

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

SÜREKLİ AKIŞ KONTROLLÜ BİR
ELEKTROKOAGÜLASYON PROSESİ İLE TEKSTİL
ATIKSULARININ ARITIMI

Mehmet Tonay ŞENSOY
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2008

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

SÜREKLİ AKIŞ KONTROLLÜ BİR
ELEKTROKOAGÜLASYON PROSESİ İLE TEKSTİL
ATIKSULARININ ARITIMI

Mehmet Tonay ŞENSOY
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Yrd.Doç.Dr. Mehmet KOBYA

GEBZE
2008



**GEBZE YÜKSEK
TEKNOLOJİ
ENSTİTÜSÜ**

**MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
JÜRİ ONAY FORMU**

JÜRİ

ÜYE (Danışman) : Yrd. Doç. Dr. Mehmet KOBYA

ÜYE : Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU

ÜYE : Yrd.Doç.Dr. Cengiz YATMAZ

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun .../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı ile yukarıdaki öğretim elemanlarından oluşmuş jüri tarafından düzenlenen/...../..... tarihli Tez Savunma Tutanağı neticesinde Yüksek Lisans öğrencisi Mehmet Tonay ŞENSOY'un çalışması GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Yönetim Kurulu/...../..... tarih ve/..../..... sayılı kararıyla Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak onaylanmıştır.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI : Sürekli Akış Kontrollü Bir Elektrokoagülasyon Prosesi İle Tekstil Atıksularının Arıtımı

YAZAR ADI : Mehmet Tonay ŞENSOY

Bu çalışmada tekstil atıksuları elektrokimyasal arıtım proseslerinden elektrokoagülasyon (EC) ile arıtımı optimize edilmiştir. EC arıtım proses süresince KOI, TOK, türbidite (NTU) giderim verimleri ve pH değişimleri izlenmiştir. EC proses verimi üzerine elektrot tipi (Fe ve Al), başlangıç pH, akım yoğunluğu, işletme süresi ve atıksu akış hızı gibi parametre etkileri incelenmiştir. Ayrıca elde edilen verilere göre enerji ve elektrot tüketimleri, ve işletme maliyetleri hesaplanmıştır.

Çalışmada elde edilen optimizasyon sonuçlarına göre; tekstil atıksuları Fe ve Al elektrotlar ile EC 'nunda akım yoğunluğu, atıksu pH ve işletme süresi bağımsız proses değişkenleri ve bu proses değişkenlerine göre KOI, TOK, türbidite giderim verimleri, enerji ve elektrot tüketimleri model yanıtları olarak tespit edilmiştir. Al elektrotlar kullanılması durumunda, tekstil atıksularının proses değişkenleri ile KOI ve TOK giderimi lineer, türbidite giderimi ise quadratik; Fe elektrotlar kullanılması durumunda ise KOI, TOK ve türbidite ile lineer etkileşim gösterdiği tespit edilmiştir.

Optimizasyon sonuçları ile ayrıca sürekli akışlı bir sistem de işletilmiş, farklı debi, akım yoğunluğu ve başlangıç KOI konsantrasyonu gibi parametrelerin sistem verimi üzerine etkileri araştırılmıştır.

Elde edilen veriler, tekstil atıksularının arıtımında (KOI, TOK ve türbidite giderim verim ve işletme maliyet değerlerine göre) EC prosesinin etkili ve uygulanabilir bir proses olduğunu göstermiştir.

SUMMARY

THESIS TITLE : Treatment Of Textile Wastewaters By Electrocoagulation Process With Continous Flow

AUTHOR NAME : Mehmet Tonay ŞENSOY

In this study; the treatment of textile waste water with EC, one of the electrochemical purifying processes, was optimised. Throughout the EC treatment process; outputs of COD, TOC and turbidity removal and pH exchanges were observed. The effects of parameters such as type of electrode, beginning pH, current density, period of running and velocity of flow rate of waste water on EC process output were examined. Also, energy and electrode consumption related to the datum and running costs were worked out.

According to the optimization results obtained in the study; current density of textile waste water with Fe and Al electrodes in EC, independent process factors of waste water pH and period of running and COD, TOC and turbidity removal outputs related to these process factors; and consumption of energy and electrode were determined as model responses. In case Al electrodes were used; it was determined that the process factors of textile waste water and KOI and TOC removal display linear interaction; and turbidity removal displays quadratic interaction. In case Fe electrodes were used; it was determined that it displayed linear interaction with COD, TOC and turbidity removal.

A continuos flow system was run with optimization results; also, the effects of such parameters as different capacity, current density and preliminary COD concentration on system output were investigated.

The results have shown that EC is an effective and applicable process in treatment of textile waste water in respect of running and output costs of COD, TOC and turbidity removal.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım süresince, her türlü desteklerini ve yapıcı eleştirilerini esirgemeyen tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Sayın Mehmet KOBYA ve Prof. Dr. Sayın Mahmut BAYRAMOĞLU'na,

Tezi hazırlamam sırasında yardımlarını gördüğüm değerli arkadaşlarım Arş. Gör. Mesut TEKBAŞ, Ercan GÜRBULAK, Tuğrul AKTAŞ'a,

Çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen kadim dostum Arş. Gör. Murat EYVAZ'a,

Bugünlere gelmemde büyük ilgi ve desteğini gördüğüm aileme,

En içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma, TÜBİTAK tarafından ÇAYDAG –104Y267 no'lu proje olarak desteklenmiş olup, verilen destek için teşekkür ederim.

Haziran, 2008

Mehmet Tonay ŞENSOY

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın anlam ve önemi	1
1.2. Çalışmanın amaç ve kapsamı	2
2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARI VE ARITIM TEKNOLOJİLERİ	4
2.1. Tekstil atıksularının özellikleri	4
2.1.1. Boyama atıksularının özellikleri	4
2.2. Tekstil endüstrisi arıtım teknolojileri	6
3. ELEKTROKİMYASAL ATIKSU ARITIM PROSESLERİ	14
3.1. Elektrokimyasal prosesin esasları	14
3.1.1. Faraday kanunu ve akım verimi	15
3.2. Elektrokoagülasyon (EC) prosesi	16
3.2.1. Elektrokoagülasyonun teknolojisi	19
3.2.2. Elektrokoagülasyonun teorisi	21
4. MATERYAL VE METOT	27
4.1. Kullanılan atıksular ve özellikleri	27
4.2. Kullanılan metal elektrotlar ve özellikleri	27
4.3. Kullanılan EC prosesleri	28
4.3.1. EC proses optimizasyon çalışmalarında kullanılan deney düzeneği	28

4.3.2. Sürekli akış EC proses çalışmalarında kullanılan deney düzeneği	34
4.4. Kimyasal analizler	35
4.5. Hesaplamalarda kullanılan eşitlikler	38
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	39
5.1. EC prosesi ile Tekstil atıksularının optimizasyonu	39
5.1.1. EC optimizasyon faktörleri	40
5.1.2. Al elektrotlar ile EC optimizasyonu	42
5.1.3. Fe elektrotlar ile EC optimizasyonu	49
5.2. Sürekli akış EC prosesi ile tekstil atıksularının arıtımı	54
5.2.1. Sürekli akış EC prosesi Al elektrotlar ile tekstil atıksularının arıtımı	54
5.2.1.1. Sürekli akış EC prosesi verimi üzerine atıksu debisi ve akım yoğunluğunun etkisi	55
5.2.1.2. Sürekli akış EC proses verimi üzerine KOI konsantrasyonu ve pH'nın etkisi	58
5.2.2. Sürekli akış EC prosesi Fe elektrotlar ile tekstil atıksularının arıtımı	62
5.2.2.1. Sürekli akış EC prosesi verimi üzerine atıksu debisi ve akım yoğunluğunun etkisi	62
5.2.2.2. Sürekli akış EC proses verimi üzerine KOI konsantrasyon etkisi	65
6. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME	69
KAYNAKLAR	71
ÖZGEÇMİŞ	76

SİMGELER ve KISALTMALAR

		Birim
A	Aktif anot yüzey alanı	(cm ²)
AC	Alternatif akım	(Amper, A)
AY	Akım yoğunluğu	(A/m ²)
C ₀	Başlangıç konsantrasyon	(mg/L)
CE	Faraday değerindeki kayıp veya akım verimi	(%)
DC	Doğru akım	(Amper)
E	Elektrik enerjisi	(Watt saat, Wh)
EC	Elektrokoagülasyon	(-)
EF	Elektroflotasyon	(-)
EOx	Elektrooksidasyon	(-)
F	Faraday sabiti 96485 C/mol	(Cloumb/mol)
I	Akım şiddeti	(A, mA)
I _j	Bir elektrottaki toplam akım	(A, mA)
J	Akım yoğunluğu	(mA/cm ²)
KOI	Kimyasal oksijen ihtiyacı	(mg/L)
M	Teorik olarak çözünen metal miktarı	(mol)
m _{act}	Pratikte çözünen metalin (mol olarak) miktarı	(mol)
M _A	Pratikte anot elektrottaki çözünme miktarı	(g)
M _{Ate}	Anot elektrottaki teorik çözünme miktarı	(g)
M _K	Pratikte katot elektrottaki çözünme miktarı	(g)
M _T	Toplam çözünen elektrot miktarı	(g)
N	Çözünen metalin tesir değeri	(-)
t	Zaman	(sn, dak., h)
TOK	Toplam organik karbon	(mg/L)
V	Gerilim (Voltaj)	(Volt, V)

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
2.1	Tekstil imalathanesi çıkış atıksularının arıtımı için ticari ve deneysel proses teknolojileri	13
3.1	Bir elektrokimyasal hücrenin şematik görünümü	15
3.2	Elektrokoagülasyon prosesinde meydana gelen reaksiyon basamakları	18
3.3	EC prosesi elektrot bağlantı şekillerinin şematik görünümü	20
3.4	Sulu ortamda oluşan alüminyum kompleksleri ve pH ilişkisi	24
3.5	Sulu ortamda Fe ³⁺ ve Fe ²⁺ oluşturduğu kompleksler ve pH ilişkisi	26
4.1	EC optimizasyon çalışmalarında kullanılan deney düzeneği	30
4.2	Ölçüm problemlerine ait hücre	31
4.3	pH, iletkenlik türbidite ölçüm cihazları	31
4.4(a)	EC proses süresince iletkenlik ve pH değişimi	32
4.4(b)	EC proses süresince türbidite ve tüm parametrelerin anlık izlenmesi	33
4.5	Sürekli akış EC proses çalışmalarında kullanılan deney düzeneği	36
4.6	KOI konsantrasyonu ölçümü için kalibrasyon grafiği	37
4.7	TOK konsantrasyonu ölçümü için kalibrasyon grafiği	37
5.1	RSM'ye göre elde edilen değişken ve yanıtlar arasındaki ilişkiler	47
5.2	Fe elektrotlar ile RSM'ye göre elde edilen değişken ve yanıtlar arasındaki ilişkiler	54
5.3	Farklı atıksu besleme debi ve akım yoğunluklarında tekstil atıksularının Al elektrotlar ile EC'u	56
5.4	Farklı besleme debi ve akım yoğunluklarında tekstil atıksularının EC'u sonucu çamur oluşumu, elektrot tüketimi ve enerji tüketimleri grafikleri	57
5.5	Farklı akım yoğunluğu ve akış hızına göre işletme maliyetleri	58
5.6	Farklı atıksu KOI konsantrasyon ve pH değerlerinde tekstil atıksularının EC'u	59
5.7	Farklı atıksu KOI konsantrasyon ve pH değerlerinde sürekli akış EC prosesi işletme maliyetleri	61
5.8	Farklı atıksu besleme debi ve akım yoğunluklarında tekstil atıksularının EC'u	63
5.9	Farklı besleme debi ve akım yoğunluklarında tekstil atıksularının EC'u sonucu çamur oluşumu, elektrot tüketimi ve enerji tüketimleri grafikleri	64
5.10	Akım yoğunluğu ve akış hızına göre işletme maliyetleri	65
5.11	Farklı atıksu KOI konsantrasyon değerlerinde tekstil atıksularının EC'u	66
5.12	Farklı KOI konsantrasyon değerlerinde sürekli akış EC prosesi işletme maliyetleri	67

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Tekstil atıksuları arıtma yöntemleri analizi	7
3.1 Elektrokimyasal redoks reaksiyonları	15
3.2 Al elektrotlar kullanılması durumunda oluşan EC mekanizmaları	23
3.3 Fe elektrotlar kullanılması durumunda oluşan EC mekanizmaları	25
4.1 Kullanılan tekstil atıksuyunun özellikleri	27
4.2 Kullanılan Fe ve Al elektrotların bileşimi	28
4.3 Atıksularının arıtımında kullanılan EC proses reaktörünün özellikleri	35
4.4 Bazı parametrelerin hesaplamalarda kullanılan eşitlikler	38
5.1 Proses faktörleri ve seviyeleri	41
5.2 Bağımsız değişkenlere göre deney planı	41
5.3 Al elektrotlar ile elde edilen deney sonuçları	43
5.4 RSM analiz sonuçları	45
5.5 Al elektrotlar kullanılan EC prosesi için optimum proses şartları	46
5.6 Optimum koşullarda Al elektrotlar ile giderim verimleri ve işletme maliyetleri	48
5.7 RSM analiz sonuçları	49
5.8 Fe elektrotlar ile elde edilen deney sonuçları	50
5.9 Optimum koşullarda Fe elektrotlar ile giderim verimleri ve işletme maliyetleri	52
5.10 Optimum koşullarda Fe elektrotlar ile giderim verimleri ve işletme maliyetleri	53
5.11 Farklı atıksu besleme debi ve akım yoğunluklarında elde edilen sonuçlar	56
5.12 Farklı atıksu KOI konsantrasyon ve pH değerlerinde elde edilen sonuçları	60
5.13 Farklı atıksu besleme debi ve akım yoğunluklarında elde edilen sonuçlar	63
5.14 Farklı atıksu KOI konsantrasyon ve pH değerlerinde elde edilen sonuçları	66

1.GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Günümüzde artan nüfus ve gelişen teknoloji ile birlikte yeni endüstri dalları ortaya çıkmış, gelişen ve değişen insan ihtiyaçlarıylada mevcut endüstri dalları kapasitelerini arttırmaktadır. Bu durum mevcut doğal kaynakların ve bunların en önemlisi olan suyun kullanımını artırmaktadır. Kullanılan bu sular kirlenmiş olarak tekrar doğal su ortamlarına verilmektedir. Endüstrilerden kaynaklanan atıksular, evsel atıksulara göre kaynak, miktar ve karakter açısından büyük farklılıklar gösterirler. Endüstriyel atıksuların doğaya yaptığı etkiler çok daha önemli düzeyde, doğal dengeyi değiştirici ve bazı durumlarda geri dönülmez nitelikte olmaktadır. Doğal kaynak sınırlılığı ve bizden sonraki nesillerinde bu kaynaklardan faydalanması gerekliliğinden doğal kaynakların korunması gerekliliği çevre bilincini ortaya çıkarmıştır. Çevrenin kirlenmesine neden olan etkenlerin kontrol altına alınması ve endüstri tesislerinin kullanılmış sularının doğal su ortamlarını kirletmesini engelleyecek şekilde arıtılması gerekmektedir.

Türkiye 'de en gelişmiş endüstri dalı tekstildir. Tekstil endüstrisi Türkiye 'de toplam endüstriyel üretimin %20'sini oluşturmaktadır (Tünay, O., 1996). Tekstil boyama işlemlerinde ortaya çıkan atıksular hacim ve kimyasal bileşim bakımından oldukça fazla kirlilik yüküne (yüksek KOI, çözünmüş katı madde ve oldukça değişken pH) sahip olup, deşarj edilmeden önce arıtılması gerekir. Bu atıksular fizikokimyasal, biyolojik ve ileri arıtım prosesleri ile arıtılabilmektedir (Slokar Y.M., 1998; O'Neill C., 1999; An T. Et al., 2003). Reaktif gibi tekstil boyar maddeler suda yüksek çözünürlüğe sahip olduğundan aktif karbon adsorpsiyonu ile düşük giderim verimleri elde edilmektedir. Tekstil boyar maddeler mikroorganizmalar için toksik etkiye sahip olduğundan, biyolojik arıtım prosesleriyle giderim verimleri düşüktür. Son yıllarda TiO_2 gibi bir kataliz kullanılarak tekstil atıksularının fotokimyasal oksidasyonu, fenton prosesi gibi ileri arıtım prosesleriyle arıtımında iyi sonuçlar elde edilmektedir. Fakat, pratikte tekstil atıksularının arıtımında yüksek renk içeriğine ve arıtım maliyetinin yüksek olmasından dolayı ileri arıtım prosesleri henüz başarılı bir şekilde uygulanamamıştır.

1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Tekstil atıksularında kirliliğin esas kaynağı yıkama durulama işlemlerinden ortaya çıkan atıksulardan ziyade yoğun kirlilik yüküne sahip banyo atıksularıdır. Tekstil boyama işlemlerinde kirliliğin esas kaynağını oluşturan boyama banyo atıksuları oldukça düşük hacme sahiptir. Tekstil boyama işlemlerinde özellikle boyama banyo atıksularının arıtılması kirlilik yükünü oldukça azaltacaktır. Yukarıdaki ifade edilen bir kısım olumsuz koşullardan dolayı tekstil atıksuları özellikle boyama banyosu atıksularının arıtımında etkili, arıtım maliyeti daha düşük bir prosese ihtiyaç vardır. Son yıllarda değişik atıksuların arıtımında başarılı bir şekilde (özellikle tekstil atıksularında) uygulanan proseslerden biride EC'dur (Daneshvar N., 2004; Kobya M., 2003). EC'un arıtım maliyeti ve kimyasal madde tüketimi düşük olmasının yanı sıra, kimyasal koagülasyon işleminde olduğu gibi atıksuda ikincil bir kirliletiçi problemi oluşturmaması gibi avantajlarının olduğu belirtilmektedir. Mevcut çalışmaların çoğu kesikli EC prosesi ile tekstil atıksularının arıtımı üzerine olup (Kobya M., 2007; Bayramoglu M., 2007; Can O.T., 2006), sürekli EC prosesi ile arıtım üzerine çok fazla veri bulunmamaktadır.

Herhangi bir atıksu arıtım prosesinin uygulanmasında sistemin optimize edilmesi önemlidir. Bu amaçla, deneysel optimizasyon için son zamanlarda kullanılan optimizasyon modellerinden biri de yüzey yanıt metodudur (RSM). Literatürde RSM yöntemi kullanılarak zeytinyağı proses atıksularının Fenton ile (Ahmadi, 2005), kağıt geri dönüşüm atıksularının koagülasyon-flokülasyon ile (Wang J-P., 2007), kimya laboratuvar atıksularının fenton prosesi ile (Benatti, C.T., 2006) arıtım optimizasyonu yapılmıştır. Bu çalışmalar; elektrooksidasyon prosesi ile endüstriyel boya atıksularının ve tekstil boya atıksularının arıtım optimizasyonu gibi çalışmalar üzerine yoğunlaşmıştır. Yukarıda verilen örneklerin yanı sıra, RSM yöntemi ile atıksuların EC prosesleriyle arıtımında birkaç çalışma bulunmaktadır. EC ile gerçek tekstil atıksularının arıtılması üzerine yapılmış bir çalışma bulunmamaktadır.

Bu çalışmada Gebze'de bulunan polipropilen iplik boyama işlemi yapan bir tekstil fabrikasından temin edilen boyama banyo atıksuları kullanılarak RSM yöntemi ile optimizasyonu yapılmıştır. Bulunan sonuçların sürekli akış EC prosesi

kullanılarak gerçek tekstil atıksularının elektrokoagölasyonu üzerine atıksu akış hızı, akım yoğunluğu, atıksu KOI konsantrasyonu ve atıksu giriş pH etkileri araştırılmıştır. Ayrıca elde edilen verilere göre işletme maliyetleri (elektrot, enerji ve kimyasal) hesaplanmıştır.

2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARI VE ARITIM TEKNOLOJİLERİ

2.1. Tekstil Atıksularının Özellikleri

Tekstil proses endüstrisinde ortaya çıkan atıksuların esas kaynağı boyama ve yıkama adımlarından oluşmaktadır. Bu işlemlerde boyalar tekstil malzemeleri ve proses katkı maddeleri kullanılmakta olup, bunların çeşitliliğinden dolayı oldukça kompleks atıksular meydana çıkar. Genellikle konvansiyonel arıtım prosesleri arıtımda yetersiz kalmaktadır. Tekstil boyama çıkışlarının kimyasal bileşimi tüketicilerin tercihine görede hızlı bir şekilde değişmektedir. Örneğin; keten kumaşlar ve parlak renkler gün geçtikçe daha fazla kullanılmakta olup, sonuçta reaktif ve azo boyar maddelerin daha fazla kullanımını gerektirir. Değişen atıksu kompozisyonunun en önemli nedeni deşarj çıkışları ve tüketici malları üzerine getirilen yeni ve sıkı kısıtlamalardır. Özellikle azo boyaların içermiş olduğu kanserojenik aromatik aminler bu sınırlamaları gerektirmektedir.

Tekstil üretimi esnasında kullanılan kimyasallar ve çevreye verilen emisyonlar dikkate alınması gerekir. Bu yeni sınırlamaları karşılamak için boya üreticileri ekolojik olarak ileri etiketlerle uyumlu olmak için (alkil fenollerden oluşmayan emilsüfıyer, ağır metal ve halojen maddeler içermeyen pigmentler, atıkboya miktarını azaltacak sentetik yoğunlaştırıcı maddeler ve serbest klor ağırtıcı maddeler içermemelidir) boyama işlemlerinde yeni üretim teknikleri geliştirmektedir. Tekstil atıksularının yapısı kullanılan proses kimyasalları ve klasik parametreler (BOI, KOI, TSS, TS, türbidite), azot ve fosfor içeriği ve ağırmetaller bakımından ele alınmaktadır.

2.1.1. Boyama Atıksularının Özellikleri

Boyama atıksuları koyu renge, geniş pH aralığına, yüksek sıcaklığa, KOI, toplam çözünmüş katı, yüksek iletkenliğe ve bazen de yüksek alkaliniteye sahiptirler.

Boyama atıksularının en kötü tarafı kuvvetli renkleridir. Boyar maddelerin tipine bağlı olarak, boyama atıksularının rengi kırmızı, kahverengi, mavi, mor ve siyahtan farklı olarak yoğunluk ve koyuluğa bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Boyama atıksularının rengi günden güne ve hatta gün içinde değişik zamanlarda değişebilir, çünkü müşteri istekleri nedeniyle boyama proseslerinde sık sık değişik boyar maddeler kullanılır. Rengin değişimi aynı zamanda boyahane atıksuyunun KOI içeriğinin sık sık inip-çıkmasına neden olur (Lin vd., 1994).

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

Boyama atıksularının sıcaklığı anormal yüksektir. Boyama prosesi esnasında çeşitli kademelerde 90 °C 'nin üzerinde durulama suları kullanılmaktadır. Tekstil atıksularının 40 °C 'ye varan sıcaklıkları, bu sıcak durulama sularına mal edilebilir. Yine boyamaya yardımcı olması için kullanılan tuzlar bu suların iletkenliğini arttırmaktadır.

Boyama atıksuları kullanılan kimyasallar ve boyarmaddelerden kaynaklanan toksik bileşikler ve ağır metaller içerebilmektedir. Boyama atıksuları bu yapılarıyla atıksu arıtma tesislerinde problemlere neden olmaktadır. Bu problemleri, çamurda kabarma, renkte süreklilik, pH 'da, sıcaklıkta, ağır metallerde aşırılık ve hidrolik akış hızında değişiklikler olarak sıralayabiliriz. Ayrıca bir çok boya çeşidi, biyolojik ayrışmaya dayanıklı olarak geliştirildiğinden tekstil atıksularından biyolojik yöntemlerle giderimi sağlanamamıştır. Böylece renk giderimi tekstil atıksularında karşılaşılan en önemli çevresel problemlerden biri olmuştur (Buckley vd., 1992).

2.2. Tekstil Endüstrisi Arıtım Teknolojileri

Aktif çamur arıtım prosesini verimi diğer arıtım teknolojileriyle birlikte aşağıdaki Tablo 2.1’de verilmiştir. Ortalama çıkış KOI ve BOI sırasıyla 163 mg/L ve 19 mg/L iken toplam azot ve fosfor miktarı ise 22 mg/L ve 1 mg/L dir. Bu değerler çoğu ülkede deşarj standart değerlerini aşmakta olup genellikle KOI ve Toplam Azot için 80 mg/L ve 10 mg/L değerlerine izin verilmektedir. Yukardaki çıkış sonuçları hem klasik hemde ileri arıtım proseslerine uygulandığı için klasik aktif çamur sistemlerinin verimi muhtemelen aşırı derecede yüksektir. Aktif çamur sistemlerinde % 60 – 80 KOI giderimi elde edilmektedir. Tekstil çıkışlarının tipiksel KOI 800 mg/L olduğunu düşünürsek çıkışta 200 mg/L KOI olacaktır. Yapılan çalışmalar gerçek arıtma aktif çamur tesisleriyle KOI gideriminin proses çıkışında 150 – 200 mg/L ile sonuçlandığını ortaya koymuş olup, bazen 250 mg/L pik değerleride gözlenmiştir.

Çözünmeyen dispers ve vat boyalar oldukça yüksek oranda birincil çöktürme tankında giderilirken esas olarak adsorbsiyonla olmak üzere çözünür bazik ve direkt boyaların aktif çamur prosesleriyle yüksek oranda giderildiği görülmüştür. Oldukça fazla kullanılan reaktif ve asidik boyaların giderimi ise oldukça küçüktür. Evsel ve tekstil çıkış atıksu karışımının arıtımında çıkış $\text{NH}_4\text{-N}$ içeriğinin deşarj limitlerini (11.8 mg/L) aştığı ifade edilmiştir. Ayrıca 30 – 40 günlük çamur yaşı gerektiği ve nitrifikasyon inhibitör etkisini bu karışık atıksularda ortadan kaldırmak için bu çamur yaşının gerekli olduğu ifade edilmiştir (Bortone vd., 1994).

Bazı tekstil boyalarındaki ağır metaller tekstil atıksularının arıtımından sonra yüzey sularına deşarj limitlerini sağlamadığı (Cr ve Ni için 0.1 mg/L, Zn için 0.7 mg/L) ifade edilmiştir. Tekstil atıksularının aktif çamur prosesleriyle arıtımındaki diğer bir problem çamur kabarması ve köpük oluşumudur. Bu oldukça kompleks anlaşılması zor bir olay olup, tekstil atıksularındaki sürfaktan ve nişasta seviyesinin yüksek olmasından ortaya çıktığı söylenebilir. Nonyl fenol etoksilat (NPE) tekstil endüstrisinde aşırı derecede kullanılan sürfaktan olup, aktif çamur prosesi ile % 92 – 99 oranında giderilmektedir. Arıtım çıkışlarında 0.3 mg/L NPE ve 0.094 mg/L parçalanma ürünü olan nonyl fenol gözlenmektedir.

Tablo 2.1. Tekstil atıksuları arıtma yöntemleri analizi

Proses	Kullanım yeri	Statü	Performans	Limitler
Fenton Oksidasyonu	Ön arıtma	G. Afrika’da bazı tam ölçekli tesis	Tam renk giderimi, düşük sermaye ve işletme maliyeti	
Elektroliz	Ön arıtma	Pilot ölçek	Tam renk giderimi, ucuz	Köpürme ve elektrot ömrü
Köpük flotasyonu	Ana yada ileri arıtma	Laboratuvar ölçek	%90 renk, %40 KOI giderimi, ucuz	
Filtrasyon	Ana arıtma	G. Afrika’da yaygın kullanım	Yüksek performans; su, tuz ve ısı tekrar kullanılabilir	Boşaltma ve konsantre akış arıtımı
Biyolojik bozunma Aktif Çamur	Ana arıtma	Geniş kullanım	KOI, N giderimi	Yüksek artakalan KOI, N, renk,surfaktan
Ardışık anaerobik – aerobik	Ana arıtma	Çok az bilgi	KOI, renk ve toksik gideriminde iyi giderim	Yüksek artakalan KOI, renk
Sabit yatak	Ana arıtma	Çin’de bazı pilot denemeler	KOI ve renkte iyi giderim	
Fungi/H ₂ O ₂	Ana arıtma	Laboratuvar ölçek	Tam renk giderimi	
Koagülasyon – flokülasyon	Ön, ana yada ileri arıtma	Yaygın kullanım	Tam renk giderimi, su tekrar kullanılabilirliği	Herzaman etkili olmaması, çamur bertarafı
Ozon	İleri arıtma	Tam ölçek	Tam renk giderimi, su tekrar kullanılabilirliği	Pahalı, aldehit formları
Tutunma (Karbon, kil, biomas)	Ön yada ileri arıtma	Laboratuvar yada tam ölçek (adsorbant tipine bağlı)	Teni adsorbatlar etkili ve ucuz, su tekrar kullanılabilirliği	Bertaraf yada rejenerasyon maliyeti yüksek
Fotokataliz	İleri arıtma	Pilot ölçek	Yüksek renk giderimi, detoksikasyon	Sadece son adımda yapılması

Ardışık aerobik ve anaerobik biyolojik proseslerle tekstil atıksularının arıtımı renk, AOX ve ağır metal gideriminde bazı avantajlar sağlamaktadır. Ağır metal giderimi sülfür indirgemesiyle gerçekleşirken, renk ve AOX gideriminde ise aryl azo

kirleticilerdeki azo gruplar ve kloro ve nitro içeriklerde elektron kopması anaerobik şartlar altında hızlı bir şekilde indirgenme ve kırılmadan kaynaklanmaktadır. Bir tekstil endüstrisi çıkışıındaki oldukça yüksek kirliliğe sahip atıksuların laboratuvar ölçeğinde bir aktif çamur reaktörünü (HRD 8 saat) takiben yukarı akışlı anaerobik çamur reaktörlerde (HRD 6 saat) ile % 90 KOI ve % 96 renk giderimi elde edilmiştir. UASB reaktörlerde oldukça yüksek renk ve KOI giderimi gözlenmiştir (Jianrong Z., 1994). Bazı çalışmalar metanojen aşamasında KOI gideriminin tekstil çıkışlarıyla kolaylıkla inhibe olduğunu, metanojen inhibisyonu ise tekstil atıksuları arıtımında kullanılan UASB reaktörlerde granül aktif karbon kullanılarak sağlanmıştır. Bu durum 100 mg/L'nin altında KOI ve tamamen renk gideriminin laboratuvar ölçeğindeki sistemlerle gerçekleştiğini göstermiştir.

Günlük 250 m³ İpek ve likra boyama atıksuyunun gerçek ölçekli denitrifikasyon/nitrifikasyon tek çamur sistemi ile arıtımı yapılmaktadır. 22 mg/L sodyum sülfid dozlaması ile Zn giderimi, 330 mg/L farmasötik atıksularının denitrifikasyon reaktörüne eklenmesi ile kaynak ve 1 mg/L Iyophilized bakteri ilavesi ile gerçekleşmiştir. İleri arıtma quartz bed filtre ve UV sterilizasyonundan oluşmaktadır. Arıtılmış atıksuyun % 30 – 40'ı üretime zarar vermeyecek kalitede tekrar kullanılabilir.

Nitrifikasyon oranı (0.03 – 0.05 g N/g MLVSS gün) evsel atıksulardan çok daha düşük seviyededir. Bu düşük oran atıksuda bulunan 30 – 40 mg/L anyonik sürfaktanın inhibisyon olmasına sebep olmaktadır. İtalya'da tekstil atıksuyu arıtan iki arıtma tesisinden birinde atıksu anaerobik ayırıcı ünitesinden (2 g KOI/g MLVSS gün ile 45 dakika HRT) geçmektedir. Anaerobik ayırıcı ile arıtılan atıksu ayırıcı bulunmayan tesise göre daha iyi giderim sağlamıştır. Bu performans artışının nedeni daha iyi P giderimi ile köpük eliminasyonu ve düşük atıksu TSS'i dir (Bortone vd., 1995).

Laboratuvar ölçekli deneylerde anaerobik arıtmada renk giderim potansiyeli görünmesine rağmen büyük ölçekli anaerobik ön arıtma ile tamamen renk giderimi sağlanamamıştır. Bir arıtma tesisinde 24 m³/gün polyester ve pamuk boya atıksuları 9 ay boyunca arıtılmıştır. Bu tesis 2 biyoloji tanktan oluşmaktadır, bunlardan birincisi; anaerobik (HRT = 7 saat, Bv = 2 g KOI / 1 gün) diğeri aerobiktir (HRT = 5

saat, $B_v = 2 - 3$ g KOI / 1 gün). Bu sistem % 72 gibi yüksek renk giderimine ulaşmasına rağmen sadece aerobik tank tek başına < % 60 KOI giderimine ulaşırken, iki sistemin çıkışında % 78 KOI (155 mg/L), % 95 BOI5 (13 mg/L) ve % 70 anyonik sürfaktan giderim verimi elde edilmiştir. Bir başka iki aşamalı anaerobik/aerobik arıtma sisteminde ise % 70'ten fazla renk giderimi elde edilmektedir (Zaoyan vd., 1992).

Beş aşamalı bir Bardenpho arıtma sistemi yüksek renk içeriğine sahip atıksularda kullanılmıştır. Sistem sonunda % 95 renk giderimi elde edilmiştir. Bunun % 60 giderim verimi sistemin birinci anaerobik kısmında meydana gelmiştir. Buna rağmen çıkış suyunda hala aşırı renk bulunmaktadır.

Güney Afrika'da birincil çamurları arıtan anaerobik özümleyicilerin boyama banyosu atıksularının arıtılabilirliği araştırılmıştır (Carliell vd., 1996). Reaktif boya atıksuları, birincil çamur (% 6 v/v) ilave edilerek özümleyiciden geçirilmiş ve renk tamamen giderilmiştir. Ancak bu boya atıksuyunun içerisinde bulunan 42 mg/L sülfatın kükürte dönüştüğü görülmüştür. Boya atıksuyunun yüksek oranda yüklenmesi sonucu (% 18) metanojenik bakteriler inhibe olmakta ve boya giderim verimi düşmektedir. Oksijen konsantrasyonunun 1 mg/L'nin altında ve yüksek yükleme ile tutulan sabit film reaktörlerinde, aktif çamur prosesinde parçalanamayan asit azo boyalarının % 60'a kadar parçalandığı görülmüştür. İmmobilize renk giderici bakteriler ile sızdırma kolonlarında 20 m³/gün kapasite ile 7 ay boyunca boya atık suları arıtılmış, hem renk hem de KOI gideriminde % 97 verimi sağlanmıştır (Jian vd., 1994).

Kimyasal koagülasyon hem ön arıtma hem de nihai arıtma olarak tekstil atık sularının arıtılmasında çok kez kullanılmaktadır. Ancak yakılması gereken büyük miktarda tekstil çamuru meydana gelmektedir. Pek çok tekstil firması aktif çamurdan sonra koagülasyon uygulamaktadır. Reaktif veya asit boya gibi bazı boya tiplerine bağlı olarak meydana gelen zayıf yumaklaşmadan dolayı yetersiz renk giderimi meydana gelmektedir. Örneğin; kentsel ve tekstil atık sularını arıtan bir aktif çamur sisteminde poli alüminyum klorür (10 mg/L Al) kullanıldığı zaman sadece % 20 renk giderimi sağlanmaktadır. DAF kullanılarak yumaklaştırılmış boyalar çok az çamur üretilerek ayrılmaktadır (Bonomo vd., 1994).

Kentsel ve tekstil atık suları arıtan bir tesiste biyolojik oksidasyon arıtım çıkış suyuna 20 mg/L katyonik polimer ilave edilerek % 35 renk giderimi sağlanmıştır. Yeterli renk giderimi katyonik polimerin direkt olarak aktif karbon dozlamasıyla elde edilebilir. Yüksek polimer konsantrasyonlarının gerekli olduğu durumlarda nitrifikasyon inhibisyonu açığa çıkmaktadır. Nitrifikasyon reaktörleri polimer toksisitesi oldukça değişkendir, IC_{50} değerleri 8 – 100 ppm arasında değişmektedir.

Tek başına koagülasyon/flokülasyon ya da biyolojik arıtma ile birlikte koagülasyon/flokülasyon arıtılan tekstil suları tekrar kullanılabilir. Tekstil atık sularının arıtılmasında alkali ilavesi ve yüksek molekül ağırlığındaki koagülasyon ilavesi takiben sentetik organik kil üzerine adsorpsiyon yapılabilir. Bu şekilde pamuk ipliği kullanılan proseslerde reaktif boya işleminde çıkan atık suların % 50'si tekrar proseste kullanılabilmesi mümkündür (Reid, R., 1996).

Boya atık suyu arıtan bir tesiste 200 m³/gün dengelenmiş atık su önce kireç ile arıtmakta, daha sonra FeSO₄ ve polielektrolit sonrasında da hacim azaltmak için oksit seçici içeren bir aktif çamur prosesine gönderilmektedir. İleri arıtım olarak; Cl₂ ile dezenfeksiyon, alum ve polielektrolit ile flokülasyon ve son olarakta antrasit, quartz kumu ve barytes ile filtrasyon gerçekleştirilmiştir. Arıtım sonucu çıkış suyu kalitesi; 5 – 18 NTU, 10 mg/L BOI₅ ve 100 – 310 mg/L KOI olmaktadır. Arıtma maliyeti 0.2 \$/m³ hesaplanmıştır (Timmons A., 1992).

Çözünmeyen dispers ve vat gibi yavaş reaksiyona giren boyalar dışında her boyada ozon ile renk giderilebilir. Ozon arıtımı bir son adım olarak yada kimyasal arıtımın devamı olarak tavsiye edilebilir. Asidik boya atıksularında ozonlama ile yüksek miktarda AOX giderimi ve surfaktan giderimi sağlanır. Tipik ozonlamada dikarboksili asit ve aldehitlerin oluşması ile KOI (% 0-20) azalırken BOI ise ozonlama ile artar. Ozonlama son arıtım olarak renk giderimi ve diğer kirleticilerin gideriminde önemi artmaktadır (Gahr vd., 1994; Perkowski vd., 1996).

Boya atıksuyu içeren evsel atıksuları ozon ile arıtmak için yapılan tesislerin kurulum maliyeti yüksektir. Tekstil (% 75) ve evsel (% 25) atıksuların arıtımında sırasıyla ön denitrifikasyon, aktif çamur, kum filtrasyonu ve ozonlama prosesleri

kullanılmaktadır. Ozon ünitesi arıtım maliyetini 2 katına çıkartmaktadır. 20 mg/L O₃ dozlaması ile arıtım çıkışında surfaktan ve renk giderimi sağlanmakla birlikte istenmeyen aldehit formları (0.5 – 2 mg/L HCHO) meydana gelmektedir. Aldehit giderimi için kum filtreden önce flokülasyon ünitesi eklenir. İpek ve likra boyama atıksuları ile yapılan laboratuvar denemelerinde renk ve noniyonik surfaktan giderimi (20 mg/L O₃ dozlamasında) sağlanarak % 65 oranında arıtılmış atıksu tekrar kullanılabilir (Rigoni-Stern vd., 1996).

Belçika’da yeraltı suyu kullanan bir tekstil fabrikası atıksularını koagülasyon/flokülasyon yada ultrafiltrasyon proseslerinden sonra tekrar kullanıldığında ürün kalitesinin bozulduğu görülmektedir. Aktif karbon filtrasyonu ürünleri daha iyi KOI, renk giderimi ve giysi kalitesi meydana getirmekte, fakat filtre ürünlerinde kükürtten dolayı koku problemi olmaktadır. Son olarak arıtmada sırasıyla koagülasyon/flokülasyon, aktif çamur ve en son 10 dakika ozonlama adımından oluşan 3 yıllık pilot tesis gösteriyorki, giysi kalitesini bozmadan % 70 su tekrar kullanılabilir. Ozon kullanımı ile tamamen renk giderimi sağlanabilmesine rağmen yüksek maliyeti ozon kullanımını sınırlamaktadır (Liessens vd., 1995).

Güney Afrika’da tekstil atıksularının ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters ozmoz prosesleriyle su tekrar kullanımı sağlanabilmektedir. Spesifik filtre konfigürasyonlarıyla yün yıkama, ağartma atıksuları kullanılmış suların geri kullanımı geliştirilmektedir. Filtrasyonun yüksek maliyeti süzütünün ve tutulan tuzların yeniden kullanımıyla maliyet düşürülebilir. Membran seçiminde dikkatli olunmasına rağmen (membran filtresini korumak için ön filtrasyon yapmak ve membranı düzenli temizlemek gibi problemler) membrandan önce kullanılan ön filtrelerin atıklarının bertarafı sorun olmaktadır. Güney Afrika’da yeniden kullanılan suların kirlilik konsantrasyonu arttığında okyanus yada kanalizasyona atılmaktadır. Toplam kirlilik hacminin % 5 – 10 kısmını oluşturan toplam organik yükün % 25 – 50’lik kısmı haşılamaadan meydana gelmektedir.

Boyahane atıksuları ters ozmoz prosesi ile arıtıldıktan sonra tekrar kullanılabilir. Bu yöntem ile sadece su geri kullanımı mümkündür. Koagülasyon ve mikrofiltrasyon ile membran kirlenmesi önlenmelidir. Treffry-

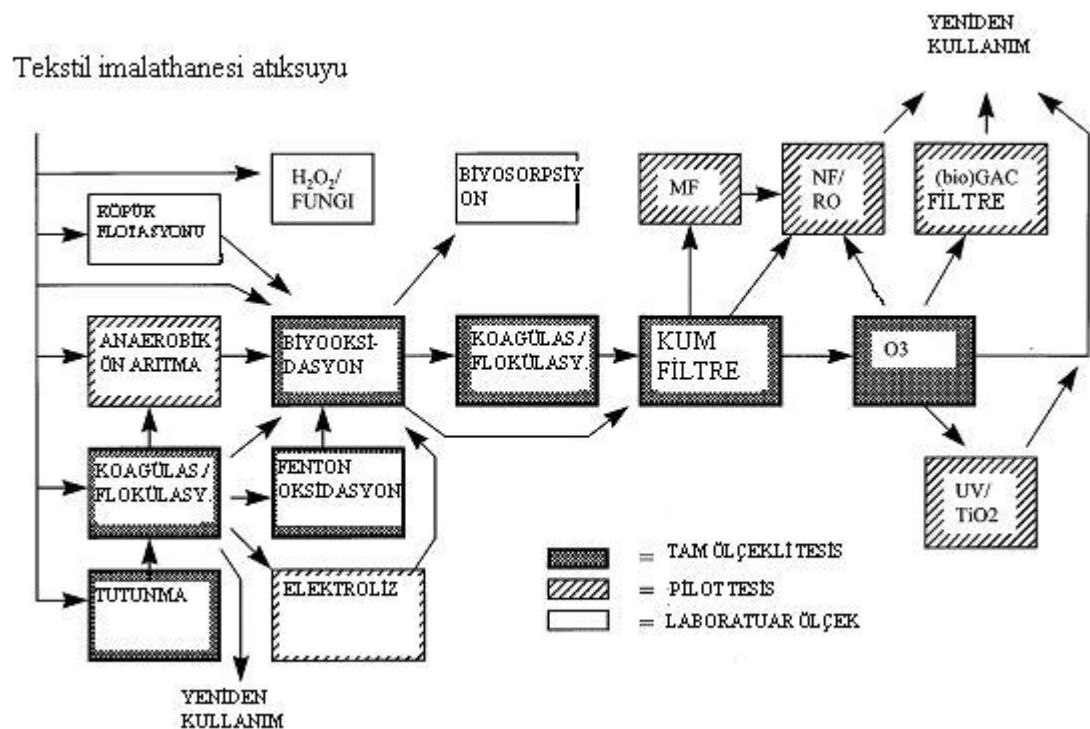
Goatley tarafından yapılan başarılı arıtım ve boya atıksuyunu yeniden kullanılabilir bir plot tesisi ($50 \text{ m}^3/\text{gün}$) sırasıyla alum koagülasyonu, mikrofiltrasyon, ve ters ozmoz proseslerinden oluşmaktadır (Tretry-Goatley vd., 1982). Konsantre hacim sadece % 5-10 ve ters ozmoz membran ömrü 2 yıldır. Benzer olarak Buckley raporuna göre alum koagülasyonu-mikrofiltrasyon-ters ozmoz proseslerinden oluşan arıtmada $40 \text{ m}^3/\text{gün}$ pamuk/polyester boyama atıksuyu arıtılmıştır. Bir ultrafiltrasyon donanımlı dinamik membranlar ile % 85 su geri kullanımı ile % 80 iyon tutulması ve % 95 renk giderimi tekstil atıksuyu tekstil polyester/viscose lifleri boyama... halen kullanılmakta olan filtrasyon uygulamalarında yoğun akışlı kirleticilerin arıtılması problemi sınırlı olmasına rağmen (buharlaşma yada okyanus akıntısı gibi) hem ekonomik hemde çevresel bakımdan kabul edilemez.

Güney Afrika'da tekstil atıksularını fenton reaktifi kullanan pekçok tam ölçekli tesis kurulmuştur. Bu teknoloji çok çeşitli boyalar için renk gideriminde etkili bir yöntemdir. Ling-Pang fentonun mekanizması: H_2O_2 'nin OH^- ve OH radikaline dönüşürken aynı zamanda $\text{Fe}_2 \rightarrow \text{Fe}_3$ 'e oksitlenir. H_2O_2 'nin OH^- dönüşmesi boyayı oksitlerken OH radikale dönüşmesi ise Fe ve oraganikleri çöktürmektedir. Bu reaktan genellikle pH 3.0 – 4.0 arasında meydana gelmektedir. Fe^{+3} , Fe^{+2} kadar etkilidir ve yüksek sıcaklıklarda sadece birkaç ppm yeterlidir. Örneğin; 98°C de 1 g/L direkt boyayı $1.5 \text{ g/L H}_2\text{O}_2$ ve 2 mg/L Fe ile 30 dakikada tamamen renk giderimi meydana gelmektedir. Normal sıcaklıklarda ise $50 - 100 \text{ mg/L Fe}^{+2}$ tercih edilir. Lin ve Peng pilot ölçekli arıtmada gerçek tekstil atıksuyu Fenton reagent ve aktif çamur ile ikincil kimyasal çöktürme yaparak iyi sonuç elde etmişlerdir. Tamamen renk gideriminin meydana gelmesi, Fenton reagent derecesi ve aktif çamur sonrası çıkış KOI'si 80 mg/L meydana gelir. Çamur artışıyla toplam işletme maliyeti artmamakta, $0.4 \text{ \$/m}^3$ işletme maliyeti klasik arıtmalara göre ucuzdur (Lin and Peng, 1995).

Demir elektrotların çözünmesiyle oluşan Fe(OH)_2 asit bolarının gidrilmesinde kullanılır. Arıtma mekanizması olarak asit boyaları çöktürülmüş demir üzerine tutunur, diğer mekanizma ise Fe_2 yardımıyla azo boyaların arilaminlere indirgenmesiyle meydana gelir. 50 mg/L boya çözeltisi $100 - 150 \text{ mg/L Fe}$ ile % 100 renk giderimi sağlanmıştır. Gerçek tekstil atıksularının labaratuar ölçekli elektroliz arıtımında 2 kWh/m^3 enerji tüketimiyle % 80'den fazla renk giderimi sağlanmaktadır. Lin ve Peng pilot ölçekli arıtma tesisi ile pamuk/polyester boyama

ham atıksu arıtımı başarılmıştır. 15 farklı boya içeren 800 – 1600 mg/L KOI atıksuyun arıtımında tamamen renk giderimi sağlanmakta ve % 50 KOI giderimi gözlenmiştir. Koagülasyon-elektroliz-aktif çamur proseslerinden oluşan arıtımda işletme maliyeti bakımından (işletme maliyeti 0.3 \$/m³) ve arıtma verimi olarak konvansiyonel arıtmaya göre daha etkili ve ucuz bir yöntemdir. Diğer pilot ölçekli arıtlımlarda da aynı şekilde başarılı olduğu kanıtlanmıştır (Wang and Jin, 1996).

Boya çözeltisi renk gideriminde UV ışınlarının H_2O_2 veya TiO_2 gibi katı katalizörlerle arıtımı test edilmiştir. UV/ H_2O_2 prosesi çok yavaş meydana gelmesinden dolayı pahalı ve tam ölçekli uygulamalarda düşük giderim sağlarken, UV/ TiO_2 kombinasyonu daha umut verici gözükmektedir. Boya çözeltisine UV'nin etkisi sınırlı olmasından dolayı Huang en iyi uygulamanın ozon ön arıtımı sonrası UV arıtımı olduğunu tespit etmiştir. İki tekstil fabrikasında tamamen renk giderimiyle birlikte %90 toplam organik karbon giderimi gözlenmiştir (Schwammlein, K., 1996). Şekil 2.1'de tekstil atıksularının kullanılan arıtma mekanizmaları ve laboratuvar çalışmaları görülmektedir.



Şekil 2.1. Tekstil imalathanesi çıkış atıksularının arıtımı için ticari ve deneysel proses teknolojileri

3. ELEKTROKİMYASAL ATIKSU ARITIM TEKNOLOJİLERİ

Gerek endüstriyel, gerekse evsel kullanım sonucu kullandığımız doğal kaynaklar hızla kirlenmektedir. En fazla kirliliğe maruz kalan hayatın temel bileşenlerinden biride sudur. Gelişen endüstri dallarıyla birlikte atıksu oluşumu ve çeşitliliği artmıştır. Özellikle tekstil endüstrisi son yıllarda hızla gelişen sanayi dallarından biridir. Çevre kirliliğinin alıcı su ortamlarındaki flora ve fauna üzerindeki olumsuz etkilerinin önüne geçmek için tekstil atıksuların arıtımının yapılarak deşarjı öngörülmektedir. Tekstil atıksularının arıtımı üzerine birçok arıtım prosesi geliştirilmiştir. Bu atıksuların arıtımında kullanılan fiziko-kimyasal ve biyolojik arıtım proseslerinin mikroorganizmalar üzerine toksisite, arıtım proses kontrolü, çamur miktarı, kimyasal madde tüketiminin veya maliyetinin yüksekliği, arıtım tesis alanı büyüklüğü gibi birçok sınırlayıcı dezavantajlar mevcuttur. Bundan dolayıdır ki söz konusu dezavantajları ortadan kaldıracak daha etkili, ekonomik ve işletme kolaylığı gereken arıtım sistemlerinin geliştirilmesine ihtiyaç bulunmaktadır. Alıcı ortam deşarj standartlarının sıkılaştırılması daha etkili ve giderim verimi yüksek “ileri atıksu arıtım proseslerinin” geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Özellikle toksik ve tehlikeli atıksuların arıtımında pratikte kullanılabilecek ileri atıksu arıtım proseslerinden en önemlisi “elektrokimyasal atıksu arıtım prosesleri” olarak göze çarpmaktadır.

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

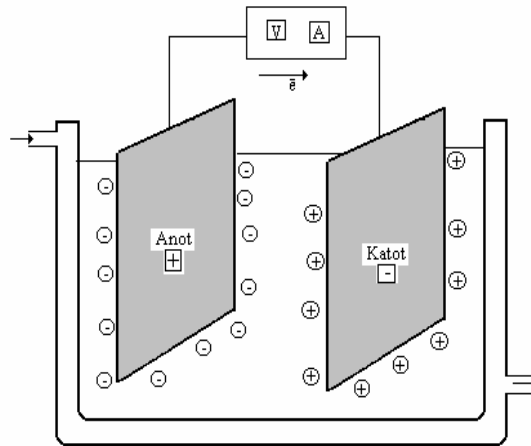
3.1. Elektrokimyasal Prosesin Esasları

Elektrokimyasal tepkimeler, elektrolitten hareket eden iyonik bileşiklerin anotta ve katotta yükseltgendiği veya indirgendiği heterojen iyon transferi tepkimeleridir. Anot ve katotta genellikle metal, karbon veya bir yarı iletken elektrot kullanılmaktadır (Scott, 1995). Bir elektroliz hücresinin şematik olarak görünüşü Şekil 3.1 ‘de, anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar ise Tablo 3.1 ‘de verilmiştir

(Scott, 1995; Pletcher and Walsh, 1990). Bir elektroliz işleminin gerçekleşebilmesi için; anot ve katot arasında bir bağlantı ve elektroliz çözeltisinde belli bir iletkenlik (anyon ve katyonlar) olması gerekir.

Tablo 3.1. Elektrokimyasal redoks reaksiyonları

Anot reaksiyonları	Katot reaksiyonları
•Anot elektron verir •Anotta yükseltgenme olur •Anotta çözünme olur ($\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$) •Anyonlar anotta toplanır •Anolit bölge oluşur •Anotta oksijen çıkışı gözlenir: $2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) \uparrow + 4\text{H}^+$ •Ortamda klorür iyonu var ise anotta klor çıkışı gözlenir: $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_{2(\text{g})} \uparrow$	•Katot elektron alır •Katotta indirgenme olur •Katotta birikme olur ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$) •Katyonlar katotta toplanır •Katolit bölge oluşur •Katotta hidrojen çıkışı gözlenir: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) \uparrow + 2\text{OH}^-$ •Ortamdaki çözünen gaz indirgenir: $\text{O}_{2(\text{g})} \uparrow + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$



Şekil 3.1. Bir elektrokimyasal hücrenin şematik görünümü

3.1.1. Faraday Kanunu ve Akım Verimi

Elektrokimyasal proseslerde kullanılan temel kanun Faraday Kanunu ve akım verim eşitlikleridir. Bir elektrokimyasal hücrede geçen akımın miktarı q ve akım şiddeti I ile t zamanı arasındaki ilişki (Scott, 1995; Pletcher and Walsh, 1990);

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

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

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

şeklinde yazılır. Bu eşitlikte; n : çözünen metalin tesir değeri, F : Faraday sabiti ve 96485 C/mol değerine eşittir. Bu proseslerde her bir elektrotta bir veya birden fazla reaksiyon eşzamanlı olarak gerçekleşir. Bu reaksiyonlar akım verimi ile ilişkili olup, elektrokimyasal sistemin verimini ölçmedeki en önemli kriterdir. Bir elektrokimyasal sistemde; Faraday değerindeki kayıp veya akım verimi (CE) ile ifade edilirse; akım verimi yük geçişine bağlı olarak 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 eşitlik elde edilir.

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

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 şeklinde ifade edilir.

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

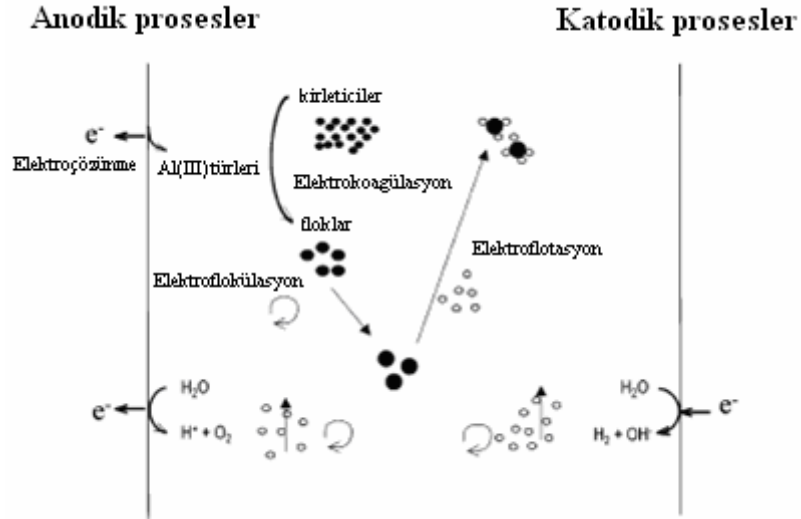
3.2. Elektrokoagülasyon (EC) Prosesi

EC ile atıksu arıtımı ilk olarak 1889'da İngiltere'de önerilmiştir (Matteson *et al.*,1995). Daha sonra ABD 'de 1909 'da demir ve alüminyum elektrotlar kullanılarak elektrokoagülasyon ile atıksuların arıtımı ile ilgili bir patent alınmıştır.

Büyük ölçekte EC ile içme sularının arıtımı 1946'da ABD'de ilk olarak uygulanmıştır. Bu metotta alüminyum anotlar kullanılarak elektrokimyasal hidrolize ile alüminyum hidroksit flokları oluşturulur. Elektroliz ile oluşan flokların çökmesi veya sedimentasyonu hızlıdır. İçme sularından renk giderimi gerçekleştirilmiş olur. Aynı sistem ile demir elektrotlar kullanılarak 1956'da İngiltere 'de nehir suları arıtılmıştır. 1946 ve 1956 yıllarında yapılan iki araştırmada renk ve türbidite gideriminde yüksek kaliteye arıtılmış suyun elde edilmesi sonuçların ümit verici olduğunu göstermiştir. Kimyasal koagülasyon prosesi ile karşılaştırıldığında yüksek başlangıç yatırım maliyetinden dolayı o yıllarda pek kabul görmemiştir. Son zamanlarda, atıksu arıtım deşarj çıkışlarına getirilen sınırlamalardan dolayı EC yeniden gündeme gelmiştir.

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

EC 'de anot olarak çözünen demir veya alüminyum elektrotlar kullanılması halinde bu elektrotlar çözünerek çözeltiye Al^{3+} ve Fe^{2+} , Fe^{3+} iyonları vermekte olup, bu iyonlar sudaki hidroksil iyonları ile birleşerek çok az çözünen $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$ gibi metal hidroksitler oluşturmaktadır. Elektrokoagülasyonda anında oluşan metal hidroksit partiküllerinin adsorbsiyon özellikleri çok yüksektir. Elektrokoagülasyon prosesinin kademeleri Şekil 3.2'de gösterilmiştir (Chen vd., 2000).



Şekil 3.2. Elektrokoagülasyon prosesinde meydana gelen reaksiyon basamakları

Elektrokoagülasyonun avantajları:

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

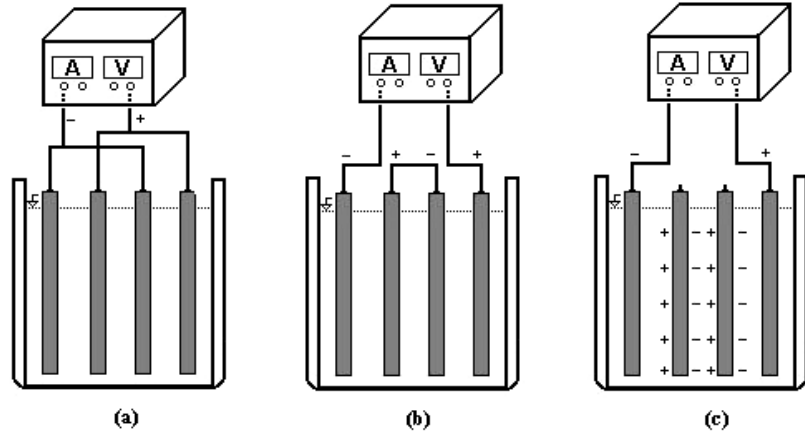
- Elektrokoagülasyon prosesi için, kırsal alanlarda elektrik prosese ilave edilen güneş panellerinden temin edilebilir.

Elektrokoagülasyonun dezavantajları:

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

3.2.1. Elektrokoagülasyonun Teknolojisi

En basit bir EC reaktörü, bir elektrolit içine daldırılmış bir anot ve bir katottan oluşmaktadır. Çözünen anot ve katot elektrotlar bir güç kaynağına bağlanır. Bu durumda anotta oksidasyon olacağından anot materyali elektrokimyasal olarak çözünecektir. Bu arada katot ise pasivasyona maruz kalacaktır. Fakat bu durum atıksu arıtımı için uygun değildir; çünkü metal elektrotların yeterli miktarda çözünmesi için kullanılan elektrotların geniş yüzey alanına sahip olmaları gerekmektedir. Anot ve katot elektrotlar paralel veya seri bağlanmak suretiyle tek kutuplu (monopolar) elektrokimyasal reaktörler oluşturulabilir. Çift anot ve katottan ibaret paralel bağlı bir monopolar elektrokoagülasyon reaktörü Şekil 3.3’de görülmektedir (Bayramoğlu et al., 2007; Eyvaz et al., 2006; Mameri vd., 2001).



(a) MP-P sistemi (b) MP-S sistemi (c) BP-S sistemi

Şekil 3.3. EC prosesi elektrot bağlantı şekillerinin şematik görünümü

Şekil 3.3(a)'dan monopolar paralel bağlı EC sistemden de (MP-P) görülebileceği gibi iki adet paralel iletken metal plaka paralel elektrotları oluşturmaktadır. Bu elektrotlar bir güç kaynağına bağlanmaktadır. Bu güç kaynağı üzerinden EC reaktöründeki akım ve voltaj değeri ayarlanır ve dijital olarak okunmaktadır. EC reaktörlerindeki iletken metal plakalar tükenen elektrotlar (sacrificial anodes) olarak bilinmektedir. Anot elektrotların çözünmesi veya tükenmesi anotun çözünme potansiyeli düşmekte ve sonuçta katodun pasivizasyonu minimize olmaktadır. Çözünen anot tipleri Fe, Al gibi çeşitli metallerden yapılabilir.

Tek kutuplu (monopolar) elektrotların seri bağlanması (MP-S) ile Şekil 3.3(b)'de gösterilen EC reaktörü ortaya çıkmaktadır. Şekilden de görülebileceği gibi her bir tükenen veya çözünen anot elektrot çiftleri birbirine bağlanmaktadır. Diğer taraftan ise monopolar anot ve katot elektrotlar bir güç kaynağına bağlıdır. İçteki çözünen anot elektrotların en dıştaki monopolar anot veya katot elektrotlar ile bir bağlantısı bulunmamaktadır. Seri bağlı EC 'da ortama verilecek akımın geçmesi için daha yüksek bir potansiyel fark uygulamak gerekmektedir. Çünkü seri bağlı EC reaktörlerinde direnç daha yüksektir. Bu yüzden reaktör içinde her yerde akım aynı değerdedir.

Bir diğer EC reaktöründe ise elektrotlar paralel çift kutuplu (bipolar) olarak (BP-S) bağlanmaktadır (Şekil 3.3(c)). 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 elektririk akımı uygulandığında, ortadaki çözünen bağımsız anot elektrotların bir yüzü anot diğer yüzü katot gibi davranmaktadır (Mameri et al., 2001). Böylece elektrokimyasal arıtım esnasında elektrotların pozitif tarafında anotik negatif tarafında ise katotik reaksiyonlar oluşacaktır.

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

EC reaktörlerinde doğru akım (DC) veya alternatif akım (AC) uygulanmaktadır. Doğru akım elektrokoagülasyon (DC) teknolojisinde; oksitlenmeden dolayı anot bozunmakta, diğer taraftan ise katotta su pasivizasyona neden olan bir oksit tabakası oluşmasıdır. Bu olay elektrokoagülasyonda verim kaybına sebep olmaktadır. EC reaktöründe çözünen paralel plaka elektrotlar eklenerek doğru akım kayıpları bir ölçüde küçültülür. Bazı EC işleminde alternatif akım tercih edilmektedir (Mollah vd., 2001).

3.2.2. Elektrokoagülasyonun Teorisi

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

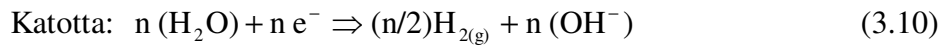
elektrokimyasal proses mekanizması oldukça kompleksdir. Prosesde genellikle EC, EF ve EOx olmak üzere üç önemli mekanizmanın birlikte meydana geldiğine inanılmaktadır (Canizares vd., 2006; Gürses vd., 2002). Elektrokimyasal proseste anotta yükseltgenme, kattotta ise indirgenme olacaktır. EC prosesinde genellikle ard arda üç aşamanın olduğu kabul edilmektedir.

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

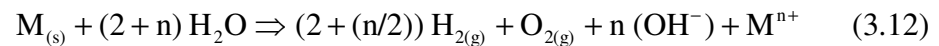
Kirleticilerin destabilizasyon mekanizması, partikül süspansiyonu ve emülsiyon kırılması aşağıdaki şekilde tanımlanır:

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

EC 'nın mekanizması, ortamın kimyasal özelliğine ve iletkenliğine bağlıdır. Ayrıca pH, ortamdaki kolloidal partiküllerin boyutu ve kimyasal türlerin konsantrasyonu gibi özellikler de EC prosesi üzerine etki etmektedir. EC 'da Al ve Fe elektrotlar en çok tercih edilen ve kullanılan elektrot materyalleridir.



Toplam reak.:



Elektrokimyasal proseste anot olarak kullanılan metal M(s): Fe veya Al ifade eder.

Eğer elektrotlar arası potansiyel oldukça yüksek ise atıksuda bulunan organik bileşikler Cl^- veya H_2O doğrudan oksidasyonu gibi anotta ikincil reaksiyonlar gözlenecektir.

Alüminyum elektrotlar ile EC:

EC 'da çok sık kullanılan çözünen alüminyum elektrotların sulu ortamda oluşturacağı Al kompleksleri önemlidir. Sulu ortamda Al^{3+} 'nın oluşturduğu hidroksil kompleksleri ve bu komplekslerin oluşum sabitleri Şekil 3.4'te verilmiştir. Tablo 3.2'de gösterilen reaksiyonlardan da görüleceği gibi sudaki hidroksil iyonları elektrotlardan çözünmüş olan Al^{3+} iyonları ile birleşerek ortamın pH değerine göre komplekslerin oluşumuna yol açacaktır.

Alüminyum anodun elektrolitik çözeltideki ürünleri düşük pH da katyonik tek moleküllü Al^{3+} ve $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ gibi türlerdir ki bunlar uygun pH değerlerinde önce $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'e ve sonuçta aşağıdaki reaksiyonlara göre $\text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$ 'e polimerleşirler. pH 6.30 'da 0.03 mg/L minimum bir çözünürlüğe sahip olup, daha asidik ve bazik pH değerlerinde bu çözünürlük artmaktadır. EC 'da Al elektrotlar kullanıldığında iki tür mekanizma oluştuğu ifade edilmektedir (Mollah *et al.*, 2001):

Tablo 3.2. Al elektrotlar kullanılması durumunda oluşan EC mekanizmaları

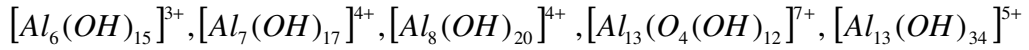
Anot ve katot reaksiyonları	
Anot:	$\text{Al}_{(s)} \Rightarrow \text{Al}_{(aq)}^{3+} + 3e^-$ $\text{Al}_{(aq)}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$ $n \text{Al}(\text{OH})_3 \Rightarrow \text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$
Katot:	$6\text{H}^+ + 3e^- \Rightarrow 3\text{H}_{2(g)}$

Bununla birlikte sulu ortamın pH değerine bağlı olarak $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ve $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ gibi diğer iyonik türler sistemde mevcut olabilir.

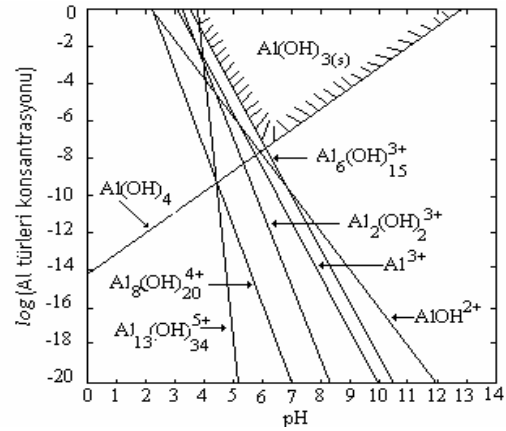
Oluşan polimerik Al türleri aşağıda verilmiştir:

Monomerik alüminyum türleri: $[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$

Polimerik alüminyum türleri:



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

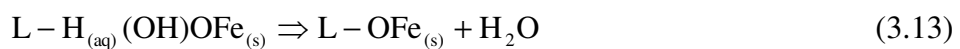


Şekil 3.4. Sulu ortamda oluşan alüminyum kompleksleri ve pH ilişkisi

Demir elektrotlar ile EC:

Demir anodun elektrolitik çözeltideki ürünleri düşük pH da anyonik $Fe(OH)_4^-$ gibi türlerdir ki bunlar uygun pH değerlerinde önce $Fe(OH)_3^-$ 'e, sonuçta aşağıdaki mekanizmalardaki reaksiyonlara göre $Fe_n(OH)_{2n-3n}$ 'e polimerleşirler. EC 'da Fe elektrotlar kullanıldığında iki tür mekanizma oluştuğu ifade edilmektedir (Mollah *et al.*, 2001):

Elektrostatik çekicilik veya kompleksleşme ve takip eden koagülasyon yoluyla atıksudan kirleticileri ayıran $Fe(OH)n_{(s)}$ akıntıda jelatinimsi bir süspansiyon oluşturur. Yüzey kompleksleşme modunda kirletici $Fe(OH)n_{(s)}$ 'a kimyasal olarak bağlanan bir ligand gibi davranır (Mollah *et al.*, 2001).



Aynı zamanda Fe^{3+} katyonlarının prehidrolizi su arıtımı için reaktif halkaların teşkiline sebep olur. Bu oksî-hidroksi demir katyonları için yapısal modeller literatürde ifade edilmiştir (Mollah *et al.*, 2001).

Tablo 3.3. Fe elektrotlar kullanılması durumunda oluşan EC mekanizmaları

EC mekanizma	Anot ve katot reaksiyonları
Mekanizma 1.	Anot: $4\text{Fe}_{(s)} \Rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + 8e^-$ $4\text{Fe}^{2+} + 10\text{H}_2\text{O} + \text{O}_{2(g)} \Rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 8\text{H}^+$ Katot: $8\text{H}^+ + 8e^- \Rightarrow 4\text{H}_{2(g)}$ Toplam reak. : $4\text{Fe}_{(s)} + 10\text{H}_2\text{O} + \text{O}_{2(g)} \Rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 4\text{H}_{2(g)}$
Mekanizma 2.	Anot: $\text{Fe}_{(s)} \Rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$ $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \Rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ Katot: $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \Rightarrow \text{H}_{2(g)} + 2\text{OH}^-$ Toplam reak.: $\text{Fe}_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_{2(g)}$

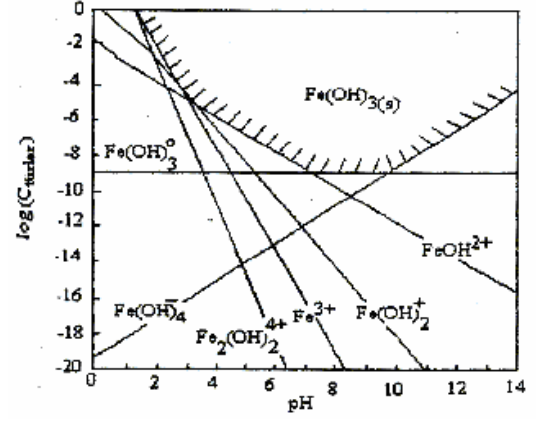
Redoks reaksiyonu ile üretilen H_2 , flotasyon yoluyla, çözünmüş veya askıdaki maddeleri giderebilir. Fe^{3+} iyonları çözeltinin pH'sına bağlı olarak hidrasyon geçirebilirler ve $\text{Fe}(\text{OH})_3$ türleri asidik koşullar altında bulunurlar. Fe elektrotlar ile ilgili proses basamakları Tablo 3.3 'de gösterilmiştir. Alkali koşullar altında ayrıca $\text{Fe}(\text{OH})_6^+$ ve $\text{Fe}(\text{OH})_4^+$ iyonları da vardır. Hem anyonik hem de katyonik türlerin çözünen anot olarak demir plaka/çubuk kullanarak EC 'nu oldukça kolay anlaşılır uygulamalardır. Polimerik Fe^{3+} ve Al^{3+} tarafından kompleks ve ağır metallerin adsorpsiyonu rapor edilmiştir. Fe^{3+} iyonlarının su arıtımında flokülasyon kimyasalı olarak avantajı alüminyuma göre toksik etkisinin olmamasıdır.

EC 'da çok sık kullanılan çözünen Fe elektrotların sulu ortamda oluşturacağı Fe-hidroksi kompleksleri önemlidir. $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4]^{2+}$, ve sonuçta ise $\text{Fe}(\text{OH})_3$ veya $\text{Fe}(\text{OH})_2$ oluşacaktır.

Sulu ortamda Fe^{3+} 'in oluşturduğu hidroksil kompleksleri ve bu komplekslerin oluşum sabitleri Şekil 3.5'te. Şekilden hidroksil iyonları elektrotlardan çözünmüş

olan Fe^{3+} iyonları ile birleşerek ortamın pH değerine göre Fe-hidroksi komplekslerinin oluştuğu görülmektedir.

Reaksiyon	$\log K$
$\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	-3.00
$\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-6.40
$2\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$	-3.10
$\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3^0 + 3\text{H}^+$	-13.10
$\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$	-23.50
$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$	-8.30
$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2^0 + 2\text{H}^+$	-17.20
$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	-32.00
$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+$	-46.40



Şekil 3.5. Sulu ortamda Fe^{3+} ve Fe^{2+} oluşturduğu kompleksler ve pH ilişkisi

4. MATERİYAL VE METOT

4.1. Kullanılan Atıksular ve Özellikleri

Tekstil endüstrisinden temin edilen endüstriyel atıksuların elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımı gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan tekstil atıksuyu Gebze’de bulunan polipropilen iplik üretimi ve boyaması yapan ve günde 1000 m³ atıksu açığa çıkaran bir tekstil fabrikasının karışık boya çözeltileri içeren çıkış tankı ve boyama banyolarından alınmıştır. Atıksu bileşenleri Tablo 4.1’de gösterilmiştir.

Tablo 4.1. Kullanılan tekstil atıksuyunun özellikleri

Parametre	Birimi	Aralık	Ortalama	Standart sapma
pH	-	6.5 – 7.1	6.8	0.42
KOI	mg/L	1100 – 2040	1570	42.43
TOK	mg/L	520 – 450	480	50
Türbidite	NTU	2000 – 2100	2050	70.71
İletkenlik	ms/cm	2.25-2.35	2.30	0.077
Toplam askıda katı madde	mg/L	210-250	230	28.28

4.2. Kullanılan Metal Elektrotlar ve Özellikleri

Kesikli ve sürekli akış EC çalışmalarında kullanılan Fe ve Al metal plaka şeklindeki elektrotların bileşimleri Tablo 4.2’de verilmiştir. Tablodan da görülebileceği gibi Fe ve Al elektrotlar %99.32 Fe ve %99.51 Al saflıktadır.

Tablo 4.2. Kullanılan Fe ve Al elektrotların bileşimi

Element	Fe elektrot	Al elektrot
	Bileşimi (%)	Bileşimi (%)
Fe	99.3200	0.265
Al	0.0386	99.51
Si	0,0162	0.118
Mn	0,2760	0.009
Cr	0,0267	0.001
Pb	0,0020	0.017
Cu	0,0514	0.006
Ti	0,0010	0.034

4.3. Kullanılan EC Prosesleri

Özellikleri belirtilen tekstil atıksuyunun arıtımı kesikli ve sürekli akış EC reaktörleri ile gerçekleştirilmiştir. Al ve Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesi üzerine atıksu başlangıç pH, akım yoğunluğu ve işletme süresi etkilerinin arıtım verimleri etkilerini görmek amacıyla kesikli EC prosesinin optimizasyon çalışmaları bilgisayar kontrollü bir EC reaktörü kullanılarak (4.5 Litre) gerçekleştirilmiştir. Sürekli akış EC proses çalışmaları optimizasyon çalışmalarında kullanılan reaktör kullanılarak yapılmıştır. Kullanılan EC prosesleri ile ilgili bilgiler aşağıda verilmiştir.

4.3.1. EC Prosesi Optimizasyon Çalışmalarında Kullanılan Deney Düzenegi

EC optimizasyon çalışmalarında 250×190×80 mm boyutlarında elektrotların bulunduğu reaktör üst kısmı ve 80 mm yüksekliğinde konik kısım (üst taban: 190×80 mm, alt taban: 40×80 mm, 0.650 L hacimli) plexiglastan yapılmış bir EC reaktör kullanılmıştır (Şekil 4.1). Reaktörde kullanılan Fe ve Al elektrot boyutları ise 220×50×4 mm'dir. Reaktörün dip kısmı konik olup, proses esnasında ortaya çıkacak çamurun bir kısmı proses sonunda tahliye edilmektedir. Elektrotlar arası mesafe 45

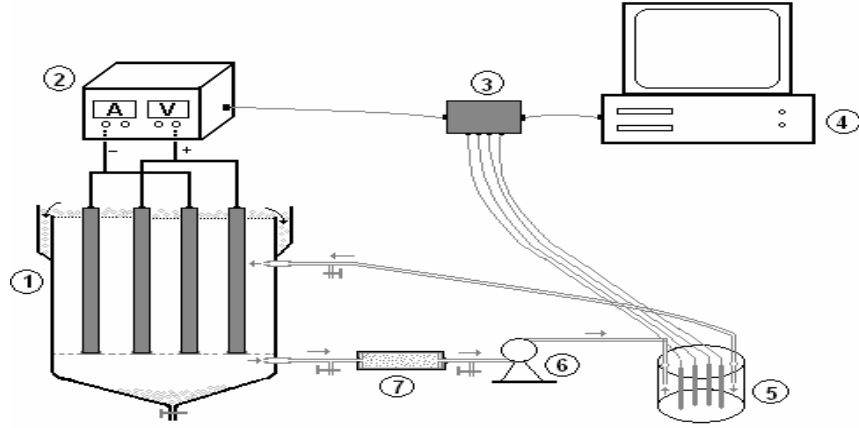
mm olup, 4 adet monopolar paralel olarak birbiri ile bağlantılı ve aktif elektrot yüzey alanı 660 cm^2 'dir. EC 'da bilgisayara bağlı DC akım kaynağı (Agilent 6675A) kullanılarak istenen akım veya gerilim (voltaaj) sağlanmıştır. EC deneylerinde kullanılan atıksu hacmi 3.5 litredir. Reaktöre başlangıçta atıksu tankından bir besleme pompası (Aqua HC 100P-1) ile atıksu doldurulmuştur.

Proses koşulları (akım yoğunluğu, atıksu pH değeri) ayarlandıktan sonra bir peristaltik pompa (Cole-Parmer 7553-75) ile atıksu reaktörün alt kısmından (konik kısmın üzerinden) alınır ve içinde cam yünü bulunan 2.10 cm iç çap ve 10 cm boyundaki (30 mL) 'lik bir filtreden geçerek propların bulunduğu hücreye (9.80 cm iç çap ve 5 cm yükseklik, 0.375 L hacminde) verilir. Proplarının bulunduğu hücreden geçen atıksu tekrar reaktöre verilmekte yani sirküle edilmektedir. Propların yerleştirildiği hücre ve ölçüm cihazları sırasıyla Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Proplar EC proses deney düzeneğinde bulunan türbidite (Mettler Toledo 8300), pH (Mettler Toledo 2050e), iletkenlik (Mettler Toledo 7100e) ölçüm cihazlarına ve bir veri toplayıcıya (Elimko 680) ve oradan da bilgisayara aktarılmaktadır.

Reaktörün üstünden oluşan çamurun büyük bir kısmı katotta oluşan gaz kabarcıkları yardımıyla reaktörün üstünden savaklarda birikerek çamur çöktürme tankında toplanmaktadır. Çöktürme tankı elektrokoagülasyon reaktörü ile aynı özellik ve boyutlardadır. Reaktöre beslenen atıksu tankındaki atıksuyun başlangıç pH değerini ayarlamak için dozaj pompaları (Aqua HC201) kullanılmıştır.

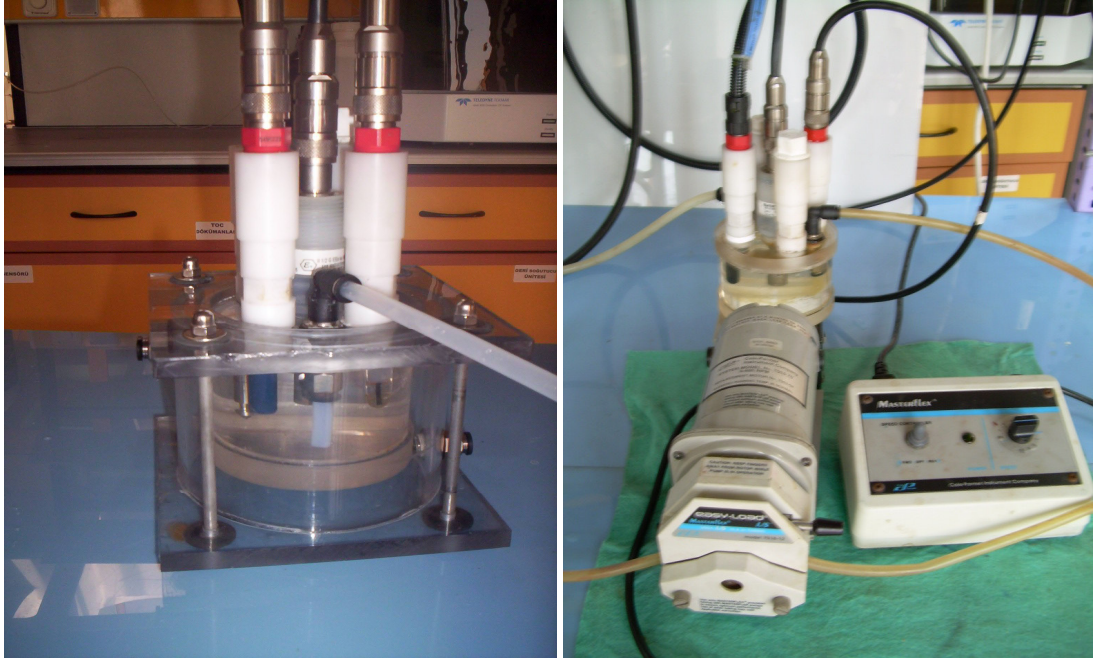


(a) EC optimizasyonunda kullanılan EC prosesinin görünüşü



(b) EC optimizasyonunda kullanılan EC prosesinin akış şeması

Şekil 4.1. EC optimizasyon çalışmalarında kullanılan deney düzeneği (1.Elektrokoagülasyon reaktörü, 2. DC elektrik güç kaynağı, 3. Veri toplayıcı, 4.Bilgisayar, 5. Ölçüm prob hücresi, 6 Peristatik pompa, 7. Filtre).

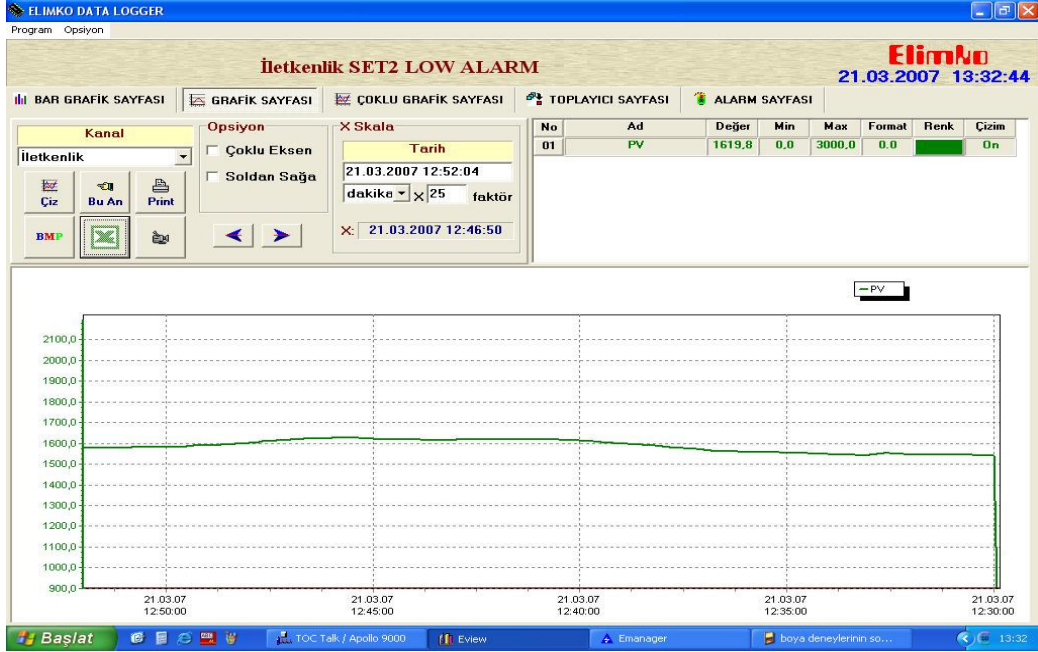


Şekil 4.2. Ölçüm problemlerine ait hücre

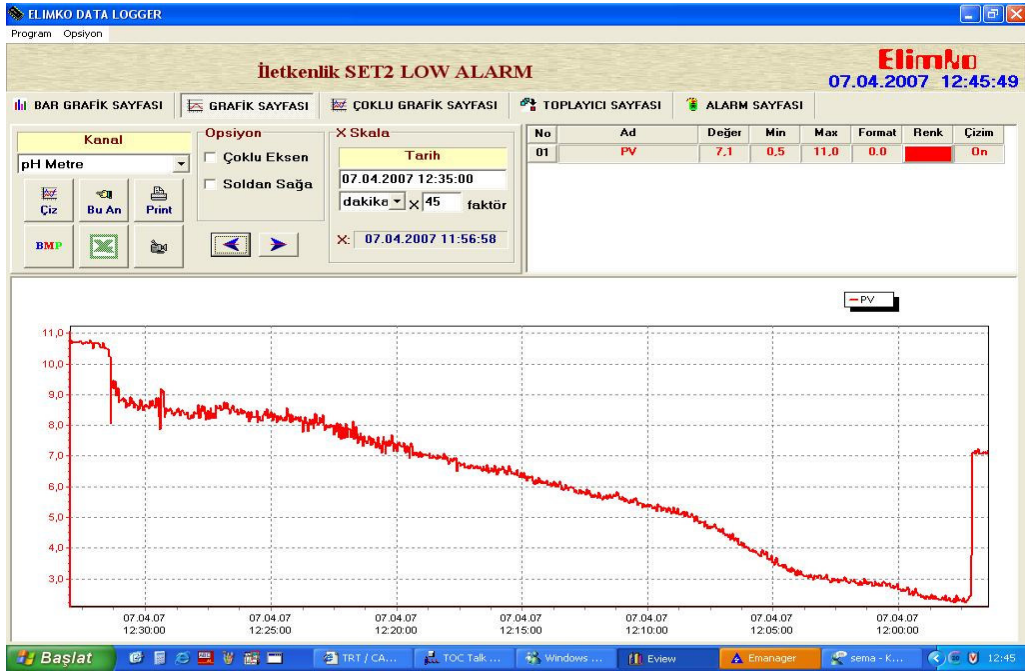


Şekil 4.3. pH, iletkenlik türbidite ölçüm cihazları

Ölçüm probleminin bağlı olduğu hücreden alınan ölçüm değerlerinin bilgisayarda izlenmesi yapılarak kayıt edilir. EC proses esnasında iletkenlik ve pH değişimleri Şekil 4.4(a), türbidite ve genel olarak ölçüm parametrelerinin izlenmesi ise Şekil 4.4(b) 'de gösterilmiştir.

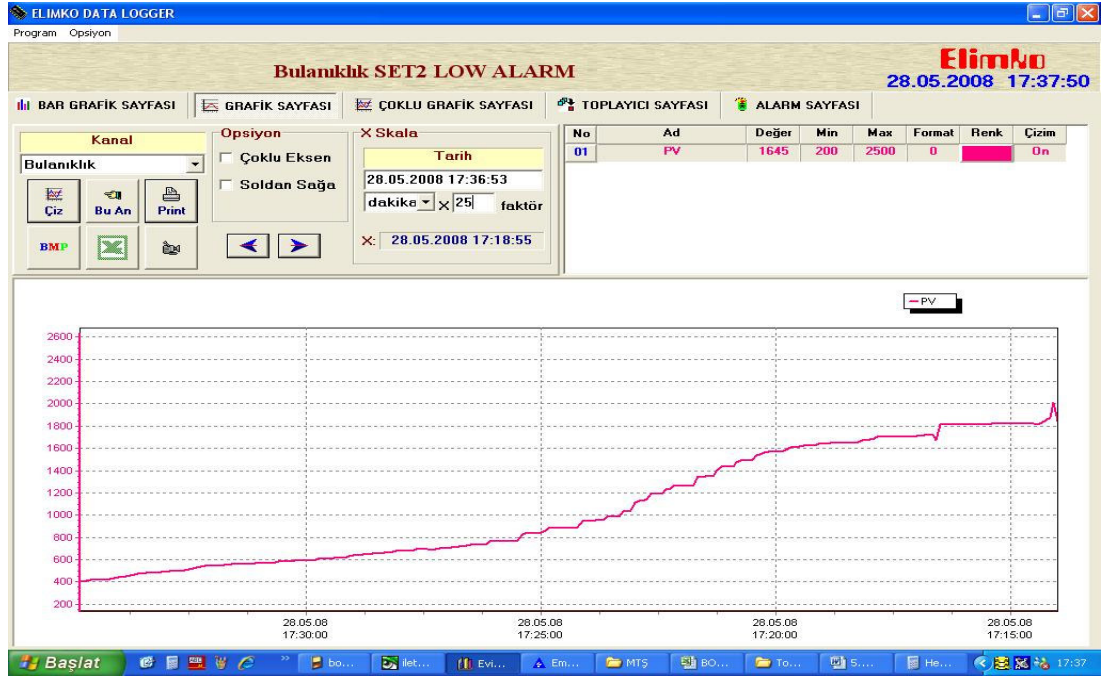


EC proses süresince iletkenlik değişimi

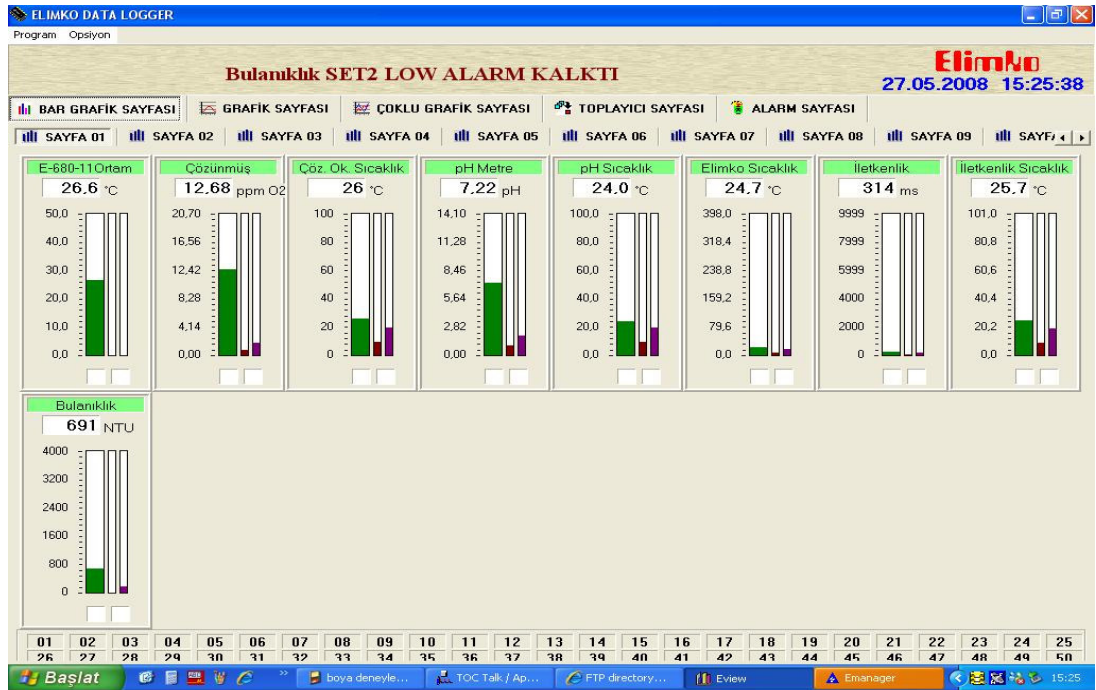


EC proses süresince pH değişimi

Şekil 4.4(a) EC proses süresince iletkenlik ve pH değişimi



EC proses süresince türbidite (NTU) değişimi



Tüm parametrelerin anlık izlenmesi

Şekil 4.4(b) EC proses süresince türbidite ve tüm parametrelerin anlık izlenmesi

4.3.2. Sürekli Akış EC Proses Çalışmalarında Kullanılan Deney Düzenegi

Sürekli akış EC prosesi çalışmalarında, daha önce optimizasyon çalışmalarında kullanılan deneysel sistem kullanılmıştır. Sürekli akış EC prosesi Şekil 4.5’de gösterilmiş olup, atıksu toplama tankından (100 L) bir besleme pompası (HC 100P-1) ile atıksu elektrokoagülasyon reaktörüne verilmiştir. Atıksu toplama tankındaki atıksu bir mekanik karıştırıcı (Heidolph RZR 2021) ile karıştırılmıştır. Toplama tankındaki atıksuyun homojen olması sağlamak amacıyla atıksu karıştırılmıştır (atıksuyun başlangıç pH değerini ayarlamak için Aqua HC201 dozaj pompaları kullanılmıştır).

Çalışmanın 5. bölümünde açıklanan farklı proses koşullarında (akım yoğunluğu, atıksu pH değeri) göre sürekli akış EC çalışmaları yapılmıştır. EC reaktörünün üst kısmına yakın bir noktadan alınan atıksu optimizasyon çalışmalarında belirtilen filtreden geçirilerek atıksu çıkış tankında toplanmıştır. EC reaktörünün üzerindeki çamur flokları ise çöktürme tankında toplanmıştır. KOI ve TOK analizleri için atıksu örnekleri filtre girişinden alınmıştır. Burada kullanılan filtre cam yünü içermekte olup, esas görevi arıtılmış su ile sürüklenen flokların tutulmasını sağlamaktır. Bu floklar bu filtre tarafından tutulmadığı takdirde pH, iletkenlik ve türbidite ölçüm problemleri ile ölçülen değerlerde salınımlar meydana gelmektedir. Kullanılan filtrenin KOI ve TOK giderim verimi üzerine bir etkisi bulunmamaktadır.

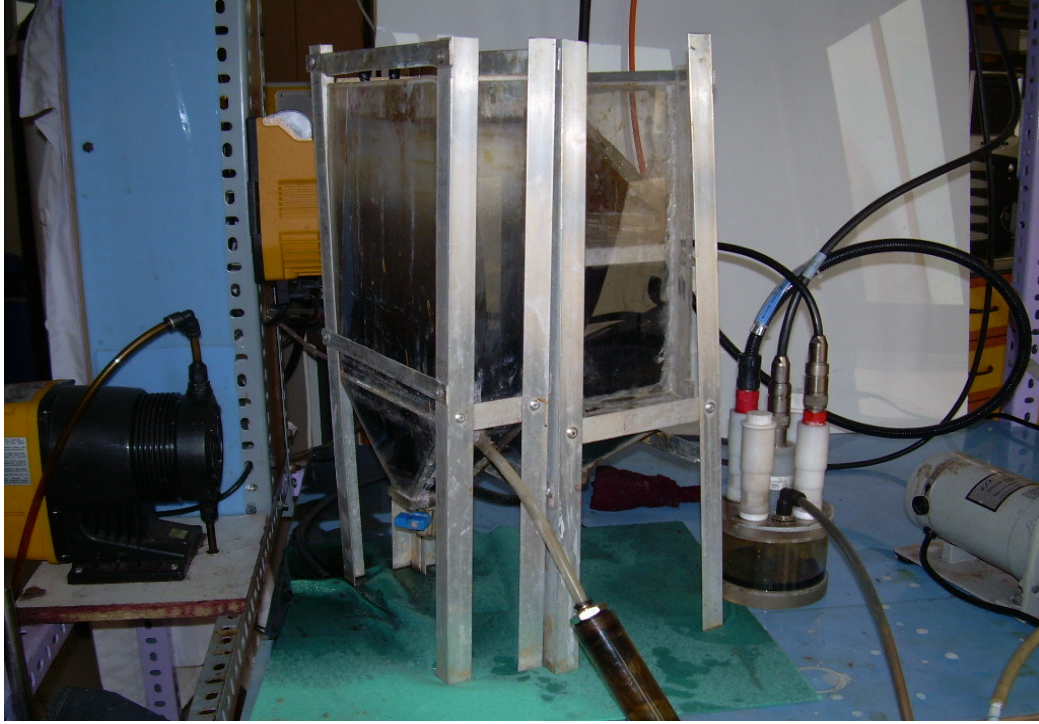
Çalışmada kullanılan sürekli akış EC reaktörünün özellikleri Tablo 4.3’de özetlenmiştir.

Tablo 4.3. Atıksularının arıtımında kullanılan EC proses reaktörünün özellikleri

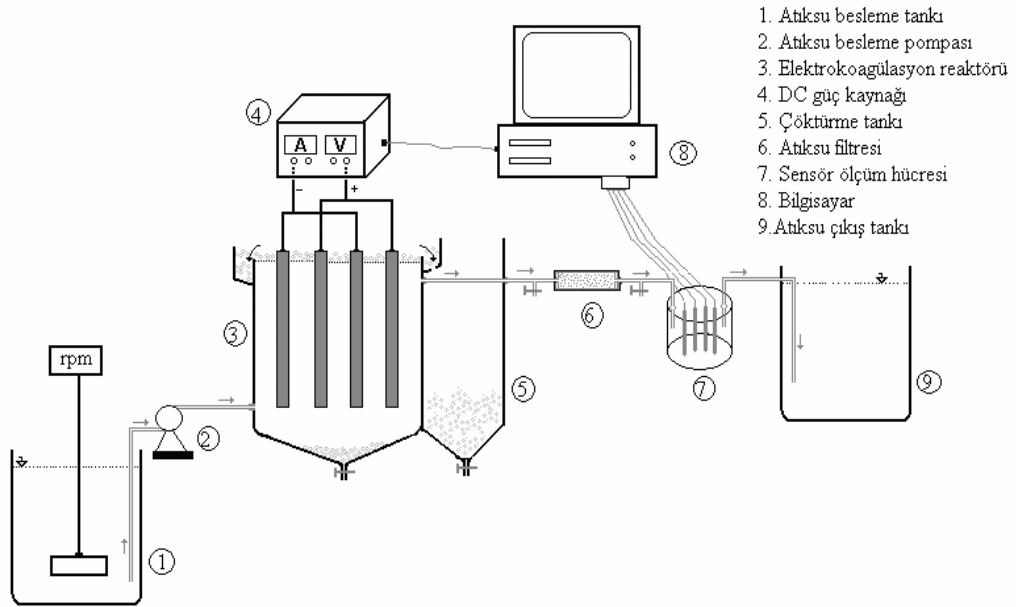
Özellikler	Sürekli-kesikli EC proses
EC reaktör hacmi (L)	4.5
Reaktörde kullanılan atıksu hacmi (L)	3.5
Reaktör boyutları (mm)	250 × 190 × 80
Aktif elektrot yüzey alanı (m ²)	660
Kullanılan elektrot sayısı	4
Kullanılan anot sayısı	2
Kullanılan katot sayısı	2
Elektrotlar arası mesafe (mm)	45
Elektrot boyutları (mm)	220 × 50 × 4
Elektrot bağlantı şekli	MP-P
Kullanılan elektrot materyali	Fe ve Al
DC elektririk (güç) kaynağı akım ölçüm aralığı (A)	0-18
DC elektririk (güç) kaynağı voltaj ölçüm aralığı (V)	0-120

4.4. Kimyasal Analizler

Yukarıda özellikleri verilen atıksuların EC prosesleri ile arıtımında kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve toplam organik karbon (TOK) analizleri “*Standard methods for examination of water and wastewater*” göre yapılmıştır (APHA, 1992). Toplam organik karbon (TOK) ölçümleri TOK cihazı ile (Teledyne Tekmar Apollo 9000) ile gerçekleştirilmiştir. Atıksuların pH, iletkenlik, ve türbidite ölçümleri ise kullanılan EC prosesindeki ilgili cihazlar ile yapılmıştır.



(a) Sürekli akış EC prosesinin görünüşü

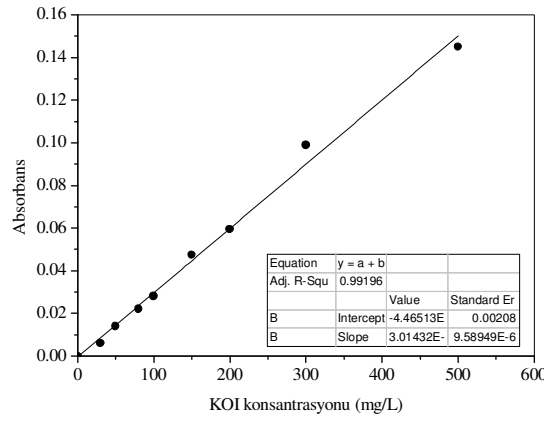


(b) Sürekli akış EC prosesinin akış şeması

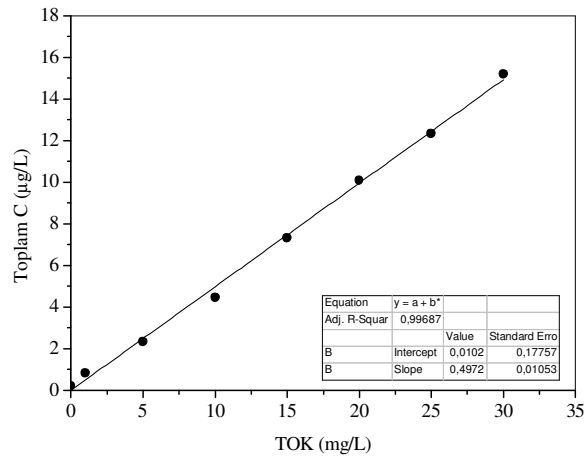
Şekil 4.5. Sürekli akış EC proses çalışmalarında kullanılan deney düzeneği

KOI ölçümleri: KOI analizleri kapalı reflux metoduna göre yapılmış ve UV spektrofotometre (Perkin Emler Lamda 35) kullanılarak ölçülmüştür. KOI analiz metoduna göre hazırlanan potasyum hidrojen ftalat standart çözeltisinden (20-900 mg O₂/L KOI) bir kalibrasyon eğrisi hazırlanmış ve bu kalibrasyona göre atıksuların uygun bir şekilde seyreltilmesi ile KOI analizleri yapılmıştır (Şekil 4.6).

TOK ölçümleri: TOK ölçümleri, “*Standard methods for examination of water and wastewater*” göre yapılmıştır (APHA, 1992). Yüksek sıcaklıkta yakma “High-Temperature Combustion” metoduna göre 680 °C fırın sıcaklığı ve kuru hava kullanan bir TOK cihazı ile (Teledyne Tekmar Apollo 9000) ile yapılmıştır. TOK analizleri potasyum hidrojen ftalat (C₈H₅KO₄) standart çözeltisi kullanılarak hazırlanan kalibrasyon eğrisi ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.7).



Şekil 4.6. KOI konsantrasyonu ölçümü için kalibrasyon grafiği



Şekil 4.7. TOK konsantrasyonu ölçümü için kalibrasyon grafiği

4.5. Hesaplamalarda Kullanılan Eşitlikler

Elde edilen deneysel sonuçlar Tablo 4.4'te verilen eşitliklere göre hesaplanmıştır. İşletme maliyeti, EC prosesinde önemli olan enerji, elektrot ve kimyasal madde tüketimlerine göre hesaplanmıştır. İşçi maliyeti, çamur işleme ve ilk yatırım gibi maliyetleri içeren kapsamlı bir maliyet analizi yapılmamış olup, bu detaylı diğer bir çalışma gerektirmektedir. Bu çalışmada grafikler ve korelasyonlar için ise Excel 2003 ve OriginPro 8.0 programları kullanılmıştır.

Tablo 4.4. Bazı parametrelerin hesaplamalarda kullanılan eşitlikler

Sembol	Parametre	Açıklama
J	Akım Yoğunluğu (j): $j = \frac{i}{A}$	j = akım yoğunluğu (A/m^2), i = akım şiddeti (amper) , A = aktif anot yüzey alanı (cm^2).
M	Akım verimliliği Mol Miktarı (m): $m = \frac{i \cdot t}{n \cdot F_s}$	Anotta çökecek maddenin mol miktarı yani elektrolizin Faraday kanunuyla hesaplanır. i = akım şiddeti (amper) t = zaman (saniye) n = iyon yükü (Fe için +3), F_s = Faraday sabiti (96485 C/mol)
E_e	Akım Verimi (E_e): $E_e = \frac{M_A}{M_{Ate}}$; $M_{Ate} = m(MA)$	M_{Ate} : anot elektrottaki teorik çözünme miktarı (g); M_A : anot elektrottaki çözünme miktarı MA : Molekül ağırlığı (Fe için 55.84 g)
M_T	Toplam Çözünen elektrot Miktarı (M_T): $M_T = M_A + M_K$	M_K : pratikte katot elektrottaki çözünme miktarı (g) ; MA : anot elektrodda çözünme miktarı (g) ; MT : toplam çözünen miktar (g)
E	Enerji Tüketimi (E): $E = V \cdot i \cdot t$	E : Harcanan elektrik enerjisini (Watt-saat; Wh); V = volt, i = akım şiddeti (amper), t = zaman (saat)
$\dot{I}M$	Toplam işletme maliyeti ($\$/m^3$ veya $\$/kgCOD$): $\dot{I}M = a C_{enerji} + b C_{elektrot} + c C_{kimyasal}$	$a = 0.08 \$/kWh$; $b = 0.3 \$/kgFe$ ve $1.8 \$/kgAl$, $c = 0.0025 \$/m^3$

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1. EC Prosesi ile Tekstil Atıksularının Optimizasyonu

Yanıt Yüzey Metodu (RSM)

Herhangi bir atıksu arıtım prosesinin uygulanmasında sistemin optimize edilmesi önemlidir. Bu amaçla, deneysel optimizasyon için son zamanlarda kullanılan optimizasyon modellerinden biri de yüzey yanıt metodudur (RSM). Literatürde RSM yöntemi kullanılarak zeytinyağı proses atıksularının Fenton ile Ahmadi VD., 2005), kağıt geri dönüşüm atıksularının koagülasyon-flokülasyon ile Wang vd., 2007, kimya laboratuvar atıksularının fenton prosesi ile (Benatti vd., 2006) arıtım optimizasyonu yapılmıştır. Bu çalışmalar; elektrooksidasyon prosesi ile endüstriyel boya atıksularının ve tekstil boya atıksularının arıtım optimizasyonu gibi çalışmalar üzerine yoğunlaşmıştır. Yukarıda verilen örneklerin yanı sıra, RSM yöntemi ile atıksuların EC prosesleriyle arıtımında birkaç çalışma bulunmaktadır. EC ile gerçek tekstil atıksularının arıtılması üzerine yapılmış bir çalışma bulunmamaktadır.

Merkezi Kompozit Dizayn optimizasyon programı birçok alanda kullanılmakta olan istatistiksel çözümleme tekniklerini içermekte olup, tek ve çift yönlü varyans analizi esasına göre çalışmaktadır. Varyans analizinde en az bir bağımlı ve bir bağımsız değişken olmak zorundadır. Bağımlı değişken sürekli ölçme düzeyine sahip iken, bağımsız değişken kategorik ya da gruplanmıştır. Amaç, bağımsız değişkendeki gruplar boyunca bağımlı değişkene ait ortalama değerlerin birbirinden farklılık gösterip göstermediğini tespit etmektir. Bir bağımsız değişken olduğu durum tek yönlü varyans analizi, iki bağımsız değişken olduğu durum ise iki yönlü varyans analizi olarak adlandırılır. Eğer varyans analizi sonucunda grup ortalamaları arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık tespit edilirse, analizin devamında çoklu karşılaştırma testleri yapılarak hangi gruplar arasında farklılık olduğu tespit edilmeye çalışılır.

Merkezi Kompozit dizayn programı içerisinde birçok alt program bulunmaktadır. Bunlardan en yaygın olarak kullanılanı ise RSM metodudur. Bu metod, kaç tane değişkenin gerektiğini belirler. RSM ile oluşturulan bir modelde kullanılan genel ifade:

$$Y_m = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j X_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{i < j} \sum_{j=1}^k b_{ij} X_i X_j + \dots + e \quad (5.1)$$

Ve bu ifadede Y_m modeldeki yanıtları, X_i ve X_j bağımsız değişkenler; b_0 , b_i , b_{ii} ve b_{ij} katsayıları, i th lineer ve ikinci derece katsayılar ve ij th etkileşim katsayılarını göstermektedir. k , faktörlerin sayısı ve e ise gelişigüzel hatadır. RSM modeli derece çeşitleri ve değişken ilişkileri ise aşağıdaki şekildedir:

- 1 Lineer ilişkiler – A,B,C,...
- 2 İkinci merteye ve etkileşim ilişkileri– AB, AC, BC, A², B², C²...
- 3 Üçüncü merteye ilişkileri– ABC, A²B, A²C, AB², A³, B³, C³

Bu amaçla laboratuvar ölçeğinde kurulan bir sistem ile tekstil atıksularının EC prosesi ile arıtımının optimizasyonunun yapılması gerektiği, elde edilecek sonuçların sistemin uygulamasına yardımcı olacağı düşünülmüştür. EC ile tekstil atıksularının arıtımında atıksu pH değeri, akım yoğunluğu ve işletme süresi en önemli parametrelerdir. Diğer taraftan KOI, TOK ve türbidite gibi parametreler arıtım çıkışlarında istenmektedir. Bu çalışmada tekstil atıksularının EC ile arıtılmasının KOI, TOK ve türbidite giderme verim eşitliklerinin yanı sıra optimum arıtım koşullarının ve işletme maliyetine ait eşitlikler belirlenmiştir.

5.1.1. EC Optimizasyon Faktörleri

Tekstil boyama banyo atıksularının EC arıtma prosesi RSM metodu ile optimizasyonunda deney planı için proses faktörleri gereklidir. EC prosesinde önemli olan ve atıksu arıtımını etkileyen başlıca faktörler pH (A), Akım yoğunluğu (B) ve işletme süresi (C) şeklinde gözönüne alınmıştır. Fe ve Al elektrotlar için elde edilen optimizasyon denklemlerinde kolaylık sağlaması açısından parantez içerisinde bu

faktörler (A,B,C) şeklinde tanımlanmıştır. Tablo 5.1’de proses faktörleri ve seviyeleri verilmiştir.

Tablo 5.1. Proses faktörleri ve seviyeleri

Faktörler	Seviyeler				
	Birim	- □	-1	+1	+ □
Atıksu pH ‘sı (A)	-	4.00	4.81	7.20	8.00
Akım yoğunluğu (B)	A/m ²	30	44.18	85.81	100
İşletme süresi (C)	dak.	10	16.08	33.91	40

Fe ve Al elektrotlar için aynı proses faktörleri ve seviyeleri kullanılmıştır. Bağımsız değişkenlere göre deney planı ise Tablo 5.2’de verilmiştir. Tabloda da görüldüğü gibi deney planında 14 farklı ve 3 adet kontrol deneyinden oluşmaktadır. EC ile tekstil atıksularının arıtımında atıksu pH değeri, akım yoğunluğu ve işletme süresi en önemli parametrelerdir. Diğer taraftan KOI, TOK ve türbidite gibi parametreler arıtım çıkışlarında istenmektedir. Bu çalışmada tekstil atıksularının EC ile arıtılmasının KOI, TOK ve türbidite giderme verim eşitliklerinin yanı sıra optimum arıtım koşullarının ve işletme maliyetine ait eşitlikler belirlenmiştir.

Tablo 5.2. Bağımsız değişkenlere göre deney planı

Deney no	A	B	C
1	4,81	44,19	16,08
2	7,19	44,19	16,08
3	4,81	85,81	16,08
4	7,19	85,81	16,08
5	4,81	44,19	33,92
6	7,19	44,19	33,92
7	4,81	85,81	33,92
8	7,19	85,81	33,92
9	4,00	65,00	25,00
10	8,00	65,00	25,00
11	6,00	30,00	25,00
12	6,00	100,00	25,00
13	6,00	65,00	10,00
14	6,00	65,00	40,00
15	6,00	65,00	25,00
16	6,00	65,00	25,00
17	6,00	65,00	25,00

5.1.2. Al Elektrotlar ile EC Optimizasyonu

Tekstil boyama banyosu atıksularının EC prosesi ile arıtımında Al elektrotlarla yapılan deney sonuçları Tablo 5.3’de verilmiştir.

EC prosesi ile tekstil atıksularının arıtımında üç değişken (A: pH, B: Akım yoğunluğu, C: işletme süresi) ve 5 önemli proses yanıtı (KOI, TOK, türbidite % giderim değerleri, işletme maliyeti: \$/kgKOI veya \$/m³) arasındaki ilişki RSM optimizasyon programı kullanılarak analiz edilmiştir. Bu optimizasyon çalışmasındaki EC prosesi ile tekstil atıksularının arıtımında yüzde olarak giderim verimlerinin (KOI, TOK, türbidite) maksimum, işletme maliyetlerinin (\$/kgKOI ve \$/m³) ise minimum olması amaçlanmıştır. Al elektrotlar ile EC Proses yanıtlarının proses değişkenleriyle arasındaki ilişkiler (5.2 – 5.10) eşitliklerinde, elde edilen eşitliklerden maliyet eşitlikleri (5.9 – 5.10) nolu eşitliklerde çıkarılmıştır.

EC prosesinde alüminyum elektrotlar kullanılması halinde elde edilen eşitlikler:

$$\text{KOI Giderimi (\%)} = 8.77 - 0.63 A + 0.34 B + 1.164 C \quad (5.2)$$

$$\text{TOK Giderimi (\%)} = 11.73 - 3.75 A + 0.49 B + 1.21 C \quad (5.3)$$

$$\begin{aligned} \text{Turbidite Giderimi (\%)} = & 248.52 + 14.32 A + 3.89 B + 11.73 C - 6 \cdot 10^{-2} AB \\ & - 6.8 \cdot 10^{-2} AC - 7.7 \cdot 10^{-2} BC - 0.93 A^2 - 9.3 \cdot 10^{-3} B^2 - 9.7 \cdot 10^{-2} C^2 \end{aligned} \quad (5.4)$$

$$\text{Giderilen KOI (kg/m}^3\text{)} = 0.142 - 0.011 A + 0.007 B + 0.024 C \quad (5.5)$$

$$\begin{aligned} \text{Enerji tüketimi (kWh/kg KOI)} = & 107.83 - 30.33 A + 0.01 B - 1.68 C - 0.09 AB \\ & + 0.07 AC + 0.013 BC + 2.94 A^2 + 4.52 \cdot 10^{-3} B^2 + 0.013 C^2 \end{aligned} \quad (5.6)$$

$$\begin{aligned} \text{Elektrot tüketimi (kg Al/kg KOI)} = & 2.837 - 0.698 A + 1.07 \cdot 10^{-3} B + 3.28 \cdot 10^{-3} AC + \\ & 0.048 A^2 + 3.03 \cdot 10^{-4} C^2 \end{aligned} \quad (5.7)$$

$$\text{Enerji tüketimi (kWh/m}^3\text{)} = -43.92 + 1.29 A + 0.60 B + 0.83 C \quad (5.8)$$

Tablo 5.3. Al elektrotlar ile elde edilen deney sonuçları

No	Başlangıç pH	Akım yoğunluğu (A/m ²)	İşletme süresi (dak.)	KOI (%)	TOK (%)	NTU (%)	Giderilen KOI (mg/l)	Voltaj		Akım (A)	Çıkış pH	İletkenlik		Enerji tüketimi (kWh/m ³)	Elektrot tüketimi		
								Başlangıç (V)	Son (V)			Başlangıç (mS)	Çıkış (mS)		m _{anot} (g)	m _{katot} (g)	m _{toplam} (g)
1	7.19	44.19	16.08	24.74	21.15	38.43	1490	44.00	38	2.91	8.2	1.00	0.977	17.95	0.2	0.6	0.8
2	4.00	65.00	25.00	42.26	49.73	95.16	1170	56.60	41.85	4.29	6.3	1.20	1.100	27.92	1.2	0.5	1.7
3	6.00	65.00	25.00	66.15	63.87	91.95	740	46.14	38.34	4.29	8.1	1.20	1.130	15.71	0.6	0.3	0.9
4	8.00	65.00	25.00	52.23	37.42	84.28	950	65.25	47.55	4.29	9.0	1.05	0.905	26.53	0.7	0.3	1
5	6.00	65.00	40.00	71.57	65.34	93.27	560	46.70	33.6	4.29	8.8	1.45	1.350	20.51	1.1	0.7	1.8
6	7.19	44.19	33.92	55.10	57.75	91.43	910	47.50	38.6	2.91	9.0	1.01	0.900	17.50	0.3	0.9	1.2
7	4.81	44.19	16.08	54.90	44.22	39.20	890	36.40	31.8	2.91	6.0	1.08	1.090	6.82	0.7	0.7	1.4
8	6.00	100.00	25.00	67.16	63.88	89.91	650	79.00	49.5	6.60	8.5	1.17	1.120	33.45	1.1	0.5	1.6
9	6.00	65.00	25.00	69.32	66.05	91.08	610	50.35	40.5	4.29	8.2	1.21	1.130	16.06	0.7	0.3	1
10	4.81	44.19	33.92	65.32	65.94	94.58	690	32.40	31.6	2.91	8.0	1.07	1.045	11.24	0.6	1.1	1.7
11	6.00	65.00	25.00	68.83	60.40	90.20	610	42.50	35	4.29	8.2	1.38	1.320	13.44	0.9	0.8	1.7
12	4.81	85.81	33.92	70.50	70.13	91.10	600	66.23	50.13	5.66	9.1	1.11	1.000	33.97	0.4	0.7	1.1
13	6.00	65.00	10.00	31.65	29.38	50.45	1320	57.00	48	4.29	6.6	1.10	1.100	16.59	0.3	0.2	0.5
14	7.19	85.81	33.92	72.35	64.76	80.72	570	83.80	56.7	5.66	9.4	1.00	0.850	39.27	1.3	0.9	2.2
15	6.00	30.00	25.00	38.76	12.38	73.55	1250	34.80	25.9	1.98	7.2	1.00	1.000	8.56	0.3	0.1	0.4
16	4.81	85.81	16.08	48.40	55.45	91.76	1050	74.95	54.15	5.66	7.8	1.00	1.000	27.69	0.4	1.4	1.8
17	7.19	85.81	16.08	60.18	51.77	85.45	790	72.10	56.8	5.66	8.6	1.00	0.95	22.13	0.6	0.7	1.3

Al elektrot için maliyet denklemleri:

$$\begin{aligned} \text{İşletme maliyeti (\$/kg KOI)} = & 12.56 - 3.52 A + 0.8 \cdot 10^{-3} B - 0.134 C - 7.12 \cdot 10^{-3} AB \\ & + 5.6 \cdot 10^{-3} AC + 1.04 \cdot 10^{-3} BC + 0.321 A^2 + 3.61 \cdot 10^{-4} B^2 + 1.04 \cdot 10^{-3} C^2 \end{aligned} \quad (5.9)$$

$$\text{İşletme maliyeti (\$/m}^3\text{)} = - 3.24 + 0.05 A + 0.054 B + 0.08 C \quad (5.10)$$

Al elektrot için RSM analiz sonuçları ise Tablo 5.4'te verilmiştir. Ayrıca bu eşitliklere ait önemli model terimleri gösterilmiştir. Verilen denklemlerin tümü faktörlerin gerçek değerleri kullanılarak çıkarılmıştır.

Yukarıdaki model eşitliklerine göre; EC prosesinde önemli olan esas parametreler KOI, TOK ve türbidite eşitlikleri olup, bunun yanı sıra önemli bazı yanıtlar için giderilen kg KOI/m³, enerji tüketimi (kWh/kg KOI), elektrot tüketimi (kg Al/kg KOI) ve enerji tüketimi (kWh/m³, kWh/kg KOI) eşitlikleri de verilmiştir. Ayrıca işletme maliyet eşitlikleri de verilmiş olup, bu eşitlikler RSM optimizasyon programı ile daha önceden elde edilen enerji ve elektrot tüketim eşitlikleri dikkate alınarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda birim elektrik tüketimi = 0.08 \\$/kWh ve Al elektrot birim maliyeti = 1.8 \\$/kg olarak alınmıştır. Birim maliyetlere göre gerçek faktörler bakımından maliyet denklemleri çıkarılmıştır.

EC prosesinde elde edilen matematiksel eşitlikler RSM metodu merkezi bileşen tasarımı göre KOI, TOK, enerji tüketimi ve işletme maliyeti (\\$/m³) birinci derece (lineer) etkileşim (A, B ve C) iken; türbidite giderimi, enerji tüketimi, elektrot tüketimi ve işletme maliyeti (\\$/kg KOI) hem içetkileşim (AC, BC, AB) hemde ikinci mertebe (quadratic) etkileşim (A², B², C²) gösterdiği görülmektedir.

Elde edilen sonuçların modele uygunluğunu değerlendirmek için yapılmış olan ANOVA analizine uygun olarak eşitliklerde istatistiksel olarak önemsiz bulunan terimlere yer verilmemiştir. Tablo 5.4'e baktığımızda regresyondan dolayı verilerin kareler toplamı (SSR) toplam kareler toplamına (SSD) oranı olan tahmin edilen yanıtın toplam varyansı model katsayısı R² ile ifade edilir. R² değeri 1'e ne kadar yakınsa modelin uygun olduğunu ifade eder ve R² ayarlanmış R² ile (Adj R²)

mantıklı bir uyum içerisinde olması gerekir. Yüksek R^2 değerleri lineer, iç etkileşim ve quadratik modelin deneysel verilere uyumlu olduğunu ifade eder.

Tablo 5.4. RSM analiz sonuçlar

Eşitlik No	Yanıtlar	R^2	Adj R^2	SD	CV	Press	Prob>F	AP
(5.2)	KOI (%)	0.624	0.537	10.05	17.81	2170.46	0.0043	7.50
(5.3)	TOK (%)	0.685	0.612	10.82	20.95	2538.89	0.0014	9.73
(5.4)	Türbidite (%)	0.971	0.933	4.96	6.15	1298.09	0.0001	15.05
(5.5)	Giderilen KOI (kgKOI/m ³)	0.646	0.564	0.20	17.40	0.82	0.0030	7.84
(5.6)	Enerji tüketimi (kWh/kgKOI)	0.942	0.867	3.39	16.20	637.37	0.0015	11.10
(5.7)	Elektrot tüketimi (kg Al/kgKOI)	0.415	0.064	0.12	34.47	0.46	0.3870	3.95
(5.8)	Enerji tüketimi (kWh/m ³)	0.894	0.869	5.21	21.45	632.63	<0.0001	17.14

RSM analiz sonuçlarını değerlendirecek olursak KOI ve TOK giderimi, giderilen kg KOI /m³ yanıtlarının R^2 değerlerinin >0.60 olduğu ayrıca Adj R^2 ile uyumlu olduğu Tablo 3’de görülmektedir. Diğer taraftan türbidite giderimi, enerji tüketimi ve elektrot tüketimi R^2 değerleri >0.90 olup Adj R^2 ile oldukça iyi bir uyum göstermektedir. R^2 ve Adj R^2 değerleri yüksek olan yanıtların standart sapma (SD) değerlerinde düşük olduğu görülmektedir. R^2 ve Adj R^2 arasındaki uyumun zayıf olduğu yanıt kg Al/kg KOI arasındaki ilişkide görülmektedir. Standart sapma değeri düşük olmasına rağmen giderilen KOI başına tüketilen AL arasındaki ilişkinin zayıf olduğu ve bu modelle açıklanamayacağını ortaya koymaktadır. Ayrıca, tüm modeller içinde verilere en iyi uyan modeli test eden Prob>f değerinde olması gerekenden yüksektir.

Gerçek tekstil atıksularının EC prosesi ile arıtımı çok kompleks fizikokimyasal olayları içerdiği için (koagülasyon, flokülasyon, kimyasal çökme, adsorbsiyon gibi) bazı yanıtların analiz sonuçlarına göre RSM modeli ile optimizasyonda çok yüksek R^2 değerleri elde edilememiştir. Oysa sentetik tekstil boyalarının EC prosesi ile arıtımının optimizasyonunda yüksek R^2 değerleri elde edildiği literatürde ifade edilmektedir (Gürses vd., 2002). Gerçek atıksuların bileşiminin ve EC prosesinin kompleks olmasından dolayı yüksek R^2 değerleri elde edilememektedir.

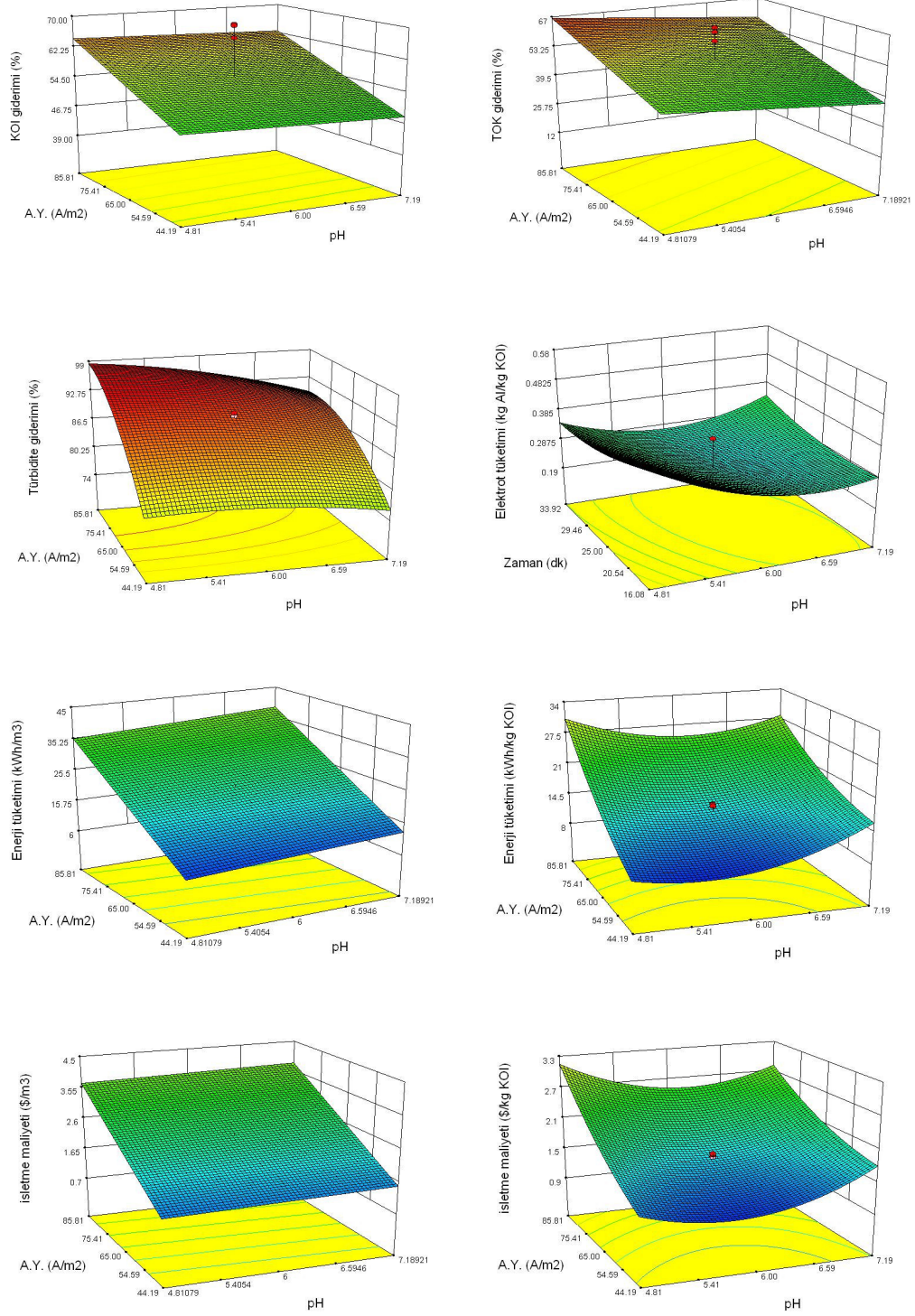
Enerji tüketimi kWh/kg KOI olarak R^2 değerleri yüksek olması modele uyduğunu göstermektedir. Elektrot tüketimi için R^2 değerlerini düşük ve Adj R^2 arasındaki farkın büyük olmasının nedeni proses değişkenlerine göre EC prosesinde sadece anodik çözülmenin değil katodik çözülmesinde etkili olduğunu göstermektedir. Katottaki çözünme proste kimyasal çözülmesinde rol oynadığını ifade etmektedir.

Elde edilen yanıtların regresyon model sonuçlarını değerlendiren diğer bir parametrede Standart sapma (SD) olup, optimizasyondaki hataların standart sapmasını gösterir. Ayrıca varyans katsayısı (CV) gözlenen yanıtların ortalama değerini tahmin için standart hata oranı olarak modelin yeniden oluşumunu tanımlar. Normalde %10'dan daha büyük olmaması gerekir. Al elektrot kullanılması halinde standart sapma değerleri KOI ve TOK gideriminde % 10 civarında diğer yanıtlar için % 10'un altında olduğu görülmektedir.

Bu optimizasyon çalışmasındaki EC prosesi ile tekstil atıksularının arıtımında yüzde olarak giderim verimlerinin (KOI, TOK, türbidite) maksimum, işletme maliyetlerinin (\$/kg KOI ve \$/m³) ise minimum olması dikkate alınarak önem derecesine göre optimum sonuçlar ve yanıtlar Tablo 5.5'te verilmiştir. RSM 'ye göre elde edilen değişken ve yanıtlar arasındaki ilişkiler Şekil 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.5. Al elektrotlar kullanılan EC prosesi için optimum proses şartları

İşletme maliyeti (birincil amaç)	Giderim verimi (ikincil amaç)	Faktörlerin optimum değerleri				Optimum hedefler	
		pH	Akım yoğunluğu (A/m ²)	İşletme süresi (dak.)	Giderim verimi (%)	İşletme maliyeti (\$/m ³)	İşletme maliyeti (\$/kg KOI)
\$/m ³	KOI	4.81	44.19	33.92	60.39	2.128	1.406
\$/m ³	TOK	4.81	44.19	33.92	56.62	2.128	1.406
\$/m ³	NTU	4.81	44.19	31.39	95.00	1.926	1.389
\$/kg COD	KOI	5.52	44.19	33.92	59.96	2.134	1.212
\$/kg COD	TOK	5.22	44.19	33.92	55.09	2.12	1.251
\$/kg COD	NTU	5.60	44.19	31.46	95.00	1.943	1.158



Şekil 5.1. RSM'ye göre elde edilen değişken ve yanıtlar arasındaki ilişkiler (3D grafikleri).

Tablo 5.6. Optimum koşullarda Al elektrotlar ile giderim verimleri ve işletme maliyetleri.

Optimum Koşullar	Sonuçlar	Yanıtlar (Y_m)				
		Giderme verimleri (%)			İşletme maliyeti	
		KOI	TOK	Türbidite	\$/kg KOI	\$/m ³
pH= 5.5 AY= 44.2 A/m ² t = 34 dak	Deneyisel değer	64	65	85	2.915	1.517
	Model yanıtı	60	54	99	1.212	2.134
	Hata	4	9	14	1.703	0.617
	Standart sapma	± 2.83	± 7.78	± 9.89	± 1.20	± 0.43
pH= 4.8 AY= 44.2 A/m ² t = 34 dak.	Deneyisel değer	72	67	88	2.853	1.587
	Model yanıtı	60.4	56.6	99.1	1.406	2.128
	Hata	11.6	10.4	11.1	1.447	0.541
	Standart sapma	± 8.20	± 7.35	± 7.85	± 1.02	± 0.38

Tablo 5.5’de elde edilen yanıtlara göre işletme maliyeti (\$/m³ ve \$/kg giderilen KOI) hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre optimum akım yoğunluğu 45 A/m², pH = 5.5 ve işletme süresi 33 dak. olup, bu koşullarda proses verimleri % 60 KOI, % 57 TOK, % 99 NTU ve işletme maliyeti ise 2.128 \$/m³ (1.4 \$/kg giderilen KOI) belirlenmiştir. RSM optimizasyon programı ile elde edilen optimum işletme koşullarında yapılan deney sonuçlarının modele uygunluğu Tablo 5.6’da gösterilmiştir. Bu tabloda RSM optimizasyon programı model yanıtları ile deneysel değer sonuçları analiz edilmiştir.

5.1.3. Fe elektrotlar ile EC optimizasyonu

Tekstil boyama banyosu atıksularının EC prosesi ile arıtımında Al elektrotlarla yapılan deney sonuçları Tablo 5.8’de verilmiştir

Fe elektrot için RSM analiz sonuçları ise Tablo 5.7’de verilmiştir. Ayrıca bu eşitliklere ait önemli model terimleri gösterilmiştir. Verilen denklemlerin tümü faktörlerin gerçek değerleri kullanılarak çıkarılmıştır.

Tablo 5.7. RSM analiz sonuçları

Eşitlik No	Yanıtlar	R ²	Adj R ²	SD	CV	Press	Prob>F	AP
(5.11)	KOI (%)	0.727	0.664	12.29	18.74	3486.9	0.0006	10.072
(5.12)	TOK (%)	0.704	0.635	12.06	20.52	3238.9	0.0010	9.630
(5.13)	Türbidite (%)	0.564	0.463	18.47	25.34	8132.4	0.0109	7.280
(5.14)	Giderilen KOI (kgKOI/m ³)	0.700	0.631	0.26	19.89	1.53	0.0010	9.521
(5.15)	Enerji tüketimi (kWh/kg KOI)	0.715	0.348	6.36	47.42	2162.8	0.0132	4.818
(5.16)	Elektrot tüketimi (kg Fe/kg KOI)	0.553	0.107	0.15	34.51	0.98	0.0383	4.202
(5.17)	Enerji tüketimi (kWh/m ³)	0.990	0.978	1.59	9.45	128.7	<0.0001	28.097

EC prosesinde Fe elektrotlar ile elde edilen matematiksel eşitlikler aşağıda (5.11 – 5.19) verilmiştir. Eşitliklerde de görüldüğü gibi RSM metodu merkezi bileşen tasarıma göre KOI, TOK, Türbidite ve giderilen KOI (kg/m³) birinci derece (lineer) etkileşim (A, B ve C) iken; enerji tüketimi, elektrot tüketimi ve işletme maliyeti (\$/m³ ve \$/kg KOI) ise hem iç etkileşim (AC, BC, AB) hem de ikinci merteye (quadratic) etkileşim (A², B², C²) gösterdiği görülmektedir.

Tablo 5.8. Fe elektrotlar ile elde edilen deney sonuçları

No	Başlangıç pH	Akım yoğunluğu (A/m ²)	İşletme süresi (dak.)	KOI (%)	TOK (%)	NTU (%)	Giderilen KOI (mg/l)	Voltaaj		Akım (A)	Çıkış pH	İletkenlik		Enerji tüketimi (kWh/m ³)	Elektrot tüketimi		
								Başlangıç (V)	Son (V)			Başlangıç (mS)	Çıkış (mS)		m _{anot} (g)	m _{katot} (g)	M _{toplam} (g)
1	7.19	44.19	16.08	57.68	50.36	71.76	830	30.75	26.15	7.5	2.91	1.65	1.50	6.29	0.9	0	0.9
2	4.00	65.00	25.00	75.86	65.40	81.20	500	30.90	24.50	7	4.29	1.75	1.64	14.18	1.9	0	1.9
3	6.00	65.00	25.00	72.90	67.82	82.38	650	27.80	22.80	11.1	4.29	2.10	2.10	12.77	2	0	2
4	8.00	65.00	25.00	54.16	41.68	58.72	960	48.30	31.80	11.1	4.29	1.60	1.80	19.67	1.8	0	1.8
5	6.00	65.00	40.00	78.75	77.10	95.53	400	38.80	24.80	11.3	4.29	1.77	2,17	23.96	3.1	0.2	3.3
6	7.19	44.19	33.92	26.60	54.93	40.79	1410	24.77	24.44	11.2	2.91	1.60	1.80	10.4	1.8	0	1.8
7	4.81	44.19	16.08	31.25	30.42	22.16	1390	27.10	23.50	6.7	1.55	1.60	1.90	5.45	0.8	0	0.8
8	6.00	100.00	25.00	85.27	77.81	95.08	290	56.10	31.00	11.2	6.6	1.60	2.20	32.78	2.9	0	2.9
9	6.00	65.00	25.00	76.05	74.24	84.80	620	28.10	22.00	10.9	4.29	2.13	2,25	12.58	1.8	0.1	1.9
10	4.81	44.19	33.92	77.40	68.75	90.16	450	27.00	21.00	10.9	2.91	1.82	1.84	10.91	1.8	0.1	1.9
11	6.00	65.00	25.00	75.58	69.26	85.56	490	24.80	20.20	11.1	4.29	2.25	2.28	11.49	1.9	0	1.9
12	4.81	85.81	33.92	87.43	80.22	96.91	250	55.65	30.77	11.1	5.66	1.70	1.88	36.48	3.8	0.1	3.9
13	6.00	65.00	10.00	10.46	7.43	18.42	1880	36.18	31.20	7.2	4.29	1.71	1.73	6.79	0.6	0	0.6
14	7.19	85.81	33.92	90.35	77.50	96.36	195	58.00	31.90	10.7	5.66	1.64	1.74	38.52	2.7	0	2.7
15	6.00	30.00	25.00	47.95	40.87	61.13	1070	19.60	17.7	7.4	1.98	1.62	1.68	4.33	0.9	0	0.9
16	4.81	85.81	16.08	75.68	65.08	89.96	485	46.90	36.9	7.2	5.66	1.71	1.59	17.51	1.6	0	1.6
17	7.19	85.81	16.08	60.03	51.34	68.24	800	61.70	40.95	10.8	5.66	1.50	1.52	21.34	1.5	0	1.5

EC prosesinde Fe elektrotlar kullanılması halinde elde edilen eşitlikler:

$$\text{KOI Giderimi (\%)} = 2.04 - 2.58 A + 0.53 B + 1.78 C \quad (5.11)$$

$$\text{TOK Giderimi (\%)} = 4.69 - 2.99 A + 0.46 B + 1.67 C \quad (5.12)$$

$$\text{Turbidite Giderimi (\%)} = 11.08 - 3.63 A + 0.64 B + 1.66 C \quad (5.13)$$

$$\text{Giderilen KOI (kg/m}^3\text{)} = 75.92 - 56.15 A + 10.82 B + 34.68 C \quad (5.14)$$

$$\begin{aligned} \text{Enerji tüketimi (kWh/kg KOI)} &= 82.42 - 8.62 A - 0.365 B - 3.665 C + 0.044 AB \\ &- 0.027 AC + 8.12 \cdot 10^{-3} BC + 0.64 A^2 + 1.01 B^2 + 0.063 C^2 \end{aligned} \quad (5.15)$$

$$\begin{aligned} \text{Elektrot tüketimi (kg Fe/kg KOI)} &= 0.599 + 0.137 A + 4.03 \cdot 10^{-3} B - 1.2 \cdot 10^{-3} AC \\ &+ 1.67 \cdot 10^{-4} BC - 8.9 \cdot 10^{-3} A^2 - 4.4 \cdot 10^{-5} B^2 + 1.32 C^2 \end{aligned} \quad (5.16)$$

$$\begin{aligned} \text{Enerji tüketimi (kWh/m}^3\text{)} &= 79.04 - 16 A - 0.9 B - 1.17 C + 0.027 AB - 0.037 AC \\ &+ 0.018 BC + 1.34 A^2 + 5.7 \cdot 10^{-3} B^2 + 0.017 C^2 \end{aligned} \quad (5.17)$$

Fe elektrot için maliyet denklemleri:

$$\text{İşletme maliyeti (\$/kg KOI)} = 3.17 - 0.188 B - 0.269 C + 0.0051 C^2 \quad (5.18)$$

$$\begin{aligned} \text{İşletme maliyeti (\$/m}^3\text{)} &= 5.854 - 1.19 A - 0.068 B - 0.085 C + 1.67 \cdot 10^{-3} AB \\ &- 4.27 \cdot 10^{-3} AC + 1.52 \cdot 10^{-3} BC + 0.1 A^2 + 4.5 \cdot 10^{-4} B^2 + 1.35 \cdot 10^{-3} C^2 \end{aligned} \quad (5.19)$$

Tablo 5.7’de verilen RSM analiz sonuçlarını değerlendirecek olursak KOI ve TOK giderimi, giderilen kg KOI /m³ ve enerji tüketimi (kWh/kg KOI) yanıtları R² değerlerinin >0.70 olduğu ayrıca Adj R² ile uyumlu olduğu görülmektedir. Diğer taraftan turbidite giderimi ve elektrot tüketimi R² değerleri >0.55 olup Adj R² ile uyumlu olduğu görülmektedir. SD ve CV değerleri tüm yanıtlar için olması

gerekenden yüksek olmasına rağmen model uyumluluğunu analiz eden AP değeri >4 olduğundan elde edilen eşitlikler kullanılabilir.

Bu optimizasyon çalışmasındaki EC prosesi ile tekstil atıksularının arıtımında yüzde olarak giderim verimlerinin (KOI, TOK, türbidite) maksimum, işletme maliyetlerinin (\$/kg KOI ve \$/m³) ise minimum olması dikkate alınarak önem derecesine göre optimum sonuçlar ve yanıtlar Tablo 5.9’da verilmiştir.

Tablo 5.9. Optimum koşullarda Fe elektrotlar ile giderim verimleri ve işletme maliyetleri.

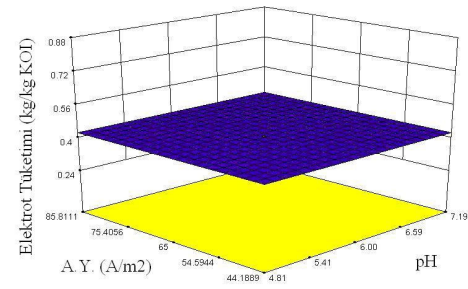
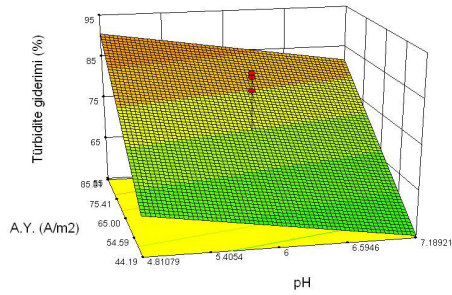
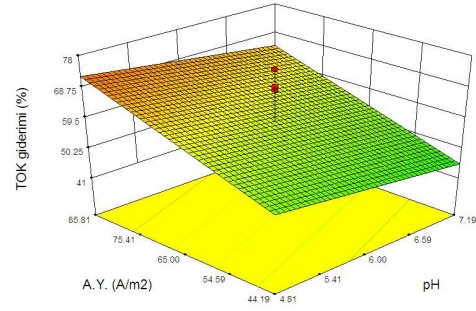
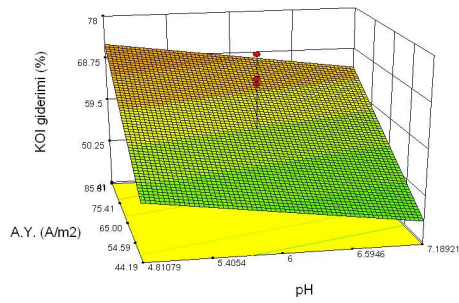
İşletme maliyeti (birincil amaç)	Giderim verimi (ikincil amaç)	Faktörlerin optimum değerleri				Optimum hedefler	
		pH	Akım yoğunluğu (A/m ²)	İşletme süresi (dak.)	Giderim verimi (%)	İşletme maliyeti (\$/m ³)	İşletme maliyeti (\$/kg KOI)
\$/m ³	KOI	5.54	44.19	33.92	71.57	0.887	0.744
\$/m ³	TOK	5.43	44.19	33.92	65.70	0.899	0.744
\$/m ³	NTU	5.32	44.19	33.92	76.83	0.915	0.744
\$/kg COD	KOI	4.81	52.28	32.54	75.30	1.120	0.710
\$/kg COD	TOK	4.81	45.54	33.30	67.15	0.934	0.633
\$/kg COD	NTU	4.81	68.47	30.33	88.32	1.645	0.898

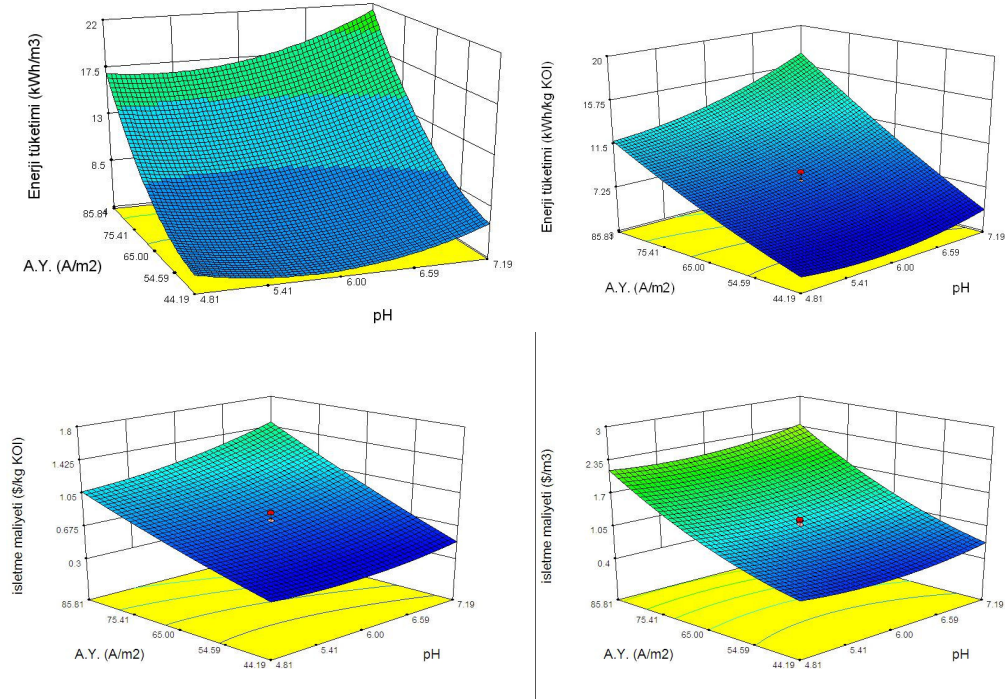
RSM ‘ye göre elde edilen değişken ve yanıtlar arasındaki ilişkiler Şekil 5.2’de 3D grafikleri verilmiştir. Bu grafiklerde AY- pH değişkenleri ile yanıtlar arasındaki ilişki üç boyutlu olarak gösterilmektedir. Tekstil atıksularının EC prosesi ile optimizasyonu Fe elektrotlar kullanıldığında elde edilen yanıtlara göre işletme maliyeti (\$/m³ ve \$/kg giderilen KOI) hesaplanmış Tablo 5.9’da gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre optimum akım yoğunluğu 45 A/m², pH 5.5 ve işletme süresi 34 dak. olup, bu koşullarda proses verimleri % 71 KOI, % 65 TOK, % 76 NTU ve işletme maliyeti ise 0.887 \$/m³ (0.74 \$/kg giderilen KOI) belirlenmiştir.

RSM optimizasyon programı ile elde edilen optimum işletme koşullarında yapılan deney sonuçlarının modele uygunluğu Tablo 5.10’da gösterilmiştir. Bu tabloda RSM optimizasyon programı model yanıtları ile deneysel değer sonuçları analiz edilmiştir.

Tablo 5.10. Optimum koşullarda Fe elektrotlar ile giderim verimleri ve işletme maliyetleri.

Elektrot ve optimum şartlar	Sonuçlar	Yanıtlar (Y_m)				
		Giderme verimleri (%)			İşletme maliyeti	
		KOI	TOK	Türbidite	\$/kg KOI	\$/m ³
pH= 5.5 AY= 44.2 A/m ² t = 34 dak	Deneyisel değer	82	69	93	1.559	0.793
	Model yanıtı	71.5	65.4	76	0.744	0.887
	Hata	10.5	3.6	17	0.815	0.094
	Standart sapma	± 7.42	± 2.54	± 12.02	± 0.57	± 0.06
pH= 4.8 AY= 52.3 A/m ² t = 32 dak.	Deneyisel değer	76	71	97	2.014	0.988
	Model yanıtı	75.3	69	81.6	0.710	1.120
	Hata	0.7	2	15.4	1.304	0.132
	Standart sapma	± 0.49	± 1.41	± 10.89	± 0.92	± 0.09





Şekil 5.2. Fe elektrotlar ile RSM'ye göre elde edilen değişken ve yanıtlar arasındaki ilişkiler

5.2. Sürekli akış EC prosesi ile tekstil atıksularının arıtımı

5.2.1. Sürekli akış EC prosesi Al elektrotlar ile tekstil atıksularının arıtımı

Bu çalışmada tekstil atıksularının Şekil 4.5'te gösterilen sürekli akışlı EC prosesi ile arıtımı incelenmiştir. Tekstil atıksularının arıtımı, daha önce aynı özelliklerdeki bir kesikli EC reaktörü kullanılarak yapılan çalışmalar ile elde edilen veriler yüzey yanıt optimizasyon metoduna (RSM) göre analiz edilmiştir. Optimum akım yoğunluğu 45 A/m^2 , $\text{pH} = 5.5$ ve işletme süresi 33 dak. olup, bu koşullarda proses verimleri % 60 KOI, % 57 TOK, % 95 NTU ve işletme maliyeti ise $2.128 \text{ \$/m}^3$ ($1.4 \text{ \$/kg}$ giderilen KOI) hesaplanmıştır. Bu değerleri de dikkate alarak, sürekli akış EC prosesiyle tekstil atıksularının arıtımı üzerine atıksu debisi, akım yoğunluğu, pH ve boyama banyo KOI konsantrasyonu etkileri araştırılmıştır.

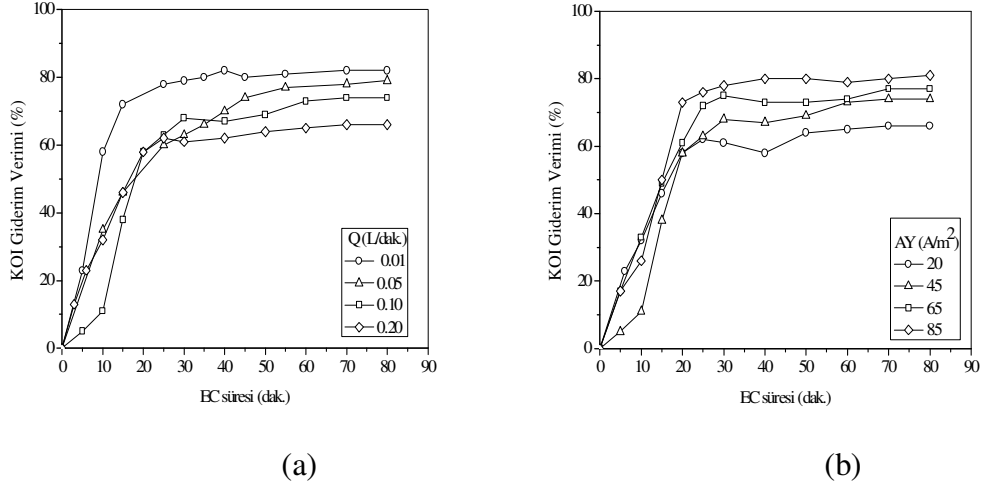
5.2.1.1. Sürekli akış EC prosesi verimi üzerine atıksu debisi ve akım yoğunluğunun etkisi

Tekstil atıksularının sürekli EC reaktörüne 0.01, 0.05, 0.1 ve 0.2 L/dak. 'lık besleme debilerinde EC süresine bağlı olarak KOI giderimi incelenmiştir (Şekil 5.3(a) ve Tablo 5.11). Deneyler 45 A/m² akım yoğunluğunda, kullanılan atıksu özellikleri ise, pH 5.5, KOI konsantrasyonu 2000 mg/L, türbidite 3050 NTU ve TOK konsantrasyonu 450 mg/L olarak gerçekleştirilmiştir. Bu atıksu 0.01, 0.05, 0.1 ve 0.2 L/dak. debilerinde KOI gideriminin yaklaşık 50 dakikada dengeye ulaştığı; %81, %78, %73 ve %64 KOI gideriminin gerçekleştiği görülmüştür. TOK giderimi atıksu debisi artışına bağlı olarak %60-78 TOK (180-96 mg/L) giderimi elde edilmiştir. Diğer taraftan çıkış türbidite giderim verimleri ise 0.01, 0.05, 0.1 ve 0.2 L/dak debilerinde sırasıyla %94 (190 NTU), %93(200 NTU), %92(240 NTU) ve %83(525 NTU) olarak gerçekleşmiştir. Düşük debilerde KOI gideriminin yüksek debilere göre daha fazla olduğu görülmektedir. Farklı debilerde atıksu EC proses çıkış pH değeri 9-8.5 arasında değişmektedir.

Sürekli akış EC proses üzerine akım yoğunluğunun etkisini 0.10 L/dak atıksu besleme debisi, pH 5.5 ve 2000 mg/L KOI konsantrasyonunda yapılmıştır. EC süresi 80 dakikada akım yoğunluğu 20, 45, 65, 85 A/m² değerlerinde %64, %69, 73 ve %80 KOI giderimi elde edilmiştir (Şekil 5.28(b) ve Tablo 5.35). Akım yoğunluğu arttıkça tekstil atıksularının arıtım verimini arttırdığı ve 85 A/m²'de %80 KOI giderim verimine ulaştığı görülmektedir. Türbidite giderimi 20, 45, 65 ve 85 A/m² akım yoğunluklarında %68 (485 NTU), %92 (240 NTU), %95 (160 NTU) ve %96(135 NTU) ve çıkış pH değerinin ise 7.9, 8.7, 8.9 ve 9.1 olduğu tespit edilmiştir. Akım yoğunluğu artışına göre %63-%80 arasında TOK giderimi görülmüştür.

Farklı atıksu besleme debileri ve akım yoğunluklarında elde edilen veriler Tablo 5.11 'da özetlenmiştir. Ayrıca atıksu besleme debisi ve akım yoğunluğu değişimleri ile oluşan çamur, elektrot tüketimi ve enerji tüketimleri Şekil 5.4'de gösterilmiştir. Bu grafiklerde görüldüğü gibi; atıksu besleme debisi artışıyla KOI giderimi azalmış olduğu ve buna bağlı olarakta oluşan arıtma çamuru (kuru ağırlık

olarak) miktarı ve elektrot tüketiminin (kg/m^3) azaldığı, diğer taraftan enerji tüketiminin (kWh/m^3) arttığı görülmektedir.



Şekil 5.3. Farklı atıksu besleme debi ve akım yoğunluklarında tekstil atıksularının Al elektrotlar ile EC'ü

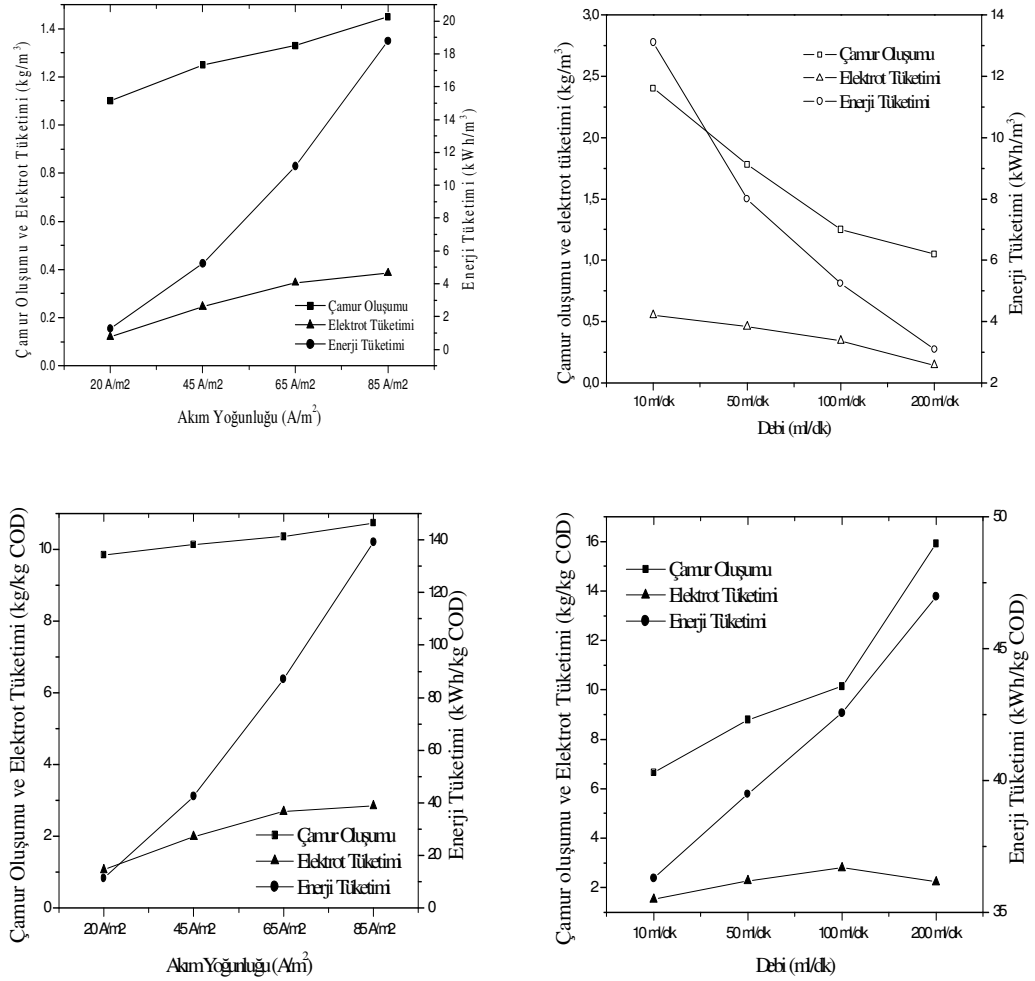
Tablo 5.11. Farklı atıksu besleme debi ve akım yoğunluklarında elde edilen sonuçlar

Parametre		KOI Giderimi		Çamur miktarı	Elektrot tüketimi	Enerji tüketimi	Çamur miktarı	Elektrot tüketimi	Enerji tüketimi
		mg/L	%Re	kg/m^3	kg/m^3	kWh/m^3	kg/kg KOI	kg/kg KOI	kWh/kg KOI
AY (A/m^2)	20	1340	67	1.10	0.12	1.28	9.85	1.07	11.46
	45	1480	74	1.25	0.31	5.25	10.14	2.15	42.57
	65	1540	77	1.33	0.34	11.17	10.36	2.69	87.04
	85	1620	81	1.45	0.38	18.80	10.74	2.85	139.26
Q (L/dak.)	0.01	1660	83	2.40	0.55	13.10	6.65	1.52	36.30
	0.05	1580	79	1.78	0.46	8.00	8.79	2.27	39.49
	0.10	1480	74	1.25	0.31	5.25	10.14	2.15	42.57
	0.20	1320	66	1.05	0.14	3.10	15.91	2.23	46.97

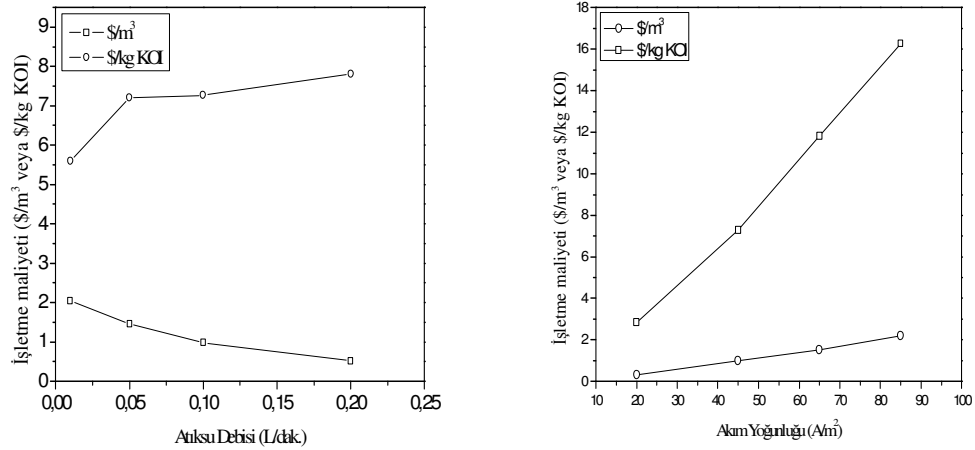
Tekstil atıksuyundan giderilen KOI göre enerji, elektrot tüketimleri ve çamur miktarlarının atıksu EC prosesine besleme debisi ile arttığı tespit edilmiştir. Sürekli akış EC prosesinde akım yoğunluğu (AY) artışı ile elektrot tüketimi (kg/m^3 , kg/kg KOI), enerji tüketimi (kWh/m^3 , kWh/kg KOI) ve çamur miktarı (kg/m^3 , kg/kg KOI) değerinin arttığı saptanmıştır.

Tekstil atıksularının sürekli EC prosesi ile arıtımında diğer bir önemli konu işletme maliyetidir. İşletme maliyeti hesaplanmasında enerji (0.08 \$/kWh), elektrot

(1.8 \$/kg Al) ve kimyasal madde ($0.025 \text{ \$}/\text{m}^3$) maliyetleri göz önüne alınarak hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar diğer maliyetleri (atıksu pompa, işçilik, bakım-onarım ve çamur uzaklaştırma maliyetleri gibi) içermemektedir. Atıksu besleme debisi ($0.01\text{-}0.2 \text{ L/dak.}$) arttıkça 1 m^3 arıtılan atıksu hacmi başına işletme maliyetinin azaldığı ($2.107\text{-}0.543 \text{ \$}/\text{m}^3$), giderilen KOI başına ise $0.01\text{-}0.05 \text{ L/dak.}$ arasında arttığı ($5.625\text{-}7.225 \text{ \$}/\text{kg KOI}$) ve $0.05\text{-}0.2 \text{ L/dak.}$ arasında fazla değişmediği ($7.2\text{-}7.8 \text{ \$}/\text{kg KOI}$) görülmektedir (Şekil 5.5(a)). Sürekli akış EC prosesi ile tekstil atıksularının arıtımında akım yoğunluğunun artışı ile ($20\text{-}85 \text{ A/m}^2$) işletme maliyetinin $0.345\text{-}2.225 \text{ \$}/\text{m}^3$ ($2.865\text{-}16.325 \text{ \$}/\text{kg KOI}$) arttığı belirlenmiştir (Şekil 5.5(b)).



Şekil 5.4. Farklı besleme debi ve akım yoğunluklarında tekstil atıksularının EC’u sonucu çamur oluşumu, elektrot tüketimi ve enerji tüketimleri grafikleri



Şekil 5.5. Farklı akım yoğunluğu ve akış hızına göre işletme maliyetleri

5.2.1.2. Sürekli akış EC proses verimi üzerine KOI konsantrasyonu ve pH'nın etkisi

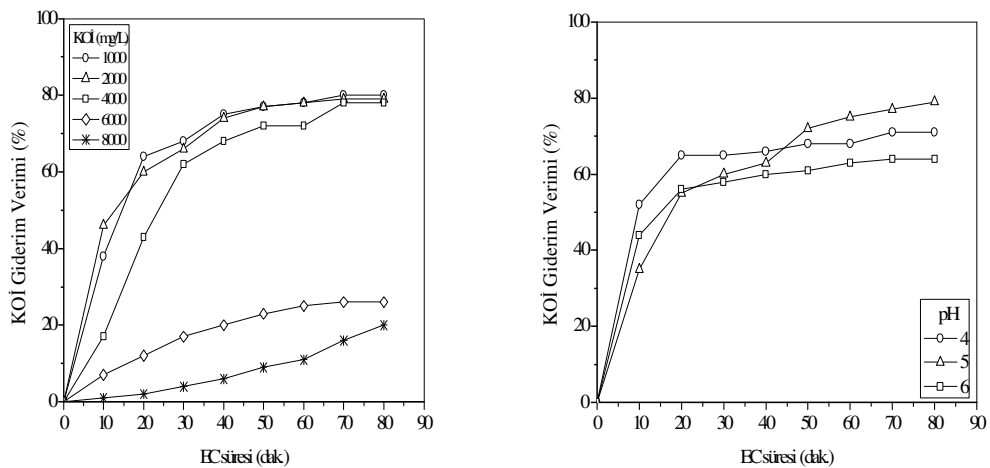
Tekstil atıksularında kirliliğin esas kaynağı yıkama durulama işlemlerinden ortaya çıkan atıksulardan ziyade yoğun kirlilik yüküne sahip boyama banyo atıksularıdır. Boyama işlemi tamamlandıktan sonra alınan atıksular bu çalışmada kullanılmış olup, daha önce belirtilen (22000 mg/L KOI, 6500 mg/L TOK, 20500 NTU türbidite ve pH 6.8) ortalama değerlere sahiptir. Yoğun kirlilik yüküne sahip boyama banyo atıksularının arıtımı oldukça zordur. Bu atıksular farklı oranlarda seyreltilerek (tekstil boyama işlemi durulama atıksuları ile) 1000 – 8000 mg/L KOI konsantrasyonlarında atıksular elde edilmiştir. Farklı KOI konsantrasyonlardaki atıksuların sürekli akış EC prosesi ile arıtımı ile ilgili sonuçlar Şekil 5.6(a) ve Tablo 5'de verilmiştir ($Q = 0.05$ L/dak., 45 A/m² akım yoğunluğu, pH 5.5). Atıksu KOI konsantrasyonu 1000, 2000 ve 4000 mg/L için KOI giderim verimi sırasıyla %80, %79 ve %73, TOK giderim verimi %79, %73 ve %69, türbidite giderimi ise %93, %92 ve %86'dır. Yüksek KOI konsantrasyonları 6000 ve 8000 mg/L değerlerinde ise %26 ve %20 KOI, %18 ve %22 TOK, %77 ve %68 NTU giderimi görülmüştür.

Sürekli akış EC prosesi ile farklı KOI konsantrasyonlarındaki tekstil atıksuyun arıtımında çıkış pH değerinin 8.6-8.2 arasında değiştiği saptanmıştır. Yüksek KOI içeriğine sahip (>4000 mg/L KOI) tekstil boyama banyo atıksularında

elektrot yüzeylerine atıksu içindeki tekstil boyalarının adsorpsiyonundan dolayı elektrotlar pasifize olduğu, bununda giderme verimini düşürdüğü görülmüştür.

Sürekli akış EC prosesi ile tekstil atıksularının arıtım verimi üzerine pH etkisi Şekil 5.6 ve Tablo 5.12 'de gösterilmiştir. Atıksu pH 4, 5 ve 6 'da %71, %79 ve %64 KOİ; %68, %73 ve %61 TOK; %93, %93 ve %92 türbidite elde edilmiştir. Çıkış pH değerleri ise 8.3, 8.6 ve 8.9'dur. EC prosesi atıksu pH değerine oldukça bağlı olup, EC ile atıksulardan kirleticilerin giderimi çok karmaşık bir mekanizmaya sahiptir. EC giderim mekanizmasında katotta oluşan H_2 ile flotasyon, elektrotlardan elektrokimyasal olarak çözünen Al 'ın atıksuyun pH değerine göre oluşturacağı metal hidroksi komplekslerinin atıksudan kirleticileri adsorpsiyonu, yumaklaşma ve elektrooksidasyon mekanizmalarıyla giderim gerçekleştiği ifade edilmektedir (Bayramoglu M., *et al* 2007., Kobya M, *et al* 2003.).

pH değişimine bağlı olarak monomerik ve polimerik alüminyum; $(Al(OH)_2)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al_2(OH)_2^{4+}$, $Al(OH)_4^-$, $Al_6(OH)_{15}^{3+}$, $Al_7(OH)_{17}^{4+}$, $Al_8(OH)_{20}^{4+}$, $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$, $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$ hidroksitler oluşmaktadır. Yüksek bazik bölgede ($>pH9.0$) ise hidroksil iyonlarından dolayı oluşan $Al(OH)_4^-$ mekanizması olumsuz etkilemektedir. Kararlı $Al(OH)_3$ floklarının pH 6.5-8.5 arasında meydana geldiği ve bu flokların giderme mekanizmasında önemli rol oynadığı ifade edilebilir.



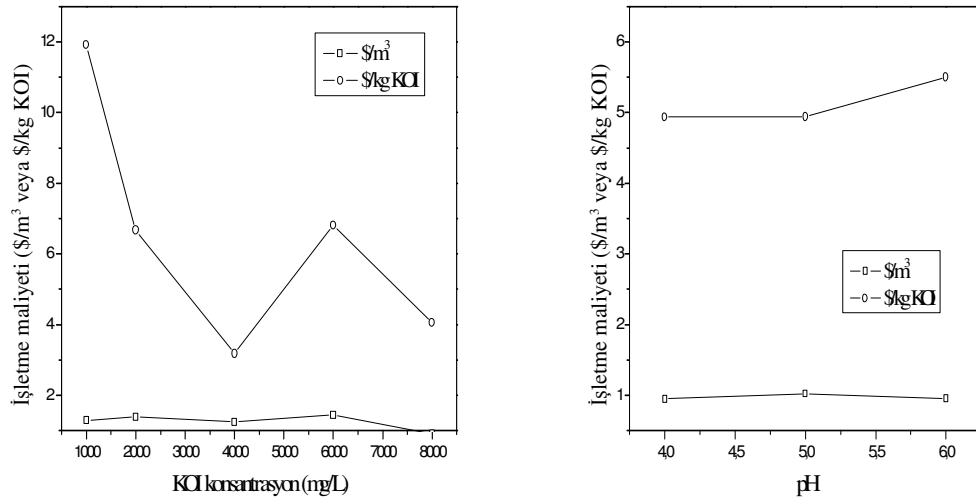
Şekil 5.6. Farklı atıksu KOİ konsantrasyon ve pH değerlerinde tekstil atıksularının EC'ü

Sürekli akış EC prosesi ile tekstil atıksularının arıtım üzerine pH ve KOI konsantrasyonu ile ilgili sonuçlar Tablo 5.12 'de gösterilmiştir. Arıtım sonunda oluşan çamur miktarının (kuru ağırlık olarak) KOI giderimiyle bağlantılı olduğu görülmüştür. 1000-8000 mg/L farklı KOI konsantrasyonlarında oluşan çamur miktarı $1.39\text{-}2.24\text{ kg/m}^3$ ($13.0\text{-}10.20\text{ kg/kg KOI}$), enerji tüketiminin $6.13\text{-}7.46\text{ kWh/m}^3$ ($57.5\text{-}33.9\text{ kWh/kg KOI}$) ve elektrot tüketiminin ise $0.43\text{-}0.16\text{ kg/m}^3$ ($4.05\text{-}0.73\text{ kg/kg KOI}$) olduğu belirlenmiştir. Farklı pH değerlerinde sürekli EC prosesi ile birbirine yakın çamur, elektrot ve enerji tüketimleri elde edilmiştir.

Tablo 5.12. Farklı atıksu KOI konsantrasyon ve pH değerlerinde elde edilen sonuçları

Parametre		KOI Giderimi		Çamur miktarı	Elektrot tüketimi	Enerji tüketimi	Çamur miktarı	Elektrot tüketimi	Enerji tüketimi
		mg/L	%Re	kg/m ³	kg/m ³	kWh/m ³	kg/kg KOI	kg/kg KOI	kWh/kgKOI
KOI (mg/L)	1000	800	80	1.39	0.43	6.13	13.00	4.05	57.5
	2000	1580	79	1.78	0.46	6.75	8.79	2.27	32.0
	4000	2900	73	3.68	0.38	6.66	9.50	0.98	17.3
	6000	1560	26	2.05	0.45	7.57	9.85	2.15	36.4
	8000	1650	20	2.24	0.16	7.46	10.20	0.73	33.9
pH	4	1420	71	1.73	0.23	6.35	9.15	1.24	33.5
	5	1580	79	1.86	0.25	6.83	8.9	1.21	32.4
	6	1280	64	1.55	0.22	6.66	9.06	1.31	39.0

Farklı KOI konsantrasyonları ve pH değerlerinde EC prosesinin işletme maliyeti arasındaki ilişki Şekil 5.7'de verilmiştir. KOI konsantrasyonu 1000 mg/L'de işletme maliyeti diğer konsantrasyonlara göre daha yüksek olup ($11.91\text{ \$/kg KOI}$ veya $1.29\text{ \$/m}^3$), KOI konsantrasyonu 4000 mg/L'de en düşük işletme maliyeti olduğu görülmektedir ($3.17\text{ \$/kg KOI}$ veya $1.24\text{ \$/m}^3$). Farklı pH değerleri ile yapılan deneylerde ise işletme maliyetinin çok yakın olduğu, en yüksek KOI, türbidite ve TOK gideriminin elde edildiği, pH 5.0 'te $1.02\text{ \$/m}^3$ ($4.94\text{ \$/kg KOI}$) işletme maliyeti hesaplanmıştır.



Şekil 5.7. Farklı atıksu KOI konsantrasyon ve pH değerlerinde sürekli akış EC prosesi işletme maliyetleri

Sürekli akış EC prosesi ile tekstil boyama banyo atıksularının arıtımı sonucunda atıksu besleme debisine göre %66-83 KOI, %60-78 TOK ve %83-94 türbidite giderimi elde edildiği ve 50 dak. EC süresinde optimum giderim değerlerine ulaşıldığı saptanmıştır. Atıksu besleme debisi 20 kat artırıldığında KOI giderim verimi %20 azaldığı görülmektedir. Bu durumda 0.1 L/dk ve altında sürekli akış EC prosesi işletildiğinde çıkış KOI değeri 520 mg/L, TOK değeri 310 mg/L ve türbidite değeri ise 240 NTU olduğu görülmüştür. Sürekli akış EC prosesinde 45-85 A/m² arasındaki akım yoğunluğunda KOI giderimi %74-81, türbidite giderimi ise %92-96 olduğu hesaplanmıştır.

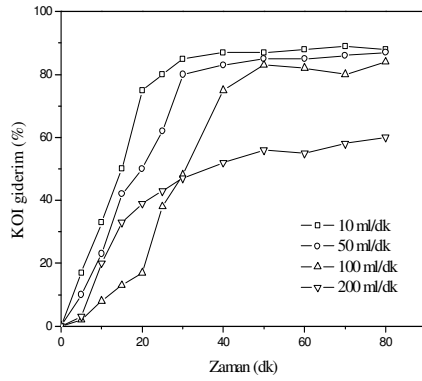
EC prosesinde oluşan çamur miktarı ve elektrot tükertiminin KOI giderimi ile azaldığı, enerji tüketiminin ise arttığı saptanmıştır. Diğer taraftan akım yoğunluğunun ise elektrot, enerji tüketiminin ve çamur miktarının arttığı görülmüştür. Yüksek KOI konsantrasyonlarında (>4000 mg/L) arıtım veriminin oldukça düştüğü, diğer taraftan atıksu pH 5.0 'te daha yüksek bir KOI giderim verimi %79 olduğu görülmüştür. İşletme maliyeti açısından pH 5.5, akım yoğunluğu 45 A/m², atıksu debi = 0.05 L/dak deney şartlarında KOI konsantrasyonu 1000-4000 mg/L arasında 1.29-1.24 \$/m³ (11.91-3.17 \$/kg KOI) fazla değişmediği, akım yoğunluğu 45-85 A/m² arasında 1.01-2.22 \$/m³ (7.30-16.29 \$/kg KOI) akım yoğunluğunun artması ile işletme maliyetinin arttığı görülmüştür.

5.2.2. Sürekli akış EC prosesi Fe elektrotlar ile tekstil atıksularının arıtımı

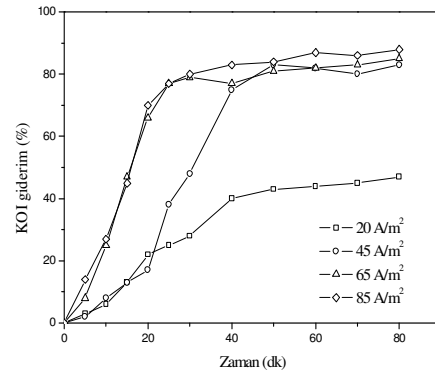
Kesikli EC prosesi ile yapılan RSM optimizasyonu sonucu elde edilen optimum akım yoğunluğu 45 A/m^2 , pH 5.5 ve işletme süresi 33 dak. olup, bu koşullarda proses verimleri % 71 KOI, % 65 TOK, % 72 NTU ve işletme maliyeti ise $0.885 \text{ \$/m}^3$ ($0.744 \text{ \$/kg}$ giderilen KOI) hesaplanmıştır. Bu değerleri de dikkate alarak, Fe elektrotlar kullanılan sürekli akış EC prosesiyle tekstil atıksularının arıtımı üzerine atıksu debisi, akım yoğunluğu, pH ve boyama banyo KOI konsantrasyonu etkileri araştırılmıştır.

5.2.2.1. Sürekli akış EC prosesi verimi üzerine atıksu debisi ve akım yoğunluğunun etkisi

Tekstil atıksularının sürekli EC reaktörüne 0.01, 0.05, 0.1 ve 0.2 L/dak'lık besleme debilerinde EC süresine bağlı olarak KOI giderimi incelenmiştir (Şekil 5.8(a) ve Tablo 5.13). Deneyler 45 A/m^2 akım yoğunluğunda, kullanılan atıksu özellikleri ise, pH 5.5, KOI konsantrasyonu 2000 mg/L, türbidite 3050 NTU ve TOK konsantrasyonu 450 mg/L olarak gerçekleştirilmiştir. Bu atıksu 0.01, 0.05, 0.1 ve 0.2 L/dak debilerinde KOI gideriminin yaklaşık 50 dakikada dengeye ulaştığı; %88, %87, %84 ve %60 KOI gideriminin gerçekleştiği görülmüştür. TOK giderimi atıksu debisi artışına bağlı olarak %65-85 TOK giderimi elde edilmiştir. Diğer taraftan çıkış türbidite giderim verimleri ise 0.01, 0.05, 0.1 ve 0.2 L/dak debilerinde sırasıyla %98 (80 NTU), %95 (150 NTU), %94 (185 NTU) ve %85 (460 NTU) olarak gerçekleşmiştir. Düşük debilerde KOI gideriminin yüksek debilere göre daha fazla olduğu görülmektedir. Farklı debilerde atıksu EC proses çıkış pH değeri 9.3-8.7 arasında değişmektedir.



(a)



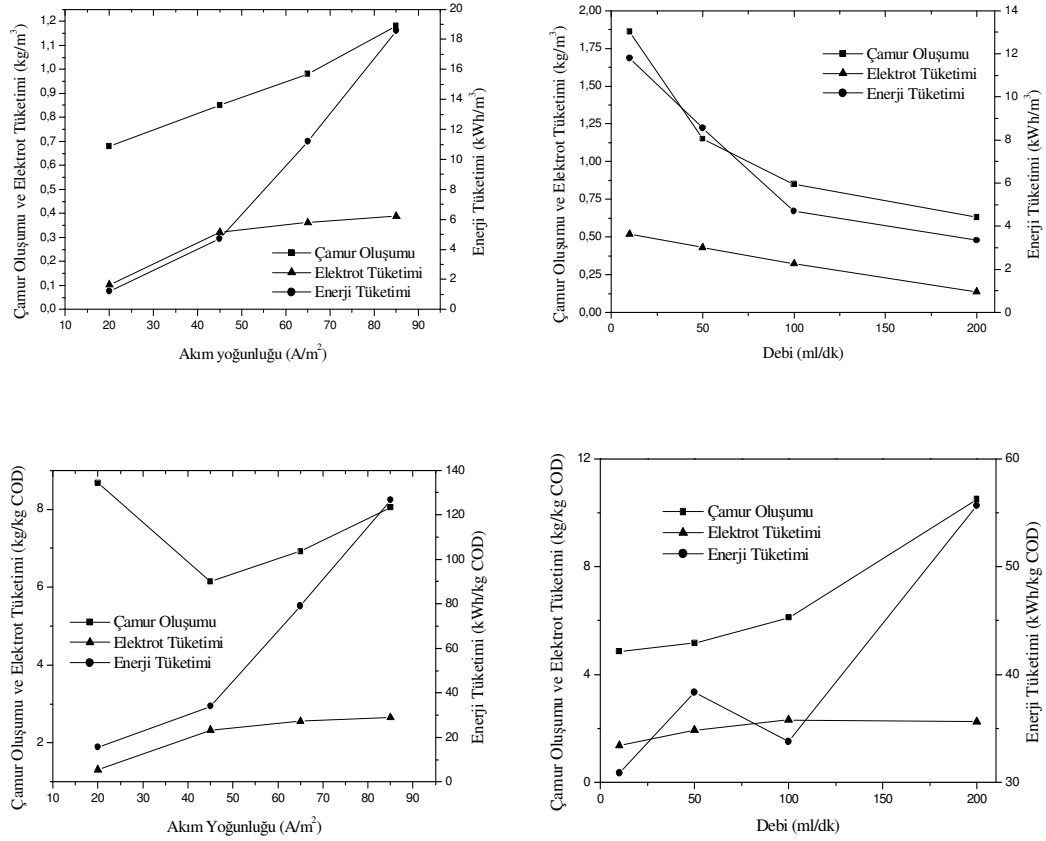
(b)

Şekil 5.8. Farklı atıksu besleme debi ve akım yoğunluklarında tekstil atıksularının EC'ü

Sürekli akış EC proses üzerine akım yoğunluğunun etkisini 0.10 L/dak atıksu besleme debisi, pH 5.5 ve 2000 mg/L KOI konsantrasyonunda yapılmıştır. EC süresi 80 dak.'da akım yoğunluğu 20, 45, 65, 85 A/m² değerlerinde %47, %83, %85 ve %88 KOI giderimi elde edilmiştir (Şekil 5.8(b) ve Tablo 5.13). Akım yoğunluğu arttıkça tekstil atıksularının arıtım verimini arttırdığı ve 85 A/m²'de %88 KOI giderim verimine ulaştığı görülmektedir. Türbidite giderimi 20, 45, 65 ve 85 A/m² akım yoğunluklarında %75 (760 NTU), %94 (185 NTU), %96 (125 NTU) ve %97 (100 NTU) ve çıkış pH değerinin ise 8.0, 9.1, 9.3 ve 9.7 olduğu tespit edilmiştir. Akım yoğunluğu artışına göre %52-83 arasında TOK giderimi görülmüştür.

Tablo 5.13. Farklı atıksu besleme debi ve akım yoğunluklarında elde edilen sonuçlar

Parametre		KOI Giderimi		Çamur miktarı	Elektrot tüketimi	Enerji tüketimi	Çamur miktarı	Elektrot tüketimi	Enerji Tüketimi
		mg/L	%Re	kg/m ³	kg/m ³	kWh/ m ³	kg/kg KOI	kg/kg KOI	kWh/kgKOI
AY (A/m ²)	20	940	47	0.68	0.103	1.22	8.68	1.31	15.57
	45	1660	83	0.85	0.322	4.7	6.14	2.33	33.98
	65	1700	85	0.98	0.363	11.2	6.92	2.56	79.06
	85	1760	88	1.18	0.388	18.57	8.05	2.65	126.61
Q (L/dak)	0.01	1760	88	1.86	0.52	11.8	4.86	1.36	30.84
	0.05	1740	87	1.15	0.43	8.55	5.16	1.93	38.33
	0.10	1670	84	0.85	0.322	4.7	6.11	2.31	33.77
	0.20	1200	60	0.63	0.135	3.34	10.5	2.25	55.67

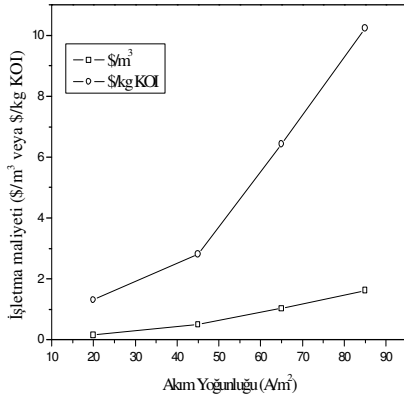


Şekil 5.9. Farklı besleme debi ve akım yoğunluklarında tekstil atıksularının EC’u sonucu çamur oluşumu, elektrot tüketimi ve enerji tüketimleri grafikleri

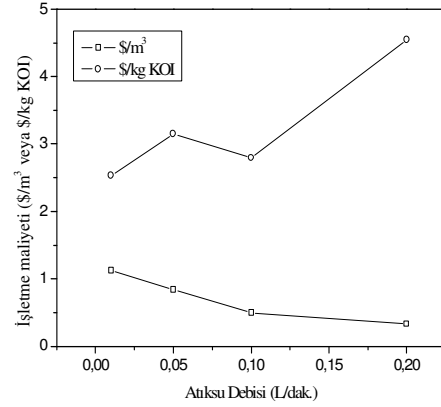
Farklı atıksu besleme debileri ve akım yoğunluklarında elde edilen veriler Tablo 5.13’de özetlenmiştir. Atıksu besleme debisi ve akım yoğunluğu değişimleri ile oluşan çamur, elektrot tüketimi ve enerji tüketimleri Şekil 5.9’da gösterilmiştir. Bu grafiklerde görüldüğü gibi; atıksu besleme debisi artışı ile KOİ gideriminin azaldığı, buna bağlı olarakta oluşan arıtma çamuru (kuru ağırlık olarak) miktarı ve elektrot tüketiminin (kg/m³) azaldığı, diğer taraftan enerji tüketiminin (kWh/m³) arttığı görülmektedir.

Tekstil atıksularının sürekli EC prosesi ile arıtımında diğer bir önemli konu işletme maliyetidir. İşletme maliyeti hesaplanmasında enerji (0.08 \$/kWh), elektrot (0.3 \$/kg Fe) ve kimyasal madde (0.0025 \$/m³) maliyetleri göz önüne alınarak hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar diğer maliyetleri (atıksu pompa, işçilik, bakım-onarım ve çamur uzaklaştırma maliyetleri gibi) içermemektedir. Atıksu besleme debisi (0.01-0.2 L/dak.) arttıkça 1 m³ arıtılan atıksu hacmi başına işletme maliyetinin

azaldığı ($1.126-0.332 \text{ \$/m}^3$), giderilen KOI başına ise $0.01-0.05 \text{ L/dak.}$ ($2.53-3.15 \text{ \$/kg KOI}$) ve $0.1-0.2 \text{ L/dak}$ arasında arttığı ($2.80-4.55 \text{ \$/kg KOI}$) görülmektedir (Şekil 5.10(a)). Sürekli akış EC prosesi ile tekstil atıksularının arıtımında akım yoğunluğunun artışı ile ($20-85 \text{ A/m}^2$) işletme maliyetinin $0.15-1.63 \text{ \$/m}^3$ ($1.31-10.23 \text{ \$/kg KOI}$) arttığı belirlenmiştir (Şekil 5.10(b)).



(a)



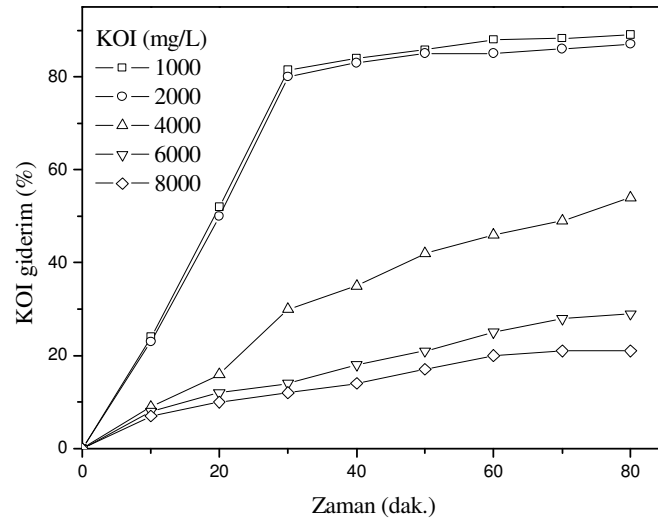
(b)

Şekil 5.10. Akım yoğunluğu ve akış hızına göre işletme maliyetleri

5.2.2.2. Sürekli akış EC proses verimi üzerine KOI konsantrasyon etkisi

Farklı KOI konsantrasyonlardaki atıksuların sürekli akış EC prosesi ile arıtımı ile ilgili sonuçlar Şekil 5.11 ve Tablo 5.14'de verilmiştir ($Q = 0.05 \text{ L/dak.}$, $AY = 45 \text{ A/m}^2$, $\text{pH} = 5.5$). Atıksu KOI konsantrasyonu 1000 ve 2000 mg/l için KOI giderim verimi sırasıyla $\%89$ ve $\%87$, TOK giderim verimi $\%86$ ve $\%82$, türbidite giderimi ise $\%95$ ve $\%95$ 'tir. Yüksek KOI konsantrasyonları 4000 , 6000 ve 8000 mg/L değerlerinde ise $\%55$, $\%27$ ve $\%21$ KOI, $\%60$, $\%26$ ve $\%25$ TOK, $\%70$, $\%63$ ve $\%61$ NTU giderimi görülmüştür. Sürekli akış EC prosesi ile farklı KOI konsantrasyonlarındaki tekstil atıksuyun arıtımında çıkış pH değerinin $9.2-8.5$ arasında değiştiği saptanmıştır. Yüksek KOI içeriğine sahip ($\geq 4000 \text{ mg/L KOI}$) tekstil boyama banyo atıksularında elektrot yüzeylerine atıksu içindeki tekstil boyalarının adsorpsiyonundan dolayı elektrotlar pasifize olduğu, bunda giderme verimini düşürdüğü görülmüştür.

EC giderim mekanizmasında katotta oluşan H_2 ile flotasyon, elektrotlardan elektrokimyasal olarak çözünen Fe'nin atıksuyun pH değerine göre oluşturacağı metal hidroksi komplekslerinin atıksudan kirleticileri adsorpsiyonu, yumaklaşma ve elektrooksidasyon mekanizmalarıyla giderim gerçekleştiği ifade edilmektedir. pH değişimine bağlı olarak monomerik ve polimerik demir; $(Fe(OH)^{2+}, Fe(OH)_2^+, Fe(OH)_2^{4+}, Fe(OH)_3, Fe(OH)_4^-, Fe(OH)^+, Fe(OH)_2, Fe(OH)_3^-, Fe(OH)_4^{2-})$ hidroksitler oluşmaktadır.



Şekil 5.11. Farklı atıksu KOI konsantrasyon değerlerinde tekstil atıksularının EC'ü

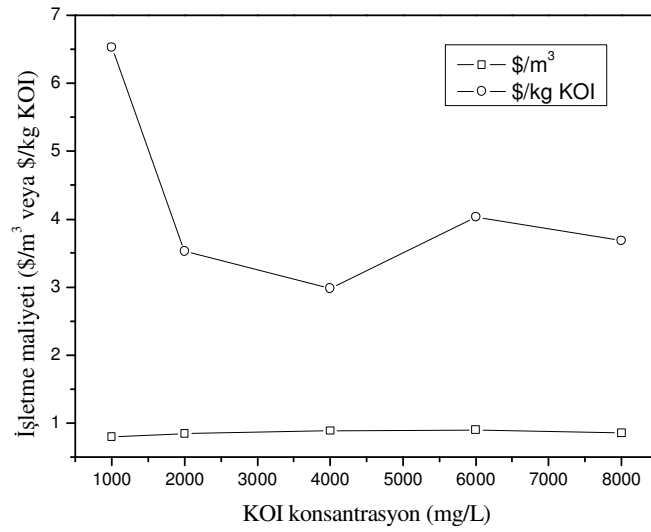
Tablo 5.14. Farklı atıksu KOI konsantrasyon ve pH değerlerinde elde edilen sonuçları

KOI Konsantrasyon	KOI Giderimi		Oluşan çamur	Elektrot tüketimi	Enerji tüketimi	Oluşan çamur	Elektrot tüketimi	Enerji tüketimi
mg/L	mg/L	%R	kg/m ³	kg/m ³	kWh/ m ³	kg/kg KOI	kg/kg KOI	kWh/kg KOI
1000	890	89	1.05	0.40	8.15	8.84	3.37	68.65
2000	1740	87	1.15	0.43	8.55	5.16	1.85	36.85
4000	2180	55	1.79	0.52	8.80	6.16	1.78	30.27
6000	1630	27	1.91	0.48	9.10	8.80	2.20	41.85
8000	1700	21	1.87	0.38	8.95	8.23	1.67	39.50

Sürekli akış EC prosesi ile tekstil atıksularının arıtım üzerine KOI konsantrasyonu ile ilgili sonuçlar Tablo 5.14'de gösterilmiştir. Arıtım sonunda oluşan çamur miktarının (kuru ağırlık olarak) KOI giderimiyle bağlantılı olduğu görülmüştür. 1000-8000 mg/L farklı KOI konsantrasyonlarında oluşan çamur miktarı

1.05-1.87 kg/m³ (8.84-8.23 kg/kg KOI), enerji tüketiminin 8.15-8.95 kWh/m³ (68.65-39.50 kWh/kg KOI) ve elektrot tüketiminin ise 0.40-0.38 kg/m³ (3.37-1.67 kg/kg KOI) olduğu belirlenmiştir.

Farklı KOI konsantrasyon değerlerinde EC prosesinin işletme maliyeti arasındaki ilişki Şekil 5.12’de verilmiştir. KOI konsantrasyonu 1000 mg/L’de işletme maliyeti diğer konsantrasyonlara göre daha yüksek olup (6.53 \$/kg KOI veya 0.80 \$/m³), KOI konsantrasyonu 4000 mg/L’de en düşük işletme maliyeti olduğu görülmektedir (2.98 \$/kg KOI veya 0.89 \$/m³).



Şekil 5.12. Farklı KOI konsantrasyon değerlerinde sürekli akış EC prosesi işletme maliyetleri

EC prosesi ile tekstil atıksularının arıtımı sonucunda atıksu besleme debisine göre %60-88 KOI, %65-85 TOK ve %85-98 türbidite giderimi elde edildiği ve 50 dak. EC süresinde optimum giderim değerlerine ulaşıldığı saptanmıştır. Atıksu besleme debisi 20 kat arttırıldığında KOI giderim verimi %28 azaldığı görülmektedir. Bu durumda 0.1 L/dak. ve altında sürekli akış EC prosesi işletildiğinde çıkış KOI değeri 330 mg/L, TOK değeri 120 mg/L ve türbidite değeri ise 185 NTU olduğu görülmüştür. Sürekli akış EC prosesinde 45-85 A/m² arasındaki akım yoğunluğunda KOI giderimi %83-88, türbidite giderimi ise %94-98 olduğu hesaplanmıştır.

EC prosesinde oluşan çamur miktarı ve elektrot tükertiminin KOI giderimi ile azaldığı, enerji tüketiminin ise arttığı saptanmıştır. Diğer taraftan akım yoğunluğunun ise elektrot, enerji tüketiminin ve çamur miktarının arttığı görülmüştür. Yüksek KOI konsantrasyonlarında (≥ 4000 mg/L) arıtım veriminin oldukça düştüğü görülmüştür. İşletme maliyeti açısından pH 5.5, 45 A/m^2 akım yoğunluğu, atıksu debi = 0.05 L/dak deney şartlarında KOI konsantrasyonu 1000-8000 mg/L arasında $0.80\text{-}0.86 \text{ \$/m}^3$ ($6.53\text{-}3.69 \text{ \$/kg KOI}$) fazla değişmediği, AY; $20\text{-}85 \text{ A/m}^2$ arasında $0.15\text{-}1.63 \text{ \$/m}^3$ ($1.31\text{-}10.23 \text{ \$/kg KOI}$) akım yoğunluğunun artması ile işletme maliyetinin arttığı görülmüştür.

6. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada tekstil atıksuları elektrokimyasal arıtım proseslerinden elektrokoagülasyon (EC) ile arıtımı araştırılmıştır. EC arıtım proses süresince KOI, TOK, türbidite (NTU) giderim verimleri ve pH değişimleri izlenmiştir. EC proses verimi üzerine elektrot tipi (Fe ve Al), başlangıç pH, akım yoğunluğu, işletme süresi ve atıksu akış hızı gibi parametre etkileri incelenmiştir. Ayrıca elde edilen verilere göre enerji ve elektrot tüketimleri, ve işletme maliyetleri hesaplanmıştır.

Çalışmada elde edilen optimizasyon sonuçlarına göre; tekstil atıksuları Fe ve Al elektrotlar ile EC 'nunda akım yoğunluğu, atıksu pH ve işletme süresi bağımsız proses değişkenleri ve bu proses değişkenlerine göre KOI, TOK, türbidite giderim verimleri, enerji ve elektrot tüketimleri model yanıtları olarak tespit edilmiştir. Al elektrotlar kullanılması durumunda, tekstil atıksularının proses değişkenleri ile KOI ve TOK giderimi lineer, türbidite giderimi ise quadratik; Fe elektrotlar kullanılması durumunda ise KOI, TOK ve türbidite ile lineer etkileşim gösterdiği tespit edilmiştir. Proses değişkenleri ile yanıtlar arasında %40-99 arasında ilişkiler saptanmış olup, Fe elektrotlar ile elde edilen sonuçların proses değişkenleri ile ilişkisi Al elektrotlardan daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu sonuçlara göre Al ve Fe elektrotların kullanıldığı EC prosesinin optimizasyonunda optimum akım yoğunluğu 45 A/m^2 , pH 4.8-5.5 ve işletme süresi 33 dak. olup, bu koşullarda Al elektrotlar için % 60 KOI, % 57 TOK, % 95 NTU ve işletme maliyeti ise $2.128 \text{ \$/m}^3$ ($1.4 \text{ \$/kg}$ giderilen KOI) iken Fe elektrotlar için ise %71 KOI, %65 TOK ve %72 NTU giderim verimleri ve $0.885 \text{ \$/m}^3$ ($0.744 \text{ \$/kg}$ giderilen KOI) işletme maliyeti bulunmuştur. İşletme maliyeti bakımından tekstil atıksuların EC prosesi ile arıtımında Fe elektrotların Al elektrotlardan daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır.

Sürekli akış EC prosesi ile tekstil atıksularının Al elektrotlar ile atıksu besleme debisine ($0.01\text{-}0.2 \text{ L/dak.}$), 50 dak. 'lık işletme süresinde, 45 A/m^2 ve pH 5.50 'de %66-83 KOI, %60-78 TOK ve %83-94 türbidite giderimi elde edilmiştir. Atıksu besleme debisi 20 kat arttırıldığında KOI giderim verimi %20 azaldığı görülmektedir. Bu durumda 0.1 L/dak. ve altında sürekli akış EC prosesi işletildiğinde çıkış KOI değeri 520 mg/L , TOK değeri 310 mg/L ve türbidite değeri

ise 240 NTU olduğu görülmüştür. İşletme maliyetini atıksu besleme debisi ile azaldığı 0.01-0.2 L/dak. arasında 2.038-0.518 $\$/m^3$ arasında değiştiği saptanmıştır.

Sürekli akış EC prosesinde akım yoğunluğu 45-85 A/m^2 arasındaki değişimi ile akım yoğunluğunda KOI giderimi %74-81, türbidite giderimi ise %92-96 olduğu hesaplanmıştır. EC prosesinde oluşan çamur miktarı ve elektrot tüketiminin KOI giderimi ile azaldığı, enerji tüketiminin ise arttığı saptanmıştır. Diğer taraftan akım yoğunluğunun ise elektrot, enerji tüketiminin ve çamur miktarının arttığı görülmüştür.

Yüksek KOI konsantrasyonlarında (>4000 mg/L) artım veriminin oldukça düştüğü, diğer taraftan atıksu pH 5.0 'te daha yüksek bir KOI giderim verimi %79 olduğu görülmüştür. İşletme maliyeti açısından pH 5.5, AY 45 A/m^2 , atıksu debi = 0.05 L/dak deney şartlarında KOI konsantrasyonu 1000-4000 mg/L arasında 1.29-1.24 $\$/m^3$ (11.91-3.17 $\$/kg$ KOI) fazla değişmediği, 45-85 A/m^2 arasında 1.01-2.22 $\$/m^3$ (7.30-16.29 $\$/kg$ KOI) akım yoğunluğunun artması ile işletme maliyetinin arttığı görülmüştür. Fe elektrotların kullanıldığı sürekli akış EC prosesi ile tekstil atıksularının arıtımında ise 0.01-0.2 L/dak. arasında %60-88 KOI, %65-85 TOK ve %85-98 türbidite giderimi; 20-85 A/m^2 akım yoğunluğu arasında ise %47-88 KOI, %65-85 TOK ve %85-98 türbidite giderimi sağlanmıştır. KOI konsantrasyonu arttıkça Al elektrotlarda olduğu gibi verimin düştüğü gözlenmiştir. İşletme maliyetini atıksu besleme debisi ile azaldığı 0.01-0.2 L/dak. arasında 1.126-0.312 $\$/m^3$ arasında değiştiği saptanmıştır.

Elde edilen verilerin tekstil atıksularının arıtımında (KOI, TOK ve türbidite giderim verim ve işletme maliyet değerlerine göre) EC prosesinin etkili ve uygulanabilir bir proses olduğunu göstermiştir.

KAYNAKLAR

- APHA-AWWA-WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th Edition, American Public Health Association, Washington D. C. (1992).
- Ahmadi, M. Vahabzadeh, F. Bonakdarpour, B. Mofarrah, E. Mehranian, M., "Application of the central composite design and response surface methodology to the advanced treatment of olive oil processing wastewater using Fenton's peroxidation", J. Hazard. Mater., 123, 187–195. (2005).
- An T., Gu H., Xiong Y., Chen W., Zhu X., Sheng G., Fu J., "Decolourization and COD removal from reactive dye-containing wastewater using Sonophotocatalytic technology, J. Chem. Technol. Biotechnol. 78(2003) 1142-1148.
- Bayramoglu M., Eyvaz M., Kobya M., "Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation: Economical evaluation", Chem. Eng. J., 128(2007) 155-161.
- Bonomo, L., Malpei, F., Mezzanotte, V., Rozzi, A. & Bianchi, R., Possibilities of treatment and reuse of wastewater in textile industrial settlements of Northern Italy. In Proc. W EFT ECH 95, Vol. 3, Miami, October 21-25, (1995).
- Benatti, C.T., Tavares, C.R.G. Guedes, T.A., "Optimization of Fenton's oxidation of chemical laboratory wastewaters using the response surface methodology", J. Environ. Manag. 80, 66–74. (2006).
- Bortone, G., Cech, J. S., Germirli, F., Bianchi, R. & Tilche, A., Experimental approaches for the characterization of a nitrification/denitrification process on industrial wastewater. Wat. Sci. Tech., 29, 129-36(1994).

- Bortone, G., Cech, J. S., Bianchi, R. & Tilche, A., Effects of an anaerobic zone in a textile wastewater treatment plant. *Wat. Sci. T ech.*, 32, 133-40(1995).
- Buckley, C.A., Membrane Technology For The Treatment Of Dyehouse Effluents. *Water Sci. And Tech.*, V.25, n.10. (1992).
- Can O.T., Kobya M., Demirbas E., Bayramoglu M., "Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation", *Chemosphere* 62, 181–187(2006).
- Canizares P., Martinez F., Jimenez C., Lobato J., Rodrigo M.A., Comparison of the aluminum speciation in chemical and electrochemical dosing processes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 8749-8756, (2006).
- Chen, G., Chen, X., and Yue, PL., Separation of Pollutants from Restaurant Wastewater by Electrocoagulation. *Separation and Purification Technology.*, 19. 65-76 (2000).
- Daneshvar N., Sorkhabi H.A. , Kasiri M.B., "Decolorization of dye solution containing Acid Red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections", *J. Hazard. Mater.*, 112, 55–62 (2004).
- Eyvaz M., Bayramoğlu M., Kobya M., Tekstil endüstrisi atıksularının elektrokoagülasyon ile arıtılması: teknik ve ekonomik değerlendirme, *İTÜ Dergisi/e-Su Kirlenmesi Kontrolü*, 16, 55-65(2006).
- Gahr, F., Hermanutz, F. & Oppermann, W., Ozonation-an important technique to comply with new German laws for textile wastewater treatment. *Wat. Sci. T ech.*, 30, 255-63(1994).
- Gürses A., Yalcin M., Dogar C., Electrocoagulation of some reactive dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables, *Waste Manag.* 22, 491–499(2002).

- Jian, H., Huang, X., Li, S., Zhou, S., Cen, Y. & Tso, W.-W., A pilot plant using immobilized cells for dye removal from dye manufacturing wastes. *Resour. Conser. Rec.*, 11, 189-95(1994).
- Jianrong, Z., Yanru, Y., Huren, A. & Yi, Q., A study of dyewaste treatment using anaerobic-aerobic process. In *Proceedings of the 7th Int. Symp. Anaerobic Dig.*, January 1994, Cape Town, South Africa. IAWQ, pp. 360-3(1994).
- Kobya M., Can O.T., Bayramoglu M., "Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes", *J. Hazard. Mater.*, 100, 163–178(2003).
- Kobya M., Bayramoglu M., Eyvaz M., "Techno-economical evaluation of electrocoagulation for the textile wastewater using different electrode connections", *J.Hazard. Mater.*,148, 311-318(2007).
- Lin SH, Peng CF. Treatment of textile wastewater by electrochemical method. *Water Res*; 28:277-82. (1994).
- Lin, S. H. & Peng, C. F., A continuous Fenton's process for treatment of textile wastewater. *Environ. Technol.*, 16, 693-9(1995).
- Mameri N., Lounici H., Belhocine D., Grib H., Piron D.L., Yahiat Y., Defluoridation of Sahara water by small plant electrocoagulation using bipolar aluminium electrodes, *Sep. Purif. Technol.* 24, 113-119(2001).
- O'Neill C., Hawkes F.R., Hawkes D.L., Lourenço N.D., Pinheiro H.M., Dele W., "Colour in textile effluents-sources, measurement, discharge consents and simulation: a review, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74, 1009-1018(1999).
- Matteson M.J., Dobson R.L., Glenn Jr. R.W., Kukunoor N.S., Waits W.H., III, Clayfield E.J., Electrocoagulation and separation of aqueous suspensions of ultrafine particles, *Colloids Surf. A*, 104, 101-109(1995).

- Mollah M.Y.A., Schennach, R., Parga, J.R. and Cocke, D.L., Electrocoagulation (EC)-science and applications, J. Hazard. Mater. 84, 29-41(2001).
- Perkowski, J., Kos, L. & Ledakowicz, S., Application of ozone in textile wastewater treatment. Ozone Sci. Eng., 18, 73-85(1996).
- Pletcher D., Walsh F.C., *Industrial electrochemistry*, The University press, Cambridge(1990).
- Reid, R., On-site colour removal at Courtaulds Textiles. J. Soc. Dyers Color., 112, 140-1(1996).
- Schwammlein, K., Removal of dyes by combination of ozone and UV-light, Presented at the workshop "Advanced wastewater treatment", University of Ghent, Ghent, Belgium, organized by the Belgian Division of IAWQ (1996).
- Scott K., *Electrochemical processes of clean technology*, The Royal Society of Chemistry, UK-Cambridge(1995).
- Slokar Y.M., Marechal A.M.L., "Methods of decoloration of textile wastewaters, Dye Pigments, 37, 335-356(1998).
- Timmons, A. & Ainsworth, J., New clarifying process solves textile effluent colour problem. Wat. Wastewat. Int., 9(10) 54(1994).
- Tretry-Goatley, K., Buckley, C. A. & Groves, G. R., Closed loop treatment and recycle of cotton: synthetic dyehouse effluents. Presented at the Symposium "New technologies for Cotton", Port Elizabeth, South Africa, Textile Institute, SAWTRI (July 26-28 1982).
- Tünay, O., Endüstriyel Kirlenme Kontrolü, İTÜ Yayınları, İstanbul, (1996).
- Wang, K. & Jin, Z., Recent advances in dyeing wastewater treatment. Chin. J. Environ. Sci. (Beijing), 12, 62-70(1996).

Wang, J-P., Chen, Y-Z., Ge, X-W., Yu, H-Q., “Optimization of coagulation-flocculation process for a paper-recycling wastewater treatment using response surface methodology”, *Colloids and Surf. A*, 302, 204 – 210(2007).

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında İstanbul'da doğan Mehmet Tonay ŞENSOY ilk, orta ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 1999 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde lisans öğrenimini 2004 yılında tamamladı. 2005-2006 güz döneminde Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans öğrenimine başladı.