

THE REMOVAL OF SOME INORGANIC COMPOUNDS FROM PAPER MILL EFFLUENTS BY THE ELECTROCOAGULATION METHOD

Mehmet UĞURLU

Faculty of Science and Education. Muğla University 48000, TURKEY

ABSTRACT

Purpose of this study is to conduct experimental investigation of treating paper mill effluents using the electrocoagulation method. Removal of ammonium, phosphate, nitrite and nitrate from paper mill effluents was investigated by different current intensity, electrodes (Al and Fe) and electrolyse time. The experimental results show that the removal efficiency depends on the electrolyse time, types of electrodes and the applied current. From the experiments carried out at 12V. and at a current intensity of 77,13mA, it was found that two minutes are sufficient for the removal of the pollutants (except for nitrate) using either electrodes. BOD (Biochemical Oxygen Demand) and COD (Chemical Oxygen Demand) removal, However, required longer electrolyse times.

Key Words: wastewater, electrocoagulation, ammonium, phosphate, nitrite, nitrate

ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMİ İLE KAĞIT ATIK SULARINDA BAZI İNORGANİK BİLEŞENLERİN GİDERİLMESİ

ÖZET

Bu çalışmada, elektrokoagülasyon yöntemi kullanılarak kağıt atık sularının temizlenmesi amaçlandı. Amonyum, nitrit, nitrat ve fosfatın giderimi, farklı akım yoğunluklarında, elektrot (Fe ve Al) ve elektroliz sürelerinde incelendi. Deneysel sonuçlardan, giderim etkinliğinin, elektroliz süresi, elektrot tipi ve uygulanan akıma bağlı olarak değişim gösterdiği tespit edildi. Buna göre, 12 V ve 77,13mA akım yoğunluklarında gerçekleştirilen deneylerde her iki elektrolit türü için (nitrat hariç) 2 dakikanın yeterli olduğu söylenebilir. Ayrıca, incelenen parametrelerde Kimyasal Oksijen İsteği (KOİ) ve Biyolojik Oksijen İsteği (BOİ) değerlerinde daha iyi sonuçlar elde etmek için bu sürenin biraz daha artırılması gerektiği görüldü.

Anahtar Kelimeler: Atık su, elektrokoagülasyon, amonyum, fosfat, nitrit, nitrat

1.GİRİŞ

Artan dünya nüfusu ile birlikte endüstriyel taleplerin gerçekleştirilmesi, sürdürülebilir gelişmenin sağlanması için çevrenin korunması ve gelecek nesillere aktarılması önemli konudur. Kentleşme ve teknolojiye bağlı olarak endüstriyel, tarımsal ve diğer atık sular en yakın alıcı ortamlara verilmektedir. Genel olarak bu ortamlar en yakında bulunan deniz, göl, ırmaklar gibi ortamlar olup, burada yaşayan organizmalar ve diğer canlı türleri için çok önemli sonuçlar görülmektedir. Bu açıdan atık su kontrolü ve çevreye etkileri çok önemli bir konudur. Endüstriyel atık sular çevreye verilmeden önce belirli yöntemler kullanılarak arıtılması gerekmektedir. Bu yöntemlerden bazıları, biyolojik oksidasyon, adsorpsiyon,

1.INTRODUCTION

An increasing world population with growing industrial demands has led to the situation where the protection of the environment has become a major issue and crucial factor for the future development of industrial processes, which will have to meet the requirements of sustainable development. Industrial, agricultural and domestic wastes, due to the rapid development in technology and urbanisation, are withdrawing to several receivers. Generally, this with drown is done to the nearest water sources such as rivers, lakes, and seas. Control of wastewater pollution has great importance for both organisms, who live in water and those who benefit from water. Wastewaters are usually purified by conventional

flotasyon, kimyasal koagülasyon, UV photodecomposition ve elektrokimyasal işlemlerdir (1).

Bu arıtım yöntemlerinden biride elektrokimyasal yöntem olup, gaz, sıvı ve katıların bulunduğu ortamlara kolaylıkla uygulanabilmekte ve endüstriyel proseslerde kirlilik problemlerinin giderilmesi için yeni ufuklar açmaktadır. Bu yöntemin avantajları; ana reaktifin elektron olması, elektrokimyasal işlem sonucunda yeni ürünlerin geliştirilmesi veya mevcut atıkların daha az zararlı hale getirilmesini sağlayarak ekolojik dengeli bozmamasıdır.

Elektrokimyasal yöntemlerin kullanıldığı bir kısım çalışmalarda, poliaromatik organik bileşenleri içeren atıksuların arıtımında başarılı bir şekilde kullanıldığı (2). Elektrokoksiasyon ve elektrokoagülasyon yöntemleri ile organik ve inorganik atık suların arıtımında başarılı bir şekilde kullanılabileceği (3-10). Bir diğer çalışmada elektrokoagülasyon ve elektoredüksiyon yöntemleri kullanılarak atık sulardan nitrit ve nitratın belirgin oranda gidilebileceği rapor edilmektedir. Sonuç olarak, kirliliği ortadan kaldırmak ve atık suları temizlemek için tasarlanan elektrokimyasal proseslerin ümit vadetmekte olduğu, süre, enerji ve buna benzer diğer parametrelerin uygun şekilde kontrol edilmesi ile çevreye entegrasyon konusunda herhangi bir problemin yaşanmayacağı ileri sürülmektedir (11).

Elektrokoagülasyon, elektroliz sonucu anodun çözünmesiyle temizlenecek atık su içerisinde metal hidroksit floklarının oluşturulmasından ibaret olan bir prosesdir. Alışılmış koagülasyon-flokülasyon uygulamalarına kıyasla, elektrokoagülasyon, elektriksel alanın varlığından dolayı en küçük kolloidal parçacıkları bile uzaklaştırabilme avantajına sahiptir(7). Elektrokoagülasyon; çok küçük kolloidal tanecikleri uzaklaştırabilme, az miktarda kimyasal gerektirme, nispeten daha az çamur üretme, biyolojik olarak bozunmayan organik maddeleri uzaklaştırabilme veya biyolojik arıtıma hazır hale getirme, koagülant dozajının kolayca kontrol edilebilmesi, hidroksitler şeklindeki çökelekler veya floklar üzerinde adsorpsiyonla ağır metal iyonlarını uzaklaştırabilme, sürekli pH kontrolü gerektirmeme, iyi dizayn edilmiş sistemlerde %90 civarında yüksek verim elde edilebilme, yaklaşık 10 dakika gibi kısa temas süresi gerektirme ve nispeten düşük yatırım maliyeti gerektirme gibi avantajlara da sahiptir. Ancak bu proses; katotta üretilen H₂ gazının çökelmeyi engellemesi, artılan sudaki demir ve alüminyum iyonlarının konsantrasyonlarının nispeten yüksek olması, üretilmiş çözünmeyen hidroksitlerin elektrotlar arasında birikmesi gibi dezavantajlara da sahiptir (3,5). Ayrıca, elektrokimyasal yöntemler kullanılarak kağıt atık sularının arıtımına yönelik herhangi bir çalışmaya rastlanılmadığı ve buna karşın endüstriyel atık sularda son zamanlarda yoğun bir şekilde çalışıldığı rapor edilmektedir.

1.1 Kağıt Atık Sularının Karakteristiği

Kağıt endüstrisi çeşitli gazlar sıvılar ve katı atıklar oluşturması bakımından çevreye en fazla kirlilik veren endüstrisinden biridir (petrol, çimento, deri, tekstil ve çelik endüstrisinden sonra). Bu özelliklere sahip atık sular;

methods such as biological oxidation, adsorption, flotation, coagulation, UV photodecomposition and electrochemistry (1).

The electrochemical technologies have attracted a great deal of attention because of their versatility, which makes the treatment of liquids, gases and solids possible and environmental compatibility. In electrochemical methods, the main reagent is the electron which is a "clean reagent". Several applications of electrochemical methods were investigated by researchers, involving electrochemical treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutants (2). In recent years, electrocoagulation has been successfully tested to treat various industrial wastewater (3-10). However, Koparal et al. studied removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation. All the applications of electrochemical treatment for the purification of wastewater has been of special interest and has attracted the attention of some researchers(11).

Electrocoagulation is a process consisting of creating a flock of metallic hydroxides within the effluent to be cleaned, by electrodisolution of soluble anodes. Compared with traditional flocculation and coagulation, electrocoagulation has in theory, the advantage of removing the smallest colloidal particles: the smallest charged particles have a greater probability of being coagulated because of the electric field that sets them in motion. It has also the advantage of producing a relatively low amount of sludge (7). Secondary pollution may be caused by chemical substance added at a high concentration when chemical coagulation is applied to treat dyeing wastewater. Excessively added coagulants can be avoided by electrocoagulation, due to the generation of the coagulants by electrooxidation of a sacrificial anode. The characteristics of electrocoagulation are simple equipment and easy operation, brief reactive retention period, decreased or negligible equipment for adding chemical and decreased amount of sludge. Therefore, electrocoagulation has been widely used to treat waters containing food and protein wastes, oil wastes, synthetic detergent effluent mine wastes and heavy metal-containing solutions. This method can also be used to remove phosphate, for defluorization of water to treat potable water (3,5). However, it has never been attempted to use it for dealing with paper mill effluents before.

1.1 Characteristics of Pulp and Paper Mill Effluents

The pulp and paper industry is the sixth largest polluter (After oil, cement, leather, textile and steel industries) discharging a variety of gaseous, liquid and solid wastes

akarsu, deniz veya diğer alıcı ortamlara bırakılmadan önce çeşitli yöntemlerle arıtılmaları, ayrıca atık su yönetmeliklerine göre zehirli maddeler ve inhibitörlerden belli oranda arındırılmaları gerekmektedir. Aksi halde deşarj edildikleri sularda suyun oksijenini tüketmekte ve içerdiği maddeler nedeniyle akarsu, göl ve denizlerdeki canlı hayatını tehlikeye sokmaktadırlar. Kağıt endüstrisi atık suları, artımı en zor yapılabilen atık sularındandır. Bu, proses esnasında farklı yapılarda maddelerin kullanılması ve bu bileşiklerin atık suda belirgin olarak bulunması, ayrıca; alıcı ortamlara verilen atık suyun debisinin çok yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Bu gibi endüstriyel atık sularda zararlı bileşiklerin yanısıra renkliliğin giderilmesinde, koagülasyon, sedimentasyon, flotasyon, adsorpsiyon ve elektrokimyasal işlemler etkili bir şekilde kullanılabilir. Kağıt atık sularında, ham madde olarak kullanılan odunun ağırlığının yaklaşık % 40-50'sine yakını organik maddeler olarak atık sulara geçmekte ve bu karakterdeki atık suların arıtılmadığı takdirde ciddi çevresel kirlilik oluşturacağı rapor edilmektedir. Ayrıca, Biyolojik Oksijen İsteği (BOİ5), Kimyasal Oksijen İsteği(KOI), fenolik bileşikler, bunların klorlu türevleri askıda katı maddeler, yağ asitleri, tanin, lignin ile bu bileşiklerin klorlu türevlerini bol miktarda bulundurmaktadır (12).

Literatür çalışmalarında; kağıt atık sularında bulunan organik ve inorganik bileşenler ile renkliliğin giderilmesi için çeşitli yöntemler kullanıldığı rapor edilmektedir. Bu yöntemler hızlı ve ultra filtrasyon, iyon değişim kromatografisi, kireçle çöktürme, peroksit benzeri maddelerle ağartma, koagülant maddeler kullanma ve adsorpsiyon kabiliyeti yüksek maddelerin kullanılmasına yönelik çalışmalar verilebilir (13-16). Ancak, problemin halihazırda çözüme kavuşturulamadığı da bir realite olarak karşımızda durmaktadır.

Sunulan bu çalışmada, elektrokoagülasyon yöntemiyle kağıt endüstrisi atık sularındaki bazı bileşenlerin ve renkliliğin giderimi için demir ve alüminyum elektrot kullanılarak, belirli parametrelerde (süre ve akım şiddeti) elektroliz deneyleri yapıldı. Ayrıca, elektroliz sonunda örneklerdeki KOİ ve BOİ5 değerlerinin değişimi de belirlendi.

2. MATERYAL VE METOD

2.1 Deneysel Yöntem

Bu çalışmada kullanılan kağıt atık su örnekleri, Muğla ili SEKA Dalaman kağıt fabrikasında yaklaşık bir hafta süre ile havalandırma ünitesine alınan ve daha sonra derin deşarj ile Gökova körfezine boşaltılan noktadan alınmıştır (4500m³/Saat). Bu örnekler, herhangi bir ön işleme tabi tutulmaksızın otomatik numune alma aleti ile alınmıştır. Atık su karakteristiği Çizelge 1'de verilmektedir.

into the environment. It is the pollution of water bodies, however, which is of major concern because large volumes of wastewater are generated per metric ton of paper produced, depending upon the nature of the raw material, finished product and extend of water reuse. Since the pulp produced corresponds to only approximately 40-50% of the original weight of the wood, the effluents are heavily loaded with organic matter. These effluents cause considerable damage to receiving waters if discharged untreated since they have a high biochemical oxygen demand (BOD), chemical oxygen demand (COD), phenol compounds, chlorinated compounds, suspended solids, fatty acids, tannins, lignin and its derivatives (12).

Several physical and chemical processes for colour and some inorganic ions removal in paper mill effluents have been extensively studied, including rapid filtration through soil, ultra filtration, ion-exchange chromatography, lime precipitation and modified bleaching sequences, such as peroxide addition during extraction, the replacement of chlorine by hypo chlorite, sorption on hypo-and alum-sludge, activated carbon and on allophonic compounds etc (13-16). Moreover, the problem remains unsolved, Purpose of the study is to conduct experimental investigation of treating paper mill effluents using the electrochemical method. Removal of ammonium, phosphate, nitrite, nitrate from paper mill effluents was investigated by different current intensity, electrodes (Al and Fe) and electrolyse time.

2. MATERIAL AND METHODS

2.1 Experimental Method

The paper mill effluents utilized for this study were taken from a modern bleached Kraft mill located in western Turkey. Wastewater (4500m³/h) is discharged into Gökova gulf (Muğla, Turkey) by deep discharging after being collected in sedimentation pools and aerated for about a week. Wastewater samples used in this study taken from aerated logons right before sea discharging process. The effluent characteristics are given in Table 1.

Table 1. Characteristics of bleach Kraft mill effluents
Çizelge 1. Kağıt atık sularının karakteristiği

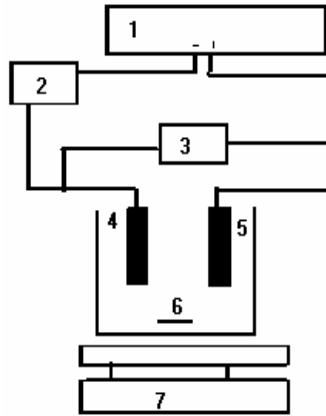
Parameter/Parametre	Value
Color/Renk	Brown / Kahverengi
pH (average)/(Ortalama)	7,50
Compounds / Bileşenler (mg/L)	
PO ³⁻ ₄	0,176
NO ₂ ⁻	0,213
NO ₃ ⁻	0,1828
NH ₄ ⁺	9,88
COD	426
BOD	25,5

2.2 Deneysel Ekipmanlar ve Ölçümler

Deneyslerde, 3 cm x 3.0 cm x 0.1cm ebatlarında alüminyum ve demir plakalar elektrot olarak kullanıldı. Her bir elektroliz işleminden önce, demir ve alüminyum elektrotların yüzeyindeki safsızlıkların giderilmesi amacıyla, %15'lik HCl çözeltisi içerisinde 2 dakika süreyle bekletildi. Anot ve katot arasındaki mesafe 2.0cm sabit olarak tutuldu. Elektrokimyasal işlemlerinin gerçekleştirildiği düzenek Şekil 1'de verilmiştir.

2.2 Experimental Set-up and Measurements

In these experiments, iron and aluminium plates (4.0 cm x 4.0 cm) were used as electrodes. They were treated with the solution of HCl (15%Wt.) for cleaning prior to use. The distance between anode and cathode was 2.0cm. The experimental apparatus is given in Fig. 1.



1. D.C Power Supply/ D.C. Güç Kaynağı
2. Digital Ammeter /Dijital Ampermetre
3. Digital Voltmeter/ Dijital Voltmetre
4. Anode / Anot
5. Cathode/ Katod
6. Magnetic bar / Mağnetik Bar
7. Magnetic Stirring Controller/ Mağnetik karıştırıcı

Figure 1. Experimental apparatus
Şekil 1. Deney Düzenegi

Karıştırma manyetik olarak yapıldı. Güç kaynağı olarak Topward Dual-Tracking DC ve Keithley 2010 marka multimetre kullanıldı. Deneyler farklı sürelerde ve akım şiddetlerinde gerçekleştirildi. Her bir deney sonucunda elektro kimyasal işleme tabi tutulmuş örnek filtre edilerek, elektrolizden önce ve sonraki amonyum, fosfat, nitrit ve nitrat konsantrasyonları standart analiz metotlarına göre Dr Lange Spektrofotometresi kullanılarak kolorimetrik olarak belirlendi (17). Daha sonra yüzde giderim oranları, elektrolizden önceki ve sonraki konsantrasyon

Stirring was done by using a magnetic stirrer. Topward Dual-Tracking DC 6303D was used as a power supply. Cell current was measured using Keithley 2010 multimeter. For each electrode type, experiments were conducted as a function of electrolyse time and current intensity. Concentrations of ammonium, phosphate, nitrite and nitrate were measured spectrophotometrically before and after electrolysis. At the end of electrolysis treated solutions were filtered before concentration determination. Then, the concentrations of compounds were measured by

farklarından belirlendi. Ayrıca, atık sularında kalite göstergeleri olan BOİ ve KOİ değerlerindeki değişimlerde özel kitler kullanılarak ölçüldü (17).

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1 Sürenin Etkisi

Kağıt atık sularında fosfat konsantrasyonlarının her iki elektrot türüne ve elektroliz süresine bağlı olarak değişim oranları karşılaştırılarak grafik edildi (Şekil 2). Buna göre her iki elektrot için artan süreyle iki dakikalık sürede hızlı bir artış ancak daha sonra fosfat giderim oranında sabitlik görüldü. Ayrıca, Fe elektrot kullanıldığında 7,5 dak. sonunda fosfat giderimi % 95 oranında gerçekleşirken, Al elektrot ile bu oranın % 70 olduğu görüldü. Yine bu şekilde Fe elektrot ile daha yüksek verimin gerçekleştirileceği görülmektedir.

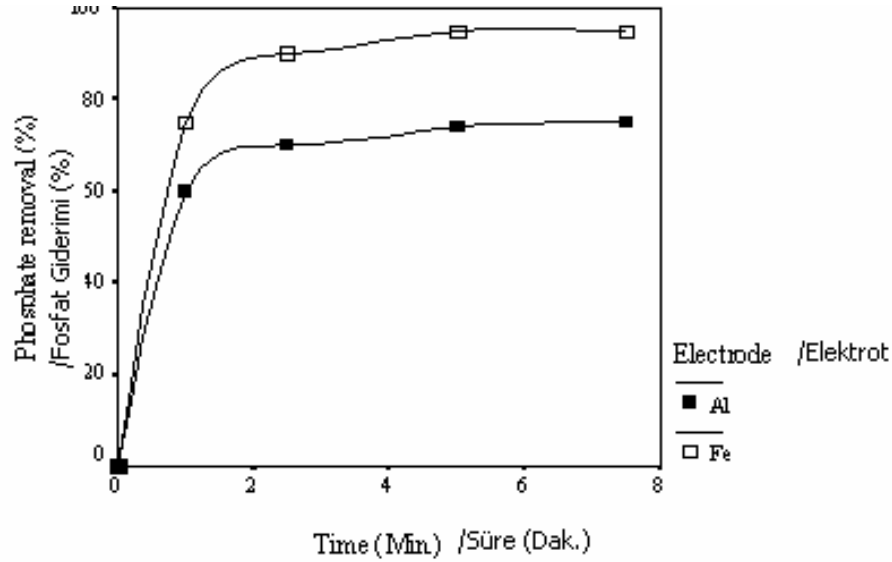


Figure.2. Phosphate removal as a function of electrolyse time (potential:12 V, current intensity: 77.13 mA)

Şekil 2. Zamana bağlı olarak fosfat konsantrasyonundaki değişim (voltaj:12 V, akım şiddeti: 77.13 mA)

Kağıt atık sularında amonyum konsantrasyonlarının her iki elektrot türüne ve elektroliz süresine bağlı olarak değişim oranları karşılaştırılarak grafik edildi (Şekil 3). Şekil 3'te, artan elektroliz süresiyle her iki elektrot için amonyum gideriminin hızlı bir şekilde arttığı yine yaklaşık 2 dakikalık elektroliz süresinden sonra giderim hızının büyük oranda düştüğü görülmektedir. Bu süreden sonra her iki elektrot için yaklaşık % 60'lık bir giderim, 7,5 dak. sonunda ise bu oranın yaklaşık %80 gerçekleştiği görüldü. Fosfat gideriminin aksine amonyum giderimi açısından her iki elektrotun benzer eğilimler gösterdiği gözlenmiştir.

the standard method (17). In addition to the removal of compounds, the changes in the structure of wastewater contaminating components were identified by BOD and COD measurements (17)

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 The Effect of Treatment Time

The effect of electrolyse time on removal of phosphate compounds from wastewater is shown in Fig 2 for both Al and Fe electrodes. As seen in Fig 2, an increase in removal of phosphate was observed for both electrode with increasing time for first two minutes. After 2 minutes phosphate removal remains constant. It was found that the phosphate removal by Fe electrode (95%) was higher than that by Al electrode (70 %)(Fig 2).

Ammonium removal as a function of electrolyse time by both Al and Fe electrodes is shown in Fig 3. As seen in phosphate removal, ammonium removal also rapidly increases during the first two minutes of electrolysis after which it becomes approximately constant. At the end of 7,5 min electrolysis, both Al and Fe electrodes removed about 80% of ammonium.

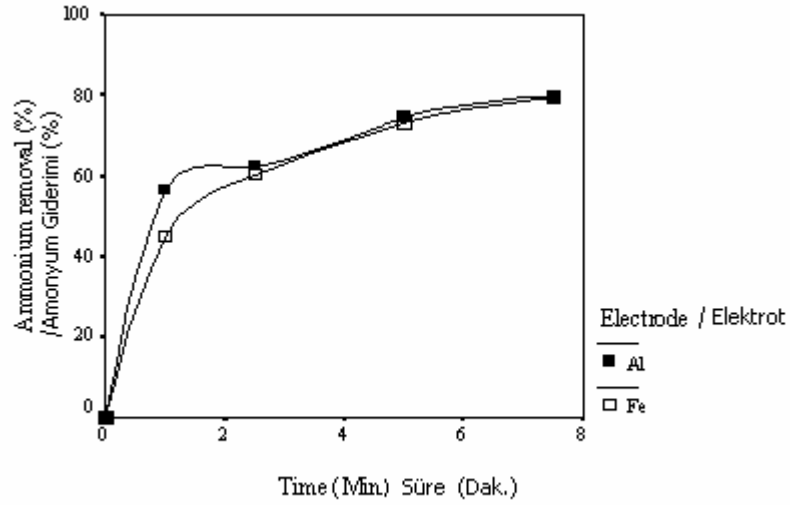


Figure 3. Ammonium removal as a function of time (potential:12V, current intensity: 77.13 mA)

Şekil 3. Demir ve alüminyum elektrot için elektroliz süresinin amonyum giderimi üzerine etkisi (voltaj:12 V, akım şiddeti 77,13 mA)

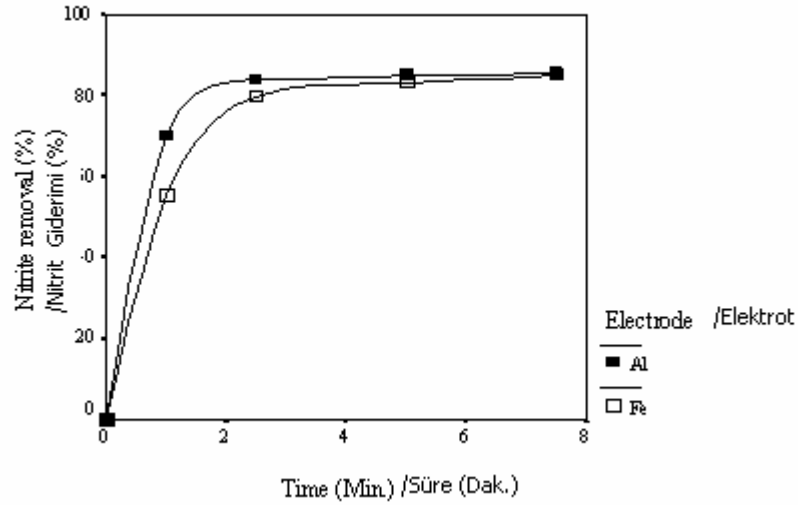


Figure 4 Nitrite removal as a function of time (potential:12 V, current intensity: 77.13 mA)

Şekil.4. Demir ve alüminyum elektrot için elektroliz süresinin nitrit giderimi üzerine etkisi (voltaj:12 V, akım şiddeti: 77,13 mA)

Kağıt atık sularında nitrit konsantrasyonlarının her iki elektrot türüne ve elektroliz süresine bağlı olarak değişim oranları karşılaştırılarak sonuçlar grafiğe aktarıldı (Şekil 4). Şekil 4 incelendiğinde, her iki elektrot için elektroliz süresiyle nitrit gideriminin 2 dakikalık sürede hızlı bir şekilde arttığı ve daha sonra ise sabit kaldığı görülmektedir. Yine bu şekilden her iki elektrot için 2 dakikalık süreden sonra yaklaşık % 80'lik bir sabit giderim oranına ulaşıldığı görülmektedir.

Fig 4 shows nitrite removal as a function of electrolyse time for both Al and Fe electrodes. As seen in Fig 4, about 80% of nitrite was effectively removed by both types of electrodes at the end of two minutes after which a plateau was reached. Al electrode appears to remove nitrite faster than Fe electrode. End of 7.5 minutes nitrite removal percentage were same for both electrode.

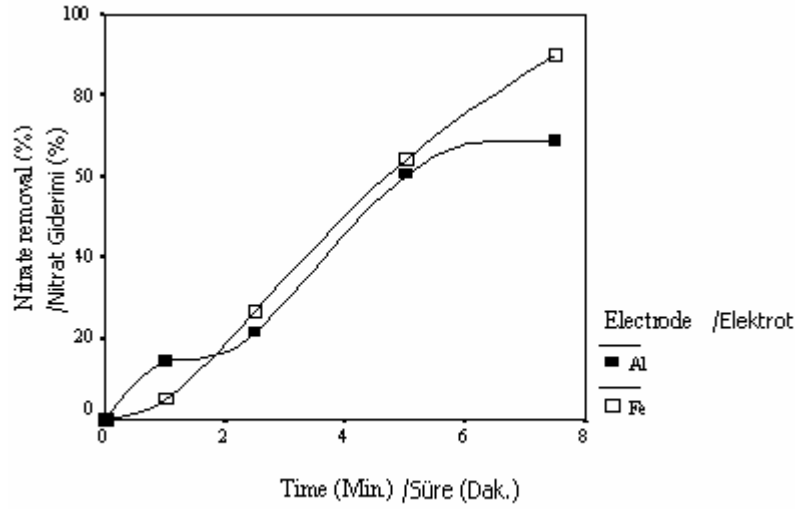
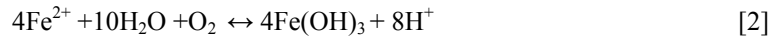


Figure 5. Nitrate removal as a function of time (potential:12 V, current intensity: 77.13 mA)

Şekil 5. Demir ve alüminyum elektrot için elektroliz süresinin nitrat giderimi üzerine etkisi (voltaj:12 V, akım şiddeti: 77.13 mA)

Kağıt atık sularında nitrat konsantrasyonlarının her iki elektrot türüne ve elektroliz süresine bağlı olarak değişim oranları karşılaştırılarak grafik edildi (Şekil 5). Şekil 5'te, demir elektrot kullanıldığında, artan elektroliz süresiyle nitrat gideriminin doğrusal bir şekilde arttığı ve 7,5 dakikalık süreye kadar belirgin oranda uzaklaştığı görülmektedir. Ancak, alüminyum elektrot kullanıldığında ise 6 dakikalık süreye kadar giderimin arttığı ve daha sonra değişmediği ve bir plato oluştuğu görülmektedir (%70).

Sulu ortamlarda elektrokimyasal mekanizmanın oldukça kompleks olduğu rapor edilmektedir (1). Elektrokimyasal bir proseste anot ve katotta aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelmektedir (18).



Yeterli akım şiddetinde ve voltajda atık suda bulunan organik ve inorganik moleküller elektroliz hücresinde katotta küçük moleküllere indirgenirler. Bu moleküller ve çözelti ortamında asılı halde bulunan katı tanecikler elektroliz esnasında ve yukarıda belirtilen reaksiyon mekanizmalarına göre oluşan hidroliz ürünleri $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ve $\text{Al}(\text{OH})_3$ tarafından tutularak H_2 ile ya yüzeye yada çökeltme yoluyla ortamdan uzaklaştırılmaktadır(19). Gerçekleştirdiğimiz çalışmada nitrat, nitrit ve fosfat negatif yüklü iyonların gideriminde görülen belirgin artışın, elektroliz esnasında oluşan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and $\text{Al}(\text{OH})_3$ ürünlerine adsorplanmasıyla açıklanabilir.

Yukarıdaki şekillerden görüldüğü gibi elektroliz süresinin artmasıyla alüminyum elektrot kullanıldığında giderimin daha fazla gerçekleşmesi, ortamda büyük oranda

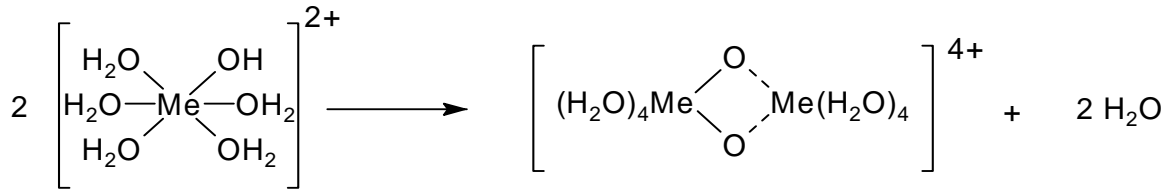
Nitrate removal as a function of electrolyse time is given in Fig 5. When Fe electrode is used, it was found that nitrate removal required longer electrolyse time increasing slowly with time. At the end of 7,5 min almost all nitrate (95%) was removed from solutions. When Al electrode is used, nitrate removal increases up to 6 min and then reaches a plateau.

The mechanism of the electrochemical process in aqueous systems is quite complex (1). Oxidation of the electrochemical process occur, respectively at the anode and cathode of the Fe and Al electrodes according to (18).

With sufficient current intensity and time, organic and inorganic molecules in wastewaters are reduced at the cathode to small molecules. Some of the small molecules and the suspended solids are captured by $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and $\text{Al}(\text{OH})_3$ which are removed by sedimentation or by H_2 flotation (20). We assume that such as nitrite, phosphate and nitrate negatively charged ions were adsorbed by $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and $\text{Al}(\text{OH})_3$ which occur during electrolyse.

As it can be seen from the Figures above, removal being higher with increasing electrolyse time when Al electrode is used makes us think that large scale monomeric hydrolyse products $[\text{Al}(\text{OH})]^{+2}$, $[\text{Al}(\text{OH})_2]^{+4}$ occur faster and neutralisation of electrostatic. It is thought that increasing electrolyse time improves the efficiency of removal by inducing faster aggregation of these hydrolyse

monomerik hidroliz ürünlerinin ($[Al(OH)]^{2+}$, $[Al(OH)_2]^+$, $[Al_2(OH)_2]^{4+}$) daha çabuk oluştuğu ve bu hidroliz ürünleri ile giderilmesi amaçlanan bileşenler arasında elektrostatik yük nötralizasyonunun demir elektroda göre daha çabuk gerçekleştiğini düşündürmektedir. Elektroliz süresi artıkça bu hidroliz ürünlerinin agregasyonun daha çabuk gerçekleşmesine yol açarak giderim verimini artırdığı düşünülmektedir. Demir ve alüminyum gibi çözünebilir elektrotlar kullanarak atık suların nitrat giderimi ile ilgili yapılan çalışmada, elektroliz hücresine potansiyel uygulandığında anotta demir ve alüminyum iyonları katotta ise hidroliz ürünlerinin oluştuğu rapor edilmektedir. Yine bu çalışmada, Al^{3+} ve Fe^{3+} iyonlarının aşağıdaki şekilde ifade edilebilecek sayısız hidroliz ürünlerinin oluşabileceği ve tanecek agregasyonu ile polimerizasyonundan sorumlu oldukları belirtilmektedir (20).



products. During electrochemical treatment, when a potential is applied between a soluble anode made from Fe/or Al and the cathode, ferrous/or aluminium ions from at the anode and hydroxyl ions are generated at the cathode. It is known that the hydrolysis products of Al^{3+} and Fe^{3+} are responsible for effects observed during particle aggregations; polymerisations as depicted in the following formula will usually take place: the possible combination of various hydrolysis products is endless and one or more of them may be responsible for the observed action of aluminium or iron (19).

Sonuç olarak, elektrokimyasal metot ile kağıt endüstrisi atık sularında bulunan nitrit, nitrat, fosfat ve amonyumun gideriminde gözlenen artma, elektroliz esnasında ortamda yüksek oranda bulunan demir ve alüminyum mikrofloklarına adsorbe olmalarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Kağıt atık sularında her iki elektrot türüne ve elektroliz süresine bağlı olarak BOI_5 değerlerinde meydana gelen değişim oranları karşılaştırılarak grafik edildi (Şekil 2).

Then, nitrite, nitrate, phosphate and ammonium is removed by sorption on the highly dispersed ferric-/or aluminium-hydroxide micro flocks. BOD removal for Al and Fe electrodes are the same for first two minutes.

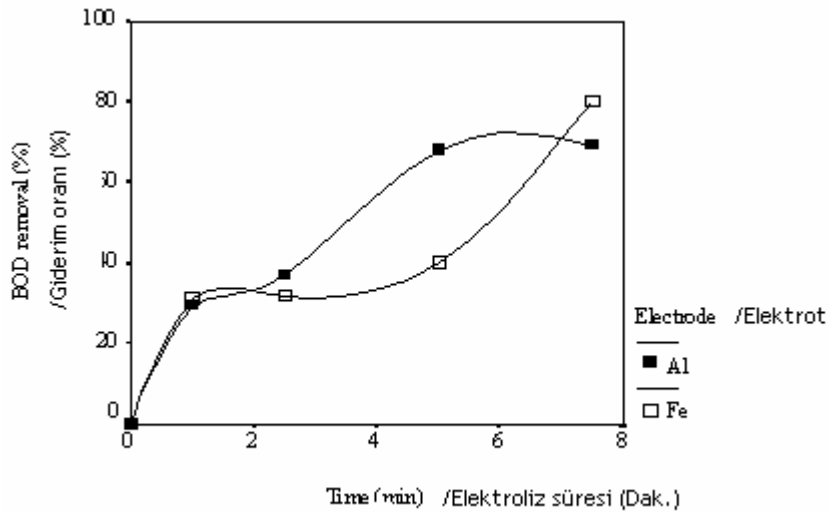


Figure 6. BOD removal as a function of time (potential:12 V, current intensity: 77.13 mA)

Şekil 6. Demir ve alüminyum elektrot için elektroliz süresinin BOI_5 giderim oranına etkisi (voltaj:12 V, akım şiddeti: 77.13 mA)

Şekil 6'da demir ve alüminyum elektrotlar için BOİ5 giderimine bakıldığında artan süreyle her iki elektrot içinde başlangıçta aynı oranda giderim sağlandığı görülmektedir. Ancak, artan süreyle alüminyum elektrotla elde edilen giderim oranı demir elektrotla elde edilen giderim oranından daha büyük olmaktadır. Yine 5 dakikalık süreden sonra alüminyum elektrot için giderim oranı sabitleşme eğilimine girmesine rağmen, demir elektrot için artan süreyle giderim oranının artmaya devam ettiği görülmektedir.

As seen in Fig 6, with increasing time rate of removal obtained with Al is higher than that of obtained with Fe. Although the percentage of removal for Al electrode appears to be become constant after 5 min (70%), the percentage of removal for Fe electrode continues to increase with time.

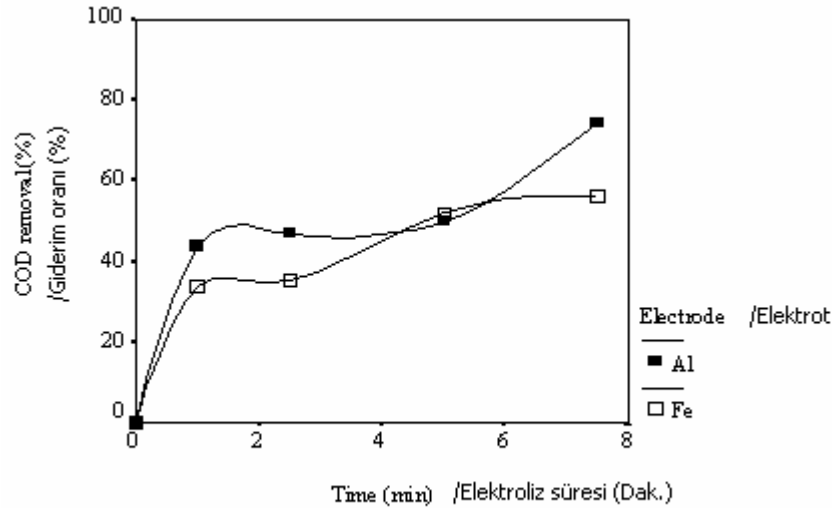


Figure 7. COD removal as a function of time (potential:12 V, current intensity: 77.13 mA)

Şekil 7. Demir ve alüminyum elektrot için elektroliz süresinin KOİ giderim oranına etkisi (voltaj:12 V, akım şiddeti: 77.13 mA)

Şekil 7'de demir ve alüminyum elektrotlar için KOİ giderimine bakıldığında kısa elektroliz sürelerinde alüminyum ve demir elektrotlar için benzer giderim değerleri elde edilmiştir. Ancak, artan süreyle alüminyum elektrotla daha yüksek bir giderimin elde edildiği görülmektedir. Yaklaşık 4 dakikalık sürede benzer giderim değerleri elde edilmesine rağmen bu süreden sonra alüminyum elektrot için giderim oranının artmaya devam ettiği demir elektrot için ise giderim oranının sabitleştiği görülmektedir.

Sheng et al (8), tekstil atık sularının arıtımında elektrokimyasal metotların kullanılması ile ilgili yaptıkları bir çalışmada renk giderimi ve KOİ değerlerinde 8 ila 10 dakika elektroliz sürelerinde yüksek verimle giderimin sağlandığını belirtmişlerdir. Gerçekleştirdiğimiz çalışmada, demir elektrot kullanıldığında 7,5 dakika sonunda BOİ için %80 ve KOİ için %56, alüminyum elektrot kullanıldığı zaman ise BOİ için %72 ve KOİ için % 74 oranında giderim elde edilmiştir. Ayrıca, gerçekleştirilen deneylerde, yaklaşık iki dakikalık elektroliz süresinde, atık sudaki renkliliğin önemli ölçüde azaldığı gözlenmiştir. Bu durum aynı zamanda renklilikten sorumlu olan fenol ve ligninin önemli ölçüde uzaklaştığını göstermektedir. Belirlenen KOİ ve BOİ5 giderim oranları da bu düşünceyi desteklemektedir.

Fig 7 shows COD removal as a function of time. COD removal by Al electrode appears to be much higher than that by Fe electrode initially (up to first 4 min). Although COD removal by Al electrode appears to reach a plateau after 2 minutes it starts increasing again around 5 minutes and contentions to increase up to 7,5 min where it reaches about 70%. COD removal for Fe electrode was constant after 5 min(50%).

Sheng et al. stated that 8-10 min. are deemed necessary to achieve good colour and COD reduction in textile wastewater (8). As a consequence, in the present study a considerable colour reduction was observed in wastewater during five minutes of time span. This also indicates that grubs caused colour and contamination are reduced at the electrolysis cell considerably (%50). Increasing amount of BOD and COD removal supported these results. We assumed that the organic compounds in paper mill effluents don't turn into another colourless organic molecules at the end of electrocoagulation experiments, but they are removed from the solution via adsorption, sedimentation and floatation.

3.2 Akım Şiddetinin Etkisi

Demir ve alüminyum elektrotlar ile atık suda kirlilik oluşturan fosfat, amonyum, nitrit, nitrat KOİ ve BOİ giderimi üzerine beş dakikalık sabit sürede akım şiddetinin etkisi incelendi. Elektrokoagülasyon yöntemi kullanılarak yapılan benzer çalışmalarda, akım şiddetinin süspans ve kolloidal halde bulunan türlerin uzaklaştırılmasında ve endüstriyel atık suların arıtımında belirgin bir etkiye sahip olduğu rapor edilmektedir (8). Sabit sürede ve farklı akım şiddetlerinde her iki elektro türü ile yapılan deneyler sonucunda elde edilen fosfat giderim oranları Şekil 8'de grafik edildi.

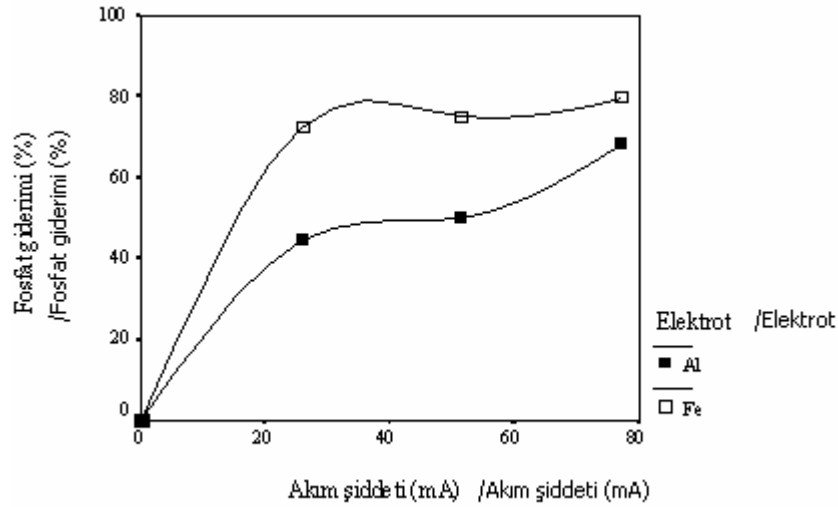


Figure 8. Effect of current intensity on phosphate removal (time: 5 min.)

Şekil 8. Demir ve alüminyum elektrotlar için akım şiddetinin fosfat giderimi üzerine etkisi (Elektroliz süresi:5 dk)

Şekil 8 incelendiğinde, her iki elektrot için artan akım şiddeti ile fosfat gideriminde hızlı bir artış gözlenmiştir. Demir elektrot kullanıldığında, fosfat giderim oranının daha yüksek olduğu, ayrıca alüminyum ve demir elektrot için yaklaşık 40 ila 60 mA arasında bir sabitleşme gözlenmekle birlikte artan akım şiddetiyle demir elektrot kullanıldığında yaklaşık %80 gideriminin sağlandığı yine bu şekilden görülmektedir.

As seen in Fig 8, the phosphate removal for both types of electrodes increased with increasing current intensity. When Fe electrode was used, the percentage of phosphate removal was much higher than Al electrode. However while the phosphate removal for Fe electrode was constant at around 30mA, for Al electrode phosphate removal was constant between 30-50mA. After 50mA, phosphate removal increased with increasing current intensity (%75).

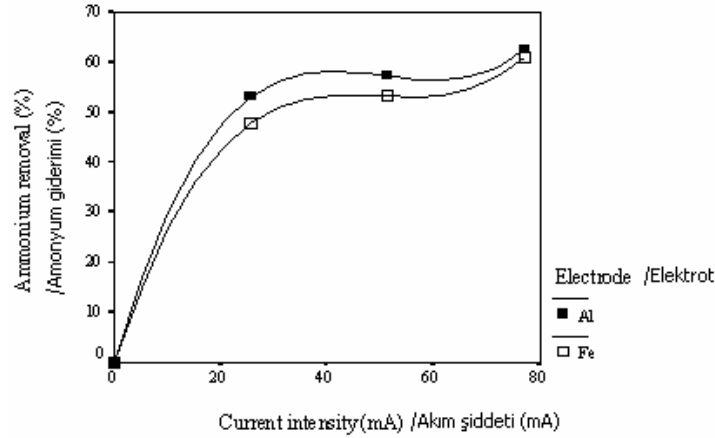


Figure 9. Effect of current intensity on ammonium removal (time: 5 min.)

Şekil.9. Demir ve alüminyum elektrotlar için akım şiddetinin amonyum giderimi üzerine etkisi (Elektroliz süresi:5 dk)

Sabit sürede ve farklı akım şiddetlerinde her iki elektrot türü ile yapılan deneyler sonucunda elde edilen amonyum giderim oranları Şekil 9'da grafik edildi. Buna göre, artan akım şiddetiyle farklı elektrotlar için yaklaşık 40 mA akım şiddetine kadar benzer giderim değerleri elde edilmiştir. Bu akım şiddetinden sonra giderim oranları artan akım şiddetiyle yavaş bir değişim göstermektedir. 40 mA'lık akım şiddetinden sonra alüminyum elektrot için daha yüksek giderim değerlerinin elde edildiği görülmektedir (Şekil 9).

The effect of current ammonium removal by both Al and Fe electrodes is found to be approximately the same. However, the ammonium removal for Al electrode is much higher than Fe electrode initially.

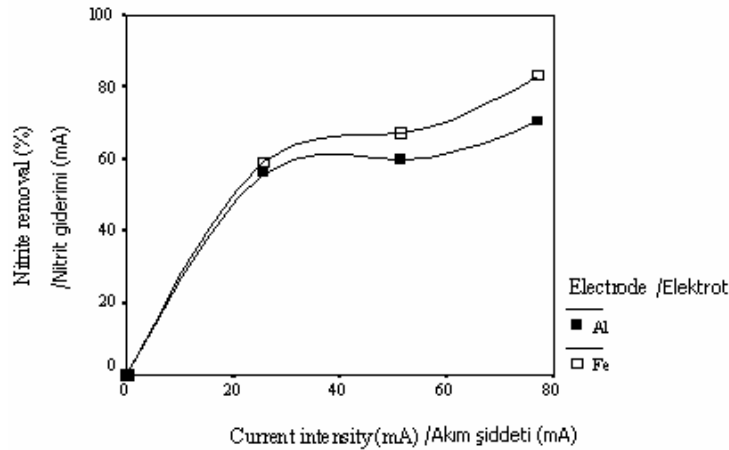


Figure 10. Effect of current intensity on nitrite removal (time: 5 min.)

Şekil 10. Demir ve alüminyum elektrotlar için akım şiddetinin nitrit giderimine etkisi (Elektroliz süresi:5 dk)

Artan akım şiddetiyle her iki elektrot için nitrit giderimi hızlı bir şekilde artmakta 40 mA'lık akım şiddetinden sonra ise giderim hızı yavaşlamaktadır (Şekil 10). 30mA ve 55mA aralığında nitrit değerlerinde her iki elektrot için sabitlik gözlenirken, demir elektrot kullanıldığında yaklaşık 25mA'lık akım şiddetinde Al elektrotta oranla daha fazla nitrit gideriminin gerçekleştiği görüldü. Yine tüm akım şiddetlerinde demir elektrot için daha yüksek nitrit giderimi elde edilmiştir.

The nitrite removal for both electrodes increased with current intensity as seen in Fig10 for both electrode. Nitrite removal remained about constant between current 30mA and 55mA. after which start to increase. The nitrite removal by Fe electrode was higher than that by Al electrode at current intensities higher than ≈ 25 mA..

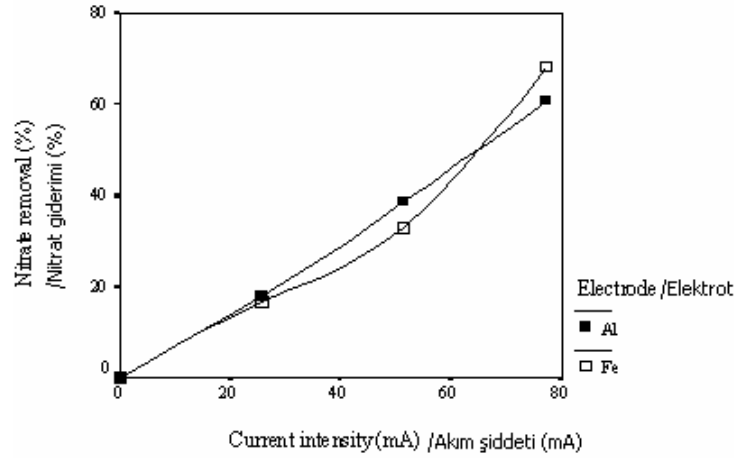


Figure 11. Effect of current intensity on nitrate removal (time: 5 min.)

Şekil 11. Demir ve alüminyum elektrotlar için akım şiddetinin nitrat giderimi üzerine etkisi (Elektroliz süresi:5 dk)

Şekil 11'de, sabit sürede ve farklı akım şiddetlerinde her iki elektro türü ile yapılan deneylerde nitrat giderim oranları verilmektedir. Buna göre, her iki elektrot için nitrat giderimi benzer eğilimler göstermektedir. Ancak, demir elektrot kullanıldığında alüminyum elektrota oranla yaklaşık 75mA akım şiddetinde daha yüksek giderim elde edilmiştir (%70).

Akım şiddetinin giderime olan etkisi incelendiğinde, genel olarak akım şiddetindeki artışa bağlı olarak giderim oranlarının da arttığı benzer çalışmalarda rapor edilmektedir. Bu çalışmalarda, yüksek akım şiddetinde giderimin yüksek olması, elektrotlar arasındaki çözeltinin iç direncindeki azalma ve buna bağlı olarak organik ve inorganik türlerin elektrotlara transfer hızının artmasıyla ilişkilendirilmektedir(1,4,8,19,21).

Kağıt atık sularında kirlilik parametrelerinden olan BOİ ve KOİ değerlerinde meydana gelen değişimler sabit sürede ve farklı akım şiddetinde her iki elektrot için incelendi. Daha sonra elde edilen sonuçlar BOİ5 ve KOİ için sırasıyla için Şekil 12 ve Şekil 13'de grafik edildi.

The percentage of nitrate removal as a function of current intensity for both electrodes was shown in Fig.11. With increasing current intensity nitrate removal increased rapidly. It was observed that the nitrate removal for Fe electrode was much higher than Al electrode for current intensity of 75mA.

The current intensity was found to influence the treatment efficiency of the electrochemical process in previous investigations (1,4,8,19). In all these studies, it was shown that the inorganic compound removal efficiency from wastewater were increased significantly with the applied current intensity. These enhancement effects are attributed to the increase in the driving force of the electrode reaction, in addition to the increase in current, with increasing voltage. This is because potential is the major driving force for the respective phenomena of interest in electrochemical reactors (21).

BOD and COD removals from the paper mill effluent as a function of current intensity were measured 5 minute time. With sufficient power supply, the organic compounds are reduced at the cathode to smaller molecules. Some of this small organic molecules and the suspended solids are captured by $Fe(OH)_3$ or $Al(OH)_3$ which is removed by sedimentation or by H₂ flotation (4,23). In fact, during the present experiments small amounts of sludge were scraped off from the top and the bottom of the electrolytic cell, evidence of the sedimentation and flotation action.

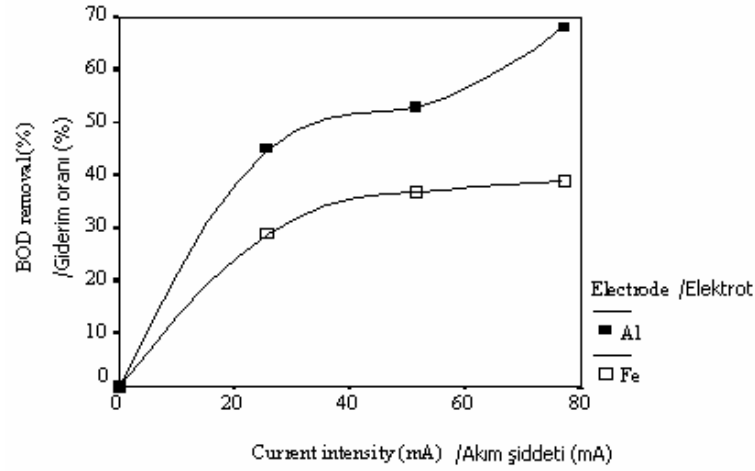


Figure 12. Effect of current intensity on BOD removal (time: 5 min)

Şekil 12. Demir ve alüminyum elektrotlar için akım şiddetinin BOİ₅ giderimi üzerine etkisi (Elektroliz süresi:5dk)

Şekil 12'den görülebileceği gibi düşük akım şiddetlerinde her iki elektrot benzer davranış sergilerken artan akım şiddetiyle alüminyum elektrot için daha büyük BOİ₅ giderim değerleri elde edilmiştir. Yaklaşık 40 mA'lık akım şiddetinden sonra, her iki elektrot için giderim hızlarında farklılıklar gözlenmektedir. Demir elektrot ile sabitlik gözlenirken, alüminyum ile 7,5 mA de yaklaşık %70 oranında gerçekleşti.

For both Al and Fe electrodes as the current intensity is increased, BOD removal also increased (Fig. 12). While BOD removal reaches a plateau (40%) for Fe electrode after about 40mA, it continues to increase for Al electrode(70%). For all current intensities BOD removal by Al electrode is much higher than by Fe electrode.

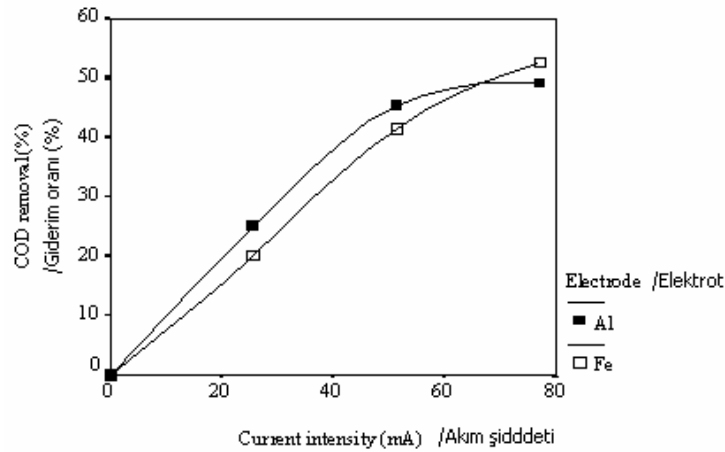


Figure 13. Effect of current intensity on COD removal (time: 5 min)

Şekil 13. Demir ve alüminyum elektrotlar için akım şiddetinin KOİ giderimi üzerine etkisi (Elektroliz süresi:5 dk)

Şekil 13'te, sabit sürede ve farklı akım şiddetlerinde her iki elektro türü ile yapılan deneylerde KOİ giderim oranları verilmektedir. Buna göre, her iki elektrot için benzer davranış gözlenirken, artan akım şiddetiyle demir elektrot için daha büyük KOİ giderimi elde edilmiştir (%56). Yaklaşık 60 mA'lık akım şiddetinden sonra her iki elektrot içinde giderim hızında belirgin bir düşme görülmektedir (Şekil 13).

At low current intensities both electrodes show similar behaviours for COD removal. Results are given in Figure 13. Approximately at 70mA same efficiency of removal (50%) is obtained by both electrodes. It is also reported in a similar study that when organic pollutants in effluents are treated with electrochemical methods, COD removal and colour removal increase with increasing current intensity (23).

Elektrokoagülasyon, elektroliz ürünü H₂ ve O₂ gazlarının üretimi, Fe ve Al gibi aşınabilen anotların oksidasyonundan kaynaklanan çok değerlikli katyonların oluşturulmasına dayalı olarak kombine sistemden oluşmaktadır. Gaz kabarcıkları, kirletici bileşenleri daha kolay konsantrere olabilecekleri, toplanabilecekleri ve uzaklaştırılabilecekleri çözelti yüzeyine flotasyonla taşıyabilmektedir. Metal iyonları; H₂ gazının üretimi esnasında katotta oluşan OH⁻ iyonları ile reaksiyona girerek, çözünmeyen ve süspansiyon bileşenleri çöktürebilir veya ortamda mevcut olabilen negatif yüklü kolloidal tanecikleri nötralize ederek koagülasyona katkıda bulunabilir. Belirli akım şiddetinde organik maddeler katotta indirgenerek daha küçük moleküllere parçalanabilirler. Daha sonra bu organik moleküller elektroliz esnasında oluşan Fe(OH)₃ yada Al(OH)₃ hidroliz ürünlerine adsorplanması ve H₂ flotasyonu ile ortamdan uzaklaştırılabilecekleri rapor edilmektedir (4,23). Gerçekleştirilen çalışmada BOİ ve KOİ değerlerinde akım şiddeti arttıkça giderimde belirgin oranda düşmenin gerçekleşmesi yukarıda belirtilen faktörlerden kaynaklandığı söylenebilir. Benzer çalışmada, çeşitli poliaromatik organik bileşikler ihtiva eden endüstriyel atık suların elektrokimyasal arıtımı sonucunda akım şiddetine paralel olarak atık suyun renginde belirgin azalmanın gerçekleştiği rapor edilmektedir(23). Gerçekleştirilen çalışmada akım şiddeti arttıkça tüm maddelerde belirgin oranda artışın gerçekleşmesi, moleküllerin elektrot yüzeyine difüzyon hızı ve artan akım şiddetine paralel olarak hidroliz ürünlerine adsorplanmasıyla ilişkilendirilebilir.

4. SONUÇ

Elektrokimyasal işlemler sonucunda, kağıt atık sularında kirlilik ve renklilik oluşturan bileşenlerden fosfat, nitrit, nitrat, amonyum BOİ ve KOİ giderim oranları incelendi. Yaklaşık 12 volt ve 77,13 mA'lık akım şiddetinde yapılan elektrokimyasal deneylerde, her iki elektrot için (nitrat hariç) inorganik türlerin gideriminde yaklaşık 2 dakikalık sürenin yeterli olabileceği söylenebilir. BOİ ve KOİ gideriminin ise biraz daha fazla zaman gerektirdiği tespit edilmiştir. Akım şiddetinin giderime etkisi incelendiğinde genel olarak artan akım şiddetiyle beklenildiği gibi giderim verimlerinde artış gözlenmiştir. Ortalama olarak 40-80 mA'lık akım şiddeti değerlerinin dikkate alınan maddelerin büyük oranda giderimi için yeterli olduğu belirlenmiştir.

Çevre kirliliği olgusunun giderek önem kazandığı çağımızda, elektrokimyasal yöntemlerin kağıt endüstrisi atık sularında istenmeyen inorganik bileşenlerin, BOİ ve KOİ giderimleri açısından son derece ümit verici yöntemler olduğu söylenebilir.

In the experiments carried out at different current intensities, removal being high can be explained through a decrease in intra-resistance of solution and associated increase at the transfer-speed of organic and inorganic species to electrodes.

4. CONCLUSIONS

The efficiency of electrochemical methods for removal of phosphate, ammonium, nitrate, BOD and COD removal are examined in this study. From the experiments carried out at 12V. and current intensity of 77.13 mA, it can be said that for both electrodes for the removal of these pollutants, except for nitrate, two minutes are sufficient. However, it was found that for BOD and COD removal a little bit more time is required. When the effect of current intensity on removal was examined, as it was expected, an increase of removal efficiency was generally observed with increasing current intensity. It was found that 40-80mA is sufficient on a large scale for the removal of above-mentioned pollutants.

In an era when phenomena of environment attracts a great attention, electrochemical methods can be said to be a promising cleaning and purifying method of wastewater of paper industry

KAYNAKLAR/ REFERENCES

1. Gürses, A., Yalçın, M. and Doğan, Ç., "Electrocoagulation of some reactive dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables", *Waste Management*, 22: 491-499 (2002).
2. Panizzo, M., Bocca, C. and Cerisola, G., "Electrochemical treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutants", *Wat. Res.*, 34(9):2601-2605 (2000).

3. Do, J.S. and Chen, M.L. "Decolourisations of dye-containing solutions by electrocoagulation", *J.App. Electrochem.*, 24:785-790 (1994) .
4. Lin, S.H., Shyu, C.T. and Sun, M.C. "Saline wastewater treatment by electrochemical method", *Wat.Res.*, 32:1059-1066 (1998).
5. Vik, E.A., Carlson, D.A., Eikum A.S. and Gjessing, E.T., "Electrocoagulation of potable water", *Wat. Res.* 18:1355-1360 (1984).
6. Lin, S.H. and Peng, C.F., "Continuous treatment of textile wastewater by combined coagulation, electrochemical oxidation and activated sludge", *Wat.Res.* ,30:587-592 (1996).
7. Pouet, M.F. and Grasmick, A., "Urban wastewater treatment by electrocoagulation and flotation", *Wat. Sci.Tech.*, 31:275-283 (1995).
8. Lin, S.H. and Peng, C.F., "Treatment of textile wastewater by electrochemical method". *Wat.Res.* 28:277-282 (1994),
9. Tsai, C.T., Lin, S.T., Shue, Y.C. and Su, P.L., "Electrolysis of soluble organic matter in leachate from landfills". *Wat.Res.*, 31:3073-3081 (1997).
10. Naumczyk, L., Szprkowiez, F., "Electrochemical Treatment of Textile Wastewaters", *Wat. Sci. Texh.*, 34(11):17-24 (1996).
11. Koparal, A.S. and Ögütveren, Ü.B., "Removal of nitrate from water by electro reduction and electrocoagulation". *Journal of Hazardous Materials*, B 89:83-94 (2002).
12. Muna, Ali, T.R., "Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review", *Advances in Environmental Research.*, 5:175-196 (2001).
13. Clark, T., Bruce, M. and Anderson, S., "Decolorization of extraction stage bleach plant effluent by combined hypochlorite oxidation and anaerobic treatment", *Water Sci. Tech.*, 29(5-6):421-432 (1994).
14. Frostell, B., Boman, B., Ek, M., Palvall, B., Berglund, M. and Linstrom, A., "Influence of bleaching conditions and membrane filtration on pilot scale biological treatment of Kraft mill bleach effluent", *Water Sci. Tech.*, 29(5-6):163-176 (1994).
15. Streat, M., Patrick, J.W. and Camporro-Perez, M.J., "Sorption of phenol and chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons", *Water Sci. Res.*, 29:467-472 (1995).
16. Diez, M.C., Mora, M.L. and Videla, S., "Adsorption of phenolic compounds and colour from bleached Kraft mill effluent allophonic compounds", *Water Res.*, 33(1):125-130 (1999).
17. APHA, *Standard Methods for the examination of water and wastewater* , (1995).
18. Pykhteev, O.Yu., Efimov, A.A. and Moskvin, L.N., "Hydrolysis of iron (III) aqua complexes", *Russian Journal of Applied Chemistry*, 72 (1): 9-20(1999).
19. Ögütveren, Ü.B. and Koparal, S., "Color removal from textile effluents by Electrochemical Destruction", *J. Environ. Sci Health.*, A29 (1):1-16(1994).
20. Johnson, P.N. and Amirtharajah,A., "Ferric chloride and alum as single and dual coagulants", *AWWA.*, 5:232-239 (1983).
21. Xiong, Y. and Karlsson, H.T., "An experimental investigation of chemical oxygen demand removal from the wastewater containing oxalic acid using three-phase three-dimensional electrode reactor", *Advances in Environmental Research.*, 7: 139-145 (2002).
22. Vlyssides, A.G., Papaioannou, D., Loizidou, M., Karlis, A.A. and Zarpas, A.A., "Testing An Electrochemical Method For Treatment Of Textile Dye Wastewater", *Waste Management*, 20: 569-574 (2000).
23. Uğurlu, M., "Kağıt Endüstrisi Atık Sularının Adsorpsiyon ve Elektrokimyasal Metotlarla Arıtılması", Doktora Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum 65-85 (2001).