

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TUNGSTEN OKSİT FİLM KAPLI ELEKTROTLAR İLE FARKLI
ORGANİK KİRLİLİK YÜKÜNE SAHİP ATIKSULARIN
ELEKTROOKSİDASYON PROSESİ İLE ARITIMI

SANAZ MOHAMMADZADEH SARABI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE

2020

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TUNGSTEN OKSİT FİLM KAPLI
ELEKTROTLAR İLE FARKLI
ORGANİK KİRLİLİK YÜKÜNE SAHİP
ATIKSULARIN ELEKTROOKSİDASYON
PROSESİ İLE ARITIMI

SANAZ MOHAMMADZADEH SARABI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. MEHMET KOBYA

GEBZE
2020

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**TREATMENT OF WASTEWATERS
HAVING DIFFERENT ORGANIC
POLLUTION LOAD USING
ELECTROOXIDATION PROCESS WITH
ELECTRODES COATED WITH TUNGSTEN
OXIDE**

SANAZ MOHAMMADZADEH SARABI
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE**
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. MEHMET KOBYA

GEBZE
2020

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 29/01/2020 tarih ve 2020/07 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 03/02/2020 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Sanaz MOHAMMADZADEH SARABI'nin tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

: Prof. Dr. Mehmet KOBYA



ÜYE

: Prof. Dr. Alireza KHATAEE



ÜYE

: Doç. Dr. Orhan Taner CAN



ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Bugün için en ciddi çevresel endişelerden biri, su kaynaklarında tehlikeli ve toksik organik bileşiklerin artan varlığıdır. Bu bileşikler, endüstriyel ve belediye atıksularında yaygındır ve olumsuz ekolojik sonuçlar doğurarak insan sağlığına tehdit oluşturma potansiyeline sahiptir. Geleneksel atıksu arıtma işlemleri bazı durumlarda organik maddelerin uzaklaştırılmasında etkisiz veya yetersizdir. Son yıllarda, elektrokimyasal yöntemlerin organik içerikli atıksuların arıtılmasında etkili olduğu kanıtlanmıştır. Kirleticilerin atıksudan uzaklaştırılmasını etkileyen en önemli parametre elektrokimyasal arıtma reaktörlerinde kullanılan elektrotlardır. Bu çalışmada, tekstil atıksularındaki renk ve TOC giderimi, elektro-oksidasyon prosesi uygulanarak araştırılmıştır. Elektrokimyasal oksidasyon işleminde Ti üzerine Tungsten oksit (WO_3) kaplanarak hazırlanan elektrotlar kullanılmıştır. Bu elektrotlar kullanılarak, atıksulardan Reamazol Brilliant Violet 5R (RBV-5R) boyar madde giderimi üzerine uygulanan akım, başlangıç pH'ı ve elektrolit konsantrasyonu gibi farklı parametrelerin etkileri incelenmiştir. Optimum koşullarda ($i = 0.10$ A, $pH = 5.8$, Boya konsantrasyonu = 100 mg/L, elektrolit konsantrasyonu, 2500 mg/L Na_2SO_4) %95 renk ve %51.9 TOC giderimi gerçekleşmiştir.

Anahtar Kelimeler: Atıksu Arıtımı, Elektrooksidasyon, Tungsten Oksit Kaplı Elektrotlar, Tekstil Atıksularının arıtımı.

SUMMARY

One of the most serious environmental concerns for today is the increasing presence of hazardous and toxic organic compounds in the water sources. These compounds are commonly present in the industrial and municipal wastewaters and they have the potential to threat human health by causing adverse ecological consequences. Conventional wastewater treatment processes are in certain cases ineffective or insufficient in the removal of organics. In recent years, the electrochemical methods have proved to be effective for the treatment of organic-containing wastewaters. The most important parameter affecting removal of pollutants from wastewater is the electrode used in electrochemical treatment reactors. In this study, removal of color and TOC in wastewater is investigated by applying electro oxidation process. In electrochemical oxidation process, electrodes prepared by coating Tungsten oxide (WO_3) on Ti were used. Using these electrodes, different parameter effects such as current, initial pH and electrolyte concentration applied on Reamazol Brilliant Violet 5R (RBV-5R) dye removal from wastewater will be examined. Optimum conditions ($i = 0.10 \text{ A}$, $\text{pH} = 5.8$, Dye concentration = 100 mg / L , electrolyte concentration, $2500 \text{ mg / L Na}_2\text{SO}_4$) %95 color and %51.9 TOC removal was achieved.

Key Words: Wastewater Treatment, Electro-Oxidation, Tungsten Coated Electrodes, Treatment Of Textile Wastewaters.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimimde ve tez çalışmam süresince desteğini ve ilgisini hiçbir zaman esirgemeyen, danışman hocam Prof. Dr. Mehmet KOBYA'ya, en içten teşekkürlerimi sunarım.

Voltametrik laboratuvar deneylerim esnasında zamanını ayırıp yardımlarını esirgemeyen Kimya Bölümü öğretim görevlisi Dr. Ahmet ŞENOCAK'a teşekkürü bir borç bilirim.

Tez sürecimde her türlü yanımda olup beni destekleyen ve zor anlarımda yüzümü güldüren değerli arkadaşlarım Yük. Müh. Ali Can KESEREL ve Müh. Leyla Burçin TOHMA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezi; tüm hayatım boyunca maddi ve manevi yanımda olup bana güvenen annem Mahnaz SHAYEGAN, babam Davoud MOHAMMADZADEH SARABİ ve abim Saman MOHAMMADZADEH SARABİ'ye ithaf ediyorum.

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı	2
2. Tekstil Atıksularının Arıtımı	4
2.1. Tekstil Atıksu Arıtım Prosesleri	4
2.2. Elektrokimyasal Atıksu Arıtım Prosesleri	16
2.2.1. Elektrokoagülasyon Prosesi	19
2.2.2. Elektroflotasyon Prosesi	22
2.2.3. Elektrokimyasal Oksidasyon Prosesi	24
2.2.3.1. Elektrokimyasal Oksidasyonda Kullanılan Elektrotlar	27
3. VOLTAMETRİK YÖNTEMLER	29
4. MATERYAL VE METOT	32
4.1. Deneysel Çalışmanın Planlanması	32
4.2. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	32
4.3. Elektrotların Hazırlanması	33
4.3.1. Elektrotların Yüzey Temizliği	33
4.3.1.1. Elektrotların Kaplanması	35
4.3.1.2. Elektrokimyasal Oksidasyon Deneyleri	38
5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR	41
5.1. Tungsten Oksit Kaplı Ti Elektrotların Karakterizasyonu	41
5.1.1. SEM Sonuçları	41
5.1.2. EDX Sonuçları	43
5.2. RBV-5R'nin Elektrokimyasal Oksidasyon Üzerine pH'nın Etkisi	44

5.3. RBV-5R'nin Elektrokimyasal Oksidasyon Üzerine Uygulanan Akımın Etkisi	46
5.4. RBV-5R'nin Elektrokimyasal Oksidasyon Üzerine Elektrolit Konsantrasyonunun Etkisi	48
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	51
KAYNAKLAR	52
ÖZGEÇMİŞ	57
EKLER	58

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
A	: Amper
g	: Gram
L	: Litre
M	: Molarite
mg	: Miligram
mm	: Milimetre
mL	: Mililitre
mg	: Miligram
mV	: Milivolt
µm	: Mikrometre
nm	: Nanometre
Ti	: Titanyum
V	: Volt
ABİE	: Amerikan Boya İmalatçıları Enstitüsü
AKM	: Askıda Katı Madde
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
ÇKM	: Çözünmüş Katı Madde
EC	: Elektrokoagülasyon
EF	: Elektroflotasyon
EO	: Elektrokimyasal Oksidasyon
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
TOC	: Toplam Organik Karbon

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Tekstil imalat endüstrisinin çeşitli aşamalarında yer alan ana kirleticilerin bileşeni.	7
2.2: Tekstil endüstrisinde kullanılan boya giderim teknikleri.	13
2.3: Kullanılan prosese göre literatürde geçen boya giderim tekniklerinin kullanımı.	16
2.4: Elektrokimyasal hücrenin şematik görünüşü.	19
2.5: Elektrokoagülasyon prosesinin ilerleyişi	22
2.6: Elektroflotasyon için klasik elektrot düzeni.	24
2.7: a) Dolaylı elektro-oksidadasyon, b) Doğrudan elektro-oksidadasyon.	25
2.8: Elektrokimyasal oksidadasyon reaktörü.	27
3.1: Voltametrik üç-elektrotlu sistemin şematik gösterimi	31
3.2: Voltametrik hücre yapısı.	31
4.1: Zımparalama kağıtları.	34
4.2: a) Zımparalamadan önce, b) Zımparalamadan sonra, c) Asitlemeden sonra.	35
4.3: a) Karşıit elektrot (Pt), b) Çalışma elektrot (Ti), c) Referans elektrot.	37
4.4: Voltametrik deney düzeneği.	37
4.5: Voltametrik deney hücresi.	38
4.6: a) Kaplamadan önce, b) Kaplamadan sonra.	38
4.7: Remazol Brilliant Violet-5R kimyasal yapısı.	39
4.8: EO çalışmalarının yapıldığı deney düzeneği.	39
4.9: a) EO işleme öncesi, b) Farklı akımlarda EO işleme sonrası.	40
5.1: Ti plakaların kaplama öncesi SEM görüntüsü.	42
5.2: Ti plakaların kaplama sonrası SEM görüntüsü.	43
5.3: Ti plakalar kaplama öncesi EDX görüntüsü.	43
5.4: Ti plakalar kaplama sonrası EDX görüntüsü.	44
5.5: RBV-5R'nin EO üzerine pH'ın etkisi.	45
5.6: Farklı pH'larda TOC giderim verimi	46
5.7: RBV-5R'nin EO üzerine uygulanan akımın etkisi.	47

5.8:	Farklı akımlarda TOC giderim verimi.	48
5.9:	RBV-5R'nin EO üzerine elektrolit konsantrasyonunun etkisi.	49
5.10:	Farklı elektrolit konsantrasyonlarında TOC giderim verimi.	49

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Tekstil endüstrisinde atıksu oluşturan işlemler.	5
2.2: Tekstil atıksuyunda bulunan kimyasal maddeler.	6
2.3: Tekstil boyar maddelerin uygulama alanlarına göre sınıflandırılması.	8
2.4: Çeşitli boya türleri kullanıldığında atık suya geçen bileşenler.	10
2.5: Boyama atıksularının karakteristikleri.	11
2.6: Tekstil atıksularının karakterizasyonu.	11
2.7: Tekstil atıklarının arıtılması için çeşitli teknolojilerin değerlendirilmesi.	15
2.8: Elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları.	17

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Çevrenin korunması yavaş yavaş büyük bir sosyal kaygı konusu haline geldiğinden ve atıksu deşarjıyla ilgili daha katı mevzuat uygulandığından, biyolojik olarak kolayca çözünemeyen ve toksik madde içeren kirleticilerle başa çıkmak için daha etkili süreçler gerekmektedir [Brillas et al., 2015]. Sanayileşme, herhangi bir ülkenin kalkınmasında önemli bir rol oynamaktadır [Holkar et al., 2016]. Çevre kirliliği, sanayileşmenin sürekli küresel bir sorunudur [Koby et al., 2019]. Son yıllarda artan çevre kirliliği ve iklim değişikliğinden kaynaklanan kuraklık nedeni ile su kaynaklarının korunması ve endüstride su kazanımı zorunluluk ve giderek önemli bir sosyal mesele haline gelmiştir [Kaygusuz, 2013], [Yamaç, 2016]. Artan yaşam standartları, günlük insan faaliyetleri, endüstriyel devrim, sanayileşme hızının artması ve içme suyu kaynaklarının sınırlı olması nedeni ile mevcut tatlı suyun kalitesi etkilenmiştir ve kişi başına düşen temiz su oranı da giderek azalmaktadır [Kaygusuz, 2013], [Mohan et al., 2007].

Su kütlelerinin insan yapımı organik kimyasallarla kirlenmesi, iyi su kalitesinin düşmesi ve sağlıklı ekosistemleri sağlamak kesinlikle çalışılması gereken kritik bir konudur [Brillas and Huitle, 2015]. Sanayi su ihtiyacının önemli bir kısmı tekstil endüstrisinden kaynaklanmaktadır [Kaygusuz, 2013]. Tekstil endüstrisinde çok su tüketildiğinden atıksu üretiminin de fazla olduğu endüstrilerden biridir [Yamaç, 2016]. Tekstil endüstrileri, istenmeyen boya atıkları salmaları nedeniyle dünyadaki en büyük çevre kirliliği kaynaklarından. Tekstil atıksuları, farklı aralıklarda çeşitli kirleticilerle karıştırılmış boyalar içerir. Bu nedenle, çevre mevzuatı, tekstil fabrikalarını bu atıksuları arıtmakla yükümlü kılmaktadır [Yaseen and Scholz, 2018]. Ekosistemi korumak ve arıtılmış atıksuların sulama amacıyla geri dönüştürülmesini sağlamak veya tekstil fabrikası süreçlerinde yeniden kullanmak için tekstil atıklarının arıtılması gereklidir [Yaseen and Scholz, 2018].

Atıksuların çevresel etkileri nedeniyle, tekstil endüstrisi bu sorunun kontrolüne özel bir ilgi göstermektedir [Orts et al., 2018]. Tekstil atıksularındaki yaygın kirletici maddeler arasında BOİ ve KOİ, AKM, renk ve diğer çözünür inorganik ve organik

maddeler bulunmaktadır [Kaur, 2014]. Tekstil boyama ve terbiye endüstrileri, reaksiyona girmemiş boyalar, asılı katılar, çözünmüş katılar ve diğer yardımcı kimyasallar içeren, büyük miktarda atıksu üretir. Boyaların reaktivitesine bağlı olarak, kullanılan boyaların %10 ve %20'si suda çözünmüş olarak kalır [Bhaskar et al., 2008]. Tekstil endüstrisi, yüksek oranda biyolojik olarak parçalanamayan organik bileşikler, özellikle tekstil boyaları içeren, büyük miktarlarda atıksu üretir [Orts et al., 2018]. Böylece, boyaların atıksudan uzaklaştırılması birçok araştırmacının dikkatini çekmiştir. Bu atıksuların kirlilik kaynaklarından birisi kullanılan boyarmaddelerdir bu renklendirici maddeler, tekstil atıklarında başlıca kirleticidir ve atıksuyun ekosisteme karışmadan önce ortadan kaldırılması gerekir [Yamaç, 2016], [Khandegar and Saroha, 2013]. Boyama işlemlerinden kaynaklanan tekstil atıksuları, uzun yıllardır tekstil endüstrisinde ciddi bir çevresel problem olmuştur [Can et al., 2006]. Boyar madde içeren tekstil endüstrisi atıksularından renk giderim prosesleri ekolojik açıdan önem kazanmaktadır [Yamaç, 2016]. Çevresel baskılar, iyi huylu teknolojilerin geliştirilmesi için yeni stratejiler gerektirebilir bu sebepten atıksulardan boyaların giderilmesi için çeşitli teknikler kullanılmıştır. Son dönemlerde, boya moleküllerinin tekstil atıksularından giderilmesi için elektrokimyasal yöntemlere büyük ilgi gösterilmiştir [Rivera et al., 2011]. Geleneksel olarak, elektrokimyasal teknikler bileşiklerin sentezi veya metal geri kazanım işlemleri için kullanılmaktadır, ancak yakın zamanda farklı arıtım uygulamaları için de önerilmiştir. Tekstil endüstrisindeki atıksuların çeşitli teknik sorunlarını gidermek ve kolay çözünmeyen bileşiklerin bertaraf edilmesi için elektrokimyasal yöntemler önemli bir rol oynamaktadır.

1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Son yıllarda, bazı bilimsel gruplar, farklı anotlar kullanarak boyaları sudan çıkarmak için elektrokimyasal oksidasyon prosesinin uygulanmasını araştırmıştır. Bu çalışmada, laboratuvar ortamında sentetik boyaların sulardan ve atıksulardan uzaklaştırılması ve çevre üzerindeki etkilerini azaltmak için elektrokimyasal teknolojinin kullanılması önerilmiştir. Buna ek olarak, model boya olarak Remazol Brilliant Violet-5R (RBV-5R) adlı boya maddeyi içeren sentetik atıksuyun, Ti plaka üzerine Tungsten Oksit (WO_3) kaplı elektrotları kullanarak elektrokimyasal yöntemlerinden biri olan EO yöntemi ile laboratuvar ölçeğinde giderilmesi

alışılmıştır. Mevcut çalışmada, katot olarak kullanılan elektrot Ti kaplı WO_3 voltametrik yöntemi ile kaplanarak hazırlanmıştır ve daha sonra elektrokimyasal arıtım yöntemlerinden biri olan EO yoluyla RBV-5R adlı boyanın çıkarılması için deneyler yapılmıştır. Bu çalışmanın amacı WO_3 kaplı Ti (katot) ve Ti (anot) elektrotları kullanarak tekstil atıksularındaki boyar maddenin EO performansı ile giderilmesidir. pH, akım (i), iletkenlik ve elektroliz süresi (t) gibi EO işlem parametrelerinin renk giderimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu faktörler çeşitli şekillerde kirletici ve renk gideriminin etkilemektedirler.

2. TEKSTİL ATIKSULARININ ARITIMI

2.1. Tekstil Atıksu Arıtım Prosesleri

Tekstil endüstrisi, çok sayıda ülkenin ekonomisine katkıda bulunan önemli bir faktör olmasının yanı sıra, çeşitli sıvı, katı ve gaz atıkların da ana kaynağıdır [Gürsoy, 2007]. Bu endüstri dünyadaki ekonomik kalkınmayı olumlu etkilese bile, tekstil fabrikalarında boşaltılan atıksular, boyaların, metallerin ve diğer kirleticilerin bir karışımıdır ve bunların arasında en önemli problemlerden biri kabul edilemez atık, özellikle de parçalanması zor olan boyalardır [Yaseen and Scholz, 2018].

Tekstil boyama işleminde, kullanılan kimyasalların (boyalar, kenetleme maddeleri, taneler, boya taşıyıcıları, dengeleme maddeleri, dağıtıcı maddeler, vb.) çeşitliliği ve karmaşıklığı önemli bir kirlilik problemi oluşturmaktadır [Khandegar and Saroha, 2013]. Tekstil boyama atıksuyu, yüksek konsantrasyonlarda organik, renk ve büyük ölçüde değişen özelliklere sahip çok sayıda karmaşık bileşene sahiptir [Kaur, 2014]. Sonuç olarak tekstil boyama atıksularının genel özellikleri, yüksek oranda organik madde, ağır metallerin varlığı ve yüksek renklenme ile ilgilidir [Malinovic et al., 2017].

Boyama malzemesi için seçilen farklı boyarmaddeler farklı özelliklere sahiptir. Bu nedenle, boyama atığının bileşimi üretilen tekstile göre değişir. Tekstil boyamasından kaynaklanan atıksu, önemli konsantrasyonlarda boya banyosu yardımcılarının kalıntılarını ve sabitlenmemiş boya maddesini içerir. Tekstil atıksularının niteliği moda, teknik ve ekonomik faktörlere bağlıdır. Tekstil boyalarının yapılarını ve renklerini koruyabilmeleri için yüksek derecede kimyasal ve fotolitik stabiliteye sahip olmaları gerekmektedir. Zamana ve güneş ışığına, suya, sabuna ve ağartıcı ve ter gibi diğer parametrelere maruz kalmaya bağlı bozulmaya dayanacak şekilde tasarlanmıştır. Anti-mikrobiyal ajanlar, tekstil, özellikle pamuk gibi doğal liflerin biyolojik bozulmaya karşı dirençli hale getirilmesi için sıklıkla kullanılır. Çoğu kimyasalın inatçı doğası biyodegradasyon ve ayrıca adsorpsiyon, pıhtılaşma veya çökeltme gibi çoğu fizikokimyasal iyileştirme yöntemi, arıtma tesisinin performansını engelleyebilir ve estetik sorunlara neden olabilir ve su alımını tehdit edebilir [Gürsoy, 2007]. Aşırı hammadde ve üretim şemaları, tekstil endüstrisi atıksuyunun özelliklerini tahmin etmeyi ve kirlilik kontrol teknolojilerini belirlemeyi zorlaştırmaktadır.

Tekstil endüstrinde meydana gelen atıksular Tablo 2.1.'deki aşamalar sonucunda ortaya çıkmıştır [Bahadır, 2012]. Tablo 2.2.'de ise tekstil atıksularında Bulunan kimyasal maddeler gösterilmiştir [Aytaç, 2011].

Tablo 2.1: Tekstil Endüstrisinde Atıksu Oluşturan İşlemler.

Alt kategoriler	İşlemler
Yapağı yıkama	Yıkama Durulama
Yünlü kumaş son işlemler	Boyama + Ağartma + Yıkama + Durulama + Karboniz ve yıkama + Dinkleme ve yıkama
Az su kullanan işlemler	Haşılama
Dokunmuş kumaş son işlemler	Haşıl sökme Pişirme-yıkama Meriserizasyon-yıkama Ağartma-yıkama Boyama-yıkama Baskı Apre-ikmal
Örgü kumaş son işlemler	Yıkama Pişirme-ağartma Boyama Baskı Apre-ikmal
Halı üretimi son işlemler	Boyama ve baskı Kurutma Lateks kaplama
Stok ve elyaf son işlemler	Boyama Ağartma Meriserizasyon Yıkama
Dokusuz yüzeyli kumaş üretimi	Yapıştırma
Keçeleştirilmiş kumaş üretimi	Durulamalar
Koza işleme ve doğal ipek üretimi	Pişirme İpek çekimi Serisin giderme Ağartma Boyama Yıkama Avivaj Şarj

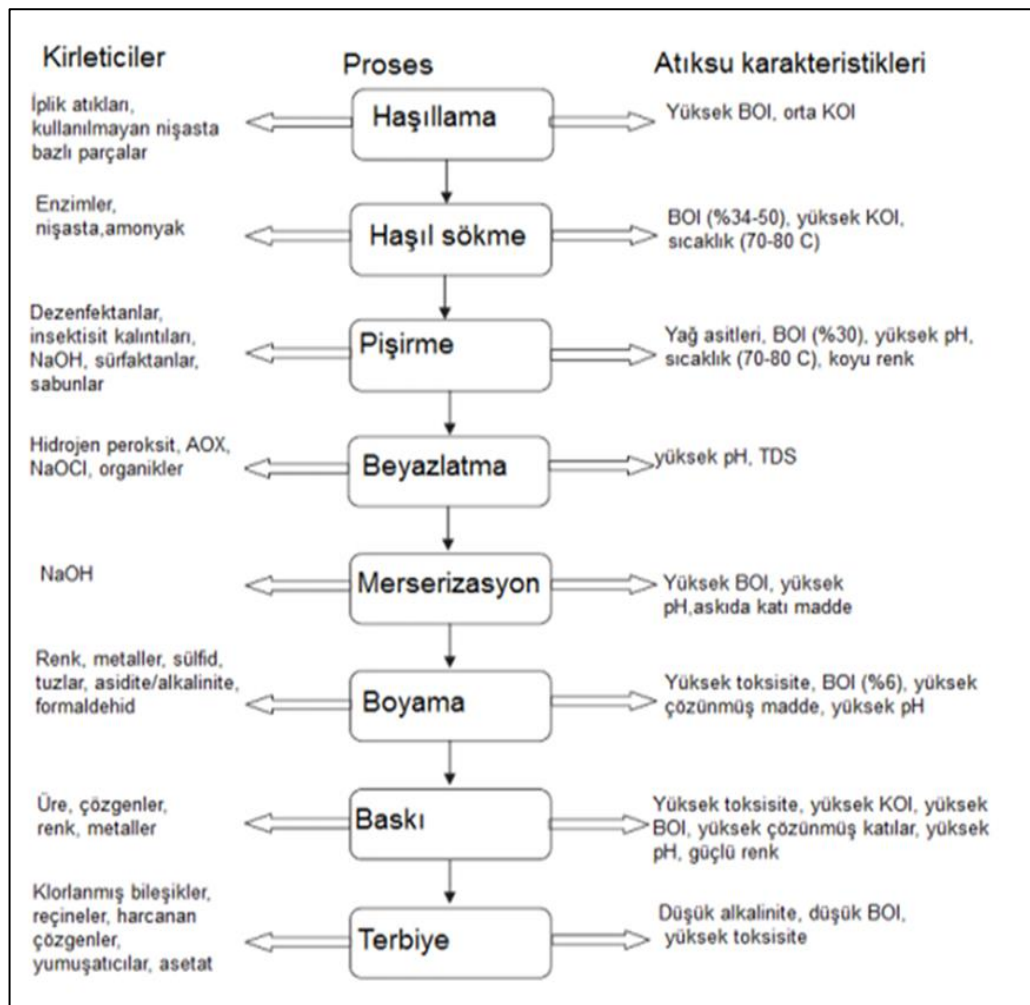
Tablo 2.2: Tekstil Atıksuyunda Bulunan Kimyasal Maddeler.

Tanımlama	Örnekler	İşlev
Tuzlar	NaCl , Na_2AO_4 , MgSO_4	Boyanın elyafa geçirilmesi, Elyafın zeta potansiyelini nötralize etmek, Geciktirici
Asitler (mineral)	HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , H_3BO_3	pH kontrolü, Nötralizasyon, Reçine artıklarının temizlenmesi, Arta kalan boyaların temizlenmesi
Asitler (organik)	CH_2O_2 , CH_3COOH , $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	pH kontrolü, Reçine küründe katalizör
Alkaliler	NaOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NH_3 , Na_2SiO_3 , K_4SiO , $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Na_2HPO_4	pH kontrolü, Reaktif boyalara boyanan elyaflar için, Aktivatör Nötralizasyon, Merserizasyon
Tampon çözeltiler	NaH_2PO_4	pH kontrolü
Ayraçlar	Etildiamin tetraasetik asit	Kompleks sertlik sağlama, Geciktirici, Boyanın elyafa uygulamasını düzenleme
Disperse olan ve yüzey aktif maddeler	Anyonik, Katyonik, Non-iyonik	Dispers boyalar, Yumuşatıcılar, Boyanın elyafa uygulamasını düzenleme
Oksidanlar	R_2O_2 , NaClO_2 , NaClO , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$, BO_3 , IO_4^- , MnO_4 , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Arta kalan boyaların çıkarılması
İndirgeyici	NaHS , HSO_3^- , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$	Vat ve sülfür boyaların çözündürülmesi, Arta kalan boyaların giderilmesi

Tablo 2.2: Devam.

Taşıyıcılar	Fenil fenoller, Klorlu benzenler	Absorbsiyonu artırıcı
Ağır metaller	Cu, Cr ve Co	Boyanın elyafa tutunmasını arttırmak
Bükücü yağlar	-	Bükme prosesine ilave edilir
Boyar maddeler	Çeşitli	Elyaf boyamak için

Tekstil atıksuları, bitki tipine bağlı olarak biyolojik olarak parçalanması zor olan çok yüksek organik kirleticiler içerir. Tekstil işlemlerinden kaynaklanan organik ve inorganik kirleticilerin farklı basamakları ve işlem sırasında kirletici bileşenlerinin çeşitli aşamaları Şekil 2.1'de gösterilmiştir [Bahadır, 2012], [Verma et al., 2012].



Şekil 2.1: Tekstil imalat endüstrisinin çeşitli aşamalarında yer alan ana kirleticilerin bileşeni.

Tekstil endüstrisinden ve boyarmadde imalat sanayi atıksularından rengin uzaklaştırılması, yüksek kalıcılık seviyeleri nedeniyle önemli bir çevresel kaygıyı temsil eder (boyarmaddenin %87'sinin sadece %47'si biyolojik olarak parçalanabilir). Tekstil boyama endüstrilerinden kaynaklanan kirliliğin önlenmesine duyulan ilgi, olası toksisiteleri ve kanserojenliklerinden dolayı birincil endişe kaynağı olmuştur [Sen, 2013]. Çeşitli boya türleri dünya çapında üretilmektedir ve tekstil, kozmetik, kâğıt, deri, ilaç ve gıda gibi çeşitli endüstrilerde kullanılmaktadır. Boyalar asidik, bazik, pigment, bazik dispersiyon, diazo, direkt, azoik renkler, antrokinon bazlı, kükürt, reaktif ve metal kompleks boyaları olarak sınıflandırılır [Khandegar and Saroha, 2013], [Yamaç, 2016], [Sen, 2013].

Boyaların kimyasal sınıflandırması kromofor gruplarına dayanmaktadır. Bunlar azo, antrakinon, nitro, nitroso, trifenilmetan, ksanten, akridin, tiazol, kükürt, indigoid, ftalosiyenin boyaları olarak sınıflandırılır. Bunlar arasında azo tipi boyalar ve antrakinon boyalar diğerlerine göre çoğunlukla kullanılır [Gürsoy, 2007]. Bu boyalar ve kimyasallar, bozulmalarından sonra kabul edilemez görünümüne ve toksik etkilerine ek olarak, yakındaki toprağı, tortu ve yüzey suyunu kirleterek büyük bir küresel çevre kirliliği sorunu haline gelebilirler [Yaseen and Scholz, 2018]. Tablo 2.3'te tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddelerin sınıflarına göre özellikleri, Tablo 2.4'te ise çeşitli tipteki boyar maddelerin içerikleri verilmiştir [Bahadır, 2012], [Pekel, 2009].

Tablo 2.3: Tekstil Boyar maddelerin Uygulama Alanlarına Göre Sınıflandırılması.

Sınıf	Uygulandığı elyaf sınıfı	Uygulama metodu ve özellikleri	Kimyasal sınıfı
Bazik	Modifiye naylon, poliester	- Renkli kısmı katyon olarak bulunduğu için katyonik boyarmadde olarak da adlandırılır. - Elyafın anyonik gruplarına iyonik bağlarla bağlanarak tuz oluşturur.	Siyanin, azo, azin ksanten, oksazin, antrokinon
Asit	Modifiye naylon, poliester	- Organik asitlerin tuzlarıdır. - Boyama, asidik banyolarda boyarmadde ile Elyafın iyonik bağ oluşturmasıyla gerçekleşir.	Azo, antrakinon, ksanten, nitro

Tablo 2.3: Devam.

Direkt	Pamuk, viskon, rayon, suni ipek, yün, naylon	- Süllfonik ve karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır - Ön işlem yapılmaksızın boyarmadde çözeltisinden elyafa direkt çekilirler.	Azo, fitolosiyanin, oksazin
Kükürt	Pamuk, naylon, suni ipek	- Sülfür içeren kompleks yapılı organik bileşiklerden oluşur. - Çözünür hale geldikten sonra soydum sülfür çözeltisiyle birlikte elyafa aktarılır ve daha sonra tekrar oksidasyon işlemiyle suda çözünmeyen forma dönüşür.	Birçok yapı
Naftol	Pamuk, suni ipek, selüloz asetat, poliester, keten	- Elyafa karşı afinitesi olan bileşen önce elyafa emdirilir ve daha sonra ikinci bileşenle tepkimeye sokularak suda çözünmeyen boyarmaddeye dönüştürülür.	Azo
Dispers	Poliester, poliamit, naylon asetat, akrilik	- Suda çok az çözünmediği için dispersiyon şeklinde uygulanır. - Boyama dispersiyon ortamından boyarmaddenin elyaf üzerine difüzyon yoluyla çekilmesi ve elyaf içinde çözünmesi ile gerçekleşir.	Azo, antrakinon, nitro
Reaktif	Pamuk, yün, ipek, naylon	- Boyama sıcaklık ve pH (alkali) etkisi altında boyarmaddedeki reaktif grubun elyaftaki fonksiyonel grupla kovalent bağ oluşturması ile gerçekleşir.	Azo, antrakinon, fitalosiyanin, oksazin
Pigment	Tüm elyaf çeşitleri	- Boyarmadde kimyasal bağ olmaksızın bağlayıcı madde ile elyaf yüzeyine bağlanır.	Azo, dioksazin, antrakinon
Vat	Pamuk, suni ipek, yün	- Suda çözünmeyen fakat sodyum hidrojen sülfat ile indirgenerek çözündürülen boyarmaddelerdir daha sonra elyaf üzerine çekilir ve tekrar oksitlenirler.	Antrakinon, indigo

Tablo 2.4: Çeşitli Boya Türleri Kullanıldığında Atıksuya Geçen Bileşenler.

Boya Tipi	Atıksu çerisindeki Bileşenler
Direkt Boya	Boya, mirabilite, tuz, sodyum karbonat, yüzey aktif madde
Reaktif Boya	Boya, sodyum hidroksit, sodyum fosfat, sodyum hidrokarbonat, mirabilite, üre, yüzey aktif madde
Asidik Boya	Boya, mirabilite, amonyum sülfat, asetik asit, sülfürik asit, yüzey aktif madde
Asidik Mordan Boya	Boya, asetik asit, mirabilite, sodyum bikromat, yüzey aktif madde
Metal Kompleks, Tuz Boya	Boya, sülfürik asit, sodyum asetat, amonyum sülfat, mirabilite, yüzey aktif madde
Katyonik Boya	Boya, sodyum asetat, sodyum karbonat, amonyum asetat, yüzey aktif madde
Sülfür Boyaları	Boya, sodyum sülfid, sodyum asetat, mirabilite
Vat Boya	Boya, sodyum hidroksit, sodyum hidrosülfid, mirabilite, turkey kırmızı yağı
Naphtol Boya	Boya, sodyum hidroksit, hidroklorik asit, sodyum nitrit, sodyum asetat, yüzey aktif madde
Dispers Boya	Boya, taşıyıcı (çeşitli), hidrosülfid, yüzey aktif madde
Pigment	Pigment, amonyum, sodyum alginat, reçine, mineral yağlar

Tekstil endüstrisindeki üretim çeşitliliği, tekstil endüstrisinden çıkan atıksuyun karakterizasyonunda etkilidir. Tekstil sektöründe su tüketimi oldukça yüksektir. Atıksular hem yüksek akış hızına hem de yüksek kirlilik yüküne sahiptirler. Tablo 2.5, boyama atıksuyunun karakteristik özellikleri göstermektedir [Kocaer ve Alkan, 2002].

Tablo 2.5: Boyama Atıksularının Karakteristikleri.

Boya türü	Elyaf çeşidi	Renk ABİE	BOİ, mg/l	TOK, mg/l	AKM, mg/l	ÇKM, mg/l	pH
Asit	Poliamid	400	240	315	14	2028	5.1
1:2 Metal Kompleks	Poliamid	370	570	400	5	3945	6.8
Bazik	Akrilik	5600	210	255	13	1469	4.5
Direkt	Viskos	12500	15	140	26	2669	6.6
Reaktif, kesikli	Pamuklu	3890	0	150	32	12500	11.2
Reaktif, sürekli	Pamuklu	1390	102	230	9	691	9.1
Vat	Pamuklu	1910	294	265	41	3945	11.8
Dispers, yüksek sıcaklıkta	Polyester	1245	198	360	76	1700	10.2

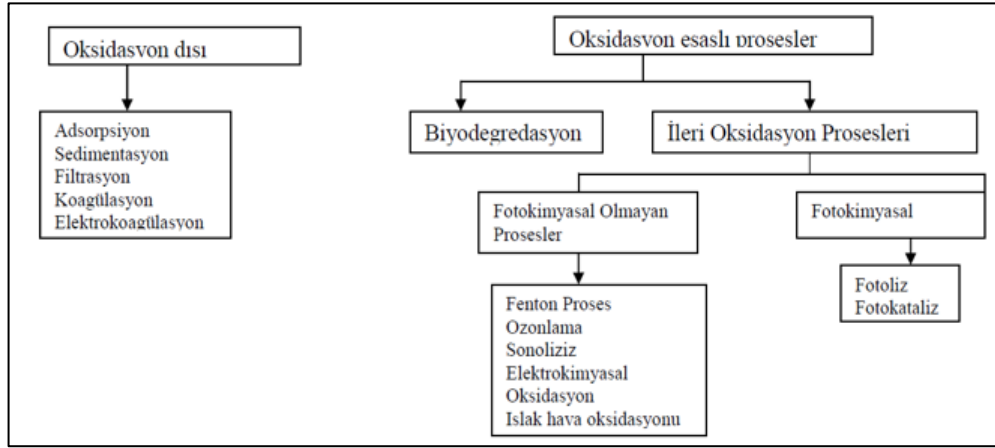
Tekstil atıksu arıtımı için biyolojik arıtma sistemleri kullanılır. Bununla birlikte, bazı durumlarda, standartlar karşılanamaz ve biyolojik arıtmadan sonra kimyasal çökeltme uygulanabilir. KOİ ve rengin giderilmesi için kimyasal çökeltme gerekebilir. Tablo 2.6’da tekstil atıksularının karakterizasyonunu gösterilmektedir [Bulut, 2011].

Tablo 2.6: Tekstil Atıksularının Karakterizasyonu.

PARAMETRE	DEĞER
pH (-)	8.25
İletkenlik (mS/cm)	6.01
KOİ (mg/L)	198.0
AKM (mg/L)	54.0
Sertlik (mg CaCO ₃ /L)	20.0
Sülfür (mg/L)	0.78
Sülfür (mg/L)	< 0.1
NH ₄ -N (mg/L)	1.51
Toplam Krom (mg/L)	< 0.03
Yağ Gres (mg/L)	4.6

Tekstil atıksularının arıtılması, yüzey ve yeraltı sularının ciddi şekilde kirlenmesine neden olabileceğinden oldukça önemlidir. Organik boyalar, Biyolojik arıtma, fiziksel, kimyasal oksidasyon, pıhtılaşma, adsorpsiyon ve filtrasyon gibi renkli atıksulardan boyaları çıkarmak ve tekstil boya atıksularının arıtılması için çeşitli geleneksel yöntemler kullanılmaktadır. Bununla birlikte, bu yöntemlerin verimliliği büyük ölçüde atıksudaki boya türlerine ve kirleticilerin konsantrasyonuna bağlıdır [Al-Kdasi et al., 2009]. Bu süreçler oldukça pahalıdır ve çeşitli operasyonel problemleri içerir [Ashtoukhy and amin, 2010]. Ayrıca tekstil atıksularının bileşimindeki büyük değişkenlik nedeniyle, bu geleneksel yöntemlerin çoğu yetersiz kalmaktadır [Vlyssides, 1999]. Atıksuyun biyolojik arıtımı diğer yöntemlerden daha ucuzdur, ancak atıksuyun toksisitesi ve havalandırma sistemi ihtiyacı nedeniyle renk giderimi için daha az verimlidir [Koby et al., 2006]. Bu nedenlerden dolayı yeni yöntemlerin kullanımına olan ilgi artmaktadır [Ashtoukhy and amin, 2010]. Birçok yazar, bir sulu çözeltiden veya hazırlanmış bir suni tekstil atıksuyundan arıtma teknolojilerini ve ilgili boya giderme verimlerini incelemiştir [Yaseen and Scholz, 2018]. Tekstil atıksuyu, yüksek hacimli ve bileşimi büyük değişiklikler gösterebilen atıksudur.

Parçalanamayan renklendiriciler ve yüksek olasılıklı derecede toksik bileşikler içermesi, alıcı sular açısından bir risk yaratma potansiyelini beraberinde getirir. tekstil endüstrilerinden kaynaklanan atıksuyun uygun ve etkili yöntemlerle giderilmesi çok önemlidir. Tekstil atıksu arıtımı ile ilgili çalışmaların sentetik veya simüle edilmiş boya atıksuları üzerine yoğunlaştığı görülmektedir [Delil and Gören, 2019]. Renklendiriciler doğal ve sentetik boyalara ayrılabilir [Yaseen and Scholz, 2018]. Bu boyaların giderimi için farklı yöntemler kullanılmakta Şekil 2.2’de bunlar gösterilmiştir [Bahadır, 2012].



Şekil 2.2: Tekstil endüstrisinde kullanılan boya giderim teknikleri.

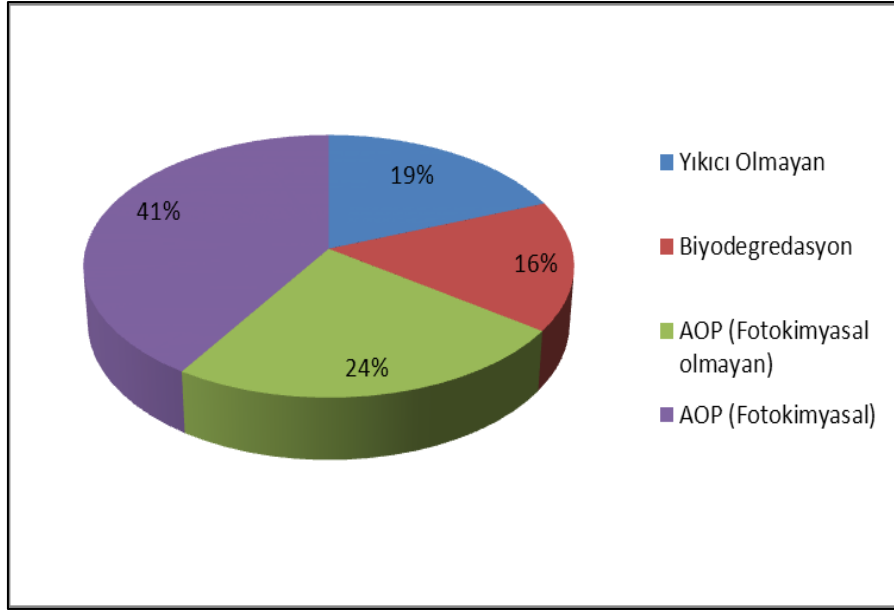
Tekstil endüstrisi tarafından kullanılan boyalar büyük ölçüde sentetiktir. Sentetik boyaları ve bunların türevlerini atıksudan uzaklaştırmak için elektrokimyasal teknikler mevcuttur [Mbacké et al., 2016]. Dünyada üretilen sentetik organik boyaların kesin miktarı bilinmemekle birlikte, 2009 yılında yıllık küresel sentetik boya üretimi 900.000 tonu aştığından, şu anda yılda bir milyon tonun üzerinde olması beklenmektedir [Malinovic et al., 2017].

Günümüzde kalıcı ve yeni ortaya çıkan kirleticilere özellikle dikkat edilmesine rağmen, sentetik boyaların su kirliliği de dünya çapında büyük boya üretimi nedeniyle büyük önem taşımaktadır [Brillas and Huitle, 2015]. Sentetik boyalardan kaynaklanan su kirliliği, dünya çapındaki büyük boyarmaddelerin üretimi nedeniyle endişe kaynağıdır ve büyük ölçekli üretim ve kapsamlı uygulama nedeniyle, sentetik boyalar önemli çevre kirliliğine neden olabilir ve ciddi sağlık riski faktörleridir [Oliveira et al., 2011], [Brillas and Huitle, 2015]. Çok çeşitli endüstrilerin atıksuları genellikle önemli miktarlarda sentetik organik boyalar içerir. 10.000'den fazla sentetik boya, dünya çapında yıllık üretimi 7x10⁸ kg'dan yüksek olan çok çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır, bunların %5 ve %10'u endüstriyel atıksu olarak kaydedildi. Bu kirleticilerin sularda bulunması görünümünü değiştirebilir, örn. Bir boyanın suyun görünür renklenmesine veya berraklığını değiştirmesi muhtemeldir. Çevre korumanın endüstriyel kalkınma üzerindeki artan etkisi, çevre dostu teknolojileri, azaltılmış su tüketimini ve daha az atıksu üretimini teşvik etse de çevreye önemli miktarda sentetik boya salınması halkın endişesine neden olur ve mevzuat sorunları çevre bilimcileri için ciddi bir sorundur. Bu kirleticilerin çevreye olan etkisi ve toksisitesi kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır. Bununla birlikte, kanserojen, mutajenik ve bakterisit özelliklerine

ilişkin bilgi, üretilen çok çeşitli boyalar nedeniyle hala eksiktir. Boyalar genellikle güneş ışığı altında yüksek stabilite ve mikrobiyal atak ve sıcaklığa direnç gösterdiğinden, bu bileşiklerin büyük çoğunluğu geleneksel atıksu arıtma tesislerinde bozunamaz. Boyama atıksularının çevresel etkilerini azaltmak amacıyla renklerini gidermek ve bozmak için güçlü ve pratik tedavilerin araştırılması, son yirmi yılda artan bir ilgi çekmiştir [Huitle and Brillas, 2009]. Sentetik boyalar, tekstil endüstrisinde, kağıt imalatında, gıda teknolojisinde, tarımsal araştırmalarda, deri tabaklama endüstrisinde, fotoelektrokimyasal hücrelerde, kanalizasyon ve atıksu arıtımının etkinliğinin kontrolünde, yeraltı suyu izlemesi ve aktif çamurun spesifik yüzey alanının belirlenmesinde, saç renklendirmelerinde, plastik, kozmetik ve ilaçlar gibi birçok güncel teknolojiye ürünleri renklendirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır [Mbacké et al., 2016], [Huitle and Brillas, 2009]. Tekstil endüstrisinde, çeşitli sentetik boyalar kullanılmaktadır ve bu boyaların kumaşlar tarafından alınması çok zayıf olduğundan büyük miktarlarda ve yüksek oranda atıksu tahliye etmektedir [Holkar et al, 2016]. Sentetik boyaların zor bozulması, tekstil endüstrisinden ve sulu atıklardan uzaklaştırılmasının son zamanlarda çevre açısından daha da önem kazanmıştır [Malinovic et al., 2017]. Bu boyalar kolayca, farklı renklerde üretilir ve karakterize edilir, bu da onların doğal boyalardan daha yaygın olarak kullanılmasına sebep olur. Sentetik boyalar kimyasal yapılarına (ör. Azo, antrakınon, kükürt, ftalosiyanın ve triarilmetan) ve uygulama şekillerine göre (örn. Reaktif, doğrudan, dispers, bazik) farklı gruplara ayrılır. Tekstil fabrikalarından boşaltılan atıksuları simüle eden sentetik atıksuların hazırlanmasına daha fazla dikkat edilmelidir [Yaseen and Scholz, 2018]. Tekstil Endüstrisinde atıksulardaki sentetik organik boyalar, geleneksel atıksu arıtımında yok edilemez ve bu sebepten dolayı, biyolojik olarak bozunmayan bileşikleri tamamen mineralleştirebilen ve bertaraf edebilen elektrokimyasal yöntemler geliştirildi [Brillas and Huitle, 2015]. Tekstil atıklarının arıtım teknolojileri Tablo 2.7’de ve bunların kullanım yüzdeleri Şekil 2.3’te gösterilmiştir [Namal, 2017], [Vandevivere et al., 1998], [Baburşah, 2004].

Tablo 2.7: Tekstil Atıklarının Arıtılması İçin Çeşitli Teknolojilerin Değerlendirilmesi.

Proses	Uygulama Alanı	Uygulama Yeri	Performans	Dezavantajları
Fenton oksidasyonu	Ön arıtma	Güney Afrika'daki birçok tam ölçekli tesis	Tam renk giderimi, düşük maliyet ve işletme maliyeti	Asidik pH Çamur oluşumu
Elektroliz	Ön arıtma	Pilot Ölçekli	Tam renk giderimi, ucuz	Köpüklenme
Filtrasyon	Ana veya son arıtma	Güney Afrika'da yaygın kullanım	Yüksek performans, su ve tuz geri kullanımı	Konsantre akımın ele alınması ve berterafı
Biyolojik Ayrıştırma Aktif Çamur	Ana arıtma	Geniş kullanım alanı	KOİ, N giderimi	Yüksek artan KOİ, N, renk ve deterjan
Sıralı Anaerobik Aerobik	Ana arıtma	Çok az raporlama	KOİ, renk ve toksiklerin daha iyi giderimi	Kalıcı KOİ ve renk
Koagülasyon /Flokülasyon	Ön, ana ve son arıtma	Geniş kullanım	Tam renk giderimi, suyun geri kullanımı	Her zaman etkili değil, çamur bertarafı
Ozonlama	Son arıtma	Tam ölçekli	Tam renk giderimi, suyun geri kullanımı	Pahalı, aldehit oluşumu
Adsorpsiyon	Ön ve son Arıtma	Laboratuvar veya tam ölçekli, adsorbent tipine bağlı olarak	Yeni adsorbentler etkili ve ucuz, su geri kullanımı	Yüksek berteraf veya rejenerasyon maliyeti
Fotokataliz	Son arıtma	Pilot ölçekli	Renk ve toksik giderimi	Sadece son arıtma amaçlı



Şekil 2.3: Kullanılan prosese göre literatürde geçen boya giderim tekniklerinin kullanımı.

2.2. Elektrokimyasal Atıksu Arıtım Prosesleri

Elektrokimyasal yöntemle su arıtımı ilk olarak 1889'da İngiltere'de rapor edildi [Sahu et al., 2013]. Elektrokimyanın çevre kirliliği azaltımına uygulanması birçok kitap ve makalenin konusu olmuştur. Sürekli artan içme suyu standardı ve atıksu deşarjına ilişkin katı çevresel düzenlemeler sayesinde ve endüstriyel atıksulardan kaynaklanan kirlilik sorunlarının önlenmesi için elektrokimyasal teknolojileri, atıksu arıtımı için önemli olmakla beraber umut verici bir yöntem olarak geliştirilmiştir [Sahu et al., 2013], [Huitle and Brillas, 2009]. Bu tekniğin, boya giderimi için etkili bir yöntem olarak kullanılmasının bazı önemli avantajları vardır. Kimyasal tüketimi çok azdır veya hiç yoktur ve çamur birikmez. Arıtma metabolitleri genellikle tehlikeli değildir ve arıtılmış atıksuların tekrar su yollarına salınmasını sağlar. Boyarmaddeli kirleticilerin renk giderimi ve bozulması için boyaların verimli ve ekonomik olarak uzaklaştırılmasını ve yüksek verimini gösterir. Nispeten yüksek akış hızları, boyanın giderilmesinde doğrudan bir azalmaya neden olur ve kullanılan elektrik maliyeti kimyasalların fiyatı ile karşılaştırılabilir [Sen, 2013]. Ayrıca hem atıksuların hem de atıkların arıtılmasını ve genellikle sürece entegre çevre koruması olarak gösterilen daha az zararlı etkileri olan yeni süreçlerin veya ürünlerin geliştirilmesini ve geniş bir yelpazedeki organik kirleticilerin sudan atılması için yeni arıtma teknolojileri olarak

ortaya çıkmıştır [Brillas and Huitle, 2015]. Bu teknolojinin en önemli avantajı, ana reaktif, 'Temiz Reaktif' olarak adlandırılan elektron temiz bir reaktif olması nedeniyle çevresel uyumluluğudur [Huitle and Brillas, 2009], [Mohan et al., 2007]. Diğer avantajları, yumuşak koşullarda çalıştığı için çok yönlülüğü, yüksek enerji verimliliği, otomasyon ve güvenliğin uygunluğu ile ilgilidir [Huitle and Brillas, 2009]. Elektrokimyasal arıtma yöntemleri son yıllarda alternatif bir atıksu arıtma yöntemi olarak dikkat çekmiş ve geleneksel proseslerin yerini almaya başlamıştır [Delil and Gören, 2019]. Elektrokimyasal atıksu arıtımının uygulama alanları farklı kategorilere ayrılmıştır, bunlar İçme suyu arıtımı, Evsel atıksu, Tekstil atıksuları, Restaurant atıksuları, Boyalı atıksular, Mezbaha atıksuları, Süt endüstrisi atıksuları, Sızıntı suları, Kâğıt endüstrisi atıksuları, Deterjan atıksuları ve Maden atıksuları olarak sınıflandırılmıştır. Tekstil atıksularının arıtılmasında kullanılan elektrokimyasal yöntemler özel bir ilgiye sahiptir. Elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları Tablo 2.8'de verilmiştir [Şentürk, 2004].

Tablo 2.8: Elektrokimyasal Yükseltgenme ve İndirgenme Reaksiyonları.

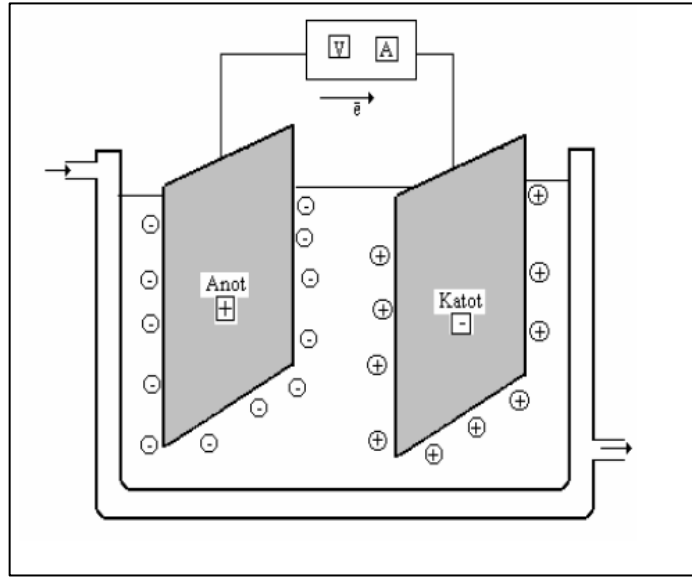
Anot Reaksiyonları	Katot Reaksiyonları
Anot elektron verir	Katot elektron alır
Anotta yükseltgenme	Katotta indirgenme
Anodik çözünme: ($Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$)	Katodik birikme: ($Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$)
Anyonlar anotta toplanır	Katyonlar katotta toplanır
Anolit bölge oluşur	Katolit bölge oluşur
Anotta oksijen: $2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2 \uparrow + 4H^+$	Katotta hidrojen: $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow + 2OH^-$
Ortamda klor var ise: $2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2 \uparrow$	Gazın indirgenmesi: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

Bu çalışmada tekstil atıksuyunun elektrokimyasal yöntem ile arıtılması çalışılmıştır. Renk giderme yöntemleri arasında son zamanlarda genel olarak, elektrokimyasal yöntemler kullanılıyor ve bu yöntem fizikokimyasal ve membran teknolojilerinden daha temizdir çünkü elektronu benzersiz reaktif olarak kullanırlar ve katı artık üretmezler [Sala and Bouzan, 2012]. Son yirmi yılda, çevresel iyileştirme alanında elektrokimyasal teknolojinin çeşitli uygulamaları ortaya çıkmıştır. Tekstil boyama atıksularında renk ve toksisite sorununu ele almak için farklı yöntemler vardır [Orts et al., 2018]. Bu çalışmada atıksu arıtım yöntemi olarak elektrokimyasal yöntem tercih edilmiştir, çünkü elektrokimyasal arıtma yöntemleri, yüksek giderim verimliliği,

düşük maliyet, minimum kimyasal kullanım seviyesi, basit çalışma parametreleri, temiz ve çok yönlü bir teknik olması gibi birçok faydası ile yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bertaraf süresi, akım yoğunluğu, kullanılan elektrot tipi gibi faktörler, elektrokimyasal arıtma işlemlerini diğer işlemlerden ayıran en temel farklardır [Delil and Gören, 2019]. Çevre elektrokimyasında çalışma koşulları, elektrolit bileşimi, reaktör tasarımı ve elektrot malzemesi dikkate alınması gereken ana faktörlerdir. Elektrot tipi, elektroliz sırasında ve sonrasında oluşan ürünlerin yapısını doğrudan etkiler [Orts et al., 2018].

Elektrokimyasal yöntemlerin, işlemden önce ve sonra hiçbir kimyasal gerektirmedikleri, böylece çamur üretmediği, küçük alan gereksinimi ve düşük yatırım maliyeti gibi avantajları vardır [Ashtoukhy and Amin, 2010]. Elektrokimyasal reaktörler yüksek hücre potansiyelinde çalıştığında, anodik işlem su deşarjının potansiyel bölgesinde meydana gelir, hidroksil radikalleri oluşur. Diğer yandan, elektrolitte klorür mevcutsa, aktif klor yoluyla dolaylı bir oksidasyon etkili olabilir. Kirleticilerin atıksudan uzaklaştırılmasını etkileyen en önemli parametre elektrokimyasal arıtma reaktörlerinde kullanılan elektrotlardır [Mohan et al., 2007].

Elektrokimyasal yöntem herhangi bir ikincil kirleticisi veya çamur gibi yan ürün üretmeden atıksudaki tüm organik maddeleri parçalamaktadır ve ek olarak, kirleticileri bertaraf hızı anot malzemesine bağlıdır. Elektrokimyasal teknolojiler tekstil atıksu arıtımında yaygın olarak çalışılmaktadır. Atıksuların iyileştirilmesi için kullanılan ana elektrokimyasal prosesler: [Huitle and Brillas, 2009]. Elektrokoagülasyon (EC), elektroflotasyon (EF) ve elektroksidasyon (EO) prosesleridir. Bu üç elektrokimyasal proses, atıksu arıtımının üstesinden gelmek ve arıtılmış suyun başka amaçlar için tekrar kullanılmasına izin veren yöntemlerdir [Zazou et al., 2019]. Şekil 2.4'te elektrokimyasal hücrenin şematik görünüşü verilmiştir [Vardar, 2006].



Şekil 2.4: Elektrokimyasal hücrenin şematik görünüşü.

2.2.1 Elektrokoagülasyon Prosesi

Elektrokoagülasyon metal geri kazanımı olarak adlandırılan ve atıksuda iyon oluşturmak üzere elektrotları kullanan, birçok kimyasal ve fiziksel prosesleri içeren karmaşık bir prosestir. Bu proseste koagülasyonu sağlayacak iyonlar yerinde üretilmekte, ayrıca atıksudaki kirleticilerin elektrik yüklerinden etkilenmesi ilkesine dayanmaktadır. EC, genellikle demir veya alüminyumdan yapılan, çözünür anotların elektrodissolüsyonu ile atıksu içinde metalik hidroksit flopları oluşturmaktan meydana gelen bir işlemdir [Koby et al., 2006], [Vardar, 2006], [Delil and Gören, 2019].

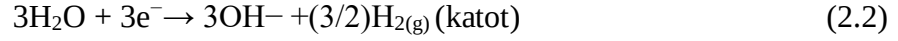
EC işleminde elektrotların yüzeyinde meydana gelen elektrolitik reaksiyonlarla sıvı fazda pıhtılaştırıcıların ve metal hidroksitlerin oluşumu, koloidal kirleticilerin adsorpsiyonu ve bu kirleticilerle metal hidroksitlerin pıhtılaşmasının oluşturulması, pıhtılaşma sedimentasyonu, tortular, flotasyon veya yüzdürme yoluyla çözünüp uzaklaştırmaktadır [Koby et al., 2006], [Delil and Gören, 2019]. Meydana gelen reaksiyonların bir sonucu olarak sudan çok küçük gaz kabarcıkları gelir. Bu gaz kabarcıklarının da elektroflotasyonun temeli olduğu düşünüldüğünde, bazı kirletici maddeler EC sırasında elektroflotasyon yöntemi ile sudan uzaklaştırılabilir [Delil and Gören, 2019]. EC sistemleri, ağır metallerin, organik ve inorganik kirleticilerin elektrokimyasal agregasyonunu sağlar ve sudan ayrılmak veya uzaklaştırılmak üzere pıhtılaşmış bir kalıntı üretir [Sala and Bouzan, 2012]. Pıhtılaşma, atıkların aşırı uzun zaman alarak çökebilene askıya alınmış veya koloidal bir formda uzaklaştırılması için

kullanılır. Su ve atıksu arıtımında, ön arıtma olarak pıhtılaşma en popüler ön arıtma olarak kabul edilir. Genel olarak kullanılan metal pıhtılaştırıcılar iki genel kategoriye ayrılır: demir bazlı olanlar ve alüminyum bazlı olanlar [Can et al., 2019].

EC işlemi genellikle anotta kendi katyonlarını oluşturmak için çözünen kurban alüminyum (Al) veya demir (Fe) elektrotları kullanır [Koby et al., 2019]. Metal iyonları, işlem sırasında anodun çözünmesiyle serbest kalır ve kirletici maddenin uzaklaştırılması, metal hidroksit sürüleri ile gerçekleştirilen pıhtılaşma, adsorpsiyon ve çökeltme işlemleri ile sağlanır [Delil and Gören, 2019]. Bu iyonların üretimi anotta gerçekleşir; hidrojen gazı katottan salınır. Hidrojen gazı, topaklanmış partikülleri suda yüzdürmeye de yardımcı olacaktır [Koby et al., 2006]. Bu teknik, kirlenmiş suya batırılmış Fe (veya çelik) veya Al kurban anotlarını çözmek için bir akım kullanır ve farklı Fe (II) (ve / veya Fe (III)) veya Al (III) karşılık gelen metal iyonlarına yol açar [Huitle and Brillas, 2009]. Gerilim (veya akım) uygulanmasıyla EC işlemi, katotta üretilen OH^- ile ilişkili metalik iyonlar üretir, üretilen metal hidroksitler yüksek emme kapasitesine sahiptir ve safsızlıkların flok olarak adlandırılan katılara atılmasını desteklemektedir [Mbacké et al., 2016]. Katottaki suyun elektrolizi hidrojen (H_2) gazı üretir, bu üretilen gaz EC reaktör yüzeyinde ayrılabilir topaklar olarak yüzer ve flokların elektroflotasyonuna yardımcı olur. EC sistemlerindeki reaksiyonların karmaşıklığı nedeniyle, çeşitli adımların kinetik parametrelerinin belirlenmesi nispeten zordur ve endüstriyel kimyasal reaktörlerin tasarımında ve ölçeklendirilmesinde belirsizliklere yol açar [Koby et al., 2019], [Mbacké et al., 2016]. EC, uygulanan akım yoğunluğuna, reaksiyon süresine, anot / katod malzemelerinin doğasına, gerçek atıksuyunun pH'ına ve elektrotlar arasındaki mesafeye bağlıdır [Zazou et al., 2019].

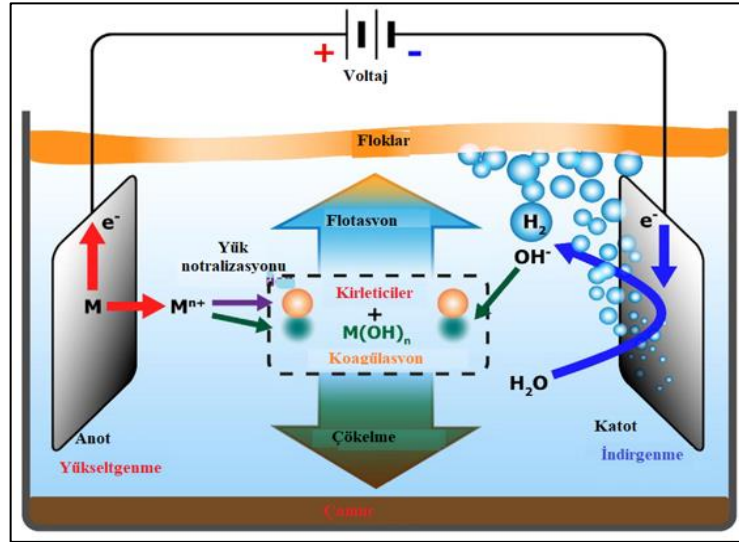
EC tekniği, kirli suya batırılmış metal elektrotlar arasında doğru akım kaynağını kullanır. Elektrik akımı, demir veya alüminyum içeren metal plakaların atıksuya çözülmesine neden olur. Metal iyonları, uygun bir pH değerinde, askıya alınmış parçacıkları dengesizleştiren ve toplayan veya çözülmüş kirleticileri çökeltir ve adsorbe eden çok çeşitli pıhtılaşmış türler ve metal hidroksitler oluşturabilir. Elektrokoagülasyonun atıksudan boyaların giderilmesinde etkili olduğu bildirilmiştir. Daha öncede yukarıda belirtildiği üzere EC işleminde en yaygın kullanılan elektrot malzemeleri alüminyum ve demirdir [Ashtoukhy and Amin, 2010]. Bu elektrotlarda anodik ve katodik reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:

Al ve Fe elektrotlar için:



Alüminyum elektrot nötr pH'da çok düşük çözünürlüğe sahiptir, yani alüminyum elektrot için genellikle pH ayarlaması gerekli değildir. Giderim maliyeti azalır ve nötr koşullarda yüksek verimlilikle giderim yapılabilir. EC'da sıklıkla kullanılan demir elektrotların suda çözünmesiyle oluşan demir (III) kompleksleri önemlidir. Sudaki hidroksil iyonları, elektrotlardan çözünmüş Fe_3^{+} iyonları ile birleşerek ortamın pH'ına bağlı olarak $\text{Fe}(\text{OH})_x$ komplekslerinin oluşumuna yol açar. Demir komplekslerinin veya yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip metal hidroksitlerin neden olduğu çeşitli kirletici parametrelerin suda adsorbe edilmesi ve sudan uzaklaştırılması prensibine dayanan bu arıtma yöntemi, günümüzde birçok atıksu için kullanılmaktadır [Delil and Gören, 2019].

EC'nun diğer elektrokimyasal yöntemlere kıyasla rahatsızlığı, üçüncül tedavilerin kullanımını ima eden ikincil kalıntılar (kirletici ve hidroksit ile oluşturulan kompleks) üretmesidir. EC prosesinin ilerleyişi Şekil 2.5'te gösterilmiştir [Sala and Bouzan, 2012].



Şekil 2.5: Elektrokoagülasyon prosesinin ilerleyişi.

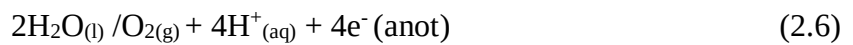
2.2.2. Elektroflotasyon Prosesi

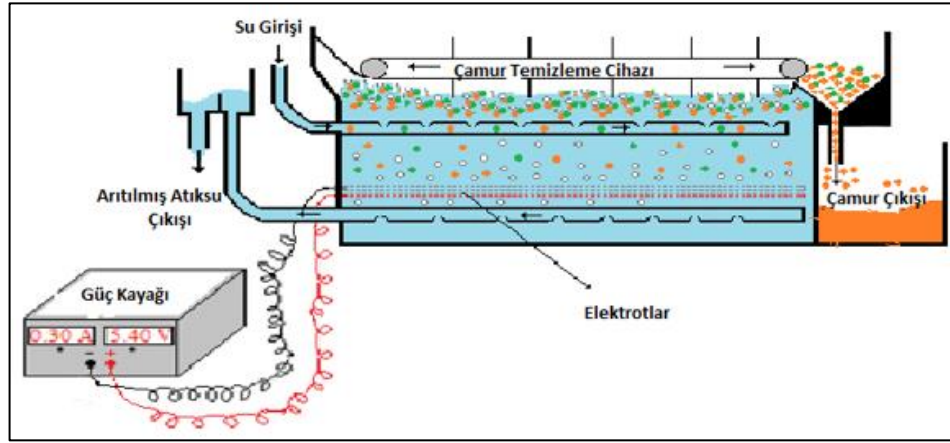
Elektroflotasyon, daha çok mineral geri kazanımında kullanılmakta ve mineral işleminden kaynaklanan bir yerçekimi ayırma işlemidir. Su ve atıksu arıtımında ise yağ ve düşük yoğunluklu katıların ayırımı için en etkin prosestir. Genel olarak EF prosesinin işletme şartlarının optimizasyonunda akım, elektrot tipi, pH ve sıcaklık gibi parametreler değiştirilerek sistem için optimum işletme şartları belirlenmektedir [Akbaş, 2014]. Flotasyon yönteminin verimi temel olarak üniform ve ince kabarcıkların oluşturulmasına bağlıdır [Vardar, 2006].

EF, proses süresince reaktör içerisinde üretilen hidrojen ve oksijen gaz kabarcıklarının çözeltilen ayrılması istenen maddeleri su yüzeyine taşımalarını sağlayan bir işlemdir [Akbaş, 2014]. Bu ayırma işlemi olmasaydı, bilinen birçok metal ve inorganik hammadde aşırı derecede maliyetli olurdu. EF belki de kullandığı kabarcık oluşturma yöntemine, yani sulu ortamın elektrolizine bağlı olarak elektrolitik yüzdürme olarak doğru bir şekilde adlandırılmalıdır. Bu tekniğin bazı avantajları ise elektrot ızgaraları, yüzdürme tankının tüm yüzey alanının iyi bir şekilde kapsanmasını sağlayacak şekilde düzenlenmesi, böylece atıksu ve gaz kabarcıkları arasında eşit karıştırma sağlamasıdır. Minimum türbülansla büyük miktarda çok küçük kabarcıklar oluşur, bunun sonucu olarak, daha önce yüzdürme işlemine uygun kabul edilmeyen atıksularla temizleme gerçekleştirilebilir. Gaz üretimi, kalma süresi ve elektroflotasyonun diğer çalışma koşulları hızlı bir şekilde ve kolayca kontrol

edilebilir. Son olarak, EF havanın belirli bir atıksu içinde çözülmesinin zor olabileceği durumlarda kullanılabilir. Ayrıca, elektrotlar arasındaki elektrik alan gradyanı, asılı maddenin topaklanmasına yardımcı olur [Kyzas and Matis, 2016].

Hava flotasyonu, askıda katı veya sıvı parçacıkların ayrılması yoluyla atıksuyu temizleyen bir su arıtma teknolojisidir. Hava yüzdürme işleminde, parçacıklar hava kabarcıklarına ve kaldırma kuvvetine tutturulur, yüzeye çıkmaya zorlar ve sonuç olarak sıyırma işlemi ile uzaklaştırılır. Hava flotasyonu ilk olarak mineral işlemede, atıksu arıtımında, yağ, kauçuk, kil, şeker vb gibide kullanılmıştır. Atıksu arıtımında, hava kabarcıkları suya dağılmış hava flotasyonu, çözünmüş hava flotasyonu (DAF) ve geleneksel flotasyon dahil olmak üzere farklı yöntemler kullanılır. Dağılmış hava yüzdürme yönteminde, süspansiyona batırılmış bir dönen pervane, indüklenen vakum yoluyla havayı sıvıya zorlar. DAF'ta, basınçlı hava yüksek basınç altında suda çözülür ve daha sonra atıksu içinde serbest bırakılarak ince kabarcıklar oluşur. Geleneksel yüzdürme ünitelerinde, hava üfleyiciler, iri taneciklerin uzaklaştırılması için uygun büyük hava kabarcıkları (600e2000 mm) üretir. EF, askıya alınmış partikülleri flotasyon yoluyla gidermek için su elektrolizi ile üretilen gaz kabarcıklarının kullanılmasıdır. Elektrotlar, tankın boyutuna ve boyutlarına göre tasarlanabilir ve mevcut tankta da uyarlanabilir [Mohtashami ve Shang, 2019]. EF deney düzeneği Şekil 2.6'da gösterilmiştir [Ulu, 2016]. Suyun elektrolizinde, anot ve katotta redoks reaksiyonları meydana gelir:





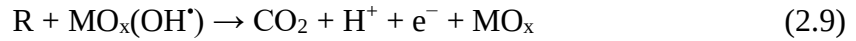
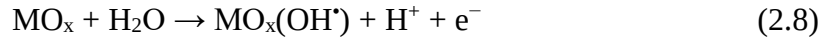
Şekil 2.6: Elektroflotasyon için klasik elektrot düzeni.

2.2.3. Elektrokimyasal Oksidasyon Prosesi

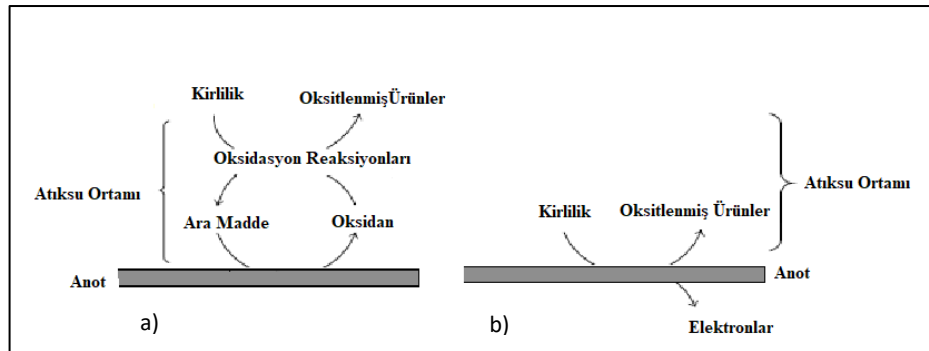
Elektrokimyasal yöntemlerden biri, organik bileşikler içeren atıksuyun elektrokimyasal oksidasyonudur ve atıksudaki organik maddelerin mineralizasyonu için etkili bir yöntemdir [Gengec, 2017], [Ashtoukhy and Amin, 2010]. Atıksu arıtımı için EO prosesinin tam olarak araştırılması 1970'lerin sonundan itibaren hız kazanmıştır. Son yirmi yıldır ise araştırmacıların odaklandığı konular farklı elektrotlarda çeşitli kirleticilerin oksitlenme verimi, elektrokatalitik aktivitenin geliştirilmesi, elektrot malzemelerinin elektrokimyasal kararlılığı, proses performansını etkileyen faktörler, mekanizmaların incelenmesi ve kirletici parçalama kinetikleri olarak sıralanabilmektedir [Vardar, 2006]. EO prosesi, anot yüzeyinde oluşan ve oksidasyonu gerçekleştirmek için elektrokimyasal olarak bir aracı üreten doğrudan oksidasyon ya da anotta oluşan uygun yükseltgeyiciler ile çözeltide gerçekleşen ve organikleri elektrot yüzeyinde yok edebilen dolaylı oksidasyon olmak üzere iki şekilde ilerlemektedir [Kaygusuz, 2013].

EO, doğrudan anodik oksidasyon (genellikle zayıf dekontaminasyon üreten) veya elektrojenize kimyasal reaksiyon ile kirleticilerin uzaklaştırılmasına dayanan bir işlemdir [Sala and Bouzan, 2012], [Kaur, 2014]. Doğrudan anodik oksidasyon işleminde kirleticilere elektron transferini ve anot yüzeyinde hidroksil radikallerinin oluşturulmasını içerir. Kirleticiler önce anot yüzeyine adsorbe edilir ve daha sonra anodik elektron transfer reaksiyonu ile imha edilir [Ashtoukhy and Amin, 2010]. Organik kirleticilerin doğrudan EO oranı, anodun katalitik aktivitesine, anodun aktif noktalarındaki organik bileşiklerin difüzyon hızlarına ve uygulanan akım yoğunluğuna

bağlıdır [Vlyssides, 1999]. Elektrotun elektrokatalitik aktivitesi ve elektrokimyasal stabilitesi doğrudan oksidasyon için anahtar noktadır. Doğrudan oksidasyonda birkaç anot malzemesi kullanılmasına rağmen, kirleticilerin tam mineralizasyonu SnO₂, PbO₂ ve bor katkılı elmas (BDD) gibi yüksek oksijen aşırı gerilim anotları kullanılarak mümkün olmuştur [Gengec, 2017]. Doğrudan anodik oksidasyona aşağıdaki reaksiyonlar (eşitlik) dahil olur [Kaur, 2014]



Dolaylı bir işlemden elektrot yüzeylerinde hipoklorit, klor, hipoklorik asit, ozon ve hidrojen peroksit gibi güçlü oksitleyici reaktifler oluşur ve daha sonra atıksudaki kirleticileri yok eder [Ashtoukhy and Amin, 2010]. Dolaylı EO oranı, ikincil oksidanların çözeltideki difüzyon hızına, sıcaklığına ve pH'ına bağlıdır. Etkili bir kirletici bozunumu doğrudan elektrokimyasal sürece dayanır, çünkü ikincil oksidanlar tüm organik maddeleri tamamen su ve karbondioksit'e dönüştüremez [Vlyssides, 1999]. Dolaylı elektrooksidasyon, anodik olarak üretilen klor türlerini (Cl₂, HOCl ve ClO) ve/veya oksijen besleme ile hidrojen peroksit içerir ve anot, Pb / PbO₂, Ti / Pt / PbO₂ veya Pt vb 'dir [Kaur, 2014]. Şekil 2.7'de dolaylı ve doğrudan EO işlemi grafiksel olarak gösterilmiştir [Kaygusuz, 2013].



Şekil 2.7: a) Dolaylı elektro-oksidadasyon, b) Doğrudan elektro-oksidadasyon.

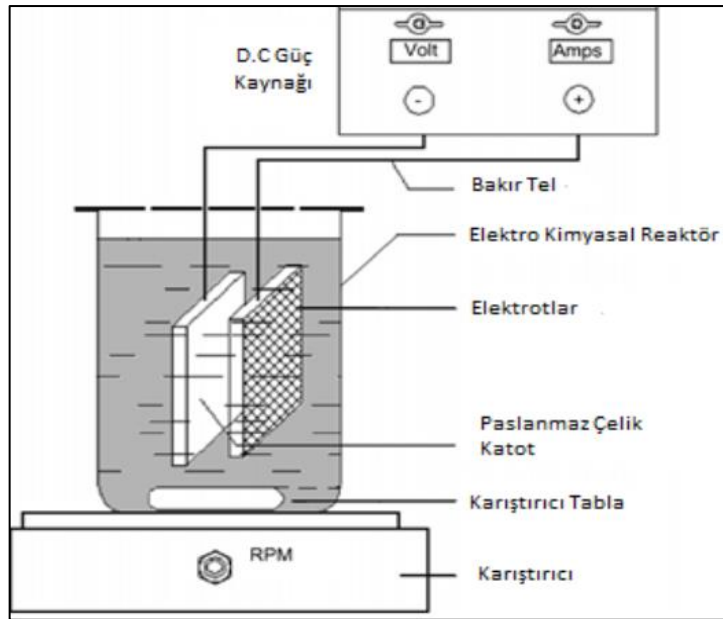
Atıksuyun EO sırasında her iki oksidasyon mekanizmasının bir arada olabileceği unutulmamalıdır. Doğrudan ve dolaylı oksidasyonlar karşılaştırıldığında, doğrudan oksidasyonun daha az miktarda kimyasal madde gerektirmesi ve ikincil kirlletici üretmemesi gibi bazı avantajları vardır [Gengec, 2017]. Tehlikeli atıksuyun EO bozulması (doğrudan ve dolaylı EO) ve elektro-katalizinin diğer arıtma yöntemlerine kıyasla çeşitli avantajları vardır.

EO işlemi çok zehirli atıkları işleyebilir, oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında çalışabilir, Temiz bir tekniktir, zararlı veya pahalı olabilecek herhangi bir kimyasal reaktife ihtiyaç duymaz, kirleticilerin pıhtılaşma, membran, filtrasyon ve adsorpsiyon işlemlerinin aksine nihai ürüne kadar veya ürünler tarafından daha az toksik hale gelebilmesi, Kolayca çalıştırılabilir ve ayrıca oksitleyici maddeler yerinde üretildiği ve EO işlemi sırasında kullanıldığı için optimum güvenlik durumu olması, kimyasal oksidasyonun aksine kimyasal reaktiflerin ilave edilmesine gerek olmaması (düşük miktarlarda elektrolitler veya katalizör eklenmesi hariç), İstenmeyen reaksiyon yan ürünleri ve çamur üretmemesi ayrıca biyolojik olarak parçalanamaz organik maddeleri mineralize edebilen ve azot türlerini ortadan kaldıracı, çevresel açıdan elverişli bir teknolojidir [Can et al., 2019], [Kaur, 2014], [Gengec, 2017].

Bu sürecin dezavantajları, yüksek enerji tüketimi nedeniyle yüksek işletme maliyetidir. Ek olarak, aktif klor tarafından dolaylı oksidasyon sırasında klorlu organiklerin oluşumu için potansiyel dikkate alınmalıdır. Atıksu iletken olmalıdır. Ne yazık ki, tüm atık akışları yeterli iletkenliğe sahip olmayacak ve bir elektrolit ilavesi gerekli olabilir. Malzemenin elektrot yüzeyinde birikmesi nedeniyle elektrot kirlenmesi meydana gelebilir [Kaur, 2014]. EO, son yıllarda, tekstil atıksuları, toksik karton tesisi atıksuları, ilaç endüstrisi atıksuları, jelatin üretim tesisi atıksuları ve çöp depolama suları gibi çeşitli atıksuların arıtılmasında giderek daha fazla kullanılmaktadır [Can et al., 2019]. Arıtımın yanı sıra metal geri kazanımında da bu yöntem son yıllarda kullanılmaya başlamıştır [Kaygusuz, 2013]. Aslında, bu yöntem atıklardan organik kirleticileri uzaklaştırmak için en popüler elektrokimyasal prosedürdür [Brillas and Huitle, 2015].

EO'da ana reaktif, herhangi bir ikincil kirlletici üretmeden organik maddeleri 'yakan' elektron (temiz reaktif) 'dir [Bhaskar et al., 2008]. Etkili giderim ve çamur oluşumunun çok az olması nedeni ile elektrokimyasal yöntemleri arasında tercih edilen bir yöntem olarak yer almaktadır [Gengec, 2017]. Her ne kadar bilim adamları

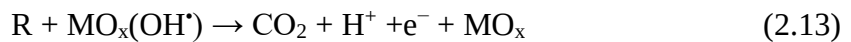
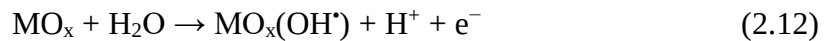
son zamanlarda EO'ya odaklanmış olsa da literatürde EO ile ilgili bilgi eksikliği vardır. EO reaktörü Şekil 2.8'de gösterilmiştir [Kaygusuz, 2013].



Şekil 2.8: Elektrokimyasal oksidasyon reaktörü.

2.2.3.1. Elektrokimyasal Oksidasyonda Kullanılan Elektrotlar

EO yönteminde, iletken bir çözelti ortamına iki elektrot yerleştirerek doğru akım kaynağı sayesinde elektrik akımı yaratmak ve geçen akım sayesinde elektrokimyasal reaksiyonları başlatmak ve hızlandırmak bu işlemin temel prensibidir. EO yönteminde ana prensip çözünmeyen elektrotlar (Ti, Ru, Pt, paslanmaz çelik vb.) kullanılarak elektrotlar aracılığıyla ortaya çıkan gazlar (O_2 ve H_2) ve oluşan H_2O_2 ve $OH^\cdot$ ile istenen oksidasyonu elde etmektir [Kaygusuz, 2013]. Bu elektrotlarda, elektrokimyasal olarak üretilen hidroksil radikali ($OH^\cdot$), güçlü etkileşim nedeniyle elektrotun (MO_x) yüzeyine adsorbe edilir ve organikler, aşağıdaki reaksiyon yoluyla doğrudan oksidasyon mekanizması ile oksitlenir / bozunur [Kaur et al., 2017].



Bu işlem ile birlikte birçok madde oksidasyona uğratılabilirken biyolojik olarak parçalanabilirliği zor olan bileşikler, biyolojik olarak kolay parçalanabilir organik bileşiklere veya CO₂ ve H₂O gibi son ürünlere dönüştürülür [Kaygusuz, 2013].

3. VOLTAMETRİK YÖNTEMLER

Tarihsel olarak, şimdi elektrokimya dalı olarak adlandırdığımız ve akımın, elektrotta uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesine dayanan elektrokimyasal yöntem voltametri denir. Voltametrinin ilki olan polarografi 1922 yılında Çek kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından bulunmuştur ve bu buluşundan ötürü 1959 yılında Nobel Kimya Ödülü'nü kazanmıştır.

İlk voltametrik yöntemlerle birtakım zorluklar yaşadılar ve bu da bunları rutin analitik kullanım için ideal olandan daha az yaptı. Bununla birlikte, 1960 ve 1970'lerde hassasiyeti artıran ve analitik yöntemlerin dağarcığını genişleten tüm voltametri alanlarında (teori, metodoloji ve enstrümantasyon) önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Voltametri, çeşitli yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarının ve elektrot yüzeyindeki adsorpsiyon işlemlerinin incelenmesi, çözünmüş inorganik ve organik maddelerin kantitatif tayini, elektron aktarım ve reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılması, elektron transfer proseslerinin kinetiği, taşıma, türleşme, nitel ve nicel analiz, bazı endüstriyel araştırmalar (güneş piller, yakıt pilleri) gibi farklı alanlarda ve çeşitli amaçlar için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir [Orbay, 2013]. Bazı voltametrik teknikler şu şekilde sıralanabilir: potansiyostatik (potansiyel sabit), galvanostatik (akım sabit) ve potansiyodinamik (akım ve potansiyel değişken) metotlar [Orbay, 2013].

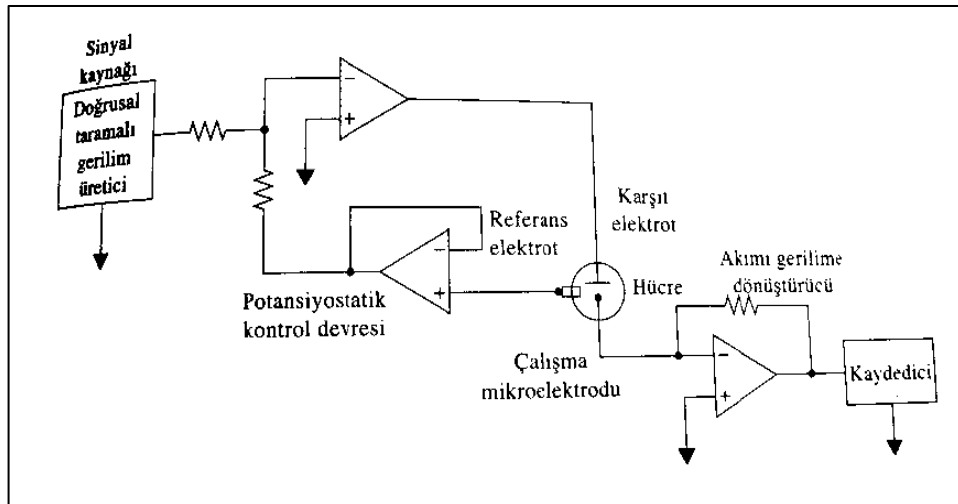
Tüm voltametrik tekniklerin ortak özelliği, bir elektrotta bir potansiyel (E) uygulanmasını ve elektrokimyasal hücre içinden ortaya çıkan akımın (i) izlenmesidir. Birçok durumda, uygulanan potansiyel değişir veya akım bir süre (t) boyunca izlenir. Böylece, tüm voltametrik teknikler E, i ve t'nin bir fonksiyonu olarak tarif edilebilir. Aktif potansiyel olarak kabul edilirler (potansiyometri gibi pasif tekniklerin aksine) çünkü uygulanan potansiyel, elektrot yüzeyindeki elektroaktif türlerin konsantrasyonunda elektrokimyasal olarak azaltarak veya oksitleyerek bir değişikliğe zorlar. Çeşitli voltametrik tekniklerin analitik avantajları hem inorganik hem de organik türler için çok geniş bir yararlı doğrusal konsantrasyon aralığı, çok sayıda faydalı çözücü ve elektrolit, geniş bir sıcaklık aralığı, hızlı analiz süreleri (saniye), eşzamanlı belirleme ile mükemmel duyarlılığı içerir. Ayrıca birkaç analit, kinetik ve mekanik parametreleri belirleme yeteneği, iyi gelişmiş bir teori ve böylece bilinmeyen parametrelerin değerlerini makul bir şekilde tahmin etme yeteneği ve farklı

potansiyel dalga formlarının üretilme kolaylığı ve küçük akımlar ölçülebilir. Analitik kimyagerler düzenli olarak voltametrik teknikler kullanırlar.

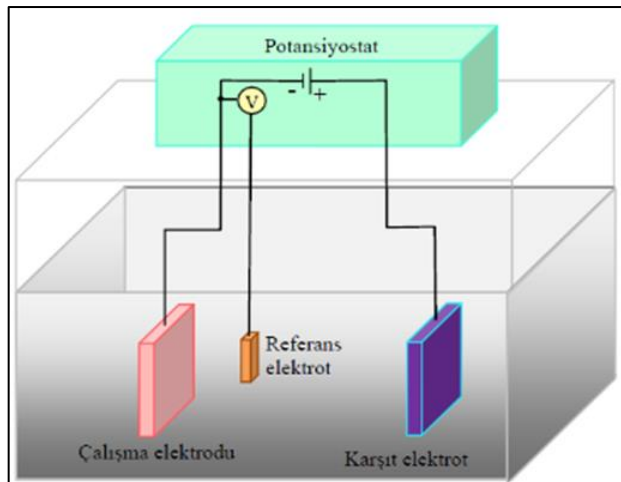
Voltametrik deneyin gerçekleştirildiği elektrokimyasal hücre, bir çalışma (gösterge) elektrotu, bir referans elektrotu ve genellikle bir karşı (yardımcı) elektrottan oluşur. Genel olarak, bir elektrot, bir yükün aktarılabileceği veya etkilerinin hissedilebildiği ara yüzü sağlar. Çalışan elektrot ilgili reaksiyonun veya transferin gerçekleştiği yer olduğu için, elektrota ne zaman başvursak, daima çalışan elektrotu kastediyoruz. Bir maddenin çalışan bir elektrotun yüzeyindeki uygulanan potansiyelde indirgenmesi veya oksidasyonu, yeni malzemenin elektrot yüzeyine kütle taşınması ve bir akım üretilmesi ile sonuçlanır. Çeşitli voltametrik teknikleri ilk bakışta çok farklı görünseler de temel prensipleri ve uygulamaları aynı elektrokimyasal teoriden türemiştir. Tipik bir elektrokimyasal hücre, bir çözücü, bir iyonik elektrolit ve üç (veya bazen iki) elektrotta çözündürülmüş numuneden oluşur. Hücreler (yani numune tutucular) çeşitli boyutlarda, şekillerde ve malzemelerde bulunur. Kullanılan tip, numune miktarına ve tipine, tekniğe ve elde edilecek analitik verilere bağlıdır. Hücrenin malzemesi (cam, Teflon, polietilen) numune ile reaksiyonu en aza indirmek için seçilir. Çalışma ve karşıt elektrot arasında akım ölçülürken, referans elektrotunun akımı ile kıyaslanarak çalışma elektrotunun potansiyeli ölçülür. Çoğu durumda referans elektrotu, çalışan elektrota olabildiğince yakın olmalıdır. Üç elektrotlu elektroanaliz hücresinin elemanlarından biri olan çalışma elektrotunda, hücre içerisinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar gerçekleşir. Modifikasyona tabi tutularak seçiciliği ve hassaslığı artırılabilir [Orbay, 2013]. Reaksiyonlar çalışma elektrotunun yüzeyinde gerçekleşir. Çalışma Elektrotları olarak inert metaller (Pt, Au, Pd gibi), kalayoksit veya indiyumoksit gibi yarı iletken film kaplı elektrotlar, civa elektrotlar ve karbon bazlı elektrotlar kullanılabilir. Bu elektrotlar küçük Hg damlalarından düz Pt disklere kadar çeşitli geometrilere ve malzemelere sahiptir. Analizlerde bu tür elektrotlar doğrudan kullanılabileceği gibi; aşırı gerilimi azaltma, tayin limitini düşürme gibi analiz sonuçlarını iyileştiren koşullar elde etmek için çeşitli bileşiklerle modifiye edilen elektrotlar da kullanılabilir [Orbay, 2013]. Referans elektrotlar voltametrik tekniklerin her biri için benzersiz gereksinimler, bireysel teknikler altında açıklanmaktadır, sabit potansiyel değerine sahiptirler ve çalışma elektrotunun potansiyelini ölçmek için kullanılırlar. Sulu çözeltiler için en yaygın referans elektrotlar gümüş / gümüş klorür elektrotu (Ag / AgCl), doymuş kalomel

elektrot (DKE) ve standart hidrojen elektrot (SHE) adlandırılan elektrotlardır [Orbay, 2013].

Çoğu voltametrik teknikte, elektrot yüzeylerindeki analitik reaksiyonlar çok kısa sürelerde meydana gelir ve nadiren yığın konsantrasyonlarında kayda değer değişiklikler üretir. Dolayısıyla, karşıt elektrotun numuneden izole edilmesi normalde gerekli değildir ve devreyi tamamlayarak akımın elektrokimyasal hücre içerisine homojen bir şekilde dağılmasını sağlar. Çoğu zaman karşıt elektrot ince bir Pt telinden oluşur. Bunun kullanılma amacı, akımın homojen bir şekilde hücre içine dağılmasıdır ancak Au ve bazen grafit de karşıt elektrot olarak kullanılır. Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’de voltametrik sistemin şematik görüntüsü ve voltametrik hücre yapısı gösterilmiştir [Orbay, 2013].



Şekil 3.1: Voltametrik üç-elektrotlu sistemin şematik gösterimi.



Şekil 3.2: Voltametrik hücre yapısı.

4. MATERİYAL VE METOT

4.1. Deneysel Çalışmanın Planlanması

Atıksulardaki bir kısım organik maddeler (biyolojik oksidasyonu zor ve toksik bileşikler) ancak bir elektrokimyasal prosesi ile giderilebilir. Söz konusu organik maddelerin atıksulardan gideriminde en etkili proses elektrooksidasyondur. EO prosesi diğer proseslerin aksine hiçbir kimyasal madde ilavesi gerekmeyen, organik maddelerin oksidasyonunda kullanılan hidroksil radikalini kendisi üreten çevreci ve temiz bir atıksu arıtım yöntemidir, ayrıca bu işlemde organik kirlenme doğrudan elektrotun yüzeyinde oksitlenir veya oksidasyonu gerçekleştirmek için elektrokimyasal olarak oksitleyici ajan üretilir. Tekstil atıksuyu büyük ölçüde boyalar ve çeşitli organik / inorganik maddelerden oluşmaktadır. Bu çalışmada, Ti yüzey temizliği, WO_3 ile kaplanması-karakterizasyonu sonrası tekstil atıksuyun elektrooksidasyon arıtımı ile giderimi araştırılmıştır.

4.2. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Kullanılan kimyasallar şu şekildedir: Tungsten tozu (W), HCl (%37), Hidrojen Peroksit (H_2O_2), 2-propanol (C_3H_8O), Aseton, Ethanol, Sülfürik asit (H_2SO_4), Sodyum Sülfat (Na_2SO_4).

Kullanılan cihazlar ve modelleri şu şekildedir: DC Güç Kaynağı (Agilent 6675A model, 0-120 V, 0-18 A), Ultrasonik Banyo (VWR), Hassas terazi (Precisa XB 220A), Manyetik karıştırıcı (Heilodp MR 3000 D), SEM cihazı (Philips XL 30 SFEG), pH metre (Metler Toledo Seven Compact), İletkenlik ölçer (Mettler Toledo Seven Go AG SG3), UV Spektrofotometre (Perkin Elmer Lamda 25), EDX (EDAX Marka), Fırın (Protherm Marka), voltametri cihazı (HCH CHI440B).

4.3. Elektrotların Hazırlanması

Genellikle metalik Ti üzerine Pt, Ir ve Ru gibi çok pahalı ve nadir elementlerin kaplanması şeklinde üretilmektedirler. Anotların bazı olumsuz yönleri düşünüldüğünde WO₃ anotların kullanımı bir avantaj olabilir. Bu yüzden WO₃ kaplı elektrotların geliştirilmesi, karakterizasyonu ve farklı atıksularda test edilerek performanslarının görülmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada Ti plakaları üzerine Tungsten oksit (WO₃) filmleri kaplanarak sentetik tekstil atıksuların arıtımında kullanımı amaçlanmıştır. WO₃ kaplı elektrotların üretimi ve atıksulardaki organiklerin oksidasyonu ile ilgili çok az çalışma olduğu düşünüldüğünde bu çalışma ile ilgili sonuçlar önemli veriler sağlamıştır. Literatürdeki veriler dikkate alınarak daha etkin bir WO₃ kaplı elektrotlar üretilmesi-karakterizasyonu özgünlük içermektedir. Ayrıca farklı atıksuların arıtımında ortaya koyacağı sonuçlar ve optimum proses koşullarının ortaya konulması çalışmanın diğer özgünlüklerindendir. Elde edilen sonuçlar literatüre önemli veriler sağlamanın yansira atıksu arıtımında kullanılan diğer EO anotlarına alternatif olmuştur. Korozyon direnci yüksek, atıksu arıtım proses koşullarına uygun, düşük maliyetli, verimi yüksek, yüksek akım ve voltaj aralıklarında etkin bir elektrot üretmiştir.

4.3.1. Elektrotların Yüzey Temizliği

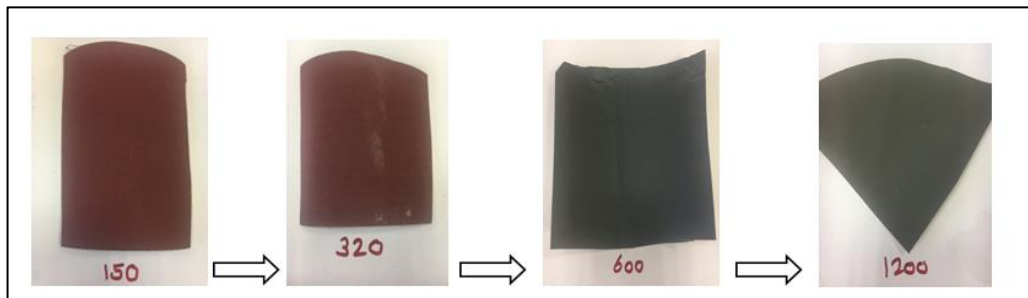
Ti plaka elektrotu EO çalışmalarında kullanılmadan önce yüzey temizliği ve elektrot yüzeyine tungsten oksit kaplama işlemleri yapılmıştır. Ti kaplanmadan önce bir ön hazırlıktan geçirilmiştir. Bunlar zımparalama ve yüzey temizliğidir. Literatürdeki çalışmalara bakarak yüzey temizliği gerçekleştirilmiştir.

Zaggout ve Ghalwa [2008] tarafından, Ti levha, 320 gritli kâğıt şeritleri üzerinde bir kayganlaştırıcı olarak su ile cilalanmıştır. Levha daha sonra %40 NaOH içerisinde yağdan arındırılmış, sıcak bir 1:1 (h/h) HNO₃ ve H₂SO₄ karışımı içinde temizlenmiştir ve son olarak su ile yıkanmıştır. Muamele edilen yüzey, TiO₂ çözünene kadar kaynayan sulu bir oksalik asit çözeltisine (%15) daldırılmıştır. Daha sonra TiO₂ oluşumunu en aza indirmek için aktif metal oksit kaplama hemen gerçekleştirilmiştir.

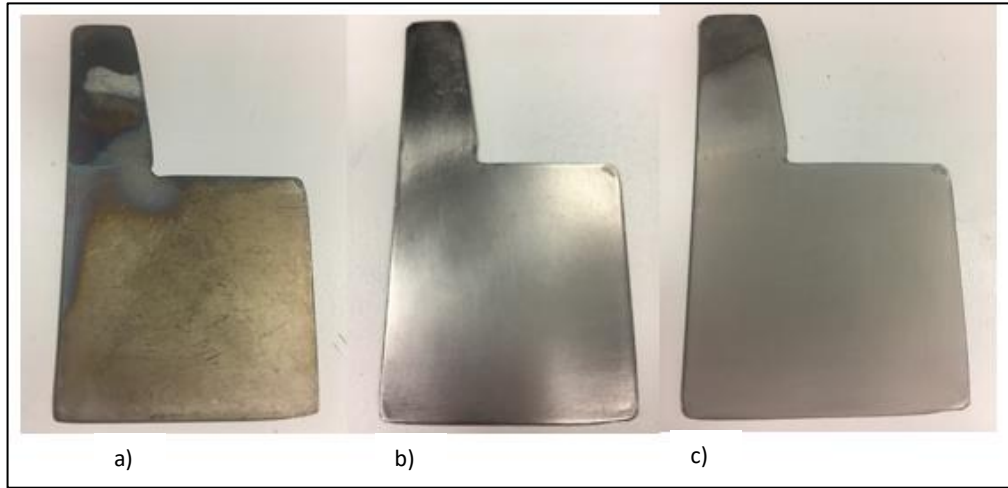
Ghasemian ve Omanovic [2017b] tarafından, Ti, kaplamaların çökeltilmesinden önce ön işleme tabi tutulmuştur. Önce mekanik olarak 600 gritli zımpara kağıdı

kullanılarak parlatılmış, daha sonra 15 dakika boyunca iyonu giderilmiş suda ultrasonik olarak yıkanmış ve daha sonra kaynar bir HCl (ağırlıkça %37) ve su (1: 1, v / v) karışımı içerisinde 30 dakika süreyle kaynatılmıştır. Son olarak, Ti sırasıyla aseton, etanol ve saf su ile durulanmış ve daha sonra kurutulmuştur.

Literatürdeki çalışmalar baz alınarak önce Ti değişik zımparalama kağıtları ile sıralı bir şekilde zımparalanmıştır. Zımparalama kâğıdı, pürüzlü yüzeylerin düzeltilmesi için yapılan zımparalama işleminde kullanılan bir aşındırıcıdır. Farklı zımparalama kağıtları kullanılarak kabadan yumuşağa doğru Ti yüzeyi su yardımı ile zımparalanmıştır. Uygulanan zımparalama kağıtları 150, 320, 600 ve 1200 grit olmak üzere sırası ile Şekil 4.1’ de gösterilmiştir. Bu işleme istenilen yüzey elde edilene kadar devam edilmiştir. Sonra elektrot yüzeyi zımparalamadan dolayı meydana gelen kirliliklerden ve lekelerden arındırılmak amacıyla aseton ve saf su yardımı ile temizlenmiştir. Zımparalama sonrası numuneler saf su ile dolu bir behere konulmuştur ve Ultrasonik Banyo (VWR) içerisinde 15 dakika bekletilmiştir. Yüzey temizliğinin son kısmı olarak 250 mL’lk bir beher içerisine 100 mL HCl (%37) ve 100 ml saf su eklenmiştir. Daha sonra içine manyetik balık atılarak karıştırıcının üstüne konulup bir süre kaynatıldıktan sonra Ti elektrotları çözeltinin içine daldırılmış ve 150 dakika boyunca manyetik karıştırıcı (Heilodp MR 3000 D) üzerinde kaynatılarak elektrot yüzeyleri tamamen temizlenmiştir. Daha sonra elektrotlar çözeltiden çıkarılmış ve yüzeyleri etanol ve saf su ile iyice temizlenmiştir. Sonra ise kurutulup diğer aşama olan kaplama için hazırlanmıştır. Şekil 4.2’de Ti elektrotunun yüzey temizliğinin aşamaları gösterilmiştir.



Şekil 4.1: Zımparalama kağıtları.



Şekil 4.2: a) Zımparalamadan önce, b) Zımparalamadan sonra, c) Asitlemeden sonra.

4.3.1.1. Elektrotların Kaplanması

Çalışmanın bu bölümünde Ti elektrotu yüzeyine voltametrik (elektrodepozisyon) yöntemi ile WO_3 kaplanmış, katot elektrotu hazırlanmış ve bir sonraki adımda sentetik boya içeren atıksuyun gideriminde kullanılmıştır. Çalışmada uygulanan yöntemlere geçilmeden önce literatürdeki bazı kaplama çalışmalarına göz atılmıştır.

Ghasemian ve arkadaşlarının [2017a] çalışmalarında, metal oksit kaplamaları, kaplama çözeltisinin Ti üzerine fırçalanarak, 10 dakika için 100°C 'de fırında kurutulmuş ve daha sonra çözücü buharlaştırılmıştır. Bu işlem sonrası 10 dakika boyunca 500°C 'de bir hava fırınında pişirilmesi sonucunda oluştuğunu söylemişlerdir. Bu işlem on kez tekrarlanmış ve son kaplama uygulamasından sonra elektrotlar, kaplamada metal oksit oluşumunu tamamlamak için 2 saat boyunca 500°C 'de tavlansmıştır.

Ghasemian ve Omanovic [2017b] tarafından, ilk olarak, kalay, tungsten ve antimon tuzlarının stok çözeltileri, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ACS reaktifi, $\geq 98.0\%$, Sigma Aldrich), $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sertifikalı ACS, 100.0% , Fisher) ve SbCl_3 (ACS reaktifi, dissol 99.0%), HCl (ağırlıkça 37% , Fisher) ultra saf su (99.0% , Sigma Aldrich) kullanılarak hazırlanmıştır. Metal-oksit kaplamaları oluşturmak için öncü çözelti, Ti alt-tabakasının ön-muamele edilmiş yanına fırçalama ile uygulanmıştır. Substrat daha sonra çözücüyü buharlaştırmak için 110°C 'de 5 dakika boyunca bir fırında kurutulmuş ve sonra önceden ısıtılmış bir hava fırınına yerleştirilmiştir. Atmosfer basıncında ve

15 dakika boyunca 500°C'de, ardından 15 dakika boyunca oda sıcaklığında havada soğutulmuştur. Bu işlem on kez tekrarlanmıştır. Son uygulamadan sonra, elektrotlar kaplamalarda metal oksit oluşumunu tamamlamak için 2 saat boyunca 500°C'de tavlansmıştır.

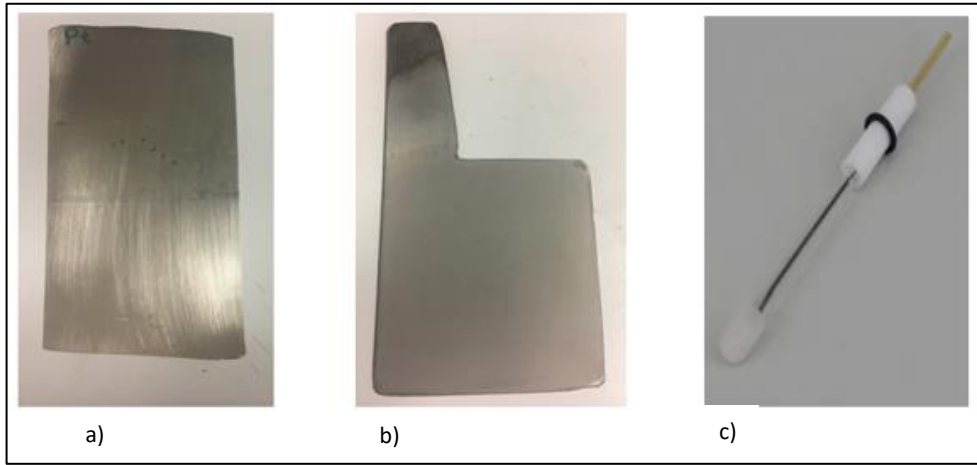
PbO₂'nin voltametrisi (elektrodepozisyon), 0.5M Pb (NO₃)₂ ve 0.04M NaF içeren 0.1M HNO₃ çözeltisinden sabit bir anodik akım (100 mA, 30 dakika) altında gerçekleştirilmiştir. Elektroliz sırasında, potansiyel 1.5 ile 1.8 V arasında değişmiştir. 30 dakika boyunca elektrodepozisyon gerçekleştirilmiş, bu da yaklaşık 14 mg cm²'lik bir PbO₂ yükü üretmiştir [Zaggout and Ghalwa, 2008].

Luo ve Hepel [2001] tarafından, tungsten trioksit (WO₃) önemli bir elektro-optik malzemesi olarak bildirilmiştir. WO₃ filmlerinin elektrodepozisyonuna yönelik çözeltiler, 2 g tungsten tozunun 10 mL sulu %30 hidrojen peroksit (H₂O₂) çözeltisi içerisinde çözündürölmek suretiyle hazırlanmıştır. Egzotermik reaksiyon sona erdikten sonra, 100 mL saf su ve 30 mL 2-propanol (C₃H₈O) ilave edilmiştir. Temizlenen Pt elektrotları (alan: 66,1 cm²) elektrodepozisyon çözeltisine daldırılmış ve -450 mV'de 60 dakika boyunca çalıştırılmıştır. Elde edilen WO₃ filmleri dikkatlice damıtılmış su ve ethanol ile yıkanılmış, daha sonra 400°C'de 1 saat tavlansmıştır.

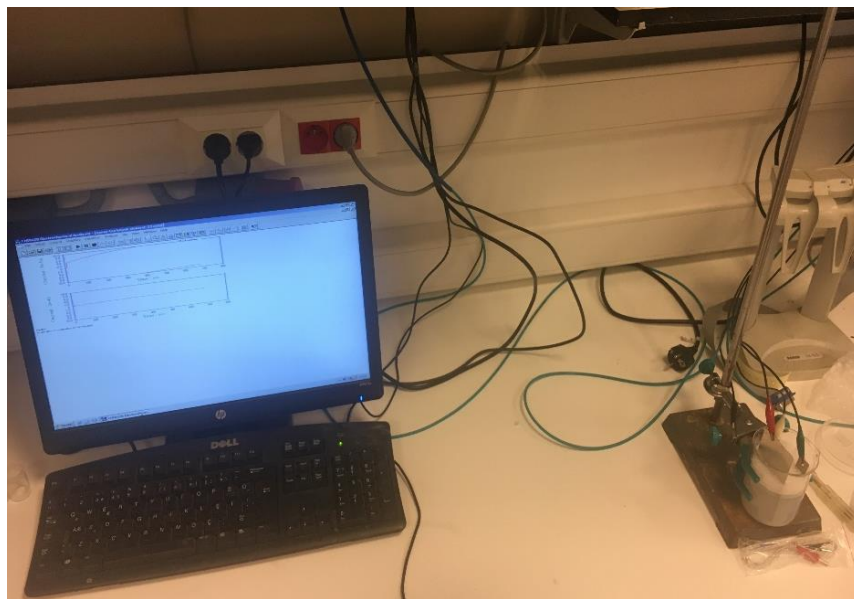
Bu bölümde Ti elektrot yüzeyinin temizliği tamamlanmıştır ve yukarıdaki literatür baz alınarak kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Öncelikle kaplama için gereken çözelti hazırlanmıştır. Bunun için 2.5 g W tozu hassas terazide (Precisa XB 220A) tartılmıştır, 250 mL'lik behere konulmuştur ve üzerine 12.5 mL H₂O₂ eklenmiştir. Bu ikisinin karışımı sonucu ekzotermik bir reaksiyon meydana gelmiştir. Bu reaksiyon bittikten sonra behere 125 mL saf su ve 37.5 mL C₃H₈O eklenmiştir ve beherin içerisine manyetik balık atılarak karıştırıcının üzerinde kaplama çözeltisi hazırlanmıştır. Yüzey temizliği tamamlanmıştır ve Ti elektrotu hazırlanan elektrodepozisyon çözeltisi içerisine daldırılmıştır. Voltametri cihazı (HCH CHI440B) ile kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir.

Daha önce bahsedilmiş üzere voltametri, konsantrasyon kaynaklı polarizasyon altında seri bağlanmış bir devre özelliği gösteren üç elektrotlu elektrokimyasal hücreye uygulanan potansiyelin fonksiyonu olarak akımın ölçüldüğü elektroanalitik yöntemdir. Buna dayanarak üç elektrot sırası ile çalışma elektrotu (Ti), karşıt elektrotu (Pt), referans elektrotu (Ag/AgCl) olarak elektrodepozisyon çözeltisine daldırılmıştır ve -450 mV voltaj uygulanmıştır. 60 dakika boyunca kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Ti üzerine kaplanmış olan WO₃ filmleri dikkatlice saf su ve ethanol

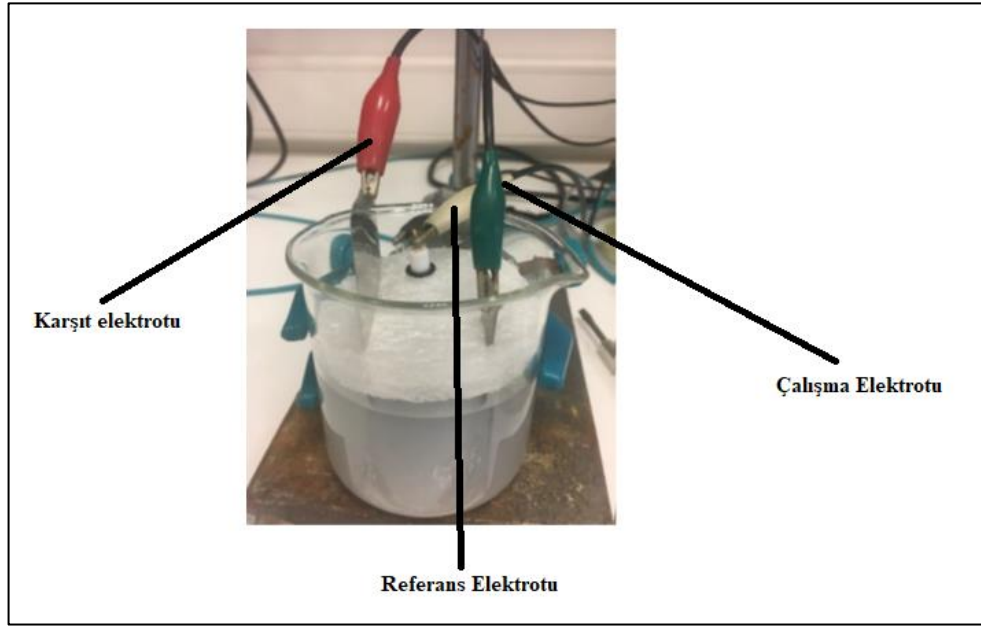
ile yıkanmıştır. Daha sonra 400°C'deki fırında (Protherm marka) 1 saat tavlansmıştır. 60 dakika sonunda elektrot fırından çıkarılmıştır ve soğumaya bırakılmıştır. Soğuduktan sonra elektrot terazide tartılmıştır ve sonuca göre kaplanmış olduğu teyit edilmiştir. Kaplanmadan önce Ti ağırlığı 12.0108 g iken kaplandıktan sonra Ti ağırlığı 12.0130g olmuştur. Bu değerler sonucunda Ti yüzeyinin WO₃ ile kaplanıldığı teyit edilmiştir. Elde edilen elektrot daha sonra EO yöntemiyle tekstil atıksuyunun boya giderimi için kullanılmıştır. Şekil 4.3'te voltametrik deney hücresinde kullanılan elektrotlar gösterilmiştir. Voltametrik deney düzeneği ve hücre düzeneği Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te gösterilmiştir. Elektrotun kaplanmadan önceki ve sonraki hali Şekil 4.6'da gösterilmiştir.



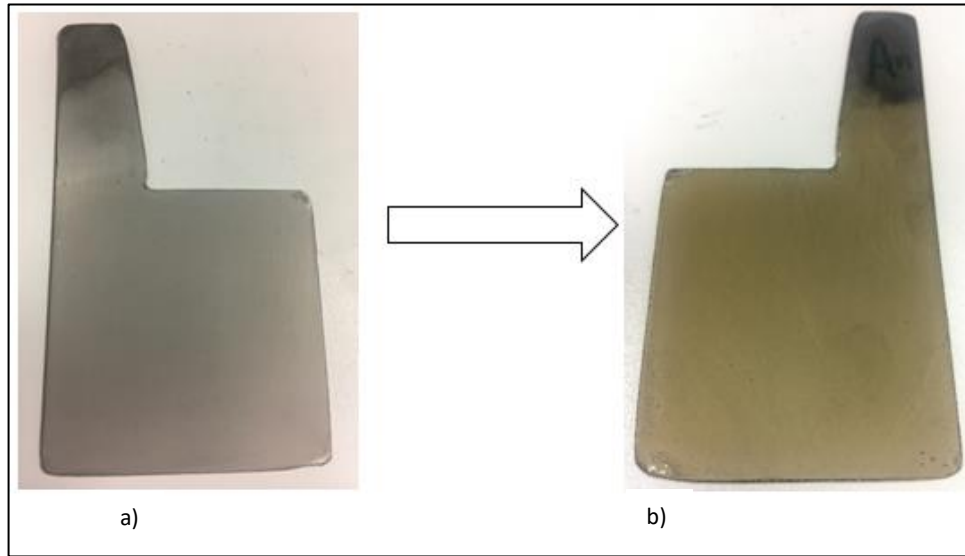
Şekil 4.3: a) Karşıt elektrot (Pt), b) Çalışma elektrot (Ti), c) Referans elektrot.



Şekil 4.4: Voltametrik deney düzeneği.



Şekil 4.5: Voltametrik deney hücresi.

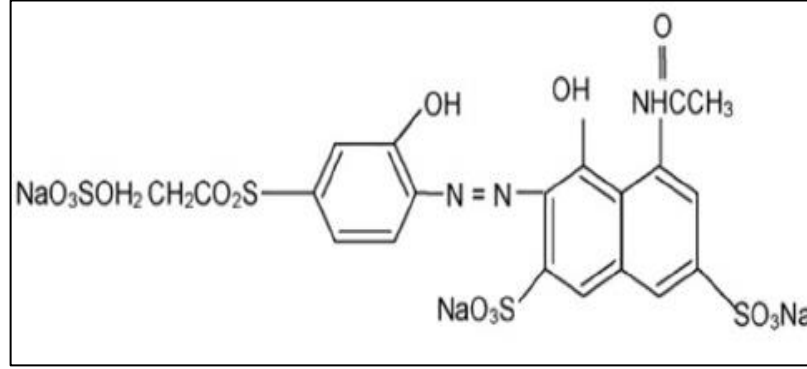


Şekil 4.6: a) Kaplamadan önce, b) Kaplamadan sonra.

4.3.1.2 Elektrokimyasal Oksidasyon Deneyleri

Tekstil boyaları ve diğer ticari renklendiriciler, çevre kirliliğinde ciddi bir sorun teşkil etmektedir, çünkü bu bileşikler kolaylıkla bozunmamaktadır. Bu aşamada, WO_3 kaplı elektrotu EO prosesinde kullanarak tekstil atıksularındaki renk ve TOC giderimi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemde başlangıç pH'ı, akım ve elektrolit konsantrasyonu gibi parametreler dikkate alınmıştır.

Bu çalışmada Reamazol Brilliant Violet 5R (RBV-5R) tekstil boyar maddesi kullanılmıştır. RBV-5R'in bazı özellikleri: moleküler ağırlığı = 735.58 g/mol ve maksimum dalga boyu ($\lambda_{\text{max}} = 577$) nm'de absorbandsına sahiptir. Kullanılan boyanın moleküler formülü $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{Na}_3\text{O}_{15}\text{S}_4$ 'dür ve yapısı Şekil 4.7'de gösterilmiştir.



Şekil 4.7: Remazol Brilliant Violet-5R kimyasal yapısı.

Elektrokimyasal arıtma deneyleri Şekil 4.8'de gösterilen deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Akım ve voltaj kontrolü DC güç kaynağı (Agilent 6675A model, 0-120 V, 0-18 A) ile sağlanmıştır. Sabit akım şartlarında çalışılmıştır. EO deney düzeneği Şekil 4.8'de gösterilmiştir.



Şekil 4.8: EO çalışmalarının yapıldığı deney düzeneği.

Reaktörde 1 anot ve 1 katot olmak üzere toplam 2 adet elektrot kullanılmıştır. Elektrotların aralığı 1 cm mesafe olacak şekilde hücreye dikey olarak sabitlenmiştir. Katot olarak kullanılan elektrot voltametrik yöntem ile elde edilen Ti / WO_3 ve anot olarak ise Ti plaka kullanılmıştır.

100 mg RBV-5R terazide (Precisa XB 220A) tartılmıştır ve bir litrelik beher içerisinde 1000 mL saf su ile manyetik balık yardımıyla karıştırıcı üzerinde çözüldürülmüştür. Elektrotlar hazırlanmış olan atıksu çözeltisi içerisine daldırılmıştır. Elektrotlar güç kaynağına bağlanmıştır, istenilen akım ayarlanmıştır ve reaktör çalıştırılmıştır. Belli zaman aralıklarındaki alınan boya çözeltileri UV spektrofotometrede (Perkin Elmer Lamda 25) analiz edilmiştir. Spektrofotometrede, boyaların maksimum dalga boyu tespit edilmiştir. Her deneyden önce elektrot yüzeyleri aseton ve saf su ile yıkanmıştır ve tekrar atıksu içerisine daldırılmıştır. Daha sonra akım ayarlanmıştır ve reaktör çalıştırılmıştır.

Figure 1 consists of two photographs. Photograph (a) shows a large glass beaker filled with a dark purple liquid, with the number '(600)' written in pink on the upper part of the beaker. Photograph (b) shows three smaller glass beakers arranged side-by-side, each containing a liquid of a different color. The first beaker on the left contains a light pink liquid and is labeled '0,1 A' in large red text. The middle beaker contains a medium brown liquid and is labeled '0,05 A' in large red text. The third beaker on the right contains a dark red liquid and is labeled '0,07 A' in large red text. Handwritten green text is visible on the beakers in (b), including '27 Fe(II)' and '0,584'.

40

5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

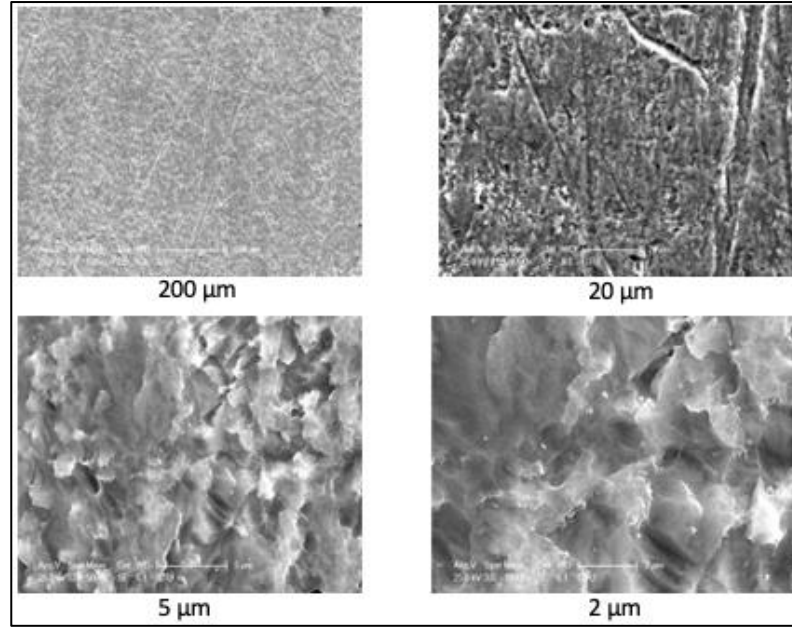
Laboratuvar ve pilot tesis ölçeğinde atıksulardan sentetik organik boyaların yok edilmesi için etkili yöntemler son zamanlarda elektrokimyasal teknolojiden geliştirilmiştir. Bu çalışmada Remazol Brilliant Violet-5R (RBV-5R) boyanın elektrooksidasyon ile giderimi araştırılmıştır. EO zamana bağlı olarak başlangıç çözeltisi pH değerinin, akım yoğunluğunun ve elektrolit konsantrasyonunun boya giderimindeki etkileri aydınlatılmaya çalışılmıştır.

5.1. Tungsten Oksit Kaplı Ti Elektrotların Karakterizasyonu

Kaplamaların yüzey mikro yapısı ve elementel bileşimi hakkında bilgi edinmek için, tarama elektron mikroskobu kullanılarak yüzeyin farklı kısımlarındaki numuneler üzerinde, element dağılımı (EDX) (EDAX Marka) ile birleştirilmiş tarama elektron mikroskobu (SEM) (Philips XL 30 SFEG Marka) yapılmıştır.

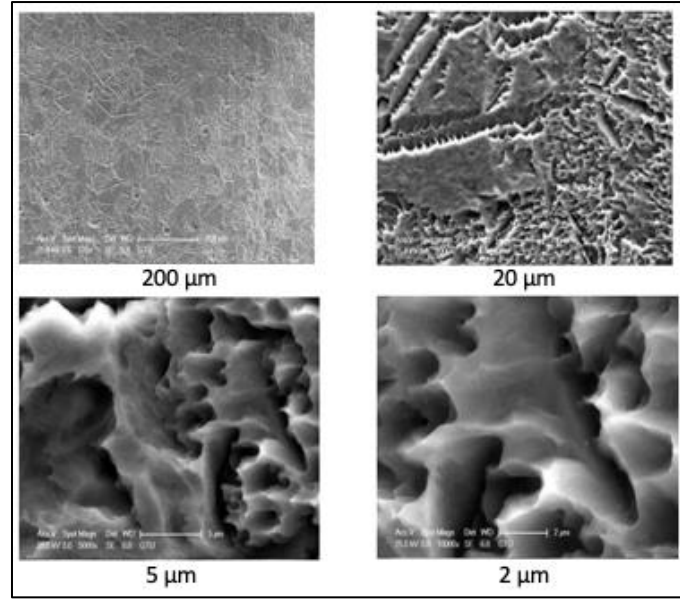
5.1.1. SEM Sonuçları

Şekil 5.1’de işlem görmemiş Ti numunesinin SEM görüntüsü verilmekte ve enine kesit görüntüsü incelenmiştir. Katkısız Ti örneğine ait SEM fotoğraflarında Ti’nun bilinen yapısında olduğu görülmektedir. SEM fotoğrafları şekilde 2 µm ölçeğine kadar ve 10000 kez büyütme şeklinde çekilmiştir. Şekil incelendiğinde yapı içerisinde gözenekliliğin tam olarak gelişmediği görülmektedir. Ti içerisinde bulunan tabakalaşma kısmen de olsa SEM görüntüsüne yansımaktadır.



Şekil 5.1: Ti plakaların kaplama öncesi SEM görüntüsü.

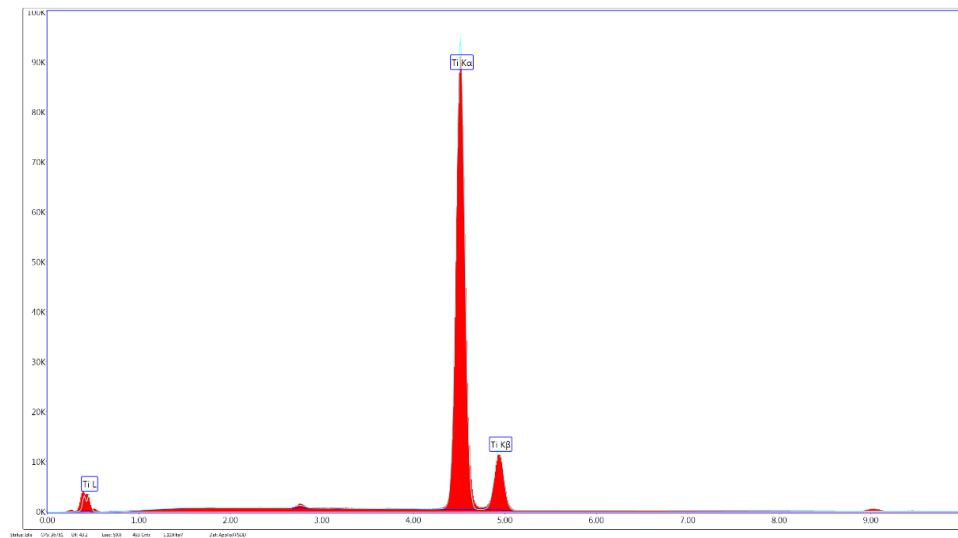
Ti üzerine elektrodpozisyon yöntemi ile WO_3 film tabakaları kaplanmıştır. Belli kalınlığa sahip WO_3 filmlere ait SEM görüntüleri ve filmlerin enine kesit görüntüleri Şekil 5.2’de gösterilmiştir. SEM görüntülerinde küresel tanecikli benzer yüzey morfolojileri gözlenmiştir. Bununla birlikte, WO_3 filmin kalınlığı yüzey pürüzlülüğü önemli bir ölçüde azaltmıştır. Bu yapıyı içeren bölgelerde parçacıklar, sıkı paketlenmiş, hemen hemen homojen olarak dağılmış mikrometre boyutlardadır. Bu tanecikler arasındaki mesafeler oldukça dar görünümündedir. Kimi parçacıklar koyu siyah görünümlü iken bazı bölgelerde açık gri ve beyazımsı renklerdeki parçacıklarda göze çarpmaktadır. Bu durum katkı miktarının artmasıyla daha çok belirgin hale gelmiştir. SEM fotoğraflarındaki bu görünüm, literatürde de yer alan, WO_3 ile yapılan katkılamalara ait elde edilen tipik bir şekil yapısıdır. Yer yer homojen olmayan durumlar gözlenmiştir. Bunun en büyük göstergesi taneciklerin sıkı bir formda olması ve aşırı boşluk ve iri taneciklere hiç rastlanılmamış olmasıdır.



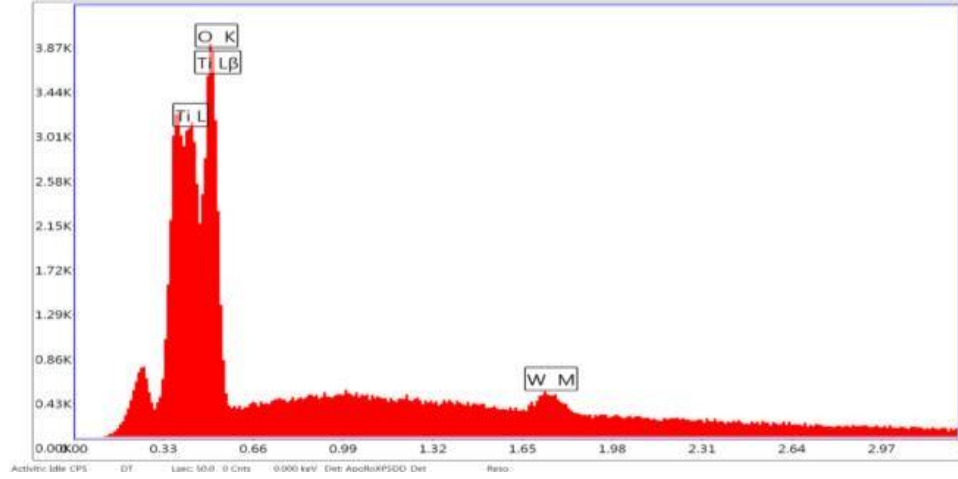
Şekil 5.2: Ti plakaların kaplama sonrası SEM görüntüsü.

5.1.2. EDX Sonuçları

Şekil 5.3'te Ti yüzeyinin WO_3 kaplanmadan önceki EDX görünümü verilmiştir. Ti-oksit oluşturmak için dış kaplama yüzeyine doğru yayılması beklenmektedir. Hazırlanan elektrot kaplamalarının kristallliği ve faz davranışı EDX vasıtasıyla incelenmiştir. Sonuçlar, kaplamaların gerçek ortalama metal bileşimleri ile iyi bir uyum halinde olduğunu göstermiştir. Kaplamada Ti mevcudiyeti, kaplama hazırlama yöntemi sırasında Ti substratından çözülmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.3: Ti plakalar kaplama öncesi EDX görüntüsü.

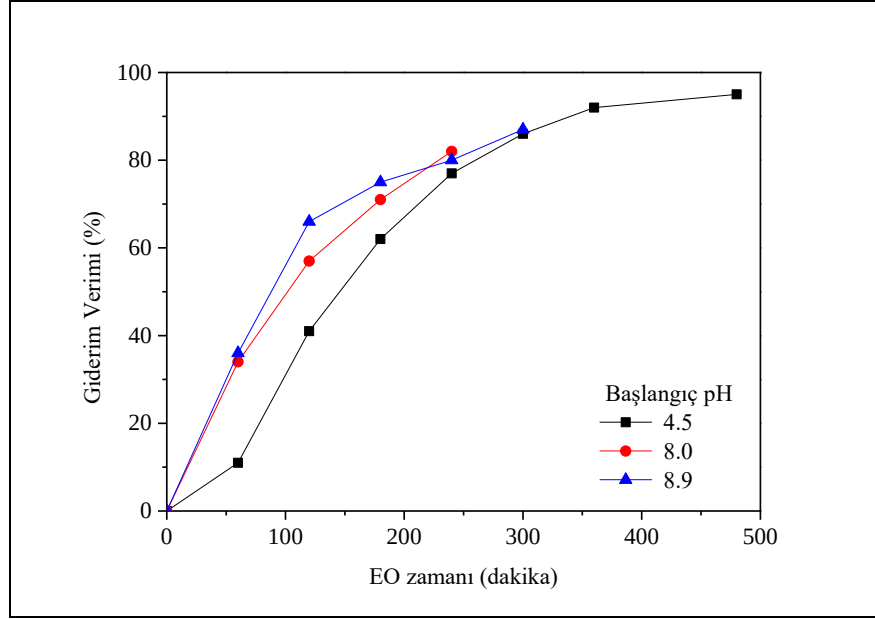


Şekil 5.4: Ti plakalar kaplama sonrası EDX görüntüsü.

Şekil 5.4’te, WO_3 bileşiğinin EDX analizleri $2\ \mu\text{m}$ ’lik bir noktaya odaklanılarak bir alanın taranması ile gerçekleştirilmiştir. Farklı noktalarında yapılan analizleri WO_3 elementlerinin beklenildiği gibi malzemenin her tarafına homojen bir biçimde dağıldığını göstermektedir. Ayrıca malzemede herhangi bir safsızlık oluşumu da mevcut değildir. Bu olgulardan yola çıkarak açıkça ifade edilebiliriz ki WO_3 elementi Ti yüzeyine uniform bir şekilde dağılmıştır. Ayrıca WO_3 , Ti matrisi ile bağ yaparak katı çözelti formunu oluşturmuştur. EDX sonuçlarına bakıldığında, belli kalınlıktaki WO_3 ince filminin amorf yapıda olduğu görülmektedir. Biriktirme kalınlığı arttığında bu pikin daha belirgin hale geldiği görülmüştür.

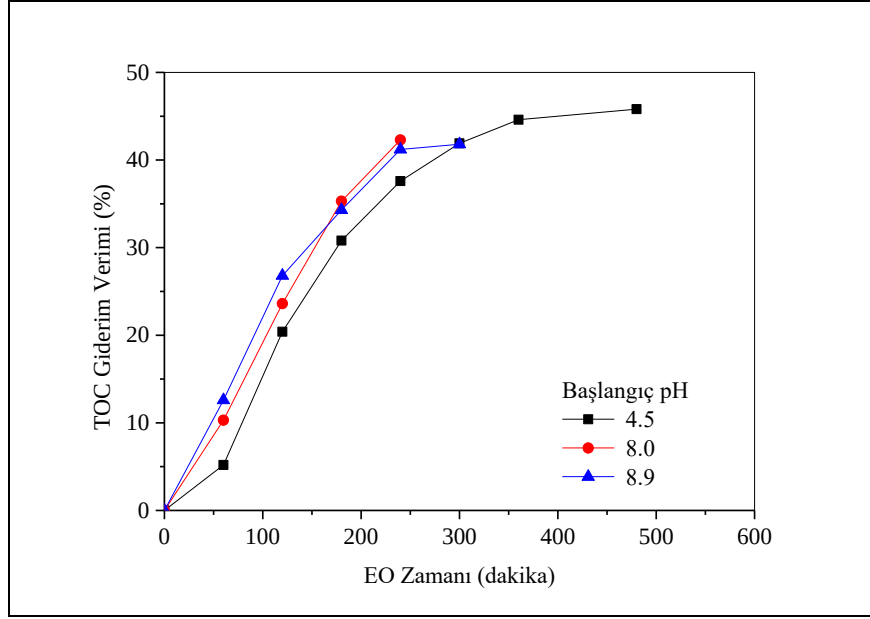
5.2. RBV-5R’nin EO Üzerine pH’nın Etkisi

Boya giderimi üzerine pH etkisi farklı başlangıç pH değerlerinde (4.5, 8 ve 8.9) gerçekleştirilmiştir. Boya çözeltisinin orijinal pH değeri 5.89 ve iletkenlik değeri ise 10.37 mS/cm’dir. Bu çalışmada elektrolit olarak Na_2SO_4 kullanılmıştır. RBV-5R boyar maddenin giderimi için EO prosesi ile farklı başlangıç pH’ların etkileri 0.10 A akım koşullarında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.5: RBV-5R'nin EO üzerine pH'ın etkisi.

Şekil 5.5'te görülebileceği üzere farklı başlangıç pH değerlerinde renk giderim yüzdeleri verilmiştir. Başlangıç pH değeri 4.5'da ilk 60 dakikalık süre içerisinde boya giderim verimi %11 olduğu görülmektedir. Bu deneyde 120 dakikanın sonunda renk giderimi %41'e ulaşmıştır. Giderim bu dakikadan sonra belli bir oranda devam etmiş ve 480 dakikanın sonunda %95'lere ulaşmıştır. Bu deneyin sonunda boyanın büyük bir kısmı giderilmektedir. Başlangıç pH'ın 8 olduğu deneyde 60 dakikanın sonunda boyanın %34'ü giderilmektedir ve 240 dakikanın sonunda boya giderimi %82 değerlerine ulaşmaktadır. Başlangıç pH değeri 8.9 olduğunda ise ilk 60 dakikada %36 boya giderimi gerçekleşmektedir ve 300 dakikalık deney sonunda giderim %87 değerine ulaşmaktadır.

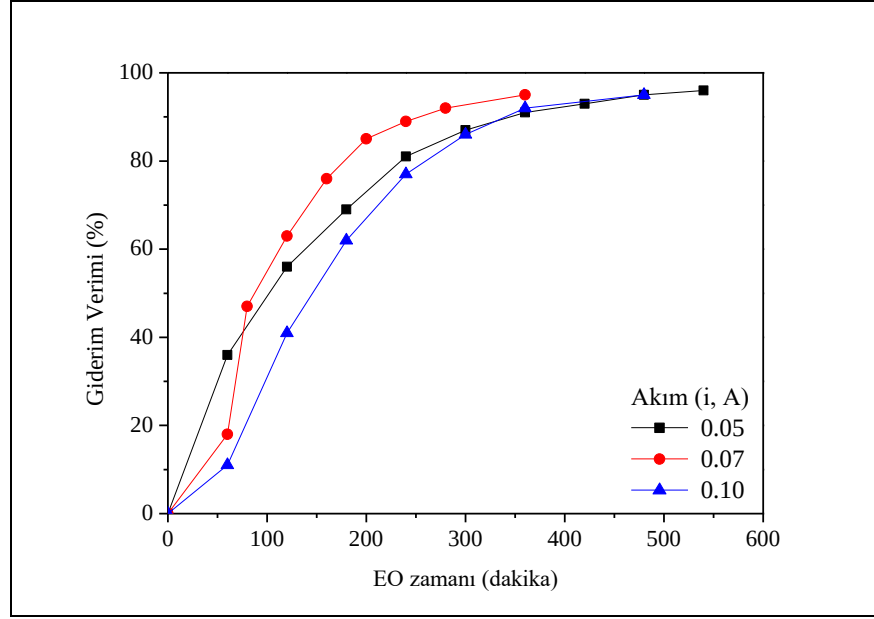


Şekil 5.6: Farklı pH’larda TOC giderim verimi.

Şekil 5.6’da farklı başlangıç pH’lardaki TOC giderim verimleri görülmektedir. Başlangıç pH’ı 4.5 olduğunda ilk 60 dakikalık sürede TOC giderim miktarı %5.2 olarak görünmektedir. 480 dakikanın sonunda ise bu giderim %45.8’e ulaşmaktadır. Bir sonraki deneyde başlangıç pH’ı 8 olduğunda ise TOC 60 dakikalık sürenin sonunda %10.3 seviyesine, 240 dakikalık deney sonunda ise %42.3 değerine ulaşmaktadır. Son olarak başlangıç pH’ı 8.9 olan deneyde ilk 60 dakikada %12.6 olan TOC oranı, 300 dakikanın sonunda %41.8 değerine ulaşmaktadır.

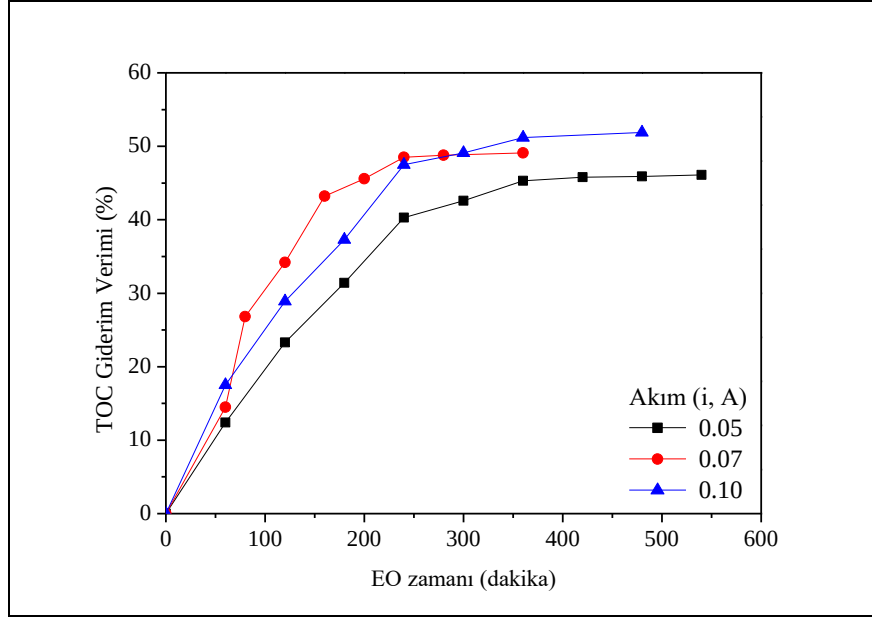
5.3. RBV-5R’nin EO Üzerine Uygulanan Akımın Etkisi

Akım yoğunluğu renk giderme verimine etkisi incelemek amacıyla EO yöntemi ile çeşitli yoğunluklarda denenmiştir. Deney sonucu EO ile zamana bağlı giderme verimlerine göre Remazol Brilliant Violet-5R (RBV-5R) tekstil boyası için Şekil 5.7’de gösterilmiştir.



Şekil 5.7: RBV-5R'nin EO üzerine uygulanan akımın etkisi.

Şekil 5.7'de görüldüğü üzere farklı akımlardaki boya giderim verimi gösterilmektedir. Akımın 0.05 A olduğu deneyde renk giderimi ilk 60 dakikalık sürede %36 olmaktadır ve hızlı bir giderim göstermektedir. 540 dakikanın sonunda renk giderimi %96 olarak gözlenmektedir. Diğer test edilen akım değeri olan 0.07 A'de ise 60 dakikalık sürede giderimin oldukça yavaş olduğu ve verimin yalnızca %18 olduğu görülmektedir. Daha sonra renk giderimi hızlanmış ve 360 dakikanın sonunda giderim verimi %95'lere ulaşmıştır. Akımın 0.1 A'e çekildiği testte ise ilk 60 dakikalık bölümde giderim verimi, akımın 0.07 A olduğu deneye benzer şekilde, nispeten düşük seviyelerde kalmış ve %11 olarak ölçülmüştür. Daha sonra boya giderimi belirgin bir artış göstererek, 420 dakikanın sonunda giderim verimi %95'e ulaşmıştır. Akımın 0.07 A olduğu deney, diğer akımlardaki deneylere oranla daha kısa sürede daha yüksek giderim verimine ulaşmaktadır.



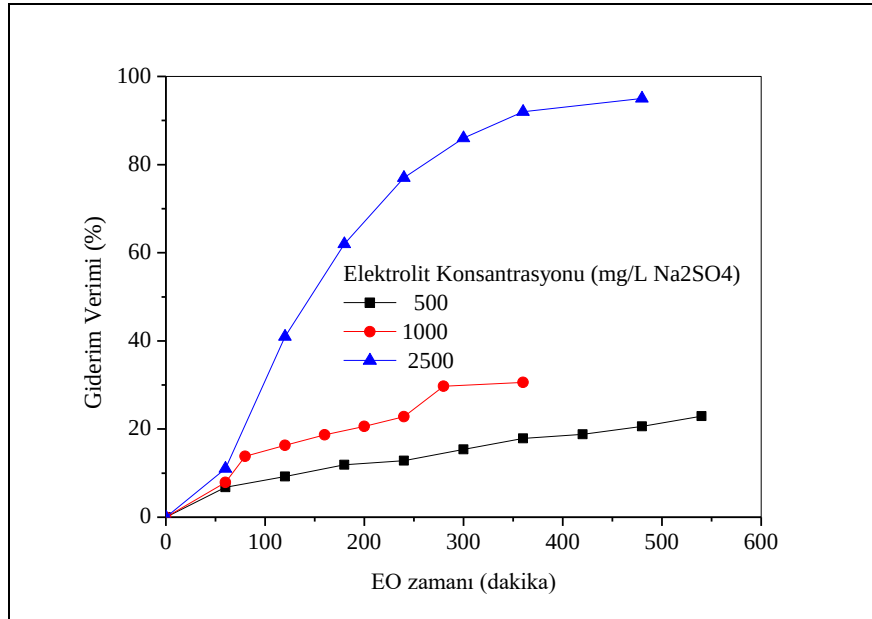
Şekil 5.8: Farklı akımlarda TOC giderim verimi.

Farklı akımlardaki TOC giderimi şekil 5.8’de görülmektedir. Akım değeri 0.05 olan deneyde ilk 60 dakikalık sürede TOC giderimi %12.4, 120 dakikalık sürede ise %23.3 olarak görünmektedir. TOC giderimi 540 dakikanın sonunda %46.1’e ulaşmaktadır. Akımın 0.07 A olduğu deneyde ise ilk 60 dakikanın sonunda TOC giderimi %14.5 olmaktadır. Stabil bir TOC giderimi gerçekleşmektedir ve 360 dakikanın sonunda %49.1’e ulaşmaktadır. TOC giderimi, akımın 0.1 A olduğu deneyde kısa sürede yüksek bir artış göstermektedir. İlk 60 dakikada giderim %17.5 ve 480 dakikanın sonunda ise %51.9’a ulaşmaktadır.

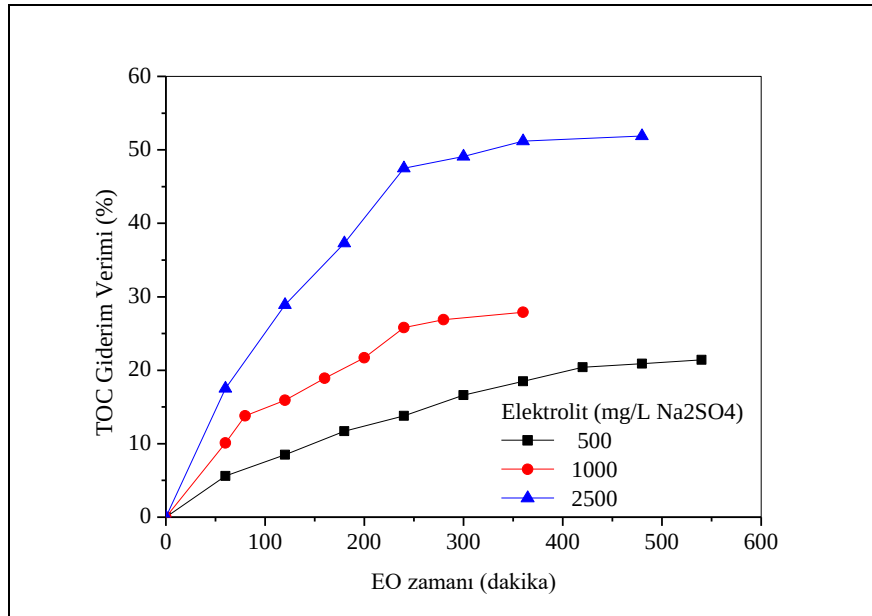
5.4. RBV-5R’nin EO Üzerine Elektrolit Konsantrasyonunun Etkisi

Deneyde kullandığımız boyanın EO üzerindeki elektrolit konsantrasyonunun etkisi Şekil 5.9’da gösterilmiştir. 500 mg/L Na_2SO_4 kullanıldığı deneyde ilk 60 dakikada renk giderimi %6.8, 120 dakikada %9.2 olmaktadır ve zamanla nispeten daha az miktarda giderim gerçekleşmektedir. 540 dakikanın sonunda renk giderimi %22.9’a ulaşmaktadır. Kullanılan Na_2SO_4 ’ün 1000 mg/L olduğu deneyde ilk 60 dakikanın sonunda giderim %7.9 olmaktadır ve 360 dakikanın sonunda giderim %30.6 olarak görünmektedir. Na_2SO_4 ’ün 2500mg/L olarak kullanıldığı deneyde ise ilk 60 dakikada giderimin yavaş olduğu ve sadece %11 giderim verimi gerçekleştiği görünmektedir.

Bununla birlikte, 480 dakikanın sonunda giderim miktarı hızlanarak %95'e ulaşmaktadır.



Şekil 5.9: RBV-5R'nin EO üzerine Elektrolit Konsantrasyonunun etkisi.



Şekil 5.10: Farklı elektrolit konsantrasyonlarında TOC giderim verimi.

TOC giderim veriminin farklı elektrolit konsantrasyonlardaki etkisi Şekil 5.10'da görülmektedir. 500 mg/L Na₂SO₄'ün kullanıldığı deneyde TOC giderim verimi ilk 60 dakikalık sürede %5.6 olarak görülmektedir. Bu deneyde giderim stabil bir şekilde yavaş olarak devam etmekte ve 540 dakikanın sonunda %21.4 olarak

ölçülmektedir. Na_2SO_4 1000 mg/L olarak kullanıldığı deneyde ilk 60 dakikalık sürenin sonunda TOC giderimi %10.1 olmaktadır. Bu deneyde TOC giderimi nispeten yavaş ilerlemekte ve 360 dakikanın sonunda giderim %27.9'a ulaşmaktadır. Son olarak 2500 mg/L olarak kullanılan Na_2SO_4 deneyinde ise ilk 60 dakikalık sürede TOC giderim verimi %17.5 olarak görünmektedir ve diğer deneylere göre yüksek bir TOC giderimine ulaşmaktadır. Bu deneyde TOC giderimi zamana bağlı olarak hızlı bir ilerleme gerçekleştirmektedir ve 480 dakikanın sonunda %51.9 değerine ulaşmaktadır.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada WO₃ kaplı elektrotlar hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. WO₃ filmlerinin iyi bir şekilde Ti plakaları üzerine kaplanıldığı görülmüştür. Daha sonra tekstil boya çözeltisinde başarılı bir şekilde EO prosesi ile renk giderimi sağlanmıştır ve optimum koşullarda TOC ve renk giderimi elde edilmiştir.

Farklı proses koşullarında, farklı kirleticilerin gideriminde çalışmalar yapılabilir. Özellikle WO₃ kaplı elektrotların kullanıldığı EO prosesi ile fotokatalitik ve ultrasonik oksidasyon gibi proseslerin birlikte kullanılması durumunda daha yüksek verimler sağlanacağı düşünülebilir ve bunun üzerine çalışmalar yapılabilir.

KAYNAKLAR

- Akbaş H., (2014), “Elektrokoagülasyon Yöntem ile Renk Gideriminin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi.
- Al-Kdasi A., Idris A., Luqman Chuah A., El-Harbawi M., Mosleh M., (2009), “Development of a software to simulate effluent characteristics of textile wastewater treatment”, Int. J. Process Systems Engineering, 1, 82.
- Aytaç E., (2011), “Elektrokoagülasyon Yöntemi Kullanılarak Tekstil Atıksularının Arıtımı”, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi.
- Baburşah S., (2004), “Tekstil Endüstrisi Atıksularının Gerikazanımı ve Yeniden Kullanılması”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Bahadır E.B., (2012), “Tekstil Endüstrisi Arıtılmış Atıksularında Renk ve Öncelikli Kirleticilerin Ozon Teknolojisi ile Gideriminin Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi.
- Bhaskar R., Karuppiyah M., Latha S., Parvathy S., Swarna P., (2008), “Treatment of wastewater from synthetic textile industry by electrocoagulation–electrooxidation”, Chemical Engineering Journal, 144, 51-58.
- Brillas E., Martinez-Huitle C.A., (2015), “Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods”, Applied Catalysis B: Environmental, 166-167, 603-643.
- Bulut F.B., (2011), “Tekstil Endüstrisinde Atıksuların Entegre Membran Arıtma Sistemi ile Arıtımı ve Geri Kullanımı”, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi.
- Can O., Gengec E., Kobya M., (2019), “TOC and KOİ removal from instant coffee and coffee products production wastewater by chemical coagulation assisted electrooxidation”, Journal of Water Process Engineering, 28, 28-35.
- Can O., Kobya M., Demirbas E., Bayramoğlu M., (2006), “Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation”, Chemosphere. 62, 181-187.
- Daldal S., (2010), “Sıklık Ketonların Çeşitli Aminlerle Aynı Elektrokimyasal Hücrede Camsı Karbon Elektrot Üzerinde ve Susuz Ortamdaki İndirgen Aminasyon Reaksiyonlarının Elektrokimyasal Yöntemlerle İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi.
- Demir A., Gören N., (2019), “Investigation of electrocouagulation and electrooxidation methods of real textile wastewater treatment”, Eskişehir Technical University Journal of Science and Technology, 20 (1), 80-91.

El Ashtoukhy E-S.Z. El., Amin N., (2010), "Removal of acid green dye 50 from wastewater by anodic oxidation and electrocoagulation-A comparative study", Journal of Hazardous Materials, 179, 113-119.

Eyvaz M., (2006), "Farklı Demir ve Alüminyum Elektrot Bağlantıları ile Tekstil Atıksularının Elektrokuagülasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.

Gengec E., (2017), "Treatment of highly toxic cardboard plant wastewater by a combination of electrocoagulation and electrooxidation processes", Ecotoxicology and Environmental Safety, 145, 184-192.

Ghaly A.E., Ananthashankar R., Alhattab M., Ramakrishnan V.V., (2014), "Production, characterization and treatment of textile effluents: A critical review", Journal of Chemical Engineering & Process Technology, 5, 1.

Ghasemian S., Asadishad B., Omanovic S., Tufenkji N., (2017), "Electrochemical disinfection of bacteria-laden water using antimony-doped tin-tungsten-oxide electrodes", Water Research, 126, 299-307.

Ghasemian S., Nasuhoglu D., Omanovic S., Yargeau V., (2017), "Photoelectrocatalytic degradation of pharmaceutical carbamazepine using Sb-doped Sn %80 –W %20 -Oxide Electrodes", Separation and Purification Technology, 188, 52–59.

Ghasemian S., Omanovic S., (2017), "Fabrication and characterization of photoelectrochemically-active Sb-doped Sn_x –W %(100-x) -oxide anodes: Towards the removal of organic pollutants from wastewater", Applied Surface Science, 416, 318–328.

Gürsoy B.H., (2007), "Effect of Fenton Treatment of Acid and Reactive Dyes on Anaerobic, Anoxic and Aerobic Biological Processes", Master Thesis, İstanbul Technical University.

Holkar C., Jadhav A., Pinjari D., Mahamuni N., Pandit A., (2016), "A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches", Journal of Environmental Management, 182, 351-366.

Kaur P., (2014), "Treatment of Dye Wastewater by Electro-Oxidation Process", Master Thesis, Thapar University.

Kaur P., Kushwaha J., Sangal V., (2017), "Evaluation and disposability study of actual textile wastewater treatment by electro-oxidation method using Ti/RuO₂ anode", Process Safety and Environmental Protection, 111, 13-22.

Kaygusuz T., (2013), "Elektrokimyasal Oksidasyon Yönteminin Tekstil Atıksularının Arıtılabilirliğine Etkilerinin Tam Ölçekli Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi.

Khandegar V., Saroha A., (2013), "Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent", Journal of Environmental Management, 128, 949-963.

Koby M., Demirbas E., Can O., Bayramoğlu M., (2006), "Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation", *Journal of Hazardous Materials*, 132, 183-188.

Koby M., Omwene P., Ukundimana Z., (2019), "Treatment and operating cost analysis of metal working wastewaters by a continuous electrocoagulation reactor", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 103526.

Kocaer F.O., Alkan U., (2002), "Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri", *Uludağ University Journal of The Faculty of Engineering*, 7, 1.

Köse T.E., Biroğul N., (2016), "Real textile wastewater reclamation using a combined coagulation/ flocculation/ membrane filtration system and the evaluation of several natural materials as flocculant aids", *Gazi University Journal of Science*, 29 (3), 565-572.

Kyzas G., Matis K., (2016), "Electroflotation process: A review", *Journal of Molecular Liquids*, 220, 657-664.

Luo J., Hepel M., (2001), "Photoelectrochemical degradation of naphthol blue black diazo dye on WO 3 film electrode", *Electrochimica Acta*, 46, 2913-2922.

Malinovic B., Pavlović M.G., Djuricic T., (2017), "Electrocoagulation of textile wastewater containing a mixture of organic dyes by iron electrode", *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, 7 (2), 103-110.

Martinez-Huitle C.A., Brillas E., (2009), "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods", *Applied Catalysis B-Environmental*, 87, 105-145.

Mbacké M., Kane C., Diallo N., Mar C.G., Chauvet F., Comtat M., Tzedakis T., (2016), "Electrocoagulation process applied on pollutants treatment- experimental optimization and fundamental investigation of the crystal violet dye removal", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 4001-4011.

Mohan N., Subramanian B., Basha C., (2007), "Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse", *Journal of Hazardous Materials*, 147, 644-651.

Mohtashami R., Shang J., (2019), "Treatment of automotive paint wastewater in continuous-flow electroflotation reactor", *Journal of Cleaner Production*, 218, 335-346.

Namanl O., (2017), "Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında kullanılan proseslerin araştırılması", *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 6, 388-396.

Oliveira G., Fernandes N., Vieira de Melo J., Silva D., Urgeghe C., Martinez-Huitle C.A., (2011), "Electrocatalytic properties of Ti-supported Pt for decolorizing and removing dye from synthetic textile wastewaters", *Chemical Engineering Journal*, 144, 51-58.

Orbay A., (2013), “Gümüş Elektrot Üzerinde Sodyum Borhidrür Elektroyükseltgenmesinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.

Orts F., Del Río A.I., Molina J., Bonastre J., Cases F., (2017), “Electrochemical treatment of real textile wastewater”, Journal of Electroanalytical Chemistry, 808, 387–394.

Pekel L.C., (2009), “Çöktürme Yönteminin Kullanıldığı Boya Atıksu Arıtma Sisteminin Genelleştirilmiş Tahmin Edici Kontrol (GPC) ile pH kontrolü”, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi.

Rivera M., Pazos M., Sanromán M., (2011), “Development of an electrochemical cell for the removal of reactive black 5”, Desalination, 274, 39-43.

Sahu O., Mazumdar B., Chaudhari P.K., (2013), “Treatment of wastewater by electrocoagulation”, Environmental Science and Pollution Research International, 21, 2397–2413.

Sala M., Gutiérrez-Bouzán C., (2012), “Electrochemical techniques in textile processes and wastewater treatment”, International Journal of Photoenergy, 2012, 3-4.

Sen K., (2013), “Textile Dyeing Wastewater Treatment Potential of Phanerochaete Chrysosporium: Experiment and Simulation”, Doctor of Philosophy thesis, Indian Institute of Technology.

Sönmezoğlu S., Koç M., Akın S., (2012), “İnce film üretim teknikleri”, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 28 (5), 389-401.

Şentürk E., (2004), “Dispers Tekstil Boyalarının Elektrokoagülasyon ile Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

Ulu F., (2016), “Humic Substances And NOM Removal From Aqueous Solutions And Lake Waters (Terkos-Turkey And Saimaa-Finland) By Electrocoagulation”, Doctor of Philosophy Thesis, Gebze Technical University.

Vandevivere P., Bianchi R., Verstraete W., (1998), “Treatment and Reuse of wastewater from the textile Wet-processing Industry: Review of emerging technologies”, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 72, 289 - 302.

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

Verma A., Dash R., Bhunia P., (2012), “A Review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters”, Journal of Environmental Management, 93, 154-168.

Vlyssides A., Loizidou M., Karlis P., Zorpas A., Papaioannou D., (1999), "Electrochemical oxidation of a textile dye wastewater using a Pt/Ti electrode", *Journal of Hazardous Materials*, 70, 41-52.

Yamaç D., (2016), "Tekstil Boyar Maddesinin Sulu Çözeltilerinden Elektrokimyasal Yöntemler İle Giderimi", Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi.

Yaseen D., Scholz M., (2018), "Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review", *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16, 1193-1226.

Zaggout F., Ghalwa N., (2008), "Removal of o-nitrophenol from water by electrochemical degradation using a lead oxide/titanium modified electrode", *Journal of Environmental Management*, 86, 291-296.

Zazou H., Afanga H., Akhouairi S., Ouchtak H., Addi A.A., Akbour R.A., Assabbane A., Douch J., Elmchaouri A., Duplay J., Jada A., Hamdani M., (2019), "Treatment of textile industry wastewater by electrocoagulation coupled with electrochemical advanced oxidation process", *Journal of Water Process Engineering*, 28, 214-221.

ÖZGEÇMİŞ

Sanaz Mohammadzadeh Sarabi, 1989 yılında İranın Tabriz şehrinde doğdu. İlk ve lise öğrenimini Tabrizde tamamladı. 2010 yılında başladığı İstanbul Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünü 2016 yılında başarıyla tamamlayarak 2016 yılında yüksek lisans eğitimine, Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında başladı.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Sarabi S.M., Koby M., Genç E., Khataee A., (2019), “Treatment by an electrooxidation process using Tungsten Oxide coating electrodes of Organic compounds from wastewaters”, 13nd. Ulusal ve 1nd. Uluslararası Çevre Mühendisliği Kongresi, 354, Gebze, Kocaeli, Türkiye, 10-11-12 Ekim.