

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

**TEKSTİL ATIKSULARININ Ti/Ru-İr ELEKTROT
KULLANILARAK ELEKTROOKSİDASYON İLE
ARITIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Betül KAMA

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. İ. Ayhan ŞENGİL

Mayıs 2019

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

**TEKSTİL ATIKSULARININ Ti/Ru-Ir ELEKTROT
KULLANILARAK ELEKTROOKSİDASYON İLE
ARITIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

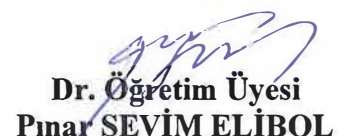
Betül KAMA

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Butez 16.05.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


**Prof. Dr.
İ. Ayhan ŞENGİL
JüriBaşkanı**


**Doç. Dr.
Asude ATEŞ
Üye**


**Dr. Öğretim Üyesi
Pınar SEVİM ELİBOL
Üye**

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Betül KAMA

16.05.2019

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, araştırmamın planlanması konusunda yardımlarını esirgemeyen ve titizlikle beni yönlendiren değerli danışman hocam Prof. Dr. İ. Ayhan ŞENGİL'e; bilgi-deneyimleriyle beni yönlendiren ve her zaman destek olan değerli hocam Prof. Dr. Vahdettin UÇAR'a; laboratuvar olanakları konusunda yardımlarını esirgemeyen, olağanüstü bir sabır ve anlayışla sorularımı cevaplayan, bilgi-deneyimlerinden yararlandığım değerli hocam Öğr. Gör. Dr. Nazire Pınar TANATTI'ya; laboratuvar çalışmalarım ve tez yazım aşamamdaki yardımlarıyla her zaman destek olan değerli arkadaşım Arş. Gör. Muhammed HAS'a; laboratuvar çalışmalarım esnasındaki, cihaz kullanımı ve çalışma zamanlaması konularındaki anlayışı için değerli hocam Arş. Gör. Büşra ERDEN'e ve anlayışı, çalışma disiplini ve yardımları için aynı dönemde çalıştığımız değerli arkadaşım Çevre Mühendisi Halil AKSU'ya,

Eğitim-öğretim hayatım boyunca maddi-manevi desteklerini esirgemeyen, sabır ve anlayışla her zaman yanımda olan çok kıymetli aileme (babam Mehmet Atnan KAMA, annem Sabahat KAMA, kardeşim Barış KAMA ve amcam Osman KAPLAN'a), özellikle kimya bilgisi için kuzenim Azra VATANSEVER'e ve çok değerli akrabalarım,

Yüksek lisans tez aşamam boyunca hem laboratuvar çalışmalarımındaki hem de tez yazım aşamasındaki yardımları sebebiyle her zaman yanımda olan kadim dostlarım Harita Mühendisi Elif ÇETİNKAYA, Çevre Mühendisi Zehra TOPAL ve Çevre Mühendisi Ahsen ÇATALBAŞ DURMUŞ'a ve çok değerli büyüklerim olan değerli ailelerine teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ.....	xii
ÖZET.....	xvi
SUMMARY	xvii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİLER	4
2.1. Tekstil Endüstrisi Tanımı	4
2.2. Tekstil Endüstrisi Genel Prosesi	5
2.2.1. Ön terbiye işlemleri.....	6
2.2.2. Renklendirme işlemi	8
2.2.3. Bitirme işlemi.....	9
2.3. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Kimyasal Maddeler	9
2.4. Boyar Maddelerin Tanımlanması ve Sınıflandırılması	10
2.4.1. Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler	11
2.4.2. Uygulanmasına göre boyar maddeler.....	13
2.4.2.1. Bazik (Katyonik) boyar maddeler	14
2.4.2.2. Reaktif boyar maddeler.....	14
2.4.2.3. Direkt boyar maddeler	15
2.4.2.4. Asit boyar maddeler.....	15
2.4.2.5. Vat (Küpe) boyar maddeler	15
2.4.2.6. Mordan boyar maddeler.....	16

2.4.2.7. Sülfür (Kükürt) boyar maddeler	16
2.4.2.8. Dispers (Palanil) boyar maddeler	16
2.5. Tekstil Endüstrisi Atıksu Kaynakları ve Özellikleri	16
2.6. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Alıcı Ortamlardaki Etkileri	18
2.7. Renk Parametresi.....	19
2.7.1. Renk ölçüm metotları	20
2.7.1.1. Spektrofotometrik metot	20
2.7.1.2. Tristumulus filtre metodu	20
2.7.1.3. ADMI tristumulus filtre metodu	21
2.7.1.4. Görsel karşılaştırma metodu	21
2.7.1.5. Renklilik sayısı (RES)	21
2.8. KOİ Parametresi	23
2.8.1. KOİ ölçüm metotları	24
2.8.1.1. Metot B: Açık reflüks metodu	24
2.8.1.2. Metot C: Kapalı reflüks, Titrimetrik metot.....	24
2.8.1.3. Metot D: Kapalı reflüks, Kolorimetrik metot	25
2.9. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtım Yöntemleri.....	25
2.9.1. Geleneksel (Konvansiyonel) arıtım yöntemleri	26
2.9.1.1. Fiziksel ve fizikokimyasal yöntemler	26
2.9.1.2. Biyolojik yöntem	26
2.9.2. İleri oksidasyon prosesleri.....	26
2.9.2.1. Homojen oksidasyon prosesleri	27
2.9.2.2. Heterojen oksidasyon prosesleri	30
2.9.2.3. Elektrokimyasal prosesler.....	31
2.10. Literatür Araştırması	39
 BÖLÜM 3.	
MATERYAL VE YÖNTEM	46
3.1. Materyal	46
3.2. Yöntem	46
3.2.1. Kullanılan araç-gereçler	47
3.2.2. Kullanılan kimyasal çözeltiler.....	48

BÖLÜM 4.

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	49
4.1. Elektrooksidasyon Deneyi (EO).....	49
4.1.1. İletkenliğin akım yoğunluğu üzerine etkisi	49
4.1.2. pH'ın etkisi	49
4.1.3. Akım yoğunluğunun etkisi	53
4.1.4. Sürenin etkisi.....	55
4.2. Elektrokoagülasyon Deneyi (EC).....	59
4.2.1. İletkenliğin akım yoğunluğu üzerine etkisi	59
4.2.2. pH'ın etkisi	60
4.2.3. Akım yoğunluğunun etkisi	63
4.2.4. Sürenin etkisi.....	66
4.3. Elektrokoagülasyon Ardından Elektrooksidasyon Deneyi (EC+EO) ..	68
4.3.1. pH'ın etkisi	69
4.3.2. Akım yoğunluğunun etkisi	71
4.3.3. Sürenin etkisi.....	73
4.4. Elektrokimyasal Proseslerin Kinetik Açıdan Değerlendirilmesi.....	76
4.4.1. Ti/Ru _{0,7} -Ir _{0,3} O ₂ elektrot kullanarak EO prosesinin kinetik açıdan değerlendirilmesi	76
4.4.2. Demir elektrot kullanarak EC prosesinin kinetik açıdan değerlendirilmesi	77
4.4.3. EC+EO prosesinin kinetik açıdan değerlendirilmesi	79
4.5. Elektrokimyasal Proseslerin Maliyet Analizi.....	81
4.5.1. EO prosesinin maliyet analizi	82
4.5.2. EC prosesinin maliyet analizi.....	85
4.5.3. EC+EO prosesinin maliyet analizi	88

BÖLÜM 5.

SONUÇ VE ÖNERİLER	92
KAYNAKLAR	94
ÖZGEÇMİŞ	103

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Amper
ADMI	: Amerikan boya üreticileri enstitüsü (American dye manufacturer' institute)
Al	: Alüminyum
BDD	: Bor katkılı elmas
cm ²	: Santimetre kare
dk	: Dakika
E	: Elektriksel enerji
EC	: Elektrokoagülasyon
EC+EO	: Elektrokoagülasyon ardından elektrooksidasyon
EN ISO	: Avrupa Normu Uluslararası Standart Organizasyonu
EO	: Elektrooksidasyon
Fe	: Demir
g	: Gram
H ₂ O ₂	: Hidrojen peroksit
I	: Akım şiddeti
Ir	: İridyum
i	: Akım yoğunluğu
İOP	: İleri oksidasyon prosesi
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
L	: Litre
mA	: Miliamper
mL	: Mililitre
NaOH	: Sodyum hidroksit
nm	: Nanometre
O ₃	: Ozon

°C	: Santigrad derece
$\cdot\text{OH}$	: Hidroksil iyonu
$\text{OH}^\bullet$	: Hidroksil radikali
Pt-Co	: Platin-Kobalt
RES	: Renklilik Sayısı
Ru	: Rutenyum
SKKY	: Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği
t	: Süre
Ti	: Titanyum
U	: Voltaj
UV	: Ultraviyole
λ	: Dalga boyu

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Tekstil endüstrisinde benzer üretim süreçlerinde uygulanan kısmi işlem basamakları ve bu basamaklarda kullanılan kimyasal maddeler (Santos ve ark., 2007).	6
Şekil 2.2. Bazı boyar maddelerin yapıları (Verma ve ark.,2012).	12
Şekil 2.3. Azo ve antrakinon boyalarının açık molekül yapılarının örnekleri (Santos ve ark., 2007).	13
Şekil 2.4. Tekstil endüstrisi farklı işlem basamaklarında kullanılan ana kirleticiler ve atıksuyun özellikleri (Verma ve ark., 2012).	17
Şekil 2.5. EC prosesinde elektrotlarda meydana gelen reaksiyonların şematik sunumu (Moussa, 2017).	33
Şekil 2.6. Aktif anot (a) ve aktif olmayan anotta (b) meydana gelen oksidasyon şeması (Garcia-Segura ve ark., 2018).	36
Şekil 2.7. Direkt ve dolaylı oksidasyon mekanizması (Palma-Goyes ve ark., 2018).	38
Şekil 3.1. Elektrooksidasyon deney düzeneği.	47
Şekil 3.2. Elektrokoagülasyon deney düzeneği.	48
Şekil 4.1. pH: 2’de zamana bağlı renk değişimi.	50
Şekil 4.2. pH: 4’te zamana bağlı renk değişimi.	50
Şekil 4.3. pH: 6’da zamana bağlı renk değişimi.	50
Şekil 4.4. pH: 8’de zamana bağlı renk değişimi.	51
Şekil 4.5. pH: 10’da zamana bağlı renk değişimi.	51
Şekil 4.6. Çalışılan pH değerlerine bağlı % renk giderim verimleri (V: 500 mL; NaCl miktarı: 0,75 g/L; i: 3,98 mA/cm ² , t: 45 dk; karıştırma hızı≈ 200 rpm değerleri sabit tutularak pH: 2, 4, 6, 8, 10 değerlerine bağlı etkiler incelendi.).	52

Şekil 4.7. Çalışılan pH değerlerine bağlı % KOİ giderim verimleri (C_{0-KOI} : 1251,86 mg/L; V: 500 mL; NaCl miktarı: 0,75 g/L; i: 3,98 mA/cm ² ; t: 45 dk; karıştırma hızı≈ 200 rpm değerleri sabit tutularak pH: 2, 4, 6, 8, 10 değerlerine bağlı etkiler incelendi.).	53
Şekil 4.8. Akım yoğunluklarına bağlı renk değişimleri.	53
Şekil 4.9. Çalışılan akım yoğunluğu değerlerine bağlı % renk giderim verimleri (V: 500 mL; pH: 2; NaCl miktarı: 0,75 g/L; t: 45 dk; karıştırma hızı≈ 200 rpm değerleri sabit tutularak i: 1,59; 3,18; 4,77; 6,36; 7,95 mA/cm ² değerlerine bağlı etkiler incelendi.).	55
Şekil 4.10. Çalışılan akım yoğunluğu değerlerine bağlı % KOİ giderim verimleri (C_{0-KOI} : 1251,86 mg/L; V: 500 mL; pH: 2; NaCl miktarı: 0,75 g/L; t: 45 dk; karıştırma hızı≈ 200 rpm değerleri sabit tutularak i: 1,59; 3,18; 3,98; 4,77; 6,36; 7,95 mA/cm ² değerlerine bağlı etkiler incelendi.).	55
Şekil 4.11. EO prosesinde numunenin süreye bağlı renk değişimi.	56
Şekil 4.12. Çalışılan süreye bağlı % renk giderim verimleri (V: 500 mL; pH: 2; NaCl miktarı: 0,75 g/L; i: 4,77 mA/cm ² ; karıştırma hızı≈ 200 rpm değerleri sabit tutularak t: 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 180, 240 dk değerlerine bağlı etkiler incelendi.).	58
Şekil 4.13. Çalışılan süre değerlerine bağlı % KOİ giderim verimleri (C_{0-KOI} : 1251,86 mg/L; V: 500 mL; pH: 2; NaCl miktarı: 0,75 g/L; i: 4,77 mA/cm ² ; karıştırma hızı≈ 200 rpm değerleri sabit tutularak t: 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 180, 240 dk değerlerine bağlı etkiler incelendi.).	59
Şekil 4.14. Farklı pH değerlerindeki renk değişimi.	60
Şekil 4.15. Çalışılan pH değerlerine bağlı % renk verimleri (V: 100 mL; NaCl miktarı: 1 g/L; i: 1,65 mA/cm ² ; t: 20 dk; karıştırma hızı≈ 100 rpm değerleri sabit tutularak pH: 2, 4, 6, 8, 10 değerlerine bağlı etkiler incelendi.).	62
Şekil 4.16. Çalışılan pH değerlerine bağlı % KOİ giderim verimleri (C_{0-KOI} : 1251,86 mg/L; V: 100 mL; NaCl miktarı: 1 g/L; i: 1,65 mA/cm ² ;	

t: 20 dk; karıştırma hızı≈ 100 rpm değerleri sabit tutularak pH: 2, 4, 6, 8, 10 değerlerine bağlı etkiler incelendi.).	63
Şekil 4.17. Akım yoğunluklarına bağlı renk değişimleri.	63
Şekil 4.18. Çalışılan akım yoğunluğu değerlerine bağlı % renk verimleri (V: 100 mL; pH: 8; NaCl miktarı: 0,75 g/L; t: 45 dk; karıştırma hızı≈ 200 rpm değerleri sabit tutularak, i: 0,33; 0,82; 1,65; 2,47; 3,30 mA/cm ² değerlerine bağlı etkiler incelendi.).	65
Şekil 4.19. Çalışılan pH değerlerine bağlı % KOİ giderim verimleri (C _{0-KOİ} : 1251,86 mg/L; V: 100 mL; pH: 8; NaCl miktarı: 1 g/L; t: 20 dk; karıştırma hızı≈ 100 rpm değerleri sabit tutularak i: 0,33; 0,82; 1,65; 2,47; 3,30 mA/cm ² değerlerine bağlı etkiler incelendi.).	65
Şekil 4.20. EC prosesinde numunenin süreye bağlı renk değişimi.	66
Şekil 4.21. Çalışılan akım yoğunluğu değerlerine bağlı % renk verimleri (V: 100 mL; pH: 8; NaCl miktarı: 1 g/L; i: 1,65 mA/cm ² ; t: 20 dk; karıştırma hızı≈ 100 rpm değerleri sabit tutularak, t: 2, 5, 10, 15, 20, 30 dk değerlerine bağlı etkiler incelendi.).	68
Şekil 4.22. Çalışılan akım yoğunluğu değerlerine bağlı % renk verimleri (C _{0-KOİ} : 1251,86 mg/L; V: 100 mL; pH: 8; NaCl miktarı: 1 g/L; i: 1,65 mA/cm ² ; t: 20 dk; karıştırma hızı≈ 100 rpm değerleri sabit tutularak, t: 2, 5, 10, 15, 20, 30 dk değerlerine bağlı etkiler incelendi.).	68
Şekil 4.23. pH: 2’de zamana bağlı renk değişimi deney numuneleri.	69
Şekil 4.24. pH: 4’te zamana bağlı renk değişimi deney numuneleri.	69
Şekil 4.25. pH: 6’da zamana bağlı renk değişimi deney numuneleri.	69
Şekil 4.26. pH: 8’de zamana bağlı renk değişimi deney numuneleri.	70
Şekil 4.27. pH: 10’da zamana bağlı renk değişimi deney numuneleri.	70
Şekil 4.28. Çalışılan pH değerlerine bağlı % KOİ giderim verimleri (C _{0-KOİ} : 1251,86 mg/L; V: 200 mL; i: 3,98 mA/cm ² ; t: 45 dk; karıştırma hızı≈ 200 rpm değerleri sabit tutularak, pH: 2, 4, 6, 8, 10 değerlerine bağlı etkiler incelendi.).	71
Şekil 4.29. Akım yoğunluklarına bağlı renk değişimleri.	72

Şekil 4.30. Çalışılan akım yoğunluğu değerlerine bağlı % KOİ giderim verimleri (C_{0-KOI} : 1251,86 mg/L; V: 200 mL; pH: 6; t: 45 dk; karıştırma hızı $\approx$ 200 rpm değerleri sabit tutularak, i: 1,59; 3,18; 4,77; 6,36; 7,95; 8,97; 13,45 mA/cm ² değerlerine bağlı etkiler incelendi.).....	73
Şekil 4.31. Süreye bağlı renk değişimleri.	73
Şekil 4.32. Çalışılan akım yoğunluğu değerlerine bağlı % KOİ giderim verimleri (C_{0-KOI} : 1251,86 mg/L; V: 200 mL; pH: 6; i: 8,97 mA/cm ² ; karıştırma hızı $\approx$ 200 rpm değerleri sabit tutularak t: 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 180, 240 dk değerlerine bağlı etkiler incelendi.).....	75
Şekil 4.33. EO prosesinde deneysel ve birinci mertebe kinetiği ile bulunan teorik KOİ _{Çıkış} giderim verimleri.....	77
Şekil 4.34. EC prosesinde deneysel ve pseudo ikinci mertebe kinetiği ile bulunan teorik KOİ _{Giderilen} giderim verimleri.	79
Şekil 4.35. EC+EO prosesinde deneysel ve pseudo ikinci mertebe kinetiği ile bulunan teorik KOİ _{Giderilen} giderim verimleri.	81
Şekil 4.36. EO prosesinde farklı pH değerlerinde KOİ giderim verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisi (C_{0-KOI} : 1251,86 mg/L; V: 500 mL; NaCl miktarı: 0,75 g/L; i: 3,98 mA/cm ² ; karıştırma hızı $\approx$ 200 rpm değerleri sabit tutularak pH: 2, 4, 6, 8, 10 değerlerinde verilen sıra ile araştırılmıştır.).....	83
Şekil 4.37. EO prosesinde farklı akım şiddeti değerlerinin KOİ giderim verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisi (C_{0-KOI} : 1251,86 mg/L; V: 500 mL; pH: 2; NaCl miktarı: 0,75 g/L; karıştırma hızı $\approx$ 200 rpm değerleri sabit tutularak i: 1,59; 3,18; 3,98; 4,77; 6,36; 7,95 mA/cm ² değerlerinde verilen sıra ile araştırılmıştır.).....	84
Şekil 4.38. EO prosesinde farklı süre değerlerinin KOİ giderim verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisi (C_{0-KOI} : 1251,86 mg/L; V: 500 mL; pH: 2; NaCl miktarı: 0,75 g/L; i: 4,77 mA/cm ² ; karıştırma hızı $\approx$ 200 rpm değerleri sabit tutularak t: 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 180, 240 dk değerlerinde verilen sıra ile araştırılmıştır.).....	84

- Şekil 4.39. EC prosesinde farklı pH değerlerindeki KOİ giderim verimleri ve enerji tüketimi üzerine etkisi (C_{0-KOI} : 1251,86 mg/L; V: 100 mL; NaCl miktarı: 1 g/L; i: 1,65 mA/cm²; karıştırma hızı≈ 100 rpm değerleri sabit tutularak pH: 2, 4, 6, 8, 10 değerlerinde verilen sıra ile araştırılmıştır.). 86
- Şekil 4.40. EC prosesinde farklı akım yoğunluğu değerlerindeki KOİ giderim verimleri ve enerji tüketimi üzerine etkisi (C_{0-KOI} : 1251,86 mg/L; V: 100 mL; pH: 8; NaCl miktarı: 1 g/L; karıştırma hızı≈ 100 rpm değerleri sabit tutularak i: 0,33; 0,82; 1,65; 2,47; 3,30 mA/cm² değerlerinde verilen sıra ile araştırılmıştır.). 87
- Şekil 4.41. EC prosesinde farklı süre değerlerindeki KOİ giderim verimleri ve enerji tüketimi üzerine etkisi (C_{0-KOI} : 1251,86 mg/L; V: 500 mL; pH:8; NaCl miktarı: 1 g/L; i: 1,65 mA/cm²; karıştırma hızı≈ 100 rpm değerleri sabit tutularak t: 2, 5, 10, 15, 20, 30 dk değerleri verilen sıra ile araştırılmıştır.). 87
- Şekil 4.42. EC+EO prosesinde farklı pH değerlerindeki KOİ giderim verimleri ve enerji tüketimi üzerine etkisi (C_{0-KOI} : 1251,86 mg/L; V: 200 mL; i: 8,97 mA/cm²; karıştırma hızı≈ 200 rpm değerleri sabit tutularak pH: 2, 4, 6, 8, 10 değerlerinde verilen sıra ile araştırılmıştır.). 89
- Şekil 4.43. EC+EO prosesinde farklı akım yoğunluğu değerlerindeki KOİ giderim verimleri ve enerji tüketimi üzerine etkisi (C_{0-KOI} : 1251,86 mg/L; V: 200 mL; pH: 6; karıştırma hızı≈ 200 rpm değerleri sabit tutularak i: 1,59; 3,18; 4,77; 6,36; 7,95; 8,97; 13,45 mA/cm² değerleri verilen sıra ile araştırılmıştır.). 90
- Şekil 4.44. EC+EO prosesinde farklı süre değerlerindeki KOİ giderim verimleri ve enerji tüketimi üzerine etkisi (C_{0-KOI} : 1251,86 mg/L; V: 200 mL; pH: 6; i: 8,97 mA/cm²; karıştırma hızı≈ 200 rpm değerleri sabit tutularak t: 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 180, 240 dk değerleri verilen sıra ile araştırılmıştır.). 91

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Boyar maddeler hakkında genel bilgi (Eren ve Anış, 2006).....	13
Tablo 2.2. Görünür ışık bölgesinde absorblanan ve komplementer (yansıyan) renk dağılımı (Gümüş, 2009).....	19
Tablo 2.3. Çeşitli oksitleyici maddeler ve elektroomsidasyon potansiyelleri (Metcalf ve Eddy, 2004).....	27
Tablo 2.4. Kullanılan çeşitli anot materyallerinin karakteristik özellikleri (Kapaıka ve ark., 2008; Moreira ve ark, 2017; He ve ark., 2019).....	37
Tablo 3.1. Yıkama yapılmaksızın boya tankından alınan atıksuyunun karakteristik özellikleri.....	46
Tablo 4.1. Eklenen NaCl tuzuna bağılı elde edilen maksimum akım yoğunuluğı değerleri.....	49
Tablo 4.2. pH değerlerine bağılı renk ölçüm değerleri (V: 500 mL; NaCl miktarı: 0,75 g/L; i: 3,98 mA/cm ² , t: 45 dk; karışırma hızı≈ 200 rpm).	52
Tablo 4.3. pH değerlerine bağılı KOİ değerleri ve giderim yüzdeleri (C _{0-KOİ} : 1251,86 mg/L; V: 500 mL; NaCl miktarı: 0,75 g/L; i: 3,98 mA/cm ² , t: 45 dk; karışırma hızı≈ 200 rpm).....	52
Tablo 4.4. Akım yoğunluğına bağılı renk ölçüm değerleri (V: 500 mL; pH: 2; NaCl miktarı: 0,75 g/L; t: 45 dk; karışırma hızı≈ 200 rpm).	54
Tablo 4.5. Akım yoğunluğına bağılı KOİ değerleri (C _{0-KOİ} : 1251,86 mg/L; V: 500 mL; pH: 2; NaCl miktarı: 0,75 g/L; t: 45 dk; karışırma hızı≈ 200 rpm).	54
Tablo 4.6. Süreye bağılı renk ölçüm değerleri (V: 500 mL; pH: 2; NaCl miktarı: 0,75 g/L; i: 4,77 mA/cm ² ; karışırma hızı≈ 200 rpm).	57
Tablo 4.7. Çalışılan süreye bağılı KOİ değerleri ve giderim yüzdeleri (C _{0-KOİ} : 1251,86 mg/L; V: 500 mL; pH: 2; NaCl miktarı: 0,75 g/L; i: 4,77 mA/cm ² ; karışırma hızı≈ 200 rpm).....	58

Tablo 4.8. Eklenen NaCl tuzuna bağılı elde edilen maksimum akım yoğunluğu değerleri.	59
Tablo 4.9. pH değerlerine bağılı renk ölçüm değerleri (V: 100 mL; NaCl miktarı: 1 g/L; i: 1,65 mA/cm ² , t: 20 dk; karıştırma hızı≈ 100 rpm).	61
Tablo 4.10. pH değerlerine bağılı KOİ değerleri ve giderim yüzdeleri (C _{0-KOI} : 1251,86 mg/L; V: 100 mL; NaCl miktarı: 1 g/L; i: 1,65 mA/cm ² , t: 20 dk; karıştırma hızı≈ 100 rpm).	62
Tablo 4.11. Akım yoğunluğuna bağılı renk ölçüm değerleri (V: 100 mL; pH: 8; NaCl miktarı: 1 g/L; t: 20 dk; karıştırma hızı≈ 100 rpm).	64
Tablo 4.12. Akım yoğunluğuna bağılı KOİ değerleri (C _{0-KOI} : 1251,86 mg/L V: 100 mL; pH: 8; NaCl miktarı: 1 g/L; t: 20 dk; karıştırma hızı≈ 100 rpm).	64
Tablo 4.13. Süreye bağılı renk ölçüm değerleri (V: 100 mL; pH: 8; NaCl miktarı: 1 g/L; i: 1,65 mA/cm ² ; karıştırma hızı≈ 100 rpm).	67
Tablo 4.14. Çalışılan süreye bağılı KOİ değerleri ve giderim yüzdeleri (C _{0-KOI} : 1088 mg/L; V: 100 mL; pH: 8; NaCl miktarı: 1 g/L; i: 1,65 mA/cm ² ; karıştırma hızı≈ 100 rpm).	67
Tablo 4.15. pH değerlerine bağılı KOİ değerleri ve giderim yüzdeleri (C _{0-KOI} : 1251,86 mg/L; V: 200 mL; i: 3,98 mA/cm ² , t: 45 dk; karıştırma hızı≈ 200 rpm).	71
Tablo 4.16. Akım yoğunluğuna bağılı KOİ değerleri (C _{0-KOI} : 1251,86 mg/L; V: 200 mL; pH: 6; t: 45 dk; karıştırma hızı≈ 200 rpm).	72
Tablo 4.17. Çalışılan süreye bağılı KOİ değerleri ve giderim yüzdeleri (C _{0-KOI} : 1251,86 mg/L; V: 200 mL; pH: 6; i: 8,97 mA/cm ² ; karıştırma hızı≈ 200 rpm).	75
Tablo 4.18. EO prosesi için farklı kinetik modellerin değerlendirilmesi.	76
Tablo 4.19. EO prosesinde deneysel ve birinci mertebe kinetiği teorik KOİ _{Çıkış} değerleri (C _{0-KOI} : 1251,86 mg/L; NaCl miktarı 0,75 g/L; pH: 2; i: 4,77 mA/cm ² ; karıştırma hızı≈ 200 rpm değerleri sabit tutularak t: 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 180, 240 dk değerleri verilen sıra ile araştırılmıştır.).	77
Tablo 4.20. EC prosesi için farklı kinetik modellerin değerlendirilmesi.	78

Tablo 4.21. EC prosesinde deneysel ve pseudo ikinci mertebe kinetiği teorik $KOİ_{giderilen}$ değerleri ($C_{0-KOİ}$: 1251,86 mg/L; NaCl miktarı 1 g/L; pH: 8; i: 1,65 mA/cm ² ; karıştırma hızı≈ 100 rpm değerleri sabit tutularak t: 2, 5, 10, 15, 20, 30 dk değerleri verilen sıra ile araştırılmıştır.).....	78
Tablo 4.22. EC+EO prosesi için farklı mertebedeki denklemler ile kinetik değerlendirme.....	79
Tablo 4.23. EC+ EO prosesinde deneysel ve pseudo ikinci mertebe kinetiği teorik $KOİ_{giderilen}$ değerleri ($C_{0-KOİ}$: 1251,86 mg/L; pH: 6; i: 8,97 mA/cm ² ; karıştırma hızı≈ 200 rpm değerleri sabit tutularak t: 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 180, 240 dk değerleri verilen sıra ile araştırılmıştır.).....	80
Tablo 4.24. EO prosesinde pH'a bağlı olarak elektriksel enerji tüketimi ($C_{0-KOİ}$: 1251,86 mg/L; V: 500 mL; NaCl miktarı: 0,75 g/L; i: 3,98 mA/cm ² ; karıştırma hızı≈ 200 rpm değerleri sabit tutularak pH: 2, 4, 6, 8, 10 değerleri verilen sıra ile araştırılmıştır.).....	82
Tablo 4.25. EO prosesinde akım yoğunluğuna bağlı olarak elektriksel enerji tüketimi ($C_{0-KOİ}$: 1251,86 mg/L; V: 500 mL; pH:2; NaCl miktarı: 0,75 g/L; karıştırma hızı≈ 200 rpm değerleri sabit tutularak i: 1,59; 3,18; 4,77; 6,36; 7,95 mA/cm ² değerleri verilen sıra ile araştırılmıştır.).....	82
Tablo 4.26. EO prosesinde süreye bağlı olarak elektriksel enerji tüketimi ($C_{0-KOİ}$: 1251,86 mg/L; V: 500 mL; pH:2; NaCl miktarı: 0,75 g/L; i: 4,77 mA/cm ² ; karıştırma hızı≈ 200 rpm değerleri sabit tutularak t: 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 180, 240 dk değerleri verilen sıra ile araştırılmıştır.).....	82
Tablo 4.27. EC prosesinde pH'a bağlı olarak elektriksel enerji tüketimi ($C_{0-KOİ}$: 1251,86 mg/L; V: 100 mL; NaCl miktarı: 1 g/L; i: 1,65 mA/cm ² ; karıştırma hızı≈ 100 rpm değerleri sabit tutularak pH: 2, 4, 6, 8, 10 değerleri verilen sıra ile araştırılmıştır.).....	85
Tablo 4.28. EC prosesinde akım yoğunluğuna bağlı olarak elektriksel enerji tüketimi ($C_{0-KOİ}$: 1251,86 mg/L; V: 500 mL; pH:8; NaCl miktarı: 1 g/L; karıştırma hızı≈ 100 rpm değerleri sabit tutularak i: 0,33;	

0,82; 1,65; 2,47; 3,30 mA/cm ² değerleri verilen sıra ile araştırılmıştır.).	85
Tablo 4.29. EC prosesinde süreye bağlı olarak elektriksel enerji tüketimi (C _{0-KOI} : 1251,86 mg/L; V: 500 mL; pH:8; NaCl miktarı: 1 g/L; i: 1,65 mA/cm ² ; karıştırma hızı≈ 100 rpm değerleri sabit tutularak t: 2, 5, 10, 15, 20, 30 dk değerleri verilen sıra ile araştırılmıştır.).	85
Tablo 4.30. EO prosesinde pH'a bağlı olarak elektriksel enerji tüketimi (C _{0-KOI} : 377,99 mg/L; V: 200 mL; i: 3,98 mA/cm ² ; karıştırma hızı≈ 200 rpm değerleri sabit tutularak pH: 2, 4, 6, 8, 10 değerleri verilen sıra ile araştırılmıştır.).	88
Tablo 4.31. EO prosesinde akım yoğunluğuna bağlı olarak elektriksel enerji tüketimi (C _{0-KOI} : 377,99 mg/L; V: 200 mL; pH: 6; karıştırma hızı≈ 200 rpm değerleri sabit tutularak i: 1,59; 3,18; 4,77; 6,36; 7,95; 8, 97; 13,45 mA/cm ² değerleri verilen sıra ile araştırılmıştır.).	88
Tablo 4.32. EO prosesinde süreye bağlı olarak elektriksel enerji tüketimi (C _{0-KOI} : 377,99 mg/L; V: 200 mL; pH: 6; i: 8,97 mA/cm ² ; karıştırma hızı≈ 200 rpm değerleri sabit tutularak t: 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 180, 240 dk değerleri verilen sıra ile araştırılmıştır.).	89

ÖZET

Anahtar kelimeler: Tekstil endüstrisi boyama atıksuyu, elektrooksidasyon, elektrokoagülasyon, elektrokoagülasyon ardından elektrooksidasyon, Ti/Ru-Ir elektrot

Boyar maddelerin ve çoğu yardımcı kimyasal olan ve yüzey aktif madde özelliği taşıyan sürfaktanların kullanıldığı tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksularda, kompleks yapıya sahip birçok bileşik mevcuttur. Meydana gelen atıksuyun içeriği üretim prosesine bağlı olarak değişmekte olup genellikle çözünmüş katı, yüksek KOİ, güçlü renk ve tuz gibi karakteristik özelliklerinden dolayı yüksek miktarda kirlilik yükü içermektedir. Yüksek KOİ ve güçlü renk özelliklerinden dolayı tehlikeli, toksik ve kanserojenik olduğu bilinen bu tip atıksular uygun yöntemlerle arıtıldıktan sonra alıcı ortama deşarj edilmelidir. Geleneksel arıtım yöntemleri yetersiz kalmaktadır. Bu sebeple son yıllarda önem kazanan İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) bu tip atıksuların arıtımında oldukça etkilidir.

Bu çalışmada, tekstil endüstrisi boyama tankından alınan atıksuyun; EO, EC ve EC ardından EO (EC+EO) olmak üzere 3 farklı yöntem ile arıtılması incelenmiştir. EO prosesinde anot olarak Ti/Ru-Ir ve katot olarak paslanmaz çelik elektrot, EC’de ise anot ve katot olarak demir elektrot kullanılmıştır. NaCl tuzu ile mevcut atıksuyun iletkenliği sağlanmıştır. EO prosesi için optimum şartlar NaCl dozu: 0,75 g/L, pH: 2, akım yoğunluğu: 4,77 mA/cm², süre: 240 dk olarak belirlenmiş olup optimum şartlarda elde edilen KOİ giderim verimi % 56,87; renk giderim verim değerleri λ : 436, 525, 620 nm’de verilen sıra ile % 56,12; 71,59; 49,26; kinetik açıdan değerlendirildiğinde birinci mertebe denklemi ile hesaplanarak korelasyon katsayısı (R^2) 0,9541 ve k: 0,0026 1/dk; enerji tüketim değeri ise 269,67 kWh/kg KOİ; EC prosesi için, optimum şartlar NaCl dozu: 1 g/L, pH: 8, akım yoğunluğu: 1,65 mA/cm², süre: 20 dk olarak belirlenmiş olup optimum şartlarda elde edilen KOİ giderim verimi % 69,81; renk giderim verim değerleri λ : 436, 525, 620 nm’de verilen sıra ile % 96,37; 98,38; 98,47; kinetik açıdan değerlendirildiğinde pseudo ikinci mertebe denklemi ile hesaplanarak korelasyon katsayısı (R^2) 0,9564 ve k: 2,22E-04 1/dk; enerji tüketim değeri ise 5,80 kWh/kg KOİ, EC+EO prosesinde, EC için EC prosesinden elde edilen optimum sonuçlar kullanılmıştır ve EO için optimum şartlar pH: 6, akım yoğunluğu: 8,97 mA/cm², süre: 240 dk olarak belirlenmiş olup optimum şartlarda elde edilen KOİ giderim verimi % 86,91; kinetik açıdan değerlendirildiğinde pseudo ikinci mertebe denklemi ile hesaplanarak korelasyon katsayısı (R^2) 0,9963 ve k: 9,42E-05 1/dk; enerji tüketim değeri ise 1500,08 kWh/kg KOİ olarak bulunmuştur.

TREATMENT OF TEXTILE WASTEWATER BY ELECTROOXIDATION USING Ti/Ru-Ir ELECTRODE

SUMMARY

Keywords: Textile industry dyeing wastewater, electrooxidation, electrocoagulation, electrocoagulation followed electrooxidation, Ti/Ru-Ir electrode

There are many compounds with complex structure in the wastewaters originating from the textile industry of dyestuffs and surfactants that are many auxiliary chemicals and have surface active agent property. The content of the wastewater produced varies depending on the production processes and usually contains a high amount of pollution load due to its characteristics such as dissolved solid, high COD, strong color and salt. This type of wastewater known to be dangerous and toxic and carcinogenic due to its high COD and strong color properties can then be discharged to the receiving environment when purified by appropriate methods. Traditional treatment methods are insufficient to treat the existing wastewater. For this reason, Advanced Oxidation Processes (IOP) which have gained importance in recent years are highly effective in the treatment of this type of wastewater.

In this study, it was carried out that the wastewater taken from the textile industry dyeing tank was purified by EO, EC and EC followed EO (EC+EO) methods. In the EO processes have been used Ti/Ru-Ir as anode and stainless steel electrode as cathode while in EC processes have been used iron electrode as anode and cathode. The conductivity of the existing wastewater has been provided with NaCl salt. For EO process, optimum conditions have been determined NaCl dose: 0.75 g/L, pH: 2, current density: 4.77 mA/cm², duration: 240 min. In optimum conditions determined was found as COD removal efficiency 56.87 %, color removal efficiency values at λ : 436, 525, 620 nm 56.12, 71.59, 49.26 % respectively; in terms of kinetics, the correlation coefficient (R^2) 0.9541 and k: 0.0026 1/min by using the first order equation, energy consumption value 269.67 kWh/kg KOI; for EC process, optimum conditions have been determined NaCl dose: 1 g/L, pH: 8, current density: 1.65 mA/cm², duration: 20 min. In optimum conditions determined was found as COD removal efficiency 69.81 %, color removal efficiency values at λ : 436, 525, 620 nm 96.37, 98.38, 98.47 % respectively; in terms of kinetics, by using the pseudo second order equation was calculated as R^2 : 0.9564 and k: 2.22E-04 1/min, energy consumption value 5.80 kWh/kg KOI; in EC+EO processes, for EC have been used optimum results obtained from EC processes, and determined pH: 6, current density: 8.97 mA/cm², duration: 240 min. In optimum conditions determined was found as COD removal efficiency 86.91 %, in terms of kinetics, R^2 : 0.9963 and k: 9.42E-05 1/min by using the pseudo second order equation, energy consumption value 1500.08 kWh/kg KOI.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Endüstriyel büyüme ve kentleşme, çevreye deşarj edilen atıksuyun yapısında kompleksleşmeye ve hacminde artışa sebep olmaktadır (Vijayakumar ve ark., 2016). Son zamanlarda rapor edilen 7000'den fazla farklı kimyasal yapıya sahip 40.000 zor ayrışabilir boyar madde mevcuttur. Doğada oldukça kalıcı olan bu tip boyar maddeler; deri, gıda, kozmetik, kâğıt, eczacılık ve tekstil gibi çeşitli endüstrilerde kullanılmaktadır. Mevcut sentetik boyaların en yoğun tüketicilerinden biri, tekstil endüstrileridir (Nidheesh ve ark., 2018).

Tekstil endüstrilerinde; boyar maddelerin ve kimyasalların (çoğu yardımcı kimyasal olan ve yüzey aktif madde özelliği taşıyan sürfaktanların) kullanıldığı, üretim süreci (ön terbiye, renklendirme ve bitirme işlemleri) neticesinde büyük miktarda atıksu meydana gelmektedir (İlter, 2015). Meydana gelen atıksu çözünmüş katı, yüksek KOİ, BOİ, güçlü renk ve tuz gibi karakteristik özelliklerinden dolayı yüksek miktarda kirlilik yükü içermektedir.

Uygun yöntemlerle arıtılmadan alıcı ortama deşarj edilmesi durumunda tehlikeli, toksik ve kanserojenik olduğu bilinen bu tip atıksuların düşük konsantrasyonu bile hem görünüşte estetik kirliliğe hem de sucul yaşam ve gıda zincirinde kimyasal kirliliğe sebep olmaktadır. Çeşitli sentetik boyar maddeler ve kimyasal maddeler içeren endüstriyel tekstil atıksularının deşarjı, doğal su kaynaklarındaki sucul yaşamda ışık geçirgenliğini azaltması sonucu fotosentetik aktiviteyi engellemekte, mikroorganizmalar üzerindeki toksik etkileri ve zor ayrışabilir tabiatından dolayı aerobik ve anaerobik biyolojik arıtım sürecini zorlaştırmaktadır. Dahası flokülasyon, koagülasyon, membrana dayalı nanofiltrasyon ve adsorpsiyon gibi geleneksel arıtım yöntemleri, mevcut atıksuyun arıtılıp alıcı ortama verilebilmesi için yetersiz

kalmaktadır (Vijayakumar ve ark., 2016; Kaur ve ark., 2018; Nidheesh ve ark., 2018; GilPavas ve ark., 2018).

Son yıllarda önem kazanan İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) bu tip atıksuların arıtımında oldukça etkilidir. İOP, su arıtımını sağlamak için gerekli ve oldukça etkili olan hidroksil radikallerinin oluşumu temeline dayanmaktadır. Biyolojik parçalanamaz toksik ve kalıcı özellikteki organik bileşikler, kısmi giderim olarakta bilinen biyolojik olarak kolay parçalanabilir organik bileşiklere ya da kirletici organik maddenin tamamen mineralizasyona uğrayıp CO₂ ve H₂O gibi zararsız olan son ürünlere dönüştürebilir ve bu şekilde hidroksil radikalleri oldukça az miktarda organik madde ayrımı yaparak oksidasyon reaksiyonuna girerek pek çok maddeyi oksitleyebilir (Çokay ve Şengül, 2006; İlhan ve ark., 2007).

İOP'ler homojen (H₂O₂, ozonlama, fenton gibi proseslerin UV ışığına dayalı olan/olamayan kombinleri gibi), heterojen (fotokatalik ve katalitik) ve elektrokimyasal oksidasyon metotlarından oluşmaktadır (Asghar ve ark., 2015; Sillanpää ve ark., 2018). Elektrokimyasal oksidasyon yöntemleri birçok endüstriyel atıksuyun arıtımında başarılı bir şekilde uygulanmakta ve büyük ilgi görmektedir. Bu yöntemlerden Elektrooksidasyon (anodik oksidasyon, EO) ile arıtım, renk gideriminde etkili fakat pahalı olması ve diğer kirletici maddeleri meydana getirebilmesi gibi dezavantajlara sahiptir. Ayrıca bu tip elektrokimyasal yöntemlerin çevre dostu olması, değişkenliği, seçiciliği, güvenliği, otomasyon kolaylığı ve düşük yatırım maliyeti gibi eşsiz avantajlarından dolayı arıtım verimine bağlı tekil ya da birleşik/kombin sistem olarak kullanılması oldukça ilgi çekmektedir (Vijayakumar ve ark., 2016; GilPavas ve ark., 2018).

Elektrokoagülasyon (EC) yöntemi ise genel olarak demir ya da alüminyum elektrot kullanılarak, alüminyum ya da demir bileşiklerinin oluşumuna dayalıdır. KOİ, BOİ, TOK, toplam AKM, toplam çözünmüş madde ve krom, çinko gibi ağır metallerin giderilmesinde etkilidir (Başbüyük ve ark., 1998).

Bu çalışmada, tekstil endüstrisi boyama tankından alınan atıksuyun; EO, EC ve EC ardından EO (EC+EO) olmak üzere 3 farklı yöntem ile arıtılması amaçlanmıştır. EO prosesinde anot olarak Ti/Ru-Ir ve katot olarak paslanmaz çelik elektrot, EC’de ise anot ve katot olarak demir elektrot kullanılmıştır. İletkenlik, pH, akım yoğunluğu ve süre parametreleri çalışılarak KOİ ve renk giderim verimleri üzerine optimum koşullar belirlenmiştir.



BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. Tekstil Endüstrisi Tanımı

Günümüzde gelişmiş ülkelerin endüstrileşme süreçleri incelendiğinde mevcut gelişmenin tekstil ve hazır giyim sektörleri sebebiyle elde edilmiş başarılarından kaynaklandığı açıkça görülmektedir. Bilhassa yeni endüstrileşme aşamasındaki ülkelerin ihracata dayalı gelişmelerinin başlıca kaynağı olan tekstil endüstrileri, Türkiye’de de diğer gelişmekte olan ülkeler gibi hem üretim ve istihdama hemde ihracat sebebiyle ekonomiye katkısından dolayı ekonominin temel kaynağı konumundadır. Bu durum dikkate alındığında Türkiye’deki rekabetçiliğin artırılması ve sürdürülür olması açısından hayati öneme sahip olan tekstil endüstrisinin; yüksek üretim kapasitesi, endüstrideki deneyim ve bilgi birikimi, uygun maliyet, ürün çeşitliliği, kaliteli ve esnek üretim, hammadde bolluğu faktörleri gibi üstünlükleri mevcuttur (Gümüş, 2009).

Tekstil endüstrisinde; sarılmaya, bükülmeye uygun olup belirli uzunluk, incelik, yumuşaklık ve mukavemete sahip malzemelere lif; eğrilebilme ve kopma dayanımlarından dolayı birbirleri üzerine yapışabilme yeteneğine sahip ve boyu enine göre çok uzun olan renkli veya renksiz lif topluluklarına elyaf denilmektedir (Türker, 2013). Ve ayrıca farklı uzunluklara sahip olan doğal (proteine dayalı olan hayvansal ve selüloza dayalı bitkisel kökenli olanlar) ve yapay (rejenere ve sentetik olanlar) elyaflar tekstil endüstrisinde hammadde olarak kullanılmaktadır (Bahadır, 2012).

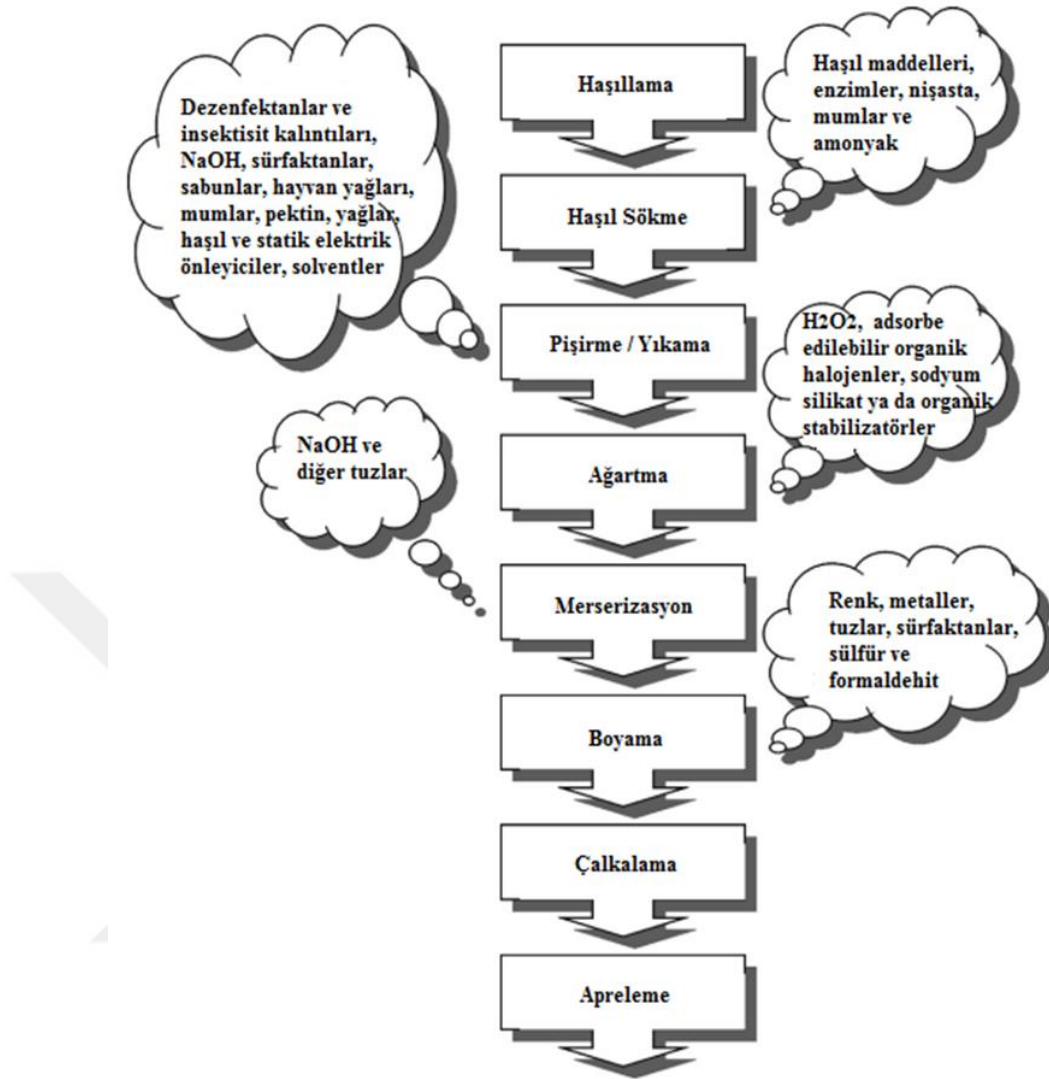
Tekstil endüstrileri; bu tip hammadde olarak kullanılan elyafların, dokuma, örme veya farklı metotlarla kumaş, triko ve halı gibi diğer tekstil ürünlerinin üretilmesi için, iplik, elyaf ve kumaşlara ön terbiye (haşıllama, haşıl sökme, yıkama, pişirme,

ağartma ve merserize etme), renklendirme ve bitirme işlemlerinin (apreleme) yapıldığı çalışmaları içermektedir (Koyuncu, 2001; İlter, 2015).

2.2. Tekstil Endüstrisi Genel Prosesi

İşlenen hammaddelerden bağımsız olarak, üretim aşaması boyunca uygulanan proses ve işlemler birbirlerine benzerdir (Bahadır, 2012). Birbirlerine benzer olan üretim süreçlerinde ön terbiye, renklendirme ve bitirme işlemleri uygulanmaktadır (İlter, 2015). Şekil 2.1.'de tekstil endüstrisinde benzer üretim süreçlerinde uygulanan işlem basamakları ve bu basamaklarda kullanılan kimyasalların şematik özeti görülmektedir.





Şekil 2.1. Tekstil endüstrisinde benzer üretim süreçlerinde uygulanan kısmi işlem basamakları ve bu basamaklarda kullanılan kimyasal maddeler (Santos ve ark., 2007).

2.2.1. Ön terbiye işlemleri

Haşılama; liflerin dokunarak kumaş elde edilmesi işlemidir. Dokuma aşamasında çeşitli mekanik işlemlere tabii tutulan mevcut lifler incedir. Dolayısıyla uygulama esnasında meydana gelebilecek gerilmeler karşısında dayanıklılığının artırılması ve tekrar kullanılabilmesi için nişasta, modifiye nişasta, polivinil asetat, polivinil alkol, sakız, karboksimetil selüloz gibi sağlamlaştırıcı olarak bilinen kimyasallarla (liflerin üzerinin kaplanması formunda) muamele edilerek aşınma ve kopma gibi mekanik zorlamaların önüne geçmek amaçlanmaktadır (Kırdar, 1995; Kanlıoğlu, 2000; EPA, 2000). Proses sonucu oluşan atıksuyun hacmi düşük olmakla birlikte kullanılan yöntemle bağlı olarak içerdiği kirlilik yükü yüksek olabilir. Fakat haşılamada, %100

sentetik çözgü (dokuma tezgahındaki boyuna iplikler) işlenirse kullanılan sentetik polimer miktarı ve dolayısıyla oluşan kirlilik yükü kısmen azalır (Correia ve ark., 1994).

Haşıl Sökme; haşıllama prosesinde kullanılan sağlamlaştırıcı kimyasalların (haşılların), çözündürme, hidrolizleme ya da oksitleme (yükseltme) vasıtasıyla kumaştan giderimi işlemidir. Boyama ve ağartma işlemlerinde, boyanın elyafa işlememesini ya da rengini değiştirmesini engellemek amaçlanmaktadır. İşlem sonucu meydana gelen atıksudaki kirlilik yükü; haşıl maddesi olarak kullanılan kimyasallar, sürfaktanlar, enzimler, asitler ya da alkalilerden kaynaklanmaktadır. Tüm üretim süreci boyunca açığa çıkan kirlilik yükünün yaklaşık olarak %50'sini kapsayan mevcut atıksuyun, karakteristik özellikleri uygulama esnasında kullanılan maddelere göre değişim göstermektedir (Correia ve ark., 1994; EPA, 2000).

Pişirme; işlenmiş ya da doğal maddeleri gidermek için hem doğal hem de sentetik malzemelere gerektiğinde uygulanan (İlter, 2015); doğal yağlar, hayvansal yağlar, mumlar ve sürfaktanları parçalamanın yanı sıra pişirme banyosunda kirletici maddeleri emülsiyonlaştırmak veya geçici olarak durdurmak için deterjan veya sabun içeren, kostik soda ve soda külü gibi sıcak alkali çözelti kullanılarak liflerden kirletici maddelerin giderilmesi işlemidir (Sözen, 1991; Santos ve ark., 2007). İşlem neticesinde kimyasal olarak agresif ve toksik özelliğe sahip atıksu meydana gelmektedir (Smith, 1992). Sentetik lifler; pestisit, mum ve yağ gibi toksiklik maddeler içerdikleri için biyolojik olarak giderilemezler (Correia ve ark., 1994).

Ağartma (Kasarlama); Tabiatı sarımtırak olan pamuk ve diğer liflerin beyazlıklarının artırılması ya da açık renge boyanmış kumaşların renklerinin giderilerek beyazlaştırılması için (Cooper, 1978), ağartıcı maddeler, aktifleştirici katkı maddeleri, stabilizatör ve diğer gerekli kimyasallarla doyurularak, yeterli sıcaklıkta ve sürede ağartıcı ile temas etmesinin ardından yapısında bulunan boyar maddelerin yıkanıp temizlenmesi ve kurutulması işlemidir. Başlıca kullanılan ağartma maddeleri; güçlü oksitleyici maddeler olan sodyum hipoklorit ve hidrojen peroksittir (EPA, 1997; Bahadır, 2012). Meydana gelen atıksu; çözünmüş katı maddeleri,

sodyum silikat, sodyumhidroksit, sodyum fosfat gibi anorganik katı maddeleri ve deterjanlar gibi bazı organik maddeleri içermektedir (Köseoğlu, 2004).

Merserizasyon; selüloz bazlı elyaf, pamuk, viskon gibi malzemelerin boyanabilirliğini, parlaklığını ve lif görünümünü arttırmak için uygulanan işlemdir. Kumaş ya da elyaf derişik bazik çözeltiye (NaOH) daldırıldıktan sonra işlem gören malzemenin cinsine göre, boyamadan önce lifler asit çözeltisi ile yıkama-çalkama aşamalarına tabii tutulur (Santos ve ark., 2007; Gümüş, 2009; Bahadır, 2012). Meydana gelen atıksu, nötralizasyon sebebiyle yüksek alkalinite değerine sahiptir (Correia ve ark., 1994).

Yıkama; boyama esnasında boyar maddenin kumaşa nüfuz etmesi ve kumaşın ıslanma yeteneğinin arttırılması işlemdir. Diğer bir yandan elyaf, iplik ya da kumaş gibi kullanılan hammaddenin içinde bulunan yabancı maddeleri uzaklaştırmak için yıkama işlemleri birkaç kez tekrarlanarak yüksek hacimlerde su tüketimi meydana gelebilir. Bunun temel sebebi, eğer hammadde yeteri kadar su ile temizlenmezse ürün kalitesinin önemli ölçüde düşebileceği gerçeğidir. Meydana gelen atıksu, toplam atık yükünün %30 artmasına neden olmaktadır (Gümüş, 2009).

2.2.2. Renklendirme işlemi

Boyama; elyaf, iplik ve kumaşa gerekli renklerin kazandırılması işlemdir. Bu proses yeni boyar maddeler ve yardımcı kimyasallar ilave edilerek pek çok yolla yapılabilmektedir (Birgül, 2006). Boyama, genellikle sıcak boya çözeltilerinde uygulanmaktadır. Ayrıca sürekli, yarı sürekli ya da kesikli sürekli olmak üzere 3 farklı çalışması sistemi mevcuttur (IPPC, 2002). Boyama sonrasındaki proseslerde daima; reaktif, direkt, dispers boya gibi kullanılan boya çeşidine göre boya eriyiğinde kalacak ve bunlar işlem sonucunda oluşan atıksuda kalacaktır (IPPC, 2002; Bahadır, 2012). Proses sonucu boyama tankında kalan atıksuyun boya oranı, % 40 gibi yüksek bir rakama ulaşması sebebiyle yüksek derecede renk içeren ve büyük hacimde atık oluştuğu anlamına gelmektedir (Birgül, 2006; Gümüş, 2009).

2.2.3. Bitirme işlemi

Apreleme (İkmal); kumaşın, fiziksel ve kimyasal (su geçirmezlik, ateşe dayanıklılık, buruşmazlık, metal kaplama, yumuşaklık, sağlamlık, pürüzsüzlük ve parlaklık gibi) özelliklerinin değiştirilip iyileştirilmesi amacıyla yapılan işlemdir (Gümüş, 2009; Bahadır, 2012). Değişmesi istenen özelliklerin sağlanması için; nişasta (kola) ve dekstrin kolası, doğal ve sentetik bal mumu, sentetik reçineler, amonyum ve çinko klorit, yumuşatıcı maddeler ve çeşitli özel kimyasallar kullanılmaktadır (Pekel, 2009).

2.3. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tekstil üretiminin her işlem basamağında kimyasal maddeler (çoğu yardımcı kimyasallar olan) kullanılmaktadır. Kullanılan kimyasallar; kostik, soda, asetik asit, hidrojen peroksit ve benzeri gibi birinci grup ve bir formülle üretilmiş veya özel tasarımlanmış (tekstil yardımcı kimyasalları denilen) ikinci grup olarak sınıflandırılabilir. İkinci grupta yer alan tekstil yardımcı kimyasallarının büyük bir kısmı yüzey aktif maddedir.

Süfaktan olarakta adlandırılan yüzey aktif maddeleri;

- Bir sıvı olan çözücüde çözünmeleri,
- Çözündüğünde yüzey gerilimini azaltmaları,
- Molekülde en az 1 tane iyonik (asit-alkali veya hidroksil) grubu içeren, suda çözünen hidrofil grup bulundurmaları ve hidrofil grubu ile uygulandığında yüzeye kolayca işlemeleri,
- Molekülde en az 1 tane hidrokarbon grubu içeren, yağda çözünen hidrofob grup bulundurmaları ve hidrofob grubu ile uygulandığında yağı, kiri sökmeleri,

özellikleriyle tanımlanabilmektedir.

Deri, kâğıt, metal sanayi, gıda, temizlik sanayi, kozmetik, plastik, ziraat, ilaç sanayi, boya, maden, metalurji, inşaat gibi çeşitli endüstrilerde kullanılan süfaktanların;

genellikle yıkama, temizleme, ıslatma, köpük yapıcı/kesici, anti bakteriyel gibi sebeplerle kullanılmakta olup en geniş uygulama alanı tekstil işletmeleridir (İlter, 2015).

2.4. Boyar Maddelerin Tanımlanması ve Sınıflandırılması

Boyar maddeler; kimyasal yapısı ve uygulanmasına (boyama özelliklerine) bağlı olarak sınıflandırılmaktadır (Verma ve ark., 2012). 2500-10000 Å° seçimli absorpsiyon yapan (Bahadır, 2012) ve renk verici olarak da bilinen gruplara kromofor denilmektedir ve genel olarak kimyasal yapılarında; nitro (-NO₂), nitrozo (-N=O), azo (-N=N-), karbonil (-C=O), etenil (-C=C-) ve tiyokarbonil (-CH=S) gruplarını içermektedirler.

Oksokrom; kromoforların çevresinde ikincil grup olarak yer almasının yanı sıra kromoforların rengini meydana getiren veya yoğunlaştıran, elektron çekme ya da verme yer değişimli (süstitüent) özelliklerine sahip, boyanın renginden sorumlu atom grupları olup genel olarak amino (-NH₂), hidroksil (-OH), sülfonik (-SO₃H) ve karboksil (-COOH) gruplarını içerirler (Santos ve ark., 2007; Verma ve ark., 2012).

Rengin yoğunluğu, kromojen olarak adlandırılan kromofor radikallerini içeren benzen gibi gruplara bağlıdır. Bu tip renkli olan fakat boya içermeyen bileşikler olmaları sebebiyle kromojenlerin, birleşme kabiliyeti ya da boyama özellikleri yoktur. Boya, malzemenin rengini açığa çıkarmada bütünleyici bir kısım olarak kullanılmaktadır. Bir bileşiğin boya olabilmesi için kromofor ve oksokrom gruplarının her ikisini de içermesi zorunludur (Sevimli, 2000; Verma ve ark., 2012).

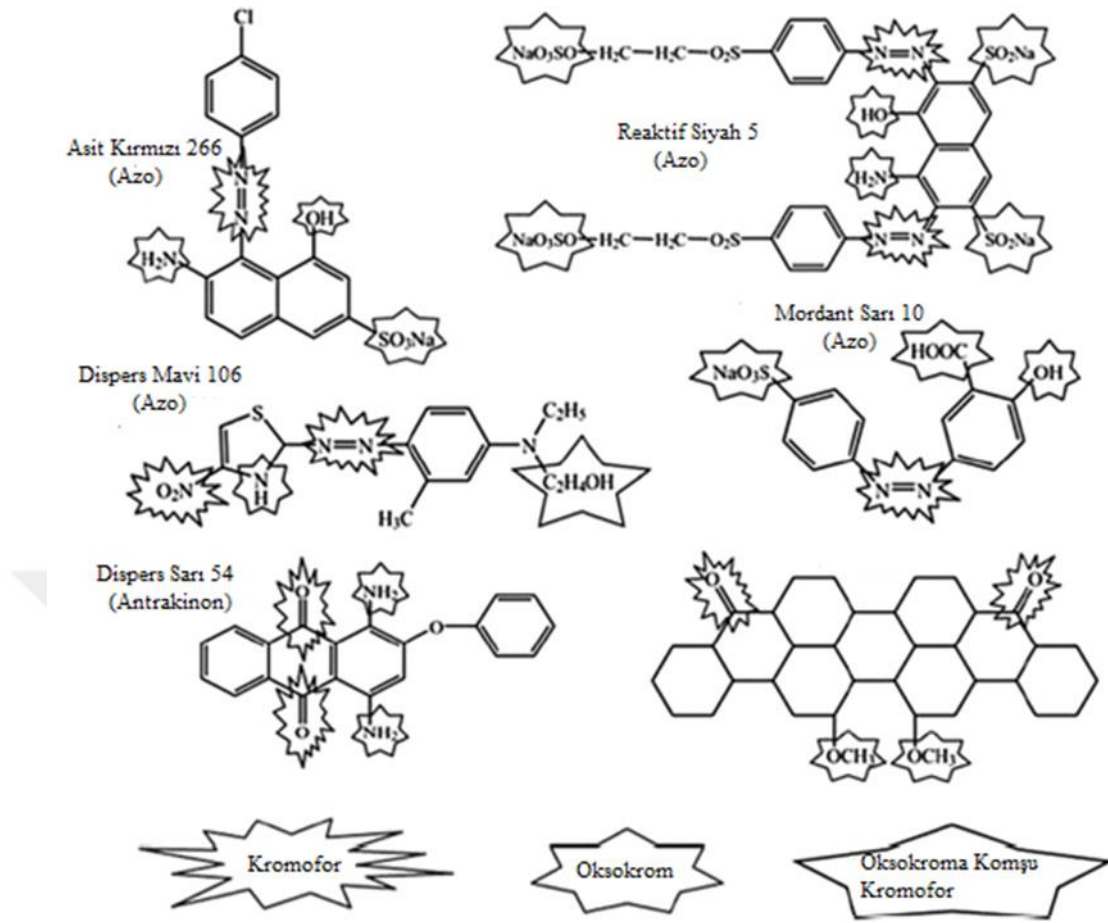
Genellikle sarı, turuncu ve kırmızı renklerde azo boyalar kullanılmaktadır. Hedef renk; kırmızı, sarı ve mavi renklerine sahip boyaların, azo, antraknon, indigoid gibi aynı ya da farklı kimyasal yapıdaki (kromofor grubundaki) boyaların, boya banyolarında karıştırılmasıyla elde edilmektedir (Hao ve ark., 2000; Santos ve ark., 2007) .

2.4.1. Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler

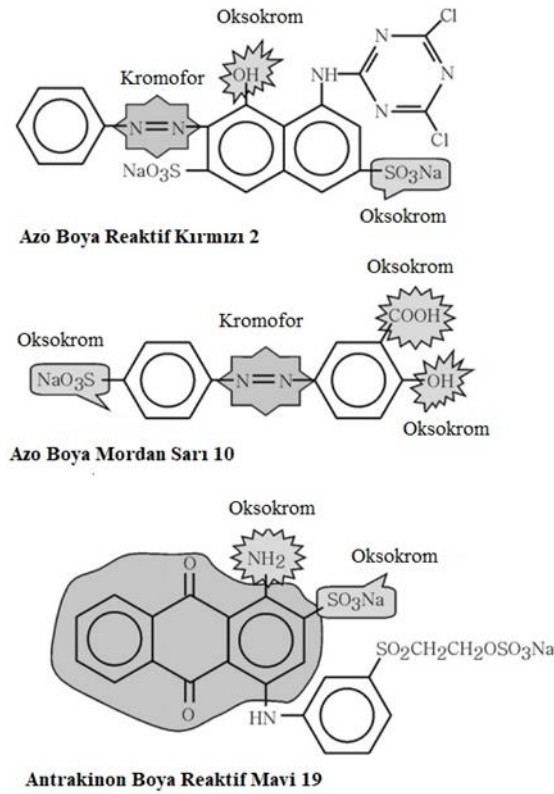
Kromojenlerinde bulunan kromofor gruplarına bağlı olarak sınıflandırılmaktadırlar. Yaygın kullanımlarına göre sıralanışı aşağıdaki gibidir;

- Azo boyar maddeler,
- Antrakinon boyar maddeler,
- İndigoid boyar maddeler,
- Katyonik boyar maddeler,
- Metal kompleks boyar maddeleri.

Şekil 2.2. ve Şekil 2.3.'te bazı boyar maddelerin molekül yapıları görülmektedir. Ayrıca düşük ticari öneme sahip oldukları için doğrudan bir grup olarak dikkate alınmayan stilben, formazanlar gibi daha farklı kromofor grupları da mevcuttur (Altunay, 2010).



Şekil 2.2. Bazı boyar maddelerin yapıları (Verma ve ark., 2012).



Şekil 2.3. Azo ve antrakinon boyalarının açık molekül yapılarının örnekleri (Santos ve ark., 2007).

2.4.2. Uygulanmasına göre boyar maddeler

Kullanılan lif ya da dokunmuş kumaşın türü dikkate alınarak boyama (renklendirme) işlemi uygulanmaktadır (Bahadır, 2012). Bu sebeple boyanacak malzemeye uygun boyar madde seçimi ve diğer önemli özellikleri (Welham, 2000) Tablo 2.1.'de özetlenmiş halde görülmektedir.

Tablo 2.1. Boyar maddeler hakkında genel bilgi (Eren ve Anış, 2006).

Boya	Karakteristik	Lif	% Fikse Oranı	Tipik Kirleticiler
Asit	Suda Çözünebilir Anyonik Bileşikler	Poliamid, Yün	80-93	Renk, Organik Asitler
Bazik	Suda Çözülebilir, Parlak Renkli	Akrilik, Bazı poliesterler	97-98	Renk

Tablo 2.1. (Devamı)

Boya	Karakteristik	Lif	% Fikse Oranı	Tipik Kirleticiler
Direkt	Suda Çözülebilir Anyonik Bileşikler	Selüloz, Rayon	70-95	Renk, Katyonik Fiksator, Yüzey Aktif Madde, Köpük Kırıcı, Egalizatör
Dispers	Suda Çözülmez	Poliester, Asetat, Diğer Sentetikler	80-92	Renk, Organik Asitler, Keriye, Egalizatör, Köpük Kırıcı, Dispergator
Reaktif	Suda Çözülebilir Anyonik Bileşikler, En Geniş Sınıf	Selüloz ve Türevleri, Yün	60-90	Renk, Tuz, Alkali, Köpük kırıcı ve Yüzey Aktif Maddeler
Kükürt	Kükürt İçeren Organik Bileşikler	Selüloz ve Türevleri	60-70	Renk, Tuz, Alkali, Oksidatif ve Redüktif Maddeler
Küp	Suda Çözünmez, Kompleks Yapılar	Selüloz ve Türevleri	80-95	Renk, Tuz, Alkali, Oksidatif ve Redüktif Maddeler

2.4.2.1. Bazik (Katyonik) boyar maddeler

Kağıt, akrilik, modifiye naylon ve polyester gibi sentetik elyafları boyamada kullanılan ve suda çözünebilen bazik boyalar, organik bazların hidroklorürleri veya asetat tuzları formundadır. Renkli kısım katyon olduğundan boyar madde molekülü boya banyosunda pozitif yüklü olup pozitif yük taşıyıcıları N ve S atomlarıdır. Sulu çözeltide boya katyonları, elektrostatik çekim kuvvetleri ile lifin anyonik olduğu gruplara bağlanarak elyaf boyar madde tuzunu oluştururlar. Bu tip boyar maddelerin en dikkat çeken özelliği parlaklığı ve renkleridir. Ayrıca bazik boyar maddelerin bazıları, biyolojik aktivite gösterdiği için tıbbi alanlarda da uygulanmaktadır (Özcan ve Ulusoy, 1984; Üner, 2002).

2.4.2.2. Reaktif boyar maddeler

Selülozik elyaf, yün, ipek, poliamid boyamada kullanılan reaktif boyar maddelerin molekülleri küçüktür. Selüloz ile kimyasal reaksiyona girerek kovalent bağ meydana getirirler (Birgül, 2006). Elyaf içine difüzyon hızları yüksek olduğundan mevcut reaksiyon hızla tamamlanır ve elde edilen boyamanın yıkamaya karşı mukavemeti oldukça yüksektir (Demir ve Kanat, 2000).

2.4.2.3. Direkt boyar maddeler

Sulu ortamda çözünebilen, renkli kısmı anyonik formda olan direkt boyar maddeler, sülfonik asitlerin, bazen de karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır. Pek çoğu kimyasal yapıları bakımından azo kromofor grubuna dahildir. Van der Waals kuvvetleri, elyaf ile boyar madde arasındaki bağı oluşturur. Bu sebeple selülozik elyafa doğrudan bağlanabilirler. Mevcut boyar maddenin molekülleri, elyafın mikroskopla görülemeyecek kadar küçük olan kanallarına difüzlenir (Gümüş, 2009). Boyama işleminin oldukça basit olması, boyama sırasında elyafın yıpranmaması ve ucuzluğu gibi özellikleri nedeniyle tercih edilirler. Mevcut boyar madde ile hem kâğıt, deri, ipek ve naylon hem de selülozik elyafın boyanabilmektedir (Çalışır, 2010).

2.4.2.4. Asit boyar maddeler

Sulu ortamda çözünebilen, renkli kısmı anyonik formda olan (Çalışır, 2010) ve adını asidik olmasından alan asit boyar maddeler, molekülünde bir ya da daha fazla sülfonil grubu veya karbonil asit grubu içerir. Başlıca protein ve poliamid elyafı boyamada kullanılırken, kimyasal yapıları sebebiyle direkt boyar maddelere benzer olanların birçoğu selülozu da oldukça iyi bir şekilde boyamaktadır (Dikmen, 1998; Demir ve Kanat, 2000).

2.4.2.5. Vat (Küpe) boyar maddeler

Moleküllerinde en az iki oksijen atomu içeren renkli bileşikler olan vat boyar maddeler, karbonik gruba sahiptirler ve suda çözünmezler. Sadece indirgeme vasıtasıyla suda çözünür forma getirilerek boyamada kullanılabilirler. Donmaya dayanıklı, kurumayan, çökmeyen, dispersiyon haline getirilmiş sıvılarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Köseoğlu, 2004).

2.4.2.6. Mordan boyar maddeler

Asidik veya bazik fonksiyonel grupları kapsayan mordan boyar maddeler, doğal ve sentetik birçok boyayı içermektedir. Doğal (Bitkisel ve hayvansal kökenli olan) elyaflar ile kararsız bileşikler oluştururlar. Mordan olarak Al, Sn, Fe, Cr tuzları kullanılarak mordanlama yapılır. Sonrasında krom bileşikleri katılıp boyama gerçekleştirilir. İpek, naylon, selülozik elyaf ve başlıca yün boyamada kullanılmaktadır (Gümüş, 2009).

2.4.2.7. Sülfür (Kükürt) boyar maddeler

Nitro ve amino grupları içeren amino bileşiklerin sülfür veya sodyumsülfid ile yüksek sıcaklıkta reaksiyonu sonucu elde edilen ve suda çözünmeyen sülfür (kükürt) boyar maddeleri, sodyum sülfür veya sülfidratla kaynatılarak çözülürler. Çoğu zaman koyu mavi, siyah, kahverengi gibi koyu renkleri kullanılır. Renk kuvvetleri toz halindeki boyar maddelere oranla zayıftır. Ayrıca elyafa nüfuz etmeleri düşüktür (Gümüş, 2009).

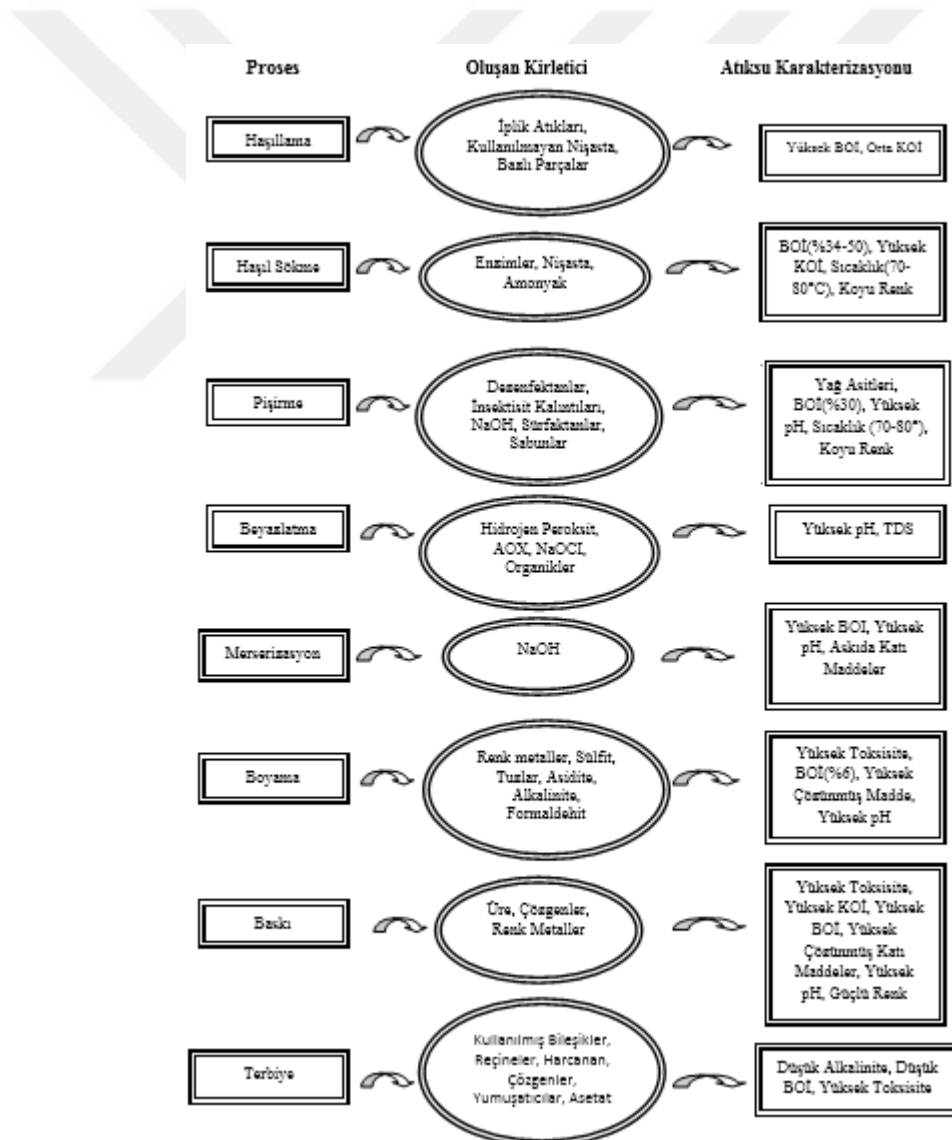
2.4.2.8. Dispers (Palanil) boyar maddeler

Amino ve hidroksil grupları içeren, düşük molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Sulu ortamda çözünmeyen ve noniyonik olan dispers boyar maddeler hidrofob (suyu sevmeyen) elyafları boyamada kullanılır. Elyaf içine kolay nüfuz ederler çünkü küçük moleküllü bileşiklerdir. Bu nedenle polyesterlerin boyanmasında en çok dispers boyar maddeler tercih edilmektedir. Fakat elyafa difüzyonu oldukça yavaş olması sebebiyle boyama uzun sürede gerçekleşir. Bu nedenle pratik değildir (Özcan ve Ulusoy, 1984; Demir ve Kanat, 2000).

2.5. Tekstil Endüstrisi Atıksu Kaynakları ve Özellikleri

Tekstil endüstrilerindeki yıkama, ağartma, boyama gibi oldukça farklı üretim proseslerinden dolayı (özellikle yıkama aşamalarında) yüksek debilerde su

tüketilmekte ve dolayısıyla çeşitli karakteristik özelliklere sahip olan yüksek değerlerde atıksu meydana gelmektedir (Vijayakumar ve ark., 2016; Paździor ve ark., 2017). Meydana gelen bu tip atıksular, farklı organik maddeler, ağır metaller, çözülmüş tuzlar, çeşitli sürfaktanlar gibi farklı kimyasal maddeleri ve özellikle zor ayrıştırılabilir boyar maddeleri içermekte olup yüksek pH değerleri, bulanıklıkları ve 60-70°C'ye varan sıcaklıkları ile dış ortama deşarj edilebilmektedir. Boyar madde ve pamuk, viskoz, polyester gibi (Gümüş, 2009) kumaşın türüne ve özelliklerine bağlı olarak boyama sırasında çeşitli yardımcı maddelerin eklenmesi bu tür atıksuların arıtılmasını oldukça zorlaştırmaktadır (Bahadır, 2012). Şekil 2.4.'te tekstil üretiminin farklı işlem basamaklarında oluşan atıksuyun içeriği ve özellikleri görülmektedir.



Şekil 2.4. Tekstil endüstrisi farklı işlem basamaklarında kullanılan ana kirleticiler ve atıksuyun özellikleri (Verma ve ark., 2012).

2.6. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Alıcı Ortamlardaki Etkileri

Tekstil endüstrisi atıksuları (özellikle boyama uygulaması sonucu) güçlü renk, yüksek sıcaklık, BOİ, yüksek miktarda KOİ, çözünmüş katı madde ve alkaliniteye sahiptirler (Sevimli, 2000; Vijayakumar ve ark., 2016). Meydana gelen atıksu, çeşitli kimyasallar ve çok miktarda boyar maddeler, genellikle kompleks yapıların organik bileşikler, gibi kanserojen olduğu bilinen bileşikler içermesi sebebiyle tehlikeli ve toksiktir (Çalışır, 2010; GilPavas ve ark., 2018). Yüksek miktarda KOİ ve güçlü renk içermesi sebebiyle hem ışık geçirgenliğini azaltarak biyolojik aktiviteyi engeller hemde estetik açıdan nahoş görüntü oluşturur (Namal, 2017; Nidheesh ve ark., 2018). Dolayısıyla suyun çözünmüş oksijen miktarında azalma olacağı için atıksuyun arıtılması zorlaşacaktır (Samsunlu, 2005; Peker, 2007).

Boyar madde ve çeşitli kirletici parametreler içeren tekstil endüstrisi atıksularının, arıtmaksızın direkt olarak alıcı ortama deşarj edilmesi durumunda organik maddelerin ayrışıp kötü kokulu gazlar açığa çıkarması, azot ve fosfor olan besi maddelerini içermesi, hastalık yapabilen mikroorganizmaların oluşabilmesinin yanı sıra tehlikeli maddelerin meydana gelebilmesi gibi anaerobik koşullarda toksik ve kanserojenik özellikteki bileşikler oluşturabilir. Bu da önemli çevresel etkilere neden olabilmektedir (Samsunlu, 2011; Mıdık, 2011). Dolayısıyla ekolojik açıdan renk giderim prosesleri, yüksek miktarda boyar madde ihtiva eden atıksuların arıtılmasında önemli bir rol oynamaktadır (Kocaer ve Alkan, 2002). Bu sebeplerle arıtılmasında farklı arıtma yöntemlerinin uygulanması gerekmektedir (Namal, 2017).

Mevcut atıksuların sektör bazlı olarak çeşitli endüstrilere ait önemli kirletici parametreleri ve deşarj limitleri 31.12.2004 tarihli ve 25687 sayılı Resmi Gazete’de yayınlanan Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (SKKY)’nde, renk ölçüm metodu olan Renklilik Sayısı (RES) ise Avrupa Normu ISO 7887’de alıcı ortama deşarj limitleri beyan edilmektedir (Barlas, 1999; Ünal, 2011).

Doğal çevreyi koruyabilmek maksadıyla mevcut atıksuların arıtılıp alıcı ortama verilmesi çevresel sorunlara sebep olmamak adına zorunludur. SKKY ve Avrupa

Normu ISO 7887'ye göre arıtılacak atıksudaki kirletici parametrelerin ne kadar arıtılması gerektiği alıcı ortam olan havza, yöre ya da deşarj edilecek yüzeysel suyun durumuna göre değişmektedir (Samsunlu, 2011; Vijayakumar ve ark., 2016).

2.7. Renk Parametresi

Elektromanyetik spektrum; Vakum-UV (100-200 nm), ultraviyole (200-400 nm aralığında olan UV-A, UV-B, UV-C), görünür (400-700 nm) ve infrared (700-1000 nm) olmak üzere 4 farklı bölgeye ayrılmaktadır (Tanattı, 2015). Maddenin görünür ışık bölgesinde belli bir dalga boyundaki ortamda kısmen yakalanmasına (yutulmasına) absorplanan renk; geri kalan dalga boylarını yansıtmasına ise yansıyana da komplementer renk denilmektedir. Dahası ışık absorpsiyonu sadece doymamış molekülde meydana gelebilmektedir. Tablo 2.2.'de görünür spektrum bölgesindeki ışığın belli dalga boylarında oluşan absorplanan ve yansıyan renk dağılımı ayrıntılı olarak görülmektedir (Bahadır, 2012).

Tablo 2.2. Görünür ışık bölgesinde absorblanan ve komplementer (yansıyan) renk dağılımı (Gümüş, 2009).

Dalga boyu aralığı (nm)	Absorplanan renk	Komplementer renk
400-435	Mor	Yeşil-Sarı
435-480	Mavi	Sarı
480-490	Mavi-Yeşil	Turuncu
490-500	Yeşil-Mavi	Kırmızı
500-560	Yeşil	Kırmızı-Mavi
560-580	Yeşil-Sarı	Mor
580-595	Sarı	Mavi
595-605	Turuncu	Mavi-Yeşil
605-700	Kırmızı	Yeşil-Mavi

Su kaynaklarındaki renklenme; demir, mangan gibi doğal metalik iyonları ve humik maddelerin varlığı gibi tabii olayların yanı sıra boya ve pigmentlerin deşarjı gibi yapay olayların neticesinde de meydana gelebilmektedir. Su kaynaklarına deşarj edilebilen renklenmiş atıksuların büyük miktarı; kimya, eczacılık ve tekstil gibi endüstriyel sektörlerden açığa çıkmaktadır.

Gerçek ve görünür renk olmak üzere 2 çeşit renk kavramı vardır;

- Gerçek renk; 0,45 μm 'lik membran filtre ile su numunesi filtre edildikten sonra (ön arıtmadan sonra) sadece çözünmüş maddelerden dolayı olan renktir.
- Görünür (Zahiri) renk; filtrasyon ya da santrifüj olmaksızın orijinal su numunesinde bulunan çözünmüş maddeler ve çözünmemiş askıdaki maddelerden dolayı olan renktir (APHA, 1999; Santos ve ark., 2007).

Yaklaşık olarak bütün içme suyu numunelerine uygulanabilen görsel karşılaştırma metodu ve bazı endüstrilerin faaliyetleri sonucu açığa çıkan ekstrem renkli atıksularda uygulanabilen spektrofotometre gibi cihaza dayalı (enstrümental) metotlar ile renk tayini yapılabilir. Renk tayini için kullanılmakta olan metotlar aşağıda yer alan 5 başlıkta ayrıntılı olarak incelenmektedir (Pinheiro ve ark., 2004).

2.7.1. Renk ölçüm metotları

2.7.1.1. Spektrofotometrik metot

Filtre edilmiş numunenin rengi, numuneyi izlerken algılanan rengin tarif edilmesi ile ifade edilir. Kırmızı, yeşil, sarı gibi renk tonlarının; baskın dalga boyu, parlaklık derecesi ve doygunluğu ile tayin edilir. Bu değerler en uygun şekilde, filtre edilmiş numunenin ışık geçirgenliği özelliklerinden spektrofotometre aracılığıyla tespit edilir (APHA, 1999; Öden, 2015).

2.7.1.2. Tristumulus filtre metodu

İçerik fotoelektrik pil ve özel ışık kaynağı ile donatılmış olan filtre fotometresinin 3 özel Tristumulus ışık filtresi, olağan kontrol amaçlarına uygun renk verisi elde edilebilmektedir. Her üç filtre için tristumulus ışık iletkenliği oranı çözelti aracılığıyla belirlenir. Elde edilen iletkenlik değerleri sonrasında trikromatik sabitlere ve renk karakteristiği değerlerine dönüştürülür. Bu metot, spektrofotometrik metoda çok yakın sonuçlar verir. Ayrıca içme suyu ve yüzeysel sularının yanı sıra evsel ve endüstriyel atıksularında da uygulanabilir (Şengül ve Müezzinoğlu, 1997).

2.7.1.3. ADMI tristumulus filtre metodu

Tristumulus metodunun geliştirilmesiyle elde edilen metotta; numunenin rengi, renk tonuna bağlı olarak Adams-Nickerson tarafından bulunan formül yardımıyla numuneler arasındaki renkteki farklılıklar hesaplanmasıyla belirlenir. Diğer bir deyişle iki numunenin rengi görsel olarak birbiriyle aynı olması durumunda ADMI renk değerleri de aynı olacaktır. Metodun modifikasyonu Amerikan Boya İmalatçıları Enstitüsü tarafından yapılmıştır (APHA, 1999; Öden, 2015).

2.7.1.4. Görsel karşılaştırma metodu

Renk, renkli çözeltilerin bilinen konsantrasyonlarıyla ya da özel olarak yapılan ve uygun kalibre edilen cam renk diskleriyle numunenin görsel olarak kıyaslanması olarak tanımlanmaktadır. Platin-Kobalt (Pt-Co) metodu, renk tayini için standart metot olmakla birlikte özel durumlarda renk tonuna bağlı olarak Pt:Co oranı değiştirilebilmektedir.

Pt-Co metodu; içme suyunda ve rengin doğal maddelerden kaynaklandığı sularda renk tayini için kullanılırken, oldukça renkli olan endüstriyel atıksularında ölçüm için uygun değildir (Samsunlu, 1999). Ayrıca mevcut metot Avrupa Birliği ülkelerinde Hazen yöntemi olarak adlandırılmakta olup çevreyi kirleten metaller kullanılması sebebiyle yürürlükten kaldırılmıştır (Bahadır, 2012). Dolayısıyla metoda alternatif olarak Renklilik Sayısı (RES) parametresi önerilmiştir (Barlas, 1999).

2.7.1.5. Renklilik sayısı (RES)

1994 yılında yayınlanan uluslararası Avrupa Normu ISO 7887'ye göre 4 farklı metotla renk tayini yapılabilmektedir (Bahadır, 2012). Mevcut metotlarla hangi sularda rengin ölçülebildiği ve hangi şartlarda analiz edilebileceği aşağıda açıklamalı olarak yer almaktadır.

Metot A: Görsel renk tayini metodu;

Bir şişede bulunansu numunesinin görsel olarak izlenerek görünür renginin elde edilmesidir. Niteliksel (kalitatif) tanımı ise sarı, sarımtırak kahverengi gibi renk tonları ve renksiz, mat, açık ya da koyu olarak adlandırılan renk yoğunluğunu ifade etmektedir. Mevcut yöntem sadece görünür rengi rapor etme ve çalışmada kullanmak için numune hakkında başlıca bilgi verme amaçları için kullanılmaktadır.

Metot B: Optik cihazlar kullanarak gerçek renk tayini;

Ham suda, içme suyunda ve açık renkli endüstriyel suda uygulanabilen yöntem, optik cihaz kullanarak su numunesinde gerçek renginin elde edilmesini içermektedir. Diğer bir deyişle ışığın absorpsiyonunu ölçerek su numunesinin renk yoğunluğunu tanımlamaktadır. Farklı renkler sebebiyle gelen (anlık) ışımının farklı dalga boylarında maksimum absorpsiyonu (emilimi) meydana gelir. Bu durum mevcut renk tayini metoduna göre; suyun rengi fotometre ya da spektrofotometre kullanılarak görünür spektrum aralığında olan 3 farklı dalga boyunda tanımlanmakta ve alıcı ortama deşarj sınır değerleri verilen sıra ile aşağıda yer almaktadır:

λ (1): 436 nm; 7 m⁻¹,

λ (2): 525 nm; 5 m⁻¹,

λ (3): 620 nm; 3 m⁻¹.

Genel olarak sarı-kahverengi renkli doğal suların çoğu ve evsel artıma tesislerinin deşarj ettiği renkli atıksular λ (1): 436 nm'da ölçülmektedir. Bu sebeple λ (1): 436 nm'de ölçüm zorunludur. Endüstriyel atıksu arıtma tesislerinden kaynaklanan atıksuda, keskin ve ayırt edilebilen absorpsiyonu düşüktür. Bu sebeple endüstriyel atıksular λ (2): 525 nm ve λ (3): 620 nm'de araştırılmalıdır.

Ölçümden önce su numunesinde bulunan çözünmemiş maddelerin girişimini önlemek için filtre edilmesi gerekebilir. Fakat filtrasyonun kendisi de hava ile teması sebebiyle oksidasyona ya da filtrasyon sırasında başlayan çökelmelere neden olabilir. Çok ince kolloidlerin var olması gibi bazı durumlarda berrak bir süzüntü elde

edilemeyebilir. Bu durumda sonuçlar verilirken kolloid partiküllerin varlığından da bahsedilmelidir.

Metot C: λ : 410 nm dalga boyunda absorbansın tespit edilmesi için optik cihazlar kullanarak gerçek rengin belirlenmesi metodu;

Konsantrasyonunun optik cihaz kullanarak λ : 410 nm dalga boyunda yapılan kıyaslama ile su numunesinin gerçek renginin elde edilmesini kapsamaktadır.

Metot D: Doğal sudaki rengin belirlenmesi için görsel metot;

Ham ve içme suyuna uygulanabilen renk tayininde heksakloroplatinat standart çözeltileriyle görsel kıyaslama vasıtasıyla yapılmaktadır (Barlas, 1999; BS EN ISO 7887, 2011; Bahadır, 2012; Öden, 2015).

2.8. KOİ Parametresi

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), doğal ve kirletici organik yükün kuvvetli kimyasal oksitleyicilerle parçalanması esnasında kullanılan oksijen miktarı olarak ifade edilmektedir. Diğer bir deyişle KOİ, kontrollü şartlar altında suyla reaksiyon veren belirlenmiş oksitleyici miktarı olarak tanımlanmakta ve tüketilen oksitleyicinin miktarı, oksijen denkliği cinsinden ifade edilmektedir (Göksu, 2003; Geerdink ve ark., 2017). Benzersiz kimyasal özelliklerinden dolayı genellikle yükseltgen olarak kullanılan belirlenmiş oksitleyici madde dikromat iyonudur ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Reaksiyon esnasında Cr^{+6} 'dan Cr^{+3} 'e indirgenmektedir (APHA, 1999; Peker, 2007). KOİ'nin başlıca amacı, su içerisinde bulunan çözünmüş ya da askıdaki organik ve inorganik kontaminasyonların kimyasal ayrışmasını ifade etmektedir. Bu sebeple biyolojik yaşamı tehdit eden evsel ve endüstriyel atıksuların kirlilik miktarını saptamada kullanılan önemli parametrelerden biridir (Tanrıseven Altun, 2013). KOİ analizinde ise kuvvetli ve yükseltgen madde asit ortamda, organik maddelerin yükseltgenerek mineralizasyonu (son ürün olan CO_2 ve H_2O 'ya dönüşmesi) esnasında gerekli olan oksijenin toplam miktarını ifade etmektedir. Diğer bir deyişle kimyasal reaksiyonlar

tarafından harcanan oksijen miktarıdır (Samsunlu, 2005; Peker, 2007). KOİ analizi için kullanılmakta olan metotlar aşağıda yer alan 3 başlıkta ayrıntılı olarak incelenmektedir.

2.8.1. KOİ ölçüm metotları

2.8.1.1. Metot B: Açık refluks metodu

Kimyasal oksidasyon için numunedeki organik maddenin ihtiyaç duyacağı oksijen miktarını ölçmek amaçlanmaktadır. Büyük numune boyutunun tercih edildiği yerde atıkların geniş aralığı için uygun bir metottur. Organik maddelerin birçok türü kromik ve sülfürik asit karışımıyla kaynayarak oksitlenebilmektedir. Bu sebeple numune, kuvvetli asit çözeltisi ve bilinen miktardaki potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$) ile geri soğutucu altında 2 saat kaynatılmaktadır. Kaynatma ardından meydana gelen parçalanmadan sonra, numunedeki tüketilmiş $K_2Cr_2O_7$ miktarını belirlemek için demir amonyum sülfat ile titre edilir. Bu sayede numunede kalan $K_2Cr_2O_7$ miktarı saptanır ve oksitlenebilir madde, oksijen denkliği cinsinden hesaplanır.

2.8.1.2. Metot C: Kapalı refluks, Titrimetrik metot

Açık refluks metodu ile aynı prensibe sahiptirler. Fakat kapalı sistemde, uçucu organik birleşiklerin oksitleyici madde ile daha uzun etkileşimi sebebiyle daha fazla oksitlenme meydana gelmektedir. İstenen duyarlılık ve blok ısıtıcı kapasitesine göre kültür tüpü boyutu seçilmektedir. Borosilikat camlardan yapılmış olan kültür tüplerinin, ağızları vidalı olup içleri teflon kaplıdır. Düşük KOİ içerikli numuneler için 25x150 mm'lik tüpler kullanılmaktadır. Ayrıca 16x100 mm ve 20x150 mm boyutlarında tüpler de mevcuttur. Alternatif olarak 19-20 mm çapa ve 10 mL kapasiteye sahip borosilikat ampüller de kullanılmaktadır. KOİ analizinde ısıtma işlemi $150\pm 2^\circ C$ 'de yapılmaktadır. Bunun için alüminyumdan dökülmüş ve kültür tüplerine veya ampüllerine uygun boşluklar içeren ısıtma blokları kullanılmaktadır.

Mevcut prosedür 40-400 mg/L arasındaki KOİ değerlerinde uygulanabilmektedir. Ayrıca seyreltme yapılarak daha yüksek değerler elde edilebilir. Daha büyük KOİ değerleri belirlemek için ya seyreltme yapılması ya da $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ 'ı parçalama çözeltisinin daha yüksek konsantrasyonları kullanılması alternatif olarak sunulmaktadır.

2.8.1.3. Metot D: Kapalı refluks, Kolorimetrik metot

Açık refluks metodu ile aynı prensibe sahiptirler. Bir numuneyi parçaladığında $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$, KOİ materyalini oksitlemektedir. Bu durum Cr^{+6} 'dan Cr^{+3} 'e indirgenmesine sebep olmaktadır. Her iki krom türü, spektrumun görünür bölgesinde renklenmiş ve absorberdir. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ ve Cr^{+3} 'e ait görünür bölgedeki dalga boyları $\lambda_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}\text{-max}}$: 400 nm, $\lambda_{\text{Cr}^{+3}\text{-min}}$: 400 nm ve $\lambda_{\text{Cr}^{+3}\text{-max}}$: 600 nm'dir. Bu sebeple $\lambda_{\text{Cr}^{+3}\text{-max}}$: 600 nm'de ölçüm yapılmaktadır.

$\lambda_{\text{Cr}^{+3}\text{-max}}$: 600 nm'de 100-900 mg/L aralığındaki KOİ değerlerini saptamaktadır. Numunenin seyreltilmesi vasıtasıyla istenen daha yüksek KOİ değerleri elde edilebilir. 90 mg/L ve altındaki KOİ değerlerini, $\lambda_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}\text{-max}}$: 420 nm dalga boyundaki azalmayı takip ederek belirleyebilmektedir (APHA, 1999).

2.9. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtım Yöntemleri

Endüstriyel tekstil atıksularından yüksek verimle renk ve KOİ giderimini sağlayabilmek için (SKKY ve EN ISO 7887'de belirtilen deşarj standartlarını sağlayacak değerler) pek çok arıtım yöntemi mevcuttur. Bunlar başlıca geleneksel arıtım yöntemleri ve ileri oksidasyon prosesleri olmak üzere 2 ayrı ana grupta incelenebilirler (Samsunlu, 2011; Namal, 2017).

2.9.1. Geleneksel (Konvansiyonel) arıtım yöntemleri

2.9.1.1. Fiziksel ve fizikokimyasal yöntemler

Koagülasyon-flokülasyon, iyon değişimi, adsorpsiyon, membran filtrasyon gibi metotları içerir. Mevcut metotların uygulanmasında, koagülant-flokülant gibi kimyasal maddeler, iyon değiştirici reçineler, adsorban, membran gibi malzemeler kullanılarak arıtım amaçlanmaktadır (Namal, 2017).

2.9.1.2. Biyolojik yöntem

Mikroorganizmaların biyolojik aktivitelerinden (aerobik ya da anaerobik) faydalanarak organik maddelerin giderimini amaçlamaktadır (Samsunlu, 2011).

2.9.2. İleri oksidasyon prosesleri

Geleneksel arıtım yöntemleri uygulanması durumunda belli bileşikler ya da bileşik grupları giderilemeyebilirler. Bu sebeple biyolojik olarak gidermenin zor olduğu atıksuda bulunan toksik ve kalıcı özellikteki kompleks organik bileşenleri oksitleyerek daha kolay parçalanabilir son ürünler elde etmek ya da kirletici organik maddelerin kısmen veya tamamen mineralizasyona uğratıp CO₂ ve H₂O gibi zararsız son ürünlere dönüştürmek gerekmektedir (Metcalf ve Eddy, 2004; Çokay ve Şengül, 2006; İlhan ve ark., 2007; Namal, 2017). Bu tip durumlar için Tablo 2.3.'te görülmekte olan yüksek oksidasyon potansiyeli olan hidroksil radikallerinin (OH[•]) oluşması ve kullanılması gerekmektedir. Ozon, oksijen, klor gibi diğer geleneksel oksitleyici maddeler tarafından oksitlenemeyen bileşikler, hidroksil radikalleri ile yok edilebilmektedir (Metcalf ve Eddy, 2004).

Tablo 2.3. Çeşitli oksitleyici maddeler ve elektrooksidasyon potansiyelleri (Metcalf ve Eddy, 2004).

Oksitleyici	Elektrokimyasal Oksidasyon Potansiyeli (EOP), V	Klorla ilgili EOP
Flor	3,06	2,25
Hidroksil radikali	2,80	2,05
Oksijen (atomik)	2,42	1,78
Ozon	2,08	1,52
Hidrojen peroksit	1,78	1,30
Hipoklorit	1,49	1,10
Klor	1,36	1,00
Klor dioksit	1,27	0,93
Oksijen (moleküler)	1,23	0,90

İOP'nin boyar madde molekülündeki etkisini incelersek; aromatik halka içeren kromofor gruplarında bulunan konjuge bağ sistemleri parçalanarak renk veremez hale gelir. Mevcut bileşiklerin toksikliğini azaltmak ya da daha sonraki biyolojik arıtmaya daha uygun belirli bileşikler vermek için yeterlidir. Bu durum kısmi oksidasyon olarak ifade edilebilmektedir. Mevcut proses homojen, heterojen ve elektrokimyasal olmak üzere 3 ana başlıkta incelenebilmektedir (Çokay ve Şengül, 2006; İlhan ve ark., 2007; Namal, 2017).

2.9.2.1. Homojen oksidasyon prosesleri

Hidrojen peroksit (H_2O_2) prosesi;

Doğrudan ya da dolaylı olmak üzere organik maddeler ile 2 farklı biçimde reaksiyona girmektedir. Doğrudan oksitleyici olduğu indirgenme–yükseltgenme reaksiyonları aşağıdaki eşitliklerde yer almaktadır (Tanattı, 2015).



H_2O_2 /UV prosesi;

Hidrojen peroksitin UV-C ışığı (200-280 nm arası dalga boyuna sahip) ile etkileşimi neticesinde ısıl bozunma reaksiyonu meydana gelir ve böylelikle hidroksil radikalleri oluşur. pH değişimine bağlı olan H_2O_2 /UV prosesinde, H_2O_2 'nin ısıl bozunmasının

alkali şartlarda arttığı ifade edilmektedir. Aşağıda yer alan eşitlik durumu özetlemektedir (Akyol, 2010; Zhang ve Li, 2014).



Ozonlama (O_3) prosesi;

Çok kuvvetli bir oksidan olan ozonun sudaki çözünürlüğü; ozonun gaz fazındaki kısmi basıncı, sıcaklığı ve pH'ı ile ilişkilidir (Kocaer ve Alkan, 2002). Ozonun suda çözünebilmesi için, $\text{pH} \leq 2$ olması durumunda organik maddelerle, moleküler ozon olarak direkt oksidasyonu ya da $\text{pH} \geq 7$ olması durumunda hidroksil radikali meydana getirerek dolaylı oksidasyonu olmak üzere 2 farklı şekilde reaksiyon meydana gelmektedir. OH^* iyonlarıyla meydana gelen ozonun, tam reaksiyonu aşağıda yer alan denklemdeki gibi gerçekleşmektedir (Arslan ve ark., 2014);



UV/ O_3 prosesi;

Ozon ya OH^* radikali oluşumu için UV ışınlarıyla tepkimeye girmesi ya da hidrojen peroksitin oluşumu için sudaki fotolizi gerekmektedir. Mevcut proste gerçekleşen reaksiyonlarda H_2O_2 ortaya çıktığı belirlenmiş ve H_2O_2 ortaya çıkmasıyla meydana gelen tepkimelerin UV/ H_2O_2 prosesine benzer şekilde olduğu belirtilmiştir. Proses boyunca oluşan tepkimelerin eşitlikleri aşağıda yer almaktadır (Peyton ve Glaze, 1988; Altıkat, 2012);



Fenton prosesi;

Pek çok organik bileşiği parçalama yeteneğinden dolayı geniş çapta kullanılmakta olan Fenton prosesinde (Namal, 2017), asidik koşullarda ($2 < \text{pH} < 5$) Fe^{+2} iyonu, hidrojen peroksitin (H_2O_2) ayrışmasını başlatır ve hidroksil radikallerini meydana getirir. Meydana gelen OH radikali, organik maddelerle (RH) reaksiyona girer ve CO_2 ve H_2O gibi son ürünlere kadar parçalanarak mineralizasyon gerçekleşir. Fenton prosesi boyunca oluşan reaksiyonlar aşağıda verilen denklemlerdeki sıra ile gerçekleşmektedir (Mıdık, 2011; Tanattı, 2015).



UV/Fenton prosesi;

Oksidasyon, Fe^{+2} 'nin H_2O_2 ile reaksiyona girmesi neticesinde Fe^{+3} 'e dönüşmesi ve OH radikallerinin üretimi ile başlamaktadır. Mevcut dönüşüm, karanlık ortamda meydana gelir. Oksidanların bitmesi neticesinde Fe^{+2} tükenemez ve Fe^{+2} 'lerin Fe^{+3} 'e dönüşümü tamamladığı için reaksiyonda yavaşlama görülür. Mevcut Fenton prosesi, UV ışığı etkileşimiyle gerçekleşmesi sebebiyle foto-Fenton prosesi denilmektedir (Olvera-Vargas ve ark., 2015).



UV/ H_2O_2 / O_3 prosesi;

Ozonun parçalanmasını; H_2O_2 , UV ışıması altındaki elektron transferiyle başlatır ve bu reaksiyon neticesinde OH radikalleri meydana gelir. Bu sebeple de organik kirleticiler, güçlü bir şekilde fotooksidasyon ve mineralizasyona tabii olurlar. Proseste meydana gelen reaksiyonlar aşağıda yer alan eşitliklerdeki gibi gerçekleşmektedir (Tanattı, 2015).



2.9.2.2. Heterojen oksidasyon prosesleri

Heterojen kataliz;

İçme suyu ya da atıksuyu arıtmak için tek uygulanan H_2O_2 'nin doğal organik maddeleri içeren birçok organik bileşiği gidermede başlıca geleneksel olarak uygulanan peroksit konsantrasyonlarında kinetik limitlerinden dolayı yetersiz kalmaktadır (Kitis ve Kaplan, 2007). Bu yüzden, H_2O_2 önceki arıtım metotlarında ya ozon-UV/ozon ya da homojen kataliz olarak kullanılan demir iyonlarıyla karıştırılmasıyla birleştirilirdi (Fontecha-Cámara ve ark., 2011). Diğer bir yandan Fe, Cu, Pt, Ti ve Ni gibi metal ve MnO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , FeOOH ve CeO_2 gibi metal oksitleri içeren heterojen metal katalizler üzerinde sulu ortamda H_2O_2 'nin yıkımı yaklaşımı söz konusudur (Sillanpää ve ark., 2018).

Heterojen fotokataliz;

Heterojen fotokatalitik oksitlemede, $\text{OH}^\bullet$ başlıca rol oynamaktadır. Sudaki organik bileşiklere zarar vermek için oksijen varlığında foto uyaran yarı iletken katalistlere (Fe_2O_3 , TiO_2 ve ZnO gibi pek çok metal oksit) UV ışımasını eşliğinde kirleticilerin bozunması olayıdır (Sillanpää ve ark., 2018).

2.9.2.3. Elektrokimyasal prosesler

Kimyasal enerji ve elektrik enerjisi arasındaki tepkime ve dönüşümlerini inceleyen bilim dalı olarak bilinen elektrokimya, yükseltgenme-indirgenme (redoks) reaksiyonlarıyla ilgilidir. Redoks reaksiyonlarında elektrik ileten ortamı meydana getirebilmek adına çözücü içerisinde iyonlaşabilen, çözünür olan *elektrolitlere* gereksinim duyulmaktadır. Mevcut elektrik akımını sağlayabilmek için tamamen iyonlaşabilen inorganik asitler (HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4), hidroksitler (NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$) ve tuzlar (NaCl , CaCl_2 , KI) gibi kuvvetli elektrolitlerin yanı sıra inorganik asitler (H_2CO_3 , H_3PO_4 gibi), organik asitler (asetik asit, benzoik asit gibi), amonyak ve organik bazlar (anilin ve piridin gibi) ve civa, çinko, kadmiyum siyanürleri, tiyosiyanürleri gibi kısmen iyonlaşabilen zayıf elektrolitler de kullanılabilir.

İletkenlik ise metalik iletkenlik ve elektrolitik iletkenlik olmak üzere 2'ye ayrılmaktadır.

Metalik iletkenlik; metallerde elektronlar vasıtasıyla taşınan elektrik yükünün hareketi olan elektrik akımını ifade edilmektedir. Bir materyal iletkenin bir ucundan diğer ucundan toplamaktadır. Dahası iletkenin her noktasında elektriksel nötrallik korunduğunu gelen-ayrılan elektronların sayılarının birbirlerine eşit olmasından anlaşılabilmektedir. Elektrik akımı amper ile ölçülürken, birimi A olarak tanımlanmaktadır.

Elektrolitik iletkenlik; yüklü iyonlar vasıtasıyla taşınan ve elektrolit içinde bulunan mevcut yüklü iyonların hareket etmesi durumunda elektrik akımının iletilmesi olarak ifade edilmektedir (Peker, 2007).

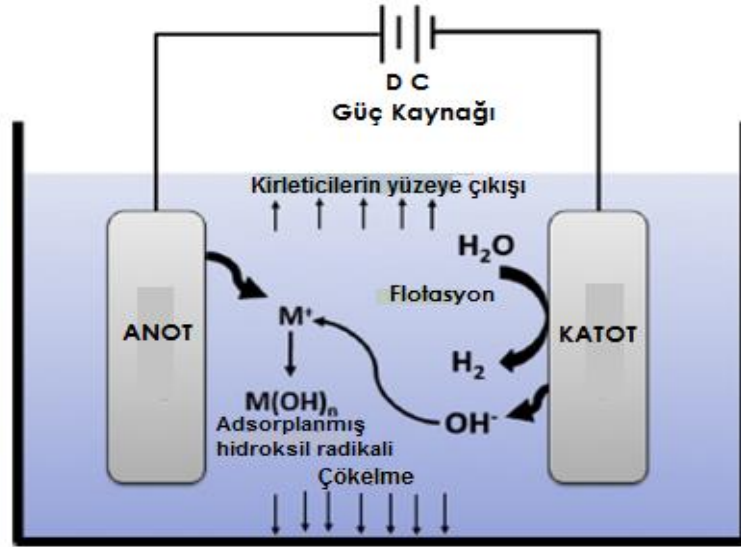
Elektrokimyasal arıtım ise elektroflotasyon, elektrokoagülasyon ve elektrooksidasyon olmak üzere başlıca 3 yöntemden oluşmaktadır (İlhan ve ark., 2007).

Elektroflotasyon (EF);

Genellikle farklı elektrokimyasal proseslerle kombinlenerek kullanılan EF prosesi, kurban elektrot (zamanla çözünme özelliğine sahip) olan metalik alüminyum ya da demirden yapılmış elektrotların olduğu reaktörde gerçekleştirilmektedir (Cerqueira ve ark., 2009). Reaksiyon esnasında elektrotlarda meydana gelen gaz kabarcıklarının kirleticileri adsorblayarak yüzeye çıkarması esasına dayanmaktadır. Meydana gelen gaz kabarcıklarının boyutları çok küçüktür. Fakat çok yüksek dispersiyona sahiptirler. Gaz kabarcıklarının oldukça önemli rol oynadığı EF prosesinde, optimum yoğunluğunu belirlenmesi şarttır (İlhan ve ark., 2007).

Elektrokoagülasyon (EC);

Demir (Fe^{+3} , Fe^{+2}) ya da alüminyumdan (Al^{+3}) yapılmış anodun elektrolitik çözünmesi neticesinde koagülanların yerinde oluşumunu gerektirmektedir (Chen, 2004; Demirbaş ve Koby, 2017). Anot olarak kullanılan elektrotların suyla reaksiyonu sonucu $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$ gibi adsorpsiyon kapasitesi çok yüksek olan metal hidroksitler oluşturmasıyla arıtım başlamaktadır (İlhan ve ark., 2007). Bu esnada katotta meydana gelen hidrojen gazı vasıtasıyla arıtılmakta olan sudaki floklanmış patiküller yüzeye doğru taşınmaktadır (Moussa, 2017). Şekil 2.5.'te de şematik olarak görüldüğü gibi sudaki değişik kirletici parametreleri adsorbe ederek çökelti yoluyla sudan uzaklaştırıp arıtım sağlanmış olur (İlhan ve ark., 2007).

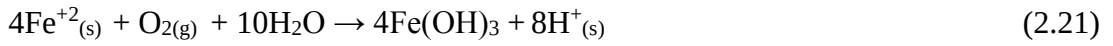


Şekil 2.5. EC prosesinde elektrotlarda meydana gelen reaksiyonların şematik sunumu (Moussa, 2017).

EC prosesi, temelde çözeltinin pH değerine bağlıdır (Demirbaş ve Kobya, 2017). pH değerlerine bağlı olarak anot ve katotta meydana gelen kimyasal reaksiyonlar (Nandi ve Patel, 2017) aşağıda yer alan denklemlerdeki gibi gerçekleşmektedir.

Bazık koşullar altında;

Anot reaksiyonu;



Katot reaksiyonu;



Asidik koşullar altında;

Anot reaksiyonu;





Katot reaksiyonu;



Elektrooksidasyon (EO);

Kullanılan Ti, Ru, Pt, paslanmaz çelik gibi çözünmeyen anot elektrotlar aracılığıyla O₂ ve H₂ gazlarının çıkması neticesinde oksidasyon gerçekleşmektedir (Cabeza ve ark., 2007). Diğer bir deyişle biyolojik parçalanamaz bileşiklerin biyolojik olarak kolay parçalanabilir organik bileşiklere (kısmi giderim) ya da CO₂ ve H₂O gibi son ürünlere (tamamen mineralizasyon) dönüşür ve bu sayede birçok kirletici madde oksitlenmektedir (Çokay ve Şengül, 2006).

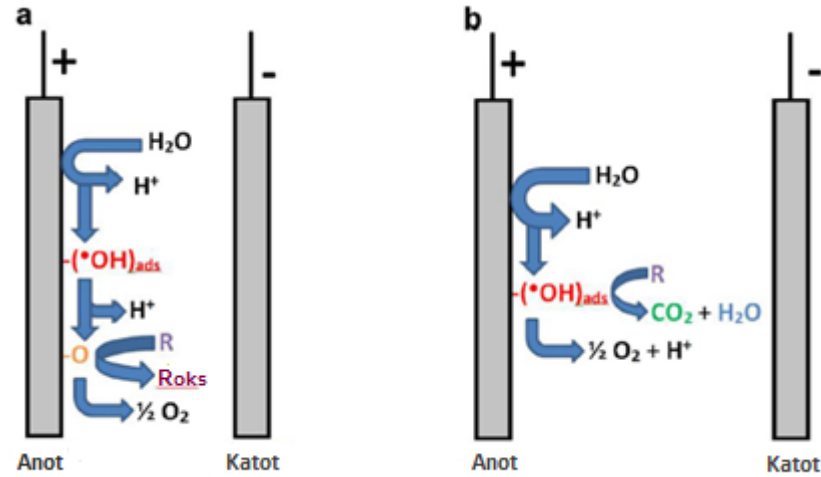
Bir elektrolit hücrede gerçekleşen ve redoks reaksiyonlarının temel alındığı organik maddelerin giderim verimi için EO prosesinde, kullanılacak anot materyali başlıca aktif rol oynaması sebebiyle anodun elektrokatalitik özellikleri önem arz etmektedir (Garcia-Segura ve ark., 2018). Katalitik reaksiyonlarda kullanılan katı oksitler, periyodik tabloda mevcuttur. Dolayısıyla metal atomlarının elektronik yapısı, metallerin katalitik aktivitesine ve elementlerin periyodik tablodaki pozisyonlarına bağlıdır (Bagotsky, 2005; Fierro, 2006). Yüksek katalitik aktivite, son yörüngelerindeki tam olmayan elektron sayılarından dolayı d-metalleri ya da 4 B'den 8 B'ye alt gruplarını içeren geçiş metalleri ile gerçekleşmektedir (Bagotsky, 2005; Serpek, 2013). Kadmiyum, kurşun, kalay gibi metalleri içeren 1 B, 2 B, 3 A ve 4 A alt gruplarının ve geçiş olmayan metaller grupları olan sp-metallerinin katalitik aktivitesi çok daha azdır (Bagotsky, 2005). Periyodik tabloda elektronların yerleşmesi, d-metalleri ya da geçiş elementleri olarak tanımlanan elementler de soldan sağa doğru en dış tabakada başlamaktadır. Ayrıca tamamı metal olan geçiş ya da d-metal elementlerinin, çoğunluğu kompleks oluşturabilmektedirler. Dahası oluşturdukları bileşikleriyle pek çok oksidasyon basamağında bulunabilmektedirler (Bagotsky, 2005; Serpek, 2013).

Bunun yanı sıra akım yoğunluğu, pH, sıcaklık, difüzyon hızı (organik bileşikler ve diğer oksidantların) gibi önemli parametreler de mevcuttur (Cabeza ve ark., 2007; Andrade ve ark., 2007). Ayrıca reaktör tasarımı ve elektrot materyali seçimi büyük önem taşımaktadır. Reaktör tasarımı; küçük boyutlu kesikli reaktörlerden büyük boyutlu akış hücrelerine kadar farklı çeşitlerde olabilmektedir. Kesikli ya da sürekli reaktör seçimi endüstriyel uygulamalardaki sürecin ekonomisine, gerekli prosesin kolay uygulanabilirliğine, atıksuyun türüne ve toksikliği gibi parametrelere bağlıdır (Miwa ve ark., 2006; Huitle ve ark., 2008).

Elektrot materyali seçimi ise; anot yüzeyi ile adsorblanmış hidroksil radikalının etkileşimi sebebiyle kullanılacak olan anot materyallerinin aktif ve aktif olmayan (pasif) elektrokatalitik özelliklerine bağlı olarak reaksiyon verimleri değişmektedir. Anot materyalinin O₂-oluşum aşırı (oksidasyon) potansiyeline bağlı olarak oksidatif türler ortaya çıkmaktadır (Paździor ve ark., 2018). Proseste meydana gelen oksijen oluşum reaksiyonu aşağıda yer alan eşitlikteki gibi gerçekleşmektedir (Moussa ve ark., 2017).



Elektrotlar, katalitik özelliklerine bağlı olarak (Fierro, 2006) yüksek O₂-oluşum aşırı potansiyeline sahip aktif olmayan (pasif) elektrotlar ve düşük O₂-oluşum aşırı potansiyeline sahip aktif elektrotlar olmak üzere 2'ye ayrılmaktadırlar (Paździor ve ark., 2018). Şekil 2.6.'da aktif anot ve aktif olmayan anotta meydana gelen reaktif oksijen türlerinin mekanizması görülmektedir (Garcia-Segura ve ark., 2018).



Şekil 2.6. Aktif anot (a) ve aktif olmayan anotta (b) meydana gelen oksidasyon şeması (Garcia-Segura ve ark., 2018).

Aktif olmayan (pasif) anotlar, reaktif oksijen türlerinin reaksiyon esnasında (2.27) üretilen anot yüzeyi üzerinde adsorblanmış hidroksil radikallerinin reaktivliği (Paździor ve ark., 2018) ve organik kirleticilerin tamamen mineralizasyonu için daha yüksek oksidasyon gücü sunmaktadır. Dolayısıyla yüksek O_2 -aşırı potansiyeline sahiptirler. PbO_2 , SnO_2 ve BDD elektrotlar ise tipik örnekleridir (Garcia-Segura ve ark., 2018). Kullanılan anot materyalinin, M ve adsorblanmış hidroksil radikalının $M(HO^\bullet)$ simgeleriyle ifade edildiği reaksiyon aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir (GilPavas ve ark., 2018; Garcia-Segura ve ark., 2018).



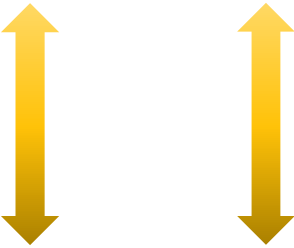
Aktif anotlar ise, sadece kompleks yapılu birleşiklerin kısa zincirli karboksilik asitler gibi daha biyogiderilebilir moleküllerin organik maddelere dönüşümü olan kısmi giderim gerçekleşmektedir. Bu sebeple tamamen mineralizasyon (CO_2 ve H_2O oluşumu) meydana gelmesi beklenemez (Comninellis ve Vercesi, 1991; Scialdone ve ark., 2011; Cavalcanti ve ark., 2013). Dolayısıyla düşük O_2 -aşırı potansiyeline sahiptirler. Pt, grafit, RuO_2 , IrO_2 gibi boyutlu sabit anotlar, titanyum üst katmanının TiO_2 , IrO_2 , RuO_2 , SnO_2 gibi metalik oksitler ile kaplandığı gibi elektrotlar ise tipik örnekleridir (Fóti ve ark., 1999; Rajkumar ve Palanivelu, 2004; Szpyrkowicz ve ark., 2005; Kapałka ve ark., 2008; Costa ve Olivi, 2009; Hammami ve ark., 2009; Anglada ve ark., 2009; Zhou ve ark., 2011; Maezono ve ark., 2011; Scialdone ve

ark., 2011; Chanworrawoot ve Hunsom, 2012; Santos ve ark., 2013; Cavalcanti ve ark., 2013; Sala ve Gutiérrez-Bouzán, 2014). Anot yüzeyinde adsorplanarak üretilen $M(\text{HO}^\bullet)$ aşağıdaki reaksiyonda (2.28) yer alan daha yüksek oksit olan MO 'ya dönüştürülmüştür (Moreira ve ark., 2017; Paździor ve ark., 2018).

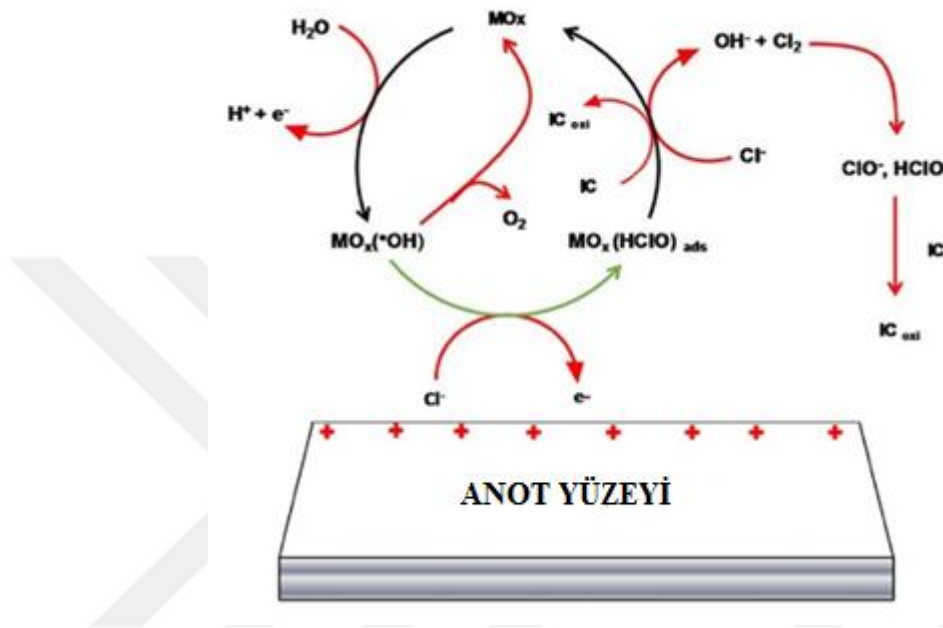


EO için en uygun anotlar göz önünde bulundurulduğunda, aktif olmayan (pasif) anot özelliğine sahip olan ve bu özellikteki bilinen en güçlü olanı BDD'dir. Aynı zamanda BDD elektrotlar ile organik maddelerin güçlü bir şekilde okside olabilmesi için, silisyum, titanyum, niyobyum, bor içeriği ve BDD kaplayıcı kalınlığı gibi alt katmanın doğasını içeren materyaller oldukça etkilidir. Fakat son zamanlarda tam orantılı olan TiO_2 anot materyalleri umut verici olarak rapor edilmiştir (Moreira ve ark., 2017). TiO_2 anot materyallerinin sabit olarak kullanılabilme avantajına sahipken pasif ve pahalı olmasının yanı sıra özellikle organik bileşiklerin anodik oksidasyonunda düşük verimliliğe sahip olması gibi dezavantajları mevcuttur (Särkkä ve ark., 2015). TiO_2 anot materyallerinin üzerine farklı metal oksitlerin kaplanmasıyla farklı oksidasyon potansiyelleri elde edilebilmektedir. Tablo 2.4.'te çeşitli anot materyallerinin karakteristik özellikleri ve buna bağlı olarak oksidasyon kabiliyetleri görülmektedir (Kapałka ve ark., 2008; He ve ark., 2019).

Tablo 2.4. Kullanılan çeşitli anot materyallerinin karakteristik özellikleri (Kapałka ve ark., 2008; Moreira ve ark., 2017; He ve ark., 2019).

Anot materyali	O_2 oluşum aşırı (Oksidasyon) potansiyeli (V)	$M(\text{HO}^\bullet)$ 'nun adsorpsiyon entalpisi	Anodun oksidasyon gücü
RuO_2	1,4-1,7		Daha düşük
IrO_2	1,5-1,8		
Pt	1,6-1,9		
Grafit	1,7		
Ebonex (Ti_4O_7)	1,7-1,8		
Ti/Pt	1,7-1,9		
Ti/ PbO_2	1,8-2,0		
PbO_2	1,8-2,0		
SnO_2	1,9-2,2		
Ti/ SnO_2 - Sb_2O_5	1,9-2,2		
BDD	2,2-2,6	OH radikalının fiziksel adsorpsiyonu	Daha yüksek

Organik kirleticilerin oksidasyonu, direkt ve dolaylı olmak üzere 2 farklı yolla gerçekleşmektedir (Panizza ve Cerisola, 2009; Garcia-Segura ve Brillas, 2011; Brillas ve Martínez-Huitle, 2015). Reaksiyon mekanizması şematik olarak Şekil 2.7.'de görülmektedir.



Şekil 2.7. Direkt ve dolaylı oksidasyon mekanizması (Palma-Goyes ve ark., 2018).

Direkt EO, anot yüzeyi üzerinde ve yakın çevresindeki karmaşık yapıları organik kirlençiler arasında doğrudan elektron transferi aracılığıyla meydana gelmektedir (Panizza ve Cerisola, 2009; Garcia-Segura ve Brillas, 2011; Paździor ve ark., 2018).

Dolaylı EO süreci boyunca kirlençileri okside edebilen $\text{OH}^\bullet$ radikallerine, suyun ayrışması vasıtasıyla üretilen oksijene ve çoğunlukla klor türlerine (Cl_2 , HOCl ve ClO^-) bağlı elektrokimyasal olarak üretilmiş oksitleyici maddeler ile yok edilebilir ya da parçalanabilirler (Kaur ve ark., 2018). Diğer bir deyişle kullanılan anodun yeterli derecede yüksek O_2 -oluşum aşırı potansiyeli varsa, atıksuda bulunan klorür iyonları ya klorla dönüşür ya da organik bileşikler için ikincil reaksiyonlar (dolaylı oksidasyon) meydana getirir (İlhan ve ark., 2007). Fakat hem direkt hem dolaylı oksitlenme metotları kirlençilerin giderimine dahil olabilmektedir. Dolaylı olarak klor kirlençileri giderirken toksik klorlu organik bileşiklerin oluşabilmesi gibi

dezavantajları mevcuttur (Kaur ve ark., 2018). Aktif klor türlerinin (Cl_2 , $3 > \text{pH}$; HClO , $7 > \text{pH} > 3$; OCl^- , $\text{pH} > 7$) oluşumunda pH aktif olarak rol oynamakta olup (Dominguez ve ark., 2018) reaksiyonları aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir (Särkkä ve ark., 2015; Paździor ve ark., 2018; Kaur ve ark., 2018).



Sonuç olarak EO prosesi, etkili giderimi ve çamur oluşumunun çok az olması nedeniyle elektrokimyasal yöntemler arasında tercih edilen bir yöntem olarak yer almaktadır (İlhan ve ark., 2007).

2.10. Literatür Araştırması

Kaur ve arkadaşları (2018), gerçek tekstil atıksuyunu ölçülü sabit Ti/RuO_2 anot kullanarak sürekli reaktörde elektrokimyasal yöntemle arıtımını incelemiştir. Süre, akım şiddeti, pH, işlem görme süresi parametreleri verilen sıra ile 124 dk; 1,37 A; 5,54; 157,6 dk olarak optimum çalışma koşulları bulunmuştur. Optimum koşullardaki KOİ giderimi, renk giderimi ve özgül enerji tüketimi değerlerini verilen sıra ile % 86,22; % 94,74 ve 0,012 kWh olarak bulmuşlardır (Kaur ve ark., 2018).

GilPavas ve arkadaşları (2018), sıralı Kimyasal Koagülasyon-Elektrooksidasyon (KK-EO) prosesini endüstriyel tekstil atıksularının arıtılması için alternatif olarak önermişler ve atıksuyun tam karakterizasyonu için; Toplam Organik Karbon TOK, KOİ, Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOD_5), biyobozunurluk (BOD_5/COD oranı) kapsayan organik yükü ve toplam katılar ve bulanıklığı kapsayan katı içeriği olarak incelemiştir. KK için, jar testini kullanarak en uygun koagülasyon dozu: 600 mg $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{L}$ ve pH: 9,3 olarak belirlemiş ve % 93 bulanıklık, % 53 KOİ ve % 24 TOK giderimi elde etmişler. KK prosesi ardından EO Performansı Box-Behnken

deneysel Tasarım ve Tepki Yüzey Metodolojisini (RSM) kullanarak akım yoğunluğu: 15 mA/cm², iletkenlik: 4,7 mS/cm ve pH: 5,6 optimal koşullarını bulmuşlar ve mevcut şartlarda, sıralı KK-EO prosesinde, 45 dakikalık elektrolizin ardından tahmini işletme maliyeti 6,91 USD/m³ olarak hesaplamışlar ve % 100 renk, % 93,5 KOİ ve % 75 TOK giderimi elde etmişlerdir (GilPavas ve ark., 2018).

Kaur ve arkadaşları (2017), Ti/RuO₂ elektrot kullanarak gerçek tekstil atıksuyunun EO proses performansını incelemiş ve pH, akım şiddeti ve elektroliz süresi parametreleri verilen sıra ile 5,49; 1,66 A; 80 dk olarak optimum çalışma koşullarını ve bulunan optimum koşullardaki KOİ giderimi, renk giderimi ve özgül enerji tüketimi değerleri verilen sıra ile % 80 ,% 97,25 ve 0,679 Wh olduğunu ifade etmişlerdir (Kaur ve ark., 2017).

Zou ve arkadaşları (2017), BDD anot kullanarak gerçek tekstil endüstrisi atıksuyunun elektrokimyasal oksidasyon prosesinde akım yoğunluğu, eklenen NaCl konsantrasyonu, pH değerleri gibi çeşitli parametrelerin etkilerini; KOİ oksidasyon kinetiklerini ve enerji tüketimini incelemiş ve akım yoğunluğu, eklenen NaCl konsantrasyonu, pH parametreleri verilen sıra ile 60 mA/cm²; 3 g/L; 2 olarak optimum çalışma koşullarını ve bulunan optimum koşullardaki KOİ giderimi 3 saatte % 100 olarak bulmuş ve buna bağlı özgül enerji tüketimi değerinin 11,12 kWh/kg KOİ olduğunu ifade etmişlerdir (Zou ve ark., 2017).

Raghu ve arkadaşları (2009), bir anyon değiştirme zarı ile ayrılmış iki bölmeli elektrolitik hücrede, oksijenin azalması ile katotta elektrokimyasal olarak üretilmiş H₂O₂, atmosferik havayı geçirerek etkilediğini ve böylelikle bir elektrokimyasal reaktörde “ikili elektrokimyasal oksidasyon” başarıyla gerçekleştirildiğini ifade etmişlerdir. Geleneksel tek hücreli reaktörle karşılaştırıldığında geliştirilen reaktörün, enerji maliyetini yaklaşık % 25-40’a kadar azalttığını gözlemlemişlerdir. Anot olarak Ti/RuO₂-IrO₂ ve katot olarak H₂O₂ üretmek için oksijen içeren gazlarla beslenen karbon keçe gaz difüzyon elektrotlarını kullanarak farklı akım yoğunluklarında, pH, KOİ, renk, enerji tüketiminin etkisi gibi parametrelerini incelemişler ve UV-Vis

spektrofotometre, FTIR, HPLC çalışmaları, boya gideriminin verimliliğini değerlendirmişlerdir (Raghu ve ark., 2009).

Orts ve arkadaşları (2018), Selüloz elyafların boyama işlemlerinde yaygın olarak kullanılan Procion Yellow HELX®, Procion Crimson HELX® ve Procion Navy HELX® olan iki fonksiyonlu reaktif boyaların kullanıldığı gerçek boyama işleminden sonra elektrokimyasal giderimini araştırmışlardır. Yapılarındaki reaktif grup olarak iki monoklorotriazinik grup ve kromofor grup olarak iki azo grubun varlığında karakterize etmişlerdir. Anot olarak Ti/SnO₂-Sb-Pt ve katot olarak paslanmaz çelik elektrotlar kullanarak elektrolizleri bölünmemiş bir elektrolitik hücrede galvanostatik koşullar altında gerçekleştirmişler ve tüm durumlarda, Na₂SO₄ dozu: 45 g/L ve iletkenliği 42 mS/cm'dir. En iyi ve en hızlı renk giderimi için akım yoğunluğu değeri olarak 125 mA/cm² olarak bulup elektroliz boyunca KOİ gideriminin tüm boya çözeltilerinde benzer olduğunu ifade etmişler (Orts ve ark., 2018).

Salazar ve arkadaşları (2018), BDD, Ti/Ru_{0,3}-Ti_{0,7}O₂ ve Ti/Pt anotlar ile farklı elektrokatalitik kullanarak sulu çözeltideki endüstriyel tekstil Dispers Sarı 3 (DY3) boyasının giderimi için elektrokimyasal oksidasyon prosesinin verimliliği için her biri 50 mM olan Na₂SO₄ ve NaCl tuzları destekleyici elektrolitlerine bağlı 40°C'de pH (yaklaşık olarak 2,3; 7,0 ve 10,0) ve akım yoğunluklarını (40 ve 60 mA/cm²) incelemişler. Elektrolit olarak kullanılan Na₂SO₄'te bütün proseslerin başlangıcının daha hızlı olduğunu gözlemlemişler. Ti/Ru_{0,3}-Ti_{0,7}O₂ ve Ti/Pt anotlarla TOK ve renk giderim verimleri % 50'lerde kalırken diğer parametrelerden bağımsız olarak BDD anotla TOK ve renk giderim verimleri % 90'ın üzerinde elde etmişler. Fakat NaCl elektroliti ile % 100 mineralizasyonunu 120 dk'lık kısa elektroliz süresi ve 60 mA/cm² akım yoğunluğunda ilk olarak Ti/Ru_{0,3}-Ti_{0,7}O₂ ardından BDD ve Ti/Pt anotlarını kullanarak elde etmişler. Buna bağlı olarak Ti/Ru_{0,3}-Ti_{0,7}O₂, BDD ve Ti/Pt anotlarında; sentezlenmiş aktif klorür türlerinin konsantrasyonlarının, pH ve elektrot materyaline bağlı olduğunu gözlemlemişler. Dahası elektrolite bağlı yürütülen her bir deneyde en düşük enerji tüketimi ve elektroliz süresi NaCl'li düzeneklerde elde etmişlerdir (Salazar ve ark., 2018).

Vijayakumar ve arkadaşları (2016), anot olarak $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{-Ti}_{0,7}\text{O}_2$ ve katot olarak paslanmaz çelik elektrot kullanarak tübüler elektrokimyasal reaktör ile Evans mavisi içeren sentetik hazırlanmış boyar madde atıksuyunun arıtımını incelemişlerdir. Silindirik ağ tipi anot, boru şeklindeki elektrokimyasal reaktöre yerleştirmişlerdir. Akım yoğunluğu, ilk KOİ konsantrasyonu, ilk çözelti pH'ı, devirdaim debisi ve NaCl konsantrasyonu parametreleri verilen sıra ile 0,6 A/dm²; 200 mg/L; 7; 25 L/h; 1g/L olarak optimum çalışma koşullarını bulmuşlardır. Optimum koşullardaki KOİ ve renk giderim değerleri verilen sıra ile % 74 ve % 100 olarak elde etmişlerdir. Ayrıca mevcut atıksuyun çıkış konsantrasyonunu belirlemek için geliştirdikleri dağılma model simülasyonunda deneysel değer ile karşılaştırıp korelasyon katsayısını (R^2) 0,98 elde etmişlerdir (Vijayakumar ve ark., 2016).

Verma (2017), 75 mm çapında, 80 mm derinliğinde, 1,5 mm kalınlığında, 350 mL etkili hacme sahip olan pirinçten yapılmış bir elektrokimyasal hücreyi katot, Fe-Al kompozit elektrodu ise anot olarak kullanarak KOİ giderimi ve renk giderimini belirledikleri üç farklı dalga boyunda incelemişlerdir. Rapor edilmiş gerçek tekstil atıksuyunun kimyasal içeriğine uygun olması için; üç farklı kategoride yer alan Reactive Black 5 (RB5), Congo Red (CR) ve Disperse Blue 3 (DB3) boyar maddelerini ve NaCl, H₂SO₄, deterjan, NaOH, nişasta, asetik asit, süktroz (şeker), Na₂CO₃ gibi çeşitli kimyasal ilavelerini içeren 200 mg/L'lik toplam boya konsantrasyonuna sahip sentetik tekstil atıksuyu hazırlamıştır. İlk pH, farklı reaksiyon süreleri ve akım yoğunlukları, elektrotlar arası mesafe, enerji-elektrot tüketimi araştırılarak KOİ ve renk gibi parametreleri incelemişler ve UV-Vis spektrofotometre, HPLC çalışmaları ile boyar maddelerin ve diğer yardımcı kimyasal ilavelerinin giderim verimliliğini değerlendirmiştir. pH 8, t: 80 dk, i: 20 A/m², elektrotlar arası mesafe: 3 cm optimum koşullarında %100 renk, % 90 KOİ giderim verimi elde etmiştir (Verma, 2017).

Khorram ve Fallah (2018), tekstil boyama fabrikasından alınan atıksu ile yanıt yüzey metodolojisi (RSM) olarak Box–Behnken tasarımı ile, alüminyum elektrotlar üzerinde elektrokoagülasyon metoduna dayalı optimum koşullar ve büyük işletme değişkenlerinin etkilerini araştırmışlar ve pH, akım yoğunluğu, elektroliz süresi

parametrelerini çalışarak optimum koşulları verilen sıra ile 5,5; 15 mA/cm²; 23 dk olarak bulmuşlardır. Mevcut optimum şartlarda % 98 renk, % 97 KOİ giderim verimlerini ve 1,3 kg/m³ elektrot tüketimi ve 7,64 kWh/m³ enerji tüketimi değerlerini elde etmişlerdir (Khorram ve Fallah, 2018).

Eyvaz ve arkadaşları (2009), kesikli reaktörde monopolar paralel bağlı alüminyum elektrotları doğru ve alternatif güç kaynaklarını kullanarak elektrokoagülasyon yöntemiyle laboratuvar ortamında Dianix Yellow CC (dispers boya) ve Procion Yellow H-E6G (reaktif boya) boyar maddeleri ile iki farklı sulu çözelti hazırlayarak iletkenlik, pH ve akım yoğunluğu parametrelerini inceleyerek TOK ve renk giderim verimlerinin yanı sıra maliyet analizini değerlendirmişlerdir. Her iki boya için her doğru ve alternatif güç kaynağı kullanılarak optimum koşullar elde edilip TOK ve renk giderim değerlerini elde etmiş ve mevcut değerlere bağlı olarak maliyet açısından değerlendirmişlerdir (Eyvaz ve ark., 2009).

Koby ve arkadaşları (2003), tekstil fabrikası boyama tankından alınan atık boya karışımı çözeltisini, pH'a bağlı olan EC yöntemiyle arıtmak için alüminyum ve demir elektrot kullanmışlardır. İletkenlik, pH, akım yoğunluğu ve işletme süresi parametrelerini inceleyerek KOİ ve bulanıklık giderim verimlerini elde edip her bir elektrot için, elektrot ve enerji tüketim değerlerini hesaplamışlardır. KOİ ve bulanıklık giderim verimleri asidik ortamda, alüminyum elektrodun, demir elektroda oranla daha yüksekken nötral ve alkali ortamda demir elektrodun tercih edilebileceğini ifade etmişlerdir. Yüksek iletkenlik değerinde ise yüksek proses performansı elde etmişlerdir. Fakat bulanıklık ya da KOİ giderim verimleri 10 dk'lık elektroliz süresinde demir elektrotta akım yoğunluğu 80–100 A/m² iken alüminyumda 150 A/m² olarak bulmuşlardır. Elektroliz süresi ve akım yoğunluğunun proses performansının yanı sıra elektriksel enerji ve elektrot tüketim değerleri üzerine benzer etkiler gözlemlemişler ve enerji tüketimi değerini kWh başına giderilen kg KOİ değerinin demir için daha düşükken elektrot tüketimi için ise giderilen kg KOİ genel olarak alüminyum elektrotta daha düşük olduğunu ifade etmişlerdir (Koby ve ark., 2003).

Aquino ve arkadaşları (2014), anot olarak Ti-Pt/ β -PbO₂ ve Ti/Ti_{0,7}-Ru_{0,3}O₂ (DSA) içeren tek bölmeli filtre pres akışlı hücrede, katot olarak ise nikel elektrot kullanarak tekstil endüstrisi boyahane tankından alınan dispers ve asidik boyar madde içeren atıksuyun arıtımını incelemişlerdir. Klor iyonlarının varlığında ve yokluğunda, pH ve sıcaklığın elektrokimyasal hücredeki KOİ ve bulanıklık giderimleri üzerine etkisini değerlendirmişlerdir. En iyi giderim verimi sıcaklık değerinden bağımsız olarak, nötral ve bazik pH ortamında elde edilirken oksidasyon gücü daha yüksek olan Ti-Pt/ β -PbO₂ anot ile yüksek KOİ giderim verimine ulaşmışlardır. Klor iyonları varlığında enerji tüketimi daha düşük olduğunu gözlemlemişlerdir (Aquino ve ark., 2014).

Kobyay ve arkadaşları (2016), Al ve Fe elektrot kullanarak sürekli akışlı EC prosesi ile gerçek boyama atıksuyunun arıtımını incelemişlerdir. i : 65 A/m², giriş debisi: 0,010 L/dk, t : 80 dk olarak buldukları optimum parametrelerdeki KOİ, TOK, bulanıklık giderim verimleri verilen sıra ile Al elektrotla % 77, 72, 95 iken Fe elektrotla % 85, 76, 95 olarak elde etmişlerdir. Optimum işletme koşullarındaki işletme maliyetleri, Fe elektrot için 1,562 \$/m³ ya da 7,282 \$/kg KOİ ve Al elektrot için 1,851 \$/m³ ya da 14,257 \$/kg KOİ olarak hesaplamışlar ve sürekli akışlı EC prosesi ile etkili giderim değerleri elde edildiğini ifade etmişlerdir (Kobyay ve ark., 2016).

Bhatnagar ve arkadaşları (2014), anot olarak grafit elektrot kullanarak gerçek tekstil atıksuyunun arıtılması amaçlamışlardır. pH, akım yoğunluğu, NaCl dozu ve elektroliz süresi olmak üzere 4 farklı parametreyi, Box-Behnken (BB) deneysel tasarımı kullanarak uygulamışlardır. KOİ giderimi, renk giderimi ve özgül enerji tüketimini verilen sıra ile % 90,78; 96,27; 23,kWh/kg KOİ olarak bulmuş ve ikinci mertebe kinetik model ile KOİ için R²: 0,8418, renk için R²: 0,7010 ve özgül enerji tüketimini için R²: 0,9125 olarak hesaplamışlardır (Bhatnagar ve ark., 2014).

GilPavas ve arkadaşları (2014), BDD anot ve Ti katot kullanarak monopolar bağlanarak kesikli reaktörde tekstil endüstrisinden alınan atıksuyun arıtılmasını amaçlamışlardır. Box-Behnken (BB) deneysel tasarımı ve yanıt yüzey metodolojisi

(RSM), mevcut atıksuyun elektrokatalitik gideriminin işletme koşullarının optimizasyonu için uygulamışlardır. Deneysel tasarım ise akım yoğunluğu ($5-10 \text{ mA/cm}^2$), pH (3-7), aktif kullanılan katot alanı (CA) ($8-24 \text{ cm}^2$) parametrelerini içermektedir. EO prosesi için, i: 10 mA/cm^2 , pH: 3, CA: 16 cm^2 olarak bulmuşlar ve renk, KOİ ve TOK giderim verimleri verilen sıra ile % 92, 37, 31 elde etmişlerdir. Elektro-Fenton (EF) ve foto-elektro-Fenton (PEF) proseslerini de EO'nun optimum koşullarında değerlendirmişler ve EF prosesi için renk, KOİ ve TOK giderim verimleri verilen sıra ile % 95, 52, 45 iken PEF prosesi için (UV: 365 nm) % 98, 56, 48 olarak elde etmişlerdir (GilPavas ve ark., 2014).



BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Araştırmada kullanılan koyu pembe renge sahip numune, Akyazı’da yer alan tekstil endüstrisi boyama prosesi ardından yıkama yapılmaksızın boya tankından direkt olarak alınmıştır. Atıksuyun karakteri Tablo 3.1.’de verilmektedir. Tekstil endüstrisinden alınan atıksu numunesi laboratuvarında uygulanacak analizlerden önce bozulmaması için buzdolabında saklanmıştır.

Tablo 3.1. Yıkama yapılmaksızın boya tankından alınan atıksuyunun karakteristik özellikleri.

Kullanılan Kimyasallar ve Özellikleri		Kimyasal Maddelerin Miktar ve Birimi		Kimyasalların Renkleri
Boyar Maddeler	Setapers Blue CE3R	0,015	%	Mavi
	Dianix Yellow Brown CC	0,22	%	Sarıdan kahverengiye kadar
	Dianix Rubine CC	0,79	%	Kırmızı
Kimyasal Bağlayıcılar	Degapers Mikro	1	g/L	Sarı sıvı
	PERMULSIN DNMS LIQUIDO	1	g/L	Kahverengi
Kırık Önleyici	FORMASET PKO	0,3	g/L	Sarımtırak hafif bulanık sıvı
pH Tamponu	Buffer acid the	1	g/L	Berrak

3.2. Yöntem

Bu çalışmada, elektrooksidasyon (EO), elektrokoagülasyon (EC) ve elektrokoagülasyon ardından elektrooksidasyon (EC+EO) prosesleri ile renk ve KOİ giderimini araştırmak için sırasıyla iletkenlik, pH, akım yoğunluğu ve süre parametrelerinin etkileri incelenmiştir.

Renk analizleri, EN ISO 7887 Metot B (sf: 22 bknz) ve KOİ analizleri, Standart Methods (STM) 5520:D (sf: 25 bknz)’ye göre ölçülmüştür.

3.2.1. Kullanılan araç-gereçler

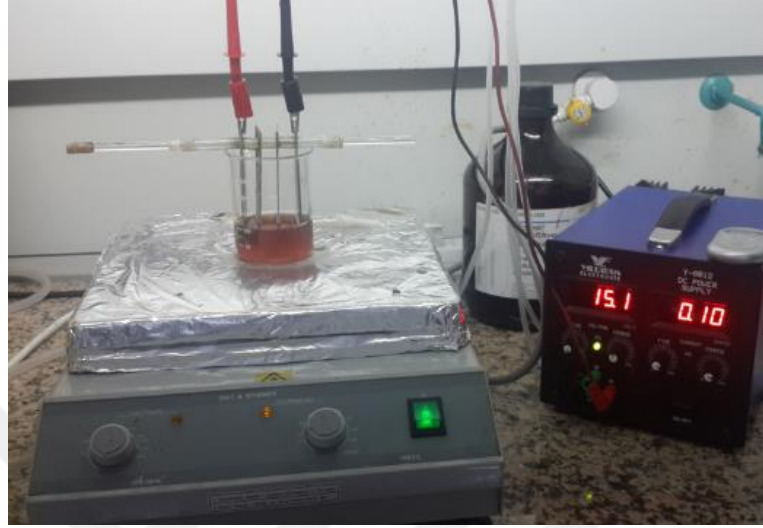
Çalışmada; EO prosesinde, 600 mL hacme sahip kesikli reaktörde deneyler yürütülmüştür. Şekil 3.1.'de EO prosesi verilmektedir. Anot olarak 12 cm x 6 cm x 0,21 cm ölçülerinde Ti/ RuO₂-IrO₂ plaka (RuO₂, %70; IrO₂, %30), katot olarak ise 12 cm x 6 cm x 0,2 cm ölçülerinde paslanmaz çelik plaka kullanılmıştır. Deneyler esnasında kullanılan numune hacmine bağlı olarak plakalarda aktif kullanılan alan değişim göstermektedir. 500 mL numune hacmi için bir plakada aktif kullanılan tek bir yüzdeki yüzey alanı 54 cm² iken 200 mL numune hacminde 16,2 cm²'dir. Plakalar arası mesafe ise 1,2 cm'de sabitlenmiştir. Toplam 2 anot ve 2 katot olmak üzere 4 plaka birbirlerine dikey ve paralel olacak şekilde yerleştirilip monopolar bağlanarak çalışmalar gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1. Elektrokoksidasyon deney düzeneği.

Ayrıca EC prosesinde, 250 mL hacme sahip kesikli reaktörde deneyler yürütülmüştür. Şekil 3.2.'de EC prosesi verilmektedir. Her bir deneyde kullanılan numune hacmi 100 mL'dir. 10 cm x 4 cm x 0,1 cm ölçülerinde demir anot ve katot elektrotlar kullanılmıştır. Her bir plakada aktif kullanılan tek bir yüzdeki yüzey alanı

7,2 cm²'dir. Plakalar arası mesafe 1,4 cm'de sabitlenmiştir. Toplam 2 anot ve 2 katot bipolar bağlanarak çalışmalar gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2. Elektrokoagülasyon deney düzeneği.

Numunenin pH ve sıcaklık değerleri multi parametre ölçer cihazıyla (HANNA pH 211 marka) ölçülmüştür. 5 A ve 30 V'lık doğru akım güç kaynağı (Yıldırım Elektronik DC Power Supply Model Y-0012) kullanılarak sisteme elektrik sağlanmıştır. Deneysel düzenek HS 33 ısıtılmalı manyetik karıştırıcı, AND marka hassas terazi, Thermo Model F2 Finne 1 mL ve 10 mL'lik otomatik pipet, 2 adet krokodil (ara bağlantı kablosu), 50 mm'lik kuvarz spektra küvet, NÜVE marka 5000 rpm santrifüj, Shimadzu UV/Vis 1700 spektrofotometredir.

3.2.2. Kullanılan kimyasal çözeltiler

Çalışmada katı ve sıvı kimyasallar kullanılmıştır. Katı kimyasallar olarak; sodyum klorür (NaCl), sodyum hidroksit (NaOH), gümüş sülfat (AgSO₄), civa (I) klorür (HgCl), potasyum dikromat (K₂Cr₂O₇) kullanılmıştır. Sıvı kimyasallar olarak; hidroklorik asit (HCl, %35) ve sülfirik asit (H₂SO₄, %96) kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup Merck'ten satın alınmıştır.

BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Elektrooksidasyon Deneyi (EO)

4.1.1. İletkenliğin akım yoğunluğu üzerine etkisi

İletkenliğin akım yoğunluğu üzerine etkisi incelenirken 5 A ve 30 V özelliğe sahip doğru akım güç kaynağı kullanılmıştır. Numunenin pH'ı değiştirilmeden orijinal pH değeri olan 4,36'da, 0,25-1 g/L aralığında NaCl tuzu eklenerek doğru akım güç kaynağı maksimum değerlerine getirilmiştir. Maksimum iletkenlik değerleri ölçülerek Tablo 4.1.'de verilmiştir. Güç kaynağının maksimum iletkenlik değerine 0,75 g/L'de ulaştığı görülmektedir. Bu sebeple 0,75 g/L tuz miktarıyla çalışmaya karar verilmiştir.

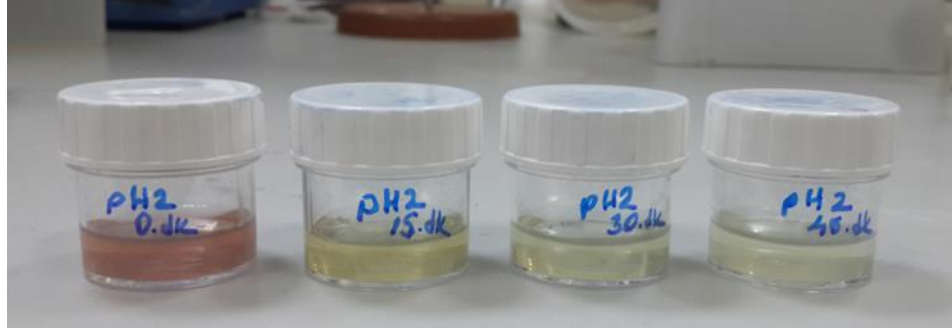
Tablo 4.1. Eklenen NaCl tuzuna bağlı elde edilen maksimum akım yoğunluğu değerleri.

Eklenen tuz miktarı (g/L)	NaCl tuzu ile akım yoğunluğu değerleri (mA/cm ²)
0,25	7,52
0,50	9,76
0,75	13,46
1,00	13,73

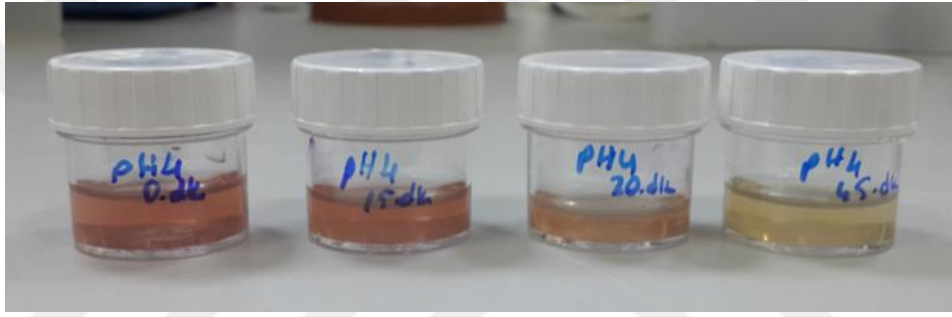
4.1.2. pH'ın etkisi

EO prosesinde pH'ın renk ve KOİ giderim verimleri üzerine etkisini incelemek için; pH 2, 4, 6, 8, 10 olmak üzere 5 farklı değerde ve i: 3,98 mA/cm², t: 45 dk, NaCl miktarı: 0,75 g/L, karıştırma hızı≈ 200 rpm parametreleri sabit tutularak deneyler yürütülmüştür. Şekil 4.1.-4.5.'te pH deney setinde her 15 dk'da bir alınan numunelerde renk değişimleri görülmektedir. Ayrıca numune, analiz öncesi ve sonrası 3500 rpm, 15 dk santrifüjlendiğinde görünür ve gerçek renk arasında farklılık

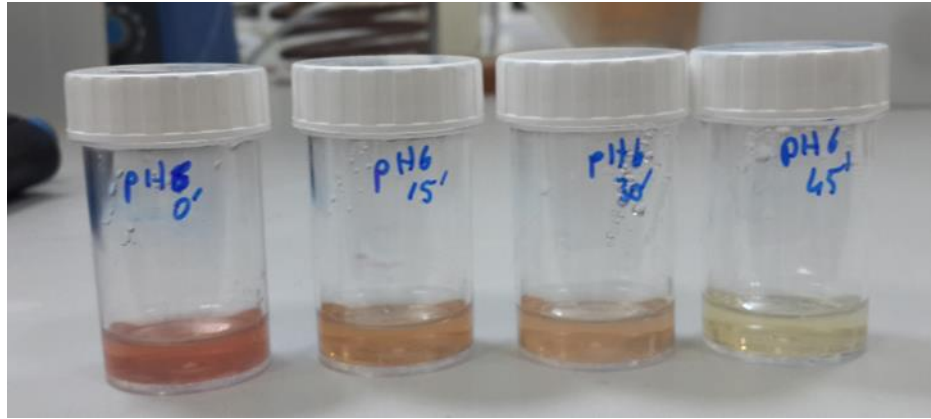
gözlemlenmemiştir. Bu sebeple renk tayinine görünür renk ile devam edilmesine karar verilmiştir.



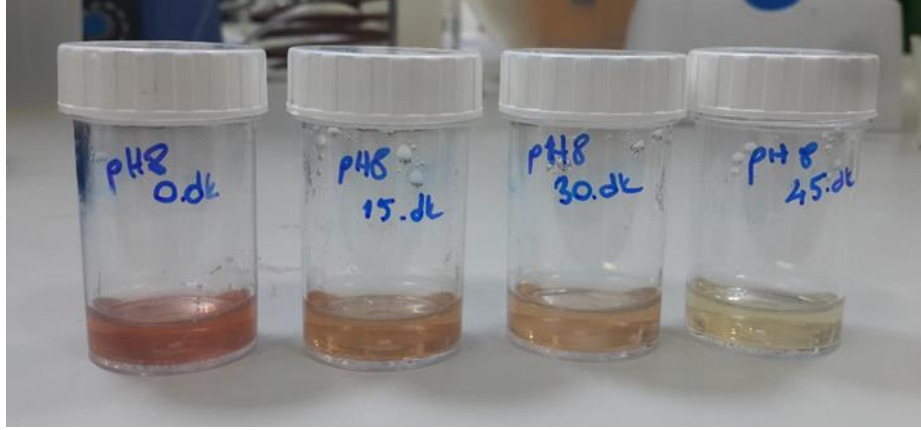
Şekil 4.1. pH: 2’de zamana bağlı renk değişimi.



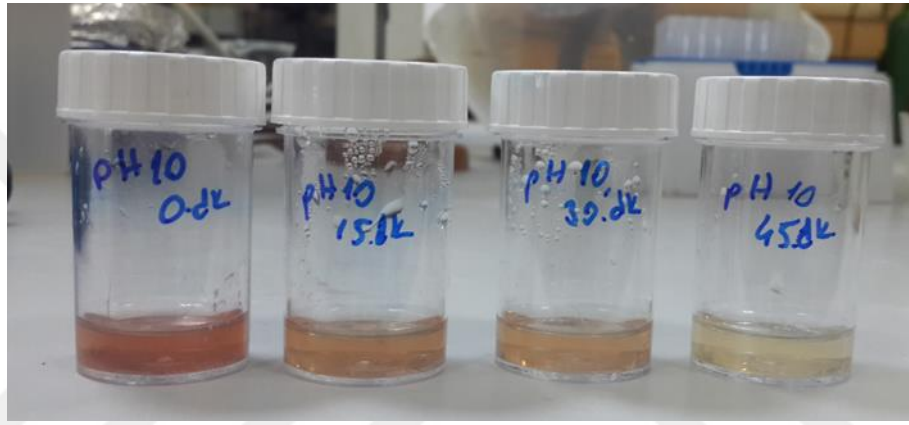
Şekil 4.2. pH: 4’te zamana bağlı renk değişimi.



Şekil 4.3. pH: 6’da zamana bağlı renk değişimi.



Şekil 4.4. pH: 8’de zamana bağlı renk değişimi.



Şekil 4.5. pH: 10’da zamana bağlı renk değişimi.

Düşük oksidasyon özelliğine (aktif anot) sahip olan $\text{Ti/Ru}_{0,7}\text{-Ir}_{0,3}\text{O}_2$ elektrot kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Ayrıca numunede iletkenliği sağlamak için kuvvetli elektrolit olan NaCl tuzu kullanılmıştır. Tablo 4.2. ve Tablo 4.3.’te görüldüğü üzere asidik ortam olan pH 2’de maksimum renk ve KOİ giderim verim değerlerinin elde edildiği EO esnasında, direkt oksidasyon vasıtasıyla kullanılmakta olan anotun yüzeyinde adsorblanmış $\text{OH}^\bullet$ radikalleri (2.28) oluşurken (Kaur ve ark., 2018), dolaylı oksidasyon vasıtasıyla aktif klor türlerinden Cl_2 ve HOCl (2.29, 2.30) (Dominguez ve ark., 2018) açığa çıkmaktadır. Artan pH değerlerinde, kullanılan $\text{Ti/Ru}_{0,7}\text{-Ir}_{0,3}\text{O}_2$ anotun yüzeyindeki $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin adsorpsiyon oranı azalmaktadır. Bu sebeple reaksiyon esnasında meydana gelen $\text{OH}^\bullet$ radikalleri, daha düşük oksidasyon potansiyeli olan H_2O_2 gibi oksidanlara (Tablo 2.3.) dönüşmektedir (Raghu ve ark., 2009; Kaur ve ark., 2017; GilPavas ve ark., 2018). Dolayısıyla yüksek pH değerlerinde, düşük giderim verimleri elde edilmiştir.

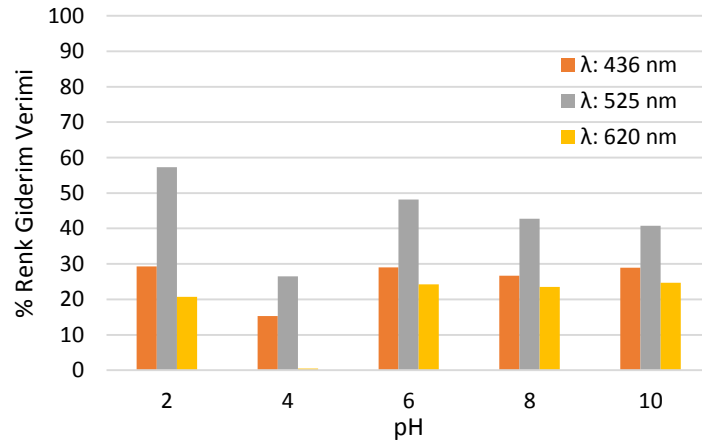
Tablo 4.2. pH değerlerine bağlı renk ölçüm değerleri (V: 500 mL; NaCl miktarı: 0,75 g/L; i: 3,98 mA/cm², t: 45 dk; karıştırma hızı≈ 200 rpm).

pH	t (dk)	λ : 436 nm (m ⁻¹)	λ : 525 nm (m ⁻¹)	λ : 620 nm (m ⁻¹)
2	0	43,3	45,4	20,3
	45	30,6	19,4	16,1
4	0	48,5	43,1	20,7
	45	41,1	31,7	20,6
6	0	46,2	43,6	19,8
	45	32,8	22,6	15,0
8	0	46,8	43,3	19,6
	45	34,3	24,8	15,0
10	0	49,5	44,9	20,7
	45	35,2	26,6	15,6

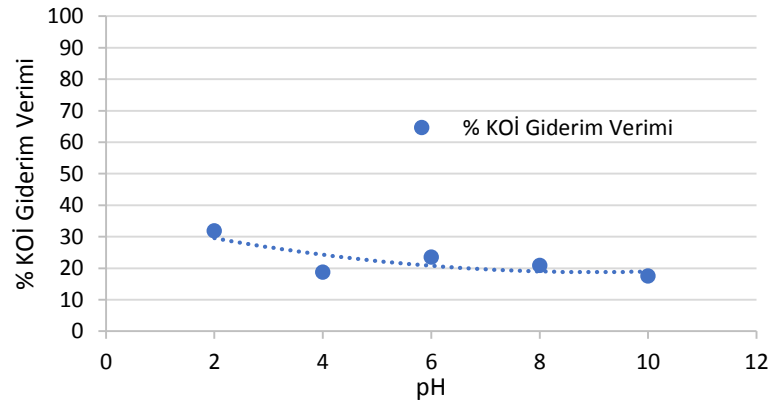
Tablo 4.3. pH değerlerine bağlı KOİ değerleri ve giderim yüzdeleri (C_{0-KOİ}: 1251,86 mg/L; V: 500 mL; NaCl miktarı: 0,75 g/L; i: 3,98 mA/cm², t: 45 dk; karıştırma hızı≈ 200 rpm).

pH	KOİ _{Çıkış} (mg/L)	% KOİ Giderim Verimi
2	853,17	31,85
4	1017,17	18,75
6	958,17	23,46
8	990,17	20,90
10	1032,17	17,55

Şekil 4.6. ve Şekil 4.7.'de 45. dk'da pH 2 için λ : 436, 525, 620 nm'de verilen sıra ile 29,33; 57,27; 20,69 % renk ve 31,85 % KOİ giderimi verimleri elde edilmiştir. Mevcut numune için optimum pH değeri 2 kabul edilmiştir.



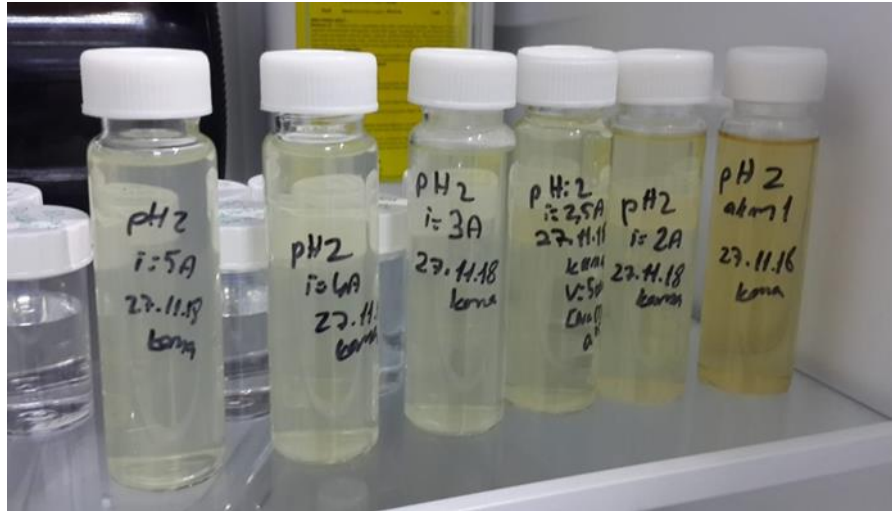
Şekil 4.6. Çalışılan pH değerlerine bağlı % renk giderim verimleri (V: 500 mL; NaCl miktarı: 0,75 g/L; i: 3,98 mA/cm², t: 45 dk; karıştırma hızı≈ 200 rpm değerleri sabit tutularak pH: 2, 4, 6, 8, 10 değerlerine bağlı etkiler incelendi.).



Şekil 4.7. Çalışılan pH değerlerine bağlı % KOİ giderim verimleri ($C_{0-KOİ}$: 1251,86 mg/L; V: 500 mL; NaCl miktarı: 0,75 g/L; i : 3,98 mA/cm²; t: 45 dk; karıştırma hızı $\approx$ 200 rpm değerleri sabit tutularak pH: 2, 4, 6, 8, 10 değerlerine bağlı etkiler incelendi.).

4.1.3. Akım yoğunluğunun etkisi

EO prosesinde akım yoğunluğunun (i) renk ve KOİ giderim verimleri üzerine etkisini incelemek için; i : 1,59; 3,18; 4,77; 6,36; 7,95 mA/cm² olmak üzere 5 farklı değerde ve pH: 2, t: 45 dk, NaCl miktarı: 0,75 g/L, karıştırma hızı $\approx$ 200 rpm parametreleri sabit tutularak deneyler yürütülmüştür. Şekil 4.8.'de mevcut deney setinde 45 dk sonunda alınan numunelerdeki renk değişimleri görülmektedir.



Şekil 4.8. Akım yoğunluklarına bağlı renk değişimleri.

Düşük oksidasyon özelliğine sahip olan Ti/Ru_{0,7}-Ir_{0,3}O₂ elektrodun direkt (2.28) ve iletkenliği sağlamak için kullanılan NaCl tuzunun dolaylı (2.29, 2.30) oksidasyon mekanizmalarındaki reaksiyonları meydana getirdiği bilinmektedir. Oldukça asidik

olan pH 2’de yürütülen akım yoğunluğu çalışması neticesinde Tablo 4.4.’te renk için maksimum giderim değeri i : 4,77 mA/cm² iken, Tablo 4.5.’te KOİ için i : 7,95 mA/cm² değerinde elde edildiği görülmektedir. i : 7,95 mA/cm² değerinde deneysel çalışmada kullanılmakta olan güç kaynağı 5 A, 30 V olan maksimum değerlerinde çalıştırılmıştır. Her iki parametre için maksimum giderim değerine çok yakın sonucun i : 4,77 mA/cm²’de elde edildiği EO prosesinde, oldukça asidik olan pH 2’de OH^{*} radikalleri, Cl₂ ve HOCl reaksiyon esnasında açığa çıkmaktadır. Mevcut asidik pH değerinde, kullanılmakta olan Ti/Ru_{0,7}-Ir_{0,3}O₂ elektrodun yüzeyindeki OH^{*} radikallerinin adsorpsiyon oranının yüksektir. Dahası OH^{*} radikaline oranla daha düşük oksidasyon potansiyeli olan H₂O₂ gibi diğer oksidan türlerine (Tablo 2.3.) dönüşümü azalmaktadır (Raghu ve ark., 2009; Kaur ve ark., 2017; GilPavas ve ark., 2018). Mevcut reaksiyon mekanizması sebebiyle pH 2 ve i : 4,77 mA/cm² değerlerinde, yüksek KOİ ve renk giderim verimleri elde edilmiştir.

Tablo 4.4. Akım yoğunluğuna bağlı renk ölçüm değerleri (V: 500 mL; pH: 2; NaCl miktarı: 0,75 g/L; t: 45 dk; karıştırma hızı $\approx$ 200 rpm).

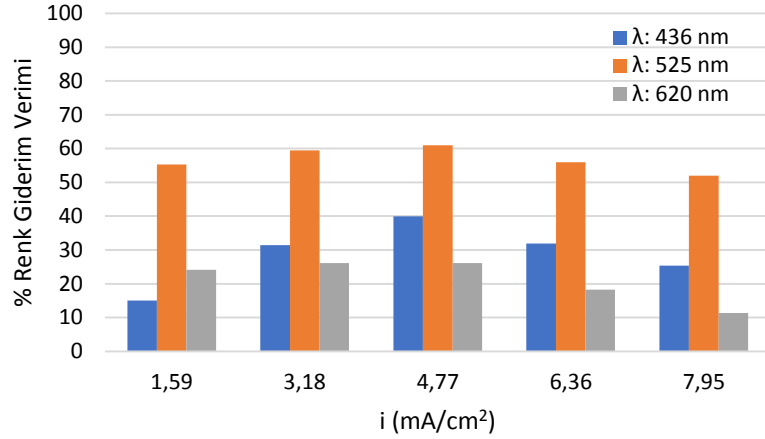
i (mA/cm ²)	t (dk)	λ : 436 nm (m ⁻¹)	λ : 525 nm (m ⁻¹)	λ : 620 nm (m ⁻¹)
0,00	0	43,3	45,4	20,3
1,59	45	36,8	20,3	15,4
3,18	45	29,7	18,4	15,0
4,77	45	26,0	17,7	15,0
6,36	45	29,5	20,0	16,6
7,95	45	32,3	21,8	18,0

Tablo 4.5. Akım yoğunluğuna bağlı KOİ değerleri (C_{0-KOİ}: 1251,86 mg/L; V: 500 mL; pH: 2; NaCl miktarı: 0,75 g/L; t: 45 dk; karıştırma hızı $\approx$ 200 rpm).

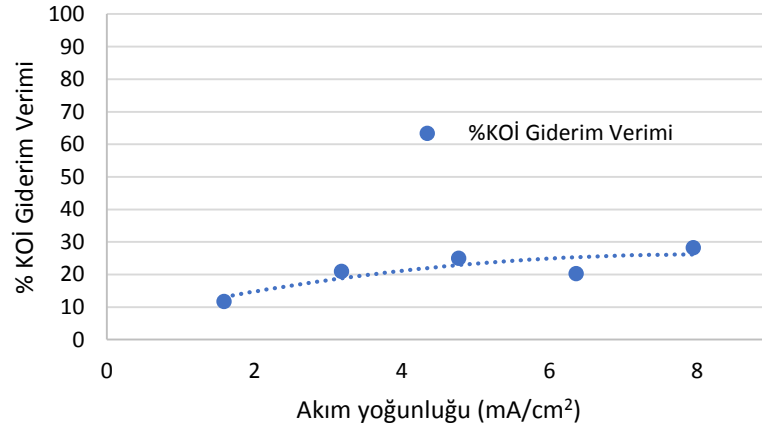
i (mA/cm ²)	KOİ _{Çıkış} (mg/L)	%KOİ Giderim Verimi
1,59	1105,26	11,71
3,18	989,76	20,94
4,77	938,15	25,06
6,36	997,41	20,33
7,95	898,14	28,25

Şekil 4.9. ve Şekil 4.10.’da akım yoğunluğu çalışması neticesinde maksimum giderim değerleri renk için i : 4,77 mA/cm² değerinde λ : 436, 525, 620 nm’de verilen sıra ile % 39,95; 61,01; 26,11, KOİ için ise 7,95 mA/cm² değerinde % 28,25 olarak elde edilmiştir. i : 7,95 mA/cm² değerinde deneysel çalışmada kullanılmakta olan güç

kaynağının 5 A, 30 V olan maksimum değerlerinde çalıştırılmıştır. Dolayısıyla maksimum KOİ giderim değerine en yakın olan 4,77 mA/cm² mevcut numune için optimum akım yoğunluğu değeri kabul edilmiştir.



Şekil 4.9. Çalışılan akım yoğunluğu değerlerine bağlı % renk giderim verimleri (V: 500 mL; pH: 2; NaCl miktarı: 0,75 g/L; t: 45 dk; karıştırma hızı≈ 200 rpm değerleri sabit tutularak i: 1,59; 3,18; 4,77; 6,36; 7,95 mA/cm² değerlerine bağlı etkiler incelendi.).



Şekil 4.10. Çalışılan akım yoğunluğu değerlerine bağlı % KOİ giderim verimleri (C_{0-KOİ}: 1251,86 mg/L; V: 500 mL; pH: 2; NaCl miktarı: 0,75 g/L; t: 45 dk; karıştırma hızı≈ 200 rpm değerleri sabit tutularak i: 1,59; 3,18; 3,98; 4,77; 6,36; 7,95 mA/cm² değerlerine bağlı etkiler incelendi.).

4.1.4. Sürenin etkisi

EO prosesinde sürenin (t) renk ve KOİ giderim verimleri üzerine etkisini incelemek için; t: 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 180, 240 dk olmak üzere 10 farklı değerde ve pH: 2, i: 4,77 mA/cm², NaCl miktarı: 0,75 g/L, karıştırma hızı≈ 200 rpm parametreleri sabit tutularak deneyler yürütülmüştür.

Numunenin zamana bağı deney esnasında gözlemlenen renk değişimi;

- 0. dk koyu pembe,
- 8-10. dk daha koyu pembe,
- 30. dk pembe-kahverengi arası,
- 35. dk soğan kabuğu,
- 38. dk sarı-kahve arası,
- 42. dk sarı gibi,
- 45. dk oldukça açık sarı,
- 60. dk ve sonrasında açık ve oldukça bulanık sarı,

yukarıda maddeler halinde ifade edilmektedir. Avrupa Normu ISO 7887'de endüstriyel atıksuların genellikle mat ve sarımtırak bir renge sahip olduğu belirtilmektedir. Analiz için numunelerin alındığı 10 farklı süredeki renk değişimleri Şekil 4.11.'de görülmektedir (Ayrıca yukarıda ifade edilen gözlemlenen renk değişimi numuneleri alındığı zamana bağı olarak mevcut şekilde yer almaktadır.).



Şekil 4.11. EO prosesinde numunenin süreye bağı renk değişimi.

Düşük oksidasyon özelliğine sahip olan $\text{Ti/Ru}_{0,7}\text{-Ir}_{0,3}\text{O}_2$ elektrodun direkt (2.28) ve iletkenliği sağlamak için kullanılan NaCl tuzunun dolaylı (2.29, 2.30) oksidasyon mekanizmalarındaki reaksiyonlarını meydana getirdiği bilinmektedir. Oldukça asidik olan pH 2, $i: 4,77 \text{ mA/cm}^2$ 'de yürütülen süre çalışması neticesinde Tablo 4.6. ve Tablo 4.7.'de görüldüğü üzere 240 dk sonunda maksimum renk ve KOİ giderim değerleri elde edilmiştir. Mevcut EO prosesinde, oldukça asidik olan pH 2'de kuvvetli oksitleyiciler olan özellikle $\text{OH}^\bullet$ radikalleri ve ardından Cl_2 , HOCl reaksiyon

esnasında açığa çıkmaktadır. Dahası çalışılan deney koşullarında kullanılmakta olan Ti/Ru_{0,7}-Ir_{0,3}O₂ elektrodun yüzeyindeki OH• radikallerinin adsorpsiyon oranının pH 2’de çalışılması sebebiyle yüksektir. Dolayısıyla OH• radikalının, H₂O₂ gibi düşük oksidasyon potansiyeli olan diğer oksidan türlerine (Tablo 2.3.) dönüşümü azalmaktadır (Raghu ve ark., 2009; Kaur ve ark., 2017; GilPavas ve ark., 2018). Fakat deney esnasında aradan geçen süre (yaklaşık 1,5 saat ve sonrası) ile birlikte reaktörde dolayısıyla numunede sıcaklık artışı meydana gelmiştir. Reaktörde, sıcaklığın artması neticesinde elektrotlarda oluşan aşırı gerilim azalmaktadır. Reaksiyonun çok negatif potansiyelde gerçekleşmesi durumunda sıcaklıkta meydana gelen artış verimi azaltacaktır. Dolayısıyla reaksiyon esnasındaki sıcaklık artışıyla birlikte elektrotlar arasında oluşan aşırı gerilim azalmakta ve anota hareket artmaktadır (Kısacık, 2010). Dahası Tablo 2.4.’te yer alan elektrotların oksidasyon potansiyellerine bakıldığında aktif anot özelliğine sahip olan Ti/Ru_{0,7}-Ir_{0,3}O₂ elektrodun yaklaşık 1,5 eV gibi düşük oksitleme potansiyelinden dolayı analizlerde kullanılan elektrotta kısmi organik madde giderimi elde edilebildiği bilinmektedir. Mevcut reaksiyon mekanizması sebebiyle pH 2, i: 4,77 mA/cm², t: 240 dk değerlerinde reaksiyon mekanizmasındaki olumsuzluklara rağmen nispeten yüksek KOİ ve renk giderim verimleri elde edilmiştir.

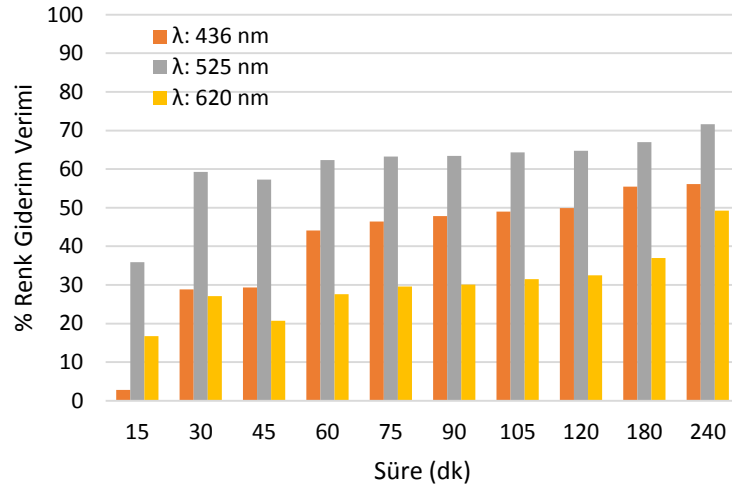
Tablo 4.6. Süreye bağlı renk ölçüm değerleri (V: 500 mL; pH: 2; NaCl miktarı: 0,75 g/L; i: 4,77 mA/cm²; karıştırma hızı≈ 200 rpm).

t (dk)	λ: 436 nm (m ⁻¹)	λ: 525 nm (m ⁻¹)	λ: 620 nm (m ⁻¹)
0	43,3	45,4	20,3
15	42,1	29,1	16,9
30	30,8	18,5	14,8
45	30,6	19,4	16,1
60	24,2	17,1	14,7
75	23,2	16,7	14,3
90	22,6	16,6	14,2
105	22,1	16,2	13,9
120	21,7	16,0	13,7
180	19,3	15,0	12,8
240	19,0	12,9	10,3

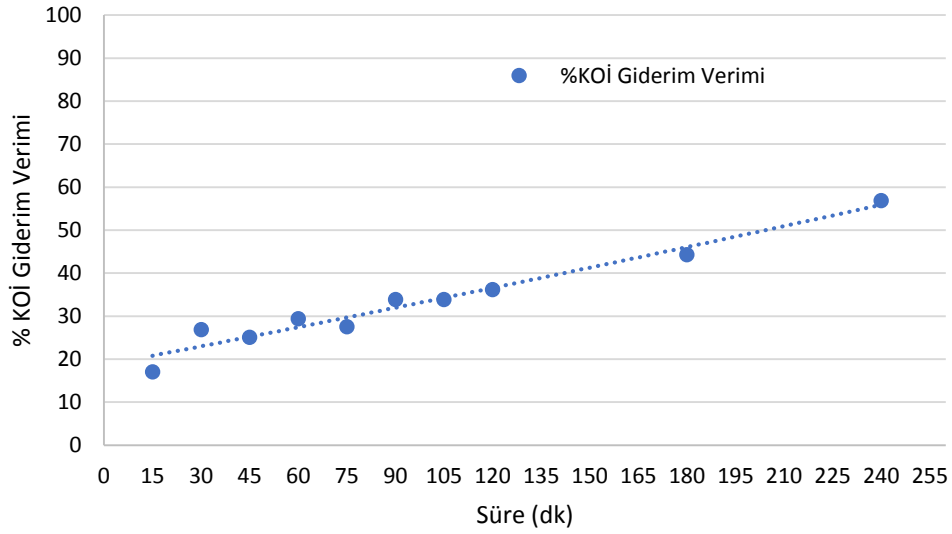
Tablo 4.7. Çalışılan süreye bağlı KOİ değerleri ve giderim yüzdeleri (C_{0-KOI} : 1251,86 mg/L; V: 500 mL; pH: 2; NaCl miktarı: 0,75 g/L; i: 4,77 mA/cm²; karıştırma hızı $\approx$ 200 rpm).

t (dk)	KOİ _{Çıkış} (mg/L)	%KOİ Giderim Verimi
15	1039,14	16,99
30	916,17	26,82
45	938,15	25,06
60	883,76	29,40
75	907,16	27,54
90	828,03	33,86
105	828,20	33,84
120	798,76	36,19
180	697,81	44,26
240	539,88	56,87

EO prosesi süre çalışması neticesinde Şekil 4.12. ve Şekil 4.13.'te görüldüğü üzere 240. dk'da maksimum renk ve KOİ giderim verimleri elde edildiği görülmektedir. Maksimum renk giderim verimleri λ : 436, 525, 620 nm için verilen sıra ile % 56,12; 71,59; 49,26 ve maksimum KOİ giderim değerinin % 56,87 olarak elde edildiği görülmektedir. Dolayısıyla mevcut deney sonucunda optimum süre 240 dk olarak kabul edilmiştir.



Şekil 4.12. Çalışılan süreye bağlı % renk giderim verimleri (V: 500 mL; pH: 2; NaCl miktarı: 0,75 g/L; i: 4,77 mA/cm²; karıştırma hızı $\approx$ 200 rpm değerleri sabit tutularak t: 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 180, 240 dk değerlerine bağlı etkiler incelendi.).



Şekil 4.13. Çalışılan süre değerlerine bağlı % KOİ giderim verimleri (C_{0-KOI} : 1251,86 mg/L; V: 500 mL; pH: 2; NaCl miktarı: 0,75 g/L; i : 4,77 mA/cm²; karıştırma hızı $\approx$ 200 rpm değerleri sabit tutularak t: 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 180, 240 dk değerlerine bağlı etkiler incelendi.).

4.2. Elektrokoagülasyon Deneyi (EC)

4.2.1. İletkenliğin akım yoğunluğu üzerine etkisi

İletkenliğin akım yoğunluğu üzerine etkisi incelenirken 5 A ve 30 V özelliğe sahip doğru akım güç kaynağı kullanılmıştır. Numunenin pH'ı değiştirilmeden orijinal pH değeri olan 4,36'da, 0,5-10 g/L aralığında NaCl tuzu eklenerek doğru akım güç kaynağı maksimum değerlere getirilmiştir. Maksimum iletkenlik değerleri ölçülerek Tablo 4.8.'de verilmiştir. 1 g/L NaCl tuz miktarıyla çalışmaya karar verilmiştir.

Tablo 4.8. Eklenen NaCl tuzuna bağlı elde edilen maksimum akım yoğunluğu değerleri.

Eklenen tuz miktarı (g/L)	NaCl tuzu ile akım yoğunluğu değerleri (mA/cm ²)
0,50	1,98
1,00	3,30
2,50	7,09
5,00	13,19
10,00	27,70

4.2.2. pH'nin etkisi

EC prosesinde, pH'nın renk ve KOİ giderim verimleri üzerine etkisini incelemek için; pH: 2, 4, 6, 8, 10 olmak üzere 5 farklı değerde ve i : 1,65 mA/cm², t : 20 dk, NaCl miktarı: 1 g/L, karıştırma hızı $\approx$ 100 rpm parametreleri sabit tutularak deneyler yürütülmüştür. Şekil 4.14.'te pH deney setinde 20 dk olan analiz sonunda alınan numunelerdeki renk değişimleri görülmektedir. Ayrıca numune, analiz öncesi 3500 rpm, 15 dk santrifüjlendiğinde görünür ve gerçek renk arasında farklılık gözlemlenmemiştir. Bu sebeple renk tayinine görünür renk ile devam edilmesine karar verilmiştir.



Şekil 4.14. Farklı pH değerlerindeki renk değişimi.

Anot ve katot olarak kurban elektrot özelliğine sahip olan demir elektrot kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Ayrıca numunede iletkenliği sağlamak için kuvvetli elektrolit olan NaCl tuzu kullanılmıştır. Tablo 4.9. ve Tablo 4.10.'da maksimum KOİ ve renk giderim değerlerinin pH: 8'de elde edildiği görülmektedir. Sebebi ise belirli pH değerinde, kirleticiler çökmeye başlamaktadır. Bu sebeple optimum pH değerinde, maksimum kirletici giderim verimi elde edilmektedir. Optimum pH'ın haricinde, kirletici giderim verimi sabit kalmakta ya da azalmaktadır (Khandegar ve Saroha, 2013). Tablo 4.9.'da görüldüğü üzere farklı pH değerlerinin hepsinde % 100 civarında renk giderim verimi elde edilmiş ve yürütülen deneysel çalışma neticesinde renk gideriminde pH etkisinin oldukça az olduğu gözlemlenmiştir. Mevcut renk gideriminin sebebi ise biyolojik ayrışmaya karşı oldukça dayanıklı olan ve Avrupa Normu ISO 7887 Metot B'de belirtildiği gibi sarımtırak renge sahip olan endüstriyel atıksulardaki renk, genellikle negatif yüklü kolloidal partiküllerden

kaynaklanmaktadır. Mevcut rengin giderimi ise çoğu zaman pozitif yüklü 3 değerli olan demir gibi metalik iyonlar (2.20, 2.21) vasıtasıyla gerçekleşebilmektedir (Samsunlu, 2005). Deneysel çalışmada kullanılan ve Tablo 3.1.'de karakteristik özelliğinin görüldüğü numunenin aromatik halkalı yapıdaki azo boyar maddeleri ve yardımcı kimyasal olan sürfaktanları içerdiği bilinmektedir. Analiz neticesinde bazik pH değeri olan 8'de pozitif yüklü 3 değerli metal iyonları (2.20, 2.21) oluşmaktadır.

Tablo 4.10.'da ise KOİ giderim verimleri görülmektedir. Maksimum giderim pH 8'de gerçekleşmiştir. EC prosesinin, pH'a bağlı olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla yüksek pH'ta ise OH⁻ iyonu, metal adsorbsiyonu için organik bileşiklerle yarışırken birlikte çökme vasıtasıyla metal hidroksitleri çökelmektedir. Asidik pH'ta organik asitlerin bazıları çökmediği için pozitif elektrik yüklü tanecikler olan protonlar, organik madde giderimi için metal hidroliz ürünlerinin üstün gelmektedir. (Stephenson ve Duff, 1996; Demirbaş ve Kobya, 2017). Nötr pH değerinde kirleticilerin koagülasyonu demir hidroksitlerin oluşması sebebiyle daha iyi gerçekleşmektedir. Asidik ortamda, demir türleri nötr pH'takinden daha çözünürdür (Zazou ve ark., 2019). Dolayısıyla mevcut deneysel mekanizmanın çalışmasına uygun olarak renk ve KOİ giderim değerleri bazik pH değeri olan 8'de yüksek bulunmuştur.

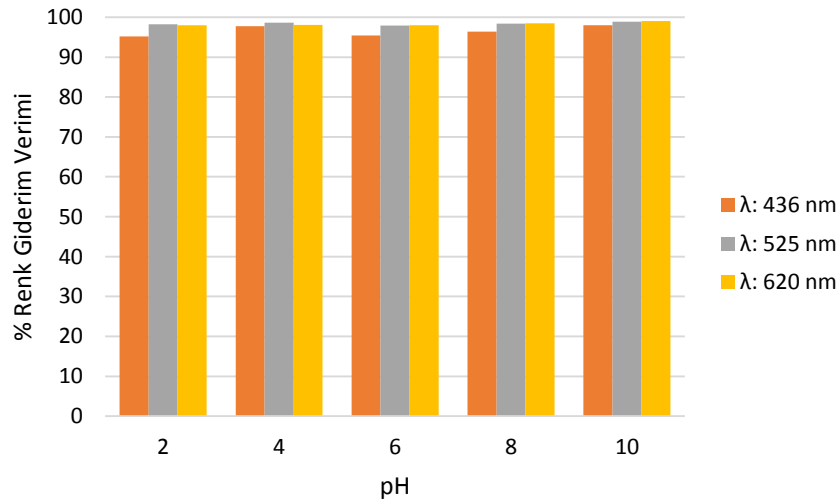
Tablo 4.9. pH değerlerine bağlı renk ölçüm değerleri (V: 100 mL; NaCl miktarı: 1 g/L; i: 1,65 mA/cm², t: 20 dk; karıştırma hızı ≈ 100 rpm).

pH	t (dk)	λ: 436 nm (m ⁻¹)	λ: 525 nm (m ⁻¹)	λ: 620 nm (m ⁻¹)
2	0	43,3	45,4	20,3
	20	2,1	0,8	0,4
4	0	48,5	43,1	20,7
	20	1,1	0,6	0,4
6	0	46,2	43,6	19,8
	20	2,1	0,9	0,4
8	0	46,8	43,3	19,6
	20	1,7	0,7	0,3
10	0	49,5	44,9	20,7
	20	1,0	0,5	0,2

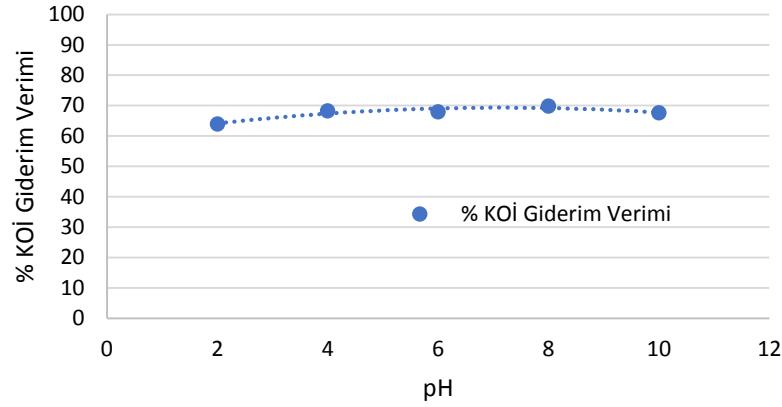
Tablo 4.10. pH değerlerine bağlı KOİ değerleri ve giderim yüzdeleri (C_{0-KOI} : 1251,86 mg/L; V: 100 mL; NaCl miktarı: 1 g/L; i: 1,65 mA/cm², t: 20 dk; karıştırma hızı $\approx$ 100 rpm).

pH	KOİ _{Çıkış} (mg/L)	% KOİ Giderim Verimi
2	452,17	63,88
4	396,89	68,30
6	402,02	67,89
8	377,99	69,81
10	405,32	67,62

Şekil 4.15. ve Şekil 4.16.'da görüldüğü üzere pH 8'deki giderim verimleri renk için λ : 436, 525, 620 nm'de verilen sıra ile % 96,37; 98,38; 98,47, KOİ için ise % 69,81 olarak elde edilmiştir. Renk için Avrupa Normu ISO 7887'ye göre alıcı ortama deşarj sınır değerlerini (Barlas, 1999) sağlamaktadır. Bu sebeple maksimum KOİ gideriminin sağlandığı pH 8 optimum akım yoğunluğu değeri kabul edilmiştir.



Şekil 4.15. Çalışılan pH değerlerine bağlı % renk verimleri (V: 100 mL; NaCl miktarı: 1 g/L; i: 1,65 mA/cm², t: 20 dk; karıştırma hızı $\approx$ 100 rpm değerleri sabit tutularak pH: 2, 4, 6, 8, 10 değerlerine bağlı etkiler incelendi.).



Şekil 4.16. Çalışılan pH değerlerine bağlı % KOİ giderim verimleri (C_{0-KOI} : 1251,86 mg/L; V: 100 mL; NaCl miktarı: 1 g/L; i: 1,65 mA/cm²; t: 20 dk; karıştırma hızı≈ 100 rpm değerleri sabit tutularak pH: 2, 4, 6, 8, 10 değerlerine bağlı etkiler incelendi.).

4.2.3. Akım yoğunluğunun etkisi

EC prosesinde akım yoğunluğunun (i) renk ve KOİ giderim verimleri üzerine etkisini incelemek için; i: 0,33; 0,82; 1,65; 2,47; 3,30 mA/cm² olmak üzere 5 farklı değerde ve pH: 8, t: 20 dk, NaCl miktarı: 1 g/L, karıştırma hızı≈ 100 rpm parametreleri sabit tutularak deneyler yürütölmüştür. Şekil 4.17.'de mevcut deney setinde 20 dk sonunda alınan numunelerdeki renk değişimleri görölmektedir.



Şekil 4.17. Akım yoğunluklarına bağlı renk değişimleri.

Anot ve katot olarak kurban elektrot özelliğine sahip olan demir elektrot ve iletkenliği sağlamak için NaCl tuzu kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Bazık olan pH 8'de yürütölen akım yoğunluğu çalışması neticesinde Tablo 4.11. ve Tablo 4.12.'de maksimum KOİ ve renk giderim değerlerinin i: 1,65 mA/cm²'de elde

edildiği görülmektedir. Sebebi ise EC prosesinde oldukça önemli bir parametre olan akım yoğunluğu; koagülant doz oranını, kabarcık üretim oranını, EC'nin verimliliğini etkileyebilen flokların boyutunu ve büyümesini belirlemektedir. Akım yoğunluğundaki artışla, anotun çözünme oranı artmaktadır. Dolayısıyla kirlilik giderim verimliliğinde artışı sağlayan belli sayıdaki metal hidroksit floklarındaki artış meydana gelmektedir. Optimum akım yoğunluğunun haricindeki değerlerde, kirliliğin çökmesi için yeterince metal hidroksit flokları oluşmadığı için kirlletici giderim verimi sabit kalmakta ya da azalmaktadır (Khandegar ve Saroha, 2013). Renk giderim değerlerinin görüldüğü Tablo 4.11.'de $0 < i < 1,65 \text{ mA/cm}^2$ aralığında artan akım yoğunluğu değeri ile artarken, $i \geq 1,65 \text{ mA/cm}^2$ 'de yaklaşık olarak sabitlendiği görülmektedir. Yürütülen deneysel çalışma neticesinde $i: 0,82 \text{ mA/cm}^2$ ve üzerindeki akım yoğunluğu değerlerinde renk gideriminin alıcı ortama deşerj limitlerini sağladığı ifade edilebilmektedir (Barlas, 1999). KOİ giderim değerlerinin görüldüğü Tablo 4.12.'de ise $i: 0,33 \text{ mA/cm}^2$ 'de oldukça düşük verim elde edilirken, $0,82 \leq i \leq 3,30 \text{ mA/cm}^2$ aralığında artan akım yoğunluğu değerinde yaklaşık olarak sabitlendiği görülmektedir. KOİ için maksimum giderim değeri $i: 1,65 \text{ mA/cm}^2$ 'de elde edilmiştir.

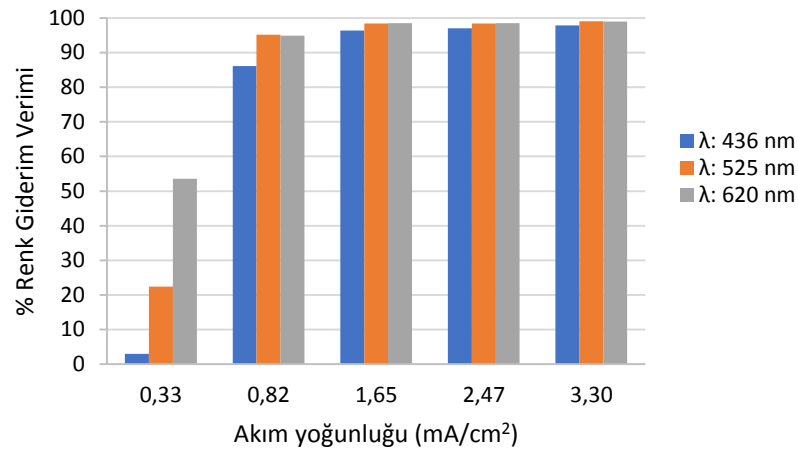
Tablo 4.11. Akım yoğunluğuna bağlı renk ölçüm değerleri (V: 100 mL; pH: 8; NaCl miktarı: 1 g/L; t: 20 dk; karıştırma hızı $\approx 100 \text{ rpm}$).

i (mA/cm ²)	t (dk)	$\lambda: 436 \text{ nm (m}^{-1}\text{)}$	$\lambda: 525 \text{ nm (m}^{-1}\text{)}$	$\lambda: 620 \text{ nm (m}^{-1}\text{)}$
0,00	0	46,8	43,3	19,6
0,33	20	45,4	33,6	9,1
0,82	20	6,5	2,1	1,0
1,65	20	1,7	0,7	0,3
2,47	20	1,4	0,7	0,3
3,30	20	1,0	0,4	0,2

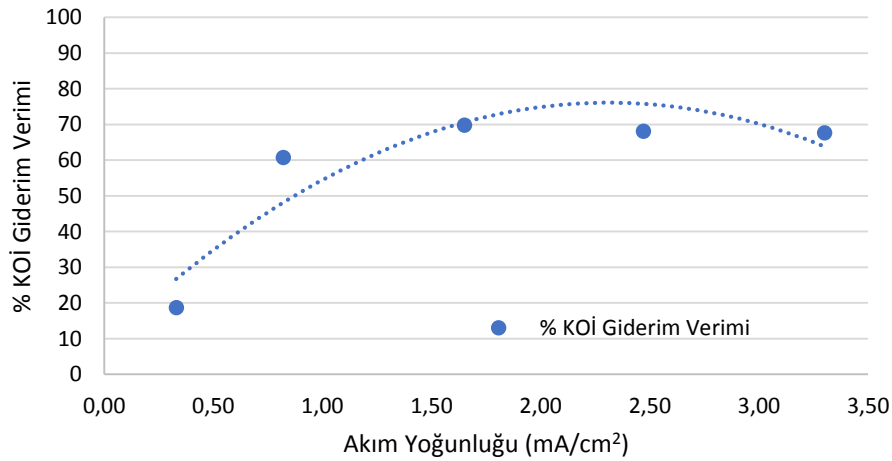
Tablo 4.12. Akım yoğunluğuna bağlı KOİ değerleri ($C_{0\text{-KOİ}}$: 1251,86 mg/L V: 100 mL; pH: 8; NaCl miktarı: 1 g/L; t: 20 dk; karıştırma hızı $\approx 100 \text{ rpm}$).

i (mA/cm ²)	KOİ _{Çıkış} (mg/L)	%KOİ Giderim Verimi
0,33	1017,94	18,69
0,82	491,70	60,72
1,65	377,99	69,81
2,47	399,91	68,05
3,30	405,38	67,62

Şekil 4.18. ve Şekil 4.19.'da görüldüğü üzere i: 1,65 mA/cm²'deki giderim verimleri renk için λ : 436, 525, 620 nm'de verilen sıra ile % 96,37; 98,38; 98,47, KOİ için ise % 69,81 olarak elde edilmiştir. Renk için Avrupa Normu ISO 7887'ye göre alıcı ortama deşarj sınır değerlerini (Barlas, 1999) sağlamaktadır. Bu sebeple maksimum KOİ gideriminin sağlandığı i: 1,65 mA/cm² optimum akım yoğunluğu değeri kabul edilmiştir.



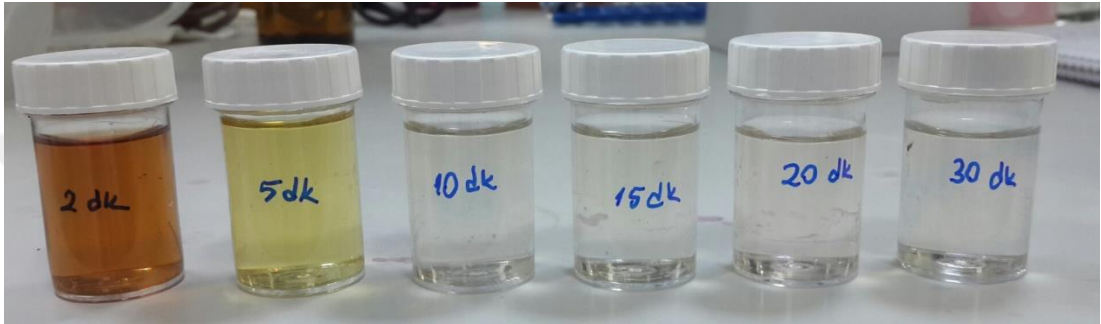
Şekil 4.18. Çalışılan akım yoğunluğu değerlerine bağlı % renk verimleri (V: 100 mL; pH: 8; NaCl miktarı: 0,75 g/L; t: 45 dk; karıştırma hızı $\approx$ 200 rpm değerleri sabit tutularak, i: 0,33; 0,82; 1,65; 2,47; 3,30 mA/cm² değerlerine bağlı etkiler incelendi.).



Şekil 4.19. Çalışılan pH değerlerine bağlı % KOİ giderim verimleri (C_{0-KOİ}: 1251,86 mg/L; V: 100 mL; pH: 8; NaCl miktarı: 1 g/L; t: 20 dk; karıştırma hızı $\approx$ 100 rpm değerleri sabit tutularak i: 0,33; 0,82; 1,65; 2,47; 3,30 mA/cm² değerlerine bağlı etkiler incelendi.).

4.2.4. Sürenin etkisi

EC prosesinde sürenin (t) renk giderim ve KOİ giderim verimleri üzerine etkisini incelemek için; t: 2, 5, 10, 15, 20, 30 dk olmak üzere 6 farklı değerde ve pH: 8, i: 1,65 mA/cm², NaCl miktarı: 1 g/L, karıştırma hızı ≈ 100 rpm parametreleri sabit tutularak deneyler yürütülmüştür. Şekil 4.20.'de analiz sonunda numunelerdeki süreye bağlı renk değişimleri görülmektedir.



Şekil 4.20. EC prosesinde numunenin süreye bağlı renk değişimi.

Anot ve katot olarak kurban elektrot özelliğine sahip olan demir elektrot ve iletkenliği sağlamak için NaCl tuzu kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Bazık olan pH 8 ve i: 1,65 mA/cm²'de yürütülen süre çalışması neticesinde Tablo 4.13. ve Tablo 4.14.'te maksimum KOİ ve renk giderim değerlerinin t: 20 dk'da elde edildiği görülmektedir. Sebebi ise, anotun çözünmesiyle oluşan metal hidroksitler, sabitlenmiş akım yoğunluğunda belli sayıda üretilmekte olup elektroliz süresindeki artışla artmaktadır. Bu da kirletici giderim verimliliğinde artışa sebep olan flokların üretiminde artışa sebep olmaktadır. Fakat optimum elektroliz süresinin haricinde, mevcut kirliliğin giderimi için yeterince flok oluşmaması sebebiyle giderim verimi sabit kalmakta ya da azalmaktadır (Khandegar ve Saroha, 2013). Renk giderim değerleri görüldüğü Tablo 4.13.'te, 2. ve 5. dk'da mevcut demir elektrotlarda çözünmenin oldukça az sebebiyle elektroliz süresinin yeterli olmadığı ve dolayısıyla renk gideriminin oldukça düşük olduğu gözlemlenmiştir. $10 \leq t \leq 30$ dk aralığında ise renk gideriminin yaklaşık olarak sabitlendiği görülmektedir. Yürütülen deneysel çalışma neticesinde özellikle Avrupa Normu ISO 7887'ye göre endüstriyel atıksuların alıcı ortama deşarj edilebilmesi için ölçülmesi zorunlu olan λ : 436 nm'de t: 10 dk ve sonrasındaki süre değerleri mevcut deşarj limitlerini sağladığı ifade

edilebilmektedir (Barlas, 1999). KOİ giderim değerlerinin görüldüğü Tablo 4.14.'te ise t: 2 dk'da oldukça düşük verim elde edilirken, $5 \leq t \leq 30$ mA/cm² aralığında (5. dk haricinde) artan süre değerlerinde yaklaşık olarak sabitlendiği görülmektedir. KOİ için maksimum giderim değeri t: 20 dk'da elde edilmiştir.

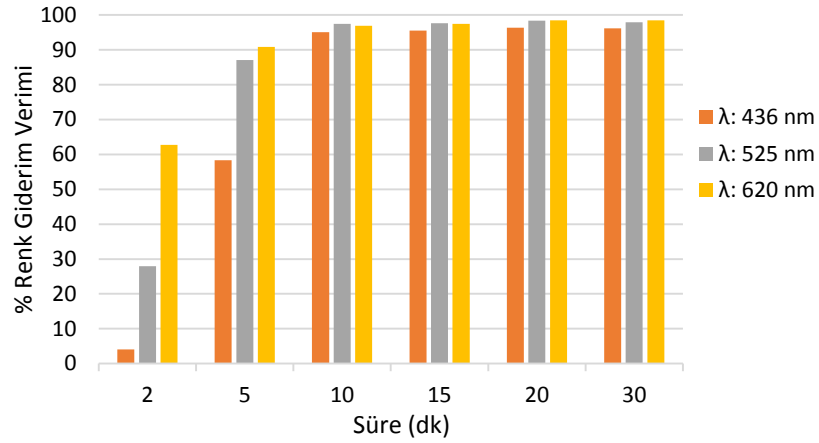
Tablo 4.13. Süreye bağlı renk ölçüm değerleri (V: 100 mL; pH: 8; NaCl miktarı: 1 g/L; i: 1,65 mA/cm²; karıştırma hızı $\approx$ 100 rpm).

t (dk)	λ : 436 nm (m ⁻¹)	λ : 525 nm(m ⁻¹)	λ : 620 nm (m ⁻¹)
0	46,8	43,3	19,6
2	44,9	31,2	7,3
5	19,5	5,6	1,8
10	2,3	1,1	0,6
15	2,1	1,0	0,5
20	1,7	0,7	0,3
30	1,8	0,9	0,3

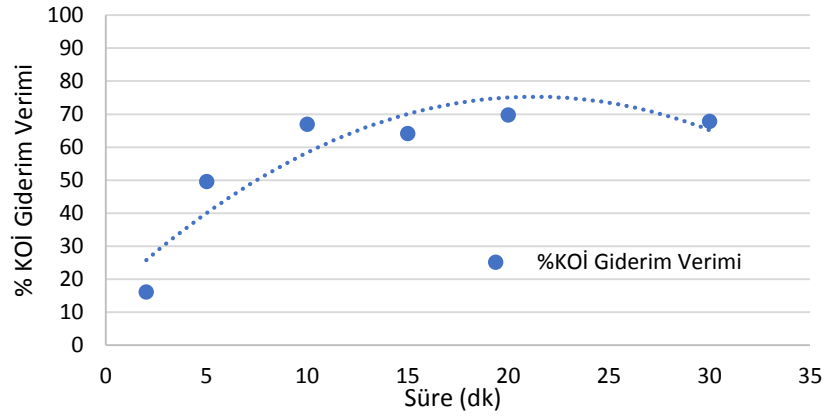
Tablo 4.14. Çalışılan süreye bağlı KOİ değerleri ve giderim yüzdeleri (C_{0-KOİ}: 1088 mg/L; V: 100 mL; pH: 8; NaCl miktarı: 1 g/L; i: 1,65 mA/cm²; karıştırma hızı $\approx$ 100 rpm).

t (dk)	KOİ _{Çıkış} (mg/L)	%KOİ Giderim Verimi
2	1049,81	16,14
5	630,75	49,61
10	413,92	66,94
15	449,03	64,13
20	377,99	69,81
30	402,77	67,83

EC prosesi süre çalışması neticesinde Şekil 4.21. ve Şekil 4.22.'de görüldüğü üzere 20. dk'da giderim verimleri renk için λ : 436, 525, 620 nm'de verilen sıra ile % 96,37; 98,38; 98,47, KOİ için ise % 69,81 olarak elde edilmiştir. Renk için Avrupa Normu ISO 7887'ye göre alıcı ortama deşarj sınır değerlerini (Barlas, 1999) sağlamaktadır. Bu sebeple mevcut deney sonucunda maksimum KOİ gideriminin sağlandığı optimum süre 20 dk olarak kabul edilmiştir.



Şekil 4.21. Çalışılan akım yoğunluğu değerlerine bağlı % renk verimleri (V: 100 mL; pH: 8; NaCl miktarı: 1 g/L; i: 1,65 mA/cm²; t: 20 dk; karıştırma hızı ≈ 100 rpm değerleri sabit tutularak, t: 2, 5, 10, 15, 20, 30 dk değerlerine bağlı etkiler incelendi.).



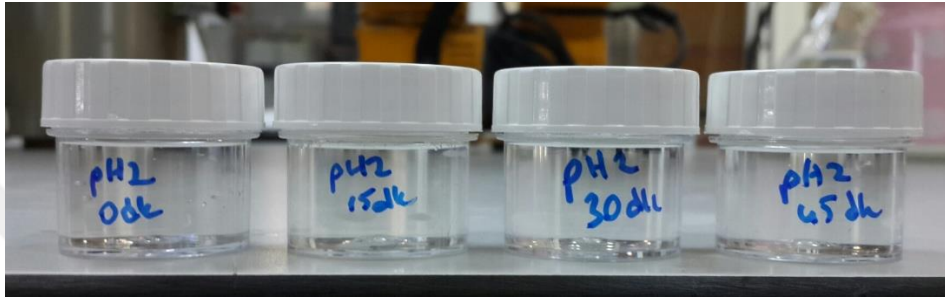
Şekil 4.22. Çalışılan akım yoğunluğu değerlerine bağlı % renk verimleri (C_{0-KOİ}: 1251,86 mg/L; V: 100 mL; pH: 8; NaCl miktarı: 1 g/L; i: 1,65 mA/cm²; t: 20 dk; karıştırma hızı ≈ 100 rpm değerleri sabit tutularak, t: 2, 5, 10, 15, 20, 30 dk değerlerine bağlı etkiler incelendi.).

4.3. Elektrokoagülasyon Ardından Elektrooksidasyon Deneyi (EC+EO)

EC prosesinde, renk parametresi Avrupa Normu ISO 7887'ye göre λ : 436 nm, λ : 525 nm ve λ : 620 nm dalga boylarında ölçülmüş olup renk giderim verimleri % 100'e yakın sağlanmıştır. Ayrıca EC+EO prosesi analizleri esnasında renk ölçülmüş fakat cihazın ölçüm aralığının altında kaldığı için okunamamıştır. Dolayısıyla EC+EO prosesi, EC prosesi ardından oluşan atıksuyun KOİ konsantrasyonunu azaltmak için uygulanmıştır. Dahası EC prosesinde iletkenlik çalışıldığı için EC+EO prosesinde, EC'den gelen NaCl, EO prosesi için yeterli akım yoğunluğunu sağlamaktadır. Bu sebeple iletkenliğin akım yoğunluğu üzerine etkisi incelenmemiştir.

4.3.1. pH'n etkisi

EC+EO prosesinde pH'n KOİ giderim verimi üzerine etkisini incelemek için; pH: 2, 4, 6, 8, 10 olmak üzere 5 farklı değerde ve i : 3,98 mA/cm², t : 45 dk, karıştırma hızı $\approx$ 200 rpm parametreleri sabit tutularak deneyler yürütülmüştür. Şekil 4.23.-4.27.'de pH deney setinde her 15 dk'da bir alınan numunelerde renk değişimleri görülmektedir.



Şekil 4.23. pH: 2'de zamana bağlı renk değişimi deney numuneleri.



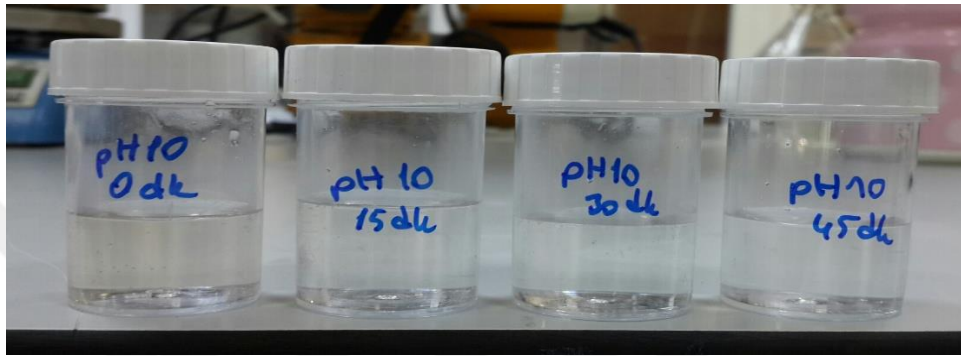
Şekil 4.24. pH: 4'te zamana bağlı renk değişimi deney numuneleri.



Şekil 4.25. pH: 6'da zamana bağlı renk değişimi deney numuneleri.



Şekil 4.26. pH: 8’de zamana bağlı renk değişimi deney numuneleri.



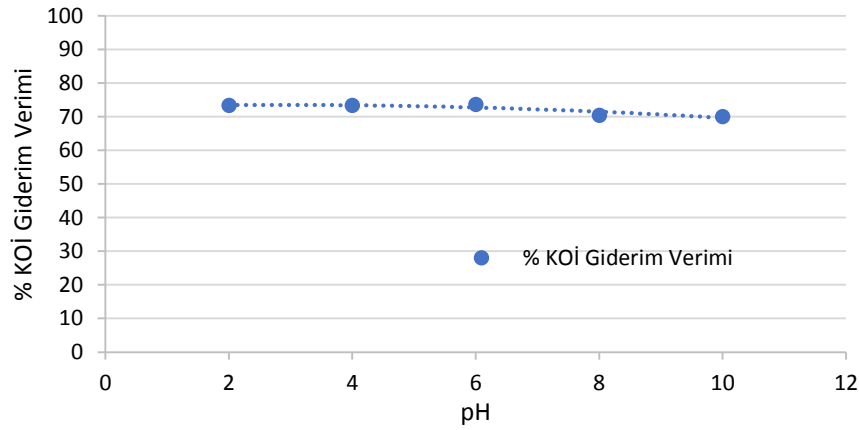
Şekil 4.27. pH: 10’da zamana bağlı renk değişimi deney numuneleri.

Düşük oksidasyon özelliğine (aktif anot) sahip olan $\text{Ti/Ru}_{0,7}\text{-Ir}_{0,3}\text{O}_2$ elektrot kullanılarak ve EC prosesinden gelen elektrolit olan NaCl tuzu varlığında deneyler gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.15.’te nötrale yakın olan pH 6’da maksimum KOİ giderim verim değerlerinin elde edildiği EC+EO esnasında, direkt oksidasyon vasıtasıyla kullanılmakta olan anodun yüzeyinde adsorblanmış $\text{OH}^\bullet$ radikalleri (2.28) oluşurken (Kaur ve ark., 2018), dolaylı oksidasyon vasıtasıyla aktif klor türlerinden HOCl (2.30) (Dominguez ve ark., 2018) açığa çıkmaktadır. Artan pH değerlerinde, kullanılan $\text{Ti/Ru}_{0,7}\text{-Ir}_{0,3}\text{O}_2$ anodun yüzeyindeki $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin adsorpsiyon oranı azalmaktadır. Bu sebeple reaksiyon esnasında meydana gelen $\text{OH}^\bullet$ radikalleri, daha düşük oksidasyon potansiyeli olan H_2O_2 gibi oksidanlara (Tablo 2.3.) dönüşmektedir (Raghu ve ark., 2009; Kaur ve ark., 2017; GilPavas ve ark., 2018). Dolayısıyla yüksek pH değerlerinde, düşük giderim verimleri elde edilmektedir.

Tablo 4.15. pH değerlerine bağlı KOİ değerleri ve giderim yüzdeleri (C_{0-KOI} : 1251,86 mg/L; V: 200 mL; i: 3,98 mA/cm², t: 45 dk; karıştırma hızı $\approx$ 200 rpm).

pH	KOİ _{Çıkış} (mg/L)	% KOİ Giderim Verimi
2	333,84	73,33
4	333,84	73,33
6	330,50	73,60
8	370,50	70,40
10	375,00	70,04

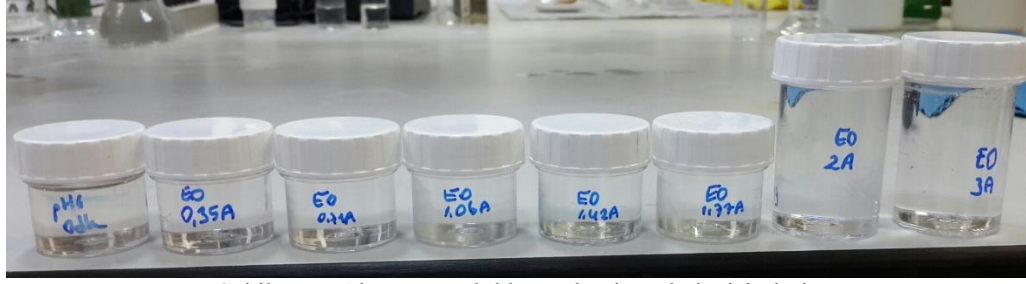
Şekil 4.28.'de 45. dk'da alınan numunelerde maksimum KOİ giderim verimi % 73,60 elde edilmiştir. Mevcut numune için optimum pH değeri 6 kabul edilmiştir.



Şekil 4.28. Çalışılan pH değerlerine bağlı % KOİ giderim verimleri (C_{0-KOI} : 1251,86 mg/L; V: 200 mL; i: 3,98 mA/cm²; t: 45 dk; karıştırma hızı $\approx$ 200 rpm değerleri sabit tutularak, pH: 2, 4, 6, 8, 10 değerlerine bağlı etkiler incelendi.).

4.3.2. Akım yoğunluğunun etkisi

EO prosesinde akım yoğunluğunun (i) KOİ giderim verimleri üzerine etkisini incelemek için; i: 1,59; 3,18; 3,98; 4,77; 6,36; 7,95; 8,97; 13,45 mA/cm² olmak üzere 8 farklı değerde ve pH: 6, t: 45 dk, karıştırma hızı $\approx$ 200 rpm parametreleri sabit tutularak deneyler yürütülmüştür. Akım yoğunluğu iletkenliğe bağlı olarak değiştiği bilinmektedir. EC prosesinde iletkenlik çalışıldığı için ardından çalışılan EO prosesinde EC'den gelen NaCl, EO prosesi için yeterli akım yoğunluğunu sağlamaktadır. Şekil 4.29.'da mevcut deney setinde 45 dk sonunda alınan numunelerdeki renk değişimleri görülmektedir.



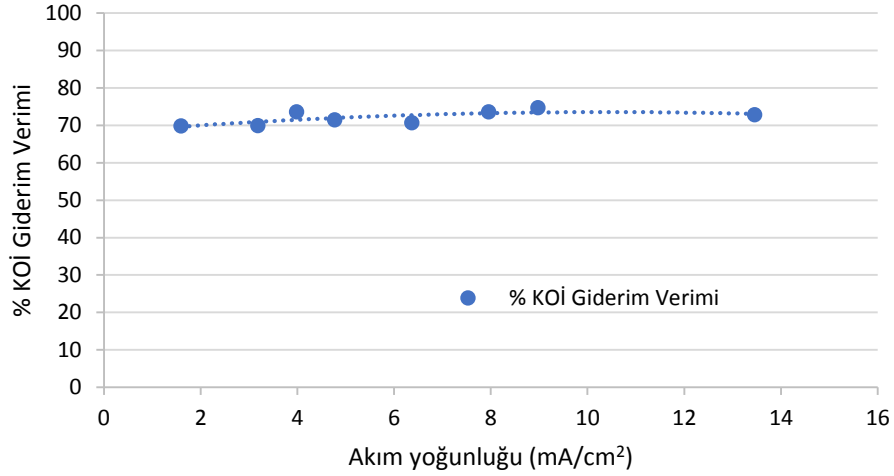
Şekil 4.29. Akım yoğunluklarına bağlı renk değişimleri.

Düşük oksidasyon özelliğine (aktif anot) sahip olan $\text{Ti/Ru}_{0,7}\text{-Ir}_{0,3}\text{O}_2$ elektrot kullanarak direkt (2.28) ve EC prosesinden gelen elektrolit olan NaCl tuzu varlığında dolaylı (2.30) oksidasyon meydana getirdiği bilinen reaksiyon mekanizmalarıyla deneyler gerçekleştirilmiştir. Nötrale yakın olan pH 6'da yürütülen akım yoğunluğu çalışması neticesinde Tablo 4.16.'da KOİ için yaklaşık olarak aynı sonuçlar elde edildiği görülmektedir. i : $8,97 \text{ mA/cm}^2$ değerinde maksimum KOİ giderimi elde edildiği EO prosesinde, nötrale yakın olan pH 6'da $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin yerine oksitleme potansiyeli daha düşük olan H_2O_2 gibi oksidanlara (Tablo 2.3.) dönüşürken ve NaCl tuzu sebebiyle HOCl reaksiyon esnasında açığa çıkmaktadır. Mevcut nötrale yakın pH değerinde, kullanılmakta olan $\text{Ti/Ru}_{0,7}\text{-Ir}_{0,3}\text{O}_2$ elektrodun yüzeyindeki $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin adsorpsiyon oranının azalmaktadır. dönüşümü azalmaktadır (Raghu ve ark., 2009; Kaur ve ark., 2017; GilPavas ve ark., 2018). Dolayısıyla mevcut reaksiyon mekanizması sebebiyle pH 6 ve i : $1,65 \text{ mA/cm}^2$ değerlerinde, asidik pH değerlerine nispeten (oksidan türlerinin değişmesi sebebiyle) daha düşük KOİ verimi elde edilmiştir.

Tablo 4.16. Akım yoğunluğuna bağlı KOİ değerleri ($C_{0\text{-KOİ}}$: $1251,86 \text{ mg/L}$; V : 200 mL ; pH: 6; t : 45 dk; karıştırma hızı $\approx 200 \text{ rpm}$).

$i \text{ (mA/cm}^2\text{)}$	$\text{KOİ}_{\text{Çıkış}} \text{ (mg/L)}$	% KOİ Giderim Verimi
1.59	377,50	69,84
3.18	377,17	69,87
3.98	330,50	73,60
4.77	357,17	71,47
6.36	367,17	70,67
7.95	330,50	73,60
8.97	317,17	74,66
13.45	340,50	72,80

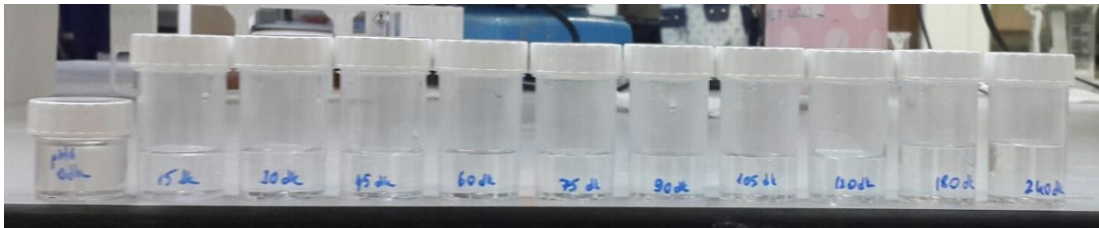
Şekil 4.30.'da pH 6'da maksimum KOİ giderim verimi % 74,66 olarak elde edilmiştir. Mevcut numune için optimum akım yoğunluğu değeri i: 8,97 mA/cm² kabul edilmiştir.



Şekil 4.30. Çalışılan akım yoğunluğu değerlerine bağlı % KOİ giderim verimleri (C_{0-KOI} : 1251,86 mg/L; V: 200 mL; pH: 6; t: 45 dk; karıştırma hızı $\approx$ 200 rpm değerleri sabit tutularak, i: 1,59; 3,18; 4,77; 6,36; 7,95; 8,97; 13,45 mA/cm² değerlerine bağlı etkiler incelendi.).

4.3.3. Sürenin etkisi

EO prosesinde sürenin (t) KOİ giderim verimleri üzerine etkisini incelemek için; t: 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 180, 240 dk olmak üzere 10 farklı değerde ve pH:6, i: 8,97 mA/cm², karıştırma hızı $\approx$ 200 rpm parametreleri sabit tutularak deneyler yürütülmüştür. Aradan geçen süre ile birlikte reaktörde dolayısıyla numunede sıcaklık artışı meydana gelmesi giderim verimini düşürmüştür. Sıcaklığa bağlı pH ve dolayısıyla muhtemel olarak renk yoğunluğu üzerinde de olumsuz etkiye sebep olmuştur.



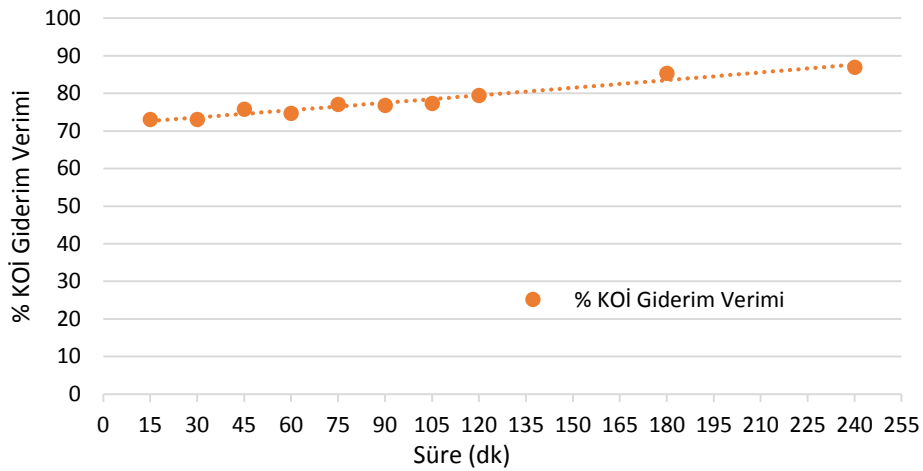
Şekil 4.31. Süreye bağlı renk değişimleri.

Düşük oksidasyon özelliğine (aktif anot) sahip olan $\text{Ti/Ru}_{0,7}\text{-Ir}_{0,3}\text{O}_2$ elektrot kullanarak direkt (2.28) ve EC prosesinden gelen elektrolit olan NaCl tuzu varlığında dolaylı (2.30) oksidasyon meydana getirdiği bilinen reaksiyon mekanizmalarıyla deneyler gerçekleştirilmiştir. Nötrale yakın olan pH 6 ve i: 8,97 mA/cm² parametreleri sabit tutularak yürütülen süre çalışması neticesinde Tablo 4.17.'de KOİ için % 73,07'den % 86,91'e zamana bağlı olarak oldukça küçük miktarlarda artan giderim sonuçları elde edildiği görülmektedir. Maksimum KOİ gideriminin elde edildiği EO prosesinde, nötrale yakın olan pH 6'da OH[•] radikallerinin yerine oksitleme potansiyeli daha düşük olan H₂O₂ gibi oksidanlara (Tablo 2.3.) dönüşürken ve NaCl tuzu sebebiyle HOCl reaksiyon esnasında açığa çıkmaktadır. Mevcut nötrale yakın pH değerinde, kullanılmakta olan $\text{Ti/Ru}_{0,7}\text{-Ir}_{0,3}\text{O}_2$ elektrodun yüzeyindeki OH[•] radikallerinin adsorpsiyon oranının azalmaktadır. dönüşümü azalmaktadır (Raghu ve ark., 2009; Kaur ve ark., 2017; GilPavas ve ark., 2018). Dolayısıyla mevcut reaksiyon mekanizması sebebiyle pH 6 ve i: 1,65 mA/cm² değerlerinde, asidik pH değerlerine nispeten (oksidan türlerinin değişmesi sebebiyle) daha düşük KOİ verimi elde edilmiştir. Fakat deney esnasında aradan geçen süre (yaklaşık 1,5 saat ve sonrası) ile birlikte reaktörde dolayısıyla numunede sıcaklık artışı meydana gelmiştir. Reaktörde, sıcaklığın artması neticesinde elektrotlarda oluşan aşırı gerilim azalmaktadır. Reaksiyonun çok negatif potansiyelde gerçekleşmesi durumunda sıcaklıkta meydana gelen artış verimi azaltacaktır. Dolayısıyla reaksiyon esnasındaki sıcaklık artışıyla birlikte elektrotlar arasında oluşan aşırı gerilim azalmakta ve anota hareket artmaktadır (Kısacık, 2010). Dahası Tablo 2.4.'te yer alan elektrotların oksidasyon potansiyellerine bakıldığında aktif anot özelliğine sahip olan $\text{Ti/Ru}_{0,7}\text{-Ir}_{0,3}\text{O}_2$ elektrodun yaklaşık 1,5 eV gibi düşük oksitleme potansiyelinden dolayı analizlerde kullanılan elektrotta kısmi organik madde giderimi elde edilebildiği bilinmektedir. Mevcut reaksiyon mekanizması sebebiyle pH: 6, i: 8,97 mA/cm², t: 240 dk değerlerinde reaksiyon mekanizmasındaki olumsuzluklara rağmen nispeten yüksek KOİ giderim verimi elde edilmiştir.

Tablo 4.17. Çalışılan süreye bağlı KOİ değerleri ve giderim yüzdeleri (C_{0-KOI} : 1251,86 mg/L; V: 200 mL; pH: 6; i: 8,97 mA/cm²; karıştırma hızı $\approx$ 200 rpm).

Süre (dk)	KOİ _{Çıkış} (mg/L)	% KOİ Giderim Verimi
15	337,17	73,07
30	337,17	73,07
45	303,84	75,73
60	317,17	74,66
75	287,17	77,06
90	290,50	76,79
105	283,84	77,33
120	257,17	79,46
180	183,84	85,31
240	163,84	86,91

EC+EO prosesi süre çalışması neticesinde Şekil 4.32.'de görüldüğü üzere 240. dk'da KOİ giderim verimi % 86,91 olarak elde edilmiştir. Bu sebeple mevcut deney sonucunda maksimum KOİ gideriminin sağlandığı optimum süre 240 dk olarak kabul edilmiştir.



Şekil 4.32. Çalışılan akım yoğunluğu değerlerine bağlı % KOİ giderim verimleri (C_{0-KOI} : 1251,86 mg/L; V: 200 mL; pH: 6; i: 8,97 mA/cm²; karıştırma hızı $\approx$ 200 rpm değerleri sabit tutularak t: 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 180, 240 dk değerlerine bağlı etkiler incelendi.).

4.4. Elektrokimyasal Proseslerin Kinetik Açidan Değerlendirilmesi

4.4.1. Ti/Ru_{0,7}-Ir_{0,3}O₂ elektrot kullanarak EO prosesinin kinetik açıdan değerlendirilmesi

Boyama prosesi ardından yıkama yapılmaksızın boya tankından direkt olarak alınan atıksuyun, Ti/Ru_{0,7}-Ir_{0,3}O₂ elektrot kullanarak uygulanan EO prosesi için farklı kinetik modeller incelenmiştir. Tablo 4.18.'de görüldüğü gibi EO prosesinin, kinetiğini sağlayan en uygun model korelasyon katsayısı (R²) 0,9541 olan birinci mertebe denklemi olarak bulunmuştur. Birinci mertebe denklemi, aşağıdaki eşitlik (4.1) kullanılarak hesaplanmıştır (Rajeshwar ve ark., 2008).

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt \quad (4.1)$$

Co: KOİ başlangıç konsantrasyonunu (mg/L), C: KOİ_{Çıkış} konsantrasyonunu (mg/L), k: ortalama kütle taşınımı katsayısını (1/dk) ve t: proses süresini (dk) ifade etmektedir.

Tablo 4.18. EO prosesi için farklı kinetik modellerin değerlendirilmesi.

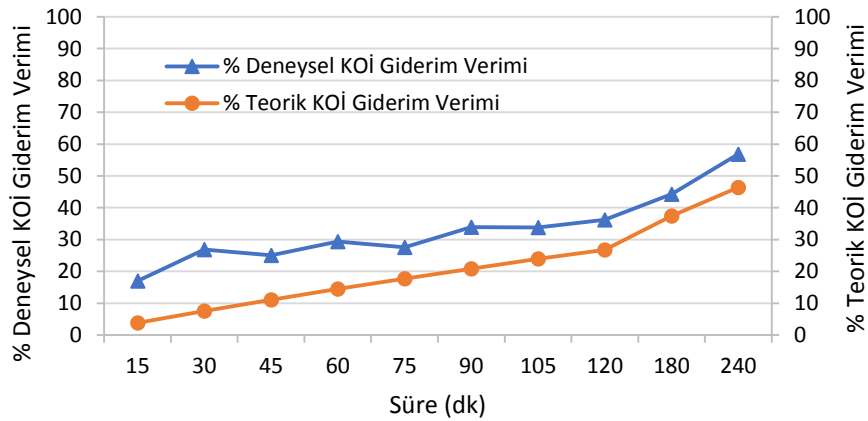
Kinetik model adı	R ²	k
1. mertebe	0,9541	0,0026
2. mertebe	0,9273	3,00E-06
Pseudo 2. mertebe	0,8886	1,62E-05

ln(Co/C) ve t değerleri ile çizilen birinci mertebe kinetik grafiğinden elde edilen verilerle teorik olarak KOİ_{Çıkış} değerleri hesaplanmıştır. Teorik olarak hesaplanan değerler ve deneysel değerler Tablo 4.19.'da yer almaktadır.

Tablo 4.19. EO prosesinde deneysel ve birinci mertebe kinetiği teorik $KOI_{Çıkış}$ değerleri (C_{0-KOI} : 1251,86 mg/L; NaCl miktarı 0,75 g/L; pH: 2; i: 4,77 mA/cm²; karıştırma hızı $\approx$ 200 rpm değerleri sabit tutularak t: 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 180, 240 dk değerleri verilen sıra ile araştırılmıştır.).

t (dk)	Deneysel $KOI_{Çıkış}$ (mg/L)	Teorik $KOI_{Çıkış}$ (mg/L)
15	1039,14	1203,98
30	916,17	1157,93
45	938,15	1113,64
60	883,76	1071,04
75	907,16	1030,07
90	828,03	990,67
105	828,2	952,78
120	798,76	916,34
180	697,81	783,98
240	539,88	670,74

Şekil 4.33.'te birinci mertebe kinetiği ile hesaplanan teorik $KOI_{Çıkış}$ giderim verim değerleri genel olarak lineer artış göstermektedir. Fakat 120. dk'dan sonra giderim veriminin daha da arttığı görülmektedir. Laboratuvarında deneysel yapılan çalışma neticesinde ise 30., 60. ve 90. dk'larda giderim veriminde, teoriğe göre artış göstermesi haricinde birinci mertebe kinetik model ve deneysel sonuçlardan yakaşık olarak aynı trendi takip eden giderim verimleri elde edilmiştir.



Şekil 4.33. EO prosesinde deneysel ve birinci mertebe kinetiği ile bulunan teorik $KOI_{Çıkış}$ giderim verimleri.

4.4.2. Demir elektrot kullanarak EC prosesinin kinetik açıdan değerlendirilmesi

Boyama prosesi ardından yıkama yapılmaksızın boya tankından direkt olarak alınan atıksuyun, demir elektrot kullanarak uygulanan EC prosesi için farklı kinetik

modeller incelenmiştir. Tablo 4.20.'de görüldüğü gibi EO prosesinin, kinetiğini sağlayan en uygun model korelasyon katsayısı (R^2) 0,9564 olan pseudo ikinci mertebe denklemi olarak bulunmuştur. Pseudo ikinci mertebe denklemi, aşağıdaki eşitlik (4.2) kullanılarak hesaplanmıştır (Özacar ve Şengil, 2004).

$$\frac{t}{C} = \frac{1}{k_2 C_e^2} + \frac{1}{C_e} t \quad (4.2)$$

C_e : Denge halindeki KOİ konsantrasyonunu (mg/L), C : t zamanındaki KOİ konsantrasyonunu (mg/L), k_2 : ortalama kütle taşınımı katsayısını (L/mg.dk) ve t : proses süresini (dk) ifade etmektedir.

Tablo 4.20. EC prosesi için farklı kinetik modellerin değerlendirilmesi.

Kinetik model adı	R^2	k
1. mertebe	0,5784	0,0289
2. mertebe	0,622	5,00E-05
Pseudo 2. mertebe	0,9564	2,22E-04

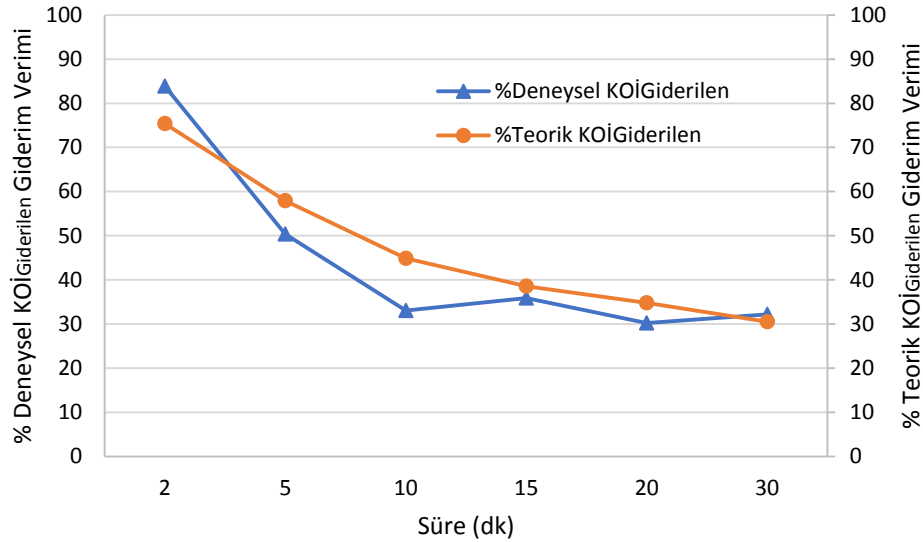
$t/C_{giderilen}$ ve t değerleri ile çizilen pseudo ikinci mertebe kinetik grafiğinden elde edilen verilerle teorik olarak $KOİ_{giderilen}$ değerleri hesaplanmıştır. Teorik olarak hesaplanan değerler ve deneysel değerler Tablo 4.21.'de yer almaktadır.

Tablo 4.21. EC prosesinde deneysel ve pseudo ikinci mertebe kinetiği teorik $KOİ_{giderilen}$ değerleri ($C_{0-KOİ}$: 1251,86 mg/L; NaCl miktarı 1 g/L; pH: 8; i : 1,65 mA/cm²; karıştırma hızı $\approx$ 100 rpm değerleri sabit tutularak t : 2, 5, 10, 15, 20, 30 dk değerleri verilen sıra ile araştırılmıştır.).

t (dk)	Deneysel $KOİ_{giderilen}$ (mg/L)	Teorik $KOİ_{giderilen}$ (mg/L)
2	202,05	307,69
5	621,11	526,32
10	837,94	689,66
15	802,83	769,23
20	873,87	816,33
30	849,09	869,57

Şekil 4.34.'te pseudo ikinci mertebe kinetiği ile hesaplanan teorik $KOİ_{giderilen}$ giderim verim değerleri genel olarak logaritmik azalma göstermektedir. Laboratuvar da deneysel yapılan çalışma neticesinde ise 10. dk sonuna kadar hızlı giderim veriminde artış görülmektedir. Sonrasında ise 15. ve 30.'dklarda başlangıca göre dalgalı olarak

aynı seyirde devam etmektedir. Fakat bu esnada en yüksek verim 20. dk'da elde edildiği grafikten açıkça görülmektedir. Pseudo ikinci mertebe kinetik model ve deneysel sonuçlardan yaklaşık olarak aynı trendi takip eden giderim verimleri elde



Şekil 4.34. EC prosesinde deneysel ve pseudo ikinci mertebe kinetiği ile bulunan teorik KOİ_{Giderilen} giderim verimleri.

4.4.3. EC+EO prosesinin kinetik açıdan değerlendirilmesi

Boyama prosesi ardından yıkama yapılmaksızın boya tankından direkt olarak alınan atıksu, EC prosesi neticesinde elde edilen optimum değerler (NaCl dozu: 1 g/L, pH: 8, i: 1,65 mA/cm², t: 20 dk) ile artırılmıştır. Artırılan suya, KOİ giderim verimini incelemek için ilave proses olarak EO (EC+EO) uygulanmıştır. Ti/Ru_{0,7}-Ir_{0,3}O₂ elektrot kullanarak ikincil arıtım olarak uygulanan EO prosesi için farklı kinetik modeller incelenmiştir. Tablo 4.22.'de görüldüğü gibi mevcut prosesin kinetiği EC prosesinde olduğu gibi, pseudo ikinci mertebe denklemi (4.2) kullanılarak elde edilmiştir. Kinetik hesaplamalarında en uygun model korelasyon katsayısı (R²) 0,9963 olarak bulunmuştur.

Tablo 4.22. EC+EO prosesi için farklı mertebedeki denklemler ile kinetik değerlendirme.

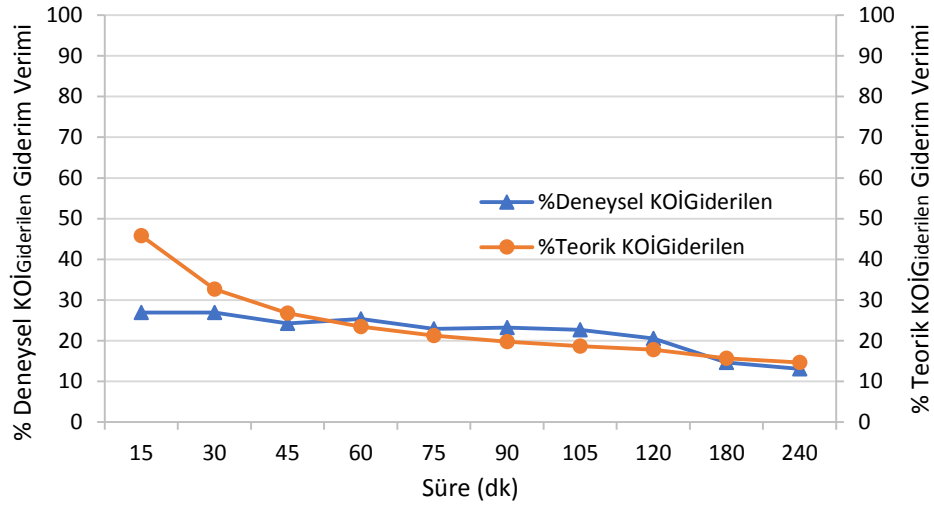
Kinetik model adı	R ²	k
1. mertebe	0,95	0,0035
2. mertebe	0,9307	1,00E-05
Pseudo 2. mertebe	0,9963	9,42E-05

$t/C_{\text{Giderilen}}$ ve t değerleri ile çizilen pseudo ikinci mertebe kinetik grafiğinden elde edilen verilerle teorik olarak $KO\dot{I}_{\text{Giderilen}}$ değerleri hesaplanmıştır. Teorik olarak hesaplanan değerler ve deneysel değerler Tablo 4.23.'te yer almaktadır.

Tablo 4.23. EC+ EO prosesinde deneysel ve pseudo ikinci mertebe kinetiği teorik $KO\dot{I}_{\text{giderilen}}$ değerleri ($C_{0-KO\dot{I}}$: 1251,86 mg/L; pH: 6; i : 8,97 mA/cm²; karıştırma hızı $\approx$ 200 rpm değerleri sabit tutularak t : 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 180, 240 dk değerleri verilen sıra ile araştırılmıştır.).

t (dk)	Deneysel $KO\dot{I}_{\text{Giderilen}}$ (mg/L)	Teorik $KO\dot{I}_{\text{Giderilen}}$ (mg/L)
15	914,69	678,73
30	914,69	842,70
45	948,02	916,50
60	934,69	958,47
75	964,69	985,55
90	961,36	1004,46
105	968,02	1018,43
120	994,69	1029,16
180	1068,02	1055,10
240	1088,02	1068,57

Şekil 4.35.'te pseudo ikinci mertebe kinetiği ile hesaplanan teorik $KO\dot{I}_{\text{Giderilen}}$ giderim verim değerleri geneel olarak logaritmik azalma eğilimindedirler. 60. dk'ya kadar hızlı azalma gösterirken sonrasında daha doğrusal ve az giderim verimleri elde edilmiştir. Laboratuvarda deneysel yapılan çalışma neticesinde ise ilk 30 dk sonuna kadar sabit giderim verimi elde edilirken 45. ve 120. dk arasında hafif dalgalı seyir söz konusudur. 120. ve 180. arasında giderim verimi artarken 180. ve 240. dk arasında yaklaşık olarak aynı olduğu grafikten açıkça görülmektedir.



Şekil 4.35. EC+EO prosesinde deneysel ve pseudo ikinci mertebe kinetiği ile bulunan teorik KOİ_{Giderilen} giderim verimleri.

4.5. Elektrokimyasal Proseslerin Maliyet Analizi

Atıksu arıtım metotlarının uygulanmasında pek çok parametre mevcuttur. Bunların en önemlilerinden biri maliyettir. EO, EC ve EC+EO proseslerinin arıtım metotlarına ait maliyeti bulabilmek için aşağıdaki elektriksel enerji tüketimi eşitliği (4.3) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$E = UI_{tEO} \quad (4.3)$$

E: Elektriksel enerji (Wh), U: Voltaj (V), I: Akım şiddeti (A) ve t: proses süresini ifade etmektedir.

KOİ parametresi mg/L olarak ölçülmektedir. Yukarıda verilen denklemle (4.3) laboratuvar ortamındaki küçük ölçekli reaktör hacminin, tesislerdeki enerji tüketim değerlerine uygulanabilir hale getirmek amaçlanmaktadır. Bu sebeple tesisteki su hacmi düşünüldüğünde ise enerji tüketimi hesabı kg KOİ başına harcanan enerji kWh olarak bulunmuştur.

4.5.1. EO prosesinin maliyet analizi

EO prosesi boyunca boyahane tankından yıkama yapılmaksızın alınan atıksu numunesinin arıtımı için çalışılan parametrelere bağlı olarak elektriksel enerji tüketimi değerleri Tablo 4.24.-4.26.'da görülmektedir. Elektriksel enerji tüketimi değerleri 4.3 denklemi kullanılarak hesaplanmış olup optimum şartlar için (pH: 2, i: 4,77 mA/cm², t: 240 dk) 269,67 kWh/kg KOİ olarak bulunmuştur.

Tablo 4.24. EO prosesinde pH'a bağlı olarak elektriksel enerji tüketimi (C_{0-KOİ}: 1251,86 mg/L; V: 500 mL; NaCl miktarı: 0,75 g/L; i: 3,98 mA/cm²; karıştırma hızı≈ 200 rpm değerleri sabit tutularak pH: 2, 4, 6, 8, 10 değerleri verilen sıra ile araştırılmıştır.).

pH	KOİ _{Giderilen} (mg/L)	% KOİ _{Çıkış}	Giderim Verimi	Enerji Tüketimi (kWh/kg KOİ)
2	398,69	31,85		42,33
4	234,69	18,75		71,90
6	293,69	23,46		57,46
8	261,69	20,90		64,48
10	219,69	17,55		76,81

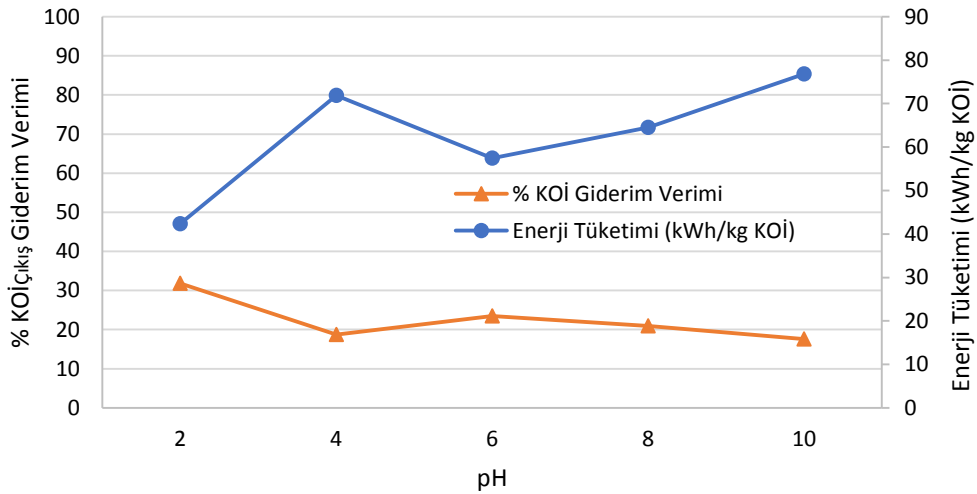
Tablo 4.25. EO prosesinde akım yoğunluğuna bağlı olarak elektriksel enerji tüketimi (C_{0-KOİ}: 1251,86 mg/L; V: 500 mL; pH:2; NaCl miktarı: 0,75 g/L; karıştırma hızı≈ 200 rpm değerleri sabit tutularak i: 1,59; 3,18; 4,77; 6,36; 7,95 mA/cm² değerleri verilen sıra ile araştırılmıştır.).

i (mA/cm ²)	KOİ _{Giderilen} (mg/L)	%KOİ	Giderim Verimi	Enerji Tüketimi (kWh/kg KOİ)
1,59	146,60	11,71		48,09
3,18	262,10	20,94		67,53
4,77	313,71	25,06		114,76
6,36	254,45	20,33		235,80
7,95	353,72	28,26		222,63

Tablo 4.26. EO prosesinde süreye bağlı olarak elektriksel enerji tüketimi (C_{0-KOİ}: 1251,86 mg/L; V: 500 mL; pH:2; NaCl miktarı: 0,75 g/L; i: 4,77 mA/cm²; karıştırma hızı≈ 200 rpm değerleri sabit tutularak t: 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 180, 240 dk değerleri verilen sıra ile araştırılmıştır.).

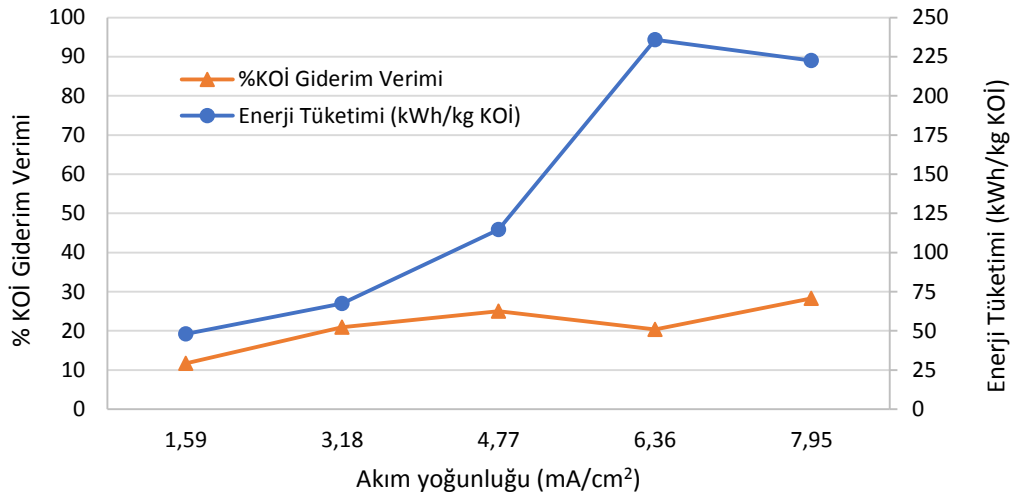
Süre (dk)	KOİ _{Giderilen} (mg/L)	%KOİ	Giderim Verimi	Enerji Tüketimi (kWh/kg KOİ)
15	212,72	16,99		56,41
30	335,69	26,82		71,49
45	313,71	25,06		114,76
60	368,10	29,40		130,40
75	344,70	27,54		174,06
90	423,83	33,86		169,88
105	423,66	33,84		198,27
120	453,10	36,19		211,87
180	554,05	44,26		259,90
240	711,98	56,87		269,67

EO prosesi için, pH, akım yoğunluğu ve süre parametrelerinin $KOI_{Çıkış}$ giderim verimi ve kwh/kg KOI olarak enerji tüketimi değerlerinin üzerine etkileri Şekil 4.36.-4.38.'de görülmektedir. Şekil 4.36.'da farklı pH değerlerine karşılık gelen, enerji tüketimi değerleri yer almaktadır. Genel olarak, 2'den 10'a artan pH değerlerinde (pH 4 haricinde) $KOI_{Çıkış}$ giderim verim değerleri doğrusal olarak azalırken, enerji tüketimi değerleri yaklaşık doğrusal olarak artmaktadır. Optimum değer olan pH 2'de ise $KOI_{Çıkış}$ değeri 1251,86 mg/L'den 853,17 mg/L değerine düşerek % 31,85 $KOI_{Çıkış}$ giderim verimi elde edilirken minimum enerji tüketimi olan 42,33 kWh/kg KOI olarak hesaplanmıştır.



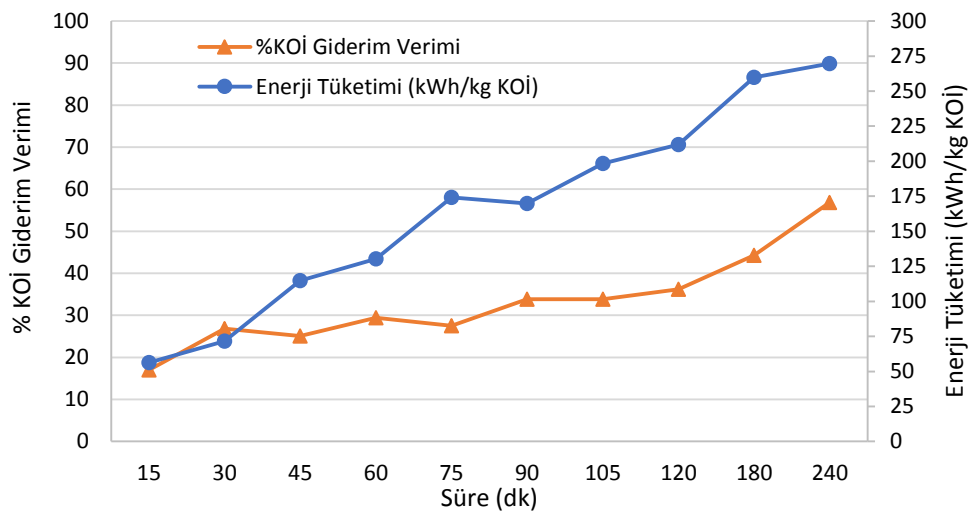
Şekil 4.36. EO prosesinde farklı pH değerlerinde KOI giderim verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisi (C_{0-KOI} : 1251,86 mg/L; V : 500 mL; NaCl miktarı: 0,75 g/L; i : 3,98 mA/cm²; karıştırma hızı $\approx$ 200 rpm değerleri sabit tutularak pH: 2, 4, 6, 8, 10 değerlerinde verilen sıra ile araştırılmıştır.).

Şekil 4.37.'de farklı akım yoğunluğu değerlerine karşılık gelen, enerji tüketimi değerleri yer almaktadır. Genel olarak, 1,59 mA/cm²'den 7,95 mA/cm²'ye artan akım yoğunluğu değerlerinde (i : 6,36 mA/cm² haricinde) $KOI_{Çıkış}$ giderim verim değerleri ve enerji tüketimi değerleri artış göstermektedir. Optimum değer olan i : 4,77 mA/cm²'de ise $KOI_{Çıkış}$ değeri 1251,86 mg/L'den 938,15 mg/L değerine düşerek % 25,06 $KOI_{Çıkış}$ giderim verimi elde edilirken enerji tüketimi değeri 114,76 kWh/kg KOI olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.37. EO prosesinde farklı akım şiddeti değerlerinin KOİ giderim verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisi (C_{0-KOI} : 1251,86 mg/L; V: 500 mL; pH: 2; NaCl miktarı: 0,75 g/L; karıştırma hızı $\approx$ 200 rpm değerleri sabit tutularak i: 1,59; 3,18; 3,98; 4,77; 6,36; 7,95 mA/cm² değerlerinde verilen sıra ile araştırılmıştır.).

Şekil 4.38.'de farklı süre değerlerine karşılık gelen, enerji tüketimi değerleri yer almaktadır. Genel olarak, 15 dk'dan 240 dk'ya artan süre değerlerinde (t: 240 dk haricinde) $KOI_{Çıkış}$ giderim verim değerleri ve enerji tüketimi değerleri artış göstermektedir. Optimum değer olan t: 240 dk'da ise $KOI_{Çıkış}$ değeri 1251,86 mg/L'den 539,88 mg/L değerine düşerek % 56,87 $KOI_{Çıkış}$ giderim verimi elde edilirken enerji tüketimi değeri 269,67 kWh/kg KOİ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.38. EO prosesinde farklı süre değerlerinin KOİ giderim verimi ve enerji tüketimi üzerine etkisi (C_{0-KOI} : 1251,86 mg/L; V: 500 mL; pH: 2; NaCl miktarı: 0,75 g/L; i: 4,77 mA/cm²; karıştırma hızı $\approx$ 200 rpm değerleri sabit tutularak t: 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 180, 240 dk değerlerinde verilen sıra ile araştırılmıştır.).

4.5.2. EC prosesinin maliyet analizi

EC prosesi boyunca boyahane tankından yıkama yapılmaksızın alınan atıksu numunesinin arıtımı için çalışılan parametrelere bağlı olarak elektriksel enerji tüketimi değerleri Tablo 4.27.-4.29.'da görülmektedir. Elektriksel enerji tüketimi değerleri 4.3 denklemi kullanılarak hesaplanmış olup optimum şartlar için (pH: 8, i: 1,65 mA/cm², t: 20 dk) 5,80 kWh/kg KOİ olarak bulunmuştur.

Tablo 4.27. EC prosesinde pH'a bağlı olarak elektriksel enerji tüketimi (C_{0-KOİ}: 1251,86 mg/L; V: 100 mL; NaCl miktarı: 1 g/L; i: 1,65 mA/cm²; karıştırma hızı≈ 100 rpm değerleri sabit tutularak pH: 2, 4, 6, 8, 10 değerleri verilen sıra ile araştırılmıştır.).

pH	KOİ _{Giderilen} (mg/L)	% KOİ Giderim Verimi	Enerji Tüketimi (kWh/kg KOİ)
2	799,69	63,88	6,34
4	854,97	68,30	5,93
6	849,84	67,89	5,96
8	873,87	69,81	5,80
10	846,54	67,62	5,99

Tablo 4.28. EC prosesinde akım yoğunluğuna bağlı olarak elektriksel enerji tüketimi (C_{0-KOİ}: 1251,86 mg/L; V: 500 mL; pH:8; NaCl miktarı: 1 g/L; karıştırma hızı≈ 100 rpm değerleri sabit tutularak i: 0,33; 0,82; 1,65; 2,47; 3,30 mA/cm² değerleri verilen sıra ile araştırılmıştır.).

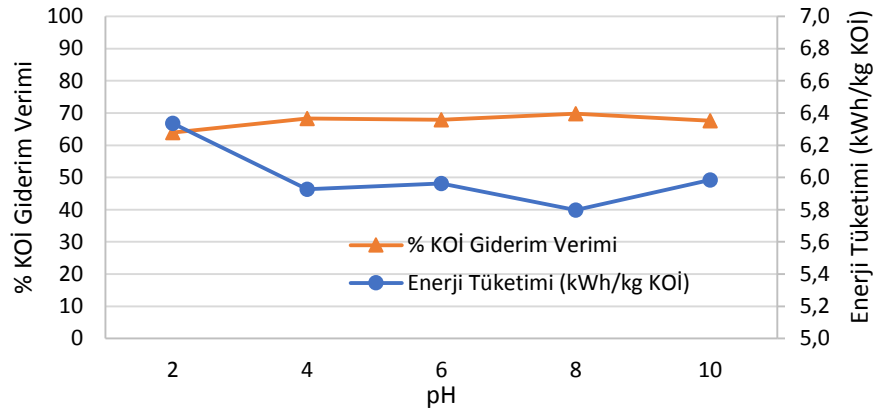
i (mA/cm ²)	KOİ _{Giderilen} (mg/L)	% KOİ Giderim Verimi	Enerji Tüketimi (kWh/kg KOİ)
0,33	233,92	18,69	0,94
0,82	760,16	60,72	1,49
1,65	873,87	69,81	5,80
2,47	851,95	68,05	9,98
3,30	846,48	67,62	15,28

Tablo 4.29. EC prosesinde süreye bağlı olarak elektriksel enerji tüketimi (C_{0-KOİ}: 1251,86 mg/L; V: 500 mL; pH:8; NaCl miktarı: 1 g/L; i: 1,65 mA/cm²; karıştırma hızı≈ 100 rpm değerleri sabit tutularak t: 2, 5, 10, 15, 20, 30 dk değerleri verilen sıra ile araştırılmıştır.).

t (dk)	KOİ _{Giderilen} (mg/L)	% KOİ Giderim Verimi	Enerji Tüketimi (kWh/kg KOİ)
2	202,05	16,14	2,51
5	621,11	49,61	2,04
10	837,94	66,94	3,02
15	802,83	64,13	4,73
20	873,87	69,81	5,80
30	849,09	67,83	8,95

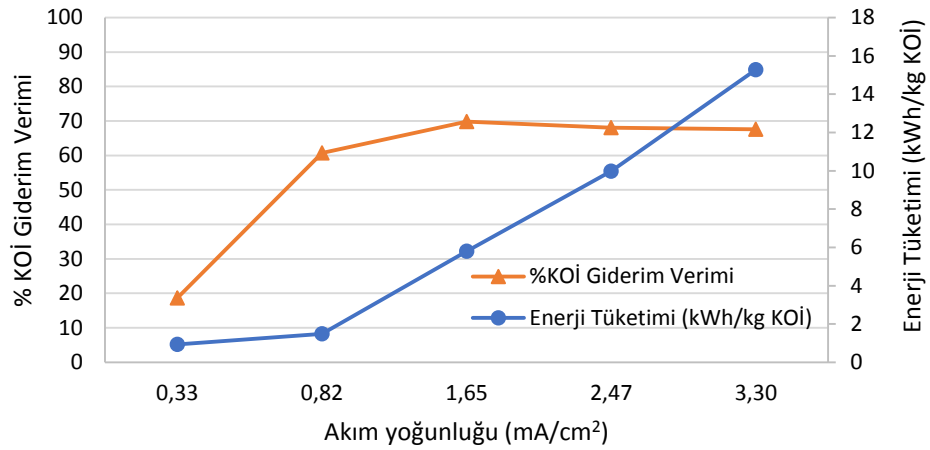
EC prosesi için, pH, akım yoğunluğu ve süre parametrelerinin KOİ_{Çıkış} giderim verimi ve kwh/kg KOİ olarak enerji tüketimi değerlerinin üzerine etkileri Şekil 4.39.-

4.41.'de görülmektedir. Şekil 4.39.'da farklı pH değerlerine karşılık gelen, enerji tüketimi değerleri yer almaktadır. Genel olarak, pH 'ta $KOI_{Çıkış}$ giderim verim değerleri dalgalı olarak artarken, enerji tüketimi değerleri dalgalı olarak azalma eğilimindedir. Optimum değer olan pH 8'de ise $KOI_{Çıkış}$ değeri 1251,86 mg/L'den 377,99 mg/L değerine düşerek % 69,81 $KOI_{Çıkış}$ giderim verimi elde edilirken enerji tüketimi değeri 5,80 kWh/kg KOI olarak hesaplanmıştır.



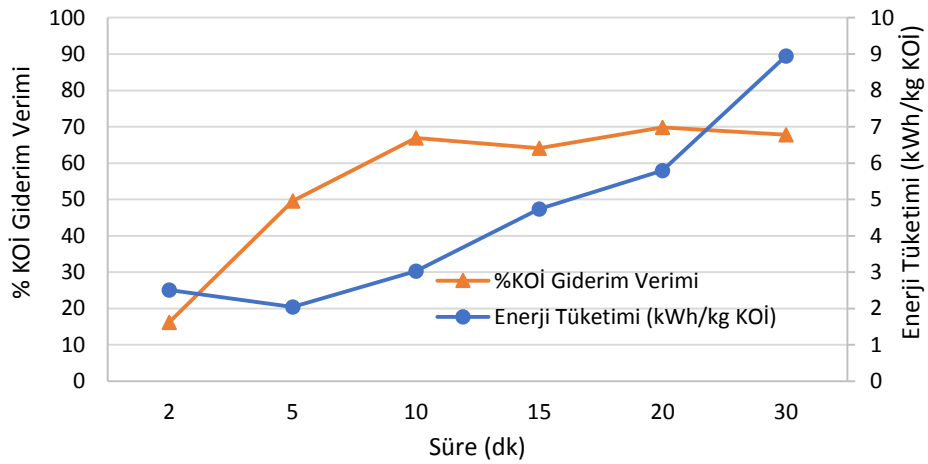
Şekil 4.39. EC prosesinde farklı pH değerlerindeki KOI giderim verimleri ve enerji tüketimi üzerine etkisi (C_{0-KOI} : 1251,86 mg/L; V : 100 mL; NaCl miktarı: 1 g/L; i : 1,65 mA/cm²; karıştırma hızı $\approx$ 100 rpm değerleri sabit tutularak pH: 2, 4, 6, 8, 10 değerlerinde verilen sıra ile araştırılmıştır.).

Şekil 4.40.'ta farklı akım yoğunluğu değerlerine karşılık gelen, enerji tüketimi değerleri yer almaktadır. Genel olarak, akım yoğunluğunda $KOI_{Çıkış}$ giderim verimi 0,33; 0,82; 1,65 mA/cm² değerlerinde artarken 2,47; 3,30 mA/cm² değerlerinde hafif azalma göstermektedir. Enerji tüketimi değerleri ise 0,33; 0,82 mA/cm² değerlerinde oldukça az artarken diğer değerlerde doğrusal ve yüksek değerlerde arttığı görülmektedir. Optimum değer olan i : 1,65 mA/cm²'de ise $KOI_{Çıkış}$ değeri 1251,86 mg/L'den 377,99 mg/L değerine düşerek % 69,81 $KOI_{Çıkış}$ giderim verimi elde edilirken enerji tüketimi değeri 5,80 kWh/kg KOI olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.40. EC prosesinde farklı akım yoğunluğu değerlerindeki KOİ giderim verimleri ve enerji tüketimi üzerine etkisi (C_{0-KOI} : 1251,86 mg/L; V: 100 mL; pH: 8; NaCl miktarı: 1 g/L; karıştırma hızı $\approx$ 100 rpm değerleri sabit tutularak i: 0,33; 0,82; 1,65; 2,47; 3,30 mA/cm² değerlerinde verilen sıra ile araştırılmıştır.).

Şekil 4.41.'de farklı süre değerlerine karşılık gelen, enerji tüketimi değerleri yer almaktadır. Genel olarak, KOİ_{Çıkış} giderim verim değerleri ve enerji tüketimi değerleri artış göstermektedir. Optimum değer olan t: 20 dk'da ise KOİ_{Çıkış} değeri 1251,86 mg/L'den 377,99 mg/L değerine düşerek % 69,81 KOİ_{Çıkış} giderim verimi elde edilirken enerji tüketimi değeri 5,80 kWh/kg KOİ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.41. EC prosesinde farklı süre değerlerindeki KOİ giderim verimleri ve enerji tüketimi üzerine etkisi (C_{0-KOI} : 1251,86 mg/L; V: 500 mL; pH:8; NaCl miktarı: 1 g/L; i: 1,65 mA/cm²; karıştırma hızı $\approx$ 100 rpm değerleri sabit tutularak t: 2, 5, 10, 15, 20, 30 dk değerleri verilen sıra ile araştırılmıştır.).

4.5.3. EC+EO prosesinin maliyet analizi

Boyama prosesi ardından yıkama yapılmaksızın boya tankından direkt olarak alınan atıksu, EC prosesi neticesinde elde edilen optimum değerler (NaCl dozu: 1 g/L, pH: 8, i: 1,65 mA/cm², t: 20 dk) ile arıtılmıştır. Arıtılan suya, KOİ giderim verimini incelemek için ilave proses olarak EO (EC+EO) uygulanmıştır. Ti/Ru_{0,7}-Ir_{0,3}O₂ elektrot kullanılarak ikincil arıtım olarak uygulanan EO prosesi için maliyet analizi yapılmıştır.

EC+EO prosesinde arıtım için çalışılan parametrelere bağlı olarak elektriksel enerji tüketimi değerleri Tablo 4.30.-4.32.'de görülmektedir. Elektriksel enerji tüketimi değerleri 4.3 denklemi kullanılarak hesaplanmış olup optimum şartlar için (pH: 6, i: 8,97 mA/cm², t: 240 dk) 1494,28 kWh/kg KOİ olarak bulunmuştur.

Tablo 4.30. EO prosesinde pH'a bağlı olarak elektriksel enerji tüketimi (C_{0-KOİ}: 377,99 mg/L; V: 200 mL; i: 3,98 mA/cm²; karıştırma hızı≈ 200 rpm değerleri sabit tutularak pH: 2, 4, 6, 8, 10 değerleri verilen sıra ile araştırılmıştır.).

pH	KOİ _{Giderilen} (mg/L)	% KOİ Giderim Verimi	Enerji Tüketimi (kWh/kg KOİ)
2	44,15	11,68	733,27
4	44,15	11,68	733,27
6	47,49	12,56	681,70
8	7,49	1,98	4322,26
10	2,99	0,79	10827,34

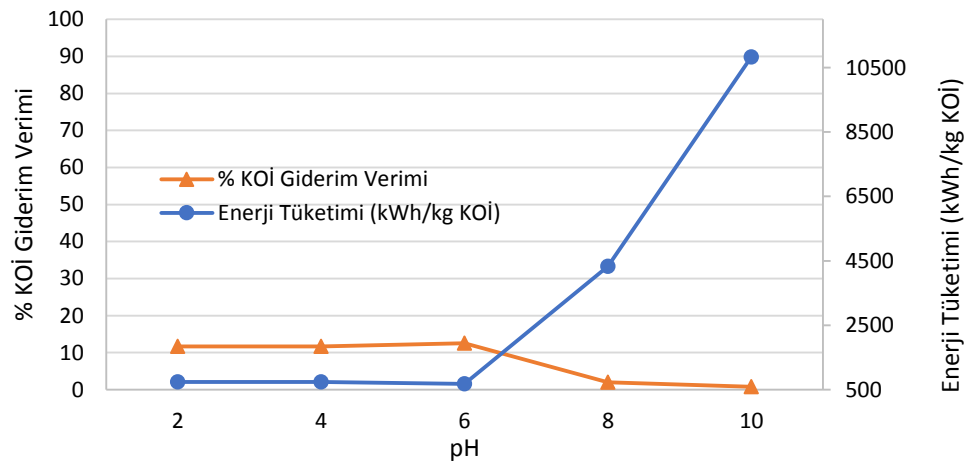
Tablo 4.31. EO prosesinde akım yoğunluğuna bağlı olarak elektriksel enerji tüketimi (C_{0-KOİ}: 377,99 mg/L; V: 200 mL; pH: 6; karıştırma hızı≈ 200 rpm değerleri sabit tutularak i: 1,59; 3,18; 4,77; 6,36; 7,95; 8,97; 13,45 mA/cm² değerleri verilen sıra ile araştırılmıştır.).

i (mA/cm ²)	KOİ _{Giderilen} (mg/L)	% KOİ Giderim Verimi	Enerji Tüketimi (kWh/kg KOİ)
1,59	0,49	0,13	15000,00
3,18	0,82	0,22	29222,56
3,98	47,49	12,56	681,70
4,77	20,82	5,51	2081,05
6,36	10,82	2,86	6004,16
7,95	47,49	12,56	1956,73
8,97	60,82	16,09	1849,72
13,45	37,49	9,92	4531,21

Tablo 4.32. EO prosesinde süreye bağlı olarak elektriksel enerji tüketimi (C_{0-KOI} : 377,99 mg/L; V: 200 mL; pH: 6; i: 8,97 mA/cm²; karıştırma hızı $\approx$ 200 rpm değerleri sabit tutularak t: 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 180, 240 dk değerleri verilen sıra ile araştırılmıştır.).

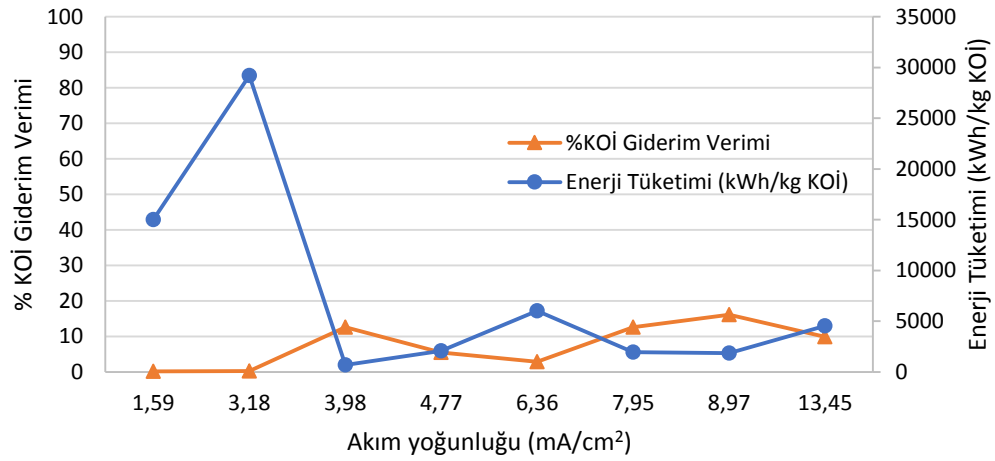
t (dk)	KOI _{Giderilen} (mg/L)	% KOİ Giderim Verimi	Enerji Tüketimi (kWh/kg KOİ)
15	40,82	10,80	489,96
30	40,82	10,80	979,91
45	74,15	19,62	809,17
60	60,82	16,09	1315,36
75	90,82	24,03	1101,08
90	87,49	23,15	1371,59
105	94,15	24,91	1486,99
120	120,82	31,96	1324,28
180	194,15	51,36	1236,16
240	214,15	56,65	1494,28

EC+EO prosesi için, pH, akım yoğunluğu ve süre parametrelerinin KOİ_{Çıkış} giderim verimi ve kwh/kg KOİ olarak enerji tüketimi değerlerinin üzerine etkileri Şekil 4.42.-4.44.'te görülmektedir. Şekil 4.42.'de farklı pH değerlerine karşılık gelen, enerji tüketimi değerleri yer almaktadır. Genel olarak, KOİ_{Çıkış} giderim verim değerleri pH 2, 4 ve 6'da oldukça az bir şekilde doğrusal olarak artarken, 6'dan 8'e keskin düşüş olduğu ardından ise 10'a doğru oldukça düşük değerde azalmakta olduğu görülmektedir. Enerji tüketiminde ise pH 2, 4 ve 6'da yaklaşık olarak aynı değerdeyken, 8 ve 10'da keskin bir yükseliş olduğu görülmektedir. Optimum değer olan pH 8'de ise KOİ_{Çıkış} değeri 377,99 mg/L'den 330,50 mg/L değerine düşerek % 73,60 KOİ_{Çıkış} giderim verimi elde edilirken enerji tüketimi değeri 681,70 kWh/kg KOİ olarak hesaplanmıştır.



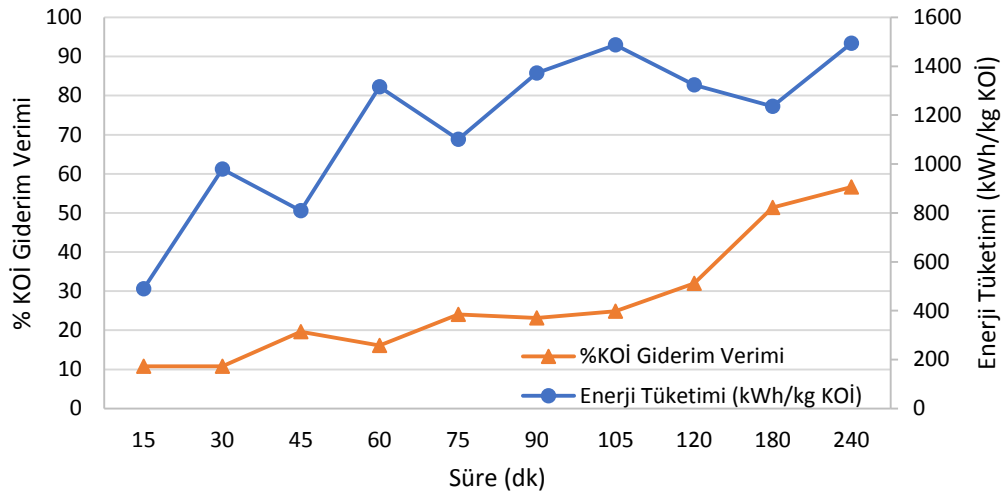
Şekil 4.42. EC+EO prosesinde farklı pH değerlerindeki KOİ giderim verimleri ve enerji tüketimi üzerine etkisi (C_{0-KOI} : 1251,86 mg/L; V: 200 mL; i: 8,97 mA/cm²; karıştırma hızı $\approx$ 200 rpm değerleri sabit tutularak pH: 2, 4, 6, 8, 10 değerlerinde verilen sıra ile araştırılmıştır.).

Şekil 4.43.'te farklı akım yoğunluğu değerlerine karşılık gelen, enerji tüketimi değerleri yer almaktadır. Genel olarak, akım yoğunluğunda $KOİ_{Çıkış}$ giderim verimi artan fakat oldukça ve keskin dalgalı bir trende sahiptir. Enerji tüketimi değerleri ise 1,59-3,18 mA/cm² değerlerinde oldukça keskin bir şekilde artarken, benzer şekilde 3,18-3,98 mA/cm² değerlerinde oldukça keskin bir şekilde azalmaktadır. Devamında ise dalgalı bir trende sahip olduğu görülmektedir. Optimum değer olan i: 8,97 mA/cm²'de ise $KOİ_{Çıkış}$ değeri 377,99 mg/L'den 317,17 mg/L değerine düşerek % 74,66 $KOİ_{Çıkış}$ giderim verimi elde edilirken enerji tüketimi değeri 1849,72 kWh/kg $KOİ$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.43. EC+EO prosesinde farklı akım yoğunluğu değerlerindeki $KOİ$ giderim verimleri ve enerji tüketimi üzerine etkisi ($C_{0-KOİ}$: 1251,86 mg/L; V: 200 mL; pH: 6; karıştırma hızı $\approx$ 200 rpm değerleri sabit tutularak i: 1,59; 3,18; 4,77; 6,36; 7,95; 8,97; 13,45 mA/cm² değerleri verilen sıra ile araştırılmıştır.).

Şekil 4.44.'te farklı süre değerlerine karşılık gelen, enerji tüketimi değerleri yer almaktadır. Genel olarak, $KOİ_{Çıkış}$ giderim verim değerleri ve enerji tüketimi değerleri dalgalı bir trend takip ederek artış göstermektedir. Optimum değer olan t: 240. dk'da ise $KOİ_{Çıkış}$ değeri 377,99 mg/L'den 163,84 mg/L değerine düşerek % 86,91 $KOİ_{Çıkış}$ giderim verimi elde edilirken enerji tüketimi değeri 1494,28 kWh/kg $KOİ$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.44. EC+EO prosesinde farklı süre değerlerindeki KOİ giderim verimleri ve enerji tüketimi üzerine etkisi ($C_{0-KOİ}$: 1251,86 mg/L; V: 200 mL; pH: 6; i: 8,97 mA/cm²; karıştırma hızı≈ 200 rpm değerleri sabit tutularak t: 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 180, 240 dk değerleri verilen sıra ile araştırılmıştır.).

EC prosesinin optimum koşulları olan pH: 8, i: 1,65 mA/cm² ve t: 20 dk değerleri için elektriksel enerji tüketimi değeri Tablo 4.29.'da da görüldüğü gibi 5,80 kWh/kg KOİ olarak hesaplanmıştır. EC+EO prosesinde ise numunenin arıtımı için çalışılan parametrelere bağlı olarak elektriksel enerji tüketimi değerleri Tablo 4.30.-4.32.'de görülmektedir. Giderilen KOİ ve deney setlerinde kullanılan akım yoğunluğu değerleri sebebiyle değişen voltaja bağlı olarak optimum elektriksel enerji tüketimi değerleri pH: 6, i: 8,97 mA/cm², t: 240 dk için 1494,28 kWh/kg KOİ olarak hesaplanmıştır. Dolayısıyla ardışık prosesler olan EC+EO'da elektriksel enerji tüketimlerinin toplanması neticesinde toplam maliyet değeri 1500,08 kWh/kg KOİ olarak bulunmuştur.

BÖLÜM 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

- Boyahane atıksuyu ile ilk çalışmalar esnasında parametre ve kullanılan kimyasal maddelere ait farklı dozlarda denemeler yapılmıştır. Fakat denemeler sonucu belirlenen doz ve değerlerin yakın aralıkları esas alınarak deneyler yürütülmüştür.
- Bu çalışmada, tekstil endüstrisi boyama tankından alınan atıksuyun; EO, EC ve EC ardından EO (EC+EO) olmak üzere 3 farklı yöntem ile arıtılması incelenmiştir.
- EO prosesinde aktif anot (düşük oksidasyon özelliğine sahip) olan Ti/Ru_{0,7}-Ir_{0,3}O₂ ve katot olarak paslanmaz çelik elektrot kullanılmıştır. Elektrolitik ortam oluşturmak için NaCl tuzu kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda optimum şartlar NaCl dozu: 0,75 g/L, pH: 2, i: 4,77 mA/cm², t: 240 dk olarak belirlenmiştir. Belirlenen optimum şartlarda KOİ giderim verimi % 56,87; renk giderim verim değerleri λ : 436, 525, 620 nm'de verilen sıra ile % 56,12; 71,59; 49,26 olarak elde edilmiştir.
- EO prosesinde, kinetik açıdan değerlendirildiğinde birinci merteye denklemi ile hesaplanarak korelasyon katsayısı (R^2) 0,9541 ve k: 0,0026 1/dk olarak bulunmuştur. Enerji tüketimi değeri ise 269,67 kWh/kg KOİ olarak hesaplanmıştır.
- EC prosesinde anot ve katot olarak demir elektrot kullanılmıştır. Elektrolitik ortam oluşturmak için NaCl tuzu kullanılmıştır. EC prosesi için, optimum şartlar NaCl dozu: 1 g/L, pH: 8, akım yoğunluğu: 1,65 mA/cm², süre: 20 dk olarak belirlenmiştir. Belirlenen optimum şartlarda KOİ giderim verimi % 69,81; renk giderim verim değerleri λ : 436, 525, 620 nm'de verilen sıra ile % 96,37; 98,38; 98,47 olarak elde edilmiştir.

- EC prosesi, kinetik açıdan değerlendirildiğinde pseudo ikinci mertebe denklemi ile hesaplanarak korelasyon katsayısı (R^2) 0,9564 ve k: 2,22E-04 1/dk olarak bulunmuştur. Enerji tüketim değeri ise 5,80 kWh/kg KOİ olarak bulunmuştur.
- EC+EO prosesi için optimum şartlar belirlenirken mevcut EC prosesindeki optimum koşullar sabit tutulmuştur. EO prosesi için ise optimum şartlar pH: 6, akım yoğunluğu: 8,97 mA/cm², süre: 240 dk olarak belirlenmiş. Belirlenen optimum şartlarda KOİ giderim verimi % 86,91 olarak elde edilmiştir.
- EC+EO prosesi için ise kinetik açıdan değerlendirildiğinde pseudo ikinci mertebe denklemi ile hesaplanarak korelasyon katsayısı (R^2) 0,9963 ve k: 9,42E-05 1/dk olarak bulunmuştur. Enerji tüketim değeri ise 1500,08 kWh/kg KOİ olarak bulunmuştur.
- Farklı içerikteki tekstil atıksularında EC+EO prosesi araştırılabilir. Literatürde EC+EO prosesi ile ilgili çalışmalar mevcut olmadığından bu tarz çalışmalarla literatüre katkı sağlanmış olacaktır.
- Boyahane atıksuyu yıkama yapılmaksızın alındığı için konsantre olması ve yapısındaki kompleks bileşikler sebebiyle BDD yada grafit gibi oksidasyon potansiyeli yüksek olan elektrotlar kullanarak EO ve Al elektrot ile EC proseslerinin uygulanabilir.

KAYNAKLAR

- Akyol, A. 2010. Fotokatalitik oksidasyon prosesi için uygun ZnO tutuklama yöntemi ve reaktör konfigürasyonunun geliştirilmesi. GYTE, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Altıkat, A. 2012. Fenollerin ileri oksidasyon prosesleriyle giderimi ve toksisite üzerine etkisinin incelenmesi. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Altunay, V. 2010. Boyar maddelerin gideriminde değişik adsorbanların kullanımının araştırılması: zeolit ve uçucu kül. Hacettepe Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Andrade L.S., Augusto L., Ruotolo M. 2007. On the performance of Fe and Fe, F doped Ti-Pt/PbO₂ electrodes in the electrooxidation of the Blue Reactive 19 dye in simulated textile wastewater. *Chemosphere*, 66: 2035-2043.
- Anglada, A., Urtiaga, A., Ortiz, I. 2009. Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 84: 1747–1755.
- APHA. 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20. Baskı. American Public Health Association, Washington, DC.
- APHA. 1999. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20. Baskı. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.
- Aquino, J.M., Rocha-Filho, R.C., Ruotolo, L.A.M., Bocchi, N., Biaggio, S.R. 2014. Electrochemical degradation of a real textile wastewater using β -PbO₂ and DSA[®] anodes. *Chemical Engineering Journal*, 251: 138–145.
- Arslan, A., Veli, S., Bingöl, D. 2014. Use of response surface methodology for pretreatment of hospital wastewater by O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂ processes. *Separation and Purification Technology*, 132: 561–567.
- Asghar, A., Raman, A.A.A., Daud, W.M.A.W. 2015. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. *Journal of Cleaner Production*, 87: 826-838.
- Bagotsky, V.S. 2005. Fundamentals of Electrochemistry. Wiley Interscience. Second edition, sf 524-525.
- Bahadır, E.B. 2012. Tekstil endüstrisi arıtılmış atıksularında renk ve öncelikli kirleticilerin ozon teknolojisi ile gideriminin araştırılması. Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.

- Barlas, H. 1999. Endüstriyel Atıksular İçin Renk Parametresi Önerisi, Türkiye’de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu, 14-15 Ekim Gebze Yte., 576-585.
- Başıbüyük, M., Yüceer, A., Yılmaz, T. 1998. Tekstil atıksularında renk giderilmesinde kullanılan ileri teknolojiler. 1. Atıksu Sempozyumu. Erciyes Üniversitesi. 82-86.
- Bhatnagar, R., Joshi, H., Mall, I.D., Srivastava, V.C. 2014. Electrochemical oxidation of textile industry wastewater by graphite electrodes. *Journal of environmental science and health part a-toxic/hazardous substances & environmental engineering*, 49 (8): 955-966.
- Birgül, A. 2006. Tekstil Endüstrisi Atıksu Arıtımında İleri Oksidasyon Proseslerinin Kullanımı. Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Brillas, E., Martínez-Huitle, C.A. 2015. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Appl. Catal. B: Environ*, 166–167, 603–643.
- Britto-Costa, P.H., Ruotolo, L.A.M. 2012. Phenol removal from wastewaters by electrochemical oxidation using boron doped diamond (BDD) and Ti/Ti_{0.7}Ru_{0.3}O₂ DSA® electrodes. *Br. J. Chem. Eng.*, 29(4):763–773.
- BS EN ISO 7887. 2011. Water quality — Examination and determination of colour.
- Cabeza A., Urtiaga A., Rivero M. J. 2007. Ammonium removal from landfill leachate by anodic oxidation, *Journal of Hazardous Materials*.
- Cavalcanti, E.B., Garcia-Segura, S., Centellas, F., Brillas, E. 2013. Electrochemical incineration of omeprazole in neutral aqueous medium using a platinum or boron-doped diamond anode: degradation kinetics and oxidation products. *Water Res.*, 47: 1803–1815.
- Cerqueira, A., Russo, C., Marques, M.R.C. 2009. Electroflocculation for textile wastewater treatment. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 26: 659-668.
- Chanworrawoot, K., Hunsom, M. 2012. Treatment of wastewater from pulp and paper mill industry by electrochemical methods in membrane reactor. *J. Environ. Manage*, 113: 399–406.
- Chen, G. 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 38(1): 11–41.
- Christie, R. 2001. *Colour Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, United Kingdom.
- Comninellis, C., Vercesi, G.P. 1991. Characterization of DSA®-type oxygen evolving electrodes: choice of a coating. *J. Appl. Electrochem*, 21: 335–345.
- Cooper, S.G. 1978. *The Textile Industry, Environmental Control and Energy Conservation*. Noyes Data Co., Park Ridge, New Jersey.
- Correia, V.M., Stephenson, T., Judd, S. J. 1994. Characterisation of textile wastewaters - a review. *Environmental Technology*, 15: 917-92.
- Costa, C.R., Olivi, P. 2009. Effect of chloride concentration on the electrochemical treatment of a synthetic tannery wastewater. *Electrochim. Acta*, 54: 2046–2052.

- Çalışır, M. 2010. Ardışık kesikli aktif çamur sisteminde arıtılmışsentetik tekstil terbiyesi atıksularındarenk giderimi ve ekonomik analizi. Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Çokay, E., Şengül, F. 2006. Toksik kirleticilerin ileri oksidasyon prosesleri ile arıtımı. Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fen ve Mühendislik Dergisi, 8(2): 1-9.
- Demir, A., Kanat, G. 2000. Atıksu Arıtımında Fiziksel, Kimyasal, Biyolojik metotlar. Yıldız Teknik Üniversitesi, Basım Merkezi, İstanbul.
- Demirbaş, E., Kobyay, M. 2017. Operating cost and treatment of metalworking fluidwastewater by chemical coagulation andelectrocoagulation processes. Process Safety and Environmental Protection, 105: 79–90.
- Dikmen, F. 1998. Tekstil Atıksularında Ozonla Renk Giderimi Üzerine Bir çalışma. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Dominguez, C.M., Oturan, N., Romero, A., Santos, A., Oturan, M.A. 2018. Lindane degradation by electrooxidation process: Effect of electrode materials on oxidation and mineralization kinetics. Water Research, 135: 220-230.
- EPA. 1997. Profile Of The Textile Industry, U.S. Government Printing Office Superintendent Of Documents, Washington.
- EPA. 2000. Emergency Planning And Community Right- To- Know Act Section 313 Reporting Guidance For The Textile Processing Industry. Washington.
- Eren, H. A., Anış, P. 2006. Tekstil boyama atıksularının ozonlama ile renk giderimi. Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 11, Sayı 1.
- Eyvaz, M., Kirlaroglu, M., Aktas, T.S., Yuksel, E. 2009. The effects of alternating current electrocoagulation on dye removal from aqueous solutions. Chemical Engineering Journal, 153: 16–22.
- Fierro, J. L. G. 2006. METALS OXIDES Chemistry and Applications. Taylor & Francis Group. London, New York.
- Fontecha-Cámara, M.A., Álvarez-Merino, M.A., Carrasco-Marín, F., López-Ramón, M. V., Moreno-Castilla, C. 2011. Heterogeneous and homogeneousFenton processes using activated carbon for the removal of the herbicideamitrole from water. Appl. Catal. B Environ., 101(3): 425-430.
- Fóti, G., Gandini, D., Comninellis, C., Perret, A., Haenni, W. 1999. Oxidation of organics by intermediates of water discharge on IrO₂ and synthetic diamond anodes. Electrochem. Solid-state Lett., 2: 228–230.
- Garcia-Segura, S., Brillas, E. 2011. Mineralization of therecalcitrant oxalic and oxamic acids by electrochemicaladvanced oxidation processes using a boron-doped diamondanode. Water Res, 45: 2975–2984.
- Garcia-Segura, S., Ocon, J.D., Chong, M.N. 2018. Electrochemical oxidation remediation of realwastewater effluents - A review. Process Safety and Environmental Protection, 113: 48–67.
- GilPavas, E., Dobrosz-Gómez, I., Gómez-Garciac, M.Á. 2018. Optimization of sequential chemical coagulation - electro-oxidation processfor the treatment of an industrial textile wastewater. Journal of Wate Process Engineering, 22: 73-79.

- GilPavas, E., Medina, J., Dobrosz-Gomez, I., Gomez-Garcia, M.A. 2014. Statistical optimization of industrial textile wastewater treatment by electrochemical methods. *Journal of applied electrochemistry*, 44 (12): 1421-1430.
- Göksu, M.Z.L. 2003. Su kirliliği. Nobel Kitabevi.
- Gümüş, D. 2009. Bir tekstil fabrikası atıksuyunun süperkritik su oksidasyonu ile arıtımı. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Hammami, S., Ouejhani, A., Bellakhal, N., Dachraoui, M. 2009. Application of Doehlert matrix to determine the optimal conditions of electrochemical treatment of tannery effluents. *J. Hazard. Mater.*, 163: 251–258.
- Hao, O.J., Kim, H., Chang, P.C, 2000. Decolorization of wastewater. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 30: 449–505.
- He, Y., Lin, H., Guo, Z., Zhang, W., Li, H., Huang, W. 2019. Recent developments and advances in boron-doped diamond electrodes for electrochemical oxidation of organic pollutants. *Separation and Purification Technology*, 212: 802–821.
- Huitle, C.A.M., Battisti, A.D., Ferro, S., Reyna, S., Lopez, M.C., Quiro, M.A. 2008. Removal of the pesticide methamidophos from aqueous solutions by electrooxidation using Pb/PbO₂ Ti/SnO₂, and Si/BDD electrodes, *Environ. Sci. Technol.*, 42: 6929–6935.
- IPPC. 2002. Tekstil Sanayii için En Uygun Teknikler Referans Dökümanı ve İlgili Yönetmelikler.
- İlhan, F., Kurt, U., Apaydın, Ö., Arslankaya, E., Gönüllü M.T. 2007. Elektrokimyasal arıtım ve uygulamaları: katı atık sızıntı suyu çalışması. TÜRKAY AB sürecinde Türkiye’de katı atık yönetimi ve çevre sorunları sempozyumu. Yıldız Teknik Üniversitesi, Makine Fakültesi, Endüstri Müh. Bölümü, İstanbul.
- İlter, M. 2015. Tekstil üretimi ve yardımcı kimyasallar. TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, İzmir.
- Kanlıoğlu, B.Ü. 2000. Pamuklu Tekstil Endüstrisi Atık sularında İyon Çifti Ekstraksiyonu Metodu İle Renk Giderimi. Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Kapalka, A., Fóti, G., Comninellis, C. 2008. Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. *J Appl. Electrochem.*, 38: 7–16.
- Kaur, P., Kushwaha, J.P., Kumar Sangal, V. 2018. Electrocatalytic oxidative treatment of real textile wastewater in continuous reactor: Degradation pathway and disposability study. *Journal of Hazardous Materials*, 346: 242–252.
- Kaur, P., Kushwaha, J.P., Kumar Sangal, V. 2017. Evaluation and disposability study of actual textile wastewater treatment by electro-oxidation method using Ti/RuO₂ anode. *Process Safety and Environmental Protection*, 111: 13-22.
- Khandegar, V., Saroha, A.K. 2013. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent – A review. *Journal of Environmental Management*, 128: 949-963.

- Khorram, A.G., Fallah, N. 2018. Treatment of textile dyeing factory wastewater by electrocoagulation with low sludge settling time: Optimization of operating parameters by RSM. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6: 635–642.
- Kırdar, E. 1995. *Tekstil Atıksularında Renk Giderimi*. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Kısacık, İ. 2010. Benzenin bor katkılı elmas (BDD) elektrot üzerinde elektrooksidasyonu. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi.
- Kitis, M., Kaplan, S.S. 2007. Advanced oxidation of natural organic matter using hydrogen peroxide and iron-coated pumice particles. *Chemosphere*, 68(10): 1846-1853.
- Koby, M., Can, O.T., Bayramoğlu, M. 2003. Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 100: 163–178.
- Koby, M., Gengec, E., Demirbas, E. 2016. Operating parameters and costs assessments of a real dyehouse wastewater effluent treated by a continuous electrocoagulation process. *Chemical Engineering and Processing*, 101: 87–100.
- Kocaer, F.O., Alkan, U. 2002. Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 1(7): 47-55.
- Koyuncu, İ. 2001. Nano Filtrasyon Membranları ile Tuz Gideriminde Organik İyon Etkisi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Köseoğlu, G. 2004. *Tekstil Endüstrisi Atıksularındaki Renk Sorununun İleri Aktif Çamurlu Ardişik Kesikli Biyoreaktör ile giderilmesi*. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Maezono, T., Tokumura, M., Sekine, M., Kawase, Y. 2011. Hydroxyl radical concentration profile in photo-Fenton oxidation process: generation and consumption of hydroxyl radicals during the discoloration of azo-dye Orange II. *Chemosphere*, 82: 1422–1430.
- Malinovic, B.N., Pavlovic, M.G., Djuricic, T. 2017. Electrocoagulation of textile wastewater containing a mixture of organic dyes by iron electrode. *J. Electrochem. Sci. Eng.* 7(2): 103-110.
- Marangozoğlu, T. 1994. *Tekstil Atıksularının Dekolorizasyonu*, Uludağ Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Lisans Tezi.
- Metcalf & Eddy. 2004. *Wastewater engineering, treatment and reuse*. 4. Baskı. McGraw-Hill yayını, Singapur, 1196-1197.
- Mıdık, F., 2011. *Reaktif Sarı 145 Azo Boyar Maddesinin Ve 2,4-Diklorofenoksiasetik Asit Pestisitinin Yüksüz Nano Demir, Fenton Ve Foto-Fenton Prosesleri İle Karşılaştırmalı Giderilmesi*. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi.
- Miwa, D.W., Malpass, G.R.P., Machado, S.A.S., Motheo, A.J. 2006. Electrochemical degradation of carbaryl on oxide electrodes, *Water Res.* 40: 3281–3289.

- Moreira, F.C., Boaventura, R.A.R., Brillas, E., Vilar, V. J. P. 2017. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental*, 202: 217–261.
- Moussa, D.T., El-Naas, M.H., Nasser, M., Al-Marri, M.J. 2017. A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. *Journal of Environmental Management*, 186: 24-41.
- Namal, O.Ö. 2017. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtımında Kullanılan Proseslerin Araştırılması. *Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 6: 388-396.
- Nandi, B.K., Patel, S. 2017. Effects of operational parameters on the removal of brilliant green dye from aqueous solutions by electrocoagulation. *Arabian Journal of Chemistry*, 10: 2961–2968.
- Nidheesh, P.V., Zhou, M., Oturan, M.A. 2018. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. *Chemosphere*, 197: 210-227.
- Olvera-Vargas, H., Oturan, N., Oturan, M.A., Brillas, E. 2015. Electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton treatments of the pharmaceutical ranitidine in pre-pilot flow plant scale. *Separation and Purification Technology*, 146: 127–135.
- Orts, F., del Río, A.I., Molina, J., Bonastre, J., Cases, F. 2018. Electrochemical treatment of real textile wastewater: Trichromy ProcionHEXL®. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 808: 387-394.
- Öden, M.K. 2015. Renkli atıksulardan endüstriyel atık malzeme (liç atığı) kullanılarak adsorpsiyon sisteminde boya giderimi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi.
- Özcan, Y., Ulusoy, E. 1984. Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği. Fatih Yayınevi, 1-598.
- Palma-Goyes, R. E., Silva-Agreto, J., Vazquez-Arenas, J., Romero-Ibarra, I., Torres-Palma, R. A. 2018. The effect of different operational parameters on the electrooxidation of indigo carmine on Ti/IrO₂-SnO₂-Sb₂O₃. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6: 3010-3017.
- Panizza, M., Cerisola, G. 2009. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chem. Rev.*, 109: 6541–6569.
- Paździor, K., Bilińska, L., Ledakowicz, S. 2018. A review of the existing and emerging technologies in the combination of AOPs and biological processes in industrial textile wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 1385-8947.
- Paździor, K., Wrebiak, J., Klepacz-Smółka, A., Gmurek, M., Bilińska, L., Kos, L., Sójka-Ledakowicz, J., Ledakowicz, S. 2017. Influence of ozonation and biodegradation on toxicity of industrial textile wastewater. *Journal of Environmental Management*, 195: 166-173.
- Pekel, L.C. 2009. Çöktürme Yönteminin Kullanıldığı Boya Atıksu Arıtma Sisteminin Genelleştirilmesi Tahmin Edici Kontrol (GPC) ile pH Kontrolü. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Peker, İ. 2007. Çevre Mühendisliği Kimyası. Birsan yayınevi.

- Peyton, G.R., Glaze, W.H. 1982. Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 2. Natural Trihalomethane Precursors, Environmental. Science Technology, 16 (8): 454-458.
- Pinheiro, H.M., Touraud, E., Thomas, O. 2004. Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. Dyes Pigments, 61: 121–139.
- Raghu, S., Lee, C.W., Chellammal, S., Palanichamy, S., Bashac, C.A. 2009. Evaluation of electrochemical oxidation techniques for degradation of dye effluents-A comparative approach. Journal of Hazardous Materials, 171: 748-754.
- Rajeshwar, K., Osugi, M.E., Chanmanee, W., Chenthamarakshan, C.R., Zaroni, M.V.B., Kajitvichyanukul, P., Krishnan-Ayer, R. 2008. Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 9: 171–192.
- Rajkumar, D., Palanivelu, K. 2004. Electrochemical treatment of industrial wastewater. J. Hazard. Mater. B, 113: 123–129.
- Sala, M., Gutiérrez-Bouzán, C. 2014. Electrochemical treatment of industrial wastewater and effluents reuse at laboratory and semi-industrial scale. J. Clean. Prod., 65: 458–464.
- Salazar, R., Ureta-Zañartu, M.S., González-Vargas, C., Brito, do Nascimento Brito, C., Martínez-Huitle, C.A. 2018. Electrochemical degradation of industrial textile dye disperse yellow 3: Role of electrocatalytic material and experimental conditions on the catalytic production of oxidants and oxidation pathway. Chemosphere, 198: 21-29.
- Samsunlu, A. 2005. Çevre Mühendisliği Kimyası. Birsen yayınevi.
- Samsunlu, A. 2011. Atıksuların arıtılması. Birsen Yayınevi, 3-15.
- Samsunlu, A. 2011. Çevre Mühendisliği Kimyası. Birsen yayınevi.
- Santos, A.B.D., Cervantes, F.J., Lier, J.B.V. 2007. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. Bioresource Technology, 98: 2369–2385.
- Santos, I.D., Dezotti, M., Dutra, A.J.B. 2013. Electrochemical treatment of effluents from petroleum industry using a Ti/RuO₂ anode. Chem. Eng. J., 226: 293–299.
- Särkkä, H., Bhatnagar, A., Sillanpää, M. 2015. Recent developments of electro-oxidation in water treatment—A review. Journal of Electroanalytical Chemistry, 754: 46–56.
- Scialdone, O., Galia, A., Randazzo, S. 2011. Oxidation of carboxylic acids in water at IrO₂-Ta₂O₅ and boron doped diamond anodes. Chem. Eng. J., 174: 266–274.
- Selçuk, H. 2005. Decolorization and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes, Dyes Pigments 64: 217–222.
- Serpek, B. 2013. Organik kimya tıp-veterinerlik-diş hekimliği-eczacılık. Nobel yayınevi.

- Sevimli, M. F. 2000. Tekstil Endüstrisi Atıksularından Ozonlama ile Renk Giderimi ve Ozonlamanın Biyolojik Arıtılabilirliğe Etkisi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Sillanpää, M., Ncibi, M. C., Matilainen, A. 2018. Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: A comprehensive review. *Journal of Environmental Management*, 208:56-76.
- Silva, L.G.M., Moreira, F.C., Souza, A.A.U., Souza, S.M.A.G.U., Boaventura, R.A.R., Vilar, V.J.P. 2018. Chemical and electrochemical advanced oxidation processes as a polishing step for textile wastewater treatment: A study regarding the discharge into the environment and the reuse in the textile industry. *Journal of Cleaner Production*, 6526: 31968.
- Smith, B. 1992. Reducing pollution in warp sizing and desizing. *Textile Chem. Color.*, 24(6): 30.
- Sözen, S. 1991. Tekstil Endüstrisinde Kirlenme Kontrolü. Su Kalitesi Kontrolü Dergisi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Szpyrkowicz, L., Kaul, S.N., Neti, R.N., Satyanarayan, S. 2005. Influence of anode material on electrochemical oxidation for the treatment of tannery wastewater. *Water Res.*, 39: 1601–1613.
- Şengül, F., Müezzinoğlu, A. 1997. Çevre Kimyası. Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları, İzmir.
- Tanattı, N.P. 2015. Biyodizel atıksularının elektrokoagülasyon ve ileri oksidasyon yöntemleri ile arıtılabilirliği. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Doktora Tezi.
- Tanrıseven Altun, Y. 2013. Applicability of advanced oxidation processes for the decolorization of textile wastewater. Fatih University, Environmental Engineering, degree of Master of Science.
- Türker, C. 2013. Tekstil endüstrisinde kullanılan yardımcı kimyasalları taşıyan ayırık akımların arıtılabilirliği. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Üner, H. 2002. Bir Tekstil Endüstrisi Boya Atıksularının Kimyasal Arıtılabilirliği. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Verma, A.K., Dash, R.R., Bhunia, P. 2012. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management*, 93: 154-168.
- Verma, A.K. 2017. Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation employing Fe-Al composite electrode. *Journal of Water Process Engineering*, 20: 168–172.
- Vijayakumar, V., Saravanathamizhan, R., Balasubramanian, N. 2016. Electro oxidation of dye effluent in a tubular electrochemical reactor using TiO₂/RuO₂ anode. *Journal of Water Process Engineering*, 9: 155–160.
- Watanabe, M., Ushiyama, T. 2000. Characteristics and Effective Applications of Polymer Coagulants, Technology Exchange Dept. Japan External Trade Organization.

- Welham, A. 2000. The theory of dyeing (and the secret of life). *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 116: 140-143.
- Zhang, A., Li, Y. 2014. Removal of phenolic endocrine disrupting compounds from waste activated sludge using UV, H₂O₂ and UV/H₂O₂ oxidation processes: Effects of reaction conditions and sludge matrix. *Science of the Total Environment*, 493: 307–323.
- Zhou, M., Liu, L., Jiao, Y., Wang, Q., Tan, Q. 2011. Treatment of high-salinity reverse osmosis concentrate by electrochemical oxidation on BDD and DSA electrodes. *Desalination*, 277: 201–206.
- Zou, J., Peng, X., Li, M., Xiong, Y., Wang, B., Dong, F., Wang, B. 2017. Electrochemical oxidation of COD from real textile wastewaters: Kinetic study and energy consumption. *Chemosphere*, 171: 332-338.



ÖZGEÇMİŞ

Betül KAMA, 28.01.1990'da İsviçre'de doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Sakarya'da tamamladı. 2008 yılında Sakarya Üniversitesi Vakfı Koleji'nden mezun oldu. 2008 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nü 2013 yılında, 2010 yılında çift anadal programı (ÇAP) ile başladığı Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi İnşaat Mühendisliği Bölümü'nü ise 2014 yılında bitirdi. 2014 yılında Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitime başladı. Halen Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.