

T.C.

**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI TEKSTİL BOYAR MADDELERİN SULU
ÇÖZELTİLERDEN ELEKTROKOAGÜLASYON
VE ULTRASES YÖNTEMLERİNİ
KULLANARAK GİDERİMİ**

**GİZEM ERGÜN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**GEBZE
2013**

T.C.

**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI TEKSTİL BOYAR MADDELERİN SULU
ÇÖZELTİLERDEN ELEKTROKOAGÜLASYON
VE ULTRASES YÖNTEMLERİNİ
KULLANARAK GİDERİMİ**

**GİZEM ERGÜN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMANI
PROF. DR. ERHAN DEMİRBAŞ**

GEBZE

2013



**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ
ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 10/06/2013 tarih ve 2013/30 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 04/07/2013 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Gizem ERGÜN'ün tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

:

Prof. Dr. Erhan DEMİRBAŞ

ÜYE

:

Doç. Dr. Mehmet KOBYA

ÜYE

:

Doç. Dr. Ali TÜRKAN

ONAY

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu çalışmada elektrokoagülasyon (EC), ultrases (US) ve elektrokoagülasyon-ultrases (EC-US) tekniklerini kullanarak reaktif boyar maddelerden Levafix Scarlet E2GA (LSE2) ve Levafix Yellow E-3RL (LYE3)'ün sulu çözeltilerinden renk giderimleri incelendi. EC çalışmalarında alüminyum elektrotlar anot ve katot olarak kullanıldı ve deneyler kesikli modda pleksiglasdan yapılmış elektroliz hücresinde yapıldı. Boyarmaddelerin sulu çözeltilerinden EC ile giderimi üzerine bazı parametrelerin etkileri araştırıldı. Ayrıca enerji maliyeti, elektrot maliyeti, işletme maliyeti hesaplandı ve anot çamuru karakterizasyonları yapıldı.

LSE2 boyarmaddesinin gideriminde EC üzerine etki eden parametrelerden pH (2-10), akım yoğunluğu ($0.5-4 \text{ A/m}^2$), iletkenlik ($0.5-4 \text{ mS/cm}$) ve boyar madde konsantrasyonu ($25-100 \text{ mg/L}$) çalışıldı. EC prosesinde optimum giderim şartları pH 6, akım yoğunluğu 1 A/m^2 , iletkenlik 2 mS/cm , boya konsantrasyonu 50 mg/L ve işletme süresi 15 dk olarak belirlendi. EC, US ve EC-US için renk giderimi sırasıyla; % 99.9, % 42 ($10-40 \text{ W/cm}^2$ ve $0-120 \text{ dk}$) ve % 99.2 (40 W/cm^2) olarak bulundu. Ayrıca EC de optimum şartlarda işletme maliyeti 0.0278 €/m^3 olarak hesaplandı.

Çalışmanın ikinci aşamasında LYE3 boyarmaddesinin sulu çözeltilerden giderimi çalışıldı. EC üzerine etki eden parametrelerden pH (2-10), akım yoğunluğu ($1-7.5 \text{ A/m}^2$), iletkenlik ($1-4 \text{ mS/cm}$) ve boyar madde konsantrasyonu ($25-125 \text{ mg/L}$) çalışıldı. LYE3'nin EC ile elde edilen optimum giderim şartları pH 6, akım yoğunluğu 2.5 A/m^2 , iletkenlik 2 mS/cm , boya konsantrasyonu 50 mg/L ve işletme süresi 30 dk olarak belirlendi. EC, US ve EC-US için renk giderimi sırasıyla; % 95.8, % 44.1 ve % 97.2 olarak bulundu. Ayrıca EC de optimum şartlarda işletme maliyeti 0.1521 €/m^3 olarak hesaplandı. İşletim maliyeti baz alındığında en iyi boyarmadde giderimi EC prosesi ile elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektrokoagülasyon, Ultrases, Levafix Scarlet E2GA, Levafix Yellow E-3RL, Renk giderimi, Alüminyum elektrot

SUMMARY

In this study, decolourizations of Levafix Scarlet E2GA (LSE2) and Levafix Yellow E-3RL (LYE3) from aqueous solutions by electrocoagulation (EC), ultrasound (US) and electrocoagulation-ultrasound (EC-US) are investigated. EC study was carried out in a batch mode EC reactor made from Plexiglas using aluminium electrodes as anode and cathode. Effect of operating parameters on the decolourization of Levafix Scarlet and Levafix Yellow from aqueous solutions by EC was evaluated. The energy, electrodes and operating costs were calculated and anode sludge was characterized.

Effect of pH (2-10), current density ($0.5\text{--}4\text{ A/m}^2$), operating time (0-40 min), conductivity ($0.5\text{--}4\text{ mS/cm}$) and initial dye concentration (25-100 mg/L) on LSE2 removal by the EC was studied. Optimum operating conditions for the EC process were determined as pH 6, 1 A/m^2 , 2 mS/cm , 50 mg/L and 15 min. Removal efficiencies of LSE2 by EC, US and EC-US were found as % 99.9, % 42 (40 W/cm^2 and 120 min) and % 99.2 (40 W/cm^2), respectively. Moreover, operating cost for the EC at the optimum conditions was calculated as 0.0278 €/m^3 .

Removal of LYE3 from aqueous solutions was studied in the second part of the study. Effect of parameters such as pH (2-10), current density ($1\text{--}7.5\text{ A/m}^2$), conductivity ($1\text{--}4\text{ mS/cm}$) and initial dye concentration (25-125 mg/L) on removal of LYE3 was investigated. Optimum operating conditions for removal of LYE3 by the EC were determined as pH 6, 2.5 A/m^2 , 2 mS/cm , 50 mg/L and 30 min. Removal efficiencies of LYE3 by EC, US and EC-US were found as % 95.8, % 44.1 and % 97.2, respectively. In addition, operating cost at the optimum conditions by the EC process was calculated as 0.1521 €/m^3 . The best removal efficiency of the reactive dyes was determined by the EC process in terms of operating cost.

Keywords: Electrocoagulation, Ultrasound, Levafix Scarlet E2GA, Levafix Yellow E-3RL, Colour removal, Aluminium electrode

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam boyunca değerli bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, her türlü yardımı esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Erhan DEMİRBAŞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tüm eğitim-öğretim hayatım boyunca bilgi ve tecrübelerini bana aktaran bütün öğretmenlerime teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen annem Semra ERGÜN, babam M.Seçkin ERGÜN ve kardeşim Gökmen ERGÜN'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLOLAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. BOYARMADDE VE TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARI	3
2.1. Boyarmaddenin Tarihçesi	3
2.2. Boyarmadde	4
2.3. Boyarmaddelerin Endüstriyel Üretim ve Tüketim Potansiyeli	6
2.3.1. Dünyadaki Üretim ve Tüketim Potansiyeli	6
2.3.2. Türkiye’deki Üretim ve Tüketim Potansiyeli	7
2.3.3. Boyarmaddelerin Kullanım Alanları	7
2.4. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması	7
2.4.1.Çözünürlük Özelliklerine Göre Boyarmaddelerin Sınıflandırılması	8
2.4.2.Boyama Özelliklerine Göre Boyarmaddelerin Sınıflandırılması	9
2.4.3.Kimyasal Özelliklerine Göre Boyarmaddelerin Sınıflandırılması	15
2.5. Tekstil Endüstrisi	15
2.6. Tekstil Atıksu Kaynakları ve Özellikleri	17
2.7. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtımında Kullanılan Yöntemler	20
2.7.1. Adsorpsiyon	22
2.7.2. Koagülasyon	23
2.7.3. Membran Filtrasyonu	23
2.7.4. İyon Değiştirme	24
2.7.5. Oksidasyon	24
2.7.6. Mikrobiyolojik Yöntem	25
3. ELEKTROKİMYASAL VE ULTRASES GİDERİM PROSESLERİ	26
3.1. Elektrokimyasal Arıtım Prosesleri	26

3.1.1. Elektrokimyasal Prosesin Esasları	26
3.1.1.1. Faraday Kanunu ve Akım Verimi	28
3.2. Elektrokimyasal Arıtım Türleri	29
3.2.1. Elektroflotasyon	30
3.2.2. Elektrooksidasyon	31
3.2.3. Elektrokoagülasyon	36
3.2.3.1. Elektrokoagülasyon Prosesinin Avantajları	37
3.2.3.2. Elektrokoagülasyon Prosesinin Dezavantajları	38
3.2.3.3. Elektrokoagülasyon Prosesini Etkileyen Faktörler	39
3.3. Ultrases Prosesi	50
3.3.1. Ses ve Ultrases Nedir?	50
3.3.2. Ultrasesin Kullanım Alanları	51
3.3.3. Ultrasesin Kimyasal Tepkimeler Üzerindeki Etkileri	52
3.3.4. Ultrases Prosesi ve Kavitasyon	52
3.3.4.1. Kavitasyonu Etkileyen Faktörler	55
3.3.5. Ultrasonik Prob ve Ultrasonik Banyo	57
3.3.6. Sonokimyasal Reaksiyonların Temelleri	58
4. MATERYAL VE METOD	60
4.1. Materyal	60
4.2. Deney Düzenegi	61
4.3. Analitik Metot	63
4.3.1. Boya Konsantrasyonunun Belirlenmesi	63
4.3.2. Anot Çamuru Analizleri	65
4.4. Deneysel İşlemler	66
4.4.1. Kullanılan Eşitlikler	67
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	69
5.1. Levafix Scarlet E2GA'nın Sulu Çözeltilerden Giderimi	69
5.1.1. Levafix Scarlet E2GA'nın Sulu Çözeltilerden Elektrokoagülasyon İle Giderimi	69
5.1.1.1. Boyar Madde Üzerine pH'ın Etkisi	69
5.1.1.2. Boyar Madde Üzerine İletkenliğin Etkisi	75
5.1.1.3. Boyar Madde Üzerine Akım Yoğunluğunun Etkisi	77
5.1.1.4. Boyar Madde Üzerine Boya Konsantrasyonu Etkisi	80
5.1.1.5. Boyar Madde Üzerine Zamanın Etkisi	82

5.1.2. Levafix Scarlet E2GA'nın Sulu Çözeltilerden Ultrases İle Giderimi	83
5.1.3. Levafix Scarlet E2GA'nın Sulu Çözeltilerden Elektrokoagülasyon-Ultrases İkili Sistemi İle Giderimi	85
5.1.4. Levafix Scarlet E2GA'nın Anot Çamur Analizi	86
5.1.4.1. Levafix Scarlet E2GA Anot Çamurunun XRD Analizi	87
5.1.4.2. Levafix Scarlet E2GA Anot Çamurunda SEM ve EDAX Analizleri	87
5.1.4.3. Levafix Scarlet E2GA Anot Çamurunun FTIR Analizi	89
5.2. Levafix Yellow E-3RL'nin Sulu Çözeltilerden Giderimi	90
5.2.1. Levafix Yellow E-3RL'nin Sulu Çözeltilerden Elektrokoagülasyon İle Giderimi	90
5.2.1.1. Boyar Madde Üzerine pH'ın Etkisi	90
5.2.1.2. Boyar Madde Üzerine İletkenlik Etkisi	93
5.2.1.3. Boyar Madde Üzerine Akım Yoğunluğunun Etkisi	94
5.2.1.4. Boyar Madde Üzerine Boya Konsantrasyonu Etkisi	96
5.2.1.5. Boyar Madde Üzerine Zamanın Etkisi	98
5.2.2. Levafix Yellow E-3RL'nin Sulu Çözeltilerden Ultrases İle Giderimi	99
5.2.3. Levafix Yellow E-3RL'nin Sulu Çözeltilerden Elektrokoagülasyon-Ultrases İkili Sistemi İle Giderimi	100
5.2.4. Levafix Yellow E-3RL'nin Anot Çamur Analizi	101
5.1.4.1. Levafix Yellow E-3RL Anot Çamurunun XRD Analizi	101
5.1.4.2. Levafix Yellow E-3RL Anot Çamurunda SEM ve EDAX Analizleri	102
5.1.4.3. Levafix Yellow E-3RL Anot Çamurunun FTIR Analizi	103
5.3. Elektrokoagülasyon ve Ultrases İle İlgili Çalışmalar	104
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	109
KAYNAKLAR	111
ÖZGEÇMİŞ	122

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
A	: Aktif anot yüzey alanı
C_0	: Başlangıç boya konsantrasyonu
C_t	: t anındaki boya konsantrasyonu
CE	: Akım verimi
E	: Akım verimi
E	: Elektrik enerjisi
F	: Faraday sabiti
h	: Yükseklik
I	: Akım şiddeti
I_j	: Elektrottaki toplam akım
J	: Akım yoğunluğu
K_ϕ	: Çözünürlük dengesi
m	: Akım verimi
m_{act}	: Ölçülen akım verimi
M_A	: Pratikte anot elektrottaki çözünme miktarı
M_{ATe}	: Anot elektrottaki teorik çözünme miktarı
M_K	: Pratikte katot elektrottaki çözünme miktarı
M_T	: Toplam çözünen alüminyum miktarı
MA	: Molekül ağırlığı
n	: İyon yükü
η	: Çözünen metalin tesir değeri
P	: Güç
q	: Akım verimi
q_p	: Oluşan ürünün harcadığı yük
q_t	: Toplam harcanan yük
r	: Yarıçap
R	: Giderme verimi
t	: Zaman
V	: Potansiyel fark
V	: Elektrolit hacmi

λ	: Dalgaboyu
Abs	: Absorbans
AC	: Alternatif akım
BOİ	: Biyokimyasal oksijen istemi
C.I.	: Renk İndeksi (Color Index)
DC	: Doğru akım
EC	: Elektrokoagülasyon
EC	: European Comission
EDAX	: Enerji dağılım X-ışını analizi
EEC	: European Economic Community
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy
HCl	: Hidrokloür
kWH	: Kilowatt
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
LSE2	: Levafix Scarlet E2GA
LYE3	: Levafix Yellow E-3RL
NaCl	: Sodyum klorür
NaOH	: Sodyum hidroksit
pH	: Çözeltideki hidrojen iyonu konsantrasyonu
ppm	: Parts per Million (Milyonda Bir Kısım)
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
US	: Ultrases
UV-Vis	: Ultra viyole görünür bölge
XRD	: X-Ray Diffractometer (X Işını Kırıcısı)

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Reaktif boyarmaddenin karakteristik yapısının şematik gösterimi	13
2.2: Atıksulardan boya giderimi için kullanılan ana yöntemler	21
3.1: Elektrokimyasal hücrenin şematik görünümü	27
3.2: Elektrokimyasal dönüşüm veya parçalanmanın şematik görünümü	33
3.3: Pilot ölçekte bir elektrooksidasyon reaktör sistemi	34
3.4: Tek ve çoklu kanallardan su akışı	40
3.5: Paralel bağlı monopolar EC reaktörü	41
3.6: Seri bağlı monopolar EC reaktörü	42
3.7: Paralel bağlı bipolar EC reaktörü	42
3.8: Kavitasyon balonlarının davranışları	53
3.9: Bir kavitasyon kabarcığı üzerinde sonokimyasal tepkimelerin oluştuğu bölgeler	54
3.10: Ultrasonik banyo	57
3.11: Prob uygulaması	58
4.1 (a): Levafix Scarlet E2GA' nın moleküler yapısı	60
(b): Levafix Yellow E-3RL' nin moleküler yapısı	60
4.2: EC deney düzeneği ve EC reaktörün yukarıdan görünüşü	61
4.3: US deney düzeneği ve US reaktörün yukarıdan görünüşü	62
4.4: EC-US ikili prosesi deney düzeneği	62
4.5: LSE2'nin 200-800 nm arasındaki absorpsiyonu	63
4.6: LYE3'ün 200-800 nm arasındaki absorpsiyonu	64
4.7: LSE2 Absorpsiyon-Konsantrasyon arasındaki kalibrasyon eğrisi	64
4.8: LYE3 Absorpsiyon-Konsantrasyon arasındaki kalibrasyon eğrisi	65
4.9: Elektrot yüzeyinde elektrokoagülasyon öncesi ve sonrası görülen değişimler	66
5.1: Başlangıç pH'ının LSE2 giderim verimliliği üzerine etkisi	70
5.2: EC prosesinde son pH ve başlangıç pH'ı arasındaki ilişki	71
5.3: Sulu ortamda alüminyum kompleksleri ve pH ilişkisi	73
5.4: EC'de oluşacak monomerik ve polimerik Al türleri	74
5.5: İletkenliğin LSE2 giderme verimliliği üzerine etkisi	76
5.6: Akım yoğunluğunun LSE2 giderim verimliliği üzerine etkisi	79

5.7: Farklı boya konsantrasyonunun LSE2 giderim verimliliği üzerine etkisi	81
5.8: LSE2 çözeltisinin EC boyunca absorbans spektrumu	82
5.9: Farklı şiddetteki ses dalgalarının LSE2 giderim verimliliği üzerine etkisi	84
5.10: Farklı proseslerin LSE2 giderim verimliliği üzerine etkisi	86
5.11: LSE2 anot çamurunun XRD spektrumu	87
5.12: LSE2 anot çamurunun SEM görüntüsü	88
5.13: LSE2 anot çamuru EDS spektrumu	89
5.14: LSE2 boyasının ve çamurunun FTIR analizi	89
5.15: Başlangıç pH'ının LYE3 giderim verimliliği üzerine etkisi	91
5.16: EC prosesinde son pH ve başlangıç pH'ı arasındaki ilişki	92
5.17: İletkenliğin LYE3 giderim verimliliği üzerine etkisi	94
5.18: Akım yoğunluğunun LYE3 giderim verimliliği üzerine etkisi	95
5.19: Farklı boya konsantrasyonunun LYE3 giderim verimliliği üzerine etkisi	97
5.20: LYE3 çözeltisinin EC boyunca absorbans spektrumu	98
5.21: Farklı şiddetteki ses dalgalarının LYE3 giderim verimliliği üzerine etkisi	99
5.22: LYE3 giderimine farklı proseslerin etkisi	101
5.23: LYE3 anot çamuru XRD spektrumu	102
5.24: LYE3 anot çamurunun SEM görüntüsü	102
5.25: LYE3 anot çamuru EDS spektrumu	104
5.26: LYE3 boyasının ve çamurunun FTIR analizi	105

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Kromofor ve oksokrom grupları	5
2.2: Kromojen, oksokrom boyarmaddeler	5
2.3: Boyaların kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması	15
2.4: Boya prosesinde en sık kullanılan yardımcı kimyasallar	19
2.5: Tekstil atıksuların temel kirletici parametreler	19
2.6: Tekstil endüstrisi atıksularının gideriminde kullanılan teknolojiler	20
2.7: Boya sınıflarına göre renk giderme metotları	22
3.1: Anot ve katot reaksiyonları	27
3.2: Bazı anot elektrotlarının renk ve KOİ giderim sonuçları	32
4.1: Boyar maddelerin özellikleri	61
5.1: Elektrokoagülasyonda LSE2 gideriminde pH etkisi	69
5.2: Al^{3+} sulu ortamda oluşan hidroksi kompleks türleri	71
5.3: Elektrokoagülasyonda LSE2 gideriminde iletkenliğin etkisi	76
5.4: Elektrokoagülasyonda LSE2 gideriminde akım yoğunluğunun etkisi	78
5.5: Elektrokoagülasyonda LSE2 gideriminde boya konsantrasyonu etkisi	81
5.6: Ultrasonda LSE2 gideriminde farklı şiddetteki ses dalgalarının etkisi	84
5.7: LSE2 giderimine farklı proseslerin etkisi	85
5.8: Elektrokoagülasyonda LYE3 gideriminde pH etkisi	91
5.9: Elektrokoagülasyonda LYE3 gideriminde iletkenliğin etkisi	93
5.10: Elektrokoagülasyonda LYE3 gideriminde akım yoğunluğunun etkisi	95
5.11: Elektrokoagülasyonda LYE3 gideriminde boya konsantrasyonu etkisi	97
5.12: Ultrasonda LYE3 çözeltisinin farklı şiddetteki ses dalgalarının etkisi	99
5.13: LYE3 giderimine farklı proseslerin etkisi	100
5.14: Elektrokoagülasyon ile ilgili çalışmalar	104
5.15: Ultrason ile ilgili çalışmalar	107

1.GİRİŞ

Su, hayatın ve zenginliğin kaynağı olmasına rağmen su kaynaklarımız gün geçtikçe sınaî, zirai ve evsel atıklardan dolayı kirlenmektedir. Küresel ısınmadan dolayı su döngüsü hızlanmaktadır. Endüstride ve tarım alanlarında ihtiyaç duyulan su talebi dünyadaki gelişmelere paralel olarak gün geçtikçe artmaktadır. Tüketime kontrolsüz arttığı dünyamızda kirlenme konusunda ilk etkilenen madde sudur. Bu etkilenmenin sonucu ilk etki içme suyu kaynaklarında görülmektedir. Tarım faaliyetlerinde kullanılan su ise topraktaki kirlilik neticesinde çok büyük verim kayıplarına neden olmaktadır.

Birleşmiş Milletler Kalkınma Programının hazırladığı Darlığın Ötesi: İktidar, Yoksulluk ve Su Krizi adlı İnsani Gelişme 2006 Raporuna göre, hali hazırda kalkınmakta olan ülkelerde 1.1 milyar insan içilebilir suya kolayca ulaşamamakta, 2.6 milyar insan kullanma suyuna sahip olmamaktadır. 2015 yılında ise her türlü önleme rağmen 800 milyon insan içilebilir suya, 1.8 milyar insanın ise kullanma suyuna sahip olamayacağı öngörülmektedir. Bu rapora göre, dünyadaki su probleminin ana sebebi, kötü yönetim, yolsuzluk, bürokratik yavaşlık, fiziki altyapı ve beşeri kaynaklar alanındaki yatırım yetersizliğidir [Atılgan, 2009].

Atıksuda bulunan kirletici parametreler Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) tarafından aşağıda verilmiştir [Tünay, 1996];

- Bakteriler, virüsler ve diğer hastalık yapıcı mikrobiyolojik canlılar,
- Organik maddeler,
- Endüstriyel atıklar (fenol, arsenik, siyanür, krom, vb. toksit maddeler, kimyasal bileşikler),
- Yağlar ve benzeri maddeler (petrol ve petrol ürünleri),
- Sentetik deterjanlar (fosfat kirlenmesi, ötrofikasyon),
- Radyoaktivite (nükleer atıklar, silah deneyleri),
- Pestisitler (yapay organik maddeler, tarım ilaçları),
- Yapay organik kimyasal maddeler (kozmetik, petrokimya zirai kimya endüstri ürünleri),
- Anorganik maddeler ve tuzlan (yüksek dozlarda metaller, ağır metaller),
- Tarımsal gübreler (azot ve fosfor kirlenmesi).

Dünyada ve ülkemizde boyar madde kullanım alanları ve gereksinimi gün geçtikçe artmaktadır. Kullanım alanları çok geniş olan sentetik boyar maddelerin %80'i tekstil sanayinde, yün, pamuk, ipek, vb. boyanması için kullanılmaktadır. Tekstil, Türkiye'nin en önemli sektörlerinden biridir ve atık üretiminin en fazla olduğu sektörlerin önde gelenidir [Gönüllü, 2004].

Literatürde endüstriyel ve zirai atıksuların gideriminde kullanılan çok sayıda yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemler; biyolojik oksidasyon, kimyasal çöktürme, klorlama, ozon, adsorbsiyon, kimyasal oksidasyon ve membran prosesleridir [Martinez and Brillas, 2009]. Ayrıca son yıllarda elektrokimyasal proseslerden biri olan elektrokoagülasyon en çok tercih edilen proses olmuştur. Elektrokoagülasyon atıksuların gideriminde basit ve etkili bir yöntemdir.

Bu çalışmada, reaktif tekstil boya çözeltilerinin (Levafix Scarlet E2GA, Levafix Yellow E-3RL) elektrokoagülasyon (EC), ultrases (US) ve EC-US ikili prosesi ile giderim verimleri araştırılmıştır.

Yapılan bu çalışmada, tekstil boyasından hazırlanan çözeltilerde renk giderimi üzerine alüminyum elektrot kullanılarak EC prosesi ile pH, akım yoğunluğu, iletkenlik, zaman ve boyar madde konsantrasyonu gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. EC prosesinde giderim için işletme maliyet değerleri hesaplandı ve deney sonrası elde edilen anot çamurunda karakterizasyonu yapılmıştır. US ve EC-US proseslerinde boyar madde giderim verimi üzerine zaman ve ultrases şiddeti parametrelerinin etkileri ayrı ayrı incelenmiştir.

2. BOYARMADDE VE TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARI

2.1. Boyarmaddenin Tarihçesi

M.Ö. 4000-1000 yıllarında Lascaus ve Altamira (İspanya) da bulunan mağaralardaki resimlerin boyanmasında renkli toprakların boyar madde olarak kullanıldığı bilinmektedir. Daha sonraki yıllarda bitkisel ve hayvansal kaynaklı boyar maddeler Mezopotamya da kullanılmaya başlanmış ve Mısırlılar tarafından geliştirilmiştir.

Doğal boyar maddelerin pahalı, az ve genelde kalitelerinin düşük oluşu nedeniyle kaliteli, ucuz ve potansiyel nicelikte olan sentetik boyar maddelerin üretimine yönelilmiştir. 18. yy'da sentetik boyar maddeler endüstriyel boyutta üreilmeye başlanmıştır. Sir William Henry PERKIN toludin ile kirlenmiş anilinden kinin sentezi yaparken ilk sentetik boyar madde olan Mauve'yi 1856 yılında keşfetmesi ile sentetik boyar maddelerin sentezlenmesine başlanılmıştır. İngiltere'de kimyager W.H. Perkin, malarya hastalığına karşı ilaç maddesi olan kinin maddesini sentezlemek için anilini potasyum dikromat kullanarak, seyreltik sülfürik asidin bulunduğu ortamda, oksitlenme ürünlerinden, kinin yerine siyah bir çökelti ile mor renkli bir çözelti oluştuğunu görmüştür. Bu sulu çözeltinin ipek liflerini mordansız olarak o zamana kadar görülmemiş canlılıkta mor renge boyadığı gözlenmiştir. Perkin' in ilk sentezlediği boyar maddeler kömür katranı ya da anilinden elde edildiğinden, bütün boyar maddeler ilk zamanlarda “anilin boyar maddeleri” olarak tanımlanmıştır.

Bir azin boyar maddesi olan Mauve'in Perkin tarafından bulunmasıyla birçok kimyager, anilinden yola çıkarak, boyar madde üretimi ile ilgili araştırmalara yönelmiştir. Perkin'in keşfinden sonra ikinci en önemli keşif, Ratti ve Stefen tarafından yapılmıştır. Araştırmacılar, yapısında diklortriazin grubu olan boyaların selüloz ile bazik ortamda reaksiyona girebildiğini, bu şekilde boyanın kovalent bağlarla selüloza bağlandığını ve pamuğun daha dayanıklı boyanmasını sağladığını belirlemişlerdir.

1860'lı yıllarda P. Griess, primer aromatik aminlerin diazolama çalışmaları sonucunda ilk azo boyar maddesini bulmuştur. 1863 yılında ilk bazik azo boyar maddesi olan Bismarkbraun ise Martius tarafından keşfedilmiştir. 1869 yılında kök boyanın önemli boyar maddesi olan Alizarin boyar maddesi Graebe ve Liebermann tarafından Almanya'da ve aynı dönemde Perkin tarafından İngiltere'de bulunmuştur. 1870 yılında Baeyer indigo boyar maddesini bulmuştur. 1873 yılında Croissart ve Bretonniere tarafından ilk kükürt boyar maddesi bulunmuştur. 1876 yılında Witt, Chrysoidin bazik boyar maddesini sentezleyerek, ilk boyar madde teorisini de ortaya koymuştur [Koçak, 2011]. 1894 yılından sonra Alman boya endüstrisi sistematik araştırmalara girerek 1897 yılında endüstriyel olarak, indigo boyar maddesini üretmeye başlamıştır. Boyarmadde konusundaki gelişmeler devam etmektedir. Çağımızda yeni boyar madde sentezleri yaygın olarak yapılmaktadır. Organik sentetik boyar maddelerin, bitkisel ve hayvansal kaynaklı doğal boyar maddelerin yerlerini aldığı belirtilmektedir [Kurbanova ve ark., 1998], [Seventekin, 1988].

2.2. Boyarmadde

Cisimlerin (kumaş, elyaf) kendilerini renkli hale getirmede uygulanan maddelere ise 'boyarmadde' denir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir. Genellikle çözeltiler veya süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanırlar. Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir. Boyanacak cisimler boyarmadde ile devamlı ve dayanıklı bir şekilde birleşerek cismin yüzeyini yapı bakımından değiştirirler. Genellikle boyarmadde cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir ilişkiye girerek birleşmişlerdir. Boyanan yüzey kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz durumunu alamaz [Seventekin, 1988].

Maddenin kimyasal yapısı ile rengi arasındaki ilişki, sentetik boyarmaddenin bulunmasıyla birlikte araştırılmaya başlanmıştır. 1869 yılında Graebe ve Lieberman, organik maddenin renginin yapısındaki doymamış grupların bir sonucu olduğunu ifade etmişlerdir. Bugün de renkliliğin en çok doymamışlıkla ilişkisi olduğu kabul edilmektedir. 1876'da Witt, nitro, azo, karbonil, etilen, tiyokarbonil gibi grupların maddeye renklilik sağladığını ileri sürmüş ve gruplara renk verici anlamına gelen kromofor adını vermiştir. Kromofor gruplar, doymamış karakterde olup belli dalga

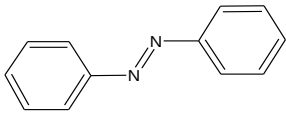
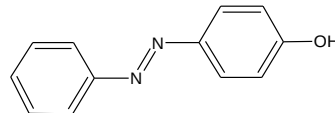
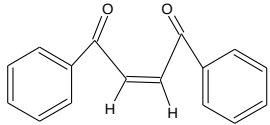
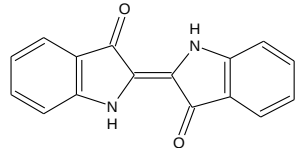
boyarındaki ışıkları absorplayan fonksiyonel gruplardır. Yapısında kromofor grup bulunan bileşiklere kromojen denir. Witt bir maddenin boyarmadde niteliğini kazanabilmesi için molekülünde, yalnızca kromofor grupların bulunmasının yeterli olmadığını, ayrıca oksokrom adını verdiği hidroksil, metoksi, amino, süstitüe amino gibi grupların da bulunması gerektiğini belirtmiştir. Oksokrom gruplar yalnızca renk oluşmasında kromofor gruplara yardımcı olmakla kalmazlar aynı zamanda molekülün suda çözünmesini ve life bağlanma yeteneğinin artmasını da sağlarlar (Tablo 2.1 ve Tablo 2.2). Ayrıca, maddenin daha fazla ışık absorplayarak renk şiddetini ve daha uzun dalga boyunda absorplama yaparak renk derinliğini arttırırlar. Kromofor-oksokrom kuramı genel olarak aşağıdaki gibi yazılabilir [Basan ve ark., 2001], [Çiçek, 2007].

$$\text{Boyarmadde} = \text{Kromojen} + \text{Oksokrom} \quad (2.1)$$

Tablo 2.1: Kromofor ve oksokrom grupları.

Kromofor Gruplar		Oksokrom Gruplar	
-N=N-	Azo	-NH ₂	Amino
-C=C-	Etilen	-O-C ₆ H ₅ -	Fenolik
-C=O	Karbonil	-OH	Hidroksil
-C=NH ve CH=N-	Karbamino	-COOH	Karbonil
-NO ₂	Nitro	-OCH ₃	Metoksil
-N=O	Nitrozo	-SO ₃ H	Sülfonik
-C=S-	Tiyokarbonil	NHR ve -NR ₂	Süstitüe Amino
		-SH	Tiyoalkol

Tablo 2.2: Kromojen, oksokrom boyarmaddeler.

Kromojen	Oksokrom	Boyarmadde
 Azobenzen	-OH	 p-hidroksi-azobenzen
 Dibenzoil etilen	H -N-	 İndigo

2.3.Boyarmaddelerin Endüstriyel Üretim ve Tüketim Potansiyeli

Boyama prosesinde kullanılan ve renk indekste (Society of dyers and colourists) 8.000 kimyasal madde olduğu, yılda 700 Gg ve üzerinde 100.000 çeşit boyar madde üretildiği ve kullanıldığı belirtilmektedir [Meyer, 1981]. Bu boyar maddeler, asidik, reaktif, bazik, dispers, azo, diazo, antrokinon esaslı ve metal kompleksleri olarak değişik yapıda kimyasal maddelerdir. En önemli özellikleri, bulundukları ortamda, görünür bölgede yer alan dalga boylarındaki ışınları soğurmalarıdır [Koçak, 2011].

2.3.1. Dünyadaki Üretim ve Tüketim Potansiyeli

Dünya boya piyasasının büyüklüğü 60 milyar \$ seviyelerinde olup, yıllık dünya boya üretimi yaklaşık 30 milyon ton civarındadır. Pazardaki en büyük payı ABD, Hollanda, Almanya, Japonya, Çin ve İngiltere almaktadır. Son yıllarda Hindistan ve Avustralya da boya pazarında önemli yer edinmeye başlamıştır. Hindistan özellikle hammadde açısından önemli bir potansiyele sahip durumdadır [Akgür, 2003].

Dünya boya üretiminde olduğu gibi ticaretinde de önde gelen ülkeler Avrupa Birliği ülkeleri, ABD ve Japonya'dır. İthalatta önde gelen ülkelerle ihracatta ilk sıraları alan ülkeler hemen hemen aynıdır. En fazla boya ithalatı yapan ülkeler sırasıyla ABD, Fransa, Almanya, İtalya, İngiltere; en fazla ihracat yapan ülkeler ise sırasıyla Almanya, ABD, Japonya, İsviçre ve Fransa gibi ülkelerdir. AB ülkelerinin dünya boya ithalatı içindeki toplam payı %60'tır.

Boya pazarında faaliyet gösteren kayıtlı firma sayısı 10 binin üzerinde olmasına rağmen, uluslararası boya ticaretini pazarın %40'ına hakim olan 10 büyük firma yönlendirmektedir. Bu 10 firmanın 5'i ABD, 2'si Hollanda, 2'si Alman ve 1'i de İngiliz firmasıdır. Cirolarına göre boya firmaları arasında yapılan sıralamada ilk 55 firma arasında yer alan tek Türk firması olan Yaşar Boya 140 milyon \$ ile 51. sırayı almaktadır. Dünya boya piyasasında ilk 50 sırayı alan firmalar içerisinde 18 ABD, 8 Japonya, 4 Almanya ve 2'şer Avustralya, Danimarka, Hollanda, İsviçre ve Güney Kore firmaları bulunmaktadır.

2.3.2. Türkiye’deki Üretim ve Tüketim Potansiyeli

Türkiye’de, boyar madde üretimi ilk kez 1943 yılında Karabük Demir Çelik Fabrika sahasında, askeri kumaşları boyamak amacıyla, haki boyar madde üretimi ile başlanmıştır. İlk boyarmadde üretim işletmeleri 1967’de Tarsus’ta Mensucat Boyaları A.Ş. adı altında %46 hissesi ait olmak üzere kurulmuştur. Bu işletmede direk, asit ve kükürt boyarmaddeler üretilmektedir. 1969 yılında Gaziantep’te Özrenk Kimya San. Koll. Şti faaliyete geçtiği ve direk, asit, krom boyarmaddeleri üretildiği rapor edilmiştir. 1971 yılında İnegöl’de Kentaş A.Ş. tesisleri azo boyar madde üretimine başlamıştır. 1972 yılında Çatalca’da Setaş Kimya Sanayi, azo ve pigment boyar madde üretmek üzere faaliyete geçtiği belirtilmektedir [Seventekin, 1988]. Türkiye’de kurulu tesisler %16 kapasite ile çalışmakta oldukları, boyar madde gereksiniminin büyük bir kısmının yurt dışında karşılandığı belirtilmektedir.

2.3.3. Boyarmaddelerin Kullanım Alanları

Dünyada ve ülkemizde boyar madde kullanım alanları ve gereksinimi gün geçtikçe artmaktadır. Kullanım alanları çok geniş olan sentetik boyar maddelerin % 80’i tekstil sanayinde, yün, pamuk, ipek vb. boyanması için kullanılmaktadır. Tekstil sanayinden sonra sentetik boyar maddeler; plastik sanayi, deri sanayi, sentetik lif üretim sanayi, lastik sanayi, kereste sanayi, selüloz ve kağıt sanayi, kozmetik sanayi, ilaç sanayi, gıda sanayi, inşaat sanayi, cam ve porselen sanayi, otomotiv sanayi, makine sanayi, matbaacılık, güzel sanatlar, vb. alanlarda kullanıldığı bilinmektedir [Kurbanova ve ark., 1998].

2.4. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler çözünürlüklerine, kimyasal yapılarına, boyama özelliklerine ve kullanım yerlerine göre sınıflandırılmaktadır.

2.4.1.Çözünürlük Özelliklerine Göre Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler çözünürlüklerine göre suda çözünen ve çözünmeyen boyarmaddeler olarak ikiye ayrılırlar.

- *Suda Çözünen Boyarmaddeler:* Suda çözünebilir boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyarmadde sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözünen grup içermiyorsa, boyarmadde molekülüne sonradan eklemek suretiyle suda çözünürlük kazandırılabilir. Ancak sentezde tercih edilen yöntem, başlangıç boyarmadde maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilir boyarmaddeler tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre 3'e ayrılır [Kurbanova ve ark., 1998], [Uygun, 2003], [Koçyiğit, 2008].

- Suda Çözünen Anyonik Boyarmaddeler: Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ($-\text{SO}_3$), kısmen de karboksilik (COO^-) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler (SO_3Na ve $-\text{COONa}$). Renk, anyonun mezomerisinden ileri gelir.

- Suda Çözünen Katyonik Boyarmaddeler: Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup ($-\text{NH}_2$), asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya $(\text{COOH})_2$ 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.

- *Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler:* Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan, suda çözünmeyen boyarmaddeler çeşitli gruplara ayrılabilir.

- *Substratta Çözünen Boyarmaddeler:* Suda çok ince süspansiyonları halinde dağıtılırlar. Özellikle sentetik elyaf üzerinde uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri bu sınıfa girer.

- Organik Çözücülerde Çözünen Boyarmaddeler: Solvent boyarmaddeler olarak da bilinen bu boyarmaddeler her çeşit organik çözücüde çözünürler ve sprey veya lak halinde uygulanabilirler. Vaks, petrol ürünleri ve matbaa mürekkebinin renklendirilmesinde kullanılır.

- 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 göre yapılır.

- Polikondensasyon Boyarmaddeleri: Elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiri ile veya başka moleküllerle kondanse olarak büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir.
- Elyaf İçinde Oluşturulan Boyarmaddeler: Elyaf içinde kimyasal bir reaksiyon ile iki ayrı bileşenden oluşan boyarmaddelerdir. Suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyarmaddeler ve ftalosiyeninler bu sınıfa girerler.
- Pigmentler: Boyarmaddelerden farklı yapıda, elyafa ve diğer substratlara karşı affinitesi olmayan bileşiklerdir.

2.4.2.Boyama Özelliklerine Göre Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

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

- Asidik Boyarmaddeler: Boyama işleminin asidik (pH=2-6) banyoda gerçekleştirilebilmesi nedeniyle bu ismi almaktadırlar. Moleküllerinde sülfonil ($-SO_4H$) veya karbonik asit ($-COOH$) grubu içerirler. Bu grubun pH değeri 1-2 arasında olup kuvvetli asidiktir. Renk indekste 2300 farklı asit boyası bulunmakta ve bunların %40'ının halen üretimi yapılmaktadır. Asit boyarmaddelerinin genel formülleri $Bm-SO_3-Na^+$ (Bm: boyarmadde, renkli kısım) şeklinde yazılabilir. Başlıca yün, ipek, poliamid elyaf ile katyonik modifiye poliakrilonitril elyafı boyamada kullanılan asit boyarmaddelerinin ayrıca deri, kürk, kâğıt ve besin boyarmaddesi olarak da uygulama imkânı vardır [Van der Zee, 2001]. Asit boyarmaddeler, 60-80°C'de düşük veya nötr pH değerlerinde kullanılır [Gezergen, 1998].

Asit boyarmaddeler kimyasal yapısına göre anyonik boyarmaddeler sınıfına girmektedir. Sülfonik asit grubu içeren metal-kompleks, direkt ve reaktif boyarmaddeler de anyonik yapıya sahip olmalarına rağmen, boyama metotlarının farklı olmasından dolayı asit boyarmaddeler sınıfına girmemektedir.

- Bazik (Katyonik) Boyarmaddeler: Moleküllerinde pozitif (+) yük taşıyan boyarmaddelere “katyonik boyarmaddeler” veya “bazik boyarmaddeler” adı verilmektedir. Organik bazların hidroklorürleri veya asetat tuzları şeklinde olup,

katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. Pozitif yük taşıyıcı olarak N veya S atomu içerirler.

Bazik boyar maddelerin en karakteristik özellikleri parlaklıkları ve renk şiddetleridir. Genellikle asetik asit ve tannik asit yardımıyla zayıf asidik ortamda boyama yapılır. 80-90°C’de poliakrilik elyafını hızlı bir şekilde boyar ve kumaştan ayrılmazlar. Yün, ipek ve pamuk üzerinde ışığa ve yıkamaya karşı mukavemetleri çok düşüktür. Renk indekste bulunan bütün boyarmaddelerin yaklaşık %5’i bazik boyarmaddeler sınıfına girmektedir [Sevimli, 2000], [Van der Zee, 2001].

- **Direkt Boyarmaddeler:** Direkt boyarmaddeler, 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 boyarmaddeler ucuzlukları, boyama işlemlerinin basit oluşu ve boyama sırasında elyafın yıpranmaması gibi üstünlükleri nedeniyle önemini korumaktadır. Genellikle selülozik elyafın boyanmasında kullanılan bu boyarmaddelerin bazıları kâğıt, deri, yün ve ipeğin boyanmasında da kullanılırlar. Renk İndekste direkt boyalar ikinci en geniş boya sınıfını oluşturmalarına rağmen 1600 direkt boyanın sadece yaklaşık %30’u üretilmektedir [Kiernan, 2001], [Zee, 2002], [Cing, 2007].

- **Dispers Boyarmaddeler:** Dispers boyarmaddeler; selülozik asetat, polyester, poliamid akril gibi sentetik liflerin içine işleyerek boyama yapabilen ve suda çözünmeyen boyalardır. Dispers boyar maddeler amino ve hidroksil gruplar içermekte ve düşük molekül ağırlıklı maddelerdir. Suda çözünürlükleri çok düşüktür. Bu düşük çözünürlük moleküllerinde iyonik olmayan fakat su ile ilişkiye girebilen -OH veya -NH₂ gibi grupların bulunmasından ileri gelmektedir [Van der Zee, 2001], [Koçyiğit, 2008].

Dispersiyon boyarmaddelerinin (%50’si mono-, %10’u dis- olmak üzere) %60’ı azo ve %25’i antrakınon bileşikleridir. [Kurbanova ve ark., 1998]. Dispers boyalar Renk İndekste üçüncü en büyük boya grubunu oluşturmaktadır. Listelenen 1400 farklı boyadan yaklaşık %40’ı üretilmektedir. Bu boyalar genellikle küçük azo veya nitro bileşikler (sarıdan kırmızıya), antrakınonlar (mavi ve yeşil) veya metal kompleks azo bileşiklerdir (bütün renkler) [Kiernan, 2001], [Zee, 2002], [Cing, 2007].

- **Küpe Boyarmadde:** Küpe boyarmaddeler moleküllerinde en az iki oksijen atomu ihtiva eden bileşiklerdir. İri, ince ve çok ince toz halinde bulunabilirler.

Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Küpe boyarmaddelerden doğal kökenli olan indigo boyarmaddeleri ise bilinen en eski boyalardandır. Küpe boyarmaddesindeki karbonil grubu oksijeni indirgediğinde enolat oksijenine dönüşmektedir. Bunlardan birincisinde kromofor, ikincisinde oksokrom özellik gösterdiğinden dolayı küpeleme (indirgeme) işlemi sonucunda belli bir oranda renk değişimi olmaktadır [Kurbanova ve ark., 1998], [Koçyiğit, 2008].

- Metal Kompleks Boyarmaddeler: Metal-kompleks boyarmaddeleri, metallerle kompleks oluşturabilecek molekül yapısına sahiptirler. Metal kompleks boyarmaddelerin çoğu, asit ve reaktif boyarmaddeler arasında yer almaktadır. Bu nedenle renk indekste ayrı olarak listelenmemektedir. Renk indekste yer alan tüm azo boyaların yaklaşık 1/6'sı metal kompleks boyarmaddelerdir [Brown and Hamburger, 1987]. Üretim sırasında genellikle krom veya kobalt, nadiren de bakır veya demir katyonları kullanılarak kompleks bileşik haline getirilirler. Boyarmadde molekülüne metal katyonunun eklenmesi, molekülün büyümesine, suda çözünürlüğünün azalmasına ve bunun sonucu olarak yıkama ve ışık haslıklarının yükselmesine sebep olmaktadır [Çiçek, 2007], [Koçyiğit, 2008].

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 kullanılmaktadır [Uygun, 2003].

- Mordan Boyarmaddeler: Boyamada kullanılan en eski boyalardan biridir. Mordan sözcüğü, boyarmaddeyi elyafa sabitleyen madde ve bileşim anlamını taşır. Birçok doğal ve sentetik boyarmadde bu sınıfa girmektedir. Bu boyarmaddeler, asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler, bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Mordan olarak suda çözünmeyen hidroksiller oluşturan Al, Sn, Fe ve Cr tuzları kullanılmaktadır [Kurbanova ve ark., 1998]. Bu tuzların içerisinde günümüzde sadece krom tuzları yün boyamada önem taşımaktadır [Koçyiğit, 2008].

Renk İndekste yer alan yaklaşık 600 farklı mordan boyanın sadece %23'ü üretilmektedir. Yün, deri, ipek, kağıt ve modifiye selüloz liflerinin boyanması için kullanılır. Pek çok mordan boya azo veya triarilmetan bileşikleridir. Mordanlar genellikle dikromat veya krom kompleksleridir [Kiernan, 2001], [Zee, 2002], [Cing, 2007].

- **Pigment Boyarmaddeler:** Suda çözünmeyen üç boyarmadde sınıfından biri olan pigment boyarmaddelerin organik yapıda olanları birkaç kimyasal sınıfa girer. Örneğin başlıca sarı, turuncu, kırmızı ve kahverengi olanları azo yapısındadır. Mavi, mor ve yeşil tonlardakiler ise ftalosiyanin ve antrakinon boyarmaddeleridir [Van der Zee, 2001]. Azo pigmentlerinin çoğu bir azo grubu içerir. İki'den fazla azo grubu içeren pigment bilinmemektedir [Koçyiğit, 2008].

Pigmentler, genel olarak suda ve organik solventlerde çözünmezler, tekstil liflerine afiniteleri yoktur. Pigment boyamalarda ışık haslığı mükemmeldir ve genelde bütün renkler iyi haslıklar verir. Organik ve anorganik pigment renklerine nazaran daha saf ve daha parlaktır. Anorganik pigmentler, birçok ağır metal elementlerinin, oksitleri, sülfatları, karbonatları, silikatları ve kromatlarını kapsar. Bu metaller; titanyum, çinko, baryum, kurşun, antimon, zirkonyum, kalsiyum, alüminyum, magnezyum, kadmiyum, demir, molibden ve kromdur. Anorganik pigmentler genellikle daha ucuzdur, havaya daha dayanıklıdır ve organik pigment renklerine göre kimyasal dayanımları daha fazladır [Aygün, 2012].

Renk İndekste ticari boya isimlerinin yaklaşık %25'i pigment boyalardır. Pek çok pigment boya azo bileşikler veya metal kompleks ftalosiyaninlerdir [Kiernan, 2001], [Zee, 2002], [Cing Yıldırım, 2007].

- **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 boyalarda pamuk elyafın boyanmasında kullanılır. Ayrıca poliamid ve viskon rayon boyamada kullanılabilir. 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) kullanılır [Gezergen, 1998], [Uygun, 2003].

- **Reaktif Boyarmaddeler:** Reaktif boyarmaddeler, 1953 yılında yüne uygulanacak bir boyarmadde araştırılırken tesadüfen bulunmuştur. Reaktif boyalar, reaktif grupları ile kumaştaki (pamuk, yün, ipek...) OH-, NH- veya SH- gruplarına kovalent bağlanan boyalardır. Reaktif grup diklorotriazinde olduğu gibi üzerinde klor veya flor taşıyan heterosiklik aromatik halkalardan meydana gelmektedir. Diğer yaygın olan reaktif grup ise vinil sülfondur [Harazono et al., 2004].

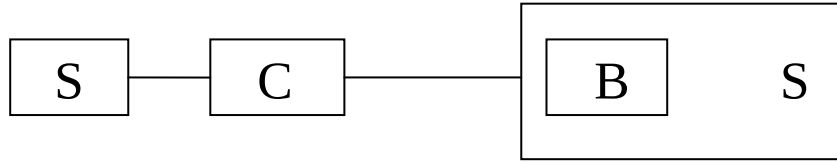
Özellikleri küçük ve basit molekül yapılarına sahip olmalarıdır. Küçük tanecik özelliği life hızlı bir şekilde nüfuz etmelerini sağlar. Çok parlak renklere sahip reaktif boyar maddeler basit yapılarının sonucu olarak spektrumlarında çok dar ve şiddetli

pikler gösterirler. En çok mavi, kırmızı, portakal ve sarı renklerin eldesi için kullanılırlar [Tanzer, 2006].

Boyama koşullarında elyaf ile kimyasal reaksiyona girerek kovalent bağ oluşturdıklarından oluşan boyamanın suya dayanıklılığı çok yüksektir. Bütün reaktif boyarmaddelerin ortak özelliği kromofor denilen renkli grup yanında, bir reaktif, bir de moleküle çözünürlük sağlayan grup içermesidir. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlıdır. Boyarmaddenin reaksiyon yeteneğini ve hızını bu grup belirler.

Renk indeks listesi incelendiğinde, sentezlenen reaktif boyarmadde sayısının 948 olduğu ve tüm sentezler içinde %10.4 ile 4. sırada yer aldığı görülmektedir [Tutak, 2006].

Bir reaktif boyarmaddenin karakteristik yapısı Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1: Reaktif boyarmaddenin karakteristik yapısının şematik Gösterimi.

S (suda çözünebilen grup): Selüloz ve protein elyafı boyayabilen reaktif boyarmaddelerde 1-4 adet sülfonik asit grubu bulunur ve bu grup moleküle çözünürlük sağlar.

C (moleküle renk veren grup): Reaktif boyarmadde molekülünde, renk verici grup olarak Tablo 2.1’de verilen kromofor grupların her birine rastlamak mümkündür.

B (köprü bağları): Moleküldeki renkli grup ile reaktif grubu birbirine bağlayan -NHCONH-, -CONH-, -NH-, -CH₂-, -CO-, -S-, -SO₂- gibi gruplardır. Ayrıca köprü bağlarının önemli bir özelliği boyarmadde ile elyaf bağının ayrılmasını önlemesidir.

R (reaktif grup): Elyaftaki fonksiyonel grup ile kovalent bağ oluşturan gruptur. Reaktif grup ile reaksiyon verebilecek olan fonksiyonel gruplar, selülozda hidroksil, yün ve ipekte ise amino, karboksil, hidroksil ve tiyoalkol gruplarıdır. Bütün bu gruplar nükleofilik karakterdedir ve bu nedenle reaktif grubun yapısındaki elektrofilik merkeze katılırlar. Reaktif boyarmaddeler, genel olarak reaktif grubun kimyasal yapısına veya bu grubun kimyasal reaktivitesinin derecesine göre sınıflandırılırlar.

Reaktif boyarmaddeler reaktif grubun kimyasal yapısına göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilirler:

– *Sülfon grubu içeren reaktif boyarmaddeler:* Reaktif grup olarak sülfatoetilsülfon ($-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{Na}$), vinil sülfon ($-\text{SO}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) veya kloroetilsülfon ($-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$) gibi gruplar içeren boyarmaddelerdir.

– *Triazinil grubu içeren reaktif boyarmaddeler:* Bir boyarmadde molekülüne iki veya daha fazla kromofor grubun sokulması durumunda elde edilecek renkte donuklaşma ve grileşme gibi olumsuz sonuçlar görülür. Bu nedenle moleküle birden fazla kromofor grubun sokulması durumunda bu grupların elektronik olarak birbirinden izole edilmesi gerekir. Bu işlem, bir renk verici grup olarak triazinil grubunun kullanılması ile yapılır. Bu grup, boyarmadde molekülüne siyanürik klorür yardımıyla sokulur. Siyanürik klorürde boyarmaddenin amino grubu ile reaksiyona girebilecek üç klor atomu vardır. Birinci klor atomu oda sıcaklığında ve bazik ortamda kolayca ayrılır. İkinci klor atomu biraz daha zorlukla $55-60^\circ\text{C}$ 'de uzaklaşır.

– *Bifonksiyonel grup içeren reaktif boyarmaddeler:* Son yıllarda bulunan bu boyarmaddeler yapılarında sülfatoetilsülfon ve monoklorotriazinil gruplarının her ikisini birlikte bulundurulur. Sülfatoetilsülfon grubu monoklorotriazinil grup aracılığıyla kromofora bağlanır.

– *Diğer heterosiklik grupları içeren reaktif boyarmaddeler:* Triazinil boyarmaddelerinin keşfedilmesi ve yapılan boyamalarda başarı şansının yüksek oluşu bu tür boyarmaddeler üzerinde araştırmalar yapılmasını arttırmıştır. Reaktif boyarmaddelerin yapısında oldukça sık rastlananları di ve trihalojen pirimidin, 2,3-diklorokinoksalin, 2-klorobenzotiazol ve 4,5-dikloropirizadon'dur [Çiçek, 2007].

• **Vat Boyarmaddeler:** Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Hemen hemen bütün vat boyalar antrakinon ve indigoiddir. İndigo boya 5000 yıllık tarihi ile vat boyalara iyi bir örnektir [Cing, 2007].

• **İnkişaf (Azoik=Naftol) Boyarmaddeler:** Suda çözünmeyen boyarmaddelerdendir [Özcan ve Ulusoy, 1978]. Azoik boyarmaddeler de denilen Naftol-As boyarmaddeleri ile ftalosiyanın boyarmaddeleri bu sınıftandır [Kayar, 2003]. Meydana gelen boya çözünebilen grup içermediği için yas haslıkları oldukça yüksektir [Fakı, 2007].

2.4.3. Kimyasal Özelliklerine Göre Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddeleri yapısal olarak sınıflandırılmasında, molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi, molekülün kromojen ve renk verici özellikteki grupları da kabul edilmektedir. Boyar maddenin sentez ve pratik uygulamalarına dayalı kimyasal sınıflandırma ve bu sınıflarda yer alan maddeler Tablo 2.3 [Wesenberg et al., 2003]'te açıklanmıştır [Kurbanova ve ark., 1998], [Seventekin, 1988], [Koçak, 2011].

Tablo 2.3: Boyaların kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması.

Kod	Kimyasal Sınıf	Kod	Kimyasal Sınıf	Kod	Kimyasal Sınıf
10,000	Nitroso	42,000	Triarilmetan	53,000	Kükürt
10,300	Nitro	45,000	Ksanten	55,000	Lakton
11,000	Monoazo	46,000	Akridin	56,000	Aminoketon
20,000	Diazo	47,000	Quiniline	57,000	Hidroksiketon
30,000	Triazo	48,000	Methine	58,000	Antrakinin
35,000	Poliazo	49,000	Thiazole	73,000	İndigoid
37,000	Azoik	49,400	İndofenol	74,000	Fitalosiyanın
40,000	Stilben	50,000	Azin	75,000	Doğal
40,800	Karotenoid	51,000	Oksazin	76,000	Oksidasyon temelli
41,000	Difenilmetan	52,000	Tiazin	77,000	İnorganik

Kimyasal özelliklerine göre boyarmaddeler: Arilmetan, Azo, Azometin, Atrakinin, İndigo, Kinakridonlar, Kinonimin, Kükürtlü, Nitroboyalar, Nitrozo, Polisiklik küpe, Polimetin boyarmaddelerdir.

2.5. Tekstil Endüstrisi

Tekstil endüstrisi tabii ve fabrikasyon elyafları kullanarak kumaş ve diğer tekstil ürünleri imal eden bir endüstri dalıdır. Fabrikasyon elyaf üretimi ve giyim sanayi bu kategori dışındadır. Tekstil endüstrisi tabii ve fabrikasyon ipliklerin hazırlanması, dokuma, örme veya başka yöntemlerle kumaş, triko, halı gibi tekstil ürünleri haline getirilmesi, iplik ve kumaşlara boya, baskı, apre gibi işlemlerin uygulanmasını işlemlerini içerir [Yakartepe ve Yakartepe, 1994].

Türkiye’de tekstil sektörü ülkemizin önde gelen sosyo-ekonomik faaliyet alanlarından birisidir. Sektörün bu konumunu önümüzdeki yirmi yıl boyunca

koruması, hatta geliştirmesi beklenmektedir. Üretim kapasitesi açısından Türkiye, kurulu kapasite iş sayısı itibariyle Dünya’da altıncı, rotor sayısında ise dördüncü sıradadır. Avrupa Birliği’nde, kurulu pamuk tipi kısa elyaf kapasitesinin yaklaşık yarısı Türkiye’dedir. Dokuma ve örgü kumaş üretiminde kurulu dokuma kapasitesi AB toplamının %25’i kadardır. Terbiye (boya, baskı, apre) endüstrisi de gerek boyutu ve teknoloji düzeyi, gerekse ürün kalitesi açısından AB kurulu kapasitesine en azından denk düzeydedir. Türkiye, tekstil ve hazır giyim sektöründe yüksek ihracat performans ve potansiyeline sahiptir. Dünya tekstil ihracatındaki payı %2.7, hazır giyimdeki payı %3.4 dolaylarındadır. Sınır, bavul ve turist ticareti ayrı tutulduğunda dahi, 15 milyar dolar civarındaki ihracatıyla Türkiye, tekstilde Avrupa’nın birinci, Dünya’nın ondördüncü büyük tedarikçisidir [Web 1, 2013].

Tekstil endüstrisi ile birlikte veya ayrı şekilde çalışan kumaş boyama kuruluşlarının atıksuları çevresel açıdan önemli sorunlara yol açmaktadırlar. Tekstil endüstrisinden kaynaklanan atıksular, yüksek hacimli ve bileşiminin çok değişken olması, biyolojik olarak bozunmayan veya zor bozunan toksik boyarmaddeler ve birçok değişik yapıda yardımcı kimyasal madde içermesiyle karakterize edilirler. Tekstil endüstrisinin gelişmesi ile bu endüstri atıksularından kaynaklanan kirlilik sorunları da çeşitlenmiştir. Avrupa Birliği’nde (AB), tekstil endüstrisi ürünlerinde ekoloji konusu ilk olarak 1976 yılında yayınlanan 76/69/EEC Konsey Direktifi’nde ele alınmıştır. Söz konusu direktif ile tekstil endüstrisinde kullanılan bazı ürünlerin zararlı olabileceği belirtilmiştir. 19 Temmuz 2002 tarihli, söz konusu direktifin 19. kez değiştirilmiş şekli olan 2002/61/EC direktifi ile kanserojen olduğu belirlenmiş 22 tane aromatik arilamine parçalanan azo boyarmaddelerin tekstil ve deri ürünlerinde kullanımı ve söz konusu boyarmaddelerle boyanmış tekstil ve deri ürünlerinin pazarda yer alması yasaklanmıştır. Söz konusu yasaklanmış arilaminlerin konsantrasyonda bulunabileceği maksimum miktar 30 ppm olarak belirlenmiştir.

6 Ocak 2003 tarihli, 2003/3/EC direktifi ile 30 Haziran 2004 tarihinden itibaren tekstil ürünlerini boyamada kullanılan krom bazlı azo boyarmaddelerin kullanımını ve pazarlanmasını yasaklamıştır. 29 Nisan 2004 tarihli Komisyon takviyesinde ise asetonitril, akrilamid, akrilonitril, akrilik asit, bütadien, hidrojen florür, hidrojen peroksit, metakrilik asit, metil metakrilat, toluen, triklorobenzen maddelerinin çeşitli üye ülkelerce incelendiği bildirilmiştir.

Türkiye’de de insan sağlığına zararlı etkilerinin olması sebebiyle, Sağlık Bakanlığı’nın 29.12.1994 tarihli ve 15488 Sayılı genelgesi ile bazı arilaminlerin

yurtiçinde deri, tekstil ve hazır giyim boyahanelerinde boya imalatı için kullanılması yasaklanmıştır. Ayrıca bu boyarmaddelerin yurtiçinde deri, tekstil ve hazır giyim ürünlerinde de kullanılması 1 Mart 1995 tarihinden itibaren yasaklanmıştır. Söz konusu olan boyarmaddelerin ithali de 1996/16 sayılı ve 31.12.1995 tarihli İthalat Tebliği ile yasaklanmıştır [Koçyiğit, 2008].

2.6. Tekstil Atıksu Kaynakları ve Özellikleri

Tekstil endüstrisi, insanların gıda temininden sonra en önemli ihtiyaçlarından biri olan giyeceklerin üretildiği sektördür. Tekstil, Türkiye'nin en önemli sektörlerinden biridir ve atık üretiminin en fazla olduğu sektörlerin önde gelenidir [Gönüllü, 2004].

Tekstil üretiminde boyama ve bitim proseslerinde iki önemli adım vardır. Bu adımlar suni ya da doğal liflerin sürekli renklerle boyanması (tüm lifler üzerinde homojen dağılması) ve bu liflerin nihai ürüne çevrilmesidir. Boyama ve bitim prosesleri birleşerek tekstil üretim sürecini tamamlar. Ancak, boyama ve bitim prosesleri sonucunda tekstil atık suları meydana gelir. Tekstil atık sularında yüksek oranda boya, karışık katı maddeler, asit ve yüksek sıcaklık mevcuttur. Bu özellikleri nedeniyle, tekstil atık sularını arıtmak oldukça zordur. Boyama atıksuları koyu renge, geniş pH aralığına, yüksek sıcaklığa, KOİ, toplam çözünmüş katıya, yüksek iletkenliğe, ve bazen de yüksek alkaliniteye sahiptirler. Boyama atık sularının en kötü tarafı kuvvetli olan renkleridir. Boyar maddelerin tipine bağlı olarak, boyama atıksularının rengi kırmızı, kahverengi, mavi, mor, ve siyahtan farklı olarak yoğunluk ve koyuluğa göre değişiklik gösterebilir. Boyama atıksularının rengi günden güne ve hatta gün içinde değişik zamanlarda değişebilir, çünkü müşteri istekleri nedeniyle boyama proseslerinde sık sık değişik boyar maddeler kullanılır. Rengin değişimi aynı zamanda boyahane atıksuyunun KOİ içeriğinin sık sık inip çıkmasına neden olmaktadır [Lin et al., 1994], [Karabayır, 2011].

Tekstil ürünlerinin büyük bir kısmının uygun şekilde hazırlanması, temizlenmesi, boyanması ve son terbiye işlemleri için ıslak prosesler gerekmektedir. Tekstil üretim proseslerinin ıslak prosesler olmalarından dolayı, birbirinden farklı hacim ve özelliklerde atıksu meydana gelmektedir. Bu nedenle tekstil endüstrisi atıksularının sınıflandırılması, üretim aşamasındaki değişik endüstriyel prosesler ve

bu proseslerde uygulanan işlemlerde kullanılan kimyasallar (Tablo 2.4) göz önüne alınarak yapılmalıdır. Bu endüstrinin oluşturduğu kimyasal kirleticiler, hem tekstil üretimi için kullanılan hammaddenin kendisinden hem de üretimin tamamlanması için kullanılan, özellikleri ve çeşitliliği neredeyse sınırsız denebilecek kadar geniş bir yelpaze içinde yayılmış olan katkı maddelerinden kaynaklanmaktadır. Tekstil atıksuyundaki önemli kirleticiler; zor ayrışan organik maddeler, klorlu bileşikler, boya, deterjan, insektisid, pestisid, yağ ve gres, sülfid bileşikler, solventler, ağır metaller ve inorganik tuzlardır. Ayrıca atıksuda BOİ, KOİ, toplam çözünmüş madde, alkalinite ve sıcaklık değerleri yüksektir [Tünay, 1996].

Tablo 2.5'te boyama prosesi çıkış sularında boyar maddeler haricinde çok sayıda farklı bileşiklerin de bulunacağını göstermektedir. Tek bir boyama işlemi için farklı kimyasal sınıftaki boyar maddelerin birlikte kullanılabilir olması çıkış suyu bileşimini daha da karmaşık hale getirmektedir. Boyama prosesi çıkış sularındaki kimyasal yük, prosesin kimyasının yanı sıra boyama işleminin kesikli ya da sürekli olmasına bağlı olarak da farklılıklar göstermektedir [Kocaer ve ark., 2002].

Tekstil endüstrisi atıksularındaki büyük pH dalgalanmaları bu endüstrinin önemli dezavantajlardan birisidir. pH değişimi, öncelikle boyama sürecinde farklı tiplerde boyarmadde kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Tekstil endüstrisi atıksularının pH'sı 2 ile 12 arasında değişebilir. Bu büyük pH değişimi, özellikle aktif çamur ve kimyasal arıtım süreçlerinin oldukça sınırlı pH değerleri arasında gerçekleşmesi nedeniyle önemli sorun oluşturmaktadır. Bu nedenle uygun pH'nin ayarlanması tekstil atıksularının arıtım süreçlerinde gerekli bir proses haline gelmiştir.

Tablo 2.4: Boya prosesinde en sık kullanılan yardımcı kimyasallar.

Kimyasal Madde	Bileşim	Fonksiyon
Tuzlar	Sodyum klorür Sodyum sülfat	Elyafın zeta potansiyelini nötralize edici, yavaşlatıcı
Asitler	Asetik asit Sülfürik asit	pH kontrolü
Bazlar	Sodyum Hidroksit Sodyum Karbonat	pH kontrolü
Tamponlar	Fosfat	pH kontrolü
Kompleks yapıcılar	EDTA	Kompleks yapma, yavaşlatıcı
Dispers Edici/düzenleştirici ve yüzey aktif maddeler	Anyonik, katyonik ve noniyonik	Boyaları dağıtma, boya uygulamasını düzene sokma
Okside edici maddeler	Hidrojen peroksit Sodyum nitrit	Boyaları çözünemez yapma
İndirgeyici maddeler	Sodyum hidrosülfid Sodyum sülfid	Boyaları çözünabilir yapma, reaksiyona girmemiş boyaların uzaklaştırılması
Taşıyıcılar	Fenil fenollar benzenler	Klorlu Adsorbsiyonun artırılması

Tekstil endüstrisi atıksularının sıcaklığı yüksektir. Boyama sürecinde, değişik basamaklarda sıcaklığı 90°C'a kadar varan yıkama suları kullanılmaktadır. Tekstil atıksularının yaklaşık 40°C'a kadar varan sıcaklığı, bu yıkama sularının bir sonucudur. Direkt boyama sürecinden gelen tekstil atıksularının arıtımında ön ısı giderimi ile atıksuların 30°C veya daha düşük sıcaklıklara düşürülmesi gerektirmektedir [Koçyiğit, 2008].

Tablo 2.5: Tekstil atıksuların temel kirletici parametreler.

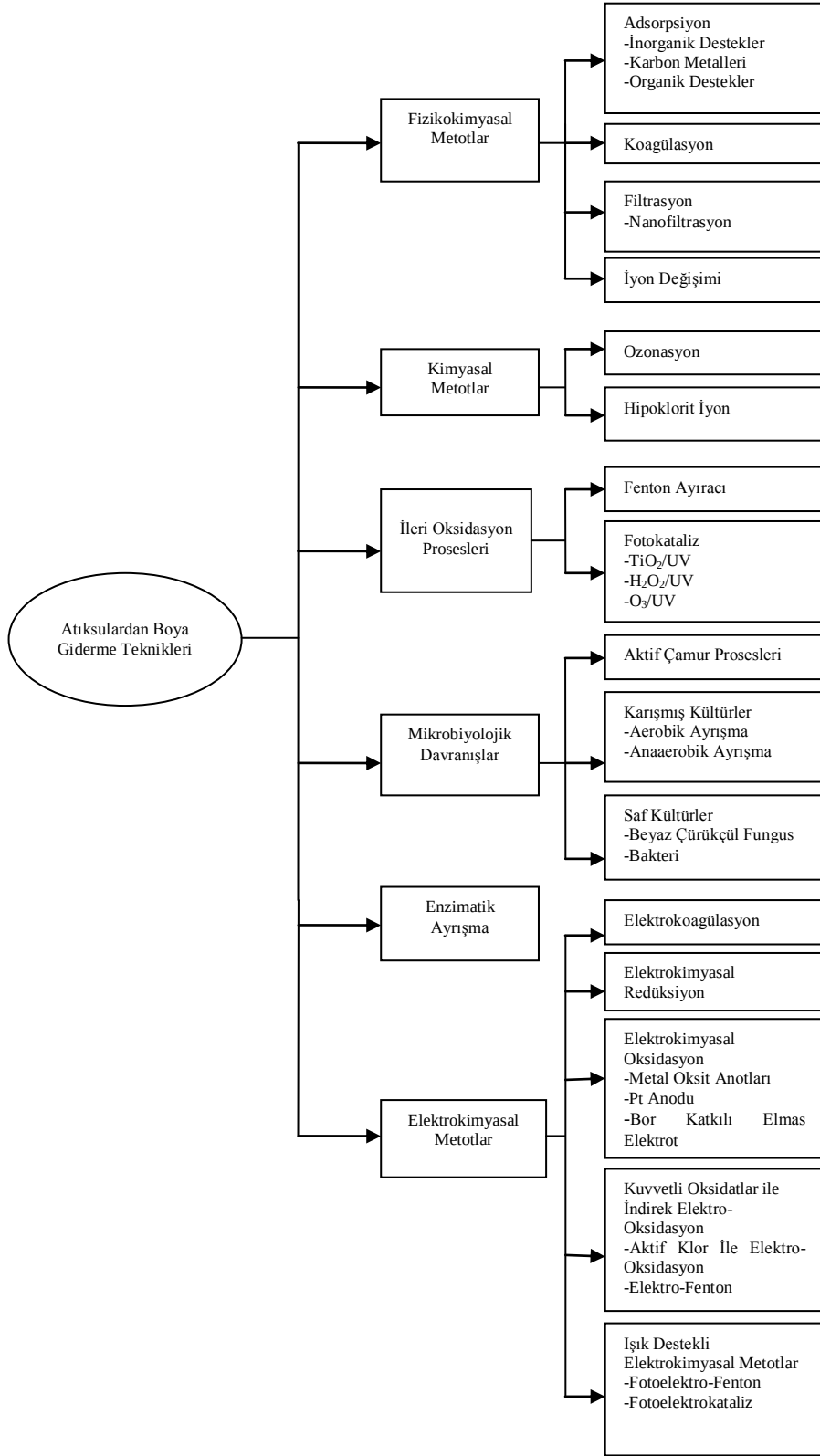
Fiziksel parametreler	Kimyasal parametreler	Biyolojik parametreler
Çözünmemiş bileşikler	Asidite ve alkalilik	Biyolojik oksijen ihtiyacı
Çözünmüş oksijen	Fenol	Kimyasal zehirlilik
Koku	Kimyasal oksijen ihtiyacı	Patojenik bakteriler
Korozyon	Klor ihtiyacı	
Köpük	Klor iyonu	
Radyoaktivite	Organik ve inorganik bileşikler	
Renk	pH	
Sıcaklık	Sertlik (Kalsiyum ve Magnezyum)	
	Spesifik iyonlar (As, Ba, Cd, Cr, CN, F, Pb, Sn, Ag)	
	Toplam Çözünmüş tuzlar	
	Toplam Organik karbon	
	Yağ ve hidrokarbonlar	

2.7. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtımında Kullanılan Yöntemler

Boyarmadde içeren atıksuların arıtımında, boyarmaddenin karakteristik özelliğine ve uygulama alanına göre birçok arıtım metodu vardır (Tablo 2.6 ve 2.7, Şekil 2.2) [Vandevivere et al., 1998], [Martínez-Huitle et al., 2009], [Correia et al.,1994].

Tablo 2.6: Tekstil endüstrisi atıksularının gideriminde kullanılan Teknolojiler.

Proses	Arıtma Kademesi	Uygulama Durumu	Performans	Sınırlama
Fenton prosesi	Ön arıtma	Güney Afrika'da büyük ölçekli tesis	Çok iyi renk giderimi, düşük ilk yatırım ve işletme maliyeti.	Toksit çamur oluşumu.
Elektroliz	Ön arıtma	Pilot ölçek	Ucuz, çok iyi renk giderimi.	Köpük oluşumu, kısa elektrot ömrü.
Flotasyon	Ön arıtma	Laboratuvar ölçek	%90 renk, %40 KOİ giderimi, Ucuz.	
Membran	İkinci kademe/İleri arıtma	Güney Afrika'da yaygın.	Yüksek performans, su ve kimyasal geri kazanımı.	Konsantrenin bertarafı zor, pahalı.
Aktif çamur	İkinci kademe arıtma	Yaygın	KOİ ve N giderimi	Yüksek kalıcı KOİ, N, renk ve yüzey aktif madde.
Anaerobik + Aerobik	İkinci kademe arıtma	Çok az tesis var.	İyi KOİ, renk ve toksit madde giderimi.	Yüksek kalıcı KOİ, N, renk
Biyofilm reaktörler	İkinci kademe arıtma	Çin'de pilot tesisler var.	İyi KOİ, renk giderimi.	
Mantar (Fungi)/H ₂ O ₂	İkinci kademe arıtma	Laboratuvar ölçek	Çok iyi renk giderimi.	
Koagülasyon-Flokülasyon	Ön arıtma, ikinci kademe/ileri arıtma	Çok yaygın	Çok iyi renk giderimi. Su geri kazanımı	Çamur problemi.
Ozon	İleri arıtma	Büyük ölçekli tesisler	Çok iyi renk giderimi. Su geri kazanımı	Pahalı, aldehit oluşumu.
Sorpsiyon (karbon, kil, biyokütle)	Ön arıtma	Sorbent tipine göre laboratuvar/tam ölçek	Etkili ve ucuz sorbentler. Su geri kazanımı.	Yüksek bertaraf ve rejenerasyon maliyeti.
Fotokataliz	İleri arıtma	Pilot ölçek	İyi renk, toksit, madde giderimi.	Sadece son adımda.



Şekil 2.2: Atıksulardan boya giderimi için kullanılan ana yöntemler.

Tablo 2.7: Boya sınıflarına göre renk giderme metotları.

Sınıflama	Boya Türü	Şarj/çözelti Durumu	Teknoloji
Non-iyonik	Dispers Azoik Vat Sülfür Asit	Negatif yükle şarj Kolloidal	Koagülasyon Membran Oksidasyon
Anyonik	Reaktif Direk Mordan Metal kompleks	Anyonik çözünür	Adsorpsiyon İyon değişimi Membran Oksidasyon
Katyonik	Bazik	Katyonik çözünür	Adsorpsiyon İyon değişimi Membran Oksidasyon

2.7.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon tekstil atıksularının gideriminde en iyi bilinen metotlardan biridir. Endüstriyel proseslerde çeşitli ayırma ve saflaştırma adımlarında kullanılmaktadır [Anjaneyulu et al., 2007], [Siddique et al., 2011]. Boyarmadde gibi biyolojik olarak parçalanması zor veya imkânsız organik maddelerin atıksudan giderilmesi uygun adsorbantlar üzerine adsorplanması ile olur. Bazen de yüksek çözünürlüğe sahip olan boyarmaddelerin adsorpsiyon mekanizması ile renklerin giderimi daha zor olmaktadır [Koyugölge, 1994]. Adsorpsiyon fiziksel, kimyasal veya değişim adsorpsiyonu şeklinde olabilir. Atıksuyun pH aralığı, sıcaklığı, adsorbant yapısına ve karışım özelliğine göre değişim göstermektedir.

Atıksularda mevcut, kötü tat, koku, renk ve toksisiteye sebep olan organik moleküllerin adsorpsiyon ile gideriminde en yaygın olarak kullanılan adsorban madde toz veya granüler formda bulunan aktif karbondur [Lin et al., 2000]. Yapılan çalışmalarda, aktif karbonun asidik, bazik ve dispers boyalar için uygun olduğu ancak direk boyalar için ise renk gideriminin zor olduğu belirtilmiştir. Aktif karbonun pahalı ve rejenarasyonunun zor olması yeni adsorbant maddelerinin denenmesine neden olmuştur. Bu amaçla silika, kil, şekerkamışı posası, mısır bitkisi, pirinç, kitin, uçucu kül ve kömür gibi bir takım ucuz adsorbantlar kullanılmıştır [Başbüyük ve ark., 1998].

2.7.2. Koagülasyon

Koagülant maddelerin uygun pH’da atık suya eklenmesi ile atık suyun içindeki kolloidal ve askıdaki katı maddelerle birleşerek flok oluşturmaya hazır hale gelmesine koagülasyon denir [Amirtharajah et al., 1990].

Bu yöntemde, çöktürücü ve yumaklaştırıcı olarak alüminyum tuzları ve ferrik yumaklaştırıcılar kullanılmaktadır. Ayrıca renk gideriminde kaba öğütülmüş kil, aktif silika ve kireç ile beraber demir(II) ve demir(III) tuzları kullanılmaktadır. Sıcaklık, pH, tuz konsantrasyonu, boyarmadde cinsi ve konsantrasyonu renk giderimini etkileyen parametrelerdir. Çöktürme ve yumaklaştırma ile optimum koşullar sağlandığında %80-90 verim elde edilebilir.

Söz konusu yöntemin bazı dezavantajları vardır:

- Kimyasal kullanımına bağlı olarak büyük miktarlarda çamur oluşumu ve bu çamurun toksik maddeler içermesi olasıdır söz konusudur. Oluşan bu çamurun giderimi problem yaratabilmektedir.
- Devamlı olarak kimyasal madde kullanımı işletme maliyetini artırmaktadır.

Dispers, vat ve kükürt boyarmaddelerinin giderilebilmesine karşılık çözünür haldeki boyarmaddelerin rengi giderilememektedir. Kükürt boyar maddelerden kaynaklanan rengin gideriminde de etkili olmaktadır. Atıksulardan rengin giderilmesi amacıyla çeşitli inorganik kimyasal maddelerin kombinasyonunun kullanılması ile önemli gelişmeler elde edilebilmekte ancak çamur miktarı artmaktadır [Scott, 1995].

2.7.3. Membran Filtrasyonu

Boyanın sürekli olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve en önemlisi atık sudan arıtılmasını mümkün kılan ve en çok tercih edilen fiziksel yöntemlerden biridir [Kocaer ve Alkan, 2002]. Başlıca membran sistemleri; ters ozmoz, ultrafiltrasyon ve elektrodializdir. Bu teknolojiler 1980’lerde vat, indigo boyarmaddelerin geri kazanımı amacıyla Amerika Birleşik Devletinde kullanılmaya başlanmıştır. Arıtmadan çıkan suyun yeniden kullanılması ve bazı boyarmaddelerin geri kazanımı

gibi avantajlar sağlamaktadır. En önemli dezavantajı ise membranlarda yoğunlaşan maddelerin uzaklaştırılmasıdır [Kırbaç, 2010], [Kural, 2000].

2.7.4. İyon Değişirme

Boya içeren atıksuların arıtılmasında iyon değiştiricilerin kullanılması henüz yeterince yaygın değildir. Bunun ana nedeni, iyon değiştiricilerle yapılan arıtmalarda olumlu sonuç alınan boya sınıfının kısıtlı olduğu düşüncesidir. Yöntemin avantajları, rejenerasyonla adsorban kaybının bulunmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünabilir boyaların etkin şekilde giderilebilmesidir. En büyük dezavantajı yöntemin maliyeti ve organik çözücülerin pahalıdır. Ayrıca iyon değişimi metodu dispers boyalar için pek etkili değildir [Robinson et al., 2001], [Kocaer ve Alkan, 2002].

2.7.5. Oksidasyon

Oksidasyon prosesi; kimyasal ortamdaki kimyasal türler arasında elektron transferine dayanır. Oksidant olarak ozon (O₃), klor (Cl₂), hidrojen peroksit (H₂O₂), potasyum permanganat (KMnO₄) gibi oksitleyiciler kullanılmaktadır.

Ozon: Ozon (O₃), oksijen allotropudur. Normal şartlarda gaz olup, kendine has bir kokuya ve mavimsi bir renge sahiptir. Ozonun sudaki çözünürlüğü ve kararlılığı, ozonun sıcaklığına, pH ve kısmi basınca bağlıdır. Kararsız bir madde olan ozon havanın oksijeninden elde edilir. Meydana gelen radikal maddeler havanın oksijeni ile reaksiyona girer ve ozon meydana gelir [Kırbaç, 2010].



Ozonun kuvvetli oksitleyici özelliğinden dolayı organik maddelerin renk ve toksik gideriminde kullanılır. Ozonlamanın en önemli avantajı; ozonun gaz durumunda uygulanabilir olması diğer bazı yöntemlerin aksine atık çamurun meydana gelmemesidir. Dezavantajı ise yarı ömrünün kısa ve kısa yarı ömrüne bağlı

olarak ozonlamanın sürekli gerekliliği ve yüksek maliyetidir [Robinson et al., 2001], [Kocaer ve Alkan, 2002].

Klor: Renkli atıksuların kimyasal oksidasyonu klorlu bileşiklerle de mümkündür. Bu metotta, Cl^- ile boya molekülünün amino grubuna etki eder ve azo bağının kırılmasını sağlar. Klor konsantrasyonundaki artışla birlikte renk giderimi de artar. Sodyum hipoklorit ile renk giderimi asit ve direkt boyalar için tatmin edici sonuçlar vermektedir. Reaktif boyaların arıtımı için ise daha uzun zamana ihtiyaç vardır. Metal kompleks boya çözeltileri arıtmıdan sonra kısmen renkli kalırken dispers boya çözeltilerinde NaOCl ile renk giderimi gerçekleşmez [Slokar et al., 1998]. Son yıllarda alıcı ortamlardaki olumsuz etkilerinden dolayı boyar madde giderimi için klor kullanımı azalmıştır [Kırbaç, 2010].

2.7.6. Mikrobiyolojik Yöntem

Biyolojik arıtım, endüstriyel proseslerden alıcı sistemlere transfer olan organikler için en önemli giderim prosesidir. Tekstil endüstrisi atıksuları için önerilen fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yüksek maliyet gerektirmeleri ve her boya için kullanılamıyor olmaları, uygulanmalarının sınırlı olmasına neden olmuştur. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda atıksu giderebilme yeteneğine sahip mikroorganizma türleri ve biyoteknolojik metotlar kullanılmaktadır. Biyolojik yöntemler, kimyasal ve fiziksel arıtma yöntemlerine göre daha az çamur üretmesi, maliyetinin daha düşük olması ve alıcı ortamlar için zararlı yan ürünlerin oluşmaması gibi özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir [Kocaer ve Alkan, 2002].

3.ELEKTROKİMYASAL VE ULTRASES GİDERİM PROSESLERİ

3.1. Elektrokimyasal Giderim Prosesleri

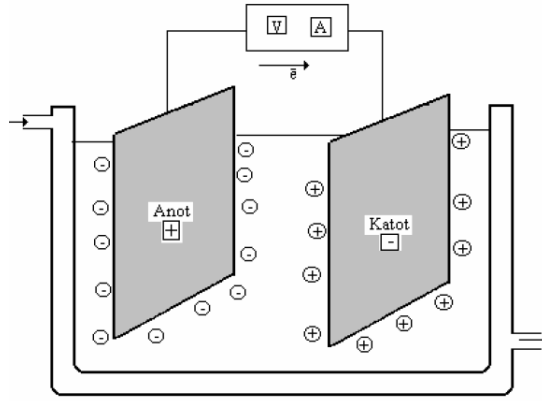
Toksik ve tehlikeli olan atıksuların gideriminde kullanılabilecek atıksu giderim prosesleri arasından en yaygın olanı “elektrokimyasal giderim prosesleri”dir.

Elektrokimyasal giderim proseslerin çevreye uyumluluğu ve çok yönlülüğü son yıllarda kullanılabilirliğini arttırmıştır. Elektrokimyasal prosesleri diğer proseslerden ayıran en önemli farklılık prosesin şekli ve yapısıdır (Elektrot tipi, uygulanan akım, elektriksel gerilim ve prosesin tipi).

3.1.1. Elektrokimyasal Prosesin Esasları

Elektrokimyasal giderim prosesi, koagülasyon, adsorpsiyon, absorpsiyon, çöktürme ve flotasyon proseslerinden oluşur. Elektrokimyasal tepkimeler, anotta ve katottaki elektron transferiyle oluşan redoks reaksiyonlarıdır. Boya atıksuları gibi elektrolit ortamına konulan iyonik bileşikler anot veya katotta indirgeme veya yükseltgenme reaksiyonlarına sebep olabilir. Elektrokimyasal tepkimeler, elektrolitten göç eden iyonik bileşiklerin anotta ve katotta yükseltgendiği veya indirgendiği heterojen iyon transferi tepkimeleridir. Anot ve katotta genellikle metal, karbon veya yarı iletken elektrot kullanılmaktadır [Pletcher and Walsh, 1990].

Elektrokimyasal deneylerde kullanılabilecek elektroliz hücresinin şematik gösterimi Şekil 3.1’de, bu deney düzeneğinde gerçekleşen anot ve katot reaksiyonları ise Tablo 3.1’de verilmiştir. Bir elektroliz işleminin gerçekleşebilmesi için; anot ve katot arasında bir bağlantı ve elektroliz çözeltisinin belli bir iletkenlik değerine sahip olması gerekir (anyon ve katyonlar).



Şekil 3.1: Elektrokimyasal hücrenin şematik görünümü.

Tablo 3.1: Anot ve Katot Reaksiyonları.

Anot Reaksiyonları	Katot Reaksiyonları
Anot elektron verir.	Katot elektron alır
Anotta yükseltgenme olur.	Katotta indirgenme olur.
Anotta çözünme olur.	Katotta birikme olur.
Anyonlar anotta toplanır	Katyonlar katotta toplanır
Anolit bölge oluşur	Katolit bölge oluşur
Anotta oksijen çıkışı gözlenir.	Katotta hidrojen çıkışı gözlenir.
$(2H_2O \rightarrow O_2 \uparrow + 4H^+ + 4e^-)$	$(2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow + 2OH^-)$
Ortamda klorür iyonu varsa anotta klor çıkışı gözlenir. $(\uparrow 2Cl^- \rightarrow Cl_{2(g)} + 2e^-)$	Ortamda çözünen gaz indirgenir.
	$(O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O)$

Elektrokimyasal prosesleri çevre kirlilik problemlerini önlemede ve çözmede ön plana çıkaran esas kriterleri aşağıdaki şekilde özetleyebiliriz [Rajeshwar et al., 1994], [Scott, 1995].

Çok yönlülük: Elektrokimyasal prosesler birçok çevre probleminin çözümünde doğrudan veya dolaylı olarak kullanılabilir. Elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme sonucu, çözeltilerin derişik hale getirilmesi veya seyreltilmesi yani faz ayırımları gerçekleştirilir. Sonuç olarak birçok kirleticinin ve maddenin çok düşük konsantrasyonlara kadar ayrılması mümkün olmaktadır.

Enerji verimliliği: Elektrokimyasal prosesler klasik proseslere göre (termal yanma gibi) daha düşük sıcaklıklara ihtiyaç duymaktadırlar. Düşük elektriksel akım dağılımları, voltaj düşmeleri ve yan reaksiyonlardan dolayı oluşan güç kayıplarını minimize etmek için uygun elektrot ve hücre tasarımları ile enerji verimliliği

artırılabilir. Böylelikle 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.

Çevreye uyum: Elektrokimyasal proseslerde ana reaktif elektrottur ve temiz bir reaktiftir. Proseste genellikle kimyasal madde ilavesi çok fazla gerekmemektedir. Ayrıca bu proseslerin birçoğunun yüksek seçicilik özelliğinden dolayı ikincil ürünlerin oluşumu gözlenmemektedir.

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

3.1.1.1. Faraday Kanunu ve Akım Verimi

Elektrokimyasal proseslerde Faraday Kanunu ve akım verim eşitlikleri kullanılır. Bir elektrokimyasal hücrede geçen akımın miktarı q ve akım şiddeti I ile t zamanı arasındaki ilişki,

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

reaksiyonu ile tanımlanır. Yukarıdaki eşitlikte çözünen metalin (mol olarak) miktarı Faraday kanunu ile ifade edilirse aşağıdaki eşitliği elde edilir [Scott, 1995].

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

olacaktır. Elektrokimyasal proseste herhangi bir anda akım verimi, akıma bağlı olarak aşağıdaki şekilde ifade edilir.

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

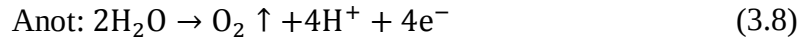
3.2. Elektrokimyasal Arıtım Türleri

Elektrokimyasal giderimde yaygın olarak kullanılan yöntemler sırası ile elektroflotasyon, elektrooksidasyon ve elektrokoagülasyondur. Bu sistemler tek tek çalışabildiği gibi bazı sistemlerde birkaç elektrokimyasal proses aynı anda, kombine

şekilde kullanılabilir [Chmielewski and Urbanski, 1977], [Gezer and Keskinler, 2006].

3.2.1. Elektroflotasyon

Genellikle tek başına değil de bir diğer elektrokimyasal prosesle birlikte kullanılan bu yöntem; prosesin gereği elektrotlardan açığa çıkan gaz kabarcıkların kirleticileri adsorbe ederek yüzeye çıkarması sonucu kirliliğin giderilmesi esasına dayanır. Elektrokoagülasyon prosesi esnasında da gerçekleşen bu proses, literatürde bilinen flotasyona benzemektedir. Yalnızca, proses gereği olarak eklenmesi gereken gaz, elektroflotasyonda belli ölçüde kendiliğinden oluşmaktadır. Elektroflotasyonda elektrotlarda oluşan reaksiyonlar 3.8 ve 3.9’da gösterilmiştir.



Oldukça yüksek dispersiyona sahip bu kabarcıklar 5-100 µm çapındadır. Elektrot yüzey alanına bağlı olarak kabarcıkların sayısı 10-20 milyon/cm² arasında değişmektedir. Bu işlemin yapıldığı reaktörlere elektroflotatör adı verilmektedir. Elektroflotatör yüzeyinde toplanan yumaklar, köpük sıyrıcılar yardımıyla sıyrılarak filtrasyona gönderilir. Elektroflotasyonun verimi; oluşan kabarcıkların hacmine ve sayısına, oluşan kabarcıkların boyutu ise; akım yoğunluğu, elektrot cinsi ve şekline bağlıdır. Akım yoğunluğu, elektrot materyali, pH ve sıcaklık değiştirilerek kabarcıkların sayısı ve büyüklüğü kontrol edilebilmekte olup, bu sayede elektroflotasyonun hızı arttırılabilmektedir [Romanov ve ark., 2000].

Flotasyon tekniğinde hidrofobik yüzeylerin oluşması için yüzey aktif maddeleri kullanılır. Bu maddeler, hava kabarcıkları ile temasta olan kirletici partiküllerin bir araya toplanmasına yardımcı olur. Partikül yoğunluğundaki değişim sonucu, disperse partiküller flokülatör yüzeyine yüzdürülerek köpük tabakasında kalması sağlanır. Bu tabaka daha sonra mekanik olarak sıyrılır. Flotasyondaki problem 20 µm’den daha küçük boyuttaki partiküllerin gideriminde ortaya çıkar. Bu problem, çözünmüş hava flotasyonu veya elektroflotasyon ile oluşturulan ince gaz kabarcıkları ile

çözümünebilir. Elektroflotasyon, çözeltilerden çözünmüş hava flotasyonuna nazaran daha küçük boyuttaki partiküllerin (8-15 µm) ayrılmasını sağlar.

Elektroflotatöre uygulanan akım yoğunluğu değiştirilerek farklı boyutlarda gaz kabarcıkları oluşturulur, böylece daha büyük bir yüzey alanı elde edilerek gaz kabarcıkların çarpışması ve bir araya gelme olasılığı artırılır. Elektroflotasyon hücrelerinde tercih edilen akım yoğunlukları genellikle 0.1-10 mA/cm² dir. Hücre potansiyeli 10 V değerine çıktığında enerji tüketimi 0.2-0.4 kWh/m³ aralığındadır. Elektroflotasyon hücrelerinin kapasiteleri genelde yüksek olmayıp, maksimum giderme oranı 150 m³/saat civarındadır [Pletcher and Walsh, 1990].

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

3.2.2. Elektrooksidasyon

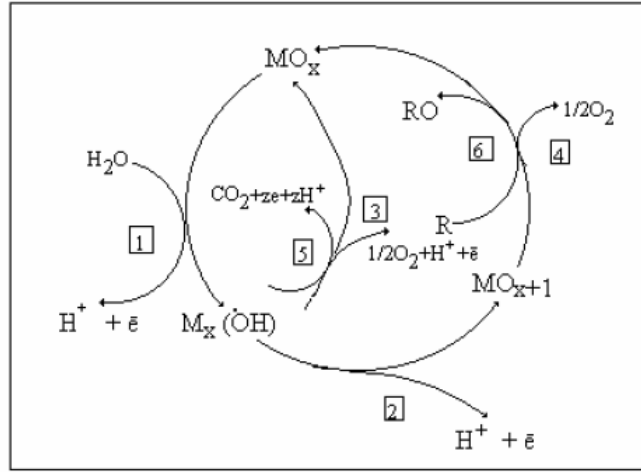
Çözünmeyen metal/metal oksit elektrotlar (Pt/Ti, Ti/Ru/Ir, Ni/Ti/Ga, çelik gibi) ile ortamdaki kirleticilerin okside olduğu proses elektrooksidasyon prosesi olarak bilinir. Elektrooksidasyonda en iyi sonuçlar metal oksit anotlarla alınmaktadır. [Rajeshwar et al., 1994], [Scott, 1995]. RuO₂, Co₃O₄ ve MnO₂, titanyum bazı üzerine tatbiki ile oluşturulan anot diğer anotlara göre daha iyi katalitik aktivite göstermektedir. Bununla beraber, kurşun ve grafit anotlar da çok iyi sonuçlar vermektedir. Bazı anot elektrotların renk ve kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimleri Tablo 3.2’de verilmiştir. Elektrotların bulunduğu ortam çok önemli olup, iki tip oksidasyon söz konusudur. Bunlar anodik (direkt) ve dolaylı (indirekt) oksidasyondur. Pilot ölçeğe bir elektrooksidasyon reaktör sistemi Şekil 3.2’de gösterilmiştir.

Tablo.3.2: Bazı anot elektrotlarının renk ve KOİ giderim sonuçları.

Anot materyali	Renk Giderimi(%)	KOİ Giderimi(%)	Kaynak
Ti/Pt	40	9	Rajeshwar et al., 1994; Scott, 1995
Ti/RuO ₂ -TiO ₂	42	26	Rajeshwar et al., 1994; Scott, 1995
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	45	23	Rajeshwar et al., 1994; Scott, 1995
Ti/Pt-Ir	50	39	Rajeshwar et al., 1994; Scott, 1995
Ti/MnO ₂ -RuO ₂	10	46	Rajeshwar et al., 1994; Scott, 1995
TiRhOx-TiO ₂	47	29	Rajeshwar et al., 1994; Scott, 1995
TiPdO-Co ₃ O ₄	48	25	Rajeshwar et al., 1994; Scott, 1995
Ti/RuO ₂	99	90	Yokovlev et al., 1988
Ti/Pt	99	99	Yokovlev et al., 1988
Ti/Pt/Ir	99	82	Yokovlev et al., 1988

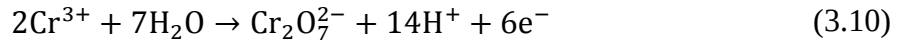
Anodik oksidasyon ile atıksulardaki istenmeyen organik bileşiklerin elektrooksidasyonu, elektrokimyasal dönüşüm ve ayrıştırma şeklinde gerçekleşmektedir.

Elektrokimyasal dönüşüm, biyolojik olarak parçalanamayan toksik kirleticilerin biyolojik olarak parçalanabilir organik bileşiklere dönüştürülmesi olup, elektrooksidasyondan sonra biyolojik arıtım gerekir. Elektrokimyasal ayrıştırmada ise CO₂ ve H₂O açığa çıkmaktadır. Bu durum Şekil 3.2'den de görülmektedir. Bu konu ile ilgili yapılan bir çalışmada; 1,4 benzokinon içeren çözeltilerden; Ti/IrO₂ anot elektrotlar kullanıldığında toksik olmayan ve biyolojik ayrışabilirliği kolay alifatik organik bileşikler oluşurken, Ti/SnO₂ anot elektrotlar kullanıldığında ise CO₂ ve H₂O açığa çıktığı ifade edilmiştir [Pulgarin et al., 1994].



Şekil 3.2: Elektrokimyasal dönüşüm veya parçalanmanın şematik görünümü.

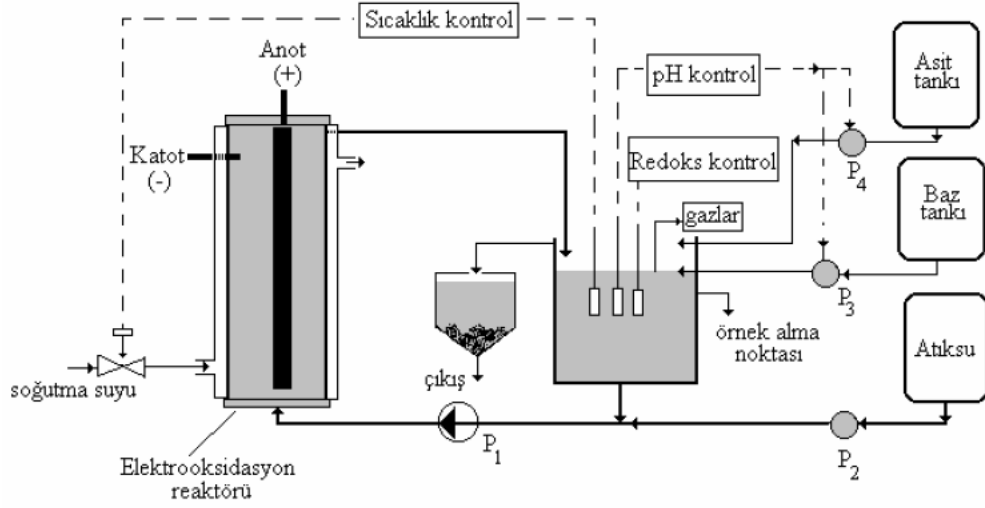
Metal kaplama işlemlerinde krom çok yaygın bir şekilde kullanılmakta olup, kromun çok düşük konsantrasyonlarda bile elektrooksidasyonu anotta aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir.



Dolaylı oksidasyonda ortamda bazı kimyasal maddeler bulunması veya dışarıdan sisteme ilave edilmesi halinde elektrokimyasal reaksiyonlar neticesinde oksitleyici ajanlar şeklinde (Cl_2 , ClO_2 , O_3 , $\text{O}^\bullet$, $\text{OH}^\bullet$, $\text{ClOH}^\bullet$, H_2O_2 , O_2 , H_2 , CO_2 gibi) türler oluşmaktadır. O , OH ve ClOH yüksek oksitleyici özelliğe sahip radikaller olup, çok kısa ömürlüdürler. Bu radikaller tekrar Cl_2 , ClO_2 , O_3 , H_2O_2 ve O_2 oksitleyici türlere dönüşürler veya doğrudan organik türleri okside ederler. Radikallerin oldukça uzun ömürlü ve oksidasyon prosesindeki elektrotlardan belli bir uzaklıktaki alan içine difüzlendiği durumda radikallerin parçalanmasından birincil (Cl_2 ve O_2) ve ikincil (ClO_2 , O_3 , ve H_2O_2) oksitleyici bileşikler oluşmaktadır [Vlyssides et al., 1999], [Vlyssides et al., 2000].

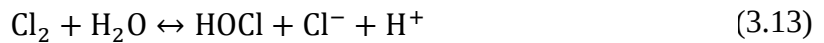
Atıksu içerisindeki organik bileşiklerin doğrudan elektrooksidasyon hızı anodun katalitik aktivitesi, uygulanan akım yoğunluğu ve anodun aktif noktalarındaki organik bileşiklerin difüzyon hızına bağlıdır. Anodik oksidasyon hızı ise sıcaklık, pH ve atıksu çözeltisi içindeki ikincil oksidantların difüzyon hızına bağlıdır. Atıksu içindeki kirleticilerin elektrooksidasyonu anodik elektrokimyasal

prosesle dayandırılmaktadır. Çünkü ikincil oksitleyici bileşikler atıksu içindeki organik bileşiklerin CO₂ ve H₂O'ya tamamen parçalanmasını sağlayamayabilirler.



Şekil 3.3: Pilot ölçekte bir elektrooksidasyon reaktör sistemi.

Birçok araştırmacı asidik çözeltilerde; O₂, serbest klor ve belki bir miktar O₃ ve doğrudan oksidasyon prosesindeki klor oksitler gibi ikincil oksitleyicilerin ortaya çıktığını belirtilmektedir [Vlyssides et al., 2000], [Vlyssides et al., 2001]. Orta alkali çözeltilerde ise klorür, klor gazına ve hipoklorit, klorür iyonuna dönüşmektedir. Bunun yanı sıra O₂, bir miktar H₂O₂ ve belki O₃ oluşabilir. Oluşan bu reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir.



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

klorürlerin kararlılıklarını muhafaza etmesini sağlamaktadır. Bundan dolayı elektrokimyasal arıtım sistemlerinde elektriksel iletkenlik ve kirletici bileşiklerin oksitlenmesi için destek elektrolitler ortama ilave edilir. Bu elektrolitlerden en yaygın kullanılanları NaCl, AlCl₃, FeCl₃ gibi tuzlardır. Fakat, atıksularda ise birçok anyon ve katyon bulunacağından dışarıdan sisteme bu bileşiklerin ilavesi çoğu zaman gerekmemektedir. Bu durum atıksuların elektrokimyasal prosesler ile arıtımında bir avantaj teşkil etmektedir.

Yapılan birçok çalışmada, tekstil atıksu ve boya çözeltilerinden ortamda NaCl olmadığı durumda renk giderim veriminin düşük olduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan ortamda klor iyonlarının bulunmasının (NaCl'den gelen Cl⁻ iyonları) anottan klor gazı açığa çıkmasına yol açtığı; ortam pH'ına göre, pH 1.50'de Cl₂, pH 4-7 arasında ise HOCl ve pH 10'da OCl⁻ kirleticileri oksitleyici klor türleri ortaya çıkmaktadır. Buna göre bir elektrooksidasyon prosesinde, boyaların anotta yükseltgenmesi, çözeltide bulunan NaCl nedeniyle oluşan aktif klor bileşikleri ve ortamın pH değerine bağlı olarak anotta açığa çıkan oksijen ile renk gideriminin olduğu ifade edilmektedir [Öğütveren and Koparal, 1997]. Boyar maddeler için elektrooksidasyon prosesi incelendiğinde anotta boyar maddelerin yükseltgenmesi, tepkime süresine ve boyanın cinsine bağlı olduğu görülmüştür. Yapılan incelemelerde önce azo ürünlerinin yükseltgendiği ve azo sayısı arttıkça elektrokimyasal yükseltgenmenin daha etkin olduğu belirlenmiştir. Boyaların parçalanarak renksizleşmesi sonucu oluşan ürünlerin analizi ve yükseltgenme basamağı mekanizması tam olarak açıklanamamıştır. Yükseltgenme hızının öncelikle kullanılan anot materyalinden etkilendiği ifade edilmiştir.

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

3.2.3.Elektrokoagülasyon

20. yüzyılda atıksuların arıtımında elektrokoagülasyon prosesinin kullanımı sınırlı iken, son yıllarda Avrupa ve Güney Amerika ülkeleri başta olmak üzere tüm dünyada kullanımı artmıştır.

Elektrokoagülasyon kağıt ve kağıt hamuru endüstrisi atıkları [Kırlaroğlu, 2008]; maden atıkları [Jenke and Diebold, 1984], [Balasubramanian and Madhavan, 2001]; metal atıkları [Mollah et al., 2004], [Parga et al., 2005], [Gomes et al., 2007]; gıda maddeleri [Beck et al., 1974], [Chen et al., 2000]; yağ [Beck et al., 1974], [Biswas and Lazorescu, 1991], [Cenkin and Belestev, 1985], [Öğütveren and Koparal, 1997], [Mollah et al., 2001]; organik madde içeren sızıntı suları [Mollah et al., 2010]; flor giderimi [Mameri et al., 1998], [Balasubramanian and Madhavan, 2001]; tekstil [Do and Chen, 1994], [Lin and Peng, 1994], [Vlyssides et al., 1999], [Xiang et al., 2011], [Koby et al., 2006]; sentetik deterjan [Novikova et al., 1982]; askıda kalan katı maddeler [Donini et al., 1994], [Szykarczuk et al., 1994], [Matteson et al., 1995], [Renk, 1988], [Tsai et al., 1997]; mezbahe atık sularından kaynaklanan organik maddeler [Tsai et al., 1997]; kimyasal ve mekanik cila atıkları [Belongia et al., 1999] ve arsenik [Balasubramanian and Madhavan, 2001], [Gomes et al., 2007] içeren atıksuların gideriminde kullanılmaktadır.

Koagülasyon, kolloidal süspansiyon içindeki yüklü partiküllerin zıt yüklü iyonlarla karşılıklı çarpışması ile nötrale olup bir araya toplanarak çökmesi olayıdır. Bu amaçla uygun kimyasal maddeler (alum, demir sülfat vb.) ilave edilmektedir. Bu olayı sedimentasyon takip eder. Koagülasyon, kolloidal partiküllerin net yüzey yükünün azalması sonucu elektrostatik itme kuvvetiyle sıkışması nedeniyle bir araya gelip yeterli Van der Waals kuvvetiyle tutunup birikmesi sonucu gerçekleşmektedir. Elektrolitteki zıt yüklerin neden olduğu elektriksel çift tabakanın itme potansiyelindeki azalma, yüzey yükünün azaltılması ile sağlanmaktadır. Elektrokoagülasyon prosesinde koagülant uygun anot materyalinin elektrolitik oksidasyonu sonucu oluşmaktadır. Bu proseste yüklü iyon türleri ile anottan çözünmüş olan metal iyonları, metal hidroksit floklarını oluşturmaktadır. Ancak elektrokoagülasyonda oluşan flokların özellikleri kimyasal koagülasyon ile oluşan floklardan daha farklıdır. Elektrokoagülasyonda oluşan

floklar daha az su içeriğine sahiptirler. Floklar daha düşük dirence sahip olduklarından daha kolay filtre edilebilmektedirler [Woytowich et al., 1993].

Elektrokoagülasyonda genellikle 3 temel işlem söz konusudur [Mollah et al., 2010].

- Elektrotların yüzeyinde oluşan elektrolitik reaksiyonlar
- Sıvı fazda koagülantların (metalik iyonların) oluşumu
- Çözünebilir ya da kolloidal kirleticilerin adsorpsiyon, koagülant, sedimentasyon veya flotasyon mekanizmaları ile giderilmesidir.

Kirleticilerin destabilizasyon mekanizması, partikül süspansiyonu ve emülsiyon kırılması aşağıdaki şekilde tanımlanmaktadır [Mollah et al., 2010]:

- Çözültiden geçen akım nedeniyle çözünen elektrotun çözünmesi ile meydana gelen iyonların etkileşimleri sonucu yüklü türlerin, oluşan iyonlar etrafındaki dağınık çift tabakayı sıkıştırmasıdır.
- Elektrotların elektrokimyasal çözünmesiyle üretilen atıksudaki mevcut iyonik türlerin zıt yüklü iyonlarla yük nötralizasyonu sağlanır. Bu zıt yüklü iyonlar, elektrostatik parçacıklar arası itmeyi yeterince azaltırlar. Bu yüzden Van der Waals çekimi baskın olacağından bu durum koagülasyonun meydana gelmesine zemin teşkil eder ve sonuçta proses sıfır net yükte sonuçlanır.
- Flok oluşumu; kompleks halinde bulunmayan kolloidal parçacıklar koagülasyon sonucu oluşan floklarla birlikte bir çamur örtüsü meydana getirir.

Elektrokoagülasyonun mekanizması ile ilgili değerlendirmeler giderimi yapılacak atık türüne göre değişiklik gösterdiğinde, elektrokoagülasyon hücresi ve prosesinin endüstriyel skaladaki tasarımı deneysel bilgilere dayanmaktadır [Carmona et al., 2006], [Hosny, 1996].

3.2.3.1. Elektrokoagülasyon Prosesinin Avantajları

Elektrokoagülasyonun diğer giderim yöntemlerine oranla bazı önemli avantajları vardır. Bu avantajlar [Mollah et al., 2010]:

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

3.2.3.2. Elektrokoagülasyon Prosesinin Dezavantajları

- Çözünen elektrotların düzenli olarak yenilenmesi gerekmektedir,
- Bazı yerlerde elektrik enerjisi pahalı olabilir,
- Elektrokoagülasyon prosesi ile kirletici maddelerin kısmi oksidasyonu sağlanmaktadır,
- Katot üzerinde geçirimsiz bir film tabakası oluşumu prosesin verimliliğini düşürebilir,
- Atık su çözeltilerinin yüksek iletkenliğe sahip olması gerekmektedir,

- Bazı durumlarda jelatinimsi hidroksit çözünme eğiliminde olabilir [Mollah et al., 2001],
- EC reaktör dizaynı/işletimi ve elektrot güvenilirliği konusunda sistematik katılımın eksikliği mevcuttur (özellikle kullanım ömrü dolan elektrotların pasivasyonu (metalin kimyasal olan aktif yüzeyinin aktivasyona zıt olarak çok daha az reaktif duruma dönüşmesi) [Holt et al., 2005].

3.2.3.3. Elektrokoagülasyon Prosesini Etkileyen Faktörler

Elektrokoagülasyon prosesinde giderim performansına etki eden faktörler pH, akım yoğunluğu, elektrolit türü ve konsantrasyonu, elektrot materyali, elektrotların yerleşimi, elektrotlar arası mesafe, sıcaklık ve giderim süresi olup aşağıda detaylı olarak incelenmiştir.

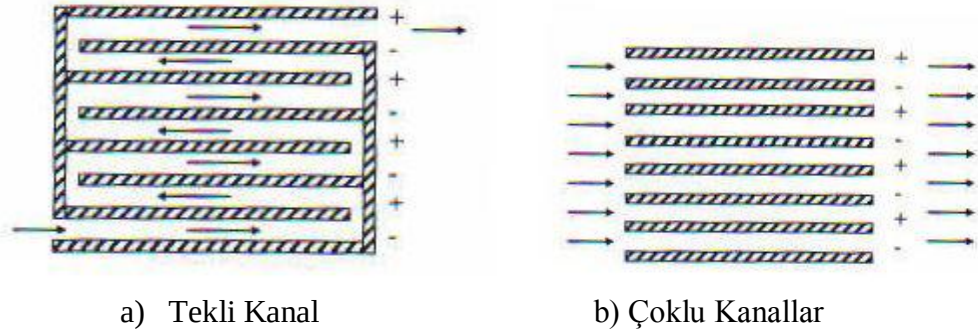
Akım Yoğunluğu: Akım yoğunluğu, birim elektrot alanına düşen akım olarak tanımlanmaktadır. Proses hızını belirleyen bir parametredir. Akım yoğunluğunun miktarı, anotta çözünen metal iyonlarının üretim hızını ve katotta oluşacak kabarcık hızı ile büyüklüğünü etkilediğinden oluşan flokların miktarını, yapısını ve oluşumunu da etkiler. Akım yoğunluğu, aşırı oksijenin ve olası sıcaklık artışının önlenmesi için kontrol edilmelidir [Şengil ve ark., 2009].

Elektrokoagülasyon prosesinin verimli olarak işletilebilmesi için kritik akım yoğunluğunda çalıştırılmalıdır. Akım yoğunluğunun artışı ile verimde artış olmakta, bu değerden sonra akım yoğunluğunun arttırılması ile çıkış suyu kalitesinde önemli bir iyileşme gözlenmemektedir. Elektrokoagülasyon sistemini bakım yapılmaksızın uzun bir süre işletebilmek için önerilen akım yoğunluğu, elektrot yüzeyinin periyodik temizliği için gerekli tespitler yapıldığı sürece, 20-25 A/m²'dir [Chen, 2004]. Optimum akım yoğunluğunun tam aralığı elektrokoagülasyon prosesinin uygulandığı yerin ekonomik ve coğrafik durumuna bağlıdır. Akım yoğunluğu arttığı zaman anot ve katottaki iyon üretim verimi de artmaktadır. Bu nedenle de çözeltideki flok oluşumu artmakta ve renk gideriminde gelişme olmaktadır [Daneshvar et al., 2003].

Akım yoğunluğu ve akım verimliliği elektrot tüketim miktarlarının belirlenmesi ve pasivasyon durumunun oluşup oluşmadığının ortaya konabilmesi için son derece önemlidir. Akım verimliliği, elektroliz reaksiyonlarının verimliliğini ölçmede kullanılabilecek en önemli göstergelerden biridir. Akım verimi, gözlenen

elektrot tüketiminin, Faraday kanununa göre sarf edilmesi gereken teorik elektrot tüketimine oranı olarak ifade edilebilir. Gerçek elektrot tüketimi elektrokoagülasyon prosesinde giderimi yapılan atıksuyun özelliğine göre değişmektedir. Buna bağlı olarak hesaplanan akım verimliliği değeri %100'ün üzerinde veya altında olabilmektedir.

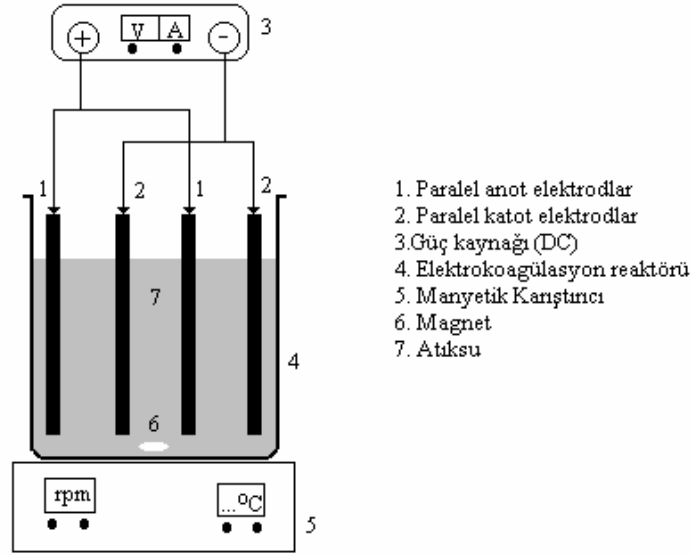
Elektrotların Yerleşimi: Elektrot plakalarının yerleşim şekline bağlı olarak elektrokoagülasyon reaktörü yatay veya dikey olabilmektedir. Elektrokoagülasyon sisteminin basit olması için elektrot plakaları genellikle çift kutuplu modda düzenlenmektedir. Şekil 3.4'ten de görüldüğü gibi plakalar arası boşluklardan su akışı çoklu kanallarla veya tek kanal ile sağlanabilmektedir.



Şekil 3.4: Tek ve çoklu kanallardan su akışı.

Çoklu kanal sistemi basit bir sistem olmakla birlikte her kanaldaki akış hızı oldukça küçüktür. Elektrot yüzey pasivasyonunun minimize edilemediği durumlarda tek kanal akışı kullanılarak akış hızının artırılması önerilmektedir [Chen, 2004].

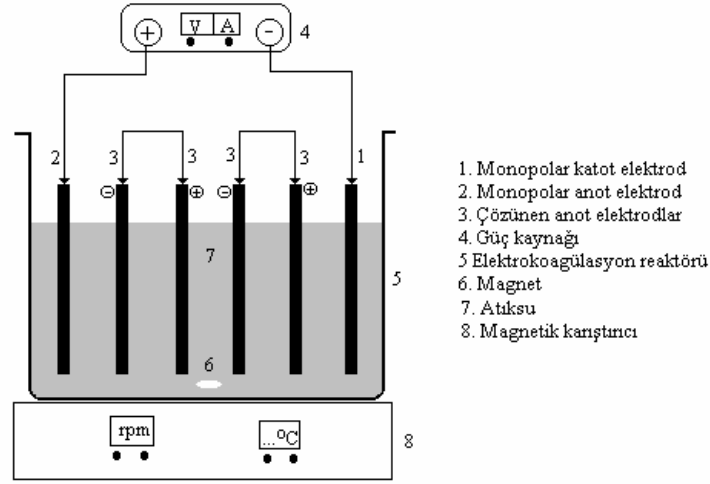
Elektrokoagülasyon, elektrolit içine daldırılmış bir anot ve bir katottan oluşan basit bir reaktöründen oluşur. Çözünen anot ve katot elektrotlar bir güç kaynağına bağlanır. Anotta oksidasyon olacağından anot materyali elektrokimyasal olarak çözünecektir. Anottaki çözünmenin yanında katot ise pasivasyona maruz kalacaktır. Fakat bu durum atıksu giderim için uygun değildir; çünkü metal elektrotların yeterli miktarda çözünmesi için kullanılan elektrotların geniş yüzey alanına sahip olmaları gerekmektedir. Anot ve katot elektrotlar paralel veya seri bağlanmak suretiyle tek kutuplu (monopolar) elektrokimyasal reaktörler oluşturulabilir. Çift anot ve katottan oluşan paralel bağlı bir monopolar EC reaktörü Şekil 3.5'te gösterilmektedir [Delipinar, 2007].



Şekil 3.5: Paralel bağlı monopolar EC reaktörü.

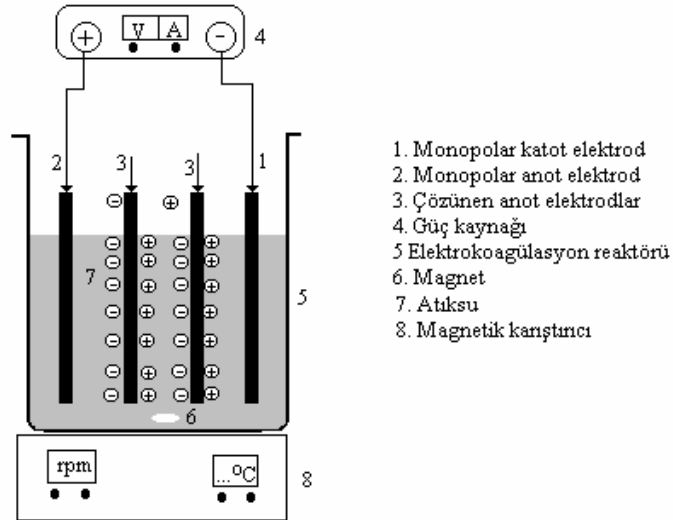
Şekilde görüldüğü gibi iki adet paralel düzende yerleştirilmiş iletken metal plaka paralel elektrotları oluşturmaktadır. Söz konusu elektrotlar bir güç kaynağına bağlanmaktadır. Bu güç kaynağı üzerinden elektrokoagülasyon reaktöründeki akım ve voltaj değeri ayarlanıp, dijital olarak okunabilmektedir. Elektrokoagülasyon reaktörlerindeki iletken metal plakalar “harcanan elektrotlar” olarak bilinmektedir. Anot elektrotların çözünmesi veya tükenmesi sonucu anodun çözünme potansiyeli düşmekte ve katodun pasivasyonu minimize olmaktadır [Mollah et al., 2004].

Seri bağlı elektrotların kullanıldığı sistemlerde ortama verilecek akımın geçmesi için daha yüksek bir potansiyel farkının uygulanması gerekmektedir. Çünkü seri bağlı elektrokoagülasyon reaktörlerinde direnç daha yüksektir. Bu yüzden reaktör içinde her yerde akımın değeri aynıdır [Mollah et al., 2004]. Tek kutuplu (monopolar) elektrotların seri bağlanması ile Şekil 3.6’da gösterilen elektrokoagülasyon reaktörü ortaya çıkmaktadır. Şekilden görüldüğü gibi her bir tükenen veya çözünen anot elektrot çiftleri birbirine bağlanmaktadır. Ayrıca monopolar anot ve katot elektrotlar bir güç kaynağına bağlıdır. İçteki çözünen anot elektrotların en dıştaki monopolar anot veya katot elektrotlar ile bir bağlantısı bulunmamaktadır [Delipınar, 2007].



Şekil 3.6: Seri bağlı monopolar EC reaktörü.

Bir diğer EC reaktöründe ise elektrotlar paralel çift kutuplu (bipolar) olarak bağlanmaktadır (Şekil 3.7). Bir güç kaynağına bağlı monopolar anot ve katot elektrot arasına birbiri ile bağlantısı olmayan çözünen anot elektrotlar yerleştirilmiştir. Bu EC reaktör şekli, prosesin kullanım ve işletim kolaylığı amacıyla düzenlenmiştir. EC reaktöründeki sıvı çözeltiye elektrik akımı uygulandığında, ortadaki çözünen bağımsız anot elektrotların bir yüzü anot diğer yüzü katot gibi davranmaktadır [Delipınar,2007].



Şekil 3.7: Paralel bağlı bipolar EC reaktörü.

EC reaktörlerinde doğru akım (DC) veya alternatif akım (AC) uygulanmaktadır. Doğru akım elektrokoagülasyon (DC) teknolojisinde;

oksitlenmeden dolayı anot materyalinde bir çözünme meydana getirirken, diğer tarafta yani katotta su geçirmeyen bir oksit tabakasının oluşmasına neden olmaktadır. Bu olay EC’de verim kaybına sebep olmaktadır. EC reaktöründe çözünen paralel plaka elektrotlar eklenerek doğru akım kayıpları bir ölçüde küçültülebilir. Ancak bir çok elektrokoagülasyon işleminde alternatif akım tercih edilmektedir [Scott, 1995], [Delipınar, 2007].

Elektrot Tipi: Kirleticilerin hangi metal hidroksitlerle giderileceği seçilecek elektrot türü ile belirlenir. Yaygın olarak demir, alüminyum ve çelik elektrotlar kullanılmaktadır. Arıtılacak suyun kompozisyonuna bağlı olarak farklı elektrot türleri ile istenen arıtma verimi sağlanabilmektedir.

Genel olarak, elektrot çiftleri anot ve katotta aynı elektrot malzemesinin kullanılması ile oluşturulur. Bunun dışında, alüminyum ve demir elektrotların anot ve katot çifti oluşturduğu sistemler de geliştirilmiştir. Anot materyali olarak demir ve alüminyum kullanıldığı, katotta ise çözünmeyen grafit, titanyum gibi elektrot materyalleri de kullanılmıştır.

Elektrokoagülasyon prosesi için uygun elektrot materyalinin seçiminde dikkate edilmesi gereken hususlar [Ifill, 2010]:

- Elektrot materyali elektrokimyasal olarak oksitlenmeli ve suda çözünmelidir,
- Metal hidroksitler düşük çözünürlük çarpımına sahip olmalıdır. Böylece çözeltideki kalıntı miktarı en alt düzeye çekilmiş olur. Alüminyum ve demir hidroksitler için K_ç değerleri: Al(OH)₃, 5x10⁻³³; Fe(OH)₂, 1.8x10⁻¹⁵; Fe(OH)₃, 6x10⁻³⁸. Demir hidroksitlerden Fe(OH)₃ daha düşük K_ç değeri sayesinde daha verimlidir.
- Isı şeklinde ortaya çıkan enerji kaybını azaltmak için elektrot materyali, yüksek elektriksel iletkenlik özelliğine sahip olmalıdır. Alüminyum ve demir için 273 K’de elektriksel iletkenlikler sırasıyla 4.14x10⁷ ve 1.17x10⁷ S/m dir.
- Elektrot materyali ucuz ve kolay temin edilebilir olmalıdır.
- Elektrot materyali toksik olmamalıdır.

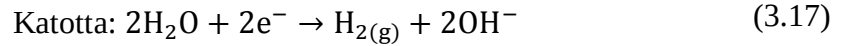
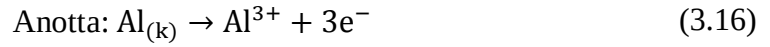
Demir ya da çelik elektrot kullanılması durumunda kirleticiler metal hidroksitlere adsorbsiyonuna ilave olarak anotta kısmi direkt oksidasyon ve katotta indirgenme gerçekleşmektedir. Suda önemli miktarda Ca²⁺ veya Mg²⁺ iyonları

bulunması halinde katot malzemesi olarak paslanmaz çelik kullanılması önerilmektedir [Chen, 2004].

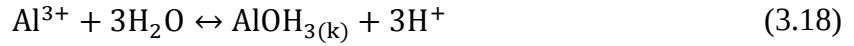
Alüminyum Elektrot

Elektrokoagülasyonda Al elektrot kullanıldığında, anotta Al çözünmesi (3.16) ve katotta da hidrojen gazı çıkışı olmaktadır (3.17). Al'ın çözünmesi sırasında anotta farklı Al türleri oluşur. Al türleri, büyük boyutta floklar oluşturmak için koagülant olarak kirleticilerle birleşir.

Al anotlarının oksidasyonla suda elektrolitik olarak çözünmesi sulu Al^{+3} türleri oluşturur.



Hidroliz sırasında oluşan H_2 gazı su yüzeyine doğru yüzer ve bundan dolayı da flotasyon prosesini hızlandırır. Al^{+3} iyonlarının katı $Al(OH)_3$ presipitatu oluşum reaksiyonu 3.18'de görülmektedir.



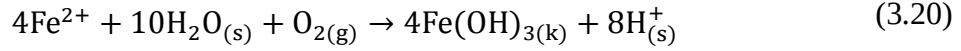
Al elektrotların kullanıldığı EC prosesinde koagülant üretim mekanizması kimyasal koagülasyondaki mekanizmaya benzemektedir. Her iki proseste de Al^{+3} 'ün hidrolizi ve bunun sonunda çeşitli alüminyum hidroksit polimer kompleks ve çökeltileri meydana gelmektedir [Solak, 2007].

Demir Elektrot

Elektrokoagülasyonda demir anot olarak kullanıldığında, elektrolitik sistemde $Fe(OH)_n$ ($n=2$ ya da 3) demir hidroksitler oluşur. $Fe(OH)_n$ ' nin üretimi için iki mekanizma ileri sürülmüştür.

1. Mekanizma

Anot



Katot

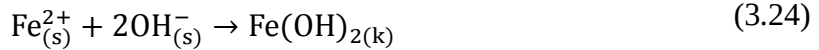


Sonuç

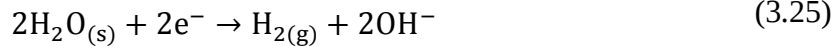


2. Mekanizma

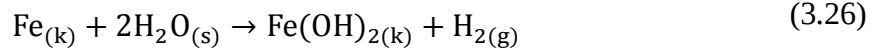
Anot



Katot

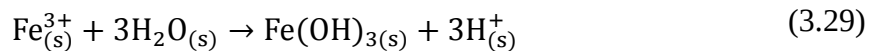
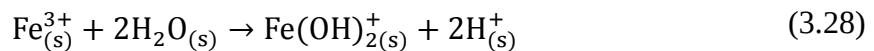
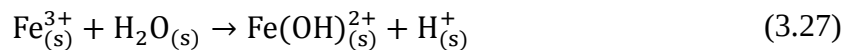


Sonuç



Demir elektrodun elektrokimyasal oksidasyonu ile üretilen demir iyonları, su ortamının pH değerine bağlı olarak $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$ ve $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4^{4+}$ gibi monomerik iyonları, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ve polimerik hidroksi kompleksleri oluşturabilir [Solak, 2007].

Redoks reaksiyonun sonucu üretilen H_2 çözünmüş organikleri veya herhangi askıda maddeleri flotasyon ile giderir. Bu yüzden Fe^{3+} iyonları hidratlamaya uğrayabilir ve solüsyon pH'sına bağlı olarak, asidik koşullar altında $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ve $\text{Fe}(\text{OH})^{3+}$ bileşikleri oluşturabilir [Solak, 2007]. Reaksiyonlar 3.27-3.29'da gösterilmiştir



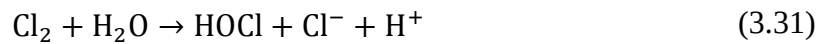
Flokülasyon maddesi olarak kullanılacak Fe^{3+} , Al^{3+} e göre Al^{3+} ün bazı toksik etkilerinden dolayı daha çok tercih edilen elektrotur [Solak, 2007].

Elektrotlar Arası Mesafe: Elektrotlar arası mesafe, elektrokoagülasyon üzerinde önemli bir etkiye sahip olmamakla birlikte elektrotlar arası mesafe arttığı zaman proses verimi de az miktarda artmaktadır. Bu değişim muhtemelen elektrostatik etkilerin elektrotlar arası mesafeye bağlı olması nedeniyle meydana gelmektedir. Bu mesafe arttığı zaman üretilen iyonların hareketi yavaşlamakta ve flok oluşturma ihtimalleri artmaktadır. Ayrıca bu floklar daha fazla boya adsorplama yeteneğine sahiptir.

Elektrolit Türü ve Konsantrasyonu: Elektrolit türü ve konsantrasyonu, giderme verimini, elektrot ve elektrik tüketimini etkileyen en önemli faktörlerdir. Elektrokoagülasyon prosesinde iletkenliği sağlamak için yaygın olarak NaCl ve Na_2SO_4 kullanılmaktadır. Bunların dışında, $NaNO_3$, KCl, K_2SO_4 kullanılmaktadır [Song et al., 2008], [İrdemez et al., 2006].

Elektrolit ilavesi ile iyonikliğin artırılması sonucu, hücre potansiyel farkı korunduğunda daha fazla akım yoğunluğu oluşur, bununla birlikte akım yoğunluğu sabit tutulduğunda ise hücre potansiyel farkında azalma meydana gelir. Elektrokoagülasyon proseslerinde çözünen metal iyonlarının miktarı akım yoğunluğu ile kontrol edilmektedir. Elektrolit ilavesi sonucu istenen akım yoğunluğu sabit tutulduğunda daha düşük potansiyel fark elde edileceğinden elektrik tüketiminde azalma meydana gelmektedir.

Düşük elektrolit konsantrasyonlarında, iyonların akım oluşturmak için yeterli teması sağlanamamaktadır. Bu durum su/atıksuyun direncini arttırmakta ve proses verimini azaltmaktadır. Bununla birlikte yüksek tuz konsantrasyonu ortamdaki iyonik kuvveti artırır. Elektrokoagülasyonda oluşan yüklü iyonlarla olan denge reaksiyonları ve reaksiyon kinetiği iyonik kuvvet tarafından etkilenir. Bu da proses verimini olumsuz yönde etkiler [Song et al., 2008]. Elektrolit olarak NaCl kullanılması durumunda, elektrokoagülasyon prosesinde aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelir.



Bu reaksiyonlar uyarınca asidik pH'larda daha kuvvetli oksidan olan HOCl oluşur. Nötr veya hafif alkali pH'larda ise OCl^- hakim türdür. Buna karşın çok yüksek pH'larda ($\text{pH} > 11$) OCl_3^- ve OCl_4^- oluşumu nedeniyle oksidasyon gücünde önemli azalma meydana gelir. NaCl sadece yeterli akımı sağlamak için gerekli olan iletkenliği arttırmaz aynı zamanda asidik koşullarda oksidan oluşumuna da sebep olur. Oksidan oluşumu nedeniyle elektrokoagülasyon prosesinde hem oksidasyon-redüksiyon hem de koagülasyon mekanizmalarının her ikisi de organik madde gideriminde etkili olur. Ancak oksidasyon mekanizmasının etkili olabilmesi için prosesin pH 11'den küçük değerlerde yürütülmesi gerekmektedir [Vardar, 2006].

Kim ve ark., (2002) elektrolit konsantrasyonunu 0'dan 1000 mg/L NaCl'ye arttırdıklarında verimde bir miktar artış gözlemledikleri halde, 1000 mg/L'den 2000 mg/L NaCl'ye arttırdıklarında verimde artış gözlemlenmemiştir. Ayrıca elektrolit konsantrasyonunu 500 mg/L'ye çıkardıklarında elektrik tüketiminde 3.7 kat azalma tespit etmişlerdir. Yeterli miktarda elektrolitin ilave edilmesi gerekliliği hem giderme veriminin artırılması hem de elektrik tüketiminin azaltılması açısından önemlidir ancak belli bir değerden sonra tuz konsantrasyonunun artırılması giderim veriminde olumsuz sonuç vermektedir. Elektrolit olarak Na_2SO_4 kullanılabilmektedir ancak, NaCl kullanılması ile daha iyi renk ve organik madde giderimi elde edilebileceği ifade edilmektedir [Vardar, 2006].

Atıksu gideriminde elektrokoagülasyon prosesinin verimli bir şekilde işletilebilmesi için ortamda bulunan mevcut iyonlar arasında Cl^- iyonlarının miktarının %20 olması tavsiye edilmektedir. Ortamda kalsiyum ve karbonat iyonları varsa elektrot yüzeyinde yalıtkan bir tabaka oluşturan CaCO_3 oluşur. Bu tabaka elektrotlar arasındaki potansiyel farkını aniden arttırmakta ve akım veriminde önemli bir azalmaya neden olmaktadır. Ortamda klorür iyonları olması durumunda pasivizasyon önlenebilmektedir.

Giderim Süresi: Giderim süresi tüm giderim proseslerinde olduğu gibi elektrokimyasal uygulamalarda da önemlidir. Yapılacak çalışmalarda, giderim süresinin optimizasyonu gerekir. Aksi takdirde gerekenden az bir giderim süresi uygulandığında ihtiyaç duyulan verim sağlanamayabileceği gibi uzun süreli giderimler ise gerek maliyet açısından ve gerekse çamur ve köpük oluşumu bakımından uygun olmamaktadır [İlhan ve ark., 2007]. Diğer bir deyişle, her tip atıksuyun giderim süresi çok farklı olabilir. Örneğin; bir atıksuyun renk gideriminde yarım saat giderim süresi yeterli olmakta iken, krom gideriminde iki saate kadar

giderim süresine ihtiyaç duyulmaktadır. Giderim süresi arttırıldığında çözünen metal iyonlarının miktarı doğru orantılı olarak artmaktadır. Yapılan çalışmalar ile elektrokoagülasyon için belirlenen optimum giderim süresinden sonra sürenin arttırılması ile kirletici giderim veriminde iyileşme meydana gelmemekte ve genellikle sabit kalmaktadır [Aygün, 2012]. Buna karşın, alüminyum elektrot kullanılması durumunda optimum renk gideriminin elde edildiği elektroliz süresinden sonra oluşturulan metal hidroksitler tarafından adsorplanan boyarmadde moleküllerinin pH'daki değişim, flokların çözünmesi gibi sebeplerden dolayı tekrar suya geçmesiyle süre artışına bağlı olarak verimde önemli bir düşüş tespit etmiştir [Yang and McGarrah, 2005].

pH: Genellikle ortamın pH'sı proses boyunca değişmektedir. Bu değişim elektrot materyalinin türüne ve başlangıç pH'ına bağlıdır. Bazı çalışmalarda geniş pH aralığında istenilen verim elde edilmekte ve sistemde başlangıç pH düzenlemesine ihtiyaç olmamaktadır [Koby et al., 2006]. Buna karşın, bazı çalışmalarda optimum pH değerinin belirlenmesi ve istenilen giderim performansı için başlangıç pH değerinin ayarlanması zorunludur.

Alüminyum elektrot kullanıldığı zaman başlangıçta $pH < 8$ ise çıkış suyunda pH daha yüksek, $pH > 8$ ise çıkış pH'ı başlangıç pH'ından daha düşük olmaktadır. Demir elektrot kullanıldığında çıkış pH değeri başlangıç pH değerinden her zaman daha yüksek olmaktadır. Bu sonuçlar elektrokoagülasyon prosesinin özellikle alkali ortamda bir miktar tampon kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. Başka bir deyişle, çözeltinin pH'ı düşük olduğu zaman pH'da bir artış meydana gelirken, çözeltinin pH'ı yüksek olduğunda pH'da bir düşüş meydana gelmektedir. Bu durum, elektrokoagülasyon prosesinin avantajlarından birini oluşturmaktadır [Chen, 2004], [Daneshvar et al., 2003], [Koby et al., 2003].

Asidik şartlarda, elektrokoagülasyon prosesi çıkış suyunda pH'da artış görülürken, alkali şartlarda pH'da azalma meydana gelir. Asidik şartlarda pH'daki artış bazı araştırmacılar sadece katotlardaki hidrojen oluşumu ile ifade ederken, Chen ve ark. (2000), bunlara ilave olarak asidik şartlarda karbondioksitin aşırı doygun olduğunu ve ortamdan uzaklaşması ile pH'da artış olduğunu, ayrıca ortamda Cl^- ve SO_4^{2-} olması durumunda, metal hidroksit oluşumu sırasında OH^- iyonları ile yer değiştirerek serbest kalan OH^- iyonlarının ortam pH'sını arttırdığını ifade etmiştir. Alkali şartlarda, pH 9'dan büyük olduğunda pH'da düşüş meydana gelir. pH'daki düşüş, çözünen metal iyonları ve ortamda oluşan $Al(OH)_3$ ün ortamda fazla olan

OH^- iyonlarıyla reaksiyon vermesiyle açıklanmaktadır. Bu durum, elektrokoagülasyon prosesinin çıkış suyunu nötralize edebilmesine olanak sağlar. Giriş atıksuyunun başlangıçta asidik olması ve Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} gibi iyonik metal türleri içermesi durumunda pH artışı ile çökeltme veriminin artması sayesinde iyonik metal türlerin gideriminde iyileşme görülür [Mouedhen et al., 2008]. Giderim performansı hem başlangıç pH'sına hem de son durumdaki pH değerine bağlıdır [İlhan et al., 2007]. Ortam pH'sı, oluşan flokların yük durumunu belirler. Asidik şartlarda flok yükü pozitif iken, alkali şartlarda negatiftir. pH 6.5-8 aralığında ise karışık yüklüdür [Çiftçi, 2007].

Sıcaklık: Tüm kimyasal reaksiyonlarda olduğu gibi sıcaklık artışı ile elektrokimyasal reaksiyon hızı da artar. Sıcaklık artışı ile iyonların hareketliliği artar, kütle transferi kolaylaşır ve bunlara bağlı olarak elektrokoagülasyon prosesi kirletici giderim veriminde artış meydana gelir.

Sıcaklık 27°C'yi geçtiği zaman üretilen iyonların hareketi oldukça artmakta ve bu iyonların yumaklaşma ve metal hidroksit flokları oluşturma şansı azalmaktadır. Sonuç olarak da proses veriminde azalma gözlenmektedir [Daneshvar et al 2003], [Chen, 2004].

Alüminyumun akım verimi başlangıçta sıcaklık ile birlikte maksimum akım veriminin bulunduğu 60°C'ye kadar artmaktadır. Sıcaklık artışının daha fazla devam etmesi akım veriminde düşmeye neden olmuştur. Akım veriminin sıcaklıkla artması elektrot yüzeyindeki alüminyum oksit filmin bozunmasıyla artan aktiviteye bağlanmaktadır. Sıcaklığın çok yüksek değerlere ulaşmasıyla alüminyum hidroksit jelinin büyük gözeneklerinde bir daralma gözlenmekte ve bu daralma elektrot yüzeyinde birikmeye daha elverişli flokların oluşumuna yol açmaktadır. Akım verimine benzer bir şekilde ancak daha düşük bir sıcaklıkta enerji tüketimi de maksimum değere ulaşmaktadır. Yağlı atıksular için bu değer 35°C olarak tespit edilmiştir. Bu durum sıcaklığın akım verimi ve iletkenlik üzerine ters etkisi ile açıklanmaktadır. Sıcaklığın artması ile iletkenlik artmakta ve dolayısıyla enerji tüketimi azalmaktadır [Chen, 2004].

3.3. Ultrases Prosesi

Ultrasesin varlığı röntgen ışınlarından on iki yıl öncesine dayanmaktadır. Ultrases ile ilgili çalışmalar 1920'lerde başlamış ve günümüze kadar devam etmiştir. Doğada ultrases uygun bir enerjiye bağlı olarak üretilip, ekolu bir şekilde yarasa, yunus balığı tarafından da kullanılmaktadır. Biyolojik sistemler üzerinde Wood ve Looms'ın araştırmaları bu konuda yapılmış ilk çalışmalardır. Ultrases sahip olduğu özellikler nedeni ile pek çok alanda kullanılmaktadır [Büyüktanır, 2010].

3.3.1. Ses ve Ultrases Nedir?

Ses, denge durumunda bulunan bir ortamda taneciklerin mekanik titreşimleridir. Ses verebilen herhangi bir sisteme ses kaynağı, ses kaynaklarının ses verirken yaptıkları hareketlere ses titreşimleri, bu hareketlerde tam bir titreşim süresine ses titreşiminin periyodu ve saniyedeki devir sayısına da sesin frekansı denir. Ses bir titreşim hareketinden meydana gelir. Fakat her titreşim hareketi muhakkak bir ses meydana getirmez. İnsan kulağı 20-20.000 Hz arasındaki dalgalı enerjiyi ses olarak algılayabilmektedir.

Elektromanyetik dalgaların aksine ses boşlukta iletilemez. Ses dalgaları ancak moleküler ortamda iletilebilmektedir. Sesin yayılabilirliği ortamların sıkışabilirliği ile ters orantılıdır. Bu yüzden ses hızı gazlarda en yavaş, katılarda da en hızlıdır. Ayrıca sesin hızı sıvılarda ve gazlarda sıcaklıkla artmaktadır. Havada ses hızı ortalama 331 m/s'dir [Halliday, 1992], [Büyüktanır, 2010].

Ses dalgaları üç kategoride sınıflandırılabilir:

İşitilebilir dalgalar: İnsan kulağının duyarlık sınırı içinde olan ses dalgalarıdır. Bu dalgalar 20-20.000 Hz frekansları arasındadır.

Ses altı dalgalar (Infrasonic) dalgalar: İşitilebilir mertebenin altındaki frekansta boyuna olan dalgalardır. Deprem dalgaları bu dalgalara örnektir.

Ses ötesi dalgalar (Ultrasonic) dalgalar: İşitilebilir mertebenin üstündeki frekansları olan boyuna dalgalardır. Örneğin, bu dalgalar, bir kuartz kristaline alternatif elektrik alanın uygulanmasıyla elde edilebilirler. Bu yol ile, 6×10^8 Hz (=600MHz) kadar yüksek ultrasonik frekanslar elde etmek mümkündür. Hava içinde

bu frekansa karşılık gelen dalga boyu 5×10^{-5} cm'dir. Bu değer görünür ışık dalgalarının boyu ile aynı büyüklüktedir [Halliday, 1992].

Geniş bir aralıkta frekansı olan ultrases kullanımına bağlı olarak iki gruba ayrılabilir. İlk grup, düşük genlikli (yüksek frekans) sestir ve ortamdaki dalgaların fiziksel değişimi üzerinde etkilidir. Düşük enerjili veya yüksek frekanslı ultrases olarak bilinir. Düşük genlikli dalgalar 2-10 MHz aralığındadır. Kimyasal uygulamalarda, akışkanın hareketi sebebi ile karıştırma işlemlerinde kullanılır ve akustik karıştırıcı olarak bilinir. İkinci grup ise, yüksek enerjili (düşük frekans) dalgalar ve “power ultrasound” olarak bilinir, 20-100 kHz aralığındadır. Bu enerji, temizleme ve sonokimya alanında kullanılmaktadır [Yılmaz, 2011].

3.3.2. Ultrasesin Kullanım Alanları

Ultrasesin endüstrisindeki uygulama alanlarını başlıca üç grup altında toplanabilmektedir:

- Sıvı ortamdaki uygulamaları [Thompson et al., 1999]

Temizleme	Katı maddelerin ayrıştırılması
Lehimleme	Sterilize etme
Zımparalama	Filtreleme
Aşındırma testi	Atomizasyon
Hücre ayrımı	Kristal büyümesi
Bitkilerden çıkarma	Eritme kristalleşmesi
Emülsiyonlaştırma	Gaz alma
- Katı ortamdaki uygulamaları [Thompson et al., 1999], [Adewuyi, 1996]

Plastik kaynak	Metal kesme
Metal kaynatma	Dayanıklılık testi
Metal formlandırılması	Sert, zayıf malzemelerin işlenmesi
- Hava ortamındaki uygulamaları [Thompson et al., 1999]

Pıhtılaşma	Köpük giderme
Kurutma	

3.3.3. Ultrasesin Kimyasal Tepkimeler Üzerindeki Etkileri

Ultrases dalgalarının kullanıldığı tepkimelere “Sonokimyasal Tepkimeler” denilmektedir. Sonokimya “Ultrases dalgalar” yoluyla kimyasal tepkimenin gerçekleştiği koşulların iyileştirilmesini, tepkime mekanizmasının değiştirilmesini ve tepkimeyi hızlandıracak radikal oluşumunu arttırmayı amaçlamaktadır. Ultrases dalgalarının kimyasal tepkimelere etkileri çok çeşitlidir. Bunları aşağıdaki gibi sıralayabiliriz;

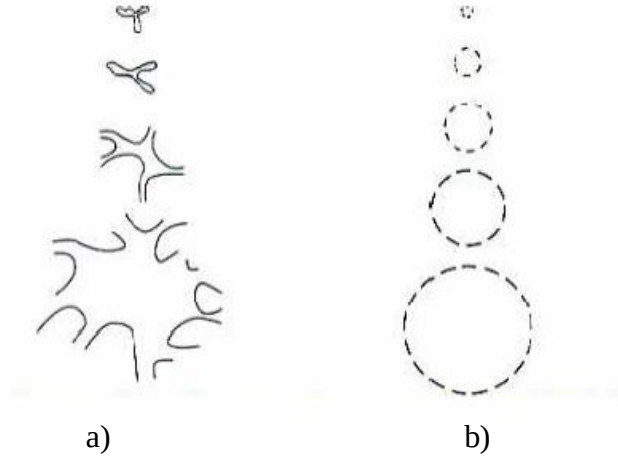
- Tepkime hızını artırır.
- Serbest radikal oluşumunu sağlayarak başlatıcı veya katalizör olarak görev yapar.
- Mekanik etkileri sayesinde yüzey alanını artırarak, kütle aktarımını hızlandırır.
- Yan ürünlerin oluşmasını engeller.
- Tepkimenin verimini arttırmakla birlikte tepkime süresini kısaltır.
- Tepkime yol izini değiştirir.
- Yüksek sıcaklık ve basınçta gerçekleşen tepkimenin koşullarını değiştirerek, elverişli koşullarda gerçekleşmesini sağlayabilmektedir [Suslick, 1988], [Thompson et al., 1999], [Adewuyi, 2001].

3.3.4. Ultrases Prosesi ve Kaviteasyon

Ultrases prosesi; sıvıların, özellikle de suyun, yüksek frekansta çok iyi bir karıştırma yapmak ve çok kuvvetli kimyasal reaksiyonlar üretmek ve fiziksel işlemleri gerçekleştirmek için çok şiddetli bir sesle tahrip edilmesidir. Kaviteasyon milisaniye gibi çok sınırlı zaman aralığında mikrokabarcıkların oluşması, büyümesi ve parçalanmasıyla, büyük miktarda enerji açığa çıkması olarak tanımlanır [Gogate et al., 2004a]. Kaviteasyon soğuk kaynama olarak da bilinmektedir [Edecan, 2006].

Ultrases dalgalarının kimyasal ve mekanik etkileri, kaviteasyon kabarcıkları tarafından meydana gelmektedir. Kaviteasyon kabarcıklarının genleşme sırasında büyümeleri, büzüşme sırasındaki daralmalarına göre daha fazladır. Bu durum sıvı fazda oluşan kabarcıkların gaz ya da buhar olarak eşit olmayan dağılımına bağlıdır. Sıvıda yer alan bu kabarcıklar içinde yüksek sıcaklık ve basınç meydana gelmektedir

[Suslick, 1988].Kavitasyon olayı; pervanelerin aşınma sebeplerinin araştırılması ile keşfedilen bir olaydır. Ani dalgalanmalar birbirleriyle karşılaştıklarında, daha fazla buhar kabarcıklarının meydana gelmesi ve daha fazla kavitasyonun oluşmasına sebep olabilir. Yani kavitasyon olayı negatif basınç uygulandığında mikrokabarcıklarının ürünüdür. Mason (1991) tarafından bildirildiğine göre, bu olay ilk olarak Sir John Thornycroft ve Sidney Barby tarafından yüzyılın sonunda belirlendi.



Şekil 3.8: Kavitasyon balonlarının davranışları a) negatif basınç yüklü yüksek enerjili kabarcık, b) pozitif basınç yüklü düşük enerjili kabarcık.

Şekil 3.8’de görüldüğü gibi, basınç sıvının buhar basıncının altına düştüğünde baloncuklar oluşur ve basınç dalgalanmalarına paralel olarak kavitasyon denilen durum ortaya çıkar [Mason et al., 2000], [Patist and Bates, 2008], [Leighton, 1998]. Düşük frekansta, yüksek güçte ultrason enerjisi uygulanarak, akustik etki ile yaratılan kavitasyon ile kimyasal değişimler sağlanabilmektedir. Kavitasyon balonlarının iç patlamaları, olduğu bölgede enerji birikimine neden olmaktadır. Böylece meydana gelen yüksek sıcaklık (5000 K) ve basınç (1000 atm) nedeniyle kavitasyon bölgesinde yüksek enerjili, türbülans dalgalar oluşturmaktadır [Soria and Villamile, 2010].

Yüksek frekanslı ultrason uygulamalarında baloncuk oluşumu için daha çok zamana ihtiyaç duyulmaktadır. Frekans arttıkça kavitasyon balonu oluşması zorlaşmaktadır. Yüksek ses şiddeti (büyük genlik) ise baloncukların hızlı bir şekilde oluşumunu sağlamaktadır.

Aynı kavitasyon etkisi için 50 kHz’de 20 kHz’e kıyasla daha çok enerji uygulamak gerekmektedir. Ancak 16 kHz’in altındaki frekansların duyma eşiğinde

olması sebebi ile çalışmak mümkün olmamaktadır. Şiddet, üretilen ses dalgasının enerjisini ifade etmek için kullanılır, uygulanan gücün sonotrod alanına oranı (Wcm^{-2}) olarak ifade edilir. Şiddet, sisteme verilen güç (W) ve etki süresi ile ilgilidir. Şiddet arttıkça ultrason etkinliği de artmaktadır [Patist and Bates, 2008]. P, verilen güç, I, şiddet ve r, sonotrod yarıçapı olmak üzere aşağıdaki denklem ile hesaplanır.

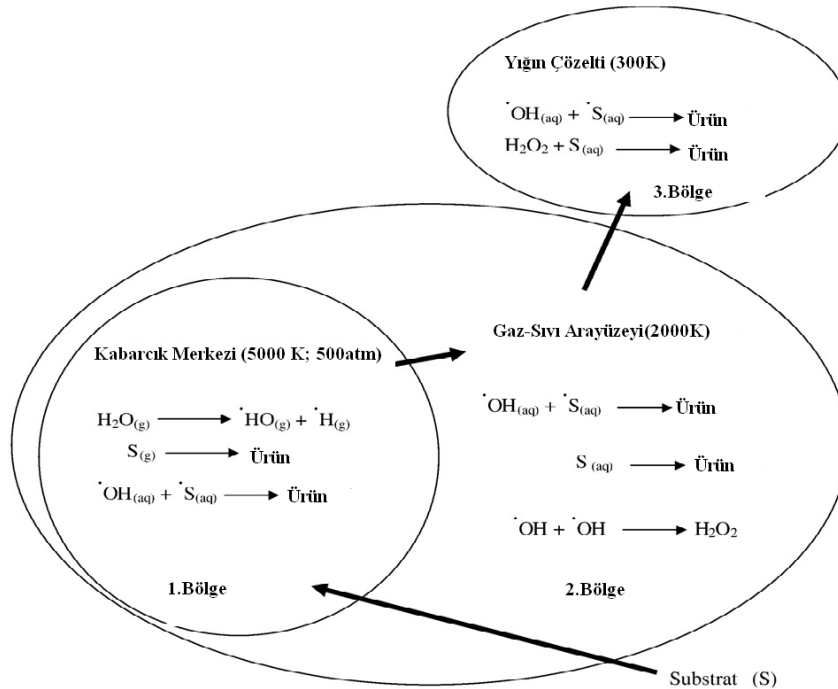
$$I=P/\pi r^2 \quad (3.33)$$

Ses ötesi dalgaların kavitasyonel etkilerinin sadece tek bir kabarcıkla değil; kabarcık yığını içerisindeki kavitasyonel olaylarla da ilgili olduğu da bazı araştırmacılar tarafından savunulmaktadır [Adewuyi, 2001].

1. Bölge (Gaz Bölge): Buharlaşmış reaksiyon karışımı ve gazlar bulunur. Bu bölgede yüksek sıcaklık ve basınç değerlerine ulaşılmıştır. Böylece serbest radikaller oluşur ki bunlar ya kendi aralarında reaksiyona girerler ya da sıvı bölgeye geçerler.

2. Bölge (Ara Bölge): Daha az uçucu reaksiyon bileşenleri ve sürfaktantlar bulunur.

3. Bölge (Yığın Çözelti ortamı): Sadece sıvı bulunur.



Şekil 3.9: Bir Kavitasyon Kabarcığı Üzerinde Sonokimyasal Tepkimelerin Oluştugu Bölgeler.

3.3.4.1. Kavitasyonu Etkileyen Faktörler

Dış parametrelerin kavitasyon üzerindeki büyük etkisi ve sonokimyasal reaksiyonların olması için kavitasyonun gerekli olması, kavitasyonu etkileyen faktörlerin anlaşılması için önemlidir. Kavitasyona etki eden parametreler şunlardır [Thompson et al., 1999], [Edecan, 2006]:

Frekans: Yayının frekansı arttığında gerilme fazı kısalması ile;

- sistemdeki kavitasyon miktarının eşitliğini sürdürmesi için yayının gücünün artması gerekir. Yine aynı etkinin devam etmesi için yüksek güç ve frekans gerekir.
- ultrasonic frekans MHz alanına yükseltilirse sıvıdaki kavitasyon ürünü azalır.

Çözücü Viskozitesi: Sıvıdaki boşlukların biçimleri ve buhar dolu mikro kabarcıklar sıvıya etki eden gerçek korozyon kuvvetleri yine gerilme alanında negatif basınç gerektirirler. Kuvvetler büyük olduğunda viskoz sıvılarda kavitasyon oluşumu zorlaşır.

Çözücü Yüzey Gerilimi: Kullanılan düşük yüzey gerilimli çözücüler kavitasyon eşiğinde azalmaya sebep olurlar.

Çözücü Buhar Basıncı: Düşük buhar basıncı bir çözücüde kavitasyona sebep olmak çok zordur. Bunun için daha uçucu çözücülerdeki kavitasyonu kolaylaştırmak gerekir.

Sıcaklık: Atmosfer sıcaklığının artırılmasıyla buhar basıncı artar ve bundan dolayı kolay kavitasyon, fakat daha düşük şiddetli çökme sağlanır. Diğer bir faktör ise yüksek sıcaklıklarda çözücünün kaynama noktasına yaklaşırken aynı zamanda çok sayıda kavitasyon kabarcıkları oluşur. Bunlar ses iletimine bir engel gibi davranır ve sıvı ortamına giren ultrasonik enerjinin etkisini azaltır.

Dış Basınç: Dış basıncı artırmak, kavitasyon oluşumu için daha fazla ultrasonik enerjiye ihtiyaç vardır. Yani dış basıncı artırmak kavitasyonun yoğunluğunu artırır ve sonuç olarak sonokimyasal etki artar.

Yoğunluk: Sonikasyonun yoğunluğu direk olarak ultrasonik kaynağın titreşiminin genişliğine bağlıdır. Genelde, yoğunluktaki artış sonokimyasal

etkilerdeki artışı sağlar, fakat sistemdeki ultrasonik enerji girdisi belirsiz olarak üç sebepten dolayı artmaz. Bunlar;

- Sonikatörde kullanılan transducer boyutsal değişimlerin artışıyla bozulacak ve maddeyi kıracaktır.
- Yüksek titreşimsel genişlikte ultrases kaynağının tam devir boyunca sıvı ile teması sürdürülmez ve bu durum kaynaktan ortama güç transferinin veriminde büyük bir düşüşe sebebiyet verir.
- Büyük miktarda ultrasonik güç sistemine girdiğinde çözeltide çok sayıda kavitasyon kabarcıkları meydana gelir. Bunların çoğu birleşerek büyürler ve daha kararlı kabarcıklar oluştururlar. Buda sıvı içerisindeki ses enerjisinin yolunu nemlendirerek sonokimyasal etkiler vermek üzere çöken bir çok küçük kabarcıklar meydana getirir.

Sesin Azalması: Ortam içerisinde çeşitli sebeplerden dolayı sesin yoğunluğu azaltılır. Azalmanın boyutu frekansla ters orantılıdır. Bu saf su içerisinde ses azalması örneğiyle açıklanabilir. 118 kHz deki sesin yoğunluğu suyun 1 km ötesindeki mesafede yarı değerine geriler. 20 kHz ses için aynı yoğunluk azalmasını sağlamak için daha fazla uzaklığa ihtiyaç vardır.

Oluşum şekillerine göre kavitasyon dörde ayrılır [Gogate et al., 2004a]:

Akustik kavitasyon: Ses ötesi dalgaların; su, organik çözücü, sıvı helyum gibi akışkanlara verilmesiyle [Suslick, 1988] ortamda oluşan kabarcıkların büyümesi ve aniden parçalanması [Adewuyi, 2001] ve büyük miktarda enerji açığa çıkması olayıdır [Gogate et al., 2004a]. Yığın çözeltide kimyasal değişimleri sağlayan kavitasyondur.

Akustik kavitasyonu oluşturmak için kullanılan ekipmanlar çok frekanslı/çok dönüştürücülü ve tek frekanslı olarak sınıflandırılabilir. Çok frekanslı /çok dönüştürücülü ekipmanlar tek frekanslı ekipmanlara göre daha yararlı olmaktadır. Ultrasonik çubuk (prob) ise radyal yönde titreşim sağlaması nedeniyle daha geniş alanlara etki etmekte ve gelecekte büyük ölçekli çalışmalarda kullanıma potansiyel oluşturmaktadır [Gogate et al., 2004a].

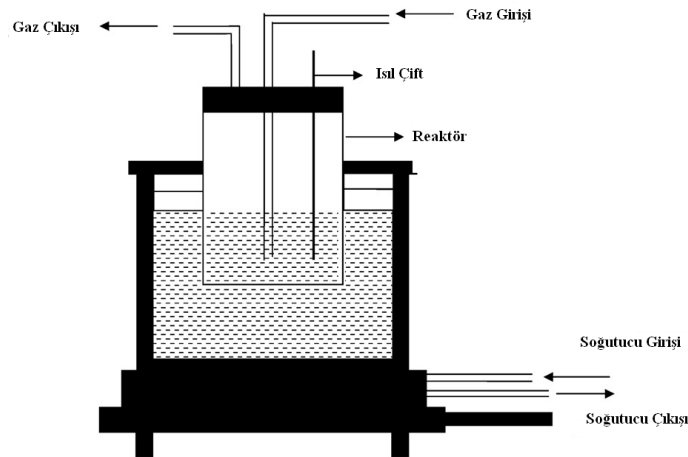
Hidrodinamik kavitasyon: Orifis, vana, ventüri gibi hidrolik aygıtların kullanılmasıyla sıvının geçtiği yerlerin sıkıştırılmasıyla oluşan kavitasyondur. Yığın çözelti içerisinde kimyasal değişimlere yol açmaktadır [Gogate et al., 2004a].

Optik ve tanecik kavitasyon: Yığın çözeltide kimyasal değişim meydana getiremeyen ve tek kabarcıktan ibaret olan kavitasyondur [Gogate et al., 2004a].

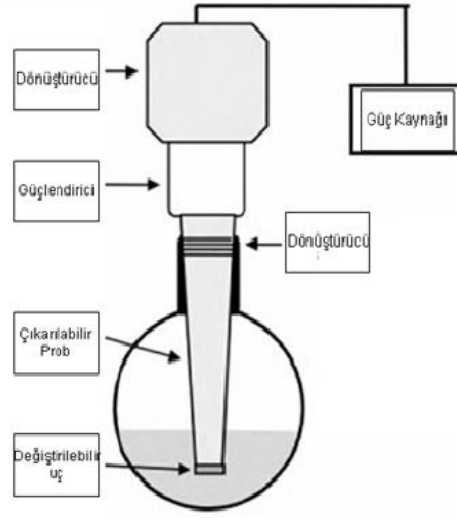
3.3.5. Ultrasonik Prob ve Ultrasonik Banyo

Ses dalgasını ortama yaymak için elektrik enerjisinden ses üreten cihazlar kullanılır. Belirli bir frekansla çalışan bu cihazlar (endüstriyel kullanım için genellikle 20-50 kHz dir) alternatif akımı, bir dönüştürücü sayesinde mekanik titreşimlere dönüştürürler. Genel anlamda bu cihazlar etkilerine ve kullanım alanlarına göre ultrasonik prob (Şekil 3.11) ve ultrasonik banyo (Şekil 3.10) olarak adlandırılmaktadır. Birçok çalışmada ultrasonik banyoların kullanıldığı görülmektedir. Bunun sebebi, ses dalgalarının sıvı ortama daha homojen yayılabilmesi ve sistemin özel bir adaptasyon gerektirmemesidir. Bu uygulamanın dezavantajı ise, sadece sabit frekansta çalışabilmesi, prob uygulamalarına göre daha az akustik şiddet uygulanabilmesi ve zayıf sıcaklık kontrolüdür [Mason et al., 2002].

Prob uygulamalarında, kayıp olmaksızın yüksek enerjinin ortama aktarılması, kontrol edilebilir enerji aktarımına bağlı olarak ultrases gücünden daha etkin faydalanmanın mümkün olması bu sistemi avantajlı kılmaktadır. Prob uygulamasında sabit frekans, sıcak kontrolünün çok zor olması, radikallerin oluşum ihtimali ve metalik yüzeylerde erozyon oluşumuna bağlı olarak metal kontaminasyonu sebebi ile kullanım dezavantajlı olmaktadır [Mason et al., 2002]. Prob uygulamalarında akustik şiddet, prob tipine ve çapına bağlı olarak değişmektedir. Ayrıca sıcaklık kontrolü ve prob ısınmalarının önlenmesi için puls uygulamalarda yapılmaktadır.



Şekil 3.10: Ultrasonik banyo.



Şekil 3.11: Prob uygulaması.

3.3.6. Sonokimyasal Reaksiyonların Temelleri

Sonokimyasal tepkimeler, sisteme ses ötesi dalgalar verilerek gerçekleştirilen tepkimelerdir. Ses ötesi dalgaların kimyasal tepkimelere etkisi fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki şekildedir. Ses ötesi dalgaların fiziksel etkileriyle katalizörün aktifliğini artırarak tepkimenin yürüyüşünü daha verimli hale getirmektedir. Ses ötesi dalgaların kimyasal etkileri ise, kavitasyon sırasında oluşan reaktif radikal bileşenlerin oluşumu nedeniyle reaksiyon hızının artması şeklinde açıklanmaktadır [Adewuyi, 2001].

Ses ötesi dalgalar sıvı fazlı homojen sistemlerde kavitasyon olayını meydana getirerek akustik mikroyakım veya çok küçük şeklindeki girdaplara neden olmakta, böylece yığın çözeltinin kütle ve ısı aktarımını artırmakta ve hız gradyeni yaratarak kesme gerilimiyle sonuçlanmaktadır. Heterojen sistemlerde ise kavitasyonun mekanik etkileri görülmektedir. Kabarcık ile yığın çözelti ara yüzeyinde kabarcıkların asimetrik parçalanmasını sağlayarak, mikrojet şeklinde erozyon oluşturmaktadır.

Şimdiye kadar bahsedilen bu kimyasal olayları açıklamak için 4 teori önerilmektedir. Bu teoriler (1) sıcak-nokta teorisi, (2) elektrik teorisi, (3) plazma yük dağılımı teorisi ve (4) süperkritik teori şeklinde sıralanabilir. Bunlar prolitik bozunma, hidroksil radikal oksidasyonu, plazma kimyası ve süperkritik su

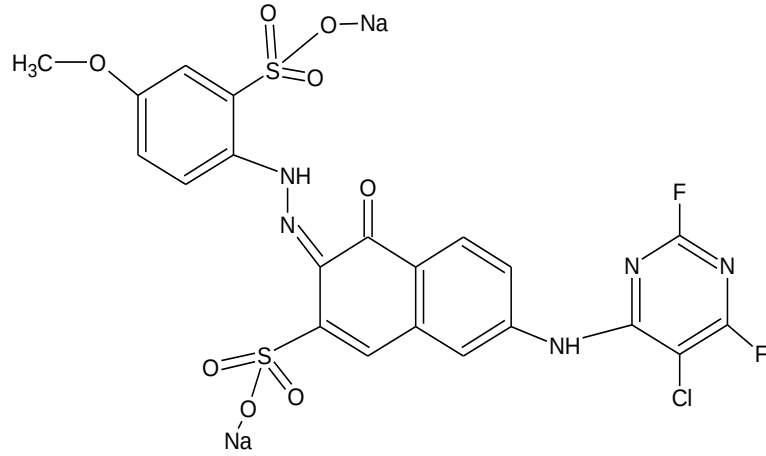
oksidasyonu gibi bazı aktivitelerin oluştuğunu ne sürmektedir. Sıcak-nokta teorisi, oluşan kabarcıkların şiddetle parçalanması esnasında noktasal olarak basıncın 1000 atmosferi üzerinde ve sıcaklığın yaklaşık 5000 K olduğundan bahsetmektedir. Elektrik alan teorisinde sınır koşullarda yoğun elektrik alan yüzünden parçalanma ile birlikte aşırı uçta (extreme) koşullar meydana gelmektedir. Kabarcık oluşumu ve parçalanması esnasında ciddi bir elektrik alan gradyeni oluşmaktadır. Bunlar bağların kırılmasını ve kimyasal aktivitenin artmasını sağlamaktadır. Plazma teorisinde, elektrik alan teorisinde olduğu gibi yoğun elektriksel alandan dolayı aşırı uçta (extreme) koşullar meydana gelmekte ve gerçek bir i patlamanın gerçekleşmediği vurgulanmaktadır. Kavitasyon kimyasının esası parçalanmış, bir parçalanma prosesiyle oluşan korona-tipi akıma benzetilmektedir. Sonokimya ile korona kimyası arasında pek çok benzerlik olması bu fikri desteklemekte ve kabarcıklar içinde mikrop plazmaların oluşturması bu görüşleri desteklemektedir. Süperkritik teori, kabarcık-çözelti ara yüzeyinde bir tabakanın var olduğunu ileri sürmektedir ve burada sıcaklık ve basınç suyun kritik koşullarının (647 K, 22.1 MPa) stnde olabilmekte ve fiziksel zelikler gaz ile sıvı arasında yer almaktadır. Sonolitik olarak oluşan kavitasyon kabarcıklarının parçalanması sırasında süperkritik su elde edilmektedir [Adewuyi, 2001].

Genellikle, sonokimyanın çevresel konularında pek çok alışma “Sıcak-nokta” kavramını kabul ederek deney sonuçlarını açıklamaktadır. Kullanılan giderim yöntemleri tek başına yeterli olmayabilir. Bu amaçla bir veya daha fazla yöntem bir araya getirilerek etkin bir giderim sağlanmaya çalışılır. Bu yöntemler bileşik yada hibrit yöntemler adını almaktadır [Gogate et al., 2004b], [Gümüşdere, 2007].

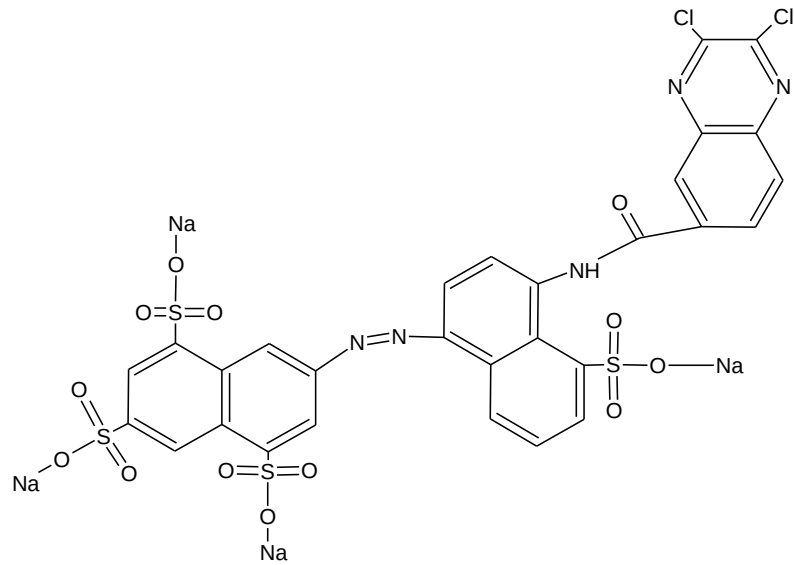
4.MATERYAL VE METOD

4.1.Materyal

Bu çalışmada, reaktif boyar maddelerden Levafix Scarlet E2GA (LSE2) ve Levafix Yellow E-3RL (LYE3) elektrokoagülasyon ve ultrases yöntemlerini kullanarak sulu çözeltilerden giderimleri incelenmiştir. Adı geçen boyalar DyStar firmasından temin edilmiştir. Şekil 4.1(a) ve Şekil 4.1(b)'de reaktif boyar maddelerin moleküler yapısı ve Tablo 4.1'de kimyasal özellikleri gösterilmiştir.



Şekil 4.1(a): Levafix Scarlet E2GA' nın moleküler yapısı.



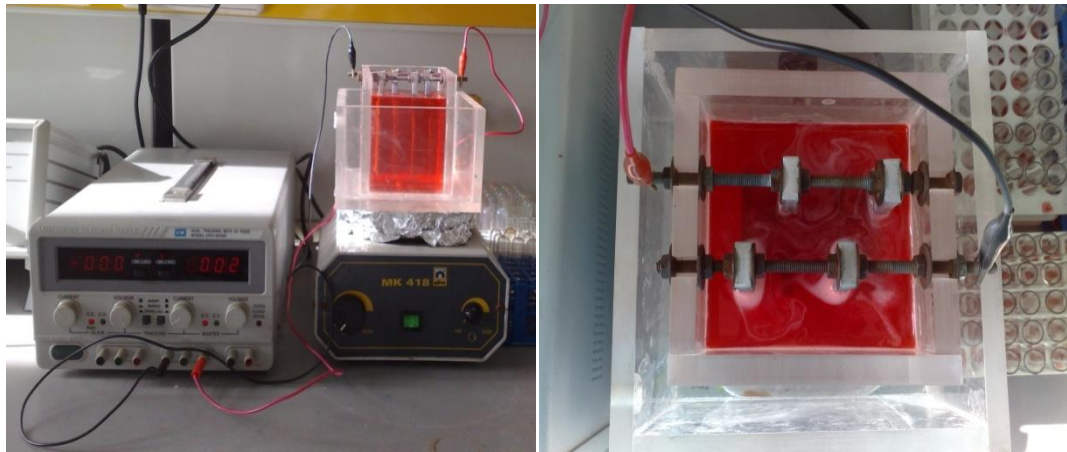
Şekil 4.1(b): Levafix Yellow E-3RL'nin moleküler yapısı.

Tablo 4.1: Boyar maddelerin özellikleri.

Özellikler	Levafix Scarlet E2GA	Levafix Yellow E-3RL
Renk indeksi adı	Reactive Red 123	Reactive Orange 30
pH (100g/L)	6.10	6.30
$\lambda_{\max}$ (nm)	506	401
Molekül ağırlığı (g/mol)	645.91	930.56

4.2. Deney Düzeneği

Tekstil boyar maddelerin sulu çözeltilerden giderimleri iki ayrı proses kullanılarak yapılmıştır. Bunlar sırası ile kesikli deneylerin yapıldığı EC reaktörü Şekil 4.2’de ve US reaktörü Şekil 4.3’de gösterilmiştir. EC prosesinde akım ve voltaj kontrollü dijital bir güç kaynağı (DC Power Supply Model:GPC–6030D) kullanılmıştır.



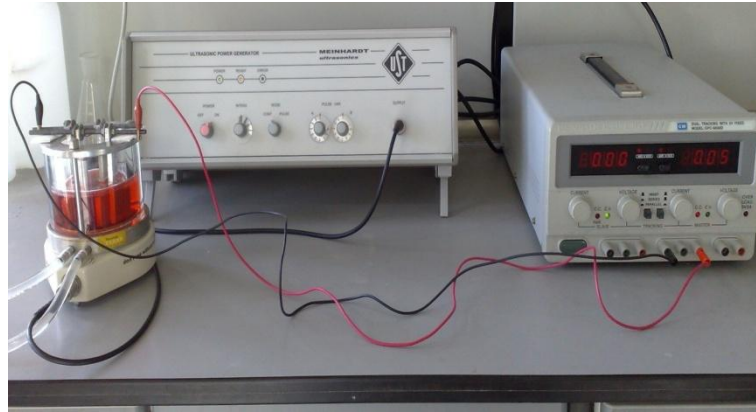
Şekil 4.2: EC deney düzeneği ve EC reaktörün yukarıdan görünüşü.

Karıştırma bir manyetik karıştırıcı (Nüve MK 418) ile sağlanmıştır. Deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. EC deneylerinde kullanılan reaktörün boyutu 115 mm x 90 mm x 90 mm olup Plexiglastan yapılmıştır. EC prosesinde plaka şeklinde 50 mm x 74 mm x 6 mm boyutlarında 4 adet Al elektrot (2 katot ve 2 anot) kullanılmıştır. Elektrotlar arası mesafe 15 mm olarak seçilmiştir. 4 adet elektrot EC reaktörü içerisine yerleştirildikten sonra, monopolar paralel modda güç kaynağına bağlandı. EC reaktörü içerisine 720 mL sentetik boyar madde çözeltisi konuldu. Deneyler 200 rpm hızında yapıldı.

US deneyleri Şekil 4.3’de gösterilen deney düzeneği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. US deneylerinde güç kaynağı olarak Ultrasonic power generator K 8 (Meinhardt, Almanya) kullanıldı. Bu US kaynağı 4 farklı güç seçeneğine sahip olup, deneylerin devamlı ya da pulse modunda yapılmasını sağlar. Ultrases reaktörü olarak Ultrasonic high power bath 5/805/T (Meinhardt, Almanya) kullanıldı. Reaktörünün tabanı titanyumdan yapılmış olup (5 cm çapında), reaktör iç içe geçmiş çift camdan yapılmıştır (soğutma-ısıtma özelliği). Reaktör hacmi 346 cm³’tür. Ayrıca deney sıcaklığını sabit tutmak amacıyla peltier cihazıyla beraber kullanılmıştır.



Şekil 4.3: US deney düzeneği ve US reaktörün yukarıdan görünüşü.



Şekil 4.4: EC-US ikili prosesi deney düzeneği.

US deneylerinde her bir ultrases banyosunda 170 mL çözelti kullanılmıştır.

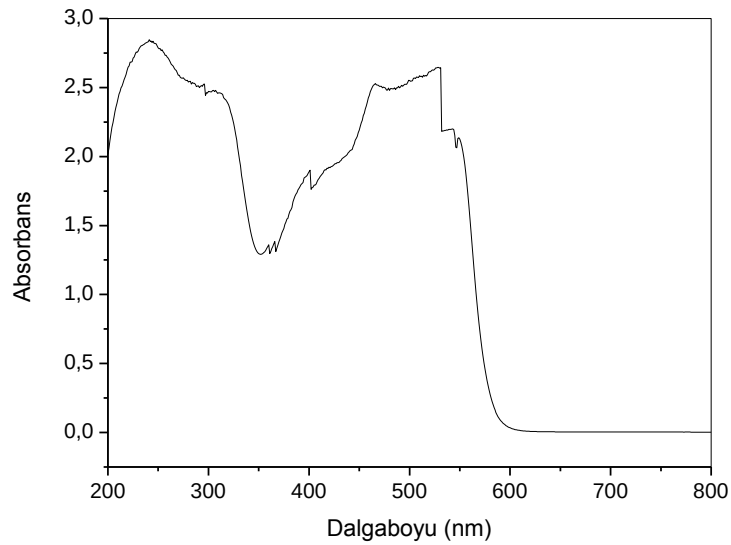
US-EC ikili prosesinde plaka şeklinde 30 mm x 30 mm x 4 mm boyutlarında 4 adet Al elektrot kullanılmıştır. 4 adet Al elektrot US reaktörü içerisine konulduktan

sonra, monopolar paralel modda güç kaynağına bağlandı. US reaktörü içerisine hazırlanan sentetik boyar madde çözeltisinden 170 mL konuldu.

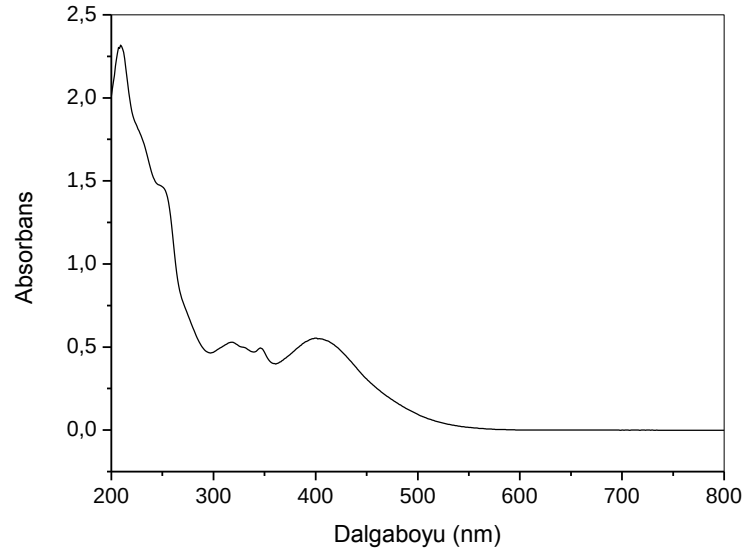
4.3. Analitik Metot

4.3.1. Boya Konsantrasyonunun Belirlenmesi

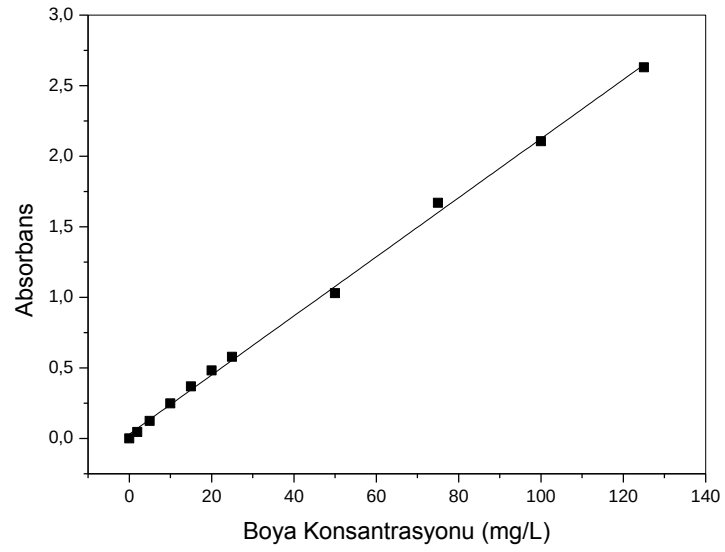
Çalışmalarda kullanılan boya çözeltileri (LSE2 ve LYE3) saf su ile hazırlanmıştır. LSE2 ve LYE3 boyalarının maksimum dalga boyları UV-Vis Spektrofotometrede 200-800 nm arasında tarama yapılarak bulundu (T80+ UV-VIS Spectrometer PG Instrument Ltd, İngiltere). Her iki boyanın sonuçları Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’da verilmiştir. Her bir boyar maddede çalışma grafiğini oluşturmak için boyar madde konsantrasyonları 0-200 mg/L arasında hazırlandı ve sonuçlar Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de gösterilmiştir.



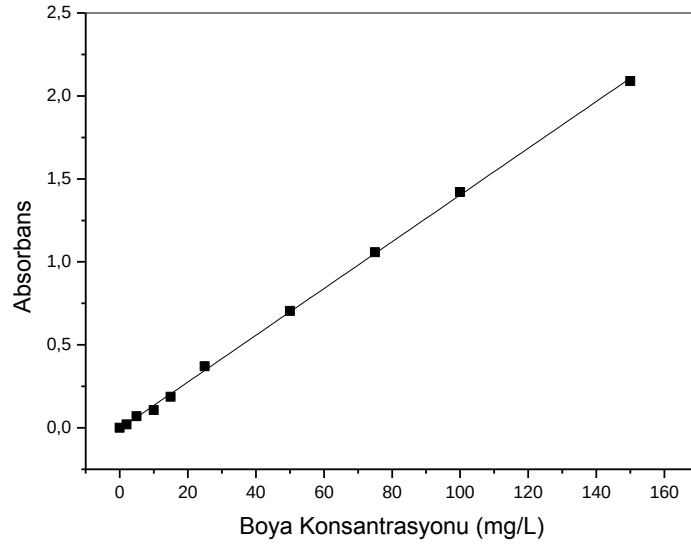
Şekil 4.5: LSE2’nin 200-800 nm arasındaki absorbanısı.



Şekil 4.6: LYE3'ün 200-800 nm arasındaki absorbanısı.



Şekil 4.7: LSE2 Absorbans-Konsantrasyon arasındaki kalibrasyon eğrisi
($Abs = 0.03082 + 0.02094x$; $R^2 = 0.996$).



Şekil 4.8: LYE3 Absorbans-Konsantrasyon arasındaki kalibrasyon eğrisi (Abs = -0.0058+0.01409x; R²=0.999).

EC ve US deneylerinde belli zaman aralıklarında alınan numunelerin konsantrasyonları çalışma grafiği kullanılarak belirlenmiştir. Yüzde boyar madde giderme verimi, R_e aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\%R_e = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (4.1)$$

Bu eşitlikte C_0 ve C_t sırasıyla başlangıç ve herhangi bir t anındaki boyar madde konsantrasyonunu ifade etmektedir.

4.3.2. Anot Çamuru Analizleri

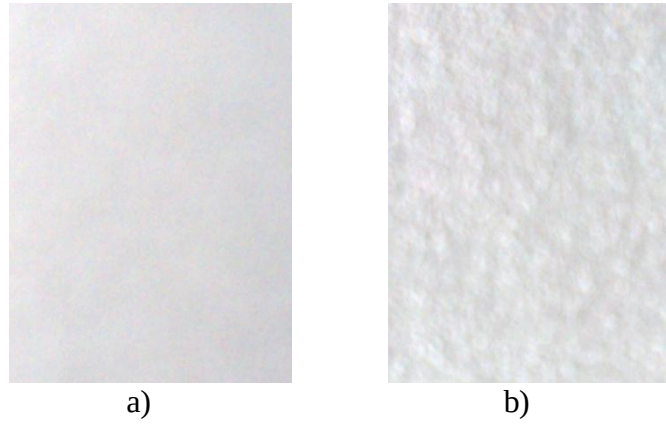
EC deneyleri sonrasında EC reaktörde biriken floklar 0.45 µm Millipore Membran filtreden süzildükten sonra, 24 saat süreyle 105 °C’de etüv içerisinde (Memmert, Almanya) kurutuldu ve anot çamuru karakterizasyonu için, toz x-ışını difraksiyonu (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılım X-ışını analiz (EDAX) cihazları kullanıldı.

4.4.Deneysel İşlemler

Al elektrotlar, EC reaktörüne yerleştirildikten sonra reaktör içerisine 720 mL boya çözeltisi konuldu. Güç kaynağı üzerinde istenen akım-voltaj ayarlanması yapıldı. Deney esnasında belli zaman aralıklarda cam pipet yardımıyla numuneler alındı, süzgeç kâğıdından süzildükten sonra UV-Vis ile absorbans değerleri belirlenerek konsantrasyonları hesaplandı. Elektrokoagülasyon esnasında hidrojen gazı yardımıyla oluşan floklar reaktörün üst kısmında toplanmış olup, net bir katı-sıvı ayırımı gözlenmiştir.

EC sırasında elektrotların yüzeylerinde pasifleşme olma ihtimali vardır (Şekil 4.9). Elektrotlarda oluşan pasifleşme akım geçişini azaltarak reaksiyon süresinin artmasına neden olmaktadır. Bu etkiyi ortadan kaldırmak için her deneyden sonra elektrot yüzeyleri önce deterjan ile yıkanıp, ardından 100 mL HCl çözeltisi (35%) ve 200 mL Hekzametilentetramin (Merck) sulu çözeltisinin (2.80%) karıştırılması ile elde edilen elektrot yıkama çözeltisi [Do et al., 1994] ile muamele edilip, durulama işleminden sonra, etüvde 100°C’de kurutulmuştur. Elektrotlar desikatörde 20 dk bekletildikten sonra tartma işlemleri yapılmıştır.

pH ayarlaması için HCl (Sigma-Aldrich) ve NaOH (Sigma-Aldrich) çözeltileri kullanılmıştır. İletkenlik ayarlaması için NaCl ve saf su kullanılmıştır.



Şekil 4.9: Elektrot yüzeyinde elektrokoagülasyon a) öncesi ve b) sonrasında görülen değişimler.

4.4.1.Kullanılan Eşitlikler

Akım Yoğunluğu: Akım yoğunluğu aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır:

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

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

Akım Verimi: Anotta çökecek maddenin mol miktarı elektrolizde Faraday kanunuyla hesaplanır ve m ile gösterilir.

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

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

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

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

MA : Molekül ağırlığı (Alüminyum için 26.982 g, Demir için 55,84 g) 'dır.

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

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

Toplam Çözünen Alüminyum Miktarı, M_T : Toplam çözünen Al miktarı aşağıdaki formül ile hesaplanır:

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

M_K : Pratikte katot elektrottaki çözünme miktarı (g)'dır.

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

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

Burada; E : Elektrik enerjisi (Wh), V : Volt, I : Akım şiddeti (A), t : Zaman (saat)' tir.
 $Faraday/m^3$: Faraday aşağıdaki formül ile hesaplanır:

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

Burada; I : Akım şiddeti (Amper), t : Zaman (sn), v : Elektrolit hacmi (m^3), F : Faraday sabiti (96485 C mol^{-1})

kWh / kg Boya Hesaplaması:

$$\frac{KWh}{KgBoya} = \frac{I \cdot V \cdot t}{C_o \cdot (0.01R_e\%) \cdot v} \quad (4.9)$$

Burada; I : Akım Şiddeti (Amper), V : Volt, t : Zaman (Saat), C_o : Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L), R_e : Giderim verimi, v : Elektrolit hacmi (L)

Bu çalışmada grafikler çizilmesinde ve verilerin korelasyonunda Microsoft Office Excel programı kullanılmıştır.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada reaktif tekstil boyalarından LSE2 ve LYE3'ün sulu çözeltilerinden alüminyum elektrot kullanarak elektrokoagülasyon, ultrases ve elektrokoagülasyon-ultrases ikili prosesleriyle giderimleri araştırılmıştır. Optimum giderim şartlarının belirlenmesi amacıyla elektrokoagülasyon prosesinde pH, iletkenlik, akım yoğunluğu, zaman ve başlangıç boyar madde konsantrasyonu gibi parametrelerin boyar maddelerin giderimi üzerine etkileri incelenmiştir. Ultrases ve elektrokoagülasyon-ultrases ikili sisteminde ise farklı güç ve zaman parametrelerinin giderim verimliliği üzerine etkileri de araştırılmıştır. Deneylerden elde edilen sonuçlara göre optimum giderme şartlarında işletme maliyetleri EC prosesi için hesaplanmıştır.

5.1. Levafix Scarlet E2GA'nın Sulu Çözeltilerden Giderimi

5.1.1. Levafix Scarlet E2GA'nın Sulu Çözeltilerden Elektrokoagülasyon İle Giderimi

Bu kısımda boyar madde giderimine etki eden parametreler incelenmiştir.

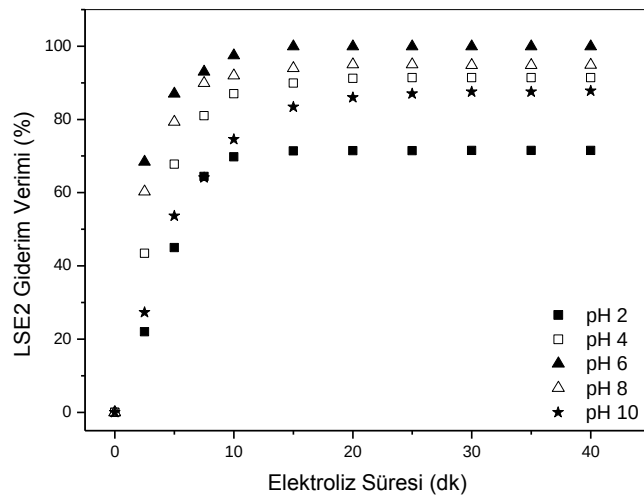
5.1.1.1. Boyar Madde Giderimi Üzerine pH'ın Etkisi

Elektrokoagülasyonda en önemli parametrelerden biri pH'dır [Lin et al., 1997], [Do et al., 1994], [Mollah et al., 2004], [Daneshvar et al., 2003]. Çünkü; pH, ortamda oluşan eletrolitik reaksiyonları direkt olarak etkilemektedir. Elektrokoagülasyon için metal hidroksillerin oluşumunda pH birinci dereceden etkilidir. Giderim verimleri başlangıç pH'sına bağlı olduğu kadar son durumdaki pH değerlerine de bağlıdır [Casillas et al., 2007].

Farklı pH'larda LSE2 çözeltileri hazırlanıp, EC prosesi ile giderimleri yapılmıştır. pH 2-10 aralığında, akım yoğunluğu 1 A/m^2 , iletkenlik 2 mS/cm , 50 mg/L LSE2 ve 200 rpm sabit karıştırma hızında pH deneyleri yapılmıştır. Deney sonuçları Tablo 5.1 ve Şekil 5.1'de gösterilmiştir.

Tablo 5.1: Elektrokoagülasyonda LSE2 gideriminde pH etkisi.

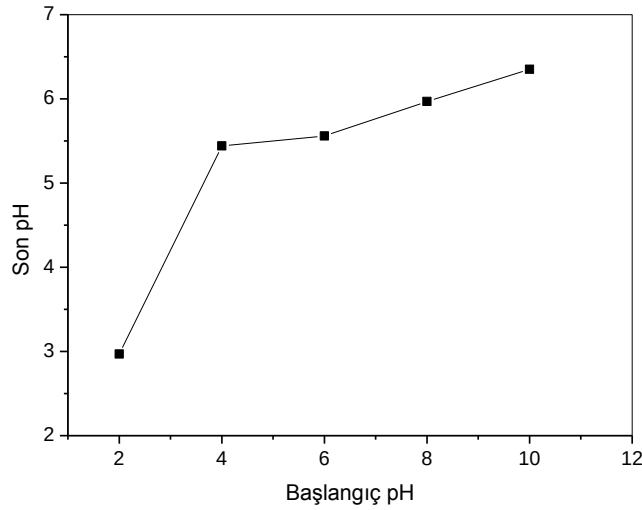
Parametreler	Başlangıç pH Değeri				
	2	4	6	8	10
Akım (A)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Akım Yoğunluğu (A/m ²)	1	1	1	1	1
Voltaj (V)	0.5	0.9	0.6	0.8	1
Boya Konsantrasyonu (mg/L)	50	50	50	50	50
İletkenlik (mS/cm)	2	2	2	2	2
Süre (dk)	40	15	15	15	50
Son pH	2.97	5.44	5.56	5.97	6.35
Karıştırma Hızı (mg/L)	200	200	200	200	200
Akım Verimliliği (%)	1005.81	2026.22	655.54	1907.03	983.9
Çözünen anot miktarı (g)	0.045	0.034	0.011	0.032	0.055
Çözünen katot miktarı (g)	0.015	0.007	0.001	0.024	0.031
Toplam Çözünen Al Miktarı (g)	0.06	0.041	0.012	0.056	0.086
1 m ³ atıksu için harcanan Al (g)	83.33	56.94	16.67	77.78	119.44
Enerji Tüketimi (Wh)	0.00667	0.0045	0.003	0.004	0.0167
Faraday (F/m ³)	0.691	0.259	0.259	0.259	0.864
Boya Giderme Verimi (%)	71.5	91.4	99.9	94.0	87.5
Elektrot Maliyeti (€/m ³)	0.1375	0.0939	0.0275	0.1283	0.1971
Enerji Maliyeti (€/m ³)	0.0007	0.0005	0.0003	0.0004	0.0017
İşletme Maliyet (€/m ³)	0.1382	0.0944	0.0278	0.1287	0.1988
Kg Al/Kg Boya	2.33	1.25	0.33	1.65	2.73
Kg Boya/Kg Al	0.43	0.80	3	0.60	0.37
kWh/kg Boya	0.26	0.14	0.083	0.12	0.53



Şekil 5.1: Başlangıç pH'sının LSE2 giderim verimliliği üzerine etkisi.

Yapılan çalışmalar sonucunda pH'nın renk giderim verimi üzerine önemli bir rol oynadığı belirlenmiştir [Lin et al., 1997], [Mollah et al., 2004]. Tablo 5.1 ve Şekil 5.1'deki verilere bakıldığında giderim verimi %71.5-%99.9 arasında değişmektedir. Giderimde en uygun pH değerinin pH 6 olduğu ve en iyi giderim süresinin 15 dk olduğu gözlenmiştir. Elektrotlardaki toplam çözünme miktarı 0.012-0.086 g arasında değişmektedir. pH 4 ve pH 8 değerlerinde de giderim verimi ve giderim süresi pH 6'nın giderim verimliliği yakın olmasına rağmen toplam çözünme miktarı daha fazla olduğu gözlenmiştir. Ayrıca bu koşullar altında gerçekleşen deneyler sonucunda elektrot ve enerji tüketimi maliyetleri de hesaplanmıştır. pH 2-10 arasında elektrot, enerji ve işletme maliyeti sırasıyla 0.0275-0.1971 €/m³; 0.0003-0.0017 €/m³ ve 0.0278-0.1988 €/m³ olarak değişim göstermektedir. pH 6'da en iyi giderim verimi elde edildiğinden diğer çalışmalar bu pH değerinde yapılmıştır.

Elektrokoagülasyonda başlangıç pH'sı, anot ve katot reaksiyonları ile elektrokoagülasyon üzerine oldukça etki etmektedir ve bu etkiler sonucunda çözeltinin son pH'ında değişimler meydana gelmektedir [Adhoum and Monser, 2004], [Chen et al., 2004], [Mollah et al., 2001].



Şekil 5.2: EC prosesinde son pH ve başlangıç pH'ı arasındaki ilişki.

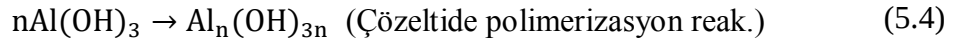
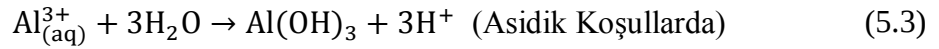
Bu çalışmada başlangıç pH değerleri 2, 4, 6, 8 ve 10 olduğunda son pH değerleri 2.97, 5.44, 5.56, 5.97 ve 6.35 olarak değişmektedir (Şekil 5.2). Başlangıç pH değerleri 8'den küçük olduğunda son pH'lar, başlangıç pH değerlerinden daha

yüksektir ve başlangıç pH'sı 8'den büyük olduğunda ise son pH'lar, başlangıç pH'sından daha küçük değerlere ulaşır [Koby et al., 2003]. Bu sonuç, özellikle bazik ortamda elektrokoagülasyonun pH tamponlanma kapasitesi olduğunu göstermektedir [Chen et al., 2000], [Barrerra Diaz et al., 2006].

pH değişimlerinde kg LSE2 giderimi başına enerji değişimleri de incelenmiştir. Başlangıç pH 2 ve 10 için kg giderilen LSE2 başına kWh enerji tüketimi 0.083 kWh/kg boya ve 0.530 kWh/kg boya olmuştur. pH'ın 2'den 10'a artışında enerji tüketimi yaklaşık %84 kadar artmıştır. Kg LSE2 için en düşük enerji harcaması pH 6'da gözlemlenmiştir.

Elektrokoagülasyon ile giderim anotta ve katotta meydana gelen indirgenme–yükseltgenme tepkimeleri ile meydana gelmektedir. Anotta alüminyum yükseltgenirken, katotta su indirgenmektedir.

Anotta:



Katotta:



Katotta suyun indirgenmesi sonrası hidrojen oluşumu ve hidroksit iyonlarının artmasıyla pH değeri artar.

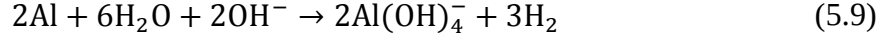
$\text{Al}(\text{OH})_3$ çok yüksek pH'larda amfoterik metal hidroksit özelliğinden dolayı mevcut iyonlarla reaksiyona girerek ortamın pH'sını düşürmektedir.



Elektrokoagülasyonda alüminyum elektrotlar kullanıldığında düşük pH değerlerine sahip çözeltilerin pH'ları, pH 9 değerine kadar artmakta (reaksiyon 5.6).

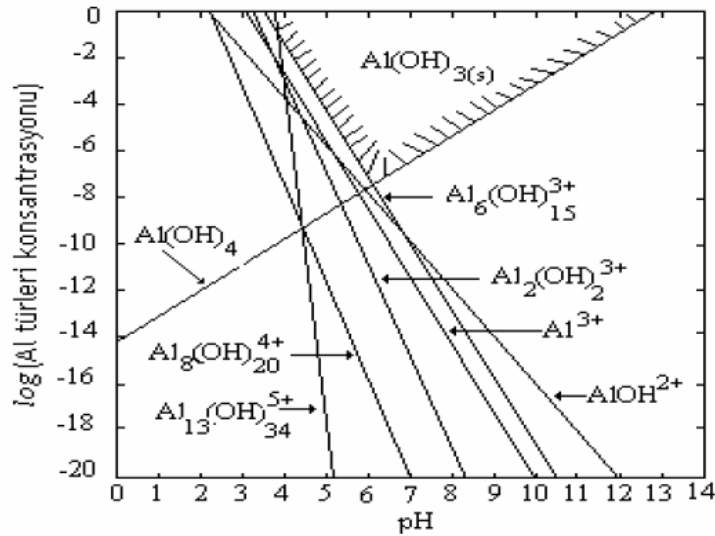
pH 9'un üzerindeki çözeltilerde ise reaksiyon (reaksiyon 5.8) pH 9 değerinde dengelenmektedir.

Elektrokoagülasyonda alüminyum elektrotlarda anotta oluşan elektrokimyasal çözünmenin dışında, suyun indirgenmesi sırasında (reaksiyon 5.6) elektrotlarda özellikle katotta OH⁻ iyonlarının yaptığı kimyasal ataklar sonucunda elektrotlarda kimyasal çözünme meydana gelmektedir [Picard et al., 2000]. Katottaki çözünme;

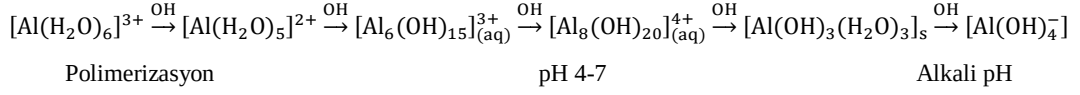
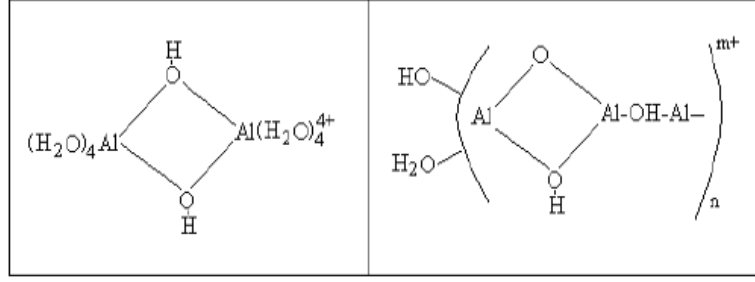


Tablo 5.2: Al³⁺ sulu ortamda oluşan hidroksi kompleks türleri (I: 0, 25°C).

Reaksiyon	Log K
$\text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	-5.02
$2\text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$	-6.27
$6\text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+} + 15\text{H}^+$	-47.00
$8\text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+} + 20\text{H}^+$	-68.70
$13\text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+} + 34\text{H}^+$	-97.39
$\text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$	-23.57
$\text{Al}(\text{OH})_{3(s)} \leftrightarrow \text{Al}_{(aq)}^{3+} + 3\text{OH}^-$	-32.34



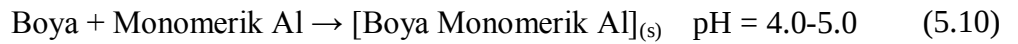
Şekil 5.3: Sulu Ortamda Alüminyum Kompleksleri ve pH İlişkisi.



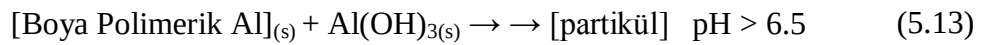
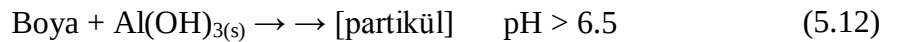
Şekil 5.4: EC’de oluşacak monomerik ve polimerik Al türleri.

Alüminyum elektrotlar kullanılarak elektrolizle açığa çıkan alüminyum iyonları, pH’a bağlı olarak monomerik ve polimerik alüminyum hidroksit kompleks türlerini oluşturur [Benefield et. al., 1982]. Bu kompleksler pH 4-7 aralığında polimerize olma eğilimindedirler. Birçok monomerik ve polimerik alüminyum türleri ortaya çıkmaktadır. En çok bilinen monomerik türler; $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ve en çok bilinen polimerik türler; $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$, $\text{Al}_{12}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$, $\text{Al}_3(\text{OH})_{34}^{5+}$ ’dır [Rebhun et al.,1993], [Mouedhen et al., 2008], [Can et al., 2005], [Koby et al., 2006]. Değişik türlerin oluşma oranları renk giderme prosesinde önemli bir rol oynamaktadır. LSE2 boyarmaddesinin ortam pH’sına bağlı olarak giderim mekanizmasının farklı pH aralıkları için çökelme ve adsorpsiyon şeklinde olduğu düşünülmektedir. Düşük pH aralığında flokülasyonla çökelme, $\text{pH} > 6.5$ olduğu aralıklarda adsorbsiyonla (reaksiyon 5.12 ve 5.13) renk giderimi gerçekleşir [Rebhun et al., 1993], [Picard et al., 2000], [Koby et al., 2003], [Gürses et al., 2002].

Çökelme:



Adsorpsiyon:



Atıksuda asidik ortamda H_2 gazı kabarcıklarının sebep olduğu düzensizlikten dolayı pH artışı olmaktadır. Ayrıca Cl^- , HCO_3^- , NO_3^- ve SO_4^{2-} gibi atık suda bulunan bazı anyonlar $Al(OH)_3$ deki OH^- iyonlarının kısmi yer değiştirmesinden dolayı serbest OH^- iyonlarına dönüşmektedir ve bu durum pH artışına neden olmaktadır [Chen et al., 2000], [Aşkın, 2011].

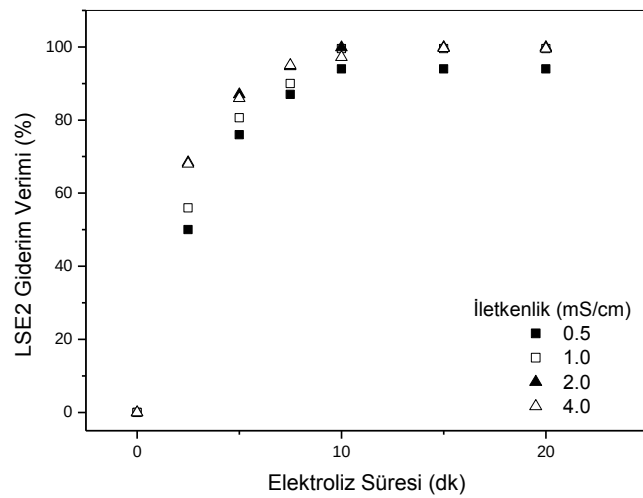
5.1.1.2. Boyar Madde Giderimi Üzerine İletkenliğin Etkisi

Elektrokimyasal prosesleri kullanılarak yapılan giderim çalışmalarında çözelti iletkenliği önemli bir faktördür. Çünkü bu prosesler elektrot yüzeyinden çözeltiye ve çözelti içinde heterojen iyon transfer reaksiyonlarına dayanmaktadır [Koby et al., 2003]. Elektrokoagülasyon deneylerinde optimum iletkenlik değerini belirlemek dolayısıyla giderim verimini arttırmak amacıyla $NaNO_3$, Na_2SO_4 gibi veya $NaCl$, KBr gibi halojenli tuzlar elektrolit olarak giderimi yapılacak kirletici içerisine belli miktarlarda ilave edilmektedir [Koby ve ark., 2003], [Chen, 2004].

Bu çalışmada iletkenliğin giderim verimi üzerine etkisini incelemek amacıyla, LSE2 çözeltisine farklı miktarlarda $NaCl$ ilave edilmiştir. Çünkü, en iyi elektrokoagülasyon performansının $NaCl$ elektrolitiyle sağlandığı gözlenmiştir [Camaselle et al., 2005]. İletkenlik deneyleri; 0.5-4.0 mS/cm aralığında, akım yoğunluğu $1 A/m^2$, pH 6, 50 mg/L LSE2 çözeltisinde ve 200 rpm sabit karıştırma hızında yapılmıştır. Deney sonuçları Şekil 5.5 ve Tablo 5.3’de gösterilmiştir.

Tablo 5.3: Elektrokoagülasyonda LSE2 gideriminde iletkenliğin etkisi.

Parametreler	İletkenlik (mS/cm)			
	0.5	1	2	4
Akım (A)	0.02	0.02	0.02	0.02
Akım Yoğunluğu (A/m ²)	1	1	1	1
Voltaj (V)	1.1	1	0.6	0.8
Boya Konsantrasyonu (mg/L)	50	50	50	50
Başlangıç pH	6.0	6.0	6.0	6.0
Süre (dk)	15	10	15	15
Son pH	5.76	5.32	5.56	5.42
Karıştırma Hızı (rpm)	200	200	200	200
Akım Verimliliği (%)	1787.84	1607.14	655.54	774.7
Çözünen anot miktarı (g)	0.03	0.018	0.011	0.013
Çözünen katot miktarı (g)	0.014	0.009	0.001	0.008
Toplam Çözünen Al Miktarı (g)	0.044	0.027	0.012	0.021
1 m ³ atıksu için harcanan Al (g)	61.11	37.5	16.67	29.17
Enerji Tüketimi (Wh)	0.0055	0.00333	0.003	0.004
Faraday (F/m ³)	0.259	0.173	0.259	0.259
Boya Giderme Verimi (%)	94.0	99.54	99.9	99.65
Elektrot Maliyeti (€/m ³)	0.1008	0.0619	0.0275	0.0481
Enerji Maliyeti (€/m ³)	0.0006	0.0003	0.0003	0.0004
İşletme Maliyet (€/m ³)	0.1014	0.0622	0.0278	0.0485
Kg Al/Kg Boya	1.3	0.75	0.33	0.59
Kg Boya/Kg Al	0.77	1.33	3	1.71
kWh/kg Boya	0.16	0.092	0.083	0.11



Şekil 5.5: İletkenliğin LSE2 giderme verimliliği üzerine etkisi.

NaCl derişiminin giderim verimi üzerine etkisi incelendiğinde tuz miktarı renk giderim veriminde bazı değişimlere yol açtığı gözlemlenmiştir. Çözeltideki NaCl derişimi arttıkça çözeltinin yoğunluğunun artmasına bağlı olarak birim zamanda $Al(OH)_3$ oluşumuna engel olduğu düşünölmektedir. İletkenlik değeri 0.5-4.0 mS/cm aralığında olduğunda, %94-%99.9 arasında LSE2 giderimi elde edilmiştir. İletkenlik artışı 1.0-4.0 mS/cm arasında olduğunda giderme verimi üzerinde herhangi bir etkisi olmamıştır. Fakat 2 mS/cm iletkenlikte işletme maliyeti diğer iletkenliklere göre çok daha düşüktür. Bundan dolayı diğer deneylerde optimum iletkenlik değeri 2 mS/cm olarak alınmıştır. Tuz miktarındaki değişiklik daha önemli olarak enerji miktarında ki değişikliğe yol açmaktadır [Kırbaç, 2010].

Tablo 5.2’de göröldüğü üzere, kg LSE2 giderimi için 0.5 mS/cm ve 2 mS/cm iletkenlikte enerji tüketimi 0.16’dan 0.083 kWh/kg boya düşmektedir. Diğer bir deyişle, enerji tüketimi yaklaşık % 48 azalmıştır.

İletkenlikte elektrot, enerji ve işletme maliyet değeri 0.0275-0.1008 €/m³, 0.0003-0.0006 €/m³ ve 0.0278-0.1014 €/m³ aralıklarında değişmiştir.

Deney sonuçları incelendiğinde en iyi giderimin 2 mS/cm iletkenlikte göröldüğü ve maliyet açısından en ucuz maliyet gerçekleştiği için bu değeri optimum değeri olarak seçilmiştir.

5.1.1.3. Boyar Madde Üzerine Akım Yoğunluğunun Etkisi

Elektrokoagölasyon prosesinde sisteme uygulanacak akım ve aktif elektrot yüzey alanı arasındaki ilişki akım yoğunluğu olarak tanımlanır. Akım yoğunluğunun miktarı, koagölant miktarını, kabarcıkların oluşum hızını, kabarcık boyutunu ve flok oluşumunu etkiler [Mollah et al., 2004], [Chen et al., 2004], [Daneshvar et al., 2006].

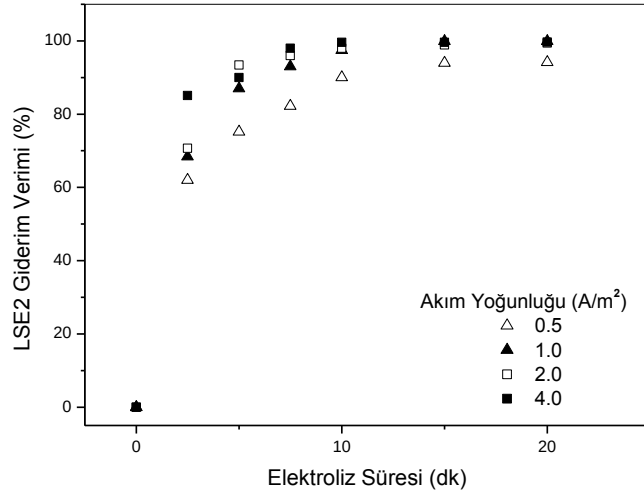
Elektrokoagölasyon prosesinde elektrolit çözelti içerisinde iyon hareketliliği olmasından dolayı akım ve akım yoğunluğu önem kazanmaktadır. Akım yoğunluğunu arttırmak, çözönen elektrot miktarının artması, daha fazla metal hidroksit flokları oluşmasına ve boyar madde giderim veriminin yükselmesine sebep olmaktadır. Belli değeri sonra, fazladan verilen akım yoğunluğu sadece elektrotun pasivize olmasına ve elektrolitin ısınmasına neden olmaktadır [Bensadok et al., 2008]. Katottaki elektrodun pasivizasyona uğraması ile elektrotlar arası iyon transfer verimi düşmekte ve flokların oluşumu azalmaktadır. Sıcaklığın artması ise bu

transferin hızlanması yönünden avantajlı gibi görülsede, sudan ayrılması istenen dispers kolloitlerin çözünmesine ve ayrımının zorlaşmasına sebep olmaktadır [Kırlaroğlu, 2008].

Bu çalışmada akım yoğunluğunun giderim verimi üzerine etkisini incelemek amacıyla, LSE2 çözeltisine farklı değerlerde akım yoğunluğu (0.5-4.0 A/m²), iletkenlik 2 mS/cm, pH 6, 50 mg/L LSE2 ve 200 rpm sabit karıştırma hızı uygulanarak deneyler yapılmıştır. Deney sonuçları Tablo 5.4 ve Şekil 5.6’da gösterilmiştir.

Tablo 5.4: Elektrokoagülasyonda LSE2 gideriminde akım yoğunluğunun etkisi.

Parametreler	Akım Yoğunluğu (A/m ²)			
	0.5	1	2	4
Akım (A)	0.01	0.02	0.04	0.08
Başlangıç pH	6.0	6.0	6.0	6.0
Voltaj (V)	0.8	0.6	1	1.3
Boya Konsantrasyonu (mg/L)	50	50	50	50
İletkenlik (mS/cm)	2	2	2	2
Süre (dk)	20	15	10	7,5
Son pH	5.31	5.56	5.76	5.81
Karıştırma Hızı	200	200	200	200
Akım Verimliliği (%)	1160.71	655.54	982.14	595.77
Çözünen anot miktarı (g)	0.013	0.011	0.022	0.02
Çözünen katot miktarı (g)	0.003	0.001	0.013	0.026
Toplam Çözünen Al Miktarı(g)	0.016	0.012	0.035	0.046
1 m ³ atıksu için harcanan Al(g)	22.22	16.67	48.61	63.89
Enerji Tüketimi (Wh)	0.00267	0.003	0.00667	0.013
Faraday (F/m ³)	0.173	0.259	0.345	0.518
Boya Giderme Verimi (%)	94.8	99.9	99.6	99.6
Elektrot Maliyeti (€/m ³)	0.0367	0.0275	0.0802	0.1054
Enerji Maliyeti (€/m ³)	0.0003	0.0003	0.0007	0.0014
İşletme Maliyet (€/m ³)	0.037	0.0278	0.0809	0.1068
Kg Al/Kg Boya	0.47	0.33	0.98	1.28
Kg Boya/Kg Al	2.13	3	1.02	0.78
kWh/kg Boya	0.078	0.083	0.186	0.36



Şekil 5.6: Akım yoğunluğunun LSE2 giderim verimliliği üzerine etkisi.

Akım yoğunluğu 0.5-4.0 A/m² olduğunda, LSE2'nin sulu çözeltilerden giderim verimi %94.8-%99.6 arasında değişmektedir. Şekil 5.4'den görüldüğü gibi akım yoğunluğu arttıkça boyar madde giderim veriminde düzenli küçük aralıklarla artış gözlenmiştir. Akım yoğunluğunun artması giderme süresinin kısalmasında rol oynamaktadır. Bu durum, işletme maliyetinin akım yoğunluğu veriminin artmasıyla ters orantılı olduğu, diğer bir deyişle, enerji maliyetinin artması işletme maliyetinin artmasına neden olmaktadır.

Akım yoğunluğu değişimlerinde kg LSE2 giderimi başına enerji değerleri incelendiğinde yaklaşık %78 enerji artışına karşılık geldiği hesaplanmıştır.

Elektrokoagülasyon prosesinde anottaki elektrokimyasal çözünmenin (Faraday yasası) yanı sıra reaktördeki proses kimyasına bağlı olarak katodik çözünme de gözlenebilir [Eyvaz et al., 2009]. Faraday yasasında akım yoğunluğu ile ilişkili olarak anot veriminin %100'ün üzerinde çıkması katotta da çözünme olduğunu göstermektedir. Normal koşullarda anot elektrotlarda metalik çözünme ve katot elektrotlarda ise H₂ gaz çıkışı gözlenmektedir. Alüminyum elektrotları kullanan araştırmacılar katotta kısmi bir çözünme olayının olduğunu gözlemlemiş olmalarına rağmen bu durumu elektrokimyasal prosesle açıklamak oldukça zordur. Elektrokoagülasyonda meydana gelen reaksiyonlar ile suyun indirgenmesi esnasında oluşan hidroksil iyonlarının katot elektrotlar üzerinde bir kimyasal etki yapmaktadır. Bu durum Al elektrot olarak kullanıldığında yukarıda ifade edilen (5.9) reaksiyon

oluşmaktadır. EC ile tekstil atıksularının gideriminde Al elektrotlar kullanılarak renk giderme ve katotlarda çözünmenin olduğu; bu çözünmenin asidik ortamda çok az, pH 7.0-9.0 arasında en fazla, pH>9.0'da ise az olduğu görülmüştür (Lin and Peng, 1994). Bu durumun nedenleri; (a) asidik durumda çok az olması, katotta ki OH⁻ iyonlarının pH nötralizasyonunda kullanılması, (b) pH 7.0-9.0 arası ortamda en çok olması, katottaki OH⁻ iyonlarının pH nötralizasyonunda kullanılmaması, (c) >pH 9.0 ortamda az olması, katottaki OH⁻ iyonlarının bir kısmının reaksiyonunda kullanılması (5.8) şeklinde ifade edilmiştir Katodik çözünmenin sebeplerinden biride katot yüzey alanı ve dolayısıyla katodik akım yoğunluğudur [Koby ve ark., 2008]. 2000 yılında Picard ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada katotta deneysel olarak oluşan H₂ gazı miktarı ile Faraday'ın ikinci kanunu kullanılarak teorik H₂ miktarı hesaplanarak karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada Picard ve arkadaşları hidrojen oluşumunun iki reaksiyona bağlı olduğunu gözlemlemiştir. Toplam H₂ oluşumu aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir [Picard T. et al., 2000], [Aşkın, 2011]:

$$H_2(\text{toplam}) = H_2(\text{elektrokimyasal}) + H_2(\text{kimyasal}) \quad (5.14)$$

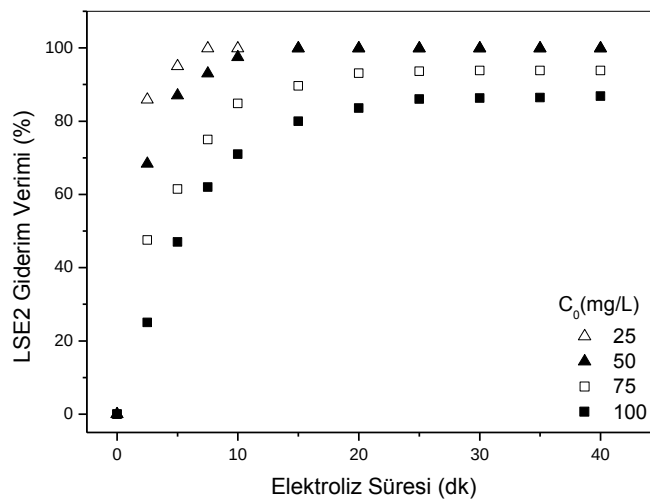
Akım yoğunluğu 0.5-4.0 A/m² aralığında olduğunda, elektrot, enerji ve işletme maliyet değerleri sırasıyla 0,0275-0,1054 €/m³, 0,0003-0,0014 €/m³ ve 0,0278-0,1068 €/m³ değişmektedir.

5.1.1.4. Boyar Madde Üzerine Boya Konsantrasyonu Etkisi

Bu çalışmada boya konsantrasyonunun giderim verimi üzerine etkisini incelemek amacıyla, farklı konsantrasyonda LSE2 çözeltileri hazırlanmıştır. Boya konsantrasyonu deneyleri; 25-100 mg/L LSE2, iletkenlik 2 mS/cm, pH 6, 1 A/m² ve 200 rpm sabit karıştırma hızında yapılmıştır. Deney sonuçları Tablo 5.5 ve Şekil 5.7' de gösterilmiştir.

Tablo 5.5: Elektrokoagülasyonda LSE2 gideriminde boya konsantrasyonu etkisi.

Parametreler	Boya Konsantrasyonu (mg/L)			
	25	50	75	100
Akım (A)	0.02	0.02	0.02	0.02
Akım Yoğunluğu (A/m ²)	1	1	1	1
Voltaj (V)	0.9	0.6	0.9	0.9
Başlangıç pH	6.0	6.0	6.0	6.0
İletkenlik (mS/cm)	2	2	2	2
Süre (dk)	7.5	15	35	40
Son pH	5.56	5.56	5.81	5.3
Karıştırma Hızı	200	200	200	200
Akım Verimliliği (%)	2622.17	655.54	587.48	290.57
Çözünen anot miktarı (g)	0.022	0.011	0.023	0.013
Çözünen katot miktarı (g)	0.005	0.001	0.023	0.014
Toplam Çözünen Al Miktarı (g)	0.027	0.012	0.046	0.027
1 m ³ atıksu için harcanan Al (g)	37.5	16.67	63.89	37.5
Enerji Tüketimi (Wh)	0.00225	0.003	0.0105	0.012
Faraday (F/m ³)	0.129	0.259	0.605	0.690
Boya Giderme Verimi (%)	99.9	99.9	93.8	86.8
Elektrot Maliyeti (€/m ³)	0.0619	0.0275	0.1054	0.0619
Enerji Maliyeti (€/m ³)	0.0002	0.0003	0.0011	0.0013
İşletme Maliyet (€/m ³)	0.0621	0.0278	0.1065	0.0632
Kg Al/Kg Boya	1.5	0.33	0.91	0.43
Kg Boya/Kg Al	0.67	3	1.1	2.3
kWh/kg Boya	0.125	0.083	0.207	0.193



Şekil 5.7: Farklı boya konsantrasyonunun LSE2 giderim verimliliği üzerine etkisi.

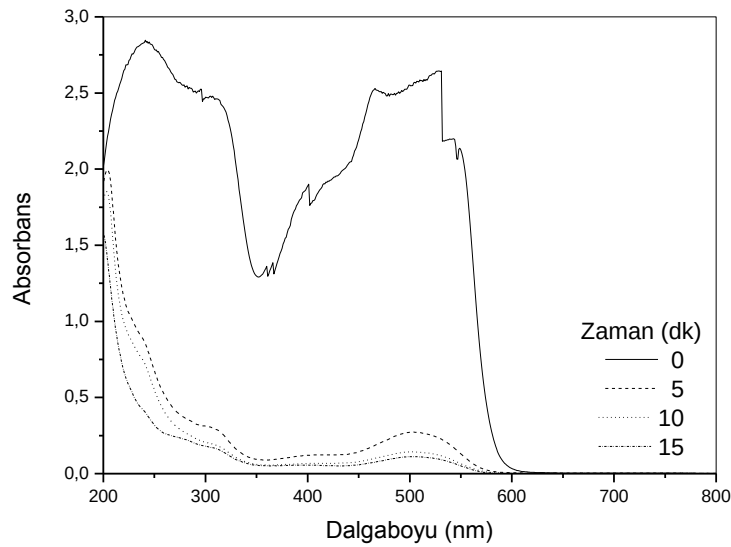
Tablo 5.5 ve Şekil 5.7’de görüldüğü gibi boya konsantrasyonu artıkça giderim verimi azalmış ve giderim süresi artmıştır. Bu durumda enerji maliyeti artmıştır. Farklı boya konsantrasyonlarında kg LSE2 giderimi başına enerji değişimi incelendiğinde, 25 mg/L’den 100 mg/L’ye kadar yaklaşık %35 enerji tüketiminin arttığı gözlenmiştir.

Boya konsantrasyonu deneylerinde elektrot, enerji ve işletme maliyeti sırasıyla 0.0275-0.1054 €/m³, 0.0002-0.0013 €/m³ ve 0.0278-0.1065 €/m³ aralığında değişmektedir.

5.1.1.5. Boyar Madde Üzerine Zamanın Etkisi

Zaman elektrokoagülasyon ile giderimde önemli parametrelerden biridir. Giderimde önemli role sahip metal hidroksitlerinin oluşması için yeterli elektrokoagülasyon süresine ihtiyaç vardır. Yeterli süre sağlanmadığı takdirde çözünmüş elektrot materyali ve oluşan koagülantlar suda filtrelenmesi zor olan çamur oluşturabilmektedir. Ayrıca maliyetin artmasına da neden olabilmektedir.

Bu çalışmada zamanın giderim verimi üzerine etkisini incelemek amacıyla, her 5 dk bir numune alınarak UV-Vis da absorbans değerleri okunmuştur. Deney sonuçları Şekil 5.8’de gösterilmiştir.



Şekil 5.8: LSE2 çözeltisinin EC boyunca absorbans spektrumu.

LSE2 çözeltisinin EC öncesi ve sonrasında UV-Vis ile absorbansı ölçülmüştür. EC öncesinde turuncu renkli LSE2 çözeltisi 506 nm de pik vermiştir. EC prosesinde optimum koşullarda belirgin olarak boyarmadde giderimi 10'uncu dakikada başlamış ve en iyi giderim ölçülen absorbans değerlerine bakıldığında %99.9 olduğu 15'ci dakikada görülmüştür.

5.1.2. Levafix Scarlet E2GA'nın Sulu Çözeltilerden Ultrases İle Giderimi

Ultrases, boyarmadde içeren atıksuların giderimde yeni kullanılmaya başlayan fizikokimyasal bir metottur. Bu metot şiddetli kavitasyon olayları sonucunda kısa ömürlü radikal türlerin oluşmasına dayanmaktadır. Kavitasyon, kısa zaman aralıklarında mikrokabarcıkların büyümesi ve parçalanmasıyla, büyük miktarda enerji açığa çıkmasıdır [Siddique et al., 2011].

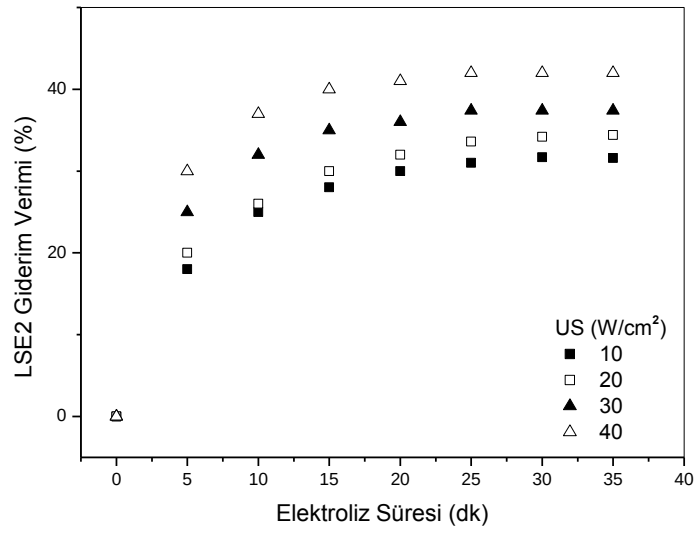
Ultrases sırasında oksijen varlığında, $\cdot\text{O}$, $\cdot\text{OH}$ ve $\cdot\text{OOH}$ gibi reaktif radikaller reaksiyon boyunca oluşur ve atıksuya katılıp, molekülün küçük parçalara ayrılmasını sağlar [Kathiravan et al., 2011].



Bu çalışmada farklı şiddetteki ses dalgalarının LSE2 giderim verimi üzerine etkisi incelemek amacıyla; 50 mg/L LSE2, iletkenlik 2 mS/cm, pH 6 ve farklı şiddetteki ses dalgası (10-40 W/cm²) uygulanarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları Tablo 5.6 ve Şekil 5.9'da gösterilmiştir.

Tablo 5.6: Ultraste LSE2 gideriminde farklı şiddetteki ses dalgalarının etkisi.

Parametreler	Şiddet (W/cm ²)			
	10	20	30	40
Konsantrasyon (mg/L)	50	50	50	50
Başlangıç pH	6.0	6.0	6.0	6.0
İletkenlik (mS/cm)	2	2	2	2
Süre (dk)	35	35	35	35
Son pH	5.25	5.25	5,5	5.44
Boya Giderme Verimi (%)	31.6	34.4	37.4	42



Şekil 5.9: Farklı şiddetteki ses dalgalarının LSE2 giderim verimliliği üzerine etkisi.

LSE2 çözeltisine farklı şiddetlerde ultrases dalgaları uygulanmış olup, şiddet arttıkça LSE2 giderim veriminin %31.6-%42 arasında arttığı gözlenmiştir. Fakat LSE2 giderim verimi %45'in altında kalmasından dolayı istenilen düzeyde giderim verimi elde edilememiştir.

5.1.3. Levafix Scarlet E2GA'ın Sulu Çözeltilerden Elektrokoagülasyon-Ultrases İkili Prosesi İle Giderimi

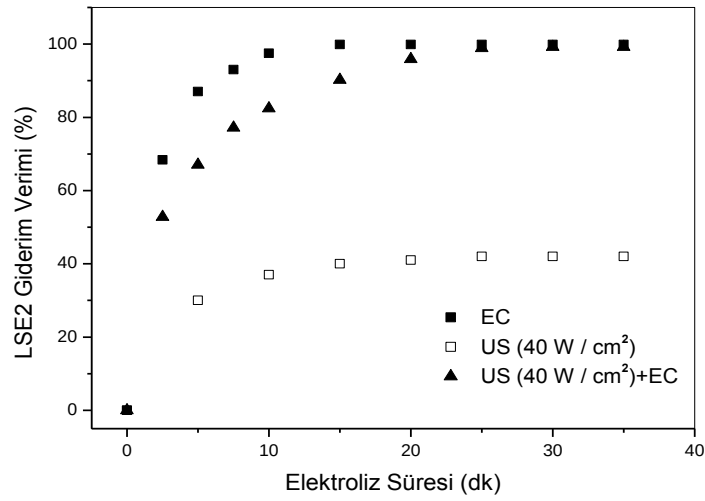
EC-US ikili prosesi, elektrokoagülasyonun güçlü giderim verimi, düşük maliyeti ve ultrasesin reaksiyonu hızlandırma gibi özelliklerini birleştiren bir prosestir.

Bu çalışmada EC-US prosesinin giderim verimi üzerine etkisini görmek amacıyla, 50 mg/L LSE2, iletkenlik 2 mS/cm, pH 6, akım yoğunluğunu 1 A/m² ve 40 W/cm² ses şiddeti uygulanarak deney yapılmıştır. Deney sonuçları Tablo 5.7'de gösterilmiştir.

Tablo 5.7: LSE2 giderimine farklı proseslerin etkisi.

Parametreler	Farklı Prosesler		
	US (40W/cm ²)	EC	EC+US(40W/cm ²)
Konsantrasyon (mg/L)	50	50	50
Akım (A)	–	0.02	0.01
Akım Yoğunluğu (A/m ²)	–	1	1
Voltaj (V)	–	0.6	0.8
Başlangıç pH	6.0	6.0	6.0
İletkenlik (mS/cm)	2	2	2
Süre (dk)	35	15	30
Son pH	5.44	5.56	6.10
Boya Giderme Verimi (%)	42	99.9	99.2

US deneylerinde en yüksek verim 40 W/cm² gözlemlendiği için EC-US ikili prosesi 40 W/cm² de gerçekleştirilmiştir. EC, US ve EC-US proseslerinin karşılaştırılması Şekil 5.10'da gösterilmiştir.



Şekil 5.10: Farklı proseslerin LSE2 giderim verimliliği üzerine etkisi.

Şekil 5.10'da ise elektrokoagülasyon, ultrases ve elektrokoagülasyon- ultrases proseslerinin LSE2 giderim verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ultrases prosesinin LSE2 maddesini tek başına gidermede yeterli olmadığı ve elektrokoagülasyon-ultrases prosesinde %99.2'lik bir giderim verimi elde edildiği gözlenmiştir. Her iki proses arasında giderim verimi farkı çok az olmakla birlikte elektrokoagülasyon-ultrases prosesinde fazladan güç harcanarak giderme verimi %100 değerine gelmediğinden, ikili proses maliyeti artışından dolayı tercih edilmemektedir.

5.1.4. Levafix Scarlet E2GA'nın Anot Çamur Analizi

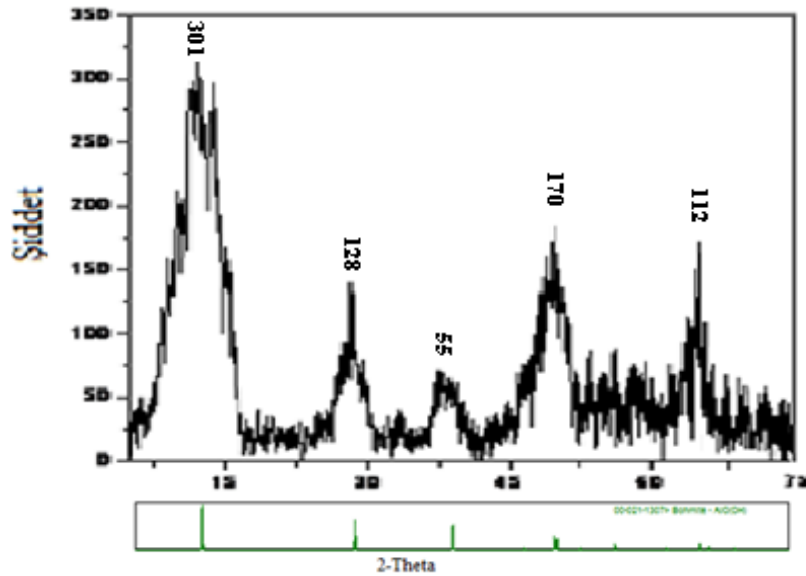
Elektrokoagülasyon düşük maliyeti ve ek kimyasal madde kullanılmamasından dolayı en çok tercih edilen yöntemlerden biridir. Ayrıca oluşan anot çamurunun absorbent olarak kullanılabilmesi de bu yöntemin kullanımını arttırmıştır. Elektrokoagülasyonda oluşan anot çamurunun absorbent veya başka bir ürün olarak kullanılıp kullanılamayacağını değerlendirmek amacıyla anot çamuru analizleri yapılmıştır.

Anot çamurunu elde etmek için; elektrokoagülasyon sonrasında reaktörde biriken çözelti süzgeç kâğıdından süzülüp, 24 saat süreyle etüvde 105°C derecede

kurutulmuştur. Kurutulan anot çamurunda XRD, FTIR ve SEM-EDAX analizleri yapılmıştır (Şekil 5.11-5.14).

5.1.4.1. Levafix Scarlet E2GA Anot Çamurunun XRD Analizi

Toz difraksiyonu genellikle bilinmeyen maddeleri tanımlamada, Uluslararası Difraksiyon Data Merkezinin veritabanında karşılaştırma yapmak için kullanılır. Ayrıca heterojen katı karışımlarda kristal bileşenlerin çokluğunu ve kristal materyallerin uzamasını belirlemek için kullanılabilir. Şekil 5.11’de LSE2 boyar maddesinin EC sonrası elde edilen anot çamurunun XRD sonuçlarını göstermektedir. XRD sonuçlarına göre şekildeki pikler flokların yapısında bulunan alüminyum türlerinden kaynaklanmaktadır.

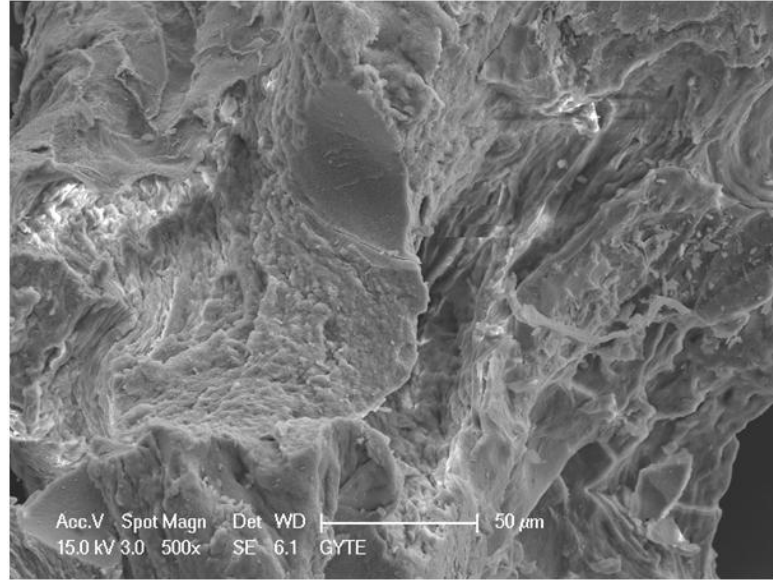


Şekil 5.11: LSE2 anot çamurunun XRD spektrumu.

5.1.4.2. Levafix Scarlet E2GA Anot Çamurunda SEM ve EDAX Analizleri

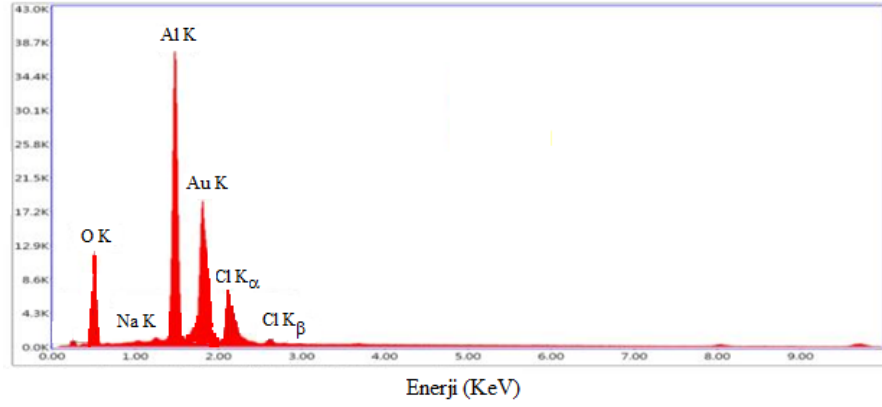
SEM, katı örneklerin karakteristik mikro yapılarının incelenmesi ve analizlerinde kullanılan bir yöntemdir. Yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda

meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla SEM görüntüsü elde edilir. SEM'in elektron ışınıyla bombardıman edilmesiyle numune yüzeyindeki atomlardan elektron fırlatılır. Oluşan elektron boşluğu daha yüksek kabuktaki elektron tarafından doldurulur ve iki elektron arasındaki enerji farkını dengelemek için x-ışını yayılır. Alüminyum elektrotlarla elektrokoagülasyon prosesinde elde edilen anot çamurunun yüzey morfolojisi (SEM) ve elemental bileşim (EDS) sonuçları Şekil 5.12 ve 5.13'de gösterilmektedir. Şekil 5.12'de anot çamurunun SEM görüntüsünde kısmen por yapısına sahip olduğu görülmektedir. EC sonrası deneylerden elde edilen anot çamurlarının adsorbent ya da endüstrinin bazı alanlarında dolgu maddesi olarak değerlendirilmesi mümkündür.



Şekil 5.12: LSE2 anot çamurunun SEM görüntüsü.

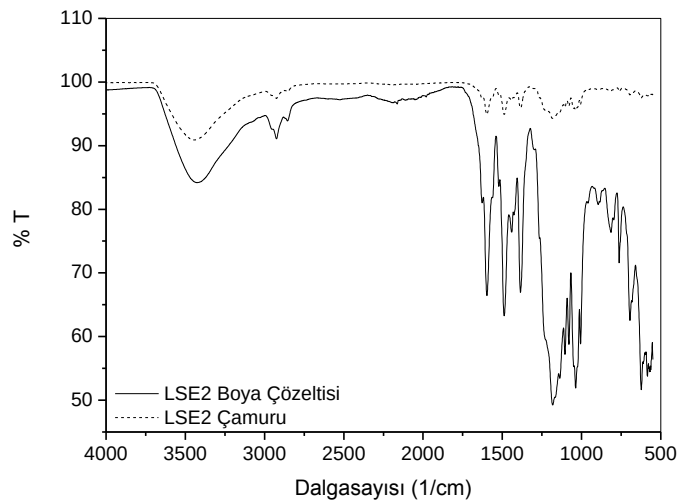
Enerji dispersiyon spektrumu (EDS) enerjiye karşı yayılan x-ışını sayısını belirler. Yayılan x-ışınının enerjisi her element için karakteristiktir. Enerjiye karşı oluşan x-ışınlarının bağıl sayısının spektrumu elde edilir ve numune içerisinde bulunan elementlerin kantitatif ve kalitatif analizler yapılır. Anot çamurundaki pikler oksijen, sodyum, klor ve alüminyumun örnek içerisinde varlığını gösterir (Şekil 5.13). Altın piki, analiz sırasında numunelerin iletkenliğini sağlamak için, anot çamurun altınla kaplanmasıyla dolaylı olarak görülmektedir.



Şekil 5.13: LSE2 anot çamuru EDS spektrumu.

5.1.4.3. Levafix Scarlet E2GA Anot Çamurunun FTIR Analizi

FTIR spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir; FTIR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır. Matematiksel Fourier dönüşümü spektroskopisinde ışıma şiddeti, zamanın bir fonksiyonu olarak alınır. Her dalga boyunu ayrı ayrı tarama gerekmeksizin hızlı ve yüksek çözünürlükte spektrumlar elde edilebilir. Bu yöntem ile moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak; katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik ya da alifatik olup olmadığı belirlenebilir. Şekil 5.14’de LSE2 boyar maddesinin FTIR spektrumu gösterilmiştir.



Şekil 5.14: LSE2 boyasının ve çamurunun FTIR analizi.

FTIR sonuçlarına göre; 895 cm^{-1} C-H düzlem dışı eğilmesi, 1386 cm^{-1} –CH eğilmesi, 2855 cm^{-1} , 2925 cm^{-1} C-H gerilmesi ve 3426 cm^{-1} aromatik C-H gerilmelerini gösterir. 674 cm^{-1} ve 1037 cm^{-1} benzen halkası, 565 cm^{-1} C-S gerilmesi, 818 cm^{-1} C-Cl gerilmesi, 960 cm^{-1} S-O gerilmesi, 1079 cm^{-1} C-F gerilmesi, 1104 cm^{-1} C-O eğilmesi, 1137 cm^{-1} S-O gerilmesi, 1182 cm^{-1} Ar-O, 1522 cm^{-1} iskelet gerilmesi, 1540 cm^{-1} –NH eğilmesi, 1620 cm^{-1} C=C gerilmesi ve 1597 cm^{-1} C=O gerilmesi gözlenmiştir.

LSE2 çamurunda; 3292 cm^{-1} ve 1603 cm^{-1} de –OH pikine rastlanmaktadır. Ayrıca elektrotumuz olan alüminyum ile H ve O nin bağ yapmasıyla sırasıyla; 1389 cm^{-1} de Al-H, 1261 cm^{-1} de Al-O ve 1164 cm^{-1} de Al-OH piki gözlenmektedir.

5.2. Levafix Yellow E-3RL'nin Sulu Çözeltilerden Giderimi

5.2.1. Levafix Yellow E-3RL'nin Sulu Çözeltilerden Elektrokoagülasyon İle Giderimi

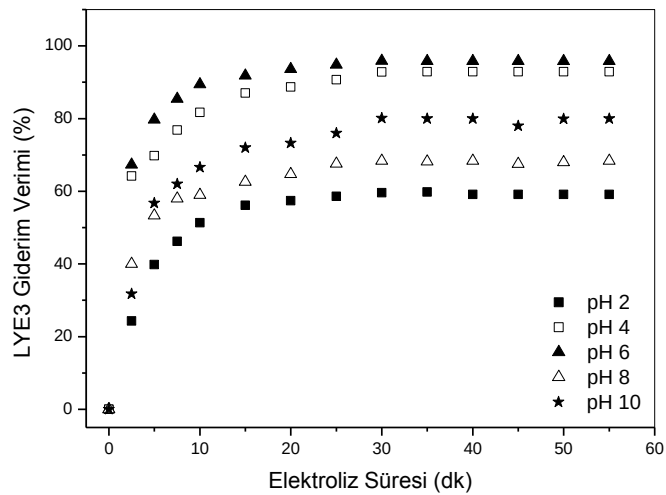
Bu kısımda boyar madde giderimine etki eden parametreler incelenmiştir.

5.2.1.1. Boyar Madde Üzerine pH'ın Etkisi

Bu çalışmada başlangıç pH'ın giderim verimi üzerine etkisini incelemek amacıyla, pH 2-10, akım yoğunluğu 2.5 A/m^2 , iletkenlik 2 mS/cm , LYE3 konsantrasyonu 50 mg/L ve 200 rpm sabit karıştırma hızında deneyler yapılmıştır. Deney sonuçları Tablo 5.8 ve Şekil 5.15'de gösterilmiştir.

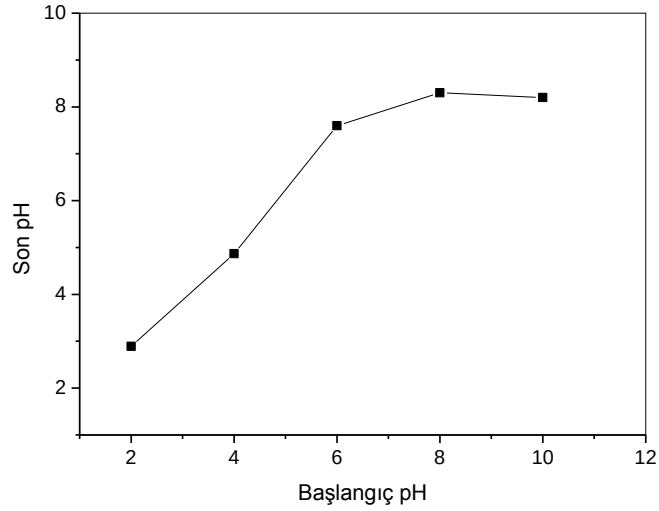
Tablo 5.8: Elektrokoagülasyonda LYE3 gideriminde pH'nın etkisi.

Parametreler	Başlangıç pH Değeri				
	2	4	6	8	10
Akım (A)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Akım Yoğunluğu (A/m ²)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Voltaj (V)	1.1	1.3	1.2	1.2	1.2
Boya Konsantrasyonu (mg/L)	50	50	50	50	50
İletkenlik (mS/cm)	2	2	2	2	2
Süre (dk)	40	25	30	55	55
Son pH	2.89	4.87	7.6	8.3	8.2
Karıştırma Hızı	200	200	200	200	200
Akım Verimliliği (%)	151.8	128.74	226.43	240.26	58.44
Çözünen anot miktarı (g)	0.017	0.009	0.019	0.037	0.009
Çözünen katot miktarı (g)	0.005	0.029	0.046	0.088	0.021
Toplam Çözünen Al Miktarı(g)	0.022	0.038	0.065	0.125	0.03
1 m ³ atıksu için harcanan Al(g)	30.56	52.78	90.28	173.61	41.67
Enerji Tüketimi (Wh)	0.0367	0.027	0.03	0.055	0.055
Faraday (F/m ³)	1.727	1.08	1.296	2.375	2.375
Boya Giderme Verimi (%)	59.14	92.9	95.8	68.4	80.0
Elektrot Maliyeti (€/m ³)	0.0504	0.0871	0.1490	0.2865	0.0688
Enerji Maliyeti (€/m ³)	0.0038	0.0028	0.0031	0.0057	0.0057
İşletme Maliyet (€/m ³)	0.0542	0.0899	0.1521	0.2922	0.0745
Kg Al/Kg Boya	1.03	1.136	1.885	5.07	1.04
Kg Boya/Kg Al	0.97	0.88	0.531	0.197	0.96
kWh/kg Boya	1.724	0.807	0.87	2.23	1.91



Şekil 5.15: Başlangıç pH'sının LYE3 giderim verimliliği üzerine etkisi.

Literatür incelendiğinde tekstil boyalarında renk giderim verimi en iyi pH 4-9 arasında olduğu görülmektedir [Can ve ark., 2005; Kim ve ark., 2002]. Şekil 5.15’de görüldüğü gibi hem giderim verimi hem de maliyet açısından uygun pH 6 olup giderme verimi %95.8 bulunmuştur.



Şekil 5.16: EC prosesinde son pH ve başlangıç pH'ı arasındaki ilişki.

Bu çalışmada başlangıç pH'ı 2, 4, 6, 8 ve 10 olup, son pH 2.89, 4.87, 7.6, 8.3 ve 8.2 olarak ölçülmüştür (Şekil 5.16). Bölüm 5.1.1.1’de anlatıldığı gibi; başlangıç pH değerleri 8’den küçük olduğunda son pH’lar, başlangıç pH değerlerinden daha yüksektir ve başlangıç pH’sı 8’den büyük olduğunda ise son pH’lar, başlangıç pH’sından daha küçük değerlere ulaşmıştır [Koby et al., 2003].

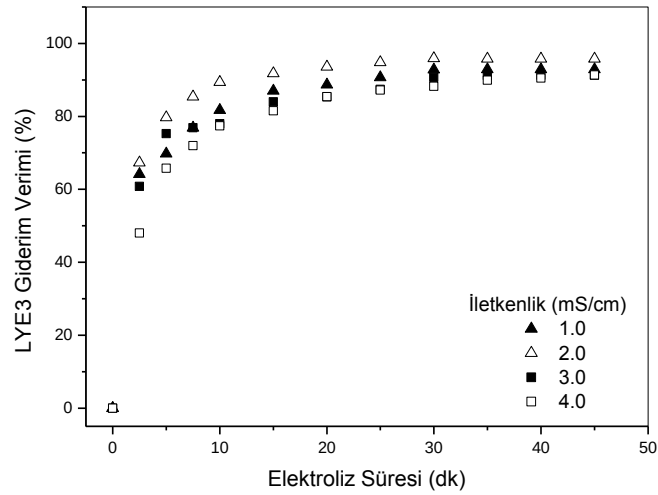
pH değişimde kg LYE3 giderimi başına enerji değişimleri hesaplandığında pH 6’da bu değer 0.87 kWh/Kgboya iken pH 10’da 1.91 kWh/Kgboya olarak hesaplanmıştır. Enerji tüketimi pH değişiminden etkilenmiştir ve enerji tüketimi pH 6-10 arasında %54 artmıştır. Ayrıca deneyler sonucunda elektrot ve enerji tüketimi maliyetleri de hesaplanmıştır. Tablo 5.8’de pH’ın işletme maliyetine etkisi gösterilmiştir. Elektrot, enerji ve işletme maliyeti sırasıyla 0.0504-0.2865 €/m³; 0.0028-0.0057 €/m³ ve 0.0542-0.2922 €/m³ arasında değişim göstermektedir.

5.2.1.2. Boyar Madde Üzerine İletkenlik Etkisi

Bu çalışmada iletkenliğin giderim verimi üzerine etkisini incelemek amacıyla, LYE3 çözeltisine belirli miktarlarda NaCl ilave edilmiştir. İletkenlik deneyleri; 1-4 mS/cm aralığında, akım yoğunluğu 2.5 A/m², pH 6, 50 mg/L LYE3 ve 200 rpm sabit karıştırma hızında yapılmıştır. Deney sonuçları Tablo 5.9 ve Şekil 5.17’de gösterilmiştir.

Tablo 5.9: Elektrokoagülasyonda LYE3 gideriminde iletkenliğin etkisi.

Parametreler	İletkenlik (mS/cm)			
	1.0	2.0	3.0	4.0
Akım (A)	0.05	0.05	0.05	0.05
Akım Yoğunluğu (A/m ²)	2.5	2.5	2.5	2.5
Voltaj (V)	1.3	1.1	1.2	1
Boya Konsantrasyonu (mg/L)	50	50	50	50
Başlangıç pH	6.0	6.0	6.0	6.0
Süre (dk)	45	30	40	45
Son pH	6.15	7.6	6.5	6.12
Karıştırma Hızı	200	200	200	200
Akım Verimliliği (%)	166.67	226.43	169.64	111.11
Çözünen anot miktarı (g)	0.021	0.019	0.019	0.014
Çözünen katot miktarı (g)	0.043	0.046	0.042	0.043
Toplam Çözünen Al Miktarı (g)	0.064	0.065	0.061	0.057
1 m ³ atıksu için harcanan Al (g)	88.89	90.28	84.72	79.17
Enerji Tüketimi, (Wh)	0.04875	0.03	0.04	0.0375
Faraday (F/m ³)	1.94	1.296	1.7274	1.943
Boya Giderme Verimi (%)	92.90	95.80	91.36	91.30
Elektrot Maliyeti (€/m ³)	0.147	0.149	0.1398	0.1306
Enerji Maliyeti (€/m ³)	0.0051	0.0031	0.0042	0.0040
İşletme Maliyet (€/m ³)	0.1521	0.1521	0.1440	0.1345
Kg Al/Kg Boya	1.74	1.885	1.86	1.734
Kg Boya/Kg Al	0.57	0.531	0.54	0.577
kWh/kg Boya	1.33	0.87	1.22	1.14



Şekil 5.17: İletkenliğin LYE3 giderim verimliliği üzerine etkisi.

İletkenliğin artması ile giderim veriminde az miktarda bir düşüş meydana gelmiştir (95.80-91.36 %). %95.8 giderim verimliliği ile en iyi iletkenlik 2 mS/cm bulunmuştur. İletkenliğin boyar madde giderme verimine olan etkisinden dolayı, iletkenlik değeri 1 mS/cm'den 2 mS/cm'ye çıkarıldığında kg LYE3 giderim verimi için gerekli enerji tüketimi 1.33 kWh/kgboya'dan 0.87 kWh/kgboya değerine düşmüştür, diğer bir deyişle enerji tüketimi yaklaşık %35 azalmıştır.

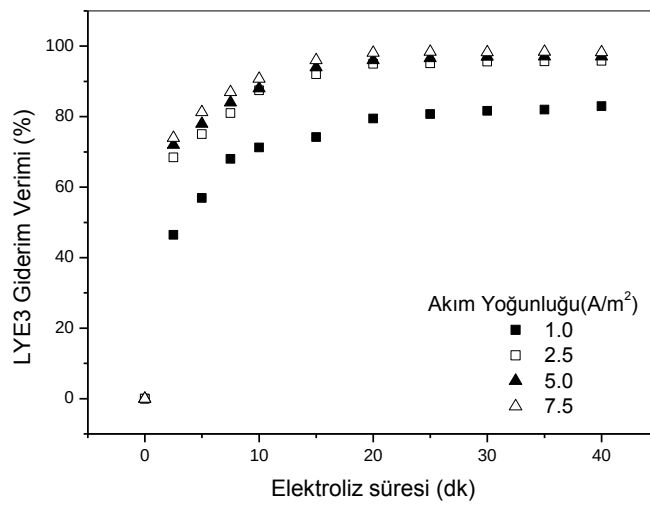
İletkenlik deneylerinde elektrot, enerji ve işletme maliyeti sırasıyla 0.1306-0.149 €/m³, 0.0031-0.0051 €/m³ ve 0.1345-0.1521 €/m³ aralığında değişmektedir.

5.2.1.3. Boyar Madde Üzerine Akım Yoğunluğunun Etkisi

Akım yoğunluğunun boyarmadde giderim verimi üzerine etkisini incelemek amacıyla, akım yoğunluğu 1.0-4.0 A/m², iletkenlik 2 mS/cm, pH 6, 50 mg/L LYE3 ve 200 rpm sabit karıştırma hızında deneyler yapılmıştır. Deney sonuçları Tablo 5.10 ve Şekil 5.18'de gösterilmiştir.

Tablo 5.10: Elektrokoagülasyonda LYE3 gideriminde akım yoğunluğunun etkisi.

Parametreler	Akım Yoğunluğu (A/m ²)			
	1	2.5	5	7.5
Akım (A)	0.02	0.05	0.11	0.17
Başlangıç pH	6.0	6.0	6.0	6.0
Voltaj (V)	1	1.2	1.4	1.8
Boya Konsantrasyonu (mg/L)	50	50	50	50
İletkenlik (mS/cm)	2	2	2	2
Süre (dk)	40	30	25	20
Son pH	6.45	7.6	6.4	6.2
Karıştırma Hızı	200	200	200	200
Akım Verimliliği (%)	223.51	226.43	149.35	152.63
Çözünen anot miktarı (g)	0.01	0.019	0.023	0.029
Çözünen katot miktarı (g)	0.027	0.046	0.063	0.064
Toplam Çözünen Al Miktarı(g)	0.037	0.065	0.086	0.093
1 m ³ atıksu için harcanan Al(g)	51.39	90.28	119.44	129.167
Enerji Tüketimi (Wh)	0.0133	0.03	0.0642	0.102
Faraday (F/m ³)	0.691	1.296	2.375	2.937
Boya Giderme Verimi (%)	83.0	95.8	97.1	98.3
Elektrot Maliyeti (€/m ³)	0.0848	0.1490	0.1971	0.2131
Enerji Maliyeti (€/m ³)	0.0014	0.0031	0.0067	0.0106
İşletme Maliyet (€/m ³)	0.0862	0.1521	0.2038	0.2238
Kg Al/Kg Boya	1.24	1.885	2.46	2.63
Kg Boya/Kg Al	0.81	0.531	0.407	0.381
kWh/kg Boya	0.45	0.87	1.83	2.88



Şekil 5.18: Akım yoğunluğunun LYE3 giderim verimliliği üzerine etkisi.

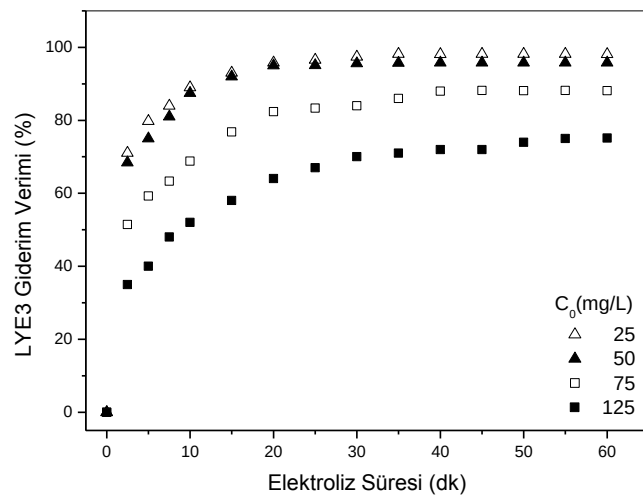
Akım yoğunluğu 1-7.5 A/m² aralığında olduğunda boyarmadde giderim verimi %83.0-%98.3 arasında değişmiştir. Akım yoğunluğu arttıkça boyar madde giderim süresinde azalma gözlemlenmiştir (40-20 dk), süre etkisi aynı zamanda işletme maliyetini etkilemiştir. Enerji maliyetinin artması, işletme maliyetini büyük oranda arttırmıştır. Akım yoğunluğu deneylerinde elektrot, enerji ve işletme maliyet değerleri sırasıyla 0.0848-0.2131 €/m³, 0.0014-0.0106 €/m³ ve 0.0862-0.2238 €/m³ aralığında değişmektedir. 1 A/m² ve 7.5 A/m² için kg LYE3 başına kWh enerji tüketimi sırasıyla 0.45 kWh/Kgboya ve 2.88 kWh/Kgboya olmuştur. Bu durumda enerji tüketimi %84 artmıştır. Optimum akım yoğunluğu çalışmalarda 2.5 A/m² alınmıştır.

5.2.1.4. Boyar Madde Üzerine Boya Konsantrasyonu Etkisi

Bu çalışmada boya konsantrasyonunun giderim verimi üzerine etkisini incelemek amacıyla, 25-125 mg/L LYE3, iletkenlik 2mS/cm, pH 6, akım yoğunluğunu 2.5 A/m² ve 200 rpm sabit karıştırma hızında yapılmıştır. Deney sonuçları Tablo 5.11 ve Şekil 5.19'da gösterilmiştir.

Tablo 5.11: Elektrokoagülasyonda LYE3 gideriminde boya konsantrasyonu etkisi.

Parametreler	Konsantrasyon (mg/L)			
	25	50	75	125
Akım (A)	0.05	0.05	0.05	0.05
Akım Yoğunluğu (A/m ²)	2.5	2.5	2.5	2.5
Voltaj (V)	1.1	1.2	1.2	1.2
Başlangıç pH	6.0	6.0	6.0	6.0
İletkenlik (mS/cm)	2	2	2	2
Süre (dk)	15	30	50	60
Son pH	5.87	7.6	6.52	7.9
Karıştırma Hızı	200	200	200	200
Akım Verimliliği (%)	238.322	226.43	142.86	196.43
Çözünen anot miktarı (g)	0.01	0.019	0.02	0.033
Çözünen katot miktarı (g)	0.027	0.046	0.05	0.082
Toplam Çözünen Al Miktarı(g)	0.037	0.065	0.07	0.115
1 m ³ atıksu için harcanan Al(g)	51,39	90,28	97.22	159.72
Enerji Tüketimi (Wh)	0.01375	0.03	0,05	0,06
Faraday (F/m ³)	0.648	1.295	2.159	2.591
Boya Giderme Verimi (%)	98.2	95.8	88.2	75.1
Elektrot Maliyeti (€/m ³)	0.0848	0.149	0.1604	0.2635
Enerji Maliyeti (€/m ³)	0.0014	0.0031	0.0052	0.0065
İşletme Maliyet (€/m ³)	0.0862	0.1521	0.1656	0.2698
Kg Al/Kg Boya	2.093	1.885	1.47	1.7
Kg Boya/Kg Al	0.478	0.531	0.68	0.588
kWh/kg Boya	0.778	0.87	1.05	0.888

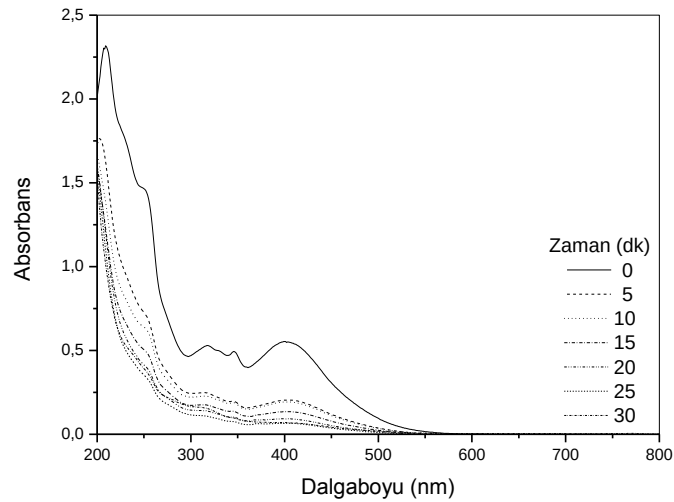


Şekil 5.19: Farklı boya konsantrasyonunun LYE3 giderim verimliliği üzerine etkisi.

Tablo 5.11 ve Şekil 5.19’da görüldüğü gibi boya konsantrasyonu artıkça giderim veriminde %75.1-98.2 arasında bir değişim olmuştur. Boyarmadde konsantrasyonu (25-125 mg/L) arttıkça giderim süresi artmıştır (15-60 dk). Bu durumda enerji maliyeti de artmıştır. Konsantrasyon etkisi deneylerinde elektrot, enerji ve işletme maliyeti sırasıyla 0.0848-0.2635 €/m³, 0.0014-0.0065 €/m³ ve 0.0862-0.2698 €/m³ aralığında değişmektedir. Boya konsantrasyonunun giderme verimine etkisinden dolayı, 50 mg/L den 75 mg/L ye kg LYE3 giderimi için enerji tüketimi 0.87 kWh/kg boya dan 1.05 kWh/kg boya yaklaşık % 17 azalmıştır.

5.2.2.5. Boyar Madde Üzerine Zamanın Etkisi

Bu çalışmada zamanın giderim verimi üzerine etkisini incelemek amacıyla, her 5 dk bir numune alınarak Uv-Vis’da absorbans değerleri okunmuştur. Deney sonuçları Şekil 5.20’ de gösterilmiştir.



Şekil 5.20: LYE3 çözeltisinin EC boyunca absorbans spektrumu.

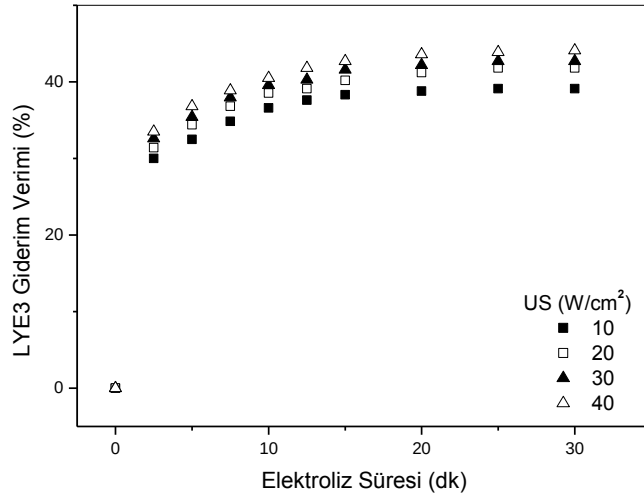
EC öncesinde turuncu renkli LSE2 çözeltisi 506 nm de pik vermiştir. EC prosesinde optimum koşullarda belirgin olarak boyarmadde giderimi 15'inci dakikada başlamış ve en iyi giderim ölçülen absorbans değerlerine bakıldığında %95.8 olduğu 30'cu dakikada görülmüştür.

5.2.2. Levafix Yellow E-3RL'nin Sulu Çözeltilerden Ultrases İle Giderimi

Ultrases tekniğini kullanarak farklı şiddetteki ses dalgalarının boyarmadde giderim verimi üzerine etkisini incelemek amacıyla, 50 mg/L LYE3, iletkenlik 2 mS/cm, pH 6 ve 10-40W/cm² aralığında ses dalgası uygulanarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları Tablo 5.12 ve Şekil 5.21'de gösterilmiştir.

Tablo 5.12: Ultraseste LYE3 gideriminde farklı şiddetteki ses dalgalarının etkisi.

Parametreler	Şiddet (W/cm ²)			
	10	20	30	40
Konsantrasyon (mg/L)	50	50	50	50
Başlangıç pH	6.0	6.0	6.0	6.0
İletkenlik (mS/cm)	2	2	2	2
Süre (dk)	30	30	30	30
Son pH	5.84	6.28	6.15	5.97
Boya Giderme Verimi (%)	39.1	41.8	42.7	44.1



Şekil 5.21: Farklı şiddetteki ses dalgalarının LYE3 giderim verimliliği üzerine etkisi.

LYE3 çözeltisine farklı şiddetlerde ultrases dalgaları uygulanmış olup, şiddet arttıkça LYE3 giderim veriminin arttığı ama EC düzeyinde bir giderim verimi elde

edilemediği gözlenmiştir. Ultrases prosesinin tek başına LYE3 boyarmaddesinin giderimde yetersiz kaldığı sonucuna ulaşılmıştır.

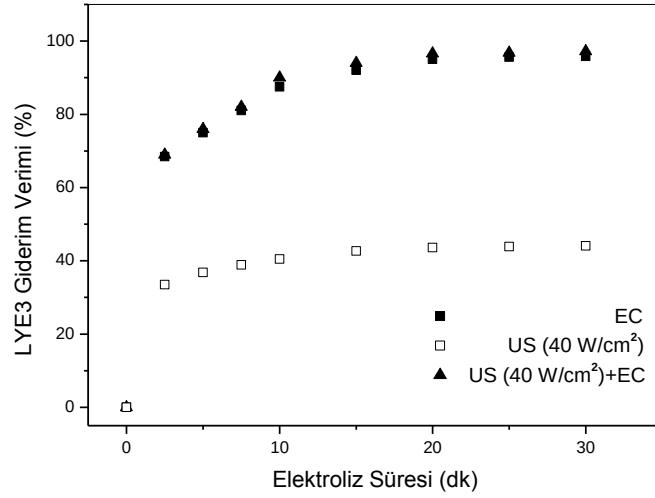
5.2.3. Levafix Yellow E-3RL'nin Sulu Çözeltilerden Elektrokoagülasyon-Ultrases İkili Prosesi İle Giderimi

Elektrokoagülasyon-ultrases prosesinin giderim verimliliği üzerine etkisini görmek amacıyla 50 mg/L LYE3, iletkenlik 2 mS/cm, pH 6, akım yoğunluğu 2.5 A/m² ve 40 W/cm² ses dalgası uygulanarak deneyler yapılmıştır. Deney sonuçları Tablo 5.13 gösterilmiştir.

Tablo 5.13: LYE3 giderimine farklı proseslerin etkisi.

Parametreler	Farklı Prosesler		
	US(40W/cm ²)	EC	EC+US(40W/cm ²)
Konsantrasyon (mg/L)	50	50	50
Akım (A)	–	0.05	0.01
Akım Yoğunluğu (A/m ²)	–	2.5	2.5
Voltaj (V)	–	1.2	0.8
Başlangıç pH	6	6	6
İletkenlik (mS/cm)	2	2	2
Süre (dk)	35	30	40
Son pH	5.97	7.6	6.5
Boya Giderme Verimi (%)	44.1	95.8	97.2

US deneylerinde en yüksek verim 40 W/cm² gözleendiği için EC-US ikili prosesi 40 W/cm² de gerçekleştirilmiştir. EC, US ve EC-US proseslerinin karşılaştırılması Şekil 5.22'de gösterilmiştir.



Şekil 5.22: LYE3 giderimine farklı proseslerin etkisi.

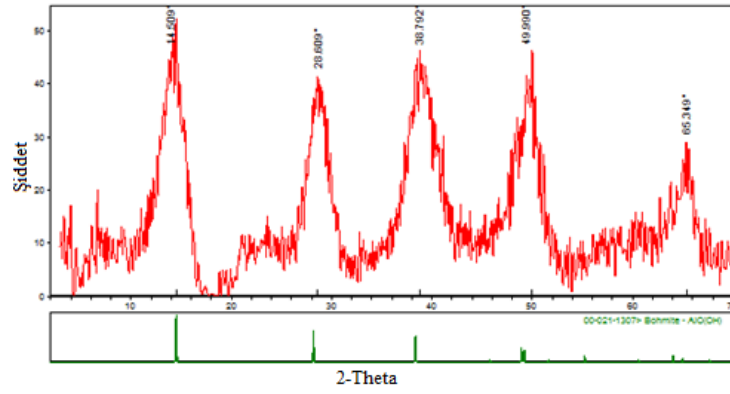
Şekil 5.22’de elektrokoagülasyon, ultrases ve elektrokoagülasyon- ultrases proseslerinin LYE3 giderim verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ultrases prosesi LYE3 maddesinin tek başına gidermede yeterli olmadığı ve elektrokoagülasyon- ultrases prosesinde %97.2’lik bir giderim verimi elde edilmiştir. US-EC ve EC proses arasında giderim verimi farkı çok az olmakla birlikte US-EC prosesinde fazladan enerji harcanarak giderme verimini artırmak işletme maliyeti açısından bakıldığında LYE3 için en iyi giderim EC ile yapılan prosesdir.

5.2.4. Levafix Yellow E-3RL’nin Anot Çamur Analizi

LYE3 örneğinin EC sonrası anot çamurunun karakterizasyonu için XRD, SEM, EDAX ve FTIR ölçümleri alınmıştır.

5.2.4.1. Levafix Yellow E-3RL Anot Çamurunun XRD Analizi

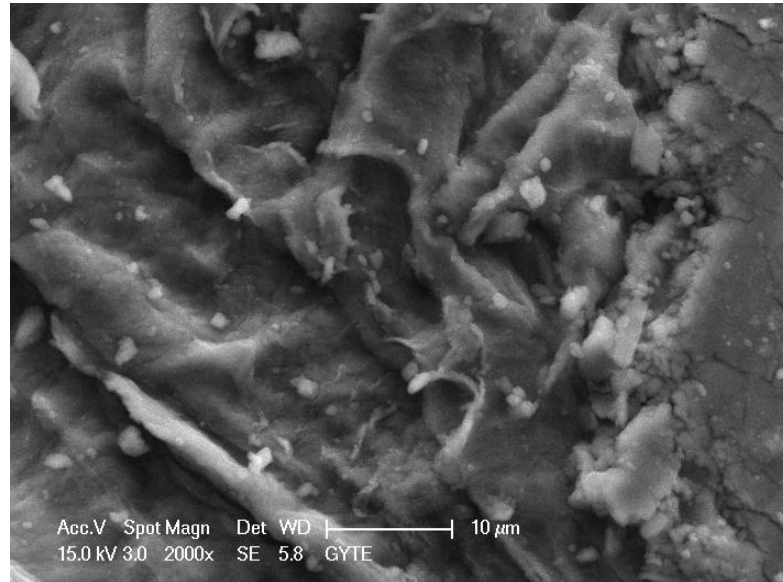
Şekil 5.23’de LYE3 boyar maddesinin EC sonrası elde edilen anot çamurunun XRD sonuçlarını göstermektedir. XRD sonuçlarına göre şekildeki pikler flokların yapısında bulunan alüminyum türlerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.23: LYE3 anot çamuru XRD spektrumu.

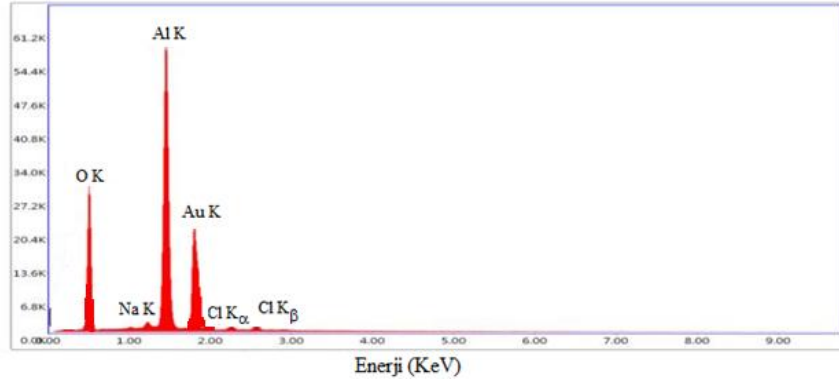
5.2.4.2. Levafix Yellow E-3RL Anot Çamurunda SEM ve EDAX Analizleri

Alüminyum elektrotları kullanarak elektrokoagülasyon prosesiyle elde edilen anot çamurunda yüzey morfolojisi (SEM) ve elemental bileşim (EDS) sonuçları Şekil 5.25'te verilmektedir. Şekil 5.24'de anot çamurunun SEM görüntüsünde örneğin por yapısında olduğu görülmektedir. Elde edilen anot çamurunun adsorbent ya da dolgu maddesi olarak endüstride değerlendirilme olasılığı vardır.



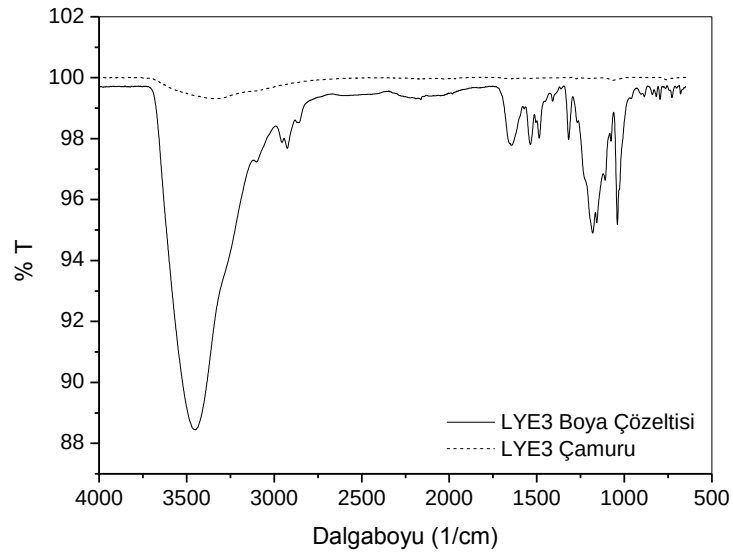
Şekil 5.24: LYE3 anot çamurunun SEM görüntüsü.

Şekil 5.25'te örnek üzerinde yapılan piklerin analizleri sonucunda anot çamurunda oksijen, sodyum, altın ve klor alüminyumun varlığını görüldü.



Şekil 5.25: LYE3 anot çamuru EDS spektrumu.

5.2.4.3. Levafix Yellow E-3RL Anot Çamurunun FTIR Analizi



Şekil 5.26: LYE3 boyasının ve çamurunun FTIR analizi.

Şekil 5.26'da LYE3 ve anot çamurunun FTIR sonuçları gösterilmiştir. Şekil 5.26'daki LYE3 boyarmaddesinde gözlenen pikler: 1505 cm⁻¹ N-H eğilmesi, 1536 cm⁻¹ -NH eğilmesi, 2925 cm⁻¹ C-H gerilmesi, 3100 cm⁻¹ aromatik CH gerilmesi, 3449 cm⁻¹ N-H gerilmesi, 1110 cm⁻¹ -C=O gerilmesi, 1270 cm⁻¹ C-N gerilmesi, 1647 cm⁻¹ C=C gerilmesi, 2049 cm⁻¹ C-N gerilmesi, 679 cm⁻¹ C-S gerilmesi, 818 cm⁻¹ C-Cl gerilmesi, 1076 cm⁻¹ S-O gerilmesi ve 1180 cm⁻¹ RSO₂OR. LYE3 anot

çamurundaki mevcut pikler: 1066 cm⁻¹ Al-OH, 1261 cm⁻¹ Al-O, 1321 cm⁻¹ Al-H ve 3335 cm⁻¹ de sudan gelen -OH görülmektedir.

5.3. Elektrokoagülasyon ve Ultrases İle İlgili Çalışmalar

Tablo 5.14’de tekstil boyar maddelerinin elektrokoagülasyon ile giderimi konusunda yapılan çalışmalar listelenmiştir.

Tablo 5.14: Elektrokoagülasyon ile ilgili çalışmalar.

Boya		Deney Koşulları	Renk Giderim Verimi (%)	Referans
Levafix E2GA	Scarlet	Elektrot: Alüminyum pH: 2-10 İletkenlik: 0.5-4 mS/cm Akım yoğunluğu: 0.5-4 A/m ² Boya konsantrasyonu: 25-100 mg/L	%99.9	Ergün, 2013
Levafix 3RL	Yellow E-	Elektrot: Alüminyum pH: 2-10 İletkenlik: 1-4 mS/cm Akım yoğunluğu: 1.0-7.5 A/m ² Boya konsantrasyonu: 25-125 mg/L	%92.9	
Reactive Red 198		Elektrot: Alüminyum Voltaj: 5-40 V pH: 5.5-8.7 Boya konsantrasyonu: 50-300 mg/L Tuz konsantrasyonu: 0-1 mM (NaCl) Elektrot bağlama şekli: monopolar paralel (mp-p), monopolar seri (mp-s) ve bipolar	98.6%	Dalvand et al., 2011
Acid Violet 90,		Elektrot: Alüminyum	AV 90:%98.29	Karabayır, 2011
Basic Yellow 28,		pH: 2-12	BY 28:%96.07	
Disperse Blue 56		Akım yoğunluğu: 4.33-17.32 mA/cm ² Tuz konsantrasyonu: 1.5-3.5 g (NaCl) Boya konsantrasyonu: 50-250 mg/L	DB 56:%87.24	
Direct Red 23		Elektrot: Alüminyum pH: 3-7 Karıştırma hızı: 50-400 rpm Tuz konsantrasyonu: 5 mM Na ₂ SO ₄ , 5 mM NaCl, 5 mM NaNO ₃ , 5mM CaCl ₂ Boya konsantrasyonu: 500 mg/L	98%	Bayar ve ark., 2012

Tablo 5.14: Elektrokoagülasyon ile ilgili çalışmalar (Devam).

Boya	Deney Koşulları	Renk Giderim Verimi (%)	Referans
Dianix Yellow CC, Procion Yellow	Elektrot: Alüminyum Akım yoğunluğu: 35-125 A/m ² pH:4.5-7.5 Zaman: 5-35 dk Güç kaynağı: Alternatif akım, Direk akım	DY:98%(DC), 99.5%(AC) PY:62%(DC), 59%(AC)	Kırlaroğlu, 2008
Reactive Yellow 84	Elektrot: Alüminyum pH: 2-12 Boya konsantrasyonu: 100-800 mg/L Akım yoğunluğu: 2-10 mA/cm ² Tuz konsantrasyonu: 200-1000 mg/L (K ₂ SO ₄) Sıcaklık: 30-50 °C	97%	He et al., 2007
Reactive Blue 221, Reactive Yellow 145 ve Reactive Red boyalarının karışımı	Elektrot: Alüminyum pH: 3-11 Akım yoğunluğu: 22-87 mA/cm ² Tuz konsantrasyonu: 40 g/L NaCl ve 40 g/L Na ₂ SO ₄	95%	Arslan et al., 2009
Levafix Orange	Elektrot: Alüminyum pH: 3-11 İletkenlik: 250-4000 µS/cm Akım yoğunluğu: 100-250 A/m ² Boya konsantrasyonu: 100-500 mg/L	95%	Kobya et al., 2006
Orange II	Elektrot: Alüminyum Boya konsantrasyonu: 10-50 ppm Akım yoğunluğu: 120-215 A/m ² Tuz konsantrasyonu: 2-8 g/L NaCl Akış hızı: 300-575 mL/min pH: 3-12	94.5%	Mollah et al., 2010
Acid Black 52, Acid Yellow 220	Elektrot: Alüminyum Akım yoğunluğu: 10-120 A/m ² pH: 2.5-10 Tuz konsantrasyonu: 2-8 g/L NaCl Boya konsantrasyonu: 200-600 mg/L	AB52:85.68%, Y220:93.41%, karışım:B52:83.87%, Y220: 91.02%	Pajootan et al., 2012
Remazol Red RB 133	Elektrot: Alüminyum pH: 3-11 İletkenlik: 250-4000 µS/cm Akım yoğunluğu: 2.5-25 mA/cm ² Boya konsantrasyonu: 100-1000 mg/L	92.5%	Can et al., 2003

Tablo 5.14: Elektrokoagülasyon ile ilgili çalışmalar (Devam).

Boya	Deney Koşulları	Renk Giderim Verimi (%)	Referans
Reactive Blue 140, Disperse Red 1	Elektrot: Demir, alüminyum ve kombini Akım yoğunluğu: 10-40 A/m ² Elektrotlar arası uzaklık: 5-12 mm pH: 4-9.6 Sıcaklık: 301.15-333.15 K	>95%	Phalakornkule et al., 2010
Orange II	Elektrot: Demir, alüminyum İletkenlik: 5-10 mS/cm pH: 2-12 Boya konsantrasyonu: 50-200 mg/L Akım yoğunluğu: 7.5- 65 mA/m ²	Al: 93.4%, Fe: 98.1%	Chafi et al., 2011
Remazol Red 3B	Elektrot: Demir pH: 3-11 İletkenlik: 500-8000 µS/cm Akım yoğunluğu: 2.5-20 mA/cm ² Süre: 2.5-20 Boya konsantrasyonu: 500-4000 mg/L	>99%	Koby et al., 2010
Indigo Carmine	Elektrot: Çelik Akım yoğunluğu: 5.46-54.57 A/m ² Boya konsantrasyonu: 25-100 mg/L pH: 5-9 Tuz konsantrasyonu: 0.2-4.5 g/L (NaCl), 3.42-25.67 mM (Na ₂ SO ₄)	99%	Secula et al., 2011
Basic Red 46, Basic Blue 3	Elektrot: Demir, çelik Akım yoğunluğu: 20-140 A/m ² pH: 2-12 Boya konsantrasyonu: 20-200 mg/L İletkenlik: 2-20 mS/cm	BB 3: 75%, BR 46: 99%	Daneshvar et al., 2006

Tablo 5.14'den görüldüğü üzere EC boyar maddelerin yüksek giderim veriminde başarıyla uygulanmaktadır. Tablo 5.15'de ultrases ile ilgili yapılan bazı çalışmalar tablo haline getirilmiştir. US ile boyar madde giderimi boyar maddenin türüne ve yapısına göre değişiklikler göstermektedir. Bundan dolayı bu teknik bazı boyarmaddelerde iyi bir giderim verimi gösterse de bazı boyarmaddelerde tek başına giderimde yeterli değildir. Bundan dolayı, US diğer elektrooksidasyon teknikleriyle beraber değerlendirildiğinde kirleticilerin gideriminde fayda sağlayacaktır. Elektrokoagülasyon-ultrases ile ilgili literatürde herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

Tablo 5.15: Ultrases ile ilgili alışmalar.

Boya	Deney şartları	Giderim Verimi(%)	Referans
Malachite Green	Boya konsantrasyonu: 5-500 mg/L Ultrases gücü: 20-100 W Ultrases frekansı: 300 kHz pH: 2-7	~ 100%	Moumeni et al., 2012
Rhodamine B	Boya konsantrasyonu: 1-500 mg/L Ultrases gücü: 20-60 W Ultrases frekansı: 300 kHz Sıcaklık: 25-55 �C pH: 1-13 H ₂ O ₂ konsantrasyonu: 0-1000 mg/L Ter-bütil alkol konsantrasyonu: 0-2500 mg/L Tuz konsantrasyonu: 0-5 g/L (Na ₂ SO ₄)	~ 100%	Merouani et al., 2010
Reactive Yellow 15, Reactive Red 22, Reactive Blue 28, Remazol Dark Black N 150%, Reactive Blue 220	Ultrases frekansı: 20 kHz Ultrases gücü: 80 W/cm ² Boya konsantrasyonu: 100 mg/L Sıcaklık: 25�C	RY 15: 91%, RR 22: 81.5%, RB 28: 57.4%, RD: 74.9%, RB 220: 70.4%, RB 5: 96.2%	Voncina et al., 2003
Basic Blue 41	Ultrases frekansı: 35 kHz Ultrases gücü: 160 W Boya konsantrasyonu: 15-240 mg/L H ₂ O ₂ konsantrasyonu: 0-1200 mg/L pH: 4,5-8	89.5%	Abbasi ve Asl, 2008
Acid Orange 7	H ₂ O ₂ konsantrasyonu: 0-12 mmol/L pH: 2-7 Ultrases gücü: 0-99 W Katalizör miktarı: 0-4 g/L	>70%	Zhong et al., 2011
Reactive Black 5	Düşük frekans probu: 20 kHz Yüksek frekans plakası: 279-817kHz Ultrases gücü: 50-150 W Boya konsantrasyonu: 5-300 mg/L Sıcaklık: 25�C pH: 2-10	50%	Vajnhandl ve Marechal, 2007

Tablo 5.15: Ultrases ile ilgili çalışmalar (Devam).

Boya		Deney Şartları	Giderim Verimi(%)	Referans
Levafix	Scarlet	Ultrases gücü: 10-40 W/cm ²	LSE2:42%(US),	Ergün, 2013
E2GA		pH: 6	99.2%(EC+US)	
Levafix	Yellow	İletkenlik: 2 ms/cm	LYE3:44.1%(US),	
3RL		Boya konsantrasyonu: 50 mg/L	92.7%(EC+US)	
Rhodamine	B,	Ultrases Şiddeti: 118-651 kHz	RB: 37.3%,	Inoue et al., 2006
Orange II		Güç: 11.4-41.5 W	O II:37.6%,	
		Sıcaklık: 25°C		
		Boya konsantrasyonu: 25 mg/L		
		Zaman: 10 saat		
Brilliant Red K-BP		Boya konsantrasyonu: 10-100 mg/L	~ 26%	Wang et al., 2008
		Sıcaklık: 25-55°C		
		pH: 2-12		
		Tuz konsantrasyonu: 0-1.5 mol/L		
		Ultrases frekansı: 20kHz		
Reactive Blue 19		pH: 3-9	US: 13%, EC: 52%,	Siddique et al., 2011
		Ultrases frekansı: 20-80 kHz	US-EC: 90%	
		Boya konsantrasyonu: 20-100 mg/L		

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

EC ile reaktif boyarmaddelerin sulu çözeltilerden giderimi kesikli moda ve alüminyum elektrotlar kullanarak yapılmıştır. EC ile giderime etki eden parametreler LSE2 boyar maddesi için incelendiğinde;

Optimum pH 6 olarak bulunmuştur. Diğer pH'larda yeterli miktarda alüminyum flokları oluşmadığı için giderim verimleri daha düşük gerçekleşmiştir. Özellikle pH 2 ve pH 10 daki boyarmadde giderim verimliliği diğer pH değerlerinde yapılanlara göre düşük bulunmuştur.

Akım yoğunluğu arttıkça boyarmadde giderim veriminin arttığı gözlenmiştir. İşletim maliyeti baz alındığında optimum değer olarak 1 A/m² belirlenmiştir.

İletkenlik çalışmalarında çözelti içine eklenen NaCl miktarının giderim verimliliği üzerine önemli bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. kWh/kgboya değerlerine bakıldığında 2 mS/cm iletkenliğin enerji açısından daha avantajlı olmasından dolayı optimum değer olarak 2 mS/cm olarak belirlenmiştir.

Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu arttıkça giderim verimliliğinin düşme gözlenmiştir. Deneylerde başlangıç boyar madde konsantrasyonu 50 mg/L olarak belirlenmiştir. Boyarmadde giderim verimliliğinin en iyi 15 dk içerisinde olduğu ve bu süreden sonraki durumlarda giderim verimliliğinde fazla bir değişme olmamıştır.

Optimum şartlarda gerçekleştirilen ultrases deneylerinde 10-40 W/cm² aralığında değişen ultrases şiddetleri boya çözeltilerine uygulanmıştır. Ultrases şiddeti arttıkça boyarmadde giderim verimliliğinde artma gözlenmiştir. Fakat ultrasesle yapılan deneylerde en iyi giderim verimi %42'in üzerine çıkamamıştır.

Optimum şartlarda gerçekleştirilen elektrokoagülasyon-ultrases (40 W/cm²) deneylerinde boyarmadde giderim verimi %99.2 değerine ulaşılmıştır.

Elektrokoagülasyon, ultrases ve elektrokoagülasyon-ultrases proseslerinde boya giderim verimi sırasıyla %99.9, %42 ve %99.2 olarak bulunmuştur. EC ve EC-US proseslerinde giderim verimliliği hemen hemen aynı olmasına rağmen işletim maliyeti açısından EC ile boyarmadde giderimi tercih edilmektedir.

Levafix Yellow E-3RL sulu çözeltisi ile yapılan çalışmalarda; optimum giderme verimi pH 6, 2.5 A/m², 2mS/cm, 50 mg/L ve 30 dk'da %95.8 olarak bulunmuştur. Optimum şartlarda gerçekleştirilen ultrases deneylerinde 10-40 W/cm² aralığında değişen ultrases şiddetleri boyarmadde giderim verimi %44.1

seviyelerinde kalmıştır. Optimum şartlarda elektrokoagülasyon-ultrases deneylerinde boyarmadde giderimi %97.2 olarak bulunmuştur.

Yapılan çalışmalar sonucunda;

- farklı türde elektrotlar (demir, çelik, titanyum gibi) ile EC ve EC-US giderim verimliliği,
- farklı türde elektrotlar anot ve katot seçilerek (demir anot- alüminyum katot, alüminyum anot-demir katot) EC ve EC-US giderim verimliliği,
- elektrotlar monopolar-seri ve bipolar-paralel bağlanarak giderim verimliliği,
- iletkenlik ayarlamasında NaCl kullanılmıştır. NaCl yerine farklı tuzlarla (KCl, Na₂SO₄ vb) giderim verimliliği ve
- ultrases ile ileri oksidasyon tekniklerini birlikte kullanarak giderme verimliliği konusunda araştırmalar yapılabilir.

KAYNAKLAR

- Abbasi M., Asl N. R., (2008), "Sonochemical Degradation of Basic Blue 41 Dye Assisted by NanoTiO₂ and H₂O₂", Journal of Hazardous Materials, 153, 942-947.
- Adewuyi Y.G., (2001), "Sonochemistry: Environmental Science and Engineering Applications", Industrial & Engineering Chemistry Research, 40, 4681-715.
- Adhoum N., Monser L., (2004), "Decolorization and Removal of Phenolic Compounds From Olive Mill Wastewater By Electrocoagulation", Chemical Engineering and Processing, 43, 1281-1287.
- Akgür M., (2003), "Boya Sektörü Profili", İstanbul Ticaret Odası.
- Amirtharajah A., O'melia C. R., (1990), "Water Quality and Treatment", American Water Works Association, Fourth Edition, McGraw-Hill.
- Anjaneyulu Y., Khan Z., (2005), "Analysis of The Distribution Coefficients and Mobility Characteristics of Phenols in Different Soil Types", Environmental Geology, 48 (1) 1-5.
- Arslan A. I., Kabdaşlı I., Vardar B., Tunay O., (2009), "Electrocoagulation of Simulated Reactive Dye bath Effluent with Aluminum and Stainless Steel Electrodes", Journal of Hazardous Materials, 164, 1586-1594.
- Aşkın Ş., (2011), "Bitkisel Tabanlı Metal Sıvılarının Elektrokoagülasyon Yöntemi İle Giderimi", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- Atılğan A., (2009), "Su Raporu", Hizmet-İş Sendikası Yayınları.
- Aygün A., (2012), "Tekstil Endüstrisi Reaktif ve Dispers Boya Banyo Atıksularının Elektrokoagülasyon Prosesiyle Arıtımı: Yanıt Yüzey Yöntemiyle Optimizasyon", Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi.
- Balasubramanian N., Madhavan K., (2001), "Arsenic Removal from Industrial Effluent Through Electrocoagulation", Chemical Engineering & Technology, 24 (5), 519-21.
- Barrera Diaz C., Linares H. I., Bilyeu B., Juarez G. P., Campos M. E., (2010), "A Combined Electrocoagulation-Electrooxidation Treatment for Industrial Wastewater", Journal of Hazardous Materials, 175 (1-3), 688-694.
- Basan S., İmren D., Yüce S., (2001), "Kimyasal Teknolojiler ve Analizler", Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları.
- Başbüyük M., Yüceer A., Yılmaz T., (1998), "Tekstil Atıksularında Renk Giderilmesinde Kullanılan İleri Teknolojiler", Kayseri I. Atıksu Sempozyumu, 82-86, Kayseri, Türkiye, 22-24 Haziran.

Bayar S., Boncukcuoğlu R., Fil B. A., Yılmaz A. E., (2012), “Elektrokoagülasyon Yöntemi Kullanılarak Direct Red 23 Boyar Maddesinin Gideriminin İncelenmesi”, İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 2 (2), 21-28.

Beck E. C., Giannini A. P., Ramirez E. R., (1974), “Electrocoagulation Clarifies Food Wastewater”, Food Technology, 22, 18-19.

Belongia B. M., Haworth P. D., Baygents J. C., Raghavan S., (1999), “Treatment of Alumina and Silica Chemical Polishing Waste by Electro-decantation and Electrocoagulation”, Journal of The Electrochemical Society, 146 (11), 4124-4130.

Benfield L. D., Judkins J. J. Jr., Weand, L. B., (1982), “Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment” Pretice-Hall, Inc., Endlewood.

Biswas N., Lazarescu G., (1991), “Removal of Oil From Emulsions Using Electrocoagulation”, International Journal of Environmental Studies, 38, 65-72.

Brown D., Hamburger B. (1987) “The Degradation of Dyestuffs: Part III. Investigations of Their Ultimate Degradability”, Chemosphere, 16, 1539-1553.

Büyüktanır A., (2010), “Ultras (Ultrasound)”, Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi.

Can O. T., Bayramoğlu M., Kobya M., (2003), “Decolorization of Reactive Dye Solutions by Electrocoagulation Using Aluminum Electrodes”, Industrial & Engineering Chemistry Research, 42, 3391-3396.

Can O. T., Kobya M., Demirbaş E., Bayramoğlu M., (2005), “Treatment of The Textile Wastewater by Combined Electrocoagulation”, Chemosphere, 62, 181-187.

Cameselle C., Pazos M., Sanroman, M. A., (2005), “Selection of an Electrolyte to Enhance the Electrochemical Decolourisation of Indigo. Optimisation and scale-up”, Chemosphere, 60, 817-822.

Carmona M., Khemis M., Leclerc J. P., Lapique F., (2006), “A Simple Model to Predict The Removal of Oil Suspensions From Water Using The Electrocoagulation Technique”, Chemical Engineering Science, 61, 1237-1246.

Casillas H. A. M., Cocke D. L., Gomes J. A. G., (2007), “Electrocoagulation Mechanism for COD Removal, Separation of Purification Technology”, 56, 204-211.

Chafi M., Gourich B., Essadki A. H., Vial C., Fabregat A., (2011), “Comparison of Electrocoagulation Using Iron and Aluminium Electrodes with Chemical Coagulation For The Removal of a Highly Soluble Acid Dye”, Desalination, 281, 285-292.

Cenkin V. E., Belevstev A. N., (1985), “Electrochemical Treatment of Industrial Wastewater”, Effluent Water Treatment Journal, 25 (7), 243-249.

Chmielewski A. G., Urbanski M. W., (1977), “Separation Technologies for Metals Recovery From Industrial Wastes”, Hydrometallurgy, 45, 333-344.

Chen X., Chen G., Yue P. L., (2000), "Sepertion of Polluants From Wastewater By Electrocoagulation", Separation and Purification Technology, 19, 65-76.

Chen G., (2004), "Electrochemical Technolgies in Wastewater Treatment", Separation and Purification Technology, 38, 11-41.

Cing Y. S., (2007), "Beyaz Çürükçül Funguslarla Tekstil Boyalarının Renginin Giderimi", Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi.

Correia V. M. Stephenso, T. Judd S. J., (1994), "Characterization of Textile Wastewater A Review", Environmental Technology, 15 (10), 917-929.

Çiçek F., (2007), "Buğday Kepeği İle Reaktif Mavi 19 ve Reaktif Sarı 145 Boyalarının Adsorpsiyonu", Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi.

Dalvand A., Gholami M., Joneidi A., Mahmoodi N. M., (2011), "Dye Removal, Energy Consumption and Operating Cost of Electrocoagulation of Textile Wastewater as a Clean Process", Clean-Soil, Air, Water, 39 (7), 665-672.

Daneshvar N., Ashassi S. H., Tizpar A., (2003), "Decolourisation of Orange II by Electrocoagulation Method", Separation and Purification Technology, 31, 153-162.

Daneshvar N., Oladegaragoze A., Djafarzadeh N., (2006), "Decolorization of Basic Dye Solutions by Electrocoagulation: An Investigation of the Effect of Operational Parameters", Journal of Hazardous Materials, B129, 116-122.

Delipınar Ş., (2007), "Maya Endüstrisi Atıksularının Elektrokoagülasyon ve Kimyasal Koagülasyon İle Arıtımı", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

Do J. S., Chen M. L., (1994), "Decolorization of Dye-containing Solutions by Electrocoagulation", Journal of Applied Electrochemistry, 24, 785-790.

Donini J. C., Kan J., Hassan T. A., Kar K. L., (1994), "The Operating Cost of Electrocoagulation", Journal of Chemical & Engineering, 72 (6), 1007-1012.

Edecan M. E., (2006), "Kombine Ultrases/Aktif Karbon Kullanarak Tekstil Boyar Maddesinin Renk Gideriminin Modellenmesi ve Optimizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi.

Eyvaz M., Kıraroğlu M., Aktaş T. S., Yüksel E., (2009), "The Effect of Alternating Current Electrocoagulation On Dye Removal From Aqueous Solutions", Chemical Engineering Journal, 153, 16-22.

Fakı A., (2007), "Reaktif Tekstil Boyarmaddelerinin Zeolit Kolonda Adsorpsiyon Yolu İle Giderilmesi", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.

Gezer A., Keskinler B., (2006), "Elektrokimyasal Depolama Tekniği ile Ağır Metal Giderimi", 10. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, İstanbul, Türkiye, 7-9 Haziran.

Gezerger A. S., (1998), “Tekstil Sanayi Atıksularının Arıtılması Üzerine Bir Araştırma”, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

Gomes J. A. G., Cocke D. L., Daida P., Kesmez M., Weir M., Moreno H., Parga J. R., Irwin G., McWhinney H., Grady T., Peterson E., (2007), “Arsenic Removal by Electrocoagulation Using Combined Al-Fe Electode System and Characterization of Products”, Journal of Hazardous Materials, B139, 220-231.

Gogate P. R., Pandit A. B., (2004a), “A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment I: Oxidation Technologies at Ambient Conditions”, Advances in Environmental Research, 8, 501-551.

Gogate P. R., Pandit A. B., (2004b), “A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment II: Hybrid Methods, Advances in Environmental Research”, 8, 553-597.

Gümüşdere H. T., (2007), “Zararlı Organik Bileşiklerin Bozundurulmasına Ses Ötesi Dalgaların (Ultrasound) Etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi.

Gönüllü M. T., (2004), “Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Cilt 1”, Birsen Yayınevi.

Gürses G.; Yalçın M.; Doğan C., (2002), “Electrocoagulation of Some Reactive Dyes: A Stastical Investigation of Some Electrochemical Variables”, Waste Management, 22, 491-499.

Halliday D., Resnick R., (1992), “Fiziğin Temelleri-1, (Çeviren: Prof. Dr. Cengiz Yalçın)”, 3.Baskı, Arkadaş Kitabevi.

Harazono K., Nakamura K., (2004), “Decolorization of Mixtures of Different Reactive Textile Dyes by The White-Rot Basidiomycete Phanerochaete Sordida and Inhibitory Effect of Polyvinyl Alcohol”, Chemosphere, 59:1, 63-68.

He Z. Q., Song S., Qu J. P., Yao J., Cao X. Y., Hu Y. Q., Chen J. M., (2007), “Decolorization of C.I. Reactive Yellow 84 in Aqueous Solution by Electrocoagulation Enhanced with Ozone: Influence of Operating Conditions”, Environmental Technology, 28, 1257-1263.

Holt P. K., Barton G. W., Mitchell C. A., (2005), “The Future for Electrocoagulation as a Localised Water Treatment Technology”, Chemosphere, 59, 55-367.

Hosny A. H., (1996), “Seperation Oil From Oil-Water Emulsions by Electroflotation Technique”, Seperation Technology, 6, 9-17.

Ifill R. O., (2010), “Alternating Current Electrocoagulation (AC/EC) of Fine Particulate Suspensions”, Doktora Tezi, University of Alberta.

Inoue, M., Okada, F., Sakurai, A., Sakakibara, M., (2006), “A New Development of Dyestuffs Degradation System Using Ultrasound”, Ultrasonics Sonochemistry, 13 (4), 313-320.

İlhan F., Kurt U., Apaydın Ö., Arslankaya E., Gönüllü M. T., (2007), “Elektrokimyasal Arıtım ve Uygulamaları: Katı Atık Sızıntı Suyu Çalışması”, Turkey.

İrdemez S., Yıldız Y. S., Tosunoglu V., (2006), “Optimization of Phosphate Removal from Wastewater by Electrocoagulation with Aluminum Plate Electrodes”, Separation and Purification Technology, 52 (2), 394-401.

Jenke D. R., Diebold F. E., (1984), “Electroprecipitation Treatment of Acid Mine Wastewater”, Water Research, 18, 855-859.

Karabayır E., (2011), “Tekstil Boyar Maddelerinin Elektrokoagülasyon İle Arıtımı”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi.

Kathiravan M. N., Muthukumar K., (2011), “Ultrasound Mediated Reduction of Cr(VI) Using Sludge Obtained During Electrocoagulation”, Environmental Technology, 32 (13), 1523-1531.

Kayar M., (2003), “Membran Filtrasyon Yöntemi İle Atıksularda Renk Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi.

Kırbaç E., (2010), “Endüstriyel Atıklarda Boya Maddelerinin Elektrokoagülasyonla Uzaklaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi.

Kırlaroğlu M., (2008), “Tekstil Atıksularının Farklı Güç Kaynakları Kullanılarak Elektrokimyasal Arıtımında Optimum Şartların Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

Kiernan J. A., (2001), “Classification and Naming of Dyes, Stains and Fluorochromes”, Biotechnic & Histochemistry, 76 (5-6), 261-277.

Kim T. H., Park C., Shin E. B., Kim S., (2002), “Decolorization of Disperse and Reactive Dyes by Continuous Electrocoagulation Process”, Desalination, 150, 165-175.

Koby M., Can O. T., Bayramoğlu M., (2003), “Treatment of Textile Wastematers By Electrocoagulation Using Iron and Aluminum Electrodes”, Journal Of Hazardous Materials, B100, 163-178.

Koby M., Demirbaş E., Can O. T., Bayramoğlu M., (2006), “Treatment of Levafix Orange Textile Dye Solution by Electrocoagulation”, Journal of Hazardous Materials, B132, 183-188.

Koby M., Bayramoğlu M., Can O. T., Sözbir M., Akyol A., (2008), “Endüstriyel Atıksuların Arıtılması İçin Elektrokimyasal Reaktör Geliştirilmesi”, Tübitak Çaydag.

Koby M., Demirbaş E., Sözbir M., (2010), “Decolorisation of Aqueous Reactive Dye Remazol Red 3B by Electrocoagulation, Society of Dyers and Colourists”, Coloration Technology, 126, 282-288.

Kocaer F. O., Alkan U., (2002), “Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri”, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 7, 1.

Koçak G., (2011), “Bacillus Subtilis İle Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Renk Giderim Kinetiğinin Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi.

Koçyiğit H., (2008), “Tekstil Atıksularındaki Reaktif Boyaların (Reaktif Mavi 19, Reaktif Kırmızı 198) Ardışık Kesikli Reaktörlerle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi.

Koyugölge T., (1994), “Yünlü Tekstil Endüstrisi Atıksuyunun Biyolojik Arıtımı ve Renk Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.

Kural E., (2000), “Tekstil Boyahane Atıksularının Nanofiltrasyon Membranları ile Geri Kazanımı Ve Renk Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.

Kurbanova R., Mirzaoğlu R., Ahmedova G., Şeker R., Özcan E., (1998), “Boya ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi”, Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları.

Leighton T. G., (1998), “An Introduction to Acoustic Cavitation”, Ultrasound In Medicine, 199-223.

Lin S., Peng C., (1994), “Treatment Of Textile Wastewater By Electrochemical Method”, Water Research, 28, 277-82.

Lin S. H., Chen M. L., (1997), “Treatment of Textile Wastewater by Chemical Methods for Reuse”, Water Research, 31 (4), 868-876.

Lin H. S., Lai L. C., (2000), “Kinetic Characteristic of Textile Wastewater Ozonationin Fluidized and Fixed Activated Carbon Beds”, Water Research, 34 (3), 763-772.

Mameri N., Yeddou A. R., Lounici H., Belhocine D., Grib H., Bariou B., (1998), “Defluoridation of Septentrional Sahara Water of North Africa by Electrocoagulation Process Using Bipolar Aluminium Electrodes”, Water Research, 32 (5), 1604-1612.

Martinez H. C. A., Brillas E., (2009), “Decontamination of Wastewaters Containing Synthetic Organic Dyes by Electrochemical Methods: A General Review”, Applied Catalysis B: Environmental, 87, 105-145.

Mason T. J., Lorimer J. P., Plattes M; Phull S. S., (2000), “Dye Effluent Decolourisation Using Ultrasonically Assisted Electro-Oxidation”, Ultrasonics Sonochemistry, 7 (4), 237-242.

Matis K. A., Zouboulis A. I., (1995), “Electrolytic Flotation: An Unconventional Technique, Flotation Science and Engineering”, University of Newcastle upon Tyne, published by M. Dekker, New York, 14, 385-413.

Matteson M. J., Dodson R. L., Glenn R. W., Kukunor N. S., Waits W. H., Clayfield E. J., (1995), "Electro-Coagulation and Separation of Aqueous Suspensions of Ultra-Fine Particles", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 104, 101-108.

Merouani S., Hamdaoui O., Saoudi F., Chiha M., (2010), "Sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase: Effects of additives", *Chemical Engineering Journal*, 158, 550–557.

Meyer U. (1981), "Biodegradation of Synthetic Organic Colorants", Academic Publishers.

Mollah M. Y. A., Schennach R., Parga J. R., Cocke D. L., (2001), "Electrocoagulation(EC) Science and Applications", *Journal of Hazardous Materials*, 84, 29-41.

Mollah M. Y. A., Morkovsky P., Gomes J. A. G., Kesmez M., Parga J., Cocke D. L., (2004), "Fundamentals, Present and Future Perspectives of Electrocoagulation", *Journal of Hazardous Materials*, B114, 199-210.

Mollah M. Y. A., Gomes J. A. G., Das K. K., Cocke D. L., (2010), "Electrochemical Treatment of Orange II Dye Solution-Use of Aluminum Sacrificial Electrodes and Floc Characterization", *Journal of Hazardous Materials*, 174, 851-858.

Mouedhen G., Feki M., Wery M. D. P., Ayedi H. F., (2008), "Behavior of Aluminum Electrodes in Electrocoagulation Process", *Journal of Hazardous Materials*, 150, 124-135.

Moumeni O., Hamdaoui O., Pétrier C., (2012), "Sonochemical Degradation of Malachite Green in Water", *Chemical Engineering and Processing*, 62, 47-53,

Müller K., (1992), "Electroflotation From The Double Layer to Troubled Waters", In: Oliver J et. al, Editors, *Electrochemistry in Transition*. Plenum Press.

Novikova S. P., Shkorbatova T. L., Sokol E. Y., (1982), "Purification of Effluents From The Production of Synthetic Detergents by Electrocoagulation", *Soviet Journal of Water Chemistry and Technology*, 4, 353-357.

Öğütveren Ü. B., Koparal S., (1997), "Electrocoagulation For Oil-Water Emulsion Treatment", *Journal of Environmental Science and Health*, 32A, 2507-2520.

Özcan Y., Ulusoy E., (1978), "Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği", İstanbul Üniversitesi Yayınları.

Pajootan E., Arami M., Mahmoodi N. M., (2012), "Binary System Dye Removal by Electrocoagulation from Synthetic and Real Colored Wastewaters", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43, 282-290.

Parga J. R., Cocke D. L., Daida P., Valverde V., Gomes J. A. G., Kesmez M., Moreno H., Weir M., Mencer D., (2005), "Characterization of Electrocoagulation for

Removal of Cr and As”, *Journal of Chemical Engineering and Technology*, 28, 605-612.

Patist A., Bates D., (2008), “Ultrasonik Innovations in the Food Industry: From The Laboratory to Commercial Product”, *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 9 (2), 147-154.

Phalakornkule C., Polgumhang S., Tongdaung W., Karakat B., Nuyut T., (2010), “Electrocoagulation of Blue Reactive, Red Disperse and Mixed Dyes, and Application in Treating Textile Effluent”, *Journal of Environmental Management*, 91, 918-926.

Picard T., Cathalifaud-Feuillade G., Mazeta M., Vandensteendam C., (2000), “Cathodic Dissolution in The Electrocoagulation Process Using Aluminium Electrodes”, *Journal of Environmental Monitoring*, 2, 77-80.

Pletcher D., Walsh F. C., (1990), “Industrial Electrochemistry”, The Universty Press.

Pulgarin J., Adler N., Peringer P., Comninellis C., (1994), “Electrochemical Detoxification of A 1,4 -Benzoquinone Solution in Wastewater Treatment”, *Water Research*, 28 (4), 887-93.

Rajeshwar K., Ibanez J. G., Swai G. M., (1994), “Electrochemisty and The Environmental”, *Journal of Applied Electrochemisty*, 24, 1077-1091.

Rebhun M., Lurie M., (1993), “Control of Organic Matter by Coagulation and Floc Separation”, *Water Science and Technology*, 27, 1-20.

Renk R. R., (1988), “Electrocoagulation of Tar Sand and Oil Shale Wastewater”, *Energy Programs*, 8, 205-208.

Robinson T., McMullan G. Marchant R., Nigam P., (2001), “Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Rewiev on Current Treatment Technologies With a Proposed Alternative”, *Bioresource Technology*, 77, 247-255.

Romanov A., Kobya M., Dimoğlu A., (2000), “Atıksulardaki Kolloidal Partiküllerin Elektroflotokoagülasyonla Giderimi”, *İstanbul Teknik Üniversitesi 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu*, 67-74, İstanbul, Türkiye, 20-22 Eylül.

Sevimli M. F., (2000), “Tekstil Endüstrisi Atıksularından Ozonlama İle Renk Giderimi Ve Ozonlamanın Biyolojik Arıtılabilirliğe Etkisi”, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi.

Scott K., (1995), “Electrochemical Processes of Clean Technology”, Edited by Keith Scott, The Royal Society of Chemistry.

Secula M. S., Cretescu I., Petrescu S., (2011), “An Experimental Study of Indigo Carmine Removal from Aqueous Solution by Electrocoagulation”, *Desalination*, 277, 227-235.

Seventekin N., (1988), “Boyar Madde Kimyasına Giriş”, Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çoğaltma Yayın.

Slokar Y. M., Marechal A. M. L., (1998), “Methods of Decoloration of Textile Wastewaters”, Dyes and Pigments, 37 (4), 335-356.

Siddique M., Farooq R., Shheen A., (2011), “Removal of Reactive Blue 19 from Wastewaters by Physicachemical and Biological Processes-A Review”, Journal of the Chemical Society of Pakistan, 33, 2.

Siddique M., Farooq R., Khan Z. M., Khan Z., Shaukat S. F., (2011), “Enhanced Decomposition of Reactive Blue 19 Dye in Ultrasound Assisted Electrochemical Reactor”, Ultrasonics Sonochemistry, 18, 190-196.

Solak M., (2006), “Eletrokoagülasyon Prosesi İle Mermer Atıksularının Arıtılması”, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi.

Song S., Yao J., He Z., Qiu J., Chen J., (2008), “Effect of Operational Parameters on the Decolorization of C.I. Reactive Blue 19 in Aqueous Solution by Ozone-Enhanced Electrocoagulation”, Journal of Hazardous Materials, 152, 204-210.

Soria A. C. and Villamiel M., (2010), “Effect of Ultrasound on the Technological Properties and Bioactivity of Food: A Review”, Trends in Food Science & Technology, 21 (7), 323-331.

Suslick K. S. (1988), “Homogeneous Sonochemistry in Ultrasound: Its Chemical, Physical and Biological Effects”, Suslick, K. S.; Suslick, K. S., Editors, VCH Publishers.

Szynkarczuk J., Kan T., Hassan T. A., Donini J. C., (1994), “Electrochemical Coagulation of Clay Suspensions”, Clays and Clay Minerals, 42, 667-673.

Tanzer T., (2006), “Katyonik Alkiltrimetilamonyum Bromür Sürfaktanlar ile C.I. Reaktif Orange 16 Etkileşimi”, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi.

Thompson L. H., Doraiswamy L. K. (1999), “Sonochemistry: Science and Engineering”, Industrial & Engineering Chemistry Research, 38, 1215-1249.

Tsai C. T., Lin S. T., Shue Y. C., Su P. L., (1997), “Electrolysis of Soluble Organic Matter in Leachate from Landfills”, Water Research, 31, 3073-3081.

Tutak M., (2006), “Reaktif Tekstil Boyalarında Alternatif Reaktif Grupların Denenmesi”, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi.

Tünay O., (1996), “Endüstriyel Kirlenme Kontrolü”, İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları.

Tünay O. Kabdaslı I. Eremektar G. Orhon D., (1996), “Colour Removal From Textile Wastewaters”, Water Science and Technology, 34, 9-16.

Uygun R., (2003), “Demir ve Alüminyum Elektrotlar Kullanılarak Tekstil Boyalarının Elektrokoagülasyon İle Arıtımı”, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

Wang W., Yao Z., Wang J., Guo W., Li G., (2008), “Degradation of Reactive Brilliant Red in Aqueous Solution by Ultrasonic Cavitation”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 15, 43-48.

Web 1, (2013), <http://vizyon2023.tubitak.gov.tr/teknolojiongorusu/paneller/rapor-ozet/tekstil.pdf>, (Erişim Tarihi: 15/03/2013).

Wesenberg D., Kyriakides I., Agathos S. N., (2003), “White Rot Fungi and Their Enzymes for the Treatment of Industrial Dye Effluents,” *Biotechnology Advances*, 22, 161-167.

Woytowich D. L., Dalymple C. W., Britton M. G., (1993), “Electrocoagulation (Cure) Treatment of Ship Bilgewater for the US Coast Guard in Alaska”, *Journal - Marine Technology Society*, 27, 62-75.

Xiang Y., Strunk P. J., Xia H., Zhu X., Karlsson H. T., (2011), “Treatment of Dye Wastewater Containing Acid Orange II Using A Cell with Three-Phase Three-Dimensional Electrode”, *Water Research*, 35, 4226-4230.

Vajnhandl S., Le Marechal A. M., (2007), “Case study of the sonochemical decolouration of textile azo dye Reactive Black 5”, *Journal of Hazardous Materials*, 141, 329-335.

Van der Zee F.P., Bouwman R. H. M., Strik D. P. B. T. B., Lettinga G., Field J. A., (2001), “Application of Redox Mediators to Accelerate the Transformation of Reactive Azo Dyes in Anaerobic Bioreactors”, *Biotechnology and Bioengineering*, 75, 691-701.

Vandevivere P. C., Bianchi R., Vertraete W., (1998), “Treatment and Reuse of Wastewater From the Textile Wet-Processing Industry: Review of Emerging Technologies”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 72, 289-302.

Vardar B., (2006), “Tekstil Endüstrisi Reaktif Boya Banyolarının Elektrokimyasal Yöntemler İle Arıtımı”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.

Vlyssides G., Loizidou M., Karlis P. K., Zorpas A. A., (1999), “Electrochemical Oxidation of a Textile Dye Wastewater Using a Pt/Ti Electrode”, *Journal of Hazardous Materials*, B22, 491-499.

Vlyssides A. G., Papaioannou D., Loizidou M., Karlis P. K., Zorpas A. A., (2000), “Testing an Electrochemical Method for Treatment of Textile Dye Wastewater”, *Waste Management*, 20, 569-574.

Vlyssides A., Karlis P., Loizidou M., Zorpas A., Arapoglou D., (2001), “Treatment of Leachate from a domestic solid Waste Sanitary Landfill By an Electrolysis System”, *Environmental Technology*, 22, 1467-76.

Yakartepe M., Yakartepe Z., (1994), “Tekstil Ansiklopedisi”, T.K.A.M. Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma Merkezi.

Yokovlev S. V., Krosnoboradko S. G., Svetoshova E. S., (1988), “Electrochemical Decolorization of Organic Dye Containing Wastewaters”, Khim Tekhol Vody, 10, 226-235.

Voncina D. B., Majcen-Le-Marechal A., (2003), “Reactive Dye Decolorization Using Combined Ultrasound/H₂O₂”, Dyes and Pigments, 59, 173-179.

Yang C. L., Mcgarrahan J., (2005), “Electrochemical Coagulation for Textile Effluent Decolorization”, Journal of Hazardous Materials, B127, 40-47.

Yılmaz T., (2011), “Domates İşleme Atıklarından Ultrason Destekli Likopen Ekstraksiyonu İşleminin Optimizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi.

Zee F. P., (2002), “Anaerobic Azo Dye Reduction”, Doktora Tezi, Wageningen University.

Zhong X., Xiang L., Royer S., Valange S., Barrault J., Zhang H., (2011), “Degradation of C.I. Acid Orange 7 by Feterogeneous Fenton Oxidation in Combination with Ultrasonic Irradiation”, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 86, 970-977.

ÖZGEÇMİŞ

Gizem ERGÜN, 1989 yılında Kocaeli’de doğdu. 2007 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Kimya Bölümü’nden 2011 yılında mezun oldu. Ayrıca 2008 yılında başladığı Anadolu Üniversitesi İşletme Bölümü’nden 2012 yılında mezun oldu. 2011 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsünde bir dönem İngilizce hazırlık eğitiminden sonra Fizikokimya Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Halen bu bölümde öğrenimine devam etmektedir.