
	SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		 SAKARYA UNIVERSITY
	e-ISSN: 2147-835X		
	Dergi sayfası: http://www.saujs.sakarya.edu.tr		
	<u>Geliş/Received</u> 27-09-2017		
	<u>Kabul/Accepted</u> 22-11-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.340123	

Elektrokoagülasyon Prosesi ile Patates Cipsi üretim atıksularından fosfor giderimi: Elektrot Materyali karşılaştırması

Murat Solak^{*1}, Nazlı Baldan Pakdil, Mehmet Kılıç, Mehmet Kobya

ÖZ

Çalışmada, Al ve Fe elektrotlarının kullanıldığı sürekli akışlı elektrokoagülasyon (EK) prosesi ile patates cipsi üretimi atıksularından fosfor giderim verimi araştırılmıştır. pH, akım yoğunluğu ve elektroliz süresi gibi fosfor giderim verimini etkileyen işletme parametreleri optimize edilmiştir. Al ve Fe elektrotlarının kullanıldığı sürekli akışlı EK model reaktörü için optimum hidrolik bekleme süresi sırasıyla, 40 dk ve 60 dk, akım yoğunluğu ise her iki elektrot türü için 65 A/m², çıkış pH değerleri sırasıyla 7,85 ve 8,15 olarak tespit edilmiştir. Bu deneysel koşullarda, 54,4 mg/L olan ham atıksu toplam fosfor konsantrasyonu, Al ve Fe elektrodunun kullanımı ile sırasıyla 10,4 ve 5,0 mg/L'ye, 45,3 mg/L olan ham atıksu ortofosfat konsantrasyonu, Al ve Fe elektrodunun kullanımı ile sırasıyla, 5,9 ve 2,9 mg/L'ye düşmüştür. Çıkış pH değerlerine bakıldığında elde edilen çıkış suyu pH ayarlamasına gerek kalmaksızın deşarj edilebilir niteliktedir.

Sürekli akışlı EK model reaktöründe, elektrot, enerji ve kimyasal maliyetleri dikkate alınarak hesaplanan işletme maliyeti Al ve Fe elektrot türleri için sırasıyla, 1,14, 0,76 \$/m³ olarak tespit edilmiştir. Fe elektrodunun, Al elektroduna göre patates cipsi üretim atıksularından fosfor gideriminde daha etkili olduğu, ayrıca, işletme maliyeti analizi sonucunda da Fe elektrot türünün kullanılması ile işletme maliyetinin daha düşük olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, EK prosesinin ortofosfat ve toplam fosfor giderimlerinin 2. derece reaksiyon kinetiğine uyduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: alüminyum elektrot, demir elektrot, elektrokoagülasyon, fosfor giderimi, işletme maliyeti, patates cipsi işleme atıksuyu

¹ Murat SOLAK, Düzce Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Düzce, muratsolak@duzce.edu.tr

²Nazlı BALDAN PAKDİL, Abant İzzet Baysal Üniversitesi Mühendislik Mim. Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Bolu, nazlipakdil@gmail.com

³Mehmet KILIÇ, Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Isparta, mehmetkilic@sdu.edu.tr

⁴Mehmet KOBYA, Gebze Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Gebze, kobyaa@gtu.edu.tr

Removal of phosphorus from Potato Chips processing wastewater by Electrocoagulation Process: comparison of Electrode Material

ABSTRACT

In this study, removal of phosphorus from potato chips processing wastewater by electrocoagulation (EC) process was investigated by using Al and Fe electrodes. Operating parameters affecting phosphorus removal efficiency such as pH, current density and electrolysis time were optimized. In the EC model reactor in which either Al or Fe electrodes were used, the optimum hydraulic retention time was found to be 40 and 60 min, respectively, while the final pH was found to be 7.85 and 8.15, respectively, and the current density was found to be 65 A/m² for both electrode types. In case of using Al and Fe electrodes under these experimental conditions, the initial total phosphorus concentration of 54.4 mg/L decreased to 10.4 and 5.0 mg/L, respectively, and the initial orthophosphate concentration of 45.3 mg/L decreased to 5.9 and 2.9 mg/L, respectively. Considering the final pH value, it can be pointed out that the resultant effluent can be discharged without any pH adjustment.

Considering the costs for electrodes, energy and chemical agents, operating costs for the continuous-flow EC model reactor were found out to be \$1.14 and 0.76 per cubic meter wastewater for Al and Fe electrodes, respectively. It was determined that Fe electrodes are more effective than Al electrodes for the removal of phosphates from potato chips processing wastewaters, and that the operating costs are lower when Fe electrodes are used. It has been determined that the orthophosphate and total phosphorus removal by the EC process is suitable with the second order reaction kinetics.

Keywords: aluminum electrode, iron electrode, electrocoagulation, phosphorus removal, operating cost, potatoes chips processing wastewater

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Nüfus artışı, kentleşme ve teknolojideki hızlı gelişmelere bağlı olarak endüstriyel ve tarımsal faaliyetler artarken, artan bu faaliyetler sonucunda da atıksu oluşumu artmaktadır. Bu atıksuların, deniz, göl, ırmak gibi en yakın alıcı ortamlara deşarj edilmesi, deşarj edilen alıcı ortamlarda karbon, azot ve fosfor gibi besin maddelerinin artmasına neden olmakta, alıcı ortamlarda yaşayan organizmalar ve diğ er canlı türlerini olumsuz yönde etkilemektedir [1]. Bu besi elementlerinden biri olan fosfor, canlıların önemli yapı taşlarından biri olması nedeniyle çevrede ve biyolojik arıtma proseslerinde büyük önem taşımaktadır [2]. Ayrıca fosforun suda yüksek miktarlarda bulunması, aşırı derecede alg büyümesi, bunu takip eden bitki büyümesi, çözülmüş oksijen tükenmesi ve istenmeyen koşul olan ötrofikasyon olayına neden olmaktadır [3].

Alıcı ortamlarda mevcut fosforun kaynakları, evsel ve endüstriyel atıksuların yanında tarımsal faaliyetlerdir. Ancak, alıcı ortama ulaşan fosfor kaynağının sadece % 9'unu tarımsal üretim alanları oluştururken, % 91'ini evsel atıksular

oluşturmaktadır. Endüstriyel atıksu, noktasal olmayan bölgelerden akış, deterjanlar ve diğ er faktörler atıksuda beklenenden daha fazla fosfor konsantrasyonuna neden olmaktadır. Ötrofikasyon kontrolünde sınırlayıcı besi maddesi olan fosforun atıksudaki miktarında deterjanların fosfatlı katkı maddelerinin payı büyüktür [4].

Farklı atıksularda bulunan tipik fosfat konsantrasyonları ise, evsel atıksularda 3-15 mg P/L, tarım drenaj suyu 0,05-1 mg P/L ve göl yüzey suyu 0,01-0,04 mg P/L şeklindedir. Yeni deşarj edilmiş bir evsel atıksuda, yaklaşık olarak 5 mg P/L ortofosfat, 3 mg P/L tripolifosfat, 1 mg P/L pirofosfat ve < 1 mg P/L organik fosfat bulunur [5].

Sulardan fosfor gideriminde, adsorpsiyon [6], iyon değıştirme [7], membran [8], biyolojik arıtma [9], kimyasal koagülasyon [10], elektrokoagülasyon [11] gibi çeşitli prosesler kullanılmaktadır.

Kimyasal koagülasyon prosesi de sulardan fosfor gideriminde sıkça kullanılan proseslerden biridir.

Kimyasal koagülasyon prosesi ile fosfor giderimde çok değerlikli metal iyonları (Ca^{2+} , Fe^{3+} ve Al^{3+}) kullanılmaktadır [12]. Bu proste, kimyasal madde tüketimi, koagülant dozajı ve çıkış suyu pH değerinin sürekli kontrolü gerekmektedir. Kimyasal koagülasyon prosesi ile Al ve Fe iyonlarının haricinde suya sülfat, klorür gibi eklenen koagülantın yapısında bulunan kimyasal maddelere göre farklı iyonlar da ilave edilmekte, prosesin optimize edilmemesi durumunda ilave kirlilik oluşabilmektedir.

Elektrokimyasal proseslerden olan elektrokoagülasyon (EK), su/atıksu akımlarındaki birçok kirleticinin giderilmesinde kullanıldığı gibi fosfor gideriminde kullanımı da son zamanlarda artmıştır. EK prosesi, elektroliz sonucu anodun çözünmesiyle su ortamına verilen metal hidroksit floklarının oluşturulması ile kirleticilerin giderildiği bir prostir [13; 1]. EK, çok küçük kolloidal tanecikleri uzaklaştırabilme, nispeten daha az çamur üretme, biyolojik olarak bozunmayan organik maddeleri uzaklaştırabilme veya biyolojik arıtıma hazır hale getirme, koagülant dozajının kolayca kontrol edilebilmesi, hidroksitler şeklindeki çökelekler veya floklar üzerinde adsorpsiyonla ağır metal iyonlarını uzaklaştırabilme, sürekli pH kontrolü gerektirmeme gibi avantajlara sahiptir. Ancak bu proses, katotta üretilen H_2 gazının çökelmeyi engellemesi, arıtılan sudaki Al ve Fe iyonlarının konsantrasyonlarının nispeten yüksek olması, üretilmiş çözünmeyen hidroksitlerin elektrotlar arasında birikmesi gibi birtakım dezavantajlara da sahiptir [15; 14; 1].

Çalışmada patates cipsi üreten bir işletmeden temin edilen atıksu numunesi ile farklı elektrot türlerinin kullanıldığı sürekli akışlı EK reaktörü ile fosfor giderimi üzerine pH, elektroliz süresi ve akım yoğunluğu gibi işletme parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Ayrıca, elektrokoagülasyon prosesindeki elektrik, elektrot tüketimleri ile bu tüketimler sonucunda Al ve Fe elektrotlarının kullanıldığı EK prosesinin fosfor giderimi sırasındaki işletme maliyetlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. MATERYAL VE METOT (MATERIAL AND METHOD)

2.1. Atıksu Karakterizasyonu (Characterization of Wastewater)

Sürekli akışlı EK prosesi çalışmalarında, patates cipsi üreten bir işletmenin atıksu arıtma tesisi nişasta çöktürme ünitesi sonrası alınan atıksu, 1 gün çöktürme sonrasında kaba filtre kağıdından süzölmüş, süzöntü deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. Sürekli akışlı EK model reaktörü ile ham atıksuyun arıtılması adına çalışmalar yürütölmüştür. Ham atıksuyun karakterizasyonu Tablo 1’de görölmektedir.

Tablo 1. Ham atıksu karakterizasyonu (Characterization of Raw Wastewater)

Parametre	Konsantrasyon
pH	5,00 ± 0,2
İletkenlik	3,07 ± 0,7 mS/cm
Toplam Fosfor	54,4 ± 0,5 mg/L
Ortofosfat	45,3 ± 0,5 mg/L
KOİ	4425 ± 50 mg/L

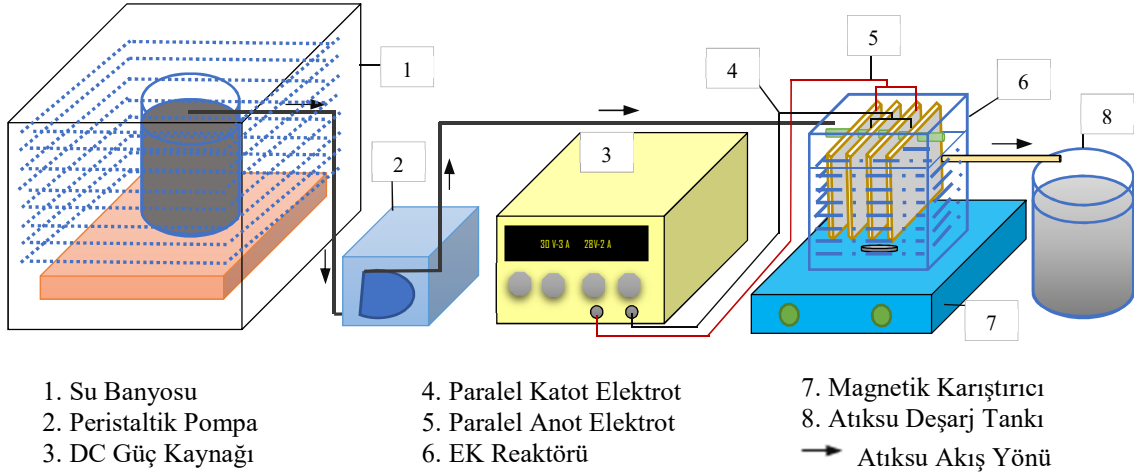
2.2. Sürekli Akışlı EK Model Reaktörü (Continuous Flow EC Model Reactor)

Deneysel çalışmalarda, akım ve voltaj kontrolü GPS-3303-Multi Output DC Power Supply (0-30V, 0-3A) model güç kaynağı ile sağlanmışır. Karıştırma işlemi IKA RCT basic model karıştırıcı ile gerçekleştirilmiştir. DC güç kaynağı, karıştırıcı ve peristaltik pompanın harcadığı enerji, Tchibo TCM 248735 marka watt ölçer ile tespit edilmiştir. EK deneylerinde kullanılan reaktör 1200 ml hacme sahiptir. Elektrot bağlantı sisteminde elektrotlar arası mesafe 5 mm olarak tasarlanmışır. Elektrot materyalinin boyutları, Al elektrot sistemi için 40*80*0,5 mm, Fe elektrot sistemi için 40*80*0,3 mm’dir. Ancak, su içerisinde kalan ve elektroliz işleminin gerçekleştiği elektrot boyutları 40*60 mm’dir. Deneylerde, her iki elektrot türü için de 144 cm² aktif yüzey alanına sahip Al ve Fe elektrotlar kullanılmışır. Reaktörde her bir deney için 1000 mL atıksu numunesi kullanılmışır. Atıksu sıcaklığının prosese etkisinin azaltılması için giriş suyu sıcaklığı su banyosu kullanılarak sabit tutulmuştur.

Anot ve katot elektrotların paralel olarak bağlanmasından dolayı akım her bir hücrenin

direncine göre bölünür. Böylece, seri bağlantıya oranla daha düşük potansiyel fark gereklidir. Bu yüzden EK çalışmalarında paralel bağlı sistem seçilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan

paralel bağlı EK prosesinin şematik gösterimi Şekil 1’de görülmektedir.



Şekil 1. Sürekli Akışlı EK Prosesi (Continuous Flow EC Process)

2.3. Deneysel (Experiments)

Deneysel çalışmalar oda sıcaklığında (~25°C) gerçekleştirilmiştir. Sürekli akışlı olarak tasarlanan reaktöre atıksu, besleme tankından (Ecoline-ISMATEC model) peristaltik pompa ile basılmıştır. Değişken parametre olarak elektroliz süresi ve akım yoğunluğunun fosfor giderimine etkisi incelenmiştir. Elektrotlar, tasarlanan elektrot bağlantı sistemine yerleştirildikten sonra elektroliz işlemine başlanmıştır. Model reaktör içerisinde çökeltme olmaması ve anyon-katyonların temasının daha iyi olması için 250 rpm karıştırma hızında sürekli olarak karıştırılmıştır. Model reaktörden alınan çıkış suyu, parametre analizinden önce 0,45 µm gözenek çapına sahip sırınga filtreden süzölmüştür.

2.4. Fosforun Belirlenmesi (Determination of Phosphorus)

Ortofosfat tayini, Vanadomolibdofosforikasit kolorimetrik metoduna (SM-4500 P C) göre yapılmıştır [16].

2.5. Hesaplamalarda Kullanılan Eşitlikler (Equations Used in Calculations)

Çalışmada, işletme maliyeti her bir elektrot ve bağlantı türü için \$/m³, \$/kg fosfor olarak eşitlik (1) yardımıyla belirlenmiştir.

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

2017 verilerine göre enerji ve elektrot materyallerinin birim fiyatları; enerji maliyeti: a(0,06 \$/kWsa) [17] ve b(Fe elektrot materyali; 0,58 \$/kg [18], Al elektrot materyali; 5,23 \$/kg) [19], C_{enerji}; 1 kg fosfor gidermek veya 1 m³ atıksuyu arıtmak için harcanan elektrik enerjisi, C_{elektrot}; 1 kg fosfor gidermek veya 1 m³ atıksuyu arıtmak için harcanan elektrot miktarını göstermektedir.

Akım yoğunlukları eşitlik (2) ile hesaplanmıştır. Eşitlikte, J: Akım yoğunluğu (A/m²), I: Akım şiddeti (Amper(A)), Aktif anot yüzey alanını (m²) 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 miktarıdır (g).

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

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

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

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

3.1. Elektroliz süresi etkisi (Effect of Electrolysis Time)

Sürekli akışlı EK model reaktörüne atıksu, 0,07 L/dk'lık sabit debide, 15 dk'lık hidrolik bekleme süresinde, Al elektrot için başlangıç pH değeri optimize edilmiş olan 6,80'e; Fe elektrot için 6,32'ye ayarlanarak verilmiştir.

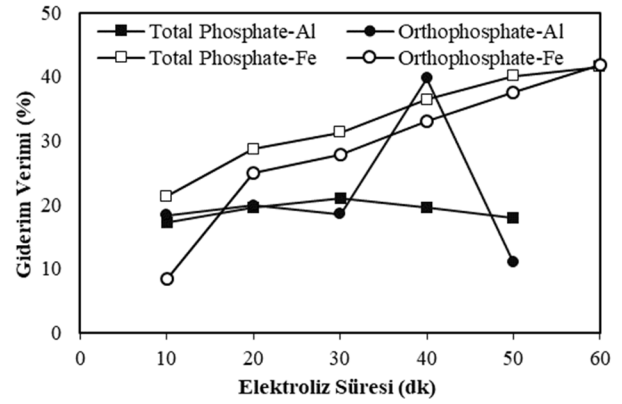
Sürekli akışlı EK model reaktöre, 35 A/m²'lik akım yoğunluğu uygulanmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen veriler Tablo 2'de görülmektedir.

Elektroliz işlemi sonrasında pH değeri 6,88-7,13 arasında değişim göstermiştir. pH değerlerine bakıldığında hidroliz sonucunda oluşan hidroksitlerden dolayı çıkış pH değerleri, giriş değerlerinin üzerindedir. Çıkış suyu iletkenlik değerleri de çözünen elektrot materyali ve artan iyon konsantrasyonuna bağlı olarak artmıştır. Al elektrodunda optimum elektroliz süresi 40 dk iken Fe elektrodunun kullanıldığı EK model reaktöründe bu süre 60 dk olarak belirlenmiştir.

EK prosesinde elektroliz süresi, anodun elektrokimyasal olarak çözünerek reaksiyon süresince metal hidroksitlerin oluşması adına oldukça önemli bir parametredir. Atıksudaki kirlenmelerin konsantrasyonu, türü ve uygulanan akım yoğunluğu gibi koşullara bağlı olarak EK süresi arttıkça giderme veriminin arttığı görülür. Belirli bir süre sonunda EK süresinin artışı giderim verimini etkilememekle birlikte, genellikle düşük elektroliz sürelerinde giderme verimleri düşük olmaktadır [20].

Al elektrodu için en yüksek toplam fosfor giderim verimi 30 dk'lık elektroliz süresinde % 21 olarak, Fe elektrodunda 60 dk'lık elektroliz süresinde % 41,5 olarak tespit edilmiştir (Şekil 2). Al elektrodunun kullanılması ile en yüksek fosfor giderimi % 21 ile 30 dk'lık elektroliz süresinde sağlanırken, aynı verim Fe elektrodunda onuncu dakika sağlanmıştır. Bu anlamda, toplam fosfor giderim verimi açısından Fe elektrodu Al elektroduna göre daha etkindir (Tablo 2).

Her iki elektrot türü için de aynı debi ve 35 A/m² akım yoğunluğunda giderim belli bir süreden sonra sabitlenmiş ve yakaladığı verimin çok fazla üzerine çıkamamıştır. Uygulanan 35 A/m²'lik akım yoğunluğunun yeterli olmadığı daha yüksek akım yoğunluklarının çalışılması gerektiği belirlenmiştir.



Şekil 2. Toplam Fosfat ve Ortofosfat Giderim Verimleri (Removal Efficiencies of Total Phosphorus and Orthophosphate)

Tablo 2. Deneysel Çalışma Sonuçları (Experimental Study Results)

t (dk)	pH		İletkenlik (mS/cm)		Ortofosfat (mg/L)		E _{ortofosfat} (%)	ΣP		E _{T.Fosfor} (%)	C _{Al} (mg/L)
	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış		Giriş	Çıkış		
Al Elektrot											
10	6,83	6,88	2669	3030	45,3	37	54,4	18,32	45,0	17,3	7
20		7,07		2960		36,3		19,87	43,8	19,5	16
30		6,95		2960		36,9		18,54	43,0	21,0	21
40		7,13		2910		27,3		39,74	43,8	19,5	24
50		7,00		2900		40,3		11,04	44,6	18,0	29
Fe Elektrot											
10	6,32	6,64	1977	2762	45,3	41,5	54,4	8,39	42,8	21,3	49,8
20		6,81		2558		34,0		24,9	38,8	28,7	48,4
30		6,93		2475		32,7		27,8	37,4	31,3	37,4
40		7,01		3020		30,3		33,1	34,6	36,4	34,6
50		6,99		2970		28,3		37,5	32,6	40,1	32,6
60		6,99		2978		26,3		41,9	31,8	41,5	31,8

3.2. Akım yoğunluğunun etkisi (Effect of Current Density)

Elektroliz süresinin fosfor giderimine etkisinin belirlendiği çalışmada 35 A/m² akım yoğunluğunun yetersiz gelmesi giderim verimini artırmak için akım yoğunluğunun artırılması ya da debinin düşürülmesini gerektirmektedir. Debinin düşürülmesi arıtılan su miktarını düşüreceğinden ve akım yoğunluğunun etkili bir parametre olduğu bilgisine dayanarak, akım yoğunluğunun etkisi belirlenmeye çalışılmıştır. EK model reaktörüne, 50 ve 65 A/m²'lik akım yoğunlukları uygulanmıştır. Bu deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlar Tablo 3'te verilmiştir.

Al elektrodunun kullanıldığı EK model reaktöründe 35 ve 50 A/m² akım yoğunlukları için 40 dk elektroliz süresinde toplam fosfor giderim verimleri sırasıyla, % 21 ve % 76,8 olarak, 65 A/m² akım yoğunluğu ve 30 dk'lık elektroliz süresinde ise % 80,9 olarak tespit edilmiştir. Al elektrodu ile en yüksek toplam fosfor giderimi 30 dakikalık elektroliz süresinde 65 A/m² akım

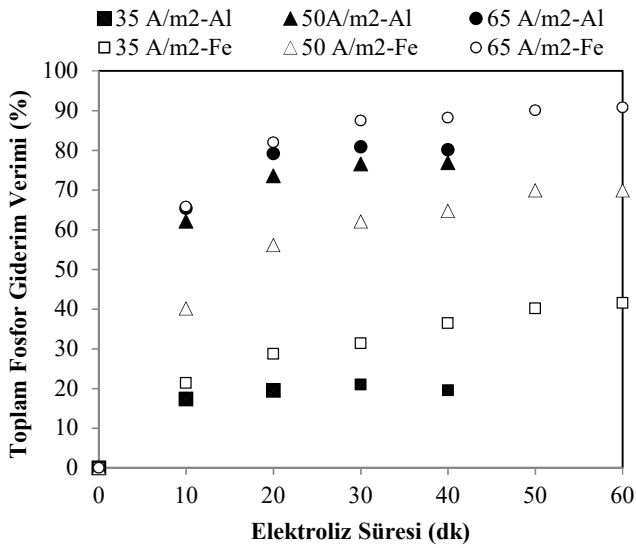
yoğunluğunda % 80,9 olarak belirlenmiştir. Fe elektrodunda en yüksek toplam fosfor giderim verimi ise 65 A/m² akım yoğunluğunda, 60 dakikalık elektroliz süresinde % 90,8'dir. Al elektrodunun kullanıldığı ve en yüksek toplam fosfor giderim veriminin sağlandığı 30 dakikalık elektroliz süresinde, Al elektrodu % 80,9 giderim verimi sağlarken, Fe elektrodunda aynı süre için % 87,5 giderim sağlanmıştır.

Al ve Fe elektrotlarının kullanıldığı EK model reaktörüne uygulanan akım yoğunluğunun artmasıyla ortofosfat giderim verimlerinde de artış gözlenmiştir (Şekil 3,4). Akım yoğunluğu parametresinin elektrot çözünmesini doğrudan etkilediği ve sürekli akışlı EK model reaktörü için önemli bir parametre olduğu tespit edilmiştir. Akım yoğunluğunun artması, giderim verimini artırmaktadır [21;22]. Literatürde daha önce yapılan çalışmalarda da benzer olarak, akım yoğunluğunun fosfor gideriminde etkin parametre olduğu belirtilmektedir [23; 19; 20].

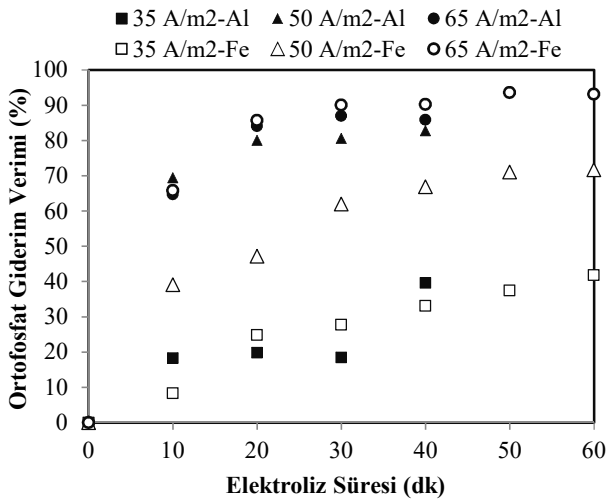
Tablo 3. Deneysel çalışma sonuçları (Experimental Study Results)

	Zaman (dk)	pH Giriş	pH Çıkış	İletkenlik Giriş	İletkenlik Çıkış	Orto-P Giriş	Orto-P Çıkış	Giderim Verimi (%)	ΣP Giriş	ΣP Çıkış	E _T .Fosfor (%)	C _{Al} (mg/L)	Farada y /m ³
Al Elektrot													
35 A/m ²	10	6,83	6,88	2669	3030	45,3	37	18,3	54,4	45	17,3	7	3,09
	20		7,07		2960		36,3	19,9		43,8	19,5	16	6,218
	30		6,95		2960		36,9	18,5		43	21,0	21	9,328
	40		7,13		2910		27,3	39,7		43,8	19,5	24	12,44
50 A/m ²	10	6,81	7,49	2855	3000	45,3	13,8	69,5	54,4	20,6	62,1	3	4,477
	20		7,50		2945		9,0	80,1		14,4	73,5	7,5	8,955
	30		7,48		2918		8,8	80,6		12,8	76,5	7	13,43
	40		7,33		2895		7,8	82,8		12,6	76,8	10	17,91
65 A/m ²	10	6,82	7,34	2125	2577	45,3	16,0	64,7	54,4	18,8	65,4	6,5	5,845
	20		7,52		2602		7,2	84,1		11,3	79,2	7,5	11,69
	30		7,51		2894		5,9	87,0		10,4	80,9	8,5	17,54
	40		7,53		2878		6,4	85,9		10,8	80,1	10,5	23,38
Fe Elektrot													
35 A/m ²	10	6,32	6,64	1977	2762	45,2	41,5	8,39	54,4	42,8	21,3	49,8	3,1092
	20		6,81		2558		34,0	24,9		38,8	28,7	48,4	6,2185
	30		6,93		2475		32,7	27,8		37,4	31,3	37,4	9,3277
	40		7,01		3020		30,3	33,1		34,6	36,4	34,6	12,437
	50		6,99		2970		28,3	37,5		32,6	40,1	32,6	15,546
	60		6,99		2978		26,3	41,9		31,8	41,5	31,8	18,655

50 A/m ²	10	6,33	6,83	2146	2908	45,3	27,6	39,1	54,4	32,6	40,1	43,6	4,4773
	20		7,05		2853		23,9	47,2		23,9	56,1	51,6	8,9546
	30		7,16		2827		17,2	62,0		20,6	62,1	56	13,432
	40		7,23		2796		15,0	66,9		19,2	64,7	53,8	17,909
	50		7,25		2741		13,1	71,1		16,4	69,9	52,2	22,386
	60		7,33		2717		12,8	71,7		16,4	69,9	54,4	26,864
65 A/m ²	10	6,32	7,17	2351	2884	45,3	15,5	65,8	54,4	18,6	65,8	39,0	5,8453
	20		7,57		2825		6,5	85,7		9,8	82,0	37,0	11,691
	30		7,66		2848		4,5	90,1		6,8	87,5	40,2	17,536
	40		7,73		2800		4,4	90,3		6,4	88,2	42,8	23,381
	50		7,85		2813		2,9	93,6		5,4	90,1	33,8	29,227
	60		8,15		2807		3,1	93,2		5,0	90,8	32,4	35,072

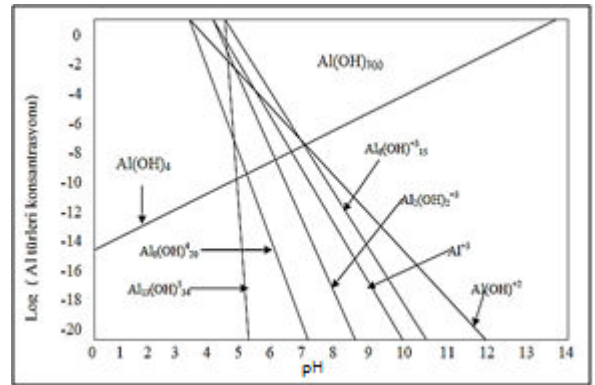


Şekil 3. Elektroliz süresinin toplam fosfor giderim verimine etkisi (Effect of Electrolysis Time on Total Phosphorus Removal Efficiency)



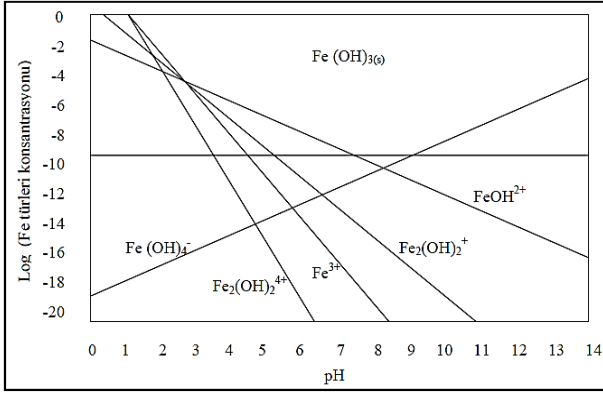
Şekil 4. Elektroliz süresinin ortofosfat giderim verimine etkisi (Effect of Electrolysis Time on Orthophosphate Removal Efficiency)

Çözelti pH değerine bağlı olarak, reaksiyon sonucu Al^{+3} iyonlarının hidrolizi ile $Al(OH)_{3(k)}$, $Al(OH)^{+2}$, $Al(OH)^{-4}$, $Al_6(OH)^{+3}_{15}$, $Al_8(OH)^{+4}_{20}$ gibi monomerik ve polimerik bileşikler oluşabilmektedir (Şekil 3) [23; 24]. Al elektrodunun kullanıldığı EK prosesinde giderim mekanizmasının presipitasyon ($pH < 4$) veya adsorpsiyon ($pH > 4$) olabileceği belirtilmiştir [26; 27]. Bu çalışmada, çıkış pH değerleri tüm akım yoğunlukları ve elektroliz süreleri için giriş pH değerine göre artmış ve elektroliz işlemi sırasında pH değeri 6,88-7,53 arasında değişim gösterdiği belirlenmiştir. Bu pH aralığında, hidroksit türlerinin çözünürlüğü en düşük seviyededir. Bu bakımdan sistemde, $Al(OH)_3$ bileşiğinin baskın olduğu ve giderim mekanizmasının adsorpsiyon olabileceği düşünülmektedir. Bu verilerin ışığında ortamda yeterli koagülantın bulunması ve pH'nın Al'in en düşük çözünürlüğe sahip olduğu aralıkta olmasının artırım veriminin artmasında en önemli etken olduğu düşünülmektedir [25; 26]. pH 6,0-8,0 aralığının dışındaki pH değerlerinde bileşik oluşumu $Al(OH)_{3(k)}$ formundan uzaklaşmakta ve ortamda çözünebilir Al bileşikleri formunda bulunmaktadır (Şekil 3) [27].



Şekil 5. Farklı pH'lerde Al kompleksleri (Al complexes at different pH [12])

Fe elektrodunun elektrokimyasal oksidasyonu ile su ortamının pH değerine bağı olarak $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)^+_2$ ve $Fe(OH)_3$ bileşikleri oluşabilmektedir [30; 31; 32]. Çalışmada, elektroliz işlemi sırasında pH değeri 6,32-8,15 arasında değışim göstermiştir. Bu pH değerlerinde hidroksit türlerinin çözünürlüğü en düşük seviyededir. Bu bakımdan sistemde, $Fe(OH)_3$ bileşiğinin baskın olduğı düşünölmektedir (Şekil 6).



Şekil 6. Farklı pH'larda Fe kompleksleri (Fe complexes at different pH) [12]

3.3. Enerji ve Elektrot Tüketimi analizi (Analysis of Energy and Electrode Consumption)

Al ve Fe elektrodunun kullanıldığı sürekli akışlı EK model reaktörü ile yapılan çalışmalar

sonucunda, elektrot, enerji tüketimi ve bu parametrelere bağı olarak işletme maliyetleri hesaplanmıştır. İşletme maliyetinin belirlenmesinden önce toplam enerji tüketimi (DC güç kaynağı, karıştırıcı ve pompanın harcadığı enerji tüketimi) ve elektrot tüketimleri belirlenmiştir (Tablo 4).

Al ve Fe elektrotları için akım yoğunluğunun artması, enerji tüketimini ve çözünen elektrot materyali miktarını artırmıştır. En yüksek toplam fosfor giderim veriminin sağlandığı 65 A/m² akım yoğunluğunda, toplam enerji tüketimi 10,48 kWsa/m³ olarak tespit edilmiş olup, toplam enerji tüketiminin yaklaşık % 68'ini DC güç kaynağı oluşturmuştur. Fe elektrodu kullanımı ile sürekli akışlı EK prosesi ile fosfor ve çinko giderimi üzerine yapılan farklı bir çalışmada 50, 100, 200, 400 ml/dk debiler için enerji tüketimini sırasıyla, 12,60; 11,30; 9,74; 5,45 kWsa/m³ olarak tespit edilmiştir [20].

Elektrot tüketimi Al elektrot türü için 0,099 kgAl/m³, Fe elektrot türü için 0,237 kgFe/m³ 'tür.

Tablo 4. Farklı akım yoğunluklarında enerji ve elektrot tüketim miktarları (Energy and electrode consumption quantities in different current densities)

Akım Yoğunluğu (A/m ²)	Enerji Tüketimi (kWsa/m ³)			Toplam Enerji Tüketimi (kWsa/m ³)	Toplam Enerji Tüketimi (kWsa/gr giderilen fosfor)	Elektrot Tüketimi (kg/m ³)	Elektrot Tüketimi (kg/gr giderilen fosfor)
	DC Güç Kaynağı	Karıştırıcı	Pompa				
Al Elektrodu							
35	5,238	1,429	1,905	8,571	0,7518	0,097	0,0085
50	6,19	1,429	1,905	9,524	0,2278	0,099	0,0024
65	7,143	1,429	1,905	10,48	0,2382	0,099	0,0023
Fe Elektrodu							
35	5,238	1,429	1,905	8,571	0,3792	0,132	0,0058
50	6,19	1,429	1,905	9,524	0,2506	0,179	0,0047
65	7,143	1,429	1,905	10,476	0,2121	0,237	0,0048

3.4. İşletme maliyeti analizi (Operating Cost Analysis)

En iyi giderim veriminin sağlandığı akım yoğunluğu olan 65 A/m²'de toplam Al elektrot için

işletme maliyeti 1,14 \$/m³ (0,026 \$/gr giderilen fosfor), Fe elektrodu için 0,76 \$/m³ (0,015 \$/gr giderilen fosfor) olarak tespit edilmiştir.

65 A/m²'lik akım yoğunluğunda, Al elektrot için toplam işletme maliyetinin yaklaşık % 45' ini elektrot maliyeti, % 38'ini DC güç kaynağı enerji maliyeti, yaklaşık % 7'sini karıştırıcı enerji maliyeti, % 10'unu pompa enerji maliyeti oluşturmaktadır. Fe elektrodu için toplam işletme maliyetinin % 18'ini elektrot maliyeti, % 56'sını DC güç kaynağı enerji maliyeti, yaklaşık % 11'ini

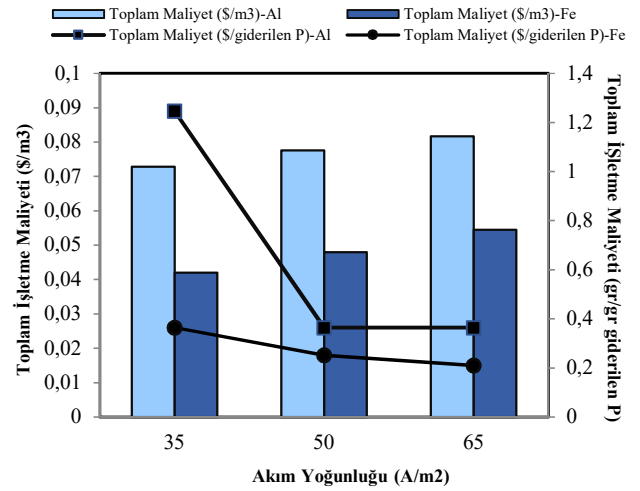
karıştırıcı enerji maliyeti, % 15'ini pompa için harcanan enerji maliyeti oluşturmaktadır (Tablo 5). Toplam maliyet açısından bakıldığında fosfor giderimi için Fe elektrodunun Al elektrodundan yaklaşık % 50 daha düşük maliyet sunduğu belirlenmiştir.

Tablo 5. Farklı akım yoğunluklarında işletme maliyetleri (Operating Costs in different current densities)

Enerji Maliyeti (\$/m ³)							
Akım Yoğunluğu (A/m ²)	DC Güç Kaynağı	Karıştırıcı	Pompa	Toplam Enerji Maliyeti (\$/m ³)	Elektrot Maliyeti (\$/m ³)	Toplam Maliyet (\$/m ³)	Toplam Maliyet (\$/gr giderilen fosfor)
Al Elektrodu							
35	0,31	0,085	0,114	0,511	0,507	1,019	0,089
50	0,37	0,085	0,114	0,568	0,518	1,086	0,026
65	0,43	0,085	0,114	0,625	0,518	1,143	0,026
Fe Elektrodu							
35	0,31	0,085	0,114	0,511	0,077	0,588	0,026
50	0,37	0,085	0,114	0,568	0,104	0,672	0,018
65	0,43	0,085	0,114	0,625	0,137	0,762	0,015

Şekil 7 'de, 1 m³ atıksudan fosfor giderimi için toplam işletme maliyeti ve giderilen fosfor başına toplam işletme maliyeti verilmiştir. Akım yoğunluğunun artması ile sisteme verilen enerjinin artarak, daha fazla elektrot materyali çözünmesine neden olduğundan, m³ başına toplam işletme maliyetinin arttığı, buna karşın, düşük akım yoğunluklarında giderimin düşük olması sonucunda ise, akım yoğunluğunun artmasıyla birlikte, giderilen gr fosfor için toplam maliyetin azaldığı belirlenmiştir.

Akım yoğunluğunun artması ile sisteme verilen akımın artarak DC güç kaynağının harcadığı enerjinin artmasına ve buna bağlı olarak daha fazla elektrot materyali çözünmesine neden olduğundan, m³ başına toplam işletme maliyetinin arttığı görülmüştür. Buna karşın, akım yoğunluğunun artmasıyla birlikte, giderilen gr fosfor için toplam maliyet azalmıştır (Şekil 7).



Şekil 7. Akım yoğunluğunun İşletme maliyetine etkisi (Effect of current density on operating cost)

3.5. Reaktör kinetiğinin belirlenmesi (Determination of Reactor Kinetic)

EK prosesinin reaksiyon kinetiğinin belirlemek amacı ile 0., 1. ve 2. derece kinetik modelleri için R² değerleri tespit edilmiştir. Buna göre, ortofosfat ve toplam fosfor giderimlerinin 2. derece reaksiyon kinetiğine uyduğu belirlenmiştir (Tablo 6). Literatürde patates cipsi üretimi atıksularından Al elektrodunu kullanarak yaptıkları EK prosesi ile KOİ giderimi yapılan çalışmada reaksiyon

kinetiğinin 2. derece olduğunu belirlemiştirlerdir [33].

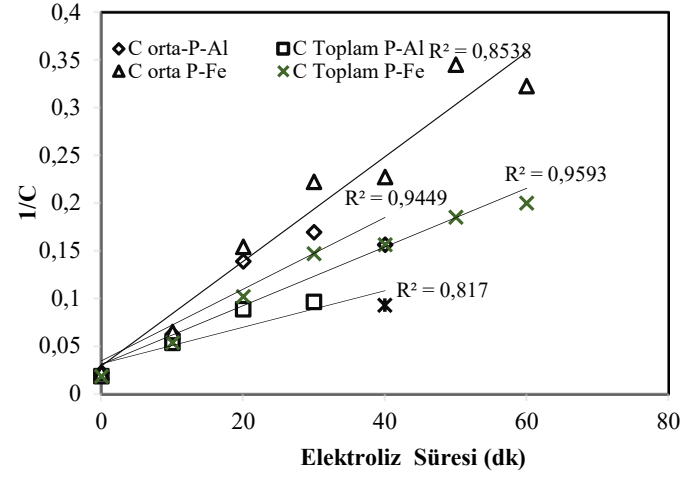
Tablo 6. Sürekli akışlı EK model reaktörü için R^2 değerleri (R^2 values for the continuous flow EC Model Reactor)

Al Elektrot		
Kinetik Derecesi	$C_{\text{ortofosfat}}$ (mg/L)	$C_{\text{Toplam Fosfor}}$ (mg/L)
0	0,69	0,64
1	0,81	0,74
2	0,85	0,82

Fe Elektrot		
Kinetik Derecesi	$C_{\text{ortofosfat}}$ (mg/L)	$C_{\text{Toplam Fosfor}}$ (mg/L)
0	0,59	0,64
1	0,83	0,81
2	0,96	0,95

Al elektrodu için 2. derece reaksiyon kinetiği için elde edilen R^2 değerleri ve denklemler, Şekil 8’de verilmiştir. Toplam fosfor giderimi için 2. derece reaksiyon kinetiği hız sabitinin $1.9 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$ olarak bulunurken, ortofosfat için bu değer $3.8 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Reaksiyon hız sabitlerine bakıldığında, ortofosfatın, toplam fosfora göre daha hızlı giderildiği görülmektedir.

Fe elektrodu için 2. derece reaksiyon kinetiği için elde edilen R^2 değerleri ve denklemler, Şekil 8’de verilmiştir. Toplam fosfor giderimi için 2. derece reaksiyon kinetiği hız sabitinin $3.1 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$ olarak bulunurken, ortofosfat için bu değer $5.5 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Reaksiyon hız sabitlerine bakıldığında, ortofosfatın, toplam fosfora göre daha hızlı giderildiği belirlenmiştir.



Şekil 8. 2. Derece Reaksiyon Kinetiği (2nd order Reaction Kinetics)

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Çalışma sonucunda aşağıdaki bulgular elde edilmiştir;

- Sürekli akışlı EK prosesi ile patates cipsi üretim atıksularından fosfat gideriminde Al elektrot türü için optimum elektroliz süresi 40 dk, Fe elektrot türü için 60 dk olarak tespit edilmiştir. Akım yoğunluğunun toplam fosfor ve ortofosfat giderim verimlerine etkisine bakıldığında en yüksek toplam fosfor giderim verimi % 81 olarak, akım yoğunluğunun 65 A/m^2 olduğu ve 30 dk’lık elektroliz süresinde; Fe elektrot için bu değer % 91 olarak akım yoğunluğunun 65 A/m^2 olduğu ve 60 dk’lık elektroliz süresinde elde edilmiştir. Bu anlamda, Fe elektrodunun kullanıldığı EK prosesi Al elektrodunun kullanıldığı prosese göre daha yüksek giderim verimleri elde etmiştir.
- Al elektrodunun kullanıldığı sürekli akışlı EK model reaktörü için en yüksek toplam giderim veriminin elde edildiği 65 A/m^2 akım yoğunluğunda toplam işletme maliyeti $1,14 \text{ \$/m}^3$, Fe elektrodu için $0,76 \text{ \$/m}^3$ olarak tespit edilmiştir. Buna göre, Fe elektrodu, Al elektroduna göre yaklaşık % 50 oranında daha düşük maliyet sunmaktadır. Toplam işletme maliyetine bakıldığında, Al elektrodunun, Fe elektroduna göre daha pahalı olduğu belirlenmiştir. Aslında, elektrot ve enerji tüketimi bakımından Al elektrodu, Fe elektroduna göre daha az elektrot materyali tüketmesine karşın, Al elektrodunun kg fiyatının pahalı oluşu, toplam işletme maliyetinin yüksek olmasına neden olmuştur. Sürekli akışlı EK prosesi ile fosfor gideriminde toplam maliyetin % 50’den daha fazlası sisteme verilen enerjiden

(DC güç kaynağı) kaynaklanmaktadır. Bu maliyetin minimize edilmesi ile EK prosesi işletme maliyetinin önemli ölçüde minimize edilebileceği düşünülmektedir.

• Al elektrodunun kullanıldığı EK prosesi sonrası 65 A/m² akım yoğunluğunda, 30 dk'lık sürede elde edilen çıkış suyu toplam fosfor konsantrasyonu 10,4 mg/L, ortofosfat konsantrasyonu 5,9 mg/L'dir. Fe elektrodunun kullanıldığı EK prosesi uygulaması ile 65 A/m² akım yoğunluğunda, 60 dk'lık sürede elde edilen çıkış suyu toplam fosfor konsantrasyonu 5,0 mg/L, ortofosfat konsantrasyonu 3,1 mg/L olarak elde edilmiştir.

• Al elektrot bağlantı sisteminin kullanıldığı sürekli akışlı EK model reaktörü ile en yüksek fosfor giderimlerinin sağlandığı şartlarda atıksu çıkış pH değeri 7,13 olarak; Fe elektrot bağlantı sisteminde ise 8,15 olarak tespit edilmiştir. Buna göre, sürekli akışlı EK model reaktörü ile elde edilen çıkış suyu deşarj standartlarını sağlamakta ve deşarj için pH ayarlaması yapılmasına gerek duyulmamaktadır. EK prosesinde oluşan hidroksitler nedeniyle, çözelti pH'sı ne olursa olsun, çıkış suyu pH değerinin nötrale olma eğiliminde olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1]. M. Uğurlu, The Removal of Some Inorganic Compounds from Paper Mill Effluents by the Electrocoagulation Method. G.U. Journal of Science, 17(3), 85-99, 2004.
- [2]. A. Günay, E. Debik, Evsel Atıksulardan Biyolojik Nutrient Giderimi. I. Atıksu Sempozyumu, 22-24 Haziran, Kayseri, 57-63, 1998.
- [3]. S.E. Manahan, Frontmatter, Fundamentals of Environmental Chemistry. Boca Raton, CRC Press LLC, 352p, 2001.
- [4]. A. Samsunlu, 2006. Atıksuların Arıtılması. Birsen Yayınevi, 644s, İstanbul.
- [5]. V.L. Snoeyink, D. Jenkins, Water Chemistry, John-Wiley and Sons, 451p, United States of America, 1980.
- [6]. E. Oğuz, A. Gürses, N. Canplat, Removal of Phosphate from Wastewaters. Cement and Concrete Research, 33, 1109-1112, 2003.
- [7]. B. Kıvanç, Adsorpsiyon ve İyon Değişimi Yöntemi ile Sulu Çözeltilerden Fosfat Gideriminin İncelenmesi. Osmangazi

Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 147s, Eskişehir, 2011.

- [8]. D. Dolar, K. Kosutic, B. Vucic, RO/NF Treatment of Wastewater from Fertilizer Factory: Removal of Fluoride and Phosphate. Desalination, 265, 237-241. 2011.
- [9]. T. Tunçal, Management of Phosphorus Removal in Municipal Wastewater Treatment Plants. chenuz Eylül University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Ph.d. Thesis, 242p, İzmir, 2008.
- [10]. S. Tanada, M. Kabayama, N. Kawasaki, T. Sakiyama, T. Nakamura, M. Araki, T. Tamura, Removal of Phosphate by Aluminum Oxide Hydroxide. Journal of Colloid and Interface Science, 257,135-140, 2003.
- [11]. Ş. İrdemez, N. Demircioğlu, Y.Ş. Yıldız, The Effects of pH on Phosphate Removal from Wastewater by Electrocoagulation with Iron Plate Electrodes. Journal of Hazardous Materials, B137, 1231-1235, 2006.
- [12]. Metcalf and Eddy, Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse, Third Edition, McGraw-Hill Inc., Civil Engineering Series, 1334p, New York, 1991.
- [13]. M.F. Pouet, A. Grasmick, Urban Wastewater Treatment by Electrocoagulation and Flotation. Water Science Technology, 31, 275-283, 1995.
- [14]. E.A. Vik, D.A. Carlson, A.S. Eikum, E.T. Gjessing, Electrocoagulation of Potable Water. Water Reserach, 18, 1355-1360, 1984.
- [15]. J.S. Do, M.L. Chen, Decolourisations of Dye-Containing Solutions by Electrocoagulation, Journal of Applied Electrochemistry, 24, 785-790, 1994.
- [16]. American Public Health Association (APHA), Standard Methods for the Examination of Waste and Wastewater (19th ed.), Washington, 2005.
- [17]. <http://www.epdk.org.tr/TR/Dokumanlar/TDB/Elektrik>
- [18]. <http://metalavm.com/aluminyum-plaka>

- [19]. <http://www.lme.com.tr/teklifhazirla.php?id=697> Engineering Processing, 47, 1211-1223, 2008.
- [20]. A. Dedeli, Fosfatlama Banyosu Atıksularının Elektrokimyasal Arıtımı, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 120s, Gebze, 2008.
- [21]. M. Kobyay, E. Demirbař, A.Dedeli, M.T. řensoy, Treatment of Rinse Water form Zinc Phosphate Coating by Batch and Continuous Electrocoagulation Prosesess. Journal of Hazardous Materials, 173, 326-334, 2010.
- [22]. M. Behbahani, M.R. Moghaddam Alavi, M, Arami, A Comparison between Aluminum and Iron Electrodes on Removal of Phosphate from Aqueous Solutions by Electrocoagulation Process. International Journal of Environmental Research, 5(2), 403-412, 2011.
- [23]. ř. İrdemez, N. Demircioğlu, Y.ř. Yıldız, Z. Bingöl, The Effects of Current Density and Phosphate Concentration on Phosphate Removal from Wastewater by Electrocoagulation Using Aluminum and Iron Plate Electrodes. Separation and Purification Technology, 52, 218-223, 2006.
- [24]. M. Rebhun, M., Lurie, Control of Organic Matter by Coagulation and Flocc Separation. Water Science and Technology, 27(11), 1-20.1993.
- [25]. M.Y.A. Mollah, P. Morkovsky, J.A.G. Gomes, M.Kesmez, J. Parga, D.L. Cocks, Fundamentals, Present and Future Perspectives of Electrocoagulation. Journal of Hazardous Materials, B114, 199-210, 2004.
- [26]. M. Bayramoęlu, M. Eyvaz, M. Kobyay, Treatment of the Textile Wastewater by Electrocoagulation: Economical Evaluation, Chemical Engineering. Eng. J., 128, 155-161, 2007.
- [27]. A.H. Essadki, M. Bennajah, B. Gourich, C. Vial, M. Azzi, H. Delmas, Electrocoagulation/Electroflotation in an External-Loop Airlift Reactor-Application to the Decolorization of Textile Dye Wastewater: A Case Study. Chemical
- [28]. J. Jiang, N. Graham, C. Andre, G. Kelsall, N. Brandon, Laboratory study of Electrocoagulation-Flotation for Water Treatment. Water Research, 36, 4064-4078, 2002.
- [29]. Z. Karcioęlu Karakař, M.T. Yılmaz, A.E. Yılmaz, Endüstriyel Atıksulardan Sülfat Koagölantı Kullanılarak Kimyasal Koagölasyon Yöntemi ile Bor Giderimi. Iędir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 2(1), 15-22, 2012.
- [30]. P.N. Endyuskin, S.V.Selezenkin, K.M. Dyumaev, Electrochemical purification of wastewaters from production of organic-dyes. Journal of Applied Chemistry, 56, 1100-1102, 1983.
- [31]. A.E. Wilcock, Textile Chem. Colorist, 24(11), 29, 1992.
- [32]. M.Y.A. Mollah, R. Schennach, J.R. Parga, D.L. Cocks, Electrocoagulation (EC) Science and Applications. Journal of Hazardous Materials, 84, 29-41, 2001.
- [33]. M. Kobyay, H. Hiz, E. řentürk, C. Aydın, E. Demirbař, Treatment of Potato Chips Manufacturing Wastewater by Electrocoagulation. Desalination, 190, 201-211, 2006.