

12026



T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BOYA İÇEREN ATIKSULARIN HİBRİD
FOTO-ELEKTROKİMYASAL YÖNTEM
İLE ARITIMI

Metin ŞAHİN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

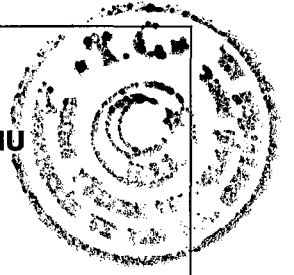
TEZ DANIŞMANI
Prof.Dr. Anatoly DIMOGLO

GEBZE
2005



**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ
ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU



Metin ŞAHİN' in tez çalışması, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 20.06.2005 Tarih ve 2005/22 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) :Prof. Dr. Anatoly DIMOGLO

ÜYE

:Yrd. Doç. Dr. Cengiz YATMAZ

ÜYE

:Yrd. Doç. Dr. Sevil VELİYEVA

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...25.07.2005... Tarih ve ...2005/26... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

Yrd. Doç. Dr. Ahmet ÇAMUR
GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri
Enstitüsü Yönetim Kurulu Başkanı



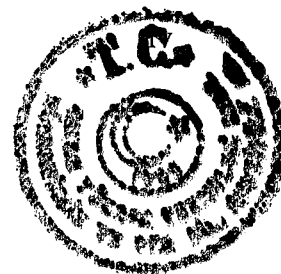
ÖZET

Laboratuvar ortamında Fe ve Al elektrotlar kullanılarak, elektrokoagülatörde $\text{Fe}^{+2}_{(\text{aq})}$ ve $\text{Al}^{+3}_{(\text{aq})}$ çözeltileri üretilmiştir. Tekstil endüstrisinde kullanılan, Remazol Black NF ve Sirius red F3B reaktif boyalarından 50-100-200-300-400 mg/L konsantrasyonlarda hazırlanan sentetik çözeltiler kullanılarak, $\text{Fe}^{+2}_{(\text{aq})}$ ve $\text{Al}^{+3}_{(\text{aq})}$ çözeltileri ile kesikli reaktörde koagüle edilerek renk giderim verimleri incelenmiştir. Kullanılan $\text{Fe}^{+2}_{(\text{aq})}$ ve $\text{Al}^{+3}_{(\text{aq})}$ çözeltileri konsantrasyonları sırası ile 2.1 g/L ve 1.5 g/L olarak ölçülmüştür. $\text{Fe}^{+2}_{(\text{aq})}$ ile yapılan koagülasyon işleminde pH 8.5-9.0, $\text{Al}^{+3}_{(\text{aq})}$ ile yapılanda ise pH 7-7.5 arasında belirlenmiştir.

Ayrıca laboratuvar ölçekli bir foto-elektrokoagülasyon reaktörü kullanılarak sentetik atıksularda ve model sistemlerde dispers koloidal partiküllerin giderimi ve giderimi üzerine etki eden parametreler incelenmiştir. Elektrokoagülasyon işleminde alüminyum elektrotlar kullanılmış olup akım verimi $1.85\text{mA}/\text{cm}^2$ olarak hesaplanmıştır. Foto-elektrokoagülasyon sisteminde farklı ışık şiddetlerinde olan UV-A ve UV-C lambaları kullanılmış, aynı konsantrasyonlarda sentetik boya çözeltileri arıtımı üzerine etkileri incelenmiştir.

Koagülasyon deneyleri sonucunda $\text{Fe}^{+2}_{(\text{aq})}$ ile giderimde her iki boya için verim %99 seviyelerinde olurken, $\text{Al}^{+3}_{(\text{aq})}$ ile giderimde Sirius red F3B boyasından oluşan sentetik atıksu giderim verimi %99 mertebesinde oluşurken, Remazol Black NF ile giderim verimi %85 mertebelerinde gerçekleşmektedir.

Foto-elektrokoagülasyon reaktörü kullanılarak yapılan deneylerde elektrokoagülasyon prosesini katkısı yanında, UV-A ve UV-C lambalarının kullanımı sonucu renk giderim verimine etkili bir katkı sağlamadığı da tespit edilmiştir. Sirius red F3B kullanıldığında giderim verimi %99 olurken, Remazol Black NF ile %80 seviyelerinde olmaktadır. Ayrıca NaCl ilavesinin sisteme etkileri incelenmiş olup iletkenliğin artması sonucu sistemin koagülasyon prosesinin oluşum süresini azaldığı tespit edilmiştir.



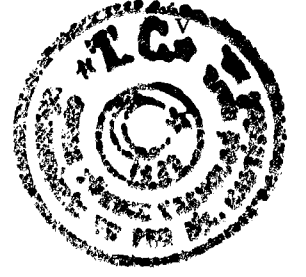
SUMMARY

$\text{Fe}^{+2}_{(\text{aq})}$ and $\text{Al}^{+3}_{(\text{aq})}$ solutions were produced in the electrocoagulator by use of Fe and Al electrodes in the laboratory environment. Using synthetic solutions prepared in concentrations of 50-100-200-300-400 mg/L from Remazol BlackNF and Sirius Red F3B reagent dyes that are used in the textile industry, color removal efficiencies were examined by coagulation in the cut reactor with the $\text{Fe}^{+2}_{(\text{aq})}$ and $\text{Al}^{+3}_{(\text{aq})}$ solution used were measured as 2.1 g/L and 1.5g/L consecutively. The pH value was determined to be between 8.5-9.0 in the coagulation process carried out with $\text{Fe}^{+2}_{(\text{aq})}$ and pH between 7-7.5 in that made with $\text{Al}^{+3}_{(\text{aq})}$.

Also, a laboratory-scale photo-electrocoagulation reactor was used to examine the removal of disperse colloidal particles in synthetic wastewater and model systems and the parameters affecting their removal. Aluminum electrodes were used in the electrocoagulation process and the current efficiency was calculated to be 1.85mA/cm². In the photo-electrocoagulation system, UV-A and UV-C lamps with different light intensities were used, and their effects on the purification of synthetic dye solution were examined.

As a result coagulation test, the removal efficiency for $\text{Fe}^{+2}_{(\text{aq})}$ was found to be at levels around 99% for both dyes, while the synthetic wastewater removal efficiency for $\text{Al}^{+3}_{(\text{aq})}$ of the Sirius Red F3B dye was around %99 and the removal efficiency with Remazol BlackNF was around 85%.

The tests carried out by use of photo-electrocoagulation reactor revealed that UV-A and UV-C lamps made no effective contribution to the color removal efficiency, besides their contribution to the electrocoagulation process. The removal efficiency is 99% when Sirius Red F3B is used, whereas it is 80% with Remazol BlackNF. Also the effects of NaCl addition to the system were examined and it was determined to decrease the system's coagulation process formation time as a result increased conductivity.



TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında ilgi ve yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Anatoly DİMOGLO 'ya,

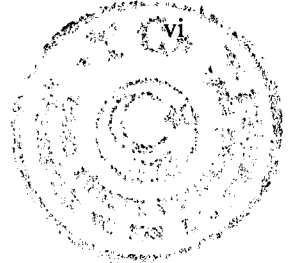
Ayrıca çalışmam esnasında bilgilerini benden esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Cengiz YATMAZ 'a

Tezi hazırlamam sırasında büyük yardımını gördüğüm Canan TURGUT 'a,

Tüm hayatım boyunca bana maddi ve manevi her konuda yardımcı olan ve sevgilerini hep hissettiğim sevgili aileme,

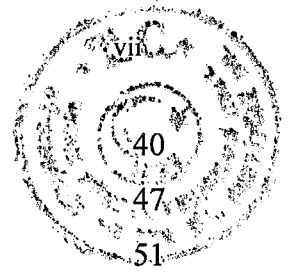
Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ



Sayfa

ÖZET	iii
SUMMARY	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
TABLolar DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amacı	1
2. TEKSTİL ATIKSULARI ARITIM TEKNOLOJİLERİ	3
2.1. Tekstil Boyaları ve Özellikleri	3
2.1.1. Çözünürlük Özelliklerine Göre Boyar Maddeler	4
2.1.2 Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler	5
2.1.3 Kimyasal Yapısına Göre Boyar Maddeler	9
2.1.3.1. Reaktif Tekstil Boyaları ve Özellikleri	10
2.2. Tekstil Atıksularının Özellikleri ve Arıtım Metotları	15
2.2.1. Tekstil Atıksularının Adsorpsiyon ile Arıtımı	19
2.2.2. Tekstil Atıksularının Elektrokoagülasyon ile Arıtımı	20
2.2.3. Tekstil Atıksularının Kimyasal İndirgeme ile Arıtımı	21
2.2.4. Tekstil Atıksularının Membran Prosesler ile Arıtımı	21
2.2.5. Tekstil Atıksularının Kimyasal Oksidasyonu	23
2.2.6. Tekstil Atıksularının Biyolojik Oksidasyonu	27
3. ELEKTROKİMYASAL ARITIM PROSESLERİ	29
3.1. Faraday Kanunu ve Akım Verim İlişkisi	32
3.2. Elektrokimyasal Atıksu Arıtım Prosesleri	33
3.2.1. Elektrokoagülasyon Prosesi	34



3.2.1.1. Elektrokoagülasyonda Hücrelerin Dizaynı	40
3.2.1.2. Elektrokoagülasyonu Etkileyen Faktörler	47
3.2.1.3. Elektrot Materyali	51
3.2.1.4. Elektrokoagülasyon ile Arıtım	51
3.2.1.5. Elektrokoagülasyon Tekniğinin Avantaj ve Dezavantajları	52
3.2.2. Elektroflotasyon	53
3.2.2.1. Elektroflotasyonu Etkileyen Faktörler	53
3.2.2.2. Diğer Flotasyon Teknikleri ile Karşılaştırma	55
3.2.3. Elektrooksidasyon	56
3.2.3.1. Dolaylı Elektrooksidasyon Prosesi	57
3.2.3.2. Direk Anodik Oksidasyon	58
3.2.3.3. Elektrooksidasyon Örnek Dizaynı	59
4. MATERYAL VE METOD	62
4.1. Reaktif Azo Boya Yapıları	62
4.2. Kullanılan Pilot Tesisler	63
4.3. Deneysel İşlemler	67
4.4. Boya Konsantrasyonunun Belirlenmesi	68
4.5. Kullanılan Hesaplamalar	71
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	73
5.1. Kesikli Reaktörde Koagülasyon Deneyleri	73
5.2. Foto-elektrokoagülasyon Deneyleri	78
5.2.1. Reaktörde NaCl Etkisi	78
5.2.2. Reaktöre Foton Etkisi	80
5.2.3. UV-A ve UV-C Lambalarının Karşılaştırılması	83
5.3. Reaktörde Elektrik Tüketimi ve Kullanılan Elektrik Miktarı	88
6. SONUÇLAR	90
KAYNAKLAR	92
ÖZGEÇMİŞ	97

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ



<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>	<u>Birim</u>
C_0	Boyanın deneye başlangıç konsantrasyonu	[mg/l]
C_t	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]
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	Elektrotun relatif madde miktarı	g/cm ²
MA	Molekül ağırlığı	[g]
n	Çözünen metalin tesir değeri	[-]
N	Oksidasyon/redüksiyon reaksiyonunda elektron sayısı	[-]
pH	Çözeltideki hidrojen iyonu konsantrasyonu	[-]
Q	Elektrik miktarı	
q	Akımın miktarı (yük)	C
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]
w	Elektrik tüketimi	(kw/m ³)
W	Çözünen elektrot madde miktarı	M/cm ²
μ_{AP}	Uygulanan aşırı potansiyel	V
μ_K	Kinetik aşırı potansiyel	V
μ_{Mt}	Aşırı potansiyel konsantrasyonu	V
μ_{IR}	Çözelti direncinden kaynaklanan aşırı potansiyel	V

ŞEKİLLER DİZİNİ



Şekil

3.1.	Tipik bir atıksu arıtma sisteminin şematik akış diyagramı ve EK ile değiştirilebilecek kompleks prosesler	30
3.2.	Elektrokoagülasyon ünitesi	34
3.3.	Uzun düşey plaka elektrotlu EK reaktörünün şematik akış diyagramı	42
3.4.	Uzun yatay plaka elektrotlu EK reaktörünün şematik akış diyagramı	44
3.5.	Paralel kısa yatay plaka elektrotlu EK hücresi şematik akış diyagramı	45
3.6.	Gözenekli, düz ve yatay, paralel plaka elektrotlu EK reaktörünün şematik diyagramı	45
3.7.	Sacrificial elektrot olarak iki eş merkezli elektrotlu EK reaktörünün şematik diyagramı	47
3.8.	Elektroflotasyon için konvansiyonel elektrotların düzenlenmesi	54
3.9.	Elektroflotasyon için yeni elektrotların düzenlenmesi	55
3.10.	Elektroflotasyon için alternatif elektrotların düzenlenmesi	55
3.11.	Silindirik elektrotlu reaktör	59
3.12.	Dolgu yataklı elektrokimyasal reaktör	59
3.13.	Bi-polar damlatmalı kule elektrokimyasal reaktörü	60
4.1.	Kullanılan tekstil boyalarının kimyasal yapıları, molekül formülleri ve molekül ağırlıkları	63
4.2.	Zamana bağlı olarak Fe elektrot kullanılan bir elektrokoagülatörde akım yoğunluğu ile elektrotlarda çözünen Fe^{+2} konsantrasyonu	63
4.3.	Pilot ölçekli Fe elektrotlu elektrokoagülatör	64
4.4.	Zamana bağlı olarak Al elektrot kullanılan bir elektrokoagülatörde akım yoğunluğu ile elektrotlarda çözünen Al^{+3} konsantrasyonu	64
4.5.	Pilot ölçekte Al elektrotlu bir elektrokoagülatör	65
4.6.	Deneylerde kullanılan Foto-elektrokoagülasyon reaktörü	67
4.7.	Sirius red F3B (Direct Red 80) için dalga boyu-absorbans eğrisi	69
4.8.	Remazol Black NF için dalga boyu-absorbans eğrisi	69
4.9.	Remazol BlackNF için absorbans-konsantrasyon arasındaki kalibrasyon eğrisi ($\lambda = 585 \text{ nm}$)	70

4.10.	Remazol BlackNF için absorbans-konsantrasyon arasındaki kalibrasyon eğrisi($\lambda=495$ nm)	65
4.11.	Sirius red F3B için absorbans-konsantrasyon arasındaki kalibrasyon eğrisi ($\lambda=525$ nm)	71
5.1.	Sirius red F3B boyasının $Al^{+3}_{(aq)}$ ile koagülasyonu sonucu Al^{+3} konsantrasyonu-renk giderim verimi ilişkisi (525nm)	74
5.2.	Remazol BlackNF boyasının $Al^{+3}_{(aq)}$ ile koagülasyonu sonucu Al^{+3} konsantrasyonu-renk giderim verimi ilişkisi (495nm)	74
5.3.	Remazol BlackNF boyasının $Al^{+3}_{(aq)}$ ile koagülasyonu sonucu Al^{+3} konsantrasyonu-renk giderim verimi ilişkisi (585nm)	75
5.4.	Sirius red F3B boyasının $Fe^{+2}_{(aq)}$ ile koagülasyonu sonucu Fe^{+2} konsantrasyonu-renk giderim verimi ilişkisi (525nm)	76
5.5.	Remazol BlackNF boyasının $Fe^{+2}_{(aq)}$ ile koagülasyonu sonucu Fe^{+2} konsantrasyonu-renk giderim verimi ilişkisi (495nm)	77
5.6.	Remazol BlackNF boyasının $Fe^{+2}_{(aq)}$ ile koagülasyonu sonucu Fe^{+2} konsantrasyonu-renk giderim verimi ilişkisi (585nm)	77
5.7.	Aynı sentetik boya çözeltisine NaCl eklenmesi sonucu zaman-renk giderim verimi ilişkisi	79
5.8.	Foto-elektrokoagülasyon ile Remazol BlackNF boyasının zaman- renk giderim verimi grafiği (495nm UV-C)	80
5.9.	Foto-elektrokoagülasyon ile Remazol BlackNF boyasının zaman- renk giderim verimi grafiği (585nm UV-C)	81
5.10.	Foto-elektrokoagülasyon ile Remazol BlackNF boyasının zaman-renk giderim verimi grafiği (495nm UV-A)	81
5.11.	Foto-elektrokoagülasyon ile Remazol BlackNF boyasının zaman-renk giderim verimi grafiği (585nm UV-A)	82
5.12.	Foto-elektrokoagülasyon ile Sirius red F3B boyasının zaman-renk giderim verimi grafiği (525nm UV-A)	82
5.13.	Foto-elektrokoagülasyon ile Sirius red F3B boyasının zaman-renk giderim verimi grafiği (525nm UV-C)	83
5.14.	Remazol BlackNF boyası 300ppm konsantrasyonda UV-A ve UV-C lambaları kullanılarak renk giderim verimi-zaman ilişkisi (585nm)	84

- 5.15. Remazol BlackNF boyası 100ppm konsantrasyonda UV-A ve UV-C lambaları kullanılarak renk giderim verimi-zaman ilişkisi (585nm) 85
- 5.16. Remazol BlackNF boyası 300ppm konsantrasyonda UV-A ve UV-C lambaları kullanılarak renk giderim verimi-zaman ilişkisi (495nm) 86
- 5.17. Remazol BlackNF boyası 100ppm konsantrasyonda UV-A ve UV-C lambaları kullanılarak renk giderim verimi-zaman ilişkisi (495nm) 86
- 5.18. Sirius red F3B boyası 300ppm konsantrasyonda UV-A ve UV-C lambaları kullanılarak renk giderim verimi-zaman ilişkisi (525nm) 87
- 5.19. Sirius red F3B boyası 100ppm konsantrasyonda UV-A ve UV-C lambaları kullanılarak renk giderim verimi-zaman ilişkisi (525nm) 88



TABLolar DİZİNİ

Tablo	Sayfa
2.1. Reaktif gruplarına göre dünyadaki bazı reaktif boyar madde üreticileri	11
2.2. Reaktif boyalardaki bazı gruplar ve özellikleri	12
2.3. Yaygın olarak kullanılan bazı Remazol reaktif tekstil boyaları	13
2.4. Değişik tekstil işletme kategorilerinden meydana gelen kirlilik yükü	16
2.5. Tipik bir tekstil fabrikasının yıllık kirlilik yükü	16
2.6. NF ve RO membranlarının giderme verimlerinin karşılaştırılması	23
2.7. Bazı oksidasyon proseslerinin arıtım avantaj ve dezavantajları	24
3.1. Bazı anot elektrotlarının renk ve COD giderim sonuçları	57
5.1 Sürekli düşen film reaktörde elektrik tüketimi	89
5.2 Sürekli düşen film reaktörde kullanılan elektrik miktarı	89



1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam Ve Önemi

Çevre kirliliğinin kapsamı içinde, su kirliliği önemli bir yere sahiptir. Dünyada nüfusun hızla artması ve endüstrileşme sonucu doğanın kendiliğinde elimine edemeyeceği miktarda atıksu üretimi olmaktadır. Bu atıksular alıcı ortama verilmekte ve ekolojik dengeyi bozmaktadır.

Tekstil endüstrisi ülkemizde hızla gelişmiş ve gelişmekte olan bir sanayi dalıdır. Bu endüstri alanında çok çeşitli üretim faaliyetleri nedeni ile çeşitli bileşim ve miktarlarda atıksu oluşabilmektedir. Oluşan atıksuyun en belirgin özelliği rengidir. Rengin başlıca kaynağı kullanılan boyar maddelerdir. Renk kollaidal yada çözünmüş yapıda olabilmektedir. Bu parametre yalnızca estetik açıdan sorun yaratmakla kalmayıp ayrıca güneş ışınının suya geçmesini önlemektedir. Buda doğanın kendiliğinden oluşturabileceği elimineyi etkilemektedir. Ayrıca diğer önemli bir sorun organik madde içeriğidir. Tekstil atık sularının organik madde içeriği oldukça yüksektir.

Tekstil atıksuları, proses çeşidine göre atıksu oluşturmaktadırlar. Bu atıksuda mevcut olan parametreler incelenmeli ve buna göre uygun bir arıtma şekli belirlenmelidir.

Tekstil endüstrisinde biyolojik, kimyasal ve fiziksel yöntemlerle arıtım metodları kullanılmaktadır. Kimyasal olarak aktif karbon adsorbsiyonu kullanılmaktadır. Fakat aktif karbonun pahalı oluşu ve rejenerasyon problemleri gibi dezavantajları bulunmaktadır. Son zamanlarda daha ucuz değişik materyaller kullanılarak bu problemler aşılmaya çalışılmaktadır. Kimyasal oksidasyon prosesinde ozonlama ve fenton prosesi çok sık rastlanan giderim metotlarıdır. Fakat oksidasyon sonucu toksik yan ürünler oluşabilmektedir. Biyolojik olarak aktif çamur sistemleri sıklıkla kullanılan proseslerdendir. Ayrıca membran proseslerde giderim ve geri kazanma işlemleri için kullanılmaktadır. Fakat pahalı oluşu ve membranların tıkanma ihtimali bu prosesin dezavantajlarındandır. Bunlarla birlikte elektrokimyasal

yöntemlerde incelenmektedir. Ayrıca fotolitik yöntemlerden fotokatalitik ve foto-elektrokoagülasyon prosesleri de son yıllarda inceleme alanı bulmuşlardır.

1.2. Çalışmanın Amacı

Günümüzde; doğal ve atıksuların arıtılıp saflaştırılmasında elektrokimyasal ve fotokatalitik yöntemler üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Metodların uygulanmasının yüksek verimliliği, etkili oluşu, kolaylığı tercih nedenidir. Bu metodlar boya kirleticilerinin büyük bir bölümünü arıtmada etkilidirler. Farklı dağılmış yada emülsiyeye olmuş safsızlıkları içeren sudan elektrik akımı geçirildiğinde veya fotokatalitik yöntemlerle atıksular arıtılabilmektedir.

Laboratuvar ölçeğinde bir foto-elektrokoagülasyon reaktörü kullanarak sulu boya içeren çözeltilerinden ve model sistemlerde kolloidal partiküllerin giderimi ve giderimi üzerine etki eden parametreler incelenmiştir.



2. TEKSTİL ATIKSULARI ARITIM TEKNOLOJİLERİ

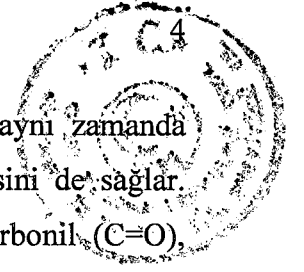
Tekstil endüstrisi Türkiye’de en hızlı gelişen sanayi dallarından biridir. Bu endüstri dalında çok çeşitli üretim prosesleri olması sebebiyle oluşan birim atıksu miktarı, atıksuda bulunan kirletici tür ve konsantrasyonları farklılık göstermektedir. Tekstil endüstrisinde boyama yapılan proses atıksularının en karakteristik parametrelerinden biri renktir. Bu tür atıksularda çözünmüş yada koloidal yapıda olabilen rengin başlıca kaynağı, kullanılan boyar maddelerdir (Ölmez, 2002).

Tekstil endüstrisinde kullanılan su miktarı çok fazla olup, sonuçta kirlilik yükü çok fazla olan atıksular kullanılmaktadır. Özellikle boyahane atıksuları, yüksek oranda tuz ve organik madde içermektedir. Tuz konsantrasyonu yüksek olan çözeltilerde, boyar maddeler elyafa daha iyi adsorbe olduğundan, boya banyolarında yüksek miktarda tuz kullanılmaktadır. Kullanılan tuzun tamamı atıksuya karışmaktadır. Dolayısıyla, tuz oranı yüksek bir atıksuyun arıtılması söz konusu olmaktadır (Koyuncu, 2002).

Renkli atıksuyun akuatik ortamlara etkisi sadece estetik değil, aynı zamanda güneş ışınlarının akuatik ortama geçişini engelleyebilmesi, suyun kendi kendini arıtma kapasitesini düşürmesi, akuatik ortamdaki canlıların sayısını azaltıp flora ve faunanın tipini de değiştirebilmesi bakımından da önemlidir. Aynı zamanda, renkli sıvının alıcı ortama verilmesi biyolojik oksijen ihtiyacı ve kimyasal oksijen ihtiyacının yükselmesine de neden olmaktadır (Choi and Cho, 1996).

2.1. Tekstil Boyaları ve Özellikleri

Boyarmaddeler, diğer maddelerle az veya çok renk verebilen, kendiside 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).

2.1.1. 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 dağıtırlar. 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 ftalosiyaninler bu sınıfa girer.

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

2.1.2. 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 (Şentürk, 2003).

•**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 (nylon) katyonik modifiye akrilik elyafı, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılır. Asit boyarmaddeler, 60-80 °C ‘de düşük veya nötr pH değerlerinde kullanılır (Şentürk, 2003).

•**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 difüzlenir. 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. 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 (Şentürk, 2003).

•**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 (Şentürk, 2003).

•**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 veya elyafın boyanmasında kullanılır. Işığa, yıkamaya, sürtünmeye karşı dayanıklıdır (Şentürk, 2003).

•**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 indirgemek 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 (Şentürk, 2003).

•**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 molekül 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.

2.1.3. 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, antrakınon, ftalosiyenin, kloro ve dikloro-triazinil ve remazol olmak üzere türleri vardır. Sınıflandırma yapılırken molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmıda esas kabul edilmektedir (Özcan, 1978).



2.1.3.1. Reaktif Tekstil Boyaları ve Özellikleri

Reaktif boyaların başlangıç tarihi 1950 yılları olmasına karşın, geniş şekilde tüketimi 1970'lerden sonra başlamıştır. Reaktif boyalar, difüzyon sistemine göre çalışan direkt boyarın aksine, selülozla kovalent bağ oluşturarak yıkama haslığı yüksek boyama sağlar. Işık ve yıkama haslıkları bakımından küp boyar maddelerden daha düşük, direkt boyalardan daha üstündür. Küp boyar maddelerin renk gamı dar ve tonları mat, boyaması zor ve fiyatları yüksek olduğundan, reaktif boyar maddelerin tüketimi devamlı artmaktadır. Boyar maddenin kromofor gövdesini, selüloza bağlayan aktif gruba reaktif grup denir (Özgürses, 2003).

İlımlı koşullarda çalışabilme ve parlak bir renk sağlama gibi avantajlarına bağlı olarak reaktif boyalar kullanımı en yaygın olan boyalardır. Reaktif boyalarda pek çoğu uygulama sırasında hidrolize uğradığından (örneğin selüloz ipliklerine), reaktif boyar maddelerden bazıları hidroliz reaksiyonuyla yarışarak inaktif duruma getirilirler. Bu sonuçlar sudaki sabit olmayan hidrolize boyar maddelerde geçerlidir ve fabrika çıkış atıksularındaki zengin kabul edilemeyen seviyelerini üretir (başlangıç boyanın %10–50'si). Aynı zamanda, reaktif boyalar kimyasal olarak kararlıdır ve bu yüzden geleneksel arıtma işlemleri ile arıtma yetersiz kalır (Yang and Al-Duri, 2001).

Dünyada üretilen çeşitli reaktif boyalar reaktif gruplarına göre sınıflandırılırlar. Tablo 2.1' de reaktif gruplar ve üreticileri verilmektedir.

Tablo 2.1. Reaktif gruplarına göre dünyadaki bazı reaktif boyar madde üreticileri
(Özgürses, 2003)

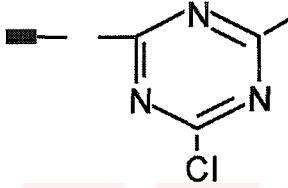
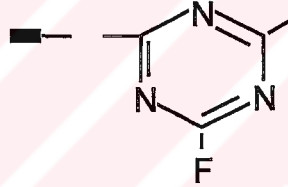
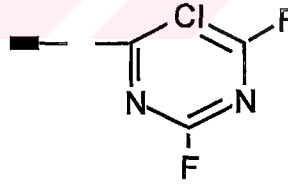
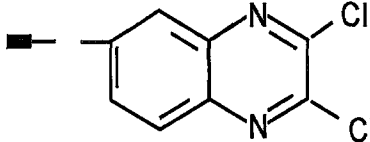


BOYA REAKTİF GRUPLARI	TİCARİ İSMİ	BOYA ÜRETİCİLERİ
DICHLOROTRIAZINE (DCT)	PROCION MX BASILEN M	BASF BASF
MONOCHLOROTRIAZINE (MCT)	CIBACRON CIBACRON E PROCION H,HE,SP BASILEN E,P DRIMAREN P SUMUFIX H	CIBA-GEIGY CIBA-GEIGY BASF BASF CLARIANT SUMITOMO
SULFATOETHYL-SULFANE(VS)	REMAZOL SUMUFIX RIFAZOL KIMSOLINE	DYSTAR SUMITOMO ITOCHU KISC&KISCO
TRICHLOROPYRIMIDINE (TCP)	CIBACRON T-E DRIMAREN X	CIBA-GEIGY CLARIANT
DICHLOROQUINOXALIN E (DCQ)	LEVAFIX E	DYSTAR
DIFLUOROCHLOROPYRIMIDINE(DFCP)	LEVAFIX E-A DRIMAREN K	DYSTAR CLARIANT
MONOFLOROTIAZINE (MFT)	CIBACRON F LEVAFIX E-N	CIBA-GEIGY DYSTAR
FLOROCHLOROMETHYL PYRIMIDINE	LEVAFIX PN	DYSTAR
MONOCHLOROTRIAZINE /b-SULFATOETHYL SULFONE (SUPRA)	SUMUFIX SUPRA REMAZOL SN RIFAFIX KIMSOLINE	SUMITOMO DYSTAR ITOCHU KISC&KISCO



Reaktif tekstil boyaları boyama işlemlerinde çok fazla ve yaygın bir şekilde kullanılan boyalardır. Bu boyalar genellikle çözünür grup, kromofor grup, reaktif grup ve köprüden ibarettir (Özgürses, 2003). Bu özellikler Tablo 2.2’de sunulmaktadır.

Tablo 2.2. Reaktif boyalardaki bazı gruplar ve özellikleri (Özgürses, 2003)

Anchor Grup	Açıklama	Özellik
Monorklortriazin (MCT) Monochlortriazine		➤ Düşük reaktivite ➤ Serbest AOX
Monoflortriazin (MFT) Monoflortriazine		➤ Orta-yüksek reaktivite ➤ serbest AOX
Diflorklorprimidin (FCP) Diflorklorprimidin		➤ Yüksek reaktivite ➤ Hidroliz olmayan AOX(Cl)
Diklorckinokzalal (DCC) Dichlorchinoxaline		➤ yüksek reaktivite ➤ hidroliz olmayan AOX(Cl)
Vinilfülfon (VS) Vnylsulfone	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	➤ orta derecede reaktivite ➤ serbest AOX
 Kromofor Grup;	 Köprü ;	Boya molekülünün geri kalan kısmı

Bu boyalar; kovalent bağ, parlak renk tonları, yüksek düzeyde renk kalıcılığı, boyama prosesinin basitliği, selülozik veya lifli maddelere boyanmasında çok yaygın bir şekilde kullanımı gibi özelliklere sahiptir. Çeşitli Remazol tekstil boyaları Tablo 2.3’de gösterilmektedir (Özgürses, 2003).

Tablo 2.3. Yaygın olarak kullanılan bazı Remazol reaktif tekstil boyaları

Marka Adı	CI Index	Anchor Grup	Kromofor Grup
Remazol Black A	-	VS+DCT	-
Remazol Black B 133	Black 5	VS+VS	Diazo
Remazol Black RL	Black 31	VS	Azo Cu complex
Remazol Black GF	-	VS+VS	-
Remazol Black NF	-	VS+VS	-
Remazol Deep Black N150	-	VS	-
Remazol Turquoise Blue G133	Blue 21	VS	Phthalocyanine/Cu compl.
Remazol Navy Blue GG	-	VS+VS	-
Remazol Navy Blue RGB	-	VS+VS	-
Remazol Brilliant Blue R	Blue 19	VS	-
Remazol Brilliant Blue RN	-	VS	-
Remazol Brilliant Blue BB	Blue 220	VS	Formazan Cu compl.
Remazol Brilliant Violet 5R	-	VS	-
Remazol Blue CA	-	MFT+VS	-
Remazol Red 3B	-	VS	-

Remazol Red GWF	-	VS	Azo
Remazol Red	Red 23		-
Remazol Red RB 133	Red 198	MCT+VS	-
Remazol Rot 3B (Red 3B)	-	VS	-
Remazol Brillant Red F3B	Red 180	VS	-
Remazol Brillant Red 3BS	-	MCT+VS	-
Remazol Red RR	-	MCT+VS	-
Remazol Red FLM	-	VS	-
Remazol Orange RRgran	-	MCT+VS	-
Remazol Brillant Orange 3R	Orange 16	VS	Azo
Remazol Orange BN	-	VS	-
Remazol Brillant Yellow GL	-	VS	-
Remazol Brillant Yellow 4GL	Yellow 160	VS	Azo
Remazol Golden Yellow RNL	Orange 107	VS	Azo
Remazol Yellow GR	Yellow 15	VS	-
Remazol Yellow GN	-	VS+VS	-
Remazol Yellow 3RS	Yellow 176	MCT+VS	-
Remazol Brillant Green GB	-	VS	-

2.2. Tekstil Atıksuyu Özellikleri Ve Arıtım Metotları

Endüstriyel atıksular büyük oranda karmaşık yapıda olup, doğada ayrışarak kendiliğinden bertarafı mümkün olmamaktadır. Bu atıksular genelde yüksek organik madde, ağır metaller ve toksik maddeler gibi kirleticiler içerdiğinden alıcı ortamların dengesini bozmakta ve geriye dönüşü mümkün olmayan tahribatlara yol açmaktadır. Gerek endüstriyel su kullanımının artışı, gerekse bu tür atıksuların kirlilik seviyesinin aşırı derecede artması endüstriyel atıksuların kontrollü bir şekilde bertarafını gerekli kılmaktadır.

Üretim prosesinde kullanılan teknoloji ve hammadde çeşitliliği nedeniyle tekstil endüstrisinde oluşan atıksuyun özellikleri farklılık göstermektedir. Tekstil endüstrisinin oluşturduğu kirlilikte en büyük pay atıksuya aittir (Alkan et al., 1999).

Tekstil atıksuyu, içerdikleri boyar maddeler ve çok sayıdaki kimyasallardan dolayı oldukça değişken olabilir. Genel olarak ürün türü ve buna bağlı olarak kullanılan ham maddeler uygulanacak arıtma yöntemini belirlemede en önemli faktörlerdir. Bundan dolayı herhangi bir tekstil atıksuyu arıtımında detaylı bir karakterizasyon çalışması büyük önem taşır. Tablo 2.4’de değişik tekstil işletme kategorilerinden kaynaklanan kirlilik yükünü göstermektedir. Bununla beraber boyar maddeler atıksu bileşiminde büyük yer kaplamazlar. Bu atıksular genellikle yüksek miktarda inorganik tuzlar içerirler. Tablo 2.5’de tipik bir tekstil fabrikasının yıllık kirlilik yükünü göstermektedir (Başbüyük, 1998).

Tablo 2.4. Değişik tekstil işletme kategorilerinden meydana gelen kirlilik yükü (Başibüyük, 1998)

Parametre	1	2	3	4	5	6	7
BOI/KOI	0,2	0,29	0,35	0,54	0,35	0,3	0,31
BOI (mg/L)	6000	300	350	650	350	300	250
AKM (mg/L)	8000	130	200	300	300	120	75
KOI (mg/L)	30000	1040	1000	1200	1000	1000	800
Yağ ve gres (mg/L)	5500	-	-	14	53	-	-
Toplam krom (mg/L)	0,05	4	0,014	0,04	0,05	0,42	0,27
Fenol (mg/L)	1,5	0,5	-	0,04	0,24	0,13	0,12
Sülfid (mg/L)	0,2	0,12	8	3	0,2	0,14	0,09
Renk (ADMI)	2000	1000	-	325	400	600	600
pH	8	7	10	10	8	8	11
Sıcaklık (°C)	28	62	21	37	39	20	38
Su kullanımı (L/kg)	36	33	13	113	150	69	150

Kategorilerin tanımı: 1-Ham yün yıkama, 2-İplik ve kumaş üretimi. 3-Yün işleme, 4-Dokunmuş kumaş işleme, 5-Kumaş örgü bitirme, 6-Halı üretimi. 7-İplik boyama ve bitirme işlemi

Tablo 2.5. Tipik bir tekstil fabrikasının yıllık kirlilik yükü (Başibüyük, 1998)

Atık Kaynağı	KOI (ton/yıl)	%
Haşıl sökme ve yıkama	164	86,6
İndirgeyici maddeler	8	4,2
Deterjanlar ve ıslayıcı maddeler	7	3,7
Son işlemler	5	2,6
Organik asitler	3	1,6
Boyalar ve parlaticılar	2,5	1,3

Tekstil endüstrisi, atıksu miktar ve arıtma gerekliliği bakımından yer aldığı bölgelerde önemli çevre problemlerine yol açmakla beraber ülkemizin en gelişmiş sektörlerinden birini oluşturmaktadır. Bu sebeple yapısının iyi tanınması ve bu kapsamda çevre kirliliğine olan etkisinin iyi bir şekilde irdelenmesi gerekmektedir. Tekstil endüstrisi miktar ve bileşen yönünden çok değişkendir. Bu atıksuların büyük bölümü ağartma, yıkama ve boyama ünitelerinden sonra oluşmaktadır ve bu atıksular uygun bir arıtmadan geçirilmeden, alıcı ortama verilmesi halinde ciddi ve uzun süreli kalıcı etkiler oluşturan sonuçlar meydana çıkarabilmektedir. Ayrıca tekstil atıksuları alıcı ortamlara yüksek oranlarda kirlilik vermektedir. Bundan dolayı uygun arıtma alternatiflerinin belirlenmesinde atıksu özelliklerinin bilinmesi büyük önem taşımaktadır.

Endüstrimizin büyük kısmını oluşturan tekstil endüstrisi, oldukça fazla miktarda su kullanmaktadır. Örneğin tekstil son işlemlerinde her kg üretime karşılık 50 ile 300 litre arasında değişen su kullanımı söz konusudur (Solmaz et al., 2002).

Ham tekstil materyalinin işletmeye girip, uygulanan işlemler sonucunda mamul olarak çıkışı arasında gördüğü her işlem adımı, potansiyel bir kirlilik kaynağı olabilmektedir. Her ne kadar tekstil atıksuları için karakteristik değerler verilemese de bir genelleme yapılacak olunursa aşağıdaki sonuçlar verilebilir (Duran, 1988).

Tekstil Atıksularının İçerdiği Kirlilik Parametreleri

Genel olarak tekstil atıksularının özellikleri şöyledir:

1. Oldukça zararlı olanlar

- Lifler ve lifler üzerindeki çeşitli safsızlıklar
- Nişasta esaslı haşıl maddeleri
- Yıkama ve durulama maddeleri
- Asetik ve formik asit (LAB)
- Yüksek konsantrasyonda olmayan nötronlar



2. Biyolojik olarak zor elimine edilenler

- Aromatik halkalı, uzun alkinoksit zincirli veya dallanmış alkil zincirli tensitler
- Sentetik polimerler (bazı apre maddeleri, PVA, poliakrilat esaslı haşıl maddeleri)
- Mineral yağ esaslı lif hazırlama maddeleri, silikonlar
- Kompleks oluşturmalar, emilgatorler, yumuşatıcılar
- Birçok boya ve optik ağartıcılar

3. Biyolojik arıtma için zehirli olanlar

- Mineral asitler ve alkaliler
- Aktif klor, klordioksit
- Organik (sülfid şeklinde) redüklenme maddeleri
- Klorlanmış organik çözücüler
- Fenol ve difenil türevleri
- Formaldehit (ilk anda)
- Çeşitli organik bileşikler ve çözücüler
- Ağır metal tuzları (krom-VI, civa...)

Pamuklu tekstil ürünlerinin işlenmesi çok çeşitli anorganik ve organik kimyasal maddeler ve boyar maddelerin kullanımı ile çok miktarda su kullanımı gerektirir. Buna paralel olarak işletmenin katı ve sıvı atık miktarı da fazla ve çeşitli karakterde olmaktadır. İplik üretim işlemleri kuru işlemler olduğundan atıksu oluşmaz. Atıksu genellikle dokumaya hazırlık safhası olan haşılama prosesi ile dokumadan ve örmeden sonraki terbiye proseslerinde oluşur. Yüksek miktarda organik kirlilik ve renk içeren atıksular haşıl sökme, pişirme, ağartma, boyama, baskı ve yıkama işlemleri sonucu oluşmaktadır.

Pamuklu-sentetik tekstil sanayi atıksularındaki en önemli kirlilik problemleri; pH 'ın yüksek oluşu, toksik maddelerin bulunması, yüksek fenol, sıcaklığın yüksek oluşu, deterjan ve sabun içeriğinin olması, yağ-gres içeriği, sülfür, organik madde



içeriğinin yüksek olması, katı maddeler ve renk içermesi olarak özetlenebilir. Toksik madde konsantrasyonunun yüksek olduğu durumlarda biyolojik atıksu arıtımını geciktirebilir veya durdurabilir. Bu durumda biyolojik arıtma veya deşarjdan önce kimyasal arıtma gerekebilir (Duran, 1988).

Tekstil endüstrisi birbirinden farklı çok sayıda ürünün üretimine dayalı bir endüstri olduğundan, üretimde kullanılan temel prosesler dolayısı ile atıksu özellikleri de çeşitlilik göstermekte olup farklı arıtma tipleri uygulanmaktadır (Öztürk, 1986; Şengül, 1991).

Tekstil atıksularının arıtımında biyolojik, mekanik veya fizikokimyasal metotlardan biri uygulanabilir. Bazı hallerde atıksu deşarj limitlerini sağlamak için birden fazla prosesin uygulanması gerekmektedir (Kor, 1975).

2.2.1. Tekstil Atıksularının Adsorpsiyon ile Arıtımı

Potansiyel adsorbantların kullanılarak endüstriyel atıksulardan renkli ve renksiz organik kirleticilerin giderilmesi adsorbsiyon prosesi olarak adlandırılır. Adsorbsiyon, atıksulardan boyarmaddelerin gideriminde etkili metotlardan biridir. Aktif karbon en çok kullanılan adsorbanttır. Adsopsiyon verimi pH, sıcaklık ve karışım özelliklerine göre değişim göstermektedir. Aktif karbon ile adsorbsiyon pahalı bir proses olması nedeniyle tercih edilmemektedir. Bu nedenle adsorbant olarak çok değişik maddeler kullanılmıştır. Bunlardan, uçucu kül, turba, fenolik reçine, tahta talaşı, meyve artıkları, aktif kuruf adsorbant olarak kullanılmıştır (Armağan et al., 2002).

Adsopsiyonla renk giderimi oldukça etkin bir yöntemdir. En yaygın olarak kullanılan adsorban madde aktif karbon olmakla beraber zeolit, bentonit ve odun külü gibi bazı üretimi kolay ve ucuz adsorban maddelerde adsorbsiyonla renk giderimine uygundur. Ancak adsorbsiyonda ilk giderim maliyeti de yüksektir ve adsorbanın periyodik olarak yenilenmesi gerekmektedir. Buda işletim maliyetini arttırmaktadır. Her ne kadar ucuz adsorbanlar için yenileme gerekme de, adsoplanan maddenin sıvı fazdan katı faza geçirilmesi arıtma açısından çözüm

değildir. Adsopsiyondan sonra tam arıtma için organik maddenin oksitlenmesi gerekmektedir (Kargı ve Kapdan, 2000).

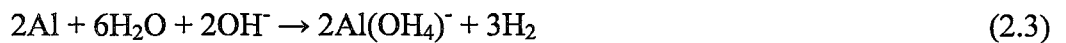
2.2.2. Tekstil Atıksularının Elektrokoagülasyon ile Arıtımı

Önemli çevresel kirlilik oluşturan atıksular fabrikalardan ve tekstil boyalarından oluşmaktadır. Reaktif boyalar tekstil endüstrisinde yaygın kullanılmaktadır. Bunun nedeni reaktif boyalar, kovalent zincir oluşturarak reaktif gruplarının tekstil fiberlerine bağlanabilmeleridir. Bu karakteristik fiber ile etkileşimi kolaylaştırır ve enerji tüketimini azaltmaktadır. Boya üretimindeki kayıplar reaktif boyaların kullanımı ile daha büyük çevresel problemlere neden olmaktadır. Bağlanma etkileri 60-90% oranındadır. Tekstil atıksuyu karakterisliği yüksek oksijen ihtiyacı, düşük biyolojik parçalanabilirlik, yüksek tuz içeriğidir. Fiziko kimyasal prosesler alüminyum ile koagülasyon, kireç veya polimerler, ferik klorit ve magnezyum klorit önerilmektedir.

Elektrokoagülasyon değişik endüstriyel atıksıların giderimin de başarılı bir prostestir. Burada amaç metal hidroksit flokları ile kirliliğin giderilmesidir. Elektrokoagülasyonda üç temel prensip ile oluşmaktadır; elektrotların yüzeylerinde elektrolitik reaksiyonlar, sıvı ortamdaki koagülant şekli, çözünebilir adsorbsiyon veya askıda maddelerin toplanması ile giderim. Bu giderim flokülasyon ve sedimentasyonla mümkün olmaktadır. Elektrotlarda oluşan reaksiyonlar:

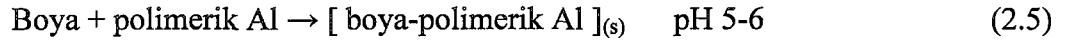
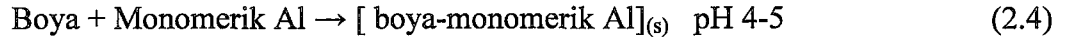


Küçük hidrojen baloncuklar atıksudaki flokların ayrılmasında etkili olurlar. Buna ek olarak katotta kimyasal artışı olabilmektedir. OH^- ile H_2 iyonları sonucu yüksek pH oluşabilmektedir.

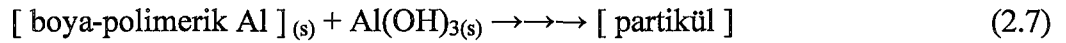


2.1 ve 2.2 reaksiyonları sonucu $Al^{+3}_{(aq)}$ ve OH^- iyonları çeşitli türlerde monomerik olarak oluşurlar. Sonuçta $Al(OH)_3$ olarak çökerler. Boya molekülleri ve hidroliz arasında üretim esnasında birkaç etkileşim olmaktadır. İki büyük mekanizma genellikle oluşmaktadır. Bunlar çökelme ve adsorpsiyondur.

Çökelme :



Adsorpsiyon:



Bu sistemler ucuzdur ve kolay işletim avantajlarına sahiptirler. Ayrıca kısa reaksiyon zamanları ve düşük çamur oluşumları da diğer avantajları olarak sayılabilmektedir (Alinsafi et al., 2005).

2.2.3. 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 sülfoksalat ve $SnCl_2$ 'dir (Başbüyük, 1998).

2.2.4. Tekstil Atıksularının Membran Proseslerle Arıtımı

Son zamanlarda, endüstriyel atıksuların arıtılıp geri kazanılması konusunda birçok araştırma yapılmaktadır. Atıksuların geri kazanılması, özellikle su kıtlığı olan

ve yer altı suyunun giderek tuzlandığı bölgeler için çok önemli bir hale gelmiştir. Ayrıca, atıksu içerisindeki kimyasal maddelerin geri kazanılması da önem kazanmaya başlamıştır. Böyle durumlarda uygulanması gereken en etkili yöntem, kaynakta atık minimizasyonu yönetimidir. Bu şekilde konvensiyonel arıtma sistemlerinin hem hidrolik hem de kirlilik yükü azaltılabilmektedir (Koyuncu, 2002).

Tekstil endüstrisi, ülkemizde önemli bir yer tutmaktadır. Bu endüstride kullanılan su miktarı oldukça fazla olup, sonuçta kirlilik yükü çok yüksek olan atıksular oluşmaktadır. Özellikle boyahane atıksuları, yüksek oranda tuz ve organik madde içermektedir. Tuz konsantrasyonu yüksek olan çözeltilerde, boyar maddeler elyafa daha iyi adsorbe olduğundan, boya banyolarında yüksek miktarda tuz kullanılmaktadır. Kullanılan tuzun tamamı, atıksuya karışmaktadır. Dolayısı ile, tuz oranı yüksek bir atıksuyun arıtım zorunluluğu doğmaktadır. Bu tür bir sorunla karşılaşmamak için, atıksuya karışan suyun kaynakta ayrılması işleminin yapılması hem arıtma tesisinin verimini artıracak hem de ekonomik olacaktır. Böyle bir arıtma işleminin yapılabilirdiği en uygun arıtma sistemlerinden biri nanofiltrasyon (NF) membranlardır.

NF membranları özellikle son yıllarda ortaya çıkmış ve kullanımı oldukça artmıştır. Bu membranlar, boşluk çapı açısından, ters osmoz (TO) ile ultrafiltrasyon (UF) membranları arasında bulunmaktadır. Son zamanlarda ince filmli selüloz olmayan membranlardaki gelişmeler ile beraber kullanımı daha da yaygın hale gelmiştir. Nanofiltrasyon membranları ters osmoz membranlarından daha düşük basınçlarda işletilmekte ve ters osmoza göre daha düşük kalitede su vermektedir. Tablo 2.6' da nanofiltrasyon ve ters osmoz membranlarının değişik iyonları giderme verimlerinin karşılaştırılması yapılmaktadır. Tablo 2.6'dan de görüleceği üzere nanofiltrasyon membranlarının tek değerlikli iyonları giderme verimi, çift değerlikli iyonları giderme verimine göre daha düşük olmaktadır.

Yapılan bir çalışmada nanofiltrasyon membranlar ve ters osmoz membranlar incelenmiştir. Bu inceleme optimum şartlarda, renk, COD, tuz geri kazanma ve içine akış birleşik membranlarda incelenmiştir. Bu birlikte kullanılan membranlar sonucu %98.4<COD, renk giderim verimi>%99.6, Reactive black 5 için tuz geri kazanımı %53.2 olurken reactive yellow 145 içinse %96.9 olduğu görülmüştür. Bu çalışma

nanofiltrasyonun düşük ayırma verimini, ters osmozunsa düşük akış problemini birleşik kullanımla çözüldüğü gözlemlenmiştir (Hyun et al., 2005).

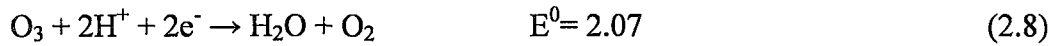
Tablo 2.6. NF ve RO membranlarının giderme verimlerinin karşılaştırılması (Koyuncu, 2001)

Çözünen madde	R(RO) %	R(NF) %
Tek Değerlikli İyonlar (Na, K, Cl, NO ₃)	> 98	<50
Çift Değerlikli İyonlar (Ca, Mg, SO ₄ , CO ₃)	>99	>90
Bakteri Ve Virüsler	>99	>99
Mikro Boyutlu Maddeler (MW>100)	>90	>50
Mikro Boyutlu Maddeler (MW<100)	0-99	<50

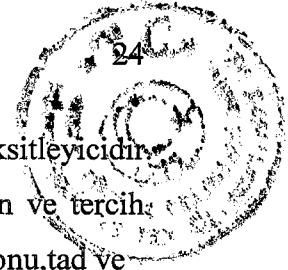
2.2.5. Tekstil Atıksularının Kimyasal Oksidasyonu

Evsel ve endüstriyel atıksu arıtımında giderek artan arıtma ihtiyacı, mikrokirletici giderimi, renk giderimi gibi uygulamalar, bu konularda önemli potansiyeli olan kimyasal oksidasyon yöntemlerine ilgi ve talebi arttırmıştır. Bu çerçevede son yıllarda kimyasal oksidasyon ile ilgili yaygın çalışmalar yapılmaktadır. Son yıllarda yaygın olarak kullanılan ve kullanım potansiyeli görülen kimyasal oksidasyon uygulamaları ozonlama, katalitik ozonlama, H₂O₂, fenton prosesidir. Bu proseslerden bazılarının avantaj ve dezavantajları Tablo 2.7'de gösterilmiştir (Şentürk, 2003).

Ozon: Ozon oldukça kuvvetli bir oksidan olup oksidasyon etkisini



denklemini çerçevesinde gerçekleşir.



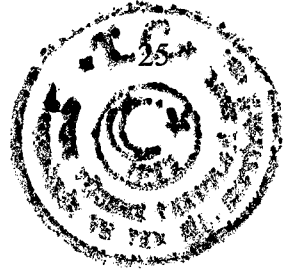
Ozon hidroksil radikallerinden daha zayıf ve dolayısı ile seçici bir oksitleyicidir. Bu nedenle birçok oksidasyon reaksiyonunun gerçekleşmesinde denenen ve tercih edilen bir oksitleyicidir. Ozonun su arıtımında, inorganik madde oksidasyonu, tad ve

Tablo 2.7. 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 Atıklar
Fenton çamur geri kazanım Sistemi(FSR)	Ekipman basit ve kolaylığı (reaktif boyalar dışında)	Tuz oluşumu Gaz oluşumu (H_2O_2 elektroliz esnasında)
UV/ H_2O	Çamur oluşur tuz oluşur İşletme kolaylığı ve güvenlik Kısa reaksiyon süresi COD azalması	Tüm boyalara uygulanmaz S S partiküllerinin ayrılması gerekir
O_3/H_2O_2	Çamur ve tuz oluşmuyor Kısa reaksiyon süresi Reaktif boyalar için çok kısa reaksiyon süresi	Tüm boyalara uygulanmaz Toksik, tehlikeli ve problemli kontrol COD azaltılmaz

koku kontrolü ve özellikle dezenfeksiyon amacıyla kullanımının uzun bir geçmişi vardır. Atıksu arıtımında da son yirmi yılda yaygın bir kullanımdan söz edilebilir. Atıksu arıtımında direkt ozon reaksiyonlarının kullanımı başlıca;

- İnorganik madde oksidasyonu
- Organik madde oksidasyonu
- Spesifik organik madde oksidasyonu
- Biyolojik arıtılabilirliğin artırılması
- Fiziksel kimyasal arıtılabilirliğin artırılması
- Zehirlilik azaltma ve giderme



- Renk giderimi
- Dezenfeksiyon

amacıyla gerçekleştirilmektedir (Rice, 1997).

Ozonla renk giderimi en yaygın uygulamalardan biridir. Renk giderimi, fosfat üretimi atıksuları, kağıt endüstrisi atıksuları gibi çok sayıda endüstriyel atıksuda kullanılmıştır. Ancak en yaygın kullanım tekstil endüstrisi atıksuları için yapılmıştır. Ozonlama ile boyar madde oksidasyonu genelde bir dakika içinde sonuçlanan hızlı bir proses olarak tanımlanmaktadır. Ancak boya banyolarında çok daha uzun sürede ve daha fazla ozon sarfı ile sonuç alınabilmektedir. Sentetik boya çözeltileri ile boya banyolarının karşılaştırmalı olarak ozonlanması incelenmiştir (Kabdaşlı et al., 2002). Sonuç olarak boya banyolarında oksidasyonun çok uzun süre aldığını saptamışlardır.

Katalitik ozonlama: Katalitik ozonlama direkt ozonlama prosesinin katalizör ile yürütülmesi işlemidir. Katalitik ozonlamanın yalnızca ozon kullanımına göre çeşitli uygulamalarda daha yüksek verim sağladığı belirlenmiştir. Katalizör olarak çinko, bakır, mangan gibi metal iyonları kullanılmaktadır.

Yapılan bir çalışmada direkt boyaların katalizör kullanılarak ozonlama ile renk giderimi incelenmiştir. Katalizör olarak $ZnSO_4$, $AgNO_3$, Cr_2O_3 ve $CuSO_4$ kullanmışlar, katalizörün renk giderim verimini arttırdığı, en iyi sonucun $ZnSO_4$ kullanımı ile ve boya konsantrasyonuna eşit katalizör konsantrasyonu kullanıldığında elde edildiği ortaya konmuştur (Abdo et al., 1988).

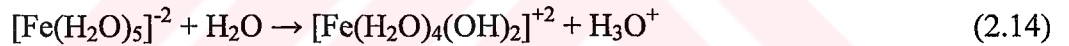
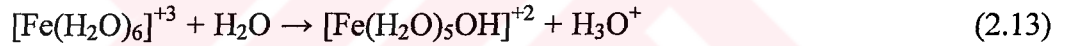
Fenton Prosesi: Fenton prosesi son yıllarda tekstil endüstrisi atıksularında renk giderimi amacıyla en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Bu proses, oksidasyon ve koagülasyon proseslerinin avantajlarını aynı anda içermektedir (Kaptan et al., 2002). Fenton oksidasyon prosesi 4 evrede meydana gelmektedir. Bunlar pH ayarlama, oksidasyon reaksiyonu, nötralizasyon ve koagülasyon ve çöktürmedir (Kuo, 1992). Bu prosesde organik madde oksidasyon ve koagülasyon proseslerinde olmak üzere iki aşamada giderilir.



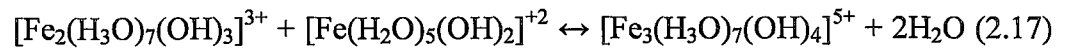
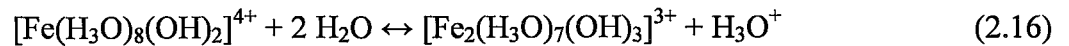
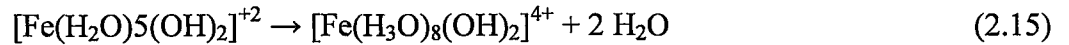
Fenton arıtma prosesi organik maddenin kimyasal oksidasyonu ve kimyasal koagülasyonundan meydana gelmektedir. Hidrojen peroksit ve demir iyonları asidik ortamda daha karardır. Asidik koşullar altında, aşırı demir iyonlarının bulunduğu organik madde içeren sulu bir sisteme hidrojen peroksit ilave edilirse aşağıdaki redoks reaksiyonları meydana gelir (Lin and Lo, 1997).



Oluşan hidroksi radikali HO^* organik bileşiklere RH (PVA ve doymamış boya molekülleri) saldırarak boya moleküllerindeki kromofor yada kromojen yapıyı yok ederler. Böylece bu boyaların kimyasal bozulmasına neden olur. Yukarıdaki redoks reaksiyonlarında oluşan demir iyonları hidroksil iyonları ile reaksiyona girerek demir hidroksil komplekslerini oluşturur.



pH 3.5-7 aralığında yukarıdaki kompleksler oluşur. Atıksuyun içinde geriye kalan rengi giderilmiş boya molekülleri koagüle edilir ve çöktürülür.



Demir sülfat, hidrojen peroksit, sıcaklık, pH ve karıştırma süresi fenton prosesinin arıtma verimini etkileyen başlıca faktörlerdir. Asidik koşullarda fenton reaksiyonunun verimi çok daha yüksektir. $\text{pH} > 4$ iken etkili bir giderim olmadığı gözlenmiştir. Bunun sebebi $\text{pH} < 4$ iken demir ve hidrojen peroksit iyonlarının daha karalı olmasıdır (Kuo, 1992).

Yapılan bir çalışmada gerçek ve sentetik tekstil atıksuyu üzerinde fenton prosesinin verimliliği araştırılmıştır. Optimum pH 3-5 arasında bulunmuştur. hidrojen peroksit eklenmeksizin pH=8' de 100mg/L FeSO₄ ilavesiyle % 83' lük KOİ giderimi gerçekleşmiştir. Diğer taraftan 100mg/L H₂O₂ ilavesiyle pH=4' te KOİ giderimi % 96' ya artmıştır (Kang and Chang, 1997).

2.2.6. Tekstil Atıksularının Biyolojik Oksidasyonu

Boyar maddelerin biyolojik parçalanmaya karşı dayanıklı olması nedeniyle biyolojik yöntemler renk giderimin de yetersiz olarak bilinmektedir. Ancak boyar maddeleri parçalayabilen aerobik-anaerobik bakteri ve “white-rot” fungi türlerinin izole edilmesiyle biyolojik yöntemlerle renk giderimi tekrar önem kazanmıştır (Banat et al., 1997).

Günümüzde hala en yaygın olarak kullanılan biyolojik arıtma sistemi, aktif çamur ünitesidir. Aktif çamur ünitesine PAC ilavesi ile renk, fenol ve krezol gibi klasik aktif çamur sistemlerinde giderimi zor olan maddelerin arıtımında oldukça olumlu sonuçlar elde edilmiştir (Lee et al., 1989; Marques and Costa, 1996; Nayar and Sylvester, 1979; Orhansky and Narkis; 1997; Xioajian et al., 1991; Çeçen, 1994). PAC –aktif çamur olarak isimlendirilen bu sistemde, toz aktif karbon ilavesi ile toksik olan ve biyolojik parçalanabilirliği az olan organik maddeler aktif karbon üzerine adsorblanarak biyolojik sistemi etkilemeden giderilmekte ve sistem performansında artış meydana gelmektedir. Ancak sistem maliyetli olduğundan kullanılabilirliği tartışma konusudur (Kargı et al., 2000).

Azo boya maddeleri tekstil boyamasında yaygın olarak kullanılmakta olup renkleri, biyolojik olarak parçalanamamaları ve canlılar üzerinde potansiyel toksisite teşkil etmeleri nedeni ile atıksu arıtımında problem yaratmaktadırlar (Yoo et al., 2000). 10-50 mg/L gibi çok düşük derişimlerde bile azo boyalarının renk vermesi, estetik görünümü bozması ve suyun ışık geçirgenliğini azaltması gibi alıcı ortamlarda problemlere neden olmaktadır (Wong and Yu, 1999). Azo boya maddesi içeren renkli atıksuların arıtımı için fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Ancak genelde bu yöntemler dezavantajları nedeni ile çok yoğun uygulama alanı

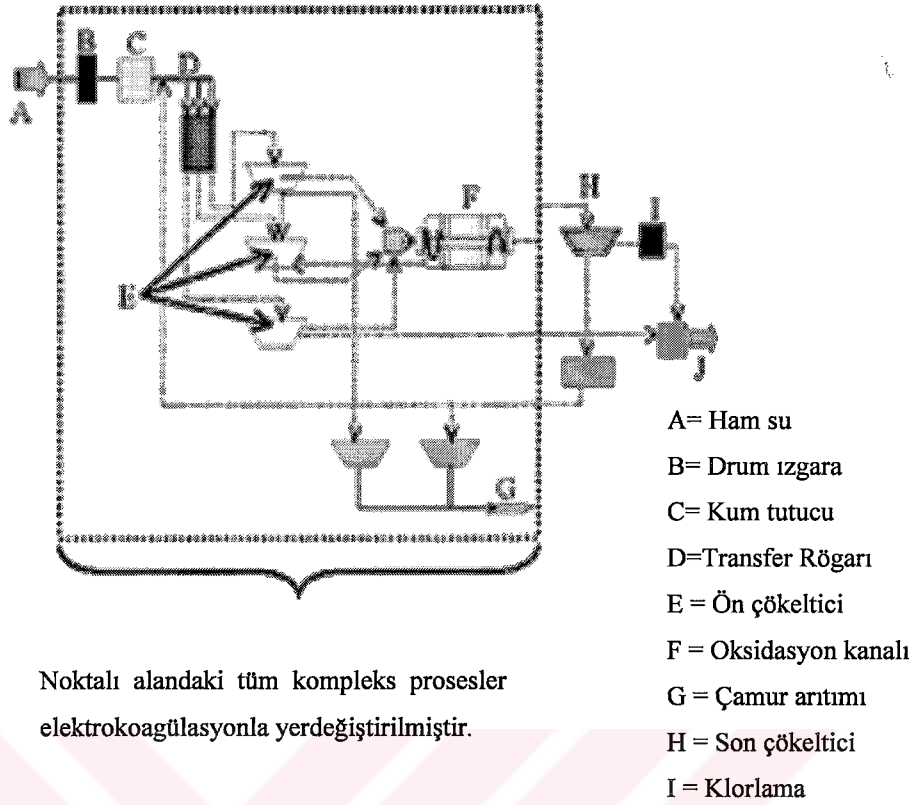
bulamamaktadır. Yapılan çalışmalar azo bileşiklerinin biyolojik olarak parçalanması ve renksizleştirilmesinin indirgeyici anaerobik biyoproseslerle gerçekleştiğini göstermiştir (Carliell et al., 1995). Anaerobik koşullar altında oluşan ara ürünler daha ileri bir kademeye ayrışmamakta (Brown ve Hamburger, 1987; Knackmuss, 1996), ancak aerobik koşullar altında oluşan aromatik bileşikler hidroksil (OH⁻) grubunun ayrışması ve halka açılması yolu ile parçalanabilmektedir (Haug et al., 1991). Bu nedenle azo boyar maddeleri içeren atıksıların renklerinin giderilmesi için ilk adım azo köprüsünün indirgenerek parçalanmasını sağlayan anaerobik koşulların oluşturulmasıdır. İkinci adım ise anaerobik arıtma sonucu oluşan ve muhtemelen toksik, kanserojenik olan aromatik aminlerin nihai ayrıştırılması için aerobik koşulların sağlanmasıdır (Zaoyan et al., 1992).

Yapılan bir çalışmada pamuklu tekstil atıksuyunun anaerobik/aerobik ardışık reaktör sistemi kullanılarak arıtılmıştır. Anaerobikte %67 KOİ giderimine ulaşılırken, renk tamamen giderilmiştir. Aerobik reaktörde ise %77 KOİ giderim verimi elde edilirken, toplam sistemde %92 KOİ giderim verimi elde edilmiştir (Işık and Sponza, 2004).

3. ELEKTROKİMYASAL ARITIM PROSESLERİ

Su ve enerji Swalley tarafından 21. yüzyılın en önemli iki hedefi olarak tanımlanmıştır. Su kalitesi ve temini noktasal kirlilikler ile tarım ve artan nüfus gibi noktasal olmayan kaynaklarla tehdit edilmektedir. Üçüncü dünya ülkeleri su problemini çözmek için genellikle yeterli alt yapı ve sermayeye sahip değildir. Her ne kadar arıtma prosesi iyi kurulmuş bir mühendislik birimi olsa da, proses ortaklığı ihtiyacı, merkezi olmayan arıtma ve basitleştirilmiş prosesler 3. dünya ülkelerinde yeni hedefler ve fırsatlar açmıştır. İnsanın tüketmesi için gerekli olan suyun yenilikçi, ucuz ve verimli metotlarla saflaştırılması, en az endüstriyel kaynaklı atıksuların alıcı ortama deşarj edilmeden önce arıtılması kadar gereklidir (Mollah et al., 2004).

Elektroflotasyon (EF), elektrodekantasyon, elektrokoagülasyon (EK), elektrokinetik remediasyon (kirlenmiş topraklar için) gibi elektrokimyasal teknikler minimum miktarda kimyasala ihtiyaç duyduklarından kullanımları yaygınlaşmaya başlamıştır. Sağlam ve sıkı enstrümantasyonla yukarıda bahsedilen elektrokimyasal teknikler kolayca elde edilebilir bu nedenle Şekil 3.1'de gösterilen, büyük konteynırları, büyük hacim ve sayıdaki kimyasalları gerektiren tipik bir sofistike atıksu arıtma tesisinin yerine geçme potansiyeline sahip olacaktır. Sonuç olarak çok az ekonomik bir sermaye ile basit bir yer değiştirme yapılabilir.



Noktalı alandaki tüm kompleks prosesler elektrokoagülasyonla yer değiştirilmiştir.

Şekil. 3.1. Tipik bir atıksu arıtma sisteminin şematik akış diyagramı ve EK ile değiştirilebilecek kompleks prosesler (noktalı kutu içindeki kısım)

Rajeshwar ve diğerlerine göre elektrokimyasal tekniklerin çevresel uyum, çok yönlülük, enerji verimliliği, güvenlik, seçicilik, otomasyona uyumluluk ve maliyet verimliliği gibi faydaları vardır. Bunlara ek olarak aşağıdaki avantajlar eklenebilir:

- Elektrokimyasal reaksiyonlarda kontrollü ve hızlı reaksiyonlar sağlanır.
- Küçük ölçekli sistemler uygulanabilir.
- Bu sistemlerde kimyasallar ve mikroorganizmalar yerine yalnızca elektrotlardan faydalanılır.
- EK prosesleriyle ağır metaller, yemekhane atıksuları, yağlı atıksular, tekstil boyaları, flor, polimerik atıklar, depolama alanı sızıntı sularındaki organik maddeler, askıda katı maddeler, ultra ince partiküllerin sıvı çözeltileri, nitratlar, fenolik atıklar, arsenik, lignin ve EDTA içeren yansıtıcı organikler, kimyasal ve mekanik parlaticı atıkları içeren atıksular arıtılabilir.
- EK prosesleri içme suyu arıtımında da kullanılabilir.

Son yıllarda elektrokimyasal teknolojiler özellikle enerji depolama, kimyasal sentez, metal üretimi, yüzey arıtımı alanlarında oldukça gelişmiştir. Metal geri kazanımında elektrokimyasal mekanizma çok basittir. Bu esasen katotik bir biriktirmedir.



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 kullanılabilmektedir. Elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme sonucu, çözeltilerin derişiklendirilmesi veya seyreltilmesi yani faz ayırmaları 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 reaksiyonlardan 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. 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;

$$q = \int (I dt) \quad (3.2)$$

reaksiyonu ile tanımlanır. Yukarıdaki eşitlikte çözünen metalin (mol olarak) miktarı Faraday kanunu ile ifade edilirse (3.3);

$$m = \frac{q}{n \cdot F} = \frac{I \cdot t}{n \cdot F} \quad (3.3)$$

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:

$$CE = \frac{q_p}{q_T} \quad (3.4)$$

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;

$$CE = \frac{m_{act}}{m} \quad (3.5)$$

şeklinde ifade edilir. (3.3) eşitliği (3.5) eşitliğinde yerine yazılırsa;

$$CE = \frac{m_{act} \cdot n \cdot F}{q} \quad (3.6)$$

elde edilir.

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

$$I = \sum I_j \quad (3.7)$$

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

$$CE = \frac{I_j}{I} \quad (3.8)$$

şeklinde ifade edilir.

3.2. Elektrokimyasal Atıksu Arıtım Prosesleri

En çok bilinen elektrokimyasal teknolojiler aşağıda verilmiştir.

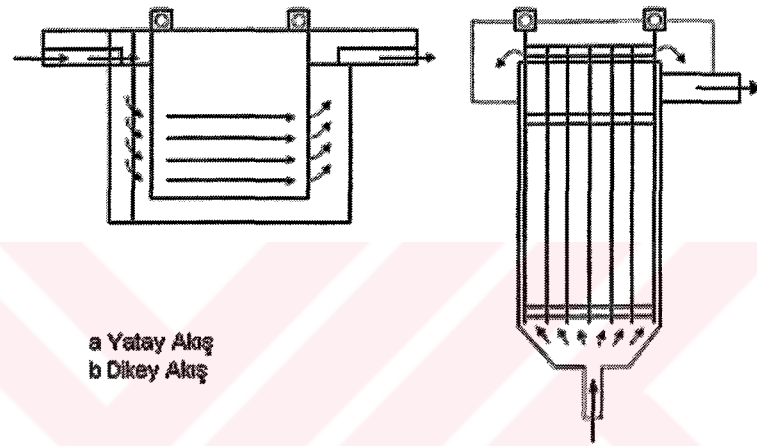
1. Elektrokoagülasyon
2. Elektroflotasyon
3. Elektrooksidasyon

Elektrokoagülasyon atıksu arıtımında veya su üretiminde kullanılır. Bu teknolojiye en çok alüminyum, demir veya Al/Fe elektrotları kullanılır. Arıtılmış sudan floküle olmuş çamurun ayrılması elektroflotasyon prosesi ile yapılabilir. Elektroflotasyon prosesi, kolloidal partiküllerin, yağ ve gresin ve organik kirleticilerin giderilmesinde etkili bir prosestir. Yapılan deneysel çalışmalardan, elektroflotasyon teknolojisinin, çözünmüş hava flotasyonundan ve sedimentasyondan daha etkili bir proses olduğu ve daha etkili sonuçlar elde edildiği ispatlanmıştır. Oksijen oluşumu için bu proseste kararlı ve aktif elektrotların kullanılması bu teknolojinin kabulünü desteklemektedir. Atıksu arıtımında kullanılan diğer bir proses ise elektrooksidasyondur. Bu proses diğer teknolojilerle birlikte kullanılır. Elektrotların yüzeyindeki parçalanabilirliği düşük kirleticilerin parçalanmasında etkili bir teknolojidir. Ti/BDD (Titanyum-based boron-doped diamond film elektrotu) çok yüksek aktivite gösterir (Chen, 2004).



3.2.1. ELEKTROKOAGÜLASYON PROSESİ

Elektrokoagülasyon prosesi, alüminyum veya demir elektrotlarından hem alüminyum hem de demir iyonlarının elektriksel olarak çözünmesi ile koagülantların oluşmasını içeren bir procestir. Metal iyon oluşumu anotta gerçekleşir ve H₂ gazı katottan açığa çıkar. Hidrojen gazı suyun dışında floküllerin yüzdürülmesine yardımcı olur. Bu proses bazen elektroflotasyon olarak adlandırılır (Şekil 3.2). Elektrotlar mono veya bi-polar şeklinde düzenlenir.



Şekil. 3.2. Elektrokoagülasyon ünitesi

Anotta gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.

Alüminyum anot için;



Alkali şartlarda



Asidik şartlarda





Demir anot için;



Alkali şartlarda



Asidik şartlarda



Oksijen oluşma reaksiyonları gerçekleşir;



Katottaki Reaksiyon;



Al^{+3} ve Fe^{+2} iyonları partiküler floklar için uygun koagülantlardır. Hidroliz olmuş alüminyum iyonları geniş bir ağ yapısı oluşturur ($Al-O-Al-OH$). Bu yapı F^{-} gibi kirleticileri kimyasal olarak adsorblar. Alüminyum genellikle su arıtımında, demir ise atıksu arıtımında kullanılır.

Yüksek partikül uzaklaştırma verimi, arıtma kolaylığı, nispeten düşük maliyet ve otomatik çalışma imkanı elektrokoagülasyon prosesinin en önemli avantajlarından (Chen et.al., 2004).

Elektrokoagülasyon atıksu akımına iyon kazanmak için tükenbilir elektrotların kullanıldığı, birçok kimyasal ve fiziksel olguyu içeren karmaşık bir prosestir. EK proseslerinde ortamda koagülasyon iyonları oluşur ve bu işlem aşağıda belirtilen üç aşamada gerçekleşir:



- i- Sacrificial elektrotların elektrolitik oksidasyonu ile koagülantların oluşması,
- ii- Kirleticilerin destabilizasyonu, partiküllerin süspansiyonu ve emülsiyonların kırılması,
- iii- Destabilize fazın birleşerek floklar oluşturması.

Aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- Sacrificial anotun oksidasyonu ile oluşan iyonların iç hareketleriyle yüklenmiş türler etrafında oluşan çift tabakanın sıkıştırılması,
- Sacrificial anodun elektrokimyasal çözülmesiyle üretilen farklı yüklü iyonlarla, atıksuda bulunan iyonların nötralize olarak yüklenmesi. Bu farklı yüklü iyonlar, partiküller arası itme kuvvetlerini sahip oldukları van der Waals kuvvetleri kadar azaltarak koagülasyonu sağlarlar. Bu prosesin sonucunda net olarak sıfır yükleme olur,
- Flok oluşumu: koagülasyonun sonunda hala suda kalan koloidal partiküllerin birleşmesi ve birbirine tutunmasıyla bir çamur tabakası oluşturan floklar oluşur.

Katı oksitler, hidroksitler ve oksihidroksitler kirletici parçacıkların adsorpsiyonu için aktif yüzeyler sağlarlar.

Elektrokoagülasyon metallerin, askıda partiküllerin, kil minerallerinin, organik boyaların ve çeşitli endüstriyel deşarjlardan kaynaklanan yağ ve gresin giderilmesinde başarıyla kullanılmıştır. Tipik demir veya alüminyumdan yapılmış metal anotlara potansiyel uygulanan bu proses sonucunda iki ayrı reaksiyon oluşur.

- Demir/alüminyum anotta çözünerek derhal polimerik demir ve alüminyum hidroksitlere hidroliz olan karşıt metal iyonları oluşur. Bu polimerik hidroksitler mükemmel koagülasyon maddeleridir. Tükenebilir metal anotları, anot etrafında sürekli polimerik hidroksitler oluşturmak için kullanılır. Negatif partiküllerle birleşen bu metal katyonları elektroforetik hareketlerle anotun etrafına taşındığında koagülasyon oluşur. Atıksu akımı içerisindeki



kirleticiler ya kimyasal reaksiyon ve önçökelmeyle ya da elektrotların aşınmasıyla oluşan koloidal maddelere fiziksel ve kimyasal olarak bağlanmalarıyla giderilir. Daha sonra bunlar elektroflotasyon veya çökeltme ve filtrasyonla sistemden uzaklaştırılır. Böylece konvansiyonel koagülasyon proseslerinde olduğu gibi koagülant maddelerin eklenmesinden, bu koagülasyon maddeleri sistem içerisinde meydana getirilmektedir.

- Su da paralel reaksiyonlarla elektrolize olarak anotta oksijen ve katotta hidrojen kabarcıkları oluşur. Bu gaz kabarcıkları floküle olmuş partiküllere etkiyerek kirleticileri su yüzeyine çıkararak flotasyonunu sağlar.

Ayrıca EK hücresinde aşağıdaki fizikokimyasal reaksiyonlarda yer alabilir.

- Atıksuda bulunan katodik maddelerin katodik indirgenmesi (redüksiyonu),
- Çözeltideki iyonların elektroforetik yer değiştirmesi,
- Elektrotlarda üretilen O_2 ve H_2 kabarcıkları tarafından koagüle edilmiş parçacıkların elektroflotasyonu,
- Katotta metal iyonlarının indirgenmesi,
- Diğer kimyasal ve elektrokimyasal prosesler.

Bir EK deneyinde elektrot veya elektrot grubu genelde harici bir DC kaynağına bağlanmıştır. Çözülen veya biriken metal miktarı elektrolitik çözeltiden geçen elektrik miktarına bağlıdır. Akım yoğunluğu ($A\ cm^{-2}$) ve çözülen madde miktarı ($M; g\ cm^{-2}$) arasında faraday kanunlarından türetilerek basit bir ilişki kurulabilir.

$$w = (JtM)/NF \quad (3.17)$$

Burada w çözünen elektrot madde miktarı (g olarak $M\ cm^{-2}$), J akım yoğunluğu ($A\ cm^{-2}$), t zaman (sn), M ilgili elektrodun relatif molar kütlesi, N oksidasyon/redüksiyon reaksiyonunda elektron sayısı, F faraday sabiti $46500\ C\ mol^{-1}$ olarak alınır. Sistemden geçirilen tanımlı bir elektrik miktarıyla hesaplanan çözülmüş madde miktarı ile deneysel olarak tanımlanan miktar arasında uygunluk olması beklenmektedir. Ancak elektrot grubunun geometrisine dikkat edilmezse ve

EK hücresinin işletilmesi için optimum koşullar sağlanmazsa çok önemli oranlarda hatayla karşılaşılabilir. EK hücresinde ölçülen potansiyel de kesin olmayan alanlardan biridir. Ölçülen potansiyel aşağıda gösterildiği gibi üç bileşenin toplamıdır:

$$\mu_{AP} = \mu_K + \mu_{Ml} + \mu_{IR} \quad (3.18)$$

Burada μ_{AP} uygulanan aşırı potansiyel (V), μ_K kinetik aşırı potansiyel (V), μ_{Ml} aşırı potansiyel konsantrasyonu, μ_{IR} çözelti direncinden kaynaklanan aşırı potansiyel veya omik potansiyel (IR) kaybıdır (V).

IR kaybı, d elektrotlar arasındaki mesafe (cm), A katotun yüzey alanı (cm²), k çözeltinin spesifik iletkenliği (mSm⁻¹) ve I (A) ile ilgilidir ve aşağıdaki denklem ile gösterilir.

$$\mu_{IR} = (Id)/(Ak) \quad (3.19)$$

IR kaybı elektrotlar arasındaki mesafeyi arttırarak ve elektrotların köşeler arasındaki alanlarının ve çözeltinin spesifik iletim katsayısının azaltılarak kolayca minimize edilebilir. Kütle transfer veya difüzyon aşırı potansiyeli olarak da bilinen aşırı potansiyel konsantrasyonu, elektrot reaksiyonları nedeniyle elektrot yüzeyine yakın oluşan analit konsantrasyonlarındaki değişiklikten dolayı oluşur. Bu aşırı potansiyel çözelti hacmi ve elektrot yüzeyi arasındaki elektroaktif türlerin konsantrasyonundaki farklılıklar sebebiyle oluşur. Reaksiyon oranı sabiti kütle transfer sabitinden çok daha küçük olunca konsantrasyon aşırı gerilmesi ihmal edilebilecek kadar küçük olur. Kütle taşınım aşırı potansiyeli anot yüzeyinden çözelti hacmine taşınan metal iyonlarının kütlelerini azaltarak düşürülebilir ve çözeltinin türbülansını arttırarak elde edilebilir. Bazı mekanik katkılar kullanılmasıyla elektrolit çözeltisinin anottan katoda hızlı geçirilmesi sağlanarak bu durumun üstesinden gelinebilir. Kinetik aşırı potansiyelin (aktivasyon potansiyeli) kaynağı elektron transfer reaksiyonlarındaki aktivasyon enerjisi eşliğindedir. Hem kinetik hem de aşırı potansiyel konsantrasyonu akım arttıkça artar. Ancak bu değişimlerin, sulu çözeltilerde spesifik çeşitler için fiziksel ve kimyasal türlerinin etkilerinin araştırılması gerekmektedir. İlgili yüzeye elektrik alan gradyeninin etkisi ve çözelti

reaksiyonları açıkça tanımlanmalıdır. Literatürde yapılan incelemede, elektrotlar üzerindeki birikimin karakterizasyonu için çok az çalışma yapıldığı görülmüştür. EK tekniklerinin performansının optimizasyonu için ara reaksiyonlar olduğu kadar her iki çözelti fazının elektrokimyasal potansiyel ve pH etkisi de iyi bir şekilde anlaşılmalıdır (Mollah et al., 2004).

Orange II tekstil boyası elektrokoagülasyon yöntemiyle renk giderimi sağlanmıştır (Daneshvar et al., 2003). Boyanın EK yöntemiyle arıtılmasında su sıcaklığı, pH etkisi, boya konsantrasyonu, elektrotların uzaklıkları, etkili akım miktarı araştırılmıştır. Çalışmalar ortaya çıkarılmıştır ki 200mg/L boya konsantrasyonu altında ve demir elektrotlar kullanılarak COD giderim verimi >84% olarak belirlenmiştir. Etkili giderim için optimum akım miktarı 34.62 A/m² olarak tesbit edilmiştir. Bu metot da pH nötr olarak kullanılmıştır. Etkili renk giderimi >98% olarak bulunmuştur.

Diğer bir çalışmada elektrokoagülasyon yemekhane atık sularının giderimin de kullanılmıştır (Xu and Zhu, 2004). Farklı işletme şartlarında pH içeriği, reaksiyon zamanı kondüktivite, elektrot aralığı, gerekli akım miktarı, ve farklı konsantrasyonlarda incelenmiştir. Optimum gerekli akım miktarı 10-14 A/m² ve 30 dakika boyunca atığın özelliklerinin testi için yeterli görülmüştür. Atık suya ekstra tuz eklenmesine rağmen etkili giderime yardımcı olmamıştır ve önemli miktarda güç harcanmıştır. Etkili elektrot mesafesi 10mm olarak belirlenmiştir. EK proses performansının pH etkisi çok önemli olmamakla beraber 3-10 arasında belirlenmiştir. Yağ ve COD_{Cr} normal şartlar altında sırasıyla %95 ve %75 olarak bulunmuştur.

Ozonlama 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 EK ile ise renk % 80-100 ve COD %70-80 giderim değerlerine ulaşılmıştır. EK prosesi çıkış suyu COD değeri 123 mg/L olarak bulunmuştur.

Farklı elektrot bağlantılarıyla azo Asit Red 14 boyası içeren atıksuyun arıtımı çalışılmıştır (Daneshvar et al., 2004). Akım yoğunluğu, elektroliz süresi, çözelti pH değişkenleri kullanılmıştır. Bunlar en çok etkili renk giderimine etki

etmişlerdir. Etkili testlerden sonra renk giderimleri ve COD azalması kesinlik kazanmıştır. Boya konsantrasyonu COD için yaklaşık olarak 300mg/L ve 150mg/L'den daha az boya konsantrasyonunda renk giderimi yaklaşık olarak %93 bulunmuştur. pH aralığı 6-9, elektroliz süresi 4 dakika, etkili akım yoğunluğu 80 A /m², sıcaklık yaklaşık olarak 300K gömülü elektrot mesafesi 1cm olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında COD giderimi %85'den daha fazla olarak belirlenmiştir. İkinci seri denemede EK hücresi monopolar elektrotlar ile seri ve paralel bağlı ve bipolar elektrotlar ile seri ve paralel bağlıların sonuçları karşılaştırılmıştır. Bu çalışma sonuçları göstermiştir ki EK hücresi birkaç elektrot sistemi ile bulunan sonuçlar basit elektrotlardan daha iyi sonuç elde edilmiştir ve monopolar elektrotlar bipolar elektrotlardan daha fazla renk giderimi sonuçları ortaya çıkarmıştır.

Boya ve tekstil atık sularında tipik olarak yüksek COD ve renk içeriğine, boyar madde tipine bağlı olarak karşılaştırma yapılmıştır. Bu çalışmada reaktif ve dispers boyar maddeler çalışılmıştır (Hyun et al., 2004). COD ve boya giderimi Fe³⁺ koagülasyonu ve Fenton oksidasyonu kullanılarak yapılmıştır. Zeta potansiyeli, askıda katı konsantrasyonu incelenmiştir. Fenton oksidasyonu Fe³⁺ koagülasyonu ile birleştirilmiş ve etkili COD ve renk giderimi tespit edilmiştir. En iyi şartlarda %90 COD ve %99 renk giderimi sağlanmıştır. Aynı ayrı incelendiğinde Fe³⁺ dispers boya çözeltilerinde daha iyi sonuçlar ortaya çıkartırken Fenton oksidasyonu ise reactive boya çözeltilerinde daha başarılı olmuştur.

3.2.1.1. Elektrokoagülasyonda Hücrelerinin Dizaynı

Maksimum verimin sağlanması için EK hücrelerinin dizaynı önemlidir. Bununla ilgili olarak aşağıdaki faktörler göz önünde bulundurulmalıdır (Mollah et al., 2004).

- Elektrotlar arasındaki IR kayıpları minimize edilmelidir.
- Elektrotların yüzeyinde O₂ ve H₂ gaz kabarcık çekirdeklerinin birikmesi minimize edilmelidir.
- Elektrotlar arasındaki kütle transferinin engellenmesi minimize edilmelidir.

IR kaybı aşağıdakilere bağlıdır:

- Elektrolit çözeltisinin iletkenliğine
- İki elektrot arasındaki mesafeye
- Elektrotun geometrisine bağlıdır.

IR kaybindan dolayı oluşan hatanın yüzdesi üç farklı yolla azaltılabilir:

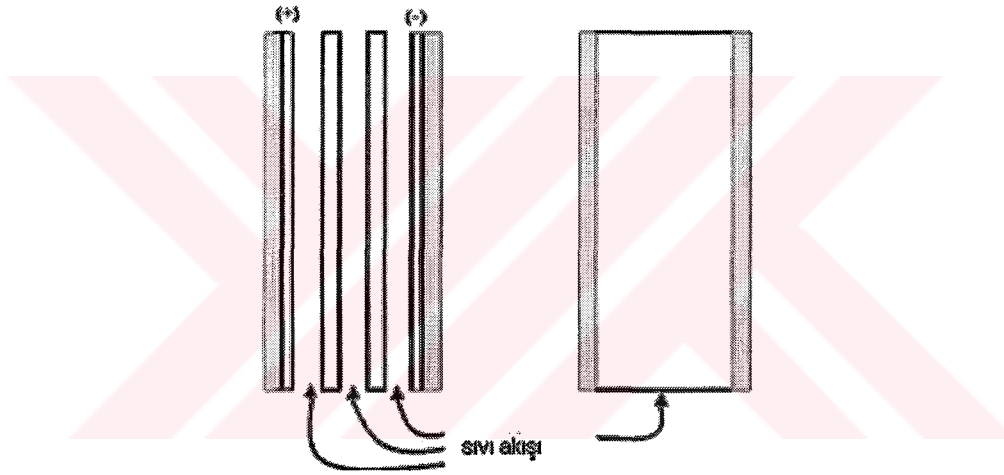
- Yüksek iletken çözeltilerin kullanılması
- İki elektrot arasındaki mesafenin azaltılması
- IR kayıplarını karşılayacak elektronik ortalamaların planlanması.

Bir EK reaktörü aracılığıyla akıştaki türbülans seviyesi artırılarak kütle taşınımını çoğaltılabilir. EK reaktöründeki akış hızı artırılarak türbülans artırılabilir. Türbülansın artması da elektrot tabakanın yan tarafındaki pasif tabakayı azaltır.

Oksijen ve hidrojen gazları, gaz kabarcığı şeklinde anot ve katotta oluşur. Bu gaz kabarcıkları yalıtkan bir tabakadır ve eğer elektrot yüzeyinde birikmeleri sağlanırsa hücrenin elektrik direnci artar sonuç olarak optimum giderim veriminin sağlanmasında daha fazla elektrik enerjisi kullanılabilir. Gaz kabarcıklarının birikiminin azaltılması için elektrot etrafındaki elektrolit akışı artırılarak kabarcıkların temizlenmesi sağlanır. EK reaktörleri bir çok türde yapılmaktadır. Her bir sistem çeşitli arıtma kapasitesi derecelerinde avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Aşağıdaki bölümde bazı EK prosesleri açıklanmıştır. Tüm reaktörlerin temeli tamamıyla zıt kutuplu olduğundan, plaka ve tüpler anodik ve katodik yüzeyleri ifade etmek için kullanılmıştır.

1. Uzun Düşey Plaka Reaktörü

Bu reaktörlerde boyu eninden oldukça uzun düz çelik plakalar kullanılır (Şekil 3.3). Plakalar, üstten açık veya kapalı yalıtkan bir kasaya yerleştirilir. Kapalı olanlar suya batırılmış şekilde elektrik bağlantısına ihtiyaç duyarken, açık olanlarda çözelti seviyesinin üstünden elektrik bağlantısı sağlanabilir. Elektrot plakaları koruyucu bir tabaka ile kaplanmadıkları sürece daldırılmış bağlantılarda daha çabuk aşınırlar. Reaktörün kasa kısmı olarak yalıtkan çubuklar veya tüpler kullanılarak birçok denemeler yapılmıştır. Bu reaktörlerde, tümü eşit aralıklarla ve paralel olarak tüplere yerleştirilmiş çeşitli genişlikteki plakalar kullanılır. Merkeze teğet dar tabakalar akışın sınırlandırılmasına neden olur. Dar plakalar aynı zamanda daha az yüzey alanına sahiptir ve çok yakın yerleştirilen tabakalar tübik kafesin merkezini daraltır.



Şekil 3.3. Uzun düşey plaka elektrotlu EK reaktörünün şematik akış diyagramı

Dolayısıyla tabakaların kalınlıkları değiştirilmedikçe aşınma oluşur ve tabakaların ömrü kısalmır. Akış, gaz kabarcıklarının çözeltide hareket etmesi için aşağıdan yukarıya doğru olmalıdır. Bu reaktörlerde plakalar genellikle 1/8 ve 1/4 aralığında yerleştirilir ve bu aralıklar, plakaların yüzeyindeki tortuların düşerek boşlukları doldurması ve reaktör tabanında birikmesiyle kısalmır. Atıkların eklenmesiyle oluşan tortuların çözülmesi için dizaynlar sık sık yapılan asit yıkama adımlarını içermelidir. Plakaların yerleştirilmesi herhangi bir cıvata bağlantısı veya başka bağlayıcıyla yapılamayacağından dolayı, tüm plakalar genellikle kaynakla birleştirilir. Yedek reaktör kullanılmadıkça reaktörün tekrar yapılmasında kaynak işlemi zaman alır. Bazı imalatçılar, aşındığında artık haline gelen, kullanıldıktan sonra atılan ve bu

nedenle ek işletme maliyeti getiren plakalar imal etmektedirler. Plakalar bazen delinecektir, plakalarda delik oluşmuşsa bakımları yapılmalıdır.

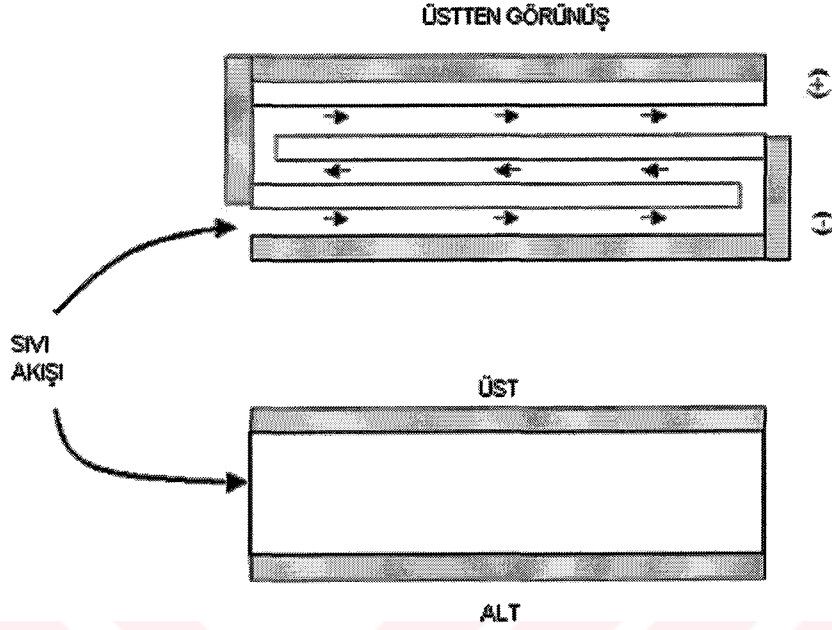
Tüm plakaların eşit aralıklarla yerleştirildiği geniş boş alanı olan dikdörtgen kafesli açık reaktörlerde kullanılır. Bu reaktörlerde kullanılan plakaların boyunun enine oranı 2'den küçüktür dolayısıyla kasa içerisindeki bu plakaların olukları aşınmadığı sürece temizlenebilir. Plakaların arasındaki bağlantı çözeltinin üstünden yapıldığı için kaynak ve izolasyona gerek yoktur. Reaktörler temizlenebilir kartuşlu plakalar içerdiğinden dolayı plakaların değişmesi gerektiğinde zaman kaybı minimize edilmiş olur. Reaktörde, plakalarda tortu plakası oluştuğunda oluşan kısa devreyi engellemek için, plakaların altında büyük bir yuvarlak alan vardır. Bu tür reaktörler diğer düşey plaka reaktörlerine göre çok daha fazla arıtılabilirlik kapasitesine sahiptir ve geniş aralıklardaki debilere sahip atıksular arıtılabilir.

Bu düşey plakalı dizaynlarda kıvrılarak gelen atıksu akımları pratik değildir. Bu durumda sıvı reaktöre tam olarak dolana kadar anot veya katottan birine daha yakın olacaktır. Arıtma için gereken reaksiyonların oluşması için anodik ve katodik şartların her ikisi de olması gerekir, bu nedenle tipik dizaynlarda, sıvı reaktörden yatay bir şekilde tek yolla geçirilir.

2. Uzun Yatay Plaka Reaktörleri

Bu reaktörlerde yatay plakalar kullanılır (Şekil 3.4). Plakalar yalıtkan dikdörtgen bir kasanın içine, yerlerinden kaymamaları için civatarlarla bağlanmıştır. Plakalarda bir kez korozyon olursa tekrar temizlenmeleri hemen hemen imkansızdır. Plakalar düz bir şekilde yerleştirildiklerinde, gaz kabarcıkları, plakaların altından üstüne doğru direnç oluşturarak yükselir hemen ardından çözelti plakaların arasında hareket etmeye başlar ve eksen boyunca devam eder. Üretilen gaz, hızlı korozyona ve tortuya neden olan oksijen içerir. Tortular düştüğünde plakalar arasında kısa devre oluşur. Plakalar reaktörün kenarlarına düşey bir şekilde yerleştirildiklerinde çözelti üç faz halinde ayrılır (sıvı, katı ve gaz) dolayısıyla plakaların alt tarafı dolan katılarla üst tarafı da biriken gaz tabakasıyla yalıtkan hale geleceğinden dolayı plakaların sadece orta kısımları etkili olacaktır. Katıların her

plakanın taban kenarını doldurmasıyla plakalarla kasa arası kapanır ve reaktörün çalışması güçleşir.

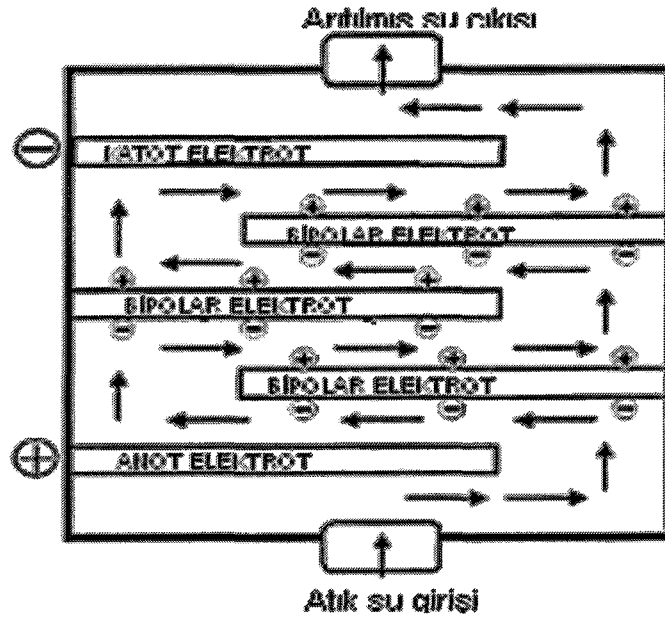


Şekil 3.4. Uzun yatay plaka elektrotlu EK reaktörünün şematik akış diyagramı

3. Kısa Yatay Plaka Reaktör

Bu reaktörlerde yalıtkan bir kasa içerisine yerleştirilmiş, aralıklı, ayırık, paralel ve yatay şekilde yerleştirilmiş yaklaşık olarak kare şeklinde plakalar kullanılır (Şekil 3.5). Akış dolanarak olmaktadır bu nedenle çözelti plakaların arasındaki tüm yerlerden geçirilmelidir. Dizayn geçiş alanlarında zıt kutuplar oluşturulacak şekilde olmalıdır. Atıksu anot ve katoda ulaşana kadar yeterli zamana sahip olacaktır ki dolayısıyla suyun tek seferde geçirilmesinde arıtmanın tamamlanması sağlanır. Bağlantılar kasayla yapılmalıdır. Bu bağlantılar kaynak ve izolasyondan farklı şekilde yeni metotlarla elektrik bağlantısını sağlayacak şekilde olmalıdır. reaktörün kenarları ve plakalar arasındaki kısa bağlantı alanları, aşınmış plakaların kolay temizlenmesini sağlar. Bu tip reaktörlerin çok efektif olduğu ve yüksek konsantrasyonlu atıkların arıtımını sağladığı dikkat çekmiştir. Bu reaktörlerle yapılan bazı denemelerde çözeltinin maksimum bekleme zamanının sağlanması için düşük akış hızlarında çalışılmıştır. Yüksek sıvı hızlarında faz ayrımı ve küçük tanecikli tortuların giderimi olmamaktadır.

Bu tür dizilişte sıvı sızıntılarını durdurmak zor olabilmektedir. Bazı sistemlerde sızıntıyı engellemek için damlatmalı havuzlar kullanılır.

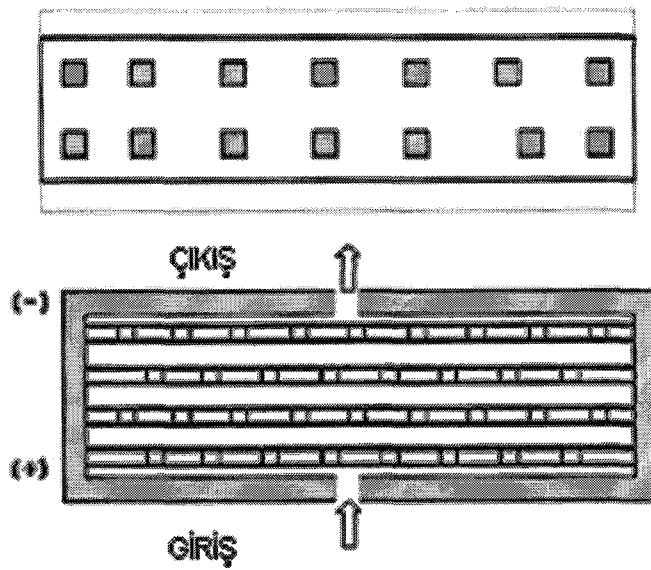


Şekil 3.5. Paralel kısa yatay plaka elektrotlu EK hücresi şematik akış diyagramı

4. Gözenekli Plaka Reaktörü

Bu reaktörler dezavantajlarından dolayı fazla ticari olmasa da burada anlatılmıştır.

ÜSTTEN GÖRÜNÜŞ



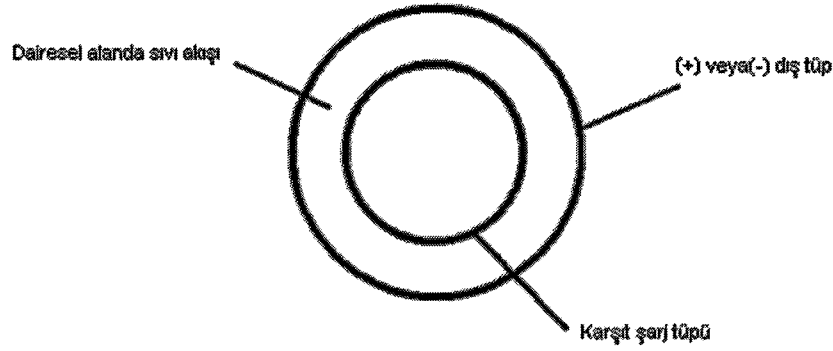
Şekil 3.6. Gözenekli, düz ve yatay, paralel plaka elektrotlu EK reaktörünün şematik diyagramı

Gözenekli reaktörlerde yalıtkan bir kasa ile birlikte düz, yatay ve paralel plakalar kullanılır (Şekil 3.6). Atıksu plakaların arasından değil de içinden geçer. Bu sistemde katı maddeler, plakaların içindeki birbirine yakın gözeneklerdeki ölü bölgelerde hızlıca toplanır ve bu durumda sadece asit yıkamayla giderilebilecek elektrik kısa devreleri oluşur. Plakalardaki gözenekler aşınmayla oluştuğu için, plakalardan geçen sıvıyla bu gözeneklilik zamanla değişir. Eğer herhangi bir yabancı madde olursa gözenekler tıkanabilir. Gözeneklerin tıkanması sonucunda katılar ortamda birikecek ve reaktörün kirlenmesi hızlanacaktır. Paralel akışta birçok gözeneklilik olduğundan dolayı tüm gözeneklerden geçen akımın homojen olması garanti değildir. Bu reaktörler içme suyu arıtımında ve erimeyen plakalar kullanıldığı durumlarda etkindir ancak sızıntıyı engellemek zordur ve yüksek basınçlarda işletmek gerekir.

5. Katı Tüp Reaktörler

İki eşmerkezli tüple iyi bir şekilde çalışan bir reaktör olmakla birlikte üçüncü bir alan olarak yalıtkan bir tüpü içeren sistemler de yapılmaktadır (Şekil 3.7). Tüpler yalıtkan bir telle veya daha kompleks bir malzemeyle ayrı ayrı sarılır. Yuvarlak alan minimize edilir, reaksiyon voltajı düşük tutulur ve sıvı hızı yüksek tutulur. Şarj olmamış yüzey alanlarıyla akım yoğunluğunu değiştirmeye fırsat olmaz, bir tüp her zaman anot olmalı ve diğeri de katot olmalıdır. İç ve dıştaki tüpler farklı yüzey alanlarına sahiptir. Her iki reaktif yüzeydeki akım yoğunluğu akım yönüne bağlı olarak da değişir.

Bu reaktörlerde sızıntıların olduğu yerleri contalamak zordur. Tüplerdeki gerilim değişimleri ve kısa devrelerin oluşması tüplerin kullanılabilme ömürlerini oldukça kısaltır. Kısa devreler genellikle dış sızmalarda oluşur. pH'ın düşük olduğu çözeltilerde EK'da çözeltilerin yanında aşınmalar olur.



Şekil 3.7. Sacrificial elektrot olarak iki eş merkezli elektrotlu EK reaktörünün şematik diyagramı

3.2.1.2. Elektrokoagülasyonu Etkileyen Faktörler

1. Akım Yoğunluğu veya Yük Y klemeesi

Elektrokoagülasyon prosesinde akım her bir elektrottan çıkan Al^{+3} ve Fe^{+2} iyonlarının miktarı ile belirlenir. Alüminyum için elektrokimyasal eşdeğer kütle 335,6 mg/(Ah)'dır. Demir için bu değer 1041 mg/(Ah)'dır. Fazla akım, küçük elektrokoagülasyon  nitesi anlamına gelmektedir. Daha önemlisi, çok yüksek akım yoğunluğu akım veriminde önemli bir düşüşle sonuçlanır. Elektrokoagülasyon prosesinde, kurulum süresi hariç çok uzun bir peryotta sistemin çalıştırılabilmesi için, akım yoğunluğunun 20-25 A/m² arasında olması önerilmektedir. Buna elektrotların yüzeyinin periyodik temizliği için geçen süre dahil edilmez. Akım yoğunluğunun seçimi diğer işletme parametreleri g z önüne alınarak belirlenir. Bunlar; pH, sıcaklık, akış hızıdır. Alüminyum elektrotu için akım verimi 120-140% iken, demir için bu değer yaklaşık 100%'d r. Alüminyum için 100%'den fazla akım verimi özellikle klor iyonu varlığında korozyona neden olur. Akım verimi, akım yoğunluğuna ve anyonların türüne bağlıdır (Chen, 2004).

Arıtılmış suyun kalitesi, üretilen iyonların miktarına (mg), üretilen akıma ve zamana (Ah) bağlıdır. Mevcut herhangi bir değer rapor edilmemişse, işletmenin akım yoğunluğu veya yük y klemeesi deneysel olarak belirlenebilir.

2. NaCl Varlığının Etkisi

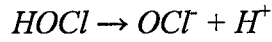
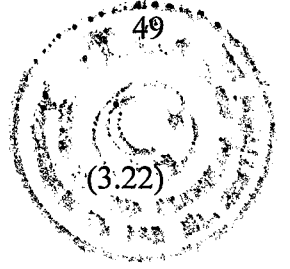
Tuzlar, su veya atıksuyun arıtımında iletkenliği arttırmak için kullanılır. Bunlar elektrik yükü taşıyarak iyonik destek sağlamasının yanında, klor iyonları, HCO_3^- , SO_4^{2-} gibi diğer anyonların olumsuz etkilerini de önemli ölçüde azaltır. Karbonat ve sülfat iyonlarının varlığı, elektrotların yalıtılmış tabakalarının yüzeyinde oluşan Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarının çökmesine neden olurlar. Bu yalıtılmış tabaka elektrotlar arasında potansiyeli artırır ve bu da akım veriminde önemli bir düşüşe neden olur. Bundan dolayı, su arıtımında elektrokoagülasyon prosesini normal çalışmasını sağlamak için var olan anyonlar arasında 20% oranında klor iyonu olması tavsiye edilir. NaCl eklenmesi, iletkenlikteki artış nedeniyle güç tüketiminde azalmaya da neden olur. Bunun yanında elektrokimyasal yollarla oluşan klor suyun dezenfeksiyonunda da etkilidir.

3. pH'ın Etkisi

Elektrokoagülasyon prosesinde su ve atıksu arıtımında pH'ın etkisi akım verimi ve metal hidroksillerin çözünürlüğü ile belirlenir. Genellikle alüminyumun akım verimi nötral şartlara göre asidik ve bazik ortamlarda daha yüksektir. Arıtım performansı kirleticinin niteliğine bağlıdır fakat en iyi kirletici giderim verimi pH 7'de sağlanmaktadır. Fakat güç tüketimi iletkenlikteki değişim nedeniyle nötr pH'da daha yüksektir. İletkenlik yüksek olduğu zaman, pH'ın etkisi çok önemli değildir.

Elektrokoagülasyon prosesi ile arıtmadan sonra çıkış pH'ı, asidik ortam için artarken, bazik ortam için azalır. Bu durum prosesin bir avantajıdır. Asidik şartlardaki pH'ın artışı katot üzerindeki hidrojen oluşumundan kaynaklanmaktadır. Bunun etkisi ile oluşan hidrojen yanında anotun yanında oluşan $\text{Al}(\text{OH})_3$ H^+ 'ın açığa çıkmasına ve pH'ın düşmesine neden olur. Bunun yanında pH düşüşüne neden olan oksijen oluşumu da gerçekleşir. Klor iyonlarının varlığında aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşir;





(3.22)

Asidik ortamda pH artışı, hidrojen kabarcıklarından CO₂'nin açığa çıkması, Al⁺³ ile birlikte diğer anyonların çökmesi, H⁺'nın açığa çıktığı reaksiyonlarda eşitliğin sola doğru kayması gibi nedenlere bağlanır.

Alkali şartlarda pH'ın düşüşü, diğer katyonlarla oluşan hidroksitin çökmesine, Al(OH)₄⁻'ün oluşmasına (3.23), bağlanmaktadır. Alüminyum elektrot kullanılarak kirleticinin giderim verimi en iyi nötr şartlardadır.



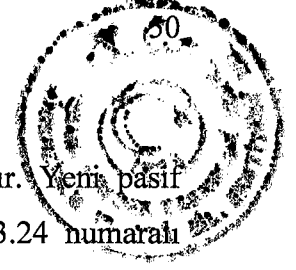
4. Sıcaklığın Etkisi

Atıksu arıtımında yapılan önceki çalışmalarda, alüminyumun akım veriminin maksimum CE'nin bulunduğu 60°C'ye kadar arttığı gözlenmiştir. Sıcaklığın daha fazla artması, CE'nin düşüşü ile sonuçlanmıştır. Sıcaklıkla birlikte CE'deki artış elektrot yüzeyinde meydana gelen alüminyum oksit filmlerinin parçalanmasına bağlanmaktadır. Sıcaklıkla birlikte elektrot yüzeyinde oluşan floklarda artar. Yapılan bazı çalışmalarda sıcaklığın iletkenlik ve akım verimi üzerinde ters etki yaptığı gözlenmiştir. Yüksek sıcaklık yüksek iletkenlik sağlar. Bu da enerji tüketimini azaltır.

5. Güç Eldesi

Bir elektrokimyasal reaktörden akım geçirildiğinde çözeltideki omik potansiyel kayıpları anot ve katottaki aşırı potansiyeller ve dengedeki potansiyel farklılıkları engellenmelidir. Anot aşırı potansiyeli; aktivasyon, konsantrasyon ve anot yüzeyindeki pasif filmden oluşan pasif aşırı potansiyeli kapsar. Katot aşırı potansiyeli ise aktivasyon ve konsantrasyon aşırı potansiyelinden oluşur. Bundan dolayı,

$$U_0 = E_{eq} + \eta_{a,a} + \eta_{a,c} + \eta_{a,p} + |\eta_{c,a}| + |\eta_{c,c}| + (d/k)i \quad (3.24)$$



Pasif aşırı potansiyel tamamen elektrot yüzeyinin durumuna bağlıdır. Yeni pasif olmayan elektrotlar için, pasif aşırı potansiyel ihmal edilebilir ve 3.24 numaralı denklem aşağıdaki şekilde basitleştirilir.

$$U_0 = E + (d/k)i + K_1 \ln i \quad (3.25)$$

$$U_0 = E + (d/K)i + K_1 \ln i + K_2 i^n / k^m \quad (3.26)$$

3.25 ve 3.26 nolu denklemlerde verilen K_1 ve K_2 sabittir. E , Al^{+3} ve OH^- 'nin taşınımına bağlı olmasına rağmen k çok büyük olduğu zaman sabit kabul edilebilir. Denklem 3.25 ve 3.26'den görüldüğü gibi U_0 pH'a bağlı değildir ve akış hızı ile değişmez. Yeni alüminyum elektrotları için $E = -0.76$, $K_1 = 0.20$. Pasifleştirilmiş alüminyum elektrotları için ise $E = -0.43$, $K_1 = 0.20$, $K_2 = 0.016$ ve $m = 0.47$, $\eta = 0.75$ 'dir.

U_0 bulunduğundan sonra elektrokoagülasyon prosesi için gerekli olan toplam elektroliz voltajını, U hesaplamak kolaydır. Mono-polar modda, gerekli olan toplam elektroliz voltajı elektrotlar arasındaki voltajla aynı değerdedir.

$$U = U_0 \quad (3.27)$$

Fakat bi-polar mod için gerekli olan toplam voltaj, U_0 ile elektrot sayısının bir eksiği olan toplam hücre sayısının çarpımına eşittir.

$$U = (N-1)U_0 \quad (3.28)$$

N herbir elektrot levhası için yüksek akım verimi sağlamak için 8'den küçük olmalıdır. Genellikle DC güç kaynağı kullanılır. Elektrot yüzey oksidasyonunu veya pasifleştirmeyi en aza indirmek için güç kaynağının yönü farklı zaman aralıklarında değiştirilir. Alüminyum elektrot kullanarak gerçekleştirilen su arıtımının optimum süresi 15 dakikadır.



3.2.1.3. Elektrot Materyali

Elektrokoagülasyonda kullanılan materyal genellikle alüminyum ve demirdir. Elektrotlar Al, Fe levhadan veya hurdadan yapılır. Atık maddeler kullanıldığında, elektrot materyali için destek ek materyallerden yapılmalıdır. Hurdalar arasında çamur birikintisi olmamasına dikkat edilmelidir. Elektrot levhaların veya hurdaların yüzeyleri düzenli olarak yıkanmalıdır. Çünkü verilen miktarda kirleticiyi uzaklaştırmak için belirli miktarda metal iyonları gerekmektedir. Genellikle atıksu arıtımında demir, su arıtımında alüminyum levhalar kullanılır. Çünkü demir daha ucuz bir metaldir. Alüminyum levhalar da atıksu arıtımında tek veya demir plakalarla kombinasyon oluşturacak şekilde uygulama alanları bulur. Bunun sebebi Al^{+3} 'ün koagülasyon veriminin yüksek olmasıdır. Suda önemli miktarda Ca^{+2} veya Mg^{+2} iyonları varsa, katot materyal olarak paslanmaz çelik kullanılması tavsiye edilir.

3.2.1.4. Elektrokoagülasyon ile Arıtım

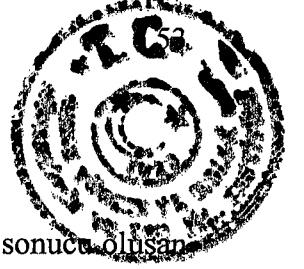
Elektrokoagülasyon prosesi, askıda katı ve yağ-gres gideriminde verimlidir. Bu proses küçük veya orta ölçekli yerlerde içme suyu temininde, marina işletilmesinde, endüstriyel proseslerde kazan suyu eldesinde, çok büyük arıtma sistemlerinin ekonomik veya gereksiz olduğu durumlarda verimli bir prosestir. Kolloidal tanecik içeren doğal suların koagülasyonunda çok etkili olduğu görülmüştür. Bu şekilde bu tür sulardan hem renk hem de bulanıklık giderilmektedir. Bunun yanında alg ve mikroorganizmaların parçalanmasında veya uzaklaştırılmasında, çözünmüş oksijen, demir, humus gideriminde de kullanılır.

Elektrokoagülasyon prosesinin atıksu arıtımında da etkili olduğu düşünülmektedir. Tekstil, gıda, petrol, katran, yağ endüstrisi atıksularının gideriminde, halı üretimi sonucu oluşan atıksuların gideriminde, evsel kanalizasyon, nitritin gideriminde de çok etkilidir (Chen, 2004).

3.2.1.5. Elektrokoagülasyon Tekniğinin Avantaj ve Dezavantajları

Elektrokoagülasyon, atıksuların arıtılmasında ve diğer ilgili su yönetim sistemlerinde belirgin ekonomik ve çevresel seçenekler bakımından bir potansiyele sahiptir. Hidroksitlerin mineral yüzeyine adsorpsiyonu, metal hidroksitlerin koagülant olarak kullanıldığı hidroksitlerin ön çökeltilmesinden 100 kez daha fazla olduğundan EK sistemleri verimli bir tekniktir. EK prosesinde hemen hemen boyutsuz dizayn edilebilen basit ekipmanlara ihtiyaç duyulur. Uygun bir maliyeti ve kolay işletmesi vardır. Kurulum ve işletme maliyetleri oldukça düşüktür. Değişmeyen kısımlarda düşük bakım maliyeti vardır. Bu sistemde pratikte ayrıca kimyasal eklenmesi gerekmediğinden ikincil bir kirlilik oluşması minimum düzeydedir. Düşük akımlar kullanıldığından, bu proses güneş enerjisi, rüzgar enerjisi ve yakıt hücreleri gibi yeşil prosesler arasında sayılabilir. Elektrokoagülasyon proseslerinde küçük kolloidal parçacıklar kararlı hale getirilebilir. Çok az çamur oluşur. Elektroliz boyunca gaz kabarcıkları oluşarak flotasyon sağlanır. Bu sistemde koloidal partiküller, konvansiyonel kimyasal ve biyolojik tekniklere göre daha verimli şekilde giderilir çünkü bu partiküller elektrik alanının etkisiyle koagüle olacak şekilde birbirine zıt yüklerle yüklenirler ve birbirlerine birleşerek çökerler.

EK prosesleri birçok avantajlara sahip olmasına rağmen aşağıda belirtildiği gibi birçok dezavantajlara da sahiptir. Sacrificial anotlar periyodik olarak değiştirilmelidir. Reaktör dizaynına bağlı olarak bir minimum iletkenlik gerekir, bu da az miktarda çözünmüş katı içeren atıksularla çalışıldığında kullanımı sınırlar. Organik bileşenlerin giderilmesi durumunda, bazı toksik klorlu organik bileşenler, klor içeriğinden dolayı parçalanmayabilir. Yüksek oranda humik ve fluvik asit içeren atıksularda trihalometanların oluşma ihtimali yüksektir. Atıksuda fenoller, algal metabolik ürünler ve çürümüş ürünler varsa kötü koku ve tat oluşabilir. Katot üzerinde impermeable oksit filminin oluşması sonucunda EK hücresinin performansını engeller. Bununla birlikte kutupların değiştirilmesi bu engelleri azaltabilir. Elektrik fiyatlarının yüksek olduğu yerlerde EK'nın işletme maliyeti yüksek olabilir (Mollah et al., 2004).



3.2.2. ELEKTROFLOTASYON

Elektroflotasyon basit bir prosestir. Bu proseste suyun elektrolizi sonucu oluşan hidrojen ve oksijen kabarcıkları tarafından kirleticiler su yüzeyine doğru yüzdürülür. Bundan dolayı, katottaki ve anottaki elektrokimyasal reaksiyonlar hidrojen ve oksijen oluşturan reaksiyonlardır (Chen, 2004).

3.2.2.1. Elektrofotasyonu Etkileyen Faktörler

Elektroflotasyon sisteminde performansı kirletici uzaklaştırma verimi ve güç ve/veya kimyasal tüketim miktarı yansıtır. Kirletici uzaklaştırma verimi genellikle oluşan kabarcık boyutuna bağlıdır. Güç tüketimi için ise hücre dizaynı, elektrot materyali ve işletme şartları (akım yoğunluğu, su iletkenliği) önemlidir.

1. pH'ın Etkisi

Oluşan kabarcıkların boyutları suyun pH'ına ve elektrot materyallerine bağlıdır. Hidrojen kabarcıkları pH 7'de en küçüktür. O₂ kabarcıkları ise pH ile birlikte artar. Katot ve anot materyallerinin hidrojen kabarcıklarının boyutunu etkileyeceği unutulmamalıdır.

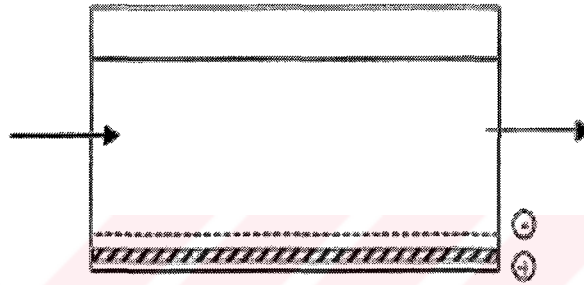
Yapılan bir çalışmada pH 3-4 arasında hidrojen kabarcıklarının boyutunun çok küçük olduğu saptanmıştır (16 μ). Daha yüksek veya düşük pH'larda hidrojen kabarcıkları artar. pH 6'da hidrojen kabarcıkları 27 μ , pH 2'de ise 23 μ 'dur. Bu çalışmada oksijen ve hidrojen ayrılır ve katot bölgesindeki pH artışı ve anot bölgesindeki pH düşüşü tampon çözeltisi kullanılmadığı zaman çok hızlı olur.

2. Akım Yoğunluğu

Oluşan gaz kabarcıkları akım yoğunluğuna bağlıdır. Yüzey şartları partikül boyutunu da etkiler. Kabarcığın boyutunun yanında kabarcık akışı da flotasyon hücresinde bulunan gaz kabarcıklarının sayısını tanımlar ve mineral flotasyonda ve farklı boyutlardaki partiküllerin geri kazanılmasında rol oynar. Gaz kabarcıklarının boyutundaki azalış akım yoğunluğunun artması ile sonuçlanır.

3. Elektrotların Düzenlenmesi

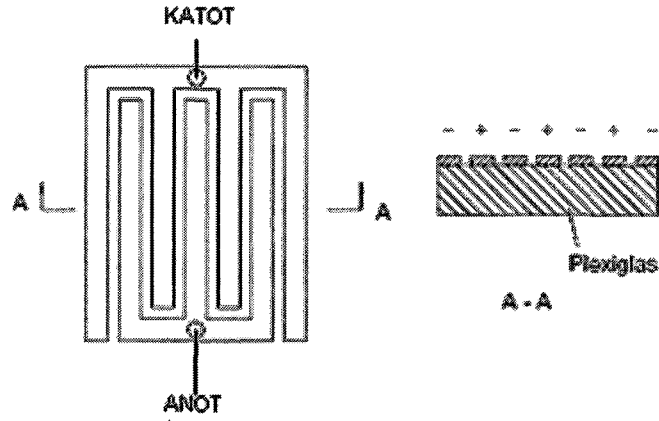
Elektroflotasyon prosesinde anot genellikle alt kısma yerleştirilir. Paslanmaz çelikten yapılan katot ise anotun 10-50 mm üstüne yerleştirilir (Şekil 3.8). Bu şekilde elektrotların düzenlenmesi anotta oluşan oksijen kabarcıklarının dağılımını hızlandırmaz. Fakat atıksuyun iletkenliği düşük ise enerji tüketimi kabul edilemez oranda artar.



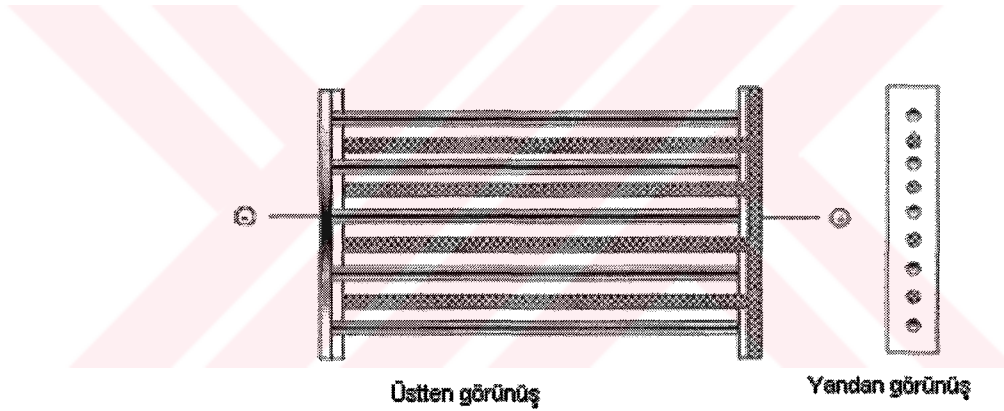
Şekil 3.8. Elektroflotasyon için konvansiyonel elektrotların düzenlenmesi

Yapılan bir çalışmada anot ve katotun aynı düzlemde olduğu yeni bir düzenleme ortaya atılmıştır (Şekil 3.9). Kabarcıkların hızlı dağılımları küçük kabarcıkların oluşması kadar önemlidir. Konvansiyonel elektrot sisteminde atıksu ile sadece katotun üst kısmı temas ederken, alt kısımdaki anot temas etmez. Bu nedenle alt kısımdaki anotta oluşan oksijen kabarcıkları atıksu içinde hızlı bir şekilde dağılmaz. Sonuç olarak, bazı oksijen kabarcıkları birleşerek büyük kabarcıklar oluşturur, bu da verimi düşürür. Büyük kabarcıklar hem küçük kabarcıkların miktarını azaltır, hem de daha önceden oluşan flokların kırılma olasılığını artırır. Katot ve anot aynı seviyeye getirildiği zaman, hem anot hem de katot atıksu akışı ile direk temas eder. Her iki elektrot üzerinde oluşan kabarcıklar atıksu içinde hızlı bir şekilde dağılır ve floğun üzerine bağlanır ve böylece yüksek flotasyon verimi sağlanır. Şekil 14’da diğer bir düzenleme verilmiştir. Elektrotun yüzeyinin üniform özellikte olması bu düzenlemenin en önemli avantajıdır. EF prosesi için gerekli olan elektroliz voltajı iletkenliğin düşük, akım yoğunluğunun yüksek olduğu durumlarda çözeltinin omik potansiyel düşüşünden kaynaklanır. Omik potansiyel düşüşü elektrotlar arası mesafe ile orantılı olduğu için, harcanan elektroliz enerjisini

düşürmek için mesafeyi azaltmak gereklidir. Konvansiyonel elektrot sisteminde elektrot arasında kısa devre olması nedeniyle çok küçük aralıklar kullanılması oldukça zordur. Fakat Şekil 3.10 ve 3.10'da verilen elektrot sistemlerinde elektrotlar arası mesafe 2 mm'den küçüktür.



Şekil. 3.9. Elektroflotasyon için yeni elektrotların düzenlenmesi



Şekil. 3.10. Elektroflotasyon için alternatif elektrotların düzenlenmesi

3.2.2.2. Diğer Flotasyon Teknolojileri ile Karşılaştırma

Etkili bir elektroflotasyon prosesinin gerçekleşmesi için öncelikli olarak üniform ve küçük kabarcıkların oluşması gerekmektedir. Flotasyon proseslerinde verimi etkileyen en önemli etken kabarcıkların boyutudur. Bunun sebebi küçük kabarcıkların yüzey alanının daha büyük olması ve bu nedenle de daha çok flok oluşturmalarıdır. Oluşan kabarcıkların 90%'ı titanyum-based DSA® anodu için genellikle 15-45 μ arasında değişmektedir. Bunun tersi olarak, DAF için tipik kabarcık boyutu 50-70 μ 'dır. Döner Flotasyon (IF) genellikle daha küçük gaz kabarcıkları oluşturmalarına rağmen bunların kirletici giderim verimleri oldukça

düşüktür. Bunun sebebi küçük kabarcıkların büyük kabarcıkları çok kolay oluşturmasıdır(Chen, 2004).

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 kWh/m³ olmuştur. $K = \text{sabit} \times (I)^n$, n değeri NaCl olmaksızın 0.62 ve NaCl ile 0.64 hesaplanmıştır. Bu ilişki 0.3-1A akımlarda geçerli olduğu ifade edilmiştir.

3.2.3. ELEKTROOKSİDASYON

Son yüzyılda araştırmacılar, farklı elektrotlar üzerinde değişik kirleticilerin oksidasyon verimlerini, elektrokatalitik aktivitede meydana gelen iyileşmeyi ve elektrot materyallerinin elektrokimyasal stabilitelerini proses performansını göz önüne alarak incelemişlerdir. Deneysel çalışmalar genellikle anodik materyallerin davranışları üzerine gelişmiştir (Chen, 2004).

RuO₂, Co₃O₄ ve MnO₂, 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 3.1'de verilmiştir. Elektrotların bulunduğu ortam çok önemli olup, iki tip oksidasyon söz konusudur. Bunlar anodik (direkt) ve dolaylı (indirekt) oksidasyondur.

Tablo 3.1. 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).

3.2.3.1. Dolaylı Elektrooksidasyon Prosesi

Kirleticilerin parçalanmasında anodik olarak oluşan klor ve hipoklorürün kullanılması çok yaygındır. Bu teknik yüksek klorür konsantrasyonunda birçok inorganik ve organik kirleticileri oksitlemektedir. Ara ve son ürün olarak klorlu organik bileşiklerin oluşması bu teknolojinin uygulama alanlarını sınırlar.

Kirleticiler elektrokimyasal teknolojilerde oluşan hidrojen peroksit ile de parçalanabilir. Bu sistemde katot, gözenekli karbon politetrafloraetilen (PTFE)' den, anot ise Pb/PbO₂, Ti/Pt/PbO₂ veya Pt'den yapılmıştır. Fe⁺² tuzları elektro-fenton reaksiyonlarını gerçekleştirmek için atıksuya eklenmiştir veya çözülen demir anottan oluşmuştur. Anilin UV ile 95% oranında parçalanmıştır. Atıksu arıtımında elektriksel kuvvetle elde edilen ozonda bilinmektedir.

Diğer bir çeşit elektrooksidasyon prosesi ise tehlikeli atıklarda metal iyonlarını uzaklaştıran oksidasyon prosesidir. Bu proseste metal iyonları anot üzerinde okside olup, stabil hale gelirler. Oluşan hidroksil radikalleri organik kirleticilerin parçalanmasını hızlandırır. Anot üzerinde metal iyonlarının tekrar oluşumu sık sık

görülen bir durumdur. Bilinen ara maddeler Ag^{+2} , Co^{+3} , Fe^{+3} , Ce^{+4} ve Ni^{+2} dir. Ara madde oluşturan elektrooksidasyon genellikle asidik şartlarda gerçekleştirilmelidir. Bunun yanında, eklenen ağır metallere kaynaklanan ikinci bir kirlenici vardır. Bu da prosesin en önemli dezavantajıdır.

3.2.3.2. Direk Anodik Oksidasyon

Kirlenicilerin elektrooksidasyonu, fiziksel olarak adsorblanan aktif oksijen (adsorblanan hidroksil radikali, $OH^{\bullet}$) veya kimyasal olarak adsorblanan aktif oksijen (oksitlenen lattice içindeki oksijen, MO_{x+1}) tarafından direk olarak anot üzerinde olur. Proses genellikle anodik oksidasyon veya direk oksidasyon olarak tanımlanır. Fiziksel olarak adsorbalanan aktif oksijen organik bileşiğin (R) tamamen yanmasına neden olur ve kimyasal olarak adsorbalanan aktif oksijen ise seçilmiş oksidasyon ürünlerinin oluşmasına katkı sağlar.

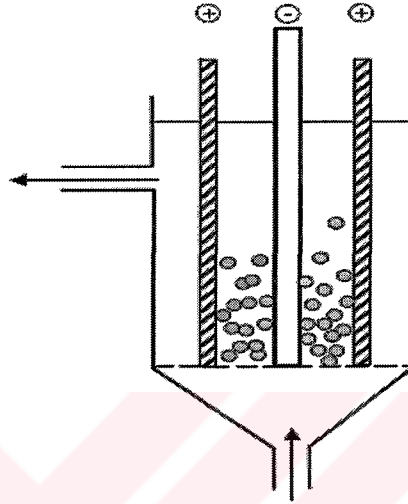


Genellikle $OH^{\bullet}$ radikali kirlenicilerin oksidasyonunda MO_{x+1} 'de bulunan oksijene göre daha etkili bir radikaldir. Anot üzerinde oksijenin oluşması için yüksek potansiyel gerekmektedir.

Anodik oksidasyonlarda atıksuya çok fazla kimyasal eklemeye veya katotu O_2 ile beslemeye gerek yoktur. Bu avantajlar anodik oksidasyonu diğer elektrooksidasyon proseslerine göre daha avantajlı hale getirmiştir. Anyonik oksidasyonda en önemli nokta anot materyalidir. Anot materyali olarak camsi karbon, Ti/RuO_2 , $Ti/Pt-Ir$, fiber karbon, MnO_2 , Pt-karbon siyahı, gözenekli karbon, paslanmaz çelik kullanılır. Fakat, bunların hiçbiri yeterli düzeyde aktiviteye ve stabiliteye sahip değildir. Yaygın olarak kullanılan anotlar grafit, Pt, PbO_2 , IrO_2 , TiO_2 ve SnO_2 'dir (Chen, 2004).

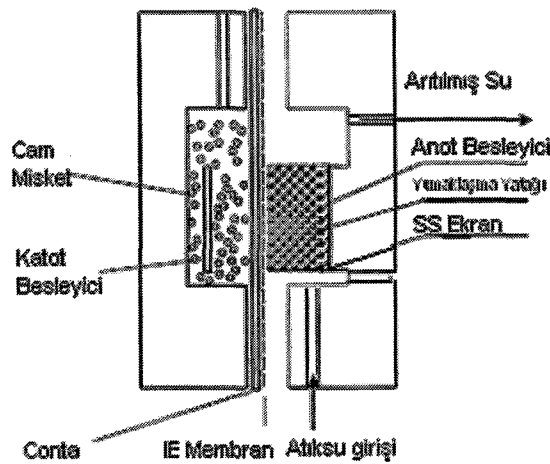
3.2.3.3. Elektrooksidasyon Örnek Dizaynı

Elektrooksidasyon reaktörleri metal geri kazanımında kullanılan reaktör tiplerine benzemektedir. En basit elektrooksidasyon reaktör dizaynı bi-polar hücrelerdir. Düzlem elektrotların yanında silindirik elektrotlar da kullanılmaktadır.

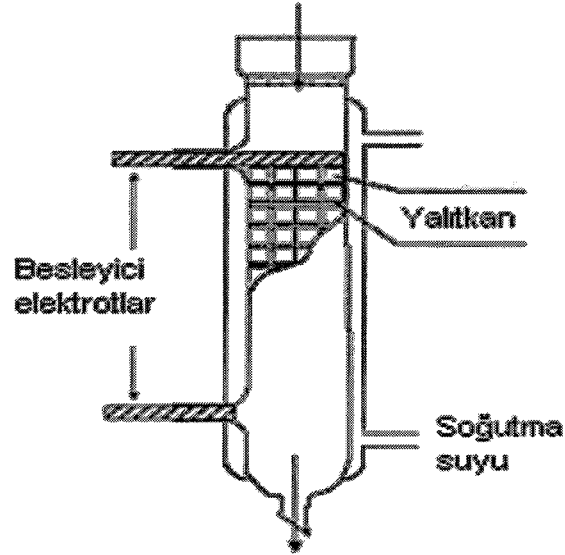


Şekil. 3.11. Silindirik elektrotlu reaktör

Dolgu yataklı reaktörlerde uygun anot materyali olarak 1 mm'lik taneler kullanılmıştır (Şekil 3.12).



Şekil. 3.12. Dolgu yataklı elektrokimyasal reaktör



Şekil. 3.13. Bi-polar damlatmalı kule elektrokimyasal reaktörü

Şekil 3.13’de bi-polar dolguların bitişik tabakalarının net ayrımında yalıtım ile birlikte kullanılan bi-polar damlatmalı kule reaktörü gösterilmektedir.

Diğer bir dizayn filtrepres reaktörlerdir. Bu sayede elektrotların yüzeyindeki kütle transferi daha iyi bir duruma getirilir. Bio-elektro reaktör için ince biofilm tabakası elektrotun yüzeyine tutturulur. Bu reaktör tipi nitrifikasyon ve denitrifikasyonda oksidasyon ve redüksiyon çevrimleri gerçekleştirebilir.

Elektrokimyasal teknolojilerin çıkış sularının arıtımında kullanımları son yıllarda giderek artmıştır. Mühendislik açısından yapılan araştırmalar elektrokimyasal birikim teknolojisinin metal geri kazanımında ve ağır metal içeren suların arıtımında kullanılmasını sağlamıştır. Elektrokoagülasyon endüstriyel arıtımda kullanılır ve askıda katı madde içeren sularda, yağ ve gres gideriminde ve organik, inorganik kirleticilerin flokül oluşturmada çok etkili bir proses olduğu kanıtlanmıştır. Elektroflotasyon en çok madencilik endüstrisinde kullanılmakta ve son yıllarda atıksu arıtımında da kullanım alanı bulmaktadır. Üniform ve küçük kabarcıkların elektriksel kuvvet ile oluşması hava flotasyonu, sedimentasyon ve impeller flotasyona oranla daha iyi bir performans sağlamasına neden olmaktadır. Bu proses otomatik kontrolü sayesinde kullanımda kolaylık sağlamaktadır. Oksijen kazanımı için stabil, aktif ve ucuz materyallerin kullanılması bu prosesin



konvansiyonel flotasyon proseslerinin yerini almasına neden olmuştur. Klorür iyonları kullanıldığında ara ürünler oluşmasına veya elektriksel kuvvet ile hidrojen peroksit veya ozon oluşumunun prosesi zorlaştırmasına rağmen dolaylı oksidasyon hala toksik ve biyoparçalanabilirliği düşük kirleticilerin arıtımında uygulanabilir teknolojidir. Direk anodik oksidasyon kirletici mineralizasyonun da kolaylıklar sağlayan teknolojilerden biridir. Yapılan araştırmalar titanyumun veya diğer noble metal-based boron-doped diamond filmlerin endüstriyel uygulamalarda kullanıldığını göstermektedir (Chen, 2004).

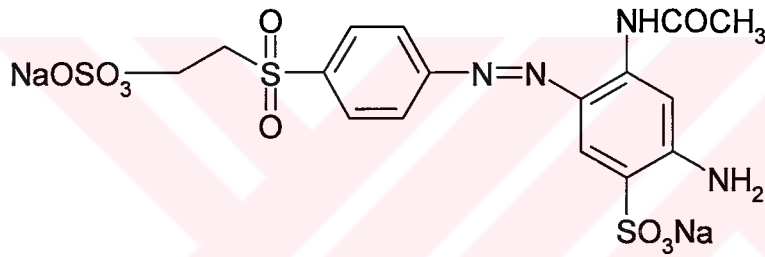




4. MATERYAL VE METOD

4.1. Reaktif Azo Boya Yapıları

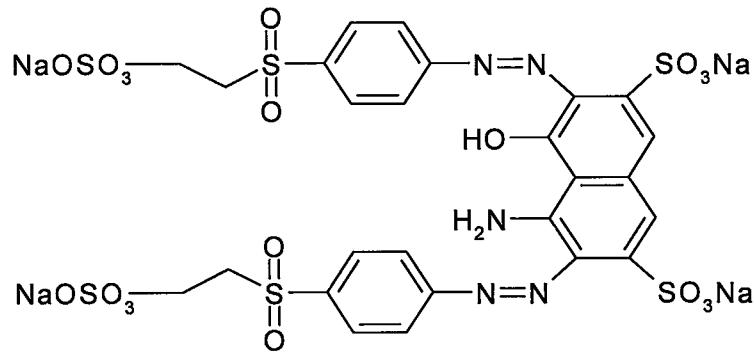
Foto-elektrokoagülasyon deneylerinde ve koagülasyon deneylerinde ticari amaçlı iki çeşit reaktif tekstil boyaları kullanılmıştır. Bunlar Remazol Black NF ve Direct Red F3B isimli boyalardır. Remazol Black NF boyası iki farklı tür boyadan oluşmaktadır. Bu boyalar Reactive Orange 107 ve Reactive Black 5' tir. Remazol Black NF boyası, Reactive Black 5 %35-60 ve Reactive Orange 107 %5-15 oranlarında kullanılarak imal edilmiştir. Boyalar DyStar firmasının Türkiye dağıtıcısından temin edilmiştir. Kullanılan boyaların kimyasal yapıları, molekül formülleri ve molekül ağırlıkları Şekil 4.1'de verilmektedir.



Reactive Orange 107

Molekül Formül: $C_{16}H_{16}N_4Na_2O_{10}S_3$

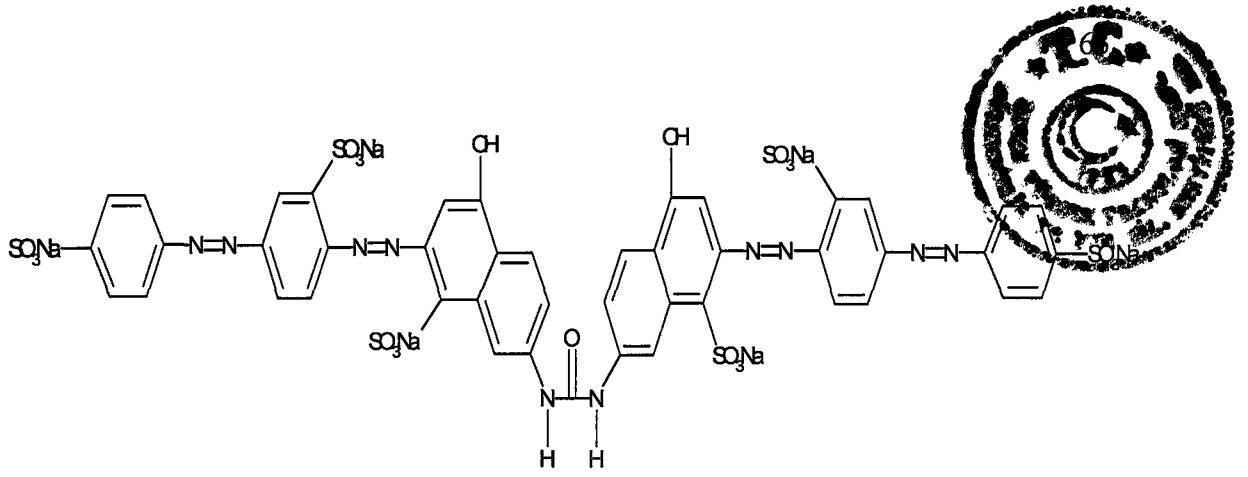
Molekül Ağırlık: 566.479



Reactive Black 5

Molekül Formül: $C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$

Molekül Ağırlık: 991,786



Sirius Red F3B

Molekül Formül: $C_{45}H_{26}N_{10}Na_6O_{21}S_6$

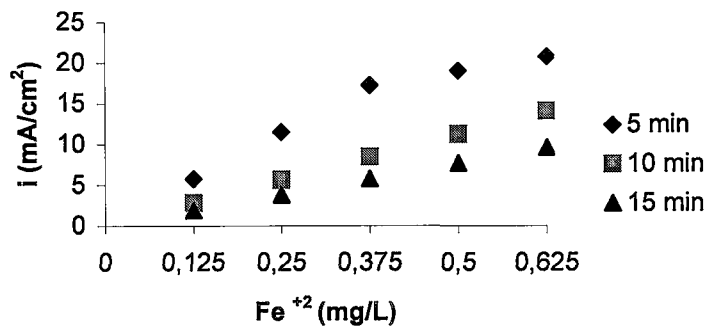
Molekül Ağırlık: 1373.125

Şekil 4.1. Kullanılan tekstil boyalarının kimyasal yapıları, molekül formülleri ve molekül ağırlıkları

4.2. Kullanılan Pilot Tesisler

Bu çalışmada sentetik boya atıksularınıda, koagülasyon yardımıyla renk giderim verimi çalışılmıştır. Ayrıca laboratuvar ölçekli bir foto-elektrokoagülasyon reaktörü kullanılarak sentetik reaktif boya çözeltilerinde renk giderim verimleri incelenmiştir.

Koagülasyon yardımıyla renk gideriminde, elektrokoagülatör kullanılarak elde edilen $Fe^{+2}_{(aq)}$ ve $Al^{+3}_{(aq)}$ 'den yararlanılmıştır.

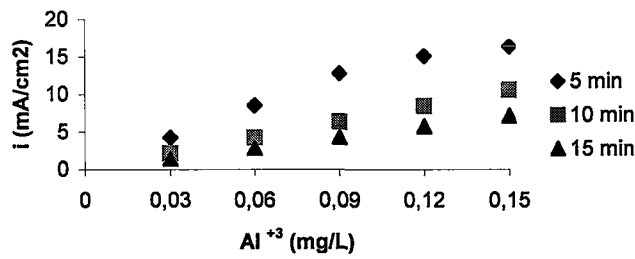
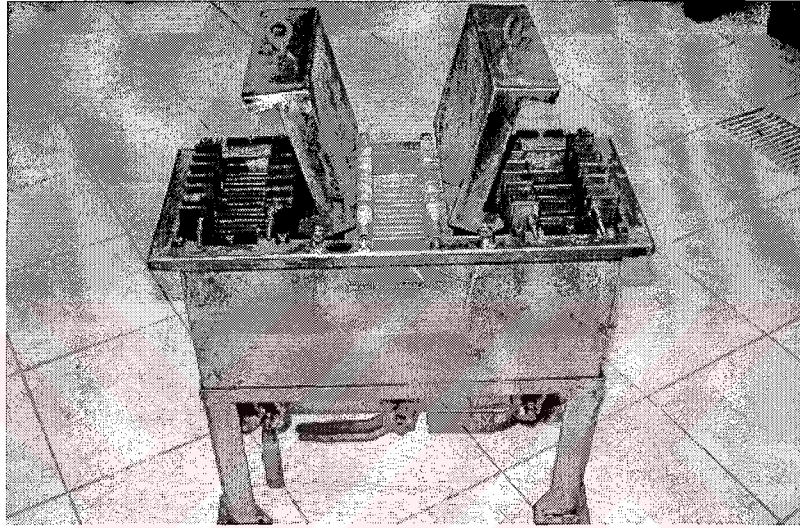


Şekil 4.2. Zamana bağlı olarak Fe elektrot kullanılan bir elektrokoagülatörde akım yoğunluğu ile elektrotlarda çözünen Fe^{+2} konsantrasyonu



Şekil 4.3'de görünen elektrokoagülatörde Fe elektrotlar kullanılmaktadır. Fe elektrotlara verilen akım sonucu, demir elektrotlarda çözünme başlamaktadır. Akım yoğunluğu ile çözünen Fe^{+2} konsantrasyonu arasındaki ilişki Şekil 4.2'de görülmektedir.

Şekil 4.3. Pilot ölçekli Fe elektrotlu elektrokoagülatör

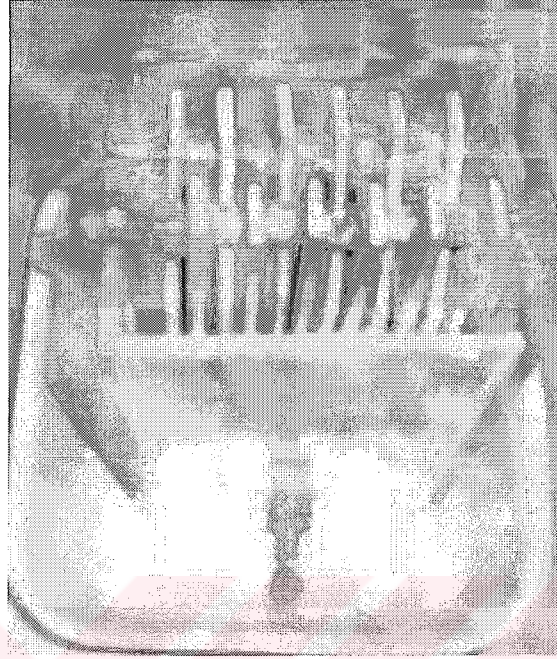


Şekil 4.4. Zamana bağlı olarak Al elektrot kullanılan bir elektrokoagülatörde akım yoğunluğu ile elektrotlarda çözünen Al^{+3} konsantrasyonu

Şekil 4.5'de görülen elektrokoagülatörde alüminyum elektrotlar kullanılmaktadır. Al elektrotlara verilen akımla beraber bir miktar alüminyum çözünmekte ve $Al^{+3}_{(aq)}$ çözeltisini oluşturmaktadır. Akım yoğunluğu ile çözünen Al konsantrasyonu arasındaki ilişki Şekil 4.4'de verilmektedir.



Şekil 4.5. Pilot ölçekte Al elektrotlu bir elektrokoagülatör



Şekil 4.6'da deneylerde kullanılan foto-elektrokoagülasyon reaktörü görülmektedir. Bu sistemde çözeltinin karıştırılma işlemi bir pompa (LOWARA Pompa Q 20-70 L/dak) ile yapılmaktadır. Sistemdeki pompa debisi 5L/dak 'dır. Sistemden her 5 dakikada bir numune alınmakta ve alınan numunenin sıcaklık ve pH parametreleri multi 340i pH metre ile tespit edilmektedir. Elektrotlar ve UV lambaları ile ısınan sistemin sıcaklığı soğutulan hava sirkülasyonu ile sağlanmıştır. Akım ve güç kaynağı olarak bir DC güç ünitesi(MERSAN 12-24V, 50A) kullanılmıştır.

Sistemde kullanılan atıksu haznesi 17L kapasiteli olup her deney için 10L boya çözeltisi kullanılmaktadır. Sistemde 7 anod ve 7 katot olmak üzere 14 adet monopolar paralel bağlı alüminyum elektrotlar kullanılmıştır. Elektrotlar 7611.1 cm^2 alana sahip olup aktif olarak 4319 cm^2 lik alanı kullanılmıştır. Kullanılan alan elektrotların toplan alanının %57 'si kadardır.

Reaktörde kullanılan UV lambalar UV-A ve UV-C olarak belirlenmiştir. Uluslararası Aydınlatma Komisyonu'nun (The International Commission on



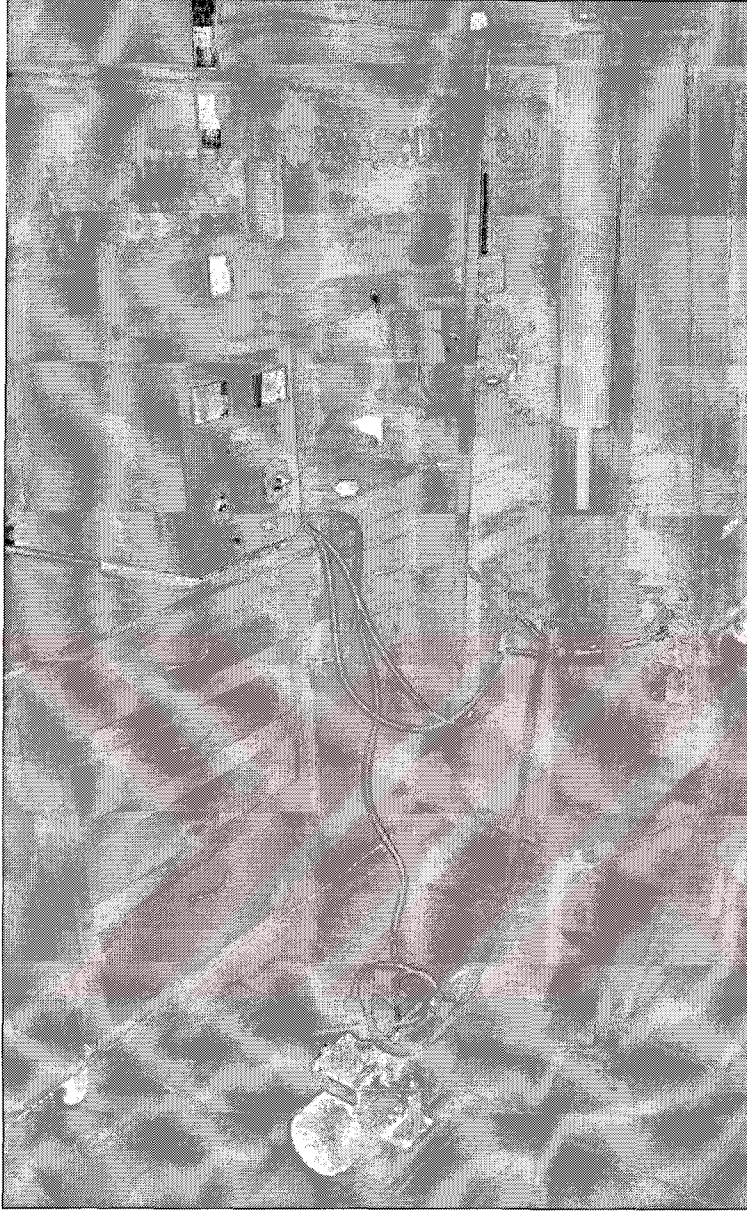
Illumination – CIE) sınıflandırmasına göre dalga boyu dağılımı aşağıdaki şekilde verilmektedir:

- UV-A 315 – 400 nm
- UV-B 280 – 315 nm
- UV-C 100 – 280 nm

Bu sınıflandırmaya göre biri, başlıca 254 nm dalga boyunda (UV-C) ışık yayan, uzunluğu 72 cm olan 1 adet 60 W'lık, ışık şiddeti $8,1 \text{ mW/cm}^2$ olan Ultramax STL 793T5 UV lamba; diğeri ise başlıca 365 nm dalga boyunda (UV-A) ışık yayan, uzunluğu 57 cm olan 1 adet 20 W'lık, toplam ışık şiddeti $2,7 \text{ mW/cm}^2$ olan Black light F20T12BLB UV lambadır.



Şekil 4.6. Deneylerde kullanılan Foto-elektrokoagülasyon reaktörü



4.3. Deneysel İşlemler

Foto-elektrokogülasyon reaktöründe öncelikle ısınacak olan atıksu sıcaklığını soğutmak amacı ile hava besleme sistemi yerleştirilmiştir. Bu işlemin ardından elektrotlar sisteme konularak güç ünitesi ile bağlantıları yapılmıştır. Ardından UV lambası yerleştirileceği sitemin içine konulmuş ve elektrik bağlantısı gerçekleştirilmiştir. Atıksu sürkilasyonunu sağlamak ve atıksuyun UV lambasının bulunduğu hazneye çıkmasının sağlanması için pompa sisteme bağlanmıştır. UV

lambasının bulunduğu silindirik yapıda atıksu cidarlarından akmaktadır. Kullanılan silindirik yapı 100cm uzunluğunda olup çapıda 10cm' dir. Sisteme 10L sentetik boya atıksuyu ilave edilmiştir. Ardından eş zamanlı olarak hava, pompa,güç ünitesi ve UV sisteme dahil edilmiştir.

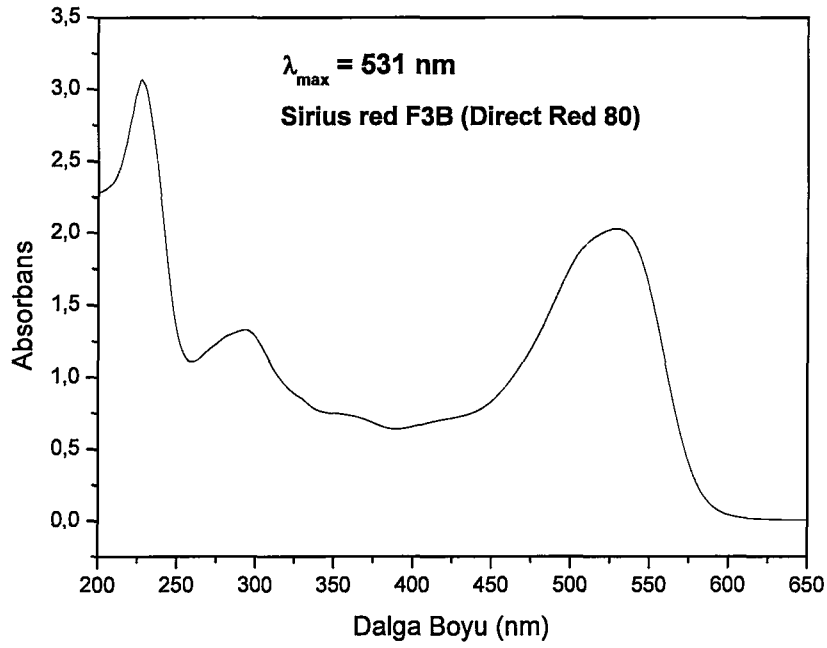
Belirli zaman aralıklarında alınan numuneler santrifüj (CN 090 NÜVEFUGE) edildikten sonra fotometrede (MERCK SQ118) absorbans ölçümleri yapılmıştır.

Sentetik boya çözeltilerinden koagülasyon yardımı ile renk giderim işleminde 100ml olarak boya çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan boya çözeltilerine belirli miktarlarda $Fe^{+2}_{(aq)}$ ve $Al^{+3}_{(aq)}$ eklenerek koagüle edilmiştir. pH ayarlamaları yapılmak amacı ile sisteme 1M NaOH ilavesi yapılmıştır. Oluşan çökeltiler filtre edildikten sonra fotometre ölçümleri yapılmıştır. Sistemlerde kullanılan tüm kimyasal maddeler Merck 'den temin edilmiştir.

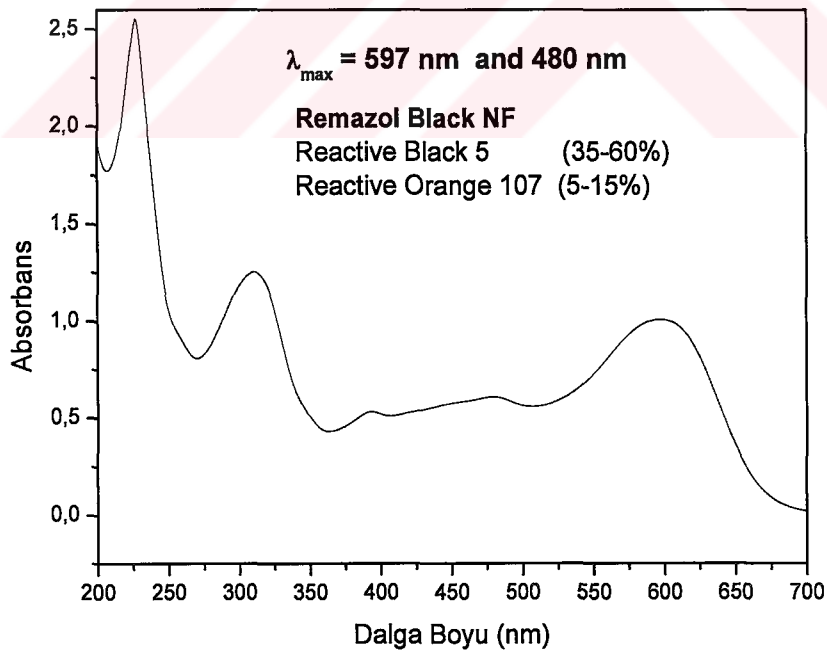
4.4. Boya Konsantrasyonunun Belirlenmesi

Deneylerde kullanılan reaktif boyaların Unicam UV marka spektrofotometrede maksimum dalga boyları tespit edilmiştir. Fotometrede ölçülen bu dalga boyları esas alınarak boya konsantrasyonlarındaki azalma ve buna paralel olarak renk giderim verimleri tespit edilmiştir. Şekil 4.7 ve 4.8'de sırası ile Sirius red F3B ile Remazol Black NF reaktif boyalarının absorbans-dalga boyu eğrileri görülmektedir. Bulunan dalga boylarından maksimum dalga boylarındaki kalibrasyon eğrileri çizilmiştir (Şekil 4.9, 4.10 ve 4.11). Bu eğriler, giderim veriminin bulunmasında belirli bir süre sonra alınan numunenin içindeki boya konsantrasyonunun hesaplanmasında kullanılmıştır.

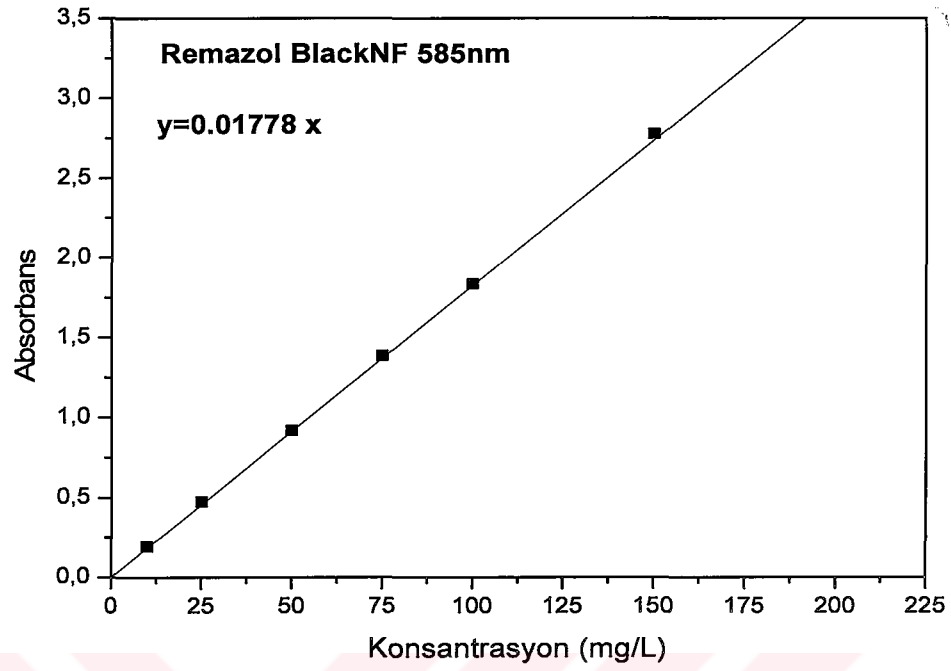
Remazol Black NF boyasının absorbans-dalga boyu eğrisi çıkarılırken, bu boyanın iki farklı boyadan imal edilmesinden dolayı iki farklı noktada eğri maksimum değerler vermiştir. Bunun sonucu olarak Remazol Black NF boyası ile yapılan deneylerde iki farklı kalibrasyon eğrisi çıkarılmıştır(495nm ve 585nm). Bu nedenle fotometrik okumalar her iki absorbans için yapılmıştır.



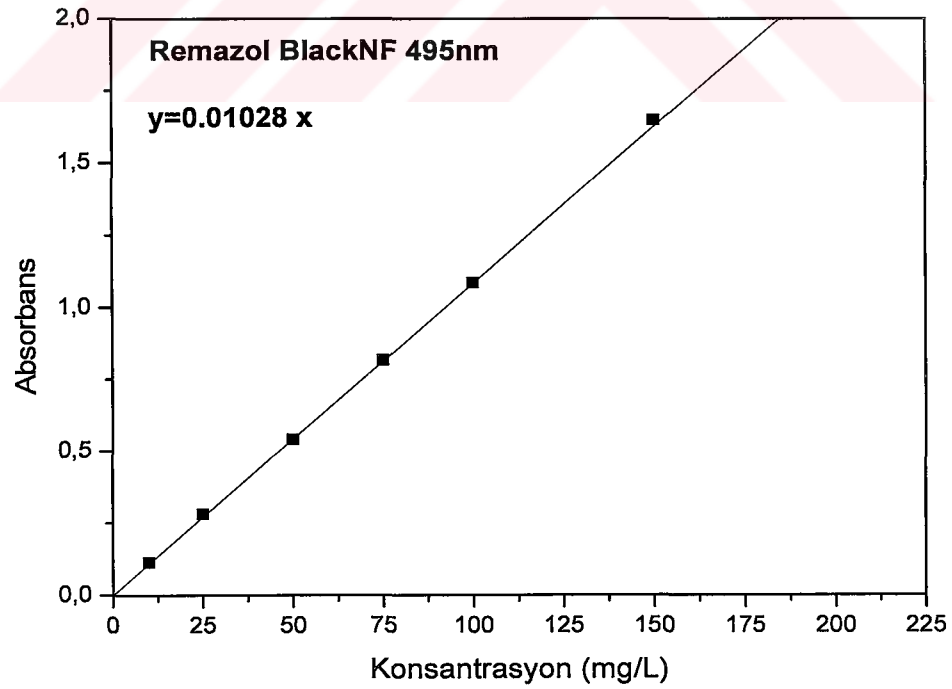
Şekil 4.7. Sirius F3B (Direct Red 80) için dalga boyu-absorbans eğrisi ($\lambda \approx 531 \text{ nm}$)



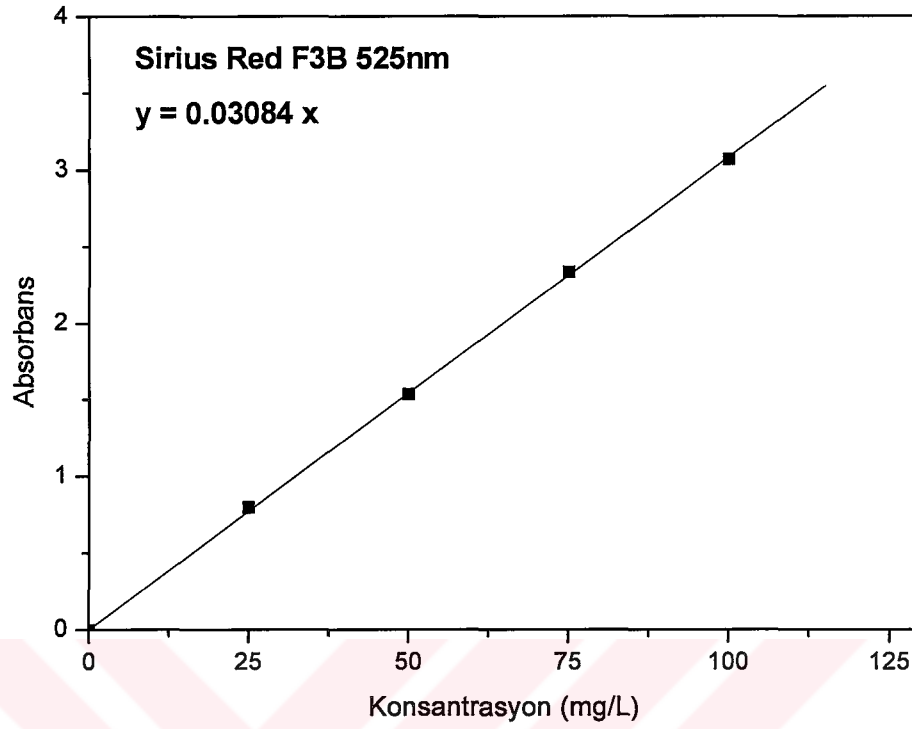
Şekil 4.8. Remazol Black NF için dalga boyu-absorbans eğrisi ($\lambda = 597 \text{ nm ve } 480 \text{ nm}$)



Şekil 4.9. Remazol BlackNF için absorbans-konsantrasyon arasındaki kalibrasyon eğrisi ($\lambda = 585$ nm)



Şekil 4.10. Remazol BlackNF için absorbans-konsantrasyon arasındaki kalibrasyon eğrisi ($\lambda = 495$ nm)



Şekil 4.11. Sirius red F3B için absorbans-konsantrasyon arasındaki kalibrasyon eğrisi ($\lambda=525$ nm)

4.5. Kullanılan Hesaplamalar

Boya Konsantrasyon Seyreltilmesi: Belirli bir konsantrasyonda hazırlanan sentetik boya çözeltisinin seyreltilmesinde aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad (4.1)$$

Burada; C_1 : ilk boya konsantrasyonu(mg/L), V_1 : ilk boya hacmi(ml) C_2 : ikinci boya konsantrasyonu(mg/L), V_2 : ikinci boya hacmi(ml) 'dir.

Renk giderim verimi: Renk giderim verimi aşağıdaki formülden hesaplanmıştır:

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

(4.2)

Bu eşitlikte; R: renk giderim verimi(%), C_0 : başlangıçtaki boya konsantrasyonu(mg/L), C_t : herhangi bir t anındaki boya konsantrasyonu(mg/L) 'nu ifade etmektedir.

Elektrik Tüketimi: Elektrik tüketimi aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır:

$$w = \frac{V \cdot I \cdot t}{v}$$

(4.3)

Bu eşitlikte; w: elektrik tüketimi (kw/m³), v: hacim (m³), t: zaman (dakika), I: akım miktarı (A), V: volt (volt)

Elektrik Miktarı: Kullanılan elektrik miktarı aşağıdaki eşitlikle hesaplanır:

$$Q = \frac{I \cdot t}{v}$$

(4.4)

Bu eşitlikte; t: zaman (dakika), I: akım miktarı (A), Q: elektrik miktarı(kulon/m³), v: hacim (m³)'dür.

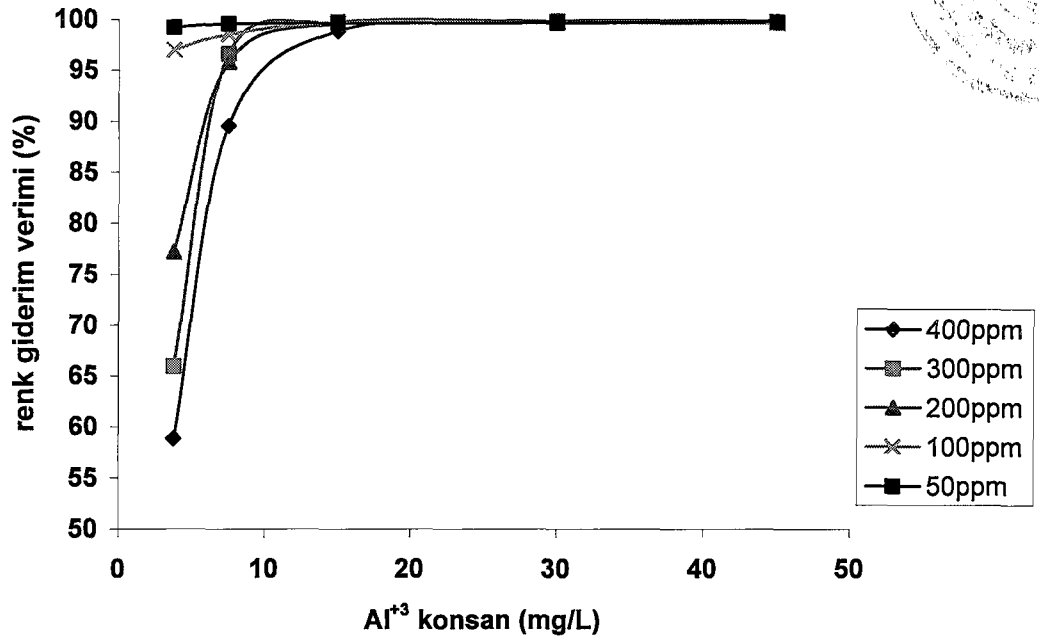
5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1. Kesikli Reaktörle Koagülasyon Deneyleri

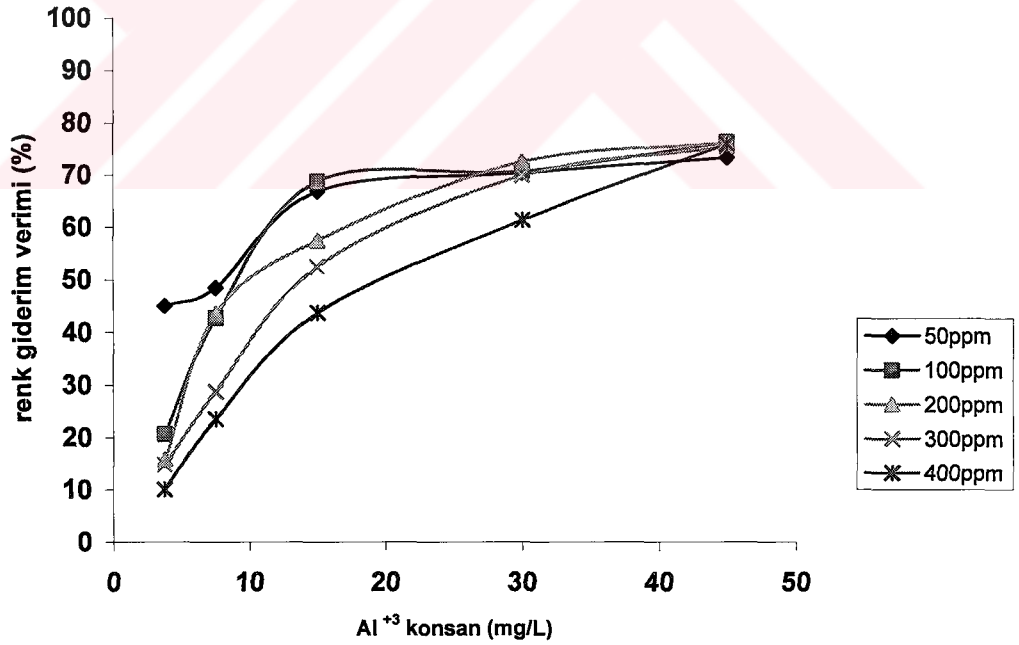
Laboratuvar ölçeğinde elektrokoagülatörde alüminyum ve demir elektrotlar kullanılarak $\text{Fe}^{+2}_{(\text{aq})}$ ve $\text{Al}^{+3}_{(\text{aq})}$ iyon çözeltileri elde edilmiştir. Bu işlemler sonucunda çözeltideki Fe iyon konsantrasyonu 2.1 g/L, Al iyon konsantrasyonu ise 1.5 g/L olarak bulunmuştur. Deneyler Remazol Black NF ve Sirius red F3B reaktif boyalardan üretilen sentetik boya çözeltileri üzerinde koagülasyonla renk giderim verimleri incelenmiş olup, giderim verimleri ile eklenen çözelti konsantrasyonu arasındaki ilişkiler tespit edilmiştir.

Deneyler kesikli reaktör kullanılarak yapılmıştır. Boya konsantrasyonları 50-100-200-300-400 mg/L olarak belirlenmiştir (1mg/L = 1ppm). Hazırlanan bu sentetik boya çözeltilerinden 100ml miktarda alınmıştır. Yapılan deneysel çalışmada kullanılan iyon çözelti hacimleri Fe^{+2} için 2,5-5-10-20-30-40-50ml, Al^{+3} için ise 2,5-5-10-20-30ml olarak alınmıştır. pH ayarlamaları sabit tutulmuştur. Sabit pH Fe için 8.5-9 arasında olurken, Al için 7-7.5 arasında sabitlenmiştir. Bu sabitliği sağlamak amacı ile 1M NaOH çözeltisi hazırlanmış ve sabitliklerin oluşumuna kadar karışımın içine eklenmiştir.

Ekleme işleminden sonra hızlı karıştırma ile sistem birkaç saniye karıştırılmıştır. Karıştırma ve pH ayarlama işlemlerinden sonra koagüle olan sistemde oluşan flokların çökmesi için her bir deney için 5 dakika beklenmiştir. Çökme işleminin tamamlanmasının ardından sistem filtre edilerek çökelti uzaklaştırılmıştır. Başka bir kaba alınan süzüntü Remazol Black NF reaktif boyası için 585nm ve 495nm absorbanlarda, Sirius red F3B reaktif boyası içinse 525nm absorbanda okumalar yapılmıştır. İki boyanın absorban değerlerinin belirlenmesi boyaların spektrofotometrik değerlendirilmesi ile hesaplanmıştır. Bu okumalar sonucu giderim verimleri hesaplanmıştır..



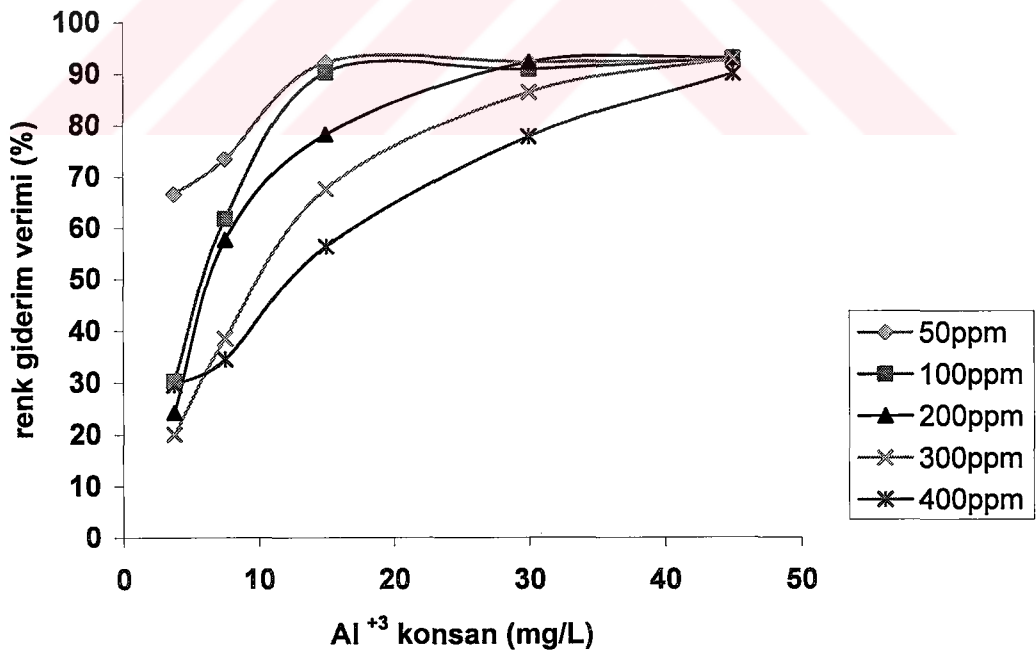
Şekil 5.1. Sirius red F3B boyasının $Al^{3+}_{(aq)}$ ile koagülasyonu sonucu Al^{3+} konsantrasyonu-renk giderim verimi ilişkisi (525nm)



Şekil 5.2. Remazol BlackNF boyasının $Al^{3+}_{(aq)}$ ile koagülasyonu sonucu Al^{3+} konsantrasyonu-renk giderim verimi ilişkisi (495nm)

Şekillerde iki farklı boyanın iki farklı koagülant ile renk giderim verimleri görülmektedir. Şekil 5.1 ve 5.4’de Sirius red F3B boyasına sırası ile Al ve Fe’in belirli konsantrasyonlarda eklenmesi sonucu elde edilen giderim verimleri izlenmektedir. Bu sonuçların ışığında Sirius red F3B boyasının her iki koagülant ile iyi oranda koagüle edilebildiği söylenebilir. Giderim verimleri her iki koagülant içinde 20mg/L’ nin üzerine çıkıldığında verimin %99 seviyesine ulaştığı görülmektedir. Her iki koagülant madde de iyi koagülantlar olup su ve atıksu arıtımında sıklıkla kullanılmaktadırlar.

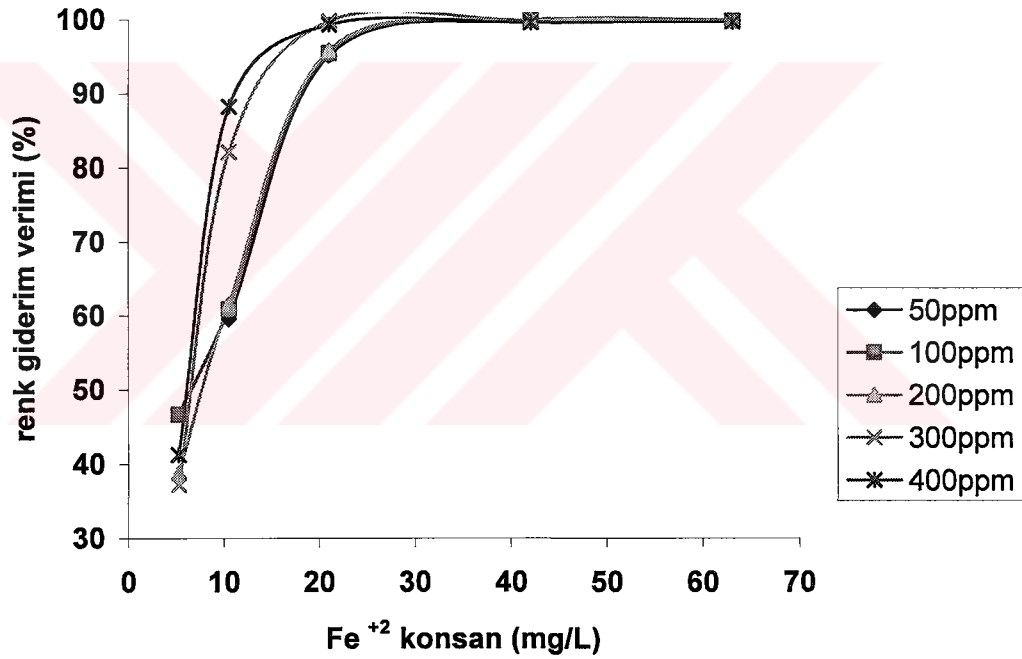
Şekil 5.2, 5.3, 5.5 ve 5.6’da kullanılan boya Remazol BlackNF olup bu boya iki farklı boyanın bir karışımı olarak imal edilmiştir. Reactive Black 5 (35-60%) ve Reactive Orange 107 (5-15%) boyalarının belirtilen oranlarda kullanılması sonucu elde edilmiştir. Remazol BlackNF boyasının spektrofotometrede dalga boyu absorbance okuması yapılırken iki farklı noktada maksimum değerler verdiği gözlenmiş, bu nedenle her iki noktada (495nm-585nm) da renk giderim verimleri hesaplanmıştır.



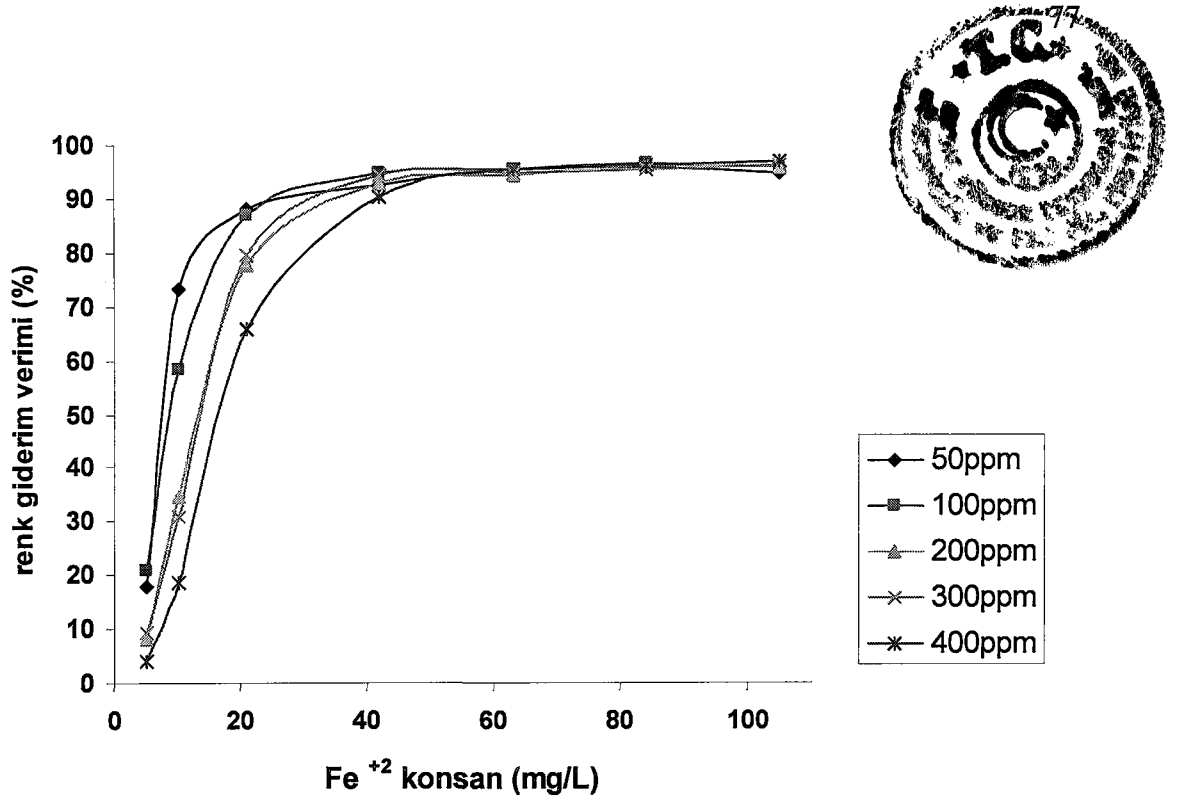
Şekil 5.3. Remazol BlackNF boyasının Al³⁺_(aq) ile koagülasyonu sonucu Al³⁺ konsantrasyonu-renk giderim verimi ilişkisi (585nm)



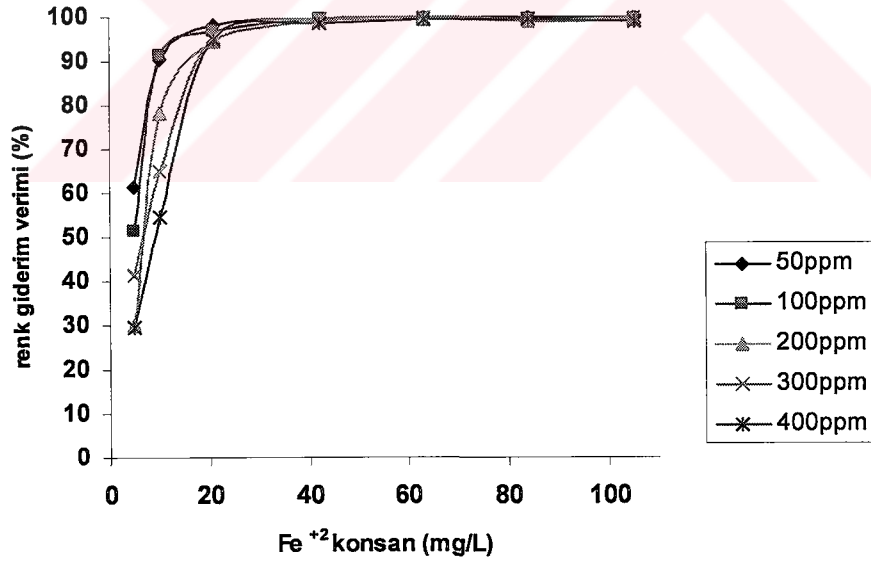
Bu hesaplamalar ışığında Al^{+3} ile yapılan koagülasyon işlemleri sonucu düşük konsantrasyonlardaki sentetik boya koagülasyonlarının hızlı olduğu, boya konsantrasyonunun artması ile giderim veriminin yükselmesi için eklenen koagülant konsantrasyonunda artması gerektiği gözlemlenmektedir. Al^{+3} ile koagülasyon sonucu giderim verimleri 495nm absorbance okuması sonucu %80 seviyelerinde olurken, 585nm içinse bu oran %90 mertebesine kadar ulaşmaktadır. Aynı boya için Fe^{+2} ile koagülasyon verimleri incelenecek olursa giderim verimleri, 585nm absorbance okuması sonucu 20mg/L koagülant ilavesi sonucu %99 seviyelerine ulaşırken, 495nm içinse eklenen koagülant konsantrasyonunun 40mg/L'ye ulaştıktan sonra verimin ancak %99 seviyesine ulaştığı gözlemlenmektedir.



Şekil 5.4. Sirius red F3B boyasının $Fe^{+2}_{(aq)}$ ile koagülasyonu sonucu Fe^{+2} konsantrasyonu-renk giderim verimi ilişkisi (525nm)



Şekil 5.5. Remazol BlackNF boyasının $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ ile koagülasyonu sonucu Fe^{2+} konsantrasyonu-renk giderim verimi ilişkisi (495nm)



Şekil 5.6. Remazol BlackNF boyasının $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ ile koagülasyonu sonucu Fe^{2+} konsantrasyonu-renk giderim verimi ilişkisi (585nm)

Bu sonuçlar ışığında Remazol BlackNF boyası için Fe^{2+} koagülantının aynı konsantrasyonda Al^{+3} koagülantından daha etkili olduğu gözlemlenmektedir. Bunun sebebi, $\text{Fe}^{+2}_{(\text{aq})}$ çözeltisindeki Fe iyon konsantrasyonunun $\text{Al}^{+3}_{(\text{aq})}$ çözeltisindeki iyon

konsantrasyondan daha fazla olmasıdır. Sirius red F3B boyası içinse her iki koagülantın renk giderim verimlerinin benzerliği tespit edilmiştir. Remazol BlackNF boyasının iki boya karışımından imal edilen bir boya olduğundan ötürü koagülasyonun daha zor olduğu düşünülmektedir.

5.2. Foto-elektrokoagülasyon Deneyleri

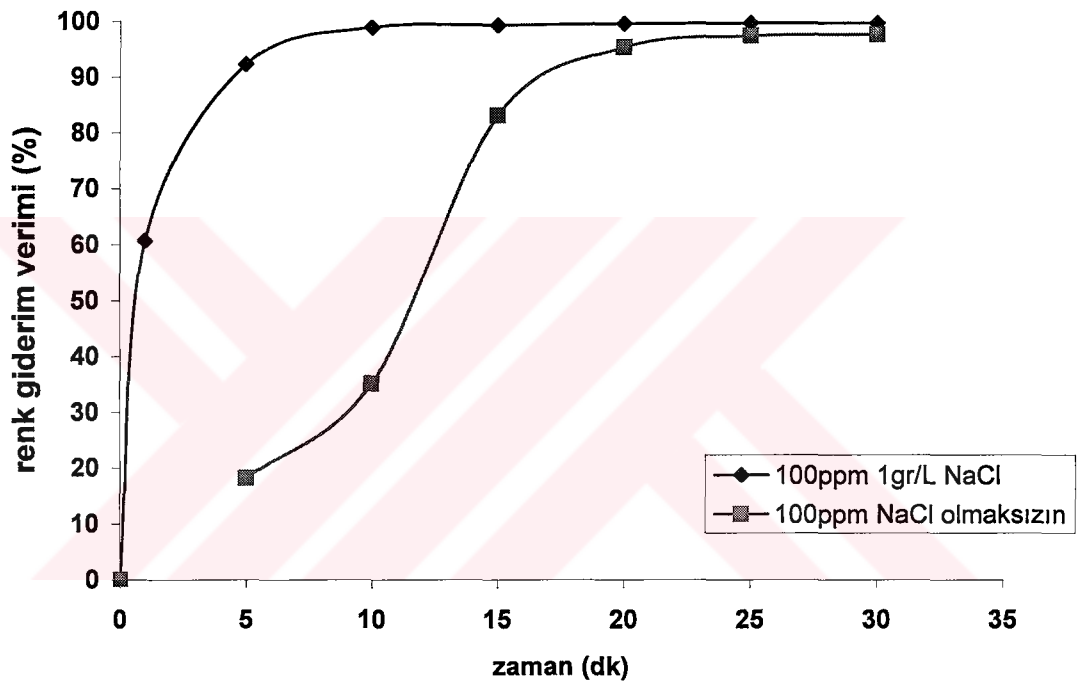
Foto-elektrokoagülasyon deneyleri koagülasyon deneyleri gibi her iki boya içinde denenmiştir. Bu deneylerde kullanılan elektrotlar alüminyumdan imal edilmiştir. Kullanılan foton enerjisi kaynağı olarak iki farklı tür UV lamba (UV-A ve UV-C) seçilmiştir ve kullanılan lambaların renk giderim verimine etkileri belirlenmiştir. Ayrıca sisteme iletkenliğin etkisi de incelenmiştir. Bu tür sistemler sürekli düşen film reaktör olarak adlandırılmaktadır.

5.2.1. Reaktörde NaCl Etkisi

Tuzlar, su veya atıksuyun arıtımında iletkenliği arttırmak için kullanılır. Bunlar elektrik yükü taşıyarak iyonik destek sağlamasının yanında, klor iyonları, HCO_3^- , SO_4^{2-} gibi diğer anyonların olumsuz etkilerini de önemli ölçüde azaltır. Karbonat ve sülfat iyonlarının varlığı, elektrotların yalıtılmış tabakalarının yüzeyinde oluşan Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarının çökmesine neden olurlar. Bu yalıtılmış tabaka elektrotlar arasında potansiyeli artırır ve bu da akım veriminde önemli bir düşüşe neden olur. Bundan dolayı, su arıtımında elektrokoagülasyon prosesini normal çalışmasını sağlamak için var olan anyonlar arasında 20% oranında klor iyonu olması tavsiye edilir. NaCl eklenmesi, iletkenlikteki artış nedeniyle güç tüketiminde azalmaya da neden olur. Bunun yanında elektrokimyasal yollarla oluşan klor suyun dezenfeksiyonunda da etkilidir (Chen, 2004).

NaCl' nin Foto-elektrokoagülasyon reaktöründeki etkisinin izlenmesi amacı ile sistemin yalnızca elektrokoagülasyon bölümü kullanılarak bir dizi deney yapılmıştır. Bu deneylerde NaCl kullanılarak yapılan çalışmanın NaCl kullanılmadan yapılan deneysel çalışma ile karşılaştırılması Şekil 5.7' de görülmektedir. Bu sonuçlar ışığında sisteme eklenen NaCl' nin giderim verimine katkısı ile beraber, koagülasyon

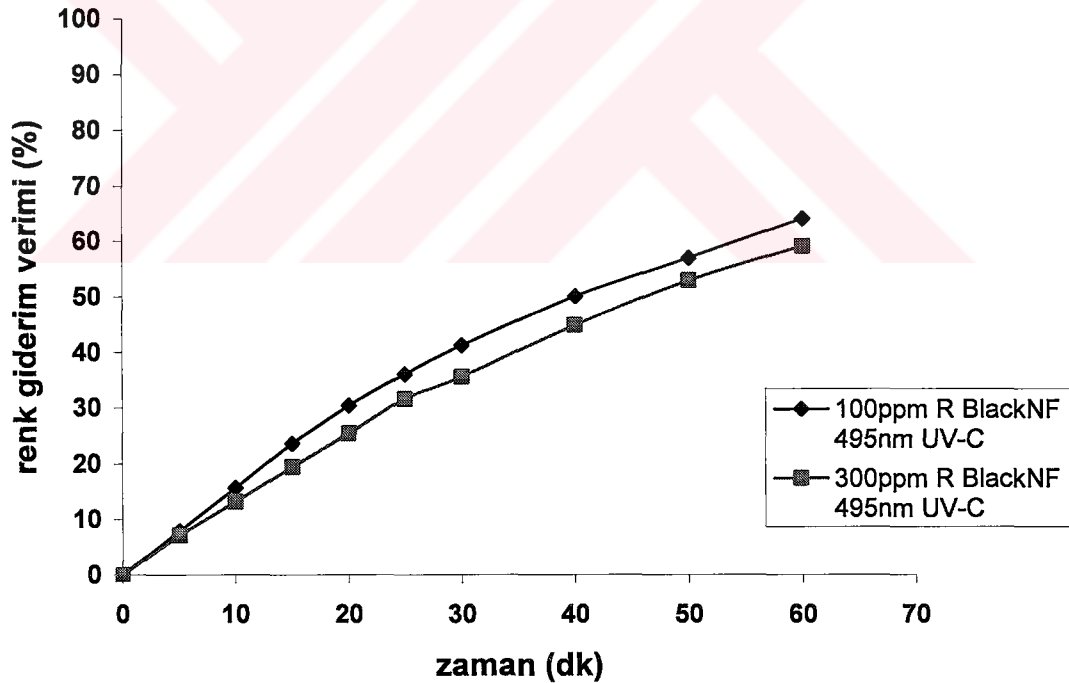
zamanında önemli bir düşüşe neden olduğu görülmektedir. Bu NaCl' nin iletkenliğe olan katkısından ile açıklanabilir. Aynı konsantrasyondaki boya çözeltisine NaCl olmaksızın yapılan deneysel çalışmada yaklaşık %100'lük verime ulaşmak için 25 dakika gerekiyken, NaCl varlığında aynı giderim verimine 10 dakikada ulaşılabilir. Buda işletme şartlarında analiz edilecek olursa 15 dakikalık bir kazanca denk gelmektedir. NaCl kullanımı elektrokoagülasyon ile arıtım sistemlerinde giderim verimine katkının yanında, maliyetler açısından da önemli katkılar sağladığı sonucunu doğurmaktadır.



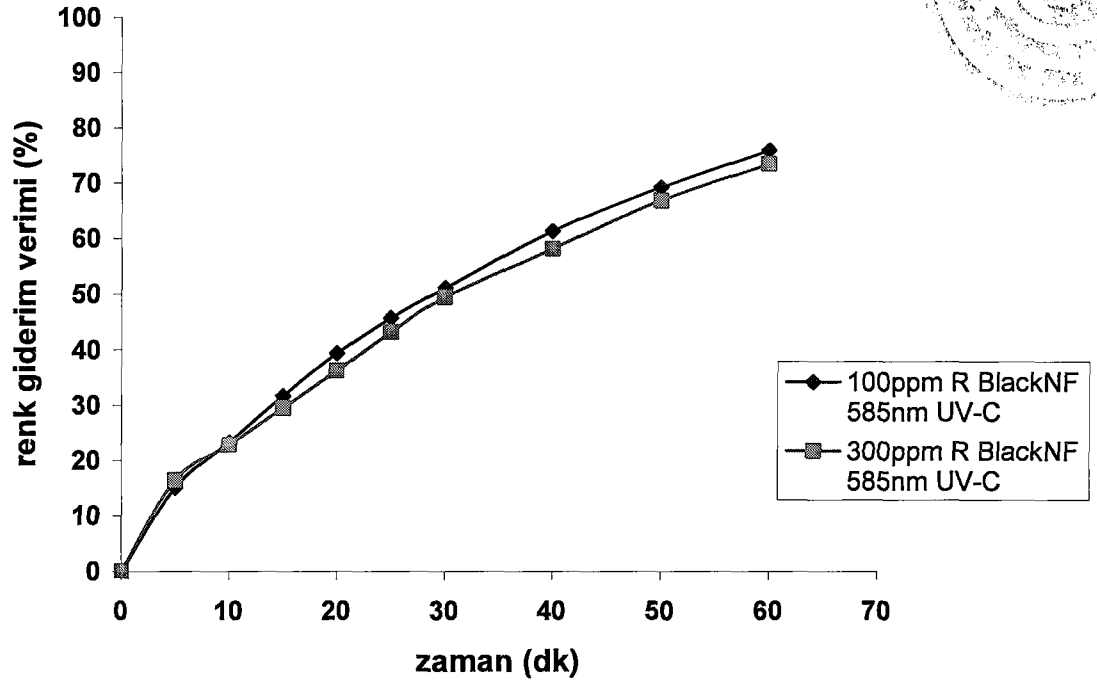
Şekil 5.7. Aynı sentetik boya çözeltisine NaCl eklenmesi sonucu zaman-renk giderim verimi ilişkisi

5.2.2. Reaktöre Foton Etkisi

Foto-elektrokoagülasyon reaktörü ile iki farklı reaktif boya üzerinde incelemeler yapılmış olup giderim verimi-zaman ilişkileri grafiklerle belirlenmiştir. Elektrokoagülasyonun renk giderim verimi üzerine etkileri bilinmektedir. Buna ek olarak prosesin verimini artıracak ek sistemlerde incelenmektedir. Bu çalışmada foton etkisinin elektrokoagülasyonla birlikte kullanılıp proses verimine katkısı incelenmiştir. Farklı iki reaktif boya ile birlikte her iki boya için farklı iki tip UV lamba ile denemeler yapılmıştır. Kullanılan elektrot, alüminyumdan imal edilmiştir. Şekiller incelenecek olursa koagülasyon deneylerindeki Al^{+3} çözeltisinin renk giderim verimine etkisi ile benzer sonuçlar elde edilmiştir. Şekil 5.8 ve 5.9' a bakacak olunursa giderim verimi Remazol BlackNF boyası için UV-C lamba kullanılan reaktör sisteminde 495nm okuma sonuçlarında %65 mertebesinde gerçekleşirken, 585nm için okuma sonuçlarında %75 mertebesinde olmaktadır.

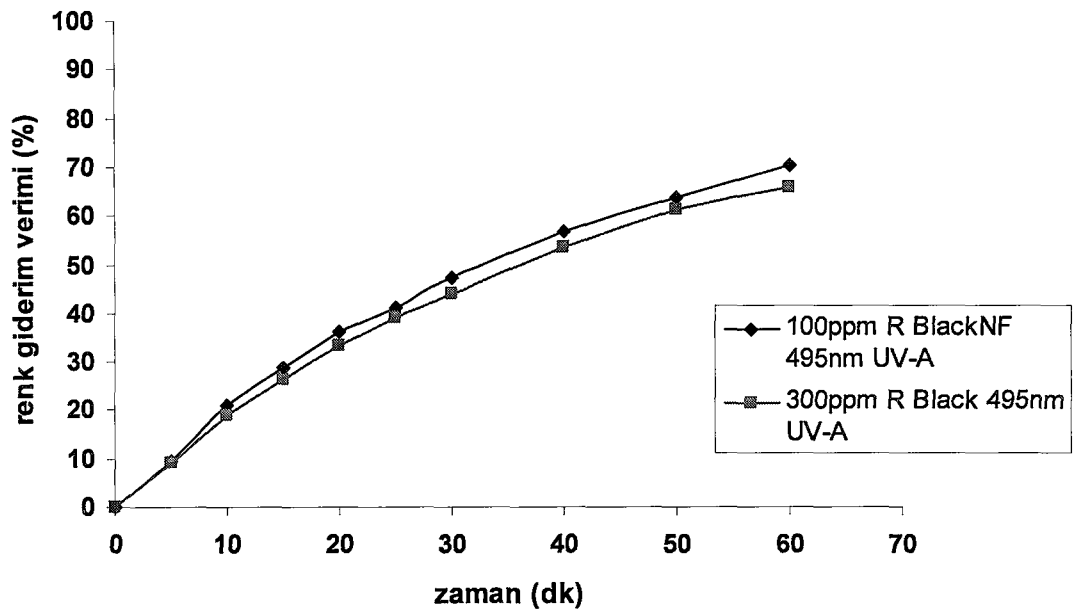


Şekil 5.8. Foto-elektrokoagülasyon ile Remazol BlackNF boyasının zaman-renk giderim verimi grafiği (UV-C lamba)

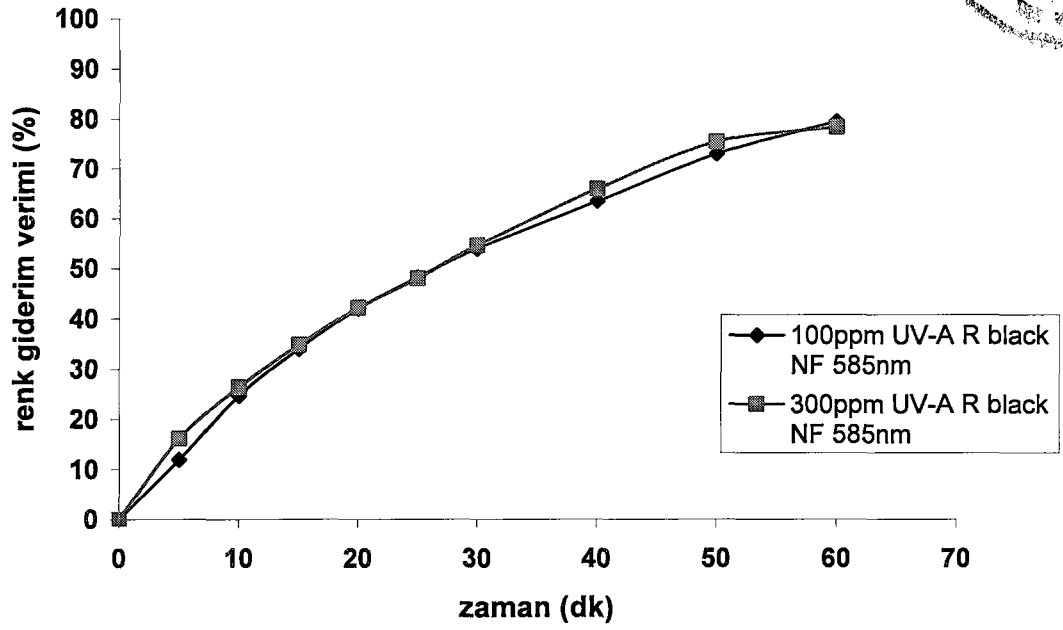
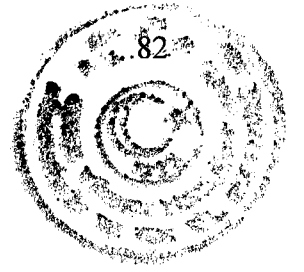


Şekil 5.9. Foto-elektrokoagülasyon ile Remazol BlackNF boyasının zaman-renk giderim verimi grafiği (UV-C lamba)

Şekil 5.10 ve 5.11’de aynı boya için UV-A kullanılarak sistemde renk giderim verimi çalışılacak olursa sonuçlar 495nm için %70 iken, 585nm’de %80’e kadar çıktığı gözlenmektedir.

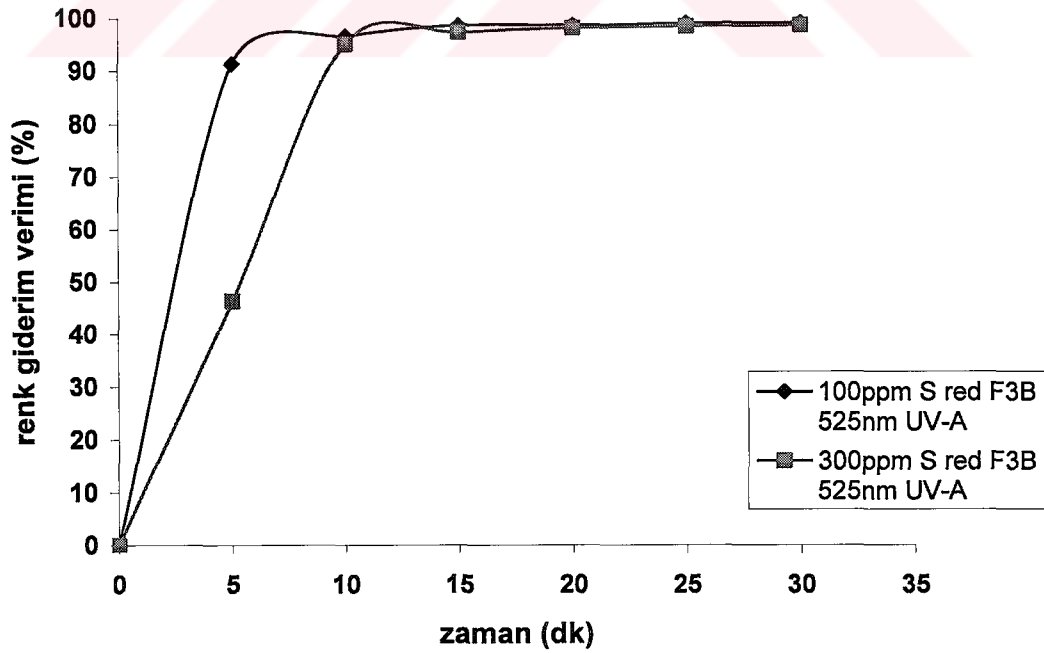


Şekil 5.10. Foto-elektrokoagülasyon ile remazol blacknf boyasının zaman-renk giderim verimi grafiği (UV-A lamba)

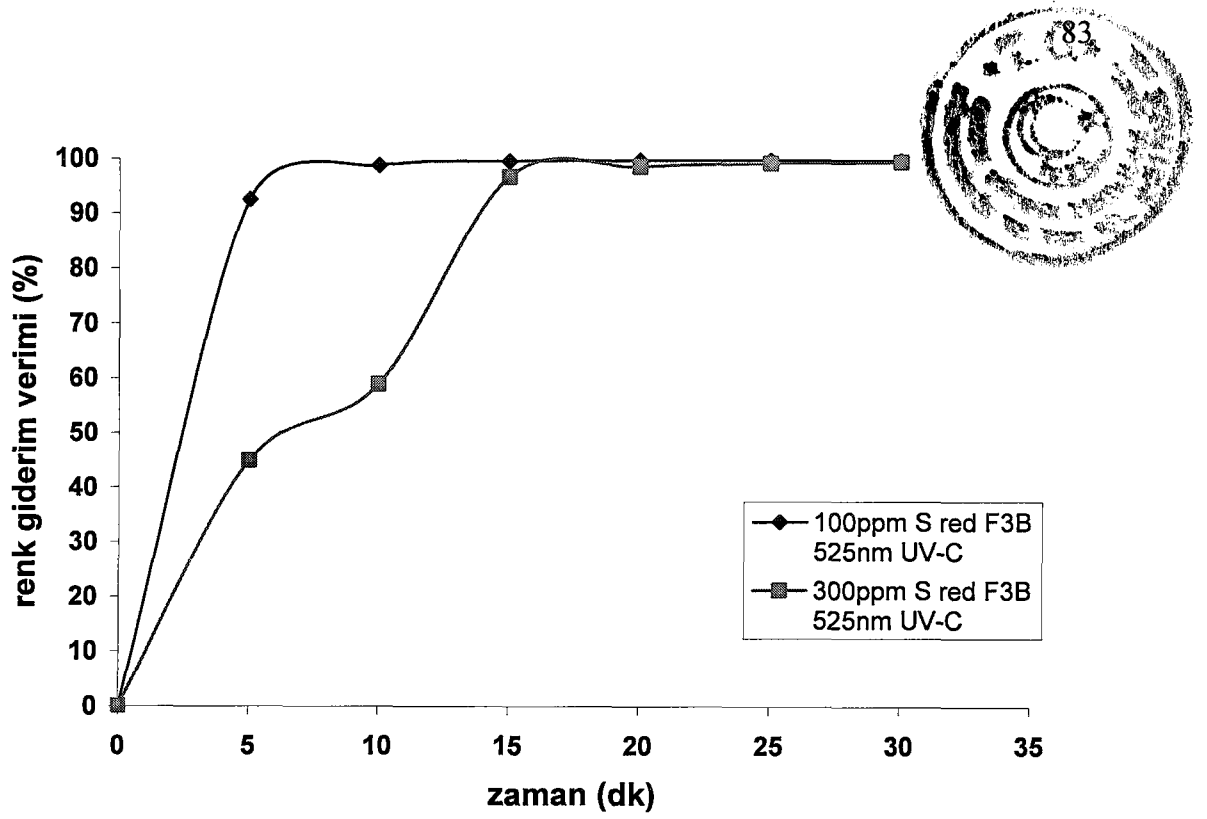


Şekil 5.11. Foto-elektrokoagülasyon ile Remazol BlackNF boyasının zaman-renk giderim verimi grafiği (UV-A lamba)

Şekil 5.12’de Sirius red F3B reaktif boyası ile UV-A lambası ile yapılan denemede giderim verimi 10 dakikada %99 mertebesine ulaşmaktadır.



Şekil 5.12. Foto-elektrokoagülasyon ile Sirius red F3B boyasının zaman-renk giderim verimi grafiği(UV-A lamba)



Şekil 5.13. Foto-elektrokoagülasyon ile Sirius red F3B boyasının zaman-renk giderim verimi grafiği(UV-C lamba)

Şekil 5.13' de aynı boya ile UV-C lambası denenmiş olup 100ppm için giderim veriminin 10 dakika sonra %99 mertebesine ulaştığı gözlenirken 300ppm içinse aynı verimi yakalamak için 15 dakika beklenmesi gerekmektedir.

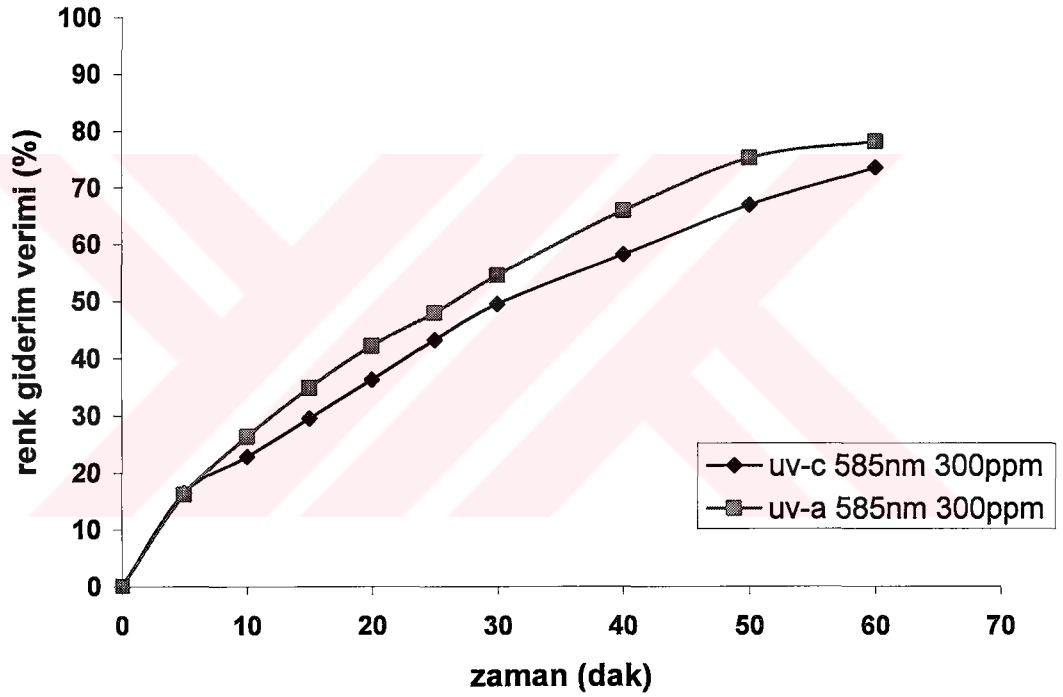
Bu veriler ışığında reaktörde foton ışınlarının renk giderim verimi üzerine belirli bir etkisi olduğu fakat bu etkinin istenilen düzeyde olmadığı belirlenmiştir.

5.2.3. UV-A ile UV-C Lambalarının Karşılaştırılması

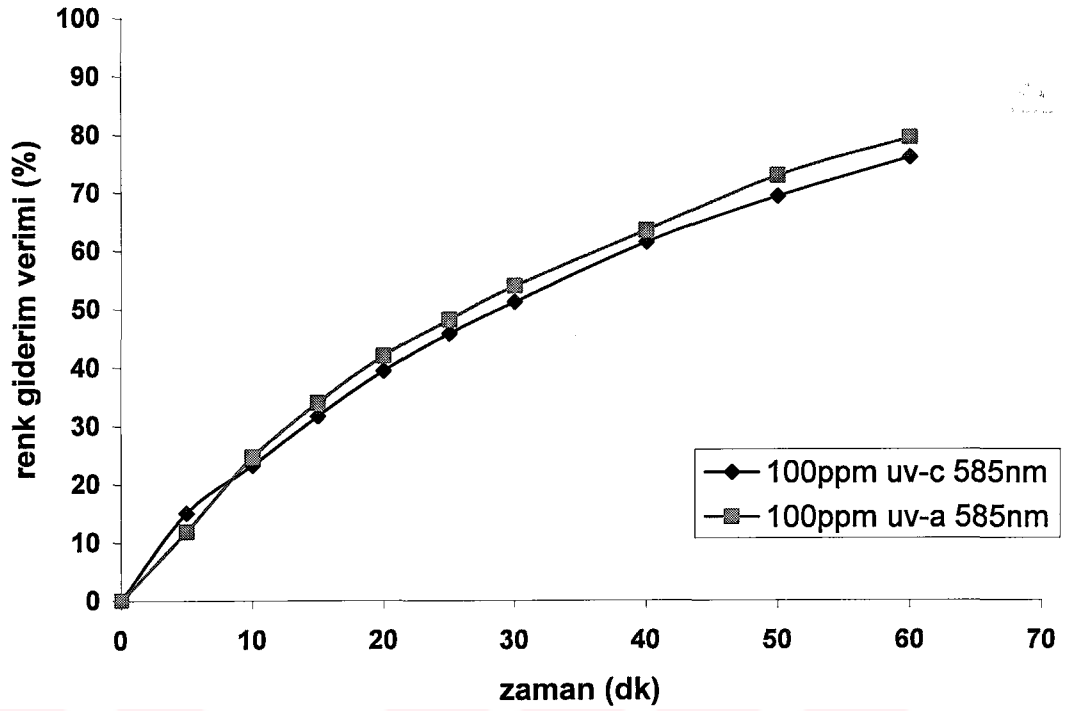
Foto-elektrokoagülasyon deneylerinde kullanılan reaktörde iki farklı lamba kullanılmıştır. Kullanılan lambaların aynı konsantrasyonlardaki boya atıksuları üzerine etkilerinin karşılaştırılması sonucunda elde edilen grafikler aşağıdaki gibidir. Bu sonuçlar incelenecek olursa aynı konsantrasyonda sentetik boya atıksuları için giderim verimleri UV-A lambada daha etkili olduğu görülmektedir. Ancak bu etkinin istenilen ölçüde olmadığı, sisteme katkısının her iki lamba içinde yetersiz olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 5.14 ve 5.15’de Remazol BlackNF boyasının UV-A ve UV-C lambaları ile giderim verimi 100ppm ve 300ppm boya konsantrasyonlarında kendi aralarında karşılaştırılmıştır. 585nm’ de boya konsantrasyonları hesaplanıp sonuçlar şekillerde verilmiştir. Bu sonuçlar ışığında UV-A için her iki konsantrasyondaki boya için 60 dakika sonunda yaklaşık %80 civarında olmaktadır. Aynı boya için aynı konsantrasyonlarda UV-C ile çalışıldığında giderim verimi 60 dakika sonunda yaklaşık %75 civarında olmaktadır. Bu sonuçla UV-A lambasının UV-C’ ye göre giderim verimine katkısı daha fazla olmaktadır.

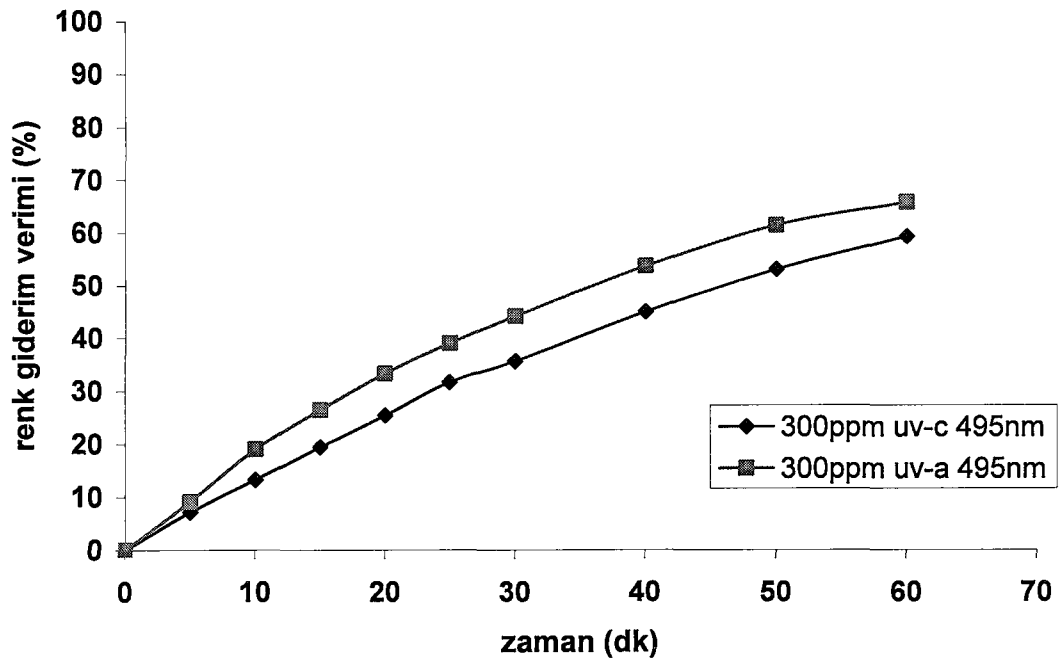


Şekil 5.14. Remazol BlackNF boyası 300ppm konsantrasyonda UV-A ve UV-C lambaları kullanılarak renk giderim verimi-zaman ilişkisi (585nm)

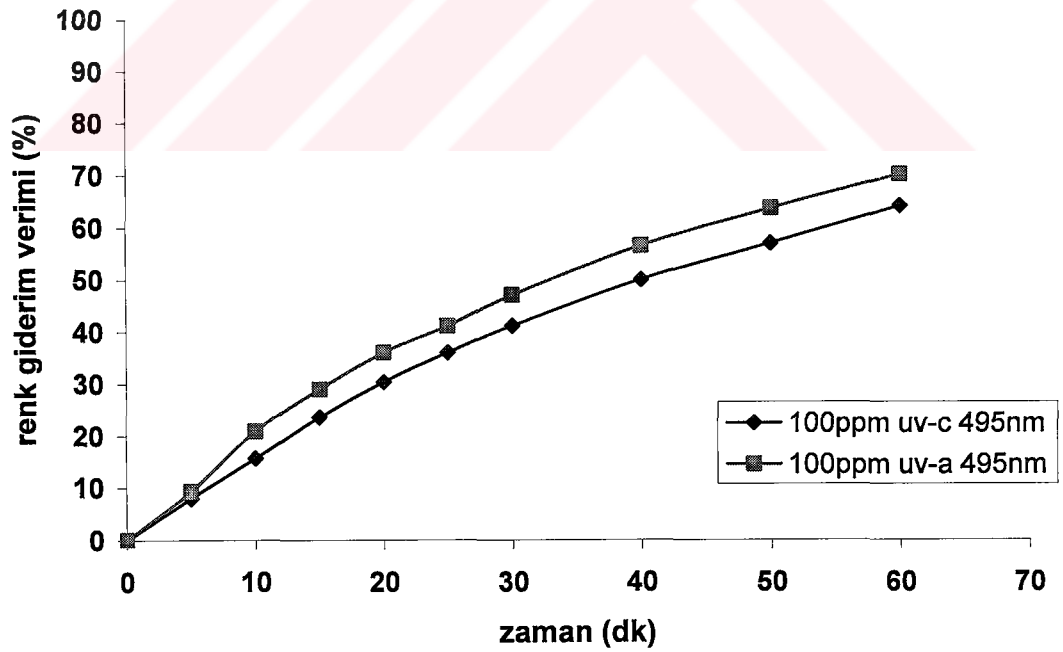


Şekil 5.15. Remazol BlackNF boyası 100ppm konsantrasyonda UV-A ve UV-C lambaları kullanılarak renk giderim verimi-zaman ilişkisi (585nm)

Şekil 5.16 ve 5.17 incelenecek olursa, Remazol BlackNF boyasını 100ppm ve 300ppm konsantrasyonlarında UV-A ve UV-C lambaları ile çalışılması sonucu oluşturulan grafikler verilmiştir. 495nm’de boya konsantrasyonları bulunmuş ve giderim verimleri hesaplanmıştır. 495nm’de 300ppm ve 100ppm boya konsantrasyonlarında UV-A lamba ile giderim verimi 60 dakika sonunda yaklaşık %70 civarında olmakta, UV-C lamba ile giderim verimi ise aynı şartlar için yaklaşık %60 olmaktadır. Şekil 5.14 ve 5.15’deki sonuç gibi UV-A lambası UV-C lambasına oranla giderim verimine katkısı daha iyi olduğu tespit edilmektedir.

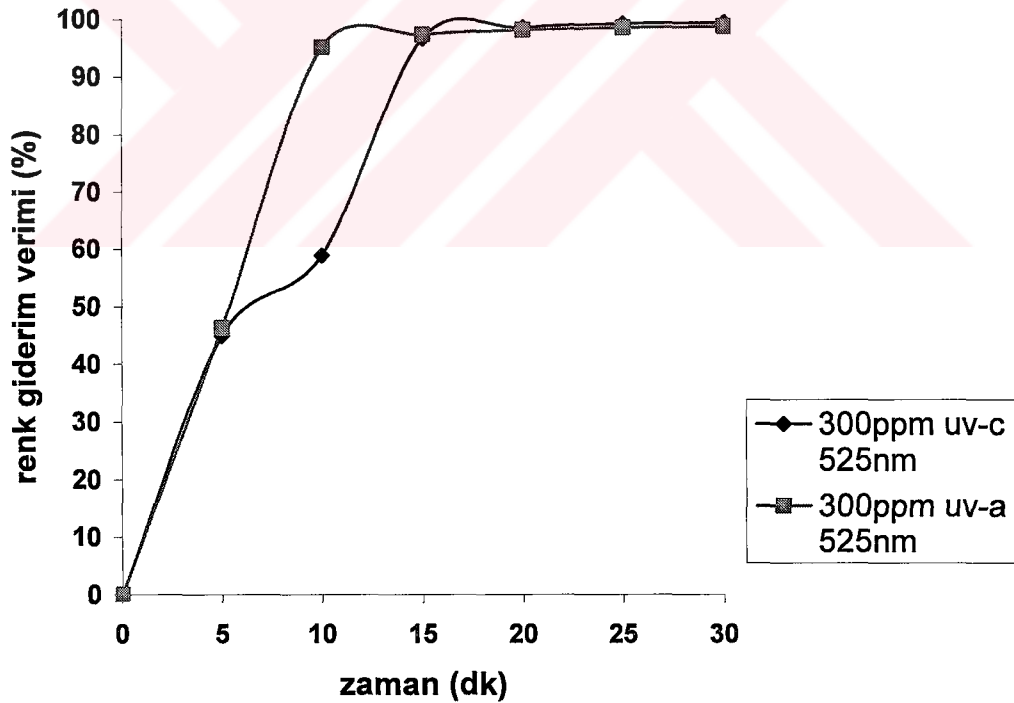


Şekil5.16. Remazol BlackNF boyası 300ppm konsantrasyonda UV-A ve UV-C lambaları kullanılarak renk giderim verimi-zaman ilişkisi (495nm)

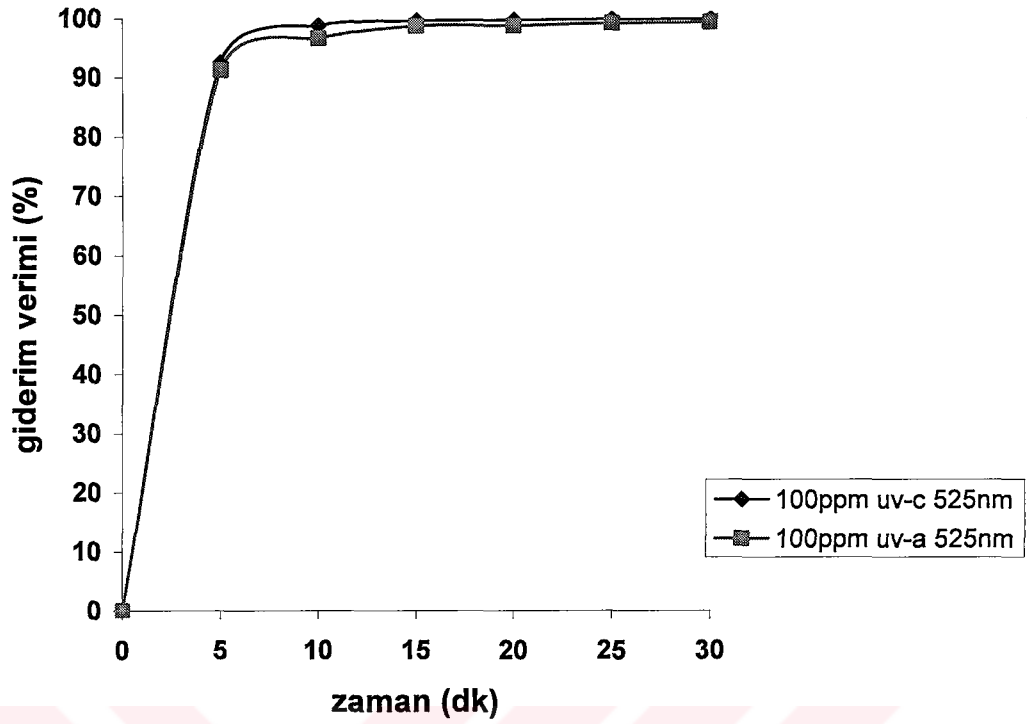


Şekil5.17. Remazol BlackNF boyası 100ppm konsantrasyonda UV-A ve UV-C lambaları kullanılarak renk giderim verimi-zaman ilişkisi (495nm)

Şekil 5.18 ve 5.19’da Sirius red F3B boyasının 300 ile 100ppm konsantrasyonlarda UV-A ve UV-C lambaları ile giderim verimleri çalışılmıştır. Sirius red F3B boyasının 525nm’de boya konsantrasyonları bulunmuş ve şekillerde sonuçlar verilmiştir. 300ppm konsantrasyonda giderim verimi UV-A için 10 dakikada %100’e yaklaşırken, UV-C için aynı giderim verimine ulaşma süresi 15 dakika sürmektedir. 100ppm boya konsantrasyonu için her iki lamba içinde giderim verimleri 5 dakika sonra %100’e yaklaşmaktadır. 100ppm boya konsantrasyonu için giderim verimleri aynı süre içinde UV-A ve UV-C lambalarıyla aynı sonuca ulaşırken, 300ppm içinse boya konsantrasyonunun artması ile UV-C lambası ile giderim verimi, UV-A ile giderim veriminden daha uzun sürmektedir. Bu sonuçla UV-C lambası ile giderim verimi süresi boya konsantrasyonunun artması ile artmaktadır. Bunun sebebi, UV-C lamba belirli bir zaman sonra oluşan flokları parçalamasına neden olmaktadır. Böylece giderim verimi zamanla UV-A lambaya göre azalmaktadır.



Şekil 5.18. Sirius red F3B boyası 300ppm konsantrasyonda UV-A ve UV-C lambaları kullanılarak renk giderim verimi-zaman ilişkisi (525nm)



Şekil 5.19. Sirius red F3B boyası 100ppm konsantrasyonda UV-A ve UV-C lambaları kullanılarak giderim verimi-zaman ilişkisi (525nm)

5.3. Reaktörde Elektrik Tüketimi ve Kullanılan Elektrik Miktarı

Foto-elektrokoagülatör reaktöründe elektrotlardan alüminyum iyonu elde edilmesi için bir miktar elektrik tüketimi olmaktadır. Sisteme verilen güç ile alüminyum anotta çözünmekte ve sistemde boya partiküllerini koagüle etmektedir. Tüketilen elektrik ve kullanılan elektrik miktarı ampirik denklemlerle hesaplanmış ve sonuçlar tablolarda verilmektedir.

Tablo5.1.Sürekli düşen film reaktördeki elektrik tüketimi (W; kw/m³)

Zaman	100ppm	300ppm
5 dk	0,473	0,48
10 dk	0,96	0,96
15 dk	1,43	1,43
20 dk	1,906	1,92
25 dk	2,4	2,36
30 dk	2,86	2,84
40 dk	3,84	3,78
50 dk	4,66	4,76
60 dk	5,76	5,72

Tablo5.2. Sürekli düşen film reaktörde kullanılan elektrik miktarı (Q; kulon/m³)

zaman	100ppm	300ppm
5 dk	4,402	4,464
10 dk	8,92	8,928
15 dk	13,29	13,3
20 dk	17,73	17,85
25 dk	22,32	22,01
30 dk	26,59	26,41
40 dk	35,71	35,21
50 dk	44,64	44,33
60 dk	53,56	53,19

6. SONUÇLAR

- Alüminyum ve demir elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyonla $Al^{+3}_{(aq)}$ ve $Fe^{+2}_{(aq)}$ çözeltileri üretilmiş olup kesikli reaktör sistemi ile sentetik boya çözeltilerine eklenerek koagülasyon denenmiştir. Deneyler kesikli reaktör kullanılarak yapılmıştır. Boya konsantrasyonları 50-100-200-300-400 mg/L olarak belirlenmiştir. Hazırlanan bu sentetik boya çözeltilerinden 100ml miktarda alınmıştır. Yapılan deneysel çalışmada kullanılan iyon çözelti hacimleri Fe^{+2} için 2,5-5-10-20-30-40-50ml, Al^{+3} için ise 2,5-5-10-20-30ml olarak alınmıştır. pH ayarlamaları sabit tutulmuştur. Sabit pH Fe için 8.5-9 arasında olurken, Al için pH 7-7.5 arasında sabitlenmiştir. Bu sabitliği sağlamak amacı ile 1M NaOH çözeltisi hazırlanmış ve sabitliklerin oluşumuna kadar karışımın içine eklenmiştir.
- Koagülasyon deneyleri sonucunda $Fe^{+2}_{(aq)}$ ile giderimde her iki boya için verim %99 seviyelerinde olurken, $Al^{+3}_{(aq)}$ ile giderimde Sirius red F3B boyasından oluşan sentetik atıksu giderim verimi %99 mertebesinde oluşurken, Remazol Black NF ile giderim verimi %85 mertebelerinde gerçekleşmektedir. Remazol Black NF boyası için $Fe^{+2}_{(aq)}$ çözeltisindeki Fe iyon konsantrasyonunun $Al^{+3}_{(aq)}$ çözeltisindeki iyon konsantrasyondan daha fazla olmasından ötürü $Fe^{+2}_{(aq)}$ çözeltisi ile daha iyi bir verim elde edilmiştir.
- Bu veriler ışığında alüminyum ve demir konsantrasyonundaki artış sonucu giderim veriminin de arttığı gözlemlenmekle beraber, alüminyum ve demirin iyi iki koagülant olduğu da saptanmıştır.
- Foto-elektrokoagülasyon deneylerinde alüminyum elektrotlar kullanılmıştır. Renk giderim veriminin reaktörde zamanla arttığı gözlenmiş olup , artışın alüminyum elektrotların zamanla artan çözülme miktarına bağlı olduğu tespit edilmiştir. Reaktörde iki farklı çeşit UV lamba kullanılmıştır (UV-A ve UV-C). Bu lambaların renk giderim verimine belirli bir etki sağladıkları belirlenmiş olup, bununla beraber bu etkinin istenilen düzeyde olmadığı da saptanmıştır. Reaktördeki giderim verimini alüminyum elektrotlardan kaynaklandığı tespit edilmiştir. Remazol BlackNF boyası için UV-C lamba kullanılan reaktör

sisteminde renk giderim verimi 495nm okuma sonuçlarında %65 mertebesinde gerçekleşirken, 585nm için okuma sonuçlarında %75 mertebesinde olmaktadır. Remazol BlackNF boyası ile UV-A kullanılarak sistemde renk giderim verimi çalışılacak olursa sonuçlar 495nm için %70 iken, 585nm’ de %80’ e kadar çıktığı gözlenmektedir. Sirius red F3B reaktif boyası ve UV-A lambası ile yapılan denemelerde renk giderim verimi 10 dakikada %99 mertebesine ulaşmaktadır. Sirius red F3B reaktif boyası ve UV-C lambası kullanılan sistemde ise, 100ppm için giderim veriminin 10 dakika sonra %99 mertebesine ulaştığı gözlenirken 300ppm içinse aynı verimi yakalamak için 15 dakika beklenmesi gerekmektedir.

- Kullanılan UV lambalardan UV-A lambanın renk giderim verimine etkisinin UV-C lambaya göre daha fazla olduğu belirlenmiştir. Bunun sebebi UV-C lambanın dalga boyunun düşük olması sebebi ile oluşturduğu foton enerjisinin yüksek olması ve böylece oluşan flokları parçalaması olarak belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Abdo, M.S.E., Shaban, H., Bader, M.S.H., (1998), Decolorization by Ozone of Direct Dyes in Presence of Some Catalysts. *J. Environ. Sci. Health*, 23(7), 697-710.
- Alinsafi, A., Khemis, M., Pons, N.M., Leelere, P.J., Yaacoubi, A., Benhammou, A., Nejmeddine, A., Electro-coagulation of Reactive Textile Dyes and Textile Wastewater, *Chemical Engineering and Processing*, Volume 44, (2005) p.p 461-470.
- Alkan, U., Kara, Ş., Kemer, M., (1999), Bursa İlinde Çevre Kirlenmesinin Kontrolü Kapsamında Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtılabilirliği, *GYTE Türkiye'de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu III*, Gebze, 422-433.
- Arıcı, Y., (2000), Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boyarmaddelerden Kaynaklanan Rengin Fenton Prosesi İle Giderilmesi, *Yük. Lis. Tezi*, İTÜ Çevre Müh. Anabilim Dalı, İstanbul.
- Armağan, B., Özdemir, O., Turan, M., Çelik, M.S., (2002), Tekstil Endüstrisi Atıksularının Zeolit Kullanılarak Arıtılması, *İTÜ 8. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu*, İstanbul, 385-390.
- Banat, M. I., Nigam, P., Singh, D., Marchant, R., Microbial Decolorization of Textile Dye Containing Effluents: A Review, *Bioresource Technology*, 58, 217-227, 1997.
- Başbüyük, M., Yüceer, A., Yılmaz, T., (1998), Tekstil Atıksularında Renk Giderilmesinde Kullanılan İleri Teknolojiler, *Kayseri I. Atıksu Sempozyumu*, Kayseri, 82-86.
- Brown, D., Hamburger B. (1987), The Degradation of Dye Stuffs Part III Investigations of their Ultimate Degradability. *Chemosphere* 16, 7, 1539-1553.
- Carliell, CM., Barclay, SJ., Naidoo, N., Buckley, CA., Mulholland, DA., Senior, E., (1995), Microbial Decolourisation of a Reactive Azo Dye under Anaerobic Conditions. *Water SA* 21, 1, 61-69.
- Chen, G., Electrochemical Technologies in Wastewater Treatment, *Sep. And Puri. Tec.*, 38 (2004), 11-41.

- Choi, Y.S., Cho, J.H. (1996) Color Removal from Dye Wastewater Using Vermiculite, *Environmental Technology*, 17, 1169-1180.
- Ciardelli, G., Ranieri, N., The Treatment and Reuse of Wastewater in the Textile Industry by Means of Ozonation and Electroflocculation, *Water Res.*, 35(2001), 567-572.
- Çecen, F., Activated Carbon Addition to Activated Sludge in the Treatment of Kraft Pulp Bleaching Wastes, *Wat. Sci. and Tech.*, 30 (3), 183-192, (1994).
- Daneshvar, N., Sorkhabi-Ashassi, H., Kasiri, M.B., Decolorization of Dye Solution Containing Acid Red 14 by Electrocoagulation With a Comparative Investigation of Different Electrode Connections, *J. Hazard. Mater.*, B112 (2004), 55-62.
- Daneshvar, N., Sorkhabi-Ashassi, H., Tizpar, A., Decolorization of Orange II by Electrocoagulation Method, *Sep. Purif. Technol.*, 31(2003), 153-162.
- Duran, K., Pamuklu Mamüllerin Ön Terbiyesinde Ekolojik İşlemler, *Ekolojik Tekstil Üretimi Semineri*, Bursa, 1988.
- Haug, W., Schmidt, A., Nortemann, B., Hempel, DC., Stolz, A., Knackmuss HJ. (1991), Mineralization of The Sulfonated Azo Dye Mordant Yellow 3 by a 6-aminonaphthalene -2-Sulfonate-Degrading Bacterial Consortium. *Applied and Environmental Microbiology* 57, 11, 3144-3149.
- Hosny, A.Y., Separation Oil From Oil/Water Emulsions by Electroflotation Technique, *Sep. Technol.*, 6(1996), 9-17
- Hyun, K. T., Park, C., Kim, S., Water Recycling From Desalination and Purification Process of Reactive Dye Manufacturing Industry by Combined Membrane Filtration, *J. Clean. Produc.* 13(2005), 779-786.
- Hyun K. T., Park, C., Yang, J., Kim, S., Comparison of Disperse and Reactive Dye Removals by Chemical Coagulation and Fenton Oxidation, *J. Hazard. Mater.* B112(2004), 95-103.
- Işık, M., Sponza, T.D., (2004) Simüle Tekstil Atıksuyunun Anaerobik/Aerobik Arıtımı, *Ekoloji* 14, 53, 1-8.
- Kabdaşlı, I., Ölmez, T., Tünay, O. (2002) Factors Affecting Colour Removal From Reactive Dye Bath by Ozonation. *Wat. Sci. Tech.*, 45(12), 261-270.
- Kang, S.H., Chang, H.M. (1997), Coagulation of Textile Secondary Effluents With Fenton's Reagent Wastewater, *Wat. Sci. Tech.*, 36(12), 215-222.

- Kaptan, D., Meriç, S., Tünay, O., (2002), Tekstil Endüstrisi Atıksularında Fenton Prosesi İle Renk Giderimi, İTÜ 8. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, İstanbul, 204-212.
- Kargı, F., Kapdan, K.İ., Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım ile Giderimi, Turk J. Environ. Sci. 24 (2000), 161-169.
- Knackmuss, H. J., (1996) Basic Knowledge and Perspectives of Bioelimination of Xenobiotic Compounds. Journal of Biotechnology 51, 287-295.
- Kor, N. (1975), Tekstil Sanayi Sıvı Atıklarının Zararlı Etkileri ve Tasfiye Metodları, İTÜ Dergisi, C.33, S.41.
- Koyuncu, İ. (2001), Nanofiltrasyon Membranları ile Tuz Gideriminde Organik İyon Etkisi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul.
- Koyuncu, İ., Topacık, D., (2002), Tekstil Endüstrisi Reaktif Boya Banyosu Atıksularından Nanofiltrasyon Membranları İle Tuz ve Su Geri Kazanımı, İTÜ 8. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, İstanbul, 173-182.
- Kuo, W.G. (1992), Decolorizing Dye Wastewater With Fenton's Reagent, Wat. Res., 26(7), 881-886.
- Lee, S. E., Shin, H. S., Paik, B. C., Treatment of Cr(VI)-Containing, Wat. Res., 23 (1), 67-72, 1989.
- Lin, S. H., Lo, C.C. (1997), Fenton Process for Treatment of Desizing Wastewater, Wat. Res., 31(8), 2050-2056.
- Marques, M. C., Costa, C., Biomass Concentrationin PACT Process, Wat. Res., 30 (9), 2079-2085,1996.
- Mollah, M.Y.A., Morkovsky, P., Gomez, J.A.G., Kesmez, M., Parga, J., Cocke, D.L., Fundamentals, Present and Future Perspectives of Electrocoagulation, J. Hazard. Mater., B114 (2004), 199-210.
- Nayar, S. C., Sylvester, N. D., Control of Phenol in Biological Reactors by Addition of Powdered ActivatedCarbon, Wat. Res., 13, 201-205, 1979.
- Orhansky, F., Narkis., Characteristic of Organics Removal by PACT Simultaneous Adsorption and Biodegradation, Wat. Res., 31 (3), 391-398, 1997.
- Ölmez, T., Kabdaşlı, İ., Tünay, O. (2002), Tekstil Endüstrisi Reaktif Boya Banyolarında Ozon İle Renk Giderimine Etki Eden Faktörlerin Belirlenmesi, İTÜ 8. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, İstanbul, 191-197.



- Özcan, Y., (1978) Tekstil Elyaf Boyama Tekniği, İ.Ü. Yayınları, Kimya Fakültesi Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul.
- Özgürses, M.T., Yük. Lis. Tezi, GYTE Çevre Müh. A.B.D., Gebze, (2003).
- Öztürk, M. (1986), Tekstil Atıksuları Kirlenme Kriterleri, Y.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Yaz Okulu Ders Notları.
- Rajeshwar, K., Ibanez J.G., Swai, G.M., Electrochemistry and the Environment, J. Appl. Electrochem., 24(1994),1077-1091.
- Rice, R.G. (1997), Application of Ozone For Industrial Wastewater Treatment, a review, Ozone Sci. Eng., 18, 477-515.
- Scott, K., Electrochemical Processes of Clean Tecnology, Cambridge.UK, The Royal Society of Chemistry, pp.12-62(1995).
- Solmaz, A.K.S., Kestioğlu, K., Yonar, E., Gökdemir, E. (2002), Tekstil Endüstrisi Atıksularının Fiziko-Kimyasal Arıtılabilirliğinin Araştırılması, İTÜ 8. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, İstanbul, 199-204.
- Szpyrkowicz, L., Naumcazyk, J., Zilio, G. F., Electrochemical Treatment of Tannery Wastewater, Wat. Res., 29(1995), 517-524.
- Şengül, F., Endüstriyel Atıksuların Özellikleri ve Arıtılması, Dokuz Eylül Üniversitesi(1991).
- Şentürk, E. (2003), Dispers Tekstil Boyalarının Elektrokoagülasyonla Giderimi, Yük. Lis. Tezi, GYTE Çevre Müh. Anabilim Dalı, Gebze.
- Wong, Y.X., Yu, J. (1999), Laccase -Catalyzed Decolorization of Synthetic Dyes. Water Research 33, 16, 3512-3520.
- Xiaojian Z., Zhansheng W., Xasheng, G., Simple Combination of Biodegradation and Adsorption:TheMechanisim of the Biological Activated Carbon Process, Wat. Res., 25 (2), 165-172, 1991.
- Xu, X., Zhu, X., Treatment of Refectory Oily Wastewater by Electrcoagulation Process, Chemosphere, 56 (2004) 889-894.
- Yang, X.Y., Al-Duri, B., Application Of Branched Pore Diffusion Model In The Adsorption Of Reactive Dyes On Activated Carbon, Chemical Engineering Journal 83, 15-23, (2001)
- Yokovlev, S. V., Krosnoboradko, S. G., Svetoshova, E. S., Electrochemical Decolourization of Organic Dye Containing Wastewaters, Khim Tekhnol Vody., 10 (1988), 226.

Yoo S, Libra J, Wiesman, U. (2000), Reduction of Azo Dyes by *Desulfotomaculum* Desulfuricans. Water Science and Technology 14, 2, 15-22.

Zaoyan, Y., Ke, S., Guangliang, S., Fan, Y., Jinshan, D., Huanian, M. (1992). Anaerobic-aerobic Treatment of a Dye Wastewater by Combination of RBC with Activated Sludge. Water Science and Technology 26, 9-11, 2093-2096.





ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Erzincan 'nın Üzümlü ilçesinde doğan Metin ŞAHİN ilk, orta ve lise öğrenimini İstanbul' da tamamladı. 2001 yılında Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü 'nde lisans öğrenimini tamamladı. 2003-2004 yılı güz döneminde Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği bölümünde yüksek lisans eğitimine başlamıştır.

