

TC.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELEKTROKİNETİK İŞLEM İLE KENTSEL ARITMA
ÇAMURUNDAN AĞIR METALLERİN GİDERİMİ**

Özge HANAY

Tez Yöneticisi

Yrd.Doç.Dr. Nilüfer NACAR KOÇER

Doç.Dr. Halil HASAR

DOKTORA TEZİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ELAZIĞ, 2008

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELEKTROKİNETİK İŞLEM İLE KENTSEL ARITMA
ÇAMURUNDAN AĞIR METALLERİN GİDERİMİ**

Özge HANAY

Doktora Tezi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu tez,.....tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile başarılı/başarısız olarak değerlendirilmiştir.

Danışman:

Üye:

Üye:

Üye:

Üye:

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih vesayılı kararıyla onaylanmıştır.

TEŞEKKÜR

Lisans, Yüksek Lisans ve Doktora eğitimim boyunca bilgi, beceri ve deneyimlerinden faydalandığım bütün *BÖLÜM HOCALARIMA*,

Tez çalışmamın hazırlık, planlama, yürütülme, kontrol ve baskı aşamasında göstermiş oldukları yoğun ve özverili katkılarından dolayı danışman hocalarım Sayın *Yrd.Doç.Dr. Nilüfer NACAR KOÇER'e ve Sayın Doç.Dr. Halil HASAR'a*,

Tez çalışmasının gerçekleştirilmesi için FÜBAP-1373 nolu proje kapsamında maddi destek sağlayan FÜBAP Birimine,

Lisansüstü çalışmalarım süresince destek gördüğüm F.Ü Süleyman Demirel Keban *MYO ÇALIŞANLARINA*,

Çevre Mühendisliği Bölümündeki *ARKADAŞLARIMA*,

Kimya Mühendisliği Bölümündeki *ÇALIŞANLARA* ve

Eğitimim ve yaşamımın her sürecinde hep yanımda olan sevgi, ilgi ve desteklerini eksiltmeyen *EŞİME, ANNEME VE BABAMA*,

TEŞEKKÜR EDERİM

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
İÇİNDEKİLER	I
ŞEKİLLER LİSTESİ	V
TABLolar LİSTESİ	VIII
KISALTMALAR LİSTESİ	X
ÖZET	XI
ABSTRACT	XII
1. GİRİŞ	1
1.1.Genel	1
1.2. Çalışmanın Amacı	2
1.3. Çalışmanın Kapsamı	3
2. ARITMA ÇAMURLARI	4
2.1. Arıtma Çamurunun Kaynağı	4
2.2. Arıtma Çamurunun Kompozisyonu	5
2.3. Arıtma Çamurunun İşlenmesi	5
2.4. Dünya Geneline Arıtma Çamuru Yönetim Politikası	7
2.5. Sürdürülebilir Arıtma Çamuru Arıtımı	8
2.6. Arıtma Çamurundan Ağır Metallerin Giderimi	9
3. ELEKTROKİNETİK İŞLEM	14
3.1. Elektrokinetik İşlemin Mekanizması	14
3.1.1.Toprak Tipi	18
3.1.2. Kirletici Tipi	18
3.1.3. Zenginleştirme Yöntemleri	19
3.1.4. Voltaj ve Akım Seviyeleri	20
3.1.5. Elektrot Materyali ve Şekli	21
3.2. Elektrokinetik Tekniğin Avantajları	21
3.3. Elektrokinetik Tekniğin Dezavantajları	22
3.4. Elektrokinetik İşlem İle Katı Ortamlardan Ağır Metallerin Giderimi	22
3.4.1.Elektrokinetik İşlem İle Farklı Topraklardan Ağır Metal Giderimi	22
3.4.2. Elektrokinetik İşlem ile Arıtma Çamurundan Ağır Metal Giderimi	25
4. MATERYAL VE METOD	27
4.1. Arıtma Çamuru	27
4.2. Elektrokinetik Deney Düzenegi	27
4.3. Çalışma Planı	29

4.3.1. Farklı Akım Uygulaması İle Elektrokinetik İşlem	29
4.3.2.Çamurun Ön Asitleştirilmesi İle Farklı pH Seviyelerinde Elektrokinetik İşlem	29
4.3.3. Şelatlayıcı Ajan Uygulanarak Elektrokinetik İşlem	30
4.3.4. Kaolin-Çamur Karışımı İle Elektrokinetik İşlem	30
4.4. Analizler	31
4.4.1.Ardışık Kimyasal Ekstraksiyon İşlemi	32
4.4.2.Toplam Metal Konsantrasyonunun Belirlenmesi	34
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	35
5.1. Farklı Akım Uygulaması	35
5.1.1. Anot ve Katotta pH ve İletkenlik	36
5.1.2. Voltaj Değişimi	37
5.1.3. Çamur Bölmesinde pH, İletkenlik ve Organik Madde Muhtevası Değişimi	37
5.1.4. Çamur Bölmesinde Cr Türlerinin Davranışı	40
5.1.5. Çamur Bölmesinde Pb Türlerinin Davranışı	43
5.1.6. Çamur Bölmesinde Zn Türlerinin Davranışı	45
5.1.7.Çamur Bölmelerindeki Toplam Metal Konsantrasyonları ve Geri Kazanım Oranı	47
5.2. Farklı Asit Uygulaması	51
5.2.1. Asetik Asit	51
5.2.1.1. Anot ve Katotta pH ve İletkenlik	51
5.2.1.2. Voltaj Değişimi	52
5.2.1.3. Çamur Bölmelerindeki pH, İletkenlik ve Organik Madde Muhtevası Değişimi	53
5.2.1.4. Çamur Bölmelerindeki Cr Türlerinin Davranışı	55
5.2.1.5. Çamur Bölmelerindeki Pb Türlerinin Davranışı	56
5.2.1.6. Çamur Bölmelerindeki Zn Türlerinin Davranışı	58
5.2.1.7.Çamur Bölmelerindeki Toplam Metal Konsantrasyon Değerleri ve Geri Kazanım Oranı	59
5.2.2. Nitrik Asit Uygulaması	62
5.2.2.1. Anot ve Katottaki pH ve İletkenlik	62
5.2.2.2. Voltaj Değişimi	62
5.2.2.3. Çamur Bölmelerindeki pH, İletkenlik ve Organik Madde Muhtevası Değişimi	63

5.2.2.4. Çamur Bölmelerindeki Cr Türlerinin Davranışı	65
5.2.2.5. Çamur Bölmelerindeki Pb Türlerinin Davranışı	66
5.2.2.6. Çamur Bölmelerindeki Zn Türlerinin Davranışı	67
5.2.2.7. Çamur Bölmelerindeki Toplam Metal Konsantrasyon Değerleri ve Geri Kazanım Oranı	68
5.2.3. Fosforik Asit Uygulaması	71
5.2.3.1. Anot ve Katottaki pH ve İletkenlik	71
5.2.3.2. Voltaj Değişimi	71
5.2.3.3. Çamur Bölmelerindeki pH, İletkenlik ve Organik Madde Muhtevası Değişimi	72
5.2.3.4. Çamur Bölmelerindeki Cr Türlerinin Davranışı	74
5.2.3.5. Çamur Bölmelerindeki Pb Türlerinin Davranışı	75
5.2.3.6. Çamur Bölmelerindeki Zn Türlerinin Davranışı	76
5.2.3.7. Çamur Bölmelerindeki Toplam Metal Konsantrasyon Değerleri ve Geri Kazanım Oranı	77
5.3. EDTA Uygulaması	81
5.3.1. Anot ve Katottaki pH ve İletkenlik	81
5.3.2. Voltaj Değişimi	81
5.3.3. Çamur Bölmelerindeki pH, İletkenlik ve Organik Madde Muhtevası Değişimi	82
5.3.4. Çamur Bölmelerindeki Cr Türlerinin Davranışı	85
5.3.5. Çamur Bölmelerindeki Pb Türlerinin Davranışı	87
5.3.6. Çamur Bölmelerindeki Zn Türlerinin Davranışı	89
5.3.7. Çamur Bölmelerindeki Toplam Metal Konsantrasyon Değerleri ve Geri Kazanım Oranı	91
5.4. Kaolin-Çamur Karışımının Uygulanması	95
5.4.1. Asetik Asit ile Kaolin-Çamur Karışımı	95
5.4.1.1. Anot ve Katot Bölmelerinde pH ve İletkenlik	95
5.4.1.2. Voltaj Değişimi	96
5.4.1.3. Çamur Bölmelerindeki pH, İletkenlik ve Organik Madde Muhtevası Değişimi	97
5.4.1.4. Çamur Bölmelerindeki Cr Türlerinin Davranışı	99
5.4.1.5. Çamur Bölmelerindeki Pb Türlerinin Davranışı	100
5.4.1.6. Çamur Bölmelerindeki Zn Türlerinin Davranışı	101
5.4.1.7. Çamur Bölmelerindeki Toplam Metal Konsantrasyon	103

Değerleri ve Geri Kazanım Oranı	
5.4.2. EDTA ve Kaolin-Çamur Karışım Uygulaması	105
5.4.2.1. Anot ve Katot Bölmelerinde pH ve İletkenlik	105
5.4.2.2. Voltaj Değişimi	105
5.4.2.3. Çamur Bölmelerindeki pH, İletkenlik ve Organik Madde Muhtevası Değişimi	106
5.4.2.4. Çamur Bölmelerindeki Cr Türlerinin Davranışı	108
5.4.2.5. Çamur Bölmelerindeki Pb Türlerinin Davranışı	108
5.4.2.6. Çamur Bölmelerindeki Zn Türlerinin Davranışı	111
5.4.2.7. Çamur Bölmelerindeki Toplam Metal Konsantrasyon Değerleri ve Geri Kazanım Oranı	113
5.5. Elektrokinetik İşlemin Toplam Ağır Metal Giderim Verimine Etkisi	115
5.6. Maliyet Analizi	124
6. SONUÇLAR	127
KAYNAKLAR	130
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 3.1. Elektrokinetik işlemin mekanizması.	16
Şekil 4.1. Elektrokinetik deney düzeneği.	28
Şekil 4.2. Elektrokinetik deney düzeneğinin şematik gösterimi.	28
Şekil 4.3. Çalışma planının şematik gösterimi.	31
Şekil 4.4. Ardışık ekstraksiyon işleminin şematik gösterimi.	33
Şekil 5.1. Farklı akımlarda anot ve katot bölmelerinde pH ve iletkenlik değişimi.	36
Şekil 5.2. Farklı akımlara karşılık voltaj değişimi.	37
Şekil 5.3. Çamur bölmelerindeki pH, iletkenlik ve organik madde muhtevası değişimi.	39
Şekil 5.4. Çamur bölmelerinde Cr türlerinin zamana göre değişimi.	42
Şekil 5.5. Çamur bölmelerinde Pb türlerinin zamana göre değişimi.	44
Şekil 5.6. Çamur bölmelerinde Zn türlerinin zamana göre değişimi.	46
Şekil 5.7. Asetik asit ile anot ve katottaki pH ve iletkenlik değişimi.	51
Şekil 5.8. Asetik Asit ile uygulanan akıma karşılık voltaj değişimi.	52
Şekil 5.9. Çamur bölmesinin pH, iletkenlik ve organik madde muhtevası değişimi.	54
Şekil 5.10. Asetik asit ile çamur bölmelerindeki Cr türlerinin zamana göre değişimi.	55
Şekil 5.11. Asetik asit ile çamur bölmelerindeki Pb türlerinin zamana göre değişimi.	57
Şekil 5.12. Asetik asit ile çamur bölmelerindeki Zn türlerinin zamana göre değişimi.	58
Şekil 5.13. Nitrik asit ile anot ve katottaki pH ve iletkenlik değişimi.	62
Şekil 5.14. Nitrik Asit ile uygulanan akıma karşılık voltaj değişimi.	63
Şekil 5.15. Nitrik asit ile pH, iletkenlik ve organik madde muhtevasının zamanla değişimi.	64
Şekil 5.16. Nitrik Asit ile çamur bölmelerindeki Cr türlerinin zamana göre değişimi.	65
Şekil 5.17. Nitrik Asit ile çamur bölmelerindeki Pb türlerinin	66

zamana göre değişimi.	
şekil 5.18. Nitrik Asit ile çamur bölmelerindeki Zn türlerinin zamana göre değişimi.	67
şekil 5.19. Fosforik asit ile anot ve katottaki pH ve iletkenlik değişimi.	71
şekil 5.20. Fosforik asit ile uygulanan akıma karşılık voltaj değişimi.	72
şekil 5.21. Fosforik asit ile çamur bölmelerindeki pH, iletkenlik ve organik madde muhtevası değişimi.	73
şekil 5.22. Fosforik asit ile çamur bölmelerindeki Cr türlerinin zamana göre değişimi.	74
şekil 5.23. Fosforik asit ile çamur bölmelerindeki Pb türlerinin zamana göre değişimi.	75
şekil 5.24. Fosforik Asit ile çamur bölmelerindeki Zn türlerinin zamana göre değişimi.	76
şekil 5.25. Farklı EDTA konsantrasyonlarında anot ve katot pH ve iletkenlik değişimi.	81
şekil 5.26. Farklı EDTA konsantrasyonlarına karşılık voltaj değişimi.	82
şekil 5.27. Farklı EDTA konsantrasyonlarında çamur bölmelerindeki pH, iletkenlik ve organik madde muhtevası değişimi.	84
şekil 5.28. Farklı EDTA konsantrasyonunda çamur bölmelerindeki Cr türlerinin zamana göre değişimi.	86
şekil 5.29. Farklı EDTA konsantrasyonunda çamur bölmelerindeki Pb türlerinin zamana göre değişimi.	88
şekil 5.30. Farklı EDTA konsantrasyonunda çamur bölmelerindeki Zn türlerinin zamana göre değişimi.	90
şekil 5.31. Kaolin-amur karışımı ile anot ve katottaki pH ve iletkenlik değişimi.	96
şekil 5.32. Kaolin-amur karışımı ile uygulanan akıma karşılık voltaj değişimi.	96
şekil 5.33. Kaolin-amur karışımı uygulamasında çamur bölmelerindeki pH, iletkenlik ve organik madde muhtevası değişimi.	98
şekil 5.34. Kaolin-amur karışımı uygulamasında çamur bölmelerindeki Cr türlerinin zamana göre değişimi.	99
şekil 5.35. Kaolin-amur karışımı uygulamasında çamur bölmelerindeki Pb türlerinin zamana göre değişimi.	100
şekil 5.36. Kaolin-amur karışımı uygulamasında çamur bölmelerindeki Zn türlerinin zamana göre değişimi.	102

Şekil 5.37. Kaolin-çamur karışımı ile anot ve katot pH değişimi.	105
Şekil 5.38. Kaolin-çamur karışımı ile uygulanan akıma karşılık voltaj değişimi.	106
Şekil 5.39. Kaolin-çamur karışımı ile çamur bölmelerindeki pH, iletkenlik ve organik madde muhtevası değişimi.	107
Şekil 5.40. Kaolin-çamur karışımı ile çamur bölmelerindeki Cr türlerinin zamana göre değişimi.	109
Şekil 5.41. Kaolin-çamur karışımı ile çamur bölmelerindeki Pb türlerinin zamana göre değişimi.	110
Şekil 5.42. Kaolin-çamur karışımı ile çamur bölmelerindeki Zn türlerinin zamana göre değişimi.	112
Şekil 5.43. Cr giderim yüzdeleri.	119
Şekil 5.44. Pb giderim yüzdeleri.	120
Şekil 5.45. Zn giderim yüzdeleri.	121

TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1. Çamur işlenmesine dair kullanılan temel metotlar.	5
Tablo 2.2. Yakma işleminin avantaj ve dezavantajları.	7
Tablo 4.1. Çalışmada kullanılan kaolinin bazı özellikleri.	30
Tablo 5.1. Farklı akımların uygulanması ile çamur özellikleri ve işletim ile ilgili bazı parametreler.	35
Tablo 5.2. Çamur bölmesindeki toplam Cr konsantrasyon değerleri ve geri kazanım oranı.	48
Tablo 5.3. Çamur bölmesindeki toplam Pb konsantrasyon değerleri ve geri kazanım oranı.	49
Tablo 5.4. Çamur bölmesindeki toplam Zn konsantrasyon değerleri ve geri kazanım oranı.	50
Tablo 5.5. Farklı asitlerle ön asitleştirme işlemindeki bazı parametreler.	51
Tablo 5.6. Asetik asit ile çamur bölmelerindeki toplam Cr konsantrasyon değerleri ve geri kazanım oranı.	59
Tablo 5.7. Asetik asit ile çamur bölmelerindeki toplam Pb konsantrasyon değerleri ve geri kazanım oranı.	60
Tablo 5.8. Asetik asit çamur bölmelerindeki toplam Zn konsantrasyon değerleri ve geri kazanım oranı.	61
Tablo 5.9. Nitrik asit ile çamur bölmelerindeki toplam Cr konsantrasyon değerleri ve geri kazanım oranı.	68
Tablo 5.10. Nitrik asit ile çamur bölmelerindeki toplam Pb konsantrasyon değerleri ve geri kazanım oranı.	69
Tablo 5.11. Nitrik asit ile çamur bölmelerindeki toplam Zn konsantrasyon değerleri ve geri kazanım oranı.	70
Tablo 5.12. Fosforik asit ile çamur bölmelerindeki toplam Cr konsantrasyon değerleri ve geri kazanım oranı.	78
Tablo 5.13. Fosforik asit ile çamur bölmelerindeki toplam Pb konsantrasyon değerleri ve geri kazanım oranı.	79

Tablo 5.14. Fosforik asit ile çamur bölmelerindeki toplam Zn konsantrasyon değerleri ve geri kazanım oranı.	80
Tablo 5.15. Farklı EDTA konsantrasyonlarında çamur bölmelerindeki toplam Cr konsantrasyon değerleri ve geri kazanım oranı.	92
Tablo 5.16. Farklı EDTA konsantrasyonlarında çamur bölmelerindeki toplam Pb konsantrasyon değerleri ve geri kazanım oranı.	93
Tablo 5.17. Farklı EDTA konsantrasyonlarında çamur bölmelerindeki toplam Zn konsantrasyon değerleri ve geri kazanım oranı.	94
Tablo 5.18. Kaolin-çamur karışımı ile çamur bölmelerindeki toplam Cr konsantrasyon değerleri ve geri kazanım oranı.	103
Tablo 5.19. Kaolin-çamur karışımı ile çamur bölmelerindeki toplam Pb konsantrasyon değerleri ve geri kazanım oranı.	104
Tablo 5.20. Kaolin-çamur karışımı ile çamur bölmelerindeki toplam Zn konsantrasyon değerleri ve geri kazanım oranı.	104
Tablo 5.21. Kaolin-çamur karışımı ile çamur bölmelerindeki toplam Cr konsantrasyon değerleri ve geri kazanım oranı.	113
Tablo 5.22. Kaolin-çamur karışımı ile çamur bölmelerindeki toplam Pb konsantrasyon değerleri ve geri kazanım oranı.	114
Tablo 5.23. Kaolin-çamur karışımı ile çamur bölmelerindeki toplam Zn konsantrasyon değerleri ve geri kazanım oranı.	114
Tablo 5.24. Elektrokinetik işlem ile elde edilen Cr, Pb ve Zn için giderim yüzdeleri.	116
Tablo 5.25. Elektrokinetik işlemler sonrasında arıtma çamurunda kalan ağır metal konsantrasyon değerleri.	122
Tablo 5.26. Farklı uygulamalar sonucunda organik madde muhtevası değişimi.	123
Tablo 5.27. Elektrokinetik işlemlerde toplam giderlerin karşılaştırılması.	126

KISALTMALAR LİSTESİ

EDTA: Etilendiamin tetraasetik asit

NTA : Nitrilotriasetik asit

AKE: Ardışık kimyasal ekstraksiyon

BCR: Community Bureau of Reference

SDS: Sodyumdodecilsülfat

PAH_s: Polisiklik aromatik hidrokarbonlar

PCB_s: Poliklorlu bifeniller

ÖZET

Doktora Tezi

ELEKTROKİNETİK İŞLEM İLE KENTSEL ARITMA ÇAMURUNDAN AĞIR METALLERİN GİDERİMİ

Özge HANAY

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

2008, Sayfa: 136

Bu çalışmada, elektrokinetik işlem ile anaerobik olarak çürütülmüş arıtma çamurundan ağır metallerin giderimini ve hareketliliğini araştırmak amacıyla farklı deneysel işlemler yürütülmüştür. Farklı akım uygulaması, farklı asitlerle ön asitleştirme, EDTA uygulaması ve kaolin-çamur karışımı ile elektrokinetik işlemler yürütülmüştür. Aynı zamanda ağır metallerin çevresel hareketliliğini ve ağır metal formlarını belirlemek amacıyla tüm deney serilerinde elektrokinetik işlem süresince ardışık kimyasal ekstraksiyon işlemleri yapılmıştır.

Çalışmanın sonuçlarına göre Cr için en yüksek giderim oranı % 56, Pb ve Zn için ise %39 olarak belirlenmiştir. Farklı akım uygulaması, EDTA ilavesi ve kaolin-çamur karışım uygulaması metallerin kimyasal formlarında belirgin bir değişikliğe neden olmamıştır. Fakat asetik asit ve nitrik asit ile yapılan ön asitleştirme deneylerinde metallerin anoda yakın kısmında değişebilen ve indirgenebilen, katoda yakın kısımda ise yükseltgenebilen ve kalıntı türleri artmıştır. Daha yüksek ağır metal giderim verimlerinin sağlandığı uygulamalarda toplam maliyet artmıştır. % 54 Cr ve % 39 Zn giderim verimi elde edilen asetik asit ile çamur pH'nın 3'e ayarlandığı deney serisinde toplam maliyet 315,3 \$/ton kuru çamur olarak hesaplanmıştır. Nitrik asit ile çamur pH'nın 3 olduğu deney serisinde ise toplam maliyet 171\$/ton kuru çamur olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Arıtma Çamuru, Elektrokinetik İşlem, Ağır Metaller, Ardışık Kimyasal Ekstraksiyon

ABSTRACT

PhD Thesis

**ELECTROKINETIC REMOVAL OF HEAVY METALS FROM
MUNICIPAL SEWAGE SLUDGE**

Özge HANAY

Firat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering

2008, Page: 136

Electrokinetic was applied to the studied sludge to remove heavy metals present in sludge under some conditions such as different current levels, preacidification by using different acids, EDTA addition and the mixture of kaolin-sewage sludge. Also in the each of the experimental series, sequential chemical extractions were applied to determine the bioavailability and the fractions of heavy metals during electrokinetic process.

The highest removals of Cr, Pb and Zn were 56 %, 39 % and 39 %, respectively. The fractions of heavy metals did not change by different currents, EDTA addition and the mixture of kaolin-sewage sludge. In preacidification by using acetic acid and nitric acid, exchangeable and reducible fractions of heavy metals increased near the anode while oxidisable and residual fractions increased near the cathode. Total cost increased in the experimental applications, which the higher removals of heavy metals were obtained. In the preacidification of acetic acid at pH:3 in which the achieved removals of Cr, Pb and Zn were 54 %, 37 % and 39%, respectively, total cost was calculated to be 315.3 \$/ton dry sludge . On the other hand, in the preacidification of nitric acid at pH:3, total cost was calculated to be 171 \$/ton dry sludge .

Key Words: Sewage Sludge, Electrokinetic, Heavy Metals, Sequential Chemical Extraction.

1. GİRİŞ

1.1.Genel

Hızla artan nüfus, endüstrileşme ve sosyal refaha bağlı olarak üzerinde yaşadığımız yerkürede katı, sıvı ve gaz atık miktarı da artmaktadır. Canlı yaşamını etkileyen, çevreyi kirlüten ve kirlilik oluşturan unsurlar; evsel, endüstriyel ve tarımsal kaynaklı atıklardır. Günlük insan faaliyetleriyle çeşitli endüstriyel ve tarımsal kaynaklarda üretilen atıksular organik bileşikler, C, N, P gibi mikronutrientleri, iz elementleri, zehirli organik ve inorganik maddeleri, hastalık yapıcı mikroorganizmaları ve diğer maddeleri içermektedir.

Kullanım nedeniyle özellikleri değişikliğe uğramış atıksuların, bir taraftan ihtiyaçlar doğrultusunda spesifik şartlara uygun hale getirilebilmesi diğer taraftan çevreye olası zararlı etkilerini azaltmak için arıtmaları gerekmektedir. Atıksu arıtma tesisindeki kirleticiler ya fiziksel ya da biyolojik arıtma proseslerinde giderilebilmektedir. Ancak kirleticilerin çoğu üretilen çamurda birirmektedir. Çok az bir yüzdesi tesis çıkış suyunda bulunmaktadır.

Son Avrupa yasaları kompostlama, biyometanizasyon ve araziye uygulama gibi alternatif teknolojilerle atıklardan enerji elde etme ve geri kazanım yöntemleriyle deponi alanlarındaki biyoayrışabilir atıkların depolanmasını azaltmayı hedeflemektedir. Arıtma çamurlarının sadece ziraatta değil, yeşil alan, arazi rekreasyonu ve şehir peyzajı için de kullanılmasını uygun görmektedir. Bu yeni yasalarla biyoayrışabilir maddelerin büyük bir miktarının deponi alanlarından ayrılarak, diğer organik atık değerlendirme tekniklerinin de kullanılacağı beklenmektedir. Bu yöntemler arasında arıtma çamurlarının toprağa verilerek bertarafı ekonomiye önemli bir katkı sağlamaktadır (Debosz ve diğ., 2002). Ülkemiz genelinde evsel nitelikli atık suların biyolojik olarak ikinci kademe arıtımıyla ortaya çıkan arıtma çamurları bünyesindeki makro ve mikro besin maddelerinin tarım alanlarına geri dönüşümü hem ekonomik hem de çevresel bir kazanç sağlayacaktır.

Yüksek miktarda organik madde içeren çamur, uygulandığı toprağın su geçirgenliği, su tutma kapasitesi ve toprağın havalanması gibi bazı fiziksel özelliklerini iyileştirmede yararlıdır. Arıtma çamuru bitkilerin büyümesi için çeşitli konsantrasyonlarda gerekli nutrientleri de içermektedir. Bu nutrientlerden azot, fosfor ve potasyum çamurun gübre olarak kullanılmasını sağlayan temel nutrientlerdir (Soumare ve diğ., 2002). Bununla birlikte, arıtma çamurlarının araziye uygulanması önemli çevresel problemler oluşturmaktadır. Bu problemler; koku, estetik, çamurdaki patojenler, toksik organik kimyasallar, tuzlar ve ağır metaller olarak sıralanabilir (Wong ve diğ., 2001).

Arıtma çamurunun toprağa sürekli uygulanmasıyla, ağır metaller toprakta yetişen ürünlere geçerek besin zincirine geçebilir ve bu ürünleri tüketen insan, hayvan ve diğer canlılar için de tehlike unsuru oluşturabilirler (Sanchez ve diğ., 2004). Bu nedenle, arıtma çamurlarının tarımda kullanılmasının planlama ve tasarımı ilk adım ağır metal içeriğini belirlemektir. Düzenlenen birçok yönetmelik ile arıtma çamurunun toprağa uygulanmasında, çamurun içerdiği kabul edilebilir ağır metal konsantrasyon değerleri de belirlenmiştir.

Çamurdaki ağır metallerin giderimi ile çamurun kalitesi artırılabilir. Ayrıca çamur içerisindeki ağır metallerin yüzey ve yeraltı sularına sızması veya bitkiler tarafından alınması minimuma indirgenerek daha düşük bir risk katsayısı oluşturabilir.

Arıtma çamurundaki toplam ağır metal içeriğinin belirlenmesi çevreye olan potansiyel tehlikeli etkileri hakkında yeterli bilgiyi sağlayamayacağı kabul edilmektedir. Çünkü ağır metallerin hareketliliği ve ekotoksitesi, metallerin spesifik kimyasal formları ve bağlarıyla oldukça ilişkilidir (Wang ve diğ., 2006). Bu nedenle, arıtma çamurundaki ağır metallerin çevresel etkisini değerlendirmek amacıyla ardışık kimyasal ekstraksiyon işlemi, hem ham arıtma çamuruna hem de işlem görmüş arıtma çamuruna uygulanmıştır. Ağır metallerin kimyasal formları ağır metal hareketliliğini gösterdiğinden elektrokinetik işlem ile bu formların değişip değişmediği ve metal giderim verimleri tespit edilmiştir.

Bu çalışmada, genellikle ağır metalle kirlenmiş toprakların ıslahında uygulanan elektrokinetik işlem anaerobik olarak çürütülmüş arıtma çamuruna uygulanmıştır. Farklı şartlarda işletilen elektrokinetik işleminin ağır metal giderimindeki davranışı incelenmiştir. Bu çalışma ile elektrokinetik işlemin arıtma çamurlarındaki ağır metal gideriminde mevcut bilgi eksikliğini önemli oranda azaltacağı öngörülmektedir. Aynı zamanda farklı uygulamalar ile hem elektrokinetik işlem verimliliğini hem de ağır metal giderim etkinliğini artırmak amacıyla çalışmalar yürütülmüştür.

Bu doktora tez çalışması Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Birimi tarafından desteklenen 1373 no'lu proje kapsamında yürütülmüştür.

1.2. Çalışmanın Amacı

Bu tez çalışmasının genel olarak amaçları;

- Anaerobik olarak çürütülmüş arıtma çamurundan ağır metallerin elektrokinetik işlemle giderim potansiyelini araştırmak,
- Araziye uygulamada çamurun uygunluğunu belirlemek,
- Elektrokinetik işlemde optimum şartları belirlemek,
- Arıtma çamurundaki ağır metallerin çevresel hareketliliğini tespit etmek,

- Ağır metallerin kimyasal formlarının elektrokinetik işlem ile değişip değişmediğini belirlemek,
- Elektrokinetik olarak arıtılmış çamurlarda ağır metal bağlama karakteristikleri hakkındaki bilgi eksikliğini gidermek,
- Sistemin avantaj ve dezavantajlarını ortaya koymaktır.

1.3. Çalışmanın Kapsamı

Elektrokinetik işlem ile anaerobik olarak çürütülmüş arıtma çamurundan ağır metallerin giderimini araştırmak amacıyla farklı deneysel işlemler yürütülmüştür. Farklı akım uygulamaları ile hem elektrokinetik işlem performansı hem de arıtma çamurundan ağır metallerin giderimi incelenmiştir. Arıtma çamurundaki ağır metallerin giderimi ve hareketlilikleri farklı pH seviyeleriyle değiştiğinden çamurun pH değerleri farklı asitlerin ilavesiyle ayarlanarak elektrokinetik işlem uygulanmıştır. Yine arıtma çamurundaki ağır metallerin giderimini maksimum seviyede sağlamak amacıyla şelatlayıcı ajan olarak farklı konsantrasyonlardaki EDTA çözeltisi çamurla muamele edildikten sonra elektriksel alan uygulanmıştır. Elektrokinetik işlemin özellikle düşük hidrolik iletkenlikli topraklardaki ağır metallerin gideriminde verimli olmasından dolayı arıtma çamuru farklı miktarlardaki kaolin türü toprakla karıştırılarak ağır metal hareketliliği ve giderimi incelenmiştir. Ağır metallerin çevresel hareketliliğini ve ağır metal formlarını belirlemek amacıyla tüm deneysel çalışmalarda elektrokinetik işlem süresince ardışık kimyasal ekstraksiyon işlemleri yapılmıştır. Bunun yanı sıra sistemin, kullanılan asit miktarlarına ve harcanan elektriksel alana göre bir maliyet analizi yapılmıştır. Böylece elektrokinetik işlemin avantaj ve dezavantajları ortaya konulmuştur.

2. ARITMA ÇAMURLARI

2.1. Arıtma Çamurunun Kaynağı

Giderek artan şehirleşme ve endüstrileşme dünya genelinde oluşan atıksu hacminde bir artışa neden olmaktadır. Bu atıksu sadece yiyecek, içecek ve değişik evsel kimyasal maddeleri içermemekte aynı zamanda ticari ve endüstriyel faaliyetler sonucu kanalizasyon sistemlerine deşarj edilen materyalleri de içermektedir. Ayrıca, yağmur suyu ve bunun temas ettiği materyaller de bu kompozisyona katılmaktadır. Sonuçta; kanalizasyon sistemine deşarj edilen kentsel atıksuyun bileşenleri medeniyetimizin, insan ve kent metabolizmasının bir aynası gibidir (Kroiss, 2003).

Kentsel atıksu arıtımı sonucunda aşağıda belirtilen iki farklı durum ortaya çıkmaktadır;

1. Yüzeysel sulara arıtılmış atıksuyun deşarj edilmesi,
2. Atıksu arıtma çamurunun arıtılması ve yeni problemler oluşturmaktan uzaklaştırılması veya yeniden kullanılması.

Kentsel atıksu arıtımında genelde biyolojik metotlar uygulanmaktadır. Kentsel atıksuyun biyolojik arıtımındaki genel hususlar şu şekildedir;

- Çözünmemiş ve partikül halindeki bioayrışabilir bileşenleri kabul edilebilir son ürünlere dönüştürmek,
- Askıda ve çökelemeyen kolloidal katıları biyolojik yumak veya biyofilmlere absorbe ettirmek,
- Organik veya inorganik bileşiklerin konsantrasyonlarını azaltmak,
- Patojenleri ve diğer mikroorganizmaları gidermek,
- N ve P gibi nutrientleri gidermek veya zararsız formlara dönüştürmek,
- Bazı durumlarda spesifik eser organik bileşenleri ve bileşikleri gidermek,
- Yüzeysel suya deşarj edilebilecek çıkış suyunu elde etmek.

Son 30 yıldır kentsel atıksu arıtımındaki temel hedef, çıkış suyunun kalitesini geliştirmek için arıtma tesisindeki ikincil ve ileri atıksu arıtma ünitelerinin yapımına yöneliktir. Ayrıca arıtımın daha ileri seviyeleri, sadece genel atıksu bileşenleri için değil aynı zamanda nutrient ve ağır metaller gibi spesifik bileşiklerin giderimi için de yapılmaktadır. Diğer taraftan, çamur işleme, geri kullanımı ve uzaklaştırılması mühendislerin karşılaştığı en kompleks problemlerdir. Çamur arıtımı genelde kentsel atıksu arıtımının toplam maliyetinin % 50'sinden fazlasını oluşturmaktadır (Rulkens, 2003a) .

2.2. Arıtma Çamurunun Kompozisyonu

Arıtma çamuruyla ilgili problemler karmaşıktır çünkü geniş sayıdaki bileşenlerden oluşmaktadır. Potansiyel zararlı maddelerin yanı sıra çamurda değerli maddeler de mevcuttur. Sürdürülebilir bir arıtım için potansiyel alternatifleri tanımlamada çamurun kompozisyonunu değerlendirmek faydalıdır. Bu kompozisyon çamurda mevcut olan 5 grup bileşenle karakterize edilebilir; (Rulkens, 2003b).

1. Toksik olmayan organik karbon bileşikler, Kjedal N, fosfor içeren bileşikler,
2. Toksik kirleticiler;
 - 1-1000 ppm arasında değişen Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, Cd, Hg ve As gibi ağır metaller,
 - PCB_s, PAH_s, dioksin, pestisit, linear alkali sülfonatlar, fenoller,
3. Patojenler ve diğer mikrobiyolojik kirleticiler,
4. Silikat, alüminat, kalsiyum gibi inorganik bileşikler ve magnezyum içeren bileşikler,
5. %1-95 arasında değişen su.

Bazı inorganik bileşikler gibi N, P ve organik karbonu içeren bileşikler değerli bileşikler olarak düşünülür. Bir sürdürülebilir arıtım; değerli ürünlerin geri kazanımı ve faydalı geri kullanımı ile arıtma çamurunun insan ve çevre üzerine olumsuz etkisinin azaltılmasını içermektedir. Çamurdaki katıların ve konsantre kirleticilerin kontrolü atıksu mühendisliği alanında halen en zor ve en pahalı işlemlerden birisidir.

2.3. Arıtma Çamurunun İşlenmesi

Çamur işlenmesine dair kullanılan temel metotlar Tablo 2.1’de listelenmiştir (Metcalf and Eddy, 2003).

Tablo 2.1. Çamur İşlenmesine Dair Kullanılan Temel Metotlar.

METOD	FONKSİYONU
Öğütme	Hacim Azaltma
Stabilizasyon	Kolay biyoparçalanabilen bileşiklerin giderimi
Şartlandırma	Susuzlaştırılabilmeyi iyileştirme
Susuzlaştırma	Hacim azaltma
Kurutma	Hacim azaltma
Yakma	Hacim azaltma, enerji üretimi
Yaş oksidasyon	Şartlandırma, Hacim azaltma
Gazifikasyon	Hacim azaltma, enerji üretimi
Piroliz	Hacim azaltma, enerji üretimi
Düzenli depolama	Bertaraf
Araziye uygulama	Faydalı Kullanım
Çimento ve briket üretimi	Faydalı Kullanım
Taşıma ve depolama	Katıların taşınması ve depolanması

Şartlandırma, susuzlaştırma ve kurutma; çamurdaki nemi uzaklaştırmada ilk olarak kullanılan işlemlerdir. Bu prosesler çamur yakılacağı zaman önemlidir. Yakma işleminden önce çamur % 30-35 kek katı miktarına kadar susuzlaştırılmaktadır. Ayrıca bu işlemler çamurun kontrol altındaki depolama alanlarına aktarıldığı durumlarda da önemlidir. Bu durumda çamur hacmi, taşıma maliyetini ve depolama alanını azaltacak seviyeye indirilmelidir (Priestly, 2001).

Kontrollü düzenli depolama ya sadece çamurun depolanması ya da çamurun evsel katı atıklarla birlikte depolanması şeklinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Depolama alanlarının sayısı ve kapasitesi zamanla azalmaktadır ve yeni depolama sahası bulmada ekonomik gereksinimler artarak zorlaşmaktadır. Birçok durumda çamurun değerli bileşiklerinin geri kullanılmasında en kolay ve en son yol tarımsal amaçlar için çamurun araziye uygulanmasıdır. Bu uygulama; toprağın yapısını, katyon değiştirme kapasitesini, su tutma kapasitesini, su infiltrasyonunu ve toprak havalanmasını düzenler. N, P, K, demir, çinko ve manganez gibi nutrientlerin temininden dolayı bitki büyümesine yardımcı olur. Ayrıca çamurdaki nutrientler kısmen de olsa pahalı kimyasal gübrelerin yerini tutabilmektedir (Kroiss, 2003).

Çamur kompozisyonuna bağlı olarak çamurun tarımsal gübre olarak kullanılmasından önce çamurdaki ağır metaller gibi istenmeyen maddelerin uzaklaştırılması gerekmektedir. Çamurun tarımda faydalı kullanımı olası veya esnek olmadığı durumlarda, şehir peyzajı, yeşillendirme ve düzenli depolama gibi diğer çamur uzaklaştırma teknikleri kullanılabilir.

Anaerobik çürütme, çamur stabilizasyonunda kullanılan en eski proseslerden birisidir. Moleküler oksijen yokluğunda organik ve inorganik maddelerin parçalanmasını sağlar. Anaerobik çürütme özellikle evsel ve endüstriyel atıksuların arıtımından kaynaklanan konsantre çamurların stabilizasyonunda uygulanmaktadır. Anaerobik çürütmede, uçucu katıların bir kısmı biyogaza dönüşmektedir ki bu ya atıksu arıtma tesisinde veya başka bir yerde enerji kaynağı olarak kullanılabilir.

Aerobik çürütücüde, organik maddenin biyolojik dönüşümü O_2 mevcudiyetinde genelde üstü açık tanklarda gerçekleşmektedir. Bu prosesin işletilmesi anaerobik çürütücüye göre daha basittir. Fakat kullanılabilir bir gaz oluşumu yoktur. Bu proseste karışım ve oksijen taşınımı için gerekli güç ihtiyacından dolayı enerji gereksinimi oldukça fazladır (Metcalf and Eddy, 2003).

Kompostlamaya göre aerobik çürütme, çamur su miktarının potansiyel azalımı kadar organik maddenin aerobik parçalanmasını kapsar. Mikroorganizmaların aktivitesi patojen yıkımından dolayı hem sıcaklıkta bir artışa hem de enerji, CO_2 , su ve diğer bileşiklerin ortaya çıkmasına neden olur. Çamurların tarımda direk olarak kullanılması yerine kompostlandığı zaman işletim maliyetleri artmaktadır. Fakat yine de patojen riski, koku ve nutrient kontrolü gibi

sağlık yönlerinden dolayı alternatif çözümlere ihtiyaç duyulmaktadır (Coulomb ve Myrope, 1997).

Çamur hacmini azaltmak için yaygın bir alternatif yakma işlemidir. Bu proses organik katıların okside son ürünlere, CO₂'e, su ve küle dönüşümünü kapsar. Bu prosesin önemli avantaj ve dezavantajları Tablo 2.2 'de verilmiştir (Metcalf ve Eddy, 2003).

Tablo 2.2. Yakma İşleminin Avantaj ve Dezavantajları.

Avantaj	Dezavantaj
Maksimum hacim azaltma	İşletme ve bakımda gerekli uzman görevliler
Uzaklaştırma ihtiyaçlarının azalması	Hava emisyonları ve külün sera etkisine katkısı
Patojen ve toksik bileşiklerin yok edilmesi	Külde bulunan kirlertici miktarından dolayı tehlikeli atık olarak uzaklaştırılma zorunluluğu
Enerji geri kazanım potansiyeli	
Yüksek yatırım ve işletme maliyeti	

Son yıllarda arıtma çamurunun geri kullanımını sağlamak amacıyla birkaç teknoloji geliştirilmiştir. Bunlar arasında basit işletme ve pazarlanabilirliğinden dolayı çamur briket yapımında kullanılmıştır. Japonya'da geliştirilen proses ile herhangi bir katkı maddesi olmadan %100 yanmış çamurdan briket yapılmaktadır (Okuno ve Takahashi, 1997).

Yaş oksidasyon, piroliz ve gazifikasyon prosesleri potansiyel olarak geri kazanım amaçlı uygulanmaktadır. Islak oksidasyonda çamurun organik içeriği yüksek sıcaklıklarda (200-300⁰C) ve basınç sistemlerinde (30-150 bar) özel reaktörlerde okside olur (Utvik ve Matter, 1997). Hem piroliz hem de gazifikasyon, atıkları kontrollü şartlar altında atığın ısıtılmasıyla enerji yönünden zengin sıvı yakıtlara dönüştürür. Yakmanın aksine giren atığı tamamen enerji ve küle dönüştürür. Bu prosesler dönüşümü sınırladığından dolayı direk olarak yakmanın yerine geçemez (Schwager, 2001).

2.4. Dünya Geneline Arıtma Çamuru Yönetim Politikası

Arıtma çamurunun ve diğer biyoayrışabilir atıkların doğru kontrol etmek atık madde ve enerji kazanımını maksimize etmek ve atığın çevreye olan etkisini azaltmak için uygun kural ve düzenlemelerin geliştirilmesi gerekmektedir. Özellikle gelişmiş ülkelerde birçok deneme toplum sağlığını ve çevreyi koruyan düzenlemeleri geliştirmek amacıyla yapılmıştır. Ayrıca bu düzenlemelerin birçoğu yeniden gözden geçirilmekte veya geri kullanım işlemlerinden oluşan riskleri azaltmak için sürekli geliştirilmektedir (Jimenez ve Spinoza, 2001).

ABD'de de hem federal hem de eyalet seviyesinde düzenleyici uygulamalar arıtma çamurunun faydalı kullanımını teşvik etmektedir. Arazide yapılan araştırmalar çamurun insan sağlığı ve çevresel etkileriyle alakalı toplum endişelerini azaltmada yardımcı olmaktadır. Ayrıca

eğitim ve pazarlama çabaları çamurun faydalı kullanımı hakkında ABD'nin bazı bölgelerinde toplumsal katılımı da artırmıştır (Marchioretto, 2003).

Çamur yönetimi için çözümler zamana ve bölgelere göre değişebilir ve ekonomik kriter önemli bir rol oynayabilir. Oysa ki; dünyanın birçok yerindeki denemelerin başarılı bir çamur yönetim programına ulaşmada belli kriterlerin tespit edilmesinde payları vardır. Ayrıca eğitim ve iletişim; çamurun kullanımı açısından toplumun rızasının artışında önemli bir fonksiyondur. Bölgesel ve uluslararası düzenlemelerin uygulamasını kolaylaştırmak için çamur örnekleme ve analizinde standart hale getirilmiş tekniklerin tespit edilmesi gerekmektedir. Düzenlemeler geliştirildiği zaman toprak özellikleri, ekonomik ve teknik kolaylıklar, sağlık seviyeleri gibi farklı durumlar ihmal edilmeyecek konulardır. Aynı zamanda yeterli gözlemleme ve uygulama politikaları gelecekteki yönetim programları için önemlidir (Marchioretto, 2003).

2.5.Sürdürülebilir Arıtma Çamuru Arıtımı

Gelecekteki çamur arıtımı, prosesin çevresel sürdürülebilirliğine ve gelişmişlik etkinliğine bağlı olmalıdır. Çamur problemleriyle uğraşmakta 5 temel yaklaşım vardır (Rulkens, 2003b);

1. Organik karbon ve inorganik bileşiklerin faydalı kullanımı,
2. Geri kullanım için çamurdan fosfatların geri kazanımı,
3. Çamurun toplam miktar ve hacminin azaltılması,
4. Kentsel atıksuyun arıtma sürecinde değişim;
 - Kolloidal ve askıda partiküllerin giderimi için fiziksel-kimyasal arıtlara dayanan merkezileşmiş arıtım
 - Nokta kaynak ve yayılmış kaynaklardan ağır metallerin ve diğer kirleticilerin deşarjını önlemede uygulanan merkezileşmiş tesisler,
5. Çamur kalite değişimi;
 - Kanalizasyon sistemine kirleticilerin deşarjının engellenmesi ve yağmur sularının sistemden ayrılması
 - İlk arıtım basamağı olarak giriş suyundan askıda ve kolloidal partiküllerin giderimi
 - Ağır metallerin giderimi

2.6. Arıtma Çamurundan Ağır Metallerin Giderimi

Ağır metallerin sağlık üzerine etkileri bugün en çok bilinen konulardan biridir. Ağır metallere maruz kalma değişik kanserlere, böbrek rahatsızlıklarına hatta çok yüksek konsantrasyonlarda ölümlere neden olabilmektedir. Bu sağlık etkilerinin yeterli delillerine rağmen insanların ağır metallere maruz kalması devam etmekte ve planlı politik hareketlerin yokluğunda bazı bölgelerde artabilmektedir. Örneğin civa halen Latin Amerika'nın birçok bölgesinde altın madenciliğinde oldukça fazla kullanılmaktadır. Bakır ve krom bileşiklerinin yanı sıra arsenik ağaç korunmasında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Kurşun halen gazolinde yaygın olarak kullanılan bir katkı maddesidir. Kömürün artan kullanımı da gelecekte metallere mağruz kalmayı artıracaktır. Çünkü kömür külü birçok toksik metalleri içermektedir (Nriagu, 1996).

Kentsel atıksu arıtma tesislerinden kaynaklanan arıtma çamuru organik bileşikleri, (PAH_s, PCB_s), makronutrientleri, mikronutrientleri, gerekli olmayan iz elementleri, organik mikro kirleticileri, mikroorganizmaları ve parazitik organizmaların yumurtalarını içermektedir (Scancar ve diğ., 2000). Arıtma çamuru N ve P gibi iyi bir bitki nutrient kaynağıdır ve geniş çapta organik madde içererek toprağın fiziksel ve biyolojik özelliklerini geliştirmektedir (Walter ve diğ., 2006). Arıtma çamurundaki azot, bitkiler tarafından kolaylıkla alınır ve bunun herhangi bir negatif gübreleme etkisi yoktur. Bunun yanı sıra arıtma çamuru, susuzlaştırılmış çamur keki formunda uygulandığı zaman içerdiği organik madde, toprakların su tutma kapasitesini ve bazı toprakların yapısını iyileştirmektedir. Kuru iklimlerde de topraklar sulu arıtma çamurunun içerdiği sudan faydalanmaktadır (Nyamangara, 1998). Bu değerli bileşenlerin geri kazanımından dolayı arıtma çamurunun tarımsal amaçlı olarak uygulanması artan bir ilgi oluşturmaktadır (Fuentes ve diğ., 2004). Buna rağmen bu uygulamadaki en büyük kısıtlayıcı faktörlerden biri atıksuyun biyolojik arıtma işlemi süresince arıtma çamurunda kalan giriş suundaki ağır metallerdir (Wang ve diğ., 2006). Aktif çamur proseslerinde, atıksuda mevcut olan ağır metaller biyokütlede biriktiğinden dolayı nihai çamurlar ağır metal içerikli olabilir. Bu ağır metaller arasında yer alan çinko, bakır, nikel, kadmiyum, kurşun, civa ve krom oldukça düşük maliyetli ve yüksek verimli bertaraf metodu olan araziye uygulama işleminde sınırlayıcıdır (Paulsruud ve Nedland, 1997; Chipasa, 2003). Bir diğer problem ise; yüksek tuzluluk, aşırı amonyum iyonları, organik bileşikler, herhangi bir düşük moleküler ağırlıklı yağ asitleri gibi birçok faktörün kombinasyonunun sonucu olarak fitotoksiditeye yol açmasıdır (Walter ve diğ., 2006).

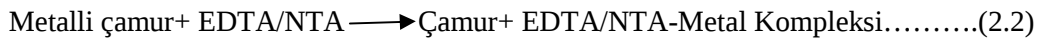
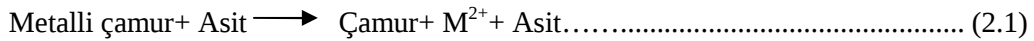
Kompostlama, aerobik ve anaerobik çürütme gibi yaygın arıtma teknolojileri arıtma çamurlarındaki organik kirleticileri parçalayabilir, etkili olarak bazı patojenleri öldürebilir fakat

çamurdaki ağır metalleri gideremezler. Bu nedenle, çamur uzaklaştırılması uygunsuz yapıldığı takdirde ikincil çevre kirliliği oluşabilmektedir.

Arıtma çamurlarındaki ağır metallerin konsantrasyonunun azaltılmasında 3 yaklaşım vardır. İlk yaklaşım kanalizasyon sistemine endüstriyel kaynakların ve atıksuyun diğer noktasal kaynaklarının deşarj kontrolüdür. Buna rağmen kaynak kontrolü zor bir mesele olabilir çünkü bütün bu kaynakları belirlemek oldukça zordur. Bazı bölgelerde yasal olmayan fabrikaların atıklarının kanalizasyona deşarjı bile mevcuttur. İkinci yaklaşım ise, difüz kaynakların kontrolüdür. Örneğin kurşunsuz yakıt kullanımı, bakırsız musluk suyu taşıma sistemleri ve kanalizasyon sistemine birleşik olmayan yağmur suyunun deşarjı gibi. Üçüncü yaklaşım da arıtma çamurundan ağır metallerin giderilmesidir (Marchioretto, 2003).

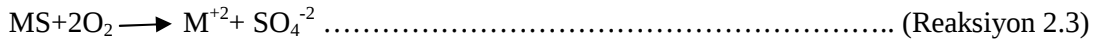
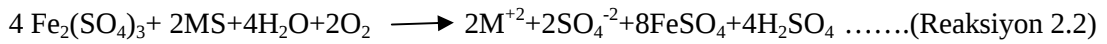
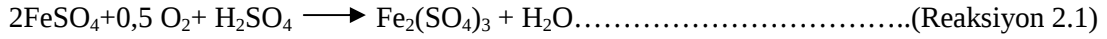
Çamurdaki ağır metallerin ekstraksiyonu için kullanılan teknolojiler toprakta mevcut olan metalleri gidermek için kullanılmaktadır. En yaygın kullanılan teknikler arasında kimyasal ekstraksiyon, bioekstraksiyon, elektrokinetik işlem ve süperkritik sıvı ekstraksiyonu yer almaktadır.

Kimyasal ekstraksiyon; ekstraktlayıcı kimyasallar kullanılarak toprak, çamur ve sedimentlerden kirleticileri ayırma işlemidir. Proses ağır metallerle kirlenmiş toprakların iyileştirilmesinde kullanılmaktadır. Ekstraktant olarak inorganik asit, organik asit, şelatlayıcı ajan ve bazı inorganik kimyasallar kullanılabilir. Çamura asit uygulandığı zaman çamurdaki ağır metaller çözünecek ve çözeltide bulunacaktır. Denklem 2.1’de gösterildiği gibi işlem çamurdaki ağır metallerin çözünmesiyle protonların (asidin) değişimi oluşmaktadır. Yani çamurdaki metallerin çözünürlüğünde en önemli faktör pH’dır. Buna ilaveten EDTA (etilendiamintetraasetik asit) ve NTA (nitrilotriasetik asit) gibi kuvvetli şelatlayıcı ajanlar EDTA-Metal, NTA-Metal kompleksini oluşturabilirler (Denklem 2.2). (Babel ve Dacera, 2006).



Ekstraksiyondan sonra ekstraktlayıcı sıvının deşarjıyla oluşabilecek çevresel etkiyi önlemek ve ekstraktlayıcı ajanı geri kazanmak için ekstraktlayıcı çözeltiden ağır metaller giderilir. Ekstraktlayıcı çözeltiden çözünmüş ağır metallerin giderimi, çöktürme işlemi gibi bir ayırma basamağıyla yapılabilir. Yaygın olarak kullanılan çöktürme kimyasalları CaO, NaOH ve NaHCO₃ gibi alkaliler, NaS, H₂S ve FeS gibi sülfidlerdir. Çözeltiye ağır metallerin giderimi için en iyi ve en ekonomik yöntem ise, kimyasal sülfid çöktürmesi ve seçici iyon değişimidir (Veeken ve Hamelers, 1999).

Bioekstraksiyon işlemi; mikroorganizmaların cevherdeki metalleri ekstraktladığı bir metod olarak tanımlanmaktadır. Bu işlem ile metallerin çözünürlüğü mikroorganizmaların metabolik faaliyetleriyle olmaktadır. Mineral kaynaklı metalik bileşiklerin ekstraksiyonunda yer alan bakteri, kemolitotrofik mikroorganizma olarak adlandırılır. Bu mikroorganizmalar arasında en çok bilinen *Thiobacillus ferrooxidans*'dır. *T.ferrooxidans* pH=2'de en iyi gelişir. Burada yer alan temel reaksiyonlar aşağıdaki gibi özetlenebilir (Babel ve Dacera, 2006).



MS= metalsülfür

M^{+2} = çözünür metalik iyon

Mikrobiyal ekstraksiyonda yer alan diğer mikroorganizma ise *Thiobacillus thiooxidans*'dır. Bu iki tür arasındaki temel farklılık *T.thiooxidans*'ın Fe^{+2} iyonunu ve çözünmez metal sülfürleri oksitleme kabiliyetinin olmamasıdır. Çamurlardan metal gideriminde bioekstraksiyon uygulamasındaki çalışmalar sürekli ve kesikli olarak yapılmıştır (Wong ve Henry, 1984; Ratanachoo, 1995).

Süperkritik sıvı ekstraksiyonu sıkıştırılmış akışkanların kullanıldığı bir sıvı ekstraksiyon işlemidir. Normal solventlerin yerine süperkritik şartlar altında bu akışkanlar ya sıvı ya da gazdır. Bu proses kullanılarak katı ve sıvı maddelerdeki metal türlerinin ekstraksiyonu birçok çalışmada yer almıştır (Wang ve diğ., 1995; Bishop, 2000).

Burada bahsedilen ağır metal giderim teknolojileri karşılaştırıldığında; kimyasal ekstraksiyon metotları yüksek verim sağlamasına rağmen oldukça fazla asit ve asit korozyonuna dirençli malzeme gereksinimi gibi işletme zorlukları ve kabul edilebilir pH'ı yeniden oluşturma ihtiyacı gibi kısıtlayıcı durumları vardır. Tyagi ve diğ. (1988), kimyasal arıtım işlemiyle bioekstraksiyon performansını karşılaştırmış ve bioekstraksiyon işleminin metal ekstraksiyonunda daha yüksek verim sağladığını ve daha az asit ve kireç gereksiniminden dolayı maliyetin % 80 daha düşük olduğunun sonucuna varmışlardır. Ayrıca bu araştırmacılar bioekstraksiyon işleminin çamur şartlandırılmasını ve çamurların gübre değerini etkilemediğini belirtmişlerdir. Blais ve diğ. (1992), sülfürik asit arıtımı ve iki mikrobiyal ekstraksiyon potansiyelini karşılaştırmışlar. Bu araştırmacılar, mikrobiyal ekstraksiyon işleminin metal ekstraksiyonu için gerekli olan asit miktarını önemli ölçüde azalttığını bulmuşlardır.

Bioekstraksiyon işlemi asit işleminden daha avantajlı görünse de kendine özgü bazı kısıtlamaları mevcuttur. Doğal ortamdaki şartlar seçilmiş mikroorganizmaların büyümesine

nadiren yardımcı olmaktadır. Örneğin *T. Ferrooksidans* aerobiktir ve efektif bakteri ekstraksiyonu bol O₂ temin edildiğinde oluşabilmektedir. Ayrıca bakteriyel ekstraksiyon sıcaklığa da bağlıdır. Yani bu parametrelerdeki başarısızlıklar bioekstraksiyon işlem verimini olumsuz yönde etkilemektedir. Bir diğer durum ise katı konsantrasyonundaki bir artışın bioekstraksiyon işleminin metal giderimindeki performansını azaltmasıdır. Buna ilaveten yüksek katı içerikli çamurdan ekstrakt edilen metal konsantrasyonunun neden olduğu ağır metal birikimi mikroorganizmalar için toksik seviyelere ulaşabilir (Blais ve diğ., 1992).

Süperkritik sıvı ekstraksiyon metodu halen çamurdaki ağır metal giderim uygulamasında gelişim aşamasındadır. Prosesin kompleksliği ve metal gideriminin etkili olabilmesi için kullanılan ligandların maliyeti bu metodun dezavantajları arasında yer almaktadır (Babel ve Dacera, 2006).

Arıtma çamurlarından ağır metal giderimi için uygulanan bir diğer teknoloji elektrokinetik işlemdir. Bu tez çalışmasının konusu atıksu arıtma çamurlarından elektrokinetik işlem ile ağır metal giderimi ve ağır metal türlerindeki değişiklikler olduğundan bu yöntemin esasları, avantaj ve dezavantajları detaylı olarak bir sonraki bölümde anlatılmıştır.

Bu metotlarla ağır metal konsantrasyonlarında sürekli bir azalma özellikle çok kirli çamur örneklerinde başarılabilmektedir. Bu tip çamurdan ağır metalleri gidermenin faydaları şunlardır;

- Çamurdaki ağır metallerin, yüzey ve yeraltı sularına sızması ve bitkiler tarafından alınması minimumu indirgenerek daha güvenilir bir şekilde deponi alanlarına uzaklaştırılabilir.
- Çamur enerji kaynağı olarak birlikte yakma işleminde daha düşük riskle uygulanabilir.
- Susuzlaştırılmış çamur veya çamur uçucu külleri, tuğla üretiminde ham madde olarak kullanılabilir (Marchioretto, 2003).

Arıtma çamurundaki toplam ağır metal içeriğinin belirlenmesi çevreye olan potansiyel tehlikeli etkileri hakkında yeterli bilgiyi sağlayamamaktadır. Ardışık kimyasal ekstraksiyon metotları (AKE) çamurdaki ağır metallerin kimyasal türlemesinde oldukça fazla kullanılır. Metot giderek artan kuvvetle kimyasal ekstraktların peşpeşe bir seri şekilde kullanılmasını içermektedir. Türleme üzerine ilk çalışmalar Stover ve diğ. (1976) tarafından yapılmıştır. Bu araştırmacılar Hindistan'daki 12 şehirdeki atıksu arıtma tesislerinin anaerobik olarak çürütülmüş çamurlarına potasyum nitrat ve sodyum pirofosfatı eklemişlerdir. Oake ve diğ.(1984) bu metodu geliştirerek İngiltere'nin büyük atıksu arıtma tesislerindeki farklı arıtma çamurları için türleme çalışmalarını yürütmüşlerdir. Benzer ekstraksiyon işlemlerini kullanan Ali (1994) ve

Rotanachoo (1995), Tayland'daki iki arıtma tesisinin anaerobik olarak çürütülmüş çamurdaki metallerin farklı formlarını belirlemişlerdir.

Kimyasal türleme; materyalde mevcut formların veya fazların, farklı türlerinin bulunması ve belirlenmesi işlemi olarak tanımlanabilir. Bu türler şöyle ifade edilebilir;

1. Fonksiyonel olarak; örneğin bitkilerin asimile edebileceği türler,
2. İşlemsel olarak; ekstraksiyonlarda kullanılan ajanlara veya prosedüre göre,
3. Spesifik olarak; bir elementin oksidasyon basamağına veya partiküler bileşenlerine göre.

İşlemsel olarak türlemenin tanımında, çamurların partiküler fazlarıyla alakalı türlere bağlı tek ve ardışık ekstraksiyon yer almaktadır (Davidson ve diğ., 1994). Ardışık ekstraksiyonun işlemsel yapısı farklı protokolleri kullanan farklı laboratuarlardan elde edilen sonuçların karşılaştırmasını zor hale getirmiştir. Sonuç olarak; 1990'larda Avrupa Birliği Komisyonunun himayesi altında çalışan bir grup araştırmacı daha önce yapılan ekstraksiyon metodolojilerini harmonize etmişlerdir. Community Bureau of Reference (BCR, şu anda Measuring and Testing Programme) belirlediği orijinal BCR işlemi toprağa daha sonra arıtma çamuru, deniz sedimenti, kül ve kompost gibi farklı matrikslere uygulanmıştır (Mossop ve Davidson, 2003). BCR işlemi dört aşamada gerçekleşmektedir. Aslında prosedürde üç aşama tanımlanmasına rağmen son aşamanın eklenmesi kalite kontrolü için gereklidir. Bu aşamalarda hedeflenen formlar aşağıdaki gibidir.

Aşama 1: Değişebilen kısım ve karbonatlı fazla ilişkili kısım; Bu kısımdaki metaller çamurlara veya çamurun gerekli bileşenlerine, killere, Fe ve Mn hidroksitlerine ve humik asitlere adsorblanmıştır. Metal adsorbsiyonu suyun iyonik içeriğindeki değişikliklerle alakalıdır ve bu durum da adsorbsiyon-desorbsiyon proseslerini etkileyebilmektedir.

Aşama 2: İndirgenebilen kısım veya Fe-Mn oksitleriyle alakalı kısım; Fe-Mn oksitler bir çimento gibi davranır veya partiküller arasında nodül olarak mevcuttur. Ağır metaller bu oksitlere sıkıca bağlıdır. Fakat anoksik şartlarda termodinamik olarak stabil değildirler.

Aşama 3: Okside olabilen kısım veya organik maddeye bağlı olan; Doğal organik bileşikler tarafından komplekslenebilen bu metaller oldukça fazla bilinir. Organik madde oksidant şartlarda etkilendiğinde çözünür metalik formlar serbest kalır.

Aşama 4: Kalıntı Kısım; Kalıntı katılar özellikle birincil ve ikincil katıları içerir ki bunlar kristal yapılarında metalleri kaplayabilirler (Fuentes ve diğ., 2004).

BCR işleminin uygulanması materyal ve metod kısmında detaylı anlatılmıştır.

3. ELEKTROKİNETİK İŞLEM

3.1. Elektrokinetik İşlemin Mekanizması

Tehlikeli atık bölgelerinin temizlenmesi en önemli teknolojik gelişmelerden birisidir. Bu yeni teknikler iki grupta sınıflandırılabilir. Birincisi, organik kirleticileri zararsız hale getirmektir. Özellikle burada kullanılan biyolojik iyileştirme tekniğidir. İkinci olarak ta inorganik kirleticileri gidermede uygulanan fizikokimyasal tekniklerdir. Bunların arasında; kazma, toprak yıkama, solidifikasyon ve stabilizasyon ile elektrokinetik toprak işleme tekniği yer almaktadır (Kim ve Kim, 2001).

Elektrokinetik işlem kirlenmiş toprak, çamur ve diğer katıların arıtımında kullanılan yeni bir tekniktir. Bu işlem; elektrokinetik iyileştirme, elektro geri kazanım ve elektrokimyasal temizleme olarak da adlandırılmaktadır. Elektrokinetik işlem tekniği; düzgün olarak dağıtılmış elektrotlar arasında gözenekli katı ortam boyunca düşük şiddetli bir doğru akım uygulamasına dayanmaktadır. Bu düşük seviyeli doğru akım ile katı ortamda fizikokimyasal ve hidrolojik değişimler oluşarak, aynı zamanda birçok reaksiyonlar meydana gelmektedir. Bu reaksiyonlar; iyon difüzyonu, iyon değişimi, pH gradyenti, elektrotlarda sıcaklık oluşumundan dolayı ayrışma, tuz ve ikincil minerallerin çökmesi, hidroliz, oksidasyon, redüksiyon, fiziksel ve kimyasal sorbsiyondur. Bu reaksiyonlardan bazıları elektrokinetik ekstraksiyon süresince kirleticilerin hareketliliğini arttırabileceğinden faydalı olabilir. Fakat elektrotlarda ısı ve gaz oluşumu, toprak partikül yüzeyine kirleticilerin sorbsiyonu ve kirleticilerin çökmesi gibi durumlar elektrokinetik ekstraksiyon giderim verimini bozabilir. pH değişimi, hidroliz, oksidasyon ve redüksiyon; kirleticilerin ve toprağın fizikokimyasal özelliklerine bağlı olarak elektrokinetik ekstraksiyon giderim verimini artırabilir ya da azaltabilir (Yeung ve diğ., 1997). Bu düşük seviyeli doğru akım aynı zamanda kirlenmiş toprak ortamından geçerek, bir temizleme ajanı gibi de hareket edebilir (Sivapullaiah ve Prakash, 2007).

Elektriksel alanda kirleticilerin taşınımı üç temel mekanizmayla gerçekleşir. Bu mekanizmalar;

- İyonik türlerin elektrogöçü
- Elektroosmoz
- Elektroforezdir.

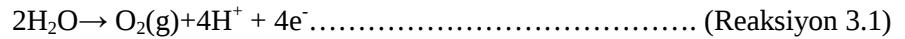
Elektrogöç, elektriksel alanda toprak mevcut sıvısında yer alan iyonik türlerin hareketidir. Katyonlar katoda doğru hareket ederken, anyonlar anoda doğru taşınır. Bu mekanizmada özellikle iyonların iyonik hareketlilik değerleri önemlidir. Seyreltik bir çözeltide iyonların hareketlilikleri $1 \cdot 10^{-8}$ ile $1 \cdot 10^{-7}$ m²/Vs arasında değişebilmektedir (Alsawabkeh ve

diğ., 1999). Elektrogöç mekanizması bazı durumlarda örneğin; yüksek iyonik kirleticilerin yer aldığı, yüksek hidrolik permeabiliteli topraklardaki kirleticilerin gideriminde ve başlangıç toprak pH'nın düşük olduğu zamanlarda çok önemli bir mekanizmadır (Li ve diğ., 1997; Zagury ve diğ., 1999).

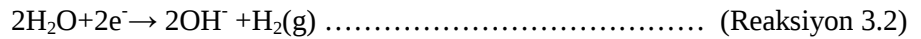
Elektroosmoz; elektriksel alanda yüzey yüküyle ilişkili iyonik sıvının akışıdır. (Giannis ve diğ., 2008). Elektroosmoz düşük permeabiliteli topraklarda suyun hızlı akışına neden olur ve killi topraklarda temizleme işlemine önemli bir katkıda bulunur. Islak toprak kütesine doğru akım uygulandığı zaman hareketli katyonlar katoda doğru taşınırken, beraberinde boşluk sıvısını da sürükleyerek, elektroosmoz denilen olay meydana gelmektedir. Elektroosmoz iki farklı akıştan kaynaklanmaktadır. Birincisi hidrolik akıştan kaynaklanan akış, ikincisi ise elektriksel kuvvetten oluşan akıştır. Elektroosmotik akış hızı toprak türüne göre değişmektedir. Elektroosmotik akış elektroosmotik iletkenlik katsayısı değeri ile doğru orantılı olduğundan elektrokinetik tekniği özellikle kaba taneli yüksek hidrolik iletkenlikli topraklardansa, düşük hidrolik iletkenlikli ince taneli topraklarda daha verimlidir. Bir diğer taraftan elektroosmotik akış, katoda doğru inorganik katyonların taşınımını hızlandırır (Alsawabkeh ve diğ., 1999).

Elektroforez ise toprak-sıvı karışımındaki yüklü kolloidlerin taşınımıdır. Özellikle kirleticilerin kolloidlere bağlı olduğu sistemlerde önemli bir mekanizmadır (Li ve diğ., 1997).

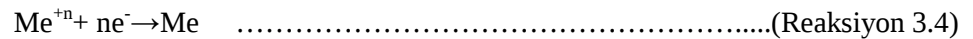
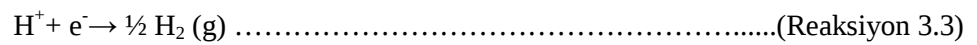
Elektriksel alan uygulanması ile sistem, katottaki indirgenme reaksiyonlarından ve suyun elektrolizinden etkilenmektedir. Elektroliz reaksiyonları elektrotlarda gerçekleşir. Anotta suyun oksidasyonu sonucu H^+ iyonları oluşur (Reaksiyon 3.1). Oluşan H^+ iyonları asidik bir ortam oluşturur ve bu iyonlar; iyon taşınımı, boşluk sıvı akışı, boşluk sıvı adveksiyonu ve difüzyon taşınımı ile katoda doğru hareket eder (Giannis ve Gidarakos, 2005). Bu durumda H^+ iyonları çökelen kirleticiler kadar (ör; karbonat ve hidroksitler), toprak yüzeyine adsorblanmış katyonların desorbsiyonuna ve boşluk sıvısında açığa çıkmalarına yardımcı olur.



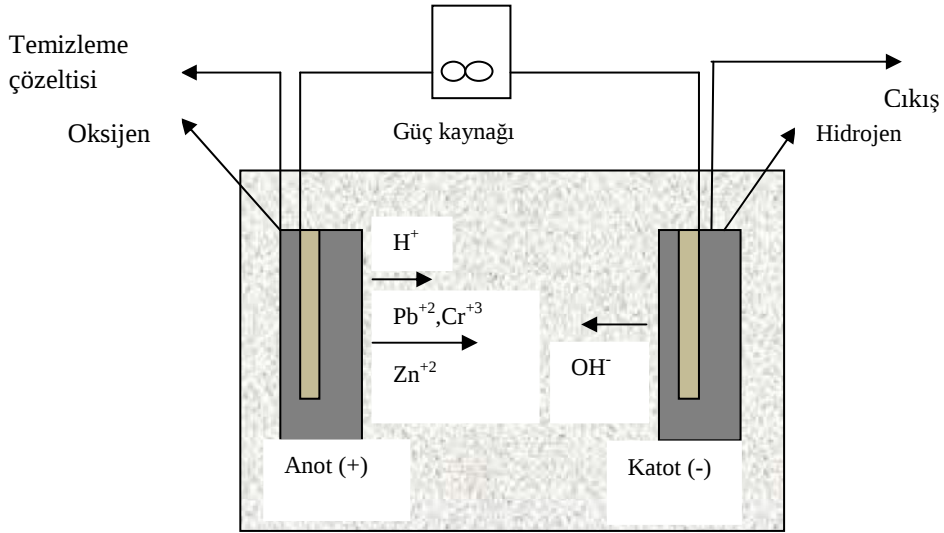
Diğer bir taraftan katotda suyun indirgenmesiyle oluşan OH^- iyonları bir baz ortamını oluşturur ki, bu da katodik ortamın pH'ını artırır ve anoda doğru hareket eder (Reaksiyon 3.2).



Elde edilebilen türlerin konsantrasyonlarına bağlı olarak 3.3 ve 3.4 nolu reaksiyonlarda gösterildiği gibi ikincil reaksiyonlar katotta mevcut olabilir. Örnek olarak;



Sistem için bir şematik gösterim Şekil 3.1'deki gibidir.



Şekil 3.1. Elektrokinetik İşlemin Mekanizması.

Kirleticilerin ekstraksiyonu ve giderimi ya elektrotlarda elektrodepolama, çöktürme veya iyon değişimi ya da proses sıvısını sirküle eden bir üniteye oluşan harici ekstraksiyon işlemiyle başarılabılır (Zagury ve diğ., 1999).

Asidik ve bazik ortam karşılaştığında elektrotlar arasındaki ortam iki kısma ayrılır. Bu kısımlar düşük ve yüksek pH'lı ortam olarak karakterize edilebilir. Bu ortam arasında da ani bir pH artışı gözlenir. Bu iki ortam karşılaştığında tekrar su molekülleri meydana gelir. pH artışının olduğu yerin belirlenmesi birçok faktöre bağlıdır ve genellikle katoda yakın bölgededir. Bu faktörler şunlardır;

1. H^+ ve OH^- iyonlarının hareketliliği; H^+ iyonları OH^- iyonlarına göre daha küçüktür ve iyon hareketliliği OH^- iyonlarının hareketliliğinden yaklaşık iki kat daha fazladır. Örneğin H^+ hareketliliği serbest çözeltide $3,626 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 / \text{V s}$ 'dir. Bu nedenle pH artışının olduğu yer katoda yakın bölgedir.
2. Elektroosmotik akış katoda doğru asidik ortamın taşınmasına yardımcı olur.
3. Çözeltideki diğer iyonların konsantrasyonu ve hareketliliği elektriksel alan dağılımını etkileyerek ve OH^- veya H^+ iyonlarıyla kompleks oluşturarak pH artışının olduğu yeri etkileyebilmektedir.
4. Ortamın pH tamponlama kapasitesi yani pH değişimine karşı ortamın direnci. Bir sistemin tamponlama kapasitesi ya da tamponlama şiddeti sisteme güçlü bir bazı ya da asidin ilave edilmesiyle pH'nın bir birim artması ya da azalması olarak tanımlanmaktadır (Yeung ve diğ., 1997).
5. Ortamın katyon değiştirme kapasitesi.

6. Katı ortamla çözelti etkileşimleri asit ve baz ortamının ilerleme hızını etkiler (Li ve diğ., 1997).

Toprak veya arıtma çamurlarındaki bazı toksik metallerin gideriminde, anot yakınındaki düşük pH'lı ortam; iyon değiştirme ile negatif yüklü toprak yüzeyinden toksik metal katyonların ayrılmasını ve topraktaki mevcut toksik metal komplekslerin ve çökeleklerin dağılmasını arttıracaktır. Bir taraftan ise, katoda yakın yüksek pH'lı ortam ağır metallerin toprak yüzeylerine olan ilgilerini arttırarak ağır metallerin sorbsiyonunun, metal çökeleklerin ve /veya komplekslerin oluşmasını arttıracaktır. Yani asidik şartlar mevcut olduğu zaman ağır metal kirleticiler desorblanır, çözünür ve hareket eder fakat buna karşılık bazik şartlar altında metaller toprak partiküllerine adsorblanır veya çökelir. Oluşan çökelekler yüklü değildir ve boşluk sıvısındaki hareketlilikleri adveksiyonla çok düşüktür. Elektrokinetik işlemde önemli bir özellik; oluşan çökeleklerin sürekli olarak hareketsiz kalmamasıdır. Her ne kadar belli spesifik çevresel şartlarda hareketsiz durumda olabilmelerine rağmen, bu durum kirleticilerin katılaştırılması ya da stabilizasyonu gibi değerlendirilmemelidir. Çünkü elektrokinetik işlemde çevresel şartlar zaman içerisinde değişebileceğinden çökelen kirleticiler tekrar hareketli hale dönüşebilmektedir. Hem sorbsiyon/desorbsiyon hem de çökeltme/çözünme; kirleticilerin tipine, kirletici konsantrasyonuna, kaorağın tipine ve pH'ına bağlıdır. Ortamın pH'ı elektrokinetik iyileştirme işlemini önemli ölçüde etkilemektedir (Yeung ve diğ., 1997). Bu nedenle toprak veya çamur yüksek tamponlama kapasitesine sahip ise bu durum nötralize edilmelidir. Bu baz ortamı metallerin çökmesine neden olarak, taşınımı engeller ve arıtım verimini azaltır (Reddy ve diğ., 1999, Wang ve diğ., 2005).

Bu durumu engellemek için en yaygın olarak uygulanan işlemler;

- Metal çözünürlüğünü artırıcı zenginleştirici ajan ilavesi,
- Anot ve katot odalarının şartlandırılması,
- Katot bölmesinden toprağa geçen OH⁻ iyonlarını tutan iyon seçici membran kullanımı,
- Sülfür bakterileri uygulayarak, elektrodialitik giderim (Zhou ve diğ., 2004).

Bu uygulamalar arasında en çok kullanılan katot odasında pH kontrolüdür. Bu durum suyun katodik indirgenmesini depolarize eder ve alkali ortamın oluşmasını engeller. Kompleksleyici ajanlar kullanılarak, geniş pH aralığında stabil kompleksler oluşturarak metal çözünürlüğü artırılabilir. İyonik membran değiştirici kullanımı katı ortamın içine veya dışarısına taşınan iyonların akışını kontrol etmeye müsaade eder. Bu alternatifler metal giderimi adına çok iyi sonuçlar vermese de elektrokinetik işlem verimini artırmıştır. Temizleme çözeltisi

olarak adlandırılan çözeltiler de elektrot odalarında kullanılarak, elektroliz reaksiyonlarını kontrol etmektedir. Bu çözeltiler katı ortamda istenilen pH seviyelerine neden olur ve ağır metalleri etkileyerek, giderimlerini kolaylaştırmaktadır. Yine son zamanlarda araştırmacılar toprak yıkama tekniklerini geliştirerek desorbsiyon ve çözünürleştirme gibi mekanizmalarla toprağa bağlı kirleticileri sıvı faza transfer etmeyi amaçlamışlardır. Bu amaçla çok farklı yıkama çözeltileri çalışmalarda denenmiştir. Bunlar arasında su, asitler, bazlar, şelatlayıcı ajanlar, alkoller ve diğer kimyasallar kullanılmıştır. Fakat genel olarak en sık kullanılan yıkama çözeltileri asitler ve şelatlayıcı ajanlar olmuştur (Alsawabkeh ve diğ., 1999).

Bu teknolojiye; arıtılan toprak tipi, kirletici tipi, kullanılan zenginleştirme yöntemleri, voltaj ve akım seviyeleri ve elektrot materyalinin şekli gibi parametreler kirletici gideriminde önemlidir (Alsawabkeh ve diğ., 1999). Bunların önemi hakkında bilgi aşağıda sunulmuştur.

3.1.1. Toprak Tipi

Toprak tipi, kirleticilerin gideriminde çok etkili olmasa da özellikle kirleticilerin taşınım hızına oldukça etkilidir. Yüksek su içerikli, yüksek doygunluk derecesine sahip topraklarda elektroosmotik adveksiyon ve iyonik taşınım artmaktadır. Elektrokinetik işlemin en çok killi ve kumlu topraklarda etkili olduğu belirlenmiştir. Toprağın mineral yapısı da çok önemlidir. Örneğin toprağın özellikle karbonat ve hematit içerikli olması prosesi ters yönden etkilemiştir. Ayrıca ortamın vizkozitesi, porozitesi, pürüzlülüğü ve heterojenliği iyon transferini direk etkilediğinden dolayı önemli parametrelerdir. Yüksek başlangıç iletkenlikli, porozite derecesi iyi olan ve düşük organik madde içerikli topraklardan kirleticilerin gideriminde elektrokinetiğin etkisinin fazla olduğu gözlenmiştir (Akretche, 2002).

Ravera ve diğ. (2006), özellikle kil ve organik madde içeriği fazla olan toprak türlerinden Cu gideriminin yüksek olmadığını belirtmişlerdir. Birçok toprak türlerinde organik madde içeriği genelde humikli maddelerden kaynaklanmaktadır. Humik maddeler de humin, humik asit ve fulvik asit olarak 3'e ayrılır. Humin tamamen çözünen, humik asit $pH > 2$ 'de suda çözünen kısım ve fulvik asit ise bütün pH'larda suda çözünen kısımdır.

3.1.2. Kirletici Tipi

Kirleticiler çevresel şartlara bağlı olarak farklı kimyasal formlarda mevcut olabilirler. Kirleticiler katı çökelekler, toprak boşluk sıvısında çözünmüş içerikler, toprak partikül yüzeyine sorblanmış kompleks veya topraktaki organik maddelere bağlı türler olarak mevcut olabilirler.

Bu formlar arasında sadece çözünmüş içerikler hareketlidir ve elektrokinetik yöntemle bu türdeki kirleticiler giderilebilir (Zagury ve diğ., 1999).

3.1.3. Zenginleştirme Yöntemleri

Zenginleştirme yöntemleri elektrokinetik yöntemde kirleticileri hareketlendirmek veya bulundukları formları değiştirmek için uygulanmaktadır. Özellikle asit çözeltisi uygulamaları ve şelatlayıcı kimyasal ilavesi yaygın olarak kullanılmıştır. Kullanılacak şelatlayıcı ajanda dikkat edilecek önemli hususlar şunlardır; (Alsawabkeh ve diğ., 1999).

- Kirletici ile çözünmeyen tuz oluşturmamalı,
- Kirletici ile çözünür kompleksler oluşturabilmeli,
- Geniş pH değerlerinde kimyasal olarak stabil olmalı,
- Toprak partikül yüzeyindense kirleticiye karşı ilgisi daha fazla olmalı,
- Bu ve bunların kompleksleri toprak partikül yüzeyine ilgili olmamalı,
- Arıtılan ortamda toksik kalıntılar oluşturmamalı,
- Düşük maliyetli olmalı,
- Toprak minerallerinin aşırı çözünmesine neden olmamalı,
- Hedeflenen tür ile kompleks oluşturabilmeli.

Şelatlayıcı ajan veya kompleksleyici ajan olarak en fazla EDTA (etilendiamintriasetik asit) ve sitrik asit gibi kimyasallar kullanılmıştır. Bu gibi kimyasalların ortama ilavesiyle ortamın sorbsiyon özelliklerinin çok değiştiği bulunmuştur. Bu kimyasalların metal kirleticilerle kompleks oluşturabilme kabiliyeti ortamın pH'ına bağlıdır. Ayrıca bu kimyasalın hangi konsantrasyonda kullanılması da önemlidir. Aksi takdirde kirlenme problemi artabilir ve prosesi zor hale getirebilir. Buna ilaveten EDTA spesifik şelatlayıcı bir ajan değildir dolayısıyla ortamdaki diğer metallerle de reaksiyona girebilir. Örneğin Al, Ca, Fe ve Mn gibi alkali yüzey katyonlarıyla güçlü kompleksler oluşturabilir (Giannis ve Gidarakos, 2005). Bu nedenle ön laboratuvar çalışmalarıyla hangi konsantrasyonda kullanılacağı belirlenmelidir. EDTA mikroorganizmalar tarafından oldukça yavaş parçalanabildiğinden ve toprak özelliklerine olan etkisi kullanılan diğer kimyasallara göre özellikle de asitlere kıyasla çok daha azdır. Çünkü ortamı çok güçlü asitleştirmeden metalleri ayırmak istenilen bir durumdur.

EDTA bir metal iyonuna altıdan fazla bağla tutunabilir çünkü her bir asetat grubu ve iki azot atomu kordine bağ oluşumu için gerekli serbest elektron çiftlerine sahiptirler. Bu durum metal-EDTA komplekslerini oldukça stabil hale getirir. EDTA birçok metalle yüksek şelat

oluşturma kabiliyetine sahiptir. EDTA yüksek pH değerlerinde negatif yüklü kompleks oluşturur ki, bu kompleksler elektriksel alan altında anoda doğru hareket eder. Bu nedenle, ortamın pH değeri EDTA ile metal kompleks oluşumunu etkilemektedir. Örneğin kurşun ile oluşan kompleks de stabiliteyi korumak amacıyla ortam pH'nın hafif alkali ($8 < \text{pH} < 10$) olması gerekir. Asidik şartlar mevcut olduğu zaman metal-EDTA kompleksi bozulur ve metaller tekrardan açığa çıkar. Bunun yanı sıra çok yüksek pH değerlerinde ise EDTA ile kompleks oluşturma ve OH^- iyonları ile çökeltme arasında bir rekabet oluşabilmektedir. Bu nedenle ortamın pH'ı optimize edilmelidir. Bu amaçla Amrate ve diğ. (2005) çalışmalarında anotta oluşan çok düşük pH seviyelerini engellemek için anot elektrolit çözeltisine 0,2 M NaOH ilave etmişlerdir. EDTA'nın elektrokinetik yöntemde kullanılmasındaki amaçlardan biri de H^+ iyonlarını açığa çıkarttığından dolayı katoda yakın kısımda oluşan yüksek pH oluşumunu önlemektir. Bu amaçla çalışmalarda daha çok EDTA temizleme çözeltisi olarak katot bölmesine ilave edilmiştir (Nogueria ve diğ., 2007).

EDTA kullanımında bir diğer avantajlı durum ise; çinko, kurşun, bakır ve birçok metal için oldukça iyi çözünürleştirme özelliğine sahip olabilmesidir. Katoda yakın kısımda çökelen metallerin tekrardan çözünmesini sağladığı Wong ve diğ.(1997) tarafından yapılan çalışma ile kanıtlanmıştır.

Çinko, kurşun, bakır, kadmiyum ve diğer ağır metallerle kirlenmiş toprakların arıtılmasında EDTA'nın etkili olduğu bulunmasına rağmen ekstraksiyon verimi EDTA konsantrasyonuna, toprak matriksine ve pH'ına oldukça bağlıdır. Bunun yanı sıra EDTA kullanımının en büyük dezavantajı maliyetinin yüksek olmasıdır (Nogueria ve diğ., 2007). Bir diğer durum ise; elektrokinetik işlemde elektroliz reaksiyonlarından dolayı farklı pH şartlarının oluşması metal giderim veriminini oldukça değiştirebilmektedir. Örneğin elektroosmotik akışın katoda doğru olması oluşan EDTA anyonik komplekslerin anoda doğru taşınımını engellemektedir. Anoda doğru taşınımını sınırlayan bir diğer faktör ise EDTA'nın düşük hareketliliğe sahip olmasıdır. Bu nedenle EDTA ile kesikli deneylerle yapılan metal giderim verimleri elektrokinetik işlemde elde edilen verimlere göre farklı olabileceğinden, elektrokinetik işlemdeki şartlar mutlaka dikkate alınmalıdır (Reddy ve diğ., 2004).

3.1.4. Voltaj ve Akım Seviyeleri

Birçok çalışmada kullanılan akım şiddeti $1-10 \text{ A/m}^2$ 'dir. Elektriksel akım yoğunluğunun uygun değerlerde seçilmesi arıtım yapılacak matriksin elektrokimyasal özelliklerine ve kısmen de elektriksel iletkenliğine bağlıdır. Bunun yanı sıra elektrot yüzeyine ve proses için gereken süreye de bağlıdır (Alsawabkeh ve diğ., 1999). Akım yoğunluğunun 5

mA/cm² değerinden yüksek olmasının anot ve katotta sıcaklık etkilerini önemli hale getirebileceği öne sürülmüştür (Zagury ve diğ., 1999).

3.1.5. Elektrot Materyali ve Şekli

Kimyasal olarak inert ve elektriksel olarak iletken olan materyaller kullanılmalıdır. Bu amaçla en çok kullanılan grafit, titanyum ve platin kaplı malzemelerdir. Burada önemli olan husus; asidik ortamda istenmeyen korozyon ürünlerin oluşmamasıdır. Ayrıca kullanılan malzemenin kolay elde edilebilmesi ve maliyeti de önemlidir (Alsawabkeh ve diğ., 1999).

Elektrot şekillerinin ağır metal giderim verimine olan etkisini araştırmak amacıyla levha ve dairesel elektrotlar kullanılarak iki farklı deneysel düzenek yapılmıştır. Levha elektrot düzenlemesinin yapıldığı sistemde Pb, Zn ve Cu giderimi dairesel olarak yerleştirilen sistemden elde edilen verime göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir (Türer ve Genç, 2005).

3.2. Elektrokinetik Tekniğin Avantajları

Bu teknik diğer tekniklerle arıtımı zor olan düşük hidrolik permeabiliteli toprakların arıtımında etkilidir. Avantajları arasında;

1. Farklı tür kirleticilerin aynı zamanda giderilebilmesi,
2. Düşük enerji tüketimi ve düşük işletme maliyeti,
3. Suyun ve çözünmüş kirleticilerin yönüne doğru yakın kontrol,
4. Bir sonraki arıtımı kolaylaştıran elektrot odalarındaki kirleticilerin tutulmasıdır. Böylece türler istenilen yöne yönlendirilerek, bir bölgeden diğer bir bölgeye taşınabilmektedir. (Page ve Page, 2002).
5. Bu işlem toprakların ve çamurların konsolidasyonu ve stabilizasyonu için uygulanabilmektedir. Özellikle son zamanlarda çevresel olarak kabul edilebilen şartlarda kirlenmiş toprakların restorasyonu ekonomik olarak yapılabildiğinden dolayı ağır metallerle kirlenmiş toprakların gideriminde yaygın bir şekilde kullanılmıştır (Ribeiro ve diğ., 2002).
6. Sadece ağır metal gibi inorganik türlere değil aynı zamanda asetik asit, fenol, gazolin hidrokarbonları, triklor etilen gibi organik kirleticilerin gideriminde de etkili olarak kullanılabilmesidir.

3.3. Elektrokinetik Tekniğin Dezavantajları

Bu tekniğin birçok avantajına rağmen bazı dezavantajları da mevcuttur. Bunlar;

1. Kirleticilerin çözünürlüğü ortamın pH şartlarına oldukça bağlıdır.
2. Bazı durumlarda zenginleştirici çözelti ilaveleri gerekebilmektedir.
3. Yüksek voltaj uygulaması artan sıcaklıktan dolayı proses verimini azaltabilir.
4. Kirletici giderim verimi ortamın fizikokimyasal özelliklerine oldukça bağlıdır. Örneğin ortamda yüksek organik madde muhtevası prosesi ters olarak etkilemektedir.
5. Ortamda bulunan ağır metal gibi kirleticilerin başlangıç kimyasal formları metal hareketliliğini etkilediğinden dolayı giderim verimini de etkiler. Örneğin ağır metaller kalıntı form gibi toprağa sıkı bağlı formlarda ise, ortamdan giderilmesi zor bir durumdur (Virkyte ve diğ., 2002; Amrate ve diğ., 2005).

3.4. Elektrokinetik İşlem İle Katı Ortamlardan Ağır Metallerin Giderimi

Elektrokinetik işlem ile katı ortamdan ağır metallerin giderimi üzerine çeşitli çalışmalar yürütülmüştür. Bu çalışmalar genellikle ağır metalle yüklü toprak ve endüstriyel ve evsel atıksu arıtma çamuru gibi matrislerde yapılmıştır. Elektrokinetik işlemin metallerin kimyasal formlarına olan değişikliklerin incelenmesi de son zamanlarda yapılan araştırmalar arasında yer almaktadır. Uygulanan elektriksel alan altında mevcut olan ağır metal türlerinin hareketliliği, metallerin kimyasal formlarına oldukça bağlı olduğundan elektrokinetik işleminin öncesi ve sonrasında ardışık kimyasal ekstraksiyon işlemleri yapılmıştır (Zagury ve diğ., 1999; Kim ve Kim, 2001; Reddy ve diğ., 2001; Wang ve diğ., 2005).

Aşağıda iki alt başlık altında hem arıtma çamuru hem de farklı türdeki topraklardan elektrokinetik işlemin ağır metallerin gideriminde ve ağır metallerin kimyasal formlarındaki değişikliklere olan etkileri özetlenmiştir.

3.4.1. Elektrokinetik İşlem İle Farklı Topraklardan Ağır Metal Giderimi

Zhou ve diğ. (2004), kırmızı topraklardan Cu giderim verimini artırmak amacıyla farklı proses sıvılarını katot bölmesine ilave etmişlerdir. Laktik asit ile birlikte NaOH çözeltisi ve EDTA çözeltilerinin kullanıldığı deneylerde, uygulanan voltaja bağlı olmadan laktik asit+ NaOH'in toprakta elektriksel iletkenliği artırarak en iyi Cu giderimini sağladığı gözlenmiştir. Aynı araştırmacıların bir başka çalışmasında yine kırmızı topraklardan Cu ve Zn giderimi incelenmiştir. Beş farklı deney serisinin üçünde katot bölmesinin pH'ı kontrol edilmeden kalan deney serilerinde ise pH=3,5 'da laktik asit ve laktik asit+ CaCl_2 çözeltileri kullanılarak, Cu ve

Zn giderim oranları ile bu ağır metallerin kimyasal formlarındaki değişiklikler incelenmiştir. Çalışmanın sonuçlarına göre; özellikle katot bölmesinin pH değerinin kontrol edildiği deney serilerinde, Zn gideriminin Cu' a göre yüksek olduğu ve Zn çökmesi için gereken pH değerinin Cu çökmesi için gereken pH değerinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (Zhou ve diğ., 2005).

Reddy ve diğ. (2001), Cr (III) ve Cr(VI), Ni(II) ve Cd(II) giderimini ve kimyasal formlarındaki değişiklikleri kaolin ve buzul çöktürler gibi iki farklı ortamda araştırmışlardır. 1 VDC/cm elektriksel alan altında yaklaşık 200 saatlik deneysel süreç sonunda metallerin türlerindeki değişikliklerin kaolin türüne göre değiştiği, ayrıca ortam pH'larının yüksek olması dolayısıyla hareketsiz komplekslerin ve çökeleklerin mevcudiyetinden dolayı metallerin hareketliliğinin az olduğu sonucuna varılmıştır. Bu nedenle, anot ve katot elektrolit çözeltilerinin şartlandırılması gerekliliği ve bu şartlandırmada ise su kullanımından ziyade asit çözeltisi veya şelatlayıcı ajan gibi kimyasalların kullanılması tavsiye edilmiştir.

İki farklı toprak türü ile toplam üç deneysel işlemin yapıldığı elektrokinetik işlemde sabit bir doğru akım uygulanarak Pb ve Cd giderimi incelenmiştir (Kim ve diğ., 2001). Çalışmanın sonuçlarına göre Pb, Cd'a göre daha az giderilmiştir. Cd % 68-86 oranında giderilirken, Pb % 50-75 oranında giderilmiştir. Bunun nedeni olarak; toprakların farklı türde olması, dolayısıyla pH tamponlama kapasitelerinin farklı oluşundan dolayı mevcut ağır metallerin desorbsiyonun ve hareketliliklerinin aynı olmadığı öne sürülmüştür. Ayrıca Pb'nin giderim veriminin daha düşük olmasını da bu metalin Cd'e göre toprağa olan ilgisinin veya adsorbsiyonunun fazla olması ve bu metalin hareketliliğinin düşük olmasına bağlamışlardır.

Elektrokinetik işlemde EDTA kullanımı ile ilgili olarak son zamanlarda birçok çalışma yapılmıştır. Anot ve katot bölmelerinde oluşan asidik ve alkali ortamın karşılaştığı, pH'nın ani olarak arttığı ve 'pH artışı' olarak adlandırılan kısımda; metal iyonları OH⁻lerle kompleks oluşturabilmektedir. Aynı şekilde oluşan Me-EDTA kompleksleri de bu bölgede konsantre olur. Bu amaçla Kimura ve diğ., (2007), 'pH artışı' bölgesindeki meydana gelecek oluşumları araştırmak amacıyla farklı deneysel çalışmalar yürütmüşlerdir. Toprak modeli olarak kaolinin kullanıldığı deneylerde toprak Cu ile suni olarak kirletilmiş ve pH'ı 7'e ayarlanmıştır. Toprak bölmesi iki kısma ayrılarak, anoda yakın olan kısımda sadece Cu ile kirletilen toprak, geri kalan kısımda ise 0,01 M EDTA veya 0,1M NaH₂PO₄/NaOH tampon çözeltisi toprak yerleştirilmiştir. 24 saat süreyle 50 mA akım uygulanarak çalışmalar tamamlanmıştır. Deney sonuçları bakırın hidroksitlerle ve EDTA ile yaptığı komplekslerin 'pH artışı' bölgesinde toplandığını göstermiştir. Bu kısımda konsantre olan metallerin topraktan giderilmesi ancak bu ince tabaka halinde olan toprak kısmının alınmasıyla gerçekleştirilebileceği bu tekniğin avantajı olarak belirtilmiştir.

Nogueira ve diğ. (2007); kaolinitten Mn giderimi için ortama zenginleştirici ajan olarak EDTA, oksalik asit ve sitrik asit ekleyerek en iyi Mn giderimine bakmışlardır. 7 gün süreyle 3 V/cm akım uygulaması sonucunda % 99,9 oranı ile sitrik asidin en iyi Mn giderdiğini tespit etmişlerdir. EDTA ile yapılan çalışmada ise EDTA'nın hem pahalı bir kimyasal madde olmasından hem de EDTA ile olan uygulamada en fazla enerji harcanmasından dolayı sitrik aside göre uygun olmayan bir kimyasal olduğu belirtilmiştir.

Giannis ve Gidarakos (2005), iki farklı deneysel işlem ile yürütülen çalışmalarında; ilk olarak anot ve katot elektrolit çözeltilerini asetik asit, hidroklorik asit ve EDTA uygulayarak topraktan Cd giderimine bakmışlardır. İkinci olarak da araştırmacılar; 10^{-2} M sitrik, nitrik ve asetik asit ile hem toprak sature edilmiş hem de aynı asitler anot ve katot elektrolit çözeltileri olarak kullanılmıştır. İlk aşamada elde edilen sonuçlara göre; HCl ile Cd'un topraktan % 24 oranında giderildiği bulunmuştur. İlaveten ilk deneysel süreçte katot odasının pH'ını 4'ün altında tutmak amacıyla sürekli olarak asetik asit uygulanmış fakat katot odasının pH'nın 4'ün altında olmasına rağmen kadmiyumun hidroksit olarak çökmesini engellemede yeterli olmadığı bulunmuştur. İkinci deneysel süreçte elde edilen sonuçlara göre ise, toprağın sitrik asitle sature edildiğinde kadmiyumun en çok giderildiği tespit edilmiştir. Buna göre sitrik asitle % 85, nitrik asitle % 70 ve asetik asit ile % 25 oranında Cd giderimi sağlanmıştır. Bu nedenle, toprak pH'nın ve yıkama çözeltilerinin, elektriksel alan altındaki toprak sisteminde Cd'nin çözünürleştirilmesi ve desorbsiyonunda en önemli faktörler olduğu belirtilmiştir.

Yeung ve diğ. (1997), EDTA ile kaolinitten Pb giderimini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda % 90 kurşunun anoda doğru taşındığını gözlemlemişlerdir. Wong ve diğ. (1997); katot elektrolit çözeltisine EDTA ekleyerek, kumlu topraktan Pb ve Zn giderimini incelemişlerdir. Bu şelatlayıcı ajanın çökelen metalleri çözdüğü ve oluşan komplekslerin anoda doğru taşındığı tespit edilmiştir.

Amrate ve diğ. (2005), pil endüstrisinin atıklarından kaynaklanan Pb ile kirlenen topraktan EDTA ile elektrokinetik işlemin performansını incelemişlerdir. Bu amaçla 0,05-0,2 M arasında değişen EDTA konsantrasyonu ile yaklaşık on günlük deney süresince Pb taşınımının anoda doğru oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Uygulanan en yüksek konsantrasyondaki EDTA ile Pb giderim veriminin çok fazla yüksek olmadığı belirlenmiştir.

Elektrokinetik işlemde katot kısmında oluşan yüksek OH^- konsantrasyonunu azaltmak amacıyla farklı çalışmalar da yürütülmüştür. Lee ve Yang (2000), elektroosmotik akışı azaltan anot bölgesinden kaynaklanan aşırı H^+ iyonlarının toprak kısmına geçişini önlemek ve aynı zamanda katot bölgesinde oluşan aşırı OH^- iyonlarıyla metal-hidroksit çökmesini engellemek amacıyla elektrolit çözeltilerini sirküle eden harici bir sistem ile çalışmalarını yürütmüşlerdir. Sirkülasyonun olmadığı ve de iki farklı akış hızında yapılan deneysel çalışmada 1,1 ml/dak'lık

elektrolit sirkülasyon hızıyla anot elektrolit çözelti pH'nın 2'den 4'e arttığını ve de katot elektrolit çözelti pH'nın 12'den 8'e azaldığını tespit etmişlerdir. Böylece çalışılan kaolinit türü toprakta Pb giderim veriminin arttığı gözlenmiştir. Katot çıkış çözeltisinde Pb konsantrasyonuna rastlanılmamış ve daha çok katotta elektrot yüzeyini kaplamış vaziyette bulunmuştur. Böyle bir sirkülasyon sisteminin avantajları arasında çıkış suyunun arıtımına gerek kalmadığı ve elektrolit reaksiyonu devam ettirmek için gereken elektrolit hacminin yeterli olduğu öne sürülmüştür.

Bir başka çalışmada katot odasında oluşan yüksek pH'lı ortamı engellemek amacıyla toprakla katot bölmesi arasına bir iletken çözelti yerleştirilmiştir. Burada amaç; katottaki elektroliz reaksiyonu ile oluşan OH⁻ iyonlarının anoda doğru taşınmasını önleyerek, 0,01 M KNO₃ içeren iletken çözelti içerisine almak ve metallerin hidroksit şeklinde çökelmeden toprak sisteminin dışına alınmasıdır. Toprak bölmesinin tüm kısmında düşük pH'lı ortam hakim olduğundan elektroosmotik akış ihmal edilmiştir. Toprak türü olarak çalışılan kumda Pb, Cd ve Cr'nin giderim verimlerinin yüksek olduğu gözlenmiştir. Ayrıca bu çalışmada sadece elektorogöç mekanizması ile de ağır metallerin giderileceği tespit edilmiştir (Li ve diğ., 1997).

Elektrokinetik işlem ile sadece toprak ve arıtma çamurundan değil de diğer katı ortamlardan da ağır metalleri giderme çalışmaları yapılmıştır. Örneğin; Traina ve diğ. (2007), kentsel katı atıkların yakılması işleminden kaynaklanan taban külünden Pb, Zn, Cu, Cr, Cd ve Cl giderimini incelemişlerdir. Dört farklı akımın uygulandığı çalışmada, taban külünün 12,5 gibi yüksek giriş pH'ına sahip olması ve anoda yakın kısımda bile bu pH değerinin düşmemesi sonucu ağır metaller istenilen oranda giderilememiştir. Anot ve katot odalarında hiçbir zenginleştirici kimyasalın kullanılmaması, ağır metallerin katota yakın kısımda çökmesine neden olmuştur. Araştırmacılar bu durumu önlemek için külün önasitleştirilmesini, zenginleştirici kimyasal veya katyon değiştirme membranlarının kullanılması gerekliliğini tavsiye etmişlerdir.

3.4.2. Elektrokinetik İşlem ile Arıtma Çamurundan Ağır Metal Giderimi

Wang ve diğ. (2005), susuzlaştırılmış arıtma çamurlarındaki ağır metalleri elektrokinetik işlem ile gidermeyi amaçlamışlardır. Ön asitleştirme yapılan arıtma çamuruna katot bölmesinin pH kontrolü ve kontrolü olmadan elektrokinetik işlemi uygulanmıştır. Ayrıca seçici ardışık ekstraksiyon metodu ile ağır metallerin kimyasal formları elektrokinetik işleminin öncesi ve sonrasında analiz edilmiştir. Yedi günlük deney süresince en iyi metal giderim veriminin ön asitleştirme ile çamur pH'nın 2,7'e ayarlanan ve katot bölmesinin pH'nın 2'de tutulduğu elektrokinetik işleminin sağladığı tespit edilmiştir. Bu şartlar ile Zn için % 95, Cu için % 96, Ni için % 90, Cr için % 68, As için % 31 ve Pb için % 19 giderim verimi sağlanmıştır.

Proses sıvısı olarak SDS (sodyumdodesilsülfat) gibi surfaktan kullanımının yanı sıra musluk suyunun ve sitrik asidin kullanıldığı elektrokinetik işlem ile endüstriyel arıtma çamurundan ağır metal giderimi üzerine yapılan çalışmada en iyi verimin sitrik asitle yapılan prosesin sağladığı gözlenmiştir. Sitrik asidin özellikle katot bölmesinde oluşan OH⁻ iyonlarını nötralize ettiği ve hem tüm çamur bölmesinde hem de katoda yakın kısımda pH 'ı azaltarak metallerin elektrodepolanmasını önlemiştir. Araştırılan metaller arasında giderim verimleri sırasına göre Cu, Pb, Ni, Fe, Zn ve Cr olarak bulunmuştur. Ayrıca bu çalışmada ardışık ekstraksiyon işlemi uygulanarak, metal türlerindeki değişiklikler de incelenmiş ve Cr hariç diğer metallerin daha zor ekstrakt olabilen türlerden daha kolay ekstrakt olan türlere dönüştüğü bulunmuştur (Yuan ve Weng, 2006).

Evsel atıksu arıtma çamurundaki ağır metalleri gidermek amacıyla elektrokinetik işlemin performansını ve bu tekniğin ağır metallerin biyotik ve abiyotik formlarının değişimine olan etkinliğini belirlemek amacıyla yapılan çalışmada özellikle ağır metal giderim veriminin önemli ölçüde çamur matriksindeki türlerine bağımlı olduğu bulunmuştur. Giderim verimi yüksek olan ağır metallerin daha çok hareketli ve zayıf bağlı formlarda olduğu belirlenmiştir (Kim ve diğ., 2002).

Zagury ve diğ. (1999), ağır metalle kirlenmiş endüstriyel çamurdan ağır metalleri gidermek amacıyla yaklaşık 40 günlük deneysel süreçte 2,5 A doğru akım uygulayarak, ağır metal giderim verimini incelemişlerdir. Ayrıca elektroiyileştirme işleminden önce bir ardışık ekstraksiyon işleminin yapılmasının faydalı olacağı düşünülerek, ağır metallerin kimyasal formlarını incelemişlerdir. Buna göre; araştırılan ağır metallerin çoğunun kalıntı kısımda bulunmasından dolayı ağır metallerin katoda doğru taşınması ve özellikle de buradan proses sıvısı içinde harici bir sisteme taşınması çok fazla gerçekleşmemiştir.

4. MATERYAL VE METOD

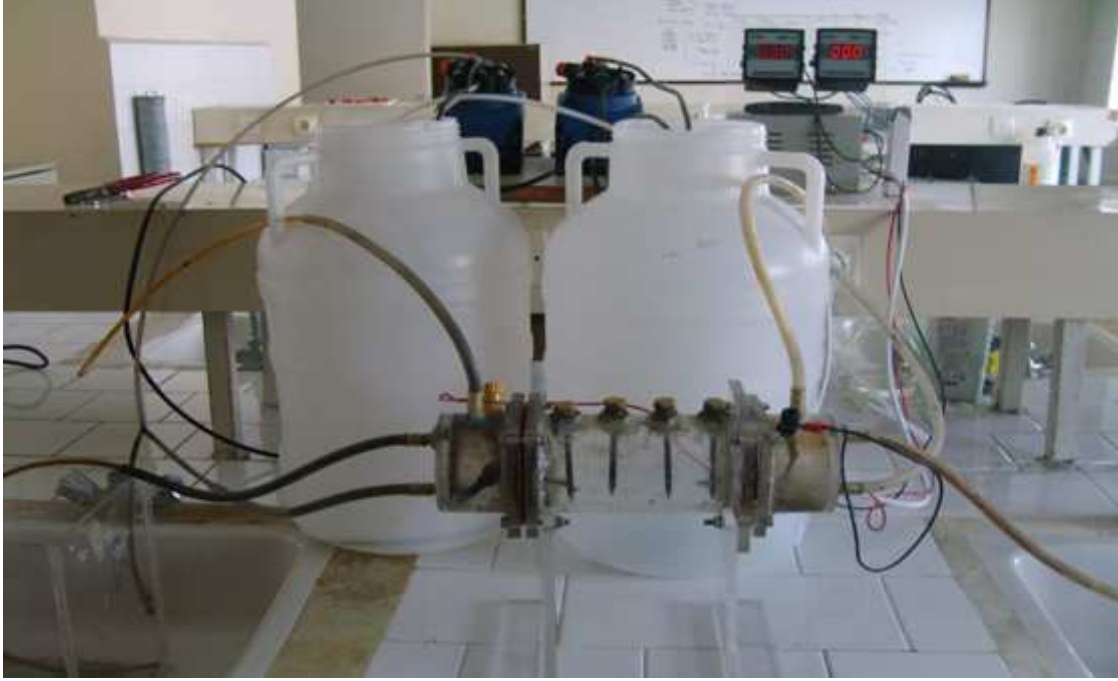
4.1. Arıtma Çamuru

Araştırmada kullanılan çamur, anaerobik olarak çürütülmüş arıtma çamurudur. Kayseri İli'nde birçok endüstrinin mevcut olması ve kirliliğin kaynağa kontrol edilememesinden dolayı atıksu arıtma tesisi çamurları yüksek oranda ağır metal içermektedir. Bu nedenle, deneylerde kullanılan arıtma çamuru Kayseri İli Kentsel Atıksu Arıtma Tesisi'nden temin edilmiştir. Tesis; 110.000 m³/gün dizayn debisi ile 800.000 eşdeğer nüfusa hizmet etmek üzere dizayn edilip, Ağustos 2003 tarihinde işletmeye alınmıştır. Uzun havalandırmalı, ileri biyolojik arıtma sistemi olup, arıtma çamurları nihai olarak mekanik ekipmanlarla susuzlaştırıldıktan sonra çamur depo sahasına aktarılmaktadır.

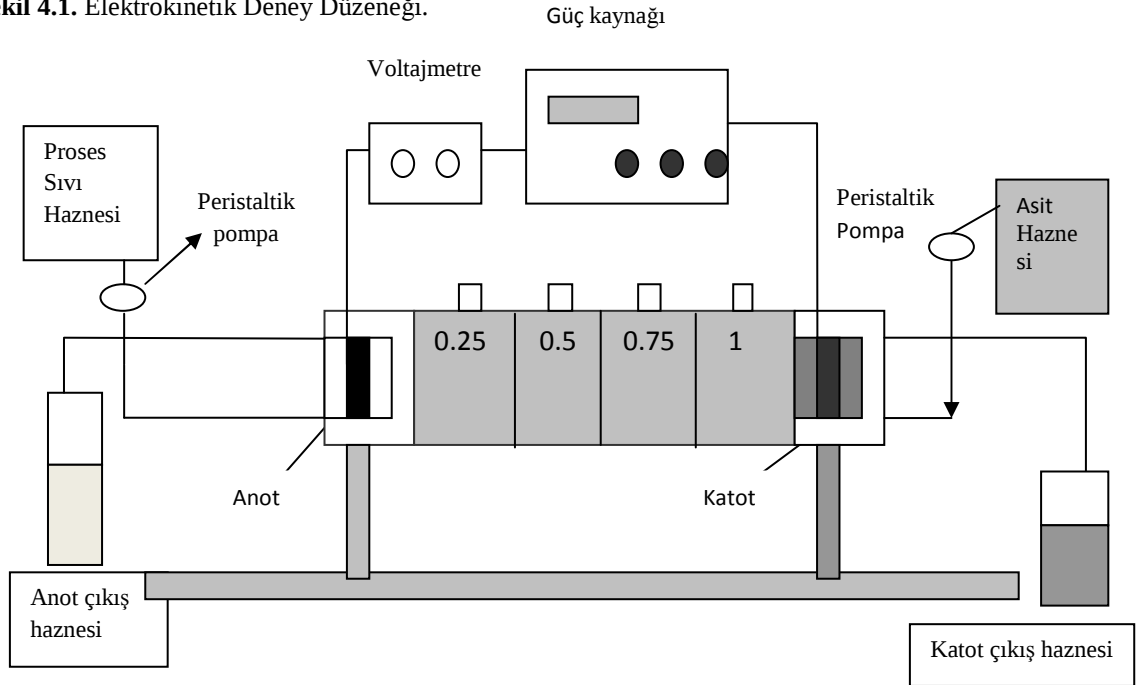
4.2. Elektrokinetik Deney Düzeneği

Elektrokinetik deney işlemi için kurulan deney düzeneği; çamur bölmesi, elektrot odaları, elektrolit çözelti hazneleri ve doğru akım güç kaynağı olarak dört ana kısımdan oluşmaktadır (Şekil 4.1 ve 4.2). Çamur bölmesi, elektrot odaları ve elektrolit çıkış çözelti tankları fiber glas cinsi malzemeden yapılmıştır. Anot ve katot bölmelerinin hacimleri eşit olup 5,5 cm çapında ve 5 cm uzunluğundadır ve elektroliz reaksiyon sonucu oluşan gaz çıkışını sağlamak için her iki bölmenin üst kısmına delik açılmıştır. Çamur bölmesi de 5,5 cm çapında ve uzunluğu 15 cm'dir. Elektrot odalarına çamur partiküllerinin girişini önlemek ve elektrot odalarına doğru iyonların taşınımını sağlamak amacıyla çamur bölmesinin her iki yanına iki adet filtre kağıdı yerleştirilmiştir. 5 cm çapında ve 1 cm kalınlığında olan grafit cinsi elektrotlar anot ve katot elektrotları olarak kullanılmıştır. 20 L hacimli iki adet hazne, giriş elektrolit çözeltilerini sağlamıştır. Anot elektrolit çözeltisi olarak saf su, katot elektrolit çözeltisi için de pH'ı 2 'ye ayarlı saf su kullanılmıştır. Ayrıca anot ve katot elektrolit çıkış çözeltilerini içeren iki adet 9 L hacimli tanklar da sisteme entegre edilmiştir. 5 ml/dak hızında çalışan iki adet peristaltik pompa giriş anot ve katot elektrolit çözeltilerini elektrot odalarına pompalamıştır. Deney süresince voltaj dağılımını gözlemek amacıyla reaksiyon silindirinin üstüne dört adet delik açılmıştır. Deneyde elektroliz reaksiyonlarının net hızlarını sabit bir seviyede tutmak amacıyla sabit akım kullanılmıştır. Bu nedenle doğru akım güç kaynağı sisteme entegre edilmiştir. Deneylerde kullanılan çamur örnekleri çamur bölmesine yerleştirildikten sonra oluşabilecek sızıntıları önlemek için silikon bantla gerekli yerler kapatılmıştır. Anot ve katot elektrolit çözelti seviyelerini eşitlemek için sisteme elektrik akımı uygulamadan elektrot odalarına pompalama yapılmıştır. Daha sonra elektriksel akım uygulanmıştır. Sadece çamur

bölmesinden numune alındığı zaman elektriksel akım kısa bir süre için kesilmiştir. Elektrokinetik deney işlemi için kullanılan sistemin fotoğrafı Şekil 4.1’de ve şematik gösterimi ise 4.2’deki gibidir.



Şekil 4.1. Elektrokinetik Deney Düzeneği.



Şekil 4.2. Elektrokinetik Deney Düzeneğinin Şematik Gösterimi.

4.3. Çalışma Planı

Bu çalışmada; elektrokinetik işlem ile arıtma çamurundan ağır metallerin giderim verimini ve ağır metal hareketliliğini artırmak amacıyla farklı deneysel işlemler yürütülmüştür. Farklı voltaj uygulaması, değişik asitlerle farklı pH seviyelerinde çamuru ön asitleştirme, EDTA gibi şelatlayıcı ajan ile çamur muamelesi ve çamur ile kaolin türü toprak karışımının uygulanmasını içeren dört ana aşamadan oluşan işlemler yapılmıştır.

4.3.1. Farklı Akım Uygulaması İle Elektrokinetik İşlem

İlk aşamada üç farklı akım seçilerek elektrokinetik işlem uygulanmıştır. Bu aşamada çamura herhangi bir işlem uygulamadan seçilen başlangıç akımlarla elektriksel alan uygulanmıştır. Reaktöre girecek olan çamurun tartımı yapıldıktan sonra çamur bölmesine yerleştirilmiştir. Elektrolit çözeltileri elektrolit odalarına pompalandıktan sonra elektriksel akım uygulanarak işlemlere başlanmıştır. Deney süresince her gün anot ve katot iletkenlik ve pH değişimi ile uygulanan akıma karşılık deney süresince voltaj değişimleri ölçülmüştür. Anot ve katot giriş çözeltileri ise günlük olarak yenilenmiş ve katot elektrolit çözeltisinin pH'ı her seferinde 2'ye ayarlanmıştır. Ayrıca günlük olarak dört farklı çamur bölmesinden numuneler alınıp, çamur pH'ı, iletkenliği, organik madde muhtevası, ağır metal kimyasal formları ve toplam ağır metal konsantrasyonu belirlenmiştir. 10, 20 ve 30 mA olarak seçilen akımlarla çamur bölmesinde oluşan akım yoğunluğu 0,42, 0,84 ve 1,26 mA/cm² olarak hesap edilmiştir.

4.3.2. Çamurun Ön Asitleştirilmesi İle Farklı pH Seviyelerinde Elektrokinetik İşlem

İkinci ana aşamada çamur farklı asitlerle ön asitleştirmeye maruz tutularak pH'ı 3'e ve 4'e ayarlanmıştır. Burada seçilen asitler; asetik, nitrik ve fosforik asittir. 5 N olarak hazırlanan asetik asit, nitrik asit ve fosforik asit çözeltileri belli hacimlerde çamura ilave edildikten sonra etüvde kurutulmuştur. Kurutulan çamur örneği öğütülerek homojenize hale getirilmiş ve pH'ı ölçülmüştür. İstenilen pH seviyesine getirildikten sonra reaktöre giren miktarın tartımı yapılmış ve deneysel süreçlere başlanmıştır. Bu aşamada uygulanan elektriksel alan ağır metal gideriminde en iyi verimi sağlayan ilk aşamada belirlenen optimum akımdır. Anot ve katot giriş çözeltileri ise günlük olarak yenilenmiş ve katot elektrolit çözeltisinin pH'ı her seferinde 2'ye ayarlanmıştır. İlk aşamada belirtilen analizler bu aşamada da yapılmıştır.

4.3.3 Şelatlayıcı Ajan Uygulanarak Elektrokinetik İşlem

Üçüncü ana aşamada; şelatlayıcı kimyasal olarak seçilen EDTA çamur ile muameleye tabi tutulmuştur. Bu aşamada 0,1, 0,05 ve 0,01 olarak üç farklı konsantrasyonda hazırlanan EDTA çözeltileri 1:3 (çözelti mL: çamur gr) oranında çamura ilave edilmiştir (Giannis ve Gidakos, 2005). Hazırlanan karışım etüvde yaklaşık bir gün süreyle kurutulduktan sonra öğütülmüş, homojenize hale getirilmiş ve reaktöre giren çamur miktarı tartılmıştır. Bu aşamada da uygulanan elektriksel alan ilk aşamada bulunan optimum akımdır.

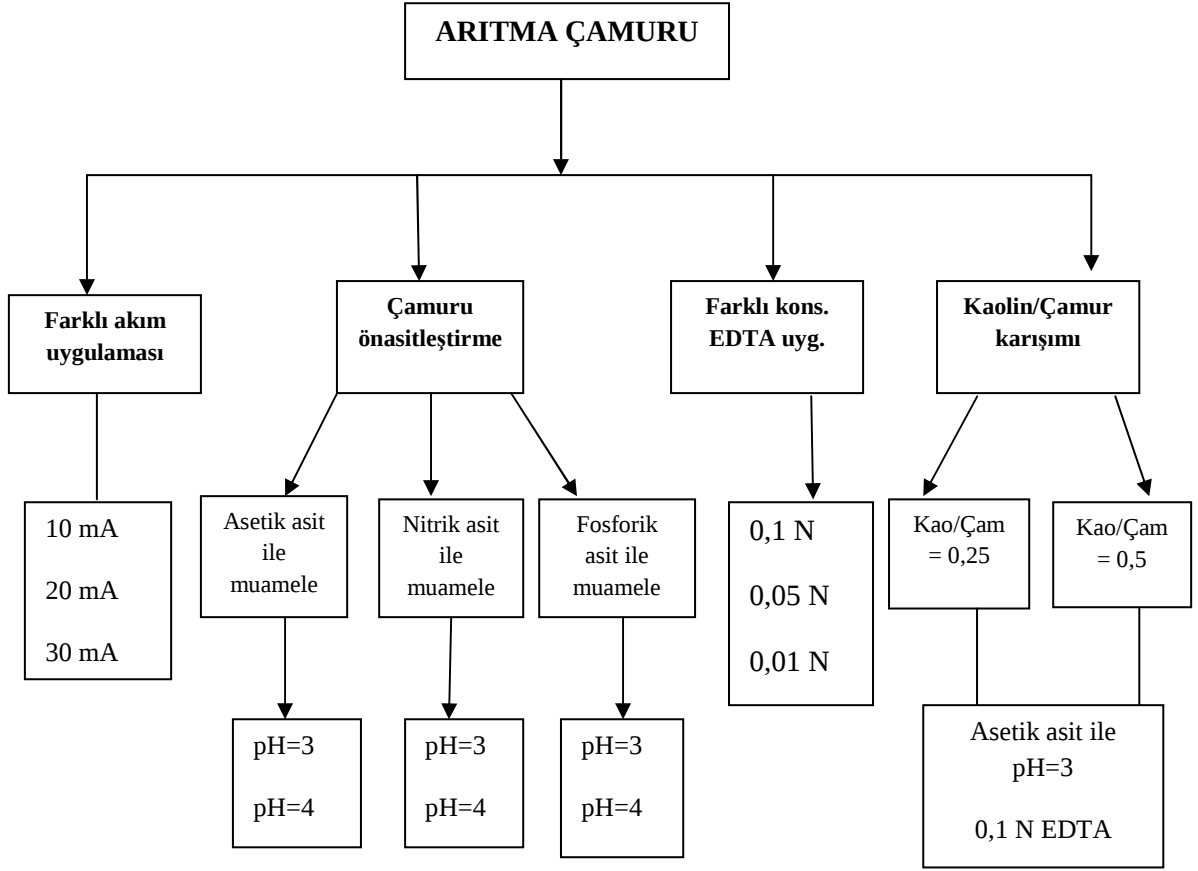
4.3.4. Kaolin-Çamur Karışımı İle Elektrokinetik İşlem

Son aşamada ise, çamur ve kaolin karışımı hazırlanmıştır. Ağırlık olarak kaolin/çamur oranı 0,25 ve 0,5 olacak şekilde iki farklı kaolin-çamur karışımı hazırlanmıştır. Deneylerde kullanılan kaolin ticari olarak Çelikkol Cengiz Madencilik Ltd.Şti'den elde edilmiştir. Kaolinin bazı özellikleri ve mineralojisi Tablo 4.1'de gösterilmiştir. Bu aşamada iki farklı optimizasyon yapılmıştır. İkinci aşamada ağır metal giderim verimini optimum sağlayan asit uygulaması ile optimum pH seviyesinde deneysel çalışmalar yapılmıştır. Karışımlar ön asitleştirmeye mağruz tutulduktan sonra etüvde kurutulmuştur. Kurutulan karışım homojenize hale getirildikten sonra çamur bölmesine yerleştirilmiş ve deneysel sürece başlanmıştır. Daha sonraki aşamada ise, üçüncü aşamada elde edilen optimum EDTA konsantrasyonu kaolin/çamur oranı 0,25 ve 0,5 olarak hazırlanan karışımlara uygulanarak, elektrokinetik işlem başlatılmıştır. Bu aşamada da deney süresince anot ve katot pH ve iletkenlik değişimi günlük olarak ölçülmüş ve katot giriş pH'ı 2 'ye ayarlanmıştır. Günaşırı alınan çamur örneklerinde pH, iletkenlik, organik madde muhtevası, ağır metal türleri ve toplam ağır metal konsantrasyon analizleri yapılmıştır.

Tablo 4.1. Çalışmada Kullanılan Kaolinin Bazı Özellikleri.

Kaolin bileşeni ve özellikleri	Değer
pH	7.0
Mineraloji	%100 kaolinit
Organik madde muhtevası,%	0
Cr, Pb, Zn konsantrasyonu (mg/kg)	0
Partikül boyutu	3µm

Çalışma planının şematik gösterimi Şekil 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.3. Çalışma Planının Şematik Gösterimi.

4.4. Analizler

Çalışma planında anlatılan deneyler süresince elektrokinetik işlemde uygulanan akıma karşılık voltaj değişimi günlük olarak Konstar KS803 marka voltmetre ile ölçülmüştür.

Anot ve katot pH ve iletkenlik değerleri için ölçümler, çıkış rezervuarlarından alınan numunelerden günlük olarak yapılmıştır.

Deney süresince anottan katoda olan dört farklı mesafeden çamur örnekleri alınarak, pH ve iletkenlik değerleri 1:10 (çamur gr/mL saf su) oranında analiz edilmiştir (APHA, 1989). Bu amaçla alınan çamur örnekleri 24 saat süre ile 103°C etüvde kurutulduktan sonra öğütülmüş ve 150 mesh'lik eleklerden geçirilerek diğer analizler için de hazır hale getirilmiştir.

Ayrıca çamurun organik madde muhtevası 103°C etüvde kurutulan numunenin 550°C 2 saat süreyle kül fırınında yakılması sonucu ağırlık kaybından tespit edilmiştir (Hernandez-Apaolaza ve diğ., 2005).

4.4.1.Ardışık Kimyasal Ekstraksiyon İşlemi

Aritma çamurundaki ağır metallerin kimyasal formlarını belirlemek amacıyla yapılan ardışık ekstraksiyon işleminde kullanılan çözeltiler aşağıdaki gibi hazırlanmıştır.

A Çözeltisi (0,11 M asetik asit): 25 ml buzlu asetik asit 1 L'lik balonjodaki yaklaşık 0,5 L saf suya eklenmiş ve 1 L'ye tamamlanmıştır. 0,11 M asetik asit konsantrasyonu elde etmek için bu çözeltilerden (0,43M asetik asit) 250 ml alınarak 1 L'ye seyreltilmiştir.

B Çözeltisi (0,5M hidroksilamin hidroklorit): 34,75 g hidroksilamin hidroklorit 900 ml suda çözüldükten sonra çözeltinin pH'ı konsantre nitrik asit ile 1,5'a ayarlanarak ve 1 L'ye tamamlanmıştır. Orjinal BCR işleminden farklı olarak, konsantrasyon değeri 0,5 M yerine 0,1 M ve pH: 2 yerine 1,5'a ayarlı çözelti hazırlanmıştır. Bu durumda daha fazla toprak matriksinin indirgen kısmının özellikle demir oksihidroksit fazın daha etkili çözüneceği düşünülmüştür (Mossop ve Davidson, 2003).

C Çözeltisi (8,8 M Hidrojen peroksit): 8,8 M hazırlanan H_2O_2 'in pH'ı nitrik asit ile 2'ye ayarlanmıştır.

D Çözeltisi (1 M Amonyum asetat): 77,08 g amonyum asetat 900 ml suda çözüldükten sonra konsantre nitrik asitle pH: 2'ye ayarlanmış ve 1 L'ye tamamlanmıştır.

Ardışık ekstraksiyon işlemi dört ana aşamada gerçekleşmektedir. Bu aşamalarda yer alan işlemler şu şekildedir (Sahuquillo ve diğ., 1999; Virkutyte ve diğ., 2005; Walter ve diğ., 2006).

Aşama 1 (Değişebilen ve karbonat fazla alkalı olan metal kısım) :

0,5 g kurutulmuş ve öğütülmüş örneğe 20 ml A çözeltisi eklenmiş ve oda sıcaklığında 16 saat 40 rpm'de çalkalanmıştır (Alvarez ve diğ., 2002). Ekstraktantın ilavesiyle çalkalama başlangıcı arasında bir gecikmeye müsaade edilmemiştir. Ekstraktant 20 dk süreyle santrifüjleme işlemi ile katı kalıntıdan ayrılmıştır. Sıvı, kurutulmuş cam deney tüplerine aktarılmıştır. Numune ya hemen analiz edilmiş ya da 4°C'de saklanmıştır. Kalıntıya 20 ml distile su eklenerek 15 dk çalkalanmış, santrifüjlenmiş ve yıkamalarda herhangi bir kalıntı kayıp olmadan sıvı tekrardan atılmıştır.

Aşama 2 (İndirgen Kısım- Fe ve Mn Oksitleriyle ilişkili kısım)

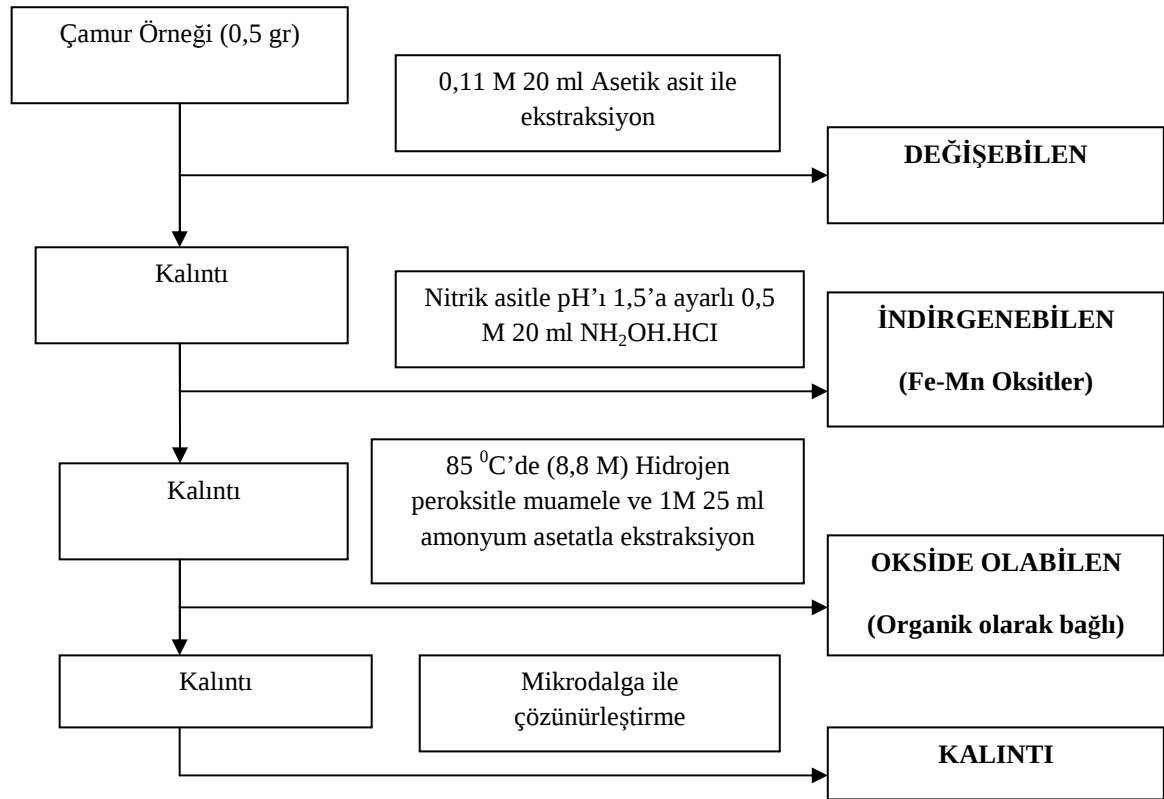
20 ml B çözeltisi aşama 1 işleminden kalan kalıntıya eklenmiştir. Ekstraksiyon işlemi aşama 1'deki ile aynı şekilde yapılmıştır.

Aşama 3 (Okside olabilen kısım- organik maddeye bağlı)

5 ml C çözeltisi şiddetli reaksiyonlarından oluşan kayıpları önlemek amacıyla aşama 2'nin kalanına eklenmiştir. Ağzı kapalı erlendeki kalıntılar 1 saat oda sıcaklığında elle çalkalama ile çözünürleştirilmiştir. Daha sonra çözünürleştirme işlemine 1 saat süreyle 85⁰C'de su banyosunda devam edilmiştir. Erlenlerin kapakları açılmış ve hacim 1-2 ml'ye azaltıldı. İkinci bir 5ml C çözeltisi eklenmiştir. Tekrar 1 saat süreyle su banyosunda ısıtılmıştır. Kapak açılarak hacim önceki gibi biraz daha ısıtma ile 1-2 ml azaltılmıştır. 25 ml D çözeltisi soğuk nemli kalana eklenmiştir. Örnek hızlıca çalkalanmış ve aşama 1 ve 2'deki gibi ekstraksiyon işlemleri yapılmıştır.

Aşama 4 (Toplam Kalıntı Kısım)

Aşama 3'den kalan kalıntıya toplam çözünürleştirme işlemi uygulanmıştır. Bu işlemin detayları toplam metal konsantrasyonunun belirlenmesi kısmında anlatılmıştır. Ardışık ekstraksiyon işleminin şematik gösterimi Şekil 5.3 'deki gibidir.



Şekil 4.4. Ardışık Ekstraksiyon İşleminin Şematik Gösterimi.

4.4.2. Toplam Metal Konsantrasyonunun Belirlenmesi

Bir teflon kap içerisinde 0,25 g kurutulmuş ve öğütülmüş numuneye 7 ml HNO_3 (% 65 w/w), 1ml HClO_4 (% 60 w/w) ve 2 ml HF (% 40 w/w) eklenerek, çözünürleştirme işlemi değişen sıcaklık ve basınçlarda toplam 25 dk süre ile mikrodalga fırınında (Milestone Ethos D) yapılmıştır. Çözünürleştirme işleminden sonra örnek çözelti havada soğutulmaya bırakıldıktan sonra atomik absorpsiyon spektrofotometresi (UNICAM 929) ile Cr, Pb ve Zn analizleri yapılmıştır.

Bu tez çalışmasında elektrokinetik işlem ile arıtma çamurundan Cr, Pb, Zn, Ni, Cd ve Cu giderim verimlerinin araştırılması amaçlanmıştır. Tez hazırlık aşamasında yapılan analizler sonucunda yukarıda belirtilen altı metal türü tespit edilmiş fakat daha sonra Kayseri belediyesinin kısmen almış oldukları önlemler sonucunda hem çamur içeriğindeki ağır metal miktarları hem de çeşitleri azaltılmıştır. Bu önlemler sonucunda, çamur örneklerinde Cd ve Ni konsantrasyon değerleri belirlenemeyecek kadar düşük düzeyde tespit edildiğinden çalışmada Cd ve Ni ile ilgili veriler sunulmamıştır. Arıtma tesisi girişinden anaerobik çamur çürütücülere kadar birçok çeşitli biyokimyasal süreç gerçekleştiğinden dolayı çamur içerisindeki ağır metallerin formları farklı yapılarda olacağından çamur örneklerine sentetik olarak Cd ve Ni ilavesi yapılmamıştır. Şayet sentetik olarak ağır metal ilavesi yapılmış olsaydı, çamur ortamından ağır metaller rahatlıkla giderilebileceğinden dolayı gerçek sonuçları yansıtmayacaktı. Ayrıca elektrokinetik deney düzeneğinde çamur bölmesinde yer alan ve voltaj değişimini ölçmek amacıyla yapılan voltajölçerlerden dolayı arıtma çamuruna bakır iyonlarının karıştığı yapılan analizler sonucunda belirlenmiştir. Bu nedenle çalışmada Cu tayini de analiz dışı bırakılmıştır. Çalışmanın orjinalliği organik kısmı yüksek olan arıtma çamurlarında farklı formlarda bulunan ağır metallerin giderilmesi, yatay düzlemde ağır metal hareketliliğinin belirlenmesi ve ağır metal formlarının dönüşüm dinamiklerinin izlenmesi olduğundan dolayı Cr, Pb ve Zn detaylıca incelenmiştir.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Farklı Akım Uygulaması

Birinci ana aşamada uygulanan farklı akımlara göre akım yoğunluğu; akımın çamur bölmesinin kesit alanına bölünmesi sonucu elde edilmiştir (Tablo 5.1). Bu değerler Zagury ve diğ. (1999)'nin; belirttiği maksimum akım yoğunluğu olan 5 mA/cm² değerinden düşüktür. Bu değerden yüksek akım yoğunlukları, sıcaklık etkilerini önemli hale getirmektedir. Bu çalışmada uygulanan akımdan dolayı sistemde herhangi bir sıcaklık oluşumu görülmemiştir.

Farklı akımların uygulanması ile çamur özellikleri ve işletim ile ilgili bazı parametreler Tablo 5.1'de verilmiştir.

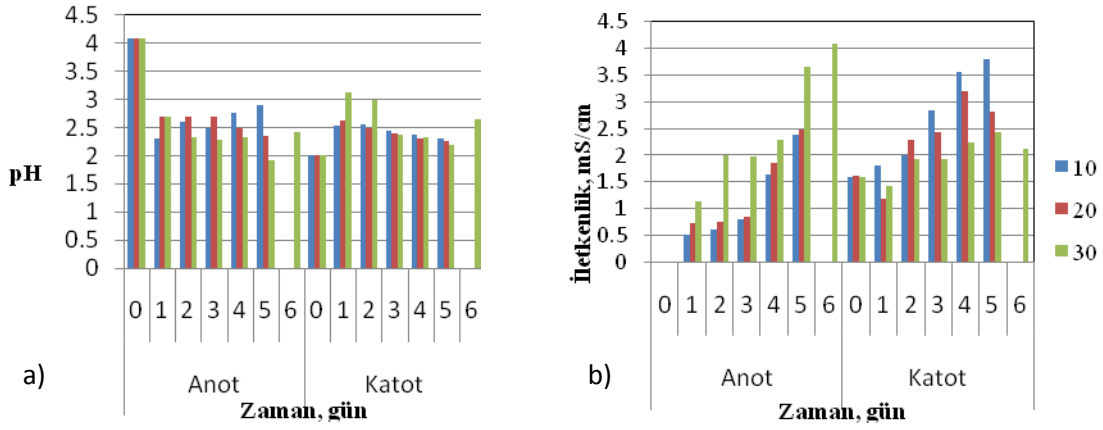
Tablo 5.1. Farklı Akımların Uygulanması ile Çamur Özellikleri ve İşletim ile İlgili Bazı Parametreler.

Akım (mA)	10	20	30
Çamur Bölmesinin Kesit Alanı (cm ²)	23,75	23,75	23,75
Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	0,42	0,84	1,26
DeneySEL Süreç (gün)	5	5	6
Çamur pH	6,37	6,37	6,37
Çamur İletkenliği (mS/cm)	2,60	2,60	2,60
Çamur Organik Madde Muhtevası (%)	64	64	64

Herbir deneysel işlem süresince belirlenen çamur pH, iletkenlik ve organik madde muhtevasının değişimi alt başlıklar altında incelenmiştir. Çamurdaki pH değeri ağır metallerin hareketliliğini ve katoda doğru taşınma olayını etkileyen önemli bir parametredir. Aynı zamanda pH değeri ağır metallerin çözünmesini etkilemektedir. Çamurdaki iletkenlik ve organik madde muhtevasındaki değişim de ağır metallerin taşınma olayı hakkında bilgi sağlar. İletkenlik değerleri metallerin çökelme ya da hareketlilik durumlarını açıklayabilmektedir. İletkenlik değerleri akım değişiklikleriyle de alakalıdır. Akım değerlerinin yüksek olduğu işlem süresince iletkenlik değerleri de yükselmektedir. Literatürdeki çalışmalarda organik madde muhtevasındaki değişim çok fazla dikkate alınmamasına rağmen bu çalışmada ağır metallerin çökelme ya da birikme olaylarını tahmin etmede yardımcı olacağı düşünülmüştür. Bu nedenle bu parametre elektrokinetik işlem uygulanan çamurda belirlenmiştir.

5.1.1. Anot ve Katotta pH ve İletkenlik

Farklı akım uygulaması ile anot ve katot pH ve iletkenlik değerleri Şekil 5.1’de gösterilmiştir.



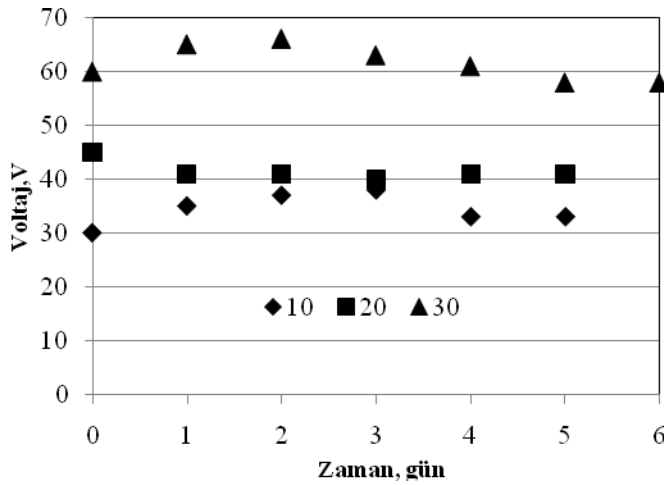
Şekil 5.1. Farklı Akımlarda Anot Ve Katot Bölmelerinde pH Ve İletkenlik Değişimi.

Elektrotlarda oluşan elektroliz reaksiyonları ile anotta açığa çıkan H^+ iyonları ve katotta açığa çıkan OH^- iyonlarından dolayı pH seviyesi anotta düşmekte ve katot bölümünde artmaktadır. Şekil 5.1a incelendiği zaman katottaki pH değerinin her üç farklı akımda da ilk üç günde arttığı görülmektedir. Artan bu pH seviyesini önlemek amacıyla katot giriş pH değeri 2’de tutulduğundan katottaki pH seviyesi çok yükselmemiştir. Prosesin ilk günlerinde oluşan aşırı OH^- iyonlarından dolayı katottaki pH seviyesi biraz yükselmiştir. Bu yükselme özellikle 30 mA akım uygulamasında daha belirgindir. Çünkü artan akım seviyeleri elektrotlarda oluşan elektroliz reaksiyonlarını hızlandırdığından (Zhou ve diğ., 2004), 30 mA’de katotta açığa çıkan OH^- miktarı daha yüksek olmuştur. Anotta oluşan H^+ iyonlarından dolayı her üç akımda da pH seviyeleri başlangıç değerinden daha düşüktür. Ayrıca anot elektrolit çözeltisi olarak kullanılan saf suyun pH değeri yaklaşık 4 olduğundan dolayı anottaki pH seviyeleri daha düşüktür. Bu durum 30 mA akım uygulamasında daha belirgindir.

Şekil 5.1b’den anot ve katot iletkenlik değerlerine bakılırsa, iletkenliğin işlem süresince her üç akım uygulamasında da arttığı görülmüştür. Anot iletkenlik değerinin daha düşük olması proseslerde iletkenlik değeri sıfır olan saf suyun kullanılmasından ileri gelmektedir. Katottaki iletkenlik değerlerinde daha az bir artış 30 mA akım uygulanmasında gözlenmiştir. Bunun nedeni ise daha yüksek akımda suyun elektroliziyle daha fazla OH^- iyonu açığa çıkmaktadır fakat açığa çıkan bu hidroksil iyonları giriş katot rezervuarına eklenen sülfürik asit ile tamponlanmasıyla açıklanabilir. Kim ve diğ. (2001), katot elektrolit çözeltisinin iletkenlik değerinin elektrolit çözeltisine eklenen asit çözeltisinden dolayı azaldığını belirtmişlerdir.

5.1.2. Voltaj Değişimi

10, 20 ve 30 mA akım uygulamasına karşılık ölçülen voltaj değerleri Şekil 5.2'deki gibidir. 10 ve 30 mA uygulaması voltaj değişiminde aynı etkilere yol açmıştır. Her iki akım uygulamasının ilk aşamalarında voltaj değerleri artmış daha sonra azalarak, sabit bir seviyede kalmıştır. Başlangıç aşamalarında kirleticilerin desorbsiyon ve çözünme gibi mekanizmaları baskın durumdadır. Bu durum toprak bölmesinde artan bir akıma ve rezistansa yol açmaktadır. Prosesin sonraki aşamalarında hidrojen iyonunun taşınımı ve hareketliliği daha baskındır ve desorblanmış türlerin önemi azaldığından akım giderek azalmaktadır. Bir başka ifadeyle elektrotlara doğru taşınan hareketli iyonlar çamurla reaksiyona girerek, nötralize olmakta ve buna bağlı olarak akım seviyeleri düşer. Reddy ve diğ., (2004) ve Giannis ve diğ., (2008) tarafından yapılan çalışmalarda da aynı akım durumları gözlenmiştir. 20 mA uygulamasında ise akım seviyelerinde çok fazla bir değişiklik meydana gelmemiştir. Yani bu akımda kirletici türlerin çok fazla hareketlenmediği ya da çok fazla çamurla reaksiyona girmediği söylenebilir. Buna ilaveten Ohms kanuna göre akım, uygulanan voltajla lineer orantılıdır (Zhou ve diğ., 2004). Bu nedenle bu çalışmada da yüksek akım uygulaması yüksek voltaj seviyelerine neden olmuştur.



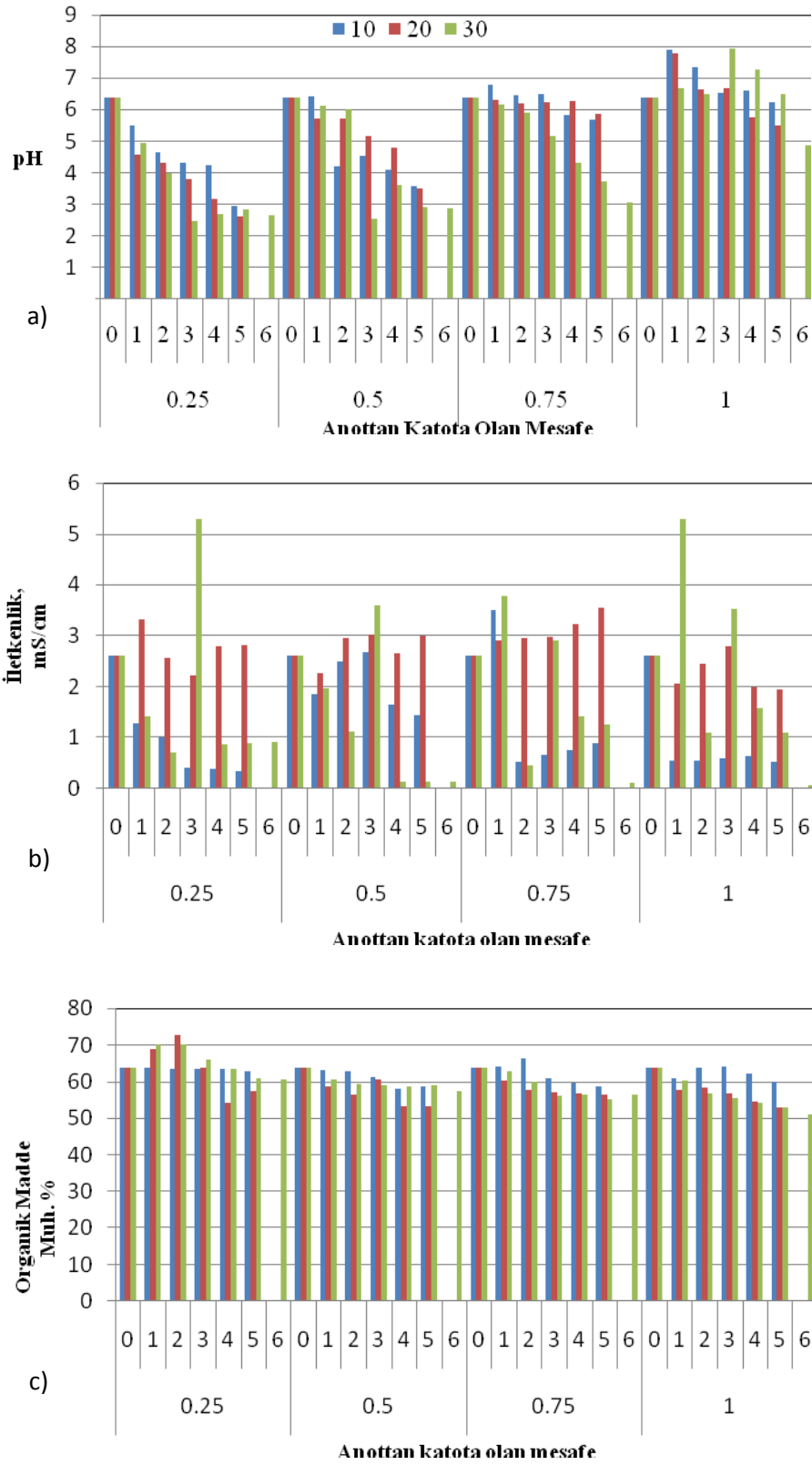
Şekil 5.2. Farklı Akımlara Karşılık Voltaj Değişimi.

5.1.3. Çamur Bölmesinde pH, İletkenlik ve Organik Madde Muhtevası Değişimi

Şekil 5.3a, üç farklı akım uygulamasıyla anottan katoda olan mesafeye göre çamur bölmesinden alınan numunelerin pH değerlerini göstermektedir. Çamur yatağının pH profili ağır metallerin elektrokinetikle giderim etkinliğini tahmin etmede en önemli faktördür. Çünkü ağır metaller için hem sorbsiyon/desorbsiyon hem de çökelme/çözünme gibi mekanizmalar ortam

pH'ından çok fazla etkilenmektedir (Kim ve diğ., 2002). Çamur bölmelerindeki pH değerleri anot ve katot bölmelerinde oluşan asidik ve bazik ortamın elektrotlara doğru ilerlemesiyle zaman içerisinde değişikliğe uğramaktadır. Anotta oluşan asidik ortam katoda doğru ilerlerken katotta oluşan bazik ortam ise anoda doğru ilerlemektedir (Yuan ve Weng, 2006). Her üç akım uygulamasında da anoda yakın kısımdaki çamur pH değerleri giderek azalmıştır. Buna karşılık katot kısmına yakın çamur bölmesinde ise pH artmıştır. 30 mA akım uygulamasında özellikle katotta oluşan aşırı OH⁻ iyonları ve katot giriş pH'nın 2'de tutulmasına rağmen katoda yakın çamur kısmında istenilen pH düşüşünün gerçekleşmemesi; başlangıç çamur pH değerinin ve çamur pH tamponlama kapasitesinin yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Katoda yakın kısımda pH değerinin katot elektrolit çözeltisine asit ilavesine rağmen düşmemesi Kim ve diğ.'nin (2002) çalışmasında da tespit edilmiştir. 10 ve 20 mA akım uygulamasında katoda en yakın kısımdaki (=1) pH değerleri çok farklı değildir. Fakat 10 mA'e göre 20 mA'lık daha yüksek bir akım uygulaması H⁺ gibi iyonların katoda doğru hareketliliğini daha fazla arttırdığından bu kısımda oluşan OH⁻ iyonları H⁺ iyonlarıyla nötrale olmakta ve böylece pH seviyeleri gittikçe azalmaktadır. Yine 10 mA'e göre 20 mA'de anotta açığa çıkan H⁺ iyonu miktarı daha fazla olduğundan katoda doğru hareketlenen H⁺ miktarının artışına yol açmakta, bu nedenle 20 mA'de katoda yakın kısımda daha düşük pH seviyeleri izlenmiştir.

Şekil 5.3b'de görüldüğü gibi çamur bölmelerindeki iletkenlik seviyeleri üç farklı akımın uygulanması sonucu belirlenmiştir. Çamur bölmesindeki iletkenlik değişimi sistemdeki mevcut türlerin taşınma olayını açıklayabilir (Kim ve diğ., 2001). Düşük iletkenlik; elektrogöç ile iyonların toplam taşınımının düşük olduğunu göstermektedir (Nougeira ve diğ., 2007). Aynı zamanda düşük elektriksel iletkenlik, kirleticilerin genelde çökelme veya sorblanmış durumda olduğuna dair bir işarettir. En düşük iletkenlik değerleri 10 mA akım uygulanması sonucu katoda en yakın olan kısımda bulunmuştur. Bu durum, o kısımda yüksek pH 'dan dolayı ağır metallerin çökebileceğini böylece iletkenliğin de daha düşük değerlerde olacağını açıklamaktadır. 20 mA akım uygulamasında çamur iletkenlik değerleri anottan katoda doğru artmıştır. Fakat katoda en yakın kısımda bu değer tekrar düşmüştür. Çünkü bu kısımda da katot giriş pH seviyesi 2'de tutulmasına rağmen bu kısımdaki pH'nın düşmemesi, iletkenlik seviyesinin düşmesine neden olmuştur. Zhou ve diğ. (2005), yaptığı çalışmada toprak pH dağılımlarına uyumlu olarak, anoda yakın kısımdaki iletkenliğin katoda yakın kısımdakinden daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. 20 mA akım uygulamasında da aynı durumlar meydana gelmiştir.



Şekil 5.3. Çamur Bölmelerindeki pH, İletkenlik Ve Organik Madde Muhtevası Değişimi. (0-6 rakamları deneysel çalışmanın gününü ve 0.25-1.0 rakamları ise çamur hücresinde numune alma noktalarının anoda olan mesafesinin toplam çamur hücresinin uzunluğuna olan oranını göstermektedir.)

Şekil 5.3c 'de üç farklı akım uygulamasında çamur bölmelerinde oluşan organik madde muhtevası değişimi gösterilmiştir. Çamurdaki uçucu katı madde muhtevasının değişimi elektrokinetik işlem süresince inorganik maddenin taşınımından kaynaklanmaktadır. Elektriksel alanda çözünür inorganik iyonlar zıt polar elektroda taşınırken, organik madde taşınımı ihmal edilmektedir. Aşırı çökeltme, birlikte çökeltme, kompleks oluşturma ve adsorbiyon gibi mekanizmalar, yüksek pH ve indirgen şartlar altında katoda yakın bölgede oluşmaktadır. Bu nedenle inorganik madde muhtevasının azalması uçucu katı miktarında artışa neden olmaktadır (Wang ve diğ., 2005). Buna göre; 20 ve 30 mA akımda anoda yakın kısımda organik madde muhtevasının başlangıç seviyesinden daha yüksek olması ağır metal gibi inorganik türlerin anottan hareketlenip katoda doğru taşındığını göstermektedir. Fakat bu durum katot bölmesine yakın olan kısımda farklıdır. Organik madde muhtevası başlangıç değerinden daha düşüktür. Yani inorganik türlerin bu kısımda biriktiği düşünülebilir. 30 mA uygulamasında inorganik türlerin katoda yakın kısımda daha fazla birikmesi bu kısımdaki organik madde muhtevası değerinin düşmesinden dolayı meydana gelmiştir. Yine Şekil 5.3c'den en düşük seviyeli akım olan 10 mA akım uygulanmasında anottan hareketlenen inorganik türlerin daha az olduğu görülmektedir. Çünkü elektriksel akımın artması aynı zamanda iyonik türlerin taşınımını da arttırmaktadır (Hamed ve Bhadra, 1997).

5.1.4. Çamur Bölmesinde Cr Türlerinin Davramışı

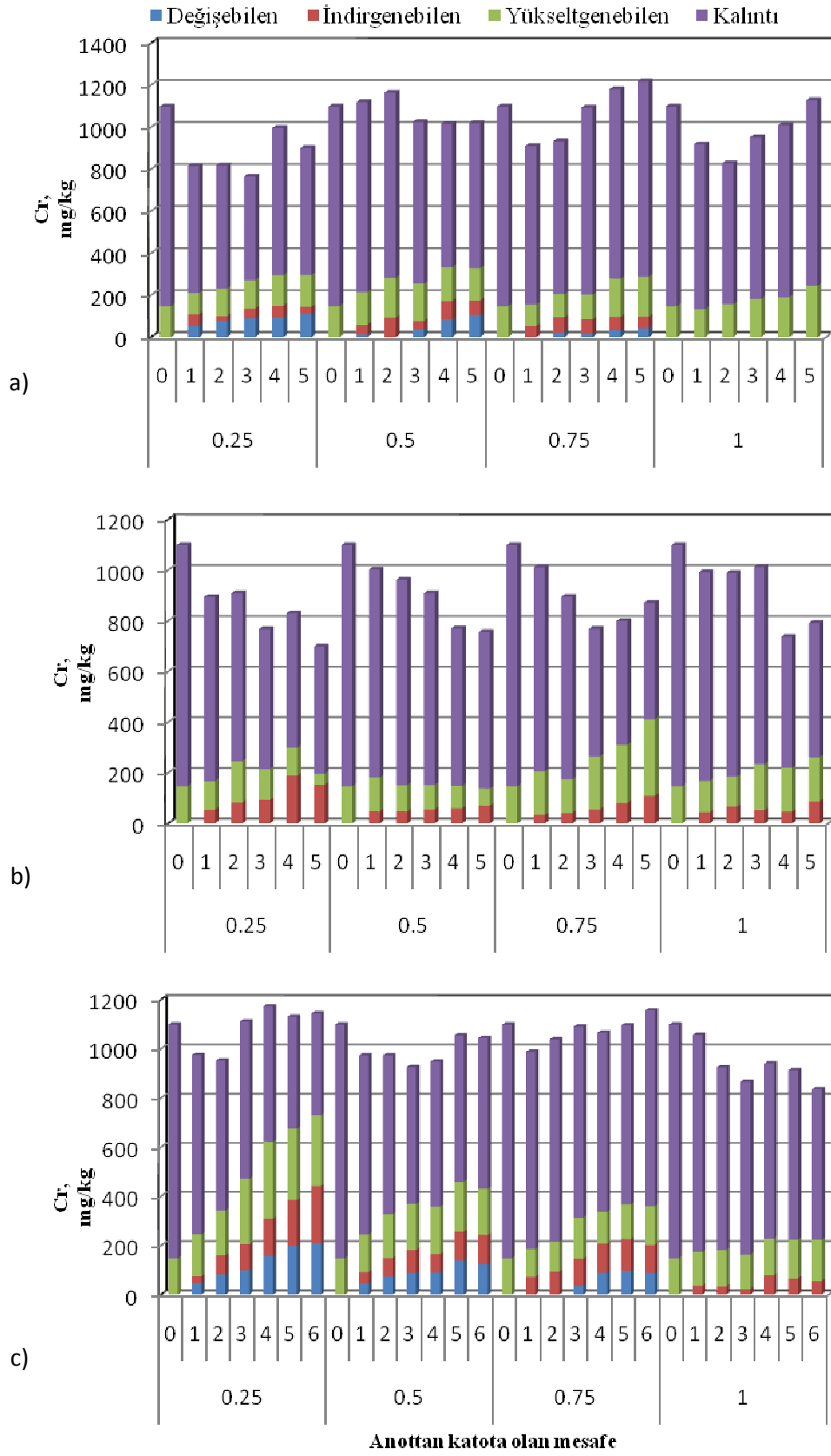
Çamur bölmelerinden alınan numunelerden ardışık kimyasal ekstraksiyon sonuçlarına göre; 10, 20 ve 30 mA'de Cr türlerinin zamana göre değişimi sırasıyla Şekil 5.4'de verilmiştir. Elektrokinetik işlemin öncesi ve sonrasında arıtılan matriksdeki ağır metallerin kimyasal formlarının belirlenmesi işlemin verimliliğini tahmin etmede önemli bir rol oynamaktadır (Zagury ve diğ., 1999). Bu nedenle çamur bölmelerinden işlem süresince alınan numunelerde ardışık kimyasal ekstraksiyon analizleri yapılarak, ağır metallerin kimyasal formları belirlenmiştir.

Şekil 5.4'deki gibi çamurdaki kromun başlangıçta kalıntı ve yükseltgenebilen formlarda mevcut olduğu görülmektedir. Kromun daha çok kalıntı formda bulunduğu yani çamur matriksine sıkı bağlı olduğu Zagury ve diğ. (1999); Yuan ve Weng (2006); Traina ve diğ.(2007) tarafından da bulunmuştur. Şekil 5.4a'da 10 mA akım uygulaması sonucu Cr türlerindeki değişikliğe bakılırsa, işlemin başlangıç aşamalarında anoda yakın olan çamur kısmında kalıntı formlar azalırken, azalan pH seviyesinden dolayı değişebilen ve indirgenebilen türler ortaya çıkmıştır. Örneğin başlangıçta Cr, 950 mg/kg kalıntı formda mevcut iken anoda yakın kısımda bu değer 605 mg/kg'a kadar düşmüştür. Fakat bu formlar katoda doğru pH'nın artışından dolayı

tekrardan azalmıştır. Özellikle bu düşük seviyeli akım uygulaması ile katoda yakın kısımda oluşan en yüksek pH ortamı Cr türlerini kalıntı formda bırakmıştır. Ağır metaller değişebilen ve adsorblanmış formlarda mevcut ise, kolaylıkla taşınma ve dağılma eğilimindedir. Bundan başka organik maddelerle kompleks oluşturuyor ise kolaylıkla ayırlamaz ve hareketli formda değildir. Bu şartları etkileyen en önemli parametre de ortamın pH seviyesidir (Kim ve diğ., 2001). Çamur bölmesinde Cr türlerini etkileyen bir durum ise, anodik kısımda mevcut metal daha hareketli forma geçerken, katodun yanındaki kısımda çökelmiş ve adsorblanmış gibi daha az hareketli formlara dönüşmektedir (Kim ve Kim., 2001). Bu nedenle 110 mg/kg gibi az da olsa anodun yanındaki çamur kısmında Cr türleri değişebilen formda mevcut olmuştur.

Şekil 5.4b’de 20 mA akım uygulamasında Cr türlerinde daha fazla bir değişiklik görülmüştür. Özellikle katoda yakın kısımda kalıntı formun yanı sıra indirgenebilen ve yükseltgenebilen türler de gözlenmiştir. Katoda en yakın kısımda Cr, maksimum 67 mg/kg indirgenebilen ve 175 mg/kg yükseltgenebilen kısımda mevcut olduğu bulunmuştur. 10 mA akım uygulamasına göre, 20 mA’lik akım uygulaması daha fazla H^+ iyonunu hareketlendirdiğini ortaya koymaktadır. Her çamur bölmesinde de ağır metal miktarında bir azalma meydana gelmiştir.

Şekil 5.4c’de yani 30 mA akım uygulamasında ise; ağır metallerin formları çamura daha sıkı bağlı formlardan daha zayıf formlara dönüşmesine rağmen özellikle katoda yakın kısımda metal miktarında belirgin bir azalma olmaması bu yüksek seviyeli akımın kromu giderme de çok avantajlı olmadığını göstermektedir. Katoda en yakın kısımda, bulunan en yüksek Cr miktarı 1086 mg/kg’dır. Bu kısımdaki artan pH değeri ve ilaveten iletkenlik değerinin de düşük olması ağır metallerin bu kısımda biriktiğini göstermektedir. Çamurda çökelen metallerin aynı zamanda iletkenliğin azalmasına da neden olduğu belirtilmiştir (Li ve diğ., 1997).



Şekil 5.4. Çamur Bölmelerinde Cr Türlerinin Zamana Göre Değişimi.
 a) 10 mA b) 20 mA c) 30 mA

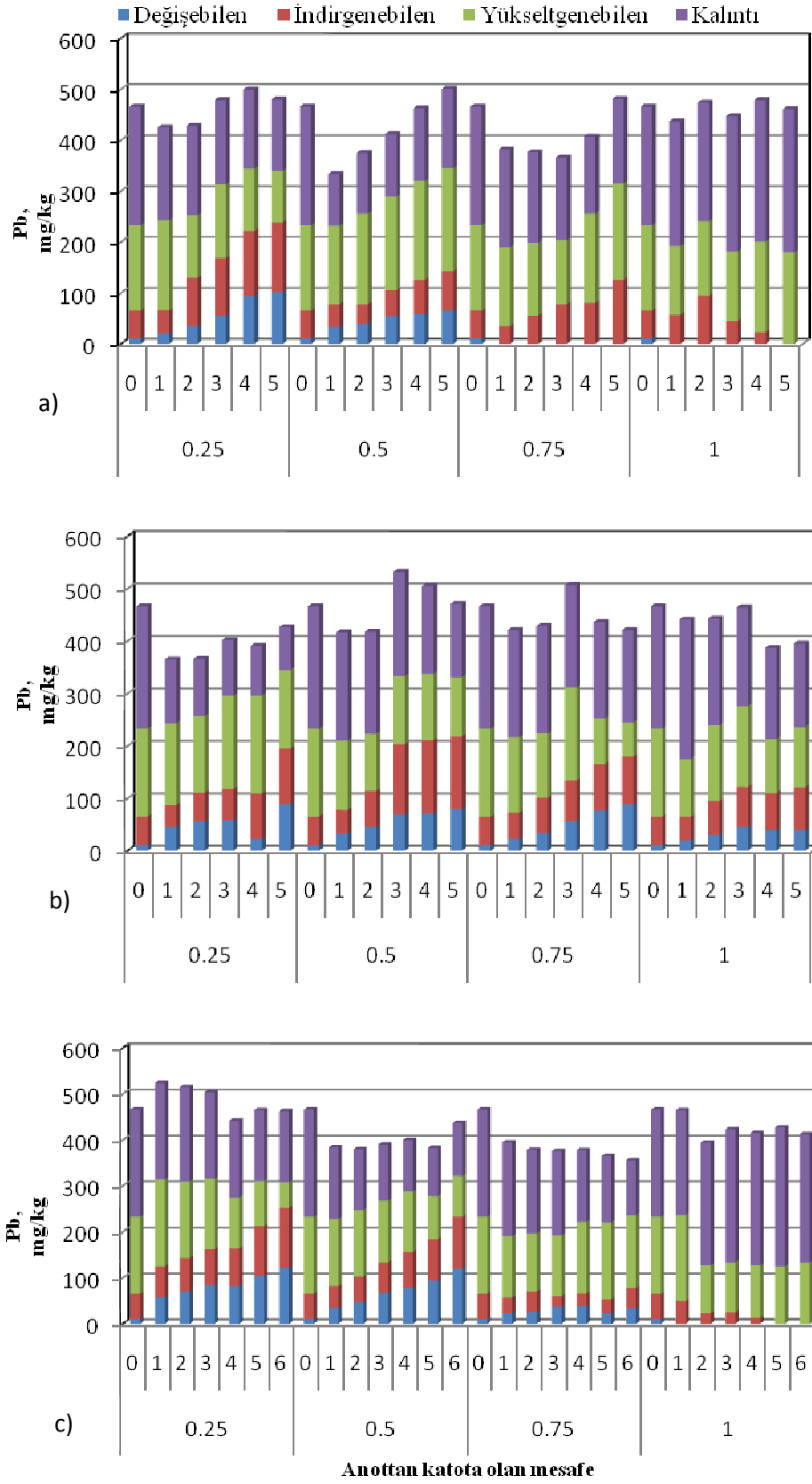
5.1.5. Çamur Bölmesinde Pb Türlerinin Davranışı

Şekil 5.5’de 10, 20 ve 30 mA akım uygulaması sonucu Pb türlerinde olan değişiklikler gösterilmiştir. Kurşunun, 233 mg/kg kalıntı, 167 mg/kg yükseltgenebilen, 54 mg/kg indirgenebilen ve 11 mg/kg değişebilen formlarda olduğu belirlenmiştir. Pb’nin daha çok kalıntı ve yükseltgenebilen formlarda bulunduğu bir çok araştırmacı tarafından bildirilmiştir (Kim ve Kim., 2001; Kim ve diğ., 2002; Wong ve diğ., 2005; Yuan ve Weng, 2006; Traina ve diğ., 2007). Bu nedenle Pb çamura sıkı bağlı formda bulunduğu için elektrokinetik işlemde daha az hareketliliği olacağı beklenilebilir.

10 mA uygulamasında Pb; anoda yakın kısımda düşük pH ortamından dolayı daha hareketli formlara dönüştüğünden, başlangıçtaki kalıntı form miktarı 140 mg/kg’a düşmüştür (Şekil 5.5a). Bir diğer durum ise katoda yakın kısımda türlerde bir değişiklik meydana gelmemiştir. Her ne kadar katodun yanındaki kısımda, konsantrasyonda bir azalma izlense de işlemin son günlerinde bu kısımda artan pH’dan dolayı Pb çökmesi meydana geldiğinden Pb konsantrasyonu 479 mg/kg olarak belirlenmiştir. 10 mA’de anotta oluşan H^+ iyonlarının katoda doğru hareketlenmesi ve hatta katoda ulaşması diğer yüksek akımlara göre daha az gerçekleştiğinden bu kısımdaki pH azalması daha yavaştır. Bu nedenle de Pb çökmesi beklenebilir.

Şekil 5.5b incelendiğinde, 20 mA uygulamasında Pb türlerindeki değişiklik 10 mA uygulamasına göre biraz daha farklıdır. Çamur bölmelerindeki pH değerleri daha düşük olduğundan özellikle Pb’nin yükseltgenebilen formlarındaki konsantrasyon azalması her bölmede de izlenmiştir. Örneğin anottan katoda olan mesafeye göre 0,25 bölmesinde 146 mg/kg, 0,5’de 109 mg/kg, 0,75’de 65 mg/kg ve 1’de 103 mg/kg olarak bulunmuştur. 20 mA akım uygulamasında önemli bir diğer durum ise anoda yakın kısımda toplam Pb konsantrasyonunda bir azalma meydana gelmesidir.

Şekil 5.5c’e bakıldığında Pb türlerinin katoda en yakın kısımda kalıntı formda yer aldığı görülmektedir. Anoda yakın kısımda Pb değişebilen formda yer almış ve bu form katoda doğru hareketlenmiştir. Fakat katoda yakın kısımlarda bu formun yerini biraz daha yüksek pH’larda mevcut olan indirgenebilen ve yükseltgenebilen formlar almıştır. 1 bölmesinde Pb, 279 mg/kg kalıntı ve 134 mg/kg yükseltgenebilen kısımda bulunmuştur. 30 mA akım uygulaması Pb türlerinde her ne kadar bir değişikliğe yol açsa da katoda yakın kısımda Pb konsantrasyonunda bir azalışa neden olmamıştır.



Şekil 5.5. Çamur Bölmelerinde Pb Türlerinin Zamana Göre Değişimi.

a)10 mA b) 20 mA c) 30 mA

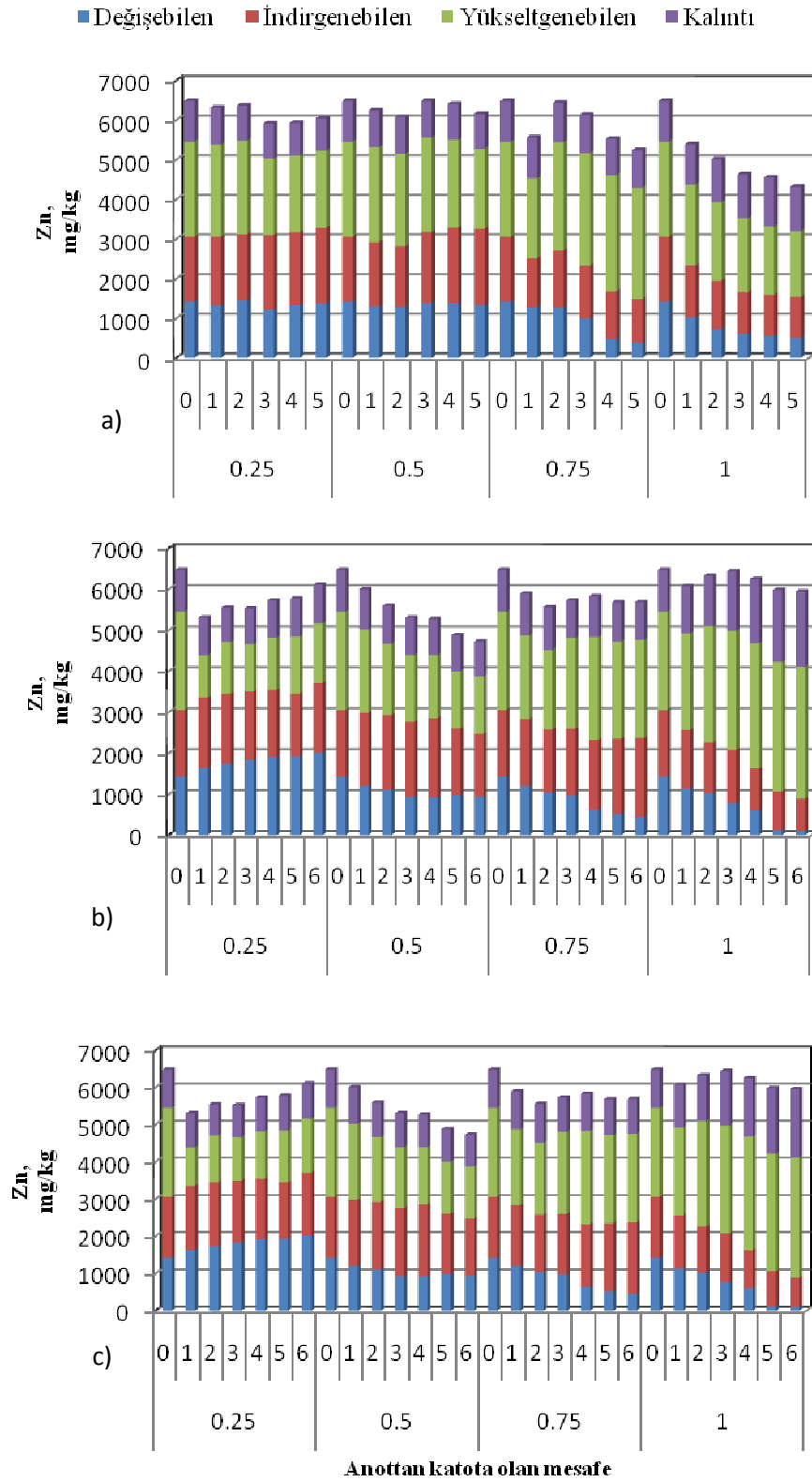
5.1.6. Çamur Bölmesinde Zn Türlerinin Davranışı

10, 20 ve 30 mA akım uygulamasında Zn türlerinin değişimi Şekil 5.6'da gösterilmiştir. Çinko başlangıçta çok baskın bir forma sahip değildi. Zn, 1.025 mg/kg kalıntı, 2.399 mg/kg yükseltgenebilen, 1.635 mg/kg indirgenebilen ve 1.422 mg/kg değişebilen kısımda bulunmuştur. Çamurda değişebilen, indirgenebilen ve yükseltgenebilen formlarda yer alması bu metalin daha hareketli olabileceğini göstermektedir. Arıtma çamurunda çinkonun kimyasal formlarını belirleyen çalışmalara göre farklı türlerde bulunabildiği belirlenmiştir. Örneğin Scancar ve diğ., (2000); Wang ve diğ.(2005), değişebilen formda, Fuentes ve diğ. (2004) yükseltgenebilen formda, Traina ve diğ.(2007)'nin çalışmasında indirgenebilen formda bulunduğu belirtilmiştir.

10 mA akım uygulaması ile anottan katoda doğru Zn türlerinde önemli bir değişiklik kaydedilmemiştir (Şekil 5.6a). Fakat 1.312 mg/kg indirgenebilen ve 1.029 mg/kg değişebilen türdeki çinkonun katodun yanındaki kısımda da mevcut olması çinkonun hareketliliğinin daha yüksek olduğunu göstermektedir.

Şekil 5.6b'de ise çinkonun başlangıç formunda her ne kadar değişebilen formlar yer alsada bu türdeki Zn özellikle katoda yakın kısımda azalmıştır. Bu kısımda artan pH'dan dolayı bu form biraz daha çamur matriksine bağlı, hareketliliği az olan indirgenebilen forma dönüşmüştür. Ayrıca bu akım uygulaması ile çamur kısımlarındaki konsantrasyon azalması 3. bölmede (L/Lo=0,75) gerçekleşmiştir. Bu bölmedeki en düşük konsantrasyon değeri 3.356 mg/kg olarak tespit edilmiştir.

Şekil 5.6c en fazla değişebilen türdeki çinkonun 30 mA uygulamasında anoda en yakın kısımda mevcut olduğu görülmüştür. Bu türdeki en yüksek konsantrasyon değeri 2.019 mg/kg olarak bulunmuştur Bu durum daha çok anoda yakın kısımda en düşük pH değerinin yüksek akımda oluşmasından kaynaklanmaktadır. Daha düşük pH seviyesinde ağır metaller çözünmekte ve hareketlenerek katoda doğru taşınmaktadır. Başka bir durum ise; 20 mA'de katoda yakın kısımda indirgenebilen formdaki Zn daha fazla iken 30 mA'de Zn daha çok yükseltgenebilen formda kalmıştır. Bu durum yine çamur pH'ı ile alakalıdır. İndirgenebilen formların yükseltgenebilen formlara göre pH değişikliklerine karşı daha az hassas oluşu nedeni ile bu kısımda daha düşük pH değerleri yükseltgenebilen türdeki Zn miktarının artışına neden olmuştur.



Şekil 5.6. Çamur Bölmelerinde Zn Türlerinin Zamana Göre Değişimi.

a) 10 mA b) 20 mA c) 30 mA

5.1.7. Çamur Bölmelerindeki Toplam Metal Konsantrasyonları ve Geri Kazanım Oranı

Tablo 5.2’de 10, 20 ve 30 mA akım için çamur bölmesindeki dört farklı kısımda mevcut Cr değerleri hem toplam çözünürleştirme ile elde edilen değerler hem de BCR işlemi sonunda dört farklı aşamada elde edilen değerlerin toplamı olarak verilmiştir. Bunun yanı sıra her gün ve her çamur kısmı için geri kazanım oranları belirlenmiştir. Burada belirlenen geri kazanım oranı yapılan BCR işleminin güvenilirliğini tahmin etmede yardımcıdır. Geri kazanım oranı aşağıdaki gibi denklem 5.1 ve 5.2. ile belirlenmiştir (Kim ve diğ., 2002, Fuentes ve diğ., 2004).

$$A = \frac{B}{C} \times 100 \dots\dots\dots (5.1)$$

$$B = D + I + Y + K \dots\dots\dots (5.2)$$

A= BCR’de geri kazanım, %

B= bütün türlerdeki konsantrasyon toplamı (mg/kg)

D= değişebilen türdeki konsantrasyon toplamı (mg/kg)

I= indirgenebilen türdeki konsantrasyon toplamı (mg/kg)

Y= yükseltgenebilen türdeki konsantrasyon toplamı (mg/kg)

K= kalıntı türdeki konsantrasyon toplamı (mg/kg)

C= toplam çözünürleştirme ile elde edilen konsantrasyon (mg/kg)

Çamur bölmesinden toplam giderilen ağır metal miktarları, toplam kütle dengesinden hesaplanmış ve bir sonraki bölüm 5.5’de her uygulama için verilmiştir.

Tablo 5.2’de Cr için elde edilen BCR geri kazanım oranı, % 86-111 arasında değişmiştir. % 85-105 arasında değişen geri kazanım oranları kurşun için bulunmuştur (Tablo 5.3). Zn için tespit edilen bu oran ise % 92-107 arasındadır (Tablo 5.4)

Walter ve diğ.(2006) çalışmalarında ağır metaller için geri kazanım oranının % 79-104 arasında olduğunu belirtmişlerdir. Bu uygulamalar ile her metal için elde edilen yüzdelerden, BCR işlemiyle belirlenen toplam metal konsantrasyon değerlerinin toplam çözünürleştirme ile elde edilen değerlerden çok farklı olmadığı sonucuna varılmaktadır.

Tablo 5.2 . Çamur Bölmesindeki Toplam Cr Konsantrasyon Değerleri Ve Geri Kazanım Oranı.

Akım, mA	10 mA					20 mA					30 mA				
	Anottan katota mesafe	Zaman gün	Top. BCR, mg/kg	Top kons, mg/kg	%, geri kazanım	Anottan katota mesafe	Zaman gün	Top BCR, mg/kg	Top kons, mg/kg	%, geri kazanım	Anottan katota mesafe	Zaman gün	Top. BCR, mg/kg	Top. kons, mg/kg	%, geri kazanım
0,25	0	0	1097,58	1.055	104,04	0,25	0	1097,58	1.055	104,04	0,25	0	1097,58	1.055	104,04
	1	1	815	855	95,32		1	910	978	93,05		1	974	988	98,58
	2	2	817	878	93,05		2	953	901	105,77		2	952	972	97,94
	3	3	764	883	86,52		3	865	820	105,49		3	1.110	1.043	106,42
	4	4	996	980	101,63		4	974	928	104,96		4	1.172	1.102	106,35
	5	5	900	965	93,26		5	876	890	98,43		5	1.130	1.059	106,70
0,5	6	6					6					6	1.143	1.078	106,03
	0	0	1097,58	1.055	104,04	0,5	0	1097,58	1.055	104,04	0,5	0	1097,58	1.055	104,04
	1	1	1.119	1.040	107,60		1	1.012	980	103,27		1	972	982	98,98
	2	2	1.164	1.123	103,65		2	984	971	101,34		2	972	955	101,78
	3	3	1.024	980	104,49		3	953	962	99,06		3	925	914	101,20
	4	4	1.015	978	103,78		4	859	882	97,39		4	947	906	104,53
0,75	5	5	1.018	967	105,27		5	811	852	95,19		5	1054	988	106,68
	6	6					6					6	1042	992	105,04
	0	0	1097,58	1.055	104,04	0,75	0	1097,58	1.055	104,04	0,75	0	1097,58	1.055	104,04
	1	1	910	983	92,57		1	1.011	974	103,80		1	987	938	105,22
	2	2	933	966	96,58		2	918	855	107,37		2	1.038	987	105,17
	3	3	1.093	982	111,30		3	813	834	97,48		3	1.090	1.023	106,55
1	4	4	1.180	1.067	110,59		4	856	867	98,73		4	1.065	1.083	98,34
	5	5	1.218	1.190	102,35		5	958	899	106,56		5	1.095	1.025	106,83
	6	6					6					6	1.155	1.088	106,16
	0	0	1097,58	1.055	104,04	1	0	1097,58	1.055	104,04	1	0	1097,58	1.055	104,04
	1	1	918	981	93,58		1	991	972	101,95		1	1.056	1.021	103,43
	2	2	828	882	93,88		2	988	945	104,55		2	924	956	96,65
	3	3	952	919	103,59		3	1.035	964	107,37		3	865	878	98,52
	4	4	1.010	970	104,12		4	793	756	104,89		4	940	957	98,22
	5	5	1.128	1.093	103,20		5	858	818	104,89		5	912	966	94,41
	6	6					6					6	835	887	94,14

Tablo 5.3. Çamur Bölmesindeki Toplam Pb Konsantrasyon Değerleri Ve Geri Kazanım Oranı.

Akım, mA	10 mA				20 mA					30 mA				
Anottan katota mesafe	Zaman gün	Top. BCR, mg/kg	Top kons, mg/kg	%, geri kazanım	Anottan katota mesafe	Zaman gün	Top. BCR, mg/kg	Top. kons, mg/kg	%, geri kazanım	Anottan katota mesafe	Zaman gün	Top. BCR, mg/kg	Top. kons, mg/kg	%, geri kazanım
0,25	0	466	485	96,08	0,25	0	466	485	96,00	0,25	0	466	485	96,08
	1	425	415	102,41		1	365	375	97,33		1	524	510	102,75
	2	428	403	106,20		2	366	354	103,39		2	515	490	105,10
	3	479	470	101,91		3	402	414	97,10		3	504	488	103,28
	4	499	482	103,53		4	391	403	97,02		4	442	451	98,00
	5	480	465	103,23		5	427	411	103,89		5	465	445	104,49
	6					6					6	463	478	96,86
0,5	0	466	485	96,08	0,5	0	466	485	96,08	0,5	0	466	485	96,08
	1	334	348	95,98		1	417	424	98,35		1	384	410	93,66
	2	375	403	93,05		2	418	432	96,76		2	380	412	92,23
	3	412	450	91,56		3	532	555	95,86		3	390	424	91,98
	4	463	476	97,27		4	505	528	95,64		4	400	433	92,38
	5	501	489	102,45		5	471	456	103,29		5	383	414	92,51
	6					6					6	437	456	95,83
0,75	0	466	485	96,08	0,75	0	466	485	96,08	0,75	0	466	485	96,08
	1	382	453	84,33		1	421	410	102,68		1	395	420	94,05
	2	376	412	91,26		2	429	430	99,77		2	379	413	91,77
	3	366	390	93,85		3	507	480	105,63		3	376	403	93,30
	4	407	423	96,22		4	436	465	93,76		4	378	420	90,00
	5	481	453	106,18		5	421	449	93,76		5	365	418	87,32
	6					6					6	356	390	91,28
1	0	466	485	96,08	1	0	466	485	96,08	1	0	466	485	96,08
	1	437	444	98,42		1	441	457	96,50		1	465	483	96,27
	2	474	489	96,93		2	443	452	98,01		2	394	424	92,92
	3	447	456	98,03		3	464	438	105,94		3	423	450	94,00
	4	479	489	97,96		4	387	412	93,93		4	415	442	93,89
	5	461	473	97,46		5	395	422	93,60		5	427	439	97,27
	6					6					6	413	428	96,50

Tablo 5.4 . Çamur Bölmesindeki Toplam Zn Konsantrasyon Değerleri Ve Geri Kazanım Oranı.

Akım, mA	10 mA				20 mA					30 mA				
Anottan katota mesafe	Zaman gün	Kao. BCR, mg/kg	Top. kons, mg/kg	%, geri kazanım	Anottan katota mesafe	Zaman gün	Top. BCR, mg/kg	Top. kons, mg/kg	%, geri kazanım	Anottan katota mesafe	Zaman gün	Top. BCR, mg/kg	Top. kons, mg/kg	%, geri kazanım
0,25	0	6.481	6.520	99,40	0,25	0	6.481	6.520	99,40	0,25	0	6.481	6.520	99,40
	1	6.318	6.334	99,75		1	6.271	6.130	102,30		1	5.310	5.567	95,38
	2	6.366	6.340	100,41		2	6.324	6.128	103,20		2	5.549	5.790	95,84
	3	5.912	6.120	96,60		3	6.166	6.029	102,27		3	5.529	5.623	98,33
	4	5.930	6.078	97,56		4	6.145	6.087	100,95		4	5.734	5.829	98,37
	5	6.044	6.012	100,53		5	6.053	5.992	101,02		5	5.778	5.823	99,23
	6					6					6	6.112	6.082	100,49
0,5	0	6.481	6.520	99,40	0,5	0	6.481	6.520	99,40	0,5	0	6.481	6.520	99,40
	1	6.247	6.210	100,60		1	6.148	6.200	99,16		1	6.004	5.943	101,03
	2	6.082	6.010	101,20		2	5.939	6.029	98,51		2	5.597	5.643	99,18
	3	6.480	6.377	101,62		3	6.131	6.102	100,48		3	5.308	5.492	96,65
	4	6.409	6.340	101,09		4	5.885	5.993	98,20		4	5.278	5.344	98,76
	5	6.160	6.216	99,10		5	6.057	5.903	102,61		5	4.880	5.012	97,37
	6					6					6	4.729	4.821	98,09
0,75	0	6.481	6.520	99,40	0,75	0	6.481	6.520	99,40	0,75	0	6.481	6.520	99,40
	1	5.564	5.789	96,11		1	5.086	4.938	103,00		1	5.896	6.023	97,89
	2	6.438	6.231	103,32		2	4.778	4.890	97,71		2	5.563	5.832	95,39
	3	6.132	6.102	100,49		3	3.399	3.554	95,64		3	5.735	5.903	97,15
	4	5.528	5.783	95,59		4	3.535	3.782	93,47		4	5.832	5.917	98,56
	5	5.242	5.309	98,74		5	3.356	3.492	96,11		5	5.685	5.757	98,75
	6					6					6	5.690	5.792	98,24
1	0	6.481	6.520	99,40	1	0	6.481	6.520	99,40	1	0	6.481	6.520	99,40
	1	5.391	5.551	97,12		1	5.712	5.302	107,73		1	6.077	6.012	101,08
	2	5.013	5.230	95,85		2	5.322	5.549	95,91		2	6.332	6.230	101,64
	3	4.637	4.845	95,71		3	5.223	5.542	94,24		3	6.439	6.398	100,64
	4	4.553	4.792	95,01		4	5.119	5.302	96,55		4	6.252	6.356	98,36
	5	4.321	4.690	92,13		5	4.827	4.900	98,51		5	5.985	6.103	98,07
	6					6					6	5.954	6.110	97,45

5.2. Farklı Asit Uygulaması

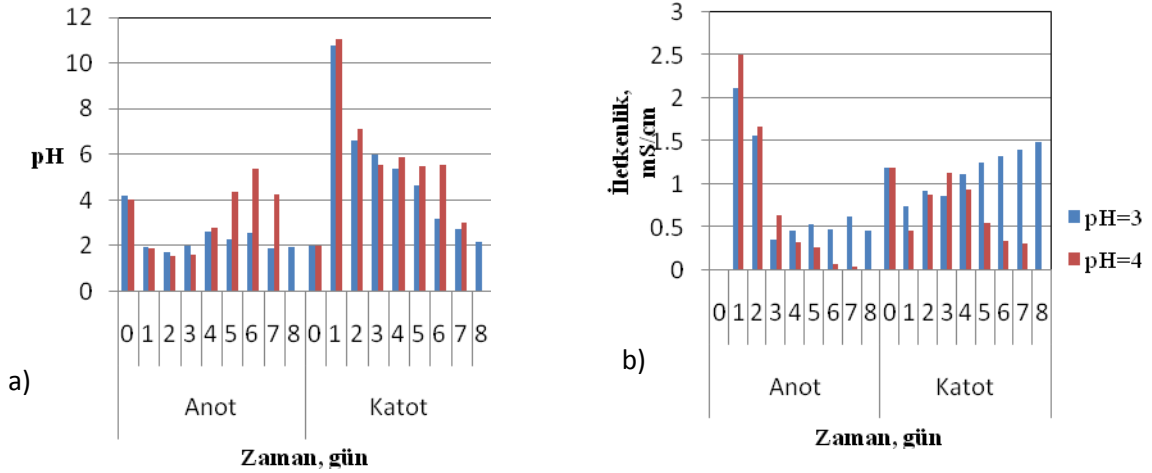
İkinci ana aşamada çamur farklı asitlerle ön asitleştirmeye maruz tutularak, pH'ı 3'e ve 4'e ayarlanmıştır. 5 N olarak hazırlanan asetik asit, nitrik asit ve fosforik asit çözeltileri çamura belli oranlarda ilave edilerek, çamur pH'ı 3'e ve 4'e ayarlanmıştır. Hazırlanan çamur örneği elektrokinetik deney düzeneğindeki çamur bölmesine yerleştirildikten sonra birinci ana aşamada ağır metal gideriminde en yüksek verimi sağlayan 20 mA'lık akım ile elektriksel alan uygulanarak deneysel işlemlere başlanmıştır. Burada belirtilen deneysel parametreler Tablo 5.5'de özetlenmiştir.

Tablo 5.5. Farklı Asitlerle Ön Asitleştirme İşlemindeki Bazı Parametreler.

Uygulanan Asit Çözeltisi (5N)	Asetik Asit		Nitrik Asit		Fosforik Asit	
	pH=3	pH=4	pH=3	pH=4	pH=3	pH=4
Uygulanan Akım, mA	20	20	20	20	20	20
Deneysel Süreç, gün	8	7	7	7	8	8
Çamur İletkenlik, mS/cm	6,93	5,78	10,26	10,26	10,26	10,26
Çamur Org. Mad. Muh, %	64,72	64,72	64,72	64,72	64,72	64,72
Harcanan Asit Miktarı, ml asit/kg çamur	113	79	63,5	45	30	22

5.2.1. Asetik Asit

5.2.1.1. Anot ve Katotta pH ve İletkenlik



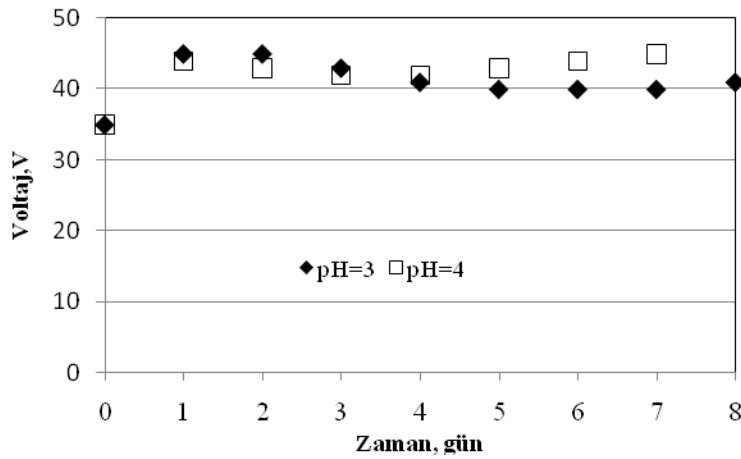
Şekil 5.7. Asetik Asit İle Anot Ve Katottaki pH Ve İletkenlik Değişimi.

Şekil 5.7a'da çamura asetik asit uygulanması sonucu elde edilen pH=3 ve 4 değerlerinde anot ve katot hücreesindeki pH değişimleri gösterilmiştir. Buna göre; hem anot hem de katot bölgesinde daha düşük pH seviyeleri pH=3'de tespit edilmiştir. En düşük pH seviyesi

anotta 1,55 ve katotta 2,17 olarak bulunmuştur. Burada çamur pH=3 seviyesinde daha fazla asitleştirildiğinden dolayı ortama giren H^+ iyonları anot ve katot bölmelerine de geçebileceğinden pH değerleri her iki taraf için daha düşüktür.

Şekil 5.7b’de anot ve katot iletkenlik değerleri görülmektedir. Buna göre her iki pH’da da anot kısmındaki iletkenlik azalmıştır. Katot bölgesinde bu durum daha farklıdır. Burada hem en yüksek iletkenlik değeri hem de iletkenlikte sürekli bir artış pH=3’de gözlenmiştir. Bu kısımda en yüksek iletkenlik değeri 1,49 mS/cm olarak tespit edilmiştir. Suyun elektrolizi ile katotta oluşan OH^- iyonları katottaki pH seviyesini 2’de tutmak için eklenen sülfürik asit ile nötrale olmasına rağmen katottaki iletkenlik değerlerinin yüksek olabilmesi katoda geçen ağır metal türlerinden kaynaklanmaktadır.

5.2.1.2. Voltaj Değişimi



Şekil 5.8. Asetik Asit İle Uygulanan Akıma Karşılık Voltaj Değişimi.

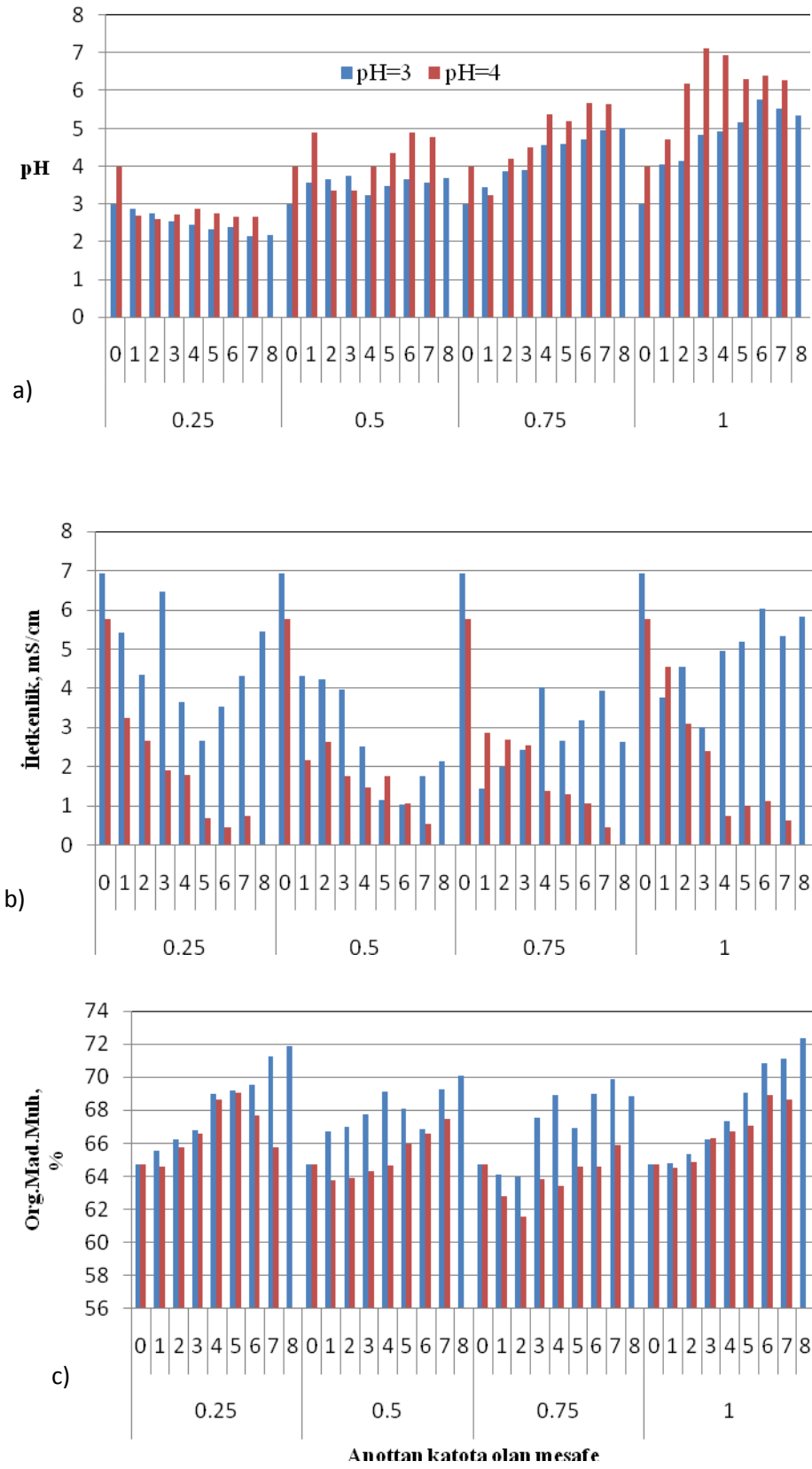
Asetik asit ile farklı pH’larda uygulanan akıma karşılık voltaj değişimi Şekil 5.8’de görülmektedir. Buna göre her iki pH’da da işlemlerin ilk aşamalarında artan bir voltaj gözlenmiştir. Voltaj değişimleri ağır metal gibi kirleticilerin taşınma olayını açıklayabilmektedir (Giannis ve diğ., 2008) . İşlemin ilk aşamalarında adsorbsiyon ve çözünme gibi reaksiyonların olduğu daha sonra voltajın azalması ile de çözünen bu türlerin zamanla katoda doğru taşınması ile çamur matriksiyle reaksiyona girdiğini göstermektedir. Bu nedenle her aşamadaki proses süresi farklıdır. Kirletici türlerin çökeldiği yerde akım seviyeleri düştüğünden (Reddy ve diğ., 2001; Zhou ve diğ., 2004), bu durum dikkate alınarak deneylere son verilmiştir. Buna ilaveten farklı proseslerde stabil bir akımı elde etmek için geçen süre, çözüldüden ortama geçen farklı taşınım hızından dolayı değişiktir (Zhou ve diğ., 2004).

5.2.1.3. Çamur Bölmelerindeki pH, İletkenlik ve Organik Madde Muhtevası Değişimi

Şekil 5.9a'da çamura asetik asit uygulaması ile farklı pH seviyelerinde anottan katoda olan mesafeye göre pH değişimleri görülmektedir. Her iki pH değerinde de anoda en yakın kısımda pH değeri azalırken, katoda en yakın kısımda pH değeri artmıştır. pH=3'de tüm çamur bölmelerindeki pH değerleri düşüktür. Buna neden olarak hem çamur başlangıç pH değerinin düşük olması hem de daha düşük çamur pH'nın çamur içerisindeki OH⁻ iyonlarının oluşumunu ve taşınımını engellediğinden dolayı H⁺ iyonlarının hareketliliğinin her kısımda gerçekleşmesidir (Yuan ve Weng, 2006). Katot giriş pH değeri 2'de tutulmasına rağmen katoda en yakın kısımda pH değeri başlangıç değerlerinden oldukça yüksektir. En yüksek pH değeri, pH=4 uygulamasında 7,12 olarak bulunmuştur. Bu durum çamurun pH düşüşüne karşı dirençli olduğunu göstermektedir. Benzer sonuçlar Giannis ve Gidakos (2005) tarafından yapılan çalışmada da gözlenmiştir. Çalışmada katot odasının pH değeri 4'ün altında tutulmasına rağmen kadmiyumun hidroksit çökmesini engellemek için bu kısımda daha düşük bir pH sağlanamamıştır.

Şekil 5.9b'den çamur kısımlarındaki iletkenlik değerlerine bakıldığında pH=3'de elde edilen değerler pH=4'e göre daha yüksektir. pH=3 uygulamasında en yüksek iletkenlik değeri çamur bölmesinin 1 olduğu kısımda 6,03 mS/cm olarak belirlenmiştir. Çamur iletkenliği çamur çözeltisindeki iyonların konsantrasyonu ile oldukça ilişkilidir (Zhou ve diğ., 2005). Çamurun daha fazla asitleştirilmesi ağır metal gibi yüklü türlerin açığa çıkmasına neden olacağı için (Wang ve diğ., 2005), pH=3'de bütün çamur bölmelerinde daha yüksek iletkenlik değerleri tespit edilmiştir.

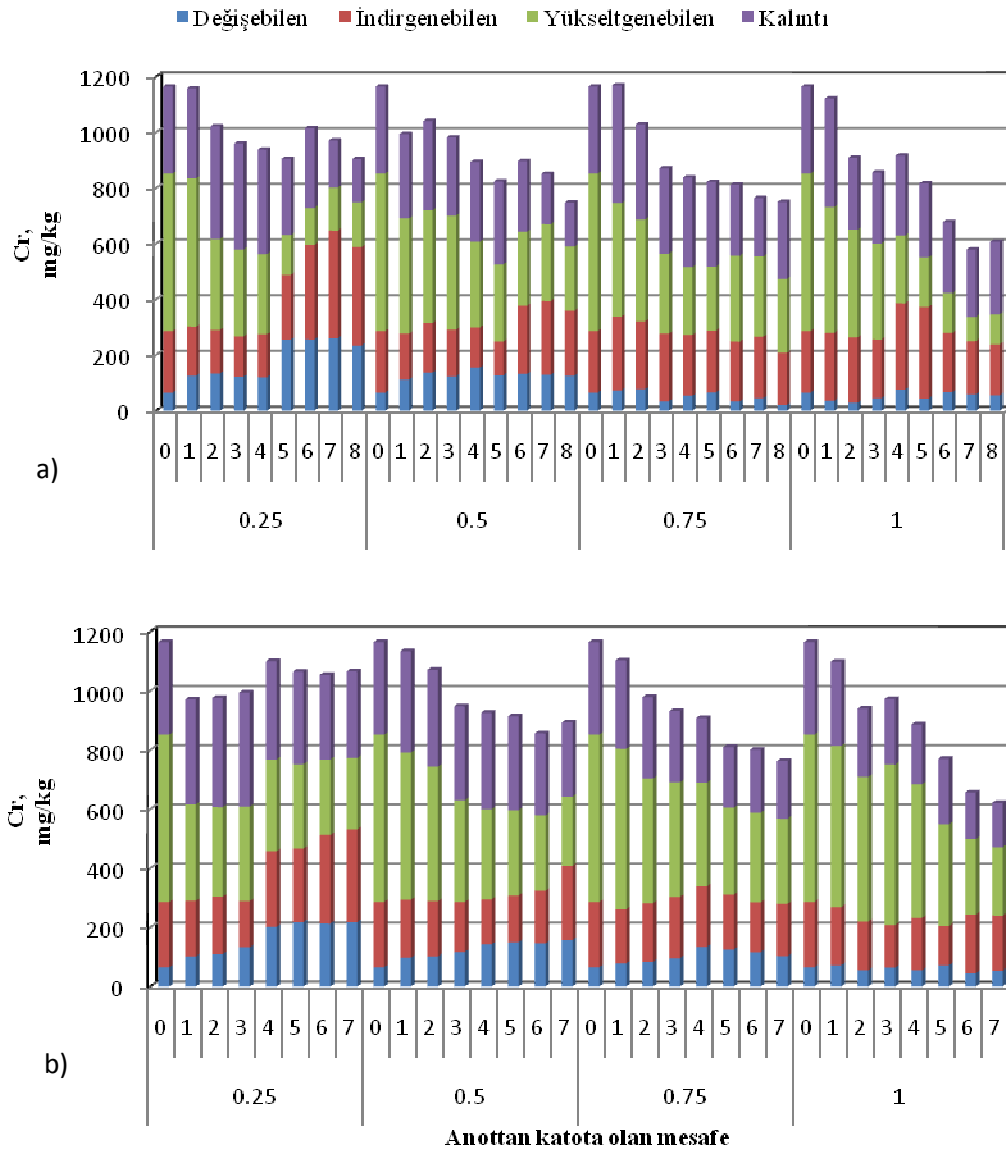
Şekil 5.9c'den ise çamur yatağının her bölmesindeki organik madde muhtevası değişiminin her iki pH'da da çok farklı olmadığı görülmektedir. Hem anoda hem de katoda en yakın mesafedeki organik madde muhtevasındaki artış, ağır metal gibi inorganik türlerdeki azalmayı ifade edebilir (Wang ve diğ., 2005). Anoda yakın kısımda organik madde muhtevasındaki artış metallerin anottan hareketlenip katoda doğru taşındığını göstermektedir. Bu durum pH=3'de daha belirgindir. Katoda yakın kısımda da özellikle organik madde muhtevasındaki artış, metallerin bu kısımda çok fazla birikmediğine dair bir tahmin yürütmede yardımcı olabilir.



Şekil 5.9. Asetik Asit İle Çamur Bölmesinin pH, İletkenlik Ve Organik Madde Muhtevası Değişimi.

5.2.1.4. Çamur Bölmelerindeki Cr Türlerinin Davranışı

Şekil 5.10’da asetik asit ile çamur pH’nın 3 ve 4’e ayarlanmasıyla kromun türlerindeki değişiklikler incelenmiştir. Buna göre pH=3’de kromun başlangıçtaki mevcut formlarına kıyasla indirgenebilen kısmın anottan katoda olan mesafeye göre tüm çamur kısımlarında arttığı gözlenmiştir. Bu artış katoda en yakın kısımda da izlenmiştir. Örneğin başlangıçta 221 mg/kg değişebilen türdeki Cr miktarı katoda en yakın kısımda 310 mg/kg’a kadar yükselmiştir. Bu aşamanın sonunda hem Cr miktarında bir azalış hem de yükseltgenebilen formdaki kromun daha hareketli form olan indirgenebilen kısma dönüşümü gerçekleşmiştir.



Şekil 5.10. Asetik Asit İle Çamur Bölmelerindeki Cr Türlerinin Zamana Göre Değişimi.

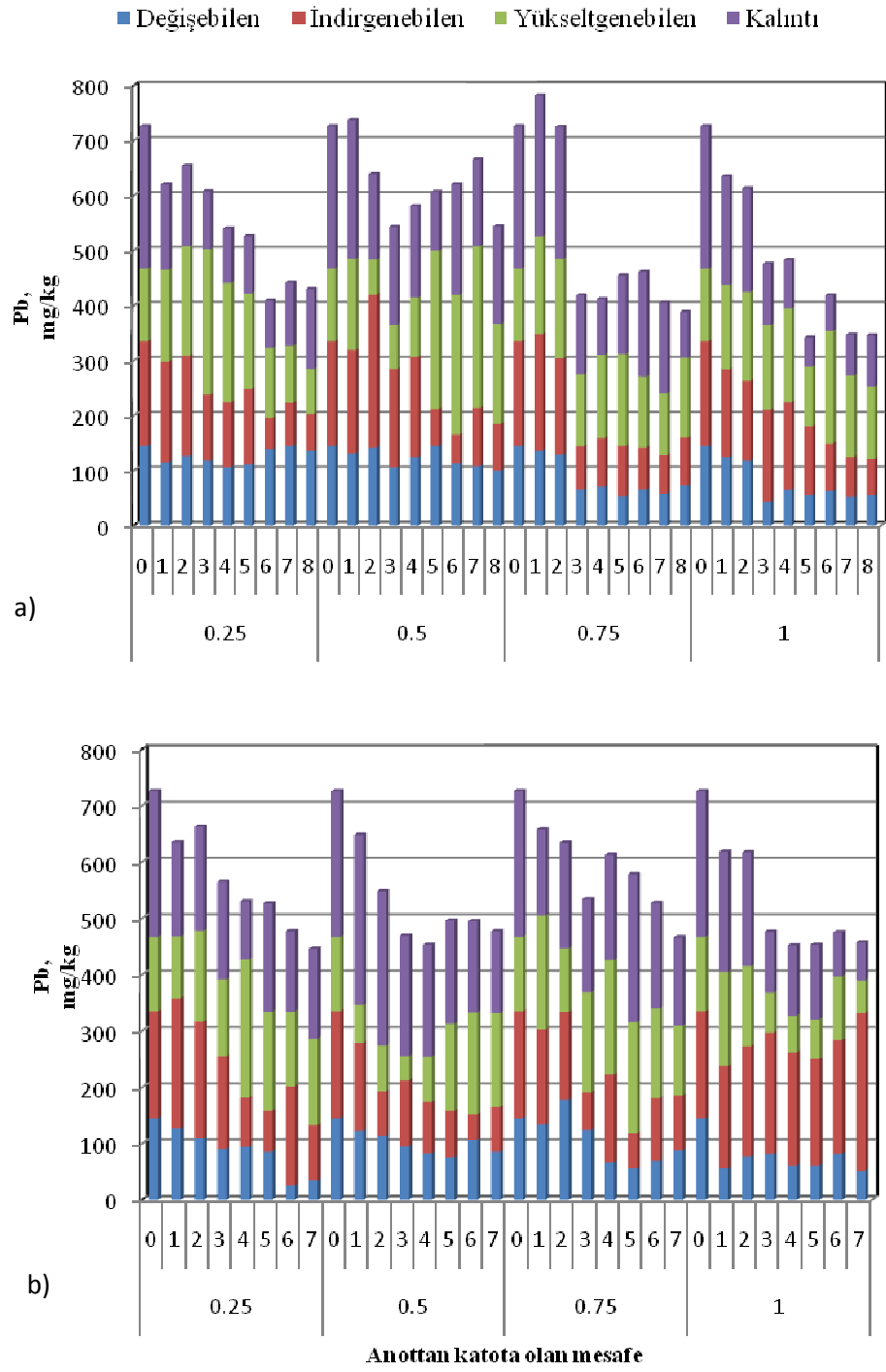
a) pH:3 b) pH:4

Asetik asit ile çamur pH'nın 4'e ayarlanmasıyla gerçekleşen deneysel işlemde her bir Cr türünde azalmalar gözlenmiştir. 566 mg/kg başlangıç yükseltgenebilen türdeki Cr miktarı 87 mg/kg'a kadar azalmıştır. Her bir kısımdaki Cr miktarlarına bakıldığında ise en düşük konsantrasyonların pH=3'de olduğu görülmüştür. Fakat pH'ın 3'e ayarlandığı uygulamaya kıyasla Cr türlerinde hem anottan katoda olan mesafeye hem de zamana göre bir değişiklik meydana gelmemiştir. Çamur pH'nın 3'e ayarlanmasıyla daha fazla bir asidifikasyonun gerçekleşmesi ile metal türlerinde oluşturduğu değişiklikler yapılan diğer çalışma sonuçlarına göre uyumludur. Stylianou ve diğ. (2007), arıtma çamurundaki ağır metal kısımlarının asit ile muameleden sonra değiştiğini kanıtlanmıştır. Çalışmada organik madde-sülfid kısmındaki metallerin yüzdesi azalırken, değişebilen-karbonat kısmındaki metallerin yüzdesi artmıştır.

5.2.1.5. Çamur Bölmelerindeki Pb Türlerinin Davranışı

Şekil 5.11a ve b'den asetik asit ile çamur pH'nın 3 ve 4'e ayarlanmasıyla Pb türlerindeki değişiklik incelenirse, krom türlerinde meydana gelen değişikliğe kıyasla daha farklı bir durum oluşmuştur. Pb türlerinde deneysel süreç içerisinde başlangıç Pb türlerinde değişiklik pH=3 uygulamasında oluşmazken, pH=4 uygulamasında gerçekleşmiştir. Özellikle pH=4'de indirgenebilen kısım miktarı her çamur bölümünde artarken, kalıntı kısım da katoda en yakın kısımda 67 mg/kg'a kadar azalmıştır. pH=3 uygulamasında Pb türlerinde çok fazla bir değişiklik oluşmamasına rağmen, anottan katoda olan mesafenin 0,75 ve 1 olduğu kısımlarda Pb konsantrasyonunda önemli bir azalış meydana gelmiştir.

Ağır metallerin formları metalin yapısına oldukça bağlıdır. Aynı zamanda metallerin türlerinde gerçekleşecek değişiklikler de başlangıç metal formlarıyla da alakalıdır (Garcia-Delgado ve diğ., 2007). Bu nedenle kurşunun kimyasal türlerinde göstereceği değişiklikler kroma göre farklılık oluşturabilir.

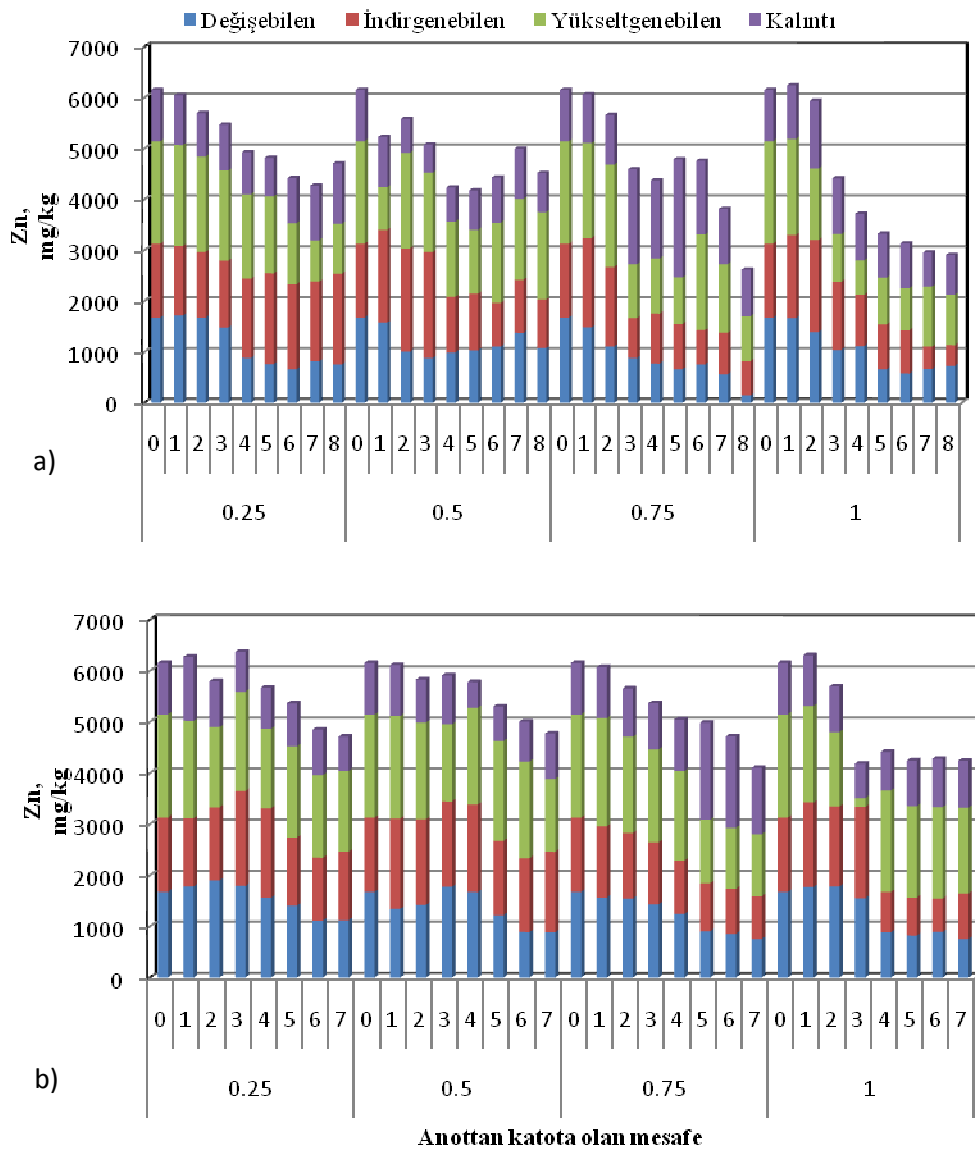


Şekil 5.11. Asetik Asit İle Çamur Bölmelerindeki Pb Türlerinin Zamana Göre Değişimi.

a) pH:3 b) pH:4

5.2.1.6. Çamur Bölmelerindeki Mevcut Zn Türlerinin Davranışı

Asetik asit ile çamur pH'nın 3 ve 4 olarak ayarlandığı deneylerde mevcut Zn türlerindeki değişiklik Şekil 5.12a ve b'de gösterilmiştir. Her iki pH uygulamasında da Zn türlerinde önemli bir değişiklik meydana gelmemiş fakat her kısımdaki Zn miktarında önemli azalmalar gerçekleşmiştir. Özellikle toplam Zn miktarında azalış pH=3 uygulamasında gözlenmiştir. BCR işlemi ile elde edilen başlangıç toplam konsantrasyon değeri 6.235 mg/kg'dan 2.910 mg/kg'a kadar azalmıştır. Bu durum, hem bu pH uygulamasında daha düşük çamur pH değerlerinin elde edilmesinden hem de çinkonun hareketliliğinin krom ve kurşuna göre daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.12. Asetik Asit İle Çamur Bölmelerindeki Zn Türlerinin Zamana Göre Değişimi.
a) pH:3 b) pH:4

5.2.1.7. Çamur Bölmelerindeki Toplam Metal Konsantrasyon Değerleri ve Geri Kazanım Oranı

Tablo 5.6’da asetik asit ile pH=3 ve 4’de çamur bölmelerindeki mevcut toplam Cr konsantrasyon değerleri ve geri kazanım oranı gösterilmiştir. Buna göre çamur pH’nın 3 ayarlandığı uygulamada Cr için geri kazanım oranı % 90-113 arasında değişirken, pH=4 uygulamasında ise geri kazanım oranı % 95-106 arasında bulunmuştur.

Tablo 5.6. Asetik Asit İle pH=3 ve 4’de Çamur Bölmelerindeki Toplam Cr Konsantrasyon Değerleri ve Geri Kazanım Oranı.

pH	3				4				
Anottan katota mesafe	Zaman gün	Top. BCR, mg/kg	Top. kons, mg/kg	% geri kazanım	Anottan katota mesafe	Zaman gün	Top. BCR, mg/kg	Top. kons, mg/kg	%, geri kazanım
0,25	0	1.165	1.284	90,73	0,25	0	1.165	1.284	90,73
	1	1.158	1.093	105,95		1	971	1.082	89,74
	2	1.022	1.012	100,99		2	976	988	98,79
	3	960	966	99,38		3	994	1.002	99,20
	4	938	921	101,85		4	1.100	991	111
	5	905	883	102,49		5	1.065	995	107,04
	6	1.015	894	113,53		6	1.054	992	106,25
	7	971	882	110,09		7	1.066	1.003	106,28
	8	904	880	102,73		8	1.165	1.284	90,73
0,5	0	1.165	1.284	90,73	0,5	0	1.134	1.055	107,49
	1	994	923	107,69		1	1.071	1.032	103,78
	2	1.041	1.087	95,77		2	948	933	101,61
	3	982	945	103,92		3	926	910	101,76
	4	894	879	101,71		4	914	855	106,90
	5	824	812	101,48		5	856	902	94,90
	6	897	855	104,91		6	893	910	98,13
	7	851	790	107,72		7	1.165	1.284	90,73
	8	748	766	97,65		8	1.103	1.055	104,55
0,75	0	1.165	1.284	90,73	0,75	0	979	904	108,30
	1	1.169	1.250	93,52		1	932	866	107,62
	2	1.029	1.098	93,72		2	908	855	106,20
	3	871	834	104,44		3	810	787	102,92
	4	838	816	102,70		4	801	811	98,77
	5	822	806	101,99		5	763	772	98,83
	6	812	834	97,36		6	1.165	1.284	90,73
	7	764	785	97,32		7	1.098	1.055	104,08
	8	750	773	97,02		8	940	923	101,84
1	0	1.165	1.284	90,73	1	0	972	955	101,78
	1	1.122	1.005	111,64		1	886	828	107
	2	909	900	101,00		2	770	734	104,90
	3	856	833	102,76		3	656	667	98,35
	4	917	923	99,35		4	621	655	94,81
	5	817	814	100,37		5	1.165	1.284	90,73
	6	678	672	100,89		6	971	1.082	89,74
	7	579	550	105,27		7	976	988	98,79
	8	607	587	103,41		8	994	1.002	99,20

Tablo 5.7'den asetik asit uygulaması ile her iki pH'daki toplam Pb miktarı ve geri kazanım oranı görülmektedir. pH=3 için geri kazanım oranı % 89-105 iken pH=4 için bu oran % 90-107 arasında değişmiştir.

Tablo 5.7. Asetik Asit İle pH=3 ve 4'de Çamur Bölmelerindeki Toplam Pb Konsantrasyon Değerleri ve Geri Kazanım Oranı

pH	3				4				
Anottan katota mesafe	Zaman gün	Toplam BCR, mg/kg	Toplam kons, mg/kg	% geri kazanım	Anottan katota mesafe	Zaman gün	Top. BCR, mg/kg	Top. kons, mg/kg	% geri kazanım =
0,25	0	726	754	96,29	0,25	0	726	754	96,29
	1	621	619	100,32		1	635	625	101,60
	2	654	678	96,46		2	663	674	98,37
	3	608	593	102,53		3	565	558	101,25
	4	540	545	99,08		4	530	523	101,34
	5	526	588	89,46		5	526	509	103,34
	6	409	429	95,34		6	477	482	98,96
	7	442	452	97,79		7	446	474	94,09
	8	430	407	105,65		8			
0,5	0	726	754	96,29	0,5	0	726	754	96,29
	1	737	702	104,99		1	648	624	103,85
	2	639	622	102,73		2	548	538	101,86
	3	543	560	96,96		3	469	452	103,76
	4	581	557	104,31		4	453	501	90,42
	5	607	615	98,70		5	496	528	93,94
	6	621	656	94,66		6	495	467	106
	7	666	711	93,67		7	477	502	95,02
	8	544	561	96,97		8			
0,75	0	726	754	96,29	0,75	0	726	754	96,29
	1	782	766	102,09		1	658	672	97,92
	2	725	713	101,68		2	634	685	92,55
	3	419	435	96,32		3	534	561	95,19
	4	412	398	103,52		4	613	593	103,37
	5	455	442	102,94		5	578	591	97,80
	6	461	471	97,88		6	527	515	102,33
	7	405	391	103,58		7	466	451	103,33
	8	388	379	102,37		8			
1	0	726	754	96,29	1	0	726	754	96,29
	1	635	607	104,61		1	618	610	101,31
	2	613	593	103,37		2	617	602	102,49
	3	476	454	104,85		3	476	451	105,54
	4	483	478	101,05		4	452	434	104,15
	5	342	355	96,34		5	453	455	99,56
	6	419	398	105,28		6	475	462	102,81
	7	347	332	104,52		7	457	424	107,78
	8	346	330	104,85		8			

Tablo 5.6 ve 5.7'e benzer olarak Zn için bulunan değerler Tablo 5.8'de gösterilmiştir. Buna göre pH=3 için geri kazanım oranı % 95-106 arasında, pH=4 'de ise %95-104 arasında değişiklik göstermiştir. Toplam konsantrasyon ile toplam BCR arasındaki metalleri geri kazanım yüzdesinin %85-110 arasında değiştiğini Garcia-Delgado ve diğ. (2007) yaptıkları çalışmada bulmuşlardır. Bu uygulamalar ile Cr, Pb ve Zn için BCR işleminin sonunda elde edilen konsantrasyon değerlerinin toplam konsantrasyon değerlerinden çok farklı olmadığı sonucuna varılmıştır.

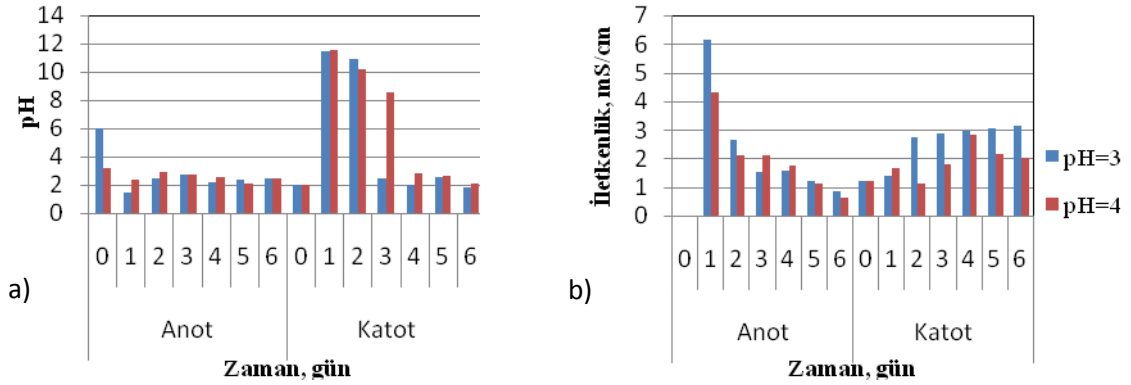
Tablo 5.8. Asetik Asit İle pH=3 ve 4'de Çamur Bölmelerindeki Toplam Zn Konsantrasyon Değerleri ve Geri Kazanım Oranı

pH	3				4				
Anottan katota mesafe	Zaman gün	Top. BCR, mg/kg	Top. kons, mg/kg	% geri kazanım	Anottan katota mesafe	Zaman gün	Top. BCR, mg/kg	Top. kons, mg/kg	% geri kazanım
0.25	0	6.155	6.442	95,54	0.25	0	6.155	6.442	95,54
	1	6.275	6.315	99,37		1	6.049	5.930	102,01
	2	5.798	5.589	103,74		2	5.700	5.634	101,17
	3	6.373	6.410	99,42		3	5.470	5.549	98,58
	4	5.672	5.751	98,63		4	4.931	5.032	97,99
	5	5.366	5.445	98,55		5	4.819	4.722	102,05
	6	4.849	4.782	101,40		6	4.422	4.508	98,09
	7	4.715	4.670	100,96		7	4.271	4.319	98,89
	8					8	4.710	4.892	96,28
0.5	0	6.155	6.442	95,54	0.5	0	6.155	6.442	95,54
	1	6.115	5.987	102,14		1	5.231	5.334	98,07
	2	5.830	5.991	97,31		2	5.585	5.690	98,15
	3	5.911	6.120	96,58		3	5.079	5.112	99,35
	4	5.781	5.824	99,26		4	4.236	4.352	97,33
	5	5.303	5.202	101,94		5	4.178	4.008	104,24
	6	5.005	4.881	102,54		6	4.433	4.591	96,56
	7	4.776	4.605	103,71		7	4.998	5.034	99,28
	8					8	4.522	4.673	96,77
0.75	0	6.155	6.442	95,54	0.75	0	6.155	6.442	95,54
	1	6.074	6.021	100,88		1	6.070	6.029	100,68
	2	5.655	5.490	103,01		2	5.662	5.721	98,97
	3	5.369	5.287	101,55		3	4.595	4.727	97,21
	4	5.047	5.151	97,98		4	4.376	4.290	102,00
	5	4.987	5.142	96,99		5	4.789	4.867	98,40
	6	4.719	4.693	100,55		6	4.761	4.532	105,05
	7	4.104	4.208	97,53		7	3.816	3.549	107,52
	8					8	2.619	2.550	102,71
1	0	6.155	6.442	95,54	1	0	6.155	6.442	95,54
	1	6.306	6.029	104,59		1	6.244	6.228	100,26
	2	5.694	5.452	104,44		2	5.939	5.738	103,50
	3	4.186	4.412	94,88		3	4.416	4.303	102,63
	4	4.414	4.513	97,81		4	3.718	3.593	103,48
	5	4.245	4.319	98,29		5	3.328	3.428	97,08
	6	4.282	4.356	98,30		6	3.136	3.100	101,16
	7	4.241	3.988	106,34		7	2.960	2.850	103,86
	8					8	2.910	2.872	101,32

5.2.2. Nitrik Asit Uygulaması

5.2.2.1. Anot ve Katottaki pH ve İletkenlik

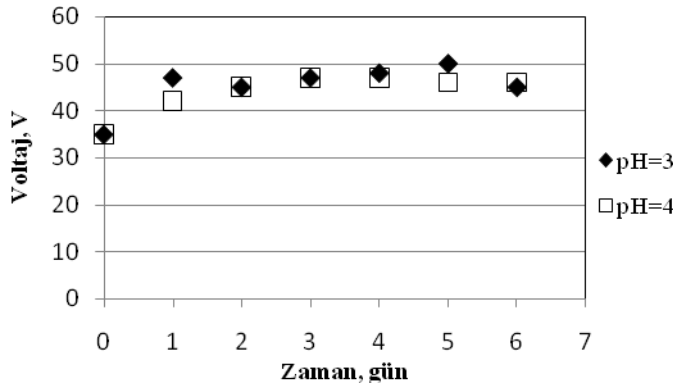
Şekil 5.13a ve b’de nitrik asit ile çamur pH’nın 3’e ve 4’e ayarlanması sonucunda anot ve katot bölmelerindeki pH ve iletkenlik değerleri gösterilmiştir. Her iki pH değerinde de çok farklı bir durum meydana gelmemiştir. Suyun elektrolizi sonucu anotta oluşan H^+ iyonları ile pH değeri azalırken, katotta oluşan OH^- ile pH başlangıçta 11’de olmasına rağmen katot bölgesine sürekli sülfürik asit ilavesiyle 3. günden sonra pH 2’de tutulabilmektedir. İletkenlik değerlerine bakılırsa anotta iletkenliğin azaldığı, katot bölgesinde de özellikle pH=3 uygulamasında arttığı görülmektedir. Katot bölgesindeki iletkenlik artışı bu kısma geçen metallerin katkısından dolayı olabilir.



Şekil 5.13. Nitrik Asit ile Anot ve Katottaki pH ve İletkenlik Değişimi.

5.2.2.2. Voltaj Değişimi

Nitrik asit ile farklı çamur pH’larında uygulanan akıma karşılık voltaj değişimi incelendiğinde her iki pH’da da çok farklı durumlar gözlenmemiştir (Şekil 5.14). Sabit bir akıma karşılık voltaj değişim durumu her iki uygulamada da zamanla giderek artmıştır. Böylece voltaj değişikliklerine bakılarak nitrik asit gibi daha güçlü bir asidin uygulanması ile çamurdaki mevcut metallerin hareketliliğini arttıracığı ve çok fazla metal-hidroksit çökmesinin meydana gelmeyeceği tahmin edilmiştir.



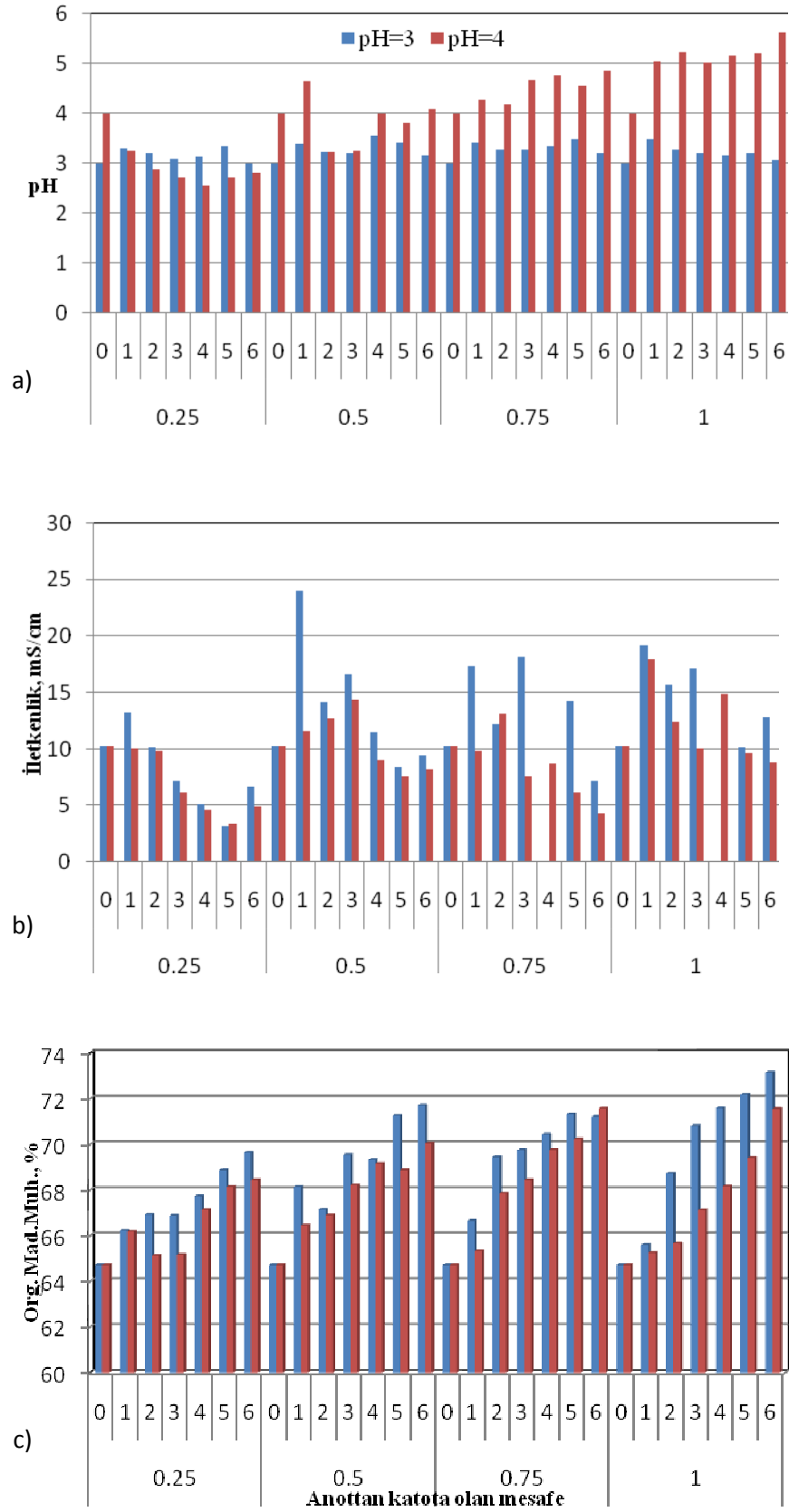
Şekil 5.14. Nitrik Asit İle Uygulanan Akıma Karşılık Voltaj Değişimi.

5.2.2.3. Çamur Bölmelerindeki pH, İletkenlik ve Organik Madde Muhtevası Değişimi

Şekil 5.15a'da başlangıç çamur pH değerinin 3 ve 4'e ayarlandığı deneylerle çamur bölmelerinden alınan örneklerin pH değeri gösterilmiştir. pH=3'de her çamur bölmesindeki pH değerinin yaklaşık 3'de kaldığı tespit edilmiştir. Buna göre nitrik asit ile pH değerinin 3'e ayarlandığı çamurun anot ve katot kısımlarındaki pH değerlerinden etkilenmediği sonucuna varılmıştır. Bu sonuçlara benzer olarak Wang ve diğ. (2005) 'nin yaptığı çalışmada nitrik asitle pH'nın 2'e ayarlandığı çamurun anot ve katot bölgesindeki pH değişikliklerinden etkilenmediği tüm çamur kısmında aynı pH'nın sağlandığı bulunmuştur.

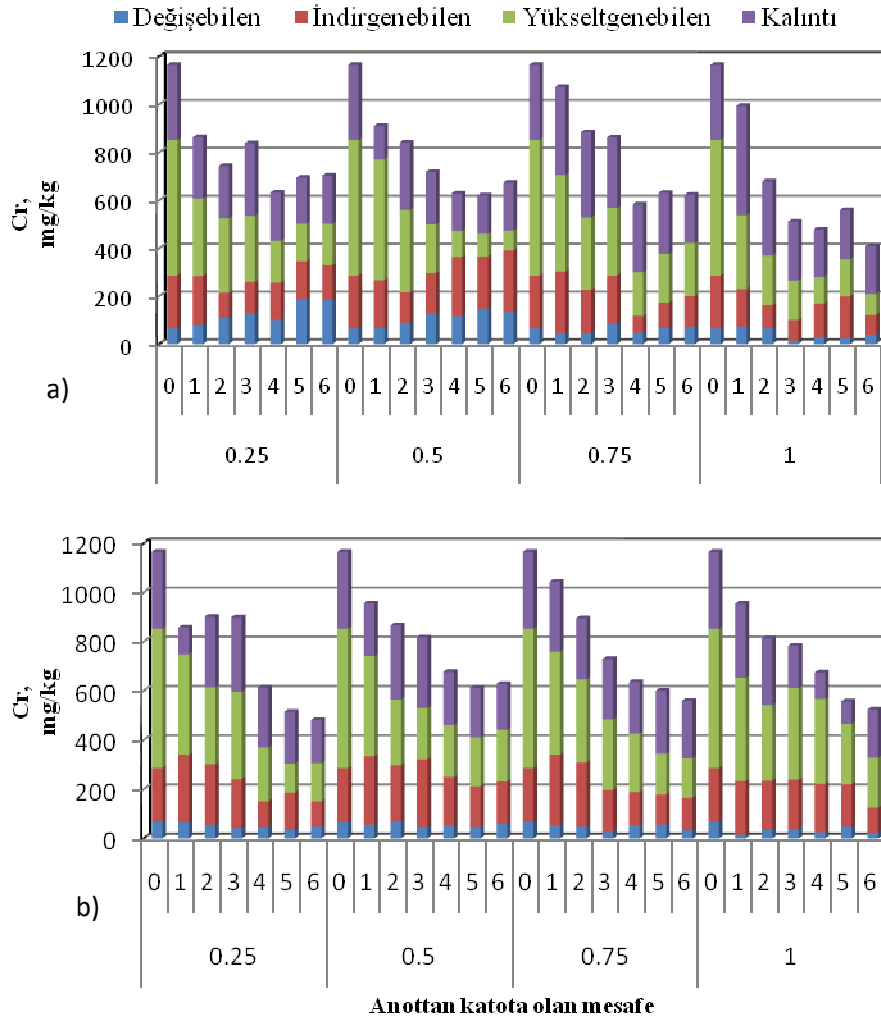
Şekil 5.15b'den iletkenlik değişikliği incelenirse her iki pH'da da iletkenlik değişimi aynıdır. Fakat iletkenlikteki artış ya da azalış pH= 3 uygulamasında daha belirgindir. Özellikle pH=3'de anoda yakın kısımda iletkenlik değerinin 3'e azalması ağır metallerin bu kısımda hareketlendiğini ve katot kısmında da artması yine bu bölgede metallerin çok fazla çamurdaki diğer bileşenler ile kompleks veya çökeltme oluşturmadığına dair bir işarettir.

Şekil 5.15c'den farklı pH'larda organik madde muhtevası değişimine bakıldığında hem anottan katoda olan mesafeye göre hem de işlem süresince bir azalma meydana geldiği belirlenmiştir. Bu sonuca göre ağır metallerin anotta oluşan düşük pH'dan dolayı hareketlendiği ve özellikle pH=3 uygulamasında tüm çamur kısımlarında da bu pH değerinin sağlanması metallerin katoda doğru taşınımını arttırmıştır. Katoda en yakın kısımda da organik madde muhtevasının yüksek oluşu, inorganik türlerin azaldığı yani ağır metallerin bu kısımda birikmeyip, katodun dışına çıktığını kanıtlamaktadır (Wang ve diğ., 2005).



5.2.2.4. Çamur Bölmelerindeki Cr Türlerinin Davranışı

Nitrik asit ile pH=3 ve 4 için çamurdaki Cr türlerinin anottan katoda olan mesafeye göre zamanla değişimi Şekil 5.16'daki gibidir. Buna göre her iki pH uygulamasında da Cr türlerinde çok fazla bir değişiklik olmadığı tespit edilmiştir. Her iki uygulamada da az da olsa kalıntı formdaki Cr ve toplam Cr miktarları azalmıştır. pH=3 uygulamasında ise çok az da olsa değişebilen ve indirgenebilen kısımdaki Cr miktarı artmıştır. Özellikle anoda yakın kısımda değişebilen türdeki Cr miktarı 184 mg/kg'a kadar yükselmiştir. Kromun değişebilen ve indirgenebilen kısımlardaki yüzdesi % 19 olarak bulunmuştur. Bu kısımdaki kromun % 3'den fazla olmadığı yapılan önceki çalışmalarda belirlenmiştir (Tokaloğlu ve diğ., 2000; Fuentes ve diğ., 2008). Aynı zamanda toplam Cr miktarındaki azalış, asetik asit uygulamasına benzer olarak çamur pH'nın 3 olarak ayarlandığı işlemde de bulunmuştur.



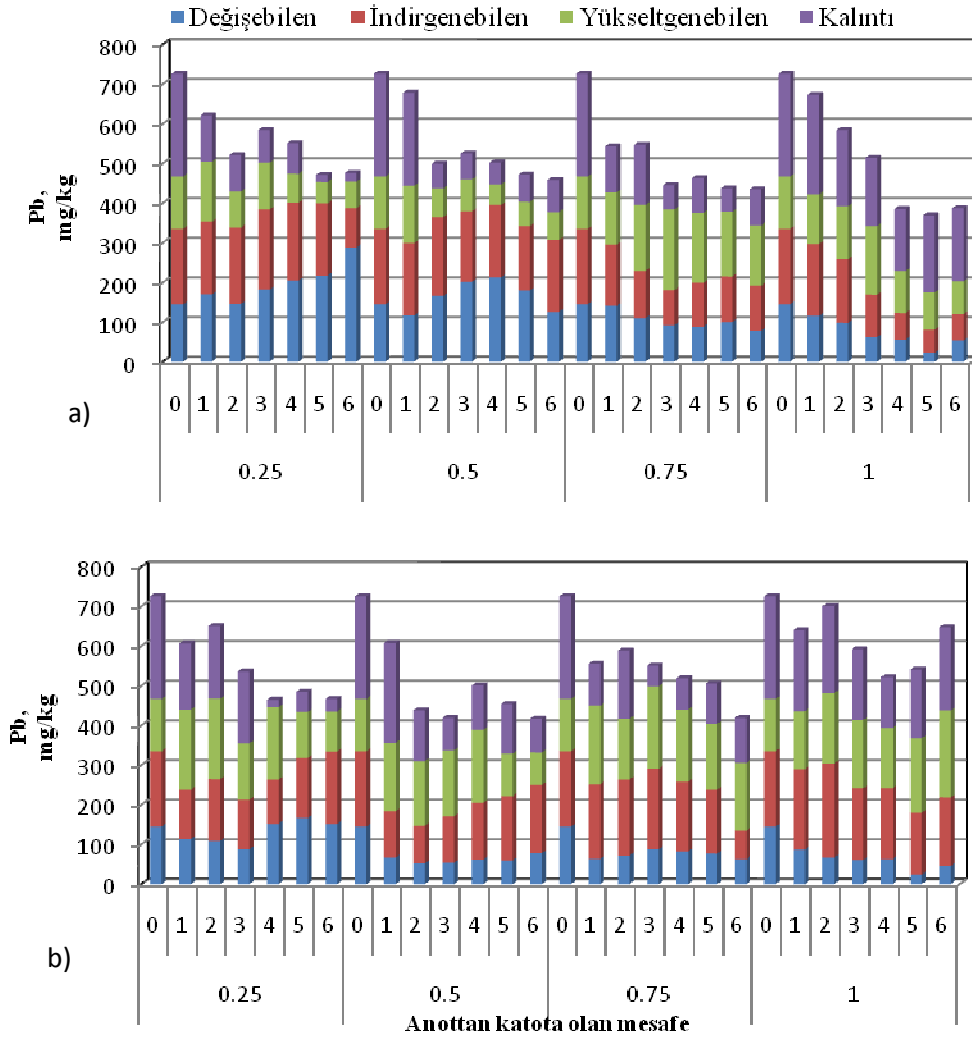
Şekil 5.16. Nitrik Asit İle Çamur Bölmelerinde Cr Türlerinin Zamana Göre Değişimi.

a) pH:3 b) pH:4

5.2.2.5. Çamur Bölmelerindeki Pb türlerinin Davranışı

Nitrik asit ile çamurun önasitleştirme işlemi iki farklı pH’da yapılmıştır. pH=3 ve 4’de yapılan deneyler sonucunda Pb türlerindeki değişim Şekil 5.17’de gösterilmiştir. Çamur pH’nın 3’e ayarlandığı uygulamada anoda en yakın kısımda kalıntı formdaki Pb miktarında önemli bir azalma görülmektedir. Bu kısımda yer alan Pb başlangıç miktarı 259 mg/kg’dan 18 mg/kg’a azalmıştır. Toplam Pb miktarındaki azalma ise çamur bölmesinin her kısmında da izlenmiştir. Bu azalma işlemin son aşamalarında katoda en yakın kısımda daha belirgindir.

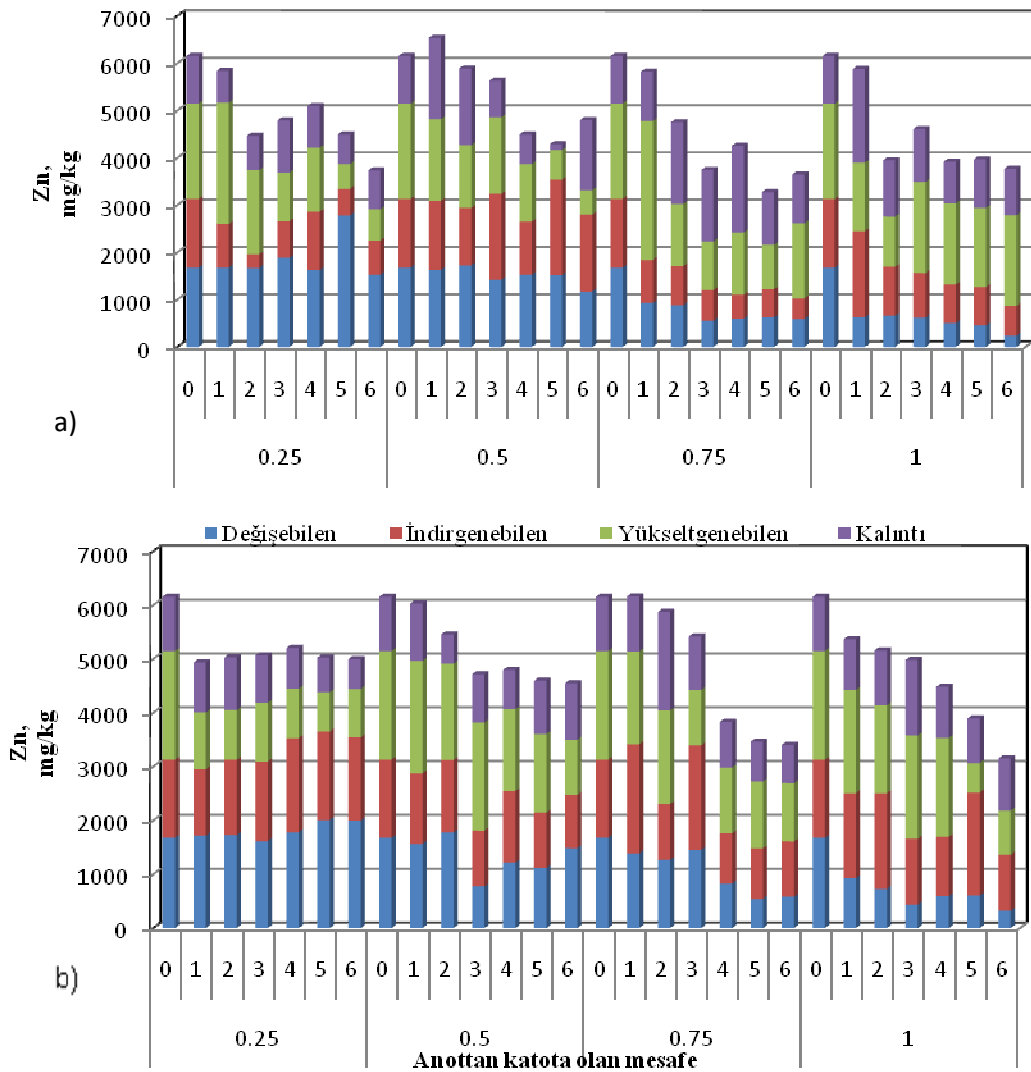
Şekil 5.17b’den görüldüğü gibi pH=4 uygulamasında Pb türlerindeki değişim çok farklı değildi. pH=3’e kıyasla katoda en yakın kısımda toplam Pb miktarında daha az bir azalma gerçekleşmiştir. Katot elektroliz reaksiyonlarından kaynaklanan pH artışından dolayı bu kısımdaki pH’nın 4 ‘den yüksek olması bir kısım kurşunun çökeldiğini göstermektedir.



Şekil 5.17. Nitrik Asit İle Çamur Bölmelerindeki Pb Türlerinin Zamana Göre Değişimi.
a) pH:3 b) pH:4

5.2.2.6. Çamur Bölmelerindeki Zn Türlerinin Davranışı

Şekil 5.18’de her iki çamur pH’ı için Zn türlerinde olan değişim gösterilmiştir. pH=3 uygulamasında anoda en yakın kısımda Zn türlerinde önemli bir değişim görülmektedir. Bu kısımda Zn en fazla değişebilen formda mevcut olmuştur. Değişebilen kısımdaki Zn miktarında 2.781 mg/kg’a kadar önemli bir artış meydana gelmiştir. Çinkonun değişebilen ve indirgenebilen gibi daha kolay asimile olan kısımlarda bulunması bir diğer çalışmada da bulunmuştur (Stylianou ve diğ., 2007). Bu kısımlarda bulunan metallerin elektrokinetik işlem ile çamurdan daha iyi giderilebileceği Zagury ve diğ., (1999), Kim ve diğ.’nin (2002) çalışmasında da belirtilmiştir. pH=4 uygulamasında ise, Zn türlerinde çok fazla bir değişiklik görülmemiştir. Fakat katoda en yakın mesafede tüm formlardaki Zn miktarında sürekli bir azalma meydana gelmiştir.



Şekil 5.18. Nitrik Asit İle Çamur Bölmelerindeki Zn Türlerinin Zamana Göre Değişimi.

a) pH:3 b) pH:4

5.2.2.7. Çamur Bölmelerindeki Toplam Metal Konsantrasyon Değerleri ve Geri Kazanım Oranı

Tablo 5.9, pH=3 ve 4 uygulamasında Cr için bulunan geri kazanım yüzdesini göstermektedir. pH=3 'de elde edilen geri kazanım yüzdesi % 83-108 arasında değişirken pH=4 için ise % 73-116 arasındadır.

Tablo 5.9. Nitrik Asit İle pH=3 Ve 4'de Çamur Bölmelerindeki Toplam Cr Konsantrasyon Değerleri Ve Geri Kazanım Oranı.

pH	3				4				
Anottan katota mesafe	Zaman gün	Top. BCR, mg/kg	Top. kons, mg/kg	% geri kazanım	Anottan katota mesafe	Zaman gün	Top. BCR, mg/kg	Top. kons, mg/kg	% geri kazanım
0,25	0	1.165	1.284	90,73	0,25	0	1.165	1.284	90,73
	1	863	865	99,77		1	857	885	96,84
	2	743	787	94,41		2	901	923	97,62
	3	838	825	101,58		3	899	844	106,52
	4	632	654	96,64		4	613	677	90,55
	5	695	729	95,34		5	515	540	95,37
	6	703	784	89,67		6	481	505	95,25
0,5	0	1.165	1.284	90,73	0,5	0	1.165	1.284	90,73
	1	910	843	107,95		1	955	943	101,27
	2	841	824	102,06		2	866	820	105,61
	3	718	744	96,51		3	817	856	95,44
	4	628	656	95,73		4	677	672	100,74
	5	621	684	90,79		5	612	828	73,91
	6	674	703	95,87		6	628	605	103,80
0,75	0	1.165	1.284	90,73	0,75	0	1.165	1.284	90,73
	1	1.073	993	108,06		1	1.043	992	105,14
	2	884	843	104,86		2	894	921	97,07
	3	862	883	97,62		3	729	752	96,94
	4	583	591	98,65		4	636	605	105,12
	5	631	699	90,27		5	600	632	94,94
	6	623	694	89,77		6	559	588	95,07
1	0	1.165	1.284	90,73	1	0	1.165	1.284	90,73
	1	994	926	107,34		1	954	944	101,06
	2	679	714	95,10		2	813	788	103,17
	3	511	556	91,91		3	783	673	116,34
	4	478	504	94,84		4	674	644	104,66
	5	559	535	104,49		5	557	585	95,21
	6	408	488	83,61		6	524	547	95,80

Tablo 5.10'da ise nitrik asit ile çamur pH'nın 3 ve 4'e ayarlandığı deneyler sonucu elde edilen Pb geri kazanım yüzdesi gösterilmiştir. Buna göre pH=3 uygulaması ile geri kazanım; % 89-108 arasında iken pH=4 uygulaması için bu oran % 86-111 arasındadır.

Tablo 5.11'de Zn geri kazanım yüzdeleri çamur pH'nın 3 olduğu işlemde % 88-122 ve pH=4 için ise % 84-110 olarak bulunmuştur. BCR işleminin sonunda elde edilen konsantrasyon değerlerinin toplam metal konsantrasyon değerlerine oranını Fuentes ve diğ. (2004), % 80-100

arasında bulmuşlardır. Bu sonuçlardan en iyi geri kazanım yüzdesi pH=3 uygulamasında Cr için elde edilmiştir.

Tablo 5.10. Nitrik Asit İle pH=3 ve 4’de Çamur Bölmelerindeki Toplam Pb Konsantrasyon Değerleri ve Geri Kazanım Oranı.

pH	3				4				
Anottan katota mesafe	Zaman gün	Top BCR, mg/kg	Top kons, mg/kg	% geri kazanım	Anottan katota mesafe	Zaman gün	Top. BCR, mg/kg	Top. kons, mg/kg	% geri kazanım
0,25	0	726	754	96,29	0,25	0	726	754	96,29
	1	621	616	100,81		1	607	627	96,81
	2	521	545	95,60		2	651	623	104,49
	3	584	599	97,50		3	536	557	96,23
	4	551	527	104,55		4	465	484	96,07
	5	471	489	96,32		5	485	436	111,24
	6	476	502	94,82		6	467	455	102,64
0,5	0	726	754	96,29	0,5	0	726	754	96,29
	1	678	627	108,13		1	608	615	98,86
	2	499	515	96,89		2	438	499	87,78
	3	525	543	96,69		3	419	480	87,29
	4	502	487	103,08		4	501	500	100,20
	5	472	456	103,51		5	454	440	103,18
	6	458	477	96,02		6	417	434	96,08
0,75	0	726	754	96,29	0,75	0	726	754	96,29
	1	543	510	106,47		1	556	539	103,15
	2	547	523	104,59		2	589	604	97,52
	3	445	499	89,18		3	551	563	97,87
	4	463	483	95,86		4	519	523	99,24
	5	437	462	94,59		5	506	525	96,38
	6	435	450	96,67		6	419	483	86,75
1	0	726	754	96,29	1	0	726	754	96,29
	1	673	626	107,51		1	640	624	102,56
	2	584	572	102,10		2	701	711	98,59
	3	514	538	95,54		3	592	566	104,59
	4	385	414	93,00		4	522	513	101,75
	5	369	402	91,79		5	541	546	99,08
	6	387	413	93,70		6	648	629	103,02

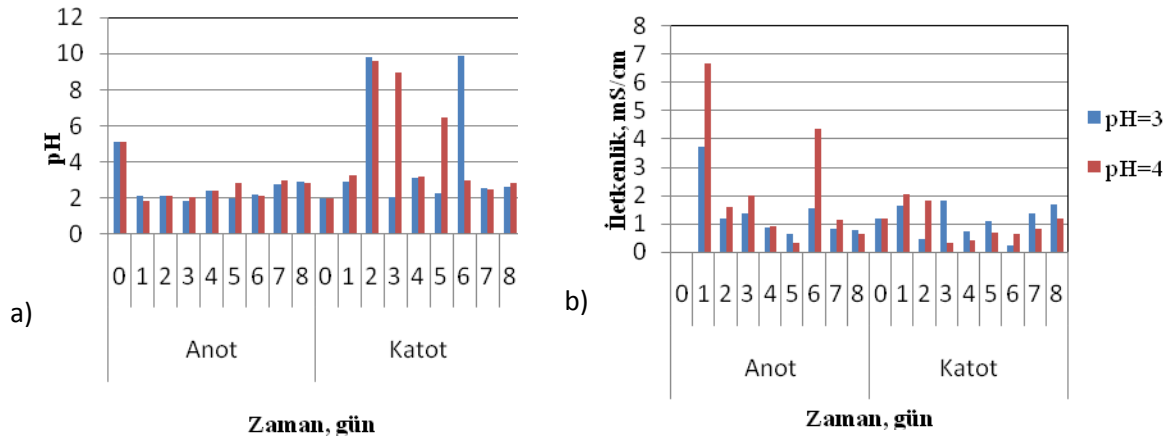
Tablo 5.11. Nitrik Asit İle pH=3 ve 4’de Çamur Bölmelerindeki Toplam Zn Konsantrasyon Değerleri Ve Geri Kazanım Oranı.

pH	3				4				
Anottan katota mesafe	Zaman gün	Top. BCR, mg/kg	Top. kons, mg/kg	% geri kazanım	Anottan katota mesafe	Zaman gün	Top. BCR, mg/kg	Top kons, mg/kg	% geri kazanım
0.25	0	6.155	6.442	95,54	0.25	0	6.155	6.442	95,54
	1	5.839	5.914	98,73		1	4.935	4.758	103,72
	2	4.467	4.545	98,28		2	5.031	4.538	110,86
	3	4.788	4.560	105,00		3	5.067	5.122	98,93
	4	5.096	5.111	99,71		4	5.203	5.340	97,43
	5	4.494	4.893	91,85		5	5.027	5.938	84,66
	6	3.732	3.720	100,32		6	4.997	5.039	99,17
0.5	0	6.155	6.442	95,54	0.5	0	6.155	6.442	95,54
	1	6.536	5.784	113,00		1	6.031	5.829	103,47
	2	5.888	6.012	97,94		2	5.455	5.454	100,02
	3	5.629	5.983	94,08		3	4.718	4.793	98,44
	4	4.494	4.693	95,76		4	4.795	5.329	89,98
	5	4.288	4.548	94,28		5	4.595	4.738	96,98
	6	4.798	4.885	98,22		6	4.550	4.398	103,46
0.75	0	6.155	6.442	95,54	0.75	0	6.155	6.442	95,54
	1	5.822	5.837	99,74		1	6.159	5.938	103,72
	2	4.753	4.813	98,75		2	5.876	5.467	107,48
	3	3.744	3.982	94,02		3	5.417	5.393	100,45
	4	4.253	4.319	98,47		4	3.829	4.088	93,66
	5	3.274	3.687	88,80		5	3.465	3.812	90,90
	6	3.645	3.788	96,22		6	3.403	3.786	89,88
1	0	6.155	6.442	165,81	1	0	6.155	6.442	95,54
	1	5.880	5.914	122,07		1	5.364	5.523	97,12
	2	3.947	3.712	97,67		2	5.159	5.005	103,08
	3	4.611	4.817	112,08		3	4.982	4.758	104,71
	4	3.917	4.041	114,83		4	4.483	4.782	93,75
	5	3.968	4.114	96,45		5	3.895	3.919	99,39
	6	3.767	3.411	110,44		6	3.151	3.432	91,81

5.2.3. Fosforik Asit Uygulaması

5.2.3.1. Anot ve Katottaki pH ve İletkenlik Değişimi

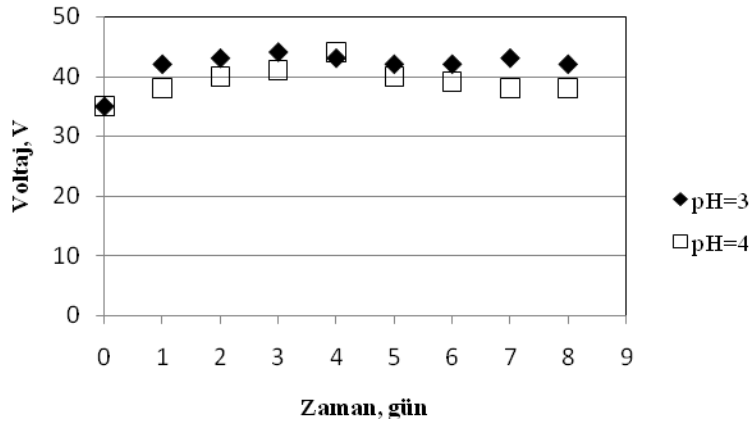
Fosforik asit ile çamur pH'nın 3 ve 4'e ayarlandığı deneysel serilerinde elde edilen anot ve katot bölmelerindeki pH ve iletkenlik değişimi Şekil 5.19'daki gibidir. pH değişimi incelendiğinde anot kısımdaki pH'nın anotta oluşan suyun elektrolizi ile H^+ iyonlarından dolayı yaklaşık 2 'de kalmıştır. Katot kısmında ise işlemlerin birkaç gününde pH değerlerinde ani yükselmeler meydana gelmiştir. İletkenlik değişimine bakıldığında ise her iki elektrot kısmında oldukça düşük değerler bulunmuştur. Özellikle katot kısmında 0,62 mS/cm gibi düşük iletkenlik değerleri; ağır metal gibi kirletici türlerin çamurdan katot kısmına olan geçişinin az olduğunu gösterebilir. Bu duruma paralel olarak metal giderim yüzdeleri de fosforik asit uygulamasında düşük bulunmuştur (Bölüm 5.5).



Şekil 5.19. Fosforik Asit İle Anot Ve Katottaki pH ve İletkenlik Değişimi.

5.2.3.2. Voltaj Değişimi

Şekil 5.20'den voltaj değişimine bakıldığında, pH=3 uygulamasında giderek artan bir voltaj değişimi gözlenmiştir. Çamurdaki ağır metal gibi kirletici türlerin daha düşük pH ortamlarında çözünmesi ve daha sonra hareketli hale geçmesi daha yüksek voltaj değerlerine neden olmaktadır (Reddy ve diğ., 2004). Bu durumda daha yüksek voltaj değerleri daha fazla çamur asidifikasyonun gerçekleştiği pH=3'de görülmektedir.



Şekil 5.20. Fosforik Asit İle Uygulanan Akıma Karşılık Voltaj Değişimi.

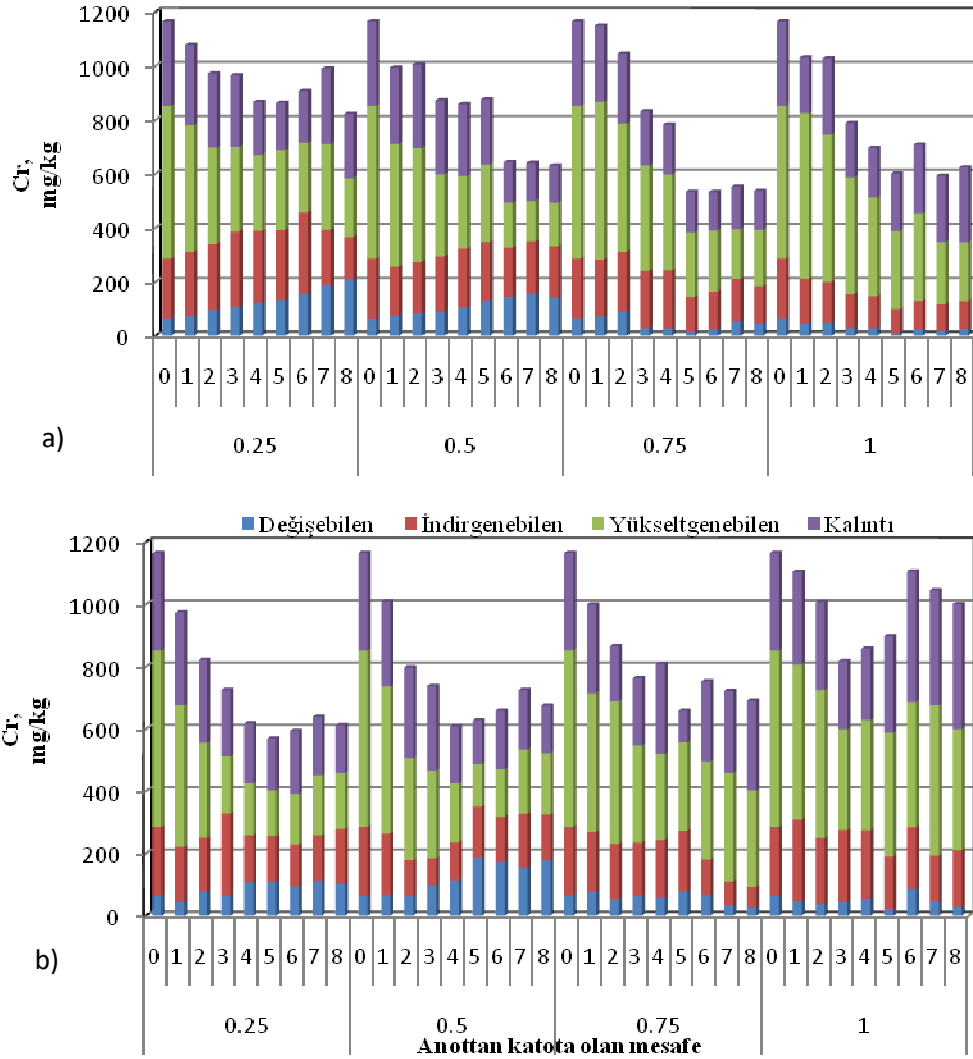
5.2.3.3. Çamur Bölmelerindeki pH, İletkenlik ve Organik Madde Muhtevası Değişimi

Şekil 5.21a’da fosforik asit uygulamasında her iki pH değeri için çamur bölmelerindeki pH değerleri gösterilmektedir. Nitrik asit uygulamasına benzer olarak başlangıç çamur pH’nın 3’e ayarlandığı deneysel süreç içerisinde tüm çamur yatağında düşük pH değerleri gözlenmiştir. Böyle bir durumun pH=4 uygulamasında görülmemesi bu pH değerine karşılık çamurun tamponlama kapasitesinin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Başka bir ifadeyle çamur kısımlarındaki pH değerleri anot ve katot elektrot reaksiyonlarından etkilenmiştir. pH değişimlerine bağlı olarak olarak çamur kısımlarındaki iletkenlik değerleri de düşük pH uygulamasında daha yüksek iken pH=4 uygulamasında daha yüksek değerlerdedir. Şekil 5.21b’den özellikle daha düşük iletkenlik değerleri pH=4 uygulamasında katoda en yakın kısımda görülmektedir.

Her iki pH değeri için organik madde muhtevası değişimine bakıldığında ise çok fazla bir farklılığın olmadığı belirlenmiştir (Şekil 5.21c). Tüm çamur bölmesindeki organik madde muhtevasında önemli bir yükseliş her iki deneysel işlemde de bulunmamıştır. Bu nedenle de inorganik türlerin azalması gibi bir durum çok mümkün değildir.

5.2.3.4. Çamur Bölmelerindeki Cr Türlerinin Davranışı

Şekil 5.22 deneysel işlem boyunca Cr türlerindeki değişimi göstermektedir. Fosforik asit ile çamur pH değerlerinin 3 ve 4 olduğu uygulamalardaki Cr türlerindeki değişim incelenirse, tüm kısımlardaki Cr türlerinde başlangıca göre bir fark olmadığı söylenebilir. Fakat daha fazla bir Cr giderimi pH=4'e kıyasla pH=3 uygulamasında gerçekleşmiştir.



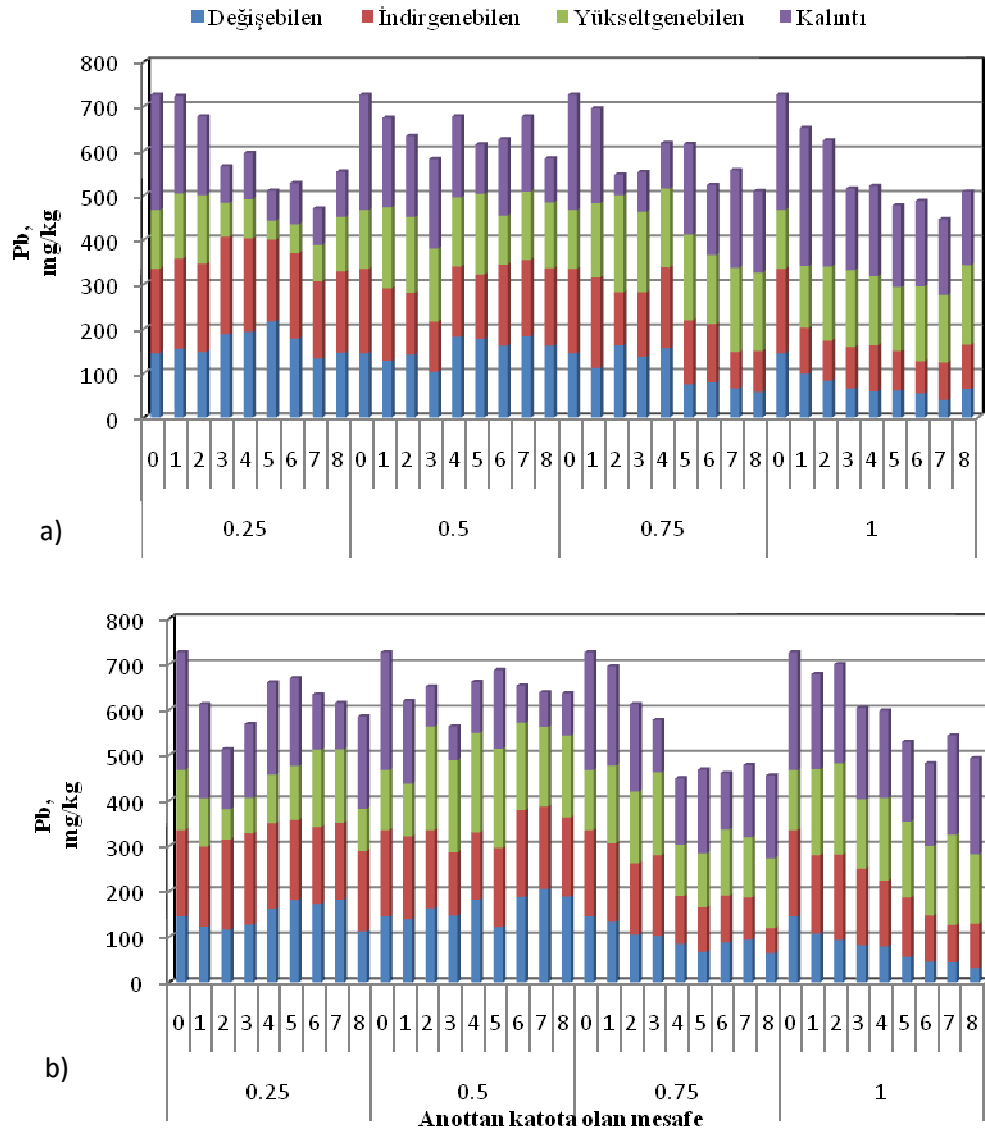
Şekil 5.22. Fosforik Asit İle Çamur Bölmelerindeki Cr Türlerinin Zamana Göre Değişimi.

a) pH=3, b) pH=4

Anoda en yakın kısımda değişebilen Cr miktarındaki artış kromun katoda doğru hareketlenmesine neden olur. Ağır metallerin katoda doğru taşınmasının ancak metallerin çözülmüş katyonik formda bulunması ile gerçekleştiği belirtilmiştir (Zagury ve diğ., 1999).

5.2.3.5. Çamur Bölmelerindeki Pb Türlerinin Davranışı

Şekil 5.23 farklı pH değerlerinde Pb türlerindeki değişimi göstermektedir. Her iki pH’da da hem anottan katoda olan mesafeye göre hem de deneysel süreç içerisinde Pb türlerinde bir değişim meydana gelmezken tüm kısımlardaki Pb miktarında bir azalış meydana gelmiştir. Özellikle bu azalma pH=3 uygulamasında daha belirgindir. Amrate ve diğ. (2005)’de elektriksel alan uygulaması altında belirlenen Pb türlerinin daha çok mineral yüzeylere adsorblanmış kısımda bulmuşlardır. Bu çalışmada da benzer şekilde Pb daha çok 259 mg/kg kalıntı ve 132 mg/kg olarak yükseltgenebilen kısımda yer almıştır.

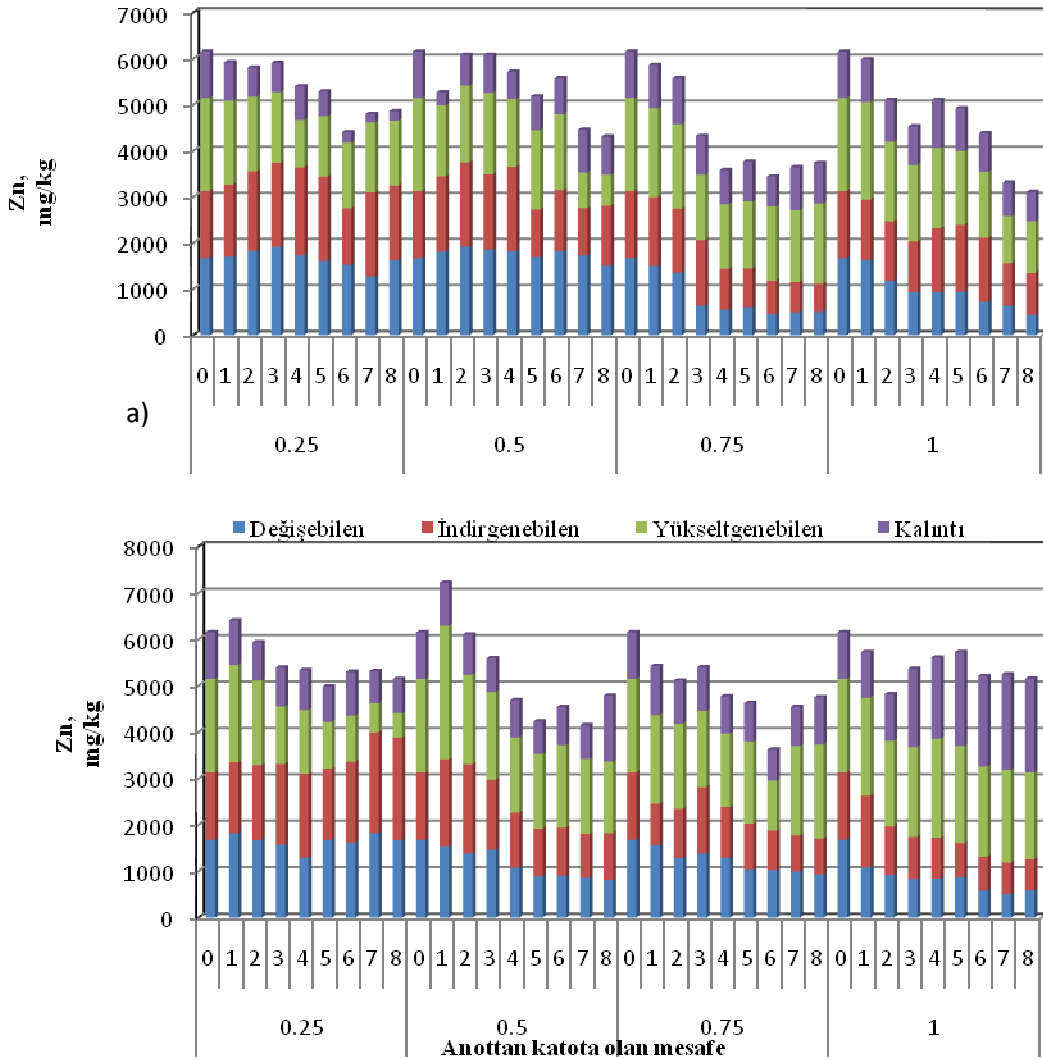


Şekil 5.23. Fosforik Asit İle Çamur Bölmelerindeki Pb Türlerinin Zamana Göre Değişimi.

a) pH=3, b) pH=4

5.2.3.6. Çamur Bölmelerindeki Zn Türlerinin Davranışı

Şekil 5.24a'da çamur pH'nın 3 olduğu deneysel işlem süresince elde edilen Zn türleri gösterilmiştir. Çinkonun artma çamurunda en fazla hareketli formda yani değişebilen kısımda yer aldığı Scancar ve diğ.'nin (2000) yaptıkları çalışmada da belirtilmiştir. Çamur pH'nın 3 olduğu uygulamada anoda yakın kısımda çok düşük pH'a sahip ortamda Zn'nin hareketliliği ve çözünürlüğü artar. Bu nedenle, bu çamur bölmelerindeki Zn türleri daha çok yükseltgenebilen ve değişebilen formlarda yer almıştır. Örneğin anoda en yakın kısımda maksimum değişebilen türdeki Zn konsantrasyonu işlemin 3. gününde 1.913 mg/kg, indirgenebilen kısım ise 4. günde 1.916 mg/kg olarak bulunmuştur.



Şekil 5.24. Fosforik Asit İle Çamur Bölmelerindeki Zn Türlerinin Zamana Göre Değişimi.

a) pH=3, b) pH=4

pH=4 uygulaması ile Zn türlerinde olan değişime bakıldığında (Şekil 5.24b), katoda en yakın kısımda en yüksek pH'a sahip bir ortamın meydana gelmesi bu kısımdaki çinkonun daha çok kalıntı ve yükseltgenen formda kalmasına neden olmuştur. Aynı zamanda bu kısımdaki yüksek pH'dan dolayı Zn çökelmiş ve daha fazla çinko katodun dışına çıkamamıştır. Bu sonuçlar aynı deney serisi için elde edilen çamur pH, iletkenlik ve organik madde muhtevası değişimi ile uyumludur.

5.2.3.7. Çamur Bölmelerindeki Toplam Metal Konsantrasyon Değerleri ve Geri Kazanım Oranı

Tablo 5.12, pH=3 ve pH=4 uygulamasında Cr için bulunan geri kazanım yüzdelerini göstermektedir. pH=3 'de elde edilen geri kazanım yüzdesi % 89-112 arasında, pH=4 için ise % 90-115 arasında değiştiği tespit edilmiştir.

Tablo 5.13'de ise fosforik asit ile çamur pH'nın 3 ve 4'e ayarlandığı deneyler sonucu elde edilen Pb geri kazanım yüzdesi sunulmuştur. Buna göre pH=3 ve 4 için geri kazanım yüzdesi sırasıyla % 91-107 ve % 92-107 arasındadır.

Tablo 5.14'de Zn geri kazanım yüzdesi çamur pH'nın 3 olduğu işlemde % 88-108, pH=4 için % 92-110 arasında bulunmuştur. Bu sonuçlardan kurşun için elde edilen toplam BCR konsantrasyon değerlerinin, toplam konsantrasyon değerlerine daha yakın olarak bulunduğu tespit edilmiştir.

Tablo 5.12. Fosforik Asit İle pH=3 ve 4’de Çamur Bölmelerindeki Toplam Cr Konsantrasyon Değerleri Ve Geri Kazanım Oranı.

pH	3				4				
Anottan katota mesafe	Zaman gün	Top. BCR, mg/kg	Top. kons, mg/kg	% geri kazanım	Anottan katota mesafe	Zaman gün	Top. BCR, mg/kg	Top. kons, mg/kg	% geri kazanım
0.25	0	1.165	1.284	90,73	0.25	0	1.165	1.284	90,73
	1	1.078	956	112,76		1	974	955	101,99
	2	972	988	98,38		2	822	848	96,93
	3	965	943	102,33		3	725	755	96,03
	4	867	878	98,75		4	618	652	94,79
	5	863	856	100,82		5	569	637	89,32
	6	907	882	102,83		6	594	623	95,35
	7	990	952	103,99		7	639	655	97,56
	8	822	856	96,03		8	612	643	95,18
0.5	0	1.165	1.284	90,73	0.5	0	1.165	1.284	90,73
	1	993	967	102,69		1	1.009	972	103,81
	2	1.005	980	102,55		2	798	840	95,00
	3	872	816	106,86		3	738	756	97,62
	4	858	830	103,37		4	608	656	92,68
	5	876	825	106,18		5	628	675	93,04
	6	644	674	95,55		6	659	689	95,65
	7	641	632	101,42		7	725	701	103,42
	8	631	645	97,83		8	675	681	99,12
0.75	0	1.165	1.284	90,73	0.75	0	1.165	1.284	90,73
	1	1.149	1.132	101,50		1	1.000	956	104,60
	2	1.045	1.013	103,16		2	866	848	102,12
	3	832	874	95,19		3	763	777	98,20
	4	782	825	94,79		4	809	781	103,59
	5	534	595	89,75		5	659	705	93,48
	6	533	565	94,34		6	753	726	103,72
	7	552	585	94,36		7	722	744	97,04
	8	537	560	95,89		8	691	725	95,31
1	0	1.165	1.284	90,73	1	0	1.165	1.284	90,73
	1	1.031	1.022	100,88		1	1.105	958	115,34
	2	1.028	992	103,63		2	1007	973	103,49
	3	788	819	96,21		3	818	876	93,38
	4	696	754	92,31		4	858	882	97,28
	5	601	656	91,62		5	898	862	104,18
	6	708	693	102,16		6	1.106	1.055	104,83
	7	593	626	94,73		7	1.045	1.060	98,58
	8	624	610	102,30		8	1.001	972	102,98

Tablo 5.13. Fosforik Asit İle pH=3 Ve 4’de Çamur Bölmelerindeki Toplam Pb Konsantrasyon Değerleri Ve Geri Kazanım Oranı.

pH	3				4				
Anottan katota mesafe	Zaman gün	Top. BCR, mg/kg	Top. kons, mg/kg	% geri kazanım	Anottan katota olan mesafe	Zaman gün	Top. BCR, mg/kg	Top. kons, mg/kg	% geri kazanım
0,25	0	726	754	96,29	0,25	0	726	754	96,29
	1	723	713	101,40		1	612	653	93,72
	2	677	715	94,69		2	513	478	107,32
	3	565	583	96,91		3	568	552	102,90
	4	595	623	95,51		4	660	605	109,09
	5	510	543	93,92		5	669	648	103,24
	6	527	512	102,93		6	633	617	102,59
	7	470	495	94,95		7	615	594	103,54
	8	553	532	103,95		8	585	566	103,36
0,5	0	726	754	96,29	0,5	0	726	754	96,29
	1	674	627	107,50		1	619	627	98,72
	2	633	611	103,60		2	651	635	102,52
	3	581	575	101,04		3	563	558	100,90
	4	677	643	105,29		4	661	602	109,80
	5	614	635	96,69		5	687	653	105,21
	6	626	597	104,86		6	653	640	102,03
	7	677	655	103,36		7	638	614	103,91
	8	583	556	104,86		8	636	602	105,65
0,75	0	726	754	96,29	0,75	0	726	754	96,29
	1	695	674	103,12		1	695	673	103,27
	2	546	574	95,12		2	612	584	104,79
	3	552	562	98,22		3	577	560	103,04
	4	617	578	106,75		4	449	487	92,20
	5	615	573	107,33		5	468	479	97,70
	6	523	557	93,90		6	460	475	96,84
	7	556	535	103,93		7	478	489	97,75
	8	509	532	95,68		8	455	490	92,86
1	0	726	754	96,29	1	0	726	754	96,29
	1	651	643	101,24		1	678	655	103,51
	2	623	610	102,13		2	700	684	102,34
	3	515	550	93,64		3	604	625	96,64
	4	521	511	101,96		4	598	570	104,91
	5	477	498	95,78		5	529	555	95,32
	6	487	453	107,51		6	482	512	94,14
	7	446	488	91,39		7	543	523	103,82
	8	508	475	106,95		8	493	532	92,67

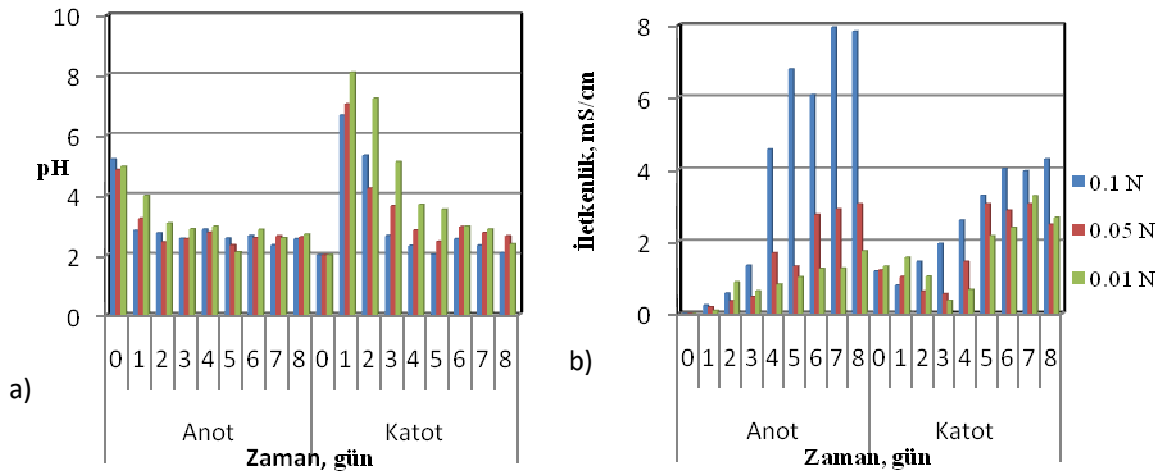
Tablo 5.14. Fosforik Asit İle pH=3 ve 4'de Çamur Bölmelerindeki Toplam Zn Konsantrasyon Değerleri Ve Geri Kazanım Oranı.

pH	3				4				
Anottan katota mesafe	Zaman gün	Top. BCR, mg/kg	Top. kons, mg/kg	% geri kazanım	Anottan katota mesafe	Zaman gün	Top. BCR, mg/kg	Top. kons, mg/kg	% geri kazanım
0,25	0	6.155	6.442	95,54	0,25	0	6.155	6.442	95,54
	1	5.924	6.123	96,75		1	6.405	6.316	101,41
	2	5.806	5.943	97,69		2	5.941	5.855	101,47
	3	5.910	6.028	98,04		3	5.393	5.416	99,58
	4	5.405	5.213	103,68		4	5.335	5.210	102,40
	5	5.289	5.012	105,53		5	4.984	4.670	106,72
	6	4.405	4.835	91,11		6	5.302	4.840	109,55
	7	4.800	4.632	103,63		7	5.315	4.952	107,33
	8	4.859	4.738	102,55		8	5.145	4.813	106,90
0,5	0	6.155	6.442	95,54	0,5	0	6.155	6.442	95,54
	1	5.271	5.526	95,39		1	7.220	6.516	110,80
	2	6.084	5.847	104,05		2	6.107	5.963	102,41
	3	6.086	5.765	105,57		3	5.591	5.643	99,08
	4	5.713	5.484	104,18		4	4.687	4.883	95,99
	5	5.183	5.220	99,29		5	4.232	4.559	92,83
	6	5.573	5.128	108,68		6	4.542	4.428	102,57
	7	4.457	4.670	95,44		7	4.151	4.355	95,32
	8	4.310	4.672	92,25		8	4.787	4.566	104,84
0,75	0	6.155	6.442	95,54	0,75	0	6.155	6.442	95,54
	1	5.863	5.748	102,00		1	5.425	5.647	96,07
	2	5.573	5.393	103,34		2	5.112	5.355	95,46
	3	4.321	4.550	94,97		3	5.398	5.462	98,83
	4	3.580	3.899	91,82		4	4.770	5.013	95,15
	5	3.765	4.038	93,24		5	4.628	4.811	96,20
	6	3.437	3.666	93,75		6	3.623	3.993	90,73
	7	3.645	3.713	98,17		7	4.545	4.854	93,63
	8	3.738	3.911	95,58		8	4.753	4.635	102,55
1	0	6.155	6.442	95,54	1	0	6.155	6.442	95,54
	1	5.989	5.843	102,50		1	5.726	5.948	96,27
	2	5.107	5.533	92,30		2	4.817	5.130	93,90
	3	4.532	4.765	95,11		3	5.363	5.439	98,60
	4	5.106	5.245	97,35		4	5.606	5.402	103,78
	5	4.922	4.833	101,84		5	5.722	5.693	100,51
	6	4.382	4.332	101,15		6	5.208	5.474	95,14
	7	3.309	3.399	97,35		7	5.246	5.484	95,66
	8	3.108	3.526	88,15		8	5.153	4.893	105,31

5.3. EDTA Uygulaması

5.3.1. Anot ve Katottaki pH ve İletkenlik

Şekil 5.25’de çamurda yıkama çözeltisi olarak 0,1, 0,05, 0,01 N EDTA’nın kullanıldığı deneysel serilerde elde edilen anot ve katot bölmelerindeki pH ve iletkenlik değerleri gösterilmiştir. Önceki aşamalarda elde edilen sonuçlara paralel olarak anot ve katot pH değişimi elektrotlarda oluşan suyun elektrolizi sonucu anotta yaklaşık 2 seviyesinde kalmış, katotta ise giriş pH’nın 2’de tutulmasından dolayı pH değeri giderek 2’ye yaklaşmıştır. İletkenlik değerinde ise farklı bir durum ortaya çıkmıştır. Anottaki iletkenlik değeri 0,1 N EDTA uygulaması sonucunda 7,94 mS/cm gibi başlangıca göre yüksek değerlere ulaşmıştır. Bu durum EDTA ile oluşan metal komplekslerin anyonik olduğunu ve bu anyonik türlerinde anoda doğru taşındığını gösterebilir. Kimura ve diğ., (2007) metal ile EDTA ligandının alkali şartlar altında anyonik kompleks oluşturduğunu ve oluşan bu kompleksleride anoda doğru taşındığını belirtmiştir.

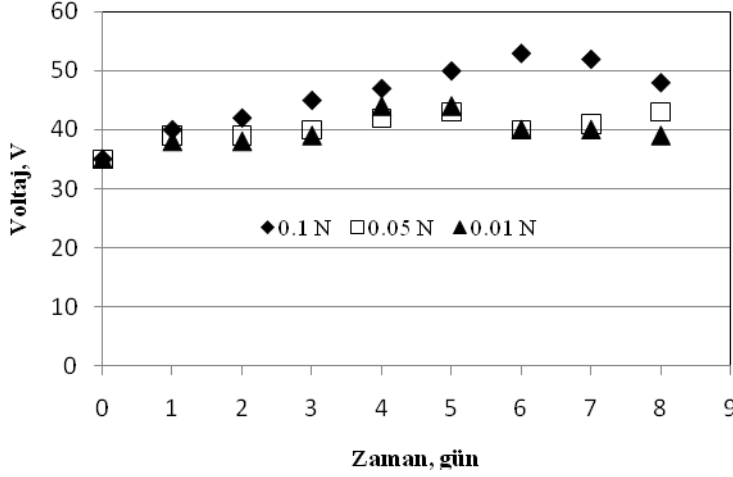


Şekil 5.25. Farklı EDTA Konsantrasyonlarında Anot ve Katottaki pH ve İletkenlik Değişimi.

5.3.2. Voltaj Değişimi

Üç farklı EDTA konsantrasyonunda uygulanan akıma karşılık voltaj değişimi Şekil 5.26’da gösterilmiştir. 0,05 ve 0,01 N EDTA uygulamasında daha düşük bir voltaj gözlenmesi hem metallerin yüksek pH’dan dolayı çökeldiğine hem de metal ile EDTA arasında oluşan komplekslerin bozulduğuna dair bir işarettir. Bu nedenle de metallerin katyonik formda katoda doğru taşınımı gerçekleşmeyebilir. 0,1 N EDTA uygulamasında ise giderek artan bir voltaja

neden olmuştur. EDTA gibi iyonik yük taşıyan yıkama çözeltisinin çamura ilavesi artan bir akıma neden olduğunu Giannis ve diğ. (2008) çalışmalarında bulmuşlardır. Bu çalışmada da en yüksek konsantrasyonda EDTA uygulaması ile voltaj değeri 53 V'a kadar yükselmiştir.



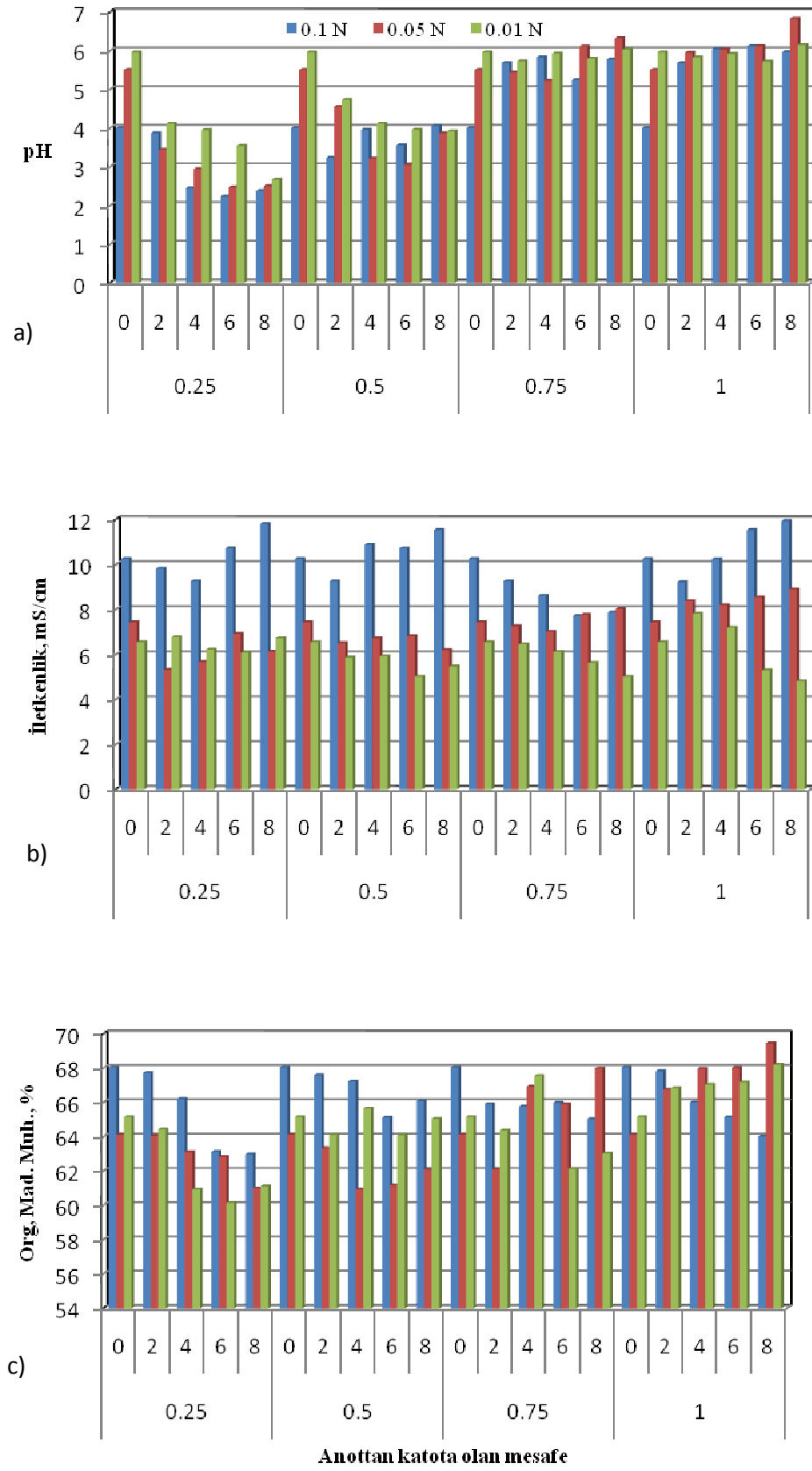
Şekil 5.26. Farklı EDTA Konsantrasyonlarına Karşılık Voltaj Değişimi.

5.3.3. Çamur Bölmelerindeki pH, İletkenlik ve Organik Madde Muhtevası Değişimi

Şekil 5.27'de farklı konsantrasyonlarda çamura uygulanan EDTA çözeltisi ile çamur pH, iletkenlik ve organik madde muhtevastaki değişim gösterilmiştir. Çamur başlangıç pH değerlerinin farklı olması farklı konsantrasyonlardaki EDTA ilavesinden kaynaklanmaktadır. EDTA gibi bir organik asitten açığa çıkan H^+ iyonlarından dolayı (Nogueria ve diğ., 2007), en yüksek EDTA konsantrasyonunda çamur pH'ı daha düşük olmuştur. Başlangıç çamur pH değerlerinin de 4 ve daha yüksek olması anot ve katot elektroliz reaksiyonları sonucu oluşan pH değişikliğinden etkilenmiştir. Anoda yakın kısımda çamur pH değeri 2,24'e kadar azalırken katoda yakın kısımda pH değeri 6,93'e kadar artmıştır (Şekil 5.27a). Bu durum katot pH değerinin 2'de tutulması gibi bir katot şartlandırılmasının özellikle katoda en yakın kısımdaki pH'nın düşürülmesine yeterli olmadığı sonucunu doğurmuştur.

Şekil 5.27b'den çamur iletkenlik değerlerine bakıldığında ise 0,01 ve 0,05 N EDTA ile elde edilen iletkenlik değerlerinde çok fark olmamasına rağmen daha düşük iletkenlik değerlerinin özellikle katoda en yakın bölgede 0,01 N EDTA uygulamasında 4,82 mS/cm'ye kadar azaldığı gözlenmiştir. Bu durum hem çamur pH'nın daha yüksek olması hem de daha düşük konsantrasyondaki EDTA uygulamasından kaynaklanmaktadır. EDTA'nın açığa çıkardığı H^+ iyonlarından dolayı katotta oluşan OH^- iyonlarının bir kısmını nötralize ederek yüksek pH'lı bir bölgenin oluşmasını engellediği belirtilmiştir (Nogueria ve diğ., 2007).

Şekil 5.27c, farklı EDTA konsantrasyonlarında çamurdaki organik madde muhtevasını göstermektedir. Katoda en yakın kısımda daha düşük organik madde muhtevası 0,1 N EDTA uygulamasında görülmektedir. Aslında çamur pH ve iletkenlik değişimine bakılacak olunursa daha yüksek bir organik madde muhtevası beklenilebilir. Fakat bu kısımda daha yüksek konsantrasyonda EDTA 'nın daha fazla metalle kompleks oluşturabileceği tahmin edilirse, oluşan bu komplekslerin anyonik olduğu ve anoda doğru taşındığı sonucuna varılabilir. Nitekim anoda en yakın mesafedeki organik madde muhtevası yüzdesine bakılacak olunursa 0,1 N EDTA uygulamasında % 68'den % 63'e azaldığı görülebilir. Bu durum ise metallerin ve metal-EDTA komplekslerinin anoda doğru taşındığını göstermektedir. Buna rağmen kesin sonuçlar çamur bölmelerindeki ağır metal giderim oranlarına göre değerlendirilecektir.



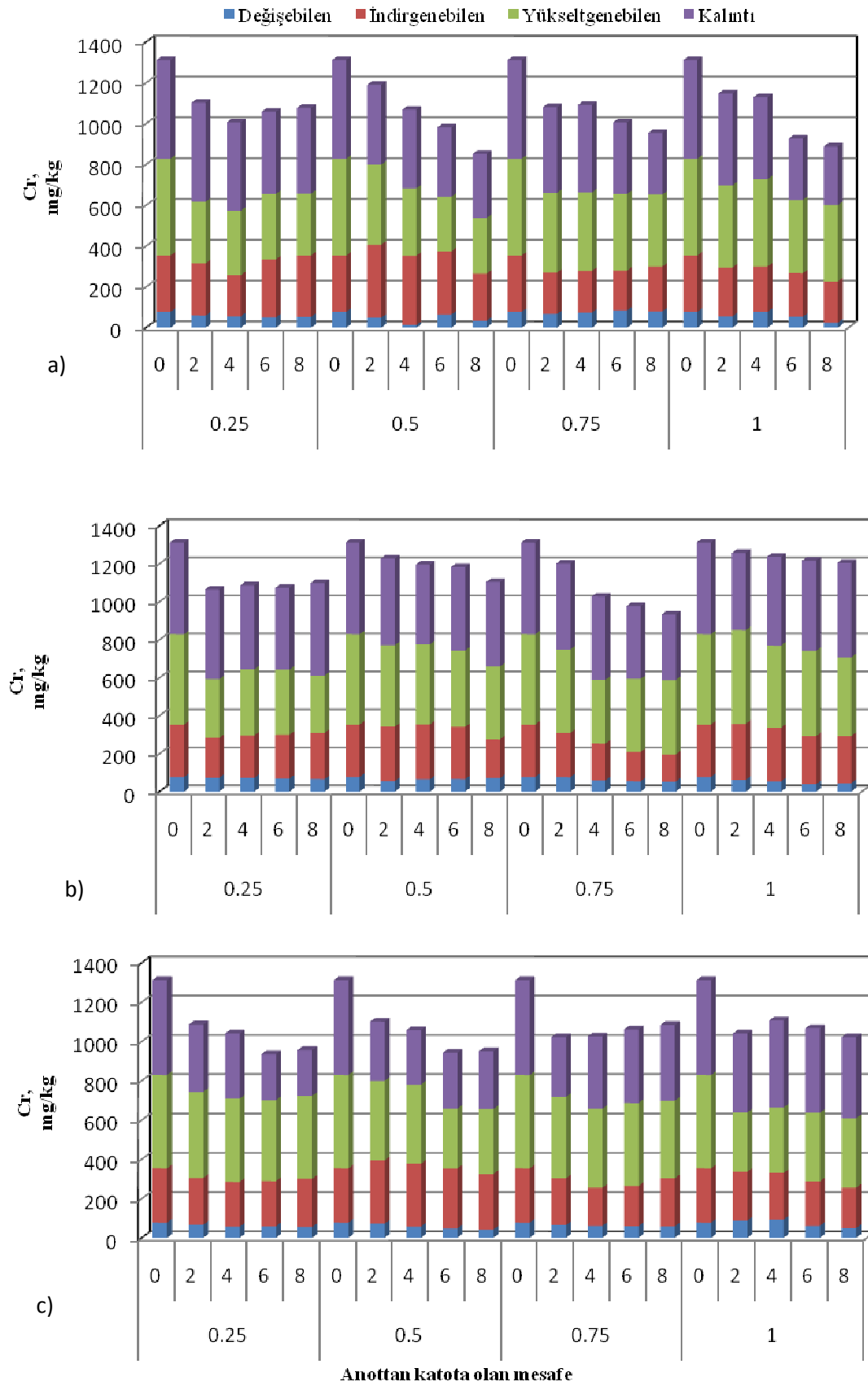
Şekil 5.27. Farklı EDTA Konsantrasyonlarında Çamur Bölmelerindeki pH, İletkenlik Ve Organik Madde Muhtevası Değişimi.

5.3.4. Çamur Bölmelerindeki Cr Türlerinin Davranışı

Şekil 5.28’de üç farklı konsantrasyondaki EDTA’nın çamura ilave edildiği deneysel işlemlerden elde edilen çamur kısımlarındaki Cr türleri görülmektedir. Elektrokinetik işlemin başlangıcında ve sonunda Cr daha çok yükseltgenebilen ve kalıntı formlarda yer almıştır. Başlangıçta kalıntı Cr miktarı 475 mg/kg iken yükseltgenebilen Cr miktarı ise 483 mg/kg olarak belirlenmiştir. Her üç EDTA uygulamasında da Cr türlerinde bir değişiklik meydana gelmemiştir. Fakat daha fazla Cr giderimi 0,1 N EDTA uygulamasında elde edilmiştir. Özellikle daha düşük konsantrasyonlardaki EDTA uygulamasında katoda yakın kısımda Cr miktarında artış meydana gelmesi, bu kısımdaki pH’nın yüksek olması ve metalin daha çok OH⁻ şeklinde çökmesinden ileri gelmektedir. Her ne kadar Cr başlangıçta hareketsiz formlar olan kalıntı ve yükseltgenebilen türlerde yer alsada anoda yakın kısımdaki pH’nın düşük olması bu metalin hareketliliğini biraz daha arttırması beklenebilirdi. Fakat anoda yakın kısımlarda metal miktarında çok fazla azalma olmaması, hem bu metalin çok fazla hareketlenmemesi hem de alkali ortamda oluşabilecek Cr-EDTA komplekslerinin asidik ortama girmesi sonucu bu kompleksin tekrar bozulmasından dolayı Cr türlerinin tekrar açığa çıkmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Virkutyte ve diğ. (2005), EDTA ile elektrokinetik işlem uygulamasının, çamurdaki kalıntı ve yükseltgenebilen kısımdaki bakır türlerini azaltmadığı fakat buna rağmen toplam bakır içeriğindeki miktarın düşmesine neden olduğunu belirtmişlerdir.

Başka bir çalışmada EDTA uygulamasının kırmızı topraktaki indirgenebilen kısımdaki bakırı çözdüğü ve giderdiğini tespit etmişlerdir (Zhou ve diğ., 2004).

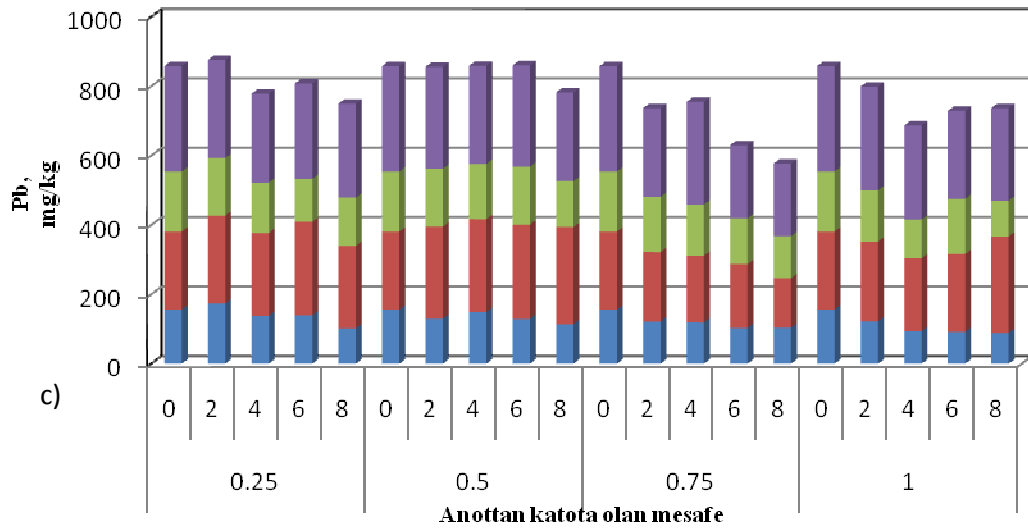
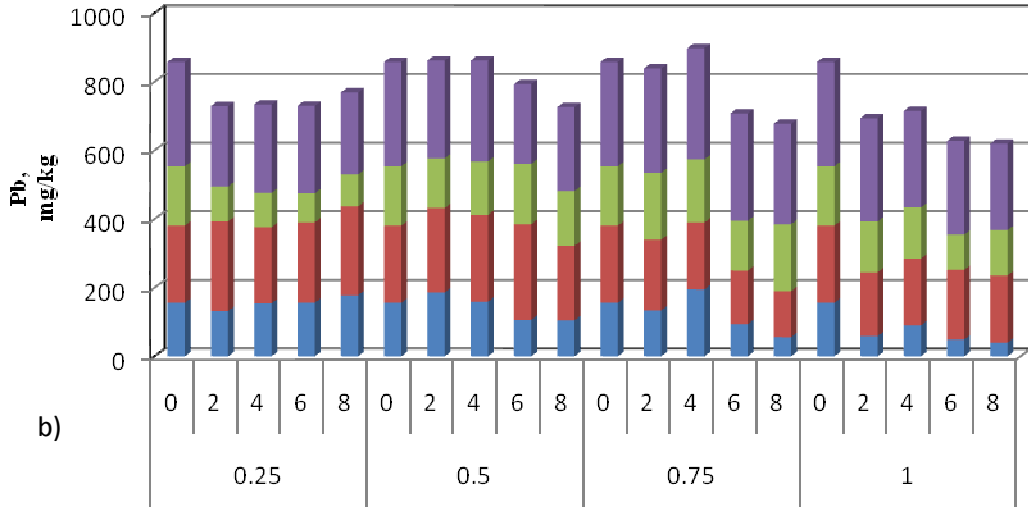
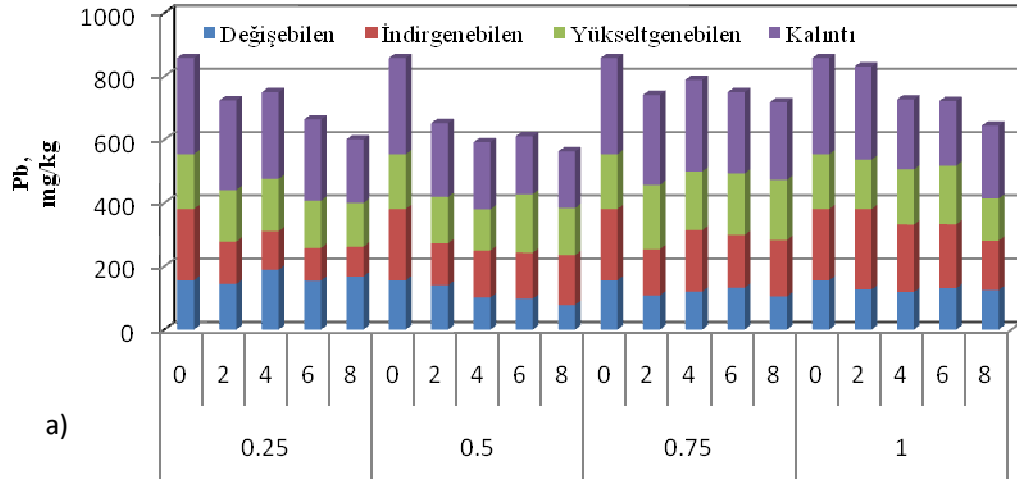


Şekil 5.28. Farklı EDTA Konsantrasyonlarındanda Çamur Bölmelerindeki Cr Türlerinin Zamana Göre Değişimi. a) 0,1 N EDTA b) 0,05 EDTA c) 0,01 N EDTA

5.3.5. Çamur Bölmelerindeki Pb Türlerinin Davranışı

Şekil 5.29’da farklı EDTA konsantrasyonları ile çamur bölmelerindeki Pb türlerinin zamana göre değişimi gösterilmiştir. EDTA uygulaması ile kurşun türlerindeki değişim kromda olduğu gibi çok farklılık göstermemiştir. Başlangıçta kurşun 304 mg/kg kalıntı ve 225 mg/kg indirgenebilen kısımda yer almıştır. 0,1 N EDTA uygulamasında anoda en yakın kısımda indirgenebilen türlerin azalması, bu türlerin katoda doğru hareketlendiğini gösterebilir. Bu kısımda en düşük indirgenebilen Pb 94 mg/kg olarak belirlenmiştir. Bu üç farklı EDTA konsantrasyon uygulamalarında kurşun giderimi için bir kıyaslama yapılacak olursa yine en iyi giderimin en yüksek konsantrasyon olan 0,1 N EDTA’nın sağladığı sonucuna varılabilir.

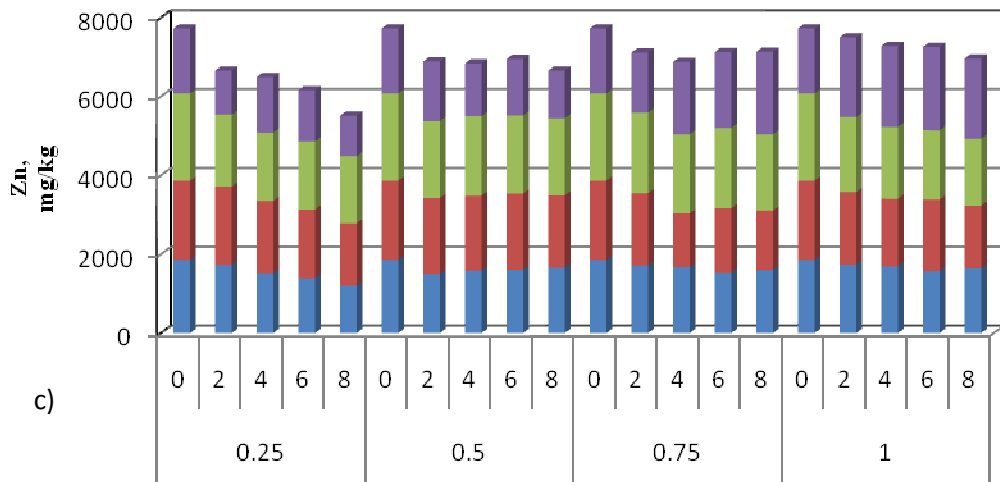
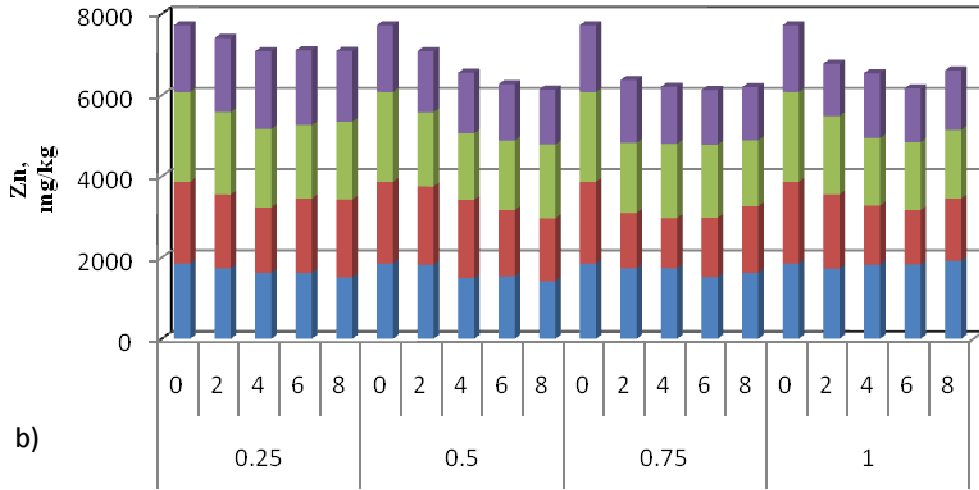
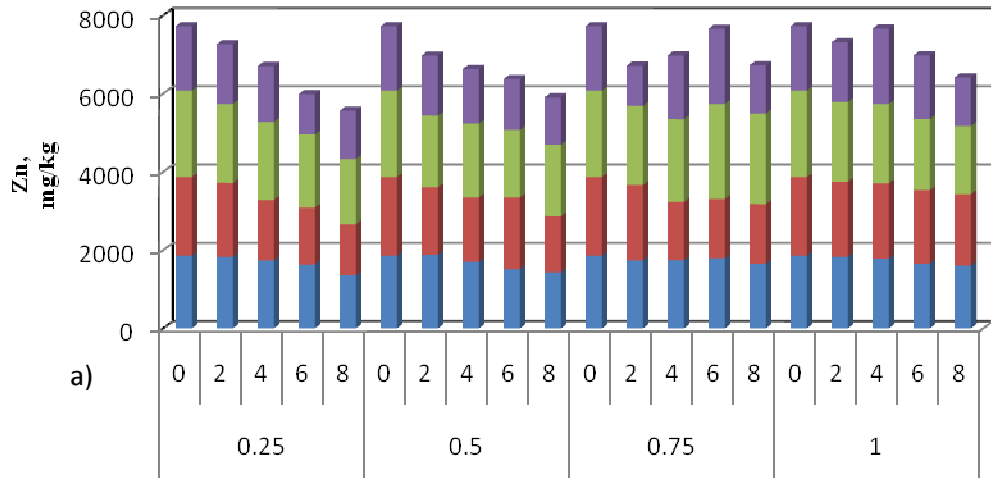
Aritma çamurundan kesikli olarak EDTA yardımıyla yapılan metallerin ekstraksiyonu ile elektrokinetik işlemi zenginleştirmek için uygulanan EDTA ile metallerin ekstraksiyonu arasında farklı durumlar ortaya çıkmaktadır. Bu durumu etkileyen en önemli faktör elektriksel alan altındaki ortamın her kısmında farklı pH seviyelerinin oluşmasıdır. Reddy ve diğ. (2004) kesikli deneylerle EDTA ile yapılan çalışmalarda daha düşük pH’larda daha yüksek ağır metal giderim verimi elde etmişlerdir. Fakat bu pH değeri elektrokinetik işlemde aynı giderim verimini sağlamamıştır. Çünkü EDTA asidik disosiyasyon dengesiinden dolayı alkali şartlarda negatif yüklüdür. Bu nedenle asidik ortamlarda elektrogöç ile anoda doğru hareket edecektir. EDTA asidik bölgeye girdiği zaman protonlarla birleşmesiyle tekrar katoda doğru hareket eder. Böylece EDTA pH artışının ani olduğu çamur kısmında birikebilir. Aynı zamanda EDTA ile kompleks oluşturan metal iyonları da ani pH artışının olduğu yerde artabilmektedir. Çünkü metal iyonları elektrogöç ile ani pH artışının olduğu bölgeye doğru taşındığında metal-EDTA kompleksi oluşur ve oluşan kompleks anyonik olduğundan dolayı bunlarda elektrogöç ile anoda doğru taşınır. Buna ilaveten metal-EDTA kompleksi asidik ortama girdiği zaman bu kompleks iyonlarına ayrışarak, açığa çıkan metal tekrar katoda doğru taşınır. Bu durum tekrarlanarak devam edebilir (Kimura ve diğ., 2007). Bu nedenle oluşan türlerin stabilitesini sağlamak gereklidir. Bunun için ortamın pH’ı hafif alkali ($8 < \text{pH} < 10$) tutulmalıdır. Asidik şartlarda Pb-EDTA kompleksinin parçalandığını bu durumun da tekrardan kurşunun ortamı kirlettiği Amrate ve diğ.’nin (2005) yaptıkları çalışmada da kanıtlanmıştır. Oluşan komplekslerin stabilitesini sağlama da bir diğer durum ise özellikle katoda yakın kısımdaki pH değerinin çok yüksek olmamasıdır. Bu durumda da metalin EDTA ile kompleks oluşturma ve OH^- çökmesi arasında bir rekabet oluşacaktır (Amrate ve diğ., 2005).



Şekil 5.29. Farklı EDTA Konsantrasyonlarında Çamur Bölmelerindeki Pb Türlerinin Zamana Göre Değişimi. a) 0,1 N EDTA b) 0,05 N EDTA c) 0,01 N EDTA

5.3.6. Çamur Bölmelerindeki Zn Türlerinin Davranışı

Farklı EDTA konsantrasyonları ile çamur bölmelerindeki Zn türlerinin zamana göre değişimi Şekil 5.30'da gösterilmiştir. Bu ana aşamada çalışılan çamurdaki Zn baskın bir türe sahip değildir. Her bir kısımdaki Zn miktarının hemen hemen aynı olduğu tespit edilmiştir. Zn, 1.855 mg/kg değişebilen, 2.012 mg/kg indirgenebilen, 2.211 mg/kg yükseltgenebilen ve 1.647 mg/kg kalıntı kısımda mevcut olarak bulunmuştur. Üç farklı EDTA uygulaması ile Zn türlerinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Anoda yakın kısımda düşük pH'nın meydana gelmesi ile oluşan metal-EDTA komplekslerinin bozulması metal giderimini azaltmıştır. EDTA'nın çökelen metalleri de çözünürleştirme kabiliyetine sahip olduğu Wong ve diğ. (1997) tarafından belirtilmiştir. Bu çalışmada da 0,01 N gibi düşük konsantrasyonda EDTA uygulamasının çökelen metalleri çözünürleştirmediği sonucuna varılabilir. Yine Wong ve diğ. (1997), daha yüksek konsantrasyondaki EDTA uygulamasının daha fazla metal gideriminde etkili olduğu kanıtlanmıştır. EDTA gibi maliyeti yüksek bir kimyasalın kullanılması durumunda ideal olan elbette ki minimum konsantrasyonda kullanmaktır. Fakat EDTA spesifik bir şelatlayıcı ajan değildir. Bu nedenle diğer metalleri de etkiler. Örneğin kesikli deneyler de düşük EDTA konsantrasyonları ile elde edilen yüksek metal giderim verimleri, aynı konsantrasyonlarda elektrokinetik işlem için elde edilememiştir (Reddy ve diğ., 2004).



Şekil 5.30. Farklı EDTA Konsantrasyonunda Çamur Bölmelerindeki Zn Türlerinin Zamana Göre Değişimi. a) 0,1 N EDTA b) 0,05 EDTA c) 0,01 N EDTA

5.3.7. Çamur Bölmelerindeki Toplam Metal Konsantrasyon Değerleri ve Geri Kazanım Oranı

Tablo 5.15’den bakılırsa Cr geri kazanım yüzdesi 0,1, 0,05 ve 0,01 N EDTA uygulamalarında sırasıyla; % 96-125, % 97-124 ve % 96-110 arasında değişim göstermiştir.

Tablo 5.15’e benzer olarak Tablo 5.16’da 0,1, 0,05 ve 0,01 N EDTA uygulamalarında Pb geri kazanım yüzdeleri göstermektedir. Buna göre geri kazanım yüzdeleri sırasıyla; % 89-105, % 93-104 ve % 86- 109 arasında değişim göstermiştir.

Tablo 5.17’ de farklı EDTA konsantrasyonları ile çamur bölmelerindeki mevcut toplam Zn konsantrasyon değerleri ve geri kazanım oranları gösterilmiştir. Zn geri kazanım yüzdesi 0,1, 0,05 ve 0,01 N EDTA uygulamalarında sırasıyla; % 96-107, % 98-117 ve % 97-111 arasında değişim göstermiştir.

Bu sonuçlara göre en iyi geri kazanım yüzdeleri kurşun için elde edilmiştir. BCR işleminin sonunda elde edilen metal konsantrasyon değerlerinin toplam metal konsantrasyonundan farklı olması en fazla Cr analizlerinde gerçekleşmiştir.

Tablo 5.15. Farklı EDTA Konsantrasyonlarında Çamur Bölmelerindeki Toplam Cr Konsantrasyon Değerleri Ve Geri Kazanım Oranı.

EDTA, N	0.1				0.05					0.01				
Anottan katota mesafe	Zaman gün	Top. BCR, mg/kg	Top. kons, mg/kg	%, geri kazanım	Anottan katota mesafe	Zaman gün	Top. BCR, mg/kg	Top. kons, mg/kg	%, geri kazanım	Anottan katota olan mesafe	Zaman gün	Top. BCR, mg/kg	Top. kons, mg/kg	%,geri kazanım
0,25	0	1.312	1.347	97,40	0,25	0	1.312	1.347	97,40	0,25	0	1.312	1.347	97,40
	2	1.103	1.055	104,55		2	1.065	968	110,02		2	1.086	1.129	96,19
	4	1.006	1.044	96,36		4	1.086	955	113,72		4	1.041	1.047	99,43
	6	1.059	1.137	93,14		6	1.074	952	112,82		6	935	937	99,79
	8	1.078	983	109,66		8	1.099	965	113,89		8	956	954	100,21
0,5	0	1.312	1.347	97,40	0,5	0	1.312	1.347	97,40	0,5	0	1.312	1.347	97,40
	2	1.191	991	120,18		2	1.228	989	124,17		2	1.101	998	110,32
	4	1.069	1.055	101,33		4	1.196	983	121,67		4	1.058	956	110,67
	6	982	973	100,92		6	1.182	1.003	117,85		6	942	993	94,86
	8	851	752	113,16		8	1.104	994	111,07		8	950	938	101,28
0,75	0	1.312	1.347	97,40	0,75	0	1.312	1.347	97,40	0,75	0	1.312	1.347	97,40
	2	1.081	953	113,43		2	1.202	1.120	107,32		2	1.022	945	108,15
	4	1.092	869	125,66		4	1.028	1.005	102,29		4	1.026	1.046	98,09
	6	1.006	888	113,29		6	978	967	101,14		6	1.061	1.045	101,53
	8	955	891	107,18		8	933	903	103,32		8	1.084	1.011	107,22
1	0	1.312	1.347	97,40	1	0	1.312	1.347	97,40	1	0	1.312	1.347	97,40
	2	1.148	1.047	109,65		2	1.258	1.095	114,89		2	1.041	995	104,62
	4	1.130	1.057	106,91		4	1.237	1.143	108,22		4	1.107	1.046	105,83
	6	927	940	98,62		6	1.217	1.190	102,27		6	1.067	1.013	105,33
	8	889	903	98,45		8	1.205	1.115	108,07		8	1.022	990	103,23

Tablo5.16. Farklı EDTA Konsantrasyonlarında Çamur Bölmelerindeki Toplam Pb Konsantrasyon Değerleri Ve Geri Kazanım Oranı.

EDTA, N	0.1				0.05					0.01				
Anotttan katota mesafe	Zaman gün	Top. BCR, mg/kg	Top. kons, mg/kg	%, geri kazanım	Anottan katota olan mesafe	Zaman gün	Top. BCR, mg/kg	Top. kons, mg/kg	%, geri kazanım	Anottan katota olan mesafe	Zaman gün	Top. BCR, mg/kg	Top. kons, mg/kg	%, geri kazanım
0,25	0	858	890	96,40	0,25	0	858	890	96,40	0,25	0	858	890	96,40
	2	724	703	102,99		2	729	755	96,56		2	876	837	104,66
	4	750	712	105,34		4	734	763	96,20		4	778	728	106,87
	6	664	678	97,94		6	730	712	102,53		6	808	736	109,78
	8	601	645	93,18		8	769	752	102,26		8	750	712	105,34
0,5	0	858	890	96,40	0,5	0	858	890	96,40	0,5	0	858	890	96,40
	2	652	678	96,17		2	862	882	97,73		2	856	867	98,73
	4	592	665	89,02		4	862	880	97,95		4	859	822	104,50
	6	611	684	89,33		6	793	757	104,76		6	860	855	100,58
	8	563	584	96,40		8	726	743	97,71		8	782	754	103,71
0,75	0	858	890	96,40	0,75	0	858	890	96,40	0,75	0	858	890	96,40
	2	741	717	103,35		2	839	845	99,29		2	737	742	99,33
	4	789	745	105,91		4	898	882	101,81		4	755	754	100,13
	6	750	722	103,88		6	708	761	93,04		6	630	689	91,44
	8	718	737	97,42		8	678	692	97,98		8	577	583	98,97
1	0	858	890	96,40	1	0	858	890	96,40	1	0	858	890	96,40
	2	831	801	103,75		2	694	684	101,46		2	799	802	99,63
	4	727	745	97,58		4	715	702	101,85		4	687	792	86,74
	6	722	720	100,28		6	628	665	94,44		6	729	783	93,10
	8	644	672	95,83		8	620	632	98,10		8	737	754	97,75

Tablo 5.17. Farklı EDTA Konsantrasyonlarında Çamur Bölmelerindeki Toplam Zn Konsantrasyon Değerleri Ve Geri Kazanım Oranı.

EDTA, N	0.1				0.05					0.01				
Anottan katota mesafe	Zaman, gün	Top. BCR, mg/kg	Top. kons, mg/kg	%, geri kazanım	Anottan katota olan mesafe	Zaman, gün	Top. BCR, mg/kg	Top. kons, mg/kg	%, geri kazanım	Anottan katota olan mesafe	Zaman, gün	Top. BCR, mg/kg	Top. kons, mg/kg	%, geri kazanım
0.25	0	7.725	7.680	100,59	0.25	0	7.725	7.680	100,59	0.25	0	7.725	7.680	100,59
	2	7.264	7.352	98,80		2	7.411	7.325	101,17		2	6.656	6.553	101,57
	4	6.704	6.817	98,34		4	7.082	6.888	102,82		4	6.494	6.584	98,63
	6	5.985	6.027	99,30		6	7.106	6.921	102,67		6	6.161	6.023	102,29
	8	5.561	5.892	94,38		8	7.088	6.923	102,38		8	5.515	4.930	111,87
0.5	0	7.725	7.680	100,59	0.5	0	7.725	7.680	100,59	0.5	0	7.725	7.680	100,59
	2	6.971	7.014	99,39		2	7.084	6.892	102,79		2	6.890	6.721	102,51
	4	6.627	6.782	97,71		4	6.554	6.533	100,32		4	6.837	6.728	101,62
	6	6.370	6.627	96,12		6	6.272	6.349	98,79		6	6.949	6.829	101,76
	8	5.903	6.017	98,11		8	6.137	5.849	104,92		8	6.653	6.221	106,94
0.75	0	7.725	7.680	100,59	0.75	0	7.725	7.680	100,59	0.75	0	7.725	7.680	100,59
	2	6.712	6.827	98,32		2	6.371	5.914	107,73		2	7.114	6.849	103,87
	4	6.974	6.827	102,15		4	6.210	5.920	104,90		4	6.872	6.712	102,38
	6	7.659	7.566	101,23		6	6.127	5.891	104,01		6	7.126	7.013	101,61
	8	6.725	6.241	107,76		8	6.197	5.704	108,64		8	7.135	7.322	97,45
1	0	7.725	7.680	100,59	1	0	7.725	7.680	100,59	1	0	7.725	7.680	100,59
	2	7.311	7.019	104,16		2	6.779	5.757	117,75		2	7.498	7.434	100,86
	4	7.662	7.524	101,83		4	6.542	6.413	102,01		4	7.279	7.493	97,14
	6	6.977	7.012	99,50		6	6.166	6.028	102,29		6	7.254	7.050	102,89
	8	6.415	6.627	96,80		8	6.609	6.492	101,80		8	6.959	6.820	102,04

5.4. Kaolin-Çamur Karışımının Uygulanması

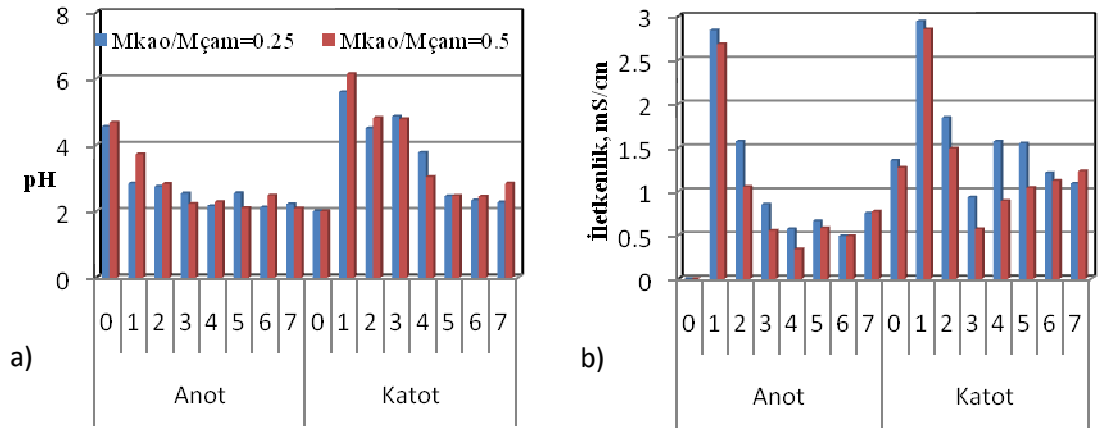
Elektriksel alan uygulamasıyla ağır metal giderimi için en uygun toprak türlerinin kaolin, kil ve kum olduğu belirtilmiştir. Çünkü bu toprak türleri düşük hidrolik iletkenliğe sahiptir. Bu düşük permeabilite, elektroosmotik su taşınım veriminin yüksek olmasını sağlamaktadır (Wang ve diğ., 2007). Kaolin, elektrokinetik işlem ile ağır metal giderim çalışmalarında sıklıkla kullanılan bir killi toprak çeşididir. Çünkü diğer killi topraklara kıyasla üniform bir kompozisyona sahiptir. Aynı zamanda kaolin karbonat ve organik madde muhtevası yönünden de zengin değildir (Virukyte ve diğ., 2002; Reddy ve diğ., 2004). Bir başka durum ise, ince daneli topraklarda düşük pH profili, metalik kirleticilerin gideriminde daha fazla yardımcı olmaktadır. Çünkü hidrojen iyonlarının bu toprak türleriyle teması daha fazla olduğundan metalik kirleticilerin çözünmesi gerçekleşmektedir (Kim ve diğ., 2001). Bu durumlar dikkate alınarak, arıtma çamuruna farklı iki oranda kaolin ilavesi edilerek ağır metal giderim verimleri incelenmiştir.

5.4.1. Asetik Asit ile Kaolin-Çamur Karışımı

Bu uygulamada iki farklı kaolin/çamur karışımının pH değeri 3'e ayarlanmıştır. İkinci ana aşamada yapılan önasitleştirme deneylerinden elde edilen sonuçlar dikkate alınmış ve en iyi metal gideriminin asetik asit ile pH:3 'de gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bu pH değerinde % 54 Cr, % 37 Pb ve % 39 Zn giderim oranları elde edilmiştir. Bu nedenle çamurun ön asitleştirilmesinde gerçekleşen optimum şartlar hazırlanan kaolin-çamur karışımlarına da uygulanmıştır.

5.4.1.1. Anot ve Katot Bölmelerinde pH ve İletkenlik

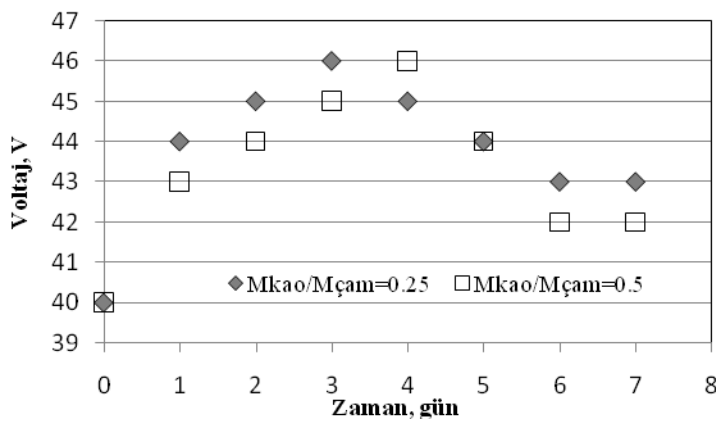
Şekil 5.31'de asetik asit ile çamur pH değerinin 3'e ayarlandığı deneysel işlemlerden elde edilen anot ve katot bölmelerindeki pH ve iletkenlik değişimi gösterilmiştir. pH değişimi incelendiğinde anot ve katot bölmesinin elektroliz reaksiyonlarından etkilendiği her iki uygulamada da görülmektedir. Aynı şekilde iletkenlik değişimi her iki uygulama için çok farklı bir durum sergilememiştir.



Şekil 5.31. Kaolin-Çamur Karışımı İle Anot ve Katottaki pH ve İletkenlik Değişimi.

5.4.1.2. Voltaj Değişimi

Her iki uygulamada da voltaj değişim durumu aynıdır. Fakat $M_{kao}:M_{çam}$ oranının 0,25 olduğu uygulamada daha kısa sürede biraz daha yüksek voltaj değerleri gözlenmiştir (Şekil 5.32). Örneğin 3. günde $M_{kao}:M_{çam}=0.25$ olan uygulamada voltaj 46 V iken 0,5 olan uygulamada 45 V olarak gözlenmiştir. Kaolinin çamura ilavesi, hazırlanan bu karışımların iletkenlik ve organik madde muhtevası yönünden bir artışa neden olmamıştır. Çünkü kaolinin organik madde muhtevası yaklaşık sıfır idi. Dışarıdan herhangi bir iyonik tür ilave edilmediğinden dolayı voltaj seviyelerinde çok fazla artışlar gözlenmemiştir. Hatta karışımda kaolinin daha yüksek olduğu uygulamada ($M_{kao}:M_{çam}=0.5$) voltaj değerleri daha düşüktür.



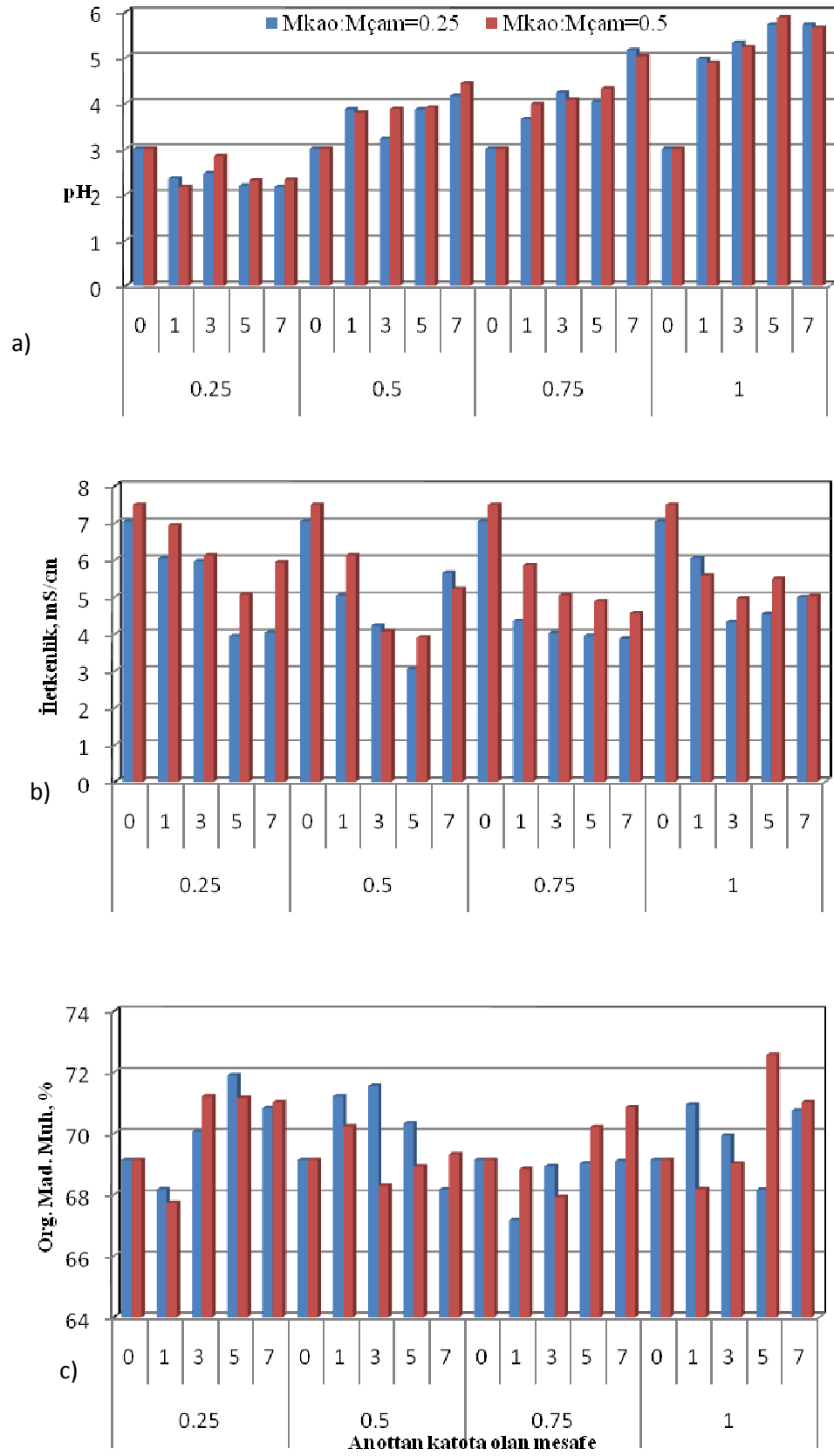
Şekil 5.32. Kaolin-Çamur Karışımı İle Uygulanan Akıma Karşılık Voltaj Değişimi.

5.4.1.3. Çamur Bölmelerindeki pH, İletkenlik ve Organik Madde Muhtevası Değişimi

İki farklı çamur-kaolin karışımı için elde edilen pH değişimleri incelendiğinde iki uygulama arasında çok fark oluşmadığı gözlenmiştir (Şekil 5.33a). Bu iki karışımın pH değeri asetik asit ile 3'e ayarlandığından dolayı kaolinin karışımdaki oranı pH seviyelerini etkilememiştir. Buna ilaveten karışımların giriş pH değeri 3 olarak ayarlanmasına rağmen deneysel süreç içerisinde anot ve katot elektroliz reaksiyonlarından etkilenerek pH değeri anoda yakın kısımlarda azalırken, katoda yakın kısımda artmıştır. Anoda en yakın kısımda pH değeri 2,16 ve katoda en yakın kısımda ise 5,88 olarak bulunmuştur.

Şekil 5.33b'den karışımların iletkenlik değerlerine bakılacak olunursa daha yüksek iletkenlik değerleri, karışımda kaolinin yüksek olduğu uygulamada bulunmuştur. Her ne kadar karışımdaki metalik türler çamura bağlı olsa da bu iyonik türlerin taşınımı ortamdaki diğer bileşenlerle de alakalı olacağını göstermektedir. Böylelikle metalik türlerin hareketliliği artmaktadır. Buna rağmen elektrogöç mekanizmasının boşluk büyüklüğüne bağlı olmadığı böylece kaba ve ince taneli topraklara eşit olarak uygulanabileceği belirtilmiştir (Virkiyte ve diğ., 2002). Başka bir çalışmada ise, iyon transferini direk etkileyen parametrelerin; ortamın vizkozitesi, porozitesi, pürüzlülüğü ve heterojenliği olduğu belirlenmiştir (Akretche, 2002).

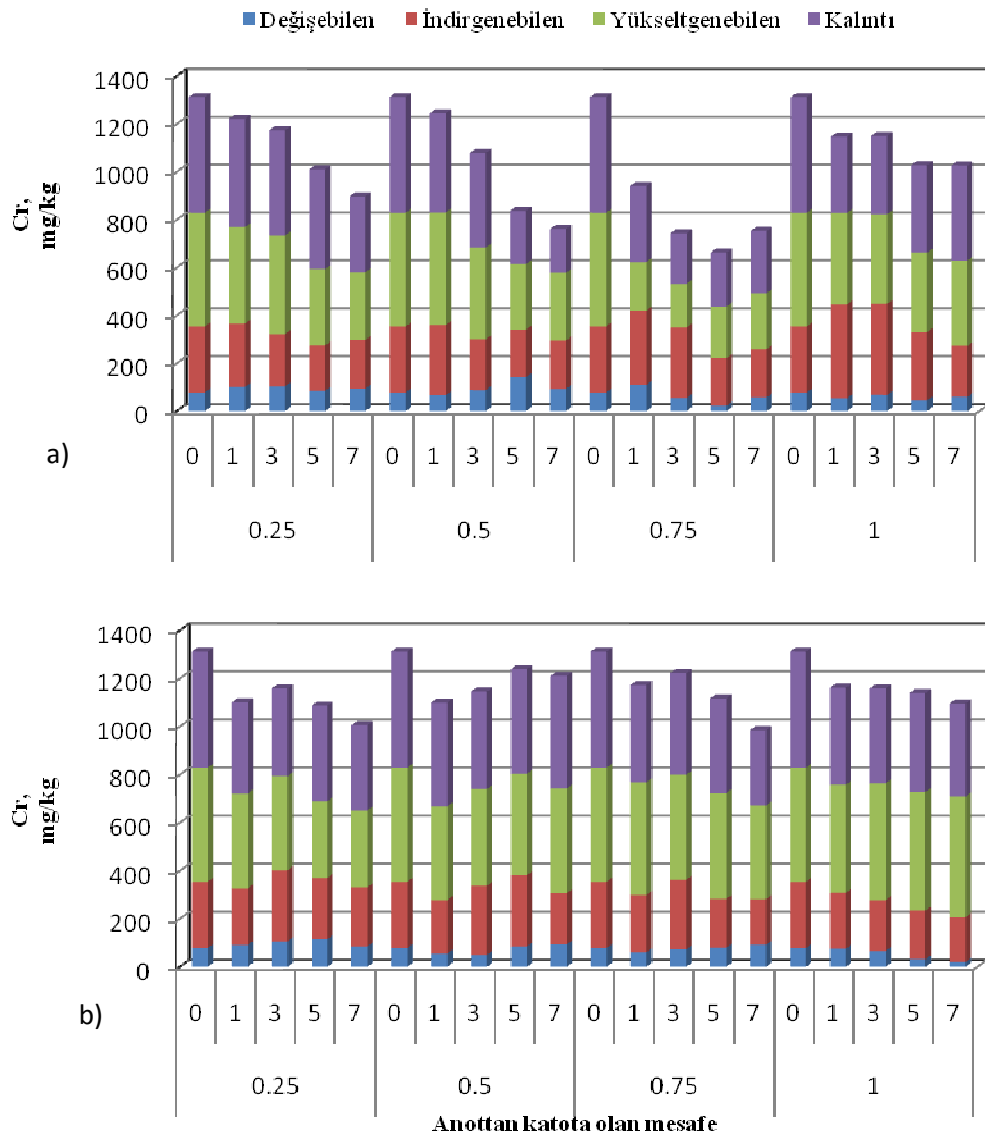
Karışımların organik madde muhtevası incelendiğinde, anoda yakın kısımda daha düşük organik içerik her iki uygulamada da tespit edilmiştir (Şekil 5.33c). Bu durum inorganik türlerin anottan hareketlendiğini göstermektedir. Fakat inorganik türlerdeki birikimin, anottan katoda olan mesafenin 0,75 olduğu mesafede gerçekleştiği görülmektedir. % 67 gibi en düşük organik madde muhtevası $M_{kao}:M_{çam}=0,25$ olan uygulamada tespit edilmiştir. Bu kısım ani pH artışlarının olduğu kısma yakındır. Bu nedenle ağır metallerin yüksek pH'lı ortamlarda topraktaki adsorbsiyonları arttığından çökelme eğilimleri de artmaktadır. Bu durum Kimura ve diğ. (2007) tarafından da gözlenmiştir. İletkenlik değişimine paralel olarak kaolinin karışımdaki miktarı organik madde muhtevası yönünden de aynı sonuçlara neden olmuştur. Katoda yakın mesafede inorganik türlerin birikimi $M_{kao}:M_{çam}=0,25$ olduğu uygulamada belirlenmiştir.



Şekil 5.33. Kaolin-Çamur Karışımı İle Çamur Bölmelerindeki pH, İletkenlik Ve Organik Madde Muhtevası Değişimi.

5.4.1.4. Çamur Bölmelerindeki Cr Türlerinin Davranışı

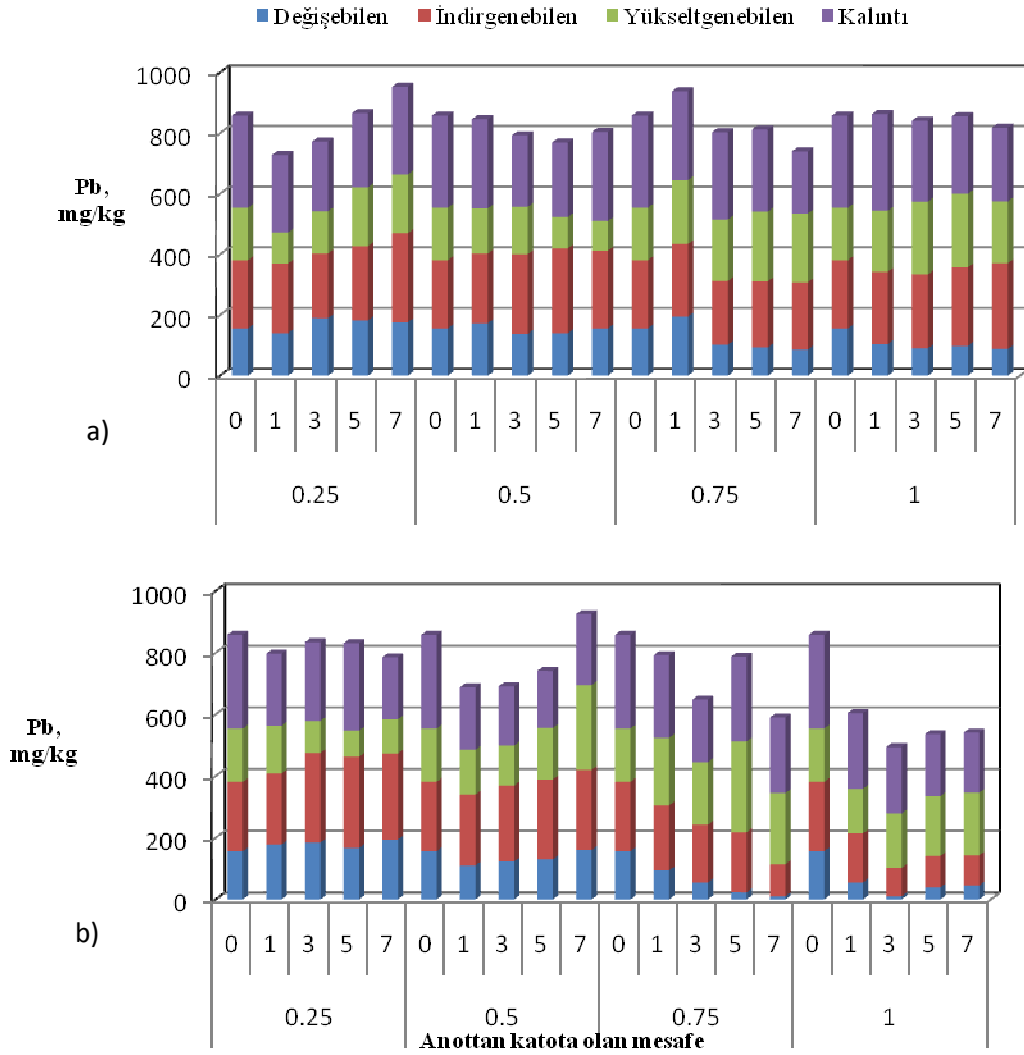
Şekil 5.34 anottan katoda olan mesafeye göre Cr türlerinin değişimini göstermektedir. Bu farklı oranlardaki karışımlarda Cr türlerinde herhangi bir değişiklik tespit edilmemiştir. Başlangıçta 483 mg/kg kalıntı ve 475 mg/kg olarak yükseltgenebilen kısımda yer alan Cr zamanla bir değişikliğe maruz kalmamıştır. Buna rağmen toplam Cr miktarındaki azalış $M_{kao}:M_{çam}=0,25$ olduğu uygulamada daha fazla gerçekleşmiştir. Aynı zamanda bu uygulamada tüm Cr türlerinde bir azalma anottan katoda olan mesafenin 0,75 olduğu kısımda meydana gelmiştir. Çamur bölmelerinde toplam metal miktarındaki azalmalar birbirinden farklı olsa da sistemden giderilen toplam krom miktarı dikkate alınmalıdır.



Şekil 5.34. Kaolin-Çamur Karışımı Uygulamasında Çamur Bölmelerindeki Cr Türlerinin Zamana Göre Değişimi. a) $M_{kao}:M_{çam}=0,25$ b) $M_{kao}:M_{çam}=0,5$

5.4.1.5. Çamur Bölmelerindeki Pb Türlerinin Davranışı

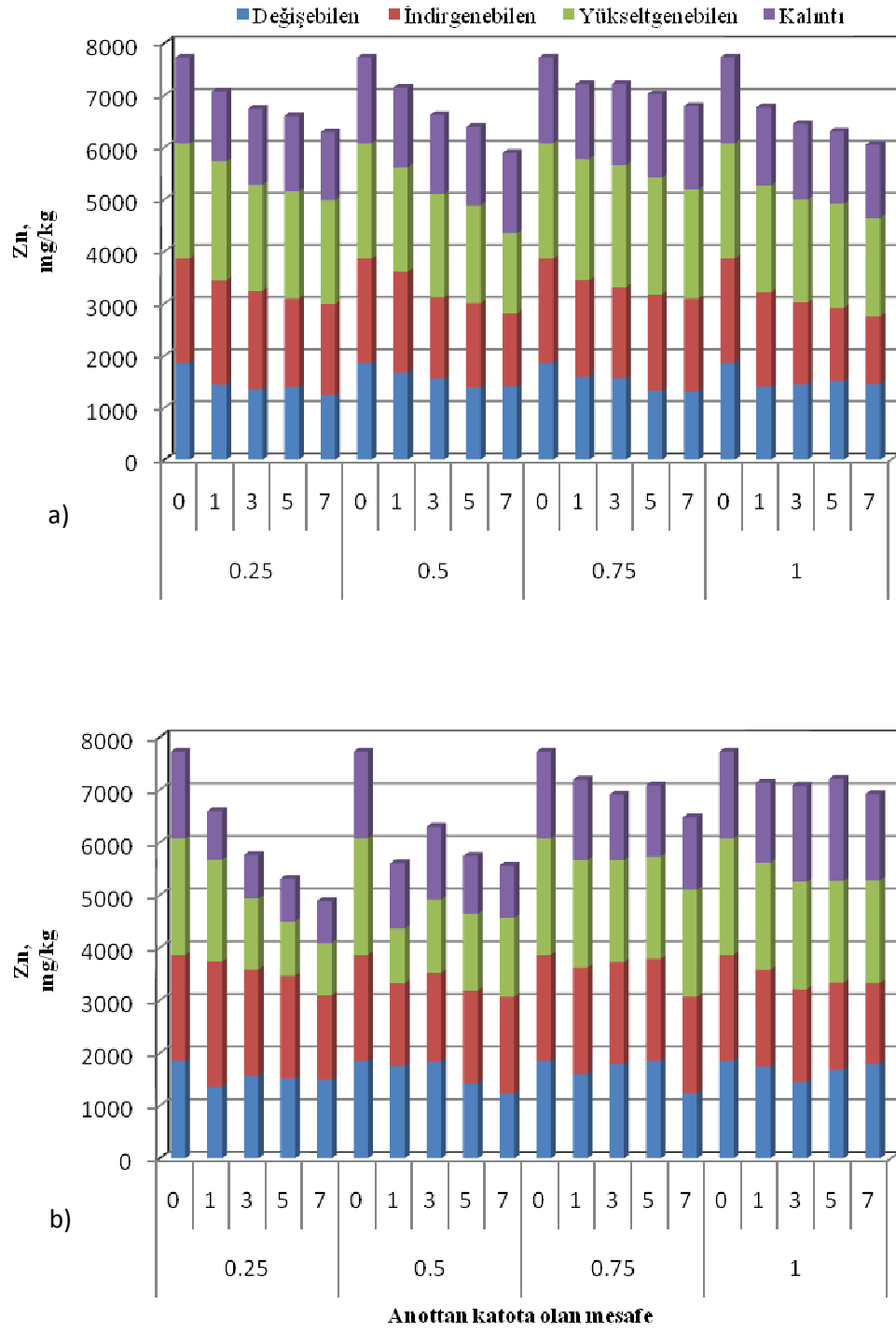
Çamur pH'nın asetik asit ile 3'e ayarlandığı ve iki farklı kaolin/çamur karışımının hazırlandığı uygulamalarda belirlenen Pb türlerindeki değişim Şekil 5.35'de görülmektedir. $M_{k\text{ao}}:M_{\text{çam}}=0,25$ olduğu deneylerde hem Pb türlerinde belirgin bir değişiklik hem de toplam miktarda bir azalma gözlenmemiştir. Başlangıçta mevcut olan 225 mg/kg indirgenebilen Pb ve 304 mg/kg kalıntı Pb miktarında işlem süresince çok fazla bir değişim gerçekleşmemiştir. Daha fazla bir giderim ve Pb türlerinde az da olsa bir değişiklik $M_{k\text{ao}}:M_{\text{çam}}=0,5$ olan uygulamada gerçekleşmiştir. Bu sonuçlar krom ile elde edilenlerin tam tersidir. Ağır metallerin karışımda arıtma çamuruna bağlı olması ve bununla beraber karışımın pH'nın 3 olarak ayarlanması neticesinde metal türlerindeki değişiklik ya da hareketlilik ortamdaki kaolin miktarından etkilenmemiştir.



Şekil 5.35. Kaolin-Çamur Karışımı Uygulamasında Çamur Bölmelerindeki Pb Türlerinin Zamana Göre Değişimi. a) $M_{k\text{ao}}:M_{\text{çam}}=0,25$ b) $M_{k\text{ao}}:M_{\text{çam}}=0,5$

5.4.1.6. Çamur Bölmelerindeki Zn Türlerinin Davranışı

Şekil 5.36’da elektriksel alan uygulanması sonucu Zn türlerindeki değişim her iki karışım için elde edilmiştir. Buna göre; $M_{kao}:M_{çam}=0,25$ olduğu uygulamada Zn türlerinde bir değişiklik ve toplam miktarında bir azalma fazla gerçekleşmemiştir. Karışım oranı 0,5 olan deneylerle elde edilen sonuçlardan anoda yakın kısımlarda yükseltgenebilen ve indirgenebilen kısımlardaki Zn miktarlarında bir azalma söz konusudur. Bu uygulamada yükseltgenebilen Zn 2.211 mg/kg’dan 993 mg/kg’a kadar azalmıştır. Bu iki farklı karışımla elde edilen sonuçlardan Pb ve Zn türlerindeki değişiklik ve toplam miktarlarındaki azalmalar $M_{kao}: M_{çam}=0,5$ olan uygulamada gerçekleşmiştir. Krom için ise, bu durum tam tersi olarak bulunmuştur. Bu durum her metalin toprağa olan adsorbsiyon ilgisinin ve hareketliliğinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Yuan ve Weng (2006), arıtma çamurundan Pb, Zn, Cr giderim yüzdesini sırasıyla; $Pb>Zn>Cr$ olarak belirlemişlerdir. Aynı zamanda karışımların pH değeri başlangıçta 3 olarak ayarlanmasına rağmen her kısımdaki pH değeri anot ve katot elektroliz reaksiyonları sonucu oluşan pH değişimlerinden etkilendiğinden dolayı metallerin çökmesi engellenememiştir. Örneğin yüksek pH değerlerinde kurşunun çoğu hidroksit ve karbonat fazda kalmaktadır. Ortamın pH değeri 4-4,5’un yukarısında olduğu zaman kurşunun toprağa adsorblandığı belirtilmiştir (Viadero ve diğ., 1998).



Şekil 5.36. Kaolin-Çamur Karışımı Uygulamasında Çamur Bölmelerindeki Zn Türlerinin Zamana Göre Değişimi. a) $M_{kao}:M_{çam}=0,25$ b) $M_{kao}:M_{çam}=0,5$

5.4.1.7. Çamur Bölmelerindeki Toplam Metal Konsantrasyon Değerleri ve Geri Kazanım Oranı

Deneysel süreç içerisinde gün aşırı alınan örneklerdeki kromun toplam metal konsantrasyon değerleri ile dört aşamada gerçekleşen BCR işleminin sonunda elde edilen toplam konsantrasyon değerleri Tablo 5.18'deki gibidir. Buna göre $M_{kao}:M_{çam}=0,25$ ve $0,5$ olan uygulamalarda geri kazanım oranı sırasıyla, % 96-116 ve % 97-116 arasındadır. Her iki uygulamada da toplam BCR ve toplam konsantrasyon değerleri birbirine yakın bulunmuştur.

Tablo 5.18. Kaolin-Çamur Karışımı İle Çamur Bölmelerindeki Toplam Cr Konsantrasyon Değerleri Ve Geri Kazanım Oranı.

$M_{kao}:M_{çam}$	0.25				0.5				
Anottan katota mesafe	Zaman gün	Top. BCR, mg/kg	Top. kons, mg/kg	%, geri kazanım	Anottan katota mesafe	Zaman gün	Top. BCR, mg/kg	Top. kons, mg/kg	%, geri kazanım
0,25	0	1.312	1.347	97,40	0,25	0	1.312	1.347	97,40
	1	1.222	1.204	101,50		1	1.101	943	116,76
	3	1.173	1.011	116,02		3	1.159	1.055	109,86
	5	1.010	956	105,65		5	1.087	1.026	105,95
	7	897	812	110,47		7	1.006	987	101,93
0,5	0	1.312	1.347	97,40	0,5	0	1.312	1.347	97,40
	1	1.244	1.220	101,97		1	1.100	1.055	104,27
	3	1.079	1.054	102,37		3	1.146	1.133	101,15
	5	837	849	98,59		5	1.239	1.190	104,12
	7	761	792	96,09		7	1.211	1.193	101,51
0,75	0	1.312	1.347	97,40	0,75	0	1.312	1.347	97,40
	1	941	953	98,74		1	1.173	1.078	108,81
	3	743	765	97,12		3	1.223	1.067	114,62
	5	662	678	97,64		5	1.117	1.023	109,19
	7	753	745	101,07		7	985	854	115,34
1	0	1.312	1.347	97,40	1	0	1.312	1.347	97,40
	1	1.147	1.055	108,72		1	1.162	1.044	111,30
	3	1.150	1.067	107,78		3	1.159	1.122	103,30
	5	1.028	992	103,63		5	1.140	1.052	108,37
	7	1.027	1.013	101,38		7	1.096	1.011	108,41

Tablo 5.19, iki farklı karışımda Pb için elde edilen geri kazanım yüzdesini göstermektedir. Buna göre geri kazanım oranı $M_{kao}:M_{çam}=0,25$ ve $0,5$ olduğu uygulamalarda sırasıyla; % 95-110 ve % 92-109 arasındadır. Zn için geri kazanım yüzdeleri Tablo 5.20'deki gibidir. $M_{kao}:M_{çam}=0,25$ ve $0,5$ olduğu uygulamalarda geri kazanım yüzdesi; % 99-112 ve % 98-116 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlardan her bir metal için belirlenen BCR geri kazanım yüzdeleri arasında çok fazla bir fark olmadığı tespit edilmiştir.

Tablo 5.19. Kaolin-Çamur Karışımı İle Çamur Bölmelerindeki Toplam Pb Konsantrasyon Değerleri Ve Geri Kazanım Oranı.

$M_{kao}:M_{cam}$	0.25				0.5				
Anottan katota mesafe	Zaman gün	Top. BCR, mg/kg	Top. kons, mg/kg	% geri kazanım	Anottan katota mesafe	Zaman gün	Top. BCR, mg/kg	Top. kons, mg/kg	%, geri kazanım
0,25	0	858	890	96,40	0,25	0	858	890	96,40
	1	728	688	105,81		1	797	756	105,42
	3	772	701	110,13		3	834	795	104,91
	5	866	833	103,96		5	831	782	106,27
	7	953	904	105,42		7	785	720	109,03
0,5	0	858	890	96,40	0,5	0	858	890	96,40
	1	846	790	107,09		1	688	652	105,52
	3	793	756	104,89		3	691	684	101,02
	5	769	745	103,22		5	741	774	95,74
	7	804	772	104,15		7	925	862	107,31
0,75	0	858	890	96,40	0,75	0	858	890	96,40
	1	938	900	104,22		1	792	755	104,90
	3	803	845	95,03		3	648	695	93,24
	5	812	850	95,53		5	787	728	108,10
	7	740	772	95,85		7	590	638	92,48
1	0	858	890	96,40	1	0	858	890	96,40
	1	863	883	97,73		1	604	565	106,90
	3	841	819	102,69		3	494	584	84,59
	5	856	798	107,27		5	536	570	94,04
	7	818	783	104,47		7	541	523	103,44

Tablo 5.20. Kaolin-Çamur Karışımı İle Çamur Bölmelerindeki Toplam Zn Konsantrasyon Değerleri Ve Geri Kazanım Oranı.

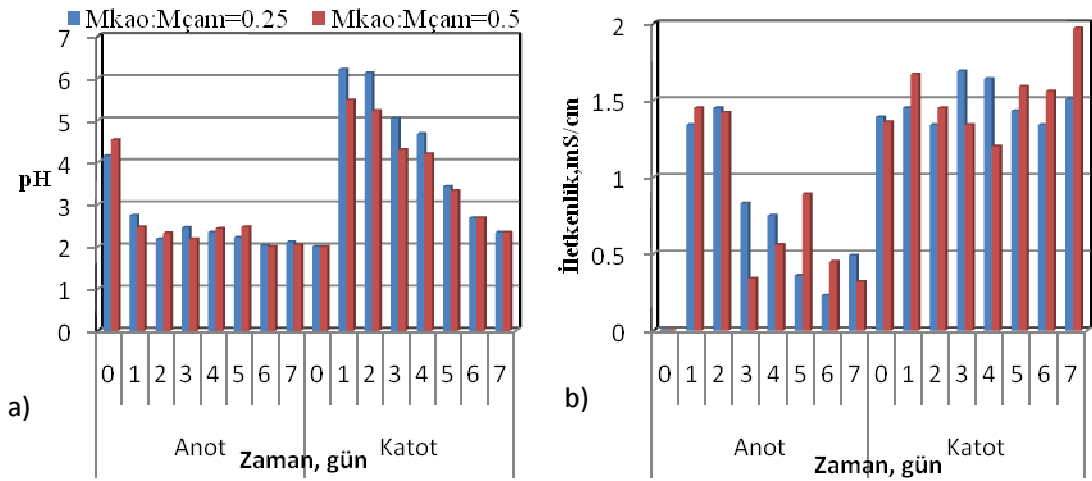
$M_{kao}:M_{cam}$	0.25				0.5				
Anottan katota mesafe	Zaman gün	Top. BCR, mg/kg	Top. kons, mg/kg	% geri kaz	Anottan katota mesafe	Zaman gün	Top. BCR, mg/kg	Top. kons, mg/kg	%, geri kazanım
0,25	0	7.725	7.680	100,59	0,25	0	7.725	7.680	100,59
	1	7.072	7.100	99,61		1	6.597	6.728	98,05
	3	6.738	6.516	103,41		3	5.761	5.549	103,82
	5	6.604	6.517	101,33		5	5.313	5.403	98,33
	7	6.295	6.045	104,14		7	4.889	4.755	102,82
0,5	0	7.725	7.680	100,59	0,5	0	7.725	7.680	100,59
	1	7.147	6.805	105,03		1	5.606	5.440	103,05
	3	6.620	6.403	103,39		3	6.302	6.123	102,92
	5	6.391	6.213	102,86		5	5.745	5.850	98,21
	7	5.892	5.757	102,34		7	5.567	5.604	99,34
0,75	0	7.725	7.680	100,59	0,75	0	7.725	7.680	100,59
	1	7.212	7.023	102,69		1	7.192	7.068	101,75
	3	7.214	7.015	102,84		3	6.909	6.847	100,91
	5	7.026	6.990	100,52		5	7.084	6.094	116,25
	7	6.791	6.859	99,01		7	6.472	6.138	105,44
1	0	7.725	7.680	100,59	1	0	7.725	7.680	100,59
	1	6.771	6.038	112,14		1	7.135	7.085	100,71
	3	6.451	6.342	101,72		3	7.081	6.984	101,39
	5	6.305	6.218	101,40		5	7.206	7.100	101,49
	7	6.049	5.903	102,47		7	6.921	6.938	99,75

5.4.2. EDTA ve Kaolin-Çamur Karışım Uygulaması

Bu uygulamada iki farklı kaolin/çamur karışımı 0,1 N EDTA ile muameleye tabi tutulmuştur. Üçüncü ana aşamada yapılan şelatlayıcı ajan uygulamasından elde edilen sonuçlara göre en iyi metal gideriminin en yüksek EDTA konsantrasyonunda gerçekleştiği belirlenmiştir. Bu nedenle hazırlanan kaolin-çamur karışımlarına 0,1 N EDTA ilave edilmiştir.

5.4.2.1. Anot ve Katot Bölmelerinde pH ve İletkenlik Değişimi

0,1 N EDTA uygulaması elektrokinetik işlem süresince anot ve katot bölmelerinde elde edilen pH ve iletkenlik değerleri iki farklı karışım için Şekil 5.37'deki gibidir. Anot ve katotta oluşan elektroliz reaksiyonları sonucu anot kısmında pH yaklaşık 2 seviyesine kadar düşerken, katot kısmında deneylerin son zamanlarında bir azalma meydana gelmiştir. Diğer aşamalara göre daha yüksek katot pH değerlerinin elde edilmesi karışım pH değerinin daha yüksek olmasından kaynaklanabilir. Bu karışımlarda mevcut olan bir kısım OH^- iyonları katot elektrolit çözeltilerine geçmiştir. İletkenlik değerleri incelenecek olunursa, anot kısmında giderek azalan bir durum gözlenmiştir. Anot kısmına göre daha yüksek iletkenlik değerlerinin katotta tespit edilmesi, çözeltide bulunan iyonik türlerin daha fazla olduğunu göstermektedir.

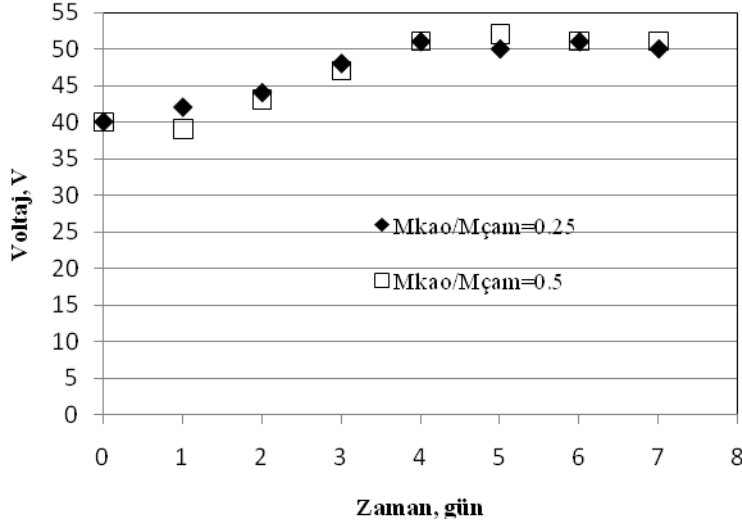


Şekil 5.37. Kaolin-Çamur Karışımı İle Anot Ve Katot pH Ve İletkenlik Değişimi.

5.4.2.2. Voltaj Değişimi

0,1 N EDTA'nın iki farklı karışıma uygulanması sonucu voltaj değerlerindeki değişim Şekil 5.38'deki gibidir. Karışımdaki kaolin miktarının voltaj değerlerine herhangi bir etkisi

görülmemiştir. Fakat EDTA gibi iyonik yük taşıyıcısının ortama ilavesinin artan bir elektriksel alana neden olduğu bulunmuştur. Aynı sonuçlar Reddy ve diğ.(2004); Zhou ve diğ., (2004) tarafından da bulunmuştur.



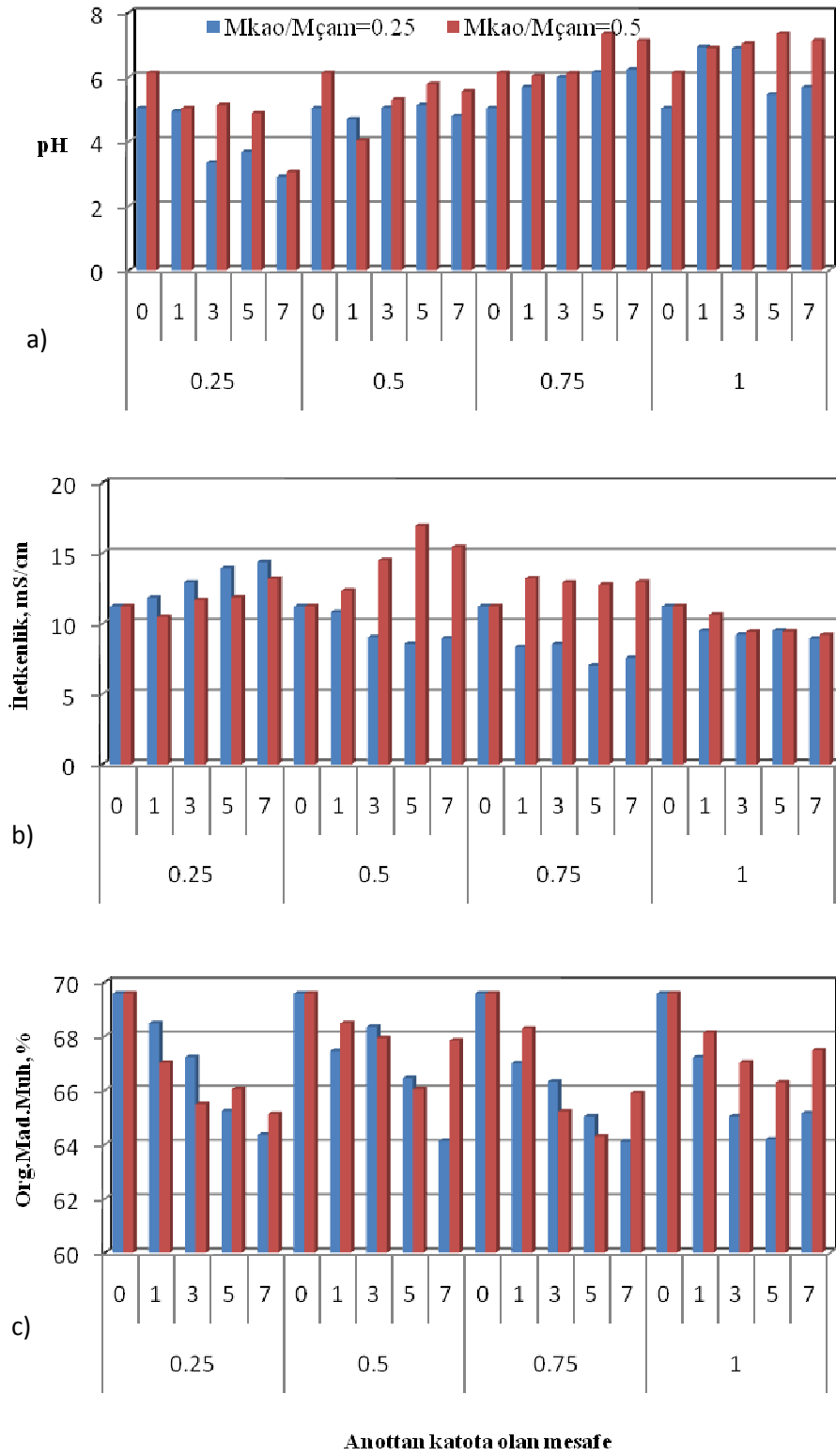
Şekil 5.38. Kaolin-Çamur Karışımı İle Uygulanan Akıma Karşılık Voltaj Değişimi.

5.4.2.3. Çamur Bölmelerindeki pH, İletkenlik ve Organik Madde Muhtevası Değişimi

Şekil 5.39, 0,1 N EDTA konsantrasyonunda iki farklı kaolin-çamur karışımı ile çamur bölmelerindeki pH, iletkenlik ve organik madde muhtevası değişimini göstermektedir. Kaolinin pH değeri 7 olarak tayin edilmiştir. Bu nedenle $M_{kao}:M_{çam}=0,5$ olduğu uygulamada daha yüksek başlangıç pH değeri; 6 olarak tespit edilmiştir. Şekil 6.58'den pH değişimleri incelendiğinde, giriş başlangıç pH değerlerinin yüksek olmasına rağmen elektrokinetik deney süresince pH değerlerinin çok fazla artmadığı görülür. Karışımların pH değerleri anoda yakın kısımda azalırken, katoda yakın kısımda artmıştır. Fakat bu artış katot elektrolit çözeltisinin pH seviyesinin 2 'de tutulmasından dolayı çok değildir.

Şekil 5.39b daha yüksek iletkenlik değerlerinin karışımda kaolin miktarının fazla olduğu uygulamada gerçekleştiğini göstermektedir. Bu uygulamada özellikle anottan katoda olan mesafenin 0,5 olduğu kısımda 17 mS/cm gibi en yüksek iletkenlik değerlerinin bulunması bu kısımda iyonik türlerin fazla olabileceğini göstermektedir. Bu durum suda çözünür metal-EDTA komplekslerinin yer aldığını düşündürülebilir.

Şekil 5.39c, her kısımdaki karışımdan elde edilen organik madde muhtevası sonuçlarına göre katoda yakın kısımlarda inorganik türlerdeki birikim $M_{kao}:M_{çam}=0,25$ olduğu uygulamada daha fazla olduğunu kanıtlamaktadır. Bu sonuç karışımların iletkenlik değerleriyle paraleldir.



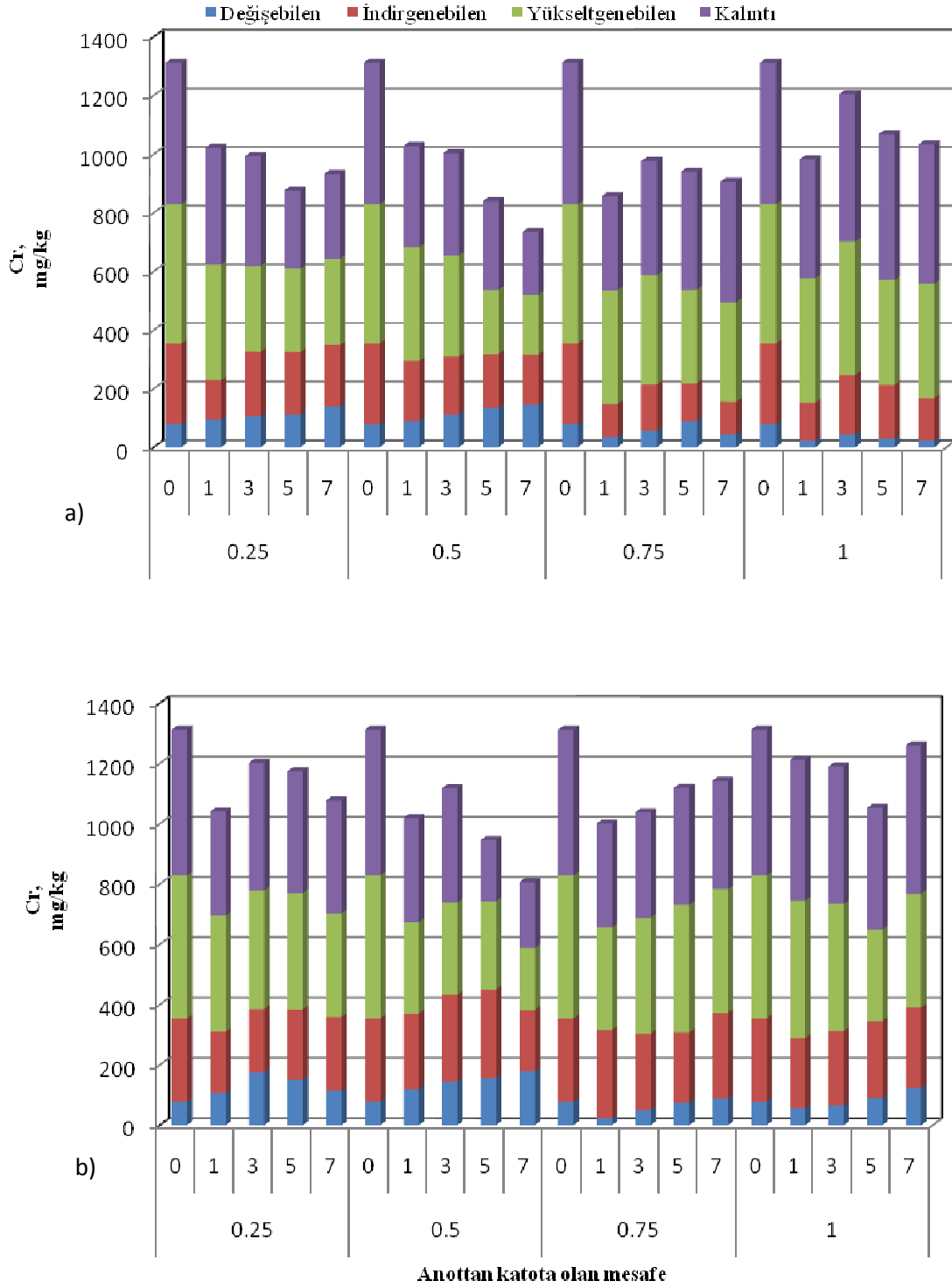
Şekil 5.39. Kaolin-Çamur Karışımı İle Çamur Bölmelerindeki pH, İletkenlik, Organik Madde Muhtevası Değişimi.

5.4.2.4. Çamur Bölmelerindeki Cr Türlerinin Davranışı

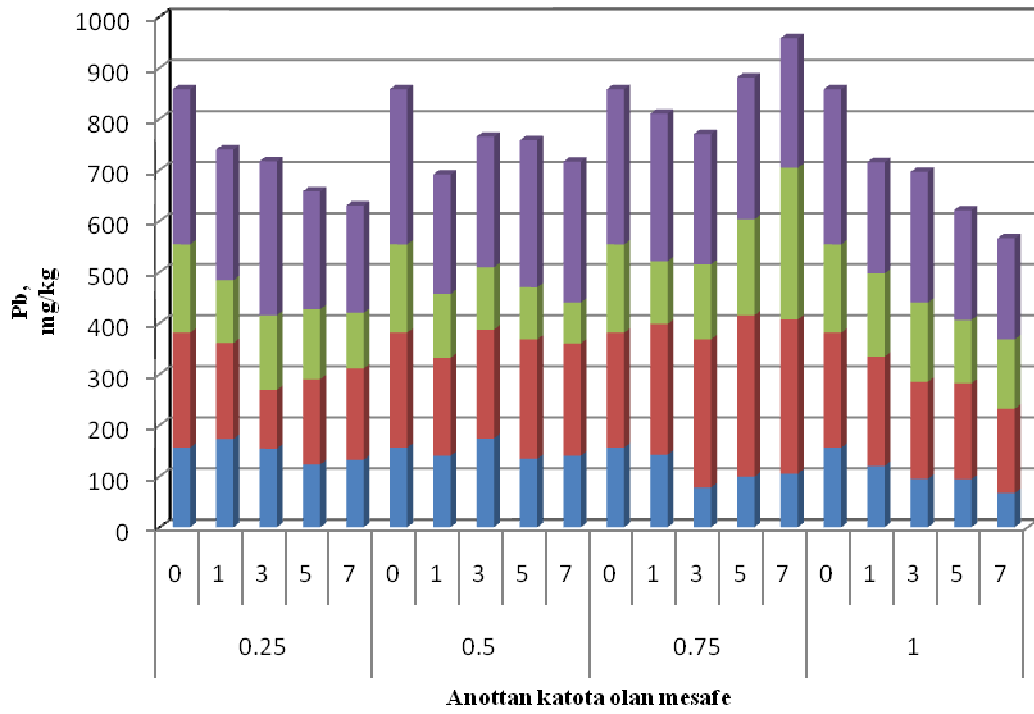
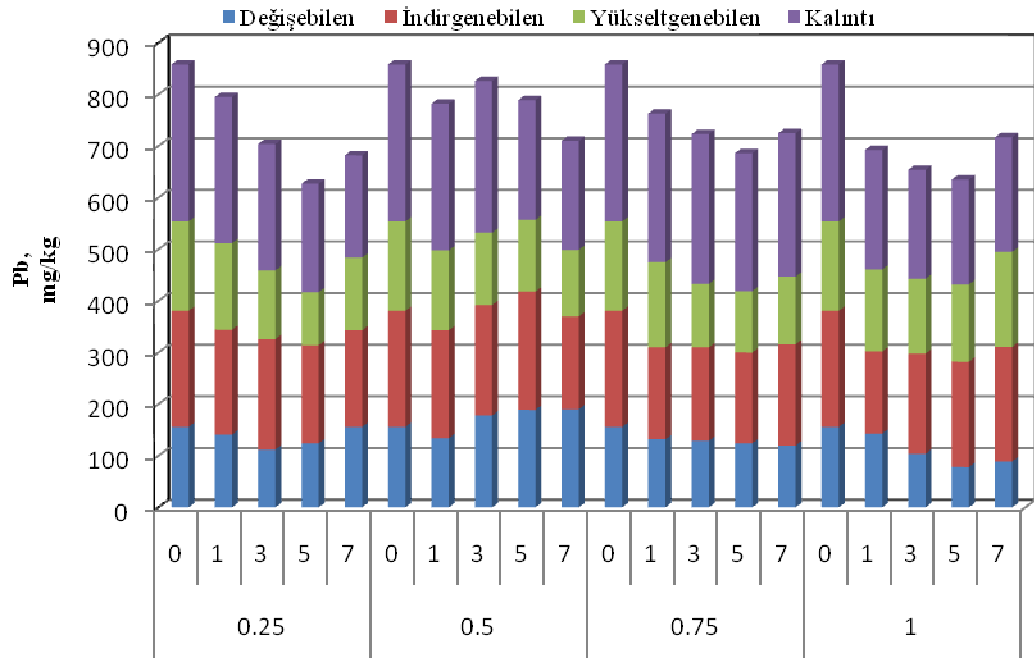
EDTA'nın birçok metal ile geniş pH aralığında oldukça stabil kompleks oluşturması bunun yanı sıra hem sorblanmış iyonların desorbsiyonu hem de çökelmiş metal bileşiklerinin çözünmesini sağladığı kanıtlanmıştır (Virkyte ve diğ., 2005). Şekil 5.40'dan iki farklı orandaki karışıma 0,1 N EDTA ilave edilmesi ile elektrokinetik işlem sonunda elde edilen Cr türlerindeki değişim görülmektedir. Her iki uygulamada karışımdaki kaolin miktarının Cr türlerinde bir değişikliğe neden olmadığı sonucuna varılmıştır. Başlangıçtaki 78 mg/kg değişebilen, 276 mg/kg indirgenebilen, 475 mg/kg yükseltgenebilen ve 483 mg/kg kalıntı Cr değerlerinde çok fazla bir değişim deneyler süresince izlenmemiştir. Aynı zamanda Cr miktarlarında da fazla bir azalma gerçekleşmemiştir. Yine de kaolin miktarının fazla olduğu uygulamada biraz daha yüksek Cr giderimi gerçekleşmiştir. Reddy ve diğ. (2004) elektrokinetik işlem ile EDTA uygulanması sonucu kaolinden sadece % 2 oranında Cr gideriminin gerçekleştiğini bulmuşlardır.

5.4.2.5. Çamur Bölmelerindeki Pb Türlerinin Davranışı

Kromda olduğu gibi, karışımdaki kaolin miktarı Pb türlerinde de bir değişikliğe neden olmamıştır (Şekil 5.41). Başlangıçta 156 mg/kg değişebilen, 225 mg/kg indirgenebilen, 173 mg/kg yükseltgenebilen ve 304 mg/kg kalıntı kısımda yer alan Pb değerlerinde çok fazla bir değişim gerçekleşmemiştir. Her iki uygulama için toplam Pb giderim oranı hemen hemen aynıdır. Pb için giderim yüzdesi Bölüm 5.5'de hesaplanan değerlerden bakılabilir. Amrate ve diğ. (2005), EDTA ile zenginleştirilmiş elektrokinetik işlem ile Pb giderim oranını % 36 olarak bulmuşlardır.



Şekil 5.40. Kaolin-Çamur Karışımı İle Çamur Bölmelerindeki Cr Türlerinin Zamana Göre Değişimi.
a) $M_{kao}:M_{çam}=0,25$ b) $M_{kao}:M_{çam}=0,5$

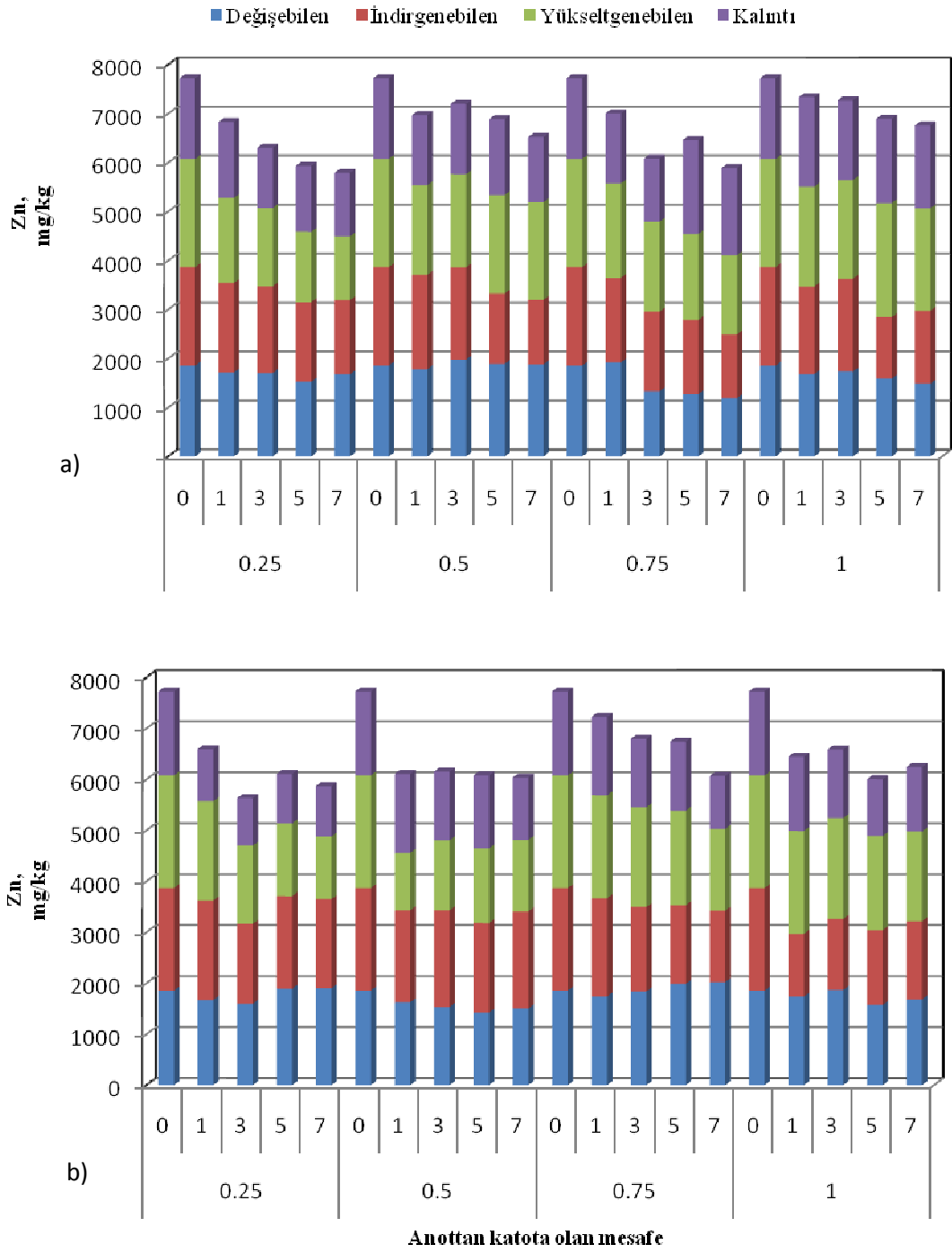


Şekil 5.41. Kaolin-Çamur Karışımı İle Çamur Bölmelerindeki Pb Türlerinin Zamana Göre Değişimi.

a) $M_{kao}:M_{çam}=0,25$ b) $M_{kao}:M_{çam}=0,5$

5.4.2.6. Çamur Bölmelerindeki Zn Türlerinin Davranışı

0,1 N EDTA konsantrasyonunda iki farklı çamur-kaolin karışımı ile Zn türlerindeki değişim Şekil 5.42’de gösterilmiştir. Buna göre kurşun ve kroma benzer şekilde karışımdaki kaolin miktarı Zn türlerinde de bir değişikliğe neden olmamıştır. $M_{\text{kao}}:M_{\text{çam}}=0,5$ olan uygulamada toplam Zn konsantrasyonunda daha fazla bir azalma gerçekleşmiştir. EDTA ile yapılan çalışmalarda anoda yakın kısımlarda çok düşük pH değerinin oluşan metal-EDTA komplekslerinin bozulması yönünden dezavantaj olduğu belirtilmiştir (Amrate ve diğ., 2005). Bu durum göz önüne alındığında daha yüksek kaolin miktarı ile 0,1 N EDTA uygulaması sonucu karışımın pH değeri çok fazla düşmediğinden dolayı EDTA ile oluşan metal komplekslerin daha fazla gerçekleştiği ya da EDTA’nın bir kısım çökelen Zn türlerini de çözünürleştirdiği sonucuna varılabilir.



Şekil 5.42. Kaolin-Çamur Karışımı İle Çamur Bölmelerindeki Zn Türlerinin Zamana Göre Değişimi.
a) $M_{kao}:M_{çam}=0,25$ b) $M_{kao}:M_{çam}=0,5$

5.4.2.7. Çamur Bölmelerindeki Toplam Metal Konsantrasyon Değerleri ve Geri Kazanım Oranı

0,1 N EDTA ile $M_{kao}:M_{çam}=0,25$ olduğu uygulamada Cr için belirlenen geri kazanım oranı; % 94-120 arasında değişirken bu oran $M_{kao}:M_{çam}=0,5$ olduğu uygulamada % 89-125 olarak belirlenmiştir (Tablo 5.21).

Tablo 5.22’de 0.1 N EDTA ile $M_{kao}:M_{çam}=0,25$ ve 0,5 olarak ayarlandığı deneylerde Pb için geri kazanım yüzdesi gösterilmiştir. Geri kazanım oranı işlem sırasına göre; % 95-111 ve % 93-105 olarak tespit edilmiştir.

Tablo 5.23’de Zn için hesaplanan değerler 0,1 N EDTA ile $M_{kao}:M_{çam}=0,25$ ve 0,5 olduğu uygulamalardan elde edilmiştir. Buna göre geri kazanım oranı; $M_{kao}:M_{çam}=0,25$ olan deneylerde % 97- 105 arasında iken $M_{kao}:M_{çam}=0,5$ iken % 97-102 arasındadır.

Bu sonuçlar BCR işleminden elde edilen değerlerin çinko için daha doğru olarak belirlendiğini göstermektedir.

Tablo 5.21. Kaolin-Çamur Karışımı İle Çamur Bölmelerindeki Toplam Cr Konsantrasyon Değerleri Ve Geri Kazanım Oranı.

$M_{kao}:M_{çam}$	0,25				0,5				
Anottan katota mesafe	Zaman gün	Top. BCR, mg/kg	Top. kons, mg/kg	% geri kaz	Anottan katota mesafe	Zaman gün	Top. BCR, mg/kg	Top. kons, mg/kg	%, geri kazanım
0,25	0	1.312	1.347	97,40	0,25	0	1.312	1.347	97,40
	1	1.021	957	106,69		1	1.041	993	104,83
	3	993	984	100,91		3	1.202	955	125,86
	5	876	923	94,91		5	1.174	1.034	113,54
	7	932	943	98,83		7	1.077	988	109,01
0,5	0	1.312	1.347	97,40	0,5	0	1.312	1.347	97,40
	1	1.028	956	107,53		1	1.019	912	111,73
	3	1.003	974	102,98		3	1.118	1.033	108,23
	5	839	854	98,24		5	946	978	96,73
	7	734	727	100,96		7	806	902	89,36
0,75	0	1.312	1.347	97,40	0,75	0	1.312	1.347	97,40
	1	856	783	109,32		1	1.001	932	107,40
	3	976	993	98,29		3	1.038	910	114,07
	5	939	910	103,19		5	1.119	1.027	108,96
	7	906	892	101,57		7	1.143	1.056	108,24
1	0	1.312	1.347	97,40	1	0	1.312	1.347	97,40
	1	982	938	104,69		1	1.212	1.130	107,26
	3	1.205	1.003	120,14		3	1.190	1.078	110,39
	5	1.068	990	107,88		5	1.053	980	107,45
	7	1.033	983	105,09		7	1.260	1.123	112,20

Tablo 5.22. Kaolin-Çamur Karışımı İle Çamur Bölmelerindeki Toplam Pb Konsantrasyon Değerleri Ve Geri Kazanım Oranı.

$\frac{M_{kao}}{M_{cam}}$	0,25				0,5				
Anottan katota mesafe	Zaman gün	Top. BCR, mg/kg	Top. kons, mg/kg	% geri kazanım	Anottan katota mesafe	Zaman gün	Top. BCR, mg/kg	Top. kons, mg/kg	%, geri kazanım
0,25	0	858	890	96,40	0,25	0	858	890	96,40
	1	795	710	111,97		1	740	749	98,80
	3	704	678	103,83		3	717	732	97,95
	5	627	655	95,73		5	658	690	95,36
	7	682	612	111,44		7	630	670	94,03
0,5	0	858	890	96,40	0,5	0	858	890	96,40
	1	782	756	103,44		1	691	715	96,64
	3	826	748	110,43		3	765	724	105,66
	5	789	721	109,43		5	758	725	104,55
	7	710	657	108,07		7	716	765	93,59
0,75	0	858	890	96,40	0,75	0	858	890	96,40
	1	763	747	102,14		1	810	790	102,53
	3	723	755	95,76		3	770	781	98,59
	5	686	710	96,62		5	881	845	104,26
	7	725	743	97,58		7	958	923	103,79
1	0	858	890	96,40	1	0	858	890	96,40
	1	692	703	98,44		1	715	735	97,28
	3	654	657	99,54		3	696	721	96,53
	5	635	645	98,45		5	621	657	94,52
	7	717	667	107,50		7	566	578	97,92

Tablo 5.23. Kaolin-Çamur Karışımı İle Çamur Bölmelerindeki Toplam Zn Konsantrasyon Değerleri Ve Geri Kazanım Oranı.

$\frac{M_{kao}}{M_{cam}}$	0,25				0,5				
Anottan katota mesafe	Zaman gün	Top. BCR, mg/kg	Top. kons, mg/kg	% geri kazanım	Anottan katota mesafe	Zaman gün	Top. BCR, mg/kg	Top. kons, mg/kg	%, geri kazanım
0,25	0	7.725	7.680	100,59	0,25	0	7.725	7.680	100,59
	1	6.829	6.560	104,10		1	6.592	6.439	102,38
	3	6.305	6.457	97,65		3	5.631	5.839	96,44
	5	5.936	6.100	97,31		5	6.105	6.013	101,53
	7	5.793	5.850	99,03		7	5.867	5.967	98,32
0,5	0	7.725	7.680	100,59	0,5	0	7.725	7.680	100,59
	1	6.971	7.012	99,42		1	6.108	6.032	101,26
	3	7.199	7.082	101,65		3	6.150	6.047	101,70
	5	6.891	6.978	98,75		5	6.077	5.903	102,95
	7	6.524	6.702	97,34		7	6.035	6.023	100,20
0,75	0	7.725	7.680	100,59	0,75	0	7.725	7.680	100,59
	1	7.006	6.899	101,55		1	7.227	7.170	100,79
	3	6.087	6.210	98,02		3	6.796	6.814	99,74
	5	6.464	6.101	105,95		5	6.740	6.893	97,78
	7	5.893	5.903	99,83		7	6.066	6.129	98,97
1	0	7.725	7.680	100,59	1	0	7.725	7.680	100,59
	1	7.339	7.536	97,39		1	6.444	6.547	98,43
	3	7.272	7.310	99,48		3	6.586	6.689	98,46
	5	6.895	7.092	97,22		5	6.003	6.123	98,04
	7	6.759	6.782	99,66		7	6.241	6.145	101,56

5.5. Elektrokinetik İşlemin Toplam Ağır Metal Giderim Verimine Etkisi

Elektrokinetik işlem ile arıtma çamurundan ağır metallerin giderimi için dört ana aşamada gerçekleşen deneysel işlemlerden; Cr, Pb ve Zn giderim yüzdeleri toplam kütle denkleminde hesaplanmıştır. Yapılan bu çalışmalar ile elde edilen değerler ve diğer çalışmalarla belirlenen ağır metal yüzdeleri Tablo 5.24’de özetlenmiştir.

Cr giderim yüzdesi en düşük % 8 ile 30 mA akım uygulamasında bulunurken, % 56 ile en yüksek nitrik asit ilavesiyle çamur pH’nın 4’e ayarlandığı uygulamada elde edilmiştir. EDTA uygulamasında ise en yüksek Cr giderimi; 0,1 N EDTA ilavesinde gerçekleşmiştir. Sadece arıtma çamurunun asetik asit ile önasetleştirilmesi sonucu pH=3’de sağlanan Cr giderimi % 54 iken bu oran kaolin-çamur karışımında % 27-35 arasında kalmıştır. Aynı zamanda karışıma eklenen kaolin miktarının artması Cr giderim verimini artırmamıştır. Çünkü karışımda mevcut olan Cr çamura bağlıydı ve karışımın pH değeri 3’e ayarlandığından dolayı kaolinin pH değeri dikkate alınmamıştır. Bununla birlikte Cr türlerinin başlangıç formlarının daha çok kalıntı ve yükseltgenebilen kısımda olması Cr hareketliliğini sınırlandırmıştır. Aynı şekilde sadece çamurun 0,1 N EDTA ile muamele edildiği uygulamada Cr giderimi % 34 iken kaolin-çamur karışımlarında bu oran % 21’e kadar azalmıştır.

Kurşun için giderim yüzdeleri incelendiğinde % 11 ile en düşük oran kromda olduğu gibi 30 mA akım uygulamasında elde edilmiştir. Kurşun için en yüksek giderim nitrik asit ile çamur pH’nın 3’e ayarlandığı deney serisinden elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre her ne kadar en yüksek kurşun ve krom giderim yüzdeleri nitrik asitle yapılan ön asitleştirme uygulamalarından elde edilse de deneysel süreç içerisinde metal miktarında sürekli bir azalma asetik asit uygulamalarıyla sağlanmıştır. Bu nedenle son ana aşamadaki kaolin-çamur karışımlarının pH değeri asetik asit ilavesi ile 3’e ayarlanmıştır. Kurşun için EDTA uygulamasından elde edilen en yüksek giderim verimi 0,1 N EDTA ile % 26 oranında gerçekleşmiştir. Kaolin-Çamur karışımlarında kaolin miktarının artışı asetik asit ile olan uygulamada Pb giderim yüzdesini arttırırken, EDTA ile olan uygulamada azaltmıştır.

Tablo 5.24. Elektrokinetik İşlem İle Elde Edilen Cr, Pb Ve Zn İçin Giderim Yüzdeleri.

EK İşlemi	Cr gid. yüz, %	Pb gid. yüz, %	Zn gid. yüz, %	Kaynak
10 mA uygulaması	18	14	15	*
20 mA uygulaması	11	14	22	*
30 mA uygulaması	8	11	12	*
Asetik asit ile önasitleştirme pH=3	54	37	39	*
Asetik asit ile önasitleştirme pH=4	35	38	32	*
Nitrik asit ile önasitleştirme pH=3	53	39	39	*
Nitrik asit ile önasitleştirme pH=4	56	31	32	*
Fosforik asit ile ön asitleştirme pH=3	48	36	36	*
Fosforik asit ile ön asitleştirme pH=4	43	27	27	*
0,1 N EDTA uygulaması	34	26	19	*
0,05 N EDTA uygulaması	26	20	19	*
0,01 N EDTA uygulaması	27	20	17	*
$M_{kao}:M_{\text{cam}}=0,25$ -Asetik asit ile pH=3	37	12	20	*
$M_{kao}:M_{\text{cam}}=0,5$ -Asetik asit ile pH=3	25	23	23	*
$M_{kao}:M_{\text{cam}}=0,25$ -0,1 N EDTA	21	25	18	*
$M_{kao}:M_{\text{cam}}=0,5$ -0,1 N EDTA	26	18	21	*
EK ile kaolinitten giderim	-	75	-	Kim ve diğ., 2001
EK- musluk suyu ile elektrolit çöz. şartlandırılması	29	11	21	Yuan ve Weng, 2006
EK-Sodyum dodesilsülfat ile elektrolit çöz. şartlandırılması	40	51	37	Yuan ve Weng, 2006
EK-sitrik asit ile elektrolit çöz. şartlandırılması	53	59	67	Yuan ve Weng, 2006
EK- Arıtma Çamur pH değeri 2,7	68	19	95	Wang ve diğ., 2005
EK- Kumlu topraktan giderim	90	91	-	Li ve diğ., 1997
EDTA ile zenginleştirilmiş elektrokinetik işlem	-	36	-	Amrate ve diğ., 2005
Kaolinden elektrokinetik işlem ile giderim	-	35	-	Wang ve diğ.,
İnce kumlu topraktan EK ile giderim	-	100	100	Wong ve diğ., 1997
EDTA ile zenginleştirilmiş EK	2	-	-	Reddy ve diğ., 2004

*Bu çalışmada her bir aşamadan elde edilen en yüksek giderim yüzdesi verilmiştir.

Krom ve kurşunda bulunan en düşük giderim yüzdelere paralel olarak çinko için en düşük giderim yüzdesi % 12 ile 30 mA akım uygulamasında elde edilmiştir. En yüksek çinko giderim yüzdesi ise asetik asit ve nitrik asit ile çamur pH'nın 3'e ayarlandığı deney serisinden elde edilmiştir. Çinko gideriminde 0,1 N ve 0,05 N EDTA uygulamaları arasında bir fark oluşmamıştır. Kaolin-Çamur karışımlarında kaolin miktarının artışı, hem asetik asit ile hem de EDTA ile olan uygulamada Zn giderim oranını artırmıştır.

Her üç metal için giderim yüzdeleri karşılaştırıldığında daha yüksek giderim yüzdeleri krom için elde edilmiştir. Kurşun ve çinkonun giderim yüzdeleri tüm uygulamalar da birbirine yakın olarak bulunmuştur. Tablo 5.24'den bakıldığında diğer çalışmalara kıyasla bu çalışmada daha düşük metal giderim yüzdeleri tespit edilmiştir. Örneğin kaolinitten Pb giderim yüzdesini Kim ve diğ. (2001), % 75 olarak bulmuşlardır. Başka bir çalışmada kumlu topraktan Cr giderim oranı % 90 olarak bulunmuştur (Li ve diğ., 1997). Elektrokinetik işlem düşük hidrolik permeabiliteli topraklarda, karbonat ve sülfat gibi iyonların fazla olmadığı dolayısıyla organik madde muhtevası düşük olan ortamlardaki ağır metalleri gidermede daha etkilidir. Ağır metaller ortamdaki karbonat, sülfat ve hidroksil iyonları ile kolaylıkla kompleks veya çökelek oluşturarak hareketli formdan çökeltme durumuna geçmektedir. Bu durum, elektrokinetik işlemde metal giderimini sınırlayan faktörlerden birisidir. Bir diğer önemli husus ise, çamurun pH değeridir. Metallerin sorbsiyon-desorbsiyon ve çökeltme-çözünme mekanizmalarında en önemli rol oynayan parametre ortamın pH değeridir. Örneğin, 30 mA akım uygulamasında katoda yakın kısımda daha yüksek pH değerlerinin oluşması metallerin bu kısımda çökmesinde neden olmuştur. Bu nedenle en düşük giderim yüzdeleri bu uygulamada belirlenmiştir. EDTA ile olan uygulamalarda ise özellikle 0,1 N EDTA uygulamasından elde edilen giderim yüzdeleri diğer çalışmalara kıyasla çok düşük değildir. Reddy ve diğ. (2004), EDTA ile zenginleştirilmiş elektrokinetik işlemde % 2 oranında Cr giderimini sağlamışlardır. Başka bir çalışmada ise EDTA uygulaması ile Pb giderim oranı % 36 olarak bulunmuştur (Amrate ve diğ., 2005).

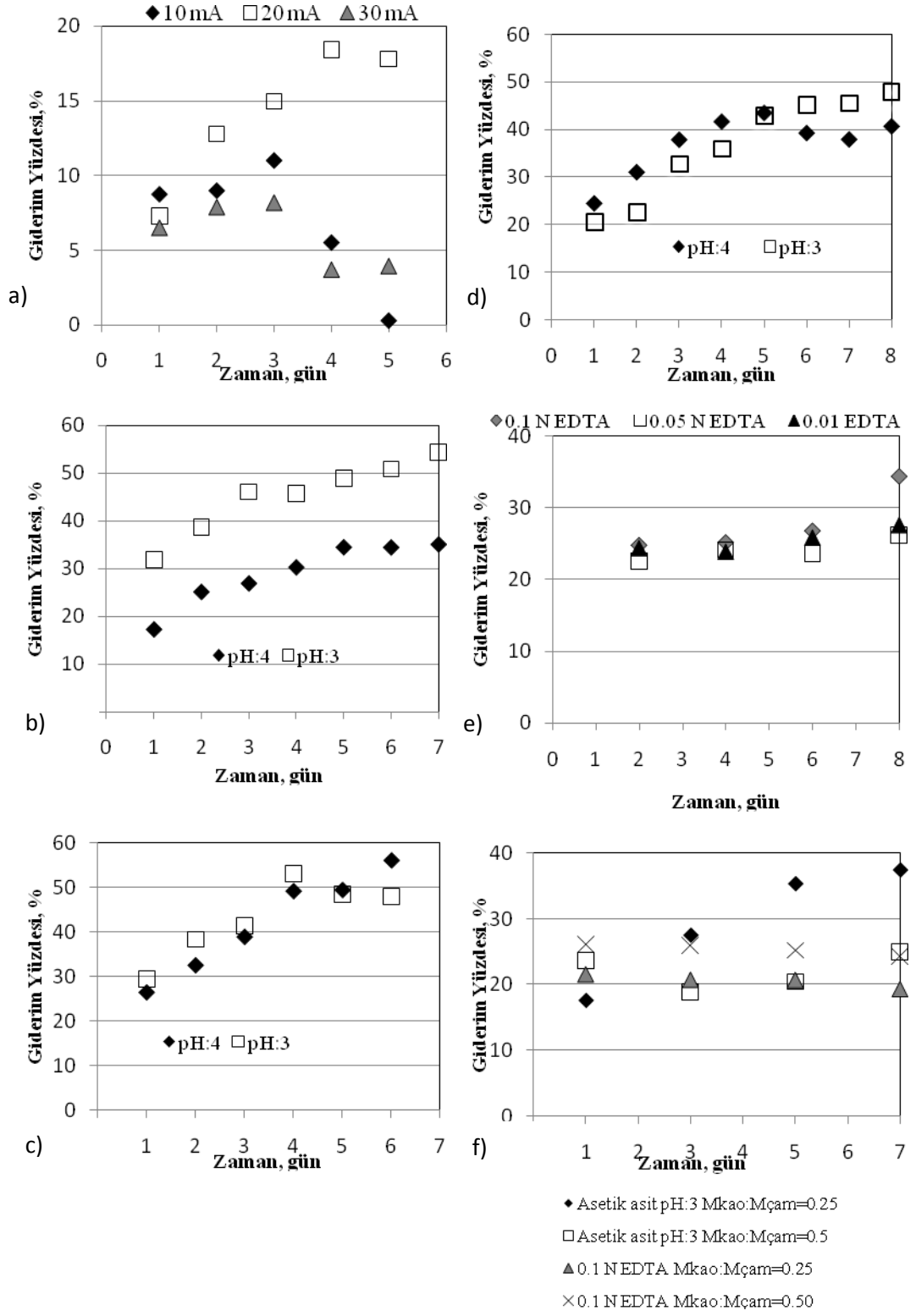
Elektrokinetik işlem ile yüksek ağır metal giderim veriminin sağlanamamasında metallerin başlangıç formları önemlidir (Zagury ve diğ., 1999). Ağır metallerin formları metalin yapısına oldukça bağlıdır. Bu nedenle her bir metal için elde edilen giderim yüzdeleri birbirinden farklı olabilir. Başlangıçta kalıntı ve yükseltgenebilen formlarda yer alan metallerin toplam giderimi elektrokinetik işlemde daha az gerçekleşmektedir. Fakat bu çalışmada çinkonun kroma göre, değişebilen ve indirgenebilen türlerde daha fazla mevcut olmasına rağmen toplam giderim yüzdesi tüm uygulamalarda daha düşük olarak belirlenmiştir. Örneğin asetik asit ile pH=3 uygulamasında Cr giderimi % 54 iken bu oran Zn için % 39 olarak belirlenmiştir. Bu durum çamura zayıf bağlı ve sıkı bağlı ağır metallerin sabit dinamik denge seviyelerinden

kaynaklanabilir. Yani daha zayıf bağılı türdeki ağır metaller giderilirken, bu dinamik dengeyi korumak amacıyla daha sıkı bağılı türdeki metaller daha zayıf bağılı türdeki metallere dönüşebilmektedir.

Elektrokinetik işlem ile EDTA uygulamasında önemli bir durum ortamın pH değeridir (Reddy ve diğ., 2004). Bu çalışmada anot bölmesinde bir şartlandırılma yapılmadığından dolayı anoda yakın çamur bölmelerinde daha düşük pH seviyeleri meydana gelmiştir. Bu düşük pH seviyeleri oluşan metal-EDTA komplekslerinin bozulmasına neden olduğundan dolayı metallerin giderim verimleri istenilen seviyede gerçekleşmemiştir.

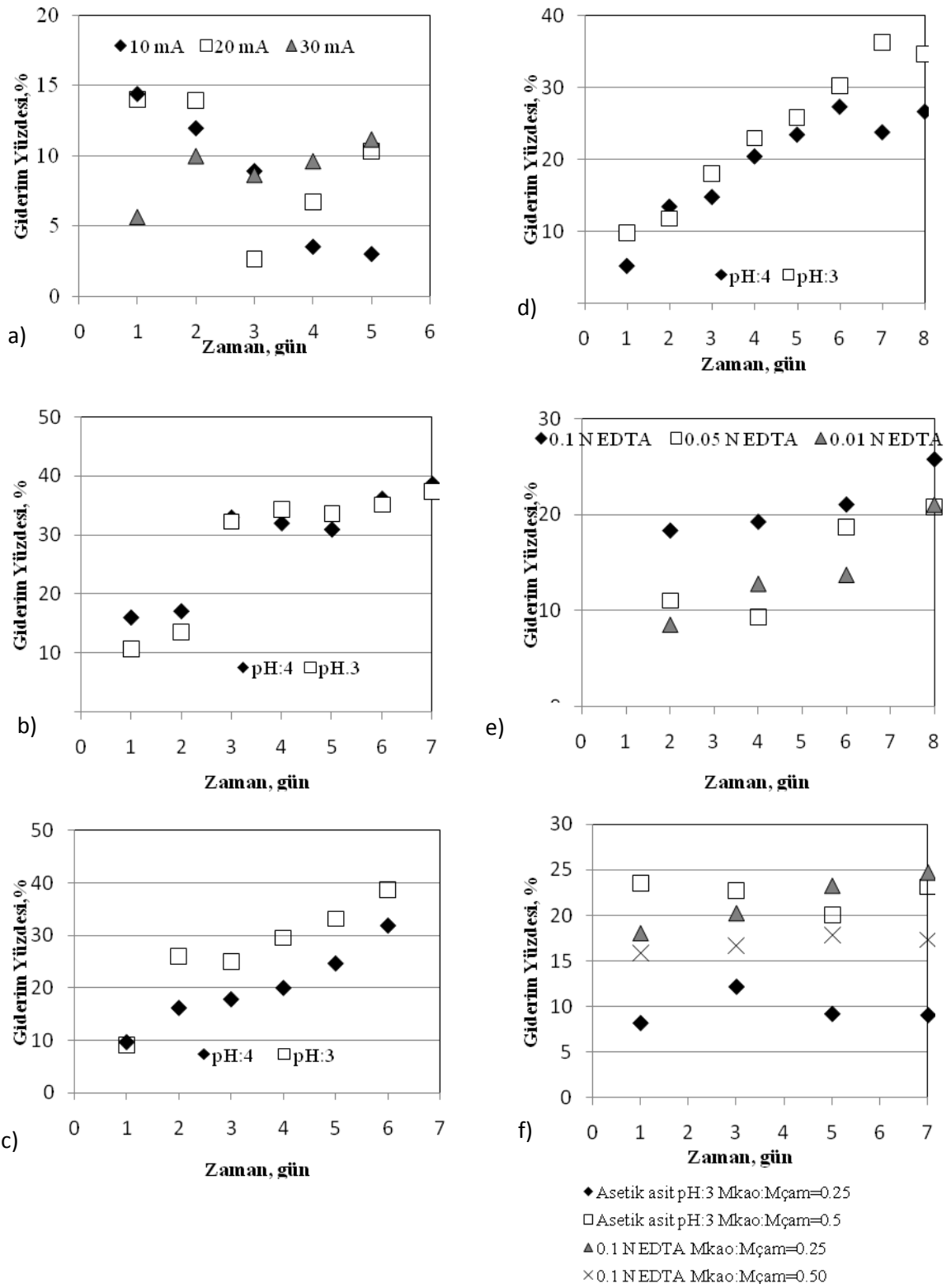
Kaolin-çamur karışımlarında kaolin miktarının ağır metal giderim yüzdelere olan etkisinde anlamlı bir ilişki bulunmamıştır. Kaolin miktarının artışı hem asetik asit ile yapılan deney serilerinde hem de EDTA ile olan uygulamalarda sadece Zn giderim yüzdesinin artışına neden olmuştur. Örneğin asetik asit ile $M_{\text{kao}}:M_{\text{çam}}=0,25$ olan uygulamada Zn giderim oranı % 20 iken, $M_{\text{kao}}:M_{\text{çam}}=0,5$ olan uygulamada % 23 olarak tespit edilmiştir.

Bu çalışmadaki her deney serisinden elde edilen metallerin giderim yüzdelere zamanla değişimi Cr için Şekil 5.43, Pb için Şekil 5.44 ve Zn için Şekil 5.45’de verilmiştir.



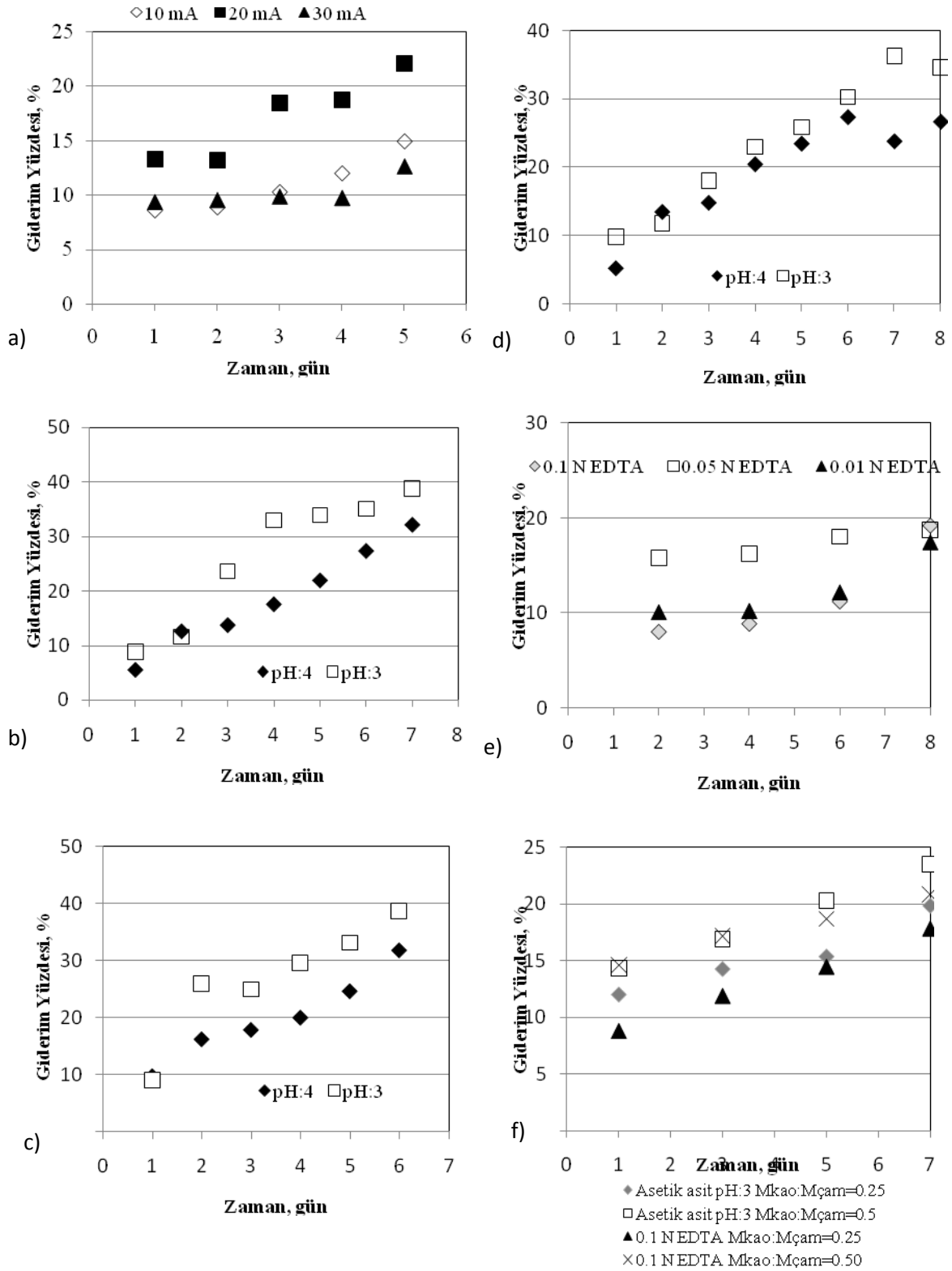
Şekil 5.43.Cr Giderim Yüzdeleri.

a) Farklı akım seviyeleri b) Asetik asit uygulaması c) Nitrik asit uygulaması d) Fosforik asit uygulaması e) EDTA uygulaması f) Kaolin/çamur karışımı



Şekil 5.44.Pb Giderim Yüzdeleri.

a) Farklı akım seviyeleri b) Asetik asit uygulaması c) Nitrik asit uygulaması d) Fosforik asit uygulaması
e) EDTA uygulaması f) Kaolin/çamur karışımı



Şekil 5.45.Zn Giderim Yüzdeleri.

a)Farklı akım seviyeleri b) Asetik asit uygulaması c) Nitrik asit uygulaması d) Fosforik asit uygulaması e) EDTA uygulaması f) Kaolin/çamur karışımı

Çalışmada aynı zamanda her bir uygulama sonucunda arıtma çamurunda kalan Cr, Pb ve Zn miktarları, toplam giderim yüzdeleri dikkate alınarak hesaplanmış ve Toprak Kirliliği Yönetmeliği'nde verilen toprakta kullanılabilecek stabilize arıtma çamurunda müsaade edilecek maksimum ağır metal muhtevalarına göre karşılaştırılarak Tablo 5.25'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre tüm uygulamalarda Cr ve Pb için elde edilen değerler standart değerlerin altında belirlenirken, Zn için bu durum asetik asit ve nitrik asit ile çamur pH değerinin 3'e ayarlandığı uygulamalardan elde edilmiştir. Farklı akım, EDTA ve kaolin-çamur karışım uygulamalarında toplam Zn konsantrasyon değerleri standart değerlerin altına düşmemiştir. Bu durum hem Zn için elde edilen giderim yüzdelerinin düşük olmasından hem de başlangıç Zn konsantrasyon değerinin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Tablo 5.25'de her üç ağır metal için sadece iki uygulamayla standartların altına inilmiştir. Standart değerlerin altına inilen uygulamalar kalın yazı stiliyle yazılmıştır.

Tablo 5.25. Elektrokinetik İşlemler Sonrasında Arıtma Çamurunda Kalan Ağır Metal Konsantrasyon Değerleri.

EK uygulamaları	Cr	Pb	Zn
10 mA uygulaması	865	417	5542
20 mA uygulaması	939	417	5085
30 mA uygulaması	970	432	5738
Asetik asit ile önasitleştirme pH=3	591	475	3930
Asetik asit ile önasitleştirme pH=4	835	468	4380
Nitrik asit ile önasitleştirme pH=3	604	460	3930
Nitrik asit ile önasitleştirme pH=4	565	520	4380
Fosforik asit ile ön asitleştirme pH=3	668	483	4123
Fosforik asit ile ön asitleştirme pH=4	732	550	4703
0,1 N EDTA uygulaması	889	659	6220
0,05 N EDTA uygulaması	997	712	6220
0,01 N EDTA uygulaması	983	712	6374
$M_{kao}:M_{çam}=0,25$ -Asetik asit ile pH=3	849	783	6144
$M_{kao}:M_{çam}=0,5$ -Asetik asit ile pH=3	1010	685	5914
$M_{kao}:M_{çam}=0,25$ -0,1 N EDTA	1064	668	6298
$M_{kao}:M_{çam}=0,5$ -0,1 N EDTA	997	685	6067
Toprak Kir. Yön. Sınır Değerleri	1200	1200	4000

Farklı uygulamalar sonucunda arıtma çamurundaki organik madde muhtevası değişimi her bir uygulama için giriş ve son günde elde edilen organik madde muhtevası dikkate alınarak belirlenmiştir. Son gün için hesaplanan organik madde muhtevası, tüm çamur bölmelerindeki organik madde muhtevasının ortalamalarından hesaplanmıştır. Tablo 5.26’da bu değerler gösterilmiştir. Buna göre ağır metal giderim yönünden yüksek giderim sağlayan ve arıtma çamurunda kalan ağır metal konsantrasyon değerlerinin yönetmelik sınır değerlerinden daha düşük olarak bulunan uygulamalar tabloda koyu karakter ile gösterilmiştir. Bu durum dikkate alınarak arıtma çamurunun bu uygulamalardaki organik madde muhtevası çok fazla değişmemiştir. Başlangıçta % 65 oranında bulunan organik madde muhtevası, nihai üründe ağır metal ve inorganik madde gideriminden dolayı %71’e kadar yükselmiştir. Buna göre hem düşük ağır metal konsantrasyonunu sağlaması hem de organik madde muhtevası yönünden çok fazla bir değişime neden olmamasından dolayı, Tablo 5.26’da kalın karakterle gösterilen uygulamalardan elde edilmiş arıtma çamurunun toprağa uygulanmasında herhangi bir sakınca yoktur.

Tablo 5.26. Farklı uygulamalar sonucunda organik madde muhtevası değişimi.

EK uygulamaları	Başlangıç Org. Mad. Muh, %	Çıkış Org. Mad. Muh., %
10 mA uygulaması	64	59
20 mA uygulaması	64	56
30 mA uygulaması	64	56
Asetik asit ile önasitleştirme pH=3	65	71
Asetik asit ile önasitleştirme pH=4	65	67
Nitrik asit ile önasitleştirme pH=3	65	71
Nitrik asit ile önasitleştirme pH=4	65	70
Fosforik asit ile ön asitleştirme pH=3	65	72
Fosforik asit ile ön asitleştirme pH=4	65	64
0,1 N EDTA uygulaması	68	65
0,05 N EDTA uygulaması	64	65
0,01 N EDTA uygulaması	65	64
$M_{kao}:M_{\text{çam}}=0,25$ -Asetik asit ile pH=3	69	70
$M_{kao}:M_{\text{çam}}=0,5$ -Asetik asit ile pH=3	69	71
$M_{kao}:M_{\text{çam}}=0,25$ -0,1 N EDTA	70	64
$M_{kao}:M_{\text{çam}}=0,5$ -0,1 N EDTA	70	67

5.6. Maliyet Analizi

Elektrokinetik işlem için toplam harcamalar dört sınıfa ayrılmaktadır (Ho ve diğ., 1997). Bunlar;

1. %35-40 elektrotların yapımı,
2. %27-32 harcanan enerji ve kullanılan kimyasal miktarı,
3. % 17 iş gücü,
4. %16 diğer giderler.

Bu maliyetler arasında harcanan elektrik ve kullanılan kimyasal miktarı işletme maliyeti olarak dikkate alınmaktadır. Dolayısıyla elektrokinetikte uygulanan farklı işletme şartlarına göre maliyet değişmektedir. Tablo 5.27'deki gibi, bu çalışmada farklı elektrokinetik işlemler ile deney süresince harcanan toplam enerji sarfiyatı ve toplam kullanılan kimyasal miktara göre bir maliyet analizi yapılmıştır. Enerji sarfiyatı Denklem 5.1'den hesaplanmıştır (Ho ve diğ., 1997).

$$E = \frac{P}{W} \dots\dots\dots(5.1)$$

E= bir ton çamur için harcanan enerji

P= enerji sarfiyatı ,kWh

W= çamur ağırlığı, ton

Farklı uygulamalar sonucunda toplam giderlerin, 13 ile 384,9 \$/ ton kuru çamur arasında değiştiği bulunmuştur. Ağır metal giderim verimi elektrokinetik işlemde harcanan kimyasal miktarına ve türüne göre değişmektedir. Bu nedenle daha yüksek ağır metal giderim verimlerinin sağlandığı uygulamalarda toplam maliyet de artmıştır. Örneğin asetik asit ile çamur pH'nın 3'e ayarlandığı deney serisinde toplam maliyet 315,3 \$/ton kuru çamur olarak hesaplanmıştır. Zagury ve diğ. (1999), % 52 oranında katı içerikli çamurdan ağır metalleri gidermek için sadece katot odasının nitrik asitle şartlandırıldığı elektrokinetik işlem ile toplam maliyetin 200 \$/ton kuru çamur olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada; sadece katot şartlandırılmasının yapıldığı 10, 20 ve 30 mA akım uygulamalarında en yüksek toplam maliyet 17,9 \$/ton kuru çamur olarak belirlenmiştir.

Farklı asitlerle yapılan ön asitleştirme deneylerinden çamur pH'nın 3'e ayarlandığı uygulamalarda harcanan kimyasal miktarı arttığından toplam giderler de artmıştır. Nitrik asit ile pH=3 olan uygulamada % 53 Cr, % 39 Pb ve % 39 Zn giderim verimleri sağlanmış ve toplam maliyet 171 \$/ton kuru çamur olarak belirlenmiştir. pH=4 olan uygulamada ise toplam maliyet

122,9 \$/ton kuru çamur olarak hesaplanmıştır. % 54 Cr, % 37 Pb ve % 39 Zn giderim oranlarının sağlandığı asetik asit ile çamur pH'nın 3 'e ayarlandığı deney serisinde toplam maliyet 315 \$/ ton kuru çamur olarak belirlenmiştir. 81,7 ile 106 \$/ton kuru çamur olarak daha düşük maliyetler, fosforik asit ile yapılan çalışmalarda elde edilmesine rağmen ağır metal giderim verimleri bu uygulamalarda daha düşüktür. EDTA ile yapılan çalışmalarda ise toplam maliyetler ilave edilen EDTA miktarı ile artış göstermiştir. 0,1 N EDTA ilavesinde maliyet 112,5\$/ton kuru çamur, 0,05 N EDTA ilavesinde 63,7 \$/ton kuru çamur ve 0,05 N EDTA ilavesinde ise 25,2 \$/ton kuru çamur olarak hesaplanmıştır. En yüksek giderler kaolin-çamur karışım uygulamaları sonucunda elde edilmiştir. Asetik asit ile pH'ı 3'e ayarlanan kaolin-çamur karışım oranının 0,5 olduğu uygulamada toplam maliyet 384,9 \$/ton kuru çamur olarak belirlenmiştir. Bu karışımların başlangıç pH değerleri yüksek olduğundan ön asitleştirmede kullanılan kimyasal miktarı artmıştır. Bunun yanı sıra tüm deney serilerinde hesaplanan enerji sarfiyatlarında benzerlik gözlenmiştir. Enerji giderleri ortalama 3,5 \$/ton kuru çamur olarak bulunmuştur. Bu durum sabit akım uygulamasından ve ortalama voltaj değerlerinin birbirine benzer olmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle elektrokinetik işlemde harcanan enerji miktarına kıyasla kullanılan kimyasalın miktarı ve maliyeti önemlidir. Harcanan kimyasal miktarı uygulanan çamur özelliğine bağlı olduğundan özellikle başlangıç çamur pH değerlerinin düşük olması elektrokinetik işlem ile arıtma çamurlarından ağır metalleri gidermek için maliyet yönünden avantajlı bir durum olarak gözükmektedir.

Tablo 5.27. Elektrokinetik İşlemlerde Toplam Giderlerin Karşılaştırılması.

EK İşlemi	İşlenen Çamur (kg)	Harcanan Kimyasal Miktarı	İşletme Süresi, gün	Uyg. akım (mA)	Ort. Voltaj (V)	Enerji Sarf. (kwh/ton*)	Kao. kim. gideri (YTL)	Toplam Enerji Gideri (\$/ton*)	Kao. Gid (\$/ton*)	Ağır Giderim Yüzdeleri, %		
										Cr	Pb	Zn
10 mA	0,525	10 ^a	5	10	35	80	0,01	1	13	18	14	15
20 mA	0,515	10 ^a	5	20	41	191	0,01	2,3	14,3	11	14	22
30 mA	0,530	10 ^a	6	30	61	497	0,01	5,9	17,9	8	11	12
Asetik asit pH=3	0,58	113^b	8	20	41	271	0,26^d	3,3	315,3	54	37	39
Asetik asit pH=4	0,56	79 ^b	7	20	45	270	0,184 ^d	3,2	224	35	38	32
Nitrik asit pH=3	0,6	63,5^b	7	20	45	252	0,14^d	3	171	53	39	39
Nitrik asit pH=4	0,61	45 ^b	7	20	45	248	0,1 ^d	2,9	122,9	56	31	32
Fosforik asit pH=3	0,48	30 ^b	8	20	42	336	0,085 ^d	4	106	48	36	36
Fosforik asit pH=4	0,5	22 ^b	8	20	40	307	0,065 ^d	3,7	81,7	43	27	27
0,1 N EDTA	0,495	9,3 ^c	8	20	48	372	0,09 ^d	4,5	112,5	34	26	19
0,05 N EDTA	0,5	4,6 ^c	8	20	40	307	0,05 ^d	3,7	63,7	26	20	19
0,01 N EDTA	0,515	0,93 ^c	8	20	40	298	0,018 ^d	3,6	25,2	27	20	17
M _{kao} :M _{çam} =0,25-Asetik asit ile pH=3	0,495	125 ^b	7	20	44	299	0,285 ^d	3,6	345,6	37	12	20
M _{kao} :M _{çam} =0,5-Asetik asit ile pH=3	0,525	140 ^b	7	20	43	275	0,318 ^d	3,3	384,9	25	23	23
M _{kao} :M _{çam} =0,25-0,1 N EDTA	0,52	9,3 ^c	7	20	48	310	0,089 ^d	3,7	110,5	21	25	18
M _{kao} :M _{çam} =0,5-0,1 N EDTA	0,515	9,3 ^c	7	20	48	313	0,089 ^d	3,8	110,6	26	18	21

***kuru çamur;** a) ml H₂SO₄ b) ml asit:kg çamur c)gr EDTA: kg çamur d) katot şartlandırılmasında kullanılan sülfürik asit miktarı da dikkate alınmıştır.

6. SONUÇLAR

Elektrokinetik işlem ile ağır metallerin giderim verimini ve hareketliliğini araştırmak amacıyla yapılan farklı deneysel uygulamalardan elde edilen sonuçlar şöyledir;

- 10 mA akım uygulaması ile katoda yakın kısımda oluşan en yüksek pH ortamı Cr türlerini kalıntı formda bırakmıştır. 20 mA akım uygulamasında, Cr türlerinde daha fazla bir değişiklik görülmüştür. Özellikle katoda yakın kısımda kalıntı formun yanı sıra indirgenebilen ve yükseltgenen türler de yer almıştır. 30 mA akım uygulamasında ise ağır metallerin formları çamura daha sıkı bağlı formlardan daha zayıf formlara dönüşmesine rağmen özellikle katoda yakın kısımda metal miktarında belirgin bir azalma olmaması bu yüksek seviyeli akımın kromu giderme de çok avantajlı olmadığını göstermektedir.
- Pb türlerindeki değişikliğin 20 mA uygulamasında daha farklı olduğu belirlenmiştir. Çamur bölmelerindeki pH değerleri daha düşük olduğundan özellikle Pb'nin yükseltgenen formlarındaki konsantrasyon azalması her bölmede de izlenmiştir. 30 mA akım uygulaması Pb türlerinde her ne kadar bir değişikliğe yol açsa da katoda yakın kısımda Pb konsantrasyonunda bir azalışa neden olmamıştır.
- 10 mA akım uygulaması ile anottan katoda doğru Zn türlerinde önemli bir değişiklik kaydedilmemiştir. Farklı akım uygulamalarında çinkonun anoda en yakın kısımda daha hareketli formlar olan değişebilen ve indirgenen türdeki miktarları artarken bu durum tekrardan katoda doğru giderek azalmıştır.
- Farklı akım uygulamaları sonucunda Cr, Pb ve Zn giderim yüzdeleri diğer uygulamalara kıyasla daha düşük olarak bulunmuştur. 30 mA akım uygulaması ile Cr için % 8, Pb için % 11 ve Zn için % 12 oranında giderim sağlanmıştır. Dolayısıyla akım şiddetinin artırılması hem enerji maliyetinin artmasına neden olmuş hem de ağır metallerin giderim verimini istenilen oranda sağlayamamıştır.
- 20 mA akım uygulaması H^+ iyonu hareketliliğini arttırmıştır. Bu nedenle çamur bölmelerinin her kısmında daha düşük pH seviyeleri gözlenmiştir.
- Çamur ön asitleştirilmesinin farklı asitlerle yapıldığı işlemlerden elde edilen sonuçlara göre, deneysel süreç içerisinde Cr, Pb ve Zn miktarında sürekli bir azalma asetik asit uygulamasında gerçekleşmiştir. Asetik asit ile pH:3 olan uygulamada elde edilen giderim yüzdeleri Cr için % 54, Pb için % 39 ve Zn için % 37 olarak bulunmuştur.
- Asetik asit ile pH: 3 olan uygulamada kromun başlangıçtaki mevcut formlarına kıyasla indirgenen kısmın anottan katoda olan mesafeye göre tüm çamur kısımlarında arttığı

gözlenmiştir. Bu artış katoda en yakın kısımda da izlenmiştir. Buna rağmen bu uygulamada Pb ve Zn türlerinde belirgin bir değişiklik izlenmemiştir. Pb kalıntı ve yükseltgenebilen formda yer kalırken, çinko değişebilen, indirgenebilen ve yükseltgenebilen kısımda mevcut olmuştur.

- Çamurun önasitleştirildiği uygulamaların tamamında katot giriş pH değeri 2’de tutulmasına rağmen katoda en yakın kısımda pH değeri başlangıç değerlerinden oldukça yüksektir. Bu durum çamurun pH düşüşüne karşı dirençli olduğunu göstermiştir.
- EDTA gibi iyonik yük taşıyan yıkama çözeltisinin çamura ilavesi artan bir akıma neden olmuştur.
- EDTA ilavesiyle yapılan deney serilerinde en yüksek metal giderim verimleri 0,1 N EDTA konsantrasyonu ile gerçekleşmiştir. Bu uygulamada Cr için % 34, Pb için % 26 ve Zn için % 19 giderim verimi elde edilmiştir. Üç farklı EDTA konsantrasyonu ile Cr, Pb ve Zn türlerinde herhangi bir değişiklik kaydedilmemiştir.
- İki farklı orandaki kaolin-çamur karışımı ve asetik asit uygulaması ile elde edilen sonuçlardan Pb ve Zn türlerindeki değişiklik ve toplam miktarlarındaki azalmalar M_{kao} : $M_{\text{çam}}=0,5$ olan uygulamada gerçekleşmiştir. Krom için ise bu durum tam tersi olarak bulunmuştur. Bu durum her metalin toprağa olan adsorbsiyon ilgisinin ve hareketliliğinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Aynı zamanda karışımların pH değeri başlangıçta 3 olarak ayarlanmasına rağmen her kısımdaki pH değeri anot ve katot elektroliz rekasiyonları sonucu oluşan pH değişimlerinden etkilendiğinden dolayı metallerin çökmesi engellenememiştir.
- EDTA ve kaolin-çamur karışımı uygulamasında Cr, Pb ve Zn türlerinde herhangi bir değişiklik izlenmemiştir. Kaolin-çamur karışımı ile yapılan uygulamalarda kaolin miktarının artışı sadece Zn miktarında bir azalmaya neden olmuştur.
- Bütün deney serilerinde elde edilen metal giderim yüzdeleri sırasıyla $\text{Cr} > \text{Pb} > \text{Zn}$ şeklindedir.
- Başlangıçta kalıntı ve yükseltgenebilen gibi formlarda yer alan metallerin toplam giderimi elektrokinetik işlemde daha az gerçekleşmektedir. Fakat bu çalışmada çinkonun kroma göre, değişebilen ve indirgenebilen türlerde daha fazla mevcut olmasına rağmen toplam giderim yüzdesi tüm uygulamalarda daha düşük olarak belirlenmiştir. Bu durum çamura zayıf bağlı ve sıkı bağlı ağır metallerin sabit dinamik denge seviyelerinden kaynaklanabilmektedir. Yani daha zayıf bağlı ağır metaller giderilirken, bu dinamik dengeyi korumak amacıyla daha sıkı bağlı metaller daha zayıf bağlı metallere dönüşebilmektedir.

- Elektrokinetik işlem ile EDTA uygulamasında önemli bir durum ortamın pH değeridir. Bu çalışmada anot bölmesinde bir şartlandırılma yapılmadığından dolayı anoda yakın çamur bölmelerinde daha düşük pH seviyeleri meydana gelmiştir. Bu düşük pH seviyeleri oluşan metal-EDTA komplekslerinin bozulmasına neden olduğundan metallerin giderim verimleri istenilen seviyede gerçekleşmemiştir.
- Bununla birlikte bütün deney serilerinde anoda yakın çamur bölmesinde ağır metallerin indirgenebilen ve değişebilen türdeki konsantrasyonları artarken, katoda yakın kısımda kalıntı ve yükseltgenebilen türlerin arttığı gözlenmiştir.
- Asetik asit ve nitrik asit ile çamur pH değerinin 3'e ayarlandığı deney serilerinde, yönetmelik sınır değerlerinin altında ağır metal konsantrasyon değerleri ile organik madde muhtevası yönünden çok fazla bir değişimin oluşmadığı belirlenmiştir. Bu nedenle bu uygulamalardan elde edilen arıtma çamurunun toğrağa uygulanmasında herhangi bir sakınca yoktur.
- Asetik asit ile standartların sağlandığı uygulamada toplam maliyet 315 \$/ton kuru çamur ve nitrik asit ile standartların sağlandığı uygulamada ise toplam maliyet 171 \$/ton olarak hesaplanmıştır.
- Ağır metal giderim verimi elektrokinetik işlemde harcanan kimyasal miktarına ve türüne göre değişmektedir. Bu nedenle daha yüksek ağır metal giderim verimlerinin sağlandığı uygulamalarda toplam maliyet de artmaktadır.

KAYNAKLAR

- Akretche, D.E., 2002, Influence of the solid nature in the efficiency of an electrokinetic process, *Desalination*, 147, 381-385.
- Ali, S.M., 1994, Chemical and biological heavy metal dissolution process for sewage sludge. Master's Thesis, Asian Institute of Technology, Pathumthani, Thailand.
- Alonso Alvarez E, Callejon M, Jimenez JC, Ternero M., 2002, Heavy metal extractable forms in sludge from wastewater treatment plants, *Chemosphere*, 47:765-775
- Alshawabkeh, A.N., Yeung, A.T., Bricka, M.R., 1999, Practical Aspects of in-situ electrokinetic extraction, *J. Of Environmental Engineering*, January, 27-35.
- Alvarez, E.A., Mochon, M.C., Jimenez Sanchez, J.C., Rodriguez, M.T., 2002, Heavy metal extractable forms in sludge from wastewater treatment plants, *Chemosphere*, 47, 765-775.
- Amrate, S., Akretche, D.E., Innocent, C., Seta, P., 2005, Removal of Pb from calcareous soil during EDTA-enhanced electrokinetic extraction, *Science of the Total Environment*, 349, 56-66.
- APHA, Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 17th ed., Washington, DC, USA, 1989.
- Babel, S. and Dacera, D.M., 2006, Heavy metal removal from contaminated sludge for land application: A review, *Waste Management*, 26, 988-1004.
- Bishop, P.L., 2000, *Pollution Prevention, Fundamentals and Practice*. McGraw-Hill Higher Education, Singapore.
- Blais, J.F., Tyagi, R.D., Auclair, J.C., Huang, C.P., 1992, Comparison of acid and microbial leaching for metal removal from municipal sludge, *Water Science Tech.*, 26, 197-206.
- Chipasa, K.B., 2003, Accumulation and fate of selected heavy metals in a biological wastewater treatment system, *Waste Manage.*, 23, 135–143.
- Clevenger, T.E., 1990, Use of sequential extraction to evaluate the heavy metals in mining wastes, *Water, Air, and Soil Pollution*, 50, 241-254.
- Coulomb I. and Myrope A., 1997, Incineration (vitrification, co-incineration). In: *Sludge Treatment and Disposal: Management Approaches and Experiences - A Report Produced for the European Environment Agency*. <http://www.environmental-center.com/articles/article804/article804.htm>

- Davidson, C.M., Thomas, R.P., McVery, S.E., 1994, Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments, *Anal. Chim. Acta*, 291, 277–286.
- Debosz, K., Petersen, S.O., Kure, L.K., Ambus, P., 2002, Evaluating effects of sewage sludge and household compost on soil physical, chemical and microbiological properties, *Applied Soil Technology*, 19, 243-248.
- El-Demerdashe, S., Dahdoh, M.S.A., Hassan, F.A., 1995, Sequential extraction of nine trace elements from sludge amended soils. *Fertilizer Res.* 41, 77-85.
- Fuentes, A., Llorens, M., Saez, J., Soler, A., Aguilar, I., Ortuno, J., Meseguer, V.F., 2004, Simple and sequential extractions of heavy metals from different sewage sludges, *Chemosphere*, 54, 1039-1047.
- Fuentes, A., Llorens, M., Saez, J., Aguilar, I., Ortuno, J.F., Meseguer, V.F., 2008, Comparative study of six different sludges by sequential speciation of heavy metals, *Bioresource Technology*, 99, 517-525.
- Garcia-Delgado, M., Rodriguez-Cruz, M.S., Lorenzo, L.F., Arienzo, M., Sanchez-Martin, M.J., 2007, Seasonal and time variability of heavy metal content and its chemical forms in sewage sludges from different wastewater treatment plants, *Science of the Total Environment*, 382, 82-92.
- Giannis, A. and Gidarakos, E., 2005, Washing enhanced electrokinetic remediation for removal cadmium from real contaminated soil, *Journal of Hazardous Materials*, B123, 165-175.
- Giannis, A., Gidarakos, E., Skouta, A., 2008, Transport of cadmium and assessment of phytotoxicity after electrokinetic remediation, *J. Environmental Management*, 86, 535-544.
- Hamed, J.T. and Bhadra, A., 1997, Influence of current density and pH on electrokinetics, *J of Hazardous Materials*, 55, 279-294.
- Hernandez-Apaolaza, L., Gasco, A.M., Gasco, J.M., Guerrero, F., 2005, Reuse of waste materials as growing media for ornamental plants, *Bioresource Technology*, 96, 125-131.
- Ho, S.V., Athmer, C.J., Sheridan, P.W., Shapiro, A.P, 1997, Scale-up aspects of the Lasagna process for in situ soil decontamination, *J. Hazardous Materials*, 55, 33-60.
- Jiménez B. and Spinosa L., 2001, Specialised Conference on Sludge Management: Regulation, Treatment, Utilisation and Disposal. October 25-27, Acapulco, Mexico.
- Kaya, A. and Yükselen, Y., 2005, Zeta potential of soils with surfactants and its relevance to electrokinetic remediation, *J. Hazard. Material*, 120, 119-126.

- Kim, S-O. and Kim, K-W., 2001, Monitoring of electrokinetic removal of heavy metals in tailing-soils using sequential extraction analysis, *J. Hazardous Materials*, B85, 195-211.
- Kim, S-O., Moon, S-H., Kim, K-W., 2001, Removal of heavy metals from soils using enhanced electrokinetic soil processing, *Water, Air and Soil Pollution*, 125: 259-272.
- Kim, S-O., Moon, S-H., Kim, K-W., Yun, S-T., 2002, Pilot scale study on the ex situ electrokinetic removal of heavy metals from municipal wastewater sludges, *Water Research*, 36, 4765-4774.
- Kimura, T., Takase, K-I., Tanaka, S., 2007, Concentration of copper and a copper-EDTA complex at the pH injuction formed in soil by an electrokinetic remediation process, *J. Hazardous Materials*, 143, 668-672.
- Kroiss H., 2003, Wastewater sludge management – the challenges. What are the potentials of utilising the resources in sludge? In: *Biosolids 2003 – Wastewater Sludge as a Resource*. June 23-25, 2003. Trondheim, Norveç.
- Lee, H-H. and Yang, J-W., 2000, A new method to control electrolytes pH by circulation system in electrokinetic soil remediation, *J. Hazardous Materials*, B77, 227-240.
- Li, Z., Yu, J-W., Neretnieks, I., 1997, Removal of Pb(II), Cd(II) and Cr(III) from sand by electromigration, *Journal of Hazardous Materials*, 55, 295-304.
- Marchioretto, M.M., 2003, Heavy metal removal from anaerobically digested sludge, Thesis Wageningen University, Wageningen, Hollanda.
- McGrath, S.P. and Cegarra, J., 1992, Chemical extractability of heavy metals during and after long-term applications of sewage sludge to soil, *J. Soil Sci.* 43, 313-321.
- Metcalf and Eddy., 2003, *Wastewater engineering, treatment, and reuse*. Fourth Edition. Ed. by Tchobanoglous G., Burton F.L. and Stensel H.D., McGraw-Hill, New York, USA.
- Mossop KF. and Davidson CM., 2003, Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments, *Anal. Chim. Acta.*, 478, 111-118.
- Nogueira, M.G., Pzaos, M., Sanroman, M.A, Camesellde, C., 2007, Improving on electrokinetic remediation in spiked Mn kaolinite by addition of complexing agents, *Electrochimica Acta*, 52, 3349-3354.
- Nriagu J.O., 1996, A history of global metal pollution. *Science*, 272: 223-224.
- Nyamangara, J., 1998, Use of sequential extraction to evaluate zinc and copper in a soil amended with sewage sludge and inorganic metal salts, *Agriculture Ecosystems and Environment*, 69, 135-141.
- Oake, R., Booker, S., Davis, R., 1984, Fractionation of heavy metals in sewage sludges. *Water Sci. Technology*, 17, , 587-598.

- Okuno N. and Takahashi S., 1997, Full scale application of manufacturing bricks from sewage, *Water Science and Technology* 36(11): 243-250.
- Page, M.M. and Page, C.L., 2002, Electroremediation of contaminated soils. *J. Environ. Eng.* 128, 208–219.
- Paulsrud, B. and Nedland, K.T., 1997, Strategy for land application of sewage sludge in Norway, *Water Sci. Technol.* 36, 283–290.
- Priestley A.J. 2001, Report on sewage sludge treatment and disposal- environmental problems and research needs from an Australian perspective. Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation (CSIRO), Division of Chemicals and Polymers. Australia.
- Quevauviller, Ph., Rauret, G., Lopez-Sanchez, J.F., Rubio, R., Ure, A., Muntau, H., 1997, Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure, *The Science of The Total Environment*, 205, 223-234.
- Ravera, M., Ciccarelli, C., Gastaldi, D., Rinaudo, C., Castelli, C., Osella, D., 2006, An experiment in the electrokinetic removal of copper from soil contaminated by the brass industry, *Chemosphere*, 63, 950-955.
- Reddy, K.R., Donahue, M., Saichek, R.E., Sasaoka, R. 1999, Preliminary assessment of electrokinetic remediation of soil and sludge contaminated with mixed waste, *Air&Waste Manage. Assoc* 49, 823-830.
- Reddy, K.R., Xu, C.H., Chinthamreddy, S., 2001, Assessment of electrokinetic removal of heavy metals from soils by sequential extraction analysis, *J. of Hazardous Materials* B84, 279-296.
- Reddy, K.R., Danda, S., Saichek, R.E., 2004, Complicating factors of using Ethylenediamine tetraacetic acid to enhance electrokinetic remediation of multiple heavy metals in clayey soils, *Journal of Environmental Engineering*, November, 1357-1366.
- Ribeiro, A., Velizarova, E., Reffega, A., Castro, A., 2002, An electrokinetic removal of copper and chromium from wood preservation industry contaminated soil, www.1dd.go.th/wcss2002/papers/2076.pdf, 28.02.2006 tarihinde alınmıştır.
- Rotanachoo, K., 1995, Biological Heavy Metal Removal from Sewage Sludge. Masters Thesis, Asian Institute of Technology, Pathumthani, Thailand.
- Rulkens, W.H., 2003a, Energy from sludge: an overview and brief evaluation of most important options. In: 2nd International and 13th National Conference on Renewable Energy Sources. February 3-5, 2003. Czestochowa, Polonya.

- Rulkens, W.H., 2003b, Sustainable sludge management - what are the challenges for the future? In: Biosolids 2003 - Wastewater Sludge as a Resource. June 23- 25, 2003. Trondheim, Norveç.
- Sahuquillo, A., Lopez-Sanchez, J.F., Rubio, R., Rauret, G., Thomas, R.P., Davidson, C.M., Ure, A.M., 1999, Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure, *Analytica Chimica Acta*, 382, 317-327.
- Sanchez-Monedore, M.A., Mondini, C., Nobili, M., Leita, L., Roig, A., 2004, Land application of biosolids soil response to different stabilization degree of treated organic matter, *Waste Management*, 24, 325-332.
- Scancar, J., Milacic, R., Strazar, M., Burica, O., 2000, Total metal concentrations and partitioning of Cd, Cr, Cu, Fe, Ni and Zn in sewage sludge, *The Science of the Total Environment*, 250, 9-19.
- Schwager F.J., 2001, Pyrolysis and gasification: an alternative to incineration? In: IBC Conference on the Management of Waste by Incineration. London, UK.
- Sivapullaiah, P.V and Prakash, B.S.N., 2007, Electroosmotic flow behaviour of metal contaminated expansive soil, *J of Hazardous Materials*, 143, 682-689.
- Soumare, M. Demeyer, A., Tack, FMG., Verloo, MG., 2002, Chemical Characteristics of Malian and Belgian solid waste compost, *Bioresource Technology*, 81, 97-101.
- Stover, R.C., Sommers, L.E., Silviera, D.J., 1976, Evaluation of metals in wastewater sludge. *J. Water Pollution. Control Fed.* 48 (50) 2165-2175.
- Stylianou, M.A., Kollia, D., Haralambous, K.J., Inglezakis, V.J., Moustakas, G., Loizidou, D.M. 2007, Effect of acid treatment on the removal of heavy metals from sewage sludge, *Desalination*, 215, 73-81.
- Tokaloğlu, S., Kartal, S., Elçi, L., 2000, Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four-stage sequential extraction procedure, *Analytica Chimica Acta*, 413, 33-40.
- Toprak Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 10.12.2001 Tarih ve 24609 Sayılı Resmi Gazete.
- Traina, G., Morselli, L., Adorno, G.P., 2007, Electrokinetic remediation of bottom ash from municipal solid waste incinerator, *Electrochimica Acta*, 52, 3380-3385.
- Türer, D. and Genç, A., 2005, Assessing effect of electrode configuration on the efficiency of electrokinetic remediation by sequential extraction analysis, *J. of Hazardous Materials B119*, 167-174.
- Tyagi, R.D., Couillard, D., Tran, F.T., 1988, Heavy metals removal from anaerobically digested sludge by chemical and microbiological methods, *Environ. Pollut.* 50, 295-316.

- Utvik A.Ø. and Matter B., 1997, New technologies (gasification, wet oxidation). In: Sludge Treatment and Disposal: Management Approaches and Experiences -A Report Produced for the European Environment Agency.
- <http://www.environmental-center.com/articles/article804/article804.htm>
- Veeken, A.H.M. and Hameler, H.V.M., 1999, Removal of heavy metals from sewage sludge by extraction with organic acids, *Water Science Technology*, 40, 129-136.
- Viadero, R.C., Reed, B.E., Berg, M., Ramsay, J., 1998, A laboratory-scale study of applied voltage on the electrokinetic separation of lead from soils. *Science Technology* 33 (12), 1833-1859.
- Virkutyte, J., Sillanpää, M., Latostenmaa, P., 2002, Electrokinetic soil remediation-critical review. *Sci. Total Environ.*, 289, 97-121.
- Virkutyte, J., Hullebusch, E., Sillanpää, M., Lens, P., 2005, Copper and trace element fractionation in electrokinetically treated methanogenic anaerobic granular sludge, *Environmental Pollution*, 138, 517-528.
- Walter, I., Martinez, F., Cala, V., 2006, Heavy metal speciation and phytotoxic effects of three representative sewage sludges for agricultural uses, *Environmental Pollution*, 139, 507-514.
- Wang, S., Elshani, S., Wai, C.M., 1995, Selective extraction of mercury with ionizable crown ethers in supercritical carbon dioxide, *Anal. Chem.*, 67(5), 919-923.
- Wang, J.Y., Zhang, D.S., Stabnikova, O., Tay, J.H., 2005, Evaluation of electrokinetic removal of heavy metals from sewage sludge, *J. Hazardous Materials*, B124, 139-146.
- Wang, C., Li, X.-C., Ma H.-T., Qian, J., Zhai, J.-B., 2006, Distribution of extractable fractions of heavy metals in sludge during the wastewater treatment process, *Journal of Hazardous Material A137*, 1277-1283.
- Wang, J.Y., Huang, X.-J., Kao, J.C.M., Stabnikova, O., 2007, Simultaneous removal of organic contaminants and heavy metals from kaolin using an upward electrokinetic soil remediation process, *J of Hazardous Materials*, 144, 292-299
- Wong, L. And Henry, J., 1984, Decontaminating biological sludge for agricultural use, *Water Sci.Tech.*, 17, 575-586.
- Wong, J.S., Hicks, R.E., Probstini R.F., 1997, EDTA-enhanced electroremediation of metal contaminated soils. *J. Hazardous Materials*, 55, 61-80
- Wong, J.W.C., Li, K., Kure, L.K., Su, D.C., 2001, Toxicity evaluation of sewage sludges in Hong Kong, *Environment International*, 27, 373-380.
- Yeung, A.T., Hsu, C., Menon, R.M., 1997, Physicochemical soil-contaminant interactions during electrokinetic extraction, *J. Hazardous Materials*, 55, 221-237.

- Yeung, A.T. and Hsu, C-N., 2005, Electrokinetic remediation of cadmium contaminated clay, *Journal of Environmental Engineering* 131 (2), 298–304.
- Yuan, C. and Weng, C.H., 2006, Electrokinetic enhancement removal of heavy metals from industrial wastewater sludge, *Chemosphere*, 65, 88-96.
- Zagury, G.J., Dartiguenave, Y., Setier J-C., 1999, Ex situ electroremediation of heavy metals contaminated sludge: pilot scale study, *J. Environmental Engineering* October 1999, 972-978.
- Zhou, D-M., Deng, C-F., Cang, L., 2004, Electrokinetic remediation of a Cu contaminated red soil by conditioning catholyte pH with different enhancing chemical reagents, *Chemosphere*, 56, 265-273.
- Zhou, D.M., Deng, C-F., Cang, L., Alshawabkeh, A.N., 2005, Electrokinetic remediation of Cu-Zn contaminated red soil by controlling the voltage and conditioning catholyte pH, *Chemosphere*, 61, 519-527.