamı küçük üniteye yapılmıştır ve her metal kesme sıvısı için demir ve alüminyum (her deneyde 2 adet) elektrotlar kullanılarak elektrot malzemesinin arıtıma etkisinin pH'ın etkisi ile birlikte değerlendirilmesine olanak sağlanmıştır. Emülsiyonların metal kesme sıvısı oranı % 2, elektrotlara uygulanan voltaj farkı 40 V, deney süresi ise 90 dakikadır. Deneylerde kesikli sistem çalışılmış olup debi 20 ml/dk'dır. Şekil 5.21'de EAL ve Şekil 5.22'te FAL metal kesme sıvıları ile hazırlanan emülsiyonların arıtımında başlangıç pH'ının etkisi incelenmektedir. Demir elektrotlar kullanılarak yapılan BRY metal kesme sıvısı deneyleri sırasında bulanıklık değerlerinde azalma görülmesine rağmen çıkış suyunun renginin giderek koyulaşması ve deney sonunda siyaha dönmesi nedeni ile sonuç değerlendirmenin anlamsız olduğuna karar verilmiş ve bu nedenle burada EAL ve FAL metal kesme sıvıları ile yapılan deney sonuçları sunulmuştur.

Şekil 5.21'de görüldüğü gibi EAL metal kesme sıvısının elektrokoagülasyon ile arıtımı sırasında, emülsiyonun başlangıç pH değerinin 4 olduğu durumda en yüksek verimler demir elektrotlar ile % 97.84 (60. dakika), alüminyum elektrotlar ile % 85.95 (120. dakika) olarak elde edilmiştir. Başlangıç pH değerinin 6 olduğu durumda ulaşılan en yüksek arıtım verimleri demir elektrotlar kullanılarak % 98.5 (60. dakika), alüminyum elektrotlar ile % 94.6'dır (35. dakika). Başlangıç pH değerinin 8 olduğu durumda demir elektrot kullanılarak elde edilen en yüksek bulanıklık giderim verimi % 95.13 (80. dakika), alüminyum elektrot kullanılarak elde edilen en yüksek bulanıklık giderim verimi % 98.96'dır (65. dakika). Bu durumda başlangıç pH değeri olarak 6 veya 8 seçilebilir. pH değeri 6 olduğunda istenilen verime daha kısa sürede ulaşılabılır. Bunun yanında başlangıç pH değeri olarak 8 seçilir ise emülsiyonlara ilave asit eklemesi gerekmemektedir.



Şekil 5.21 Başlangıç pH değerinin arıtıma etkisi (EAL).



Şekil 5.22 Başlangıç pH değerinin arıtıma etkisi (FAL).

FAL metal kesme sıvısının elektrokoagülasyon ile arıtımı sırasında ise, emülsiyonun başlangıç pH değerinin 4 olduğu durumda en yüksek verimler demir elektrotlar ile % 99.5 (85. dakika), alüminyum elektrotlar ile % 81.46 (35. dakika) olarak elde edilmiştir. Başlangıç pH değerinin 6 olduğu durumda ulaşılan en yüksek arıtım verimleri demir elektrotlar kullanılarak % 96.6 (75. dakika), alüminyum elektrotlar ile % 79.2'dir (85. dakika). Başlangıç pH değerinin 8 olduğu durumda demir elektrot kullanılarak elde edilen en yüksek bulanıklık giderim verimi % 93.73 (90. dakika), alüminyum elektrot kullanılarak elde edilen en yüksek bulanıklık giderim verimi % 98.41'dir (100. dakika). Sonuçlar değerlendirildiğinde % 90 üzeri verime en kısa sürede demir elektrotlar ile başlangıç pH değeri 6 olduğunda ulaşıldığı görülmektedir. Elektrokoagülasyon deneylerinde başlangıç pH değerinin etkisini incelemek amacı ile yapılan BRY, EAL ve FAL deney verimleri birlikte değerlendirilmiş ve Çizelge 5.1 oluşturulmuştur.

Çizelge 5.1 Başlangıç pH değerinin elektrokoagülasyon verimine etkisi.

VERİM		% 70			% 95		
pH		4	6	8	4	6	8
BRY	Fe	8	40	100		75	
	Al	85	30	120			
EAL	Fe	12	10	20	25	20	80
	Al	35	8	16			30
FAL	Fe	16	25	30	30	50	
	Al	30	25	20			35

Çizelge 5.1 incelendiğinde de % 95 verime en kısa sürede EAL için pH 6'da demir elektrotlar ile, FAL için ise pH 4'te demir elektrotlar ile ulaşıldığı görülmektedir. Benzer bir çalışmada (Çiftçi, 2007) alüminyum ve demir elektrotlar kullanılarak başlangıç pH'nın elektrokoagülasyon verimine etkisi incelenmiş başlangıç pH'ı 4, 6 ve 8 olduğunda bulanıklık giderim verimi % 99'un üzerinde çıkmıştır ancak en yüksek verim % 99,95 ile başlangıç pH'ı 6 olduğunda elde edilmiştir. Demir elektrotlar kullanıldığında ise 4, 6 ve 8 başlangıç pH değerlerinde % 99 üzeri verim elde edilmiştir fakat bu kez en yüksek verime başlangıç pH değeri 8 olan deneyde ulaşılmıştır.

5.2.5 Elektrot Alanının Arıtım Verimine Etkisi

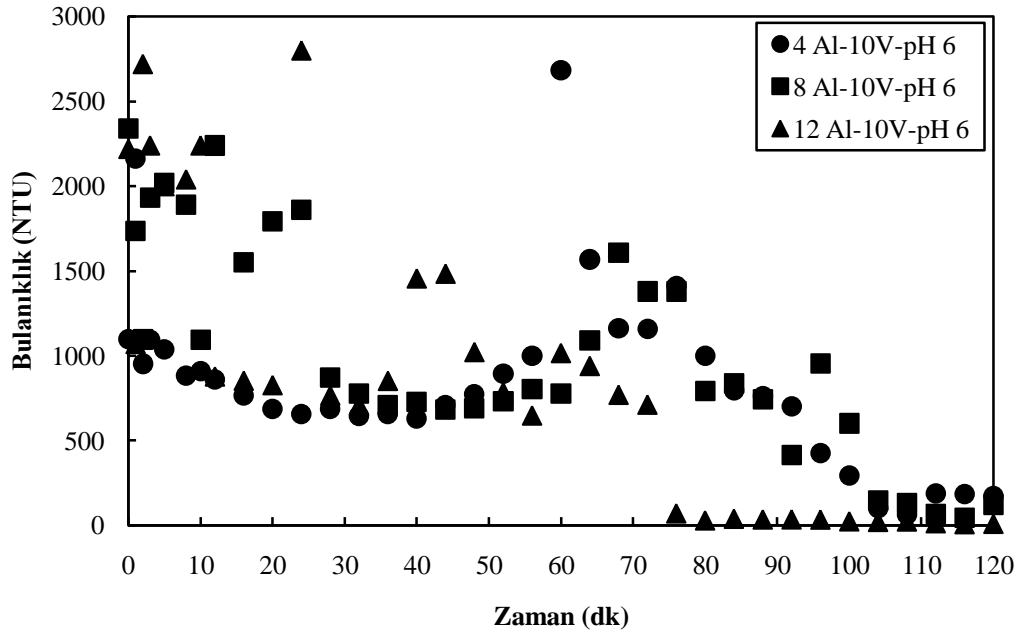
Elektrokoagülasyon deneylerinde elektrot alanının arıtım verimine etkisini incelemek amacı ile büyük ünite de BRY metal kesme sıvısı kullanılarak hazırlanan sentetik atıksular 4, 8 ve 12 adet alüminyum elektrot kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasında elektrotlara uygulanan voltaj farkı 10 V, debi ise 20 ml/dk'dır. Bu serideki tüm deneylerde, deney sırasında alınan numuneler 2 gün bekletilmiş ve daha sonra bulanıklık ölçümleri yapılmıştır. Deneyler sırasında alınan numuneler Şekil 5.23'te sunulmaktadır. Şekil 5.24'te ise yapılan deneylerin bulanıklık-zaman grafikleri sunulmaktadır. Şekil 5.24 incelendiğinde her deneyde zamana karşı bulanıklığın benzer şekilde değiştiği görülmektedir. Bununla birlikte elektrot sayısı arttıkça bulanıklık daha hızlı azalma göstermektedir. En yüksek verimler; 4 adet elektrot kullanılan deneyde % 94.2 (108. dakika), 8 adet elektrot kullanılan deneyde % 98 (116. dakika) ve 12 elektrot kullanılan deneyde ise % 99.6 (116.dakika) olarak elde edilmektedir. Bunun dışında % 90 üzeri verime 4 ve 8 elektrotlu deneylerde 104 dakikalık, 12 elektrotluk deneyde 76 dakikalık elektrokoagülasyon uygulaması ile ulaşılmıştır.



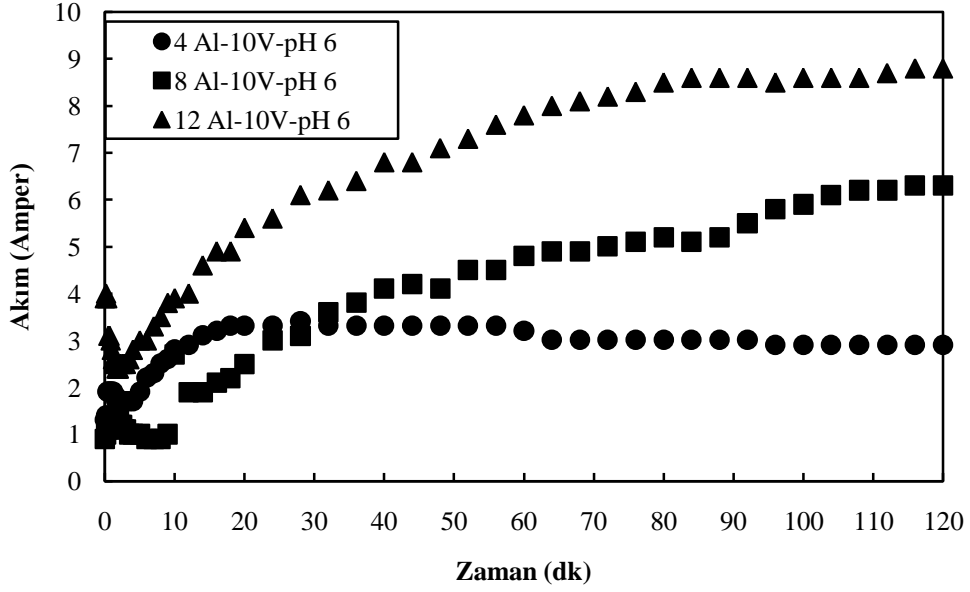
Şekil 5.23 Elektrokoagülasyon deneyleri sırasında alınan örnekler.

Şekil 5.25, Şekil 5.26 ve Şekil 5.27'de ise 4, 8 ve 12 elektrot kullanılan deneyler sırasında 0, 30, 60, 90 ve 120. dakikalarda alınan örneklerin 2 gün bekletilmiş halleri sunulmaktadır. Elektrot alanının deneyler sırasında akım değerleri üzerindeki etkisi ise 5.26'da görülmektedir. Elektrot alanı arttıkça ortamdan geçen akım artmaktadır ve dolayısı ile harcanan güç miktarı da (voltaj x akım) artmaktadır. Ayrıca Şekil 5.25 incelendiğinde ise

kullanılan elektrot sayısı arttıkça akımın da orantılı olarak arttığı görülmektedir. Benzer bir çalışmada (Çiftçi, 2007) akım yoğunluğu incelenmiş, elektrot alanı iki katına çıkarıldığında akımında 2 katına çıktığı sonucuna ulaşılmıştır ve bu şartlarda alüminyum elektrotlar ile gerçekleştirilen elektrokoagülasyon deneylerinde sulardan MKS gideriminde bulanıklık giderim verimi % 27.3 artış göstermiştir. Şekil 5.26, Şekil 5.27 ve Şekil 5.28’de sırası ile 4, 6 ve 8 elektrot kullanılarak yapılan elektrokoagülasyon deneylerinde soldan sağa sırası 30, 60, 90 ve 120. dakikasında alınan numunelerin 2 gün bekletildikten sonraki görüntüleri yer almaktadır. Çizelge 5.2’de ise fotoğraflarda yer alan numunelerdeki bulanıklık giderim verimleri sunulmuştur. Bu çizelge yer alan boşluklarda başlangıçtan daha yüksek bulanıklık değerleri elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 5.24 Elektrot alanının elektrokoagülasyona etkisi.



Şekil 5.25 Elektrot alanının akım değişimine etkisi.

Elektrotlardan ortama verilen metal iyonları bulanıklıkta artışa neden olabilmektedir. Deneyler esnasında alınan numunelerde koagüle parçacıkların biriktiği bölge 100. dakikaya kadar tüplerin üst bölgesi iken bu dakikadan sonra alınan numunelerde birikim tüplerin dibinde olduğu gözlemlenmiştir. Elektrot sayısı arttıkça % 90 üzerindeki giderim verimine daha kısa sürede ulaşılabildiği gözlenmektedir.

Çizelge 5.2 Elektrot sayısına bağlı olarak elektrokoagülasyonda farklı zamanlardaki bulanıklık giderim verimleri.

Elektrot Sayısı	Zaman (dk)			
	30	60	90	120
4	% 57,8	-	% 65,3	% 99,0
8	-	% 47,9	% 47,9	% 99,5
12	% 13,5	% 16,7	% 97,3	% 99,7



Şekil 5.26 Elektrot alanının elektrokoagülasyona etkisi (4 elektrot).



Şekil 5.27 Elektrot alanının elektrokoagülasyona etkisi (8 elektrot).

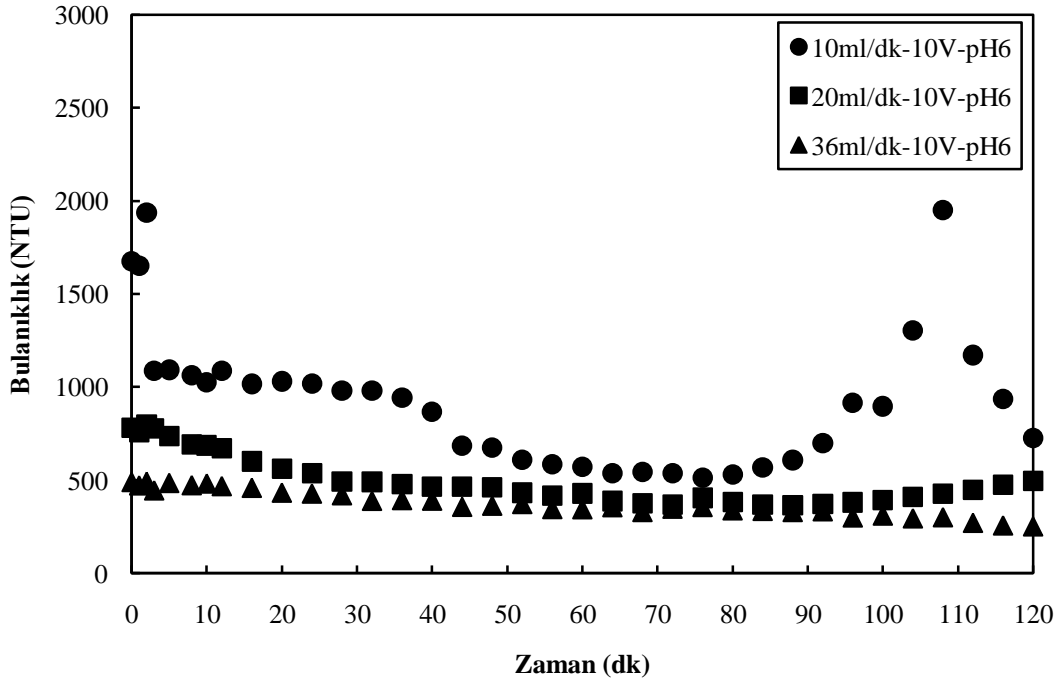


Şekil 5.28 Elektrot alanının elektrokoagülasyona etkisi (12 elektrot).

5.2.6 Debinin Artım Verimine Etkisi

Atıksu giriş debisinin metal kesme sıvılarının elektrokoagülasyon yöntemi ile sulardan arıtılmasına etkisini araştırmak amacı ile BRY metal kesme sıvısı kullanılarak hazırlanan % 2 derişimli sentetik atıksular büyük ünite, 12 adet alüminyum elektrota 10 V voltaj farkı uygulanarak 120 dakikalık sürekli sistem deneyler ile arıtmaya çalışılmıştır.

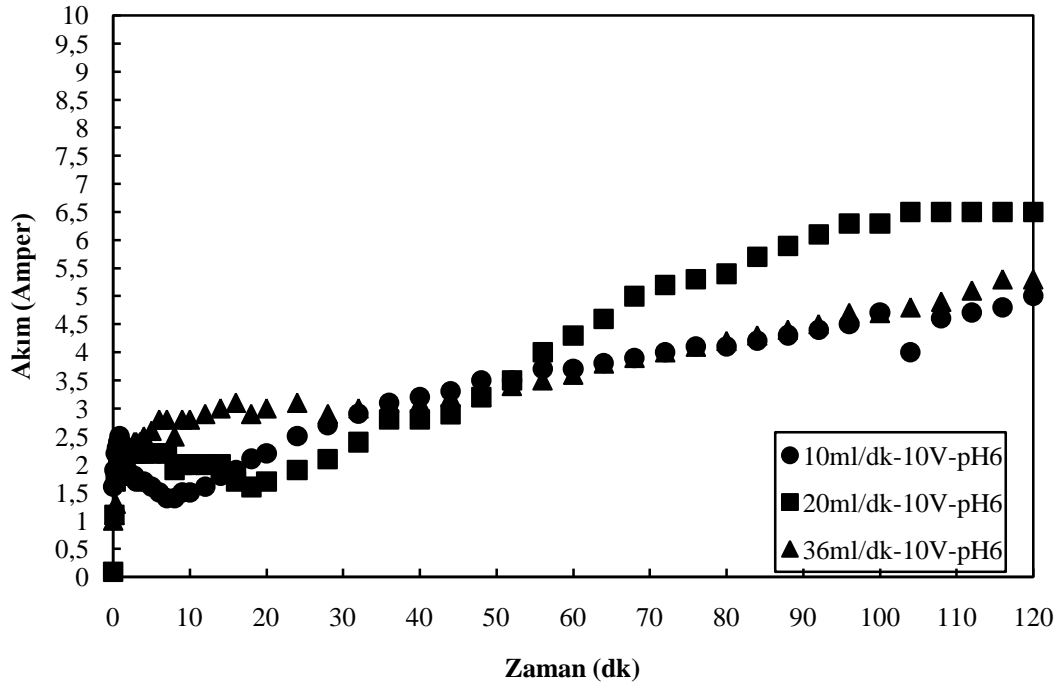
Uygulanan debiler 10, 20 ve 36 ml/dk'dır. Şekil 5.29'da deneyler sırasında bulanıklıkta, Şekil 5.30'da ise akımda ölçülen değışimler sunulmaktadır. Şekilde de görüldüğü gibi deney başlangıçlarında ölçülen bulanıklık değeri her deneyde farklılık göstermektedir. Bu sebeple karşılaştırma, hesaplanan bulanıklık giderim değeri üzerinden yapılmaktadır. Çalışılan debilerdeki giderim değeri Çizelge 5.2'de sunulmuştur.



Şekil 5.29 Debinin bulanıklık değişimine etkisi.

Elde edilen sonuçlara göre sistemden geçen debi arttıkça bulanıklık giderim verimlerinde azalma gözlenmektedir ve elde edilen bu sonuç literatürdeki sonuçlar ile uyum göstermektedir (Çiftçi 2007). Şekil 5.30 incelendiğinde ise debideki değişikliğin, deney süresince akım üzerindeki etkisi görülmektedir. 3 deneyde de benzer değişimler görülmekle birlikte ilk 60 dakikadan sonra 20 ml/dk'lık debi uygulanan deneyde akım daha yüksek olmaktadır.

Deney sırasında 250 ml'lik beherlere alınan numuneler ise 2 gün bekletilmiş ve bulanıklık değerleri ile hesaplanan giderim verimleri Çizelge 5.3'te sunulmaktadır. Elde edilen değerler tüplere alınan örneklerin 2 günlük bekletme süresi sonundaki bulanıklık değişimlerine benzerlik göstermektedir.



Şekil 5.30 Debinin akım değişimine etkisi.

Çizelge 5.3 Debiye bağlı olarak elektrokoagülasyonda farklı zamanlardaki bulanıklık giderim verimleri.

Debi (mL/dk)	Zaman (dk)			
	30	60	90	120
10	% 54,6	% 61,5	% 60,4	% 66,7
20	% 22,8	% 66,1	% 45,5	% 38,5
36	-	-	% 7,8	% 47,9

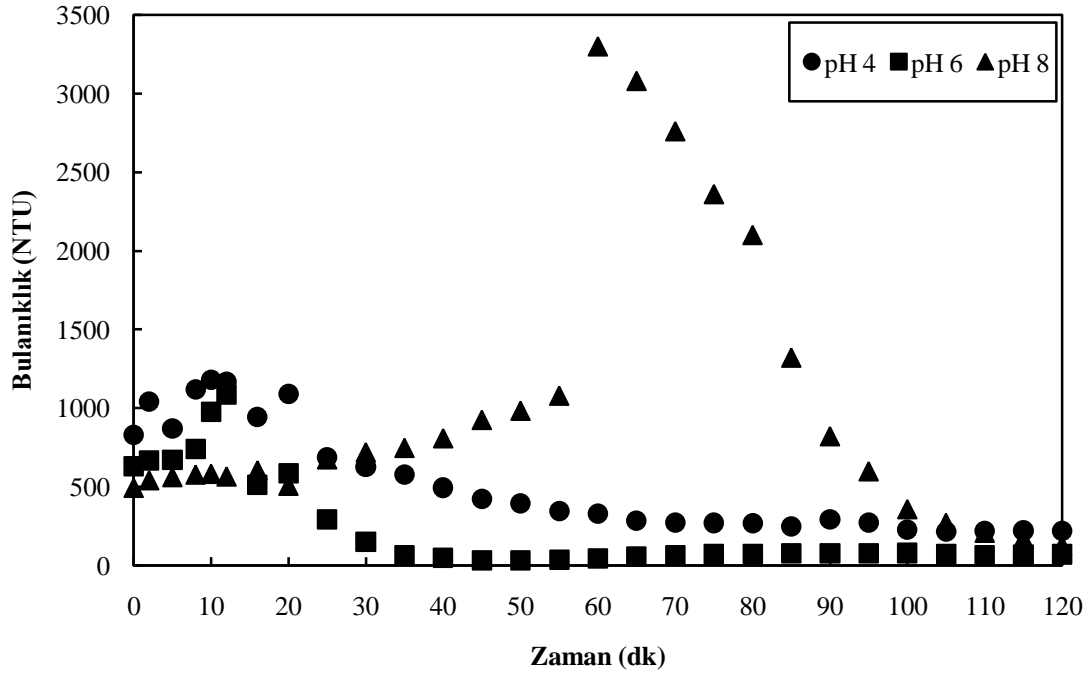
5.2.7 Kullanılmış Boryağ ile Gerçekleştirilen Deneyler

Zonguldak'da yer alan orta ölçekli bir torna atölyesinden gerçek atıksu numuneleri alınarak elektrokoagülasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Atölyede bor yağı kullanılmaktadır ve elde edilen atıksuyun bulanıklık değeri sentetik atıksu numunelerinden daha yüksektir. Atölyeden alınan gerçek atıksuyun bulanıklık değeri 1/20 oranında seyreltilerek ölçülmüş ve 10720 NTU olarak belirlenmiştir. Elektrokoagülasyon deneyleri hacimce % 2 atıksu içeren su numunesi kullanılarak yapılmıştır. Şekil 5.31'de soldan sağa sırası ile torna atölyesinden alınan atıksu, 1/20 oranında seyreltilmiş hali ve hacimce % 2 atıksu içeren suyun görüntüleri yer almaktadır.

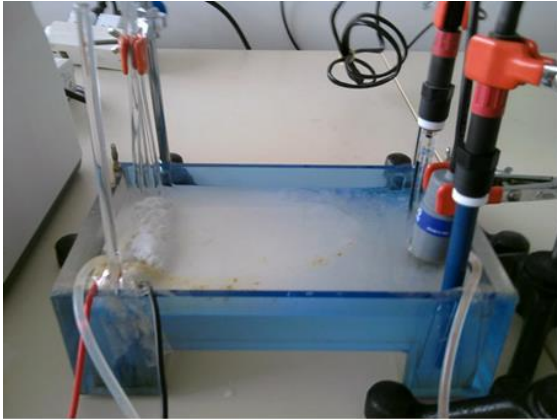


Şekil 5.31 Torna atölyesinden alınmış atıksu numunesi.

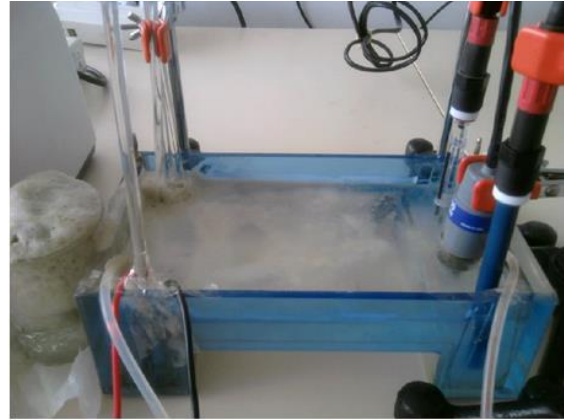
Atıksuların elektrokoagülasyon deneyleri demir elektrotlar ve alüminyum elektrotlar kullanılarak ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Ayrıca BRY içeren sentetik atıksularda başlangıç pH'nın elektrokoagülasyonda bulanıklığa etkisi incelenmiştir (Şekil 5.32). Başlangıç pH değeri 8'de ilk 60 dakikada bulanıklıkta az bir artış görülürken 70 dakika sonra ani bir artış gözlenmiş ve 100'üncü dakikadan sonra bulanıklıkta azalmanın olduğu gözlenmiştir. Bulanıklıktaki bu ani artışa deney esnasında oluşan köpüğün neden olabileceği düşünülmektedir. Şekil 5.32'de sunulan verilere göre BRY içeren atıksuların arıtımında en iyi başlangıç pH'ı 6'dır. Torna atölyesinden alınan atıksuyun alüminyum elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyon ile arıtımında deney süresince arıtılan suyun rengi şeffafa yaklaşmıştır. Yüzeşte biriken köpüğün rengi gri ve beyazdır (Şekil 5.33). Atıksu demir elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyon ile arıtıldığında deneyin başlangıcından itibaren yüzeşte sarı-yeşil renkte köpükler birikmiştir. Başlangıçtan 15 dakika sonra oluşan köpük ve arıtılan suyun rengi sarı-turuncu olmuştur; 20 dakikada ise su yeşil renk almıştır ve zaman geçtikçe su rengi koyulaşarak siyaha yaklaşmıştır (Şekil 5.34).



Şekil 5.32 Başlangıç pH değerinin elektrokoagülasyona etkisi (BRY).

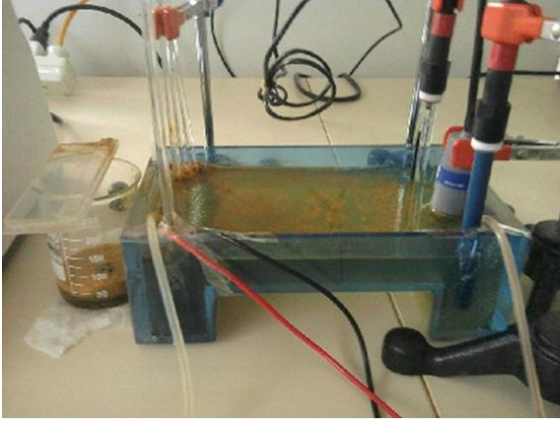


t= 15 dakika

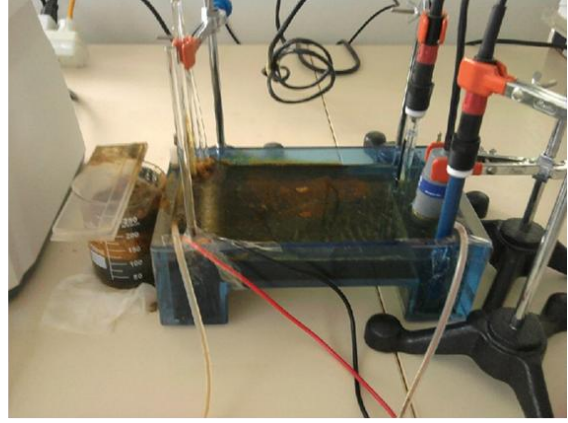


t= 100 dakika

Şekil 5.33 Gerçek atıksu numunesinin elektrokoagülasyon ile arıtımı (V= 40 V, pH=6, alüminyum elektrot).



t= 15 dakika



t= 100 dakika

Şekil 5.34 Gerçek atıksu numunesinin elektrokoagülasyon ile arıtımı ($V= 40\text{ V}$, $\text{pH}=6$, demir elektrot)

Elde edilen sonuçlar gerçek atıksu numunelerinin arıtımında alüminyum elektrotların kullanılması gerektiğini göstermektedir. Demir elektrotların kullanımında atıksu renginin siyah renge dönüşmesinin nedeninin bor yağı içinde yer alan kimyasal bileşiklerin kükürt bazlı olduğundan demir (II) sülfid olduğu düşünülmektedir.

BÖLÜM 6

SONUÇLAR

Karakterizasyon çalışmaları sırasında dört LPS yağı ve petrol ofisi boryağı kullanılmıştır. FAM ve EMG suda çözünür yapıdadır. EAL, FAL ve BRY ise suda çözünmezler. FAM metal kesme sıvısı biyolojik olarak parçalanabilir yapıya sahiptir. EMG iyonik olmayan yüzey aktif maddeler içermektedir ve su ile karıştığında köpük oluşturmaktadır. EAL, FAL ve BRY metal kesme sıvıları ise hidrokarbon içermekte ve benzer yapıdadır.

Yapılan viskozite ölçümleri ile BRY ve EMG ile hazırlanan emülsiyonda MKS oranı arttıkça viskozite değerlerinin dalgalı bir biçimde artış gösterdiği ve suyun viskozitesinden uzaklaştığı sonucuna ulaşılmıştır.

Hazırlanan emülsiyonların yoğunluk değerleri incelendiğinde ise MKS oranları oldukça farklı olmasına rağmen yoğunluk değerleri çok küçük bir aralıkta değişiklik göstermekle birlikte suyun yoğunluğuna yakın kalmaktadır.

Emülsiyonun MKS içeriğinin bulanıklık üzerindeki etkisi incelendiğinde ise MKS oranı arttıkça emülsiyonun bulanıklık değerinin de orantılı bir biçimde arttığı görülmüştür.

Bor yağından (BRY) oluşan damlalarının yüzey yüklerinde pH arttıkça az da olsa düşme gözlenmekle birlikte diğer metal kesme sıvıları ile karşılaştırıldığında pH'a çok bağlı olmadığı ifade edilebilir. BRY yarı sentetik bir metal kesme sıvısı olduğundan davranışı diğer metal kesme sıvılarından farklılık göstermektedir. Benzer şekilde EMG yağ damlalarının yüzey yükleri pH'a bağlı olarak oldukça farklı bir davranış sergilemektedir. Alifatik hidrokarbonlardan oluşan EAL ve FAL metal kesme sıvılarından oluşan damlalarının yüzey yüklerinin ise kolaylıkla pH ile ayarlanabileceği gözlenmektedir. EAL metal kesme sıvısı için izoelektrik nokta pH 3 civarında iken FAL için ise izoelektrik noktanın çalışılan pH aralığında olmadığı gözlenmektedir. FAM metal kesme sıvısı mineral yağlardan zengin ve biyolojik

olarak indirgenen özelliği ile ön planda olan bir metal kesme sıvısıdır. FAM yağ damlaları EAL ve FAL metal kesme sıvılarından oluşan damlalara benzer davranmakla birlikte izoelektrik noktanın pH 4.7 civarında olduğu görülmektedir. Emülsiyonlara eklenen elektrolit miktarı ile doğru orantılı olarak iletkenlik tüm metal kesme sıvıları için artış göstermektedir.

Çalışmalarda kimyasal özellikleri bakımından iki farklı metal kesme sıvısı (FAM ve EAL) kullanılarak ortamdaki elektrolitin yük değerliklerinin yağ damlalarının yüzey potansiyellerindeki değişimlere etkisi incelenmiş ve dolaylı olarak emülsiyonlarda kararsızlığın hangi şartlar altında oluşabileceği araştırılmıştır. Elektrolit olarak NaCl ve CaCl₂ seçilmiş ve emülsiyonlara 0.01, 0.03, 0.05, 0.07 ve 0.09 M oranlarında eklemeler yapılmıştır. FAM ve EAL metal kesme sıvılarından hazırlanan emülsiyonlarda elektrolitlerin derişimine bağlı olarak azalmalar gözlenmektedir. FAM ile hazırlanan emülsiyonlarda NaCl derişimi 0.05 M değerine kadar artırıldığında zeta potansiyelde azalmalar (-38 mV'tan -17 mV) gözlenmekteyken, bu derişimden daha yüksek değişim değerlerinde zeta potansiyel neredeyse sabit kalmaktadır (-15 mV). Aynı emülsiyonlar için CaCl₂ eklenmesi ile zeta potansiyel -5 mV'a kadar düşebilmektedir. EAL metal kesme sıvılarından hazırlanan emülsiyonlarda elektrolitin tipine göre zeta potansiyeldeki düşüşlerin farklılığı çok daha belirgindir. Kalsiyum iyonları +2 tesir değerliğine sahip olduğundan zeta potansiyeldeki düşüşlerin CaCl₂ için daha yüksek olması beklenmektedir.

Elektrotlara uygulanan voltaj farkının elektrokoagülasyon verimine etkisi EAL metal kesme sıvısı ile incelenmiş, burada 10, 20, 30 ve 40 V farkları çelik elektrotlara uygulandığında 120 dakika sonucunda ulaşılan bulanıklık giderim verimleri sırasıyla % 87.12, % 97.07, % 98.59 ve % 99.26 olmuştur. Elde edilen sonuçlara göre elektrotlara voltaj farkı uygulaması bulanıklık giderim veriminde artış sağlamakla birlikte bu artış doğrusal değildir.

Elektrot malzemesinin elektrokoagülasyon verimine etkisi incelendiğinde elde edilen sonuçlara göre ise, elektrotlara uygulanan voltaj farkı 10V olduğunda 120 dakika sonunda elde edilen verimler; çelik elektrot ile % 87.12, alüminyum elektrot ile % 70.01 ve demir elektrot ile % 81.89 olmaktadır. Ancak demir elektrot ile gerçekleştirilen deneyde bulanıklık değerinin başlangıçta daha hızlı azaldığı görülmüş ve 30 dakikadaki bulanıklık giderim verimleri hesaplanmıştır. Çelik, alüminyum ve demir elektrotlar için ilk 30 dakikadaki bulanıklık giderim verimleri sırası ile % 7.6, % 3.5 ve % 36.83 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre en düşük bulanıklık giderim verimini alüminyum elektrotlar sağlamaktadır. En

yüksek bulanıklık giderim verimi çelik elektrotlar ile sağlanmaktadır. Ancak 10 V voltaj farkı dışındaki uygulanan voltaj farkları için elektrokoagülasyon deneylerinde ilk 40 dakikalık süre içinde bulanıklıkta yüksek giderimlerin sağlandığı gözlenmektedir. Elektrotlara 120 dakika boyunca 40 V voltaj farkı uygulanmasında elde edilen verimler; çelik elektrot ile % 99.26, alüminyum elektrot ile % 97.38 ve demir elektrot ile % 96.54'tür, 30 dakikada ise çelik, alüminyum ve demir elektrotlar için % 69.11, % 90.06 ve % 96.34'tür. Özellikle harcanan elektrik enerjisi de düşünüldüğünde EAL içeren atıksuların elektrokoagülasyon ile arıtımında toplam sürenin 120 dakikadan çok daha düşük değerlerde olması gerektiği sonucuna varılabilir. Toplam arıtım süresi uygulanan voltaj farkına bağlı olmakla birlikte bu süre 40 V voltaj farkı için 40 dakika olarak önerilebilir.

İki elektrot arası mesafe 1, 2, 3 ve 4 cm olacak şekilde ayarlanarak EAL metal kesme sıvısı ve çelik elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyon deneyleri yapılmıştır. 120 dakika sonundaki bulanıklık giderim verimleri sırası ile % 99.26, % 74.14, % 76.58 ve % 79.52 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre elektrotlar arası mesafe 1 cm'den büyük olduğunda bulanıklıktaki giderim yavaşlamakta ve azalmaktadır. Bu durumda daha yüksek giderim verimine ulaşılabilmesi için elektrotlar arası mesafenin 1 cm'den daha düşük mesafelerde olması gerekmektedir.

Başlangıç pH değerinin elektrokoagülasyon verimine etkisi incelendiğinde ise EAL metal kesme sıvısının elektrokoagülasyon ile arıtımında pH değeri olarak 6 veya 8 seçilebilir. pH değeri 6 olduğunda istenilen verime daha kısa sürede ulaşılabacaktır. Bunun yanında başlangıç pH değeri olarak 8 seçilir ise emülsiyonlara ilave asit eklemesi gerekmeyecektir. Demir elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde arıtılan su renginin gittikçe hafif de olsa koyulaşması nedeniyle arıtımda alüminyum elektrot kullanımı daha uygun olacaktır. FAL Sonuçlar değerlendirildiğinde % 90 üzeri verime en kısa sürede demir elektrotlar ile başlangıç pH değeri 6 olduğunda ulaşıldığı görülmektedir.

Bununla birlikte elektrot sayısı arttıkça bulanıklık daha hızlı azalma göstermektedir. En yüksek verimler; 4 adet elektrot kullanılan deneyde % 94.2 (108. dakika), 8 adet elektrot kullanılan deneyde % 98 (116. dakika) ve 12 elektrot kullanılan deneyde ise % 99.6 (116.dakika) olarak elde edilmektedir. Elektrot alanı arttıkça ortamdan geçen akım artmaktadır ve dolayısı ile harcanan güç miktarı da (voltaj x akım) artmaktadır. Kullanılan

elektrot sayısı arttıkça akımın da orantılı olarak arttığı görülmektedir. Elektrot sayısı arttıkça % 90 üzerindeki giderim verimine daha kısa sürede ulaşılabilirdi gözlenmektedir.

Elektrokoagülasyon verimine debinin etkisi araştırılmış ve bu amaçla 10, 20 ve 36 ml/dk'lık debiler uygulanarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre sistemden geçen debi arttıkça bulanıklık giderim verimlerinde azalma gözlenmektedir.

Endüstriden alınan BRY atıksuyu için ise başlangıç pH değeri 6'dır. Elde edilen sonuçlar gerçek atıksu numunelerinin arıtımında alüminyum elektrotların kullanılması gerektiğini göstermektedir. Demir elektrotlar kullanımında atıksu renginin siyah renge dönüşmesinin nedeni bor yağı içinde yer alan kimyasal bileşiklerin kükürt bazlı olduğundan demir (II) sülfid olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Akbulut H Y** (2000) Siyanür ve krom(VI) içeren galvanik atıksuların elektrokimyasal yöntemler kullanılarak arıtılması. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi.
- Alinsafi A, Khemis M, Pons M N, Leclerc J P, Yaacoubi A, Benhammou A and Nejmeddine A** (2005) Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater. *Chem. Eng. Process.*, 44: 461-470.
- Al-Shamrani A A, James A and Xiao H** (2002) Separation of oil from water by dissolved air flotation. *Colloids Surf. A*, 209: 15-26.
- Balasubramaniana N, Kajimab T and Srinivasakannan C** (2009) Arsenic removal through electrocoagulation: Kinetic and statistical modeling. *Chem. Eng. J.*, 155: 76-82.
- Baloch M K and Hameed G** (2005) Emulsification of oil in water as affected by different parameters. *Colloid Interface Sci.*, 285: 805-813.
- Bayramoglu M, Eyvaz M and Kobya M** (2007) Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation: economic evaluation. *Chem. Eng. J.*, 128: 155-161.
- Bayramoglu M, Kobya M, Can O T and Sozbir M** (2004) Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater. *Sep. Purif. Technol.*, 37: 117-125.
- Bensadok K, Benammar S, Lapique F and Nezzal G** (2008) Electrocoagulation of cutting oil emulsions using aluminium plate electrodes. *J. Hazard. Mater.*, 152: 423-430.
- Byers J. P** (1994) Metalworking Fluids, Copyright by Marcel Dekker Inc.
- Cambiella A, Benito J M, Pazos C and Coca J** (2007) Interfacial properties of oil-in-water emulsions designed to be used as metalworking fluids. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 305: 112-119.
- Can O T, Kobya M, Demirbas E** (2006) Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation. *Chemosphere*, 62: 181-187.
- Canizares P, Carmona M, Lobato J, Martinez F and Rodrigo M A** (2005) Electrodeposition of aluminum electrodes in electrocoagulation processes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44: 4178-4185.
- Canizares P, Martinez F, Jimenez C, Saez C and Rodrigo M A** (2008) Coagulation and electrocoagulation of oil-in-water emulsions. *J. Hazard. Mater.*, 151: 44-51.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Carmona M, Khemis M, Leclerc J P and Lapicque F** (2006) A simple model to predict the removal of oil suspensions from water using the electrocoagulation technique. *Chem. Eng. Sci.*, 61: 1233-1242.
- Chen X, Chen G and Yue P L** (2000(a)) Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. *Sep. Purif. Technol.*, 19: 65-76.
- Chen X, Chen G and Yue P L** (2002) Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation. *Chem. Eng. Sci.*, 57: 2449-2455.
- Chen G** (2004) Electrochemical Technologies in wastewater treatment. *Sep. Purif. Technol.*, 38: 11-41.
- Curteanu S, Piuleaca S G, Godini K and Azaryan G** (2011) Modeling of electrolysis process in wastewater treatment using different types of neural networks. *Chem. Eng. J.*, 172: 267-276.
- Çiftçi Ç** (2007) Metal Kesme Atıksularının Koagülasyon ve Elektrokoagülasyon ile Arıtımı. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi.
- Daneshvar N, Khataee A R and Djafarzadeh N** (2006) The use of artificial neural networks (ANN) for modeling of decolorization of textile dye solution containing C. I. Basic Yellow 28 by electrocoagulation process. *J. Hazard. Mater. B*, 137: 1788-1795
- Deluhery J and Rajagopalan N** (2005) A turbidimetric method for the rapid evaluation of MWF emulsion stability. *Colloids Surf. A*, 256: 145-149.
- Dolapçı F** (2010) Bitkisel Kesme Sıvılarının Birleşim-Özellik Bağlılıklarının Modellenmesi. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi.
- Emamjomeh M M and Sivakumar M** (2009) Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. *J. Environ. Manage.*, 90: 1663-1679.
- Gotsi M, Kalogerakis N and Psillakis E** (2005) Electrochemical oxidation of olive oil mill wastewaters. *Water Res.*, 39: 4177-4187.
- Holt P H, Barton G W, Wark M and Mitchell A A** (2002) A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. *Colloids Surf. A*, 211: 233-248.
- Hosny A H** (1996) Separation oil from oil-water emulsions by electroflotation technique. *Sep. Technol.*, 6: 9-17.
- İlhan F, Kurt U, Apaydın Ö, Arslankaya E ve Gönüllü M T** (2007) Elektrokimyasal Arıtım ve Uygulamaları: Katı Atık Sızıntı Suyu Çalışması. TÜRKAY AB Sürecinde Türkiye’de Katı Atık Yönetimi ve Çevre Sorunları Sempozyumu.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- İnan H, Dimoglo A, Şimşek H and Karpuzcu M** (2004) Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulant. *Sep. Purif. Technol.*, 36: 23-31.
- Karhu M, Kuakkanen V, Kuakkanen T and Ramö J** (2012) Bench scale electrocoagulation studies of bio oil-in-water and synthetic oil-in-water emulsions. *Sep. Purif. Technol.*, 96: 296-305.
- Knecht V, Levine Z A and Vernier P T** (2010) Electrophoresis of neutral oil in water. *Colloid Interface Sci.*, 352: 223-231.
- Kobyay M, Romanov A, Dimoglo A and Aydiner C** (2001) Atıksulardaki koloidal partiküllerin elektroflotokoagülasyonla giderimi. *Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi (SKKD)*, 11: 25-31.
- Kobyay M, Can O T and Bayramoglu M** (2003) Treatment of textile wastewater by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. *J. Hazard. Mater.*, 100: 163-178.
- Kobyay M, Ciftci C, Bayramoglu M and Sensoy M T** (2008) Study on the treatment of waste metal cutting fluids using electrocoagulation. *Sep. Purif. Technol.*, 60: 285-291.
- Kumar P R, Chaudhar S, Khilar K and Mahajan C** (2004) Removal of arsenic from water by electrocoagulation. *Chemosphere*, 55: 1245-1252.
- Lai C L and Lin S H** (2004) Treatment of chemical mechanical polishing wastewater by electrocoagulation: system performances and sludge settling characteristics. *Chemosphere*, 54: 235-242.
- Larue O, Vorobiev E, Vu C and Durand B** (2003) Electrocoagulation and coagulation by iron of latex particles in aqueous suspensions. *Sep. Purif. Technol.*, 31:177-192.
- Linares-Hernandez I, Barrera-Diaz C, Roa-Morales G, Bilyeu B and Urea-Nunez F** (2007) A combined electrocoagulation-sorption process applied to mixed industrial Wastewater. *J. Hazard. Mater.*, 144: 240-248.
- Maier H R, Morgan N and Chow C W K** (2004) Use of artificial neural networks for predicting optimal alum doses and treated water quality parameters. *Environ. Model. Software*, 19: 485-494.
- Matis K A Zouboulis A I** (1995) Electrolytic flotation: an unconventional technique. Flotation Science and Engineering, University of Newcastle upon Tyne.
- McClements D J** (2007) Critical review of techniques and methodologies for characterization of emulsion stability. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 47: 611-647.
- Mills D** (2000) A new process for electrocoagulation. *J. Am. Water Works. Assoc. (JAWWA)*, 92: 34-43.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Mollah M Y A, Schennach R, Parga J R and Cocke D L** (2001) Electrocoagulation (EC)-science and applications. *J. Hazard. Mater. B*, 84: 29-41.
- Moreno-Casillas H A, Cocke D L, Gomes J A G, Morkovsky P, Parga J R, Peterson E** (2007) Electrocoagulation mechanism for COD removal. *Sep. Purif. Technol.*, 56: 204–211.
- Mouedhen G, Feki M, De Petris Wery M and Ayedi H F** (2008) Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process. *J. Hazard. Mater.*, 150: 124-135.
- Müller K** (1992) Electroflotation from the double layer to troubled waters, in Oliver J, Murphy et. al. (eds), *Electrochemistry in Transition*, Plenum Pres, New York, USA.
- Picard T, Cathalifaud-Feuillade G, Mazet M and Vandensteendam C** (2000) Cathodic dissolution in the electrocoagulation process using aluminium electrodes. *J. Environ. Monit.*, 2: 77-80.
- Rhenus L G and Co K G** (1997) *Cooling Lubricants Theory For The Practical Applications*.
- Reynolds T D and Richards P A** (2002) *Coagulation and Flocculation, Unit Operations and Processes in Environmental Engineering*. Cengage Learning, Stamford, USA.
- Romanov A, Kobya M and Dımoğlu A** (2000) Atıksulardaki koloidal partiküllerin elektroflotakoagülasyonla giderimi. İTÜ 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, İstanbul, 67-74.
- Sanchez-Calvo L, Leclerc J P, Tanguy G, Cames M C, Paternotte G, Valentin G, Rostan A and Lopicque F** (2003) An electrocoagulation unit for the purification of soluble oil wastes of high COD. *Environ. Prog.*, 22: 57-65.
- Shaw D J** (2000) *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth and Heinemann Publishing, Great Britain, Cornwall.
- Shen F, Chen X, Gao P and Chen G** (2003) Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater. *Chem. Eng. Sci.*, 8: 987-993.
- Trompette J L and Vergnes H** (2009) On the crucial influence of some supporting electrolytes during electrocoagulation in the presence of aluminum electrodes. *J. Hazard. Mater.*, 163: 1282-1288.
- Tsai C T, Lin S T and Shue Y C** (1997) Electrolysis of soluble organic matter in leachate from landfills. *Water Res.*, 31-12: 3073-3081.
- Üneri S** (1982) *Asıltılar Kimyası*, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları.
- Yang C L** (2007) Electrochemical coagulation for oily water demulsification. *Sep. Purif. Technol.*, 54: 388-395.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

Zaroual Z, Azzi M, Saib N and Chained E (2006) Contribution to the study of electrocoagulation mechanism in basic textile effluent. *J. Hazard. Mater. B*, 131: 73-78.

Zeng G M, Qin X S, He L, Huang G H, Liu H L and Lin Y P (2003) A neural network predictive control system for paper mill wastewater treatment. *Eng. Appl. Artif. Intel.*, 16: 121-129.

Zouboulis A I and Avranas A (2000) Treatment of oil-in-water emulsions by coagulation and dissolved-air flotation. *Colloids Surf. A*, 172: 153-161.

EK A
EFFECTS OF ELECTROLYTES ON THE STABILITY OF METALWORKING
OILS IN WATER EMULSIONS

EFFECTS OF ELECTROLYTES ON THE STABILITY OF METALWORKING OILS IN WATER EMULSIONS

B.Bakırcı¹, A.Genç^{1,*} and R.Hacıoğlu²

¹ Department of Environmental Engineering, Bülent Ecevit University, TURKEY.
(bsrbkrc@hotmail.com, aytengenc@yahoo.com)

² Department of Electrical and Electronics Engineering, Bülent Ecevit University, TURKEY.
(hacirif@karaelmas.edu.tr)

Abstract

Effects of electrolyte types and concentrations on the stability of oil-water emulsions have been investigated in the present study. The synthetic oil emulsions have been prepared by using two commercial cutting oils: Taptamatic AquaCut for all metals (FAM) and Tapmatic AquaCut for all metals except aluminum (EAL). The common and inexpensive electrolytes (NaCl and CaCl₂) were selected as electrolytes and the studied concentrations were 0.01, 0.03, 0.05, 0.07 and 0.09 M increase the conductivity of the emulsions.

1) Introduction

Metalworking oil emulsions are widely used in metal forming, metal cutting, and in the galvanic industry where cooling, lubrication and rust control are important in operations.

MWFs are classified as water insoluble, water dispersible, and water composite fluids. The group of water-dispersible cooling lubricants is subdivided into emulsions and cooling lubricant solutions. Oil-based MWFs are commonly formulated as oil-in-water (O/W) emulsions. The oil phase of the emulsion reduces the friction between the machine tool and the workpiece, and the aqueous phase dissipates the heat generated by friction. Additionally, MWF flushes away the created fines and chips from the nascent metal surface, preventing re

welding (Glasse, 2012). The oils using in this study are water dispersible oils. FAM is biodegradable also. The metalworking oils are degraded by usage and have to be disposed after being used for some time. However, these oils are classified as hazardous wastes and the treatment to remove the emulsified oil is generally complex and expensive. In addition to that often emulsion breaking (destabilization) is needed before the oil can be successfully removed.

The treatment of these wastes has been addressed by different techniques, but the most commonly used are membrane processes (microfiltration and ultrafiltration) (Cheryan, 1998; Kim, 1998), chemical destabilization (conventional coagulation) (Rios, 1998; Zouboulis, 2000; Pinotti, 2001; Shin, 2001) and electrochemical destabilization (electrocoagulation) (Ogutveren, 1997; Shamrani, 2002; Sánchez Calvo, 2003; Inan, 2004; Carmona, 2006). Less commonly used are the biological processes, as these kinds of industrial fluids contain biocides (such as heterocyclic sulphur and nitrogen compounds) to prevent their degradation (Kim, 1992). As well, when the effluent is highly polluted with soluble compounds and they cannot be removed by other techniques, distillation (Cañizares, 2004) can be an attractive alternative, despite of its high operation-cost.

In the chemical destabilization process, it is usual the addition of hydrolyzing metal salts (of Fe^{3+} or Al^{3+}) as coagulant reagents, whereas the electrochemical method involves the in situ generation of coagulants by electrolytic oxidation of an appropriate anode material (e.g. iron or aluminium). These coagulants promote the break-up of the emulsion due to the reduction of the superficial charge of the droplets, causing the coalescence of the oil droplets, and the subsequent separation of the aqueous and oily phases by means of conventional settling or dissolved-air flotation (Caniserez, 2008).

In the most basic case, the net inter-particle force between primary particles is governed by the sum of the attractive van der Waals and the repulsive electrical double-layer forces, as defined by the DLVO theory (Derjaguin and Landau, 1941; Verwey and Overbeek, 1948). The ξ potential depends on the potential at the surface of the particle and the composition of the Stern layer (Lyklema, 1978). It is an indirect measurement of the charge on particles, and its value determines the extent of the electrostatic forces of repulsion between charged particles, which indicates the extent of stability of the suspension. These forces change with the addition of a coagulant, and the ζ potential serves as a destabilization indicator (Harif,

2007). The most important parameter affecting the stability of the emulsion zeta potential. Zeta potential can be used to characterize dispersion stability experimentally. Zeta potential measurements quantify the charge of particles in a dispersion and describe the magnitude of the energy barrier to coagulation (Menniti, 2005). Surface loads of metal cutting fluids should be low in order to ensure coagulation. Therefore, in this study investigated the zeta potential of emulsions. Specifically examined the effect of electrolytes on the zeta potential.

2) Materials and methods

a) Preparation of emulsions

Emulsions were prepared volumetric oil ratio 0.25% for zeta potential measurements. While preparing emulsions, primarily flask filled with calculated amount of distilled water. After that oil was added on. Emulsions was mixed with mechanical stirrer (Heidolph R2R 2020) (range: 2, 10) for 30 minutes. Emulsions were prepared in same way for each oil.

b) Studied parameters for characterization of emulsions

In this study control of the characteristics of MWFs is based on periodic measurements of physical and chemical properties. For characterization of emulsions, density, viscosity, pH, conductivity, and zeta potential were measured. Measurements made at least three times and based on the arithmetic averages. Brands and models of devices used in the analyzes are presented in Table 2.1. 10 ml of volume concentrations of the emulsions were obtained by using a pycnometer. Viscosity measurements were collected based on the different torque applications. Working pH values 2, 4, 6, 8 and 10 and pH adjustments sodium hydroxide (NaOH) and hydrochloric acid (HCl) is used. Sodium chloride (NaCl) and calcium chloride (CaCl₂) electrolytes using the emulsion conductivity and surface loads, the effects of the oil droplets was investigated by zeta potential measurements.

Table 1.2 The analysis and the devices used in these analyzes

Device Name	Brand-Model No
Mechanical Mixer	Heidolph R2R 2020
pH meter/ Conductivity meter	Thermo Scientific ORION
pH meter	WTW inoLab pH 7110
Pycnometer	Cam Pycnometre
Viscometer	SOIF NDJ-8S
Zeta Potential Measurement System	Malvern Zeta-Meter System 4.0

3) Results and discussion

Figure 3.1 shows the variations in the zeta potentials of FAM and EAL droplets depending on the concentrations of NaCl and CaCl₂. It can be seen that these oil emulsions are very stable whatever the concentration of NaCl is. The zeta potential values can reach as high as -70 mV. It is usually expected that addition of inorganic salts reduce the thickness of double layer causing reductions in zeta potential and, therefore, oil droplets can coagulate easier and emulsion becomes more unstable. Even though the zeta potentials of FAM droplets fluctuate it can be postulated that FAM emulsion cannot be destabilized by the addition of NaCl since the zeta potential is on the average of -60 mV. On the other hand, only 0.025 M addition of CaCl₂ is enough to get zero zeta potential for EAL emulsion. In the case of FAM emulsions, this value corresponds to 0.08 M CaCl₂. These results show that the presence of Ca⁺² ions affects strongly the stability of FAM and EAL emulsions. According to these results, the addition of CaCl₂ can improve separation efficiency for the treatment of wastewaters containing FAM or EAL.

Zeta potential is a strong function of pH as well. Therefore, variations in the zeta potentials of FAM and EAL droplets depending on pH (2, 4, 6, 8 and 10) were also investigated. NaOH and HCl were used for the adjustments of pH. When FAM and EAL were mixed water, the

emulsion pH was around 8. For both emulsions, a strong dependency of zeta potential to pH was observed. It drops from 15 mV to -50 mV and -45mV for FAM and EAL, respectively, when pH changes from 2 to 10. These results show that these emulsions are stable in alkaline conditions and can be easily destabilized by the adjustment of pH.

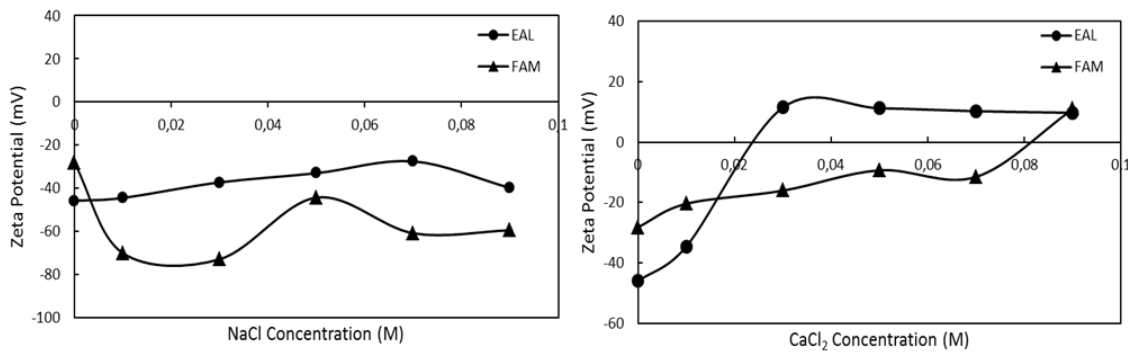


Figure 3.1: The zeta potentials of oil-water emulsions depending on electrolytes concentrations

Emulsion stability decreases as well when droplets become bigger and bigger. Therefore, the diameters of FAM and EAL droplets in emulsions were also evaluated. The droplet diameters were estimated by using the images of emulsions obtained from direct video imaging assembly of Malvern Zetasizer-4. The droplets were first identified from the images by applying edge detection analysis, which is based on mainly creating color contrast and brightness. Then a histogram was created by counting the number of droplets in a specified area. According to the results of histogram analysis, 90 % FAM droplets and 75 % EAM droplets had a diameter in the range of 0-20 μm , respectively. There were no FAM droplets bigger than 200 μm but 7 % EAL droplets were higher than 200 μm . For FAM and EAL emulsions, the addition of NaCl and CaCl₂ causes increases in the diameters of droplets. Similar to the zeta potential measurements, the increases in the diameters of droplets were more pronounced by the addition of CaCl₂.

According to these results, the stability of FAM and EAL emulsions is strongly related to pH and the concentration CaCl₂. However, the same dependency is not observed for NaCl.

4) Conclusions

The characteristics of emulsions are given at Table 4.1. Emulsions consists of only the oil and tap water.

Table 4.1: Characteristics of emulsions

% 0,25 YAĞ	İLETKENLİK ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	VİSKOZİTE (mPa.s)	pH	AĞIRLIK (g)	HACİM (cm^3)	YOĞUNLUK (g/cm^3)	ZETA POTANSİYEL (mV)
For All Metals	236,2	1,17	7,25	10,851	10,419	1,041462712	-37,08
Except Al	240,7	1,47	7,493	10,8061	10,419	1,037153278	-35,34

In the experiments in this group (average temperature 17 ° C) FAM, EMG, EAL, FAL, and BRY The results for obtained emulsions prepared metal cutting fluid summarized as follows:

- Even if the percentage metal cutting fluid in emulsions rise up to 10% densities and viscosities are very close to waters.
- To increase the conductivity of emulsions, recommended to use CaCl_2 instead of NaCl and this increase is linear depending on the concentration of CaCl_2 .
- Size of majority of droplets in the emulsions are low 30 microns. EMG's the smallest drops of fluid was observed in the emulsions.
- In the emulsions consisting metal cutting fluids, droplets are charged negatively at pH values higher than 6 and stable. The stability of emulsions at pH 3 to 5 is lower than at pH 6.
- Emulsions drops zeta potentials decreased very low values (-5 mV) by adding CaCl_2 . In addition, addition of 0.03 M CaCl_2 , emulsions may be unstable.

References

Al-Shamrani A.A., James A., Xiao H., Destabilisation of oil–water emulsions and separation by dissolved air flotation, *Water Res.* 36 (2002) 1503–1512.

Cañizares P., Garc'ia-G'omez J., Mart'inez F., Rodrigo M.A., Evaluation of a simple batch distillation process for treating wastes from metalworking industries, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 79 (2004) 533–539.

Carmona M., Khemis M., Leclerc J.P., Lopicque F., A simple model to predict the removal of oil suspensions from water using the electrocoagulation technique, *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006) 1233–1242.

Cheryan M., Rajagopalan N., Membrane processing of oily streams. Wastewater treatment and waste reduction, *J. Membr. Sci.* 151 (1998) 13–28.

Ogutveren U.B., Koparal S., Electrocoagulation for oil–water emulsion treatment, *J. Environ. Sci. Health A* 32 (1997) 2507–2520.

Inan H., Dimoglo A., Simsek H., Karpuzcu M., Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation, *Sep. Purif. Technol.* 36 (2004) 23–31.

Kim B.R., Kails E.M., Florkey D.L., Swatsenbarg S.L., Luciw L., Bailey C.H., Gaines W.A., Phillips J.H., Kosokowsky G.G., Evaluation of commercial ultrafiltration systems for treating automotive oily wastewater, *Water Environ. Res.* 70 (1998) 1280–1289.

Kim B.R., Zembla J.F., Anderson S.G., Stroup D.P., Rai D.N., Aerobic treatment of metal-cutting fluids wastewater, *Water Environ. Res.* 64 (1992) 216–222.

Lyklema J., 1978, Surface chemistry of colloids in connection with stability. In: Ives, K.J. (Ed.), *The Scientific Basis of Flocculation*. Sijthoff and Noordhoff, The Netherlands.

Menniti A., Rajagopalan K., Kramer T.A., Clark M.M., An evaluation of the colloidal stability of metal working fluid, *Journal of Colloid and Interface Science* 284 (2005) 477–488.

Pinotti A., Zaritzky N., Effect of aluminium sulphate and cationic polyelectrolytes on the destabilization of emulsified waste, *Waste Manage.* 21 (2001) 535–542.

Rios G., Pazos C., Coca J., Destabilization of cutting oil emulsions using inorganic salts as coagulants, *Colloid Surf. A* 138 (1998) 383–389.

S´anchez Calvo L., Leclerc J.P., Tanguy G., Cames M.C., Paternote G., Valentin G., Rostan A., Lopicque F., An electrocoagulation unit for the purification of soluble oil wastes of high COD, *Environ. Prog.* 22 (2003) 57–65.

Shin S.H., Kim D.S., Studies on the Interfacial characterization of O/W emulsion for the optimization of its treatment, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 3040–3047.

Zouboulis A.I., Avranas A., Treatment of oil-in-water emulsions by coagulation and dissolved-air flotation, *Colloid Surf. A* 172 (2000) 153–161.

EK B
METAL KESME SIVILARI İLE KİRLENMİŞ ATIKSULARIN
ELEKTROKOAGÜLASYON İLE ARITIMI

METAL KESME SIVILARI İLE KİRLENMİŞ ATIKSULARIN ELEKTROKOAGÜLASYON İLE ARITIMI

B.Bakırcı, A.Genç

Bülent Ecevit Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Zonguldak.

busrabakirci@yandex.com,

aytengenc@yahoo.com

Özet: Bu çalışmada metal kesme sıvılarının sulardan arıtımında elektrokimyasal bir yöntem olan elektrokoagülasyon uygulanmıştır. Atıksu numuneleri sentetik olarak endüstride yaygın olarak kullanılan LPS metal kesme sıvıları (EAL ve FAL) kullanılarak hazırlanmıştır. Elektrokoagülasyon deneylerinde çelik, alüminyum ve demir olmak üzere üç farklı elektrot malzemesi test edilmiştir. Elektrotlara uygulanan voltaj farkları 10, 20, 30 ve 40 voltur. Elektrotlar arası mesafe 1, 2, 3 ve 4 cm olarak değiştirilerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Deney süreleri 120 dakika olarak esas alınmıştır. Deneyler neticesinde görülmüştür ki 120 dakika sonunda en yüksek verimler çelik elektrotlar ile sağlanmaktadır ancak 30 dakika için düşünüldüğünde EAL için demir, FAL için alüminyum elektrotlar en yüksek verimleri sağlamaktadır. Her iki metal kesme sıvısı için elektrot malzemesi ne olursa olsun uygulanan voltaj farkı arttıkça bulanıklık giderim verimi artmaktadır. Elektrotlar arası mesafenin etkisi incelendiğinde ise mesafe arttıkça bulanıklık giderim veriminin düştüğü görülmüştür.

Anahtar Sözcükler: Elektrokoagülasyon, elektrot, metal kesme sıvısı, voltaj farkı.

TREATMENT OF WASTEWATERS CONTAMINATED WITH METALWORKING FLUIDS BY ELECTROCOAGULATION

Abstract: In this study, electrocoagulation, which is an electrochemical treatment method, is applied for the treatment of wastewaters contaminated with metalworking fluids. Synthetic wastewaters were prepared by using commonly used LPS metalworking fluids (EAL and FAL) in industry. Three different materials (steel, aluminum and iron) were tested as electrodes in the electrocoagulation experiments. The voltage differences applied to the electrodes were 10, 20, 30 and 40 volts. Experiments were also performed by changing the distances between electrodes to 1, 2, 3 and 4 cm. The duration of each experiment was 120 minutes. The experimental results showed that steel electrodes results in the highest treatment efficiencies for both metal working fluids at the end of 120 minutes but considering for the

first 30 minutes, the highest yield for EAL and FAL were iron and aluminum electrodes, respectively. For both of the metalworking fluids, whatever the electrode material is, turbidity removal efficiency increases with increasing the applied voltage difference. When the effect of the distance between the electrodes was analyzed, it was observed that turbidity removal efficiency was decreased with by increasing the distance.

Keywords: Electrocoagulation, electrode, metalworking fluids, voltage difference.

1. GİRİŞ

Yağ-su emülsiyonlarının önemli bir endüstriyel uygulaması; haddeleme, kesme veya delme gibi metal işleme işlemlerinde metal kesme sıvılarının kullanılmasıdır. Metal kesme sıvıları yağlama ve soğutma işlemleri için kullanılır. Yani birbirine değen yüzeyler arasındaki sürtünmeyi azaltır, öte yandan sulu faz ise sürtünmeden dolayı oluşan ısıyı azaltır. Ayrıca metal kesme sıvıları oluşan talaşı uzaklaştırır, korozyonu önler ve yangın dayanımını artırır. İşletme verimini artırır, aletlerin çalışma ömrünü uzatır ve daha pürüzsüz yüzey oluşumunu sağlar (Cambiella et al., 2007). Kesme sıvıları, kullanımları sırasında, termal bozunma ve askıda metal parçaları oluşması nedeniyle özelliklerini ve etkinliklerini kaybederler. Bu nedenle yağlar periyodik olarak değiştirilmeli ve uzaklaştırılarak arıtılmalıdır. Bu atıklar yüksek oranda yüzey aktif maddeler ve organik maddeler içerdikleri için çevre için tehlike oluştururlar (Bensadok et al., 2008). Bu atıkların arıtımında yaygın olarak membran prosesleri, koagülasyon ve

elektrokimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Ayrıca biyositler (heterosiklik sülfür ve azotlu bileşikler) içeren metal sıvılarından oluşan atıksuların arıtımında biyolojik süreçler kullanılabilir. Metal kesme sıvılarındaki bileşikler çoğunlukla suda çözünebilir yapıda olduğundan yüksek işletme maliyetine rağmen distilasyon da bir arıtım yöntemi olarak tercih edilebilmektedir (Canizares et al., 2008). Askıda katı partiküller boyutlarının çok küçük olması nedeniyle gravite ile çökmezler. Ancak partiküllerin yüzey yüklerinde değişimler sağlanarak bir araya gelmeleri ve büyümeleri (koagülasyon) sağlanabilir (Bensadok et al., 2008). Koagülasyon için yaygın olarak hidrolize metal tuzları (Fe^{+3} veya Al^{+3}) kullanılır (Canizares et al., 2008). Elektrokoagülasyonda ise metal iyonları ortama anot elektrodun çözünmesi ile sağlanır. Çözünen metal iyonları, katotta suyun elektrolizi ile oluşan hidroksil iyonları ile birleşir ve metal hidroksitleri oluşturur. Metal hidroksitler de askıda

partiküllerin ve kirleticilerin bir araya gelip floklaşmasına yardım eder (Bensadok et al., 2008). Katot yüzeyinden çıkan hidrojen gazı, flokları yüzeye taşır ve buradan sıyrılarak alınabilirler ya da yoğunluk farkına göre dibe çökebilirler. Elektrokoagülasyon metodu basit ekipmanlar gerektirir ve istenilen boyutlarda tasarlanabilir. Hareketli parçalar olmaması bakım onarım maliyetini azaltmaktadır. Düşük akım ihtiyacı vardır (Mollah et al., 2004). Bu çalışmada metal kesme sıvıları içeren atıksuların elektrokoagülasyon ile arıtımında elektrot malzemesi, voltaj farkı ve elektrotlar arası mesafenin giderim verimine etkisi araştırılmıştır. Ayrıca iki farklı metal kesme sıvısı kullanılarak sentetik atıksu numuneleri hazırlanarak bu parametrelerin etkileri incelenmiştir.

2. MATERYAL ve METOT

2.1. Materyaller

Sentetik atıksu numuneleri endüstride metal işlemlerinde yaygın olarak kullanılan Tapmatic Dual Action Plus 1 Except Aluminum, (EAL) ve Tapmatic Dual Action 2 For Aluminum, (FAL) yağları kullanılarak musluk suyu ile hazırlanmıştır. EAL kesme sıvısı, klorlanmış alkan (%40-%60) ve klorlanmış parafin (%20-%40) içerir; FAL kesme sıvısı ise alifatik hidrokarbonlar içermektedir.

2.2. Sentetik Atıksu Numunelerinin Hazırlanması

Sentetik atıksu numuneleri musluk suyuna istenilen hacimde metal kesme sıvısı eklendikten sonra mekanik karıştırıcı (Heidolph R2R 2020) yardımı ile 2000 devir/dk hızda 30 dakika karıştırılarak hazırlanmıştır.

2.3. Elektrokoagülasyon Deneyleri

Elektrokoagülasyon deneyleri 1,75 L hacmindeki ünite gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.1). Deneylerde anot ve katot elektrotlar için aynı malzemeler kullanılmış ve her deney yeni elektrotlar ile gerçekleştirilmiştir. Elektrotların uzunluğu 13 cm, genişliği 2 cm, kalınlığı ise 0,3 cm'dir. Deneyler, elektrotların tamamı suyun içine yerleştirilmiş halde yapılmıştır. Deney başlangıcında atık suyun bulanıklık, iletkenlik, pH ve sıcaklık değerleri ölçülerek kaydedilmiştir. Daha sonra emülsiyon anot tarafından peristaltik pompa (Masterflex Cole Parmer L/S) ile dakikada 20 ml hacminde katoda doğru gönderilmektedir. Katot tarafın-dan da aynı debide çekilmektedir ve bu su tekrar anot tarafından sisteme verilmektedir. Bu nedenle sistem kesikli bir sistemdir. Toplam deney süresi 120 dakikadır ve arıtım verimleri bulanıklık üzerinden hesaplanmıştır. Deney başlangıcında ve her 15 dakikada bir deney düzeneğinin çıkış bölmesinden alınan numunelerin bulanıklığı ölçülmektedir (Aqualytic

AL450T-IR). Online ölçüm kayıt sistemi (Mettler Toledo M200 easy, Elimko PR-100) ile pH, iletkenlik ve çözünmüş oksijen değerleri 5 saniyede bir ölçülerek kaydedilmektedir.

Elektro-koagülasyon deneyleri % 2 metal kesme sıvısı içeren sentetik atıksular ile yapılmıştır.



Şekil 2.1. Elektrokoagülasyon deney düzeneği

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

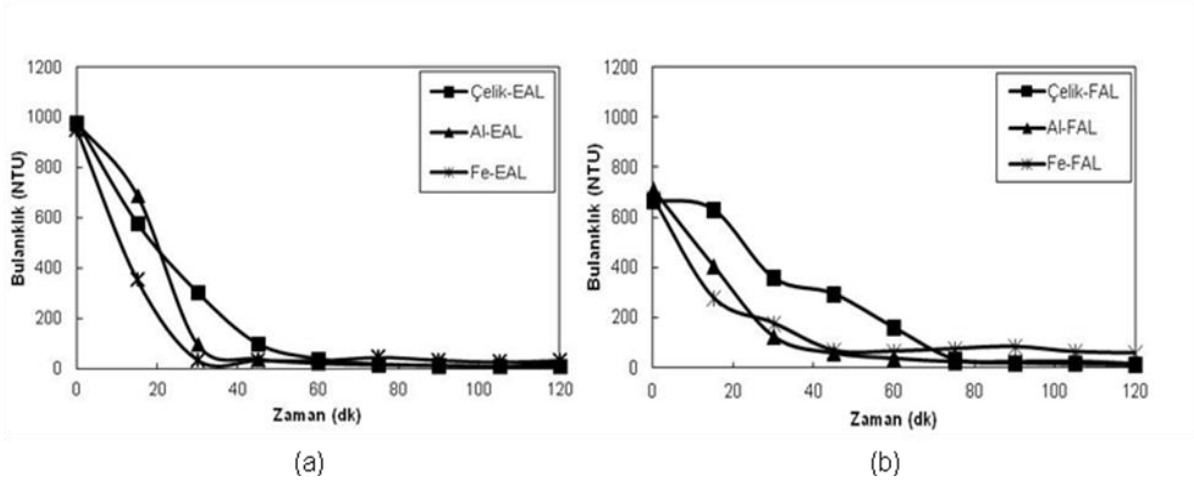
3.1. Elektrot Malzemesinin Arıtma Etkisi

EAL ve FAL metal kesme sıvıları için çelik, alüminyum ve demir elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilen deneyler sırasında bulanıklığın zamana göre değişimi Şekil 3.1’de sunulmuştur. EAL ile hazırlanan atıksuya 120 dakika boyunca 40 V voltaj farkı uygulanıldığında elde edilen verimler; çelik elektrot ile % 99.26, alüminyum elektrot ile % 97.38 ve demir elektrot ile % 96.54’tür. Bu sonuçlara göre 120 dakika sonunda en yüksek bulanıklık giderim verimi çelik elektrotlar ile

sağlanmaktadır. Ancak ilk 40 dakikalık süre içinde bulanıklıktaki giderimin demir elektrotlar ile daha hızlı gerçekleştiği gözlenmektedir. Şekil 3.1–(a)’da görüldüğü gibi başlangıçta 1000 NTU olan bulanıklık değeri 30 dakika sonra çelik elektrot ile 303 NTU, alüminyum elektrot ile 97 NTU ve demir elektrot ile 35 NTU’ya düşmüştür. Bu değerlere eşdeğer giderim verimleri sırası ile çelik, alüminyum ve demir elektrotlar için % 69.11, % 90.06 ve % 96.34’tür. Benzer bir çalışmada (Koby et al., 2008) elektrokoagülasyon ile metal kesme sıvılarının arıtımında toplam süre 25

dakika tutulmuştur ve alüminyum elektrotlar ile % 99.8 ve demir elektrotlar

ile % 99.9 oranında bulanıklık giderimi sağlanmıştır.



Şekil 3.1. Elektrot malzemesinin bulanıklık giderim verimine etkisi (a): EAL, (b): FAL (Çelik, alüminyum ve demir elektrotlar, V=40 V)

Şekil 3.1–(b)’de FAL atıksuları ile gerçekleştirilen elektrokoagülasyon deney sonuçları sunulmuştur. Bu sonuçlara göre çelik, alüminyum ve demir elektrotlar için 120 dakika sonunda ulaşılan bulanıklık giderim verimleri sırası ile % 98.04, % 97.91 ve % 91.58’dir. İlk 30 dakika sonunda çelik, alüminyum ve demir elektrotlar ile ulaşılan bulanıklık giderim verimleri ise sırası ile % 46.11, % 82.47 ve % 73.78 olmaktadır. Bu durumda % 70-80 civarı bulanıklık giderimi isteniyor ise alüminyum ve demir elektrotlar ile 30 dakikalık bir arıtım süreci yeterli olacaktır. İstenilen bulanıklık giderim verimi % 90 ve üzeri ise deney süresi uzatılmalıdır. Ayrıca enerji ihtiyacı ve elektrot malzemesi fiyatları düşünül-düğünde metal

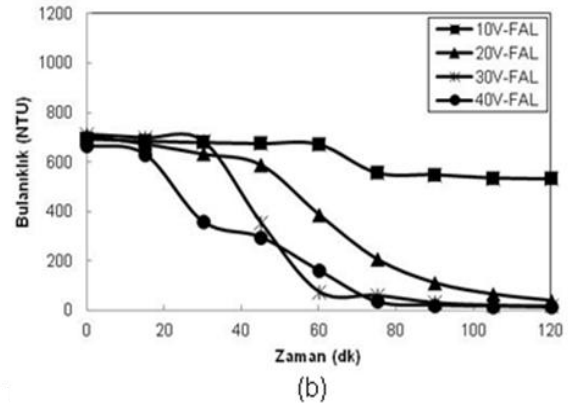
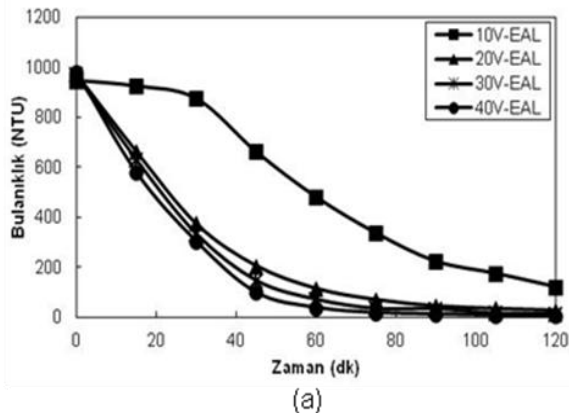
kesme sıvıları içeren atıksuların elektrokoagülasyon ile arıtımında demir elektrotların alümin-yum elektrotlara; alüminyum elektrot-ların çelik elektrotlara göre tercih edilebileceği ifade edilebilir.

3.2. Elektrotlara Uygulanan Voltaj Farkının Arıtıma Etkisi

Şekil 3.2’de EAL ve FAL metal kesme sıvıları ile hazırlanan atıksuların çelik elektrotlar kullanılarak farklı voltaj farkı uygulamalarında gerçekleştirilen deney sonuçları sunulmaktadır. Bu deney-lerde elektrotlar arası mesafe 1 cm’de sabit tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar göstermektedir ki her iki atıksu için de uygulanan voltaj farkı arttıkça arıtım verimi artmaktadır. EAL için elektrotlara 10, 20, 30 ve 40 V voltaj farkları

uygulandığında 120 dakikada ulaşılan bulanıklık giderim verimleri sırasıyla % 87.12, % 97.07, % 98.59 ve % 99.26'dır (Şekil 3.2-(a)). Elektrotlara 10 V voltaj farkı uygulandığında yaklaşık olarak 30 dakika kadar bir süre için bulanıklıkta herhangi bir azalmanın olmadığı; ancak voltaj farkı 20 V'tan daha yüksek değerlere çıkarıldığında bulanıklıkta ilk 20 dakikada neredeyse % 50 giderim verimi sağlandığı gözlenmektedir. Elde edilen sonuçlara göre elektrotlara voltaj farkı uygulaması bulanıklık giderim veriminde artış sağlamakla birlikte bu artış doğrusal değildir. Elektrotlara uygulanan voltaj farkı 10 V'tan 20 V'a çıkarıldığında bulanıklık giderim veriminde % 30'lardan % 80'lere bir artış gözlenirken, 20 V'tan 30 V'a çıkarıldığında giderim verimindeki değişimin oldukça az olduğu gözlenmektedir (Şekil 3.2 (a)). FAL ile gerçekleştirilen deneylerde, EAL ile elde

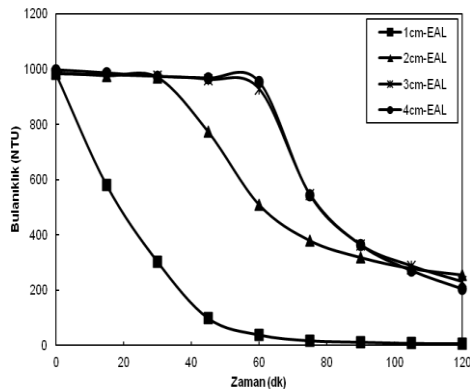
edilen sonuçlara benzer şekilde uygulanan voltaj farkı arttıkça arıtım hızlanmakta, bulanıklık giderim verimi artmaktadır (Şekil 3.2-(b)). 120 dakika sonunda 10, 20, 30 ve 40V voltaj farkları için elde edilen verimler; %23.23, %94.5, %97,6 ve % 98,04 olmaktadır. FAL içeren atıksularda %90 ve üzeri bulanıklık giderimi isteniyor ise 10V'tan daha yüksek voltaj farkında çalışılması gerekmektedir. Benzer bir çalışmada Al/Fe elektrotlar kullanılarak yapılan deneylerde 12-20 dakika boyunca 20 ve 30V voltaj farkı uygulandığında % 99 kirletici giderim verimine ulaşılmıştır ancak 10V voltaj farkı 30 dakika uygulandığı halde bu değere ulaşamamıştır (Lai and Lin, 2004). Bu sonuç, elektrotlara uygulanan voltaj farkının artırılmasının kirletici giderim verimini artıracığı sonucunu desteklemektedir.



Şekil 3.2. Elektrotlara uygulanan voltaj farkının bulanıklık giderim verimine etkisi (a): EAL, (b): FAL

3.3. Elektrotlar Arası Mesafenin Arıtıma Etkisi

EAL içeren atıksu numuneleri için elektrotlar arası mesafe değiştirilerek deneyler gerçekleştirilmiş ve iki elektrot arası mesafe 1, 2, 3 ve 4 cm için sonuçlar Şekil 3.3'te sunulmuştur. Her bir mesafede elektrotlara 40 V voltaj farkı uygulanmıştır. Elektrotlar arası mesafe arttıkça ortam direnci arttığından sistemden daha düşük akım geçmektedir. Bu nedenle elektrotlardan çözünen metal miktarı azalmaktadır. Elde edilen sonuçlara göre elektrotlar arası mesafe 1 cm'den büyük olduğunda bulanıklıktaki giderim yavaşlamakta ve azalmaktadır. Örneğin elektrotlar arası mesafe 3 cm ve 4 cm olduğunda ilk 60 dakika bulanıklığın neredeyse sabit kaldığı



TEŞEKKÜR

Bu çalışma TÜBİTAK (Proje No: 111Y233) tarafından sağlanan maddi destek ile gerçekleştirilmiştir.

Şekil 3.3. Elektrotlar arası mesafenin bulanıklık giderim verimine etkisi (Çelik elektrotlar)

gözlenmektedir. 120 dakika sonunda bulanıklık giderim verimleri elektrotlar arası mesafe 1, 2, 3 ve 4 cm olduğunda sırası ile % 99.26, % 74.14, % 76.58 ve % 79.52 olarak elde edilmiştir.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada metal kesme sıvıları içeren atıksuların elektrokoagülasyon ile arıtımında elde edilen deney sonuçları şu şekilde özetlenebilir:

- Elektrotlara uygulanan voltaj farkı arttıkça bulanıklık giderim verimi artmaktadır; ancak bu artış doğrusal değildir. Belirli bir voltaj değerinden sonra voltaj farkı artırılrsa da giderim veriminde artış olmayabilir.
- Elektrotlar arası mesafe 1 cm'den daha düşük olmalıdır.
- Elektrokoagülasyonda arıtım verimi süreye çok bağlıdır. % 95 ve daha yüksek arıtım verimleri için 120 dakika arıtım süresi ve çelik elektrotların kullanımı önerilir.
- Enerji ihtiyacı ve elektrotların fiyatları birlikte düşünüldüğünde arıtımda demir elektrotların kullanımı önerilir.

KAYNAKLAR

- Bensadok K., Benammar S., Lopicque F., Nezzal G., 2008, Electrocoagulation of Cutting Oil Emulsions Using Aluminium Plate Electrodes, *Journal of Hazardous Materials* Vol. 152, pp. 423-430.
- Cambiella A., Benito J. M., Pazos C., Coca J., 2007, Interfacial Properties of Oil-in-Water Emulsions Designed to be used as Metalworking Fluids, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* Vol. 305, pp. 112-119.
- Canizares P., Martinez F., Jimenez C., Saez C., Rodrigo M. A., 2008, Coagulation and Electrocoagulation of Oil-in-Water Emulsions, *Journal of Hazardous Materials* Vol. 151, pp. 44-51.
- Koby M., Çiftçi Ç., Bayramoğlu M., Şensoy M. T., 2008, Study on the Treatment of Waste Metal Cutting Fluids using Electrocoagulation, *Separation and Purification Technology* Vol. 60, pp. 285–291
- Lai C.L., Lin S.H., 2004, Treatment of Chemical Mechanical Polishing Wastewater by Electrocoagulation = System Performances and Sludge Settling Characteristic, *Chemosphere*, Vol. 54, pp. 235-242.
- Mollah M.Y.A., Morkovsky P., Gomes J.A.G., Kesmez M., J. Parga, D.L. Cocke, 2004, Fundamentals, Present and Future Perspectives of Electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials* Vol. 114, pp.199–210.

ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında Zonguldak'ta doğan Büşra BAKIRCI, ilköğrenimini Kilimli Cumhuriyet İlköğretim Okulu'nda, ortaöğrenimini Zonguldak Atatürk Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2008 yılında Zonguldak Karaelmes Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde üniversite eğitime başladı. 2012 yılında bu bölümden mezun olduktan sonra aynı yıl Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başladı.

ADRES BİLGİLERİ

Adres : Askeritepe Barış Cad. No:20
Kilimli / ZONGULDAK

Tel : (541) 683 17 89

E-posta : busrabakirci@yandex.com