



ELEKTROKOAGÜLASYON VE KİMYASAL KOAGÜLASYON PROSELERİ İLE MERMER İŞLEME ATIKSULARININ ARITILMASININ EKONOMİK ANALİZİ

(*ECONOMICAL ANALYSIS OF THE TREATMENT OF MARBLE PROCESSING WASTEWATERS BY ELECTROCOAGULATION AND CHEMICAL COAGULATION PROCESSES*)

Murat SOLAK ¹, Mehmet KILIÇ ², Hüseyin YAZICI ², Nazlı BALDAN PAKDİL ³

ÖZET/ABSTRACT

Bu çalışmada, mermer işleme atıksularından askıda katı madde (AKM)'lerin gideriminde elektrokoagülasyon (EK) ve kimyasal koagülasyon (KK) prosesinin maliyet analizi yapılarak hangi prosesin daha ekonomik olduğu belirlenmeye çalışılmıştır. EK prosesinde alüminyum (Al) ve demir (Fe) elektrotlar, monopolar paralel (MPP) ve monopolar seri (MPS) bağlantı sistemleri halinde kullanılmıştır. KK prosesinde, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$ koagülanları kullanılmıştır. Proseslerin işletme maliyetleri, yüksek AKM giderim verimlerinin elde edildiği optimum şartlar göz önüne alınarak metreküp (m^3) atıksu hacmi başına USD (\$) biriminden hesaplanmıştır. EK prosesinde işletme maliyetleri, MPP ve MPS bağlı Al ve MPP ve MPS bağlı Fe elektrot bağlantı sistemleri için sırasıyla 0.0594, 0.1809, 0.1104 ve 0.0962 $\$/m^3$ olarak hesaplanırken, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$ koagülanlarının kullanıldığı KK prosesi için sırasıyla 0.31, 0.09, 0.05 ve 0.13 $\$/m^3$ olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak, mermer işleme atıksularından AKM giderimi için en düşük işletme maliyeti MPP Al elektrot bağlantı sisteminin kullanıldığı EK prosesi ve $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ koagülanının kullanıldığı KK prosesi için elde edilmiştir.

In this study, it was attempted to determine whether electrocoagulation (EC) or chemical coagulation (CC) process was more economical by analysing the economical aspects of the processes for removal of suspended solids (SS) from marble processing wastewaters. In the EC process, aluminium (Al) and iron (Fe) electrodes were run in monopolar serial (MPP) and monopolar parallel (MPS) connection systems, individually. In the CC process, several coagulants such as $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ and $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$ were examined. Operating costs of the processes were calculated as U.S. dollar (\$) per cubic meter (m^3) volume of wastewaters by taking the optimum operating conditions into account, under which higher SS removal efficiencies were obtained. For the EC process, operating cost of each electrode connection system operated as MPP Al, MPS Al, MPP Fe and MPS Fe was calculated as 0.0594, 0.1809, 0.1104 and 0.0962 $\$/m^3$, respectively, whereas the cost was calculated for the CC process, where $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ and $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$ coagulants were used, as 0.31, 0.09, 0.05 and 0.13 $\$/m^3$, respectively. Consequently, the lowest operating cost for the removal of SS from marble processing wastewaters was obtained in case of using the EC process operated by MPP Al electrode system and the CC process where $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ coagulant was used.

ANAHTAR KELİMELER/KEYWORDS

Mermer işleme atıksuları, EK, KK Alüminyum elektrot, Demir elektrot, İşletme maliyeti, AKM
Marble processing wastewaters, EC, CC, Aluminium electrode, Iron electrode, Operation cost, SS

¹ Düzce Ün., Mühendislik Fak., Çevre Müh. Böl., 81620, DÜZCE, e-posta: muratsolak@duzce.edu.tr

² Süleyman Demirel Ün., Mühendislik Fak., Çevre Müh. Böl., 32260, ISPARTA, e-posta: mehmetkilig@sdu.edu.tr, huseyinyazici@sdu.edu.tr

³ Abant İzzet Baysal Ün., Mühendislik Mimarlık Fak., Çevre Müh. Böl., 14280, BOLU, e-posta: pakdil_n@ibu.edu.tr

1. GİRİŞ

Dünyada, çevreye verilen önemin giderek artması ve modern yaşamın getirdiği ihtiyaçlar nedeniyle toplumlarda doğal yapı malzemelerinin kullanma eğiliminin artmasıyla birlikte mermerlerin (doğal taşların) yapı ve dekorasyon malzemesi olarak kullanımında da artış olmuştur. Bu da, mermer üretimini artırmıştır (Çetin, 2003). Bu üretim artışının sonucunda, tesislerde işlenen mermer bloklarından oluşan atıksular da artmıştır (Onargan ve Köse, 1997). Artan sanayileşme ve kullanılabilir nitelikteki su miktarının düşük olması, suyun tekrar kullanımını gereklilik haline getirmiştir (Mollah vd., 2004).

Mermer işleme tesislerinde en önemli ihtiyaç duyulan unsurların başında temiz su temini gelmektedir. Tesislerde fayans hattı, silme cilalama hatlarından kaliteli ürün elde etmek için, bol miktarda temiz su, yeterli debide, sürekli bir basınçta temin edilmelidir (Şentürk vd., 1996). Mermer işleme tesisleri üretim kapasitesine bağlı olarak 100-500 m³/sa arasında değişen oldukça yüksek miktarlarda su tüketmektedirler (Büyüksağış ve Emrullahoğlu, 2003). Bu yüzden, mermer işletmelerinde, suyun tekrar arıtılarak işletmeye kazandırılması oldukça önemlidir (Önenç, 2001; Ersoy, 2003).

Mermerin işlenmesi sırasında katı partikül içeriği açısından oldukça zengin ham proses atıksuları oluşmaktadır (Kavaklı, 2003). Mermer işleme tesisleri veya atölyelerden çıkan atıksuları tekrar işletmede kullanmak amacı ile havuzlarda doğal çökeltme yöntemi veya kimyasal ilavesi ile koagülasyon-flokülasyon-çökeltim proseslerini izleyen fizikokimyasal prosesler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Şentürk vd., 1996; Ryan vd., 2008). Bu prosesler, kolloidal partikülleri ve çözünmüş organik madde içeren atıksuların arıtımında oldukça etkilidir (Duan ve Gregory, 2003). Genel olarak koagülasyon, kolloidal madde içeren çözeltilerde, yüklü partiküllerin zıt iyonlarla karşılıklı çarpışması ve çarpışma sonrası bir araya gelerek nötralize olması sonrasında çökeltimi takip eden prostedir (Mollah vd., 2001). Ortama ilave edilen metal koagülantlarla birleşen ve asidik ortam oluşturan anyonların bulunması bu prosesin dezavantajıdır (Ryan vd., 2008).

Elektrokimyasal prosesler, endüstriyel atıksuların arıtımı için alternatif proseslerden biridir (Ün vd., 2008). Elektrokimyasal proseslerden biri olan EK prosesinin teorisi genel olarak 3 aşamada açıklanabilir; i) Harcanan elektrotların elektrolitik oksidasyonu ile koagülantların oluşumu, ii) kirleticilerin, partiküler çözeltilerin destabilizasyonu ve emülsiyonların kırılması, iii) floklardan stabilize fazların birleşmesi (Mollah vd., 2004). EK prosesinde, askıdaki partikül veya presipitatları stabilize ederek bir araya getiren ve çözünmüş kirleticileri absorbe eden Al veya Fe hidroksit flokları hidroliz işlemi sonucu anodik çözünmeyle üretilir (Ün vd., 2008). EK prosesi, atıksulardan Zn(II), Cu(II), Ni(II), Ag(I) ve Cr(VI) gibi ağır metalleri, hareket sağlayan elektrik alan sayesinde konvansiyonel kimyasal ve biyolojik tekniklere göre en küçük kolloidal partikülleri fosfatı, boyayı etkin bir şekilde gidermektedir (Heidmann ve Calmano, 2008; Mollah vd., 2004; İrdemez vd., 2006; Modirshahla vd., 2007),.

Al elektrotlarının kullanıldığı EC prosesinde koagülant üretim mekanizması kimyasal koagülasyondaki mekanizmaya benzerdir. Her iki proseste de Al³⁺'ün hidrolizi ve bunun sonunda çeşitli alüminyum hidroksit, polimer kompleks ve çökeltileri meydana gelmektedir (Mollah vd., 2001).

Kirletici giderim verimi ve işletme maliyeti atıksu arıtma prosesinin seçiminde önemli parametrelerdir. Literatürde, EK prosesi ile tekstil atıksularından KOİ gideriminde; mekanik-cilalama atıksularından florür gideriminde EK prosesi ve kimyasal koagülasyon prosesi işletme maliyeti analizi çalışmaları yapılmıştır (Bayramoğlu vd., 2004; Drouiche vd., 2008; Bayramoğlu vd., 2007).

Bu çalışmada, MPP/S Al, MPP/S-Fe elektrot bağlantı türlerinin kullanıldığı EK prosesi ile mermer işleme atıksuyundan AKM gideriminde pH, akım yoğunluğu ve elektroliz süresi gibi

parametrelerin elektrot (kg materyal/m³)-enerji tüketimi (kWsa/m³) ve işletme maliyetine (\$/m³) etkisi araştırılmıştır. AlCl₃.6H₂O, Al₂(SO₄)₃.18H₂O, FeCl₃.6H₂O ve Fe₂(SO₄)₃.7H₂O koagülantlarının kullanıldığı KK prosesi ile EK prosesi işletme maliyetleri açısından değerlendirilmiştir.

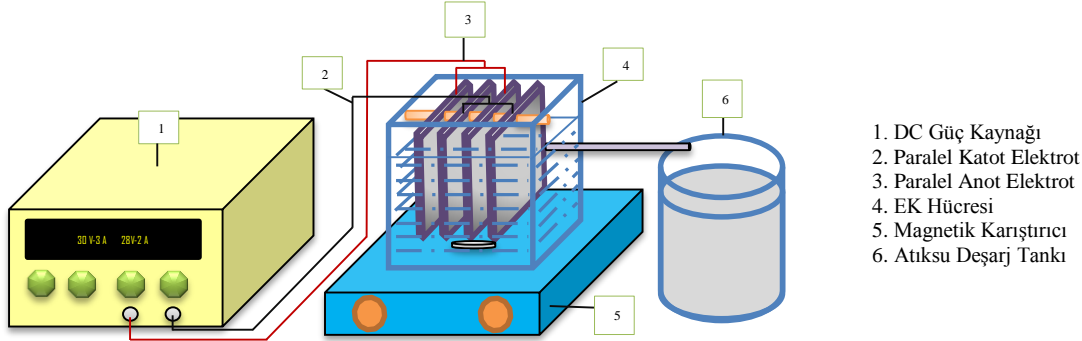
2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Mermer İşleme Atıksuyu

Çalışmada kullanılan mermer işleme atıksuyu, Isparta'da bulunan Burdur Bej cinsi mermer işleyen Erciyes Mermer Fabrikası'ndan temin edilmiştir. Temin edilen ham atıksuda TAKM (Toplam Askıda Katı Madde)= 5178 mg/L; pH= 8.23; İletkenlik=0.44 mS/cm; bulanıklık=2640 FTU; TDS=0.21 g/L olarak belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda homojenlik sağlamak amacıyla mermer atıksuyu ilk önce kaba filtre kağıdından süzülmüştür. Başlangıç AKM konsantrasyonu tüm deneyler için 1324-1652 mg/L, bulanıklık değeri 705-857 FTU aralığında değişim göstermiştir.

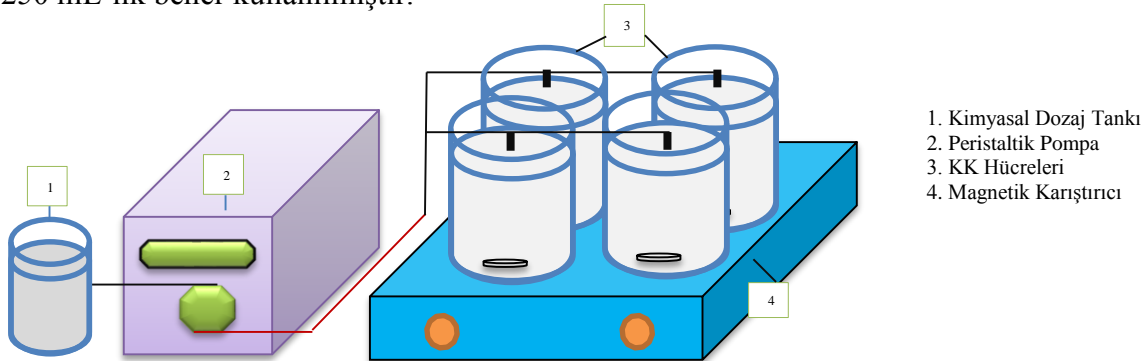
2.2. Deneysel Düzenegi

EK deneyleri Şekil 1'de gösterilen deney düzeneginde gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda, akım ve voltaj kontrolü MCH-303D DC Power Supply (0-30V, 0-3A) model güç kaynağı ile sağlanmıştır. Karıştırma işlemi için J.P. Selecta, s.a., Agimatic-E model karıştırıcı kullanılmıştır. EK deneylerinde kullanılan elektrot bağlantı sisteminde, elektrotlar arası mesafe 5 mm olup, 162 cm² aktif yüzey alanına sahip Al ve Fe plakaların boyutları 45*60*0.1 mm'dir.



Şekil 1. EK deney düzenegi

KK deneyleri Şekil 2'de gösterilen deney düzeneginde gerçekleştirilmiştir. Her bir deneyde 250 mL'lik beher kullanılmıştır.



Şekil 2. KK deney düzenegi

2.3. Deneysel Çalışmalar

Bütün deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Her bir deneyde, elektrolitik hücreye 250 ml mermer atıksuyu ilave edilmiştir. Deneysel çalışmalarda EK hücresinde kullanılan elektrotlar paralel ve seri bağlı olarak iki şekilde kullanılmıştır. EK işleminden önce atıksu numunesi MN 751/75 no'lu kaba filtre kağıdından süzülerek, elektrotlar tasarlanan elektrot bağlantı sistemine yerleştirildikten sonra elektroliz işlemine başlanmıştır. Elektroliz işlemi ile eşzamanlı olarak hızlı karıştırma (koagülasyon, 500 rpm), daha sonra 2 dk yavaş karıştırma (flokülasyon, 60 rpm) işlemi gerçekleştirilmiştir. 3 dk'lık çökeltim işlemi sonrası filtrenin etkisini ortadan kaldırmak için üst su tekrar MN 751/75 no'lu kaba filtre kağıdından süzülerek, analizler gerçekleştirilmiştir. Deney öncesi elektrotların yüzeyleri aseton ile yıkanmış, her deneyden sonra Fe ve Al elektrot yüzeyinde birikebilecek olan kalıntılar 200 ml formikasit çözeltisine (% 10'luk, Merck) daldırılarak, 3 dk bekletilmiştir. Son olarak saf su ile yıkanan elektrotlar kurutulup yeniden tartılarak bir sonraki deneyde kullanılmıştır.

EK prosesinde, atıksuda iletkenlik sağlamak için herhangi bir kimyasal kullanılmayıp, atıksuyun kendi iletkenliğinden faydalanılmıştır.

Kimyasal koagülasyon deneyleri $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ve $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$ koagülantları kullanılarak 50-1500 mg/L arasında değişen koagülant dozları, 4-10 aralığında değişen pH'larda gerçekleştirilmiştir. pH ayarlamaları HCl ve NaOH (Merck) çözeltileri ile yapılmıştır.

Optimum koagülant dozu ve optimum pH deneyleri KK deney düzeneği ile gerçekleştirilmiştir. Karıştırma hızının ve süresinin sırasıyla 300 rpm ve 2 dk olduğu koagülasyon işlemi; Karıştırma hızının ve süresinin sırasıyla 60 rpm ve 3 dk olduğu flokülasyon işleminden sonra 3 dk'lık çökeltim yapılarak üst su alınmış ve analizler yapılmıştır.

2.4. Metot

AKM ölçümü gravimetrik, bulanıklık ölçümü absorptometrik (Hach DR 2000 Spektrofotometrede (450 nm dalga boyunda), pH ölçümü elektrometrik (Hanna Instruments HI 9321 model pH metre), İletkenlik ve TDS ölçümü elektrometrik metot (Hach 44600 model iletkenlik/TDS ölçer) kullanılarak tespit edilmiştir (APHA, 1995).

2.5. Hesaplamalarda Kullanılan Eşitlikler

Çalışmada, işletme maliyeti her bir elektrot ve bağlantı türü için $\$/m^3$, $\$/kg$ AKM olarak Eşitlik 1 yardımıyla belirlenmiştir. EK prosesi için elektrot ve enerji maliyeti; KK prosesi için kimyasal maliyeti, işletme maliyetini ifade etmektedir.

$$\text{İşletme Maliyeti}_{EK} = [(a \times C_{\text{enerji}}) + (b \times C_{\text{elektrot}})] \quad (1)$$

2014 verilerine göre enerji ve elektrot materyallerinin birim fiyatları; enerji maliyeti: a (0.093 $\$/kWsa$) ve b (Fe elektrot materyali; 0.8 $\$/kg$, Al elektrot materyali; 3.83 $\$/kg$), C_{enerji} ; 1 kg AKM gidermek veya 1 m^3 atıksuyu arıtmak için harcanan elektrik enerjisi, C_{elektrot} ; 1 kg AKM gidermek veya 1 m^3 atıksuyu arıtmak için harcanan elektrot miktarını göstermektedir.

Akım yoğunlukları Eşitlik 2 ile hesaplanmıştır. Eşitlikte, J: Akım yoğunluğu (A/m^2), I: Akım şiddeti (Amper-A), Aktif anot yüzey alanını (m^2) ifade etmektedir.

$$J=I/A \quad (2)$$

Toplam çözünen Al veya Fe miktarı (M_T), Eşitlik 3 ile hesaplanmıştır. Burada, M_A : pratikte katot elektrottaki çözünme miktarı (g), M_K : pratikte katot elektrottaki çözünme miktarı (g)'dir.

$$M_T = M_A + M_K \quad (3)$$

Enerji Tüketimi (Wh) ise Eşitlik 4 ile hesaplanmıştır. Burada; E: Elektrik enerjisi (Wh), V: volt, I: akım şiddeti (A), t: zaman (saat)'dir.

$$E = V \times I \times t \quad (4)$$

KK prosesi işletme maliyetini koagülant maliyeti oluşturmaktadır (Eşitlik 5). 2014 verilerine göre koagülantların birim fiyatları; $AlCl_3 \cdot 6H_2O$: 0.3125\$/kg, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$: 0.17 \$/kg, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$: 0.095 \$/kg, ve $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$: 0.26 \$/kg. Eşitlik 5'te c; 1 m³ atıksuyu arıtmak için gerekli olan kimyasal miktarı (kg); $C_{kimyasal}$; 1 kg kimyasalın maliyeti (\$/kg).

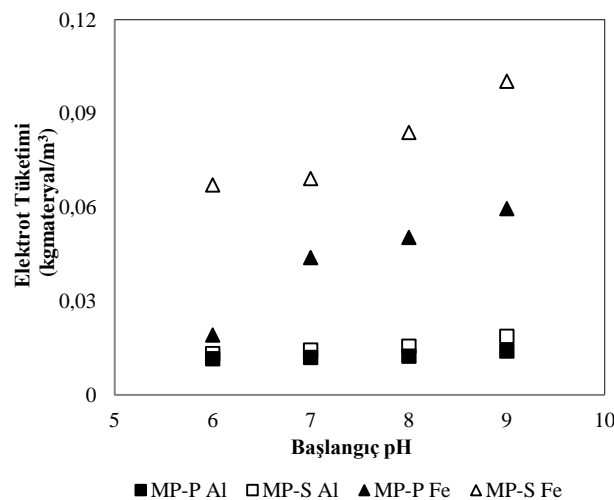
$$\text{İşletme Maliyeti}_{KK} = c \times C_{kimyasal} \quad (5)$$

3. DENEY SONUÇLARI

3.1. pH'nın Etkisi

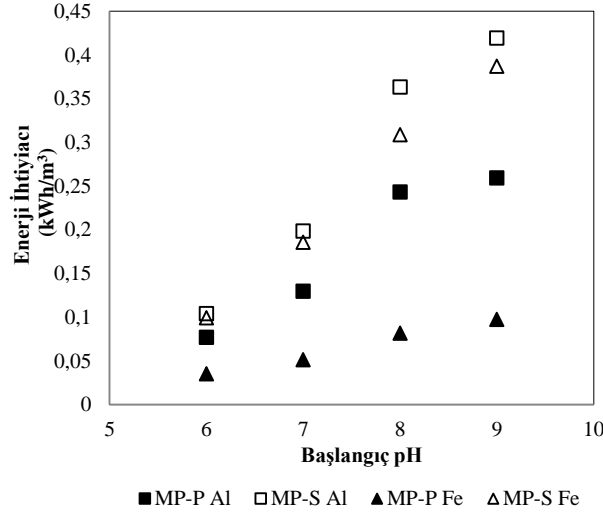
pH değerinin, EK prosesinin işletme maliyeti üzerine etkisini belirlemek amacıyla MPP/S-Al ve Fe elektrot bağlantıları kullanılarak, ilk aşamada elektroliz süresinin 1 dk, akım yoğunluğunun 15 A/m² olarak seçildiği şartlarda farklı pH değerlerinde (pH 6.0; 7.0; 8.0; 9.0) deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilere göre elektrot-enerji ihtiyacı ve işletme maliyeti gibi parametreler hesaplanmıştır.

Optimum şartlarda voltaj değerleri MPP/S Al elektrot türleri için sırasıyla 4.8-16.2 ve 6.5-26.2 V; MPP/S Fe elektrot türleri için sırasıyla 2.2-6.1 V ve 6.2-24.2 V aralığında değişim göstermiştir. Tüm pH değerlerinde her iki elektrot (Al-Fe) ve bağlantı (MPP/S (Monopolar-Paralel/Seri)) türleri için elektrot ihtiyacı artmakla birlikte, MPP/S Al elektrot bağlantısında bu artışın, MPP/S Fe elektrot bağlantısına göre çok daha düşük olduğu tespit edilmiştir. MPP/S Al elektrot bağlantısı için elektrot ihtiyacı 0.014-0.0188 kg/m³, MPP/S Fe elektrot bağlantısı için bu değer, 0.0596-0.1004 kg/m³ aralığında değişim göstermiştir. En yüksek elektrot gereksinimi pH 9'te 0.1004 kg/m³ ile MPS Fe elektrot bağlantısında olduğu belirlenmiştir (Şekil 3).



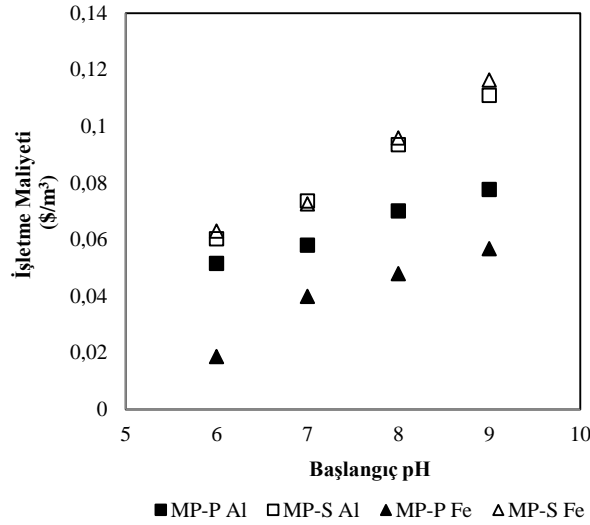
Şekil 3. Başlangıç pH'sının elektrot ihtiyacına etkisi

En yüksek enerji ihtiyacı 0.4192 kWsa/m^3 ile MPS Al elektrot bağlantı sisteminde, en düşük enerji ihtiyacı ise 0.0352 kWsa/m^3 ile MPP Fe elektrot bağlantı sistemindedir. Ayrıca, Al ve Fe için seri bağlı sistemlerin elektrik ihtiyacı paralel bağlı sistemlerden daha fazladır. MPP Fe elektrot bağlantı sisteminde enerji ihtiyacı diğer elektrot bağlantı sistemlerine göre çok fazla artış göstermemiştir. Şekil 4'te de görüldüğü üzere, pH enerji ihtiyacını etkileyen önemli bir parametredir.



Şekil 4. Başlangıç pH'sının enerji ihtiyacına etkisi

İşletme maliyetleri, 1 kg AKM gidermek ve 1 m^3 atıksuyu arıtmak için harcanan tutar olarak iki şekilde hesaplanmıştır (Şekil 5). İşletme maliyetine bakıldığında, MPS sisteminin MPP sisteminden daha maliyetli olduğu, artan pH ile her iki sistemde de işletme maliyetinin arttığı belirlenmiştir. İşletme maliyetinin en yüksek olduğu sistem $0.116 \text{ \$/m}^3$ - $0.022 \text{ \$/kgAKM}$ maliyetle MPS Fe sistemidir. En düşük işletme maliyeti ise, $0.057 \text{ \$/m}^3$ - $0.011 \text{ \$/kgAKM}$ maliyetle MPP Fe sistemi sunmuştur. Tekstil atıksularının EC prosesi ile KOİ gideriminin yapıldığı ve pH'nın işletme maliyetine etkisinin belirlendiği çalışmada, Al elektrot sisteminin işletme maliyetinin, Fe elektrot sistemine göre daha fazla olduğu belirlenmiştir. MPP/S Al elektrot bağlantı sistemleri 0.42 - $0.65 \text{ \$/m}^3$ arasında, MPP/S elektrot sistemleri 0.23 - $0.36 \text{ \$/m}^3$ arasında işletim maliyeti sunmuştur (Bayramoğlu vd., 2007).



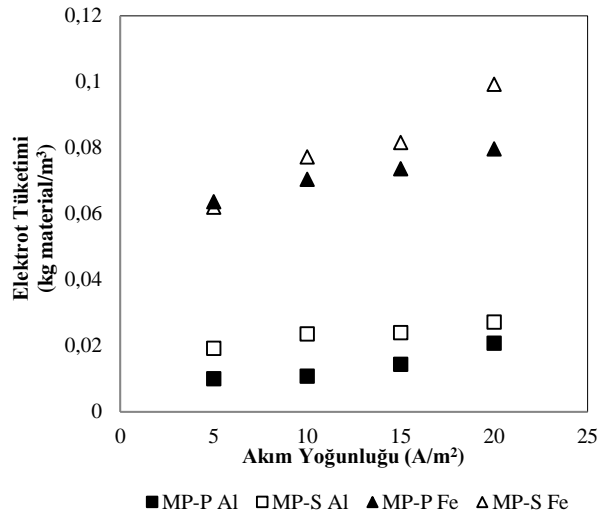
Şekil 5. Başlangıç pH'sının işletme maliyetine etkisi

3.2. Akım Yoğunluğunun Etkisi

Akım yoğunluğunun, MPP/S-Al ve Fe elektrot bağlantı sistemlerinin kullanıldığı EK prosesinin işletme maliyeti üzerine etkisini belirlemek amacıyla, bir önceki çalışmada optimize edilen atıksu pH değerleri (Al elektrot için pH 9; Fe elektrot için pH 8) sabit tutularak, farklı akım yoğunluklarında (5.0; 10.0; 15.0; 20.0 A/m²) deneyler gerçekleştirilmiştir. Optimum şartlarda voltaj değerleri MPP/S Al elektrot türleri için sırasıyla 3.2-12.4 V ve 6.5-26.2 V; MPP/S Fe elektrot türleri için sırasıyla 2.5-6.9 V ve 11.6-28.4 V aralığında değiştiği tespit edilmiştir.

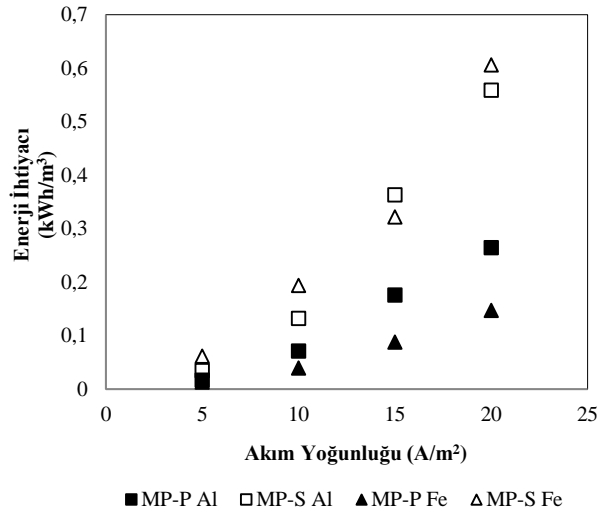
Artan akım yoğunlukları ile her iki elektrot tür ve bağlantılarında elektrot ihtiyacı artış göstermiştir. En yüksek elektrot ihtiyacı 20 A/m² akım yoğunluğunda 0.0992 kg/m³ ile MPS Fe elektrot bağlantı sisteminde görülmüştür. Şekil 6'da da görüldüğü üzere MPP/S Al bağlantı türünün elektrot ihtiyacı, MPP/S Fe bağlantı türüne göre yaklaşık 5.5 kat daha azdır. Seri bağlı Al-Fe elektrot bağlantılarında elektrik potansiyeli daha yüksektir. Seri bağlı Al elektrot bağlantı türü, paralel bağlı Al elektrot bağlantısından; Seri bağlı Fe elektrot bağlantı türü, paralel bağlı Fe elektrot bağlantısından sırasıyla, % 35-% 80 daha fazla elektrot materyali tüketimi gerçekleştirmiştir. Maliyet göz önüne alındığında, aynı giderim verimleri için, paralel bağlı elektrot türlerinin tercih edilmesi daha uygundur.

Seri bağlı sistemlerde fazla çözünmeden dolayı elektrot maliyeti, elektrik maliyeti yani işletme maliyetinin artması, stabilize edilecek kirlilikten daha fazla koagülant oluşumu prosese ek kirlilik yükleyebilir. Bunlar paralel bağlı sistemlere göre, seri bağlı sistemlerin dezavantajıdır. Ancak optimum kirlilik giderim verimine paralel bağlı sistemlere göre daha kısa sürede ulaşabilmesi de bir avantajdır (Kobya vd., 2007).



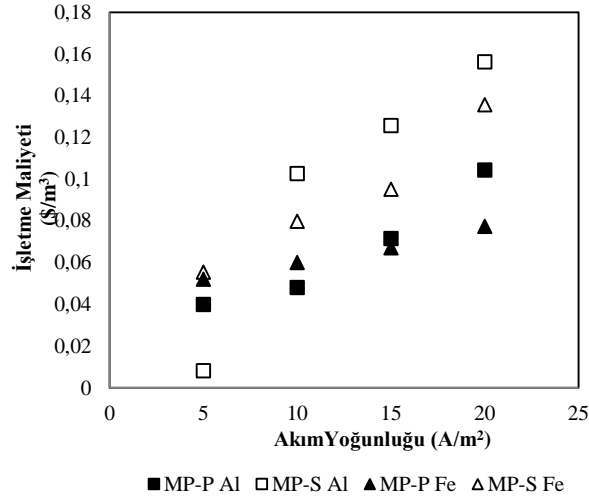
Şekil 6. Akım yoğunluğunun elektrot ihtiyacı üzerine etkisi

Seri bağlı sistemlerin daha fazla enerjiye ihtiyaç duydukları görülür (Şekil 7). En az enerji ihtiyacı olan sistem 5 A/m² akım yoğunluğunda 0.0043 kWsa/m³ ile MPP Fe elektrot bağlantı sistemidir. Enerji ihtiyacının en yüksek olduğu sistem 0.606 kWsa/m³ ile MPS Fe elektrot bağlantı sistemidir.



Şekil 7. Akım yoğunluğunun enerji ihtiyacına etkisi

İşletme maliyetine (elektrot maliyeti+enerji maliyeti) bakıldığında, MPS sistemlerinin MPP sistemlerinden daha maliyetli olduğu, artan akım yoğunluğu ile her iki sistemde de işletme maliyetinin arttığı belirlenmiştir (Şekil 8). İşletme maliyetinin en yüksek olduğu sistemin, 0.07961 \$/m³'lük maliyetle MPP Fe olduğu bulunmuştur. Farklı elektrot türlerinin kullanıldığı EC prosesi ile KOİ giderimi üzerine yapılan çalışmada akım yoğunluğunun işletme maliyeti üzerine etkisi araştırılmıştır. Buna göre, Al elektrot bağlantı türleri (MPP, MPS) için 0.38-1.3 \$/m³, Fe elektrot bağlantı türleri (MPP, MPS) için 0.25-0.85 \$/m³ olarak tespit edilmiştir (Kobya vd., 2007).

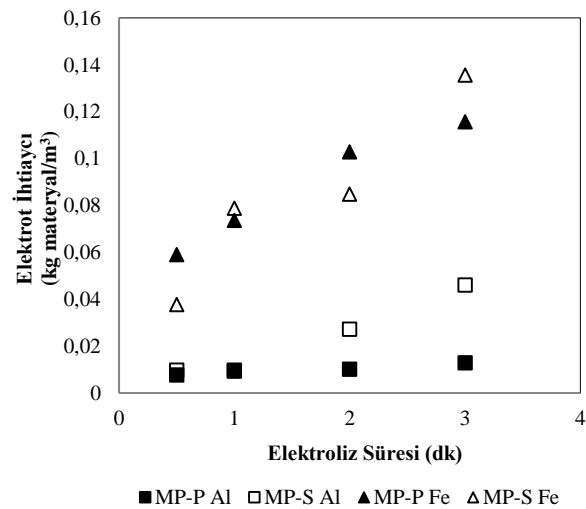


Şekil 8. Akım yoğunluğunun işletme maliyetine etkisi

3.3. Elektroliz Süresinin Etkisi

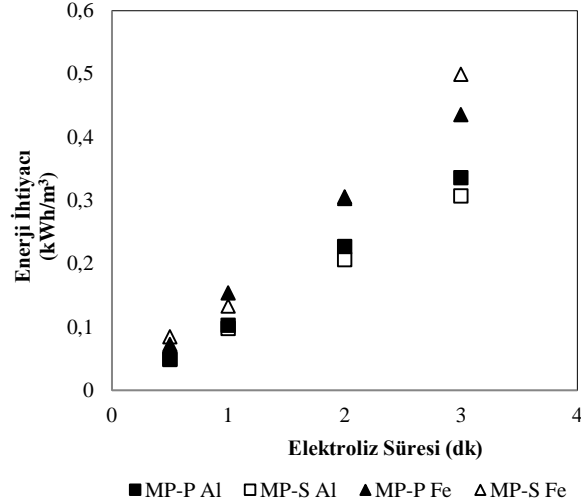
Elektroliz süresinin, MPP/S-Al ve Fe elektrot bağlantı sistemlerinin kullanıldığı EK prosesinin işletme maliyeti üzerine etkisini belirlemek amacıyla, ilk iki çalışmada optimize edilen pH (Al için 9; Fe için 8) ve akım yoğunluklarında (MPP/S Al için 15 A/m²-MPP/S Fe için sırasıyla 20A/m², 10 A/m²) farklı elektroliz süreleri (0.5; 1.0; 2.0; 3.0 dk) için deneyler gerçekleştirilmiştir. Optimum şartlarda voltaj değerleri MPP/S Al elektrot türleri için sırasıyla 6.2-7.0 (0.24V) ve 24.2-25.6 (0.24 V); MPP/S Fe elektrot türleri için sırasıyla 6.8-7.2 (0.32 V) ve 12.5-15.8 (0.16 V) aralığında değişim göstermiştir.

Elektroliz süresinin artmasıyla MPP Al elektrot bağlantı sisteminin elektrot ihtiyacında çok fazla değişim görülmezken, MPP/S Fe bağlantı sistemlerinde artış fazladır. En az elektrot materyali ihtiyacı 0.5 dk elektroliz süresinde MPP Al sistemindedir (Şekil 9).



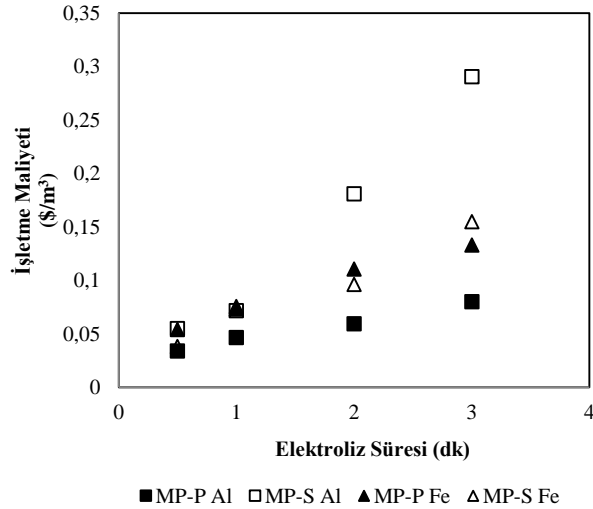
Şekil 9. Elektroliz süresinin elektrot ihtiyacına etkisi

Enerji ihtiyacında, tüm elektrot tür ve bağlantıları için lineer artış görülmüştür (Şekil 10). En yüksek enerji ihtiyacı 3 dk'lık elektroliz süresinde MPS Fe sisteminde görülürken, en düşük MPP Al sistemindedir.



Şekil 10. Elektroliz süresinin enerji ihtiyacına etkisi

Elektroliz süresinin artması, çözünen madde miktarının artması ve dolayısıyla işletme maliyetinin artmasına neden olmuştur (Şekil 11). Her iki elektrot türü için paralel sistemler daha ucuz maliyet sunmuştur. KOİ gideriminde elektroliz süresinin işletme maliyeti üzerine etkisinin araştırıldığı bir başka çalışmada, Al elektrot bağlantı sistemleri için maliyet 0.18-0.60 \$/m³, Fe elektrot bağlantı sistemleri için maliyet 0.20-0.90 \$/m³ arasında değişim göstermiştir (Bayramoğlu vd., 2007).



Şekil 11. Elektroliz süresinin işletme maliyetine etkisi

Optimize edilen EK prosesi için elektrot ve enerji maliyetleri Çizelge 1'de görülmektedir. MPP Al elektrot sisteminde elektrot maliyeti 0.0383\$/m³'tür ve toplam işletme maliyetinin yaklaşık % 55'ini oluşturmaktadır. MPS Al elektrot bağlantı sisteminde elektrot maliyeti, toplam maliyetin % 74'ünü, MPP Fe'de % 34'ünü ve MPS Fe elektrot bağlantı sisteminde ise % 42'sini oluşturmaktadır.

Çizelge 1. Optimum koşullarda elektrot, enerji ve toplam işletme maliyetleri

	MPP Al	MPS Al	MPP Fe	MPS Fe
Elektrot maliyeti (\$/m ³) - (\$/kgAKM)	0.0383 – 0.0061	0.1042 – 0.0174	0.0823 – 0.0148	0.0679 – 0.0103
Enerji maliyeti (\$/m ³) - (\$/kgAKM)	0.0211 – 0.0034	0.0768 – 0.0129	0.0282 – 0.0051	0.0284 – 0.0043
Toplam maliyet (\$/m ³) - (\$/kgAKM)	0.0594 – 0.0095	0.1809 – 0.0303	0.1104 – 0.0199	0.0962 – 0.0146

EK prosesinin kullanıldığı ve en yüksek AKM giderim veriminin sağlandığı deney şartlarında (MPP-Al için pH 9, A.Y.:15A/m², E.S.:2 dk MPS-Al için pH 9, A.Y.: 15 A/m², E.S.:2 dk, MPP-Fe için pH 8, A.Y.:20 A/m², E.S.:2 dk, MPS-Fe için pH 8, A.Y.:10 A/m², E.S.:2 dk), MPP/S-Al ve MPP/S-Fe için sırasıyla 0.0594; 0.1809; 0.1104; 0.0962 \$/m³ maliyetler elde edilmiştir (Çizelge 2) (Solak vd., 2009).

En yüksek AKM giderim verimlerinin sağlandığı optimum şartlarda, KK prosesi işletme maliyeti incelendiğinde, AlCl₃.6H₂O, Al₂(SO₄)₃.18H₂O, FeCl₃.6H₂O ve Fe₂(SO₄)₃.7H₂O koagülantlarından en düşük maliyeti 0.05 \$/m³ ile FeCl₃.6H₂O koagülantı sunmuştur. Diğer maliyetler ise AlCl₃.6H₂O için 0.31 \$/m³; Al₂(SO₄)₃.18H₂O için 0.09 \$/m³ ve Fe₂(SO₄)₃.7H₂O için 0.13 \$/m³ olarak belirlenmiştir. EK ve KK prosesi için deney sonuçları ve hesaplanan veriler Çizelge 2’de görülmektedir.

Çizelge 2. Elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon prosesleri için deney sonuçları ve hesaplanan veriler

Parametreler	Elektrokoagülasyon				Kimyasal Koagülasyon			
	MPP Al	MPS Al	MPP Fe	MPS Fe	AlCl ₃ .6H ₂ O	Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O	FeCl ₃ .6H ₂ O	Fe ₂ (SO ₄) ₃ .7H ₂ O
Başlangıç pH	9.00	9.00	8.00	8.00	6.00	6.00	7.00	7.00
Son pH	7.10	8.47	8.24	8.02	4.20	3.80	3.40	2.90
A.Y. (A/m ²)*-K.D (mg/L)**	15.00	15.00	20.00	10.00	1000.00	500.00	500.00	500.00
AKM Giderim Verimi (%)	99.99	99.98	99.86	99.94	99.34	99.00	98.00	96.00
Bulanıklık Giderim Verimi (%)	99.99	99.90	99.48	99.07	99.25	98.00	95.00	70.00
İşletme Maliyeti, (\$/m ³)	0.0594	0.1809	0.1104	0.0962	0.3100	0.0900	0.0500	0.1300
İşletme Maliyeti (\$/kg AKM)	0.0095	0.0303	0.0199	0.0146	0.3480	0.0950	0.0530	0.1490

A.Y. (A/m²)*-Akım Yoğunluğu, K.D (mg/L)**-Koagülant Dozu

Optimize edilen koşullarda işletme maliyeti açısından EK prosesi ile KK prosesi karşılaştırıldığında, KK prosesinde 0.05’lik maliyetle en ucuz maliyet sunan FeCl₃.6H₂O, EK prosesindeki MPP/Al bağlantı sistemi ile yaklaşık aynı işletme maliyetini vermiştir. KK prosesinde en pahalı koagülant 0.31 \$/m³ maliyetle AlCl₃.6H₂O olmuştur. EK prosesinde en yüksek maliyeti 0.1805 \$/m³ ile MPS/Al elektrot bağlantı sistemi vermiştir. Ancak çıkış pH değerlerine bakıldığında, FeCl₃.6H₂O’nun pH değeri 3.4 iken MPP/Al bağlantı sisteminde çıkış pH değeri 7.2 olarak tespit edilmiştir. Çalışmada, KK prosesi sonrası elde edilen suyun pH değerinin oldukça asidik olduğu, bu suyun geri kazanımı durumunda asidik koşulların mermer işleme proseslerine olumsuz etki edebileceği düşünülmektedir. Sonuçlar, KK Prosesi ile geri kazanılan suyun kullanımı öncesinde kesinlikle pH’nın ayarlanması gerektiğini ortaya koyarken, EK prosesi sonrası çıkış suyu pH değeri nötral pH değerlerine yakındır ve herhangi bir pH ayarlamasına gerek duyulmamaktadır. Yapılan bir takım deneysel çalışmalarda da EK prosesinin atıksu pH’sını nötralize edebildiğini göstermiştir. Başlangıç pH’sının düşük olduğu

durumlarda pH artmış, başlangıç pH'sının 9'un üzerinde olduğu durumlarda pH değerinin düştüğü görülmüştür (Chen vd., 2000). Çeşitli elektrot bağlantı türleri ile KOİ gideriminin yapıldığı çalışmada EK prosesi sonrası nihai pH 7.9; kimyasal koagülasyon sonrası nihai pH 2.9 olarak tespit edilmiştir. KK prosesi ile suyun geri kazanımı durumunda pH'nın ayarlanması gerekmektedir bu da işletme maliyetine ek yük getirecektir (Koby vd., 2007).

4. SONUÇLAR

EK prosesi, mermerin işlenmesi aşamasında ortaya çıkan atıksulardan AKM giderim verimi açısından tüm elektrot (Al-Fe) ve bağlantı türleri (MPP/S) için etkin bir prostedir. Prosesle geri kazanılan su işletmede tekrar kullanılabilir ve mermer işletmelerinin kullandıkları konvansiyonel metotlara alternatif olabilecek niteliktedir.

Çalışmada, Fe elektrot bağlantı türlerinde suya Fe'nin havadaki O₂ ile reaksiyonu sonucunda Fe hidroksitleri oluşmuş ve suya sarı-kahverengi bir renk verdiği gözlenmiştir. Pratikte, suya renk vermemesi bakımından Al elektrodunun kullanımı daha uygundur.

Mermer atıksularından AKM gideriminde EK ve KK proseslerinin oldukça verimli olduğu belirlenmiştir. Mermer atıksularından EK prosesi ile AKM gideriminde pH, akım yoğunluğu ve elektroliz süresi parametrelerinin; KK prosesi ile AKM giderimde, pH koagülant dozu parametrelerinin işletme maliyeti üzerinde önemli rol oynadığı görülmüştür.

KK prosesi sonrası elde edilen suyun pH değerinin oldukça asidik olduğu ve pH ayarlaması yapılmaksızın suyun tekrar işletmede kullanımının zor olduğunu göstermiştir. Buna karşın, EK prosesi sonrası çıkış suyu pH değeri deşarj standartlarını sağlamaktadır.

En ucuz maliyet, KK prosesinde FeCl₃.6H₂O koagülantı olarak tespit edilirken, EK prosesinde, MPP/Al elektrot bağlantı sistemi olarak tespit edilmiştir. İşletme maliyeti açısından, FeCl₃.6H₂O koagülantı, MPP/Al elektrot bağlantı sistemi ile; Al₂(SO₄)₃.18H₂O koagülantı MPS/Fe elektrot bağlantı sistemi ile; Fe₂(SO₄)₃.7H₂O koagülantı MPP/Fe elektrot bağlantı sistemi ile rekabet edebilir. Ancak, AlCl₃.6H₂O koagülantı, EK prosesinde en yüksek maliyet sunan MPS/Al elektrot bağlantı sisteminden yaklaşık % 70 daha pahalıdır. Bu bakımdan, AlCl₃.6H₂O koagülantı yerine MPS/Al elektrot bağlantı sisteminin kullanımı uygundur.

Proseslerin kendi içerisinde değerlendirilmesi durumunda; EK prosesinde: MPP/Al elektrot bağlantı sistemi diğer elektrot bağlantı sistemlerine göre daha ucuz olduğu; KK prosesinde ise, FeCl₃.6H₂O koagülantının diğer koagülantlara göre daha ucuz olduğu belirlenmiştir. EK prosesinin mermer işleme atıksularının arıtımında yaygın bir şekilde kullanılan KK prosesine alternatif olabileceği düşünülmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (SDÜ/BAP) tarafından 1454-YL-06 kodlu proje kapsamında desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- APHA (1995): "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 19th edition, Washington D.C., Amerika.
- Bayramoğlu M., Can O. T., Koby M., Sözbir M. (2004): "Operating Cost Analysis of Electrocoagulation of Textile Dye Wastewater", *Separation and Purification Technology*, Cilt 37, No. 2, sf. 117-125.

- Bayramoğlu M., Eyvaz M., Kobya M., (2007): "Treatment of the Textile Wastewater by Electrocoagulation: Economical Evaluation", *Chemical Engineering Journal*, Cilt 128, No. 2-3, sf. 155-161.
- Büyüksağış İ. S., Emrullahoğlu Ö. F. (2003): "Mermer İşleme Tesisleri Atıksularının Hidrosiklonlarla Arıtılması ve Flokülant İlavesinin Ayırmaya etkisinin İncelenmesi", *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, Cilt 2, No. 2, sf. 57-68.
- Chen X., Chen G., Yue P. L. (2000): "Separation of Pollutants from Restaurant Wastewater by Electrocoagulation", *Separation and Purification Technology*, No. 19, sf. 65-76.
- Çetin T. (2003): "Türkiye Mermer Potansiyeli, Üretimi ve İhracatı", *G.Ü. Gazi Eğitim Fakültesi Dergisi*, Cilt 23, No. 3, sf. 243-256.
- Drouiche N., Ghaffour N., Lounici H., Mameri N., Maallemi A., Mahmoudi H. (2008): "Electrochemical Treatment of Chemical Mechanical Polishing Wastewater: Removal of Fluoride-Sludge Characteristics-Operating Cost", *Desalination*, Cilt 223, No. 1-3, sf. 134-142.
- Duan J., Gregory J. (2003): "Coagulation by Hydrolysing Metal Salts", *Advances in Colloid and Interface Science*, Cilt 100-102, sf. 475-502.
- Ersoy B. (2003): "Mermer İşleme Tesisi Atıksu Arıtımında Kullanılan Flokların Tanıtımı", *Türkiye IV Mermer Sempozyumu (MERSEM'2003)*, Afyonkarahisar, sf. 449-462.
- Heidmann I., Calmano W. (2008): "Removal of Zn(II), Cu(II), Ni(II), Ag(I) and Cr(VI) Present in Aqueous Solutions by Aluminium Electrocoagulation", *Journal of Hazardous Materials*, Cilt 152, No. 3, sf. 934-941.
- İrdemez Ş., Yıldız Y. Ş., Tosunoğlu V. (2006): "Optimization of Phosphate Removal from Wastewater by Electrocoagulation with Aluminum Plate Electrodes", *Separation and Purification Technology*, Cilt 52, No. 2, sf. 394-401.
- Kavaklı M. (2003): "Mermer İşletme Tesisleri Proses Atıksularının Özellikleri, Arıtılması ve Kontrolü", *Türkiye IV. Mermer Sempozyumu*, Afyonkarahisar, sf. 313-326.
- Kobya M., Bayramoğlu M., Eyvaz M. (2007): "Techno-Economical Evaluation of Electrocoagulation for the Textile Wastewater Using Different Electrode Connections", *Journal of Hazardous Materials*, Cilt 148, No. 1-2, sf. 311-318.
- Modirshahla N., Behnajady M.A., Kooshaiian S. (2007): "Investigation of the Effect of Different Electrode Connections on the Removal Efficiency of Tartrazine from Aqueous Solutions by Electrocoagulation", *Dyes and Pigments*, Cilt 74, No. 2, sf. 249-257.
- Mollah M. Y. A., Morkovsky P., Gomes J. A. G., Kesmez M., Parga J., Cocke D. L. (2004): "Fundamentals, Present and Future Perspectives of Electrocoagulation", *Journal of Hazardous Materials*, Cilt B114, No. 1-3, sf. 199-210.
- Mollah M. Y. A., Schennach R., Parga J. R., Cocke D. L. (2001): "Electrocoagulation (EC)- Science and Applications", *Journal of Hazardous Materials*, Cilt B84, No. 1, sf. 29-41.
- Onargan T., Köse H. (1997): "Mermer", İzmir, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Yayınları, No. 220, sf. 209.
- Öneç D. İ. (2001): "Tozlaşan Bloklar ve Umutlar, Mermer", *Doğal Taş Sektörünün Dergisi*, Cilt 7, No. 30, sf. 66-68.
- Ryan D., Gadd A., Kavanagh J., Zhou M., Barton G. (2008): "A Comparison of Coagulant Dosing Options for the Remediation of Molasses Process Water", *Separation and Purification Technology*, Cilt 58, No. 3, sf. 347-352.
- Solak M., Kılıç M., Yazıcı H., Şencan A. (2009): "Removal of Suspended Solids and Turbidity from Marble Processing Wastewaters by Electrocoagulation: Comparison of Electrode Materials and Electrode, Connection Systems", *Journal of Hazardous Materials*, Cilt 172, No. 1, sf. 345-352.

- Şentürk A., Gündüz L., Tosun,İ. T., Sarıışık A. (1996): “*Mermer Teknolojisi*”, Isparta, Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü, sf. 242.
- Ün Ü. T., Koparal A. S., Öğütveren Ü. B. (2009): “Electrocoagulation of Vegetable Oil Refinery Wastewater Using Aluminum Electrodes”, *Journal of Environmental Management*, Cilt 90, No. 1, sf. 428-433.