

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



DEMİR ELEKTROTLAR KULLANILARAK
TEKSTİL ATIKSU ve BOYALARININ
ELEKTROKOAGÜLASYON İLE ARITIMI

121 312

Mustafa SÖZBİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

TEZ DANIŞMANI

Yrd.Doç.Dr. Mehmet KOBYA

GEBZE

2002

121312

Mustafa Soğut.....'ın tez çalışması, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 11.06.2002..... tarih ve 2002.1.18..... sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından Gülre Mut..... Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(Tez Danışmanı)

: Yrd. Doç. Dr. Mehmet KOBYA

ÜYE

: Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Echan DEMİRBAŞ

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 18.07.2002..... tarih ve 2002.1.23... sayılı kararı.



ÖZET

Bu çalışmada elektrokoagülasyon ile reaktif tekstil boyası (Remazol Red RB 133) çözeltilerinden renk giderimi ve tekstil atıksularından COD ve türbidite giderimi araştırılmıştır. Bu amaçla monopolar paralel bağlı alüminyum elektrotların kullanıldığı bir elektrokimyasal reaktör tasarlanmıştır. Renk giderimi, COD ve türbidite giderimi üzerine pH, iletkenlik, akım yoğunluğu, karıştırma hızı, zaman, konsantrasyon, polielektrolit ilavesi gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Ayrıca enerji tüketimi, çözünmüş alüminyumun renk giderme kapasitesi ve çözünmüş alüminyumun COD giderme kapasitesi incelenmiştir.

Ayrıca sabit karbon kolon yatağında ,farklı yüksekliklerde ve farklı akış hızlarında breakthrough eğrileri elde edilmiş,karbon tükenme noktaları belirlenmiş,deşarj standartlarını aşmayacak şekilde COD konsantrasyonunun hangi aşamada sağlanacağı yapılmıştır.

Yapılan çalışmalarda elektrokoagülasyonun renk ve türbidite giderminde oldukça etkili olduğu, ancak tekstil atıksularından COD giderimin de aynı düzeyde etkili olmadığı görülmüştür. Bu da Fe türlerinin çözünmüş COD gidermede kısmen etkili olduğunu göstermektedir.

SUMMARY

The purpose of this study was to investigate the decolourization of the reactive textile dye solutions (Remazol Red RB 133) and the removal of COD and turbidity from textile wastewater by electrocoagulation. This for purpose, aluminium electrode is connected in a monopolar paralel electrochemical reactor. The effect on the decolourization and the removal of COD and turbidity of parameters such as, current density, initial pH, conductivity, stirring rate, dye concentration, time and polyelectrolyte concentration were investigated. Energy consumption, decolourization capacity of dissolved iron and removal of COD capacity of dissolved iron have also been examined.

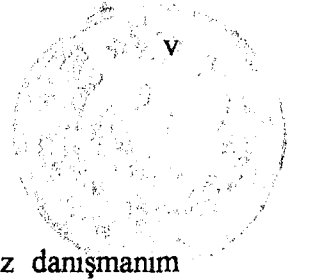
And in the column experiment, the effect of carbon height and flow rate were analysed a cording the adsorbtion breacthrough behaiviours. It was observed that the system in 2.5-5.10.cm height with removal COD capasity come to equilibrium at 30min. The matematical relation between coloumn hight with velocity constant k_1 of kinetic model vas given by

$$k_1 = 1.47 \times 10^{-4} - 1.297 \times 10^{-5} (h) \quad r^2 = 0.993$$

$$k_1 = 3.37 \times 10^{-5} - 4.3 \times 10^{-6} (Q) \quad r^2 = 0.995$$

In this study, electrocoagulation have been effective for decolourization and removal of turbidity, but removal of COD from textile wastewater not so much. Aluminium hidrokside species was observed partially effective to remove COD.

TEŞEKKÜR



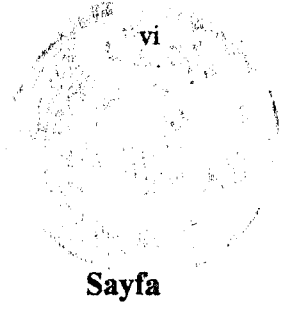
Çalışmalarım sırasında ilgi ve yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Mehmet KOBYA' ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

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

Yine çalışmalarım sırasında devamlı olarak destek olan eşim Eda SÖZBİR' e,dönem arkadaşım Orhan Taner CAN' a ,işyerindeki arkadaşlarıma ,laboratuvar çalışmalarında yardımcı olan tüm çevre ve kimya laboratuvarında eğitimini sürdüren arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.



İÇİNDEKİLER DİZİNİ



	Sayfa
ÖZET	iii
SUMMARY	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	2
2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARI VE ARITIM TEKNOLOJİLERİ	4
2.1. Tekstil Endüstrisinde Üretim Proses ve İşlemler	4
2.1.1. Pamuklu Tekstil Endüstrisi	4
2.1.2. Yünlü Tekstil Endüstrisi	5
2.1.3. Sentetik Tekstil Endüstrisi	5
2.2. Boyarmaddeler ve Boyama Atıksularının Özellikleri	5
2.2.1. Boyarmaddeler	5
2.2.1.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması	6
2.2.1.1.1. Çözünürlük Özelliklerine Göre Sınıflandırılma	6
2.2.1.1.2. Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılma	8
2.2.1.1.3. Kimyasal Yapısına Göre Sınıflandırılma	11
2.2.2. Boyama Atıksularının Özellikleri	12
2.3. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Karakterizasyonu	13
2.3.1. Atıksu Karakterizasyonunda Temel Kirletici Parametreler	13
2.3.2. Pamuklu Tekstil Sanayi Atıksularının Karakterizasyonu	15
2.3.3. Yünlü Tekstil Sanayi Atıksularının Karakterizasyonu	15

2.3.4. Sentetik Tekstil Endüstrisi Atıksularının Karakterizasyonu	16
2.3.5. Tekstil Endüstrisi Atıksuları İçin Deşarj Standartları	16
2.4. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtımı	20
2.4.1. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtımında Kullanılan Yöntemler	20
2.4.1.1. Tekstil Atıksularının Biyolojik Oksidasyonu	20
2.4.1.2. Tekstil Atıksularının Kimyasal Oksidasyonu	26
2.4.1.3. Tekstil Atıksularının Kimyasal İndirgemeye Arıtımı	30
2.4.1.4. Tekstil Atıksularının Membran Proseslerle Arıtımı	31
2.4.1.5. Tekstil Atıksularının Ters Osmoz ve Elektrodializ ile Arıtımı	31
2.4.1.6. Tekstil Atıksularının Adsorpsiyon ile Arıtımı	32
2.4.1.7. Tekstil Atıksularının Kimyasal Koagülasyon ile Arıtımı	32
3. ELEKTROKİMYASAL ARITIM PROSESLERİ	34
3.1. Elektrokimyasal Prosesin Esasları	34
3.2. Elektrokimyasal Atıksu Arıtım Prosesleri	37
3.2.1. Elektrooksidasyon Prosesi ve Uygulamaları	38
3.2.2. Elektroflotasyon Prosesi ve Uygulamaları	43
3.2.3. Elektrokoagülasyon Prosesi ve Uygulamaları	45
3.2.3.1. Elektrokoagülasyonun Teknolojisi	47
3.2.3.2. Elektrokoagülasyonun Teorisi	50
4. DENEYSEL ÇALIŞMA	54
4.1. Materyal	54
4.2. Deney Düzenegi	56
4.3. Deneysel Prosedür	58
4.4. Analitik Metod	59
4.4.1. Boya Konsantrasyonunu Belirlenmesi	59
4.4.2. Tekstil Atıksuyunda COD ve Türbidite Ölçümleri	61
4.4.3. Hesaplamalar	62
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	69
5.1. Reaktif Boyanın Elektrokoagülasyon Yöntemi İle Arıtımı	64
5.1.1. Reaktif Boyanın Elektrokoagülasyon Yöntemi İle Arıtımı Üzerine pH ın etkisi	64

5.1.2. Reaktif Boyanın Elektrokoagülasyon Yöntemi İle Arıtımı Üzerine Akım Yoğunluğunun Etkisi	70
---	----

5.1.3. . Reaktif Boyanın Elektrokoagülasyon Yöntemi İle Arıtımı Üzerine Zamanın Etkisi	73
---	----

5.1.4. Reaktif Boyanın Elektrokoagülasyon Yöntemi İle Arıtımı Üzerine Konsantasyonun Etkisi	75
--	----

5.1.5. Reaktif Boyanın Elektrokoagülasyon Yöntemi İle Arıtımı Üzerine İletkenliğin Etkisi	78
--	----

5.2. Tekstil Atıksularını Elektrokoagülasyon Yöntemiyle Arıtımı	81
---	----

5.2.1. Tekstil Atıksuyunun Elektrokoagülasyonu Üzerine pH' ının Etkisi.	81
--	----

5.2.2. Tekstil Atıksuyunun Elektrokoagülasyonu Üzerine İletkenliğin Etkisi.	84
--	----

5.2.3. Tekstil Atıksuyunun Elektrokoagülasyonu Üzerine Akım Yoğunluğunun Etkisi	86
--	----

5.2.4. Tekstil Atıksuyunun Elektrokoagülasyonu Üzerine Zamanın Etkisi.	89
---	----

5.3. Sabit Yatak Proseslerde Adsorbsiyon	91
--	----

5.3.1. Adsorbsiyon Kolon Davranışları	91
---------------------------------------	----

5.3.2. Kinetik Yaklaşım Modeline Göre Dizayn	94
--	----

5.3.4. Sabit Yatak Adsorbsiyonunda COD Giderimi Üzerine Adsorbsiyon Kolon Yüksekliğinin Etkisi	95
---	----

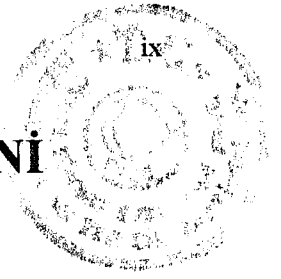
5.3.5. Sabit Yatak Adsorbsiyonunda COD Giderimi Üzerine Akış Hızının Etkisi	97
--	----

6. SONUÇ VE DEĞERLENDİRMELER	100
------------------------------	-----

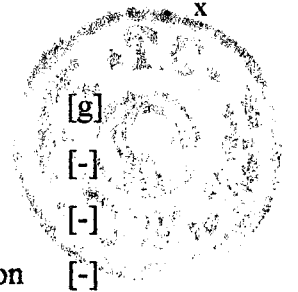
KAYNAKLAR	103
-----------	-----

ÖZGEÇMİŞ	
----------	--

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ



		Birim
A	Aktif anot yüzey alanı	[cm ²]
AC	Alternatif akım	[Amper]
AKM	Askıda katı madde	[mg/l]
BOI ₅	Biyolojik oksijen ihtiyacı	[mg/l]
C _{0COD}	COD 'nin deneye başlangıç konsantrasyonu	[mg/l]
C _{COD}	COD 'nin deneyden sonraki konsantrasyonu	[mg/l]
C _{0R}	Boyanın deneye başlangıç konsantrasyonu	[mg/l]
C _R	Boyanın deneyden sonraki konsantrasyonu	[mg/l]
C _{0T}	Deneyin başında türbidite değeri	[NTU]
C _T	Deneyin sonunda türbidite değeri	[NTU]
CE	Faraday değerindeki kayıp veya akım verimi	[-]
CI	Colour index	[-]
COD	Kimyasal oksijen ihtiyacı	[mg/l]
ÇO	Çözünmüş oksijen	[mg/l]
DC	Direkt akım	[Amper]
E	Akım verimi	[-]
E	Elektrik enerjisi	[Wh]
F	Faraday sabiti ve 96485 C/mol	[C/mol]
I	Akım şiddeti	[A, mA]
I _j	Bir elektrottaki toplam akım	[A, mA]
İSKİ	İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi	[-]
J	Akım yoğunluğu	[mA/cm ²]
k'	Hız sabiti	[-]
M	Teorik olarak çözünen metalin (mol olarak) miktarı	[mol]
m _{act}	Pratikte çözünen metalin (mol olarak) miktarı	[mol]
M _A	Pratikte anot elektrottaki çözünme miktarı	[g]
M _{Ate}	Anot elektrottaki teorik çözünme miktarı	[g]
M _K	Pratikte katot elektrottaki çözünme miktarı	[g]
M _T	Toplam çözünen alüminyum miktarı	[g]



MA	Molekül ağırlığı	[g]
N	Çözünen metalin tesir değeri	[-]
PH	Çözeltideki hidrojen iyonu konsantrasyonu	[-]
pH _b	Deney başlangıcında çözeltideki hidrojen iyonu konsantrasyon	[-]
pH _s	Deneyden sonra çözeltideki hidrojen iyonu konsantrasyonu	[-]
q	Akımın miktarı (yük)	C
q _b	Birim demir başına giderilen boya miktarı	[kg/kg]
q _{COD}	Birim demir başına giderilen COD miktarı	[kg/kg]
q _p	oluşan ürünün harcadığı yük	C
M _a	Adsorbentin kütlesi	[g]
Q	Debi	[ml/dak]
q _o	Adsorbe edilen çözünenin maksimum katı faz konsantrasyonu	[g/g]
V _T	Kolondan geçen su hacmi	[ml]
q _T	toplam harcanan yük değerini	C
R _{COD}	COD giderme verimi	[-]
R _R	Renk giderme verimi	[-]
R _T	Türbidite giderme verimi	[-]
SKKY	Su Kalitesi Kontrol Yönetmeliği	[-]
T	Sıcaklık	[°C, °K]
T	Zamanı	[sn, dak., h]
TOK	Toplam organik karbon	[mg/l]
V	Volt	[Volt]
V	Elektrolit hacmi	[ml, m ³]

Greek Harfleri

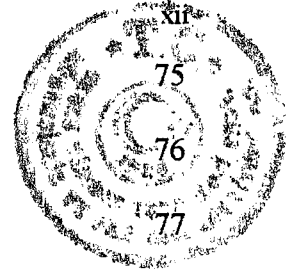
		Birim
ω	Karıştırma hızı	[rpm]
α	Sabit	[-]
β	Sabit	[-]

ŞEKİLLER DİZİNİ



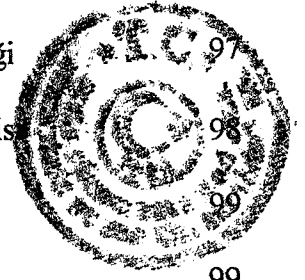
Şekil

3.1.	Elektrokimyasal Hücrenin Şematik Görünüşü	35
3.2.	Elektrokimyasal Dönüşüm veya Parçalanma Şematik Görünümü	39
3.3.	Pilot Ölçekte Bir Elektrooksidasyon Reaktör Sistemi	40
3.4.	Paralel Bağlı Monopolar Elektrokoagülasyon Reaktörü	48
3.5.	Seri Bağlı Monopolar Elektrokoagülasyon Reaktörü	49
3.6.	Paralel Bağlı Bipolar Elektrokoagülasyon Reaktörü	50
3.7.	Sulu Ortamda Demir Kompleksleri ve pH İlişkisi	52
4.1.	Deney Düzeneklerinin Şematik Diyagramı	56
4.2.	Deney Düzenekleri Resmi	57
4.3.	Elektrokoagülatör ve Mağnetik Karıştırıcı	57
4.4.	Sabit Kolon Adsorbsiyon Deneylerine Ait Deney Düzeneyi	58
4.5.	Absorbans-Konsantrasyon Kalibrasyon Eğrileri	60
4.6.	Absorbans COD Kalibrasyon Eğrisi	61
5.1.	pH' nin Renk Giderme Verimine Etkisi	65
5.2.	pH' nin Enerji Tüketimine Etkisi	65
5.3.	pH' nin Boya Giderimi İçin Harcanan Demir Miktarına Etkisi	66
5.4.	Demir(III) Hidroksitin Çözünürlük Diyagramı	67
5.6.	Akım Yoğunluğunun Renk Giderimi Üzerine Etkisi	71
5.7.	Akım Yoğunluğunun Enerji Tüketimine Etkisi	72
5.8.	Akım Yoğunluğunun Boya Giderimi İçin Harcanan Demir Miktarına Etkisi	72
5.9.	Sürenin Renk Giderme Verimine Etkisi	74
5.10.	Sürenin Boya Giderimi İçin Harcanan Demir Miktarına Etkisi	74

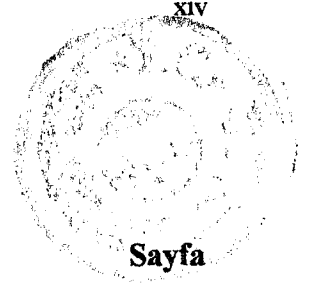


5.11.	Sürenin Enerji Tüketimine Etkisi	
5.12.	Konsantrasyonun Renk Giderme Verimine Etkisi	
5.13.	Konsantrasyonun Enerji Tüketimine Etkisi	
5.14.	Konsantrasyonun Boya Giderimi İçin Harcanan Demir Miktarına Etkisi	77
5.15.	İletkenliğin Renk Giderme Verimine Etkisi	79
5.16.	İletkenliğin Enerji Tüketimine Etkisi	79
5.17.	İletkenliğin Boya Giderimi İçin Harcanan Demir Miktarına Etkisi	80
5.18.	pH' nin COD ve Türbidite Giderme Verimine Etkisi	82
5.19.	pH' nin COD Giderimi İçin Enerji Tüketimine Etkisi	83
5.20.	pH' nin COD Giderimi İçin Harcanan Demire Etkisi	83
5.21.	İletkenliğin COD ve Türbidite Giderme Verimine Etkisi	85
5.22.	İletkenliğin COD Giderimi İçin Enerji Tüketimine Etkisi	85
5.23.	İletkenliğin COD Giderimi İçin Harcanan Demire Etkisi	86
5.24.	Akım Yoğunluğunun COD ve Türbidite Giderme Verimine Etkisi	87
5.25.	Akım Yoğunluğunun COD Giderimi İçin Enerji Tüketimine Etkisi	88
5.26.	Akım Yoğunluğunun COD Giderimi İçin Harcanan Demire Etkisi	88
5.27.	Sürenin COD ve Türbidite Giderme Verimine Etkisi	90
5.28.	Sürenin COD Giderimi İçin Enerji Tüketimine Etkisi	90
5.29.	Sürenin COD Giderimi İçin Harcanan Demire Etkisi	91
5.30.	Bir Sabit Yatak Korbon Kolonunda Sıvı Katı Faz Konsantrasyonu	92
5.31.	Bir Sabit Yatak İyon Değiştirici Kolonunda Tipik Bir Breakthrough Eğrisi	93
5.32.	Değişken Kolon Yüksekliğindeki Breakthrough Eğrileri	95
5.33.	Değişken Kolon Yüksekliğindeki $\ln[(C_0/C_T)-1] - V_T$ 'ye Karşı Grafiği	96
5.34.	Değişken Kolon Yüksekliğindeki Kinetik Hız Model Sabiti (h) İlişkisi	96
5.35.	Farklı Akış Hızlarındaki Breakthrough Eğrileri	97

5.36.	Farklı Akış Hızlarındaki $\ln[(C_0/C_T)-1] - V_T$ 'ye Karşı Grafiği	97
5.37.	Farklı Akış Hızlarındaki Kinetik Hız Model Sabiti (Q) İlişkisi	98
5.38.	Elektrokoagülasyondan Önceki Görünüm	99
5.39.	Elektrokoagülasyondan Sonraki Görünüm	99
5.40.	Elektrokoagülasyonda Üstte Biriken Flok Tabakası	99

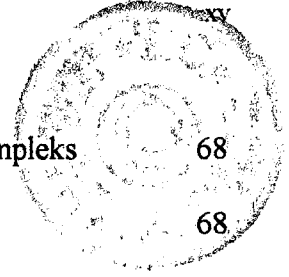


ÇİZELGELER DİZİNİ



Tablo

2.1.	Atıksu Karakterizasyonunda Kullanılan Temel Kirletici Parametreler	14
2.2.	Tekstil Üretim ve Terbiye İşlemi Atıksularının Deşarj Limit Değerleri	17
2.3.	Atıksuların Altyapı Tesislerine Deşarjında Öngörülen Atıksu Standartları	18
2.4.	İSKİ Atıksuların Kanalizasyonuna Deşarj Limitleri	19
2.5.	Adsorbsiyon ve Biyolojik Prosesler ile Tekstil ve Boya Atıksularının Arıtımı	21
2.5.	Adsorbsiyon ve Biyolojik Prosesler ile Tekstil ve Boya Atıksularının Arıtımı (Devamı)	22
2.5.	Adsorbsiyon ve Biyolojik Prosesler ile Tekstil ve Boya Atıksularının Arıtımı (Devamı)	23
2.5.	Adsorbsiyon ve Biyolojik Prosesler ile Tekstil ve Boya Atıksularının Arıtımı (Devamı)	24
2.5.	Adsorbsiyon ve Biyolojik Prosesler ile Tekstil ve Boya Atıksularının Arıtımı (Devamı)	25
2.6.	Kimyasal Oksidasyon İşlemleri ile Tekstil ve Boya Atıksularının Arıtımı	27
2.6.	Kimyasal Oksidasyon İşlemleri ile Tekstil ve Boya Atıksularının Arıtımı	28
3.1.	Elektrokimyasal Yükseltgenme ve İndirgenme Reaksiyonları	35
3.2.	Bazı Anot Elektrotların Renk ve COD Giderim Sonuçları	39
3.3.	Elektrokoagülasyon Avantajları	47
3.4.	Elektrokoagülasyon Dezavantajları	47
3.5.	Fe^{+3} ve Fe^{+2} nin Hidroksi Kompleks Oluşum Sabitleri	52
4.1.	Remezol Red 3B' nin Özellikleri	54
4.2.	Deneylerde Kullanılan Tekstil Atıksuyunun Özellikleri	54
4.3.	Deneylerde Kullanılan Aktif Karbonun Özellikleri	55
5.1.	Çeşitli pH' lerdeki Deney Şartları ve Sonuçları	64



5.2	Sıfır İyonik Kuvvet ve 25 ⁰ C de Fe ⁺³ ve Fe ⁺² nin Hidroksi Kompleks Oluşum Sabitleri	68
5.3.	25 ⁰ C' de Fe ⁺³ ve Fe ⁺² ' nin Çözünürlük Çarpım Sabitleri	68
5.4.	Değişik Akım Yoğunluklarındaki Deney Şartları ve Sonuçları	70
5.5	Değişik Sürelerdeki Deney Şartları ve Sonuçları	73
5.6.	Konsantrasyon Deney Şartları ve Sonuçları	75
5.7.	Çeşitli İletkenliklerdeki Deney Şartları ve Sonuçları	78
5.8.	Değişik pH' lerdeki Deney Şartları ve Sonuçları	81
5.9.	Farklı İletkenliklerdeki Deney Şartları ve Sonuçları	84
5.10.	Farklı Akım Yoğunluklarındaki Deney Şartları ve Sonuçları	86
5.11.	Çeşitli Sürelerdeki Deney Şartları ve Sonuçları	89
5.12.	Değişken Karbon Kolon Yüksekliklerinde Hesaplanan Kinetik Hız Model Sabitleri	96
5.13.	Aynı Karbon Kolon Yüksekliklerinde Farklı Akış Hızlarında Hesaplanan Kinetik Hız Model Sabitleri	98



1.GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

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

Türkiye’de endüstriyel kirlilik konusunda 1974 yılına kadar bir yasal düzenleme bulunmamaktadır. 1974 yılında 1380 sayılı Su Ürünleri Kanunu çerçevesinde endüstriler için deşarj standartları getirilmiştir. 1983 tarihli Çevre Kanunu’nda endüstriyel kirlenme kontrolü, genel kirlenme kontrolü çerçevesinde belirli esaslara bağlanmıştır. Bunların dışında belediyelerce ön arıtma standartları yürürlüğe konulmuştur. Bunların ilki İSKİ ‘Atık Suların Kanalizasyon Şebekesine Deşarj Yönetmeliği’ dir. Bu yönetmeliği İzmit ve Adana’da devreye giren ön arıtma sistemleri izlemiştir.

Türkiye’de değişik türden sanayi dalı olmasına rağmen en gelişmişlerinden biri tekstildir endüstrisidir. Tekstil endüstrisi Türkiye’de toplam endüstriyel üretimin %20 ‘sini oluşturmaktadır [1].

Tekstil endüstrisinin yüksek su tüketimi dolayısıyla atıksu üretimi fazladır. Bu atıksuların kirlilik kaynağı liflerde mevcut olan safsızlıklar, kullanılan kimyasal maddeler, boyamada kullanılan boyar maddelerdir. Boyar madde atıksuya renk



vermektedir. Renkli tekstil atıksuları alıcı su ortamlarında birikerek suyun hem estetik görünümü bozar hem de ışık geçirgenliğini azaltır. Işık geçirgenliğinin azalması ve çözünmüş oksijen miktarının düşmesi canlıların yok olmasına sebep olmakla beraber suyun yeniden kullanım imkanlarını da kısıtlamıştır. Aynı zamanda bazı boyar maddeleri toksik maddeler içerdiği de bilinmektedir.

Literatürde tekstil atıksularından renk giderilmesi ve arıtılması konusunda bir çok yöntem geliştirilmiştir. Daha önce denenmiş olan biyolojik oksidasyon, kimyasal çöktürme, klorlama, ozon, adsorbsiyon, kimyasal oksidasyon, membran prosesler yanında son yıllarda boyarmadde içeren tekstil atıksularının arıtılmasında elektrokimyasal yöntemler de başarı ile kullanılmaktadır.

Yokovlev ve arkadaşları, boya içeren atıksuların elektrokimyasal olarak temizlenmesinde oluşan yükseltgenme ürünleri incelemiştir. Deney sonunda arıtılmış suyun toksik olmadığı bildirilmiştir[2].

Naumezyk ve arkadaşları, yüksek Cl^- iyonu konsantrasyonuna sahip bir tekstil atıksuyu Ti/RuO_2 , Ti/Pt ve $Ti/Pt/Ir$ gibi elektrot kullanılarak elektrokimyasal olarak arıtmaya çalışılmıştır. Elektrokimyasal oksidasyon sonucu COD giderme verimi kullanılan Ti/RuO_2 , Ti/Pt ve $Ti/Pt/Ir$ elektrotlara göre sırasıyla %92, %87.5 ve %85.2 olarak gerçekleşmiştir[3].

1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Bu çalışmanın amacı atıksuların elektrokimyasal arıtma yöntemlerinden olan elektrokoagülasyon prosesiyle reaktif boyar maddelerden kaynaklanan rengin giderimi ve tekstil atıksularının arıtımının incelenmesidir.

Bu amaçla öncelikle tekstil endüstrisi, tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddeler, boyamadan kaynaklanan atıksular, tekstil endüstrisi atıksuları, tekstil endüstrisi atıksularının arıtılması, elektrokimyasal atıksu arıtma yöntemleri elektrokoagülasyon prosesi ve adsorbsiyon prosesleri ile ilgili literatür araştırması yapılmıştır.

İkinci aşamada deneysel çalışma için gerekli düzenek oluşturulmuş ve elektrokoagülasyon için gerekli reaktör yapılmıştır. Deney sisteminde önce laboratuvar şartlarında oluşturulan reaktif boyar madde, Remazol Red 3B boya çözeltisinden elektrokoagülasyonla renk giderilmesi çalışmaları yapılmış. Daha sonra bir tekstil fabrikasından temin edilen atıksudan türbidite ve COD giderimi deneyleri yapılmıştır.

Üçüncü aşmada elektrokoagülasyon sonucunda tekstil atıksuyundaki COD giderimi yapılan tüm çalışmalarda istenilen seviyeye getirilememiş ve atıksuyun deşarj standartlarına uygun hale gelmesi için alternatif yöntem olarak; aktif karbon kullanılan sabit yataklı adsorbsiyon kolon prosesi uygulanmıştır. Farklı kolon yüksekliklerinde ve değişken akış hızlarında COD giderme verimleri araştırılmıştır .

Son aşamada ise deneylerden elde edilen sonuçlardan elektrokimyasal parametreler değerlendirilmiş, sonuçlar ve öneriler verilmiştir. tekstil atıksuyunun müsaade edilir deşarj standartlarına uygunluğu sağlanmıştır

2. TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARI VE ARITIM TEKNOLOJİLERİ

2.1. Tekstil Endüstrisinde Üretim Proses ve İşlemleri

Tekstil endüstrisi kategorisi, tabii ve fabrikasyon elyafları kullanarak kumaş ve diğer tekstil ürünleri üreten tesisleri kapsar. Fabrikasyon elyafların üretimi ve giyim sanayi bu kategori dışındadır. Tekstil endüstrisi tabii ve fabrikasyon ipliklerin hazırlanması, dokuma, örme veya başka yöntemlerle kumaş, triko, halı gibi tekstil ürünleri haline getirilmesi, iplik ve kumaşlara boya, baskı, apre gibi terbiye işlemlerinin uygulanması işlemlerini içerir.

Tekstil endüstrisi Cumhuriyet dönemine sayısı 10 'dan az pamuk ipliği fabrikası ile girmiş, sonra en hızlı gelişen sektörlerden biri olmuştur. Halen Türkiye sanayisindeki payı %20 'nin üzerindedir. Endüstri, İstanbul, Adana ve İzmir illerinde yoğunlaşmakla birlikte hemen tüm yurda dağılmış bulunmaktadır. Tekstil endüstrisinin hammaddesi elyafıdır. Doğal elyaflar arasında pamuk, keten, kenevir, yün, ipek, mohair ve kıllar, fabrikasyon elyaflar arasında reyon, kazein, asetat-selüloz ester, naylon, polyester, akrilik ve vinil bulunur. Tekstil endüstrisinde yer alan proses ve işlemler işlenen elyafla bazı farklılıklar göstermekle beraber çoğunlukla benzerdir. Pamuklu yün ve sentetik elyaflar için üretim aşamaları aşağıda özetlenmiştir [1].

2.1.1. Pamuklu Tekstil Endüstrisi

Pamuk elyafı, iplik yapımı, dokuma hazırlık ve ürünlerinin terbiyesi olarak üç aşamada işlenir. İplik yapımı, açma temizleme, tarama, çekme, eğirme, bobinleme gibi işlemleri kapsar. Bunlar çoğunlukla mekanik kuru işlemlerdir. Dokuma hazırlık işlemleri, bobin ve çile hazırlaması, çözgüler, tahar, haşılama ve dokuma işlemlerini kapsar, bu işlemlerde kuru işlemlerdir. Terbiye işlemlerinde önemli miktarlarda su kullanımı vardır. Başlıca terbiye işlemleri haşıl sökme, yıkama, pişirme, mersevizasyon, kasar, boyama ve apre işlemleridir. Haşıl sökme ve dokuma sırasında aşınma ve germeyi önlemek için uygulanan nişastanın asit veya enzimle giderilmesi

işlemidir. Pişirme işlemi bir bazla pamuklu ürünün kaynatılması ve temizlenmesi işlemidir. Kasar klorit, hipoklorit veya hidrojen peroksit kullanılarak temizlenmesi işlemidir. Boyamada reaktif naftol, direkt, kükürtlü, indigo gibi çeşitli boya türleri kullanılır. Kasar ve boya çok su kullanılan işlemlerdir. Apre son ürüne tutum, buruşmazlık, çekmezlik, su geçirmezlik gibi özelliklerin kazandırıldığı son işlemlerdir.

2.1.2. Yünlü Tekstil Endüstrisi

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

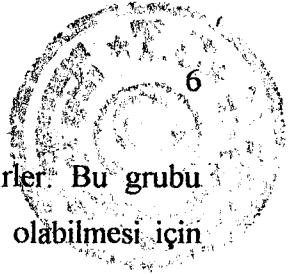
2.1.3. Sentetik Tekstil Endüstrisi

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

2.2. Boyarmaddeler ve Boyama Atıksularının Özellikleri

2.2.1. Boyarmaddeler

Boyarmaddeler, diğer maddelerle az veya çok renk verebilen, kendiside renkli olan maddelerdir. Boyarmaddenin tekstil boyama prosesinde kullanılabilmesi, için gerekli iki özelliği, renkliliği ve elyaf üzerine bağlanabilmesidir. Bütün renkli



organik bileşikler, rengi oluşturan doymamış kromofor grubu içerirler. Bu grubu taşıyan bileşiklere kromojen adı verilir. Bir kromojenin boyarmadde olabilmesi için molekülde kromofordan başka oksokrom adı verilen amino ($-\text{NH}_2$), yer değiştiren amino ($-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$), hidroksil ($-\text{OH}$), metoksil ($-\text{OCH}_3$), sülfonik ($-\text{SO}_3\text{H}$) ve karboksil ($-\text{COOH}$) gruplarının da bulunması gerekir. Bu gruplar aynı zamanda molekülün elyafa karşı affiniyete sahip olmasını ve suda çözünmesini de sağlar. Kromofor grupları; nitro (R.NO_2), nitrozo (N_2O), azo ($-\text{N}=\text{N}-$), karbonil ($\text{C}=\text{O}$), etilenik çifte bağ ($-\text{C}=\text{C}-$), tiyokarbonil ($-\text{C}=\text{S}-$) gibi çifte bağlı gruplardan oluşur [4, 5].

2.2.1.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

2.2.1.1.1. Çözünürlük Özelliklerine Göre Sınıflandırma

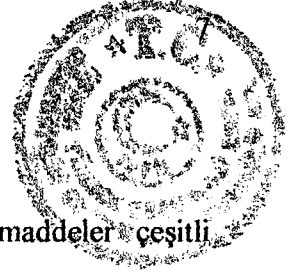
1. Suda Çözünen Boyarmaddeler

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

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

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

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



2. Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler

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

3. Substratta Çözünen Boyarmaddeler

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

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

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

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

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

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

2.2.1.1.2. Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

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

1. Bazik (katyonik) Boyarmaddeler

Bunlar organik bazların hidroklorürleri veya asetat tuzları şeklindedir. Renkli kısım katyon olup, pozitif yük taşıyıcı olarak N ve S atomu içerirler. Bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden sulu çözeltilerde bulunan boyarmadde katyonu elyafın anyonik gruplarıyla elyaf-boyarmadde tuzunu oluştururlar.

Bazik boyarmaddelerin en karakteristik özellikleri parlak olmaları ve geniş renk şiddetleridir. Yün, ipek ve pamuk üzerinde ışığa ve yıkamaya karşı mukavemetleri çok düşüktür. Günümüzde, bazik boyarmaddeler pamuk boyamada pek kullanılmazlar, çünkü reaktif boyarmaddelerle pamuk üzerinde çok parlak renkler elde edilebilmektedir. Ancak poliakrilonitril üzerinde ışığa dayanıklılıkları iyi olduğundan “orlon” boyanmasında geniş olarak kullanılır. Genellikle asetik asit ve tannik asit ile ve 80-90 °C ‘de boyama yapılır [6].

2. Asit Boyarmaddeler

Moleküllerinde sülfonil ($-\text{SO}_4\text{H}$) veya karbonik asit ($-\text{COOH}$) grubu içerirler. Asit boyarmaddeler genellikle protein elyafın boyanmasında kullanılırlar. Öncelikle yün, ipek, poliamid (nylon) katyonik modifiye akrilik elyafı, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılır. Asit boyarmaddeler, 60-80 °C ‘de düşük veya nötr pH değerlerinde kullanılır [6].

3. Direkt Boyarmaddeler

Bunlar genellikle sülfonik asitlerin, bazen de karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır. Renkli kısmı oluşturan iyon, anyon şeklindedir. Yapı bakımından pek çoğu azo boyarmaddeler grubuna girer ve $(\text{boya}.\text{SO}_3)-\text{Na}^+$ genel formülüyle ifade edilir.

Direkt boyarmaddelerin selülozik elyafa bağlanmasında, boyarmaddelerin elyaf üzerinde yaklaşmasından sonra elyaf üzerine çekilebilmesi için elyaf

yakınlarında konsantrasyonların çok büyük olması gerekir. Bu ancak boyarmadde kümelerinin oluşması ile mümkündür. Boyarmadde molekülleri van der Waals ve hidrojen bağları sayesinde kümeleşir ve boyarmaddeler elyafı çok küçük olan kanallara difüzelir. Boyarmadde konsantrasyonlarının çok yüksek olduğu yerlerden, düşük olduğu yerlere doğru hareket edebilirler. Kaynatma ile hareketlenen boyarmaddeler tuz ilavesiyle çözeltide dağılırlar ve ısıtıcı ile birlikte doğrudan uygulanabilirler [6].

Direkt boyarmaddeleri ucuz olmaları, boyama işlemlerinin basit oluşu ve boyama sırasında elyafın yıpranmaması gibi özelliklerinden dolayı tercih edilirler. Genellikle selülozik elyafın boyanmasında, bazen de, kağıt, deri, ipek, naylon boyamada kullanılırlar. Boyama sırasında sıcaklık yüksek olduğu gibi, boya banyolarına sodyum klorit veya sülfat eklenir.

4. Reaktif Boyarmaddeler

Elyaf üzerine kovalent bağla bağlanan bu boyarmaddeler selülozik elyaf, yün, ipek ve poliamid boyamada yaygın olarak kullanılır. Kimyasal reaksiyon sonucu kovalent bağ oluşturdıklarından, elde edilen boyanın yıkamaya karşı dayanıklılığı yüksek ve renkler çok parlaktır. Boyama soğukta bekletmeyle yapıldığı için enerji tasarrufu sağlanır. Reaktif boyarmaddelerin molekülleri çok küçük olduğundan elyaf içine difüzyon hızları büyüktür, dolayısıyla boyama kısa sürede tamamlanır. Reaktif boyarmaddeler ile yapılan yün boyama, nötr pH değerinde zayıf asit banyolarında yapılır [6].

5. Sülfür Boyarmaddeler

Sülfür boyarmaddeler amino ve nitro grupları içeren organik bileşiklerin, sülfür veya sodyum sülfid ile yüksek sıcaklıkta reaksiyonu sonucu elde edilir ve genellikle alkali banyolarda pamuk elyafın boyanmasında kullanılır. Ayrıca poliamid ve viskon rayon boyamada kullanılabilirler. Genellikle koyu mavi, siyah, kahve gibi koyu renkleri kullanılır. Sülfür boyalar suda çözünmezler, kimyasal indirgeyici maddelerle alkali çözeltide çözünür hale getirildikten sonra yüksek sıcaklıkta (100 °C 'de) kullanılırlar [6].

6. Küpe Boyarmaddeler

Moleküllerinde en az iki oksijen atomu içeren renkli bileşiklerdir. İri, ince ve çok ince toz halinde bulunabilirler. Donmaya karşı dayanıklı, kurumayan, çökmeyen, dispersiyon haline getirilmiş sıvılarda yaygın olarak kullanılır. Bu boyarmaddeler karbonil grubu içerir ve suda çözünmezler. Bunlar sadece indirgeme ile suda çözünür hale getirilerek boyamada kullanılırlar. Daha sonra oksidasyonla yeniden çözünemez hale getirilirler. İndirgeme aracı olarak Na_2SO_4 , NaOH ve NaHSO_3 kullanılır. Oksidasyon için ise hava kullanılır. Daha çok selülozik, kısmen de protein elyafın boyanmasında kullanılır. Işığa, yıkamaya, sürtünmeye karşı dayanıklıdır [6].

7. Mordan Boyarmaddeler

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

8. Metal-Kompleks Boyarmaddeler

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

9. Pigment Boyarmaddeler

Tekstil elyafı organik ve anorganik pigmentlerle boyanabilir. Çoğunlukla organik olanları tercih edilir. Pigmentlerin elyaf affinitesi yoktur. Kimyasal bağ ve

absorbsiyon yapmazlar. Elyaf üzerine bağlayıcı madde denilen sentetik reçineler ile bağlanırlar. Suda çözünmediklerinden sudaki yağ ve yağdaki su emülsiyonları şeklinde ince dağılmış olarak kullanılırlar. Emülsiyon, elyaf veya kumaşa emdirildikten sonra bozulur. Pigment, kumaş yüzeyinde ince dağılmış halde kalır. Sıkılarak kurutulduktan sonra 140-170 °C 'de termofiks edilir. Özellikle açık renklerde yıkama ve ışık haslıkları iyidir. Sürtünme haslığının yüksek olmayışı, koyu renklerin elde edilememesi, bağlatıcı filmin hava etkisiyle parçalanması, bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi dezavantajlarıdır.

10. Dispers Boyarmaddeler

Dispers boyarmaddeler amino ve hidroksil grupları içerirler ve molekül ağırlıkları düşüktür. Suda eser miktarda çözünebilir, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyarmaddelerdir. Boyarmadde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilir. Boyama boyarmaddenin elyaf içinde çözünmesi ile gerçekleşir.

Dispers boyarmaddelerin elyaf içine difüzyonu oldukça yavaştır. Boyama uzun sürede gerçekleştiğinden pratik değildir. Dispers boyarmaddeler poliestere, poliamid ve akrilik elyafın boyanmasında kullanılır.

2.2.1.1.3. Kimyasal Yapısına Göre Sınıflandırma

Kimyasal yapılarına göre boyalar aşağıdaki şekilde sınıflandırılmaktadır:

Azo boyarmaddeleri

Nitro ve nitrozo boyarmaddeleri

Polimetin boyarmaddeleri

Arilmetin boyarmaddeleri

Aza boyarmaddeleri

Boyar maddelerin; nitrozo, nitro, monoazo, disazo, trisazo, poliazo, stilben, difenil metan, triaril metan, ksanten, akridin, kinolin, metin, tiazol, indamin, indofenil, azin, oksazin, tiazin, kükürt, lakton, aminokinon, hidroksiketon, indigoid, antrakınon, ftalosiyenin, kloro ve dikloro-triazinil ve remazol olmak üzere türleri

vardır. Sınıflandırma yapılırken molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmında esas kabul edilmektedir [4].

2.2.2 Boyama Atıksularının Özellikleri

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

Boyama atıksularının en kötü tarafı kuvvetli renkleridir. Boyar maddelerin tipine bağlı olarak, boyama atıksularının rengi kırmızı, kahverengi, mavi, mor ve siyahtan farklı olarak yoğunluk ve koyuluğa bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Boyama atıksularının rengi günden güne ve hatta gün içinde değişik zamanlarda değişebilir, çünkü müşteri istekleri nedeniyle boyama proseslerinde sık sık değişik boyar maddeler kullanılır. Rengin değişimi aynı zamanda boyahane atıksuyunun COD içeriğinin sık sık inip-çıkmasına neden olur [7].

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

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

Boyama atıksuları kullanılan kimyasallar ve boyarmaddelerden kaynaklanan toksik bileşikler ve ağır metaller içerebilmektedir. Boyama atıksuları bu yapılarıyla atıksu arıtma tesislerinde problemlere neden olmaktadır. Bu problemleri, çamurda kabarma, renkte süreklilik, pH 'da, sıcaklıkta, ağır metallerde aşırılık ve hidrolik akış hızında değişiklikler olarak sıralayabiliriz. Ayrıca bir çok boya çeşidi, biyolojik

ayrışmaya dayanıklı olarak geliştirildiğinden tekstil atıksularından biyolojik yöntemlerle giderimi sağlanamamıştır. Böylece renk giderimi tekstil atıksularında karşılaşılan en önemli çevresel problemlerden biri olmuştur [8].

2.3. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Karakterizasyonu

2.3.1. Atıksu Karakterizasyonunda Temel Kirletici Parametreler

Atıksuların karakteri elyaf cinsi, uygulanan işlemler ve kullanılan kimyasal maddelere bağlı olarak değişkendir. Tekstil endüstrisinde temel kirleticiler; BOI₅, COD, AKM, yağ ve gres, toplam krom, fenol ve sülfürdür. Bunların dışında özellikle kullanılan boya ve diğer kimyasal maddelere bağlı olarak hem organik nitelikli hem de ağır metal olarak çok sayıda mikrokirletici atıksularda bulunmaktadır. Atıksu karakterizasyonunda kullanılan temel kirletici parametreler Tablo 2.1. 'de verilmiştir [1].

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

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

Tekstil endüstrisinde kullanılan kükürtlü boyalar ve sodyum sülfat, sodyum sülfat, sodyum hidro sülfat gibi kükürtlü kimyasal maddeler oldukça fazla miktarda kullanılmaktadır. Dolayısıyla tekstil atıksularında bu tür bileşiklerin oranı oldukça yüksektir. Tekstil atıksularındaki sülfatın kaynağı, boyama esnasında kullanılan sodyum sülfattır. Sülfat ise çeşitli birimlerde klorun deklorine edilmesinde kullanılır.

Tablo 2.1. Atıksu Karakterizasyonunda Kullanılan Temel Kirlenici Parametreler

1. Fiziksel parametreler	2. Kimyasal parametreler	3. Biyolojik parametreler	4. Deşarj bilgileri
• Renk • koku • Radyoaktivite • Sıcaklık • AKM • ÇÖ • Köpük • Korozyon • Bulanıklık	• pH • COD • TOK • İnorganik bileşenler • Klor ihtiyacı • Yağ ve hidrokarbonlar • Fenol • Toplam çözünmüş tuzlar • Sülfatlar • Azot ve fosfor • Sertlik • Klor iyonu • Alkalinite	• BOI • Patojenik mikroorganizmalar • Toksisite	• Ortalama günlük akış oranı • Sürekli maksimum akış oranı • Akış değişimin maksimum oranı

Sülfür kaynağı ise kükürtlü boya banyolarıdır. Bu banyolarda kükürtlü boyarmaddelerin yanı sıra boyarmaddesinin yaklaşık yarısına kadar kullanılan sodyum sülfür çözücüsü de atıksu konsantrasyonunu arttırmaktadır.

Tekstil endüstrisi atıksuları boya banyolarından gelen yüksek oranda boyarmadde ve boyamaya yardımcı kimyasallar içerirler. Tekstil atıksuları biyolojik olarak ayrışabilmektedir, fakat özellikle boyarmaddelerden kaynaklanan toksik bileşikler (kromatlar, sülfürler, hidrojen peroksit vb.) bazen biyolojik proseslerde olumsuzluklara neden olabilir, mikroorganizmalara tesir ederek biyolojik sistemin çökmesine neden olabilirler. Tekstil endüstrisinde boyama sonucu oluşan renkli sular alıcı ortamlarda hem estetik bozukluğa neden olmakta hem de ışık geçirgenliğini engelleyerek biyolojik aktiviteleri azaltmaktadır. Boya moleküllerine, boyanacak elyafın veya kumaşın türüne göre ve boyama işleminin özelliğine göre yardımcı maddelerin ilave edilmesi arıtma işlemini zorlaştırmaktadır. Bu maddeler, birden fazla uzun aromatik halka ve çift bağ taşıması sebebiyle biyolojik ayrışabilirlikleri az, dayanıklı ve kalıcı kimyasal maddelerdir.

2.3.2. Pamuklu Tekstil Sanayi Atıksularının Karakterizasyonu

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

2.3.3. Yünlü Tekstil Sanayi Atıksularının Karakterizasyonu

Yün atıksularında, saman, diken, pıtrık, toprak, kum, alkali maddeler, organik asitler, yağ, H₂S, boyalar, deterjanlar, kimyasal ve organik maddeler bulunur. Yapak yıkama atıkları, kum ve toprak, pıtrık, yün gresi ve organik asitler içerir. Bu atıklar kahverengi ve bulanıktır. Gres emülsiyonları ve diğer organik bileşikler içerir. Çıkış

suyundaki gres miktarı 25 g/l gibi yüksek değerlerde olabilir. Kuvvetli alkalidirler, yüksek miktarda organik bileşik ve AKM içerirler.

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

2.3.4. Sentetik Tekstil Endüstrisi Atıksularının Karakterizasyonu

Sentetik tekstil sanayi atıksularının en önemli özellikleri boyamadan kaynaklanan yüksek COD ve toksisitedir.

2.3.5. Tekstil Endüstrisi Atıksu Deşarj Standartları

Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasında sınırlayıcı faktör atıksuyun deşarj standartlarıdır. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği 'nde tekstil atıksularının alıcı ortamlara deşarj standartlarında kısıtlama getirilen parametreler; BOI₅, COD, toplam AKM, amonyum azotu, serbest klor, toplam krom, yağ ve gres, pH, fenol, balık biyodeneyi (ZSF), sülfür ve sülfid parametreleridir. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği 'nde sektör bazında çeşitli tekstil endüstrileri için alıcı ortama deşarj standartları Tablo 2.2 'de verilmiştir [9]. Atıksuların atıksu altyapı tesislerine deşarjında ön görülen deşarj standartları Tablo 2.3 'de verilmiştir.

İSKİ kanalizasyon şebekelerine atıksularını veren tesisler için, İSKİ 'nin sağlanmasını istediği deşarj standartları yönetmeliği genel yaklaşımlar ve teknik açıdan Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği ile uyum sağlamakta olup, deşarj kriterleri ve arıtma zorunluluğu gibi temel kavramlarda ayrılmaktadır. İSKİ Atıksuların Kanalizasyon Şebekesine Deşarj Yönetmeliği 'nde bir kirletici kaynağın kanalizasyon şebekesine atıksu vermesi durumunda sağlanması gereken deşarj limitleri Tablo 2.4 'de verilmiştir [10].

Tablo 2.2. Tekstil Üretim ve Terbiye İşlemi Anksularının Deşarj Limit Değerleri

Parametre	Açık Elyaf, İplik Üretimi		Dokunmuş Kumaş Terbiye		Pamuklu Tekstil Üretim İşlemleri		Yün Yıkama, Terbiye-Dokuma		Örgü kumaş Terbiyesi		Halı Terbiye İşlemleri		Sentetik Tekstil Terbiye	
	2 saat	24 saat	2 saat	24 saat	2 saat	24 saat	2 saat	24 saat	2 saat	24 saat	2 saat	24 saat	2 saat	24 saat
BOI ₅ , mg/l	80	60	90	70	90	60	200	100	50	40	120	100	100	80
COD, mg/l	350	240	400	300	250	200	400	300	300	200	300	200	400	300
NH ₄ -N, mg/l	5	-	5	-	5	-	5	-	5	300	5	-	-	-
Serbest Klor, mg/l	0.3	-	0.3	-	0.3	-	0.3	-	0.3	-	0.3	-	-	-
Toplam Cr, mg/l	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	-	-
AKM, mg/l	-	-	140	100	160	120	400	300	-	-	160	120	-	-
Fenol, mg/l	-	-	1	0.5	-	-	-	-	1	0.5	1	0.5	1	0.5
Sülfür (S ²⁻), mg/l	0.1	-	0.1	-	0.1	-	0.1	-	0.1	-	0.1	-	0.1	-
Sülfat, mg/l	1	-	1	-	1	-	1	-	1	-	1	-	-	-
Çinko, mg/l	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12	10
Yağ ve Gres, mg/l	10	-	-	-	10	-	200	100	10	-	10	-	-	-
ZSF deneyi	4	3	4	3	4	3	-	-	4	3	-	-	3	2
pH	6-9	6-9	6-9	6-9	6-9	6-9	6-9	6-9	6-9	6-9	6-9	6-9	6-9	6-9

Tablo 2.3. Atıksuların Atıksu Altyapı Tesislerine Deşarjında Öngörülen Atıksu Standartları

Parametre	Tam Arıtma Altyapı Tesislerine Deşarj, mg/l	Derin Deniz deşarjı ile Altyapı Tesislerine Deşarj, mg/l
Sıcaklık (°C)	40	40
pH	6.5-10.0	6.0-10.0
AKM	500	350
Yağ ve Gres	250	50
Petrol Kökenli Yağlar	50	10
COD	4000	600
Sülfat	1000	1000
Topla Sülfür	2	2
Fenol	20	10
Serbest Klor	5	5
Toplam Azot	(a)	40
Toplam Fosfor	(a)	10
Arsenik (As)	3	10
Toplam Siyanür	10	10
Toplam Kurşun (Pb)	3	3
Toplam Kadmiyum (Cd)	2	2
Toplam Krom (Cr)	5	5
Toplam Civa (Hg)	0.2	0.2
Toplam Bakır (Cu)	2	2
Toplam Nikel (Ni)	5	5
Toplam Çinko (Zn)	10	10
Toplam Kalay (Sn)	5	5
Cl ⁻ (Klorür)	1000	-
Yüzey Aktif Maddeler	Biyolojik olarak parçalanabilir olmalı	

(a) Bu parametrelere atıksu değeriendirilmesinde bakılmayacaktır

Tablo 2.4. İSKİ Atıksuların Kanalizasyona Deşarj Limitleri

Parametre	İzin Verilebilir Maksimum Değerler (mg/l)
Sıcaklık (°C)	40
pH	5.5-10
AKM	350
Yağ ve Gres	100
Anyonik Yüzey Aktif Maddeler	5
COD	800
SO ₄ ²⁻	1750
Toplam Sülfür (S ²⁻)	2
Fenol	10
Toplam Azot (TN)	40
Toplam Fosfor (TP)	10
Arsenik (As)	3
Toplam Siyanür (CN ⁻)	10
Toplam Kurşun (Pb)	3
Toplam Krom (Cr)	5
Toplam Kadmiyum (Cd)	5
Toplam Civa (Hg)	1
Toplam Bakır (Cu)	10
Toplam Nikel (Ni)	10
Toplam Kalay (Sn)	5
Toplam Gümüş (Ag)	5
Bor (B)	3

2.4. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtımı

2.4.1. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtımında Kullanılan Yöntemler

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

2.4.1.1. Tekstil Atıksularının Biyolojik Oksidasyonu

Tekstil boyama işlemlerinde farklı özellik ve kimyasal yapıda boyar maddeler kullanılmaktadır. Bunun sonucunda da çok kompleks ve biyolojik ayrışabilirliği zor atıksular ortaya çıkmaktadır. Tekstil atıksularının arıtımında biyoproses olarak en yaygın aktif çamur kullanılmakta olup, arıtmadan çıkan sularda renk problemi oluşmaktadır. Diğer bir ifadeyle renk giderimi oldukça düşüktür. Biyolojik prosesler ile tekstil ve boya atıksularının arıtımı Tablo 2.5 'de verilmiştir [11-16].

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

Anaerobik arıtma yöntemleri üzerine yapılan laboratuvar şartlarında ise renk giderimi için iyi sonuçlar alınmasına rağmen, bir takım problemler mevcuttur. Gerçek bir tekstil atıksuyunda sülfat ve nitrat gibi iyonların bulunması sistemin verimini azaltabilmektedir. Ayrıca anaerobik arıtımda oluşan H_2S gazı diğer önemli bir problemdir. Tekstil atıksularının anaerobik arıtımında azo boyar maddelerin parçalanmasında sonucu aromatik aminlerin oluşumu ancak anaerobik bir ortamda gerçekleşmektedir [17].

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

Boya		Renk Giderme Metodları						
C.I. Numarası	Kimyasal sınıfı	Adsorbent	Kapasite mol/kg	Adsorpsiyon		Biyolojik parçalanabilirliği		
				Renk giderimi(%)	Zaman, gün	DOC giderimi, (%)	Renk giderimi, (%)	Zaman, gün
Acid Yellow 3	Quinoline	A. çamur	-	0	42	44	<10	2 saat
Acid Yellow 5	Quinoline	A. çamur	-	-	-	-	40	6
Acid Yellow 36	Monoazo	A. çamur	-	5	42	11	-	-
Acid Yellow 54	Monoazo	A. çamur	-	19	42	0	-	-
Acid Yellow 61	-	A. çamur	-	95	42	85	-	-
Acid Yellow 73	Xanthene	A. çamur	-	5	42	11	-	-
Acid Yellow 151	Azo	A. çamur	-	26	42	26	-	-
Acid Yellow 176	Azo	A. çamur	-	2	42	32	-	-
Acid Yellow 237	Azo	A. çamur	-	18	42	49	-	-
Orange 3	Nitro	A. çamur	-	18	30	29	-	-
Orange 7	Monoazo	Chitosan	4.5	-	-	-	100	7
Orange 7	Monoazo	Microbio	0.05	-	-	-	-	-
Orange 61	Monoazo	A. çamur	0.13	67	42	23	-	-
Orange 67	-	A. çamur	0.014	99	24	76	-	-
Red 1	Monoazo	Chitin	-	-	-	-	-	-
Red 1	Monoazo	Chitosan	-	-	-	-	-	-
Red 18	Monoazo	A. çamur	-	5	48	5	-	-
Red 73	Disazo	A. çamur	-	17	42	6	-	-
Red 87	Xanthene	A. çamur	-	7	42	3	-	-
Red 88	Monoazo	A. çamur	-	-	-	-	86	7
Red 97	Disazo	A. çamur	-	20	42	17	-	-
Red 114	Disazo	Microbio	0.11	-	-	-	-	-
Red 183	Monoazo	A. çamur	-	28	42	28	-	-
Red 186	Monoazo	A. çamur	-	0	42	6	-	-
Red 214	Monoazo	A. çamur	-	0	42	19.7	-	-
Red 348	Monoazo	A. çamur	-	98	15	93	-	-

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

Boya		Renk Giderme Metodları							Biyolojik parçalanabilirliği			Kaynak
C.I. Numarası	Kimyasal sınıfı	Adsorbent	Kapasite mol/kg	Renk giderimi (%)	Zaman, gün	DOC giderimi, (%)	Renk giderimi, (%)	Zaman, gün	DOC giderimi, (%)			No
Red 413	Monoazo	A. çamur	-	7	72	15	-	-	-			11
Red 413	Monoazo	A. çamur	-	83	42	97	-	-	-			11
Blue 9	Triarylmethane	A. çamur	-	0	42	45	-	-	-			11
Blue 9	Triarylmethane	A. çamur	-	33	33	24	-	-	-			11
Blue 13	Triarylmethane	Mod.cellul	0.013	-	-	-	-	-	-			14
Blue 15	Triarylmethane	A. çamur	-	100	42	4	-	-	-			11
Blue 25	Anthraquimone	Chitin	0.45	-	-	-	-	-	-			14
Blue 25	Anthraquimone	Chitosan	0.032	-	-	-	-	-	-			14
Blue 25	Anthraquimone	Unmod.cell	0.05-0.1	-	-	-	-	-	-			14
Blue 41	Anthraquimone	A. çamur	-	84	24	84	19	28	33			11
Blue 92	Monoazo	A. çamur	-	38	42	10	-	-	-			11
Blue 113	Disazo	A. çamur	-	98	41	70	-	-	-			11
Blue 354	-	-	-	-	-	-	90	3 saat	-			14
Green 25	Anthraquimone	A. çamur	-	14	42	29	-	-	-			11
Green 108	Azomethine	A. çamur	-	43	42	28	-	-	-			11
Brown 100	-	A. çamur	-	75	24	20	-	-	-			11
Brown 159	-	A. çamur	-	86	42	74	40	49	41			11
Brown 248	Nitro	A. çamur	-	100	42	28	-	-	-			11
Brown 311	Azo	A. çamur	-	84	41	67	-	-	-			11
Black 1	Disazo	A. çamur	-	18	35	30	-	-	-			11
Black 2	Azine	A. çamur	-	75	42	96	7	21	2			11
Black 48	Anthraquimone	A. çamur	-	61	42	80	-	-	-			11
Black 84	Monoazo	A. çamur	-	28	42	36	-	-	-			11
*Lanasyn Black	-	Unmod.cell	0.13	-	-	-	-	-	-			14
BRI ABK	-	-	-	-	-	-	-	-	-			14
Acid dyes ^a	-	Quaert.cell	0.6-0.7	-	-	-	-	-	-			14
Basic Orange 22	Quinoline	A. çamur	-	100	42	100	-	-	-			11

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

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

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

Boya		Renk Giderme Metodları								Kaynak
C.I. Numarası	Kimyasal sınıfı	Adsorbent	Kapasite mol/kg	Adsorpsiyon		DOC		Biyolojik parçalanabilirliği		No
				Renk giderimi (%)	Zaman, gün	DOC giderimi, (%)	Renk giderimi, (%)	Zaman, gün	DOC giderimi, (%)	
Pigment Yellow 151	Monoazo	A. çamur	-	96	10	95	-	-	-	11
Reactive Yellow 2	Monoazo	Microbio	0.08	-	-	-	-	-	-	14
Reactive Yellow 19	Monoazo	Microbio	-	-	-	-	-	-	-	15
Reactive Yellow 17	Monoazo	A. çamur	-	53	28	10	-	89-90	6,5 saat	11
Reactive Yellow 23	Monoazo	A. çamur	-	84	30	85	-	-	-	11
Reactive Yellow 37	Monoazo	A. çamur	-	35	28	38	-	-	-	11
Reactive Yellow 42	Monoazo	A. çamur	-	40	28	45	-	-	-	11
Reactive Yellow 95	Azo	A. çamur	-	-	-	-	0	-	-	32
Reactive Yellow 155	-	A. çamur	-	3	42	47	-	-	-	28
Orange 12	Monoazo	A. çamur	-	-	-	-	-	90-95	23 saat	15
Orange 13	Monoazo	A. çamur	-	-	-	-	-	85-90	50 saat	15
Orange 19	Monoazo	A. çamur	-	37	28	15	-	-	-	11
Red 19	Monoazo	A. çamur	-	23	42	6	-	-	-	11
Red 24	Azo	A. çamur	-	-1*	42	26	-	90-97	32 saat	11-15
Red 35	Monoazo	A. çamur	-	42	30	69	-	-	-	11
Red 45	Azo	A. çamur	-	7	42	12	-	-	-	11
Red 133	Xanthene	A. çamur	-	53	30	20	-	-	-	11
Red 141	Disazo	Quart. cell	-	-	-	-	-	85-90	4,5 saat	11
Red 180	Azo	A. çamur	0,361	-	-	-	-	-	-	11
Red 185	Azo	A. çamur	-	11	42	3	-	-	-	11
Red 198a	-	A. çamur	-	-	-	-	-	85-90	2 saat	15
Red 218	-	A. çamur	-	-	-	-	-	90-95	32 saat	15
*Reactive Red G	-	A. çamur	-	-	-	-	-	37,4	4	16
Reactive Blue 19	Anthraquinone	A. çamur	-	35	28	24	-	-	-	11
Reactive Blue 21	Phthalocyanine	A. çamur	-	72	28	64	-	85-90	4,5 saat	11-15
Reactive Blue 38	Phthalocyanine	A. çamur	-	-	-	-	-	40	4,5 saat	15
Reactive Blue 49	Anthraquinone	A. çamur	-	-	-	-	-	7-10	2 saat	15

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

Boya		Renk Giderme Metodları						Kaynak
C.I. Numarası	Kimyasal sınıfı	Adsorbent	Kapasite mol/kg	Renk giderimi (%)	Zaman, gün	DOC giderimi, (%)	Biyolojik parçalanabilirliği Renk giderimi, (%)	
Reactive Blue 72	Phthalocyanine	A. çamur	-	-	-	-	-	15
Reactive Blue 170	Monoazo	A. çamur	-	30	41	4	-	11
Reactive Blue 220	Azo	A. çamur	-	-	-	-	-	15
Green 12	Phthalocyanine	A. çamur	-	47	42	27	-	11
Brown 11	Azo	A. çamur	-	-	-	-	-	15
Brown 31	Azo	A. çamur	-	10	42	58	-	11
Brown 48	-	A. çamur	-	-	-	-	-	12
Black 5	Disazo	A. çamur	-	60	28	-53	-	11-15
Black 8	Monoazo	A. çamur	-	6	42	47	-	11
Black 39	Disazo	A. çamur	-	-	-	-	-	15
Blue PB (reactive)	-	A. çamur	-	-	-	-	-	15
*Black SG (reactive)	-	A. çamur	-	-	-	-	-	15
*Reactive RBB	-	A. çamur	-	-	-	-	-	16
*Reactive RP2B	-	A. çamur	-	-	-	-	-	16
*Reactive V2RP	-	A. çamur	-	-	-	-	-	16
Reactive dyes ^b	-	Quart. cell	0.6-0.76	-	-	-	-	16

Anaerobik arıtma işleminin azo boyası içeren karışımlardan renk giderimi incelenmiştir. Yapılan çalışmanın sonucunda, orijinal atığın anaerobik arıtımında 5 gün içerisindeki COD değerinde %58 bir azalma gözlemlendiği tespit edilmiştir. Hazırlanan sentetik numunelerde ise boya miktarı arttıkça % COD gideriminin azaldığı görülmüştür. Renk parametrelerinde kısa sürede meydana gelen değişim azo çift bağlarının anaerobik arıtımı esnasında oluştuğu sonucuna varılmıştır [18].

2.4.1.2. Tekstil Atıksularının Kimyasal Oksidasyonu

Kimyasal oksidasyon prosesi; kimyasal ortamdaki kimyasal türler arasında elektron transferine dayanır. Kimyasal oksidasyon prosesleri ile yapılmış çalışmalar Tablo 2.6 'de verilmiştir [19-24]. Bu proseslerde amaç boyar maddelerle oluşan toksik bileşiklerin oksitlenerek biyolojik olarak parçalanabilir şekle dönüştürülmesidir. Bu amaçla oksidant olarak ozon (O_3), klor (Cl_2), hidrojen peroksit (H_2O_2), potasyum permanganat ($KMnO_4$) gibi oksitleyiciler kullanılmaktadır.

Ozon: Ozon (O_3), oksijenin allotropudur. Normal şartlarda gaz olup, kendine has bir kokuya ve mavimsi bir renge sahiptir. Ozonun sudaki çözünürlüğü ve kararlılığı, sıcaklığa, pH ve kısmi basınca bağlıdır. Kararsız bir madde olan ozon havanın oksijeninden elde edilir. Meydana gelen radikal maddeler havanın oksijeni ile reaksiyona girerek ozonun oluşumunu sağlamaktadır.



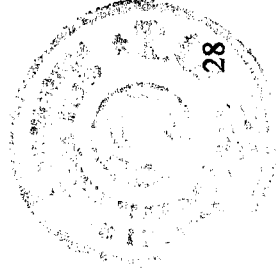
Ozon, organik maddeleri kuvvetli oksitleyici özelliğe sahiptir. Bu özelliğinden dolayı ozon içme sularında tat ve koku giderilmi, atıksularda ise organik maddeler, renk ve toksik bileşiklerin giderilmesinde kullanılır.

Tablo 2.6. Kimyasal Oksidasyon İşlemleri ile Tekstil ve Boya Atıksularının Arıtımı

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

Tablo 2.6. Kimyasal Oksidasyon İşlemleri ile Tekstil ve Boya Atıksularının Arıtımı (Devamı)

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



Dispers tekstil boyaları dışındaki tüm boyaların ozonlama ile gideriminde yüksek arıtım verimleri elde edilmektedir. Tekstil endüstrisinde çok fazla atıksu oluşmakta olup, ozon ile tekstil atıksularının arıtım maliyetinin yüksek olması bu işlemin en önemli dezavantajıdır. Bir diğer dezavantaj ise, boyar maddelerin ozonlanması sonucu oluşan parçalanma ürünlerinin su ekosistemindeki flora ve fauna üzerine toksik etkisinin gözlenmesidir. Bazı boyar maddeler ozonla hemen reaksiyona girmektedir. Metal içeren ve antrakinon boyarmaddeler ise ozonla parçalanmaya direnç göstermektedir. Bir çok boyar madde kükürt, klorür ve klor içermekte olup, toksik parçalanma ürünleri açığa çıkabilmektedir.

Namboodri ve Perkins tarafından dispers boyar maddelerden ozonlama ile renk giderim çalışmaları yapılmış olup; disperse Red 13 ve Blue için 40 saniyede; Red 60 ve Orange 3 için ise 60 saniyede renk giderimi gerçekleşmiştir. 1 dakikada %70 'lik renk giderimi ve geri kalan kısmı ise 3 dakikada giderildiğini tespit etmişlerdir. 0.02 g/l disperse Red 13 ve Disperse Blue 60 için 160 mg/l, Red 60 ve Orange 3240 mg/l ozon tüketildiğinde %100 renk giderimi sağlandığı sonucuna varmışlardır [25].

Klor: Klor hem dezenfektan hem de oksidanttır. Organik maddeleri oksitleme özelliği mevcut olup, sonuçta daha toksik klorlu organik bileşikler meydana gelmektedir. En yaygın kullanılan oksitan klor bileşikleri $\text{Cl}_{2(g)}$, NaOCl , ve ClO_2 'tir. Tekstil endüstrisinde renk gideriminde $\text{Cl}_{2(g)}$ ve NaOCl yaygın olarak kullanılmaktadır. NaOCl sudaki reaksiyonları aşağıdaki şekildedir:



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



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

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

Acid Red 337 ile hazırlanan sentetik boya ve Acid Red 151 'in kullanıldığı boya atıksuyundan fenton prosesi ile renk ve COD giderme çalışması yapılmıştır. Çalışmalar sonunda sentetik numune için renk giderme verimi %96, COD gideme verimi 290 mg/l 'den 55 mg/l düşürülerek %81 olarak gerçekleşmiştir. Atıksuda ise renk giderme verimi %91, COD gideme verimi 2380 mg/l 'den 650 mg/l düşürülerek %73 olarak gerçekleşmiştir [26].

2.4.1.3. Tekstil Atıksularının Kimyasal İndirgeme ile Arıtımı

Kimyasal indirgeme tekstil atıksularının ön arıtmada kullanılan yöntemlerden biridir. Azo boyarmaddeler çift azo bağının parçalanması ile aromatik aminlere çevrilebilir. Oluşan bu aromatik aminlerin biyolojik olarak parçalanması, azo boyar maddelerin parçalanmasından daha kolaydır. Pek çok azo boyar madde için kimyasal indirgeme oldukça etkilidir. Bundan dolayı en yaygın kullanılan kimyasal indirgeyici kimyasal madde sodyum hiposülfittir. Yaygın olarak kullanılan diğer indirgeyiciler ise; thioüre dioksit (formamidin sülfirik asit), sodyum borhidit, sodyum formaldehit sülfokzalit ve SnCl_2 'dir [17].



2.4.1.4. Tekstil Atıksularının Membran Proseslerle Arıtımı

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

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

Nanofiltrasyon membranları kullanılarak tekstil boya atıksularından, renk, COD ve iletkenlik giderme çalışmalarında verim her üç parametre için %96 'nın üzerinde gerçekleşmiştir. Besleme suyu COD değeri 400-720 mg/l arasında ve süzüntü COD 'si ise mg/l 'nin altındadır. %80 geri kazanım sağlandığında renk 500 Pt-Co birim değerinden 20 Pt-Co birim değerine düşmüştür. Renk, COD ve iletkenlikteki bu kayda değer düşüş, süzüntü suyunun boya banyoları ve diğer proseslerde yeniden kullanımın mümkün olduğunu göstermiştir [27].

2.4.1.5. Tekstil Atıksularının Ters Osmoz ve Elektrodializ ile Arıtımı

Gözenek çapı 0.001 μm küçük olan maddelerin ayırımı sağlanmaktadır. Enerji tüketimi ve basıncın yüksek olmasının yanısıra maksimum 45 °C 'de çalışan ters osmoz membran sistemleri ile maddelerin ayırımı (tuz dahil) gerçekleştirilmektedir. Sonuç olarak, atıksuyun yaklaşık % 95 'i tekrar prosese geri döndürülebilmektedir. Ters osmoz

membranların en önemli problemi ise, yüksek sıcaklıklara ve oksidantlara karşı dayanıklılığının sınırlılığıdır.

Tekstil atıksularının arıtımında kullanılan diğer bir ayırma prosesi elektrodializdir. Bu proseste en önemli parametre kullanılan membranların özelliğidir. Bu membranlar anyonik ve katyonik olmak üzere ikiye ayrılır. Atıksulardan ayrılması istenen bileşikler moleküller yüklerine göre membranlarda tutulmaktadır. Anyonik membranlar anyonların geçmesine müsaade ederken katyonları tutmaktadır. Katyonik membranlar ise katyonların geçmesine izin verirken anyonların tutulmasını sağlayarak ayırma işlemi sağlanmaktadır. Boyama prosesi atıksularının tersosmoz ile arıtılması için yapılan çalışmada, poliakrilik-zikronyum oksitten yapılmış tüp şeklindeki membran kullanıldığında boya pigmentlerinde %97 azalma ve %95 geri kazanım sağlanmıştır [28]. Sonuç olarak; tersosmoz prosesi ile tekstil sanayi atıksularında %90 geri kazanım sağlanmaktadır.

2.4.1.6. Tekstil Atıksularının Adsorpsiyon ile Arıtımı

Adsorpsiyon fiziksel, kimyasal veya değişim adsorpsiyonu şeklinde olabilir. Adsorpsiyonun verimi yüzey alanına, pH 'a, sıcaklığa, adsorbantın yapısına ve karışım özelliğine göre değişir. Tekstil ve boya atıksularının farklı adsorbantler ile arıtım sonuçları Tablo 2.5 'de gösterilmiştir. Adsorpsiyon işlemi amacıyla en yaygın kullanılan adsorbant aktif karbondur. Aktif karbonun asidik, bazik ve dispers boyalar için uygun olduğu ancak direk boyalar için ise renk gideriminin zor olduğu belirtilmiştir. Aktif karbonun pahalı ve rejenarasyonunun zor olması yeni adsorbant maddelerinin denenmesini gündeme getirmiştir. Bu amaçla silika, kil, şeker kamışı posası, mısır bitkisi, pirinç, kitin, uçucu kül ve kömür gibi bir takım ucuz adsorbantlar kullanılmıştır [17].

2.4.1.7. Tekstil Atıksularının Kimyasal Koagülasyon ile Arıtımı

Suya kimyasal maddeler ilave edilerek (koagülantlar) çökelme özellikleri iyi olmayan çok ince süspanse madde veya kolloidlerin daha iyi çökebilen yapılara

dönüştürülmesi işlemi kimyasal koagülasyon olarak bilinmektedir. Bu işlem kolloidal taneciklerin etrafındaki elektriksel çift tabakanın bastırılması ile elde edilen bir elektriksel denge stabilizasyonudur. Teorik olarak tanımlanırsa, koagülasyon işlemi, kolloidal taneciklerin elektriksel dengelerinin bozulması işlemidir. Bu olaya destabilizasyon adı verilmektedir. Flokülasyon ise stabilliği bozulmuş kolloidlerin bir araya getirilip yumak teşkili ve yumakların büyütülmesi işlemidir [29].

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

Öte yandan sülfür ve dispers boyalar çok iyi koagüle olmaktadır. Bundan dolayı da son derece kolay çökmekte olup buna bağlı olarak da renk giderimi oldukça yüksektir. Bundan dolayı koagülasyon - flokülasyon işlemi bu tür boyalar için son derece uygundur [17].

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

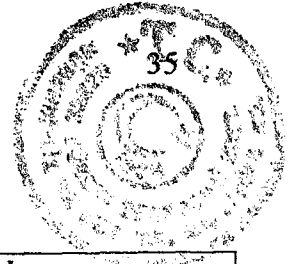
3. ELEKTROKİMYASAL ARITIM PROSESLERİ

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

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

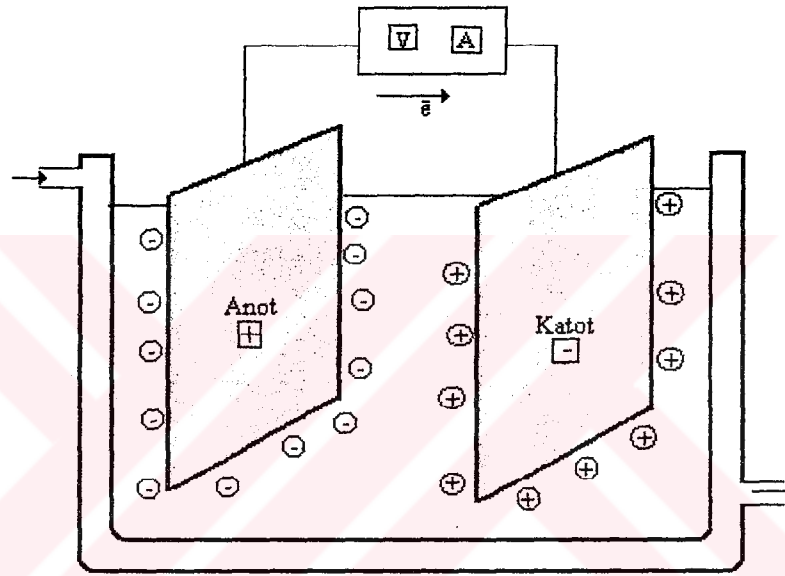
3.1. Elektrokimyasal Prosesin Esasları

Elektrokimyasal tepkimeler, elektrolitten göç eden iyonik bileşiklerin anotta ve katotta yükseltgendiği veya indirgendiği heterojen iyon transferi tepkimeleridir. Anot ve katotta genellikle metal, karbon veya bir yarı iletken elektrot kullanılmaktadır [30]. Bir elektroliz hücresinin şematik olarak görünüşü Şekil 3.1 ‘de, anot ve katotda gerçekleşen reaksiyonlar ise Tablo 3.1 ‘de verilmiştir. Bir elektroliz işleminin gerçekleşebilmesi için; anot ve katot arasında bir bağlantı ve elektroliz çözeltisinde belli bir iletkenlik (anyon ve katyonlar) olması gerekir.



Tablo 3.1. Elektrokimyasal Yükseltgenme ve İndirgenme Reaksiyonları

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



Şekil 3.1. Elektrokimyasal Hücrenin Şematik Görünüşü

Elektrokimyasal prosesleri çevre kirlilik problemlerini önlemede ve çözmede ön plana çıkaran esas kriterleri ise aşağıdaki şekilde özetleyebiliriz [31]:

Çok Yönlülük: Elektrokimyasal prosesler birçok çevre probleminin çözümünde doğrudan veya dolaylı olarak kullanılabilir. Elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme sonucu, çözeltilerin derişik hale getirilmesi veya seyreltilmesi yani faz ayırmaları gerçekleştirilir. Sonuç olarak birçok kirleticinin ve maddenin çok düşük konsantrasyonlara kadar bile ayrılması söz konusudur.

Enerji verimliliği: Elektrokimyasal prosesler klasik proseslere göre daha düşük sıcaklıklara ihtiyaç duymaktadırlar (termal yanma gibi). Düşük elektriksel akım



dağılımları, voltaj düşmeleri ve yan reaksiyonlarda dolayı oluşan güç kayıplarını minimize etmek için uygun elektrot ve hücre dizaynları ile enerji verimleri artırılabilir. Böylece klasik sistemlere göre daha az enerji tüketimi ortaya çıkmış olacaktır.

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

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

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

3.1.1. Faraday Kanunu ve Akım Verimi

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

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

(3.1) reaksiyonu ile tanımlanır. Yukarıdaki eşitlikte çözünen metalin (mol olarak) miktarı Faraday kanunu ile ifade edilirse [32];

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

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

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

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

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

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

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

şeklinde ifade edilir. (3.2) eşitliği (3.5) eşitliğinde yerine yazılırsa;

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

elde edilir.

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

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

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

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

şeklinde ifade edilir.

3.2. Elektrokimyasal Atıksu Arıtım Prosesleri

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

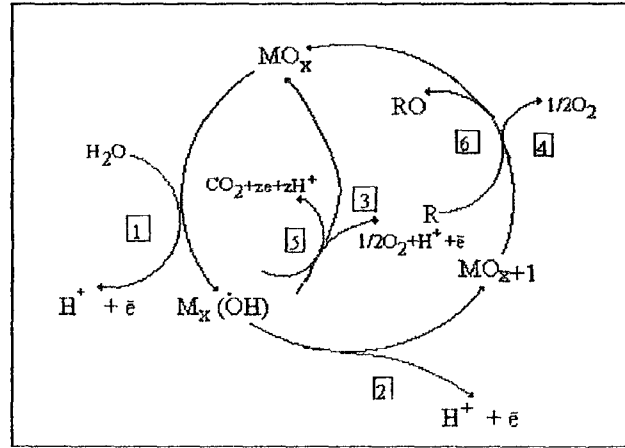
Elektrokimyasal atıksu arıtım proseslerini birbirinden ayıran en önemli özellikle kirleticilerin giderilmesini sağlayan elektrokimyasal prosesin şekli ve yapısıdır. Bu durumu belirleyen kullanılan elektrotların özellikleridir.

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

3.2.1. Elektrooksidasyon Prosesi ve Uygulamaları

Çözünmeyen metal/metal oksit elektrotlar (Pt/Ti, Ti/Ru/Ir, Ni/Ti/Ga, çelik gibi) ile ortamdaki kirleticilerin okside olduğu proses elektrooksidasyon prosesi olarak bilinir. Elektrooksidasyonda en iyi sonuçların metal oksit anotlarla alındığını belirtmiştir [31,32]. RuO_2 , Co_3O_4 ve MnO_2 , titanyum bazı üzerine tatbiki ile oluşturulan anodun diğer anotlara göre daha iyi katalitik aktivite göstermektedir. Bununla beraber, kurşun ve grafit anotların da çok iyi sonuçlar vermektedir. Bazı anot elektrotların renk ve COD giderim verimleri Tablo 3.2 'de verilmiştir. Elektrotların bulunduğu ortam çok önemli olup, iki tip oksidasyon söz konusudur. Bunlar anodik (direkt) ve dolaylı (indirekt) oksidasyondur. Pilot ölçeğe bir elektrooksidasyon reaktör sistemi Şekil 3.3 'de gösterilmiştir.

Anodik oksidasyonu ile atıksulardaki istenmeyen organik bileşiklerin elektrooksidasyonu, elektrokimyasal dönüşüm ve ayrıştırma şeklinde gerçekleşmektedir. Bu durum Şekil 3.2 'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Elektrokimyasal Dönüşüm veya Parçalanma Şematik Görünümü

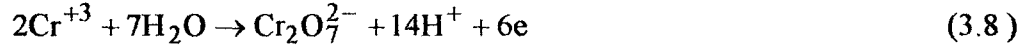
Elektrokimyasal dönüşüm, toksik biyolojik olarak parçalanamayan kirleticilerin biyolojik olarak parçalanabilir organik bileşiklere dönüştürülmesi olup, elektrooksidasyondan sonra biyolojik arıtım gerekir. Elektrokimyasal ayrıştırmada ise CO_2 ve H_2O açığa çıkmaktadır. Bu durum Şekil den de görülmektedir. Bu konu ile ilgili yapılan bir çalışmada; 1,4 benzokinon içeren çözeltilerden Ti/IrO_2 anot elektrodlar kullanıldığında toksik olmayan ve biyolojik ayrışabilirliği kolay alifatik organik bileşikler oluşur iken, Ti/SnO_2 anot elektrodlar kullanıldığında ise CO_2 ve H_2O açığa çıktığı ifade edilmiştir [33].

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

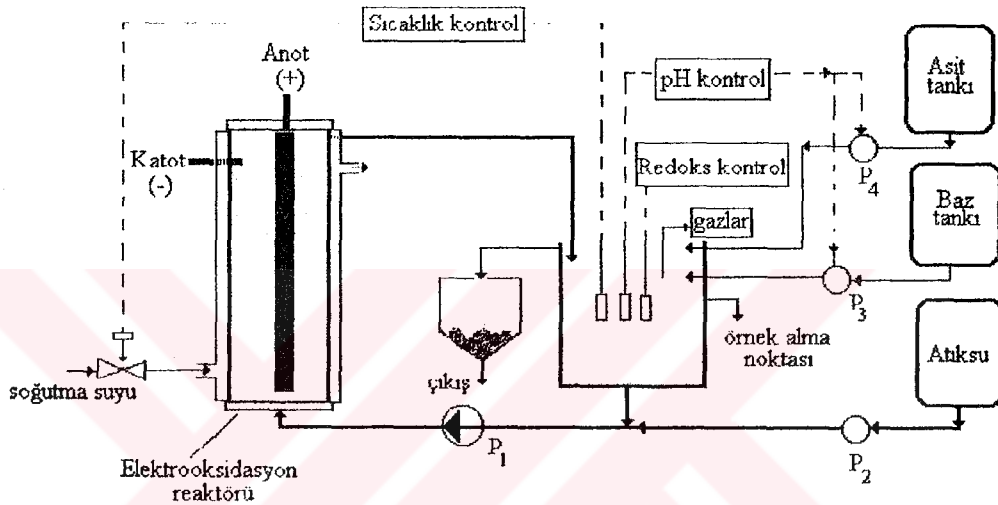
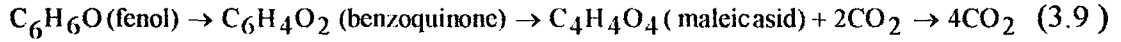
Tablo 3.2 Bazı Anot Elektrotlarının Renk ve COD Giderim Sonuçları [2,34]

Anot materyali	Renk Giderimi (%)	COD Giderimi (%)	Kaynak
Ti/Pt	40	9	31-32
Ti/RuO ₂ -TiO ₂	42	26	31-32
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₃	45	23	31-32
Ti/Pt-Ir	50	39	31-32
Ti/MnO ₂ -RuO ₂	46	10	31-32
TiRhO _x -TiO ₂	47	29	31-32
TiPdO-Co ₃ O ₄	48	25	31-32
Ti/RuO ₂	99	90	2
Ti/Pt	99	99	2
Ti/Pt/Ir	99	82	2

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



Anodik oksidasyona bir diğer örnek olarak fenolün sulu ortamdaki oksidasyonu verilebilir [32].



Şekil 3.3 Pilot Ölçekte Bir Elektrooksidasyon Reaktör Sistemi

İndirekt veya dolaylı oksidasyonda ise; prosesinde ortamda bazı kimyasal maddeler bulunması veya dışarıdan sisteme ilave edilmesi halinde elektrokimyasal reaksiyonlar neticesinde oksitleyici ajanlar şeklinde (Cl_2 , ClO_2 , O_3 , $\text{O}^\bullet$, $\text{OH}^\bullet$, $\text{ClOH}^\bullet$, H_2O_2 , O_2 , H_2 , CO_2 gibi) türler oluşmaktadır. $\text{O}^\bullet$, $\text{OH}^\bullet$ ve $\text{ClOH}^\bullet$ yüksek oksitleyici özelliğe sahip radikaller olup, çok kısa ömürlüdürler. Bu radikaller tekrar Cl_2 , ClO_2 , O_3 , H_2O_2 ve O_2 oksitleyici türlere dönüşürler veya doğrudan (direkt) organik türleri okside ederler. Radikallerin oldukça uzun ömürlü ve oksidasyon prosesindeki elektrotlardan belli bir uzaklıktaki alan içine difüzlendiği durumda (direkt veya doğrudan oksidasyon) radikallerin parçalanmasından birincil (Cl_2 ve O_2) ve ikincil (ClO_2 , O_3 , ve H_2O_2) oksitleyici bileşikler oluşmaktadır [35,36].

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

noktalarındaki organik bileşiklerin difüzyon hızına bağlıdır. İndirekt veya anodik oksidasyon hızı ise sıcaklık, pH ve atıksu çözeltisi içindeki ikincil oksidantların difüzyon hızına bağlıdır. Atıksu içindeki kirleticilerin elektrooksidasyonu anodik elektrokimyasal prosese dayandırılmaktadır. Çünkü ikincil oksitleyici bileşikler atıksu içindeki organik bileşiklerin CO_2 ve H_2O 'ya tamamen parçalanmasını sağlayamayabilirler.

Birçok araştırmacı asidik çözeltilerde; O_2 , serbest klor ve belki bir miktar O_3 , ve doğrudan oksidasyon prosesindeki klor oksitler gibi ikincil oksitleyiciler ortaya çıkmaktadır [36.37]. Orta alkali çözeltilerde ise klorür, klor gazına ve hipoklorit, klorür iyonuna dönüşmektedir. Bunun yanı sıra O_2 , bir miktar H_2O_2 ve belki O_3 oluşabilir. Oluşan bu reaksiyonlar aşağıda ifade edilmiştir:



Kuvvetli alkali çözeltilerde kararlı klorat anyonu, ClO_3^- oluşumundan dolayı klorür klor gazı ve klorür iyonlarına indirgenen bir çevrim söz konusudur. Bu yüzden elektrooksidasyon prosesinde düşük pH 'da klorürler serbest klorüre, yüksek pH 'da ise klorat iyonlarına indirgenmektedir. Yalnız orta alkali-nötr pH arasında serbest hidroksil radikallerin sürekli oluşumu, başlangıç konsantrasyonlarındaki klorürlerin kararlılıklarını muhafaza etmesini sağlamaktadır.

Bundan dolayı elektrokimyasal arıtım sistemlerinde elektriksel iletkenlik ve kirletici bileşiklerin oksitlenmesi için destek elektrolitler ortama ilave edilir. Bu elektrolitlerden en yaygın kullanılanları NaCl , AlCl_3 , FeCl_3 gibi tuzlardır. Fakat, Etkili bir atıksularda ise birçok anyon ve katyon bulunacağından dışarıdan sisteme bu bileşiklerin ilavesi çoğu zaman gerekmemektedir. Bu durum atıksuların elektrokimyasal prosesler ile arıtımında bir avantaj teşkil etmektedir.

Yüksek klor iyonu içeren bir tekstil atıksuyunun Ti/RuO₂, Ti/Pt ve Ti/Pt/Ir elektrotlar ile direkt veya indirekt elektrooksidasyonu neticesinde organik türlerin oksidasyonunda oldukça etkili olduğu görülmüştür. Başlangıç 6330 mg/l klor konsantrasyonu ve 960 mg/l COD içeriğine sahip atıksu 60 dakikalık elektrooksidasyon süresi sonucunda Ti/RuO₂, Ti/Pt ve Ti/Pt/Ir elektrotlar kullanılarak arıtılmış olup, sırasıyla %92, 87.5 ve 85.2 COD giderimi elde edilmiştir [2].

Congo red, acid blue 2K, acid-bright orange boya çözelti atıksularının elektrokimyasal arıtımında yükseltgenme ürünleri ve optimum giderme parametreleri tespit edilmiştir. Elektrooksidasyon süresi sonucunda boya gideriminin %60-70 ve arıtılmış suyun toksik özellik taşımadığı ifade edilmiştir [1].

İki ucunda grafit anot ve katot elektrotların bulunduğu cam boru içine yerleştirilen grafit Raschig halkalarından ibaret iki kutuplu damlatmalı bir reaktörde anotik oksidasyonla Congo Red ve Xiron Blau 2RHD boya çözeltilerinden renk giderimi yapılmıştır. Congo Red başlangıç boya çözelti konsantrasyonu 10, 20 ve 30 mg/l olduğu durumlarda renk giderim verimi ve enerji tüketimi sırasıyla %92 (143 kWh/kg enerji tüketimi), %93 (75 kWh/kg), %94 (57 kWh/kg) gerçekleşmiştir. Xiron Blau 2RHD boya çözelti konsantrasyonu 20, 30 ve 40 mg/l için ise sırasıyla, %96 (67 kWh/kg enerji tüketimi), %97 (46 kWh/kg), %97 (31 kWh/kg) bulunmuştur [38].

Anot olarak çelik elektrotlar kullanılan bir elektrooksidasyon işleminde, anot tüketiminin 5-200 g/m³, 0.1 g/dm³ konsantrasyondaki azo boyanın tamamen giderimi için 30 - 100 kWh/kg elektrik sarfıyatı olduğu ifade edilmiştir [32]. Çözünen metal anotların uygulandığı elektrokoagülasyon prosesinde oluşan metal hidroksitlerin boyaları adsorbladığı düşüncesi ileri sürülmüştür.

Yapılan birçok çalışmada, tekstil atıksu ve boya çözeltilerinden ortamda NaCl olmadığı durumda renk giderim veriminin düşük olduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan ortamda klor iyonlarının bulunmasının (NaCl 'den gelen Cl' iyonları) anottan klor gazı açığa çıkmasına yol açtığı; ortam pH 7'ye göre, pH 1.50 'de Cl₂, pH 4-7 arasında ise HOCl ve pH 10 'da OCl⁻ kirleticileri oksitleyici klor türleri ortaya

çıkılmaktadır. Buna göre bir elektrooksidasyon prosesinde, boyaların anotta yükseltgenmesi, çözeltide bulunan NaCl nedeniyle oluşan aktif klor bileşikler ve ortamın pH değerine bağlı olarak anotta açığa çıkan oksijen ile renk gideriminin olduğu ifade edilmektedir [38]. Boyar maddeler için elektrooksidasyon prosesi incelendiğinde anotta boyar maddelerin yükseltgenmesi, tepkime süresine ve boyanın cinsine bağlı olduğu görülmüştür. Yapılan incelemelerde önce azo ürünlerinin yükseltgendiği ve azo sayısı arttıkça elektrokimyasal yükseltgenmenin daha etkin olduğu belirlenmiştir. Boyaların parçalanarak renksizleşmesi sonucu oluşan ürünlerin analizi tatmin edici olmadığı, yükseltgenme basamağı mekanizması tam olarak açıklanamamıştır. Yükseltgenme hızı öncelikle kullanılan anot materyalinden etkilendiği ifade edilmiştir.

İdeal bir elektrooksidasyon prosesinde, arıtma veriminin yüksek, yeni teknolojilere adaptasyona açık olması ve en önemlisi arıtım sonucu oluşan ürünlerin hiçbirinin toksik olmaması gerekir. Kirleticilerin elektrooksidasyondan oluşacak ikincil ürünlerin biyolojik ayrışabilirliğinin mümkün olmasının yanı sıra uygun deşarj standartlarını da sağlaması gerekmektedir [32].

3.2.2. Elektroflotasyon Prosesi ve Uygulamaları

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



Oldukça yüksek dispersiyona sahip bu kabarcıklar 5-100 μm çapındadır. Elektrot yüzey alanına bağlı olarak kabarcıkların sayısı 10-20 milyon/ cm^2 arasında değişmektedir. Bu işlemin yapıldığı reaktörlere elektroflotatör adı verilmektedir. Elektroflotatör yüzeyinde toplanan yumaklar köpük sıyrıcılar yardımıyla sıyrılarak filtrasyona gönderilir. Elektroflotasyonun verimi oluşan kabarcıkların hacmine ve sayısına; oluşan kabarcıkların boyutu ise; akım yoğunluğu, elektrot cinsi ve şekline

bağlıdır. Akım yoğunluğunu, elektrot materyali, akım yoğunluğu, pH ve sıcaklık değiştirilerek kabarcıkların sayısı ve büyüklüğü kontrol edilebilmekte olup, bu sayede elektroflotasyonun hızı artırılabilir [39].

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

Elektroflotatöre uygulanan akım yoğunluğu değiştirilerek farklı boyutlarda gaz kabarcıkları oluşturulabilir, böylece daha büyük bir yüzey alanı oluşur ki, gaz kabarcıkların çarpışması ve bir araya gelme olasılığı artırılmış olunur. Bu durumda ayırma verimi ve etkinliği artırılır. Elektroflotasyon hücrelerinde tercih edilen akım yoğunlukları genellikle $0.1-10\ mA/cm^2$ dir. Hücre potansiyeli $10\ V$ değerine çıktığında enerji tüketimi $0.2-0.4\ kWh/m^3$ aralığındadır. Elektroflotasyon hücrelerinin kapasiteleri genelde yüksek olmayıp, maksimum arıtma oranı $150\ m^3/h$ civarındadır [30].

Elektroflotasyon; yağ-su emülsiyonları, metal kaplama atölyeleri, mandıra, konserve, yemek üretim, çiftlik, kağıt, restoran, tekstil, boya, kimya, deri endüstri atıksularının arıtımında kullanılmaktadır. Gemi sintine ve güverte atıksularının arıtımında da kullanılmaktadır. Ayrıca; maden cevherleri ve atıklarından değerli metallerin eldesi ve geri kazanımı; deniz suyundan magnezyum eldesi, radyoaktif ve

toksik metal atıksuların arıtımı, biyoteknolojide bir kısım maddelerin eldesi ve ayrılma işlemlerinde de kullanılmaktadır [40-41].

Dispers Blue 56 boya çözeltisi ve tekstil boyama atıksularından elektroflotasyon ve elektrokoagülasyon işlemi aynı reaktörde gerçekleştirilmiş olup, 10mA/cm^2 akım yoğunluğunda alüminyum elektrotlar kullanıldığında %93 'lük bir renk giderme verimi elde edilmiştir. Aynı reaktörlerde tekstil atıksuyu için elektroflotasyonda 15mA/cm^2 akım yoğunluğunda %85 'lik renk giderimi elde edilir iken, elektroflotokoagülasyonda ise 10mA/cm^2 akım yoğunluğunda ise alüminyum elektrotlar kullanıldığında %94 'lük bir giderme verimi elde edilmiştir [39].

3.2.3. Elektrokoagülasyon Prosesi ve Uygulamaları

20. yüzyılda atıksuların arıtımında elektrokoagülasyon prosesinin kullanım düşüncesi sınırlı iken, özellikle son 20 yıl içerisinde popülaritesi ve etkinliği özellikle Avrupa ve Güney Amerika ülkelerinde kullanımının arttığını görmekteyiz. Kağıt ve kağıt hamuru endüstrisinde, maden ve metal proses endüstrisinde kullanılmıştır. Ayrıca gıda, yağ, boya, maden sanayi atıksuları [42], organik madde içeren sızıntı suları [43], restoran [44], flor giderimi [42], tekstil [7], sentetik deterjan ve maden üretim işlemleri atıksularının arıtımında kullanılır [42,45].

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

Elektrokoagülasyon ile Drimarene Discharge X-3GL reaktif azo ve Samaron Yellow 4 dispers azo boya, demir ve alüminyum elektrotlar kullanılarak giderilmiştir. En iyi renk giderimi başlangıç pH değeri 3-9, karıştırma hızı 200 rpm 'de gerçekleşmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonunun artışı ile renk giderim veriminin azaldığı tespit edilmiştir [46].

Demir ve alüminyum elektrotlar ile reaktif boya gideriminde, boya konsantrasyonu artışına bağlı olarak giderme veriminin değişmediği görülmüştür. Dispers boya konsantrasyonu artışında ise demir elektrotlar kullanılması halinde renk giderme veriminin daha yüksek olduğu ifade edilmiştir [46].

Boyama ve apre imalatı atıksularından demir elektrotlar ile elektrokoagülasyonu üzerine atıksu iletkenliği, pH, enerji tüketimi ve polielektrolit miktarı etkileri araştırılmıştır. Boyama ve apre imalathanelerinden toplanan atıksuların çoğunda iletkenlik optimum işletme aralığı içinde olduğundan dolayı iletkenliğin ayarlanmasına gerek olmadığı, atıksu pH 5-10 arasında arıtma verimini etkilemediği görülmüştür. 40 mg/l 'lik polialüminyum kloritin (PAC) arıtma verimini önemli derecede artırttığı ve enerji tüketimini % 30 azalttığı tespit edilmiştir. 92.5 A/m² akım yoğunluğunda %51 civarında COD giderimi gerçekleştirilmiştir [7].

Koagüle edilen partiküller atıksularda bulunan mikro kolloidal partikülleri ve iyonları kendilerine doğru çekerek adsorbe etmektedir. Oluşan yumaklar çökmekte ve elektroflotasyonda oluşan gazlar yardımıyla su yüzeyine kaldırılabilir. Bu yöntem renk, COD, toplam organik karbon, askıda madde ve ağır metallerin tekstil atıksularından giderilmesinde kullanılmaktadır [39]. Diğer atıksu arıtım işlemlerine göre elektrokoagülasyon prosesinin avantaj ve dezavantajları ortaya konulmuş olup, bu durum Tablo 3.3 ve 3.4 'de özetlenmiştir.

Kimyasal koagülasyon, kolloidal süspansiyon içindeki yüklü partiküllerin zıt yüklü iyonlarla karşılıklı çarpışması ile nötralize edilip bir araya toplanarak çökmelerinin sağlanması olayıdır. Bu amaçla uygun kimyasal maddeler ilave edilir. Alum gibi bir kimyasal madde atıksuların arıtımı için uzun sürelerden beri geniş ölçüde kullanılmıştır. Koagülasyon kolloidal partiküllerin net yüzey yükünün azaltılması sonucu elektrostatik itme kuvvetiyle sıkışması ile bir araya gelip yeterli Van der Waals kuvvetiyle tutunup birikmesiyle gerçekleştirilir. Elektrolitteki zıt yüklerin neden olduğu elektriksel çift tabakanın itme potansiyelindeki azalma, yüzey yükünün azaldılması ile sağlanır. Kimyasal koagülasyondan farklı olarak, elektrokoagülasyon prosesin de koagülant uygun anot materyalinin elektrolitik

aksidasyonu sonucu oluşur. Bu proseste yüklü iyon türleri ile anottan çözünmüş olan metal iyonları metal hidroksit floklarını oluşturur [43].

Tablo 3.3 Elektrokoagülasyonun Avantajları

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

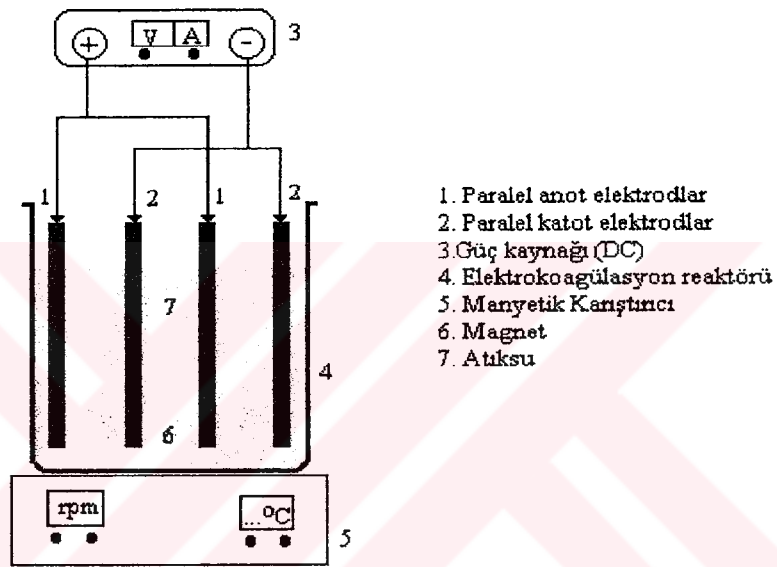
Tablo 3.4 Elektrokoagülasyonun Dezavantajları

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

3.2.3.1. Elektrokoagülasyonun Teknolojisi

En basit bir elektrokoagülasyon reaktörü, bir elektrolit içine daldırılmış bir anot ve bir katottan oluşmaktadır. Anot ve katot elektrotlar bir güç kaynağı bağlanır. Bu

durumda anotta oksidasyon olacağından anot materyali elektrokimyasal olarak çözünecektir. Bu arada katot ise pasivizasyona maruz kalacaktır. Fakat bu durum atıksu arıtımı için uygun değildir; çünkü metal elektrodların yeterli miktarda çözünmesi için kullanılan elektrotların geniş yüzey alanına sahip olmaları gerekmektedir. Anot ve katot elektrotlar paralel veya seri bağlanmak suretiyle tek kutuplu (monopolar) elektrokimyasal reaktörler oluşturulabilir. Çift anot ve katotdan ibaret paralel bağlı bir monopolar elektrokoagülasyon reaktörü Şekil 3.4 'de görülmektedir.

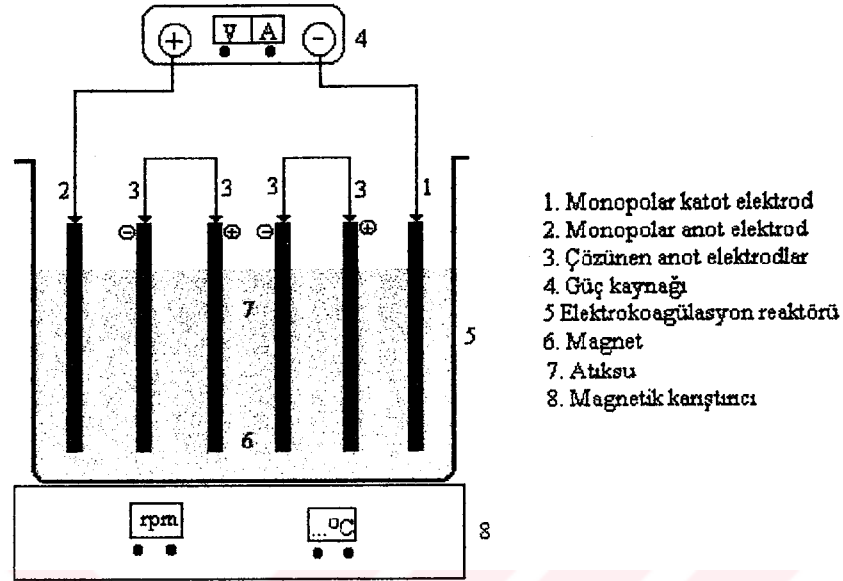


Şekil.3.4. Paralel Bağlı Monopolar Elektrokoagülasyon Reaktörü

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

Tek kutuplu (monopolar) elektrotların seri bağlanması ile Şekil 3.5 'de gösterilen elektrokoagülasyon reaktörü ortaya çıkmaktadır. Şekilden de görülebileceği gibi her bir tükenen veya çözünen anot elektrot çiftleri birbirine

bağlanmaktadır. Diğer taraftan ise monopolar anot ve katot elektrotlar bir güç kaynağına bağlıdır. İçteki çözünen anot elektrotların en dıştaki monopolar anot veya katot elektrotlar ile bir bağlantısı bulunmamaktadır.



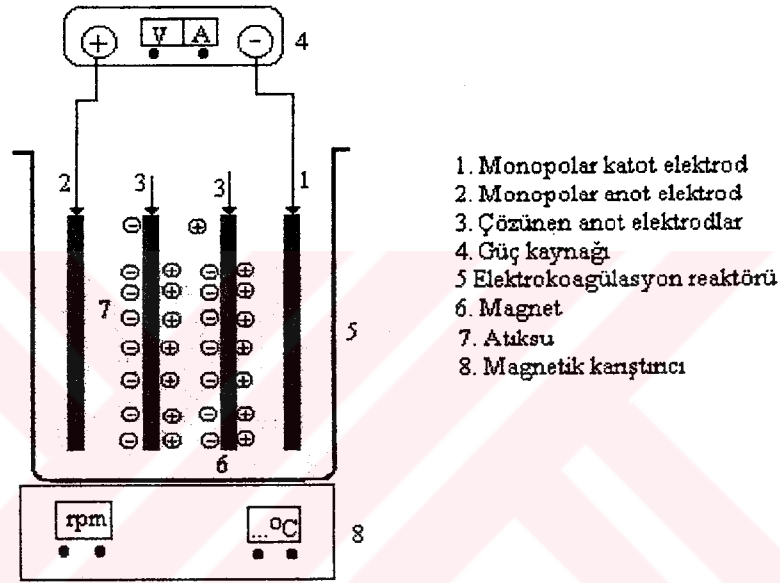
Şekil. 3.5 Seri Bağlı Monopolar Elektrokoagülasyon Reaktörü

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

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

Böylece elektrokimyasal arıtım esnasında elektrotların pozitif tarafında anotik negatif tarafında ise katodik reaksiyonlar oluşacaktır. Çözünen elektrotların iyon oluşturduğu sistemde demir ve alüminyum gibi çözünen metal levhalar kullanılabilir. Ortama verilen bu iyonlar, yüklenmiş partikülleri nötralize ederek koagülasyon

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



Şekil.3.6 Paralel Bağlı Bipolar Elektrokoagülasyon Reaktörü

Elektrokoagülasyon reaktörlerinde doğru akım (DC) veya alternatif akım (AC) uygulanmaktadır. Doğru akım elektrokoagülasyon (DC) teknolojisinde; oksitlenmeden dolayı anot bozunmakta, diğer taraftan ise katotta su geçirmeyen bir oksit tabakası oluşmasıdır. Bu olay elektrokoagülasyonda verim kaybına sebep olmaktadır. Elektrokoagülasyon reaktöründe çözünen paralel plaka elektrotlar eklenerek doğru akım kayıpları bir ölçüde küçültülür. Ancak bir çok elektrokoagülasyon işleminde alternatif akım tercih edilmektedir [32, 43].

3.2.3.2. Elektrokoagülasyonun Teorisi

Çözelti sistemlerinin elektrokimyasal proses mekanizması oldukça kompleksir. Prosesde genellikle elektrokoagülasyon, elektroflotasyon ve elektrooksidasyon



olmak üzere üç önemli mekanizmanın birlikte meydana geldiğine inanılmaktadır [43]. Elektrokimyasal proste anotta yükseltgenme, katotta ise indirgenme olacaktır. Elektrokoagülasyon prosesinde genellikle art arta üç aşamanın olduğu kabul edilmektedir.

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

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

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

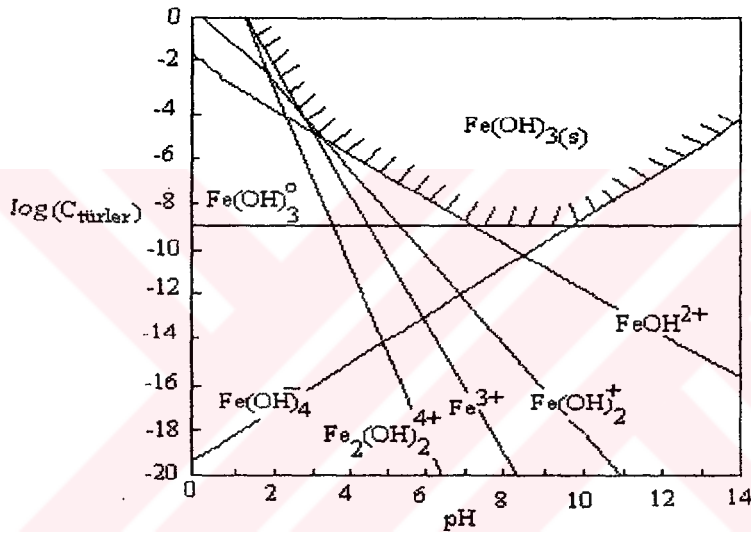
Elektrokoagülasyonun mekanizması, ortamın kimyasal özelliğine ve iletkenliğine bağlıdır. Ayrıca pH, ortamdaki koloidal partiküllerin boyutu ve kimyasal türlerin konsantrasyonu gibi özellikler de elektrokoagülasyon prosesi üzerine etki etmektedir. Elektrokoagülasyonda alüminyum ve demir elektrotlar en çok tercih edilen ve kullanılan elektrot materyalleridir [43].

Elektrokoagülasyonda çok sık kullanılan çözünen Demir elektrotların sulu ortamda oluşturacağı Fe kompleksleri önemlidir. Sulu ortamda Fe^{3+} ün oluşturduğu hidroksil kompleksleri ve bu komplekslerin oluşum sabitleri Tablo 3.5 ve Şekil 3.7 'de verilmiştir.

Tabloda gösterilen reaksiyonlardan da görüleceği gibi sudaki hidroksil iyonları elektrotlardan çözünmüş olan Fe^{3+} iyonları ile birleşerek ortamın pH değerine göre komplekslerin oluşumuna yol açacaktır [47].

Tablo.3.5 Fe^{3+} ve Fe^{2+} 'nın Hidroksi Kompleks Oluşum Sabitleri

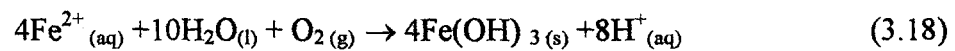
Reaksiyon	$\log K$
1. $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	-3.00
2. $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-6.40
3. $2\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$	-3.10
4. $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons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



Şekil 3.7 Sulu Ortamda Demir Kompleksleri ve pH İlişkisi

Demir anodun elektrolitik çözeltideki ürünleri düşük pH da anyonik $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ gibi türlerdir ki bunlar uygun pH değerlerinde önce $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'e ve sonuçta aşağıdaki reaksiyonlara göre $\text{Fe}_n(\text{OH})_{2n-3n}$ 'e polimerleşirler.

Anotta:



Katotta:



Bununla birlikte sulu ortamın pH değerine bağlı olarak $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ FeOH^{+2} türleri de bulunmaktadır

Elektrokoagülasyon işleminin net bir şekilde açıklanması oldukça zordur. Elektrokoagülasyondaki voltaj aralığı, temel elektrokimyasal çalışmalarda kullanılmamaktadır. Temel elektrokimyasal çalışmalarda sınırlayıcı tabaka tepkisinden etkilenmenin yanısıra, reaksiyonlar için 10-60 V arası bir voltaj gerekmektedir. Elektrokoagülasyonun verimi için gerekli aşırı gerilim (üst potansiyel) η_n , üç unsura bağlıdır [43]:

$$\eta_n = \eta_k + \eta_m + \eta_{IR} \quad (3.20)$$

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

$$\eta_{IR} = \frac{I \cdot d}{A \cdot K} \quad (3.21)$$

burada I: akım (Amper), d: elektrotlar arası mesafe, A: aktif elektrot yüzey alanı, K: özgül iletkenliktir (10^3mSm^{-1}). d azaltılarak, A ve K artırılır; akım direnç çarpımı diğer bir ifade ile voltaj $V = I \times R$ düşürülebilir. Sulu çözeltilerdeki bazı kimyasal ve fiziksel türlerin için bu durum ispatlanmıştır.

Çözelti ve ilgili ara yüzey reaksiyonları üzerine elektrik alan gradyanı etkileri ayrıntılı bir şekilde çalışılması gerekir. Çözelti faz ve ara yüzey reaksiyonları üzerine pH ve elektrokimyasal potansiyelin etkileri incelenmelidir. Ayrıca, elektrotlar üzerindeki çökeltinin açıklanma gereklidir.

Deneysel ve modelleme çalışmaları ile sabit ve denge durum sonuçları ortaya konulmalıdır. Ortamda oluşacak olası reaksiyonların kinetiği diğer proses parametreleri ile ilişkilendirilmelidir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1. Materyal

Bu çalışmada materyal olarak ticari olarak kullanılan reaktif bir boya çözeltisi (Remazol Red 3B) , polipropilen iplik üretimi ve boyaması yapan bir tekstil fabrikası atıksuyunun elektrokoagülasyonu ve elektrokoagülasyon sonrası atıksuyun sabit yataklı kolon adsorpsiyonu ile COD giderimi ele alınmıştır.

Deneylerde DyStar firmasından temin edilen reaktif tekstil boyası Remazol Red 3B kullanılmıştır. Tablo:4.1' de özellikleri gösterilmiştir.

Tablo 4.1. Remazol Red 3B' nin özellikleri

Parametre	
Colour index numarası	Reactive Red 23
Chromophore	Azo
Reaktif Anchor sistemi	Monochlorotriazine(MCT) ve vinylsulfone(VS)
Molarkütlesi (non-hydrolyzed dye)	984.2
Percentage of pure dye	63%
Su da çözünürlüğü 293 K (g/l)	70
Acute oral tototoxicity LD ₅₀ (mg/kg)	2000
Fish toxicity LC ₀ (mg/l)	>500
PH miktarı(10 g/l su da)	6
COD miktarı (mg/g)	540
BOD ₅ miktarı (mg/g)	<10
DOC miktarı (mg/g)	120

Deneylerde polipropilen iplik üretimi ve boyaması yapan bir tekstil fabrikası atıksuyu kullanılmıştır. Kullanılan bu atıksuya ait özellikler Tablo.4.2.' de gösterilmiştir.

Tablo:4.2.Deneylerde Kullanılan Tekstil atıksuyunun özellikleri

Parametre	Değeri
COD (mg/l)	3422
AKM (mg/l)	1112
TOK (mg/l)	900
PH	6.95
İletkenlik (μS/cm)	3990
Türbidite NTU	5700
Sıcaklık °C	30

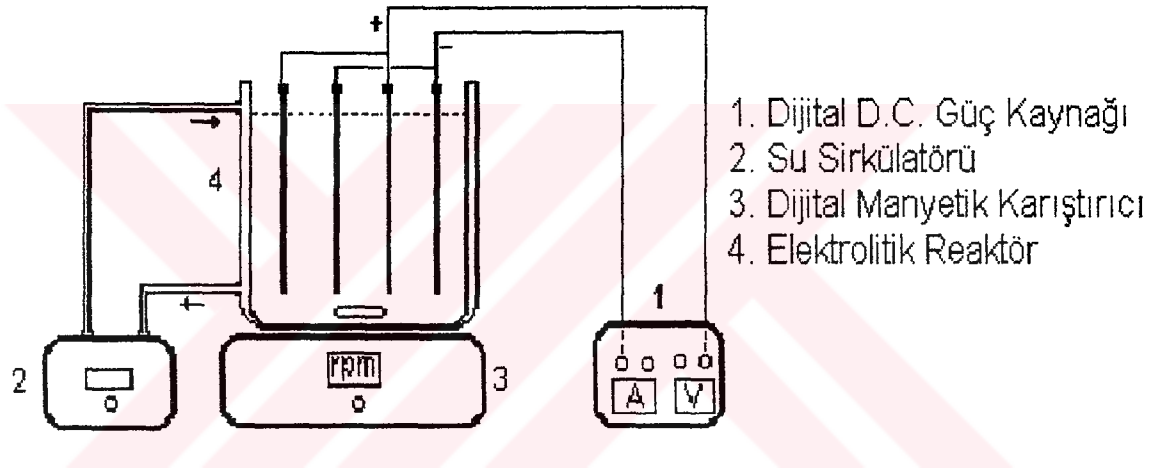
Deneylerde ayrıca TOPAZ DIŞ TİCARET A.Ş. 'den temin edilen ticari granül aktif karbon kullanılmıştır. Bu karbonlar; Srilanka-Nattandiya'da bulunan tesislerde Hindistan cevizi kabuklarından PRİME CARBONS LANKA(PVT) LİMİTED tarafından üretilmektedir. Bu ticari aktif karbonların üretimi, buhar aktifleştirme yöntemi ile yapılmaktadır. Üretimde kullanılan Hindistan Cevizi kabukları, meyvelerin etli ve lifli kısımlarından mekanik olarak ayrılmaktadır. Son derecede sert olan bu kabuklar pit denilen üstü açık kuyularda yanıcı bir madde ile doldurulup 500-600 °C sıcaklıklar arasında 24 saat boyunca yakılma işlemine tabi tutularak, karbonlaşma sonunda ağırlıklarından %60-75 kaybetmektedirler. Aktif karbonların üretildiği fırınlara bir uçtan hammadde girişi ve diğer taraftan ise 800-1100 °C arasında sıcak buhar girişi söz konusu olup, belli bir sürede aktifleştirme işlemiyle aktif karbon üretilmektedir. Hindistan cevizi kabuğundan elde edilen aktif karbonlar özel bir yürüyen merdiven vasıtasıyla bir kuleye çıkarılarak bir elek üzerine dökülmektedir. Bu elek devamlı ileri geri hareket ederek, iyi yanmamış kabukları ve kumları iki yana dökülmektedir. Daha sonra, ikinci bir elek üzerine gelen karbonlaşan hammadde boyutlarına ayrılarak ambalajlanmaktadır. Granül Hindistan cevizinin aktive edilmeden önce yüzey alanı $1\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ iken, aktive edildikten sonra ise yüzey alanı $1000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ olduğu tespit edilmiştir. Hindistan cevizinin diğer kömürleştirilen maddelerden farkı daha büyük gözenek genişliğine sahip olmasıdır. Karbonlaştırılmış hindistancevizi kabuğu %70-75 sabit karbon içermektedir. Kullanılan Ticari Karbonun özellikleri Tablo 4.1 'de verilmiştir.

Tablo 4.3. Kullanılan Ticari Aktif Karbon 'un Özellikleri

Parametreler	Birim	Değeri	Metod
Sertlik	%	99	ASTM D 3802
Yoğunluk	g cm^{-3}	0.50	ASTM D 2854
pH sıvı özü	-	9-10	ASTM D 3838
Yanma derecesi	Kalori	350	ASTM D 3466
Kül	%	% 2 maximum	ASTM D 2866
İodin değeri	mg g^{-1}	900 minimum	AWWA B 604
İç yüzey	$\text{m}^2\text{ g}^{-1}$	900-1050	BET N ₂
Gözenek hacmi	$\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$	0.90	-
Yarı klor arıtma değeri	cm^3	6.50	-
Gözenek büyüklüğü	cm^2	-	-
Hacim yoğunluğu	g cm^{-3}	0.54-0.57	-

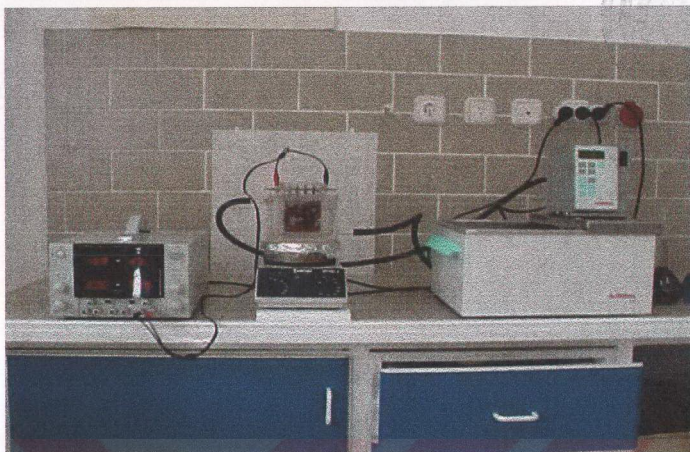
4.2. Deney Düzeneği

Elektrokoagülasyon deneyleri Şekil.4.1.' de gösterilen deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Akım ve voltaj kontrolü dijital bir güç kaynağı ile sağlanmıştır. (Topward Dual-Tracking DC Power Supply model, 0-30V, 0-6A). Reaktördeki sıcaklık kontrolü bir sabit sıcaklık su sirkülatörü ile sağlanmıştır (Julabo 13 Tip: MP-BRUE/PU Germany model)

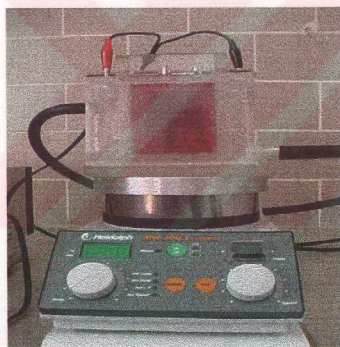


Şekil:4.1. Deney Düzeneğinin Şematik Diyagramı.

Karıştırma manyetik karıştırıcı ile sağlanmıştır (Heidhop 3600.model). Çift cidarlı elektrolitik reaktör plexiglass' tan yapılmış, 65 x 65 x 100 mm boyutlarında ve 250 ml elektrolit almaktadır. Elektrolitik reaktörde 2 anot 2 katot olmak üzere toplam 4 adet monopolar paralel bağlı elektrotlar kullanılmıştır. Elektrotlar 11 mm aralıklarla yerleştirilmiş ve tamamen elektrolite batmış durumdadır. Elektrot materyali olarak 40 x 50 x 3 mm boyutlarında, 70 cm² aktif yüzey alanına sahip demir plakalar kullanılmıştır. Bileşimi; %99.5 Fe, %0.25 Silis ve %0.25 Cr içermektedir.

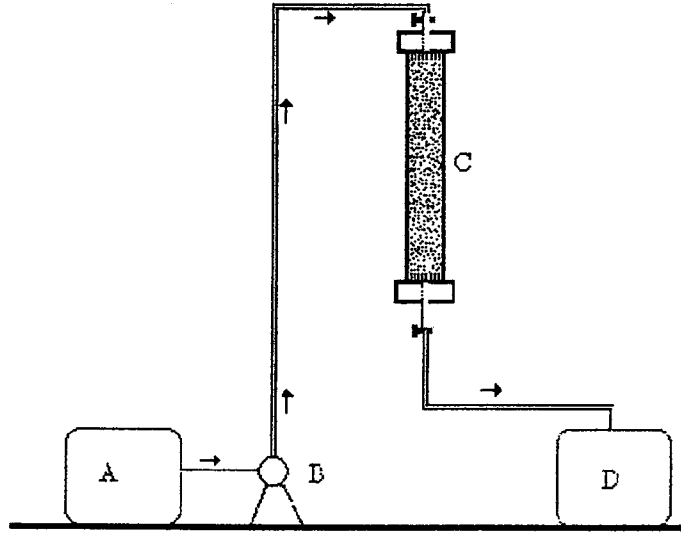


Şekil 4.2. Deney Düzenegi Resmi



Şekil 4.3. Elektrokoagülör ve Mağnetik Karıştırıcı

Sabit yataklı adsorbsiyon deneylerinde Şekil.4.2.' de gösterilen deney düzeneginde Tekstil atıksuyu kolona aşağıdan yukarıya doğru farklı debilerde bir peristaltik pompa ile yapılmıştır. Pyrex camdan yapılmış, iç çapı: 20.5 mm, dış çapı: 22.5 mm ve uzunluğu 25cm olan bir cam kolon kullanılmıştır.



A: Besleme tankı
B: Peristaltik pompa
C: Aktif Karbon Kolonu
D: Toplama Tankı

Şekil.4.4. Sabit Kolon Adsorpsiyon Deneylerine Ait Deney Düzenegi

4.3. Deneysel Prosedür

Elektrotlar Elektrokoagülasyon hücresine yerleştirildikten sonra hücreye 250 ml. elektrolit (boya çözeltisi veya tekstil atıksuyu) ilave edilmiştir. Güç kaynağında deney için istenen akım ayarlaması yapıldıktan sonra reaktöre güç verilmiştir. Deney sonunda demir floklar ve bunlara adsorblanmış kirleticiler oluşan hidrojen gazıyla reaktörün üst kısımlarına yüzdürülmüştür. Böylece reaktörün üst kısımlarında yüzen bir çamur tabakası oluşurken alt kısımlarda arıtılmış su bulunmaktadır. Buradan alınan numune kaba filtrede süzölmeye bırakılmıştır. Süzölmüş numune gerekli analizler yapılmak üzere uygun bir kaba alınmıştır.

Her deneyden önce elektrotlar temizlenmiş, yağları gidermek için elektrot yüzeyleri aseton ile yıkandıktan sonra deney süresince elektrot yüzeyinde biriken kirleri ve pasları gidermek için, elektrotlar, önceden hazırlanan temizleme çözeltisinde 5. dakika bekletilmiştir. Temizleme çözeltisi %35' lik 100 ml HCl ve % 2.8 'lik 200 ml hekzametilen tetramin ((CH₂)₆N₄) çözeltisinden oluşmaktadır.[19]

Ayrıca deney sırasında tükenen anot ve katot miktarını hesaplamak için, elektrotlar deneyden önce ve sonra hassas terazide tartılmıştır. Elektrokoagülasyon deneylerinde arıtma verimine pH, elektrolitin iletkenliği, akım yoğunluğu, elektrokoagülasyon süresi, boya çözeltisi için başlangıç boya konsantrasyonu gibi parametrelerin etkisini araştırmak için gerekli düzenlemeler yapılmıştır. pH ayarlaması için 0.1 M HCl veya 0.1 M NaOH çözeltileri kullanılarak başlangıç pH ayarlaması yapılmıştır. İletkenlik ayarlaması NaCl veya destile su kullanılarak yapılmıştır.

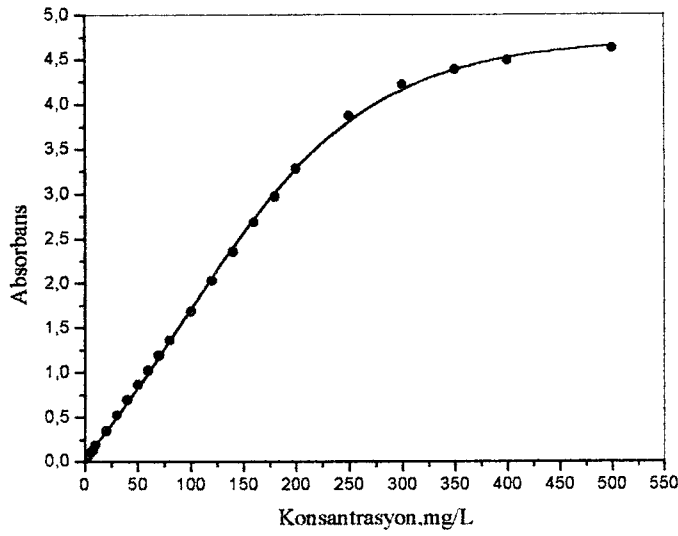
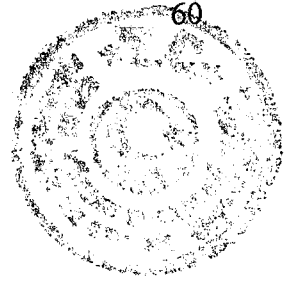
Kolon adsorbsiyon deneylerinde ise elektrokoagülasyon prosesinden çıkan tekstil atıksuyu ,üstten besleme ile 10ml/dak.sabit debi ile 2.5-5-10 cm yüksekliğindeki kolondan daha sonra da 2.5cm yüksekliğindeki sabit kolon yatağından 5-10-15ml/dak.değişken debilerle geçirilmiştir.Kolon çıkış atıksuyu 50ml' lik cam measure ile alınmış,adi filtre kağıdından süzülme işlemi yapıldıktan sonra COD analizi yapılmak üzere tüplere konulmuştur.

4.4. Analitik Metod

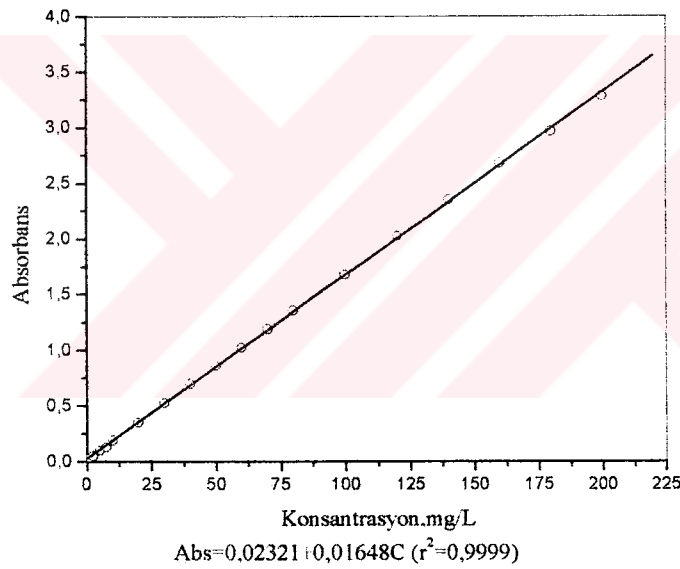
4.4.1. Boya Konsantrasyonunu Belirlenmesi

Boya çözeltisi için renk giderimi araştırılmıştır. Destile su kullanılarak hazırlanan 250 mg/l Remazol Red 3B çözeltisi için Unicam UV marka spektrofotometrede 400-700 nm. dalga boyu arasında absorbans değerleri okunmuştur. Absorbansın maksimum olduğu dalga boyu λ_{max} 525 nm. bulunmuştur. Bu dalga boyunda 10-250 mg/l arasında değişik konsantrasyonlarda absorbans değerleri okunarak, konsantrasyon-absorbans kalibrasyon eğrileri çizilmiştir. Boyanın kendi pH değeri olan 6 için yapılan bu işlem daha sonra pH 3 ve pH 9 için tekrarlanmış ve herbir pH için maksimum dalga boyunda bir değişiklik olmamış λ_{max} 525 nm. olarak gerçekleşmiş, kalibrasyon eğrileri arasındaki fark ise ihmal edilebilecek seviyede olmuştur.

Şekil.4.3. ve Şekil.4.4 de absorbans-konsantrasyon kalibrasyon eğrileri gösterilmektedir.



Şekil.4.3.



Şekil.4.4. Absorbans-Konsantrasyon Kalibrasyon ($Abs = 0.02321 + 0.01648 C$; $r^2 = 0.998$)

Deneylerden önce ve sonra absorbans değerleri ölçülerek denklemde yerine konmuş, başlangıç boya konsantrasyonu C_0 ve sonuç boya konsantrasyon C elde edilmiştir.

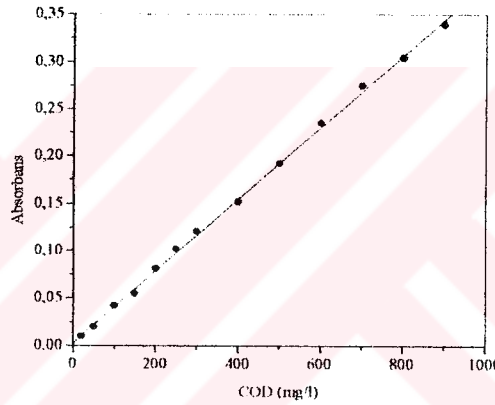
Bu iki değer arasındaki fark esas alınarak renk giderme verimi, R_R

$$R_R = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (4.1)$$

denkleminde hesaplanmıştır.

4.4.2. Tekstil Atıksuyunda COD ve Türbidite Ölçümleri

Tekstil atıksuyu için COD ve bulanıklık giderimi ve sabit yataklı kolon adsorpsiyonu ile COD giderimi araştırılmıştır. COD ölçümleri standart metodlardan metod 5220 D. Kapalı reflux kolorimetrik metoda göre yapılmıştır. Bunu için hazırlanan potasyum hidrojen fitalat standart çözeltisinden 20-900 mg O₂/l COD aralığına düşecek çeşitli konsantrasyonlarda numuneler alınıp önceden hazırlanan gümüşlü sülfirik asit reaktifi ve dikromat çözeltisine ilave edilerek geri soğutucuda bekletildikten sonra alınarak spektrofotometrede 600nm. dalga boyunda absorbans değerleri ölçülmüştür. [48] COD ölçümleri için gerekli olan absorbans-COD kalibrasyon eğrisi ve bunun denklemi elde edildi. Şekil.4.5. de absorbans-COD kalibrasyon eğrisi gösterilmektedir.



Şekil.4.5. Absorbans-COD kalibrasyon eğrisi $Abs = 0.00348 + 3.7883 \cdot 10^{-4} COD$

Deneylerden sonra COD absorbans değerleri ölçülerek denklemde yerine konmuş, başlangıç COD konsantrasyonu ile arasındaki fark esas alınarak COD giderme verimi, R_{COD}

$$R_{COD} = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (4.2)$$

denklemleriyle hesaplanmıştır.

Türbidite ölçümleri standart metodlardan 2130 spektrofotometrik metoda göre yapıldı. Başlangıç türbidite değeri ile son değer arasındaki fark esas alınarak türbidite giderme verimi, R_T

$$R_T = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (4.3)$$

denklemleriyle hesaplanmıştır.

4.4.3. Hesaplamalar

Akım Yoğunluğu:

$$J = \frac{I}{A} \quad (4.4)$$

Burada; J: Akım yoğunluğu, mA/cm², I: Akım şiddeti, mAmper, A: Aktif anot yüzey alanı, cm²

Akım Verimi:

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

$$m = \frac{I \cdot t}{n \cdot F} \quad (4.5)$$

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

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

$$w_{ATe} = m \cdot MA \quad MA: \text{Molekül ağırlığı (demir için 55.84 g)}$$

$$E = \frac{w_A}{w_{ATe}} \quad (4.6)$$

Burada; E: Akım verimi, w_A: Pratikte anot elektrottaki çözünme miktarı (g)

Toplam çözünen alüminyum miktarı, w_T

$$w_T = w_A + w_K \quad w_K: \text{pratikte katot elektrottaki çözünme miktarı (g)}$$

Enerji Tüketimi:

Harcanan elektrik enerjisini Wh cinsinden hesaplırsak,

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

Burada; E: Elektrik enerjisi (Wh) ,V: volt, I: akım şiddeti (A), t. zaman (saat)

Faraday/m³

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

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

Bu çalışmanın tartışma ve sonuç kısmındaki ilgili grafiklerin ve korelasyonların hesaplamalarında Orgin 6.0 programları kullanılmıştır



5.TARTIŞMA ve SONUÇ

5.1. Reaktif Boyanın Elektrokoagülasyon Yöntemi İle Arıtımı

5.1.1 Reaktif Boyanın ElektrokoagülasyonYöntemi İle Arıtımı Üzerine pH' nin Etkisi

Giriş pH'sının renk giderme verimine etkisini incelemek amacıyla boya çözeltisinin pH'sı 0,1M NaOH ve HCl çözeltileri kullanılarak gerekli seviyelere ayarlanmış,deneyler sonucunda çıkış pH' leri ölçülmüştür.Sonuçlar Tablo.5.1' de gösterilmiştir.

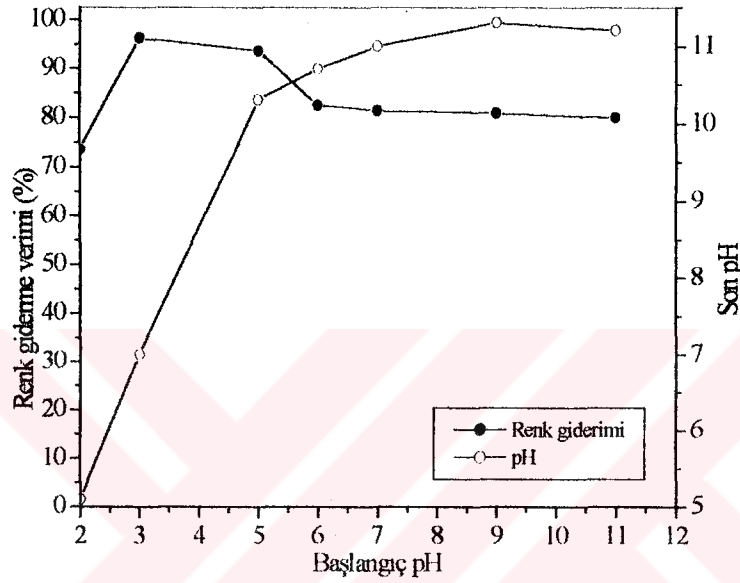
Tablo.5.1. Çeşitli pH' lerdeki Deney Şartları ve Sonuçları

pH	2	3	5	6	7	9	11
Akım, A	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70
Voltaj, V	7.4	8.8	7.5	7.8	7.5	7.7	7.8
İletkenlik, $\mu\text{S}/\text{cm}$	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500
Akım yoğunluğu, mA/cm^2	10	10	10	10	10	10	10
Süre, dak.	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
Karıştırma, r.p.m	200	200	200	200	200	200	200
PH	2.0-5.1	3.1-7.0	5.0-10.3	6.0-10.7	7.0-11.0	9.1-11.3	11.1-11.2
Akım verimliliği (%)	167	170	169	166	172	164	161
Toplam çözünen Fe miktarı, g	0.102	0.104	0.103	0.101	0.105	0.100	0.098
Anodik	0.102	0.104	0.103	0.101	0.105	0.100	0.098
Katodik	0	0	0	0	0	0	0
1 m ³ Atıksu için harcanan Fe., g	408	416	412	404	420	400	392
Enerji tüketimi, Wh	0.65	0.77	0.66	0.68	0.66	0.67	0.68
Faraday (F / m ³)	13.06	13.06	13.06	13.06	13.06	13.06	13.06
KWh / kg Boya	3.54	3.20	2.82	3.30	3.24	3.34	3.40
Renk giderme verimi (%)	73.51	96.22	93.58	82.44	81.34	80.82	80.01

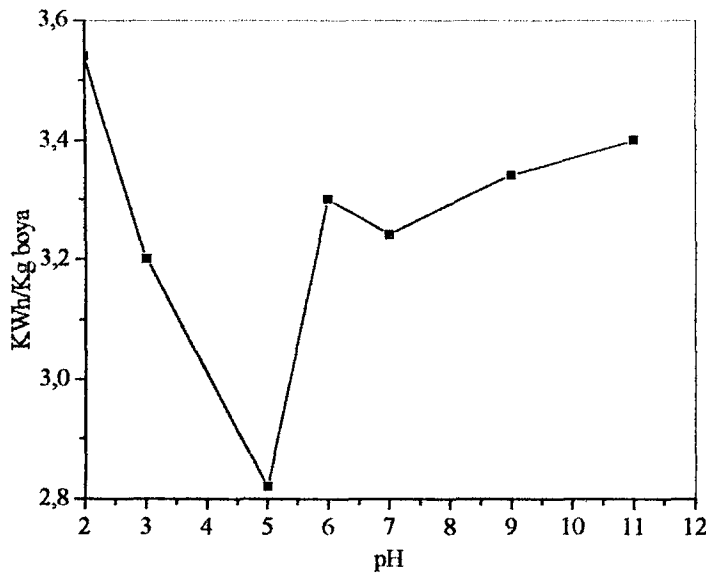
Tablodan da görüleceği üzere giriş pH' sının 3 olduğu durumda renk giderme veriminin en yüksek düzeyde %96,22' ye kadar çıktığı, aksine giriş pH' sının 2 olduğu durumda renk giderme veriminin %73,51 ile en düşük olduğu görülmektedir, pH 'nın 6-11 aralığındaki çeşitli değerlerinde yapılan denemelerde ise renk giderme veriminin %82,44-80,01 oranında gerçekleştiği,verimin fazlaca değişmediği görülmektedir.Eşit akım şiddeti, eşit süre ve eşit çözelti iletkenliğinde yapılan pH deneylerinde her bir deney için enerji tüketimi ortalama 2,6 kWh/m³ olarak gerçekleşmiştir. pH' ın renk giderme verimine etkisinden

dolayı, kg boya giderimi için enerji tüketimi de 3-3,5 kWh/kg boya aralığında değişmektedir

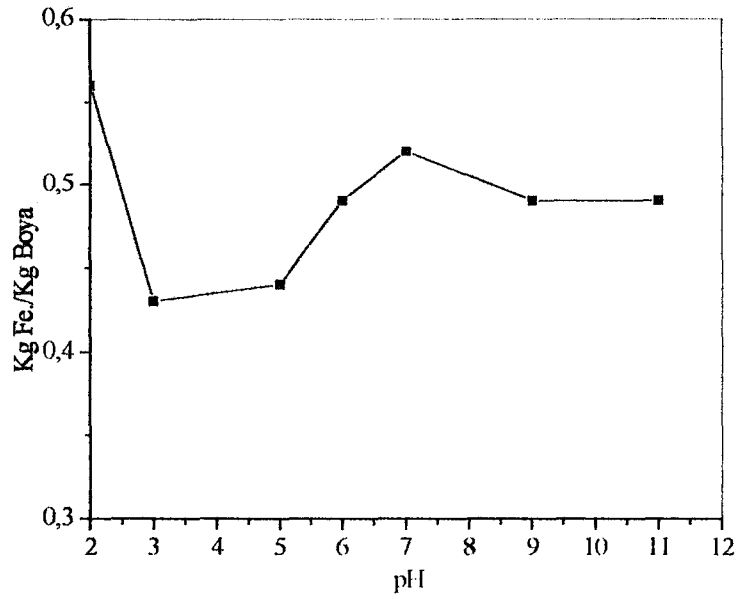
Sonuçları gösterir şekiller aşağıda sıralanmıştır. Şekillerde pH'nin sırasıyla; renk giderme verimine etkisi, kg boya çözeltisi için gerekli olan enerji tüketimi ile kg boya başına gerekli olan demir sarfiyatı gösterilmiştir.



Şekil.5.1. pH'nin Renk Giderme Verimine Etkisi



Şekil.5.2. pH'nin Enerji Tüketimine Etkisi

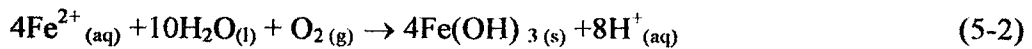


Şekil.5.3. pH'nin Boya Giderimi İçin Harcanan Demir Miktarına Etkisi

Elektrokimyasal arıtım sistemlerinde, Fe^{+2} ve Fe^{+3} oksidasyonu ile $\text{Fe}(\text{OH})_n$ üretilir. Aşağıda gösterilen her iki mekanizma da demir hidroksitin $\text{Fe}(\text{OH})_n$ üretimi için önemlidir [43].

Mekanizma 1:

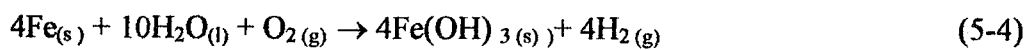
Anotta;



Katotta;



Toplamda ;

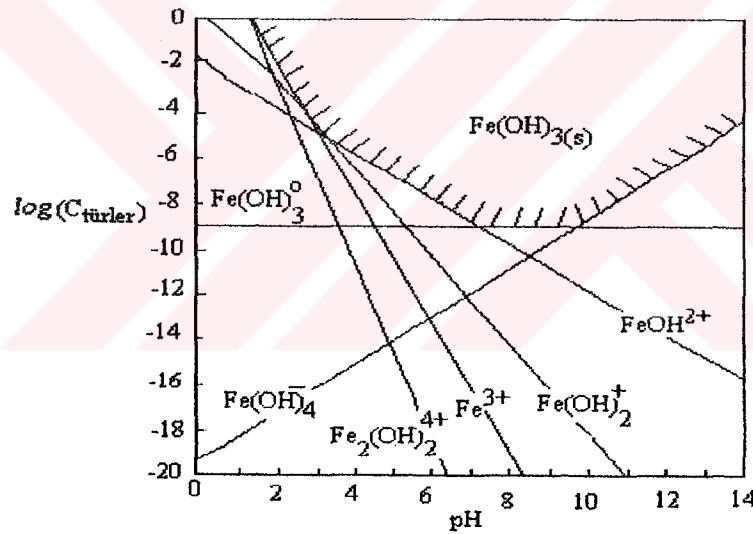


Mekanizma II:

Anotta;**Katotta;****Toplamda;**

Demir elektrot kullanılan elektrokoagülasyon proseslerinde kirleticilerin yük dengesinin bozunma mekanizması ,çeşitli pH' lerdeki demir komplekslerinin meydana gelişi sonucunda oluşur.Yük dengesi bozunan kirleticiler Demir hidroksit türleri ile çökelti meydana getirirler [43-47].

Fe(III) hidroksitin çözünürlük diyagramı Şekil 5.4 'de verilmiştir.



Şekil 5.4. Demir(III) Hidroksitin Çözünürlük Diyagramı

Bu şekilde pH =7-10 aralığının üzerinde meydana gelen minimum $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'ün çözünürlüğünü belirtilmektedir, denge durumunda çözünen demir konsantrasyonu yaklaşık 10^{-9} mol/l 'dir.

Fe^{3+} ve Fe^{2+} 'nın hidroksil kompleks oluşum sabitleri Tablo.5.2 'de verilmiştir.Tabloda gösterilen reaksiyonlardan da görüleceği gibi hidrojen iyonları, oluşan metal hidroksil kompleksleri esnasında serbest bırakılmaktadır

(metal hidroksil kompleks oluşum reaksiyonları gibi görülmektedir ve çözültiden hidroksil iyonları uzaklaştırılır).

Tablo.5.2 Sıfır İyonik Kuvvet ve 25°C 'de; Fe^{3+} ve Fe^{2+} 'nın Hidroksil Kompleks Oluşum Sabitleri

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

Tablo.5.3 25 °C'de Fe^{3+} ve Fe^{2+} 'nın Çözünürlük Çarpım Sabitleri:

Reaksiyon	$\log K_s$
2. $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{OH}^-(\text{aq})$	-37.5
3. $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-15.1

Az çözünen bir tuzun çözünürlüğü üzerine metal hidroksil kompleks oluşum etkisi $\log(\text{türler})$ -pH arasındaki ilişkide görülebilir. Bunun için $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ - H_2O sistemlerinde eğri eşitliklerinin çıkarılması aşağıda gösterilmiştir. Bunun için Tablo. 5.2. ve Tablo 5.3. 'deki veriler kullanılarak; elde edilen doğru eşitlikleri ile oluşturulan diyagramlar geliştirilmiştir.

$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ - H_2O sistemi:

$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ - H_2O sistemi için aşağıdaki sonuç eşitlikleri elde edilir. Bu eşitliklerden elde edilen diyagram Şekil 5.4 'de gösterilmiştir:

$$1. \log[\text{Fe}^{3+}] = 4.5 - 3\text{pH} \quad (5-9)$$

$$2. \log[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] = 1.5 - 2\text{pH} \quad (5-10)$$

$$3. \log[\text{Fe}(\text{OH})_2^+] = -1.9 - \text{pH} \quad (5-11)$$

$$4. \log[\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}] = 5.9 - 4\text{pH} \quad (5-12)$$

Yüksek pH'larda (alkali ortamda) Fe(OH)_6^+ ve Fe(OH)_4^+ iyonları da bulunabilir. Tüm bu demir hidroksit türleri içinde çökebilen, flok oluşumunda ve kirleticileri absorbe etmekte etkili olan tür Fe(OH)_3 olup, en kararlı olduğu pH 8-8,5 aralığında en iyi giderme verimlerinin elde edildiği bilinmektedir.

5.1.2 Reaktif Boyanın Elektrokoagülasyon Yöntemi İle Arıtımı Üzerine Akım Yoğunluğunun Etkisi

Akım yoğunluğunun renk giderme verimi üzerine etkisini incelemek amacıyla elektrokoagülatöre 5-15 mA/cm² aralığında çeşitli akım yoğunlukları uygulanmıştır. Sonuçlar Tablo.5.4. gösterilmiştir.

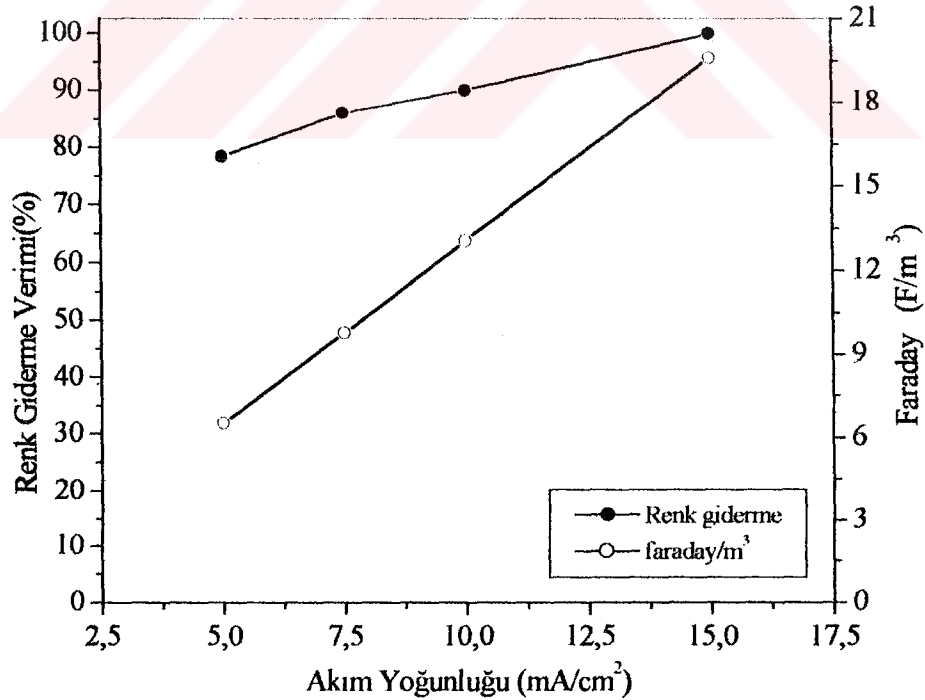
Tablo.5.4. Çeşitli Akım Yoğunluklarındaki Deney Şartları ve Sonuçları

Akım yoğunluğu, mA/cm ²	5	7.5	10	15
Akım, A	0.35	0.53	0.70	1.05
Voltaj, V	3.0	3.8	4.7	6.3
İletkenlik, $\mu\text{S/cm}$	3000	3000	3000	3000
Süre, dak.	7.5	7.5	7.5	7.5
Karıştırma, r.p.m	200	200	200	200
PH	6.0-6.7	6.0-8.8	6.0-9.97	6.0-11.2
Akım verimliliği (%)	214	139	166	156
Toplam çözünen Fe miktarı, g	0.065	0.064	0.101	0.141
Anodik	0.065	0.064	0.101	0.141
Katodik	0	0	0	0
1 m ³ Atıksu için harcanan Fe.,g	260	256	404	564
Enerji tüketimi, Wh	0.13	0.25	0.41	0.83
Faraday (F / m ³)	6.53	9.80	13.06	19.60
KWh / kg Boya	0.66	1.16	1.82	3.32
Renk giderme verimi (%)	78.46	86.05	90.05	99.82

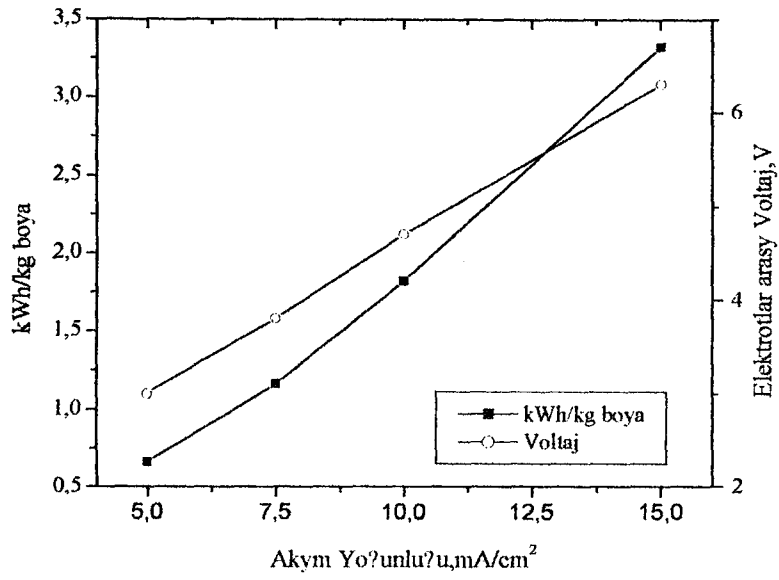
Tablodan da anlaşılacağı üzere akım yoğunluğu ile birlikte renk giderme veriminin arttığı görülmektedir. Akım yoğunluğunun 10 mA/cm² olması durumunda verimin %90,05 , 15 mA/cm² olması durumunda ise giderme veriminin %99,82' lere ulaştığı görülmektedir. Enerji ve demir tüketimi de göz önünde bulundurularak akım yoğunluğu 10 mA/cm² olarak alınmış ve diğer deneylerin tümü bu akım yoğunluğu ile yapılmıştır..

Eşit çözelti iletkenliği, eşit süre ve farklı akım yoğunluklarında yapılan akım yoğunluğu deneylerinde, akım yoğunluğundaki artışla birlikte elektrotlar arasındaki potansiyel farkta artmaktadır dolayısıyla her bir deney için enerji tüketimi de ayrı olmuştur. Akım yoğunluğunun $5-15 \text{ mA/cm}^2$ aralığında değişmesiyle elektrotlar arası potansiyel fark $3,0'$ den $6,3 \text{ V}'$ ye çıkmıştır. Enerji tüketimi ise $0,13'$ den $0,83 \text{ Wh}'$ ye kadar çıkmıştır. Akım yoğunluğunun enerji tüketimine direkt etkisi olduğu gibi elektrotlar arası potansiyel farkı da arttırdığından endirekt etkide yapmaktadır. Bunun yanında akım yoğunluğunun renk giderme verimine etkisinden dolayı kg boya giderimi için ,enerji tüketimi $0,66 \text{ kWh/ kg boya}$ dan $3,32 \text{ kWh/ kg boya}$ ya kadar çıkmaktadır.

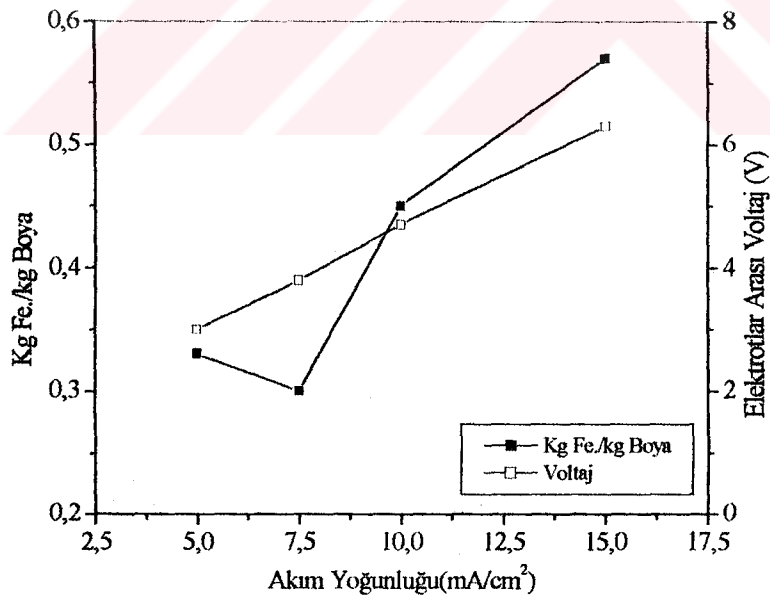
Sonuçları gösterir şekiller aşağıda sıralanmıştır. Şekillerde akım yoğunluğunun sırasıyla, renk giderimine olan etkisi , m^3 boya çözeltisi başına gerekli olan enerji tüketimi ile bir kg boya başına gerekli olan enerji sarfiyatı gösterilmiştir.



Şekil.5.6. Akım Yoğunluğunun Renk Giderimi Üzerine Etkisi



Şekil.5.7 Akım Yoğunluğunun Enerji Tüketimine Etkisi



Şekil.5.8.A. Yoğunluğunun Boya Giderimi İçin Harcanan Demir Miktarına Etkisi

5.1.3.Reaktif Boyanın Elektrokoagülasyon İle Arıtımı Üzerine Zamanın Etkisi

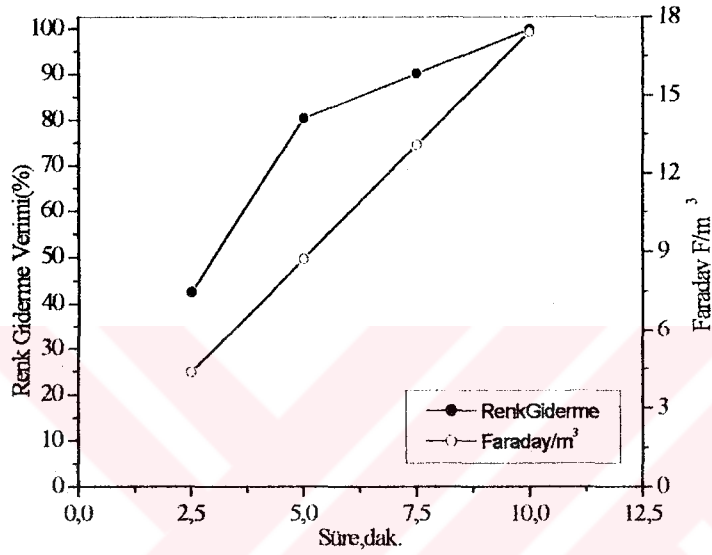
Elektrokoagülasyon süresinin renk giderme verimine etkisini incelemek amacıyla 2,5-10dak.arasında çeşitli sürelerde deneyler yapılmıştır Deney şartları ve sonuçları Tablo.5.5.' de gösterilmiştir.

Tablo.5.5.Çeşitli Zamanlardaki Deney Şartları ve Sonuçları

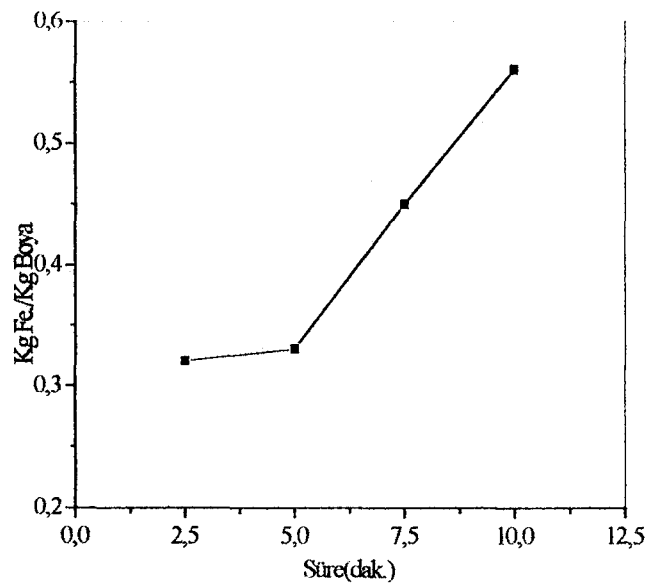
ZAMAN, dk.	2.5	5	7.5	10
Akım, A	0.70	0.70	0.70	0.70
Voltaj, V	4.8	4.7	4.7	4.7
İletkenlik, $\mu\text{s/cm}$	3000	3000	3000	3000
Akım yoğunluğu, mA/cm^2	10	10	10	10
Karıştırma, r.p.m	200	200	200	200
Süre, dak.	2.5	5	7.5	10
pH	6.0-6.7	6.0-7.45	6.0-9.97	6.0-10.87
Akım verimliliği (%)	169	165	168	173
Toplam çözünen Fe miktarı, g	0.034	0.067	0.102	0.140
Anodik	0.034	0.067	0.102	0.140
Katodik	0	0	0	0
1 m ³ Atıksu için harcanan Fe., g	136	268	408	560
Enerji tüketimi, Wh	0.14	0.27	0.41	0.55
Faraday (F / m ³)	4.35	8.70	13.06	17.41
KWh / kg Boya	1.32	1.34	1.82	2.20
Renk giderme verimi (%)	42.47	80.31	90.05	99.74

Elde edilen sonuçlardan anlaşılaçağı üzere 2,5-7,5dak arasında renk giderme veriminin hızla arttığı,bu artışın 10.dakikada %99,74' le en üst seviye ulaştığı görülmektedir.Eşit çözelti iletkenliği,eşit akım yoğunluğu ve farklı sürelerde yapılan zaman deneylerinde ,süredeki artışa bağlı olarak ,her bir deney için enerji tüketimi farklı gerçekleşmiştir.Zaman 2,5-10dak.'ya değışırken enerji tüketimi 0,56' dan 2,2 kWh/m³ e artmıştır.Zaman enerji tüketimini direkt olarak etkilemektedir.Bunun yanı sıra renk giderme verimine olan etkisinden dolayı kg boya giderimi için enerji tüketimi 1,32 kWh/kg boya dan 2,2 kWh/kg boya ya çıkmıştır.Enerji tüketimi ve demir tüketimi göz önünde bulundurularak optimum süre 7,5dak olarak alınabilir.Buda %90,05'lik renk giderimi için 1,64 kWh/m³ enerji tüketimi ve kg boya giderimi için 1,82 kWh/kg boya değerlerine denk gelir.

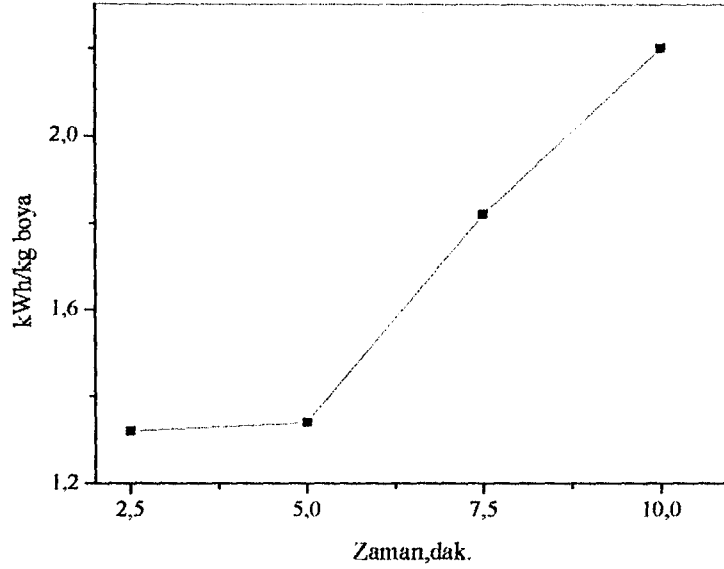
Sonuçları gösterir şekiller aşağıda sıralanmıştır. Şekillerde elektrokoagülasyon süresinin sırasıyla; renk giderimine olan etkisi, m^3 boya çözeltisi başına gerekli olan enerji tüketimi ile bir kg boya başına gerekli olan enerji sarfıyatı gösterilmiştir.



Şekil.5.9. Sürenin Renk Giderme Verimine Etkisi



Şekil.5.10. Sürenin Boya Giderimi İçin Harcanan Demir Miktarına Etkisi



Şekil.5.11.Sürenin Enerji Tüketimine Etkisi

5.1.4.Reaktif Boyanın Elektrokoagülasyon İle Arıtımı Üzerine Konsantrasyonunun Etkisi

Boya konsantrasyonunun renk giderme verimine etkisini incelemek amacıyla 500-4000 mg/L arasındaki çeşitli konsantrasyonlarda deneyler yapılmış olup,sonuçları gösterir tablo aşağıda verilmiştir.

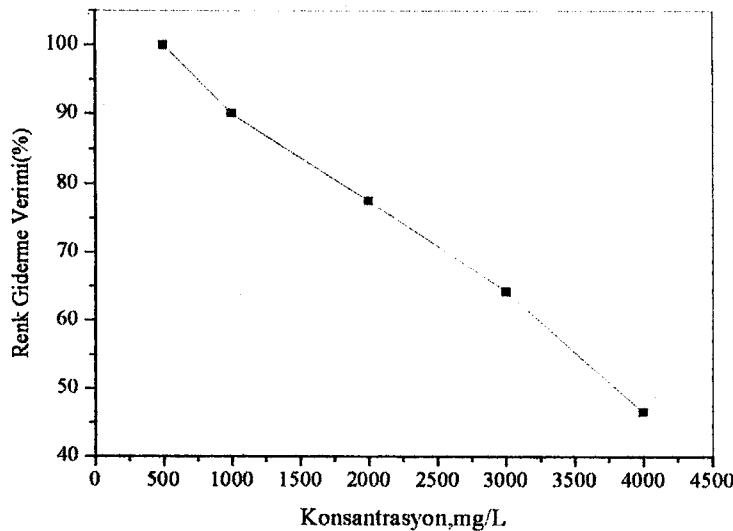
Tablo.5.6.Konsantrasyon Deney Şartları ve Sonuçları

Konsantrasyonun (mg/l)	500	1000	2000	3000	4000
Akım, A	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70
Voltaj, V	4.7	4.6	4.5	4.3	4.0
Akım yoğunluğu, mA/cm ²	10	10	10	10	10
Süre, dak.	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
Karıştırma, r.p.m	200	200	200	200	200
pH	6.0-10,20	6.0-9.9	6.0-7.75	6.0-7.52	6.0-7.28
Akım verimliliği (%)	172	178	177	168	165
Teorik	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
Anodik	0.103	0.107	0.106	0.101	0.099
Katodik	0	0	0	0	0
Toplam çözünen Fe miktarı, g	0.103	0.107	0.106	0.101	0.099
1 m ³ Atıksu için harcanan Fe.,g	412	428	424	404	396
Enerji tüketimi, Wh	0.41	0.40	0.39	0.38	0.35
Faraday (F / m ³)	13.06	13.06	13.06	13.06	13.06
Kg Fe / kg boya	0.82	0.46	0.27	0.21	0.21
KWh / kg Boya	3.28	1.78	1.01	0.79	0.75
Renk giderme verimi (%)	99.98	90.1	77.48	64.2	46.57

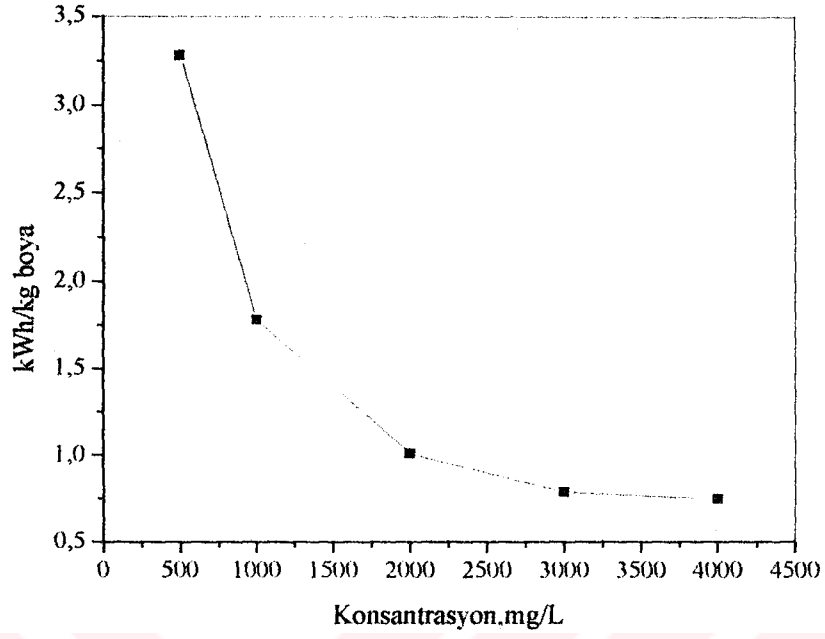
Elde edilen sonuçlara göre, 500 mg/L konsantrasyonda %99,98'lik bir verimin sağlandığı görülmektedir. 2000mg/L' de giderme veriminin hızla düşüşe geçmeye başladığı ve %77,48' e kadar gerilediği ve bu konsantrasyonun üzerindeki diğer konsantrasyonlarda da düşüşün devam ettiği görülmektedir. Genel bir ifadeyle sabit elektrokoagülasyon şartlarında renk giderme verimi boya konsantrasyonu arttıkça düşmektedir. Boya konsantrasyonu arttırıldığı zaman, boyanın koagülasyonu için gerekli koagülant türlerinin miktarı da arttırılmalıdır [46]. Oluşturulan elektrokoagülasyon şartlarının 1000mg/L için yeterli olduğu diğer konsantrasyon değerlerinde bunun sağlanmadığı görülmektedir.

Eşit akım şiddeti, eşit süre ve eşit çözelti iletkenliğinde yapılan boya konsantrasyon deneylerinde her bir deney için ortalama enerji tüketimi 1,6-1,4kWh/m³ arasında değişmektedir. Boya konsantrasyonunun renk giderme verimine olan etkisinden dolayı, kg boya giderimi için enerji tüketimi 3,28 den 0,75kWh/kg boya ya kadar değişmektedir.

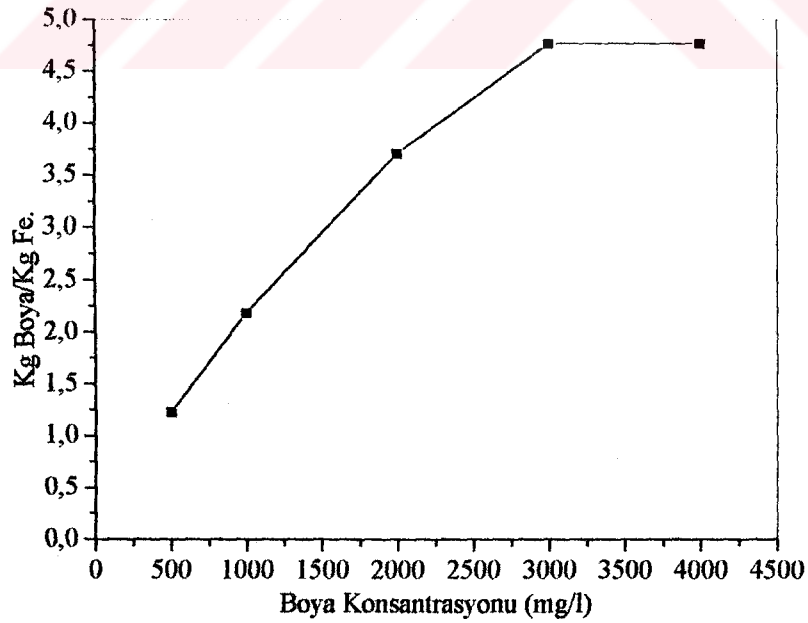
Sonuçları *gösterir şekiller aşağıda sıralanmıştır. Şekillerde boya konsantrasyonunun sırasıyla; renk giderme verimine olan etkisi ,kg boya çözeltisi başına gerekli olan enerji tüketimi ile kg boya başına gerekli olan demir sarfıyatı gösterilmiştir.



Şekil.5.12. Konsantrasyonun Renk Giderme Verimine Etkisi



Şekil.5.13.Konsantrasyonun Enerji Tüketimine Etkisi



Şekil.5.14.Konsantrasyonun Boya Giderimi İçin Harcanan Demir Miktarına Etkisi

5.1.5.Reaktif Boyanın Elektrokoagülasyon İle Arıtımı Üzerine İletkenliğin Etkisi

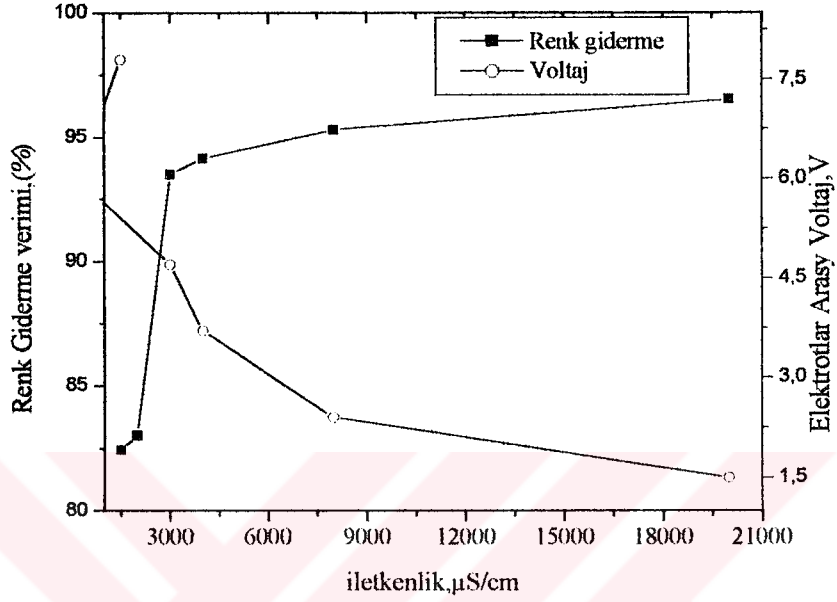
Arıtmada çözelti iletkenliği elektrokimyasal prosesler için önemli bir faktördür.Çünkü bu prosesler elektrot yüzeyinden çözeltiye ve çözelti içinde heterojen transfer reaksiyonlarına dayanır [7].Çözelti iletkenliğinin renk giderme verimine etkisini incelemek amacıyla boya çözeltisinin iletkenliği NaCl elektroliti ilave edilerek 1500-20000 $\mu\text{S/cm}$ aralığında çeşitli seviyelere getirilmiş olup sonuçlar Tablo.5.7. gösterilmiştir.

Tablo.5.7.Çeşitli İletkenliklerde Deney Şartları ve Sonuçları

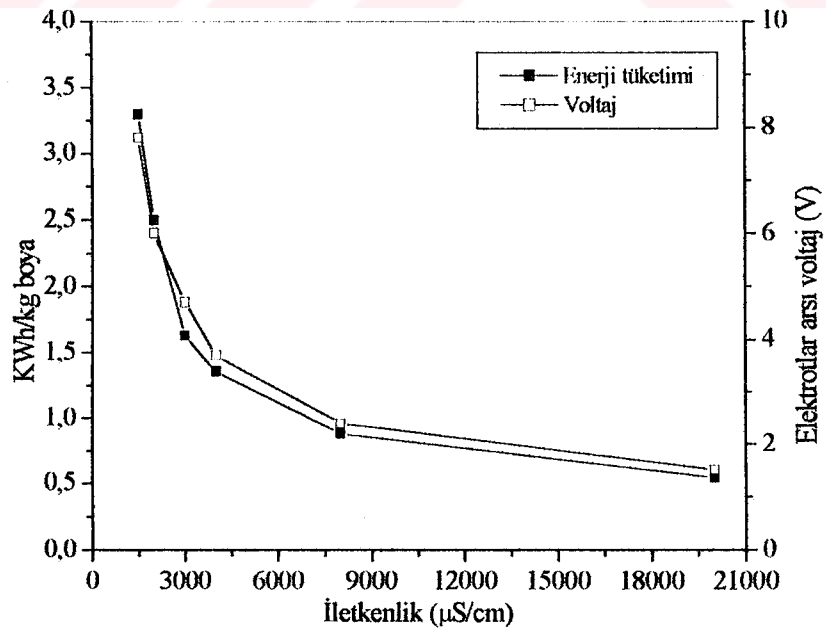
Çözelti iletkenliği, $\mu\text{S/cm}$	1500	2000	3000	4000	8000	20000
Akım, A	0,70	0,70	0.70	0.70	0.70	0.70
Voltaj, V	7.8	6.0	4.7	3,7	2.4	1.5
Akım yoğunluğu, mA/cm^2	10	10	10	10	10	10
Süre, dak.	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
Karıştırma, r.p.m	200	200	200	200	200	200
pH	6.0-10.7	6.0-11.2	6.0-10,05	6.0-10.6	6.0-10,12	6.0-10,66
Akım verimliliği (%)	170	175	173	180	183	168
Teorik	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
Anodik	0.102	0.105	0.104	0.108	0.110	0.101
Katodik	0	0	0	0	0	0
Toplam çözünen Fe miktarı, g	0.102	0.105	0.104	0.108	0.110	0.101
1 m ³ Atıksu için harcanan Fe.,g	408	420	416	432	448	404
Enerji tüketimi, Wh	0.68	0.52	0.41	0.32	0.21	0.13
Faraday (F / m^3)	13.06	13.06	13.06	13.06	13.06	13.06
Kg Fe / kg boya	0.49	0.52	0.46	0.46	0.46	0.42
KWh / kg boya	3,30	2.5	1.82	1.36	0.88	0.54
Renk giderme verimi (%)	82.44	83.01	93.08	94.14	95.28	96.53

Tablo5.7.' den anlaşılacağı üzere çözelti iletkenliğinin 1500-20000 $\mu\text{S/cm}$ aralığındaki artışıyla renk giderme veriminde de bir artış olmaktadır.Diğer önemli nokta ise çözelti iletkenliğinin artışıyla birlikte elektrotlar arasındaki voltajın da düştüğü görülmüştür.İletkenliğin1500-20000 $\mu\text{S/cm}$ aralığındaki artışıyla elektrotlar arası potansiyel 7,8' den 1,5V' ye kadar düşmüştür.

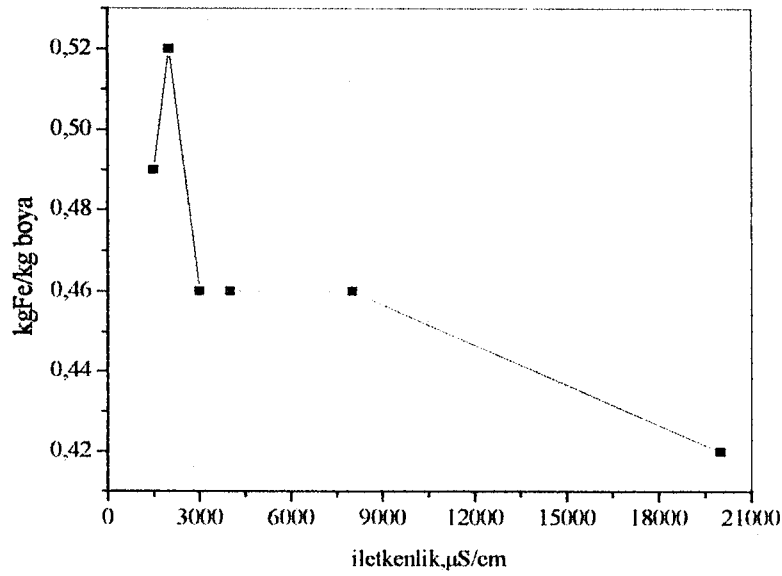
Sonuçları gösterir şekiller aşağıda sıralanmıştır. Şekillerde iletkenliğin sırasıyla; renk giderme verimine olan etkisi, m^3 boya çözeltisi başına gerekli olan enerji tüketimi ile bir kg boya başına gerekli olan enerji sarfiyatı gösterilmiştir.



Şekil.5.15. İletkenliğin Renk Giderme Verimine Etkisi



Şekil.5.16. İletkenliğin Enerji Tüketimine Etkisi



Şekil.5.17.İletkenliğin Boya Giderimi İçin Harcanan Demire Etkisi

Sulu sistemlerde elektrokimyasal prosesin mekanizması oldukça karmaşıktır.Genellikle proseste muhtemel üç mekanizmanın gerçekleştiğine inanılır. Elektrokoagülasyon,elektroflotasyon ve elektrooksidasyon [8].

Çözünen metal anotların uygulandığı bir elektrokoagülasyon prosesinde meydana gelen metal hidroksitler boyayı adsorblar.Anotta boyanın kısmen direkt olarak oksidasyona uğradığını gösteren deliller vardır [32].Yukarıdaki delillere dayanarak iletkenliğin artışıyla ,renk verimindeki artışın anottaki oksidasyonun kısmen artışından veya Cl^- iyonunun flok oluşturma yapısını güçlendirmesi ve adsorplama verimini artırması şeklinde bir yorum getirilebilir.

Eşit akım şiddeti,eşit süre ve farklı çözelti iletkenliklerinde yapılan iletkenlik deneylerinde iletkenlik artışıyla elektrotlar arası potansiyel farkın azalması sebebiyle her deney için enerji tüketimi de farklı gerçekleşmiştir.İletkenliğin artması ile enerji tüketimi $2,72 \text{ kWh/m}^3$ den $0,52 \text{ kWh/m}^3$ e gerilemiştir.Bunun yanında iletkenliğin renk giderme verimine etkisinden dolayı kg boya giderimi için enerji tüketimi $3,3 \text{ kWh / kg boya}$ dan $0,54 \text{ kWh / kg boya}$ ya kadar olmaktadır.yaklaşık olarak 6 kat azalmaktadır.Enerji tüketimindeki bu azalış ise yaklaşık 5 kat civarındadır

5.2. Tekstil Atıksularının Elektrokogülasyon Yöntemi İle Arıtılması

5.2.1. Tekstil Atıksularının Elektrokogülasyonu Üzerine pH'nin Etkisi

Atıksu pH'ının COD ve renk giderme verimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla deneylerden önce atıksuyun pH ayarlamaları 0,1M'lik HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak yapılmıştır. Tablo 5.8 de değişik pH seviyelerinde gerçekleştirilen deneyler için deney şartları ve alınan sonuçlar görülmektedir.

Tablo.5.8. Değişik pH 'lerde Deney Şartları ve Sonuçları

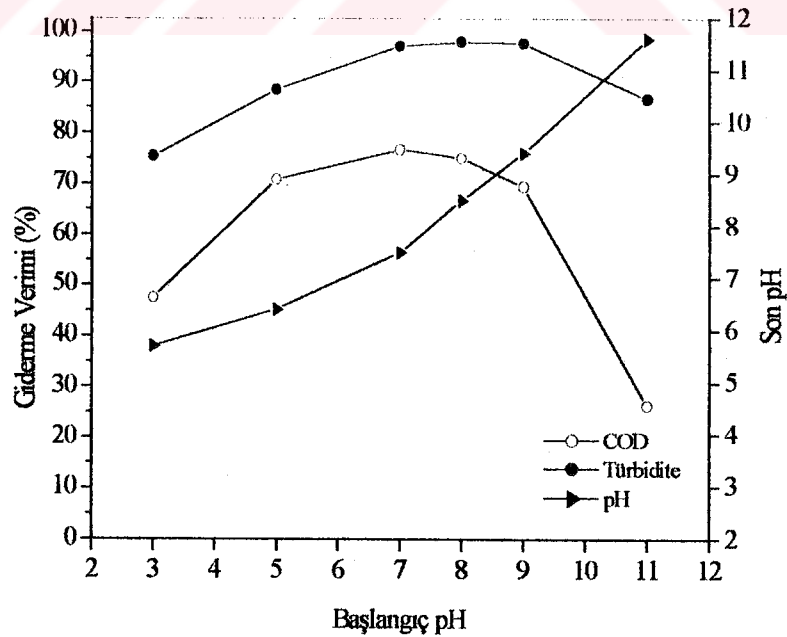
pH	3	5	7	8	9	11
Akım, A	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70
Voltaj, V	3.1	3.5	3.7	3.7	3.8	3.5
İletkenlik, $\mu\text{S}/\text{cm}$	4590	4130	3990	4100	4220	4420
Akım yoğunluğu, mA/cm^2	10	10	10	10	10	10
Süre, dak.	10	10	10	10	10	10
Karıştırma, rpm.	200	200	200	200	200	200
pH	3.04-5.70	5.02-6.40	6.95-7.50	8.0-8.5	9.05-9.40	11.0-11.6
Akım verimliliği (%)	147	138	151	148	142	178
Toplam çözünen Fe miktarı, g	0.119	0.112	0.122	0.120	0.115	0.144
Anodik	0.119	0.112	0.122	0.120	0.115	0.144
1 m ³ Atıksu için harcanan Fe., g	476	448	488	480	460	576
Enerji tüketimi, Wh	0.362	0.408	0.432	0.432	0.443	0.408
Faraday (F / m ³)	17.41	17.41	17.41	17.41	17.41	17.41
KWh / kg COD	0.89	0.67	0.66	0.67	0.75	1.82
COD giderme verimi (%)	47.40	70.78	76.62	74.91	69.32	26.21
Türbitite(NTU) giderme verimi (%)	75.33	88.42	97.09	97.82	97.53	86.58

Tablodan da anlaşılacağı üzere çeşitli pH seviyelerinde tekstil atık suyundan COD ve renk giderme verimleri görülmektedir. Elektrokogülasyon prosesinde katottaki OH⁻ iyonunun açığa çıkması neticesinde atık su pH'ı artmaktadır. Katodu demir elektrot olarak kullanılan elektrokogülasyon proseslerinde çıkış pH'ının sürekli arttığı görülmüştür. pH seviyesinin 11.6-12.0' a kadar çıktığı gözlemlenmiştir. Bunun ise katottaki OH⁻ iyonu çıkışından ve demirin yüksek pH aralığında çökelti oluşturulmasından kaynaklandığı olarak

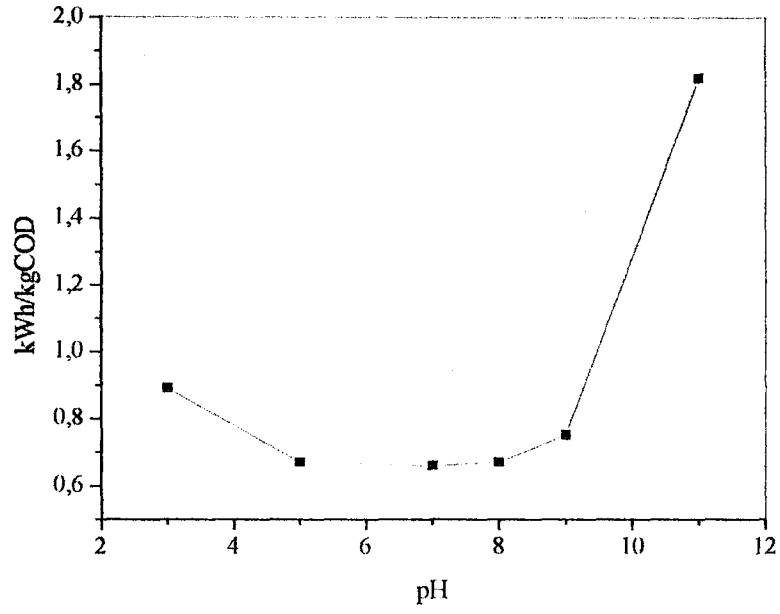
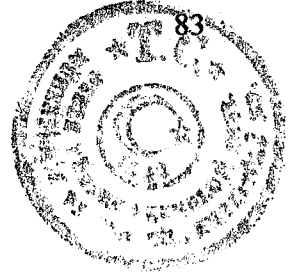
düşünülmektedir. Atık suyun pH tamponlama özelliğinden dolayı elektrokoagülasyonun bu özelliği atıksu deneylerinde fazlaca etkili olmamıştır.

Deneylerde atık su başlangıç pH seviyelerinin 7 den az ve 9 dan fazla olduğu durumlarda COD giderme veriminin az olduğu ancak renk giderme veriminin büyük ölçüde sağlandığı gözlemlenmiştir. Renk ve COD giderme veriminin çıkış pH'ının 8 – 8,5 aralığında maksimuma eriştiği gözlemlenmiştir.. Buda çıkış pH'sının flok oluşumunda ve kirleticileri türleri adsorblamada etkili olan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ türünün optimum çökelme pH'sının 8 – 8,5 aralığında olmasına bağlanmıştır. Ayrıca kWh / kgCOD oranı incelenmiş olup; pH'nın 9' un üzerinde COD giderme maliyetinin bir sıçrama yaparak arttığı gözlemlenmiştir. Bu seviyeden önceki pH' larda COD giderme maliyetinin birbirine yakın olduğu görülmektedir.

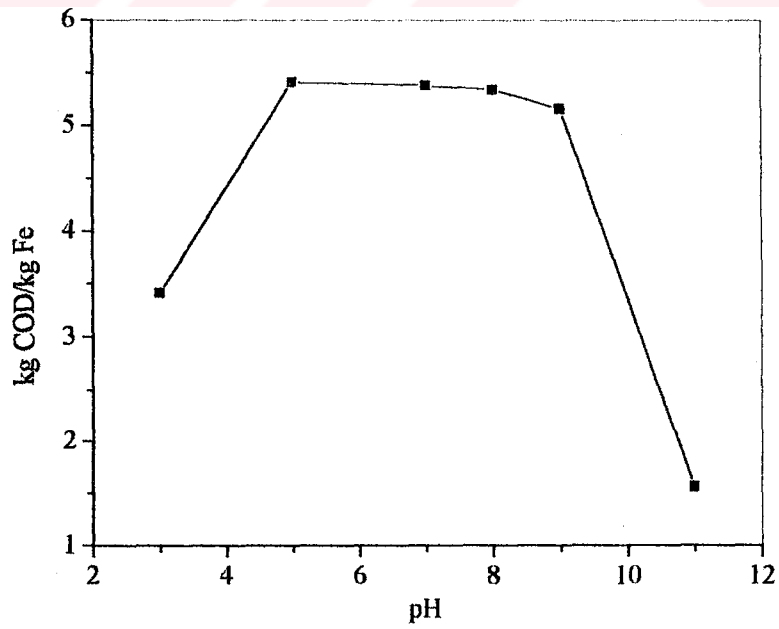
Sonuçları gösterir şekiller aşağıda sıralanmıştır. Şekillerde pH'nin sırasıyla, COD ve türbidite giderme verimleri ile ,COD giderme maliyeti ve bir kg COD için harcanan kg demir gösterilmektedir.



Şekil.5.18. pH'nin COD ve Türbidite Giderme Verimine Etkisi



Şekil.5.19. pH'nin COD Giderimi İçin Enerji Tüketimine Etkisi



Şekil.5.20. pH'nin COD Giderimi İçin Harcanan Demire Etkisi



5.2.2. Tekstil Atıksuyunun Elektrokoagülasyonu Üzerine İletkenliğinin Etkisi

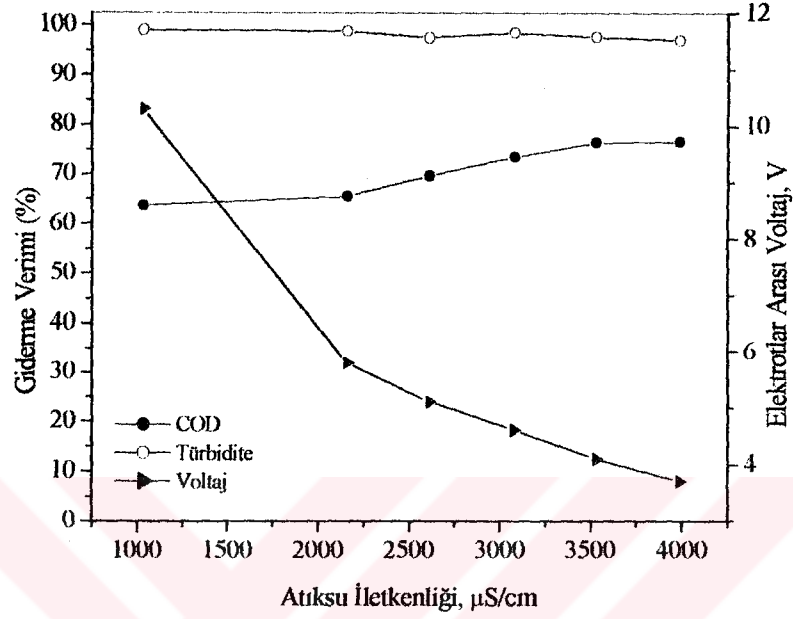
Tekstil Atıksuyunun iletkenliğinin COD ve renk giderme verimi üzerine etkisi araştırılmış olup bu amaçla atık suya saf su ilave edilerek atık su iletkenliği istenilen seviyelere ayarlanmıştır. 1000-4000 $\mu\text{s/cm}$ arasında çeşitli iletkenlik değerleri için COD ve renk giderimi incelenmiştir. Deney şartları ve sonuçları Tablo.5.9.' da gösterilmiştir.

Tablo.5.9.Farklı İletkenliklerde Deney Şartları ve Sonuçları

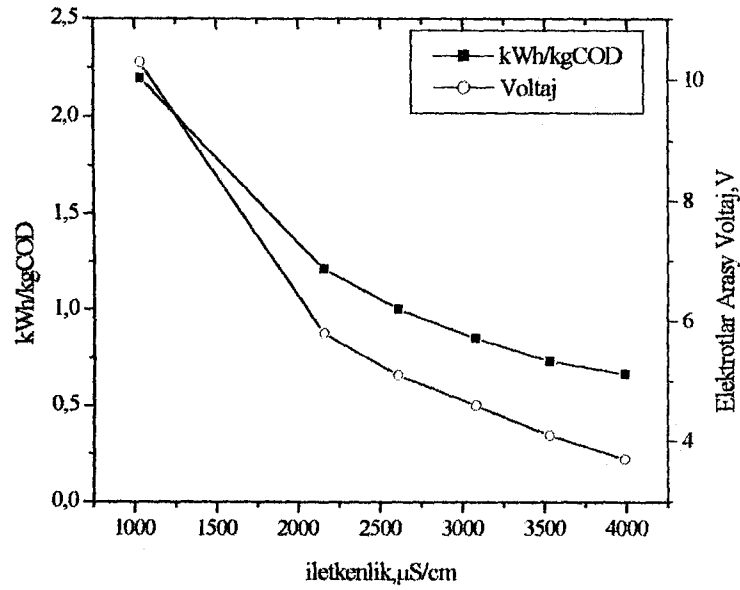
İLETKENLİK , $\mu\text{s/cm}$	3990	3530	3080	2610	2160	1035
Seyreltme oranı (%)	0	12.5	25	37.5	50	75
Akım, A	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70
Voltaj, V	3.7	4.1	4.7-4.5	5.1	5.9-5.7	10.2-10.4
Akım yoğunluğu, mA/cm^2	10	10	10	10	10	10
Süre, dak.	10	10	10	10	10	10
Karıştırma, rpm	200	200	200	200	200	200
pH	6.95-7.50	6.75-7.60	6.95-8.05	6.72-8.05	6.80-9.10	6.95-9.10
Akım verimliliği (%)	150	136	148	146	147	143
Toplam çözünen Fe miktarı, g	0.122	0.110	0.120	0.118	0.121	0.116
Anodik	0.122	0.110	0.120	0.118	0.121	0.116
1 m^3 Atıksu için harcanan Fe., g	488	440	480	472	484	464
Enerji tüketimi, Wh	0.432	0.478	0.537	0.595	0.677	1.202
Faraday (F / m^3)	17.41	17.41	17.41	17.41	17.41	17.41
KWh / kg COD	0.66	0.73	0.85	1.00	1.21	2.20
COD giderme verimi (%)	76.62	76.45	73.51	69.61	65.52	63.79
Türbitite(NTU) giderme verimi(%)	97.09	97.65	98.55	97.50	98.77	99.02

Yukarıdaki tablodan da görüleceği gibi, renk giderme verimi üzerine iletkenliğin fazlaca bir etkisinin olmadığı, yapılan seyreltme oranlarında hemen hemen aynı verimin alındığı fakat COD giderme veriminin 1000-2600 $\mu\text{s/cm}$ arasında düşük 2600-4000 $\mu\text{s/cm}$ arasında daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Genel bir ifadeyle yapılan deneysel çalışmada iletkenliğin artışıyla COD giderme veriminin de arttığı söylenebilirliğine ulaşılmıştır. Aynı deney çalışmasında COD giderme maliyeti de araştırılmıştır. İletkenliğin azalmasıyla giderme maliyetinin arttığı gözlenmiştir. Bu artışın 1000-3000 $\mu\text{s/cm}$ arasında daha fazla olduğu belirlenmiştir.

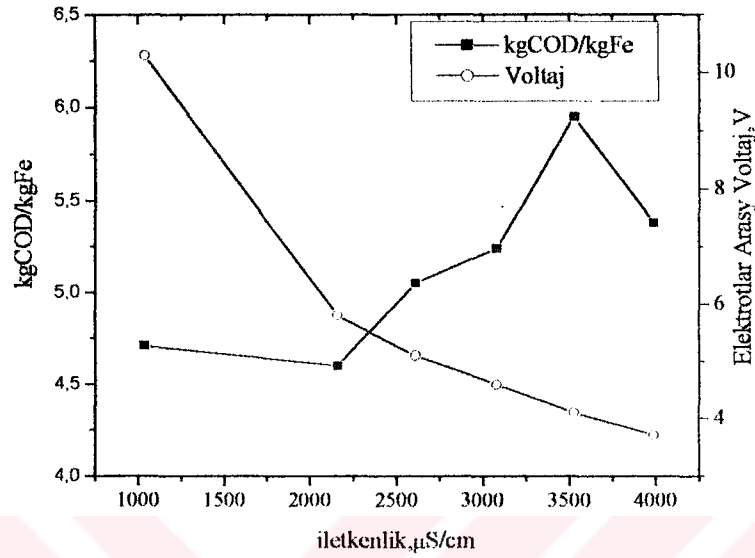
Sonuçları gösterir şekiller aşağıda sıralanmıştır. Şekillerde iletkenliğin sırasıyla, COD ve türbidite giderme verimleri ile ,COD giderme maliyeti ve kg COD için harcanan kg demir miktarı yer almıştır.



Şekil.5.21. İletkenliğin COD ve Türbidite Giderme Verimine Etkisi



Şekil.5.22. İletkenliğin COD Giderimi İçin Enerji Sarfıyatına Etkisi



Şekil.5.23.İletkenliğin COD giderimi İçin Harcanan Demire Etkisi

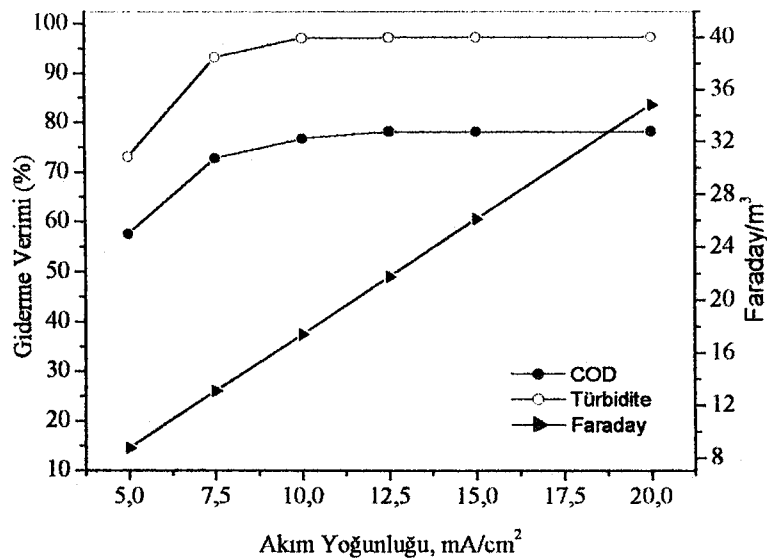
5.2.3.Tekstil Atıksuyunun Elektrokoagülasyonu Üzerine Akım Yoğunluğunun Etkisi:

Akım yoğunluğunun arıtma verimi üzerine etkisi araştırılmış olup deneyler sırasında elektrokogülatöre 5-20 mA/cm² aralığında çeşitli akım yoğunlukları uygulanmıştır.Tablo.5.10' da deney şartları ve giderme verimleri gösterilmiştir. Tablo.5.10.Farklı Akım Yoğunluklarında Deney Şartları ve Sonuçları

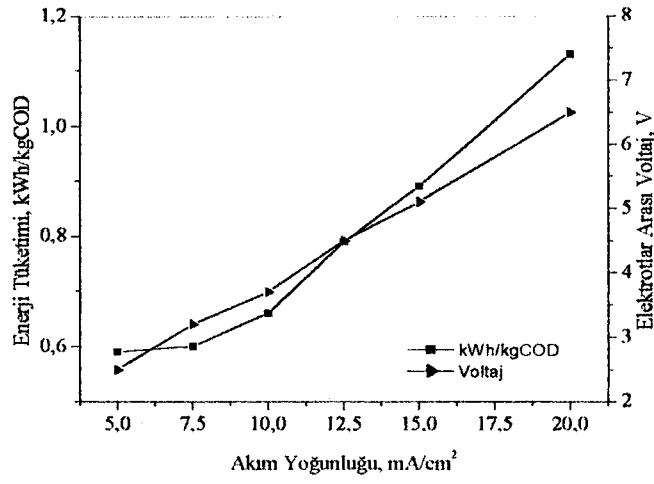
Akım yoğunluğu, mA/cm ²	5	7.5	10	12.5	15	20
Akım, A	0.35	0.53	0.70	0.88	1.05	1.40
Voltaj, V	2.5	3.2	3.7	4.5	5.1	6.5
İletkenlik, $\mu\text{S/cm}$	3990	3990	3990	3990	3990	3990
Süre, dak.	10	10	10	10	10	10
PH	6.95-7.75	6.95-7.55	6.95-7.50	6.95-7.20	6.95-7.75	6.95-9.30
Akım verimliliği (%)	131	141	151	148	149	150
Toplam çözünen Fe miktarı, g	0.053	0.086	0.122	0.151	0.181	0.245
Anodik	0.053	0.086	0.122	0.151	0.181	0.245
1 m ³ Atıksu için harcanan Fe., g	212	344	488	604	724	980
Enerji tüketimi, Wh	0.292	0.373	0.432	0.525	0.595	0.758
Faraday (F / m ³)	8.71	13.06	17.41	21.76	26.12	34.82
KWh / kg COD	0.59	0.60	0.66	0.79	0.89	1.13
COD giderme verimi (%)	57.48	72.68	76.62	78.08	78.00	78.08
Türbütite(NTU) giderme verimi (%)	73.07	93.16	97.09	97.21	97.20	97.30

Tablo.5.10.dan da anlaşılacağı gibi uygulanan çeşitli akım yoğunluklarındaki elde edilen COD ve türbidite giderim verimleri akım yoğunluğunun artmasıyla giderme verimleri de artmaktadır. Akım yoğunluğunun $10\text{mA}/\text{cm}^2$ den sonrası için bu artış hızı azalmakta hatta sabit bir konuma dahi geldiği görülmüştür. Bu durum hem türbidite hem de COD giderme verimiyle aynı durumdadır. COD giderme maliyetinin akım yoğunluğunun artmasıyla arttığı görülmektedir. Açığa çıkan enerji akım, süre ve voltaja bağlı olduğundan ,sabit süre de akımın artmasıyla voltajda artacağından(direnç sabit) enerji tüketimi de artacaktır. $10\text{mA}/\text{cm}^2$ den sonrası için bu artış yüksek olduğundan, maliyet de fazlaca artmaktadır. Deneylerden de anlaşılacağı üzere faraday kanuna” Bir çözeltideki elektrotta açığa çıkan madde miktarı çözeltiden geçen akım miktarıyla orantılıdır” göre çözünen Fe miktarı artmaktadır. Bu mukayeselerden hareketle optimum akım yoğunluğunun $10\text{mA}/\text{cm}^2$ olduğu görülmektedir. Deneylerde kullanılan elektrotların toplam etkili yüzey alanı 70 cm^2 olduğundan reaktöre uygulanan akım $0,70\text{A}$ olarak seçilmiştir. Diğer deneylerin tümünde bu optimum akım yoğunluğuna göre şartlar yürütülmüştür.

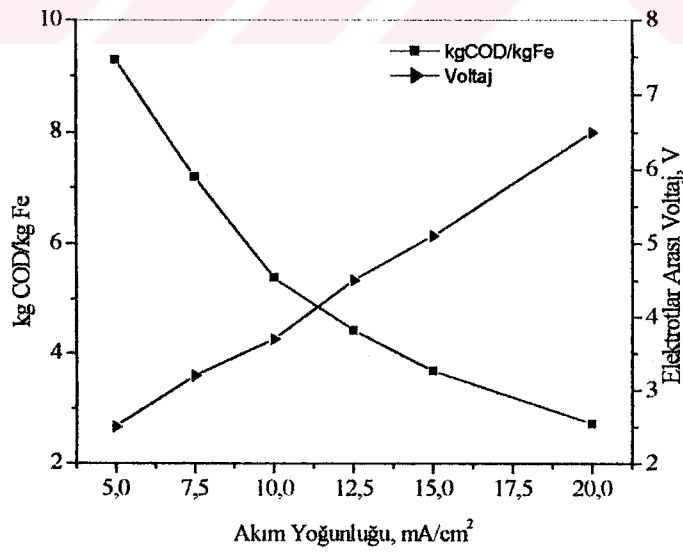
Sonuçları gösterir şekiller aşağıda sıralanmıştır. Şekillerde akım yoğunluğunun COD ve türbidite giderme verimleri ile ,COD giderme maliyeti ve kg COD için harcanan kg demir miktarı ile ilişkisi yer almıştır.



Şekil.5.24. Akım Yoğunluğunun COD ve Türbidite Giderime Verimine Etkisi



Şekil.5.25.Akım Yoğunluğunun COD Giderimi İçin Enerji Tüketimine Etkisi



Şekil.5.26.Akım Yoğunluğunun COD Giderimi İçin Harcanan Demire Etkisi

5.2.4. Tekstil Atıksuyunun Elektrokoagülasyonunu Üzerine Sürenin Etkisi:

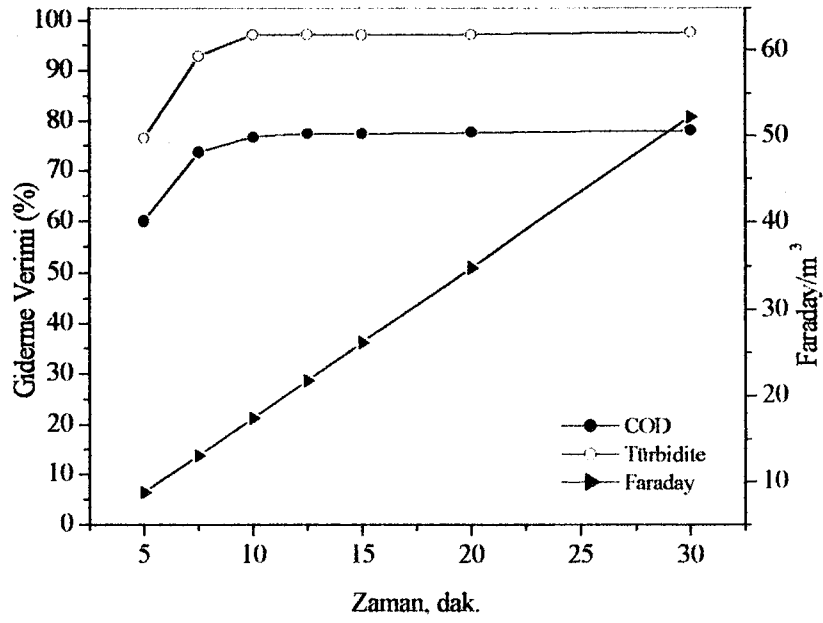
Deneylerde arıtma süresinin verim üzerine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla 5-30 dak. arasında değişik zamanlarda yapılan deneylerde arıtma verimine bakılmıştır. Tablo.5.11.' de deney şartları ve elde edilen sonuçlar gösterilmiştir.

Tablo.5.11. Çeşitli Sürelerde Deney Şartları ve Sonuçları

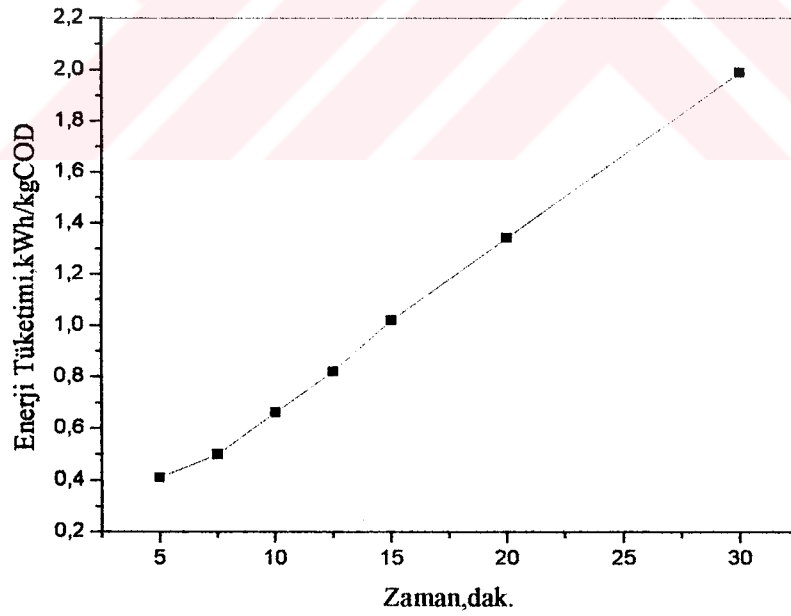
ZAMAN , dak.	5	7.5	10	12.5	15	20	30
Akım, A	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70
Voltaj, V	3.6	3.6	3.7	3.6-3.8	3.7-4.0	3.6-4.0	3.6-4.0
İletkenlik, $\mu\text{S}/\text{cm}$	3990	3990	3990	3990	3990	3990	3990
Akım yoğunluğu, mA/cm^2	10	10	10	10	10	10	10
Süre, dak.	5	7.5	10	12.5	15	20	30
PH	6.95-7.75	6.95-7.4	6.95-7.5	6.95-7.56	6.95-8.0	6.95-9.1	6.95-9.6
Akım verimliliği (%)	160	149	150	163	140	150	147
Toplam çözünen Fe miktarı, g	0.065	0.091	0.122	0.165	0.169	0.245	0.358
Anodik	0.065	0.091	0.122	0.165	0.169	0.245	0.358
1 m ³ Atıksu için harcanan Fe., g	260	364	488	660	676	980	1432
Enerji tüketimi, Wh	0.210	0.315	0.432	0.540	0.674	0.887	1.330
Faraday (F / m^3)	8.71	13.06	17.41	21.76	26.12	34.82	52.23
KWh / kg COD	0.41	0.50	0.66	0.82	1.02	1.34	1.99
COD giderme verimi (%)	59.97	73.70	76.62	77.35	77.33	77.59	78.00
Türbiditye(NTU) giderme verimi (%)	76.49	92.81	97.09	97.21	97.05	97.14	97.58

Görüldüğü üzere süreye bağlı olarak COD ve türbidite giderme verimleri artmaktadır ancak bu artış 10.dak. sonra az olmakta hatta sabit konuma gelmektedir. Buna karşılık Şekil.... de de görüleceği üzere aynı dakikadan sonra maliyetinde ters orantılı olarak değiştiği gözlemlenmiştir. Başka bir kavram olarak göze çarpan ise aynı dakikadan sonra anottaki çözünmenin artarak devam ettiği görülmektedir. Tüm bu verilere dayanarak 10dak.lık bir arıtma süresi optimum süre olarak kabul edilebilir.

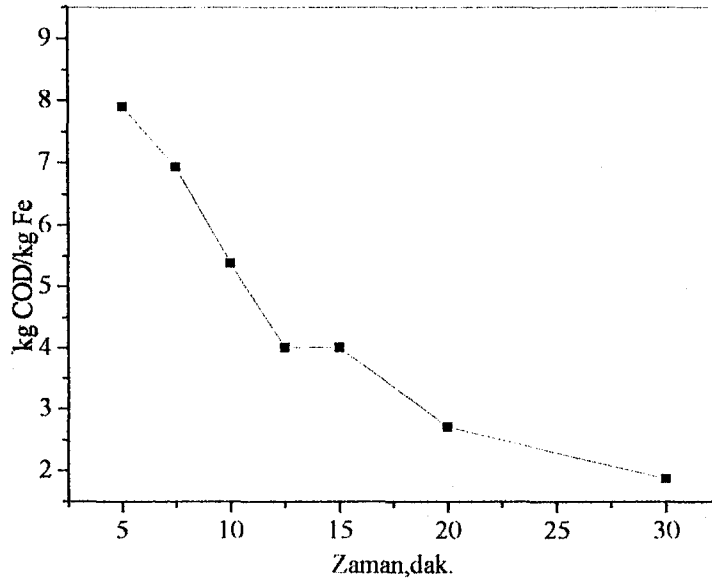
Sonuçları gösterir şekiller aşağıda sıralanmıştır. Şekillerde sürenin COD ve türbidite giderme verimleri ile ,COD giderme maliyeti ve kg COD için harcanan kg demir miktarı ile ilişkisi yer almıştır.



Şekil.4.4.1. Arıtma verimi üzerine zamanın etkisi
 Şartlar: İletkenlik $3990 \mu S/cm$, akım yoğunluğu
 $10 mA/cm^2$, süre 10 dak. başlangıç pH'sı 6.9



Şekil.5.28. Sürenin COD Giderimi İçin Harcanan Enerjiye Etkisi



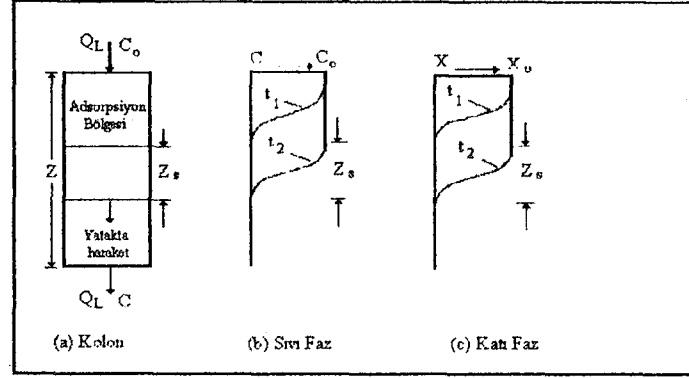
Şekil.5.29.Sürenin COD Giderimi İçin Harcanan Demire Etkisi

5.3. Sabit Yatak (kolon) Proseslerde Adsorpsiyon

5.3.1. Adsorpsiyon Kolon Davranışları

Kolon içerisinden atıksu veya çözelti geçtikçe sorpsiyon bölgesi kolon boyunca aşağıya doğru ilerlemeye başlar. Normalde sorpsiyon bölgesinden geçen atıksuda çözünen madde konsantrasyonu sıfırdır ancak zaman ilerledikçe bir kısım çözünen madde bu bölgeden adsorplanmadan geçer. Adsorplanmadan geçen madde zamanla arttığı için çıkış suyundaki çözünen konsantrasyonu da giderek artar. Başlangıçta sorpsiyon bölgesinde tutulamayan çözünmüş kirleticiler, kolondaki adsorpsiyon bölgesinin altındaki adsorbent tarafından tutulabilir ancak adsorpsiyon bölgesi aşağıya indikçe bu tip çözünmüş maddelerin yakalanma oranı düşmekte ve dolayısı ile çıkış suyunda kirletici madde konsantrasyonunun arttığı görülür. Kirleticinin bulunduğu çözeltiler veya atıksular adsorpsiyon kolonuna verilir. Genellikle çözelti veya atıksu kolona üsten verilmektedir. Atıksu; adsorplayıcı veya aktif karbonun bulunduğu kolon boyunca hareket etmektedir. Adsorpsiyon olayının kolon içerisinde gerçekleştiği bölgeye sorpsiyon bölgesi (Z_s) adı verilir. Bu bölgede çözünen maddeler sıvı fazdan katı faza geçerler. Bu olay bir kütle transferidir. Sıvı fazda bulunan çözünen, sorpsiyon bölgesinin

üstündeki katı faz ile dengededir ve bu bölgede çözünenin konsantrasyonu C_e 'dir. Katı fazdaki denge konsantrasyonu X_0 ise $C_e = C_0$ olduğunda iyon değişim denge izotermelerinden elde edilen q_e değerine eşittir. Bir adsorpsiyon kolonunda adsorpsiyon bölgesinin oluşumu Şekil.5.29 'da görülmektedir.

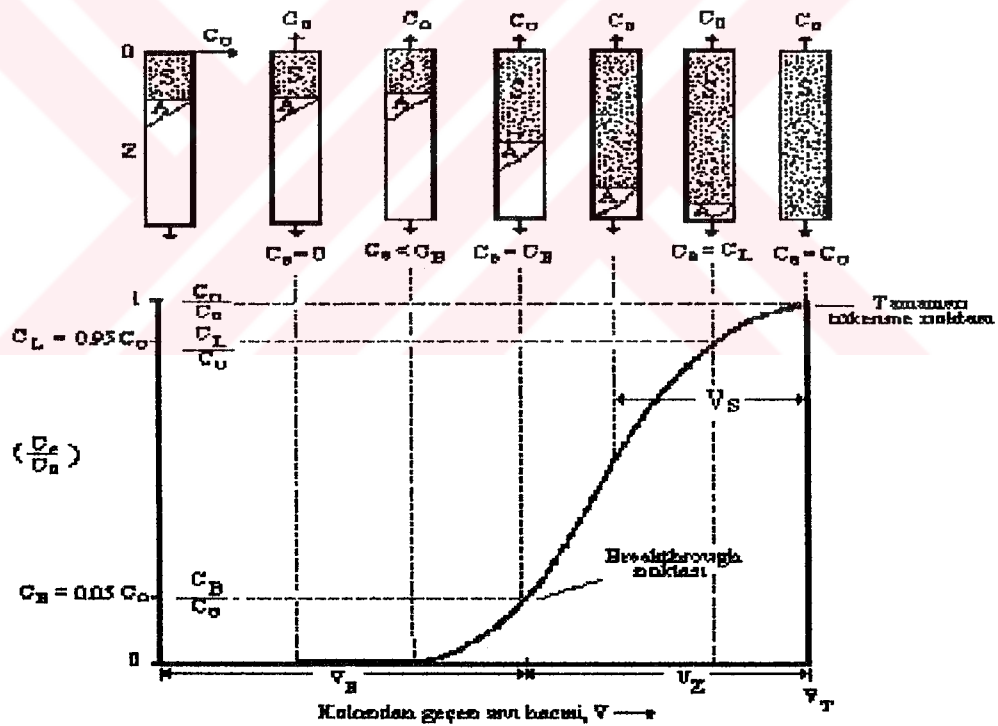


Şekil .5.30. Bir sabit yatak karbon kolonunda sıvı ve katı faz konsantrasyonları

Adsorpsiyon kolonları iyon değiştirme kolonlarına benzer bir şekilde hareket etmektedir. Atıksular temiz bir aktif karbon yatağının üstünden giren; kolonun üstünde belli bir bölgede başlangıçta çözünen giderimi meydana gelir. Belli bir bölgede, kolonun üstünde giderim gösterir. Bu bölge adsorpsiyon bölgesi olarak adlandırılır. Kolon sürekli işletilirse, yatak boyunca adsorpsiyon bölgesi aşağıya doğru ilerleyecek ve karbonun üst tabakası çözünenle doyacaktır. Sonunda adsorpsiyon bölgesi kolonun dibine ulaşacaktır ve çıkıştaki çözünen konsantrasyonu artacaktır. Çıkış çözünen konsantrasyonu zamana karşı grafiğe geçirilirse genellikle S-şeklinde bir eğri elde edilir. Bu eğri breakthrough eğrisi olarak bilinir. Adsorpsiyon bölgesinin şekli ve oluşumu, breakthrough eğrisinin oluşum şekli Şekil.5.29 'da görülmektedir. S şeklindeki eğrinin üst noktasında, breakthrough eğrisinde görüldüğü gibi çözünen konsantrasyonu bir maksimum değere ulaşır. Bu noktada kolon girişteki çözünenin konsantrasyonunu adsorplayarak artık büyük bir kısmını gidermeyecektir. Kolona başlangıçta giren çözünenin %95 'i kolon çıkış konsantrasyonuna gözlenecektir. Bu nokta kolonun tükenme noktası olarak adlandırılır

Kolon sürekli işletildiğinde yatak boyunca adsorpsiyon bölgesi veya iyon değişim bölgesi kolon boyunca aşağıya doğru ilerleyerek kolonun dibine

ulaşacaktır. Tükenme noktası olarak adlandırılan bu noktada ($C_L = 0.95C_0$) kolonun tamamen tükendiği kabul edilir. Bu andan itibaren kolon az bir miktar daha adsorpsiyon kapasitesi göstermekle birlikte, bu oran toplam adsorpsiyon kapasitesinin yanında önemsizdir. Kolon çıkışı kirletici konsantrasyonu, çıkış çözelti hacmi (V) veya zamana karşı grafiğe geçirilecek olursa S şeklinde eğriler elde edilecektir. Bu eğriler *Breakthrough eğrileri* olarak bilinir ve adlandırılır. Breakthrough eğrisi ise Şekil 5.30 'da gösterilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi breakthrough veya atılım noktası olarak adlandırılan noktadan ($C_B = 0.05C_0$) sonra kolondan çıkan sudaki çözünen konsantrasyonu çok hızlı bir şekilde artar. Bu nedenle kolonlar atılım noktalarına kadar çalıştırılır ve devreden çıkartılarak rejenerasyon işlemine tabi tutulurlar (Weber and Smith, 1986).



Şekil 5.31. Bir Sabit Yatak İyon Değiştirici Kolonda Tipik Bir Breakthrough Eğrisinin Özellikleri

(C_0 , C_e : çözünen kolon giriş ve çıkış konsantrasyonları, C_B :çözünenin breakthrough konsantrasyonu, C_L :çözünenin işletme sınır konsantrasyonu, Z : kolon yüksekliği)

5. 3.2. Kinetik Yaklaşım Modeline Göre Dizayn

Bir sabit yataktaki davranışı kinetik yaklaşıma göre analiz edilmiştir. Kinetik yaklaşım modeli adsorpsiyon ve iyon değişim kolonlarının analizde sıkça kullanılan yöntemlerden biridir [47]. İlk kez 1948 yılında kullanılan bu model Bohart ve Adams model eşitliğinin geliştirilmiş durumunu ifade etmektedir. Deneysel kolon çalışmalarından elde edilen veriler kinetik yöntem kullanılarak analiz edilir. Adsorpsiyon kolonları için geliştirilen kinetik yaklaşım modeli aşağıdaki eşitlikle ifade edilir:

$$\left(\frac{C_t}{C_o}\right) \cong \frac{1}{1 + e^{\frac{k_1}{Q}(q_o M - C_o V_T)}} \quad (5-20)$$

Yukarıdaki eşitlik ters çevrilirse;

$$\left(\frac{C_o}{C_t}\right) = \left[1 + e^{\frac{k_1}{Q}(q_o M - C_o V_T)}\right] \quad (5-21)$$

eşitlik elde edilir. Bu eşitlik düzenlenir ve her iki tarafının doğal logaritması alınır aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\ln\left(\frac{C_o}{C_t} - 1\right) = \left(\frac{k_1 q_o M}{Q}\right) - \left(\frac{k_1 C_o}{Q}\right) V_T \quad (5-22)$$

Bu eşitliklerde, C_o : kolon giriş suyu çözünen konsantrasyonu

C : kolon çıkış suyu çözünen konsantrasyonu

k_1 : hız sabiti

M : adsorbentin kütlesi, g

V_T : kolondan geçen su hacmi

Q : debi

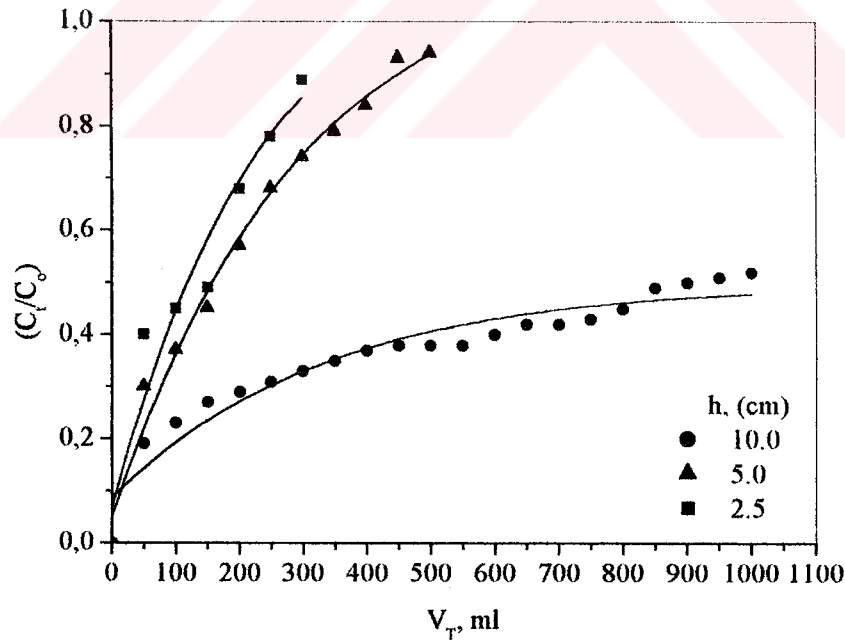
q_o : adsorbe edilen çözünenin maksimum katı faz konsantrasyonu, g/g

(5-22) nolu ifade lineer bir eşitlik olduğundan; $\ln[(C_o/C_t)-1]-V_T$ arasında grafik çizilecek olursa elde edilen doğrunun eğimi = $(k_1 C_o/Q)$, bu doğrunun y-eksenini kesim noktası ise $(k_1 q_o M/Q)$ olacaktır. Farklı şartlarda elde edilen breakthrough eğrileri kullanılarak k_1 değerleri hesaplanır. Breakthrough eğrilerinden elde edilen

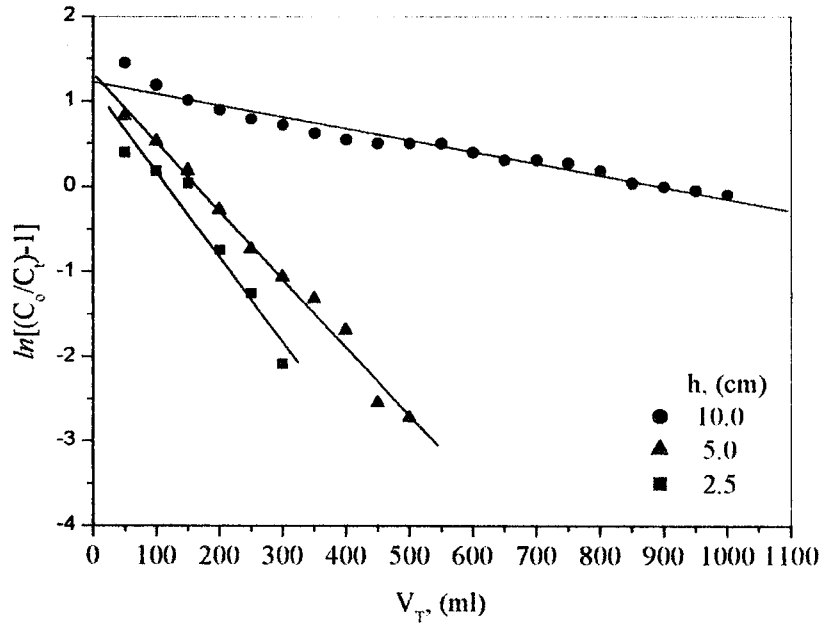
verilerden yukarıdaki (5-22) denklemini yardımıyla projelendirme yapılır. Kinetik modelin önemi ve avantajı breakthrough atılım hacminin belirlenebilmesidir.

5.3.4.Sabit Yatak Adsorbsiyonunda COD Giderimi Üzerine Adsorbsiyon Kolon Yüksekliğinin etkisi

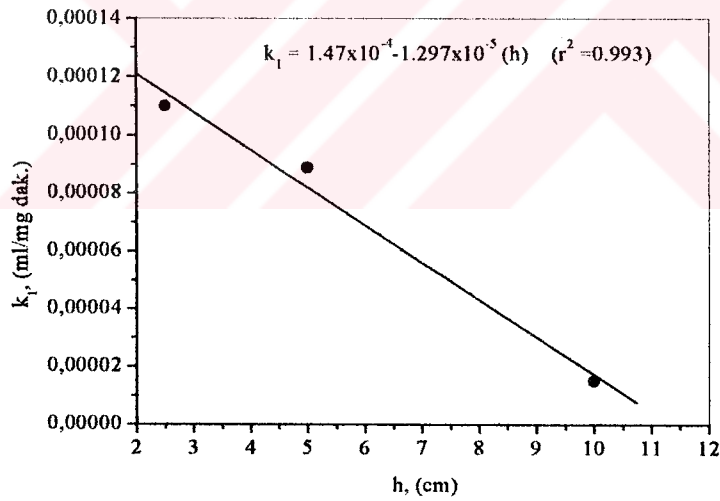
Elektrokimyasal arıtmılardan biri olan,elektrokoagülasyon işlemine tabi tutulmuş tekstil atıksuyu 900 mg/L'lik bir COD ile ayrı ayrı olarak 2,5-5-10 cm kolon yüksekliğinden ,10 mL/dak. sabit debiyle üstten besleme yapılmıştır.Kolon çıkış örnekleri 5dak.' da bir 50 ml alınmış ve COD konsantrasyonu ölçülmüştür.Belirtilen yüksekliklerde kolondaki aktif karbon miktarının COD giderimine bağlı olarak dengeye varma zamanları ayrı olmuştur.Elde edilen şekiller kısmen Breaktrough eğri davranışına benzemektedir.



Şekil.5.32.Değişken Kolon Yüksekliğindeki Breakthrough eğrileri



Şekil.5.33. Değişken Kolon Yüksekliğinde $\ln [(C_0/C_T)-1]$ - V_T ye karşı grafiği



Şekil.5.34. Değişken Kolon Yüksekliğinde Kinetik hız Model Sabiti (k_1) h ilişkisi

Tablo.5.12. Değişken Karbon Kolon Yüksekliklerinde Hesaplanan Kinetik Hız Model Sabitleri

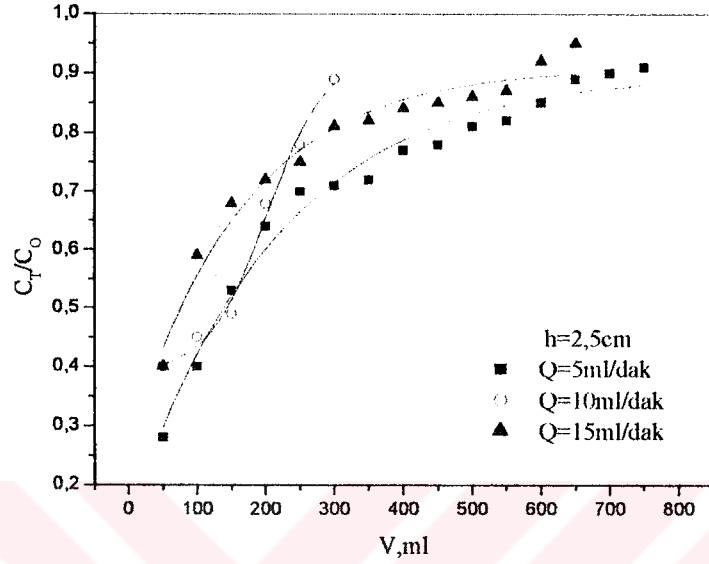
h, cm	k_1 ml/dak mg	q_0 mg/mg
2.5	0,000015	40,8
5	0,000089	14,88
10	0,00011	21,31

$$k_1 = 1.47 \times 10^{-4} - 1.297 \times 10^{-5} (h)$$

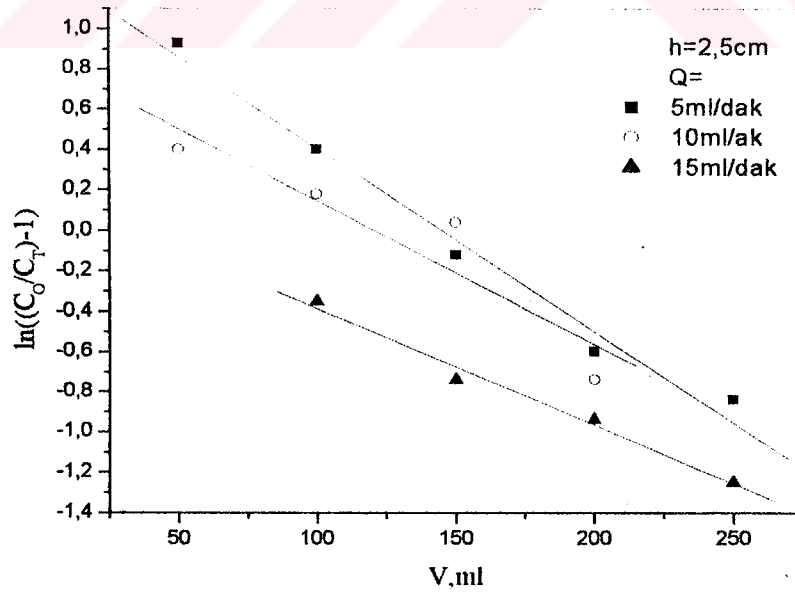
$$(r^2 = 0.993)$$

5.3.5.Sabit Yatak Adsorbsiyonunda COD Giderimi Üzerine Akış Hızının Etkisi

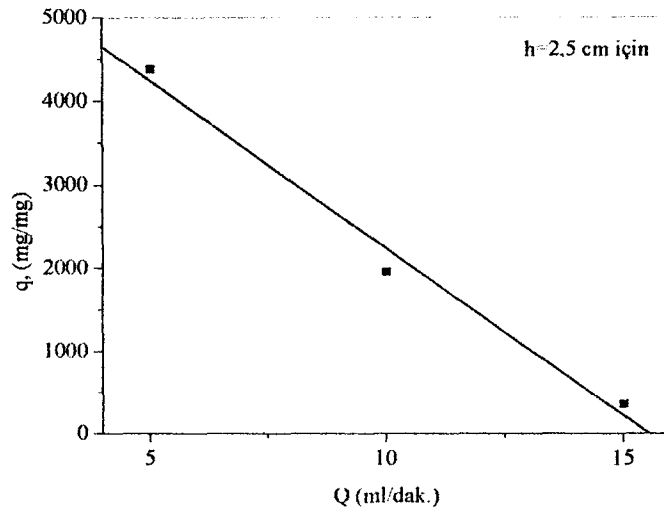
Sabit adsorbent yükünde(2,5cm) akış hızı değiştirilerek COD giderimi izlenmiştir.



Şekil.5.35.Farklı Akış Hızlarındaki Breakthrough eğrileri



Şekil.5.36.Farklı Akış Hızlarında $\ln [(C_0/C_T)-1]$ - V_T ye karşı grafiği



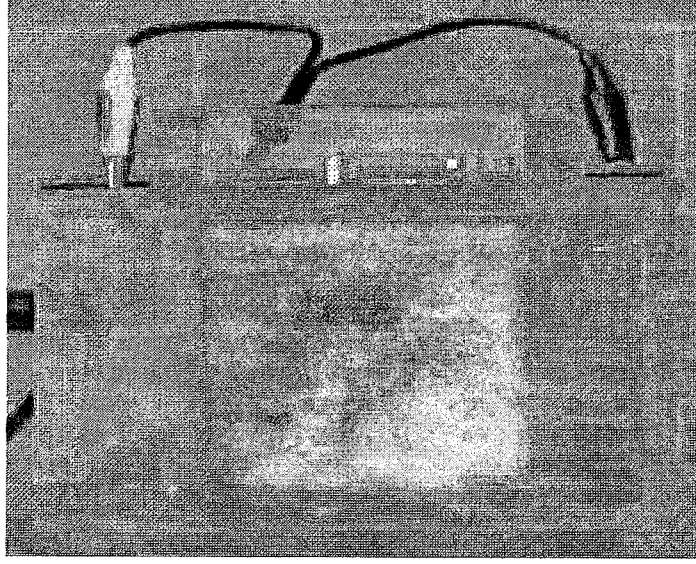
Şekil.5.37.Farklı Akış Hızlarında Kinetik hız Model Sabiti (k_1) Q ilişkisi

Tablo.5.13. Aynı Karbon Kolon Yüksekliğinde farklı akış hızlarında Hesaplanan Kinetik Hız Model Sabitleri

Debi,ml/dak.	k_1 ml/dak mg	q_0 mg/mg
5	0,000054	4386
10	0,000079	1959
15	0,000097	362

$$k_1 = 3.37 \times 10^{-5} - 4.3 \times 10^{-6}(h)$$

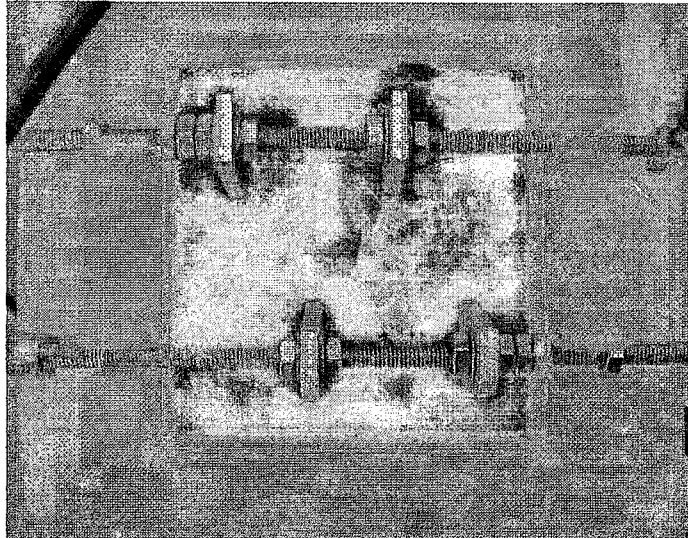
$$(r^2=0.995)$$



Şekil 5.38. Elektrokoagülasyondan Önceki Görünüm



Şekil 5.39. Elektrokoagülasyondan Sonraki Görünüm



Şekil 5.40. Elektrokoagülasyonda Üste Biriken Flok Tabakası

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Boya

Remazol Red RB 23 boyasının elektrokoagülasyon çalışmalarında ele alınan parametrelerin her birinin elektrokoagülasyonda ne kadar etkili oldukları görülmektedir.

pH en etkili parametrelerden biridir, başlangıç pH' sı 3 için %96.22 renk giderme verimi elde edilirken, pH 2 için %73.51, pH 11 için %80.01 renk giderme verimi elde edilmektedir. Elektrokoagülasyonda demir elektrotlar kullanıldığında pH ı etkileyen önemli mekanizma; katotta oluşan OH^- iyonları ile pH taki artıştır. Artış sürekli olmaktadır. Katottaki kimyasal çözünmenin olmayışı ve pH nin minimum 7-10 aralığında $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çökeltisi oluşturmasından kaynaklanmaktadır. Renk giderme verimi açısından en iyi pH aralığı 8-8.5 olduğu görülmektedir.

İletkenlik artışıyla oluşan klor türleri endirekt oksidasyon oluşturmakta ve renk giderme veriminde artış görülmektedir. İletkenlik 1500 den 20000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e artarken elektrotlar arasındaki voltaj 7.8 den 1.5 V'ye azalmaktadır. Bu durum göz önüne alınarak renk giderme verimi değerlendirildiğinde; 7.8-1.5 V aralığındaki düşüşle birlikte renk giderme veriminde artış, %82.44 ten %96.53, 4.7 V' nin altındaki değerlerde bu artışın azalarak devam ettiği, %93.08-%96.53 aralığında olduğu görülmektedir.

Karıştırma alüminyum hidroksit türlerinin çözelti içinde homojen dağıtılması, kolloidlerle çarpışma sayısının artırılması ve oluşan flokların büyümesi açısından önemi büyüktür. Ancak yüksek miktardaki karıştırma hızları flok yapısının bozulup dağılmasına neden olabilmektedir. Renk giderme deneylerinde 200 rpm karıştırma hızında en iyi sonuç elde edilirken bunun üstündeki hızlarda verim giderek düşmektedir.

Akım yoğunluğu ve zaman elektrokoagülasyonun temel işletme parametrelerindendir. Renk giderme deneylerinde bu her iki parametrenin giderme verimi üzerine etkilerinin aynı olduğu, akım yoğunluğu veya zamanı arttırmanın verimi arttırdığı ancak bir noktadan sonra bunun bir dengeye vardığı görülmektedir.

Sonuçta bu her iki parametreyle çözünen demir konsantrasyonu kontrol edilmektedir. Bu durum akımın ve zamanın birlikte ifade edildiği tek parametreyi faradayı önemli kılmaktadır. Akım yoğunluğunu ve zaman deney sonuçlarından görüleceği gibi eşit faraday için eşit renk giderme verimleri elde edilmiştir. Ancak optimum faraday belirlenirken düşük akım yoğunluğu uzun elektrokoagülasyon süresi seçildiğinde enerji tüketimi azalacağı için işletme maliyetinin düşeceği, bekleme süresi arttığı için ilk yatırım maliyetinin artacağı düşünülmelidir.

Genel bir ifadeyle sabit elektrokoagülasyon şartlarında renk giderme verimi boya konsantrasyonu arttıkça düşmektedir denebilir. Boya konsantrasyonu arttırıldığı zaman boyanın koagülasyonu için gerekli koagülant türlerinin miktarı da arttırılmalıdır.

Atıksu

Tekstil atıksuyunun Elektrokoagülasyonu çalışmalarında pH, boyar madde renk giderimi deneylerinde olduğu gibi elektrokoagülasyonunun verimi üzerine oldukça etkili olmuştur. Renk giderme deneylerinde anlatılan pH artış mekanizması atıksu deneyleri için de gerçekleşmiş ancak burada atıksuyun pH nötralizasyonu karakterinden dolayı artış daha az olmuştur. Bu durum atıksuyun özelliğine bağlanmıştır.

Başlangıç ve bitiş pH aralığı 3.04-5.7 olduğu elektrokoagülasyon deneylerinde COD ve türbidite giderme verimleri sırasıyla %47.4 ve %75.33 ile en düşük gerçekleşirken Başlangıç pH 7-9 aralığında renk giderme verimleri ortalama %97.5 olurken maksimum COD giderme verimi giriş pH sinin 7 olduğu durumda %76.62 gerçekleşmiştir.

Tekstil atıksuyunun iletkenliğinin COD ve türbidite giderme verimi üzerine çok büyük etkisinin olmadığı görülmüştür. 1000 ile 4000 $\mu\text{s/cm}$ aralığında renk giderme veriminin pek fazla değişmediği, COD' un 3000-1000 aralığında giderme veriminin düştüğü görülmektedir.

Akım yoğunluğu ve zamanın atıksudan COD ve türbidite gidermedeki etkisi, renk giderme deneylerinde olduğu gibidir. Akım yoğunluğu veya zamanı arttırmanın verimi arttırdığı ancak bir noktadan sonra bunun bir dengeye vardığı görülmektedir. Sonuçta bu her iki parametreyle çözünen demir konsantrasyonu kontrol edilmektedir. Bu durum akımın ve zamanın birlikte ifade edildiği tek parametreyi faradayı önemli kılmaktadır. Akım yoğunluğunu ve zaman deney sonuçlarından görüleceği gibi eşit faraday için aşağı yukarı eşit giderme verimleri elde edilmiştir. Ancak optimum faraday belirlenirken düşük akım yoğunluğu uzun elektrokoagülasyon süresi seçildiğinde enerji tüketimi azalacağı için işletme maliyetinin düşeceği, bekleme süresi arttığı için ilk yatırım maliyetinin artacağı düşünülmelidir.

Çıkış COD'unun deşarj standartlarına uygunluğunu sağlamak için çalışılan sabit yataklı adsorbsiyon kolon çalışmasında, sabit akış hızı ve farklı kolon yükseklik deneylerinde ortalama 500-800 ml/dak.aralığında atılım noktası eğrilerinde çıkış konsantrasyonu giriş konsantrasyonunun %95 kadar olmuş ve aktif karbon tükenme zamanı belirlenmiştir.

Elektrokoagülasyon yöntemiyle arıtımı sağlanan Remezol Red 3B boyası dışında diğer boyar maddeler üzerinde de bu yöntemin geçerliliğinin araştırılması önerilebilir.

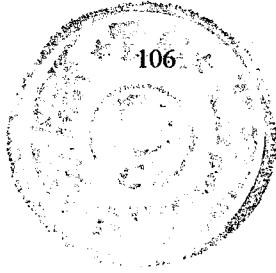
Demir elektrot kullanılan elektrokoagülasyon proseslerinde polielektrolit ilavesiyle renk ve COD giderme verimlerinde bir değişiklik olmamıştır. Bu konu üzerinde ayrıca bir çalışma yapılması düşünülebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Tünay, O., Endüstriyel Kirlenme Kontrolü, İTÜ Yayınları, İstanbul, (1996)
- [2] Yokovlev, S. V., Krosnoboradko, S. G. and Svetoshova, E. S., Electrochemical Decolourization of Organic Dye Containing Wastewaters, *Khim Tekhnol Vody*, 10 (37), 226. (1988)
- [3] Naumezyk, J., Szpyrkowicz, L. and Zilio-Grandi, F., Electrochemical Treatment of Textile Wastewater, *Wat. Sci. Tech.*, 11, 17-24, (1994)
- [4] Özcan, Y., Tekstil Elyaf Boyama Tekniği, İ.Ü. Yayınları, Kimya Fakültesi Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul, (1978)
- [5] Arıcı, Y., Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boyarmaddelerden Kaynaklanan Rengin Fenton Prosesi İle Giderilmesi, *Yük. Lis. Tezi*, İTÜ Çevre Müh. A.B.D., İstanbul, (2000)
- [6] Gezerger Asma, S., Tekstil Sanayi Atıksularının Arıtılması Üzerine Bir Araştırma, *Yük. Lis. Tezi*, GYTE Çevre Müh. A.B.D., Gebze, (1998)
- [7] Lin SH, Peng CF. Treatment of textile wastewater by electrochemical method. *Water Res*; 28:277-82. (1994)
- [8] Buckley, C.A., Membrane Technology For The Treatment Of Dyehouse Effluents. *Water Sci. And Tech.*, V.25, n.10. (1992)
- [9] Su Kirlenmesi Kontrolü Yönetmeliği, Resmi Gazete, Sayı:19919, 4 Eylül (1988)
- [10] İSKİ atıksuların Kanalizasyon Şebekesine Deşarj Yönetmeliği, (1997)
- [11] Pagga, U., Brown, DC., The Degradation of Dyestuffs-Part II: Behaviour of Dyestuffs in Aerobic Biodegradation Test, *Chemosphere*, 15(4), 479, (1986)

- [12] Pagga, U., Taeger, K., Development of a method for Adsorption of Dyestuffs on Activated Sludge, *Wat. Res.* 28(5), 1051, (1994)
- [13] Owen, WF., Stuckey, DC., Healy, JB., Young, LY., Mc Carty, PL., Bioassay for Monitoring Biochemical Methane Potential and Anaerobic Toxicity, *Wat. Res.*, 13, 483-92, (1979)
- [14] Laszlo, JA., Removing Acid Dyes from Textile Wastewater Using Biomass for Decolorization, *American Dyestuff Reporter*, 83(8), 17, (1994)
- [15] Carliell, CM., Barclay, SJ., Naidoo, N., Buckley, CA., Mulholland, DA., Senior, E., Anaerobic Decolorisation of Reactive Dyes in Conventional Sewage Treatment Processes. *Water SA*, 20(4), 47, (1994)
- [16] Hu, TL., Decolourization of Reactive Azo Dyes by Transformation with *Pseudomonas Luteola*, *Bioresource Technology*, 49,47,(1994)
- [17] Başıbüyük, M., Yüceer, A., Yılmaz, T., Tekstil Atıksularında Renk Giderilmesinde Kullanılan İleri Teknolojiler, *Kayseri I. Atıksu Sempozyumu*, S. 82-86, Kayseri, (1998)
- [18] Takımcı, F., Azo Boyası İçeren Tekstil Atıksuyunun Anaerobik Olarak Arıtılması ve Renk Giderimi, *Yük. Lis. Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bil. Ens. İstanbul, (1996)
- [19] Shu, H.Y., and Huang, C.R., Ultraviolet Enhanced Oxidation for Color Removal of Azo Dye Wastewater, *American Dyestuff Reporter*, 30-34, (1995)
- [20] Namboodri, C.G., Perkins, W., and Walsh, W. K., Decolorizing Dyes with Chlorine and Ozone-Part II. *American Dyestuff Reporter*, 83 (4), 17, (1994)

- [21] Gregor, K.H. and Schwarzer, H., Oxidative Decolourization of Textile Wastewater with Advanced Oxidation Processes, *A paper presented at symposium, Varstvo voda in ciscenje odpadnih voda*, Portoroz, (1993)
- [22] Pittroff, M, Gregor, KH., Decolorisation of Waste Waters by UV-Radiation with Hidrogen Peroxide, *Melliand English 6, Translation of Melliand Textilberichte 73*,526, (1992)
- [23] Strickland, AF., Perkins, WS., Decoloration of Continuous Dyeing Wastewater by Ozonation, *Textile Chemist and Clorist*, 27(5), 11, (1995)
- [24] Namboodri, CG., Walsh, WK., Ultraviolet Light/Hidrogen Peroxide System for Decolorizing Spent Reaktive Dyebath Waste Water, *American Dyestuff Reporter*, 15, (1996)
- [25] Ölmez, T., Tekstil Endüstrisinde Reaktif Banyolarda Ozon ile Renk Giderimi, *Yük. Lis. Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bil. Ens. İstanbul, (1999)
- [26] Külünk, A., Tekstil Endüstrisinde Asit Boyarmaddelerden Kaynaklanan Rengin Fenton Prosesi ile Giderilmesi, *Yük. Lis. Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bil. Ens. İstanbul, (2000)
- [27] Kural, E., Tekstil Boyahane Atıksularının Nanofiltrasyon Membranları İle Geri Kazanımı ve Renk Giderimi, *Yük. Lis. Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bil. Ens. İstanbul, (2000)
- [28] Yalçın, F., Membran Proseslerle Endüstriyel Atıksularda Renk Giderimi, *Yük. Lis. Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bil. Ens. İstanbul, (1998)
- [29] Keskinler, B., Çakıcı, A., Yıldız, E., Çevre Mühendisliği Temel İşlemler ve Prosesler, Atatürk Üniv. Müh. Fak. Çev. Müh. Böl. Ders Notları Sayı No:35, Erzurum, (1994)

- 
- [30] Pletcher, D. And Walsh FC., *Industrial Electrochemistry*, The Universty Press, Cambridge, (1990)
- [31] Rajeshwar K., Ibanez JG., Swai GM., Electrochemistry and the environment. *Journal of Applied Electrochemistry*; 24:1077-91. (1994)
- [32] Scott, K., *Electrochemical Processes For Clean Technology*. University of Newcastle upon Tyne, (1995)
- [33] Pulgarin, J., Adler, N., Peringer, P., Comninellis, C., Electrochemical Detoxification of A 1,4 – Benzoquinone Solution in Wastewater Treatment., *Wat. Res.* 28, 4, 887-93, (1994)
- [34] Szpyrkowicz, I., Naumcazyk, J., Zilio Grandi F., Electrochemical Treatment of Tannery Wastewater., *Wat. Res.*, 29, 2, 517-24, (1995)
- [35] Vlyssides, AG., Karlis, PK., Zorpas, AA., Electrochemikal Oxidation of Noncyanide Strippers Wastes. *Environmental International.*, 25, 5, 663-70, (1999)
- [36] Vlyssides, AG., Papaioannou, D., Laizidoy, M., Karlis, PK., Zorpas, AA., Testing an Electrochemical Method for Treatmant of Textile Dye Wastewater., *Waste Management.*, 20, 569-74, (2000)
- [37] Vlyssides, A., Karlis, P., Laizidoy, M., Zorpas, A., Arapoglou, D., Treatment of Leachate from a domestic solid Waste Sanitary Landfill By an Electrolysis System., *Environmental Tech.*, 22, 1467-76, (2001)
- [38] Ögütveren, Ü.B., Koparal, S., Electrochemical Treatment of Water Containing Dye-Staffs: Anodic Oxidation of Congo Red and Xiron Blau 2RHD, *Journal Environmental Studies*, Vol.42, pp. 41-52. (1992)



- [39] Romanov, A., Kobya, M., Dımoğlu, A., Atıksulardaki Kolloidal Partiküllerin Elektroflotokoagülasyonla Giderimi, *İTÜ 7. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu 2000*, S. 67-74, İstanbul, (2000)
- [40] Müller K., Electroflotation from the double layer to troubled waters, in Oliver J., Murphy et al. (eds.), *Electrochemistry in Transition*, Plenum Press, New York, USA. (1992)
- [41] Matis, K. A. And Zouboulis, A.I., Electrolytic Flotation: An Unconventional Technique, *Flotation Science and Engineering*, University of Newcastle upon Tyne, (1995)
- [42] Balasubramanian, N., Madhavan, K., Arsenic Removal from Industrial Effluent Through Electrocoagulation., *Chem. Eng. Tech.*, 24, 5, 519-21, (2001)
- [43] Mollah, MYA., Schennach, R., Parga, JR., Cocke, DL., Elektrocoagulation (EC)-Science and Applications, *Journal of Hazardous Materials*, B84, 29-41, (2001)
- [44] Chen, G., Chen, X., and Yue, PL., Electrocoagulation and Electroflotation of Restaurant Wastewater. *Journal of Environmental Engineering.*, Vol. 126, No. 9, (2000).
- [45] Ciorba, GA., Radovan, C., Vlaicu, I., Pitulice, L., Correlation Between Organic Component and Electrode material: Consequences on Removal of Surfactants from Wastewater. *Electrochimica Acta.*, 46, 297-303, (2000)
- [46] Do, J.-S., Chen, M.-L., Decolourization of dye-containing solutions by electrocoagulation., *Journal of Applied Electrochemistry.*, 24, 785-790. (1994)



- [47] Benefield, LD., Judkins, JF, Jr, Weand, LB., *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*, Prentice-Hall, INC., Englewood Cliffs, New Jersey 07632; (1982)
- [48] APHA, AWWA, WPCF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th Edition, American public Health Association, Washington D. C., (1995)



ÖZGEÇMİŞ



1973 yılında Ardahan' ın Çıldır ilçesinde doğdu. İlk ve orta Öğrenimini Kars' ta tamamladı. Lise Öğrenimini Ankara Keçiören Çevre Sağlığı Koleji' nde bitirdi. 1998 yılında Harran Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. 1999 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü' nde Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitime başladı. Halen Sağlık Bakanlığı ,Kocaeli Sağlık Müdürlüğü ,Gebze Sağlık Grup Başkanlığında çalışmaktadır.

