

T.C.

150282



GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DİSPERS TEKSTİL BOYALARININ
ELEKTROKOAGÜLASYON İLE GİDERİMİ

150282

Elif ŞENTÜRK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI

Yrd.Doç.Dr. Mehmet KOBYA

GEBZE

2004

..Elif...ŞENTÜRK.....'ın tez çalışması, GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..12./01.../2004... tarih ve 2004./12... sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından Çevre...Müh...Böl..... Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE : Yrd.Doç.Dr. Mehmet KOBİA Bayram
(Tez Danışmanı) *M. Kobıa*

ÜYE : prof.Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU
M. Bayramoğlu

ÜYE : Prof. Dr. Bülent KESKİNLER *B. Keskinler*

ONAY

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 12./01/2004 tarih ve 2004./12... sayılı kararı.

Ahmet Çapoğlu
İmza / Mühür

Yrd. Doç. Dr. Ahmet ÇAPOĞLU
GYTE Mühendislik ve Fen Bil.
Enstitüsü Müdür Yardımcısı

ÖZET

Bu çalışmada elektrokoagülasyon (EC) ile dispers tekstil boyalarının (Dianix Navy 2S-G 200 ve Disperse Red 50) giderimi üzerine zamana bağlı olarak pH, akım yoğunluğu, iletkenlik ve konsantrasyon parametrelerinin etkileri araştırılmıştır. Ayrıca enerji ve elektrot tüketimi, yaş ve kuru olarak çamur miktarları hesaplanmıştır. Her bir parametre için elde edilen deneysel veriler lineerleştirilmiş birinci mertebe kinetik modeline göre analiz edilmiştir. Yapılan kinetik modellemelerde korelasyon katsayıları oldukça yüksek çıkmıştır.

Alüminyum elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon proseslerinde kirleticilerin giderimin de iki asıl etkileşme mekanizması mümkündür. Birincisi; pH 4.0-6.5 aralığında monomerik ve polimerik alüminyum hidroksit türlerinin çökelme mekanizması, ikincisi; pH>6.5 olduğunda $Al(OH)_3$ ve polimerik alüminyum hidroksit türlerinin adsorpsiyon mekanizmasıdır. Yapılan çalışmalarda elektrokoagülasyonun renk gideriminde oldukça etkili olduğu görülmüştür.

SUMMARY



In this study, the removal of disperse textile dyes (Dianix Navy S-2G 200 and Disperse Red 50) has been investigated. The effects of pH, current density, conductivity and, the initial dye concentration on the removal of dye have been explored as function of time. Energy and electrode consumption have been estimated. In addition, wet and dry sludge contents were determined. Experimental results were analysed using linearized first order kinetic model. In the kinetic modeling, correlation coefficients existed at high levels.

There are two mechanisms for removal of pollutants where aluminium electrode used in electrocoagulation process. The first mechanism is the precipitation of monomeric and polymeric aluminium hydroxide species at pH values between 4 and 6.5. The second mechanism occurs when pH is greater than 6.5 at which dye molecules adsorb to $\text{Al}(\text{OH})_3$ and polymeric aluminium hydroxide species. In this study electrocoagulation has been effective for decolorization.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında ilgi ve yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Mehmet KOBYA 'ya,

Çalışmalarım sırasında bilgi ve görüşleriyle yardımcı olan ve bu çalışmaların olgunlaşmasında büyük katkısı olan Sayın Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU 'na,

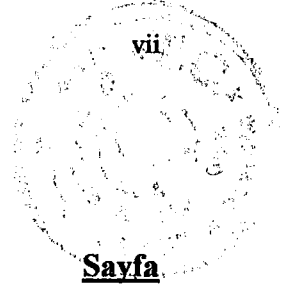
Laboratuar çalışmalarım sırasında zamanlarını ayırıp yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Tuğba İMRE ŞAHİN ve Özlem TOPRAK 'a,

Tezi hazırlamam sırasında yardımını gördüğüm Hale ASLAN' a,

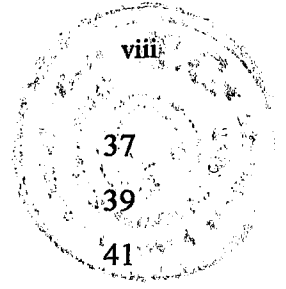
Tüm hayatım boyunca bana maddi ve manevi her konuda yardımcı olan, desteklerini esirgemeyen sevgili aileme,

En içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ



ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	2
2. TEKSTİL ATIKSULARI ARITIM TEKNOLOJİLERİ	3
2.1. Pamuklu, Yünlü ve Sentetik Tekstil Üretimi	9
2.2. Tekstil Boyaları ve Özellikleri	10
2.2.1. Çözünürlük Özelliklerine Göre Boyar Maddeler	11
2.2.2 Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler	12
2.2.3 Kimyasal Yapısına Göre Boyar Maddeler	16
2.2.3.1. Dispers Tekstil Boyaları ve Özellikleri	16
2.3. Boyama Atıksularının Özellikleri ve Arıtımı	19
2.3.1. Pamuklu, Yünlü ve Sentetik Tekstil Üretim Atıksularının Özellikleri	22
2.3.2. Tekstil Atıksularının Arıtım Yöntemleri	22
2.3.2.1. Tekstil Atıksularının Biyolojik Oksidasyonu	23
2.3.2.2. Tekstil Atıksularının Kimyasal Oksidasyonu	29
2.3.2.3. Tekstil Atıksularının Kimyasal İndirgeme ile Arıtımı	33
2.3.2.4. Tekstil Atıksularının Membran Prosesler ile Arıtımı	34
2.3.2.5. Tekstil Atıksularının Ters Osmoz ve Elektrodializ ile Arıtımı	34
2.3.2.6. Tekstil Atıksularının Adsorpsiyon ile Arıtımı	35
2.3.2.7. Tekstil Atıksularının Kimyasal Koagülasyon ile Arıtımı	35
3. ELEKTROKİMYASAL ARITIM PROSESLERİ	37



3.1. Elektrokimyasal Proseste Önemli Olan Bazı Tanımlar	
3.1.1. Faraday Kanunu ve Akım Verim İlişkisi	
3.2. Elektrokimyasal Atıksu Arıtım Prosesleri	
3.2.1. Elektrooksidasyon Prosesi ve Uygulamaları	41
3.2.2. Elektroflotasyon Prosesi ve Uygulamaları	47
3.2.3. Elektrokoagülasyon Prosesi ve Uygulamaları	50
3.2.3.1. Elektrokoagülasyonda Kullanılan Reaktör Tipleri	67
3.2.3.2. Elektrokoagülasyonun Teorisi	70
4. MATERYAL VE METOD	74
4.1. Materyal	74
4.2. Deney Düzenneği	74
4.3. Deneysel İşlem	75
4.4. Analitik Metod	76
4.4.1. Boya Konsantrasyonunun Belirlenmesi	76
4.4.2. Hesaplamalar ve Kullanılan Eşitlikler	78
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	81
5.1. EC Üzerine pH 'nın Etkisi	81
5.2. EC Üzerine Akım Yoğunluğunun Etkisi	88
5.3. EC Üzerine İletkenliğin Etkisi	92
5.4. EC Üzerine Boya Konsantrasyonunun Etkisi	95
5.5. Kinetik Modelleme	99
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	107
KAYNAKLAR	108
ÖZGEÇMİŞ	116

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

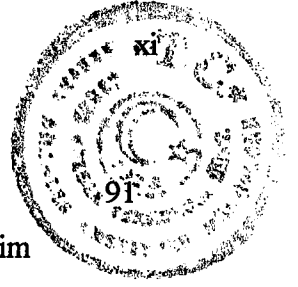


<u>Simge</u>	<u>Acıklama</u>	<u>Birim</u>
A	Aktif anot yüzey alanı	[cm ²]
C ₀	Boyanın deneye başlangıç konsantrasyonu	[mg/l]
C ₁	Boyanın deneyden sonraki konsantrasyonu	[mg/l]
CE	Faraday değeriindeki kayıp veya akım verimi	[-]
E	Elektrik enerjisi	[Wh]
F	Faraday sabiti ve 96485 C/mol	[C/mol]
I	Akım şiddeti	[A, mA]
I _j	Bir elektrottaki toplam akım	[A, mA]
J	Akım yoğunluğu	[mA/cm ²]
k, k ₁ ve k ₂	Birinci mertebe hız sabitleri	[-]
t _{lag}	Kritik konsantrasyon zamanı	dak.
M	Teorik olarak çözünen metalin (mol olarak) miktarı	[mol]
m _{act}	Pratikte çözünen metalin (mol olarak) miktarı	[mol]
M _A	Pratikte anot elektrottaki çözünme miktarı	[g]
M _{Ate}	Anot elektrottaki teorik çözünme miktarı	[g]
M _K	Pratikte katot elektrottaki çözünme miktarı	[g]
M _T	Toplam çözünen alüminyum miktarı	[g]
MA	Molekül ağırlığı	[g]
N	Çözünen metalin tesir değeri	[-]
pH	Çözeltideki hidrojen iyonu konsantrasyonu	[-]
q	Akımın miktarı (yük)	C
q _b	Birim alüminyum başına giderilen boya miktarı	[kg/kg]
q _p	oluşan ürünün harcadığı yük	C
q _T	toplam harcanan yük değerini	C
R	Boya giderme verimi	[%]
T	Sıcaklık	[°C, °K]
t	Zaman	[dak., h]
V	Volt	[Volt]

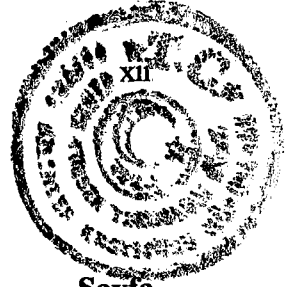
ŞEKİLLER DİZİNİ



<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1.	Elektrokimyasal Hücrenin Şematik Görünüşü 38
3.2.	Pilot Ölçekte Bir Elektrokimyasal Reaktör Sistemi 43
3.3.	Elektrokimyasal Dönüşüm veya Parçalanma Şematik Görünümü 43
3.4.	Paralel Bağlı Monopolar EC Reaktörü 67
3.5.	Seri Bağlı Monopolar EC Reaktörü 68
3.6.	Paralel Bağlı Bipolar EC Reaktörü 69
3.7.	Sulu Ortamda Alüminyum Kompleksleri ve pH İlişkisi 71
3.8.	Elektrokoagülasyonda Oluşacak Polimerik Al Türleri 72
4.1.	Kullanılan Tekstil Boyalarının Kimyasal Yapısı 74
4.2.	Deney Düzenekinin Şematik Diyagramı 75
4.3.	Dianix Navy S-2G 200 İçin Dalga boyu-Absorbans Eğrisi 77
4.4.	Disperse Red 50 İçin Dalga boyu-Absorbans Eğrisi 77
4.5.	Dianix Navy S-2G 200 için Absorbans-Konsantrasyon Arasındaki Kalibrasyon Eğrisi 78
4.6.	Disperse Red 50 için Absorbans-Konsantrasyon Arasındaki Kalibrasyon Eğrisi 78
5.1.	Dianix Navy S-2G 200 Dispers Tekstil Boya Giderimi Üzerine Başlangıç Çözelti pH 'sının Etkisi 81
5.2.	Disperse Red 50 Dispers Tekstil Boya Giderimi Üzerine Başlangıç Çözelti pH 'sının Etkisi 82
5.3(a-b)	Çözelti pH değerinin zamana göre değişimi 85
5.4(a-b)	Dianix Navy S-2G 200 ve Disperse Red 50 İçin Farklı pH 'larda Enerji Tüketimi 86
5.5.	Kullanılan Boyalar İçin pH 'larda Al Tüketim Miktarları 87
5.6.	Kullanılan Boyalar İçin pH 'larda Faradays/m ³ Değerleri 87
5.7(a-b)	Dispers Tekstil Boya Giderimi Üzerine Akım Yoğunluğunun Etkisi 89
5.8(a-b)	Dianix Navy S-2G 200 ve Disperse Red 50 Farklı Akım Yoğunluklarında Enerji Tüketimi 90



5.9.	Dianix Navy S-2G 200 ve Disperse Red 50 İçin Farklı Akım Yoğunluklarında Faradays/m ³ Değerleri	
5.10.	Kullanılan Boyalar İçin Farklı Akım Yoğunluklarında Al Tüketim Miktarları	91
5.11(a)	Dianix Navy S-2G-200 'ün EC Üzerine İletkenliğin Etkisi	92
5.11(b)	Disperse Red 50 'in EC Üzerine İletkenliğin Etkisi	93
5.12(a)	Dianix Navy S-2G 200 İçin Farklı İletkenlik Değerlerinde Enerji Tüketimi	93
5.12(b)	Disperse Red 50 İçin Farklı İletkenlik Değerlerinde Enerji Tüketimi	94
5.13.	Kullanılan Boyalar İçin Farklı İletkenliklerde Al Tüketim Miktarları	94
5.14.	Kullanılan Boyalar İçin Farklı İletkenliklerde Faradays	95
5.15(a-b)	Dispers Tekstil Boya Giderimi Üzerine Konsantrasyonun Etkisi	96
5.16(a)	Dianix Navy S-2G 200 İçin Farklı Konsantrasyonlarda Enerji Tüketimi	97
5.16(b)	Disperse Red 50 İçin Farklı Konsantrasyonlarda Enerji Tüketimi	97
5.17.	Kullanılan Boyalar İçin Farklı Konsantrasyonlarda Al Tüketim Miktarları	98
5.18.	Kullanılan Boyalar İçin Farklı Konsantrasyonlarda Faradays/m ³ Değerleri	98
5.19(a)	Kullanılan Boyalar İçin Farklı Konsantrasyonlarda Al Tüketim Miktarları	100
5.19(b)	Disperse Red 50 İçin Farklı pH 'larda Kinetik Model-Zaman İlişkileri	102

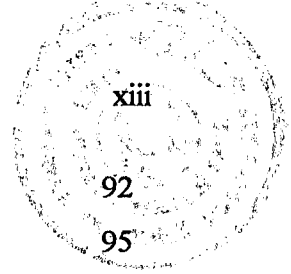


TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo

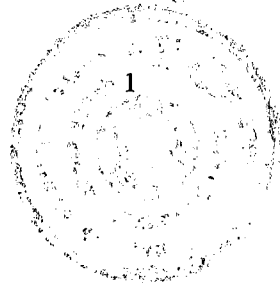
Sayfa

2.1.	SDC İzniyle Herbir Kimyasal Sınıf Uygulama Sınırları Arasındaki Dağılım	5
2.2.	Boyaların Uygulama Sınıfları ve Kimyasal Tipleri	6
2.3.	Çeşitli Boyalar ve Lif Kombinasyonları İçin Saptama Dereceleri	7
2.4.	Tekstil Atıksularının Çeşitli Teknolojiler İle Arıtım Sonuçlarının Değerlendirilmesi	21
2.5.	Adsorpsiyon ve Biyolojik Prosesler ile Tekstil ve Boya Atıksularının Arıtımı	24
2.6.	Bazı Oksidasyon Proseslerinin Arıtım Avantaj ve Dezavantajları	29
2.7.	Kimyasal Oksidasyon İşlemleri ile Tekstil ve Boya Atıksularının Arıtımı	31
3.1.	Elektrokimyasal Yükseltgenme ve İndirgenme Reaksiyonları	38
3.2.	Bazı Anot Elektrotlarının Renk ve COD Giderim Sonuçları	42
3.3.	Elektrokoagülasyonun Avantajları	54
3.4.	Elektrokoagülasyonun Dezavantajları	54
3.5.	EC ile Kentsel Atıksu Arıtım Sonuçları	64
3.6.	EC ile Kentsel Atıksu Arıtım Sonuçları	64
3.7.	Beef Rendering Plan Atıksularının EC Arıtım Sonuçları	64
3.8.	Domuz Mezbahane, İşleme ve Paketleme Proses Atıksularının EC Arıtım Sonuçları	64
3.9.	Piliç İşleme Tesisi Atıksularının EC Arıtım Sonuçları	65
3.10.	Balık İşleme Tesisi Atıksularının EC Arıtım Sonuçları	65
3.11.	Salada Yağ Üretim Tesisi Atıksuları EC Arıtım Sonuçları	65
3.13.	Acil Durumlarda (Deprem, yangın, fırtına veya toksik kirlenme gibi) EC ile İçme Suyu Eldesi	65
3.14.	Metal Kaplama Atıksularının Arıtımı	66
3.15.	Taşıt Yıkama ve Buharlama Temizleme Atıksuları EC Arıtım Sonuçları	66
3.16.	Nükleer Tesis Soğutma Sularından Metal İyon İzotoplarının Giderimi	66
3.17.	Al ³⁺ Sulu Ortamda Oluşan Hidroksi Kompleks Türleri (I: 0, 25°C)	71
5.1.	Farklı Başlangıç pH' larında Oluşan Çamur Miktarı	88



5.2.	Farklı Akım Yoğunluklarında Oluşan Çamur Miktarı	92
5.3.	Farklı İletkenliklerde Oluşan Çamur Miktarı	95
5.4.	Farklı Konsantrasyonlarda Oluşan Çamur Miktarı	99
5.5.	Farklı pH 'larda Elde Edilen Birinci Mertebe Kinetik Analiz Sonuçları	104
5.6.	Farklı Akım Yoğunluklarında Elde Edilen Birinci Mertebe Kinetik Analiz Sonuçları	105
5.7.	Farklı İletkenliklerde Elde Edilen Birinci Mertebe Kinetik Analiz Sonuçları	106
5.8.	Farklı Konsantrasyonlarda Elde Edilen Birinci Mertebe Kinetik Analiz Sonuçları	106





1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Günümüzde dünyadaki hızlı nüfus artışı ve endüstrileşme doğanın özümseyebileceği miktarın çok üstünde atıksu üretimine neden olmaktadır. Bu atıksuların boşaltıldıkları alıcı ortamlarda meydana getirdikleri kirlenme, ekolojik dengeyi bozmakta ve bu ortamların başka amaçla kullanılmalarını engellemektedir. Kentler içinde yada yakın çevrelerinde kurulmuş olan özellikle kimya, besin, tekstil, kağıt, deri endüstrisi gibi çeşitli fabrikalarda oluşan atıksular; kanalizasyona veya alıcı su ortamlarına deşarj edilmeden önce arıtılma zorunluluğu ilgili ülkelerin yasalarında ortaya konulmuştur.

Dünyadaki endüstriyel gelişmeye paralel olarak en hızlı gelişen sanayiler arasında tekstil endüstrisi gelmektedir. Bu endüstriden, atıksu hacmi ve kompozisyonu bakımından çok kompleks atıksular ortaya çıkmaktadır. Tekstil fabrikalarında üretim aşamalarına göre çeşitli bileşim ve miktarlarda atıksular oluşmaktadır. Bu atıksuların büyük bir kısmı ağartma, boyama ve yıkama işlemlerinden kaynaklanmaktadır. Renkli ve bulanık tekstil atıksularının en önemli etkisi deşarj edildiği alıcı su ortamlarında biyolojik ayrışabilirliğini ve bu ortamlardaki yaşamı zorlaştırmasıdır. Ayrıca tekstil boyalarının organik madde içeriği de oldukça yüksektir. Kompleks tekstil boyalarından kaynaklanan organik maddenin biyolojik parçalanabilirliği toksisitesinden dolayı diğer bir problemdir.

Ülkemizde tekstil fabrikalarının üretim tipine göre atıksularını doğaya vermeleri için uymaları gereken deşarj standartları Resmi gazete’de yayınlanan Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği’nde pH, kimyasal oksijen ihtiyacı, biyolojik oksijen ihtiyacı gibi parametreler başta olmak üzere yer almaktadır. Renk bu yönetmeliklerde bulunmamasına rağmen estetik açıdan istenmemektedir. Bu nedenle tekstil endüstrilerinden kaynaklanan atıksuların uygun ve etkili yöntemlerle giderilmesi büyük önem taşımaktadır. Boyar madde içeren tekstil endüstrisi atıksularına uygulanan mevcut renk giderme metotları rengin çamurda yoğunlaştırılması veya renkli moleküllerin kısmen yada tamamen parçalanmasını içermektedir. Kimyasal çöktürme yönteminde kullanılan kimyasalların maliyeti ve oluşan çamur problemi

şüphesiz yöntemin en büyük dezavantajlarıdır. Oksidasyon yöntemlerinin uygulanmasını sınırlayan faktör ise toksik yan ürünlerin oluşma potansiyelidir. Fiziksel yöntemler içinde yaygın şekilde kullanılan adsorpsiyon yönteminde aktif karbon kullanımı arıtım verimliliği açısından etkili olurken malzemenin pahalı oluşu ve rejenerasyon ihtiyacı dezavantaj oluşturmaktadır. Daha ucuz adsorbanların kullanımı rejenerasyon ihtiyacını ortadan kaldırırken bertaraf edilmesi gereken atık problemi doğmaktadır. Diğer bir fiziksel metot olan membran filtrelerde, ayırmadan sonra kalan konsantre atığın bertarafı, sermaye giderlerinin yüksekliği, membranların tıkanma olasılığı gibi dezavantajlar söz konusudur. İyon değiştiriciler için en büyük dezavantaj ise kuşkusuz yöntemin maliyetidir. Nispeten ucuz sistemler olan konvansiyonel aktif çamur sistemleri yalnız başına etkili bir renk giderimi sağlayamadığı için genellikle kimyasal ya da fiziksel yöntemlerle veya anaerobik yöntemle birlikte kullanılmaktadır. Bazı özel aerobik türlerin kullanılmasıyla etkin bir renk giderimi sağlanabilmesine rağmen, klasik aktif çamur sistemlerinde renk giderimi genel olarak biyokütle adsorpsiyonu ile gerçekleşmektedir. Sistemde renk giderim veriminin düşük olması, sistem çıkış suyunun alıcı ortam deşarjını su flora ve faunası açısından önemli bir risk teşkil etmektedir. Anaerobik arıtma ile ise boyar maddeye renk veren kromofor grupların parçalanarak yüksek bir KOİ giderim verimine ulaşılabilir. Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtılmasında son yıllarda elektrokimyasal yöntemler de uygulanmakta olup başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Elektrokoagülasyon (EC) ile dispers tekstil boyalarının (Dianix Navy 2S G 200 ve Disperse Red 50) arıtımı üzerine zamana bağlı olarak pH, akım yoğunluğu, boya konsantrasyonu ve iletkenlik etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar kullanılarak EC ile dispers boya giderim kinetikleri analiz edilerek açıklanmıştır. EC prosesinde oluşan çamur miktarının yanısıra, Faraday, enerji ve elektrot tüketim değerleri de hesaplanmıştır.



2. TEKSTİL ATIKSULARI ARITIM TEKNOLOJİLERİ

Farklı tekstil boyalarının kimyasal özellikleri çok fazla değişmekte olup, boyanacak malzemeye göre seçilir. Bundan dolayı boyama işlemi atıksu bileşimi üretilen tekstil ile değişir. Tekstil boyaları sürekli gelişerek yenilenir yani sürekli yeni daha iyi tekstil boyaları üretilir. Geliştirilen yeni boyalar boya üreticileri üzerinde baskı oluşturur. Bunun esas nedeni geliştirilen yeni boyaların daha az yardımcı kimyasalların kullanımı, tekstil endüstri çıkışları ile ilgili özellikle tuz ve çevre problemlerinin azaltılması başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. Bir boyama işleminde çok karışık veya kompleks bir atıksuyun oluşumu ile sonuçlanan farklı kimyasal sınıftan çok sayıda boyalar kullanılır. 1978 yılında bu %2 veya 9000 ton tahmin edilmekteydi ki dünya çapında 450000 ton boya üretildi. Üretim işlemlerinden 40000 ton veya %9 boya deşarj edilmiştir. Tekstil boyalarını kullanan tüm endüstrilerden deşarj edilen boya yaklaşık olarak toplam 50000 ton olduğu belirtilmiştir (Brown, 1987). 2000 yılında lif tüketiminde ortalama dünya çapında büyümesinin 23 milyon ton yükselecek pamuk tüketimi ile %2.2–2.6 olacağı ifade edilmektedir (Collishaw *et al.*, 1992). Pamuk tüketiminin artmasıyla aynı zamanda boya tüketimi artacak ve buna bağlı olarak tekstil boyalarını içeren atıksu probleminin etkisi büyüyecektir.

Moda, tekstil atıksularının bileşiminde önemli rol oynar. Kumaş, boyama işleminde kullanılan boyaları ve tiplerini etkilemektedir. Son yıllarda moda olan siyaha boyanmış kotların üretiminde, arıtılması oldukça zor olan çok yüksek renkli atıksular oluşmaktadır. Tekstil endüstrisindeki durgunluk boya kullanımının çok az da olsa düşmesine rağmen arttığını; bu durumun dünyadaki bazı bölge ve ülkelere göre değiştiğini göstermektedir.

Tekstil endüstrisinde kullanılan boya tiplerinde bir diğer önemli faktör teknik ve ekonomik faktörlerdir. Modern tekstil boyaları yapısını ve rengini sürdürmek için oldukça yüksek kimyasal ve fotolitik kararlılığa sahip olması gerekir. Tekstil boyaları güneş ışığı, su, sabun, ağartıcı ve ter gibi parametrelere maruz ve zamanla renginin bozulma direncine göre dizayn edilirler. Tekstil yapımında biyolojik parçalanmaya karşı özellikle pamuk gibi doğal lifler çok fazla kullanılmaktadır.



Bunlar anti mikrobial ajanlardır (Easto, 1995; You and Milner, 1997). Boyalar deşarj edildikleri ortama zarar vermeyebilir fakat bu, ortamın bir içme suyu kaynağı veya başka amaçlarla kullanılabileceğini göstermez. Eğer su renklenmiş ise kullanımı sınırlandırılabilir ve durumun estetiği şikayetlere yol açabilir ve mümkün bir deşarj limiti ihlali mevcuttur. Bundan dolayı tekstil atıksularının karakterizasyonu için birçok çalışmalar yapılmaktadır.

Boyalar için en iyi bilinen uluslararası sınıflandırma sistemi Colour Index 'tir. Society of Dyers and Colourists tarafından 1924 'te bulunmuştur. Bu sınıflandırmada ilk olarak boyaların uygulama özelliklerine göre tanımlanan jenerik isimler altında toplanır ve kimyasal yapısı biliniyorsa ona göre de CI numarası atanmaktadır. CI numaraları ve jenerik isimlerin şirketler tarafından kullanılması için şirketlerin Society of Dyers and Colourists 'e kayıt olmaları gerekir. Boyalar kimyasal özelliklerine göre veya uygulama metoduna göre sınıflandırılabilir. Tablo 2.1 'de herbir kimyasal sınıf ile uygulama sınırları arasındaki dağılım gösterilmektedir (O'Neill *et al.*,1999). Tablo 2.2. 'de boya sınıfları, uygulama metotları ve kimyasal tipleri gösterilmektedir (O'Neill *et al.*,1999). Sülfür boyaları Tablo 2.1 'de gösterilmemektedir. Bunun nedeni yapılarının tanımsız olmasından dolayı ve bu yüzden verilen kimyasal sınıflardan herhangi birine uymadığı içindir. Literatürde boyaların bir tanımını, onların karakteristiklerini ve uygulamalarını bulabilirsiniz (Shore ,1990). Son yıllarda Alman hükümeti tarafından bazı azo boyaları, vücuda temas eden ürünlerde karsinogenik aminler ürettiği gerekçesiyle yasaklanmıştır. Fakat aminleri salan birçok asit ve direkt boyalar örneğin benzidin, tolidin ve odiyanisidin kullanılmaktadır (Oh *et al.*,1997). 1986 yılında İngiltere 'deki Sağlık Örgütü tarafından boya tozları ile temasta ve aerosoller tarafından bulunduğu sağlığı bozacağı uyarısı bildirilmiştir. Gerekli önlemler ve güvenlik ölçümleri alınmadan boyaların kullanımı özellikle kimyasal olanların tehlike içerebilir. 1990 'da Shore asit boyalar için colour indekste 2000 'nin üzerinde giriş yapıldığını ve bunların %55 'inin hala kullanımda olduğunu bahsetmektedir. Bir sonraki sırayı direk boyalar (~1450 giriş, %40 aktif) ve dispers boyalar (~1250 giriş, %60 aktif) almaktadır. Reaktif boyaların (%75 aktif), solvent boyaların (%60 aktif) ve pigmentlerin (%60 aktif) kullanımı artmaktadır fakat vat boyaların (%45 aktif) ve mordant boyaların (%33 aktif) kullanımında düşüş gözlenmiştir (Shore *et al.*,1990).

Tablo 2.1. SDC İznıyla Her Bir Kimyasal Sınıf Uygulama Sınırları Arasındaki Dağılım

Kimyasal Sınıf	Asidik	Bazık	Direkt	Dispers	Mordan	Pigment	Reaktif	Solvent	Vat
Akridin		92		4				4	
Aminoketon	11			40	8		3	8	30
Antrakuinon	15	2		25	3	4	4	9	36
Azin	39	39				3	30	19	
Formazan	70								
İndigoit	2					17			81
Metal karışımli azo	65		10				12	13	
Methine		71		23		1		5	
Nitro, nitroso	31	2		48	2	5		12	
Oksazin		22	17	2	40	9	10		
Phthololcyanin	14	4	8		4	9	43	15	3
Quinophthalone	30	20		40				10	
Stilben			98					2	
Tiyazin		55			10			10	25
Tiyazol		5	95						
Üçlü Metam	35	22	1	1	24	5		12	
Metalsizleştirilmiş azo	20	5	30	12	12	6	10	5	
İksantat	33	16			9	2	2	38	

Tablo 2.2. Boyaların Uygulama sınıfları ve Kimyasal tipleri

Sınıf	Substrat	Uygulama Metodu	Kimyasal Tipler
Asit	Naylon, yün, ipek, kâğıt, mürekkepler ve deri	Genellikle tarafsızdan asidik boya havuzlarına	Yarı metalli azo, antrakuinon, Azin, iksantat, nitro ve nitroso Azo
Azoyık Bileşimler ve Karışımlar	Pamuk, rayon ^a , selülozik asetat ^b vepolyester ^b	Kavrama bileşikler ile etkilenmez liflerde ve diazoniyum tuzu ile stabil haldeki çözeltiyle ortamda	
Bazık	Kâğıt, değiştirilmiş naylon, poliakrilonitrit, polyester ve mürekkepler	Asidik boya havuzlarından uygulanır.	Diazakarbosiyanın, siyanin, üçlü metan hemisiyanin, diazahemisiyanin, aeridin, azoazin difenilmetan, iksantat, oksazin, antrakuinon
Direkt	Pamuk, rayon ^a , kâğıt, deri ve naylon		Azo, phtholöyanin, stilben, oksazin
Dispers	Polyester, poliamid, asetat, akrilik ve plastik	Tarafsız veya ek elektrolit içerm alkalın havuzlarından uygulanır.	Azo, antrakuinon, sitirilnitro ve benzodifüranon
Mortan	Yün, deri, anyonik alüminyum	Çok düşük süspanse partiküller yüksek sıcaklık basınç veya düşük sıcaklıkta taşıyıcı metotlar kullanılarak uygulanır.	
Oksidasyon tabanlılar	Saç, kürk ve pamuk	Cr tuzları ile şelat şeklinde bağlanır.	Azo, antrakuinon
Pigmentler	Boyama boyaları, mürekkepler, plastikler ve tekstiller	Substrat üzerine aromatik aminlerin ve fenollerin oksidasyonu	Anilin siyah ve belirsiz yapılar
Reaktif	Pamuk, yün, ipek ve naylon	Lif üzerine reçine ile yazma veya kütlede dispersiyonla	Azo, bazık, phtholöyanin, quinakridon ve indigoid
Solvent	Plastikler, benzin, vernik, lake, renk değiştiriciler, mürekkepler, yağlar, sıvı yağlar ve parafin	Boyadaki reaktif kısım fonksiyonel grupla lif üzerine bağlanır.	Azo, oksazin, bazık antrakuinon, phtholöyanin, formazan
Sülfür	Pamuk ve rayon ^a	Substratta çözünmekle	Azo, triphenylmetan, antrakuinon, phtholöyanin,
		Aromatik maddeler lif üzerine sodyum sülfid ve çözünmeyen oksitleyici sülfür bileşikleriyle yapılır.	Belirsiz yapılar
Vat	Pamuk, rayon ^a ve yün	Sodyum hidrojen sülfid ile indirgenen suda çözünmeyen boyalar lif üzerine uygulanır ve oksitler.	Antrakuinon (polisilikkuinonlar dahil) ve indigoids

Selülozik liflerin kullanımındaki artıştan dolayı reaktif boyaların kullanımında hızlı bir artış görülmektedir ve bir başka nedeni de bu lifler için kullanılan diğer boyaların teknik ve ekonomik açıdan sınırlı olmasındandır. Tablo 2.3 'te çeşitli boyalar ve lif kombinasyonları için saptama dereceleri görülmektedir. Tablo 2.3 'te dispers boyaların saptama derecesinin oldukça büyük olduğu görülmektedir.

Tablo 2.3. Çeşitli Boyalar ve Lif Kombinasyonları İçin Saptama Dereceleri

Boya uygulama sınıfı	Lif	Saptama derecesi %	Çıkıştaki kayıp (%)
Asit	Poliamit	89–95	5–20
Bazik	Akrilik	95–100	0–5
Direkt	Selüloz	70–95	5–30
Dispers	Polyester	90–100	0–10
Metal karışıklı	Yün	90–98	2–10
Reaktif	Selüloz	50–90	10–50
Sülfür	Selüloz	60–90	10–40
Vat	Selüloz	80–95	5–20

Boyalar memelilere ve sucul organizmalara zehirliliği ispatlanmıştır (Churchley, 1998; O'Neill *et al.*, 1999). Bu boyaların %2 'lik kısmının balıklarda LC₅₀ 'nin <1 mg/dm³ ve %96 'sın da 10 mg/dm³ üstünde olduğunu saptamışlardır. Su içerisinde reaktif boya konsantrasyonu 0.005 mg/dm³ olduğunda boya gözle teşhis edilebilir ve bundan dolayı estetik alanlarda boya konsantrasyonlarının artışına izin verilmez. Buradan kabulle alıcı ortamlara renk boşaltma zehirleyicilik faktöründen ziyade estetik nedenlerden dolayı uygulanır.

1950 'den beri İngiltere Midlands 'taki nehirler kaliteli bir biçimde düzeltilmiştir (O'Neill *et al.*, 1999). Sonuç olarak; türbiditesi düşmesine karşın görünürlülüğü veya ışık geçirgenliği artış göstermiştir. Modada parlak renklerin kullanımı reaktif boya kapasitesinde artışa sebep olmuştur. Bundan dolayı 1970 'lerin ortalarından beri İngiltere Midlands 'ta ki nehirlerin bazılarında şikayetler dikkati çekmiştir. Şikayetlerin çoğunluğu kırmızı boyalardan ileri gelmektedir. Tekstil çıkışlarındaki bu renk sudaki reaktif azo boyalarından kaynaklanmıştır. Mavi, yeşil ve kahverengi gibi boyalar hakkında fazla bir şikayet oluşmamıştır. İngiltere'

de ki National Rivers Authority (NRA) tarafından 1995 'e kadar şikayetlerin %5 'ini hesaplamışlar, şimdi ise bu iş Environment Agency (EA) tarafından yapılmaktadır. 1992 'de İngiltere 'de 500 'den fazla şikayetin konusu renk olmuştur. Bu şikayetler genellikle Severn Trent bölgesinden gelmiştir. Yeni yönetmelikler Britanya 'da ki üreticiler üzerinde renk giderme konusunda baskı oluşturmaktadır. 1989 'da NRA bildirisinde Sewage Treatment Works (STW) kabullerinin uygulanmasının uygun olacağını açıklamıştır (Upton and Churchley, 1997; O'Neill *et al.*, 1999). Çoğu standartlar su kirleticilerinin birimi için mg/dm^3 kullanmaktadır. Bu yolla renk standartlarını tarif etmek mümkün olmamaktadır. Fakat farklı boyaaların aynı konsantrasyonları için farklı renk ve yoğunluk sonuçları alınabilir (Waters, 1995). Bundan dolayı renk birimi olarak, ADMI değerleri kullanılmaktadır.

İngiltere 'de EA nehir suyuna ne kadar rengin boşaltılıp boşaltılmayacağını belirlemiştir. Boşaltım için kabullerin yerleştirilmesinde EA, Environmental Quality Standarts (EQS) 'ın belirlediği şartlarda tayin etmektedir. Kütle dengesi hesabı parametrenin konsantrasyonunu belirlemek için EQS 'u aşmadan hesaplanır. Zamanlama için herhangi bir EQS standardı yoktur. Fakat bundan dolayı nehir için kabullenebilir bir rengin belirlenmesi için, çeşitli noktalardan alınan numunelere göz kararı yoluyla bakılır. Sonradan absorbansı dalga boyundaki sınır değeri ölçülerek tayin edilir ve sonuçlar kabul limitlerinin belirlenmesinde baz alınır. Numuneler 0.45 μm filtreden geçirilir ve 1cm hücrede absorbans 400~700 nm arası ölçülür. Standartlar 50 nm aralığı olarak tarif etmekle beraber ortada anlamlı tepeler oluşursa bazı istisnalar oluşabilir. Genellikle hoş olmayan dalga boylarının karşısında dar pikler olur. İzin verilen renk boşaltımı aşağıdaki formülle hesaplanır (O'Neill *et al.*, 1999);

$$C_d = \frac{[(C_s \times F_t) - (C_u \times F_u)]}{F_d} \quad (2.1.)$$

Burada ;

C_d : Boşaltım için renk sınırı (absorbans, 1/cm)

C_s : Su yatağı için renk standardı (absorbans 1/cm)

C_u : Yukarı akışlı boşaltımda su yatağındaki doğal renk (absorbans, 1/cm)

F_d : Ortalama boşaltım hızı ($\text{Mdm}^3/\text{gün}$)

F_t : Boşaltımın aşağı akıştaki toplam nehir akışı ($\text{Mdm}^3/\text{gün}^{-1}$)

F_u : %95 aşmış nehir akışı ($\text{Mdm}^3/\text{gün}$)

Tekstil endüstrisi kategorisi, tabii ve fabrikasyon elyafları kullanarak kumaş ve diğer tekstil ürünleri üreten tesisleri kapsar. Fabrikasyon elyafların üretimi ve giyim sanayi bu kategori dışındadır. Tekstil endüstrisi tabii ve fabrikasyon ipliklerin hazırlanması, dokuma, örme veya başka yöntemlerle kumaş, triko, halı gibi tekstil ürünleri haline getirilmesi, iplik ve kumaşlara boya, baskı, apre gibi terbiye işlemlerinin uygulanması işlemlerini içerir. Tekstil endüstrisi Cumhuriyet dönemine sayısı 10 'dan az pamuk ipliği fabrikası ile girmiş, sonra en hızlı gelişen sektörlerden biri olmuştur. Halen Türkiye sanayisindeki payı %20 'nin üzerindedir. Endüstri, İstanbul, Adana ve İzmir illerinde yoğunlaşmakla birlikte hemen hemen tüm yurda dağılmış durumdadır.

Tekstil endüstrisinin hammaddesi elyafıdır. Doğal elyaflar arasında pamuk, keten, kenevir, yün, ipek, mohair ve kollar, fabrikasyon elyaflar arasında reyon, kazein, asetat-selüloz ester, naylon, polyester, akrilik ve vinil bulunur. Tekstil endüstrisinde yer alan proses ve işlemler işlenen elyafı bazı farklılıklar göstermekle beraber çoğunlukla benzerdir. Pamuklu yün ve sentetik elyaflar için üretim aşamaları aşağıda özetlenmiştir (Tünay, 1996).

2.1. Pamuklu, Yünlü ve Sentetik Tekstil Üretimi

Pamuk elyafı, iplik yapımı, dokuma hazırlık ve ürünlerinin terbiyesi olarak üç aşamada işlenir. İplik yapımı, açma temizleme, tarama, çekme, eğirme, bobinleme gibi işlemleri kapsar. Bunlar çoğunlukla mekanik kuru işlemlerdir. Dokuma hazırlık işlemleri, bobin ve çile hazırlaması, çözgüler, tahar, haşılama ve dokuma işlemlerini kapsar, bu işlemlerde kuru işlemlerdir. Terbiye işlemlerinde önemli miktarlarda su kullanımı vardır. Başlıca terbiye işlemleri haşıl sökme, yıkama, pişirme, merserizasyon, kasar, boyama ve apre işlemleridir. Haşıl sökme ve dokuma sırasında aşınma ve germeyi önlemek için uygulanan nişastanın asit veya enzimle giderilmesi işlemidir. Pişirme işlemi bir bazla pamuklu ürünün kaynatılması ve temizlenmesi işlemidir. Kasar klorit, hipoklorit veya hidrojen peroksit kullanılarak temizlenmesi işlemidir. Boyamada reaktif naftol, direkt, kükürtlü, indigo gibi çeşitli boya türleri kullanılır. Kasar ve boya işlemlerinde çok fazla miktarda su kullanılmaktadır. Apre

son ürüne tutum, buruşmazlık, çekmezlik, su geçirmezlik gibi özelliklerin kazandırıldığı son işlemlerdir.

Pamuklu tekstil ile aynı aşamalarda gerçekleştirilen yünlü tekstil işlemlerinde ilk ve en önemli fark yünün (yaprak, yapağı) yıkanmasıdır. Çok kirli yağlı atıksu oluşturan bu işlem ayrı bir alt kategori oluşturur. İlk aşamada yün aşama, taraklama gibi işlemler yapılır ve kamgarn veya strayhgarn iplik olarak sentetik madde katkıları da yapılarak bobinlere sarılır ve dokunur. Terbiye işlemleri arasında karbonizasyon, dinkleme, yıkama, boyama ve apre işlemleri yapılır. Boyamada başlıca asit, metalize ve mordant boyalar kullanılır, sonra sıcak asit, metalize ve mordant boyalar kullanılır, sonra da sıcak su veya kimyasal maddeler ile fisaj yapılır. Apre işlemleri keçeleşmezlik işlemi ve pamuklu kumaşlara uygulanan diğer işlemleri kapsamaktadır.

Selülozik ve organik polimerlerin elyafları pamuk ve yünlere karıştırılarak veya ayrı olarak iplik hazırlama, haşıl sökme, boyama ve apre işlemlerinden geçer. Boyamada asit, bazik, dispers ve naftol gibi boyalar kullanılır. İpek iplik üretiminde ipek çekimi, liflerin terbiyesi, yıkama, ağartma, boyama işlemleri bulunur. Halı üretimi lateks ile taban kaplaması işlemini içerir. Keçeleştirilmiş ve dokusuz yüzeyli kumaş üretimi de keçeleştirme, yıkama boyama gibi işlemleri içermektedir.

2.2. Tekstil Boyaları ve Özellikleri

Boyarmaddeler, diğer maddelerle az veya çok renk verebilen, kendisinde renkli olan maddelerdir. Boyarmaddenin tekstil boyama prosesinde kullanılabilmesi için gerekli iki özelliği, renkliliği ve elyaf üzerine bağlanabilmesidir. Bütün renkli organik bileşikler rengi oluşturan doymamış kromofor grubu içerirler. Bu grubu taşıyan bileşiklere kromojen adı verilir. Bir kromojenin boyarmadde olabilmesi için molekülde kromofordan başka oksokrom adı verilen amino ($-NH_2$), yer değiştiren amino ($-NHR$, $-NR_2$), hidroksil ($-OH$), metoksil ($-OCH_3$), sülfonik ($-SO_3H$) ve karboksil ($-COOH$) gruplarının da bulunması gerekir. Bu gruplar aynı zamanda molekülün elyafa karşı affiniyete sahip olmasını ve suda çözünmesini de sağlar. Kromofor grupları; nitro ($R.NO_2$), nitrozo (N_2O), azo ($-N=N-$), karbonil ($C=O$),

etilenik çifte bağ ($-C=C-$), tiyokarbonil ($-C=S-$) gibi çifte bağlı gruplardan oluşur (Özcan, 1978; Arıcı, 2000).

2.2.1. Çözünürlük Özelliklerine Göre Boyar Maddeler

1. Suda Çözünen Boyarmaddeler

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

•**Suda Çözünen Anyonik Boyarmaddeler:** Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ($-SO_3$), kısmen de karboksilik (COO^-) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler. ($-SO_3Na$ ve $-COONa$). Renk, anyonun mezomerisinden ileri gelir.

•**Suda Çözünen Katyonik Boyarmaddeler:** Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup ($-NH_2$), asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya $(COOH)_2$ gibi organik asitler kullanılır.

•**Zwitter İyon Karakterli Boyarmaddeler:** Moleküllerinde hem asidik hem de bazik gruplar bulunur ve bir iç tuz oluştururlar. Boyama esnasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyarmadde gibi davranırlar.

2. Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler

Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan, suda çözünmeyen boyarmaddeler çeşitli gruplara ayrılabilir.

3. Substratta Çözünen Boyarmaddeler

Suda çok ince süspansiyonları halinde dağıtılırlar. Özellikle sentetik elyaf üzerinde uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri bu sınıfa girer.

•**Organik Çözücülerde Çözünen Boyarmaddeler:** Bu sınıfa giren boyarmaddeler her çeşit organik çözücüde çözünürler. Solvent boyarmaddeleri de denilen bu boyarmaddeler spray veya lak halinde uygulanabilirler. Vaks, petrol ürünleri ve matbaa mürekkebinin renklendirilmesinde kullanılırlar.

•**Geçici Çözünürlüğü Olan Boyarmaddeler:** Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilirler. Daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. Küpe ve kükürt boyarmaddelerinin uygulanması bu prensibe göredir.

•**Polikondensasyon Boyarmaddeleri:** Elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiri ile veya başka moleküllerle kondanse olarak büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir. Bunlardan Inthion boyarmaddeleri elyaf üzerinde sodyum sülfür ile polimer yapıda disülfürleri oluştururlar.

•**Elyaf İçinde Oluşturulan Boyarmaddeler:** Elyaf içinde kimyasal bir reaksiyon ile iki ayrı bileşenden oluşturulan boyarmaddeler bu sınıfa girer. Suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyarmaddeler ve ftalosiyanınler bu sınıfa girer.

•**Pigmentler:** Boyarmaddelerden farklı yapıda, elyafa ve diğer substratlara karşı affinitesi olmayan bileşiklerdir. Pigmentler süspansiyonları halinde kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanırlar.

2.2.2. Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler

Genellikle boyama uygulayıcıları, boyarmaddenin kimyasal yapısına değil, onun hangi yöntemle elyafı boyayabildiğine bakmaktadırlar. Bu nedenle boyama özelliğine göre sınıflandırma yapılmıştır.

•**Bazik (katyonik) Boyarmaddeler:** Bunlar organik bazların hidroklorürleri veya asetat tuzları şeklindedir. Renkli kısım katyon olup, pozitif yük taşıyıcı olarak N ve S atomu içerirler. Bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden sulu

çözeltilerde bulunan boyarmadde katyonu elyafın anyonik gruplarıyla elyaf-boyarmadde tuzunu oluştururlar. Bazik boyarmaddelerin en karakteristik özellikleri parlak olmaları ve geniş renk şiddetleridir. Yün, ipek ve pamuk üzerinde ışığa ve yıkamaya karşı mukavemetleri çok düşüktür. Günümüzde, bazik boyarmaddeler pamuk boyamada pek kullanılmazlar, çünkü reaktif boyarmaddelerle pamuk üzerinde çok parlak renkler elde edilebilmektedir. Ancak poliakrilonitril üzerinde ışığa dayanıklılıkları iyi olduğundan “orlon” boyanmasında geniş olarak kullanılır. Genellikle asetik asit ve tannik asit ile ve 80-90 °C ‘de boyama yapılır (Gezergen Asma, 1998).

•**Asit Boyarmaddeler:** Moleküllerinde sülfonil ($-\text{SO}_4\text{H}$) veya karbonik asit ($-\text{COOH}$) grubu içerirler. Asit boyarmaddeler genellikle protein elyafın boyanmasında kullanılırlar. Öncelikle yün, ipek, poliamid (naylon) katyonik modifiye akrilik elyafı, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılır. Asit boyarmaddeler, 60-80 °C ‘de düşük veya nötr pH değerlerinde kullanılır (Gezergen Asma, 1998).

•**Direkt Boyarmaddeler:** Bunlar genellikle sülfonik asitlerin, bazen de karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır. Renkli kısmı oluşturan iyon, anyon şeklindedir. Yapı bakımından pek çoğu azo boyarmaddeler grubuna girer ve $(\text{boya}.\text{SO}_3)-\text{Na}^+$ genel formülüyle ifade edilir. Direkt boyarmaddelerin selülozik elyafa bağlanmasında, boyarmaddelerin elyaf üzerinde yaklaşmasından sonra elyaf üzerine çekilebilmesi için elyaf yakınlarında konsantrasyonların çok büyük olması gerekir. Bu ancak boyarmadde kümelerinin oluşması ile mümkündür. Boyarmadde molekülleri Van der Waals ve hidrojen bağları sayesinde kümeleşir ve boyarmaddeler elyafı çok küçük olan kanallara difüze edilir. Boyarmadde konsantrasyonlarının çok yüksek olduğu yerlerden, düşük olduğu yerlere doğru hareket edebilirler. Kaynatma ile hareketlenen boyarmaddeler tuz ilavesiyle çözeltide dağılırlar ve ısıtıcı ile birlikte doğrudan uygulanabilirler (Gezergen Asma, 1998). Direkt boyarmaddeleri ucuz olmaları, boyama işlemlerinin basit oluşu ve boyama sırasında elyafın yıpranmaması gibi özelliklerinden dolayı tercih edilirler. Genellikle selülozik elyafın boyanmasında, bazen de, kağıt, deri, ipek, naylon

boyamada kullanılırlar. Boyama sırasında sıcaklık yüksek olduğu gibi, boya banyolarına sodyum klorit veya sülfat eklenir.

•**Reaktif Boyarmaddeler:** Elyaf üzerine kovalent bağla bağlanan bu boyarmaddeler selülozik elyaf, yün, ipek ve poliamid boyamada yaygın olarak kullanılır. Kimyasal reaksiyon sonucu kovalent bağ oluşturdıklarından, elde edilen boyanın yıkamaya karşı dayanıklılığı yüksek ve renkler çok parlaktır. Boyama soğukta bekletmeyle yapıldığı için enerji tasarrufu sağlanır. Reaktif boyarmaddelerin molekülleri çok küçük olduğundan elyaf içine difüzyon hızları büyüktür, dolayısıyla boyama kısa sürede tamamlanır. Reaktif boyarmaddeler ile yapılan yün boyama, nötr pH değerinde zayıf asit banyolarında yapılır (Gezergen Asma, 1998).

•**Sülfür Boyarmaddeler:** Sülfür boyarmaddeler amino ve nitro grupları içeren organik bileşiklerin, sülfür veya sodyum sülfid ile yüksek sıcaklıkta reaksiyonu sonucu elde edilir ve genellikle alkali banyolarda pamuk elyafın boyanmasında kullanılır. Ayrıca poliamid ve viskon rayon boyamada kullanılabilirler. Genellikle koyu mavi, siyah, kahve gibi koyu renkleri kullanılır. Sülfür boyalar suda çözünmezler, kimyasal indirgeyici maddelerle alkali çözeltide çözünür hale getirildikten sonra yüksek sıcaklıkta (100 °C 'de) kullanılırlar (Gezergen Asma, 1998).

•**Küpe Boyarmaddeler:** Moleküllerinde en az iki oksijen atomu içeren renkli bileşiklerdir. İri, ince ve çok ince toz halinde bulunabilirler. Donmaya karşı dayanıklı, kurumayan, çökmeyen, dispersiyon haline getirilmiş sıvılarda yaygın olarak kullanılır. Bu boyarmaddeler karbonil grubu içerir ve suda çözünmezler. Bunlar sadece indirgeme ile suda çözünür hale getirilerek boyamada kullanılırlar. Daha sonra oksidasyonla yeniden çözünmez hale getirilirler. İndirgeme aracı olarak Na_2SO_4 , NaOH ve NaHSO_3 kullanılır. Oksidasyon için ise hava kullanılır. Daha çok selülozik, kısmen de protein elyafın boyanmasında kullanılır. Işığa, yıkamaya, sürtünmeye karşı dayanıklıdır (Gezergen Asma, 1998).

•**Mordan Boyarmaddeler:** Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler. Bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Bu nedenle, hem elyaf hem de boyarmaddeye karşı aynı ilgiyi gösteren bir madde önce elyafa yerleştirilir, daha sonra elyaf ile boyarmadde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona sokulur. Mordan olarak genellikle krom, bazen de Al, Sn, Fe, Cr tuzları kullanılır. Değişik şekillerde mordanlama gerçekleştirilebilir. Boyamadan önce mordanlama yapıldığında, krom bileşikleri katıldıktan sonra boyama gerçekleştirilir, daha sonra da krom indirmek için potasyum hidrojen tartarat kullanılır. Boyama ve klorlama işlemi aynı anda aynı banyo içinde yapıldığı zaman ise pH 6 civarına getirilerek, amonyum sülfat ve potasyum kromat eklenir. En çok kullanılan ve hızlı olan, yün boyandıktan sonra krom katılarak yapılan boyamadır (Gezergen Asma, 1998).

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

•**Pigment Boyarmaddeler:** Tekstil elyafı organik ve anorganik pigmentlerle boyanabilir. Çoğunlukla organik olanları tercih edilir. Pigmentlerin elyaf affinitesi yoktur. Kimyasal bağ ve absorpsiyon yapmazlar. Elyaf üzerine bağlayıcı madde denilen sentetik reçineler ile bağlanırlar. Suda çözünmediklerinden sudaki yağ ve yağdaki su emülsiyonları şeklinde ince dağılmış olarak kullanılırlar. Emülsiyon, elyaf veya kumaşa emdirildikten sonra bozulur. Pigment, kumaş yüzeyinde ince dağılmış halde kalır. Sıkılarak kurutulduktan sonra 140-170 °C 'de termofiks edilir. Özellikle açık renklerde yıkama ve ışık haslıkları iyidir. Sürtünme haslığının yüksek olmayışı, koyu renklerin elde edilememesi, bağlatıcı filmin hava etkisiyle parçalanması, bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi dezavantajlarıdır.

•**Dispers Boyarmaddeler:** Dispers boyarmaddeler amino ve hidroksil grupları içerirler ve moleköl ağırlıkları düşüktür. Suda eser miktarda çözünebilen, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyarmaddelerdir. Boyarmadde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilir. Boyama boyarmaddenin elyaf içinde çözünmesi ile gerçekleşir. Dispers boyarmaddelerin elyaf içine difüzyonu oldukça yavaştır. Boyama uzun sürede gerçekleştiğinden pratik değillerdir. Dispers boyarmaddeler poliestere, poliamid ve akrilik elyafın boyanmasında kullanılır.

2.2.3. Kimyasal Yapısına Göre Boyar Maddeler

Kimyasal yapılarına göre boyalar aşağıdaki şekilde sınıflandırılmaktadır:

- Azo boyarmaddeleri
- Nitro ve nitrozo boyarmaddeleri
- Polimetin boyarmaddeleri
- Arilmetin boyarmaddeleri

Boyarmaddelerin; nitrozo, nitro, monoazo, disazo, trisazo, poliazo, stilben, difenil metan, triaril metan, ksanten, akridin, kinolin, metin, tiazol, indamin, indofenil, azin, oksazin, tiazin, kükürt, lakton, aminokinon, hidroksiketon, indigoid, antrakinin, ftalosiyenin, kloro ve dikloro-triazinil ve remazol olmak üzere türleri vardır. Sınıflandırma yapılırken molekölün temel yapısı esas alınabildiği gibi molekölün kromojen ve renk verici özellikteki kısmıda esas kabul edilmektedir (Özcan, 1978).

2.2.3.1. Dispers Tekstil Boyaları ve Özellikleri

Bu sınıf boyar maddelerin isimleri, suda çözünmemeleri ve uygulamanın sudaki dispersiyonlarında yapılmasından kaynaklanmaktadır. Dispersiyon boyarmaddelerle boyanabilen lifler selüloz esterleri ve sentetik liflerdir. Özellikle selüloz asetat ve poliestere lifleri için kullanılır.

Dispersiyon boyar maddeler, sudaki dispersiyonları oluşturmak üzere bir yüzey aktif madde katılmış su içine konur. Dispers boyarmaddenin suda çözünmeme özelliği, onun boya banyosunu terk ederek, çok daha substantif olan lif içine girmesini sağlar. Boyama banyosunun ısıtılması, boyarmadde moleküllerinin enerjisini artırır ve tekstil lifinin boyanmasını hızlandırır. Isıtma lifi bir dereceye kadar şişirir ve boyarmadde moleküllerinin lifin amorf bölgeleri içine nüfuz etmesine ve orada yerleşmesine yardımcı olur. Boyar madde molekülleri lifin polimer sistemine hidrojen bağları ve van der Waals kuvvetleri yardımı ile tutulurlar.

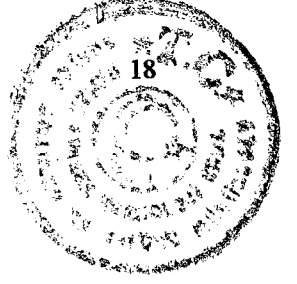
Poliester lifleri, fazla kristalin ve hidrofobtur. Bunları kaynatarak orta ve koyu renklere boyamak bu yüzden çok zordur. Bu renkleri elde etmek için poliester lifleri, ya carrier = taşıyıcı ekleyerek veya yüksek sıcaklıklara ısıtarak boyanır.

- **Carrier ile Boyama:**

Poliester liflerinin aşırı kristalin yapısı, geleneksel boyama yöntemi ile boyamalarda koyu renklerin elde edilmesinde problemler yaratır. Bu nedenle, dispers boyarmadde moleküllerinin poliesterin polimer sistemine koyu renkler meydana getirecek şekilde girmesine yardım eden bazı organik bileşikler boyama banyosuna eklenir. Bu bileşiklere carrier = taşıyıcı denir. Taşıyıcının bu boyama işlemine nasıl yardımcı olduğunun bir açıklaması halen tam olarak yapılmamıştır. Çok bilinen bir açıklama; taşıyıcının lifi şişirdiği ve böylece boyarmadde moleküllerin lifin polimer sistemine daha kolay girebildiği şeklindedir. Taşıyıcı, oldukça kötü kokulu olduğundan boyama sonrasında iyi bir yıkama ve çalkalama ile giderilmelidir. Ayrıca kullanılan taşıyıcıların zehirli olması çevre koruma açısından da bir dezavantajdır. Bu nedenle günümüzde, poliesteri bu metotla boyama, hemen hemen terkedilmiştir. Yalnız yün/poliester karışımının kombine boyanmasında kullanılmaktadır.

- **Yüksek Sıcaklıkta Boyama (HT yöntemi):**

Bu boyama işlemi kaynama sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda ve basınç altında yapılır. Bu şekilde poliester lifleri 100°C dekinden daha fazla şişer; boyarmadde de lifin polimer sisteminde daha derinlere nüfuz eder. Bu yöntemde taşıyıcı ilavesi ve bunun getirdiği ek masraflar ortadan kaldırılır.



Dispers Boyarmaddelerin Özellikleri

- **Işık Haslığı**

Dispers boyarmaddelerde ışık haslığı 4 – 5 değeriindedir. Uzun süre UV ve gün ışığı altında kalan dispers boyarmaddelerle boyanmış tekstil materyalinde büyük ölçüde solma gözlenir.

- **Yıkama Haslığı**

Dispers boyarmaddelerinin yıkama haslığı 3 – 4 gibi yüksek değeriindedir. Bunun sebebi, kısmen dispers boyarmaddelerin çözünmemesinden; kısmen de uygulandığı elyafın hidrofobik yapısındanadır.

- **Gaz Haslığı**

Azot oksitlerinin varlığı halinde, özellikle antrakinin yapısındaki mavi ve mor dispers boyarmaddelerle boyanmış tekstil materyallerinde solma görülür.

Azot oksitleri, hava kirliliğinin mevcut olduğu atmosferde bulunur. Bunlar, açık gaz alevlerinden, hava ile temastaki elektrik ısıtıcılarından, benzin ve dizel motorlu araçların ekzost gazlarından meydana gelir.

- **Süblimleşme Haslığı**

Süblimleşme, katı haldeki maddenin, sıvı hale geçmeden doğrudan gaz haline geçmesi, yani buharlaşmasıdır. Dispers boyarmaddelerde süblimleşme özelliğı görülür. Bu nedenle, süblimleşme sonunda renkli madde buharlaşacağından, renkte solma görülür. Bu tür boyarmaddelerle boyanmış materyalde, sıcak ütülemede boyarmaddenin buharlaşıp elyafi terk etmesi sonucunda renk kaybı görülür.



2.3. Boyama Atıksularının Özellikleri ve Arıtımı

Boyama atıksuları koyu renge, geniş pH aralığına, yüksek sıcaklığa, COD, toplam çözünmüş katı, yüksek iletkenliğe ve bazen de yüksek alkaliniteye sahiptirler. Boyama atıksularının en kötü tarafı kuvvetli renkleridir. Boyar maddelerin tipine bağlı olarak, boyama atıksularının rengi kırmızı, kahverengi, mavi, mor ve siyahtan farklı olarak yoğunluk ve koyuluğa bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Boyama atıksularının rengi günden güne ve hatta gün içinde değişik zamanlarda değişebilir, çünkü müşteri istekleri nedeniyle boyama proseslerinde sık sık değişik boyar maddeler kullanılır. Rengin değişimi aynı zamanda boyahane atıksuyunun COD içeriğinin sık sık inip-çıkmasına neden olur (Lin and Peng, 1994).

Büyük pH salınımları boyahane atıksularının bir olumsuz özelliğidir. pH değişikliğinin asıl nedeni boyama prosesinde değişik türlerde boyar maddelerin kullanılmasıdır. Atıksuyun pH değeri 2-12 arasında değişebilir. Böyle büyük pH değişimi, kimyasal arıtma prosesleri veya aktif çamur proseslerinin sınırlandırılmış pH toleransları dolayısıyla sıkıntı yaratır. Bu nedenle boyama atıksuyu proseslerinde kısmen uygun pH ayarlaması gerekli olmaktadır.

Boyama atıksularının sıcaklığı anormal yüksektir. Boyama prosesi esnasında çeşitli kademelerde 90 °C 'nin üzerinde durulama suları kullanılmaktadır. Tekstil atıksularının 40 °C 'ye varan sıcaklıkları, bu sıcak durulama sularına mal edilebilir. Yine boyamaya yardımcı olması için kullanılan tuzlar bu suların iletkenliğini arttırmaktadır. Boyama atıksuları kullanılan kimyasallar ve boyarmaddelerden kaynaklanan toksik bileşikler ve ağır metaller içerebilmektedir. Boyama atıksuları bu yapılarıyla atıksu arıtma tesislerinde problemlere neden olmaktadır. Bu problemleri, çamurda kabarma, renkte süreklilik, pH 'da, sıcaklıkta, ağır metallerde aşırılık ve hidrolik akış hızında değişiklikler olarak sıralayabiliriz. Ayrıca bir çok boya çeşidi, biyolojik ayrışmaya dayanıklı olarak geliştirildiğinden tekstil atıksularından biyolojik yöntemlerle giderimi sağlanamamıştır. Böylece renk giderimi tekstil atıksularında karşılaşılan en önemli çevresel problemlerden biri olmuştur (Buckley, 1992).

Atıksuların karakteri elyaf cinsi, uygulanan işlemler ve kullanılan kimyasal maddelere bağlı olarak değişkendir. Tekstil endüstrisinde temel kirleticiler; BOI₅, COD, AKM, yağ ve gres, toplam krom, fenol ve sülfürdür. Bunların dışında özellikle

kullanılan boya ve diğer kimyasal maddelere bağlı olarak hem organik nitelikli hem de ağır metal olarak çok sayıda mikrokirletici atıksularda bulunmaktadır (Tünay, 1996).

Tekstil atıksularında, tesis içindeki proseslerde kullanılan boyalar, sodyum karbonat, sodyum klorit, sabun, sodyum sülfat, alkol, pigment, gibi çeşitli kimyasallar ve doğal elyaftan dolayı katı madde miktarı oldukça yüksektir.

Tekstil endüstrisinde yağ ve gresin en önemli kaynakları, yüzeysel aktif madde içeren boyarmaddeler ve beraberinde kullanılan yağlar ve doğal elyaflardır. Özellikle yünün işlenmesi sırasında, elyafı kayganlaştırmak ve ipliklerin birbirine yapışmasını önlemek için çeşitli yağlar kullanılmaktadır. Bu amaçla zeytin ve yerfıstığı birinci sınıf yünler için, olein yağı ise ikinci kalite yünler için kullanılmaktadır. Pamuklu tekstil endüstrisinde yağ ve gres düşüktür, ama tünl  tekstilde oldukça yüksektir. Tekstil endüstrisi atıksularında yağ ve gres konsantrasyonu 12-6000 mg/l arasında değişmektedir.

Tekstil endüstrisinde kullanılan kükürtlü boyalar ve sodyum sülfat, sodyum sülfat, sodyum hidro sülfat gibi kükürtlü kimyasal maddeler oldukça fazla miktarda kullanılmaktadır. Dolayısıyla tekstil atıksularında bu tür bileşiklerin oranı oldukça yüksektir. Tekstil atıksularındaki sülfatın kaynağı, boyama esnasında kullanılan sodyum sülfattır. Sülfat ise çeşitli birimlerde klorun deklorine edilmesinde kullanılır. Sülfür kaynağı ise kükürtlü boya banyolarıdır. Bu banyolarda kükürtlü boyarmaddelerin yanı sıra boyarmaddesinin yaklaşık yarısına kadar kullanılan sodyum sülfür çözücüsü de atıksu konsantrasyonunu arttırmaktadır. Tekstil endüstrisi atıksuları boya banyolarından gelen yüksek oranda boyarmadde ve boyamaya yardımcı kimyasallar içerirler. Tekstil atıksuları biyolojik olarak ayrışabilmektedir, fakat özellikle boyarmaddelerden kaynaklanan toksik bileşikler (kromatlar, sülfürler, hidrojen peroksit gibi) bazen biyolojik proseslerde olumsuzluklara neden olabilir, mikroorganizmalara tesir ederek biyolojik sistemin çökmesine neden olabilirler. Tekstil endüstrisinde boyama sonucu oluşan renkli sular alıcı ortamlarda hem estetik bozukluğa neden olmakta hem de ışık geçirgenliğini engelleyerek biyolojik aktiviteleri azaltmaktadır. Bazı prosesler ile tekstil atıksularının arıtım avantaj ve dezavantajları verilmiştir (Tablo 2.4).

Tablo 2.4. Tekstil Atıksularının Çeşitli Teknolojiler ile Arıtım Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Proses	Kademe	Durum	Performans	Sınırlamalar
Fenton Oksidasyonu	Ön Arıtma	Güney Afrika' da bir çok tam ölçülü kurumlarda	Full renk giderme, düşük sermaye ve işletme maliyeti	Köpüklenme ve elektrot ömrü
Elektroliz	Ön Arıtma	Pilot ölçülü	Full renk giderme, ucuz	
Köpük Flotasyonu (Yüzdürme)	Ön Arıtma	Laboratuvar ölçülü	% 90 renk giderir ve % 40 COD, ucuz	
Filtrasyon	Asıl veya ara arıtma	Güney Afrika' da geniş ölçüde kullanılmakta	Yüksek performans; su, tuzların ve sıcaklığın yeniden kullanımı	Aktarma ve Toplama ?
Biodegradation	Asıl arıtma	Genellikle kullanılır	COD ve N giderir	COD, N, renk ve sörfektans yüksek miktarda arta kalır.
Mayalanmış Çamur	Asıl arıtma	Çok az çalışmada	Daha iyi COD. Renk ve zehirleyici giderimi	Renk ve COD yüksek miktarda arta kalır.
Sıralı Anaerobik Aerobik	Asıl arıtma	Çin' de bazı pilot denemelerde	Daha iyi COD. Renk giderimi	
Sabitlenmiş Yatak	Asıl arıtma	Laboratuvar ölçülü	Full renk giderme	Her zaman tesirli olmaz, çamur toplama
Fungi/H ₂ O ₂	Asıl arıtma	Geniş ölçüde kullanılır.	Full renk giderimi, suyun yeniden kullanımı	Pahalı, aldehitler oluşur.
Koagülasyon ve Flokülasyon	Ön asıl veya ara arıtma	Full ölçülü	Full renk giderimi, suyun yeniden kullanımı	Toplama ve yenilemede yüksek maliyet
O ₃	Ara arıtma	Laboratuvar veya full ölçülü, sorbant tipine bağlı	Yeni sorbantlar tesirli ve ucuz, suyun yeniden kullanımı	Sadece cilalama adımı gibi
Sorpsiyon (karbon, kil, biokütle)	İlk veya ara arıtma	Pilot ölçülü	Tanama yakın bir renk giderimi, zehirlememe	
Fotokataliz	Ara arıtım			

2.3.1. Pamuklu, Yünlü ve Sentetik Tekstil Üretim Atıksularının Özellikleri

Pamuklu tekstil endüstrisi atıksularının en önemli kirlilik parametreleri; COD, yüksek pH, sıcaklık, toksik maddeler, yüzey aktif maddeler, yağ-gres, sülfürler, AKM ve alkalinitedir. Ortalama büyüklükte bir pamuklu tekstil tesisi için, nişastalı atıklar toplam atıksu hacminin %16 'sını, BOI 'nin %53 'ünü, toplam katıların %36 'sını ve alkalinitenin ise %6 'sını teşkil etmektedir. Kostik soda; toplam atıksu hacminin %19 'unu, BOI 'nin %37 'sini, toplam katıların %43 'ünü ve toplam alkalinitenin ise %60 'ını oluşturmaktadır. Yıkama, ağartma, boyama ve apre atıkları; kompozit atık hacminin %65 'ini, BOI 'nin %10 'unu, toplam katı maddenin %2 'sini ve toplam alkalinitenin ise %34 'ünü oluşturmaktadır.

Yün atıksularında, saman, diken, pıtrık, toprak, kum, alkali maddeler, organik asitler, yağ, H₂S, boyalar, deterjanlar, kimyasal ve organik maddeler bulunur. Yapak yıkama atıkları; kum ve toprak, pıtrık, yün gresi ve organik asitler içerir. Bu atıklar kahverengi ve bulanıktır. Gres emülsiyonları ve diğer organik bileşikler içerir. Çıkış suundaki gres miktarı 25 g/l gibi yüksek değerlerde olabilir.

Kuvvetli alkalidirler, yüksek miktarda organik bileşik ve AKM içerirler. Diğer proseslerden gelen atıklar; boyaları, solventleri, asitleri içerirler. Bileşimleri ve konsantrasyonları, kullanılan kimyasal maddelere ve hammaddenin saflığına bağlıdır. Boya atıklarında krom, meta kromel asit ve sülfür boyaları bulunabilir. Yünlü tekstil atıksularının genel özellikleri ise; yüksek asidite, çeşitli organik maddeler, boyalar, aktif yıkama maddeleri, tuzlar ve yüksek konsantrasyonda yağlar içermeleridir.

2.3.2. Tekstil Atıksularının Arıtım Yöntemleri

Tekstil atıksuları ve boya çözeltilerinin arıtımının arıtımı fizikokimyasal, biyolojik ve elektrokimyasal, UV oksidasyon ve membran prosesler gibi ileri teknolojiler ile arıtılmaktadır. Tekstil atıksularının arıtım prosesleri aşağıda özetlenmiştir:

2.3.2.1. Tekstil Atıksularının Biyolojik Oksidasyonu

Tekstil boyama işlemlerinde farklı özellik ve kimyasal yapıda boyar maddeler kullanılmaktadır. Bunun sonucunda da çok kompleks ve biyolojik ayrışabilirliği zor atıksular ortaya çıkmaktadır. Tekstil atıksularının arıtımında biyoproses olarak en yaygın aktif çamur kullanılmakta olup, arıtmadan çıkan sularda renk problemi oluşmaktadır. Diğer bir ifadeyle renk giderimi oldukça düşüktür. Biyolojik prosesler ile tekstil ve boya atıksularının arıtımı Tablo 2.9 'de verilmiştir (Slokar and Marechal, 1998)

Son zamanlarda, tekstil atıksularının arıtımında anaerobik ve/veya aerobik sistemlerin birlikte kullanılması üzerine çalışmalar yoğunlaştırılmıştır. Burada anaerobik sistem birinci aşamada azo boyar maddelerin sahip olduğu çift azo bağının parçalanması ve ortaya çıkan parçalanma ürünlerinin ise aerobik bir sistem tarafından son ürünlere oksitlenmesinden ibarettir. Aerobik biofilm sistemler ise tekstil atıksularının arıtımındaki en uygun sistemlerdir.

Anaerobik arıtma yöntemleri üzerine yapılan laboratuvar şartlarında ise renk giderimi için iyi sonuçlar alınmasına rağmen, bir takım problemler mevcuttur. Gerçek bir tekstil atıksuyunda sülfat ve nitrat gibi iyonların bulunması sistemin verimini azaltabilmektedir. Ayrıca anaerobik arıtımda oluşan H_2S gazı diğer önemli bir problemidir. Tekstil atıksularının anaerobik arıtımında azo boyar maddelerin parçalanmasında sonucu aromatik aminlerin oluşumu ancak anaerobik bir ortamda gerçekleşmektedir (Başbüyük *et al.*, 1998).

Anaerobik arıtma işleminin azo boyası içeren karışımlardan renk giderimi incelenmiştir. Yapılan çalışmanın sonucunda, orijinal atığın anaerobik arıtımında 5 gün içerisindeki COD değerinde %58 bir azalma gözlemlendiği tespit edilmiştir. Hazırlanan sentetik numunelerde ise boya miktarı artıkça % COD gideriminin azaldığı görülmüştür. Renk parametrelerinde kısa sürede meydana gelen değişim azo çift bağlarının anaerobik arıtımı esnasında oluştuğu sonucuna varılmıştır (Takımcı, 1996).

Tablo 2.5. Adsorpsiyon ve Biyolojik Prosesler ile Tekstil ve Boya Atıksularının Arıtımı

Boya		Renk Giderme Metodları								
C. I. Numarası	Kimyasal sınıfı	Adsorpsiyon				Biyolojik parçalanabilirliği			Kaynak	
		Adsorbent	Kapasite mol/kg	Renk giderimi (%)	Zaman, gün	DOC giderimi, (%)	Renk giderimi, (%)	Zaman, gün		DOC giderimi, (%)
Acid Yellow 3	Quinoline	A. çamur	-	0	42	44	10	2 saat	-	11 – 12
Acid Yellow 5	Quinoline	A. çamur	-	-	-	-	40	6	-	11
Acid Yellow 36	Monoazo	A. çamur	-	5	42	11	-	-	-	11
Acid Yellow 54	Monoazo	A. çamur	-	19	42	0	-	-	-	11
Acid Yellow 61	-	A. çamur	-	95	42	85	-	-	-	11
Acid Yellow 73	Xanthene	A. çamur	-	5	42	11	-	-	-	11
Acid Yellow 151	Azo	A. çamur	-	26	42	26	-	-	-	11
Acid Yellow 176	Azo	A. çamur	-	2	42	32	-	-	-	13
Acid Yellow 237	Azo	A. çamur	-	18	42	49	-	-	-	11
Orange 3	Nitro	A. çamur	-	18	30	29	-	-	-	11
Orange 7	Monoazo	Chitosan	4,5	-	-	-	100-	7	-	14 – 12
Orange 7	Monoazo	Microbio	0,05	-	-	-	-	-	-	14 – 12
Orange 61	Monoazo	A. çamur	0,13	67	42	23	-	-	-	11
Orange 67	-	A. çamur	0,014	99	24	76	-	-	-	11
Red 1	Monoazo	Chitin	-	-	-	-	-	-	-	13
Red 18	Monoazo	Chitosan	-	-	-	-	-	-	-	13
Red 73	Monoazo	A. çamur	-	5	48	5	-	-	-	11
Red 87	Disazo	A. çamur	-	17	42	6	-	-	-	11
Red 88	Xanthene	A. Çamur	-	7	42	3	-	-	-	11
Red 97	Monoazo	A. çamur	-	-	-	-	86-	7	-	12
Red 114	Disazo	Microbio	0,11	-	42	17	-	-	-	11
Red 183	Monoazo	A. çamur	-	28	42	28	-	-	-	14
Red 186	Monoazo	A. çamur	-	0	42	6	-	-	-	11
Red 214	Monoazo	A. çamur	-	0	42	19,7	-	-	-	11
		A. çamur	-	98	15	93	-	-	-	11

Tablo 2.5. Adsorpsiyon ve Biyolojik Prosesler ile Tekstil ve Boya Atıksularının Arıtımı (Devamı)

Boya		Renk Giderme Metodları								
C. I. Numarası	Kimyasal sınıfı	Adsorpsiyon				Biyolojik parçalanabilirliği			Kaynak	
		Adsorbent	Kapasite mol/kg	Renk giderimi (%)	Zaman, gün	DOC giderimi, (%)	Renk giderimi, (%)	Zaman, gün		DOC giderimi, (%)
Red 413	Monoazo	A. çamur	-	7	72	15	-	-	-	11
Red 413	Monoazo	A. çamur	-	83	42	97	-	-	-	11
Blue 9	Triarylmethane	A. çamur	-	0	42	45	-	-	-	11
Blue 9	Triarylmethane	A. çamur	-	33	33	24	-	-	-	11
Blue 13	Triarylmethane	Mod.cellul	0.013	-	-	-	-	-	-	14
Blue 15	Triarylmethane	A. çamur	-	100	42	4	-	-	-	11
Blue 25	Anthraquinone	Chitin	0.45	-	-	-	-	-	-	14
Blue 25	Anthraquinone	Chitosan	0.032	-	-	-	-	-	-	14
Blue 25	Anthraquinone	Unmod.cell	0.05-0.1	-	-	-	-	-	-	14
Blue 41	Anthraquinone	A. çamur	-	84	24	84	19	28	33	11
Blue 92	Anthraquinone	A. çamur	-	38	42	10	-	-	-	11
Blue 113	Monoazo	A. çamur	-	98	41	70	-	-	-	11
Blue 354	Disazo	-	-	-	-	-	90	3 saat	-	14
Green 25	Anthraquinone	A. çamur	-	14	42	29	-	-	-	11
Green 108	Azo methine	A. çamur	-	43	42	28	-	-	-	11
Brown 100	-	A. çamur	-	75	24	20	-	-	-	11
Brown 159	-	A. çamur	-	86	42	74	40	49	41	11
Brown 248	Nitro	A. çamur	-	100	42	28	-	-	-	11
Brown 311	Azo	A. Çamur	-	84	41	67	-	-	-	11
Black 1	Disazo	A. çamur	-	18	35	30	-	-	-	11
Black 2	Azine	A. çamur	-	75	42	96	7	21	2	11
Black 48	Anthraquinone	Microbio	-	61	42	80	-	-	-	11
Black 84	Monoazo	A. çamur	-	28	42	36	-	-	-	14
*Janasyn Black	-	Unmod.cell	0.13	-	-	-	-	-	-	14
BRI ABK	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14
Acid dyes ^a	-	Quart.cell	0.6-0.7	-	-	-	-	-	-	14
Basic Orange 22	Quinoline	A. çamur	-	100	42	100	-	-	-	11

Tablo 2.5. Adsorpsiyon ve Biyolojik Prosesler ile Tekstil ve Boya Atıksularının Arıtımı (Devamı)

Boya		Renk Giderme Metodları								Kaynak
C. I. Numarası	Kimyasal sınıfı	Adsorpsiyon				Biyolojik parçalanabilirliği				
		Adsorbent	Kapasite mol/kg	Renk giderimi (%)	Zaman, gün	DOC giderimi, (%)	Renk giderimi, (%)	Zaman, gün	DOC giderimi, (%)	
Basic Orange 40	Azo	A. çamur	-	48	42	22	-	-	-	11
Red 22	Azo	A. çamur	-	85	10	95	-	-	-	11
Red 46	Monoazo	A. çamur	-	98	42	95	-	-	-	11
Violet 19	Quinoline	A. çamur	-	54	42	19	-	-	-	11
Blue 3	Oxazine	A. çamur	-	37	42	30	-	-	-	11
Blue 3	Oxazine	A. çamur	-	46	42	10	-	-	-	11
Blue 22	Antirakimone	A. çamur	-	100	42	100	-	-	-	11
Direct Yellow 27	Monoazo	A. çamur	-	44	42	26	-	-	-	11
Direct Yellow 44	Disazo	A. çamur	-	73	48	70	45	21	47	11
Direct Yellow 132	Disazo	A. çamur	-	0	41	12	-	-	-	11
Direct Yellow 133	Disazo	A. çamur	-	37	41	19	-	-	-	11
Orange 46	Sitilbene	A. çamur	-	52	42	86	-	-	-	11
Orange 60	Sitilbene	A. çamur	-	55	42	49	-	-	-	11
Red 7	Disazo	A. çamur	-	50	42	20	-	-	-	11
Red 23	Disazo	A. çamur	-	92	42	54	-	-	-	11
Red 28	Disazo	Unmod.	0.01	-	-	-	-	-	-	14
Red 81	Disazo	A. çamur	-	0	41	20	-	-	-	11
Red 254	Disazo	A. çamur	-	28	42	56	-	-	-	11
Blue 10	Disazo	A. Çamur	-	1	42	17	-	-	-	11
Blue 14	Disazo	A. çamur	-	86	48	75	-	-	-	11
Blue 15	Disazo	A. çamur	-	25	41	7	-	-	-	11
Blue 71	Trisazo	A. çamur	-	100	42	27	-	-	-	11
Blue 86	Phthalocyanine	Mod.cell	1.0	-	-	-	-	-	-	11
Blue 151	Disazo	A. çamur	-	100	42	44	-	-	-	11
Direct Brown 9	-	A. çamur	-	68	42	53	-	-	-	11
Direct Brown 106	Poliazo	A. çamur	-	100	42	71	-	-	-	11
Black 19	Poliazo	A. çamur	-	94	42	93	25	28	37	11
Direct Dyes ⁵	-	Quart. Cell	0.6-0.7	-	-	-	>90	-	-	14-11
Disperse yellow 15	Monoazo	-	-	-	-	-	-	1	-	12

Tablo 2.5. Adsorpsiyon ve Biyolojik Prosesler ile Tekstil ve Boya Atıksularının Arıtımı (Devamı)

Boya		Renk Giderme Metodları								Kaynak
C. I. Numarası	Kimyasal sınıfı	Adsorpsiyon				Biyolojik parçalanabilirliği				
		Adsorbent	Kapasite mol/kg	Renk giderimi (%)	Zaman, gün	DOC giderimi, (%)	Renk giderimi, (%)	Zaman, gün	DOC giderimi, (%)	
Pigment Yellow 151	Monoazo	A. çamur	-	96	10	95	-	-	-	11
Reactive Yellow 2	Monoazo	Microbio	0.08	-	-	-	-	-	-	14
Reactive Yellow 19	Monoazo	Microbio	-	-	-	-	89-90	6.5 saat	-	15
Reactive Yellow 17	Monoazo	A. çamur	-	53	28	10	-	-	-	11
Reactive Yellow 23	Monoazo	A. çamur	-	84	30	85	-	-	-	11
Reactive Yellow 37	Monoazo	A. çamur	-	35	28	38	-	-	-	11
Reactive Yellow 42	Monoazo	A. çamur	-	40	28	45	-	-	-	11
Reactive Yellow 95	Azo	A. çamur	-	-	-	-	0	-	-	32
Reactive Yellow 155	-	A. çamur	-	3	42	47	-	-	-	28
Orange 12	Monoazo	A. çamur	-	-	-	-	90-95	23 saat	-	15
Orange 13	Monoazo	A. çamur	-	-	-	-	85-90	50 saat	-	15
Orange 19	Monoazo	A. çamur	-	37	28	15	-	-	-	11
Red 19	Monoazo	A. çamur	-	23	42	-6	-	-	-	11
Red 24	Azo	A. çamur	-	-1*	42	26	90-97	32 saat	-	11-15
Red 35	Monoazo	A. çamur	-	42	30	69	-	-	-	11
Red 45	Azo	A. çamur	-	7	42	-12	-	-	-	11
Red 133	Xanthene	A. çamur	-	53	30	20	-	-	-	11
Red 141	Disazo	A. çamur	-	-	-	-	85-90	4.5 saat	-	11
Red 180	Azo	Quart.cell	0.361	-	-	-	-	-	-	11
Red 185	Azo	A. çamur	-	11	42	-3	-	-	-	11
Red 198 a	-	A. çamur	-	-	-	-	85-90	2 saat	-	15
Red 218	-	A. çamur	-	-	-	-	90-95	32 saat	-	15
*Reactive Red G	-	A. çamur	-	-	-	-	37.4	4	-	16



Tablo 2.5. Adsorpsiyon ve Biyolojik Prosesler ile Tekstil ve Boya Atıksularının Arıtımı (Devamı)

Boya		Renk Giderme Metodları								
C. I. Numarası	Kimyasal sınıfı	Adsorpsiyon				Biyolojik parçalanabilirliği			Kaynak	
		Adsorbent	Kapasite mol/kg	Renk giderimi (%)	Zaman, gün	DOC giderimi, (%)	Renk giderimi, (%)	Zaman, gün		DOC giderimi, (%)
Reactive Blue 72	Phthalocyanine	A. çamur	-	-	-	-	25-30	50 saat	-	15
Reactive Blue 170	Monoazo	A. çamur	-	30	41	4	-	-	-	11
Reactive Blue 220	Azo	A. çamur	-	-	-	-	90-95	1 saat	-	15
Green 12	Phthalocyanine	A. çamur	-	47	42	27	-	-	-	11
Brown 11	Azo	A. çamur	-	-	-	-	90	23 saat	-	15
Brown 31	Azo	A. çamur	-	10	42	58	-	-	-	11
Brown 48	-	A. çamur	-	-	-	-	<10	2 saat	-	12
Black 5	Disazo	A. çamur	-	60	28	-53	80-85	4,5 saat	-	11-15
Black 8	Monoazo	A. çamur	-	6	42	47	-	-	-	11
Black 39	Disazo	A. çamur	-	-	-	-	70-75	5,5 saat	-	15
Blue pb (reactive)	-	A. çamur	-	-	-	-	98	2 saat	-	15
*Black sg (reactive)	-	A. çamur	-	-	-	-	75-80	7,5 saat	-	15
*Reactive RBB	-	A. çamur	-	-	-	-	93,2	4	-	16
*Reactive RP2B	-	A. çamur	-	-	-	-	92,4	4	-	16
*Reactive V2RP	-	A. çamur	-	-	-	-	-88	4	-	16
Reactive dyes ^b	-	Quart.cell	0.6-0.76	-	-	-	-	-	-	16





2.3.2.2. Tekstil Atıksularının Kimyasal Oksidasyonu

Kimyasal oksidasyon prosesi; kimyasal ortamdaki kimyasal türler arasında elektron transferine dayanır. Bu proseslerden bazılarının avantaj ve dezavantajları Tablo 2.6 'da gösterilmiştir. Kimyasal oksidasyon prosesleri ile yapılmış çalışmalar ise Tablo 2.7 'de verilmiştir (Shu and Huang, 1995; Namboodri *et al.*, 1994; Gregor and Schwarzer, 1993; Pittroff and Gregor, 1992; Strickland and Perkins, 1995; Namboodri and Walsh, 1996). Bu proseslerde amaç boyar maddelerle oluşan toksik bileşiklerin oksitlenerek biyolojik olarak parçalanabilir şekle dönüştürülmesidir. Bu amaçla oksidant olarak ozon (O₃), klor (Cl₂), hidrojen peroksit (H₂O₂), potasyum permanganat (KMnO₄) gibi oksitleyiciler kullanılmaktadır.

Tablo 2.6. Bazı Oksidasyon Proseslerinin Arıtım Avantaj ve Dezavantajları

Arıtım prosesi	Avantaj	Dezavantaj
Fenton	Ekipman basit ve kolaylığı COD' nin azaltılması (reaktif boyalar dışında)	Çamur oluşumu Uzun reaksiyon sürmesi Tuz oluşumu Tehlikeli At ıklar
Fenton çamur geri kazanım Sistemi(FSR)	Ekipman basit ve kolaylığı (reaktif boyalar dışında)	Tuz oluşumu Gaz oluşumu (H ₂ O ₂ elektroliz esnasında)
UV/H ₂ O	Çamur oluşur tuz oluşur İşletme kolaylığı ve güvenlik Kısa reaksiyon süresi COD azalması	Tüm boyalara uygulanmaz S S partiküllerinin ayrılması gerekir
O ₃ /H ₂ O ₂	Çamur ve tuz oluşmuyor Kısa reaksiyon süresi Reaktif boyalar için çok kısa reaksiyon süresi	Tüm boyalara uygulanmaz Toksik, tehlikeli ve problemlili kontrol COD azaltılmaz

Ozon: Ozon (O₃), oksijenin allotropudur. Normal şartlarda gaz olup, kendine has bir kokuya ve mavimsi bir renge sahiptir. Ozonun sudaki çözünürlüğü ve kararlılığı, sıcaklığa, pH ve kısmi basınca bağlıdır. Kararsız bir madde olan ozon havanın oksijeninden elde edilir. Meydana gelen radikal maddeler havanın oksijeni ile reaksiyona girerek ozonun oluşumunu sağlamaktadır.



Ozon, organik maddeleri kuvvetli oksitleyici özelliğe sahiptir. Bu özelliğinden dolayı ozon içme sularında tat ve koku giderimi, atıksularda ise organik maddeler, renk ve toksik bileşiklerin giderilmesinde kullanılır. Dispers tekstil boyaları dışındaki tüm boyaların ozonlama ile gideriminde yüksek arıtım verimleri elde edilmektedir. Tekstil endüstrisinde çok fazla atıksu oluşmakta olup, ozon ile tekstil atıksularının arıtım maliyetinin yüksek olması bu işlemin en önemli dezavantajıdır. Bir diğer dezavantaj ise, boyar maddelerin ozonlanması sonucu oluşan parçalanma ürünlerinin su ekosistemindeki flora ve fauna üzerine toksik etkisinin gözlenmesidir. Bazı boyar maddeler ozonla hemen reaksiyona girmektedir. Metal içeren ve antrakinin boyarmaddeler ise ozonla parçalanmaya direnç göstermektedir. Bir çok boyar madde kükürt, klorür ve klor içermekte olup, toksik parçalanma ürünleri açığa çıkabilmektedir.

Namboodri ve Perkins tarafından dispers boyar maddelerden ozonlama ile renk giderim çalışmaları yapılmış olup; Disperse Red 13 ve Blue için 40 saniyede; Red 60 ve Orange 3 için ise 60 saniyede renk giderimi gerçekleşmiştir. 1 dakikada %70 'lik renk giderimi ve geri kalan kısmı ise 3 dakikada giderildiğini tespit etmişlerdir. 0.02 g/l Disperse Red 13 ve Disperse Blue 60 için 160 mg/l, Red 60 ve Orange 3240 mg/l ozon tüketildiğinde %100 renk giderimi sağlandığı sonucuna varmışlardır (Ölmez, 1999).

Klor: Klor hem dezenfektan hem de oksidant özelliğe sahip olması nedeniyle organik maddeleri oksitlemektedir. Sonuçta daha toksik klorlu organik bileşikler meydana gelmektedir. En yaygın kullanılan oksitan klor bileşikleri $Cl_{2(g)}$, NaOCl, ve ClO_2 'tir. Tekstil endüstrisinde renk gideriminde $Cl_{2(g)}$ ve NaOCl yaygın olarak kullanılmaktadır. NaOCl sudaki reaksiyonları aşağıdaki şekildedir:



Bu yöntemle bir çok boyar maddenin rengi giderilebilmesine rağmen rengin tamamını gidermek mümkün değildir. Ayrıca ortamda oluşan bazı klorlu bileşiklerin alıcı ortamlarda bazı olumsuz etkileri de söz konusudur.

Tablo 2.7. Kimyasal Oksidasyon İşlemleri ile Tekstil ve Boya Atıksularının Arıtımı

Boya		Renk Giderim Metodu										Kaynak
		Fenton reaktifi		H ₂ O ₂ /UV		H ₂ O ₂ /O ₃		NaOCl		Zaman, gün		
C.I. Numarası	Kimyasal sınıfı	Renk giderimi (%) Kireg stüti*	Renk giderimi (%) NaOH*	Renk giderimi (%)	Zaman dakika	Renk giderimi (%)	Zaman, gün	DOC giderimi, (%)	Zaman, gün		No	
Acid Yellow 17	Monoazo	-	-	98.20	40	-	-	-	-	22		
Acid Yellow 23	Monoazo	-	100	30	-	-	-	-	-	22		
Acid Yellow 151	Azo	-	-	-	-	-	90	-	-	23		
Orange 7	Monoazo	-	-	-	-	-	-	30	-	23		
Orange 10	Monoazo	-	-	-	-	-	-	100	15	22		
Red 1	Monoazo	-	-	100	60	-	-	-	-	22-23		
Red 14	Monoazo	-	-	99.9	30	-	-	100	-	22		
Red 18	Monoazo	-	-	100	60	-	-	-	15	22		
Red 138	Monoazo	-	-	99.1	40	-	-	-	-	23		
Red 151	Disazo	-	-	-	-	-	-	-	-	23		
Red 219	-	100	100	-	-	100	5	100	15	24		
Wiolet 43	Anthraquinone	-	-	-	-	-	-	-	15	23		
Blue 25	Anthraquinone	-	-	-	-	-	-	-	-	23		
Blue 186	Monoazo	88	96.5	80	10	85	1	95	5	23		
Black 1	Disazo	-	-	89.9	60	-	-	100	30	24-25		
Black 60	Monoazo	-	-	-	-	-	-	-	-	22		
Direct yellow 4	Disazo	-	-	83.2	60	-	-	60	30	22		
Direct yellow 44	Disazo	-	-	-	-	100	0.5	-	-	23		
Direct yellow 50	Disazo	-	-	-	-	100	0.5	-	-	23		
Red 23	Disazo	-	-	-	-	100	0.5	-	-	23		
Red 26	Disazo	-	-	-	-	100	0.5	-	-	23		
*direct red 5b	-	97.5	99.5	-	-	99	45	-	-	24-25		
Direct blue 1	Diazo	-	-	-	-	100	0.5	-	-	23		
Direct blue 25	Disazo	-	-	-	-	100	0.5	-	-	23		
Direct blue 71	Trisazo	94.33	88	98.5	3	100	0.5	-	-	23		
Dispers yellow 3	Monoazo	-	-	-	-	90	7	-	-	24		
Dispers yellow 64	Quinoline	-	-	-	-	95	1	-	-	23		
		-	-	-	-	100	4.5	-	-	23		

Tablo 2.7. Kimyasal Oksidasyon İşlemleri ile Tekstil ve Boya Atıksularının Arıtımı (Devamı)

Boya	Renk Giderim Metodu										
	C.I. Numarası	Kimyasal sınıfı	Fenton reaktifi		H ₂ O ₂ /UV		H ₂ O ₂ /O ₃		NaOCl		Kaynak
			Renk giderimi (%) Kireç süttü*	Renk giderimi (%) NaOH*	Renk giderimi (%)	Zaman dakika	Renk giderimi (%)	Zaman, gün	DOC giderimi, (%)	Zaman, gün	
Red 13		Monoazo	-	-	-	-	100	0.7	-	-	23
Red 60		Anthraquinone	-	-	-	-	100	1	-	-	23
Red 279		Monoazo	95.5	100	-	-	99	98	-	-	24
Blue 60		Anthraquinone	-	-	-	-	100	0.7	-	-	23
*Palanil Blue 3 RT		-	0.5	-	96	10	90	31	-	-	24-25
Sulphur disperse dyes ^b		-	-	-	-	-	98	30	-	-	26
*Helizarin Red GR		-	100	100	-	-	-	-	-	-	24
*Helizarine Red BGT		-	95.9	97.4	-	-	93	4	-	-	24
Reactive Yellow 37		Monoazo	-	-	85	8	98	2.5	-	-	24-25
Reactive Yellow 125		Azo	-	-	96	8	100	7	-	-	24-25
Reactive Yellow 145		-	-	-	-	-	93	4	-	-	24
*Remazol Yellow RNL		-	-	-	85	8	99	4.5	-	-	24-25
Reactive Red 35		Monoazo	100	100	100	60	100	6	-	-	24-25
Reactive Red 195		-	-	-	-	-	-	-	-	-	27-23
Blue 21		Phthalocyanine	94.8	67.1	95	150	-	-	-	-	27
Blue 27		Anthraquinone	-	-	100	5	94	0.9	-	-	24-25
Blue 221		-	-	-	100	9	100	9	-	-	23
Green 13		Phthalocyanine	-	-	93	8	98	4	-	-	24-25
Reactive dyes ^c		-	-	-	-	-	100	1	-	-	26
*Indanthren Scarlet		-	51.8	49.9	-	-	-	-	-	-	26
Vat Blue 14		Anthraquinone	83.5	63.6	15.5	10	-	-	-	-	24-25
Vat Dyes ^d		-	-	-	-	-	50	30	-	-	26
Azoic dyes ^e		-	-	-	-	-	87	30	-	-	26

Klordioksit (ClO_2): Klordan daha az etkili olup, tam bir renk giderimi sağlayamamaktadır. Buna ek olarak bazı boya grupları üzerine ise hiçbir etkisi bulunmamaktadır. Ancak klordioksit reaktif, direkt, dispers ve anyonik metalik boyarmaddeler üzerinde oldukça etkilidir. Son renk giderme prosesi olarak kullanılabilir.

Hidrojen Peroksit: Hidrojen peroksit (H_2O_2) normal şartlar altında oldukça etkisizdir. Fakat asidik ortamda demir (II) ile fenton reaktifini oluşturmaktadır. Fenton reaktifi ortamda hidroksil radikallerini oluşturmakta olup, bu radikaller boyar maddelerin rengini gidermektedir. Fenton reaktifi hem çözünür hem de çözünmeyen boyar maddelerin rengini gidermede oldukça etkindir. Oluşan reaksiyon sonucunda kimyasal oksijen giderimi de sağlanmaktadır. Fenton reaktifinin en önemli dezavantajı ise, her m^3 atıksu arıtımı için 4 \$ 'lık yüksek işletme maliyetidir.

Acid Red 337 ile hazırlanan sentetik boya ve Acid Red 151 'in kullanıldığı boya atıksuyundan fenton prosesi ile renk ve COD giderme çalışması yapılmıştır. Çalışmalar sonunda sentetik numune için renk giderme verimi %96, COD giderme verimi 290 mg/l 'den 55 mg/l düşürülerek %81 olarak gerçekleşmiştir. Atıksuda ise renk giderme verimi %91, COD giderme verimi 2380 mg/l 'den 650 mg/l düşürülerek %73 olarak gerçekleşmiştir (Külünk, 2000).

2.3.2.3. Tekstil Atıksularının Kimyasal İndirgeme ile Arıtımı

Kimyasal indirgeme tekstil atıksularının ön arıtmada kullanılan yöntemlerden biridir. Azo boyarmaddeler çift azo bağının parçalanması ile aromatik aminlere çevrilebilir. Oluşan bu aromatik aminlerin biyolojik olarak parçalanması, azo boyar maddelerin parçalanmasından daha kolaydır. Pek çok azo boyar madde için kimyasal indirgeme oldukça etkilidir. Bundan dolayı en yaygın kullanılan kimyasal indirgeyici kimyasal madde sodyum hiposülfittir. Yaygın olarak kullanılan diğer indirgeyiciler ise; thioüre dioksit (formamidin sülfirik asit), sodyum borhidit, sodyum formaldehit sülfö okzalat ve SnCl_2 'dir (Başbüyük, 1998).

2.3.2.4. Tekstil Atıksularının Membran Proseslerle Arıtımı

Membran sistemleri tekstil atıksularından boyar maddeleri uzaklaştırmada kullanılmaktadır. Arıtmadan çıkan suyun yeniden kullanımı ve bazı boyar maddelerin geri kazanımı gibi avantajları vardır. Başlıca membran sistemleri; ters osmoz, ultrafiltrasyon, elektrodializdir. Bu teknolojiler 1980 'lerde vat, indigo boyar maddelerin geri kazanımı amacıyla Amerika Birleşik Devletlerin 'de kullanılmaya başlanmıştır. Geri kazanım açısından membran proseslerinin kullanımı ileriki yıllarda artacak gibi görünmektedir. Membran sistemlerinin en önemli problemi membranlarda biriken maddelerin uzaklaştırılmasıdır.

Ultrafiltrasyon prosesi ile tekstil atıksularının arıtımı ile yüksek molekül ağırlığına sahip maddeler, mikroorganizmalar ve askıda maddeler atıksudan ayrılmaktadır. Ayrılan bu maddelerin gözenek çapı 0.001-0.10 μm arasındadır. Membranlar düşük enerji ve basınçta, pH 1-13 aralığında kullanılabilir. Bu prosesler de % 95 'e varan verimler elde edilebilmektedir.

Nanofiltrasyon membranları kullanılarak tekstil boya atıksularından, renk, COD ve iletkenlik giderme çalışmalarında verim her üç parametre için %96 'nın üzerinde gerçekleşmiştir. Besleme suyu COD değeri 400-720 mg/l arasında ve süzüntü COD 'si ise mg/l 'nin altındadır. %80 geri kazanım sağlandığında renk 500 Pt-Co birim değerinden 20 Pt-Co birim değerine düşmüştür. Renk, COD ve iletkenlikteki bu kayda değer düşüş, süzüntü suyunun boya banyoları ve diğer proseslerde yeniden kullanımın mümkün olduğunu göstermiştir (Kural, 2000).

2.3.2.5. Tekstil Atıksularının Ters Osmoz ve Elektrodializ ile Arıtımı

Gözenek çapı 0.001 μm küçük olan maddelerin ayırımı sağlanmaktadır. Enerji tüketimi ve basıncın yüksek olmasının yanı sıra maksimum 45 °C 'de çalışan ters osmoz membran sistemleri ile maddelerin ayırımı (tuz dahil) gerçekleştirilmektedir. Sonuç olarak, atıksuyun yaklaşık % 95 'i tekrar prosese geri döndürülebilmektedir. Ters osmoz membranların en önemli problemi ise, yüksek sıcaklıklara ve oksidantlara karşı dayanıklılığının sınırlılığıdır.

Tekstil atıksularının arıtımında kullanılan diğer bir ayırma prosesi elektrodializdir. Bu proseste en önemli parametre kullanılan membranların özelliğidir. Bu membranlar anyonik ve katyonik olmak üzere ikiye ayrılır. Atıksulardan ayrılması istenen bileşikler moleküller yüklerine göre membranlarda tutulmaktadır. Anyonik membranlar anyonların geçmesine müsaade ederken katyonları tutmaktadır. Katyonik membranlar ise katyonların geçmesine izin verirken anyonların tutulmasını sağlayarak ayırma işlemi sağlanmaktadır. Boyama prosesi atıksularının ters osmoz ile arıtılması için yapılan çalışmada, poliakrilik-zikronyum oksitten yapılmış tüp şeklindeki membran kullanıldığında boya pigmentlerinde %97 azalma ve %95 geri kazanım sağlanmıştır (Yalçın, 1998). Sonuç olarak; ters osmoz prosesi ile tekstil sanayi atıksularında %90 geri kazanım sağlanmaktadır.

2.3.2.6. Tekstil Atıksularının Adsorpsiyon ile Arıtımı

Adsorpsiyon fiziksel, kimyasal veya değişim adsorpsiyonu şeklinde olabilir. Adsorpsiyonun verimi yüzey alanına, pH 'a, sıcaklığa, adsorbantın yapısına ve karışım özelliğine göre değişir. Adsorpsiyon işlemi amacıyla en yaygın kullanılan adsorbant aktif karbondur. Aktif karbonun asidik, bazik ve dispers boyalar için uygun olduğu ancak direk boyalar için ise renk gideriminin zor olduğu belirtilmiştir. Aktif karbonun pahalı ve rejenarasyonunun zor olması yeni adsorbant maddelerinin denenmesini gündeme getirmiştir. Bu amaçla silika, kil, şekerkamışı posası, mısır bitkisi, pirinç, kitin, uçucu kül ve kömür gibi bir takım ucuz adsorbantlar kullanılmıştır (Başbüyük *et al.*, 1998).

2.3.2.7. Tekstil Atıksularının Kimyasal Koagülasyon ile Arıtımı

Suya kimyasal maddeler ilave edilerek (koagülantlar) çökelme özellikleri iyi olmayan çok ince süspanse madde veya kolloidlerin daha iyi çökebilen yapılara dönüştürülmesi işlemi kimyasal koagülasyon olarak bilinmektedir. Bu işlem kolloidal taneciklerin etrafındaki elektriksel çift tabakanın bastırılması ile elde edilen bir elektriksel denge stabilizasyonudur. Teorik olarak tanımlanırsa, koagülasyon işlemi, kolloidal taneciklerin elektriksel dengelerinin bozulması işlemidir. Bu olaya destabilizasyon adı verilmektedir. Flokülasyon ise stabilliği bozulmuş kolloidlerin bir araya getirilip yumak teşkili ve yumakların büyütülmesi işlemidir (Keskinler *et al.*, 1994).

Bu işlemler için kullanılan en yaygın kimyasal koagülantlar alüminyum ve demir tuzlarıdır. Ancak son zamanlarda boyar maddelerin yapılarında meydana gelen değişimler, boyar maddelerin artık kimyasal koagülantlar ile uzaklaştırılmasını zorlaştırmaktadır. Bu amaçla organik polimerler kullanılmaya başlanmıştır. Bu organik polimerler inorganik maddelere göre daha iyi renk giderimi ve daha az çamur oluşumu sağlamasına rağmen polimer kullanımı da tam bir renk giderimi sağlayamamaktadır. Katyonik boyalar kimyasal yapılarından dolayı son derece zayıf koagüle olmakta veya hiç koagüle olmamaktadır. Asit, direkt, vat, mordant ve reaktif boyalar koagüle olmakla birlikte oluşan flokların zayıf yapıda yumaklar oluşturmakta ve flokülant ilavesi bile çökelme verimini pek arttırmamaktadır. Bu bakımdan yukarda bahsedilen tipteki boyar maddelerin koagülasyon-flokülasyon işlemi ile uzaklaştırılmasında pek iyi sonuç alınamamaktadır.

Öte yandan sülfür ve dispers boyalar çok iyi koagüle olmaktadır. Bundan dolayı da son derece kolay çökmekte olup buna bağlı olarak da renk giderimi oldukça yüksektir. Bundan dolayı koagülasyon - flokülasyon işlemi bu tür boyalar için son derece uygundur (Başbüyük *et al.*, 1998).

Pamuklu ve sentetik kumaş üretimi yapan bir tekstil fabrikası atıksuyu $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ koagülantları ve koagülasyona yardımcı olması için anyonik polielektrolitlerin kullanıldığı kimyasal çöktürme işlemi ile arıtmaya çalışılmıştır. 650 mg/l COD, 128 NTU türbiditeye sahip olan atıksudan çalışmalar sonunda %70 COD, %99 türbidite giderimi gerçekleşmiştir (Gezergen Asma, 1998).



3. ELEKTROKİMYASAL ARITIM PROSESLERİ

En fazla kirliliğe maruz kalan hayatın temel bileşenlerinden biride sudur. Sanayileşme ile atıksu oluşumu ve çeşitliliği artmıştır. Özellikle son yıllarda hızla gelişen tekstil sanayisi de bunlardan biridir. Alıcı su ortamlarındaki flora ve fauna üzerinde olumsuz etkilere neden olacak çok fazla miktarda ve kompleks atıksuların ortaya çıkması üzerine tekstil atıksuların arıtımının yapılarak deşarjı öngörülmektedir. Tekstil atıksularının arıtımı üzerine birçok arıtım prosesi geliştirilmiştir. Bu atıksuların arıtımında kullanılan fiziko-kimyasal ve biyolojik arıtım proseslerinin birçok dezavantajları bulunmaktadır. Mikroorganizmalar üzerine toksisite, arıtım proses kontrolü, çamur miktarı, kimyasal madde tüketiminin veya maliyetinin yüksekliği, arıtım tesis alanı büyüklüğü gibi birçok sınırlandırıcı dezavantaj mevcuttur. Bundan dolayıdır ki sözkonusu dezavantajları ortadan kaldıracak daha etkili, ekonomik ve işletme kolaylığı gereken arıtım sistemlerinin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Alıcı ortam deşarj standartlarının sıkılaştırılması daha etkili ve giderim verimi yüksek “ileri atıksu arıtım proseslerinin” geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Özellikle toksik ve tehlikeli atıksuların arıtımında pratikte kullanılabilecek ileri atıksu arıtım proseslerinden en önemlisi “elektrokimyasal atıksu arıtım prosesleri” olarak göze çarpmaktadır.

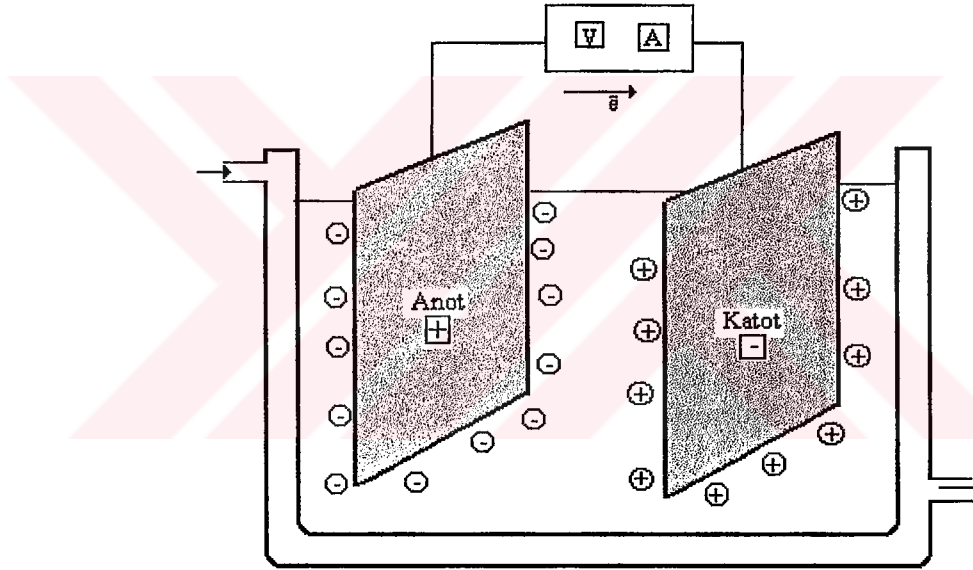
Bu çalışmanın esas konusunu oluşturan elektrokimyasal prosesin iyi bir şekilde tanımlanması gerekmektedir. Bundan dolayı aşağıda elektrokimyasal arıtım proseslerine girmeden önce temel prensipler açıklanmıştır.

3.1. Elektrokimyasal Proseste Önemli Olan Bazı Tanımlar

Elektrokimyasal tepkimeler, elektrolitten göç eden iyonik bileşiklerin anotta ve katotta yükseltgendiği veya indirgendiği heterojen iyon transferi tepkimeleridir. Anot ve katotta genellikle metal, karbon veya bir yarı iletken elektrot kullanılmaktadır (Pletcher and Walsh, 1990). Bir elektroliz hücresinin şematik olarak görünüşü Şekil 3.1 ‘de, anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar ise Tablo 3.1 ‘de verilmiştir. Bir elektroliz işleminin gerçekleşebilmesi için; anot ve katot arasında bir bağlantı ve elektroliz çözeltisinde belli bir iletkenlik (anyon ve katyonlar) olması gerekir.

Tablo 3.1. Elektrokimyasal Yükseltgenme ve İndirgenme Reaksiyonları

Anot reaksiyonları	Katot reaksiyonları
•Anot elektron verir •Anotta yükseltgenme •Anodik çözünme: ($\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$) •Anyonlar anotta toplanır •Anolit bölge oluşur •Anotta oksijen: $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$ •Ortamda klor var ise: $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2 \uparrow$	•Katot elektron alır •Katotta indirgenme •Katodik birikme: ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$) •Katyonlar katotta toplanır •Katolit bölge oluşur •Katotta hidrojen: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$ •Gazın indirgenmesi: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$



Şekil 3.1. Elektrokimyasal Hücresinin Şematik Görünüşü

Elektrokimyasal proseleri çevre kirlilik problemlerini önlemede ve çözmede ön plana çıkaran esas kriterleri ise aşağıdaki şekilde özetleyebiliriz (Rajeshwar *et al.*, 1994):

•**Çok Yönlülük:** Elektrokimyasal prosesler birçok çevre probleminin çözümünde doğrudan veya dolaylı olarak kullanılabilir. Elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme sonucu, çözümlerin derişiklendirilmesi veya seyreltilmesi yani faz

ayrılmaları gerçekleştirilir. Sonuç olarak birçok kirleticinin ve maddenin çok düşük konsantrasyonlara kadar bile ayrılması söz konusudur.

•**Enerji verimliliği:** Elektrokimyasal prosesler klasik proseslere göre daha düşük sıcaklıklara ihtiyaç duymaktadırlar (termal yanma gibi). Düşük elektriksel akım dağılımları, voltaj düşmeleri ve yan rekasiyonlardan dolayı oluşan güç kayıplarını minimize etmek için uygun elektrot ve hücre dizaynları ile enerji verimleri artırılabilir. Böylece klasik sistemlere göre daha az enerji tüketimi ortaya çıkmış olacaktır.

•**Otomasyona uyma kabiliyeti:** Elektrokimyasal proseslerde elektriksel değişkenler (voltaj ve akım gibi) genellikle veri elde etmeyi kolaylaştırma, proses kontrolü ve otomasyonu için uygun özelliktedir.

•**Çevre uyumu:** Elektrokimyasal proseslerde ana reaktif elektrot olup, temiz bir reaktiftir. Proseste genellikle çok fazla ekstra reaktifler gerekmemektedir. İlave olarak bu proseslerin bir çoğunun yüksek seçicilik özelliğinden dolayı ikincil ürünlerin oluşumu gözlenmemektedir.

•**Maliyet tesirliliği:** Elektrokimyasal ekipmanın üretimi, işletilmesi ve kontrolünün tasarlanması basit ve ucuzdur. Birçok ekipmana göre çok az bir alan işgal etmektedir.

3.1.1. Faraday Kanunu ve Akım Verim İlişkisi

Elektrokimyasal proseslerde kullanılan temel kanun Faraday Kanunu ve akım verim eşitlikleridir. Bir elektrokimyasal hücrede geçen akımın miktarı q ve akım şiddeti I ile t zamanı arasındaki ilişki;

$$q = \int (I dt) \quad (3.1)$$

reaksiyonu ile tanımlanır. Yukarıdaki eşitlikte çözünen metalin (mol olarak) miktarı Faraday kanunu ile ifade edilirse (3.2);

$$m = \frac{q}{n \cdot F} = \frac{I \cdot t}{n \cdot F} \quad (3.2)$$

şeklinde yazılır. Bu eşitlikte; n: çözünen metalin tesir değeri, F: Faraday sabiti ve 96485 C/mol değerine eşittir.

Bu proseslerde her bir elektrotta bir veya birden fazla reaksiyon eşzamanlı olarak gerçekleşir. Bu reaksiyonlar akım verimi ile ilişkili olup, elektrokimyasal sistemin verimini ölçmedeki en önemli kriterdir.

Bir elektrokimyasal sistemde; Faraday değeri kayıp veya akım verimi (CE) ile ifade edilirse; akım verimi yük geçişine bağlı prosesi şekilde tanımlanır:

$$CE = \frac{q_p}{q_T} \quad (3.3)$$

Bu eşitlikte; q_p : oluşan ürünün harcadığı yük ve q_T : toplam harcanan yük değerini ifade etmektedir. Oluşan ürün veya harcanan reaktantın miktarı esas alınarak ölçülen (m_{act}) ve teorik (m) akım verimi arasındaki ilişki;

$$CE = \frac{m_{act}}{m} \quad (3.4)$$

şeklinde ifade edilir. (3.2) eşitliği (3.4) eşitliğinde yerine yazılırsa;

$$CE = \frac{m_{act} \cdot n \cdot F}{q} \quad (3.5)$$

elde edilir.

Bir elektrottaki toplam akım, her reaksiyonun akımlarının toplamına eşit olacaktır. Bu durumda bir elektrottaki toplam akım I_j ,

$$I = \sum I_j \quad (3.6)$$

olacaktır. Elektrokimyasal proseste herhangi bir anda akım verimi, akıma bağlı olarak:

$$CE = \frac{I_j}{I} \quad (3.7)$$

şeklinde ifade edilir.

3.2. Elektrokimyasal Atıksu Arıtım Prosesleri

Elektrokimyasal atıksu arıtımında en çok elektrooksidasyon, elektroflotasyon ve elektrokoagülasyon prosesleri kullanılmaktadır. Bu prosesler birlikte veya ayrı olarak bir sistem içerisinde olabilir. Atıksuda bulunan kirleticiler bu prosesler ile okside, adsorbe veya reaktör yüzeyinde birikerek ayrımı sağlanmaktadır.

Elektrokimyasal atıksu arıtım proseslerini birbirinden ayıran en önemli özellik kirleticilerin giderilmesini sağlayan elektrokimyasal prosesin şekli ve yapısıdır. Bu durumu belirleyen kullanılan elektrotların özellikleridir. Elektrooksidasyon ve elektroflotasyon proseslerinde ortama karşı dayanıklı çözünmeyen inert metal veya metal alaşımlarından yapılmış elektrotlar (Ti/Sn, Ti/Ru, Pt/Ti/Ir, çelik gibi) kullanılmaktadır. Ortam özelliklerinin oldukça önemli olduğu ortamda elektrotlardan çıkan gazlar (O_2 ve H_2) ile organik maddelerin oksidasyonu gerçekleşmektedir. Elektroflotasyonda ise oksidasyondan ziyade çıkan gazlar yardımıyla kirleticilerin reaktör yüzeyinde toplanarak ayrılması sağlanır. Elektrokoagülasyonda ortamda çözünen metal elektrotlar (Al ve Fe gibi) kullanılmaktadır. Bu elektrotlardan çözünen metal iyonları ortam koşullarına göre metal-polimer kompleksleri oluşturarak kirleticileri adsorplayarak koagüle olmaktadır. Elektrokoagülasyon prosesinde kirleticilerin kısmen de elektrooksidasyonu gerçekleşmesidir. Elektrokoagülasyonun diğer proseslerden farkı ortamdaki kirletici gideriminin oksidasyon, koagülasyon ve flotasyon olayları birlikte olabilmektedir. Ancak elektrokoagülasyon prosesinde kirleticilerin oksidasyonu pek açık olmayıp, ortam şartlarına bağlıdır. Elektrokimyasal atıksu arıtım prosesleri aşağıda detaylı bir şekilde ele alınmıştır.

3.2.1. Elektrooksidasyon Prosesi ve Uygulamaları

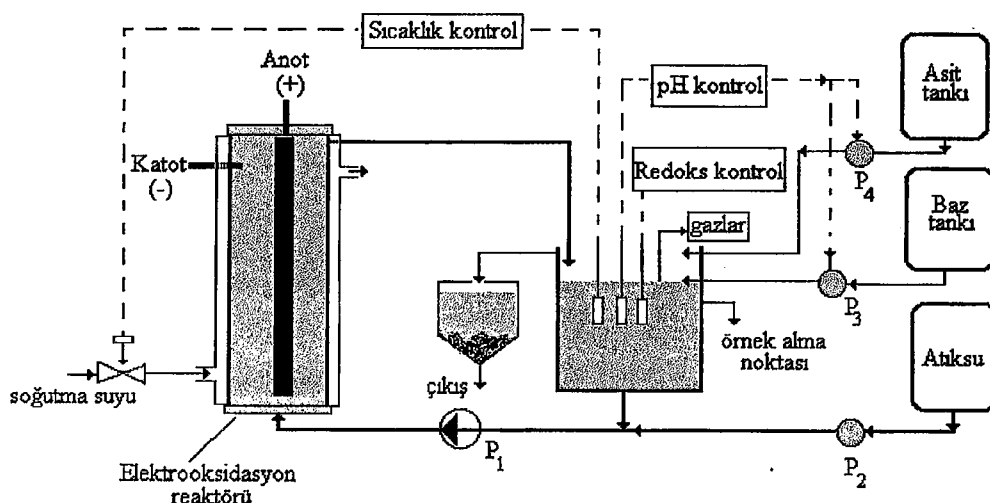
Çözünmeyen metal/metal oksit elektrotlar (Pt/Ti, Ti/Ru/Ir, Ni/Ti/Ga, çelik gibi) ile ortamdaki kirleticilerin okside olduğu proses elektrooksidasyon prosesi olarak bilinir. Elektrooksidasyonda en iyi sonuçların metal oksit anotlarla alındığı belirtilmiştir (Rajeshwar *et al.*, 1994; Scott, 1995). RuO_2 , Co_3O_4 ve MnO_2 , titanyum bazı üzerine tatbiki ile oluşturulan anodun diğer anotlara göre daha iyi katalitik

aktivite göstermektedir. Bununla beraber, kurşun ve grafit anotlar da çok iyi sonuçlar vermektedir. Bazı anot elektrotların renk ve COD giderim verimleri Tablo 3.2 'de verilmiştir. Elektrotların bulunduğu ortam çok önemli olup, iki tip oksidasyon söz konusudur. Bunlar anodik (direkt) ve dolaylı (indirekt) oksidasyondur. Pilot ölçeğe bir elektrooksidasyon reaktör sistemi Şekil 3.2 'de gösterilmiştir.

Tablo 3.2. Bazı Anot Elektrotlarının Renk ve COD Giderim Sonuçları
(Yokovlev *et al.*, 1988; Szpyrkowicz *et al.*, 1995; Scott, 1995).

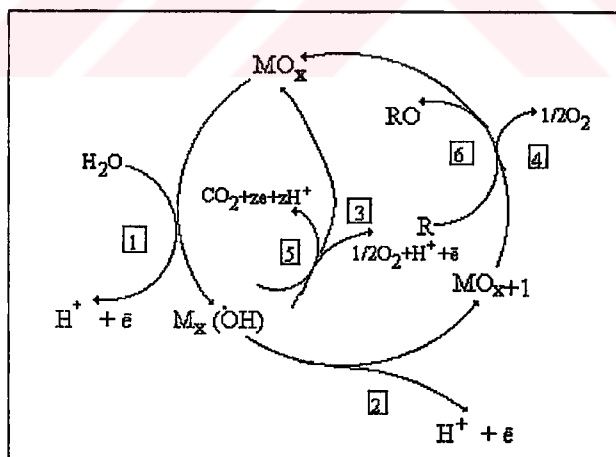
Anot Materyali	Renk Giderimi (%)	COD Giderimi (%)
Ti/Pt	40	9
Ti/RuO ₂ -TiO ₂	42	26
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	45	23
Ti/Pt-Ir	50	39
Ti/MnO ₂ -RuO ₂	46	10
TiRhO _x -TiO ₂	47	29
TiPdO-Co ₃ O ₄	48	25
Ti/RuO ₂	99	90
Ti/Pt	99	99
Ti/Pt/Ir	99	82

Yokovlev ve arkadaşları, boya içeren atıksuların elektrokimyasal arıtımında oluşan yükseltgenme ürünlerini incelemiştir. Deney sonunda ağırtılmış suyun toksik olmadığı bildirilmiştir (Yokovlev *et al.*, 1988). Naumezyk ve arkadaşları, yüksek Cl⁻ iyonu konsantrasyonuna sahip bir tekstil atıksuyunu Ti/RuO₂, Ti/Pt ve Ti/Pt/Ir gibi elektrot kullanılarak elektrokimyasal olarak arıtmaya çalışmıştır. Elektrokimyasal oksidasyon sonucu COD giderme verimi, kullanılan Ti/RuO₂, Ti/Pt ve Ti/Pt/Ir elektrotlara göre sırasıyla %92, %87.5 ve %85.2 olarak gerçekleşmiştir (Naumezyk *et al.*, 1994).



Şekil 3.2. Pilot Ölçekte Bir Elektrooksidasyon Reaktör Sistemi

Anodik oksidasyon ile atıksulardaki istenmeyen organik bileşiklerin elektrooksidasyonu, elektrokimyasal dönüşüm ve ayrıştırma şeklinde gerçekleşmektedir. Bu durum Şekil 3.3 ‘de gösterilmiştir.



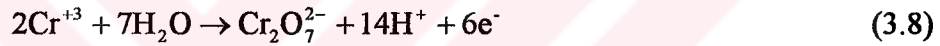
Şekil 3.3 Elektrokimyasal Dönüşüm veya Parçalanma Şematik Görünümü

Elektrokimyasal dönüşüm, toksik biyolojik olarak parçalanamayan kirleticilerin biyolojik olarak parçalanabilir organik bileşiklere dönüştürülmesi olup, elektrooksidasyondan sonra biyolojik arıtım gerekir. Elektrokimyasal ayrıştırma ise CO₂ ve H₂O açığa çıkmaktadır. Bu durum Şekil 3.3 'den de görülmektedir. Bu konu ile ilgili yapılan bir çalışmada; 1,4-benzokinon içeren çözeltilerden Ti/IrO₂ anot

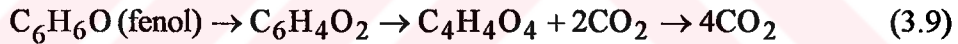
elektrotlar kullanıldığında toksik olmayan ve biyolojik ayrışabilirliği kolay alifatik organik bileşikler oluşurken, Ti/SnO₂ anot elektrotlar kullanıldığında ise CO₂ ve H₂O açığa çıktığı ifade edilmiştir (Pulgarin *et al.*, 1994).

Anodik oksidasyon ile organik maddelerin tam oksidasyonu bazen gerçekleşmemektedir. Kirleticilerin anodik oksidasyonu doğrudan elektrotlarda yükseltgenme reaksiyonları ile gerçekleşmektedir. Yüksek molekül ağırlıklı organiklerin tam oksidasyonu için daha fazla elektron ve enerji gerekeceği için prosesin yatırım ve işletme maliyeti artacaktır.

Metal kaplama işlemlerinde krom çok yaygın bir şekilde kullanılmakta olup, kromun çok düşük konsantrasyonlarda bile elektrooksidasyonu sonucu anotta aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir.



Anodik oksidasyona bir diğer örnek olarak fenolün sulu ortamda benzokinona oradanda maleic aside ve sonuçta CO₂ ve H₂O 'ya oksidasyonu (Scott, 1995).



İndirekt (dolaylı) oksidasyonda ise; ortamda bazı kimyasal maddeler bulunması veya dışarıdan sisteme ilave edilmesi halinde elektrokimyasal reaksiyonlar neticesinde oksitleyici ajanlar şeklinde (Cl₂, ClO₂, O₃, O[•], OH[•], ClOH[•], H₂O₂, O₂, H₂, CO₂ gibi) türler oluşmaktadır. O[•], OH[•] ve ClOH[•] yüksek oksitleyici özelliğe sahip radikaller olup, çok kısa ömürlüdürler. Bu radikaller tekrar Cl₂, ClO₂, O₃, H₂O₂ ve O₂ oksitleyici türlere dönüşürler veya doğrudan (direkt) organik türleri okside ederler. Radikallerin oldukça uzun ömürlü ve oksidasyon prosesindeki elektrotlardan belli bir uzaklıktaki alan içine difüzlendiği durumda (direkt veya doğrudan oksidasyon) radikallerin parçalanmasından birincil (Cl₂ ve O₂) ve ikincil (ClO₂, O₃, ve H₂O₂) oksitleyici bileşikler oluşmaktadır (Vlyssides *et al.*, 1999; Vlyssides *et al.*, 2000).

Atıksu içerisindeki organik bileşiklerin doğrudan (direkt) elektrooksidasyon hızı anodun katalitik aktivitesi, uygulanan akım yoğunluğu ve anodun aktif

noktalarındaki organik bileşiklerin difüzyon hızına bağlıdır. İndirekt veya anodik oksidasyon hızı ise sıcaklık, pH ve atıksu çözeltisi içindeki ikincil oksidantların difüzyon hızına bağlıdır. Atıksu içindeki kirleticilerin elektrooksidasyonu anodik elektrokimyasal prosese dayandırılmaktadır. Çünkü ikincil oksitleyici bileşikler atıksu içindeki organik bileşiklerin CO₂ ve H₂O 'ya tamamen parçalanmasını sağlayamayabilirler.

Bir çok çalışmada asidik çözeltilerde; O₂, serbest klor ve belki bir miktar O₃ ve doğrudan oksidasyon prosesindeki klor oksitler gibi ikincil oksitleyiciler ortaya çıkmaktadır (Vlyssides *et al.*, 2000; Vlyssides *et al.*, 2001). Orta alkali çözeltilerde ise klorür, klor gazına ve hipoklorit klorür iyonuna dönüşmektedir. Bunun yanı sıra O₂, bir miktar H₂O₂ ve belki O₃ oluşabilir. Oluşan bu reaksiyonlar aşağıda ifade edilmiştir:



Kuvvetli alkali çözeltilerde kararlı klorat anyonu, ClO₃⁻ oluşumundan dolayı klorür, klor gazı ve klorür iyonlarına indirgenen bir çevrim söz konusudur. Bu yüzden elektrooksidasyon prosesinde düşük pH 'da klorürler serbest klorüre, yüksek pH 'da ise klorat iyonlarına indirgenmektedir. Yalnız orta alkali-nötr pH arasında serbest hidroksil radikallerin sürekli oluşumu, başlangıç konsantrasyonlarındaki klorürlerin kararlılıklarını muhafaza etmesini sağlamaktadır.

Bundan dolayı elektrokimyasal arıtım sistemlerinde elektrikselsel iletkenlik ve kirletici bileşiklerin oksitlenmesi için destek elektrolitler ortama ilave edilir. Bu elektrolitlerden en yaygın kullanılanları NaCl, AlCl₃, FeCl₃ gibi tuzlardır. Fakat, atıksularda ise birçok anyon ve katyon bulunacağından dışarıdan sisteme bu

bileşiklerin ilavesi çoğu zaman gerekmemektedir. Bu durum atıksuların elektrokimyasal prosesler ile arıtımında bir avantaj teşkil etmektedir.

Yüksek klor iyonu içeren bir tekstil atıksuyunun Ti/RuO_2 , Ti/Pt ve $Ti/Pt/Ir$ elektrotlar ile direkt veya indirekt elektrooksidasyonu neticesinde organik türlerin oksidasyonunda oldukça etkili olduğu görülmüştür. Başlangıç 6330 mg/l klor konsantrasyonu ve 960 mg/l COD içeriğine sahip atıksu 60 dakikalık elektrooksidasyon süresi sonucunda Ti/RuO_2 , Ti/Pt ve $Ti/Pt/Ir$ elektrotlar kullanılarak artırılmış olup, sırasıyla %92, 87.5 ve 85.2 COD giderimi elde edilmiştir (Naumezyk *et al.*, 1994).

Congo Red, Acid Blue 2K, Acid-Bright Orange boya çözelti atıksularının elektrokimyasal arıtımında yükseltgenme ürünleri ve optimum giderme parametreleri tespit edilmiştir. Elektrooksidasyon süresi sonucunda boya gideriminin %60-70 ve artırılmış suyun toksik özellik taşımadığı ifade edilmiştir (Yokovlev *et al.*, 1988).

İki ucunda grafit anot ve katot elektrotların bulunduğu cam boru içine yerleştirilen grafit Raschig halkalarından ibaret iki kutuplu damlatmalı bir reaktörde anodik oksidasyonla Congo Red ve Xiron Blau 2RHD boya çözeltilerinden renk giderimi yapılmıştır. Congo Red başlangıç boya çözelti konsantrasyonu 10, 20 ve 30 mg/l olduğu durumlarda renk giderim verimi ve enerji tüketimi sırasıyla %92 (143 kWh/kg enerji tüketimi), %93 (75 kWh/kg), %94 (57 kWh/kg) gerçekleşmiştir. Xiron Blau 2RHD boya çözelti konsantrasyonu 20, 30 ve 40 mg/l için ise sırasıyla, %96 (67 kWh/kg enerji tüketimi), %97 (46 kWh/kg), %97 (31 kWh/kg) bulunmuştur (Öğütveren and Koparal, 1992).

Anot olarak çözünen metal elektrotların kullanıldığı bir elektrokoagülasyon işleminde, anot tüketiminin $5-200 \text{ g/m}^3$, 0.1 g/dm^3 konsantrasyondaki azo boyanın tamamen giderimi için 30 - 100 kWh/kg elektrik sarfıyatı olduğu ifade edilmiştir (Scott, 1995). Çözünen metal anotların uygulandığı elektrokoagülasyon prosesinde oluşan metal hidroksitlerin boyaları adsorbladığı düşüncesi ileri sürülmüştür.

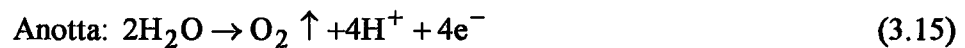
Yapılan birçok çalışmada, tekstil atıksu ve boya çözeltilerinden ortamda NaCl olmadığı durumda renk giderim veriminin düşük olduğu tespit edilmiştir. Diğer

tarafından ortamda klor iyonlarının bulunmasının (NaCl 'den gelen Cl^- iyonları) anotta klor gazı açığa çıkmasına yol açtığı; ortam pH 'sına göre, pH 1.50 'de Cl_2 , pH 4-7 arasında ise HOCl ve pH 10 'da OCl^- kirleticileri oksitleyici klor türleri ortaya çıkmaktadır. Buna göre bir elektrooksidasyon prosesinde, boyaların anotta yükseltgenmesi, çözeltide bulunan NaCl nedeniyle oluşan aktif klor bileşikleri ve ortamın pH değerine bağlı olarak anotta açığa çıkan oksijen ile renk gideriminin olduğu ifade edilmektedir (Öğütveren and Koparal, 1992). Boyar maddeler için elektrooksidasyon prosesi incelendiğinde anotta boyarmaddelerin yükseltgenmesi, tepkime süresine ve boyanın cinsine bağlı olduğu görülmüştür. Yapılan incelemelerde önce azo ürünlerinin yükseltgendiği ve azo sayısı arttıkça elektrokimyasal yükseltgenmenin daha etkin olduğu belirlenmiştir. Boyaların parçalanarak renksizleşmesi sonucu oluşan ürünlerin analizi tatmin edici olmadığı, yükseltgenme basamağı mekanizması tam olarak açıklanamamıştır. Yükseltgenme hızının öncelikle kullanılan anot materyalinden etkilendiği ifade edilmiştir.

İdeal bir elektrooksidasyon prosesinde, arıtma veriminin yüksek, yeni teknolojilere adaptasyona açık olması ve en önemlisi arıtım sonucu oluşan ürünlerin hiçbirinin toksik olmaması gerekir. Kirleticilerin elektrooksidasyondan oluşacak ikincil ürünlerin biyolojik ayrışabilirliğinin mümkün olmasının yanısıra uygun deşarj standartlarını da sağlaması gerekmektedir (Scott, 1995).

3.2.2. Elektroflotasyon Prosesi ve Uygulamaları

Atıksu arıtımında en fazla kullanılan elektrokimyasal arıtım proseslerinden bir diğeri elektroflotasyondur. Elektroflotasyon, elektrolitik şartlara göre oluşan gaz kabarcıkları (H_2 , O_2 gibi) tarafından kolloidal partiküllerin adsorplanarak su yüzeyine doğru hareket ederek toplanması işlemidir. Bu gazların oluşum reaksiyonları aşağıda verilmiştir:



Oldukça yüksek dispersiyona sahip bu kabarcıklar 5-100 μm çapındadır. Elektrot yüzey alanına bağlı olarak kabarcıkların sayısı 10-20 milyon/ cm^2 arasında değişmektedir. Bu işlemin yapıldığı reaktörlere elektroflotatör adı verilmektedir. Elektroflotatör yüzeyinde toplanan yumaklar köpük sıyrıcılar yardımıyla sıyrılarak filtrasyona gönderilir. Elektroflotasyonun verimi; oluşan kabarcıkların hacmine ve sayısına, oluşan kabarcıkların boyutu ise; akım yoğunluğu, elektrot cinsi ve şekline bağlıdır. Akım yoğunluğu, elektrot materyali, pH ve sıcaklık değiştirilerek kabarcıkların sayısı ve büyüklüğü kontrol edilebilmekte olup, bu sayede elektroflotasyonun hızı arttırılabilmektedir (Romavov *et al.*, 2000).

Su içindeki katı süspansiyonların, yağların, emülsiyonların ve kolloidal partiküllerin ve diğer organik maddelerin ayrılması deşarj edilecek atık suyun BOD değerinin düşürülmesinde başlıca işlemdir. Flokülasyon ajanlarının (Fe^{3+} gibi) eklenmesi veya hava flotasyonu genellikle çökelmeden daha hızlı bir ayırım sağlar. Flotasyon tekniği hidrofobik yüzeylerin oluşması veya varlığına bağlıdır ki, bunun için yüzey aktif maddeleri kullanılır. Bu maddeler, hava kabarcıkları ile temasta olan kirletici partiküllerin biraraya toplanmasına yardımcı olur. Partikül yoğunluğundaki değişim sonucu, disperse partiküller flokülatör yüzeyine yüzdürülerek köpük tabakasında kalması sağlanır. Bu tabaka daha sonra mekanik olarak sıyrılır. Flotasyondaki problem 20 μm 'den daha küçük boyuttaki partiküllerin gideriminde ortaya çıkar. Bu problem, çözünmüş hava flotasyonu (DAF) veya elektroflotasyon ile oluşturulan ince gaz kabarcıkları ile çözümlenebilir. Elektroflotasyon, çözeltilerden çözünmüş hava flotasyonuna nazaran daha küçük boyuttaki partiküllerin (8-15 μm) ayrılmasını sağlamış olmaktadır.

Elektroflotatöre uygulanan akım yoğunluğu değiştirilerek farklı boyutlarda gaz kabarcıkları oluşturulabilir, böylece daha büyük bir yüzey alanı oluşur ki, gaz kabarcıkların çarpışması ve biraraya gelme olasılığı artırılmış olunur. Bu durumda ayırma verimi ve etkinliği artırılır. Elektroflotasyon hücrelerinde tercih edilen akım yoğunlukları genellikle 0.1-10 mA/cm^2 'dir. Hücre potansiyeli 10V değerine çıktığında enerji tüketimi 0.2-0.4 kWh/m^3 aralığındadır. Elektroflotasyon

hücrelerinin kapasiteleri genelde yüksek olmayıp, maksimum arıtma oranı $150 \text{ m}^3/\text{h}$ civarındadır (Pletcher and Walsh, 1990).

Elektroflotasyon; yağ-su emülsiyonları, metal kaplama atölyeleri, mandıra, konserve, yemek üretim, çiftlik, kağıt, restoran, tekstil, boya, kimya, deri endüstri atıksularının arıtımında kullanılmaktadır. Gemi sintine ve güverte atıksularının arıtımında da kullanılmaktadır. Ayrıca; maden cevherleri ve atıklarından değerli metallerin eldesi ve geri kazanımı; deniz suyundan magnezyum eldesi, radyoaktif ve toksik metal atıksuların arıtımı, biyoteknolojide bir kısım maddelerin eldesi ve ayrılma işlemlerinde de kullanılmaktadır (Müller, 1992; Matis and Zouboulis, 1995).

Dispers Blue 56 boya çözeltisi ve tekstil boyama atıksularından elektroflotasyon ve elektrokoagülasyon işlemi aynı reaktörde gerçekleştirilmiş olup, $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ akım yoğunluğunda alüminyum elektrotlar kullanıldığında %93 'lük bir renk giderme verimi elde edilmiştir. Aynı reaktörlerde tekstil atıksuyu için elektroflotasyonda $15 \text{ mA}/\text{cm}^2$ akım yoğunluğunda %85 'lik renk giderimi elde edilirken, elektroflotokoagülasyonda ise $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ akım yoğunluğunda alüminyum elektrotlar kullanıldığında %94 'lük bir giderme verimi elde edilmiştir (Romanov *et al.*, 2000).

EF ile anot olarak kurşun ve katot olarak paslanmaz çelik ağ elektrot kullanılarak yağlı çözeltiler arıtılmıştır (Hosny, 1996). Akım yoğunluğu, yağ konsantrasyonu, flotasyon süresi ve flokülant konsantrasyon etkileri araştırılmıştır. Yağ gideriminin optimum koşullarda %65, %35 wt NaCl varlığında %75 optimum flokülant konsantrasyonu ve NaCl varlığında ise %92 olduğu görülmüştür. Elektrik enerji tüketimi $0.5-10.6 \text{ kWh}/\text{m}^3$ olmuştur. $K = \text{sabit} \times (I)^n$, n değeri NaCl 'sız 0.62 ve NaCl ile 0.64 hesaplanmıştır. Bu ilişki 0.3-1A akımlarda geçerli olduğu ifade edilmiştir.

EF ile (paslanmaz çelik:katot ve kurşun:anot) yağlı suların arıtımı üzerine akım, yağ konsantrasyonu, flotasyon süresi, hücre yüksekliği gibi işletme parametre etkileri incelenmiştir (Hosny, 1992). Optimum şartlarda %60, NaCl varlığında %88 giderme verimi elde edilmiştir. Enerji tüketimi $0.46-10.63 \text{ kWh}/\text{m}^3$ olarak

hesaplanmıştır. Yağ gideriminin 1. mertebe hız modeline uyduğu, hız sabitinin 1.305×10^{-5} - 9.94×10^{-5} m/s görülmüştür.

Diğer bir çalışmada ise yağlı atık suların arıtımı için EF kullanılmıştır. Optimum işletme şartları; akım yoğunluğu: $5-20 \text{ mA/cm}^2$, pH 6 ve sıcaklık $30-40^\circ\text{C}$ bulunmuştur. Sürekli EF sistemde ise yağ tamamen ayrıldığı görülmüş olup, minimum enerji tüketimi 0.08 kWh/m^3 (200 mg/l emülsiyon ve 300 ml/dak. akış hızında) hesaplanmıştır (İbrahim *et al.*, 2001).

3.2.3. Elektrokoagülasyon Prosesi ve Uygulamaları

Elektrokoagülasyon atıksu arıtımı ilk olarak 1889' da İngiltere' de önerilmiştir (Matteson *et al.*, 1995). Daha sonra ABD' de 1909' da demir ve alüminyum elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyon ile atıksuların arıtımı ile ilgili bir patent alınmıştır. Büyük ölçekte EC ile içme sularının arıtımı 1946' da ABD' de ilk olarak uygulanmıştır. Bu metotta alüminyum anotlar kullanılarak elektrokimyasal hidrolize ile alüminyum hidroksit flokları oluşturulur. Elektroliz ile oluşan flokların çökmesi veya sedimentasyonu hızlıdır. İçme sularından renk giderimi gerçekleştirilmiş olur. Aynı sistem ile demir elektrotlar kullanılarak 1956' da İngiltere' de nehir suları arıtılmıştır. 1946 ve 1956 yıllarında yapılan iki araştırmada renk ve türbidite gideriminde yüksek kaliteye arıtılmış suyun elde edilmesi sonuçların ümit verici olduğunu göstermiştir. Kimyasal koagülasyon ile karşılaştırıldığında yüksek başlangıç yatırım maliyetinden dolayı o yıllarda pek kabul görmemiştir. Son zamanlarda, atıksu arıtım deşarj çıkışlarına getirilen sınırlamalardan dolayı EC yeniden gündeme gelmiştir. 1972' de EC ile gıda endüstrisi atıksuları arıtılmıştır. Bu çalışmada ; EC çözünmüş hava flotasyonu ile yapılan kimyasal dozlama ile karşılaştırılmıştır. Her iki proseste de flok oluşumu söz konusu olup, EC 'de daha hızlı yoğun bir flokleşme gözlenmektedir. EC 'deki düşünce kültürlerden mikroorganizmaların ve atıksudan çözünmüş maddeler ve protein giderimine uygulanmıştır (Matteson *et al.*, 1995). 1980 'de Rus bilim adamları atıksuların farklı metotlar ile arıtımını inceleyerek EC ile bu konudaki düşüncelere yeni bakış açıları getirmişler ve yağ-su karışımlarından yağı gidermişlerdir. Alüminyum elektrotlar kullanıldığında istenmeyen çökteltilerin

oluşumu yukarıdaki çalışmaların ortak görüşüdür. EC esnasında meydana gelen çökeltiler genellikle çok fazla metal hidroksit oluşumundan kaynaklanmaktadır. Bu hidroksitler çözünen elektrot malzemesinden ileri gelmektedir. Eğer alüminyum elektrotlar kullanılıyorsa, sonuçta oluşacak çökeltiler çöp sahalarına boşaltılacaktır. EC 'de bundan dolayı demir elektrotlar daha fazla tercih edilmektedir. Çünkü çöp deponi alanlarında ağır metal kirliliği ortaya çıkabilir. EC demir elektrot kullanması halinde Al elektrot kullanıldığı sistem kadar renk açısından bir şeffaflık sağlanamamaktadır. Çok az miktarda da olsa çözülmüş demir iyonları suda renk oluşumuna yol açmaktadır.

EC proseslerinde genellikle doğru akım (DC) ve doğru akım güç sağlayıcıları kullanılmaktadır. 1980 'li yılların başında alternatif akım kullanan EC sistemleri üzerine çalışmaların yapıldığı görülmektedir. Özellikle maden endüstrisinde oluşan kömür partikülleri ve süspanse killerin stabilitesi yani kararlılığının kırılmasında alternatif akımlı EC sistemi kullanılmıştır (EPA, 1993).

20. yüzyılda atıksuların arıtımında elektrokoagülasyon prosesinin kullanım düşüncesi sınırlı iken, özellikle son 20 yıl içerisinde popülaritesi ve etkinliği özellikle Avrupa ve Güney Amerika ülkelerinde kullanımının arttığını görmekteyiz. Kağıt ve kağıt hamuru endüstrisinde, maden ve metal proses endüstrisinde kullanılmıştır. Ayrıca gıda, yağ, boya, maden sanayi atıksuları, organik madde içeren sızıntı suları, lokanta, flor giderimi, tekstil, sentetik deterjan ve maden üretim işlemleri atıksularının arıtımında kullanılır.

Elektrokoagülasyonda anot olarak çözünen demir veya alüminyum elektrotlar kullanılması halinde bu elektrotlar çözünerek çözeltiye Al^{3+} ve Fe^{2+} , Fe^{3+} iyonları vermekte olup, bu iyonlar sudaki hidroksil iyonları ile birleşerek çok az çözünen $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$ gibi metal hidroksitler oluşturmaktadır. Elektrokoagülasyon anında oluşan metal hidroksit partiküllerinin adsorbsiyon özellikleri çok yüksektir.

Elektrokoagülasyon ile Drimarene Discharge X-3GL reaktif azo ve Samaron Yellow 4 dispers azo boyaları, demir ve alüminyum elektrotlar kullanılarak giderilmiştir. En iyi renk giderimi başlangıç pH değeri 3-9, karıştırma hızı 200 rpm 'de gerçekleşmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonunun artışı ile renk giderim veriminin azaldığı tespit edilmiştir (Do and Chen, 1994). Demir ve alüminyum elektrotlar ile reaktif boya gideriminde, boya konsantrasyonu artışına bağlı olarak giderme veriminin değişmediği görülmüştür. Dispers boya konsantrasyonu artışı ise demir elektrotlar kullanılması halinde renk giderme veriminin daha yüksek olduğu ifade edilmiştir (Do and Chen, 1994).

Boyama ve apre imalatı atıksularından demir elektrotlar ile elektrokoagülasyonu üzerine atıksu iletkenliği, pH, enerji tüketimi ve polielektrolit miktarı etkileri araştırılmıştır. Boyama ve apre imalathanelerinden toplanan atıksuların çoğunda iletkenlik optimum işletme aralığı içinde olduğundan dolayı iletkenliğin ayarlanmasına gerek olmadığı, atıksu pH 5-10 arasında arıtma verimini etkilemediği görülmüştür. 40 mg/l 'lik polialüminyum klorür 'ün (PAC) arıtma verimini önemli derecede arttırdığı ve enerji tüketimini % 30 azalttığı tespit edilmiştir. 92.5 A/m² akım yoğunluğunda %51 civarında COD giderimi gerçekleştirilmiştir (Lin and Peng, 1994).

Koagüle edilen partiküller atıksularda bulunan mikro koloidal partikülleri ve iyonları kendilerine doğru çekerek adsorbe etmektedir. Oluşan yumaklar çökelmekte ve elektroflotasyonda oluşan gazlar yardımıyla su yüzeyine kaldırılabilir. Bu yöntem renk, COD, toplam organik karbon, askıda madde ve ağır metallerin tekstil atıksularından giderilmesinde kullanılmaktadır (Romanov *et al.*, 2000). Diğer atıksu arıtım işlemlerine göre elektrokoagülasyon prosesinin avantaj ve dezavantajları ortaya konulmuş olup, bu durum Tablo 3.3 ve 3.4 'de özetlenmiştir.

Restorant atıksularının arıtımında elektrokoagülasyon ve elektroflotasyon bir arada uygulanması denenmiştir. Bu çalışmada eğer pH 4'ten düşük tutulması halinde askıdaki katıların giderimi hızlı bir şekilde düşmüştür. Yapılan çalışmalarla bu prosesin(elektrokoagülasyonla elektroflotasyonun bir arada uygulanması) iki avantajını ortaya çıkarmıştır. Bunlar; kısa bir alı koyma süresinin olması ve oluşan



çamurda su miktarının oldukça az olmasıdır. Güç gereksinimi diğer tipik çalışma şartlarında oldukça düşük ve yalnızca 0.5 kWhm^3 'tür. Kuru çamurdaki COD miktarı $0.20-0.37 \text{ kg/kg COD}$ 'dir (Jiang and et. all, 2002).

Son zamanlarda yapılan araştırmalarda endüstriyel atıksulardan elektrokoagülasyonla arsenik giderimi çalışılmıştır. Ergitme işlemiyle maden elde etme prosesinden çıkan atıksuların elektrokimyasal reaktörlerle arsenik giderimi çalışılmış ve etkili sonuçlar elde edilmiştir. Sırasıyla hafif çelik ve paslanmaz çelik anot ve katot olarak kullanılmıştır. Elektrokoagülasyonun arsenik giderimindeki etkileri son çalışmalarda gözlenmiştir (Chem. and et all, 2001).

Bazı bilim adamları içme ve endüstriyel atıksuların arıtımı için elektroflotasyon ile elektrokoagülasyon kombinasyonunu teknik bakımdan ziyade bilimsel yanını incelemişlerdir. Elektrokoagülasyon-flotasyon kimyasal koagülasyondan atıksudaki COD ve askıda katı madde gideriminde daha etkili olduğunu kanıtlamışlardır. Üç çeşit amino türü içeren sentetik bir atıksuya 10 dakika süre ile 10 A.m^{-2} akım yoğunluğunda elektrokoagülasyona tabi tutulmuş işlem sonunda %40-60 COD giderimi sağlanmıştır. Düşük frekansta (25-75Hz) 0.1 ila 0.4 A.m^{-2} arasındaki akım yoğunluğunda çalışıldığında demir hidroksit miktarında artış olduğu ve arıtımın buna bağlı olarak arttığı gözlenmiştir.

Katot olarak bakır plaka ve anot olarak ise alüminyum veya demir plaka kullanıldığı elektrokoagülasyon sistemi ile çöp sahası sızıntı suları arıtılmıştır (Tsai *et al.*, 1997). Çöp sahası sızıntı suları pH: 8.2-8.5, COD: 1127-7200 mg/l, TOC: 293-2250 mg/l ve iletkenlik $18600-26000 \text{ } \mu\text{mho/cm}$ olup %30-50 arası bir COD giderimi elde edilmiştir.



Tablo 3.3. Elektrokoagülasyonun Avantajları

- Basit ekipmanlar ve işletme şartları gerektirir.
- Arıtım çıkışı renksiz, kokusuz ve berraktır.
- Oluşan çamur, metal oksit ve metal hidroksitlerden oluştuğu için kolaylıkla stabil hale getirilir ve susuzlaştırılabilir. Çamur miktarı azdır.
- Oluşan floklar kimyasal floklara benzemekle birlikte; daha büyük floklar olma eğiliminde ve daha az bağlı su içermektedirler. Asidik ortama dirençli ve stabil olup, filtrasyonla daha hızlı ayrılabilirler.
- Kimyasal arıtma ile karşılaştırıldığında elektrokoagülasyon çıkış suyu daha az toplam çözünmüş katılar içerir.
- Elektrokoagülasyon prosesler en küçük kolloidal parçacıkları giderme avantajına sahiptirler. Çünkü cihazların uyguladığı elektrik alan onların daha hızlı hareket etmelerini sağlayarak koagülasyonu kolaylaştırır.
- Elektrokoagülasyonda kimyasal madde kullanımından kaçınılır ve böylece kimyasal koagülasyonda ilave edilen yüksek konsantrasyondaki kimyasal maddenin sebep olduğu ikincil kirlenme olasılığı ve aşırı kimyasalların nötralizasyonu problemi ortadan kaldırılmış olunur.
- Elektroliz sırasında üretilen gaz kabarcıkları kirleticileri çözelti yüzeyine taşıyabilir, daha kolay ayrılmaları sağlar.
- Elektrokoagülasyon hücresi içindeki elektrotlar sabit konumda olup, elektriksel olarak kontrol edilir, böylece daha az bakım gerektirir.
- Elektrokoagülasyon prosesi için, kırsal alanlarda elektrik prosese ilave edilen güneş panellerinden temin edilebilir.

Tablo 3.4. Elektrokoagülasyonun Dezavantajları

- Çözünen 'harcanan elektrot' ların düzenli olarak yenilenmesi gerekmektedir.
- Bazı yerlerde elektrik kullanımı pahalı olabilir.
- Katot üzerinde geçirimsiz bir film tabakası oluşumu prosesin verimliliğini düşürebilir
- Atıksu çözeltilerinin yüksek iletkenliğe sahip olması gerekir.
- Bazı durumlarda jelatinli hidroksit çözünme yönüne meyledebilir.

Yüksek COD: 292-4240 mg/l, BOD₅: 58-2240 mg/l), SS: 13.2-1320 mg/l, yağ ve gres: 52.6-2100 mg/l içeriğine sahip lokanta (restaurant) atıksuları EC prosesi ile demir ve alüminyum elektrotlar kullanılarak başarılı bir şekilde arıtılmıştır (Chen *et al.*, 2000a). EC işletme parametreleri; atıksu akış hızı: 9 l/saat, akım: 0.1-0.6A, Faraday: 1.67-9.95 F/m³, elektrotlar arası voltaj: 3.95-15.5V, enerji gereksinimi: 0.53-3.08 kWh/m³ ve elektrot tüketimi: 17.7-106.4 g/m³ seçilmiş olup; lokanta atık

su çıkış değerleri pH: 7.76-8.66, COD: 139-2420 mg/l, BOD₅: 54.02-1520 mg/l, yağ ve gres: 0.28-8.4 mg/l, SS: 4.2-13.2 mg/l ve iletkenlik: 223-712 μ s/cm şeklinde gerçekleşmiştir. Sonuç olarak yağ ve gres, SS, COD ve BOD₅ için giderim veriminin sırasıyla %94.4-99.9, %84.1-99, %68-94.5 ve %59.3-93.4 olduğu görülmüştür. Demir ve alüminyum elektrotlar ile aynı giderme sonuçları elde edilmiştir. Oluşan yağ arıtma çamuru miktarı arıtılan atıksu hacminin %1.93 olup, 105°C 'de 10 saat kurutulduktan sonra 550°C 'de 1 saat yakıldıktan sonra çamur miktarı, 0,108 kg/m³ atıksu hesaplanmıştır. Lokanta atıksu özelliklerine bağlı olarak optimum Faraday: 1.67-9.95 F/m³ ve akım yoğunluğu 30-80 A/m² tespit edilmiştir. Alüminyum elektrot tüketimi ve enerji ihtiyacı sırasıyla 17.7-106.4 g/m³ ve <1.5 kWh/m³ hesaplanmıştır.

Yukarıdaki çalışmada özellikleri verilen lokanta atıksuları diğer bir çalışmada elektokoagülasyon (EC) ve elektroflotasyon (EF) sistemi ile arıtılmıştır. EC sisteminde 55x100x3 mm boyutlarında ve etkili yüzey alanı 50 cm² olan alüminyum elektrotlar, EF sisteminde ise Ti/IrO₂TaO₅ (45x50x1.6 mm boyutlarda) anot ve aynı boyutlarda paslanmaz çelik (2 mm kalınlık) katot elektrot olarak kullanılmıştır (Chen *et al.*, 2000b). EC ve EF birlikte kullanıldığı proseste lokanta atıksularının arıtımında Faraday çok etkili bir parametre olduğu, diğer parametrelerin çok fazla etkili olmadığı görülmüştür. Yağ ve gres, COD ve SS giderimi sırasıyla %99, %88 ve %98 gerçekleşmiştir. Atıksu kalış süresi <4.5 dak., kuru çamur miktarı 0.20-0.37 kg/kg giderilen COD, enerji tüketimi 0.5 kWh/m³ atıksu bulunmuştur.

Toplam etkili yüzey alanı 148.5 cm² sahip üç çift demir elektrotlar kullanılarak COD: 80-190 mg/l, SS: 45-85 mg/l, türbidite: 7.5-18.5 NTU, iletkenlik: 1150-1750, sertlik:165-185 mg/l CaCO₃, alkalinite: 350-460 mg/l içeriğine sahip büyük bir kimyasal fiber tesisi atık suları arıtılmıştır (Lin and Lin, 1998). EC ile COD giderimi %70-85 arasında aynı atıksu kimyasal koagülasyon ile %20-30 arası COD giderimi gerçekleşmiştir. EC proses çıkış atıksuyunun iletkenlik değeri ve kontrasyonu bir miktar artmıştır. EC proses çıkış suları iyon değiştirici sistem kullanılarak deşarj standartları sağlanmıştır.

Acilan Blau tekstil boyası bipolar çelik Raching halkaları ve çözünür demir elektrotlar kullanılarak giderilmiştir (Öğütveren *et al.* , 1992). En iyi giderme verimi pH : 8,01' de %85-95 elde edilmiştir. NaCl destek elektrolitin giderme verimini % 90

üzerine çıkardığı tespit edilmiştir. % 95' lik boya giderimi 1,30 V için , 6,95 kwh/m³ enerji tüketimi hesaplanmıştır. 5 dakikalık EC süresinde %98 giderim verimi elde edilmiştir.

Eloktrooksidasyon ve elektrokoagülasyon ile sulu çözeltilerden nitrat iyonları giderilmiştir (Koparal and Öğütveren, 2002). Eloktrooksidasyon için en uygun pH aralığı 5-7, EC için ise pH: 9-11 olduğu görülmüştür. Elektrooksidasyon ve EC için enerji tüketimi sırasıyla 1×10^{-3} kWh/g ve 0.5×10^{-4} kWh/g hesaplanmıştır. Eloktrooksidasyonda nitrat iyonları N₂ şeklinde giderilirken, EC ise Fe(OH)₃ tarafından absorbe edildiği ifade edilmiştir.

Bazı fenolik bileşikler EC ile (aluminyum plaka:30x10x0.05 cm boyutlarında elektrotlar) çöktürülerek geri kazanılmıştır (Phutdhawong *et al.*, 2000). Bu çalışmada fenolik bileşiklerin EC şartları altında oksidasyona uğramadığı, oluşan çözünmeyen Al(OH)₃ partikülleri ile aluminyum tri fenolat (Al(OAr)₃) çökeltileri oluşturduğu ifade edilmiştir.

Çok küçük dispares lateks partiküller FeCl₃ ve FeSO₄ doğrudan sisteme ilave edilerek EC ve koagülasyon ile giderilerek optimum şartlar bulunmuştur (Larue *et al.*, 2003). Oluşan çamurun özellikleri, filtre edilebilirliği ve kek dirençleri hesaplanmıştır.

EC ile fosfat gideriminin çok etkili olduğu bulunmuştur (Dobolyi, 1978). Aluminyum koagülasyonu ile fosfor gideriminden daha etkili bir giderim elde edilmiş olup bunun sebebinin EC ile oluşan komplekslerin daha etkili fosfat giderimi sağladığı ifade edilmiştir.

Bipolar Al elektrotlar kullanılarak Kuzey Afrika Sahra sularından flor giderimi gerçekleştirilmiştir (Mameri *et al.*, 1998). EC üzerine pH, elektrotlar arası mesafe flor konsantrasyonu ve sıcaklık etkileri incelenmiştir. Oluşan Al⁺³ iyonları Na₃AlF₆ çözünmeyen bileşiği şekline dönüşmektedir. EC sonunda flor konsantrasyonu 0.5 mg/l 'ye düşmüştür. Bir diğer çalışmada Cezayir 'de Dedila şehir suyundan aluminyum elektrotlar kullanılarak EC ile flor giderilmiştir (Mamari *et al.*, 2001). Deneyler bipolar aktif elektrot yüzey alanı 1,6 m² sürekli ve kesikli bir

sistemde gerçekleştirilmiştir. Flor konsantrasyonu 3 mg/l 'den 0.8 mg/l 'ye düşürülmüştür. 1000 m³ suyu arıtmak için 40 kg Al tüketilmiştir. EC ve EF sistemi birlikte kullanılarak 15 mg/l flor konsantrasyonuna sahip atıksu; pH 6 'da, 4.97 F/m³ 20 dak. süre sonunda 2 mg/l 'ye düşürülmüştür (Shen, 2003). EC 'da 55x100x3 mm ve etkili yüzey alanı 50 cm² olan bipolar bağlı alüminyum elektrotlar kullanılmıştır. pH 4 'ün üzerinde flor giderimi etkili, pH 6 'nın ise optimum olduğu ifade edilmiştir. Brom, sülfat, fosfat, klorür anyonların ve Ca²⁺, Fe³⁺, Mg²⁺ kationlarının flor gidermede etkili olduğu görülmüştür.

Endüstriyel atıksulardan arsenik giderimi, 0.5 ve 1.25 A/dm² akım yoğunluklarında 25-100 ppm arsenik konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir (Balasubramanian and Mudhavan, 2001). Demir elektrotların kullanıldığı EC sisteminde asidik şartlarda FeAsO₄ oluştuğu yaklaşık 6 saatte giderme verimi % 95 'in üzerinde gerçekleşmiştir.

Kil içeren çözeltilerden kil partiküllerinin giderimi, 7.1 litrelik bir reaktörde, 0.25-2 akım ve kirletici yükü 0.1-1.7 g/l yapılmıştır (Holt *et al.*, 2002). Kesikli bir elektrokoagülasyon reaktörün matematiksel olarak analizi gerçekleşmiştir. Al elektrotların kullanıldığı sistemde 0.25 A giderme verimi %86, 2 A ise %40 düzeyde, flotasyon ve koagülasyonun bir arada aynı sistemde gerçekleştiği belirtilmiştir. Giderme kinetiklerine birinci dereceden olduğu, ancak bir lag fazının olduğu bu durumda EC 'nın iki aşamalı bir kinetik model yaklaşımı sergilediği görülmüştür.

COD: 900 mg/l ve SS: 340mg/l olan bir şehir atıksuyu EC ve EF sistemi birlikte kullanıldığı akış hızı 1 m³/saat olacak şekilde artırılmıştır (Pouet and Grasmick, 1995). EC 'de 21 adet elektrot ve yüzey alanı 0.15 m² olup, sistem 0-40 V ve 0-40 A işletilmiştir. COD, SS ve türbidite giderim verimleri sırasıyla %75, %85 ve %90 olarak bulunmuştur.

İçme suyu olarak kullanılan Norveç Oslo 'da bulunan göl suları, 10 l/dak.ve 40x30x0.3 cm dört alüminyum elektrot içeren bir pilot sistem ile arıtılmıştır (Vik *et al.*, 1984). Klasik koagülasyon ve EC 'den 6 mgAl/l kullanılmakta olup, EC 'da pH ayarlamasına gerek yoktur. En iyi giderim sorunları pH=6 'da gerçekleşmiştir.

Ayrıca sülfat, iletkenlik konsantrasyonunun EC 'da artması gibi bir durumda olmadığı belirtilmiştir.

Değişik gıda ve balık proses atık sularından organik madde giderimi çözünürlük BOD azaltmak için EC sistemi kullanılmıştır (Beck *et al.*, 1974; Park *et al.*, 2001). Özellikle kahverengi kalamar atık sularının EC ile arıtımında BOD gideriminde iyi sonuçlar elde edilmiştir. Yengeç proses atıksularında ise BOD giderimi %21-33 olmuştur. Bu atıksuların arıtımında EC sisteminin etkili olmadığı ifade edilmiştir. İlk yatırım ve işletme maliyetlerinin sırasıyla 140.000\$ ve 40.000\$ hesaplanmıştır. EC 'nın BOD gideriminde etkili olmadığı, sistemin etkinliğinin artırılması için çok uzun süreye ihtiyaç olduğu vurgulanmıştır.

EC prosesinin daha iyi anlaşılması amacıyla voltaj ve diğer parametreler arasındaki ilişki araştırılmıştır (Chen *et al.*, 2002). Model sabitleri tespit edilmiştir. Teorik ve deneysel sonuçlar; su pH 'sı ve akış hızının geniş bir ölçekte EC voltajı üzerine çok az etkisinin olduğu belirtilmiştir. Diğer taraftan elektrotlar arası mesafe, iletkenlik, akım yoğunluğu ve elektrot yüzeyinin durumuna birinci derecede bağlı olduğu sonucuna varılmıştır.

Demir elektrotlar kullanılarak EC ve FeCl_3 , FeSO_4 demir tuzları ile kimyasal tozlama yapılarak sulu çözeltilerden kaolin partikülleri giderilmiştir (Larue and Vorobiev, 2003). pH 5-6 arasında giderme verimi maximum olmaktadır. Flokleşme olayı detaylı bir şekilde incelenerek partiküllerinin çökmesi izlenmiştir.

Anyonik, katyonik ve noniyonik flokülanlar ilave edilerek aktif çamur atıksularının ileri EC sistemi ile arıtımı sağlanmıştır (Chen *et al.*, 2002). Monosodyum glutamate fermentasyon atıksularından renk ve organik bileşenlerin gideriminde elektroflotasyon ve elektrolitik çöktürmenin birlikte etkili olduğu görülmüştür. Ayrıca oluşan çamurun çökebilirlik ve susuzlaştırılması incelenmiş olup %15-20 demir hidroksil içerdiği tespit edilmiştir. Anyonik flokülanların diğerlerinden çok daha iyi ve optimum polimer dozunun 4-10 mg/g Fe çamur (200 rpm 'de) olduğu saptanmıştır. Ayrıca çamur şartlandırma prosesinde polimer bağlama ve yük nötralizasyonunda belirtilmiştir.

Demir elektrotlar kullanılarak (toplam aktif yüzey alanı:324 cm²) tekstil atık sularının EC ile arıtımı gerçekleştirilmiştir (Lin and Peng, 1994). 1000 cm³ bir reaktörde, akış hızı 0.75 l/dak. olacak şekilde EC üzerine iletkenlik, pH, enerji gereksinimi ve poli elektrolit ilave etkileri (polialuminyum klorür, PAC) çalışılmıştır. Optimum şartlar;zaman 10 dak., iletkenlik 1000 mmho/cm, pH 6 olarak belirlenmiştir .40 mg/l PAC ilavesi COD değeri 800-1600 mg/l arasında değişmekte olup, giderme verimi %70 civarındadır. SS ise 200 mg/l 'nin altına düşürülmüştür.

EC ile Orange II tekstil boyasının giderimi üzerine pH, karıştırma hızı, boya konsantrasyonu, elektrotlar arası mesafe, akım yoğunluğu, sıcaklık gibi parametre etkileri araştırılmıştır (Daneshvar *et al.*, 2003). Renk ve COD gideriminde sırasıyla %98 ve %84 bir verim elde edilmiştir. Bu değerler demir elektrotlar kullanıldığında <200 ppm boya konsantrasyonu ve 34.62 A/m² akım yoğunluğunda bulunmuştur. Nötr pH aralığında 6-8 giderme veriminin en yüksek değere ulaştığı belirlenmiştir.

Acid Orange II tekstil boyası elektrokoagülasyon ve elektrooksidasyon prosesi ile giderilmiştir (Xiong *et al.*, 2001). EC verimi üzerine arıtım süresi, iletkenlik, hava akış hızı ve voltaj etkileri incelenmiştir. COD ve renk giderimi %99 ve %87 olarak gerçekleşmiştir. Bu verim Fe²⁺/boya mol oranı: 0.5, 30 dakika süre, voltaj 20 V ve hava akış hızı 0.1 m³/saat elde edilmiştir.

Kil partiküllerinin EC ile gideriminde karıştırma hızı, akım yoğunluğu, elektrotların sayısı ve aralarındaki mesafe, çözeltideki tuz konsantrasyon etkileri optimize edilmiştir (Donini *et al.*, 1992).

Polimer ilaveli EC sistemi ile tekstil atık sularının arıtımında çok iyi sonuçlar elde edilmiştir (Furr, 1992). Diğer bir çalışmada ise tekstil atık sularından COD ve renk gideriminde EC etkili olduğu ve düşük enerji giderimlerinde yüksek giderme verimlerine ulaşıldığı vurgulanmıştır (Zhu *et al.*, 1991).

İçme sularının arıtımında etkili yeni bir proses olarak tanımlanan EC ile ayrıca maden ve çöp sızıntı atık suları da arıtılmıştır. E coli gideriminin oldukça iyi olduğu ifade edilmiştir. Maden sızıntı sularından kobalt 9.95 mg/l 'den 0.006 mg/l ye düşürülmüştür. Ayrıca sızıntı sularından ise demir 130 mg/l 'den 0.015 mg/l 'ye

indirilmiştir. Atık su akış hızı 225.000 ml/dak. 'dır. Bu proses işletme maliyeti açısından da tartışılmıştır (Mills, 2000).

Hafif tuzlu ve acı suların EC metodu ile arıtımı ve sistemin ekonomik özelliklerinin iyileştirilmesi yapılmıştır (Sanfan, 1991). Demir elektrotların kullanıldığı sistemden en iyi sonuçlar elde edilmiştir. %75 sertlik giderilmiştir. Demir elektrotun alüminyum elektrottan %60 daha maliyet açısından uygun olduğu ifade edilmiştir. Optimum akım yoğunluğunda sistemin ekonomikliği tartışılmıştır (Sanfan and Qinlai, 1987).

Kimyasal koagülasyon ve EC arasında, karşılaştırma amacıyla yapılan bir çalışmada farklı pH 'larda farklı alüminyum miktarlarında türbidite giderimi gerçekleştirilmiştir (Han *et al.*, 2002). Partikül özelliklerini anlamak amacıyla zeta potansiyelleri analiz edilmiştir. Sonuç olarak EC 'nın kimyasal koagülasyona göre türbidite gideriminde çok etkili olduğu bulunmuştur.

Endüstriyel yumurta proses atık sularının kimyasal koagülasyon ve EC ile arıtımı gerçekleştirilmiştir (Xu *et al.*, 2002). COD, türbidite ve toplam süspanse katı giderimi sırasıyla %90, %97 ve %95 olmuştur. Bir milyon galon atıksu başına koagülasyon, ultrafiltrasyon ve EC maliyetleri 22.000\$, 17.700\$ ve 30.000\$ olarak hesaplanmıştır.

EC sistemleri üzerine alınan ilk patent çalışmasında ,anod ve katod geometrileri (plakalar, çubuk, tüp, elek, bilye ve akışkan yatak küre şeklinde) gözönüne alınmıştır (Dietrich, 1906).

Ozonlama ne elektrokoagülasyon (demir ve alüminyum elektrotlar, atıksu akış hızı 2 m³/saat, 40-60 A) ile tekstil atıksularının arıtımı yapılmıştır (Ciardelli and Rabieri, 2001). Ozonlama ile %95-99 renk ve %60 (75-120 mg/l) COD giderim edilirken. EC ile ise renk % 80-100 ve COD %70-80 giderim değerlerine ulaşılmıştır. EC prosesi çıkış suyu COD değeri 123 mg/l olarak tespit edilmiştir.

Bipolar bağlı alüminyum elektrotlar kullanılarak EC-EF sistemi ile 0.3-15 g/l TOC içeriğine sahip bir atıksu arıtılmıştır (Cames *et al.*, 2001). Akış hızı, akım

yoğunluğu gibi işletme parametre etkilerinin EC verimi üzerinde çok az etki ettiği saptanmıştır. SS ve yağ içeriğine sahip atıksuların arıtımında ümit verici sonuçların elde edildiği vurgulanmıştır.

EC ile reaktif tekstil boyası (Remazol Red RB 133) çözeltilerinden renk giderimi (Can *et al.*, 2002) ve tekstil atıksularından COD ve türbidite giderimi araştırılmıştır (Koby *et al.* 2003). Bu amaçla monopolar paralel bağlı alüminyum elektrotların kullanıldığı bir elektrokimyasal reaktör tasarlanmıştır. Renk giderimi, COD ve türbidite giderimi üzerine pH, iletkenlik, akım yoğunluğu, karıştırma hızı, zaman, konsantrasyon, polielektrolit ilavesi gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Ayrıca enerji tüketimi, çözünmüş alüminyumun renk giderme kapasitesi ve çözünmüş alüminyumun COD giderme kapasitesi incelenmiştir. Alüminyum elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon proseslerinde kirleticilerin giderimin de iki asıl etkileşme mekanizması mümkündür; pH 4.0-6.5 aralığında monomerik ve polimerik alüminyum hidroksit türlerinin çökelme mekanizması, pH>6.5 aralığında $Al(OH)_3$ ve polimerik alüminyum hidroksit türlerinin boyayı adsorbladığı ifade edilmiştir. Tekstil atıksularının EC 'nun renk ve türbidite gideriminde oldukça etkili olduğu, ancak tekstil atıksularından COD giderimin de aynı düzeyde etkili olmadığı görülmüştür. Bu da Al türlerinin çözünmüş COD gidermede kısmen etkili olduğunu göstermektedir (Can, 2002). Ayrıca sabit karbon kolon yatağında farklı yüksekliklerde ve farklı akış hızlarında breakthrough eğrileri elde edilmiş, karbon tükenme noktaları belirlenmiş, deşarj standartlarını aşmayacak şekilde COD konsantrasyonunun hangi aşamada sağlanacağı yapılmıştır (Sözbir, 2002).

Bir diğer çalışmada EC ile reaktif tekstil boyası çözeltilerinden (Levafix Orange E3 GA) boya giderimi, renk giderimi ve türbidite giderimi araştırılmıştır. Bu amaçla monopolar paralel bağlı alüminyum ve demir elektrotların kullanıldığı bir elektrokimyasal reaktör tasarlanmıştır. Boya giderimi, renk giderimi ve türbidite giderimi üzerine pH, iletkenlik, akım yoğunluğu, karıştırma hızı, zaman, konsantrasyon , polielektrolit ilavesi gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Ayrıca enerji tüketimi ve çözünmüş elektrotun giderme kapasiteleri incelenmiştir. Alüminyum elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon proseslerinde kirleticilerin gideriminde pH 4.0-6,5 aralığında monomerik ve polimerik alüminyum hidroksit

türlerinin çökelme mekanizması ve $\text{pH} > 6.5$ aralığında $\text{Al}(\text{OH})_3$ ve polimerik alüminyum hidroksit türlerinin adsorpsiyon mekanizması etkili olmaktadır. Demir elektrotların kullanıldığı deneylerde flok oluşumunda ve boyarmadeyi absorbe etmekte etkili olan tür $\text{Fe}(\text{OH})_3$ olup, pH 8-8.5 aralığında iyi giderme verimlerinin elde edildiği bilinmektedir. Çalışmada da bu aralıkta yüksek türbidite giderimi görülmüştür. Ayrıca boya giderimi için harcanan enerjinin azaldığı ve çözünen elektrotun giderme kapasitesinin de arttığı izlenmiştir. Yapılan çalışmalarda elektrokoagülasyonun boya, renk ve türbidite gideriminde oldukça etkili olduğu görülmüştür. Özellikle demir elektrot kullanıldığında alüminyuma göre 4 kat yüksek başlangıç konsantrasyonlarında ve daha kısa deney sürelerinde aynı verimlere ulaşmak mümkün olmuştur (Uygun, 2003).

Tuzlu suların EC ile arıtma üzerine pH , başlangıç fenol konsantrasyonu, tuzluluk, akım yoğunluğu, sıcaklık ve H_2O_2 ilavesi etkileri incelenmiştir (Lin *et al.*, 1998). %3.5 w/w tuzluluğa sahip suların arıtımında EC nin oldukça etkili olduğu sonucuna varılmıştır. En iyi COD giderimi pH 3 dolayında gerçekleşmiştir. 60 mg/l H_2O_2 derişiminde 2.5A %1 'lik tuzlulukta %70 COD giderimi elde edilmiştir.

Bu patent çalışmasında kırsal bölgelerdeki sulardan patojen mikroorganizmaların ve içme sularından ağır metallerin giderimi, gıda sanayi yıkama sularından kirleticilerin bertarafında uygulama potansiyelinden söz edilmiştir (Tablo 3.5-3.16). Powel Su Sistemleri Şirketi tarafından EC ile kirleticilerin giderme hızlarının artmasında önemli bir adım atmış, işletme ve ilk yatırım maliyetlerinin çok düşük olduğu ifade edilmiştir (PWS: Powel Water System, 2003). Bu şirket elektrik maliyeti elektrotların değiştirime maliyeti, pompa bakım-onarımı ve işçilik maliyetinin bazı atıksuların arıtımı için 1\$/galon atıksu altında olduğunu belirtmiştir.

EC mekanizması kimyasal koagülasyonun mekanizmasına benzemektedir. Kimyasal koagülasyonda olduğu gibi yüzey yüklerinin nötralizasyonundan katyonik türler sorumludur. Fakat EC oluşan flokların özellikleri kimyasal koagülasyon ile oluşan fgloklardan daha farklıdır. EC oluşan floklar daha az su bağlama eğilimindedir, yani daha az su içerirler. Flokların daha düşük dirence sahip olacağından çok daha kolay filtre edilebilirler (Woytowich, 1993).

EC ile santine sularından ağır metallerin arıtım maliyetinin %90 daha az olduğu ifade edilmiştir. Ayrıca EC ile sudaki kirleticilerin %98 'nin giderildiği belirtilmiştir (Powell Wate systems, 2003). Kanalizasyon atıksularından 110×10^6 bakteri/ml den 2700 bakteri/ml 'ye; gıda prosesleri, buhar temizleme işlemleri atıksularından yağ %99; çözünmüş silika, killer, karbon siyahı ve diğer süspanse katıların (SS) %98; arsenik, kadmiyum, krom, kurşun, nikel ve çinko gibi ağır metallerin %95-98 oranında başarılı bir şekilde giderilebildiği ifade edilmiştir (PWS, 2003; Duffey, 1983; Franco, 1974). Kentsel kanalizasyon atıksularının arıtım maliyeti 0.24\$/1000 galon; yanmış yağ, kir ve ağır metaller içeren buhar temizleme atık sularının arıtım maliyeti ise 0.05 \$/galon 'dur (PWS, 2003). Ayrıca bu sistemlerin yatırım maliyetinin amortismanı 1 yılın altındadır.

EC prosesi suyun pH, atıksu akış hızı, voltaj, amper, elektrot materyali (demir, alüminyum, titanyum, grafit gibi) ve elektrolar arası mesafe ile optimize edilir. Bu teknoloji özellikle yağ, metaller ve bakteri içeren atıksuların arıtımında çok etkilidir. Sıcaklık ve basınç gibi değişkenler ise proses üzerinde daha az etkiye sahiptir. Bu etkileri anlamak için yukarıda bahsedilen parametreleri özellikleri belli spesifik bir atık suya uygulamak gereklidir.

Bir atıksudan nikel 25 mg/l 'den <2.38 mg/l 'ye; Cr 210 mg/l 'den <1.71 mg/l 'ye ve akış hızı 100 galon/dak. 'da arıtılmıştır. Bu atıksuyun işletme maliyeti kimyasal koagülasyon ve EC için sırasıyla 14.18\$/1000galon (425.400 \$/yıl), 1.69\$/1000galon (50.700\$/yıl) olduğu ifade edilmiştir. Bu fiyatlar işçilik, çamur nakliyatı ve depolama maliyetlerini içermemektedir. Buradan EC 'nin kimyasal koagülasyona göre çok daha az işletme maliyetine (kimyasal koagülasyona göre 374.700\$/yıl bir kazanç söz konusudur) sahip olduğu görülebilir (PWS, 2003). Alüminyum ile atıksu arıtımı EC ile karıştırıldığında hacimsel olarak EC 'da %83 daha az çamur ortaya çıkar ve bunun filtrasyon hızının %76 daha iyi olduğu ifade edilmektedir (PWS, 2003).

Tablo 3.5. EC ile Kentsel Atıksu Arıtım Sonuçları (PWS, 2003).

Parametre	Giriş	Çıkış	Giderim (%)
BOD (mg/l)	79-3345	0-510	84-99
TSS (mg/l)	12-16500	6-165	99
Bakteri (cfu)	110.000.000	2700	99
Uçucu katılar	12.300	126	99

Tablo 3.6. EC ile Kentsel Atıksu Arıtım Sonuçları (PWS, 2003).

Parametre	Giriş	Çıkış	Giderim (%)
COD (mg/l)	490	26	94.7
Toplam katı (mg/l)	602	401	43.4
Süspanse katı (mg/l)	73	7	90.4
Çökebilir katı (mg/l)	21	5	76.2
Toplam sertlik (mg/lCaCO ₃)	127	11	91.3
Alkalinite	267	11	95.8
pH	6.88	7.02	-
BOD	220	9	95.9
Koliform	318.000/ml	0	99
Fosfatlar	38	0	99

Tablo 3.7. Beef Rendering Plan Atıksularının EC Arıtım Sonuçları (PWS, 2003).

Parametre	Giriş	Çıkış	Giderim (%)
BOD (mg/l)	5700	590	89.6
TSS (mg/l)	4540	260	94.3
FOG (mg/l)	3050	150	95.1

Tablo 3.8. Domuz Mezbahane, İşleme ve Paketleme Proses Atıksularının EC Arıtım Sonuçları (PWS, 2003)

Parametre	Giriş	Çıkış	Giderim (%)
TKN (mg/l)	1118.88	59.08	94.72
Nitrat (mg/l)	21.00	12.00	42.86
Nitrit (mg/l)	0.35	0.47	-
Toplam Posfor (mg/l)	120.00	2.50	97.92
Ammonyum (mg/l)	49.00	19.40	60.41
TSS (mg/l)	4040	60.00	99.57
BOD (mg/l)	1.580	397.40	96.57
pH	6.81	10.17	-

Tablo 3.9. Piliç İşleme Tesisi Atıksularının EC Arıtım Sonuçları (PWS, 2003).

Parametre	Giriş	Çıkış	Giderim (%)
Toplam BOD (mg/l)	4328	480	89
Çözünür BOD (mg/l)	303	39	87
TSS (mg/l)	3367	83	97

Tablo 3.10. Balık İşleme Tesisi Atıksuları EC Arıtım Sonuçları (PWS, 2003).

Parametre	Giriş	Çıkış	Giderim (%)
BOD /mg/l)	40500	750.0	98.1
TSS (mg/l)	33667	107.0	99.7
FOG (mg/l)	3047	12.1	99.7

Tablo 3.11. Salada Yağ Üretim Tesisi Atıksuları EC Arıtım Sonuçları (PWS, 2003).

Parametre	Giriş	Çıkış	Giderim (%)
COD (mg/l)	10.000	1.250	87.5
TSS (mg/l)	1,074	12	98.9
FOG (mg/l)	833	14	98.3

Tablo 3.12. Salada Dressing Üretim Tesisi Atıksuları (PWS, 2003).

Parametre	Giriş	Çıkış	Giderim (%)
BOD (mg/l)	8.233	752	91.0
TSS (mg/l)	14.528	86	99.4
FOG (mg/l)	18.165	28	99.8

Tablo 3.13. Acil Durumlarda (Deprem, yangın, fırtına veya toksik kirlenme gibi) EC ile İçme Suyu Eldesi (PWS, 2003).

Parametre	Giderim (%)
Suspanse katılar	85-99
Yağ ve gress	93-99
Toplam Organik Karbon	96-99
BOD	32-99
Metal iyonları (<100 mg/l konsantrasyonlarda)	95-99
Bacteri (fecal koliform)	98-99
Tekstil boyası	98-99
Pestisidler	93-99

Tablo 3.14. Metal Kaplama Atıksularının Arıtımı

Element	Giriş (ppm)	EC Çıkışı (ppm)	Giderim (%)
Cd	31.0	0.34	98.90
CN	25.1	0.98	96.10
Cr	210	0.0216	99.99
Cu	287	0.48	99.80
Pb	24.0	0.010	99.95
Ni	25	0.0731	99.97
Zn	221.00	0.14	99.90

Tablo 3.15. Taşıt Yıkama ve Buharla Temizleme Atıksuları EC Arıtım

Sonuçları (PWS, 2003).

İçerik	Atıksu (ppm)	EC çıkışı (ppm)	Giderim(%)
Antimon	<0.01	0.014	-
Arsenik	0.30	<0.01	96.7
Baryum	8.0	<0.10	98.7
Berilyum	<0.01	<0.01	-
Kadmiyum	0.141	0.031	78
Krom	7.98	0.05	99.4
Kobalt	0.13	<0.05	61.5
Bakır	6.96	<0.05	99.3
Kurşun	7.4	1.74	76.5
Civa	0.003	<0.001	66.7
Molibden	0.18	0.035	80.7
Nikel	0.4	<0.05	99.3
Selenyum	<0.005	<0.005	-
Gümüş	<0.01	<0.01	-
Thalyums	<0.10	<0.10	-
Vanadyum	0.23	<0.01	95.7
Çinko	19.4	1.20	93.8

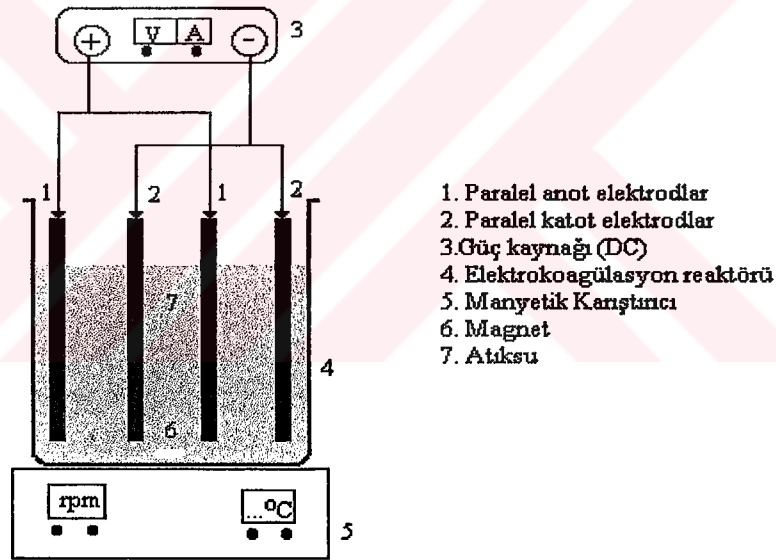
Tablo 3.16. Nükleer Tesis Soğutma Sularından Metal İyon İzotoplarının

Giderimi (PWS, 2003).

Element	Giriş	Çıkış	Giderim (%)
Americium-241 pCi/L	71.99	0.57	99.20
Plutonium-239 pCi/L	29.85	0.29	99.00
Radium, pCi/L	1093	281.6	98.00
Uranium mg/l	14.6	0.6	95.89

3.2.3.1. Elektrokoagülasyonda Kullanılan Reaktör Tipleri

En basit bir EC reaktörü, bir elektrolit içine daldırılmış bir anot ve bir katottan oluşmaktadır. Çözünen anot ve katot elektrotlar bir güç kaynağına bağlanır. Bu durumda anotta oksidasyon olacağından anot materyali elektrokimyasal olarak çözünecektir. Bu arada katot ise pasivasyona maruz kalacaktır. Fakat bu durum atıksu arıtımı için uygun değildir; çünkü metal elektrotların yeterli miktarda çözünmesi için kullanılan elektrotların geniş yüzey alanına sahip olmaları gerekmektedir. Anot ve katot elektrotlar paralel veya seri bağlanmak suretiyle tek kutuplu (monopolar) elektrokimyasal reaktörler oluşturulabilir. Çift anot ve katotdan ibaret paralel bağlı bir monopolar EC reaktörü Şekil 3.4 'de görülmektedir.

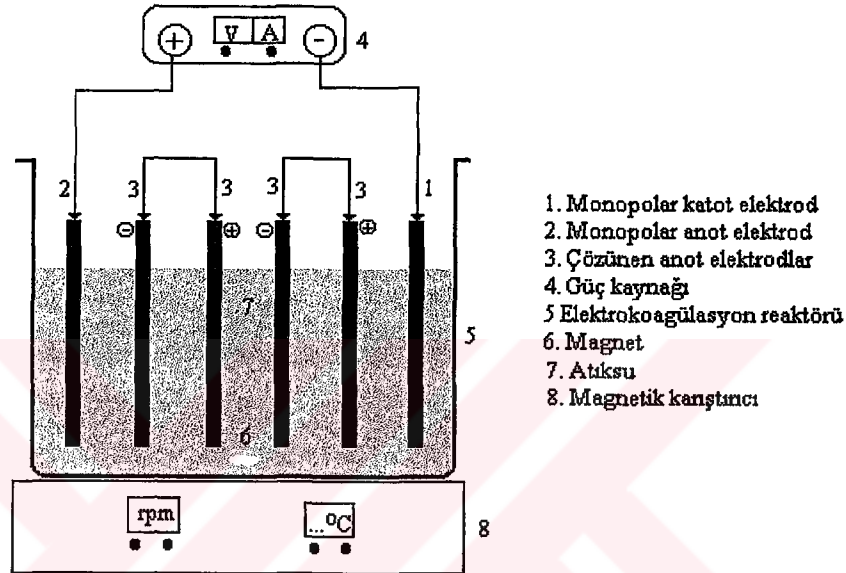


Şekil.3.4. Paralel Bağlı Monopolar EC Reaktörü.

Şekilden de görülebileceği gibi iki adet paralel iletken metal plaka paralel elektrotları oluşturmaktadır. Bu elektrotlar bir güç kaynağına bağlanmaktadır. Bu güç kaynağı üzerinden EC reaktöründeki akım ve voltaj değeri ayarlanır ve dijital olarak okunmaktadır. EC reaktörlerindeki iletken metal plakalar 'tükenen elektrotlar' olarak bilinmektedir. Anot elektrotların çözünmesi veya tükenmesi anodun çözünme potansiyeli düşmekte ve sonuçta katodun pasivizasyonunu minimize olmaktadır. Çözünen anot tipleri Fe, Al gibi çeşitli metallerden yapılabilir.



Tek kutuplu (monopolar) elektrotların seri bağlanması ile Şekil 3.5 'de gösterilen elektrokoagülasyon reaktörü ortaya çıkmaktadır. Şekilden de görülebileceği gibi her bir tükenen veya çözünen anot elektrot çiftleri birbirine bağlanmaktadır. Diğer taraftan ise monopolar anot ve katot elektrotlar bir güç kaynağına bağlıdır. İçteki çözünen anot elektrotların en dıştaki monopolar anot veya katot elektrotlar ile bir bağlantısı bulunmamaktadır.



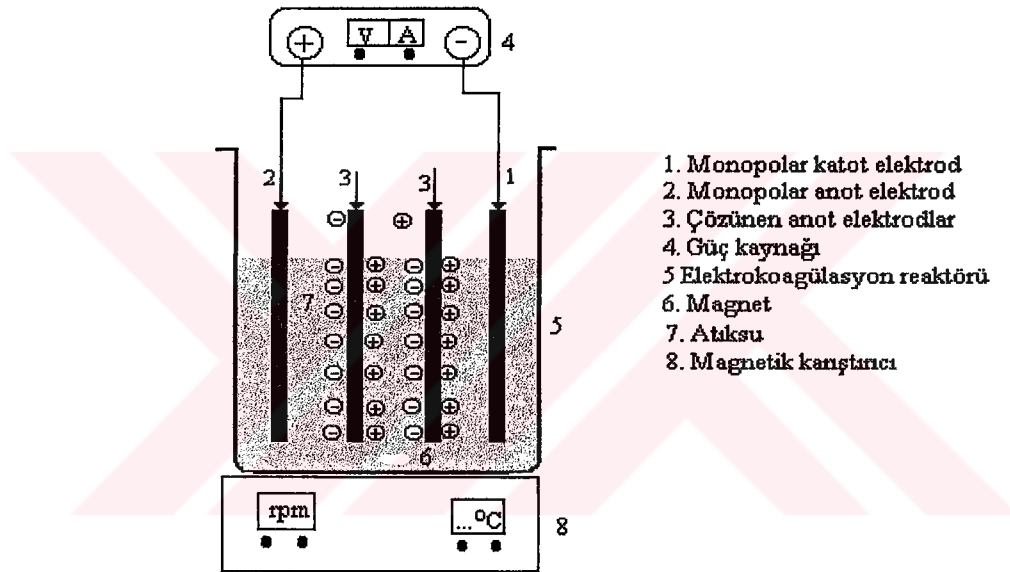
Şekil 3.5. Seri Bağlı Monopolar EC Reaktörü.

Seri bağlı EC 'da ortama verilecek akımın geçmesi için daha yüksek bir potansiyel fark uygulamak gerekmektedir. Çünkü seri bağlı EC reaktörlerinde direnç daha yüksektir. Bu yüzden reaktör içinde her yerde akım aynı değerdedir.

Bir diğer EC reaktöründe ise elektrotlar paralel çift kutuplu (bipolar) olarak bağlanmaktadır (Şekil 3.6). Bir güç kaynağına bağlı monopolar anot ve katot elektrot arasına birbiri ile bağlantısı olmayan çözünen anot elektrotlar yerleştirilmiştir. Bu EC reaktör şekli, prosesin kullanım ve işletim kolaylığı amacıyla düzenlenmiştir. EC reaktöründeki sıvı çözeltiye elektrik akımı uygulandığında, ortadaki çözünen bağımsız anot elektrotların bir yüzü anot diğer yüzü katot gibi davranmaktadır.

Böylece elektrokimyasal arıtım esnasında elektrotların pozitif tarafında anodik negatif tarafında ise katodik reaksiyonlar oluşacaktır. Çözünen elektrotların iyon oluşturduğu sistemde demir ve alüminyum gibi çözünen metal levhalar kullanılabilir.

Ortama verilen bu iyonlar, yüklenmiş partikülleri nötralize ederek koagülasyon işleminin başlamasını sağlamaktadır. Elektrotlardan çözünen iyonlar; kimyasal reaksiyon ile çöktürme veya kolloidal maddelerle birleşip elektroflotasyonla reaktör yüzeyine çıkan floklar oluşmaktadır. Ayrıca, elektriksel alandan dolayı sudaki kolloidal partiküller, yağlar veya diğer bileşiklerin ayrılması da sağlanmaktadır. EC 'da anot ve katot reaksiyonları ve ortamda oluşacak serbest radikal türleri, reaktör içindeki su ve bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirebilir. Tüm bu karmaşık elektrokoagülasyon işleminde kirleticiler atıksulardan uzaklaştırılarak arıtım yapılmış olunur.



Şekil.3.6 Paralel Bağlı Bipolar EC Reaktörü

EC reaktörlerinde doğru akım (DC) veya alternatif akım (AC) uygulanmaktadır. Doğru akım elektrokoagülasyon (DC) teknolojisinde; oksitlenmeden dolayı anot bozunmakta, diğer taraftan ise katotta su geçirmeyen bir oksit tabakası oluşmasıdır. Bu olay EC 'da verim kaybına sebep olmaktadır. EC reaktöründe çözünen paralel plaka elektrotlar eklenerek doğru akım kayıpları bir ölçüde küçültülür. Ancak bir çok elektrokoagülasyon işleminde alternatif akım tercih edilmektedir.

3.2.3.2. Elektrokoagülasyonun Teorisi

Kimyasal koagülasyon, kolloidal süspansiyon içindeki yüklü partiküllerin zıt yüklü iyonlarla karşılıklı çarpışması ile nötralize edilip bir araya toplanarak çökelmelerinin sağlanması olayıdır. Bu amaçla uygun kimyasal maddeler ilave edilir. Alum gibi bir kimyasal madde atıksuların arıtımı için uzun sürelerden beri geniş ölçüde kullanılmıştır. Koagülasyon kolloidal partiküllerin net yüzey yükünün azaltılması sonucu elektrostatik itme kuvvetiyle sıkışması ile bir araya gelip yeterli Van der Waals kuvvetiyle tutunup birikmesiyle gerçekleştirilir. Elektrolitteki zıt yüklerin neden olduğu elektriksel çift tabakanın itme potansiyelindeki azalma, yüzey yükünün azaltılması ile sağlanır. Kimyasal koagülasyondan farklı olarak, EC prosesin de koagülant uygun anot materyalinin elektrolitik oksidasyonu sonucu oluşur. Bu süreçte yüklü iyon türleri ile anottan çözünmüş olan metal iyonları metal hidroksit floklarını oluşturur (Mollah *et al.*, 2001).

Çözelti sistemlerinin elektrokimyasal proses mekanizması oldukça kompleksdir. Prosesde genellikle EC, EF ve EO (elektrooksidasyon) olmak üzere üç önemli mekanizmanın birlikte meydana geldiğine inanılmaktadır (Mollah *et al.*, 2001). Elektrokimyasal süreçte anotta yükseltgenme, katotta ise indirgenme olacaktır. EC sürecinde genellikle art arda üç aşamanın olduğu kabul edilmektedir.

- Elektrolitik oksidasyonda çözünen elektrot ile koagülant türlerin oluşumu
- Kirleticilerin destabilizasyonu, partikül süspansiyonu ve emülsiyonların kırılması
- Destablize edilmiş fazlarda flokların toplanması

Kirleticilerin destabilizasyon mekanizması, partikül süspansiyonu ve emülsiyon kırılması aşağıdaki şekilde tanımlanır:

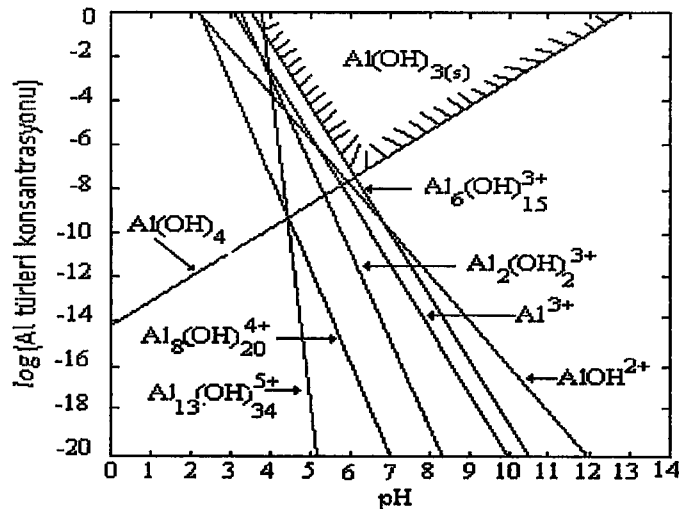
- Çözelti içinden geçen akımdan dolayı çözünen elektrotun çözünmesiyle meydana gelen iyonların etkileşimleri sonucu yüklü türlerin, oluşan iyonlar etrafındaki dağınık çift tabakanın sıkıştırılması sağlanır.
- Sudaki mevcut iyonik türlerin yüklerinin nötralizasyonu elektrokimyasal

olarak çözünen elektrotlar tarafından üretilen zıt iyonlarla sağlanır.

EC 'nun mekanizması, ortamın kimyasal özelliğine ve iletkenliğine bağlıdır. Ayrıca pH, ortamdaki kolloidal partiküllerin boyutu ve kimyasal türlerin konsantrasyonu gibi özellikler de EC prosesi üzerine etki etmektedir. EC 'da alüminyum ve demir elektrotlar en çok tercih edilen ve kullanılan elektrot materyalleridir (Mollah *et al.*, 2001). EC 'da çok sık kullanılan çözünen alüminyum elektrotların sulu ortamda oluşturacağı Al kompleksleri önemlidir. Sulu ortamda Al^{3+} 'nın oluşturduğu hidroksil kompleksleri ve bu komplekslerin oluşum sabitleri Tablo 3.17 ve Şekil 3.7 'de verilmiştir. Tablo da gösterilen reaksiyonlardan da görüleceği gibi sudaki hidroksil iyonları elektrotlardan çözünmüş olan Al^{3+} iyonları ile birleşerek ortamın pH değerine göre komplekslerin oluşumuna yol açacaktır (Benefield *et al.*, 1982).

Tablo.3.17. Al^{3+} Sulu Ortamda Oluşan Hidroksi Kompleks Türleri (I: 0, 25°C).

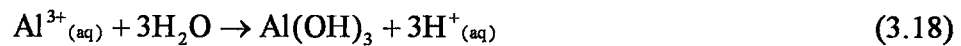
Reaksiyon	LogK
1. $Al^{3+} \leftrightarrow Al(OH)^{2+} + H^+$	-5.02
2. $2Al^{3+} \leftrightarrow Al_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$	-6.27
3. $6Al^{3+} \leftrightarrow Al_6(OH)_{15}^{3+} + 15H^+$	-47.00
4. $8Al^{3+} \leftrightarrow Al_8(OH)_{20}^{4+} + 20H^+$	-68.70
5. $13Al^{3+} \leftrightarrow Al_{13}(OH)_{34}^{5+} + 34H^+$	-97.39
6. $Al^{3+} \leftrightarrow Al(OH)_4^- + 4H^+$	-23.57
7. $Al(OH)_3(s) \leftrightarrow Al^{3+}_{(aq)} + 3OH^-_{(aq)}$	-32.34



Şekil 3.7 Sulu Ortamda Alüminyum Kompleksleri ve pH İlişkisi.

Alüminyum anodun elektrolitik çözeltideki ürünleri düşük pH da katyonik tek moleküllü Al^{3+} ve $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ gibi türlerdir ki bunlar uygun pH değerlerinde önce $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'e ve sonuçta aşağıdaki reaksiyonlara göre $\text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$ 'e polimerleşirler.

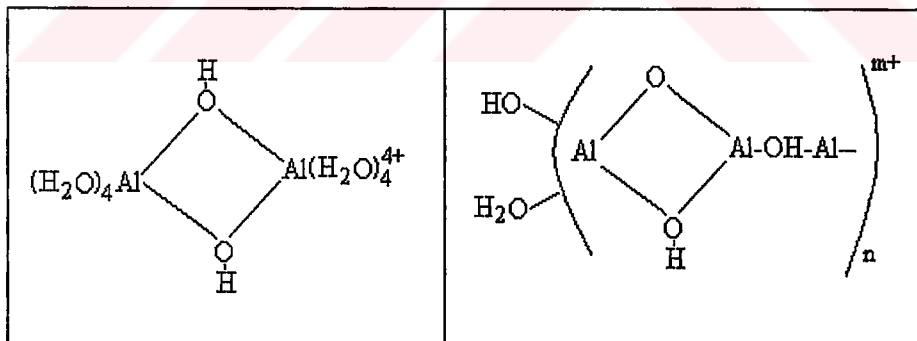
Anotta:



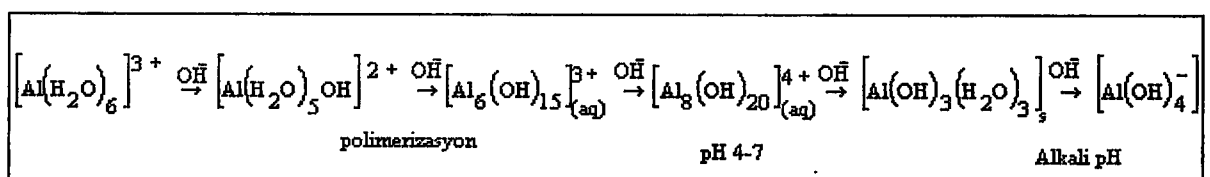
Katotta:



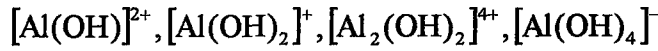
Bununla birlikte sulu ortamın pH değerine bağlı olarak $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ve $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ gibi diğer iyonik türler sistemde mevcut olabilir. Örneğin, dimetrik ve polimerik Al^{3+} hidroksi komplekslerinin yapısı Şekil 3.8 'de gösterilmiştir.



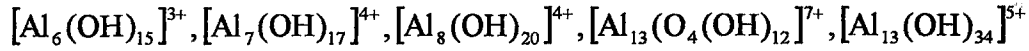
Şekil 3.8 Elektrokaoagülasyonda Oluşacak Polimerik Al Türleri.



Monomerik alüminyum türleri:



Polimerik alüminyum türleri:



Monomerik hidroksitlerin oluşumu 10^{-4} sn. dimerik hidroksitlerin oluşumu 1 sn. Al_{13} polimerik türlerin oluşumu dakikalar sonunda olmaktadır. $Al(OH)_{3(s)}$ amorfün çökmesi 1 sn. bazen yıllarca sürebilmektedir, $Al(OH)_{3(s)}$ kristalin çökmesi aylar veya yıllarca sürebilmektedir (Rebhun and Lurie, 1993).

Elektrokoagülasyon işleminin net bir şekilde açıklanması oldukça zordur. EC 'daki voltaj aralığı, temel elektrokimyasal çalışmalarda kullanılmamaktadır. Temel elektrokimyasal çalışmalarda sınırlayıcı tabaka tepkisinden etkilenmenin yanı sıra, reaksiyonlar için 10-60V arası bir voltaj gerekmektedir. EC verimi için gerekli aşırı gerilim (üst potansiyel) η_n , üç unsura bağlıdır (Mollah *et al.*, 2001):

$$\eta_n = \eta_k + \eta_m + \eta_{IR} \quad (3.21)$$

Bu eşitlikte; η_k : kinetik üst potansiyeldir ki bazı ilave bilgiler ile hesaplanabilir (mesela; gaz genleşmesi), η_m : kütle transfer üst potansiyeli, ve η_{IR} : IR elektrot çökteltilerinden ve çözeltiden dolayı düşer. Çözeltide η_{IR} şunlara bağlıdır.

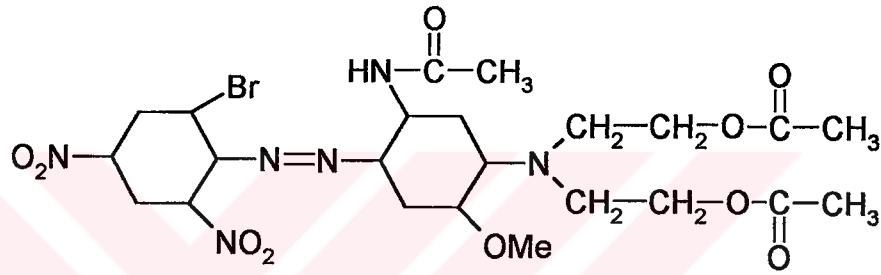
$$\eta_{IR} = \frac{I \cdot d}{A \cdot K} \quad (3.22)$$

burada I: akım (Amper), d: elektrotlar arası mesafe, A: aktif elektrot yüzey alanı, K: özgül iletkenliktir (10^3 mS/m). d azaltılarak, A ve K artırılır; akım direnç çarpımı diğer bir ifade ile voltaj $V = I \cdot R$ düşürülebilir. Sulu çözeltilerdeki bazı kimyasal ve fiziksel türlerin için bu durum ispatlanmıştır. Çözelti ve ilgili ara yüzey reaksiyonları üzerine elektrik alan gradyanı etkileri ayrıntılı bir şekilde çalışılması gerekir. Çözelti faz ve ara yüzey reaksiyonları üzerine pH ve elektrokimyasal potansiyelin etkileri incelenmelidir. Ayrıca, elektrotlar üzerindeki çökteltinin açıklanma gereklidir. Deneysel ve modelleme çalışmaları ile sabit ve denge durum sonuçları ortaya konulmalıdır. Ortamda oluşacak olası reaksiyonların kinetiği diğer proses parametreleri ile ilişkilendirilmelidir.

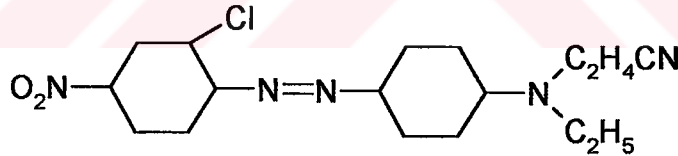
4. MATERYAL VE METOD

4.1. Materyal

EC deneylerinde materyal olarak, ticari amaçlı kullanılan dispers tekstil boyaları kullanılmıştır. Deneylerde DyStar ve Clariant' ın Türkiye 'deki dağıtıcı firmalarından temin edilen dispers tekstil boyaları kullanılmış olup, bu boyaların kimyasal yapıları Şekil 4.1 gösterilmiştir. Kullanılan boyaların molekül ağırlıkları sırasıyla 640, 358 mg/l' dir.



Diyanix Navy S-2G 200

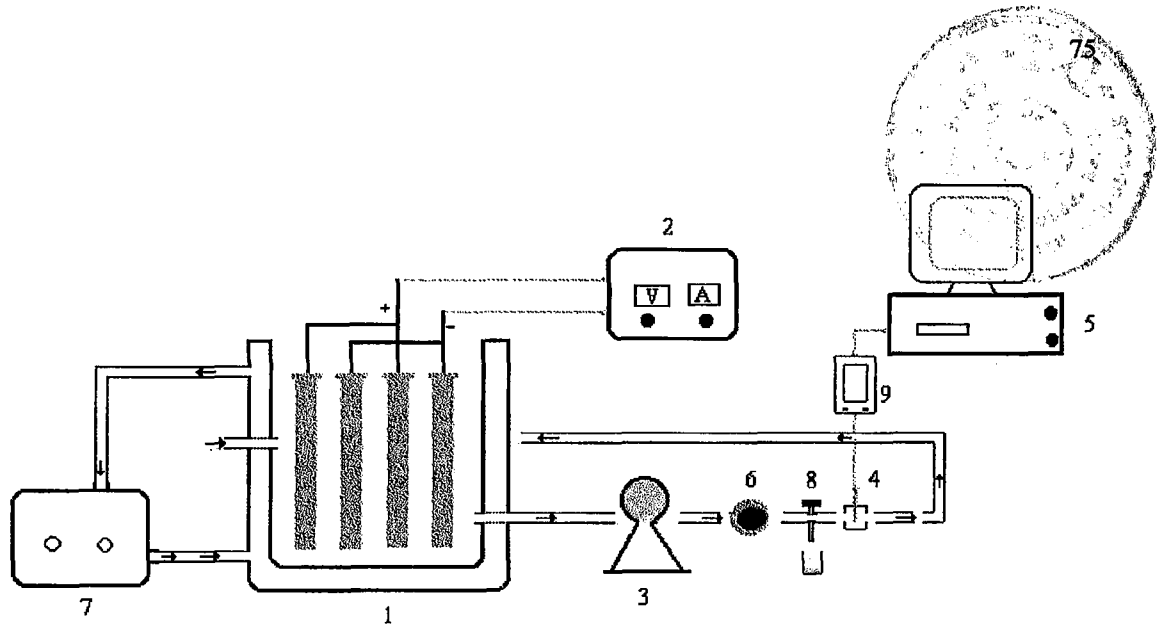


Disperse Red 50

Şekil 4.1. Kullanılan Tekstil Boyalarının Kimyasal Yapısı

4.2. Deney Düzenegi

EC deneyleri Şekil 4.2 'de gösterilen deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Akım ve voltaj kontrolü dijital bir güç kaynağı (Topward Dual-Tracking DC Power Supply model, 0-30V, 0-6A) ile sağlanmıştır. Elektrot potansiyeli etkisi ile ısınan elektrolitin sıcaklığı 22 ± 1 °C 'de su sirkülatörü veya termostad ile sabit tutulmuştur (Julabo, MP-BRUE/PU model).



Şekil 4.2. Deney Düzenekinin Şematik Diyagramı (1: Elektrokoagülatör, 2: DC güç kaynağı, 3: Peristaltik pompa, 4: pH metre, 5: Bilgisayar, 6: Membran Filtre, 7: Termostad, 8: Örnek alma noktası, 9: pH metre)

Elektrolitik reaktördeki çözeltinin karıştırma işlemi bir peristaltik pompa ile (Cole Parmer 3600 model) ile sağlanmış olup, sıvı akış hızı 140 ml/dak. 'dır. Kullanılan poroz membran ise sirküle edilen çözeltideki partiküllerin tutulmasını sağlamak amacı ile sisteme konulmuştur. Sirkülasyon esnasında belli zaman aralıklarında sisteme bağlı olan pH metre (Şekil 4.2, no:4) ile bilgisayar ortamında pH değişimleri kaydedilmiştir. Elektrokoagülasyon deneylerinde kullanılan reaktör 80x 80x125 mm boyutlarında olup, plexiglas 'tan yapılmıştır. Reaktörde her bir deneyde 650 ml boya çözeltisi kullanılmıştır. Reaktörde 2 anot ve 2 katot olmak üzere toplam 4 adet monopolar paralel bağlı alüminyum elektrotlar kullanılmıştır. Elektrotlar 1.6 cm aralıklarla yerleştirilmiş ve tamamen elektrolite batmış durumdadır. Elektrot materyali olarak 46x55x3 mm boyutlarında, 78 cm² aktif yüzey alanına sahip alüminyum plakalar kullanılmıştır. Kullanılan alüminyum plakalar Assan Alüminyum 'un Türkiye temsilcisinden sağlanmış olup, Al:99.53 Si:0.12 Fe:0.25 içeriğine sahiptirler.

4.3. Deneysel İşlem

Elektrotlar, elektrokoagülasyon reaktörüne yerleştirildikten sonra hücreye 650 ml. elektrolit veya boya çözeltisi konulmuştur. Güç kaynağı üzerinde istenen akım ayarlaması yapılmıştır. Peristaltik pompa çalıştırılarak boya çözelti çevrimi ile



sürekli reaktöre beslenmiştir. Sisteme elektrik verildiği andan itibaren belli zaman aralıklarında numune alma alma musluğundan (Şekil 4.2, no:8) alınan boya çözeltileri spektrofotometrede analiz edilmiştir. Aynı anda zamana bağlı olarak pH metre ile RS232 software kullanılarak pH ölçümleri bilgisayardan izlenmiştir.

Her deneyden önce elektrot yüzeyleri aseton ile yıkandıktan sonra deney süresince elektrot yüzeyinde biriken kir ve pasları gidermek için, elektrotlar, önceden hazırlanan temizleme çözeltisinde 2-3 dakika bekletilmiştir. Temizleme çözeltisi %35 'lik 100 ml HCl ve % 2.8 'lik 200 ml hekzametilen tetramin ((CH₂)₆N₄) çözeltisinden oluşmaktadır (Do and Chen, 1992).

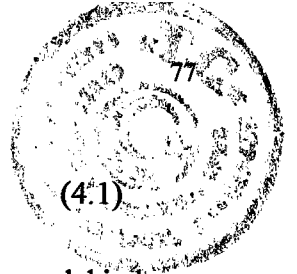
EC işlemi sonunda oluşan çamur yaş ve kuru ağırlık olarak tespit edilmiştir. EC sonunda tüm çözelti ve çamur karışımı oda sıcaklığında kaba filtre kağıdından süzülerek ağırlığı hesaplanmıştır. Daha sonra etüvde 105°C 'de 2 gün bekletildikten sonra ve 650°C 'de 2 saatte, sabit tartıma getirilmiş porselen krezelerde yakılarak çamur miktarları belirlenmiştir. Kullanılan tüm kimyasal maddeler Merck ve Carlo Erba 'dan temin edilmiştir.

4.4. Analitik Metod

4.4.1. Boya Konsantrasyonunun Belirlenmesi

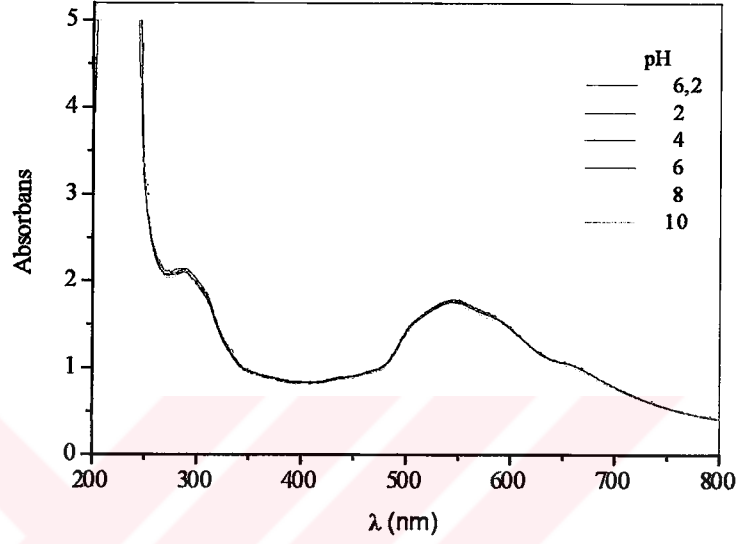
Çalışmalarda kullanılan farklı konsantrasyonlarda boya çözeltileri saf su kullanılarak hazırlanmıştır. Unicam UV marka spektrofotometrede, boyaların maksimum dalga boyları tespit edilmiştir. Dalga boyu ve absorbans eğrileri Şekil 4.3 ve Şekil 4.4. verilmiştir.

Farklı pH 'larda boya çözeltilerinin maksimum dalga boyunda bir değişim olmadığı görülmüştür. Maksimum dalga boyunda kalibrasyon eğrileri hazırlanmış olup, herbir boya için ilgili şekiller aşağıda verilmiştir (Şekil 4.5,4.6). Deneylerden önce ve sonra yukarıda açıklandığı şekilde UV-spektrofotometre ile boya konsantrasyonu ölçülmüştür. Bu iki değer arasındaki fark esas alınarak renk giderme verimi (R), aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır:

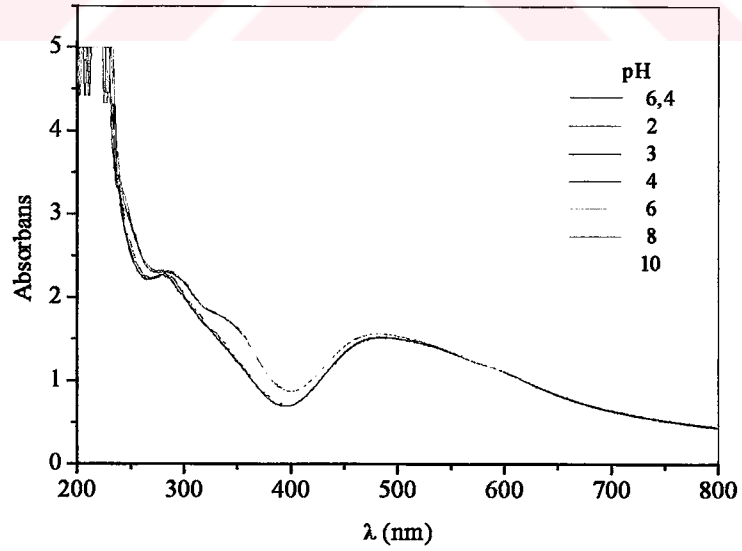


$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (4.1)$$

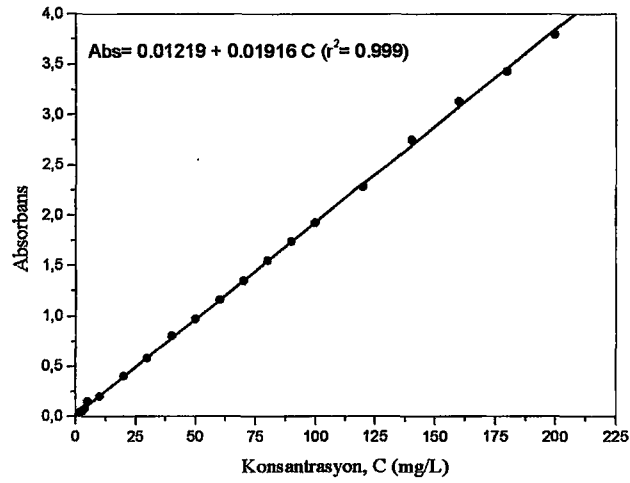
Bu eşitlikte; C_0 ve C_t sırasıyla başlangıç ve herhangi bir t anındaki boya konsantrasyonunu ifade etmektedir.



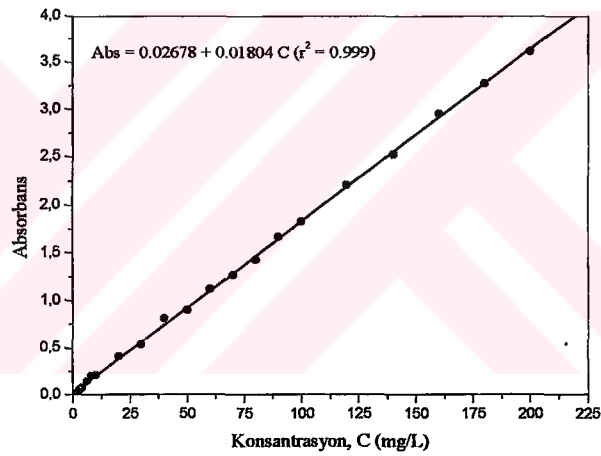
Şekil 4.3. Dianix Navy S-2G 200 için Dalga boyu-Absorbans Eğrisi ($\lambda = 548 \text{ nm}$)



Şekil 4.4. Disperse Red 50 için Dalga boyu-Absorbans Eğrisi ($\lambda = 484 \text{ nm}$)



Şekil 4.5. Dianix Navy S-2G 200 için Absorbans-Konsantrasyon Arasındaki Kalibrasyon Eğrisi ($\lambda = 548 \text{ nm}$)



Şekil 4.6. Disperse Red 50 için Absorbans-Konsantrasyon Arasındaki Kalibrasyon Eğrisi ($\lambda = 484 \text{ nm}$)

4.4.2. Hesaplamalar ve Kullanılan Eşitlikler

Akım Yoğunluğu: Akım yoğunluğu aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır.

$$J = \frac{I}{A} \quad (4.2)$$

Burada; J: Akım yoğunluğu, mA/cm^2 , I: Akım şiddeti, mAmpere, A: Aktif anot yüzey alanı, cm^2 'dir.

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

$$m = \frac{I \cdot t}{n \cdot F} \quad (4.3)$$

Burada; I: Akım şiddeti, Amper, t: Zaman, sn. n: İyon yükü (alüminyum için 3+) ,F: Faraday sabiti (96485 C mol⁻¹) olarak tanımlanır.

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

$$M_{ATe} = m \cdot (MA) \quad (4.4)$$

MA: Molekül ağırlığı (alüminyum için 26.982 g) 'dır.

$$E = \frac{M_A}{M_{ATe}} \quad (4.5)$$

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

Toplam çözünen alüminyum miktarı (M_T): Toplam çözünen Al miktarı aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

$$M_T = M_A + M_K \quad (4.6)$$

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

Enerji Tüketimi: Harcanan elektrik enerjisini Watt saat (Wh) cinsinden hesaplırsak,

$$E = V \cdot I \cdot t \quad (4.7)$$

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

Faraday/m³ : Faradayaşğıdaki eşitlik ile hesaplanır.

$$(\text{Faraday} / m^3) = \frac{I \cdot t}{F \cdot v} \quad (4.8)$$

Burada, I: akım şiddeti, Amper, t: Zaman, sn., v: Elektrolit hacmi, m³

Boyaların EC ile Gideriminde Kullanılan Kimyasal Kinetik Eşitlikleri:

Renk giderme hızları aşağıda verilmiş olan birinci mertebe kinetik eşitliklerine göre analiz edilmiştir:

Birinci mertebeden kinetik eşitlikleri:

$$-ln\left(1 - \frac{R}{100}\right) = k(t) \quad (4.9)$$



$$ln(C) = k(t - t_{lag}) \quad (4.10)$$

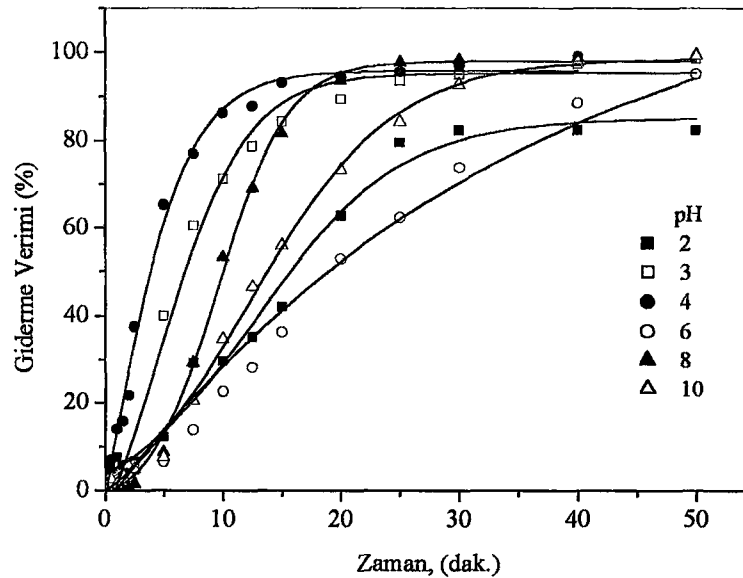
Burada; P çözeltideki boya, S yüzeyde oluşan çamur, B ise reaktörde meydana gelen çökelmeyi belirtmektedir. k_1 flokleşme kinetik kat sayısı ve k_2 ise çökelme kinetik katsayısıdır. t_{lag} elektrokoagülasyon reaksiyon mekanizmasının tam olarak hızlanmadan önceki kritik konsantrasyon zamanını ifade eder. Bu eşitliklerde zaman, t (dak.) 'dır.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

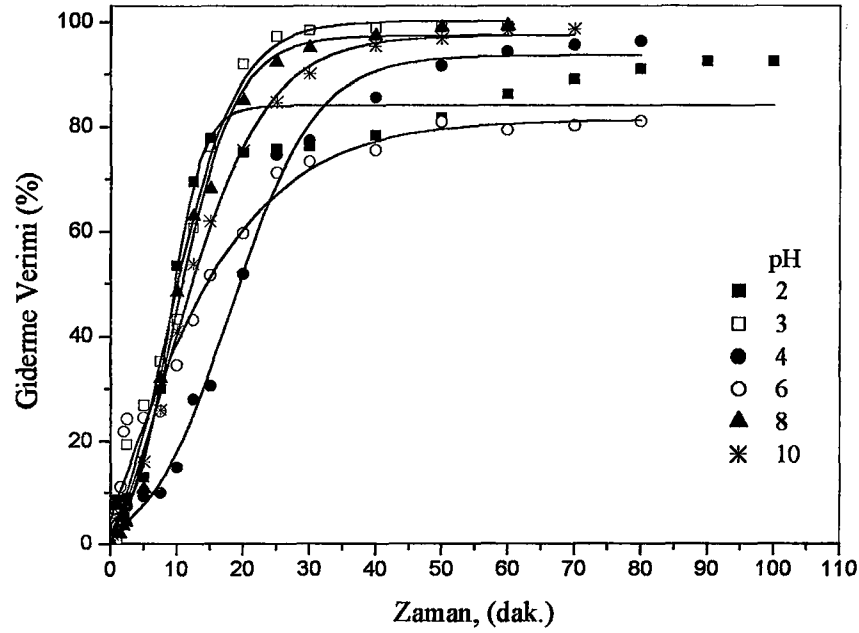
Bu çalışmada; Dianix Navy S-2G 200, Disperse Red 50 dispers tekstil boyalarının elektrokoagülasyon ile giderimi araştırılmıştır. EC üzerine zamana bağlı olarak başlangıç çözelti pH değeri, akım yoğunluğu iletkenlik ve boya konsantrasyon etkileri incelenerek boya giderme kinetikleri aydınlatılmaya çalışılmıştır.

5.1. EC Üzerine pH 'ın Etkisi

Elektrokoagülasyonda en önemli parametrelerden biri pH 'dır. Anot ve katot reaksiyonlarının sulu çözelti içerisindeki reaksiyonları sonucu çözeltinin pH değerinde değişimler olmaktadır. Boyaların mevcut olduğu çözeltilerin EC ile gideriminde çözeltideki etkileşimler sonucunda pH 'nın değiştiği görülecektir. Bu amaçla; EC ile zamana bağlı olarak Dianix Navy S-2G ve Disperse Red 50 dispers tekstil boyalarının EC ile giderimi sırasıyla Şekil 5.1(a-b) 'de gösterilmiştir. EC üzerine pH 'nın etkisi; 500 mg/l boya konsantrasyonu, 15 mA/cm² akım yoğunluğu ve 1000 µS/cm iletkenlik sabit koşullarda gerçekleştirilmiştir.



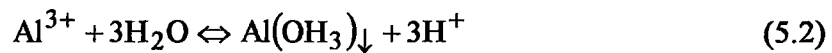
Şekil 5.1. Dianix Navy S-2G 200 Dispers Tekstil Boya Giderimi Üzerine Başlangıç Çözelti pH 'ının Etkisi



Şekil 5.2. Disperse Red 50 Dispers Tekstil Boya Giderimi Üzerine Başlangıç Çözelti pH 'sının Etkisi

Elektrokoagülasyonda alüminyum elektrotlar kullanılarak disperse partiküllerin destabilizasyonu söz konusu olup, koagülant üretimi mekanizması kimyasal koagülasyondaki mekanizmaya benzemektedir. Her iki proseste de Al^{3+} 'ün hidrolizi ve bunun sonunda çeşitli alüminyum hidroksit polimer kompleks ve çökeltileri meydana gelmektedir (Gurses *et al.*, 2002; Kobya *et al.*, 2003; Rebhun and Lurie, 1993).

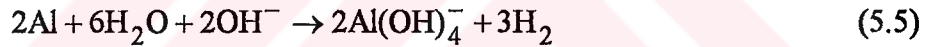
Alüminyum elektrot kullanılan elektrokoagülasyon proseslerinde pH dengesi değişimi anot ve katotta meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları ile kontrol edilmektedir. EC prosesinde Al elektrotlar kullanılması durumunda; anotta, alüminyum yükseltgenir iken katotta ise su indirgenecektir.



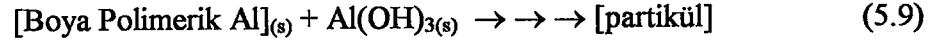
Katotta suyun indirgenmesi sonrası hidrojen oluşumu ve hidroksit birikmesi sonucu pH artmaktadır (5.3 eşitliği) $\text{Al}(\text{OH})_3$ çok yüksek pH 'larda amfoterik metal hidroksit özelliğinden dolayı mevcut OH^- iyonlarıyla reaksiyona girerek ortamın pH 'sını düşürmektedir.



Alüminyum elektrotların kullanıldığı elektrokoagülasyon deneylerinde düşük pH değerlerine sahip çözeltilerin pH 'ları bir süre sonra 8-10 civarına gelmektedir. pH 9 'un üzerindeki çözeltilerde ise deneyden bir süre sonra (5.4) reaksiyonu gereği pH 9 değerinde bir dengelenme gözlenmektedir. Alüminyum elektrot kullanılan elektrokoagülasyon proseslerinde anot elektrotta ki elektrokimyasal çözünmenin dışında, elektrotlara özellikle katoda H_2 çıkışı sırasında üretilen OH^- iyonlarının kimyasal atakları sonucu elektrotlarda kimyasal çözünme meydana gelmektedir (Picard *et al.*, 2000).

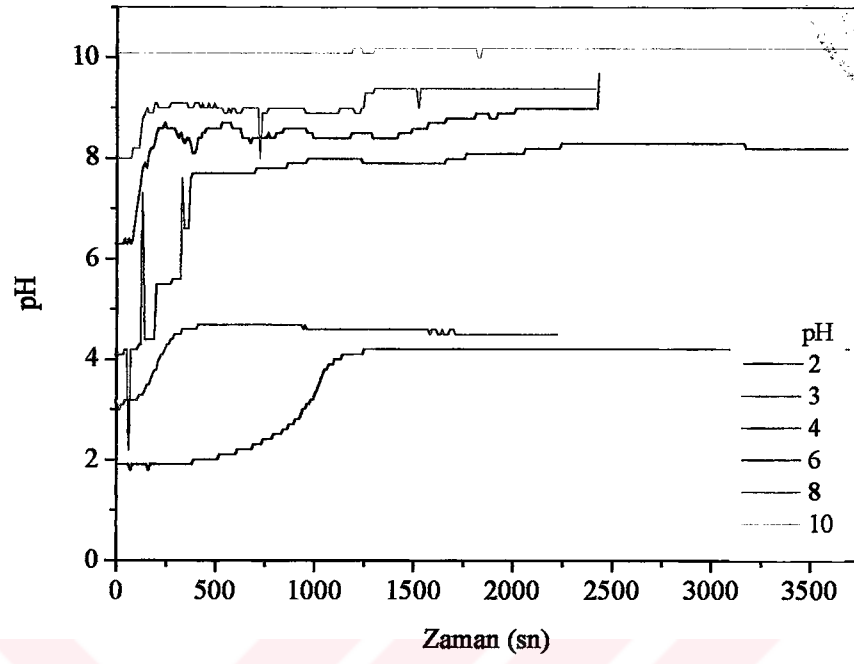


Alüminyum elektrotlar kullanılarak elektrolizle üretilen alüminyum iyonları, pH 'ya bağlı olarak monomerik ve polimerik alüminyum hidroksit kompleks türlerini oluşturur [52]. Bu kompleksler pH 4-7 aralığında polimerize olma eğilimindedirler. Bir çok monomerik ve polimerik alüminyum türleri ortaya çıkmaktadır. En çok bilinen monomerik türler; $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, ve en çok bilinen polimerik türler; $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$ 'dır (Picard *et al.*, 2000). Değişik türlerin oluşma oranları renk giderme prosesinde önemli bir rol oynar. Boya molekülleri ve hidroliz ürünleri arasında, mevcut iyon çeşidine ve ortamın pH 'sına bağlı olarak bunların oranları arasında aynı zamanda birkaç etkileşme mekanizması mümkündür. Son yıllarda var olduğu düşünülen asıl etkileşme mekanizması farklı pH aralıkları için çökeltme ve adsorbsiyon olduğu ifade edilmektedir. Düşük pH aralığında flokülasyonla çökeltme, pH > 6.5 olduğu aralılarda adsorbsiyonla renk giderimi gerçekleşir (Rebhun and Lurie, 1993; Gurses *et al.*, 2002).

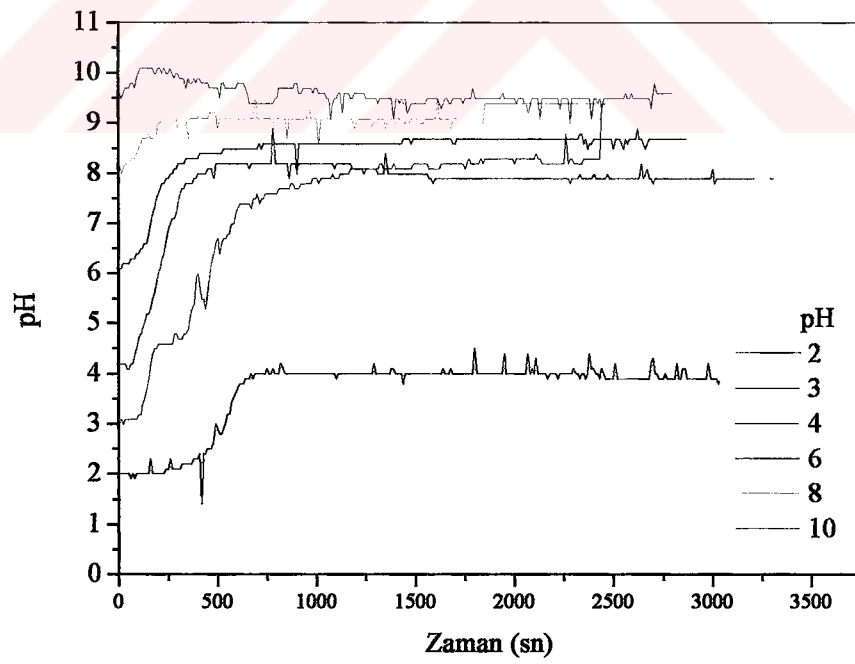


Dispers tekstil boya çözeltilerinin EC prosesi ile gideriminde çökelme, adsorpsiyon ve kısmen elektrooksidasyon olaylarının rol oynadığı düşünülmektedir. EC ile boya giderimi oldukça komplekstir. Yukarıda verilen reaksiyonların EC ile boya gideriminde etkili olduğu görülmüştür.

Şekil 5.1.'den görülebileceği gibi, başlangıç çözelti pH 2 ve 6 değerleri dışında çalışılan tüm pH 'larda boya gideriminde benzer bir davranış sergilenmektedir. pH 2 ve 6 değerleri için; 15 dakikalık bir süre içerisinde boya giderim veriminin %40 'ın altında kaldığı, 15 dakikadan sonra ise diğer pH değerlerindeki gibi bir boya giderim davranışı görülmektedir. Şekil 5.2.' de ise pH 4 değeri için 15 dakika sonunda giderim %30' un altında daha sonra ise diğer pH değerlerindeki gibi olduğu görülmektedir. EC 'da 0-20 dak reaksiyon süresinde hızlı, bu süreden sonra ise (25-60 dak arası) daha yavaş bir renk giderimi gerçekleşmektedir. Tüm başlangıç pH değerleri gözönüne alındığında, 60 dakikalık süre sonunda boya giderimi verimi hemen hemen %95 ve üzerine ulaşmaktadır. Yani boyanın çok büyük bir kısmı giderilmektedir. Burada gözlenen bir diğer önemli olay başlangıç pH 2 ve 3 değerleri dışındaki tüm pH değerlerinde; başlangıç pH değeri ne olursa olsun yaklaşık 10-25 dakikalık süre içerisinde çözelti nin pH değeri yaklaşık 9-9.5 değerine ulaşmaktadır. Bundan dolayıdır ki çözeltide pH 'a bağlı olarak oluşan Al-hidroksi komplekslerinin boya gideriminde etkili olduğu birçok araştırmacı tarafından ifade edilmektedir (Lin and Peng, 1994; Can, 2002; Kobya *et al.*, 2003). 0-20 dakikalık reaksiyon süresinde boya giderimi hızlı olması pH 4-9 arasında gerçekleşmektedir. Bu pH aralığında oluşan Al(OH)_3 daha karardır. Bu durum Bölüm 3 'de sayfa 68-71 'de açıklanmaktadır. Dianix Navy S-2G ve Disperse Red 50 için zamana göre pH değişimi aşağıdaki şekilde görülmektedir (Şekil 5.3(a-b)).



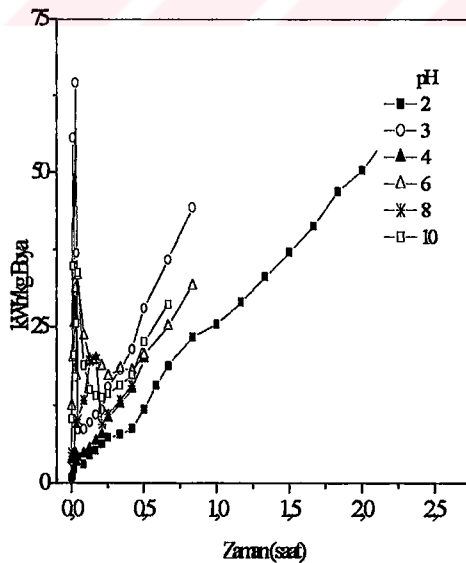
(a)



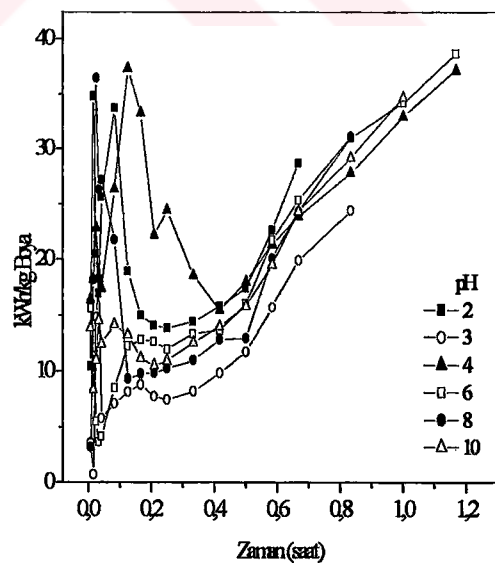
(b)

Şekil 5.3 (a-b). Çözelti pH değerinin zamana göre değişimi

Boya gideriminde en önemli konulardan biri giderilen boya başına harcanan elektrik miktarı, bir diğeri ise harcanan elektrot miktarıdır (anot ve katotta çözünen alüminyum miktarı). Bu iki parametre EC prosesinde, atıksu arıtım maliyetini etkileyen en büyük etkenlerdir. İşçilik, yatırım ve bunun dışındaki arıtım maliyetleri, yukarıda belirtilen maliyetler yanında daha azdır. Bundan dolayı, araştırmada kullanılan başlangıç pH 'ların da boya giderimi, Dianix Navy S-2G 200 ve Disperse Red 50 için sırasıyla Şekil 5.4(a-b). 'de gösterilmiştir. Her bir boya için EC 'da enerji tüketimi zaman ilerledikçe artmaktadır. Enerji tüketim bağıntısına göre; $E = V \cdot I \cdot t$, bu durum normaldir. Çünkü E ile t lineer olarak artmaktadır. Deneylerde akım yoğunluğu veya diğeri bir ifade ile akım (I) sabit tutulmaktadır. Ancak belli bir süre sonra elektrolitik reaktördeki olaylar sonucu voltaj (V) artmaktadır. Tüm bunlar neticesinde enerji tüketimi de artmaktadır. Farklı başlangıç pH 'larına göre EC prosesinde Dianix Navy S-2G 200 ve Disperse Red 50 için giderilen boya miktarı başına tüketilen alüminyum miktarı Şekil 5.5 'de verilmiştir. EC prosesinde alüminyum tüketimi anotta meydana gelmektedir. Fakat bir miktarda katotta çözünme olduğu gözlenmiştir (çözünme oranı yaklaşık olarak 1/3 gibi olmuştur).

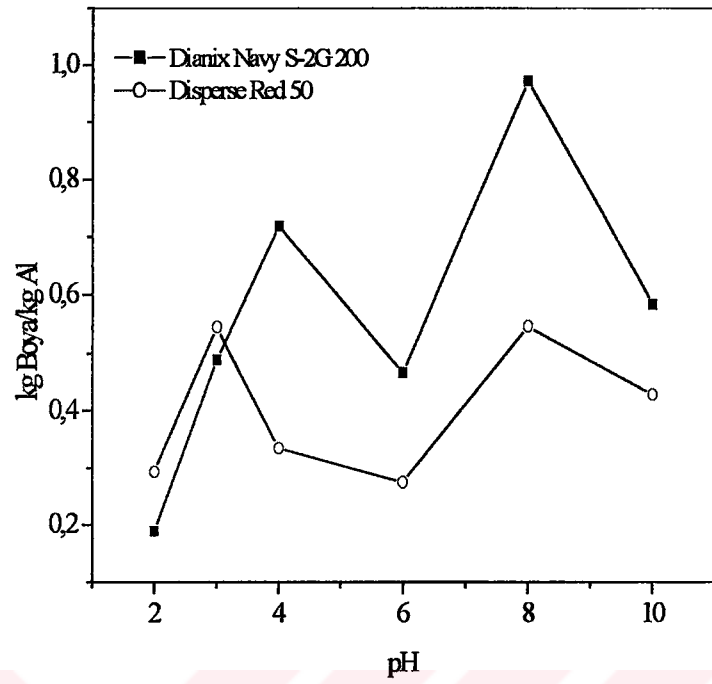


(a)



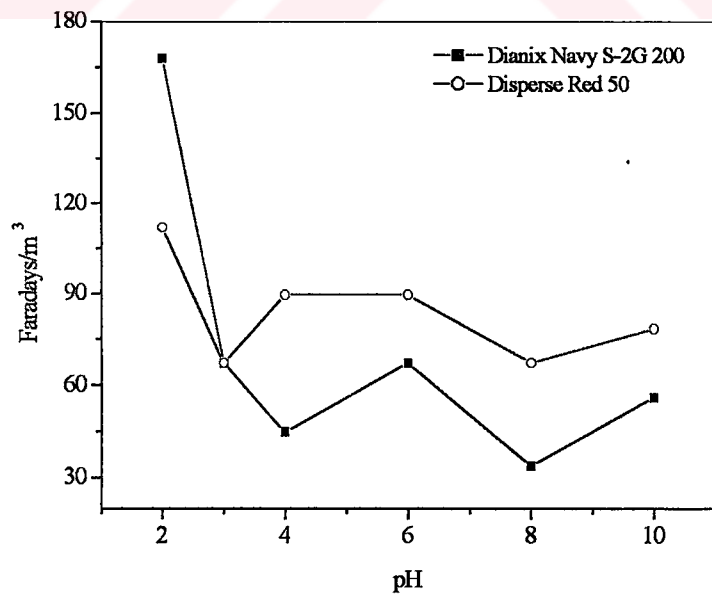
(b)

Şekil 5.4(a-b). Dianix Navy S-2G 200 ve Disperse Red 50 İçin Farklı pH 'larda Enerji Tüketimi



Şekil 5.5. Kullanılan Boyalar İçin Farklı pH 'larda Al Tüketim Miktarları

Ayrıca her iki boya için farklı pH' lardaki faradays/m³ değerleri hesaplanmıştır ve Şekil 5.6.'da verilmektedir.



Şekil 5.6. Kullanılan Boyalar İçin Farklı pH 'larda Faradays/m³ değerleri

Elektrokoagülasyon sonunda ortaya çıkan çamur 24 saat süreyle süzülüp çamur yaş ağırlıkları, 105 °C 'de 24 saat bekletildikten sonra kuru ağırlıkları tespit edilmiştir. Daha sonra aynı çamurlar 650 °C 'de 2 saat yakılmıştır. Sonuçlar Tablo 5.1'de verilmiştir. Yaş ağırlık çamur miktarının 26,8-78.3 kg Çamur/m³ atık boya çözeltisi arasında değiştiği gözlenmiştir. 105 °C 'de kurutulma neticesinde yaklaşık %90 oranında ağırlığının azaldığı Tablo 5.1 'den de görülmektedir. Oluşan çamurun, kimyasal koagülasyona göre oluşan çamurdan daha az olduğu bir çok araştırmacı tarafından ifade edilmiştir (Lin and Peng, 1994, Mollah *et al.*, 2001). 650 °C 'de yakılan çamurdan geriye kalan kısım anorganik kısımdır. Yani oluşan Al metal oksitler ve diğer oksit bileşikleri olduğu düşünülmektedir. Oluşan çamurun büyük bir kısmının anorganik olduğu görülmektedir. 105 °C 'de kurutma veya 650 °C 'de yakılması sonucu atık miktarı da büyük oranda azaltılmış olunur.

Tablo 5.1. Farklı Başlangıç pH' larında Oluşan Çamur Miktarı

pH	Dianix Navy S-2G 200		Disperse Red 50	
	105°C Kurutma*	650°C Yakma*	105°C Kurutma*	650°C Yakma*
2	7,7628	5,5678	5,9985	5,7503
3	6,6633	5,9345	6,4128	5,6628
4	6,3189	5,3297	7,6453	6,5009
6	5,8209	5,7020	6,7542	6,3303
8	6,5310	5,3106	5,9637	5,5857
10	5,5994	5,5580	5,8476	5,4015

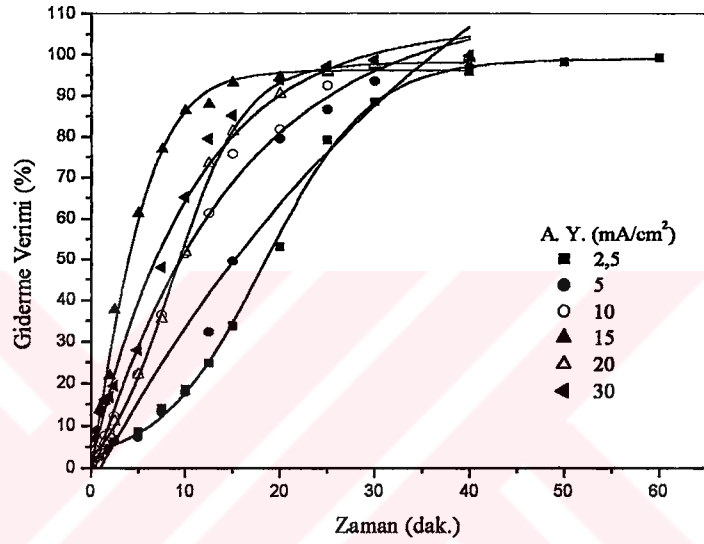
*Kullanılan birim : kgÇamur/m³ atık boya çözeltisi

5.2. EC Üzerine Akım Yoğunluğunun Etkisi

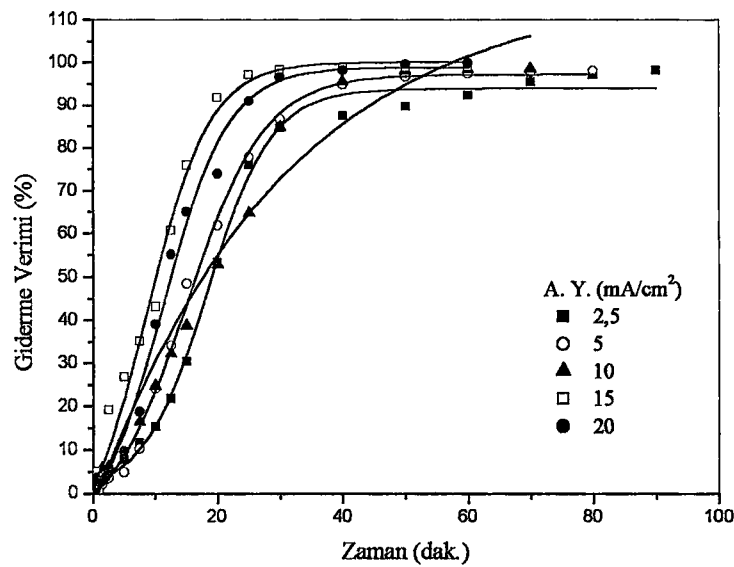
Akım yoğunluğunun renk giderme verimine etkisini incelemek amacıyla elektrokoagülatöre 2.5-20 mA/cm² aralığında çeşitli akım yoğunlukları uygulanmıştır. Deney sonuçları EC ile zamana bağlı giderme verimlerine göre Dianix Navy S-2G 200 ve Disperse Red 50 dispers tekstil boya için sırasıyla Şekil 5.7(a-b) 'da gösterilmiştir. EC üzerine akım yoğunluğunun etkisi; 500 mg/l boya konsantrasyonu, 1000 µS/cm, Dianix Navy S-2G 200 için optimum pH değerleri 4, Disperse Red 50 için optimum pH değeri 3 olarak kabul edilen sabit koşullarda gerçekleştirilmiştir.



Şekillerden görüleceği gibi her bir boya için 20 dakikalık sürede giderme veriminin hızlı, daha sonraki zamanda yavaş olduğu görülmektedir. Butün boyalar için ilk 20 dakikalık zaman diliminde giderme veriminin minimum %60 'a ulaştığı görülmektedir. Tüm akım yoğunlukları göz önüne alındığında 60 dakikalık süre sonunda boya giderim verimi hemen hemen %95 ve üzerine ulaşmaktadır. Enerji ve alüminyum tüketimi göz önüne alınarak optimum akım yoğunluğu 15 mA/cm^2 alınmış olup, diğer tüm deneyler bu akım yoğunluğunda yürütülmüştür.



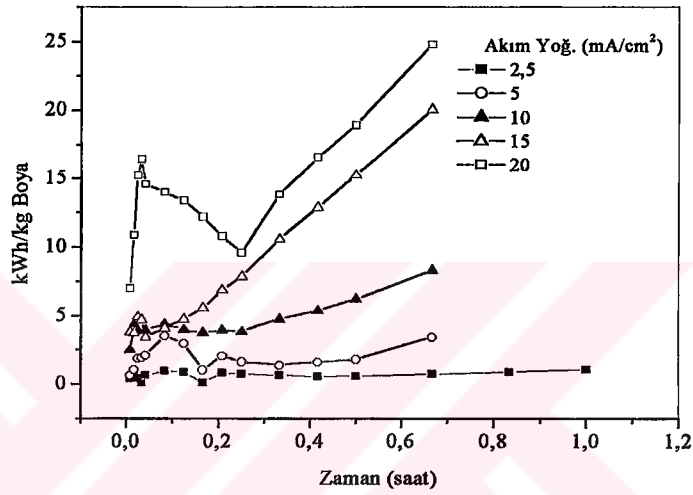
(a)



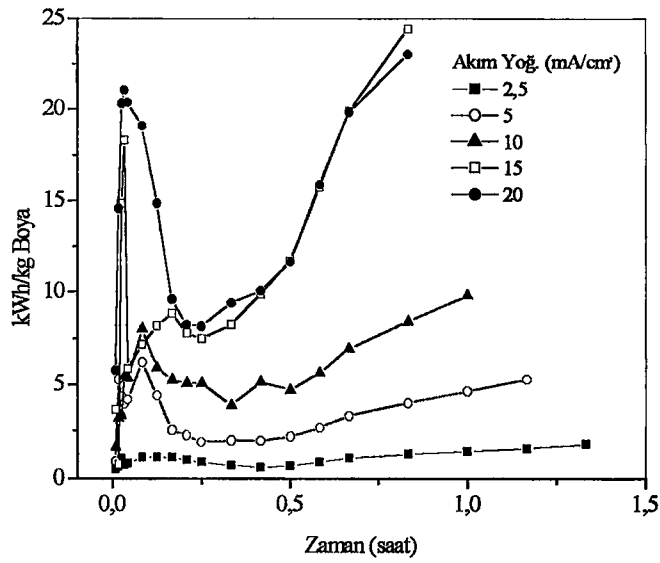
(b)

Şekil 5.7(a-b). Dispers Tekstil Boya Giderimi Üzerine Akım Yoğunluğunun Etkisi

Şekil 5.8(a-b) 'de eşit çözelti iletkenliği, eşit süre, eşit konsantrasyon ve farklı akım yoğunluğunda yapılan deneylerde, akım yoğunluğundaki artışla elektrotlar arası potansiyel farkının artmasından dolayı her bir deney için enerji tüketimi farklı gerçekleşmiştir. Akım yoğunluğu başlangıç zamanında ($t=0$) 2.5 'dan 20 mA/cm² e artarken elektrotlar arası potansiyel farkı 4.5 'dan 20.5 V 'a artmaktadır. Akım yoğunluğu enerji tüketimine direkt etki etmekte ayrıca elektrotlar arası potansiyele etki ettiğinden enerji tüketimini endirekt de etkilemektedir.

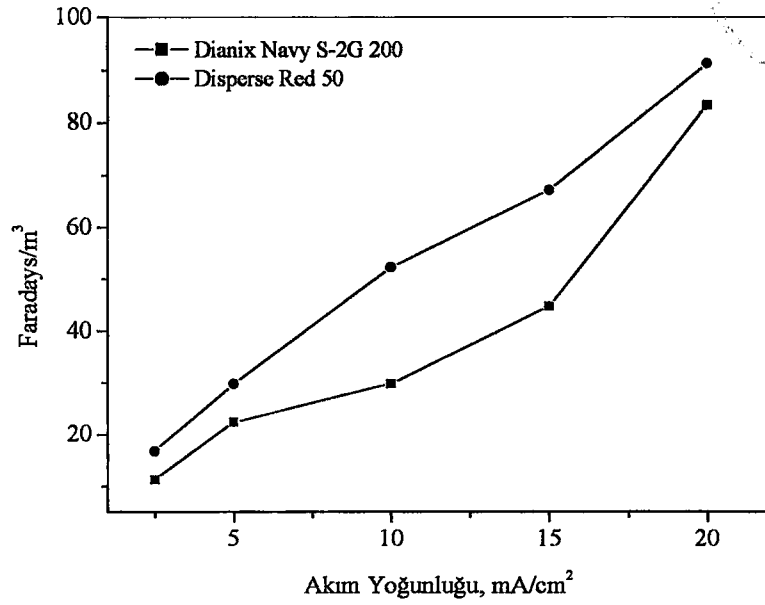


(a)



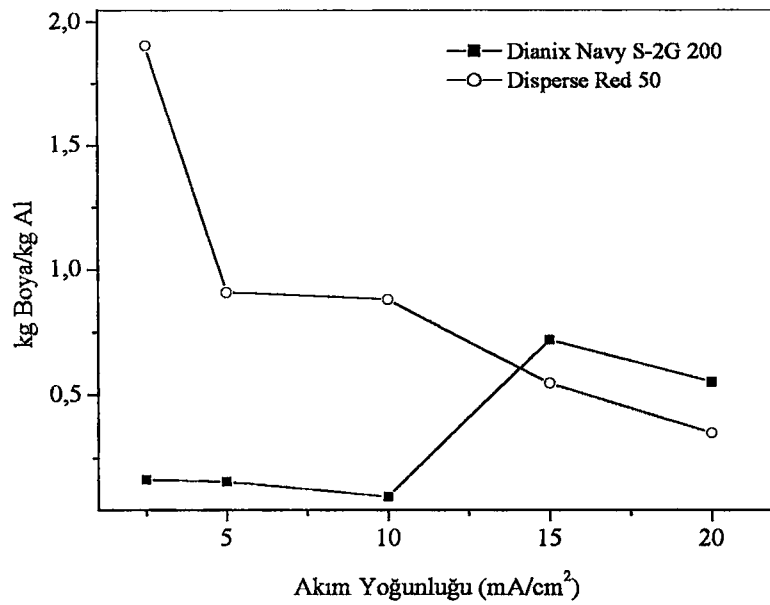
(b)

Şekil 5.8(a-b). Dianix Navy S-2G 200 ve Disperse Red 50 İçin Farklı Akım Yoğunluklarında Enerji Tüketimi



Şekil 5.9. Dianix Navy S-2G 200 ve Disperse Red 50 İçin Farklı Akım Yoğunluklarında Faradays/m³ değerleri

Farklı akım yoğunluklarına göre EC prosesinde Dianix Navy S-2G 200 ve Disperse Red 50 için giderilen boya miktarı başına tüketilen alüminyum miktarı Şekil 5.10. 'da gösterilmiştir.



Şekil 5.10. Kullanılan Boyalar İçin Farklı Akım Yoğunluklarında Al Tüketim Miktarları

Deneylerin sonunda oluşan çamur miktarları ise Tablo 5.2. 'te verilmiştir.

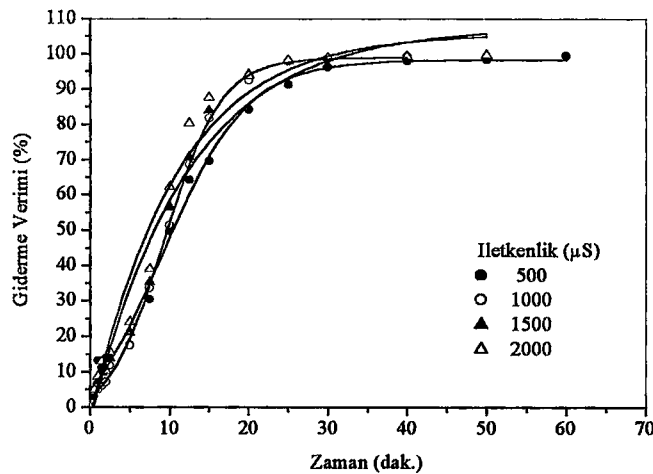
Tablo 5.2. Farklı Akım Yoğunluklarında Oluşan Çamur Miktarı

AY	Dianix Navy S-2G 200		Disperse Red 50	
	105 ⁰ C Kurutma*	650 ⁰ C Yakma*	105 ⁰ C Kurutma*	650 ⁰ C Yakma*
2.5	6,2347	5,1203	6,8945	5,4594
5	7,2154	5,3906	5,2438	4,8012
10	6,9871	5,4331	5,8473	5,4358
15	6,3189	5,3297	6,4128	5,6628
20	6,9843	5,7974	7,5349	6,0874

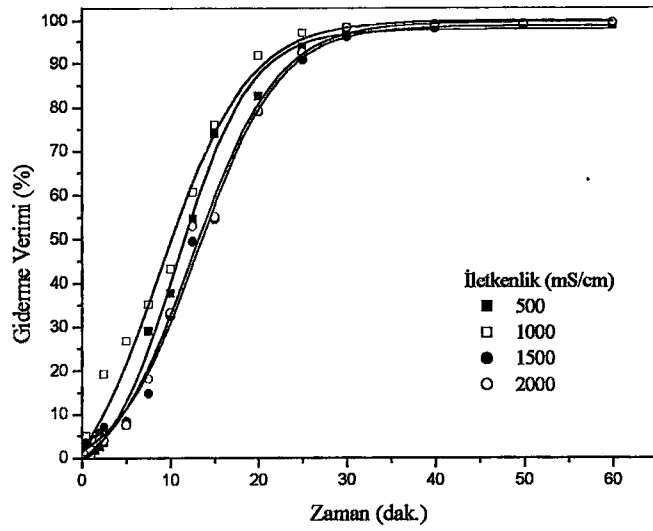
*Kullanılan birim : kgÇamur/m³ atık boya çözeltisi

5.3. EC Üzerine İletkenliğin Etkisi

Arıtmada çözeltinin iletkenliği elektrokimyasal prosesler için önemli bir faktördür. Çünkü böyle prosesler elektrot yüzeyinden çözeltiye ve çözelti içinde heterojen iyon transfer reaksiyonlarına dayanmaktadır (Robinson T. *et al.*,2001).Çözelti iletkenliğinin renk giderme verimine etkisini incelemek amacıyla boya çözeltisinin iletkenliği, NaCl destek elektroliti ilavesi ile 500-2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ aralığında incelenmiştir. Deney optimum pH değerleri (4-3), 15 mA/cm^2 akım yoğunluğu ve 500 mg/l başlangıç konsantrasyonu şartlarında gerçekleştirilmiştir. EC ile zamana bağlı olarak Dianix Navy S-2G 200 ve Disperse red 50 tekstil boyalarının giderimi Şekil 5.11(a-b). 'de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere farklı iletkenlik değerlerinde verim yüzdesinde benzerlik vardır.



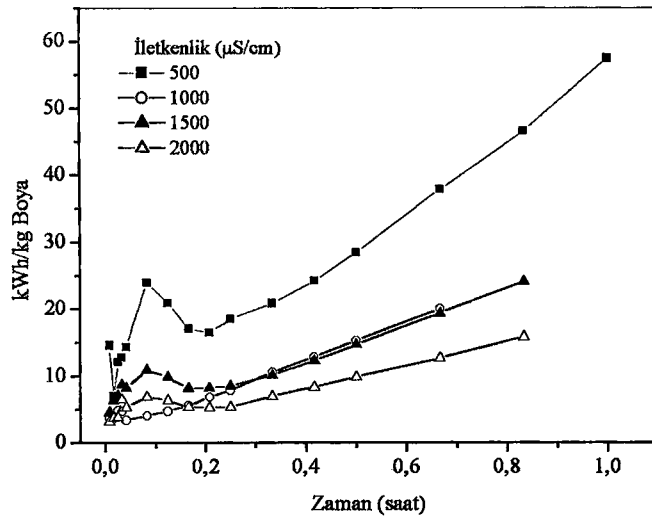
Şekil 5.11(a). Dianix Navy S-2G-200 'ün EC Üzerine İletkenliğin Etkisi



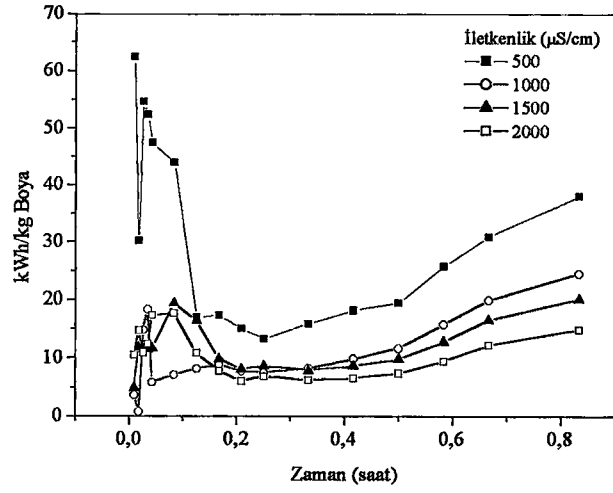
(b)

Şekil 5.11(b). Disperse Red 50 'in EC Üzerine İletkenliğin Etkisi

Şekil 5.12(a-b). 'de eşit süre, eşit akım yoğunluğu, eşit konsantrasyon ve farklı iletkenlik değerlerinde yapılan deneyler için enerji tüketimleri gösterilmiştir. Yapılan iletkenlik deneylerinde iletkenlik artışıyla elektrotlar arası potansiyel farkının azalmasından dolayı her bir deney için enerji tüketimi farklı gerçekleşmiştir. Şekillerden görüldüğü üzere iletkenlikteki artışa rağmen enerji tüketiminde azalma gözlenmiştir. Boyanın %70 'nin giderimi için gerekli enerji ihtiyacı 600-1500 kWh/kgBoya arasında değiştiği görülmüştür.

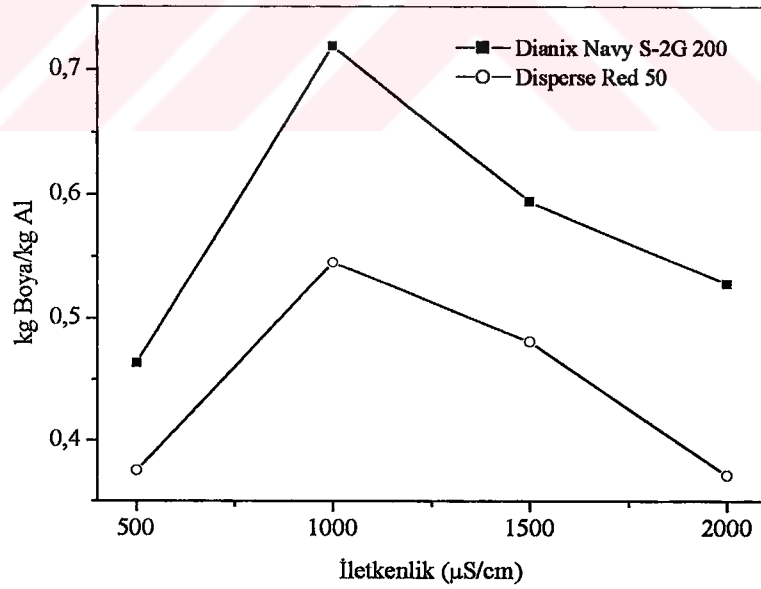


Şekil 5.12(a). Dianix Navy S-2G 200 İçin Farklı İletkenlik Değerlerinde Enerji Tüketimi

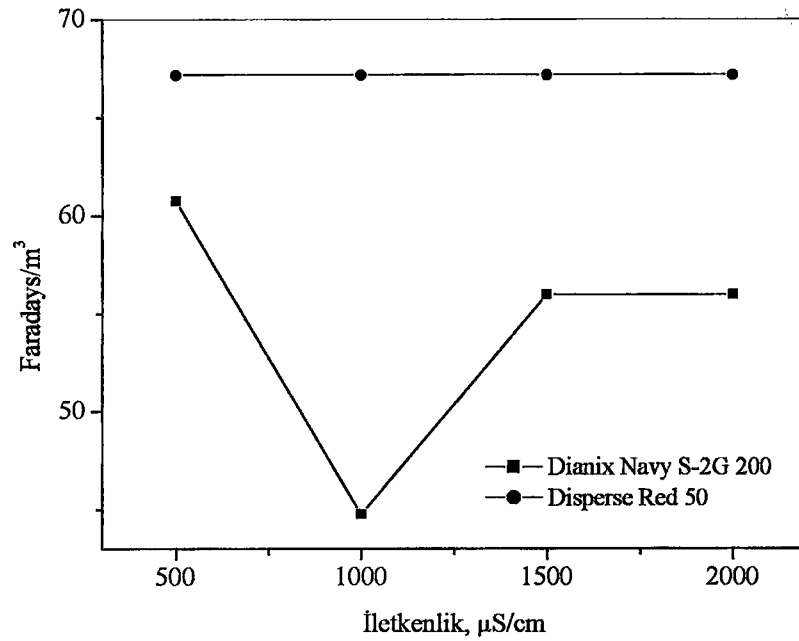


Şekil 5.12(b). Disperse Red 50 İçin Farklı İletkenlik Değerlerinde Enerji Tüketimi

Şekil 5.13. 'de iletkenliğin alüminyumun boya giderme kapasitesine etkisi ve Şekil 5.14.' te iletkenliğin faradaysa etkisi gösterilmektedir.



Şekil 5.13. Kullanılan Boyalar İçin Farklı İletkenliklerde Al Tüketim Miktarları



Şekil 5.14. Kullanılan Boyalar İçin Farklı İletkenliklerde Faradays

Deneylerin sonunda oluşan çamur miktarları ise Tablo 5.3. 'de verilmiştir.

Tablo 5.3. Farklı İletkenliklerde Oluşan Çamur Miktarı

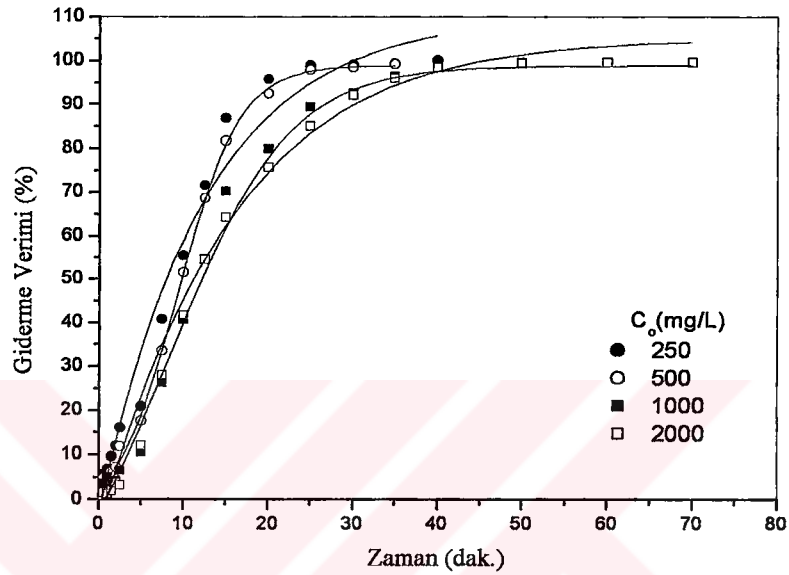
İletkenlik	Dianix Navy S-2G 200		Disperse Red 50	
	105 ⁰ C Kurutma*	650 ⁰ C Yakma*	105 ⁰ C Kurutma*	650 ⁰ C Yakma*
500	6,0214	5,7363	6,4872	6,0049
1000	6,3189	6,3189	6,8438	6,4128
1500	5,9937	5,6212	6,1347	5,9563
2000	6,4573	5,7571	6,7319	6,3066

*Kullanılan birim : kgÇamur/ m^3 atık boya çözeltisi

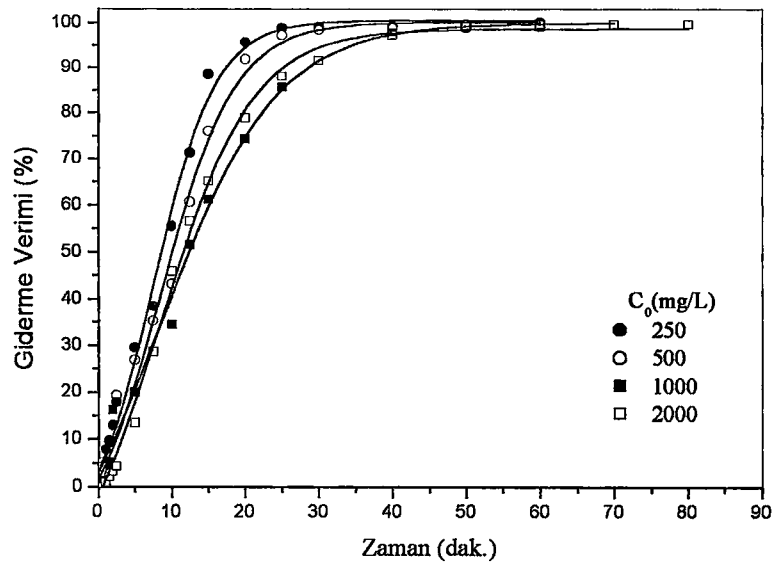
5.4. EC Üzerine Boya Konsantrasyonunun Etkisi

Elektrokoagülasyonun giderme verimi üzerine boya konsantrasyonunun etkisi 250-2000 mg/l boya konsantrasyon aralığında incelenmiştir. Deneyler optimum pH değerleri (4-3), 15 mA/ cm^2 akım yoğunluğu ve 1000 $\mu\text{S/cm}$ iletkenlik şartlarında gerçekleştirilmiştir. EC ile zamana bağlı olarak Dianix Navy S-2G 200 ve Disperse Red 50 dispers tekstil boyalarının giderimi sırasıyla Şekil 5.15(a-b) 'de

gösterilmiştir. Şekillerden de görüldüğü üzere sabit elektrokoagülasyon şartlarında renk giderme verimi boya konsantrasyonu arttıkça düşmektedir. Ayrıca şekillerden çıkan bir başka sonuç ise diğer incelenen parametrelerde olduğu gibi (pH ve akım yoğunluğu) her bir boya için 20 dakikalık sürede giderme veriminin hızlı, daha sonraki zamanda yavaş olduğu ve verimin %60 'nin üzerine ulaştığı görülmektedir.



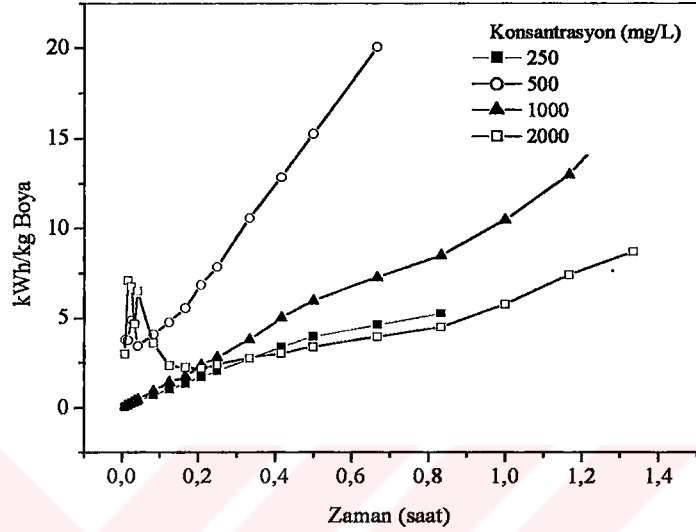
(a)



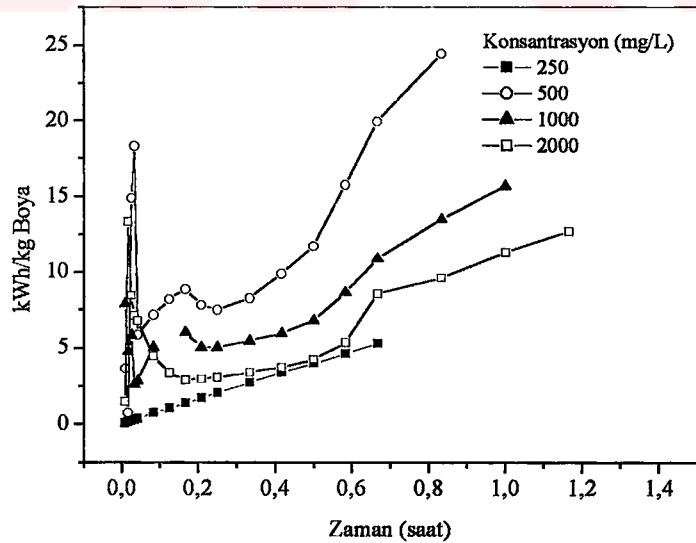
(b)

Şekil 5.15(a-b). Dispers Tekstil Boya Giderimi Üzerine Konsantrasyonun Etkisi

Şekil 5.16(a-b) 'de eşit çözelti iletkenliği, eşit süre, eşit akım yoğunluğu ve farklı konsantrasyonlarda yapılan deneyler için enerji tüketimleri gösterilmiştir. Şekillerden görüldüğü üzere konsantrasyondaki artış enerji tüketiminde artışa neden olduğu gözlenmiştir.

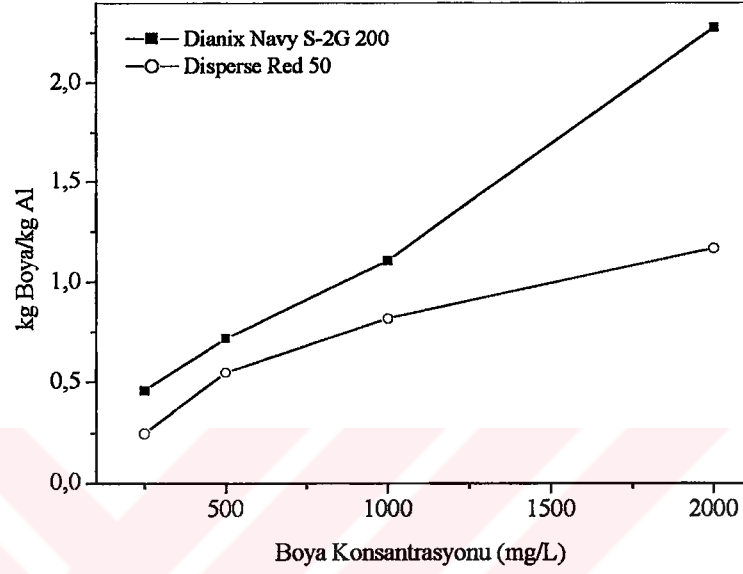


Şekil 5.16(a). Dianix Navy S-2G 200 İçin Farklı Konsantrasyonlarda Enerji Tüketimi

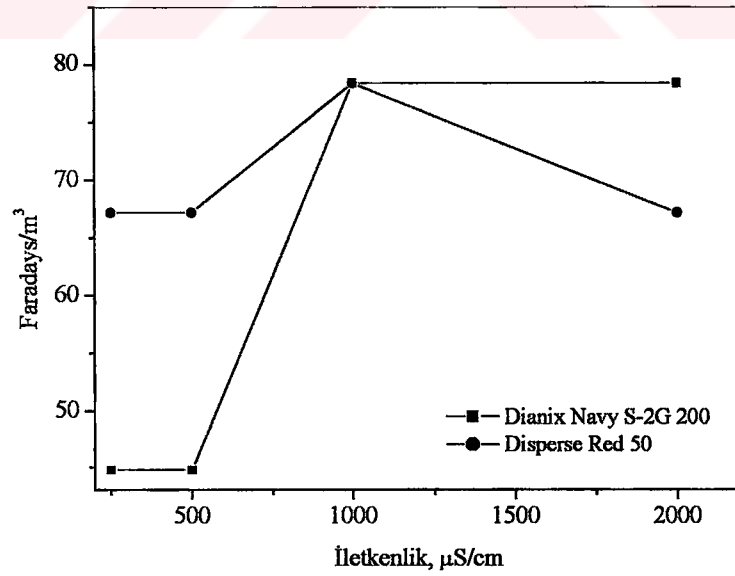


Şekil 5.16(b). Disperse Red 50 İçin Farklı Konsantrasyonlarda Enerji Tüketimi

Şekil 5.17. 'de her bir boya için başlangıç boya konsantrasyonunun alüminyumun boya giderme kapasitesine etkisi gösterilmiştir. Buradan başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça alüminyumun giderme kapasitesinin azaldığı görülmektedir.



Şekil 5.17. Kullanılan Boyalar İçin Farklı Konsantrasyonlarda Al Tüketim Miktarları



Şekil 5.18. Kullanılan Boyalar İçin Farklı Konsantrasyonlarda Faradays/m³ değerleri

Deneylerin sonunda oluşan çamur miktarları ise Tablo 5.4. 'te verilmiştir.

Tablo 5.4. Farklı Konsantrasyonlarda Oluşan Çamur Miktarı

C	Dianix Navy S-2G 200		Disperse Red 50	
	105 ⁰ C Kurutma*	650 ⁰ C Yakma*	105 ⁰ C Kurutma*	650 ⁰ C Yakma*
250	5,6347	5,0591	5,9724	5,6275
500	6,8945	6,3189	6,7849	6,4128
1000	7,0056	6,6372	6,7613	6,0655
2000	7,8634	7,0726	7,9442	7,2046

*Kullanılan birim : kgÇamur/m³atık boya çözeltisi

5.5. Kinetik Modelleme

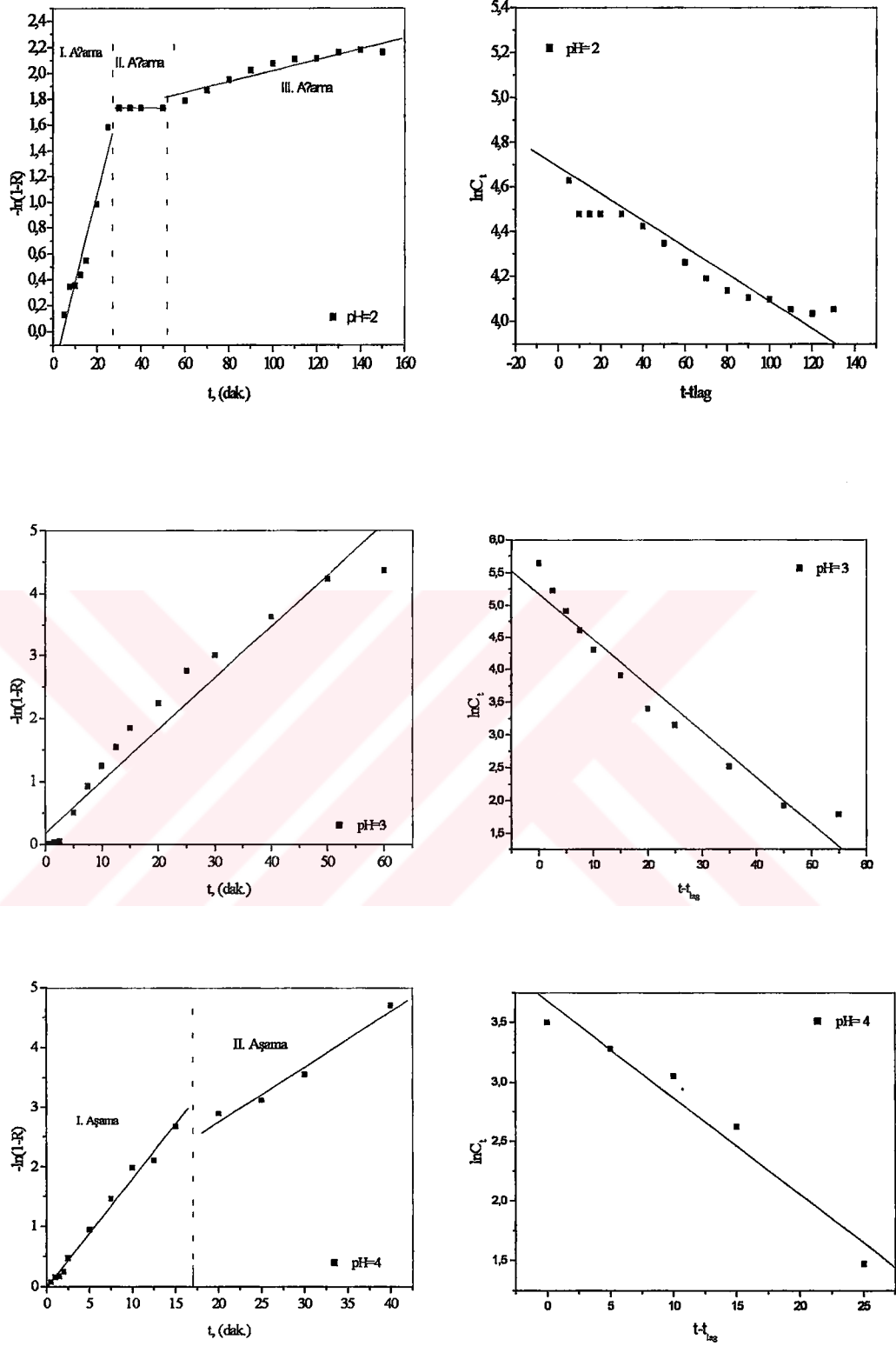
Farklı pH değerlerinde EC ile zamana bağlı olarak Dianix Navy S-2G 200 ve Disperse Red 50 boyalarının boya giderimi için elde edilen deneysel veriler lineerleştirilmiş birinci mertebe kinetik modellerine göre analiz edilmiş ve eşitliklere göre elde edilen ilişkileri sırasıyla Şekil 5.19(a-b) 'de gösterilmiştir.

$$\text{Birinci mertebeden kinetik eşitliği: } -\ln\left(1 - \frac{R}{100}\right) = k(t)$$

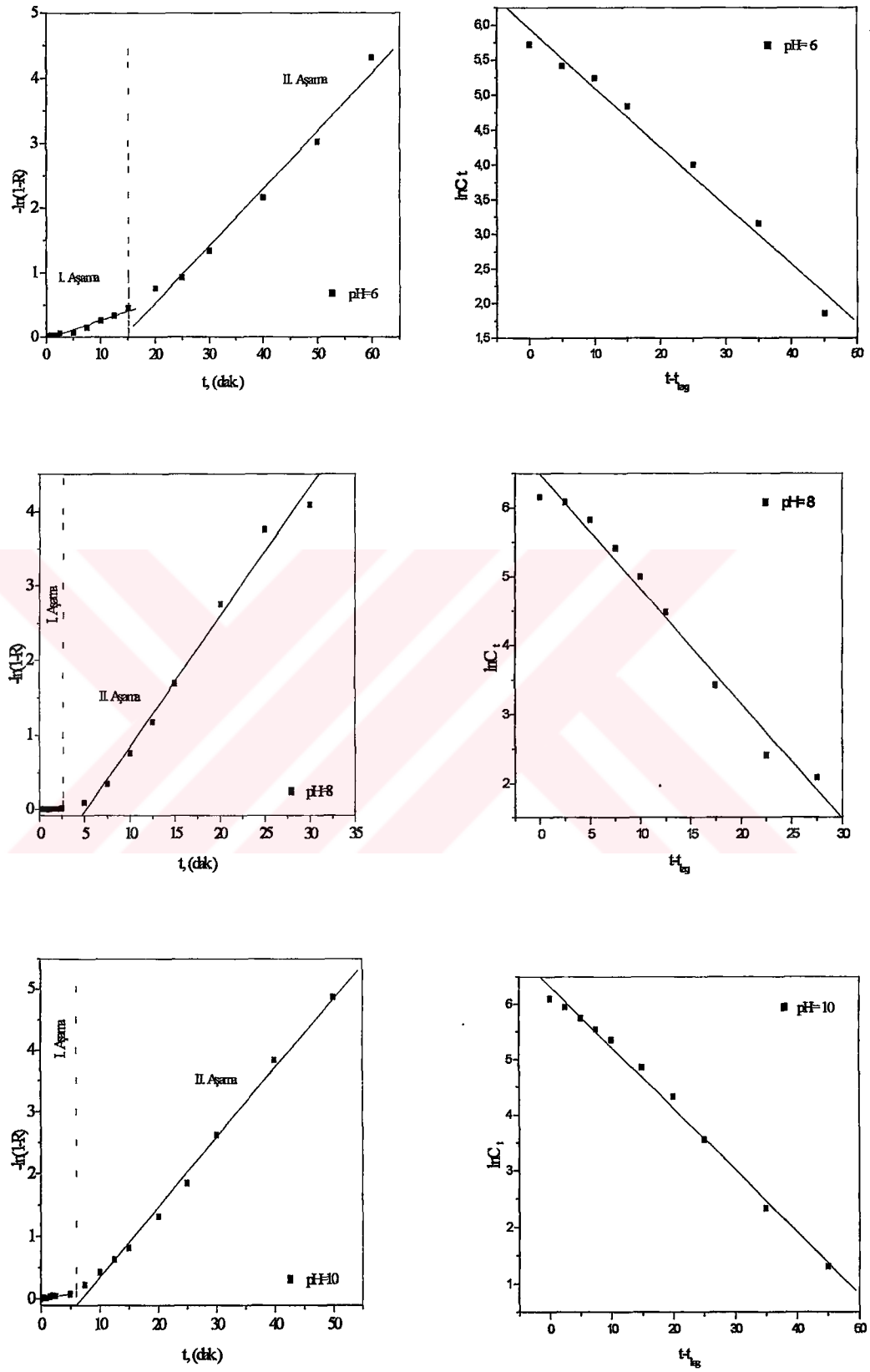
$$\ln(C) = -(k_1 + k_2)(t - t_{lag})$$

Bu şekiller incelendiğinde; boya giderimin başlangıç pH 2 değeri için boyalarda 3 aşamalı bir giderim düşünülmüş olup, diğer pH değerleri için bir (pH 3) veya 2 aşamalı bir giderimin söz konusu olduğu ifade edilmiştir(Şekil 5.19(a-b)).

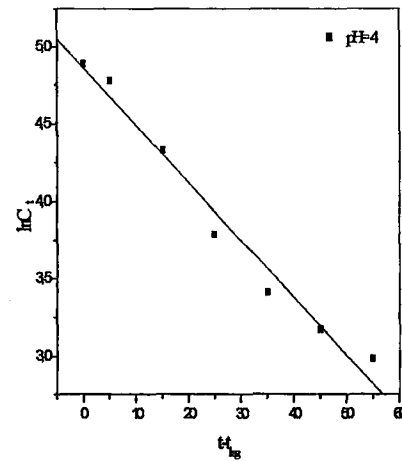
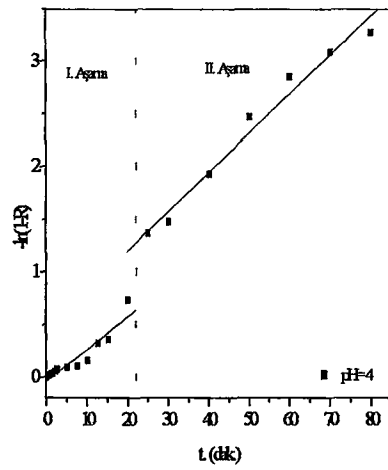
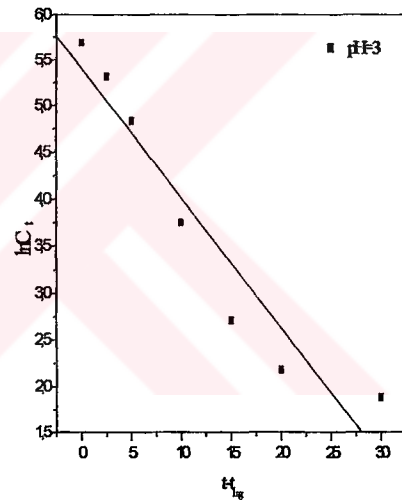
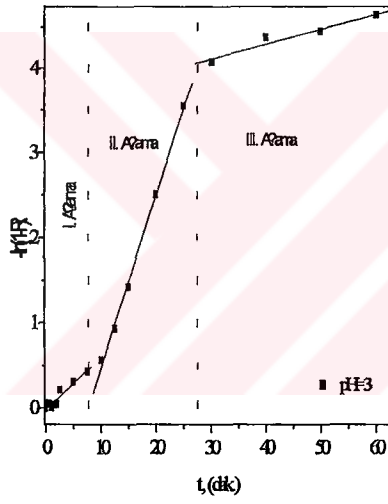
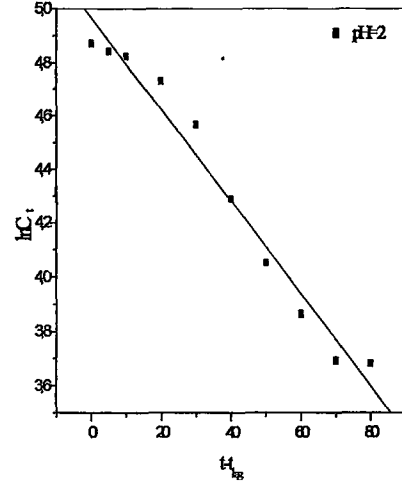
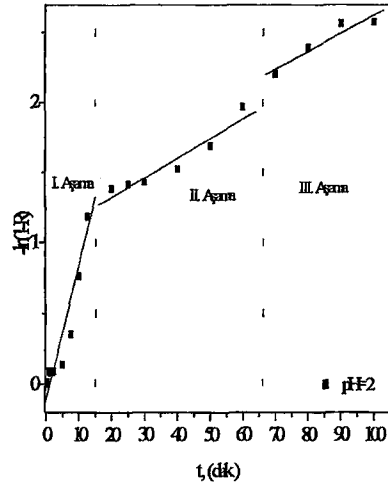
Lineerleştirilmiş birinci mertebe kinetik modellerine göre elde edilen kinetik sabitler ve korelasyon katsayıları sırasıyla Tablo 5.5 'te verilmiştir. Modele göre elde edilen korelasyon katsayıları oldukça yüksektir. Birkaç durum dışında r^2 değerleri >0.95 üzerindedir. Bu sonuçlar EC ile boya gideriminin birinci mertebe kinetik modeline uyduğunu göstermektedir.



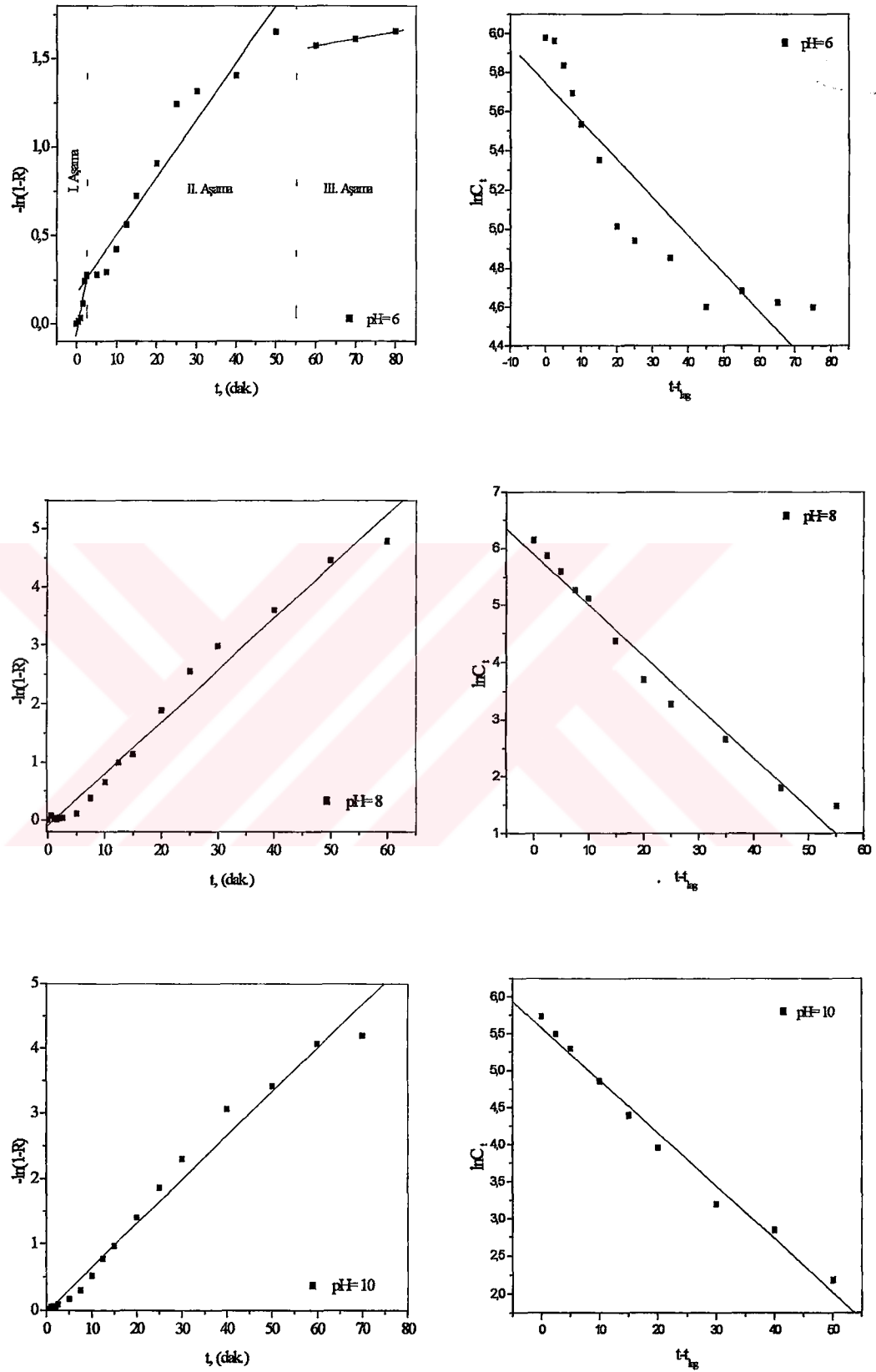
Şekil 5.19(a). Dianix Navy S-2G 200 İçin Farklı pH 'larda Kinetik Model-Zaman İlişkileri



Şekil 5.19(a). Dianix Navy S-2G 200 İçin Farklı pH 'larda Kinetik Model-Zaman İlişkileri(Devamı)



Şekil 5.19(b). Disperse Red 50 İçin Farklı pH 'larda Kinetik Model-Zaman İlişkileri



Şekil 5.19(b). Disperse Red 50 İçin Farklı pH 'larda Kinetik Model-Zaman İlişkileri
(Devamı)

Tablo 5.5. Farklı pH 'larda Elde Edilen Birinci Mertebe Kinetik Analiz

Sonuçları

Boya	pH	I. Aşama		II. Aşama		
		k	r^2	k_1	k_2	r^2
Dianix Navy S-2G 2000	2	0,29723	0,962	0,29723	4,98708	0,852
	3	0,18989	0,974	0,18989	5,36088	0,976
	4	0,011893	0,995	0,011893	3,70063	0,978
	6	0,0185	0,981	0,0185	5,96785	0,989
	8	0,00099	0,885	0,00099	6,48699	0,981
	10	0,01143	0,914	0,01143	6,30918	0,996
Disperse Red 50	2	0,10961	0,963	0,10961	5,07582	0,986
	3	0,01733	0,958	0,01733	5,42393	0,956
	4	0,03142	0,944	0,03142	4,89367	0,988
	6	0,03928	0,955	0,03928	5,78307	0,905
	8	0,08085	0,991	0,08085	5,98156	0,986
	10	0,02025	0,992	0,02025	5,60145	0,992

Farklı akım yoğunluklarında EC ile zamana bağlı olarak Dianix Navy S-2G 200 ve Disperse Red 50 boyalarının boya giderimi için elde edilen deneysel veriler lineerleştirilmiş birinci mertebe kinetik modellerine göre analiz edilmiştir. Lineerleştirilmiş birinci mertebe modellerine göre elde edilen kinetik sabitler ve korelasyon katsayıları sırasıyla Tablo 5.6' da verilmiştir. Denenen modellere göre elde edilen korelasyon katsayıları oldukça yüksektir. Birkaç durum dışında r^2 değerleri >0.90 üzerindedir. Bu sonuçlar EC ile boya gideriminin birinci mertebe kinetik modeline uyduğunu göstermektedir.

Tablo 5.6. Farklı Akım Yoğunluklarında Elde Edilen Birinci Mertebe Kinetik Analiz Sonuçları

Boya	AY	I. Aşama		II. Aşama		
		k	r^2	k_1	k_2	r^2
Dianix Navy S-2G 2000	2.5	0,00455	0,975	0,00455	5,7717	0,995
	5	0,2026	0,968	0,2026	5,8318	0,992
	10	0,18299	0,996	0,18299	6,35141	0,994
	15	0,01893	0,995	0,01893	3,70063	0,978
	20	0,21857	0,989	0,21857	5,21273	0,998
Disperse Red 50	2.5	0,01113	0,979	0,01113	5,42544	0,977
	5	0,11737	0,961	0,11737	3,90133	0,922
	10	0,00736	0,982	0,00736	5,16644	0,951
	15	0,01733	0,958	0,01733	5,42393	0,988
	20	0,33074	0,991	0,33074	6,61991	0,995

Farklı iletkenlik değerlerinde EC ile zamana bağlı olarak Dianix Navy S-2G 200 ve Disperse Red 50 dispers tekstil boyalarının boya giderimi için elde edilen deneysel veriler lineerleştirilmiş birinci mertebe kinetik modellerine göre analiz edilmiş olup kinetik sabitleri ve korelasyon katsayıları sırasıyla Tablo 5.7 'de verilmiştir. Denenen her iki modele göre elde edilen korelasyon katsayıları yüksektir. r^2 değerleri >0.90 üzerindedir.

Tablo 5.7. Farklı İletkenliklerde Elde Edilen Birinci Mertebe Kinetik Analiz Sonuçları

Boya	İletkenlik	I. Aşama		II. Aşama		
		k	r^2	k_1	k_2	r^2
Dianix Navy S-2G 2000	500	0,04215	0,990	0,04215	5,7500	0,954
	1000	0,01893	0,995	0,01893	3,70063	0,978
	1500	0,1405	0,979	0,1405	5,56735	0,954
	2000	0,00264	0,999	,00264	5,59692	0,963
Disperse Red 50	500	0,27639	0,976	0,27639	6,26979	0,999
	1000	0,01733	0,995	0,01733	5,42393	0,957
	1500	0,00735	0,957	0,00735	6,11631	0,983
	2000	0,00574	0,977	0,00574	5,46287	0,946

Farklı konsantrasyonlarda EC ile zamana bağlı olarak Dianix Navy S-2G boyaalarının boya giderimi için elde edilen deneysel veriler lineerleştirilmiş birinci mertebe kinetik modellerine göre analiz edilmiş olup kinetik sabitleri ve korelasyon katsayıları Tablo 5.8' de verilmiştir. Denenen her iki modele göre elde edilen korelasyon katsayıları yüksektir. r^2 değerleri >0.95 üzerindedir. Bu sonuçlar EC ile boya gideriminin birinci mertebe kinetik modeline uyduğunu göstermektedir.

Tablo 5.8. Farklı Konsantrasyonlarda Elde Edilen Birinci Mertebe Kinetik Analiz Sonuçları

Boya	C_0	I. Aşama		II. Aşama		
		k	r^2	k_1	k_2	r^2
Dianix Navy S-2G 2000	250	0,50097	0,962	0,50097	3,41266	0,960
	500	0,01893	0,995	0,01893	3,70063	0,978
	1000	0,17853	0,989	0,17853	6,77509	0,985
	2000	0,18825	0,990	0,18825	5,14468	0,957
Disperse Red 50	250	0,09903	0,982	0,09903	3,68287	0,981
	500	0,01733	0,958	0,01733	5,42393	0,957
	1000	0,10561	0,992	0,10561	6,43361	0,986
	2000	0,16894	0,995	0,16894	7,05857	0,970

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Elektrokoagülasyonda alüminyum elektrotlar kullanıldığında pH 'ı etkileyen önemli iki mekanizma; katotta oluşan OH^- iyonları pH 'ta artışa ve pH 9 'un üstündeki değerlerinde $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ üretimi için OH^- iyonlarının tüketilmesi pH 'ta azalışa neden olmaktadır. Böylece reaksiyon süresi boyunca artan veya azalan bir pH aralığı söz konusu olmaktadır. Boya giderme verimi açısından alüminyum monomerik türlerinin çökelme aralığı pH 4-5 ve polimerik türlerinin çökelme aralığı pH 5-6 arasından boya giderme verimi açısından uygun pH 'ın 3-6 aralığı olduğu görülmektedir.

Akım yoğunluğunu arttırmanın verimi arttırdığı fakat bir noktadan sonra bunun bir dengeye ulaştığı görülmüştür

İletkenlik artışıyla elektrotlar arası potansiyel farkının azalması sonucu anodik oksidasyon azalmakta ve boya giderme veriminde düşüş gözlenmektedir.

EC şartlarında renk giderme verimi boya konsantrasyonu arttıkça düşmektedir.

Bütün olarak düşündüğümüzde her parametre için EC ile dispers tekstil boyalarının arıtımında %90-95 'e varan giderme verimine ulaştığımız görülmüştür.

Farklı türdeki boyalar ve farklı özellikteki tekstil atıksuları için EC araştırılabilir. Farklı türdeki elektrotlar (demir anot, alüminyum katot) için EC 'nin verimi ve karakteri incelenebilir. Gerçek tekstil atıksuları için EC araştırılabilir. Farklı konsantrasyonlarda, molekül ağırlıklarında ve sınıflardaki boyaların karışımları için EC ile giderme verimleri incelenebilir.

KAYNAKLAR

- Arıcı, Y., (2000), *Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boyarmaddelerden Kaynaklanan Rengin Fenton Prosesi İle Giderilmesi*, Yük. Lis. Tezi, İTÜ Çevre Müh. Anabilim Dalı, İstanbul.
- Balasubramanian, N. and Madhavan, K., Arsenic removal from industrial effluent through electrocoagulation, *Chem. Eng. Technol.*, 24(2001), 519-521.
- Başıbüyük, M., Yüceer, A. ve Yılmaz, T., (1998), Tekstil atıksularında renk giderilmesinde kullanılan ileri teknolojiler, *Kayseri I. Atıksu Sempozyumu*, Kayseri, 82-86.
- Beck, E.C., Giannini A.P. and Ramirez, E.R., Electrocoagulation clarifies food wastewater, *Food Technol.*, 28(1974), 18-22.
- Benefield, L.D., Judkins, J.J.Jr. and Weand, L.B., (1982), *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*, Pretice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey.
- Brown D, Effects of colorants in the aquatic environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 13:139-147 (1987).
- Buckley, C.A., Membrane Technology For The Treatment Of Dyehouse Effluents. *Water Sci. And Tech.*, V.25, n.10. (1992)
- Can O. T., Alüminyum elektrotlar kullanarak tekstil atıksu v eboyalarının elektrokoagülasyon ile arıtımı, GYTE Müh. Ve Fen Bil. Ens., Yüksek Lisans Tezi, GEBZE 2002.
- Cames, M.C., Leclerc, J.P., Valentin, G., Rostan, A., Müller, P. and Lapicque F., Treatment of concentrated liquid wastes by electrocoagulation-electroflotation : toward a closer understanding of the technique, *Chimie Ingenieur Tech.*, 73(2001), 635-636.
- Carr K, Reactive dyes, especially bireactive molecules: Structure and synthesis, in *Modern Colorants: Synthesis and :Structure*, Ed by Peters AT and Freeman HS, Blackie Academic and Professional, London. pp 87-122 (1995).
- Chen X., Chen G. and Yue P.L., Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation, *Chem. Eng. Sci.*, 57(2002), 2449-2455.
- Chen, G., Chen, X., and Yue, P.L., Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation, *Sep. Purif. Technol.*, 19(2000a), 65-76.

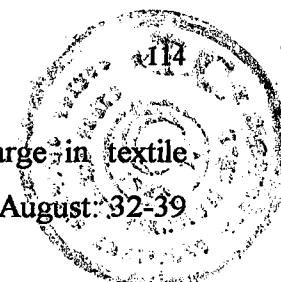
- Chen, G., Chen, X., and Yue, P.L., Electrocoagulation and electroflotation of restaurant wastewater, *J. Environ. Eng.*, 126(2000), 858-863.
- Ciardelli, G. and Ranieri, N., The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electroflocculation, *Water Res.*, 35(2001), 567-572.
- Collishaw P, Cunningham AD and Lindsay DP, The changing world textile market, in Book of Papers, 1992 International Conference and Exhibition, October 4-7 Atlanta, Georgia, American Association of Textile Chemists and Colourists. pp 6-69 (1992).
- Daneshvar, N., Ashassi-Sorkhabi H. and Tizpar A., Decolorization of orange II by electrocoagulation method, *Sep. Purif. Technol.*, 31(2003), 153-162.
- Demmin, T.R. and Uhrich, K.D., Improving carpet wastewaters treatment, *Amer. Dyestuff Repor.*, 77(1988), 13-18.
- Dieterich, A.E., (1906), *Electric Water Purifier*, USA patent No.823-671, June 19, 1906.
- Do, J.S. and Chen, M.L., Decolourization of dye-containing solutions by electrocoagulation, *J. Appl. Electrochem.*, 24(1994), 785-790.
- Dobolyi, E., Experiments aimed at the removal of phosphate by electrochemical methods, *Water Res.*, 12(1978), 1113-1116.
- Donini, J.C., Angle C.W., Kasperski, K.L., Preston, C.K., Kar, K.L., Hassan T.A. and Thind, S.S., (1992), The effect of different parameters on the optimisation of electrocoagulation, *Waste Process. Recycl. Miner. Metall. Ind.*, Proc. Int. Symp., 1, 113-124.
- Duffey, J.G., Electrochemical removal of heavy metals from wastewater, *Product Finishing*, August 1983, 72-82.
- Easton JR, The dye maker's view, in Colour In Dyehouse Effluent, Ed by Cooper P, Society of Dyers and Colourists, The Alden Press, Oxford. pp 9 – 21 (1995).
- EPA, (1993), Electro-pure alternating current electrocoagulation, *Emerging Technol. Summary*, EPA /540/s-93/504, p.5.
- Franco, N.B., (1974), Electrochemical removal of heavy metals from acid mine drainage, *EPA Rep.*, EPA-670 12-74-023, p.10.
- Furr, B.W., (1992) The use of an electrochemical cell to decolorize dye wastewater, *Book of papers of the Int. Conference and Exhibition, AATCC*, 18-41.

- Gregor, K.H. and Schwarzer, H., Oxidative Decolourization of Textile Wastewater with Advanced Oxidation Processes, *A paper presented at symposium, Varstvo voda in ciscenje odpadnih voda*, Portoroz, (1993)
- Gezergen Asma, S., (1998), *Tekstil Sanayi Atıksularının Arıtılması Üzerine Bir Araştırma*, Yük. Lis. Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D., Gebze, (1998)
- Gürses, G., Yalcin, M. and Dogan, C., Electrocoagulation of some reactive dyes: A statistical investigation of some electrochemical variables, *Waste Manag.*, 22(2002), 491-499.
- Han, M., Song, J. and Kwon, A., Preliminary investigation of electrocoagulation as a substitute for chemical coagulation, *Water Sci. Technol.*, 32(2002), 73-76.
- Holt, P.K., Barton, G.W. and Mitchell, C.A., Mathematical analysis of a batch electrocoagulation reactor, *Water Sci. Technol.*, 2 (2002), 65-71.
- Hosny, A.Y., Separation of oil from oil/water emulsions using an electroflotation cell with insoluble electrodes, *Filt. Sep.*, 29(1992), 419-423.
- Hosny, A.Y., Separation of oil from oil/water emulsions by electroflotation technique, *Sep. Technol.*, 6(1996), 9-17.
- İbrahim, M.Y., Mustafa, S.R., Fahmy, M.F.M. and Hafez, A.I., Utilization of electroflotation in remediation of oily wastewater, *Sep. Sci. Technol.*, 36(2001), 3749-3762.
- Kobyas, M., Can, O. T., Bayramoğlu, M., Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes, *GYTE*, 2003.
- Koparal, A.S. and Ögütveren, Ü.B., Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation, *J. Hazard, Mater.*, B89(2002), 83-94.
- Kural, E., (2000), *Tekstil Boyahane Atıksularının Nanofiltrasyon Membranları İle Geri Kazanımı ve Renk Giderimi*, Yük. Lis. Tezi, İ.T.Ü. Fen Bil. Ens. İstanbul.
- Külünk, A., (2000), *Tekstil Endüstrisinde Asit Boyarmaddelerden Kaynaklanan Rengin Fenton Prosesi ile Giderilmesi*, Yük. Lis. Tezi, İ.T.Ü. Fen Bil. Ens. İstanbul.
- Larue, O. and Vorobiev, E., Floc size estimation in iron induced electrocoagulation and coagulation using sedimentation data, *Int. J. Miner Proc.*, 1629(2003)1-15.
- Larue, O., Vorobiev E., Vu, C. and Durand, B., Electrocoagulation and coagulation

- by iron of latex particles in aqueous suspensions, *Sep. Purif. Technol.*, 31(2003)177-192.
- Lin, S.H. and Peng, C.F., Treatment of textile wastewater by electrochemical method, *Water Res.*, 28(1994), 277-282.
- Lin S. H. and Lin C. S., Reclamation of wastewater effluent from a chemical fiber plant, Department of Chemical Engineering , Yuan Ze University, Chungli 320, Taiwan, 1998.
- Mameri, L., Lounici, H., Belhocine, D., Grib, H., Piron, D.L. and Yahiat, Y., Defluoridation of Sahara water by small plant electrocoagulation using bipolar aluminium electrodes, *Sep. Purif. Technol.*, 24(2001), 113-119.
- Matis, K.A. and Zouboulis, A.I., (1995), *Electrolytic Flotation: An Unconventional Technique, Flotation Science and Engineering*, University of Newcastle Upon Tyne.
- Mills, D., A new process for electrocoagulation, *JAWWA*, 92(2000), 34-43.
- Matteson, M.J., Dobson, R.L., Glenn, Jr., R.W., Kukunoor, N.S., Waits, III. W.H. and Clayfield, E.J., Electrocoagulation and separation of aqueous suspensions of ultrafine particles, *Colloids Surf. A.*, 104(1995), 101-109.
- Mollah, M.Y.A., Schennach, R., Parga, J.R. and Cocke, D.L., Electrocoagulation (EC)-science and applications, *J. Hazard. Mater.*, B84(2001), 29-41.
- Müller K., (1992), *Electroflotation from the Double Layer to Troubled Waters*, in Oliver J., Murphy et al. (eds.), *Electrochemistry in Transition*, Plenum Press, New York.
- Namboodri, C.G. and Walsh, W.K., Ultraviolet light/hydrogen peroxide system for decolorizing spent reactive dye bath wastewater, *Am. Dyestuff Rep.*, 15, (1996), 32-45.
- Naumezyk, J., Szpyrkowicz, L. and Zilio-Grandi, F., Electrochemical treatment of textile wastewater, *Wat. Sci. Technol.*, 11(1994), 17-24.
- Oh SW, Kang MN, Cho CW and Lee MW, Detection of Carcinogenic amines from dyestuffs or dyed substrates. *Dyes and Pigments* 33:119-135 (1997).
- Öğütveren, B.Ü., Gönen, N. and Koparal, S., Removal of dye stuffs from wastewater: electrocoagulation of acilan blau using soluble anode, *J. Environ. Sci. Health.*, A27(1992), 1237-1247.

- Ögütveren, Ü.B. and Koparal, S., Electrochemical treatment of water containing dye-stuffs: Anodic oxidation of congo red and xiron blau 2RHD, *J. Environ. Stu.*, 42(1992), 41-52.
- Ölmez, T., (1999), *Tekstil Endüstrisinde Reaktif Banyolarda Ozon ile Renk Giderimi*, Yük. Lis. Tezi, İ.T.Ü. Fen Bil. Ens. İstanbul,.
- Özcan, Y., (1978) *Tekstil Elyaf Boyama Tekniği*, İ.Ü. Yayınları, Kimya Fakültesi Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul.
- Park, E., Giannini, R., Barnett, S.M. and Lee, C., Pollution prevention and biochemical oxygen demand reduction in a squid processing facility, *J. Cleaner Produc.*, 9(2001), 341-349.
- Phutdhawong, W., Chowwanapoonpohn, S. and Buddhasukh, D., Electrocoagulation and subsequent recovery of phenolic compounds, *Anal. Sci.*, 16(2000), 1083-1084.
- Picard, T., Cathalifaund-Feuillade, G., Mazet, M. and Vandensteendam, C., Cathodic dissolution in the electrocoagulation process using aluminium electrodes, *J. Environ. Monit.*, 2(2000), 77-80.
- Pittroff, M, Gregor, KH., Decolorisation of Waste Waters by UV-Radiation with Hydrogen Peroxide, *Melliand English 6, Translation of Melliand Textilberichte* 73,526, (1992)
- Pletcher, D. and Walsh F.C., (1990), *Industrial Electrochemistry*, The Universty Press, Cambridge.
- Pouet, M.F. and Grasmick, A., Urban wastewater treatment by electrocoagulation and flotation, *Water Sci. Technol.*, 31(1995), 275-283.
- Pulgarin, J., Adler, N., Peringer, P. and Comninellis, C., Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment, *Wat. Res.* 28(1994), 887-893.
- PWS (Powell water Systems Inc.), (2003), www.powelwater.com/ec-overview.html, electrocoagulation us and world widw patents and patents ending .
- Rajeshwar, K., Ibanez J.G. and Swai, G.M., Electrochemistry and the environment, *J. Appl. Electrochem.*, 24(1994), 1077-1091.
- Rebhun, M. and Lurie, M., Control of organic matter by coagulation and floc separation, *Wat. Sci. Technol.*, 27(1993), 1-20.

- Robinson, T., McMullan G., Marchant R., Nigam P., Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technol.* 77,247-255,2001.
- Romanov, A., Kobya, M., Dımoğlu, A., (2000), Atıksulardaki kolloidal partiküllerin elektroflotokoagülasyonla giderimi, *İTÜ 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu*, İstanbul, 67-74.
- Sanfan, W., Studies on economic property of pretreatment process of brackish water using EC method, *Desanilation*, 82(1991), 359-363.
- Sanfan, W. and Quinlai, W., Experimental studies on pretreatment process of brackish water using EC method, *Desanilation*, 66(1987), 353-364.
- Scott, K., *Electrochemical Processes of Clean Technology*, Cambridge.UK, The Royal Society of Chemistry, pp.12-62(1995).
- Shen, F., Chen, X., Gao, P. and Chen, G., Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater, *Chem. Eng. Sci.*, 58(2003), 987-993.
- Shore J (Ed), *Colorants and Auxiliaries: Organic Chemistry and Application Properties*, Volume 1, Colorants, Society of Dyers and Colourists, Bradford (1990).
- Shu, H.Y., and Huang, C.R., Ultraviolet Enhanced Oxidation for Color Removal of Azo Dye Wastewater, *American Dyestuff Reporter*, 30-34, (1995)
- Slokar, Y.M., Marechal, A.M.L., Methods of decoloration of textile wastewaters. *Dye Pig.* 37, 335-356,1998.
- Sözbir M., Demir Elektrotlar kullanılarak tekstil atıksu ve boyalarının elektrokoagülasyon ile arıtımı, GYTE Müh. Ve Fen Bil. Ens., Yüksek Lisans Tezi, GEBZE 2002.
- Steenkenrichter I and Kermer WD, Decolorizing textile effluents. *Journal of the Society of Dyers and Colourists* 108:182-186 (1992).
- Strickland, A.F. and Perkins, WS., Decoloration of continuous dyeing wastewater by ozonation, *Textile Chemist and Clorist*, 27(5), 11, (1995)
- Szpyrkowicz, L., Naumcazyk, J. and Zilio Grandi, F., Electrochemical treatment of tannery wastewater, *Wat. Res.*, 29(1995), 517-524.
- Takımcı, F., (1996), *Azo boyası içeren tekstil atıksuyunun anaerobik olarak arıtılması ve renk giderimi*, Yük. Lis. Tezi, İ.T.Ü. Fen Bil. Ens. İstanbul.



- Thakur BD, Joshi M, Chakraborty M and Pathak S, Zero discharge in textile processing through TDS control. *American Dyestuff Reporter* August: 32-39 (1994).
- Thebault, P., Cases, J.M. and Fiessinger, F., Mechanism underlying the removal of organic micropollutants during flocculation by an aluminium or iron salt, *Water Res.*, 15(1981), 183-189.
- Tünay, O., (1996), *Endüstriyel Kirlenme Kontrolü*, İTÜ Yayınları, İstanbul.
- Tsai, C.T., Lin, S.T., Shue, Y.C. and Su, P.L., Electrolysis of Soluble organic matter in leachate from landfills, *Water Res.*, 31(1997), 3073-3081.
- Upton J and Churchley J, Latest developments in textile colour removal case studies, Paper presented at WEFTEC Speciality Conference on Industrial Waste, Nashville, September (1997).
- Uygun R., Demir ve alüminyum elektrotlar kullanılarak tekstil boyalarının Elektrokoagülasyon ile arıtımı, GYTE Müh. Ve Fen Bil. Ens., Yüksek Lisans Tezi, GEBZE 2002.
- Vik, E.A., Carlson, D.A., Eikum, A.S., and Gjessing, E.T., Electrocoagulation of potable water, *Water Res.*, 18(1984), 1355-1360.
- Vlyssides, A.G., Karlis, P.K. and Zorpas, A.A., Electrochemical oxidation of noncyanide strippers wastes, *Environ. Internat.*, 25(1999), 663-670.
- Vlyssides, A.G., Papaioannou, D., Laizidoy, M., Karlis, P.K. and Zorpas, A.A., Testing an electrochemical method for treatment of textile dye wastewater, *Waste Manag.*, 20(2000), 569-574.
- Vlyssides, A.G., Karlis, P., Laizidoy, M., Zorpas, A. and Arapoglou, D., Treatment of leachate from a domestic solid waste sanitary landfill by an electrolysis system., *Environ. Technol.*, 22(2001), 1467-1476.
- Waters BD, The regulator's view, in *Colour in Dyehouse Effluent*, Ed by Cooper P, Society of Dyers and Colourists, The Alden Press, Oxford. pp 22-30 (1995).
- Watson J, Textiles and environment, Special Report No 2150, The Economist Intelligence Unit, London (1991).
- Woytowich, D.L., Dalymple, C.W. and Britton, M.G., Electrocoagulation (CURE) treatment of ship bilgewater for the U.S. coast Guard in Alaska, *J. Marine Technology Society.*, 27(1993), 62-75.
- Xiong, Y., Strunk, P.J., Xia, H., Zhu, X. and Karlsson, H.T., Treatment of dye wastewater containing acid orange II using a cell with three-phase three-



dimensional electrode, *Water. Res.*, 35(2001), 4226-4230.

Xu, L.(1997), Characterization and by-product recovery from egg processing plant wastewaters using precipitation/coagulation, ultrafiltration and electrocoagulation pretreatments Ph.D. Dissertation, North Carolina State University, Raleigh, CN.

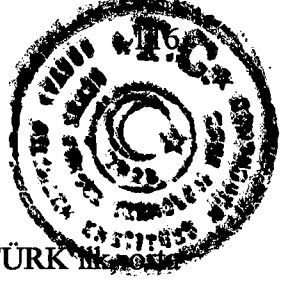
Yalçın, F., (1998), *Membran Proseslerle Endüstriyel Atıksularda Renk Giderimi*, Yük. Lis. Tezi, İ.T.Ü. Fen Bil. Ens. İstanbul.

Yokovlev, S. V., Krosnobaradko, S. G. and Svetoshova, E. S., Electrochemical decolourization of organic dye containing wastewaters, *Khim Tekhnol Vody.*, 10 (1988), 226.

Zhu, Y., Lu, D., Zhang, Y., Lin, J. and Lin, M., The study of the electrolysis coagulation process using insoluble anodes for treatment of printing and dyeing wastewater, *Water Treat.*, 6(1991), 227-236.



ÖZGEÇMİŞ



1979 yılında Trabzon 'un Vakfikebir ilçesinde doğan Elif ŞENTÜRK İlk ve lise öğrenimini Vakfikebir' de tamamladı. 2000 yılında Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü 'nde lisans öğrenimini tamamladı. 2001-2002 yılı güz döneminde Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü' nde yüksek lisans öğrenimine başladı. Aynı dönemde araştırma görevlisi olarak atandı. Halen bu görevine devam etmektedir.

