

**T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMİ İLE BAZİK  
BOYARMADDELERİN GİDERİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimyager Leyla KARA**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Mahmut ÖZACAR**

**Ocak 2009**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

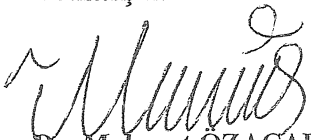
ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMİ İLE BAZİK  
BOYARMADDELERİN GİDERİLMESİ


YÜKSEK LİSANS TEZİ


Kimyager Leyla KARA

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 28 / 01 /2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

  
Doç. Dr. Mahmut ÖZACAR  
Jüri Başkanı

  
Prof. Dr. İ. Ayhan ŞENGİL  
Üye

  
Prof. Dr. Murat TEKER  
Üye

Bu alışma Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir. ( Proje No: 2008-50-01-008 )

## TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tezimin hazırlanması süresince her türlü yardım ve fedakarlığı gösteren, değerli fikirleriyle beni her zaman destekleyen, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım saygıdeğer hocam Sayın Doç. Dr. Mahmut ÖZACAR' a,

Lisans ve Yüksek Lisans eğitimlerim sırasında bilgilerini bizden esirgemeyen, bizlere yakın ilgi ve alaka gösteren, başta Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Ali Osman AYDIN olmak üzere Kimya Bölümü'nün kıymetli hocalarına, araştırma görevlilerine ve tüm bölüm çalışanlarına,

Ayrıca, benden desteklerini esirgemeyen başta Genel Müdürümüz Sayın İbrahim ERTİRYAKI olmak üzere tüm TÜVASAŐ çalışanlarına,

Laboratuar çalışmalarım sırasında büyük yardımlarını gördüğüm değerli hocam Emrah BULUT' a

Tüm hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili AİLEME,

En içten teşekkürlerimi sunarım.

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY.....	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
ELEKTROKOAGÜLASYON PROSESİ.....	3
2.1. Elektrokimya.....	3
2.1.1. Faraday kanunları ve akım verimi.....	4
2.2. Elektrokoagülasyon.....	5
2.2.1. Elektrokoagülasyon teorisi.....	10
2.2.2. Elektrokoagülasyon reaktöründe gerçekleşen reaksiyonlar.....	10
2.2.2.1. Alüminyum elektrot.....	11
2.2.2.2. Demir elektrot.....	12
2.2.3. Elektrokoagülasyon prosesinin avantajları.....	13
2.2.4. Elektrokoagülasyon prosesinin dezavantajları.....	14
2.2.5. Elektrokoagülasyonun uygulama alanları.....	14
2.2.6. Elektrokoagülasyon arıtım verimini etkileyen parametreler...	16
2.2.6.1. Elektrot tipi.....	16
2.2.6.2. Elektrotların yerleşimi.....	17

2.2.6.3. Akım yoğunluğu.....	17
2.2.6.4. pH.....	17
2.2.6.5. Arıtma süresi.....	18
2.2.6.6. Diğer kontrol parametreleri.....	19
2.3. Koagülasyon ve Elektrokoagülasyon.....	19

### BÖLÜM 3.

BOYARMADELER VE GİDERME YÖNTEMLERİ.....	23
3.1. Boyarmaddeler.....	23
3.2. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması.....	24
3.2.1. Boyarmaddelerin sentez maddesine göre sınıflandırılması.....	24
3.2.2. Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması.....	25
3.2.2.1. Suda çözünen boyarmaddeler.....	25
3.2.2.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler.....	26
3.2.3. Boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması	27
3.2.3.1. Bazik boyarmaddeler.....	27
3.2.3.2. Asidik boyarmaddeler.....	28
3.2.3.3. Direkt boyarmaddeler.....	29
3.2.3.4. Mordan boyarmaddeler.....	29
3.2.3.5. Reaktif boyarmaddeler.....	29
3.2.3.6. Küpe boyarmaddeleri.....	30
3.2.3.7. İnkişaf boyarmaddeleri.....	30
3.2.3.8. Metal kompleks boyarmaddeler.....	30
3.2.3.9. Dispers boyarmaddeler.....	31
3.2.3.10. Pigment boyarmaddeleri.....	31
3.2.4. Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması..	31
3.3. Atıksulardan Boyarmadde Giderme Teknikleri.....	32
3.3.1. Fizikokimyasal metotlar.....	32
3.3.1.1. Adsorpsiyon.....	32
3.3.1.2. Koagülasyon.....	34
3.3.1.3. Filtrasyon.....	34
3.3.1.4. İyon değiştirme.....	35
3.3.2. Kimyasal metotlar.....	35

3.3.2.1. Ozonlama.....	35
3.3.2.2. Hipoklorit ile yükseltgeme.....	36
3.3.3. Gelişmiş oksidasyon metotları.....	37
3.3.3.1. Fenton reaktifi ile oksidasyon.....	37
3.3.3.2. Fotokimyasal yöntemler.....	37
3.3.4. Mikrobiyal yöntemler.....	38
3.3.5. Enzimatik ayrışma.....	39
3.3.6. Elektrokimyasal metotlar.....	39
3.4. EC Prosesi ile Boya Giderme Çalışmaları.....	40
<b>BÖLÜM 4.</b>	
<b>MATERYAL VE METOD.....</b>	
4.1. Materyal.....	44
4.2. Metod.....	45
4.2.1. Deney düzeneği.....	45
4.2.2. Boya çözeltilerinin hazırlanması ve deneyin yapılışı.....	45
4.2.3. Deneysel işlem.....	46
4.2.4. Boya konsantrasyonunun belirlenmesi.....	46
4.2.5. Kullanılan eşitsizlikler.....	47
<b>BÖLÜM 5.</b>	
<b>DENEYSEL SONUÇLAR.....</b>	
5.1. Elektrokoagülasyon Üzerine Başlangıç pH ının Etkisi.....	49
5.2. Elektrokoagülasyon Üzerine Akım Yoğunluğunun Etkisi.....	52
5.3. Elektrokoagülasyon Üzerine Elektroliz Süresi ve Boya Konsantrasyonunun Etkisi.....	54
<b>BÖLÜM 6.</b>	
<b>TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....</b>	
<b>KAYNAKLAR.....</b>	
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Elektrotlarda toplanan veya çözünen elementin atom kütlesi
As	: Aktif anot yüzey alanı, m <sup>2</sup>
B	: Boyarmadde
BOİ	: Biyolojik oksijen ihtiyacı
DC	: Direkt akım
E	: Elektrik enerjisi, Wh
EC	: Elektrokoagülasyon
EPA	: Environmental Protection Agency
F	: Faraday sabiti, C mol <sup>-1</sup>
I	: Akım şiddeti, Amper
J	: Akım yoğunluğu, A/m <sup>2</sup>
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
L	: Ligand
M	: Metal
m	: Elektrotlarda toplanan veya çözünen madde miktarı, g
MA	: Molekül kütlesi, g/mol
M <sub>A</sub>	: Pratikte anot elektrottaki çözünme miktarı, g
M <sub>ATe</sub>	: Anot elektrottaki çözünme miktarı, g
M <sub>K</sub>	: Pratikte katot elektrottaki çözünme miktarı, g
z	: Elektrotlarda alınan veya verilen elektron sayısı
PAC	: Toz aktif kömür
t	: Zaman, sn
UV	: Ultraviyole
V	: Volt
v	: Elektrolit hacmi, m <sup>3</sup>



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Elektrokimyasal hücrenin şematik görünüşü.....	4
Şekil 2.2.	İki elektrotlu basit bir EC hücresi.....	6
Şekil 2.3.	Paralel bağlı monopolar elektrotlar ile oluşturulmuş EC hücresi..	7
Şekil 2.4.	Seri bağlı monopolar elektrotlar ile oluşturulmuş EC hücresi.....	8
Şekil 2.5.	Paralel bağlı bipolar elektrotlar ile oluşturulmuş EC hücresi.....	9
Şekil 3.1.	Atıksulardan boya giderimi için kullanılan ana yöntemler.....	33
Şekil 4.1.	Basic Blue 17' nin moleküler yapısı.....	44
Şekil 4.2.	Deneylerin gerçekleştirildiği elektrokoagülasyon düzeneği.....	45
Şekil 4.3.	Absorbans konsantrasyon arasındaki kalibrasyon eğrisi.....	47
Şekil 5.1.	pH ın BM17 nin giderme verimi ve elektrot tüketimi üzerine etkisi.....	50
Şekil 5.2.	pH ın BM17 nin giderme verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisi	50
Şekil 5.3.	pH ın fonksiyonu olarak (a) Fe(II) and (b) Fe(III) sulu çözeltilerdeki kimyasal türleri. Sürekli çizgiler sırasıyla çözünmeyen Fe(OH) <sub>2</sub> ve Fe(OH) <sub>3</sub> in çözünürlük dengelerini ve kesikli çizgiler çözünen kimyasal türlerin sınırlarını göstermektedir.....	51
Şekil 5.4.	Akım yoğunluğunun BM17 nin giderme verimi ve elektrot tüketimi üzerine etkisi.....	53
Şekil 5.5.	Akım yoğunluğunun BM17 nin giderme verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisi.....	53
Şekil 5.6.	Elektroliz süresi ve başlangıç boya konsantrasyonunun BM17 nin giderme verimi üzerine etkisi.....	56
Şekil 5.7.	Başlangıç boya konsantrasyonunun BM17 nin giderme verimi ve elektrot tüketimi üzerine etkisi.....	57

Şekil 5.8.	Başlangıç boya konsantrasyonunun BM17 nin giderme verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisi.....	57
Şekil 5.9.	Başlangıç boya konsantrasyonunun elektrot tüketimi üzerine etkisi ve bakiye boya konsantrasyonu.....	58
Şekil 5.10.	Başlangıç boya konsantrasyonunun enerji tüketimi üzerine etkisi ve bakiye boya konsantrasyonu.....	59
Şekil 5.11.	Farklı başlangıç konsantrasyonları için pseudo ikinci mertebe kinetik model.....	60

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Elektroliz hücresinde elektrotlarda gerçekleşen olaylar.....	4
Tablo 4.1.	Bazik Mavi 17' nin özellikleri.....	44
Tablo 5.1.	BM17 nin EC ile giderilmesi üzerine pH ın etkisi.....	49
Tablo 5.2.	Sulu çözeltilerde Fe <sup>2+</sup> ve Fe <sup>3+</sup> ün oluşturdukları hidroksi kompleks türleri.....	52
Tablo 5.3.	BM17 nin EC ile giderilmesi üzerine akım yoğunluğunun etkisi..	54
Tablo 5.4.	BM17 nin EC ile giderilmesi üzerine elektroliz süresi ve başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi.....	55
Tablo 5.5.	BM17 nin EC ile giderilmesi üzerine başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi.....	56
Tablo 5.6.	Psedo ikinci merteye kinetik model katsayıları.....	60

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Elektrokoagülasyon, Tekstil boyası, Bazik Mavi 17, Demir elektrot

Bugün insanoğlunun yüz yüze geldiği en büyük sorunlardan biri dünyada geniş bir kirlenmenin olduğu yerlerde temiz suyun sağlanmasıdır. Artan nüfus ve gelişen teknolojiye bağlı olarak her geçen gün farklı karakteristikte ve daha yüksek debilerde atıksuların miktarı artmıştır. Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasında yaygın olarak kullanılan fizikokimyasal prosesler filtrasyon, flotasyon, iyon değiştirme, kimyasal çöktürme, oksidasyon, adsorpsiyon, ters ozmoz ve elektrodiyalizdir. Endüstriyel atıksuları diğer su sistemlerine deşarj etmeden önce temizlemek kadar insanların tüketimlerine temiz su sağlamak için yeni ucuz ve etkili metotlara ihtiyaç vardır. Elektrokoagülasyon, elektrokimyasal atıksu arıtma teknolojisi olup, son zamanlarda yapılan deneylerde popülerliği artmış ve kayda değer teknik gelişmeler göstermiştir.

Bu çalışmada, tekstil endüstrisinde kullanılan Bazik Mavi 17 (BM17) boyarmaddesinin sulu çözeltilerden giderilmesi için elektrokoagülasyon yöntemi kullanılmıştır. Bu boya yün ve battaniye fabrikalarında lifleri boyamak için kullanılır. BM17 nin elektrokoagülasyonuna pH, elektroliz süresi, başlangıç boya konsantrasyonu ve akım yoğunluğunun etkileri elektrolit olarak NaCl mevcudiyetinde incelenmiş ve enerji tüketimleri hesaplanmıştır. Demir kurban anot kullanılarak BM17 sulu çözeltiden etkili şekilde giderilmiştir. Akım yoğunluğunun  $8,738 \text{ mA/cm}^2$ , işlem süresinin 7 dakika ve başlangıç pH sının 4-8 olduğu optimum şartlarda çözeltiden %95 in üzerinde boyanın giderildiği bulunmuştur. Elektroliz sırasında elektrot ve enerji tüketimleri sırasıyla 1.688 kg Fe/kg boya ve 32.74 kWh/kg boya olarak bulunmuştur.

# TREATMENT OF BASIC DYES WITH ELECTROCOAGULATION METHOD

## SUMMARY

Key Words: Electrocoagulation, Textile dyes, Basic Blue 17, Iron electrode

One of the major challenges facing mankind today is to provide clean water to a vast majority of the population around the world. The amount of wastewaters with different characterizations and high flow rate has increased based on increasing population and developing technology at any moment. The physico-chemical treatment processes commonly used in the clarification of textile industry wastewaters are filtration, flotation, ion-exchange, chemical precipitation, chemical oxidation, adsorption, reverse osmosis, and electrodialysis. Innovative, cheap and effective methods of purifying water of human consumption as well as to clean the wastewater from industrial effluents before discharging into any other water systems are needed. Electrocoagulation (EC) is an electrochemical wastewater treatment technology that is currently experiencing both increased popularity and considerable technical improvements.

In this study, EC has been used for the removal of color from solutions containing C. I. Basic Blue 17 (BB17) used in the textile industry. This dye is used in the wool and blanket factories for fiber dyeing. In the EC of BB17 the effects of initial pH, electrolysis time, initial dye concentration, current density were examined in the presence of NaCl as electrolyte and energy consumptions were calculated. The dye in the aqueous solution was effectively removed when iron was used as sacrificial anode. It was found that >95% of the dye was removed from the solution under the optimum conditions such as; current density 8,738 mA/cm<sup>2</sup>, operating time 7 min and initial pH 4-8. The corresponding electrode and energy consumptions during the electrolysis were found to be 1.688 kg Fe/kg dye and 32.74 kWh/kg dye, respectively.

## **BÖLÜM 1. GİRİŞ**

Gelecekteki su ihtiyacı insan nüfusunun ve sanayileşmenin artmasına bağlı iken son yüzyıl içerisinde 1.1 milyar insanın (Dünya nüfusunun 1/6'sı) iyileştirilmiş su kaynaklarından yoksun olduğu tahmin ediliyor. Tüm insanların çoğunluğu uygun su kaynaklarına ulaşıyor bu nedenle formülasyon ve uygulamalara bağlı olan güçlendirilebilir su yönetimi stratejisi çözümü küresel bir mücadele olmalıdır. Birçok gelişmiş ülkede büyük ölçekli merkezi su iyileştirme tesisleri bu amaç için uygun ve büyük ölçüde mali etkinliğe sahiptir. Ancak bazı ülkelerde daha küçük yerleşmiş su iyileştirme teknolojilerinin merkezi iyileştirmelere tercih edildiği birçok durum mevcuttur. Bilhassa üçüncü Dünya ülkelerinde temiz su ihtiyacı ciddi boyuttadır. Nehirler, kanallar, haliçler ve diğer su kütleleri fark gözetmeksizin endüstriyel atıkların atılması kadar insani aktiviteler ve doğal prosesler yüzünden sık sık kirletilmektedir. Son olarak birçok ülkede bilinmeyen jeokimyasal süreçler arsenik ile yeraltı sularını kirletmektedir [1,2].

Atıksuların tekrar kullanımı mutlak bir gereksinim haline gelmiştir. Bu yüzden atıksu arıtımı için ucuz ve daha etkili teknikler geliştirmeye acil ihtiyaç vardır. Geniş bir yelpazeye yayılan atıksu arıtma teknikleri bilinmektedir. Bunların arasında biyolojik prosesler; nitrifikasyon, denitrifikasyon, fosfor giderimi, biyolojik prosesler kadar geniş bir alanda kimyasal katkıların gerektirdiği fizikokimyasal prosesleri de içermektedir. En çok kullanılan fizikokimyasal arıtma prosesleri filtrasyon, havalandırma, iyon değişimi, kimyasal çökeltim, kimyasal oksidasyon, karbon adsorpsiyonu, ultrafiltrasyon, ters osmoz, elektrodiyaliz, buharlaştırma olarak sayılabilir [3].

Bununla birlikte, bu metotlar genellikle pahalı ve tekstil atıksularının bileşenlerinin çok çeşitli olmasından dolayı etkisiz kalmaktadır. Pek çok çalışma tekstil

atıksularının arıtımında KOİ, bulanıklık ve çözülmüş katı maddelerin EC prosesi ile etkili bir şekilde giderildiğini göstermektedir.

Tekstil atıksuları genellikle yüksek pH ve renk içeriği, düşük biyolojik parçalanabilirlik gibi özellikleri ile kirli atıksular arasında yer almaktadır. Tekstil ürünlerinin çeşitliliğindeki artış ve buna bağlı olarak yüksek değişkenlikte kimyasal özelliklere sahip birçok boyarmaddenin kullanılması, bu sektörün atıksularının arıtılmasını daha zor hale getirmektedir [3].

Son yıllarda elektrokoagülasyon; boya çözeltilerinin ve tekstil atıksularının renksizleştirilmesi, akımla kaplama ve cilalama atıksularının ıslahında, sanayi atıklarından florür iyonları ve arseniğin temizlenmesinde, organiklerin elektrokimyasal bozulmasında, atıksulardan krom(VI)'nın arıtılmasında, koloidal parçacıkların temizlenmesinde, fenolle ilgili alaşımların temizlenmesinde, içilebilir suyun arıtılmasında, fosfatın temizlenmesinde, borun temizlenmesinde ve petrokimyasal atıksu ıslahında gibi çeşitli endüstriyel atıksularının temizlenmesinde başarıyla test edilmiştir [4].

Türkiye'de endüstriyel kirlenme konusunda 1974 yılına kadar bir yasal düzenleme bulunmamaktadır. 1974 yılında 1380 sayılı Su Ürünleri Kanunu çerçevesinde endüstriler için deşarj standartları getirilmiştir. 1983 tarihli Çevre Kanunu 'nda endüstriyel kirlenme kontrolü, genel kirlenme kontrolü çerçevesinde belirli esaslara bağlanmıştır. Bunların dışında belediyelerce ön arıtma standartları yürürlüğe konulmuştur [5].

Bu çalışmanın amacı; yaygın olarak kullanılan bir tekstil boyası çözeltilisinin demir elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyon ile arıtımının araştırılmasıdır.

Elektrokoagülasyonla boya renk giderimi üzerine; pH, boya konsantrasyonu, akım yoğunluğu, tuz konsantrasyonu ve uygulama süresi gibi parametrelerin tesirleri incelenmiş ve her bir parametrenin optimum değerlerine ulaşılmaya çalışılmıştır.

## **BÖLÜM 2. ELEKTROKOAGÜLASYON PROSESİ**

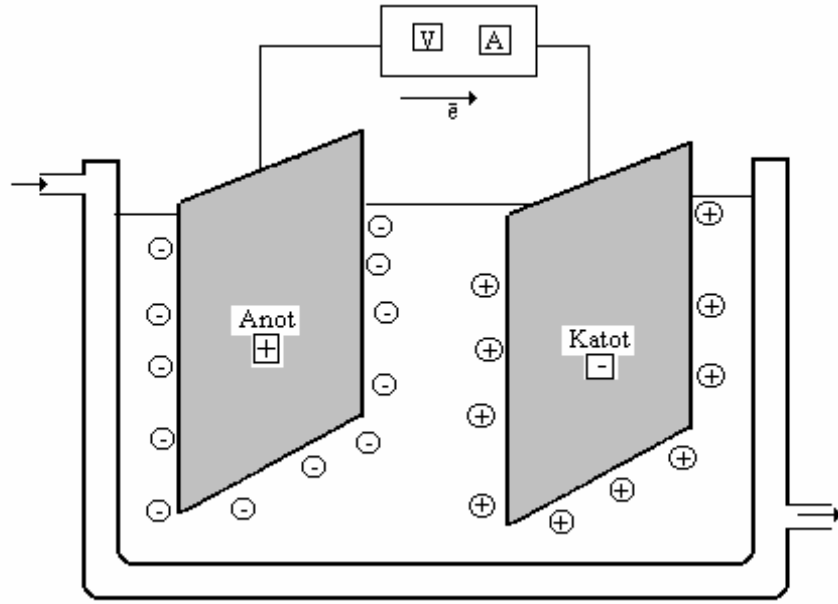
### **2.1. Elektrokimya**

Elektrokimya, indirgenme-yükseltgenme (redoks) reaksiyonlarının bir sonucu olan elektrik enerjisinin kimyasal enerjiye (elektroliz) veya kimyasal enerjinin elektrik enerjisine (piller) dönüşmesini inceler. Elektrokimya pratikte büyük öneme sahip bir konudur. Piller ve akümülatörler kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren düzeneklerdir ve günlük hayatımızda çok çeşitli amaçlar için elektrik enerjisi kaynağı olarak kullanılmaktadırlar. Bazı metallerin saf halde elde edilmesi veya yüzeylerinin başka bir metalle kaplanması da elektrokimyasal yöntemlerle yapılmaktadır. Doğada çok sık karşılaşılan ve gerçekleşmesi istenilmeyen bir olay olan korozyon da bir elektrokimyasal süreçtir [6].

Elektrokimyasal arıtma proseslerinin genel mekanizmasında koagülasyon, adsorbsiyon, absorbsiyon, çöktürme ve flotasyon prosesleri önemli ölçüde yer almaktadır. Elektrokimyasal arıtma prosesleri çevreye uyumlu ve çok yönlü olmalarından dolayı atıksuların arıtılmasında son yıllarda oldukça dikkat çekmektedirler. Elektrokimyasal proseslerin en önemli farklılıkları prosesin şekli ve yapısıdır (elektrot tipi, uygulanan akım, elektriksel gerilim ve prosesin tipi gibi) [7].

Bir elektroliz hücresi şematik olarak Şekil 2.1 de, anot ve katotta gerçekleşen olaylar ise Tablo 2.1 de verilmiştir. Bir elektroliz işleminin gerçekleşebilmesi için; anot ve katot arasında bir bağlantı ve elektroliz çözeltisinde belli bir iletkenlik (anyon ve katyonlar) olması gerekir [8].





Şekil 2.1. Elektrokimyasal hücrenin şematik görünüşü [8]

Tablo 2.1. Elektroliz hücresinde elektrotlarda gerçekleşen olaylar [5]

Anotta gerçekleşen olaylar	Katotta gerçekleşen olaylar
Anot elektron verir	Katot elektron alır
Anotta yükseltgenme olur	Katotta indirgenme olur
Anotta çözünme olur ( $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{+3} + 3\text{e}^-$ )	Katotta metalik halde birikme olur ( $\text{Fe}^{+3} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$ )
Anyonlar anotta toplanır	Katotta katyonlar toplanır
Anolit bölge oluşur	Katolit bölge oluşur
Anotta oksijen gazı açığa çıkar ( $2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+$ )	Katotta hidrojen gazı açığa çıkar ( $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$ )
Klorür varsa anotta klor gazı açığa çıkar ( $2\text{Cl}^- + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2\uparrow$ )	Gazların indirgenmesi olur $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

### 2.1.1. Faraday kanunları ve akım verimi

Elektrokimyasal reaksiyonlarda, hücreden geçen elektrik miktarıyla kimyasal değişme arasında nicel bir ilişkinin olduğu 1833 de M. Faraday tarafından bulunmuş ve Faraday kanunları olarak ifade edilmiştir [6]. Bunlar;

1. Elektrogravimetrik analiz veya elektrolizde elektrotlarda serbest halde toplanan ya da elektrotlardan çözeltiliye geçen madde miktarı çözeltiden geçen akımın miktarıyla doğru orantılıdır.
2. Çeşitli elektrolitlerin çözeltilerinden aynı miktar elektrik akımı geçirildiğinde elektrotlarda serbest halde toplanan veya elektrotlardan çözeltiliye geçen madde miktarları, bu maddelerin eşdeğer ağırlıkları ile orantılıdır.

Bir çözeltiden geçen 96495 coulombluk bir elektrik miktarı herhangi bir maddenin bir eşdeğer gramının katot toplanmasını veya anottan çözerek çözeltiliye geçmesini sağlar. Bu rakam genellikle 96500 olarak alınır ve adına bir Faraday denir [9]. Faraday kanunları göz önüne alınarak eşitlik (2.1) türetilebilir.

$$m = \frac{A}{z} \cdot \frac{Q}{96500} \quad (2.1)$$

Elektroliz sisteminde devreden geçen elektrik miktarı,

$$Q = I \cdot t \quad (2.2)$$

olduğundan, eşitlik (2.1) yeniden düzenlenirse;

$$m = \frac{A}{z} \cdot \frac{I \cdot t}{96500} \quad (2.3)$$

Burada; m: elektrotlarda toplanan veya çözünen madde miktarı (g), A: elektrotlarda toplanan veya çözünen elementin atom kütlesi, z: elektrotlarda alınan veya verilen elektron sayısı, I: devreden geçen akımın şiddeti (A), t: elektroliz süresi (s) olmaktadır [10].

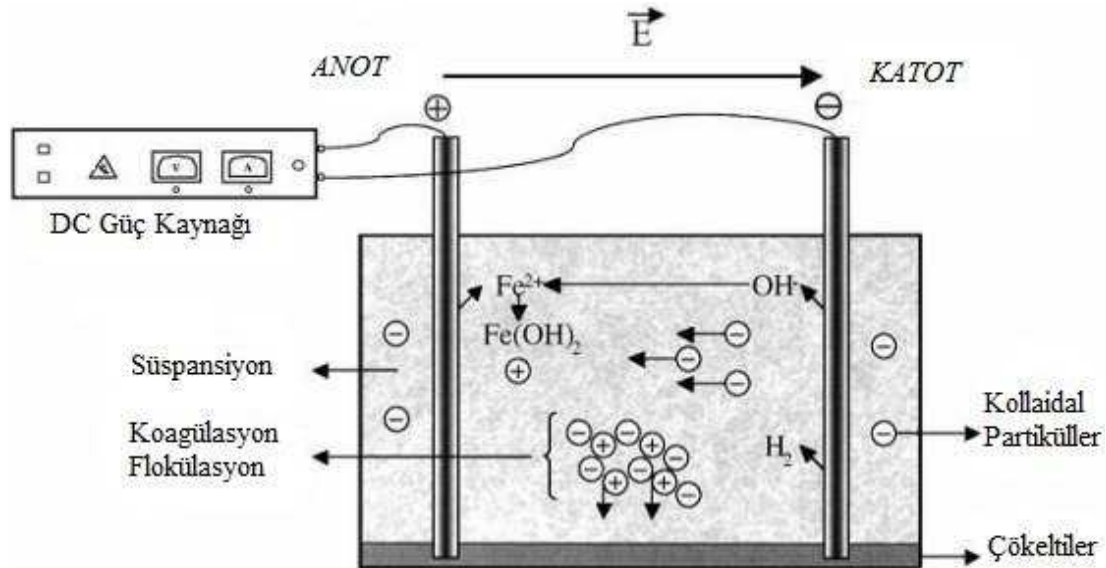
## 2.2. Elektrokoagülasyon

Su ve atıksu arıtma proseslerinin başlıca problemleri, askıda katı maddeleri ya da emülsiyon halindeki damlacıkları ayırma ve ayırma işlemlerinden sonra oluşan

çamurları susuzlaştırma olarak sayılabilir. Atıksular genellikle konsantrasyonu düşük olmasına rağmen, filtrasyonu zorlaştıran küçük partiküllerle kirlenmiş büyük miktarlarda su içerir. Böyle atıksularda, elektrostatik itme ve yüzey yüklerine bağlı olarak partiküller kararlı süspansiyonlar oluştururlar. Partiküllerin destabilizasyonu ile gerçekleştirilen mekanik ayırma metotlarında problemler çıkar. Flokülasyonu gerçekleştirmek için genellikle büyük miktarlarda kimyasallar eklemek gerekir.

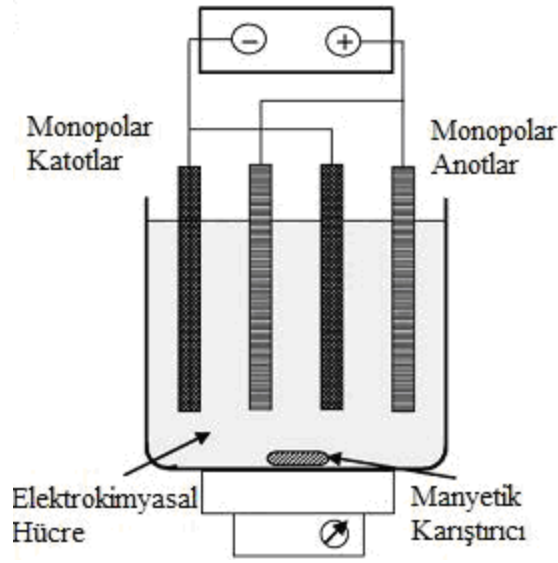
Elektrokoagülasyon (EC), atıksu geri kazanımı için gereken kimyasalların miktarını azaltmak ya da tamamen yok etmek amacıyla geliştirilmiş bir prosestir. EC suda askıda, emülsüfiye ya da çözünmüş halde bulunan kirleticilerin ortama elektrik akımı verilerek destabilize edilme prosesidir. EC yüzey yüklerinin elektrokimyasal pilde nötralle edilebilirliğinin avantajına sahiptir. Sudaki kirleticiler, güçlü elektrik alana maruz kalırlar ve elektriksel olarak yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarıyla nötralleşirler. Böylece partiküller arasındaki itici güçler kırılmakta ve disperse haldeki partiküller daha büyük ayrılabilir agregaları oluşturmaktadırlar [9].

En basit şekliyle, bir EC reaktörü bir katot ve bir anottan oluşan elektrolitik hücreden yapılabilir. Bu şekilde oluşturulmuş bir EC reaktörü Şekil 2.2 de verilmiştir.



Şekil 2.2. İki elektrotlu basit bir EC hücresi [11]

Dışarıdan bir güç kaynağına bağlandığında, anot malzemesi elektrokimyasal olarak yükseltgenmeyle korozyona uğrarken katot pasivasyondan dolayı korunacaktır. Fakat bu düzenleme atıksu arıtımı için uygun değildir, çünkü çözünen metalin çalışılabilecek bir hızda olması için büyük yüzey alanına sahip elektrotların kullanılması gerekmektedir. Bu durum seri ya da paralel bağlı monopolar elektrotların hücrelerde kullanılmasıyla başılır [2]. (Bir çift anot ve bir çift katodun paralel bağlanmasıyla oluşan) basit bir EC hücresi Şekil 2.3 de verilmiştir.

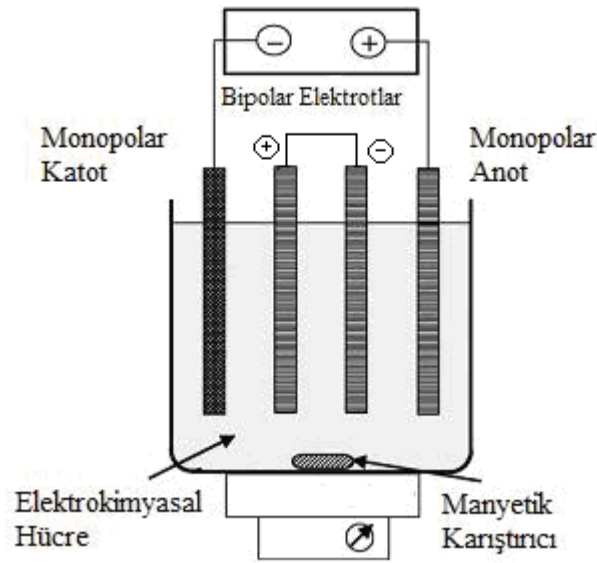


Şekil 2.3. Paralel bağlı monopolar elektrotlar ile oluşturulmuş EC hücresi [12]

Şekil 2.3 de görüldüğü gibi bir çift iletken metal levha iki paralel elektrot arasına yerleştirilmiş ve bir DC güç kaynağına bağlanmıştır. Deneysel çalışma düzeneği akım yoğunluğunu düzenlemek için bir rezistans kutusu ve akım değerlerini okumak için bir multimetre gerektirmektedir. İletken metal plakalar çoğunlukla “kurban elektrotlar” olarak bilinir. Kurban anot, anodun çözülme potansiyelini düşürür ve katodun pasivasyonunu minimize eder. Kurban elektrotlar, anotta olduğu gibi aynı ya da farklı materyallerden yapılabilir.

Seri bağlı monopolar elektrotlar ile düzenlenmiş bir EC hücresi Şekil 2.4 de gösterilmiştir. Şekil 2.4 den görüldüğü gibi, kurban elektrot çiftleri her biri diğerine içten bağlı, ancak dıştaki elektrotlar ile bağlı değildir. Hücreler ile birbirine seri

olarak bağı monopolar elektrotlar birçok elektrotlarla birbirine bağlanmış basit bir elektriksel hücreye benzerdir. Seri hücre düzenlemelerinde, verilen bir akımın akışını sağlamak için yüksek bir potansiyel farkı gereklidir, çünkü seri bağlanmış hücrelerde daha yüksek direnç söz konusudur. Bununla birlikte aynı akım tüm elektrotlara doğru akacaktır. Diğer taraftan, paralel düzenlemelerde elektrik akımı bireysel hücrelerin direnciyle ilgili olarak tüm elektrotlar arasında bölünecektir.

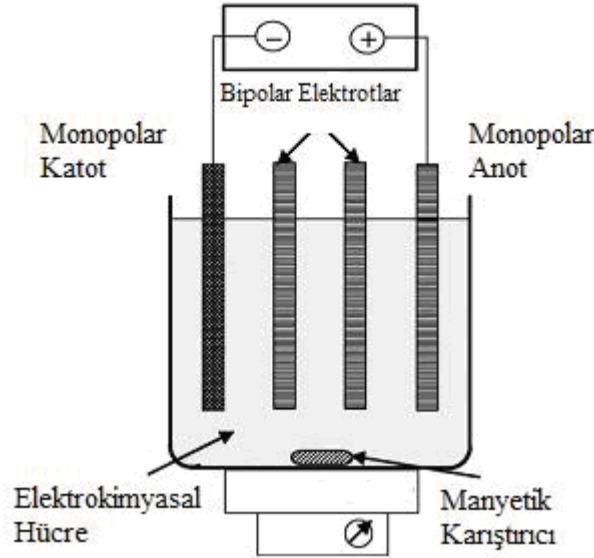


Şekil 2.4. Seri bağlı monopolar elektrotlar ile oluşturulmuş EC hücresi [12]

Bazı araştırmacılar, hücrelerde paralel bağlı bipolar elektrotlar kullanmışlardır. Böyle bir hücrede, Şekil 2.5 de gösterildiği gibi kurban elektrotlar hiçbir elektriksel bağlantı olmadan iki paralel elektrotun arasına yerleştirilir. Sadece iki monopolar elektrot, kurban elektrotlarla ara bağlantı olmaksızın elektrik kaynağına bağlıdır. Bu hücre düzenlemesi basit bir kurulum sağlar ve kullanım esnasında da bu kolaylıklar devam eder. Bir elektrik akımı iki elektrot arasından geçtiğinde iletken plakanın nötral tarafı yüklenmiş tarafa dönüştürülecek ve paralel taraftaki elektrot ile zıt yüklü olacaktır. Bu durumda kurban elektrotlar bipolar elektrotlar olarak bilinecektir.

Böylece, elektroliz esnasında pozitif taraf anodik reaksiyonlara uğrarken, negatif taraf katodik reaksiyonla karşı karşıya kalacaktır. Örneğin demir veya alüminyum gibi tüketilebilen metal plakalar, sistemde sürekli iyon üretmek için genellikle kurban

elektrot olarak kullanılırlar. Bu serbest iyonlar partiküllerin yüklerini nötralize ederler ve böylece koagülasyon başlamış olur. Serbest iyonlar istenmeyen kirlilikleri



Şekil 2.5. Paralel bağlı bipolar elektrotlar ile oluşturulmuş EC hücresi [12]

ya kimyasal reaksiyon ve çöktürmeyle ya da kolloidal partiküllerle birleşerek ve daha sonra elektrolitik flotasyonla giderebilir. Ayrıca, kolloidal partiküller, yağ veya diğer kirliticileri içeren su uygulanan elektrik alanı boyunca hareket ederken; iyonizasyon, elektroliz, hidroliz ve serbest radikal oluşumu olabilir ki, bu durum suyun ve kirliticilerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirebilir. Sonuç olarak, reaktif ve uyarılmış hal kirliticilerin sudan ayrılmasına ve bozunmasına veya az çözünür olmasına neden olur. İnert elektrotlar, örneğin titanyumun alternatif akımı geçirdiğinden, çözültideki metal iyonlarını giderdiği ve askıdaki katıların koagülasyonunu başlattığı gözlenmiştir. İstenmeyen iyonların daha etkin giderilmesinden emin olmak için, atıksu çeşitli metallere yapılmış elektrotlar içeren bir seri hücreden geçirilebilir. Böyle durumlarda, kirlenmiş atıksu elektrotlar arasındaki halka şeklindeki boşluklardan geçirilir ve ardışık pozitif ve negatif elektriksel alanlara maruz bırakılır. Giderme verimlerini optimize etmek için pH, yükseltgenme-indirgenme potansiyeli ve iletkenlik gibi su karakteristikleri spesifik kirliticiler için ayarlanabilir.

EC prosesinde, kısa bir zaman için ortama bir elektrik alanı uygulanır ve işlem görmüş dispersiyon entegre arıtma sistemine transfer edilir. Burada su-kirletici karışımı yüzen tabaka, mineralce-zengin çökelti ve temiz suya ayırır. Agregasyon kütlesi gravitasyon kuvvetinden dolayı çöker. Temiz su geleneksel yöntemlerle ekstrakte edilebilir [2].

### 2.2.1. Elektrokoagülasyon teorisi

EC teorisi birçok yazar tarafından tartışılmıştır. Genel kabul görmüş EC prosesi üç başarılı aşamayı içerir. Bunlar; a) kurban elektrodun elektrolitik yükseltgenmesiyle koagülantların oluşumu, b) süspanse haldeki partikül kirleticilerin destabilizasyonu ve emülsiyonların kırılması, c) flok oluşturmak için destabilize olmuş fazların agregasyonu. Süspanse haldeki partikül kirleticilerin destabilizasyonu ve emülsiyonların kırılması geniş adımlarda tanımlanabilir ve aşağıdaki gibi özetlenebilir.

1. Çözültiden geçen akım sonucu kurban elektrodun çözünmesiyle üretilmiş iyonların etkileşimiyle başarılılabilen yüklü türler etrafındaki difüze çift tabakanın sıkıştırılması.
2. Atıksuda mevcut iyonik türlerin yük nötralizasyonu ki bu olay elektrokimyasal olarak çözünen kurban elektrot tarafından üretilen karşıt iyonların neden olduğu bir olaydır. Bu karşıt iyonlar van der Waals çekimi üstün olsun diye partiküller arası elektrostatik itmeyi yeterince azaltır, böylece koagülasyona neden olurlar. Proses sıfır net yük ile sonuçlanır.
3. Flok oluşumu ve koagülasyonun bir sonuç olarak oluşan flok, kompleks olmayan kolloidal partikülleri yakalar ve köprülerle koyu bir çamur tabakası oluşturur [2].

### 2.2.2. Elektrokoagülasyon reaktöründe gerçekleşen reaksiyonlar

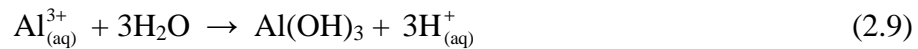
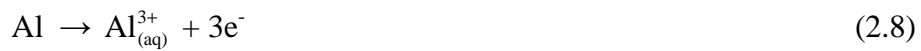
Basit bir EC reaktöründe dış güç kaynağından potansiyel uygulandığı zaman katotta metaller elementel hale indirgenerek toplanırken, anot materyali yükseltgenmeye uğrar. Metalleri “M” ile gösterecek olursak anot ve katottaki elektrokimyasal reaksiyonlar şu şekilde özetlenebilir:



EC prosesinin işletme aşamasında elektrotların çözünmesiyle oluşan metal iyonlarının suyla reaksiyona girmesiyle metal hidroksitler oluşmaktadır. Sistemde arıtma bundan sonra başlamaktadır. Adsorpsiyon kapasitesi çok yüksek olan metal hidroksitlerin sudaki değişik kirleticileri adsorbe ederek çökme yoluyla sudan uzaklaştırma prensibine dayanan bu arıtma işlemi sırasında elektrotlarda oluşan elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu sudan çok küçük gaz kabarcıkları da çıkmaya başlar. Bu gaz kabarcıkları da elektroflotasyonun temelini oluşturur ve bazı kirleticiler elektrokoagülasyon sırasında elektroflotasyon yöntemiyle sudan uzaklaştırılır. Başka bir deyişle oluşan bu reaksiyonlar sonucu suyun kirletici konsantrasyonu hızla azalmakta ve yüksek bir giderme verimi elde edilmektedir [13].

### 2.2.2.1. Alüminyum elektrot

Alüminyum anodun elektrolitik çözünmesiyle, düşük pH larda  $Al^{3+}$  ve  $Al(OH)_2^{+}$  gibi katyonik monomerik türler üretilir ki bunlar uygun pH değerlerinde önce  $Al(OH)_3$  e dönüşür ve sonuçta aşağıdaki reaksiyonlara göre  $Al_n(OH)_{3n}$  şeklinde polimerleşirler:



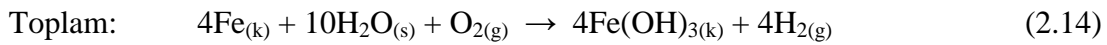
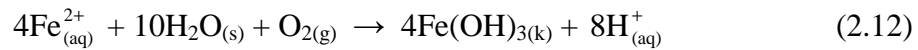
Bununla birlikte sulu ortamın pH değerine bağlı olarak  $Al(OH)_2^{2+}$ ,  $Al_2(OH)_2^{4+}$  ve  $Al(OH)_4^{-}$  gibi diğer iyonik türler de sistemde mevcut olabilir [2].



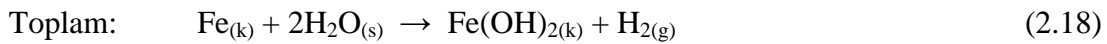
### 2.2.2.2. Demir elektrot

Elektrolitik sistemde demirin oksidasyonu sonucu, demir hidroksit,  $\text{Fe(OH)}_n$  ( $n=2$  veya 3) üretilir.  $\text{Fe(OH)}_n$  in üretimi için iki mekanizma ileri sürülmüştür.

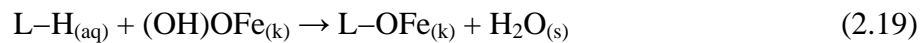
#### 1. Mekanizma



#### 2. Mekanizma

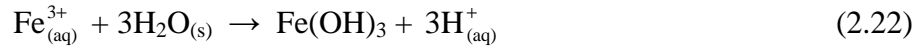
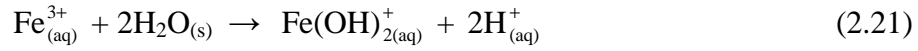


Koagülasyonu takiben ya kompleksleşme ya da elektrostatik çekim yoluyla atıksudan kirleticileri giderebilen  $\text{Fe(OH)}_{n(s)}$ , sulu akıntıda jelatinimsi bir süspansiyon olarak kalır. Yüzey kompleksleşme modunda,  $\text{Fe(OH)}_{n(s)}$  e kimyasal olarak bağlanmak için kirletici bir ligand (L) gibi davranır [14].



$\text{Fe}^{3+}$  katyonlarının ön hidrolizi su arıtımı için reaktif grupların oluşmasına da sebep olur. Bu oksihidroksi demir katyonları için yapısal modeller literatürde geniş ölçüde rapor edilmişlerdir.

$\text{Fe}^{3+}$  iyonları asidik şartlarda  $\text{Fe(OH)}^{2+}$ ,  $\text{Fe(OH)}_2^+$  ve  $\text{Fe(OH)}_3$  türleri oluşturabilir.



Alkali şartlarda  $\text{Fe}(\text{OH})_6^{3-}$  ve  $\text{Fe}(\text{OH})_4^{-}$  iyonları da oluşabilir. Bu nedenle, EC da kurban elektrot olarak demir plaka/çubuk kullanılmasıyla hem anyonik hem de katyonik türlerin mümkün olduğu açıkça görülmektedir [2].

### 2.2.3. Elektrokoagülasyon prosesinin avantajları

1. EC basit bir donanıma gerek duyar ve çalışırken karşılaşılan birçok problemin çözülmesinde operasyonel serbestliğe sahip olduğu için işletmesi kolaydır.
2. İlk yatırım ve işletme maliyetleri alternatif teknolojilerden belirgin bir şekilde düşüktür.
3. EC ile arıtılan atıksudan içilebilir, temiz, renksiz ve kokusuz su elde edilebilir.
4. EC ile oluşan çamur kolaylıkla çökebilir ve kolayca suyu giderilebilir, çünkü çoğunlukla metal oksit/hidroksitlerden meydana gelmiştir. Ayrıca, EC az çamur üreten bir tekniktir.
5. EC ile oluşan floklar kimyasal floğa benzerdir. EC da çok daha büyük ve bağlı halde az su içeren floklar meydana gelir. Bu floklar aside dirençlidir ve daha kararlıdır, bu nedenle filtrasyon ile hızlı ayrılabilir.
6. EC, kimyasal arıtma teknikleri ile karşılaştırıldığında daha az toplam çözünmüş katı içeren çıkış suları üretir. Eğer bu su tekrar kullanılacaksa, düşük toplam çözünmüş katı seviyesi daha düşük su dönüşüm maliyetine katkı sağlar.
7. EC prosesi en küçük koloidal partikülleri giderme avantajına sahiptir, çünkü uygulanan elektrik alanı onların daha hızlı hareket etmesini sağlayarak koagülasyonu kolaylaştırır.
8. EC prosesinde kimyasal maddelerinin kullanımından kaçınılır ve kimyasal eklenmesi ile oluşan ikincil kirlenme meydana gelmez.
9. Elektroliz esnasında çıkan gaz kabarcıkları kirlenici maddeyi çözeltinin en üst kısmına taşıyabilir, burada konsantre olarak birikir ve kolayca giderilir.

10. EC hücresi içindeki elektrolitik prosesler hareketli parçalar olmaksızın elektriksel olarak kontrol edilebilir, böylece daha az bakım gerektirir.
11. Elektrik elde edilemeyen bir yerde prosesi gerçekleştirmek için üniteye bir güneş paneli bağlamak yeterli olabileceğinden, EC tekniği kırsal bölgelerde yaygın olarak kullanılabilir.
12. EC ile birçok kirletici bir arada giderilir. Yani alternatif proseslerde belli kirleticileri gidermede birkaç proses artarda kullanılır. Ancak EC bu kirleticileri tek bir prosesle giderebilmektedir [2,15].

#### **2.2.4. Elektrokoagülasyon prosesinin dezavantajları**

1. Kurban elektrotlar yükseltgenmeyle çözünerek atıksu içine gittiğinden, düzenli olarak yenisiyle değiştirmeyi gerektirir.
2. Çoğu yerlerde elektrik kullanımı pahalı olabilir.
3. Katot üzerinde su geçirmez oksit film oluşabileceğinden EC ünitesinin hızlı ve verimli çalışmasına zarar verir.
4. Atıksu süspansiyonunun yüksek iletkenlikte olması gereklidir.
5. Jelatinimsi hidroksitler bazı durumlarda çözünebilir.
6. Elektrokimyasal reaktör dizaynı/işletimi ve elektrot güvenilirliği konusunda sistematik katılımın eksikliği mevcuttur (özellikle kullanma ömrü dolan elektrotların pasivasyonu; metalin kimyasal olarak aktif olan yüzeyinin aktivasyona zıt olarak çok daha az reaktif duruma dönüşmesi) [1,2].

#### **2.2.5. Elektrokoagülasyonun uygulama alanları**

EC prosesi, atıksu arıtılmasında ilk olarak 1889 da İngiltere’de kullanılmıştır [16]. Daha sonra ABD’de 1909 da demir ve alüminyum elektrotlar kullanılan bir EC prosesi ile atıksuların arıtılması ile ilgili bir patent alınmıştır. Büyük ölçekte içme sularının arıtılması EC ile 1946 da ABD’de uygulanmıştır. Demir elektrotlar kullanılarak 1956da İngiltere’ de nehir suları arıtılmış ve 1946 ve 1956 yıllarında yapılan iki araştırmada ise renk ve bulanıklık gidermede yüksek kalitede arıtılmış su elde edilmiştir. Kimyasal koagülasyonla karşılaştırıldığında yüksek başlangıç yatırım maliyetinden dolayı o yıllarda pek kabul görmemiştir. Son zamanlarda, atıksu deşarj

çıkışlarına getirilen sınırlamalardan dolayı EC yeniden gündeme gelmiştir. 1972 de EC ile gıda endüstrisi atıksuları arıtılmıştır. Bu çalışmada EC prosesi, çözünmüş hava flotasyonu ve kimyasal dozlama prosesi ile karşılaştırılmıştır. Her iki proseste de flok oluşumu söz konusu olup, EC da daha hızlı ve yoğun bir floklaşma gözlenmiştir. EC prosesi ile daha sonra kültürlerden mikroorganizmaların, atıksudan çözünmüş maddeler ve protein giderilmesi üzerine çalışmalar yapılmıştır [16].

1980 de Rus bilim adamları atıksuların farklı metotlarla arıtılmasını inceleyerek, EC konusundaki düşüncelere yeni bakış açıları getirmişler ve yağ-su karışımlarından yağı gidermişlerdir. Alüminyum elektrotlar kullanıldığında istenmeyen çökeltilerin oluştuğu yukarıdaki çalışmaların ortak görüşüdür. EC prosesinde meydana gelen çökeltiler genellikle çok fazla metal hidroksit oluşumundan kaynaklanmaktadır. Bu hidroksitler çözünen elektrot malzemesinden ileri gelmektedir. Eğer alüminyum elektrotlar kullanılıyorsa, sonuçta oluşacak çökeltiler çöp sahalarına boşaltılacaktır. EC da bundan dolayı demir elektrotlar daha fazla tercih edilmektedir. Çünkü çöp depolama alanlarında ağır metal kirliliği ortaya çıkabilir. EC da demir elektrot kullanması halinde, Al elektrot kullanıldığı sistem kadar renk açısından bir şeffaflık sağlanamamaktadır. Çok az miktarda da olsa çözünmüş demir iyonları suda renk oluşumuna yol açmaktadır [17].

EC proseslerinde genellikle doğru akım (DC) ve doğru akım güç sağlayıcıları kullanılmaktadır. 1980 li yılların başında alternatif akım kullanan EC sistemleri üzerine çalışmaların yapıldığı görülmektedir. Özellikle maden endüstrisinde oluşan kömür partikülleri ve süspanse killerin kararlılığının bozulmasında alternatif akımlı EC sistemi kullanılmıştır [18].

Ağır metaller, gıda maddeleri, yağ atıkları, tekstil boya, florür, polimer atıkları, toprak liçlerinden kaynaklanan organik maddeler, süspanse partiküller, kimyasal ve mekanik kaplama atıkları, ultra partiküllerin sulu süspanسیونları, nitrat, fenolik atıklar, arsenik, ve lignin gibi kolay parçalanamayan maddelerden oluşan organik kirleticileri içeren atıksuların arıtılmasında, ters ozmos gibi membran teknolojilerinin öncesinde ön arıtmada, silis, sertlik, askıda katı madde vb.lerinin giderilmesi ile

kazan besleme suyunun ön şartlandırmasında EC prosesleri kullanılmaktadır. EC nun üzerinde durduğu bir diğer konuda içme suyu arıtımıdır [2,9].

### **2.2.6. Elektrokimyasal arıtım verimini etkileyen parametreler**

Elektrokimyasal arıtma verimi, yüksek oranda sulu ortamın kimyasına, özellikle iletkenliğine bağlıdır. Ayrıca pH, partikül büyüklüğü, elektrot tipi, reaksiyon süresi, etkin elektrot yüzey alanı verime etki eden önemli parametreler arasındadır [7].

#### **2.2.6.1. Elektrot tipi**

EC da sonucu etkileyen en önemli parametrelerin başında şüphesiz elektrot tipi seçimi gelir. Elektrokimyasal arıtmanın türünü belirlediği gibi kirletici giderim verimini de doğrudan etkiler. Farklı prosesler için farklı oluşumlar gerçekleştiği için elektrot tipi büyük önem taşımaktadır. EC yöntemi için seçilen elektrot türleri akım ile birlikte ortamda çözünürken, elektrooksidasyon prosesinde OH<sup>-</sup> radikalleri oluşturup herhangi bir çözünme söz konusu olmamaktadır. EC yönteminde demir ve alüminyum elektrotlar yaygın şekilde kullanılırken, elektrooksidasyonda bu elektrotların yerini titan, platin, rutenyum vb. elektrotlar almaktadır. Farklı atıksular için farklı elektrot tipleri daha verimli sonuçlar verebilir. Bir çalışmada 1L'lik bir reaktörde 30V'luk elektriksel gerilim uygulayarak demir, alüminyum ve titanyum plakalarla 2 saat boyunca arıtma yapılmıştır. 2 saatlik elektroliz süresi sonunda numune 30 dakika çökmeye bırakılmıştır. Bu çalışmada Al-Al, Fe- Fe, Al-Fe, Ti-Al, Ti-Fe elektrot çiftleri kullanılmıştır. Yapılan incelemelerde KOİ bazında en iyi sonucu %88,4'lük giderme verimi ile Al-Al elektrot çifti sağlamıştır. Daha sonra %75,4 ile Fe-Al elektrot çifti gelirken diğer elektrot çiftleri ile KOİ bazında daha düşük verimler elde edilebilmiştir. Bunun yanı sıra renk giderme için yapılan çalışmalarda Fe-Fe ve Fe-Al elektrot çiftleri iyi sonuç verirken Al-Al elektrotları bu açıdan çok başarılı sonuçlar vermemiştir. Al-Fe elektrot çifti kullanıldığında 100 dakikadan daha kısa bir sürede %99'luk bakır giderimi ve %96,5 oranında bulanıklık giderimi sağlamıştır [19]. Görüldüğü üzere çok farklı sonuçlar elde edilebileceği için elektrot tiplerinin seçimi büyük önem taşımaktadır [7].

### 2.2.6.2. Elektrotların yerleşimi

Elektrot tipi seçiminin yanı sıra elektrotların reaktör içerisinde yerleşimi de büyük önem taşımaktadır. Monopolar ve bipolar elektrotlar kullanılarak seri ya da paralel şekilde bağlanmak suretiyle farklı giderme verimleri sağlanabilmektedir. Genel olarak düşünüldüğünde bir anot ve bir katottan oluşmasına rağmen elektrotlar çok farklı şekilde yerleştirilebilir. Sentetik boya içerikli bir sudan renk giderilmesinde elektrotların yerleşimi üzerinde bir optimizasyon yapmıştır [20]. Çalışmada seri ve paralel elektrotlardan klasik elektrokimyasal hücreye oranla daha iyi sonuçlar elde edildiği gözlenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda monopolar elektrotlardan bipolar elektrotlara oranla daha iyi verimler elde edildiği, seri bağlı elektrot tiplerinden de paralel bağlı elektrotlara oranla daha etkin verim sağlandığı belirlenmiştir [7].

### 2.2.6.3. Akım yoğunluğu

Elektrokimyasal arıtmada önemli işletme şartlarından biri de akım yoğunluğudur. Akım yoğunluğunun optimizasyonu elektrokimyasal arıtma yöntemi için çok önemlidir. EC yönteminde gerekenden fazla akım yoğunluğu uygulandığında maliyet artışı oluşabileceği gibi, akım yoğunluğunun artması ile çamur oluşumu da artacaktır. Ayrıca, arıtma çalışmalarında akım yoğunluğu ile arıtma süresi yakından ilişkilidir. Yüksek akım yoğunlukları uygulandığında arıtma daha kısa sürelerde gerçekleşmektedir. Sızıntı suyu ile ilgili olarak yapılan bir çalışmada [21] 2 V ile 15 V arasında çeşitli elektriksel gerilimler uygulanarak KOİ giderim verimleri belirlenmiştir. Sonuçlara göre artan elektriksel gerilim kuvvetiyle eş sürelerde daha yüksek KOİ giderme verimleri elde edilmiştir [7].

### 2.2.6.4. pH

pH, ortamda oluşan elektrolitik reaksiyonları direkt olarak etkilediği için büyük öneme sahiptir. Gerek elektrooksidasyon için hidroksil radikallerinin oluşumu ve gerekse EC için metal hidroksitlerin oluşumunda pH birinci dereceden etkilidir. Belli pH değerleri dışında koagülantlar oluşmayacağı gibi hidroksil radikallerinin oluşum

yüzdesi de büyük oranda azalacaktır. Ayrıca prosesler sonucunda pH'nın değişimi de söz konusudur. Elektrokodasyonun baskın olduğu durumlarda pH giderek düşerken EC uygulamalarında pH'nın giderek arttığı gözlenmektedir. Bir çok kirleticinin giderme verimleri başlangıç pH'ına bağılı olduğu kadar son pH değerlerine de bağılıdır [22]. Zeytinyağı atıksuyunun EC ile arıtıldığı bir çalışmada gerek demir ve gerekse alüminyum anotlar için farklı başlangıç pH değerlerinde çalışılıp optimum pH değerlerine ulaşılmıştır. Yapılan incelemelerde başlangıç pH' ları 4,6, 6, 7 ve 9 olan numunelerde demir anotlar için en yüksek giderme verimi pH 9 olurken bu değer alüminyum anotlar için pH 6 civarındadır [23]. Başka bir çalışmada demir elektrotun giderme verimi çok fazla değişmezken alüminyum elektrot için optimum pH 2 olarak elde edilmiştir. Artan pH değerlerinde giderek KOİ giderim veriminin düştüğü gözlenmiştir. Alüminyum elektrotlar ile pH 2'de %93'lük bir KOİ giderme elde edilirken atıksuyun orijinal pH' sında (6,7) giderme verimi %70'lerde kalmıştır [3]. Tekstil atıksuyu ile yapılan bir diğer çalışmada ise [24] elde edilen sonuçlara göre pH<6 iken %65 gibi bir KOİ giderme verimi elde edilirken pH>6 olduğu zaman verimin giderek azaldığı ve %50'lere düştüğü belirlenmiştir [7].

#### **2.2.6.5. Arıtma süresi**

Arıtma süresi tüm arıtma proseslerinde olduğu gibi elektrokimyasal arıtma uygulamalarında da önemlidir. Yapılacak çalışmalarda, arıtma süresinin optimizasyonu gerekir. Aksi takdirde gerekenden az bir arıtma süresi uygulandığında ihtiyaç duyulan verim sağlanamayabileceği gibi uzun süreli arıtmalar ise gerek maliyet açısından ve gerekse çamur ve köpük oluşumu bakımından uygun değildir. Ayrıca her tip atıksuyun arıtma süresi çok farklı olabilir. Yapılan bir çalışma da bir battaniye fabrikası atıksuyundan organik kirliliğin ve rengin giderilmesi açısından çeşitli işletme şartlarının etkisi belirlenmeye çalışılmıştır [25]. İletkenliği yeterli olmadığı için NaCl ilave edilen bu çalışmada sonuç olarak 5 dakikalık bir arıtma süresinde 60-80A/m<sup>2</sup> akım yoğunluğunda %75'lik bir KOİ giderme ve %99'luk bir renk giderme verimleri elde edilmiştir. Yapılan bu çalışmada 5 dakikada iyi bir verim elde edilebilirken zeytinyağı endüstrisi atıksuyu ile ilgili yapılan başka bir çalışmada [26] ise 240 dakikalık bir arıtım süresi sonunda bile %40'ın üstünde bir KOİ giderme

verimi gözlenememiştir. Bu da farklı atıksu tiplerinde arıtma performansının ne ölçüde değişebildiğinin önemli bir göstergesidir [7].

#### **2.2.6.6. Diğer kontrol parametreleri**

Tüm bu işletme parametrelerinin yanı sıra suyun iletkenliği, sıcaklık ve yükseltgenme-indirgenme potansiyeli kontrol parametreleri olarak önemlidir. Bu parametrelerin incelenmesiyle proses hakkında daha detaylı bilgiler elde edilebilmektedir [7].

### **2.3. Koagülasyon ve Elektrokoagülasyon**

Koagülasyon yüzeysel sulardan su temini çalışmalarında evsel ve endüstriyel atıksuların arıtılması için çok sık uygulanan bir yöntemdir. Böylece bulanıklık, renk, zararlı bakteri ve patojenler, alg ve diğer planktonlar, koku oluşturan ve tat bozan maddeler, alg çoğalmasına sebep olan fosfat giderilmiş olur. Arıtılma sırasında boyutları  $10^{-7}$ - $10^{-1}$  mm arasında olan tanecikler çöktürülebilmektedir. Bu aralığın alt ucuna yakın ince katı maddeler bazen suya renk, koku ve tat veren etkenler olduğundan, ancak koagülasyon yoluyla arıtılan sularda bu istenmeyen özelliklerden kurtulmak mümkün olabilmektedir.

Doğal sularda asılı halde bulunan katı maddeler silisyum dioksit veya benzeri mineral maddelerden oluşur. Bu mineral maddelerin boyutları 0,1-2 mm arasında olduğunda kendi kendine çökmeleri kolaydır. Daha küçük boyutlarda ise kendi başına çökme çok zaman alır. İnce taneciklerin çökme hızlarını artırabilmek için tanecikleri büyütme yahut birleştirip flok haline getirmek gerekmektedir [27].

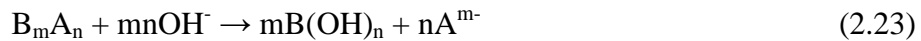
Su arıtımında, asılı haldeki kolloidal maddelerle, çok küçük taneciklerin çökmesini kolaylaştırmak için suya ilave edilen kimyasal maddelere koagülant denilmektedir. Koagülasyon ise koagülantların suya ilave edilişi ve etkili hale sokulmalarından ibaret olup bir seri kimyasal ve mekanik işlemleri içine almaktadır. Alum [ $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ] atıksu arıtımında yıllardır kullanılan bir koagülant maddedir. Alum suya ilave edildiğinde,  $Al_2(SO_4)_3$  molekülleri önce  $SO_4^{2-}$  ve  $Al^{3+}$  iyonlarına



ayırır ve işlem sırasında  $\text{Al(OH)}^{2+}$ ,  $\text{Al(OH)}_3$  ve  $\text{Al(OH)}_4^-$  gibi çeşitli alüminyum hidroksit bileşikleri oluşur. Ortaya çıkan ürünlerden biri olan alüminyum hidroksit ( $\text{Al(OH)}_3$ ) normal pH larda oldukça az çözünen ve çökebilene bir maddedir ve çökelirken kolloidal maddeleri de beraberinde çökeltir [28,2,27].

Renk ve bulanıklığa sebep olan kolloidal maddeler negatif yüklüdürler, bu nedenle yumaklaştırmada +3 değerlikli alüminyum ve demir kullanılmaktadır. Bu elementlerin genellikle sülfat ve klorür gibi bileşiklere suya eklendiğinde, sudaki alkalinite ile birleşerek metal hidroksitleri oluştururlar. Bu hidroksitler ise normal pH larda oldukça az çözünen ve çökebilene maddelerdir. Hidroksitlerin izoelektrik noktaları normal pH değerlerinde olup, çökeltiler kolloid agregalarını da birlikte çökeltirler. Böylece sistemin uygun bir hızla karıştırılmasıyla irice askıda katı parçalar çökelti parçacıklarıyla çarpışır, onlara yapışır veya oluşan doku içinde yakalanır, büyüyen flokların bir parçası haline gelirler. İnce kolloidlere gelince, bu mekanizma onlar için yeterli olmayıp negatif yüzeysel yüklerin mutlaka pozitif yüklerle karşılanması ve böylece zeta potansiyellerinin sıfıra indirilmesi gerekir.

Oluşan metal hidroksit reaksiyonlarını şöyle ifade edebiliriz:



Kolloidlerin zeta potansiyellerini sıfır yapmak için, metal hidroksitlerin az bir miktarda hidrolizi yeterlidir.



Bu hidroliz reaksiyonunun hızı düşük pH larda daha fazladır. Böylece oluşan yüksek değerlikli kationlar kolloidlerin çift tabakasına girerek yüzey yükünü nötrleştirir. Böylece elektriksel itme gücünü kaybeden kolloid flok yüzeyine adsorplanır [27].

EC prosesinde ise, koagülant uygun bir anot materyalinin elektrolitik yükseltgenmesi ile meydana gelmektedir. Bu proste, yüklü iyonik türler-metaller ya da diğerleri, zıt

yüklü iyonla ya da elektroliz sırasında oluşan metal hidroksit flokları ile reaksiyona girerek atıksulardan giderilirler.

EC teknolojisi, kararlı emülsiyonlar ve süspansiyonların kırılması için metal tuzları ya da polimerlerin kullanılmasına alternatif bir teklif sunan bir procestir. Bu proses, çok yüklü polimerik metal hidroksit türleri ile sulu çözümlerden metalleri, kolloidal katıları ya da partikülleri ve çözünür inorganik kirlilikleri giderebilir. Bu türler, süspansiyon katılar ve yağ damlalarındaki elektrostatik yükleri nötralize ederek aglomerasyonu ve koagülasyonu kolaylaştırır. Arıtma belirli metal ve tuzların çökmesini sağlar [2].

Elektrokimyasal yöntem, gaz, sıvı ve katıların bulunduğu ortamlara kolaylıkla uygulanabilmekte ve endüstriyel proseslerde kirlilik problemlerinin giderilmesi için yeni ufuklar açmaktadır. Ana reaktifin elektron olması, elektrokimyasal işlem sonucunda yeni ürünlerin geliştirilmesi ve mevcut atıkların daha az zararlı hale getirilmesini sağlayarak ekolojik dengeyi bozmaması bu yöntemin avantajlarıdır.

EC, elektroliz sonucu anodun çözünmesiyle temizlenecek atık su içerisinde metal hidroksit floklarının oluşturulmasından ibaret olan bir procestir. Alışılmış koagülasyon-flokülasyon uygulamalarına kıyasla EC, elektriksel alanın varlığından dolayı en küçük kolloidal parçacıkları bile uzaklaştırabilme avantajına sahiptir. EC; çok küçük kolloidal tanecikleri uzaklaştırabilme, az miktarda kimyasal gerektirme, nispeten daha az çamur üretme, biyolojik olarak bozunmayan organik maddeleri uzaklaştırabilme veya biyolojik arıtmaya hazır hale getirme, koagülant dozajının kolayca kontrol edilebilmesi, hidroksitler şeklindeki çökelekler veya floklar üzerinde adsorpsiyonla ağır metal iyonlarını uzaklaştırabilme, sürekli pH kontrolü gerektirmeme, iyi dizayn edilmiş sistemlerde %90 civarında yüksek verim elde edilebilme, yaklaşık 10 dakika gibi kısa işlem süresi gerektirme ve nispeten düşük yatırım maliyeti gerektirme gibi avantajlara da sahiptir. Ancak bu proses; katotta üretilen H<sub>2</sub> gazının çökelmeyi engellemesi, arıtılan sudaki demir ve alüminyum iyonlarının konsantrasyonlarının nispeten yüksek olması, üretilmiş çözünmeyen hidroksitlerin elektrotlar arasında birikmesi gibi dezavantajlara da sahiptir [29].

Elektrokoagülasyon prosesinin kimyasal koagülasyona kıyasla birçok üstünlüğü vardır:

1. İşletme maliyetlerinin ucuz olması nedeniyle ilk yatırım maliyetinin 12 aydan kısa bir işletme süresinde karşılanması olması ile ekonomik tasarruf sağlanması,
2. Çöktürme sonrası elde edilen arıtılmış su kalitesinin yüksek olması ve prosese geri döndürülebilir ya da tekrar kullanılabilir olması,
3. Deşarj standartlarının rahatlıkla sağlanması ve arıtma sonrası deşarj maliyetinin düşmesi,
4. Daha düşük hacimde ve daha kolay suyunu verebilen çamur elde edilmesi (genellikle filtreleme hızı %76 daha fazla olan %83 daha az çamur oluşur),
5. Oluşan çamurun EPA'nın toksik karakterli çamurlarla ilgili standartlarını sağlanması (kimyasal koagülasyonda oluşan stabil olmayan metal hidroksitleri zararlı atık olarak sınıflandırılmaktadır),
6. İşletme giderlerinin birçok standart arıtma yönteminden daha ekonomik olması,
7. Bakım ve işletmesinin kolay, fazla yer kaplamıyor olmasıdır [30].

## **BÖLÜM 3. BOYARMADELER VE GİDERME YÖNTEMLERİ**

### **3.1. Boyarmaddeler**

Tekstil materyallerini boyama ve baskı yoluyla renklendirme işleminde kullanılan organik moleküllere boyarmadde denir. Bir maddenin tekstil endüstrisinde renklendirici olarak kullanılabilmesi için aşağıda belirtilen dört özelliğe sahip olması gerekir:

1. Boyama işlemi sonrasında elyaf üzerinde renkli bir madde olarak kalabilmeli,
2. Boyanma işleminin gerçekleştirilebilmesi için suda çözünürlüğü olmalı,
3. Elyaf ile boyarmadde arasında bir affinite olmalı ve boyama işlemi sonunda elyaf ile boyarmadde molekülleri birbirine bağlanmalı,
4. Boyanmış materyal üzerindeki boyarmadde her etkiye karşı dirençli olabilmeli, yani bir renk haslığına sahip olmalıdır [31].

Boyarmaddeler, rengi veren kromofor ve boyayı ipliğe bağlayan fonksiyonel grup olmak üzere genellikle iki ana bileşenden oluşan küçük moleküllerdir. Literatürde kimyasal yapısına göre veya uygulandığı ipliğin tipine göre sınıflandırılmış yüzlerce çeşit boya mevcuttur. Boyanın iplik üzerine adsorbe olması tekstil ipliğine ve boyanın tipine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Adsorbsiyonun derecesi zaman, sıcaklık, pH ve yardımcı kimyasallar gibi çeşitli faktörlerin de etkisi altındadır [32].

## 3.2. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

### 3.2.1. Boyarmaddelerin sentez maddesine göre sınıflandırılması

Boyarmaddeler sentez maddesine göre yapay ve doğal olarak ikiye ayrılır. Yapay boyarmaddeler için en önemli sonuç, 19. yüzyılda yapılan araştırmalarda anilin içeren boyarmaddelerin bulunması olmuştur. William Henry Perkin Londra'da kimya okulunun laboratuvarında rastlantı sonucu ilk olarak anilin boyayı keşfetmiştir. 1856'da eflatun rengi anilin ticari olarak Londra'da üretilmeye başlanmıştır. Daha sonra havagazı üretiminin bir yan ürünü olan katrandan değişik renklerde boyalar üretilmeye başlanmış ve Prof. Hoffman 1856'da anilin kırmızısını geliştirmiştir. Siyah renkli katrandan doğal kökenli boyalarla elde edilen bütün renkler yapılmıştır. İlk sentetik boyarmaddeler anilinden elde edildiği için anilin boyarmaddeler adını almıştır. Sentetik boya üreticilerinin, boyarmaddelerin ve pigmentlerin sentezi için yararlandığı başlıca aromatik karbonhidratların kaynağı kömür katranıdır. Kömür katranından önce ara maddeler, sonra da onlardan boyarmadde sentezlenmektedir.

Doğal boyarmaddeler, tabiatta doğal olarak bulunan maddelerden elde edilmektedir. Doğal boyarmaddeleri elde edildikleri kaynaklar açısından hayvansal, madensel ve bitkisel boyarmaddeler olarak sınıflandırmak mümkündür.

Hayvansal boyarmaddeler için kullanılan hayvan türleri kabuklu deniz hayvanları ve böceklerdir. Günümüzde kozmetik sanayinde ve alkolsüz içki yapımında renklendirici olarak kullanılmaktadırlar.

Madensel boyarmaddelere aynı zamanda toprak boyarmaddeler ya da mineral boyarmaddeler adı da verilmektedir. Minerallerden elde edilen boyarmaddelerden krom sarısı, doğal zencefre yeşili, ultramarin vs. pigment boyarmaddeleridir [33].

Bitkisel boyarmaddeler için insanoğlunun bitkilerden yararlanması yüzyıllar öncesine dayanmaktadır. Bundan dolayı boya bitkileri, tekstil, gıda, deri vs. gibi sanayi ürünlerinin temel boyarmaddesi olmuştur. Bazı bitkilerin bütün aksamı boyama için kullanılırken bazı bitkilerin belirli organları (çiçeği, yaprağı, tohumları,

kabuğu, kökü) kullanılır. Bitkisel boyarmaddeler, gerek sayılarının çokluğu gerekse renklerinin çeşitliliği ile doğal boyamacılığın vazgeçilmez bir parçasıdır [33,34].

### 3.2.2. Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması

Boyarmaddelerin tekstil materyaline bağlanabilmeleri için suda çözünür olmaları şarttır. Suda çözünebilen bir boyarmadde, boyama banyosu ve tekstil materyali içinde hareket ederek lifin polimer sisteminde uygun olan yerlere yerleşip, bağlanabilir. Suda çözünürlüğü olmayan bazı boyarmaddeler de geçici olarak çözümlenerek veya çözünen maddelerden elyaf içinde oluşturularak boyama işlemi gerçekleştirilebilir. Çözünürlükleri bakımından boyarmaddeler aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir [31].

#### 3.2.2.1. Suda çözünen boyarmaddeler

Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyarmaddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözümlendirici grup içermiyorsa, bu grubu boyarmadde molekülüne sonradan eklemek suretiyle de çözünürlük sağlanabilir. Ancak tercih edilen yöntem boyarmadde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilen boyarmaddeler tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre 3 e ayrılır.

Anyonik boyarmaddeler; suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ( $-SO_3^-$ ), kısmen de karboksilik ( $-COO^-$ ) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler ( $-SO_3Na$  ve  $-COONa$ ). Renk anyonun mezomerisinden ileri gelir.

Katyonik boyarmaddeler; moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup, asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya  $(COOH)_2$  gibi organik asitler kullanılır.

Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler; molekülünde hem asidik hem de bazik gruplar bulunur. Bunlar bir iç tuz oluştururlar. Boyama sırasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyarmadde gibi davranış gösterirler [35].

### 3.2.2.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler

Tekstilde endüstrisinde ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyarmaddeleri çeşitli gruplara ayırmak mümkündür.

Substratta çözünen boyarmaddeler; suda çok ince süspansiyonları halinde dağıtılarak, özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri bu sınıfa girer.

Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler; her çeşit organik çözücüde çözünürler. Solvent boyarmaddeleri de denilen bu boyarmaddeler sprey veya lak halinde uygulanabilirler. Matbaa mürekkebi, vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılırlar.

Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler; çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilirler. Daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri bu prensibe göre uygulanırlar.

Polikondensasyon boyarmaddeleri; son yıllarda geliştirilen ve elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiri ile veya başka moleküllerle kondanse olarak büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir. Bunlardan inthion boyarmaddeleri elyaf üzerinde sodyum sülfür ile polimer yapıda disülfürleri oluştururlar.

Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler; iki ayrı bileşenden elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulurlar. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyarmaddeler ve ftalosiyanimler bu sınıfa girer.

Pigmentler; elyafa ve diğer substratlara karşı affinitesi olmayan, boyarmaddelerden farklı yapıda bileşiklerdir. Pigmentler süspansiyonları halinde kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanırlar [35].

### 3.2.3. Boyarmaddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması

Genellikle boyama uygulayıcıları, boyarmaddenin kimyasal yapısı ile değil, onun hangi yöntemle elyafı boyayabildiğine bakmaktadırlar. Bu nedenle boyama özelliğine göre sınıflandırma yapılmıştır [35].

#### 3.2.3.1. Bazik boyarmaddeler

Çözelti içinde molekülünün renkli kısmı pozitif yüklü iyon haline geçtiği için bu boyarmaddelere katyonik boyarmaddeler de denilmektedir. İlk sentez edildiklerinde yün ve ipeği boyamak için kullanılmış, fakat düşük renk haslıkları nedeni ile terk edilmiştir.

Akrilik liflerin ortaya çıkması ile bazik boyarmaddeler de önem kazanmıştır. Bu lifler için boyama ve baskıda bugün yalnız bazik boyarmaddeler kullanılmaktadır. Bu boyarmaddeler diğer tekstil boyarmaddelerinden parlak renkleri ile farklıdır.

Bazik boyarmaddeler, renkli kısmı pozitif yüklü olan tek boyarmadde sınıfıdır. Bu boyarmaddelerde anyon olarak klorür  $Cl^-$  bulunur. Bu anyon boyarmaddenin suda çözünbilmesine yardım eder.

Bazik boyarmaddeler akrilik liflerine zayıf asidik ortamda uygulanırlar. Bunların akrilik liflere karşı substantiviteyi yüksektir ve dar bir sıcaklık sınırı içinde boya çekimi iyidir. Düzgün boyama özelliğinin zayıf oluşundan dolayı, abraş boyamayı önlemek için boyama sırasında dikkatli olunmalıdır.

Boyarmadde katyonu lifin negatif yüklü olan yüzeyine adsorblanır. Böylece lifin negatif yükü nötralleştirilir. Boyama banyosunun sıcaklığının yükselmesi, boyarmaddenin elyafın polimer sistemi içine girmesi için gerekli enerjiye sahip olmasını sağlar. Boyarmadde polar bağlar oluşturarak elyaf içinde yerleşir. Lif içindeki serbest asidik grupların sayısı, bazik boyarmaddenin akrilik elyafıla ancak kantitatif miktarlarda bağlanabileceğini belirler.





Akrilik elyafın boyanmasında dalgalı boyanmayı önlemek üzere boyama banyosuna katyonik yapıda bir geciktirici (yüzey-aktif madde) eklenir. Bu madde boyarmadde ile yarışarak lifin negatif merkezlerine boyarmadde yerine kendisi bağlanmaya çalışır. Böylece elyaf üzerine boyarmadde moleküllerinin birikmesi önlenir. Lifin negatif merkezlerinde katyonik yavaşlatıcı bulunması, akrilik life karşı büyük substantiviteye sahip bazik boyarmaddenin yavaş yavaş, düzgün bir boyama vermek üzere katyonik madde ile yer değiştireceği anlamına gelmektedir. Bazik boyarmaddeler parlak ve şiddetli renk tonları ile karakterize edilirler.

Bazik boyarmadde ile boyanmış veya baskı yapılmış akrilik materyalde ışık haslığı mükemmeldir. Bunların renk haslıkları 6-7 arasındadır. Bu yüksek haslık değerleri akrilik liflerinin suyu az miktarda absorblayabilen hidrofob yapılarından ve güneş ışığına karşı dayanıklı olmasından ileri gelir. Bu iki faktör, boyarmadde molekülü üzerine güneş ışınlarının etkisini minimuma indirir. Bazik boyarmaddelerin yıkama haslıkları 4-5 değerlerindedir. Bu yüksek değerler, akrilik liflerinin bazik boyarmaddelere karşı substantivitesinin yüksek oluşu ve polimer sistemin hidrofobik yapısından ileri gelir [31].

### 3.2.3.2. Asidik boyarmaddeler

Moleküllerinde bir veya birden fazla sülfonik asit grubu ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) veya karboksilik asit grubu ( $-\text{COOH}$ ) içerirler. Bu boyarmaddelere asidik boyarmaddeler ismi verilmesinin nedeni uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve hemen hemen hepsinin organik asitlerin tuzları oluşudur. Asidik boyarmaddeleri kimyasal bakış açısından anyonik boyarmaddeler grubuna girer. Sülfonik asit gurubu içeren direkt, metal-kompleks ve reaktif boyarmaddeler de anyonik yapıdadır; fakat farklı yöntemlerle boyama yaptıklarından asidik boyarmaddeler sınıfına girmez. Asidik boyarmaddelerle elyaf ilişkisi iyonik bağ şeklindedir.

### 3.2.3.3. Direkt boyarmaddeler

Direkt (substantif) boyarmaddeler genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yapı bakımından direkt ve asit boyarmaddeler arasında kesin bir sınır yoktur. Boyama yöntemi bakımından farklıdır. Direkt boyarmaddeler önceden bir işlem yapılmaksızın boyarmadde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan doğruya çekilirler. Elyafın iç misellerinde hiçbir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilirler. Renkli kısımda bazik grup içeren direkt boyarmaddeler, sulu çözeltide zwitter iyon sınırlıdır. Fakat boyama sonrası yapılan ek işlemlerle yaş haslıkları düzeltilebilir.

### 3.2.3.4. Mordan boyarmaddeler

Mordan sözcüğü, boyarmaddeyi elyafa tespit eden madde veya bileşim anlamını taşır. Birçok doğal ve sentetik boyarmadde bu sınıfa girer. Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler ve bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Bu nedenle hem elyaf hem de boyarmaddeye karşı aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde, önce elyafa yerleştirilir; daha sonra elyaf ile boyarmadde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona sokulur. Böylece boyarmaddenin elyaf üzerinde tutunması sağlanır. Mordan olarak suda çözünmeyen hidroksitler oluşturan Al, Sn, Fe, Cr tuzları kullanılır. Bu tuzların katyonları ile boyarmadde molekülleri elyaf üzerinde suda çözünmeyen kompleksler oluşturur. Günümüzde yalnız krom tuzları yün boyamada önem taşımaktadır.

### 3.2.3.5. Reaktif boyarmaddeler

Elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile gerçek kovalent bağ oluşturabilen reaktif gruplar içeren boyarmaddelerdir. Selülozik elyafın boyanmasında ve baskısında kullanılan ve son yıllarda geliştirilen bu boyarmaddeler ayrıca yün, ipek ve poliamid boyanmasında da kullanılırlar. Gerçek kovalent bağ nedeniyle elyaf üzerine kuvvetle tutunurlar. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlıdır. Bütün reaktif boyarmaddelerde ortak olan özellik hepsinin kromofor taşıyan renkli grup yanında, bir reaktif bir de moleküle çözünürlük sağlayan grup içermesidir.

### 3.2.3.6. Küpe boyarmaddeleri

Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Bunlar indirgeme ile suda çözünür hale getirilirler ve bu halde iken elyafa çektirilirlir. Daha sonra yükseltgenmeyle yeniden çözünmez hale getirilirler. İndirgeme aracı olarak sodyum ditiyonit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ), yükseltgenme için hava oksijeni kullanılır. İndirgeme sonucu boyarmadde molekülündeki keto grubu enol grubuna dönüşür. Meydana gelen sodyum leuko bileşiğinin direk boyarmaddeler gibi elyaf affinitesi yüksektir. Daha çok selülozik kısmen de protein elyafın boyanması ve baskısında kullanılırlar. Doğal kökenli olanları eskiden beri bilinmektedir. Küpe boyarmaddesindeki karbonil grubu oksijeni indirgendiğinde enolat oksijenine dönüşür. Bunlardan ilkinde kromofor ikincisinde oksokrom özellik gösterir. Bu nedenle küpeleme işlemi az veya çok bir renk değişimi gösterir.

### 3.2.3.7. İnkişaf boyarmaddeleri

Elyaf üzerinde oluşturularak son şekline dönüştürülebilen bütün boyarmaddeler bu sınıfa girer. Azoik boyarmaddeler de denilen Naftol-AS boyarmaddeleri ile ftalosiyanın boyarmaddeleri bu sınıftandır. Bunlarda elyaf affinitesi olan bileşen önce elyafa emdirilir. Daha sonra ikinci bileşenle reaksiyona sokularak suda çözünmeyen boyarmaddeye dönüştürülür. Bu işlemle hemen hemen bütün renk çeşitlemeleri elde edilir.

### 3.2.3.8. Metal kompleks boyarmaddeler

Belirli gruplara sahip bazı azo boyarmaddeleri ile metal iyonlarının kompleks teşkili ile oluşturdukları boyarmaddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynar. Metal katyonu olarak Co, Cr, Cu ve Ni iyonları kullanılır. 1:1 ve 1:2 lik metal kompleks boyarmaddeler olmak üzere ikiye ayrılır. Krom kompleksleri daha çok yün, poliamid, bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyacılığında kullanılır. Işık ve yıkama haslıkları yüksektir.

### 3.2.3.9. Dispers boyarmaddeler

Suda eser miktarda çözünebilen, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyarmaddelerdir. Boyarmadde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilir. Boyama boyarmaddenin elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleşir. Dispersiyon boyarmaddeleri başlıca poliester elyafın boyanmasında kullanılır. Ayrıca poliamid ve akrilik elyafı da boyarlar.

### 3.2.3.10. Pigment boyarmaddeleri

Tekstil elyafı, organik ve anorganik pigmentlerle de boyanabilir. Daha çok organik olanları tercih edilir. Pigmentlerin elyaf affinitesi yoktur. Kimyasal bağ ve absorpsiyon yapmazlar. Bağlayıcı madde denilen sentetik reçineler ile elyaf yüzeyine bağlanırlar. Suda çözünmediklerinden sudaki yağ ve yağdaki su emülsiyonları şeklinde ince dağılmış olarak kullanılırlar. Emülsiyon, elyaf veya kumaşa emdirildikten sonra bozular. Pigment, kumaş yüzeyinde ince dağılmış halde kalır. Sıkılarak kurutulduktan sonra 140-170°C de termofiks edilir. Özellikle açık renklerde yıkama ve ışık haslıkları iyidir. Sürtünme haslıkları yüksek olmayışı, koyu renklerin elde edilmemesi, bağlayıcı filmin hava etkisiyle parçalanması, bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi sakıncalı özellikleridir.

### 3.2.4. Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması

Kimyasal yapılarına göre boyalar aşağıdaki şekilde yedi grupta sınıflandırılmaktadır:

1. Azo boyarmaddeleri,
2. Nitro ve nitrozo boyarmaddeleri,
3. Polimetin boyarmaddeleri,
4. Arilmetin boyarmaddeleri,
5. Aza [18] annulen boyarmaddeleri,
6. Karbonil boyarmaddeleri,
7. Kükürt boyarmaddeleri [35].

### 3.3. Atıksulardan Boyarmadde Giderme Teknikleri

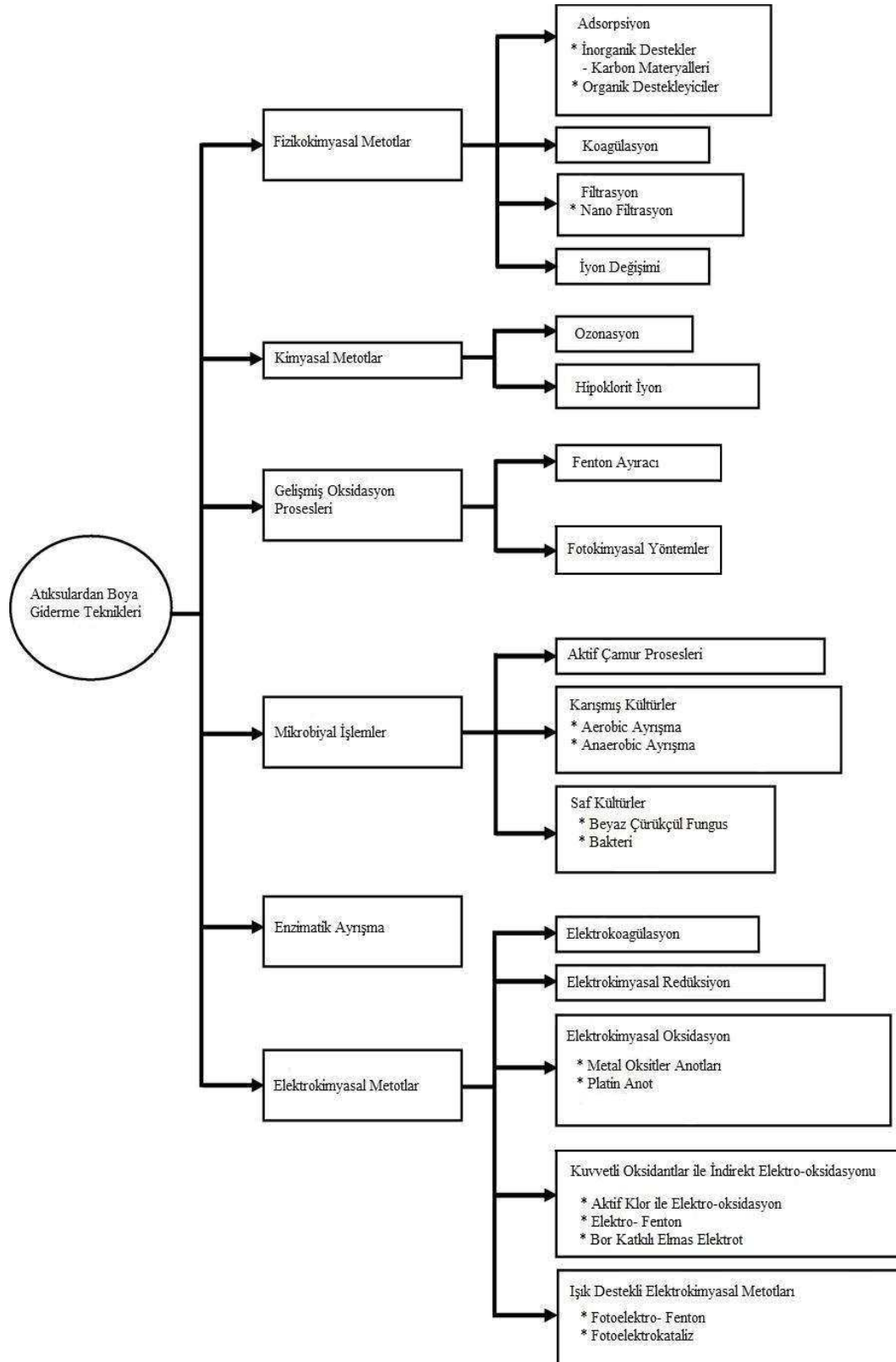
Boyarmaddeler genellikle atıldıkları su kaynaklarında güneş ışığı altında mikrobiyal bozunmalara ve sıcaklığa, yüksek kararlılık ve direnç gösterirler. Bu boyarmaddelerin içeriklerinde bulunan en büyük bileşenler, atıksu tabakasında bozunmaya uğramazlar. Bu nedenle atıksular alıcı su ortamlarına verilmeden önce boyarmaddeler giderilmelidir. Boyarmaddeleri içeren atıksuların arıtılması için yaygın olarak kullanılan metotlar; değişik kimyasal, fizikokimyasal ve elektrokimyasal prosesler, biyolojik prosesler, oksidasyon prosesleri olup, bunlar Şekil 3.1 de özetlenmiştir [12].

#### 3.3.1. Fizikokimyasal metotlar

##### 3.3.1.1. Adsorpsiyon

Genel olarak, gaz veya sıvı fazında ya da herhangi bir çözeltilde bulunan çözünmüş maddelere ait molekül, atom veya iyonların katı bir maddenin yüzeyinde tutunması olayına adsorpsiyon adı verilir. İyice öğütülerek toz haline getirilmiş bir katı seyreltik bir boya çözeltilisine katılıp iyice karıştırılırsa, çözeltilinin renginin açıldığı görülür. Boya katı yüzeyine adsorbe olmuştur. Adsorpsiyon prosesine, boya/sorbent etkileşimi, adsorbanın yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fizikokimyasal faktör etki etmektedir [36,32].

Adsorpsiyonla renk gideriminde en çok kullanılan yöntem aktif karbon yöntemidir. Aktif karbonla renk giderimi özellikle katyonik, mordan ve asit boyalar için etkiliyken, dispers, direkt, vat, pigment ve reaktif boyalar için daha az bir renk giderimi söz konusudur. Metodun performansı kullanılan karbonun tipine ve atıksuyun karakteristiğine bağlıdır. Rejenerasyon ve tekrar kullanım performansta azalmaya neden olurken bu dezavantaj aşırı miktarda aktif karbon kullanılmasıyla giderilebilir. Ancak aktif karbon pahalı bir malzemedir. Adsorban olarak kullanılabilen diğer bir malzeme bataklık kömürüdür. Bataklık kömürü, boya içeren atıksulardaki polar organik bileşikleri ve geçiş metallerini adsorplayabilmektedir. Adsorban olarak bataklık kömürünün kullanımı özellikle bol bulunduğu İrlanda ve



Şekil 3.1. Atıksulardan boya giderimi için kullanılan ana yöntemler [12]

İngiltere gibi ülkelerde söz konusudur. Bataklık kömürü aktif karbona göre daha ucuzdur ancak aktif karbonun toz haldeki yapısından kaynaklanan geniş yüzey alanı daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesini ifade etmektedir. Ağaç kırıntıları, uçucu kül+kömür karışımı, silika jeller, doğal killer, mısır koçanı gibi malzemeler de, boya gideriminde adsorban olarak kullanılabilir. Bunların ucuz ve elde edilebilir oluşu boyarmadde giderilmesindeki kullanımını ekonomik açıdan cazip kılmaktadır [32].

### 3.3.1.2. Koagülasyon

Koagülasyonla renk giderilmesinde özellikle alum,  $FeCl_3$  ve  $CaCl_2$  kullanılmaktadır. Arıtma sonrasında, su içeriği yüksek bir çamurun yüksek miktarda oluşması bu yöntemin dezavantajıdır [37].

### 3.3.1.3. Filtrasyon

Bu yöntemle boyanın sürekli olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve en önemlisi atıksudan giderilmesi mümkün olmaktadır. Diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır. Ters ozmoz membranları çoğu iyonik türler için %90'ın üzerinde giderme verimi gösterir ve yüksek kalitede arıtılmış su elde edilir. Boya banyoları çıkış sularındaki boyalar ve yardımcı kimyasallar tek bir basamakta giderilmiş olur. Ancak yüksek ozmotik basınç farklılığı ters ozmoz uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Nanofiltrasyon membranları negatif yüzeysel yüklerinden dolayı iyon seçicidirler. Yani, çok değerlikli anyonlar tek değerlikli anyonlara göre daha sıkı tutulurlar. Membranların bu karakteristiğine bağlı olarak boyalı atıksularda bulunan bir kısım yardımcı kimyasal membrandan geçebilmektedir [38]. Yapılan çalışmalar, membran filtrasyonu ile, çıkış suyunda düşük konsantrasyonda boyarmadde içeren tekstil endüstrilerinde suyun tesise geri kazandırılmasının mümkün olduğunu göstermektedir [39]. Ancak yöntem, suyun yeniden kullanımı açısından önemli bir parametre olan çözünmüş katı madde içeriğini düşürmez. Membran teknolojileri, ayırmadan sonra kalan konsantre atığın bertaraf

problemlerine neden olması, sermaye giderlerinin yüksek olması, membranın tıkanma olasılığı ve yenilenme gerekliliği gibi dezavantajlara da sahiptir [40,32].

#### **3.3.1.4. İyon değiştirme**

Boya içeren atıksuların arıtılmasında iyon değiştiricilerin kullanılması henüz yeterince yaygın değildir. Bunun ana nedeni, iyon değiştiricilerle arıtılarak olumlu sonuç alınan boya sınıfının kısıtlı olduğu dūřuncesidir. Yöntemde, atıksu, mevcut değişim bōlgeleri doğunluğa erişene kadar iyon değiştirici reçineler üzerinden geçer. Bu Őekilde, boyarmadde içeren atıksulardaki hem katyonik hem de anyonik boyalar uzaklaştırılabilmektedir. Yöntemin avantajları, rejenerasyonla adsorban kaybının bulunmaması, ōzücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve ōzünebilir boyaların etkin Őekilde giderilebilmesidir. En büyük dezavantaj ise kuşkusuz yöntemin maliyetidir. Organik ōzücüler oldukça pahalıdır. Ayrıca iyon değiştirme metodu dispers boyalar için çok etkili değildir [40,32].

#### **3.3.2. Kimyasal metotlar**

##### **3.3.2.1. Ozonlama**

Ozon uygulamaları 70 li yılların başında başlamıştır. Ozonlama ile dikkate değer boyutlarda renk giderme sağlanabilmektedir. Ozonlama sonucu elde edilen renk giderme boyanın cinsine göre farklılık göstermektedir. Yapılan bir çalışmada [41] 30 dakikalık bir zaman süresince ozonlanan azoik, dispers/sülfür ve reaktif boya içeren atıksularda başarılı bir renk giderme sağlanırken, vat boyarmaddesi içeren atıksu için aynı başarıyı gösterememiş ve renk giderme %50 ile sınırlı kalmıştır [32].

Boya banyosu çıkış sularının ozonlandıktan sonra tekrar kullanılabilmesi tesis için kimyasal madde ve su tasarrufu sağlamakta, atıksu arıtma tesisinin yükü azalmaktadır [42]. Yüksek kararsızlığına bağlı olarak oldukça iyi bir yükseltgen olan ozon aynı zamanda tekstil yaş proseslerinden kaynaklanan atıksularda bulunan yüzey aktif maddeler ve taşıyıcılar gibi diğer kirleticilerin giderilmesine de yardımcı olmaktadır. Ozonla oksidasyon, klorlu hidrokarbonların, fenollerin, pestisitlerin ve



aromatik hidrokarbonların parçalanmasında da oldukça etkilidir. Boya içeren atıksulara uygulanan dozaj, toplam renge bağlıdır ve giderilecek KOİ bir kalıntı ya da çamur oluşumuna veya toksik ara ürünlerin oluşumuna neden olmaz. Boya içeren atıksuların ozonlanmasında hız sınırlayıcı basamak ozonun gaz fazından atıksuya olan kütle transferidir. Azo boyarmadde içeren atıksuların ozonlama yöntemiyle arıtıldığı bir çalışmada ozon transfer hızının, başlangıç boya konsantrasyonuna, uygulanan ozon dozlaması ve sıcaklığa bağlı olarak arttığı belirtilmiştir. Çalışmanın sonucunda ozonlamanın kimyasal oksijen ihtiyacını %27 ila %87 oranında düşürebildiği ve atıksuyun biyolojik parçalanabilirliğini 11 ila 66 kez arttırabildiği vurgulanmıştır [43]. Diğer önemli bir avantaj ise ozonun gaz durumunda uygulanabilir olması ve dolayısıyla diğer bazı yöntemlerin aksine atık çamur oluşmamasıdır. Boyalardaki kromofor grupları genellikle konjuge çift bağlı organik bileşiklerdir. Bu bağlar kırılarak daha küçük moleküller oluşturabilir ve renkte azalmaya neden olabilirler. Bu küçük moleküller atıksuyun kanserojen ya da toksik özelliklerini arttırabilmektedir. Bu durumun önlenmesinde ozonlama ilave bir arıtma metodu olarak da uygulanabilmektedir [32].

Yarı ömrünün kısa oluşu (tipik olarak 20 dakika) ozonlamanın en büyük dezavantajıdır. Alkali şartlarda ozonun bozunması hız kazandığı için atıksuyun pH 1 dikkatle izlenmelidir. Ozonlama yönteminin diğer bir dezavantajı kısa yarı ömrüne bağlı olarak ozonlamanın sürekli olması gerekliliği ve yüksek maliyettir [40]. Ozonlama ile renk gidermede etkili olan başlıca faktörler; pH, sıcaklık, mekanik karıştırma, atıksu bileşenleri ve ozon dozu olarak sayılabilir [44, 32].

### 3.3.2.2. Hipoklorit ile yükseltgeme

Renkli atıksuların kimyasal yükseltgenmesi klorlu bileşiklerle de mümkündür. Bu metotta,  $Cl^+$  ile boya molekülünün amino grubuna etki eder ve azo bağının kırılmasını sağlar. Klor konsantrasyonundaki artışla birlikte renk giderme de artar. Sodyum hipoklorit ile renk giderme asit ve direkt boyalar için tatmin edici sonuçlar vermektedir. Reaktif boyaların giderilmesi için ise daha uzun zamana ihtiyaç vardır. Metal kompleks boya çözeltileri arıtmadan sonra kısmen renkli kalırken dispers boya çözeltilerinde NaOCl ile renk giderme gerçekleşmez [45]. Son yıllarda alıcı

ortamlardaki olumsuz etkilerinden dolayı boyarmadde giderme için klor kullanımı azalmıştır [32].

### 3.3.3. Gelişmiş oksidasyon metotları

#### 3.3.3.1. Fenton reaktifi ile oksidasyon

Fenton reaktifi (Fe(II) tuzlarıyla aktive edilmiş hidrojen peroksit) biyolojik arıtmayı inhibe edici ya da toksik atıksuların oksidasyonu için çok uygundur. Fenton reaktifi ile yapılan arıtma ön oksidasyon ve koagülasyon olmak üzere iki adımda gerçekleşir. Yapılan bir çalışmada fenton reaktifiyle ön oksidasyon prosesinde renk giderme hızının KOİ giderme hızına göre daha yüksek olduğu, renk ve KOİ gidermenin büyük bir kısmının ön oksidasyon basamağında gerçekleştiği belirlenmiştir [46].

Atıksuların fenton reaktifi ile arıtılmasında renk yok edildiği gibi adsorbe olabilir organohalidler de giderilebilmektedir. Ayrıca, metal kompleks türündeki boyalardan kaynaklanan ağır metaller, demir oksitlerle birlikte nötralizasyon basamağında çöktürülebilmektedir. Fenton reaktifi ile arıtma bu açıdan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılan yöntemlere göre daha avantajlı konumdadır [47].

KOİ, renk ve toksisite giderme gibi avantajları yanında prosesin bazı dezavantajları da mevcuttur. Proses floklaşma işlemini de içerdiği için atıksudaki kirleticiler çamura transfer olurlar ve çamur problemi ortaya çıkar [40].

#### 3.3.3.2. Fotokimyasal yöntemler

Bu yöntem boya moleküllerini, hidrojen peroksit varlığında UV radyasyonu ile CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O ya dönüştürür. Parçalanma yüksek konsantrasyonlardaki hidroksil radikallerinin oluşmasıyla meydana gelir. Yani, UV ışığı hidrojen peroksiti aktive ederek iki hidroksil radikaline parçalanmasını sağlar.



Böylece organik maddenin kimyasal oksidasyonu gerçekleşir. Fotokimyasal yöntemlerde UV radyasyonu genellikle civa ark lambalarıyla sağlanmaktadır. Yapılan bir çalışmada civa lambalarının kullanılmasına alternatif olarak lazer destekli fotokimyasal arıtma önerilmiştir. Ancak yapılan çalışma sonucunda yöntemin enerji verimliliği açısından iyi sonuçlar vermediği görülmüş, yeni ve daha etkili bir radyasyon kaynağının geliştirilmesi gerekliliği vurgulanmıştır [48]. Boyarmadde giderme hızı, UV radyasyonunun şiddetine, pH a, boyarmaddenin yapısına ve boya banyosunun bileşimine bağlıdır [40]. Genellikle, pH 7 olduğunda, UV radyasyon şiddeti yüksek olduğunda, farklı boya sınıfları için farklı değerler alan optimum miktarda hidrojen peroksit uygulandığında ve boya banyosu yükseltgenme potansiyeli peroksitten büyük olan oksitleyici maddeler içermediğinde etkili bir renk giderme söz konusudur [45]. Boya içeren atıksuların fotokimyasal yöntemlerle arıtılmasının en önemli avantajı atık çamur oluşmaması ve kötü kokulara neden olan organiklerin önemli derecede azaltılmasıdır [32].

### 3.3.4. Mikrobiyal işlemler

Boyarmaddelerin biyolojik parçalanmaya karşı dayanıklı olması nedeniyle biyolojik yöntemler renk gidermede yetersiz olarak bilinmektedir. Ancak boyarmaddeleri parçalayabilen aerobik-anaerobik bakteri ve “white-rot” mantar türlerinin izole edilmesiyle biyolojik yöntemlerle renk giderme tekrar önem kazanmıştır. Günümüzde en yaygın olarak kullanılan biyolojik arıtma sistemi, aktif çamur ünitesidir. Aktif çamur ünitesine PAC ilavesi ile renk, fenol ve krezol gibi klasik aktif çamur sistemlerinde giderilmesi zor olan maddelerin arıtımında oldukça olumlu sonuçlar elde edilmektedir. PAC-aktif çamur olarak isimlendirilen bu sistemde, toz aktif karbon ilavesi ile toksik olan ve biyolojik parçalanabilirliği az olan organik maddeler aktif karbon üzerine adsorplanarak biyolojik sistemi etkilemeden giderilmekte ve sistem performansında artış meydana gelmektedir. Ayrıca, adsorplanan maddenin sistem içerisindeki kalış süresi artarak bakteri tarafından biyodegradasyonu da sağlanmaktadır. Ancak, PAC maliyetinin yüksek olmasından dolayı PAC-aktif çamur sisteminin uygulanabilirliği tartışma konusudur. Toz aktif karbon yerine daha ucuz adsorbanların bulunması bu sistemin gelişmesini sağlayacaktır [37].

Son yıllarda, anaerobik ve/veya aerobik sistemlerin beraber kullanılması üzerine çalışmalar yapılmıştır. Anaerobik sistemde öncelikle çift azo bağları parçalanır ve bu parçalanma ürünleri aerobik bir sistem tarafından son ürünlere oksitlenir. Anaerobik ortamda, azo boyarmaddelerin parçalanması sonucu aromatik aminler oluşur. Aerobik biofilm sistemler ise tekstil atıksularının arıtımında yaygın bir şekilde kullanılır [49].

### 3.3.5. Enzimatik ayrışma

Laktaz, mangan peroksidaz, lignin peroksidaz gibi enzimleri içeren bazı beyaz çürükçül mantarların (*Phanerochaete chrysosporium*, *Trametes versicolor* gibi) havalı ortamda tekstil boyarmaddelerini yüksek verimde biyolojik bozunmaya uğrattıkları bilinmektedir. Aerobik parçalanmaya oldukça dirençli olan boyarmaddelerin ise anaerobik koşullarda bazı bakteriler tarafından biyolojik parçalanmasıyla ilgili çalışmalara literatürde rastlanılmaktadır. Ancak parçalanma ürünü olan aminlerin toksik etkilerinden dolayı arıtmanın tam olarak sağlanamaması söz konusudur [40,50].

### 3.3.6. Elektrokimyasal metotlar

Bu yöntem 1990 ların ortalarında geliştirilen yeni bir yöntemdir. Elektrokimyasal bir reaksiyonda yük, elektrot ile iletken sıvı içindeki reaktif türler arasındaki arayüzeyde transfer olur. Elektrokimyasal bir reaktör bir anot, bir katot, bir iletken elektrolit ve güç kaynağından oluşmaktadır. Katotta yük reaksiyona giren türlere geçerek oksidasyon durumunda azalmaya neden olur. Anotta ise yük reaktif türlerden elektroda geçerek oksidasyon durumunu artırır. Oksidasyon durumundaki değişimler türlerin kimyasal özelliklerinin ve formlarının değişmesine yol açar. Boya giderilmesinde etkili bir şekilde kullanılabilirliği açısından yöntem bazı önemli avantajlara sahiptir. Kimyasal madde tüketimi çok azdır veya yoktur ve çamur oluşumu söz konusu değildir. Oldukça etkili ve ekonomik bir boya giderimi sağlar, renk giderilmesinde ve dirençli kirleticilerin parçalanmasında yüksek verim gösterir. Organik bileşiklerin elektrokimyasal yöntemlerle arıtılmasında söz konusu bileşikler anot üzerinde su ve karbondioksite okside olmaktadır. Önceleri anot olarak grafit

sıklıkla kullanılmaktayken, son yıllarda yapılan çalışmalar elektro-oksidasyon için ince tabaka halinde soy metallerle (Platin, rutenyum,...) kaplanmış titanyum elektrotlarının kullanılması üzerinde yoğunlaşmıştır. Tekstil boyarmaddesi içeren atıksuların elektrokimyasal olarak arıtıldığı bir çalışmada titanyum/platin anodu kullanılmış ve 18 dakikalık bir aktif arıtma süresinden sonra KOİ, BOİ ve renkteki azalmanın % 80 leri aştığı belirlenmiştir [51]. Pelegrini ve diğ. tarafından yapılan diğer bir çalışmada fotokimyasal yöntemin ardından uygulanan elektrokimyasal yöntemin verimi belirgin olarak arttırdığı belirlenmiştir. Bu kombine prosesin kullanılmasıyla 120 dakikalık bir reaksiyon süresinde C.I. Reaktif Blue 19 boyarmaddesinin rengi tamamen giderilmiş ve %50 oranında mineralizasyon sağlanmıştır [52]. Yöntemin en büyük dezavantajı tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığıdır. Yapılan bir çalışmada [53] tekstil atıksularının elektrokimyasal arıtılması sürecinde oluşan kloroorganik bileşik miktarlarının oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir. Yüksek akım hızlarının renk gidermede doğrudan bir azalmaya neden olması diğer bir dezavantajdır. Kullanılan elektrik maliyeti diğer yöntemlerdeki kimyasal madde giderleriyle kıyaslanabilir niteliktedir [32].

### 3.4. EC Prosesi ile Boya Giderme Çalışmaları

EC prosesi ile Drimarene Discharge X-3GL reaktif azo ve Samaron Yellow 4 dispers azo boya ları, demir ve alüminyum elektrotlar kullanılarak giderilmiştir. En iyi renk giderme başlangıç pH değeri 3-9, karıştırma hızı 200 rpm olduğunda gerçekleşmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonunun artışı ile renk giderme veriminin azaldığı tespit edilmiştir. Demir ve alüminyum elektrotlar ile reaktif boyayı gidermede, giderme veriminin boya konsantrasyonuna bağlı olmadığı görülmüştür. Dispers boyanın konsantrasyonu arttırıldığında ise demir elektrotlar kullanılması halinde renk giderme veriminin daha yüksek olduğu ifade edilmiştir [54].

Tekstil endüstrisinde kullanılan Reaktif Black 5 boyasının giderilmesinin incelendiği çalışmada, yüksek performans göstermesi nedeniyle demir elektrot kullanılmıştır. EC prosesine etki eden parametrelerin optimum değerlerinde çalışılmasıyla pH nın 5 ve başlangıç boya konsantrasyonunun 100 mg/L olduğu durumda, boya giderme veriminin %100 e yaklaştığı tespit edilmiştir [55].

Bir başka çalışmada Dispersol Red C-4G 150 tekstil boyasının alüminyum elektrotlar kullanılarak EC ile giderilmesi incelenmiştir. pH, iletkenlik, akım yoğunluğu, zaman, konsantrasyon gibi parametrelerin giderme verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Çalışmada başlangıç pH 13 için % 99,72 boya giderme verimi elde edilirken, pH 12 için % 30 boya giderme verimi elde edilmiştir. Alüminyumun monomerik türlerinin çökelme aralığının pH 4-5 ve polimerik türlerinin çökelme aralığının pH 5-6 olduğu dikkate alınarak, pH 3-6 aralığının boya giderme verimi açısından en iyi pH aralığı olduğu ve bu aralıkta gidermenin %99-98 olduğu belirlenmiştir. EC süresi için 15-25 dakikanın yeterli olacağı ve akım yoğunluğunu arttırmanın verimi arttırdığı fakat bir noktadan sonra bunun bir dengeye ulaştığı görülmüştür [49].

EC ile Orange II tekstil boyasının giderilmesi üzerine pH, karıştırma hızı, boya konsantrasyonu, elektrotlar arası mesafe, akım yoğunluğu, sıcaklık gibi parametrelerin etkilerinin araştırıldığı diğer bir çalışmada ise renk ve KOİ için sırasıyla %98 ve %84 giderme verimleri elde edilmiştir. Bu değerler demir elektrotlar kullanıldığında <200 ppm boya konsantrasyonu ve 34,62 A/m<sup>2</sup> akım yoğunluğunda bulunmuştur. Nötr pH aralığında (6-8) giderme veriminin en yüksek değere ulaştığı belirlenmiştir [56].

EC ile bir azo boyanın (Asit Kırmızı 14) giderilmesi üzerine akım yoğunluğu, başlangıç pH sı, boya konsantrasyonu, elektrotlar arası mesafe ve elektroliz süresi gibi parametrelerin etkilerinin araştırıldığı diğer bir çalışmada ise boya ve KOİ için sırasıyla %93 ve %85 giderme verimleri elde edilmiştir. Bu değerler demir elektrotlar kullanıldığında 80 A/m<sup>2</sup> akım yoğunluğu, pH 6-9 aralığında, <150 ppm boya konsantrasyonu, elektrotlar arası mesafe 1 cm ve 4 dakikalık elektroliz süresinde bulunmuştur. Ayrıca çok sayıda elektrot kullanmanın basit EC hücresinden daha etkili olduğu, elektrotları monopolar bağlamanın bipolar bağlamadan daha yüksek renk giderme verimi sağladığı ve monopolar elektrotları seri bağlamanın paralel bağlamadan daha etkili renk giderdiği belirlenmiştir [20].

Orange II azo boyasının giderilmesi, demir elektrotlar kullanılarak sürekli EC prosesinde incelenmiştir. Optimum şartları için başlangıç boya konsantrasyonunun 30 ppm, akım yoğunluğunun 159,5 A/m<sup>2</sup>, başlangıç pH sınırı 8,5, elektrolit olarak

NaCl konsantrasyonunun 0,034 M, sıcaklığın 25°C ve akış hızınının 350 mL/dakika olarak belirlendiği çalışmada, boya giderme verimi %98,5 bulunmuştur [57].

Demir elektrotlar kullanılarak EC prosesi ile metilen mavisi ve eozin sarısının giderilmesi üzerine bir çalışma yapılmıştır. 200 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu, 400 mg/L elektrolit (NaCl) konsantrasyonu, 16,1 A/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu ve 450 rpm karıştırma hızı şartlarında yapılan çalışmada metilen mavisi için 5 dakika ve eozin sarısı için 15 dakikalık işlem süresinde %97 boya giderme verimi elde edilmiştir. Aynı şartlarda KOİ giderme verimleri metilen mavisi için %87 ve eozin sarısı için %78 bulunurken, EC prosesinde üretilen çamurlarda sırasıyla 0,22 ve 0,3 kg/m<sup>3</sup> olarak bulunmuştur. Ayrıca boyaları giderme kinetiğinin birinci mertebe hız eşitliğine uyduğu da belirtilmiştir [58].

Demir elektrotların kullanıldığı kesikli EC prosesi ile tekstil atıksuyundan renk ve KOİ giderilmesi araştırılmıştır. Elektroliz süresi, elektroliz potansiyeli gibi parametrelerin, renk ve KOİ giderim verimi üzerine etkileri incelenmiştir. 3 dakikalık elektroliz süresi ve 600 mV luk potansiyel ile %100 renk, %84 KOİ giderme verimi elde edilmiştir [59].

Tartrazin (sentetik sarı azo boya) içeren çözeltilerden EC prosesi ile renk giderimi üzerine yapılan bir çalışmada, farklı elektrot bağlantıları ve materyallerinin (Al, Fe) renk giderim verimi üzerine etkileri karşılaştırılmıştır. Akım yoğunluğu, elektroliz süresi, elektrotlar arası mesafe, elektrolit konsantrasyonu ve çözelti pH sının renk giderme verimini etkileyen parametreler olduğu belirlenmiştir. Başlangıçta, basit bir elektrokimyasal hücre anot ve katot kullanılarak hazırlanmış, daha sonra her bir değişken için sulu tartrazin kullanılarak kesikli çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık olarak 30 mg/L KOİ, 400 mg/L NaCl ve 40 mg/L tartrazin çözeltisi içeren bir sistem için, pH nın 5,78, elektroliz süresinin 6 dakika, akım yoğunluğunun 120 A/m<sup>2</sup> ve elektrotlar arası mesafenin 1,5 cm olduğu değerlerde yaklaşık olarak %100 renk ve %90 KOİ giderilmiştir. Gerçekleştirilen ikinci deney serisinde, seri monopolar, paralel monopolar ve bipolar elektrot bağlantılarının basit EC hücresine etkisi araştırılmıştır. Deneysel çalışma sonuçları, anot ve katot olarak kullanılan Al ve Fe elektrotların seri monopolar bağlanması durumunda daha etkili olduğunu

göstermiştir. EC prosesinde Fe/Al (anot/katot) elektrot bağlantısı Fe/Fe (anot/katot) elektrot bağlantısından daha etkili olduğu da gösterilmiştir [60].

Alüminyum elektrotlar kullanılarak EC prosesi ile levafix orange tekstil bayasının giderilmesi üzerine farklı parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Akım yoğunluğunun  $100 \text{ A/m}^2$ , elektroliz süresi 12 dakika ve başlangıç pH sı 6,4 olduğunda renk giderme veriminin %95 olduğu bulunmuştur. Ayrıca elektrot ve enerji tüketimleri sırasıyla 1,8 kg Al/kg boya ve 35 kWh/kg boya olarak hesaplanmıştır [3].

Demir elektrot kullanılarak EC prosesiyle bazik kırmızı 46 (BK46) ve bazik mavi 3 (BM3) boyaalarının giderilmesi araştırılmıştır. Optimum şartlar EC süresi 5 dakika, pH 5,8, iletkenlik 8 mS/cm, ve akım yoğunluğu BK46 için  $60 \text{ A/m}^2$  ve BM3 için  $80 \text{ A/m}^2$  olarak belirlenmiş ve bu şartlarda %98 in üzerinde giderme verimleri elde edilmiştir. Aynı şartlarda KOİ giderme verimleri BK46 için %99 ve BM3 için %75 bulunmuştur. Enerji tüketimleri de hesaplanmış ve BK46 için 4,70 kWh/kg boya ve BM3 için 7,57 kWh/kg boya olarak belirlenmiştir [25].

Literatürde yapılan bir diğer çalışmada, Al ve Fe elektrotlarının kullanıldığı EC prosesi ile tekstil atıksularının arıtılmasında maliyet karşılaştırması yapılmıştır. Bu çalışmada paralel ve seri bağlı Al ve Fe elektrotlar kullanılmıştır. Elektrik, tükenen elektrot, iş gücü, çamur taşıma, işletme, yıpranma payı gibi doğrudan ve dolaylı maliyet parametreleri  $1000 \text{ m}^3/\text{gün}$  lük kapasiteye sahip tekstil işletmesinden alınan  $1 \text{ m}^3$  atıksu için toplam maliyetin hesaplanmasında göz önünde bulundurulmuştur. Sonuçlar, MP-P sistemin Al ve Fe için en çok maliyet sunan sistem olduğunu göstermiştir. Bu elektrotlar KOİ ve bulanıklık giderme içinde benzer sonuçlar sergilemiştir. Tekstil atıksuyundan KOİ ve bulanıklık gidermede optimum pH nın Fe elektrot için 7, Al elektrot için 5 olduğu tespit edilmiştir.  $30 \text{ A/m}^2$  lik akım yoğunluğunda, 15 dakikalık işletme süresinin Al ve Fe elektrotlar için yeterli olacağı bulunmuştur. Sonuç olarak EC prosesinin, tekstil atıksularından KOİ ve bulanıklık gidermede kimyasal koagülasyona göre hızlı olması, daha az materyal harcanması, daha az çamur üretmesi yanında daha verimli olduğu da belirlenmiştir. Optimum değerlerde EC prosesi kimyasal koagülasyon prosesine göre 3,2 kez daha ucuz olacağı belirtilmiştir [61].

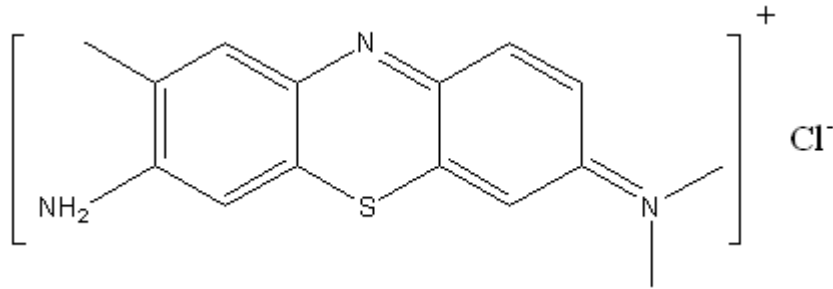


## BÖLÜM 4. MATERYAL VE METOD

### 4.1. Materyal

Bu çalışmada ticari olarak kullanılan boya çözeltilerinin, elektrokoagülasyonla arıtımı ele alınmıştır.

Deneylerde Bazik Mavi 17 boyarmaddesi kullanılmıştır. Şekil 4.1 de Bazik Mavi 17 boyarmaddesinin moleküler yapısı ve Tablo 4.1 de ise özellikleri gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Bazik Mavi 17' nin moleküler yapısı

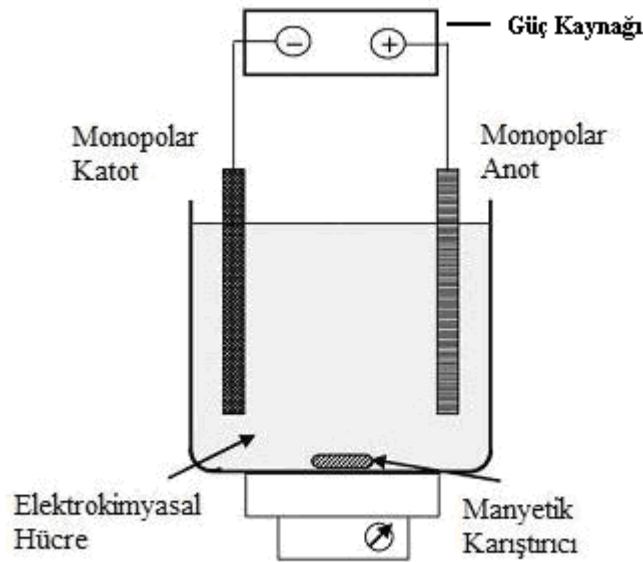
Tablo 4.1. Bazik Mavi 17' nin özellikleri

PARAMETRE	ÖZELLİK
Colour İndex No	C.I. 52040
CAS Numarası	92-31-9
Molekül Ağırlığı	305.82
Su Çözünürlüğü	3.82 g/100 mL
Molekül Formülü	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>3</sub> S

## 4.2. Metod

### 4.2.1. Deney Düzenegi

Elektrokoagülasyon deneyleri Şekil 4.2 de gösterilen deney düzeneginde gerçekleştirilmiştir. Akım ve voltaj kontrolü güç kaynağı ile sağlanmıştır. Elektrokoagülatör olarak 1000 mL lik beherler kullanılmıştır. Karıştırma bir manyetik karıştırıcı ile sağlanmıştır. Reaktörde bir deneyde 1000 mL çözelti kullanılmıştır. Elektrotlar 20 mm aralıklarla yerleştirilmiş ve tamamen elektrolite batırılmış durumdadır. Elektrot materyali olarak 50x100x3 mm boyutlarında, 106 cm<sup>2</sup> aktif yüzey alanına sahip demir plakalar kullanılmıştır.



Şekil 4.2. Deneylerin gerçekleştirildiği elektrokoagülasyon düzenegi [12]

### 4.2.2. Boya Çözeltilerinin Hazırlanması ve Deneyin Yapılışı

Reaktif boya çözeltileri saf su kullanılarak hazırlanmıştır. Boya çözeltilerinin pH ve iletkenlikleri HCl, NaOH ve NaCl kullanılarak ayarlanmıştır. Boya çözeltilerinin pH ları seyreltik HCl ve/veya NaOH çözeltisi ilave edilerek 4, 5, 6, 7, ve 8 ayarlanmıştır. Elektrokoagülasyon deneyleri değişik akım yoğunluklarında yapılmıştır.

### 4.2.3. Deneysel İşlem

Elektrotlar EC reaktörüne yerleştirildikten sonra hücreye 1000 ml elektrolit (boya çözeltisi) konulmuştur. Boya çözeltisinin pH ları seyreltik HCl ve/veya NaOH çözeltisi ilave edilerek istenen pH ya ayarlanmıştır. Güç kaynağı üzerinde istenen akım ve voltaj ayarlaması yapıldıktan sonra çalıştırılmıştır. Elektrokoagülasyon sırasında kahverengi demir-III-hidroksit flokları meydana gelir. Ancak bir kısım demir oksihidroksit bileşikleri kolloidal halde çözeltide kaldığından, elektrokoagülasyondan sonra boyanın koyu rengi gitmesine rağmen demir bileşiklerinin karakteristik sarı kahverengi çözeltide kalmaktadır. Elektrokoagülasyon esnasında oluşan hidrojen gazı yardımıyla floklar reaktörün üst kısmında toplanıp köpük tabakası olduğu gözlenmiştir. Reaktörün üst kısımlarında köpük tabakası oluşurken dipte ise çamur tabakası oluşmaktadır.

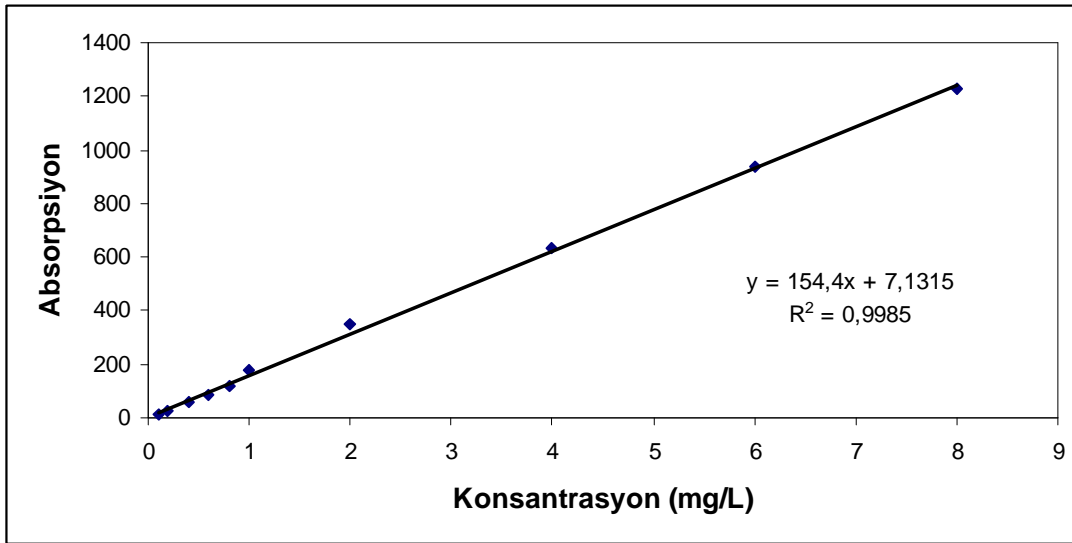
Deney süresince zamana bağlı olarak ve deney bitiminden hemen sonra numuneler sırınga ile reaktörün orta bölümünden alınıp santrifüj edilmiştir. Süzüntü daha sonra analiz edilmiştir.

Her deneyden önce elektrotlar yıkandıktan sonra deney süresince elektrot yüzeyinde biriken kir ve pasları gidermek için, elektrotlar HCl çözeltisinde bekletilmiştir. Son olarak saf su ile yıkanan elektrotlar kurutulup tekrar tartılarak bir sonraki deneye başlanılmıştır.

### 4.2.4.Boya Konsantrasyonunun Belirlenmesi

Çalışmalarda kullanılan farklı konsantrasyonlarda boya çözeltileri saf su kullanılarak hazırlanmıştır. Öncelikle spektrofotometrede, boyanın maksimum absorbans yaptığı dalga boyu 400 nm ile 800 nm arasında araştırılmış olup  $\lambda_{max}$  663 nm olarak tespit edilmiştir.

Bu dalga boyunda ve boya çözeltisinin kendi pH' sında (pH=5,1) bir konsantrasyon-absorbans kalibrasyon eğrisi çıkarılmış olup Şekil 4.3 de verilmiştir.



Şekil 4.3. Absorbans konsantrasyon arasındaki kalibrasyon eğrisi

#### 4.2.5. Kullanılan Eşitlikler

Akım Yoğunluğu: Akım yoğunluğu aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır.

$$J = \frac{I}{A_s} \quad (4.1)$$

Burada; J: Akım yoğunluğu,  $A/m^2$ , I: Akım şiddeti, Amper,  $A_s$ : Aktif anot yüzey alanı,  $m^2$ 'dir.

Akım Verimi: Anotta çökecek maddenin mol miktarı elektrolizin faraday kanunuyla hesaplanır ve m ile gösterilir.

$$m = \frac{I \cdot t}{n \cdot F} \quad (4.2)$$

Burada; I: Akım şiddeti, Amper, t: Zaman, sn. n: İyon yükü (demir için 3+), F: Faraday sabiti ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ ) olarak tanımlanır.

Buradan anot elektrottaki teorik çözünme miktarı,  $M_{ATe}$  (g) hesaplanır:

$$M_{ATe} = m \cdot (MA) \quad (4.3)$$

MA: Molekül ağırlığı (demir için 55.85 g) 'dır.

$$E = \frac{M_A}{M_{ATe}} \quad (4.4)$$

Bu eşitlikte; E: Akım verimi,  $M_A$ : Pratikte anot elektrottaki çözünme miktarı (g) 'dır.

Toplam çözünen demir miktarı ( $M_T$ ): Toplam çözünen Fe miktarı aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

$$M_T = M_A + M_K \quad (4.5)$$

Bu eşitlikte;  $M_K$ : Pratikte katot elektrottaki çözünme miktarı (g) 'dır.

Enerji Tüketimi: Harcanan elektrik enerjisini Watt saat (Wh) cinsinden aşağıdaki verilen eşitliğe göre hesaplanmıştır.

$$E = V \cdot I \cdot t \quad (4.6)$$

Burada; E: Elektrik enerjisi (Wh) ,V: volt, I: akım şiddeti (A), t: zaman (saat) 'dir.

Faraday/m<sup>3</sup> : Faraday aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır.

$$(\text{Faraday} / \text{m}^3) = \frac{I \cdot t}{F \cdot v} \quad (4.7)$$

Burada, I: akım şiddeti (Amper), t: Zaman (sn), v: Elektrolit hacmi (m<sup>3</sup>).

## BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR

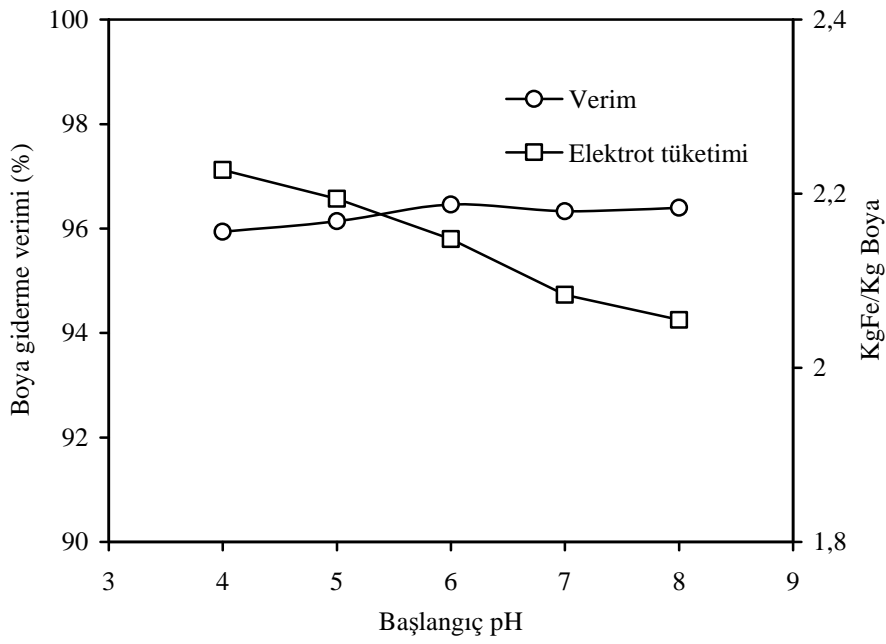
### 5.1. Elektrokoagülasyon Üzerine Başlangıç pH ın Etkisi

Elektrokoagülasyon prosesinin performansını etkileyen en önemli parametrelerden biri pH'dır. BM17 nin giderilmesi üzerine pH ın etkisini incelemek için farklı başlangıç pH değerlerine sahip çözeltilerle EC çalışmaları yapılmış ve bulunan sonuçlar Tablo 5.1 ile Şekil 5.1 ve Şekil 5.2 de verilmiştir.

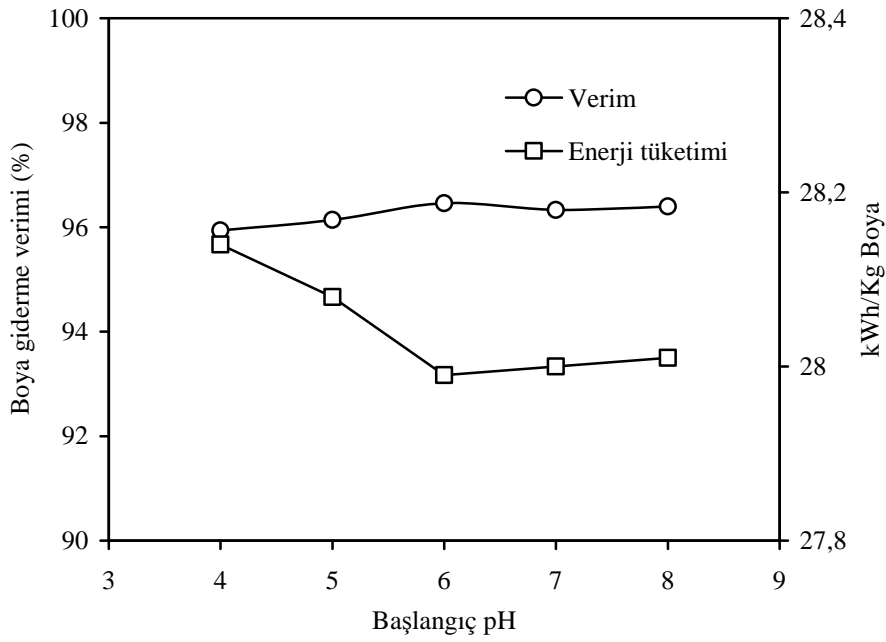
Tablo 5.1. BM17 nin EC ile giderilmesi üzerine pH ın etkisi ( $C_o = 100$  mg/L,  $I = 1,8$  A,  $V = 15V$ ,  $m_{NaCl} = 2$  g/L,  $t = 6$  dk,  $J = 8,738$  mA/cm<sup>2</sup>)

Başlangıç pH sı	4	5	6	7	8
Son pH	8,18	8,35	8,36	9,35	9,61
Bakiye boya konsantrasyonu, mg/L	4,064	3,858	3,545	3,667	3,596
Boya giderme verimi, %	95,94	96,14	96,46	96,33	96,40
KgFe/Kg boya	2,227	2,194	2,148	2,084	2,055
KWh/Kg boya	28,14	28,08	27,99	28,00	28,01

Tablo 5.1 ile Şekil 5.1 ve Şekil 5.2 den de görüldüğü gibi çalışılan bütün başlangıç pH değerlerinde yaklaşık %96 seviyelerinde BM17 giderme verimleri elde edilmiştir. Son pH değerleri ise bütün başlangıç pH değerlerinde artış göstermiş ve pH 8,2-9,6 aralığında değişen değerlere ulaşmıştır. Anottan çözünen  $Fe^{n+}$  iyonlarının sulu çözelti içerisindeki reaksiyonları sonucu çözeltilinin pH değerinde değişimler olmaktadır. Aynı şekilde enerji sarfiyatları da bütün pH larda yaklaşık 28 KWh/Kg boya seviyesinde gerçekleşmiştir. Harcanan elektrot miktarları ise düşük pH değerlerinde daha fazla olurken (2,227 Kg Fe/ Kg boya), yüksek pH değerlerinde daha az (2,055 Kg Fe /Kg boya) olmuştur. Yüksek pH değerlerinde çözünen elektrot miktarı azalmasına rağmen ortamda mevcut  $OH^-$  konsantrasyonu daha fazla olduğundan BM17 yi gidermek için yeterli derecede  $Fe(OH)_n$  oluşmuş ve %96 BM17 giderme verimine ulaşılmıştır.



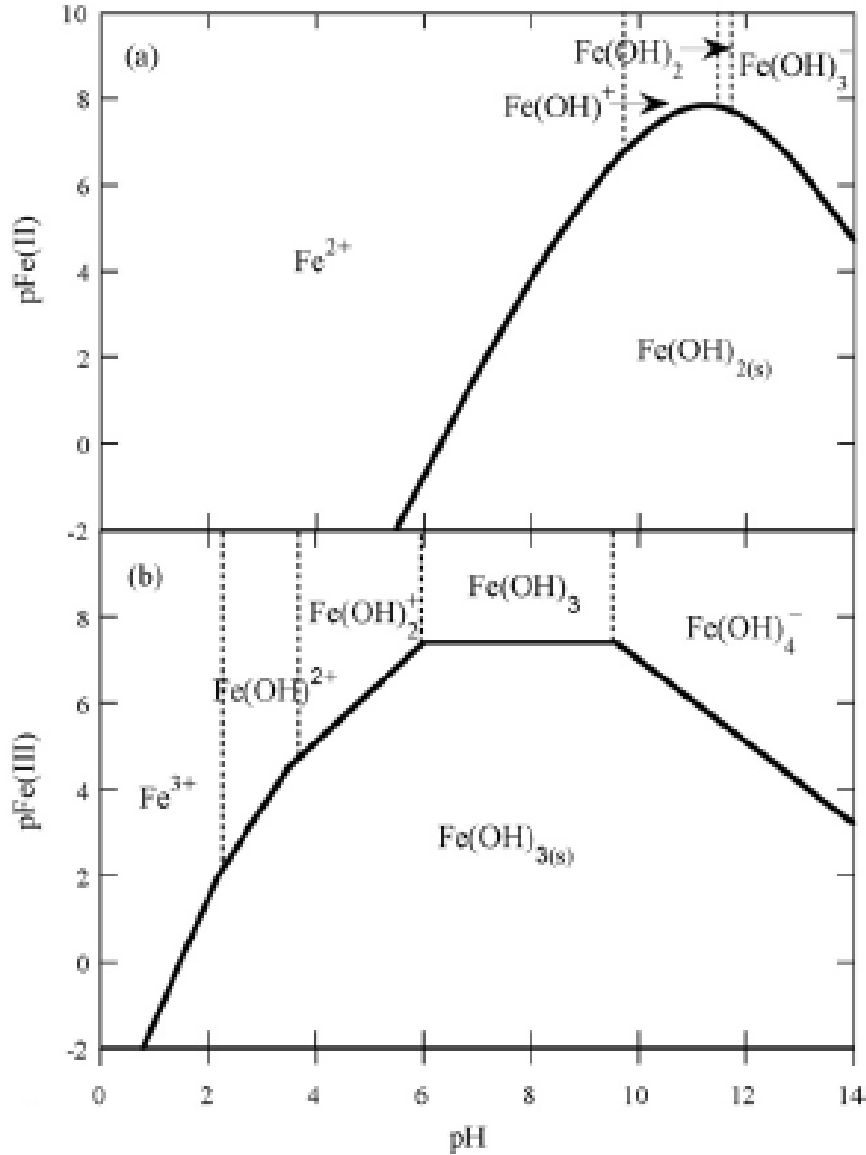
Şekil 5.1. pH in BM17 nin giderme verimi ve elektrot tüketimi üzerine etkisi



Şekil 5.2. pH in BM17 nin giderme verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisi

EC proseslerinde,  $Fe^{2+}$  ve  $Fe^{3+}$  iyonlarının yükseltgenmesiyle  $Fe(OH)_n$  flokları oluşur. Demir hidroksitin ( $Fe(OH)_n$ ) üretilmesi için iki mekanizma önerilmiş ve (2.11)-(2.18) eşitlikleri ile gösterilmiştir. Her iki mekanizma da demir hidroksitin üretilmesi için

önemlidir [62]. EC proseslerinde kirleticilerin yük dengesinin bozulma mekanizması, çeşitli pH larda demir komplekslerinin meydana gelmesiyle olur. Yük dengesi bozulan kirleticiler demir hidroksit türleri ile çökebilir floklar oluştururlar [2]. Demir (II) ve (III) hidroksitinin çözünürlük diyagramları Şekil 5.3 de verilmiştir.  $\text{Fe}^{2+}$  ve  $\text{Fe}^{3+}$  nin sulu ortamda oluşan hidroksi kompleks türleri Tablo 5.2 de verilmiştir.



Şekil 5.3. pH in fonksiyonu olarak (a) Fe(II) and (b) Fe(III) sulu çözeltideki kimyasal türleri. Sürekli çizgiler sırasıyla çözünmeyen  $\text{Fe(OH)}_2$  ve  $\text{Fe(OH)}_3$  in çözünürlük dengelerini ve kesikli çizgiler çözünen kimyasal türlerin sınırlarını göstermektedir [62]



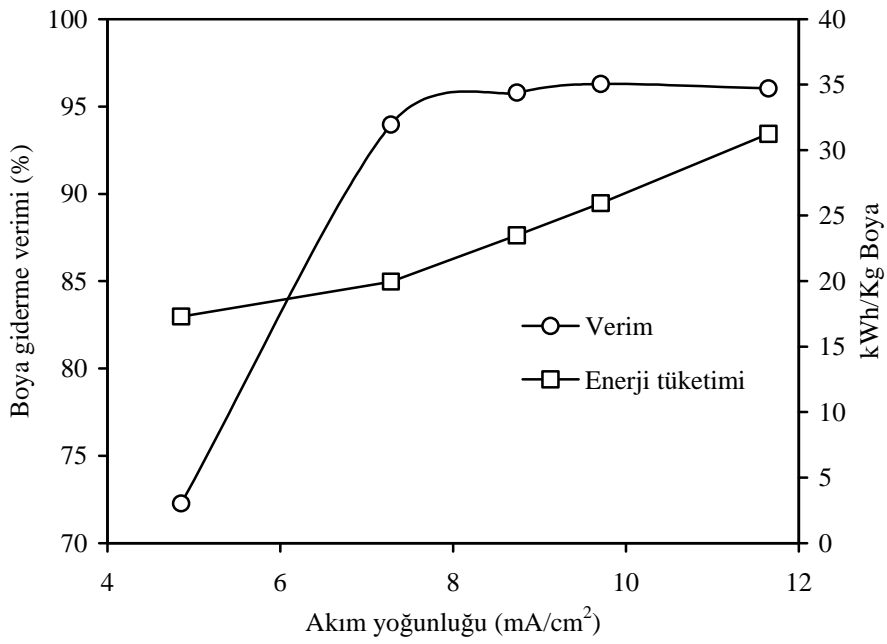
Tablo 5.2 de gösterilen reaksiyonlardan da görüleceği gibi hidrojen iyonları, oluşan metal hidroksit kompleksleri esnasında serbest bırakılmaktadır ve çözüldüden hidroksil iyonları uzaklaştırılmıştır. Yüksek pH larda (alkali ortamda)  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$  iyonları da bulunabilir. Şekil 5.3 deki demir hidroksit türleri içinde çökebilen, flok oluşumunda ve kirleticileri absorbe etmekte etkili olan tür  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  dir.

Tablo 5.2. Sulu çözeltilerde  $\text{Fe}^{2+}$  ve  $\text{Fe}^{3+}$  ün oluşturdukları hidroksi kompleks türleri

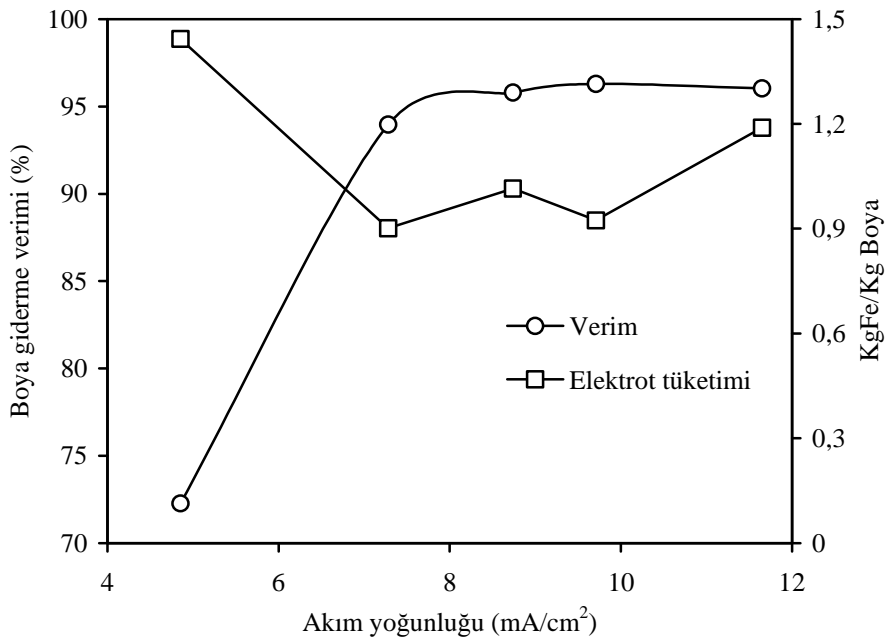
Reaksiyon	log K
1. $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	-3,00
2. $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-6,40
3. $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$	-3,10
4. $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3^0 + 3\text{H}^+$	-13,10
5. $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$	-23,50
6. $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$	-8,30
7. $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2^0 + 2\text{H}^+$	-17,20
8. $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	-32,00
9. $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+$	-46,40

## 5.2. Elektrokoagülasyon Üzerine Akım Yoğunluğunun Etkisi

EC prosesinde elektrolit çözelti içerisinde iyon hareketleri söz konusu olduğundan uygulanan akım şiddeti, dolayısıyla da akım yoğunluğu önem taşımaktadır. Bütün elektrokimyasal proseslerde, akım yoğunluğu reaktör içindeki reaksiyon hızını kontrol eden en önemli faktördür. Akım yoğunluğunun miktarının koagülant üretim hızını belirlediği, üretilen gaz kabarcığının hız ve büyüklüğünü ayarladığı ve bu nedenle flokların büyümesini etkilediği bilinmektedir [25, 13]. Bu nedenle BM17 nin giderme verimine akım yoğunluğunun etkisini incelemek için elektrokoagülatöre 4,854-11,65 mA/cm<sup>2</sup> aralığında akım yoğunlukları uygulanmıştır. Bulunan sonuçlar Tablo 5.3 ile Şekil 5.4 ve Şekil 5.5 de gösterilmiştir. Tablo 5.3 ile Şekil 5.4 ve Şekil 5.5 den de görülmektedir ki, akım yoğunluğunun 7,282 mA/cm<sup>2</sup> olduğu noktaya



Şekil 5.4. Akım yoğunluğunun BM17 nin giderme verimi ve elektrot tüketimi üzerine etkisi



Şekil 5.5. Akım yoğunluğunun BM17 nin giderme verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisi

kadar boya giderme veriminde hızlı bir artış olmuş ve 8,738 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğuna kadar da boya giderme verimindeki artış yavaş olarak devam etmiştir. Bu noktadan itibaren akım yoğunluğunu 11,65 mA/cm<sup>2</sup> değerine kadar arttırıldığı

halde giderme veriminde önemli bir değişme olmamıştır. Enerji ve elektrot tüketimi dikkate alınarak optimum akım yoğunluğu  $8,738 \text{ mA/cm}^2$  olarak belirlenmiş ve daha sonraki çalışmalar bu akım yoğunluğu değerinde yapılmıştır.

Tablo 5.3. BM17 nin EC ile giderilmesi üzerine akım yoğunluğunun etkisi (pH = 6,  $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ ,  $t = 6 \text{ dk}$ )

Akım şiddeti (A)	1	1,5	1,8	2	2,4
Akım yoğunluğu, $\text{mA/cm}^2$	4,854	7,282	8,738	9,709	11,65
Bakiye boya konsantrasyonu, $\text{mg/L}$	4,135	4,867	4,017	3,706	3,969
Boya giderme verimi, %	72,27	93,96	95,80	96,29	96,03
$\text{KgFe/Kg boya}$	1,443	0,901	1,015	0,924	1,189
$\text{KWh/Kg boya}$	17,30	19,96	23,49	25,96	31,24

Akım yoğunluğunun arıtma verimini direkt olarak etkilediği literatürde belirtilmiştir [63]. Literatürde mevcut çalışmalarda akım yoğunluğunun artırılmasıyla, akım yoğunluğunun belli değerlerine kadar arıtma verimlerinin bu artışlara paralel olarak arttığı ve belli değerlerden sonraki akım yoğunluğu artışlarında ise giderme verimlerinin ya çok az arttığı ya da değişmediği gösterilmiştir. Bu çalışmalarda yüksek akım yoğunluklarında giderme verimlerinin yüksek olması, elektrotlar arasındaki çözeltinin iç direncindeki azalmaya ve buna bağlı olarak inorganik ve organik türlerin elektrotlara transfer hızlarının artmasıyla açıklanmıştır [13]. Akım yoğunluğundaki artışlar hem arıtma süresini kısaltıp hem de arıtma verimini artırarak EC prosesini olumlu yönde etkilerken, elektrot ve enerji tüketimlerini artırarak arıtma maliyetlerini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu nedenle yeterli arıtma verimini sağlayabilen en düşük akım yoğunluklarında çalışmalar yapmak tercih edilmektedir.

### 5.3. Elektrokoagülasyon Üzerine Elektroliz Süresi ve Boya Konsantrasyonunun Etkisi

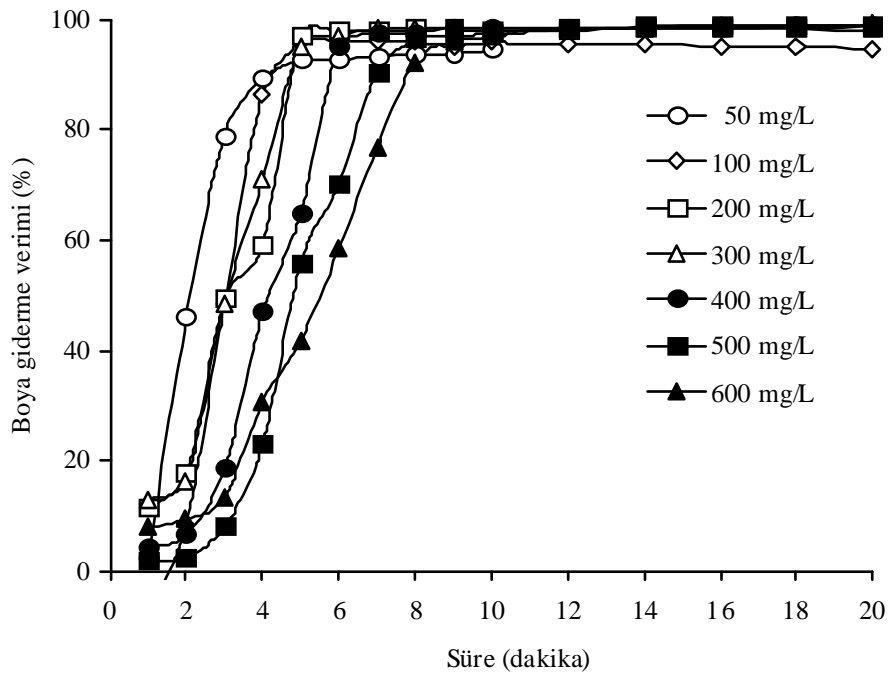
EC proseslerinde önemli rol oynayan diğer bir parametre de elektroliz süresi olup, elektrotlarda meydana gelen reaksiyonlar ve hemen arkasından gerçekleşecek olan koagülasyon için yeterli süre sağlanmadığı takdirde çözünmüş elektrot materyalinin ve meydana gelen koagülantların arıtma için yeterli olmaması yanında oluşacak floklar yeterli büyüklüğe ulaşamayacağından çözümlerden ayrılmaları ve filtre

edilmeleri de zor olacaktır [25]. Bu nedenle EC proseslerinde metal hidroksitlerin oluşması için yeterli sürenin bulunması son derece önemlidir. BM17 nin giderme verimi üzerine elektroliz süresinin etkisi farklı konsantrasyonlar için 1-20 dakika arasında incelenmiş ve sonuçlar Tablo 5.4 ve Şekil 5.6 da gösterilmiştir.

Tablo 5.4. BM17 nin EC ile giderilmesi üzerine elektroliz süresi ve başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi ( $I = 1,8 \text{ A}$ ,  $V = 15\text{V}$ ,  $m_{\text{NaCl}} = 2 \text{ g/L}$ ,  $t = 7 \text{ dk}$ ,  $J = 8,738 \text{ mA/cm}^2$ )

Süre (dk)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)/ Boya giderme verimi (%)						
	50	100	200	300	400	500	600
1	2,513	5,621	11,57	12,91	4,196	1,792	8,050
2	45,85	8,412	17,52	16,47	6,718	2,554	9,518
3	78,83	48,56	49,24	48,64	18,45	8,067	13,38
4	89,21	86,60	59,15	71,05	46,97	23,12	30,82
5	92,41	95,80	97,16	95,20	64,91	55,70	41,67
6	92,69	95,98	97,71	97,01	94,83	70,27	58,42
7	93,33	96,20	97,73	98,19	97,27	90,46	76,70
8	93,79	95,80	98,16	98,38	97,60	96,26	92,33
9	93,79	95,14	98,20	98,57	98,33	96,96	95,95
10	94,41	95,78	98,00	98,17	98,33	97,43	96,87
12		95,44	98,03	98,48	98,47	98,27	98,44
14		95,69	98,36	98,63	98,52	98,68	98,57
16		94,99	98,39	98,55	98,61	98,80	98,78
18		95,05	98,20	98,52	98,68	98,93	99,08
20		94,63	98,18	98,67	98,84	99,07	99,14

Tablo 5.4 ve Şekil 5.6 dan da görüleceği gibi, düşük başlangıç boya konsantrasyonlarında (50-300 mg/L) 5 dakika ve yüksek başlangıç boya konsantrasyonlarında (400-600 mg/L) ise 6-9 dakikalık elektroliz sürelerinde yüksek oranlarda boya giderme verimlerine ulaşılmış (%92-97) ve daha sonraki süre artışlarında da giderme verimleri artmaya devam etmesine rağmen bu artışlar çok fazla olmamıştır. Bu nedenle çalışılan boya konsantrasyonlarının tamamı dikkate alınarak optimum elektroliz süresi ortalama 7 dakika olarak belirlenmiş ve bu sürede 600 mg/L boya konsantrasyonu hariç çalışılan diğer konsantrasyonların hepsinde %90-97 aralığında boya giderme verimlerine ulaşılmıştır. Bu sürenin üzerinde çalışılması durumunda elektrot tüketimi ve enerji sarfiyatı artacağından arıtma maliyetleri önemli ölçüde artacaktır. Bu nedenle 7 dakikalık elektroliz süresi BM17 yi gidermek için yeterli olacaktır.

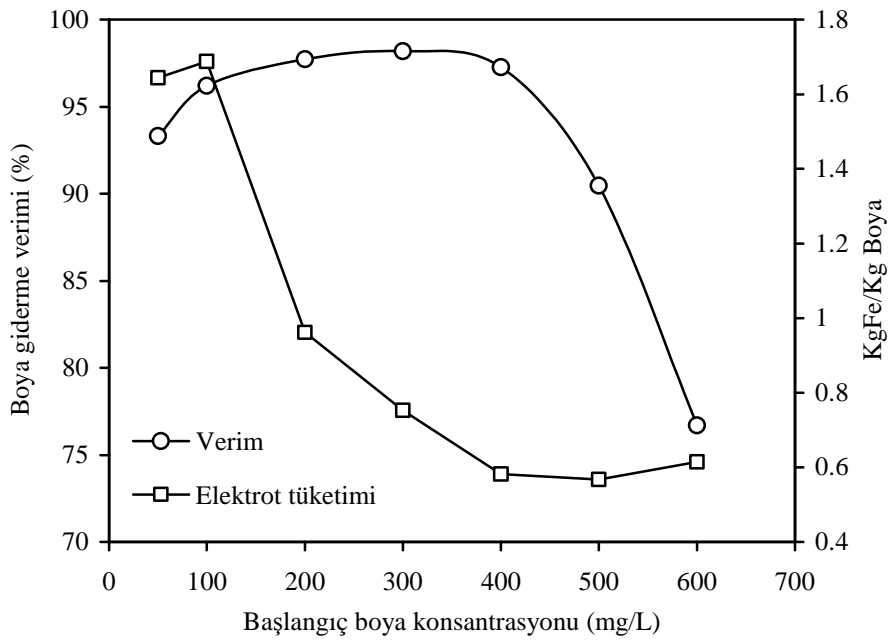


Şekil 5.6. Elektroliz süresi ve başlangıç boya konsantrasyonunun BM17 nin giderme verimi üzerine etkisi

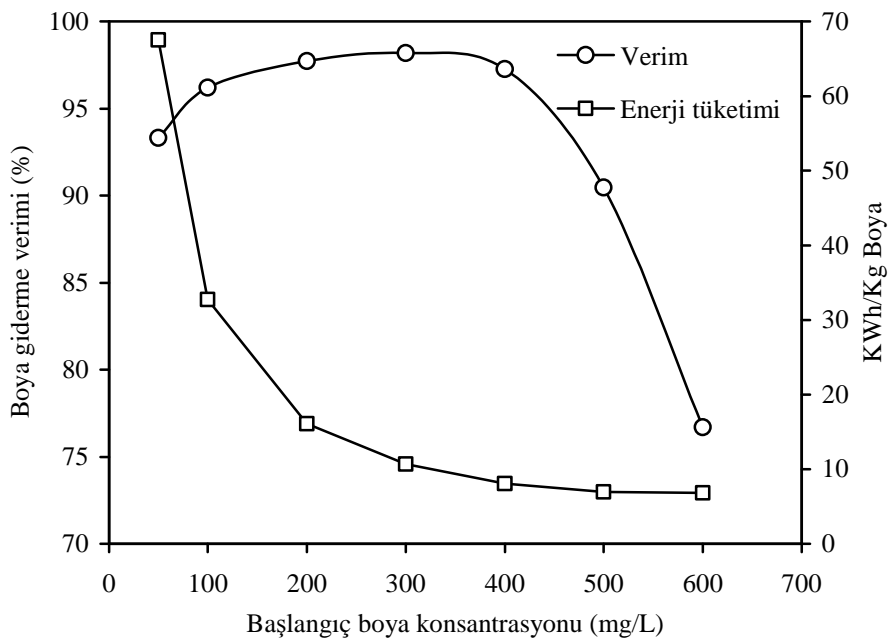
Farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında (50-600 mg/L) 7 dakika olarak belirlenen optimum elektroliz süresinde elde edilen giderme verimleri (Tablo 5.4) için elektrot tüketimi ve enerji sarfiyatları hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 5.5 ile Şekil 5.7 ve Şekil 5.8 de verilmiştir.

Tablo 5.5. BM17 nin EC ile giderilmesi üzerine başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi ( $I = 1,8 \text{ A}$ ,  $V = 15 \text{ V}$ ,  $m_{\text{NaCl}} = 2 \text{ g/L}$ ,  $t = 7 \text{ dk}$ ,  $J = 8,738 \text{ mA/cm}^2$ )

Başlangıç boya konsantras., mg/L	50	100	200	300	400	500	600
Bakiye boya konsantrasyonu, mg/L	3,337	3,796	4,548	5,437	10,91	47,68	139,8
Boya giderme verimi, %	93,33	96,20	97,73	98,19	97,27	90,46	76,70
KgFe/Kg boya	1,644	1,688	0,962	0,753	0,582	0,568	0,615
KWh/Kg boya	67,51	32,74	16,11	10,69	8,096	6,964	6,845



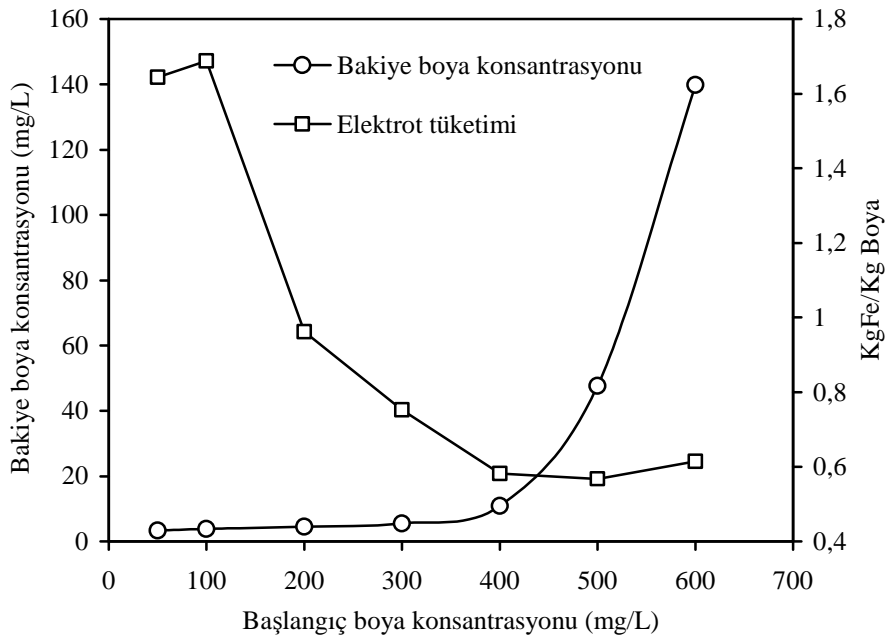
Şekil 5.7. Başlangıç boya konsantrasyonunun BM17 nin giderme verimi ve elektrot tüketimi üzerine etkisi



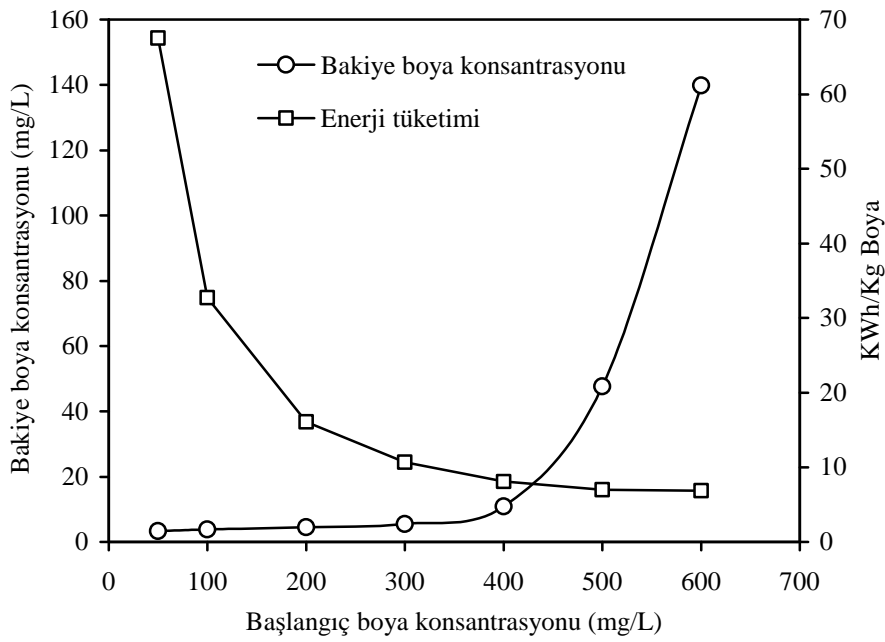
Şekil 5.8. Başlangıç boya konsantrasyonunun BM17 nin giderme verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisi

Tablo 5.5 ile Şekil 5.9 ve Şekil 5.10 dan da görülmektedir ki, düşük başlangıç boya konsantrasyonlarında (50-100 mg/L) elektrot ve enerji tüketimi daha fazla olmaktadır.

Bunun iki nedeni olabilir. Birincisi bu konsantrasyonlarda boya moleküllerinin miktarının az olmasından dolayı koagülasyon prosesinde daha fazla demir hidroksite ihtiyaç bulunmasından kaynaklanabilir. İkincisi bu konsantrasyonlarda 5 dakikalık elektroliz süresinde yeterli boya giderme verimleri (%92,4-95,8) elde edilmiş, ancak Tablo 5.5 ile Şekil 5.9 ve Şekil 5.10 oluşturulurken 7 dakikalık elektroliz süresi esas alındığından daha fazla elektrot ve enerji tüketimi hesaplanmıştır. Başlangıç boya konsantrasyonu arttığında ise elektrot ve enerji tüketimleri azalmaktadır, ancak başlangıç boya konsantrasyonu 400 mg/L nin üzerine çıktığında boya giderme verimleri önemli ölçüde azalmaktadır. Optimum süre için 400 mg/L konsantrasyonun üzerinde standartları karşılayacak boya giderme verimi elde edilememiştir. Bu durum yüksek boya konsantrasyonlarında uygulanan akım yoğunluğu ve sürede oluşan demir hidroksit komplekslerinin BM17 moleküllerini koagüle etmek için yeterli olmamasından kaynaklanmaktadır. Çünkü daha uzun sürelerde çalışıldığında yüksek boya konsantrasyonlarında da yeterli giderme verimleri elde edilmektedir (Tablo 5.4). Benzer sonuçlar başka çalışmalarda da elde edilmiştir [57].



Şekil 5.9. Başlangıç boya konsantrasyonunun elektrot tüketimi üzerine etkisi ve bakiye boya konsantrasyonu



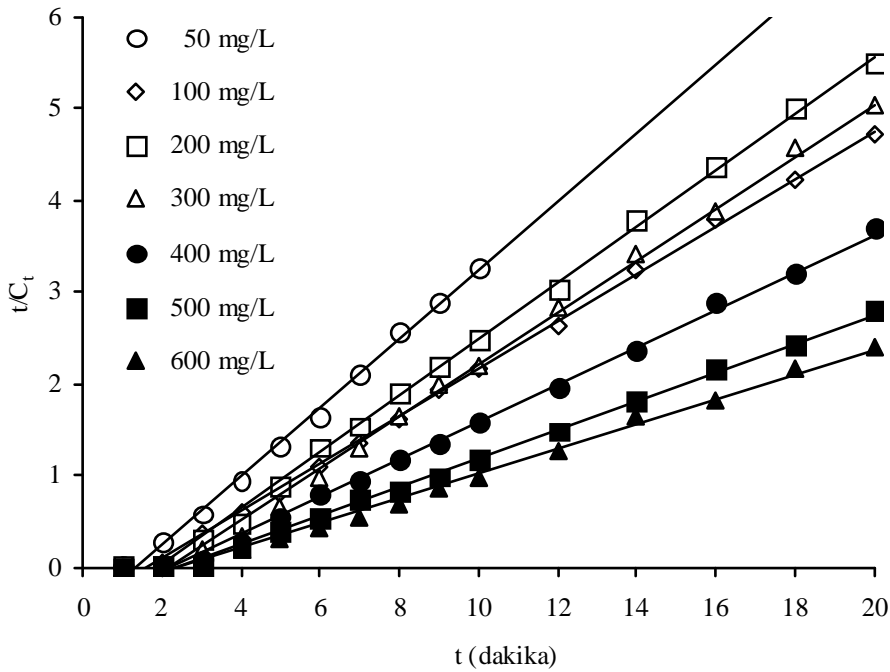
Şekil 5.10. Başlangıç boya konsantrasyonunun enerji tüketimi üzerine etkisi ve bakiye boya konsantrasyonu

EC prosesinde boya giderme mekanizmasını aydınlatmak için, kinetik değerlendirme yapılmıştır. Kinetik değerlendirme için pseudo ikinci mertebeye kinetik eşiklik kullanılmıştır.

$$\frac{t}{C_t} = \frac{1}{k_2 C_{\max}^2} + \frac{1}{C_{\max}} t \quad (5.1)$$

Burada  $C_t$  t zamanında çözültide kalan boya konsantrasyonu, mg/L;  $C_{\max}$  konsantrasyon katsayısı,  $k_2$  hız sabiti ve t zamandır. Eşitlik (5.1) e göre  $t/C_t$  ile t arasındaki grafik eğimi  $1/C_{\max}$  ve kesim noktası  $1/k_2 C_{\max}^2$  olan bir doğru vermektedir. Farklı BM17 konsantrasyonları için  $t/C_t$  ile t arasında çizilen grafik Şekil 5.11 de ve bu grafiklerden elde edilen kinetik sabitlerde Tablo 5.6 da verilmiştir.





Şekil 5.11. Farklı başlangıç konsantrasyonları için pseudo ikinci derece kinetik model

Tablo 5.6. Pseudo ikinci derece kinetik model katsayıları

Konsantrasyon (mg/L)	$C_{max}$ (mg/L)	$k$ (L/mg.dk)	$r^2$
50	2,678	-0,284	0,996
100	3,872	-0,160	0,998
200	3,267	-0,166	0,997
300	3,539	-0,132	0,995
400	4,943	-0,096	0,996
500	6,460	-0,068	0,994
600	7,402	-0,056	0,992

Şekil 5.11 ve Tablo 5.6 daki regresyon katsayıları incelendiğinde, EC prosesi BM17 giderme kinetiğinin pseudo ikinci derece kinetiğe uyduğu söylenebilir. Boya molekülleri EC prosesinde oluşan  $Fe(OH)_n$  flokları üzerine adsorplanmaktadır. Bu adsorplanma  $Fe(OH)_n$  yüzeyindeki adsorpsiyon bölgeleri tamamen doluncaya kadar devam etmektedir. Adsorpsiyon prosesinin kemisorpsiyon olduğu ve boya molekülleri ile oluşan flokların yüzeyindeki elektronlar ortaklaşa kullanılarak kovalent bağların oluştuğu, böylece boya moleküllerinin floklara kovalent bağlarla bağlandığı söylenebilir [4,64].

## **BÖLÜM 6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER**

Demir elektrotların kullanıldığı EC prosesinde BM17 nin sulu çözeltilerden giderilmesi ile ilgili yapılan bu çalışmada aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

BM17 nin giderilmesine başlangıç pH sının etkisinin incelenmiş, çalışılan pH 4-8 aralığının tamamında yeterli boya giderme verimleri elde edildiğinden, BM17 nin giderilmesinin başlangıç pH sından bağımsız olduğu görülmüştür.

Farklı akım yoğunluklarında yapılan çalışmalarda boya giderme verimi ve maliyeti dikkate alındığında en iyi arıtma  $8,738 \text{ mA/cm}^2$  akım yoğunluğunda elde edilmiştir.

Elektrokoagülasyon prosesinde işlem süresi 1-20 dakika aralığında araştırılmış, düşük konsantrasyonlarda 5 dakikada yeterli arıtma sağlanırken yüksek konsantrasyonlarda 9 dakikada yeterli verimlere ulaşılmıştır. Bu nedenle maliyetlerde dikkate alınarak optimum süre 7 dakika olarak belirlenmiştir.

Elektrokoagülasyon prosesi üzerine başlangıç boya konsantrasyonunun etkisinin araştırmak için 50-600 mg/L konsantrasyon aralığında çalışmalar yapılmıştır. Yüksek boya konsantrasyonlarında yeterli düzeyde arıtma yapılabilmesi için daha uzun sürelere ihtiyaç olduğu görülmüştür. Geniş bir boya konsantrasyon aralığında BM17 nin elektrokoagülasyonla giderilebildiği tespit edilmiştir.

Farklı türdeki boyalar ve farklı özellikteki tekstil atıksuları için elektrokoagülasyon araştırılabilir.

Farklı elektrot materyallerinin kullanıldığı elektrokoagülasyon sistemlerinde giderme verimleri incelenebilir.

Elektrokoagülasyon reaktöründe farklı elektrot bağlantı türleri; seri bağlı monopolar, paralel bağlı bipolar, paralel bağlı monopolar yapılarak atıksuların arıtma verimi araştırılabilir.

Elektrokoagülasyon prosesinin diğer endüstrilerin atıksularının arıtımında kullanılabilir olup olmadığı araştırılabilir.

## KAYNAKLAR

- [1] HOLT, P. K., BARTON, G. W., MITCHELL, C. A., The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology, *Chemosphere*, 59, 355–367, 2005.
- [2] MOLLAH, M. Y. A., SCHENNACH, R., PARGA, J. R., COCKE, D.L., Electrocoagulation (EC)-science and applications, *Journal of Hazardous Materials*, B84, 29-4, 2001.
- [3] EYVAZ, M., BAYRAMOĞLU, M., KOBYA, M., Tekstil Endüstrisi Atıksularının Elektrokoagülasyon İle Arıtılması: Teknik ve Ekonomik Değerlendirme, *İTÜ Dergisi/e Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi*, 16(1-3), 55-65, 2006.
- [4] ŞENGİL, İ. A., ÖZACAR, M., Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, B137, 1197-1205, 2006.
- [5] ÇİFTÇİ, Ç., Metal Kesme Atıksularının Koagülasyon ve Elektrokoagülasyon İle Arıtımı, Yük. Lis. Tezi, GYTE, Gebze, 2007.
- [6] [www.aof.anadolu.edu.tr/kitap/IOLTP/2280/unite14.pdf](http://www.aof.anadolu.edu.tr/kitap/IOLTP/2280/unite14.pdf), 2008.
- [7] ILHAN, F., KURT, U., APAYDIN, Ö., ARSLANKAYA, E., GÖNÜLLÜ M. T., Elektrokimyasal Arıtım ve Uygulamaları: Katı Atık Sızıntı Suyu Çalışması, *Türkey 2007 AB Sürecinde Türkiye' de Katı Atık Yöntemi ve Çevre Sorunları Sempozyumu*, Y.T.Ü., İstanbul, 2007.
- [8] TATAR, M., Demir Elektrotlar Kullanarak Elektrokoagülasyon Yöntemiyle Sulu Çözeltilerden  $SCN^-$  İyonlarının Giderimi, Yük. Lis. Tezi, GYTE, Gebze, 2006.
- [9] GÜNDÜZ, T., *Kantitatif Analiz Ders Kitabı*, A. Ü. Fen Fakültesi Analitik Kimya Kürsüsü, Ankara, 1996.
- [10] CAMCI, S., Metal Kaplama Atıksuyunun Elektrokoagülasyon Yöntemi İle Arıtılması, Yük. Lis. Tezi, Ondokuz Mayıs Ü. Fen Bil. Ens. Samsun, 2008.
- [11] LARUE, O., VOROBIEV, E., Flocculation size estimation in iron induced electrocoagulation and coagulation using sedimentation data, *Int. J. Miner. Process*, 71, 1 – 15, 2003.

- [12] MARTÍNEZ-HUITLE, C. A., BRILLAS, E., Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A General review, *Applied Catalysis B: Environmental*, APCATB-10481, 2008.
- [13] MOLLAH, M. Y. A., MORKOVSKY, P., GOMES, J. A. G., KESMEZ, M., PARGA, J., COCKE, D. L., Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, *J. Hazard. Mater.*, B114, 199-210, 2004.
- [14] MODIRSHAHLA, N., BEHNAJADY, M. A., KOOSHAIAN, S., Investigation of the effect of different electrode connections on the removal efficiency of tartrazine from aqueous solutions by electrocoagulation, *Dyes and Pigments*, 74, 249-257, 2007.
- [15] [www.uzmanmuhendislik.com/belgeler/elektrokoagulasyon.pdf](http://www.uzmanmuhendislik.com/belgeler/elektrokoagulasyon.pdf), 2008.
- [16] MATTESON, M. J., DOBSON, R. L., GLENN, R. W., KUKUNOOR, N. S., Electrocoagulation and separation of aqueous suspensions of ultrafine particles, *Colloids Surf.*, A104, 101-109, 1995.
- [17] ŞANLI, N., *Deri Sanayi Atıksularının Kimyasal Koagülasyon Ve Elektrokoagülasyon İle Arıtımı*, GYTE, Yük. Lis. Tezi, 2006.
- [18] EPA, Electro pure alternating current electrocoagulation, *Emerging Technol*, 540/s-93/504, p.5, 1993.
- [19] LAI, C. L., LIN, S. H., Electrocoagulation of chemical mechanical polishing (CMP) wastewater from semiconductor fabrication, *Chemical Engineering Journal*, 95, 205-211, 2003.
- [20] DANESHVAR, N., SORKHABI, H. S., KASIRI, M. B., Decolorization of dye solution containing acid red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections, *J. Hazard. Mater.* B112, 55-62, 2004.
- [21] TSAI, C. T., LIN, S. T., SHUE, Y. C., Electrolysis of soluble organic matter in leachate from landfills, *Water Research*, 31-12, 3073-3081, 1997.
- [22] CASILLAS, H. A. M., COCKE, D. L., GOMES, J. A. G., Electrocoagulation mechanism for COD removal, *Separation and Purification Technology*, 56, p. 204-211, 2007.
- [23] INAN, H., DIMOGLO, A., ŞİMŞEK, H., Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation, *Separation and Purification Technology* 36, 23-31, 2004.

- [24] CAN, O. T., KOBYA, M., DEMİRBAŞ, E., Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation, *Chemosphere* 62, 181-187, 2006.
- [25] DANESHVAR, N., OLADEGARAGOZE, A., DJAFARZADEH, N., Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters, *J. Hazard. Mater.*, B129, 116-122, 2006.
- [26] GOTSI, M., KALOGERAKIS, N., PSILLAKIS, E., Electrochemical oxidation of olive oil mill wastewaters, *Water Research* 39, 4177-4187, 2005.
- [27] SAMSUNLU, A., Çevre Mühendisliği Kimyası, Sam-Çevre Teknolojileri Merkezi Yayınları, İstanbul, 1999.
- [28] GÖLHAN, M., AKSOĞAN, S., Suların Arıtılması, Matbaa Teknisyenleri Basımevi, İstanbul, 1970.
- [29] UĞURLU, M., The removal of some inorganic compounds from paper mill effluents by electrocoagulation method, *G.U. Journal Of Science* 17(3):85-99, 2004.
- [30] [www.osbuk.orgAtiksuBolum06.pdf](http://www.osbuk.orgAtiksuBolum06.pdf), 2008.
- [31] BAŞER, İ., Tekstil Teknolojisi, Marmara Üniv. Matbaası, İstanbul, 1998.
- [32] KOCAER, F. O., ALKAN, U., Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 7, Sayı 1, 2002.
- [33] GALİP, F., Böğürtlen (*Rubus Sp.*) Meyvesinin Karbon Dioksit İle Süper Kritik Ekstraksiyonundan Doğal Boyar Madde Eldesi ve Uygulanabilirliği, Yük. Lis. Tezi, Gazi Üniv. Fen Bilimleri Ens., Ankara, 2007.
- [34] MERT, H. H., DOĞAN, Y., BAŞLAR, S., Doğal Boya Eldesinde Kullanılan Bazı Bitkiler, D.E.Ü. Buca Eğitim Fak., Ekoloji Dergisi, 5, 14-17, İzmir, 1992.
- [35] BAŞER, İ., İNANICI, Y., Boyarmadde Kimyası, Marmara Üniv. Matbaası, İstanbul, 1990.
- [36] YILDIZ, S., Fizikokimya I, Öncü Basımevi., Konya, 2000.
- [37] KAPDAN, İ., KARGI, F., Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım ile Giderimi, *Turk J. Engin Environ Sci.*, 24, 161-169, Tübitak, 2000.

- [38] MACHENBACH, I., Membrane technology for dyehouse effluent treatment, *Membrane Technology*, 96, 7-11, 1998.
- [39] ROZZI, A., ANTONELLI, M., ARCARI, M., Membrane treatment of secondary textile effluents for direct reuse, *Water Science and Technology*, 40(4-5), 409-416, 1999.
- [40] ROBINSON, T., McMULLAN, G., MARCHANT, R., Nigam, P. (2001) Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology*, 77, 247-255.
- [41] STRICKLAND, A. F., PERKINS, W. S., Decolorization of continuous dyeing wastewater by ozonation, *Textile Chemist and Colorist*, 27(5), 11-15, 1995.
- [42] PERKINS, W. S., WALSH, W. K., REED, I. E., NAMBOODRI, C. G., A demonstration of reuse of spent dyebath water following color removal with ozone, *Textile Chemist and Colorist*, 28(1), 31-37, 1995.
- [43] WU, J., WANG, T., Ozonation of aqueous azo dye in a Semi-Batch reactor, *Water Research*, 35(4), 1093-1099, 2001.
- [44] EREN, H. A., ANIŞ, P., *Tekstil Boyama Atıksularının Ozonlama İle Renk Giderimi*, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 11, Sayı 1, 2006.
- [45] SLOKAR, Y. M., MARECHAL, A. M. L., Methods of decoloration of textile wastewaters, *Dyes and Pigments*, 37(4), 335-356, 1998.
- [46] KANG, S. F., CHANG, H. M., Coagulation of textile secondary effluents with Fenton's reagent, *Water Science and Technology*, 36(12), 215-222, 1997.
- [47] SEWEKOW, U., Treatment of reactive dye effluents with hydrogen peroxide/iron(II) sulphate, *Melliand Textilberichte*, 74, 153-156, 1993.
- [48] UNKROTH, A., WAGNER, V., SAUERBREY, R., Laser-Assisted photochemical wastewater treatment, *Water Science and Technology*, 35(4), 181-188, 1997.
- [49] GÜR, N. B., *Tekstil Endüstrisi Atıksularının Elektrokoagülasyon İle Arıtılabilirliği*, Yük. Lisans Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Ens., 2008.
- [50] BAKIR, M., Kalsiyum Alginatta İmmobilize Edilen Termofil Phormidium sp. İle Boya Giderimi, Yük. Lisans Tezi, AÜ Fen Bilimleri Ens., 2006.

- [51] VLYSSIDES, A. G., PAPAIOANNOU, D., LOIZIDOY, M., KARLIS, P. K., ZORPAS, A. A., Testing an electrochemical method for treatment of textile dye wastewater, *Waste Management*, 20, 569-574, 2000.
- [52] PELEGRINI, R., ZAMORA, P. P., ANDRADE, A. R., REYES, J., DURAN, N., Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes, *Applied Catalysis B: Environmental*, 22, 83-90, 1999.
- [53] NAUMCZYK, J., SZYPRKOWICZ, L., ZILIO-GRANDI, F., Electrochemical treatment of textile wastewaters, *Water Science and Technology*, 34(11), 17-24, 1996.
- [54] DO, J.-S., CHEN, M.-L., Decolourization of dye-containing solutions by electrocoagulation, *Journal of Applied Electrochemistry*, 24, 785-790, 1994.
- [55] VURAL, T. Ç., Elektrokoagülasyon Yöntemi İle Tekstil Boyalarının Arıtılması, *Yük. Lisans Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Ens.*, 2006.
- [56] DANESHVAR, N., ASHASSI-SORKHABI, H., TIZPAR, A., Decolorization of orange II by electrocoagulation method, *Sep. Purif. Technol.*, 31, 153-162, 2003.
- [57] MOLLAH, M. Y. A., PATHAK, S. R., PATIL, P. K., VAYUVEGULA, M., AGRAWAL, T. S., GOMES, J. A. G., KESMEZ, M., COCKE, D. L., Treatment of orange II azo-dye by electrocoagulation (EC) technique in a continuous flow cell using sacrificial iron electrodes, *J. Hazard. Mater.*, B109, 165-171, 2004.
- [58] GOLDER, A. K., HRIDAYA, N., SAMANTA, A. N., RAY, S., Electrocoagulation of methylene blue and eosin yellowish using mild steel electrodes, *J. Hazard. Mater.*, B127, 134-140, 2005.
- [59] ZAROUAL, Z., AZZI, M., SAIB, N., Chainet, contribution to the study of electrocoagulation mechanism in basic textile effluent, *Journal of Hazardous Materials*, B131, 73-78, 2006.
- [60] MODIRSHAHLA, N., BEHNAJADY, M. A., KOOSHAIAN, S., Investigation of the effect of different electrode connections on the removal efficiency of tartrazine from aqueous solutions by electrocoagulation, *Dyes and Pigments*. Article in Press, 2006.
- [61] BAYRAMOĞLU, M., EYVAZ, M., KOBYA, M., Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation economical evaluation, *Chemical Engineering Journal*, 128, 155-161, 2007.



- [62] BARRERA-DI´AZ, C., UREN˘A-NUN˘EZ, F., CAMPOS, E., PALOMAR-PARDAVE, M., ROMERO-ROMO, M., Combined electrochemical-irradiation treatment of highly colored and polluted industrial wastewater, *Radiat. Phys. Chem.* 67(5), 657–663, 2003.
- [63] KOBYA, M., BAYRAMOGLU, M., EYVAZ, M., Techno-economical evaluation of electrocoagulation for the textile wastewater using different electrode connections, *Journal of Hazardous Materials*, 148, 311-318, 2007.
- [64] ŞENGİL, İ.A., ÖZACAR, M., The decolorization of CI Reactive Black 5 in aqueous solution by electrocoagulation using sacrificial iron electrodes, *J. Hazard. Mater.*, 161(2-3), 1369-1376, 2009.

## ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Sakarya'nın Hendek ilçesinde doğan Leyla KARA, ilk, orta ve lise öğrenimini Sakarya' da tamamladı. 2005 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde lisans öğrenimini tamamladı. 2006 yılı güz döneminde Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü' nde yüksek lisans öğrenimine başladı.