

**ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMİ
KULLANILARAK TEKSTİL
ATIKSULARININ ARITIMI**

Ersin AYTAÇ

Yüksek Lisans Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak – 2011

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Ersin AYTAÇ'ın “**Elektrokoagülasyon Yöntemi Kullanılarak Tekstil Atıksularının Arıtılması**” başlıklı **Çevre Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 29.12.2010 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. ÜMRAN TEZCAN ÜN	
Üye	: Prof. Dr. ÜLKER BAKIR ÖĞÜTVEREN	
Üye	: Doç. Dr. FUNDA ATEŞ	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunu'nun
..... tarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET
Yüksek Lisans Tezi

ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMİ KULLANILARAK
TEKSTİL ATIKSULARININ ARITIMI

Ersin AYTAÇ
Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Ümran TEZCAN ÜN
2011, 148 sayfa

Bu çalışmada, elektrokoagülasyon (EC) yöntemi ile kesikli geri döngülü akış şartlarında ve boru tipi demir reaktör kullanılarak tekstil atık sularından organik madde ve boyar madde giderimi amaçlanmıştır. Deneysel çalışmalarda çeşitli işletme parametrelerinin boyar madde ve organik madde giderimi üzerine etkileri incelenmiştir. Reaktif kırmızı boyar maddesi ile hazırlanan model atıksu ve gerçek tekstil atıksuyu kullanılarak iki ayrı deneysel çalışma yapılmıştır. Her iki atıksu ile yapılan çalışmada sırasında, sistemin pH, iletkenlik, sıcaklık ve gerilim değerleri ölçülmüştür. Reaktörün performansı Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) ve boyar madde derişimlerinin takibi ile belirlenmiştir.

Reaktif kırmızı boyar maddesi kullanılarak hazırlanan model atıksu ile yapılan çalışmada akım yoğunluğu, başlangıç pH'ı, destek elektrolit derişimi ve atık su akış hızı değerleri değiştirilerek bu parametrelerin arıtıma olan etkileri incelenmiştir. Gerçek tekstil atık suyu ile yapılan çalışmada ise akım yoğunluğu, başlangıç pH'ı ve atık su akış hızının etkileri incelenmiştir.

Deneylerde tüketilen elektrik enerjisi miktarları hesaplanmıştır. Ayrıca arıtım sonucu oluşan çamurun karakterizasyonu ve arıtılan suda demir analizi yapılmıştır. Arıtmaların giderim kinetikleri hesaplanarak ortaya konmuştur. Son olarak arıtım sonucu ortaya çıkan maliyetler hesaplanmıştır.

Deneyler sonucunda, en iyi arıtım koşullarında, reaktif kırmızı boyar maddesi içeren model atıksu ile yapılan çalışmada, KOİ derişimi 620 mg/L'den 22 mg/L'ye düşürölerek % 96,45 KOİ giderimi elde edilmiş, boyar madde derişimi 200 mg/L'den 1,08 mg/L'ye indirilerek % 99,46 boyar madde giderimine ulaşılmiştir. Gerçek tekstil atıksuyu ile yapılan çalışmada ise KOİ derişimi 1953 mg/L'den 61 mg/L'ye düşürölerek % 96,88 giderim elde edilmiş, atıksuyun absorbansı da 0,337'den 0,017'ye indirilerek % 94,96 renk giderimi sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler : Elektrokoagölasyon, tekstil atıksuyu, renk giderimi, reaktif kırmızı, KOİ.

ABSTRACT
Master of Science Thesis
TREATMENT of TEXTILE WASTEWATERS
by ELECTROCOAGULATION METHOD

Ersin AYTAÇ
Anadolu University
Graduate School of Sciences
Environmental Engineering Program

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Ümran TEZCAN ÜN

2011, 148 pages

In this study, removal of organic matter and dye stuff from textile wastewaters using Electrocoagulation (EC) in a semi continuous flow in tube type iron reactor with iron electrodes were examined. Effects of some experimental parameters to the treatment efficiency were examined. Two different studies have been carried out using a model wastewater containing reactive scarlet dye and a real textile wastewater. During studies, pH, conductivity, temperature and voltage has been monitored. The performance of the reactor was determined by COD and dye stuff concentration.

The experiments done with the model wastewater containing reactive scarlet dye, current density, initial pH, supporting electrolyte concentration and flow rate values have been changed and effects of these changes to the treatment have been investigated. The experiments done with the real textile wastewater, the effects of the parameters such as current density, flow rate and initial pH have been examined.

Electrical energy consumptions in each experiment have been calculated. Further more, characterizations of sludge produced after treatment and iron concentration in the treated wastewater have been determined. Removal kinetic of the experiments has been presented. And finally operating costs of the experiments have been calculated.

In the best treatment conditions, the experiments done with the model wastewater containing reactive scarlet dye, COD decreased from 620 mg/L to 22 mg/L with a removal efficiency of 96,45 % and dye concentration reduced from 200 mg/L to 1,08 mg/L with a removal efficiency of 99,46 %. In the experiment done with real textile wastewater, COD was reduced from 1953 mg/L to 61 mg/L and the removal efficiency was 96,88 % and the absorbance decreased from 0,337 to 0,017 abs. with a removal efficiency of 94,96 % .

Keywords : Electrocoagulation, textile wastewaters, decolorization, reactive scarlet, COD.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışmamın her aşamasında, birikimleri ve deneyimleriyle bu çalışmayı gerçekleştirmemde büyük katkısı bulunan, bilimsel desteğinin yanı sıra hiçbir zaman için benden manevi desteğini esirgemeyen danışman hocam **Sn. Doç. Dr. Ümran Tezcan ÜN'e**,

Ayrıca deneysel çalışmalarım esnasında değerli fikir ve yardımları için **Sn. Prof. Dr. Ali Savaş KOPARAL** ve **Sn. Prof. Dr. Ülker Bakır ÖĞÜTVEREN'e**.

Çalışmalarımda bana yardımcı olan arkadaşlarım **Ömer GÜNGÖR**, **Güven SEYDİOĞLU** ve **Akif ARI'ya**,

Burada olmamı sağlayan ve eğitim hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, hayatım boyunca minnettar kalacağım sevgili ailem; annem, babam ve kardeşlerime en içten sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Ersin AYTAÇ

Ocak 2011

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ	3
2.1. Tekstil Endüstrinin Tanımı.....	3
2.2. Tekstil Endüstrisinin İçeriği	3
2.3. Endüstrinin Ülkemizdeki Gelişimi ve Durumu	4
2.4. Tekstil Endüstrisinde Atıksu Kaynakları	6
2.4.1. Yıkamadan Kaynaklanan Atıksular	6
2.4.2. Haşıl Sökmeden Kaynaklanan Atıksular	6
2.4.3. Ağartmadan Kaynaklanan Atıksular	7
2.4.4. Merserizasyondan Kaynaklanan Atıksular	7
2.4.5. Boyamadan Kaynaklanan Atıksular.....	7
2.4.6. Ramözde Kurutmadan Kaynaklanan Atıksular.....	8
2.4.7. Karbonizasyondan Kaynaklanan Atıksular.....	8
2.4.8. Keçeleştirmeden Kaynaklanan Atıksular	9
2.4.9. Bitim İşlemlerinden Kaynaklanan Atıksular.....	9
2.5. Tekstil Endüstrisi Atıksuyunun Özellikleri	9

2.6.	Tekstil Sanayi Atıksularının Boşaltım Sınırları	18
3.	TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN BOYARMADDELER	21
3.1.	Boyarmaddelerin Sınıflandırılması	23
3.1.1.	Boyarmaddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması	23
3.1.2.	Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması	26
3.1.3.	Boyarmaddelerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması	27
4.	TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ ARITIM YÖNTEMLERİ	31
4.1.	Fiziksel Arıtım Yöntemleri.....	32
4.1.1.	Süzme	32
4.1.2.	Soğurma	32
4.1.3.	İyon Değişimi.....	34
4.2.	Biyolojik Arıtım Yöntemleri	35
4.2.1.	Havalı Ortamda Arıtım	35
4.2.2.	Havasız Ortamda Arıtım	37
4.3.	Kimyasal Arıtım	38
4.3.1.	Pıhtılaştırma – Yumaklaştırma.....	38
4.3.2.	İleri Yükseltgenme	39
5.	ELEKTROKOAGÜLASYON (EC)	40
5.1.	Kolloidler ve Zeta Gerilimi	40
5.2.	EC'nin Tanımı	43
5.3.	EC'nin İçeriği	44
5.4.	Elektrokoagülasyonda Kullanılan Elektrotların Bağlantı Şekilleri	48
5.4.1.	Paralel Bağlı Tek Kutuplu Elektrotlar	48
5.4.2.	Seri Bağlı Tek Kutuplu Elektrotlar	48
5.4.3.	Seri Bağlı İki Kutuplu Elektrotlar	49

5.5.	Alüminyum ve Demir Reaktörlerde Gerçekleşen Tepkimeler	49
5.5.1.	Aluminyum Reaktör Tepkimeleri	50
5.5.2.	Demir Elektrot Tepkimeleri	51
5.6.	Elektrokoagülasyonun Olumlu ve Olumsuz Yönleri	53
5.6.1.	Elektrokoagülasyonun Olumlu Yönleri	53
5.6.2.	Elektrokoagülasyonun Olumsuz Yönleri	53
5.7.	Elektrokoagülasyon ile Kimyasal Pıhtılaştırmanın (CC) Karşılaştırılması	54
5.7.1.	Kimyasal Pıhtılaştırmanın Tanımı	54
5.7.2.	Elektrokoagülasyon ile Kimyasal Pıhtılaştırmanın Farkları	55
5.8.	Elektrokoagülasyon Mekanizması İçin Geliştirilen Kuramsal Önergeler.....	56
5.9.	Elketrokoagülasyonda Üretilen Pıhtılaştırıcı Miktarı.....	57
6.	LİTERATÜR TARAMASI	60
7.	MATERYAL ve METOD	75
7.1.	Reaktif Kırmızı Boyar Maddesi ile Yapılan Çalışmalar	75
7.1.1.	Materyal	75
7.1.2.	Deney Düzeneği	75
7.1.3.	Analiz	76
7.1.4.	Deneylerde Kullanılan Yardımcı Araçlar	77
7.2.	Gerçek Tekstil Endüstrisi Atıksuyu ile Yapılan Çalışmalar.....	78
7.2.1.	Materyal	78
7.2.2.	Deney Düzeneği	78
7.2.3.	Analiz	79
7.2.4.	Deneylerde Kullanılan Yardımcı Araçlar	80
8.	BULGULAR	81

8.1. Reaktif Kırmızı İçeren Model Atıksu İle Yapılan Çalışmalar.....	81
8.1.1. Akım Yoğunluğunun Etkisi	82
8.1.2. Başlangıç pH'ının Etkisi	86
8.1.3. Akış Hızının Etkisi.....	89
8.1.4. Destek Elektrolit Değişiminin Etkisi	92
8.1.5. Gerçek Tekstil Endüstrisi Atıksuyu Kullanılarak Reaktörün Arıtım Veriminin Denenmesi	95
8.1.6. Atıksuyun Elektrokoagülasyonu Sonucu Oluşan Katı Ürünün Özelliklerinin Belirlenmesi	98
8.1.7. Reaktif Kırmızı Boyar Maddesi İçeren Atıksuyun Giderim Kinetiği.....	101
8.1.8. Zamanla pH Değişimi ve Arıtılmış Atıksuda Çözünmüş Demir İyonu Miktarının Belirlenmesi	103
8.1.9. İşletme Maliyeti	105
8.2. Gerçek Tekstil Atıksuyu İle Yapılan Çalışmalar.....	108
8.2.1. Akım Yoğunluğunun Etkisi	108
8.2.2. Başlangıç pH'sının Etkisi.....	112
8.2.3. Akış Hızının Etkisi.....	115
8.2.4. Sürekli Akış Koşulunda Yapılan Deneysel Çalışma.....	118
8.2.5. Atıksuyun Elektrokoagülasyonu Sonucu Oluşan Katı Ürünün Özelliklerinin Belirlenmesi	121
8.2.6. Atıksuyunun Giderim Kinetiği.....	123
8.2.7. İşletme Maliyeti	125
9. TARTIŞMA, SONUÇ ve ÖNERİLER	128
KAYNAKLAR	133
EKLER	141
Ek - 1 Örnek Hesaplamalar	141

Ek - 2 Reaktif Kırmızı Boyar Maddesi ile Yapılan Çalışmalarda Kullanılan Reaktörün Boyutları	143
Ek - 3 Gerçek Tekstil Atıksuyu ile Yapılan Çalışmalarda Kullanılan Reaktörün Boyutları	144
Ek - 4 Boyarmadde Ölçümlerinde Kullanılan UV – Görünür Bölge Spektrofotometresi.....	146
Ek - 5 KOİ Analizlerinde Kullanılan Reaktör	146
Ek - 6 Deneylerde Kullanılan Santrifüj Cihazı	147
Ek - 7 İletkenlik Ölçümlerinde Kullanılan Cihaz	147
Ek - 8 pH ve Sıcaklık Ölçümlerinde Kullanılan Cihaz.....	148

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Türkiye toplam ihracatındaki tekstil ve konfeksiyon ihracat oranı	5
2.2. Dünyadaki tekstil ihracatında Türkiye'nin payı	5
3.1. Nitro ve nitrozo boyarmaddelerinin kimyasal yapısı	27
3.2. Azo boyarmaddesinin kimyasal yapısı	29
4.1. Tekstil üretim sürecinde çevresel etkilerin aşamaları	31
4.2. Tekstil atıksularının arıtım yöntemleri	33
4.3. Geleneksel aktif çamur sisteminin akım şeması	36
4.4. Organik maddelerin mikroorganizmalarca havasız ortamda ayrışma süreci .	37
5.1. Zeta gerilimi	42
5.2. EC'deki etkileşimler	43
5.3. Kolloid içeren atıksulardaki ana pıhtılaştırma mekanizması	45
5.4. Paralel tek kutuplu elektrot bağlantısı.....	48
5.5. Seri tek kutuplu elektrot bağlantısı	49
5.6. Seri iki kutuplu elektrot bağlantısı	49
7.1. Reaktif kırmızı boyarmaddesi ile yapılan deneylerde kullanılan düzenek	76
7.2. Derişim hesaplamalarında kullanılan çalışma eğrisi.....	77
7.3. Gerçek atıksu ile yapılan çalışmalarda kullanılan düzenek	79
8.1. Örnekleme yapılan sularda oluşan renk giderimleri	82
8.2. Akım yoğunluğunun KOİ'ye Etkisi	84
8.3. Akım yoğunluğunun % giderime (KOİ) etkisi	85
8.4. Akım yoğunluğunun boyar madde derişimine etkisi	85
8.5. Akım yoğunluğunun % giderime (boyar madde derişimi) etkisi.....	85
8.6. Akım yoğunluğunun enerji tüketimine etkisi.....	86
8.7. Başlangıç pH'sının KOİ'ye etkisi	88
8.8. Başlangıç pH'sının % giderime (KOİ) etkisi	88
8.9. Başlangıç pH'sının boyar madde derişimine etkisi.....	88
8.10. Başlangıç pH'sının % giderime (boyar madde derişimi) etkisi	89
8.11. Başlangıç pH'sının enerji tüketimine etkisi	89
8.12. Akış hızının KOİ'ye etkisi	91
8.13. Akış hızının % giderime (KOİ) etkisi	91

8.14. Akış hızının boyar madde derişimine etkisi.....	91
8.15. Akış hızının % giderime (boyar madde derişimi) etkisi	92
8.16. Akış hızının enerji tüketimine etkisi	92
8.17. Destek elektrolit derişiminin KOİ'ye etkisi	94
8.18. Destek elektrolit derişiminin % giderimine (KOİ) etkisi	94
8.19. Destek elektrolit derişiminin boyar madde derişimine etkisi.....	94
8.20. Destek elektrolit derişiminin % giderime (boyar madde derişimi) etkisi	95
8.21. Destek elektrolit derişiminin enerji tüketimine etkisi	95
8.22. KOİ – zaman ilişkisi	96
8.23. % giderim (KOİ) – zaman ilişkisi	97
8.24. Absorbans – zaman ilişkisi	97
8.25. % giderim (Abs) – zaman ilişkisi.....	97
8.26. Elektrokoagülasyon sonucu oluşan katı ürünün X ışını kırıcısı spektrumu (pH orj., i = 30 mA/cm ² , C _{Na2SO4} = 0,05 M, V = 200 mL/dk).....	100
8.27. Yalancı birinci derece hız sabitleri.....	102
8.28 Yalancı ikinci derece hız sabitleri	103
8.29. Tepkime hız sabitinin akım yoğunluğu ile değişimi	103
8.30. Elektrokimyasal süreçte zamanla pH'nın değişimi (C ₀ = 200 mg/L, i = 30 mA/cm ² , V = 200 mL/dk, C _{Na2SO4} = 0,1 M)	104
8.31. İşletme maliyetindeki kalemlerin payları.....	108
8.32. Örnekleme yapılan sularda oluşan renk giderimleri	109
8.33. Akım yoğunluğunun KOİ'ye etkisi.....	111
8.34. Akım yoğunluğunun % giderime (KOİ) etkisi	111
8.35. Akım yoğunluğunun absorbansa etkisi	111
8.36. Akım yoğunluğunun % giderime (Abs) etkisi	112
8.37. Akım yoğunluğunun enerji tüketimine etkisi.....	112
8.38. Başlangıç pH'sının KOİ'ye etkisi	114
8.39. Başlangıç pH'sının % giderime (KOİ) etkisi	114
8.40. Başlangıç pH'sının absorbansa etkisi.....	114
8.41. Başlangıç pH'sının % giderime (Abs) etkisi.....	115
8.42. Başlangıç pH'sının enerji tüketimine etkisi	115
8.43. Akış hızının KOİ'ye etkisi	117

8.44. Akış hızının % giderime (KOİ) etkisi	117
8.45. Akış hızının absorbansa etkisi.....	117
8.46. Akış hızının % giderime (Abs) etkisi.....	118
8.47. Akış hızının enerji tüketimine etkisi	118
8.48. KOİ – zaman ilişkisi	119
8.49. % Giderim (KOİ) – zaman ilişkisi	120
8.50. Absorbans – zaman ilişkisi	120
8.51. % Giderim (Abs) – zaman ilişkisi.....	120
8.52. Elektrokoagülasyon sonucu oluşan katı ürünün X ışını kırıcısı spektrumu ($i = 30 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 9,01$, $V = 930 \text{ mL/dk}$, $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,05 \text{ M}$).....	122
8.53. Yalancı birinci derece hız sabitleri.....	124
8.54. Yalancı ikinci derece hız sabitleri	124
8.55. Tepkime hız sabitinin akım yoğunluğu ile değişimi	125
8.56. İşletme maliyetindeki kalemlerin payları.....	127

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Tipik bir tekstil fabrikasının yıllık kirlilik yükü	10
2.2. Tekstil atıksularının ortalama özellikleri	10
2.3. Tekstil atıksuyunda bulunan kimyasal maddeler	11
2.4. Tekstil işlemlerinden kaynaklanan kirlleticiler	13
2.5. Tekstil endüstrisinde su kullanan süreçlerden kaynaklanan kirlilik yükleri .	16
2.6. Tekstil Sanayi (Açık Elyaf, İplik Üretimi ve Terbiye)	18
2.7. Tekstil Sanayi (Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri)	19
2.8. Tekstil Sanayi (Pamuklu Tekstil ve Benzerleri)	19
2.9. Tekstil Sanayi (Yün Yıkama, Terbiye, Dokuma ve Benzerleri	19
2.10. Tekstil Sanayi (Örgü Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri)	20
2.11. Tekstil Sanayi (Halı Terbiyesi ve Benzerleri)	20
2.12. Tekstil Sanayi (Yapay Tekstil Terbiyesi ve Benzerleri)	20
3.1. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyaların özellikleri	22
7.1. Reaktif kırmızı boyar maddesi ile yapılan çalışmalarda kullanılan atıksuyun özellikleri.....	75
7.2. Gerçek tekstil atıksuyu ile yapılan çalışmalarda kullanılan atıksuyun özellikleri.....	78
8.1. 10 mA/cm ² akım yoğunluğunda yapılan deneysel çalışmanın sonuçları. (C ₀ = 200 mg/L, pH = 7,1, V = 200 mL/dk, C _{Na2SO4} = 0,1 M).....	83
8.2. 20 mA/cm ² akım yoğunluğunda yapılan deneysel çalışmanın sonuçları. (C ₀ = 200 mg/L, pH = 7,1, V = 200 mL/dk, C _{Na2SO4} = 0,1 M).....	83
8.3. 30 mA/cm ² akım yoğunluğunda yapılan deneysel çalışmanın sonuçları. (C ₀ = 200 mg/L, pH = 7,1, V = 200 mL/dk, C _{Na2SO4} = 0,1 M).....	84
8.4. pH 5 başlangıç pH'sında yapılan deneysel çalışmanın sonuçları. (C ₀ = 200 mg/L, i = 30 mA/cm ² , V = 200 mL/dk, C _{Na2SO4} = 0,1 M).....	87
8.5. pH 9 başlangıç pH'sında yapılan deneysel çalışmanın sonuçları. (C ₀ = 200 mg/L, i = 30 mA/cm ² , V = 200 mL/dk, C _{Na2SO4} = 0,1 M).....	87
8.6. 100 mL/dk akış hızında yapılan deneysel çalışmanın sonuçları. (C ₀ = 200 mg/L, i = 30 mA/cm ² , pH = 7,1, C _{Na2SO4} = 0,1 M).....	90

8.7. 200 mL/dk akış hızında yapılan deneysel çalışmanın sonuçları. ($C_0 = 200$ mg/L, $i = 30$ mA/cm ² , pH = 7,1, $C_{Na_2SO_4} = 0,1$ M).....	90
8.8. 0,05 M destek elektrolit derişiminde yapılan deneysel çalışmanın sonuçları. ($C_0 = 200$ mg/L, $i = 30$ mA/cm ² , pH = 7,1, $V = 200$ mL/dk)	93
8.9. 0,2 M destek elektrolit derişiminde yapılan deneysel çalışmanın sonuçları. ($C_0 = 200$ mg/L, $i = 30$ mA/cm ² , pH = 7,1, $V = 200$ mL/dk)	93
8.10. Kesikli geri döngülü akış koşullarında gerçek tekstil endüstrisi atıksuyu ile yapılan çalışmanın sonuçları. ($V = 200$ mL/dk, pH = 9, $i = 30$ mA/cm ² , $C_{Na_2SO_4} = 0,1$ M).....	96
8.11. Reaktif kırmızı boyar maddesinin demir elektrotla elektrokoagülasyonunda oluşan katı ürünün XRF analizi (pH orj., $i = 30$ mA/cm ² , $C_{Na_2SO_4} = 0,05$ M, $V = 200$ mL/dk).....	98
8.12. Elektrokoagülasyon sonucu oluşan katı ürünün X ışını kırınım spektrumu (pH orj., $i = 30$ mA/cm ² , $C_{Na_2SO_4} = 0,05$ M, $V = 200$ mL/dk).....	99
8.13. Farklı akım yoğunlukları için yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik hız sabitleri.....	102
8.14. İşletme maliyetleri ve payları.....	107
8.15. 20 mA/cm ² akım yoğunluğunda yapılan deneysel çalışmanın sonuçları. (pH = 9,01, $V = 540$ mL/dk, $C_{Na_2SO_4} = 0,05$ M)	109
8.16. 30 mA/cm ² akım yoğunluğunda yapılan deneysel çalışmanın sonuçları. (pH = 7,1, $V = 540$ mL/dk, $C_{Na_2SO_4} = 0,1$ M)	110
8.17. 49 mA/cm ² akım yoğunluğunda yapılan deneysel çalışmanın sonuçları. (pH = 9,01, $V = 540$ mL/dk, $C_{Na_2SO_4} = 0,05$ M)	110
8.18. pH 3 başlangıç pH'sında yapılan deneysel çalışmanın sonuçları. ($i = 20$ mA/cm ² , $V = 540$ mL/dk, $C_{Na_2SO_4} = 0,05$ M).....	113
8.19. pH 5 başlangıç pH'sında yapılan deneysel çalışmanın sonuçları. ($i = 20$ mA/cm ² , $V = 540$ mL/dk, $C_{Na_2SO_4} = 0,05$ M).....	113
8.20. 240 mL/dk akış hızında yapılan deneysel çalışmanın sonuçları. ($i = 20$ mA/cm ² , pH = 9,01, $C_{Na_2SO_4} = 0,05$ M).....	116
8.21. 930 mL/dk akış hızında yapılan deneysel çalışmanın sonuçları. ($i = 20$ mA/cm ² , pH = 9,01, $C_{Na_2SO_4} = 0,05$ M).....	116

8.22. Sürekli akış koşulunda yapılan deneysel çalışmanın sonuçları. ($V = 20 \text{ mL/dk}$, $i = 20 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 9,01$, $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,05 \text{ M}$).....	119
8.23. Elektrokoagülasyon sonucu oluşan katı ürünün X ışını kırınım spektrumu ($i = 30 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 9,01$, $V = 930 \text{ mL/dk}$, $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,05 \text{ M}$).....	121
8.24. Farklı akım yoğunlukları için yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik hız sabitleri.....	123
8.25. İşletme maliyetleri ve payları.....	127

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

φ	: Akım Verimi
i	: Akım Yoğunluğu
\$	: Amerikan Doları
I	: Amper
%	: Yüzde
e^-	: Elektron
μ	: Mikro
μS	: Mikro Siemens
$n\bar{e}$	: Tepkimedeki Aktarılan Elektron Sayısı
$^{\circ}C$	: Santrigat Derece
n	: Tanecik sayısı
t	: Zaman

KISALTMALAR

A	: Alışmadan Sonra Biyolojik Olarak Ayrışabilen
abs.	: Absorbans
AKM	: Askıda Katı Madde
B	: Biyolojik Olarak Ayrışıp Ayrışmadığı Bilinmeyen
BA	: Biyolojik Olarak Ayrışabilen
BOİ	: Biyokimyasal Oksijen İstemi
BOİ ₅	: 5 Günlük Biyokimyasal Oksijen İstemi
BP-S	: İki kutuplu Seri
C	: Derişim
C ₀	: Başlangıç Derişimi
CC	: Chemical Coagulation (Kimyasal Pıhtılaştırma)
CF	: Chemical Fenton (Kimyasal Fenton)
COD	: Chemical Oxygen Demand
DC	: Direct Current (Doğru Akım)
DLVO	: Deryaguin Landau Verwey Overbeck
EC	: Electro Coagulation (Elektrokoagülasyon)
ECF	: Electrocoagulation/Flotation (Elektrokoagülasyon/Yüzdürme)
EDS	: Energy Dispersive Spectrometer (Enerji Dağılımı Spektrometresi)
EF	: Electro Flotation (Elektro Yüzdürme)
F	: Faraday Sabiti
GSMH	: Gayri Safi Milli Hasıla

KOBİ	: Küçük ve Orta Büyüklük İşletme
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
kWh	: Kilowatt Hour (Kilowatt Saat)
Lpm	: Liter per Minute (Dakikada Litre)
M	: Metal
M	: Çözünen Metalin Molekül Ağırlığı
mA	: Miliamper
MP-P	: Tek kutuplu Paralel
MP-S	: Tek kutuplu Seri
mV	: Milivolt
N _A	: Avogadro Sayısı
nm	: Nano Metre
NTU	: Nephelometric Turbidity Unit (Nefelometrik Bulanıklık Birimi)
orj.	: Orijinal
PAC	: Poli Alüminyum Klorür
PCP	: Pentaklorofenol
ppm	: Parts per Million (Milyonda Bir Kısım)
q	: Elektron Yüğü
R	: Alkil Grubu
S	: Siemens
seec	: Birim Kütle Başına Elektrik Enerji Tüketimi
seet:	: Giderilen Kirlilik Kütlesi Başına Enerji Tüketimi

SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
SKKY	: Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği
SS	: Suspended Solids (Askıda Katı)
TÇK	: Toplam Çözünmüş Katı
TKM	: Toplam Katı Madde
TL	: Türk Lirası
TOK	: Toplam Organik Karbon
UV	: Ultra Viyole
V	: Voltaj (Gerilim)
V	: Akış hızı
X	: Biyolojik Olarak Ayrışamayan
XRD	: X-Ray Diffractometer (X Işını Kırıcısı)
XRF	: X-Ray Floresence Spectrofotometer (X Işını Florasan Spektrofotometre)
YA	: Biyolojik Olarak Yavaş Ayrışabilen
ZSF	: Zehirlilik Seyrelme Faktörü

1. GİRİŞ

Dünya çapında nüfusun çoğunluğuna temiz su sağlamak bugün insanlığın karşı karşıya olduğu en büyük zorluklardan biridir [1]. Her gün milyarlarca litre endüstriyel atıksu üretilmektedir. Bu da boya ve organik içerik, yoğun renk, yüksek kimyasal ve biyolojik oksijen ihtiyacı ve askıda katı anlamına gelir [2].

Hızlı nüfus artışı ve endüstrileşme sonucunda oluşan atıksular doğanın özümleyebileceği miktarı aşmış ve alıcı ortamları kirlenme tehlikesi ile karşı karşıya bırakmıştır. Doğadaki ekolojik dengeyi olumsuz yönde etkileyebilecek ve diğer faydalı kullanımlarını engelleyecek bu durumun önüne geçebilmek için atıksuları uzaklaştırmadan önce arıtma zorunluluğu doğmuştur [3].

Elektrokoagülasyon 19. yüzyılın sonlarına doğru 1889 da Londra’da kurulan bir arıtma tesisinde tanımlanarak ortaya konmuştur. 1909’da, Amerika Birleşik Devletlerinde, J. T. Harris, alüminyum ve demir harcanan bir elektroliz atıksu arıtım sisteminin patentini almıştır. 1940’larda Matteson, elektrokimyasal olarak çözeltide alüminyumun çözünüp alüminyum hidroksil pıhtılaştırıcı oluşturan “Elektronik Koagülatör” isimli bir makine tasarlamıştır. 1956’da Britanya’da nehir suyunu arıtmak için demir elektrod kullanan benzer bir süreç kullanılmıştır [4].

1930’lu yıllarda EC’den yüksek işletim maliyetleri ve kimyasal pıhtılaştırıcı dozlaması için hali hazırda seçenekler bulunduğu için vazgeçilmiştir [5]. Bu yöntem 20. Yüzyılın başından beri sınırlı başarı ile uygulanmıştır. Ancak son zamanlarda boşlatım atık sularının alıcı ortama verilmesindeki kısıtlamaların artışı nedeniyle elektrokoagülasyon uygulamasına ilgi yeniden artmıştır [6].

Son yıllarda küçük ölçekli EC işlemleri su arıtım endüstrisinde -tam faydalı olması için daha tekniksel anlaşılabilirliğe gerek duyduğu gerçeğine rağmen- güvenilir ve etkili bir teknoloji olduğunu kanıtlayarak yer bulmaya başlamıştır [5]. Günümüzde elektrokoagülasyon az sayıda şirket tarafından dünyaya pazarlanmaktadır. Sabit bir tasarım şekli olmadan birçok tasarım çeşidi ile piyasada bulunmaktadır [4].

EC bir anot ve bir katodu olan elektrolitik hücrelerden oluşur. İletken metal plakalar “çözünen elektrotlar” olarak bilinirler ve aynı veya farklı maddelerden yapılmış olabilirler [7]. EC anotların çözeltiye geçtiği elektrokimyasal bir tekniktir. Üretilen metalik iyonlar daha sonra hidroksiller ve/veya polihidroksiller oluşturarak kendiliğinden oluşan tepkimeler meydana getirirler. Bu hidroksiller / polihidroksiller / polihidrometalik birleşiklerin çözünmüş/dispers molekülleri yakalayarak pıhtılaştırma/soğurma yapmaya yüksek derecede eğilimleri vardır [8]. EC birkaç tepkimenin / giderim mekanizmasının (pıhtılaştırma, yüzdürme, elektrokimyasal tepkimeler) etkileşimli bir şekilde bir araya geldiği karışık ve anlaşılması zor bir işlemdir [9].

Tekstil atıksuları yüksek KOİ derişimi, renk içeriği, yüksek pH’sı ve sıcaklığı ve düşük biyolojik bozunma eğilimleri gibi özellikleriyle çok kirlenmiş atıksular içinde bulunurlar. Tekstil ürünlerinin çeşitliliği arttıkça arıtımını zorlaştıracak farklı kimyasal karakteristikli boyarmaddeler tekstil sektöründe kullanılmaya başlamıştır [10]. Yıllar boyunca tekstil endüstrisinde boyama ve biriktirme işlemleri sırasında oluşan boyarmadde kayıpları ve boşaltımı sonucu kirlilik ciddi bir çevresel sorun olmaya başlamıştır. Atık sulardaki boyar madde biyolojik olduğu kadar kimyasal değişime de uğrar, nehirlerde çözünmüş oksijeni harcar, toksisitesiyle su yaşamını yok eder. Bu yüzden tekstil atık sularını alıcı su ortamına boşaltmadan önce arıtmak gereklidir [6].

Yapılan bu çalışmada; Elektrokoagölasyon yöntemi kullanılarak tekstil fabrikası kaynaklı atıksulardan ve reaktif kırmızı boyar maddesi içeren model atık sudan organik kirlilik ve renk giderilmesi amaçlanmış ve bu amaç doğrultusunda bazı işletme parametrelerin elektrokoagölasyona etkileri incelenmiştir.

2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ

2.1. Tekstil Endüstrinin Tanımı

Tekstil endüstrisi kategorisi, doğal ve üretilmiş elyaf kullanarak kumaş ve diğer tekstil ürünleri üreten tesisleri kapsar. Fabrikasyon elyafların üretimi ve giyim sanayi bu sınıflandırmanın dışındadır. Tekstil endüstrisi doğal ve üretilmiş ipliklerin hazırlanması, dokuma, örme veya başka yöntemlerle kumaş, triko, halı gibi tekstil ürünleri haline getirilmesi, iplik ve kumaşlara boya, baskı, apre gibi terbiye işlemlerinin uygulanmasını içerir [11].

2.2. Tekstil Endüstrisinin İçeriği

Bu endüstrinin kullandığı malzemeler, evsel, endüstriyel ve ticari pazarlar için iplik, kumaş ve son kullanıcılar için yapılan ürünlerden oluşmaktadır. Tekstilde üretimde kullanılan 3 ana tip iplik bulunmaktadır [12].

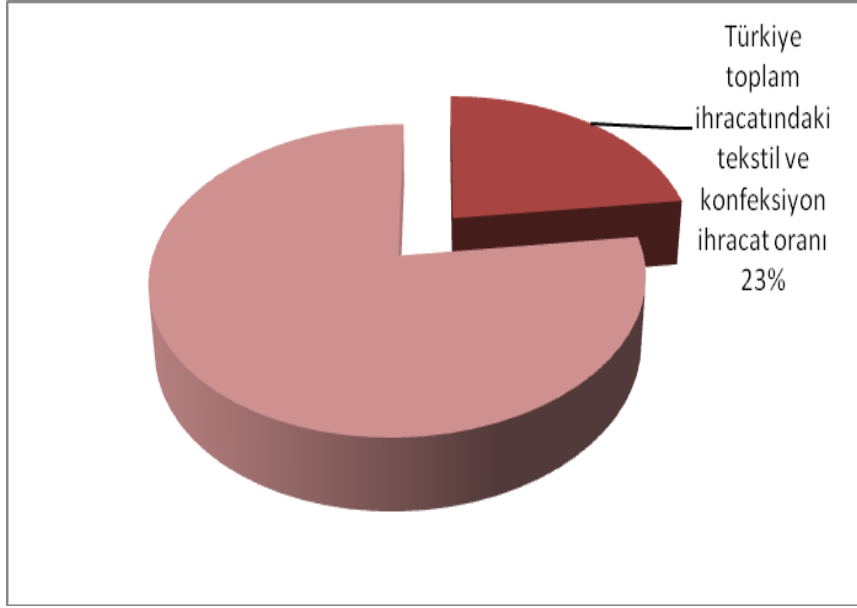
- Hayvansal kaynaklı iplikler, yün ve ipek gibi.
- Bitkisel kaynaklı iplikler, pamuk ve keten gibi.
- Yapay iplikler, naylon ve akrilik gibi.

Bu iplikler dayanıklılık, büzülme ve renk tutma gibi fiziksel özellikler aralığına sahiptir ve çeşitli ürünler üretmek için gerekli performansın sağlanmasında bu ipliklerden her biri tek olarak ya da iplik karışımları çeşitli aşamalardan geçerek, kullanılmaktadır. Tekstil endüstrisinde, yapağı ve ipliklerin yıkanması, ağartma, boyama ve son ürünlerin yıkanması gibi işlemlerin başından sonuna kadar yüksek hacimlerde su kullanılmaktadır. Ayrıca, tekstil fabrikalarında daha düşük maliyetli olan nehir, göl ve kuyu sularının da ek kaynak olarak kullanımı yaygındır. Başlangıçta kullanılan büyük miktarlardaki suyun az bir kısmı üründe yer almakta ve sonuçta üründe kullanılmayan kısım büyük hacimde çıkmaktadır [12].

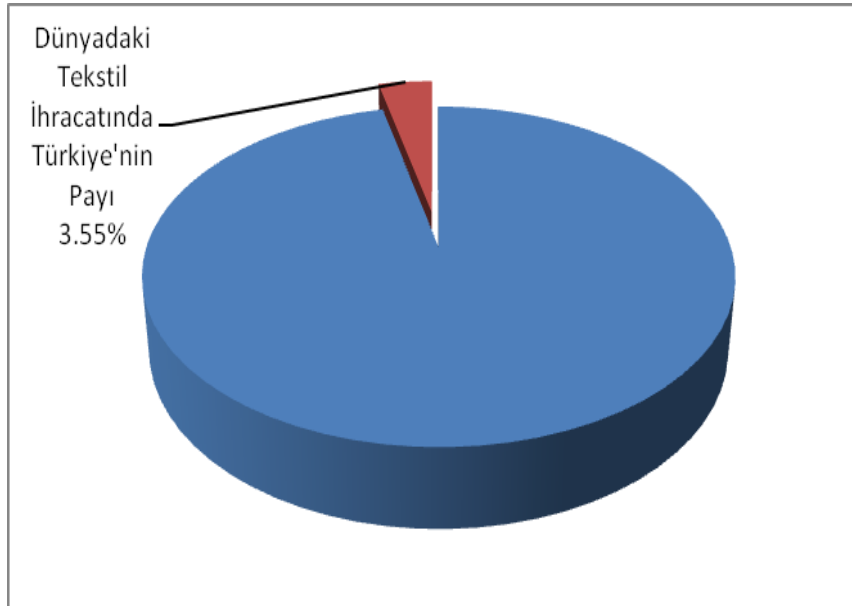
2.3. Endüstrinin Ülkemizdeki Gelişimi ve Durumu

Tekstil endüstrisi geçmişi teknik gelişmeleri ve çok yönlü katkı ve verim imkânları ile Türkiye ekonomisi içinde en ağırlıklı payı oluşturmaktadır. 1982 yılı sonuçları itibarı ile Türkiye'nin toplam üretim sanayindeki istihdam miktarında bu sanayinin payı % 24,1'i bulmakta ve bu oranla en yüksek katkırı sağlamaktadır. Tekstil endüstrisi Türkiye'nin ekonomik kalkınmasında basta gelen sektörlerinden biridir. Ülkemiz toplam ihracat gelirlerinin % 23 - 39'u tekstil ürünlerinin ihracatından sağlanmaktadır [13].

Tekstil sektörü Gayri Safi Milli Hasılanın (GSMH) yaklaşık yüzde 11'ini ihracatın yaklaşık yüzde 37'sini toplam sanayi üretiminin yaklaşık yüzde 10'unu, toplam işgücünün doğrudan 2 milyonunu dolaylı olarak da 6 milyonunu bünyesinde barındıracak bir büyüklüğe ve etkinliğe ulaşmıştır. Ayrıca sektörde yüzde 25'i ihracatçı olmak üzere toplam 40.000 civarında işletme bulunmakta ve bunların yaklaşık yüzde 92'si Küçük ve Orta Büyüklükte (KOBİ) işletme niteliğindedir. Dünya tekstil sektöründe sadece Çin ve Güney Kore'de olan bütünsel altyapı ülkemizde de bulunmaktadır. Dünyadaki tekstil ihracatında Türkiye'nin payı şekil 2.2'de görülmektedir. Böylece sektör pamuktan, iplikten, dokumadan, örmeden, terbiyeden konfeksiyona dağıtım zincirinin son halkasına kadar bütünselleşmiş durumdadır. Bu sektörler arasında etkileşimi artırdığı gibi tedarik sorunlarını da en aza indirmektedir. Sektör, birbiriyle bağlantılı çalışarak hem kapasite planlamasının daha sağlıklı olması sağlanmakta ve hem de sektörün birbirine ivme kazandırmaları, teknolojik gelişmeleri birbirine daha kolay ve hızlı yansıtmaları mümkün olabilmektedir. Bu bütünleşmiş altyapı sektör için oldukça büyük bir fırsat olarak değerlendirilmelidir [13].



Şekil 2.1. Türkiye toplam ihracatındaki tekstil ve konfeksiyon ihracat oranı [14]



Şekil 2.2. Dünyadaki tekstil ihracatında Türkiye'nin payı [14]

2.4. Tekstil Endüstrisinde Atıksu Kaynakları

Tekstil endüstrisinde suyun kullanıldığı başlıca ıslak süreçler, yıkama, haşıl sökme, ağartma, mersevizasyon, boyama, ramözde kurutma, karbonizasyon, keçeleştirme ve bitim işlemleridir.

2.4.1. Yıkamadan Kaynaklanan Atıksular

Ham elyaflar yıkanır ve böylece daha fazla işlenmenin ve boyama sırasında boyarmaddenin lifler tarafından flotteden çekilip alınmasının geliştirilmesi için kumaşın ıslanabilme durumu gelişir. Yıkama, banyolarda uygulanabilir ve pamuğun yıkanmasında kaynama noktasına yakın, kahverengi ve kostik bir çıkış oluşturmak için çoğunlukla yüksek sıcaklıktaki (genelde 90 °C'nin üstünde) çözeltilerde sodyum hidroksit kullanılır. Pestisit gibi, atıksu çıkışlarında problem yaratan maddelerin giderilebilmesi için, yün yapağlarında kirlilik gidermenin sağlanmasında yıkama yapılır. Permetrin (permethrin) güveye karşı yaygın olarak kullanılan maddelerden birisidir. Evsel atıksu arıtma tesisleri için engelleyici edici özelliğe sahip bu madde atıksu boşaltım noktasında kirlletici madde olarak yer alabilir [12].

Çürüme, güve ve neme karşı olan maddeler ayrıca gri kumaşlardan yıkanabilir. Pentaklorofenol (PCP) içeren bu maddeler, suda kirlilik yaratır ve biyobirikime sebep olur. Biyosit olarak adlandırılabilir olan bu maddeler atıksu biyolojik arıtma sistemleri tarafından kolaylıkla giderilemez [12].

2.4.2. Haşıl Sökmeden Kaynaklanan Atıksular

Bu işlemdeki amaç, çeşitli mekanik zorlamalarla karşı karşıya kalan liflerin birbirine daha iyi yapışarak, daha kapalı daha sağlam bir hale gelmelerini ve kayganlıklarının artmasını sağlayarak dokumada performansı artmaktır. Haşıl sökme işleminde ipliklere uygulanan haşıl maddesi ile birlikte küf gidericiler, mantar öldürücü ilaçlar gibi önceden koruyucu maksatla kullanılmış kimyasal maddeler ve diğer yabancı maddelerin uzaklaştırılması için işlemler uygulanır [11].

Haşıl maddeleri büyük molekülü, film oluşturabilen ve liflere belirli bir yapışma, tutunma yeteneğine sahip olan veya yapay maddeler olarak tanımlanabilir [11].

Haşıl maddesi olarak kullanılan polivinil alkol, deterjan/su çözeltisi ile giderilebilir. Bu işlemin sonucunda askıda katı madde, yağ ve gres içeren atıklar suya karışır. Oluşan bu atıklar ürün oluşumu sonucunda meydana gelen katı atığın % 50'sini oluşturur. Atıksulardaki KOİ'nin önemli bir bölümünü de polivinil alkol oluşturur [11].

2.4.3. Ağartmadan Kaynaklanan Atıksular

Bu süreçte kullanılan kimyasal, ipliklerin renginin ve pisliklerin giderilmesi amacıyla kullanılır. Başlıca kullanılan ağartma maddeleri, güçlü yükseltgen maddeler olan sodyum hipoklorit ve hidrojen peroksittir. Bu maddeler, aşırı şekilde bu süreçte giderilen pisliklerle birlikte çıktı olarak atılır [12].

2.4.4. Merserizasyondan Kaynaklanan Atıksular

Malzeme özelliklerinin geliştirilmesi için pamuklu iplik veya kumaşların işlenmesidir. Pamuklu iplik düşük sıcaklıklarda (15°C) sodyum hidroksit çözeltisine daldırılır ve daha sonra alkalinitesinin giderilmesi için çalkalanır. Kumaş ise bu süreçte yıkanır ve sülfürik veya hidroklorik asit kullanımıyla nötralleştirilir. Böylece çıkış suyun olarak boşaltım önlenir [12].

2.4.5. Boyamadan Kaynaklanan Atıksular

Kumaş veya ipliğe gerekli renklerin verilmesi için bu süreç yerine getirilir. Boyama genellikle sıcak boya çözeltilerinde uygulanır. Boyamayı izleyen süreçlerde daima bazı boyar maddeler boya çözeltisinde kalacak ve bunlar çıkış suyunda yer alacaktır. Bu süreçte kullanılan ve ürüne karışmamış boyanın oranı % 40 seviyelerinde olacak kadar yüksek olabilir. Fakat bu oran süreçte gerçekleştirilecek denemeler ve dikkatli uygulamalarla % 5 seviyelerine çekilebilir. Böylece hem maliyetten tasarruf sağlanır hem de çevresel etki azaltılabilir.

Daha kolay giderilen boyaların bir kısmı arıtm ile giderilebilir, ama diğerlerinin özellikle modern reaktif boya içerenlerin giderilmesi oldukça zor olabilir ve bunlar biyolojik arıtmadan sonra, alıcı su ortamına boşaltımda renkli bir su çıkışıyla sonuçlanabilir. Ayrıca kükürtlü bileşen içeren boyalar, biyolojik arıtma süreçleri için problemlere sebep olabilirler ve çıkış suyunda koku oluştururlar. Yünler için kullanılan boyalar, özellikle krom gibi ağır metaller içerebilir. Çıkışlarda yüksek seviyelerde krom yeni kimyasal süreç aracılığıyla azaltılabilir, ama birçok yün için kullanılan boyalarda hala problem bulunmaktadır ve bunların çıkış değerleri sorun yaratmaktadır [12].

2.4.6. Ramözde Kurutmadan Kaynaklanan Atıksular

Boyama süreci sırasında tezgâhtaki bazı büzülme veya biçim bozulmalarını germek ve düzeltmek için boyanmış kumaşlarda yerine getirilir. Bu, kumaşın çözgüsü boyunca gerilimin uygulandığı ve sıcaklığın ramöz tarafından korunduğu sırada kumaşın atkı boyunca gerilmesiyle ramözde gerçekleşir [12].

2.4.7. Karbonizasyondan Kaynaklanan Atıksular

Karbonizasyon işlemi yalnızca % 100 yün elyaf ve kumaşlara yünün doğal yapısında bulunan bitkisel safsızlıkları uzaklaştırmak için uygulanır. Karbonizasyon, seyreltik sülfirik asitle ıslatma, ısıl işlem ve kurutma işlemlerinin ardından, ayrı bir makinede selülozik maddenin mekanik olarak uzaklaştırılması ve ürünün sodyum karbonatla nötrleştirme, yıkama ve kurutma işlemlerinden geçirilmesinden ibarettir. Karbonizasyon işlemi sonucunda ortaya çıkan atıksu bitkisel safsızlıklara bağlı olarak düşük organik madde yüküne sahipken, asit kullanımı sonucu yüksek çözünmüş madde içeriğine sahiptir [15].

2.4.8. Keeleştirmeden Kaynaklanan Atıksular

Bu işlem yönlü kumaşlara uygulanmakta olup, amacı kumaşın çektirilerek keeleşmesini ve bunun sonucunda yoğunlaşmasını sağlamaktır. İşlem soda veya sülfirik asitin sıcak çözeltisinde deterjan varlığında mekanik çalkalama ardından çözeltinin uzaklaştırılması ve kalan kimyasal maddelerin yıkanarak uzaklaştırılmasıyla gerçekleştirilir [15].

Bu işlemde yıkama sonucunda ortaya çıkan atıksu ham yn pişirme işleminde oluşan atıksudan sonra en yüksek Biyokimyasal Oksijen İstemi (BOİ) yüküne sahiptir. BOİ yükünün çoğu sabun, deterjan ve yağlardan kaynaklanmaktadır [15].

2.4.9. Bitim İşlemlerinden Kaynaklanan Atıksular

Boyama işleminin ardından kumaşa su geçirmezlik, aleve dayanıklılık, güve yemezlik v.b. zellikler katılması için bitim işlemleri uygulanır. Hacimce az olmasına rağmen, burada ortaya çıkan atıksu bileşim olarak çok değişkenlik göstermekte ve pentaklorofenoller, etilklorofosfatlar v.b. gibi zehirli organik maddeler içermektedir [15].

2.5. Tekstil Endüstrisi Atıksuyunun zellikleri

Tekstil endüstrisi atıksuları, renk, yüksek sıcaklık, yüksek KOİ ve çözünmüş katı madde ve zaman zaman yüksek alkaliniteye sahip olmalarıyla bilinirler. Tipik bir tekstil fabrikasının yıllık kirlilik yükleri, atıksuyun ortalama özellikleri ve tekstil atıksuyunda bulunan kimyasal maddeler sırasıyla izelge 2.1, 2.2 ve 2.3'te verilmiştir. Kullanılan süreçlerin çeşitliliği, atıksuyun hem kirletici bileşenlerinin hem de debisinin değişken olmasına sebep olmaktadır. Bu atıksularda, kimyasal süreçlerden kaynaklanan toksik bileşikler de bulunabilmektedir [16].

Çizelge 2.1. Tipik bir tekstil fabrikasının yıllık kirlilik yükü [11]

Atık Kaynağı	KOİ (Ton/Yıl)	%
Haşıl Sökme ve Yıkama	164	86,6
İndirgeyici Madde	8	4,2
Deterjan ve Islatıcı Maddeler	7	3,7
Son İşlemler	5	2,6
Organik Asitler	3	1,6
Boyalar ve Parlaticılar	2,5	1,3

Tekstil atıksularındaki büyük pH dalgalanmaları diğer önemli olumsuzluklardan birisidir. pH değişimi, öncelikle boyama sürecinde farklı tiplerde boyar madde kullanılmasından kaynaklanır. Atıksuyun pH'sı 2'den 12'yi aşan değerlere kadar değişebilir [17].

Çizelge 2.2. Tekstil atıksularının ortalama özellikleri [17]

Tip	BOİ (mg/L)	KOİ (mg/L)	pH	Askıda Katı Madde (mg/L)	Sıcaklık (°C)	Yağ (mg/L)	İletkenlik (µS)
Yüksek Şiddetli	500	1500	10	250	28	50	2900
Orta Şiddetli	270	970	9	137	28	21	2500
Düşük Şiddetli	100	460	10	91	31	10	2100

Çizelge 2.3. Tekstil atıksuyunda bulunan kimyasal maddeler[16]

Tanımlama	Örnekler	İşlev
Tuzlar	Sodyum klorür	• Boyanın elyafa geçirilmesi • Elyafın zeta gerilimini nötralleştirmek • Geciktirici
	Sodyum sülfat	
	Magnezyum sülfat	
Asitler (Mineral)	Hidroklorik asit	• pH kontrolü • Nötralleştirmek • Reçine atıklarının temizlenmesi • Arta kalan boyaların temizlenmesi
	Sülfürik asit	
	Fosforik asit	
	Borik asit	
Asitler (Organik)	Formik asit	• pH kontrolü • Reçine küründe katalizör
	Asetik asit	
	Oksalik asit	
	Sitrik asit	
	Katyonik	
	Non-iyonik	
Alkaliler	Kostik	• pH kontrolü • Peroksitle kasarda etkinleştirici • Reaktif boyalarla boyanan elyaflar için aktivatör • Nötralleştirme • Merserizasyon
	Soda külü	
	Trisodyum fosfat	
	Sodyum bikarbonat	
	Amonyak	
	Sodyum metasilikat	
	Potasyum ortosilikat	
	Sodyum pirofosfat	
	Boraks	
	Disodyum fosfat	
Tampon çözeltiler	Monosodyum fosfat	• pH kontrolü

Çizelge 2.3. Tekstil atıksuyunda bulunan kimyasallar **(Devam)** [16]

Tanımlama	Örnekler	İşlev
Ayraçlar	Etildiamin tetraasetik asit	- Kompleks sertlik sağlama - Geciktirici - Boyanın elyafa uygulanmasını düzenleme
Disperse olan veya yüzey aktif maddeler	Anyonik	- Dispers boyalar - Yumuşatıcılar - Boyanın elyafa uygulanmasını düzenleme
Oksidanlar	Peroksit	- Kasar - Arta kalan boyaların çıkartılması
	Sodyum klorit	
	Sodyum hipoklorit	
	Perkarbonat	
	Perborat	
	Periyodat	
	Permanganat	
İndirgeyici	Sodyum hidrosülfid	- Vat ve sülfür boyaların çözündürülmesi - Arta kalan boyanın giderilmesi
	Bisülfid	
	Tiyosülfid	
	Tiyoüre dioksit	
Taşıyıcılar	Fenil fenoller	Absorpsiyonu artırıcı
	Klorlu benzenler	
Ağır metaller	Bakır	Boyanın elyafa tutunmasını artırmak
	Krom	
	Kobalt	
Bükücü (spinning) yağlar		Bükme süreçlerine ilave edilirler
Boyar maddeler	Çeşitli	Elyafı boyamak için

Bazı tekstil atıksularında işletme türüne bağlı olarak çok yüksek değerde ve biyolojik olarak parçalanması zor organik kirlilikler bulunmaktadır [18]. Tekstil işlemlerinden kaynaklanan organik ve inorganik kirleticiler Çizelge 2.4’de görülmektedir.

Çizelge 2.4. Tekstil işlemlerinden kaynaklanan kirleticiler [16]

Süreç	Elyaf	Kirleticiler	
		İnorganik	Organik (Biyolojik Ayrışabilme Durumu)
Haşıl Sökme	Pamuk	Na^+ , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Cl^- , NH_4^+	Karboksimetil selüloz (YA), Enzimler (A), Yağlar (YA), Yarıselülozlar (A), Modifiye nişasta (BA), Non-iyonik yüzey aktif maddeler (A), Nişasta (BA), Mumlar (YA)
	Keten		
	Viskon		
	İpek	Na^+ , NH_4^+ , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}	Karboksimetil selüloz (YA), Enzimler (A), Yağlar (YA), Jelatin (A), Polimerik Haşıklar (X), Polivinil Alkol (A), Nişasta (BA), Balmumu (YA)
	Asetatlar		
	Sentetikler		
Kasar	Pamuk	Na^+ , NH_4^+ , ClO^- , Cl^- , O_2^{2-} , F^- , SiO_3^{2-}	Format (BA)
	Keten		
	Viskon		
	Jüt		
	Sentetik	F^- , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-}	
	Asetatlar		
	Yün	Na^+ , O_2^{2-}	Oksalat (BA)

Çizelge 2.4. Tekstil işlemlerinden kaynaklanan kirleticiler (**Devam**) [16]

Piştirme (scuring)	Pamuk	Na^+ , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}	Anyonik yüzey aktif maddeler (A), Pamuk mumları (X), Yağlar (YA), Yağlar (YA), Gliserol (BA), Yarsiselülozlar (A), Non-iyonik yüzey aktif maddeler (A), Peptik maddeler (A), Haşılılar (X), Sabunlar (A), Nişasta (BA)
	Viskon Asetat	Na^+ , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}	Anyonik deterjanlar (BA), Yağlar (YA), Sabunlar (A), Non-iyonik deterjanlar (BA), Haşılılar (X), Mumlar (YA)
	Sentetikler	Na^+ , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}	Anyonik deterjanlar (A), Anti-statik maddeler (X), Yağlar (YA), Non-iyonik yüzey aktif maddeler (A), Petrol türevleri (A),), Haşılılar (X), Sabunlar (A), Mumlar (YA)
	Yün (iplik ve kumaş)	Na^+ , CO_3^{2-} , NH_4^+ , PO_4^{3-}	Anyonik deterjanlar (BA), Glikol (YA), Mineral yağlar (YA), Sabunlar (A), Non-iyonik deterjanlar (BA)
	Yün (elyaf)	Na^+ , CO_3^{2-} , NH_4^+ , PO_4^{3-} , K^+ , Cl^- , Ca^{2+}	Asetat (BA), Anyonik yüzey aktif maddeler (A), Format (BA), Azotlu maddeler (B), Sabunlar (A), Lanolin (A), Yün gresi (YA), Yün mumu (YA)
Merserizasyon	Pamuk Keten	Na^+ , CO_3^{2-} , NH_4^+ , SO_4^{2-}	Alkol sülfatlar (A), Anyonik yüzey aktif maddeler (A), Krezoller (A), Siklohezanol (A)
Karbonizasyon	Yün	Na^+ , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}	Lanolin (A), Yüzey aktif maddeler (A), Yün gresi (A)
Kabartma (Fulling)	Yün	Na^+ , Mn^{2+} , Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}	Asetat (BA), Format (BA), Sabunlar (A), Lanolin (A), Yün gresi (A)
Yanmaya karşı dayanıklılık (Fireproofing)	Pamuk Yün	Na^+ , NH_4^+ , Sb^{3+} , Ti^{2+} , Zn^{2+} , PO_4^{3-} , B^- , Cl^- , Br^- , NO_3^-	Klorlu plastikler (X), Melanin reçinesi (X), Sentetik reçineli tutkallar (B), Tetrabisihidroksimetil-fosfonyumklorür (B), Tiyore reçinesi (X)

Çizelge 2.4. Tekstil işlemlerinden kaynaklanan kirleticiler (**Devam**) [16]

Boyama	Pamuk Viskon Keten	Na^+ , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Sb^{3+} , K^+ , NH_4^+ , Cl^- , CO_3^{2-} , CO_4^{2-} , F^- , NO_2^- , O_2^{2-} , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-}	Naftol (A), Asetat (BA), Naftotik asitin amidleri (BA), Anyonik dispers olan maddeler (A), Anyonik yüzey aktif maddeler (A), Katyonik fiske olan maddeler (X), Kloro aminler (YA), Formaldehit (A), Format (BA), Nitör mainler (YA), Non-iyonik yüzey aktif maddeler (A), Artan boyalar (X), Sabunlar (A), Çözünebilen yağlar (YA), Sülfatlı yağlar (A), Tannik asit (A), Tartrat (BA), Üre (BA)
	Yün	Na^+ , Al^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Sb^{3+} , K^+ , NH_4^+ , Cl^- , CO_3^{2-} , CO_4^{2-} , F^- , NO_2^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-}	Asetat (BA), Dispers olan maddeler (B), Format (BA), Laktat (B), Artan boyalar (X), Sülfatlı yağlar (A), Tartrat (BA)
	Poliamid	Na^+ , Cl^- , CO_3^{2-}	Asetat (BA), Format (BA), Poliamid oliginler (B), Artan boyalar (X), Sülfatlı yağlar (A)
	Akrilik	Na^+ , Cu^{2+} , NH_4^+ , SO_4^{2-}	Asetat (BA), Aromik aminler (A), Format (BA), Yüzey düzelticiler (B), Fenolik bileşikler (A), Artan boyalar (X), Geciktiriciler (B), Yüzey aktif maddeler (A), Tiyore reçinesi (A)
	Polyester	Na^+ , NH_4^+ , Cl^- , $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, ClO^- , NO_3^- , SO_3^{2-}	Asetat (BA), Anyonik yüzey aktif maddeler (A), Antistatik maddeler (X), Dispers olan maddeler (A), Boya taşıyıcılar (YA), EDTA (X), Etilen oksit (B), Format (BA), Mineral yağlar (YA), Non-iyonik yüzey aktif maddeler (A), Artan boyalar (X), Sabunlar (A), Solventler (A)

Çizelge 2.4. Tekstil işlemlerinden kaynaklanan kirleticiler (**Devam**) [16]

Güve yenmesine karşı dayanıklılık	Yün	Na^+ , F^- , K^+ , Al^{3+}	Klorlu bileşikler (X), Format (BA), Pentaklor fenol lorat (X)
Su geçirmezlik	Pamuk Yün	Na^+ , F^- , K^+ , Al^{3+} , SO_4^{2-}	Asetat (BA), Dispers olan maddeler (B), Floroakrilik esterleri (B), Format (BA), Jelatin (BA), Malamin reçinesi (X), Parafin mumu (X), Silikon reçineler (X), Steramidmetil pirindinyum klorür (X), Sterat (BA), Titanatlar (X)

Endüstride kullanılan elyaf tipine ve sürece göre kirletici yükleri Çizelge 2.5’de verilmiştir.

Çizelge 2.5. Tekstil endüstrisinde su kullanan süreçlerden kaynaklanan kirlilik yükleri [16]

Elyaf	Süreç	pH	BOİ₅ (mg/L)	TKM (mg/L)	Su Kullanımı (L/kg)
Pamuk	Haşıl Sökme	-----	1700 – 5200	16000 – 32000	3 – 9
	Piştirme	10 – 13	50 – 2900	7600 – 17400	26 – 43
	Kasar	8,5 – 9,6	90 – 1700	2300 – 14400	3 – 124
	Merserizasyon	5,5 – 9,5	45 – 65	600 – 1900	232 – 308
	Boyama	5 - 10	11 – 1800	500 – 14100	8 – 300

Çizelge 2.5. Tekstil endüstrisinde su kullanan süreçlerden kaynaklanan kirlilik yükleri **(Devam)**
[16]

Yün	Piştirme	9 – 14	30000 – 40000	1129 – 64448	46 – 100
	Boyama	4,8 – 8	380 – 2200	3855 – 8315	16 – 22
	Yıkama	7,3 – 10,3	4000 – 11455	4830 – 19267	334 – 835
	Nötralleştirme	1,9 – 9	28	1241 – 4830	104 – 313
	Kasar	6	390	908	3 – 22
Naylon	Piştirme	10,4	1360	1882	50 – 67
	Boyama	8,4	368	641	17 – 33
Akrilik	Piştirme	9,7	2190	1874	50 – 67
	Boyama	1,5 – 3,7	175 – 2000	833 – 1968	17 – 33
	Son durulama	7,1	668	1191	67 – 83
Polyester	Ön terbiye	-----	500 – 800	-----	25 – 42
	Boyama	-----	480 – 27000	-----	17 – 33
	Son durulama	-----	650	-----	17 – 33
Viskon	Ön yıkama ve boyama	8,5	2832	3334	17 – 33
	Tuz banyosu	6,8	58	4890	4 – 13
Asetat	Ön yıkama ve boyama	9,3	2000	1778	33 – 50

2.6. Tekstil Sanayi Atıksularının Boşaltım Sınırları

Türkiye Cumhuriyeti Devleti, ülkenin yeraltı ve yerüstü su kaynakları potansiyelinin korunması ve en iyi bir biçimde kullanımının sağlanması için, su kirlenmesinin önlenmesini sürdürülebilir kalkınma hedefleriyle uyumlu bir şekilde gerçekleştirmek üzere gerekli olan hukuki ve teknik esaslar ortaya koymuştur. Bu yönetmelik su ortamlarının kalite sınıflandırmaları ve kullanım amaçlarını, su kalitesinin korunmasına ilişkin planlama esasları ve yasaklarını, atıksuların boşaltım ilkelerini ve boşaltım izni esaslarını, atıksu altyapı tesisleri ile ilgili esasları ve su kirliliğinin önlenmesi amacıyla yapılacak izleme ve denetleme usul ve esaslarını kapsar [19].

Bu usul ve esaslar kapsamında tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksuların alıcı ortamlara boşaltım sınırları Çizelge 2.6, 2.7, 2.8, 2.9, 2.10, 2.11 ve 2.12’de verilmiştir.

Çizelge 2.6. Tekstil Sanayi (Açık Elyaf, İplik Üretimi ve Terbiye) [19]

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
Kimyasal Oksijen İhtiyacı	(mg/L)	350	240
Amonyum Azotu (NH ₄ -N)	(mg/L)	5	
Serbest Klor	(mg/L)	0.3	
Toplam Krom	(mg/L)	2	1
Sülfür (S ²⁻)	(mg/L)	0.1	-
Sülfit	(mg/L)	1	-
Yağ ve Gres	(mg/L)	10	-
Balık Biyodeneyi (ZSF)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9

Çizelge 2.7. Tekstil Sanayi (Dokunmuş Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri) [19]

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
Kimyasal Oksijen İhtiyacı	(mg/L)	400	300
Askıda Katı Madde (AKM)	(mg/L)	140	100
Amonyum Azotu (NH ₄ -N)	(mg/L)	5	-
Serbest Klor	(mg/L)	0.3	-
Toplam Krom	(mg/L)	2	1
Sülfür (S ²⁻)	(mg/L)	0.1	-
Sülfit	(mg/L)	1	-
Fenol	(mg/L)	1	0.5
Balık Biyodeneyi (ZSF)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9

Çizelge 2.8. Tekstil Sanayi (Pamuklu Tekstil ve Benzerleri) [19]

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
Kimyasal Oksijen İhtiyacı	(mg/L)	250	200
Askıda Katı Madde	(mg/L)	160	120
Amonyum Azotu (NH ₄ -N)	(mg/L)	5	-
Serbest Klor	(mg/L)	0.3	-
Toplam Krom	(mg/L)	2	1
Sülfür (S ²⁻)	(mg/L)	0.1	-
Sülfit	(mg/L)	1	-
Balık Biyodeneyi (ZSF)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9

Çizelge 2.9. Tekstil Sanayi (Yün Yıkama, Terbiye, Dokuma ve Benzerleri) [19]

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
Kimyasal Oksijen İhtiyacı	(mg/L)	400	300
Askıda Katı Madde	(mg/L)	400	300
Amonyum Azotu (NH ₄ -N)	(mg/L)	5	-
Serbest Klor	(mg/L)	0.3	-
Toplam Krom	(mg/L)	2	1
Sülfür (S ²⁻)	(mg/L)	0.1	-
Sülfit	(mg/L)	1	-
Yağ ve Gres	(mg/L)	200	100
Balık Biyodeneyi (ZSF)	-	4	3
pH	-	6-9	6-9

Çizelge 2.10. Tekstil Sanayi (Örgü Kumaş Terbiyesi ve Benzerleri) [19]

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
Kimyasal Oksijen İhtiyacı	(mg/L)	300	200
Amonyum Azotu (NH ₄ -N)	(mg/L)	5	-
Serbest Klor	(mg/L)	0.3	-
Yağ ve Gres	(mg/L)	10	-
Toplam Krom	(mg/L)	2	1
Sülfür (S ²⁻)	(mg/L)	0.1	-
Sülfid	(mg/L)	1	-
Fenol	(mg/L)	1	0.5
Balık Biyodeneyi (ZSF)	-	4	3
pH		6-9	6-9

Çizelge 2.11. Tekstil Sanayi (Halı Terbiyesi ve Benzerleri) [19]

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
Kimyasal Oksijen İhtiyacı	(mg/L)	300	200
Askıda Katı Madde	(mg/L)	160	120
Amonyum Azotu (NH ₄ -N)	(mg/L)	5	-
Serbest Klor	(mg/L)	0.3	-
Yağ ve Gres	(mg/L)	2	1
Toplam Krom	(mg/L)	0.1	-
Sülfür (S ²⁻)	(mg/L)	1	-
Sülfid	(mg/L)	1	0.5
Fenol	(mg/L)	10	-
Balık Biyodeneyi (ZSF)	-	4	3
pH		6-9	6-9

Çizelge 2.12. Tekstil Sanayi (Yapay Tekstil Terbiyesi ve Benzerleri) [19]

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
Kimyasal Oksijen İhtiyacı	(mg/L)	400	300
Sülfür (S ²⁻)	(mg/L)	0.1	-
Fenol	(mg/L)	1	0.5
Çinko (Zn)	(mg/L)	12	10
Balık Biyodeneyi (ZSF)	-	3	2
pH		6-9	6-9

3. TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN BOYARMADDELER

Boyarmadde; bir malzemeye kendiliğinden veya uygun tepkime maddeleri sayesinde çekimi olan, uygulandıkları cisme renklilik kazandıran kimyasal maddelerdir [20].

Boyarmaddeler organik yapıda olup, çözelti veya asıltı halinde çeşitli yöntemlerle cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir tepkimeye girerek birleşirler ve cismin yüzey yapısını değiştirerek renk oluşturlar [21].

Boyarmaddenin renk verebilmesi için çift bağlara sahip olması gerekmektedir. Bugün kullanılan yapay boyarmaddelerin çoğunda çift bağ içeren molekül olarak; benzen, naftalin, antrasen gibi aromatik çekirdekler kullanılmaktadır. Mor ötesi ışınları soğurarak etkileşmeleri nedeniyle, bu çekirdekler tek başlarına renksiz olarak görünürler. İnsan gözünün bunların rengini fark edebilmesi kromofor denilen ve aromatik çekirdeklerin mor ötesi ışınlar bölgesinde olan absorpsiyonu görünür spektrum bölgesine kaydıran belirli gurupların moleküle bağlanması ile mümkündür [20].

Boyalar endüstrilerde boyama ve baskı işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Dünya çapında yıllık olarak 7×10^5 ton ve yaklaşık 10.000 farklı boya ve pigment üretilmektedir, bunların yaklaşık % 10'u endüstriyel atıklar içerisine karışmaktadır [22].

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddeler, tehlikeli atık olarak kabul edilmektedirler. Boyalar karmaşık organik bileşikler olup, biyolojik olarak indirgenmeye uygun değildirler. Boyarmaddeler genellikle suda çözünebilir yapıda oldukları halde, bazıları süreç sırasında çözünebilirlik kazanır ve sonra çözünemez duruma gelirler [21].

Çizelge 3.1’de tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddeler sınıflandırılarak özellikleri verilmiştir.

Çizelge 3.1. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyaların özellikleri [21]

Boya Sınıfı	Tanımlaması	Tipik Uygulamaları
Asit Boyalar	Suda çözüneabilen anyonik bileşenlerdir	Yün, naylon
Bazik Boyalar	Suda çözüneabilen zayıf asidik boyar maddelerdir ve oldukça parlak boyalardır	Akrilik, bazı polyesterler
Direk Boyalar	Suda çözüneabilen anyonik bileşenler olup mordantsız selülozlere doğrudan uygulanabilir	Pamuk, rayon ve diğer selülozikler
Dispers Boyalar	Suda çözüneabilen boyalardır	Polyester, asetat ve diğer yapay maddeler
Reaktif Boyalar	Suda çözüneabilen, anyonik bileşenlerdir ve bu boyalar en geniş sınıf aralığına sahiptir	Pamuk, yün, diğer selülozikler
Sülfür Boyalar	Sodyum sülfatın sülfür içeren organik bileşenleridir	Pamuk, diğer selülozikler
Vat Boyalar	En eski boyalardır ve kimyasal yapıları oldukça karmaşıktır. Suda çözünmezler	Pamuk, diğer selülozikler

Tekstil boyarmaddeleri pamuklu, keten, yün, ipek gibi doğal kumaşların ve viskon, rayon, poliamid, poliakrilik elyafların renklendirilmesinde kullanılır. Tekstil boyarmaddelerinin seçiminde çekim, haslıklar, kullanım yeri, boyama yöntemi, renk, işlem kolaylığı gibi etmenler önem kazanır. Bir elyaf için uygun boyarmadde seçiminde en önemli kıstas hangi boyarmaddenin hangi elyafa çekimi olduğunun bilinmesidir. Boyarmadde seçiminde ikinci önemli kıstas ise haslıktır. Yıkama, ışık ve renk haslıklarında beklentiler her elyaf için farklıdır. Hem lifin cinsi hem de kullanılacağı yer boyarmadde seçimine etki eder [20].

3.1.Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir. Sınıflandırmada kimyasal yapı, boyama özellikleri, çözünürlük, kullanış yerleri gibi çeşitli özellikler göz önüne alınabilir [22].

3.1.1. Boyarmaddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

a) Küpe Boyarmaddeleri

Suda çözünmezler, fakat alkali sodyum ditiyonitte çözünerek, sonra yeniden boyaya oksitlenebilen bileşiklere indirgenirler. İndirgenmiş ve çözünür özellik kazanmış bu bileşikler çoğunlukla beyaz ve renksiz olduklarından "leuko" bileşikleri olarak adlandırılırlar ve bu durumda gerek hayvansal gerek bitkisel lifleri kolayca boyarlar İndigo ve indantren mavisi gibi, küpe boyaları, özellikle pamuk boyamacılığında kullanılırlar [22].

b) Direkt Boyarmaddeler

Bunlar genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yapı bakımından direkt ve asit boyarmaddeler arasında kesin bir sınır yoktur. Boyama yöntemi bakımından ayrıştırılırlar. Direkt boyarmaddeler önceden bir işlem yapılmaksızın (mordanlama) 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 çift iyon şeklinde bulunurlar. Suyu karşı dayanıklılığı (yaş haslıkları) sınırlıdır. Fakat boyama sonrası yapılan ek işlemlerle yaş haslıkları düzeltilebilir [23].

c) Reaktif Boyarmaddeler

Reaktif boyarmaddeler uygun koşullar altında lif ile kimyasal etkileşime giren, kovalent bağ özelliğine sahip tek boyarmadde sınıfıdır. Özellikleri küçük ve basit molekül yapılarına sahip olmalarıdır. Küçük tanecik özelliği life hızlı bir şekilde nüfuz etmelerini sağlar. Çok parlak renklere sahip reaktif boyar maddeler basit yapılarının sonucu olarak spektrumlarında çok dar ve şiddetli pikler gösterirler. En çok mavi, kırmızı, poertakal ve sarı renklerin eldesi için kullanılırlar [24].

d) Dispers Boyarmaddeler

Amino ve hidroksil gurupları içeren düşük molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Polyester elyaf, yüksek kristalite ve belirgin suyu sevmeyen özellik gösterdiğinden büyük moleküllü boyarmaddeler elyaf içerisine kolay nüfuz edemezler. Elyaf kimyaca etkin gurup içermediği için boyarmadde anyon ve katyonlarını da bağlayamaz, polyesterin kullanılmasında en çok kullanılan boyarmaddeler dispers boyarmaddelerdir. Dispers boyarmaddelerin dengede iken elyaf üzerine çekilmesi gayet iyidir. Fakat elyaf içine difüzyon oldukça yavaştır. Öyle ki dengeye varmak için gerekli olan zaman çok fazla olduğundan bu koşullar altında boyama pratik değildir. Normal basınç altında çalışan ve en fazla 100 °C'a kadar ısınan cihazlarda polyesterin ancak difüzyon hızı yüksek olan küçük moleküllü dispers boyarmaddelerle açık ve orta şiddetteki renklere boyanması mümkündür. Orta renk şiddetinde boyama istenildiğinde, genellikle % 2-5 arasında dispers boyarmaddeler kullanılır. Dispers boyarmaddelerin bazıları termofiks koşullarda (özellikle buhar kuru değilse) dayanıklı değildir. Süblimleşmeye yatkınlıkları fazladır. Bu durum naylona bitişik malzemenin boyanmasına neden olmaktadır [22].

e) Asit Boyarmaddeler

Asit boyarmaddeler de direk boyarmaddeler gibi sulfonik asitlerin veya çok ender olarak karboksilli asitlerin sodyum tuzları şeklindedir. Renkli bileşen boyarmadde anyonudur. Asit boyarmaddeler protein elyafın boyanmasında kullanılan önemli bir boyarmadde sınıfıdır. Kimyasal yapı bakımından direk boyarmaddelere benzeyenlerin birçoğu selülozu da gayet iyi boyar. Poliamid elyaf da kimyasal yapı bakımından proteinlere benzediği için asit boyarmaddelere karşı ilgisi fazladır. Asit boyarmaddeler, yün-yaprak, şerit, iplik ve kumaş olmak üzere üretimin her basamağında kullanılabilir. Boyanacak madde değiştiğinde boyama yöntemleri de değişir [22].

f) Bazik Boyarmaddeler

Bazik boyarmaddeler katyonik grubu renkli kısımda taşırlar ve organik bazların hidroklorürleri şeklinde bulunurlar. Yapıları gereği bazik olduklarından anyonik gurup içeren liflerle bağlanırlar. Boyarmadde katyonu, elyafın anyonik guruplarıyla tuz oluşturur ki, bu ilişki iyoniktir [24].

g) Mordan Boyarmaddeler

Mordan sözcüğü, boyarmaddeyi elyafa sabitleyen madde ve bileşim anlamını taşır. Birçok doğal ve yapay boyarmadde bu sınıfa girer. Bunlar asidik veya bazik işlevsel guruplar içerirler ve bitkisel ve hayvansal elyaf ile karasız bileşik oluştururlar. Bu nedenle hem elyaf hem de boyarmaddeye karşı aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde (mordan), önce elyafa yerleştirilir; daha sonra elyaf ile boyarmadde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere tepkimeye 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 [23].

h) Sülfür Boyarmaddeler

Sülfür boyalar nitro ve amino gurupları içeren amino bileşiklerin sülfür veya sodyum sülfür ile yüksek sıcaklıkta tepkimesi sonucu elde edilir. Genellikle koyu mavi, siyah, kahverengi gibi koyu renkleri kullanılır [21].

i) Metal – Kompleks Boyarmaddeler

Metal iyonları ile belirli guruplara sahip bazı azo boyar maddelerinin kompleks oluşturmalarıyla meydana gelen boyarmaddelerdir. Kompleks oluşumunda azo gurubu rol sahibidir. Metal katyonu olarak Co, Cr, Cu ve N iyonları kullanılır. Krom kompleksleri, genellikle yün ve poliamid boyamasında kullanılırlar [24].

3.1.2. Boyarmaddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması

a) Suda Çözünen Boyarmaddeler

Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen gurup taşır. Boyarmaddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözünen gurup içermiyorsa, bu gurup boyarmadde molekülüne sonradan eklenerek de çözünürlük sağlanabilir. Ancak tercih edilen yöntem, boyarmadde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik gurup içermesidir. Suda çözünebilen boyarmaddeler tuz oluşturabilen grubun özelliğine göre üçe ayrılır [22].

- Anyonik boyarmaddeler
- Katyonik boyarmaddeler
- İyonik olmayan boyarmaddeler

b) Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler

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

- Malzeme yüzeyinde çözünen boyarmaddeler
- Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler
- Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler
- Polikondensasyon boyarmaddeleri [23]
- Polikondenzasyon boyarmaddeler
- Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler
- Pigmentler [24]

3.1.3. Boyarmaddelerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması

a) Nitro ve Nitroza Boyarmaddeler

Bu sınıf boyarmaddeler kimyasal yapılarında nitro veya nitroza grubu ile birlikte elektron verici gurup içerirler. Nitro veya nitrozo grubu ile elektron verici gurup birbirlerine göre orta konumda bulunurlar. Nitrozo boyarmaddelerinde, fenol veya naftoller HNO_2 ile muamele edilirse nitrozolanır. Nitrozo bileşikleri diğer boyarmaddelerin sentezinde de kullanılırlar. Yalnız başlarına hiçbir boyarmadde özelliği taşımaz [22].



Şekil 3.1. Nitro ve nitrozo boyarmaddelerinin kimyasal yapısı [21]

b) Polimetin Boyarmaddeler

Polimetin boyarmaddeleri renkli bileşikler arasında büyük bir grup oluştururlar. Yapısındaki q yüküne göre polimetin boyarmaddelerini sınıflandırmak mümkündür. Eğer q pozitif ise katyonik, negatif ise anyonik, yüksüz ise nötral polimetin boyarmaddeleri olarak adlandırılır [22].

c) Kükürt Boyarmaddeler

Aromatik aminlerin, fenollerin, kükürt ve sodyum sülfür veya sodyum polisülfür ile tepkimesinden meydana gelen, suda çözünmeyen, büyük molekül yapılı ve renkli organik bileşikler kükürt boyarmaddeleri olarak adlandırılırlar. $B_m-S-S-B_m$ şeklinde gösterebilirler. Bu sınıf boyarmaddeler, bazik ortamda Na_2S ile kaynatılırsa, disülfür gurupları ($\dots-S-S\dots$), merkaptto guruplarına ($\dots-S^-Na^+$) dönüşerek suda çözünen leuko bileşikleri oluşturur [24].

d) Azo Boyarmaddeler

Organik boyarmaddelerin en önemli sınıfını oluşturan azo boyarmaddelerinin sayısı çok fazladır. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri dışındaki tüm boyama yöntemlerinde kullanılan boyarmaddelerin yapısında azo grubu vardır. Bunlar yapılarındaki kromofor grup olan azo grubu ile ($-N=N-$) karakterize edilir. Guruptaki azot atomları sp^2 hibritleşmesi ile karbon atomlarına bağlanır. Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından biri aromatik veya çok halkalı, diğeri ise enolleşebilen düz zincire bağlı bir grup olabilir. Bu yüzden molekülde en az bir aril grubu bulunur. Azo boyarmaddelerini genel olarak $Ar-N=N-R$ şeklinde formüllendirebiliriz. Burada R aril, heteroaril veya enolleşebilen bir alkil grubudur [21].

Alifatik grup içeren azo boyarmaddelerinin renk şiddetleri düşüktür. Renk tonları geniş bir spektruma sahiptir. Doğal boyarmaddelerin hiçbirinde azo grubuyla karşılaşılmaz. Bu sınıf boyarmaddelerin hepsi yapay olarak elde edilirler. Sentezlerin sulu çözeltisi içinde ve basit olarak değiştirilebilmesi çok sayıda Azo boyarmaddesinin elde edilmesine olanak sağlamaktadır [21].

Moleküldeki azo grubuna göre mono-, dis-, tris-, tetrakis... azo boyarmaddeleri olarak tanımlanırlar. Azo grubunu üç veya daha fazla içerenlere poliazo boyarmaddesi de denilir. Bir azo boyarmaddesi formülü, sistematik adı ve pratik tanımlama yöntemi olmak üzere üç şekilde belirtilebilir [21].



Şekil 3.2. Azo boyarmaddesinin kimyasal yapısı [21]

e) Karbonil Boyarmaddeler

Molekül yapısında komşu çift bağlar ve bunlara komşu durumda en az iki karbonil grubu içeren bileşiklere karbonil boyarmaddeleri adı verilir.

Bu bileşiklerdeki karbonil gurupları, molekülde kısa zincirli bir konjuge sistem bulunsa bile, uzun dalga boylu absorpsiyonlar oluşturabilirler. Örneğin; antrakinona 1-, 1,4- ve 1,5- konumlarında elektron verici gurupların katılmasıyla görünür alanda absorpsiyon yapan bileşikler elde edilir. Yeşil renkli bir azo boyarmaddesinin yapısı çok karmaşık olmasına karşın, 1,4- difenilamino antrakinon gibi basit yapıda bir karbonil boyarmaddesi bu rengi verecek bir absorpsiyona sahiptir [23].

f) Arilmetin Boyarmaddeler

Arilmetin boyarmaddelerinin genel formülleri Ar-X=Ar şeklinde gösterilebilir. Bu formülde X, $-\text{CH=}$ veya $-\text{N=}$ olabilir. X'in $-\text{CH=}$ olduğu durumlarda bu bileşiklere diarilkarbonyum, $-\text{C}(\text{Ar})_2$ şeklindekilere ise triarilkarbonyum bileşikleri adı verilir. Bu gurup $-\text{N=}$ ise, aza türevidir. Bütün arilmetin boyarmaddelerinde ve bunların aza benzerlerinde X'le gösterilen bu gurup absorpsiyon sisteminin temel parçasıdır. Bu tür boyarmaddelerin sayısız tepkimeleri bu grubun elektrofilik özelliğine dayanır [22].

g) Aza Annulen Boyarmaddeler

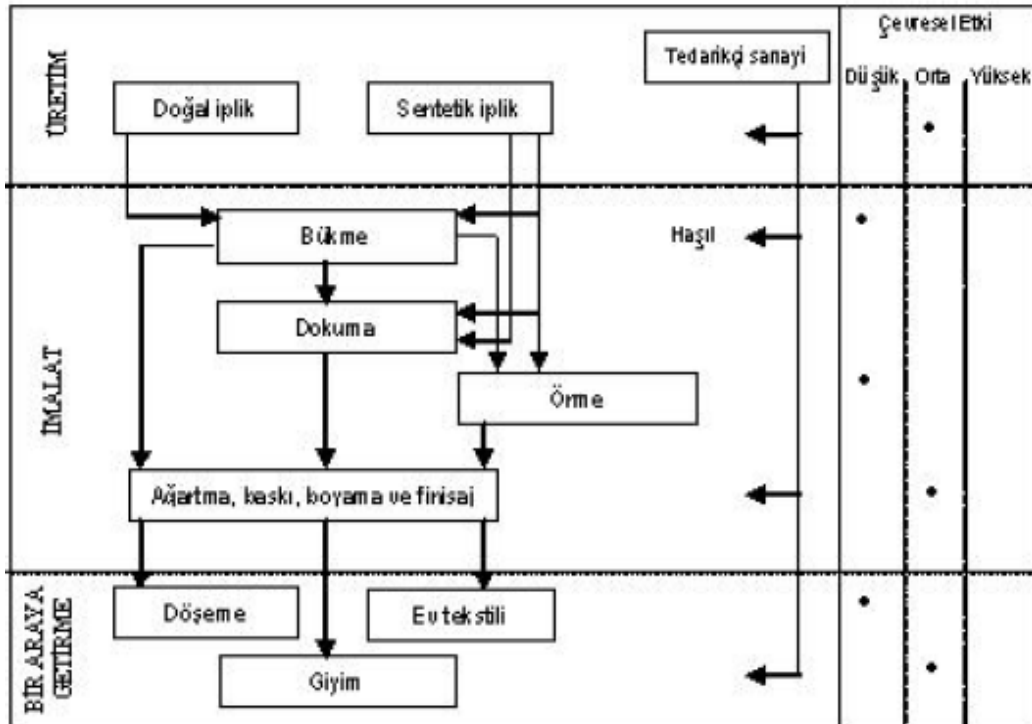
Kapalı bir sistemin aromatik yapıya sahip olup olmadığı moleküler yörünge teorisinde Huckel kuralına göre $(4n+2) \pi$ elektronlarının sayısı ile belirlenir. $n = 1, 2, 3, \dots$ gibi bir tamsayı ise 6, 10, 14, 18, 22 elektronlu sistemler aromatik olabilir. Ancak aromatikliğin gerçekleşebilmesi için bu sayıdaki elektronların bulunduğu sistemin elektronlarının bir düzlemde bulunması ve delokalize olması gerekir. Ard arda C=C ve C-C bağlarından oluşan bir tek halka [n] annulen olarak da adlandırılabilir.

Örneğin; bu adlandırmaya göre benzen [6] annulen olarak da adlandırılabilir. [n], π elektronlarının sayısını belirtir. Bu boyarmadde sınıfı, 18 π elektronlu ve komşu durumda çift bağları olan halkalı bir renk verici yapıya sahiptir. Annulen tipi boyarmaddeleri en önemlileri olarak, kanın ve yeşil yapraklıların boyarmaddeleri ile ftolasiyanin boyarmaddelerini sayabiliriz [24].

4. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ ARITIM YÖNTEMLERİ

Tekstil endüstrisi atıksularındaki kirleticiler; sıcaklık, organik, inorganik maddeler ve ağır metal faktörlerini içerir [11]. Tekstil endüstrisinin atıklarının çevresel etkileri değişkenlik gösterebilir. Şekil 4.1’de tekstil üretim sürecinde çevresel etkilerin aşamaları görülmektedir. Başlangıçta kullanılan büyük miktardaki suyun sadece az bir kısmının üründe yer alması ve sonuçta üründe kullanılamayan suyun büyük hacimlerde çıktı olarak oluşması, en uygun arıtma tipinin belirlenmesini bir zorunluluk haline getirmiştir [11].

Tekstil atıksularının boşaltım sınırlarını sağlayacak şekilde arıtılması için genellikle birden fazla temel sürecin uygulanmasına gerek vardır. Bu süreçlerin seçimi için, tesis ve işletim masrafları, arazi gereksinimi, atıksu özelliklerindeki değişikliklere karşın istenilen çıkış suyu kalitesinin sağlanması gibi hususlar göz önüne alınmalıdır [17]. Tekstil atıksularının arıtım yöntemleri Şekil 4.2’de görülmektedir.



Şekil 4.1. Tekstil üretim sürecinde çevresel etkilerin aşamaları [12]

Kirleticilerin birçoğu, renk hariç, fiziksel, kimyasal ya da biyolojik yöntemlerle arıtılabilirler. Dolayısıyla, tekstil atıksularında boyama süreci sırasında kalıntı boyaların oluşturduğu renkli atıksularının arıtılması daha fazla çaba ve çalışma gerektirmektedir [25].

4.1.Fiziksel Arıtım Yöntemleri

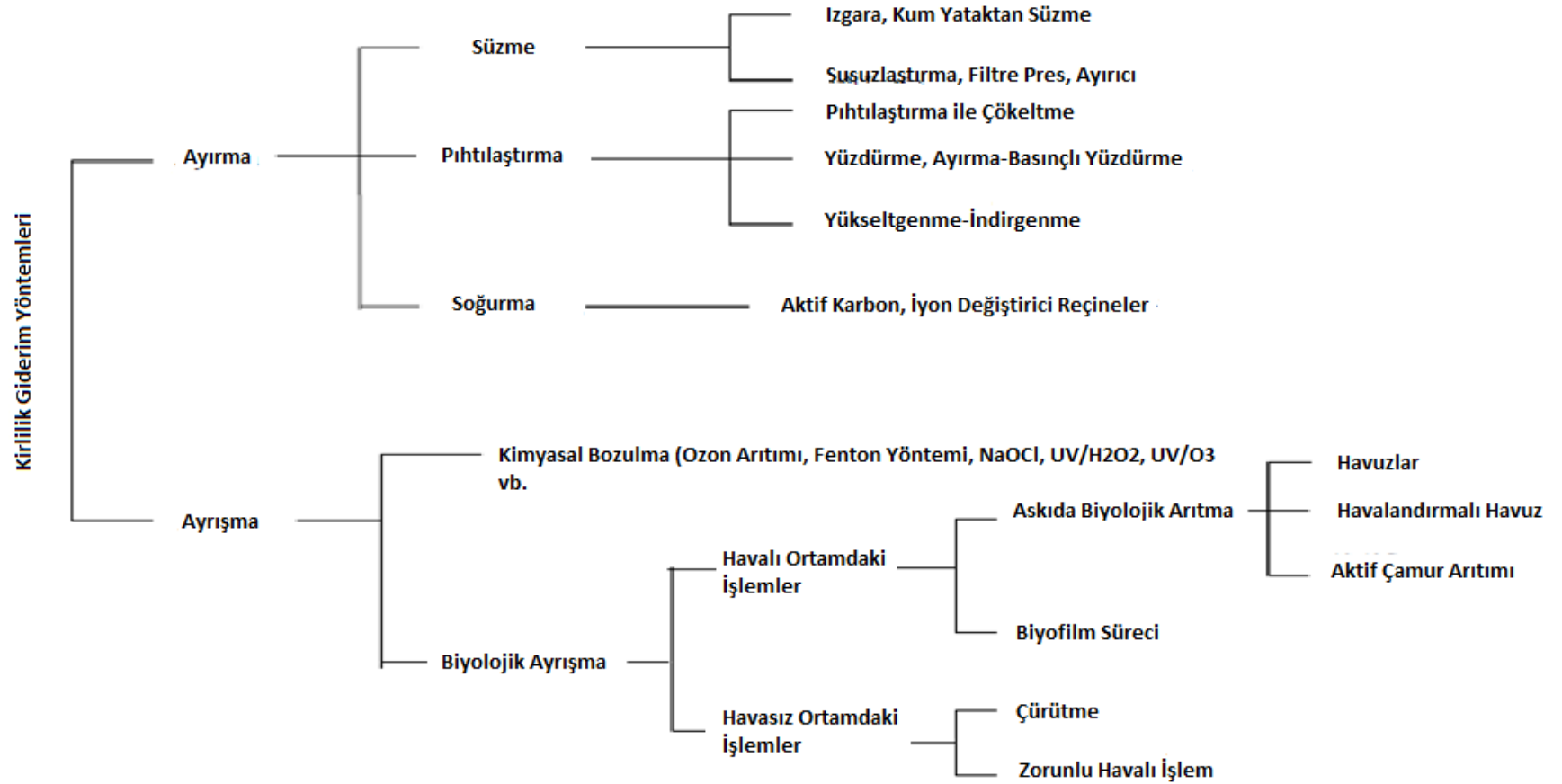
Atıksu içindeki kirleticilerin kimyalarının, bozulma veya parçalanma gibi değişimlere uğramadan fiziksel olarak giderilmesi işlemine fiziksel arıtım adı verilir. Süzme ve yüzeyde tutma en çok tercih edilen fiziksel arıtım süreçleridir.

4.1.1. Süzme

Süzme fiziksel bir sıvı katı ayırma işlemidir. Sıvı veya gaz içerisinde bulunan kirletici parçacıkların filtre içerisindeki dolgu malzemesinden geçerek arıtılmasıdır. Mikrosüzme, ultrasüzme, nanosüzme ve ters osmoz uzun zamandır tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında kullanılmaktadır. Özellikle yün yıkama, ağartma, haşıllama, haşıl sökme ve boya banyosu atıksularının arıtımında kullanılmaktadır. Zar sistemleri kullanımı sonucu, bazı boyar maddelerin yeniden kullanılması ve geri kazanılması gibi önemli bir yararı vardır. Zar sistemleri kullanıldığı zaman ortaya çıkan oldukça önemli bir konu ise zarlarda biriken maddelerin uzaklaştırılmasıdır. Bu sistemin sanayide kullanılması için zar sisteminin ve zarda biriken maddelerin arıtımının da beraber sunulması gerekmektedir [14].

4.1.2. Soğurma

Atom, iyon, ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutulması olayına soğurma denmektedir. Metaller ve plastikler de dâhil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok soğurma gücüne sahiptirler. Soğurma gücü yüksek olan bazı doğal katılar; kömürler, killer, zeolitler, yapay katılar ise; aktif kömür, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralanabilir [14].



Şekil 4.2. Tekstil atıksularının arıtım yöntemleri [25]

Tekstil atıksularının soğurma ile arıtımında en yaygın olarak aktif karbon kullanılır. Atıksuyun pH aralığı, sıcaklığı, soğurucu yüzey alanı verimi etkileyen en önemli etmenlerdir. Aktif karbon asidik, bazik ve dispers boyalar için uygulanabilir. Biyolojik olarak ayrışamayan çözünmüş organik maddelerin giderimi için soğurma kademesinden yararlanılır. Biyolojik soğurucular olarak mısır koçanı, pirinç kabuğu ve tahta gibi malzemelerin kullanılmasının, asit boyalara göre bazik boya gideriminde daha etkili olduğu gözlenmiştir. Bazik boyalara olan bu çekimin sebebi, soğurucunun negatif yüzeyi ile boyanın pozitif yüklü iyonları arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır [14].

Soğurmayla renk giderimi oldukça etkin bir yöntemdir. Ancak soğurmada ilk yatırım maliyeti de yüksektir ve adsorbanın dönem dönem yenilenmesi gerekmektedir. Bu da işletim maliyetini arttırmaktadır. Her ne kadar ucuz adsorbanlar için yenilenme gerekme de, adsorplanan maddenin sıvı fazdan katı faza geçirilmesi arıtma açısından çözüm değildir. Soğurmadan sonra tam arıtma için organik maddenin yükseltgenmesi gerekmektedir [26].

4.1.3. İyon Değişimi

Boya içeren atıksuların arıtılmasında iyon değiştiricilerin kullanılması henüz yeterince yaygın değildir. Bunun ana nedeni, iyon değiştiricilerle arıtılarak olumlu sonuç alınan boya sınıfının kısıtlı olduğu düşüncesidir. Yöntemde, atık su, mevcut değişim bölgeleri doygunluga erişene kadar iyon değiştirici reçineler üzerinden geçer. Bu şekilde, boyarmadde içeren atık sulardaki hem katyonik hem de anyonik boyalar uzaklaştırılabilmektedir. Yöntemin yararları, yenileme ile soğurucu kaybının bulunmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünebilir boyaların etkin şekilde giderilebilmesidir. En büyük olumsuzlukları ise kuşkusuz yöntemin maliyetidir. Organik çözücüler oldukça pahalıdır. Ayrıca iyon değişimi yöntemi dispers boyalar için pek etkili değildir [22].

4.2.Biyolojik Arıtım Yöntemleri

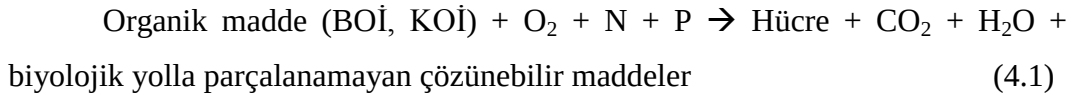
Biyolojik arıtma atık suyun içinde bulunan askıda veya çözünmüş organik maddelerin bakterilerce parçalanması ve çökebilen biyolojik yumaklarla sıvının içinde kalan veya gaz olarak havaya kaçan sabit inorganik bileşiklere dönüşmesidir. Biyolojik arıtmanın esası organik kirleticilerin doğada yok edilmeleri için yer alan biyolojik yumaklaştırma ve mineralleştirme süreçlerinin kontrolü ile çevrede ve en uygun koşullarda tekrarlanmasıdır. Böylece doğadaki tepkimelerinin hızlandırılarak daha kısa bir sürede, güvenli ortamda gerçekleştirilmeleri sağlanmaktadır. Biyolojik arıtma sistemleri havalı (aerobik) ve havasız (anaerobik) olarak sınıflandırılırlar [27].

Tekstil atıksuyunun doğal pH değeri 9 ile 10,3 arasındadır. Mikro organizmalar 9 – 9,5 arasında pH değerine sahip olan atıksuları kolaylıkla parçalayabilmektedirler [28].

4.2.1. Havalı Ortamda Arıtım

En yaygın şekilde uygulanan havalı ortamda arıtma yöntemleri, aktif çamur sistemleri, uzun havalandırmalı aktif çamur sistemleri, yükseltgenme hendeği, damlatmalı filtreler, biyodiskler ve yükseltgenme havuzlarıdır.

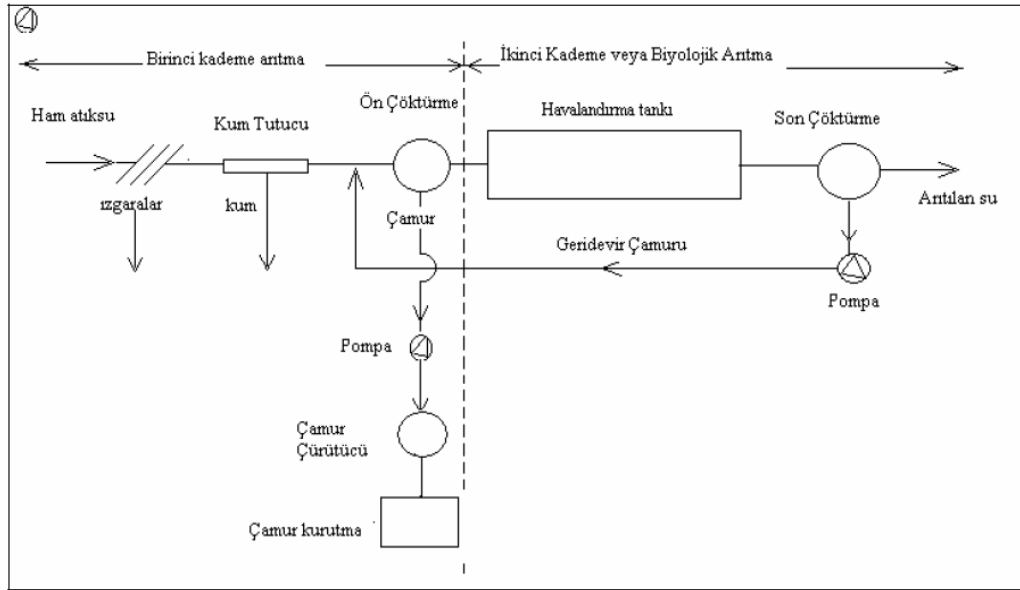
Havalı ortamda biyolojik yükseltgenme tepkimeleri genel olarak aşağıdaki şekilde ifade edilebilmektedir [27];



Günümüzde hala en yaygın olarak kullanılan biyolojik arıtma sistemi, aktif çamur birimidir [26]. Aktif çamur sistemleri havalı ortamda biyolojik aktif ürünlerin (mikroorganizma) atıksu ile havalandırılarak karıştırıldığı ve oluşan yumakların ayrı bir yerde çökeltildiği sürekli bir sistemdir. Bu sistemde üretilen biyolojik çamurun bir kısmı aşı çamuru olarak geri dönüştürülüp, sürekli gelen atıksu ile karıştırılır [29].

Aktif çamur sisteminde mikroorganizmalar atıksudaki organik maddeleri özümseyip yükseltgenme – sentez işlemi ile CO_2 , H_2O , NO_3 ve SO_4 gibi son ürünlere dönüştürmektedir [29].

Aktif çamur ünitesine poli alüminyum klorür (PAC) ilavesi ile renk, fenol ve krezol gibi klasik aktif çamur sistemlerinde giderimi zor olan maddelerin arıtımında oldukça olumlu sonuçlar elde edilmiştir [26]. Geleneksel bir aktif çamur sisteminin akım diyagramı Şekil 4.3'te görülmektedir.

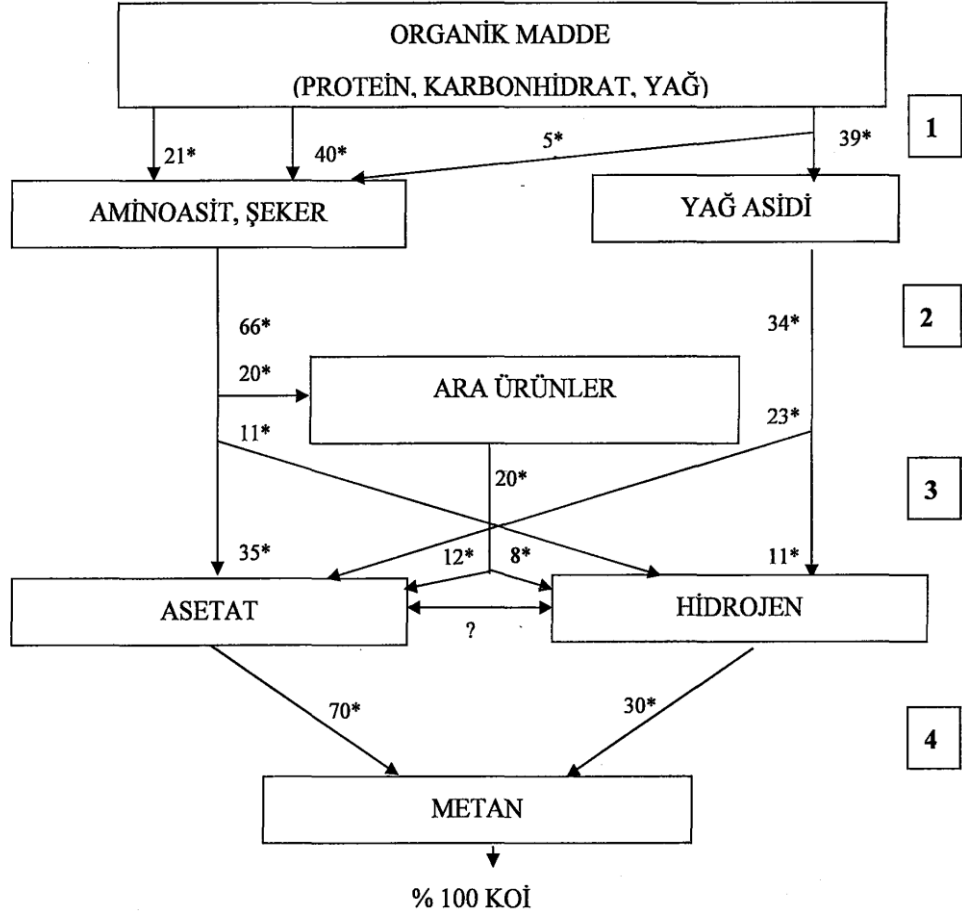


Şekil 4.3. Geleneksel aktif çamur sisteminin akış şeması [27]

Geleneksel aktif çamur sistemlerinde, tekstil atıksuyu evsel atıksu ile karıştırılarak arıtılsa da atıksudaki renk giderme verimi oldukça düşüktür. Son yıllarda, havasız ve/veya havalı ortam sistemlerin beraber kullanılması üzerine çalışmalar yapılmıştır. Köpüklenme ve aktif çamur sistemlerinde sorun yaratan ipliksi bakterilerden kaynaklanan kabarma olayı bu süreçte sorun yaratmaktadır [14].

4.2.2. Havasız Ortamda Arıtım

Havasız ortamda arıtma, organik atıkların oksijensiz ortamda biyolojik süreçlerle parçalanmak suretiyle, CH_4 , CO_2 , NH_3 ve H_2S gibi son ürünlere dönüştürülmesi olarak tanımlanmaktadır [30]. Organik maddelerin mikroorganizmalarca havasız ortamda ayrışma süreci Şekil 4.4’de verilmiştir.



Şekil 4.4. Organik maddelerin mikroorganizmalarca havasız ortamda ayrışma süreci [36]

Havasız ortamda biyolojik arıtmanın harici karbon kaynağı olarak 2 g/L'lik glikoza ihtiyaç duyması pratik uygulamada bir sorun olarak görülse de fiziko kimyasal arıtma yöntemlerine kıyasla maliyetinin geçerli düzeyde olduğu akılda tutulmalıdır [28].

Boyarmaddelerle yapılan havasız ortamda parçalanma çalışmaları, özellikle havalı ortamda parçalanamayan suda çözünebilir reaktif azo boyarmaddeler üzerinde yoğunlaşmıştır. Çift bağlı azot halkasına bağlı bu boyaların havalı ortam süreçlerle arıtılabilirliğinin mümkün olmaması, havalı ortam arıtmanın ön arıtma olarak kullanılmasını gerektirmektedir [14].

4.3.Kimyasal Arıtım

Tekstil atıksularının kimyasal yöntemlerle arıtılması uzun yıllardan beri en çok rağbet gören yöntem olmuştur. Bunun en büyük nedeni şüphesiz atıksu kalitesinde meydana gelen değişikliklerin kullanılan kimyasal madde veya uygulanan dozda yapılan değişikliklerle kolayca karşılanabilir [28]. Kimyasal arıtım özellikle renkli veya ince dağılmış katı tanecikler içeren atıksulara uygulanmaktadır. Kimyasal arıtım sonucu genellikle büyük hacimlerde çamur oluşur [17].

Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasında kullanılan kimyasal yöntemler arasında, pıhtılaştırma – yumaklaştırma ve ileri yükseltgenme işlemleri gösterilebilir.

4.3.1. Pıhtılaştırma – Yumaklaştırma

Sulara, CaOH_2 , FeCl_3 , FeSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ve CaCl_2 gibi bazı kimyasal maddeler ekleyerek, çökelme özelliği çok iyi olmayan çok ince askıda katı maddelerin daha iyi çökebilen parçacıklar haline getirilmesi işlemine pıhtılaştırma-yumaklaştırma denir. Bu işlem protein, sabun ve elyaflardan oluşan yüksek derişimlerdeki askıda katı madde, yağ ve gres, renk, krom ve organik maddeleri gidermek için kullanılır. İnce dağılmış halde bulunan çözünmüş maddelerin sudan ayrılması amaçlanır. Son zamanlarda boyarmaddelerin yapısının değişmesiyle demir ve alüminyum tuzlarının bu boyarmaddeleri uzaklaştırması zorlaşmıştır. Bu amaçla organik polimerler kullanılmaya başlanmıştır [14].

4.3.2. İleri Yükseltgenme

Tekstil endüstrisinde boya atıksularının arıtımında bütünleşik biyolojik arıtma yöntemleri ile yeterli renk giderimine ulaşamamakla birlikte, fizikokimyasal pıhtılaştırma ve yumaklaştırma yöntemleri de etkisiz kalmaktadır. Tekstil endüstrisinin üretiminde kullanılan boyaların, kimyasal özellikleri, molekül büyüklüğü ve yapılarının çeşitliliğinden dolayı biyolojik arıtma yöntemleri rengin giderilmesinde etkili olamamaktadır. Az sayıdaki uygulamanın dışında boyalar, havalı ortam koşulları altında biyolojik olarak ayrışamamaktadır. Bu nedenlerden dolayı ileri arıtım yöntemlerine ihtiyaç vardır. Tekstil atıksularına uygulanan ileri arıtım yöntemlerinden bazıları;

- Fenton oksidasyonu
- Elektroliz
- Işıklı Yükseltgenme
- Klor ve hipoklorit ile oksidasyon
- Ozonlamadır

5. ELEKTROKOAGÜLASYON (EC)

5.1. Kolloidler ve Zeta Gerilimi

Dağılmış çok küçük tanecikler ve zeta gerilimi tanecikleri bir ortam içinde, oldukça küçük taneciklerin dağılması ile meydana gelen karışıma kolloid adı verilir. Bu tür sistemlere katı-sıvı (soller) ve sıvı-sıvı (emülsiyonlar) örnek olarak verilebilir. Kolloidal tanecikler suya olan ilgilerine göre hidrofobik (suyu sevmeyen) veya hidrofilik (suyu seven) diye iki gruba ayrılırlar. Kolloidal taneciklerin en önemli özelliği oldukça yüksek yüzey alan/hacim oranına sahip olmalarıdır [31].

Kolloid olarak tanımlanan tanecikler gözle görülemeyecek kadar küçük, 500 nm ve daha altındaki boyutlara sahip taneciklerdir [32].

Kolloidal parçacıkların sularda dağılık halde olmasının nedeni durgun elektrik kuvvetleridir. Elektrostatik kuvvetleri oluşturan yükler ise maddelerin içinde bulundukları sudan iyon adsorplaması veya maddelerin yüzey guruplarının iyonlaşmasıdır.

Suda parçacıkların iyonlaşmalarının nedenleri ise [33];

- Hidrofilik (suyu seven) kolloidlerin (protein içeren maddeler veya mikroorganizmalar) yüzeylerindeki iyonlaşma sonucu (amino ($-NH_2$), (karboksil ($-COOH$)) negatif yüklenmeleri,
- Yağ parçacıkları ve bazı kimyasal maddelerin sudan negatif iyonları adsorplamaları,
- Kil gibi inorganik maddelerin içeriklerinde metalik atomlardan daha fazla metalik olmayan atomlar içerdikleri için negatif yüklü olmalarıdır.

Kollidal taneciğin yükü, çözeltideki zıt yüklü iyonların eşdeğer miktarıyla dengelenir. Bu zıt yüklü iyonlar dağılmış iyon bulutundaki taneciklerin çevresinde toplanır. Tanecik yüzeyinin zıt yüklü iyonların geçiş tabakası ile kaplanması sonucu meydana gelen tabakaya elektriksel çift tabaka adı verilir [34].

Elektriksel çift tabaka bir yüzeyin yakınındaki elektrik geriliminin değişimini açıklar ve çözelti ile temasta olan koloidal tanecikler ve diğer taneciklerin davranışı hakkında birçok ilgi verir [34].

Yüzeye zıt işaretli iyonlar, yüzey yakınında toplanarak, yüzey elektrik yükünü dengelemeye çalışmaktadırlar. Yüzey yakınındaki yani katı – sıvı ara yüzeyinde toplanan bu iyonlara dengeleyici iyonlar (counter ions) adı verilir. Dengeleyici iyonların yüzey civarında artan derişimleri, yüzeyden uzaklaştıkça azalarak çözeltinin normal derişimine erişerek değişir [34].

Yüzeye karşı olan dengeleyici iyonların yük merkezi boyunca geçen düzlem “stern” düzlemi olarak tanımlanır. Stern düzlemi katı yüzeyine hemen hemen bir molekül kalınlığı mesafede olduğu düşünülen hayali bir düzlemdir. Stern tabakasına komşu olan tabaka, dengeleyici iyonların geçiş tabakası olup, buna yaygın olarak “Gouy” tabakası denir. Gouy tabakasında gerilim azalışı doğrusal değildir. Daha uzun mesafede azalarak sıfıra düşer, yani iyon derişimi yüzeyden uzaklaştıkça azalarak çözeltinin normal derişimine erişir [34].

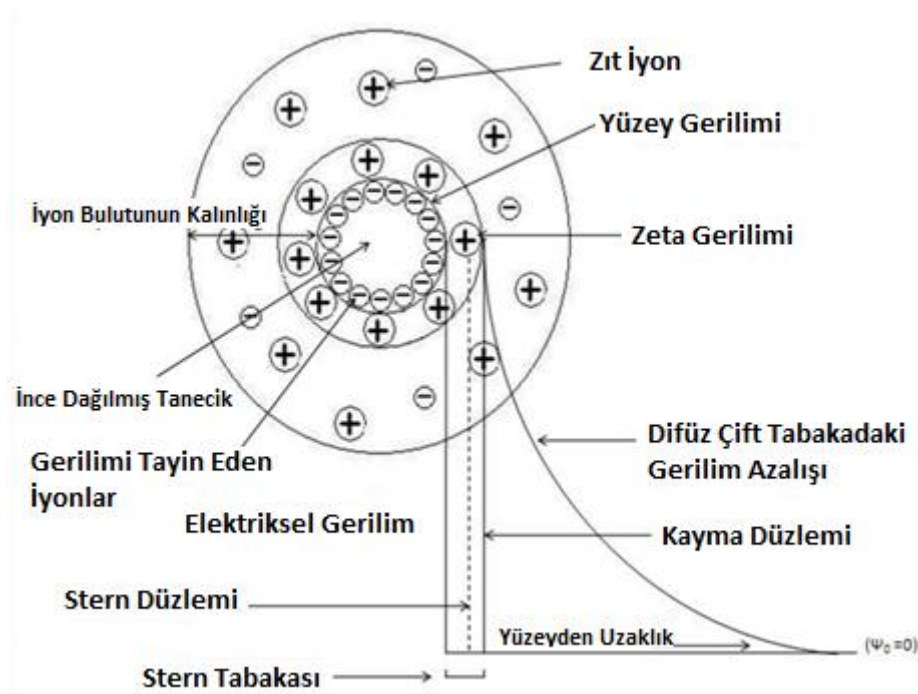
Çoğu zaman iyonlar ince dağılmış tanecik yüzeyine elektrostatik çekim kuvvetleriyle soğurulur. Bu ilk soğurma tabakası üzerinde bir yüzey yükünün ya da yüzey geriliminin oluşmasını sağlar. Oluşan bu yüzey yükü [34]

- Birbirine yaklaşan iki tanecik arasında bir itme kuvvetinin oluşmasına ve zıt iyonların ince dağılmış tanecik tarafından çekilmesine neden olur.
- Koloidal tanecik etrafındaki bu elektriksel çift tabakanın ya da iyon bulutunun kalınlığı soğurulan iyonun çözelti derişimine bağlı olan yüzey yükünün büyüklüğüne, çözeltideki elektrolit derişimine, iyonun değerliğine bağlı olarak değişir.

Negatif yüklü bir tanecik ve onun çevresindeki pozitif yüklü iyon ortamı geçiş tabakasına karşı bir elektriksel gerilim üretir. Bu gerilim yüzeyde en yüksektir ve yüzeyden uzaklaştıkça devamlı olarak azalarak geçiş tabakanın dışında sıfıra yaklaşır [34].

Katı yüzeyindeki yüzey gerilimi ölçülememesine karşın, yüzey ve çözelti arasındaki gerilim farkı yani “zeta gerilimini” belirlemek mümkündür. Katı yüzeyin ölçülebilen gerilimine zeta (elektrokinetik) gerilim denir. Zeta gerilimi Şekil 5.1’de görülmektedir. Zeta gerilimi daima yüzey geriliminden küçüktür [34].

Zeta gerilimi değerinin belirlenmesinin en önemli nedeni tanecik etrafındaki geçiş çift tabakanın büyüklüğünü belirlemektir. Zeta gerilimi, koloidal sistemlerin birçok önemli özelliklerinin anlaşılmasını, kontrol edilmesini ve tanecikler üzerindeki elektriksel yükün ya da gerilimin belirlenmesini sağlar [34].



Şekil 5.1. Zeta gerilimi [34]

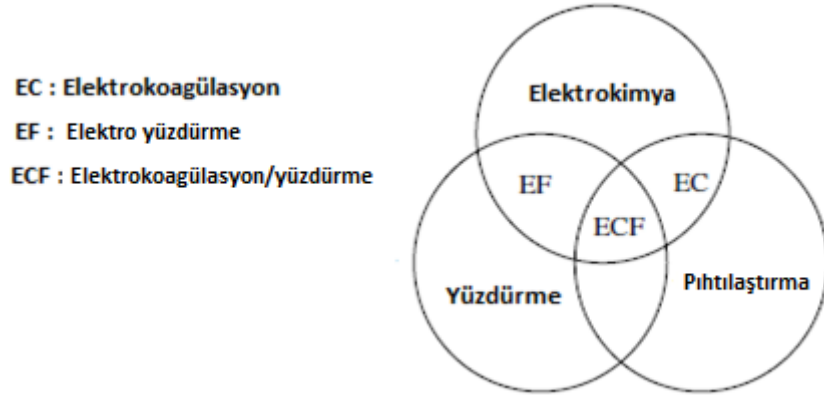
Kolloidlerin kararlılığının bozulması ancak bu maddelerin taşıdıkları elektriksel yükün ortadan kaldırılması ile mümkündür. Kullanılacak olan uygun kimyasal maddeler ile bu etkilerin biri veya bir kaçının birlikte etkileşimi sonucunda kararlılığının bozulması sağlanır [31].

Tabaka sıkıştırması, zıt yüklü iyonlar vasıtası ile olur. Bu amaçla kolloidin bozunması için ortama zıt yüklü bir elektrolit ilavesi yapılır. Zıt yüklü iyonlar kolloidal tanecikler arasındaki itmeyi azaltır. Elektrolit derişimine bağılı olarak kolloidal tanecik etrafındaki tabaka kalınlığı azalır ve böylece kararlılığının bozulması sağlanır [31].

5.2.EC'nin Tanımı

Elektrokoagülasyon; çözünebilen ve pıhtılaştırıcı özelliğe sahip metal (alüminyum ve demir gibi) bir elektrodun kullanıldığı elektrokimyasal atıksu arıtım sürecidir. Elektrokoagülasyonda pıhtılaşma ve çökelme mekanizmaları sisteme kimyasal madde ilavesi ile değil, elektrokimyasal reaktördeki elektrotlar aracılığıyla gerçekleştirilmektedir. Elektrokoagülasyonda anot olarak kullanılan metal, iyon şeklinde çözünür [35].

Elektrokoagülasyon sudan kirleticileri arındırmak için etkileşimli olarak hareket eden birçok mekanizmanın olduğu karışık bir sistemdir [4]. EC'deki etkileşimler Şekil 5.2'deki gibidir [36].



Şekil 5.2. EC'deki etkileşimler [36]

Çok yüklü katyonlar çok değerlikli polihidroksi kompleksleri oluşturarak koloidal parçacıkların kararlılığını bozar. Bu kompleksler yüksek soğurma özellikleri ile kirleticilerle bütün oluşturlar [4]. EC işleminde anotta oksijen ve katotta hidrojen oluşumu sayesinde yüzdürme de söz konusudur [37].

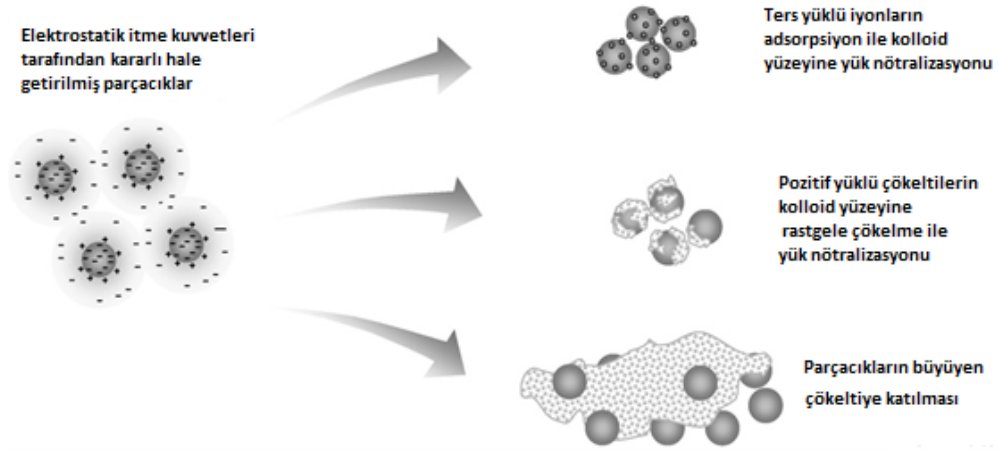
5.3. EC'nin İçeriği

Bu teknoloji elektrokimyasal, fiziko kimyasal ve hidrodinamik etmenler içeren karmaşık bir teknolojidir [38].

EC'deki aşamalar [5];

- Metal iyonlarının üretimi,
- Metal iyonlarının hidrolizi ve metal hidroksitleri ve polihidroksitlerinin oluşumu,
- Paralel tepkimede suyun elektrolizi ile katotta hidrojen, anotta oksijen olmak üzere gaz kabarcıklarının üretimi,
- Kirleticilerin kararsızlaştırılması, parçacık çözeltisi emülsiyonun kırılması,
- EC kuramına göre kimyasal tepkimeler ve çökelme EC işlemi sırasında gerçekleşmekte ya da diğer katyon ve/veya hidroksil iyonunun (OH^-) kirleticiyle çökelti oluşturduğu düşünülmektedir.

Pıhtılaştırma mekanizması Şekil 5.3'te görülebilmektedir.



Şekil 5.3. İnce dağılmış parçacık içeren atıksulardaki ana pıhtılaştırma mekanizması [39]

Anot olan metal M için elektrokimyasal tepkime aşağıdaki gibi oluşur [40];

Anotta;



Katotta;



Kirletici çeşidi ve derişimi, iletkenlik, pH, kabarcık boyutu ve konumu, yumak kararlılığı ve topaklanma boyutu, EC biriminin işlemine etki eder. Toplam mekanizma etkileşimli olarak işlevselleşen mekanizmaların bir toplamıdır. Baskın mekanizma tepkime geliştikçe ortaya çıkan geniş aralıkta dinamik bir işlemdir. Baskın mekanizma işletme değişkenleri ve kirletici tiplerindeki değişime göre değişim gösterir [4].

İşlemin doğal karmaşıklığı modelleme ve kontrolü güçleştirmektedir. Elektrokoagülasyon reaktörünün işletme verimini anlamak için optimizasyona sistematik yaklaşımlar, öngörüler ve çoğaltılmış parametreler yeni yeni türetilmektedir. Elektrokoagülasyona bütünsel bir yaklaşım sağlamak için çok az çaba vardır. Elektrokoagülasyonun arkasında yatan mekanizmayı anlamak ve sistemi daha iyi kontrol etmek için bütünsel bir yaklaşım gereklidir [4].

Elektrokoagülasyonun mekanizmasının tamamıyla aydınlatılmamış olması reaktör tiplerinin tasarımına yansımıştır [4]. Reaktör tasarımları arasında alüminyum yumakları olan sıvı yataklı reaktörler, iki kutuplu alüminyum elektrotlar, birbirine geçmiş elektrotlar ve basit plaka elektrotlar bulunur. Üzerinde hem fikir olunmuş baskın bir reaktör tipi yoktur [5].

Geride kalan yıllarda elektrokoagülasyon reaktörleri tasarımında hiçbir tek gözlemsel ya da sistematik yaklaşım öne çıkamamıştır. Bu yüzden reaktörlerin işletim verimlerini karşılaştırmak zordur [4].

EC, laboratuvar ve endüstriyel düzeyde su ve atıksu arıtımında kullanılmıştır [5]. Son yıllarda dökme demir, paslanmaz çelik, alüminyum ve grafit gibi elektrotlar kullanılarak yapılan EC arıtımlarında diğer yöntemlerle arıtımı zor olan endüstriyel atıksular başarıyla arıtılmıştır [9]. Fakat laboratuvar kontrollü çalışmalarda elde edilen sonuçlar endüstriyel çerçevede kullanılacak şekilde tam olarak genişletilememiştir. Buda EC'yi gizemli bir teknoloji yapmaktadır [5].

Laboratuarda yapılan çalışmalarda, pilot ve endüstriyel ölçekli elektrokoagülasyon birimleri üretilmiştir. Tasarım çeşitliliği, tam bütünleşik birimlerden tek reaktörlere kadar değişmektedir. Elektrokoagülasyon işlemi mikrosüzme, çözünmüş hava yüzdürme, kum süzme gibi birçok birimle birleştirilmiştir. Elektrokoagülasyon öncesi ve sonrası arıtım işlemleri elektrokoagülasyon reaktörünün verimine kayda değer etki yapmaktadır [4].

Elektrokoagülasyon işleminin tasarımı işletme verimini önemli biçimde etkiler. Tasarım aşamasında aşağıdaki fiziksel etmenler göz önünde bulundurulmalıdır [4];

- Sürekli sistem ya da kesikli sistem
- Reaktör geometrisi
- Reaktör ölçeği
- Akım yoğunluğu

Reaktörün geometrisi kabarcık yolu, yüzdürme etkinliği, yumak oluşumu, sıvı akış rejimi ve karışma/çökelme karakteristiği gibi birçok işletme değişkenlerini etkiler. Alanyazında en çok kullanılan türler olarak levha elektrot ve sürekli sistem bulunmaktadır. Su elektrokoagülasyon hücresinden geçerken çözünmüş metal iyonlarıyla dozlanır. Kirletici ve suyu ayırmak için aşağı akışlı sistemler daha çok tercih edilir [4].

Yeterli elektrik iletkenliği sağlamak ve işlemin verimini artırmak için en çok kullanılan destek elektrolitleri, NaCl, Na₂SO₄ ve KCl'dir [38].

Elektrokoagülasyon askıda katılar, ağır metaller, petrol ürünleri, boya içeren çözeltilerdeki renk içeriği, sıvı humus ve suyun florsuzlaştırılması gibi birçok atıksu karakteristiği için kullanılabilme kapasitesine sahiptir [41]. Elektrokoagülasyon yöntemi tekstil atık sularının dışında gıda endüstrisi atık sularında, restoran atık sularında, arsenik gideriminde, ağır metal gideriminde başarı ile uygulanmaktadır [42]. Yeraltı suları doğal veya tarımsal faaliyetler sonucu yüksek sertlik, nitrat ve flor içerir ve EC işlemi bunların giderimine de olanak sağlamaktadır [37]. EC, yarı iletken üretim atık suyu, tabakhane atık suyu ön arıtımı, zeytinyağı atık suları, evsel atık sular ve mezbaha atık suları gibi birçok çeşit atık su için araştırmacılar tarafından büyüyen ilgiyle uygulanmaktadır. EC aynı zamanda katı atık depolama alanı sızıntı suyu içinde ayrıca çalışılmış bir yöntemdir [43].

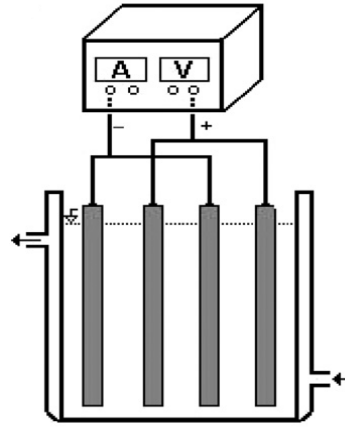
Son yıllarda elektro yükseltgenme ve EC gibi elektro arıtım yöntemleri eko-dost ve maliyet/performans - etkin işlemler olarak dikkat çekmektedir [10].

5.4. Elektrokoagülasyonda Kullanılan Elektrotların Bağlantı Şekilleri

EC reaktöründeki elektrot bağlantıları tek kutuplu ve iki kutuplu olarak ayrılır. Hücre gerilimi ve akımı göstergeli olarak ölçülür ve deneyler sırasında kontrol altında tutulmalıdır. Tek kutuplu bağlantılarda bir elektrik gerilimi “n” çift anot ve katoda bağlanır. Her elektrotu paralel bağlamak akımın her elektrottan ve sudan geçmesini sağlar. Fakat eğer iki besleyici elektrot arasına bir elektrik gerilimi uygulanırsa iki kutuplu elektrotları seri bağlanmış olur ve aynı akımın “n” elektrot çiftinden geçmesi sağlanır [36].

5.4.1. Paralel Bağlı Tek Kutuplu Elektrotlar

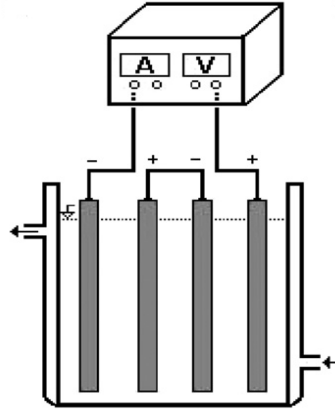
Anotlar ve katotlar paralel bağlanmıştır, akım birbiriyle alakalı bütün elektrotlar arasında bireysel hücrenin direncine bölünmüştür. Dolayısıyla seri bağlantılarla karşılaştırıldığında paralel bağlantılarda daha düşük gerilim farkı gereklidir [10]. Paralel tek kutuplu elektrot bağlantısı Şekil 5.4’te verilmiştir.



Şekil 5.4. Paralel tek kutuplu elektrot bağlantısı [10]

5.4.2. Seri Bağlı Tek Kutuplu Elektrotlar

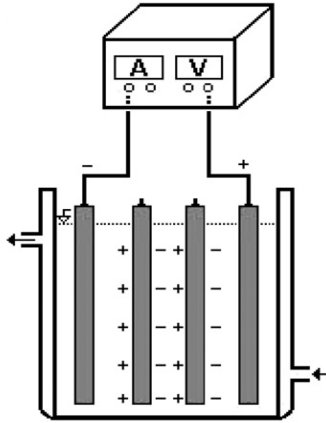
Her elektrot çifti birbiriyle içten bağlantılıdır, çünkü hücre gerilimleri toplanır, verilen akım için daha yüksek gerilim farkı gereklidir [10]. Şekil 5.5 seri tek kutuplu elektrot bağlantısına bir örnektir.



Şekil 5.5. Seri tek kutuplu elektrot bağlantısı [10]

5.4.3. Seri Bağlı İki Kutuplu Elektrotlar

İç elektrotlar arasında bağlantı yoktur, sadece dış elektrotlar güç kaynağına bağlıdır. Dış elektrotlar tek kutuplu, iç elektrotlar iki kutupludur. Bu bağlantı tipi basit kurulumuna sahiptir ve işlem sırasında daha az bakım maliyeti vardır [10]. Şekil 5.6’da seri iki kutuplu elektrot bağlantısı gösterilmiştir.



Şekil 5.6. Seri iki kutuplu elektrot bağlantısı [10]

5.5. Alüminyum ve Demir Reaktörlerde Gerçekleşen Tepkimeler

Eğer elektrot olarak demir veya alüminyum kullanılıyorsa, oluşan $\text{Fe}^{3+}(\text{s})$ ve $\text{Al}^{3+}(\text{s})$ iyonları kendiliğinden oluşan tepkimelerle hidroksitler ve/veya polihidroksitler oluştururlar [40].

Örneğin Al^{3+} iyonları hidrolizle $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}^{2+}$ ve pH değerlerine göre hidroliz ürünleri $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})^{4+}$, $\text{Al}(\text{OH})_4$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, $\text{Al}_{18}(\text{OH})_{20}^{4+}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$ gibi tek moleküllü veya çok moleküllü türler oluştururlar. Alüminyumda oluşu gibi demir iyonları da elektrokimyasal yükseltgenme ile oluşur ve pH'a bağlı olarak $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gibi tek moleküllü veya $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4^{4+}$ gibi çok moleküllü hidroksi kompleksleri oluştururlar. Bu hidroksitler / polihidroksitler / polihidroksimetal bileşikleri dağılmış maddeler ve karışık iyonlarla pıhtılaştırma yaratmak için güçlü bağlar kurarlar. Elektrotlarda üretilen gaz ise pıhtılaştırma yapılan maddeye çarpar ve yüzdürülmesine sebep olur [40].

5.5.1. Alüminyum Reaktör Tepkimeleri

Suda hidroliz olan katyon olarak suyun pH'sına göre suda baskın halde bulunan türle hidroksil oluşturur. Alüminyumla olan tepkimeler aşağıda verilmiştir [1].



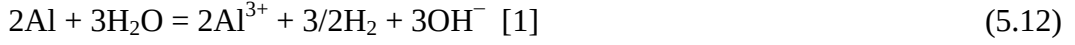
Anotta Alüminyumun elektrolizi;



Katot ve anotta sırasıyla suyun elektrolizi de aşağıdaki gibi gerçekleşir;



Tüm tepkime;



5.5.2. Demir Elektrot Tepkimeleri

Demir elektrot ile gerçekleştirilen elektrokoagülasyon sürecinde farklı pH'larda gerçekleşen tepkimeler şu şekildedir.

I. pH < 4

Anot:

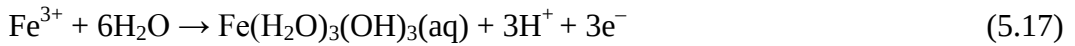


Katot:

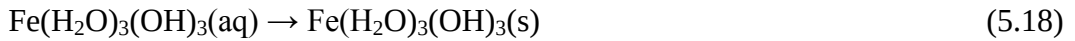


II. pH 4 < pH < 7

Anot: Genellikle Denklem 5.13 ve 5.14 gerçekleşir. Denklem 5.16 ve 5.17'de görüldüğü gibi demir hidrolize olur;



Fe (III) hidroksit sarımsı renkte yumak oluşturarak denklem 5.18'e göre çöker:



Hidrate demir (III) hidroksit (rust) Denklem 5.19'a göre oluşabilir:

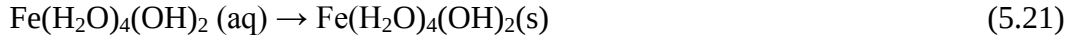


Katot:



III. $pH\ 6 < pH < 9$

Anot: Denklem 5.13 ve 5.14 göre tepkimeler gerçekleşir. Demir (III) hidroksitin çökelir, Denklem 5.19 oluşur ve aynı zamanda demir (II) hidroksitin de koyu yeşil yumak oluşturarak çökmesi Denklem 5.21'e göre gerçekleşir.



$Fe(OH)_n$ 'in en az çözünürlüğü pH 7-8 aralığındadır. Demir oksihidroksitlerin polimerleşmesi sonucu yumaklar oluşmaktadır. Susuz hidroksitlerin (rust) oluşumu Denklem 5.22, 5.23, 5.24 ve 5.25'de verilmiştir:

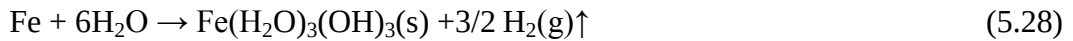
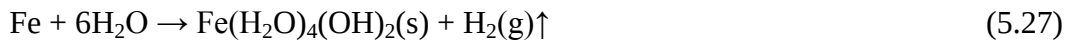


Hematite (α - Fe_2O_3), maghemite (γ - Fe_2O_3), pas, magnetite (Fe_3O_4), lepidocrocite (γ - $FeOOH$) ve goethite (α - $FeOOH$), ürünleri Parga ve Ark. (2005) [44], Gomes ve Ark. (2005) [46], Timmes ve Ark. (2010) [47] tarafından elektrokoagülasyon yan ürünleri (by-products) olarak tanımlanmıştır.

Katot:



Tüm tepkime Denklem 5.27 ve 5.28'de verilmiştir;



5.6.Elektrokoagülasyonun Olumlu ve Olumsuz Yönleri

5.6.1. Elektrokoagülasyonun Olumlu Yönleri

- Basit ve etkili bir yöntem olmasının yanı sıra ayrıca kimyasal madde ilavesi söz konusu olmadığından ikincil kirlilik sorunu ile karşılaşılmaz, basit donanım, daha az iş gücü ve daha küçük alanlarda uygulanabilir [42].
- Bu yöntem suyun tuzluluğunu arttırmadan pıhtılaştırma için gerekli katyonları sağlaması ile önemli bir yarar sağlamaktadır [45].
- Kimyasal işlemlere göre oluşan hidroksillerin soğurma hızı 100 kat daha fazladır [37].
- EC'nin bir yararı da yüksek giderim oranı, düşük çamur üretimi ve arıtılan suya gereksiz iyon vermemesidir [43].
- Pıhtılaştırma ve yumaklaştırmaya göre küçük kolloidleri de giderebilir. Kolloidlerin pıhtılaştırmaya uğrama nedeni ise onları harekete geçiren elektriksel alandır [48].
- Değerli kimyasallar maddelerin atıksulardan kazanımını sağlar [8].
- Kolay uygulanabilirliği, ucuzluğu, güvenilir ve ekolojik oluşu da olumlu yönleri arasındadır [49].

5.6.2. Elektrokoagülasyonun Olumsuz Yönleri

- Ülkemizde bu sürecin uygulanabilmesi için en önemli sorun elektrik tüketimi nedeniyle ortaya çıkan maliyetlerdir [42].
- Genel olarak elektrokoagülasyon basitliğiyle kimyasal dozlama sistemlerinin yerini alsa da sistemde oluşan gazları olumsuzluk yaratır[4].
- EC'nin çözünmelerine bağlı olarak elektrotların değiştirilmek zorunda kalması, fazla elektrik harcaması, anotun etkinliğinin geçişi ve bazı durumlarda çözünabilen jelimsi hidroksiller gibi olumsuzlukları vardır [7].
- Katotta oluşabilecek geçirimsiz bir oksit film tabakası, EC biriminin veriminin düşmesine neden olur.
- Yüksek iletkenliğe sahip bir atıksu gerektirmesi de bir diğer olumsuz yönüdür [50].

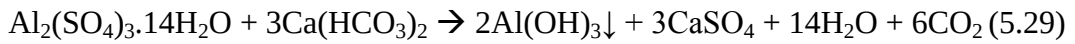
5.7. Elektrokoagülasyon ile Kimyasal Pıhtılaştırmanın (CC) Karşılaştırılması

5.7.1. Kimyasal Pıhtılaştırmanın Tanımı

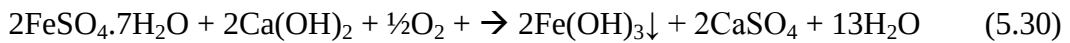
Kirleticilerin karalılıkları fizikokimyasal özellikleriyle belirlenir. Birçok kirletici aynı yükte parçacıklar içerdiği için birbirini iter, bu itme kuvvetleri de kararlı kolloid sistemler yaratır. Elektro nötralliği sağlamak için OH^- ve H^+ gibi yüklü iyonlar kirletici parçalarla etkileşime girerler. Negatif yüklü kirleticiye zıt yüklü iyonların etkileşimi stern (şiddetli) ve dağılmış katmanlara bölünen elektrik çift katmanı oluşturur. İnce dağılmış yüzeydeki yükünü ölçmek stern ve dağılmış katmanlardaki yük derişimlerinin büyüklüğü nedeniyle zordur. Parçacığın çözelti boyunca ilerlemesiyle etkili yükünü ölçmek için yapılabilen deneyle zeta gerilimi ölçülebilir, bu da çözeltinin kararlılığını doğrudan gösteren bir belirteçtir. Elektrik çift katmanları arasındaki elektrostatik itme, parçacıkları birbirinden ayırırken, Van Der Waals kuvvetleri de parçacıkları bir araya getirmeye çalışır. Bu iki kuvvet arasındaki itme ve çekme kuvvetleri Deryaguin ve Landau tarafından Verwey ve Overbeek (DLVO) teorisi olarak tanımlanmıştır. Bu etkileşim o kadar güçlüdür ki tüm küçük ayrışmalarda baskındır. Pıhtılaştırıcıların rolü de tam burada devreye girer. Pıhtılaştırıcılar itici kuvvetleri düşürerek asıltıyı kararsızlaştırır, böylece parçacıklar birbirlerini çekmeye başlarlar.

Metal tuzlarının pıhtılaştırıcıları atık su arıtımında çokça kullanılmaktadır. Tek çekirdekli kompleksler ilk olarak aşağıdaki gibi oluşur [33];

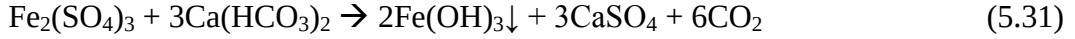
Alüminyum sülfatın sudaki tepkimesi;



Fe(II) sülfatın sudaki tepkimesi;



Fe(III) sülfatın sudaki tepkimesi;



Fe(III) klorürün sudaki tepkimesi;



5.7.2. Elektrokoagülasyon ile Kimyasal Pıhtılaştırmanın Farkları

EC ve CC için ara fiziksel ayırım işlemleri farklıdır. EC’de baskın giderim uygulanan akımla belirlenir. Düşük akımlarda çökelme baskındır. Akım arttıkça, yüzdürme ile giderim oranı artar ve pıhtılaştırıcı daha az etkili olmaya başlar. Deneysel veriler, yüksek gerilimle doğru orantılı olarak artan kabarcık yoğunluğu ile çözültiden pıhtılaştırıcı yumaklarını giderilmesi hipotezini desteklemektedir. Pıhtılaştırıcı dağıtımı EC ile CC verimleri arasındaki anahtar farktır. Bu çalışmada yapıldığı gibi alum dozlamada pıhtılaştırıcı eklenmesi sistemin daha sonradan asidik denklige kaydığı kesikli bir olgudur. pH’yı değiştirmek bazı durumlarda bulanıklığı artırır. Aksine, EC’de alüminyum ve hidroksit iyonlarının devamlı oluşumu dengede olmayan bir aşamadır. Şaşırtıcı bir şekilde reaktif ve kararlı aşamada pH’ya bağlı olarak sistem kararlı görülür [5].

Elektro ve kimyasal pıhtılaştırma arasında doğrudan bir kıyaslama yapmak mantıklı değildir. Çünkü bu sistemlerin işleyişi farklıdır. Kimyasal pıhtılaştırmada pıhtılaştırıcı eklenmesi alüminyum türüne ve pH’ya bağlı kesikli bir olgudur. EC’de ise pıhtılaştırıcı eklenmesi akım ve zamana bağlıdır. Kirletici ayırma işlemleri de farklıdır. Kimyasal dozlamada sadece çökelme olurken, EC’de yüzdürme/çökelme bir arada yürür [5].

EC’de oluşan yumaklar CC’de oluşan yumaklara çok benzemesine karşın, EC yumakları daha geniştir, bağlı suları azdır ve daha kararlıdır. Dolayısıyla çökelme ve süzmeyle daha hızlı ayrılırlar [7].

5.8. Elektrokoagülasyon Mekanizması İçin Geliştirilen Kuramsal Önermeler

Matteson, EC işleminde (demir elektrotlarla) asıltıdan askıda maddelerin giderim veriminin hesaplanması için bir model geliştirmiştir. Model anotta elektro çözünme ile üretilen iyonlar koloidal parçacıkların yüzeysel yükünü nötralize eder ve işlemin verimi üretilen demirin oranı değil, anota karşı koloidal parçacıkların elektroforetik hızının bir fonksiyonudur (elektrik alan sonucu oluşan çekim). EC hızı anota karşı parçacıkların elektroforetik göçünü katarak ikinci derece hız denklemi ile ifade edilir [39].

Szpyrkowicz bu soruna farklı bir yaklaşım sunmuştur. Bu yaklaşım işlemin verimin asıl etkileyeninin hidrodinamik koşullar olduğunu söyler. Hidrodinamik koşullar, uygulanan akım yoğunluğuyla doğru orantılı olarak hidrojen gazı oluşumudur. Sunulan model EC işleminin iki bölümden oluştuğunu varsaymaktadır. Bunlar pıhtılaştırma ve yumaklaştırma – yüzdürme bölümleridir. Pıhtılaştırma sıfıncı derece kinetikler (kirleticinin derişiminden etkilenmediğini, bu parametrenin limitleyici olmadığını) tarafından belirlenir, yumaklaştırma – yüzdürme ise ikinci derece kinetikler yani kirletici derişimi tarafından belirlenir. Kinetik katsayılar akışkan dinamik koşullar ve gözlemsel denklemlerden gelen akım yoğunluğuyla ilişkilidir. Pıhtılaştırma basamağında bu gözlemsel denklemler pıhtılaştırıcının etkisini içerir ki dozlama da, uygulanan akım yoğunluğuna bağlıdır [39].

Modellemeye diğeri bir yaklaşım ise Lapicque tarafından sunulmuştur. Bu yaklaşımda EC'deki sınırlayıcı adım kullanılan pıhtılaştırıcılar ve kirletici parçacıkları arasındaki tepkime olarak varsayılmıştır. Bu tepkime hızlı oluşuyor varsayılırsa, pıhtılaştırıcılar ve kirleticiler arasındaki etkileşim için bir yalancı denklik sabiti düşünülmüştür. Bu etkileşimi tanımlamada farklı işlemler için farklı tepkime basamakları kullanılmıştır [39].

Chen etkisizleştirilmiş ve etkin alüminyum elektrotlarla yapılan EC işlemlerinde toplam gerekli elektroliz voltajının hesaplanmasında kullanılabilecek sadeleştirilmiş bir model elde etmiştir. EC işlemindeki elektroliz gerilimini pH'nın ve akış hızının çok az etkisinin olduğunu gözlemlemiştir [39].

Diğer yandan Emamjomeh ve Sivakumar kesikli EC/yüzdürme işlemi için hız sabitinin tahmininde kullanılabilecek bir gözlemsel model geliştirmişlerdir. Bu model flor gideriminde en uygun kalış süresini hesaplamak için işletme değişkenlerinin kullanıldığı gözlemsel bir eşitliktir [39].

5.9. Elketrokoagülasyonda Üretilen Pıhtılaştırıcı Miktarı

Elektrokimyasal tepkimelerle, hücreden geçen elektrik miktarıyla kimyasal değişme arasında nicel bir ilişkinin olduğu 1833'de M.Faraday tarafından bulunmuştur. Bu ilişkiye göre, elektrotlarda açığa çıkan maddelerin kütleleri, devreden geçen yük miktarı ile doğru orantılıdır ve devreden geçen aynı miktarda elektrik yüküne karşı farklı maddelerin aynı eşdeğer kütlesi açığa çıkar. Bu nedenle bir elektrokimyasal hücrede elektrik yükünü taşıyan elektronları bir tepkimeye giren veya ürün gibi düşünüp hesaplamalar yapılabilir [51].

Elektrik yükü miktarının birimi Coulomb (C) olup, "1 C, 1,0 amperlik (A) bir akımın 1 saniyede taşıdığı elektrik yükü" olarak tanımlanır. Elektrik katılarda elektronlar tarafından iletildiğinden 1 mol elektronun taşıdığı yük 96485 C'dur ve bu miktar elektrik yükü "1 Faraday (F)" olarak bilinir. Bir elektrokimyasal tepkimede, elektronların bir dış iletken aracılığıyla anottan katota doğru akması iki elektrot arasındaki gerilim farkından kaynaklanır. Anot, katota göre daha yüksek negatif gerilime sahip olduğundan elektron akısı anottan katota doğru olur [51].

Laboratuar ölçekli EC reaktöründe anodik elektrokimyasal çözünmeden oluşan kuramsal metal üretimi Faraday'ın ikinci yasasından hesaplanabilir [52].

$$m_{\text{üretim hızı}} \text{ (mg/s)} = \frac{I M}{F n \bar{e} \frac{g}{1000 \text{ mg}}} \quad (5.33)$$

$$m_{\text{üretilen}} \text{ (mg)} = m_{\text{üretim hızı}} t \quad (5.34)$$

Burada;

I : Uygulanan akım (A)

M : Çözünen metalin molekül ağırlığı (g/mol)

F : Faraday sabiti (96485 C/mol) ($N_A q$). Bir mol elektronun sahip olduğu elektrik yükü olarak tanımlanır.

N_A : Avogadro sayısı ($6,02 \cdot 10^{23} \text{ mole}^{-1}$)

q : bir elektronun yükünün büyüklüğü ($1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Coulomb}$)

$n\bar{e}$ = Tepkimeye aktarılan elektron sayısıdır. Örneğin Fe (II) elektrokimyasal demir çözülmesinde birincil olarak üretilen ürün ise, $n\bar{e}$ 2 olarak varsayılır. Fakat şunu da belirtmek gerekir ki bazı araştırmacılar yüksek gerilim uygulandığında anodik çözünme modellenmesine Fe (III)'ü de eklerler.

t = elektroliz süresi (s)

Elektrolizle suda oluşan metal derişimi ise 5.35 nolu denklemi ile hesaplanır [52].

$$m_{\text{derişim}} (\text{mg/L}) = \frac{m_{\text{üretilen}} (\text{mg/s})}{\text{akış hızı} (\text{L/s})} \quad (5.35)$$

Oluşan çözünmüş metal üretimi için akım verimi (φ), Faraday kanunu ile hesaplanan teorik kayıp ve deney sırasında elektrotlardaki kütle kaybından hesaplanır.

$$\varphi = \frac{m_{\text{deneysel}}}{m_{\text{üretilen}}} 100 \quad (5.36)$$

m_{deneysel} : kütle kaybından yararlanılarak hesaplanan metal üretimi (mg).

Özgül elektrik enerji tüketimi (seec), elektrik tüketiminin üretilen metal kütlesine oranı olarak tanımlanır [48].

$$\text{seec}_{\text{üretilen}} (\text{kWh/kg M}) = \frac{n\bar{e} F U}{3,6 \cdot 10^3 m_{\text{üretilen}}} \quad (5.37)$$

Giderilen kirlilik kütlesi başına (seet) enerji tüketimi ise;

$$\text{seet (kWh/mg)} = \frac{U I t \frac{1 \text{ kW}}{10^3 \text{ W}}}{(C_0 - C) V} \quad (5.38)$$

ifadesi ile hesaplanır.

Burada;

U : Volt cinsinden hücre gerilimi (v)

C₀ : Başlangıç kirlilik derişimi (mg/L)

C : t anındaki kirlilik derişimi (mg/L)

V : Atıksu hacmidir (L).

6. LİTERATÜR TARAMASI

Babu R. R. ve ark. (2007) yaptıkları çalışmada, tabakhane atık suyunun arıtımında elektrokoagülasyon yönteminin uygulanabilirliğini incelemiştir. Sürekli bir sistemde elektrokimyasal reaktörde anot olarak demir ve katot olarak alüminyum kullanılmıştır. Akım yoğunluğu ve elektroliz süresi gibi işletme değişkenleri değiştirilerek en fazla Kimyasal Oksijen İhtiyacı, Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ), Toplam Çözünmüş Katı (TÇK), ve krom giderimi belirlenmiştir. Elektrik tüketimine bağlı olarak KOİ giderimi gibi uygun parametreler değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre elektrokoagülasyonun tabakhane atıksuyu arıtımında etkin olarak kullanılabileceği anlaşılmıştır. En fazla KOİ giderimi ve en az enerji tüketimi için en uygun operasyon koşulları 6 L/dk akış hızı ve 20 mA/cm^2 akım yoğunluğu olarak bulunmuştur [40].

O. M. Orkun ve A. Kuleyin (2007) yaptıkları çalışmada, elektrokoagülasyon yöntemi kullanarak kristal viyole boyar maddesinin giderimini incelemiştir. Demir elektrotların kullanıldığı çalışmada, zaman, pH, iletkenlik ve akım yoğunluğunun renk giderimi üzerine etkileri incelenmiştir. Renk giderme veriminin zamanla arttığı belirlenmiştir. En uygun koşullar sağlanarak elde edilen sonuçlara göre, ilk 30 saniyede % 55,9 olan giderim verimi 3 dakika sonunda % 96,9 değerine ulaşmıştır. Sonuç olarak demir elektrot kullanılan elektrokoagülasyon yöntemi ile kristal viyole boyar maddesinin başarı ile giderilebildiği izlenmiştir. Buradan hareketle bu yöntemin endüstriye uygulanabilirliğini araştırmak üzere pilot tesis ölçeğinde deneyler yapılabileceği öngörülmüştür. Ayrıca toplam maliyet çıkarılarak geleneksel yöntemlerle karşılaştırmakta yapılabileceği açıklanmıştır [42].

Kashefialasl ve ark. (2006) tarafından yapılan çalışmada, asit sarı 36 boyası içeren boya çözeltisi demir elektrot kullanılarak elektrokoagülasyon yöntemiyle arıtılmıştır. Değişkenler ekonomik olacak şekilde uygunlaştırıldığında, akım yoğunluğu $127,8 \text{ A/m}^2$, elektroliz süresi 6 dakika, pH 7 – 9 arasında değiştiğinde, elektrolit (NaCl) derişimi 8 g/L ve kirletici derişim 50 ppm olduğunda kirletici giderimi % 83 olarak bulunmuştur [6].

Malakootian M. ve Yousefi N. (2009) yaptıkları çalışmada sudan sertlik gideriminde alüminyum elektrot kullanarak elektrokoagülasyonun verimini incelemiştir. Sonuçlar göstermektedir ki, sertlik gideriminde elektrokoagülasyon kullanılarak % 95,6 verimle arıtım yapılabilmektedir. Sertlik giderimine pH ve elektrik gerilimi doğrudan etki etmektedir ve en yüksek verim pH = 10,1, gerilim farkı 20 volt ve kalış süresi 60 dakika olduğunda alınmıştır [37].

İlhan F. ve ark. (2008) yılında yaptıkları bir çalışmada alüminyum ve demir elektrotlar kullanarak sızıntı suyunu elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtmışlardır. Çalışmada İstanbul’da bulunan Odayeri katı atık depolama alanı sızıntı suyu kullanılmıştır. Bu çalışmada EC işleminde elektrot olarak kullanılan malzemelerin akım yoğunluğu (348 ’den 631 A/m^2 ’ye), pH, arıtım maliyetleri, işletme süresi değişkenlerinde KOİ ve NH_4 giderim verimlerine bakılmıştır. EC işlemi sırasında uygun elektrotun saptanması için yapılan deneyler göstermiştir ki KOİ gideriminde alüminyum elektrotlar (% 56) demir elektrottan (% 35) daha iyi verim vermiştir. Son olarak amonyak giderim veriminin saptanması için EC işlemi devam ettirilmiş ve akım yoğunluğu, karıştırma ve havalandırmanın etkisi incelenmiştir. Bütün bulgular sızıntı suyu arıtımında EC yöntemi bütünleşik bir arıtımın bir parçası olarak kullanılabilir olduğunu göstermiştir. Bu sonuçlar EC’nin CC’den daha avantajlı olduğunu kanıtlasa da, diğer tip sular içinde kullanılmalı sonucuna varılmıştır. Çünkü yüksek iletkenliği olan sızıntı suları gerekli metal iyonlarının daha kolay çözülmesini sağlar, düşük iletkenliği olan sular daha uzun kalış sürelerinde veya daha fazla elektrot çözünmesi sağlanarak arıtılması gerektiği saptanmıştır [43].

Agustin M.B. ve ark. (2008) yaptıkları çalışmada hurma yağı fabrikası atık suyunu EC yöntemi ile arıtmışlardır. Laboratuvar ölçeğinde, Chumporn Province'deki (Tayland) fabrika alanından alınan hurma yağı atık suyuna alüminyum elektrot ve sodyum klorür destek elektrotu ile EC uygulanmış ve bulanıklık, asidite, KOİ, BOİ ve hurma yağı atık suyunda bulunan birkaç ağır metalin derişiminde düşüş sağlanmıştır. Ayrıca pH nötralleştirmesi sağlanmıştır. Çalışma sonucunda KOİ derişimi 36.800 mg/L değerlerinden 25.600 mg/L civarına BOİ₅ ise 23.400 mg/L derişiminden 14.400 mg/L derişimine düşürülmüştür. Başlangıç pH'sı 4,3 değerinden nötr değerlere yaklaşarak 7,63'e çıkmıştır. Bu araştırma göstermiştir ki hurma yağı atık suyu arıtımı için EC verimli bir yöntemdir. Fakat daha yüksek KOİ ve BOİ giderim oranına ulaşmak üzere yöntemin optimizasyonu için ileride yapılacak olan çalışmaların teşvik edilmesi gerekliliği açıklanmıştır [53].

Alinsafi A. ve ark. (2004) reaktif tekstil boyaları ve tekstil atıksularına EC uygulamışlardır. Çalışmanın sonucunda KOİ gideriminde % 90 - 95 ve reaktif mavi boyası gideriminde % 30 – 36 arasında giderime ulaşmak için en uygun elektroliz süresi ve akım yoğunluğunu incelemişlerdir. Sonuç olarak yapay ve gerçek tekstil atık sularının, diğer reaktif boya çözeltilerine işletme değişkenleri uygulandığında tatmin edici renk giderimi ve daha fazla biyolojik indirgenme sağlansa da, atıksuyun arıtımının zamana yüksek derecede bağımlı olduğu anlaşılmıştır [48].

Timmes T.C. ve ark. (2009) yaptıkları çalışmada deniz suyunu ultrasüzme öncesi EC'ye tabi tutmuşlar ve bu işlemi eşit miktarda demir (III) klorür dozlaması ile karşılaştırmışlardır. Çalışma sonucunda laboratuvar ölçekli sürekli yukarı akışlı EC reaktöründe EC dozlamasının doğru şekilde kontrol altına almışlardır. UF (ultrasüzme) öncesi Fe(II)'yi Fe(III)'e yükseltmek için gerekli O₂ deniz suyunda yeterli derecede bulunduğu için, düşük dozlu EC ön arıtımında, yumaklaştırma ve çökelme basamaklarını ayrılmış olarak uygulamak gerekmediğini belirtmişlerdir [52].

Ön arıtımda aşırı EC dozlaması UF performansını optimize etmez fakat demir (III) klorür dozlamasıyla karşılaştırıldığında EC’de aşırı dozlama daha az ters etki yarattığını fark etmişlerdir. EC’de üretilen çamur katmanının Fe(II) klorürde oluşan çamur katmanına kıyasla hidrolik ve kimyasal temizlemeye daha iyi tepki vermekte olduğunu görmüşlerdir. EC reaktöründe yukarı akış hızının, elektrotlardan üretilen demirin kütle aktarım hızını etkileyen ve reaktörde demir birikimini en aza indiren önemli bir tasarım parametresi olduğunu anlamışlardır [52].

Kabdaşlı İ. ve ark. (2007) yaptıkları çalışmada boya yardımcılarının (Na_2CO_3 , NaCl ve ayırıcı ajan) EC işleminde model boyama banyosu atıksuyunda renk ve KOİ giderimine etkisini incelemişlerdir. Gerçek reaktif boyama durumu oluşturmak için boyalar ve boya yardımcı kimyasal maddelerin kullanmışlardır. Çalışma sonucunda paslanmaz çelik elektrotların EC işleminde renk gideriminde daha etkili olduğunu saptamışlardır. Na_2CO_3 dikkate değer biçimde KOİ ve renk giderimi verimini düşürmüştür. Boya ayırıcı ajanlar arıtım veriminin etkisini anlamak için adım adım eklenmişlerdir. Ayırıcı ajan da KOİ gideriminde ters etki yapmıştır. Diğer yandan EC’de NaCl derişimini artırmak sadece renk ve KOİ giderimi verimini artırmakla kalmamış aynı zamanda Na_2CO_3 ve ayırıcı ajanın ters etkilerinin de düzelttiğini bulmuşlardır. Bu çalışmada renk ve KOİ gideriminde baskın mekanizmanın pH 11 ve üstünde pıhtılaştırma ve soğurma olduğunu fark etmişlerdir. Renk gideriminde paslanmaz çeliğin, alüminyum elektrotlardan daha başarılı sonuçlar verdiği belirtilmiştir [9].

Phalakornkule C. ve ark. (2007) yaptıkları çalışmada tekstil atıksuyu kaynaklı reaktif mavi, dispers kırmızı ve karışık boya bulunduran atıksulara EC uygulamışlardır. Çalışmada model ve gerçek tekstil atıksularında EC’nin renk giderim verimini araştırmışlardır. Model atıksu için iki temsili boya molekülü seçmişlerdir. Bunlardan biri reaktif (Reaktif Mavi 1) diğeri ise dispers (Dispers Kırmızı 1) boyalardır. Model atıksular çeşme suyunda çözülerek hazırlanan 100 mg/L derişimli atıksulardır. pH ayarlamaları için NaOH kullanılmış ve pH $9,6 \pm 0,1$ derecesine ayarlanmış, iletkenlik ayarlamaları için NaCl kullanılmış ve değer $875 \pm 25 \mu\text{S/cm}$ ayarlanmıştır [8].

Demir elektrotların birbirlerinden uzaklığı 8mm, uygulanan akım yoğunluğu 30 A/m^2 ve atıksuların sistemde kalış süresi 5 dakika olarak ayarlanmıştır. Deneyler sonucunda giderim verimi ve enerji tüketimi, demir elektrotun alüminyum elektrota göre iki boya için de daha iyi sonuçlar verdiğini göstermiştir. Başlangıç derişimi 100 mg/L olan atıksularda % 95'ten fazla renk giderimi olmuştur ve enerji tüketimi ise 1 kWh/m^3 olarak hesaplanmıştır. Başlangıç pH'sının değiştirilerek giderim veriminin ve enerji tüketiminin incelendiği çalışmalar da gerçekleştirilmiştir. Bulgular model atıksularda kullanılan tasarım parametrelerinin gerçek tekstil sularında daha etkisiz olduğunu ortaya koymuş, yapılan her beş deneyden biri başarısız olmuştur [8].

Trompette J.L. ve Vergnes H. Yaptıkları çalışmada alüminyum elektrotlarla EC işlemleri sırasında bazı destek elektrotlarının etkisini incelemişlerdir. Kullanılan destek elektrotları NH_4Cl , NaCl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, ve Na_2SO_4 'tür. Destek elektrotları saf suda çözülerek eklenmiştir. Doğal kararlı emülsiyon olarak kaymağı alınmış sığır sütü kullanılmıştır. $0,01 \text{ M}$ elektrolit derişimi sağlamak için 100 mL suda 4 g kaymağı alınmış sığır sütü emülsiye edilmiştir. Emülsiyonun orijinal pH'sı $6,7$ ve iletkenliği ise 4 mS/cm 'dir. Seyreltilmiş süt örneğinde ölçülen zeta gerilimi ise pH $6,9$ 'da 25 mV 'tur. Çalışmalar sonucunda, sülfat iyonlarının elektrik tüketimi ve EC verimine zarar verdiği anlaşılmıştır. Bunun tersine klorür ve amonyum iyonlarının alüminyum çözünmesine ve pH düzenine faydalı olduğu, sodyum katyonlarının ise etkin olmadıkları fark edilmiştir. Sonuçlardan sülfat iyonlarının varlığında bile $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ oranı $1/10$ civarında veya üzerinde olduğunda EC düşük gerilimlerde bile uygulanabilir bir yöntem olduğu bulunmuştur. Sülfatın EC verimindeki zararlı etkisinin amonyum tuzlarının tampon etkisi sayesinde bertaraf edilebilir olduğu görülmüştür [49].

Zongo İ. ve ark. (2008) yaptıkları çalışmada Al ve Fe elektrotlar kullanarak EC yöntemiyle tekstil atıksuyunu arıtmışlardır. Sıvının geri döngüsü sağlanarak kesikli sistem kullanılmıştır. Tekniğin verimi, KOİ ve bulanıklık giderim verimlerinin eşit derecede azalması için, elektrot olarak kullanılan malzemeye, akım yoğunluğuna, hücre gerilimine ve harcanan enerjiye göre ele alınmıştır ki, bu şekilde iki metalin karşılaştırması yapılabilmektedir. Bunların yanında deney sırasında KOİ ve absorbanstaki değişimleri izlemiştir. Bulanıklık ve absorbans 436 nm’de tamamen giderilmiş, KOİ ise % 74 – 88 arasında düşürülmüştür. EC, CC ile karşılaştırılmış ve iki teknik arasında giderim verimindeki küçük farkların, arıtım sırasında pH’ların birbirine ters hareket etmeleri olduğu fark edilmiştir. Bu etkininde oluşan çamur miktarı bakımından farklılık yarattığı görülmüştür. Fakat herhangi bir atıksu için karşılaştırılan verimler arasında genel bir sonuca varılamamıştır. EC ile atıksu arıtımındaki KOİ ve bulanıklığın kendine özgü tepkileri model geliştirmeyi ve önermeler ortaya koymayı zorlaştırmaktadır. Demir elektrot kullanımı sonucu oluşan berrak kahverengi parçacıkların çökmeye, alüminyum elektrot kullanımı sonucu oluşan jel yumaklarından daha az eğilim göstermekte olduğu saptanmıştır [54].

Feng J. ve ark. (2007) yaptıkları çalışmada tabakhane atık suyunun düşük hücre akımlı ve çözünebilen elektrotlar kullanarak EC ile arıtımını incelemişlerdir. Çalışma sonucunda alüminyum elektrotlara kıyasla yumuşak çelik elektrotlar kükürt gideriminde % 90’ın üzerinde daha verimli olmuştur. Fakat arıtım işlemi sırasında, demir (II) sülfürün tipik siyah çökeltisi oluşmuştur. Alüminyum elektrotlar renk gideriminde daha etkili olurken, kükürt giderimi % 12’nin altında kalmıştır. KOİ, amonyak, TOK, kükürt ve renk giriş derişimleri sırasıyla 2413,1 mg/L, 223,4 mg/L, 1004 mg/L, 112,3 mg/L ve 256 iken arıtım sonrası giderimler yüzde olarak sırasıyla 68, 43,1, 55,1, 96,7 ve 84,3 olarak bulunmuştur. EC işlemi sırasında absorbans spektrumu ve harcanan enerjiler de ele alınmıştır [55].

Trompette J.L. ve ark. (2007) yatıkları çalışmada amonyum destek elektrolitleri olduğu durumda alüminyum elektrotlar kullanarak lateks ve süt örneklerinin EC ile arıtımını incelemişlerdir. Aynı deneysel şartlarda karşılaştırmalı sonuçlar amonyum tuzunun daha iyi ve hızlı arıtıldığını göstermiştir. Bu davranışın kökeni amonyum/amonyak çiftlerinin tampon etkisi ve çözünen amonyak gazının üretilen birleşikler üzerindeki bağlama etkisidir. EC işleminde amonyum destek elektrolitleri iletkenliği artırmak için çok miktarda kullanılsa da, yapılan çalışmalarda daha iyi ve hızlı faz ayrımı sağlanmıştır. Sonuçların ışığında harcanan elektrikte önemli düşüş (% 30) sağlandığı görülmüştür [38].

Zodi S. ve ark. (2009) yaptıkları çalışmada tekstil atık suyunu EC ile arıtmışlar ve işletme değişkenlerinin çamur çökelme özelliği üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Elektrot olarak kullanılan malzeme, akım yoğunluğu, pH ve arıtım süresinin çamur çökelme karakteristiği üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Arıtım süreci; ön arıtım olarak EC ve ardından yumaklaştırıcı eklenmeden gerçekleştirilen çökeltme adımından oluşmaktadır. İşletme koşullarına bağlı olarak EC'nin ardından çamur çökelme hızı ölçülmüştür. Çamur çökelme verileri kullanarak çamur çökelme hızını öğrenmek için bazı deneysel formüllerle karşılaştırma yapılmıştır. Son olarak en iyi işletme koşullarının belirlenmesi için çamur çökelme indisine bakılmıştır. Askıda katılarda kayda değer miktarda düşüş gözlenirken, düşük bulanıklık da rapor edilmiştir. Demir elektrot kullanılan deneylerde demir hidroksitlerin morfolojisine bağlı olarak çökeltmenin biraz daha hızlı olduğu farkedilmiştir. Bu da demir hidroksitlerin, alüminyum hidroksitlerden daha yüksek yoğunluğa sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Çözünen demir arttıkça çökelme hızının da arttığı saptanmıştır. Bu da bulanıklık ve askıda katı madde derişimlerinde giderim veriminin artması anlamına gelmektedir. Başlangıç pH'sının etkisi elektrolitik metal hidroksil oluşumu tarafından büyük oranda düşürülmüştür. Buna karşın çok alkali ortam, nötral alüminyum hidroksitlerin çözünebilen $Al(OH)_4^-$ 'lere olan üstünlüğünü sınırlanmış, bu da tekniğin verimini düşürmüştür. Demir elektrotta ise $Fe(OH)_3$ 'ün nötral ve alkali ortamlardaki baskınlığı nedeniyle, yüksek pH'ın atıksu arıtımında bir avantajı olduğu anlaşılmıştır [1].

Morena – Casillas H. A. ve ark. (2006) yaptıkları çalışmada KOİ giderimi için EC mekanizmasını incelemişlerdir. Yapılan çalışma; EC kullanılarak KOİ giderimine ilişkin bir mekanizma geliştirmeyi amaçlamaktadır. Çalışmada iki set deney ve bir KOİ giderim mekanizması sunulmuştur. Bu mekanizma veriler ve gözlemlerle uyushmaktadır. EC'nin yan ürünleri ile aynı karakterizasyona uyarken, demir Pourbaix diyagramı ve çözünbilme diyagramları oluşturulmuştur. Son olarak KOİ'ye etki eden etmenlerden söz edilmiştir [45] .

Deneyler sonucunda KOİ giderim verimi ve değişkenliğinin aşağıdaki olaylara bağlı olduğu anlaşılmıştır.

- Demir elektrotlarla yumak oluşumu genelde pH 7,5 ve üzerinde gerçekleştiği,
- Organik maddelerin Fe(II) ve/veya Fe(III)'e karşı etkin olduğu,
- Oluşan birleşiklerin çözünbilirliği,
- Çıkış pH'sına (özellikle asidik çözeltiler için KOİ gideriminde çıkış pH'sı önemlidir ve bu nedenle giriş pH'sı üzerinde değil atık suyun asitliği üzerindeki artışa bağlıdır),
- Elektrot olarak kullanılan malzemeye.

Hernández I. L. ve ark. (2007) yaptıkları çalışmada anot malzemenin EC verimi üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Karışık endüstriyel atıksulardan organik kirlilik giderimi alüminyum, demir ve alüminyum + demir EC sistemleri kullanılarak değerlendirilmiştir. En uygun koşullar olan pH 8 ve 45,45 A/m² akım yoğunluğunda, elektrokimyasal yöntem ile bütün organik kirleticiler için yüksek verime ulaşılmıştır. En uygun sistemde (alüminyum + demir) KOİ % 69, BOİ₅ % 71, renk % 83, bulanıklık % 80 ve toplam koliform % 99 oranında giderilmiştir. Son olarak EC sonucu oluşan çamur elektron tarama mikroskobu (SEM) ve enerji dağılım X-Ray analizi (EDS) ile ölçülmüştür. Aynı işletme koşulları altında alüminyum ve demir elektrotlar dışkı kaynaklı koliform ve bulanıklık gideriminde benzer sonuçları vermiştir [2].

Fakat renk gideriminde alüminyum daha etkiliyken, demir elektrotlar KOİ gideriminde daha iyidir. Bu yüzden yüksek KOİ ve renk giderim verimleri sağlamak için alüminyum ve demir elektrot birlikte kullanılmıştır [2].

Holt P. K. ve ark. (2001) yaptıkları çalışmada kimyasal pıhtılaştırma ile EC'nin nicel olarak karşılaştırmasını yapmışlardır. Bu iki yaklaşım kirletici olarak kil içeren suyun bulanıklığını gidermede uygulamışlardır. Kimyasal pıhtılaştırma alüminyum sülfat kullanılarak kavanoz deneyinde gerçekleştirilmiştir (4 mg Al/L ince dağılmış kil parçacıklarını etkili şekilde karasızlaştırmak için gerekli en düşük derişimdir). Eş yük noktansının pH~7,8 olduğu yerlerde orta derecede alum dozlamasında (4 – 20 mg Al/L) etkili bir pıhtılaştırma gözlenmiştir. İşletme akımının kirletici giderim verimi tarafından belirlendiği kesikli EC reaktöründe üç aşama (durağan, etkin ve kararlı) saptanmıştır. Etkin aşamada oluşan Eş yük noktasında en yüksek bulanıklık düşüşü sağlanmıştır. Kararlı aşamada devam eden alüminyum hidroksit çökmesi ve bulanıklıktaki düşüş süpürme pıhtılaştırması mekanizmasına işaret eder. En yüksek akım (2A) en kısa zaman olan 30 dakika sonunda bulanıklığı % 1'e düşürmüştür ve en yüksek verim en düşük akımda (0,25A) sağlanmıştır (Eklenen alüminyum başına kirletici giderimi olarak). EC'nin dinamik doğası durağan, etkin ve kararlı olmak üzere üç aşamadan oluşmaktadır. Durağan aşamada bulanıklık giderimi olmamıştır ve bu aşama pH 8,3 – 8,8 arasında sabitlenmiştir (İlk anda oluşan artıştan sonra). Etkin aşamada eş yük noktasına ulaşılır ve bulanıklık hızla düşmeye başlar, bu arada kararlı aşama bulanıklığı ortaya çıkmıştır. Kil gideriminde uygulanan akıma bağlı olarak kolloidler kritik alüminyum derişiminde karasızlaştırılmışlardır. Sonuçlar etkin aşamada soğurma ile giderim mekanizmasının baskın olduğunu göstermiştir. Daha sonraki bulanıklık gideriminde kararlı aşamada, süpürme pıhtılaştırması mekanizmasının etkili olduğu anlaşılmıştır [5].

Kumar N. S. ve Goel S. (2009) yaptıkları çalışmada sürekli akışlı EC işlemi ile içme suyundaki arsenik ve nitratın giderimini etkileyen etmenlerin incelemişlerdir. Laboratuvar ölçekli dikdörtgen EC reaktöründen sonra süzme kolonu kullanılarak içme suyunun arıtımı simüle edilmiştir. Kirletici giderim verimi arsenik ve nitrat içeren iki farklı suda (içme suyu ve damıtık su) gerilimler 10 – 25 V arasında değişirken incelenmiştir. En yüksek giderim verimleri, nitrat için 25 voltta % 84 ve arsenik için 20 voltta % 75 olarak bulunmuştur. İçme suyu ile damıtık su arasında kirletici giderim verimi bakımından önemli bir fark görülmemiştir. Arseniğin giriş derişimi 1 ppm'den 2 ppm'ye çıkarılınca giderim veriminde % 10 artış olmuştur. EC reaktöründe arıtılan suyun çıkış bulanıklığı 52 NTU olarak ölçülmüş ve yatışkın halde çıkış bulanıklığının kabul edilebilir sınırlara (5 NTU) indirilmesi için süzme işlemi yapılmıştır. İz kullanılarak sürekli akışlı reaktörün akış rejiminin tıkaç akım mı yoksa tam karıştırmalı akım mı olduğunu anlamak için deneyler yapılmış ve sonuçlar reaktörün ideal tam karıştırmalı akıma çok yakın olduğunu ortaya koymuştur [7].

Koby M. ve ark. (2006) yaptıkları çalışmada tekstil atıksuyu için farklı elektrot bağlantıları ile EC'nin tekno-ekonomik değerlendirmesini yapmışlardır. Demir ve alüminyum elektrotlar tek kutuplu paralel (MP-P), tek kutuplu seri (MP-S) ve iki kutuplu seri (BP-S) olmak üzere üç farklı biçimde bağlanmıştır. KOİ ve bulanıklık giderimleri işletme verimi ölçütleri olarak seçilmiştir. Yüksek bulanıklık giderimi için alüminyumda asidik ortam demirde ise nötr ortam daha iyi sonuç vermiştir. Demir elektrotta iki ölçüt için de yüksek akım yoğunluğu daha iyi sonuç vermiştir. Alüminyum elektrotta ise KOİ giderimlerinde akım yoğunluğu bağlantı biçimine göre belirgin bağımlılık göstermiş, fakat bulanıklığa ihmal edilebilecek etkide bulunmuştur. Demir elektrotta MP-P veya alüminyum elektrotta MP-S bağlantılar tüm işlemin verimi için uygun bağlantı şekilleri olarak bulunmuştur. İşlemin ekonomikliğinin hesaplanması sürecin değerlendirilmesinde giderim verimleri kadar önemli olduğu vurgulanmıştır. Toplam maliyetin hesaplanmasından elektrik, harcanan elektrotlar, işgücü, çamur yönetimi, bakım ve amortisman masrafları gibi doğrudan ve dolaylı masraflar dikkate alınmalıdır [10].

Sonuçlar MP-P bağlantı biçiminin iki elektrolit tipi içinde en maliyet-etkin biçim olduğunu göstermiştir. Her iki elektrotta KOİ ve bulanıklık gideriminde benzer sonuçlar vermiş olsalar da, düşük malzeme maliyeti nedeniyle demir elektrotun tercih edilmesi gerektiği anlaşılmıştır. Son olarak karşılaştırmalı çalışmalar KOİ ve bulanıklık giderim seviyeleri için EC'nin CC'ye göre daha az pıhtılaştırma harcanması, daha az çamur üretimi ve ortamın pH'sını daha kararlı hale getirmesi bakımından daha ekonomik olduğunu göstermiştir. CC'de FeCl_3 tercih edilmiştir. Diğer yandan MP-P bağlantılı demir elektrotla EC'de deneysel koşullar 30 A/m^2 akım yoğunluğu ve 15 dakika arıtım süresinde iken arıtım maliyeti $0,245 \text{ \$/m}^3$ bulunmuştur. CC'nin işletme maliyetlerinin EC'den 3,2 kat daha fazla olduğu saptanmıştır [10].

Cañizares P. ve ark. (2007) yaptıkları çalışmada atık suyun EC ile arıtımın modellemesini yapmışlardır. Kaolin asıltısının arıtımı sırasında elde edilen verilerle birlikte test edilerek EC işlemi için bir matematik model geliştirmişlerdir. Model, farklı alüminyum türleri derişime ve pH'ya bağlı bir işlev olarak tanımlamakta ve daha sonra bu mevcut türleri suda bulunan kirleticiyle verdikleri tepkimenin bir fonksiyonu olarak birkaç model türüne ayırmaktadır. Kaolin süspansiyonun EC ile arıtmada, iki işlem birincil olanlar olarak sayılmıştır: Kaolin parçacıklarının yük nötralleştirmesi (katyonların soğurması veya yüklü alüminyum hidroksillerin kaolin parçacıklarını çökeltmesi) ve büyüyen çökeltiye parçacıkların yapışması. Deneysel gözlemlerin az sayıda parametre ile iyi bir şekilde tekrarlanabilirliğinin sunulan modelin güvenilirliğini desteklemekte ve yapılan varsayımları doğrulamakta olduğu saptanmıştır [39].

Meunier N. ve ark. (2008) yaptıkları çalışmada metal içerikli sızıntı sularını EC ile arıtmışlardır. Çalışmada farklı metal ve Cl^- içerikli asidik sızıntı sularının EC ile arıtımındaki etkinliklerine bakmışlardır. EC işlemi yumuşak çelik elektrotlarla, akımın $3,0 \text{ A}$ olduğu 90 dakikalık arıtım süresinde gerçekleştirilmiştir [56].

Ortamda düşük derişimli Pb (30 – 120 mg/L) ve Zn (18 – 40 mg/L) varken yüksek ve düşük Cl⁻ derişimleri ile arıtımda EC'nin etkinliği benzer bulunmuştur. Sızıntı suyu zararlı metallerle (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb ve Zn) zenginleştirildiğinde, seçilen metalin giriş derişimi 100 mg/L'ye ayarlandığında, deneyler sonunda Cd ve Ni dışında geri kalan metal derişimleri evsel atıksu boşaltım sınırları üstünde çıkmıştır. Aynı şekilde aynı suyun düşük Cl⁻ içeren tipi de. EC arıtımı Cl⁻ içeriği düşük olan atıksudan Cd arıtımında Cl⁻ içeriği yüksek olan atık suya göre daha etkiliyken, Ni için tersinin geçerli olduğu görülmüştür. Diğer yandan EC'nin Pb (200 – 1950 mg/L) giderimi için de çok verimli olduğu anlaşılmıştır. Giriş derişimi ne olursa olsun Pb % 94 oranında giderilmiştir. Fakat tüm tepkime birinci dereceden iken, hız katsayısına (k) göre kurşun düşük Cl⁻ içerikli sudan ($k = 0,104 - 0,091 \text{ dk}^{-1}$) yüksel Cl⁻ içerikli suya ($k = 0,02 - 0,073 \text{ dk}^{-1}$) göre daha kolay giderildiği gösterilmiştir. Enerji, elektrik ve arıtım işlemlerini içeren maliyet hesabına göre 12,4 – 20,3 TÇK/\$ olarak bulunmuştur [56].

Şengil İ. A. ve Özacar M. yaptıkları çalışmada mandıra atık suyunu yumuşak çelik elektrotlar kullanarak EC yöntemi ile arıtmışlardır. Mandıra atık suyunda KOİ ve yağ-gresin doğru akım (DC) EC kullanılarak giderimi çalışmışlardır. İşlemden giriş pH'sı, elektroliz süresi, giriş KOİ derişimi ve akım yoğunluğu incelenmiştir. Sıvı fazdaki KOİ ve yağ-gres demir elektrotlar kullanıldığında etkili bir şekilde giderilmiştir. Her bir işletme değişkeni için en uygun aralık deneysel olarak belirlemiştir. Kesikli akışta yapılan deneysel sonuçlar, sıvı fazdaki KOİ ve yağ-gresin etkili şekilde giderildiğini göstermiştir. Toplam KOİ ve yağ-gres giderim verimleri sırasıyla % 98 – 99 bulunmuştur. 18.300 mg/L KOİ ve 4.579 mg/L yağ-gres içeren suyun iyi akım yoğunluğu, pH ve elektroliz süresi sırasıyla 0,6 mA/cm², 7 ve 1 dakikadır. KOİ giderimi için harcanan enerji 0,003 kg / kWh bulunmuştur [57].

Koby M. ve ark. (2009) yaptıkları çalışmada durulama sularından çinko ve fosfat giderimini kesikli ve sürekli akışlı EC reaktörlerinde incelemiştir. Otomotiv montaj fabrikası kaynaklı durulama sularından çinko ve fosfat gideriminin demir ve alüminyum elektrotlar kullanılan kesikli EC reaktöründe incelemiştir [58].

İşlemede pH, akım yoğunluğu, elektrot pıhtılaştırma ve işletme süresi gibi değişkenlerin etkisi, fosfat ve çinko giderim verimleri, harcanan elektrik ve elektrota bağlı olarak araştırılmıştır. Alüminyum elektrot için 60,0 A/m² akım yoğunluğu, 5,0 pH ve 25 dakika işlem süresi ve demir elektrot için 60,0 A/m² akım yoğunluğu, 3,0 pH ve 15 dakikalık işlem süresi olan en uygun işletme değişkenleri, demir elektrotta fosfat ve çinko giderimi sırasıyla % 97,7 ve 97,7, alüminyum elektrotta fosfat ve çinko giderimi ise sırasıyla % 99,8 ve 96,7 olarak bulunmuştur. Akım yoğunluğunun 10'dan 100 A/m²'ye yükseltilmesi, alüminyum elektrot tüketimi 0,01'den 0,35 kg elektrot/m³'e, demir elektrot tüketimini de 0,20'den 0,62 kg elektrot/m³'e çıkarmıştır. Enerji tüketimleri ise alüminyum elektrot için 0,18 – 11,29 kWh/m³, demir elektrot için 0,24 – 8,47 kWh/m³ olarak bulunmuştur. Sürekli akışta akış hızının 50'den 400 mL/dk'ya çıkarılması, fosfat ve çinko giderim verimlerini düşürmüştür. SEM ve EDX kullanılarak çamurda bulunan elementler ve morfolojileri tanımlanmıştır [58].

Merzouk B. ve ark. (2008) yaptıkları çalışmada EC-EF tekniği kullanarak bulanıklık ve ağır metal ayırımı yapmışlardır. Çalışmada kesikli EC-EF reaktöründe pH, başlangıç derişimi, arıtım süresi, akım yoğunluğu, elektrotlar arası uzaklık ve iletkenlik gibi işletme değişkenlerinin etkisi incelenmiştir. En uygun işletme değişkenleri belirlenerek tekstil atıksuyu ve bazı ağır metallerin arıtımına uygulanmıştır. İlk olarak kesikli EC-EF reaktöründe farklı akım yoğunlukları (11,55, 18,6, 35,94, 56,64, 74,07 ve 91,5 mA/cm²) ve farklı elektrotlar arası mesafeler (1, 2 ve 3 cm) denenmiştir. 300 mg/L silika jel içeren su akım yoğunluğu 11,55 mA/cm², başlangıç pH'sı 7,6, iletkenlik 2,6 mS/cm, arıtım süresi 10 dakika ve elektrotlar arası uzaklık 1 cm iken bulanıklık gideriminde yüksek değerler (% 89,54) elde edilmiştir. Tekstil atık suyuna en uygun işletme değişkenleri uygulandığında askıda katı giderimi % 86,5, bulanıklık giderimi % 81,56, BOİ giderimi % 83, KOİ giderimi % 68 ve renk giderimi % 92,5'in üstünde bulunmuştur. Aynı şartlar altında Fe, Ni, Cu, Zn, Pb ve Cd gibi metallerin 50 – 600 mg/L aralığında giriş derişimleri ve 7,5 – 7,8 aralığında farklı pH'ları da çalışılmıştır. Bu deneyler sonucunda % 95 gibi giderim verimlerine 15 dakikadan az elektroliz sürelerinde ulaşılmıştır [59].

Zongo I. ve ark. (2008) yaptıkları çalışmada endüstriyel atıksulardan Cr^{6+} 'nın EC ile giderimini çalışmışlardır. Çalışmada hem demir hem de alüminyum elektrotlar kullanılmış ve kesikli akış uygulanmıştır. Kirliliğin artımı ilk olarak Cr^{6+} 'nın Cr^{3+} 'e indirgenmesi ve daha sonra nötral hidroksit formunda çökmesi ile elde edilmiştir. Cr^{3+} , Fe^{3+} ve Al^{3+} gibi birçok üç değerlikli türü araştırılması Cr içerikli atıktan alüminyum ve demir elektrotlar kullanılarak arıtım için en uygun pH'nın bulunması amaçlanmıştır. Bunlara ek olarak Cr^{6+} 'nın yüksek akım yoğunluklarında daha hızlı giderildiği gözlenmiştir. Alüminyum katot yüzeyinde Cr^{6+} 'nın doğrudan elektrokimyasal indirgenme olayı, deneysel indirgenme oranlarını öngörmeye yeterli olmamıştır. Demir elektrotlar kullanıldığında KOİ giderimi suda kromat bulunması durumunda demirin çözünmesini etkilememiştir. KOİ'de gözlenen azalma oranındaki farklar akla üretilen Cr^{3+} 'ün çökerek giderilmesinin $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'ün suda bulunması tarafından desteklendiğini getirmektedir. Hücrede atıksudaki Cr^{6+} 'nın giderimi, elektrotta üretilen Fe^{2+} 'nin kimyasal tepkimenin, havadaki oksijenle yükseltgenmenin ve demir katotta Cr^{6+} 'nın elektrokimyasal indirgenmesinin hesaba katılarak başarılı şekilde modellenabilir olduğu anlaşılmıştır [41].

Ün, Ü. T., ve ark. (2009) yaptıkları çalışmada alüminyum ve demir elektrotlar kullanarak mezbaha atıksuyunun birleşik süreçle arıtımını incelemişlerdir. Çalışmada yüksek bulanıklık (340 NTU'ya kadar), yüksek KOİ (4200 mg/L) ve koyu renge sahip mezbaha atıksuyunu, bulanıklık ve organik kirlilik derişimleri doğrudan boşaltım sınırlarının yasal sınırlar altına inecek şekilde arıtılmasını amaçlamışlardır. Deneylerde, akım yoğunluğu, başlangıç pH'sı ve destek elektrolit (Na_2SO_4) dozajı derişimlerinin sistemin verimine etkisi incelenmiştir. KOİ giderim veriminin akım yoğunluğu arttıkça arttığı gözlenmiştir. Suyun pH'sının (7,8) her iki elektrot için de uygun pH olduğu anlaşılmıştır. Na_2SO_4 derişiminin artırılması KOİ giderim verimini arttırmış ve enerji tüketimini de belirgin şekilde düşürmüştür. Alüminyum elektrot kullanılan deneylerde pıhtılaştırıcı yardımcısı olarak poli alüminyum klorür (PAC) kullanılmıştır. 0,75 g/L PAC eklenmesi ile % 94,4 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Belirtilen KOİ giderim verimi 237 mg/L KOİ'ye denk gelmektedir [60].

Bu da Türkiye’de izin verilen mezbaha atıksuyu boşaltım sınırlarını yakalamaktadır. Demir elektrot kullanılan deneylerde EC işlemi fenton süreciyle birlikte uygulanmıştır. % 81,1 KOİ giderim verimi % 9 H₂O₂ eklenmesiyle elde edilmiştir. Sonuç olarak birleşik süreçlerin EC’de mezbaha atıksularından bulanıklık ve KOİ giderimi için etkili bir yöntem olduğu bulunmuştur [60].

7. MATERİYAL ve METOD

7.1. Reaktif Kırmızı Boyar Maddesi ile Yapılan Çalışmalar

7.1.1. Materyal

Deneylerde reaktif kırmızı boyar maddesi ve saf su kullanılarak model atıksu oluşturulmuştur. Kullanılan reaktif kırmızı boyar maddesi kimyasal olarak monokloro ve triaznyl azo boyalarının bir karışımıdır. Oluşturulan atıksuyun özellikleri Çizelge 7.1’de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Reaktif kırmızı boyar maddesi ile yapılan çalışmalarda kullanılan atıksuyun özellikleri

Parametre	Birim	Değer
pH		7,1
İletkenlik	$\mu\text{S/cm}$	441
KOI	mg/L	620
Boyar Madde Derişimi	mg/L	200

Tüm deneylerde başlangıç boyar madde derişimi 200 mg/L olan 500 mL atıksu kullanılmıştır. İletkenliğin yüksek olması için destek elektrolit olarak Na_2SO_4 eklenmiştir. Başlangıç pH’ın değiştirildiği çalışmalarda 0,1 M H_2SO_4 ve 0,1 M NaOH kullanılarak pH ayarlaması yapılmıştır.

7.1.2. Deney Düzenegi

Çalışmada kullanılan demir reaktör 40 cm boyunda ve 3,5 cm çapındadır ve çalışma boyunca katot olarak işletilmiştir. Çalışmada kullanılan anot ise 1,25 cm çapa, 34 cm yüksekliğe sahip 3 adet demir çubuk elektrottan oluşmuştur. Demir çubuklar birbiriyle üçgen oluşturacak şekilde reaktörün merkezine yerleştirilmiştir. Şekil 7.1’de deney düzenegi görülmektedir.



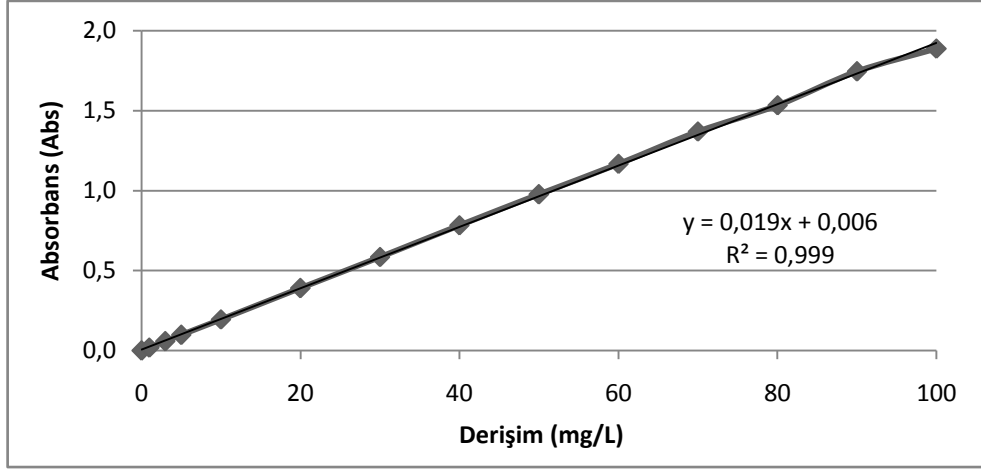
Şekil 7.1. Reaktif kırmızı boyarmaddesi ile yapılan deneylerde kullanılan düzenek

Deneyler kesikli deri döngülü akışta gerçekleştirilmiştir ve akış hızı pompa ile ayarlanmıştır. Gerekli enerji güç kaynağından sağlanmıştır. Akım yoğunlukları güç kaynağından istenilen büyüklüğe ayarlanmıştır. Akım yoğunluğu hesaplaması EK 1’de verilmiştir. Atıksuyun sıcaklık kontrolü için sisteme geri soğutucu eklenmiştir. Deneylerde kullanılan reaktör ile ilgili çizimler ve reaktörün boyutlandırılması EK 2’de verilmiştir.

7.1.3. Analiz

a) Boyar Madde Tayini

Deneyler sırasında boyar maddelerin absorbanları Shimadzu UV–1700 PharmaSpec UV spektrofotometresi ile yapılmıştır. Kullanılan cihaz EK 4’de verilmiştir. Model atıksuyun arıtmadan önce ve arıtmadan sonra absorbanı spektrofotometrik olarak en yüksek pik verdiği dalga boyu olan 510 nm’de okunarak tayin edilmiştir. Boyar madde derişimleri ise 14 farklı derişiminde hazırlanmış olan çalışma doğrusu kullanılarak hesaplanmıştır. Çalışma doğrusu Şekil 7.2’de verilmiştir.



Şekil 7.2. Derişim hesaplamalarında kullanılan çalışma eğrisi

b) KOİ Tayini

Suda bulunan organik kirlilik kapalı geri alıcı (close reflüks) yöntemi ile KOİ deneyleri yapılarak belirlenmiştir (Standard metod 5220). Yöntemde kullanılan (Lovibond ET 125 SC) KOİ reaktörü EK 5’de verilmiştir.

7.1.4. Deneylerde Kullanılan Yardımcı Araçlar

Ölçümler yapılmadan önce örnekler 5 dakika süreyle 5000 devir.dk⁻¹ hızla santrifüj (Hettich EBA 20) işlemine tabi tutulmuştur. EK 6’da santrifüj işlemlerinde kullanılan cihaz görülmektedir. Deneyler süresince iletkenlik (Radiometer Pioneer 30), pH ve sıcaklık (Hanna instruments pH 301) ölçümleri yapılmıştır. EK 7’de kullanılan iletkenlik ölçer verilmiştir. pH ve sıcaklık ölçümleri için EK 8’de görülen cihaz kullanılmıştır. Artılmış atıksudaki demir iyonları derişimi Alev Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (Varian Spectra A250 Plus) ile belirlenmiştir. Deneyler sonucunda ortaya çıkan çamurun nicel kimyasal analizi X-ray Florasan Spektrofotometre (XRF) ve çamurun faz bileşimi X-ray difraktometre (Cu K_α radiation $\lambda = 1,540 \text{ Å}$) (XRD) (Rigaku Rint 2200) ile belirlenmiştir.

7.2. Gerçek Tekstil Endüstrisi Atıksuyu ile Yapılan Çalışmalar

7.2.1. Materyal

Yerel bir tekstil endüstrisinden sağlanan atıksuyun özellikleri Çizelge 7.2’de verilmiştir.

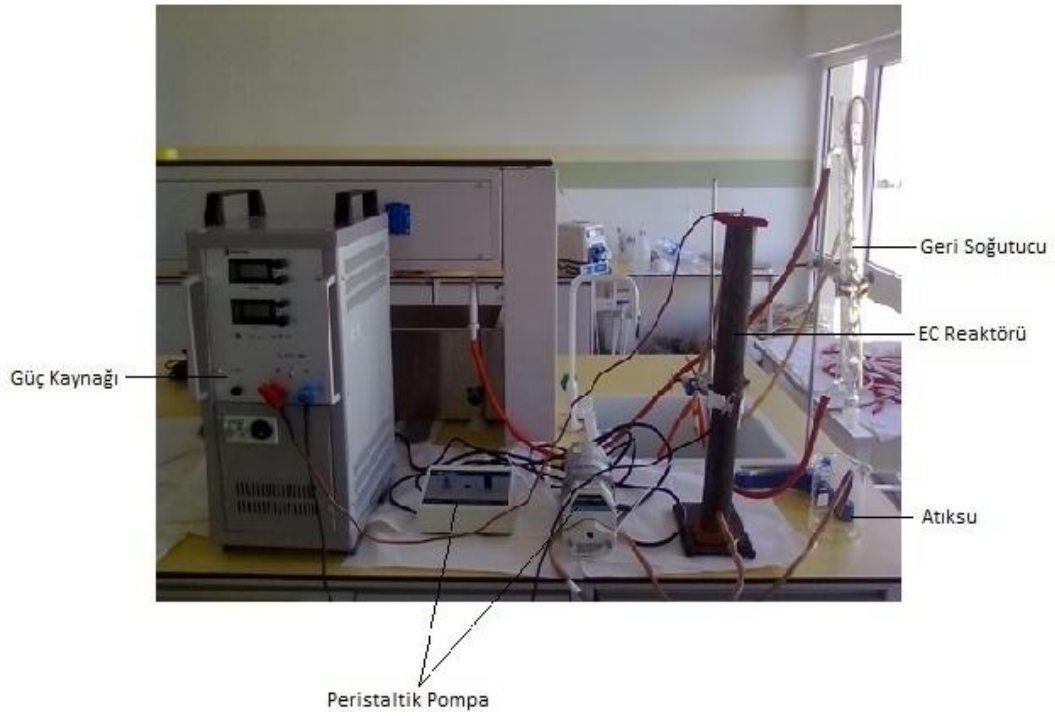
Çizelge 7.2. Gerçek tekstil atıksuyu ile yapılan çalışmalarda kullanılan atıksuyun özellikleri

Parametre	Birim	Değer
pH		9,01
İletkenlik	$\mu\text{S/cm}$	739
KOİ	mg/L	1953
Absorbans (553 nm)	Abs.	0,337
Renk		Mor (Viyolet)

İletkenliğin yüksek olması için destek elektrolit olarak Na_2SO_4 eklenmiştir. Başlangıç pH’sının değiştirildiği çalışmalarda 0,1 M H_2SO_4 kullanılarak pH ayarlaması yapılmıştır.

7.2.2. Deney Düzeneği

Deneylerde, 50 cm yüksekliğinde ve 4,3 cm çapında demir silindir katot olarak kullanılmıştır. Bu reaktörün içine 1,6 mm çapında demir tellerden oluşan örgü (Hexagonal Wire Netting) sarılarak dolgu şeklinde yerleştirilmiştir. Bu dolgunun yüksekliği 50 cm’dir. Anot görevi gören demir teller reaktörün merkezine yerleştirilmiş ve atıksu alttan beslenerek üstten arıtılmış alınarak besleme tankına pompalanmıştır. Buradaki atıksu tekrar reaktöre beslenerek kesikli geri döngülü akış sağlanmıştır. 90 dakika arıtım yapılmıştır. Belirli zaman dilimlerinde besleme tankından alınan örneklerle KOİ ve renk analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.3’de deneylerde kullanılan düzenek görülmektedir.



Şekil 7.3. Gerçek atıksu ile yapılan çalışmalarda kullanılan düzenek

Akış tipi kesikli geri döngüdür ve akış hızı pompa kullanılarak ayarlanmıştır. Enerji ihtiyacı güç kaynağı kullanılarak sağlanmıştır ve istenilen değerlere ayarlanmıştır. Akım yoğunluğu hesaplaması EK 1’de verilmiştir. Geri soğutucu kullanılarak ısınma sorununun önüne geçilmiştir. Deneylerde kullanılan reaktör ile ilgili çizimler ve reaktörün boyutlandırılması EK 3’de verilmiştir.

7.2.3. Analiz

a) Boyar Madde Tayini

Gerçek tekstil atıksuyu için renk atıksuyun en yüksek absorbans değerini verdiği 533 nm’de spektrofotometrik (Shimadzu UV–1700 PharmaSpec UV) olarak ölçülmüştür. Ölçümlerde kullanılan cihaz EK 4’de verilmiştir.

b) KOİ Tayini

Suda bulunan organik kirlilik geri alıcı yöntem ile KOİ deneyleri yapılarak belirlenmiştir (Standard metod 5220). Yöntemde kullanılan (Lovibond ET 125 SC) KOİ reaktörü EK 5’de verilmiştir.

7.2.4. Deneylerde Kullanılan Yardımcı Araçlar

Ölçümler yapılmadan önce örnekler 5 dakika süreyle $5000 \text{ devir.dk}^{-1}$ hızla santrifüj (Hettich EBA 20) işlemine tabi tutulmuştur. Kullanılan santrifüj cihazı EK 6’da görülmektedir. Deneyler süresince iletkenlik (Radiometer Pioneer 30), pH ve sıcaklık (Hanna instruments pH 301) ölçümleri yapılmıştır. EK 7’de kullanılan iletkenlik ölçer verilmiştir. pH ve sıcaklık ölçümleri için EK 8’de görülen cihaz kullanılmıştır. Arıtılmış atıksudaki demir iyonları derişimi Alev Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (Varian Spectra A250 Plus) ile belirlenmiştir. Deneyler sonucunda ortaya çıkan çamurun nicel kimyasal analizi X-ray Florasan Spektroskopi (XRF) (Rigaku ZSX Primus) ve çamurun faz çeşitliliği X-ray difraktometre (Cu K_α radiation $\lambda = 1,540 \text{ Å}$) (XRD) (Rigaku Rint 2200) ile belirlenmiştir.

8. BULGULAR

Yapılan çalışmada model atıksu ve gerçek tekstil atıksuyunun elektrokoagülasyon ile arıtımı çalışılmıştır. pH, akış hızı, akım yoğunluğu ve destek elektrolit derişimlerinin arıtım verimine etkileri incelenmiştir. Akış tipi olarak kesikli geri döngülü deneyler yanında sürekli akış koşullarında da reaktörün işletme verimi incelenmiştir. Deneylerde verimler KOİ ve boyar madde giderimi ve giderim yüzdeleri analiz edilerek değerlendirilmiştir. Ayrıca her deney için elektrik tüketimleri hesaplanmıştır. Demir elektrotlar ile reaktif kırmızı boyar maddesi içeren atıksuyun ve gerçek tekstil atıksuyunun elektrokoagülasyonu sonucu oluşan katı ürün XRF ve XRD ile incelenmiştir. Reaktif kırmızı boyarmaddesi içeren atıksuyunun elektrokoagülasyonu sonrası çıkış suyunda demir analizi yapılmıştır. Her iki atıksuyunda giderim kinetiği hesaplamalarla ortaya konulmuştur. Elektrokoagülasyon ile arıtımın maliyetini anlayabilmek amacıyla her iki çalışma için de işletme maliyetleri hesaplanmıştır.

8.1. Reaktif Kırmızı İçeren Model Atıksu İle Yapılan Çalışmalar

200 mg/L reaktif kırmızı boyar maddesi içeren atıksu 620 mg/L KOİ değerine sahiptir. Atıksuyun elektrokoagülasyon yöntemi ile kesikli geri döngülü akışta arıtımı, akım yoğunluğu 10, 20 ve 30 mA/cm², pH 5, pH 7,1 ve pH 9, akış hızı 100, 200 ve 400 mL/dk ve destek elektrolit derişimi 0,05, 0,1, 0,2 M değerleri için 90 dakikalık deneylerle çalışılmış ve bu deneysel koşullarda arıtım verimi incelenmiştir. Ayrı bir çalışma olarak da, gerçek tekstil atıksuyu kullanılarak reaktörün arıtım veriminin incelendiği bir çalışma yapılmıştır. Arıtım sonucu oluşan çamurda analizler yapılmış ve faz çeşitliliği ortaya konmuştur. Arıtılmış suda demir analizi yapılmıştır. Arıtımın giderim kinetiği hesaplanmıştır. Son olarak işletme maliyetleri hesaplanmıştır.

8.1.1. Akım Yoğunluğunun Etkisi

Orijinal pH'da, 0,1 M Na₂SO₄ ilavesiyle, 200 mL/dk akış hızında atıksuya 10, 20 ve 30 mA/cm² akım yoğunlukları uygulanmış sonuçlar Çizelge 8.1, 8.2 ve 8.3'de verilmiştir. Şekil 8.2'de görüldüğü gibi akım yoğunluğu artırıldıkça arıtılmış atıksudaki KOİ derişimi düşmektedir. Şekil 8.3'de görüldüğü üzere KOİ giderim verimleri akım yoğunluğuyla doğru orantılıdır. Şekil 8.4 ve 8.5 göstermektedir ki boyar madde derişimi üç akım yoğunluğu için de ilk 10 dakikada nerdeyse tamamen giderilmekte, geri kalan sürelerde sabit ilerlemektedir. Elektrik tüketiminin incelendiği Şekil 8.6'da akım yoğunluğu arttıkça enerji tüketiminin arttığı görülmüştür. 30 mA/cm² akım yoğunluğunda başlangıç KOİ değeri olan 620 mg/L 90 dakikalık işlem sonucunda 22 mg/L'ye düşürüldüğü giderim veriminin % 96,45 olduğu görülebilir, boyar madde derişiminin 200 mg/L'den 1,08 mg/L'ye düşürülerek % 99,46 boyar madde giderimi sağlanmıştır.

En az enerji tüketimi de 10 mA/cm² akım yoğunluğunda 0,65x10⁻⁴ kWh/mg olarak hesaplanmıştır. EC uygulaması sonucunda alınan örneklerde meydana gelen renk giderimleri Şekil 8.1'de görülmektedir.



Şekil 8.1. Örneklenen sularda oluşan renk giderimleri

Çizelge 8.1. 10 mA/cm² akım yoğunluğunda yapılan deneysel çalışmanın sonuçları.
(C₀ = 200 mg/L, pH = 7,1, V = 200 mL/dk, C_{Na2SO4} = 0,1 M)

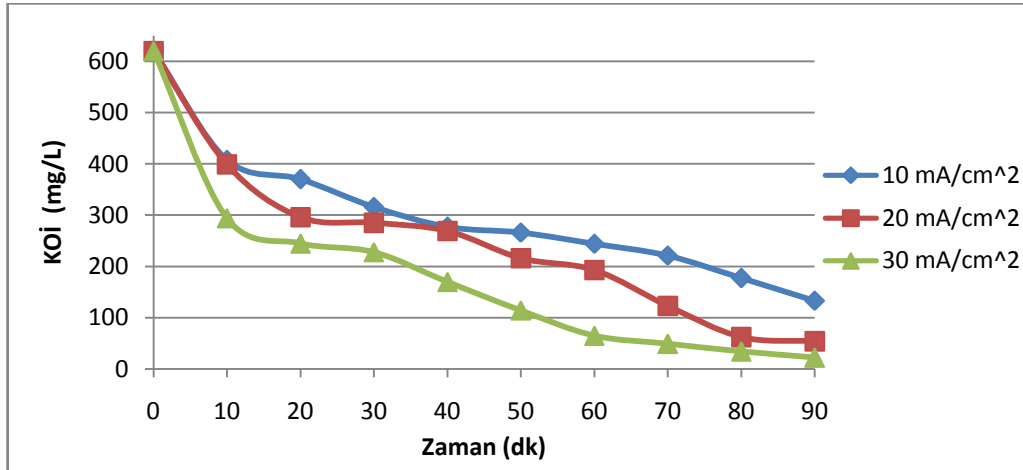
Zaman (dk)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Sıcaklık (°C)	Gerilim (V)	KOİ (mg/L)	% Giderim (KOİ)	Boyar Madde Derişimi (mg/L)	% Giderim (Boyar Madde Derişimi)
0	7,1	10,20	20,1	1,9	620	0	200	0
10	12,8	13,10	19,5	2,2	408	34,19	7,08	96,46
20	13,3	14,90	19,4	2,4	370	40,32	6,42	96,79
30	13,2	15,30	19,6	4,0	316	49,03	5,56	97,22
40	13,4	16,40	19,7	3,2	277	55,32	5,08	97,46
50	13,3	16,60	19,8	3,7	266	57,10	4,64	97,68
60	13,4	16,92	19,8	3,9	244	60,65	4,00	98,00
70	13,3	17,80	19,8	4,0	221	64,35	2,44	98,78
80	13,4	16,78	19,7	3,4	177	71,45	2,22	98,89
90	13,3	15,70	19,3	1,3	133	78,55	1,62	99,19

Çizelge 8.2. 20 mA/cm² akım yoğunluğunda yapılan deneysel çalışmanın sonuçları.
(C₀ = 200 mg/L, pH = 7,1, V = 200 mL/dk, C_{Na2SO4} = 0,1 M)

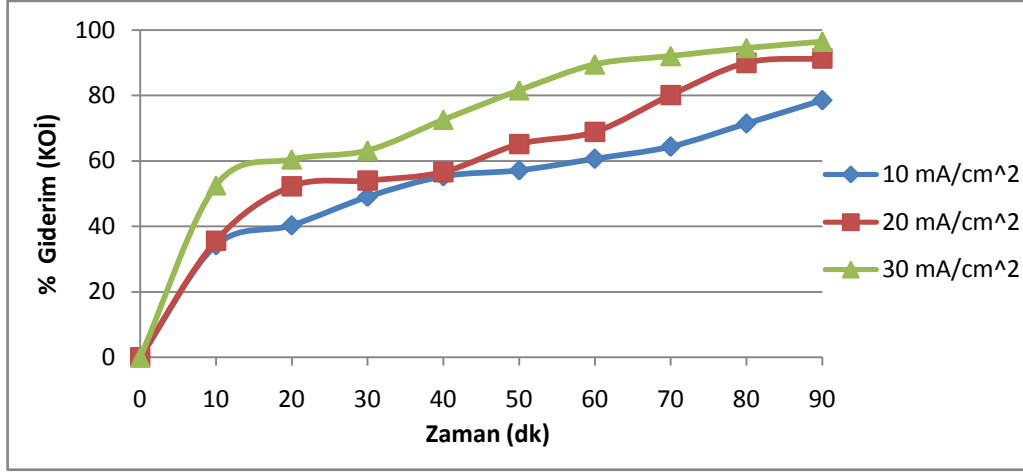
Zaman (dk)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Sıcaklık (°C)	Gerilim (V)	KOİ (mg/L)	% Giderim (KOİ)	Boyar Madde Derişimi (mg/L)	% Giderim (Boyar Madde Derişimi)
0	7,1	10,20	21,9	4,5	620	0	200	0
10	13,2	12,43	19,7	5,2	399	35,65	11,44	94,28
20	13,2	13,90	19,4	5,4	296	52,26	8,86	95,57
30	13,3	15,30	19,4	5,5	285	54,03	8,76	95,62
40	13,3	15,84	18,7	5,6	269	56,61	6,96	96,52
50	13,3	16,20	20,1	5,8	216	65,16	5,30	97,35
60	13,2	16,81	20,3	6,1	193	68,87	3,14	98,43
70	13,3	17,27	20,1	6,4	123	80,16	1,50	99,25
80	13,3	17,83	21,2	6,2	62	90,00	1,38	99,31
90	13,6	16,25	21,4	6,3	54	91,29	1,34	99,33

Çizelge 8.3. 30 mA/cm² akım yoğunluğunda yapılan deneysel çalışmanın sonuçları.
(C₀ = 200 mg/L, pH = 7,1, V = 200 mL/dk, C_{Na2SO4} = 0,1 M)

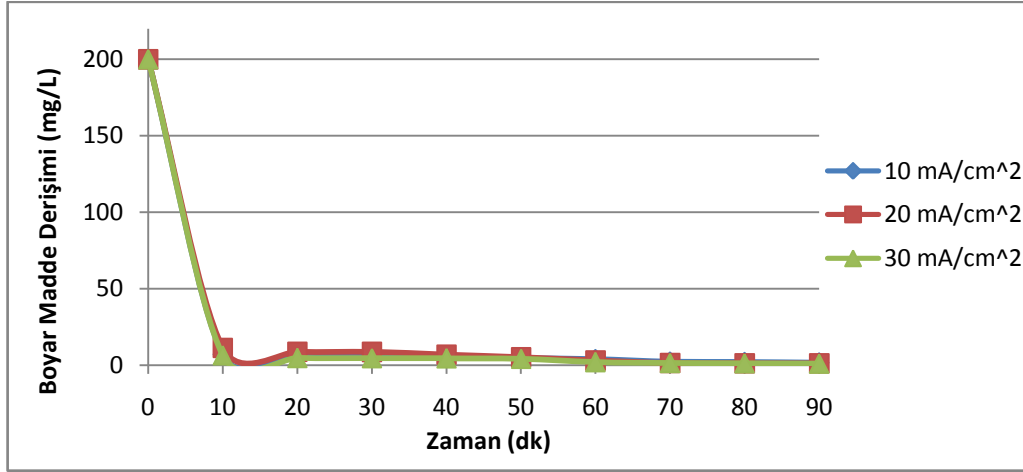
Zaman (dk)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Sıcaklık (°C)	Gerilim (V)	KOI (mg/L)	% Giderim (KOİ)	Boyarmadde Derişimi (mg/L)	% Giderim (Boyarmadde Derişimi)
0	7,1	10,20	24,1	5,1	620	0	200	0
10	13,0	17,03	21,9	7,2	294	52,58	6,56	96,72
20	13,0	17,41	21,6	7,0	245	60,48	4,78	97,61
30	13,2	18,65	22,6	7,3	228	63,23	4,64	97,68
40	13,2	19,46	23,2	7,8	170	72,58	4,54	97,73
50	13,3	19,56	23,5	8,1	114	81,61	4,30	97,85
60	13,3	18,76	23,7	8,8	65	89,52	2,04	98,98
70	13,2	19,08	23,6	9,4	49	92,10	1,58	99,21
80	13,4	19,35	23,8	9,8	34	94,52	1,40	99,30
90	13,5	19,54	23,8	10,3	22	96,45	1,08	99,46



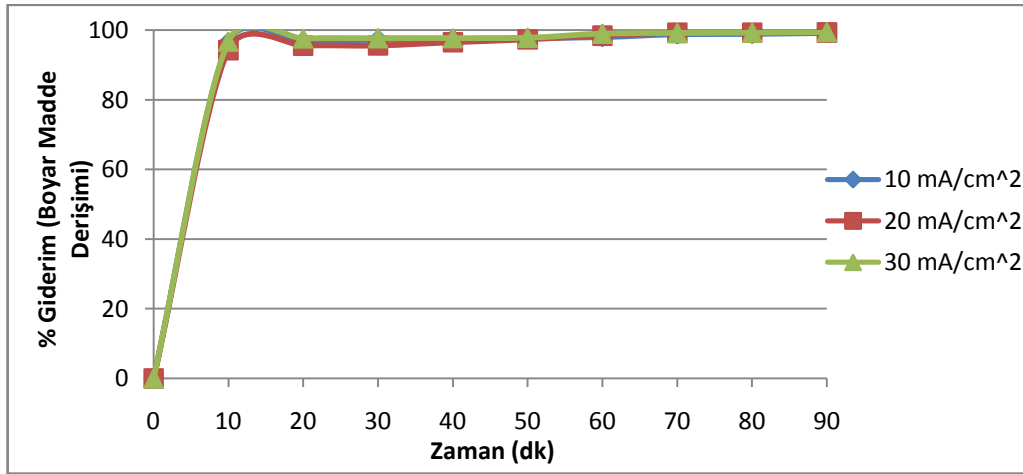
Şekil 8.2. Akım yoğunluğunun KOİ'ye etkisi



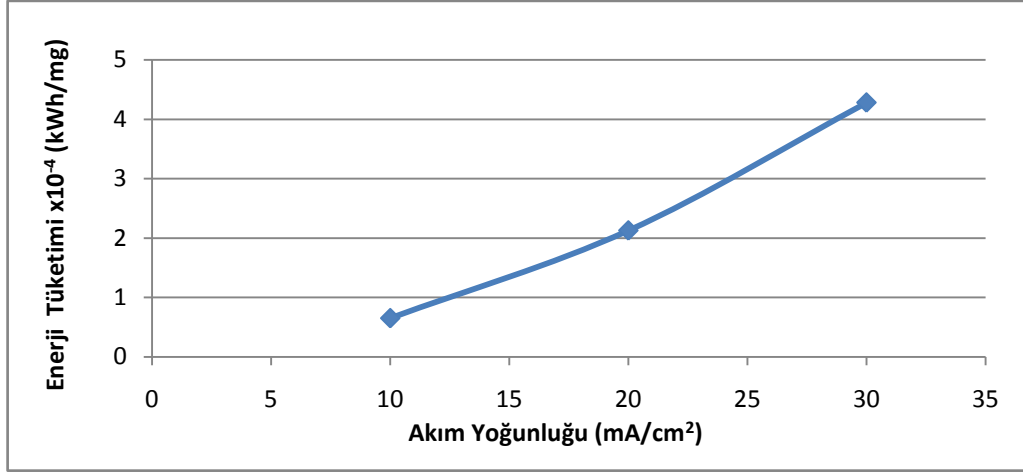
Şekil 8.3. Akım yoğunluğunun % giderime (KOİ) etkisi



Şekil 8.4. Akım yoğunluğunun boyaz madde derişimine etkisi



Şekil 8.5. Akım yoğunluğunun % giderime (boyaz madde derişimi) etkisi



Şekil 8.6. Akım yoğunluğunun enerji tüketimine etkisi

8.1.2. Başlangıç pH'nın Etkisi

Akım yoğunluğu 30 mA/cm², akış hızı 20 mL/dk ve destek elektrolit derişimi 0,1 M'de atıksuyun başlangıç pH'sı 5 ve 9 olarak ayarlanarak yapılan deneyler sonucu her bir pH için elde edilen deneysel sonuçlar Çizelge 8.3, 8.4 ve 8.5'de verilmiştir. Başlangıç 620 mg/L KOİ derişimi 90 dakika arıtım sonucu pH 5, 7,1 ve 9'da sırasıyla 155, 22 ve 126 mg/L olarak bulunmuştur. En iyi KOİ giderimi Şekil 8.7'den de görüleceği gibi orijinal pH olan 7,1 olarak bulunmuştur. Şekil 8.8'den KOİ giderim yüzdesinin de orijinal pH'da en iyi sonucu verdiği görülmektedir. Tüm pH'larda boyar madde giderimi sağlanmıştır. Şekil 8.9 ve 8.10'dan bu sonuçlar çıkarılmaktadır.

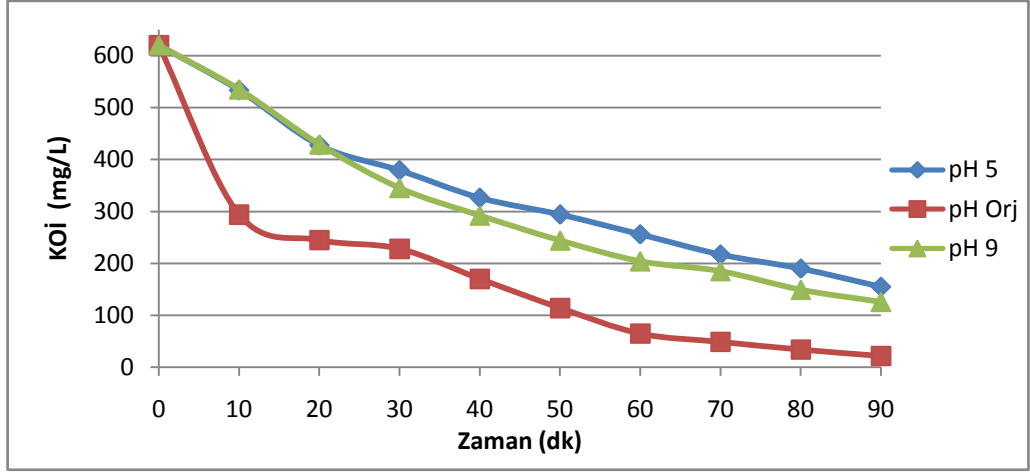
Arıtılan atıksu hacmi başına tüketilen enerji tüketimi için en iyi değerler Şekil 8.11'de görüldüğü üzere pH 7,1 olan orijinal pH'da elde edilmiştir.

Çizelge 8.4. pH 5 başlangıç pH'sında yapılan deneysel çalışmanın sonuçları. ($C_0 = 200 \text{ mg/L}$,
 $i = 30 \text{ mA/cm}^2$, $V = 200 \text{ mL/dk}$, $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,1 \text{ M}$)

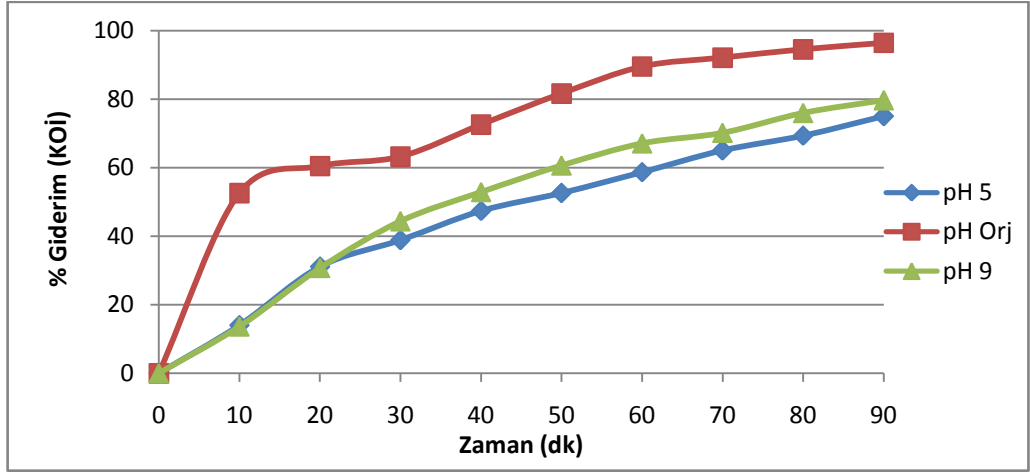
Zaman (dk)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Gerilim (V)	KOİ (mg/L)	% Giderim (KOİ)	Boyar Madde Derişimi (mg/L)	% Giderim (Boyar Madde Derişimi)
0	5,0	14,21	22,4	3,4	620	0	200	0
10	5,1	16,12	22,5	4,2	533	14,03	15,82	92,09
20	8,1	18,21	22,8	4,8	427	31,13	13,10	93,45
30	8,7	18,94	22,8	5,1	379	38,87	11,98	94,01
40	9,0	19,34	23,4	6,3	326	47,42	9,72	95,14
50	9,8	19,66	23,9	6,9	294	52,58	7,00	96,50
60	10,1	19,91	24,0	7,4	256	58,71	5,32	97,34
70	10,1	20,11	24,2	8,2	217	65,00	3,84	98,08
80	10,2	20,76	24,8	9,3	190	69,35	2,38	98,81
90	10,4	21,17	25,0	9,8	155	75,00	1,58	99,21

Çizelge 8.5. pH 9 başlangıç pH'sında yapılan deneysel çalışmanın sonuçları. ($C_0 = 200 \text{ mg/L}$,
 $i = 30 \text{ mA/cm}^2$, $V = 200 \text{ mL/dk}$, $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,1 \text{ M}$)

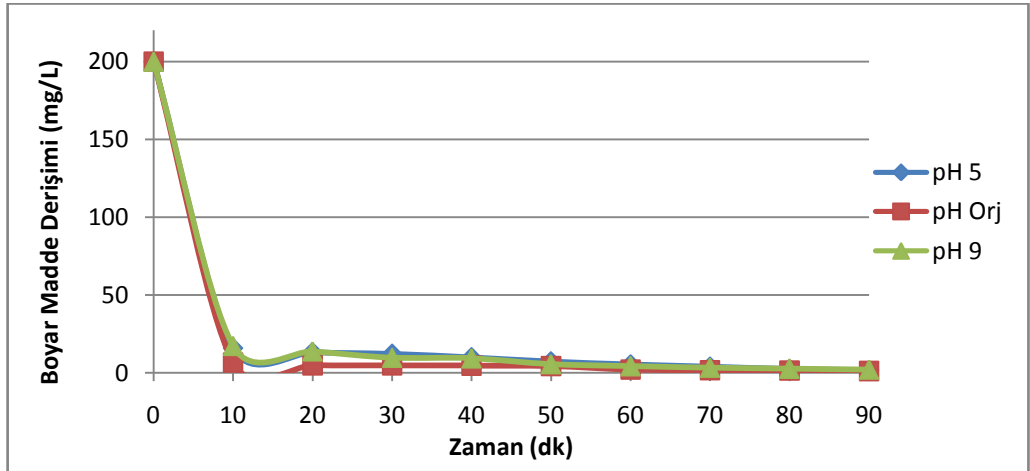
Zaman (dk)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Gerilim (V)	KOİ (mg/L)	% Giderim (KOİ)	Boyar Madde Derişimi (mg/L)	% Giderim (Boyar Madde Derişimi)
0	9,0	12,81	23,2	5,1	620	0	200	0
10	9,6	13,43	23,8	6,2	535	13,71	17,24	91,38
20	9,7	14,12	24,1	7,1	429	30,81	13,68	93,16
30	10,1	14,82	24,8	7,4	345	44,35	9,60	95,20
40	10,6	14,96	25,1	8,3	292	52,90	9,26	95,37
50	11,3	15,43	25,2	9,1	244	60,65	5,52	97,24
60	12,4	15,65	25,6	9,6	204	67,10	4,14	97,93
70	12,9	16,91	26,1	10,5	185	70,16	3,22	98,39
80	13,0	17,82	26,6	11,9	149	75,97	2,52	98,74
90	13,1	18,94	26,7	12,3	126	79,68	1,96	99,02



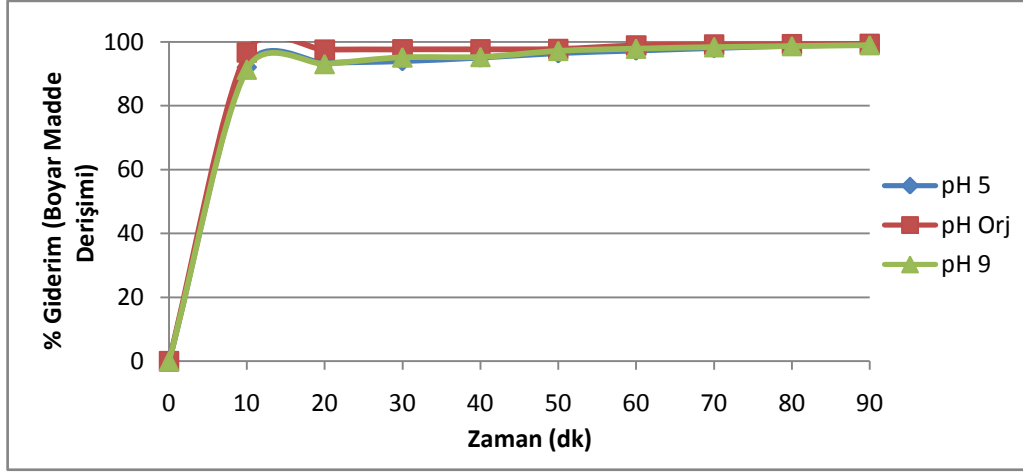
Şekil 8.7. Başlangıç pH'sının KOİ'ye etkisi



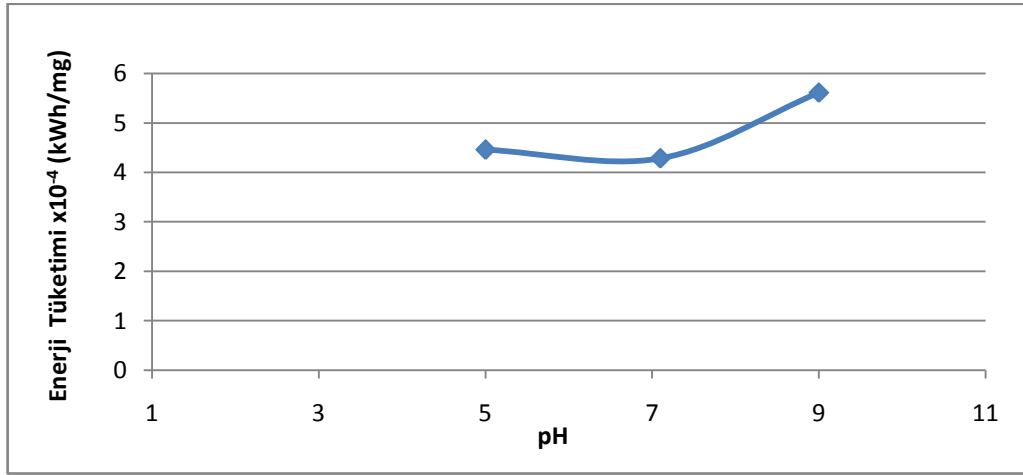
Şekil 8.8. Başlangıç pH'sının % giderime (KOİ) etkisi



Şekil 8.9. Başlangıç pH'sının boyar madde derişimine etkisi



Şekil 8.10. Başlangıç pH'sının % giderime (boyar madde derişimi) etkisi



Şekil 8.11. Başlangıç pH'sının enerji tüketimine etkisi

8.1.3. Akış Hızının Etkisi

30 mA/cm² akım yoğunluğu, 0,1 M Na₂SO₄ ilavesi ve pH 7,1'de 100, 200 ve 400 mL/dk akış hızlarında deneyler yapılmış ve etkileri incelenmiştir. Belirtilen akış hızlar için deneysel sonuçlar Çizelge 8.3, 8.6 ve 8.7'de verilmiştir. Organik madde giderimi Şekil 8.12'de görüldüğü gibi en iyi 200 mL/dak akış hızında elde edilmiştir. Buna doğru orantılı olarak KOİ giderim verimi de Şekil 8.13'de görülmektedir. Boyar madde derişimi ve giderim yüzdesi Şekil 8.14 ve 8.15'den de anlaşılabileceği gibi yine onuncu dakikadan itibaren her hız için yaklaşık aynıdır.

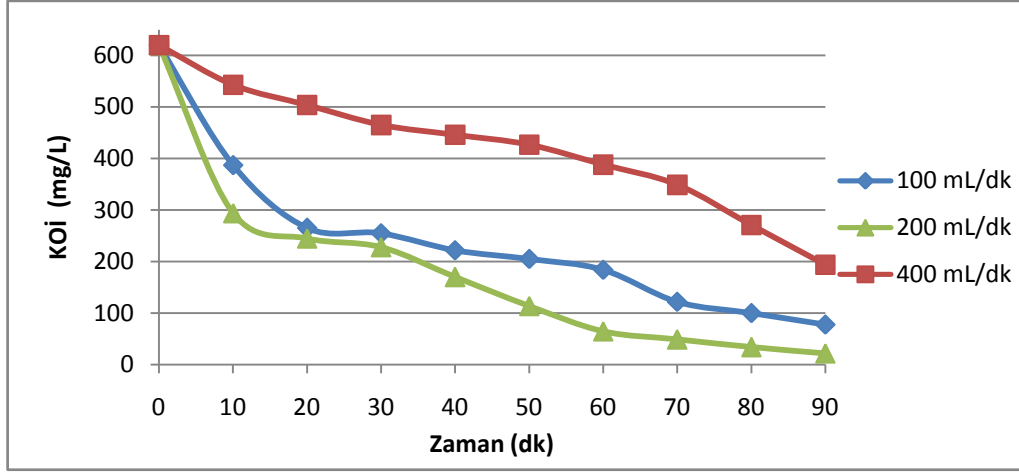
Elektrik tüketimleri de hesaplanmış ve Şekil 8.16’da verilmiştir. En az tüketim 100 mg/L akış hızında elde edilmiştir ve $1,75 \times 10^{-4}$ kWh/mg olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 8.6. 100 mL/dk akış hızında yapılan deneysel çalışmanın sonuçları. ($C_0 = 200$ mg/L, $i = 30$ mA/cm², pH = 7,1, $C_{Na_2SO_4} = 0,1$ M)

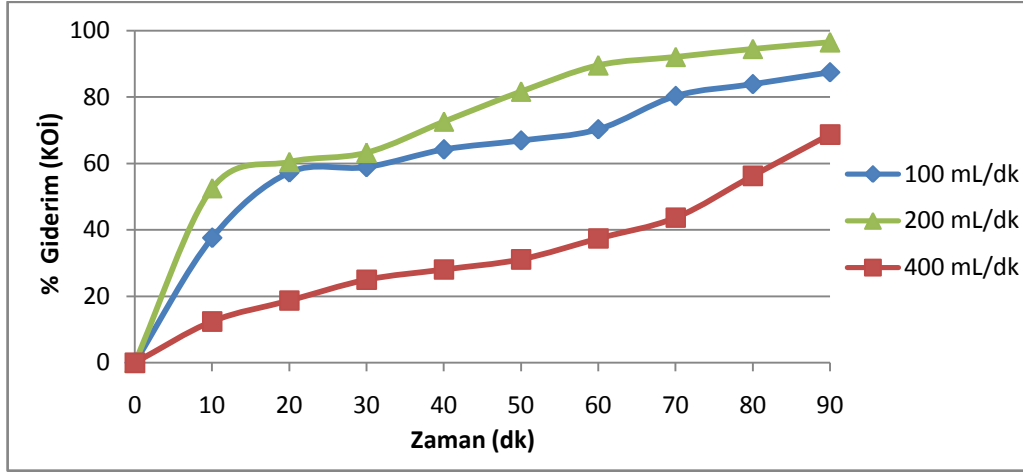
Zaman (dk)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Sıcaklık (°C)	Gerilim (V)	KOI (mg/L)	% Giderim (KOİ)	Boyar Madde Derişimi (mg/L)	% Giderim (Boyar Madde Derişimi)
0	7,1	10,20	22,8	1,9	620	0	200	0
10	11,8	12,11	22,9	2,2	387	37,58	7,54	96,23
20	12,3	13,94	21,7	2,4	265	57,26	6,14	96,93
30	12,5	14,23	21,6	4,0	255	58,87	5,54	97,23
40	13,4	15,85	20,7	3,2	222	64,19	4,98	97,51
50	13,3	16,24	20,8	3,7	205	66,94	4,48	97,76
60	13,4	16,85	20,8	3,9	184	70,32	4,00	98,00
70	13,3	17,30	20,5	4,0	122	80,32	1,78	99,11
80	13,4	16,38	20,7	3,4	100	83,87	1,32	99,34
90	13,2	15,27	20,3	1,3	78	87,42	0,66	99,67

Çizelge 8.7. 200 mL/dk akış hızında yapılan deneysel çalışmanın sonuçları. ($C_0 = 200$ mg/L, $i = 30$ mA/cm², pH = 7,1, $C_{Na_2SO_4} = 0,1$ M)

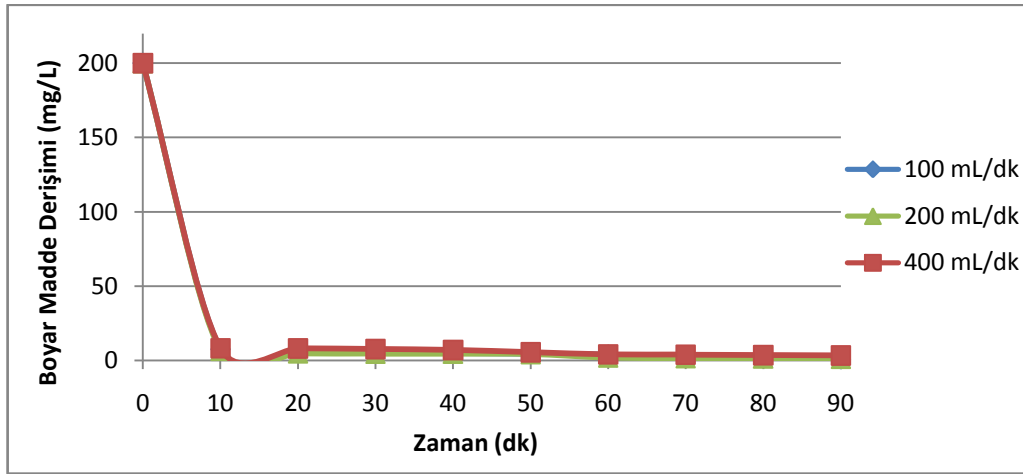
Zaman (dk)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Sıcaklık (°C)	Gerilim (V)	KOI (mg/L)	% Giderim (KOİ)	Boyar Madde Derişimi (mg/L)	% Giderim (Boyar Madde Derişimi)
0	7,1	10,20	27,7	2,9	620	0	200	0
10	12,4	18,73	29,5	2,9	543	12,42	8,30	95,85
20	13,0	18,86	27,1	3,0	504	18,71	8,16	95,92
30	12,9	20,00	26,4	3,6	465	25,00	7,74	96,13
40	12,4	20,20	26,5	4,0	446	28,06	7,04	96,48
50	13,0	21,41	26,9	5,1	427	31,13	5,60	97,20
60	13,0	21,76	27,2	6,0	388	37,42	4,10	97,95
70	12,8	20,33	27,6	6,4	349	43,71	4,00	98,00
80	12,8	21,23	24,7	4,9	271	56,29	3,64	98,18
90	12,8	21,25	24,6	4,0	194	68,71	3,40	98,30



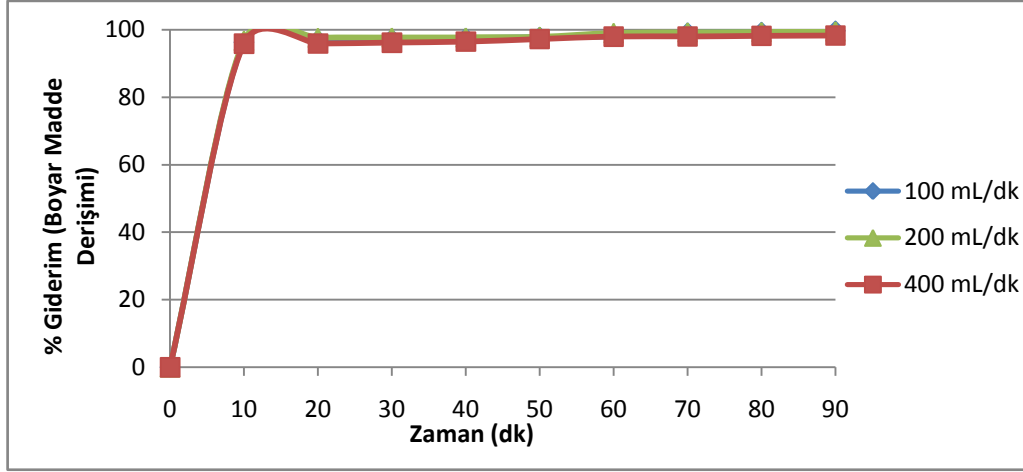
Şekil 8.12. Akış hızının KOİ'ye etkisi



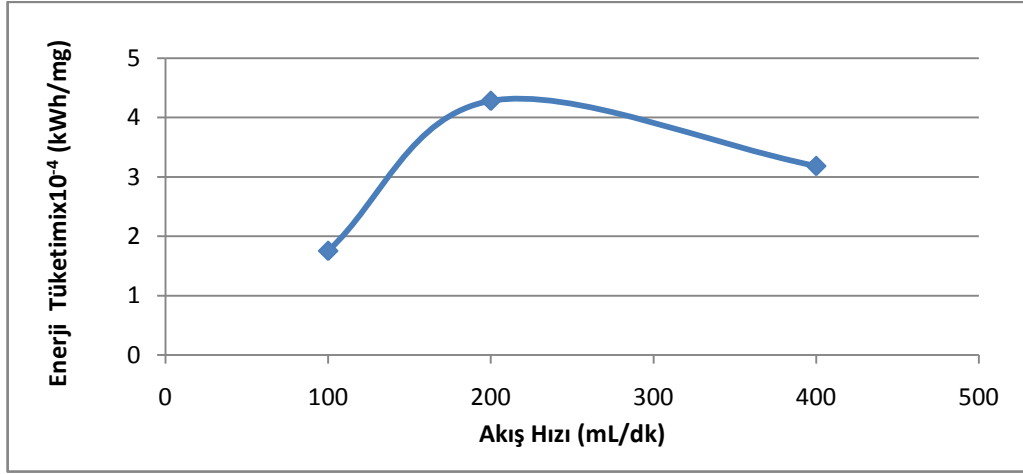
Şekil 8.13. Akış hızının % giderime (KOİ) etkisi



Şekil 8.14. Akış hızının boyar madde derişimine etkisi



Şekil 8.15. Akış hızının % giderime (boyar madde derişimi) etkisi



Şekil 8.16. Akış hızının enerji tüketimine etkisi

8.1.4. Destek Elektrolit Derişiminin Ekisi

30 mA/cm² akım yoğunluğu, 200 mL/dk akış hızı ve pH 7,1'de destek elektrolit olarak kullanılan Na₂SO₄ derişimi 0,05, 0,1 ve 0,2 M olarak değıştirmiş ve etkileri incelenmiştir. Destek elektrolit derişiminin değışimi sonucu elde edilen sonuçlar Çizelge 8.3, 8.8 ve 8.9'da verilmiştir. Şekil 8.17 ve 8.18'de görüldüğü gibi en iyi KOİ giderimi ve KOİ giderim yüzdesi 0,1 M derişimde elde edilmiştir. Boyar madde derişimi ve giderim yüzdesi bütün destek elektrolit derişimleri için yaklaşık aynıdır ve Şekil 8.19 ve 8.20'den görülebilmektedir.

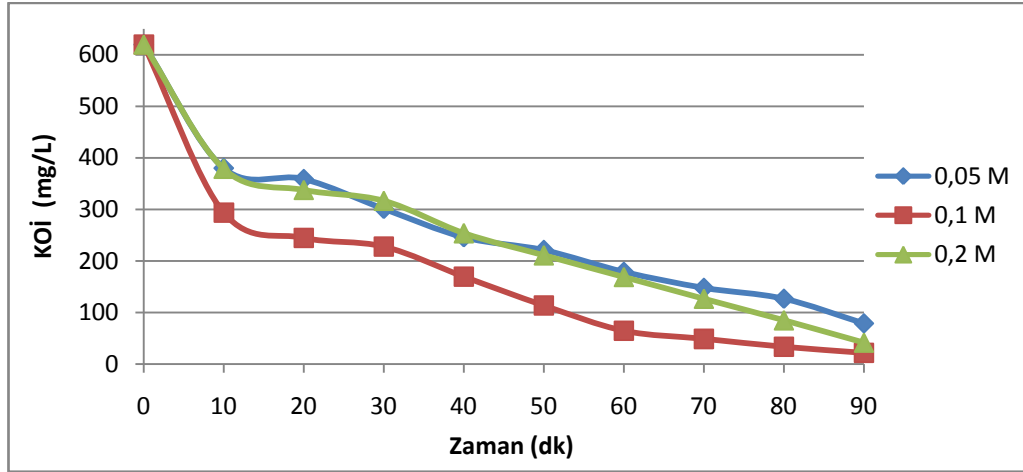
Enerji tüketimlerinde ise destek elektrolit derişiminin artması azalmıştır. Enerji tüketimi Şekil 8.21’de görülmektedir. Enerji tüketimi ise en az 0,2 M derişimde $2,78 \times 10^{-4}$ kWh/mg olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 8.8. 0,05 M destek elektrolit derişiminde yapılan deneysel çalışmanın sonuçları.
($C_0 = 200$ mg/L, $i = 30$ mA/cm², pH = 7,1, V = 200 mL/dk)

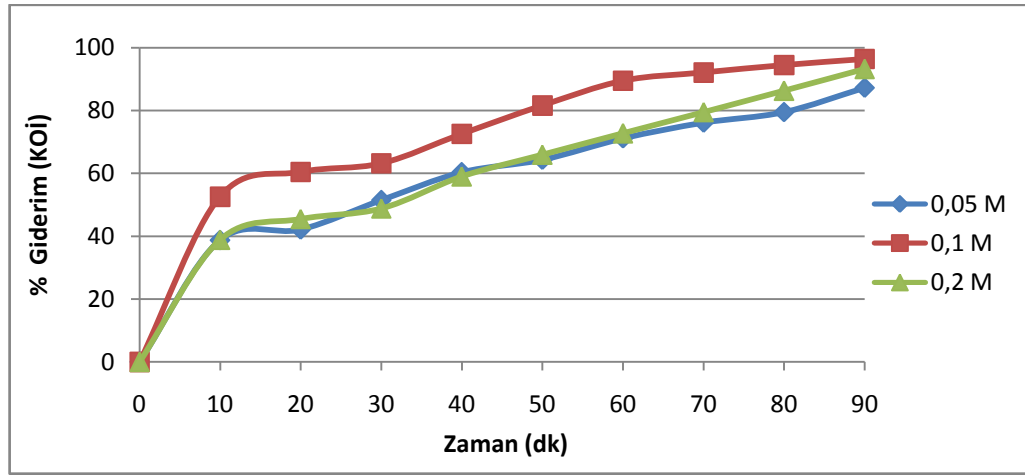
Zaman (dk)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Sıcaklık (°C)	Gerilim (V)	KOI (mg/L)	% Giderim (KOİ)	Boyar Madde Derişimi (mg/L)	% Giderim (Boyar Madde Derişimi)
0	7,1	6,95	22,0	7,8	620	0	200	0
10	12,4	10,35	28,8	8,8	380	38,71	7,48	96,26
20	12,8	10,81	27,3	10,5	359	42,10	3,82	98,09
30	12,8	10,82	29,2	11,3	301	51,45	2,88	98,56
40	13,0	10,24	27,1	11,7	246	60,32	2,54	98,73
50	13,0	10,12	24,2	12,0	221	64,35	1,78	99,11
60	13,0	9,84	22,6	12,4	179	71,13	1,32	99,34
70	13,0	9,91	22,9	12,6	148	76,13	1,10	99,45
80	13,1	10,22	22,5	12,8	127	79,52	0,88	99,56
90	13,1	10,25	22,7	13,2	79	87,26	0,60	99,70

Çizelge 8.9. 0,2 M destek elektrolit derişiminde yapılan deneysel çalışmanın sonuçları.
($C_0 = 200$ mg/L, $i = 30$ mA/cm², pH = 7,1, V = 200 mL/dk)

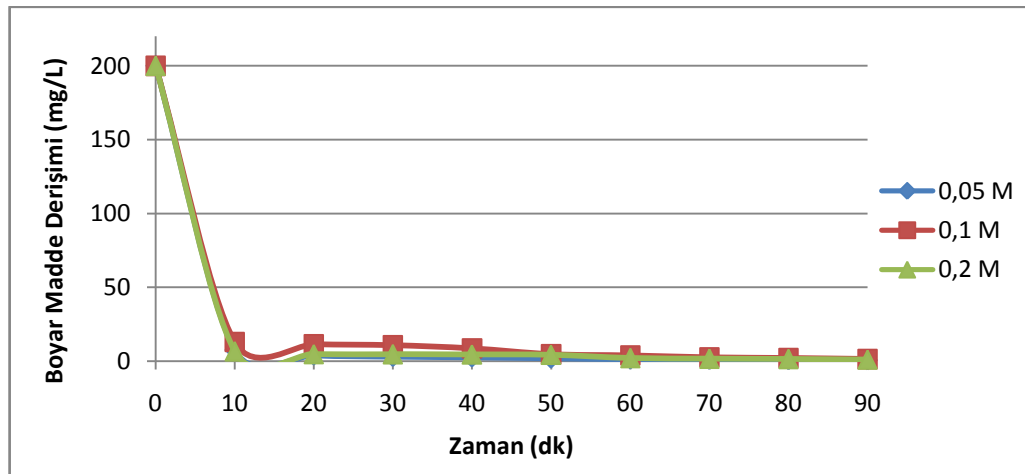
Zaman (dk)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Sıcaklık (°C)	Gerilim (V)	KOI (mg/L)	% Giderim (KOİ)	Boyar Madde Derişimi (mg/L)	% Giderim (Boyar Madde Derişimi)
0	7,1	26,81	26,9	3,5	620	0	200	0
10	13,0	29,55	27,0	4,6	379	38,87	13,02	93,49
20	13,3	30,41	27,9	4,8	338	45,48	11,34	94,33
30	13,5	31,96	21,4	5,0	317	48,87	10,66	94,67
40	13,3	32,31	23,2	5,2	254	59,03	8,58	95,71
50	13,4	32,01	22,8	5,3	211	65,97	4,64	97,68
60	13,5	33,35	23,3	5,4	169	72,74	3,86	98,07
70	13,5	31,72	21,4	5,5	127	79,52	2,56	98,72
80	13,6	31,85	21,4	5,6	85	86,29	2,08	98,96
90	13,9	32,03	21,6	5,8	42	93,23	1,38	99,31



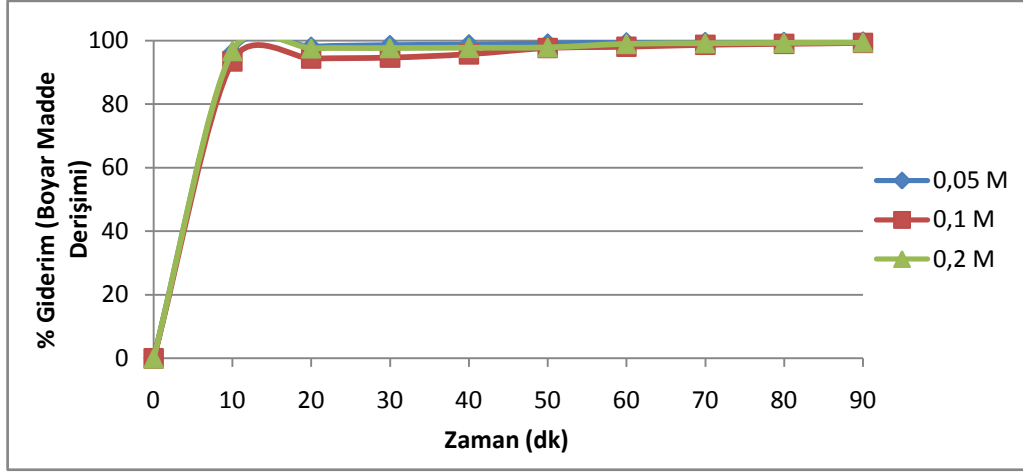
Şekil 8.17. Destek elektrolit derişimnini KOİ'ye etkisi



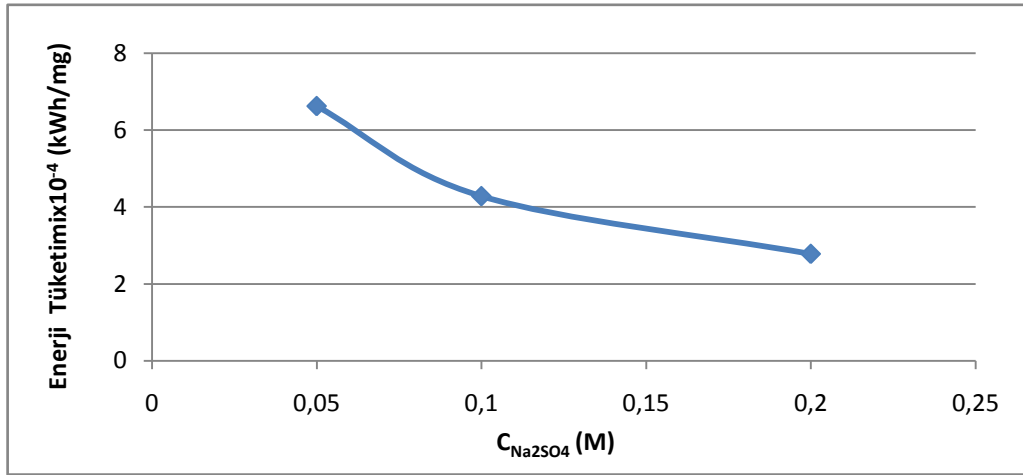
Şekil 8.18. Destek elektrolit derişiminin % giderimine (KOİ) etkisi



Şekil 8.19. Destek elektrolit derişiminin boyar madde derişimine etkisi



Şekil 8.20. Destek elektrolit derişiminin % giderime (boyar madde derişimi) etkisi



Şekil 8.21. Destek elektrolit derişiminin enerji tüketimine etkisi

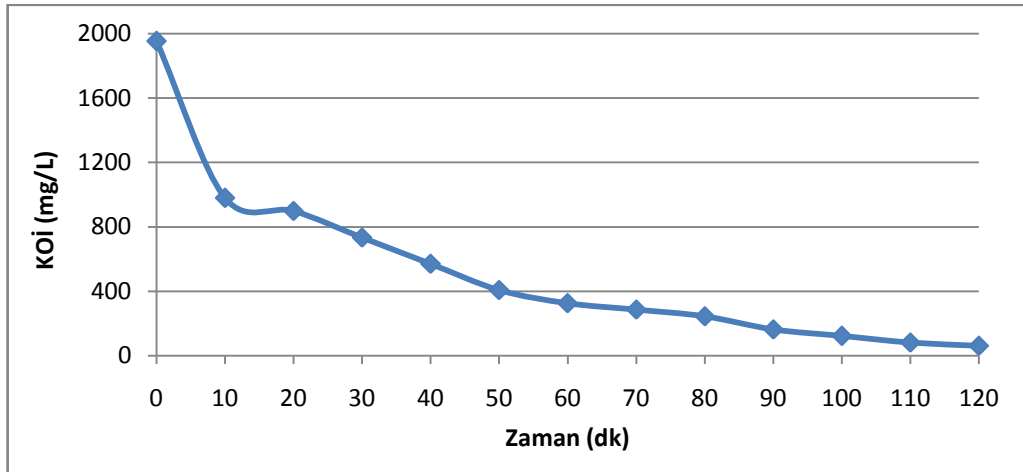
8.1.5. Gerçek Tekstil Endüstrisi Atıksuyu Kullanılarak Reaktörün Arıtım Veriminin Denenmesi

Reaktörün gerçek tekstil endüstrisi atıksuyu kullanılarak arıtım verimi incelenmiştir. Akım yoğunluğu 30 mA/cm^2 , akış hızı 200 mL/dk , orijinal pH ve destek elektrolit derişimi $0,1 \text{ M}$ ile yapılan çalışma sonuçları Çizelge 8.10'da verilmiştir. 120 dakikalık EC işlemi sonucunda KOİ giderim verimi Şekil 8.23'den görülebileceği gibi % 96,88'e kadar çıkmış ve KOİ 1953 mg/L 'den 61 mg/L 'ye düşürülmüştür. KOİ'deki azalma Şekil 8.22'den incelenebilmektedir.

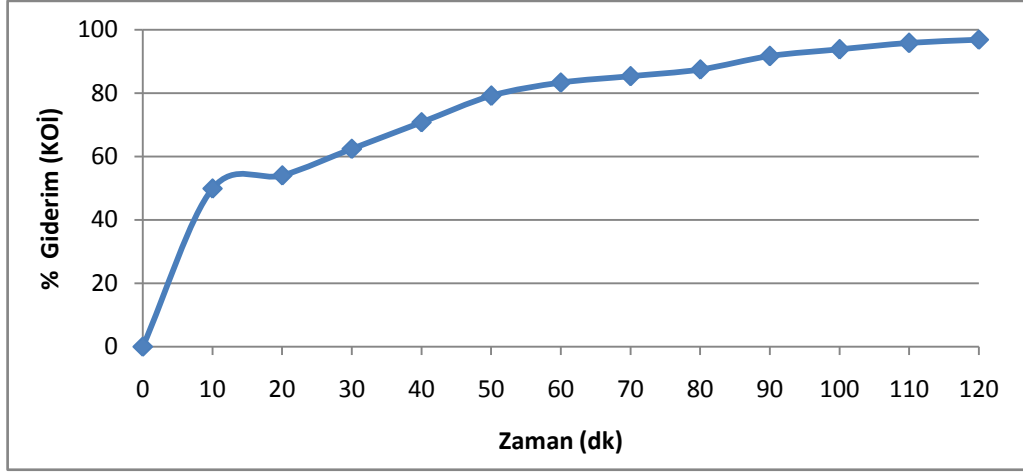
Şekil 8.25’de görüldüğü üzere atıksuyun absorbandsında da tatmin edici giderim verimi elde edilmiş ve absorband 0,337 abs.’den 0,014’e düşürülmüştür. 120 dakika sonunda enerji tüketimi $0,73 \times 10^{-4}$ kWh/mg olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 8.10. Kesikli geri döngülü akış koşullarında gerçek tekstil endüstrisi atıksuyu ile yapılan çalışmanın sonuçları. ($V = 200$ mL/dk, $pH = 9$, $i = 30$ mA/cm², $C_{Na_2SO_4} = 0,1$ M)

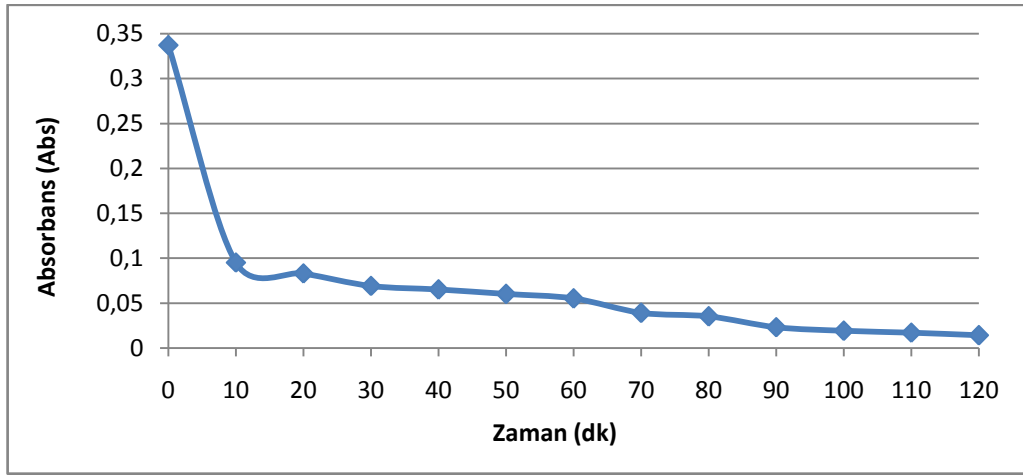
Zaman (dk)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Sıcaklık (°C)	Gerilim (V)	KOİ (mg/L)	% Giderim (KOİ)	Abs.	% Giderim (Abs.)
0	7,1	10,20	27,1	3,5	1953	0	0,337	0
10	12,5	17,41	28,3	3,4	979	49,87	0,095	71,81
20	12,4	18,22	27,5	3,8	898	54,02	0,083	75,37
30	12,8	18,34	26,7	3,2	734	62,42	0,069	79,53
40	12,9	18,21	26,4	3,3	571	70,76	0,065	80,71
50	12,9	18,21	25,8	3,2	408	79,11	0,060	82,20
60	12,9	18,70	25,6	3,0	326	83,31	0,055	83,68
70	13,0	18,51	25,5	3,0	286	85,36	0,039	88,43
80	13,0	18,66	25,3	3,0	245	87,46	0,035	89,61
90	13,2	18,30	23,6	3,0	163	91,65	0,023	93,18
100	13,1	18,65	25,2	3,0	122	93,75	0,019	94,36
110	13,2	18,40	24,2	3,5	82	95,80	0,017	94,96
120	13,3	18,53	24,5	3,6	61	96,88	0,014	95,85



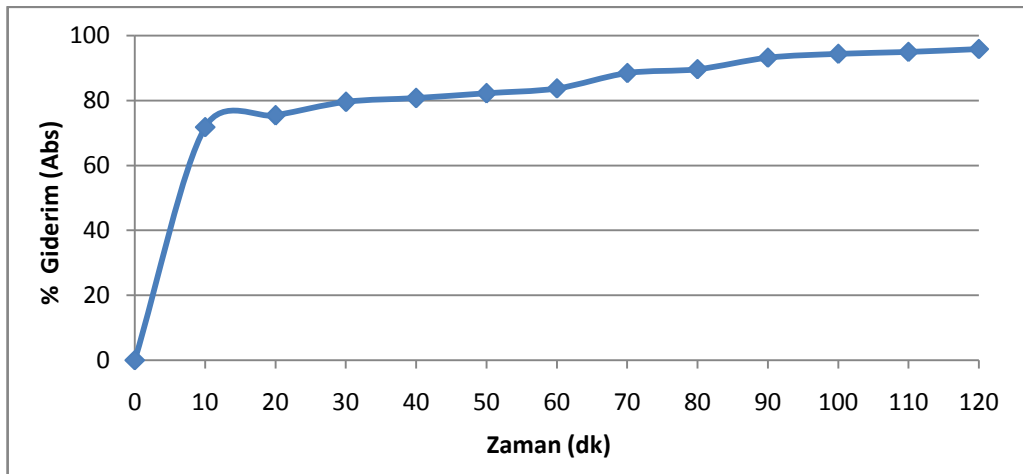
Şekil 8.22. KOİ – zaman ilişkisi



Şekil 8.23. % giderim (KOİ) – zaman ilişkisi



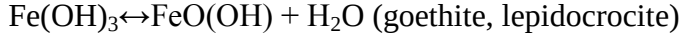
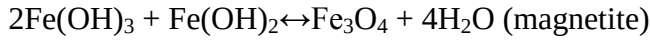
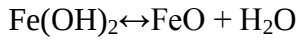
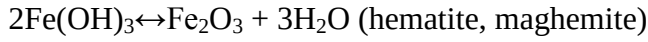
Şekil 8.24. Absorbans – zaman ilişkisi



Şekil 8.25. % giderim (Abs) – zaman ilişkisi

8.1.6. Atıksuyun Elektrokoagülasyonu Sonucu Oluşan Katı Ürünün Özelliklerinin Belirlenmesi

Demir elektrotlar ile reaktif kırmızı boyar maddesi içeren atıksuyun elektrokoagülasyonundan oluşan katı ürünlerin tanımlanması gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla katı ürünlerin nicel kimyasal analizi X ışınları florasan spektroskopisi (XRF, Rigaku ZSX Primus) ile yapılmıştır. Deneysel şartların akım yoğunluğu 30mA/cm^2 , orjinal pH, destek elektrolit derişimi $0,05\text{M Na}_2\text{SO}_4$ ve atıksu akış hızı 200 mL/dk olduğu durumda elde edilen katı ürünün Çizelge 8.11’de görüldüğü üzere kütlece % 94,65’ini Fe_2O_3 oluşturmaktadır. Bu sonuç 5.22 nolu denklem sonucunda $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ’in hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) veya maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dönüştüğünü göstermektedir.



Çizelge 8.11. Reaktif kırmızı boyar maddesinin demir elektrotla elektrokoagülasyonunda oluşan katı ürünün XRF analizi (pH orj., $i = 30\text{ mA/cm}^2$, $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,05\text{ M}$, $V = 200\text{ mL/dk}$)

Bileşen	Birim	Sonuç
Na_2O	Kütlece %	1,9043
MgO	Kütlece %	0,0941
Al_2O_3	Kütlece %	0,1108
SiO_2	Kütlece %	0,5380
SO_3	Kütlece %	1,5153
CaO	Kütlece %	0,1090
Cr_2O_3	Kütlece %	0,1246
MnO	Kütlece %	0,6662
Fe_2O_3	Kütlece %	94,6491
NiO	Kütlece %	0,1017
CuO	Kütlece %	0,1868

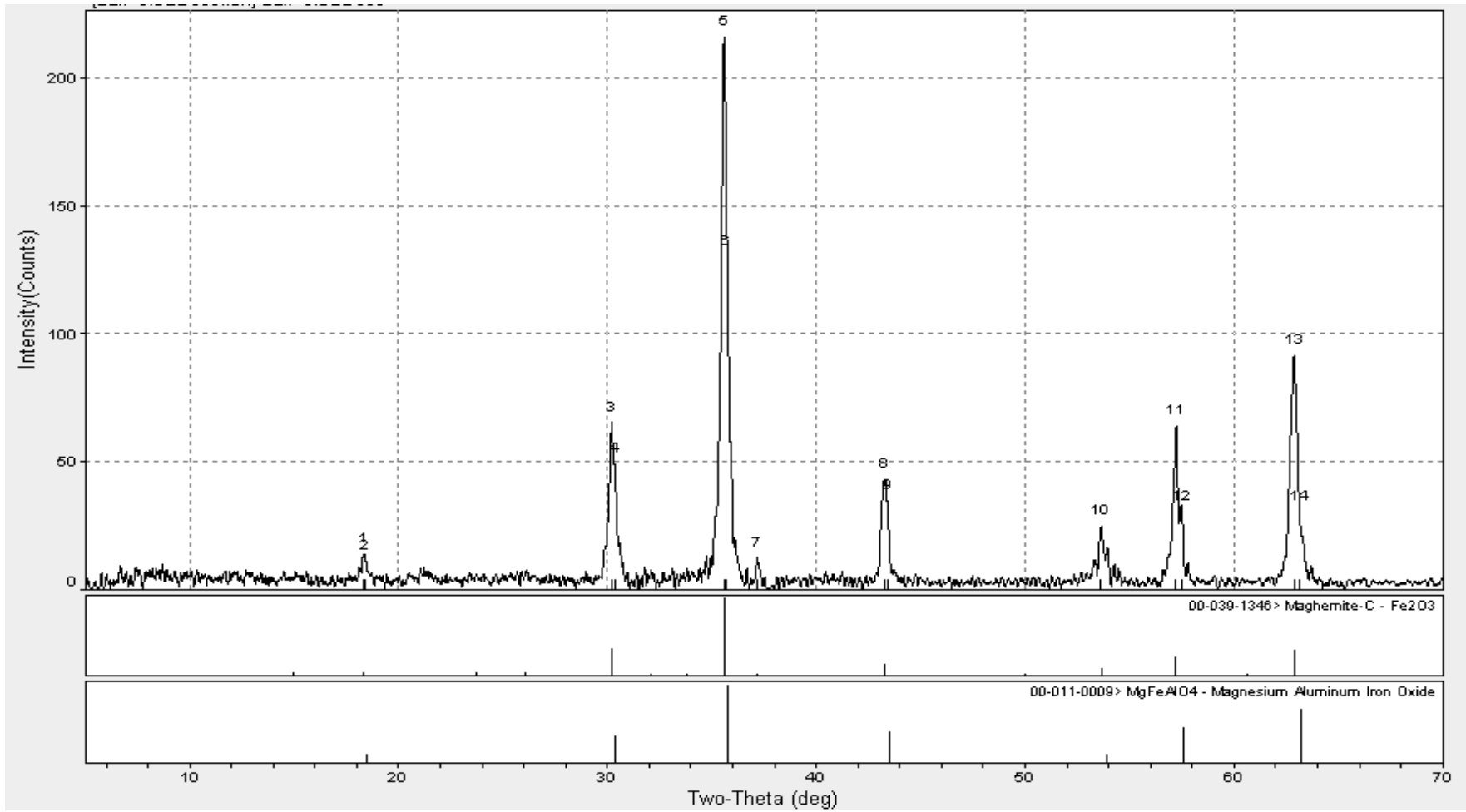
Hematite (α -Fe₂O₃), maghemite (γ -Fe₂O₃), rust, magnetite (Fe₃O₄), lepidocrocite (γ -FeOOH) ve goethite (α -FeOOH), ürünleri Parga ve Ark. (2005) [44], Gomes ve Ark. (2005) [46], Timmes ve Ark. (2010) [47] tarafından elektrokoagülasyon yan ürünleri (by-products) olarak tanımlanmıştır.

Oluşan katı ürünün faz çeşitliliği ise X ışını kırıcısı (XRD) (Rigaku Rint 2200) ile Cu K α radyasyon ve $\lambda=1,540\text{\AA}$ 'da belirlenmiştir.

Çizelge 8.12'de elektrokoagülasyon sonucu oluşan katı ürünün X ışını kırıcısı spektrumu görülmektedir. Şekil 8.26'da görüleceği gibi cihaz maghemite karşılık gelen pik vermiştir. XRD analizinin sonucunda 5.22'ye göre oluşan Fe₂O₃'ün fazının maghemit olduğu görülmüştür.

Çizelge 8.12. Elektrokoagülasyon sonucu oluşan katı ürünün X-ray difraksiyon spektrumu (pH orj., i = 30 mA/cm², C_{Na2SO4} = 0,05 M, V = 200 mL/dk)

#	2-Theta	d($\text{\AA}$)	Height	Height%	Phase ID	d($\text{\AA}$)	I%	(h k l)	2-Theta	Delta
1	18.340	4.8337	11	5.5	Maghemite-C	4.8324	4.0	(1 1 1)	18.344	0.005
2	18.437	4.8083	9	4.1	MgFeAlO ₄	4.8000	12.0	(1 1 1)	18.469	0.032
3	30.200	2.9569	63	29.8	Maghemite-C	2.9568	35.0	(2 2 0)	30.201	0.001
4	30.358	2.9419	46	21.9	MgFeAlO ₄	2.9400	35.0	(2 2 0)	30.378	0.020
5	35.599	2.5199	211	100.0	Maghemite-C	2.5204	100.0	(3 1 1)	35.591	-0.008
6	35.709	2.5123	125	59.3	MgFeAlO ₄	2.5100	100.0	(3 1 1)	35.744	0.034
7	37.181	2.4162	11	5.1	Maghemite-C	2.4144	3.0	(2 2 2)	37.210	0.029
8	43.260	2.0897	41	19.6	Maghemite-C	2.0904	16.0	(4 0 0)	43.244	-0.016
9	43.398	2.0834	32	15.3	MgFeAlO ₄	2.0800	40.0	(4 0 0)	43.472	0.075
10	53.640	1.7073	21	10.0	Maghemite-C	1.7057	10.0	(4 2 2)	53.694	0.053
11	57.239	1.6082	62	29.4	Maghemite-C	1.6083	24.0	(5 1 1)	57.233	-0.006
12	57.498	1.6015	28	13.5	MgFeAlO ₄	1.6000	45.0	(5 1 1)	57.558	0.060
13	62.880	1.4768	89	42.1	Maghemite-C	1.4766	34.0	(4 4 0)	62.886	0.006
14	63.135	1.4714	26	12.6	MgFeAlO ₄	1.4700	70.0	(4 4 0)	63.203	0.068



Şekil 8.26. Elektrokoagülasyon sonucu oluşan katı ürünün X ışını kırıcısı spektrumu (pH orj., $i = 30 \text{ mA/cm}^2$, $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,05 \text{ M}$, $V = 200 \text{ mL/dk}$)

8.1.7. Reaktif Kırmızı Boyar Maddesi İçeren Atıksuyun Giderim Kinetiği

Elektrokoagülasyon ile çeşitli maddelerin gideriminde birinci derece kinetikler veya yalancı birinci derece kinetikler yaygın olarak kullanılmaktadır. Yalancı kinetik hız eşitliği m. dereceden tepkime kinetiği için;

$$\frac{dC}{dt} = -kC^m \quad (8.1)$$

Burada C; t zamanında atıksudaki KOİ derişimini, m tepkime derecesini, k tepkime hız sabitini ve t zamanı temsil etmektedir. Yalancı birinci derece için 8.1 nolu eşitlik;

$$\frac{dC}{dt} = -kC^m \quad (8.2)$$

$$\frac{dC}{C} = -k_1 dt \quad (8.3)$$

$$\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = -k_1 \int dt \quad (8.4)$$

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k_1 t \quad (8.5)$$

8.5 nolu eşitliğe göre $\ln \frac{C}{C_0}$ 'a karşı t (zaman) grafiğe geçirilirse sıfır noktasından geçen doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi k_1 , hız sabitine ($1/dk$) eşittir. Burada C_0 atıksuyun başlangıç KOİ derişimi, (mg/L) C ; t anındaki KOİ derişimi (mg/L)'dir.

Reaktif kırmızı boyar maddesinin elektrokoagülasyon yöntemi ile gideriminde $\ln \frac{C}{C_0}$ 'a karşı t(zaman) grafiği Şekil 8.27'de farklı akım yoğunlukları için verilmiştir.

Yalancı ikinci dereceden tepkimeler için Denklem 8.1 düzenlenirse,

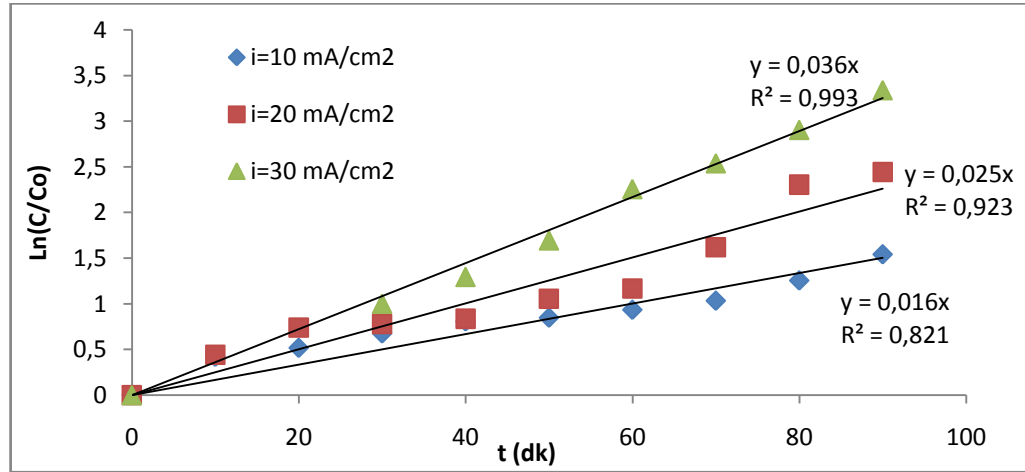
$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_2 t \quad (8.6)$$

Denklemleri elde edilir. Zamana karşı $1/C$ grafiği çizilirse doğrunun eğimi hız sabiti k_2 (L/mg.dk)'yi verir. Şekil 28'de yalancı ikinci derece tepkime için zamana karşı $1/C$ grafiği görülmektedir.

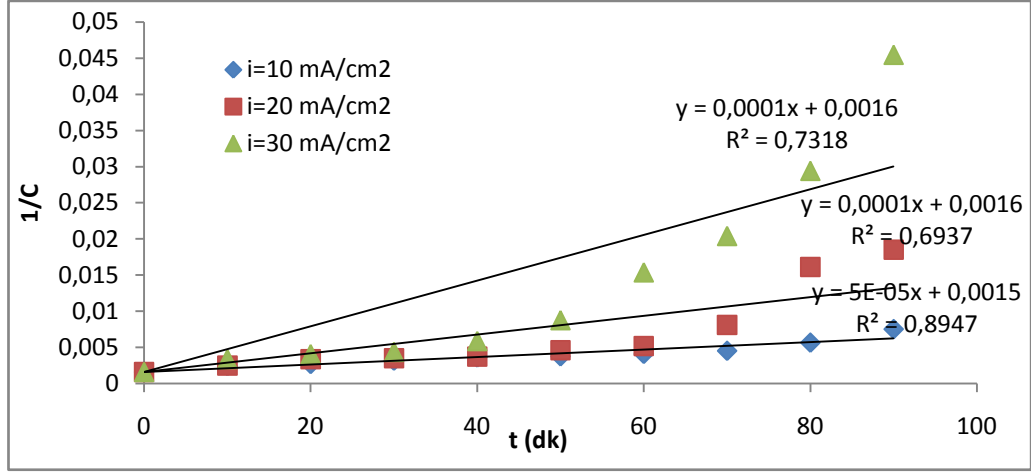
Yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece için grafiksel olarak hesaplanmış tepkime hız sabitleri Şekil 8.27 ve 8.28'de verilmiştir. Deneysel veri ile model değer arasındaki uyum korelasyon katsayısı (R^2) kullanılarak değerlendirilmiştir. Çizelge 8.13'de görüldüğü gibi R^2 yalancı birinci derece için daha yüksektir. Birinci derece kinetik model deneysel verilere uymaktadır.

Çizelge 8.13. Farklı akım yoğunlukları için yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik hız sabitleri

	Yalancı Birinci Derece		Yalancı İkinci Derece	
i (mA/cm ²)	k_1 (1/dk)	R^2	k_2 (L/mg.dk)	R^2
10	0,0167	0.8214	0.00005	0.8947
20	0,0251	0.9237	0.0001	0.6937
30	0,0361	0.9931	0.0003	0.7318

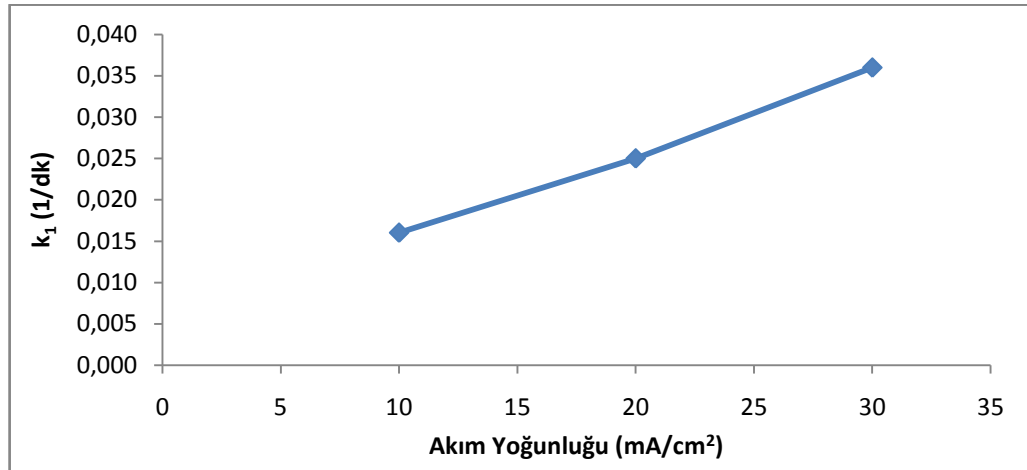


Şekil 8.27. Yalancı birinci derece hız sabitleri



Şekil 8.28. Yalancı ikinci derece hız sabitleri

Tepkime hız sabitinin akım yoğunluğu ile değişimi Şekil 8.29’da görüldüğü gibi artan akım yoğunluğu ile hız sabiti artmaktadır.

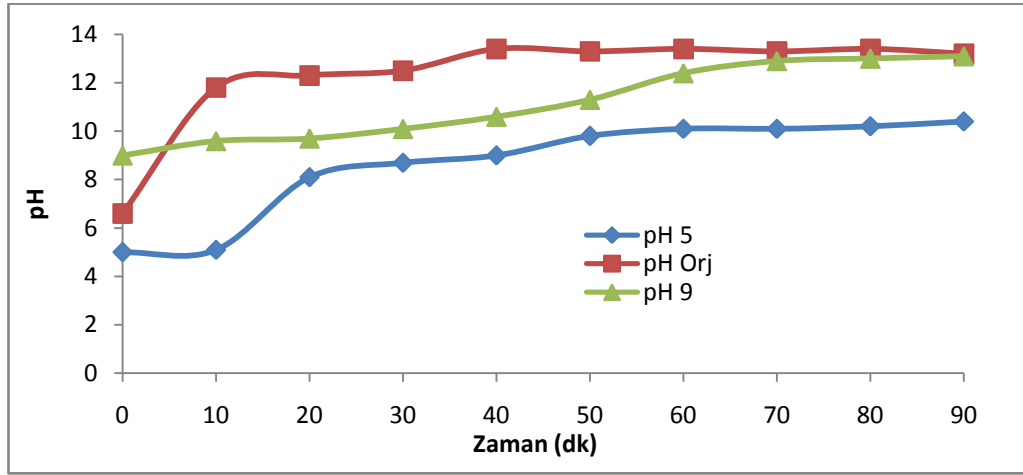


Şekil 8.29. Tepkime hız sabitinin akım yoğunluğu ile değişimi

8.1.8. Zamanla pH Değişimi ve Arıtılmış Atıksuda Çözünmüş Demir İyonu Miktarının Belirlenmesi

Elektrokimyasal arıtım uygulamalarında pH değişimi tepkimenin türü ve verimi hakkında önemli ipuçları verir. Bu nedenle pH takibi sürekli olarak yapılmıştır.

Elektrokoagülasyon uygulamalarında özellikle katot bölgesinin etken rol oynaması nedeniyle sudaki OH^- iyonları derişimi artar ve suyun pH'ı yükselir. Bu çalışmada sudaki pH değişimi sürekli olarak takip edilmiştir ve beklendiği üzere tüm deneylerde pH değerleri zamanla artış göstermiştir. Ayrıca zamanla ne oranda değiştiği de önemli bir noktadır. Şekil 8.30'da görüldüğü gibi atıksuyun pH'ı elektrokoagülasyon sürecinin ilk 10 dakikasında artmış ve daha sonra sabit olarak kalmıştır. Elektrokoagülasyonun özellikle alkali ortamlarda pH tampon özelliğinin bulunmasından dolayı yapılan tüm deneylerde çözeltinin pH'ı ilk dakikalarda arttıktan sonra zamanla değişmemiştir. Bu sonuç suyun katotta indirgenmesinden oluşan tüm hidroksil iyonlarının (OH^-) demir hidroksit oluşturduğunu göstermektedir.



Şekil 8.30. Elektrokimyasal süreçte zamanla pH'nın değişimi ($C_0 = 200 \text{ mg/L}$, $i = 30 \text{ mA/cm}^2$, $V = 200 \text{ mL/dk}$, $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,1 \text{ M}$)

Atıksu arıtımında elektrokoagülasyonun kullanılması ile anottan demir salınmakta ve atıksuya demir iyonu olarak girmektedir. Reaktörden gelen Fe iyonlarının çoğu çözünürlüğü olmayan ve sistemi çökerek terk eden demir hidroksitlere dönüşmektedir. Ancak çözeltide bileşik oluşturmamış demir iyonları olabilir ve çözeltide kalan bu iyonlar kirletici özelliğinden dolayı suyun yeniden kullanımını veya boşaltımını engelleyebilir.

Çalışmanın bu kısmında reaktif kırmızı boyar maddesi içeren atıksuyun elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılmasından sonra arıtılmış atıksuda kalan demir iyonlarının derişimi Flame Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (ICP ; Varian Spectra A 250 Plus) ile belirlenmiştir. 30 mA/cm² akım yoğunluğu, 0,05M Na₂SO₄ derişimi, atıksuyun orijinal pH'ı ve 200ml/dk atıksu akış hızı şartlarında başlangıç KOİ derişimi 620 mg/L'den 90 dakikalık elektrokoagülasyon sonucunda %87,26'lık giderim verimi ile 79 mg/L değerine düşürülürken arıtılan bu atıksuda kalan demir iyonu derişimi sıfır olarak ölçülmüştür.

8.1.9. İşletme Maliyeti

Sistemin işletilmesi sırasında ortaya çıkan masrafların toplamına işletme maliyeti adı verilir. Yapılan deneyler sırasında kullanılan kimyasal maddeler, tüketilen elektrik ve harcanan demir miktarı, pompanın güç gereksinimi işletme maliyetlerinin bir parçasıdır.

İşletme Maliyeti = Kullanılan kimyasal maddelerin maliyeti + tüketilen elektriğin maliyeti (EC + su pompası için) + harcanan demirin maliyeti (8.7)

Deneylerde atıksuyun iletkenliğinin artırılması amaçlı olarak atıksuya Na₂SO₄ eklenmiştir. Elektrik tüketimleri kWh/mg olarak hesaplanmıştır. Harcanan demir miktarı ise Faraday'ın ikinci yasası yardımıyla hesaplanabilir.

Reaktif Kırmızı boyar maddesi içeren atıksu ile, $i = 30 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 7,1$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,1 \text{ M}$, $V = 200 \text{ mL/dk}$ ve $10,56 \text{ A}$ akımda yapılan çalışmanın maliyeti hesaplanacak olursa;

Kimyasal Madde Maliyeti

Kullanılan kimyasal maddenin maliyeti (TL) = Kimyasal madde miktarı x kimyasal madde birim fiyatı (8.8)

Harcanan Na₂SO₄ miktarı (0,1 M) 6,82 g'dır.

Na₂SO₄'ün fiyatı 5,37 TL / kg'dır. Denklem 8.8 kullanılarak

$$\text{Kimyasal madde maliyeti (TL)} = 6,82 \text{ g} \times 5,37 \frac{\text{TL}}{\text{kg}} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} = 0,0366 \text{ TL}$$

olarak hesaplanır.

Elektrik Maliyeti

1 - Deneyler sırasında atıksu arıtımı için harcanan elektriğin maliyeti

Belirtilen deney için elektrik tüketimi $4,28 \times 10^{-4}$ kWh/mg olarak hesaplanmıştır.

Arıtım için harcanan elektrik maliyeti (TL) = Elektrik tüketimi x arıtılan kirlilik derişimi x atıksu hacmi x elektrik birim fiyatı (8.9)

Denklem 8.9'dan

Arıtım için tüketilen elektriğin maliyeti (TL) =

$$4,28 \times 10^{-4} \frac{kWh}{mg} \times \left(620 - 22 \frac{mg}{L} \right) \times 0,5 L \times 0,162368 \frac{TL}{kWh} = 0,0208 TL$$

olarak hesaplanır.

2 – Pompa için harcanan elektriğin maliyeti

Pompa için harcanan elektrik maliyeti (TL) = Pompa gücü x çalışma süresi x elektrik birim fiyatı (8.10)

Denklem 8.10'dan

$$Pompa \text{ gücü} = 0,05 HP = 0,038 kW$$

$$Pompa \quad \text{için} \quad \text{harcanan} \quad \text{elektrik} \quad \text{maliyeti} \quad (TL) \quad = \\ 0,038 KW \times 90 dk \times 0,162368 \frac{TL}{kWh} \times \frac{1 saat}{60 dk} = 0,0093 TL$$

hesaplanmıştır.

Elektrik Maliyeti (TL) = EC için harcanan elektrik maliyeti + Pompa için harcanan elektrik maliyeti (8.11)

Denklem 8.11'den

$$Elektrik Maliyeti (TL) = 0,0208 + 0,0093 TL = 0,0301 TL$$

olarak bulunur.

Demir Maliyeti

Deneyler sırasında çözünmeyle suya geçip pıhtılaştırıcı oluşturan demirin miktarı Faraday'ın ikinci yasası ile hesaplanabilir;

Denklem 5.33 ve 5.34 birleştirilerek;

$$\text{Üretilecek demir miktarı (g)} = \frac{10,56 \text{ A} \times 55,845 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \times 2} \times 90 \text{ dk} \times \frac{60 \text{ sn}}{1 \text{ dk}} = 33,01 \text{ g}$$

olarak hesaplanır.

Harcanan Demirin Maliyeti (TL) = Oluşturulan demir miktarı x Demir fiyatı
(8.12)

Denklem 8.12'den;

$$\text{Harcanan Demirin Maliyeti (TL)} = 33,01 \text{ g} \times 1,059 \frac{\text{TL}}{\text{kg}} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} = 0,0349 \text{ TL}$$

olarak hesaplanır.

İşletme Maliyeti

Belirtilen deney için gerekli işletme maliyeti Denklem 8.7 kullanılarak;

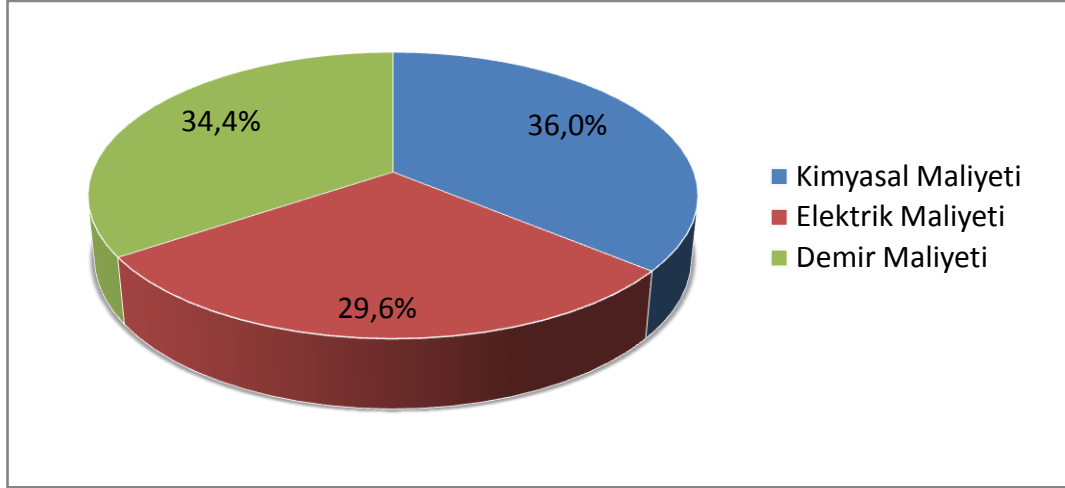
$$\text{İşletme Maliyeti} = 0,0366 \text{ TL} + 0,0301 \text{ TL} + 0,0349 \text{ TL} = 0,1016 \text{ TL}$$

olarak bulunmuştur.

İşletme maliyetine katılan kalemlerin toplam maliyetteki payları Çizelge 8.14'de ve Şekil 8.31'de verilmiştir.

Çizelge 8.14. İşletme maliyetleri ve payları

	Maliyet (TL)	Pay (%)
Kimyasal	0,0366	36,0
Elektrik	0,0301	29,6
Demir	0,0349	34,4
Toplam	0,1016	100



Şekil 8.31. İşletme maliyetindeki kalemlerin payları

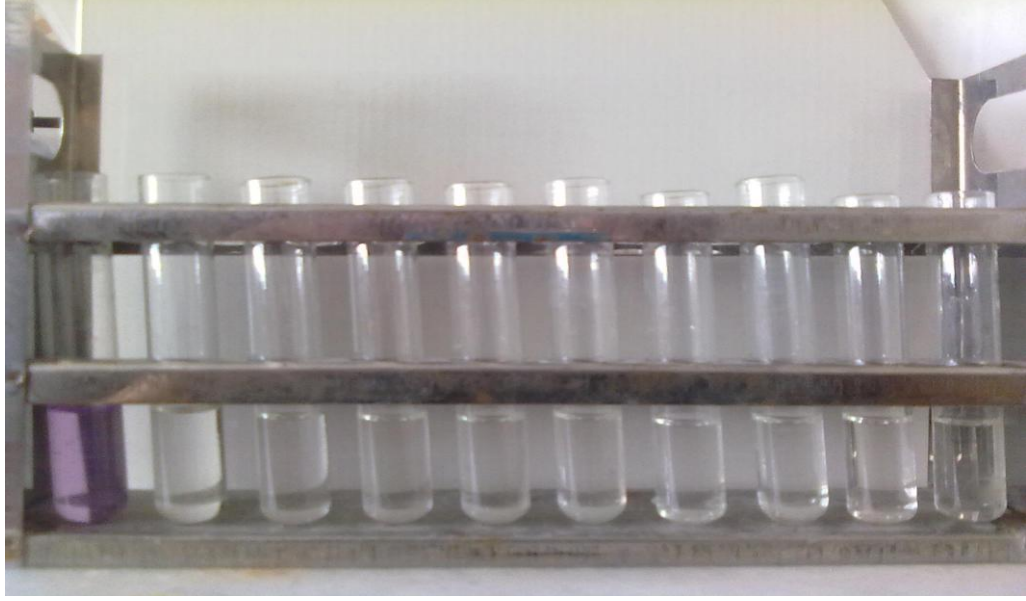
8.2. Gerçek Tekstil Atıksuyu İle Yapılan Çalışmalar

1953 mg/L başlangıç KOİ'si olan gerçek tekstil endüstrisi atıksuyunun absorbansı 0,337 abs olarak ölçülmüştür. Atıksuyun elektrokoagülasyon yöntemi ile kesikli geri döngülü akışta arıtımı 90'ar dakikalık deneylerle çalışılmış ve arıtıma akım yoğunluğunun, atıksuyun başlangıç pH'sının ve atıksu akış hızının etkileri incelenmiştir. Bu deneylere ek olarak yapılan bir çalışmada, sistemin sürekli akış koşullarında verimi bakılmıştır. EC sonucu oluşan çamurun içerik analizi yapılmıştır. Arıtımın kinetiğini ortaya koymak için giderimin kinetik hesaplamaları yapılmıştır. Son olarak işletme maliyetleri hesaplanmıştır.

8.2.1. Akım Yoğunluğunun Etkisi

Atıksuyun orijinal pH'sında, 0,05 M Na₂SO₄ destek elektrolit derişiminde ve 540 mL/dk akış hızında 20, 30 ve 49 mA/cm² akım yoğunlukları uygulanmış sonuçlar Çizelge 8.15, 8.16 ve 8.17'de verilmiştir. Şekil 8.33'de görüldüğü gibi akım yoğunluğu artırıldıkça KOİ derişimi düşmektedir. Şekil 8.34'de görüldüğü üzere KOİ giderim verimleri akım yoğunluğuyla doğru orantılıdır. Şekil 8.35 ve 8.36 göstermektedir ki boyar madde derişimi ve boyar madde giderim verimleri üç akım yoğunluğu için de ilk 10 dakikada nerdeyse tamamen giderilmekte, geri kalan sürelerde sabit ilerlemektedir. Enerji tüketimlerinin incelendiği Şekil 8.37'de akım yoğunluğu arttıkça enerji tüketimlerini artırdığı görülmektedir.

En iyi giderimler 49 mA/cm^2 akım yoğunluğunda KOİ 22 mg/L, KOİ giderim verimi % 96,45, boyar madde absorbansı 0,017 abs. ve boyar madde giderim verimi % 94,96 olarak saptanmıştır. En az enerji tüketimi de 10 mA/cm^2 akım yoğunluğunda $2,66 \times 10^{-4} \text{ kWh/mg}$ olarak hesaplanmıştır. 90 dakikalık örneklemeler sonucunda atıksuda meydana gelen renk giderimi Şekil 8.32’de görülmektedir.



Şekil 8.32. Örnekleme yapılan sularda oluşan renk giderimleri

Çizelge 8.15. 20 mA/cm^2 akım yoğunluğunda yapılan deneysel çalışmanın sonuçları. (pH = 9,01, $V = 540 \text{ mL/dk}$, $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,05 \text{ M}$)

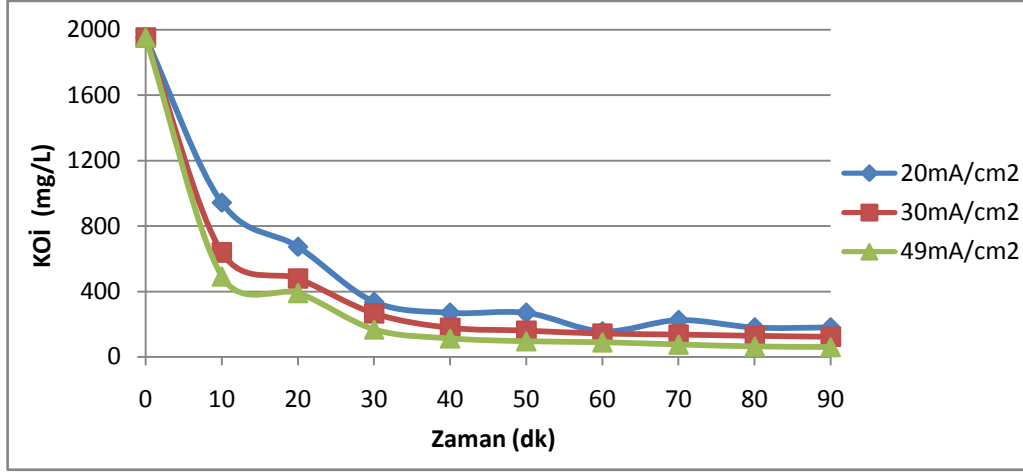
Zaman (dk)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Gerilim (V)	KOİ (mg/L)	% Giderim (KOİ)	Abs.	% Giderim (Abs.)
0	9,01	5,84	8,7	7,9	1953	0	0,337	0
10	12,94	10,30	24,1	8,6	943	51,74	0,014	95,85
20	13,01	11,32	24,3	12,6	674	65,51	0,018	94,66
30	13,21	11,38	24,6	14,0	337	82,75	0,012	96,44
40	13,21	11,42	24,7	13,7	269	86,23	0,016	95,25
50	13,23	11,45	24,8	13,4	269	86,23	0,019	94,36
60	13,22	11,48	25,0	12,9	157	91,98	0,014	95,85
70	13,24	11,74	25,0	12,7	225	88,50	0,016	95,25
80	13,25	11,95	25,2	12,3	179	90,84	0,032	90,50
90	13,27	12,24	25,2	12,0	179	90,84	0,017	94,96

Çizelge 8.16. 30 mA/cm² akım yoğunluğunda yapılan deneysel çalışmanın sonuçları. (pH = 7,1, V = 540 mL/dk, C_{Na2SO4} = 0,1 M)

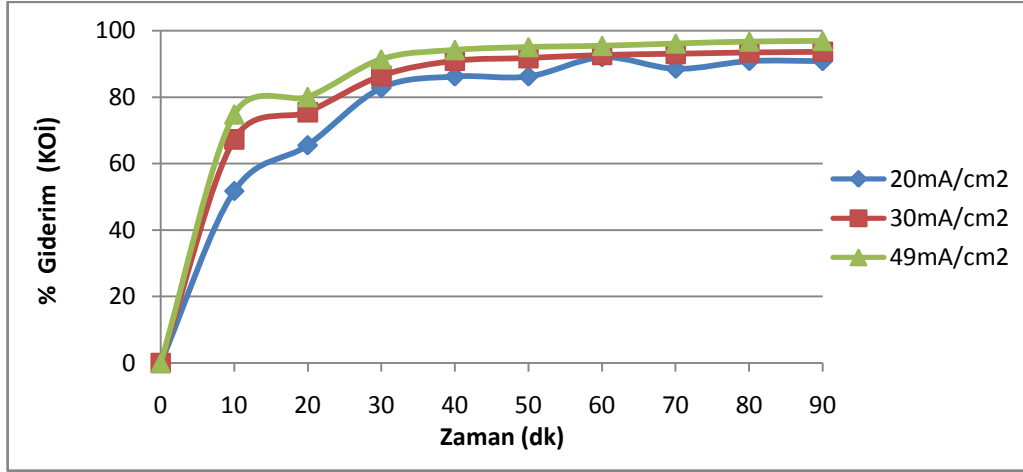
Zaman (dk)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Sıcaklık (°C)	Gerilim (V)	KOI (mg/L)	% Giderim (KOİ)	Abs.	% Giderim (Abs.)
0	9,01	5,84	7,5	10,0	1953	0	0,337	0
10	13,11	10,38	26,1	13,0	639	67,28	0,034	89,91
20	13,14	11,03	27,2	12,8	479	75,47	0,030	91,10
30	13,12	11,49	28,7	11,7	266	86,36	0,016	95,25
40	13,15	11,59	28,9	11,6	178	90,91	0,022	93,47
50	13,18	11,75	28,5	11,4	161	91,76	0,020	94,07
60	13,22	12,83	28,2	11,3	143	92,66	0,043	87,24
70	13,22	12,43	28,9	11,0	137	92,99	0,024	92,88
80	13,22	12,56	29,1	10,8	129	93,42	0,018	94,66
90	13,24	11,89	29,4	10,5	124	93,66	0,016	95,25

Çizelge 8.17. 49 mA/cm² akım yoğunluğunda yapılan deneysel çalışmanın sonuçları. (pH = 9,01, V = 540 mL/dk, C_{Na2SO4} = 0,05 M)

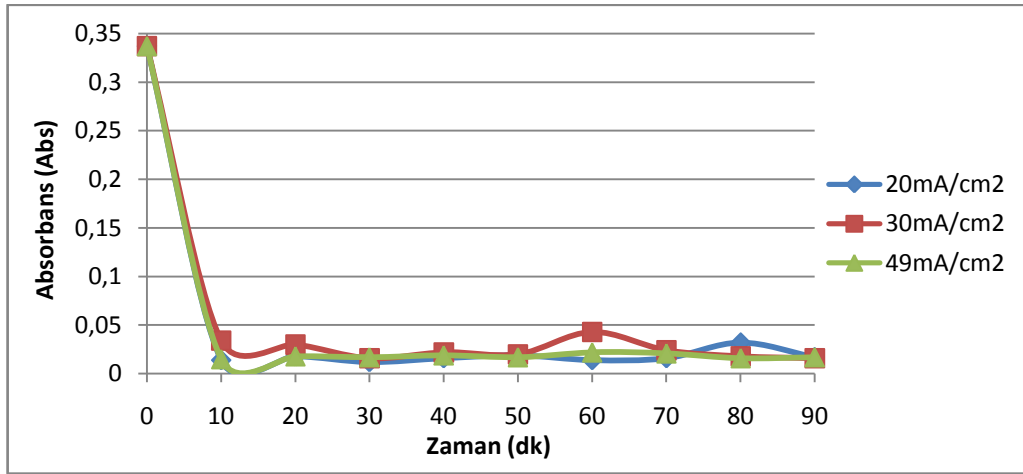
Zaman (dk)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Sıcaklık (°C)	Gerilim (V)	KOI (mg/L)	% Giderim (KOİ)	Abs.	% Giderim (Abs.)
0	9,01	5,84	10,1	13,8	1953	0	0,337	0
10	12,88	10,40	30,1	11,1	492	74,79	0,015	95,55
20	13,17	14,36	32,7	12,8	391	80,00	0,018	94,66
30	13,11	14,48	34,2	13,8	168	91,41	0,017	94,96
40	13,18	14,65	35,3	13,6	114	94,17	0,019	94,36
50	13,12	15,12	35,6	13,6	97	95,05	0,017	94,96
60	13,07	15,74	36,0	13,5	90	95,42	0,022	93,47
70	13,10	15,78	36,1	13,5	75	96,15	0,021	93,77
80	13,11	15,81	36,1	13,6	64	96,72	0,016	95,25
90	13,12	15,82	36,0	13,6	61	96,88	0,017	94,96



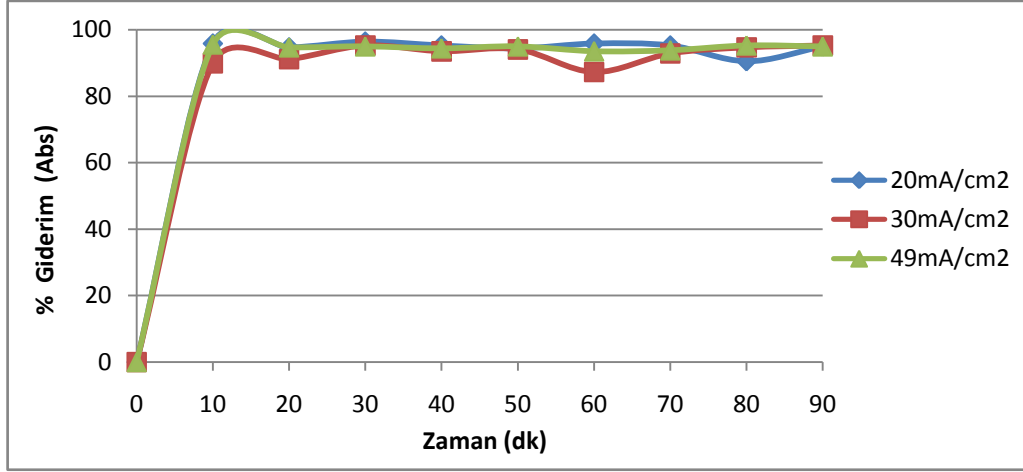
Şekil 8.33. Akım yoğunluğunun KOİ'ye etkisi



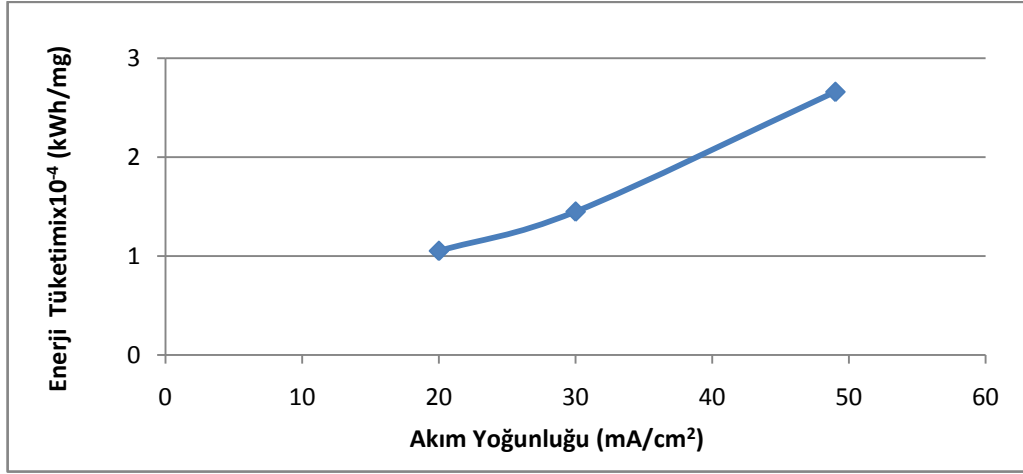
Şekil 8.34. Akım yoğunluğunun % giderime (KOİ) etkisi



Şekil 8.35. Akım yoğunluğunun absorbanza etkisi



Şekil 8.36. Akım yoğunluğunun % giderime (Abs) etkisi



Şekil 8.37. Akım yoğunluğunun enerji tüketimine etkisi

8.2.2. Başlangıç pH'sının Etkisi

20 mA/cm² akım yoğunluğunda, 540 mL/dk akış hızında ve 0,05 M destek elektrolit derişiminde atıksuyun başlangıç pH'sı orijinal pH, pH 3 ve pH 5'e ayarlanarak deneyler yapılmıştır. Deneylerin sonuçları sırasıyla Çizelge 8.15, 8.18 ve 8.19'da verilmiştir. KOİ'deki azalma Şekil 8.38'de görülmektedir. KOİ giderim verimleri ise Şekil 8.39'da görülmektedir. Absorbans değerleri ve giderim verimleri her bir pH değeri için tatmin edici sonuçlara ulaşmıştır ve Şekil 8.39 ve Şekil 8.40'da görülmektedir.

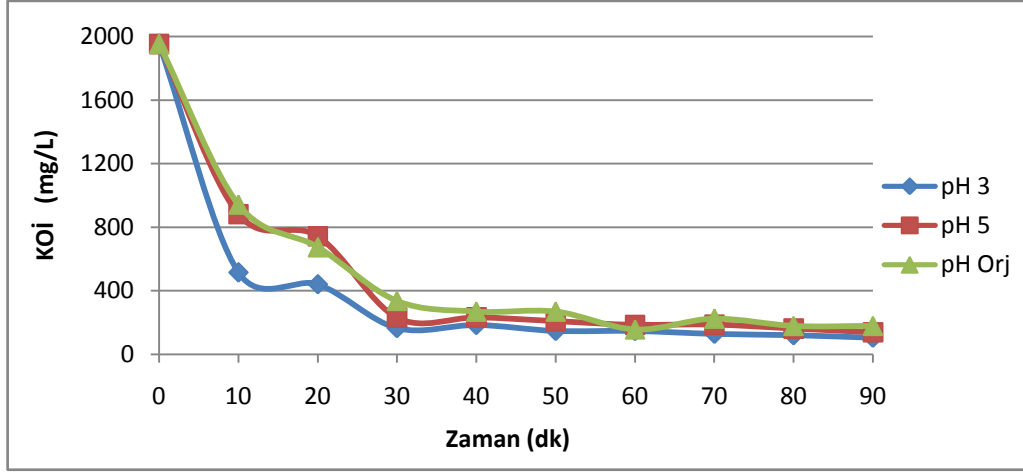
Enerji tüketimleri hesaplanıp Şekil 8.41'deki gibi grafiğe geçirilmiştir. En az enerji tüketimi $0,818 \times 10^{-4}$ kWh/mg ile pH 5'de gözlenmiştir.

Çizelge 8.18. pH 3 başlangıç pH'sında yapılan deneysel çalışmanın sonuçları. ($i = 20$ mA/cm², $V = 540$ mL/dk, $C_{Na_2SO_4} = 0,05$ M)

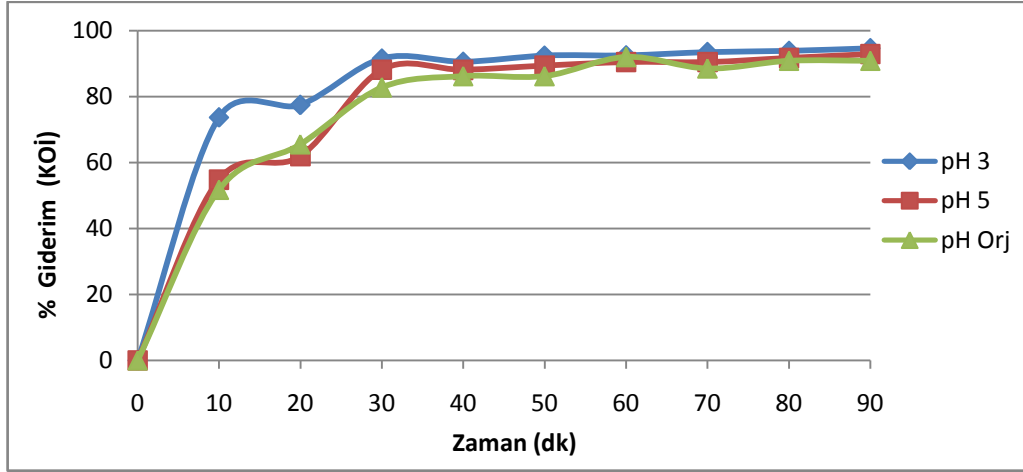
Zaman (dk)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Sıcaklık (°C)	Gerilim (V)	KOİ (mg/L)	% Giderim (KOİ)	Abs.	% Giderim (Abs.)
0	3,00	5,84	10,0	6,8	1953	0	0,337	0
10	12,84	9,16	24,0	7,1	515	73,64	0,021	93,77
20	13,06	10,54	25,0	9,8	441	77,42	0,032	90,50
30	13,17	11,27	25,1	11,6	165	91,55	0,024	92,88
40	13,17	12,3	25,2	11,7	184	90,57	0,049	85,46
50	13,18	12,32	25,8	11,6	148	92,44	0,015	95,55
60	13,18	11,17	25,9	11,1	147	92,49	0,018	94,66
70	13,18	12,39	25,7	11,5	128	93,42	0,021	93,77
80	13,19	12,43	26,0	11,7	120	93,86	0,019	94,36
90	13,19	11,47	25,9	11,7	105	94,60	0,032	90,50

Çizelge 8.19. pH 5 başlangıç pH'sında yapılan deneysel çalışmanın sonuçları. ($i = 20$ mA/cm², $V = 540$ mL/dk, $C_{Na_2SO_4} = 0,05$ M)

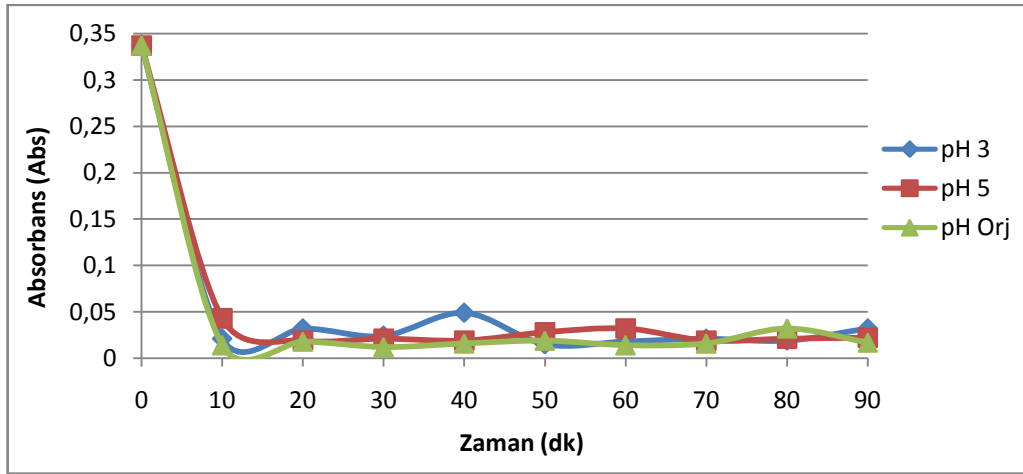
Zaman (dk)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Sıcaklık (°C)	Gerilim (V)	KOİ (mg/L)	% Giderim (KOİ)	Abs.	% Giderim (Abs.)
0	5,00	5,84	7,8	5,5	1953	0	0,337	0
10	12,91	9,57	25,7	6,3	883	54,80	0,043	87,24
20	13,12	11,56	25,5	7,4	743	61,93	0,019	94,36
30	13,31	12,01	25,0	9,8	232	88,12	0,021	93,77
40	13,32	12,12	25,1	10,5	232	88,10	0,019	94,36
50	13,31	12,13	25,2	10,7	208	89,34	0,028	91,69
60	13,32	11,70	25,2	11,1	186	90,48	0,032	90,50
70	13,33	12,14	25,4	11,2	186	90,45	0,019	94,36
80	13,32	12,20	25,6	11,3	162	91,69	0,021	93,77
90	13,32	12,22	25,7	11,5	139	92,87	0,022	93,47



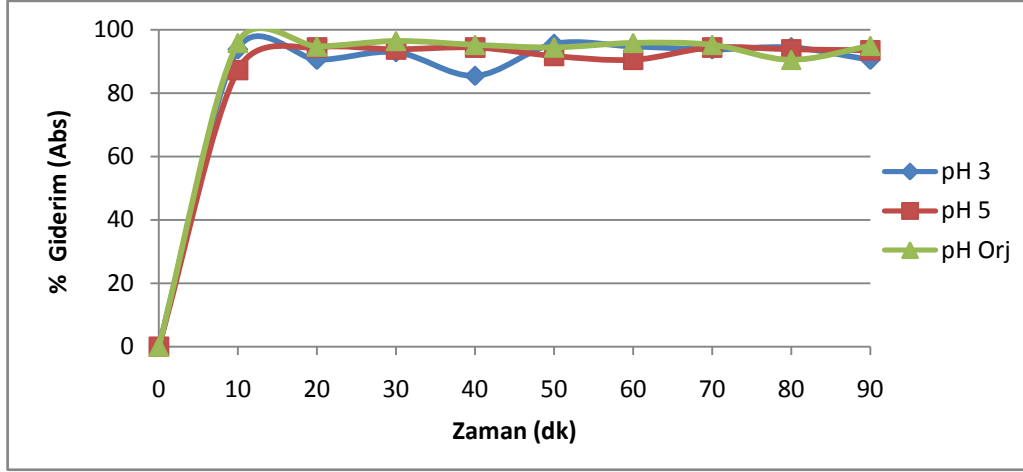
Şekil 8.38. Başlangıç pH'sının KOİ'ye etkisi



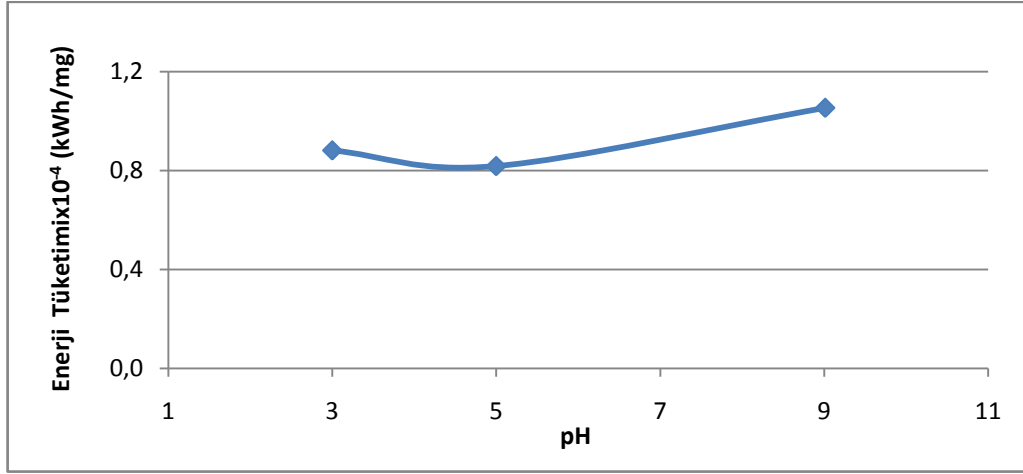
Şekil 8.39. Başlangıç pH'sının % giderime (KOİ) etkisi



Şekil 8.40. Başlangıç pH'sının absorbansa etkisi



Şekil 8.41. Başlangıç pH'sının % giderime (Abs) etkisi



Şekil 8.42. Başlangıç pH'sının enerji tüketimine etkisi

8.2.3. Akış Hızının Etkisi

20 mA/cm² akım yoğunluğunda, orijinal pH'da ve destek elektrolit derişimi 0,05 M'de akış hızı 240, 540 ve 930 mL/dk olarak ayarlanıp akış hızının arıtıma olan etkisi incelenmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen sonuçlar Çizelge 8.15, 8.20 ve 8.21'de verilmiştir. Akış hızının KOİ derişimine etkisi Şekil 8.43'de görülmektedir. Yine akış hızı ile KOİ giderim yüzdesi arasındaki ilişki Şekil 8.44'den anlaşılabilmektedir.

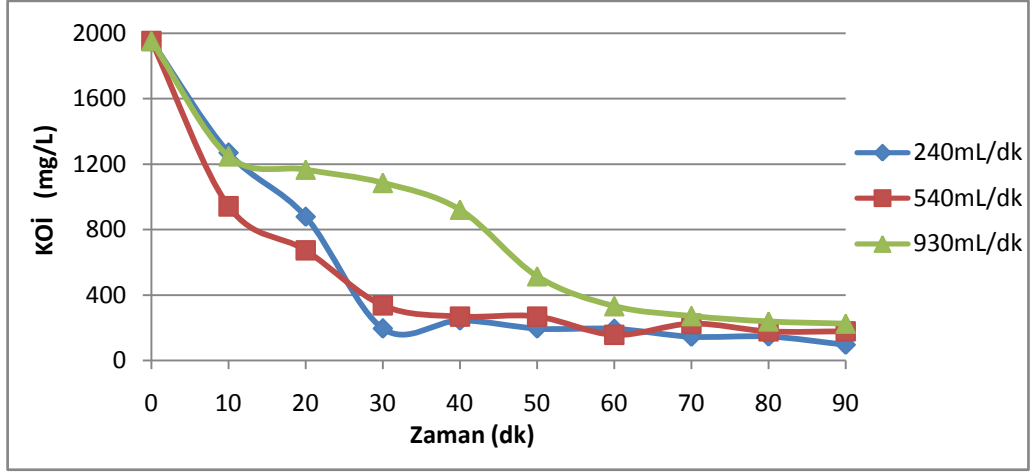
Tüm akış hızlarında atıksuyun absorbanı Şekil 8.45’de görüldüğü gibi hızla düşmektedir. Şekil 8.46 absorban giderim yüzdelerini göstermektedir. SEET Şekil 8.47’de verilmiştir.

Çizelge 8.20. 240 mL/dk akış hızında yapılan deneysel çalışmanın sonuçları. ($i = 20 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 9,01$, $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,05 \text{ M}$)

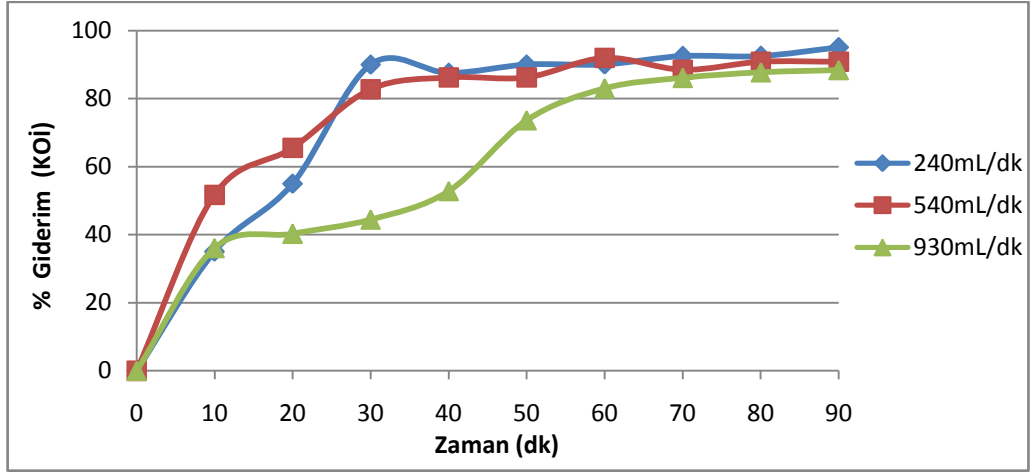
Zaman (dk)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Gerilim (V)	KOI (mg/L)	% Giderim (KOİ)	Abs.	% Giderim (Abs.)
0	9,01	5,84	8,5	8,7	1953	0	0,337	0
10	12,85	8,98	23,8	8,3	1269	35,03	0,021	93,77
20	13,11	9,65	24,4	9,8	879	55,01	0,023	93,18
30	13,23	10,47	26,7	14,5	195	90,02	0,018	94,66
40	13,24	10,65	25,9	13,9	244	87,50	0,024	92,88
50	13,23	10,74	27,1	13,5	195	90,02	0,019	94,36
60	13,24	10,98	28,1	13,4	195	90,04	0,020	94,07
70	13,24	11,43	28,2	13,1	146	92,52	0,018	94,66
80	13,18	11,67	28,3	13,0	146	92,51	0,014	95,85
90	13,14	12,42	28,4	12,7	97	95,05	0,015	95,55

Çizelge 8.21. 930 mL/dk akış hızında yapılan deneysel çalışmanın sonuçları. ($i = 20 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 9,01$, $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,05 \text{ M}$)

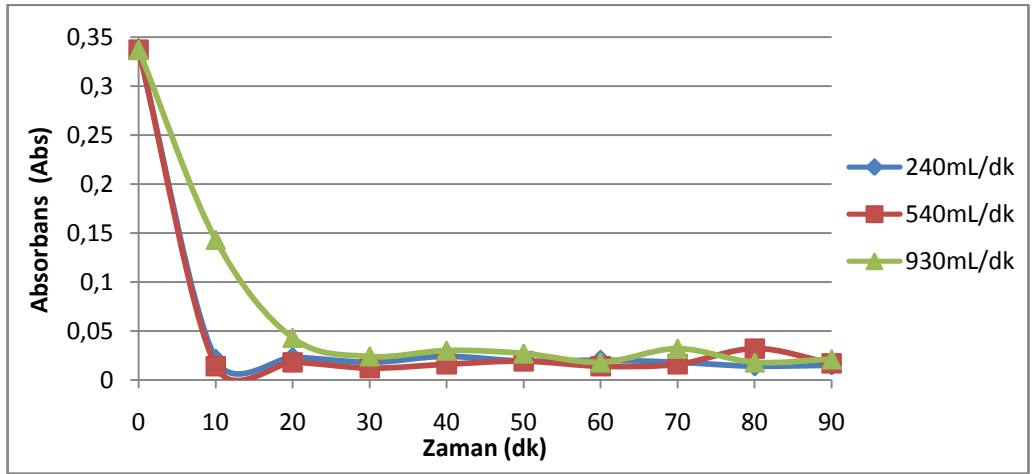
Zaman (dk)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Gerilim (V)	KOI (mg/L)	% Giderim (KOİ)	Abs.	% Giderim (Abs.)
0	9,01	5,84	7,6	2,8	1953	0	0,337	0
10	10,54	7,26	25,3	1,6	1248	36,12	0,143	57,57
20	10,76	7,67	25,1	4,4	1167	40,27	0,043	87,24
30	11,54	7,25	24,0	5,5	1085	44,44	0,024	92,88
40	11,95	8,12	24,9	5,6	921	52,83	0,030	91,10
50	12,62	8,43	24,7	5,8	515	73,61	0,027	91,99
60	12,76	8,76	23,9	1,7	332	83,00	0,018	94,66
70	12,98	8,84	25,0	6,1	271	86,11	0,032	90,50
80	13,03	8,41	24,7	6,3	239	87,77	0,018	94,66
90	12,87	8,36	24,0	1,0	226	88,42	0,021	93,77



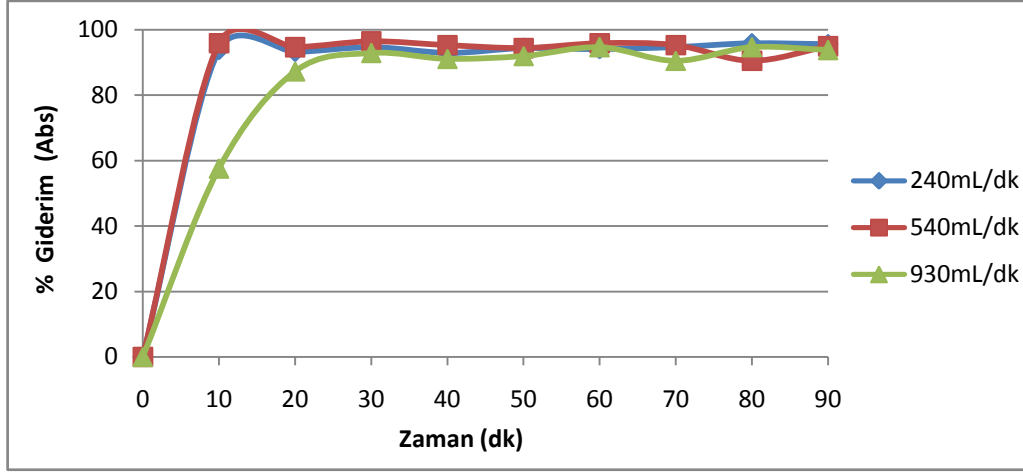
Şekil 8.43. Akış hızının KOİ'ye etkisi



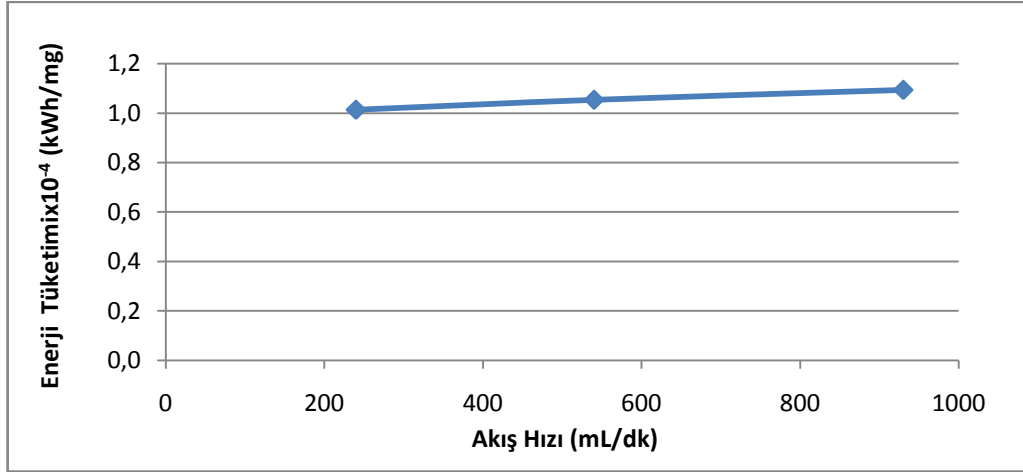
Şekil 8.44. Akış hızının % giderime (KOİ) etkisi



Şekil 8.45. Akış hızının absorbansa etkisi



Şekil 8.46. Akış hızının % giderime (Abs) etkisi



Şekil 8.47. Akış hızının enerji tüketimine etkisi

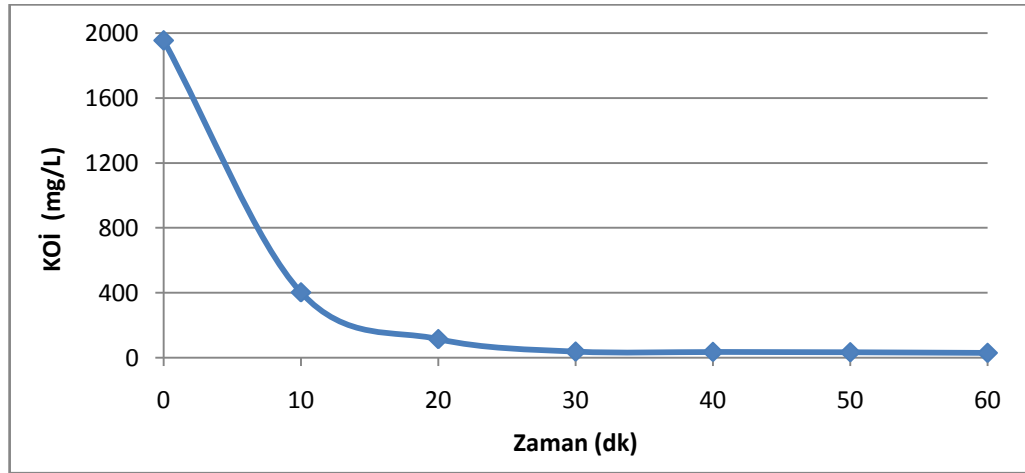
8.2.4. Sürekli Akış Koşulunda Yapılan Deneysel Çalışma

Kesikli geri döngülü akış koşullarında yapılan deneylerin ardından sistemin sürekli akış koşulunda verimi incelenmiştir. Akış hızı 20 mL/ dk, akım yoğunluğu 20 mA/cm², orijinal pH ve destek elektrot derişimi 0,05 M olacak şekilde ayarlanarak atıksu reaktörden sürekli geçirilmiştir. Deneye ait sonuçlar çizelge 8.22’de verilmiştir. 60 dakika boyunca KOİ’deki değişim ve yüzde giderimdeki değişim Şekil 8.48 ve Şekil 8.49’da görülmektedir. Şekil 8.48’den de görüleceği gibisistem yaklaşık 30 dakika içinde yatışkan hale erişmiş ve 30. dakikadan itibaren atıksuyun çıkış KOİ’si hemen hemen sabit duruma gelmiştir.

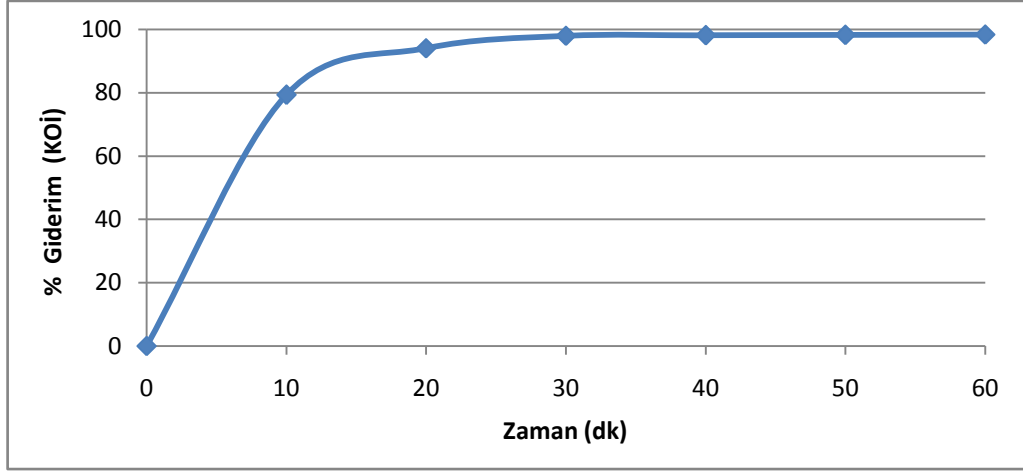
60 dakikalık işlem süresince başlangıç KOİ derişimi 1953 mg/L'den 30 mg/L değerine inerek % 98,46'lık bir giderime ulaşılmıştır. Benzer şekilde Şekil 8.50'den görülebileceği gibi atıksuyun absorbans giderimi de 20. dakikadan itibaren % 90'nın üzerine çıkarak 60 dakika sonunda 0,021 abs.'ye düşmüştür. % 93,77 absorbans giderim verimi elde edilmiştir. Absorbans giderim yüzdesi Şekil 8.51'de görülmektedir. Arıtım sonunda elektrik tüketimleri hesaplanmış ve $0,518 \times 10^{-4}$ kWh/mg olarak bulunmuştur.

Çizelge 8.22. Sürekli akış koşulunda yapılan deneysel çalışmanın sonuçları. (V = 20 mL/dk, $i = 20 \text{ mA/cm}^2$, pH = 9,01, $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,05 \text{ M}$)

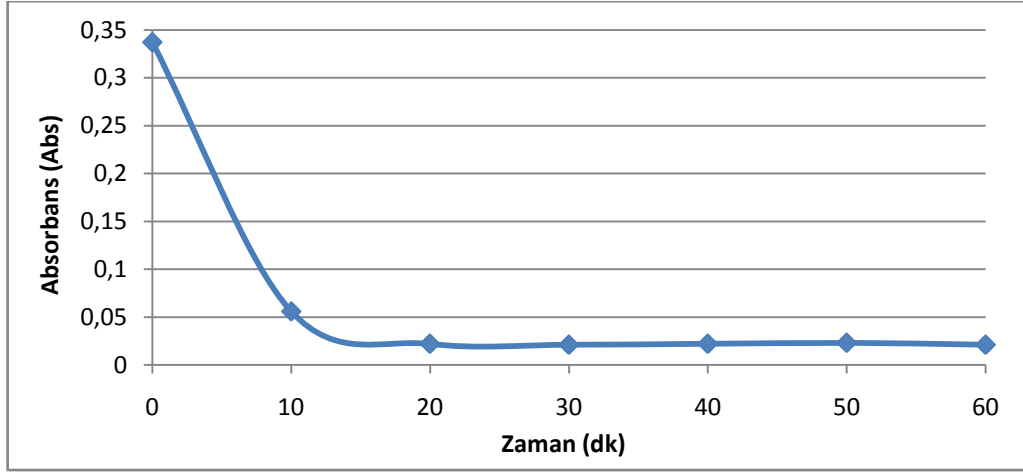
Zaman (dk)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Sıcaklık (°C)	Gerilim (V)	KOİ (mg/L)	% Giderim (KOİ)	Abs.	% Giderim (Abs.)
0	9,01	5,84	9,9	8,1	1953	0	0,337	0
10	13,37	17,98	12,9	29,7	403	79,37	0,056	83,38
20	13,00	15,44	9,2	35,2	115	94,11	0,022	93,47
30	13,08	15,70	9,5	32,9	38	98,05	0,021	93,77
40	13,09	15,71	9,5	32,8	35	98,21	0,022	93,47
50	13,09	15,72	9,5	32,9	33	98,31	0,023	93,18
60	13,09	15,72	9,5	32,7	30	98,46	0,021	93,77



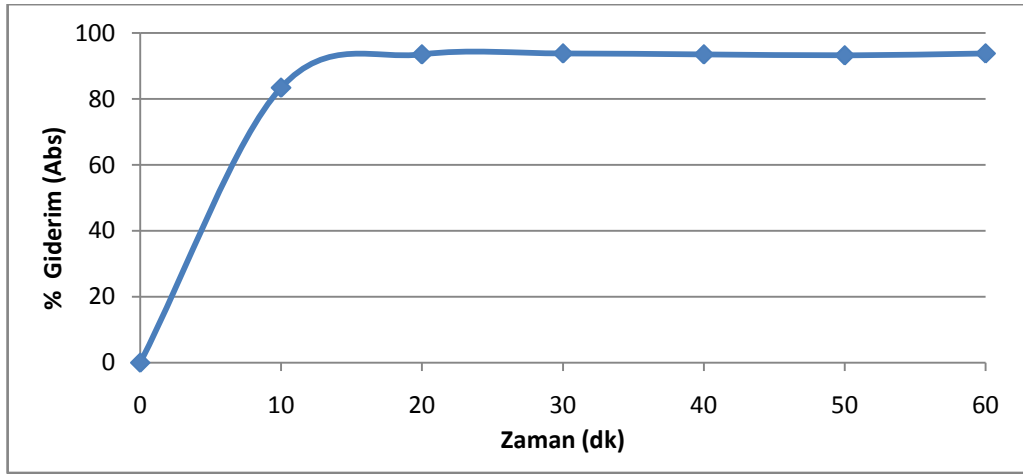
Şekil 8.48. KOİ – zaman ilişkisi



Şekil 8.49. % Giderim (KOİ) – zaman ilişkisi



Şekil 8.50. Absorbans – zaman ilişkisi



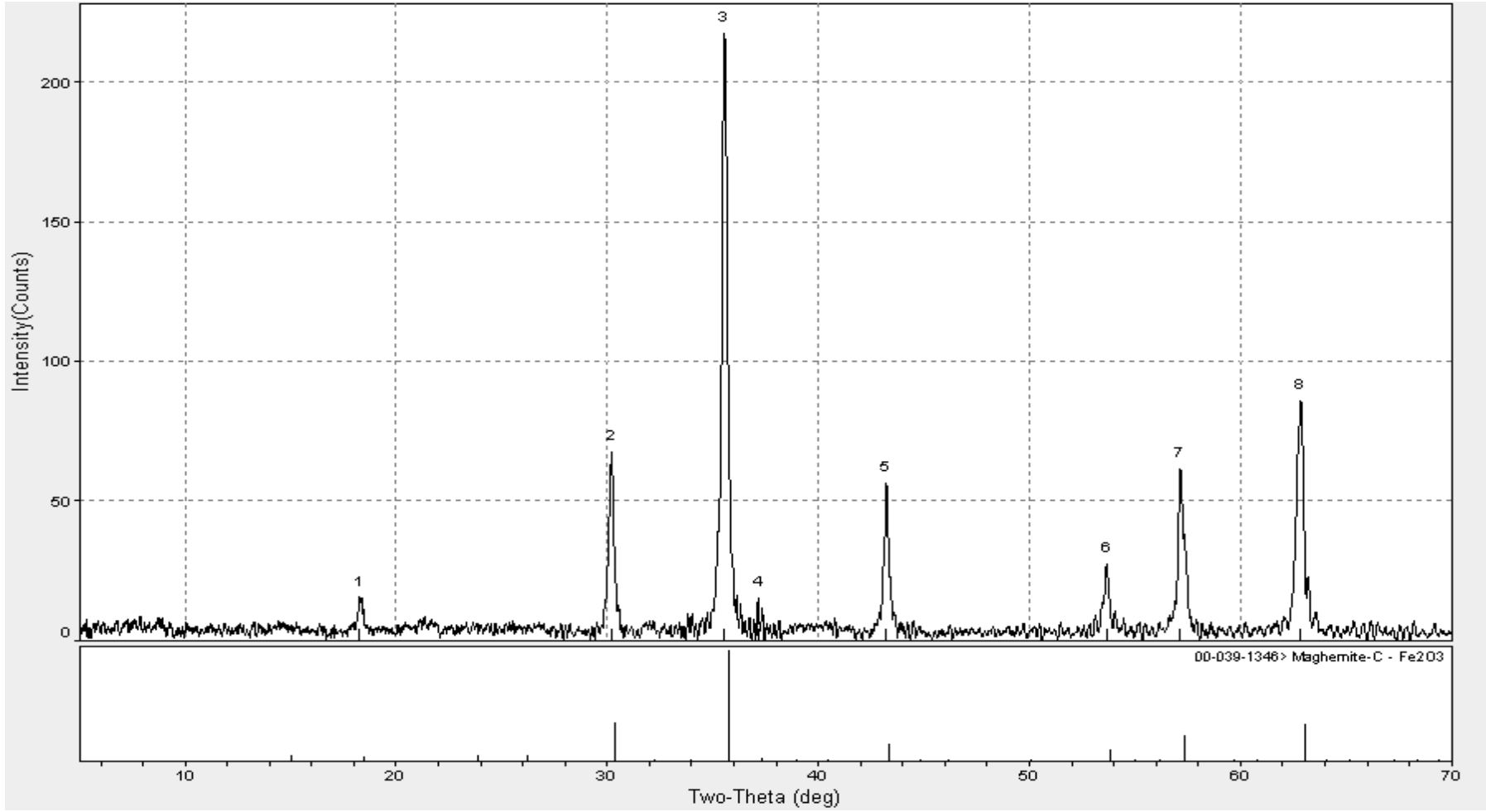
Şekil 8.51. % Giderim (Abs) – zaman ilişkisi

8.2.5. Atıksuyun Elektrokoagülasyonu Sonucu Oluşan Katı Ürünün Özelliklerinin Belirlenmesi

Gerçek atıksu ile yapılan elektrokoagülasyon çalışmasında, akım yoğunluğu 20 mA/cm^2 , pH 9,01, Na_2SO_4 derişimi 0,05 M ve akış hızı 930 mL/dk'da şartlarında oluşan katı ürünün faz kompozisyonu yine X ışını kırıcısı (XRD) (Rigaku Rint 2200) ile $\text{Cu K}\alpha$ ışına ve $\lambda=1,540\text{\AA}$ 'da belirlenmiştir. Çizelge 8.23 ve Şekil 8.52'de elektrokoagülasyon sonucu oluşan katı ürünlerin X ışını kırınımı spektrumu görülmektedir. Şekilden de görüleceği gibi kırınım maghemite karşılık gelen pik vermiştir. Reaktif kırmızı boyar maddesinin elektrokoagülasyonu ile elde edilen katı ürününde olduğu gibi gerçek tekstil atıksuyunun elektrokoagülasyonundan da XRD analizinin sonucunda Denklem 5.22'ye göre oluşan Fe_2O_3 'ün fazının maghemit olduğu görülmüştür.

Çizelge 8.23. Elektrokoagülasyon sonucu oluşan katı ürünün X ışını kırıcısı spektrumu ($i = 30 \text{ mA/cm}^2$, pH = 9,01, V = 930 mL/dk, $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,05 \text{ M}$)

#	2-Theta	d(Å)	Height	Height%	Phase ID	d(Å)	I%	(h k l)	2-Theta	Delta
1	18.262	4.8541	13	5.9	Maghemite-C	4.7961	4.0	(1 1 1)	18.484	0.223
2	30.200	2.9569	65	30.4	Maghemite-C	2.9435	35.0	(2 2 0)	30.341	0.141
3	35.541	2.5239	214	100.0	Maghemite-C	2.5109	100.0	(3 1 1)	35.731	0.190
4	37.143	2.4186	12	5.6	Maghemite-C	2.4057	3.0	(2 2 2)	37.350	0.207
5	43.221	2.0915	54	25.4	Maghemite-C	2.0840	16.0	(4 0 0)	43.384	0.163
6	53.659	1.7067	25	11.5	Maghemite-C	1.7016	10.0	(4 2 2)	53.834	0.174
7	57.141	1.6107	59	27.6	Maghemite-C	1.6047	24.0	(5 1 1)	57.373	0.232
8	62.861	1.4772	82	38.3	Maghemite-C	1.4737	34.0	(4 4 0)	63.026	0.166



Şekil 8.52. Elektrokoagülasyon sonucu oluşan katı ürünün X ışını kırıcısı spektrumu ($i = 30 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 9,01$, $V = 930 \text{ mL/dk}$, $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,05 \text{ M}$)

8.2.6. Atıksuyunun Giderim Kinetiği

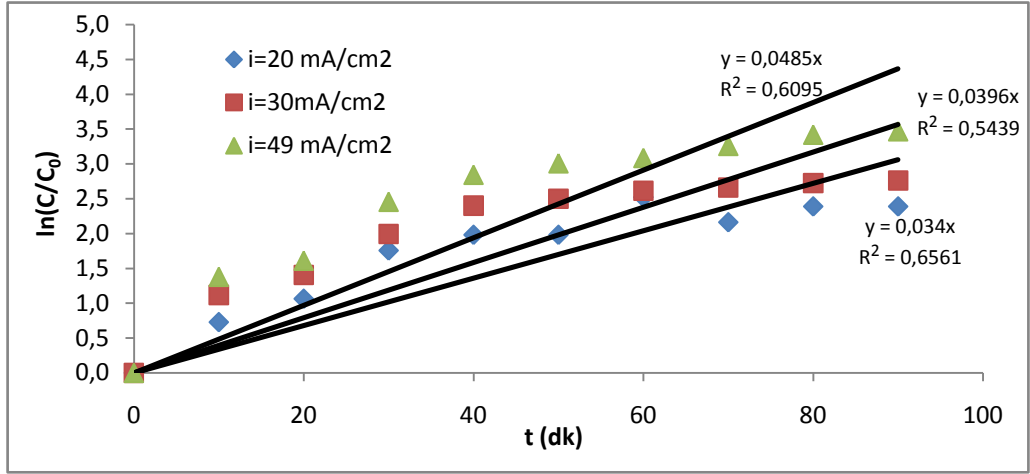
Yalancı birinci derece için 8.5 nolu denklem kullanılır. Denklem 8.5'e göre $\ln \frac{C}{C_0}$ 'a karşı t Şekil 8.53'deki gibi grafiğe geçirilirse sıfır noktasından geçen doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi k_1 , hız sabitine (1/dk) eşittir. Burada C_0 atıksuyun başlangıç KOİ derişimi, (mg/L) C ; t anındaki KOİ derişimi (mg/L)'dir.

Yalancı ikinci dereceden tepkimeler için Denklem 8.6 kullanılır. Zamana karşı 1/C grafiği çizilirse doğrunun eğimi hız sabiti k_2 (L/mg.dk)'i verir. Şekil 8.54'de yalancı ikinci derece tepkime için zamana karşı 1/C grafiği görülmektedir.

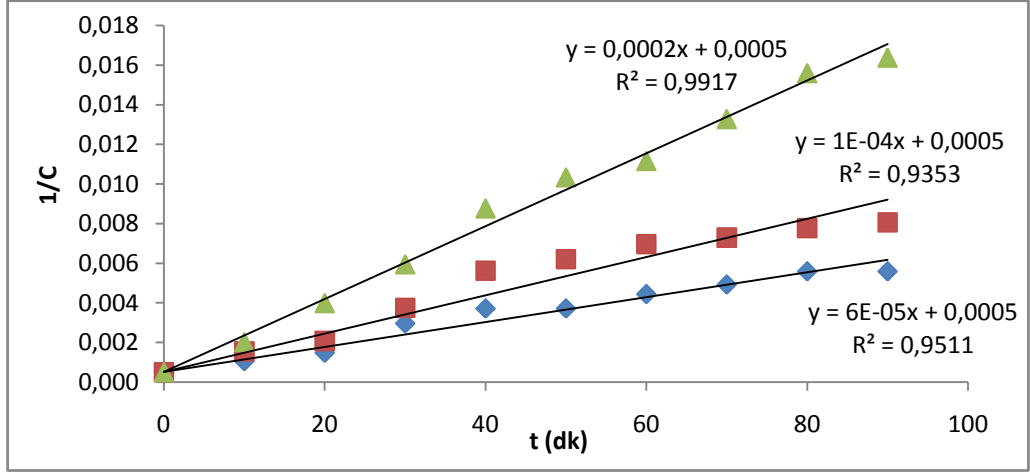
Yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece için grafiksel olarak hesaplanmış tepkime hız sabitleri Çizelge 8.24'de verilmiştir. Deneysel veri ile model değer arasındaki uyum korelasyon katsayısı (R^2) kullanılarak değerlendirilmiştir. Çizelge 8.24'de görüldüğü gibi R^2 yalancı ikinci derece için daha yüksektir. İkinci derece kinetik model deneysel verilere uymaktadır.

Çizelge 8.24. Farklı akım yoğunlukları için yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik hız sabitleri

	Yalancı Birinci Derece		Yalancı İkinci Derece	
i (mA/cm ²)	k_1 (1/dk)	R^2	k_2 (L/mg.dk)	R^2
20	0,034	0,6561	0,6	0,9511
30	0,0396	0,5439	1	0,9353
49	0,0485	0,6095	2	0,9917

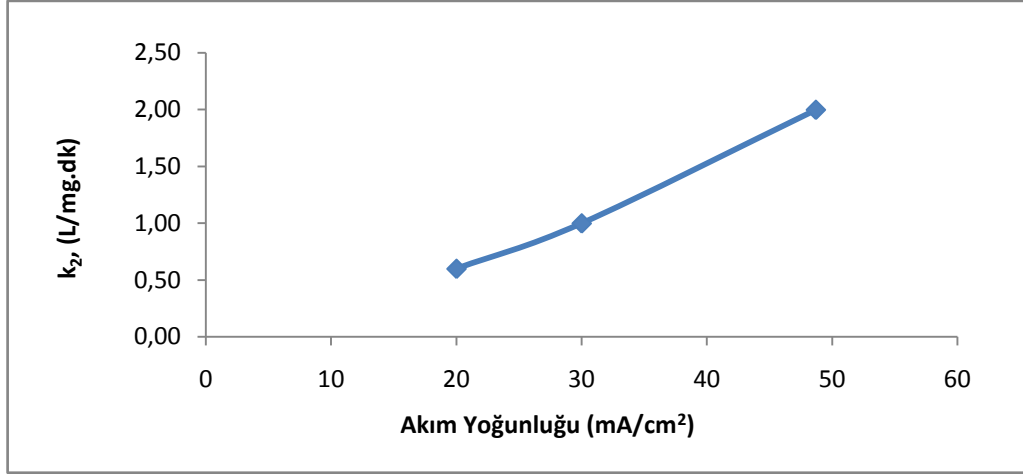


Şekil 8.53. Yalancı birinci derece hız sabitleri



Şekil 8.54. Yalancı ikinci derece hız sabitleri

Tepkime hız sabiti Şekil 8.55’de görüldüğü gibi artan akım yoğunluğu ile artmaktadır.



Şekil 8.55. Tepkime hız sabitinin akım yoğunluğu ile değişimi

8.2.7. İşletme Maliyeti

Gerçek tekstil atıksuyu ile, $i = 20 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 9,01$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,05 \text{ M}$, $V = 540 \text{ mL/dk}$ ve akım $8,3 \text{ A}$ iken yapılan çalışmanın maliyeti hesaplanacak olursa;

Kimyasal Madde Maliyeti

Belirtilen deneyde harcanan Na_2SO_4 miktarı ($0,05 \text{ M}$) $5,68 \text{ g}$ 'dır.

Denklem 8.8 kullanılarak;

$$\text{Kullanılan kimyasal madde maliyeti (TL)} = 5,68 \text{ g} \times 5,37 \frac{\text{TL}}{\text{kg}} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} = 0,0305 \text{ TL}$$

olarak hesaplanır.

Elektrik Maliyeti

1 - Deneyler sırasında atıksu arıtımı için harcanan elektriğin maliyeti

Belirtilen deney için elektrik tüketimi $1,054 \times 10^{-4} \text{ kWh/mg}$ olarak hesaplanmıştı.

Denklem 8.9 kullanılarak;

Arıtım için harcanan elektriğin maliyeti (TL) =

$$1,054 \times 10^{-4} \frac{kWh}{mg} \times \left(1953 - 179 \frac{mg}{L}\right) \times 0,8 L \times 0,162368 \frac{TL}{kWh} \times = 0,0243 TL$$

olarak bulunmuştur.

2 – Pompa için harcanan elektriğin maliyeti

$$Pompa \text{ gücü} = 0,05 HP = 0,038 kW$$

Denklem 8.10 yardımıyla;

Pompa için harcanan elektrik maliyeti (TL) =

$$0,038 KW \times 90 dk \times 0,162368 \frac{TL}{kWh} \times \frac{1 saat}{60 dk} = 0,00925 TL$$

olarak bulunur.

Denklem 8.11 kullanılarak;

$$\text{Elektrik Maliyeti (TL)} = 0,0243 + 0,00925 TL = 0,0336 TL$$

olarak hesaplanır.

Demir Maliyeti

Denklem 5.33 ve 5.34 kullanılarak;

$$\text{Oluşacak Demir miktarı (g)} = \frac{8,3 A \times 55,845 \frac{g}{mol}}{96485 \frac{C}{mol} \times 2} \times 90 dk \times \frac{60 sn}{1 dk} = 25,94 g$$

olarak bulunmuştur.

Denklem 8.12 'den

$$\text{Harcanan Demir Maliyeti (TL)} = 25,94 g \times 1,059 \frac{TL}{kg} \times \frac{1 kg}{1000 g} = 0,0274 TL$$

olarak hesaplanır.

İşletme Maliyeti

Belirtilen deney için işletme maliyeti Denklem 8.7 yardımıyla;

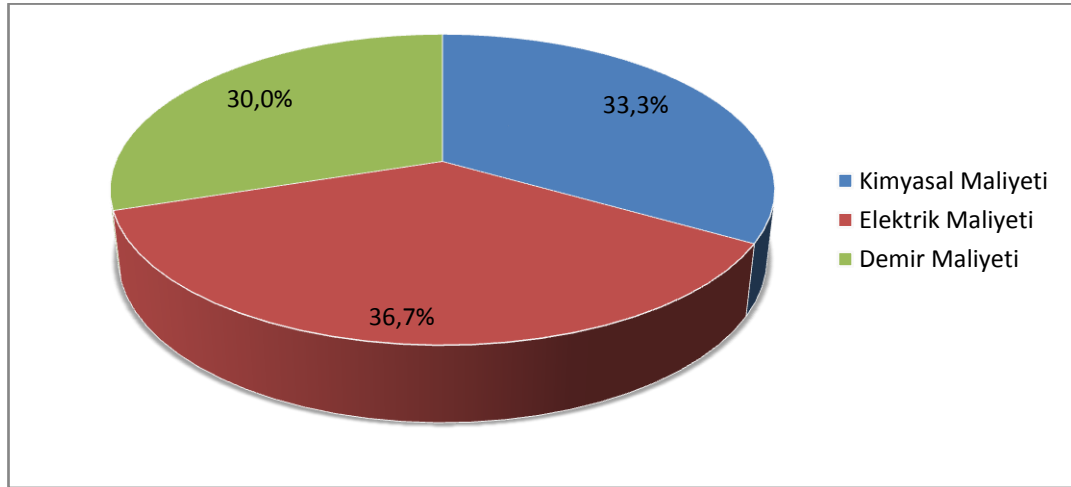
$$\text{İşletme Maliyeti} = 0,0305 \text{ TL} + 0,0336 \text{ TL} + 0,0274 \text{ TL} = 0,0915 \text{ TL}$$

olarak hesaplanır.

Çizelge 8.25 ve Şekil 8.56'da işletme maliyetine giren kalemlerin oranları görülmektedir.

Çizelge 8.25. İşletme maliyetleri ve payları

	Maliyet (TL)	Pay (%)
Kimyasal	0,0305	33,3
Elektrik	0,0336	36,7
Demir	0,0274	30,0
Toplam	0,0915	100



Şekil 8.56. İşletme maliyetindeki kalemlerin payları

9. TARTIŞMA, SONUÇ ve ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada, elektrokoagülasyon yöntemi kullanılarak boru tipi demir reaktörde, demir elektrotlara, tekstil atıksularından organik madde ve boyar madde giderimi amaçlanmış, bu amaç doğrultusunda pH, akış hızı, akım yoğunluğu ve destek elektrolit derişimi gibi parametreler değıştirilerek sistem verimi incelenmiştir.

Reaktif kırmızı boyarmaddesi ile yapılan çalışmada akım yoğunluğunun giderim üzerindeki etkisini incelemek amacıyla akım yoğunluğu 10, 20 ve 30 mA/cm² olarak ayarlanmış ve deneyler yapılmıştır. KOİ derişimi 620 mg/L'den sırasıyla 133, 54 ve 22 mg/L'ye düşürülmüştür. Boyar madde derişimlerinde de yüksek giderim sağlanmışır. Boyar madde derişimi 200 mg/L'den sırasıyla 1,62, 1,34 ve 1,08 mg/L'ye düşürülmüştür. Elektrik tüketimleri hesaplanmış ve 0,65x10⁻⁴, 2,13x10⁻⁴ ve 4,28x10⁻⁴ kWh/mg olarak bulunmuştur. Atıksuyun başlangıç pH'sının arıtıma etkisini anlamak için atıksuyun orijinal pH'sı olan 7,1, pH 5 ve pH 9 olarak ayarlanmış ve KOİ değeri sırasıyla 22, 155 ve 126 mg/L olarak bulunmuştur. Boyar madde derişimleri sırasıyla 1,08, 1,58 ve 1,96 mg/L'ye düşmüştür. Hesaplanan enerji tüketimleri ise 4,46x10⁻⁴, 4,28x10⁻⁴ ve 5,61x10⁻⁴ kWh/mg olarak bulunmuştur. Atıksuyun akış hızının arıtıma etkisi ise 100, 200 ve 400 mL/dk akış hızları kullanılarak incelenmiştir. KOİ derişimleri 100 mL/dk'da 78 mg/L, 200 mL/dk'da 22 mg/L ve 400 mL/dk'da 194 mg/L olarak bulunmuştur. Boyar madde derişimleri sırasıyla 0,66, 1,08 ve 3,40 mg/L olarak bulunmuştur. Elektrik tüketimleri sırasıyla 1,75x10⁻⁴, 4,28x10⁻⁴ ve 3,18x10⁻⁴ kWh/mg olarak hesaplanmıştır. Çalışmada 0,05, 0,1 ve 0,2 M Na₂SO₄ derişimleri dozajlanmış ve etkileri incelenmiştir. Arıtım sonunda KOİ derişimleri sırasıyla 79, 22 ve 42 mg/L olarak brlirlenmiştir. Boyar madde derişimleri 0,05 M için 0,60, 0,1 M için 1,08 ve 0,2 M için 1,38 mg/L bulunmuştur. Elektrik tüketimleri ise sırasıyla 6,62x10⁻⁴, 4,28x10⁻⁴ ve 2,78x10⁻⁴ kWh/mg olarak hesaplanmıştır.

Akım yoğunluğu ile kirletici giderim verimleri doğru orantılıdır. Daha önce yapılan çalışmalar, akım yoğunluğunun giderim veriminde önemli etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Fakat akım yoğunluğunun artmasının olumsuzluklarından birisi elektrik tüketiminin artması ve maliyetlerin yükselmesi diğer bir olumsuzluğu ise artan elektrik yüküyle sistemde ısınma sorununun ortaya çıkmasıdır. Atıksuyun giriş pH'ı oluşacak pıhtılaştırıcı türlerini belirlemede önemlidir. Ayrıca atıksuyun çıkış pH'ı boşaltılabilirliğinin bir göstergesidir. SKKY'de tekstil endüstrisi atıksularının boşaltım sınırları belirlenmiştir ve pH belirlenen aralıkta değilse boşaltım öncesi istenilen düzeye getirilmelidir. Akış hızı kirleticilerin anot ve katotla yüzey temasında önemli bir ölçüttür. Yeterli temas süresinin sağlanması kütle aktarımının tam olması için de gereklidir. Aynı zamanda suda karışma yaratarak anotta ve katotta biriken jelatinimsi maddenin yüzeyden ayrılmasını sağlayarak arıtım veriminin artmasını sağlamaktadır. Fakat çok hızlı akışlarda temas, ters bir etki olarak düşmekte ve arıtımı olumsuz etkilemektedir. Akış hızının bir diğer ters etkisi ise çok hızlı akışlarda oluşturulan yumakların parçalanmasıdır. Destek elektrolit derişimi suya iyon kazandırmak ve elektrik iletkenliğinin artmasını sağlamak açısından gereklidir. Eklenen destek elektrolit derişimi arttıkça iletkenlik artar, gerilim düşer, fakat harcanan kimyasal madde miktarı nedeniyle maliyetler yükselebilir. Bu nedenle en uygun dozajlama önemlidir. Ayrıca oluşturulan pıhtılaştırıcı yumaklarının bozunmaması bakımından atıksuyun sıcaklığının belirli değerler arasında tutulması gerekir. Bunu sağlamak için deneylerde atıksu geri soğutucu ile soğutulmuştur.

Yukarda belirtilen bütün etmenler göz önüne alındığında reaktif kırmızı boyar maddesi ile kesikli geri döngülü akışta yapılan çalışma sonucu değişkenlerin en iyi arıtım değerlerinde, akım yoğunluğu 30 mA/cm^2 , pH 7,1, akış hızı 200 mg/L , destek elektrolit derişimi $0,1 \text{ M}$ olarak elde edilmiştir. Bu değişkenlerde 90 dakikalık arıtım sonucu KOİ giderim verimi % 96,45 olarak bulunmuş ve KOİ derişimi 22 mg/L 'ye düşürülmüştür. Boyar madde derişimi % 99,46 giderimle $1,08 \text{ mg/L}$ 'ye indirilmiştir. Hesaplanan enerji tüketimi ise $184,80 \text{ kWh/m}^3$ olmuştur.

Bu deneylerde kullanılan reaktörün gerçek tekstil atıksuyu ile arıtım veriminin denendiği kesikli geri döngülü akış düzeninde ek bir deney yapılmıştır. Deneyde bir tekstil endüstrisinden elde edilen atıksu, akım yoğunluğu 30 mA/cm^2 , akış hızı 200 mL/dk , orijinal pH 9,01 ve destek elektrolit derişimi $0,1 \text{ M}$ olacak şekilde ayarlanan parametrelerle 120 dakikalık arıtıma tabi tutulmuştur.

120 dakikalık EC sonucunda KOİ giderim verimi % 96,88'e kadar çıkmış, KOİ 61 mg/L 'ye düşürülmüştür. Atıksuyun absorbandsında da tatmin edici giderim verimi elde edilmiş ve absorband $0,014$ 'e düşürülmüştür. 120 dakika sonunda enerji tüketimi $0,73 \times 10^{-4} \text{ kWh/mg}$ olarak hesaplanmıştır.

Gerçek tekstil endüstrisi atıksuyu ile yapılan çalışmalarda akım yoğunluğu 20, 30 ve 49 mA/cm^2 değerlerinde uygulanmış ve akım yoğunluğunun etkileri incelenmiştir. Deneyler sonunda KOİ derişimleri 1953 mg/L 'den sırasıyla 179, 124 ve 61 mg/L değerlerine düşürülmüştür. Boyar madde derişiminin bir göstergesi olan absorband değerleri ise 0,337 başlangıç değeri ile sırasıyla 0,017, 0,016 ve 0,017 olarak elde edilmiştir. Enerji tüketimleri ise $1,054 \times 10^{-4}$, $1,45 \times 10^{-4}$ ve $2,66 \times 10^{-4} \text{ kWh/mg}$ olarak hesaplanmıştır. Başlangıç pH'sının arıtıma olan etkisini incelemek amacıyla atıksuyun orijinal pH'sı olan 9,01, pH 3 ve pH 5 olarak ayarlanmış ve deneyler yapılmıştır. Orijinal pH ile yapılan deney sonunda KOİ 179 mg/L 'ye, başlangıç pH'sı 3 iken KOİ derişimi 105 mg/L 'ye ve başlangıç pH'sı 5 iken KOİ derişimi 139 mg/L 'ye indirilmiştir. Atıksuyun absorbandı sırasıyla 0,017, 0,032 ve 0,022 abs.'ye düşürülmüştür. Arıtılan KOİ kütlesi (mg) başına düşen enerji tüketimleri ise pH 9,01 için $1,054 \times 10^{-4}$, pH 3 için $0,881 \times 10^{-4}$ ve pH 5 için $0,818 \times 10^{-4} \text{ kWh}$ olarak hesaplanmıştır. Akış hızının arıtıma olan etkisi akış hızı 240, 540, 930 mL/dk olarak denenerek belirlenmiştir. KOİ derişimleri sırasıyla 97, 179 ve 226 mg/L olarak bulunmuştur. Absorbandlar ise sırasıyla 0,015, 0,017 ve 0,021 olarak ölçülmüştür. Enerji tüketimleri ise sırasıyla $1,014 \times 10^{-4}$, $1,054 \times 10^{-4}$ ve $1,093 \times 10^{-4} \text{ kWh/mg}$ hesaplanmıştır.

Kesikli geri döngülü akış sistemlerine ek olarak atıksuyun sürekli akışlı koşullarında arıtım verimi de incelenmiştir. 60 dakika boyunca arıtım yapılmıştır. Deneyde kullanılan arıtım değişkenleri ise pH orijinal (9,01), akım yoğunluğu 20 mA/cm², akış hızı 20 mL/dk ve destek elektrolit olan Na₂SO₄ derişimi 0,05 M olarak ayarlanmıştır. 60 dakika sonunda KOİ derişimi 30 mg/L'ye indirilmiştir. Bu da yaklaşık % 98,46 KOİ giderim verimi demektir. Ayrıca renk giderimini belirten boyar madde absorbansı da 0,021'e düşürülmüş, % 93,77 giderim verimi elde edilmiştir. 60 dakikalık EC işlemi sonucunda elektrik tüketimi 0,518x10⁻⁴ kWh/mg olarak hesaplanmıştır.

Arıtılmış atıksu alkali pH'ta olduğundan ve bu pH'larda demir hidroksit şeklinde tamamen çökeldiği için atıksuda çözünmüş demir bulunmamaktadır. Elde edilen bu değer alan yazında demir elektrot ile elektrokoagülasyon çalışması yapmış diğer araştırmacıların buldukları değerler ile uyumludur. Zaroual ve ark. (2005) [61] bazik tekstil atıksuyunun elektrokoagülasyonunda arıtılmış atıksudaki demir iyonu derişiminin ilk dakikalarda 10mg/L'e kadar çıktığını fakat uzun zaman işletim sonucunda ortamda hidroksil iyonlarının (OH)⁻ artması sonucu demir iyonunun kalmadığını belirtmişlerdir. Petsriprasit ve Ark. (2010) [62] elektrokoagülasyon yöntemi ile ağır metal giderim çalışmalarında da pH'ın 3 ve akış hızının 35 mL/dk olduğu şartlar haricinde tüm işletme koşullarında arıtılmış atıksuda kalan Fe iyonu derişimi sıfıra yakın bulunmuştur. Cerqueira ve ark. (2009) [63] tekstil atıksuyunun elektro-yumaklaştırılmasında da çözünmüş demir miktarı başlangıçta ham atıksudakinden daha düşük bulunmuştur.

Düşük pH'larda elektrokoagülasyonun sonucu olarak magnetit üretilmektedir. Yüksek pH'larda maghemit (γ -Fe₂O₃) oluşmaktadır. Goethite'in (α -FeOOH) maghemite'e de dönüşümü daha önceki çalışmalarda gözlenmiştir. Sonuç olarak her iki atıksuyun elektrokoagülasyonu ile Fe(OH)₃ 5.22 denklemi ile magnetik özellik taşıyan maghemite dönüşmektedir. Tuutijärvi ve ark. (2009) [64] tarafından yapılan çalışmada maghemite tanecikleri magnetik özelliklerinden ve iyi soğurma kapasitesinden dolayı olağanüstü bir soğurucu olarak tanımlanmaktadır.

Yapılan bu çalışmada elde edilen yüksek giderim verimleri sistemde üretilen maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ve/veya magnetite (Fe_3O_4) içeren kimyasal pıhtılaştırmadan dolayıdır. Ancak mevcut deneysel veriler demir oksitler ile boya molekülleri arasındaki etkileşim mekanizmasının ortaya konulması için yeterli değildir.

Çalışma sonucunda, tekstil atıksularının organik madde ve renk içeriğinin, demir elektrotlar kullanılarak kesikli geri döngülü ve sürekli akışta, elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılabilir olduğu anlaşılmıştır. Organik madde içeriğini gösteren KOİ derişimleri yeterli elektroliz süreleri uygulandığında SKKY’de belirtilen derişim değerlerinin altına indirilebilmektedir. Çalışmada kullanılan atıksuların boşaltım sınırları Çizelge 2.7’ye tabidir. Yapılan bütün deneylerde boşaltım sınırları için istenilen KOİ çıkış değerlerine ulaşılmıştır. Daha ötesi çoğu deneyde kısa EC süreleri ($10 < t < 20$ dk) için bu boşaltım sınırları altında değerler elde edilebilmiştir. Son olarak tekstil atıksularının renk içeriğinin giderilmesinde elektrokoagülasyonun çok başarılı bir yöntem olduğu sonucu çıkarılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Zodi, S., Potier O., Lapique, F., Leclerc, J. L., “Treatment of The Textile Wastewaters by Electrocoagulation: Effect of Operating Parameters on the Sludge Settling Characteristics”, *Separation and Purification Technology*, **69**, 29 –36, 2009.
- [2] Hernández, I. L., Díaz, C. B., Morales, G. R., Bilyeu, B., Ureña-Núñez, F., “Influence of the Anodic Material on Electrocoagulation Performance”, *Chemical Engineering Journal*, **148**, 97–105, 2009.
- [3] Öztürk, İ., Timur, H., Koşkan, U., *Atıksu Arıtımının Esasları: Evsel, Endüstriyel Atıksu Arıtımı ve Arıtma Çamurlarının Kontrolü*, Türkiye.
- [4] Holt, P., Barton, G., Mitchell, C., “Electrocoagulation As A Wastewater Treatment”, *The Third Annual Australian Environmental Engineering Research Event*, Victoria, 1-6, 1999.
- [5] Holt, P. K., Barton, G. W., Wark, M., Mitchell, C. A., “A Quantitative Comparison Between Chemical Dosing and Electrocoagulation”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **211**, 233 – 248, 2002.
- [6] Kashefialasl, M., Khosravi, M., Marandi, R., Seyyedi, K., “Treatment of Dye Solution Containing Colored Index Acid Yellow 36 by Electrocoagulation Using Iron Electrodes”, *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, **2**, 365-371, 2006
- [7] Kumar, N. S., Goel, S., “Factors Influencing Arsenic and Nitrate Removal From Drinking Water in a Continuous Flow Electrocoagulation (EC) Process”, *Journal of Hazardous Materials*, **173**, 528–533, 2010.
- [8] Phalakornkule, C., Polgumhang, S., Tongdaung, W., Karakat, B., Nuyut, T., “Electrocoagulation of Blue Reactive, Red Disperse and Mixed Dyes, and Application in Treating Textile Effluent”, *Journal of Environmental Management*, **91**, 918–926, 2010.

- [9] Kabdaşlı, İ., Vardar, B., Arslan-Alaton, İ., Tunay, O., “Effect of Dye Auxiliaries on Color and COD Removal From Simulated Reactive Dyebath Effluent by Electrocoagulation”, *Chemical Engineering Journal*, **148**, 89–96, 2009.
- [10] 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.
- [11] Köseoğlu, G., *Tekstil Endüstrisi Atıksularındaki Renk Sorununun İleri Aktif Çamurlu Ardışık Kesikli Biyoreaktör ile Giderilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2004.
- [12] Anonim,
<http://www.bcm.org.tr/pdf/tekstil%20sanayiinde%20cevresel%20konular.pdf>
- [13] Erol, E., *Pamuklu Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtımı*, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2007.
- [14] Gümüş, D., *Bir Tekstil Fabrikası Atıksuyunun Süperkritik Su Oksidasyonu ile Arıtımı*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2009.
- [15] Akdeniz, F., *Tekstil Endüstrisi Atıksularında Bulunan Sentetik Organik Bileşiklerin Aktif Çamur Sistemlerine Toksin Etkileri*, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 2006.
- [16] Sevimli, M., F., *Tekstil Endüstrisi Atıksularından Ozonlama ile Renk Giderimi ve Ozonlamanın Biyolojik Arıtılabilirliğe Etkisi*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2000.
- [17] Yavuz, Y., *Tekstil Atıksularından Boyar Maddelerin Elektroadsorpsiyonla Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1998.

- [18] Kestioğlu, K., Yalılı, M., *Yüksek KOİ İçerikli Tekstil Atıksularının Kimyasal Çökeltim ve Adsorpsiyon Yöntemleriyle Arıtılabilirliği*, Çevre Mühendisliği Bölümü, Uludağ Üniversitesi, Çev-Kor Ekoloji, **15**, **59**, 27 – 31, 2006.
- [19] Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, *Tablo 10: Tekstil Sanayii Atık Sularının Alıcı Ortamlara Boşaltım Sınırları*, Türkiye, 31 Aralık 2004.
- [20] Gönen, F., Atıksulardaki Tekstil Boyarmaddeleri ve Metal İyonlarının Tekli ve İkili Karışımlarının Serbest ve Tutuklanmış Mikroorganizma Sistemleri ile Biyogideriminin Kesikli ve Sürekli Sistemlerde İncelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2006.
- [21] Gökkuş, Ö., Dispers Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularında Renk Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 2006.
- [22] Platin, S., Beyaz Çürükçül Funguslar ile Tekstil Boyarmaddelerinin Renginin Giderimi, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2004.
- [23] Seydioğlu, G., Bitkisel Atıkların Granül Aktif Karbon Üretiminde Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2009.
- [24] Tanzer, T., Katyonik Alkiltrimetilamonyum Bromür Surfaktanlar ile C.I. Reaktif Orange 16 Etkileşimi, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne, 2006.
- [25] Birgül, A., *Tekstil Endüstrisi Atıksu Arıtımında İleri Oksidasyon Süreçlerinin Kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 2006.
- [26] Karapınar Kapdan, İ., Kargı, F., *Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonlu iyolojik Arıtım ile Giderimi*, Çevre Mühendisliği Bölümü, Dokuz Eylül Üniversitesi, Türk J. Engin Environ. Sci., **24**, 161 – 169, 2000.

- [27] Öztürk, İ., Timur, H., Koşkan, U., *Atıksu Arıtımının Esasları: Evsel, Endüstriyel Atıksu Arıtımı ve Arıtma Çamurlarının Kontrolü*, Türkiye.
- [28] Erol, E., *Pamuklu Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtımı*, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2007.
- [29] Ateş, A., *Evsel Atıksuların CaCO_3 'lu Bileşiklerle Tek Kademeli Çözme Helezonunda Arıtılması*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2000.
- [30] Alp, Ö., *Atıksuların Arıtılması*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2005.
- [31] Ballice, L., Yüksel, M., Sağlam, M., Kolloidal Sistemli Su Kirliliklerinin giderilmesinde Kimyasal Çöktürme (Yumaklaştırma) İşleminin Uygulanması, *Çev-Kor*, **25**, 3 – 6, 1997.
- [32] Evcin, A., Sol Jel Süreçlerine Giriş,
<http://www2.aku.edu.tr/~evcin/solgel/inroduction.pdf>
- [33] Reynolds, T. D., Richards, P. A., *Unit Operations and Processes In Environmental Engineering*, PWS Publishing Company, Massachusettes, A.B.D., 1996.
- [34] Keskin, T. ve Çolak, U., Elektriksel Çift Tabaka,
<http://w3.balikesir.edu.tr/~ozkan/ads/adsorpsiyon12.pps>
- [35] Uğur, S., *Zeytinyağı Endüstrisi Atıksularının Elektrokimyasal Arıtımı*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2004.
- [36] Emamjomeh, M. M., Sivakumar, M., “Review of Pollutants Removed by Electrocoagulation and Electrocoagulation/Flotation Processes”, *Journal of Environmental Management*, **90**, 1663–1679, 2009.

- [37] Malakootian, M. ve Yousefi, N., “The Efficiency Of Electrocoagulation Process Using Aluminium Electrodes In Removal Of Hardness From Water”, *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.*, **6**, 131-136, 2009.
- [38] Trompette, J.L., Vergnes, H., Coufort, C., “Enhanced Electrocoagulation Efficiency of Lyophobic Colloids In the Presence of Ammonium Electrolytes”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **315**, 66–73, 2008.
- [39] Cañizares P., Martinez F., Rodrigo M. A., Jimenez C., Saez C., Lobato J., “Modelling of Wastewater Electrocoagulation Processes Part I. General Description and Application to Kaolin-Polluted Wastewaters”, *Separation and Purification Technology*, **60**, 155–161, 2008.
- [40] Babu, R. R., Bhadrinarayana, N. S., Meera, Sheriffa Begum, K. M., Anantharaman, N., “Treatment Of Tannery Wastewater By Electrocoagulation” *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, **42**, 201-206, 2007.
- [41] Zongo, I., Leclerc, J. P., Maiga, H. A., Wethe, J., Lapicque, J., “Removal of Hexavalent Chromium From Industrial Wastewater by Electrocoagulation: A Comprehensive Comparison of Aluminium and Iron Electrodes”, *Separation and Purification Technology*, **66**, 159–166, 2009.
- [42] Orkun, O. M., Kuleyin, A., “Elektrokoagülasyon Yöntemi Kullanılarak Kristal Viyole Boyar Maddesinin Gideriminin İncelenmesi”, *7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi Yaşam Çevre Teknolojisi*, İzmir, 766 – 768, 2007.
- [43] İlhan, F., Kurt, U., Apaydin, Ö., Gönüllü, M. T., “Treatment of Leachate by Electrocoagulation Using Aluminum and Iron Electrodes”, *Journal of Hazardous Materials*, **154**, 381–389, 2008.

- [44] Parga, J. R., Cocke, D. L., Valenzuela, J. L., Gomes, J. A., Kesmez, M., Irwin, G., Moreno, H., Weir, M., Arsenic Removal via Electrocoagulation from Heavy Metal Contaminated Groundwater in La Comarca Lagunera Mexico, *Journal of Hazardous Materials*, **B124**, 247–254, 2005.
- [45] Moreno-Casillas, H. A., Cocke, D. L., Gomes, J. A. G., Morkovsky, P., Parga J.R., Peterson, E., “Electrocoagulation Mechanism For COD Removal”, *Separation and Purification Technology*, **56**, 204–211, 2007.
- [46] Gomes J. A. G., Daida P., Kesmez M., Weir M., Moreno H., Parga J. R., Irwin G., McWhinney H., Grady T., Peterson E., Cocke D. L., Arsenic Removal by Electrocoagulation Using Combined Al–Fe Electrode System and Characterization of Products, *Journal of Hazardous Materials* **B139**, 220–231, 2007.
- [47] Timmes T.C., Kim H. C., Dempsey B. A., Electrocoagulation Pretreatment of Seawater Prior to Ultrafiltration: Pilot-Scale Applications for Military Water Purification Systems, *Desalination*, **250**, 6–13, 2010.
- [48] Alinsafi, A., Khemis, M., Pons, M. N., Leclerc, J.P., Yaacoubi, A., Benhammou, A., Nejmeddine, A., “Electro-Coagulation of Reactive Textile Dyes and Textile Wastewater”, *Chemical Engineering and Processing*, **44**, 461–470, 2005.
- [49] Trompette, J. L., Vergnes, H., “On The Crucial Influence of Some Supporting Electrolytes During Electrocoagulation In The Presence of Aluminum Electrodes”, *Journal of Hazardous Materials*, **163**, 1282 – 1288, 2009.
- [50] Mollah, A. M. Y., Schennach, R., Parga, J. R., Cocke, D. L., Electrocoagulation (EC)-science and Applications, “*Journal of Hazardous Material*”, 29 – 40, 2001.

- [51] Yıldırım, Ö., Kağıt Endüstrisi Atıksularının Elektro-Fenton Yöntemiyle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak, 2007.
- [52] Timmes, T. C., Kim, H. C., Dempsey, B. A., “Electrocoagulation Pretreatment Of Seawater Prior To Ultrafiltration: Bench-scale Applications For Military Water Purification Systems”, *Desalination*, **249**, 895–901, 2009.
- [53] Agustin, M.B. , Sengpracha, W. P., Phutdhawong, W., “Electrocoagulation of Palm Oil Mill Effluent”, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **5**, 177-180, 2008.
- [54] Zongo, I, Maiga, A. H., Wéthé, J., Valentin, G., Leclerc, J. P., Paternotte, G., Lapique, F., “Electrocoagulation for The Treatment of Textile Wastewaters With Al or Fe Electrodes: Compared Variations of COD Levels, Turbidity and Absorbance”, *Journal of Hazardous Materials*, **169**, 70–76, 2009.
- [55] Feng, J. W., Sun, Y. B., Zheng, Z., Zhang, J. B., Li, S., Tian, Y. C., “Treatment of Tannery Wastewater by Electrocoagulation”, *Journal of Environmental Sciences*, **19**, 1409–1415, 2007.
- [56] Meunier, N., Drogui, P., Mercier, G., Blais, J. F., “Treatment of Metal-Loaded Soil Leachates by Electrocoagulation”, *Separation and Purification Technology*, **67**, 110–116, 2009.
- [57] Şengil, İ. A., Özacar, M., “Treatment of Dairy Wastewaters by Electrocoagulation Using Mild Steel Electrodes”, *Journal of Hazardous Materials*, **B137**, 1197–1205, 2006.
- [58] Kobya, M., Demirbaş, E., Dedeli, A., Şensoy, M.T., “Treatment of Rinse Water From Zinc Phosphate Coating by Batch and Continuous Electrocoagulation Processes”, *Journal of Hazardous Materials*, **173**, 326–334, 2010.

- [59] Merzouk, B., Gourich, B., Sekki, A., Madani, K., Chibane, M., “Removal Turbidity and Separation of Heavy Metals Using Electrocoagulation Electroflotation Technique A Case Study”, *Journal of Hazardous Materials*, **164**, 215–222, 2009.
- [60] Ün, Ü.T., Koparal A.S., Ögütveren Ü.B., Hybrid Processes for the Treatment of Cattle-Slaughterhouse Wastewater Using Aluminum and Iron Electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, **164**, 580 – 586, 2009.
- [61] Zaroual, Z., Azzi, M., Saib, N., Chainet E., Contribution to the Study of Electrocoagulation Mechanism in Basic Textile Effluent, **DOI:10.1016/j.jhazmat.**, 2005.09.021
- [62] Petsriprasit, C., Namboonmee, J., Hunsom, M., Application of the Electrocoagulation Technique for Treating Heavy Metals Containing Wastewater from the Pickling Process of a Billet Plant, *Korean J. Chem. Eng.*, **DOI: 10.1007/s11814-010-0145-3**, **27(3)**, 854-861, 2010.
- [63] Cerqueira, A., Russo, C., Marques, M.R.C., Electroflocculation for Textile Wastewater Treatment, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **DOI: 10.1590/S0104-66322009000400004**, ISSN 0104-6632 Braz. J. Chem. Eng. Vol.26 No.4 São Paulo Oct./Dec. 2009.
- [64] Tuutijärvi, T., Lu J., Sillanpää M., Chen G., As(V) Adsorption on Maghemite Nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials*, **166**, 1415–1420, 2009.

EKLER

Ek - 1 Örnek Hesaplamalar

Akım Yoğunluğu Hesaplaması

Reaktif Kırmızı boyar maddesi ile yapılan çalışmalarda 1,10 cm çapa ve 34 cm yüksekliğe sahip 3 adet demir çubuk elektrottan oluşan anot kullanılmıştır. Uygulanacak olan 10 amperlik (I) akıma karşılık gelecek olan akımyoğunluğu mA/cm² cinsinden;

$$\text{Bir çubuğun alanı (A) (cm}^2\text{)} = 2 \times \pi \times r \times h = 2 \times \pi \times 0,55\text{cm} \times 34\text{cm} = 117,5 \text{ cm}^2$$

$$\text{Toplam anot alanı (A}_T\text{) (cm}^2\text{)} = n \times A = 3 \times 117,5 \text{ cm}^2 = 352,5 \text{ cm}^2$$

$$\text{Akım yoğunluğu (i) (mA/cm}^2\text{)} = \frac{I}{A_T} = \frac{10 \text{ A} \times \frac{1000 \text{ mA}}{1 \text{ A}}}{352,5 \text{ cm}^2} = 28,37 \text{ mA/cm}^2$$

olarak hesaplanmıştır.

KOİ Derişimi Hesaplaması

Gerçek tekstil endüstrisi atıksuyu ile yapılan çalışmada başlangıç pH'sı 3'de 0,05 M Na₂SO₄ derişiminde, 20 mA/cm² akım yoğunluğunda ve 200 mL/dk akış hızında, 20. dakika sonunda kalan KOİ derişimi mg/L cinsinden;

$$\text{KOİ (mg/L)} = \frac{8000 \times N (A - B)}{V_0} = \frac{8000 \times 0,24 \text{ N} \times (0,5 - 0,232)}{1 \text{ mL}} = 515 \text{ mg/L}$$

olarak hesaplanmıştır.

Burada;

N : DAS'ın normalitesi (N)

A : Körün titrasyonu için harcanan DAS hacmi (mL)

B : Örneğin titrasyonu için harcanan DAS hacmi (mL)

V₀ : Örnek hacmi (mL)

Yüzde Giderim Hesaplaması

Reaktif Kırmızı boyar maddesi ile yapılan çalışmada boyar maddenin derişimi 30 dakika içinde 200 mg/L'den 7,74 mg/L'ye düşürülmüştür. Boyar maddenin 30 dakika sonundaki yüzde giderimi;

$$\% \text{ Giderim} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 = \frac{200 - 7,74}{200} \times 100 = \% 96,13$$

şeklinde hesaplanır.

Enerji Tüketimi Hesaplaması

Gerçek tekstil endüstrisi atıksuyunun arıtımında 30 mA/cm² akım yoğunluğunda, orijinal pH'da, 540 mL akış hızında ve 0,05 M destek elektrolit derişiminde 90 dakika sonunda harcanan enerji kWh/mg cinsinden;

Gerilim ve KOİ derişimi 90 dakika boyunca aşağıdaki tablodaki gibi kaydedilmiştir.

Zaman (dk)	Gerilim (V)	C (mg/L)
0	10	1953
10	13	639
20	12,8	479
30	11,7	266
40	11,6	178
50	11,4	161
60	11,3	143
70	11,0	137
80	10,8	129
90	10,5	124

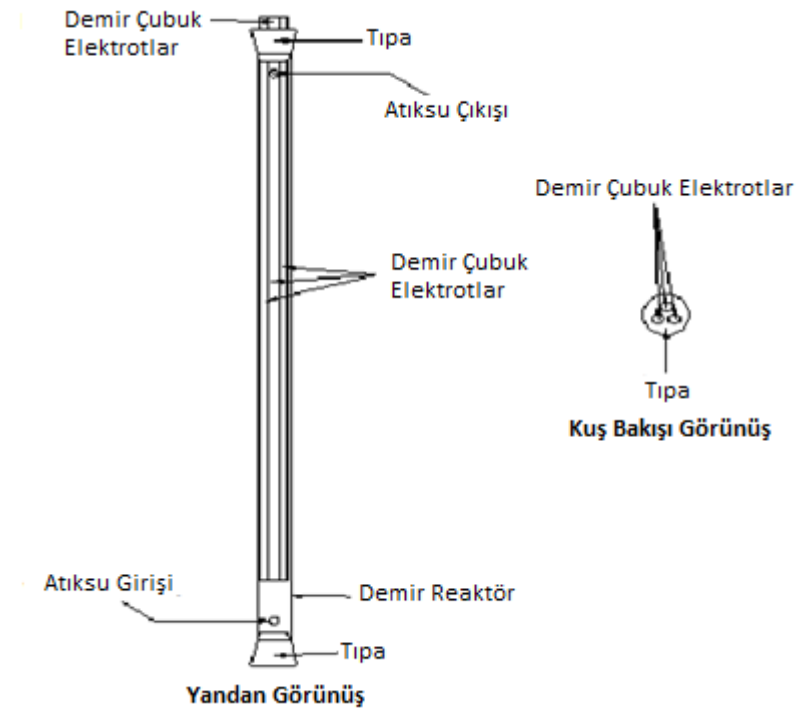
Gerilimin 90 dakika sonundaki ortalaması 11,4 volt olarak hesaplanmıştır.

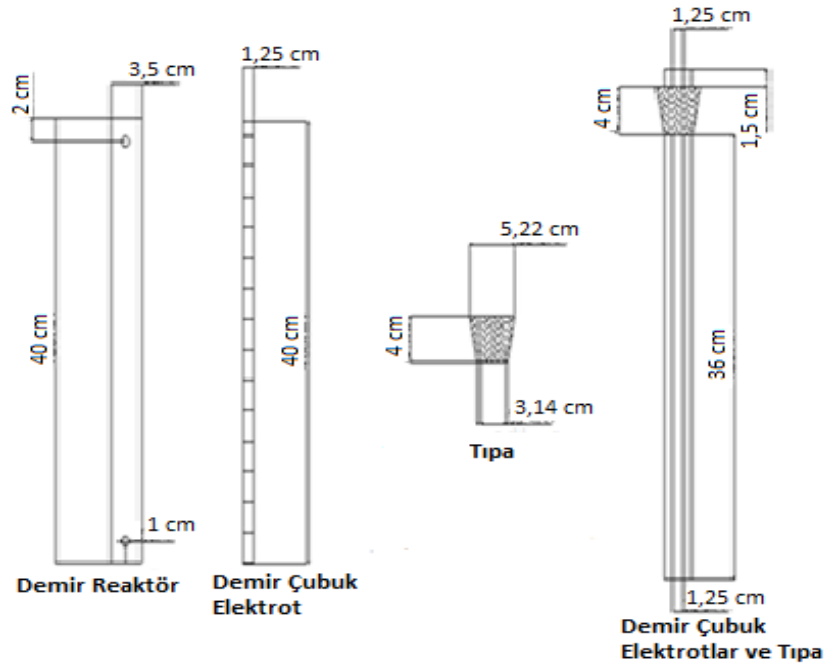
90. dakika sonunda enerji tüketimi;

$$SEEC_{giderim} = \frac{U \times I \times t \times \frac{1 kW}{10^3 W}}{(C_0 - C) \times V} = \frac{11,4 U \times 12,4 I \times (90 dk) \times \frac{1 kW}{10^3 W} \times \frac{1 sa}{60 dk}}{\left(1953 - 124 \frac{mg}{L}\right) \times 0,8 L} = 0,000145$$

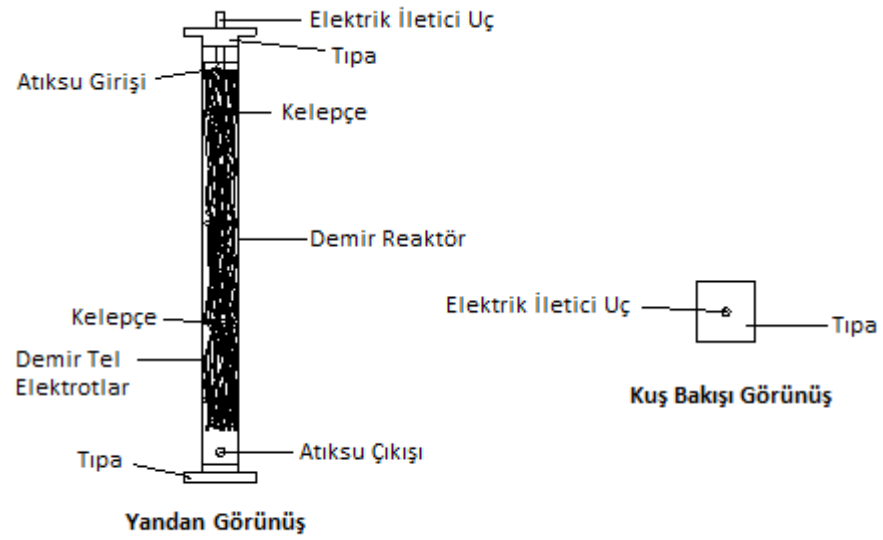
kWh/mg

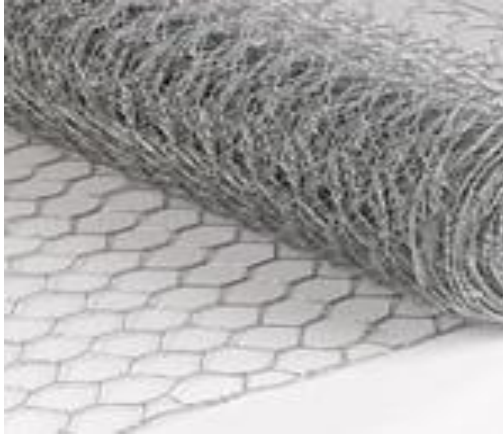
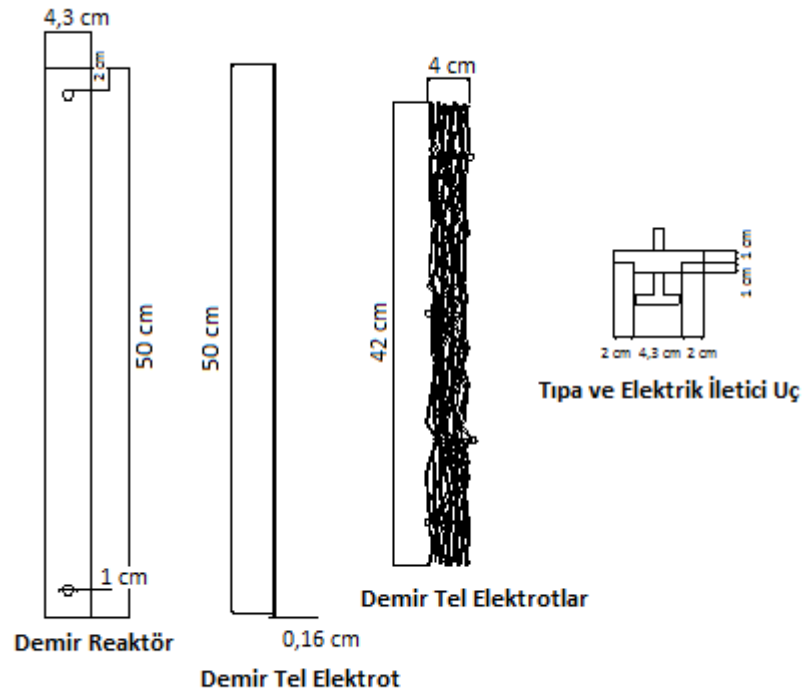
Ek - 2 Reaktif Kırmızı Boyar Maddesi ile Yapılan Çalışmalarda Kullanılan Reaktörün Boyutları





Ek - 3 Gerçek Tekstil Atıksuyu ile Yapılan Çalışmalarda Kullanılan Reaktörün Boyutları





**Ek - 4 Boyarmadde Ölçümlerinde Kullanılan UV – Görünür Bölge
Spektrofotometresi**



Ek - 5 KOİ Analizlerinde Kullanılan Reaktör



Ek - 6 Deneylerde Kullanılan Santrifüj Cihazı



Ek - 7 İletkenlik Ölçümlerinde Kullanılan Cihaz



Ek - 8 pH ve Sıcaklık Ölçümlerinde Kullanılan Cihaz

