

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ENDÜSTRİYEL ATIKSULARDA BULUNAN ÇOKLU
BOYAR MADDELERİN
ELEKTROKOAGÜLASYONLA GİDERİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Arzu Nur YÜCEL

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Abdil ÖZDEMİR

Haziran 2021

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ENDÜSTRİYEL ATIKSULARDA BULUNAN ÇOKLU
BOYAR MADDELERİN
ELEKTROKOAGÜLASYONLA GİDERİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Arzu Nur YÜCEL

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 17/06/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

**Prof. Dr.
Abdil ÖZDEMİR
Jüri Başkanı**

**Prof. Dr.
Mustafa GÜLFEN
Üye**

**Prof. Dr.
Mehmet İŞLEYEN
Üye**

BEYAN

Yüksek lisans tezi olarak sunulan bu çalışmanın kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından, veri toplanması ve yazımına kadar bütün safhalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmayla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarımı ihlal edici bir davranışımın olmadığı beyan ederim.

Arzu Nur YÜCEL

17.06.2021

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Prof. Dr. Abdil ÖZDEMİR'e teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar olanakları konusunda anlayış ve yardımlarını esirgemeyen Sakarya Üniversitesi Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Mehmet NEBİOĞLU'na teşekkür ederim.

Ayrıca bu süreçte motivasyon, yardım ve desteğini benden esirgemeyen her zaman yanımda hissettiğim değerli eşim Fatih YÜCEL'e çok teşekkür ediyorum. Elbette bu günlere gelmemde asıl emeği geçen ve başarılarımı borçlu olduğum canımdan değerli aileme gönülden sevgi ve şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	v
TABLolar LİSTESİ.....	vi
ÖZET.....	vii
SUMMARY	viii

BÖLÜM 1.

GİRİŞ	1
-------------	---

BÖLÜM 2.

GENEL BİLGİ.....	3
2.1. Tekstil Boyar Maddeler.....	3
2.1.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması.....	5
2.1.2. Boyar maddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması	5
2.1.3. Boyar maddelerin çözünürlük yapılarına göre sınıflandırılması.....	8
2.1.4. Boyar maddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması	10
2.2. Tekstil Atıksularındaki Boyar Maddelerinin Giderim Yöntemleri	14
2.2.1. Kimyasal yöntemler	14
2.2.2. Fiziksel yöntemler	18
2.2.3. Biyolojik yöntemler	19
2.3. Tekstil Atıksulardan Boyar Maddelerin Elektrokimyasal Yöntemler ile Giderimi	23
2.3.1. Elektrokimyasal yöntemler	23
2.3.2. Elektrokimyasal yöntemler	24
2.3.3. Elektrokimyasal yöntemler.....	24

BÖLÜM 3.

MATERYAL VE YÖNTEM	34
3.1. Deney Düzenegi	35
3.2. CLS Kalibrasyonu	37
3.3 Hesaplamalarda Kullanılan Denklemler.	40

BÖLÜM 4.

ARAŞTIRMA BULGULARI	41
4.1. pH Parametresinin Etkisi.....	41
4.2. Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Etkisi	43
4.3. Akım Yoğunluğunun Etkisi	44
4.4. Elektrolit Miktarının Etkisi	46
4.5. Kurumuş Çamurun Analizi	47
4.6. Elektroliz Süresinin Etkisi.....	51

BÖLÜM 5.

SONUÇ ve ÖNERİLER.....	52
------------------------	----

KAYNAKLAR	53
-----------------	----

ÖZGEÇMİŞ	61
----------------	----

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

EK	: Elektrokoagülasyon
EF	: Elektroflotasyon
A	: Amper
EO	: Elektrokoksiasyon
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
pH	: Çözeltideki Hidrojen İyonu Konsantrasyonun Negatif Logaritması
G	: Gram
MG	: Miligram
L	: Litre
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
⁰ C	: Celcius
%	: Yüzde
UV-Vis	: Ultraviyole ve Görünür Işık Absorpsiyon Spektroskopisi
FTIR	: Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Monoazo dispers boyar maddenin kimyasal yapısı	6
Şekil 2.2. Reaktif boyar maddenin yapısındaki gruplar	12
Şekil 2.3. Atıksulardan boya giderilminde kullanılan yöntemler	22
Şekil 2.4. Elektrokimyasal hücrenin şematik gösterimi.....	26
Şekil 2.5. Elektrokoagülasyonun prosesinin temel aşamaları.....	27
Şekil 3.1. a) Isolan Bordeaux, b) Remazol Red ve c) Erionyl Red boyalarının kimyasal bağ yapısı.....	35
Şekil 3.2. Elektrokoagülasyon deney düzeneği	36
Şekil 3.3. Elektrokoagülasyon mekanizması	37
Şekil 3.4. Her bir boyanın ve boya karışımın absorpsiyon spektrumları.	39
Şekil 4.1. Başlangıç pH'mın RR, IB ve ER giderim verimliliğine etkisi. t=20 dk; C ₀ =100 mgL ⁻¹ ; i=2.3256 mA/cm ² ; T=293.15 K; d=2.0 cm; NaCl=3 g/L	43
Şekil 4.2. Başlangıç konsantrasyonunun RR, IB ve ER'nin giderim verimliliğine etkisi. t=20 dk; i=2.3256 mA/cm ² ; T=293.15 K; d=3.0 cm; NaCl=3 g/L, pH=6.....	44
Şekil 4.3. Akım yoğunluğunun RR, IB ve ER giderim verimliliğine ve enerji tüketimine etkisi. t=20 dk; C ₀ =100 mgL ⁻¹ ; T=293.15 K; d=2.0 cm; NaCl=3 g/L, pH=6.	46
Şekil 4.4. Elektrolit miktarının RR, IB ve ER giderim verimliliğine ve enerji tüketimine etkisi. t=20 dk; C ₀ =100 mgL ⁻¹ ; i=2.3256 mA/cm ² ; T=293.15 K; d=2.0 cm; pH=6	47
Şekil 4.5. Saf boyaların a) EK prosesinden önce ve b) EK prosesinden sonra FTIR spektrumları.....	49
Şekil 4.6. Kurumuş boya çamurunun suda tekrar çözüldükten sonraki UV-Vis spektrumları. Çamur koagülasyon prosesinin sonunda toplanmaktadır	50
Şekil 4.7. Elektroliz süresinin RR, IB ve ER giderim verimliliği üzerine etkisi C ₀ =100 mgL ⁻¹ ; i=2.3256; T=293.15 K; d=2.0 cm; NaCl=3 g/L, pH=6.....	51

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Tekstil boyar maddelerin genel özellikleri	4
Tablo 2.2. Çeşitli tipteki boyar maddelerin içerikleri.	10
Tablo 2.3. Atıksu arıtımında uygulanan proseslerin karşılaştırılması	17
Tablo 2.4. Tekstil endüstrisi atıksuları arıtma prosesleri değerlendirmesi.	21
Tablo 2.5. Bir elektrokimyasal yönteminin anot ve katotta tahakkuk eden reaksiyonlar.	25
Tablo 2.6. Elektrokoagülasyon prosesinin avantaj ve dezavantajları.	28
Tablo 3.1. CLS kalibrasyonu eklenen ve bulunan değerler.	39

ÖZET

Anahtar kelimeler: Boyar madde, elektrokoagülasyon, tekstil endüstrisi atıksuları

Bu tezde üç farklı sentetik boya karışımının, Erionyl Red (ER), Isolan Bordeaux (IB) ve Remazol Red (RR), elektrokoagülasyon (EK) yöntemi kullanılarak sulardan giderimi çalışması anlatılmıştır. Giderim için gerekli olan parametreler ayrı ayrı optimize edilmiştir. Boyar maddeler kendileri toksik olabildiği gibi toksik etkiye sahip türlerini de oluşturabilirler. Renkli atıklar sularda kolloidal yapılar oluşturarak kötü kokunun yanında kötü görünüm verir. Kolloidal yapı güneş ışınlarının suların iç kısmına girişini engelleyeceği için sulardaki yeşil yaşamın fotosentez olayını durduracaktır. Aynı zamanda bu sular içme sularına karışması insan yaşamını da kötü yönde etkileyecektir. Demir elektrotlar kullanılarak optimum giderim verimliliği ve enerji tüketimi şartlarını bulmak için boya konsantrasyonu, tuz konsantrasyonu, akım yoğunluğu ve pH'ı içeren dört farklı parametre araştırılmıştır. Üç farklı ticari boyanın suda 100 ppm seviyesinin belirlenmesi için kemometrik bir yöntem geliştirilmiştir. Deneylerin giderim verimliliği klasik en küçük kareler metodu (CLS) uygulanarak hesaplanmıştır. EK tekniği tekli ve karışık boyaların sudan gideriminde iyi bir giderim verimliliği göstermiştir. Bütün optimizasyon deneyleri 100 mg/L boya konsantrasyonu kullanılarak yapılmıştır ve üç boya ile karışımlar için akım yoğunluğunun 2.33 mA/cm² olduğu ve enerji tüketiminin 1.25 kWh/m³ civarında olduğu hesaplanmıştır.

REMOVAL OF MULTIPLE DYEING MATERIALS IN INDUSTRIAL WASTEWATER BY ELECTROCOAGULATION

SUMMARY

Keywords: Dye, electrocoagulation process, wastewater of textile industry

In this thesis, the removal of three different synthetic dye mixtures, Erionyl Red (ER), Isolan Bordeaux (IB) and Remazol Red (RR), from water using electrocoagulation (EK) method is described. The parameters required for removal have been individually optimized. While dyestuffs can be toxic themselves, they can also create toxic species in water. Colored wastes create colloidal structures in the water and give bad appearance as well as bad odor. The colloidal structure will stop the photosynthesis of the green life in the water, as it will prevent the sun rays from entering the interior of the water. At the same time, mixing of these waters with drinking water will adversely affect human life. Four different parameters including dye concentration, salt concentration, current density and pH were investigated in order to find optimum removal efficiency and energy consumption conditions by using iron electrodes. A chemometric method has been developed to determine the removal amount of three different commercial dyes in water. The removal efficiency of the experiments was calculated by applying the classical least squares method (CLS). The EK technique has shown good removal efficiency in removing single and mixed dyes from water. All optimization experiments were carried out using a dye concentration of 100 mg/L and the current density for the three dyes and mixtures was calculated to be 2.33 mA/cm² and the energy consumption to be around 1.25 kWh/m³.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Su en küçük ve en büyük canlılarda, insan faaliyetlerini ve bütün biyolojik yaşamı ayakta tuttuğundan canlılar için hayati öneme sahiptir. Su insan vücudunun önemli bir kısmını oluştururken dünyamızın %70 kaplamaktadır. Yeryüzündeki su kaynaklarının yaklaşık %0,3 içilebilir ve kullanılabilir özelliktedir. Nehirler, kanallar, haliçler ve diğer su kütlelerindeki suyun kalitesi endüstriyel kanalizasyon, kimyasal gübre, pestisitler ve artan su kaynaklarının kullanılması gibi doğal faktör ve insan kaynaklı faaliyetlerden etkilenir [1]. Günümüzde hızlı nüfus artışı, kontrolsüz kaynak tüketimi, sanayileşme, plansız kentleşme yaşanmaktadır. Buna bağlı olarak çevre sorunları ortaya çıkmaktadır. Başta su olmak üzere kullanılan bütün doğal kaynaklarda kirletici unsurlar önemli boyut ve miktara yaklaşmıştır [2].

Dünyada ve ülkemizde, özellikle endüstrinin gelişmesine kaynaklı endüstriyel atıksu arıtımı gün geçtikçe daha büyük bir sorun haline gelmektedir. Türkiye’de faaliyet gösteren organize sanayi bölgelerinde kullanılan atıksuların 143 milyon m³ ’ü arıtılmadan akarsulara, şehir kanalizasyonlarına, kuru dere yataklarına ve diğer alıcı ortamlara verilmektedir. Bununla birlikte şu anda kullanılan atıksu arıtım yöntemlerine oranla daha düşük maliyetli ve daha yüksek verimli arıtım yöntemleri için arayışlar sürmektedir. Tekstil endüstrisi yüksek su tüketimi ve çok sayıda kimyasal madde kullanıldığından endüstriyel kirlenmenin önlenmesi ve su kaynaklarının korunması açısından önem teşkil eder. Türkiye’de tekstil endüstrisi toplam endüstriyel üretimin 1/5’lik dilimini kapsadığından, üzerinde durulması gereken sektörlerden birisidir. Tekstil endüstrisinin gelişmekte olan ülkelerin ihracatında ve istihdamında önemli bir konuma sahip olması konuyu daha da hassas kılmaktadır [3].

Tekstil endüstrisinden çıkan atıksulardaki kirliliğin kaynağı liflerde bulunan safsızlıklar, boyamada kullanılan boyar maddeler ve kimyasal maddelerdir. Tekstil atıksularının güçlü renk, geniş miktarda askıda madde, yüksek pH, KOİ ve yüksek sıcaklık içerdiği bilinmektedir. Bu karakteristikler, tekstil atıksularının artımını oldukça güçleştirir. Endüstriyel atıksuların giderim işlemi için ekonomik, verimli olmasının yanı sıra daha az çamur miktarı ve yer kaplayan sistem olması önemlidir. Bunun yanında kimyasal ihtiyacı daha az yöntemler gerekmektedir [4].

Literatürde tekstil atıksularından arıtılması ve renk giderimi sırasında birçok yöntem geliştirilmiştir. Daha önce denenmiş olan ozonla oksidasyon, biyolojik oksidasyon, kimyasal oksidasyon, kimyasal çöktürme, adsorbsiyon, membran prosesler gibi birçok proses uygulanmıştır. Yüksek verimli renk giderimi sebebiyle tekstil atıksularının arıtımında elektrokimyasal yöntemlerin daha fazla kullanılmaktadır. Tekstil atıksularının alıcı ortamlar üzerine etkileri göz önünde tutularak ve yakın zamanda renk içinde standart oluşturulacağı düşünülerek, bulanıklık giderimi ile birlikte renk gideriminde de elektrokoagülasyon yönteminin ne kadar etkili olabileceği önem kazanmaktadır [5].

Sunulan çalışma elektrokoagülasyon prosesinin boyaların giderimindeki verimliliğini ve elektrokoagülasyon prosesi süresince ve sonrasında seçilen boyaların eşzamanlı tespiti için bir kemometrik metodun geliştirilmesini tanımlamaktadır. Bu çalışmada, rastgele seçilen üç boya RR, IB ve ER kullanılmıştır. En yüksek giderim verimliliğinin sağlanabilmesi için aynı miktarda boyalar karıştırılmış ve çözeltinin boya konsantrasyonu, tuz konsantrasyonu, akım yoğunluğu ve pH'ını içeren farklı parametreler araştırılmıştır. Metodun giderim verimliliği CLS metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Bütün parametrelerin optimizasyonundan sonra, elektrokoagülasyon prosesinin maliyeti çalışmanın sonunda hesaplanmıştır.

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİ

2.1. Tekstil Boyar Maddeler

Boyar madde renkli organik bileşiklerdir ve genellikle içinde çözünebildikleri sıvı bir solüsyondan uygulanan ve uygulandıkları substrata afinite gösteren maddelerdir. Pamuk, elyaf, yün, kumaş gibi maddelere kendi kendine ya da kimyasal tepkime yapacak malzemeler aracılığıyla çekim oluşturan, uygulanan ürünlere renk verebilen kimyasal maddelerdir. Boya ise boyar maddeye çeşitli katkı maddeleri katılması sonucu oluşur. Boyar maddeler sentetik veya doğada da bulunabilirler. Doğal boyar maddeler genellikle bitkilerden, hayvanlardan, maya ve bakteri gibi mikroorganizmalardan kimyasal ve fiziksel işlemler sonucunda elde edilmektedir [6].

Boyar maddeler farklı kimyasal özellikleri ve bağ yapılarına göre sınıflandırılabilirler. Bazı boyar maddeler kimyasal reaksiyona girip ve güçlü bağlar oluştururken bazıları ise fiziksel güçlerle bir aradadır. Boyar maddelerin sınıflandırırken boyama özelliklerine göre reaktif, dispers ve asit boyar madde şeklinde genellikle üç gruba ayrılır. Asit boyar maddeler ipek, naylon, yün ve birtakım akrilik tekstil ürünlerinde uygulandığında, suda çözünüp anyonik bileşikler meydana getirmektedir. Anyonik bileşikler ile lifler arasında Van der Waals, hidrojen ve iyonik bağlar oluşmaktadır. Reaktif özellikteki boyar maddeler pamuk ve yapay ipekte kullanıldığında, suda çözünerek anyonik bileşikler oluşturur. Oluşan bileşikler liflere kovalent bağla bağlanmaktadır. Dispers boyar maddeler ise genellikle polyesterler ve oleofilik lifler için tercih edilmektedir [7]. Endüstride elyafa renk vermek amacıyla boyama işlemlerinde çeşitli boyar maddelerin kullanımı söz konusudur. Bu endüstride kullanılan boyar maddeler organik yapıda olup, boyanacak kumaşla fizikokimyasal veya kimyasal etkileşimi sonucunda liflere renk veren maddeler olarak kabul edilmektedir [8]. Boyar madde olarak değerlendirebilmek için bir kimyasal maddenin;

- a. Elektronlarda rezonans sergilemesi
- b. Yapısında bir veya daha fazla kromofor grubu bulundurması (R.NO₂, N₂O, -N=N-,C=O, -C=O-, -C=S-)
- c. Elektromanyetik spektrumun görünür bölgede absorplama/yansıtma özelliğini göstermesi
- d. Çift bağlara sahip olması
- e. Oksokrom gruplarına sahip olması (-OH, -OCH₃, -SO₃H, -COOH, -NH₂, -NHRNR₂) gerekmektedir [9,10].

Tekstil endüstrisinde tercih edilen boyar maddelerin genel özellikleri Tablo 2.1.'de verilmiştir [11].

Tablo 2.1. Tekstil boyar maddelerin genel özellikleri [11].

Boya sınıfı	Tanım	Tipik uygulama alanı	Boya elyaf bağ düzeneği	Tipik kirleticiler	Atıksu niteliği
Asit	Suda çözünen anyonik bileşenler	Yün, poliamid	İyonik	Renk, organik asitler	Asidik, ağır metal tuzları bulunabilir
Bazik	Suda çözünen, parlak renkli	Akrilik, bazı polyesterler	İyonik	Renk	Zayıf asidik
Direkt	Suda çözünen anyonik bileşikler	Selüloz, rayon	İyonik	Köpük kırıcı, renk, yüzey aktif madde, katyonik fiksator, egalizatör	Ağır metal tuzları, nötral, yüksek miktarda tuz veya formaldehit
Dispers	Suda çözünmez	Polyester, asetat ve diğer sentetikler	Kolloidal impregnasyon adsorpsiyon	Organik asitler, renk, keriyer, egalizatör, dispergator, köpük kırıcı	Nötral, çevre için zararlı kimyasallar
Reaktif	Suda çözünen, anyonik birleşikler	Selüloz ve türevleri, yün	Kovalent	Renk, tuz, alkali, köpük kırıcı, yüzey aktif maddeler	Alkali, yüksek miktarda tuz

Tablo 2.1. (Devamı)

Boya sınıfı	Tanım	Tipik uygulama alanı	Boya elyaf bağ düzeneği	Tipik kirleticiler	Atıksu niteliği
Kükürt	Kükürt içeren organik bileşenler	Selüloz ve türevleri	Boya elyaf üzerinde çökeler	Renk, alkali, oksidatif ve redüktif maddeler	Alkali, yüksek miktarda tuz, sülfür bileşikleri
Vat	Suda çözünmez kompleks yapılar	Selüloz ve türevleri	Boya elyaf üzerinde çökeler	Renk, alkali, oksidatif ve redüktif maddeler	Alkali, oksidasyon kimyasalları olabilir.

2.1.1. Boyar maddelerin sınıflandırılması

Tekstil boyar maddeler: boyama özelliklerine, çözünürlüklerine ve kimyasal yapılarına, göre 3 ana grupta sınıflandırılır [12].

- Kimyasal yapılarına göre sınıflandırma
- Suda çözünürlüklerine göre sınıflandırma
- Boyama özelliklerine göre sınıflandırma

2.1.2. Boyar maddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması

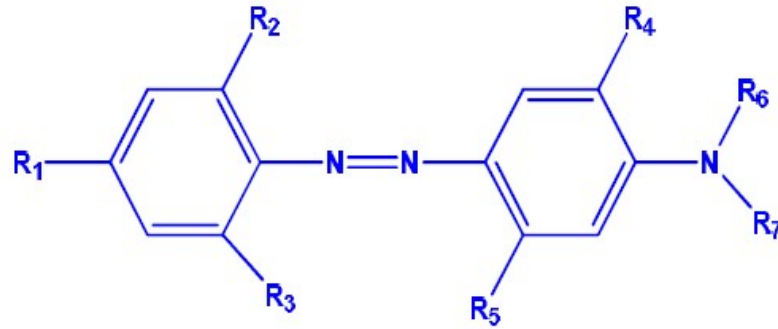
Kimyasal yapılarına göre boyar madde sınıflandırmasında molekül yapısı esas kabul edilebilirken molekülün renk verici ve kromojen özellikteki grupları esas alınabilir. Kromofor grup bulunduran aromatik halkalı yapılara “kromojen grup” denir. Boyar maddelerin pratik ve sentez uygulamalarının kimyasal sınıflandırması aşağıda verilmiştir [14].

- Azo boyar maddeler

Organik yapılu boyar maddelerin en önemli ve sayısı fazla olan grubu oluşturur. Kükürt ve küpe boyar maddeleri hariç, boyama metotlarının ki tercih edilen boyar maddelerin hepsinin yapısında azo grubu bulunur. Bunlar bünyelerindeki kromofor grup olarak da adlandırılan azo grubu ile (-N=N-) karakterize olur. Grupta bulunan azot atomları sp^2

hibritleşmesi sonucu karbon atomlarına bağlanır. Bu işlem sonunda azo grubuna bağlanmış olan karbon atomlarından biri aromatik yada çok halkalı, diğerinin ise enolleşme özelliği olan düz zincire bağlı bir grup olması mümkündür. Bundan dolayı molekül en az bir aril grubunu içerir. Genelde $ArN=N-R$ şeklinde formüleştirebilir. Burada, R heteroaril, enolleşebilen bir alkil grubu ya da aril'dir [15].

Doğal boyar maddelerin hiçbirinde azo grubu bulunmaz. Azo boyar maddelerden alifatik grup bulunduranları renk şiddet özelliği düşüktür. Ancak renk tonlarında geniş bir aralığa sahiptir. Bu sınıftaki bütün boyar maddeler yapay şekilde elde edilir [16].



Şekil 2.1. Monoazo dispers boyar maddenin kimyasal yapısı [17].

b. Polimetin boyar maddeler

Bu grupta bulunan boyar maddeleri renkli bileşikler arasında büyük gruplar meydana getirirler. Yapısındaki q yüküne göre polimetin boyar maddeleri sınıflandırılabilir. Şayet q negatif ise (-) anyonik, q pozitif ise (+) katyonik veya q yüksüz ise nötral polimetin boyar maddeleri olarak sınıflandırılabilir [14,15].

c. Nitro ve Nitrozo boyar maddeler

Bu grupta bulunanların kimyasal yapılarında nitrozo ya da nitro grubu yer almaktadır. Bununla beraber elektron verici grup bulundurlar. Nitrozo veya nitro grubu ile elektron verici grup birbirlerine göre ortada yer alırlar. Nitrozo boyar maddelerinde, fenol veya naftoller HNO_2 ile tepkimesi sonucunda nitrozolanır. Nitrozo bileşiklerinin başka boyar maddelerin sentezinde de kullanımı mevcuttur. Tek başına bulunması halinde hiçbir boyar madde özelliği taşımaz [14,15].

d. Arilmetin boyar maddeler

Genel formülasyonu $Ar-X=Ar$ biçimindedir. Formülde yer alan X, (-CH=) ya da (-N=) olabilir. X yerine -CH= geldiği bu bileşiklere diarilkarbonyum, -C(Ar)= geldiği durumdaki bileşiklere triarilkarbonyum bileşikleri olarak isimlendirilir. X'in -N= olduğundaki durum aza türevidir. Bu gruptaki boyar maddelerin hepsinde ve arilmetin boyar maddelerin aza benzerlerinde X ile ifade edilen grup absorpsiyon düzeneğinin esas parçası olarak tanımlanır. Arilmetin boyar maddelerin pek çok tepkimeleri elektrofilik özelliğinden kaynaklanır [14,15].

e. Karbonil boyar maddeler

Molekül yapısında komşu çift bağlar ile bu bağlara komşu halde minimum iki karbonil grubu bulunduran bileşiklere denmektedir. Bu bileşiklerdeki karbonil grupları, molekülde kısa zincirli bir çift/tek bağ komşuluğu ve tekrarı bulunsa bile, uzun dalga boylu absorpsiyonlar oluşturabilirler.

Örnek olarak; antrakina 1-, 1,4- ve 1,5- konumlarında elektron verici grupların ortaklaşmasıyla görünür alanda absorpsiyon yapan bileşikler elde edilir. Yeşil renkli bir azo boyar maddesinin yapısı çok kompleks olmasına rağmen, 1,4- difenilamino antrakina gibi basit yapıya sahip bir karbonil boyar maddesi bu rengi verecek bir absorpsiyona sahiptir [16,18].

f. Kükürt boyar maddeler

Kükürt, fenoller, sodyum sülfür veya sodyum polisülfürün aromatik aminler ile tepkimeye girmesiyle oluşan, büyük molekül yapılı, suda çözünmeyen ve renkli organik bileşikler kükürt boyar maddeleri olarak adlandırılırlar. Kısaca Bm-S-S-Bm olarak gösterilir. Bu boyar maddelerin disülfür grupları (...-S-S...), bazik ortamlarda Na_2S ile kaynatıldıklarında merkaptogruplarına (...-S- Na^+) dönüşerek suda çözünen leuko bileşikleri meydana getirir [19].

g. Aza (18) annulen boyar maddeler

Kapalı bir sistemin aromatik yapıya sahip olup olmadığı moleküler yörünge teorisinde Huckel kuralına göre $(4n+2) \pi$ elektronlarının sayısı ile tayin edilir. $n = 1, 2, 3, \dots$ gibi bir tamsayı ise 6, 10, 14, 18, 22 elektronlu sistemler aromatik olabilir. Ancak aromatikliğin oluşabilmesi için bu sayıdaki elektronların bulunduğu sistemin elektronlarının bir düzlemde bulunması ve delokalize olması şarttır. Annulen, art arda C-C ve C=C bağlarından meydana gelen tek halka [n] olarak adlandırılır.

Bu boyar madde grubunda bulunan, 18 π elektronlu ve komşu halde çift bağları bulunan halkalı bir renklendirici yapı bulundurulur. Bu sınıftakiler boyar maddelerin, kanın ve yeşil yapraklı bitkilerin boyar maddeleri ile ftolasiyanin boyar maddeleri en önemlisi sayılabilir [15,16].

2.1.3. Boyar maddelerin çözünürlük yapılarına göre sınıflandırılması

Çözünürlük özelliğine göre boyar maddeler su içerisinde çözünen ile çözünemeyen olarak ikiye ayrılmaktadır.

a. Suda çözünebilen boyar maddeler

Boyar madde molekülü yapısında tuz oluşturabilen en az bir grup teşkil eder. Boyar madde sentezinde kullanılan başlangıç maddelerinde eğer su içerisinde çözüdürücü özellikte gruplar bulunmuyorsa, boyar madde molekülüne çözüdürücü grubu ilave edilmesiyle çözünürlük sağlanmış olur. Fakat başlangıç için seçilen maddelerin iyonik grup bulundurması, boyar madde sentezinde seçilen metotta tercih edilmektedir. Boyar maddelerdeki tuz bulunduran grupların karakterlerine göre üç sınıfa ayrılır [16].

1. Katyonik suda çözünen boyar maddeler

Anorganik asitler ile organik asitler kullanılır. Organik asitlere (HCl) ya da (COOH)₂ örnek verilebilir. Molekül yapısındaki bazik grup (-NH₂), çözünürlüğü sağlar. Bu grup asitlerle birlikte oluşturmuş şekildedir.

2. Anyonik suda çözünen boyar maddeler

Anyonik olarak sulu ortamda çözünen gruplar arasında en fazla sülfonik (-SO₃) asitlerin, karboksilik (COO⁻) asitlerin de bir bölümünün sodyum tuzlarını içerirler (-COONa ve SO₃Na). Anyonun mezomerisi sayesinde renk oluşmaktadır.

3. Zwitter iyon karakterli boyar maddeler

Bu karakterdeki boyar maddeler boyama sırasında, bazik ya da nötral ortamlarda tavır olarak anyonik boyar maddelere benzer davranış gösterir. Molekül yapısında asidik ve bazik gruplar aynı anda bulunur. Bu durum ise iç tuz oluşmasına sebep olur [20,21].

b. Suda çözünemeyen boyar maddeler

Bu grupta bulunan boyar maddeler tekstil gibi başka alanlarda da tercih edilmektedir. Suda çözünmeyen boyar maddeler birçok sınıflara ayırmaktadır.

1. Substratta çözünebilir boyar maddeler

Bunlar, sentetik liflere uygulanan ve sıvı dispersiyon (süspansiyon) içinde ince halde dağılmış şekilde hazırlanan dispers boyaları ve aynı zamanda solventte çözünür boyaları içerir [22].

2. Geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler

Kükürt ve küpe boyar maddeleri bu yöntemlere göre uygulanırlar. Bunlar, kimyasal dönüşüm ile suda çözünür hale dönüştürülür ve sulu solüsyondan uygulandıktan sonra kumaşa tekrar çözünemeyen duruma gelirler. Bu prensibe göre sülfür boyalar ile vat boyalarda uygulanır, ikisi de selülozik liflere affinite gösteren alkali çözünür indirgenme ürünleri verirler. Boya, hava ile oksidasyon sonucunda orijinal çözünmez haline dönüşür [22].

3. Elyaf içinde oluşturulan boyar maddeler

Ftalosiyaninler ve azoik boyar maddeler bu sınıfa girer. Kimyasal bir reaksiyonla iki ayrı bileşenden elyaf içinde oluşturulan boyar maddelerdir. Bu boyar maddeler suda çözünmeyen pigmentlerdir [23].

4. Organik çözücülerde çözünebilir boyar maddeler

Bütün organik çözücülerde çözünebilir, diğer adı solvent boyar madde olan boyar maddelerdir. Vaks, matbaa mürekkebi ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılırlar. Bu boyar maddeler lak ya da sprey şeklinde uygulanabilirler [23].

5. Polikondensasyon boyar maddeler

Bu boyar maddeler son zamanlarda geliştirilmekte olan boyar maddelerdir. Elyafın üzerlerine uygulanması sırasında ya da uygulanmasından sonra, birbirleriyle veya diğer moleküller ile kondense şekilde daha büyük yapıli moleküller meydana getiriler [21].

6. Pigmentler

Pigmentler farklı yapıda boyar maddelerdir. Bunlar kumaşlara ya da herhangi diğer substratlara afinitesi olmayan ve pigment partiküllerinin çok büyük sayıda molekül içermeleri bakımından boyalardan farklılık gösterirler. Pigmentler uygulandıkları

ortamda çözünmez halde küçük partiküller halinde bulunurlar. Substrata tutunabilmeleri polimer, plastik ya da eriyik gibi ilave bileşiklerin eklenmesi ile sağlanır [24].

2.1.4. Boyar maddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması

Bu özelliğe göre sınıflandırmada, boyaların kimyasal yapısı dışında elyafı boyama yöntemlerinden hangisi ile boyayabildiği ön plandadır ve buna göre de boyama özelliğine göre bir sınıflandırma yapılır [25]. Farklı tipteki boyar maddelerin bileşimleri Tablo 2.2.'de verilmektedir [26].

Tablo 2.2. Çeşitli tipteki boyar maddelerin içerikleri [26].

Boya Tipi	Atıksu İçerisindeki Bileşimi
Direkt Boya	Boya, mirabilite, tuz, sodyum karbonat, yüzey aktif madde
Asidik Boya	Boya, mirabilite, amonyum sülfat, asetik asit, sülfirik asit, yüzey aktif madde
Reaktif Boya	Boya, sodyum hidroksit, sodyum fosfat, sodyum hidrokarbonat, mirabilite, üre, yüzey aktif madde
Metal Kompleks Tuz Boya	Boya, sülfirik asit, sodyum asetat, amonyum sülfat, mirabilite, yüzey aktif madde
Asidik Mordan Boya	Boya, asetik asit, mirabilite, sodyum bikromat, yüzey aktif madde
Sülfür Boyaları	Boya, sodyum sülfid, sodyum asetat, mirabilite
Katyonik Boya	Boya, sodyum asetat, sodyum karbonat, amonyum asetat, yüzey aktif madde
Dispers Boya	Boya, taşıyıcı (çeşitli), hidrosülfid, yüzey aktif madde
Vat Boya	Boya, sodyum hidroksit, sodyum hidrosülfid, mirabilite, turkey kırmızı yağı
Pigment	Pigment, amonyum, sodyum alginat, reçine, mineral yağlar
Naphtol Boya	Boya, sodyum hidroksit, hidroklorik asit, sodyum nitrit, sodyum asetat, yüzey aktif madde

a. Asit Boyar Maddeler

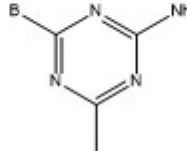
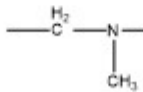
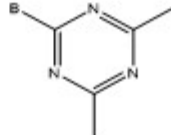
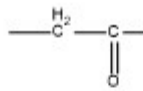
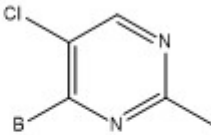
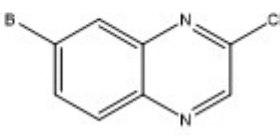
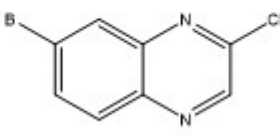
Asit boyar maddelerin molekül yapısına bakıldığından nadir olarak bir veya birden fazla karbonil asit ve sülfonil grubu bulundurulur [15]. Boyar madde anyonu renkli bileşendir ve anyonik sınıfta yer alırlar. Özellikle protein ve poliamid elyafın boyanmasında kullanılırlar. Poliamid elyaf da kimyasal yapı açısından proteinlerle benzer özelliğe sahip olduğundan asit boyar maddelere karşı ilgisi fazladır. İplik, kumaş, yün-yaprak ve şerit olmak üzere üretimin her aşamasında kullanılabilir [25,27].

b. Bazik (Katyonik) Boyar Maddeler

Katyonik grubu renkli kısımda taşıyan, organik bazların hidroklorürleri ya da asetat tuzları şeklindeki boyar maddelerdir. N ve S atomlarını pozitif yük taşıyıcı olarak bulundurulur. Yapılarından kaynaklı bazik oldukları için elyafın anyonik grupları, boyar madde katyonu; elyaf-boyar madde tuzunu oluşturur ve aralarındaki bağ iyoniktir. Bu boyar maddelerin en karakteristik özellikleri renk şiddetleri ve parlaklıklarıdır. Genel olarak tannik asit ($C_{76}H_{52}O_{46}$) ile asetik asit ($C_2H_4O_2$) katkısıyla boyama işlemi gerçekleştirilir. Polyakrilik elyafların hızlı şekilde boyanması için sıcaklık $80-90^{\circ}C$ ' de olmalıdır. Bu sıcaklıklarda kumaştan ayrılmazlar [19,25].

c. Reaktif Boyar Maddeler

Uygun şartlarda lif ile kimyasal etkileşime giren, kovalent bağ ile elyafa bağlanmaktadır. Reaktif boyar maddeler poliamid, yün, ipek ve selülozik elyaf boyama işleminde kullanılırlar. Kovalent bağ oluşturabilen tek boyar maddedir. Küçük tanecikli yapısı life hızlı biçimde temas etmelerini sağlar. En çok mavi, portakal, sarı ve kırmızı gibi renklerin elde edilmesinde kullanılırlar [19]. Boyama yarı sürekli ya da sürekli yapılabilir. Parlak renklere sahip olan bu boyar maddeler basit yapılarından spektrumlarında çok dar ve şiddetli pikler gösterir [25].

Çözünürlük Grubu		Köprü	Elektrofilik	Fonksiyonel		
SO ₃ ⁻		SO ₃ ⁻	Kromofor	B	X	Y
SO ₃ ⁻	AZO	-NH-		F ⁻		
	Azo Metal Kompleks (Ni, Cu)			Cl ⁻		
	Aritrinkinen			Br ⁻		
	Ftalosiyanın	-NH-SO ₂ -		OSO ₃ ⁻		
						
			B-SO ₂ -CH ₂ -OSO ₃ -H			

Şekil 2.2. Reaktif boyar maddenin yapısındaki gruplar [28].

d. Direkt Boyar Maddeler

Bu boyar maddeler bazen karboksilli asitlerin ve genellikle de sülfonik asitlerin sodyum tuzları şeklindedir. Buradan anlaşılacağı gibi renkli bölümün oluşmasını sağlayan iyon anyon biçimindedir. Direkt ve asit boyar maddeler ile aralarında yapıları bakımından net bir hudut bulunmamaktadır. Direkt boyar maddelerin büyük bir kısmı azo boyar maddeler sınıfına girmektedir. Direkt boyar maddeler mordanlama işlemi gerçekleştirilmeden boyar madde içeren çözeltisinden yüne ya da selüloz direkt çekilebilmektedir. Maliyetlerinin uygun olması, boyama işlemlerinin basit gerçekleşmesi ve boyama sırasında elyafı yıpratmaması özellikleri sebebiyle tercih edilirler. Hiçbir kimyasal bağ oluşturmadan elyafın iç misellerinde depolanırlar. Renkli bölümünde bazik gruplar barındıranlar, sulu çözeltilerinde zwitter iyon halinde bulunmaktadır. Genel olarak selülozik elyafın boyanmasında tercih edilirler. Yaş

haslıkları sınırlıdır. Birkaçı ise naylon deri, kâğıt ve ipek boyamalarında uygulanırlar [18,25].

e. Küpe (Vat) Boyar Maddeler

Bu boyar maddeler molekül yapılarında minimum iki tane oksijen (O_2) atomu bulduran bileşiklerdir. Genellikle iri, ince ve çok ince toz şeklinde bulunmaktadır. Vat boyar maddeler su içerisinde çözünmezler; ancak alkali sodyum ditiyonitte ve hidroksit gibi indirgenlerin yardımıyla suda çözünebilen formdaki indirgenmiş ve çözünür özellik kazanmış genellikle beyaz ve renksiz olan leuko bileşiklerine dönüşürler. Protein elyafın boyanmasında kullanılsa da daha çok selülozik elyafın boyanmasında kullanılır. Bu koşullarda hayvansal ve bitkisel lifleri kolayca boyarlar. İndigo ve indantren mavisi gibi küpe boyaları, daha çok pamuk boyamacılığında kullanılırlar [29]. Yıkamaya, ışığa ve sürtünmeye karşı dirençleri çok yüksektir [25].

f. Mordan Boyar Maddeler

Mordanın anlamı boyar maddeyi elyafa sabitleyen madde veya bileşimdir. Bu boyar maddeler bazik ya da asidik fonksiyonel gruplar içerirler. Doğal ve sentetik boyar maddelerin çoğu bu sınıfta yer alır [16,18]. Hayvansal ve bitkisel elyaf türleri ile kararsız bileşiklerin meydana gelmesini sağlar. Bundan kaynaklı boyar madde ile elyaflara karşı benzer kimyasal ilgiye sahip maddeler, ilk elyafa yerleştirilmektedir. Sonrasında elyaf ve boyar madde su içinde çözünmeyen bir bileşik oluşturacak şekilde reaksiyona girdirilir. Bunun sonunda boyar madde elyafın üzerine yerleşir. Al, Fe, Sn ve Cr tuzları ile boyama yapılmadan önce mordanlama yapılır. Bu işlem sonrasında krom bileşikleri katılarak boyama işlemi gerçekleştirilir [25].

g. Dispers Boyar Maddeler

Düşük molekül ağırlıklı, hidroksil ve amino gruplarını içeren bileşiklerdir. Polyester elyaf, yüksek kristalize ve belirgin suyu sevmeme özelliğinden dolayı büyük molekül yapılı boyar maddeler elyaf içerisine zor temasta bulunurlar. Elyaflar kimyasal olarak etkin gruplar bulundurmadığından boyar madde anyon ile birlikte katyonlarını da bağlayamamaktadır. En çok polyesterin boyanmasında kullanılır [25]. Denge halindeyken elyaf üzerine çekilmesi (afinitesi) iyi fakat difüzyon yavaştır. Bu sebeple dengeye varmak yani boyama süresi uzun olduğundan pratik değildir. Bu gruptaki bazı boyar maddeler termofiks şartlar altında dayanıklı değildir. Süblimleşme eğilimleri

fazladır. Bu durum naylona bitişik malzemenin boyanmasına sebebiyet vermektedir [30].

h. Geliştirilmiş Boyar Maddeler

Geliştirilmiş boyar maddeler pamuk ve poliamid elyafların boyama işleminde kullanılır. Işığa dirençleri az olsa da boyanmış elyafların çabuk yıkanması sebebiyle tercih edilirler [25].

i. Pigment Boyar Maddeler

Bu boyar maddelerin diğer substratlara ve tekstil elyaflarına karşı çekim gücü bulunmamaktadır. Uygulamadaki pigmentler, süspansiyonlar şeklindeki kuruyan yağların yanında reçineler içinde de olur [16,31].

j. Anilin Siyahı

Oksitleyici boya olan anilin siyahı, anilinin oksitlenmesiyle oluşur ve çözülmez bir pigmenttir. Poliamid elyafı ile pamuğun boyama işleminde uygulanır. Yüksek şiddetli parlaklık ve maliyet açısından uygun olması sebebiyle kullanılır [25].

k. Sülfür Boyar Maddeler

Amino ve nitro gruplarını yapısında bulunduran amino bileşiklerin sodyum sülfid veya sülfür ile birlikte yüksek sıcaklıklarda reaksiyona girmesiyle elde edilirler. Çoğunlukla siyah, kahverengi ve koyu mavi gibi koyu renkleri tercih eder [25].

l. Metal Kompleks Boyar Maddeler

Metal kompleks boyar maddeler 1:1 ve 1:2 şeklinde ikiye ayrılır. Bu boyar maddeler metal iyonları ile belirli gruplar bulunduran bazı azo boyar maddelerinin kompleks oluşturmasıyla ortaya çıkar. Kompleksin meydana gelmesinde azo grubu rol oynar. Cu, Co, Cr ve N iyonları metal katyonu olarak kullanılır. Krom kompleksleri, çoğunlukla yün ve poliamid boyama işleminde kullanılırlar [19].

2.2. Tekstil Atıksularındaki Boyar Maddelerinin Giderim Yöntemleri

2.2.1. Kimyasal yöntemler

a. Kimyasal Floklaştırma ve Çöktürme

Floklaştırma ve çöktürme işleminde atıksu arıtımında organik ve inorganik bileşiklerin zararlı bakterilerin ve patojenlerin ve koku oluşturan maddelerin giderilmesi gibi

nedenlerden tercih edilir. Kimyasal çöktürme pH, boyar madde cinsi, sıcaklık, boyar madde konsantrasyonu, iletkenlik, renk giderimini etkileyen parametrelerdir. Optimum koşullar altında %80-90 verimle gerçekleşmektedir [32]. Su ve atıksu arıtımında, yükseltgenme-indirgenme tepkimesi neticesinde, çözülmüş iyonların uzaklaştırılması amacıyla kullanılmaktadır [33].

Kimyasal olarak flokleştirme ve çöktürme olayları kimyasal madde berkitmesi ile sağlanmaktadır. Bu kimyasalların reaksiyona girmesi sonucunda oluşan flokleştirme ile kolloidler ve çözülmüş maddeler giderilir. En çok kireç, $Al_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$ ve $FeCl_3$ kimyasal olarak kullanılır. Burada ayarlanan kimyasal dozu katkısıyla renk giderimi gerçekleştirilip kullanılan kimyasallardan alümin daha etkili olduğu belirlenmiştir. Reaktif, mordant, vat direkt ve asit boyar maddelerin de koagülasyon flokleştirme yöntemiyle giderilmesinde etkili bir uzaklaştırma söz konusu değildir. Kimyasal çöktürmede proseste ve flokleştirici maddelerde ortaya çıkan çamurun ortadan kaldırılması, işletme giderlerinin önemli bir kısmını meşgul etmektedir [34].

b. Oksidasyon

Oksidasyon prosesi; kimyasal türlerin kimyasal ortamda elektron alış-verişine dayanır. Oksidant maddeler klor (Cl_2), ozon (O_3), potasyum bikromat ($K_2Cr_2O_7$), potasyum permanganat ($KMnO_4$) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) gibi oksitleyiciler kullanılmaktadır [35].

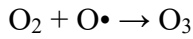
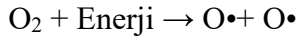
Etkili bir renk giderim yöntemidir. Uygulanabilirliğinin kolay oluşu bunun en büyük sebebidir. Kimyasal oksidasyon sonucunda boya giderimi boya molekülünün yapısındaki aromatik halka kırılarak sağlanır. Hidrojen peroksit UV ile aktif duruma getirilerek serbest OH radikallerinin oluşumunu sağlar. Daha sonra organik maddeleri oksitleyerek parçalanmasını sağlar [36].

Özellikle çöktürme işlemi bittikten sonra meydana gelen atıksularda uygulanmaktadır. Tepkime süreleri kısadır ve düşük miktarlarda etkilidir, pH ve katalizörün de önemli faktörler arasındadır. Bunlar boyayı önemli ölçüde parçalayabildiklerinden en çok uygulanmakta olan yöntemdir. Çünkü tam sonuçlanan bir boya oksidasyonu, teoride

karmaşık bir yapıda olan molekülleri karbondioksite ve suya indirgeyebilmektedir [37].

c. Ozonifikasyon

Ozon (O_3): havanın oksijeninden sentezlenen kararsız bir maddedir. Oksijen allotropudur. Normal şartlar altında gaz halinde bulunan, mavimsi renge sahiptir ve kendine özgü kokusu vardır. Sudaki çözünürlüğü ve kararlılığı, kısmi basıncına, pH ve sıcaklığına bağlıdır. Oluşan radikal maddeler havadaki bulunan oksijenle reaksiyona girerek oluşur. Kuvvetli oksitleyici özelliğinden dolayı organik maddelerin toksik ve renk giderimin de kullanılır [38].



Ozonifikasyonun dezavantajı ise kısa yarı ömürlüdür ve bundan kaynaklı ozonlamanın sürekli gerekli olması ve yüksek maliyetli olmasıdır. En önemli avantajı; diğer bazı giderim yöntemlerinin aksine atık çamur meydana getirmemesidir [36].

Ozonlama yöntemi ile suda çözünmeyen disperse boyalar dışında bütün boyaların renk giderimi gerçekleştirir. Ozonlama işlemi çıkış sularında uygulandıktan sonra suların yeniden kullanılması tesiste su tasarrufu sağlamakta olup ayrıca kimyasal madde sağladığından atıksu arıtım tesislerin yükünü azaltmaktadır. Ozonlama yöntemi kullanılarak herhangi bir işleme tabi tutulmamış tekstil atıksuyunun renk gideriminde yüksek verime elde edilmemiştir. Bu nedenden dolayı daha yüksek verim elde etmek için ozonlama, kimyasal koagülasyon işleminin uygulanmasından sonra ya da arıtımın son aşamasında yapılmalıdır. Ozonlama işlemi sonucunda KOİ miktarı azalırken BOİ çok fazla miktarda artmaktadır [39].

Tekstil yaş proseslerinin açığa çıkardığı atıksuların barındırdığı taşıyıcılar ve yüzey aktif maddeler gibi çeşitli kirleticilerin gideriminin iyi bir yükseltgen madde olmasından tercih edilmektedir [34].

Tablo 2.3. Atıksu arıtımında uygulanan proseslerin karşılaştırılması [67].

Proses	Avantajı	Dezavantajı
İyon Değişimi	-Kayıpsız reçine rejenerasyonu -Boyar madde geri kazanımı	-Boyar madde spesifik iyon değiştirici reçineleri -Yüksek maliyet -Büyük ölçekte yüksek maliyetli boyar madde geri kazanımı
Membran Filtrasyonu	-Uygun membran seçimi ile tüm boyar maddeler için giderim -Tuz kazanımı ile boya banyosu atıksuyunun geri kazanımı	-Konsantre çamur üretimi -Yüksek membran maliyeti
Aktif Karbon Adsorpsiyonu	Azo, reaktif, asit ve bazik boyar maddeler için yüksek giderim verimliliği	-Giderim verimi pH'a bağlı -Dispers, sülfür ve vat boyar maddeler için düşük giderim verimi -Adsorban kaybı -Bertaraf maliyeti
Koagülasyon	-Uygun maliyetli -Sülfür, dispers ve vat boyar maddeler için yüksek giderim verimliliği	-Giderim verimi pH'a bağlı -Yüksek çamur üretimi -Azo, asit ve bazik boyar maddeler için düşük arıtım verimi
Kimyasal Oksidasyon	-Boyar madde içerisinde bulunan azo bağlarının etkili kırılması	-Termodinamik ve kinetik kısıtlamalar -Düşük mineralizasyon oranı
Biyolojik Prosesler	-Düşük maliyetli -Direkt, dispers ve bazik boyar maddelerin aktif çamura yüksek oranda adsorplanma kapasitesi	-Boyar maddelerin biyolojik arıtıma dirençli olması -Suda yüksek çözünürlüğe sahip asit ve reaktif boyar maddelerin çamura adsorpsiyonunun düşük olması
İleri Oksidasyon Prosesleri	-Seçici olmadan neredeyse tüm organik maddeler ile tepkimeye girebilen ve çok reaktif olan serbest radikal meydana gelmesi -Çamur oluşumu oluşmaz. -Renk gideriminde klasik oksitleyicilerden çok daha etkili	-Yüksek maliyet -Toksik ara ürünlerin oluşma ihtimali -Ortamda bulunan radikal grupların (karbonat gibi) giderimi için pH'a bağımlılık

2.2.2. Fiziksel yöntemler

a. Membran Filtrasyonu

Bu yöntem ile boyanın devamlı olacak şekilde arıtılması, yoğun hale getirilmesi ve en önemlisi atıksudan uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Taşınmanın ve ayırmanın seçici bir şekilde gerçekleştirildiği yarı geçirgen bir bariyer olarak açıklanabilir. Membranların fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre ayırma işlemi değişir. Ayırma prosedüründe membranlarda boyut, yük ayrımı ve şekillere göre, gözeneksiz membranlarda difüzyon ve sorpsiyon modeline göre denetlenmektedir. Kimyasal potansiyel farkı, elektriksel potansiyel farkı, basınç farkı, sıcaklık gibi bir veya birden fazla sürücü kuvvet ile gerçekleşmektedir. Membran performansı akı ve seçicilik parametreleriyle belirlenir [40]. Negatif yüzeysel yükleri nedeniyle nanofiltrasyon membranları iyon seçici özelliktedir. Kısacası tek valanslı anyonlara göre çok valanslı anyonlar daha sıkı tutulurlar. Membranların sahip olduğu bu özellikten dolayı boya içeren atıksularda mevcut olan bazı kimyasal maddeler membran filtreden geçebilmektedir [37]. Karşılaştırma yapıldığında diğerlerine göre sıcaklığa daha dayanıklıdır, mikrobiyal girişim ve olumsuz kimyasal ortam engellenmektedir. Bundan başka atıksuyun tekrardan kullanılmasında önemli bir parametre olan çözünmüş katı maddeyi azaltmaz. Yöntemin dezavantajları ise arıtım sonrasında kalan yoğun kalıntıların giderilmesi, tıkanma sorunu, temizleme ve fazla maliyettir [36]. Membran filtrasyonunun sonucundaki çıkış suyunda az miktarda boyar madde bulunduran tekstil endüstrilerinde atıksuyun tesise geri kazandırılabilirdiği gözlemlenmiştir [41].

b. İyon Değişimi

Boya bulunduran atıksuların arıtımında çok yaygın olarak tercih edilmeyen bir arıtım yöntemidir. Bunun nedeni, iyon değiştiricilerle uygulanan giderimde iyi ve yüksek oranda verim elde edilecek boya sınıflarının sınırlı olmasıdır. Bu arıtım yönteminde, kullanılan değişim odacıkları doygunluk seviyesine ulaşınca kadar atıksu iyon değiştirici reçinelerden geçirilir ve boyar madde içerikli atıksuların hem anyonik hem katyonik içerikli boyaların arıtımı sağlanabilmektedir. Bu yöntemin avantajları, kullanım sonrasında solventin yeniden kazanılabilir olması, rejenerasyonda adsorban kaybının bulunmaması ve çözünebilir yapıdaki boyaların etkili biçimde arıtılmasıdır.

Dezavantajı ise yüksek maliyetli olmasıdır. Kullanılan organik çözücüler pahalı olması açısından dır. Dispers boyalar için bu yöntem çok fazla etkili değildir [36].

c. Adsorpsiyon

Renk giderimin de en sık tercih edilen aktif karbon yöntemidir. Anlaşmalı metotlar için kararlı olan çözünmüş haldeki organik kirleticilerin atıksudan uzaklaştırılmasında yüksek kalitede çıkış suyu sağlamasından dolayı önem kazanmıştır [42]. Aktif karbon ile renk giderimi pigment, direkt, dispers, reaktif ve vat boyalar için düşük etkiliyken, mordant, katyonik ve asit boyalar için fazlasıyla etkilidir. Yöntemin verimliliği tercih edilen karbonun tipine ve gelen atıksuyun ayırıcı özelliğine bağlıdır. Atıksudan renk giderimi için doğal pirinç killer, mısır koçanları, kabukları gibi substratların kullanımı, kolay ulaşılabilirlik ve ekonomik olması açısından uygun bir yöntemdir. Yeniden kullanım adsorpsiyon ve rejenerasyon performansında azalmaya nedendir. Fakat bu dezavantaj yüksek miktarda aktif karbon kullanımıyla giderilebilecekken maliyetin yüksek bir malzeme olmasında tercih edilmez [37]. Bu malzemeler yenilenmeye gerek duymadan atıksu içerisindeki boyayı adsorplama potansiyeline sahip ve ucuzdur [36].

2.2.3. Biyolojik yöntemler

a. Anaerobik Yöntem

İlk basmakta asidojenik bakteriler proteinler, karbonhidratlar ve yağlar gibi organik maddeleri düşük moleküler ağırlıklı ara ürünlere çeviren, Oksijensiz ortamda meydana gelen biyolojik arıtma yöntemidir. Organik maddelerin metan, karbondioksit ve suya çevrilen bir arıtım sürecidir. Biyogaz metan (CH_4) ve karbondioksit (CO_2) bulunduruyor ise, anaerobik parçalanma testlerinde parçalanma miktarını saptamak için kullanılmaktadır. Aerobik ortamda parçalanmayan su içinde çözünebilir reaktif azo boyar maddelere yoğunlaşmıştır. Çift bağlı azot halkasına bağlı haldeki boyar maddelerin bu proseslerle arıtılmamasından ön arıtma işlemi olarak kullanılmasını gerektirmektedir. Anaerobik sistemlerde renk giderimin de karbon ilavesine ihtiyaç vardır [43]. İlave edilen karbon karbondioksit ve metana dönüştürülürken elektron açığa çıkmaktadır. Bunlar taşıma zincirinden azo reaktif boyaya taşınarak tepkimeye girmektedir. Azo bağını indirgenir ve anaerobik parçalanma meydana gelmiş olur. Renk giderilmesi azo boyar maddesindeki rengi tutan azo bağı kırılarak oluşmaktadır.

Oksijen bu olaya engel olduğundan boya atıksularının rengini gidermek için ilk basamakta anaerobik şartlar altında azo köprüsünün indirgenerek parçalandığı bir arıtım olmalıdır [36]. En büyük avantajlarından biri biyogaz üretimine olanak sağlamasıdır. Meydana gelen biyogaz ısı kaynağı, güç olarak tekrar kullanılarak enerji tasarrufu yapılır. Bu sistemin enerji gerektirmemesi, pek çok atıksu için uygulanabilir olması, maliyetinin düşük olması, fazladan enerji üretebilmesi ve düşük teknolojiyle çalışabilir olması gibi birçok avantajı vardır [43].

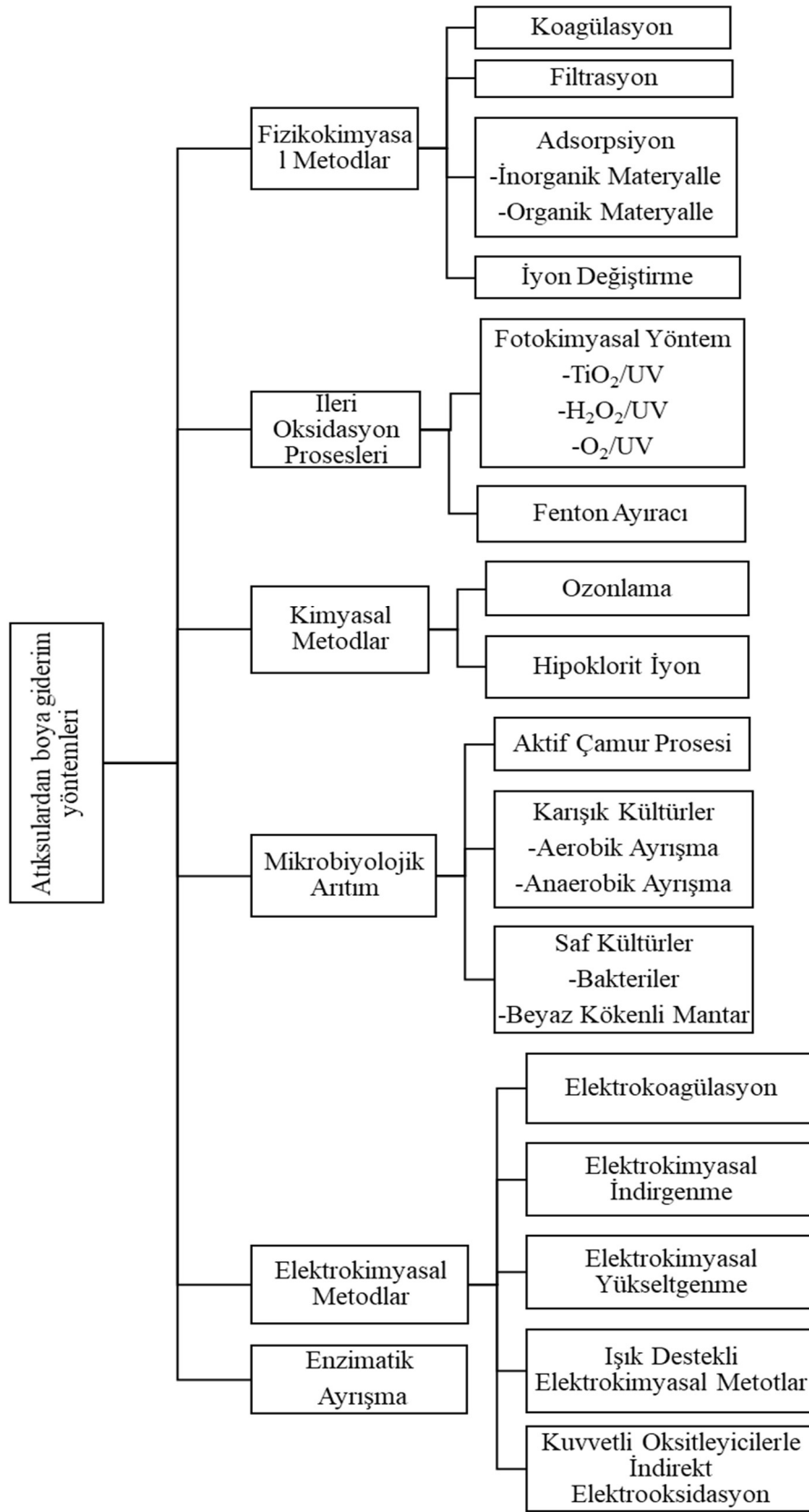
b. Aerobik Yöntem

Aktif çamur, mikroorganizmaların havalandırma havuzunda askıda tutulması esasına dayanarak buradaki mikroorganizmalar ile kolloidal çözünmüş maddelerin çökebilir formdaki floklara dönüştürüldüğü bir süreçtir. Kısacası bu proses de ortamda oksijen bulunduğu ve tekstil atıksulardaki bakteri ve mantarlar gibi askıda bulunan mikrobiyal toplulukların salgıladığı enzimler ile parçalaması arıtım süreçlerini kapsamaktadır [44]. Aktif çamur olarak isimlendirilen sistem dengeleme, havalandırma, çöktürme ve son olarak dezenfeksiyon süreçlerinden oluşur. Bu yöntemde renk arıtımı %40 ile %50 oranları arasında değişen boyanın çamur floklarına adsorpsiyonu ve biyolojik kullanımı katkısı ile gerçekleşebilmektedir Konvansiyonel aktif çamur sistemleri için endüstriyel kaynaklı atıksuların arıtılmasında yaygın olarak kullanılır. Tekstil atıksularının arıtımındaki en uygun sistem aerobik biofilm sistemlerdir [23,45]. Fakat tekstil endüstrisinde kullanılan bazı boya bileşikleri biyolojik açıdan kolay indirgenememekte veya inert şekilde kalmaktadır. Atıksuyun içerisinde iyi çözünen direkt, bazik ve azo boyar maddelerinin bulunması takdirde mikroorganizmalar biyolojik olarak bahsedilen bileşikleri indirgeyememekte ve bir bölümünü adsorbe etmesi sonucu rengini almakta. Bundan dolayı atıksuyun renk giderimi gerçekleşmektedir. Aerobik şartlar altında sentetik boya olan azo boyar maddelerin mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençli olmasının sebebi boya malzemesinin, ışıktan kaynaklı ve kimyasal oksidatif etkiler sonucunda renginin solmasını engelleyecek biçimde oluşturulmalarıdır. Tekstil endüstrisi kalıcı organik kirleticiler (persistent Organic Pollutants) sınıfının üyelerindedir. Bunun sebebi atıksularında yüksek organik yüke sahip kirleticileri, uçucu organik bileşikleri, asitleri, hidrokarbonları, boyaları, alkalileri ve diğer toksik kimyasalları içermeleridir. Moleküler ağırlıklarının fazla olması kaynaklı boyar maddeler biyolojik hücre

zarından geçişlerinin zor olması aerobik parçalanmayı zorlaştırır. Bunların yanı sıra boyar maddelerin aerobik parçalanabileceğine ilişkin çalışmalar da bulunmaktadır [46].

Tablo 2.4. Tekstil endüstrisi atıksuları arıtma prosesleri değerlendirilmesi [47].

Proses	Arıtma Kademesi	Uygulama Durumu	Performans	Sınırlama
Fenton prosesi	Ön arıtma	Güney Afrika'da büyük ölçekli tesis	Çok iyi renk giderimi, düşük ilk yatırım ve işletme maliyeti.	Toksit çamur oluşumu.
Elektroliz	Ön arıtma	Pilot ölçek	Ucuz, çok iyi renk giderimi.	Köpük oluşumu, kısa elektrot ömrü.
Flotasyon	Ön arıtma	Laboratuvar ölçek	%90 renk, %40 KOİ giderimi, ucuz.	
Membran	İkinci kademe/ İleri arıtma	Güney Afrika'da yaygın.	Yüksek performans, su ve kimyasal geri kazanımı.	Konsantre bertarafı zor, pahalı.
Aktif çamur	İkinci kademe arıtma	Yaygın	KOİ ve N giderimi	Yüksek kalıcı KOİ, N, renk ve yüzey aktif madde.
Anaerobik + Aerobik	İkinci kademe arıtma	Çok az tesis var.	İyi KOİ, renk ve toksit madde giderimi.	Yüksek kalıcı KOİ, N, renk
Biyofilm reaktörler	İkinci kademe arıtma	Çin'de pilot tesisler var.	İyi KOİ, renk giderimi.	
Mantar (Fungi)/ H2O2	İkinci kademe arıtma	Laboratuvar ölçek	Çok iyi renk giderimi.	
Koagülasyon-Flokülasyon	Ön arıtma, ikinci kademe/ ileri arıtma	Çok yaygın	Çok iyi renk giderimi. Su geri kazanımı	Çamur problemi.
Ozon	İleri arıtma	Büyük ölçekli tesisler	Çok iyi renk giderimi. Su geri kazanımı	Pahalı, aldehit oluşumu.
Sorpsiyon (karbon, kil, biyokütle)	Ön arıtma	Sorbent tipine göre laboratuvar/ tam ölçek	Etkili ve ucuz sorbentler. Su geri kazanımı.	Yüksek bertaraf ve rejenerasyon maliyeti.
Fotokataliz	İleri arıtma	Pilot ölçek	İyi renk, toksit, madde giderimi.	Sadece son adımda.



Şekil 2.3. Atıksulardan boya giderimde kullanılan yöntemleri [48].

2.3. Tekstil Atıksulardan Boyar Maddelerin Elektrokimyasal Yöntemler ile Giderimi

Günümüzde fazlaca kullanılmaya başlanan bu arıtma yöntemi dirençli kirleticiler karşı verimli olmasından tercih edilmektedir. Bunun yanında giderim sürecinde lazım olan ürünler bu yöntem tamamlandığında meydana gelmesidir. Ayrıca ek kimyasal madde ihtiyaç duyulmadığından daha az çamur oluşumu gerçekleşir. Bu yöntemi önemli kılan esas sebep elektrotun ana reaktif oluşudur [28]. Elektrokimyasal yöntemde elektrooksidasyon elektrokoagülasyon ve elektroflotasyon şeklinde 3 mühim süreç birlikte ilerlemektedir [49]. Bu prosesler tek başına kullanılacağı gibi bazı durumlarda aynı anda birlikte kullanılabilir.

2.3.1. Elektrooksidasyon (EO)

Elektrooksidasyon prosesinin temel çalışma prensibi, paslanmaz çelik Pt, Ti, Ru gibi çözünemeyen elektrotların tavassutları ile meydana gelen gazlar (H_2 ve O_2) ile oksidasyonun gerçekleşmesi hedeflenmektedir. Bu yöntemin kullanıldığı atıksuda barınan birçok madde oksidasyona maruz kalarak, H_2O ve CO_2 gibi nihai ürünlere veya biyolojik parçalanması güç olan bileşiklerden biyolojik olarak basit parçalanabilir organik bileşiklere dönüşmektedir. Anot elektrot faal olarak gösterir ve bu elektrotun katalitik aktivitesi en önemli parametredir. Akım, sıcaklık, organik bileşikler ve pH ile diğer oksidantların difüzyon hızları gibi değişkenlerde ehemmiyetlidir. Şayet anot elektrot ehil ölçüde potansiyel bulunuyor ise, atıksuyun bünyesinde ibate ettiği klorür iyonları klora dönüşür ya da organik bileşiklerin direkt olarak oksidasyonu meydana gelerek ikincil tepkimeler de oluşabilir [50].



Sağlam oksidant yapıdaki klor, bazı organik bileşikleri oksitleyebilmektedir. Birçok uygulanan çalışmalar sonucunda atıksu karakteriyle irtibatlı olarak farklılık gösterse de bu yöntem ortalama olarak %90 oranında KOİ giderimi sağlanabilmektedir. Elektrooksidasyon prosesinde çoğunlukla tercih edilen anot elektrotlar: BDD, Ti/PdO-

CO_3O_4 , Ti/Pt-Ir , SnO_2 , $\text{TiO}_2/\text{TiRuO}_2$ kullanılmıştır. Bunun yanında $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$, PbO_2/Ti , Ti/Pt , PbO_2 ve Ti/RhOx-TiO_2 gibi anot elektrotlarda kullanılmıştır. Bu giderim yönteminin tercih edilme sebepleri, çamur oluşum miktarının az olması ve etkili bir giderim sağlamasından ileri gelmektedir [51].

2.3.2. Elektroflotasyon (EF)

Elektroflotasyon, çözüldüden tasfiye edilecek maddelerin, süreç boyunca reaktörde oluşan hidrojen (H) ve oksijen (O_2) gaz kabarcıklarının yardımı ile su yüzeyine götürmesini sağlayan bir prosestir. 1904 yılında ilk elektroflotasyon cevherlerden, değerli minerallerin tahsis etmek için Elmore tarafından kullanılmıştır. Sürecin muvaffakiyeti, enerji ve kimyasal madde ihtiyacı ile kirleticinin arıtım verimi ile saptanmaktadır. Üretilen kabarcıkların boyutu kirletici giderim verimi birbiri ile bağlantılıdır. Elektroflotasyon prosesi, boyutları küçük olduğu halde yüksek dispersiyon kapasitesi olan gaz kabarcıklarına bağlı bir şekilde ilerler. Oluşan gaz kabarcıkları prosesin temel amacını oluşturmaktadır. Bunlar dışında diğer önemli değişkenler elektrot cinsi, hücrelerin yapısal dizaynı, yüzey alanı, reaktör tipi ve akım yoğunluğu şeklinde sıralanabilir [52].

Genellikle bu arıtma yönteminde optimum şartlar sıcaklık, akım, işletme koşulları, pH ve elektrot tipi gibi parametrelerde değişiklik yaparak belirlenmektedir. Elektroflotasyon arıtım metoduyla atıksulardaki askıda bulunan katı maddelerin giderimi, emülsiyonlar ve düşük yoğunluklu yağ giderimi sağlanır. Bazı tesislerde problemlere sebep olan KOİ 'nin bir bölümünü de giderilebilmektedir. Bu yöntem ile kimya sanayisi, tekstil endüstrisi, metal kaplama sanayi ve boya sanayilerinin atıksularının arıtımı yapılabilmektedir [50].

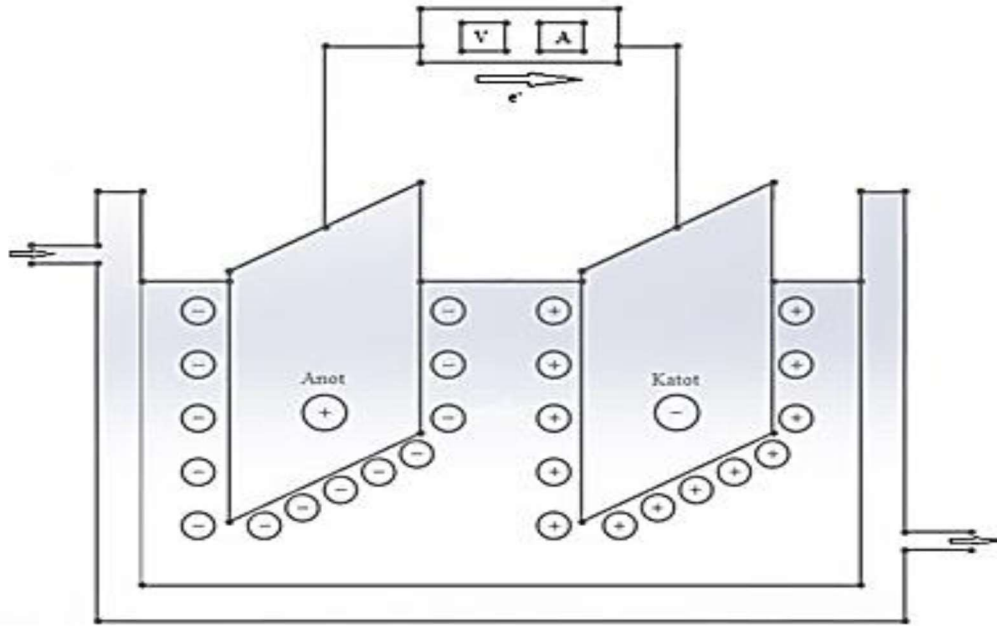
2.3.3. Elektrokoagülasyon (EK)

Elektrokoagülasyon, yöntemler arasında kompleks olanıdır. Bünyesinde koagülasyon, elektrokimya, flotasyon ve oksidasyon gibi mekanizmalara dayalı olmasından kaynaklıdır. Bu kadar kompleks bir proses olmasına rağmen tercih edilmesini temelde

hedef kirletici merkezli olması, kısa reaktif alıkonma süresi, basit tesisatlı olmasındandır [53]. Bu proses doğrudan elektrik akımı yardımıyla koloidal düzenekte kimyasal ve fiziksel koagülasyonu sürecinde meydana gelmektedir. Asılı katı parçacıklar, boyalar, maden atıkları, yağ atıkları, organik madde, sentetik deterjan atığı, gıda maddesi atıkları, ağır metal bulunduran çözeltiler vb. endüstri çıkışlı atıksularda uygulanmaktadır. Bu arıtım yönteminin etkili olduğu kirleticiler; organik kirleticiler patojenik mikroorganizmalar, killer, siyanobakteriler ve diğer inorganik kirleticilerdir. Elektrokoagülasyon prosesine etkili olan temel işletim parametrelerini tanımlamak üzere deneysel çalışmalar yapılmaktadır. Çelik veya alüminyum (Al^{3+} ve Fe^{2+}) malzemeli anot kullanıldığında atıksuların elektroliziyle aynı anda anotta elektrokimyasal ayrışmalarda meydana gelir. Ayrışan alüminyum ve demir katyonları hidroliz olur. Daha sonra bu parçacıkların füzyon ve adezyonunu başlatan koagülant şeklinde davranır. Diğer arıtım prosesleri ile karşılaştırıldığında mevduat maliyeti yüksektir [54].

Tablo 2.5. Bir elektrokimyasal yönteminin anot ve katotta tahakkuk eden reaksiyonlar [55].

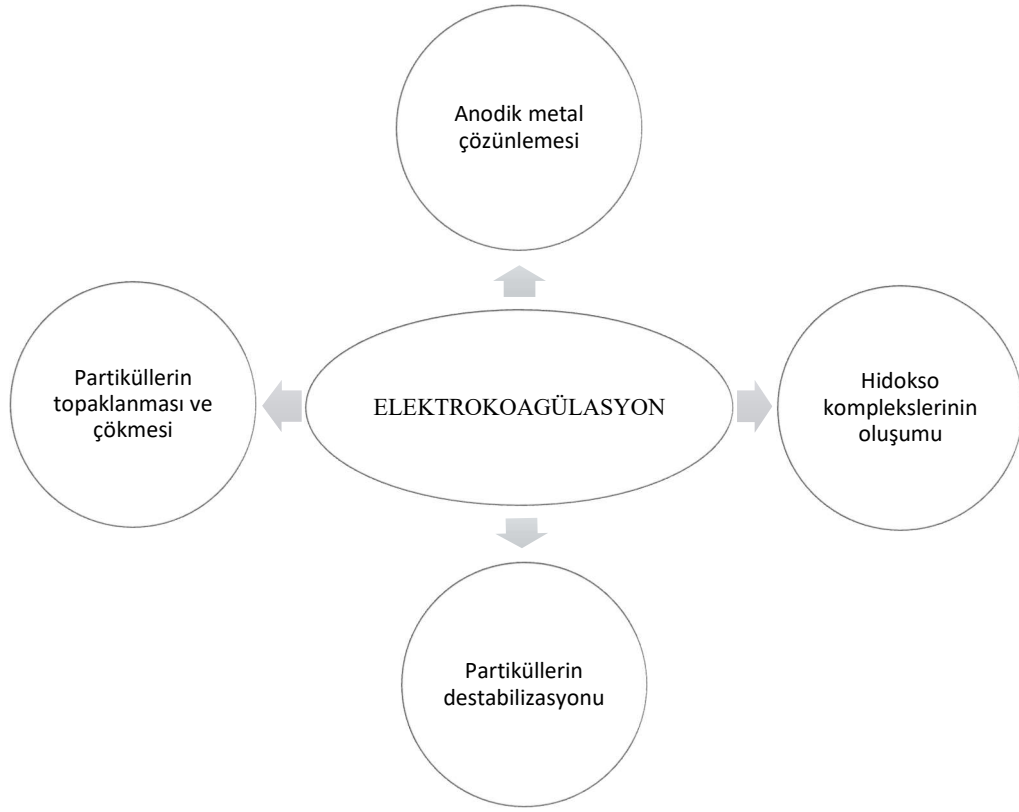
Anotta Gerçekleşen Olaylar	Katotta Gerçekleşen Olaylar
Yükseltgenme meydana gelir.	İndirgenme meydana gelir.
Anot (e^-) elektron verir.	Katot (e^-) elektron alır.
Anyonlar anotta toplanır.	Katyonlar katotta toplanır.
Anodik çözünme gerçekleşir: ($Al \rightarrow Al^{3+} + 3 e^-$)	Katodik birikme gerçekleşir: ($Cu^{2+} + 2 e^- \rightarrow Cu$)
Anolit bölge oluşur.	Katolit bölge oluşur.
Artı (+) yüklü elektrottur.	Eksi (-) yüklü elektrottur.
Anotta oksijen gazı açığa çıkar: $2 H_2O + 4 e^- \rightarrow O_2 \uparrow + 4 H^+$	Katotta hidrojen gazı açığa çıkar: $2 H_2O + 2 e^- \rightarrow H_2 \uparrow + 2 OH^-$
Suda klorür iyonu mevcutsa klor gazı meydana gelir: $2 Cl^- + 2 e^- \rightarrow Cl_2 \uparrow$	Çözünmüş gazın indirgenir: $O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O$



Şekil 2.4. Elektrokimyasal hücrenin şematik gösterimi [56].

Elektrokoagülasyonun temel prensipleri:

- Elektrolitik oksidasyonun tesiriyle çözünen elektrotun (kurban elektrot) yani anodun koagülantların açığa çıkması
- Kirleticilerin askıda partikül maddelerin destabilizasyonu, partikül süspansiyonu ve emülsiyonların kırılması
- Destabil fazların agregasyonu ile floklar, gruplar meydana gelmesi [57].



Şekil 2.5. Elektrokoagülasyonun prosesinin temel aşamaları [58].

Kirleticilerin emülsiyonların kırılması partikül süspansiyonu ve destabilizasyonu aşağıdaki biçimde açıklanabilir [57]:

- a. Çözelti içinden akım geçirilmesi, kullanılan elektrotun (anodun) çözünmesi ve iyonların etkileşmesiyle oluşan yüklü türlerin ortamında bulunan çift katman difüzyonu.
- b. Seçilen elektrotların (anodun) elektrokimyasal olarak çözünmesi sonucu zıt iyonlar oluşturur. Atıksu içerisinde hâlihazırdaki iyonik türlerin yük nötralizasyonu. Zıt yüklü iyonları azaltmanın yolu partiküllerin arasındaki elektrostatik itmeye yapılır. Van der Waals kuvvetleri sebebiyle koagülasyon oluşur. Sürecin net yükü sıfırdır.
- c. Koagülasyon sonucunda sudaki kolloidal partiküllerin birleşip, birbirine tutunması sonucu meydana floklar gelir. Kompleks olmayan kolloidal partiküllerin birbirine bağlanmasıyla çamur tabakası

oluşturulur. Elektrokoagülasyon prosesinin avantaj ve dezavantajları Tablo 2.6.'da sunulmuştur [49,53,55].

Tablo 2.6. Elektrokoagülasyon prosesinin avantaj ve dezavantajları [49,53,55].

Elektrokoagülasyon Yönteminin Avantaj ve Dezavantajları	
Avantajları	Dezavantajları
Kimyasal arıtma yöntemine karşı daha az toplam çözünmüş katılar içerir. Buda suyu tekrar kullanmak ise önemlidir.	Katotta geçirgenliği olmayan film tabakası meydana gelmesi yöntemin verimliliğini düşürebilir.
Enerji ihtiyacı az olması sebebiyle daha rahat karşılanır.	Atıksu çözeltilerinin yüksek iletkenlikli olması gerekir.
Flok formları daha kararlı, büyük olması ve basitçe filtrasyonla ayrılmasıdır.	Prosesin gerçekleştiği yerlerde elektrik kullanımı pahalı olabilir.
Yüksek sıcaklıklar gerektiren aşamalarda herhangi bir problem teşkil etmez.	Proses sırasında oluşan gazlar olumsuz sonuçlar oluşturur.
Diğer proseslerin birden fazla prosesle gidereceği kirleticileri tek proseste birçok kirleticiyi aynı anda giderdiği görülmektedir.	Reaktör işletimi, tasarımı ve elektrot güvenliğinde sistematik katılım eksikliği bulunur.
Bakım maliyeti az ve düşük iş gücü gerektirir.	İşlem sonunda oluşan çamurun bertaraf edilmesi gerekir
Hücredeki elektrolitikler, elektriksel olarak kontrol edilir.	Bazı durumlarda jelatinli hidroksit çözünmeye istekli olabilir.
Diğer arıtma yöntemlerine göre daha az kimyasal madde kullanımıyla gerçekleşir. Aynı bir kimyasal nötralizasyonu yoktur ve ikinci bir kirlenmeye neden olmaz.	Atıksuda organik madde bulunması arıtılma sırasında bazı klorlu bileşiklerin parçalanması klordan dolayı zor olabilir.
Diğer yöntemlere oranla küçük kolloidal partiküllere karşı daha verimlidir. Uygulamadaki elektrik alan bu partikülleri hızlandırır ve kuagüle olmaları basitleşir.	Atıksulardaki çözünebilir elektrotların oksidasyon sonunda sıklıkla yenilenmesi gerekmektedir.
Elektriğin bulunmadığı yerlerde kullanılabilir ve güneş paneli ile çalıştırılabilir.	
Basit araç gereç ve basit işletim ile iyi verim elde edilebilir.	
Genellikle işlem bittikten sonra oluşan çamur formları metal hidroksitler şeklinde meydana gelir. Metal oksitler şeklinde de oluşur.	
Elektroliz sırasında oluşan gaz kabarcıkları, giderilecek kirletici yüzeye taşınarak toplanıp kolayca uzaklaştırılır.	
Atıksulardan koku ve renk giderimde başarılıdır. Çamur az olduğundan süzülerek basitçe ayrılabilir	
Elektrokoagülasyon prosesinin meydana getirdiği yığınlar daha az bağlanmış su içerir, daha büyüktür, asit dirençli ve kararlıdır.	

Elektrokoagülasyon metodunu etkileyen parametreler:

a. Elektrotlar Arası Mesafe

Bu parametre elektrokoagülasyon prosesinin verimini, diğer değişkenler ile kıyaslandığı zaman önemsenmeyecek seviyededir. Elektrotlar arasındaki mesafeyi ayarlamak önemlidir. Ne çok uzak ne çok yakın olmalıdır. Aradaki uzaklık arttıkça ohmik potansiyel düşmektedir. Bundan dolayı, mesafe düşürülerek enerji tüketimi azaltılabilir. Mesafe daraldıkça, elektrokimyasal üretilen gaz kabarcıkları daha çok hava boşluklu hidrodinamik açığa çıkarır. Bu pıhtılaştırıcılar ve kirleticiler arasında çok kütle aktarımı ve fazla reaksiyon hızına sebep olur. Bunların dışında kesikli reaktörler için arzu edilen elektrokoagülasyon verimine erişmek için arıtım süresini ve sürekli sistemler için anot ve katodun ortasında kalma süresini belirtir. Kompleks sistemli elektrotlarda mesafe, reaktör hacmi saptadıktan sonra, elektrokoagülasyon düzeneğine koyulacak elektrot sayısını belirler. Elektrotlar arasındaki arayı açtığımızda doğru oranlı olarak potansiyel farkı da artar. Buna bağlı olarak elektrik tüketimini artar ki bu da prosesi ekonomik bir yöntem yapmaz. Adsorplama özelliği ve flokların oluşum hızı elektrotlar birbirlerine yaklaştıkça azalmaktadır. Elektrokoagülasyon prosesinin için optimum mesafeyi belirledikten sonra elektrot beklenen performansta çalışır [59].

b. Akımın Yoğunluğu

Akım yoğunluğu birim elektrot (e^-) alanına düşen akım şeklinde adlandırılır. Elektrokoagülasyon yönteminin hızını saptayan bir değişkendir. Muhtemel sıcaklık ve aşırı oksijenin artışı karşılamak için kontrol edilmelidir. Elektrokoagülasyon prosesindeki akım miktarı, elektrotlardan açığa çıkan Fe^{2+} ya da Al^{3+} iyonlarının miktarını belirlemektedir. [60]. Ortamda çözülmüş elektrot miktarı, oluşan flokların boyutu-miktarı, renk giderim verimini etkileyecek gaz kabarcıklarının oluşma hızı ve büyüklükleri bu parametreye bağlantılıdır. Bu değişkeni arttırdığımızda gaz kabarcıklarının boyutunu azaltıp, yoğunluğunu artırır. Bu konumda üstlere doğru daha hızlı bir kirletici giderimi, çamur flotasyonu ve daha büyük bir akış gözlenir. Bütün elektrokimyasal yöntemler Faraday Kanunları ile izah edilir. Faraday Yasasında, elektrokoagülasyon yönteminde anotun çözünüp çözeltiliye iyonlarının geçişini anlatmaktadır. 1.Faraday Yasası da uygulanan akımın doğru orantılı olarak kullanılan

elektrotlardan koparılan metal miktarı eşittir. Gerçekleşen reaksiyon hızını, üretilen gaz kabarcıklarının boyutunu ve metal iyonlarından koagülant üretim hızını akım belirlemektedir. Akım artmasıyla beraber enerji tüketimi ve arıtım maliyeti artmaktadır. Akım yoğunluğunu bu proses de verimi direkt olarak etkilediğinden prosesin gidişatını belirlemektedir. Optimum akım ve anotların toplam alanına göre hesaplanan akım yoğunluğunu saptamak çok önemlidir [61].

c. Arıtım Süresi

Bütün arıtım yöntemlerin en önemli parametrelerdendir. Eğer arıtım süresi yanlış ayarlanırsa istenen gider verimine ulaşılamaz. Arıtım süresinin optimizasyonu sağlanmalıdır. Elektrokoagülasyon işleminde bekleme, gerekenden daha az bir süre uygulandığında arzu edilen koagülant oluşumu olmaz dolayısıyla istenen verime ulaşılamaz. Uzun süren arıtım yöntemlerinde iyon konsantrasyonu ve bu iyonların hidroksit floklarında artış olur. Koku oluşumu ile birlikte maliyet yönünden, çamur ve köpük oluşumu açısından uygunsuzdur [62].

d. pH

Elektrokoagülasyonda tepkimenin başından sonuna elektrokimyasal ortamın pH'ı değişmektedir. Bu parametre yöntemde ortamın başlangıç pH'ına ve seçilen elektrotların cinsine bağlı olduğundan değişkenlik gösterir. Birçok literatür çalışmalarında geniş pH aralıklarında hayli yüksek verim saptanmıştır. Elektrokoagülasyonda başlangıç pH değişkenin belirlenmesi ön koşuldur ve bu yöntemde açığa çıkan metal hidroksitlerinin çözünürlüğünü belirler. Yüksek verime ulaşmak için pH'ı belli bir değere ayarlanmalıdır.

Elektrot olarak alüminyumun seçildiğinde çözelti başlangıç sırasında pH asidik ise ($\text{pH} < 8$) çıkış suyunun pH'ı başlangıçtan daha fazla, pH bazik ise ($\text{pH} > 8$) sistemin çıkış suyunun pH'ı başlangıçtakinden daha küçüktür. Bunun dışında demir elektrot seçilirse çıkış suyunun pH'ı her şartta başlangıçtaki pH değerinden daha yüksektir. Bu sonuçlardan elektrokoagülasyon prosesinin alkali ortamlarda belirli ölçüde tamponlama kapasitesi olduğu gözlemlenmiştir. İnert tuzlar (Na_2SO_4), potasyum bromür, halojenli tuzla (NaCl , NaNO_3) elektrokoagülasyonda verimi artırarak atıksuyun iletkenliğini arzu edilen seviyeye getirebilmektedir. Ortamda klorür bulunuyor ise SO_4^{2-} , HCO_3^- gibi olumsuz anyonların etkileri azaltılabilir. Verimli

şekilde işletilebilmesi için proses ortamındaki anyonların %20'sinin klorür iyonu bulunması önerilmektedir. Elektrotların yüzeyinde sülfat ve karbonat iyonları izole bir tabaka şeklinde meydana getirerek magnezyum (Mg^{2+}) veya kalsiyum (Ca^{2+}) iyonlarının çökmesine neden olur. Meydana gelen izole tabaka, elektrotlar arasındaki potansiyeli artırır. Buda akım verimini düşürür [52].

e. Elektrot Malzemesi

Elektrokoagülasyon arıtma yönteminde verime tesir eden parametrelerden önemli olanlardan biridir. Elektrokimyasal arıtımın türünü saptar ve atıksudaki kirleticilerin giderim verimini de direkt etkilediği görülür. Bu değişkenin önemli olmasının nedeni farklı tür yöntemler için farklı teşkilleri gerçekleştirmesidir. Mesela elektrot türleri elektrokoagülasyon işleminde akımla ortam içinde beraber çözünür. Ancak oluşan radikaller (OH^-) etkisiyle, elektrokoagülasyonda çözünme meydana gelmez. Genel olarak demir ve alüminyum elektrotlar kullanılır, ancak elektrooksidasyon prosesinden rutenyum, titan, platin, vb. elektrotlar tercih edilir [52,63]

f. Sıcaklık

Kimyasal tepkimelerin hepsinde olduğu gibi elektrokoagülasyon yönteminde de sıcaklığın artması reaksiyon hızını arttırmaktadır. Fakat fazla sıcaklık artışı ile iyon hareketinin doğrudan artması, metal ve yumak hidroksit floklarının yeniden çözünmesine sebep olur. Bu doğrudan verimin azalması demektir.

Sıcaklığın $60^{\circ}C$ 'ye kadar arttığında akım verimliliği, elektrot yüzeyindeki alüminyum oksit filmin bozulmasından kaynaklı artış gösteren etkinliğe bağlanmaktadır. Sıcaklığın daha da fazla artması elektrotların yüzeyinde birikmeye daha uygun olan flokların meydana gelmesine sebep olur. Sıcaklığın artmasından kaynaklı iletkenlik de artmaktadır. İletkenlik artınca doğrudan enerji tüketimi azalmaktadır [52].

g. Elektrot Konsantrasyonu ve Türü

Elektrot türü elektrokimyasal arıtımının başından sonuna kadar arıtım çeşidini etkiler. Giderim verimini ile doğrudan bağlantılıdır. Elektrik sarfiyatını ve elektrot tüketimini etkileyen en mühim faktörlerdendir. Elektrokoagülasyon yönteminde iletkenliği edinmek gayesiyle genel olarak sodyum sülfat (Na_2SO_4) ve sodyum klorür ($NaCl$) kullanılmaktadır. Bunlardan farklı sodyum nitrat ($NaNO_3$), potasyum klorür (KCl), deiyonize su, potasyum sülfat (K_2SO_4) eklendiğinde iletkenlik sağlanabilmektedir. Elektrokoagülasyon prosesinde çözünen metal iyonlarının miktarı akım yoğunluğu ile

denetlenir. İyonikliğin elektrolit eklenmesi ile artırılmasından kaynaklı, daha yüksek akım yoğunluğu hücre potansiyel farkı korunduğundan meydana gelmektedir. Bunun yanında akım yoğunluğu sabit kalındığında ise hücre potansiyel farkında düşüş görülür. Dolayısıyla elektrik tüketiminde azalma gerçekleşecektir [64].

Elektrolit olarak potasyum klorür tercih edildiğinde elektrik sarfiyatı ve renk giderim verimi bakımından en güzel sonuçlar alınmakta, boyar madde molekülleri çok hızlı şekilde parçalanabilmektedir. Bu elektrolitin dezavantajı hipoklorit sebebiyle meydana gelen tepkimede klorlu organik bileşiklerin yan ürün şeklinde açığa çıkma ihtimalidir ki proste istenmeyen bir olaydır. Bunu engelleyebilmek amacıyla organik bileşiklerin tamamının mineral haline dönüşmesini sağlanmalı ve bunun için uygun elektroliz süresi lazımdır. İndigo boyalarının arıtımında, sodyum nitrat, mangan sülfat ve sodyum sülfat gibi inert tuzlar değerlendirildiğinde çok yüksek miktarda enerji tüketimi ve renk giderim verimi düşüklüğü meydana gelir. Na_2SO_4 elektrolit olarak kullanılabilir [65].

Karbonat ve sülfat iyonları olması, elektrotların yüzeyinde Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonlarını çökeltirek yalıtılmış bir tabaka meydana getirir buda akım verimini büyük ölçüde düşürür. Bunu engellemek, yöntemin verimli kılmak için, hücrede anyonların en az %20'sinin klor iyonu (Cl^-) olması gerekmektedir. NaCl eklenmesi iletkenliği yükseltmesinden kaynaklı elektrik sarfiyatın da düşüş gözlemlenir [52].

Elektrolit düşük konsantrasyonda iken, akım oluşturmak amacıyla iyonların gerekli teması sağlanamamaktadır. Bu davranış su-atıksuyun direncini arttırmaktadır. Fakat proses verimini düşürmektedir. Aynı zamanda iyonik kuvvet, yüksek tuz konsantrasyonu bulunan ortamda artar. Elektrokoagülasyon yönteminde meydana gelen yüklü iyonlarla arasındaki denge reaksiyonları ve reaksiyon kinetiği iyonik kuvvet aracılığıyla etkilenmektedir. Bu olayda elektrokoagülasyon yönteminin verimini negatif yönde etkiler.

Elektrolit NaCl olduğunda, daha organik madde giderimi ve iyi bir renk sağlanmaktadır. Zaten tekstil endüstrilerinde boyama işleme sırasında

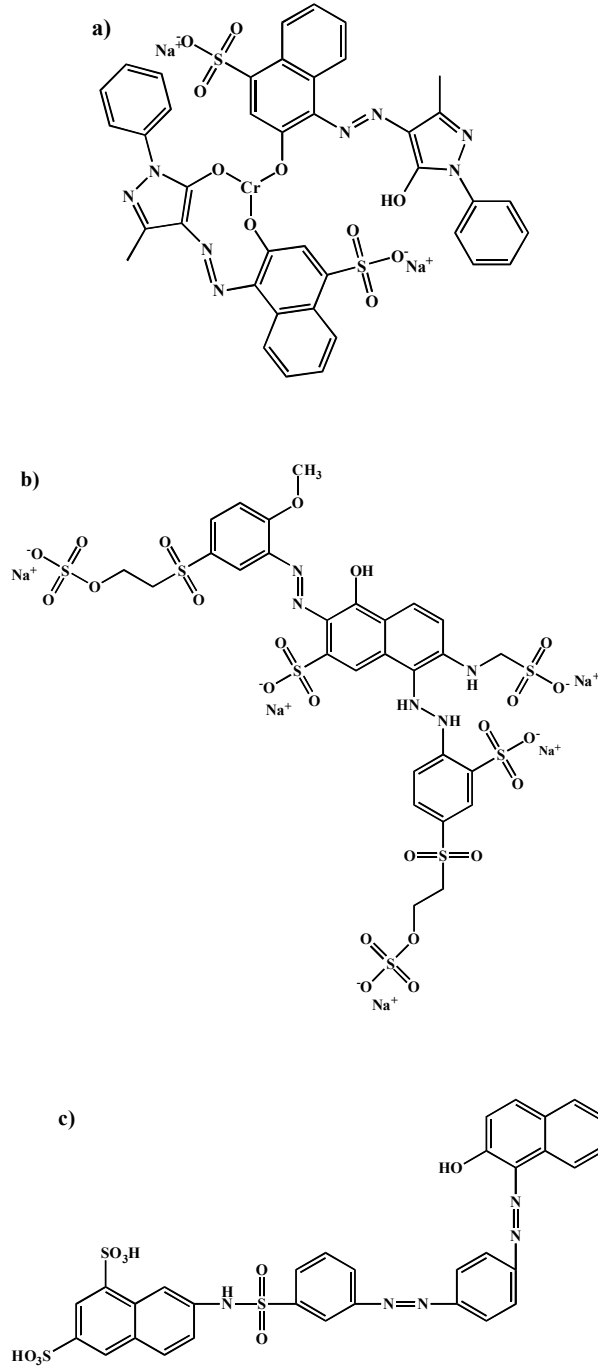
kullanıldığından ötürü tekstil atıksularında bulunan bir elektrolittir. NaCl genellikle atıksuların iletkenliğini artırmak için kullanılmaktadır. Elektrokimyasal prosesle meydana gelen klorun, dezenfeksiyon olayın da etkilidir. Elektrik yükünü iyi iletebilmesi, SO_4^{2-} , HCO_3^- gibi anyonların oluşturduğu negatif etkileri de önemli miktarda azaltmaktadır. Elektrokoagülasyon prosesinde Elektrolit NaCl tercih edildiğinde, aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelir [66].



Nötr ya da düşük alkali pH değerlerinde ise hipoklorit (OCl^-) dominant tür oluşur. Asidik pH'larda daha kuvvetli bir oksidan olan hipokloröz asit (HOCl) oluşmaktadır. Aşırı yüksek ($\text{pH}>11$) pH değerlerinde OCl_4^- ve OCl_3^- oluşumu gerçekleşir. Bundan dolayı oksidasyon gücünde azalma olur. NaCl, elektrokoagülasyon iletkenliği artırmakla birlikte asidik ortam koşullarında oksidan oluşumuna neden olmaktadır. Bu oluşum proseste hem koagülasyon hem de oksidasyon-redüksiyon mekanizmalarının her ikisi de organik madde arıtımında etkilidir. Elektrokoagülasyon prosesinde oksidasyon mekanizmasının etkili olabilmesi için $\text{pH}<11$ değerlerde yürütülmesi gerekir [28].

BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

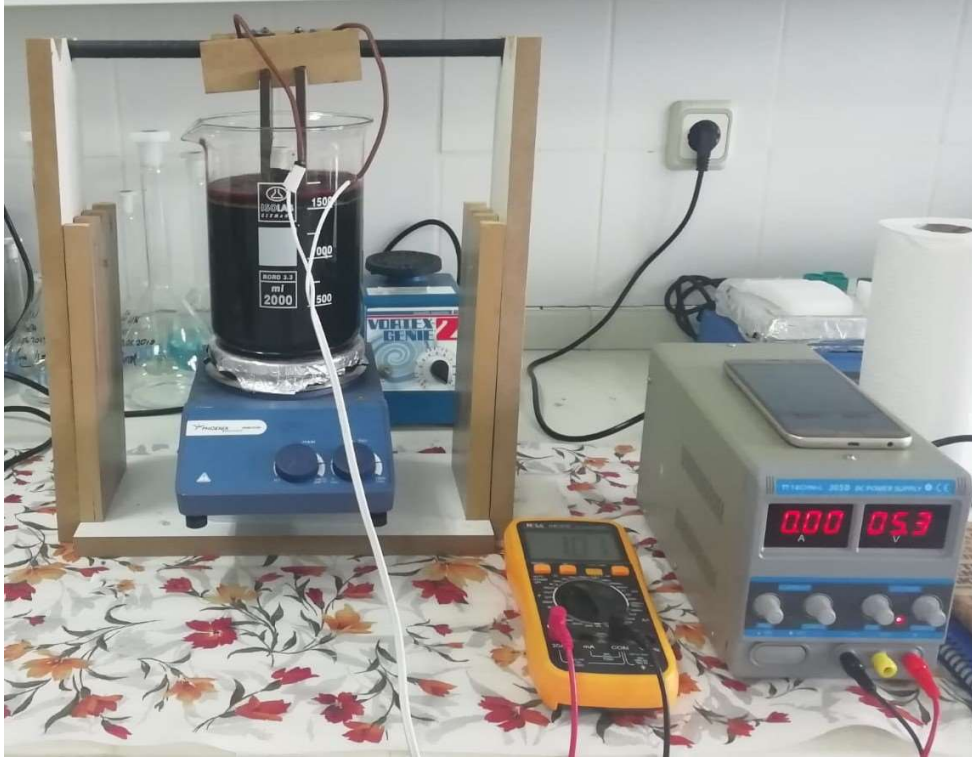
Sakarya'nın Akyazı ilçesinde bulunan Aydın Örme San. ve Tic. A.Ş firmasında elde edilen Remazol red, Isolan bordeaux ve Erionyl red boyar maddeler, boyar madde giderimi yapılmak için tercih edildi. Deneyde kullanılan boyalara ait kimyasal formüller Şekil 3.1.'de verilmiştir. Sentetik üçlü boya sistemi RR, IB ve ER'nin her birinden 100'er mg'ın musluk suyunda çözünmesiyle hazırlanmıştır. Elektrokoagülasyon sistemine bir DC güç kaynağı (30 V 5 A maks.) ile güç verilmiştir. Çözeltilerin pH'ı bir pH metre (WTW-pH 720) ile ölçülmüştür. Çözeltinin pH ölçümleri düşük pH ayarlaması için hidroklorik asit ve yüksek pH ayarlaması için sodyum hidroksit kullanılarak yapılmıştır ve kondüktivite ayarlaması NaCl ile yapılmıştır. Her ne kadar konsantrasyon çalışmaları 25, 50, 75, 100, 150 ve 200 mg kullanılarak yapıldıysa da optimizasyon için 100 mg/L boya konsantrasyonu seçilmiştir. Bütün deneyler oda sıcaklığında yürütülmüştür ve çözelti içerisinde miknatis yer alan manyetik karıştırıcı ile çözeltiler karıştırılmıştır. Bir 2-L beheri çözelti kabı olarak kullanılmıştır ve elektrotlar bu beherin içerisine birbirine sabit mesafede ve yükseklikte asılmıştır. Bütün EK deneylerinin yapılması için yalnızca Fe elektrotları kullanılmıştır. Kuru boya çamurundaki yapısal değişimler FTIR (Shimadzu IR Prestige-21) kullanılarak ve ayrıca bu kuru çamurların UV Vis spektrumları tekrar çözülmeleri yoluyla tespit edilmiştir. Her bir örneğin adsorpsiyon spektrumları Shimadzu UV-2401 UV Adsorpsiyon spektrofotometresi ile alınmıştır.



Şekil 3.1. a) Isolan Bordeaux, b) Remazol Red ve c) Erionyl Red boyaalarının kimyasal bağ yapısı.

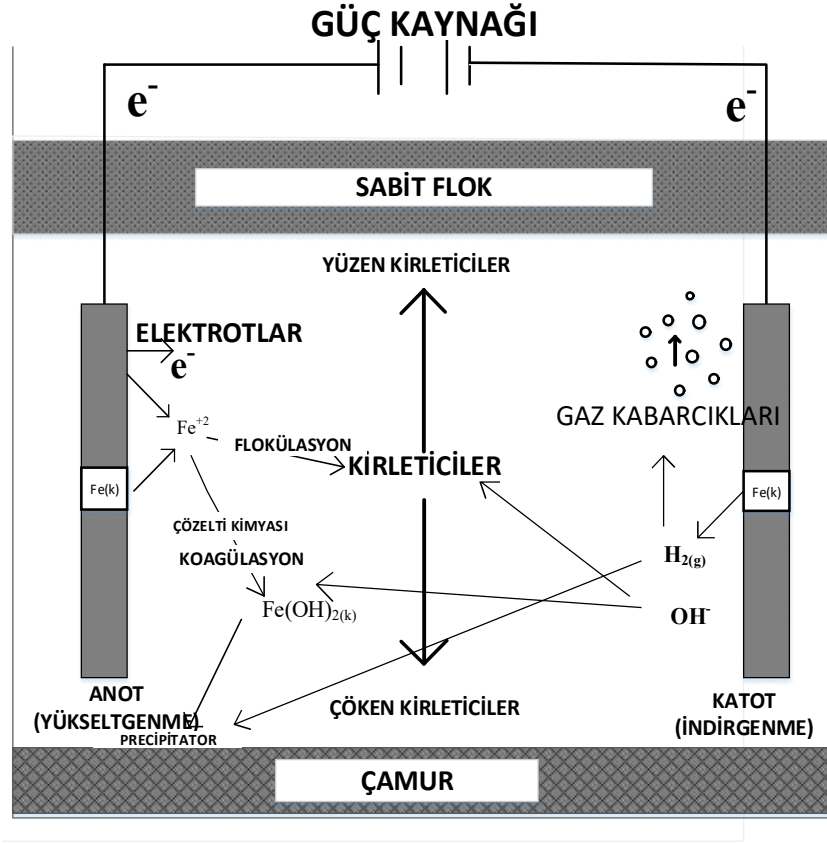
3.1. Deney Düzenegi

Deney düzenegi Şekil 3.2.'de gösterilmiştir. EK sistemi 2 litrelik beherden oluşan bir elektrokimyasal reaktör, iki Fe elektrotundan, bir DC güç kaynağından ve bir manyetik karıştırıcıdan oluşmuştur.



Şekil 3.2. Elektrokoagülasyon deney düzeneği.

İki Fe elektrotu 1,5 L'lik hazırlanmış boya konsantrasyonunun içerisine batırılmıştır. Çözelti pH'ı her deneyden önce bir pH metre kullanılarak ölçülmüştür. Demir elektrotlar bir DC güç kaynağına paralel modda bağlanmıştır ve elektrotların yüksekliği ile aralarındaki mesafesi EK prosesi sırasında beher içerisinde sabit tutulmuştur. Elektrotlar arası mesafe 2 cm'dir ve çözelti içerisine batırılan elektrotun yüzey alanı 308 cm^2 'dir. EK prosesi süresince örnekler alınmıştır ve bütün deneylerin toplam süresi 1 saattir. Boya karışımı çözeltisi EK prosesi boyunca bir manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. 60 dakikalık süre içerisinde, boyaların zamana bağlı giderimini bulabilmek için eşit miktarlarda örnekler alınmıştır. Her bir örneğin adsorpsiyon spektrumları Shimadzu UV-2401 UV Adsorpsiyon spektrofotometresi ile alınmıştır. Her EK deneyinden sonra elektrotlar H_2SO_4 kullanılarak temizlenmiş ve cilalanmıştır. Beher de ayrıca her deneyden sonra 0.1 M HCl ile temizlenmiştir. Çalıştığımız elektrokoagülasyon yönteminin mekanizması Şekil 3.3.'de anlatılmıştır.



Şekil 3.3. Elektrokoagülasyon mekanizması [54]

3.2. CLS Kalibrasyonu

Üç tekstil boyasının renk giderim verimliliği klasik en az kare (CLS) metoduyla hesaplanmıştır. Kalan boya miktarının tahmin edilmesinde türev metodu uygulandıysa da, iyi sonuç alınamamıştır. CLS metodu çözelti-fazındaki örneklerin nicel spektral analizi için daha iyi sonuçlar vermiştir. Genellikle, çok bileşenli karışım analizlerinde en iyi sonuç veren metot kısmi en küçük kareler (PLS) metodudur, ancak bizim durumumuz için, her iki metot da denenmiş ve benzer sonuçlar elde edilmiştir. Eğer Beer'in yasası denklemi matris şeklinde yazılırsa, CLS modeli şu şekilde ifade edilebilir;

$$A=KC + E_A \quad (3.1)$$

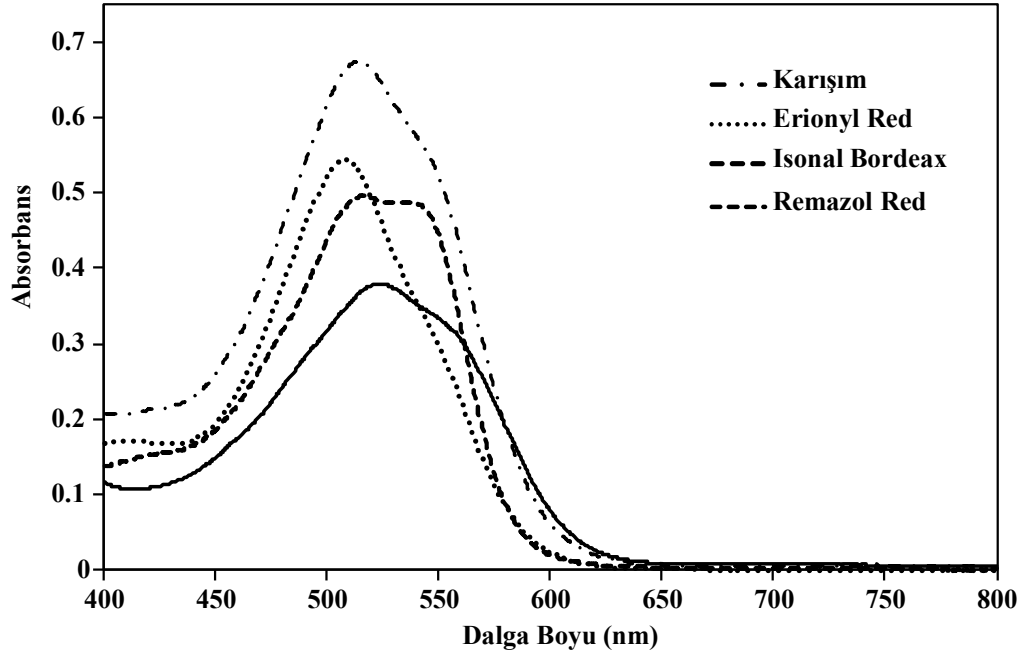
A burada ölçümlerin bir $n \times m$ matrisidir, m örnek spektrumları için n absorbans yoğunluğudur, K ise bütün bileşenlerin z temiz-bileşeninin spektrumlarının bir $n \times z$

matrisidir. C m örneklerindeki z bileşenlerinin konsantrasyonlarının bir $z \times m$ matrisidir. E_A $n \times m$ matrisinin spektral hata değeridir. K ise saf madde spektrumlarının doğrusal en küçük kareler tahminidir ve aşağıdaki denklemdeki gibi hesaplanabilmektedir.

$$K=AC^T (CC^T)^{-1} \quad (3.2)$$

CLS kalibrasyon metodu spektral veriyi bir dizi temel vektöre parçalar ve böylece sonuçları daha anlaşılabilir kılar. Bütün bileşen konsantrasyonları ve onların ilgili spektral değerleri bilindiği sürece, CLS metodu saf bileşenlerin en düşük kare tahminlerini üretebilmektedir. CLS metodu saflığın bozulmasından etkilenmez, yalnızca çözelti içerisindeki spektral olarak aktif bileşenleri içerir. Saflığın bozulmasına bağlı olarak bazı spektral varyasyonların ek olarak görülmesi mümkün olabilmektedir. Eğer bu spektral değişimler lineer ise ve ölçülebilir bir parametre ile ilişkilendirilebiliyor ise, bunlar da CLS kalibrasyonuna dâhil edilebilir [68].

Kalibrasyon için, 20 farklı boya karışımı hazırlanmıştır ve her bir örneğin spektrumu toplanmıştır. Her bir boyanın ve onların karışımlarının absorpsiyon spektrumları Şekil 3.4.'de gösterilmektedir. K matrisinin elde edilmesi için her bir örneğin konsantrasyonu ve absorpsiyon cevabı kullanılmıştır. Hazırlanmış CLS kalibrasyonu kullanılarak, her bir boyanın karışımı içerisindeki konsantrasyon miktarları hesaplanmıştır. Tablo 3.1.'de hazırlanmış kalibrasyon çözeltilerini ve her birinin çözeltiler içerisindeki konsantrasyonlarını ve kalibrasyon çözeltileri için elde edilen doğrulama değerlerini göstermektedir. Her bir örnek için tahminler oldukça tatmin edicidir.



Şekil 3.4. Her bir boyanın ve boya karışımının absorpsiyon spektrumları

Tablo 3.1. CLS kalibrasyonu eklenen ve bulunan değerler

İlave Edilen Kon.			BULUNAN			% GERİ KAZANIM		
RR	IB	ER	RR	IB	ER	RR	IB	ER
2	10	30	1.95	9.69	30.90	97.6	96.9	103.0
5	10	20	5.13	9.75	19.89	102.6	97.5	99.5
10	10	15	9.97	9.89	14.80	99.7	98.9	98.7
15	10	10	14.65	10.04	9.80	97.7	100.4	98.0
20	10	5	19.64	9.72	5.13	98.2	97.2	102.6
30	10	2	29.68	9.36	2.09	98.9	93.6	104.6
10	2	5	9.88	1.90	4.89	98.8	95.0	97.9
10	5	20	9.63	5.08	20.33	96.3	101.7	101.6
10	10	10	9.88	9.79	9.64	98.8	97.9	96.4
10	15	15	9.70	15.06	14.98	97.0	100.4	99.8
10	20	2	9.88	19.58	2.07	98.8	97.9	103.5
10	30	5	9.56	30.19	5.16	95.6	100.6	103.3
5	20	10	4.94	19.81	9.76	98.9	99.0	97.6
30	5	10	28.98	4.89	9.60	96.6	97.7	96.0
20	2	10	19.75	2.15	9.89	98.8	107.3	98.9
15	15	10	14.55	15.31	9.79	97.0	102.1	97.9
2	30	10	1.93	29.51	9.86	96.6	98.4	98.6
20	20	10	19.56	19.63	10.67	97.8	98.1	106.7
15	15	15	14.47	15.23	15.63	96.5	101.5	104.2
5	5	5	4.96	4.93	4.80	99.3	98.7	96.0

3.3. Hesaplamalarda Kullanılan Denklemler

Akım Yoğunluğu: Akım yoğunluğu aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır.

$$J = I/A \quad (3.3)$$

Bu formülde;

I: Akım şiddeti,

A: Aktif anot yüzey alanı (cm²)

J: akım yoğunluğu (mA/cm²)

Enerji Tüketimi: Enerji tüketimi proses sonuna kadar harcanan elektriğin güç birimi watt cinsinden hesaplamasıdır. Enerji tüketimi denklem 3.2'de gösterilen eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$E = V \times I \times t \quad (3.4)$$

Bu eşitlikte;

V: potansiyel fark (volt)

I: Devreden geçen akım (amper)

t: Proses süresi (saat) olarak verilmektedir.

Arıtma verimi (%R): Deneyin başlangıcında atıksudaki boyar madde konsantrasyon ile arıtma sonundaki boyar madde konsantrasyon arasındaki ilişkidir.

$$R = \frac{c_0 - C}{c_0} \times 100 \quad (3.5)$$

Buna göre;

R: Boyar madde giderim verimi (%)

C₀: Boyar madde başlangıç konsantrasyon (mg/L)

C: Boyar madde bitiş konsantrasyon (mg/L)

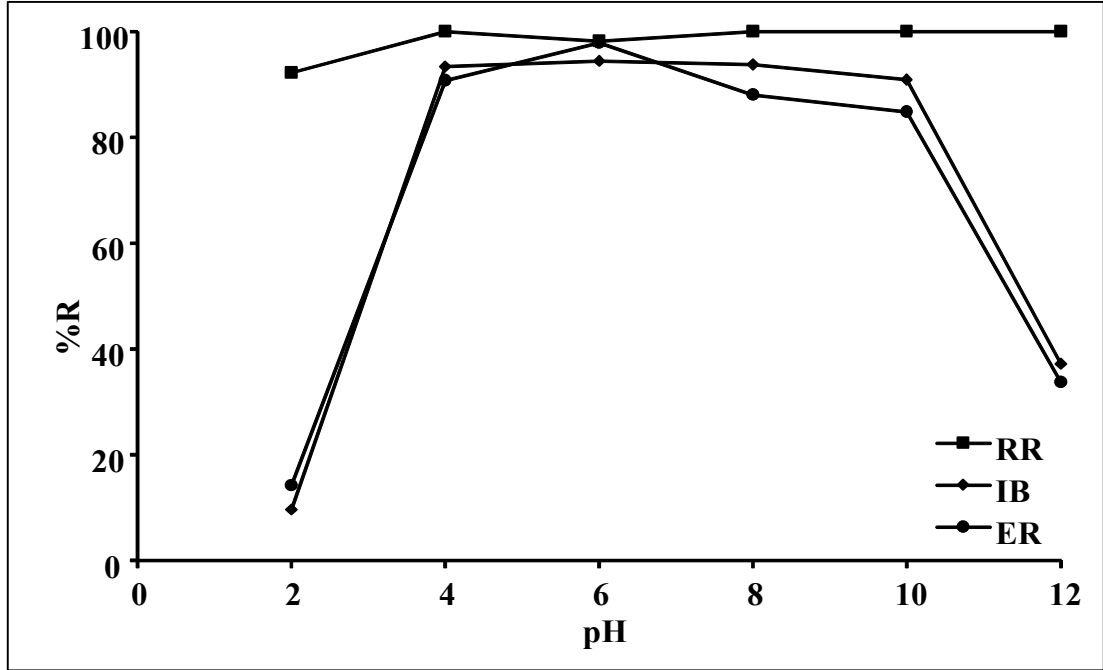
BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Elektrokoagülasyon prosesinde önemli parametrelerden biri elektrot tipinin seçimidir. Elektrot seçimi için dikkate alınması gereken ana faktörler maliyet-verimliliği, bulunabilirlik ve arıtma verimliliğidir. Elektrokoagülasyon prosesi için çoğunlukla demir ve alüminyum elektrotlar kullanılmaktadır ve bu çalışmada düşük maliyeti nedeniyle demir elektrot seçilmiştir [69]. Elektrot mesafesi, çözeltinin karışma hızı, elektrot ayarlanması ve sıcaklık gibi başka etkili parametreler bulunmaktadır. Elektrot mesafesi ve reaktör şekli giderim prosesinin maliyetinin belirlenmesi için etkili parametrelerdir [70]. Daha önceki tecrübelerimizde, elektrotlar arasındaki optimum mesafe 2 cm idi ve bu mesafe giderim verimliliğinin artırılması için daha da yakın tutulabilir ancak elektrotların arasında oluşan flokların giderilmesi için sistemin çok iyi bir karıştırma sistemine ihtiyacı bulunmaktadır. Reaktörün şekli karıştırma sürecine etki etmektedir ve silindirik reaktör çözelti için daha iyi bir karıştırma sağlamaktadır [71]. Bu çalışma için plaka elektrot seçilmiştir ve elektrotlar dikey pozisyonda yerleştirilmiştir. Yalnızca iki adet elektrot kullanılmıştır ve deneyler sırasında elektrokoagülasyon sırasında kurban edilen elektrotun değiştirilmesi amacıyla elektrotların kutupları değiştirilmiştir. Elektrokoagülasyon prosesi için bir başka sabit parametre sıcaklıktır ve bütün deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın artması ya da azalması atığın giderim verimliliğine etki edebilmektedir [72]. Bu çalışmada, maliyet etkisini azaltmak ve çevresel etkileri değiştirmeden atıksudaki bu üç boya için en iyi prosesin bulunması amacıyla sıcaklık etkisi çalışılmamıştır,

4.1. pH Parametresinin Etkisi

Bir elektrokoagülasyon prosesinde, hidroksit oluşumunun boya moleküllerinin giderimi üzerinde önemli bir etkisi vardır. Dolayısıyla, başlangıç pH'nın boya moleküllerinin giderim oranında önemli bir etkisi vardır. Şekil 4.1.'de boyaların

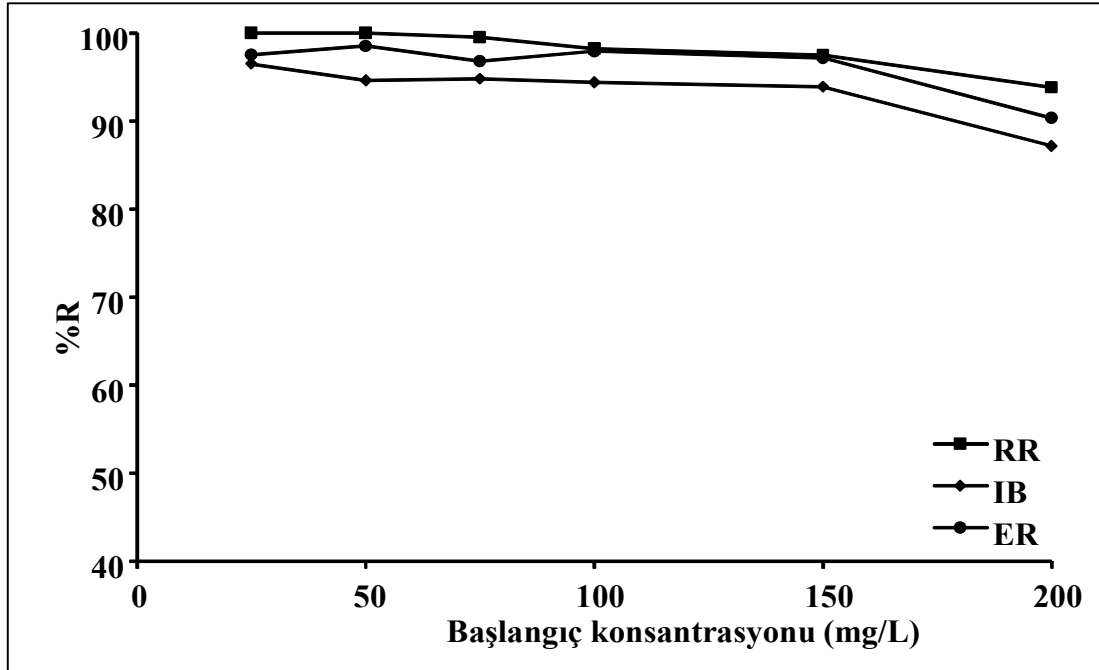
giderimde pH'nin etkisini göstermektedir. Deneysel sonuçlar başlangıç pH'nın 60 dakika boyunca nihai giderim verimliliğini değiştirmediğini ancak boya giderim oranına etki ettiğini göstermektedir. Çalışılan pH aralığı pH=2 ile 12 arasındadır ve en yüksek giderim verimliliğine pH=6'da iken ulaşılmıştır. RR, ER ve IB'nin 20 dakikalık artırımını için giderim verimliliği sırasıyla yaklaşık 94,8 %, 90,7% ve 84,5% olmuştur. Üç boya için giderim davranışı aynı olmamıştır ve çözeltili içinde en çabuk giderilen boya RR olmuştur. Diğer iki boyanın giderim davranışı ise birbirine benzerdir. Boyaların giderim verimliliği pH=2 ve 12'de iken daha kötüdür, ancak 60 dakikalık elektrokoagülasyon sonucunda bütün pH değerlerinde nihai giderim oranı yaklaşık 99,55 olmuştur. Bu durum çözeltili içerisinde hidroksit oluşumuyla izah edilebilir. Düşük pH değerlerinde, demir iyonları çözünebilir pozitif yüklü hidroksit bileşenleri ve Fe₃O₄ flokları oluştururlar. Daha fazla hidroksil oluştukça pH yavaşça yükselir ve yüksek pH katı Fe(OH)₃ ve Fe₂O₃ oluşumunu teşvik eder [73]. Yüksek hidroksit iyonu oluşumundan ötürü, bir kısım Fe₃O₄ FeOOH'a da dönüşür [74]. Düşükten yükseğe pH geçişi Şekil 4.1.'de gösterildiği gibi boya giderim verimliliğini arttırmaktadır. Demir floklarının oluşumuyla, boya adsorpsiyonu başlamaktadır ve nihai floklar hidrojen gazı tarafından çözeltilinin yüzeyine taşınmaktadır [75]. Benzer şekilde, deneyler yüksek pH ile başlatılmış olsaydı, negatif yüklü demir hidroksitleri oluşacaktı ve katı Fe(OH)₃ oluşumunun ardından, flok oluşumu başlamaktadır ve floklar yüzeye hidrojen gazıyla taşınmaktadır. Çözeltili pH'nın değişimi elektrokoagülasyon prosesi boyunca gözlemlenmiştir. Her ne kadar boyaların müstakil pH'ları farklı olsa da, karışımın pH'ı yaklaşık olarak pH=6'dır ve elektrokoagülasyon prosesinin sonunda bu değer 10,8'e yükselmiştir. Dolayısıyla, pH=12 ve pH=2 değerlerinde düşük giderim verimliliği gözlenmesi normaldir. Çözeltili pH'ı gerçek giderim başlayana kadar dengelenmelidir ve bu çok düşük ve çok yüksek pH değerleri için biraz zaman alabilmektedir. Nötr pH değerleri civarında, giderim prosesi kısa sürede başlamıştır ve giderim verimliliği yaklaşık 10 dakika sonra azami değere ulaşmıştır.



Şekil 4.1. Başlangıç pH'nın RR, IB ve ER giderim verimliliğine etkisi. $t=20$ dk; $C_0=100$ mg/L-1; $i=2.3256$ mA/cm²; $T=293.15$ K; $d=2.0$ cm; $NaCl=3$ g/L.

4.2. Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Etkisi

Başlangıç boya konsantrasyonunun giderim verimliliğine etkisi çözelti içerisindeki boya konsantrasyonu değiştirilerek araştırılmıştır. Şekil 4.2.'de elektrokoagülasyon sisteminin bütün diğer deneysel parametreler sabit tutularak giderim verimliliğini göstermektedir. Boya konsantrasyonlarının oranı sabit tutulmuş ve sadece boya miktarları değiştirilmiştir ve her deney seti için boya giderim verimliliği araştırılmıştır. En düşük boya miktarı 25 mg/L ve en yüksek miktar 200 mg/L'dir. Beklendiği üzere, boyaların konsantrasyonu arttıkça sistemin giderim verimliliği düşmelidir ve toplam boya giderimi daha uzun süreler almalıdır. Şekil 4.2.'de gösterildiği üzere, elektrokoagülasyon prosesi sonunda %100 giderim gözlenmiştir ve boyanın giderim oranı konsantrasyon daha düşükken daha yüksektir ve daha yüksek konsantrasyonlarda yavaşlamaktadır. Boya giderim oranı ayrıca çözelti içerisinde ne kadar demir ve hidroksit iyonu oluştuğuna da bağlıdır ve bu sistemin akım yoğunluğuna bağlıdır [76]. Bir başka deyişle, demir hidroksit flok oluşumu boya moleküllerini koagüle etmek için yeterli değildir ve koagülasyonun artırılması için akım yoğunluğu artırılmalıdır. Optimize edilmiş koşullarda 100 mg/l boya konsantrasyonu seçilmiştir ve bu konsantrasyon diğer bütün deneylerde kullanılmıştır.



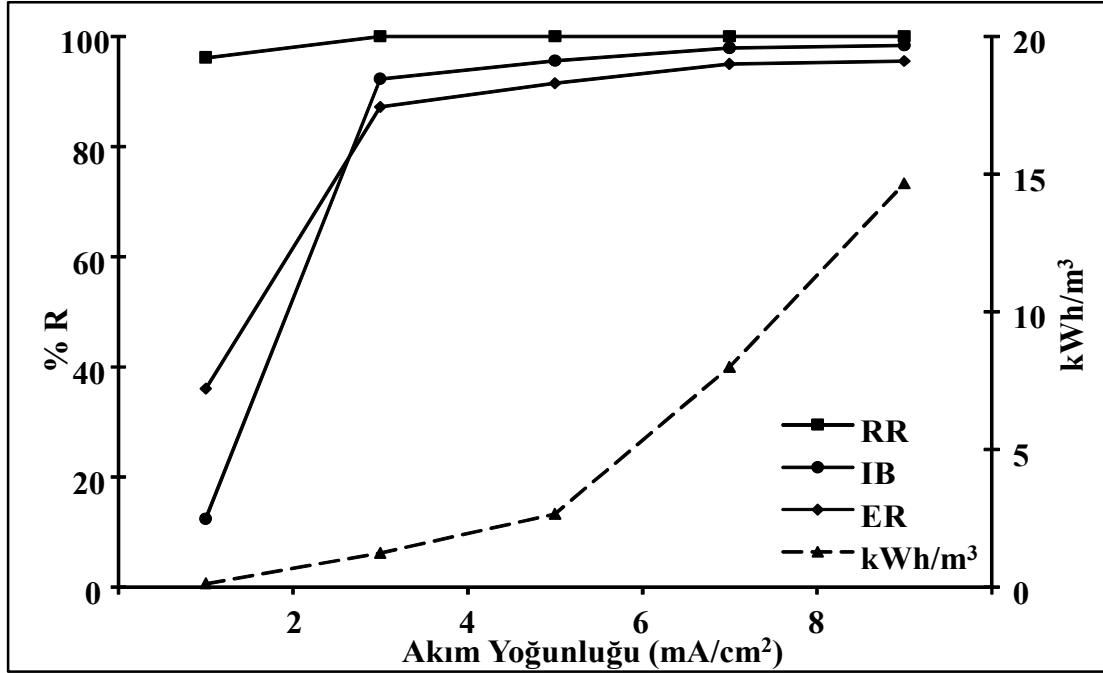
Şekil 4.2. Başlangıç konsantrasyonunun RR, IB ve ER'nin giderim verimliliğine etkisi. $t=20$ dk; $i=2.3256$ mA/cm²; $T=293.15$ K; $d=3.0$ cm; NaCl=3 g/L, pH=6.

4.3. Akım Yoğunluğunun Etkisi

Şekil 4.3.'de sabit bir başlangıç boya konsantrasyonu, pH ve tuz konsantrasyonunda akım yoğunluğu çalışmalarını göstermektedir. Akım yoğunluğu flok oluşum oranının kontrol edilmesi için en önemli işletme parametresidir. Önceki bölümde, elektrokoagülasyon prosesinin hızının, bütün parametreler dâhil olmak üzere, akım yoğunluğu kontrol edilerek kontrol altına alınabileceği ifade edilmiştir. Koagülant oluşumunun başlangıcı ne kadar hızlı demir flokları oluştuğuna ve elektrotların katot tarafında ne kadar hızlı baloncuk oluştuğuna bağlıdır [77]. Beş farklı akım değeri test edilmiştir (1.16, 2.33, 4.65, 6.98, 9.30 mA/cm²). Şekil 4.3.'de, akım yoğunluğunun artırılmasının boya giderim verimliliğini arttırdığı aşikardır. Düşük akım çalışmalarında, demir flok oluşumu biraz zaman almaktadır, bundan ötürü, 20'nci dakikaya kadar koagülasyon başlamamaktadır. Ancak, yüksek akım yoğunluğu (9.30 mA/cm²) çalışmalarında giderim verimliliği ilk 10 dakika içinde azami değere ulaşmaktadır. Her ne kadar bütün test edilen akım değerlerinde eksiksiz giderim sağlandıysa da, düşük akım değerlerinde başlangıç giderim hızı düşüktür ve giderim hızı akım arttıkça kademeli olarak artmıştır. RR, ER ve IB için sırasıyla; ilk 10

dakikada giderim miktarları 1.16 mA/cm² için 48 %, 19 % ve 2 % iken, 2.33 mA/cm² için bu değerler 90 %, 78% ve 60%, 9.30 mA/cm² için ise 100 %, 93 % ve 83% olmuştur. Elde edilen sonuçlar yüksek akım değerlerinde demir hidroksit miktarının arttığını ve bunun çözelti içerisinde daha iyi çökmeye sebep olduğunu göstermektedir.

Koagülasyon prosesi sırasında çözelti içerisinde pH ve akım değişimi araştırılmıştır. Önceki bölümde de ifade ettiğimiz gibi, akım diğer bütün parametreleri kontrol etmektedir ve pH da onlardan biridir. Elektrokoagülasyon prosesi süresince, çözelti içerisindeki pH sürekli olarak artmakta ve belirli bir sürenin sonunda sabit bir pH değerine varmaktadır. Bu çalışmada, hali hazırda deneylerin pH=6,5'de başladığı ve altmış dakika sonunda 10,6'ya vardığı ifade edilmiştir. Dolayısıyla, bütün elektrokoagülasyon çalışmalarında, hangi pH kullanılırsa kullanılsın, elektrokoagülasyon prosesinin sonunda yaklaşık olarak aynı pH değeri ile sonlanmıştır. Bundan ötürü, pH değişimi yalnızca bir koagülant oluşum dengesine hangi hızla varacağımıza etki edebilmektedir ve yüksek akım çözeltinin pH'ının yükselmesine sağlayabilmektedir. Sonuçlar göstermektedir ki, akım yoğunluğu 9.30 mA/cm² iken bütün boyalar %80 giderim verimliliğine ulaşmıştır ve bu çözeltideki pH değişimine işaret etmektedir. Bu durum katodik redüksiyon ve OH⁻ iyonlarının oluşum hızıyla açıklanabilmektedir. Eğer katot daha fazla hidroksit iyonu salarsa, çözeltinin pH'ı artacaktır ve daha yüksek giderim verimliliği gözlenecektir.

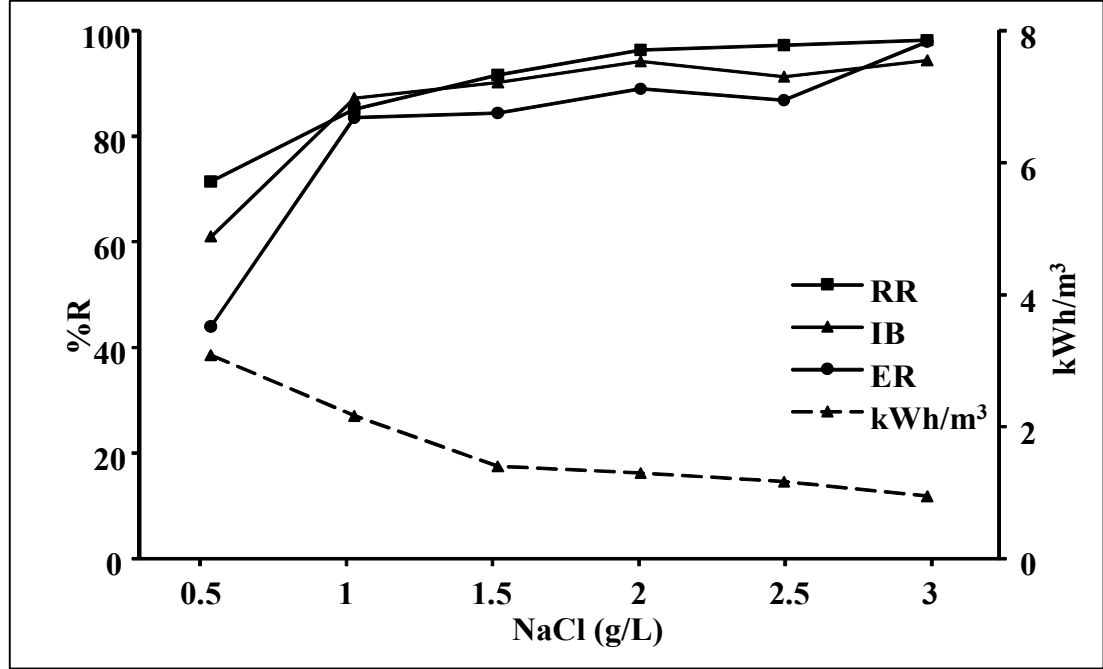


Şekil 4.3. Akım yoğunluğunun RR, IB ve ER giderim verimliliğine ve enerji tüketimine etkisi. $t=20$ dk; $C_0=100$ mgL⁻¹; $T=293.15$ K; $d=2.0$ cm; NaCl=3 g/L, pH=6.

4.4. Elektrolit Miktarının Etkisi

Destekleyici elektrolit (NaCl) konsantrasyonunun etkisi, tuz konsantrasyonunun 0,5 gramdan 3 grama adım adım artırılması ile araştırılmıştır. Şekil 4.4.'de tuzun elektrokoagülasyon prosesi üzerine etkisini göstermektedir. pH etkisinde olduğu gibi, boyaların nihai giderim verimliliğinde NaCl miktarı önemli bir etkiye sahip olmuştur. Düşük elektrolit konsantrasyonları çözeltinin kondüktivitesine etki etmektedir, dolayısıyla elektrokoagülasyonun erken safhalarında, hidroksit veya metal iyonu miktarı yeterli değildir, ancak anot ve katotta yeterli iyonlar oluştuğunda, giderim süreci hızlanmaktadır [78]. Eğer çözeltinin yeterli tuz konsantrasyonu varsa, elektrokoagülasyon prosesi potansiyelin elektrotlara tatbik edilmesiyle derhal başlamakta ve bu daha yüksek boya giderim sonucu doğurmaktadır. Yüksek tuz konsantrasyonu ayrıca yüksek Cl⁻ iyon konsantrasyonunun yardımıyla demir iyonu oluşumunu da arttırmaktadır, ki bu demirin korozyonla çözülmesini arttırmaktadır [79]. Çözelti içinde artan miktarda demir iyonu bulunması boya giderim hızını arttırmaktadır. Yüksek demir iyonu konsantrasyonu aynı zamanda yüklü demir

hidroksit iyonları ile boya molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşimi de arttırmaktadır.

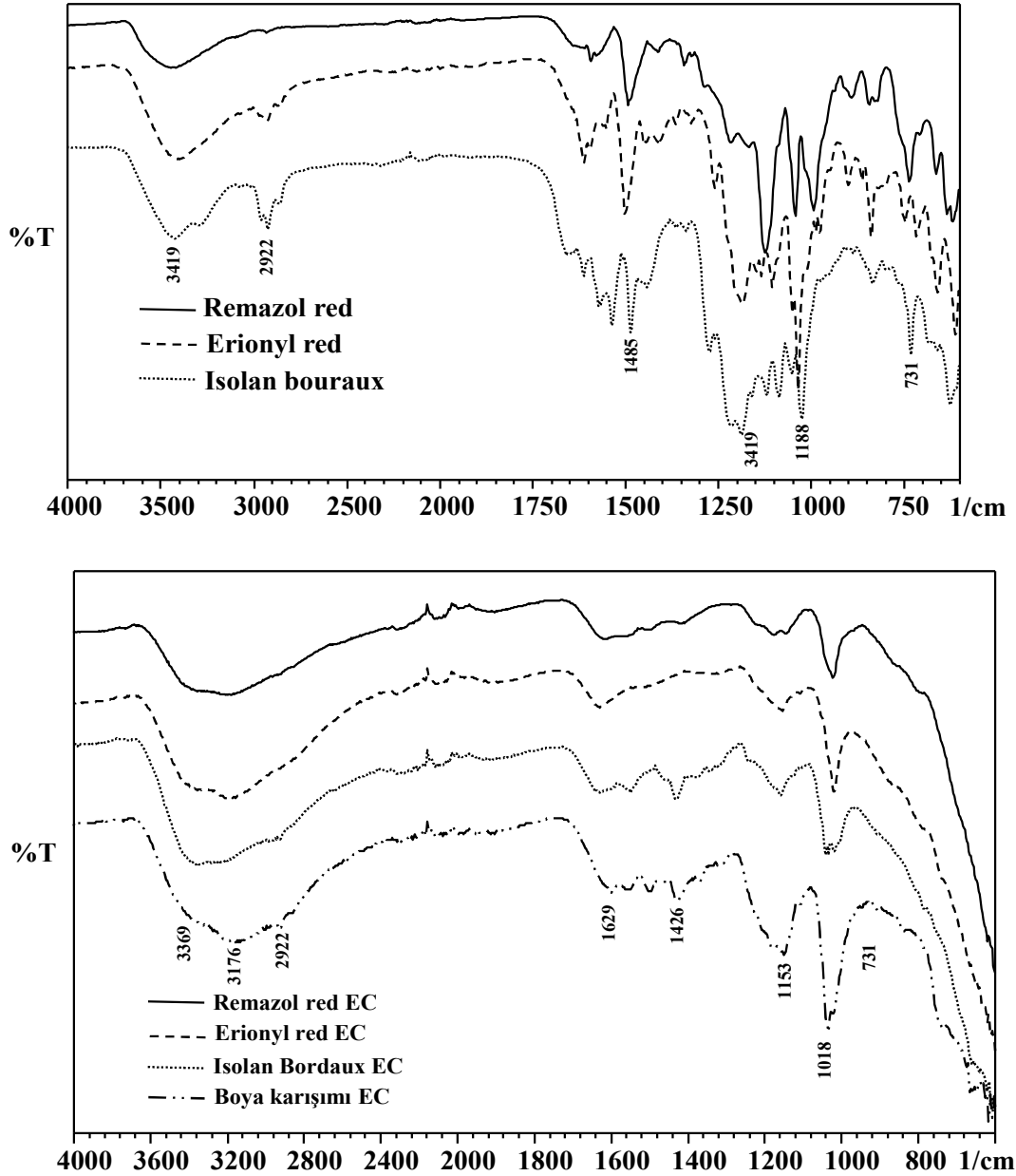


Şekil 4.4. Elektrolit miktarının RR, IB ve ER giderim verimliliğine ve enerji tüketimine etkisi. $t=20$ dk; $C_0=100$ mgL⁻¹; $i=2.3256$ mA/cm²; $T=293.15$ K; $d=2.0$ cm; $pH=6$.

4.5. Kurumuş Çamurun Analizi

FTIR ile kuru faz analiz çalışmaları adsorpsiyonun tabiatının ve EK prosesi sırasında sürece dâhil olan herhangi muhtemel bozulma ürünlerinin anlaşılmasına yardımcı olur. Boya karışımı ve tekil boya koagülanları her deneyden 60 dakika sonra toplanmıştır ve kurutmadan sonra her örnek fonksiyonel grup analizi için FTIR ile analiz edilmiştir. Şekil 4.5.'de boyaların müstakil FTIR spektrumlarını proses öncesi hiçbir arıtma olmadan ve elektrokoagülasyon prosesi sonrası toplanan tekil boyaların ve boya karışımlarının kurutulmuş çamurlarının FTIR spektrumlarını göstermektedir. Her bir deney için, toplamda 300 mg boya karışımları için kullanılmıştır ve elektrokoagülasyon sonrasında; koagülant miktarı başlangıçtaki boya miktarından çok daha fazladır. Fazla koagülant miktarı elektrokoagülasyon prosesi sırasında oluşan demir hidroksit ve demir oksitten gelmektedir. Şekil 4.5.'de görüldüğü üzere düşük yoğunluklu pikler boya moleküllerinin izlerini göstermektedir. 2890 cm⁻¹ civarındaki küçük pik flokların yüzeyinde adsorbe edilen molekülleri göstermektedir. Spektrumların ayrıntılı bir

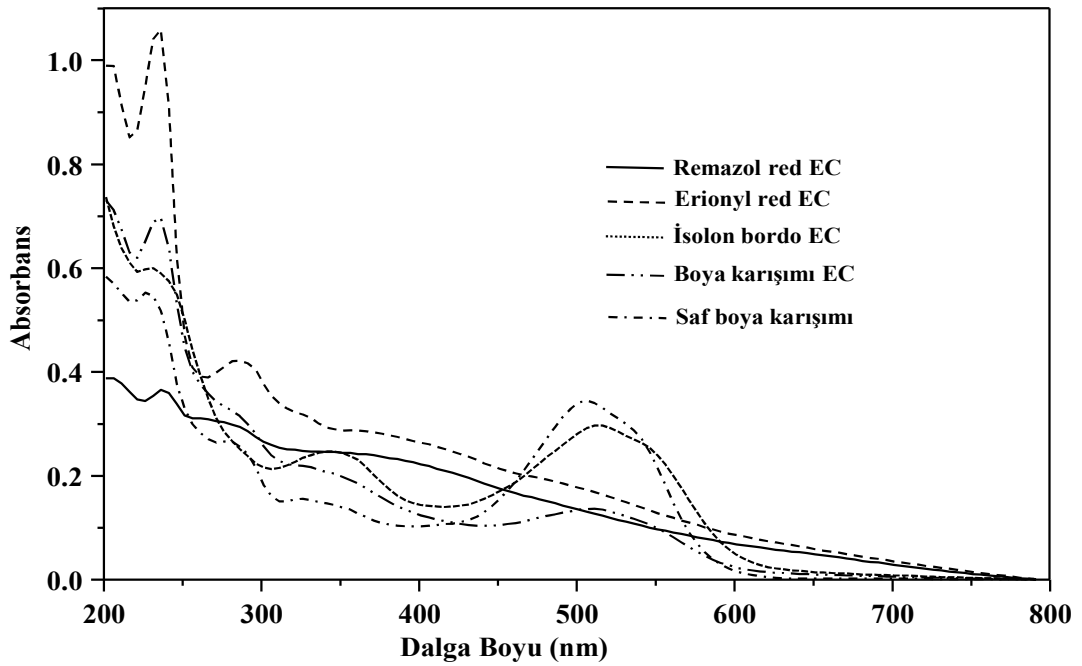
incelemesi, RR ve ER spektrumlarında görüldüğü gibi bütün boya moleküllerinin birbirinden ayırt edilemeyeceğini göstermektedir. IB'nin saf boya spektrumu ile kurutulmuş çamurun IB ve boya karışımı FTIR spektrumları mukayese edildiğinde, hem saf boyada hem kurumuş çamur spektrumlarında aynı benzer karakteristik adsorpsiyon pikleri görülebilir. Piklerin yüksekliklerinin düşük olmasının sebebi boya moleküllerinin demir flokları tarafından adsorbe edilmesindedir. EK prosesi sırasında, çamurdaki boya moleküllerinin konsantrasyonu 60 dakikalık demir iyonu salımı nedeniyle azalmaktadır. EK prosesi sırasında salınan yaklaşık demir miktarı 1.04 gramdır ve toplam boya miktarı her grupta 300 mg'dır, dolayısıyla floklarda boyaların nihai konsantrasyonu başlangıç konsantrasyonunun üçte biri kadardır. Eğer bütün boya molekülleri flokların yüzeyine adsorbe edilmiş olsaydı, FTIR spektrumda boyaların spektrumlarının görünmesi gerekirdi. Çoğu boya molekülü ya başka formlara dönüşmüş ya da flokların içine hapsolmuştur. Dolayısıyla, piklerin yoğunluğu çok düşük görülmüştür. Bütün koagüle edilmiş örneklerin FTIR spektrumları 3367 cm^{-1} civarında güçlü geniş bir pik göstermektedir ki bu N-H gerilme titreşimleri ile ilişkilendirilir. 3176 ve 1600 cm^{-1} civarındaki diğer iki pik demir oksihidroksit ve $-\text{OH}$ genişleme vibrasyonu gösteren adsorbe edilmiş su molekülleri ve serbest suyun eğilmiş modlarını içerir [80]. 1600 cm^{-1} civarındaki pik yalnızca koagülant tarafından adsorbe edilen serbest su moleküllerini bize göstermektedir. 1018 cm^{-1} civarındaki bir diğer pik ve 720 cm^{-1} civarındaki omuz sırasıyla FeOOH ve Fe_2O_3 vibrasyon piklerini göstermektedir [81,82] ve bu sonuçlar göstermektedir ki, EK prosesi farklı demir hidroksit bileşenleri oluşturmuştur.



Şekil 4.5. Saf boyaların (a) EK prosesinden önce ve (b) EK prosesinden sonra FTIR spektrumları.

Boya piklerinin ortadan kaybolması farklı şekillerde de açıklanabilir ancak daha fazla analiz yapılması gerekmektedir. Boya molekülü ve demir floku etkileşimi elektrostatik veya eşgüdümlü kovalent bağ olabilir. Elektrostatik etkileşimde boya molekülleri floklar tarafından yük etkileşimiyle yüzeyde tutulmuştur ve bunları suya veya organik çözücüye koyarsak tekrar çözünebilirler. Eğer boya molekülleri ile metal iyonları arasında kovalent bir etkileşim varsa floklara adsorbe edilen boyalar tekrar çözünmeyebilir. Elektrokoagüle edilmiş müstakil boyalar ve boya karışımları UV-Vis spektrumlarının ölçülebilmesi için tekrar suda çözülmeye çalışılmıştır. Şekil 4.6.'da

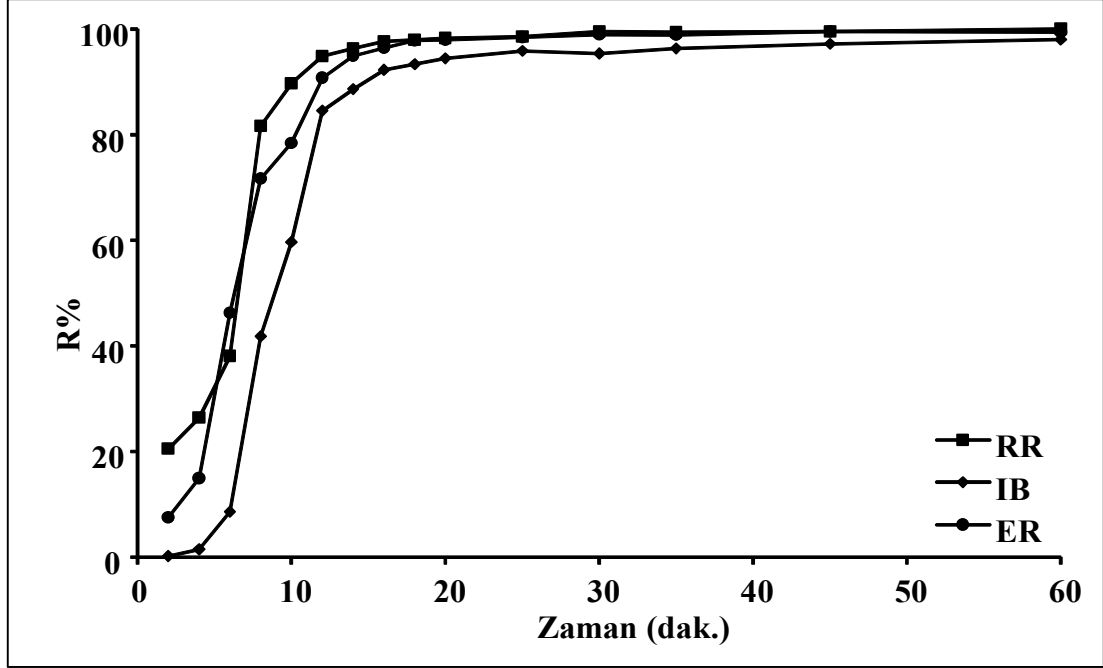
kurumuş boya örneklerinin suda tekrar çözünmüş boyalarının UV-Vis spektrumlarını göstermektedir. RR-çamuru ve ER-çamuru örneklerinin UV spektrumları çözelti içinde herhangi bir saf boya emaresi göstermemiştir, bu da moleküllerin adsorpsiyonunun çok kuvvetli olduğunu göstermektedir. Demir flokları ile boya molekülleri arasındaki etkileşim kovalent bağ veya elektrostatik olabilir, dolayısıyla tekrar çözünmüş örneklerde herhangi bir absorpsiyon gözlenmemiştir. Demir floklarıyla boya molekülleri arasındaki etkileşim için farklı mekanizma önerilebilir. Birinci adımda, boya molekülleri küçük demir oksit floklarına adsorbe edilir ve daha sonra bu küçük floklar üzerine daha fazla demir oksit türevlerinin adsorpsiyonu ile boya molekülleri içeride hapsolurlar. Kurutulmuş IB çamur örneğinin tekrar çözülmesinden sonra, saf IB spektrumuna benzer bir UV spektrumu göstermiştir. Aynı şekilde, boya karışımlarının kurumuş çamur örnekleri tekrar çözünmüştür ve saf IB ile benzer bir spektrum vermiştir. Boyanın mukayesesinde, elektrokoagülasyon öncesi ve elektrokoagülasyon sonrası karışım spektrumları, spektral farklılık barizdir ve sadece IB boyası spektrumunda baskındır. Sadece tek bir veri kullanılarak karışıklığın karmaşık yapısı ve mekanizmaları hakkında karar vermek güçtür, daha önce de ifade ettiğimiz gibi daha fazla analiz gerektirmektedir ve bu çalışmanın odağının dışındadır.



Şekil 4.6. Kurumuş boya çamurunun suda tekrar çözündükten sonraki UV-Vis spektrumları. Çamur koagülasyon prosesinin sonunda toplanmaktadır.

4.6. Elektroliz Süresinin Etkisi

Şekil 4.7.'de sabit bir başlangıç boya konsantrasyonu, pH, akım yoğunluğu ve tuz konsantrasyonunda elektroliz süresi çalışmalarını göstermektedir.



Şekil 4.7. Elektroliz süresinin RR, IB ve ER giderim verimliliği üzerine etkisi $C_0=100 \text{ mgL}^{-1}$; $i=2.3256$; $T=293.15 \text{ K}$; $d=2.0 \text{ cm}$; $\text{NaCl}=3 \text{ g/L}$, $\text{pH}=6$.

BÖLÜM 5. SONUÇ ve ÖNERİLER

IB, ER ve RR'nin sıvı çözeltilerden elektrokoagülasyon ile uzaklaştırılması çalışılmıştır. Farklı deneysel koşullarda, üç boya için neredeyse %100 giderim gözlenmiştir. Elektrokoagülasyon prosesi güçlü etkileşimler kurarak ER ve RR'nin yapısal özelliklerinde değişime neden olmakta, RR'daki gibi boyaların karmaşık yapılarını bozmakta veya bu boyaların yapılarındaki azo bağlarını parçalamaktadır. Kurutulmuş IB çamurunun yeniden çözülmesi IB'nin hala çözeltide görülebilir olduğunu göstermektedir; dolayısıyla, bütün IB moleküllerinin başka bir forma dönüştürüldüğünü söylemek mümkün değildir. Bazı moleküller hala aynı yapıya sahiptir ve UV-Vis spektrumları bu sonucu desteklemektedir. Elektrokoagülasyon çalışmaları göstermektedir ki, RR'ın giderim oranı diğer iki boyadan yüksektir. Bu büyük ihtimalle RR'ın kimyasal yapısından kaynaklanmaktadır. RR'ın karmaşık yapısı kolayca bozulabilmektedir ve RR'ın rengi çözeltide kolayca giderilmektedir. RR ile ER ve demir bileşenleri arasındaki en muhtemel etkileşim mekanizmasının kimyasal etkileşim olduğu önerilmiştir, ancak IB için büyük ihtimalle, elektrostatik olabilir ve bu sebeple kurutulmuş çamurun tekrar çözünmesi sonucunda çözeltide hala görülebilmektedir.

Boyaların elektrokoagülasyonla yüksek giderim oranı elektrotların geniş yüzey alanı ve çözeltilerin yüksek hızda karışımıyla kütle transferinin ve hidrojen gaz baloncuklarının elektrot yüzeyinde oluşumunun sağlanması ile açıklanabilir. Her ne kadar bu proses basit bir adım olarak görülebilse de elektrotların arasındaki flokların giderilmesi, elektrotların arasına taze çözelti getirilmesi ve elektrotlardan boya moleküllerinin uzaklaştırılarak elektrot pasifizasyonunun engellenmesi için önemli bir fonksiyona sahiptir. Optimize edilmiş deneysel koşullar bu boya moleküllerinin herhangi bir çözeltiden veya endüstriyel atıksu örneğinden giderilmesi için en iyi parametrelerdir.

KAYNAKLAR

- [1] Shi, R., Zhao, J., Shi, W., Song, S., Wang, C., Comprehensive Assessment of Water Quality and Pollution Source Apportionment in Wuliangshuai Lake Inner Mongolia China. *International journal of environmental research and public health.*, 1660-4601, 2020.
- [2] Önder, E., Koparal, A.S., Öğütveren, Ü.B., An alternative method for the removal of surfactants from water: Electrochemical coagulation, Separation and Purification Technology., 527–532, 2007.
- [3] Tünay, O., Endüstriyel Kirlenme Kontrolü. İ.T.Ü. Yayınları, İstanbul, 1996.
- [4] Daneshvar, N., .Khataee, A.R., Djafarzadeh, N., The Use of Artificial Neural Networks (ANN) for Modeling of Decolorization of Textile Dye Solution containing C.I. Basic Yellow 28 by Electrocoagulation Process. *Journal of Hazardous Materials.*, 1788-1795, 2006.
- [5] Panakoulias, T., Kalatzis, P., Kalderis, D., Katsaounis, A. Electrochemical degradation of Reactive Red 120 using DSA and BDD anodes. *Journal of Applied Electrochemistry.*, 40(10), 1759–1765, 2010.
- [6] Welham, A., The theory of dyeing (and the secret of life). *J. Soc. Dyers Colour.*, 140–143, 2000.
- [7] Phalakornkule, C., Polgumhang, S., Tongdaung, W., Karakat, B., Nuyut, T., Electrocoagulation of Blue Reactive, Red Disperse And Mixed Dyes, and Application in Treating Textile Effluent. *Journal of Environmental Management.*, 918–926, 2010.
- [8] <http://hdl.handle.net/11424/5514>., Erişim Tarihi: 26.06.2020.
- [9] Yakartepe, M., Genel Tekstil Terbiyesi, 10.Cilt. Tekstil Konfeksiyon Araştırma Merkezi Yayınları, 520-600, 1997.
- [10] Ferda, G., Atıksulardaki tekstil boyarmaddeleri ve metal iyonlarının tekli ve ikili karışımlarının serbest ve tutuklanmış mikroorganizma sistemleri ile biyogideriminin kesikli ve sürekli sistemlerde incelenmesi. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2006.

- [11] Özdemir, Ö., Modifiye edilmiş zeolit yataklı reaktörde tekstil endüstrisi boyahane atıksularından renk gideriminin araştırılması. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2007.
- [12] Kocaer, F. O., Alkan, U., Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri, 7. Cilt. Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 2002.
- [13] Meriç, S., Kaptan, D., Ölmez, T., Color and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton's oxidation process. Chemosphere., 54(3), 435–441, 2004.
- [14] <http://www.tekstildershanesi.com.tr/bilgi-deposu/tekstilde-boya-ve-boyarmaddeler-1.html>., Erişim Tarihi: 11.03.2020.
- [15] Pilatin, S., Beyaz Çürükçül Funguslar ile Tekstil Boyarmaddelerinin Renginin Giderimi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2004.
- [16] Başer, İ., İnanıcı, Y., Boyarmadde Kimyası. Marmara Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, 482 (2), 207, 1990.
- [17] Topal, Ö., İçi boş (hollow) pet liflerinin boyanma özelliklerinin incelenmesi. Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2006.
- [18] Seydioğlu, G., Bitkisel Atıkların Granül Aktif Karbon Üretiminde Değerlendirilmesi. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2009.
- [19] Tanzer, T., Katyonik Alkiltrimetilamonyum Bromür Surfaktanlar ile C.I. Reaktif Orange 16 Etkileşimi. Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2004.
- [20] Koçyiğit, H., Tekstil Atıksularındaki Reaktif Boyaların (Reaktif Mavi 19, Reaktif Kırmızı 198) Ardışık Kesikli Reaktörlerle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2008.
- [21] Ergün, G., Bazı tekstil boyarmaddelerin sulu çözeltilerden elektrokoagülasyon ve ultrases yöntemlerini kullanarak giderimi. Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2013.
- [22] Stake, M., Mido, Y., Chemistry of Colour (M. S. Sethi & S. A. IQBAL, Ed.). New Delhi: Discovery Publishing House., 1995.

- [23] Uygun, R., Demir ve Alüminyum Elektrotlar Kullanılarak Tekstil Boyalarının Elektrokoagülasyon İle Arıtımı. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2003.
- [24] Allen, R.M., Colour Chemistry. New York: Springer New York LLC., 1971.
- [25] Dikmen, F., Tekstil Atıksularında Ozonla Renk Giderimi Üzerine Bir Çalışma. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 1998.
- [26] Watanabe, M., Ushiyama, T., Characteristics and Effective Applications of Polymer Coagulants. Technology Exchange Dept.. Japan, 2000.
- [27] Bozdoğan, A., Atık sulardaki tekstil boyarmaddeleri renginin devrettirilen koagülant ($\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$) ile giderilmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 1984.
- [28] Vardar, B., Tekstil endüstrisi reaktif boya banyolarının elektrokimyasal yöntemler ile arıtımı. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2006.
- [29] Erdik, E., Obalı, E., Yüksekışık, N., Denel Organik Kimya. Ankara Fen Fakültesi, Ankara, 1998.
- [30] Aytaç, E., Elektrokoagülasyon yöntemi kullanılarak tekstil atıksularının arıtımı. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [31] Uysal, C., Remazol Turkuaz Mavisı Boyarmaddesinin Sulu Çözeltilerden Elektrokoagülasyon Yöntemi ile Giderimi. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [32] Gökkuş, Ö., Boyarmadde İçeren Tekstil Atıksularında Fenton Prosesi ve Kimyasal Koagülasyon Uygulanarak Renk ve KOI Gideriminin İncelenmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Yüksek Lisans Tezi, 2009.
- [33] Peker, İ., Kimyasal Koagülasyon, Çevre Mühendisliğinde Temel İşlemler. Birsen Yayınevi, İstanbul, 153-154, 2007.
- [34] Kocaer, F.O., Alkan, U., Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri. 7. Cilt, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 51-52, 2002.

- [35] Samsunlu, A., Atıksuların Arıtılması, Birsen Yayınevi, İstanbul, 156, 2011.
- [36] Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*,. 247-255, 2001.
- [37] <https://acikerisim.uludag.edu.tr/handle/11452/11642.>, Erişim Tarihi: 24.11.2019.
- [38] Kırbaç, E., Endüstriyel Atıklarda Boya Maddelerinin Elektrokoagülasyonla Uzaklaştırılması. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2010.
- [39] Mercimek, H.A., *Trametes versicolor*'ın Tekstil Boyalarının Gideriminde Kullanım Olanakları. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [40] <https://docplayer.biz.tr/20323169-Membranteknolojileri-yrd-doc-dr-mustafaslan.html.>, Erişim Tarihi: 14.12.2020.
- [41] Rozzi, A., Antonelli, M., Arcari, M., Membrane treatment of secondary textile effluents for direct reuse. *Water Science and Technology*., 409-416, 1999.
- [42] Walker, G.M., Weatherley, L.R., Adsorption of acid dyes on to granular activated carbon in fixed beds. *Water Research*., 2093-2101, 1997.
- [43] O'Neill, C., Hawkes, F.R., Hawkes, D., Esteves, S., Wilcox, S., Anaerobic aerobic biotreatment of simulated textile effluent containing varied ratios of starch and azo dye. *Water Research*., 2355-2361, 2000.
- [44] Holkar, C.R., Jadhav, A.J., Pinjari, D.V., Mahamuni, N.M., Pandit, A.B., A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *Journal of Environmental Management*., 351-366, 2016.
- [45] Sponza, D., Işık, M., Atalay, H., İndigo boyar maddelerinin anaerobik arıtılabilirliklerinin incelenmesi. *Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fen ve Mühendislik Dergisi*, 2(3), 23-34, 2000.

- [46] Shoukat, R., Khan, S.J., Jamal, Y., Hybrid anaerobic-aerobic biological treatment for real textile wastewater. *Journal of Water Process Engineering.*, 2019.
- [47] Şensoy, M.T., Sürekli akış kontrollü bir elektrokoagülasyon prosesi ile tekstil atıksularının arıtımı. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2008.
- [48] Martí'Nez-Huñtle, C.A., Brđllas, E., Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods, A General review. *Applied Catalysis B: Environmental.*, 2008.
- [49] Mollah, M.A., Schennach, R., Parga, J.R., Cocke, D.L., Electrocoagulation (EC) Science and Applications. *Journal of Hazardous Materials.*, 29-41, 2001.
- [50] İlhan, F., Kurt, U., Apaydın, Ö., Arslankaya, E., Gönüllü, T., Elektrokimyasal Arıtım ve Uygulamaları: Katı Atık Sızıntı Suyu Çalışması. AB Sürecinde Türkiye'de Katı Atık Yönetimi ve Çevre Sorunları Sempozyumu, İstanbul, 1-9, 2007.
- [51] Andrade, S.L., Ruotolo, L., Rocha-Filhoa, R., Bocchi, N., Biaggio, S., Iniesta, J., On the performance of Fe and Fe,F doped Ti-Pt/PbO₂ electrodes in the electrooxidation of the Blue Reactive 19 dye in simulated textile wastewater. *Chemosphere.*, 2035-2043, 2007.
- [52] Chen, G., *Electrochemical Technologies in Wastewater Treatment. Separation and Purification Technology.*, 11-41, 2004.
- [53] Holt, P.K., Barton, G.W., Mitchell, C.A., Thefutureforelelectrocoagulation as alocalised water treatment technology. *Chemosphere.*, 355-367, 2005.
- [54] Shah, A.R., Kifayatullah, H., Tahir, H.M., *Desalination and WaterTreatment.* 72, 2012.
- [55] Delipınar, Ş., Maya endüstrisi atıksularının elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon ile arıtımı. Gebze İleri teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 3-81, 2007.

- [56] Parlak Uzun, N., Metal kaplama prosesi durulama banyo atıksularının elektrokoagülasyon ile arıtımı. Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2008.
- [57] [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00176-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00176-5), Erişim Tarihi: 08.05.2020.
- [58] Sillanpaa, M., Shestakova, M., *Electrochemical Water Treatment Methods*. Elsevier-BH., 74, 2017.
- [59] Aygün, A., Tekstil endüstrisi reaktif ve dispers boya banyo atıksularının elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımı: yanıt yüzey yöntemi ile optimizasyon. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Doktora Tezi, 2012.
- [60] Sengil, I.A. Ozacar, M., The decolorization of CI reactive black 5 in aqueous solution by electrocoagulation using sacrificial iron electrodes. *Journal of Hazardous Materials.*, 1369-1376, 2009.
- [61] Yılmaz, A.E., Boncukcuoğlu, R., Kocakerim, M.M., Keskinler, B., The investigation of parameters affecting boron removal by electrocoagulation method. *Journal of Hazardous Materials.*, 160-165, 2005.
- [62] Özyonar, F., Treatment of textile wastewater by electrocoagulation proce. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 28(1), 29-37, 2012.
- [63] Kasap, T., Kağıt endüstrisi atıksularının peroksit ilaveli elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtımında cevap yüzey yöntemi kullanılarak proses optimizasyon. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2017.
- [64] İrdemez, Ş., Yıldız, Y.Ş., Tosunoğlu, V., Optimization of phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with aluminum plate electrodes. *Separation and Purification Technology.*, 52(2), 394-401, 2006.
- [65] Song, S., Yao, J., He, Z., Qiu, J., Chen, J., Effect of operational parameters on the decolorization of C.I. Reactive Blue 19 in aqueous solution by ozone-enhanced electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials.*, 204-210, 2008.
- [66] Cameselle, C., Pazos, M., Sanromán, M.A., Selection of an electrolyte to enhance the electrochemical decolourisation of indigo, *Optimisation and scale up*. *Chemosphere.*, 1080-1086, 2005.

- [67] Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 109G083 NOLU TÜBİTAK KAMAG PROJESİ El Kitabı, 2018.
- [68] Dumancas, G.G., Bello, G., Hughes, J., Diss, M., Comparison of Chemometric Algorithms for Multicomponent Analyses and Signal Processing: An Example from 4-(2-Pyridylazo) Resorcinol-Metal Colored Complexes. *Recent Patents on Signal Processing.*, 106-115, 2014.
- [69] Llanos, J., Cotillas, S., Canizares, P., Rodrigo, M. A., Effect of bipolar electrode material on the reclamation of urban wastewater by an integrated electrodisinfection/electrocoagulation process, *water research*, 53, 329-338 (2014).
- [70] Nasrullah, M., Singh, L., Wahid, Z.A., Treatment of Sewage by Electrocoagulation and the Effect of High Current Density. *Energy and Environmental Engineering Journal.*, 1(1), 27-31, 2012.
- [71] Khandegar, V., Saroha, A.K., Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent e A review. *Journal of Environmental Management.*, 949-963, 2013.
- [72] Chou, W., Huang, Y., Electrochemical removal of indium ions from aqueous solution using iron electrodes. *Journal of Hazardous Materials.*, 46–53, 2009.
- [73] Morgan, B., Lahav, O., The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe (II) oxidation by O₂ in aqueous solution – basic principles and a simple heuristic description. *Chemosphere.*, 2080–2084, 2007.
- [74] Hector. A., Moreno, C., Cocke, D.L., Gomes, J.A.G., Morkovsky, P., Parga, J.R., Peterson, E., Garcia, C., Electrochemistry behind Electrocoagulation using Iron Electrodes. *ECS Transactions.*, 6(9), 1-15, 2007.
- [75] Kabdaşlı, I., Arslan Alaton, I., Ölmez Hancı, T., Tünay, O., Electrocoagulation applications for industrial wastewaters: a critical review. *Environmental Technology Reviews.*, 1(1), 2-45, 2012.
- [76] Dalvand, A., Gholami, M., Joneidi, A., Mahmoodi, N.M., Dye Removal, Energy Consumption and Operating Cost of Electrocoagulation of Textile Wastewater as a Clean Process. *Clean-Soil, Air, Water.*, 39(7), 665–672, 2011.

- [77] Lakshmi, P.M., Sivashanmugam, P., Treatment of oil tanning effluent by electrocoagulation: Influence of ultrasound and hybrid electrode on COD removal. *Separation and Purification Technology.*, 378–384, 2013.
- [78] Nandi, B.K., Patel, S., Effects of operational parameters on the removal of brilliant green dye from aqueous solutions by electrocoagulation. *Arabian Journal of Chemistry.*, 2961–2968, 2017.
- [79] Khandegar, V., Saroha, A.K., Electrochemical Treatment of Effluent from Small-Scale Dyeing Unit. *Indian Chemical Engineer.*, 55(2), 112-120, 2013.
- [80] PETROVIČ, J., ŠTEVULA, L., PISÁRČIK, M., Interaction between α -, β - or γ -FeOOH and water at 60 °C, 80 °C, and 100 °C. *Chem.*, 39(1), 59-68, 1985.
- [81] Mei, L., Liao, L., Wang, Z., Xu, C., Interactions between Phosphoric/Tannic Acid and Different Forms of FeOOH. *Advances in Materials Science and Engineering Volume.*, 10, 2015.
- [82] Farahmandjou, M., Soflaee, F., Synthesis and Characterization of α -Fe₂O₃ Nanoparticles by Simple Co-Precipitation Method. *Phys, Chem, Res.*, 193-198 2015.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Arzu Nur YÜCEL

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Sakarya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya	Devam ediyor
Lisans	Sakarya Üniversitesi / Fen Edebiyat Fakültesi / Kimya	2017
Lise	Lapta Yavuzlar Lisesi	2013

İŞ DENEYİMİ

Yıl	Yer	Görev
2018-Halen	Sünpor Sünger	Kimyager

YABANCI DİL

İngilizce

HOBİLER

Yemek yapmak ,Sinemaya gitmek , Müzik dinlemek